



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II

Σύνθεση, φωτοχημική, φωτοφυσική και θεωρητική μελέτη της αντίδρασης
φωτοαναγωγής και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών κετονών

Ξενοφώντας Ασβός
MSc, Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II

Σύνθεση, φωτοχημική, φωτοφυσική και θεωρητική μελέτη της αντίδρασης
φωτοαναγωγής και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών κετονών

Ξενοφώντας Ασβός
MSc, Χημικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 759^Α/ 10-07-2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Σίσκος Μιχαήλ

Μέλη:

Ζαρκάδης Αντώνιος

Αυγερόπουλος Απόστολος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 759^Α/ 10-07-2009

Θέμα: «Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 875^Α/ 24-06-2015

1. **Σίσκος Μιχαήλ**, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
2. **Ζαρκάδης Αντώνιος**, Αναπλ. Καθηγητής (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής), Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
3. **Αυγερόπουλος Απόστολος**, Καθηγητής (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής), Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Παν/μιο Ιωαννίνων
4. **Θεοδώρου-Κασιούμη Βασιλική**, Καθηγήτρια Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
5. **Σκομπρίδης Κωνσταντίνος**, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
6. **Φωκός Δημοσθένης**, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Παν/μιο Ιωαννίνων
7. **Τάσης Δημήτριος**, Επ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό « Άριστα 10» στις 23-07-2015

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία-Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή αφιερώνεται στη μνήμη του πατέρα μου, που στα λίγα χρόνια που πρόλαβα να τον γνωρίσω, μου έμαθε τόσο πολλά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μιχάλη Σίσκο, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε και την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια της συνεργασίας μας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Αντώνη Ζαρκάδη για τις επιστημονικές και μη συζητήσεις και τη βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δημοσθένη Φωκά για τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχε, καθώς και για τις γνώσεις και την καινούρια οπτική αντιμετώπισης της χημείας που μου μετέδωσε, καθώς επίσης τον Καθηγητή Α. Αυγερόπουλο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κ. Σκομπρίδη, την Καθηγήτρια Β. Θεωδώρου και τον επίκουρο καθηγητή Δ. Τάσση για την αποδοχή της συμμετοχής τους στην επταμελή μου επιτροπή.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τους Καθηγητές O. Brede και R. Hermann του τμήματος Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy, Leipzig, που με φιλοξένησαν στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις τους επί 4 μήνες και μου παρείχαν τη δυνατότητα διεξαγωγής απαραίτητων, για τη διατριβή, πειραμάτων και την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Ενόργανης ανάλυσης Αγγελική Φλώρου για την παραχώρηση των οργάνων και τη βοήθεια της

Οφείλω να ευχαριστήσω την Τόνια, τον Κώστα, τη Μαρία, τον Αλέξανδρο και πολλούς άλλους φίλους και συναδέλφους μου, που με βοήθησαν και με στήριξαν ποικιλοτρόπως, κάνοντας τη ζωή μου πιο ευχάριστη, εντός και εκτός εργαστηρίου και τέλος την οικογένεια μου, που με στήριξε οικονομικά, ηθικά και ψυχικά όλα αυτά τα χρόνια.

Μ' ένα τέτοιο ακατανόητο Σύμπαν, αναζητούνται συνεχώς νέες ερμηνείες για την ύπαρξή του. Για παράδειγμα, μια φυλή υπερ-ευφυών, πανδιαστατικών όντων κατασκεύασε κάποτε έναν υπερυπολογιστή, που τον ονόμασε Βαθιά Σκέψη, για να υπολογίσει μια για πάντα την Απάντηση στο Μεγάλο Ερώτημα για τη Ζωή, το Σύμπαν και τα Πάντα [...]

«Ω υπολογιστή Βαθιά Σκέψη» είπε ο Φουκ «το έργο για το οποίο σε σχεδιάσαμε είναι το εξής: Θέλουμε να μας πεις...» παύση «...την Απάντηση!»

«Την απάντηση;» είπε η Βαθιά Σκέψη. «Την απάντηση σε τι;»

«Στη ζωή!» φώναξε ο Φουκ.

«Στο σύμπαν!» είπε ο Λουνκβιλ

«Στα πάντα!» είπαν εν χορώ.

Η Βαθιά Σκέψη σταμάτησε για να το σκεφτεί μια στιγμή.

«Πονηρό» είπε τελικά.

«Μπορείς να το κάνεις, όμως;»

«Ναι» είπε η βαθιά σκέψη «μπορώ».

«Απλή απάντηση;» πρόσθεσε ο Λουνκβιλ.

«Ναι» είπε η βαθιά σκέψη. «Η Ζωή, το Σύμπαν και τα Πάντα. Υπάρχει απάντηση. Αλλά θα πρέπει να το σκεφτώ» [...]

Ο Φουκ κοίταξε ανυπόμονα το ρολόι του.

«Πόση ώρα;» ρώτησε.

«Επτάμισι εκατομμύρια χρόνια» Είπε η βαθιά Σκέψη.

Ο Λουνκβιλ και ο Φουκ κοιτάχτηκαν αμήχανα.

«Επτάμισι εκατομμύρια χρόνια...!» φώναξαν εν χορώ.

«Ναι» είπε με ρητορικό ύφος η Βαθιά Σκέψη «είπα πως θα έπρεπε να το σκεφτώ, δεν το είπα; Και σκέφτομαι τώρα, πως η εκτέλεση ενός τέτοιου προγράμματος πρόκειται να δημιουργήσει μια τεράστια δημοσιότητα γύρω από τη φιλοσοφία. Όλοι θα έχουν τις δικές τους θεωρίες για το ποια απάντηση θα δώσω τελικά, και ποιος θα εκμεταλλευτεί όλο αυτό το ενδιαφέρον του κόσμου καλύτερα, από εσας τους φιλοσόφους; Όσο συνεχίσετε να διαφωνείτε μεταξύ σας και να αλληλοβρίζετε στα μέσα μαζικής ενημέρωσης, όσο θα έχετε έξυπνους ατζέντηδες, δεν θα έχετε πρόβλημα εφ' όρου ζωής.»

[Επτάμισι εκατομμύρια χρόνια αργότερα... Ο Φουκ και ο Λουνκβιλ είχαν πεθάνει προ πολλού, όμως οι απόγονοι τους συνέχισαν το έργο τους...]

«Εμείς είμαστε αυτοί που θα ακούσουν» είπε ο Φουχγκ «την απάντηση στο μεγάλο ερώτημα της Ζωής...!»

«Του σύμπαντος...!» είπε ο Λουνκβιλ «και των Πάντων...!»

«Σσοςς» είπε ο Λουνκβωλ με ένα νεύμα «νομίζω πως η Βαθιά Σκέψη ετοιμάζεται να μιλήσει»
Ακολούθησε μια σιωπή γεμάτη προσδοκία, καθώς διάφορα φώτα άρχισαν να ανάβουν σιγά-σιγά μπροστά στο τερματικό [...]

«Καλημέρα» είπε τελικά η Βαθιά Σκέψη.

«Εεε... καλημέρα, ω Βαθιά Σκέψη» είπε νευρικά ο Λουνκβωλ «έχεις... ε, δηλαδή...»

«Μια απάντηση για σας;» διέκοψε η Βαθιά Σκέψη με μεγαλόπρεπο ύφος. «Ναι. Έχω».

«Υπάρχει στ' αλήθεια;» είπε ο Φουχγκ με κομμένη ανάσα.

«Υπάρχει στ' αλήθεια» απάντησε η Βαθιά Σκέψη.

«Για τα πάντα; Για το μεγάλο ερώτημα για τη Ζωή, το Σύμπαν και τα Πάντα;»

«Ναι»

Κι οι δύο άντρες είχαν εκπαιδευτεί γι αυτή τη στιγμή, οι ζωές τους ήταν μια προετοιμασία γι αυτόν το σκοπό, είχαν εκλεγεί από τη γέννηση τους να είναι αυτοί που θα άκουγαν την απάντηση κι όμως βρέθηκαν να κοντανασασίνουν και να κινούνται νευρικά σαν ανήσυχά παιδιά.

«Και είσαι έτοιμος να μας την πεις;» τον παρότρυνε ο Λουνκβωλ.

«Είμαι»

Τώρα;»

«Τώρα» είπε η Βαθιά Σκέψη. «Αν και δε νομίζω πως θα σας αρέσει».

«Δεν έχει σημασία» είπε ο Φουχγκ. «Πρέπει να τη μάθουμε! Τώρα!»

«Εντάξει» είπε ο υπολογιστής και σώπασε πάλι. Οι δυο άντρες κουνήθηκαν νευρικά στις θέσεις τους. Η ένταση ήταν ανυπόφορη.

«Στ' αλήθεια δεν θα σας αρέσει» παρατήρησε η Βαθιά Σκέψη.

«Πες μας!»

«Εντάξει» είπε η Βαθιά Σκέψη. «Η απάντηση στο Μεγάλο Ερώτημα...»

«Ναι...!»

«Για τη Ζωή, το Σύμπαν και τα Πάντα...» είπε η Βαθιά Σκέψη.

«Ναι...!»

«Είναι...» είπε η Βαθιά Σκέψη και σταμάτησε.

«Ναι...!»

«Είναι...»

«Ναι...!»

«Σαράντα Δύο» είπε η Βαθιά Σκέψη, με άπειρη μεγαλοπρέπεια και ηρεμία.

Douglas Adams από το "Τυρίστε το Γαλαξία με Ωτοστόπ", 1979

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος Συντομογραφιών	xvii
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Πρόλογος.....	1
1.2. Σκοπός της διατριβής	3
2. Θεωρητικό μέρος.....	9
2.1. Αρχές Φωτοχημείας.....	9
2.1.1. Απορρόφηση ακτινοβολίας.....	10
2.1.2. Διεγερμένες καταστάσεις	11
2.1.3. Διάγραμμα Jablonski	12
2.1.4. Κανόνες επιλογής.....	13
2.1.5. Μονομοριακοί τρόποι αποδιέγερσης.....	14
2.1.6. Κινητική μονομοριακών διαδικασιών	16
2.1.7. Κβαντική απόδοση.....	17
2.2. Διαμοριακές πορείες αποδιέγερσης	18
2.2.1. Διεγερμένα διμερή (excimers) ¹	19
2.2.2. Διεγερμένα σύμπλοκα (exciplexes).....	20
2.2.3. T-T εκμηδένιση και αυτοαπόσβεση	20
2.2.4. Μεταφορά ενέργειας.....	21
2.2.5. Μεταφορά φορτίου.....	22
2.3. Παλμική φωτόλυση laser (Laser flash photolysis).....	24
2.3.1. Περιγραφή της συσκευής.....	24
2.3.2. Τεχνικές μετρήσεων.....	26
2.4. Θεωρητική μελέτη	29
2.5. Φωτοχημεία καρβονυλικών ενώσεων.....	31
2.6. Φωτοαναγωγή	35
2.6.1. Προϊόντα φωτοαναγωγής	36
2.6.2. Μηχανισμός της φωτοαναγωγής	38
2.6.3. Συσχέτιση δομής και δραστηριότητας.....	41
2.6.4. Η φύση του ενδιάμεσου ζεύγους ριζών	44
2.6.5. Παράπλευρες ανταγωνιστικές αντιδράσεις.....	45
2.7. Φωτοπολυμερισμός.....	46
2.7.1. Εφαρμογές.....	46
2.7.2. Είδη φωτοεκκινήτων	49
2.7.3. Ιδιότητες φωτοεκκινήτων	50
2.7.4. Μηχανισμός εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού	50
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	53
3.1. Σύνθεση των ενώσεων	53

3.1.1.	Θεωρητικός προσδιορισμός της βέλτιστης γεωμετρίας των ενώσεων	57
3.2.	Φωτοφυσική ανάλυση της βασικής κατάστασης των ενώσεων (στάδιο 1).....	59
3.2.1.	Φασματοσκοπία απορρόφησης-εκπομπής	59
3.2.1.1.	Χρωμοφόρο της φλουορενόνης.....	61
3.2.1.2.	Χρωμοφόρο της ξανθόνης.....	63
3.2.1.3.	Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης.....	63
3.2.1.4.	Χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης	65
3.2.1.5.	Πειραματικά αποτελέσματα	65
3.2.2.	Θεωρητική μελέτη της φωτοχημείας της βασικής κατάστασης.....	67
3.2.3.	Φθορισμός και απόσβεση της απλής διεγερμένης κατάστασης από την TEA.....	68
3.2.4.	Αποτίμηση των αποτελεσμάτων της φωτοχημικής-φωτοφυσικής μελέτης της βασικής κατάστασης.....	69
3.3.	Παλμική φωτόλυση laser-μελέτη της τριπλής κατάστασης των ενώσεων (στάδιο 2)..	71
3.3.1.	Χρωμοφόρο της φλουορενόνης (FN)	72
3.3.2.	Χρωμοφόρο της ξανθόνης (XN)	73
3.3.3.	Χρωμοφόρο της θειοξανθόνης (TN)	74
3.3.4.	Χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης (BP).....	75
3.3.5.	2-Βενζοϋλοφλουορενόνη (BFN)	76
3.3.5.1.	Ταυτοποίηση των ενδιάμεσων.....	76
3.3.5.2.	Υπολογισμός χρόνου ζωής τριπλής (τ_T).....	80
3.3.5.3.	Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης σχηματισμού τριπλής (Φ_T)	82
3.3.5.4.	Θεωρητική μελέτη της τριπλής κατάστασης	88
3.3.6.	2-βενζοϋλοξανθόνη (BXN).....	93
3.3.7.	2-βενζοϋλοθειοξανθόνη (BTN)	96
3.3.8.	2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνη (DBFN)	97
3.3.9.	2,7-διβενζοϋλοξανθόνη (DBXN)	100
3.4.	Αντίδραση της TEA με την T_1 (στάδια 3-6)	103
3.4.1.	Αντίδραση του μονομερούς με την T_1	105
3.4.2.	Σύνοψη αποτελεσμάτων της μελέτης με LFP	106
3.5.	Φωτοαναγωγή (στάδια 3-6)	111
3.5.1.	Δραστικότητα των μητρικών χρωμοφόρων	112
3.5.2.	Κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής.....	114
3.5.3.	Απομόνωση προϊόντων φωτοαναγωγής.....	119
3.5.4.	Θερμοδυναμική μελέτη της αντίδρασης φωτοαναγωγής.....	124
3.5.5.	Θεωρητική μελέτη της αντίδρασης φωτοαναγωγής.....	125
3.6.	Πειράματα φωτοπολυμερισμού	128
3.6.1.	Μηχανισμός φωτοπολυμερισμού	130
3.6.2.	Κινητική της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού	131
3.6.3.	Εξάρτηση από τη συγκέντρωση της αμίνης	132
3.6.4.	Υπολογισμός της ταχύτητας πολυμερισμού (R_p).....	134
3.6.5.	Εξάρτηση της R_p από τη φύση της αμίνης.....	137
3.6.6.	Εξάρτηση της R_p από τη συγκέντρωση του μονομερούς	138

3.6.7.	Εξάρτηση της R_p από τη συγκέντρωση του εκκινητή	139
3.6.8.	Εξάρτηση της R_p από την πολικότητα του διαλύτη.....	140
3.6.9.	Εξάρτηση της R_p από τη θερμοκρασία	141
3.6.10.	Σύνοψη αποτελεσμάτων των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού.....	142
3.7.	Σύνοψη αποτελεσμάτων-συμπεράσματα	144
4.	Πειραματικό μέρος	149
4.1.	Συσκευές-όργανα.....	149
4.2.	Σύνθεση	151
4.3.	Φωτοχημική ανάλυση των ενώσεων στη βασική κατάσταση	156
4.3.1.	Φασματοσκοπία απορρόφησης της βασικής κατάστασης	157
4.3.2.	Φασματοσκοπία εκπομπής της βασικής κατάστασης	166
4.4.	Φασματοσκοπία LFP	167
4.4.1.	Φάσμα απορρόφησης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των ενώσεων.....	167
4.4.2.	Μέτρηση φθορισμού μέσω της LFP	173
4.4.3.	Κινητική μελέτη των ενδιάμεσων	175
4.4.4.	Φωτονική μελέτη των ενδιάμεσων (ph)	183
4.4.5.	Προσθήκη αποσβεστών	187
4.4.6.	Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης τριπλής κατάστασης των ενώσεων.....	197
4.5.	Φωτοαναγωγή	206
4.6.	Φωτοπολυμερισμός.....	208
5.	Παράρτημα	215
5.1.	Κατάλογος αντιδράσεων.....	215
5.2.	Κατάλογος εικόνων	216
5.3.	Κατάλογος εξισώσεων	221
5.4.	Κατάλογος πινάκων	221
5.5.	Φάσματα $^1\text{H-NMR}$	223
5.6.	Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$	229
5.7.	Φάσματα IR	235
5.8.	Φάσματα MS.....	236
5.9.	Φάσματα CV	237
6.	Abstract.....	239
7.	Βιβλιογραφία.....	243

Κατάλογος Συντομογραφιών

MMA: μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
PMMA: πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PBA: πολύ(ακρυλικός βουτυλεστέρας)
PMEA: πολύ(μεθακρυλικός αιθυλεστέρας)
FN: φλουορενόνη
BF: 2-βενζοϋλοφλουορένιο
DBF: 2,7-διβενζοϋλοφλουορένιο
BFN: 2-βενζοϋλοφλουορενόνη
DBFN: 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνη
XN: ξανθόνη
BX: 2-βενζοϋλοξανθένιο
DBX: 2,7-διβενζοϋλοξανθένιο
BXN: 2-βενζοϋλοξανθονη
DBXN: 2,7-διβενζοϋλοξανθόνη
TN: θειοξανθόνη
VTN: 2-βενζοϋλοθειοξανθόνη
BTN: 2-βενζοϋλοθειοξανθόνη
BP: βενζοφαινόνη
TEA: τριαιθυλαμίνη
BTA: 4-βενζοϋλοθειοσαλικυλικό οξύ

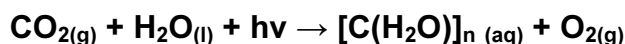
TEOHA: τριαιθανολαμίνη
NP: ναφθαλένιο
LFP: παλμική φωτόλυση laser (laser flash photolysis)
CIP: ζεύγος ιόντων σε επαφή (contact ion pair)
SSIP: ζεύγος ιόντων που διαχωρίζεται από το διαλύτη (solvent separated ion pair)
OD: οπτική πυκνότητα (optical density)
ΔOD: μεταβολή οπτικής πυκνότητας
λ: μήκος κύματος
ε: μοριακός συντελεστής απορρόφησης
PVC: πολυ(βινυλοχλωρίδιο)
IC: εσωτερική μετατροπή (internal conversion)
ISC: διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing)
VR: δονητική κατάρρευση (vibrational relaxation)

1. Εισαγωγή

1.1. Πρόλογος

Η φωτοχημεία ορίζεται ως ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με τις χημικές επιδράσεις του φωτός (κυρίως υπεριώδους και ορατού) επί της ύλης.^[1] Θεωρείται μία σχετικά σύγχρονη επιστήμη, καθώς ουσιαστικά θεμελιώθηκε μόλις στις αρχές του 20^{ου} αιώνα με την επαναστατική κβαντική θεωρία του **Max Planck** και την θεωρητική ανακάλυψη του φωτονίου.^[2]

Όμως πολύ πιο παλιά, περίπου 2,4 δισεκατομμύρια χρόνια πριν από τον Planck, οι πρώτοι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί που εμφανίστηκαν στην γη, ήταν αυτοί που μέσω της φωτοσύνθεσης, αξιοποίησαν τα οφέλη του φωτός και της φωτοχημείας. Η φωτοσύνθεση περιλαμβάνει τη φαινομενικά απλή αντίδραση μετατροπής του CO₂ σε O₂ και οργανική ύλη.

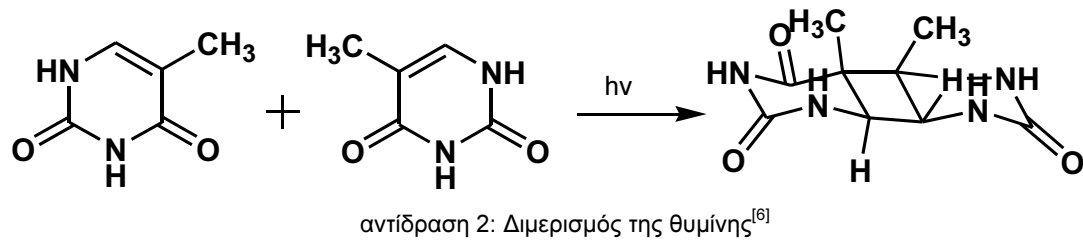


αντίδραση 1: η βασική αντίδραση της φωτοσύνθεσης

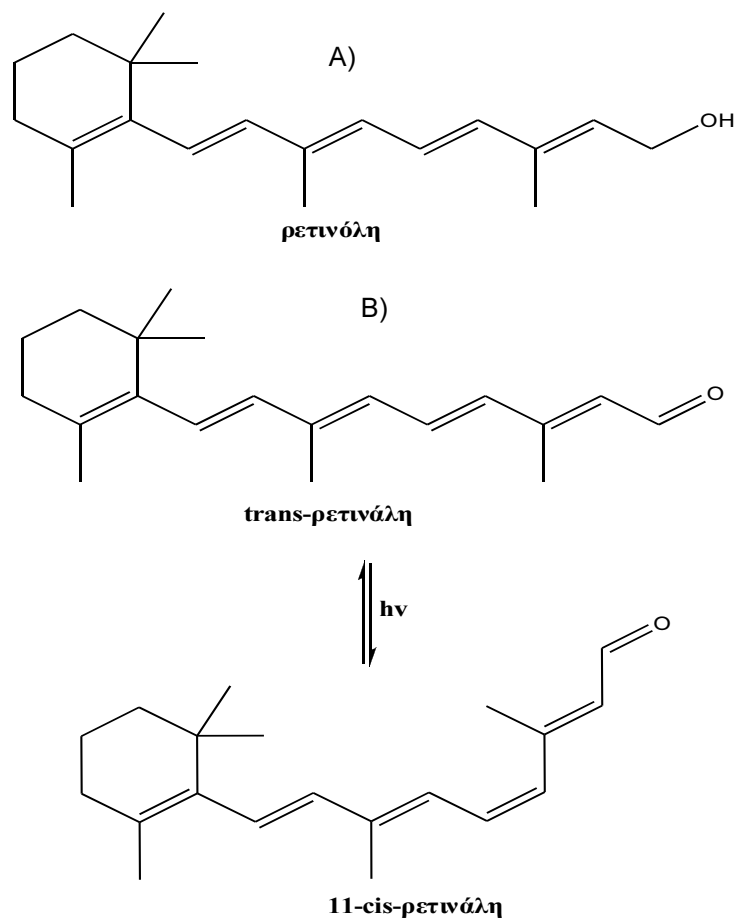
Αυτοί οι οργανισμοί ήρθαν σε «ρήξη» με ολόκληρο το οικοσύστημα του πλανήτη, καθώς στις συνθήκες έλλειψης οξυγόνου που επικρατούσαν, αναπτύσσονταν αποκλειστικά αναερόβιοι οργανισμοί, για τους οποίους το οξυγόνο ήταν τοξικό. Η «μάχη» διήρκησε αρκετά εκατομμύρια χρόνια, ώσπου τελικά οι αερόβιοι οργανισμοί επικράτησαν χάρη στη συνεχή παραγωγή οξυγόνου, μέσω της φωτοσύνθεσης, με αποτέλεσμα να ανατρέψουν πλήρως τις παγκόσμιες οικολογικές ισορροπίες και στη συνέχεια να εξελιχθούν σε πολυπλοκότερους οργανισμούς.^[3]

Εκτός από την φωτοσύνθεση πληθώρα φωτοχημικών αντιδράσεων πραγματοποιούνται καθημερινά και επηρεάζουν ή καθορίζουν ζωτικές λειτουργίες του οργανισμού μας. Ένα παράδειγμα είναι ο διμερισμός των

βάσεων του DNA (αντίδραση 2), που λαμβάνει χώρα όταν απορροφήσουν υπεριώδη ακτινοβολία, με καταστρεπτικές συνέπειες για τον οργανισμό.^[4-5]



Χαρακτηριστικό παράδειγμα βιολογικής φωτοχημικής αντίδρασης αποτελεί και ο φωτοϊσομερισμός της *trans*-ρετινάλης, που εμπλέκεται στο μηχανισμό της όρασης:



αντίδραση 3: A) δομή της ρετινόλης και B) ισομερείωση της *trans*-ρετινάλης

Η *trans*-ρετινάλη είναι η οξειδωμένη αλδεϋδική μορφή της ρετινόλης (βιταμίνη A) και ο φωτοϊσομερισμός της, αποτελεί μία από τις βασικές αντιδράσεις ανίχνευσης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με αποδέκτη το μάτι. Η αντίδραση αυτή προκαλεί μια σειρά φωτοχημικών-ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που δεν έχει διερευνηθεί ακόμα πλήρως. Το αποτέλεσμα της ισομερείωσης είναι η

διέγερση του οπτικού συστήματος και τοποθετείται στην κορυφή των διεργασιών που απαρτίζουν τη διαδικασία της όρασης.^[7-8]

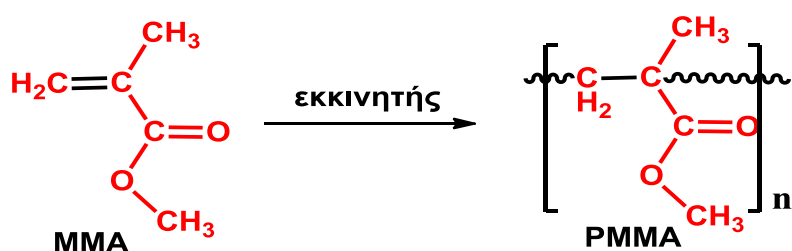
Οι εφαρμογές της φωτοχημείας δεν περιορίζονται μόνο σε βιολογικά συστήματα. Τις τελευταίες δεκαετίες σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας αξιοποιούνται οι χημικές αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη, όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία φαρμάκων, επεξεργασίας χάρτου, χρωμάτων, εκτύπωσης, επίσης στην οδοντιατρική, στην παραγωγή φωτογραφικών φιλμ και φωτοβολταϊκών συστημάτων.^[9]

Ένας σημαντικός τομέας της φωτοχημείας, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι η τεχνολογία του φωτοπολυμερισμού.^[10-12]

Ορισμένες από τις εταιρίες που εκμεταλλεύονται εμπορικά, προϊόντα φωτοπολυμερισμού παγκοσμίως, είναι οι εξής: BASF Nyloflex, Novacryl, Elaston, McDermid και DuPont Cyrel.^[13] Η τελευταία ήταν η πρώτη που ανέπτυξε την τεχνολογία του ριζικού φωτοπολυμερισμού σε βιομηχανικό επίπεδο πριν από έξι περίπου δεκαετίες.^[14]

1.2. Σκοπός της διατριβής

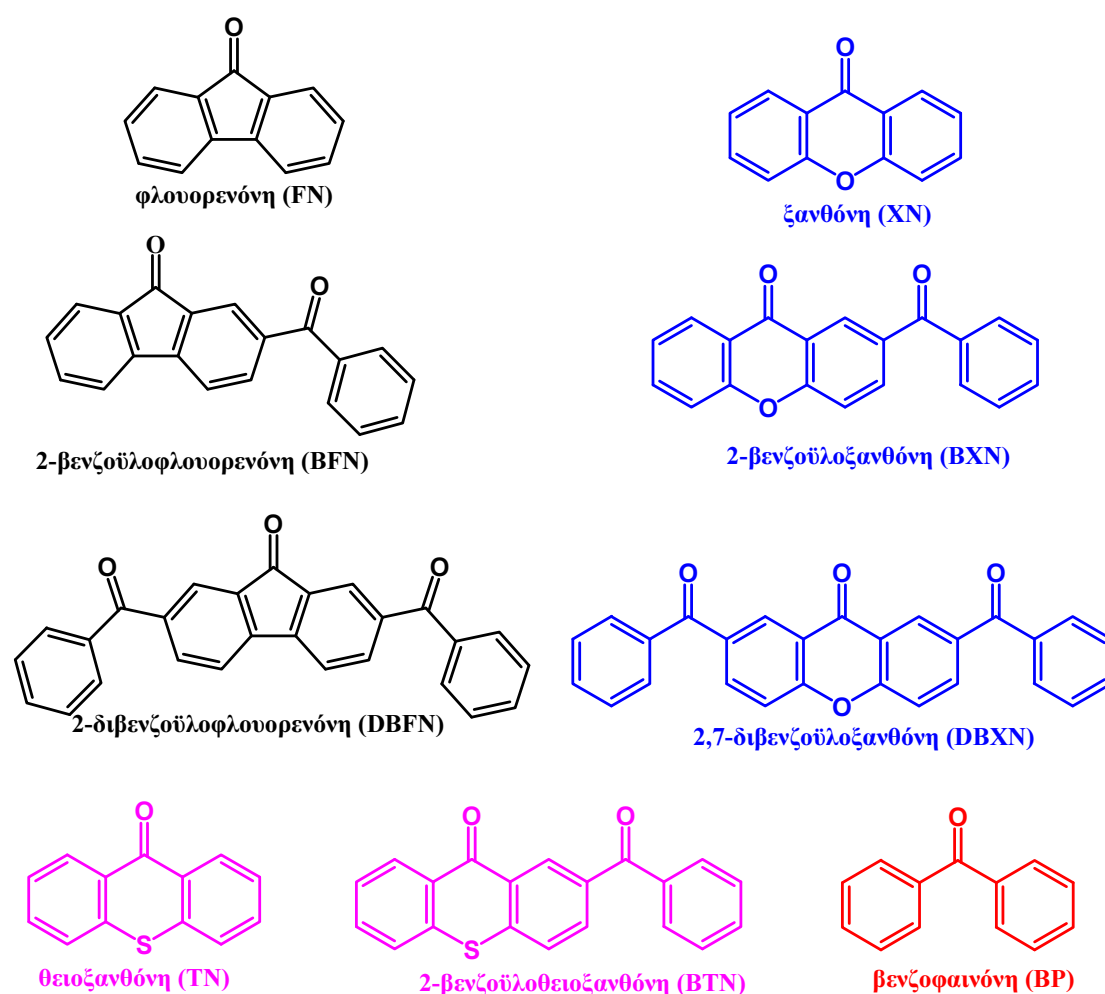
Η παρούσα διατριβή αφορά τη **σύνθεση** και το **φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό** ενώσεων που αποτελούν μικτά διχρωμοφορικά παράγωγα της φλουορενόνης, της ξανθόνης, της θειοξανθόνης και της βενζοφαινόνης (Εικόνα 1). Επίσης αφορά τη μελέτη των **φωτοφυσικών και φωτοχημικών ιδιοτήτων** τους σε πειραματικό και **θεωρητικό** επίπεδο, καθώς και τη **φωτοεκκινητική τους ικανότητα** σε σύστημα φωτοπολυμερισμού ενός κοινού ακρυλικού μονομερούς, του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA-αντίδραση 4), με στόχο τη **σύνδεση** των ιδιοτήτων αυτών, με τη φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων.



αντίδραση 4: Αντίδραση πολυμερισμού του MMA

Η παρούσα διατριβή αποτελεί συνέχιση της έρευνας που διεξήχθη στα πλαίσια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, στο οποίο μελετήθηκαν βενζόυλο παράγωγα του φλουορενίου (ΜΔΕ, Ασβός, 2009) και εντάσσεται στο ευρύτερο πλαίσιο της έρευνας πάνω στον φωτοπολυμερισμό, που έχει ξεκινήσει παλαιότερα στο εργαστήριο μας από τους Δημήτρη Τάση (διδακτορική διατριβή, 1999) και Αναστασία Αλεξίου (ΜΔΕ, 2012).

Η σύνθεση αυτών των παραγώγων βασίστηκε στη **βενζοϋλίωση Friedel Crafts**, ακολουθούμενη από μία αντίδραση οξειδωσης, με εξαίρεση το παράγωγο της θειοξανθόνης και εν συνεχεία έγινε πλήρης φασματοσκοπική ανάλυση όλων των ενώσεων που συντέθηκαν (IR, NMR, MS). Η φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη των ενώσεων έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας UV, φθορισμού και laser flash photolysis.



Εικόνα 1: δομή και ονομασία των ενώσεων που μελετήθηκαν

Η φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων μελετήθηκε σε σύστημα φωτοεκκινητών τύπου Norrish II, στο οποίο μία κετόνη με μία αμίνη (τριαιθυλαμίνη στη συγκεκριμένη διατριβή) δρουν συνεργιστικά, ενώ ως μονομερές χρησιμοποιήθηκε ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA).

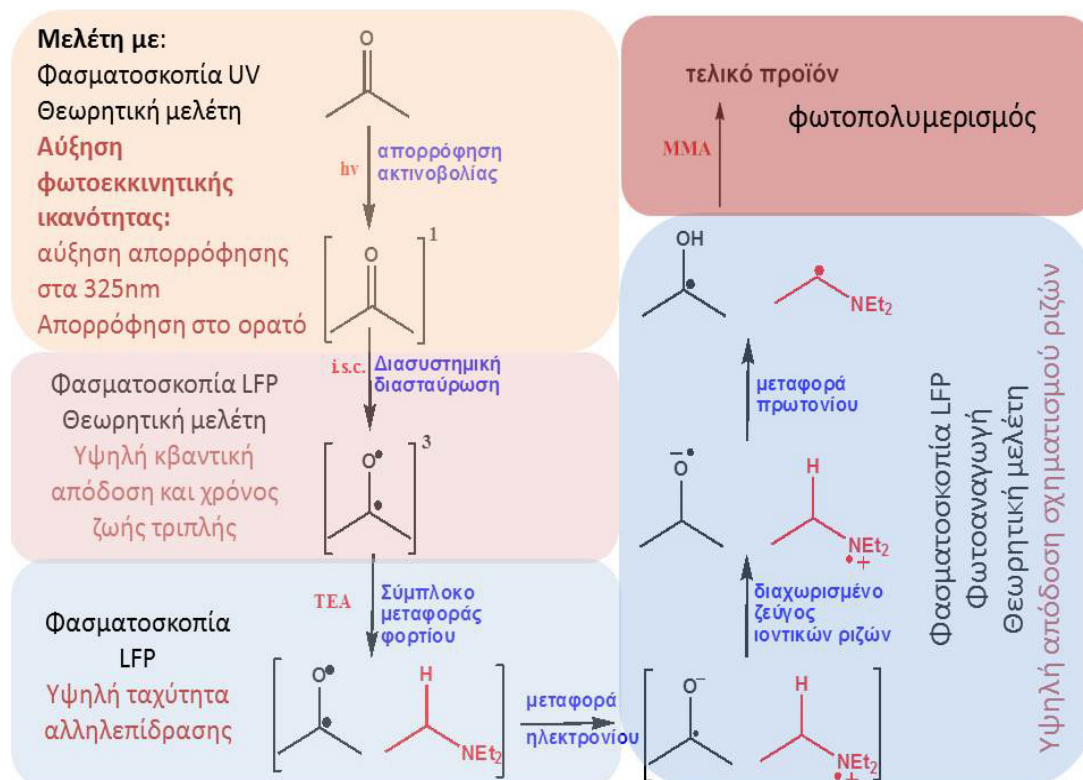
Η επιλογή του **MMA** ως μονομερές βασίστηκε τόσο στο πλήθος των εφαρμογών του, όσο και στο ερευνητικό ενδιαφέρον που παρουσιάζει η διαδικασία του φωτοπολυμερισμού του. Τα μητρικά χρωμοφόρα, καθώς και δεκάδες παράγωγά τους έχουν συντεθεί και μελετηθεί σε συστήματα πολυμερισμού από άλλους ερευνητές εδώ και 5 δεκαετίες. Από τους ερευνητές αυτούς, ξεχωρίζουν για τη συνεισφορά τους σε αυτό το ερευνητικό πεδίο οι **Fouassier, Davidsson, Allen**.^[15-16]

Σχεδόν όλα τα παράγωγα των χρωμοφόρων που έχουν μελετηθεί κατά το παρελθόν, αποτελούν υποκατεστημένα μονοχρωμοφορικά παράγωγα. Η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στη σύνθεση πιο πολύπλοκων, **μικτών διχρωμοφορικών ενώσεων**, που εκμεταλλεύονται τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των χρωμοφόρων από τα οποία αποτελούνται, με στόχο την παραγωγή δραστικότερων εκκινητών και στη σύνδεση των φωτοχημικών χαρακτηριστικών των εκκινητών με τη φωτοεκκινητική τους ικανότητα, ώστε να αποσαφηνιστεί ο ρόλος και ο βαθμός επίδρασης κάθε ενδιάμεσου σταδίου στην απόδοση και την ταχύτητα της αντίδρασης.

Ο συνολικός **μηχανισμός της εκκίνησης** του πολυμερισμού έχει ήδη διερευνηθεί επαρκώς, όμως παραμένει ένα σημαντικό θέμα συζήτησης (*αντίδραση 5*). Η αύξηση της φωτοεκκινητικής ικανότητας, που αποτελεί πρωταρχικό στόχο της παρούσας διατριβής, συνεπάγεται την αύξηση της παραγωγής του ζεύγους των εκκινητικών ριζών (*αντίδραση 5-στάδιο 6*), αφού στα επόμενα βήματα του πολυμερισμού θεωρείται ότι **δε συμμετέχει η κετόνη**.^[17]

Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης (*αντίδραση 5*) μελετάται με **φασματοσκοπία UV** και με **κβαντομηχανικούς υπολογισμούς**. Στα πλαίσια της αύξησης της **φωτοεκκινητικής ικανότητας** των ενώσεων που μελετώνται, επιδιώκεται η **αύξηση της απορρόφησης** στην περιοχή που εκπέμπει η πηγή ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια του φωτοπολυμερισμού. Επιπλέον είναι επιθυμητή η **αύξηση ή η μετατόπιση της απορρόφησης**

των κετονών στην ορατή περιοχή του φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε σχέση με τις μητρικές ενώσεις.



αντίδραση 5: περιγραφή του πειραματικού σχεδιασμού, με βάση το μηχανισμό του φωτοπολυμερισμού (με μαύρο: τεχνικές με τις οποίες μελετάται το αντίστοιχο στάδιο της αντίδρασης, με κόκκινο: παράγοντες που αυξάνουν της φωτοεκκινητική ικανότητα)

Η προσθήκη των βενζόυλο-ομάδων, έγινε ώστε με την επέκταση του συζηγιακού συστήματος του χρωμοφόρου, **να μετατοπισθεί προς το ορατό και ταυτόχρονα αυξηθεί η απορρόφηση** του, κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης.

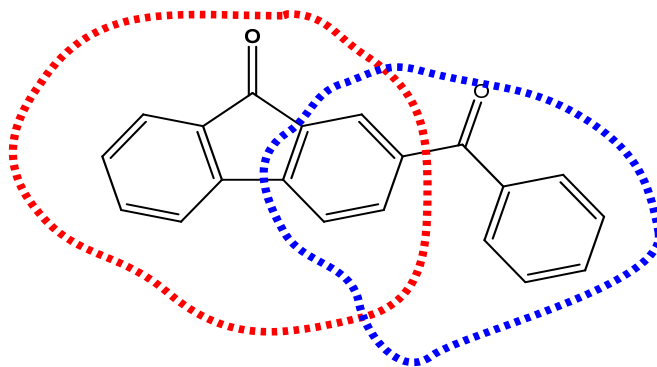
Η **τριπλή κατάσταση** αποτελεί ίσως το πιο καθοριστικό ενδιάμεσο, που σχηματίζεται κατά την εκκίνηση. Η αύξηση του χρόνου ζωής και της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της τριπλής κατάστασης, οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης των εκκινητικών ριζών, κάτι που συνεπάγεται αύξηση της φωτοεκκινητικής ικανότητας. Τα χαρακτηριστικά της διερευνήθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας **laser flash photolysis**. Με την **υπολογιστική μελέτη** καθίσταται εφικτός ο σχεδιασμός του **διαγράμματος των διεγερμένων απλών και τριπλών** ηλεκτρονιακών καταστάσεων **και ο χαρακτήρας τους (np^* ή pp^*)**, ενώ μπορεί να υπολογιστεί και η βέλτιστη γεωμετρία κάθε ενδιάμεσου, προσδιορίζοντας παράλληλα το χρωμοφόρο που κυριαρχεί.

Για τα στάδια 3-6 δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός της κβαντικής τους απόδοσης ή της κινητικής τους σε απόλυτες τιμές, όμως μέσω της **υπολογιστικής μελέτης**, της **φασματοσκοπίας LFP** και των πειραμάτων **φωτοαναγωγής** μπορούμε να έχουμε μία **εκτίμηση** της ταχύτητας και της σχετικής δραστηριότητας των ενώσεων που μελετώνται.

Σε κάθε στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν άλλες αντιδράσεις, ανταγωνιστικές ως προς την επιθυμητή και είναι ζητούμενο να έχουν τη μικρότερη δυνατή απόδοση. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται **διαδικασίες αποδιέγερσης** (φθορισμός, φωσφορισμός, μη ακτινοβόλος αποδιέγερση), ή **απόσβεση** οποιουδήποτε δραστικού ενδιαμέσου από κάποιο συστατικό του μείγματος πολυμερισμού. Η διερεύνηση αυτών των παρεμποδιστικών αντιδράσεων πραγματοποιείται ποικιλοτρόπως, ανάλογα με το είδος της διαδικασίας που μελετάται. Για παράδειγμα, ο **φθορισμός** παρακολουθείται με φασματοσκοπία φθορισμού, η αποσβεστική δράση του μονομερούς ή του συνεκκινητή στις διεγερμένες καταστάσεις των κετονών μπορούν να καταγραφούν με φασματοσκοπία LFP. Με τα πειράματα **φωτοπολυμερισμού** μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών (θερμοκρασία, πολικότητα) και της συγκέντρωσης των συστατικών του μίγματος, στην ταχύτητα της αντίδρασης.

Μελετήθηκαν ακόμη, οι επιπτώσεις που επιφέρει η διαδοχική προσθήκη βενζόυλο ομάδων, στη φωτοχημική και φωτοεκκινητική συμπεριφορά των εκκινητών, καθώς και στην αποτίμηση της συμμετοχής των ηλεκτρονιακών φαινομένων της συγκεκριμένης ομάδας στη διαμόρφωση των φωτοχημικών και φωτοεκκινητικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη ενώσεων.

Οι ενώσεις που συντέθηκαν, με βάση τη δομή τους, θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως μικτά παράγωγα δύο χρωμοφώρων.



Εικόνα 2: Η δομή της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης ως προς τα χρωμοφόρα της βενζοφαινόνης και τη φλουορενόνης

Για παράδειγμα η 2-βενζοϋλοφλουορενόνη θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως παράγωγο της βενζοφαινόνης ή της φλουορενόνης, που αποτελούν δύο χρωμοφόρα, τα οποία έχουν μελετηθεί διεξοδικά και διαφέρουν αρκετά ως προς τη φωτοχημεία και τη φωτοεκκινητική τους ικανότητα. Η παρατήρηση αυτή γεννά το ερώτημα, κατά πόσο η φωτοχημεία των υπό μελέτη ενώσεων ακολουθεί το πρότυπο του ενός εκ των δύο χρωμοφόρων, έχει εντελώς διαφορετική φωτοχημική συμπεριφορά ή εμφανίζει χαρακτηριστικά και των δύο μητρικών χρωμοφόρων.

2. Θεωρητικό μέρος

Στην παρούσα διατριβή μελετάται η φωτοεκκινητική ικανότητα συστημάτων τύπου Norrish II, στα οποία οι εκκινητικές ρίζες παράγονται από την επίδραση φωτός σε ένα σύστημα εκκινητών που αποτελείται από δύο ενώσεις (μία αμίνη και μία αρωματική κετόνη στη συγκεκριμένη περίπτωση), που δρουν συνεργιστικά και χαρακτηρίζονται ως συνεκκινητές. Τα στάδια της εκκίνησης, από την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον εκκινητή, έως την παραγωγή των εκκινητικών ριζών περιλαμβάνουν μία σειρά φωτοχημικών και φωτοφυσικών διεργασιών, που θα αναλυθούν διεξοδικά στα επόμενα κεφάλαια.

Το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση τους, περιλαμβάνει μια **εισαγωγή στη φωτοχημεία** (αλληλεπίδραση φωτός-ύλης, διεγερμένες καταστάσεις, μεταφορά ενέργειας, μεταφορά φορτίου, κτλ), μία σύντομη αναφορά **στη φωτοχημεία των καρβονυλικών ενώσεων** (αντιδράσεις, σχηματισμός και δραστηριότητα κετυλικών ριζών) και ειδικότερα στη **φωτοαναγωγή** τους από αμίνες. Τέλος περιλαμβάνει την εφαρμογή και τη συσχέτιση όλων των παραπάνω σε αντιδράσεις **φωτοπολυμερισμού**, καθώς και την παρουσίαση των **τεχνικών** που αξιοποιήθηκαν.

2.1. Αρχές Φωτοχημείας

Οι πρώτοι που αξιοποίησαν την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης, θεωρούνται οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, που αξιοποιούσαν την ηλιακή ακτινοβολία ως θεραπευτικό μέσο.^[18-20] Σε θεωρητικό επίπεδο, η συστηματική μελέτη της φωτοχημείας ξεκίνησε τον 18^ο αιώνα και σε πειραματικό τον 19^ο. Υπάρχουν αρκετές πηγές μέσω των οποίων μπορεί να περιηγηθεί κανείς στην οικοδόμηση των αρχών της φωτοχημείας που γνωρίζουμε σήμερα. Ένα ενδεικτικό μέρος τους, που αφορά κυρίως τη διατύπωση των νόμων της φωτοχημείας και την ιστορική της εξέλιξη, παρατίθεται στη βιβλιογραφία.^[21-52]

Η διατύπωση της κβαντικής θεωρίας του Planck (1901) αποτέλεσε ορόσημο στη θεωρητική μελέτη της φωτοχημείας, ενώ σε πειραματικό επίπεδο ξεχωρίζει η συμβολή του Giacomo Ciamician (1857-1922), που σε συνεργασία με τον Paul Silber (1851-1932) είναι οι πρώτοι που μελέτησαν συστηματικά φωτοχημικές αντιδράσεις. Τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην οροφή του εργαστηρίου τους, αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή φωτός. Το πλούσιο έργο του περιλαμβάνει δεκάδες δημοσιεύσεις, οι περισσότερες από τις οποίες δημοσιεύτηκαν με γενικό τίτλο "*Chemische Lichtwirkungen*", (μτφ: *Χημεία της Επίδρασης του Φωτός*).^[53-57]

Ο Ciamician είχε προταθεί 10 φορές για βραβείο Nobel για τη συμβολή του στη φωτοχημεία και στα φυσικά προϊόντα και οι απόψεις που διατύπωνε πριν από έναν αιώνα για το μέλλον της φωτοχημείας, αλλά και της ανθρωπότητας παραμένουν επίκαιρες. Χαρακτηριστικότερη όλων είναι μία προφητική διάλεξη του 1912, στην οποία αφού επισήμανε ότι ο σύγχρονος πολιτισμός (αρχές 20ου αιώνα) βασίζεται κυρίως στον άνθρακα και τα προϊόντα του, που υπάρχουν σε αφθονία στη φύση, όμως δεν είναι ανεξάντλητα, προέβλεψε δε την αναπόφευκτη ενεργειακή κρίση, στην οποία θα οδηγηθεί η ανθρωπότητα αν δεν στραφεί σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Η πρόταση του σε αυτό το ζήτημα ήταν η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας ή άλλων φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την κάλυψη των ενεργειακών μας αναγκών:

“Και εάν στο απώτερο μέλλον ο άνθρακας εξαντληθεί εντελώς, ο πολιτισμός μας δεν θα επηρεαστεί από αυτό, γιατί η ζωή και ο πολιτισμός θα συνεχιστεί όσο ο ήλιος θα λάμπει! Εάν το μαύρο και νευρικό πολιτισμό μας, που βασίζεται στον άνθρακα, διαδεχτεί ένας πιο ήρεμος πολιτισμός που να βασίζεται στη χρήση της ηλιακής ενέργειας, η οποία δεν θα είναι επιβλαβής στην πρόοδο και στην ανθρώπινη ευτυχία.”

2.1.1. Απορρόφηση ακτινοβολίας

Για την εκκίνηση μιας φωτοχημικής αντίδρασης συνήθως απαιτείται ακτινοβολία ενέργειας της τάξης των 10-100 kcal/mol. Η πλειοψηφία των φωτοχημικών αντιδράσεων πραγματοποιείται με υπεριώδη ή ορατή

ακτινοβολία, αφού η ενέργεια που προέρχεται από ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος συνήθως δεν είναι επαρκής. Η έναρξη κάθε φωτοχημικής αντίδρασης περιλαμβάνει την απορρόφηση ακτινοβολίας και ο **νόμος των Grotthus και Draper** αναφέρει ότι μόνο το μέρος της ακτινοβολίας που απορροφάται από μία ένωση μπορεί να επιφέρει μία φυσική ή χημική μεταβολή σε αυτή.^[58]

Η ενέργεια που μεταφέρει ένα κβάντο φωτός σε ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη βασική του κατάσταση (E_0), ώστε να μεταβεί σε μια ανώτερη διεγερμένη κατάσταση (E_δ) δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{C}{\lambda} = \frac{E_\delta - E_0 + E_k}{h}$$

Εξίσωση 1: ενέργεια διέγερσης ενός ηλεκτρονίου από την βασική του κατάσταση σε μία διεγερμένη (E_δ)

E_k : η κινητική (ή θερμική) ενέργεια που επάγεται από αυτή τη διαδικασία, C : η ταχύτητα του φωτός, λ : μήκος κύματος της ακτινοβολίας και h : σταθερά Planck.^[58]

Ο **δεύτερος νόμος** της φωτοχημείας, ή εναλλακτικά νόμος **Stark-Einstein**, ορίζει ότι κάθε κβάντο ενέργειας (φωτός) που απορροφάται, μπορεί να προκαλέσει μεταβολή (αντίδραση) σε ένα μόνο μόριο. Η απορρόφηση (A) συνδέεται και με τη συγκέντρωση της ένωσης που απορροφά ακτινοβολία (C) με το νόμο **Lambert-Beer**, που εισάγει το μοριακό συντελεστή απορρόφησης (ϵ). Ο συντελεστής ϵ αποτελεί έναν εμπειρικό κανόνα που εκφράζει την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης, συσχετίζοντας την ποσότητα φωτός που απορροφάται από ένα υλικό με τις ιδιότητες του μέσου στο οποίο διαδίδεται:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon C d = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

Εξίσωση 2: ο νόμος Lambert-Beer

I_0 και I_t η αρχική και η εκπεμπόμενη ένταση του φωτός, d το μήκος της διαδρομής του φωτός και T η διαπερατότητα.^[59-60]

2.1.2. Διεγερμένες καταστάσεις

Η κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Κάθε ηλεκτρόνιο έχει μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα, που ονομάζεται στροφορμή του spin, με τον κβαντικό αριθμό spin να παίρνει τιμή $+1/2$ ή $-1/2$.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli ορίζει πως τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στο ίδιο τροχιακό, οφείλουν να διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα $+\frac{1}{2}$ (\uparrow) και το άλλο $-\frac{1}{2}$ (\downarrow). Η ολική στροφορμή spin (**S**) ενός μορίου είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς spin κάθε ηλεκτρονίου. Ο αριθμός των πιθανών καταστάσεων του μορίου (πολλαπλότητά) είναι **$2S+1$** .^[61]

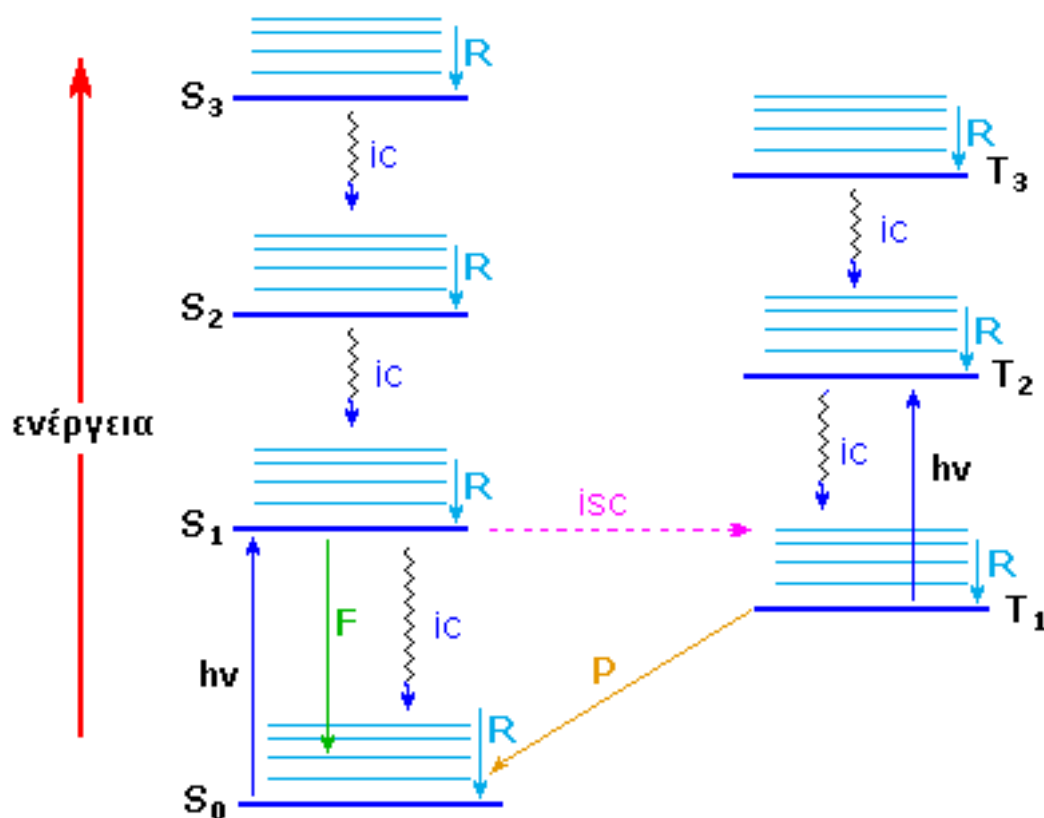
Αν όλα τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο είναι συζευγμένα, τότε θα ισχύει ότι $S=0$ και η κατάσταση θα έχει **πολλαπλότητα ίση με 1**. Αυτές οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις ονομάζονται **απλές (singlet)**. Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή τότε συμβολίζεται ως **S_0** .

Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με ακτινοβολία επαρκούς ενέργειας μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μια υψηλότερη ενεργειακά ηλεκτρονιακή κατάσταση. Όταν κατά τη μετάβαση δεν υπάρχει αλλαγή του spin, το **ολικό spin διατηρείται στο μηδέν και η κατάσταση είναι απλή (singlet)**. Στην περίπτωση όπου η κατάσταση είναι η χαμηλότερη απλή διεγερμένη, τότε συμβολίζεται ως **S_1** . Εάν το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου αναστραφεί, τότε η κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή αυτοπεριστροφής 1, πολλαπλότητα ίση με 3 και ονομάζεται **τριπλή (triplet)**. Εάν αυτή η κατάσταση είναι η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή, τότε συμβολίζεται ως **T_1** .^[59]

2.1.3. Διάγραμμα Jabłoński

Το διάγραμμα Jabłoński (**Aleksander Jabłoński**, 1898-1980),^[62-63] ή εναλλακτικά διάγραμμα καταστάσεων (*Εικόνα 3*), περιγράφει όλες τις φωτοφυσικές διεργασίες στις οποίες υπόκειται ένα μόριο, όταν του προσφερθεί επαρκής ενέργεια και ταυτόχρονα δεν συμμετέχει σε οποιοδήποτε τύπου φωτοχημική αντίδραση.

Αποτελεί δηλαδή το χάρτη όλων των πιθανών μονομοριακών οδών, που μπορεί να ακολουθήσει ένα ηλεκτρόνιο, οι οποίες **ξεκινάνε από τη βασική κατάσταση του μορίου και καταλήγουν πίσω σε αυτή, με εκπομπή ακτινοβολίας ή χωρίς**.



Εικόνα 3: το διάγραμμα Jablonski^[64]

Οι μεταβάσεις που συνοδεύονται από **εκπομπή** ή **απορρόφηση** φωτονίων συμβολίζονται με ευθύ βέλος, ενώ οι μη ακτινοβολούσες με κυματιστό. Κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση (*μπλε γραμμή*) λαμβάνει το όνομά της ανάλογα με την **πολλαπλότητα** και την **ενέργεια** της, για παράδειγμα η T_1 αντιστοιχεί στη χαμηλότερη διεγερμένη τριπλή κατάσταση. Κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση αποτελείται από επιμέρους **δονητικές στάθμες** (*γαλάζιες γραμμές*), οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούνται από επιμέρους **περιστροφικές στάθμες**, που δεν απεικονίζονται στην *Εικόνα 3*. Κάθε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση τη στιγμή που αντιδρά θεωρείται ότι βρίσκεται στη βασική δονητική της στάθμη, καθώς η δονητική ισορροπία (**R**) αποκαθίσταται ταχύτατα.

2.1.4.Κανόνες επιλογής^[65-68]

Το αποτέλεσμα της διέγερσης μίας ένωσης, είναι να μεταβεί από τη βασική της κατάσταση (S_0) σε κάποια απλή διεγερμένη ($S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ κ.ο.κ.), χωρίς όμως να αποκλείεται και η απ' ευθείας μετάβαση σε κάποια τριπλή κατάσταση ($S_0 \rightarrow T_1$, $S_0 \rightarrow T_2$ κ.ο.κ.). Η πιθανότητα να συμβεί κάτι τέτοιο είναι περιορισμένη

σε οργανικές ενώσεις και μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση παραμαγνητικών ενώσεων ή σε μόρια που περιλαμβάνουν βαρέα άτομα.

Η ποσότητα φωτός που απορροφάται, κατά συνέπεια και η μετάβαση σε κάθε πιθανή διεγερμένη κατάσταση, εξαρτάται από το **συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ)**. Το μέγεθος του ϵ εξαρτάται από το χρόνο ζωής (τ) της διεγερμένης κατάστασης. Μια μετάβαση με μεγάλο ϵ ($>10^3$) ονομάζεται **επιτρεπτή** και κατά κανόνα έχει μικρό χρόνο ζωής, καθώς και η αντίστροφη διαδικασία είναι επιτρεπτή, ενώ το αντίθετο ισχύει για μια **απαγορευμένη**.

Έχουν διατυπωθεί ορισμένα κριτήρια που καθορίζουν την επιτρεπτικότητα μίας μετάβασης και ονομάζονται “**κανόνες επιλογής**”. Οι κανόνες επιλογής διαχωρίζουν τις μεταπτώσεις σε επιτρεπτές και απαγορευμένες. Παρά το απόλυτο του ορισμού τους δεν πρόκειται για τόσο αυστηρούς κανόνες, καθώς υπάρχουν αρκετές συνθήκες υπό τις οποίες αίρονται. Επομένως πρόκειται για μία σειρά κριτηρίων που **καθορίζουν το αν μια μετάβαση είναι περισσότερο ή λιγότερο εφικτό να πραγματοποιηθεί**.

Ο πρώτος κανόνας επιλογής ονομάζεται **αρχή διατήρησης του spin** και αναφέρει ότι *κάθε μετάπτωση με $\Delta S \neq 0$ είναι απαγορευμένη*. Άρα για να είναι επιτρεπτή μια μετάβαση, η αρχική και η τελική κατάσταση οφείλουν να έχουν την ίδια πολλαπλότητα. Για παράδειγμα, θεωρείται επιτρεπτή η μετάβαση $S_0 \rightarrow S_2$, αλλά όχι η $S_0 \rightarrow T_1$. Ο **κανόνας συμμετρίας** (κανόνας Laporte) ορίζει ότι *επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι αυτές στις οποίες πραγματοποιείται αλλαγή συμμετρίας*. Για παράδειγμα, επιτρέπονται η μετάβαση $g \rightarrow u$ αλλά όχι η $g \rightarrow g$. Συνέπεια του κανόνα συμμετρίας είναι ότι ο κβαντικός αριθμός της **τροχιακής στροφορμής (L)** θα πρέπει να είναι διαφορετικός μεταξύ των δύο καταστάσεων, ενώ μέσω του υπολογισμού των ολοκληρωμάτων επικάλυψης προκύπτει ότι επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι αυτές που έχουν $\Delta L = \pm 1$. Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός (M)** σε μια **επιτρεπτή μετάβαση μπορεί να λάβει τιμές 0 ή ± 1** .

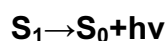
2.1.5. Μονομοριακοί τρόποι αποδιέγερσης^[69-73]

Σε αυτή την παράγραφο επεξηγούνται οι μονομοριακοί τρόποι αποδιέγερσης, που περιγράφονται σχηματικά στην Εικόνα 3 (§2.1.3) και στον Πίνακα 1 (§2.1.6). Η διέγερση ενός μορίου σε μία ανώτερη απλή διεγερμένη κατάσταση

($S_0 \rightarrow S_n$), προκαλείται από την απορρόφηση ακτινοβολίας ($h\nu$) με ενέργεια ικανή να προκαλέσει τη διέγερση. Σε μεγάλα μόρια οι μη ακτινοβολούσες διαδικασίες πραγματοποιούνται συνήθως τόσο γρήγορα, ώστε το μόριο μπορεί να θεωρηθεί ότι **βρίσκεται στη χαμηλότερη απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση πριν από την έναρξη κάθε φωτοχημικής αντίδρασης.**^[74]

Επομένως από την κατάσταση S_n το μόριο καταλήγει στην S_1 ταχύτατα, μέσω **εσωτερικής μετατροπής (ic) ($S_n \rightarrow S_1$)**. Από την S_1 μπορούν να ακολουθήσουν τρεις πιθανές διεργασίες:

Φθορισμός: αντιστοιχεί στην επιστροφή στη βασική κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας (**F**),



Ο χρόνος ζωής φθορισμού εξαρτάται από τον πληθυσμό και τη σταθερότητα της S_1 κατάστασης. Η μεταβολή της έντασής του ως προς το χρόνο, ακολουθεί συνήθως νόμο ταχύτητας πρώτης τάξης με $I_t = I_0 e^{-kt}$, όπου I_0 και I_t η αρχική και η ένταση του φθορισμού σε χρόνο t , ενώ k η σταθερά ταχύτητας, που ισούται με το αντίστροφο του χρόνου ζωής της S_1 κατάστασης ($k = \tau^{-1}$).

Η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι συνήθως πολύ μικρή (<1%) σε οργανικές ενώσεις και όταν ξεπερνάει το 0,1 θεωρείται υψηλή. Σύμφωνα με τον κανόνα Kasha-Vavilov η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, αν και υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις από αυτόν τον κανόνα. Επίσης, σύμφωνα με τον κανόνα του Kasha, εκπομπή ακτινοβολίας με τη μορφή φθορισμού ή φωσφορισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο από τη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση, αν και πάλι υπάρχουν ορισμένες εξαιρέσεις.^[25]

Εσωτερική μετατροπή (ic, internal conversion): είναι η μετάβαση μεταξύ δύο ισοενεργητικών δονητικών σταθμών, ίδιας πολλαπλότητας, που βρίσκονται σε διαφορετική ηλεκτρονιακή κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, για παράδειγμα $S_3 \rightarrow S_2$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Πρόκειται για μια ταχύτατη διεργασία με μικρή συνήθως κβαντική απόδοση, ιδίως όταν πρόκειται για μετάβαση μεταξύ ανώτερων διεγερμένων ηλεκτρονιακών σταθμών.^[6]

Διασυστημική διασταύρωση (isc, intersystem crossing): αντιστοιχεί σε μετάβαση από μία ηλεκτρονιακή κατάσταση προς κάποια γειτονική κατάσταση διαφορετικής πολλαπλότητας, για παράδειγμα $S_1 \rightarrow T_n$.

Η διασυστημική διασταύρωση είναι *απαγορευμένη* λόγω της αρχής διατήρησης του spin. Επιπλέον, οι μεταβάσεις του τύπου $^1(\text{np}^*) \rightarrow ^3(\text{np}^*)$ ή $^1(\text{ππ}^*) \rightarrow ^3(\text{ππ}^*)$ είναι μερικώς *επιτρεπτές*, ενώ οι $^1(\text{np}^*) \rightarrow ^3(\text{ππ}^*)$ και $^1(\text{ππ}^*) \rightarrow ^3(\text{np}^*)$ είναι *απαγορευμένες και ως προς τη συμμετρία τους*.

Με βάση τα παραπάνω, εξηγείται γιατί ο χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διασυστημικής διασταύρωσης είναι συνήθως μεγάλος συγκριτικά με την εσωτερική μετατροπή, ενώ η κβαντική της απόδοσή ποικίλει ανάλογα με την ένωση.

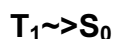
Για τις περισσότερες αρωματικές κετόνες το isc αποτελεί την κύρια οδό αποδιέγερσης. Θεωρητικά μπορεί να έχουμε κάθε πιθανή μετάβαση, όμως το **isc λαμβάνει χώρα κατά κανόνα από την S_1 προς την πλησιέστερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση** (T_1 , T_2 , κτλ.), λόγω του μεγάλου χρόνου που απαιτείται σε σχέση με την εσωτερική μετατροπή.

Μετά από το **isc** η κατάσταση T_n υπόκειται σε εσωτερική μετατροπή προς τη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση ίδιας πολλαπλότητας ($T_n \sim T_1$). Από την T_1 μπορούν να ακολουθήσουν δύο πιθανές διεργασίες μονομοριακής αποδιέγερσης:

α) επιστροφή στη βασική κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας (**P**)



β) επιστροφή στη βασική κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (**isc**),



Ο φωσφορισμός (P) είναι ένα φαινόμενο αντίστοιχο του φθορισμού, με τη διαφορά ότι είναι αρκετές τάξεις μεγέθους πιο αργό, εξαιτίας της χαμηλής *επιτρεπτότητας* του, καθώς κατά το φωσφορισμό απαιτείται αναστροφή του spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου, προκειμένου να επιστρέψει στη βασική του κατάσταση.

2.1.6. Κινητική μονομοριακών διαδικασιών

Ο **χρόνος ζωής** μίας διεγερμένης κατάστασης (τ) αποτελεί ένα στατιστικό μέγεθος, που εκφράζει το μέσο όρο του χρόνου, που ένα μόριο αναλώνει στη συγκεκριμένη κατάσταση.

Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις επικρατεί συνήθως νόμος **πρώτης τάξης** και ισχύει ότι $C_t = C_0 e^{-kt}$, όπου C_t και C_0 η συκέντρωση της διεγερμένης κατάστασης σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις μπορούν να αντικατασταθούν με την **ένταση** της εκπομπής ή της απορρόφησης ακτινοβολίας. Σε αυτή την περίπτωση ο νόμος ταχύτητας περιγράφεται από την εξίσωση $I = I_0 e^{-kt}$, όπου k η σταθερά ταχύτητας του εκάστοτε φαινομένου που μελετάται, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου ζωής $k=1/\tau$.^[69]

Πίνακας 1: μονομοριακές διεργασίες αποδιέγερσης^[69, 75]

Διεργασία	Ορισμός	Διεθνής ορολογία	Παράδειγμα	Χρονική κλίμακα
Απορρόφηση ακτινοβολίας ($h\nu$)	Απορρόφηση ενέργειας, που οδηγεί σε κάποια ανώτερη ηλεκτρονιακή κατάσταση	Light absorption (excitation)	$S_0 \rightarrow S_n$	1-10 fs
Εσωτερική μετατροπή (ic)	Μετάβαση σε μια ηλεκτρονιακή κατάσταση ίδιας πολλαπλότητας	Internal conversion	$S_n \sim S_1$	$10^1 - 10^3$ fs
Δονητική κατάρρευση (R)	Μετάβαση στη χαμηλότερη δονητική στάθμη μιας ηλεκτρονιακής κατάστασης	Vibrational relaxation	$S_n^* \sim S_n$	$1 - 10^2$ ps
Διασυστημική διασταύρωση (isc)	Μετάβαση σε μια ηλεκτρονιακή κατάσταση διαφορετικής πολλαπλότητας	Intersystem crossing	$S_1 \rightarrow T_n$	$10^1 - 10^6$ ps
Φθορισμός (F)	Μετάβαση στην S_0 από την S_1 με εκπομπή ακτινοβολίας	Fluorescence	$S_1 \rightarrow S_0$	$0,1 - 10^3$ ns
Φωσφορισμός (P)	Μετάβαση στην S_0 από την T_1 με εκπομπή ακτινοβολίας	Phosphorescence	$T_1 \rightarrow S_0$	$1 - 10^6$ ms
Μη ακτινοβόλος αποδιέγερση	Μετάβαση στην S_0 από την T_1 ή την S_1 χωρίς παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας	Non-radiative decay	$S_1 \sim S_0$ $T_1 \sim S_0$	$0,1 - 10^2$ μ s $1 - 10^6$ ms

2.1.7. Κβαντική απόδοση

Η **κβαντική απόδοση** εκφράζει την αποδοτικότητα μιας φωτοχημικής διεργασίας και συνήθως λαμβάνει τιμές από 0 μέχρι 1. Υπάρχουν και ορισμένες περιπτώσεις που η τιμή της κβαντικής απόδοσης μπορεί να υπερβαίνει τη μονάδα, όπως στην περίπτωση των αλυσιδωτών αντιδράσεων που μπορεί να φτάσει μέχρι 10^6 .^[76]

$$\text{κβαντική απόδοση } (\Phi) = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται μια μεταβολή}}{\text{συνολικός αριθμός απορροφούμενων φωτονίων}}$$

Εξίσωση 3: ορισμός της κβαντικής απόδοσης

Όταν η τιμή της κβαντικής απόδοσης είναι μεγαλύτερη της μονάδας, αυτό υποδεικνύει ότι όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο (*πρωτογενής*

αλληλεπίδραση), η αποδιέγερση του οδηγεί σε μια σειρά άλλων δευτερογενών αλληλεπιδράσεων. Για συγκεκριμένους τύπους φωτοχημικών διεργασιών εισάγονται οι όροι **συνολική κβαντική απόδοση** και **πρωτεύουσα κβαντική απόδοση**, που αντιστοιχεί μόνο στις *πρωτογενείς διεργασίες*.

Στον Πίνακα 2 αναγράφεται η μαθηματική έκφραση των κβαντικών αποδόσεων των μονομοριακών διεργασιών σε σχέση με τις αντίστοιχες σταθερές ταχύτητας (εξίσωση 1) ή τους χρόνους ζωής του κάθε φαινομένου που περιγράφεται (εξίσωση 2) .Στην τελευταία στήλη αναγράφεται ο πειραματικός τρόπος υπολογισμού της κβαντικής απόδοσης του αντίστοιχου φαινομένου

Πίνακας 2: κβαντική απόδοση και χρόνοι ζωής μονομοριακών διεργασιών αποδιέγερσης^[69]

Διεργασία	Κβαντική Απόδοση	Εξίσωση1	Εξίσωση2	Υπολογισμός
Εσωτερική μετατροπή (ic)	Φ_{ic}	$\frac{k_{ic}}{k_f + k_{isc} + k_{ic}}$	$k_{ic}T_s$	-
Διασυστημική διασταύρωση (isc)	Φ_{isc}	$\frac{k_{isc}}{k_f + k_{isc} + k_{ic}}$	$k_{isc}T_s$	Φάσμα απορρόφησης T_1-T_n
Φθορισμός (F)	Φ_F	$\frac{k_f}{k_f + k_{isc} + k_{ic}}$	k_fT_s	Φάσμα φθορισμού
Φωσφορισμός (P)	Φ_P	$\frac{k_p\Phi_{isc}}{k_p + k_{isc}}$	$\Phi_{isc}k_pT_T$	Φάσμα φωσφορισμού
Μη ακτινοβόλος αποδιέγερση	Φ_{TS}	$\frac{k_{TS}\Phi_{isc}}{k_p + k_{TS}}$	$\Phi_{isc}k_{TS}T_T$	-

Ο προσδιορισμός της κινητικής και της κβαντικής απόδοσης του ic και της μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης είναι δύσκολο έως ανέφικτο να υπολογιστούν άμεσα και με ακρίβεια, με οποιαδήποτε μεθοδολογία. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό μπορεί να επιτευχθεί έμμεσα, μέσω του υπολογισμού των υπόλοιπων παραμέτρων.

2.2. Διαμοριακές πορείες αποδιέγερσης^[59, 69, 77-80]

Έχουν ήδη εξεταστεί μόνο οι ενδομοριακοί τρόποι αποδιέγερσης μορίων, στη βασική τους κατάσταση. Σε αυτή την παράγραφο θα γίνει μία σύντομη περιγραφή των διαμοριακών τρόπων αποδιέγερσης μέσω των απλών ή τριπλών διεγερμένων καταστάσεων ενός μορίου.

Η διαδικασία μεταφοράς ενέργειας μεταξύ δύο μορίων καλείται **απόσβεση (quenching)** ή αλλιώς **ευαισθητοποίηση (sensitization)**, ενώ τα δύο μόρια που συμμετέχουν καλούνται αποσβέστης (**A**) ή αποδέκτης ενέργειας και ευαισθητοποιητής (**E**) ή δότης ενέργειας αντίστοιχα.



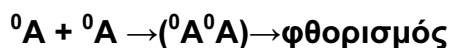
αντίδραση 6: αλληλεπίδραση αποσβέστη-ευαισθητοποιητή

Ο ευαισθητοποιητής μπορεί να βρίσκεται σε μία οποιαδήποτε διεγερμένη κατάσταση, που αποσβένεται, από το μόριο A, το οποίο βρίσκεται αρχικά στη βασική του κατάσταση, αποδιεγείροντας τον ευαισθητοποιητή.

2.2.1. Διεγερμένα διμερή (excimers)^[77, 81]

Σε αρκετές περιπτώσεις και κατά κανόνα σε μεγάλες συγκεντρώσεις μίας διαλυμένης ουσίας (**A**), παρατηρείται μία μεταβολή στο φάσμα εκπομπής της, που καλείται ύστερος φθορισμός (delayed fluorescence). Η μεταβολή αυτή αντικατοπτρίζεται στο χρόνο ζωής, το μήκος κύματος, την ένταση του φθορισμού ή σε όλα τα παραπάνω. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται:

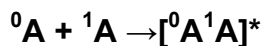
1. Στο σχηματισμό **διμερών** στη βασική κατάσταση



αντίδραση 7: σχηματισμός διμερών βασικής κατάστασης

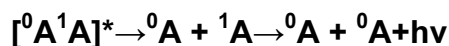
Σε αυτή την περίπτωση ο φθορισμός μπορεί να εμφανίζεται σε άλλο μήκος κύματος ή με μειωμένη ένταση ή και καθόλου.

2. Στο σχηματισμό **διεγερμένων διμερών** (excimers) που αποτελούνται από ένα μόριο στη βασική του κατάσταση και ένα άλλο που βρίσκεται σε κάποια διεγερμένη

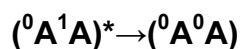


αντίδραση 8: σχηματισμός διαμερών

Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ύστερο φθορισμό κατά τη διάσπαση του:



Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η ίδια εκπομπή σε δύο διαφορετικούς χρόνους από τη στιγμή διέγερσης της, ή σε αποδιέγερση προς το αντίστοιχο διμερές,



οπότε παρατηρείται ύστερος φθορισμός με διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα του διμερούς

Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ένα είδος αυτοαπόσβεσης, καθώς πρόκειται για μια αλληλεπίδραση δύο μορίων της ίδιας ένωσης, που αποσβένουν κάποια διεγερμένη κατάσταση της ή μεταβάλλουν τα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά της με το σχηματισμό διμοριακών ενδιάμεσων.

2.2.2. Διεγερμένα σύμπλοκα (exciplexes) ^[82-83]

Κατά αντιστοιχία με τα διεγερμένα διμερή, τα διεγερμένα σύμπλοκα (exciplexes) αποτελούν ένα διμοριακό ενδιάμεσο, που σχηματίζεται μεταξύ **δύο διαφορετικών μορίων** σε στοιχειομετρική αναλογία. Οι σχηματισμοί αυτοί καλούνται σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου ή σύμπλοκα δότη-αποδέκτη, ανάλογα με τη φύση τους και τις αντιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται, ενώ ταξινομούνται επίσης και ανάλογα με το είδος της διεγερμένης τους κατάστασης, ως σύμπλοκα απλής ή τριπλής κατάστασης.



αντίδραση 9: σχηματισμός διεγερμένων συμπλόκων

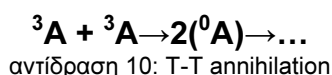
Τα μόρια που συμμετέχουν, μπορεί να σχηματίσουν το συγκεκριμένο ενδιάμεσο προερχόμενα από οποιαδήποτε ηλεκτρονιακή κατάσταση, ενώ και το σύμπλοκο που σχηματίζεται μπορεί επίσης να βρίσκεται σε οποιαδήποτε ηλεκτρονιακή κατάσταση ή να διεγερθεί κατά την εξέλιξη της αντίδρασης.^[69]

Η απευθείας παρατήρηση τέτοιων ενδιάμεσων είναι αρκετά δύσκολη έως και αδύνατη, καθώς έχουν μικρό χρόνο ζωής και η συμπεριφορά τους επηρεάζεται αρκετά κατά τη μεταβολή των συνθηκών της αντίδρασης. Η ανίχνευση τους συνήθως πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο, αφού στις περισσότερες των περιπτώσεων η φασματοσκοπική αποτύπωση τους επικαλύπτεται από άλλα ενδιάμεσα.

2.2.3. T-T εκμηδένιση και αυτοαπόσβεση

Μία περίπτωση αποδιέγερσης τριπλής κατάστασης είναι και η T-T εκμηδένιση (T-T annihilation), η οποία παρατηρείται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις τριπλής κατάστασης. Κατά τη διάρκεια του T-T annihilation δύο διεγερμένα

μόρια στην τριπλή κατάσταση αποδιεγείρονται, αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους.^[84]



Σε αυτή την περίπτωση ο νόμος ταχύτητας που περιγράφει το ρυθμό καταστροφής της τριπλής, περιέχει και έναν όρο δεύτερης τάξης

$$-d[{}^3\text{A}]/dt = k_1[{}^3\text{A}] + k_2[{}^3\text{A}]^2$$

Εξίσωση 4: νόμος ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης

Η k_1 αντιστοιχεί στην ταχύτητα όλων των διεργασιών πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης, ενώ η σταθερά k_2 αντιστοιχεί στο T-T annihilation.^[85]

Η αυτοαπόσβεση (self-quenching) αντιστοιχεί στην αντίδραση αποδιέγερσης ενός μορίου, που βρίσκεται στην τριπλή του κατάσταση από ένα μόριο, που βρίσκεται στη βασική του κατάσταση^[86-87]



αντίδραση 11: αυτοαπόσβεση της τριπλής κατάστασης

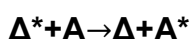
Η αντίδραση ακολουθεί νόμο πρώτης τάξης, επομένως η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης περιλαμβάνει και αυτή την αντίδραση, άρα η παρατηρούμενη σταθερά καταστροφής της τριπλής (k_{obs}), είναι συνάρτηση της αποδιέγερσης της τριπλής μέσω της μονομοριακής αποδιέγερσης της προς την βασική ($k_{\text{T-S}}$), της αυτοαπόσβεσης (k_{SQ}) και του T-T annihilation ($k_{\text{T-T}}$).

$$-d[{}^3\text{A}]/dt = k_{\text{obs}} = k_{\text{T-S}}[{}^3\text{A}] + k_{\text{SQ}}[{}^3\text{A}][{}^0\text{A}] + k_{\text{T-T}}[{}^3\text{A}]^2$$

Εξίσωση 5: συνολικός νόμος ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης

2.2.4. Μεταφορά ενέργειας ^[88-90]

Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη φωτοφυσική διαδικασία κατά την οποία η διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου (δότης), αποδιεγείρεται προς μία χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, μεταφέροντας ένα ποσό ενέργειας σε ένα άλλο μόριο (αποδέκτης), προκαλώντας έτσι τη διέγερση του.



αντίδραση 12: μεταφορά ενέργειας

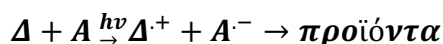
Η ενέργεια μπορεί να είναι ηλεκτρονιακή, περιστροφική ή δονητική, ενώ ο δότης και ο αποδέκτης μπορεί να είναι δύο ξεχωριστά μόρια (διαμοριακή μεταφορά ενέργειας) ή να ανήκουν στο ίδιο μόριο (ενδομοριακή).^[91-92]

Οι αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας τριπλής κατάστασης από ένα μόριο δότη σε ένα δέκτη έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα για την ανίχνευση αλληλεπιδράσεων εντός πεπτιδικών αλυσίδων στη χρονική κλίμακα των nano-δευτερολέπτων.^[93]

Η μεταφορά ενέργειας ανιχνεύεται μέσω της απόσβεσης του Δ^* ή με την παρατήρηση του σχηματισμού του A^* , υπάρχει δε ποικιλία μηχανισμών ως προς τον τρόπο που πραγματοποιούνται, οι οποίες βασίζονται σε αλληλεπιδράσεις μικρής ή μεγάλης απόστασης. Οι συνθήκες της αντίδρασης (διαλύτης, θερμοκρασία, παρουσία οξυγόνου, ένταση φωτός) διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην πορεία της. Συνοπτικά υπάρχουν τέσσερις διακριτοί τρόποι μεταφοράς ενέργειας σε ρευστά συστήματα: μεταφορά ενέργειας με **ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας**, **μεταφορά ενέργειας σε πολλά μόρια διαλύτη** και **ακολουθώς μεταφορά σε μία άλλη διαλυμένη ουσία** σε μικρή απόσταση, **μεταφορά** σε μεγάλη απόσταση **σε ένα βήμα** και τέλος **μεταφορά ενέργειας μέσω διάχυσης**, που προκαλείται από συγκρούσεις μεταξύ μορίων του δότη και του δέκτη.^[58]

2.2.5. Μεταφορά φορτίου^[94-98]

Στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου συμμετέχουν ένας δότης ηλεκτρονίων (Δ) και ένας αποδέκτης (A) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



αντίδραση 13: φωτοχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου

Η απόδοση της αντίδρασης εξαρτάται πρωτίστως από το κανονικό δυναμικό οξειδωσης $E_{ox}^0(\Delta)$ του δότη και το κανονικό δυναμικό αναγωγής $E_{av}^0(A)$ του αποδέκτη, τα οποία συσχετίζονται μέσω της **εξίσωσης Rehm-Weller**:

$$\Delta G_{ET} = E_{ox}^0(\Delta) - E_{av}^0(A) - \Delta E_{\infty} + \Delta E_c$$

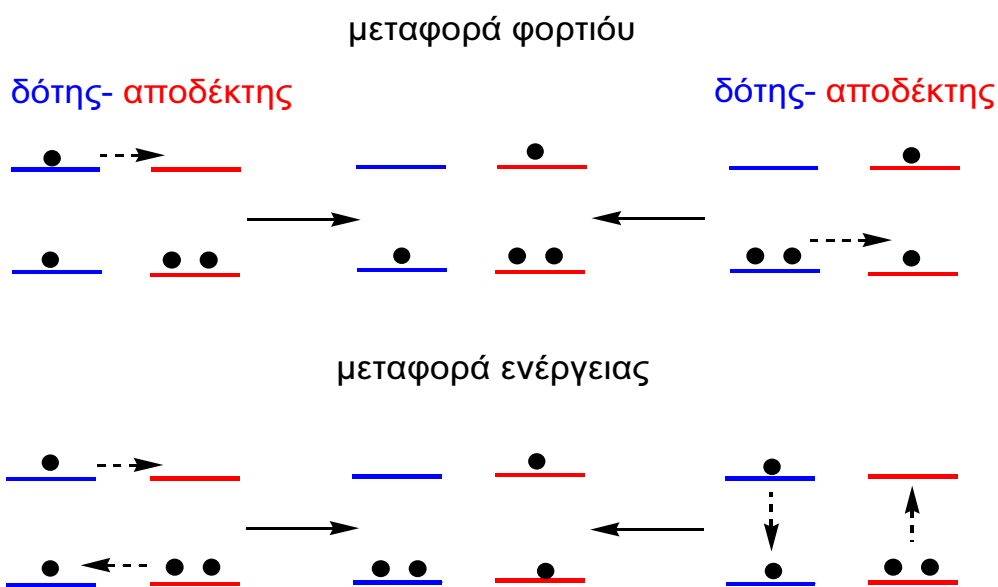
Εξίσωση 6: Η εξίσωση Rehm-Weller

ΔE_{∞} είναι η ενέργεια διέγερσης. Ο όρος ΔE_c αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb, που σε πολικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο, είναι σχεδόν αμελητέος. Στην περίπτωση που το ΔG είναι **αρνητικό** τότε οι ιοντικές ρίζες παράγονται με ταχύτητα που περιορίζεται μόνο από την **ταχύτητα διάχυσης** των αντιδρώντων στο διάλυμα (diffusion controlled

reaction), ωστόσο η δραστηκότητα τους εξαρτάται έντονα από τις ιδιότητες του διαλύτη και την ταχύτητα της αντίστροφης διαδικασίας.

Συνήθως, πολικοί διαλύτες ευνοούν το σχηματισμό του ιοντικού ζεύγους, ελαχιστοποιώντας έτσι την απόδοση της αντίστροφης μεταφοράς ηλεκτρονίου. Στην περίπτωση που μία τουλάχιστον από τις ιοντικές ρίζες αντιδρά περαιτέρω, αυτό οδηγεί σε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.^[94, 99]

Η μεταφορά φορτίου μπορεί να είναι ανταγωνιστική ως προς τη μεταφορά ενέργειας και ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορεί τα ίδια αντιδρώντα να ακολουθήσουν τη μία ή την άλλη πορεία αποδιέγερσης. Η σύγκριση των δύο αυτών αντιδράσεων μπορεί να παρασταθεί ως εξής:^[100]



Εικόνα 4: Σύγκριση μεταφοράς φορτίου (πάνω σχήμα)-μεταφοράς ενέργειας (κάτω)^[77]

Η μεταφορά ενέργειας με όποιο τρόπο και αν γίνεται, ξεκινάει από δύο ενώσεις, μία εκ των οποίων είναι σε κάποια **διεγερμένη κατάσταση** και ολοκληρώνεται με την **αποδιέγερση** της, ενώ ταυτόχρονα ο αποδέκτης ενέργειας διεγείρεται. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων των δύο μορίων δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, παρά μόνο η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των δύο μορίων. Αντίθετα στους μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου μεταβάλλεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων κάθε ένωσης κατά +1 ή -1, καθώς μεταφέρεται ένα ηλεκτρόνιο από τον δότη στον αποδέκτη.

2.3. Παλμική φωτόλυση laser (Laser flash photolysis)

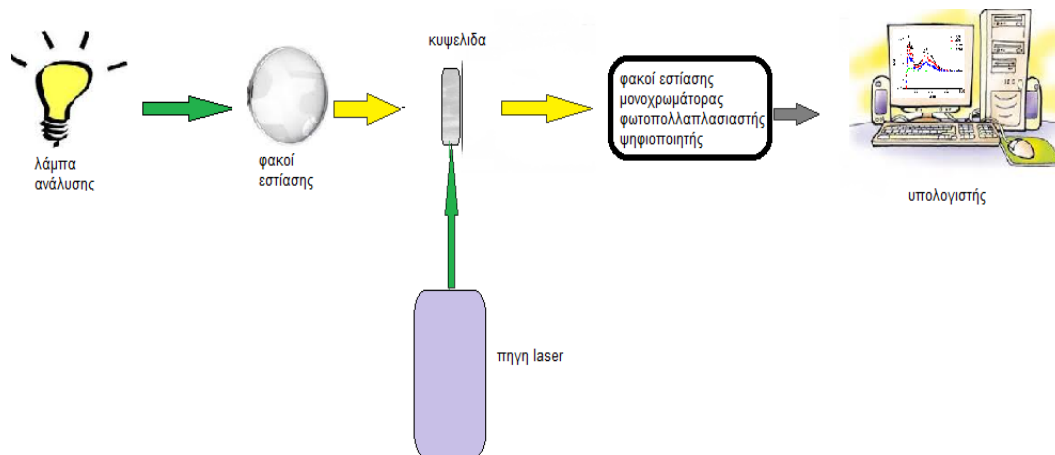
Η κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού, αποτελεί το πρώτο βήμα για τη φωτοχημική μελέτη μίας ένωσης. Η απορρόφηση φωτός σε αυτή την περιοχή είναι άλλωστε το πρώτο στάδιο οποιασδήποτε φωτοχημικής διαδικασίας, επομένως η λήψη του φάσματος απορρόφησης είναι απαραίτητη πριν από τη διενέργεια οποιουδήποτε πειράματος, που εντάσσεται στα πλαίσια της φωτοχημείας. Επιπλέον μπορούν να αντληθούν πληροφορίες, που αφορούν τη φύση των δεσμών μίας ένωσης, τις αλληλεπιδράσεις της με το περιβάλλον της και τη φύση των ηλεκτρονιακών της μεταβάσεων.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης παραμένει ένα σημαντικό εργαλείο, όμως η χρονική της κλίμακα είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τη διάρκεια των περισσότερων διεργασιών που χρήζουν μελέτης. Για παράδειγμα, δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν πειραματικά η διασυστημική διασταύρωση ή τα χαρακτηριστικά της τριπλής κατάστασης. Σε αυτό συνέβαλε σημαντικά η ανάπτυξη σύγχρονων φασματοσκοπικών μεθόδων, όπως η παλμική φωτόλυση.

Η παλμική φωτόλυση laser αναπτύχθηκε το 1949 από τους Porter και Norrish,^[101] που για την ανακάλυψη τους αυτή τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel το 1967. Οι πρώτες συσκευές μόλις που προσέγγιζαν κάποια φαινόμενα της τάξης των μs , ενώ την δεκαετία του 1960^[102] όταν έγιναν διαθέσιμα τα παλμικά laser, αναπτύχθηκαν τα nano-second laser. Κατά τη δεκαετία του 80 η χρονική απόκριση του οργάνου ελαττώθηκε περαιτέρω στην κλίμακα των pico ακόμα και των fempto-second^[103-104]

2.3.1. Περιγραφή της συσκευής^[105-109]

Για την παρατήρηση ενδιάμεσων, όπως είναι οι τριπλές καταστάσεις ή οι ρίζες, που έχουν χρόνο ζωής της τάξης των 10^{-9} - 10^{-6} sec, απαιτείται μία συσκευή laser flash photolysis, με διάρκεια παλμού της τάξης των ns, η διάταξη της οποίας είναι συνήθως αυτή που περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 5: τυπική διάταξη μίας συσκευής laser παλμικής φωτόλυσης.

Η συσκευή αποτελείται από την **πηγή παρακολούθησης** (αναλυτική λάμπα), συνήθως μία λυχνία Xe ισχύος 100-1000W. Μεταξύ της λάμπας και της **κυψελίδας**, η οποία κατασκευάζεται από χαλαζία υψηλής ποιότητας και περιέχει το υπό μελέτη δείγμα, κατά κανόνα παρεμβάλλονται κατάλληλα φίλτρα, ο φακοί εστίασης και ένα κλείστρο. Το κλείστρο διασφαλίζει τη διάχυση του φωτός στο δείγμα, μόνο κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ώστε να αποφευχθεί η πρόκληση φωτοχημικών διαδικασιών από την αναλυτική λάμπα.

Κάθετα ως προς την προηγούμενη διάταξη είναι τοποθετημένη η **πηγή της ακτινοβολίας διέγερσης**, που εκπέμπει μονοχρωματικούς παλμούς μικρής διάρκειας, με ενέργεια στην περιοχή των mJ. Στον *Πίνακα* που ακολουθεί περιγράφονται οι συνηθέστερες πηγές laser.

Πίνακας 3: Βασικότεροι τύποι πηγών laser

Laser	Μήκος κύματος, nm	Εύρος παλμού	Ενέργεια παλμού	
N ₂	337	8 ns,	≤ 10 mJ	
Excimer	193 (Ar/F)	5-50 ns,	≤ 300 mJ	
	248 (Kr/F)	5-50 ns	≤ 1J	
	308 (Xe/Cl)	5-50 ns	≤ 500 mJ	
	351 (Xe/F)	5-50 ns	≤ 300 mJ	
Ruby	694	10 ns	≥, 1 J	
	347 (x2)	≥ 10 ns	300 mJ	
	Nd/YAG	1064	5-10 ns	0,5-5 J
		532 (x2)	5-10 ns,	≤ 500 mJ
	355 (x3)	5-10 ns	≤ 300 mJ	
	266 (x4)	5-10 ns	≤ 150 mJ	
	Diode	> 700		Χαμηλή
Dye	> 300		5-20 % της αντλίας	

Το δείγμα διεγείρεται από την ακτινοβολία που δέχεται από τον παλμό του laser, ενώ παράλληλα μέσω της αναλυτικής λάμπας λαμβάνεται το φάσμα εκπομπής ή απορρόφησης του ή των ενδιαμέσων που σχηματίστηκαν κατά τη διέγερση.

Η ακτινοβολία που εξέρχεται από την κυψελίδα αναλύεται στο **μονοχρωμάτορα**, που διαχωρίζει τη δέσμη φωτός, επιτρέποντας τη διέλευση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος (λ). Αυτό συνεπάγεται, ότι για την λήψη ενός πλήρους φάσματος σε ένα μεγάλο εύρος μήκους κύματος, θα πρέπει να γίνουν **πολλές διαδοχικές μετρήσεις** σε διαφορετικά μήκη κύματος ανάλυσης, η κάθε μία. Τα τελευταία χρόνια αξιοποιούνται **οπτικοί πολυκαναλικοί αναλυτές** (optical multichannel analyzers), οι οποίοι διαθέτουν έναν αριθμό ανεξάρτητων ανιχνευτών σε διάφορα μήκη κύματος και συλλαμβάνουν με ένα παλμό του laser, όλο το επιθυμητό εύρος τιμών λ .

Το φως που διέρχεται από το σύστημα ανίχνευσης, επεξεργάζεται από το **φωτοπολλαπλασιαστή**, ο οποίος ενισχύει το σήμα και το μετατρέπει σε ηλεκτρικό-αναλογικό. Η ψηφιακή μετατροπή του σήματος εκτελείται από τον **ψηφιοποιητή**, που ουσιαστικά παρέχει την τελική μορφή του σήματος που λαμβάνεται στο τελικό στάδιο της ανίχνευσης και καταγράφεται σε έναν **ηλεκτρονικό υπολογιστή**.

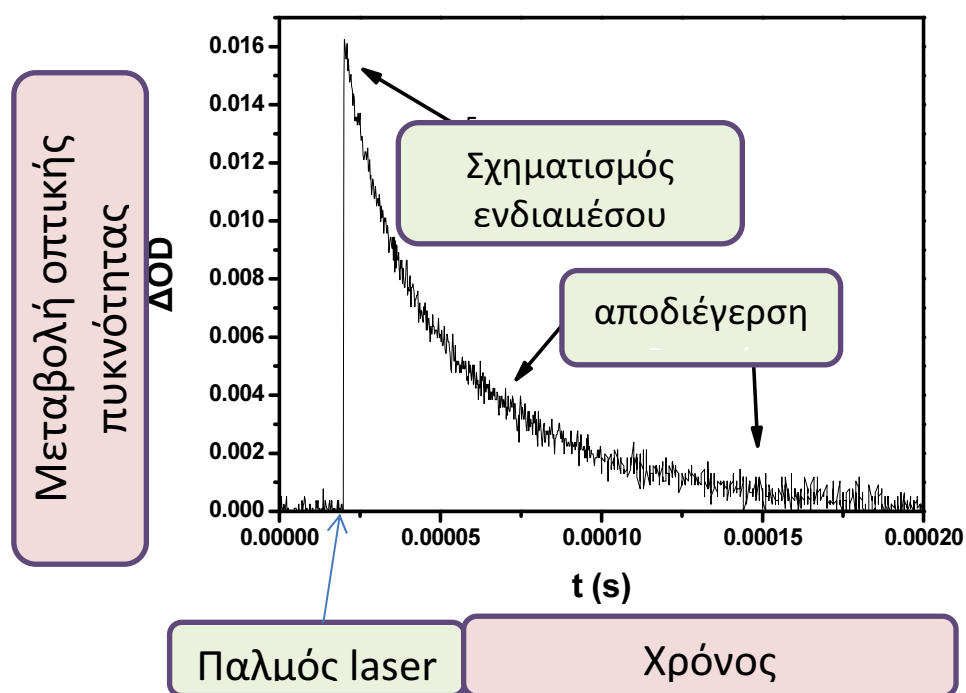
Ιδιαίτερη σημασία για την ποιότητα του φάσματος έχει η **πηγή του laser**, η οποία θα πρέπει να παρέχει σταθερούς παλμούς στην επιθυμητή ενέργεια, καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης, ο **ψηφιοποιητής** που καθορίζει την ευκρίνεια και την υφή του σήματος και τέλος, το **λογισμικό** που χρησιμοποιείται για την καταγραφή και επεξεργασία του φάσματος.

2.3.2. Τεχνικές μετρήσεων^[106, 110-111]

Το δείγμα τοποθετείται στην κυψελίδα και συνδέεται με σύστημα παροχής συνεχούς ροής, κατά περίπτωση, N_2 , O_2 , ή άλλου αερίου, ώστε να εξασφαλιστεί ότι κάθε παλμός laser διεγείρει μια νέα ποσότητα διαλύματος στις επιθυμητές συνθήκες. Αφού η συσκευή είναι έτοιμη, το επόμενο βήμα είναι η ρύθμιση του μονοχρωμάτορα σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Το κλείστρο ανοίγει για όσο διαρκεί η μέτρηση και η δέσμη από την πηγή παρακολουθήσης, εστιασμένη από τους κατάλληλους φακούς, οδηγείται στο

δείγμα και από εκεί στο μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια, η πηγή laser εκπέμπει τον παλμό, αυτός προσπίπτει στο δείγμα, συνήθως σε γωνία 90° ως προς τη δέσμη παρακολούθησης, και διεγείρει ένα αριθμό μορίων του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι να απορροφηθεί μέρος της δέσμης παρακολούθησης και να παρατηρηθεί μια μεταβολή, που την εξέλιξη της ως προς το χρόνο καταγράφει το σύστημα ανίχνευσης. Ακολούθως ο μονοχρωμάτορας ρυθμίζεται σε άλλο μήκος κύματος και καταγράφεται ξανά η μεταβολή της απορρόφησης ή της εκπομπής σε σχέση με το χρόνο.



Εικόνα 6: Το κινητικό ίχνος ενός τυπικού διεγερμένου ενδιαμέσου.

Η σύνθεση των «βημάτων» του μονοχρωμάτορα για την περιοχή που μας ενδιαφέρει, δίνει το φάσμα του βραχύβιου ενδιαμέσου που μελετάται, ενώ κάθε ξεχωριστό «βήμα» αποτυπώνει τη μεταβολή της συγκέντρωσής του ενδιαμέσου με το χρόνο, δηλαδή την κινητική εξέλιξη του φαινομένου.

Στο ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser διακρίνεται καθαρά η περίοδος πριν τον παλμό (ευθεία γραμμή αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό, η εμφάνιση του βραχύβιου ενδιαμέσου, του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς μειώνεται.

Στο τέλος του σήματος η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Οι μονάδες στον κατακόρυφο άξονα είναι **ΔOD**, δηλαδή μεταβολή της οπτικής πυκνότητας. Αυτό το μέγεθος προκύπτει από τη διαίρεση της απορρόφησης με το μήκος της κυψελίδας και πρακτικά

αποτελεί τη διαφορά της μοριακής απορρόφησης της βασικής κατάστασης (**BK**) από αυτή του ενδιαμέσου (**E**) για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

$$OD_{t=0} = \epsilon_{BK} l C_{BK} \text{ και}$$

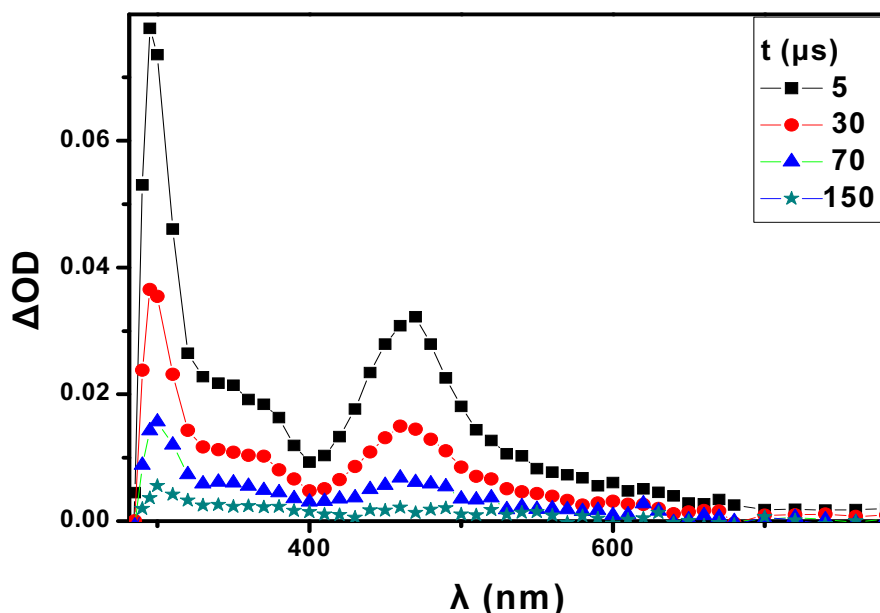
$$OD_{t=t} = \epsilon_{BK} l (C_{BK} - C_E) + \epsilon_E l C_E$$

Εξίσωση 7: ορισμός της οπτικής πυκνότητας σε χρόνο 0 και χρόνο t μετά από τον παλμό $OD_{t=0}$ και $OD_{t=t}$ είναι η απορρόφηση πριν και μετά τη διέγερση, ενώ C_{gs} και C_E είναι η συγκέντρωση της βασικής κατάστασης και του ενδιαμέσου αντίστοιχα.

Συνδυάζοντας τις δυο παραπάνω εξισώσεις καταλήγουμε στην **μεταβολή της απορρόφησης του δείγματος σε ένα χρόνο t, μετά από την ακτινοβολήση:**

$$\Delta OD_{t=t} = (\epsilon_T - \epsilon_{gs}) l C_T$$

Εξίσωση 8: μαθηματική έκφραση της ΔOD



Εικόνα 7: Δισδιάστατο φάσμα laser flash photolysis. Κάθε διαφορετικό γεωμετρικό σχήμα ανταποκρίνεται σε διαφορετικό χρονικό παράθυρο.

Η τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη στη μελέτη μηχανισμών αντιδράσεων, καθώς απεικονίζει την εξέλιξη των ενδιαμέσων που σχηματίζονται μετά την ακτινοβολήση ως προς τον χρόνο. Η **κινητική συμπεριφορά** του κάθε ενδιαμέσου (**E**) ποικίλλει και η μαθηματική της έκφραση εξαρτάται από το νόμο ταχύτητας του κάθε φαινομένου σύμφωνα με τον ακόλουθο Πίνακα:

Πίνακας 4: μαθηματικές εκφράσεις της χρονικής εξέλιξης του ΔOD ενός ενδιαμέσου.

κινητική εξίσωση	μαθηματική έκφραση
πρώτης τάξης (σχηματισμός)	$\Delta OD_{t=t} = \Delta OD_{t=0} e^{-kt}$
πρώτης τάξης (καταστροφή)	$\Delta OD_{t=t} = \Delta OD_{t=\infty} - \Delta OD_{t=\infty} e^{-kt}$
δεύτερης τάξης (σχηματισμός)	$\Delta OD_{t=t} = [1/\Delta OD_{t=0} + k/(\epsilon_E l)xt]^{-1}$
δεύτερης τάξης (καταστροφή)	$\Delta OD_{t=t} = [1/\Delta OD_{t=\infty}]^{-1} - [1/\Delta OD_{t=\infty} + k/(\epsilon_E l)xt]^{-1}$

Η προσθήκη ενός αποσβέστη είναι μια συνηθισμένη τεχνική που εισάγει μία **νέα οδό αποδιέγερσης** του παραγόμενου ενδιαμέσου. Οι πιο κοινοί αποσβέστες είναι **δότες υδρογόνου, παγιδευτές ριζών, αποδέκτες ενέργειας και αποδέκτες ή δότες ηλεκτρονίων**. Η μελέτη της επίδρασης τους, στη σταθερά σχηματισμού ή καταστροφής (**k**) ενός ενδιαμέσου, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τις φωτοχημικές ιδιότητες μιας ένωσης.

Ένα εναλλακτικό είδος μέτρησης είναι η κινητική μελέτη με ταυτόχρονη μεταβολή της **θερμοκρασίας** σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Εξίσωση 9: Η σχέση Arrhenius

Από τη γραφική παράσταση **$\ln k = f(1/T)$** μπορεί να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης για φαινόμενα στα οποία ισχύει η εξίσωση Arrhenius. Ακόμα, με τον κατάλληλο εξοπλισμό μπορούν να γίνουν πειράματα κινητικής με μεταβολή της πίεσης, από όπου προκύπτουν διάφορα θερμοδυναμικά μεγέθη.

2.4. Θεωρητική μελέτη

Παράλληλα με την εκτέλεση των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian 09W v.B01. Οι θεωρητικοί αυτοί υπολογισμοί είχαν ως στόχο την εξήγηση ορισμένων πειραματικών δεδομένων, καθώς και τη λήψη δεδομένων που δεν ήταν δυνατό να προσεγγιστούν πειραματικά.

Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Οι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί είναι απλούστεροι και ταχύτεροι, όμως λιγότερο ακριβείς, ενώ οι ab initio, παρά το ότι απαιτούν μεγαλύτερη υπολογιστική ισχύ και χρόνο, παρέχουν πιο ακριβή αποτελέσματα. Στα πλαίσια της θεωρητικής προσέγγισης οι ενώσεις που μελετήθηκαν, αρχικά αναλύθηκαν με ημιεμπειρικούς υπολογισμούς (AM1-PM3) προκειμένου να εντοπιστεί η βέλτιστη δυνατή γεωμετρία των ενώσεων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε μία σειρά διαμορφομερών, τα οποία επανεξετάστηκαν, χρησιμοποιώντας με μεθοδολογία DFT, η οποία παρέχει πιο ακριβή αποτελέσματα ως προς τη γεωμετρία την ενέργεια και τα θερμοδυναμικά δεδομένα.

Η Θεωρία Συναρτησιακών της Πυκνότητας (DFT) βασίζεται στην συσχέτιση της συνάρτησης **ηλεκτρονιακής πυκνότητας πιθανότητας** $P(r)$ με την **ενέργεια** και άλλες ιδιότητες ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μετάθεση του προβλήματος της πλήρους επίλυσης της κυματοσυνάρτησης ενός πολυηλεκτρονιακού μορίου στον **προσδιορισμό της συνάρτησης της ηλεκτρονιακής του πυκνότητας**, απλοποιώντας με αυτό τον τρόπο την υπολογιστική διαδικασία.

Στο θεώρημα Kohn-Hohenberg αναφέρεται ότι η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης, δύναται να ορισθεί ακριβώς μόνο με βάση την $P(r)$, αφού όταν η πυκνότητα είναι ίση με την πραγματική ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τότε η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο.

Οι συναρτησιακές (*functionals*) DFT διανέμουν την ηλεκτρονιακή ενέργεια σε διάφορες συνιστώσες, που υπολογίζονται ξεχωριστά. Αυτές περιλαμβάνουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων (E_K), την έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίων (E_E), τη δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην άπωση μεταξύ των πυρήνων (E_Δ), την ενέργεια των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων (E_A) και την ενέργεια συσχέτισης-ανταλλαγής των ηλεκτρονίων (E_X).

Η τελευταία συνιστώσα αφορά στην ενέργεια ανταλλαγής, προερχόμενη από την αντισυμμετρία της κυματοσυνάρτησης και τη δυναμική συσχέτιση, εξαιτίας των κινήσεων των επιμέρους ηλεκτρονίων. Αναφέρεται δηλαδή και στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των δύο τύπων spin, P_α και P_β και διαιρείται σε δύο μέρη, αυτό της ανταλλαγής $E_{XC}(P)$ και αυτό της συσχέτισης, $E_C(P)$, τα οποία εάν είναι συνάρτηση μόνο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας P , τότε πρόκειται για τις τοπικές συναρτησιακές. Στην περίπτωση που εκτός από την πυκνότητα είναι συνάρτηση και της κλίσης της, τότε γίνεται λόγος για τις διορθωμένες ως προς την κλίση συναρτησιακές. Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε η B3LYP, μία υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή που παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα^[112]. Η εξίσωση στην οποία βασίζεται είναι η εξής:

$$E^{xc}_{B3LYP} = E^{X}_{LD} + c_0(E^{X}_{HF} - E^{X}_{LD}) + c_x \Delta E^{X}_{B88} + E^{C}_{VWN} + c_c(E^{C}_{LYP} - E^{C}_{VWN})$$

Εξίσωση 10: Η συναρτησιακή εξίσωση της B3LYP μεθοδολογίας

Στην εξίσωση αυτή χρησιμοποιούνται μια σειρά από διαφορετικές συναρτησιακές, καθώς επίσης και τρεις παράμετροι, οι τιμές των οποίων

έχουν βρεθεί $c_0 = 0,20$, $c_x = 0,72$ και $c_c = 0,81$. Ο όρος της ανταλλαγής $\text{Exc}(P)$ των εξισώσεων δεν υπολογίζεται με αναλυτικό τρόπο, αλλά με αριθμητική ολοκλήρωση.

Εκτός από τη B3LYP, μία άλλη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε είναι η M06-2X. Πρόκειται για την απλή συναρτησιακή των Truhlar και Zhao^[113], η οποία ανήκει στην κατηγορία των αυτόνομων συναρτησιακών που αποτελεί μέρος των αντίστοιχων υβριδικών.

Η M06-2X σχεδιάστηκε για να καταγράφει την εξάρτηση της ενέργειας συσχέτισης-ανταλλαγής ως προς την τοπική πυκνότητα spin, την κλίση της και την πυκνότητα spin κινητικής ενέργειας. Είναι κατασκευασμένη δηλαδή, όπως και όλες οι μετα-υβριδικές generalized gradient approximations (GGA) DFT συναρτησιακές, με εμπειρική τοποθέτηση των παραμέτρων της, αλλά παραμετροποιείται ώστε να ικανοποιεί περιορισμούς σχετικά με την ομοιομορφία ηλεκτρονίων σε αέρια φάση. Συγκριτικά με άλλες συναρτησιακές, συμπεριλαμβανομένης και της B3LYP, η M06-2X σημειώνει την καλύτερη συνολική επίδοση στο συνδυασμό θερμοχημείας κύριων ομάδων και θερμοχημικής κινητικής, θεωρείται δε εξαιρετικά χρήσιμη στην απόδοση προβλεπόμενων γεωμετριών και συχνοτήτων δόνησης.

2.5. Φωτοχημεία καρβονυλικών ενώσεων^[114-124]

Η ταξινόμηση των οργανικών ενώσεων, ανάλογα με τη δραστηρότητά τους στις φωτοχημικές διεργασίες που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, δεν είναι εύκολη διαδικασία, όμως στην περίπτωση των αρωματικών κετονών υπάρχουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά που απαντώνται συχνά στις φωτοχημικές τους αντιδράσεις.

Οι αρωματικές κετόνες είναι ενώσεις, στις οποίες παρατηρείται σχετικά μικρή ενεργειακή απόσταση, μεταξύ των απλών και τριπλών διεγερμένων καταστάσεων κατά συνέπεια σε αυτές τις ενώσεις **η απόδοση της διασυστημικής διασταύρωσης (isc) είναι αρκετά υψηλή.**

Ο χρόνος ζωής της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης (S_1) είναι της τάξης των nsec για τις αλειφατικές κετόνες και ακόμα μικρότερος για τις αρωματικές, επομένως **η συνεισφορά των απλών καταστάσεων στην φωτοχημεία τους είναι περιορισμένη.**

Τα χρωμοφόρα που μελετώνται στην παρούσα διατριβή, έχουν χρόνο σχηματισμού τριπλής της τάξης των 1-10ps σε πολικό μέσο και 10-100ps σε μη πολικό.^[125] Οι χαμηλότερες τριπλές καταστάσεις, έχουν χρόνους ζωής της τάξης των msec και σε αυτές οφείλουν τη δραστικότητα τους.^[126-127]

Οι αρωματικές κετόνες μπορούν να καταταχθούν σύμφωνα με τη διαμόρφωση των δραστικών ηλεκτρονιακών τους καταστάσεων. Οι μη-ακτινοβόλες διαδικασίες σε αυτά τα μόρια είναι τόσο γρήγορες, ώστε να θεωρείται ότι κατά κανόνα τα μόρια βρίσκονται στην χαμηλότερη απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση, πριν λάβει χώρα οποιαδήποτε αντίδραση.^[128]

Για τις αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις υπάρχουν συνήθως 4 ειδών χαμηλές διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις που εντοπίζονται κοντά ενεργειακά και θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη κατά τη φωτοχημική μελέτη μιας ένωσης. Αυτές είναι οι **S₁**, **S₂**, **T₁** και **T₂**, οι οποίες μπορεί να έχουν **np*** ή **ππ*** χαρακτήρα και στο εξής κάθε κατάσταση θα συμβολίζεται για συντομία ως **S_n**, **T_n** (**ππ***), (**np***) ή ³**ππ***, ανάλογα με την περίπτωση.

Στις ³**ππ*** κετόνες το διεγερμένο ηλεκτρόνιο προέρχεται από ένα **π τροχιακό** και στις αντιδράσεις τους, έχει μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής ο **αρωματικός δακτύλιος**, παρά η καρβονυλομάδα. Αντιθέτως στις ³**np*** το διεγερμένο ηλεκτρόνιο προέρχεται από ένα **n τροχιακό** και η **καρβονυλομάδα** αποτελεί το ενεργό κέντρο της ένωσης.^[84] Η κατάταξη και ο χαρακτήρας της χαμηλότερης τριπλής διεγερμένης κατάστασης μπορεί να διαφέρει αρκετά ανάλογα με τον διαλύτη, το π-συζυγιακό σύστημα της ένωσης και τους υποκαταστάτες του μορίου. Η επίδραση αυτών των παραγόντων στη συνέχεια αντανακλάται και στη διαμόρφωση των φωτοφυσικών και φωτοχημικών χαρακτηριστικών του μορίου.^[129-130]

Κάποια γενικά χαρακτηριστικά που διέπουν την δραστικότητα των αρωματικών κετονών είναι τα εξής: **Η φωτοχημική δραστικότητα τους οφείλεται κυρίως στην S₁ και την T₁. Στην περίπτωση των ³np* κετονών, η τάξη του καρβονυλικού δεσμού προσεγγίζει τον απλό δεσμό, ενώ για τις ³ππ* κετόνες είναι πιο κοντά στον διπλό δεσμό. Η τάξη δεσμού σχετίζεται με το ποσό της ηλεκτρονιακής επικάλυψης. Όταν πραγματοποιείται διέγερση ππ* το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το π τροχιακό του δακτυλίου (HOMO) προς το π* (LUMO), με συνέπεια την ελάττωση της ηλεκτρονιακής**

επικάλυψης του δεσμού C-O, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις $n\pi^*$, στις οποίες το HOMO είναι το n-τροχιακό.^[129-130]

Ο χρόνος ζωής των τριπλών καταστάσεων είναι περίπου 3-4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από των απλών στις καρβονυλικές ενώσεις, με συνέπεια η πλειονότητα των φωτοχημικών αντιδράσεων των κετονών να πραγματοποιείται μέσω της T_1 . Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής η ταχύτητα της διασυστημικής διασταύρωσης (isc), αυξάνεται όταν πραγματοποιείται μεταξύ καταστάσεων που έχουν διαφορετική διαμόρφωση, όπως για παράδειγμα $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$, ή $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$.^[131-134]

Τα αρωματικά καρβονύλια συνήθως δεν φθορίζουν σε απρωτικούς διαλύτες, λόγω του ότι, στην πλειοψηφία τους, η χαμηλότερη ενεργειακή μετάπτωση είναι $n\pi^*$ τύπου. Στην περίπτωση πρωτικών διαλυτών η ενέργεια των $\pi\pi^*$ ελαττώνεται σημαντικά και είναι πιθανό να είναι αυτή η χαμηλότερη ενεργειακή μετάπτωση, οπότε μπορεί να παρατηρηθεί φθορισμός.^[135] Στο φάσμα εκπομπής των $\pi\pi^*$ κετονών, παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση όσο αυξάνεται η πολικότητα του διαλύτη, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις $n\pi^*$.^[59, 136]

Ο **φωσφορισμός** μιας τριπλής κατάστασης, επίσης εξαρτάται από τη φύση της. Μια $^3n\pi^*$ εμφανίζει μεγάλη **υποχρωμική** μετατόπιση σε πολικό μέσο, σε διαλύτες που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου σε σύγκριση με μη πολικούς διαλύτες, ενώ σε $^3\pi\pi^*$ παρατηρείται μια μικρή **βαθυχρωμική** μετατόπιση. *Συνήθως ο φωσφορισμός είναι αμελητέος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γίνεται ανταγωνιστικός προς τις υπόλοιπες διαδικασίες μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.*

Οι πολικοί διαλύτες, ιδιαίτερα οι πρωτικοί, **αυξάνουν την ενέργεια διέγερσης των $^3n\pi^*$ κετονών**, ενώ το αντίθετο παρατηρείται στις $^3\pi\pi^*$. Για τις $^3n\pi^*$, αυτό οφείλεται στην σταθεροποίηση των n τροχιακών, κάτι που προκαλεί τη *διεύρυνση της ενεργειακής απόστασης μεταξύ HOMO-LUMO και την αύξηση της απόδοσης της εσωτερικής μετατροπής*, η οποία γίνεται πλέον ανταγωνιστική του **isc**. Η αλλαγή της πολικότητας του διαλύτη, μεταβάλλει τις ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων και όταν αυτές απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους, μπορεί να προκαλέσει ακόμα και την **αναστροφή** τους. Αυτό σημαίνει ότι μία ένωση, μπορεί να έχει **διαφορετική φωτοχημική συμπεριφορά ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη**.^[74, 137]

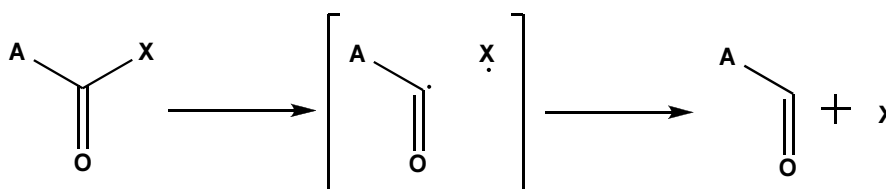
Υποκαταστάτες που προσφέρουν ηλεκτρόνια, **ελαττώνουν την ενέργεια των ππ* καταστάσεων** και αυξάνουν την ενέργεια των ηπ*, προκαλώντας σε πολλές περιπτώσεις την **αναστροφή των ενεργειακών επιπέδων** δύο καταστάσεων, επηρεάζοντας έτσι με παρόμοιο τρόπο, όπως και η μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη, τη φωτοχημεία μιας ένωσης.^[138] Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι επιδράσεις διάφορων παραγόντων σε μία τριπλή κατάσταση ανάλογα με τον χαρακτήρα της.

Πίνακας 5: εξάρτηση του χαρακτήρα της τριπλής από το περιβάλλον

Μεταβολή	³ ηπ* κετόνη	³ ππ* κετόνη
Αύξηση της πολικότητας του διαλύτη	Αύξηση ενέργειας της τριπλής κατάστασης	Μείωση ενέργειας της τριπλής κατάστασης
	Υποχρωμική μετατόπιση στα φάσματα εκπομπής	βαθυχρωμική μετατόπιση στα φάσματα εκπομπής
Φθορισμός	Συνήθως δεν παρατηρείται	Συνήθως παρατηρείται
Υποκαταστάτης δότης ηλεκτρονίων	Αύξηση ενέργειας της τριπλής κατάστασης	Μείωση ενέργειας της τριπλής κατάστασης
	Μείωση ενέργειας της τριπλής κατάστασης	Αύξηση ενέργειας της τριπλής κατάστασης

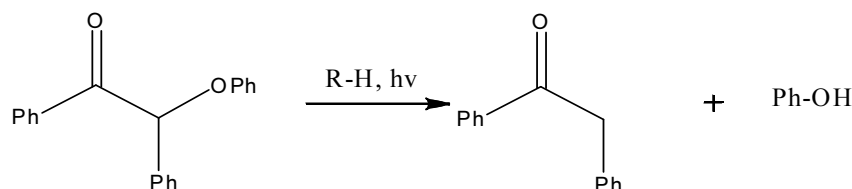
Χαρακτηριστικές φωτοχημικές αντιδράσεις αρωματικών κετονών είναι οι:

Αντίδραση Norrish τύπου I (αντίδραση α-διάσπασης). Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα στην περίπτωση που δεν υπάρχουν ισχυροί δότες πρωτονίων στο περιβάλλον της κετόνης και ενισχύεται με την εισαγωγή υποκαταστατών, οι οποίοι εξασθενούν τον α-δεσμό C-X, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να πραγματοποιηθεί και β-σχάση^[139-140]



αντίδραση 14: Αντίδραση α-διάσπασης

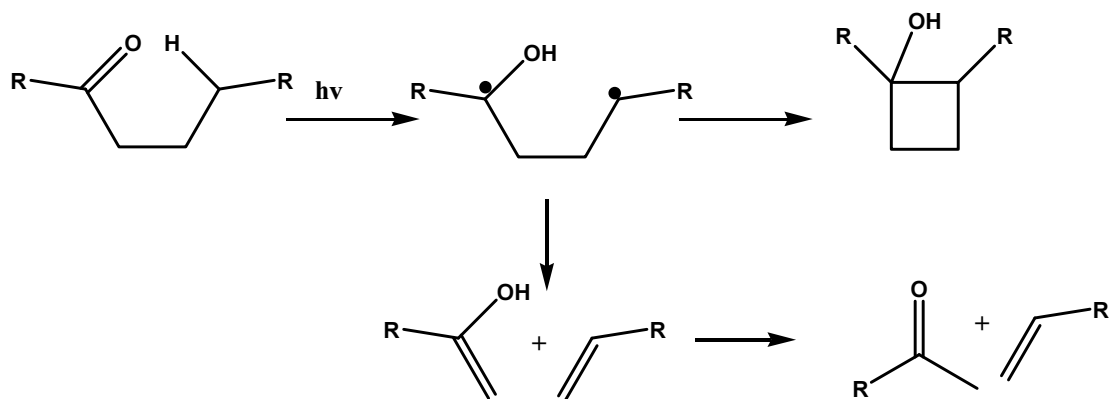
Ένα παράδειγμα αποτελεί η διάσπαση α-αλκόξυκετονών^[141]



αντίδραση 15: α-διάσπαση της 2-φαινοξυ-1,2-διφαινυλοαιθανόνης

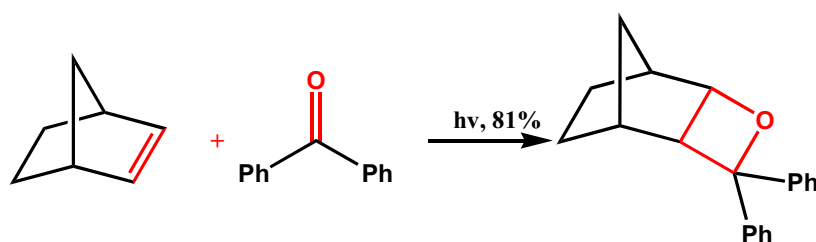
Σχηματισμός κυκλοβουτανόλης (αντίδραση Yang). Η αντίδραση Yang είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί όταν δύο ομάδες C=O και C-H, βρεθούν σε κατάλληλη θέση και δεν λαμβάνει χώρα κάποια άλλη αντίδραση. Σε αυτή την

περίπτωση σχηματίζεται μια 1,4-δίριζα, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό κυκλοβουτανόλης.



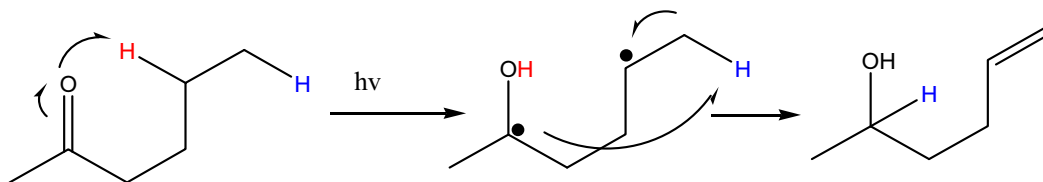
αντίδραση 16: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Yang

Η Αντίδραση κυκλοπροσθήκης (Paterno-Büchi) αντιστοιχεί σε [2+2] κυκλοπροσθήκη ενός αλκενίου σε μια καρβονυλομάδα. Μπορεί να είναι ένδο ή διαμοριακή, όπως για παράδειγμα η προσθήκη νορβορνενίου στη βενζοφαινόνη.



αντίδραση 17: [2+2] κυκλοπροσθήκη του νορβορνενίου στη βενζοφαινόνη

Αντιδράσεις φωτοϊσομερισμού. Το πρώτο στάδιο σε αυτή την περίπτωση είναι η απόσπαση ενός υδρογόνου από τη γ-θέση ως προς το καρβονύλιο και στη συνέχεια αντί να πραγματοποιηθεί αντίδραση Norrish ή Yang, ένα άλλο υδρογόνο μετατοπίζεται από τη δ-θέση.

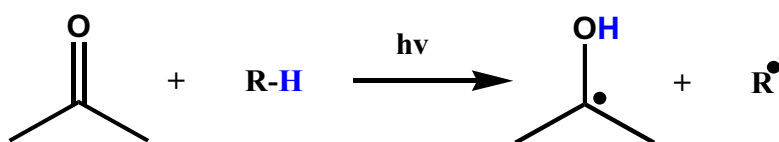


αντίδραση 18: ο μηχανισμός του φωτοϊσομερισμού κετονών

2.6. Φωτοαναγωγή

Η αντίδραση φωτοαναγωγής αρωματικών κετονών, είναι μια αντίδραση που έχει ξεκινήσει να μελετάται πάνω από έναν αιώνα^[55, 142] και υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία ως προς τις αρχές και τις εφαρμογές της.^[143-150]

Η αντίδραση εκτός από την κετόνη, περιλαμβάνει και ένα αναγωγικό αντιδραστήριο (R-H), που δρα ως δότης υδρογόνου και συνήθως είναι υδρογονάνθρακας, φαινόλη, αλκοόλη, μερκαπτάνη ή αμίνη.^[151-156] Τα ενδιάμεσα που δημιουργούνται από αυτή την αλληλεπίδραση είναι ένα **ζεύγος ριζών**. Η ρίζα που προκύπτει από την κετόνη ονομάζεται **κετυλική**, ενώ η ρίζα R· προκύπτει από το αναγωγικό αντιδραστήριο.



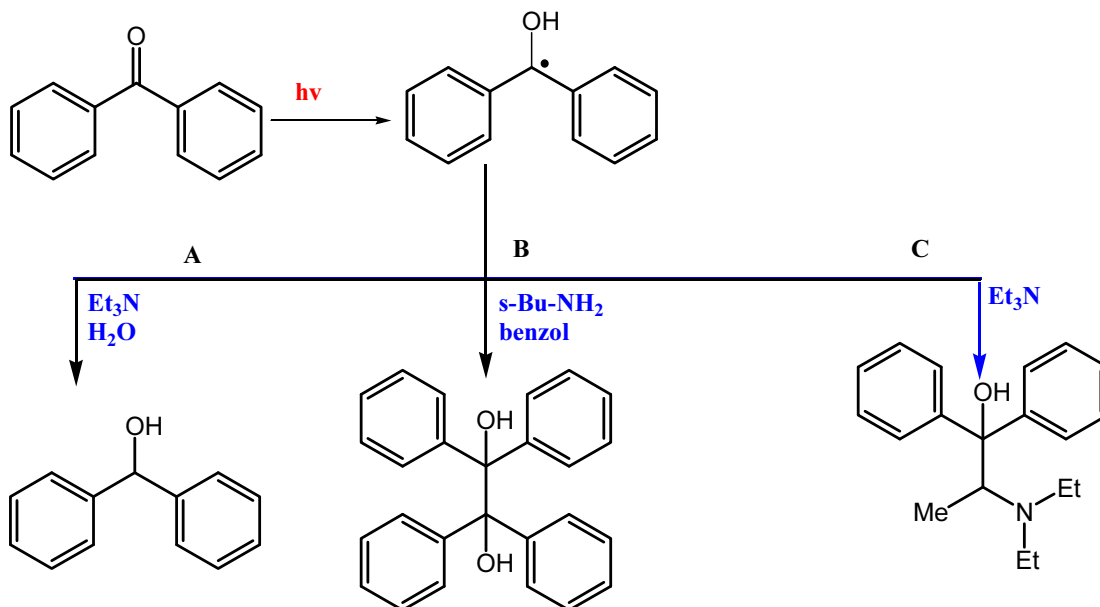
αντίδραση 19: αντίδραση σχηματισμού κετυλικών ριζών

Οι ππ* κετόνες είναι πρακτικά αδρανείς υπό την επίδραση αλκοολών, αλκανίων και πρωτοταγών αμινών, σε αντίθεση με τις οι ³ππ* κετόνες, που είναι δραστικές ακόμα και με ασθενείς δότες υδρογόνου.^[157]

2.6.1. Προϊόντα φωτοαναγωγής ^[158-159]

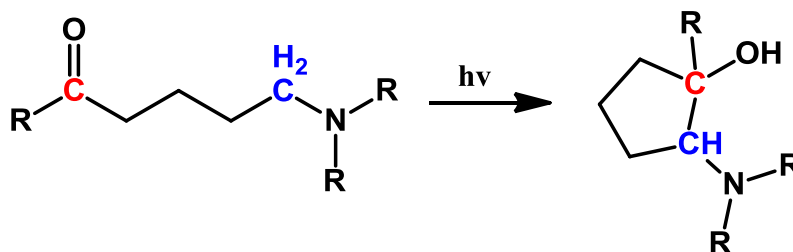
Οι κετυλικές ρίζες ανακαλύφθηκαν το 1891 και είκοσι χρόνια αργότερα αναγνωρίστηκαν ως ελεύθερες ρίζες.^[160] Έκτοτε, συχνά έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Πληθώρα κετυλικών ριζών έχει παραχθεί και χαρακτηριστεί με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως με ESR ή LFP.^[161] Με τη χρήση διφωτονικών laser είναι δυνατό να παραχθεί ακόμα και η διεγερμένη κατάσταση μίας κετυλικής ρίζας και να μελετηθεί η απορρόφηση και η εκπομπή της.^[162-163]

Οι συνηθέστερες αντιδράσεις της κετυλικής ρίζας, παρουσία αμινών είναι η απόσπαση υδρογόνου ή η σύζευξη με μία άλλη ρίζα. Η αντίδραση **A** αντιστοιχεί σε **απόσπαση υδρογόνου**, κατά την οποία η κετόνη ανάγεται σε αλκοόλη, ενώ οι **B** και **C** είναι αντιδράσεις **σύζευξης** δύο ριζών. Στη **B** πραγματοποιείται διμερισμός δύο κετυλικών ριζών, ενώ στη **C** παρατηρείται **σταυρωτή σύζευξη** μεταξύ της κετυλικής και μίας άλλης ρίζας, η οποία στο συγκεκριμένο παράδειγμα είναι η α-αμινοάλκυλο ρίζα μίας τριτοταγούς αμίνης.



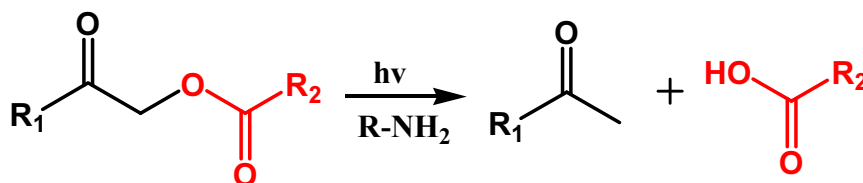
αντίδραση 20: Αντιδράσεις κετυλικής ρίζας

Μεταξύ αυτών των τριών ανταγωνιστικών πορειών, η πρώτη ευνοείται σε πολικούς διαλύτες και η δεύτερη σε μη ή μέτρια πολικούς. Η τρίτη πιθανή αντίδραση, μπορεί να αποτελέσει την κύρια πορεία της κετυλικής ρίζας, στην περίπτωση που ο α -άνθρακας της αμίνης δεν είναι στερικά παρεμποδισμένος και το άζωτο της αμίνης φέρει τουλάχιστον έναν αρωματικό υποκαταστάτη, ικανό να προσφέρει ηλεκτρόνια. Η σταυρωτή σύζευξη πραγματοποιείται και ενδομοριακά, οδηγώντας έτσι σε **αντιδράσεις κυκλοποίησης**.



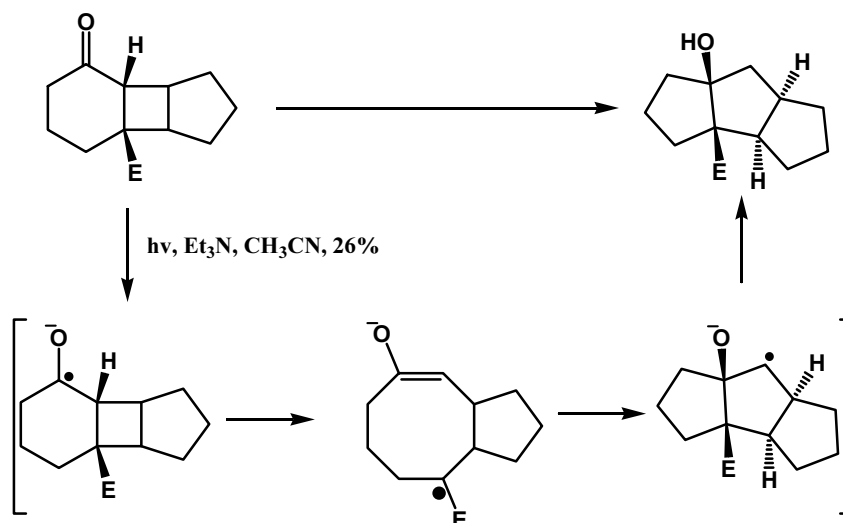
αντίδραση 21: ενδομοριακή μικτή σύζευξη κετυλικής ρίζας

Άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει η κετυλική ρίζα είναι η **α -διάσπαση** ενός δεσμού C-C ή C-O (αντίδραση τύπου Norrish I).



αντίδραση 22: αντίδραση φωτοδιάσπασης ενός β -κετοεστέρα

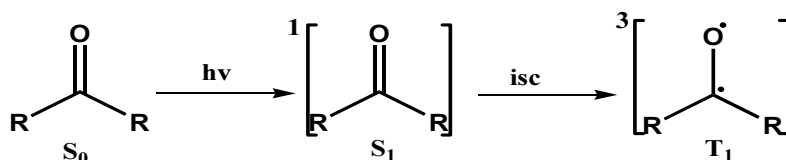
Και τέλος Tandem αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν διαδοχικά τη διάνοιξη-κλείσιμο του δακτυλίου ή το αντίθετο.



αντίδραση 23: στερεοεκλεκτική σύνθεση δεκαύδρο-1H-κυκλοπεντα[α]πενταλενολών (E: υποκαταστάτης που προσφέρει ηλεκτρόνια)

2.6.2. Μηχανισμός της φωτοαναγωγής ^[164-172]

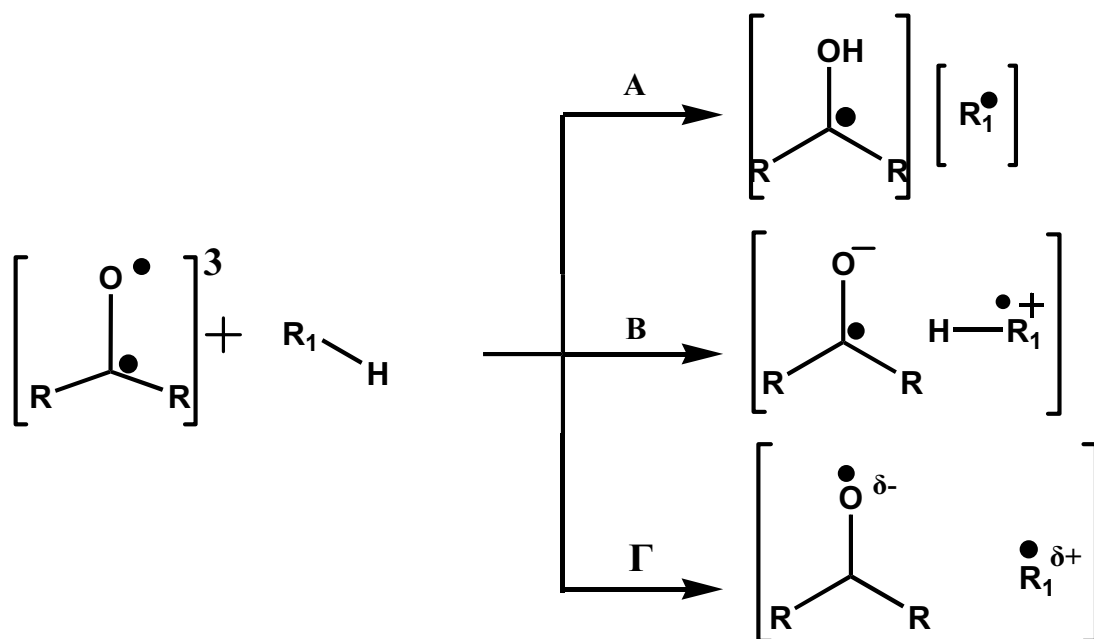
Στην περίπτωση που το ζεύγος των αντιδραστηρίων είναι μια αρωματική κετόνη και μία τριτοταγής αμίνη, όπως στη συγκεκριμένη διατριβή, τα πρώτα στάδια της αντίδρασης περιλαμβάνουν το σχηματισμό της τριπλής κατάστασης της κετόνης μετά από απορρόφηση ακτινοβολίας.



αντίδραση 24: το πρώτο στάδιο της φωτοαναγωγής

Στη συνέχεια ακολουθεί η απόσπαση ενός υδρογόνου της αμίνης από την τριπλή κατάσταση της κετόνης.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί απόσπασης υδρογόνου (αντίδραση 25). Ο πρώτος είναι απ' ευθείας μέσω αλκοξυλικής ρίζας (**A**) και προτιμάται όταν το αναγωγικό είναι αλκοόλη ή αλκάνιο και η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση της κετόνης έχει ηπ* χαρακτήρα. Ο δεύτερος πραγματοποιείται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου και σχηματισμού της κετυλικής ανιοντικής ρίζας (**B**) εκδηλώνεται δε όταν το αναγωγικό είναι αμίνη, ενώ οι ηπ* κετόνες είναι λίγο πιο δραστικές, χωρίς όμως να έχουν μεγάλη διαφορά από τις ηπ*

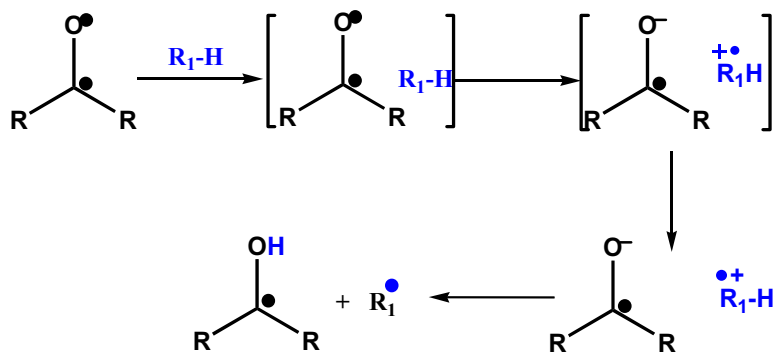


αντίδραση 25: το δεύτερο στάδιο της φωτοαναγωγής

Ο τρίτος πραγματοποιείται μέσω μεταφοράς φορτίου, όπου παρατηρείται μόνο μερικός ιονισμός του ζεύγους ριζών (Γ) και σε αυτή την περίπτωση δραστηκότερες είναι οι ππ* κετόνες. Αυτός ο μηχανισμός απαντάται κυρίως όταν το αναγωγικό είναι κυρίως κάποιο αλκυλοβενζόλιο.^[173-175]

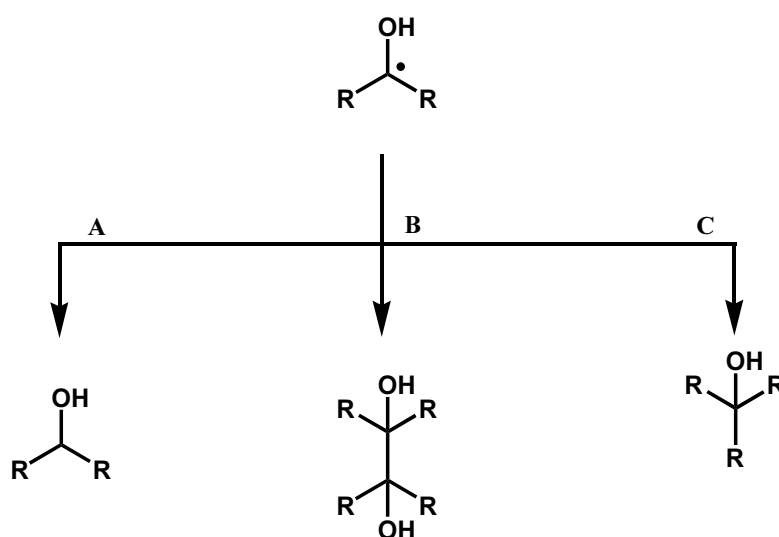
Συνοψίζοντας τα παραπάνω οι τρεις μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου διαφέρουν ως προς την πολικότητά τους. Επομένως η πολικότητα του διαλύτη και των ενώσεων που συμμετέχουν είναι αυτή που καθορίζει ποιος είναι ο κύριος μηχανισμός της αντίδρασης σε κάθε περίπτωση.

Στην περίπτωση των ενώσεων που μελετώνται στην παρούσα διατριβή, η πορεία που ακολουθείται είναι η **B**. Ο προτεινόμενος μηχανισμός για αυτό το στάδιο, περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου συμπλόκου μεταφοράς φορτίου (**CTC**) μεταξύ της αμίνης και της τριπλής κατάστασης της κετόνης.



αντίδραση 26: το τρίτο στάδιο της φωτοαναγωγής

Στη συνέχεια δημιουργείται ένα ιοντικό ζεύγος ριζών που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους (**CIP**), στο οποίο παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη με αποτέλεσμα να διαχωριστεί το ζεύγος ιοντικών ριζών (**SSIP**) και να απελευθερωθούν στο μίγμα της αντίδρασης.^[176] Το ζεύγος των ριζών που παράγεται, μπορεί να δώσει τις τρεις πιθανές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει η κετυλική ρίζα (§ 2.6.1). Η A είναι αντίδραση **απόσπασης υδρογόνου**, κατά την οποία η κετόνη ανάγεται σε αλκοόλη, ενώ οι B και C είναι αντιδράσεις **σύζευξης** δύο ριζών. Στην B έχουμε σύζευξη δύο κετυλικών ριζών, ενώ στην C παρατηρείται **σταυρωτή σύζευξη** μεταξύ της κετυλικής και της αντίστοιχη ρίζα του φωτοαναγωγικού αντιδραστήριου.



αντίδραση 27: Το τελικό στάδιο της φωτοαναγωγής

Ενδείξεις που επιβεβαιώνουν τον προτεινόμενο μηχανισμό, είναι η απ' ευθείας παρατήρηση του ιοντικού ζεύγους στην κλίμακα των picosecond, η συσχέτιση των σταθερών απόσβεσης της τριπλής με το δυναμικό ιονισμού της εκάστοτε αμίνης, καθώς και το γεγονός στην περίπτωση της προσθήκης ενός αποσβέστη τριπλής κατάστασης. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού της κετυλικής ρίζας δεν εξαρτάται από τη φύση του αποσβέστη.^[166, 177]

Από κάθε στάδιο του μηχανισμού είναι δυνατό να πηγάζει μία σειρά αποσβεστικών αντιδράσεων-διεργασιών, που δρουν παρεμποδιστικά προς την επιθυμητή αντίδραση. Ορισμένα παραδείγματα ανταγωνιστικών διαδικασιών, αποτελούν το T-T annihilation, ο φθορισμός ή η απόσβεση των ενδιάμεσων από το διαλύτη ή τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος.^[178]

Λαμβάνοντας υπ' όψη το μηχανισμό και την κινητική του κάθε βήματος, σε συνδυασμό με τις αποσβεστικές πορείες, που πηγάζουν από την αμίνη, η κβαντική απόδοση σχηματισμού της κετυλικής ρίζας (Φ_{rad}) προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση.^[179]

$$\Phi_{rad} = \beta \left(\frac{\varphi_{isc}}{1 + {}^1k_{qTEA}} \right) \left(\frac{{}^3k_{qTEA}}{1 + {}^3k_{qTEA}} \right) \left(\frac{1}{1 + k_{dTEA}/k_{et}} \right)$$

Εξίσωση 11: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού ζεύγους ριζών

k_q : σταθερά ταχύτητας απόσβεσής της απλής ή τριπλής κατάστασης από την αμίνη k_d : απόσβεση του exciplex από την αμίνη k_{et} : σταθερά ταχύτητας μεταφοράς ηλεκτρονίου, που αντιστοιχεί στην απόδοση της μεταφοράς ηλεκτρονίου από την αμίνη στον εκκινητή. β : το ποσοστό των παραγόμενων ριζών που παράγεται από την μεταφορά πρωτονίου στην ανιοντική κετυλική ρίζα

Ορισμένες από τις παραμέτρους της παραπάνω εξίσωσης είναι δύσκολο έως ανέφικτο να υπολογιστούν με ακρίβεια, επομένως ο προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της κετυλικής ρίζας πραγματοποιείται συνήθως με έμμεσο τρόπο.

Τα στάδια από τη μεταφορά ηλεκτρονίου, μέχρι την παραγωγή του ζεύγους ριζών είναι αντιστρεπτά και η αναγωγή με την αντίστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου πίσω στην αμίνη (k_{et}), που οδηγεί σε αποδιέγερση βρίσκονται σε ισορροπία. Στην περίπτωση των αρωματικών κετονών, όταν ο δότης ηλεκτρονίου είναι αμίνη, η ισορροπία ευνοεί την αναγωγή. Όταν η κετόνη έχει χαμηλό δυναμικό αναγωγής ή το αναγωγικό αντιδραστήριο έχει χαμηλό δυναμικό οξειδωσης, τότε επικρατεί η αντίστροφη πορεία και παρατηρούνται χαμηλές τιμές κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής.^[180-181]

2.6.3. Συσχέτιση δομής και δραστηριότητας

Η απόδοση της αντίδρασης φωτοαναγωγής εξαρτάται πρωτίστως από την κετόνη, η δραστηριότητα της οποίας επηρεάζεται από **την κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής κατάστασης (T_1) και την ηλεκτρονιακή δομή της (${}^3\pi\pi^*$ ή ${}^3n\pi^*$)**, τη φύση του **διαλύτη**, καθώς και του **φωτοαναγωγικού αντιδραστηρίου**.^[182-193]

Η δραστηριότητα των αρωματικών κετονών κατά την απόσπαση πρωτονίου, εξαρτάται έντονα από το χαρακτήρα της χαμηλότερης τριπλής της κατάστασης. Η διαμόρφωση που επικρατεί σε κάθε κετόνη (${}^3\pi\pi^*$ ή ${}^3n\pi^*$)

εξαρτάται με τη σειρά της από τη φύση και τη θέση των υποκαταστατών στο χρωμοφόρο, καθώς και από τις ιδιότητες του διαλύτη.^[151-154, 183, 194]

Οι $^3\text{ηπ}^*$ κετόνες είναι δραστικότερες από τις $^3\text{ππ}^*$, με συνέπεια να ανάγονται επιτυχώς ακόμα και από **ασθενείς δότες υδρογόνου**, όπως είναι οι αλειφατικές αλκοόλες, ή οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες. **Οι αλειφατικές αμίνες**, κυρίως οι τριτοταγείς, είναι **ικανά φωτοαναγωγικά αντιδραστήρια** και για τις δύο κατηγορίες κετονών και η διαφορά δραστικότητας σε αυτή την περίπτωση γίνεται αντιληπτή μόνο για συγκεκριμένες κετόνες που έχουν χαμηλό δυναμικό αναγωγής.^[195-198]

Υποκαταστάτες που προσφέρουν ηλεκτρόνια, καθώς και πολικοί διαλύτες, είναι ικανοί να προκαλέσουν την **αναστροφή των ενεργειακών σταθμών** των τριπλών καταστάσεων σταθεροποιώντας τις $^3\text{ππ}^*$ σε σχέση με τις $^3\text{ηπ}^*$. Το αντίστροφο ισχύει για υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια ή για μη πολικούς διαλύτες. Επομένως μπορεί να παρατηρηθεί ότι το ίδιο χρωμοφόρο **συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο** όταν μεταβάλλεται κάποιος από αυτούς τους παράγοντες.^[152, 199-200]

Η επίδραση των υποκαταστατών εντοπίζεται κυρίως στο στάδιο της **μεταφοράς του ηλεκτρονίου** και όχι τόσο στη μεταφορά του υδρογόνου^[201] και επηρεάζονται περισσότερο οι $^3\text{ππ}^*$ παρά οι $^3\text{ηπ}^*$ κετόνες. Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη υποκαταστατών που προσφέρουν ηλεκτρόνια, συνήθως επιφέρει μείωση της απόδοσης της φωτοαναγωγής.^[174]

Οι $^3\text{ππ}^*$ κετόνες έχει παρατηρηθεί ότι γίνονται **πιο αδρανείς** όσο η ενεργειακή απόσταση μεταξύ $^3\text{ππ}^*$ - $^3\text{ηπ}^*$ αυξάνεται. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η $^3\text{ηπ}$ στάθμη ίσως να εξακολουθεί να αποτελεί **τη δραστική διεγερμένη κατάσταση** της κετόνης.

Αν θεωρηθεί ότι η παρατηρούμενη δραστική τριπλή κατάσταση ενός μορίου δεν είναι αποκλειστικά αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια, αλλά αποτελείται από μία μίξη των χαμηλότερων ενεργειακά καταστάσεων κατά την οποία κάθε τριπλή συνεισφέρει ανάλογα με την ενέργεια της, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι η **χαμηλότερη $^3\text{ηπ}^*$ ίσως να αποτελεί τη μόνη δραστική κατάσταση** σε κάθε περίπτωση. Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια της, τόσο **μειώνεται το ποσοστό συμμετοχής** της στην τελική διαμόρφωση της δραστικής τριπλής κατάστασης και κατά συνέπεια, τόσο μειώνεται η παρατηρούμενη αλληλεπίδραση της με το φωτοαναγωγικό αντιδραστήριο.^[198]

Σε πολικούς διαλύτες αυξάνεται ο ππ* χαρακτήρας των τριπλών καταστάσεων, κάτι που αναμένεται να επιφέρει μείωση της απόδοσης της φωτοαναγωγής. Αυτό όμως δεν παρατηρείται πάντα ή τουλάχιστον όχι σε μεγάλο βαθμό. Αυτό υποδεικνύει ότι αν και τα χαρακτηριστικά της τριπλής κατάστασης διαδραματίζουν κομβικό ρόλο για την εξέλιξη της αντίδρασης, δεν είναι οι μόνοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη ή την απόδοσή της.

Η **τριπλή κατάσταση σε πολικό διαλύτη είναι πιο δραστική**, ενώ παράλληλα και η **διαδικασία της μεταφοράς φορτίου ευνοείται σε πολικό μέσο**, αντισταθμίζοντας με αυτό τον τρόπο ως ένα βαθμό τη **μείωση της Φ_{isc}** που επιφέρει η αύξηση της πολικότητας.^[202-203]

Η φωτοαναγωγή καρβονυλικών ενώσεων επιτυγχάνεται ταχύτερα, **όσο μικρότερο είναι το δυναμικό οξειδωσης (E_{ox}) των αντίστοιχων αμινών**. Η σειρά δραστηριότητας των αμινών, σύμφωνα και με το E_{ox} τους, είναι 3^οταγείς>2^οταγείς>1^οταγείς.^[99, 151] Σε πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες υπάρχει και η πιθανότητα της απόσπασης του αμινικού υδρογόνου, αντί για το α-υδρογόνο,^[180] ενώ η επίδραση των υποκαταστατών της αμίνης στην απόδοση της αντίδρασης είναι σημαντική, κυρίως στην περίπτωση των αρωματικών αμινών.^[204-206]

Η συγκέντρωση της αμίνης επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης και η εξάρτηση αυτή δεν μπορεί να εκφραστεί με κάποια απλή γραμμική εξίσωση, όπως άλλωστε προκύπτει και από την *εξίσωση 11* (§2.6.2). Αυτό που παρατηρείται σχεδόν πάντα, είναι ότι **η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής αυξάνεται**, όσο αυξάνεται η ποσότητα της αμίνης στο μίγμα της αντίδρασης, μέχρι ένα σημείο, που αντιστοιχεί στη **βέλτιστη συγκέντρωση της αμίνης**. Από αυτό το σημείο και μετά, περαιτέρω προσθήκη αμίνης επιφέρει μείωση της κβαντικής απόδοσης της αντίδρασης.^[178]

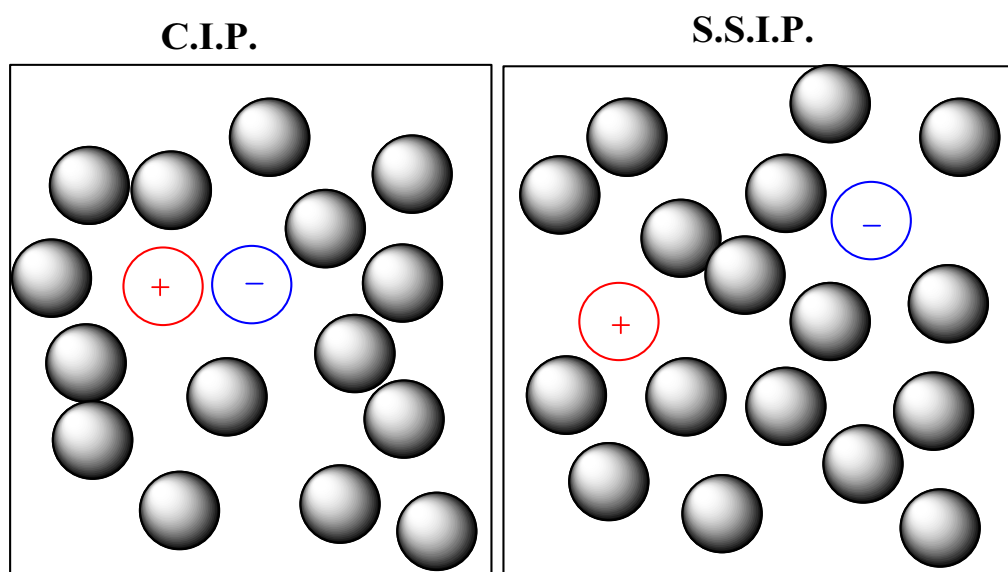
Η ίδια εξάρτηση παρατηρείται και σε πειράματα φωτοπολυμερισμού. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι όταν η αμίνη βρεθεί σε μεγάλη συγκέντρωση **αποσβένει τις διεγερμένες καταστάσεις** της κετόνης (απλή και τριπλή κατάσταση), ή ακόμη και **το ενδιάμεσο σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου**, επομένως δυσχεραίνεται ο σχηματισμός του δραστικού ζεύγους ριζών και επιπλέον, ενισχύεται η **αντίστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου**.^[203]

2.6.4. Η φύση του ενδιάμεσου ζεύγους ριζών

Το ιοντικό ζεύγος ριζών που παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (αντίδραση 26, §2.6.2) έχει τη μορφή ενός συμπλόκου (ενεργοποιημένο σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου) και συνήθως σχηματίζεται μέσω ενός διεγερμένου συμπλόκου της τριπλής κατάστασης της κετόνης, με τη βασική κατάσταση του αναγωγικού μέσου.^[207]

Η διαμόρφωση του ιοντικού ζεύγους ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες, καθώς μπορεί να αντιστοιχεί σε ένα ζεύγος ιόντων που διαχωρίζεται από μόρια του διαλύτη (S.S.I.P. **S**olvent **S**eparated **I**on **P**air), ή σε ένα ζεύγος δύο ιόντων, που βρίσκονται πολύ κοντά ή έρχονται σε επαφή (C.I.P. **C**ontact **I**on **P**air), ενώ περιβάλλονται από μόρια του διαλύτη,^[208] ή μπορεί να πρόκειται για παραμαγνητικά ή διαμαγνητικά διαμερή των παραπάνω δομών.^[209]

Ανάλογα με τις συνθήκες είναι δυνατό να παρατηρείται μόνο η μία μορφή ή και όλες μαζί σε ισορροπία.^[209-210] Ο χρόνος ζωής των ιονικών ζευγών είναι συνήθως της τάξης των 100-200ps.^[211] Για παράδειγμα, στην περίπτωση της βενζοφαινόνης, το ζεύγος ιοντικών ριζών του συστήματος BP-TEA έχει παρατηρηθεί στα 610-620 nm με χρόνο ζωής 15ps, ενώ με αρωματικές αμίνες, ο χρόνος ζωής αυξάνεται στα 100-300ps. Αυτό υποδεικνύει ότι η μεταφορά πρωτονίου από την τριαιθυλαμίνη γίνεται τόσο γρήγορα, ώστε το ιοντικό ζεύγος δεν προλαβαίνει να περιβληθεί από μόρια διαλύτη, ενώ η κβαντική απόδοση σχηματισμού της κετυλικής ρίζας προσεγγίζει το 100%.^[212]



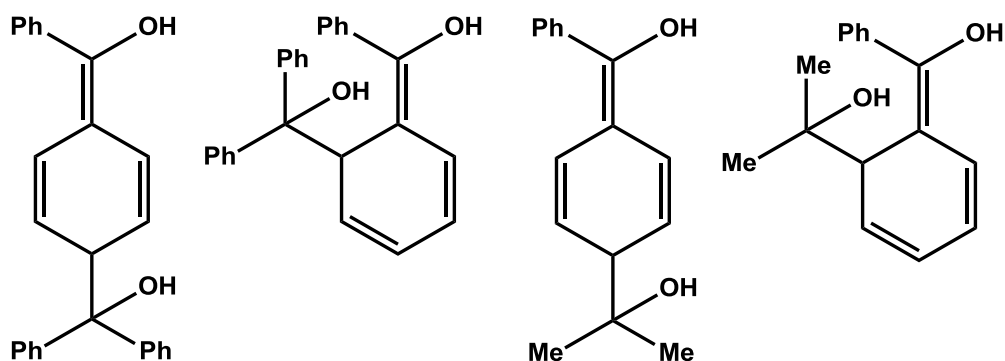
Εικόνα 8: απεικόνιση των C.I.P. και S.S.I.P. διαμορφώσεων ενός ζεύγους ιόντων. Οι γκρι σφαίρες απεικονίζουν μόρια του διαλύτη

Σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες δυσχεραίνεται η μεταφορά του ηλεκτρονίου, λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσει η αμίνη στη βασική της κατάσταση με τον διαλύτη, κάτι που αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης για το στάδιο της μεταφοράς του ηλεκτρονίου.^[177, 211, 213-215] Σε μη πολικούς διαλύτες ενισχύεται, ή και υπερیشύει η απ' ευθείας μεταφορά H^+ από την αμίνη, αφού το ιοντικό ζεύγος δεν διαχωρίζεται εύκολα από τα μόρια του διαλύτη. Έχει αναφερθεί ότι οι πρωτοταγείς ή οι δευτεροταγείς αμίνες μπορούν να ανάγουν την τριπλή κατάσταση των κετονών χωρίς το σχηματισμό οποιουδήποτε ενδιάμεσου συμπλόκου.^[177]

2.6.5. Παράπλευρες ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί σχηματισμός παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια ή μετά το πέρας της φωτοαναγωγής. Στην περίπτωση της αντίδρασης της βενζοφαινόνης με τριαιθυλαμίνη, έχουν παρατηρηθεί δευτερογενή προϊόντα, που αποδίδονται στην αναγωγή της βασικής κατάστασης της βενζοφαινόνης, από την α-αμινοάλκυλο ρίζα και στην αποπρωτονίωση της κετυλικής ρίζας από την τριαιθυλαμίνη.^[212, 216]

Για το σύστημα βενζοφαινόνης-ισοπρωπανόλης, σε μικρούς χρόνους ακτινοβόλησης, έχουν ταυτοποιηθεί ως παραπροϊόντα κυκλοεξαδιενικά παράγωγα. Το κύριο παραπροϊόν είναι αποτέλεσμα της σύζευξης της διφαινυλοκετυλικής και της διμεθυλοκετυλικής ρίζας σε όρθο ή πάρα θέση, ενώ έχει παρατηρηθεί και το ζεύγος προϊόντων, που προκύπτει από τον αντίστοιχο διμερισμό της διφαινυλοκετυλικής ρίζας.^[217]



Εικόνα 9: δομή παραπροϊόντων φωτοαναγωγής της βενζοφαινόνης από ισοπρωπανόλη

2.7. Φωτοπολυμερισμός

Μία τυπική διαδικασία φωτοπολυμερισμού περιλαμβάνει την ταχεία μετατροπή ενός ρευστού μίγματος (μονομερές, εκκινητής, πρόσθετα) σε στερεό (πολυμερές) με τη μεσολάβηση φωτεινής ακτινοβολίας.

Η γενική πορεία που ακολουθείται είναι η εξής: το φωτοεκκινητικό σύστημα απορροφά ακτινοβολία και δημιουργεί μέσω μιας σειράς φωτοχημικών διαδικασιών τις ενεργές φωτοεκκινητικές ρίζες, που προστίθενται στο μονομερές εκκινώντας τον πολυμερισμό (στάδιο εκκίνησης). Στη συνέχεια η πρωτογενής ρίζα που παράγεται, οδηγεί στην επιμήκυνση της αλυσίδας (στάδιο διάδοσης πολυμερισμού) και τελικά στον τερματισμό.^[175]

Σε βιομηχανικό επίπεδο το σύστημα φωτοπολυμερισμού αποτελείται από το μονομερές (ή το προπολυμερές), το μίγμα εκκινητών και άλλα δευτερεύοντα συστατικά όπως χρωστικές ή σταθεροποιητές, που επιδρούν στις φυσικές ή μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, αλλά δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τη διαδικασία.^[218]

2.7.1.Εφαρμογές

Η οικογένεια των ακρυλικών πολυμερών καταλαμβάνει μεγάλο μερίδιο στην αγορά των φωτοπολυμερών, καθώς η διαδικασία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και οικονομικά και τα προϊόντα τους έχουν υψηλή καθαρότητα, ικανοποιητικές οπτικές ιδιότητες και η τελική επεξεργασία τους πριν διατεθούν για κάποια εμπορική χρήση, έχει χαμηλό κόστος και δεν είναι χρονοβόρα.^[219]

Ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) είναι ένα υλικό που παράγεται σε ευρεία κλίμακα παγκοσμίως. Ενδεικτικά μόνο στις ΗΠΑ παράγονται πάνω από 600.000 μετρικοί τόνοι PMMA ετησίως και η συνολική παραγωγή του στα μέσα της προηγούμενης δεκαετίας υπολογίζεται σε 3,2 εκατομμύρια mt/a.^[220]

Ο παγκόσμιος τζίρος του PMMA αναμένεται να υπερβεί τα 10 δισεκατομμύρια δολάρια ως το 2020 (εκτίμηση της Grand View Research, Inc, 1/2014).

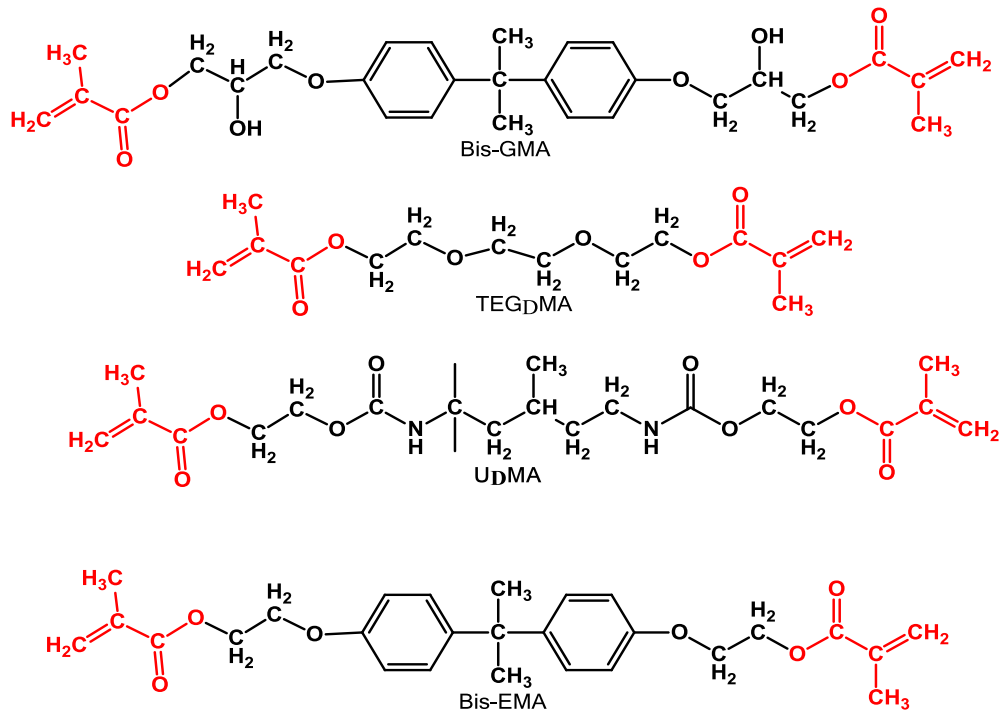
Οι βιομηχανικές εφαρμογές του φωτοπολυμερισμού ακρυλικών μονομερών εντοπίζονται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων που περιλαμβάνουν: υλικά επίστρωσης, χαρτικά είδη, CD, ολογράμματα, χρώματα, βερνίκια, μελάνια, συγκολλητικά υλικά, φακούς επαφής, προϊόντα φωτολιθογραφίας, συνθετικά Plexiglas, υλικά συγκόλλησης οστών και άλλα.^[10, 221-232]

Επίσης, είναι σημαντική η εφαρμογή τους στην οδοντιατρική, σε σφραγίσματα, σε υλικά αποκατάστασης και συγκόλλησης δοντιών.^[233-239] Ο πολυμερισμός των σύγχρονων σύνθετων ρητινών και συνδετικών συστημάτων στην οδοντιατρική επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ορατού φωτός, με μήκος κύματος μεταξύ 450-500 nm, ισχύ ακτινοβολίας 500-800 mW/cm² και χρόνο 30-60 sec. Η πηγή και ο χρόνος ακτινοβολίας επηρεάζουν άμεσα τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς που σχηματίζεται.^[240-241]



Εικόνα 10: εμπορικά διαθέσιμα ακρυλικά υλικά

Τα πιο συνήθη εμπορικά ακρυλικά μονομερή είναι τα: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA και Bis-EMA (Εικόνα 11), τα οποία έχουν αντικαταστήσει τα απλούστερα ακρυλικά μονομερή όπως ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, αφού προσφέρουν τη δυνατότητα κατασκευής τρισδιάστατων πολυμερικών αλυσίδων. Αυτό έχει σαν συνέπεια την ελάττωση της διαλυτότητας του πολυμερούς, σε νερό ή άλλους διαλύτες, αυξάνοντας έτσι τη σταθερότητα και την αντοχή του τελικού προϊόντος.



Εικόνα 11: δομή ορισμένων εμπορικών ακρυλικών μονομερών

Η συνηθέστερη οικογένεια εκκινητών για πολυμερή που αξιοποιούνται στην οδοντιατρική είναι οι καμφοροκινόνες.^[233]

Ορισμένα άλλα κοινά μεθακρυλικά πολυμερικά προϊόντα είναι τα Acrylite, Lucite, Plexiglas και Rhoplex.^[199]



Acrylite: ακρυλικό συμπολυμερές (πάνω αριστερά) **Lucite:** συμπολυμερές PMMA και PBA
Plexiglas: συμπολυμερές PMMA και PMEA, **Rhoplex:** γαλάκτωμα ακρυλικών πολυμερών

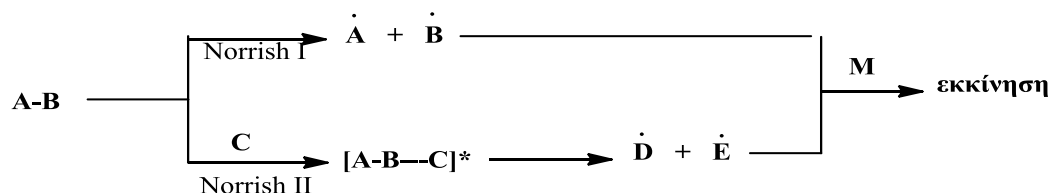
Εικόνα 12: εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα που περιέχουν PMMA

2.7.2.Είδη φωτοεκκινήτων

Υπάρχει πληθώρα οργανικών και ανόργανων φωτοεκκινήτων στη βιβλιογραφία.^[242-250] Μεταξύ των κετονών έχουν αξιοποιηθεί ως φωτοεκκινήτες τύπου Norrish II, ξεχωρίζουν η βενζοφαινόνη,^[251-257] η καμφοροκινόνη^[258-263], οι βενζοΐνες^[264-266], η φλουορενόνη,^[267] η ξανθόνη,^[267] η θειοξανθόνη,^[268-270] η ανθρακινόνη^[271] και παράγωγα τους.^[272-290]

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες καρβονυλικών φωτοεκκινήτων. Οι φωτοεκκινήτες τύπου I και τύπου II (αντίδραση 28). Οι πρώτοι παράγουν τις φωτοεκκινητικές ρίζες μέσω μίας αντίδρασης α-διάσπασης ενός ασταθούς δεσμού (αντίδραση Norrish I), χωρίς απαραίτητα τη μεσολάβηση κάποιας τριπλής κατάστασης.^[175, 291]

Οι δεύτεροι δρουν μέσω απόσπασης ενός υδρογόνου από ένα μόριο δότη (φωτοαναγωγή)^[243], επομένως η φωτοεκκινητική ικανότητα τους βασίζεται στην συνεργιστική δράση ενός ζεύγους ενώσεων (δότης-δέκτης) το οποίο σχεδόν πάντα σχηματίζεται μέσω της τριπλής κατάστασης της αρωματικής κετόνης. Οι φωτοεκκινήτες τύπου II προτιμώνται λόγω της αυξημένης απορρόφησης τους στην ορατή περιοχή.



αντίδραση 28: φωτοεκκινήτες τύπου I και II

Υπάρχουν και περιπτώσεις ενδομοριακής μεταφοράς υδρογόνου, στις οποίες ο δότης και ο δέκτης είναι δύο διακριτές ομάδες, που ανήκουν στο ίδιο μόριο.^[292-299] Επίσης έχουν αναπτυχθεί και οι μακροφωτοεκκινήτες, οι οποίοι, ανεξαρτήτως ποιο μηχανισμό ακολουθούν, περιλαμβάνουν ένα ολιγομερές ή πολυμερές συνδεδεμένο στον εκκινητή, πριν από την έναρξη του πολυμερισμού. Αυτό προσφέρει καλύτερη διαλυτότητα στο μονομερές, ενώ παράλληλα παρέχει τη δυνατότητα τρισδιάστατου μακρομοριακού σχεδιασμού.^[300-313]

2.7.3. Ιδιότητες φωτοεκκινήτων

Η ταχύτητα και η δυνατότητα επεξεργασίας είναι ίσως οι δύο βασικότεροι παράγοντες, που επηρεάζουν την αξιολόγηση του τελικού προϊόντος και αυτοί οι δύο παράγοντες εξαρτώνται από τη φύση του φωτοεκκινήτη, ο οποίος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της ταχύτητας του πολυμερισμού και των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.^[11, 252]

Το φωτοεκκινητικό σύστημα μπορεί να αποτελείται από μία ή περισσότερες ενώσεις, που χαρακτηρίζονται ανάλογα με τη δράση τους, ως εκκινητές, ενεργοποιητές, συνεκκινητές, ή φωτοευαισθητοποιητές. Ο εκκινητής είναι μία ένωση που παράγει εκκινητικές ρίζες απορροφώντας φως, ο συνεκκινητής ή ο ενεργοποιητής είναι μία ένωση που συμμετέχει στην παραγωγή εκκινητικών ριζών μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα διεγερμένα μόρια, ενώ ο φωτοευαισθητοποιητής είναι ένα μόριο που απορροφά ακτινοβολία και την μεταφέρει σε ένα άλλο μόριο διεγείροντας το.^[314]

Το φωτοεκκινητικό σύστημα οφείλει να έχει **χαμηλό κόστος** και **μηδαμινή τοξικότητα**, **υψηλή απορρόφηση** στην περιοχή του μήκους κύματος ακτινοβολίας, **καλή διαλυτότητα** στο μέσο που χρησιμοποιείται, **υψηλή κβαντική απόδοση σχηματισμού εκκινητικών ριζών**, να μην προκαλεί **ανεπιθύμητες αλλαγές στις οπτικές και μηχανικές ιδιότητες** του πολυμερούς (όπως οσμή, αλλαγή χρώματος, ανθεκτικότητα) και να αποδίδει προϊόν το οποίο να **διατηρείται σταθερό** κατά την αποθήκευση και να έχει **χαμηλό ποσοστό μετανάστευσης** προς το προϊόν, στην περίπτωση που προορίζεται για υλικό συσκευασίας.^[218, 244, 315]

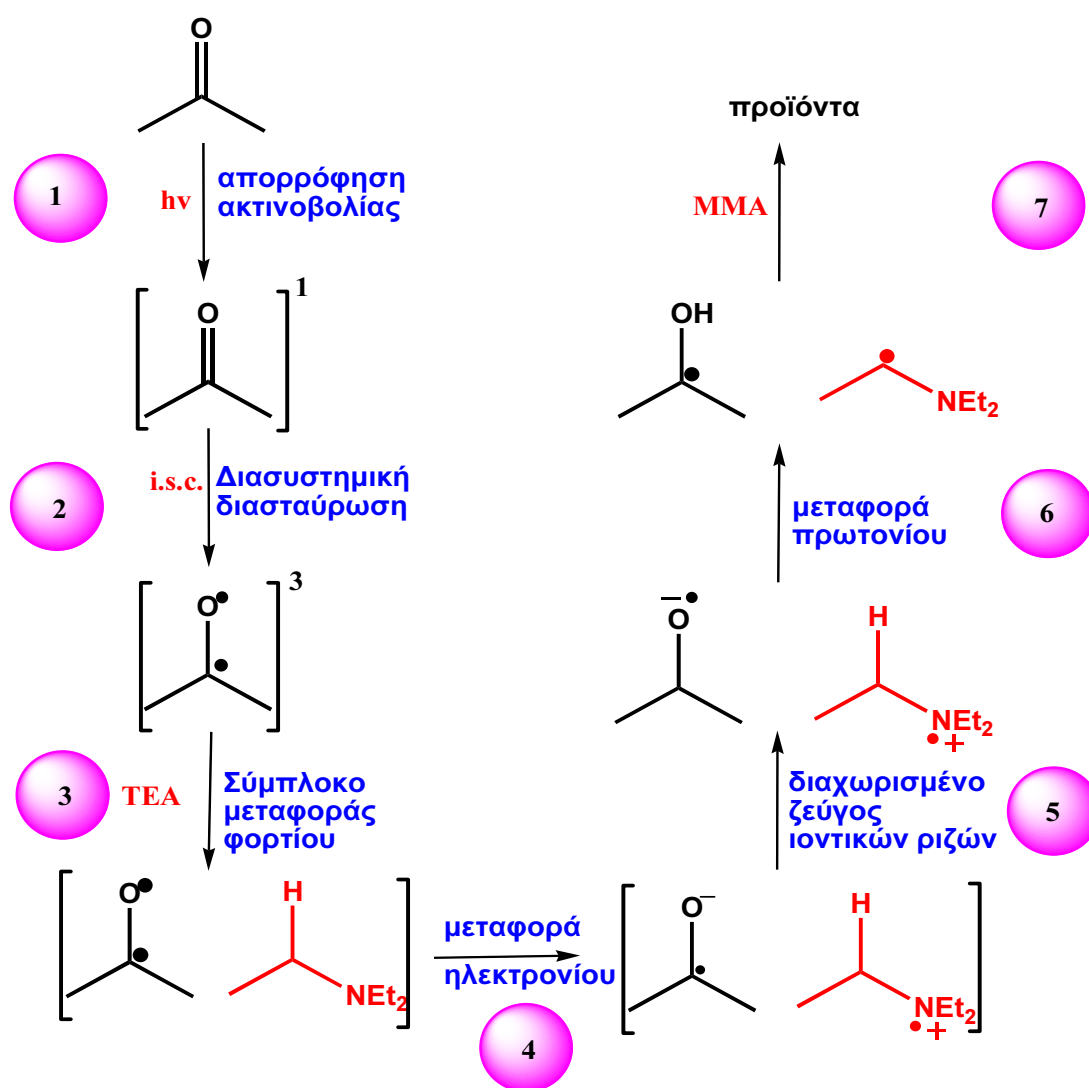
2.7.4. Μηχανισμός εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού περιγράφεται συνοπτικά από το ακόλουθο σχήμα και είναι ανάλογος του μηχανισμού φωτοαναγωγής, με τη διαφορά ότι πραγματοποιείται παρουσία του μονομερούς, επομένως παράγονται διαφορετικά τελικά προϊόντα:

Στα δύο πρώτα στάδια πραγματοποιείται **απορρόφηση ακτινοβολίας** από την κετόνη (K) και ο **σχηματισμός της τριπλής της κατάστασης**. Στο τρίτο στάδιο η διεγερμένη κετόνη σχηματίζει ένα **σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου** με την αμίνη (A-H), από το οποίο, μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου (**στάδιο 4**)

από την αμίνη, παράγεται ένα ζεύγος ιοντικών ριζών, που **διαχωρίζονται από μόρια του διαλύτη (στάδιο 5)**.

Το επόμενο βήμα είναι η **απόσπαση ενός πρωτονίου** της αμίνης από την κετυλική ανιοντική ρίζα που οδηγεί στο σχηματισμό της **κετυλικής και της α-αμινοάλκυλο ρίζας (στάδιο 6)**. Η τελευταία αποτελεί την **εκκινητική ρίζα** που στο **στάδιο 7**, προσβάλλει ένα μόριο μονομερούς σχηματίζοντας μία νέα ρίζα, που με τη σειρά της αντιδρά αλυσιδωτά με άλλα η μόρια μονομερούς, παράγοντας έτσι μία **πολυμερική αλυσίδα** (τελικό προϊόν).



αντίδραση 29: ο μηχανισμός της εκκίνησης φωτοπολυμερισμού

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το **στάδιο 7** ουσιαστικά αποτελείται από μία σειρά αντιδράσεων που μπορούν να περιγραφούν ως **διάδοση** και **τερματισμός** του πολυμερισμού. Με βάση το δεδομένο ότι η δραστική εκκινητική ρίζα είναι η α-αμινοάλκυλο ρίζα, ^[316-317] κοινή για κάθε ένωση (η

τριαυλαμίνη χρησιμοποιείται ως συνεκκινήτης), ο εκκινητικός ρόλος των κετονών ολοκληρώνεται στο έκτο στάδιο, επομένως τα στάδια της διάδοσης και του τερματισμού του πολυμερισμού δεν τίθενται υπό σύγκριση, όσο αφορά την φωτοεκκινητική ικανότητα των υπό μελέτη εκκινητών.

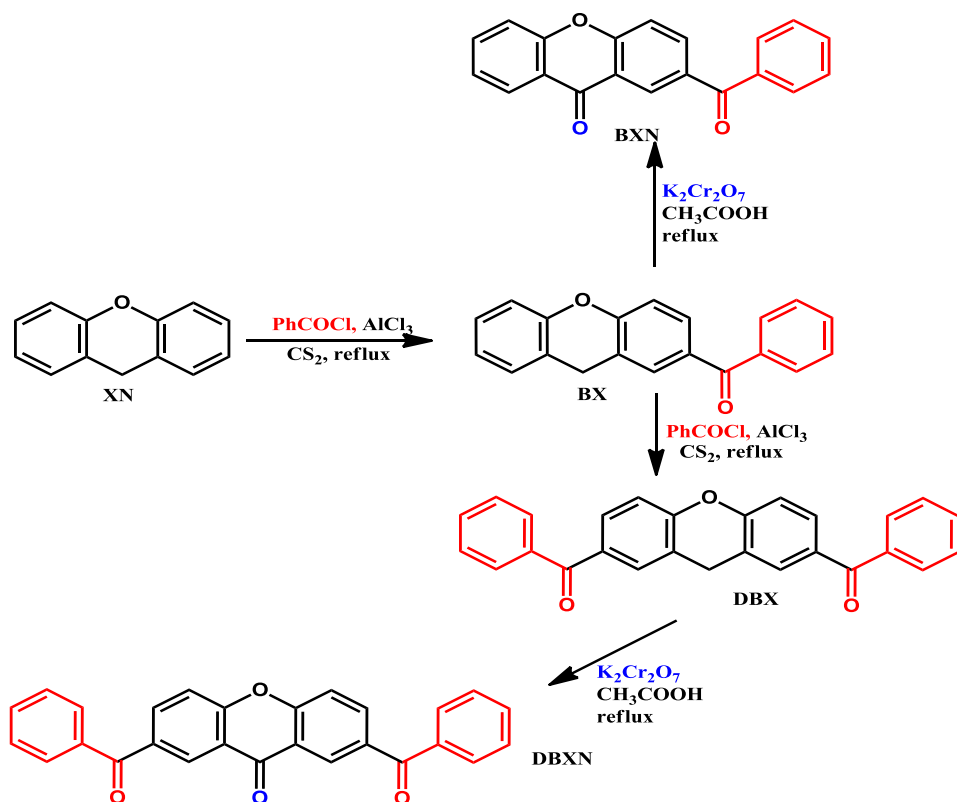
Για κάθε στάδιο αντιστοιχεί μία απόδοση και μία σταθερά ταχύτητας που το περιγράφουν ποσοτικά και κινητικά. Επιπλέον, αν και δεν αναφέρεται στο συγκεκριμένο σχήμα, από κάθε στάδιο είναι δυνατό να πηγάζουν μία σειρά από άλλες παράπλευρες ή παρεμποδιστικές αντιδράσεις (φθορισμός, αντιδράσεις απόσβεσης ή άλλες αντιδράσεις) που δρουν ανταγωνιστικά ως προς την επιθυμητή πορεία.

3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

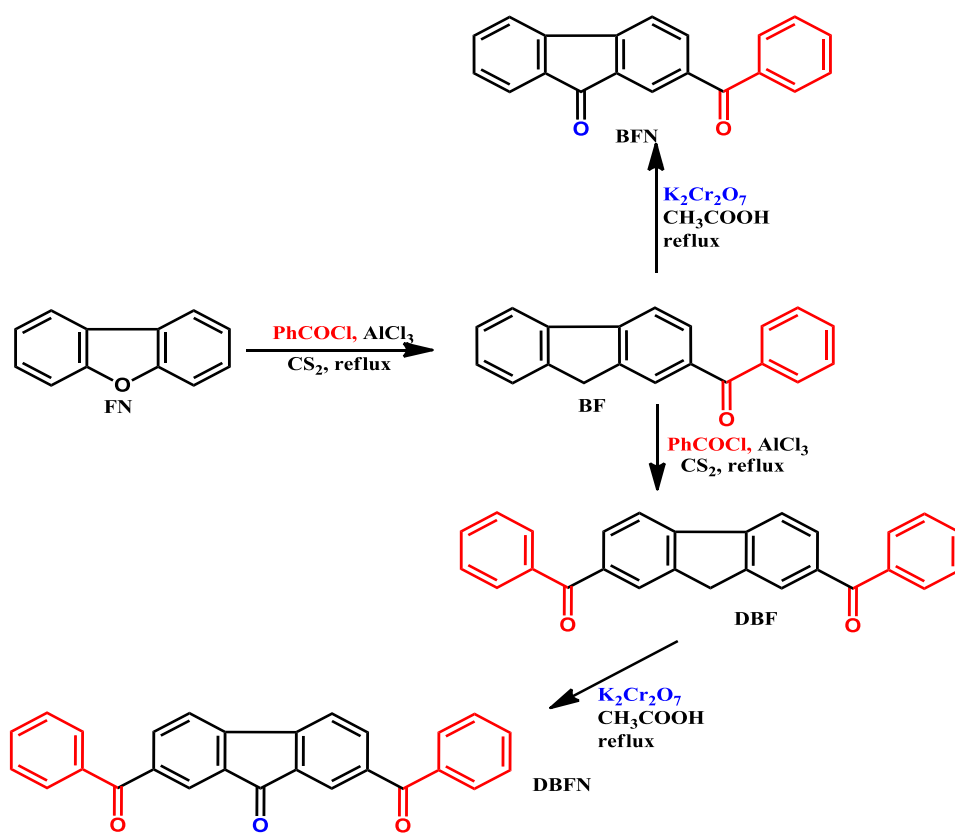
Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής, σύμφωνα με τους στόχους και τον πειραματικό σχεδιασμό που τέθηκαν θεωρητικό μέρος και την εισαγωγή. Για τη διευκόλυνση της περιήγησης στα πειραματικά δεδομένα και την συνεχή σύνδεση τους με το μηχανισμό του φωτοπολυμερισμού και τους στόχους της διατριβής, στον τίτλο κάθε **κύριας θεματικής ενότητας** του τρίτου κεφαλαίου (3.1, 3.2, 3.3, κτλ.), θα αναγράφεται σε παρένθεση το στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, στο οποίο αντιστοιχεί η εκάστοτε ενότητα. Για παράδειγμα, ο τίτλος της παραγράφου 3.2: *Φωτοχημική ανάλυση της βασικής κατάστασης των ενώσεων (στάδιο 1)* υποδεικνύει τον τύπο των πειραματικών μετρήσεων και δεδομένων, τα οποία συνδέονται με το πρώτο στάδιο του μηχανισμού, όπως αυτό περιγράφηκε στις παραγράφους §1.2 και 2.7.4.

3.1. Σύνθεση των ενώσεων

Η συνθετική πορεία για την παρασκευή των παραγώγων της φλουορενόνης (*αντίδραση 31*) και της ξανθόνης (*αντίδραση 30*) είναι κοινή. Οι βενζοϋλο-ομάδες εισάγονται μέσω βενζοϋλίωσης Friedel-Crafts, με την προσθήκη βενζοϋλοχλωριδίου σε μίγμα τριχλωριούχου αργιλίου και του κατάλληλου αρωματικού υποστρώματος (ξανθένιο ή φλουορένιο) σε διθειάνθρακα.^[318-321] Στη συνέχεια, οι τελικές δι ή τρικετόνες, λαμβάνονται με οξείδωση με διχρωμικό κάλιο σε οξικό οξύ. Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων και τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, για όσες υπάρχουν, περιλαμβάνονται στο επόμενο κεφάλαιο (§4.2). Από τις ενώσεις που συντέθηκαν, τα παράγωγα της ξανθόνης και της θειοξανθόνης είναι νέες ενώσεις, ενώ τα παράγωγα της φλουορενόνης και τα βενζοϋλοξανθένια, έχουν συντεθεί ξανά στο παρελθόν από άλλες ερευνητικές ομάδες, όπως περιγράφεται στην αντίστοιχη βιβλιογραφία (§4.2).



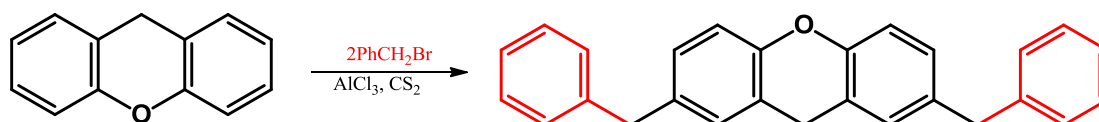
αντίδραση 30: συνθετική πορεία για τα παράγωγα της ξανθόνης



αντίδραση 31: συνθετική πορεία για τα παράγωγα της φλουορενόνης

Το στάδιο της δεύτερης βενζουλίωσης δεν επιτυγχάνεται εύκολα, αφού το αντίστοιχο αρωματικό υπόστρωμα είναι απενεργοποιημένο, λόγω της παρουσίας της πρώτης βενζουλομάδας. Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση απαιτείται αρκετός χρόνος, ενώ η απόδοση της αντίδρασης είναι αρκετά μικρή (~10-20%).

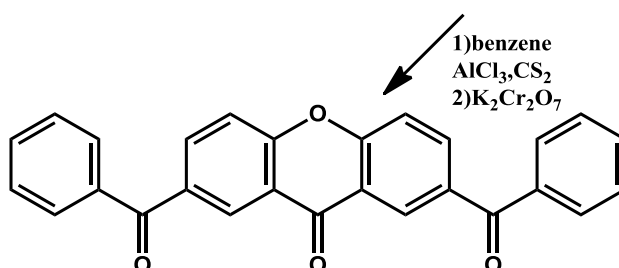
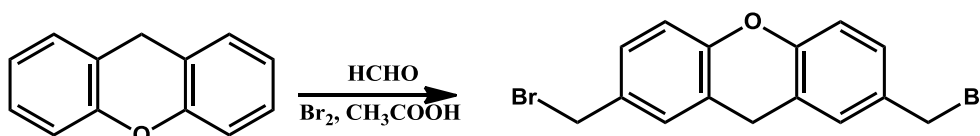
Γι αυτό το λόγο, εκτός από τη συνθετική πορεία που αναφέρεται για τη σύνθεση των διβενζουλιωμένων προϊόντων, δοκιμάστηκαν και άλλες, που είτε είχαν χαμηλότερη απόδοση, είτε δεν οδήγησαν στα επιθυμητά προϊόντα. Όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χλωριωμένο διαλύτη (CH_2Cl_2 , ή $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), η απόδοση της μειώθηκε, όπως επίσης και στην περίπτωση της διβενζυλίωσης του ξανθενίου.^[322]



αντίδραση 32: διβενζυλίωση ξανθενίου

Η αντίδραση βενζυλίωσης του φλουορενίου δεν οδήγησε σε απομόνωση καθαρού προϊόντος, με καταλύτη AlCl_3 ή ZnCl_2 , παρά το γεγονός πως στη βιβλιογραφία, αναφέρεται ότι έχει συντεθεί.^[319, 323-330]

Σε άλλη περίπτωση επιχειρήθηκε η προσθήκη βρωμομεθυλενομάδας στα αρχικά υποστρώματα (ξανθένιο ή φλουορένιο).^[331-334]

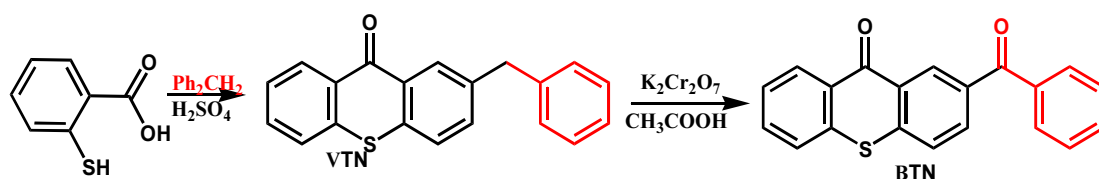


αντίδραση 33: εναλλακτική συνθετική πορεία διβενζουλιωμένων προϊόντων

Ο στόχος ήταν το διβρωμιωμένο παράγωγο να εισαχθεί σε βενζόλιο, με αντίδραση Friedel-Crafts και να οξειδωθεί τελικά προς τα επιθυμητά προϊόντα. Η μεθοδολογία αυτή απέδωσε το επιθυμητό ενδιάμεσο προϊόν, μόνο στην περίπτωση του ξανθενίου, αλλά δεν προτιμήθηκε σε σχέση με την αρχική

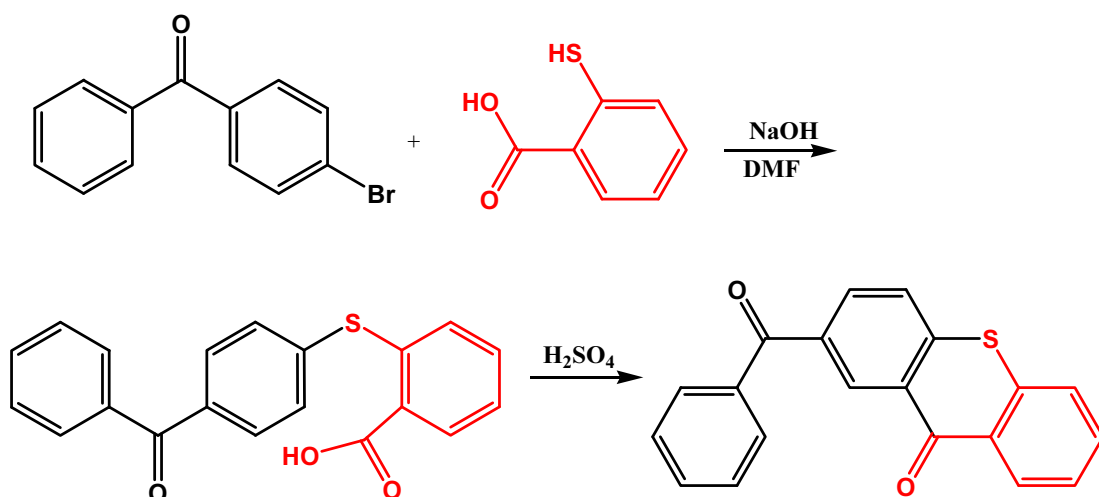
μεθοδολογία, καθώς λόγω του αριθμού των προσμίξεων, δεν υπήρξε αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Στην περίπτωση της 2-βενζουλοθειοξανθόνης, εφαρμόστηκε διαφορετική συνθετική πορεία, καθώς δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμο το θειοξανθένιο. Η πρώτη συνθετική προσέγγιση περιλαμβάνει τη σύζευξη του θειοσαλικυλικού οξέος με διφαινυλομεθάνιο σε πυκνό θειικό οξύ, οπότε λαμβάνεται το βενζυλιωμένο προϊόν.^[335-339] Το δεύτερο στάδιο αποτελεί μία αντίδραση οξειδωσης με διχρωμικό κάλιο, όπως και στις υπόλοιπες περιπτώσεις.



αντίδραση 34: συνθετική πορεία παρασκευής της 2-βενζουλοθειοξανθόνης μέσω διφαινυλομεθανίου

Σε αυτή την περίπτωση απομονώθηκε το βενζυλιωμένο προϊόν, όμως κατά την οξείδωση του προέκυψε μίγμα προϊόντων, πιθανώς λόγω του σχηματισμού παραπροϊόντων οξείδωσης του θείου. Η δεύτερη συνθετική προσέγγιση, περιλαμβάνει την πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση του βρωμίου της 4-βρωμοβενζοφαινόνης από το άτομο του θείου του θειοσαλικυλικού οξέος. Στη συνέχεια η κυκλοποίηση επιτυγχάνεται σε ισχυρά όξινες συνθήκες με H_2SO_4 .

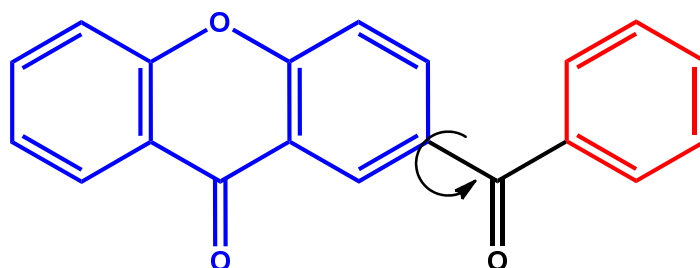


αντίδραση 35: συνθετική πορεία παρασκευής της 2-βενζουλοθειοξανθόνης μέσω της p-βρωμοβενζοφαινόνης

3.1.1. Θεωρητικός προσδιορισμός της βέλτιστης γεωμετρίας των ενώσεων

Το πειραματικό μέρος ξεκινά με τη σύνθεση των ενώσεων, αφού για τη διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος, απαιτείται προηγουμένως η απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος. Κατά αντίστοιχο τρόπο, για τη διεξαγωγή οποιασδήποτε θεωρητικής μελέτης, πρέπει να υπολογιστεί προηγουμένως η βέλτιστη διαμόρφωση της υπό μελέτη ένωσης.

Για παράδειγμα η 2-βενζοϋλοξανθόνη (BXN) συνίσταται από δύο επίπεδους δακτυλίους που συνδέονται μέσω ενός καρβονυλικού άνθρακα.



Εικόνα 13: δομή της 2-βενζοϋλοξανθόνης. Η βενζοϋλο-ομάδα είναι ικανή να περιστραφεί κατά 360°

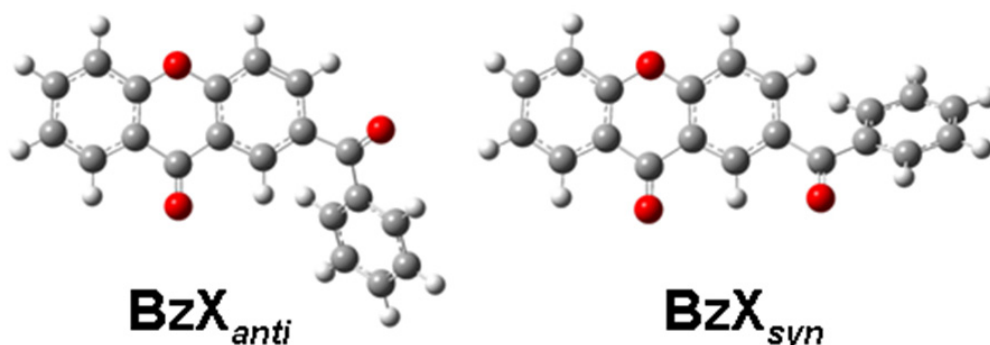
Η βενζοϋλο-ομάδα μπορεί να περιστραφεί κατά 360° σε σχέση με το δακτύλιο της ξανθόνης, επομένως θα πρέπει μέσω του ενεργειακού διαγράμματος διαμορφωμένων να εντοπιστεί το διαμορφομερές, που αντιστοιχεί στην ελάχιστη δυνατή ενέργεια.

Αυτό επιτυγχάνεται πραγματοποιώντας αρχικά ημι-εμπειρικούς υπολογισμούς (AM1-PM3), προκειμένου να εντοπιστούν τα διαμορφομερή με τη βέλτιστη γεωμετρία. Στη συνέχεια αυτά τα διαμορφομερή επανεξετάζονται, χρησιμοποιώντας μία DFT μεθοδολογία (B3LYP, ή M06-2X), η οποία αν και είναι πιο χρονοβόρα παρέχει πιο ακριβή αποτελέσματα.

Για τη 2-βενζοϋλοξανθόνη από τη μελέτη που περιγράφηκε, προέκυψαν δύο διαμορφομερή ελάχιστης ενέργειας (Εικόνα 14), τα οποία ονομάστηκαν BXN-anti και BXN-syn, υποδηλώνοντας τη συσχέτιση των δύο καρβονυλομάδων στο χώρο. Το άνοιγμα της δίεδρης γωνίας, που διέρχεται από τους δύο αρωματικούς δακτυλίους μέσω του καρβονυλικού άνθρακα, βρέθηκε $+29,2^\circ$ και $-29,2^\circ$ για το anti και syn διαμορφομερές, αντίστοιχα.

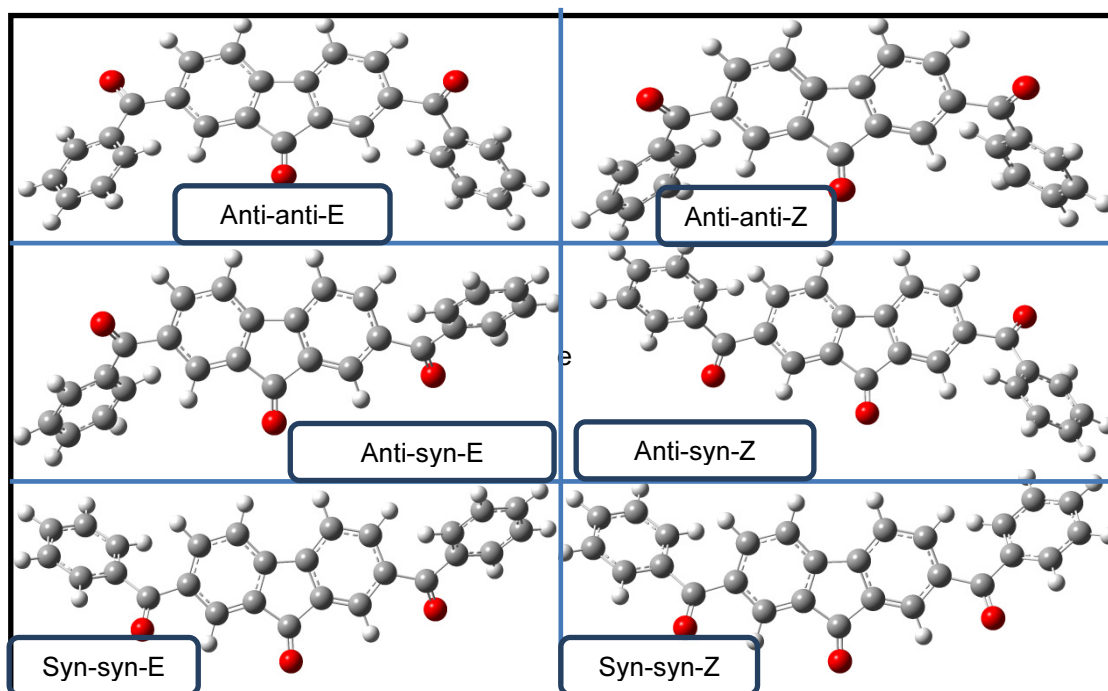
Μεταξύ των δύο, το anti διαμορφομερές είναι σταθερότερο κατά $1,1$ kcal/mol και αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο. Από αυτή τη διαφορά ενέργειας, μπορεί να υπολογιστεί η αναλογία ή ο πληθυσμός του κάθε διαμορφομερούς,

σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann. Για τη BXN η αναλογία anti:syn βρέθηκε περίπου 5:1. Οι υπόλοιποι θεωρητικοί υπολογισμοί που ακολουθούν, πραγματοποιήθηκαν σε αυτά τα δύο διαμορφομερή.



Εικόνα 14: η δομή των σταθερότερων διαμορφομερών της BXN

Για τις υπόλοιπες ενώσεις εφαρμόστηκε η ίδια μεθοδολογία. Οι μητρικές ενώσεις (φλουορενόνη, ξανθόνη...) αντιστοιχούν σε ένα διαμορφομερές. Σε όλα τα βενζοϋλο-παράγωγα, βρέθηκαν δύο διαμορφομερή ελάχιστης ενέργειας. Στα διβενζοϋλο-παράγωγα, όπως στην περίπτωση της DBFN, εντοπίστηκαν 6 διαμορφομερή ελάχιστης ενέργειας. Το σταθερότερο αντιστοιχεί σε αυτό που υπάρχει αντί συσχέτιση μεταξύ των τριών διαδοχικών καρβονυλομάδων, ενώ οι δακτύλιοι των βενζοϋλομάδων είναι σε διαφορετικό επίπεδο (E) (Εικόνα 15, anti-anti-E, πάνω αριστερά).



Εικόνα 15: η δομή των διαμορφομερών ελάχιστης ενέργειας (τοπικά ελάχιστα) της DBFN

3.2. Φωτοφυσική ανάλυση της βασικής κατάστασης των ενώσεων (στάδιο 1)

Ένα πείραμα φωτοχημείας κατά κανόνα περιλαμβάνει την ακτινοβολήση της υπό μελέτη ένωσης, την ανίχνευση των ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων και την καταγραφή της επίδρασης, που ασκούν διάφοροι παράγοντες (όπως πολικότητα διαλύτη, θερμοκρασία, προσθήκη αποσβεστών), σε αυτή ή τα προϊόντα της.

Οι βασικοί άξονες της μεθοδολογίας δεν διαφέρουν πολύ από αυτούς που χαρακτηρίζουν ένα κοινό πείραμα, με τη διαφορά πως σε αυτή την περίπτωση, οι αντιδράσεις-μεταβολές πραγματοποιούνται υπό την επίδραση φωτός και όχι με παροχή θερμικής ενέργειας.

3.2.1. Φασματοσκοπία απορρόφησης-εκπομπής

Το πρώτο στάδιο για τη φωτοχημική ανάλυση μιας ένωσης είναι η καταγραφή του **φάσματος απορρόφησης υπεριώδους – ορατού** (UV-vis). Αυτό παρέχει πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις της βασικής κατάστασης του μορίου. Παράλληλα με τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ), διακρίνεται σε ποια μήκη κύματος, η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ένωση είναι εφικτή (*αρχή Grotthuss-Draper*).

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται, δε θα πρέπει να απορροφά στο μήκος κύματος ακτινοβολήσης και είναι αδρανής ως προς την ένωση και τα δραστικά ενδιάμεσα, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Οι φυσικοχημικές ιδιότητές του, όπως η πολικότητα, πρέπει να ληφθούν υπόψη, καθώς ενδεχομένως να επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης.

Όπως συμβαίνει με τους διαλύτες, έτσι και κάθε είδος υλικό που μεσολαβεί μεταξύ της πηγής και του διαλύματος (*φίλτρα, φακοί εστίασης, φιάλη της αντίδρασης*), μπορεί να απορροφά ακτινοβολία και οι ιδιότητες του θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Πριν από κάθε πείραμα, θα πρέπει να γίνει έλεγχος της σύστασης της ατμόσφαιρας, κάτω από την οποία θα γίνει η ακτινοβολήση. Το οξυγόνο για παράδειγμα, είναι ένας **πολύ δραστικός αποσβέστης** μερικών συνηθισμένων ενδιάμεσων, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της

αντίδρασης και στα περισσότερα πειράματα, θα πρέπει να εξασφαλιστεί η απομάκρυνση του, με τη χρήση ενός αδρανούς αερίου (*Ar* ή *N₂*).

Κατά το σχεδιασμό ενός πειράματος φωτοχημείας είναι σημαντική η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης της ένωσης που ακτινοβολείται, καθώς και η χρονική διάρκεια του πειράματος. Η ιδανική συγκέντρωση πρέπει να είναι τόσο μεγάλη, ώστε να επιτρέπει την εξαγωγή ευκρινών αποτελεσμάτων και παράλληλα τόσο μικρή, που να ελαχιστοποιεί την πιθανότητα δευτερογενών ανεπιθύμητων αντιδράσεων.

Τα διαλύματα που μετρώνται, συνήθως έχουν τιμές οπτικής πυκνότητας (OD) μεταξύ 0,05 και 1, καθώς έτσι ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα που οφείλονται σε αποκλίσεις από το νόμο Lambert – Beer. Σε μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης το φως μπορεί να καθηλωθεί τοπικά σε ένα μέρος του διαλύματος και να οδηγήσει σε αυξημένη τοπική συγκέντρωση διεγερμένων μορίων, ευνοώντας έτσι την πραγμάτωση ανταγωνιστικών διμοριακών αντιδράσεων.

Ο χρόνος ακτινοβολήσης πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να επιτρέπει τον σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων, ενώ παράλληλα θα πρέπει να αποφεύγεται ο σχηματισμός δευτερευόντων προϊόντων. Μετατροπή της μητρικής ένωσης κατά 10% περίπου, θεωρείται επαρκής για τη λήψη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων.

Η μελέτη της **φασματοσκοπίας απορρόφησης** και **εκπομπής** είναι το αρχικό βήμα της φωτοχημικής ανάλυσης μίας ένωσης. Οι παράμετροι που μας ενδιαφέρουν είναι το **μήκος κύματος απορρόφησης** και ο **συντελεστής μοριακής απορρόφησης** κατά τη φασματοσκοπία υπεριώδους και το **μήκος κύματος**, καθώς και ο **χρόνος ζωής** ή η **κβαντική απόδοση του φθορισμού** κατά τη φασματοσκοπία εκπομπής.

Για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής της απλής κατάστασης και την κατασκευή του διαγράμματος **Stern-Volmer**, μπορούν να χρησιμοποιηθούν η ένταση ή ο χρόνος απόσβεσης του φθορισμού.^[179]

Στις επόμενες παραγράφους θα παρατεθούν τα αποτελέσματα και θα επιχειρηθεί μια σύγκριση των υπό μελέτη ενώσεων με τις αντίστοιχες πρότυπες, για τις οποίες παρατίθενται τιμές που αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία, καθώς και πειραματικές τιμές ανάλογα με την περίπτωση.

3.2.1.1. Χρωμοφόρο της φλουορενόνης

Η φλουορενόνη έχει μελετηθεί συστηματικά ως προς τη φωτοχημεία της βασικής της κατάστασης εδώ και πέντε δεκαετίες. Ανεξαρτήτως διαλύτη το φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης εμφανίζει δύο ππ* κορυφές. Η πρώτη στα 290 και η δεύτερη περίπου στα 310 nm. Έχει παρατηρηθεί επίσης και μια άλλη ασθενής κορυφή στα 380 nm περίπου, για την οποία υπάρχει διχογνωμία για το αν πρόκειται για ππ* ή ηπ* μετάβαση.^[129, 340]

Πίνακας 6: Φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης (οι τιμές αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία)

Διαλύτης	λ (log ϵ)		Διαλύτης	λ (log ϵ)		Διαλύτης	λ (log ϵ)	
CH ₃ CN	307 (3,00) 292 (3,29)	^[341-342]	C ₆ H ₁₂	311 (2,66) 291 (3,51)	^[341-342]	CH ₃ OH	307 (2,26) 292 (4,46) 385	^[340]
	380	^[129]		290 310 377	^[340]	i-PrOH	245 (4,56) 291 (3,56) 378 (2,43)	^[129]
THF	246 (4,58) 291 (3,61) 377 (2,41)	^[129]	CHCl ₃	247 (4,55) 293 (3,56) 375 (2,43)	^[129]			

Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι πολικός πρωτικός, το φάσμα απορρόφησης διευρύνεται. Αυτό υποδεικνύει ότι υπάρχει αλληλεπίδραση του καρβονυλίου της φλουορενόνης με το υδροξύλιο του διαλύτη.^[341-342]

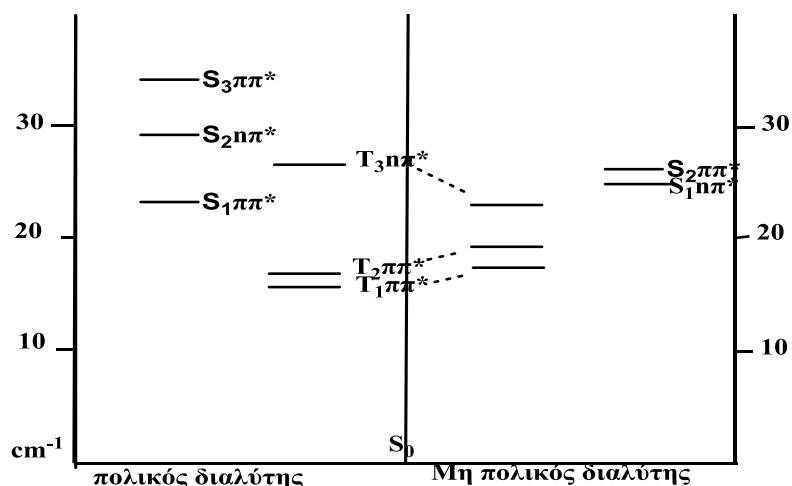
Πίνακας 7: τα χαρακτηριστικά του φάσματος εκπομπής της φλουορενόνης

Διαλύ- της	Βιβλιο γραφ.	λ_{max} (nm)	τ_F (ns)	Φ_F 10^{-3}	Βιβλιο γραφ.	λ_{max} (nm)	τ_F (ns)	Φ_E 10^{-3}	Βιβλιο γραφ.	λ_{max} (nm)	τ_F (ns)	Φ_E 10^{-3}
MeCN	^[341-342]	505	9,66		^[343]	510	16,5	27	^[344]	500		29
	^[75, 138]	520	18,7	32	^[137]		21	3,45	^[203]	508		11,4
	^[345]		19		^[346]		21,5					
C ₆ H ₁₂	^[344]	500		0,5	^[75, 138]	500	0,14	0,52	^[137]	495	0,14	1,2
	^[203]	460		1,2	^[347-348]	479						
i-PrOH	^[203]	522		16	^[347-348]	555		0,16				
CHCl ₃	^[129]	650		0,6								

Το μέγιστο της εκπομπής (λ_{max}) εντοπίζεται στην περιοχή **480-520 nm**, ενώ η ενέργεια της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης (E_s) έχει βρεθεί ότι είναι 63,5 kcal/mol.^[76] Το λ_{max} φθορισμού σε ακετονιτρίλιο εντοπίζεται στα 500-510 nm, ο χρόνος ζωής είναι μεταξύ 15-20 ns και η κβαντική απόδοση φθορισμού 20-30x10⁻³. Σε κυκλοεξάνιο η κβαντική απόδοση ελαττώνεται αισθητά ($\approx 1 \times 10^{-3}$), ενώ ο χρόνος ζωής μειώνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους, καθώς παρατηρείται αναστροφή των ενεργειακών σταθμών των απλών διεγερμένων καταστάσεων. Συγκεκριμένα σε πολικό μέσο η **S₁** της φλουορενόνης έχει **ππ*** χαρακτήρα, ενώ σε μη πολικό **ηπ*** (Εικόνα 16). Κατά το φθορισμό έχει παρατηρηθεί από τον Rani και τους συνεργάτες του και μία επιπλέον κορυφή

σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, την οποία απέδωσε στο φθορισμό του διαμερούς (excimer) της φλουορενόνης,^[341-342] όπως αποδείχθηκε όμως δεν ισχύει, καθώς πρόκειται για το φάσμα Raman του διαλύτη.^[343]

Η ενεργειακή κατανομή των χαμηλότερων διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων της φλουορενόνης σε πολικό και μη πολικό διαλύτη, μπορεί να δώσει μία εξήγηση για τις μεταβολές που παρατηρούνται και απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



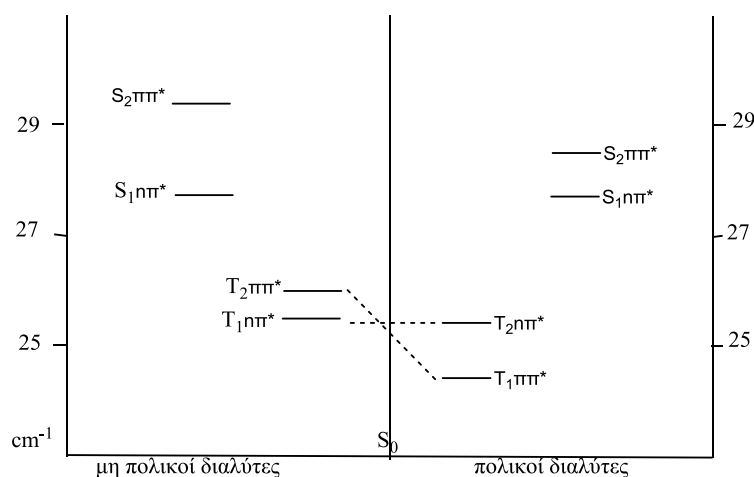
Εικόνα 16: το ενεργειακό διάγραμμα των χαμηλότερων ηλεκτρονιακών σταθμών της φλουορενόνης^[138, 340, 349]

Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά τη φωτοφυσική της φλουορενόνης, μετατοπίζοντας την ενέργεια της S_1 σε σχέση με την ενέργεια της πλησιέστερης τριπλής (T_3). Σε μη πολικούς διαλύτες η T_3 είναι κοντά στην S_1 και η μετάβαση $S \rightarrow T$ πραγματοποιείται κυρίως μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων, ενώ σε πολικούς διαλύτες η ενέργεια της T_3 αυξάνεται τόσο, ώστε η αλληλεπίδραση της με την S_1 να εξασθενεί σημαντικά. Σε κάθε περίπτωση η T_1 της φλουορενόνης παραμένει $\pi\pi^*$.^[195, 344]

Σε πολικούς διαλύτες η διασυστημική διασταύρωση λαμβάνει χώρα σχεδόν αποκλειστικά μεταξύ $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$. Αντίθετα σε μη πολικούς διαλύτες έχει βρεθεί ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο μηχανισμοί. Η θερμικά ανεξάρτητη διασυστημική διασταύρωση μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_2$ ή ακόμα και στην $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_1$. Παράλληλα έχει παρατηρηθεί και μία επιπλέον μετάβαση που έχει διαφορετικά κινητικά χαρακτηριστικά και αποδίδεται στην $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_3(n\pi^*)$ και ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πολικότητα του μέσου, μπορεί να καταστεί η κύρια οδός αποδιέγερσης της απλής κατάστασης της φλουορενόνης.^[75]

3.2.1.2. Χρωμοφόρο της ξανθόνης

Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει τη φωτοχημική συμπεριφορά της ξανθόνης, κυρίως ως προς το χαρακτήρα της T_1 κατάστασης. Η σειρά κατάταξης των χαμηλότερων απλών διεγερμένων καταστάσεων φαίνεται να παραμένει αμετάβλητη, όμως παρατηρείται αναστροφή μεταξύ των T_1 και T_2 , όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 17: το ενεργειακό διάγραμμα των χαμηλότερων διεγερμένων σταθμών της ξανθόνης^[131, 350-354]

Στην περίπτωση της ξανθόνης έχει παρατηρηθεί μία ασθενής εκπομπή σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες με χρόνο ζωής 1-10 ps, η οποία στις συνθήκες του φωτοπολυμερισμού, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.^[354-355]

3.2.1.3. Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης

Το μέγιστο της απορρόφησης της θειοξανθόνης εντοπίζεται στην περιοχή των 400-410 nm και η θέση της δεν επηρεάζεται έντονα από την πολικότητα του διαλύτη.^[86] Ο χρόνος ζωής της χαμηλότερης απλής διεγερμένης κατάστασης (τ_S) έχει υπολογιστεί στα 2 ns^[355] σε ακετονιτρίλιο.

Πίνακας 8: φωτοχημικά χαρακτηριστικά της θειοξανθόνης

Διαλύτης		τ_F (ns)	Φ_F 10^{-3}		λ_{max} (nm)	τ_F (ns)	Φ_F 10^{-3}		τ_F (ns)	Φ_F 10^{-3}
CH ₃ CN	^[346, 356-357]	0,07	4,1	^[358]	407	0,13	6,0	^[356]	0,07	0,13
C ₂ H ₆ O ₂	^[356-357]	4,6	230							
C ₆ H ₁₄	^[356]		0,1							
THF	^[356-357]		0,62							
CH ₃ OH	^[356-357]	2,6	120	^[358]	410	2,6		^[356]	4,8	250
C ₆ H ₆	^[356]	0,26	0,12							

Οι χαμηλότερες διεγερμένες απλές καταστάσεις της θειοξανθόνης, είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους με αποτέλεσμα η φωτοχημεία της να επηρεάζεται έντονα από την πολικότητα του διαλύτη. Αυτό αποδίδεται στην ελάττωση της ταχύτητας του *i.c.* μεταξύ $S_1 \rightarrow S_0$, σε πολικούς διαλύτες, σε τέτοιο βαθμό ώστε να παρατηρείται σημαντική αύξηση της κβαντικής απόδοσης φθορισμού ανάλογα με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και την αύξηση της πιθανότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.^[357-358]

Ένα τέτοιο μοντέλο, που βασίζεται στην ενεργειακή εγγύτητα των απλών διεγερμένων καταστάσεων (S_{np^*}) και ($S_{\pi\pi^*}$), που έχει σαν επακόλουθο την αυξημένη δονητική σύζευξη σε πολικό περιβάλλον δεν μπορεί να εξηγήσει την υπερταχεία διαδικασία της *i.c.* (*υπο-πικοδευτερόλεπτα*). Στη σύγχρονη φωτοφυσική και φωτοχημεία, οι ταχύτερες διαδικασίες εσωτερικής μετατροπής (*διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας*) θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα σε περιοχές κωνικών τομών (CI, conical intersections), δηλαδή περιοχών εκφυλισμού της ενέργειας μεταξύ ηλεκτρονικών καταστάσεων, που συνήθως εμφανίζουν παραμορφωμένες μοριακές δομές.

Η ανάπτυξη των κβαντομηχανικών υπολογισμών των διεγερμένων καταστάσεων τα τελευταία χρόνια αποτελεί το βασικότερο εργαλείο για των προσδιορισμό των κωνικών τομών. Στην περίπτωση της θειοξανθόνης από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε επίπεδο CASPT2//CASSCF(13/12), βρέθηκε ότι στην αέρια φάση η S_{np^*} διεγερμένη κατάσταση συνδέεται με τη βασική (S_0) μέσω δυο κωνικών τομών, ενώ η $S_{\pi\pi^*}$ δεν συνδέεται με καμιά και ουσιαστικά είναι η κατάσταση από την οποία προέρχεται ο φθορισμός.

Σε μη πολικούς διαλύτες οι δύο καταστάσεις πλησιάζουν ενεργειακά αρκετά, οπότε αυξάνεται το ποσοστό της εσωτερικής μετατροπής μέσω της εύκολης αποίκησης της κωνικής τομής από την S_{np^*} κατάσταση. Παράλληλα ο φθορισμός είναι αμελητέος. Σε πολικούς όμως διαλύτες η $S_{\pi\pi^*}$ σταθεροποιείται περισσότερο από την S_{np^*} , με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ενεργειακό φράγμα μεταξύ τους, που οδηγεί σε σημαντική μείωση της κβαντικής απόδοσης της εσωτερικής μετατροπής, καθώς καθίσταται πλέον, λιγότερο προσβάσιμο μονοπάτι αποδιέγερσης, μέσω της S_{np^*} κατάστασης και συνεπάγεται την αύξηση της συμμετοχής του φθορισμού κατά την αποδιέγερση της απλής κατάστασης.^[359-360]

3.2.1.4. Χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης^[223, 243]

Στην περίπτωση της βενζοφαινόνης δεν παρατηρείται φθορισμός σε συνθήκες περιβάλλοντος και το φάσμα απορρόφησης της αποτελείται από δύο κύριες κορυφές. Η πρώτη στα 250 nm δεν μετατοπίζεται ιδιαίτερα με την μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη και έχει ππ* χαρακτήρα, ενώ η δεύτερη που εντοπίζεται στην περιοχή 330-350 nm, έχει ηπ* χαρακτήρα και επηρεάζεται αρκετά από το μέσο διάλυσης.

Πίνακας 9: το φάσμα απορρόφησης της βενζοφαινόνης

Διαλύτης	λ (nm)	$\log \epsilon$
CH ₃ CN	250,3	4,19
	341,5	2,16
C ₆ H ₁₄	248,2	4,3
	345,4	2,05
R-OH	251,5	4,27
	331,3	2,18

3.2.1.5. Πειραματικά αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της μελέτης των ενώσεων με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους, συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: σύνοψη των φασμάτων απορρόφησης

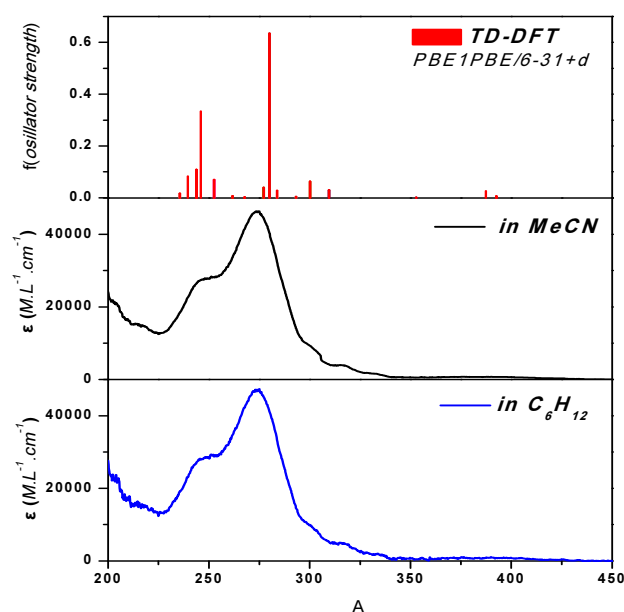
ΞΑΝΘΟΝΗ (XN)											
CH ₃ CN			C ₆ H ₁₂			CH ₃ OH			C ₆ H ₆		
λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$
338	6540	3,816	335	9390	3,973				342	14500	4,160
328	5660	3,753	329	5770	3,761				330	11650	4,066
285	4010	3,603	321	5775	3,762						
275s	3600	3,556	308s	2490	3,396						
259	11980	4,078	282	3650	3,562						
237	39280	4,594	271	2430	3,386						
233s	36580	4,563	256	11620	4,065						
205	18130	4,258	236	38440	4,585						
			232	35230	4,547						
2-BENZOΪΛΟΞΑΝΘΟΝΗ (BXN)											
CH ₃ CN			C ₆ H ₁₂			CH ₃ OH			C ₆ H ₆		
λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$
337	5380	3,731	335	11030	4,043				341	4220	3,625
327	4790	3,680	321	7690	3,886				328	3940	3,596
296s	5840	3,766	293	10030	4,001						
274s	25000	4,398	273	38240	4,583						
255	39710	4,599	254	52310	4,719						
219s	21320	4,329	217	37810	4,578						
2,7-DIBENZOΪΛΟΞΑΝΘΟΝΗ (DBXN)											
CH ₃ CN			C ₆ H ₁₂			CH ₃ OH			C ₆ H ₆		
λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$	λ	ϵ	$\log \epsilon$
			360	184	2,264	355	775,1	2,889			
337	2190	3,340	335	2260	3,408	336	3540	3,549			
326	2165	3,335	322	2005	3,302	323	3552	3,551			
300	6475	3,811	297	6590	3,819	300	9423	3,974			
			288	9210	3,964						
281	10660	4,028	279	15850	4,200	281	19920	4,299			
255	14720	4,168	253	18880	4,252	255	27310	4,436			

ΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ (FN)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
396	234	2,369							401	287	2,454
376	236	2,373	377	327	2,515	329	649	2,812	382	318	2,502
323	914	2,961	320	484	2,685	322	884	2,947	327	835	2,979
			312	604	2,781	314	1148	3,060	312	1530	3,238
307	1650	3,217	305	1710	3,233	307	1445	3,160			
293	3330	3,522	292	3180	3,502	293	2673	3,427			
282	2420	3,384	281	2375	3,376	283	1964	3,293			
256	123640	5,092	256	62660	4,797	256	62660	4,797			
249	82980	4,919	248	42480	4,628	248	42480	4,628			
2-BENZOΪΛΟΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ (BFN)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
									423s	389	2,605
392	804	2,905							399	774	2,889
377	860	2,934	377	1000	2,999	380	850	2,929	383	844	2,926
330	1965	3,293	329	2160	3,335	332	1980	3,297	335s	2220	3,347
316	4740	3,676	314	4780	3,679	316	4580	3,661	320	5000	3,700
			298	7254	3,861						
274	47350	4,675	273	43850	4,642	275	44500	4,648			
247	28080	4,448	251	25180	4,401	247	26850	4,429			
217	15340	4,186	219	16130	4,208						
2,7-DIBENZOΪΛΟΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ (DBFN)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
395	1740	3,241	417	809	2,908						
379	1860	3,270	380	2050	3,312						
338	5680	3,754	336	5000	3,699	338	5712	3,757			
323	9465	3,976	321	7830	3,894	322	10600	4,025			
306s	17300	4,238	303s	10000	4,000						
284	10920	4,038	282	50800	4,706	284	50800	4,706			
247	3830	3,583	246	20760	4,317	248	19570	4,292			
BENZOΦΑΙΝΟΝΗ (BP)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
340	185	2,267							346	129	2,111
250	18150	4,259									
ΘΕΙΟΞΑΝΘΟΝΗ (TN)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
381	7200	3,857	380	9070					383	7300	3,863
366	6130	3,787	362	6610					367	6000	3,778
301	4870	3,688	300	7590					302	5630	3,751
289	5410	3,733	288	5260					290	5710	3,757
257	47140	4,673	256	46060							
222	20360	4,309	223	20950							
217	16510	4,218	217	17630							
2-BENZOΪΛΟΘΕΙΟΞΑΝΘΟΝΗ (BTN)											
CH₃CN			C₆H₁₂			CH₃OH			C₆H₆		
λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε	λ	ε	log ε
380	4560	3,659	378	3820	3,582	380	4050	3,607	381	3130	3,496
366	4490	3,652	361	3360	3,526				365	3000	3,476
324	13360	4,126	322	10200	4,009	325	11386	4,056	326	8330	3,921
292	8260	3,917	292	6780	3,831	292	9160	3,962	294	5740	3,759
258	22840	4,359	256	21130	4,325	258	28500	4,455			
			234	14020	4,147	234	15730	4,197			

Τα φάσματα σε βενζόλιο ελήφθησαν στην περιοχή 300-500 nm, λόγω της απορρόφησης του διαλύτη στην περιοχή των 200-300 nm. Για τη BFN υπάρχουν και βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία ταυτίζονται με αυτά που αναφέρονται στην παρούσα διατριβή.^[321]

3.2.2. Θεωρητική μελέτη της φωτοχημείας της βασικής κατάστασης

Για κάθε ένωση πραγματοποιήθηκε θεωρητική μελέτη, με σκοπό τον υπολογισμό της βέλτιστης διαμόρφωσης τους, στη βασική της κατάσταση. Για τις δομές που προέκυψαν από τη μεθοδολογία DFT B3LYP, με ομάδα βάσης 6-31Gd, υπολογίστηκαν οι τιμές ενέργειας των απλών και τριπλών διεγερμένων καταστάσεων, με τη χρονικά εξαρτώμενη μέθοδο (TD-DFT) σε επίπεδο B3LYP/6-31G+d ή PBE1PBE/631G+d. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με αυτή τη μεθοδολογία, μπορούν να αξιοποιηθούν προσομοιώνοντας το φάσμα απορρόφησης των ενώσεων. Η μεθοδολογία PBE1PBE αποδείχτηκε πιο ακριβής σχεδόν σε κάθε περίπτωση.

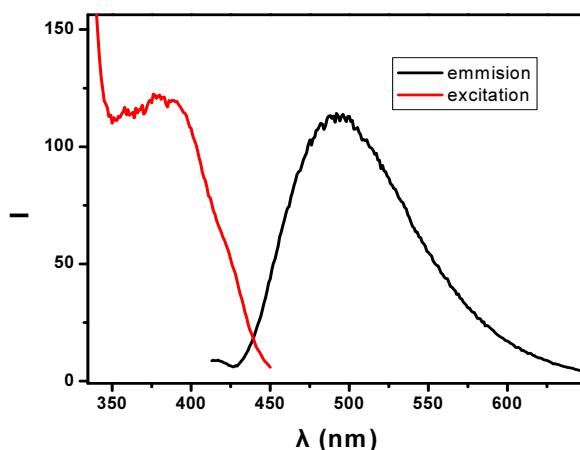


Εικόνα 18: προσομοίωση του φάσματος απορρόφησης της BFN (πάνω διάγραμμα) σε σύγκριση με τα πειραματικά σε MeCN (μεσαίο) και κυκλοεξάνιο (κάτω διάγραμμα).

Όπως παρατηρείται ενδεικτικά και στην περίπτωση της BFN, οι θεωρητικοί υπολογισμοί προσεγγίζουν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των anti και syn διαμορφομερών, ενώ κρίνοντας από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται ότι και τα δύο σταθερά διαμορφομερή συνεισφέρουν σε ένα ποσοστό στο τελικό αποτέλεσμα.

3.2.3. Φθορισμός και απόσβεση της απλής διεγερμένης κατάστασης από την TEA

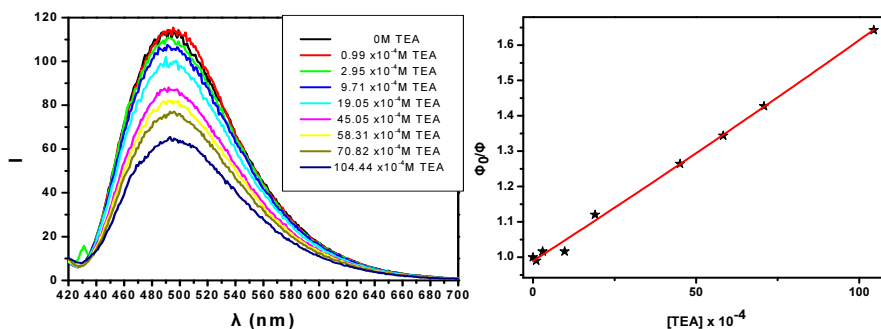
Τα παράγωγα της ξανθόνης δεν φθορίζουν, όπως άλλωστε και η ξανθόνη. Οι φλουορενόνες και οι θειοξανθόνες φθορίζουν μόνο σε MeCN. Η απόσβεση του φθορισμού μέσω μεταφοράς φορτίου γίνεται με δύο μηχανισμούς, είτε μέσω πλήρους μεταφοράς φορτίου, είτε μέσω σχηματισμού ενός exciplex. Στην πρώτη περίπτωση η ΔG της διαδικασίας προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης Rehm-Weller, η δε κινητική της περιγράφεται με τη θεωρία Marcus. Ο δεύτερος μηχανισμός αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός μερικά φορτισμένου συμπλόκου μεταξύ του δότη και του αποδέκτη $[A^{\delta-}\Delta^{\delta+}]$, στο οποίο η ενέργεια διέγερσης κατανέμεται ανάμεσα στα δύο μόρια, ανάλογα με την πολικότητά του ενδιάμεσου συμπλόκου.^[361]



Εικόνα 19: φάσμα φθορισμού της BFN σε CH₃CN υπό ατμόσφαιρα O₂ με $\lambda_{exc}=377$ nm

Για τη φλουορενόνη, η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της απλής διεγερμένης κατάστασης από την TEA έχει βρεθεί $k_{q,TEA} = 7-8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$,^[345, 347] με αναλογία $k_q/k_s = 141$ σε πολικό μέσο και 6 σε μη πολικό, όπου k_s : η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της S₁ απουσία αποσβέστη.^[344]

Αυτό υποδεικνύει ότι η τριαιθυλαμίνη **αποσβένει ταχύτατα** την απλή διεγερμένη κατάσταση σε πολικούς διαλύτες. Παρόμοια μελέτη σε μίγμα MMA:MeCN έχει δώσει τιμή $1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ενώ σε μίγμα βενζολίου-MMA η αντίστοιχη τιμή βρέθηκε $4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[345] με $k_q/k_s=22,4$,^[344] Η διαφορά αυτή οφείλεται στην αναστροφή των χαμηλότερων ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών σε συνάρτηση με την πολικότητα του διαλύτη.



Εικόνα 20: απόσβεση του φθορισμού της BFN από την TEA (αριστερά) και υπολογισμός της $k_{q,s}$ (δεξιά)

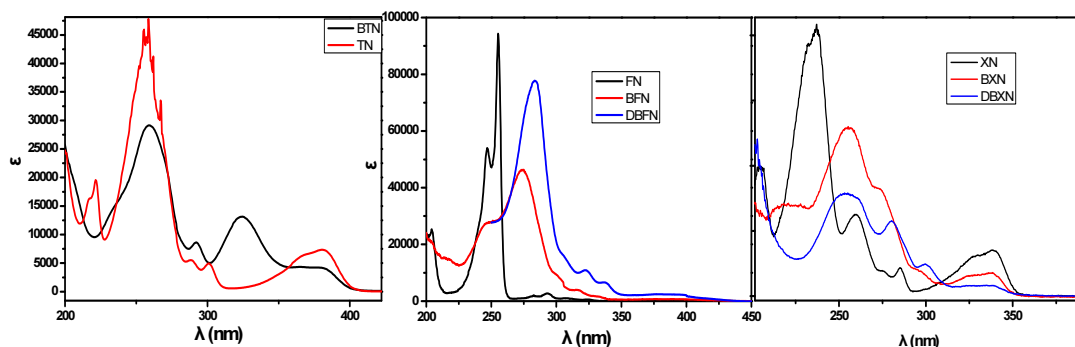
Για τη BFN η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της απλής από την TEA, υπολογίστηκε μέσω της κλίσης του διαγράμματος Stern-Volmer και βρέθηκε $5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ σε MeCN. Αξίζει να σημειωθεί ότι το οξυγόνο δεν αποσβένει σχεδόν καθόλου το φθορισμό της BFN.

3.2.4. Αποτίμηση των αποτελεσμάτων της φωτοχημικής-φωτοφυσικής μελέτης της βασικής κατάστασης

Κατά το πρώτο στάδιο της εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού **απορροφάται ακτινοβολία** από τον εκκινητή. Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε κατά το φωτοπολυμερισμό στη συγκεκριμένη μελέτη, εκπέμπει πολυχρωματική ακτινοβολία, με μέγιστο στην περιοχή των 366 nm και μία μικρότερης έντασης εκπομπή στα 325 nm. Μεγαλύτερη απορρόφηση σε αυτές τις δύο περιοχές συνεπάγεται **αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των δραστικών ενδιάμεσων**, άρα η φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων, εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης τους, σε αυτά τα μήκη κύματος.

Μεταξύ των ενώσεων που μελετήθηκαν, οι θειοξανθόνες εμφανίζουν εντονότερη απορρόφηση στην περιοχή εκπομπής της λάμπας ακτινοβολίας. Στις φλουορενόνες η απορρόφηση ελαττώνεται κατά ένα τέταρτο περίπου, ενώ στις ξανθόνες μειώνεται κατά πολύ περισσότερο. Ενδεικτικά, συγκρίνοντας τα μονο-βενζοϋλο-παράγωγα στα **366 nm** η **BTN** έχει μοριακό συντελεστή απορρόφησης (ϵ) 4300, η **BFN** 1100 και η **BXN** $150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Αν συγκριθούν οι διχρωμοφορικές ενώσεις με τις αντίστοιχες μητρικές (Εικόνα 22), ως προς την απορρόφηση τους στα 366 nm, η **BTN** έχει μικρή μείωση της απορρόφησης σε σχέση με τη θειοξανθόνη, ταυτόχρονα όμως παρατηρείται σημαντική αύξηση στα 325 nm, επομένως, αθροιστικά **δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση**.



Εικόνα 21: σύγκριση φασμάτων απορρόφησης των ενώσεων σε CH_3CN .

Η απορρόφηση των βενζοϋλοφλουορενονών **αυξάνεται σημαντικά** σε σχέση με την φλουορενόνη, ιδίως στην περίπτωση της DBFN. Οι υποκατεστημένες ξανθόνες εμφανίζουν **χαμηλότερη απορρόφηση** σε σχέση με την ξανθόνη, τέλος για κάθε ένωση παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης σε σύγκριση με τη βενζοφαινόνη στα 366 nm.

Μία επιθυμητή ιδιότητα των εμπορικά αξιοποιήσιμων φωτοεκκινητών, είναι να απορροφούν **στην περιοχή του ορατού**, ώστε η φωτοβόληση να πραγματοποιείται σε περιοχή ακτινοβολίας, που αντιστοιχεί σε μικρότερη ενέργεια. Στη συγκεκριμένη μελέτη αυτό επιτυγχάνεται **μόνο στα παράγωγα της φλουορενόνης**, ενώ αντίθετα σε κάθε άλλη περίπτωση, η απορρόφηση ελαττώνεται σε σχέση με τις αντίστοιχες μητρικές ενώσεις.

Ο φθορισμός είναι μία ανταγωνιστική διαδικασία ως προς το φωτοπολυμερισμό, αφού αποτελεί μια εναλλακτική οδό αποδιέγερσης της S_1 κατάσταση. Η S_1 αποσβάνεται και από τον συνεκκινητή, στην περίπτωση των φλουορενονών, κάτι το οποίο επίσης λειτουργεί ανταγωνιστικά προς την επιθυμητή πορεία. Οι ξανθόνες δεν εμφανίζουν καθόλου φθορισμό, κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι πρόκειται για $^3\text{ηπ}^*$ κετόνες. Επομένως για αυτές τις ενώσεις, αυτές οι δύο παρεμποδιστικές διαδικασίες είναι αμελητέες.

Στην περίπτωση των θειοξανθονών και των φλουορενονών η κβαντική απόδοση φθορισμού (ϕ_{fl}) **επηρεάζεται έντονα από την πολικότητα** του διαλύτη και στις συνθήκες της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού η ϕ_{fl} εκτιμάται ότι έχει αρκετά χαμηλή τιμή ($\phi_{\text{fl}} < 10^{-2}$). Επομένως για αυτά τα παράγωγα αναμένεται η παρεμποδιστική δράση των δύο αυτών ανταγωνιστικών διαδικασιών, να είναι μικρή, όμως όχι αμελητέα.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω: **το παράγωγο της θειοξανθόνης εμφανίζει καλύτερες ιδιότητες απορρόφησης** σε σχέση με τους υπόλοιπους εκκινητές. Ωστόσο, στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται κατά τον φωτοπολυμερισμό, **οι φλουορενόνες δεν αναμένεται να έχουν σημαντική διαφορά με τις θειοξανθόνες**, ως προς την απορρόφηση τους. Στα παράγωγα της φλουορενόνης παρατηρείται, αναλογικά, **η μεγαλύτερη αύξηση της απορρόφησης** σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μητρικά χρωμοφόρα, ιδίως στην περίπτωση της DBFN, επομένως στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη απόδοση οι **φλουορενόνες** και οι **θειοξανθόνες**, σε σχέση με τις ξανθόνες. Αυτό αντισταθμίζεται μερικώς για τα παράγωγα της ξανθόνης, καθώς σε αυτά αναμένονται λιγότερες απώλειες κατά το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης (isc), λόγω της έλλειψης φθορισμού.

3.3. Παλμική φωτόλυση laser-μελέτη της τριπλής κατάστασης των ενώσεων (στάδιο 2)

Το δεύτερο στάδιο μίας φωτοχημικής μελέτης είναι η ανίχνευση και η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ή των τελικών προϊόντων της αντίδρασης. Αυτό μπορεί να γίνει με συμβατικές φασματοσκοπικές μεθόδους (UV, IR, NMR...) προσαρμοσμένες στις ιδιαιτερότητες των φωτοχημικών προϊόντων. Τα ενδιάμεσα που παράγονται σε τέτοιου είδους διεργασίες, είναι συνήθως τριπλές καταστάσεις, ρίζες και ιόντα τα οποία είναι βραχύβια και είναι δύσκολο να ανιχνευτούν με συμβατικές μεθόδους.

Υπάρχουν δύο τρόποι για να επιτευχθεί αυτό. Ο πρώτος είναι έμμεσος και έγκειται στην παγίδευση τους από κάποιο κατάλληλο αντιδραστήριο, ενώ η ανίχνευση πραγματοποιείται μέσω των προϊόντων, που προκύπτουν από την αλληλεπίδρασή τους. Ο δεύτερος τρόπος ανίχνευσης είναι με φασματοσκοπία **laser flash photolysis**, ή με **φασματοσκοπία ESR** (στην περίπτωση ριζών). Σε αυτή την περίπτωση η ανίχνευση είναι **άμεση** και το εύρος της χρήσης της μεθόδου εξαρτάται πρωτίστως από το **χρόνο απόκρισης** της συσκευής και το **χρόνο ζωής των ενδιάμεσων**. Μία συνηθισμένη συσκευή LFP μπορεί να ανιχνεύσει ενδιάμεσα με χρόνο ζωής μερικών μόνο *nanοδευτερολέπτων*, ενώ υπάρχει η κατάλληλη τεχνολογία που επιτρέπει τη συρρίκνωση του χρόνου απόκρισης της συσκευής, μέχρι την τάξη των *femto-δευτερολέπτων*.

Με τη φασματοσκοπία LFP προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά τα χαρακτηριστικά της τριπλής κατάστασης (στάδιο 2, §1.2), παράλληλα αντλούνται πληροφορίες και για τα στάδια 3-7. Ο στόχος των πειραμάτων είναι η καταγραφή και η σύνδεση των φωτοχημικών ιδιοτήτων που μελετώνται, με τη φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων και η αντιστοίχιση των ιδιοτήτων τους με τα χρωμοφόρα από τα οποία αποτελούνται. Στις επόμενες παραγράφους (§3.3.1-4), η ανάλυση θα πραγματοποιηθεί, παραθέτοντας βιβλιογραφικά δεδομένα για τα μητρικά χρωμοφόρα και πειραματικά για τις διχρωμοφορικές ενώσεις, αναλύοντας εκτενέστερα, ενδεικτικά τη BFN (§3.3.5.1-4).

Η συσκευή, οι τεχνικές και οι πιο συνήθεις μετρήσεις παρουσιάστηκαν συνοπτικά στο κεφάλαιο §2.3, επομένως στις επόμενες παραγράφους θα γίνει μία πιο λεπτομερής περιγραφή μόνο για τις πιο σύνθετες μετρήσεις.

3.3.1. Χρωμοφόρο της φλουορενόνης (FN)

Η τριπλή κατάσταση της φλουορενόνης έχει μελετηθεί ενδελεχώς και στον ακόλουθο Πίνακα παρατίθενται ορισμένες ενδεικτικές τιμές από επιλεγμένη βιβλιογραφία, για ορισμένες παραμέτρους που καθορίζουν τις φωτοχημικές της ιδιότητες και τη δραστικότητα της.

Η T_1 - T_n απορρόφηση της φλουορενόνης εμφανίζει μέγιστο στα $\lambda_{\max}=425 \text{ nm}$ με συντελεστή μοριακής απορρόφησης $6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής $\Phi_T=0,45$ και χρόνο ζωής τριπλής κατάστασης $\tau_T=30 \mu\text{s}$ σε ακετονιτρίλιο. Σε κυκλοεξάνιο παρατηρείται $\lambda_{\max}=430 \text{ nm}$ με κβαντική απόδοση σχηματισμού $\Phi=1$ και με παρόμοιο χρόνο ζωής όπως στο ακετονιτρίλιο. Η ενέργεια της τριπλής είναι μεταξύ **50-53 kcal/mol**.

Η τριαιθυλαμίνη είναι ικανός αποσβέστης της τριπλής κατάστασης ($k_q \sim 10^7$), όχι όμως και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας ($k_q \sim 10^4$ - 10^5). Ο χρόνος σχηματισμού τριπλής έχει βρεθεί 0,14 ns σε κυκλοεξάνιο και 12,5 ns σε ακετόνη.^[134]

Πίνακας 11: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της FN

	T-T absorption				Φ_T		τ_T (μ s)		k_{ISC} $\times 10^5$		k_{IC} $\times 10^7$		$K_{q,7}$ $\times 10^7$	$K_{q,5}$ $\times 10^5$	E_T		
	nm	Βιβλ.	nm	Βιβλ.		Βιβλ.		Βιβλ.		Βιβλ.		Βιβλ.	I EA [76]	MMA	Βιβλ	kcal/ mol	Βιβλ
CH ₃ CN	285	[137, 362]	360	[178]	0,46	[137-138]	65	[137]	2,5	[75, 138]	2,7	[75, 138]	0,47	2,51	[363]	53	[202]
	318	[130, 137, 362]	430	[76, 178]	0,48	[75]	29	[178]	2,2	[137]	2,3	[138]		0,01	[355]	50,7	[346]
	387	[137, 362]	600	[178]	0,44	[195]	70	[355]								50,2	[76]
	425	[130, 137, 362]	421	186-187	0,34	[343]	23	[362]									
	600	[137, 362]															
	630	[130, 137, 362]															
C ₆ H ₁₂	288	[137, 362]	360	[178]	1,0	[137]	22	[362]	7,1	[75, 138]			0,1			53,3	[81, 343, 355, 365]
	323	[137, 362]	430	[178]	0,99	[138, 364]			5,0	[137]						53	[364, 366-367]
	387	[137, 362]	600	[137, 178]	1,03				6,6	[347]							
	435	[137, 362]															
	610	[137, 362]															
	650	[137, 362]															
C ₆ H ₆			425	[76, 178]	0,93 0,88	[76, 81, 178, 347, 364]	60	[178]	3,1 3,3	[347]	2,0	[347]	0,16			50,4	[343]
AcCH ₃					0,77	[347]			8,5	[347]	2,1 2,0	[137]					
Αλλοι					0,77	[345]										50,3 THF	[173]

T-T absorption: κορυφές του φάσματος απορρόφησης της τριπλής κατάστασης, **Φ_T :** κβαντική απόδοση τριπλής κατάστασης, **τ_T :** χρόνος ζωής τριπλής κατάστασης, **k_{ISC} :** σταθερά ταχύτητας isc S-T, **k_{IC} :** σταθερά ταχύτητας της ic, **$K_{q, TEA}$:** σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης από την τριαιθυλαμίνη, **$K_{q, MMA}$:** σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης από το μονομερές, **E_T :** ενέργεια της τριπλής κατάστασης

3.3.2. Χρωμοφόρο της ξανθόνης (XN)

Επίπεδα και άκαμπτα μόρια όπως η ξανθόνη, εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές διασυστημικής διασταύρωσης (isc) σε σχέση με αντίστοιχα μη-επίπεδα μόρια. Στην περίπτωση της ξανθόνης το isc προς την τριπλή κατάσταση, πραγματοποιείται με ταχύτητα της τάξης των 10 ps και σε πολικούς διαλύτες μπορεί να γίνει ακόμα ταχύτερο.^[350]

Η τριπλή κατάσταση της ξανθόνης εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 625-630 nm, με κβαντική απόδοση σχηματισμού $\Phi=1$ και χρόνο ζωής $\tau_T=10$ μ s σε ακετονιτρίλιο. Σε κυκλοεξάνιο εμφανίζεται με $\lambda_{max}=605-610$ nm, χρόνο ζωής 25-30 μ s και επίσης 100% κβαντική απόδοση.

Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της ξανθόνης είναι υψηλή (73-75 kcal/mol), με συνέπεια το μονομερές να δρα ως αποσβέστης της τριπλής της κατάστασης μέσω μεταφοράς ενέργειας.

Πίνακας 12: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της XN

	T-T λ_{\max} (nm)	ϵ_T	Φ_T	τ_T (μ s)	E_T (kcal/mol)	3K_q $\times 10^9$ TEA	3K_q $\times 10^{10}$ MMA
CH ₃ CN	631 ^[131] 627 ^[133] 620 ^[173]		0,95 ^[133] 1 ^[355]	17,9 ^[76] 8,3 ^[368] 4,8 ^[355]	74,3 ^[346, 355] 73,4 ^[369]	1-2	1,2 ^[355, 363]
C ₆ H ₁₂	610 ^[76, 362] 605 ^[76] 623 ^[131]	5300 6480	1 ^[76] 0,02 ^[362]	50 ^[76] 22 ^[368]	74,2 ^[81, 365] 73,8 ^[204]		
C ₆ H ₆	649 ^[133]		0,074 ^[133]				
ROH	615 ^[350] 610 ^[354, 362] 613 ^[131]	13500		1,3 ^[368] 0,37 ^[362]	70,9 ^[81]		
AcOEt	633 ^[370] 629 ^[131]	9500	0,9 ^[370]	1,2 ^[370]	73,2 ^[370]		
CCl ₄	655 ^[350, 368]		0,97 ^[368, 371]		74,1 ^[173]		

3.3.3.Χρωμοφόρο της θειοξανθόνης (TN)

Τα φωτοχημικά-φωτοφυσικά χαρακτηριστικά της θειοξανθόνης που αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 13: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της TN

διαλύτης	T-T/ ϵ_T (nm)	Φ_T (gsd)	τ_T (μ s)	E_T kcal/mol	k_{isc} (10 ⁵)	3K_q $\times 10^9$ TEA	3K_q $\times 10^6$ MMA
CH ₃ CN	620 ^[210, 362] 625 ^[173, 362] 630 ^[86]	0,66 ^[372] 0,99 ^[355]	6,7 ^[358] 28 ^[355] 73 ^[362]	63,7 ^[346] 69 ^[355] 65,5 ^[355, 369] 66,2 ^[372]		2,4 (TEOHA) ^[358] 1 ^{Κq} =6,1 ^[358] 5,3(DMA) ^[210]	7,1 ^[358] 15 ^[355]
C ₆ H ₁₂	650/3x10 ⁴ 650/2,6x10 ⁴ ^[76] 650/3x10 ⁴ ^[86, 362]	0,85 ^[372] 1 ^[76, 362]	0,83 ^[76]	65,5(ππ*) [76, 81, 210, 365]			
CH ₃ OH	620 (t-BuOH) ^[362]	0,56 ^[372]	13,3 ^[358]			0,9 (TEOHA) ^[358]	
C ₆ H ₆	650 ^[210]		6,4 ^[358]		2,21 ^[210]	1,4(TEOHA) ^[358] 9,1(DMA) 2,2 ^[210]	10 ^[358] 15 ^[76, 86, 363]
AcOEt	635/2,2x10 ⁴ ^[370]	0,99 ^[370] 0,80 ^[372]	15 ^[370]	65 ^[370]			

DMA: N,N-διμεθυλτανιλίνη, TEOHA: τριαιθανολαμίνη, AcOEt: οξικός αιθυλεστέρας

Η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση της θειοξανθόνης έχει **ππ*** χαρακτήρα με ενέργεια **65-66 kcal/mol**. Σε μη πολικό διαλύτη η μέγιστη απορρόφηση εντοπίζεται στα **650 nm** και παρατηρείται μετατόπιση προς το ιώδες (**625 nm**) όταν αυξάνεται η πολικότητα. Η ταχύτητα αλληλεπίδρασης της με την τριαιθυλαμίνη είναι της τάξης των **10⁹**, ενώ το μονομερές αποσβένει την τριπλή της κατάσταση σε σημαντικό βαθμό με **k_q≈10⁷ M⁻¹s⁻¹**. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής κατάστασης είναι **φ=0,85**, ενώ έχει **ππ*** χαρακτήρα ανεξαρτήτως πολικότητας.

3.3.4.Χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης (BP)

Η χαμηλότερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση της βενζοφαινόνης έχει **ππ*** διαμόρφωση, ανεξαρτήτως διαλύτη.^[373] Η **κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής είναι 1**, ανεξαρτήτως της πολικότητας του μέσου, ενώ το isc στη βενζοφαινόνη λαμβάνει χώρα με ταχύτητα της τάξης των 10 ps και είναι ελαφρώς ταχύτερο σε πολικούς διαλύτες. Η ενέργεια της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης εντοπίζεται στα **75,5 kcal/mol**^[134, 350, 374]

Πίνακας 14: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BP

δ/η/ς	T-T/ ε _T (nm)	Φ _T (gsd)	τ _T (μs)	E _T kcal/mol	³ K _q x10 ⁹ TEA	³ K _q x10 ⁶ MMA
CH ₃ CN	520/6900 ^[173, 375] 525/6700 ^[217] 520/6500 ^[85, 362] 525/6500 ^[104] 525 ^[374] 525/7630 ^[376]		73 ^[217] 14 ^[362]	69 ^[346, 355]	3,8 ^[76]	
C ₆ H ₁₂	423/6470 ^[375] 525/6250 ^[76] 535 ^[362]	1 ^[76, 126, 375]	0,005 ^[76] 0,3	68,5 ^[76, 183, 204, 365] [198, 377] 67,4 ^[126]	0,14 ^[76] 3 ^[76] 4 ^[76]	
C ₆ H ₆		0,99 ^[81] 1 ^[371]				69 ^[76] 70 ^[86] 63,1 ^[363]
ROH	520/5750 ^[85] 535/6500 ^[362] 525/7870 ^[76] 530/7220 ^[76]	0,1 ^[362]		68,9 ^[198] 69,3 ^[81] 69,2 ^[365]		
AcOE	526/7200 ^[370]	1 ^[370] 1 ^[76]	4 ^[370] 14 ^[76]	68,7 ^[370]		

Το μέγιστο της **απορρόφησης** του φάσματος απορρόφησης της τριπλής κατάστασης εντοπίζεται στα **530 nm** σε μη πολικό διαλύτη και στα **525 nm** σε πολικό, ενώ η **ενέργεια** της χαμηλότερης διεγερμένης τριπλής κατάστασης είναι **68-69 kcal/mol**.

3.3.5. 2-Βενζοϋλοφλουορενόνη (BFN)

Στα πλαίσια της μελέτης των χαρακτηριστικών της τριπλής κατάστασης των διχρωμοφορικών ενώσεων, θα παρατεθούν αναλυτικά οι τεχνικές και ο τρόπος εξαγωγής αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων στις επόμενες παραγράφους για τη 2-βενζοϋλοφλουορενόνη, η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο. Για όλες τις υπόλοιπες ενώσεις θα παρατεθούν συνοπτικά μόνο τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της μελέτης, ενώ περισσότερες πειραματικές λεπτομέρειες για κάθε μέτρηση, περιλαμβάνονται στο πειραματικό μέρος της διατριβής (§4.4).

3.3.5.1. Ταυτοποίηση των ενδιάμεσων

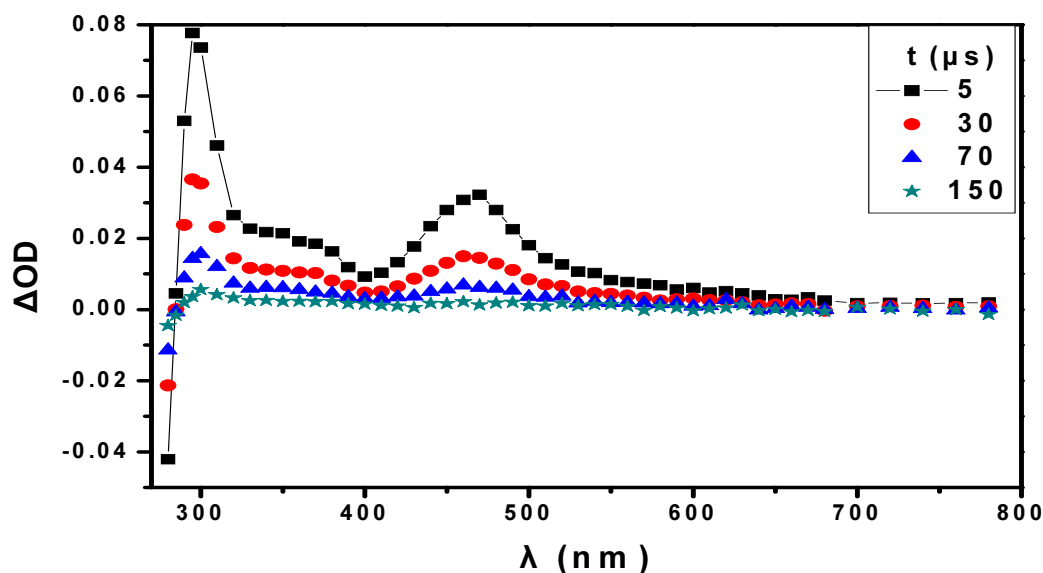
Το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων της κάθε ένωσης αποσκοπεί στη χαρτογράφηση των πιθανών ενδιάμεσων, που σχηματίζονται κατά την ακτινοβόληση τους και αποτελεί μία πρώτη εκτίμηση της φωτοχημικής τους δραστηριότητας.

Για το σκοπό αυτό, η λήψη φασμάτων έγινε, τόσο σε αδρανή, όσο και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το οξυγόνο αποσβένει ταχύτατα ορισμένα δραστικά ενδιάμεσα, όπως είναι οι **τριπλές καταστάσεις** και οι **ανιοντικές ρίζες**. Αυτό μπορεί να περιορίσει τον κατάλογο των πιθανών ενδιάμεσων, οδηγώντας σε ασφαλέστερα συμπεράσματα, σε ό,τι αφορά την ταυτότητα του ενδιάμεσου που καταγράφεται. Επιπλέον, η σύγκριση των φασμάτων που ελήφθησαν υπό διαφορετικές συνθήκες, για κάθε ένωση, οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα, που αφορούν τη φύση και τις ιδιότητες των ενδιάμεσων. Το μήκος κύματος διέγερσης του παλμού του laser ήταν 266 nm εκτός αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό σε συγκεκριμένες περιπτώσεις.

Ο οριζόντιος άξονας του φάσματος αντιστοιχεί στο μήκος κύματος εκφρασμένο σε νανόμετρα, ο κάθετος στη μεταβολή της οπτικής πυκνότητας (ΔOD), ενώ κάθε σχήμα διαφορετικού χρώματος (τρίγωνο, κύκλος...)

αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό χρονικό σημείο μετά από τη στιγμή της πρόσπτωσης του παλμού του laser στο δείγμα.

Το πλήρες φάσμα LFP της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε ακετονιτρίλιο είναι το ακόλουθο:

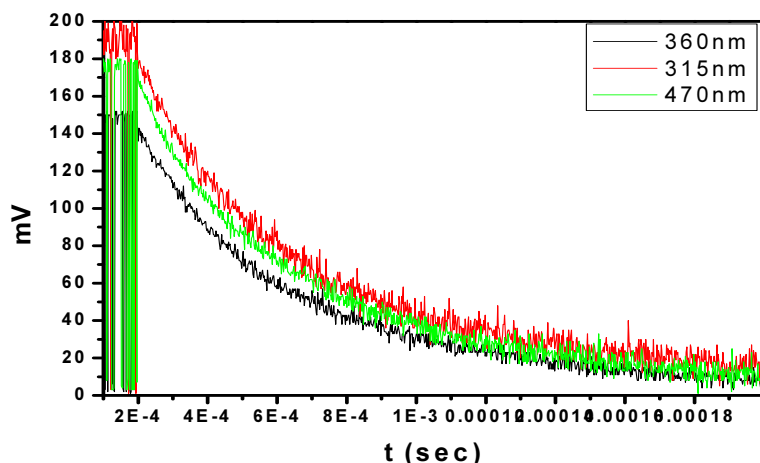


Εικόνα 22: Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε MeCN, υπό N₂

Στο φάσμα LFP της BFN παρατηρούνται δύο θετικές κορυφές στα 315 και στα 470 nm, μία ευρεία στα 360 nm, ενώ στα 280 nm εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση. Οι χρόνοι που αξιοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος είναι 5, 30, 70 και 150 μs από την πρόσπτωση του παλμού του laser στο δείγμα και σε κάθε περίπτωση θα αναγράφονται στο αντίστοιχο φάσμα.

Αν παρατεθούν σε ένα διάγραμμα τα κινητικά ίχνη για τα 315, 360 και 470 nm, διαπιστώνεται ότι η διαφορά έγκειται στην ένταση του σήματος, αφού ο ρυθμός καταστροφής τους είναι σχεδόν ίδιος, επομένως συμπεραίνουμε ότι και οι τρεις κορυφές, πιθανότατα, αντιστοιχούν στο ίδιο ενδιάμεσο (Εικόνα 24).

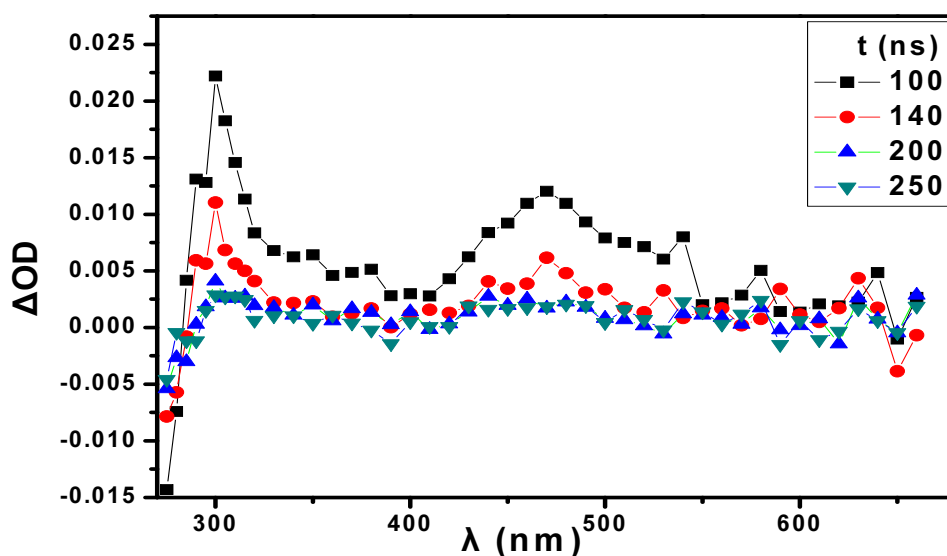
Από τη μορφή του κινητικού ίχνους, προκύπτει ότι κατά τη διέγερση, σε αυτή τη χρονική κλίμακα, παράγεται ένα μόνο ενδιάμεσο, το οποίο αποδιηγείται αποκλειστικά προς τη βασική κατάσταση, χωρίς τη μεσολάβηση άλλου ενδιάμεσου ή προϊόντος.



Εικόνα 23: κινητικό ίχνος στα 360, 315 και 470 nm για τη BFN, σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N₂

Με βάση τα χαρακτηριστικά του φάσματος και των κινητικών προφίλ που ελήφθησαν, καθώς και με αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα φάσματα της φλουορενόνης ή της βενζοφαινόνης που είναι διαθέσιμα από τη βιβλιογραφία, μπορούμε να συμπεράνουμε με βεβαιότητα ότι το ενδιάμεσο που καταγράφηκε είναι η **τριπλή κατάσταση** της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης, ενώ η κάθε θετική κορυφή αντιστοιχεί σε μία διαφορετική μετάβαση τύπου $T_x \rightarrow T_1$, όπου T_x μία ανώτερη διεγερμένη τριπλή κατάσταση.

Το φάσμα της ίδιας ένωσης υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (Εικόνα 25), έχει την ίδια υφή, όμως οι χρόνοι ζωής των παρατηρούμενων ενδιάμεσων, είναι μειωμένοι κατά 2-3 τάξεις μεγέθους περίπου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, η **τριπλή αποσβένεται έντονα από το οξυγόνο**.

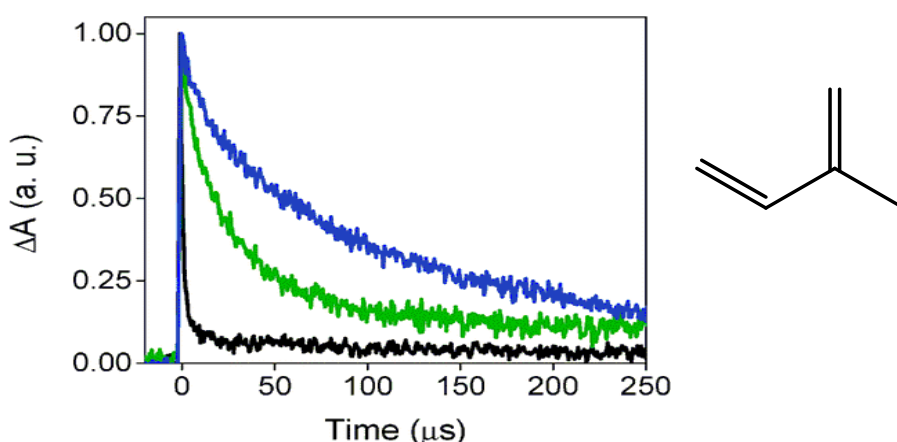


Εικόνα 24: Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε MeCN, υπό O₂.

Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε όλους τους εκκινητές που μελετήθηκαν. Η παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια του φωτοπολυμερισμού, αναμένεται να **έχει αποσβεστική δράση**, συνολικά ως προς την αντίδραση, αφού ελαττώνει τη συγκέντρωση ενός κρίσιμου ενδιάμεσου, όπως η τριπλή κατάσταση του φωτοεκκινητή. Καθίσταται επομένως επιβεβλημένο, τα πειράματα φωτοπολυμερισμού να πραγματοποιούνται **υπό ατμόσφαιρα αργού**.

Η απόδοση του ενδιάμεσου στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση μπορεί να επιβεβαιωθεί περαιτέρω και με την προσθήκη ενός εκλεκτικού αποσβέστη τριπλής κατάστασης. Η προσθήκη μίας ένωσης με χαμηλή ενέργεια τριπλής κατάστασης, όπως είναι το ισοπρένιο ($E_T \approx 60$ kcal/mol), σε διάλυμα που περιέχει BFN, αναμένεται να προκαλέσει την απόσβεση της τριπλής του κατάστασης, **μέσω μεταφοράς ενέργειας** προς την τριπλή κατάσταση του αποσβέστη.

Το φαινόμενο αυτό ανιχνεύεται με τη φασματοσκοπία LFP, καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αποσβέστη, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός καταστροφής της τριπλής κατάστασης.

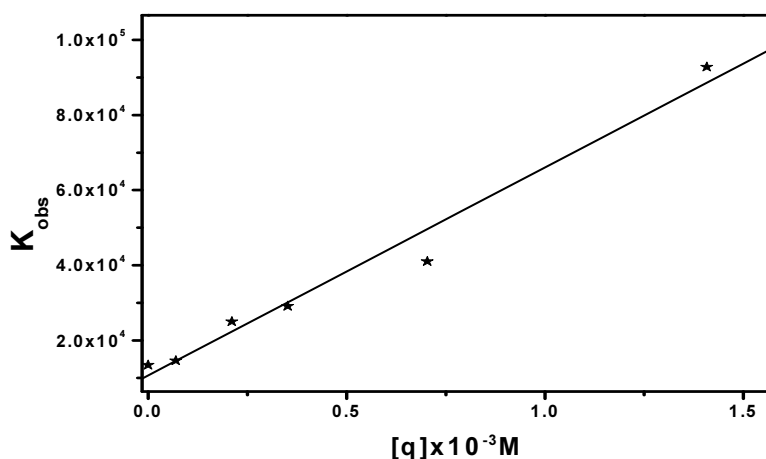


Εικόνα 25: επίδραση της προσθήκης αποσβέστη στην κινητική της τριπλής κατάστασης και δομή του ισοπρενίου (δεξιά)

Η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης (k_q) μπορεί να υπολογιστεί, μετρώντας την k_{obs} σε διάφορες συγκεντρώσεις αποσβέστη. Στη συνέχεια κατασκευάζεται το διάγραμμα της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας καταστροφής της τριπλής k_{obs} , ως προς τη συγκέντρωση του αποσβέστη και από την κλίση του διαγράμματος, εξάγεται η τιμή της k_q ^[178]

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_q[\text{q}]$$

Εξίσωση 12: επίδραση ενός αποσβέστη στη σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής μίας κετόνης
 k_{obs} : η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας μετά από την προσθήκη του αποσβέστη, k_0 : η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας χωρίς προσθήκη αποσβέστη, k_q : η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης $[\text{q}]$: η συγκέντρωση του αποσβέστη.



Εικόνα 26: υπολογισμός της k_{qT} της BFN μετά από προσθήκη ισοπρενίου σε MeCN

Για τη BFN, η k_q που οφείλεται στο ισοπρένιο βρέθηκε $5,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3.5.2. Υπολογισμός χρόνου ζωής τριπλής (τ_T)

Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης είναι ένα αρκετά κρίσιμο μέγεθος για την φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων που μελετώνται, καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα που επιβιώνει η τριπλή κατάσταση στο μίγμα της αντίδρασης, τόσο **αυξάνεται η πιθανότητα αλληλεπίδρασης** της με τον συνεκκινητή.

Η μεταβολή της απορρόφησης ως προς το χρόνο, για μία αντίδραση πρώτης τάξης όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta OD_{t=t} = (\Delta OD_{t=\infty}) - (\Delta OD_{t=\infty})e^{-kt}$$

Εξίσωση 13: μεταβολή της απορρόφησης ενός ενδιάμεσου ως προς το χρόνο

Η σταθερά ταχύτητας k μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση ενός κατάλληλου λογισμικού, το οποίο συνήθως περιλαμβάνεται σε αυτό του οργάνου. Η μεταβολή της συγκέντρωσης (άρα και της απορρόφησης) της τριπλής κατάστασης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης [^3BFN] δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$-d[{}^3\text{BFN}]/dt = k_1[{}^3\text{BFN}] + k_2[{}^3\text{BFN}]^2$$

Εξίσωση 14: μεταβολή της συγκέντρωσης της τριπλής κατάστασης της BF ως προς το χρόνο

Η k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας, που περιγράφει φαινόμενα πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης (αποδιέγερση προς της βασική κατάσταση και αυτοαπόσβεση), ενώ η k_2 αντιστοιχεί σε φαινόμενα δεύτερης τάξης (T-T annihilation). Επομένως μπορεί, **μεταβάλλοντας της συγκέντρωση της τριπλής κατάστασης και με τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της αντίστοιχης σταθεράς ταχύτητας, να ληφθούν απόλυτες τιμές για τις σταθερές k_1 και k_2** . Αυτό καθίσταται εφικτό με τη μείωση της δόσης της ενέργειας του παλμού του laser, που συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων, τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ της πηγής του παλμού και του δείγματος.

Η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας k_{obs} δίνεται από τον τύπο:

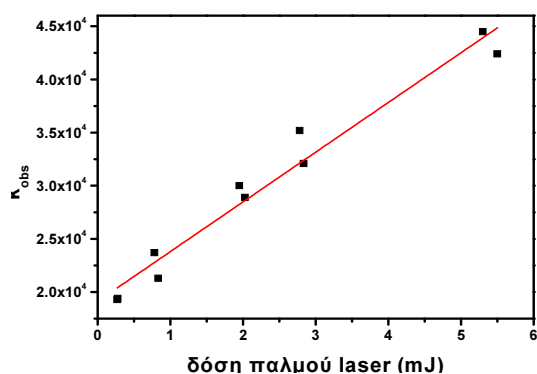
$$k_{obs} = k_1 + k_2 [{}^3\text{BFN}]$$

Εξίσωση 15: ανάλυση της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης Όμως η $[{}^3\text{BFN}]$ είναι ανάλογη της δόσης της ακτινοβολίας, άρα από το διάγραμμα k_{obs} προς τη δόση ακτινοβολίας, λαμβάνονται οι απόλυτες τιμές, μετατρέποντας τη δόση του παλμού σε συγκέντρωση της τριπλής.^[85] Οι τιμές που προέκυψαν είναι $k_1 = 1,91 \times 10^4$ και $k_2 = 8,06 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Αυτά τα φαινόμενα περιγράφονται από την εξίσωση:

$$k_1 = k_T [{}^3\text{BFN}] + k_{SQ} [{}^3\text{BFN}] [{}^0\text{BFN}]$$

Εξίσωση 16: ανάλυση των σταθερών ταχύτητας πρώτης τάξης



Εικόνα 27: το διάγραμμα k_{obs} vs δόση παλμού laser για τη BFN σε MeCN υπό N₂

Η k_1 είναι όμως το άθροισμα των σταθερών πρώτης και ψευδοπρώτης τάξης, άρα το άθροισμα των σταθερών της αποδιέγερσης της τριπλής προς τη βασική (k_T), καθώς και της σταθεράς αυτοαπόσβεσης (k_{SQ}).

Επομένως η σταθερά ταχύτητας της αυτοαπόσβεσης μπορεί να υπολογιστεί με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, από το διάγραμμα του OD προς τη συγκέντρωση της ουσίας.^[87] Αν θεωρήσουμε προσεγγιστικά, ότι $k_T \gg k_{SQ}$ άρα $k_1 \approx k_T$, τότε ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης (τ_T) θα είναι:

$$\tau_T = 1/k_T = 1/k_1$$

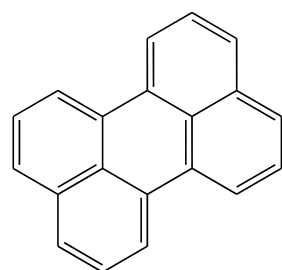
Εξίσωση 17: υπολογισμός του χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης

Στην περίπτωση της BFN, ο **χρόνος ζωής της τριπλής** κατάστασης βρέθηκε **52,3 μs**. Αυτή η τιμή είναι φυσιολογική για μία τριπλή κατάσταση αρωματικής κετόνης. Ο χρόνος ζωής τριπλής βρέθηκε μεγαλύτερος σε σχέση με της φλουορενόνης ή της βενζοφαινόνης, που είναι **46** και **14** μs αντίστοιχα, σύμφωνα με τον μέσο όρο των τιμών που αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία.

3.3.5.3. Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης σχηματισμού τριπλής (Φ_T)

Ο προσδιορισμός της **κβαντικής απόδοσης της τριπλής κατάστασης** των φωτοεκκινητών (Φ_T) είναι άλλη μία σημαντική παράμετρος, καθώς η τριπλή κατάσταση αποτελεί ένα κρίσιμο ενδιάμεσο κατά την εκκίνηση και είναι επιθυμητό ο εκκινητής να έχει τη μέγιστη δυνατή κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής.

Ο προσδιορισμός της Φ_T μπορεί να γίνει με **άμεσο** τρόπο, μετρώντας τα φωτόνια που οδηγούν στην τριπλή κατάσταση σε σχέση με το σύνολο των φωτονίων που απορροφήθηκαν, ή με **έμμεσο** τρόπο. Ανεξαρτήτως μεθόδου, συνήθως, είναι προαπαιτούμενη η γνώση του μοριακού συντελεστή απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) της υπό μελέτη ένωσης για τον προσδιορισμό της Φ_T .^[106, 378-382] Οι μέθοδοι αυτοί χαρακτηρίζονται ως **ακτινομετρία** και στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκαν δύο τρόποι, που ταξινομούνται στην κατηγορία της **έμμεσης ακτινομετρίας**, κατά την οποία η Φ_T μίας ένωσης προσδιορίζεται μέσω σύγκρισης με μία πρότυπη ένωση. Στην πρώτη μεθοδολογία χρησιμοποιείται μία πρότυπη ένωση γνωστών φωτοχημικών χαρακτηριστικών (βενζοφαινόνη σε MeCN και ναφθαλένιο σε κυκλοεξάνιο) και ως ακτινόμετρο χρησιμοποιείται το **περιλένιο**.



Το περιλένιο είναι ένας πολυκυκλικός συμπυκνωμένος αρωματικός υδρογονάνθρακας. Η τριπλή του περιλενίου έχει ππ* χαρακτήρα και εντοπίζεται στα **485 nm** σε MeCN και στα **490 nm** σε κυκλοεξάνιο. Η απορρόφηση της είναι έντονη με $\epsilon=13400$ και $14300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Διαθέτει **χαμηλή ενέργεια τριπλής κατάστασης** (36 kcal/mol) και πολύ μικρή κβαντική απόδοση ($\Phi_T \approx 0,01$).^[192, 383-384]

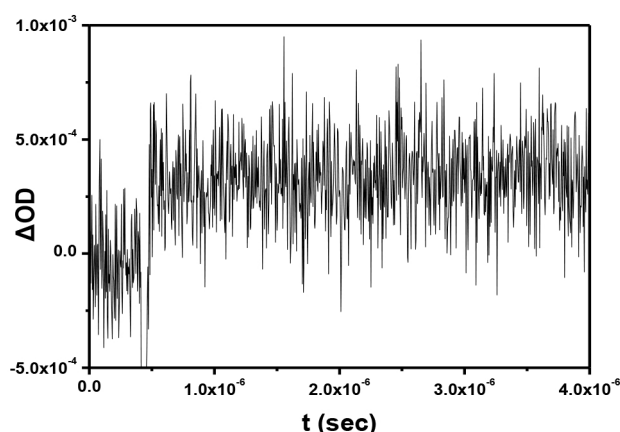
Εικόνα 28: δομή του περιλενίου.

Αυτές οι ιδιότητες του περιλενίου, το καθιστούν έναν πολύ δραστικό **αποδέκτη ενέργειας τριπλών καταστάσεων**, καθώς έχει πολύ χαμηλή ενέργεια τριπλής. Παράλληλα η διαδικασία αυτή, μπορεί εύκολα να ανιχνευτεί, καθώς λόγω της μικρής του κβαντικής απόδοσης, χωρίς μεταφορά ενέργειας, ουσιαστικά δεν παρατηρείται καθόλου η τριπλή του κατάσταση.

Η τεχνική αυτή απαιτεί τρεις διαδοχικές μετρήσεις. Στη **μέτρηση 1** προστίθεται ικανή ποσότητα περιλενίου σε διάλυμα βενζοφαινόνης σε CH_3CN (ή αντίστοιχα ναφθαλενίου σε κυκλοεξάνιο), μέχρι να επιτευχθεί ποσοτική μεταφορά ενέργειας. Αυτό διαπιστώνεται είτε παρατηρώντας την εξαφάνιση της τριπλής της βενζοφαινόνης, είτε τον κορεσμό σχηματισμού της τριπλής του περιλενίου. Αφού διαπιστωθεί η ποσοτική μεταφορά ενέργειας, τότε καταγράφεται η **απορρόφηση της τριπλής του περιλενίου (A_1)** στα 490 nm κατά προτίμηση ή σε όποιο άλλο μήκος κύματος λ_1 κρίνεται κατάλληλο.

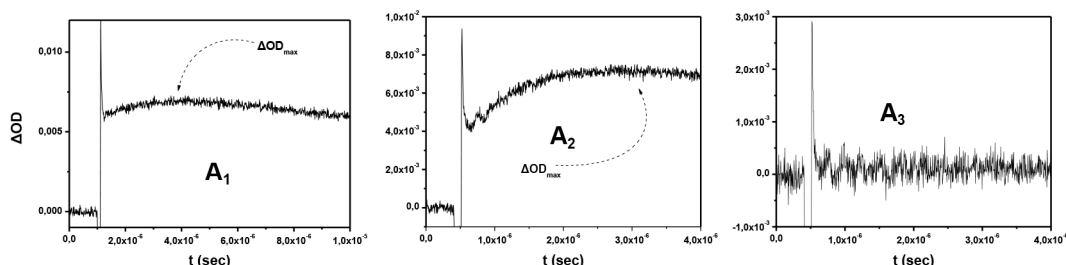
Η **μέτρηση 2 (A_2)** είναι η ίδια με την A_1 , με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται η υπό μελέτη ένωση **X** αντί για τη βενζοφαινόνη (*Εικόνα 30*). Τα διαλύματα των δύο αυτών ενώσεων **θα πρέπει οπωσδήποτε να έχουν την ίδια οπτική πυκνότητα** στο συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης, ώστε να απορροφούν τον ίδιο αριθμό φωτονίων, ενώ θα πρέπει επίσης να χρησιμοποιείται και η ίδια συγκέντρωση περιλενίου.

Ο υπολογισμός της απορρόφησης της τριπλής του περιλενίου (A_2), πραγματοποιείται επίσης στο μήκος κύματος λ_1 . Κατά τη **μέτρηση 3** υπολογίζεται η απορρόφηση του περιλενίου (A_3) στα **490 nm**, χωρίς την προσθήκη οποιασδήποτε άλλης ένωσης, σε διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης περιλενίου με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στις προηγούμενες μετρήσεις.



Εικόνα 29: Η απορρόφηση της τριπλής της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης μετά από τον κορεσμό.

Η απορρόφηση A_3 αντιστοιχεί στην απορρόφηση της τριπλής του περιλενίου, απουσία άλλης ένωσης και πρέπει να αφαιρεθεί από τις μετρήσεις A_1 και A_2 . Αποτελεί επομένως ένα διορθωτικό παράγοντα που πρέπει να ληφθεί υπόψη, για τη μείωση των σφαλμάτων, που προκύπτουν από τον σχηματισμό της τριπλής κατάστασης του περιλενίου απουσία ευαισθητοποιητή.



Εικόνα 30: Οι μετρήσεις A_1 , A_2 και A_3 για την 2-βενζοϋλοφλουορενόνη

Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής της βενζοφαινόνης είναι γνωστή, άρα η αναλογία των κβαντικών αποδόσεων σχηματισμού της τριπλής της BP και της ένωσης X είναι ίση με την αναλογία των αντίστοιχων απορροφήσεων.

$$\frac{\Phi_{BP}}{\Phi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$$

Εξίσωση 18: προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού τριπλής μέσω του περιλενίου

Η κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής για την BFN σε MeCN βρέθηκε $\Phi_T=0,44$ με αυτή τη μέθοδο. Οι υπολογισμοί έγιναν σε διαλύματα με $OD_{266} = 0,30$, υπό αδρανή ατμόσφαιρα και πηγή ακτινοβολίας τα 266 nm. Θεωρώντας δεδομένες τις τιμές των κβαντικών αποδόσεων μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των **συντελεστών μοριακής απορρόφησης** (ϵ), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Phi_{TX} = \frac{OD_{TX}\epsilon_{TB}}{OD_{TB}\epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

Εξίσωση 19: υπολογισμός της Φ_T μέσω περιλενίου

Ο παλμός ενός laser δεν είναι πάντα σταθερός κατά τη διάρκεια διαδοχικών μετρήσεων. Επομένως η ισχύς της ακτινοβολίας (P), άρα και ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπει η πηγή του laser, δεν είναι ο ίδιος σε κάθε μέτρηση. Η διακύμανση αυτή μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα κατά τη λήψη ενός απλού φάσματος, όμως δεν μπορεί να αγνοηθεί κατά τον ποσοτικό υπολογισμό κινητικών μεγεθών, όπως ο χρόνος ζωής της τριπλής ή της κβαντικής

απόδοσης, σύμφωνα με τη μέθοδο που ήδη αναπτύχθηκε, αφού το παρατηρούμενο ΔOD είναι ανάλογο του αριθμού των φωτονίων, που προσπίπτουν στο δείγμα.

Για την αποφυγή σφαλμάτων, που οφείλονται στις διακυμάνσεις της ισχύος του παλμού του laser, αντί για το ΔOD, χρησιμοποιείται η φωτονικότητα, η οποία εκφράζει την εξάρτηση της οπτικής πυκνότητας από την ισχύ του παλμού (P), σύμφωνα με τη σχέση: $\Delta OD = sP$ με **s** την κλίση της καμπύλης του διαγράμματος του ΔOD_{max} προς την δόση του παλμού.

$$\Phi_{TX} = \frac{S_{TX} \epsilon_{TB}}{S_{TB} \epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

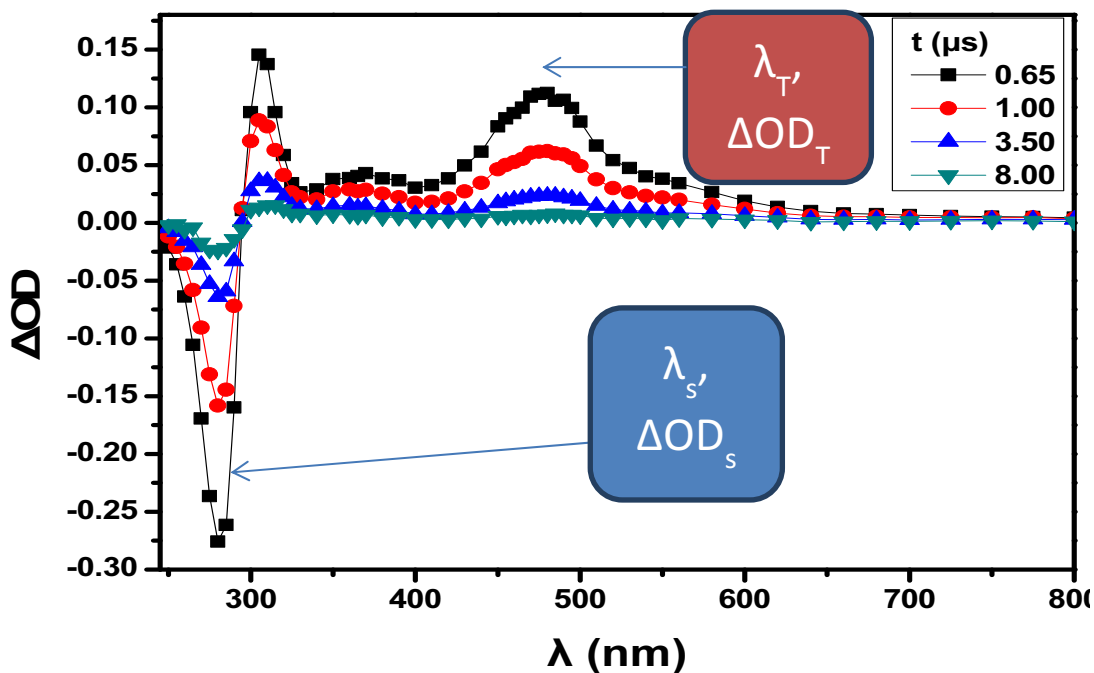
Εξίσωση 20: υπολογισμός της Φ_T μέσω περιλενίου

Με αυτή τη μεθοδολογία, ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής της BFN υπολογίστηκε **$1,12 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$** στα 470 nm.

Η γραμμικότητα του διαγράμματος φωτονικότητας εξασφαλίζει επίσης, ότι το φαινόμενο που παρατηρείται, αντιστοιχεί σε μονοφωτονική διαδικασία. Για το σχηματισμό ή την καταστροφή της τριπλής αυτό ισχύει για μικρές τιμές δόσης παλμού, μέχρι 2 mJ στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές αυξάνονται οι διμοριακές οδοί αποδιέγερσης όπως το T-T annihilation.

Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και σε κυκλοεξάνιο σε διαλύματα με $OD_{266} = 0,30$, υπό αδρανή ατμόσφαιρα και μετά από διέγερση από πηγή ακτινοβολίας μήκους κύματος 266 nm. Η διαφορά σε σχέση με τις αντίστοιχες μετρήσεις σε MeCN έγκειται, στο ότι δεν είναι αποτελεσματική η χρήση της βενζοφαινόνης ως πρότυπη ένωση, καθώς αποσπά υδρογόνα από τον διαλύτη. Γι αυτό το λόγο ως πρότυπη ένωση χρησιμοποιήθηκε το φλουορένιο και το ναφθαλένιο. Το φλουορένιο έχει κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής $\Phi_T = 0,22$ σε κυκλοεξάνιο, ενώ το ναφθαλένιο $\Phi_T = 0,75$ και $\epsilon_T = 23700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής κατάστασης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο βρέθηκε $\Phi_T = 0,92$, με $\epsilon_T = 22300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 480 nm.

Ένας εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμού του ϵ_T , είναι η μέθοδος **ground state depletion** (εκμηδένιση βασική κατάσταση). Σε αυτή τη μέθοδο, αντιπαρατίθεται η απορρόφηση της βασικής κατάστασης, που εμφανίζεται ως αρνητικό σήμα, με την απορρόφηση ή με την κλίση φωτονικότητας της τριπλής του κατάστασης.^[137, 385]



Εικόνα 31: υπολογισμός του ϵ_T με τη μέθοδο G.S.D.

Αν θεωρηθεί ότι όλα τα διεγερμένα μόρια μιας ένωσης είτε επιστρέφουν στη βασική κατάσταση, είτε καταλήγουν στη χαμηλότερη τριπλή διεγερμένη στο χρόνο της μέτρησης, τότε η μεταβολή της οπτικής πυκνότητας που παρατηρείται θα είναι:

$$\Delta OD = (\epsilon_T^* - \epsilon_S) [{}^3M^*] l$$

Εξίσωση 21: Η μεταβολή της οπτικής πυκνότητας σε ένα μήκος κύματος λ , στην περίπτωση που το μόνο αποτέλεσμα της διέγερσης είναι η μετάβαση $S_0 \rightarrow T_1$.

${}^3M^*$: η συγκέντρωση της τριπλής, l : το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας και ϵ_T^* , ϵ_S : συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής και της βασικής κατάστασης αντίστοιχα.

Κατά τη λήψη του φάσματος απορρόφησης της τριπλής κατάστασης, με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης laser, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών μήκους κύματος, συνήθως εντοπίζεται τουλάχιστον μια περιοχή, στην οποία **η τριπλή δεν απορροφά** και παράλληλα **καταγράφεται η απορρόφηση της βασικής κατάστασης** της υπό μελέτη ένωσης, που ταυτίζεται με το φάσμα το οποίο λαμβάνεται με τη συμβατική φασματοσκοπία απορρόφησης βασικής κατάστασης. Σε αυτή την περιοχή και με την προϋπόθεση ότι η διέγερση επιφέρει πληθυσμιοποίηση της χαμηλότερης τριπλής αποκλειστικά, η μεταβολή της οπτικής πυκνότητας θα είναι:

$$\Delta OD_S(\lambda_1) = -\epsilon_S [{}^3M^*]$$

Εξίσωση 22: η απορρόφηση της βασικής κατάστασης στο φάσμα LFP

Αν υπολογιστεί η μεταβολή της οπτικής πυκνότητας σε ένα άλλο μήκος κύματος (λ_2), όπου **απορροφά αποκλειστικά και μόνο η τριπλή της ένωσης**, μπορεί να εισαχθεί ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής κατάστασης:

$$\Delta OD_T(\lambda_2) = \epsilon_T^* [^3M^*]$$

επομένως

$$\epsilon_T^* = -\epsilon_S [\Delta OD_T(\lambda_2) / \Delta OD_S(\lambda_1)]$$

Εξίσωση 23: υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης με τη μέθοδο ground state depletion

Η τιμή του ϵ_T^* που εξάγεται με αυτή τη μεθοδολογία αποτελεί το άνω όριο της πραγματικής τιμής του συντελεστή μοριακής απορρόφησης της τριπλής (ϵ). Η εύρεση της πραγματικής τιμής απαιτεί, συνήθως, διορθώσεις που αφορούν τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης της τριπλής, ενώ και σε αυτή την περίπτωση, αντί για τη ΔOD προτιμώνται οι κλίσεις φωτονικότητας.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι *το μόνο ενδιάμεσο που σχηματίζεται μετά τη διέγερση της υπό μελέτη ένωσης, είναι η τριπλή της κατάσταση στο χρόνο της μέτρησης*. Όταν υπάρχουν και άλλα ενδιάμεσα, η κατάσταση περιπλέκεται και παρά το ότι συνήθως μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες διορθώσεις, η μέθοδος **στερείται της απλότητας** της, που είναι και το βασικότερο της πλεονέκτημα. Άλλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι σε αρκετές περιπτώσεις είναι πρακτικά **αδύνατο** να εντοπιστεί το κατάλληλο μήκος κύματος λ_1 , στο οποίο θα **απορροφά αποκλειστικά η βασική κατάσταση** της ένωσης.

Για τη 2-βενζοϋλοφλουορενόνη ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής βρέθηκε **10600** $M^{-1}cm^{-1}$ σε MeCN και **26100** $M^{-1}cm^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο.

Το μειονέκτημα της πρώτης μεθόδου, στην οποία το ακτινόμετρο είναι το περιλένιο, είναι ότι σε ακετονιτρίλιο η απορρόφηση της τριπλής του περιλενίου, σε ορισμένα μήκη κύματος, δεν είναι τόσο εμφανής, καθώς μπορεί να επικαλύπτεται από την απορρόφηση άλλων ενδιάμεσων, όπως για παράδειγμα της κατιοντικής του ρίζας και δυσχεραίνεται έτσι ο υπολογισμός της απόδοσης σχηματισμού της.

Ένας ακόμα ανασταλτικός παράγοντας, που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ακρίβεια της μεθόδου, είναι η μεγάλη διαφορά μεταξύ των συντελεστών

απορρόφησης της τριπλής που μπορεί να έχει κάποια από τις υπό μελέτη ενώσεις σε σχέση με τη βενζοφαινόνη.

Παρόλα αυτά **μπορεί να θεωρηθεί πιο ακριβής** από τη μέθοδο ground state depletion, καθώς το σήμα της βασικής κατάστασης μπορεί **να μην οφείλεται μόνο στη βασική κατάσταση** και να εμφανίζεται αυξημένο σε σχέση με το πραγματικό, λόγω του σχηματισμού κάποιου ενδιάμεσου στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, το οποίο επικαλύπτεται από την απορρόφηση της βασικής κατάστασης.

Η απόκλιση μεταξύ των τιμών οφείλεται στον τύπο των σφαλμάτων, που προκύπτουν από τις δύο μεθόδους. Στην πρώτη περίπτωση η τιμή της κβαντικής απόδοσης που υπολογίζεται, αποτελεί το **κάτω όριο**, ενώ η δεύτερη το **άνω όριο** σε σχέση με την πραγματική τιμή. Οι τιμές της ακτινομετρικής μεθόδου μπορούν να θεωρηθούν πιο αξιόπιστες, για τους λόγους που αναφέρθηκαν. Με βάση το δεδομένο ότι **δεν ανιχνεύεται η απλή διεγερμένη κατάσταση** κατά τη λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης laser, η μόνη ανταγωνιστική διαδικασία είναι η εσωτερική μετατροπή, η απόδοση της οποίας όμως, σε αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις είναι και αυτή σχετικά μικρή.

3.3.5.4. Θεωρητική μελέτη της τριπλής κατάστασης

Η φλουορενόνη είναι μία χαρακτηριστική $^3\pi\pi^*$ κετόνη, ενώ η βενζοφαινόνη $^3n\pi^*$, κατά συνέπεια οι ιδιότητες και η δραστηριότητα τους διαφέρουν αρκετά (§3.3.1-4). Η τριπλή κατάσταση της BFN έχει κβαντική απόδοση σχηματισμού 0,44 σε CH_3CN και 0,92 σε C_6H_{12} και ταιριάζει με τα χαρακτηριστικά της φλουορενόνης ($\Phi_T = 0,45$ και 1 αντίστοιχα), σε αντίθεση με το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης, το οποίο έχει $\Phi_T = 1$ ανεξαρτήτως διαλύτη. Επιπλέον η BFN **δεν αντιδρά** με το κυκλοεξάνιο, όπως άλλωστε όλες οι $^3\pi\pi^*$ κετόνες. Ο $\pi\pi^*$ χαρακτήρας της τριπλής κατάστασης της BFN διαπιστώνεται και από τη βαθυχρωμική μετατόπιση, που παρατηρείται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Επομένως συμπεραίνεται ότι η BFN είναι μία $^3\pi\pi^*$ **κετόνη** και μπορεί να θεωρηθεί **παράγωγο της φλουορενόνης**. Σε αυτό συνηγορεί και το γεγονός ότι η BFN φθορίζει όπως η FN.

Η απόδοση των φωτοχημικών ιδιοτήτων της BFN σε ένα από τα δύο χρωμοφόρα βασίστηκε στα πειραματικά δεδομένα, αφού τα δύο χρωμοφόρα έχουν σημαντικές διαφορές ως προς τις ιδιότητες και τη δραστικότητα τους. Αυτό δεν ήταν εφικτό να γίνει για κάθε διχρωμοφορική ένωση, ενώ υπάρχουν και ορισμένα δεδομένα τα οποία δεν ήταν δυνατό να υπολογιστούν, όπως για παράδειγμα η **ενέργεια της τριπλής κατάστασης** των ενώσεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μία σειρά κβαντομηχανικών υπολογισμών, που μας επέτρεψαν να λάβουμε πληροφορίες για τη δομή και την ενέργεια των δραστικών ενδιάμεσων, που παράγονται κατά τη διάρκεια του φωτοπολυμερισμού.

Η **πληθυσμιακή κατανομή** των μορίων στα σταθερότερα διαμορφομερή ακολουθεί την κατανομή Boltzmann, σύμφωνα με την οποία η αναλογία των μορίων syn διαμόρφωσης (n_{syn}) με ενέργεια E^* , προς τα μόρια της σταθερότερης anti (n_{anti}), με ενέργεια (E_0) δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{n_{syn}}{n_{anti}} = e^{\frac{E^* - E_0}{kT}}$$

Εξίσωση 24: πληθυσμιακή κατανομή Boltzmann

Η σταθερά Boltzmann είναι $1,9872 \times 10^{-3}$ kcal/mol/K. Στην περίπτωση της BFN η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των anti και syn διαμορφομερών βρέθηκε 0,51 kcal/mol, που αντιστοιχεί σε αναλογία 0,42:1 στους 300K. Άρα περίπου το 1/3 των μορίων της BFN, προβλέπεται ότι βρίσκεται στη syn διαμόρφωση στις πειραματικές συνθήκες.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε η πληθυσμιακή κατανομή για τα διαμορφομερή όλων των ενώσεων στη βασική και στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.

Πίνακας 15: πληθυσμιακή κατανομή των δικετονών στην anti και syn διαμόρφωση στην S_0

Ένωση	Διαμορφομερές	ΔE (kcal/mol)	$\frac{n_{syn}}{n_{anti}}$	κατανομή % στην S_0	C=O Ar R (Å)	C=O Bz R (Å)
BFN	Anti	-	1	66,8	1,2179	1,2267
	syn	0,514	0,42	33,2	1,2172	1,2259
BXN	Anti	-	1	82,7	1,2283	1,2270
	syn	1.09	0,159	17,3	1,2270	1,2253
BTN	Anti	-	1	87,9	1,2302	1,2270
	syn	1.205	0,131	12,1	1,2309	1,2267

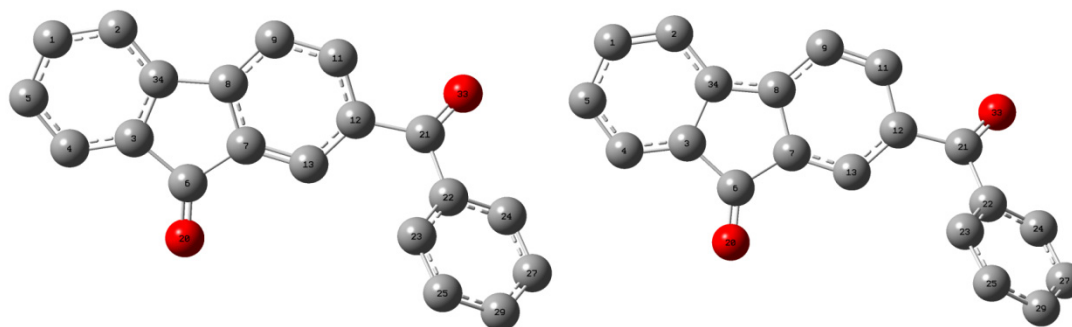
C=O Ar, R: μήκος δεσμού της αρωματικής καρβονυλομάδας, **C=O Benz, R:** μήκος δεσμού της βενζόυλο καρβονυλομάδας, **Δr :** επέκταση του μήκους δεσμού (σε pm)

Πίνακας 16: πληθυσμιακή κατανομή των δικετονών στην anti και syn διαμόρφωση στην T₁

Ένωση	Διαμορφομερές	ΔΕ (kcal/mol)	$\frac{n_{syn}}{n_{anti}}$	κατανομή % στην T ₁	C=O Ar Δr (pm)	C=O Bz Δr (pm)
BFN	Anti	-	1	93,1	2,03	0,63
	syn	1.544	0,074	6,9	1,99	0,49
BXN	Anti	-	1	56,4	0,02	10,21
	syn	0,152	0,774	43,6	0,07	10,19
BTN	Anti	-	1	90,0	7,4	-0,04
	syn	1.3	0,112	10,0	6,73	-0,1

Παρατηρείται ότι το syn διαμορφομερές έχει σημαντικό ποσοστό συμμετοχής στην τελική διαμόρφωση της ένωσης, μόνο για την περίπτωση της BFN στη βασική και για τη BXN στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Η αντίστοιχη κατανομή των τρικετονών παρατίθεται στις επόμενες παραγράφους.

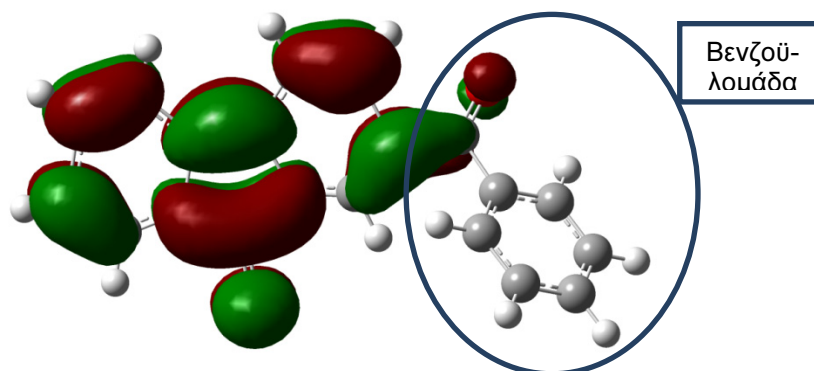
Ο DFT υπολογισμός της δομής και της ενέργειας της τριπλής διεγερμένης κατάστασης και των ριζικών ενδιαμέσων, πραγματοποιήθηκε με τη συναρτησιακή B3LYP και σύνολο βάσης 6-31Gd και στα δύο διαμορφομερή ελάχιστης ενέργειας των υπό μελέτη ενώσεων. Οι πιο απαιτητικοί υπολογισμοί, που έγιναν με τη συναρτησιακή M06-2X, η οποία λαμβάνει υπ' όψη και τις δυνάμεις διασποράς London σε ένα ποσοστό, έγιναν μόνο για τα anti διαμορφομερή. Από τη σύγκριση των δομών απλής και τριπλής διεγερμένης κατάστασης της BFN (Εικόνα 33), προκύπτει ότι οι βασικές διαφορές τους εντοπίζονται στο δακτύλιο της φλουορενόνης, ενώ ο δακτύλιος της βενζοϋλο-ομάδας παραμένει σχεδόν ανέπαφος κατά τη μετάβαση αυτή.



Εικόνα 32: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερα) και της τριπλής κατάστασης της BFN (δεξιά)

Επιπλέον η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο HOMO τροχιακό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, εντοπίζεται σχεδόν αποκλειστικά στο δακτύλιο της φλουορενόνης. Από τη σύγκριση του μήκους των καρβονυλικών δεσμών στην απλή και την τριπλή διεγερμένη κατάσταση, προκύπτει ότι ο καρβονυλικός δεσμός του φλουορενυλικού δακτυλίου, επιμηκύνεται 3 φορές περισσότερο

(Πίνακας 16), από τον αντίστοιχο της βενζοϋλο-ομάδας, κατά τη μετάβαση από τη βασική στην τριπλή κατάσταση.



Εικόνα 33: διάγραμμα ηλεκτρονιακής πυκνότητας του HOMO τροχιακού της T_1 της BFN

Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης των ενώσεων μπορεί να προσδιοριστεί με τον υπολογισμό των συχνοτήτων με τις συναρτησιακές B3LYP ή M06-2X, ενώ με τη μεθοδολογία TD-DFT μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια μεταβάσεων Franck-Condon. Για την αξιολόγηση αυτών των μεθόδων, πραγματοποιήθηκε μία σειρά υπολογισμών για τις μονοχρωμοφορικές ενώσεις, για τις οποίες η ενέργεια της τριπλής τους κατάστασης, είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 17: αξιολόγηση των κβαντομηχανικών μεθόδων υπολογισμού της E_1

ένωση	διαλύτης	Βιβλιογραφικά	Frequency		TD	
DFT		Δεδομένα	B3LYP	M062X	B3LYP	PBE1PBE
Basis set		kcal/mol	6-31Gd	6-31G+d	631G+d	631G+d
FN	vacuum	53,15	50,40	56,92	56,69	55,35
	Απόκλιση%	-	-5,17	7,09	6,66	4,14
	MeCN	51,20	48,07	53,67	54,85	53,31
	Απόκλιση%	-	-6,11	4,82	7,13	4,12
XN	Vacuum	73,37	67,19	70,79	72,61	72,50
	Απόκλιση%	-	-8,42	-3,52	-1,04	-1,19
	MeCN	73,85	69,06	73,62	70,66	71,71
	Απόκλιση%	-	-6,48	-0,31	-4,32	-2,90
TN	Vacuum	65,50	61,04	67,80	64,39	65,10
	Απόκλιση%	-	-6,81	3,51	-1,69	-0,61
	MeCN	66,10	59,84	65,20	63,01	64,14
	Απόκλιση%	-	-9,47	-1,36	-4,67	-2,97
BP	Vacuum	67,95	60,74	66,62	68,53	67,64
	Απόκλιση%	-	-10,61	-1,96	0,85	-0,46
	MeCN	69,00	62,20	68,50	71,47	70,18
	Απόκλιση%	-	-9,86	-0,72	3,58	1,71
ΣΥΝΟΛΟ		 απόκλιση% 	6,84	5,68	4,15	2,66
		Απόκλιση%	-5,94	3,92	1,22	0,63

Από την αξιολόγηση των μεθόδων προκύπτει ότι η μεθοδολογία TD-DFT PBE1PBE με ομάδα βάσης 6-31G+d, παρέχει αποτελέσματα πλησιέστερα στο μέσο όρο των πειραματικών τιμών, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Από τις υπολογιστικές μεθόδους συχνοτήτων, η συναρτησιακή M06-2X παρέχει καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι αποκλίσεις που εμφανίζονται είναι

θετικές, σε αντίθεση με τη B3LYP, η οποία λόγω της διαφορετικής παραμετροποίησης που εφαρμόζει, οδηγεί σε τιμές μικρότερες της πειραματικής σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 18: υπολογισμός της ενέργειας της τριπλής κατάστασης (E_T)

Μέτρηση	Frequency		TD-DFT		βιβλ.	ΔΕ	E_T
	B3LYP	M062X	B3LYP	PBE1PBE	Δεδομ.	kcal/mol	kcal/mol
Ένωση	6-31Gd	6-31G+d	631G+d	631G+d			
ΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΕΣ							
FN	50,40	56,92	56,69	55,35	53,15	-	53,15
(MeCN)	48,07	53,67	54,85	53,31	51,20	-	51,20
BFN	48,82	56,25	54,57	53,19	-	-1,63	51,52
(MeCN)	47,35	54,12	53,15	52,14	-	-0,78	50,42
DBFN	47,55		52,73	51,37	-	-3,60	49,55
(MeCN)	46,65		52,27	51,11	-	-2,07	49,13
ΞΑΝΘΟΝΕΣ							
XN	67,19	70,79	72,61	72,50	73,37	-	73,37
(MeCN)	69,06	73,62	70,66	71,71	73,85	-	73,85
BXN	61,17	67,94	68,80	67,91	-	-4,32	69,05
(MeCN)	62,76	69,28	71,16	69,83	-	-1,19	72,66
DBXN			65,07	64,25	-	-7,90	65,47
(MeCN)			70,50	69,31	-	-1,28	72,57
ΘΕΙΟΞΑΝΘΟΝΕΣ							
BP	60,74	66,62	68,53	67,64	67,95	-	67,95
(MeCN)	62,20	68,50	71,47	70,18	69,00	-	69,00
TN	61,04	67,80	64,39	65,10	65,50	-	65,50
(MeCN)	60,88	66,32	63,01	64,14	66,10	-	66,10
BTN	61,44	68,12	65,09	65,06	-	+0,35	65,85
(MeCN)	61,68	66,01	64,13	65,00	-	+0,99	67,09

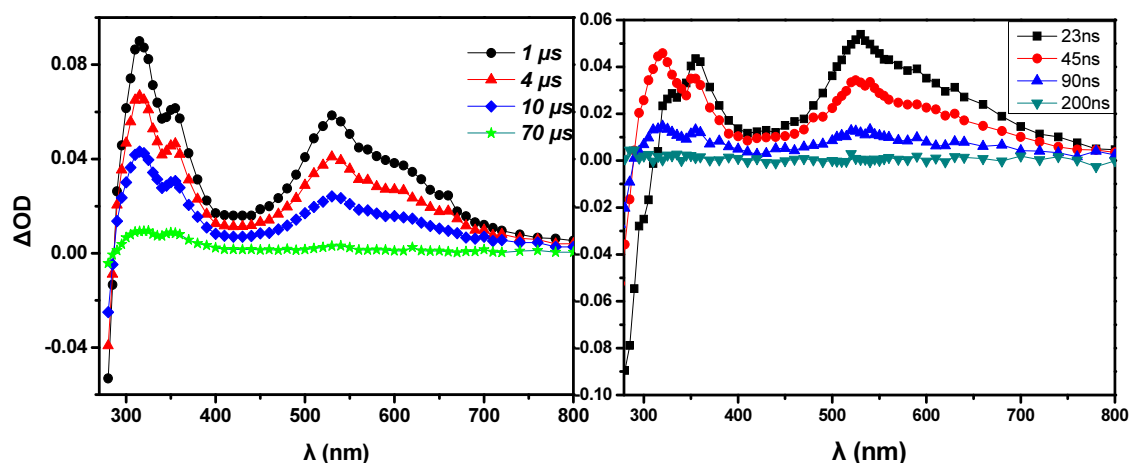
Η διαφορά ενέργειας τριπλής κατάστασης (ΔE) μεταξύ ενώσεων, με παρόμοια ενέργεια τριπλής κατάστασης, είναι σχεδόν σταθερή, ανεξαρτήτως ποια μέθοδος χρησιμοποιείται. Από τη διαφορά αυτή, υπολογίστηκε η τιμή της E_T που προτείνεται για τις διχρωμοφορικές ενώσεις (Πίνακας 18).

Στην περίπτωση της BFN, η ενέργεια τριπλής κατάστασης υπολογίστηκε **51,5** και **50,4 kcal/mol** σε κενό και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα και βρέθηκε σταθερότερη της τριπλής της φλουορενόνης κατά 1-1,5 kcal/mol, ανεξαρτήτως μεθόδου.

Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της BFN βρέθηκε αρκετά κοντά με αυτή της φλουορενόνης, ενισχύοντας έτσι περαιτέρω την παρατήρηση, ότι η **δραστικότητα της τριπλής κατάστασης, συμπίπτει με αυτή του χρωμοφόρου της φλουορενόνης.**

3.3.6. 2-βενζοϋλοξανθόνη (BXN)

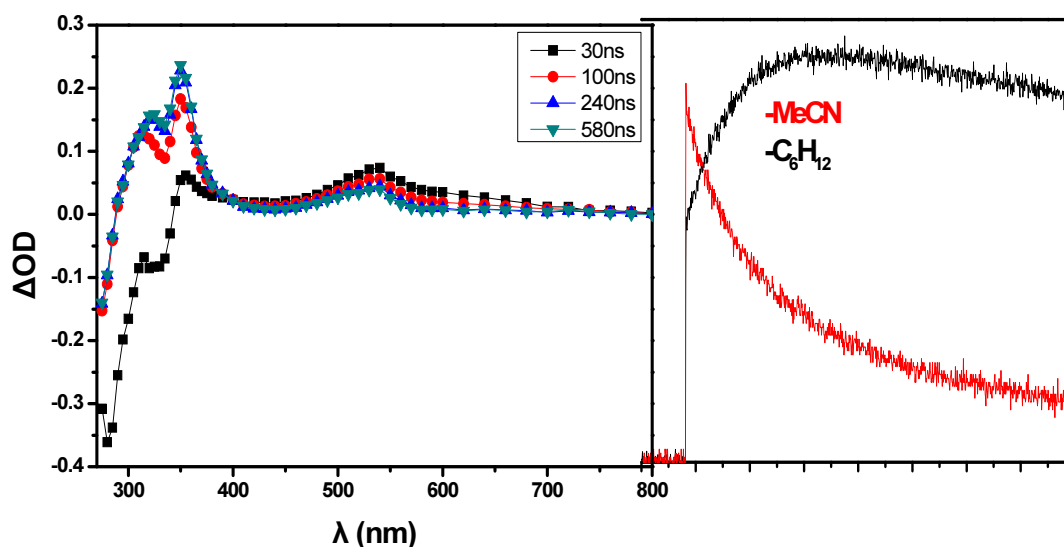
Η BXN αναλύθηκε με τις μεθόδους που περιγράφηκαν στις παραγράφους 3.3.5.1-4. Από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ατμόσφαιρα αζώτου και οξυγόνου σε ακετονιτρίλιο (Εικόνα 35), την απόσβεση με ισοπρένιο και τη σύγκριση με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα για τη ξανθόνη και τη βενζοφαινόνη, προκύπτει ότι σε αυτό τον διαλύτη σχηματίζεται και καταγράφεται η τριπλή κατάσταση της BXN.



Εικόνα 34: φάσμα απορρόφησης LFP της BXN σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N₂ (αριστερά) και O₂ (δεξιά)

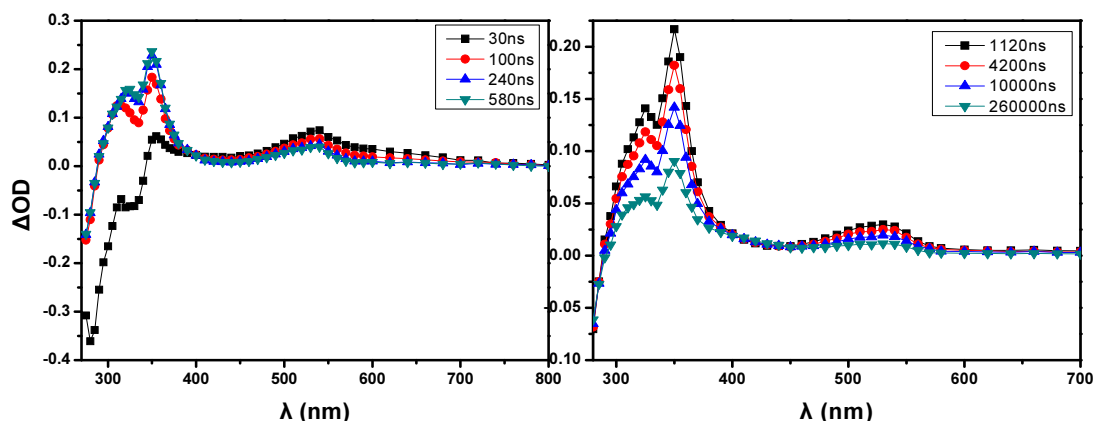
Η τριπλή κατάσταση της BXN εμφανίζει 3 κορυφές στα 315, 355 και στα 530 nm, ενώ η απορρόφηση της βασικής κατάστασης εντοπίζεται στα 280 nm.

Σε κυκλοεξάνιο, το φάσμα απορρόφησης διαφέρει σε σχέση με αυτό που καταγράφηκε σε ακετονιτρίλιο (Εικόνα 36).



Εικόνα 35: φάσμα LFP της BXN σε κυκλοεξάνιο υπό ατμόσφαιρα N₂ (αριστερά) και σύγκριση των κινητικών προφίλ στα 325 nm σε MeCN και C₆H₁₂ (δεξιά)

Σε κυκλοεξάνιο παρατηρείται ο σχηματισμός ενός νέου ενδιάμεσου, με μέγιστη απορρόφηση στα 325 και στα 350 nm, το οποίο αντιστοιχεί στην κετυλική ρίζα της BXN. Σε χρόνους της τάξης των ns, παρατηρείται η απόσβεση της τριπλής κατάστασης της BXN από το διαλύτη, ενώ σε χρόνους της τάξης των μs παρατηρείται η καταστροφή της κετυλικής ρίζας της BXN.



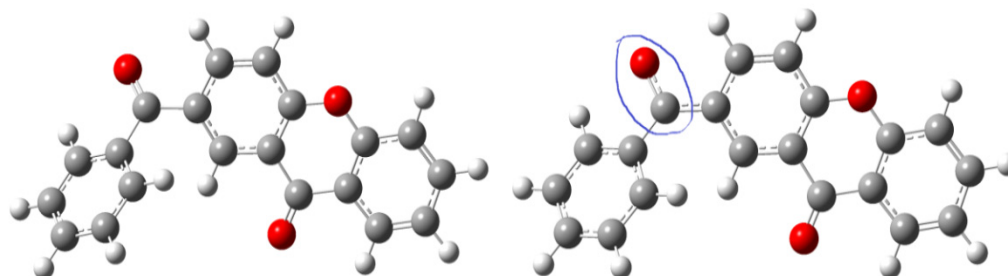
Εικόνα 36: φάσμα LFP της BXN σε γρήγορο και αργό χρόνο αντίστοιχα

Η τριπλή κατάσταση της ξανθόνης και της βενζοφαινόνης έχει $^3\text{np}^*$ χαρακτήρα και **φωτοανάγεται** ακόμα και από **ασθενείς δότες υδρογόνου**, όπως το κυκλοεξάνιο. Η τριπλή κατάσταση της BXN, ως παράγωγο αυτών των δύο χρωμοφώρων, διαθέτει και αυτή $^3\text{np}^*$ χαρακτήρα.

Λόγω της ικανότητας απόσπασσης υδρογόνου της BXN από το κυκλοεξάνιο, τα χαρακτηριστικά της τριπλής της κατάστασης υπολογίστηκαν μόνο σε ακετονιτρίλιο. Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε **22,7 μs**. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής υπολογίστηκε με **έμμεση ακτινομετρία**, μέσω μεταφοράς ενέργειας στο περιλένιο, χρησιμοποιώντας τη βενζοφαινόνη ως πρότυπο. Η τιμή της βρέθηκε **$\Phi_T = 0,78$** με μήκος κύματος εκπομπής του παλμού διέγερσης στα 266 nm και **$\Phi_T = 0,81$** στα 355 nm. Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης της τριπλής κατάστασης βρέθηκε **7500 $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$** με έμμεση ακτινομετρία και **7900 $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$** με τη μέθοδο ground state depletion.

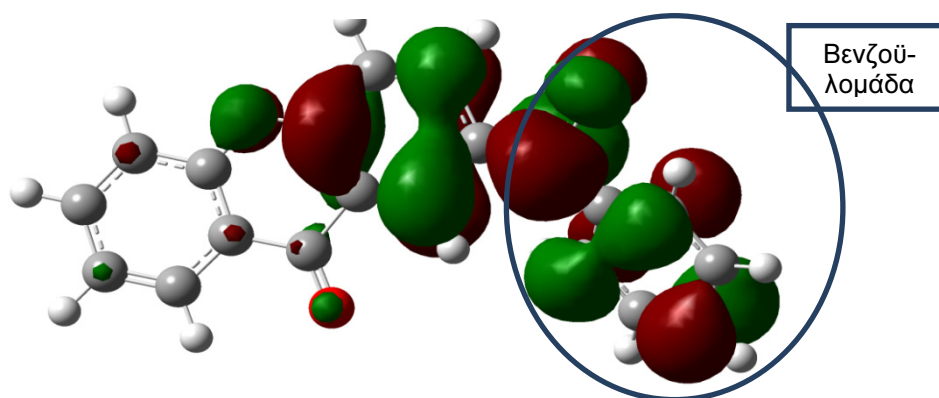
Η αντιπαράθεση των χαρακτηριστικών της τριπλής κατάστασης της BXN με τα αντίστοιχα της ξανθόνης (§3.3.2) και της βενζοφαινόνης (§3.3.4), δεν μας επιτρέπει να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για την απόδοση της φωτοχημείας της, σε κάποιο από τα δύο μητρικά χρωμοφόρα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι σε αντίθεση με τη φλουορενόνη, η ξανθόνη έχει αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με τη βενζοφαινόνη.

Σε αυτή την περίπτωση επομένως, η θεωρητική μελέτη δεν ενισχύει, ούτε επιβεβαιώνει τα πειραματικά δεδομένα, όπως στην περίπτωση της BFN, αλλά καθίσταται απαραίτητη για το χαρακτηρισμό της φωτοχημικής συμπεριφοράς της ένωσης.



Εικόνα 37: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) και της τριπλής κατάστασης (δεξιά) της BXN

Η σύγκριση της βέλτιστης δομής της βασικής και της τριπλής κατάστασης της BXN (Εικόνα 38), καθώς και η κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τριπλής κατάστασης της BXN (Εικόνα 39), υποδεικνύουν ότι η τριπλή της BXN επικεντρώνεται αποκλειστικά στη βενζοϋλο-καρβονυλομάδα, δηλαδή στο χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης. Κατά τη σύγκριση των δομών ελάχιστης ενέργειας, φαίνεται ότι η τάξη του καρβονυλικού δεσμού της βενζοϋλο-ομάδας, ελαττώνεται μέχρι το 1,5 κατά τη μετάβαση από την απλή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση, σε αντίθεση με τον καρβονυλικό δεσμό της ξανθόνης που παραμένει διπλός.

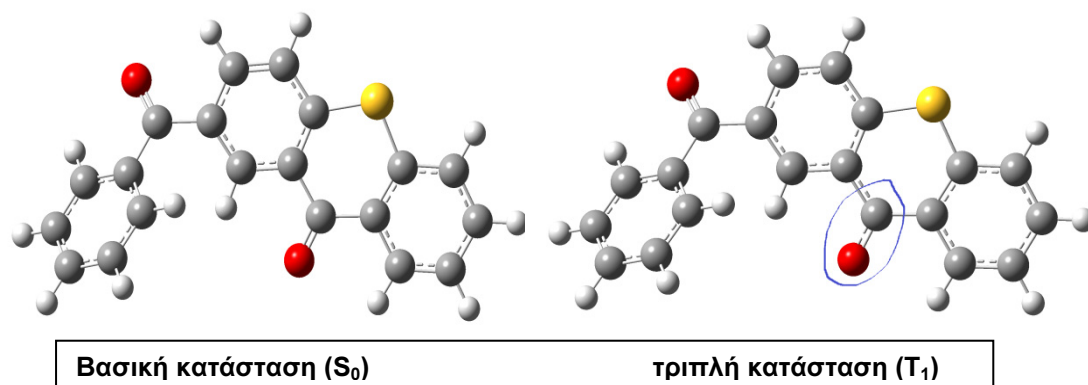


Εικόνα 38: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τριπλής κατάστασης της BXN

Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της BXN, υπολογίστηκε **69,1** και **72,7** kcal/mol σε κενό και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα, σχεδόν δηλαδή στη μέση της ενεργειακής απόστασης μεταξύ βενζοφαινόνης-ξανθόνης.

3.3.7. 2-βενζοϋλοθειοξανθόνη (BTN)

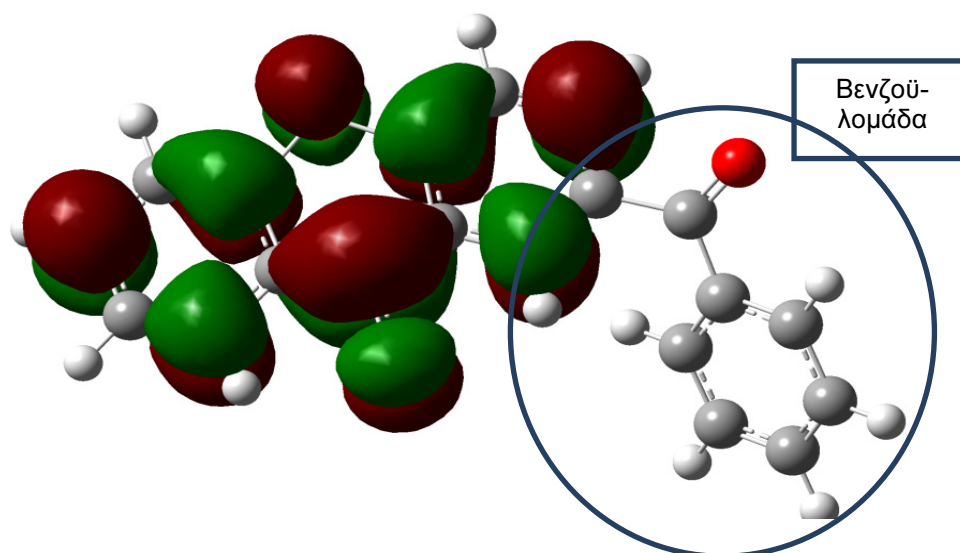
Από τη σύγκριση της βέλτιστης δομής της βασικής κατάστασης με την τριπλή, προκύπτει ότι η τριπλή κατάσταση της BTN επικεντρώνεται στον καρβονυλικό δεσμό της θειοξανθόνης.



Εικόνα 39: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) και της τριπλής κατάστασης (δεξιά) της BTN

Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται περαιτέρω και από την κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της χαμηλότερης τριπλής διεγερμένης κατάστασης, καθώς φαίνεται να επικεντρώνεται αποκλειστικά στο δακτύλιο της θειοξανθόνης.

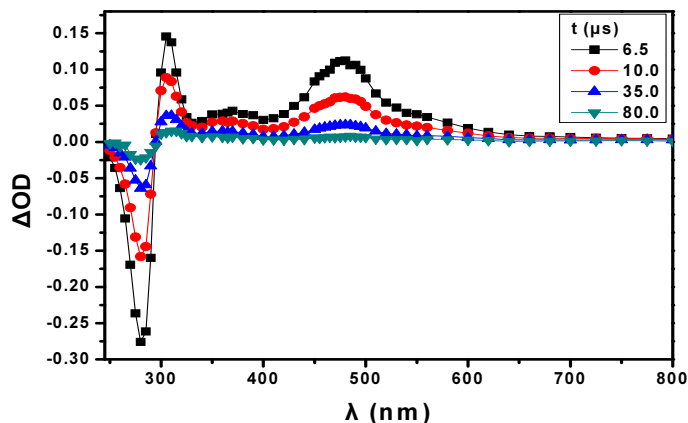
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της BTN υπολογίστηκε **65,9** και **67,1** kcal/mol σε κενό και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα.



Εικόνα 40: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τριπλής κατάστασης της BTN

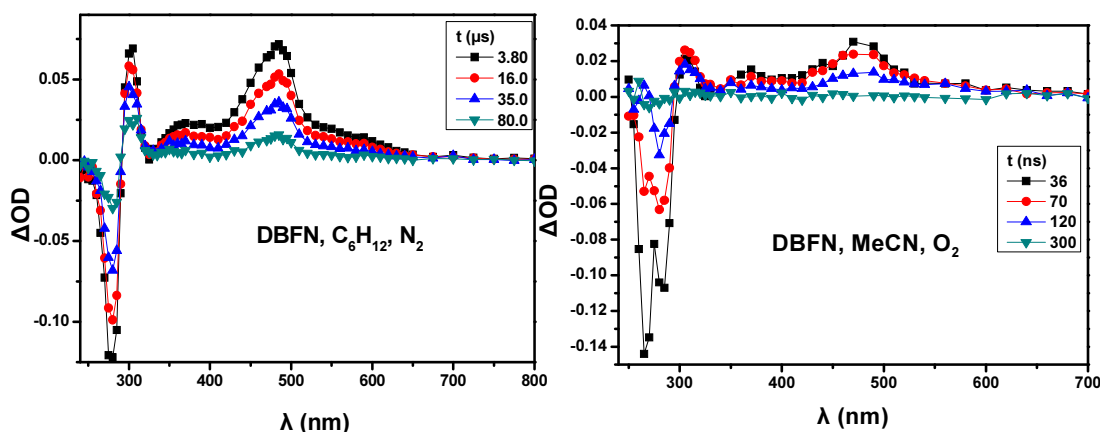
3.3.8. 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνη (DBFN)

Στο φάσμα LFP της DBFN σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N₂ παρατηρούνται τέσσερις κορυφές. Μία αρνητική στα **280 nm**, που αποδίδεται στην απορρόφηση της **βασικής κατάστασης** και 3 θετικές στα **305**, **370** και **480 nm**, που αντιστοιχούν στην **τριπλή κατάσταση** της DBFN.



Εικόνα 41: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N₂

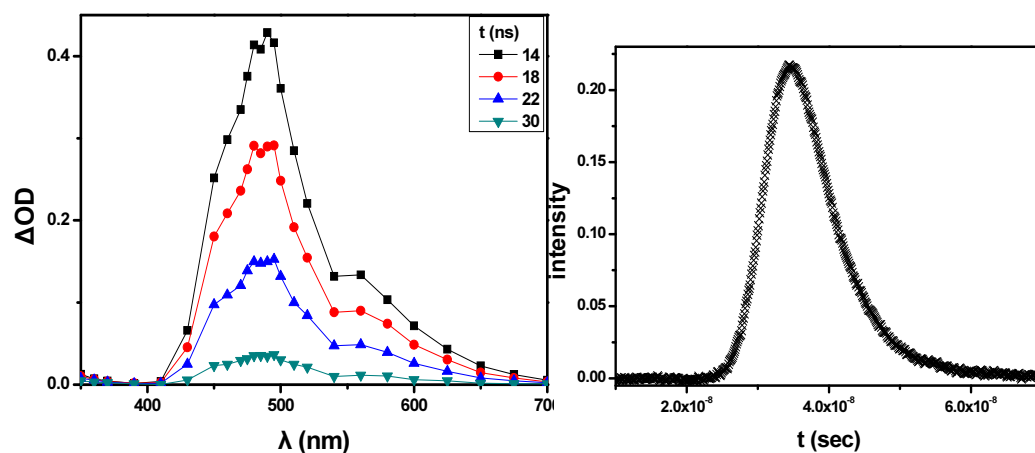
Οι μεταβολές του φάσματος LFP, όταν αυτό λαμβάνεται υπό διαφορετικές συνθήκες, είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρήθηκαν για την BFN. Παρουσία οξυγόνου παρατηρείται ραγδαία μείωση του χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης, ενώ σε κυκλοεξάνιο δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές.



Εικόνα 42: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε C₆H₁₂ υπό ατμόσφαιρα N₂ (αριστερά) και σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα O₂ (δεξιά)

Το ισοπρένιο και σε αυτή την περίπτωση είναι ικανός αποσβέστης της τριπλής κατάστασης της **DBFN**, επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η δραστηριότητα της, είναι αντίστοιχη με αυτή της BFN. Επιπλέον, όπως και στην

περίπτωση της BFN, με LFP καταγράφεται και το φάσμα εκπομπής της DBFN σε MeCN, ενώ δεν ανιχνεύεται εκπομπή σε κυκλοεξάνιο.



Εικόνα 43: καταγραφή φάσματος εκπομπής της DBFN με LFP σε MeCN ύπο ατμόσφαιρα N₂

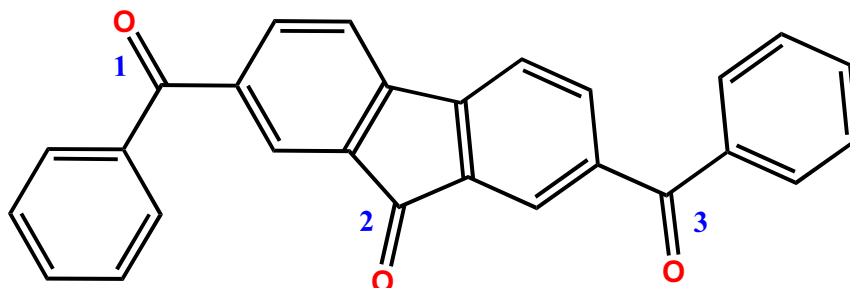
Το μέγιστο της εκπομπής εντοπίζεται στα **490 nm** (αριστερά) και από την κλίση του κινητικού ίχνους, που καταγράφηκε (δεξιά) ο χρόνος ζωής φθορισμού βρέθηκε **6,1 ns**.

Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης της DBFN βρέθηκε **45,5 μs** σε ακετονιτρίλιο και **64,1 μs** σε κυκλοεξάνιο. Ο **συντελεστής μοριακής απορρόφησης** βρέθηκε **13800 M⁻¹cm⁻¹** με έμμεση ακτινομετρία περιλενίου και σύγκριση με τη βενζοφαινόνη ως πρότυπη ένωση και **13900 M⁻¹cm⁻¹**, μέσω της μεθόδου ground state depletion σε MeCN. Με τη δεύτερη μεθοδολογία βρέθηκε **38200 M⁻¹cm⁻¹** σε κυκλοεξάνιο.

Η **κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής (Φ_T)** υπολογίστηκε ακτινομετρικά, μέσω μεταφοράς ενέργειας σε περιλένιο και βρέθηκε **0,75** σε **MeCN** και **0,93** σε **C₆H₁₂**. Τα χαρακτηριστικά της τριπλής κατάστασης της DBFN, που υπολογίστηκαν πειραματικά, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι παρατηρείται **φθορισμός** και ότι η τριπλή της DBFN **δεν αποσπά υδρογόνα** από το κυκλοεξάνιο, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η φωτοχημική της δραστηριότητα είναι παρόμοια με αυτή του **χρωμοφόρου της φλουορενόνης**, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη θεωρητική μελέτη.

Κατά αντιστοιχία με τις δικετόνες όπως η BFN, η δομή της **DBFN** περιλαμβάνει τρεις καρβονυλομάδες, οι οποίες μπορεί να έχουν anti ή syn στερεοχημική συσχέτιση μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο στην περίπτωση της **DBFN**, όπως και της **DBXN**, εντοπίστηκαν έξι τοπικά ελάχιστα που

αντιστοιχούν στις έξι πιθανές διαμορφώσεις μεταξύ των τριών καρβονυλομάδων.

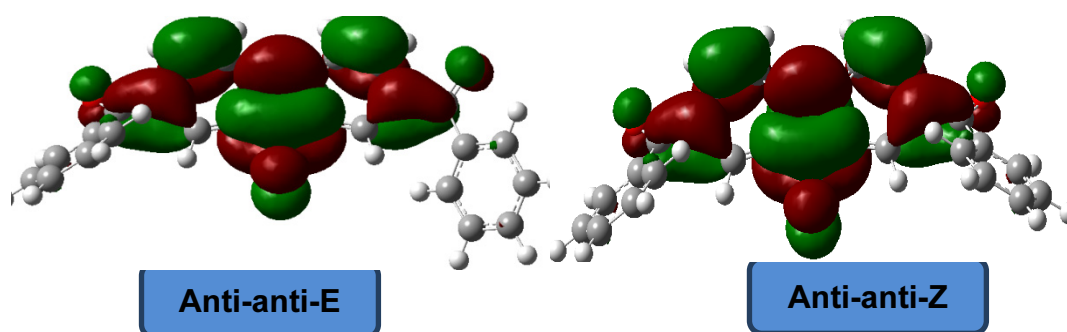


Εικόνα 44: δομή της 2,7- διβενζοϋλοφλουορενόνης (Anti-Syn-E διαμορφομερές)

Πίνακας 19: σύγκριση της ενέργειας των έξι σταθερότερων διαμορφομερών της DBFN

	C=O 1-2	C=O 2-3	C=O 3-1	ΔE (kcal/mol)	$\frac{n_x}{n_o}$	Πληθυσμός % (S_0)	ΔE (kcal/mol)	$\frac{n_x}{n_o}$	Πληθυσμός % (T_1)
Διαμορφομερές			Βασική κατάσταση			τριπλή κατάσταση			
1	Anti	Anti	E	0	1	42,19	0	1	46,15
2	Anti	Anti	Z	+0,04	0,60	25,16	+0,003	0,996	45,95
3	Anti	Syn	E	+0,45	0,26	10,77	+1,55	0,073	3,36
4	Anti	Syn	Z	+0,48	0,30	12,71	+1,45	0,087	4,00
5	Syn	Syn	E	+1,05	0,09	3,96	+3,11	0,005	0,24
6	Syn	Syn	Z	+1,09	0,12	5,23	+2,98	0,006	0,30

Η πληθυσμιακή κατανομή στη βασική κατάσταση υποδεικνύει ότι τα μισά περίπου μόρια της DBFN, εντοπίζονται στην anti-anti-E διαμόρφωση, ενώ στην anti-anti-Z το ένα τέταρτο των μορίων. Στην τριπλή κατάσταση τα δύο αυτά διαμορφομερή εντοπίζονται σε αναλογία 1:1, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα δε συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό στη δομή και τη δραστικότητα της DBFN, στη βασική ή στην τριπλή κατάσταση.



Εικόνα 45: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας των σταθερότερων διαμορφομερών της τριπλής κατάστασης της DBFN

Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για την εξαγωγή των θερμοδυναμικών δεδομένων και της δομής των διεγερμένων καταστάσεων της DBFN, έγιναν μόνο για το σταθερότερο διαμορφομερές (anti-anti-E), καθώς λόγω του πλήθους και κυρίως του μεγέθους των διαμορφομερών, δεν ήταν εφικτό να

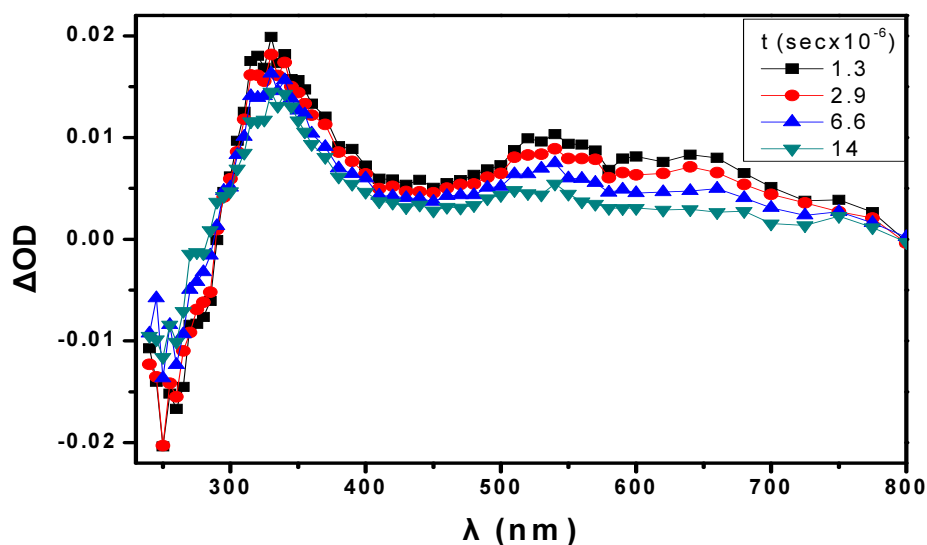
γίνει πλήρης θεωρητική ανάλυση για όλα τα διαμορφομερή. Αυτό δεν αναμένεται να οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις, καθώς τα σταθερότερα διαμορφομερή έχουν παρόμοια δομή και ενέργεια, ενώ τα υπόλοιπα δε συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό.

Κατά τη σύγκριση των βέλτιστων ενεργειακά δομών της DBFN στη βασική και την τριπλή διεγερμένη κατάσταση, προκύπτει ότι ο καρβονυλικός δεσμός της φλουορενόνης, επεκτείνεται 4 φορές περισσότερο σε σύγκριση με τους υπόλοιπους, κατά τη διέγερση στην τριπλή της κατάσταση, επιβεβαιώνοντας έτσι τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό καθίσταται πιο σαφές, παρατηρώντας το **διάγραμμα ηλεκτρονιακής πυκνότητας** της τριπλής κατάστασης, όπου φαίνεται ότι η τριπλή εντοπίζεται αποκλειστικά στο **χρωμοφόρο της φλουορενόνης**.

Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της DBFN βρέθηκε **49,6** και **48,8** kcal/mol σε κενό και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα. Σε κάθε μεθοδολογία που αξιοποιήθηκε, η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της DBFN βρέθηκε κατά 1-2 kcal/mol μικρότερη σε σχέση με τη BFN και κατά 3-4 kcal/mol σε σχέση με τη φλουορενόνη.

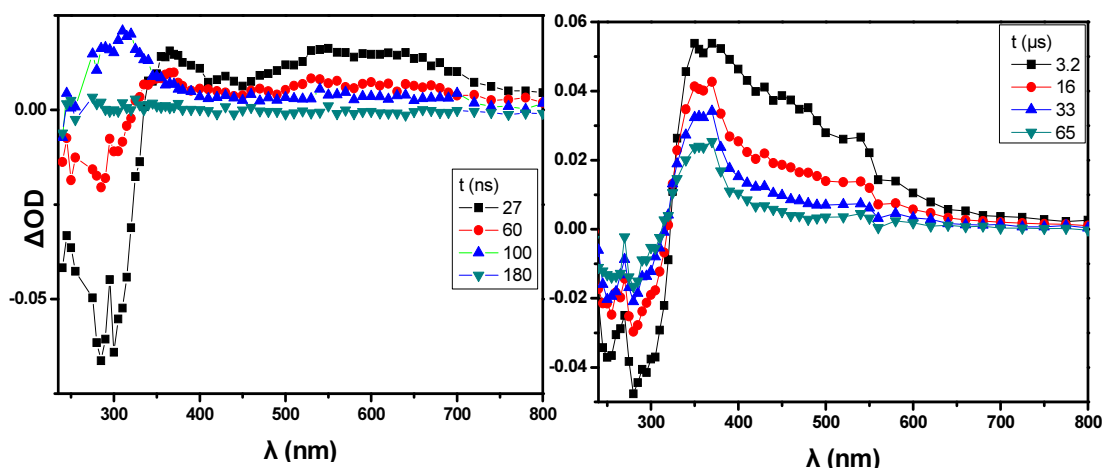
3.3.9. 2,7-διβενζοϋλοξανθόνη (DBXN)

Στο φάσμα LFP της DBXN παρατηρούνται 4 κορυφές. Μία αρνητική στα **255** nm που αποδίδεται στη βασική κατάσταση και 3 θετικές στα **280**, **330** και **540** nm, που αποδίδονται στην απορρόφηση της τριπλής της κατάστασης.



Εικόνα 46: φάσμα LFP της DBXN σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N₂

Το οξυγόνο **δρα αποσβεστικά** ως προς την τριπλή κατάσταση της DBXN. Το κυκλοεξάνιο είναι ικανός δότης υδρογόνου, όπως παρατηρήθηκε και για τις άλλες ξανθόνες. Στη χρονική κλίμακα των nano-second παρατηρείται ο **σηματισμός** και σε μικρο-second η **καταστροφή** της κετυλικής της ρίζας.

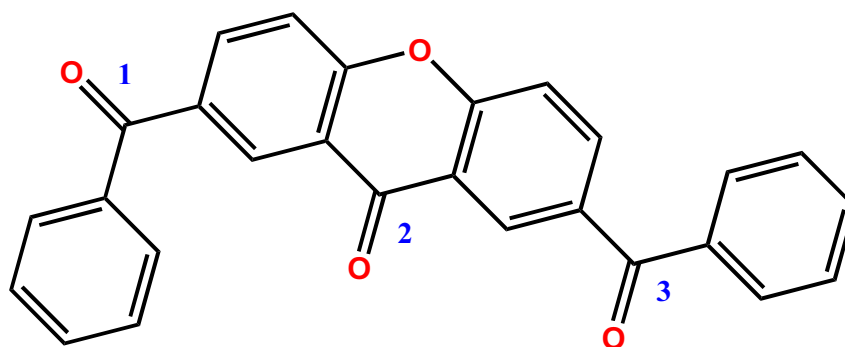


Εικόνα 47: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε σε C_6H_{12} , υπό ατμόσφαιρα N_2 σε γρήγορο (αριστερά) και σε αργό χρόνο (δεξιά)

Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης της DBXN βρέθηκε **5,84** μs σε ακετονιτρίλιο και **0,4** μs σε κυκλοεξάνιο. Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης βρέθηκε **10400** $M^{-1}cm^{-1}$ με έμμεση ακτινομετρία περιλενίου και σύγκριση με τη βενζοφαιρόνη, ως πρότυπη ένωση και **7900** $M^{-1}cm^{-1}$, μέσω της μεθόδου ground state depletion σε MeCN.

Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής (Φ_T) υπολογίστηκε ακτινομετρικά, μέσω μεταφοράς ενέργειας σε περιλένιο και βρέθηκε **0,85** σε ακετονιτρίλιο. Τα χαρακτηριστικά της τριπλής που υπολογίστηκαν πειραματικά, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η τριπλή της DBXN είναι **ικανός δέκτης υδρογόνου** από το κυκλοεξάνιο, επιβεβαιώνει ότι η τριπλή της κατάσταση έχει **ηπ* χαρακτήρα**, ενώ η απόδοση της φωτοχημικής της δραστηρότητας σε κάποιο από τα δύο χρωμοφόρα που την αποτελούν, πραγματοποιήθηκε μέσω των κβαντομηχανικών υπολογισμών όπως και στην περίπτωση της BXN.

Η δομή της **DBXN** περιλαμβάνει τρεις καρβονυλομάδες, οι οποίες μπορεί να έχουν αντι ή syn στερεοχημική συσχέτιση μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο, εντοπίστηκαν και υπολογίστηκαν οι ενέργειες για **έξι διαμορφομερή ελάχιστης ενέργειας** (τοπικά ελάχιστα), τα οποία αντιστοιχούν στους έξι πιθανούς συσχετισμούς μεταξύ των τριών καρβονυλομάδων.



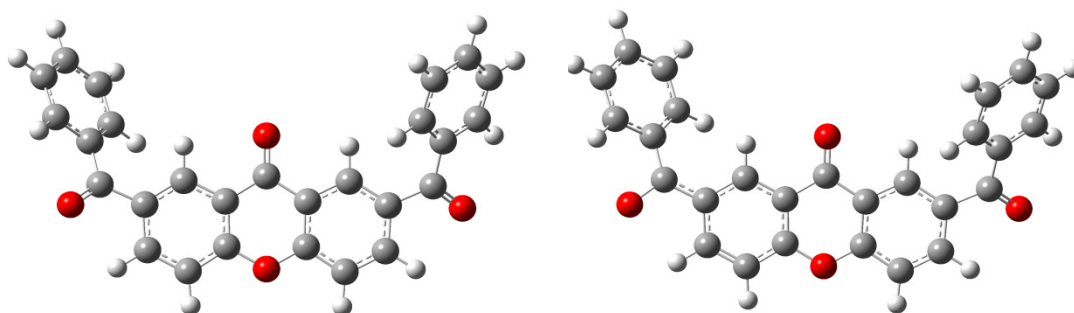
Εικόνα 48: δομή της 2,7- διβενζοϋλοξανθόνης (Anti-Syn-anti διαμορφωμέρες)

Πίνακας 20: σύγκριση της ενέργειας των έξι σταθερότερων διαμορφωμένων της DBXN

	C=O 1-2	C=O 2-3	C=O 3-1	ΔΕ (kcal/mol)	$\frac{n_x}{n_o}$	Πληθυσμός % (S_0)	ΔΕ (kcal/mol)	$\frac{n_x}{n_o}$	Πληθυσμός % (T_1)
Διαμορφωμέρες			Βασική κατάσταση			τριπλή κατάσταση			
1	Anti	Anti	E	0,00	1,00	43,82	0,00	1,00	30,97
2	Anti	Anti	Z	+0,11	0,83	36,29	+0,15	0,77	23,89
3	Anti	Syn	E	+0,94	0,21	9,00	+0,16	0,77	23,72
4	Anti	Syn	Z	+1,01	0,18	7,91	+0,22	0,69	21,45
5	Syn	Syn	E	+2,05	0,03	1,37	+6,29	0,00	0,00
6	Syn	Syn	Z	+1,96	0,04	1,61	+6,28	0,00	0,00

Οι υπόλοιποι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί που αφορούν την εξαγωγή των θερμοδυναμικών δεδομένων και της δομής των διεγερμένων καταστάσεων της DBXN, πραγματοποιήθηκαν μόνο για το σταθερότερο διαμορφωμέρες (anti-anti-E), για τους λόγους που αναφέρθηκαν για την περίπτωση της DBFN.

Από τη σύγκριση των βελτιστοποιημένων δομών της βασικής και της τριπλής κατάστασης, προκύπτει ότι η τριπλή κατάσταση της DBXN επικεντρώνεται σε μία εκ των δύο βενζοϋλο-καρβονυλομάδων (Εικόνα 50-δεξιά Εικόνα-αριστερή καρβονυλομάδα), η οποία επιμηκύνεται τόσο, ώστε η τάξη δεσμού να μειωθεί από 2 σε 1.



Εικόνα 49: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) με την τριπλή κατάσταση (δεξιά) της DBXN.

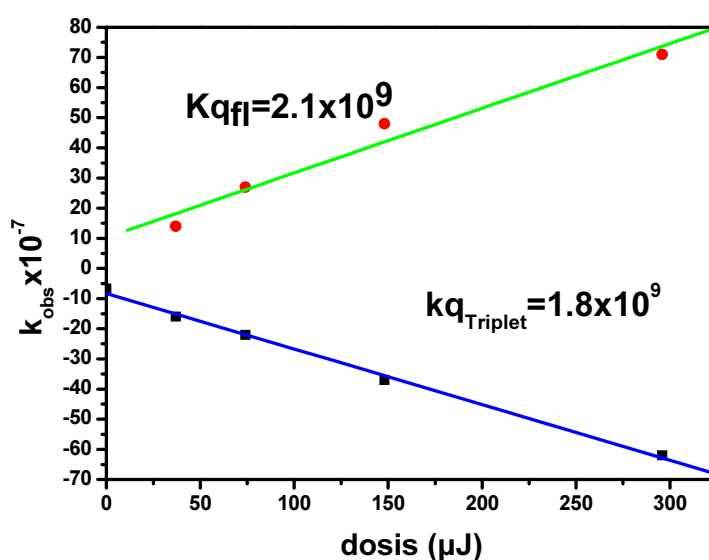
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης της DBXN υπολογίστηκε **65,5** και **72,6** kcal/mol σε κενό και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα.

3.4. Αντίδραση της TEA με την T₁ (στάδια 3-6)

Η προσθήκη ενός αποσβέστη σε μία κετόνη, οδηγεί σε μείωση του χρόνου ζωής της τριπλής της κατάστασης. Αυτό αντικατοπτρίζεται στη μείωση της τιμής της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης (k_{obs}), κατά την καταγραφή του κινητικού της αποτυπώματος.

Η απόσβεση της τριπλής κατάστασης, όπως αναφέρθηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο (§2.2.4-5), πραγματοποιείται κυρίως με δύο τρόπους, μέσω μεταφοράς ενέργειας και μέσω μεταφοράς φορτίου. Ο τρόπος αποδιέγερσης της τριπλής εξαρτάται από τον αποσβέστη. Οι αμίνες, για παράδειγμα, δρουν ως αποσβέστες μεταφοράς φορτίου και ενώσεις με χαμηλή ενέργεια τριπλής, όπως το περιλένιο, δρουν ως αποσβέστες μεταφοράς ενέργειας.

Κατά τη φωτοχημική ανάλυση της τριπλής κατάστασης των ενώσεων, περιγράφηκαν πειράματα απόσβεσης με ισοπρένιο και περιλένιο, τα οποία πραγματοποιήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων ή αποτελεσμάτων, σχετικά με τις τριπλές καταστάσεις των ενώσεων. Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να ανιχνεύσουμε την αλληλεπίδραση της τριπλής κατάστασης των ενώσεων με την τριαιθυλαμίνη, η οποία δρα ως **αποσβέστης μεταφοράς φορτίου** και με το μονομερές, που μπορεί να **αποσβέσει** την τριπλή **μέσω μεταφοράς ενέργειας**. Στην περίπτωση της DBFN για παράδειγμα, η διαδοχική προσθήκη ποσότητας τριαιθυλαμίνης (TEA) επιφέρει μείωση του χρόνου ζωής, τόσο της τριπλής της κατάστασης, όσο και του φθορισμού.



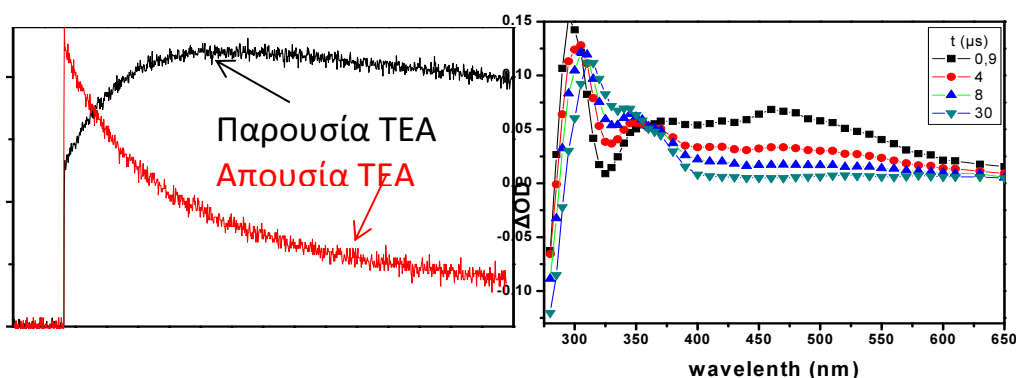
Εικόνα 50: υπολογισμός του k_{qT} και του k_{qFL} για την τριπλή κατάσταση της DBFN σε MeCN

Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας απόσβεσης βρέθηκε παρόμοια και για τις δύο περιπτώσεις ($k_q \approx 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), που σημαίνει ότι η TEA αντιδρά με την ίδια ταχύτητα τόσο με την απλή, όσο και με την τριπλή κατάσταση της DBFN σε MeCN. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τη BFN σε ακετονιτρίλιο, ενώ σε κυκλοεξάνιο δεν ανιχνεύεται φθορισμός για τις φλουορενόνες. Για όλες τις υπόλοιπες ενώσεις, παρατηρήθηκε μόνο η απόσβεση της τριπλής τους κατάστασης από την TEA.

Στο τρίτο στάδιο της εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού, η τριπλή κατάσταση των εκκινητών σχηματίζει ένα **σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου** (CTC) με την TEA (§ 1.2). Η τιμή της k_q της τριπλής κατάστασης των εκκινητών από την TEA, που υπολογίζεται μέσω της φασματοσκοπίας LFP, δεν μπορεί να ταυτιστεί με την ταχύτητα σχηματισμού του CTC, αποτελεί όμως ένα **μέτρο σύγκρισης της ταχύτητας** με την οποία αυτό σχηματίζεται για κάθε ένωση.

Για τα μητρικά χρωμοφόρα αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ότι η ταχύτητα αυτή είναι της τάξης των $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με εξαίρεση τη φλουορενόνη, για την οποία η τιμή είναι της τάξης των $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Για τις διχρωμοφορικές ενώσεις η τιμή της $k_{q\text{TEA}}$ της τριπλής τους κατάστασης είναι παρόμοια, με αυτή των μητρικών χρωμοφώρων με εξαίρεση τις φλουορενόνες, για τις οποίες παρατηρήθηκε αύξηση της ταχύτητας κατά μία τάξη μεγέθους. Επομένως για τα παράγωγα της φλουορενόνης, η προσθήκη των βενζοϋλο ομάδων προκαλεί αύξηση της ταχύτητας σχηματισμού του CTC, ενώ για τις υπόλοιπες ενώσεις η ταχύτητα δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

Στα στάδια 4-6 της εκκίνησης φωτοπολυμερισμού (§1.2), παρατηρείται ο σχηματισμός ριζικών ενδιάμεσων. Με τη φασματοσκοπία LFP καταγράφεται η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας σε όλες τις ενώσεις.

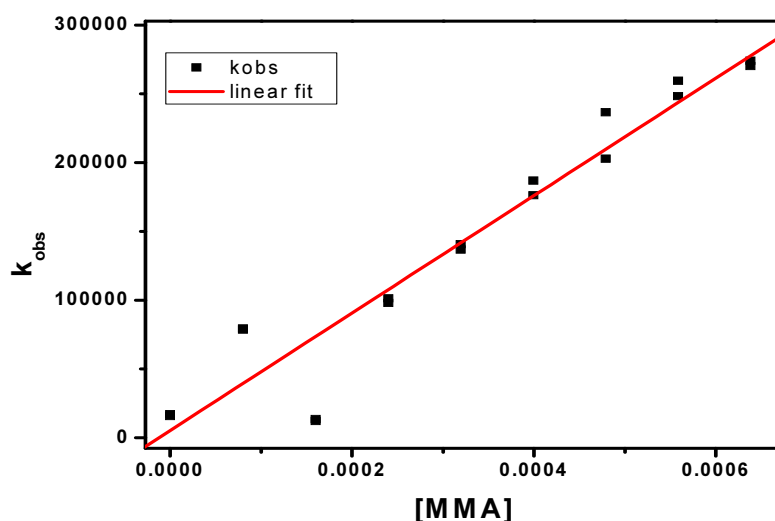


Εικόνα 51: σύγκριση των κινητικών προφίλ στα 320 nm, παρουσία και απουσία TEA για την BFN, σε MeCN (αριστερά) και φάσμα LFP της BFN έπειτα από προσθήκη 1 mM τριαιθυλαμίνης (δεξιά)

Στην περίπτωση της BFN, σε διάλυμα της με αρχική συγκέντρωση 0,05 mM σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N₂, καταγράφηκε το φάσμα LFP, μετά από προσθήκη 1mM TEA. Η κορυφή στα 320-340 nm αντιστοιχεί στο **σχηματισμό της κετυλικής ρίζας** από την τριπλή κατάσταση της BFN, όπως αποτυπώνεται από τη σύγκριση των κινητικών προφίλ στα 320 nm (αριστερή Εικόνα), όπου παρουσία TEA η τριπλή κατάσταση έχει αποσβεστεί σχεδόν πλήρως και παρατηρείται στην ίδια χρονική κλίμακα ο σχηματισμός ενός νέου ενδιάμεσου. Η διεύρυνση της κορυφής με μέγιστο στα 460 nm, πιθανώς οφείλεται στην **απορρόφηση του CTC**, το οποίο έχει αναφερθεί ότι απορροφά σε αυτή την περιοχή, κάτι που στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ήταν δυνατό να επιβεβαιωθεί.

3.4.1. Αντίδραση του μονομερούς με την T₁

Η μελέτη της αποσβεστικής δράσης των συστατικών του μίγματος φωτοπολυμερισμού με την τριπλή κατάσταση των κετονών, αποσκοπεί στη χαρτογράφηση των πιθανών αποσβεστικών ή παρεμποδιστικών διεργασιών. Από τη στιγμή που στο μίγμα της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, το μονομερές βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια σε σχέση με το ζεύγος των εκκινητών, οφείλει κανείς να ελέγξει, κατά πόσο αντιδρά με τα ενδιάμεσα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της εκκίνησης. Κάθε πιθανή αντίδραση μονομερούς-ενδιάμεσων μπορεί να θεωρηθεί **αποσβεστική** ή **παρεμποδιστική** για την εξέλιξη της διαδικασίας της εκκίνησης.



Εικόνα 52: υπολογισμός της k_q Triplet του MMA στην περίπτωση της DBXN ($k_q=5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) έχει ενέργεια τριπλής κατάστασης (E_T) **70-75 kcal/mol**,^[363, 386] επομένως είναι δραστικός αποσβέστης τριπλών καταστάσεων που έχουν ενέργεια τουλάχιστον 65 kcal/mol, μέσω μεταφοράς ενέργειας. Η προσθήκη μονομερούς στις φλουορενόνες, για τις οποίες η E_T υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση αρκετά μικρότερη από 60 kcal/mol, δεν επιφέρει καμία αλλαγή στον χρόνο ζωής της τριπλής τους, επομένως **δεν υπάρχει καμία αποσβεστική αλληλεπίδραση** μονομερούς-κετόνης. Σε όλες τις υπόλοιπες ενώσεις παρατηρείται **απόσβεση από το μονομερές**, με σταθερά ταχύτητας απόσβεσης (k_q) της τάξης των 10^{-7} - $10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Όταν η k_q της τριπλής του εκκινήτη από την τριαιθυλαμίνη είναι τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ότι η αντίστοιχη k_q του μονομερούς, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η τριπλή της κετόνης, από τη στιγμή που θα σχηματιστεί, αλληλεπιδρά αποκλειστικά με την αμίνη.^[179] Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ταχύτητα αλληλεπίδρασης τριπλής-αμίνης βρέθηκε 1 με 1,5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη, από την αντίστοιχη του μονομερούς, για τις ενώσεις που μελετήθηκαν.

Σε ένα τυπικό μίγμα πολυμερισμού η αναλογία μονομερούς:TEA είναι περίπου 4000:1, ενώ η αναλογία των αντίστοιχων k_q βρέθηκε περίπου 1:250 κατά μέσο όρο, άρα δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα η απόσβεση της τριπλής κατάστασης των ξανθονών και των θειοξανθονών από το μονομερές. Συνοψίζοντας, αν και δεν είναι εφικτό να υπολογιστούν απόλυτες τιμές κβαντικών αποδόσεων ή ταχυτήτων, συμπεραίνεται ότι το μονομερές δεν επηρεάζει καθόλου τις φλουορενόνες, αλλά αποσβαίνει σε ένα ποσοστό τις τριπλές καταστάσεις των υπόλοιπων ενώσεων.

3.4.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων της μελέτης με LFP

Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της τριπλής κατάστασης των ενώσεων με φασματοσκοπία παλμικής φωτόλυσης laser, καθώς και με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, σύμφωνα με τις γενικές μεθοδολογίες που περιγράφηκαν στις παραγράφους §3.3-3.4

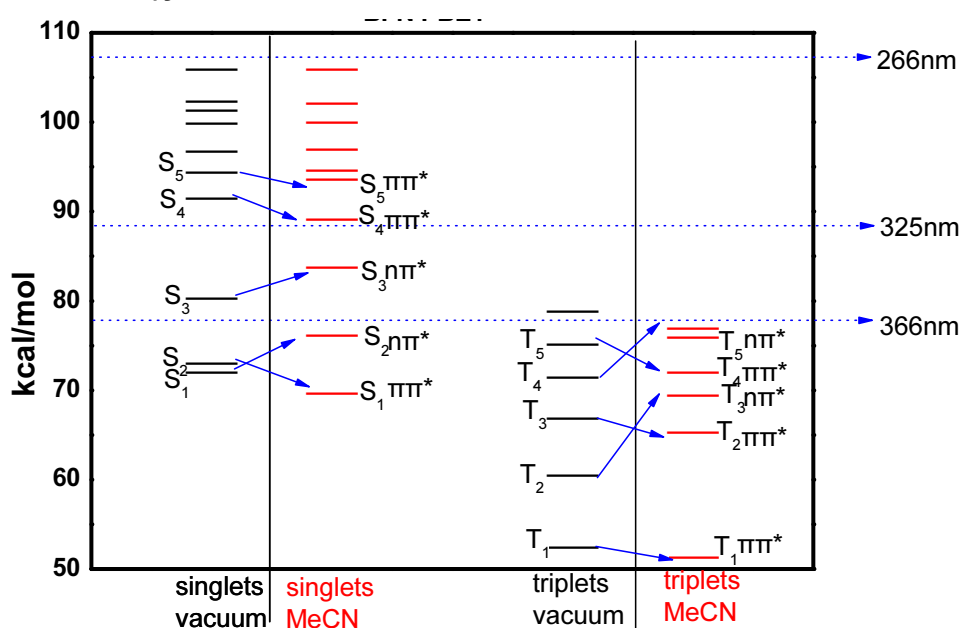
2-Βενζούλοφλουορενόνη

Πίνακας 21: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BFN

δ/της	T-T λ_{max}	ϵ_T gsd	ϵ_T peril	Φ_T	τ_T	E_T	3k_0	${}^3k_{sq}$	3k_q TEA	3k_q MMA	3k_q isopr.	λ_{max} fluor.	τ_{fl}
	nm	$\times 10^3$	$\times 10^3$	Peril.	μs	kcal/mol	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^6$	$\times 10^6$	nm	ns
CH ₃ CN	280* 295* 360 470			0,42	52,3	50,4	19,1	0,46	20	-	55	490	11,3
C ₆ H ₁₂	295* 345 480			22,30,92	18,1	51,5	5,6	1	7,9	-	-	-	-

T-T: κορυφές του φάσματος απορρόφησης της τριπλής κατάστασης, ϵ_T : συντελεστής μοριακής απορρόφησης τριπλής κατάστασης, Φ_T : κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής κατάστασης, τ_T : χρόνος ζωής τριπλής κατάστασης, E_T : ενέργεια τριπλής κατάστασης ${}^3k_{0,T}$: σταθερά ταχύτητας καταστροφής τριπλής κατάστασης ${}^3k_{sq}$: σταθερά ταχύτητας αυτοαπόσβεσης της τριπλής κατάστασης, 3k_q TEA: σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης από την τριαιθυλαμίνη, 3k_q MMA: σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης από το μονομερές, 3k_q isopr: σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής κατάστασης από το ισοπρένιο, $\lambda_{max, fluor}$: κορυφή του φάσματος εκπομπής, τ_{fl} : χρόνος ζωής απλής κατάστασης

Εφαρμόζοντας τη χρονικά εξαρτώμενη TD-DFT συναρτησιακή PBE1PBE με σύνολο βάσης 6-31G+d στη βελτιστοποιημένη δομή του anti διαμορφομερούς της BFN, όπως αυτή υπολογίστηκε με τη DFT μεθοδολογία B3LYP με σύνολο βάσης 6-31G(d), υπολογίζεται η ενέργεια των μεταβάσεων $S_0 \rightarrow S_x$ και $S_0 \rightarrow T_x$ σε κενό και σε MeCN. Στη συνέχεια μετατρέποντας τις τιμές ενέργειας σε kcal/mol, κατασκευάζεται η προσομοίωση του διαγράμματος ηλεκτρονιακών καταστάσεων της BFN.



Εικόνα 53: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της BFN (μέθοδος: TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)

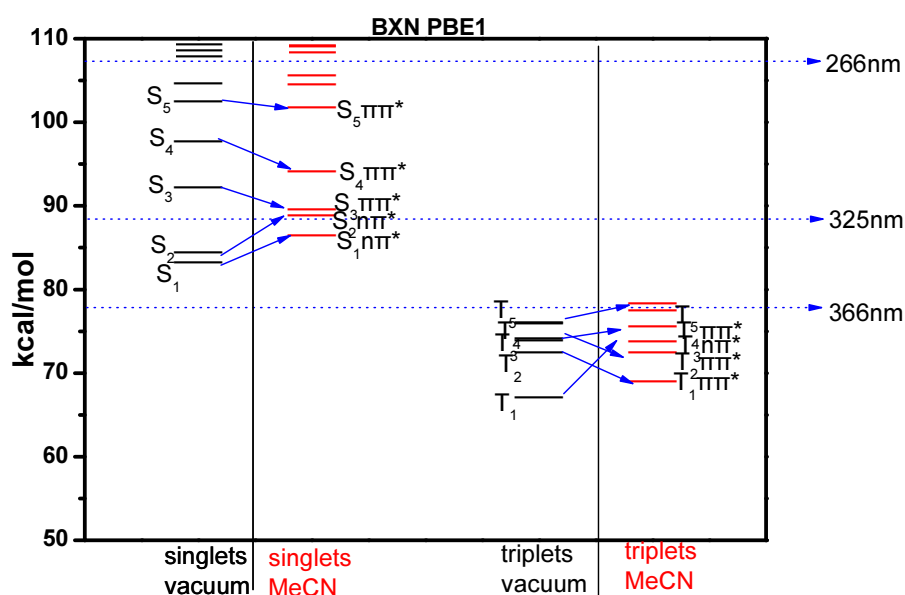
Η BFN είναι μία **πππ*** κετόνη και η τριπλή της κατάσταση έχει παρόμοια ενέργεια με τη φλουορενόνη. Η Φ_T **ελαττώνεται σε πολικό διαλύτη**, καθώς το **isc** λαμβάνει χώρα μέσω της μετάβασης S_1 ($\pi\pi^*$)- \rightarrow T_2 ($\pi\pi^*$), η οποία είναι απαγορευμένη και ως προς τη συμμετρία της. Για τον ίδιο λόγο το ic και ο φθορισμός είναι σημαντικότερα σε πολικό μέσο, επομένως αναμένεται η φλουορενόνη να είναι **πιο δραστική** κατά την αντίδραση φωτοπολυμερισμού σε **μη πολικούς διαλύτες**.

Σε σύγκριση με τους υπόλοιπους εκκινήτες, η BFN υπερτερεί ως προς τον **υψηλό χρόνο ζωής** της τριπλής και τη **μηδαμινή απόσβεσή** της από το μονομερές, ενώ υστερεί, σε πολικούς διαλύτες, λόγω των ανταγωνιστικών μονομοριακών τρόπων αποδιέγερσης.

2-Βενζοϋλοξανθόνη

Πίνακας 22: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BXN

$\delta/\text{της}$	T-T	ϵ_T gsd	ϵ_T peril	Φ_T	τ_T	E_T	k_{isc}	K_{sq}	3K_q TEA	3K_q MMA	3K_q isopr.	λ_{max} fluor.	τ_{fl}
	nm	$\times 10^3$	$\times 10^3$	Peril.	μs	kcal/mol	$\times 10^5$	$\times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^8$	$\times 10^6$	nm	ns
CH ₃ CN	315 355 530	7,9	7,5	0,78	22,7	72,7	0,44	0,35	292	8,4	482	-	-
C ₆ H ₁₂	325 350 540	-	-	-	0,5	69,1	208	-	-	-	-	-	-

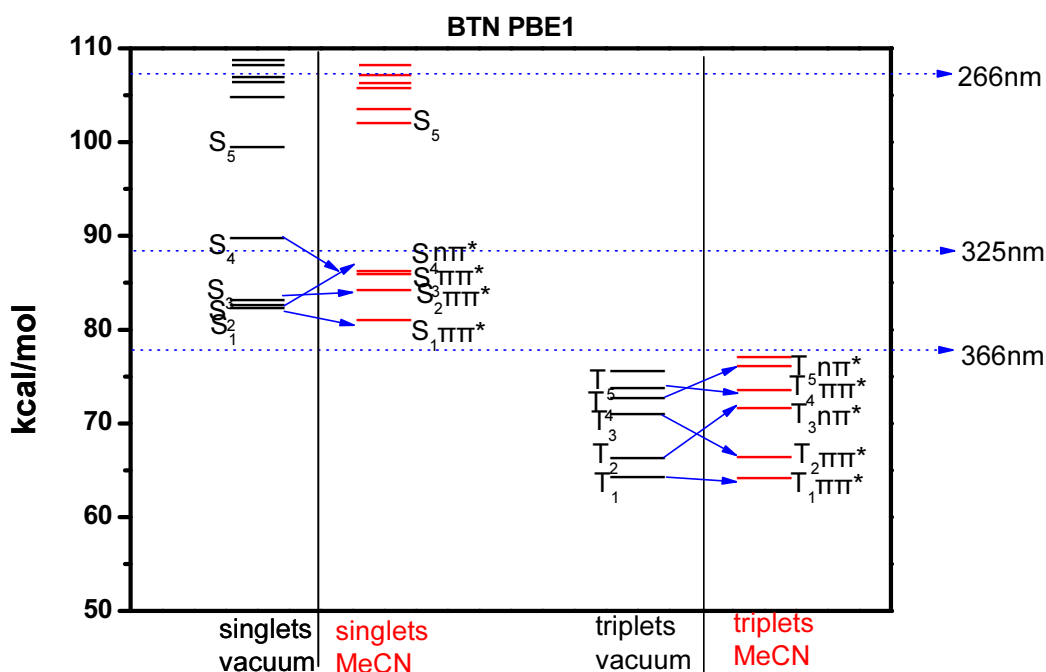


Εικόνα 54: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της BXN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)

Η τριπλή κατάσταση της ΒΧΝ έχει χαρακτηριστικά και των δύο χρωμοφώρων, όμως εντοπίζεται στη βενζόυλο ομάδα, επομένως μπορεί να θεωρηθεί παράγωγο της βενζοφαινόνης. Από άποψη δραστικότητας έχει μεγαλύτερη Φ_T σε σύγκριση με τη ΒFN, δεν φθορίζει και γενικά δεν αναμένονται σημαντικές απώλειες κατά την εκκίνηση του φωτοπολυμερισμού, από ανταγωνιστικές μονομοριακές διαδικασίες. Οι διμοριακές ανταγωνιστικές πορείες αποδιέγερσης όμως, είναι αρκετά σημαντικές σε αυτή την περίπτωση, καθώς τα ενδιάμεσα που παράγονται, αποσβένονται έντονα από τα συστατικά του μίγματος πολυμερισμού.

2-Βενζοϋλοθειοξανθόνη

Η ΒΤΝ είναι μία $^3\pi\pi^*$ κητόνη με ενέργεια τριπλής 66-67 kcal/mol. Η τριπλή της κατάσταση εντοπίζεται στο χρωμοφόρο της θειοξανθόνης. Σε σύγκριση με τους υπόλοιπους εκκινήτες, εκτιμάται ότι θα υπάρχουν περισσότερες απώλειες λόγω διεργασιών απόσβεσης, καθώς σε αυτή την περίπτωση είναι σημαντικοί και οι μονομοριακοί και οι διμοριακοί οδοί αποδιέγερσης.

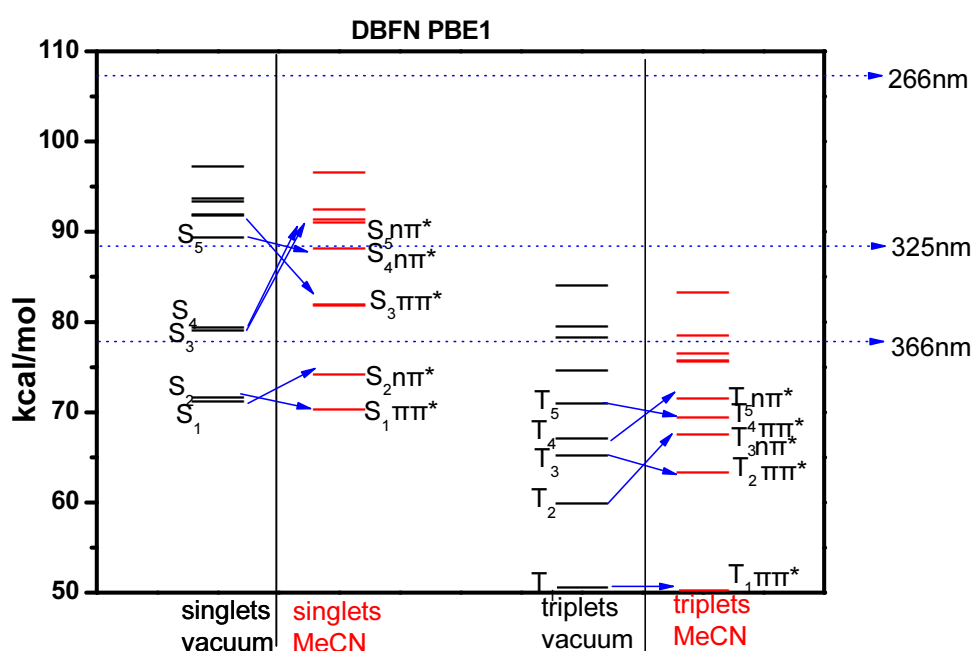


Εικόνα 55: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της ΒΤΝ (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη

Πίνακας 23: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της DBFN

δ/της	T-T	ϵ_T gsd	ϵ_T peril	Φ_T	τ_T	E_T	k_{ISC}	K_{sq}	3K_q TEA	3K_q MMA	3K_q isopr.	λ_{max} fluor.	τ_{fl}
	nm	$\times 10^3$	$\times 10^3$	Peril.	μs	kcal/mol	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^6$	$\times 10^6$	nm	ns
CH ₃ CN	280* 305 370 480	13,9	13,8	0,75	45,5	48,8	2,2	0,67	18	-	0,77	480	6,0
C ₆ H ₁₂	275* 305 370 485	38,2		0,93	64,1	49,6	1,6	0,6	10,7				



Εικόνα 56: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της DBFN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)

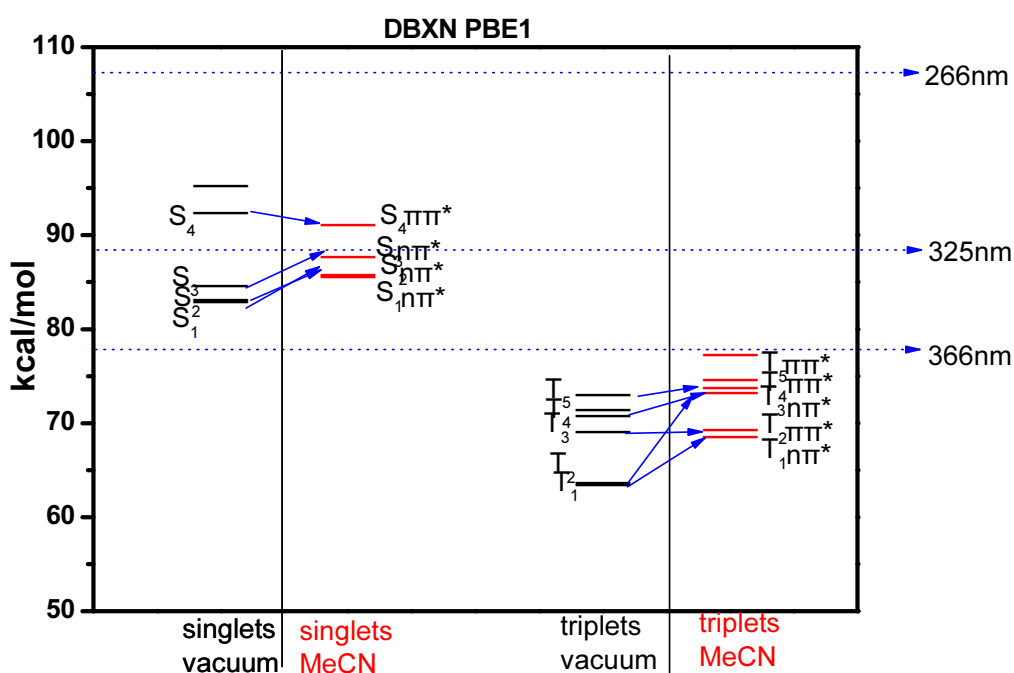
Η DBFN είναι μία ³ππ* κετόνη και μπορεί να χαρακτηριστεί ως παράγωγο της φλουορενόνης. Οι ιδιότητες και η δραστικότητα της τριπλής της κατάστασης εκτιμάται ότι είναι παρόμοια με της BFN.

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

Η DBXN είναι μία ³ηπ* κετόνη και μπορεί να χαρακτηριστεί ως παράγωγο της βενζοφαινόνης, αν και όπως και στην περίπτωση της BXN, συμμετέχει και το χρωμοφόρο της ξανθόνης στη διαμόρφωση της τριπλής της κατάστασης. Οι ιδιότητες και η δραστικότητα της τριπλής της κατάστασης εκτιμάται ότι είναι παρόμοια με της BXN.

Πίνακας 24: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της DBXN

δ/τ ης	T-T	ϵ_T gsd	ϵ_T peril	Φ_T	τ_T	E_T	k_{ISC}	K_{sq}	3K_q TEA	3K_q MMA	3K_q isopr.	λ_{max} fluor.	τ_{fl}
	nm	$\times 10^3$	$\times 10^3$	Peril.	Ms	kcal/mol	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^6$	$\times 10^6$	nm	ns
CH ₃ CN	255* 280 330 540	7,9	10,4	0,85	5,84	72,6	17,1	0,34	3,4	500	411		
C ₆ H ₁₂	250* 280* 350 540				0,4	65,5	250						



Εικόνα 57: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της DBXN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)

3.5. Φωτοαναγωγή (στάδια 3-6)

Η αντίδραση φωτοαναγωγής αρωματικών κετονών από αλειφατικές αμίνες παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο §2.6, και σε αυτό το κεφάλαιο θα παρατεθούν τα βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα. Η φωτοαναγωγή ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό με τον φωτοπολυμερισμό, μέχρι το στάδιο της παραγωγής του ζεύγους ριζών. Επομένως η μελέτη της φωτοαναγωγής μπορεί να προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο ή την απόδοση παραγωγής εκκινητικών ριζών, καθώς πρόκειται για παρόμοια αντίδραση, με τη διαφορά ότι πραγματοποιείται απουσία μονομερούς.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης της τριπλής κατάστασης των εκκινητών με την τριαιθυλαμίνη και η καταγραφή της κετυλικής τους ρίζας, με φασματοσκοπία LFP επιβεβαιώνει τον προτεινόμενο μηχανισμό και μας παρέχει μία Εικόνα για τη δραστικότητα και τη δομή των ενδιάμεσων που σχηματίζονται. Στις επόμενες παραγράφους θα επιχειρηθεί κάτι αντίστοιχο, μελετώντας μια αντίδραση πλησιέστερη σε αυτή του φωτοπολυμερισμού, μεταβαίνοντας παράλληλα από φαινόμενα που παρατηρούνται στη χρονική κλίμακα των ns-μs σε φαινόμενα της κλίμακας δευτερολέπτων-λεπτών.

3.5.1. Δραστικότητα των μητρικών χρωμοφόρων

Φλουορενόνη (FN)

Η φλουορενόνη δεν φωτοανάγεται από αλειφατικές αλκοόλες ή κυκλοεξάνιο. Αυτή η διαφορά της σε σχέση με την βενζοφαινόνη (BP), αντανακλά στο ότι η τριπλή της κατάσταση έχει αρκετά χαμηλότερη ενέργεια (53 έναντι 69 kcal/mol της BP), ενώ έχει ππ* χαρακτήρα, σε αντίθεση με τη BP που έχει ηπ*, κάτι που την καθιστά λιγότερο δραστική σε αντιδράσεις φωτοαναγωγής.^[202-203]

Η φλουορενόνη φωτοανάγεται επιτυχώς από αμίνες και σε αντίθεση με τη βενζοφαινόνη, η αντίδραση δεν περιπλέκεται από άλλα **ενδιάμεσα ή παραπροϊόντα** που απορροφούν στο υπεριώδες,^[182] ενώ η μεταφορά ηλεκτρονίου πραγματοποιείται σε χρόνους της τάξης των 1-10ps.^[387]

Η φωτοαναγωγή της φλουορενόνης από την τριαιθυλαμίνη είναι πιο αποδοτική σε **μη πολικούς διαλύτες**. Ο λόγος είναι ότι σε πολικούς διαλύτες, παρατηρείται χαμηλότερη κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής, ενώ η ισορροπία μεταξύ των ριζών, ευνοεί το σχηματισμό της ανιοντικής ρίζας της φλουορενόνης που οδηγεί πίσω στα αντιδρώντα, μέσω **αντίστροφης μεταφοράς ηλεκτρονίου** και αποδιέγερσης.^[388-389]

Η σταθερά ταχύτητας αναγωγής από τριτοταγείς αμίνες είναι συνήθως μεγαλύτερη από $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ενώ για πρωτοταγείς είναι της τάξης των 10^4 .^[202] Το **δυναμικό αναγωγής** της φλουορενόνης έχει βρεθεί: $E_{1/2(3\text{FN}^*-\text{FN}^-)} = -1,3-1,5\text{V}$ ^[346, 355] και το **δυναμικό οξείδωσης** της τριαιθυλαμίνης: $E_{1/2(\text{D}-\text{D}^+)}$ είναι $0,9\text{V}$ ^[178, 209]. Έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχει έντονη συσχέτιση μεταξύ του δυναμικού ιονισμού της αμίνης, με τη φωτοαναγωγική της δραστικότητα.^[178]

Η φωτοαναγωγή της φλουορενόνης και τα ενδιάμεσα προϊόντα έχουν μελετηθεί εκτενώς. Η **ανιονική ρίζα** της φλουορενόνης έχει παρατηρηθεί στα 540 nm^[164], ενώ η ουδέτερη **κετυλική** έχει παρατηρηθεί στα 520-550 nm σε πολικό διαλύτη και στα 500 nm σε μη πολικό με LFP.^[388, 390-391]

Ο φθορισμός τη φλουορενόνης ελαττώνεται σημαντικά παρουσία TEA, χωρίς αυτό να αντικατοπτρίζεται ανάλογα, στην απόδοση της φωτοαναγωγής. Αυτό υποδεικνύει ότι η πιθανότητα σχηματισμού συμπλόκου μεταφοράς φορτίου απ' ευθείας από τη βασική κατάσταση είναι μηδαμινή.^[178]

Η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής της φλουορενόνης από αμίνες έχει υπολογιστεί σε διάφορα συστήματα (διάφοροι διαλύτες, μέθοδοι, αμίνες). Σε μη πολικό διαλύτη η μέγιστη δυνατή κβαντική απόδοση που επιτυγχάνεται είναι 1 και ελαττώνεται όσο μειώνεται η δραστηριότητα της αμίνης ή όσο αυξάνεται η πολικότητα του διαλυτικού μέσου, ιδίως στην περίπτωση των πρωτικών διαλυτών.^[182, 196, 202-203, 345, 364, 392]

Η φωτοαναγωγή έχει μελετηθεί και παρουσία μονομερούς και έχει βρεθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του, σε διάλυμα MMA:βενζολίου, οδηγεί σε μείωση της κβαντικής απόδοσης. Αφού όμως το μονομερές δεν αποσβένει κάποια διεγερμένη κατάσταση της φλουορενόνης, τότε ενδεχομένως αποσβένει το σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου ή κάποιο άλλο δραστικό ενδιάμεσο, ενώ παράλληλα αυξάνει την πολικότητα του διαλυτικού μέσου, αφού έχει μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από το βενζόλιο.^[345]

Αν χρησιμοποιηθεί κάποιο υδροξυλιωμένο ανάλογο της τριαιθυλαμίνης όπως η **τριαιθανολαμίνη**, τότε παρατηρείται ραγδαία αύξηση της κβαντικής απόδοσης με τη μέγιστη τιμή να φτάνει μέχρι το 1,8. Η αύξηση αυτή πιθανώς οφείλεται και στη δημιουργία ενός πιο πολικού περιβάλλοντος, που ευνοεί τη δημιουργία του ενδιάμεσου συμπλόκου.^[202]

Ξανθόνη

Η ξανθόνη ανάγεται από υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και αμίνες αφού πρόκειται για μία np^3 κετόνη, με μηχανισμό ίδιο με της φλουορενόνης.^[393] Η κετυλική ρίζα της ξανθόνης έχει μέγιστη απορρόφηση στα 480-580 nm και χρόνο ζωής 0,2-0,4 ns ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη.^[87, 133, 162, 368, 394]

Το **δυναμικό αναγωγής** της ξανθόνης έχει βρεθεί E_{red} : -1,65-1,80 V.^[204, 395]

Θειοξανθόνη

Η **κετυλική ρίζα** της θειοξανθόνης εντοπίζεται στα 425 nm (max) και στα 470 nm σε βενζόλιο, ενώ σε ακετονιτρίλιο στα 420 nm. Η **ανιονική ρίζα** εμφανίζεται στα 460 nm σε ακετονιτρίλιο. Η τιμή του δυναμικού αναγωγής της έχει βρεθεί από -1,60 ως -1,75 V^[346, 355]

Βενζοφαινόνη

Η **κετυλική ρίζα** της βενζοφαινόνης εντοπίζεται στα 540-545 nm ανεξαρτήτως διαλύτη με συντελεστή απορρόφησης $\epsilon=3200-3400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[166, 217, 375, 391, 396-398] και η **κβαντική απόδοση σχηματισμού** της σε νερό έχει υπολογιστεί 0,45.^[85]

Η **ανιονική** της ρίζα εντοπίζεται στα 650-720 nm και παρατηρείται αρκετά μεγάλο εύρος τιμών στη βιβλιογραφία.^[191, 212, 374, 390-391, 396, 399-400], ενώ έχει αναφερθεί και η παρατήρηση του **ζεύγους ιόντων επαφής (CIP)** στα 625 nm σε πρωτικό διαλύτη και στα 690 nm σε ακετονιτρίλιο.^[211, 376]

Το **δυναμικό αναγωγής** της είναι -1,6 με -1,8 V.^[346, 401] Η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται με τη μείωση της πολικότητας και σε απόλυτες τιμές είναι μεγαλύτερη του $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και προσεγγίζει την ταχύτητα διάχυσης του διαλύτη.^[165, 364] Η ταχύτητα της αντίστροφης μεταφοράς ηλεκτρονίου είναι της τάξης του 5% σε σχέση με την ταχύτητα μεταφοράς υδρογόνου, επομένως η φωτοαναγωγή ευνοείται κατά πολύ, σε σχέση με την αντίστροφη πορεία αποδιέγερσης.^[402-403]

3.5.2. Κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής

Η **μέγιστη κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής (Φ_{red})** είναι 2 και επιτυγχάνεται, όταν η ρίζα που προέρχεται από την αμίνη είναι ικανή να ανάγει και τη βασική κατάσταση της κετόνης.^[202]

Η απόδοση της μεταφοράς φορτίου εξαρτάται από το **ιξώδες** και τη **σταθερά διάχυσης** του μέσου διάλυσης, αφού η ταχύτητα της πορείας είναι συγκρίσιμη με την ταχύτητα διάχυσης. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η αναλογία των **σταθερών ταχύτητας αποδόμησης** του συμπλόκου προς την επιθυμητή πορεία προς την αντίστοιχη των **παράπλευρων αντιδράσεων**. Για να είναι αποδοτική η διαδικασία, θα πρέπει η διάχυση να είναι πολύ ταχύτερη από την ταχύτητα σχηματισμού τριπλής και η ταχύτητα της

μεταφοράς ηλεκτρονίου, να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα απόσβεσης της τριπλής κατάστασης της κετόνης.^[260]

Ο υπολογισμός της **κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της κετυλικής ρίζας** (Φ_{rad}) είναι μία επίπονη και όχι πάντα ακριβής διαδικασία, καθώς απαιτείται η γνώση αρκετών σταθερών ταχύτητας, που δεν είναι εύκολο να υπολογιστούν σε απόλυτες τιμές με ακρίβεια.^[217, 267, 366] Στην ακόλουθη προσεγγιστική εξίσωση (εξίσωση 25) έχουν ενσωματωθεί στον **παράγοντα β**, όλες οι παράμετροι που δεν μπορούν να υπολογιστούν αναλυτικά, κάτι που αν και καθιστά ουσιαστικά αδύνατο τον προσδιορισμό της απόλυτης τιμής του, απλοποιεί τη διαδικασία της σύγκρισης της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού ριζών για ένα ζεύγος ενώσεων.

$$\Phi_{\text{rad}} = \beta \frac{\Phi_{\text{isc}}}{(1 + \Phi_{\text{isc}} + {}^1k_q\tau[\text{TEA}])} \frac{{}^3k_q[\text{TEA}]}{(1 + {}^3k_q[\text{TEA}])}$$

Εξίσωση 25: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού εκκινητικών ριζών
β: το κλάσμα του CTC που δίνει ενεργές ρίζες και το οποίο δεν μπορεί να προσδιοριστεί.^[345]

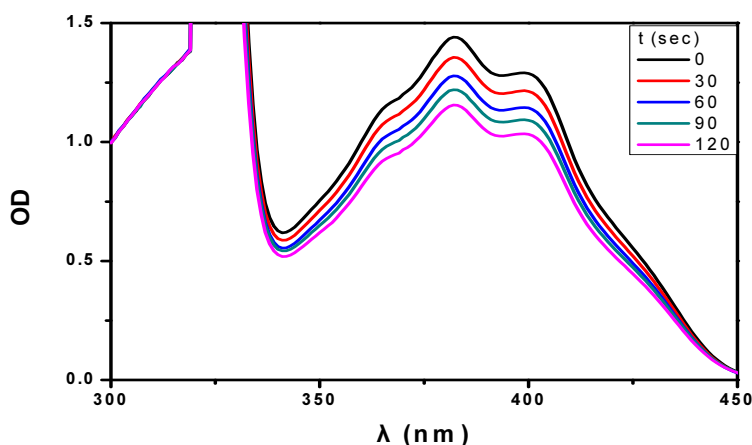
Ένας τρόπος να παρακαμφθεί ο παράγοντας β, είναι να κατασκευαστεί μία γραφική παράσταση της Φ_{rad} προς τη συγκέντρωση της αμίνης. Εάν είναι ανάλογη με τη γραφική παράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας πολυμερισμού (R_p), από τη συγκέντρωση της αμίνης τότε αφενός μπορούμε να λάβουμε συγκριτικές τιμές της Φ_{rad} , αφετέρου θα σημαίνει ότι οι δραστικές εκκινητικές ρίζες είναι αποκλειστικά οι άμινο ρίζες.^[178, 268]

Η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής (Φ_{red}) με τη σειρά της, είναι δυνατό να προσδιοριστεί με έμμεσο τρόπο, χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο σύστημα, όμως και πάλι δεν είναι πάντα αξιόπιστες οι τιμές που λαμβάνονται. Ως πρότυπα συστήματα αναφέρονται στη βιβλιογραφία συστήματα όπως φλουορενόνη-τριαιθυλαμίνη^[364, 392] ή βενζοφαινόνη-βενζυδρόλη^[404-409]

Στην περίπτωση των ξανθονών και των θειοξανθονών, η παραγωγή ενδιάμεσων ή παραπροϊόντων με απορρόφηση κοντά σε αυτή των αρχικών κετονών δεν επέτρεψε την λήψη ευκρινών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Επομένως η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής υπολογίστηκε, ενδεικτικά, μόνο για τη 2-βενζοϋλοφλουορενόνη (BFN).

Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της TEA στην κβαντική απόδοση της φωτοαναγωγής. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν και ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία μήκους κύματος 325 nm, διαλύματα που

περιείχαν 5 mM BFN με διάφορες συγκεντρώσεις TEA, σε 3ml βενζολίου. Η εξέλιξη της αντίδρασης καταγράφηκε με τη λήψη φάσματος UV, ανά 30 δευτερόλεπτα.



Εικόνα 58: μεταβολή της απορρόφησης διαλύματος BFN 5 mM, TEA 20 mM, σε βενζόλιο ως προς το χρόνο ακτινοβολήσης

Η φ_{red} υπολογίζεται μέσω της ταχύτητας (R) της φωτοαναγωγής σύμφωνα με την εξίσωση:

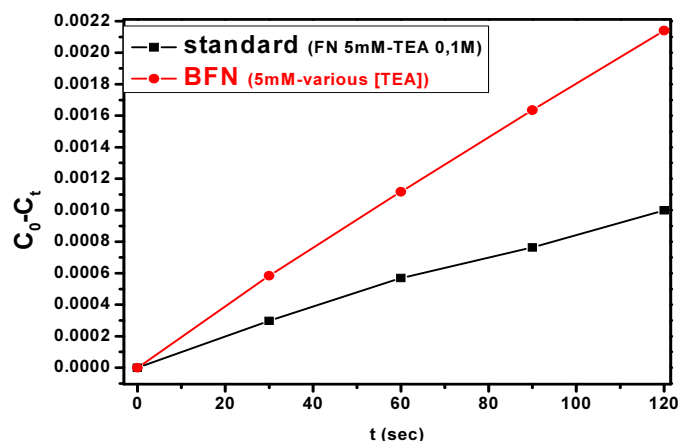
$$\varphi_{red} = \frac{R}{I_a} \text{ και } R = -\frac{dC_{BFN}}{dt} = \frac{-\Delta C}{t}, \text{ άρα } C_0 - C_t = \varphi_{red} I_a t$$

Εξίσωση 26: συσχέτιση ταχύτητας-κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής
 I_a : φωτόνια που απορροφήθηκαν, C_0, C_t : αρχική και χρονικά εξαρτώμενη συγκέντρωση της BFN και t : ο χρόνος ακτινοβολήσης

Η αρχική και τελική συγκέντρωση, υπολογίστηκαν από την απορρόφηση της BFN στα 430 nm. Η κλίση του διαγράμματος $-\Delta C_{BFN}$ προς το χρόνο ακτινοβολήσης είναι ίση με $I_a \varphi_{red}$. Το I_a δεν ήταν εφικτό να υπολογιστεί με άμεσο τρόπο, μπορεί όμως υπό προϋποθέσεις να απαλειφθεί. Για το σκοπό αυτό, μετά από κάθε μέτρηση ακτινοβολήθηκε ένα **πρότυπο διάλυμα** με γνωστή κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής για τους ίδιους χρόνους.

Μεταξύ των πρότυπων ακτινομετρικών συστημάτων βενζοφαινόνης-βενζυδρόλης και φλουορενόνης-τριαιθυλαμίνης προτιμήθηκε το δεύτερο, καθώς είχε καλύτερη επαναληψιμότητα και ήταν πλησιέστερο στη δομή της BFN.

Το πρότυπο διάλυμα αποτελείτο από φλουορενόνη (FN) 5 mM, με τριαιθυλαμίνη (TEA) 0,1M σε 3ml βενζολίου με $\varphi_{red}=0,8$.^[202]



Εικόνα 59: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής της BFN

Ο λόγος των κλίσεων των διαγραμμάτων της πρότυπης και της άγνωστης ένωσης, θα ισούται με το λόγο των αντίστοιχων κβαντικών αποδόσεων, στην περίπτωση που η τιμή του I_{α} είναι ίδια και για τα δύο δείγματα. Για να εξασφαλιστεί αυτή η συνθήκη, οι μετρήσεις έγιναν σε διαλύματα με μεγάλη απορρόφηση στην περιοχή εκπομπής της πηγής ακτινοβολίας, έτσι ώστε:

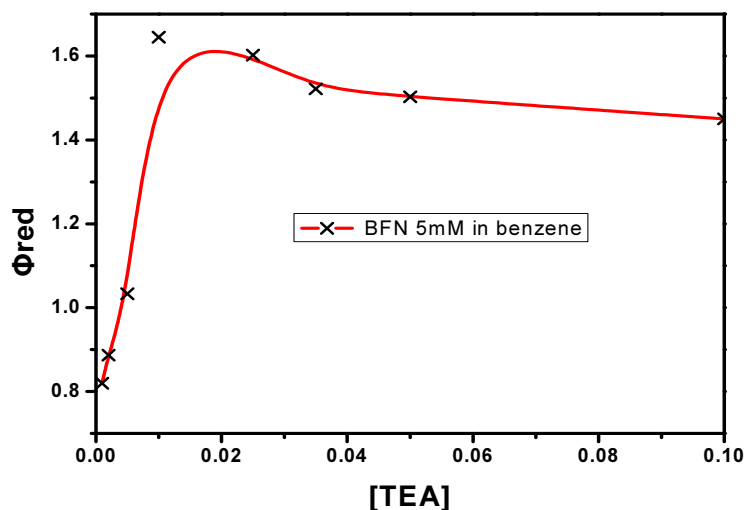
$$I_{\alpha} = I_0(1 - 10^{-\int_0^t A dt}) \approx I_0 \left(\frac{\Delta A}{\Delta A + \log \frac{1-10^{-A_0}}{1-10^{-A_t}}} \right) \approx I_0 \text{ όταν } A_0, A_t > 2\Delta A$$

Εξίσωση 27: απαλοιφή του I_{α} κατά προσέγγιση, σε πυκνά διαλύματα
 I_{α}, I_0 : τα φωτόνια που απορροφήθηκαν και τα συνολικά αντίστοιχα, A_0, A_t : η απορρόφηση στην περιοχή εκπομπής της λάμπας σε χρόνο 0 και t και $\Delta A = A_t - A_0$

Το δεύτερο σκέλος της εξίσωσης αποτελεί την **προσεγγιστική λύση του ολοκληρώματος της μεταβολής της απορρόφησης**, ως προς το χρόνο ακτινοβολίας. Αν τεθεί η αρχική τιμή απορρόφησης κοντά στο 1, για μεταβολές απορρόφησης μεταξύ 0,1-0,2 προκύπτει ότι $I_{\alpha}=88$ έως $90\%I_0$, ενώ για αρχική απορρόφηση κοντά στο 2, $I_{\alpha}=99,5$ έως και $99,8\%I_0$ ακόμα και για μεγάλες τιμές ΔA , άρα υπό αυτές τις συνθήκες, ισχύει ότι κατά προσέγγιση $I_{\alpha}=I_0$.^[406]

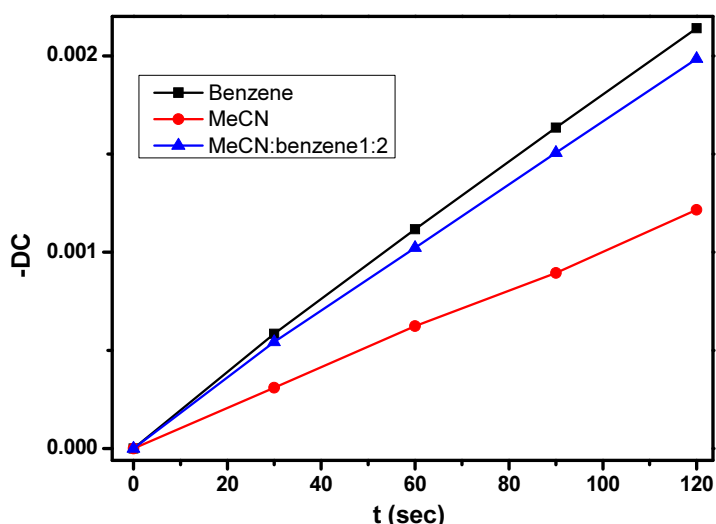
Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε ακτινοβολώντας έναν αριθμό δειγμάτων BFN 5 mM, καλύπτοντας ένα εύρος συγκεντρώσεων TEA από 0,001 έως 0,1M. Έπειτα από κάθε μέτρηση ακολούθησε ακτινοβολία πρότυπου διαλύματος FN-TEA στις ίδιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθούν σφάλματα, που οφείλονται σε μεταβολές της έντασης της ακτινοβολίας. Από τη σύγκριση των αντίστοιχων κλίσεων, ελήφθησαν οι αντίστοιχες τιμές ϕ_{red} και κατασκευάστηκε το διάγραμμα της ϕ_{red} προς τη συγκέντρωση της TEA.

Από τη μορφή του διαγράμματος παρατηρείται ότι υπάρχει μία βέλτιστη συγκέντρωση TEA, στην οποία επιτυγχάνεται το μέγιστο της κβαντικής απόδοσης της φωτοαναγωγής. Σε περισσότερο ή λιγότερο πυκνά διαλύματα παρατηρείται μείωση της απόδοσης.



Εικόνα 60: εξάρτηση της Φ_{red} της BFN από τη συγκέντρωση της TEA

Τα αίτια αυτής της σχέσης εξάρτησης της Φ_{red} από τη συγκέντρωση της TEA, αναλύθηκαν στην παράγραφο §2.6.3, ενώ η μέγιστη κβαντική απόδοση είναι 1,6 και επιτυγχάνεται με συγκέντρωση TEA 0,01M, δηλαδή με στοιχειομετρική αναλογία BFN:TEA 1:2.



Εικόνα 61: εξάρτηση της Φ_{red} της BFN από την πολικότητα του διαλύτη

Κατά την ακτινοβόληση δειγμάτων BFN-TEA με συγκεντρώσεις 5 και 10 mM αντίστοιχα σε πιο πολικό μέσο, παρατηρείται μείωση της Φ_{red} , κάτι το οποίο παρατηρείται και στη φλουορενόνη, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (§3.5.1).

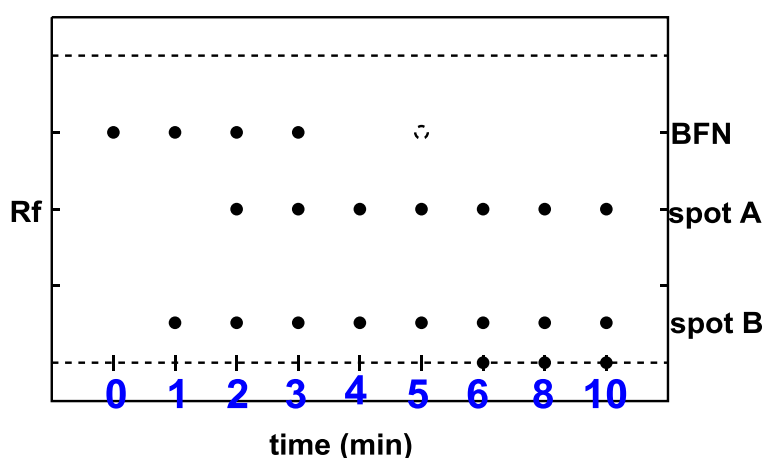
3.5.3. Απομόνωση προϊόντων φωτοαναγωγής

Ο σχηματισμός του ζεύγους των ουδέτερων ριζών της κετόνης και της αμίνης οδηγεί σε τρία πιθανά προϊόντα. Την ανηγμένη αλκοόλη (όπως η φλουορενόλη στην περίπτωση της φλουορενόνης) και τα προϊόντα σύζευξης ριζών (διμερές και σταυρωτή σύζευξη), ενώ τα τελικά πρωτογενή προϊόντα που παράγονται από τις αμίνες κατά τη φωτοαναγωγή, είναι συνήθως ιμίνες.^[180, 410] Η φλουορενόλη μπορεί να προκύψει και από την θερμική διάσπαση της πινακόλης, παρουσία των αμινών^[411]

Για την περίπτωση της φλουορενόνης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί μόνο η **πινακόλη** και η **φλουορενόλη** παρουσία τριαιθυλαμίνης, με την πρώτη να ευνοείται σε μη πολικούς και τη δεύτερη σε πολικούς διαλύτες.^[182, 185, 196, 411-412]

Με χρήση διμέθυλανιλίνης έχει απομονωθεί η **πινακόλη** της **θειοξανθόνης**, ως μοναδικό προϊόν φωτοαναγωγής,^[210] ενώ η **βενζοφαινόνη** παρουσία τριαιθυλαμίνης δίνει το **προϊόν αναγωγής**, ως κύριο προϊόν και ίχνη πινακόλης,^[413] ενώ έχουν αναφερθεί και άλλα παραπροϊόντα.^[414] Στην περίπτωση της **ξανθόνης** έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί η **πινακόλη** ως κύριο προϊόν και ως δευτερεύον η **ξανθόλη**.^[415]

Πριν την απομόνωση των προϊόντων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικά πειράματα, στα οποία ακτινοβολήθηκαν μικρές ποσότητες κετονών, παρακολουθώντας την εξέλιξη της φωτοαναγωγής με TLC ανά 30 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης. Ενδεικτικά σε διάλυμα 1 mM BFN, 2 mM TEA σε βενζόλιο καταγράφεται η εξής Εικόνα στο TLC:



Εικόνα 62: η εξέλιξη της αντίδρασης φωτοαναγωγής της BFN με χρωματογραφία TLC

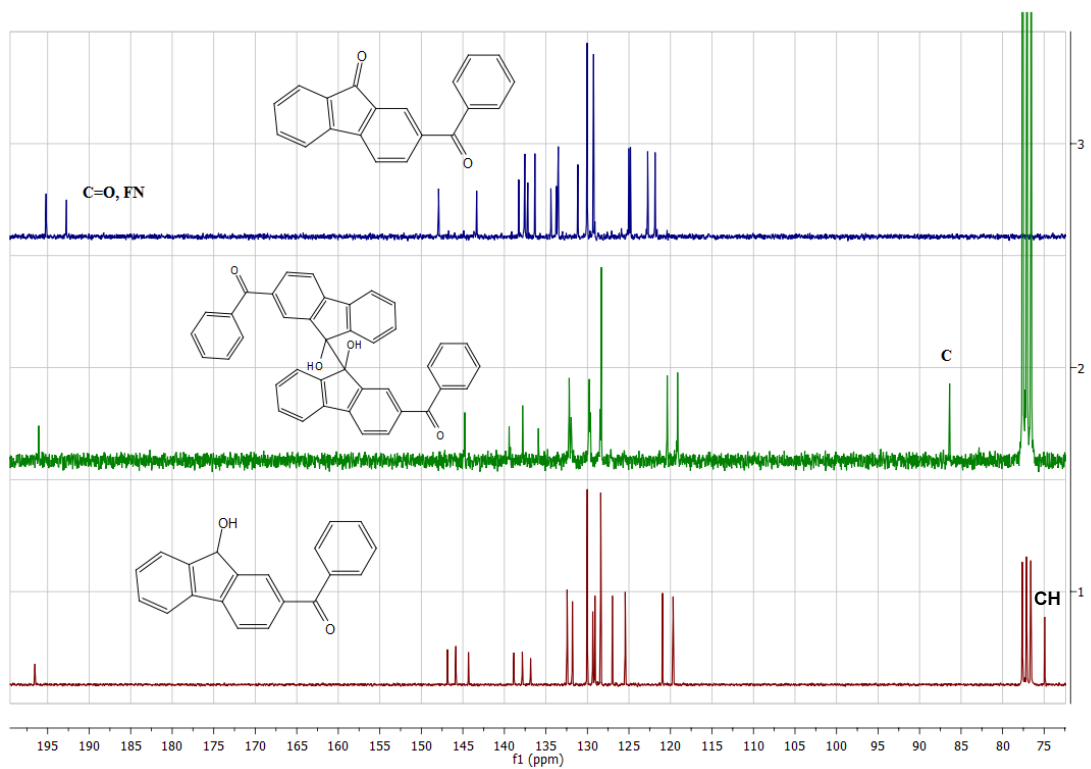
Η **πάνω κηλίδα** (χρόνος 0) αντιστοιχεί σε κάθε περίπτωση στην αρχική δικετόνη, ενώ οι υπόλοιπες σε προϊόντα φωτοαναγωγής. Με βάση τον όγκο των κηλίδων διαπιστώνεται, ότι το προϊόν που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη κηλίδα (κηλίδα Β), σχηματίζεται ταχύτερα, ενώ σταδιακά αυξάνεται η συγκέντρωση του προϊόντος που αντιστοιχεί στη μεσαία κηλίδα (κηλίδα Α).

Σε χρονικό διάστημα 5-6 λεπτών, η αρχική ένωση φαίνεται να έχει αντιδράσει σχεδόν ποσοτικά, ενώ παράλληλα αρχίζει να εμφανίζεται μία κηλίδα με $R_f=0$. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της TEA ή της πολικότητας, επιφέρει τη **διαφοροποίηση της αναλογίας των παρατηρούμενων προϊόντων**. Όταν χρησιμοποιείται MeCN ως διαλύτης ή μεγάλη περίσσεια αμίνης, η BFN δεν αντιδρά ποσοτικά, ενώ ευνοείται ο σχηματισμός του προϊόντος, που αντιστοιχεί στην κηλίδα Α.

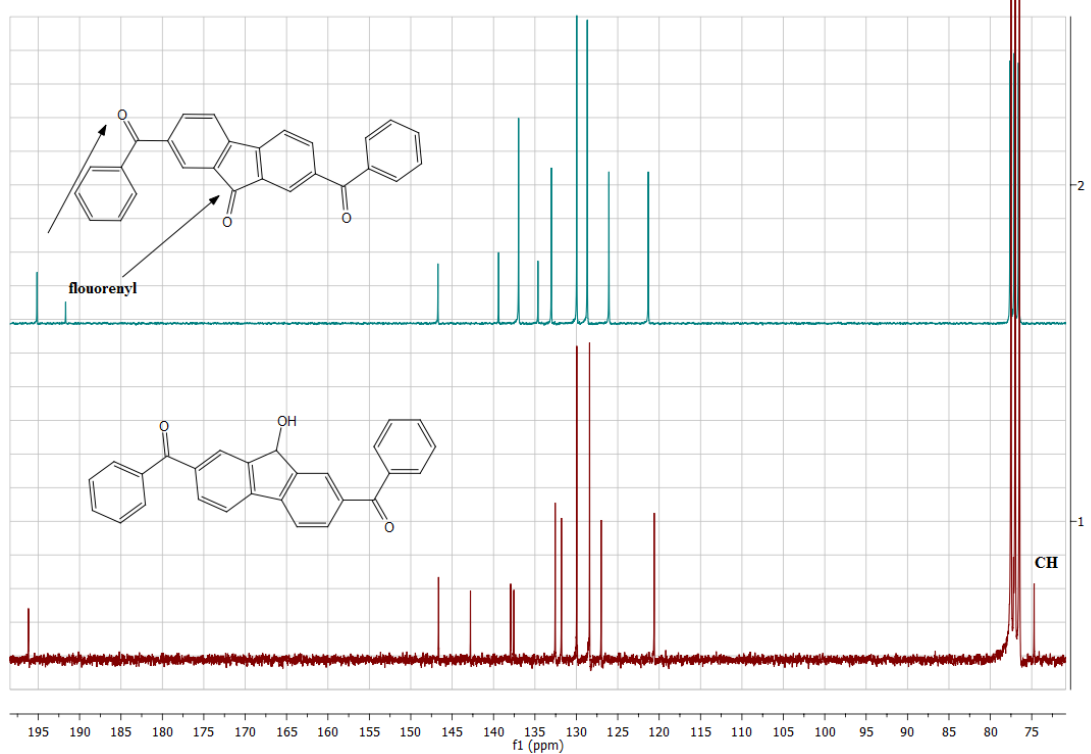
Για την απομόνωση των δύο βασικών προϊόντων που σχηματίζονται, ακτινοβολήθηκε για 6 λεπτά, πυκνό διάλυμα BFN:TEA με στοιχειομετρική αναλογία 1:2, σε βενζόλιο και μετά από υδατική εκχύλιση, τα δύο κύρια προϊόντα διαχωρίστηκαν και απομονώθηκαν με χρωματογραφία στήλης.

Για την ταυτοποίηση των προϊόντων που απομονώθηκαν, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική ανάλυση με $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR και MS. Δεν μπορεί να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός του φάσματος $^1\text{H-NMR}$, όμως σε αντιπαράθεση με το φάσμα της BFN, παρατηρείται και για τα δύο προϊόντα η μετατόπιση των πιο αποπροστατευμένων αρωματικών κορυφών σε ισχυρότερο πεδίο και ταυτόχρονα στο προϊόν της κηλίδας Α εμφανίζεται μία καινούρια διπλή κορυφή στα 5,61 ppm, κάτι που υποδεικνύει ότι **ανάγεται μία ή και οι δύο καρβονυλομάδες** της BFN.

Στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ παρατηρείται μόνο η βενζόλιο καρβονυλομάδα σε κάθε προϊόν, κάτι που σημαίνει ότι κατά την ακτινοβολήση, **ανάγεται αποκλειστικά το χρωμοφόρο της φλουορενόνης**, κάτι που επιβεβαιώνεται και με φασματοσκοπία υπερύθρου. Στη θέση της φλουορενυλικής καρβονυλομάδας εμφανίζεται μία καινούρια κορυφή, η οποία εντοπίζεται στα **75 ppm** για το προϊόν της κηλίδας Α και αντιστοιχεί **σε τριτοταγή άνθρακα** σύμφωνα με τα φάσματα DEPT-130 και DEPT-90 και στα **86 ppm**, που αντιστοιχεί σε **τεταρτοταγή άνθρακα** για το προϊόν, που αντιστοιχεί στην κηλίδα Β.



Εικόνα 63: Σύγκριση των φασμάτων ^{13}C -NMR των προϊόντων φωτοαναγωγής της BFN, με την BFN

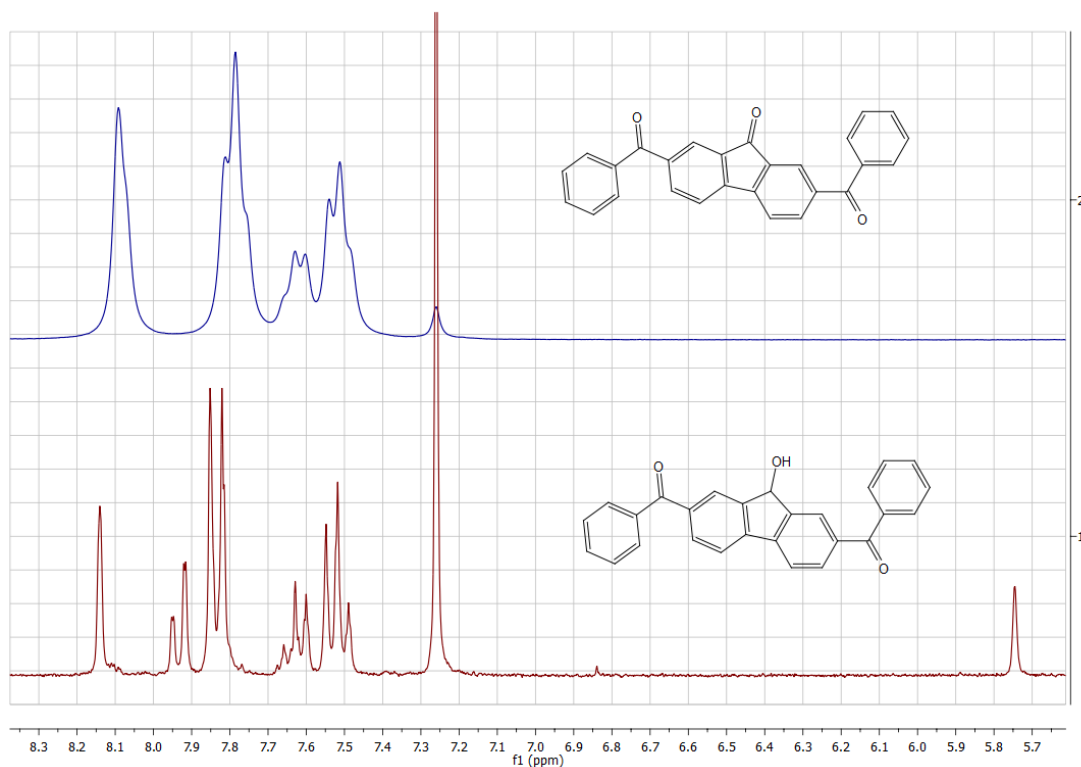


Εικόνα 64: Σύγκριση των φασμάτων ^{13}C -NMR της DBFN, με την DBF-OH

Συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το προϊόν που αντιστοιχεί στην κηλίδα A είναι η **2-βενζοϋλοφλουορενόλη (BF-OH)** και λαμβάνεται με απόδοση 42%, ενώ το δεύτερο είναι η πινακόλη της

βενζοϋλοφλουορενόνης στη φλουορενυλική θέση (BF-OH)₂ και απομονώνεται με απόδοση 23%.

Στην περίπτωση της DBFN παράγεται και απομονώνεται η **2,7-διβενζοϋλοφλουορενόλη** (DBF-OH) με απόδοση 58%, ενώ η αντίστοιχη πινακόλη εντοπίζεται σε ίχνη και δεν απομονώθηκε. Η διαφορά αυτή σε σχέση με τα προϊόντα φωτοαναγωγής της BFN οφείλεται πιθανότατα σε στερικά φαινόμενα, που παρεμποδίζουν το σχηματισμό του διμερούς.

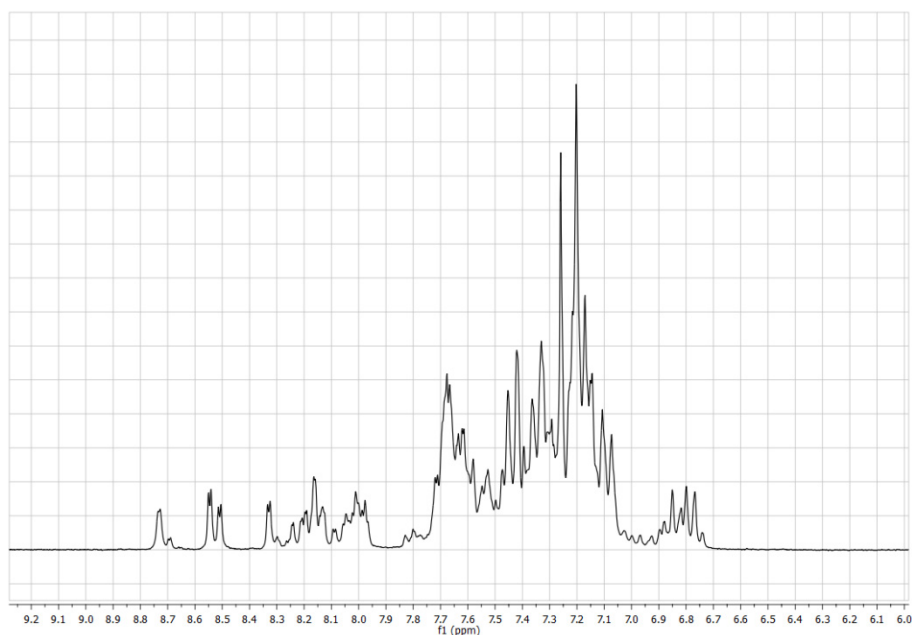


Εικόνα 65: Σύγκριση των φασμάτων ¹H-NMR της DBFN, με την DBF-OH

Στην περίπτωση της BXN και της BTN, όταν η αντίδραση έγινε σε μικρή κλίμακα, παρατηρήθηκε ανάλογη συμπεριφορά, με το σχηματισμό κυρίως της αντίστοιχης αλκοόλης. Όταν πραγματοποιήθηκε η αντίδραση σε μεγαλύτερη κλίμακα και διαχωρίστηκαν οι παρατηρούμενες κηλίδες με χρωματογραφία στήλης, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται **για μείγμα περισσότερων προϊόντων**, σε σχέση με τις φλουορενόνες, τα οποία δεν ήταν δυνατό να διαχωριστούν και να απομονωθούν.

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα αυτής της παραγράφου, με τη φωτοχημεία των υπό μελέτη ενώσεων, εκτιμάται ότι η **εκλεκτικότητα** που εμφανίζεται στην περίπτωση των παραγώγων της φλουορενόνης, οφείλεται στη διαφορά της ενέργειας της τριπλής των χρωμοφόρων της φλουορενόνης και της

βενζοφαινόνης, η οποία όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο §3.3.5.4 προσδίδει φωτοχημικά χαρακτηριστικά φλουορενόνης στη BFN, καθιστώντας παράλληλα τη βενζόυλο ομάδα της, αδρανή.



Εικόνα 66: φάσμα ^1H -NMR των προϊόντων φωτοαναγωγής της BXN, μετά από χρωματογραφία στήλης (απομόνωση μίας κηλίδας)

Στην περίπτωση των ξανθονών και των θειοξανθονών, αποδείχτηκε ότι ακολουθούν και αυτές τη φωτοχημεία του χρωμοφόρου με τη μικρότερη ενέργεια (§3.3.6-7), ωστόσο η ενεργειακή διαφορά των χρωμοφόρων από τα οποία αποτελούνται, είναι τόσο μικρή ώστε στη χρονική κλίμακα των λεπτών, να φέρονται **ως δραστικές και οι δύο καρβονυλομάδες τους**.

Η αντίδραση αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί και συνθετικά, καθώς η εκλεκτική αναγωγή δικετονών με συμβατικές θερμοχημικές μεθόδους, επιτυγχάνεται με τροποποιημένα αναγωγικά αντιδραστήρια, τα οποία εκμεταλλεύονται στερεικά φαινόμενα και η εκλεκτική αναγωγή δικετονών, μπορεί να καταστεί εφικτή, όταν ένα καρβονύλιο είναι στερεικά παρεμποδισμένο.^[416-420]

Η αντίδραση δοκιμάστηκε σε τέσσερα υποστρώματα και απέδωσε εκλεκτικά τα επιθυμητά προϊόντα, μόνο για τα παράγωγα της φλουορενόνης, επομένως δεν είναι δυνατό να γενικευτεί ως μια προτεινόμενη μεθοδολογία εκλεκτικής αναγωγής. Παρόλα αυτά, η αντίδραση είναι **ταχύτατη** (4-6 λεπτά) και δεν απαιτείται σύνθεση ή αγορά εξειδικευμένων αντιδραστηρίων.

Επιπλέον η **απόδοση** και η **αναλογία** αναγωγής-διμερισμού, μπορεί να καθοριστεί από την **πολικότητα του διαλύτη** και την **ποσότητα του**

αναγωγικού, καθώς όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε πολικούς διαλύτες ή με μεγάλη περίσσεια TEA, παρατηρήθηκε αύξηση της αντίστοιχης φλουορενόλης. Επομένως η ταχύτητα, η απλότητα και η ευελιξία της αντίδρασης, την καθιστούν «ελκυστική» και πρόσφορη για περαιτέρω μελέτη, η οποία όμως υπερβαίνει τους στόχους της παρούσας διατριβής.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο απόλυτο, ασφαλές συμπέρασμα, όμως με βάση τις παρατηρήσεις και τις ενδείξεις που παρουσιάστηκαν, καταλήγουμε στην **εκτίμηση** ότι η αντίδραση φωτοαναγωγής **μπορεί να αποτελέσει μία ακόμη μέθοδο εκλεκτικής αναγωγής δικαρβονυλικών ενώσεων**, που όμως δεν περιορίζεται από στερικούς παράγοντες.

Οι περιορισμοί της προτεινόμενης φωτοχημικής μεθόδου, εντοπίζονται στην πραγματοποίηση άλλων πιθανών ανταγωνιστικών φωτοχημικών αντιδράσεων και στο ότι οι τριπλές καταστάσεις των ανταγωνιστικών κετονών, θα πρέπει να έχουν **σημαντική ενεργειακή διαφορά** μεταξύ τους.

3.5.4. Θερμοδυναμική μελέτη της αντίδρασης φωτοαναγωγής

Στα ενδιάμεσα στάδια της φωτοαναγωγής κυριαρχούν δύο φαινόμενα. Η μεταφορά ηλεκτρονίου από την αμίνη στην κετόνη και ακολούθως η απόσπαση ενός υδρογόνου της αμίνης, από την κετόνη. Μεταξύ των δύο σταδίων, το καθοριστικό είναι η μεταφορά του ηλεκτρονίου, γι αυτό και η φωτοαναγωγή ταξινομείται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

Η θερμοδυναμική μελέτη της μεταφοράς φορτίου, βασίζεται στην εξίσωση Rehm-Weller και αναλύθηκε στην παράγραφο §2.2.5.

$$\Delta G = E_{ox}^{0}{}_{1/2}(\mathbf{A}) - E_{av}^{0}{}_{1/2}(\mathbf{A}) - \Delta E_T + \Delta E_c$$

Εξίσωση 28: Η εξίσωση Rehm-Weller

όπου $E_{ox}^{0}{}_{1/2}(\mathbf{A})$ το δυναμικό οξειδωσης του δότη ηλεκτρονίου, $E_{av}^{0}{}_{1/2}(\mathbf{A})$ το κανονικό δυναμικό αναγωγής του αποδέκτη, ΔE_T είναι η ενέργεια της τριπλής διεγερμένης κατάστασης και ο όρος ΔE_c αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις τύπου Coulomb και σε πολικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο είναι σχεδόν αμελητέος, με τιμή -0,055V

Στην περίπτωση που το **ΔG είναι αρνητικό**, τότε οι ιοντικές ρίζες παράγονται με ταχύτητα που προσεγγίζει την **ταχύτητα διάχυσης** των αντιδρώντων στο

διάλυμα (diffusion controlled reaction), ενώ η δραστηκότητα τους εξαρτάται έντονα από το **διαλύτη** και την **ταχύτητα της αντίστροφης διαδικασίας**.

Για τις υπό μελέτη ενώσεις, υπολογίστηκε η ΔG μεταφοράς φορτίου και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα

Πίνακας 25: υπολογισμός της ΔG μεταφοράς φορτίου

Ένωση	$E_{ox\ TEA}$	$E_{ox\ TEOHA}$	E_{red}	ΔE_T	ΔG_{TEA}	ΔG_{TEOHA}
FN	0,98	0,90	-1,35	51,2	+3,80	+1,95
XN	0,98	0,90	-1,69	73,9	-11,06	-12,90
TN	0,98	0,90	-1,66	66,1	-3,95	-5,80
BP	0,98	0,90	-1,73	69,0	-5,24	-7,08
BFN	0,98	0,90	-1,08	50,4	-1,63	-3,47
DBFN	0,98	0,90	-0,93	48,8	-3,49	-5,33
BXN	0,98	0,90	-1,58	72,7	-12,40	-14,24
DBXN	0,98	0,90	-1,34	72,6	-17,83	-19,68
BTN	0,98	0,90	-1,51	67,1	-8,41	-10,26

Το δυναμικό οξειδωσης του δότη ηλεκτρονίου βρέθηκε από τη βιβλιογραφία,^[421] η ενέργεια της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, υπολογίστηκε με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, η τιμή του ΔE_C για το MeCN είναι -0,055V, το κανονικό δυναμικό αναγωγής των διχρομοφορικών κετονών μετρήθηκε με κυκλική βολταμετρία (§5.9), ενώ για τις μητρικές κετόνες χρησιμοποιήθηκαν τιμές που αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία.^[355, 422]

3.5.5. Θεωρητική μελέτη της αντίδρασης φωτοαναγωγής

Η ΔG της μετάβασης από το σχηματισμό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, μέχρι την παραγωγή του ζεύγους των εκκινητικών ριζών υπολογίστηκε και με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Για κάθε ένωση υπολογίστηκε η βέλτιστη δομή της βασικής, της τριπλής, της κετυλικής και της ανιοντικής ρίζας με τη μέθοδο B3LYP με σετ βάσης 6-31Gd και με τη μέθοδο M062X και σετ βάσης 6-31G+d σε συνθήκες κενού και ακετονιτριλίου.

Στη συνέχεια η ενέργεια του κάθε ενδιαμέσου εξήχθη με υπολογισμούς των συχνοτήτων για κάθε ένωση, για κάθε μεθοδολογία. Σε αυτές τις τιμές προστέθηκαν και οι αντίστοιχες ενέργειες των ενδιαμέσων, που προέρχονται από τον συνεκκινητή και η ΔG της μεταφοράς ηλεκτρονίου (ΔG_{ET}), υπολογίστηκε από τη διαφορά ενέργειας της τριπλής κατάστασης της κετόνης και της βασικής κατάστασης της αμίνης από την ενέργεια του ουδέτερου ζεύγους ριζών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 26: θεωρητικός υπολογισμός του ΔG μεταφοράς ηλεκτρονίου (ΔG_{ET})

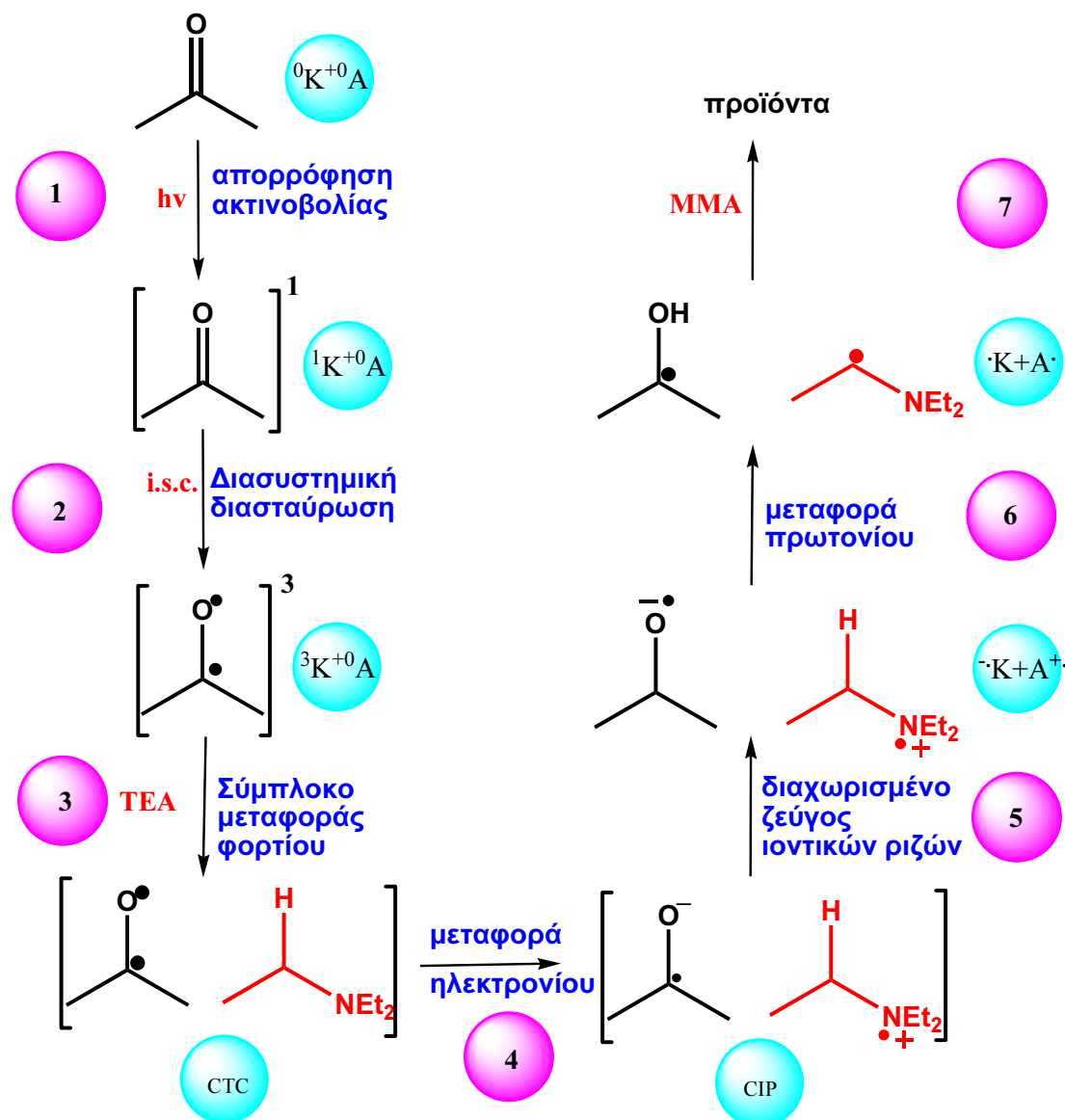
Μέθοδος	βάση	διαλύτης	$^3K^+A$	$^{\cdot}K+A^{\cdot}$	$K+A^{\cdot}$	ΔG	$^3K^+A$	$^{\cdot}K+A^{\cdot}$	$K+A^{\cdot}$	ΔG
			τριμεθυλαμίνη				τριάθυλαμίνη			
ΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	50,40	152,44	51,65	+1,26	50,40	144,85	48,93	-1,47
B3LYP	631Gd	MeCN	48,07	56,89	50,71	+2,64	48,07	55,08	48,12	+0,05
M062X	631G+d	vacuum	56,92	150,49	51,69	-5,24	56,92	142,82	49,82	-7,10
M062X	631G+d	MeCN	53,67	54,72	50,68	-2,99	53,67	52,71	48,62	-5,04
ΞΑΝΘΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	67,19	161,80	58,23	-8,96	67,19	154,20	55,51	-11,68
B3LYP	631Gd	MeCN	69,06	67,40	57,85	-11,22	69,06	65,58	55,25	-13,81
M062X	631G+d	vacuum	70,79	160,42	58,50	-12,29	70,79	152,75	56,63	-14,15
M062X	631G+d	MeCN	73,62	65,79	58,03	-15,59	73,62	63,78	55,97	-17,65
ΘΕΙΟΞΑΝΘΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	61,03	159,30	56,98	-4,06	61,03	151,70	54,25	-6,78
B3LYP	631Gd	MeCN	59,84	65,63	56,64	-3,20	59,84	63,81	54,05	-5,80
M062X	631G+d	vacuum	67,80	158,40	56,48	-11,32	67,80	150,73	54,61	-13,19
M062X	631G+d	MeCN	65,20	64,37	56,36	-8,84	65,20	62,37	54,30	-10,90
ΒΕΝΖΟΦΑΙΝΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	60,74	162,85	55,59	-5,15	60,74	155,26	52,86	-7,88
B3LYP	631Gd	MeCN	62,20	68,02	55,52	-6,68	62,20	66,20	52,93	-9,27
M062X	631G+d	vacuum	66,62	162,33	56,47	-10,15	66,62	154,67	54,61	-12,01
M062X	631G+d	MeCN	68,50	66,93	56,54	-11,96	68,50	64,92	54,49	-14,02
2-ΒΕΝΖΟΥΛΟΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	48,82	141,01	50,98	+2,16	48,82	133,41	48,25	-0,57
B3LYP	631Gd	MeCN	47,35	51,41	49,39	+2,04	47,35	49,60	46,79	-0,56
M062X	631G+d	vacuum	56,25	141,57	50,87	-5,38	56,25	133,90	49,01	-7,24
M062X	631G+d	MeCN	54,12	50,80	49,39	-4,73	54,12	48,80	47,34	-6,79
2-ΒΕΝΖΟΥΛΟΞΑΝΘΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	61,17	152,41	56,48	-4,69	61,17	144,81	53,76	-7,42
B3LYP	631Gd	MeCN	62,76	64,73	55,99	-6,77	62,76	62,91	53,40	-9,36
M062X	631G+d	vacuum	67,94	154,32	56,92	-11,01	67,94	146,65	55,06	-12,88
M062X	631G+d	MeCN	69,28	69,26	56,29	-12,99	69,28	67,25	54,23	-15,05
2-ΒΕΝΖΟΥΛΟΘΕΙΟΞΑΝΘΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	61,44	120,41	33,33	-2,81	61,44	112,81	30,60	-3,08
B3LYP	631Gd	MeCN	60,40	62,35	56,21	-4,19	60,40	60,53	53,61	-6,79
M062X	631G+d	vacuum	68,12	152,31	55,58	-12,54	68,12	144,64	53,72	-14,40
M062X	631G+d	MeCN	66,01	68,03	55,32	-10,69	66,01	66,03	53,26	-12,75
2,7-ΔΙΒΕΝΖΟΥΛΟΦΛΟΥΟΡΕΝΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	47,55	131,99	50,39	+2,84	47,55	124,40	47,7	+0,15
B3LYP	631Gd	MeCN	46,65	46,70	48,75	+2,11	46,65	44,88	46,16	-0,48
M062X	631G+d	vacuum	--	-	-	-	-	-	-	-
M062X	631G+d	MeCN	42,60	52,13	37,75	-4,85	42,60	34,03	35,69	-6,91
2,7-ΔΙΒΕΝΖΟΥΛΟΞΑΝΘΟΝΗ										
B3LYP	631Gd	vacuum	61,00	144,58	55,26	-5,74	61,00	136,99	56,96	-4,04
B3LYP	631Gd	MeCN	62,35	60,67	56,96	-5,39	62,35	58,86	54,37	-7,98
M062X	631G+d	vacuum	--	-	-	-	-	-	-	-
M062X	631G+d	MeCN	69,26	68,85	56,08	-13,18	69,26	66,85	54,02	-15,24

Πίνακας 27: σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού υπολογισμού της ΔG μεταφοράς ηλεκτρονίου

Ένωση	ΔG	ΔG	ΔG	ΔG	ΔG	ΔG
μέθοδος	1Π	2Π	3B	4M	5B	6M
Αμίνη	TEA	TEOHA	TMA	TMA	TEA	TEA
FN	+3.80	+1.95	+2.64	-2.99	+0.05	-5.04
XN	-11.06	-12.90	-11.22	-15.59	-13.81	-17.65
TN	-3.95	-5.80	-3.20	-8.84	-5.80	-10.90
BP	-5.24	-7.08	-6.68	-11.96	-9.27	-14.02
BFN	-1.63	-3.47	+2.04	-4.73	-0.56	-6.79
DBFN	-3.49	-5.33	+2.11	-4.85	-0.48	-6.91
BXN	-12.40	-14.24	-6.77	-12.99	-9.36	-15.05
DBXN	-17.83	-19.68	-5.39	-13.18	-7.98	-15.24
BTN	-8.41	-10.26	-4.19	-10.69	-6.79	-12.75

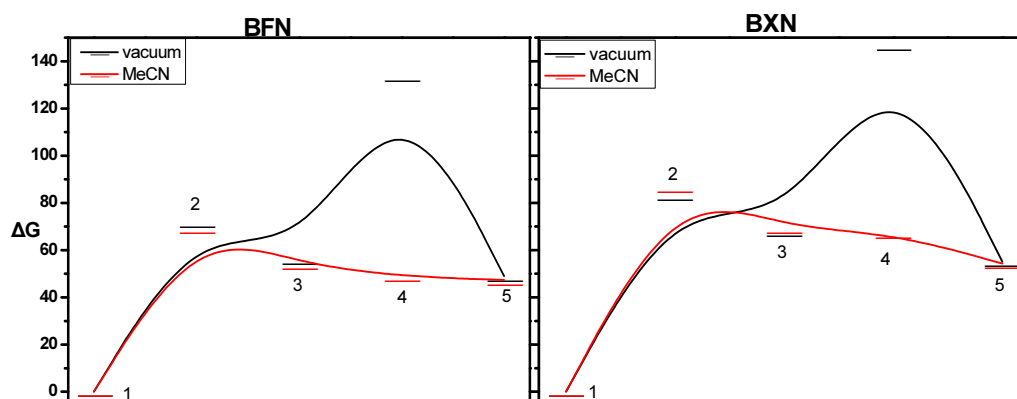
Μέθοδοι: 1Π, 2Π: πειραματικός υπολογισμός της ΔG_{ET} από την TEA και την ΤΕΟΗΑ αντίστοιχα στον εκκινήτη σε MeCN. **Μέθοδος 3B:** B3LYP 6-31Gd, MeCN, για την τριμεθυλαμίνη, **Μέθοδος 4M:** M062X 6-31G+d, MeCN, για την TEA, **Μέθοδος 5B:** B3LYP 6-31Gd, MeCN, για την TEA, **Μέθοδος 6M:** M062X 6-31G+d, MeCN, για την τριαιθυλαμίνη

Σύμφωνα με το μηχανισμό της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού η ΔG που προσδιορίζεται, αντιστοιχεί στην **ενεργειακή διαφορά των προϊόντων του δεύτερου σταδίου από το έκτο.**



Από τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στους παραπάνω πίνακες, παρατηρείται ότι ανεξαρτήτως της μεθόδου ή της αμίνης που χρησιμοποιείται, η ΔG_{ET} είναι αρκετά πιο αρνητική για τις ξανθόνες και τις θειοξανθόνες σε σύγκριση με τις φλουορενόνες. Αυτό συνεπάγεται ότι η ταχύτητα της μεταφοράς ηλεκτρονίου, προσεγγίζει την ταχύτητα διάχυσης σε ακετονιτρίλιο για αυτές τις ενώσεις, ενώ στην περίπτωση των φλουορενονών η ταχύτητα αναμένεται να είναι 1-2 τάξεις μεγέθους μικρότερη, κάτι που επιβεβαιώθηκε

και από τις αντίστοιχες μετρήσεις της ταχύτητας αλληλεπίδρασης της τριαιθυλαμίνης με τους εκκινητές, που πραγματοποιήθηκαν με LFP (§3.4). Από τα δεδομένα της υπολογιστικής μελέτης είναι δυνατό να κατασκευαστεί η προσομοίωση του ενεργειακού διαγράμματος της μεταφοράς ηλεκτρονίου, υπό κενό και ακετονιτρίλιο, όπως ενδεικτικά παρατίθεται για τη BFN και τη BXN στο ακόλουθο διάγραμμα.

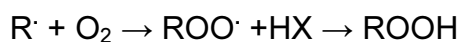


Εικόνα 67: ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου. Κάθε ενεργειακή στάθμη αντιστοιχεί σε ενεργειακό άθροισμα δύο διαφορετικών ενδιαμέσων. Το ένα προέρχεται σε κάθε περίπτωση από την αντίστοιχη κετόνη (K) και το άλλο από την αμίνη (A). **στάδιο 1:** ${}^0\text{K}+{}^0\text{A}$, **2:** ${}^1\text{K}^*+{}^0\text{A}$, **3:** ${}^3\text{K}^*+{}^0\text{A}$, **4:** ${}^-\text{K}+{}^+\text{A}$, **5:** $\text{K}+\text{A}$.

Για κάθε ζεύγος κετόνης-αμίνης κατά τη μετάβαση σε πιο πολικό διαλύτη, παρατηρείται μεγάλη μείωση της ενέργειας του ιοντικού ζεύγους ριζών και μικρή μείωση της ενέργειας των υπόλοιπων ενδιαμέσων για τις φλουορενόνες και τις θειοξανθόνες ή μικρή αύξηση της ενέργειας στην περίπτωση των ξανθονών. Επιπλέον **η αύξηση της πολικότητας επιφέρει περαιτέρω μείωση της ΔG_{ET}** στην περίπτωση των παραγώγων της ξανθόνης, άρα αύξηση της ταχύτητας της διαδικασίας, ενώ προβλέπεται το αντίθετο για τις υπόλοιπες ενώσεις.

3.6. Πειράματα φωτοπολυμερισμού

Κατά το φωτοπολυμερισμό ακτινοβολούνται δείγματα, που περιέχουν μονομερές, κετόνη, αμίνη υπό διάφορες συνθήκες. Σε κάθε πείραμα μπορεί να μεταβάλλεται η συγκέντρωση των συστατικών, ο χρόνος ακτινοβολήσης, η θερμοκρασία και ο διαλύτης. Το οξυγόνο έχει παρεμποδιστική δράση κατά το φωτοπολυμερισμό, καθώς αντιδρά ταχύτατα με ρίζες οδηγώντας σε αντιδράσεις φωτοοξειδωσης, όπως για παράδειγμα στο σχηματισμό οξέων.^[179]



αντίδραση 36: αντίδραση φωτοοξειδωσης ριζών από το O₂

Παράλληλα το οξυγόνο δρα ως ισχυρός αποσβέστης και άλλων δραστικών ενδιάμεσων κατά τη διάρκεια της εκκίνησης, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο §3.3.5.1. Για αυτούς τους λόγους, όλα τα πειράματα φωτοπολυμερισμού εκτελέστηκαν υπό αργό.

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πολυμερισμού έλαβαν χώρα δύο μετρήσεις ως τυφλό πείραμα. Κατά την πρώτη παρασκευάζεται ένα διάλυμα που περιέχει όλα τα συστατικά, που υπάρχουν σε κάθε άλλη μέτρηση, αλλά αντί να ακτινοβοληθεί, τοποθετείται μακριά από κάθε πηγή ακτινοβολίας, ενώ κατά τη δεύτερη ακτινοβολείται μίγμα εκκινητή-μονομερούς, απουσία αμίνης.

Σε καθεμία από αυτές τις περιπτώσεις ο σχηματισμός πολυμερούς είναι αμελητέος, σε χρόνο μεταξύ 20-45 λεπτών. Επομένως οι κετόνες που μελετώνται, όπως και οι πρότυπες, δεν εκκινούν τον πολυμερισμό απουσία του συνεκκινητή, ή απουσία ακτινοβολίας κατάλληλης ενέργειας.^[129]

Οι αρωματικές κετόνες με βινυλικά υποστρώματα, μπορούν να δώσουν τέσσερις πιθανές παράπλευρες αντιδράσεις. Μεταφορά ενέργειας από την τριπλή της κετόνης στο μονομερές, μεταφορά ηλεκτρονίου προς την κετόνη, απόσπαση υδρογόνου από την κετόνη και τέλος προσθήκη Paterno-Buchi, που δίνει ως προϊόντα οξετάνια. Η τελευταία αντίδραση είναι η επικρατούσα για τις περισσότερες κετόνες, με τις ³ηπ* κετόνες να είναι πιο δραστικές σε αυτή την αντίδραση.

Όταν το μονομερές είναι μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, η μεταφορά ενέργειας επικρατεί για κετόνες που έχουν ενέργεια τριπλής κατάστασης μεγαλύτερη από 65 ως 75 kcal/mol, ενώ η μεταφορά φορτίου επικρατεί συνήθως σε κετόνες που έχουν ενέργεια τριπλής άνω των 75 kcal/mol.^[363]

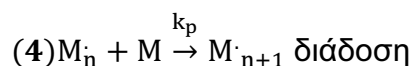
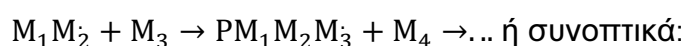
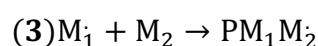
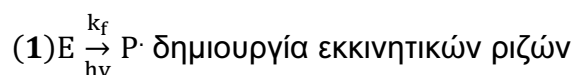
Κατά τη διεξαγωγή των τυφλών πειραμάτων δεν διαπιστώθηκε ο σχηματισμός κάποιου παραπροϊόντος, επομένως μπορεί να αποκλειστεί η συνεισφορά κάποιου άλλου μηχανισμού ή αντίδρασης, που να λειτουργεί συμπληρωματικά ή παρεμποδιστικά, ως προς τον προτεινόμενο μηχανισμό του φωτοπολυμερισμού.

3.6.1. Μηχανισμός φωτοπολυμερισμού

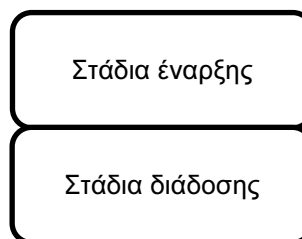
Ο προτεινόμενος μηχανισμός της εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού, έχει αποδειχθεί με την απ' ευθείας παρατήρηση του ζεύγους των ιοντικών ριζών στην κλίμακα των ps και αναλύθηκε σε προηγούμενες παραγράφους.^[211, 376]

Από το ζεύγος ριζών που παράγεται, η κετυλική ρίζα **δεν είναι εκκίνητική** σε σύγκριση με την α-αμινοάλκυλο ρίζα, αν και αυτό τίθεται υπό αμφισβήτηση υπό ορισμένες συνθήκες.^[144, 260, 267, 423-425] Κετυλικές ρίζες που έχουν τη δυνατότητα να απεντοπιστούν συζυγικά σε διευρυμένο π-σύστημα, όπως οι ρίζες των υπό μελέτη ενώσεων, γενικά δεν εμφανίζουν μεγάλη φωτοεκκίνητική δραστηριότητα.^[179]

Από την εκκίνηση έως τη διάδοση, ο μηχανισμός του ριζικού αλυσιδωτού φωτοπολυμερισμού είναι ο εξής: ^[180, 223, 251, 269-270, 281, 336, 424, 426-431]



αντίδραση 37: μηχανισμός του φωτοπολυμερισμού, στάδια εκκίνησης-διάδοσης

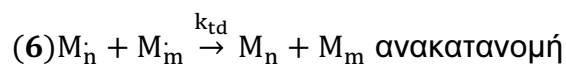


E: εκκίνητης, **P**·: εκκίνητική ρίζα, **k_f**: σταθερά ταχύτητας σχηματισμού εκκίνητικών ριζών, **M₁**: μόριο μονομερούς, **M₁**·: μονομερική ρίζα, **M₂**: ένα δεύτερο μόριο μονομερούς, **M₁M₂**·: διμερική ρίζα, **k_p**: ταχύτητα διάδοσης

Στο πρώτο στάδιο σχηματίζεται η εκκίνητική ρίζα. Κατά το δεύτερο στάδιο η δραστητική εκκίνητική ρίζα, αντιδρά με ένα μόριο μονομερούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας μονομερικής ρίζας (**M₁**·), η οποία με τη σειρά της προσβάλλει ένα νέο μόριο μονομερούς, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας διμερικής ρίζας. Η διαδικασία αυτή διαδίδεται αλυσιδωτά και επαναλαμβάνεται μέχρι το σχηματισμό μίας μακρόριζας, που αποτελείται από n+1 μονομερή, όπως περιγράφεται από τη γενική εξίσωση (4).

Αυτή η διαδικασία περιγράφει την πορεία ενός μορίου εκκίνητη. Καθένα μόριο εκκίνητη μπορεί με τον ίδιο τρόπο, να οδηγήσει στο σχηματισμό μίας διαφορετικής μακρόριζας που θα αποτελείται από m, x, z... μόρια μονομερούς.

Το τελευταίο στάδιο είναι ο σχηματισμός μορίων πολυμερούς από τις μακρόριζες που υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτό αποτελεί το στάδιο τερματισμού της αντίδρασης και περιγράφεται με τις αντιδράσεις 5 και 6, που αντιστοιχούν στους δύο πιο συνήθεις τρόπους τερματισμού.



Στάδια τερματισμού

αντίδραση 38: αντιδράσεις τερματισμού του ριζικού αλυσιδωτού φωτοπολυμερισμού

Στην αντίδραση (5) δύο μακρόριζες μήκους n και m μονομερικών στοιχείων συνδυάζονται, παράγοντας ένα μόριο πολυμερούς, που αποτελείται από $n+m$ μόρια μονομερούς. Στην αντίδραση (6) πραγματοποιείται μεταφορά ενός πρωτονίου από τη μία αλυσίδα στην άλλη, παράγοντας δύο διαφορετικά μόρια πολυμερούς με μήκος n και m αντίστοιχα. Αυτές είναι οι αντιδράσεις τερματισμού στην περίπτωση που δεν λαμβάνει χώρα καμία αντίδραση πρόωρου τερματισμού, με τη συμμετοχή μορίων του διαλύτη ή των εκκινητών. Σε αρκετές περιπτώσεις είναι επιθυμητός ο πρόωρος τερματισμός, που επιτυγχάνεται με ενώσεις που χαρακτηρίζονται ως τροποποιητές μοριακού βάρους και οδηγεί σε πολυμερή με διαφοροποιημένες ιδιότητες.^[432-433]

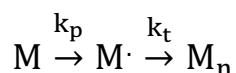
3.6.2. Κινητική της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού

Σε αυτή την παράγραφο περιγράφεται το μαθηματικό μοντέλο, που προσεγγίζει το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης με βάση τον προτεινόμενο μηχανισμό.^[12, 17, 268, 429, 434-436] **Η ταχύτητα της αντίδρασης (R_p)** αντιστοιχεί στο **ρυθμό κατανάλωσης** του μονομερούς (**M**) σε χρόνο t και υπολογίζεται σύμφωνα με τη διαφορική εξίσωση:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p$$

αντίδραση 39: νόμος ταχύτητας της αντίδρασης πολυμερισμού

Η ταχύτητα εκκίνησης είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, επομένως μπορεί να απαλειφθεί. Η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφεί κατά προσέγγιση ως εξής:



Η ενδιάμεση ρίζα δεν είναι κάποια συγκεκριμένη, αλλά συμβολίζει το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των πιθανών ριζών $[M_1] + [M_1M_2] + [M_1M_2M_3] = \Sigma [M\cdot]$. Η συγκέντρωση των ενδιάμεσων ριζών αρχικά αυξάνεται, μέχρι ένα μέγιστο σημείο, στο οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι διατηρείται πρακτικά σταθερή, καθώς ο ρυθμός παραγωγής και καταστροφής ριζών θα είναι ίδιος. Αν λάβουμε υπ όψη και το γεγονός ότι οι ρίζες αυτές είναι βραχύβιες, μπορούμε να εφαρμόσουμε την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης καταλήγοντας στις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R_i \approx R_t \Rightarrow R_i = 2k_t[M\cdot]^2$$

Ο εκθέτης 2 υποδηλώνει ότι κάθε μόριο εκκινητή, οδηγεί στο σχηματισμό δύο εκκινητικών ριζών, επομένως

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \text{ και } R_p = k_p[M][M\cdot], \text{ άρα}$$

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} = k_p[M] \sqrt{fk_f \frac{[E]}{k_t}} = k_p[M] \sqrt{\Phi I_\alpha \frac{[E]}{k_t}}$$

Όπου k_p : σταθερά ταχύτητας διάδοσης, M : συγκέντρωση μονομερούς, R_i : ταχύτητα εκκίνησης, k_t : ταχύτητα τερματισμού, f : φωτοεκκινητική ικανότητα, k_f : σταθερά ταχύτητας σχηματισμού εκκινητικών ριζών, $[E]$: συγκέντρωση του εκκινητή, I_α : ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας (σε Einsteins)

Καταλήγοντας έτσι στην ακόλουθη εξίσωση:^[12, 17, 199, 437-439]

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{[E]\Phi I_\alpha}{k_t}}$$

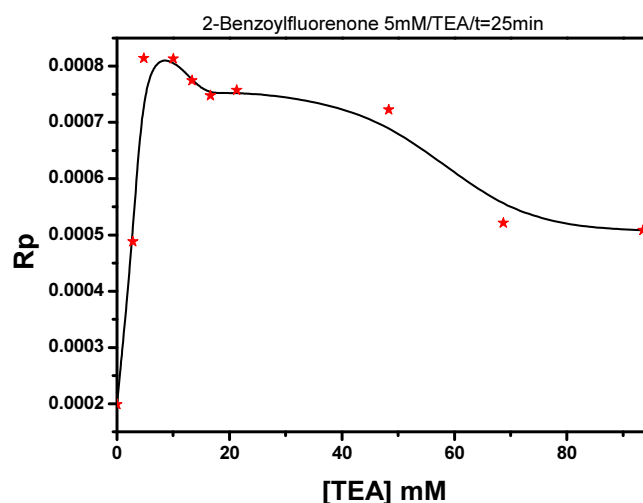
Εξίσωση 29: υπολογισμός της ταχύτητας πολυμερισμού

3.6.3. Εξάρτηση από τη συγκέντρωση της αμίνης

Η ταχύτητα πολυμερισμού αυξάνεται ανάλογα με την ποσότητα της αμίνης, μέχρι την προσέγγιση μίας περιοχής συγκεντρώσεων, μετά την οποία η μετατροπή του μονομερούς παραμένει σταθερή και σταδιακά ελαττώνεται. Για να είναι συγκρίσιμες οι μετρήσεις που περιλαμβάνουν διαφορετικό εκκινητή, θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση, η συγκέντρωση της αμίνης που αντιστοιχεί στην περιοχή του μέγιστου της ταχύτητας πολυμερισμού.

Οι λόγοι που οδηγούν σε αυτή την εξάρτηση, περιλαμβάνουν τον πρόωρο πρωτοταγή ριζικό τερματισμό μέσω συνδυασμού με την πινακολική ρίζα ή μέσω μεταφοράς της αλυσίδας στην αμίνη. Επίσης η αμίνη σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να αποσβέσει ταχύτερα κάποιο δραστικό ενδιάμεσο. Σε πολικούς διαλύτες θεωρείται ότι καθίσταται ανταγωνιστική η απόσβεση του δραστικού exciplex, ενώ αυξάνεται η πιθανότητα σχηματισμού ενός exciplex μέσω της απλής κατάστασης, που λειτουργεί παρεμποδιστικά. [179, 208, 425]

Ενδεικτικά παρατίθεται το διάγραμμα της εξάρτησης της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση της τριαιθυλαμίνης για τη BFN.



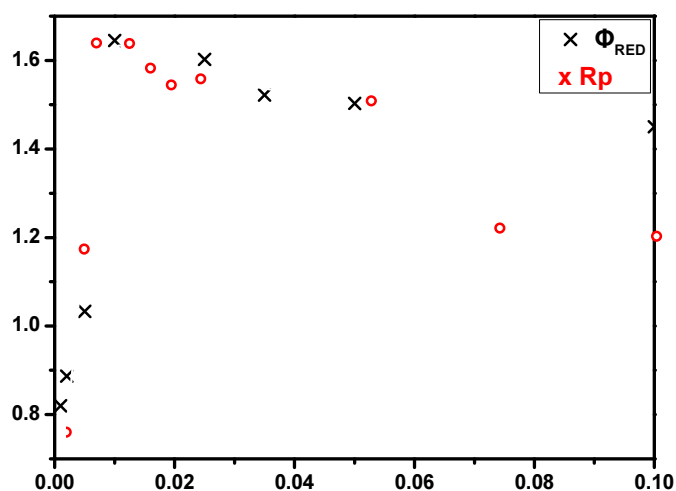
Εικόνα 68: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση του συνεκκινητή

Η συγκέντρωση του εκκινητή ήταν 5 mM, ενώ το μέγιστο της συγκέντρωσης της τριαιθυλαμίνης επιτυγχάνεται στην περιοχή **8-10** mM. Η αντίδραση διεξήχθη σε μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης και ο χρόνος ακτινοβολήσης ήταν 25 λεπτά.

Για τις υπόλοιπες ενώσεις η βέλτιστη συγκέντρωση αμίνης βρέθηκε **4,5-5,5** mM για τη φλουορενόνη, **5-7** mM για την ξανθόνη και **6-8** mM για τη 2-βενζοϋλοξανθόνη.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς και το γεγονός ότι η μέγιστη κβαντική απόδοση σχηματισμού ριζών που μπορεί να επιτευχθεί είναι 2, η στοιχειομετρική αναλογία που επιλέχθηκε για όλα τα υπόλοιπα πειράματα ήταν **κετόνη: αμίνη 1:2**.

Αν παρατεθούν μαζί τα διαγράμματα της εξάρτησης της ταχύτητας πολυμερισμού (R_p) και της κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής (ϕ_{red}) από τη συγκέντρωση της τριαιθυλαμίνης, διαπιστώνεται η ομοιότητα τους.



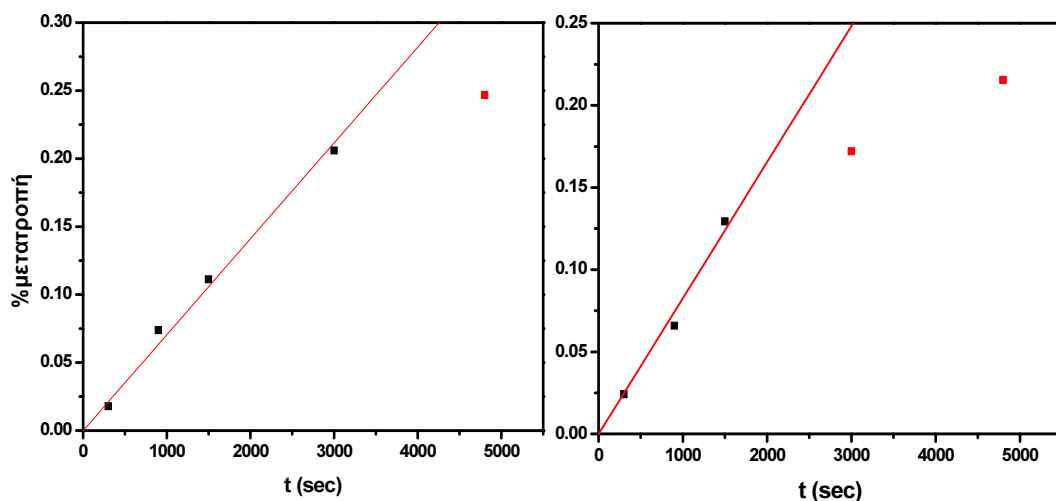
Εικόνα 69: συσχέτιση της εξάρτησης της R_p και της Φ_{RED} από τη συγκέντρωση της TEA

Οι τιμές του κάθετου άξονα είναι σχετικές, αφού κάθε διάγραμμα αντιστοιχεί στη μέτρηση διαφορετικού μεγέθους σε διαφορετική κλίμακα. Η ομοιότητα που παρατηρείται επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για δύο διαδικασίες, που **εκτελούνται με τον ίδιο μηχανισμό**, ενώ αποτελεί ένδειξη ότι η **κετυλική ρίζα** που προέρχεται από τον εκκινητή **δεν είναι η δραστική φωτοεκκινητική ρίζα**, αφού σε αντίθετη περίπτωση θα αναμενόταν διαφορετικού τύπου εξάρτηση από τη συγκέντρωση της TEA.

3.6.4. Υπολογισμός της ταχύτητας πολυμερισμού (R_p)

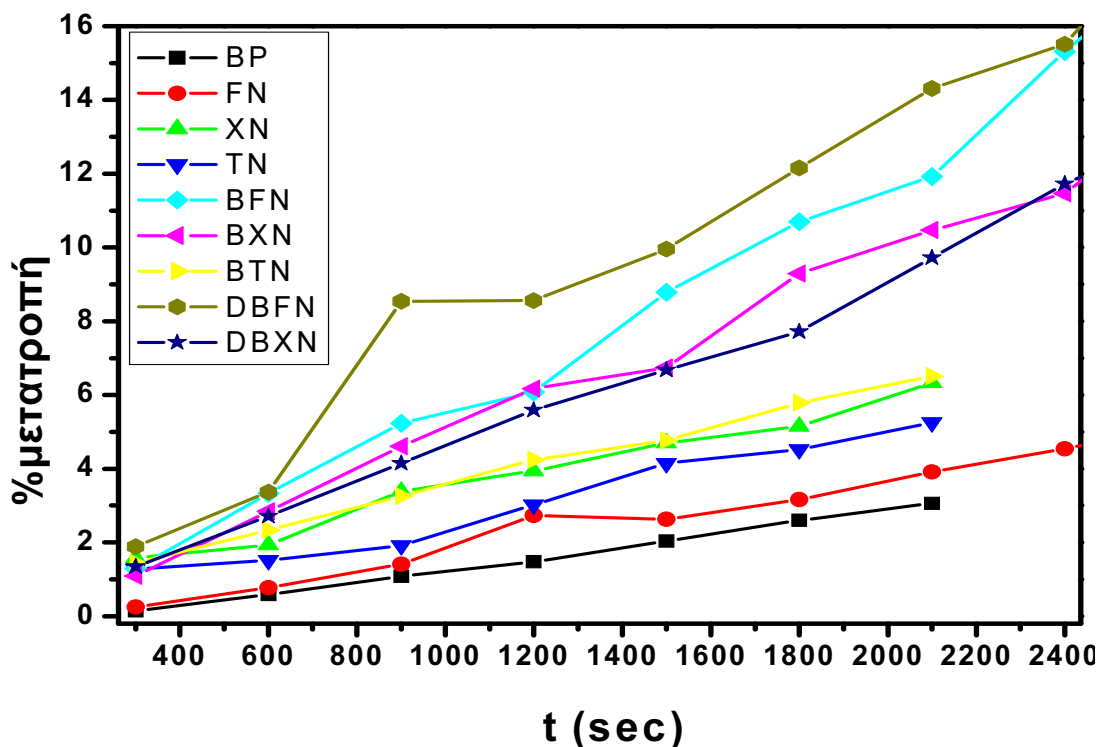
Η ταχύτητα του φωτοπολυμερισμού προσδιορίζεται από την κατασκευή του διαγράμματος της **ποσοστιαίας μετατροπής** του μονομερούς, προς το **χρόνο ακτινοβόλησης**. Λόγω της μικρής διαλυτότητας των διβενζόουλο παραγώγων στο μονομερές, οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε σχετικά αραιά διαλύματα συγκέντρωσης 1 mM κετόνης, 2 mM αμίνης, σε 3ml μονομερούς.

Στα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν, προέκυψε γραμμική εξάρτηση του βαθμού μετατροπής από το χρόνο ακτινοβόλησης, τουλάχιστον για χρόνους μικρότερους των 45 λεπτών. Η γραμμικότητα του διαγράμματος διατηρείται για ποσοστό μετατροπής έως 20% περίπου, όπως φαίνεται και από τα ενδεικτικά διαγράμματα που ακολουθούν.



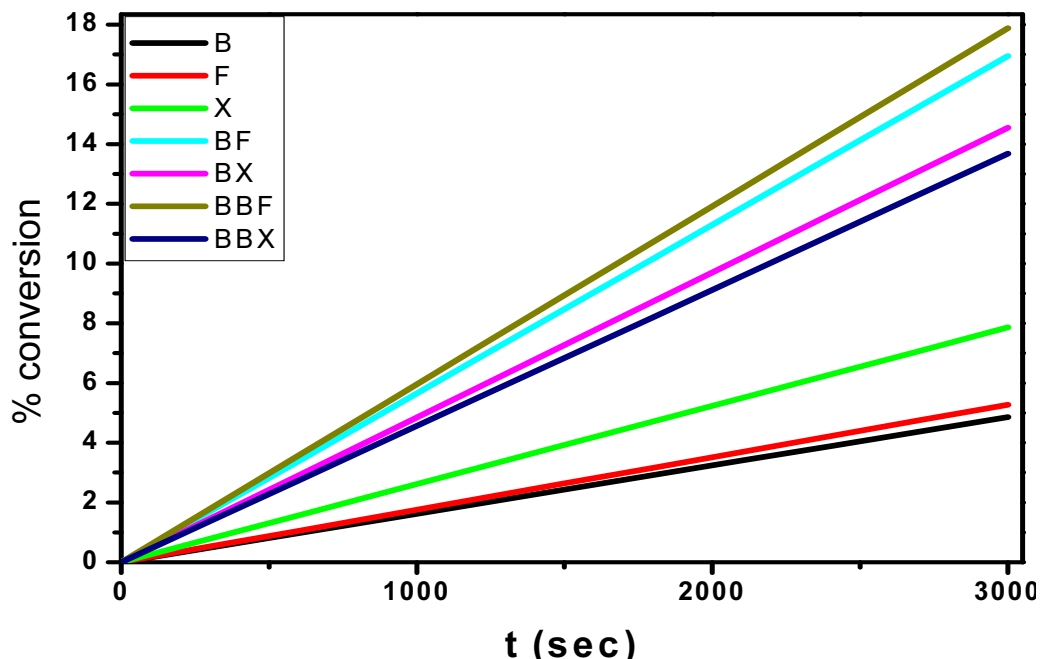
Εικόνα 70: διάγραμμα ποσοστιαίας μετατροπής του μονομερούς προς το χρόνο ακτινοβόλησης για τη BXN (αριστερά) και τη BFN (δεξιά)

Τα διαγράμματα που προέκυψαν για όλους τους εκκινητές παρατίθενται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 71: πειραματικά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της R_p

Για την καλύτερη συσχέτιση των αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα, αξιοποιώντας τις κλίσεις των διαγραμμάτων ποσοστιαίας μετατροπής προς το χρόνο ακτινοβόλησης.



Εικόνα 72: συγκριτική απεικόνιση των κλίσεων των διαγραμμάτων της ποσοστιαίας μετατροπής προς το χρόνο ακτινοβολήσης για όλους τους εκκινητές

Με βάση τις κλίσεις που παρατηρήθηκαν, τα παράγωγα της φλουορενόνης είναι αποδοτικότεροι φωτοεκκινητές σε σχέση με τα υπόλοιπα, ενώ ακολουθούν τα παράγωγα της ξανθόνης. Είναι επίσης εμφανές και στα δύο διαγράμματα, ότι όλοι οι διχρωμοφορικοί φωτοεκκινητές εμφανίζουν βελτιωμένη δραστηριότητα, σε σύγκριση με όλες τις αντίστοιχες μητρικές ενώσεις. Επομένως αποδεικνύεται ότι η προσθήκη βενζόουλο ομάδων σε αυτές, επιφέρει την αύξηση της φωτοεκκινητικής τους ικανότητας, ικανοποιώντας έτσι το συγκεκριμένο στόχο της διατριβής.

Τα διαγράμματα αυτά ποσοτικοποιούνται με τη μετατροπή των κλίσεων τους σε ταχύτητα πολυμερισμού (R_p). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα:

Πίνακας 28: τιμές R_p για τους υπό μελέτη εκκινητές

ΕΚΚΙΝΗΤΗΣ	$R_p \times 10^{-5}$	ΕΚΚΙΝΗΤΗΣ	$R_p \times 10^{-5}$	ΕΚΚΙΝΗΤΗΣ	$R_p \times 10^{-5}$
BP	1,52	FN	1,65	XN	2,46
TN	2,25	BFN	5,61	BXN	4,55
BTN	3,84	DBFN	5,96	DBXN	4,28

Σύμφωνα με τις τιμές των R_p παρατηρείται σημαντική αύξηση της φωτοεκκινητικής ικανότητας των βενζόουλο υποκατεστημένων εκκινητών, ενώ παράλληλα η δεύτερη βενζοϋλώωση δεν επηρεάζει σημαντικά τη φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων.

3.6.5. Εξάρτηση της R_p από τη φύση της αμίνης

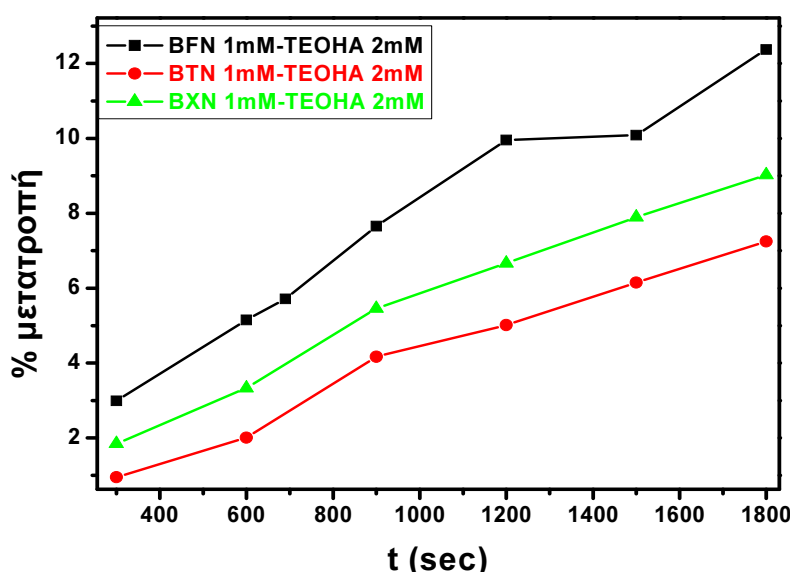
Υπάρχει μεγάλη ποικιλία αμινών, που έχουν χρησιμοποιηθεί ως συνεκκινητές.^[440] Η α-αμινοάλκυλο ρίζα της TEA έχει καταγραφεί με LFP στα 340 nm και η ταχύτητα της προσθήκης της σε διπλούς δεσμούς, αυξάνεται σημαντικά σε πιο πολικούς διαλύτες με τιμή της τάξης των $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[441]

Κατά τη διαδικασία της παραγωγής εκκινητικών ριζών από μία αμίνη, είναι δυνατό να προκύψουν δύο τύποι ριζών. Μία αλκυλοάμινο ή μία αμινοάλκυλο ρίζα. Οι ρίζες του δεύτερου τύπου είναι αρκετά δραστικότερες ως προς την προσθήκη τους σε διπλούς δεσμούς.^[442]

Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια διάσπασης των αντίστοιχων δεσμών (BDE), που είναι περίπου 4-5 kcal/mol μεγαλύτερη για έναν δεσμό **N-H** σε σχέση με ένα δεσμό **α-C-H**.^[135, 318] Ο δεσμός C-H του α-άνθρακα της τριαιθυλαμίνης έχει βρεθεί ότι έχει BDE=91,2 kcal/mol, ενώ στην αιθυλαμίνη και την διαιθυλαμίνη έχει βρεθεί 96 και 93 kcal/mol αντίστοιχα.^[443]

Τα ηλεκτρονικά φαινόμενα των υποκαταστατών της αμίνης επηρεάζουν την ταχύτητα πολυμερισμού (R_p), επιδρώντας κυρίως στην κβαντική απόδοση της εκκίνησης (Φ). Αντιθέτως **δεν επηρεάζουν τη διάδοση ή τον τερματισμό** του πολυμερισμού. Η επίδραση τους εντοπίζεται στις αποσβεστικές αντιδράσεις της αμίνης επί των δραστικών ενδιάμεσων της αντίδρασης και στην ταχύτητα προσθήκης της στο μονομερές.^[444]

Στα πλαίσια της μελέτης της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, έγιναν πειράματα στα οποία η TEA αντικαταστάθηκε με τριαιθανολαμίνη (TEOHA).

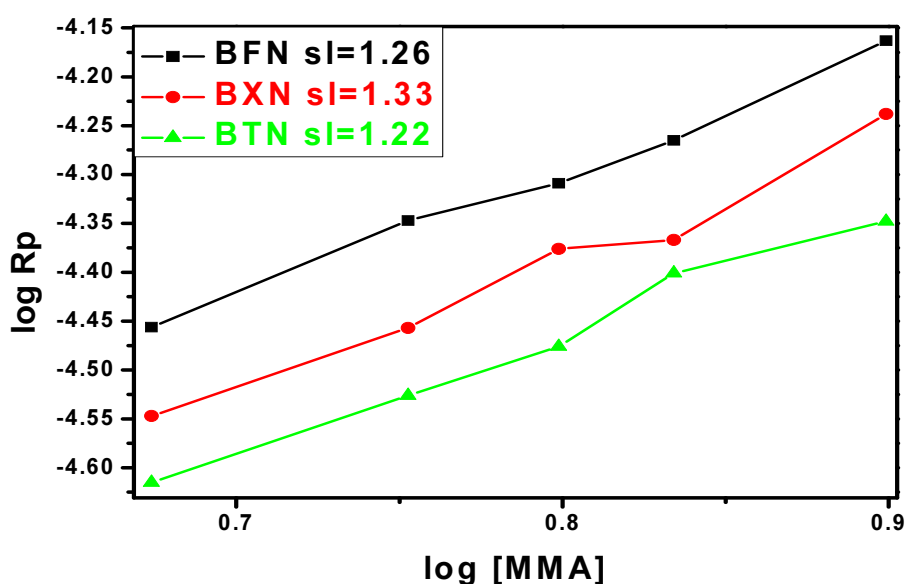


Εικόνα 73: ταχύτητα πολυμερισμού χρησιμοποιώντας ως συνεκκινητή TEOHA.

Τα πειράματα διεξήχθησαν ενδεικτικά, σε τρεις εκκινητές (BFN, BXN, BTN) και σε κάθε περίπτωση, διαπιστώθηκε αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού με τη χρήση της ΤΕΟΗΑ, ενώ η σειρά δραστηκότητας των εκκινητών παραμένει ίδια. Η αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού οφείλεται στην αύξηση του δυναμικού οξειδωσης της ΤΕΟΗΑ, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίου προς την κετόνη (§3.5.4). Επιπλέον η αύξηση της πυρηνοφιλίας που παρατηρείται στη ρίζα της ΤΕΟΗΑ, προκαλεί σταθεροποίηση των πολικών αλληλεπιδράσεων στη μεταβατική κατάσταση και ευνοεί την προσθήκη της στον διπλό δεσμό του μονομερούς.^[445] Αυτή η διαφορά δραστηκότητας μεταξύ των δύο αμινών έχει παρατηρηθεί και σε άλλες ανάλογες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, που η τριαιθανολαμίνη έχει βρεθεί αρκετά πιο αποδοτική από την τριαιθυλαμίνη.^[445-446]

3.6.6. Εξάρτηση της R_p από τη συγκέντρωση του μονομερούς

Σύμφωνα με το νόμο ταχύτητας που προκύπτει από το μηχανισμό του φωτοπολυμερισμού, η αντίδραση είναι 1^{ns} τάξης ως προς τη συγκέντρωση του μονομερούς. Για τον πειραματικό προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας πολυμερίστηκαν δείγματα με διαφορετική ποσότητα μονομερούς, χρησιμοποιώντας ως συνδιαλύτη το βενζόλιο σε κάθε περίπτωση. Στη συνέχεια η τάξη του νόμου ταχύτητας υπολογίστηκε από την κλίση του διαγράμματος της $\log R_p$ προς το $\log[MMA]$.



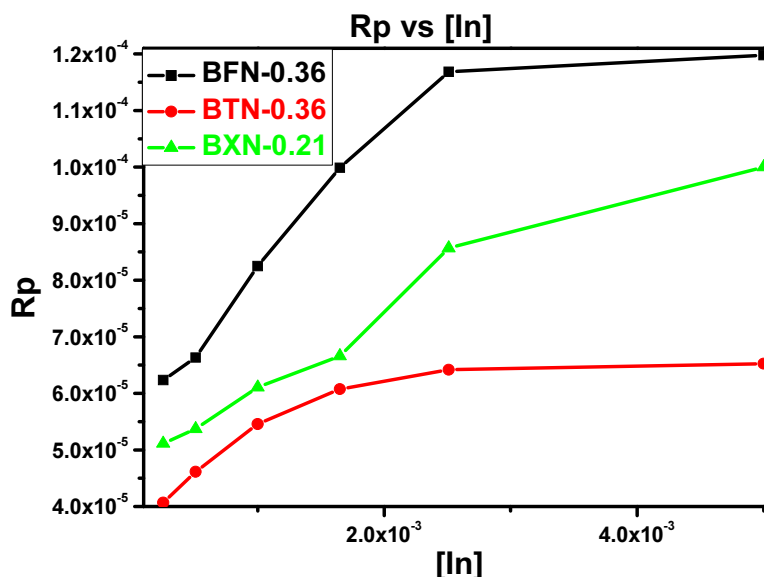
Εικόνα 74: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση του μονομερούς

Η τάξη του νόμου ταχύτητας βρέθηκε μεταξύ 1,25-1,30 επομένως παρατηρούνται, σε κάθε περίπτωση, θετικές αποκλίσεις από την αναμενόμενη τιμή. Αυτό οφείλεται στις πρωτογενείς αντιδράσεις τερματισμού, κάτι φυσιολογικό αφού χρησιμοποιούνται μεγάλες συγκεντρώσεις μονομερούς.^[199]

3.6.7. Εξάρτηση της R_p από τη συγκέντρωση του εκκινητή

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοπολυμερισμού με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση εκκινητή, διατηρώντας πάντα σταθερή τη στοιχειομετρική αναλογία κετόνης αμίνης στο 1:2.

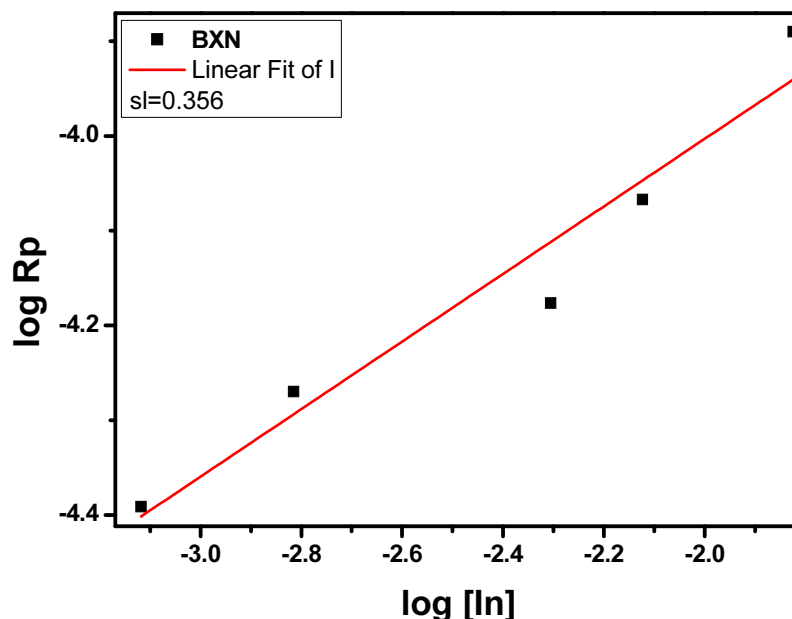
Σε καθένα από τους 3 εκκινητές που μελετήθηκαν ενδεικτικά, παρατηρήθηκε αύξηση της R_p κατά τη χρήση πιο πυκνών διαλυμάτων. Σε συγκεντρώσεις κοντά στα 5 mM φαίνεται να προσεγγίζεται το σημείο κορεσμού του διαγράμματος, καθώς σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαττώνεται ο ρυθμός της αύξησης της R_p . Επομένως συμπεραίνεται ότι για τα συγκεκριμένα συστήματα, η βέλτιστη συγκέντρωση εκκινητών είναι 5 mM κετόνης και 10 mM αμίνης. Για το λόγο αυτό υπολογίστηκαν για ορισμένους από τους εκκινητές και οι αντίστοιχες R_p σε αυτή τη συγκέντρωση. Σε κάθε περίπτωση η σειρά δραστηκότητας παραμένει ίδια με τις φλουορενόνες να είναι οι δραστηκότερες και μετά ακολουθούν οι ξανθόνες και τέλος οι θειοξανθόνες.



Εικόνα 75: εξάρτηση της R_p από τη συγκέντρωση του εκκινητή

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό η τάξη της αντίδρασης ως προς τον εκκινητή είναι 0,5. Για τον πειραματικό προσδιορισμό της κατασκευάστηκε το

διάγραμμα $\log R_p$ προς $\log[\text{εκκινήτη}]$ και η τάξη της αντίδρασης υπολογίστηκε από την κλίση, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα για τη BXN.



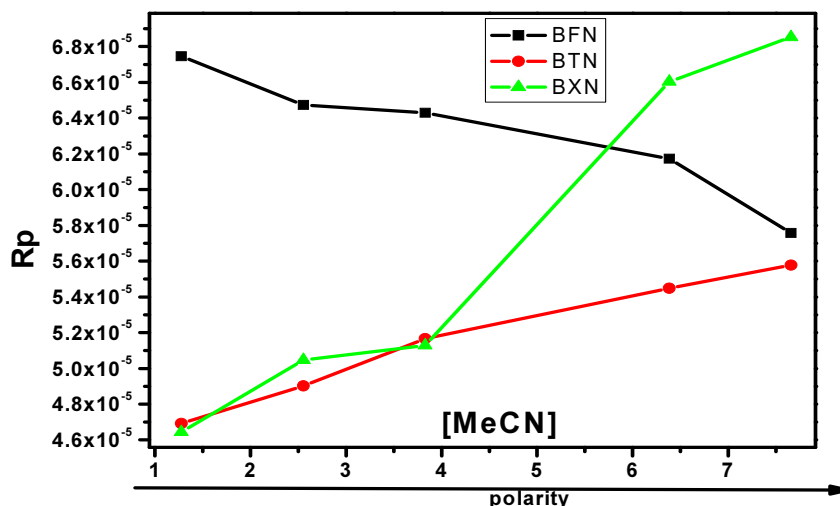
Εικόνα 76: υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης πολυμερισμού προς τον εκκινήτη

Σε κάθε περίπτωση η πειραματική τιμή βρέθηκε μεταξύ 0,3-0,35, κάτι που επίσης αποτελεί ένδειξη για την πραγμάτωση πρωτογενών αντιδράσεων τερματισμού του φωτοπολυμερισμού, στις συγκεκριμένες συνθήκες.

3.6.8. Εξάρτηση της R_p από την πολικότητα του διαλύτη

Για τη μελέτη της επίδρασης της πολικότητας στην ταχύτητα του φωτοπολυμερισμού, παρασκευάστηκαν και ακτινοβολήθηκαν επί 20 λεπτά, δείγματα, τα οποία περιείχαν το μίγμα εκκινήτων (1 mM κετόνης, 2 mM αμίνης), διαλυμένο σε βενζόλιο : μονομερές με αναλογία 1:1, στα οποία προστέθηκε διαφορετική ποσότητα MeCN. Η πολικότητα του συστήματος αυξάνεται ανάλογα με την ποσότητα του MeCN και η επίδραση της, καταγράφεται με την κατασκευή του διαγράμματος R_p προς τη συγκέντρωση του ακετονιτριλίου.

Για τη BXN και τη BTN παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού, όταν η αντίδραση εκτελείται σε πολικότερο μέσο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι σε αυτές τις συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός του συμπλόκου μεταφοράς φορτίου και η παραγωγή των εκκινήτικων ριζών, σε σχέση με την πορεία αντίστροφης μεταφοράς ηλεκτρονίου.



Εικόνα 77: εξάρτηση της R_p από την πολικότητα του διαλύτη

Στην περίπτωση της BFN παρατηρείται το αντίθετο. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις μάλιστα, η σειρά δραστηριότητας αναστρέφεται με την BXN να είναι πιο δραστική. Αυτό οφείλεται, όπως και στην περίπτωση της φωτοαναγωγής της BFN (§3.5.2), στην **ελάττωση της κβαντικής απόδοση σχηματισμού τριπλής και της αύξησης της αποσβεστικής δράσης του συνεκκινητή, που επιφέρει η αύξηση της πολικότητας.**

3.6.9. Εξάρτηση της R_p από τη θερμοκρασία

Η ταχύτητα πολυμερισμού εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μέσω της εξίσωσης Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

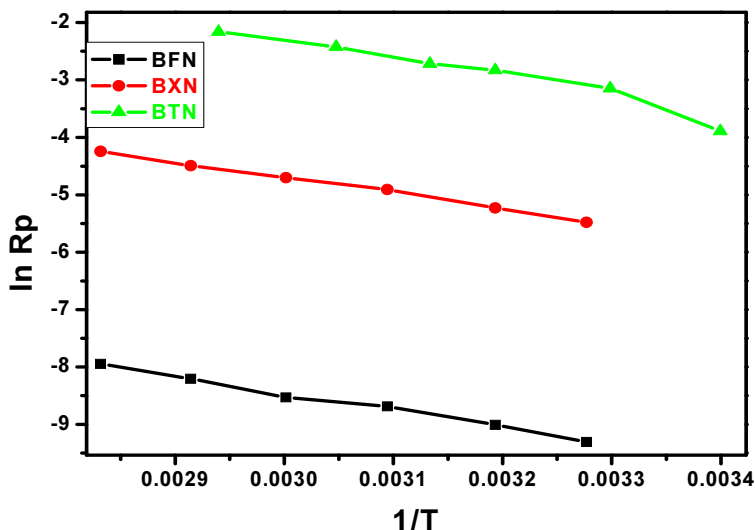
Εξίσωση 30: Η εξίσωση Arrhenius

Το k είναι η σταθερά ταχύτητας, το A ο εντροπικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και T η θερμοκρασία. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ισχύει ότι:

$$\ln R_p = \ln \left[A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] + \ln (f[I]^{1/2}[M]) - \frac{E_a}{RT}$$

Εξίσωση 31: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από την ενέργεια ενεργοποίησης

Από την κλίση του διαγράμματος $\ln R_p$ vs $1/T$ προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (E_a). Για τη BFN, BXN και BTN η τιμή της E_a βρέθηκε 24,6, 22,6 και 22,9 kJ/mol αντίστοιχα και είναι σύμφωνη με την τιμή των 22,2 kJ/mol, που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο μονομερές.^[199, 434]



Εικόνα 78: προσδιορισμός της E_a πολυμερισμού για τη BFN, BXN και τη BTN

3.6.10. Σύνοψη αποτελεσμάτων των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 29: σύνοψη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού

Εκκινητής	$Rp10^{-5}$ (TEA)	f σχετική	$Rp10^{-5}$ (TEOHA)	Τάξη αντίδρασης [Εκκιν.]	Τάξη αντίδρασης [MMA]	Αύξηση πολικότητας	E_a kJ/mol
BP	1,52	0,07	-	-	-	-	-
FN	1,65	0,08	-	-	-	-	-
XN	2,46	0,17	-	-	-	-	-
TN	2,25	0,14	-	-	-	-	-
BFN	5,61	0,89	7,35	0,36	1,26	-1,83	24,64
DBFN	5,96	1,00	-	-	-	-	-
BXN	4,55	0,58	4,79	0,36	1,33	+1,66	22,67
DBXN	4,28	0,52	-	-	-	-	-
BTN	3,84	0,42	4,20	0,21	1,22	+1,36	22,89

Η φωτοεκκινητική ικανότητα μίας ένωσης x (f_x) ορίζεται ως το κλάσμα των πρωτογενών ριζών, που σχηματίζονται απ' ευθείας από τον εκκινητή και οδηγούν σε επιτυχή εκκίνηση του πολυμερισμού. Η συνήθης τιμή για έναν φωτοεκκινητή είναι 0,3-0,8 και πειραματικά προσδιορίζεται με ποικίλους τρόπους.^[355] Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν υπολογίστηκαν αναλυτικές, αλλά **σχετικές τιμές φωτοεκκινητικής ικανότητας**, θέτοντας ως $f_{\pi}=1$ για τον δραστικότερο φωτοεκκινητή και οι υπόλοιπες τιμές υπολογίστηκαν σε σχέση με αυτόν.

$$f_x = f_\pi \frac{R_{px}^2}{R_{p\pi}^2}$$

Η ελάχιστη, βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων των συστατικών του μίγματος πολυμερισμού για κάθε εκκινητή, βρέθηκε πως είναι: κετόνη 5 mM, αμίνη 10 mM σε σκέτο μονομερές ως διαλύτη, ενώ κρίνεται επιβεβλημένη η διεξαγωγή όλων των πειραμάτων υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τις πειραματικές ενδείξεις, διαπιστώνεται ότι η επίδραση των φωτοχημικών ιδιοτήτων του εκκινητή, επικεντρώνεται στο στάδιο της εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού, αφού στα επόμενα στάδια συμμετέχει η α-άμινοαλκυλο ρίζα, η οποία προέρχεται από την TEA. Για αυτό το λόγο δεν μελετήθηκαν περαιτέρω τα στάδια της διάδοσης ή του τερματισμού της αντίδρασης.

Τα βενζόουλο παράγωγα της **φλουορενόνης** βρέθηκαν πιο δραστικά από τα υπόλοιπα. Η επόμενη οικογένεια χρωμοφώρων, κατά φθίνουσα σειρά δραστηριότητας ήταν τα παράγωγα της **ξανθόνης** και τέλος η **BTN**. Η σειρά αυτή μεταβάλλεται μόνο όταν αυξάνεται αρκετά η **πολικότητα**. Σε κάθε περίπτωση όλες οι διχρωμοφορικές ενώσεις που εξετάστηκαν, βρέθηκαν **πιο ικανοί φωτοεκκινητές** σε σχέση με τις αντίστοιχες μονοχρωμοφορικές. Η ερμηνεία αυτού του φαινομένου βασίζεται στη φωτοχημική μελέτη που προηγήθηκε και διατυπώθηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

Η εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση του μονομερούς ή του εκκινητή υποδεικνύει την παρουσία αντιδράσεων πρωτογενούς τερματισμού, ενώ η εξάρτηση της από την αμίνη είναι πολύπλοκη, όμως είναι ενδεικτική και αναμενόμενη για τέτοιου είδους συστήματα φωτοεκκινητών και ταιριάζει απόλυτα με την εξάρτηση που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της μελέτης της αντίδρασης φωτοαναγωγής.

Η πρακτική αξία της μελέτης της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, έγκειται στον καθορισμό ή την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα ή τις πειραματικές συνθήκες, που ενδεχομένως επιβάλλονται σε κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα η χρήση των ξανθονών ως φωτοεκκινητών ενδείκνυται για πολικούς διαλύτες, ενώ σε λιγότερο πολικούς καλύτερη επιλογή αποτελούν οι φλουορενόνες.

Η DBFN βρέθηκε ο δραστικότερος φωτοεκκινητής, όμως η αύξηση της R_p σε σύγκριση με τη BFN δεν είναι σημαντική και αν συνυπολογιστούν και άλλοι

παράγοντες, που δεν σχετίζονται με τη φωτοχημεία τους, δεν προτείνεται ως ο καταλληλότερος φωτοεκκινήτης. Για παράδειγμα η BFN έχει **καλύτερη διαλυτότητα** και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από την DBFN. Επιπλέον στην περίπτωση της DBFN, το τελικό προϊόν που απομονώθηκε είχε κίτρινο χρώμα, με αυξανόμενη ένταση ανάλογα με το χρόνο ακτινοβολήσης, κάτι το οποίο είναι ανεπιθύμητο και δεν παρατηρήθηκε για τους υπόλοιπους εκκινήτες. Το πολυμερές που παράγεται με αυτό τον εκκινήτη αποχρωματίζεται με ανακρυστάλλωση σε ακετόνη.

Συνδυάζοντας τα παραπάνω, η **BFN προτείνεται ως καλύτερος φωτοεκκινήτης σε μη πολικά συστήματα, ενώ η BXN σε πιο πολικά**. Επιπλέον αν η BXN τροποποιηθεί περαιτέρω, με την προσθήκη κάποιου υποκατάστατη, που θα επιφέρει αύξηση της απορρόφησης της στην περιοχή κοντά στο ορατό, εκτιμάται ότι θα αυξηθεί σημαντικά η φωτοεκκινήτικη της ικανότητα.

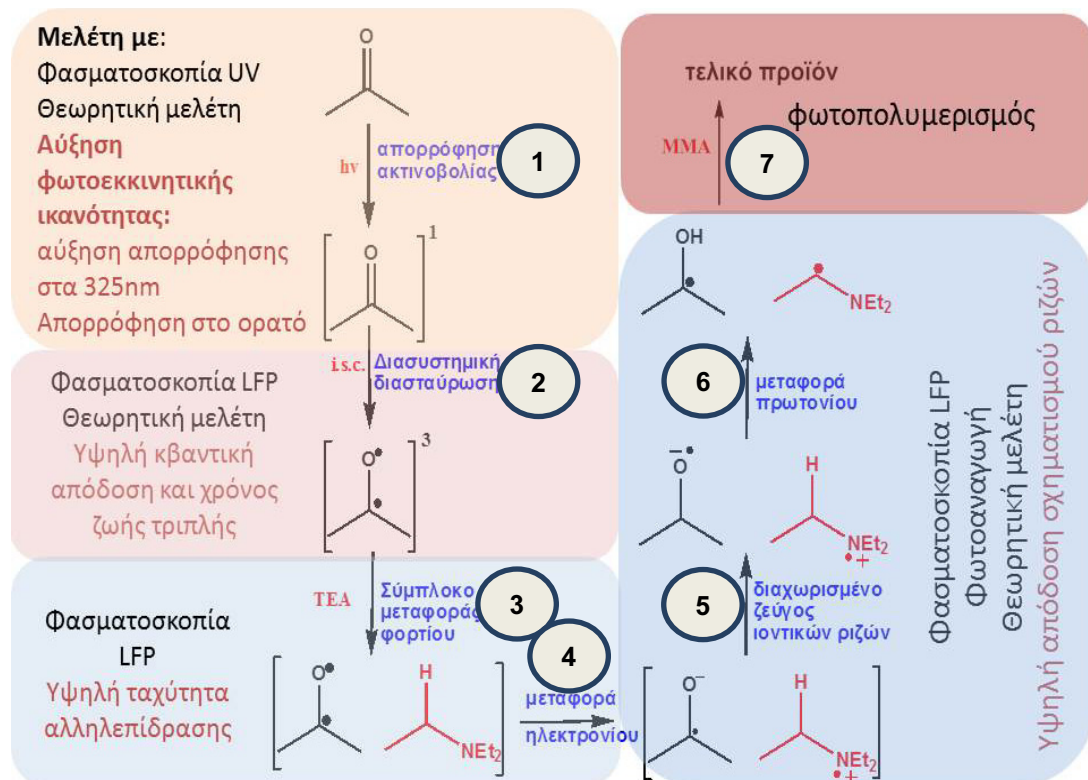
3.7. Σύνοψη αποτελεσμάτων-συμπεράσματα

Σε αυτή την παράγραφο θα παραληφθούν τα διβενζόουλο παράγωγα των ενώσεων, αφού δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη φωτοχημεία και τη φωτοεκκινήτικη τους ικανότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα μονοβενζόουλο παράγωγα.

Οι φωτοφυσικές, φωτοχημικές ιδιότητες των διχρωμοφορικών ενώσεων, **καθορίζονται κυρίως, από τα χαρακτηριστικά της τριπλής τους κατάστασης**. Το χρωμοφόρο με τη σταθερότερη τριπλή κατάσταση παρατηρείται ότι υπερισχύει του άλλου, σε κάθε περίπτωση. Οι **βενζοϋλοφλουορενόνες**, ακολουθούν τα φωτοχημικά χαρακτηριστικά και τη δραστικότητα της **φλουορενόνης**, οι **βενζοϋλοξανθόνες**, της **βενζοφαινόνης**, ενώ η **βενζοϋλοθειοξανθόνη**, της **θειοξανθόνης**.

Η προσθήκη μίας βενζόουλο ομάδας στα μητρικά χρωμοφόρα επιφέρει σημαντική αύξηση της φωτοεκκινήτικης ικανότητας των διχρωμοφορικών ενώσεων. Η προσθήκη αυτή αυξάνει την ηλεκτρονιοφιλία του καρβονυλικού άνθρακα, κάτι που τον καθιστά δραστικότερο αποδέκτη ηλεκτρονίου. Ωστόσο τα διβενζόουλο παράγωγα δεν εμφανίζουν σημαντική διαφορά ως προς τη δραστικότητα τους, σε σχέση με τα μονο βενζοϋλιωμένα παράγωγα.

Επομένως αν και πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ηλεκτρονικά φαινόμενα, που προκαλεί η βενζόυλο ομάδα στο αρωματικό σύστημα, δε φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων.



Πίνακας 30: πειραματικά αποτελέσματα καθοριστικών παραμέτρων για την αντίδραση φωτοπολυμερισμού

	BFN		BXN		BTN	
Διαλύτης	Μη πολικός	πολικός	Μη πολικός	πολικός	Μη πολικός	πολικός
ϵ_{366}	1400	1200	220	150	3800	4500
$OD_{>400}$	Αύξηση OD		Μείωση OD		Μείωση OD	
Φθορισμός	-	<0,1	-	-	-	<0,01
E_T	51,5	50,4	69,1	72,7	65,9	67,1
Χαρακτήρας τριπλής	ππ*	ππ*	ηπ*	ηπ*	ππ*	ππ*
τ_T (μs)	18,1	52,3	20	0,5	-	-
Φ_T	0,92	0,42		0,78	-	-
$k_{q_{TEA}} \times 10^7$	7,9	20	-	292	-	-
$k_{q_{MMA}} \times 10^7$	-	-	-	8,4	-	-
$\Delta G_{ET_{πειρ}}$	-	-1,63	-	-12,40	-	-8,41
$\Delta G_{ET_{θεωρ}}$	-7,25	-6,79	-12,88	-15,05	-14,40	-12,75
Αύξηση πολικότητας	Μείωση R_p		Αύξηση R_p		Αύξηση R_p	
$R_p \times 10^{-5}$	5,61		4,55		3,84	

Η αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή της ακτινοβολίας φωτοπολυμερισμού (στάδιο 1), επιτυγχάνεται κυρίως στα παράγωγα της φλουορενόνης. Οι θειοξανθόνες εμφανίζουν πιο ικανοποιητικά χαρακτηριστικά απορρόφησης, ωστόσο σε συγκεντρώσεις της τάξης των mM, η απορρόφηση τους δε θα διαφέρει πολύ από αυτή των παραγώγων της φλουορενόνης, αφού η αρχική τους απορρόφηση θα είναι αρκετά μεγαλύτερη της μονάδας. Οι ξανθόνες έχουν μειωμένη απορρόφηση σε σχέση με τη ξανθόνη, όμως σε σχέση με τη βενζοφαινόνη, που είναι το δραστικό τους χρωμοφόρο, υπάρχει σημαντική αύξηση. Ουσιαστικά η BXN αποτελεί μία **υποκατεστημένη βενζοφαινόνη με ενισχυμένη απορρόφηση** λόγω του υποκαταστάτη της ξανθόνης, που ταυτόχρονα διατηρεί τη δραστικότητα της.

Η S₁ κατάσταση δεν φαίνεται να συμμετέχει στη φωτοχημεία των ενώσεων, με εξαίρεση τις φλουορενόνες. Οι φλουορενόνες φθορίζουν σε πολικό περιβάλλον, ενώ παρατηρείται απόσβεση της απλής διεγερμένης κατάστασης από την TEA. Σε μη πολικό διαλύτη δεν καταγράφεται καθόλου ο φθορισμός τους, επομένως στις συνθήκες του φωτοπολυμερισμού, οι αποσβεστικές ή ανταγωνιστικές πορείες που πηγάζουν από την S₁ κατάσταση είναι αμελητέες. Η **κβαντική απόδοση σχηματισμού της τριπλής κατάστασης**, δεν αναμένεται να επηρεάζει έντονα τη δραστικότητα των ενώσεων, καθώς στις συνθήκες τα αντίδρασης, οι εκκινητές έχουν μικρές διαφορές ως προς την τιμή της. Συγκεκριμένα οι φλουορενόνες και οι θειοξανθόνες έχουν $\Phi_T \approx 0,75-0,80$, ενώ οι ξανθόνες 0,90-1.

Η BFN έχει 2-3 φορές μεγαλύτερο χρόνο ζωής τριπλής σε σχέση με τους υπόλοιπους εκκινητές. Η αύξηση του **χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης**, οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής των φωτοεκκινητικών ριζών, καθώς αυξάνεται η πιθανότητα σχηματισμού του ενδιάμεσου συμπλόκου μεταφοράς φορτίου (στάδιο 3).

Η αντίδραση φωτοπολυμερισμού (και φωτοαναγωγής) επηρεάζεται έντονα από την πολικότητα του διαλύτη, σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να αναστραφεί η σειρά δραστικότητας των ενώσεων, όπως παρατηρήθηκε στα αντίστοιχα πειράματα φωτοπολυμερισμού. Αυτό υποδεικνύει ότι η **επιλογή του διαλύτη είναι σημαντική** και οφείλει να βασίζεται στις φωτοχημικές ιδιότητες του υποψήφιου εκκινητή. Η ίδια συσχέτιση μπορεί να αξιοποιηθεί και αντίστροφα,

δηλαδή για **ένα συγκεκριμένο σύστημα διαλυτών μπορεί κανείς να επιλέξει τον κατάλληλο εκκινητή** εφαρμόζοντας τα ίδια κριτήρια.

Υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος εκκινητών, που έχουν δοκιμαστεί σε παρόμοια συστήματα, στη βιβλιογραφία. Στη συντριπτική τους πλειοψηφία πρόκειται για απλές μονοχρωμοφορικές ενώσεις, που ανάλογα με τις φωτοχημικές τους ιδιότητες προσδίδουν διάφορα επιθυμητά χαρακτηριστικά στην αντίδραση ή στο τελικό προϊόν. Πιο πολύπλοκοι, δομικά, εκκινητές χρησιμοποιούνται συνήθως για τον τρισδιάστατο σχεδιασμό μακρομορίων ή για τη βελτίωση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των μητρικών ενώσεων τους.

Με τη συγκεκριμένη διατριβή επιδιώκουμε να ξεδιαλύνουμε το τοπίο σε σχέση με **διχρωμοφορικά συστήματα** και περνώντας από το στάδιο της παρατήρησης, να οδηγηθούμε σε συμπεράσματα που μας επιτρέπουν να προβλέψουμε ή να καθορίσουμε κατά το δοκούν, τη δραστικότητα πολυχρωμοφορικών εκκινητών. Σε κάθε περίπτωση η τριπλή κατάσταση των διχρωμοφορικών συστημάτων, διατηρεί τα χαρακτηριστικά του χρωμοφόρου με τη σταθερότερη τριπλή. Η συνολική της δραστικότητα όμως επηρεάζεται και από τα δύο χρωμοφόρα και είναι δυνατό, συνδυάζοντας ιδιότητες και των δύο να οδηγηθούμε σε μία ένωση με βελτιωμένη δραστικότητα.

Η BFN για παράδειγμα, διατηρεί τον ${}^3\text{ππ}^*$ χαρακτήρα της φλουορενόνης, με ενισχυμένη απορρόφηση σε σχέση με τη φλουορενόνη. Η σύζευξη της με το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης, **αυξάνει το ποσοστό συμμετοχής των ${}^3\text{ηπ}^*$ καταστάσεων της, αυξάνοντας τη δραστικότητα** της διχρωμοφορικής ένωσης κατά το φωτοπολυμερισμό, ενώ σε αυτό συνεργούν και τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα που προκαλεί η βενζοϋλο-ομάδα.

Η δραστικότητα της BXN συμπίπτει με αυτή της βενζοφαινόνης, η οποία είναι δραστικότερος φωτοεκκινητής από την ξανθόνη. Παράλληλα η παρουσία του χρωμοφόρου της ξανθόνης **αυξάνει τη σχεδόν μηδαμινή απορρόφηση** της βενζοφαινόνης πάνω από τα 350 nm, καθιστώντας δραστικότερη την τελική υβριδική ένωση.

Στην περίπτωση της BTN δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη βελτίωση της δραστικότητας της σε σχέση με την θειοξανθόνη, μιας και δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή της απορρόφησης ή της δραστικότητας των ενδιάμεσων της. Παρατηρώντας τα παράγωγα της θειοξανθόνης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, διαπιστώνεται ότι τα δραστικότερα εξ αυτών, περιέχουν

υποκαταστάτες με ηλεκτρονιοδοτική ικανότητα όπως άλκυλο ή αλκόξυ ομάδες. Επομένως, αν και δεν μπορεί να εξηγηθεί, ενδεχομένως να ελαττώνεται η φωτοεκκινητική δραστικότητα των παραγώγων της θειοξανθόνης, παρουσία ηλεκτρονιοελκτικών υποκαταστατών.

4. Πειραματικό μέρος

4.1. Συσκευές-όργανα

Το φλουορένιο, η φλουορενόνη, η ξανθόνη, το ξανθένιο, η θειοξανθόνη και η βενζοφαινόνη χρησιμοποιήθηκαν μετά από ανακρυστάλλωση σε αιθανόλη, το τριχλωριούχο αργίλιο και το βενζοϋλοχλωρίδιο χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν, ενώ η τριαιθυλαμίνη (TEA) και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) καθαρίστηκαν με απόσταξη υπό κενό. Στην περίπτωση του μονομερούς προηγήθηκε απομάκρυνση του σταθεροποιητή, με εκχύλιση με υδατικό διάλυμα 5% KOH. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων απορρόφησης, εκπομπής και laser ήταν φασματοσκοπικής καθαρότητας.

Τα περισσότερα πειράματα Παλμικής φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του πανεπιστημίου της Λειψίας, στη Γερμανία (συνεργασία με τον Καθ. Ο. Bredt). Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας (τέταρτη και τρίτη αρμονική: 266 και 355 nm) Quanta Ray GCR-11 Nd:YAG laser (Spectra-Physics Lasers). Το πλάτος του παλμού είναι 2,5 ns με ενέργεια ~5 mJ. Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (κυψελίδα quartz 0,4cm x 0,4cm). 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 παλμογράφος 500MHz (DSA 602A, Tektronix). Ορισμένες μετρήσεις ελήφθησαν στο εργαστήριο μας, όπου χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας 266 nm. Το πλάτος του παλμού ήταν ~5 ns με ενέργεια ~65 mJ. Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης ακτινοβολήθηκε σε κυψελίδα quartz 1cm x 1cm. Η

ανίχνευση των ενδιαμέσων έγινε με την τεχνική της οπτικής απορρόφησης, με παλμική λάμπα Ξένου (450 W), μονοχρωμάτορα Czemy-Turner, TMS300, φωτοπολλαπλασιαστή R928 και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένας παλμογράφος 1000 MHz (Tektronix TDS 3012C). Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι LP920.

Η λήψη των φασμάτων ^1H και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκε σε φασματογράφο Brücker AVANCE 250 στους 298K. Ο προσδιορισμός των σημείων τήξεως έγινε σε συσκευή Büchi 510. Τα φάσματα μάζας ESI-MS καταγράφηκαν με άμεση έκχυση, σε φασματογράφο μάζας Agilent Technology LC/MSD trap SL instrument and Thermo Scientific, LTQ Orbitrap XMTM του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

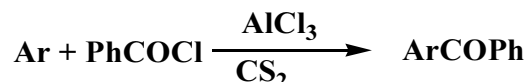
Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-VIS/NIR Hitachi U2001 και UV-VIS Analytikjena AG Germany, Specord 205, κυψελίδες από χαλαζία με πάχος 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας κατάλληλοι για UV. Για τη λήψη των φασμάτων εκπομπής φθορισμού χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο Perkin-Elmer LS-55. Η φωτοβολήση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε στα 366 και 325 nm με λυχνία υψηλής πίεσης Hg Osram HQL 400 W στους 30°C.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου Methrom model 797 VA, το οποίο ήταν εξοπλισμένο με ηλεκτρόδιο κρεμαστής σταγόνας υδραργύρου (Hg / HgCl / KCl) ως ηλεκτρόδιο εργασίας, στην περίπτωση του δυναμικού αναγωγής και πλατίνας στην περίπτωση του δυναμικού οξειδωσης, βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας και ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου (Ag/AgCl, 3,0 mol/L KCl). Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα υπό ατμόσφαιρα αζώτου στους 25°C σε διάλυμα εκκινητή σε MeCN συγκέντρωσης 1 mM, παρουσία εξαφθοροφωσφορικού τετραβούτυλαμμωνίου (TBAPF6) ως ηλεκτρολύτη και με ταχύτητα σάρωσης 0,1V/s.

4.2. Σύνθεση

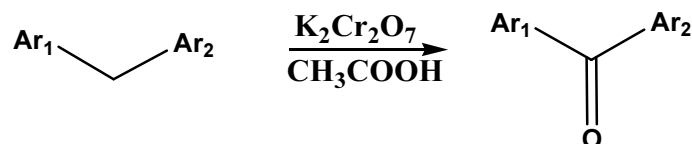
Η συνθετική πορεία αναλύθηκε στην παράγραφο 3,1. Για τη σύνθεση των ενώσεων εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες γενικές μέθοδοι:

Γενική μέθοδος Α. Μονοβενζοϋλίωση Friedel-Crafts.



Διάλυση 1 ισοδύναμου του αρωματικού υποστρώματος σε CS₂ (~20ml/g) υπό ανάδευση και προσθήκη 1,2 eq AlCl₃. Ανάδευση επί 15 λεπτά και στη συνέχεια προσθήκη διαλύματος 1,2eq βενζοϋλοχλωριδίου σε CS₂ (~15ml/g) στάγδην. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης, το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού επί 20-24h και η ολοκλήρωση της αντίδρασης διαπιστώνεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC). Στην περίπτωση των διβεζόυλο παραγώγων χρησιμοποιείται περίσσεια AlCl₃ και PhCOCl και η αντίδραση διαρκεί 3-5 μέρες. Μετά την ολοκλήρωση της, το μίγμα της αντίδρασης αποσβένεται με απόχυση, σε δόσεις και υπό ανάδευση σε διπλάσιο όγκο παγόνερου, διατηρώντας τη θερμοκρασία μεταξύ 0-5°C. Το μίγμα αυτό αλκαλοποιείται με προσθήκη κορεσμένου διαλύματος Na₂CO₃ και στη συνέχεια εκχυλίζεται εις τριπλούν με διχλωρομεθάνιο και συλλέγεται η οργανική φάση, η οποία αφού αφυδατωθεί με Na₂SO₄ εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το ακάθαυτο στερεό που συλλέγεται, καθαρίζεται με κλασματική ανακρυστάλλωση σε αιθανόλη.

Γενική μέθοδος Β. οξείδωση στη βενζυλική θέση



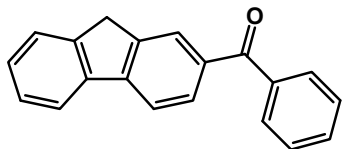
Σε δύο κωνικές φιάλες παρασκευάζονται δύο διαλύματα. Το διάλυμα Α αποτελείται από 1eq υποστρώματος σε οξικό οξύ (~10ml/g) και το Β από 3-5eq K₂Cr₂O₇ σε οξικό οξύ (~15ml/g), τα οποία θερμαίνονται παράλληλα στους 80°C επί 15-20 λεπτά, μέχρι να διαλυτοποιηθούν πλήρως. Στη συνέχεια το διάλυμα Α προστίθεται στο διάλυμα Β και το συνολικό μίγμα αναδεύεται στους 80°C επί 1-2 ώρες. Εντός λίγων λεπτών το χρώμα του μίγματος μεταβάλλεται από πορτοκαλί σε πράσινο σκούρο, ενώ η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC).

Μετά την ολοκλήρωση της, η αντίδραση αποσβένεται με απόχυση σε διπλάσιο όγκο παγόνερου, διατηρώντας τη θερμοκρασία μεταξύ 0-5°C. Στη συνέχεια το μίγμα εκχυλίζεται εις τριπλούν με διχλωρομεθάνιο και συλλέγεται η οργανική φάση, η οποία αφού αφυδατωθεί με Na₂SO₄ εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το ακάθαυτο στερεό που συλλέγεται, καθαρίζεται με κλασματική ανακρυστάλλωση σε αιθανόλη.

Ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των προϊόντων έγινε με τη λήψη φασμάτων NMR (¹H και ¹³C), MS, IR, καθώς και με τη λήψη σημείου τήξης. Μετά από το όνομα των ενώσεων περιλαμβάνονται και παραπομπές για όσες

ενώσεις έχουν απομονωθεί ξανά στο παρελθόν, ενώ για όσες δεν υπάρχουν, είναι πρωτότυπες και δεν έχει βρεθεί κάποια αναφορά στη βιβλιογραφία.

2-βενζοϋλοφλουορένιο^[135, 447-450]



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Α χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το φλουορένιο (2 g). Το προϊόν απομονώνεται με τη μορφή υποκίτρινων κρυστάλλων, με απόδοση 78%

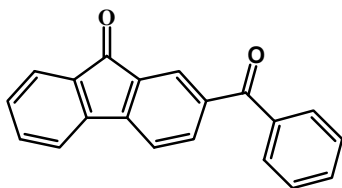
Σημείο τήξης: 124-125°C

¹H-NMR (δ, CDCl₃, 250MHz): 3,95 (2H, s), 7,4-7,6 (6H, m), 7,8-7,9 (4H, m), 7,9-8,1 (2H, m)

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz): 196,4(C=O), 146,49 (C), 144,93 (C), 143,60 (C), 141,04 (C), 138,70 (C), 136,36 (C), 132,68 (CH), 130,49 (CH), 130,17 (CH), 128,77 (CH), 128,50 (CH), 127,58 (CH), 127,33 (CH), 125,77 (CH), 121,36 (CH), 119,92 (CH), 37,42 (CH₂)

IR (KBr, pellet) cm⁻¹: 3054(C-H, Ar), 2896 (C-H), 2785 (C-H), 1640 (C=O), 1606 (C-C, Ar), 1562, 1444, 1401, 1318, 1302, 1275, 959, 740, 698

2-βενζοϋλοφλουορενόνη^[451]



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Β χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το 2-βενζοϋλοφλουορένιο (0.5 g). Το προϊόν απομονώνεται με τη μορφή κίτρινων βελονοειδών

κρυστάλλων με απόδοση 90%.

Σημείο τήξης: 171-173°C

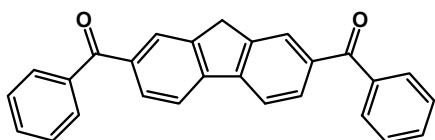
¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): 8,03 (1H, d, *J*=1,75, H₁), 8,02 (1H, dd, *J*=8,0Hz, 1,75Hz, H₄), 7,81 (2H, dd, *J*=7 Hz, *J*=1,25Hz, o-Ph), 7,70-7,40 (8H, m), 7,38 (1H, td, *J*=7,25Hz, *J*=1,25 Hz);

¹³C-NMR (DMSO, 62,9MHz) δ: 195,19(C=O βενζόουλο), 192,74(C=O φλουορενόνη), 147,92(C), 143,33(C), 138,26(C), 137,54(CH), 137,17(C), 136,32(CH), 134,40(C), 133,75(C), 133,51(CH), 131,15(CH), 130,03(CH), 129,26(CH), 125,00(CH), 124,81(CH), 122,74(CH), 121,85(CH).

MS (M⁺): 285,0907 m/z, θεωρητική τιμή: 285,0910m/z

IR (KBr, pellet) cm⁻¹: 3417, 3047, 3013, 2924, 1719 (C=O φλουορενόνη), 1651 (C=O βενζόουλο), 1620(C-C, Ar), 1445, 1274, 1257, 1167, 1112, 722

2,7-διβενζοϋλοφλουορένιο^[452]



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Α χρησιμοποιώντας ως αρχικό υπόστρωμα το 2-βενζοϋλοφλουορένιο (1 g). Το προϊόν

απομονώνεται με μορφή υποκίτρινων κρυστάλλων, με απόδοση 25%.

Σημείο τήξης: 190-191°C

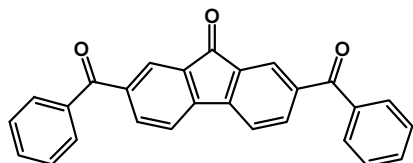
¹H-NMR (δ, CDCl₃, 250MHz): 4,0, (2H, s), 7,49, (4H, t), 7,59, (2H, t), 7,8-8,0 (8H, m)

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz), δ: 196,8(C=O), 144,8(C), 144,4(C), 138,1(C), 137,1(C), 132,6(CH), 130,2(CH), 129,9(CH), 128,5(CH), 127,1(CH), 120,6(CH), 37,1(CH₂)

MS (M⁺): 375,0586m/z

IR (KBr, pellet) cm⁻¹: 3057, 2926, 2362, 1651(C=O), 1598(Ar), 1386, 1269, 1172, 1111, 966, 839

2,7-διβενζοϋλοφλουορέννη^[451]



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Β χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το 2,7-διβενζοϋλοφλουορένιο (0,5 g). Το προϊόν απομονώνεται με τη μορφή

κίτρινου ιζήματος, με απόδοση 85%.

Σημείο τήξης: 222-224°C

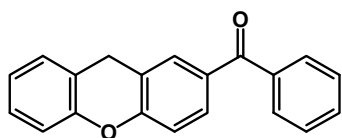
¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz), δ: 8,09(2H, d), 8,07(2H, d), 7,77 (6H, t, J=7,5Hz), 7,62(2H, t, J=7,5Hz), 7,50(4H, t, J=7,5Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz), δ: 195,13(C=O βενζόυλο), 191,67(C=O φλουορενόννη), 146,70(C), 139,38(C), 136,97(CH, C), 134,62(C), 133,01(CH), 129,94(CH), 128,67(CH), 126,06(CH), 121,30(CH).

MS (M⁺): 389,1166m/z, θεωρητική τιμή: 389,1172m/z

IR (KBr, pellet) cm⁻¹: 3054, 2924, 1719(C=O φλουορενόννη), 1652(C=O βενζόυλο), 1605, 1257, 1112, 694

2-Βενζοϋλοξανθένιο^[318]



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Α χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το ξανθένιο (2 g).

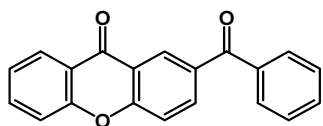
Το προϊόν απομονώνεται με τη μορφή λευκών

κρυστάλλων, με απόδοση 75%.

Σημείο τήξης: 148-149°C

Τα φάσματα ταυτίζονται με αυτά που αναφέρονται στην αντίστοιχη βιβλιογραφία

2-Βενζοϋλοξανθόννη



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Β χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το 2-βενζοϋλοξανθένιο (0,5 g). Το προϊόν απομονώνεται

με τη μορφή υποκίτρινων βελονοειδών κρυστάλλων, με απόδοση 65%.

Σημείο τήξης: 266-268°C,

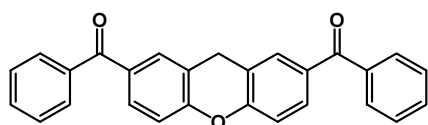
¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): 8,70 (1H, d, $J_{1-3} = 2,0$ Hz), 8,29 (1H, td, $J_{1-2}=9,0$ Hz, $J_{1-3}=1,9$ Hz), 7,81 (2H, dd, $J_{1-2}=7,1$ Hz, $J_{1-3}=1,6$ Hz), 7,74 (1H, dd, $J_{1-2} = 7,1$ Hz, $J_{1-3}= 1,6$ Hz), 7,65–7,58 (2H, m), 7,55 – 7,47 (3H, m), 7,42 (1H, td, $J_{1-2} = 7,9$ Hz, $J_{1-3}= 0,88$ Hz).

¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 62,9MHz): δ 194,77(C=O βενζούλο), 176,35(C=O ξανθόνη), 158,48(C), 156,01(C), 137,28(C), 136,64(CH), 136,34(CH), 133,45(CH), 133,07(C), 130,07(CH), 129,25(CH), 129,06(CH), 126,54(CH), 125,58(CH), 121,53(C), 120,97(C), 119,66(CH), 118,8(CH)

MS (M⁺): 301,0854, θεωρητική τιμή:301,0859

IR (KBr, pellet): cm⁻¹: 3062, 1661(C=O ξανθόνη),, 1651(C=O βενζούλο), 1605, 1345, 1278, 1266, 1108, 758, 741

2,7-Διβενζοϋλοξανθένιο^[318]

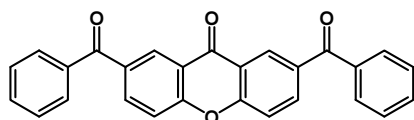


Ακολουθείται η γενική μέθοδος Α χρησιμοποιώντας ως αρχικό υπόστρωμα το 2-βενζοϋλοξανθένιο (1 g). Το προϊόν

απομονώνεται με τη μορφή λευκών κρυστάλλων, με απόδοση 15%

Σημείο τήξης: 252-253°C

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη



Ακολουθείται η γενική μέθοδος Β χρησιμοποιώντας ως αρχικό αρωματικό υπόστρωμα το 2,7-διβενζοϋλοξανθένιο (0,3 g).

Απομονώθηκαν 0,18 g με μορφή λευκών κρυστάλλων, με απόδοση 58%.

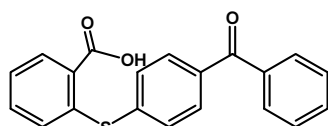
Σημείο τήξης: 275-276°C,

¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): δ 8,76 (2H, d, $J_{1-3} = 1,7$ Hz), 8,37 (2H, dd, $J_{1-2} = 8,75$, $J_{1-3} = 2$ Hz), 7,87 (4H, d, $J_{1-2} = 7,25$ Hz), 7,72-7,65 (4H, m) , 7,56 (4H, t, $J_{1-2} = 7,25$ Hz)

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz) δ: 194,80(C=O βενζούλο), 176,24(C=O ξανθόνη), 158,34(C), 137,07(C), 136,34(CH), 133,98(C), 132,99(CH), 130,07(CH), 129,82(CH), 128,69(CH), 121,09(C), 119,01(CH)

MS (M⁺): 405,1114m/z, θεωρητική τιμή: 405,1121m/z

2-(4-βενζοϋλοφαινυλμερκαπτο)βενζοϊκό οξύ (BTA)

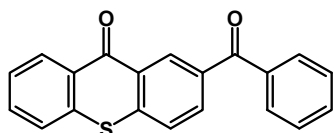


Ανάμιξη 1 eq θειοσαλικυλικού οξέος με 1,5 eq p-βρώμοβενζοφαινόνης σε 30ml/gr DMF. Προσθήκη 3 eq NaOH και ανάδευση υπό βρασμό επί 15 ώρες, ενώ η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC). Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνεται ο διαλύτης, το υπόλειμμα διαλύεται σε AcOEt και εκχυλίζεται εις τριπλούν με NaOH 1N. Η υδατική φάση συλλέγεται και το pH μετατρέπεται σε όξινο, με προσθήκη HCl 1N. Στη συνέχεια εκχυλίζεται με AcOEt και συλλέγεται η οργανική φάση, η οποία αφού αφυδατωθεί με Na₂SO₄, εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το προϊόν συλλέγεται με τη μορφή λευκού ιζήματος, με απόδοση 92% και χρησιμοποιείται χωρίς περαιτέρω καθαρισμό στο επόμενο στάδιο.

¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): δ 8,09 (1H, d, $J_{1-2} = 7,3$ Hz), 7,81 (4H, d, $J_{1-2} = 7,5$ Hz), 7,60 (3H, t, $J_{1-2} = 8,3$ Hz), 7,49 (2H, t, $J_{1-2} = 7,4$ Hz), 7,34 (1H, t, $J_{1-2} = 7,4$ Hz), 7,22 (1H, t, $J_{1-2} = 7,1$ Hz), 7,00 (1H, d, $J_{1-2} = 7,9$ Hz), 6,18 (1H, s, br).

MS (M⁺): 335,0738 m/z, θεωρητική τιμή:335,0736

2-Βενζοϋλοθειοξανθόνη



Προσθήκη στάγδην, 10ml/grθειικού οξέος σε ΒΤΑ στους 0°C. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης το μίγμα θερμαίνεται, υπό ανάδευση στους 80°C επί 3 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος και αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Μετά την ολοκλήρωση της, η αντίδραση αποσβένεται με απόχυση αργά, σε δόσεις και υπό ανάδευση σε τετραπλάσιο όγκο ψυχρού νερού, διατηρώντας τη θερμοκρασία χαμηλότερη από τους 40°C. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχεται και διηθείται. Το πράσινο στερεό που απομονώνεται, καθαρίζεται με κλασματική ανακρυστάλλωση σε αιθανόλη. Το προϊόν απομονώνεται με μορφή υποκίτρινου ιζήματος. Απόδοση 50%.

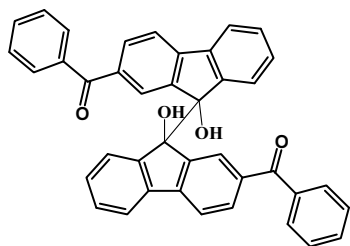
¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): 8,97 (1H, d, $J_{1-3} = 1,75$ Hz), 8,62 (1H, d, $J_{1-2} = 8,0$ Hz), 8,17 (1H, dd, $J_{1-2} = 8,4$, $J_{1-3} = 1,75$ Hz), 7,84 (2H, dd, $J_{1-2} = 8,3$, $J_{1-3} = 1,3$ Hz), 7,74 (1H, d, $J_{1-2} = 8,4$ Hz), 7,70 – 7,58 (m, 3H), 7,56-7,51 (m, 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz): δ: 195,32(C=O βενζόυλο), 179,58(C=O ξανθόνη), 141,99(C), 138,24(C), 136,61(C), 135,46(C), 132,94(CH), 132,86(CH), 132,61(CH), 132,30(CH), 130,18(CH), 130,09(CH), 129,24(C), 128,64(CH), 128,59(C), 127,05(CH), 126,68(CH), 126,23(CH).

MS (M⁺): 317,0623m/z, θεωρητική τιμή: 317,0631m/z

IR (KBr, pellet) cm⁻¹: 3206, 3175, 1729(C=O θειοξανθόνη), 1632(C=O βενζόυλο), 1605, 1331, 1300, 1110, 750, 702, 176,35

(9,9'-διυδροξυ-9,9'-δι(9H-φλουορενο)-2,2'-διυλ)δι(φαίνυλμεθανόνη)(BF-OH)₂



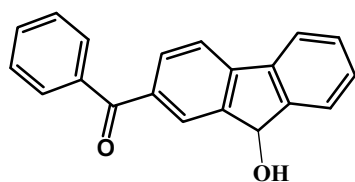
¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): 7,67-7,58 (9H, m), 7,52-7,39 (15H, m)

¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz): 196,07(C=O βενζόυλο), 144,76 (C), 139,43(C), 137,79(C), 135,90(C), 132,2(CH), 131,96(CH), 129,78(CH), 129,64(C), 128,46(CH), 128,31(CH), 120,39(CH), 119,21(C), 119,13(CH), 86,38(C).

MS (M⁺):

IR (KBr, pellet): cm⁻¹ 3458 (O-H), 2961, 1634 (C=O), 1601, 1589, 1304, 1262, 1097, 1028, 800, 697

2-βενζοϋλοφλουορενόλη (BF-OH)



¹H-NMR (CDCl₃, 250MHz): 8,04 (1H, s), 7,82 (1H, d $J_{1-2} = 7,75$ Hz), 7,76 (2H, d, $J_{1-2} = 7,75$ Hz), 7,71-7,66 (3H, m), 7,59 (1H, t, 7,38Hz), 7,49 (2H, t, $J_{1-2} = 7,75$ Hz), 7,43-7,38 (2H, m), 5,61 (1H, s)

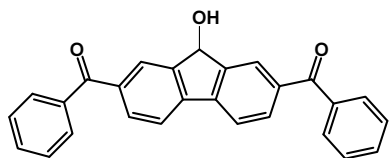
¹³C-NMR (CDCl₃, 62,9MHz): 196,53(C=O βενζόυλο), 146,85(C), 145,84(C), 144,33(C), 138,86(C), 137,84(C), 136,84(C), 132,45(CH),

131,81(CH), 130,02(CH), 129,35(CH), 129,09(CH), 128,40(CH), 126,98(CH), 125,45(CH), 120,96(CH), 119,68(CH), 74,93(CH)

MS (M^+):

IR (KBr, pellet): cm^{-1} : 3220(O-H), 3060, 1647 (C=O), 1607, 1316, 1269, 1030, 749, 730

2,7-διβενζοϋλοφλουορενόλη (DBF-OH)



1H -NMR ($CDCl_3$, 250MHz): δ 8,14 (s, 2H), 7,93 (dd, $J_{1-2} = 7,9$, $J_{1-2} = 1,2$ Hz, 2H), 7,84 (d, $J_{1-2} = 7,9$ Hz, 6H), 7,63 (t, $J_{1-2} = 7,3$ Hz, 2H), 7,52 (t, $J_{1-2} = 7,3$ Hz, 4H), 5,75 (s, 1H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62,9MHz) δ : 196,17(C=O), 146,64(C), 142,79 (C), 137,94(C), 137,55(C), 132,55(CH), 131,80(CH), 129,95(CH), 128,40(CH), 127,00(CH), 120,60(CH), 74,71(CH)

MS (M^+):

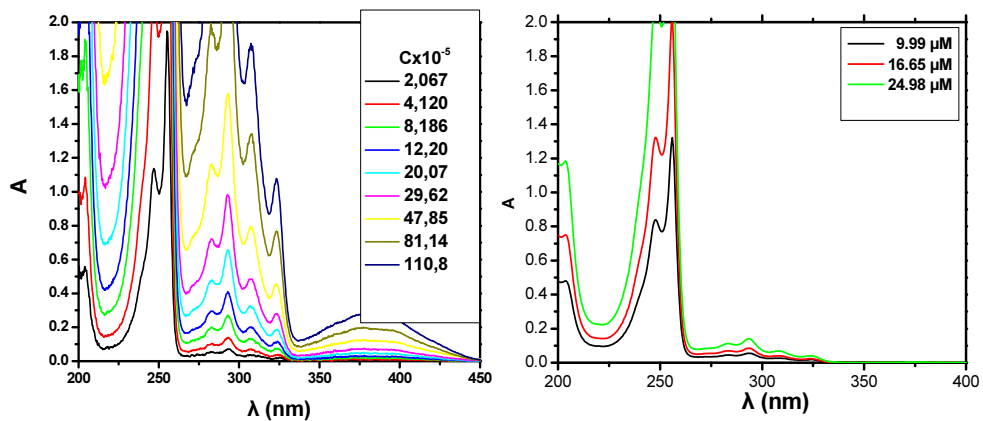
4.3. Φωτοχημική ανάλυση των ενώσεων στη βασική κατάσταση

Για τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ) παρασκευάστηκε ένα πυκνό μητρικό διάλυμα της κάθε ένωσης στον αντίστοιχο διαλύτη με συγκέντρωση περίπου $10^{-3}M$. Σε κυψελίδα που περιείχε ήδη 3ml καθαρού διαλύτη, προστέθηκε ποσότητα του μητρικού διαλύματος (για παράδειγμα 10μl) και μετρήθηκε το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε αρκετές φορές, αυξάνοντας σταδιακά τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και οι τιμές ϵ εξήχθησαν από τη γραφική παράσταση της μετρούμενης απορρόφησης προς τη συγκέντρωση του κάθε διαλύματος σύμφωνα με το νόμο του Beer (§2.1.1). Τέλος για τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης σε διαφορετικό διαλύτη κατασκευάστηκαν διαγράμματα του συντελεστή απορρόφησης προς το μήκος κύματος.

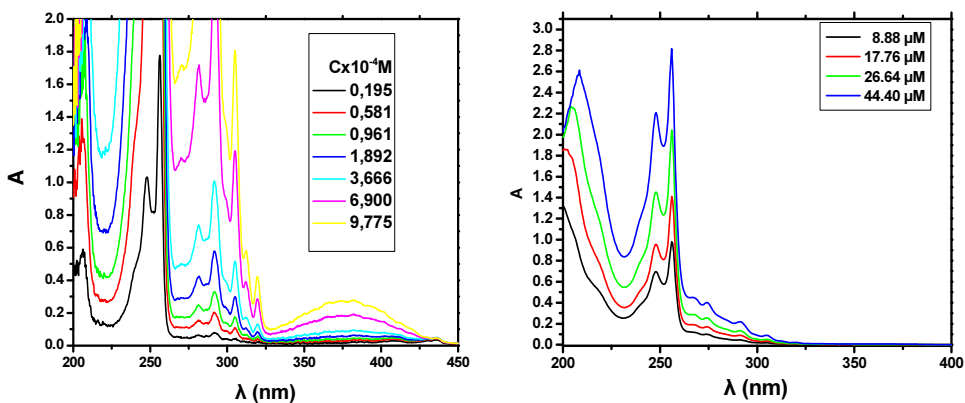
Λόγω των αποκλίσεων του νόμου του Beer για κορυφές με μεγάλο ϵ , αξιοποιήθηκαν μετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις και το αντίστροφο στην περίπτωση μεγάλων τιμών ϵ . Σαν γενικός κανόνας για κάθε κορυφή θεωρήθηκαν έγκυρες οι μετρήσεις στις οποίες η απορρόφηση (A) ήταν μεταξύ 0,1 και 1,2

4.3.1. Φασματοσκοπία απορρόφησης της βασικής κατάστασης

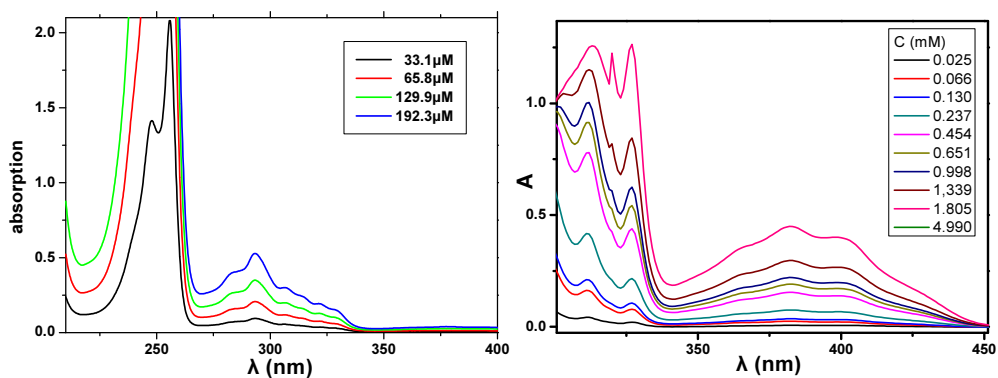
Φλουορενόνη



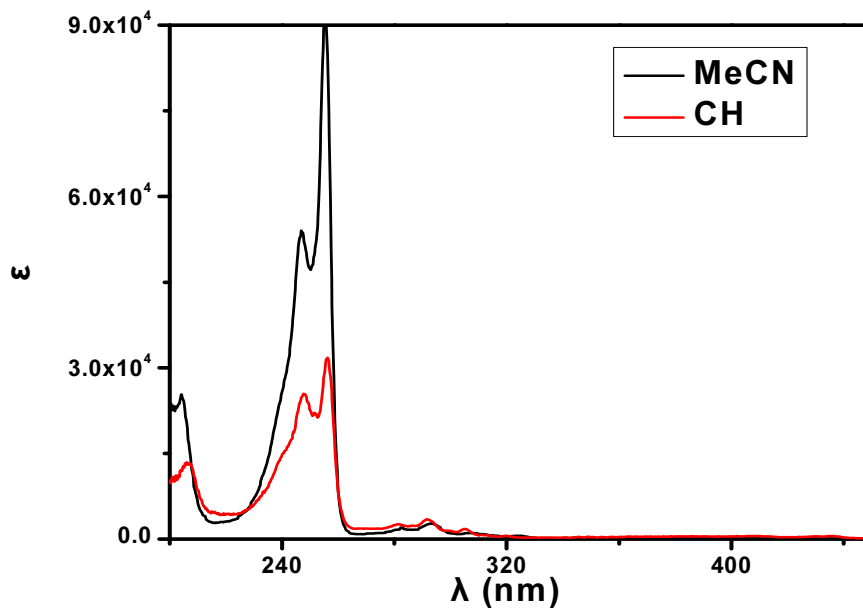
Εικόνα 79: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH_3CN



Εικόνα 80: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο

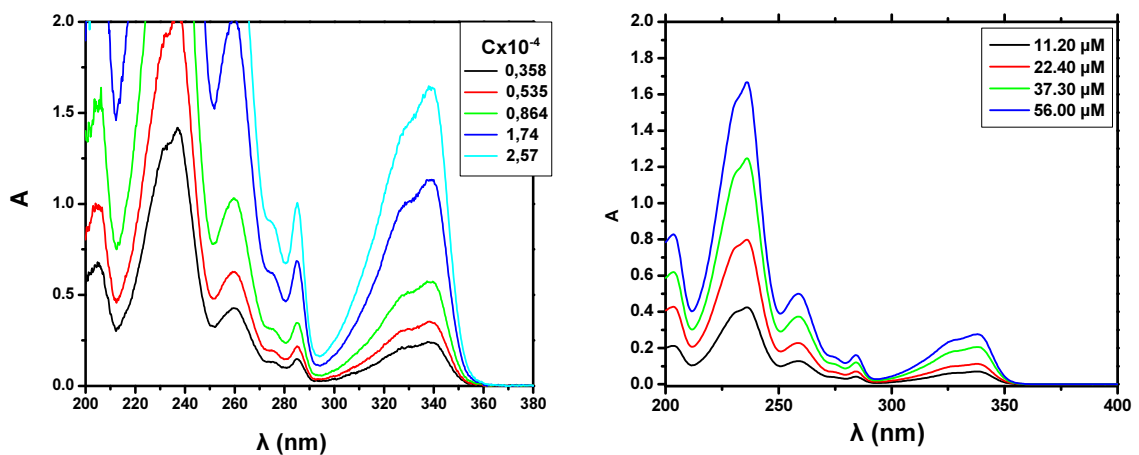


Εικόνα 81: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH_3OH και βενζόλιο

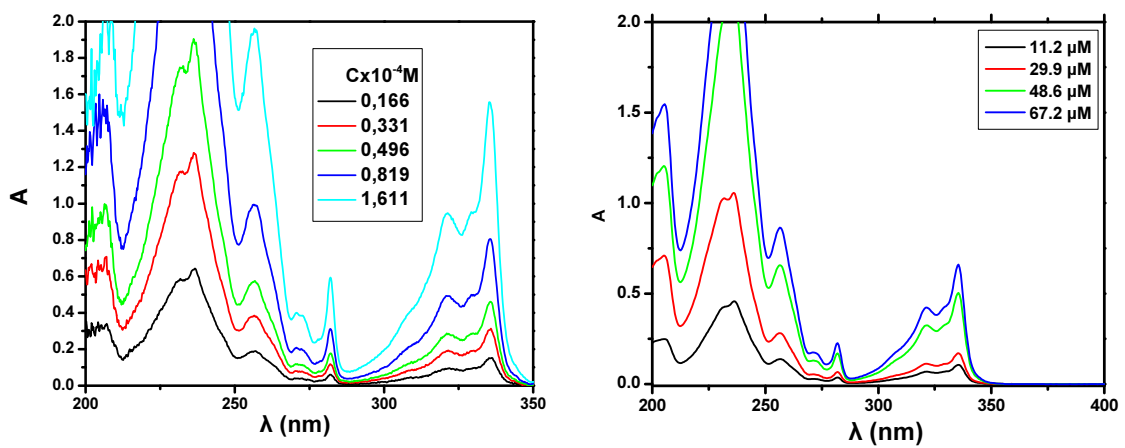


Εικόνα 82: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH_3CN και C_6H_{12}

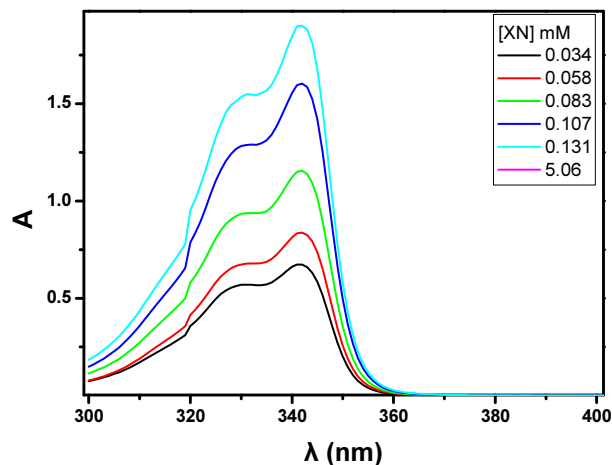
Ξανθόνη



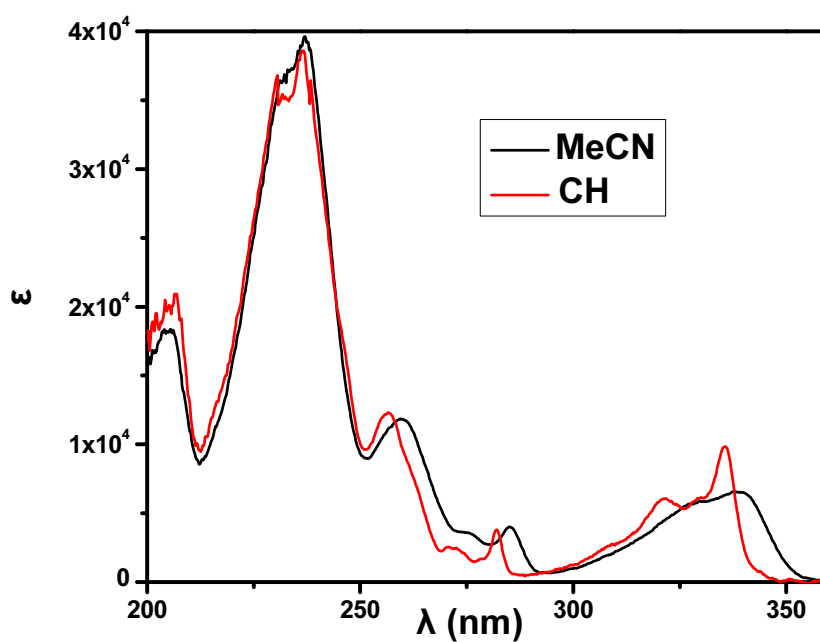
Εικόνα 83: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε CH_3CN



Εικόνα 84: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε κυκλοεξάνιο

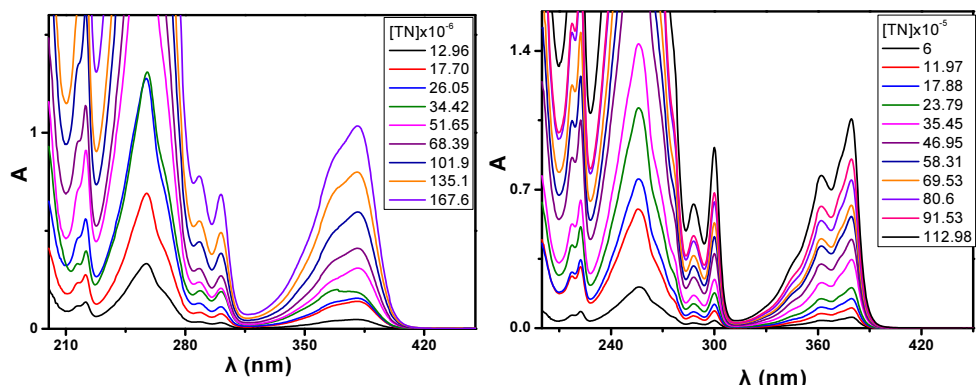


Εικόνα 85: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε βενζόλιο

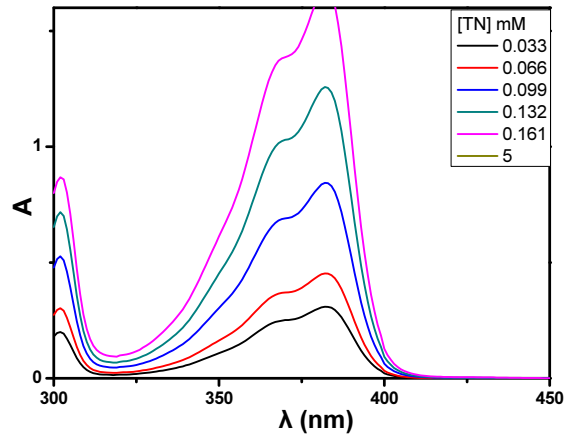


Εικόνα 86: συνολικό φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε CH_3CN και κυκλοεξάνιο

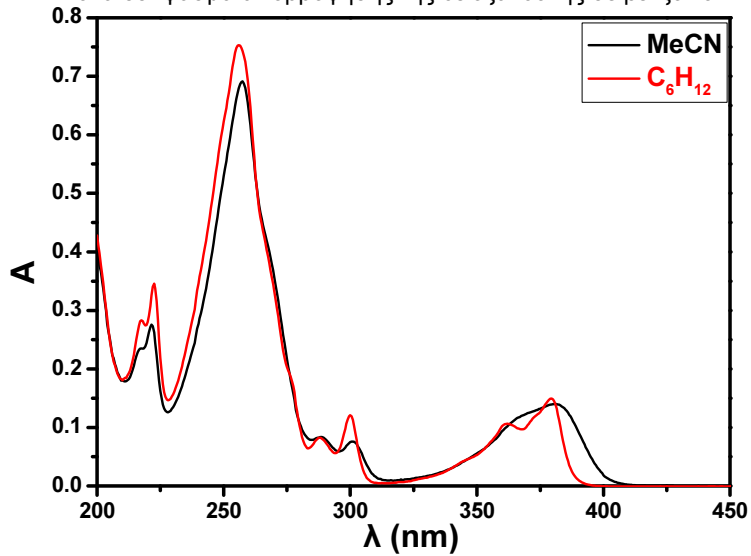
Θειοξανθόνη



Εικόνα 87: φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο

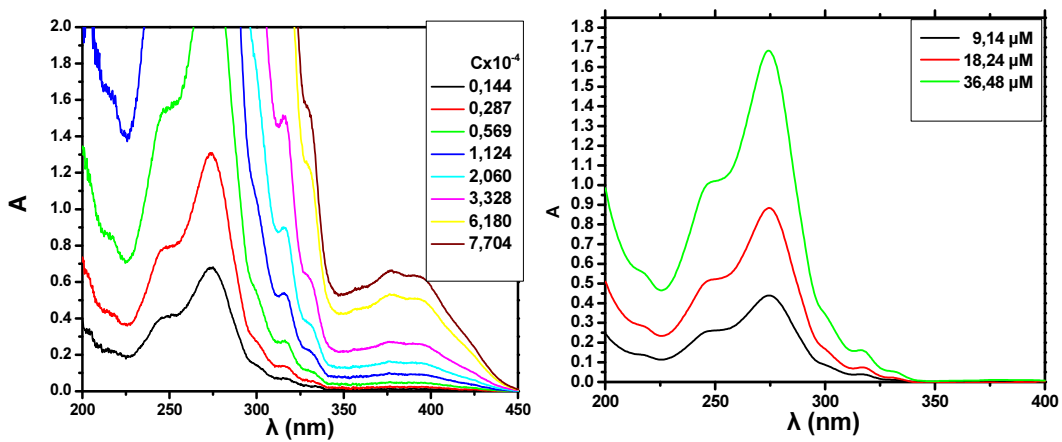


Εικόνα 88: φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε βενζόλιο

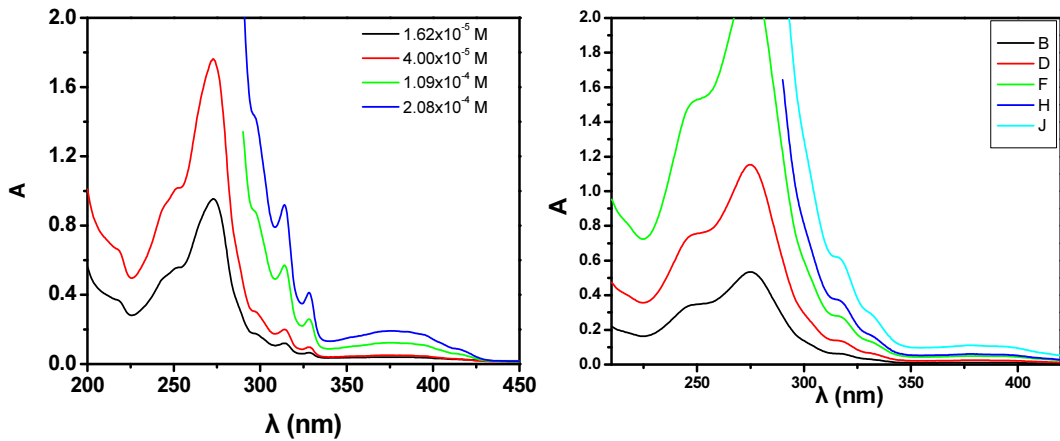


Εικόνα 89: συνολικό φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε CH_3CN και κυκλοεξάνιο

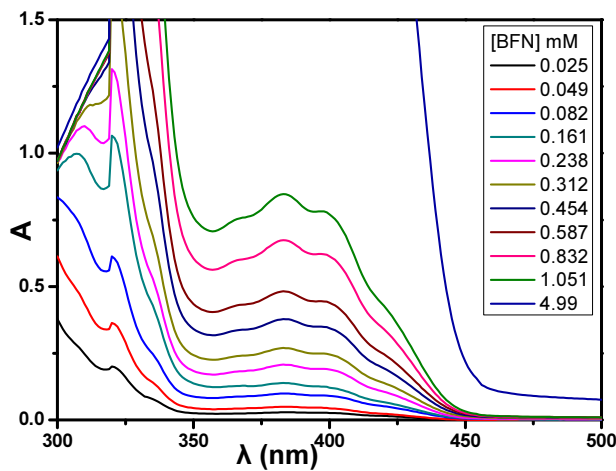
2-Βενζοϋλοφλουορενόνη



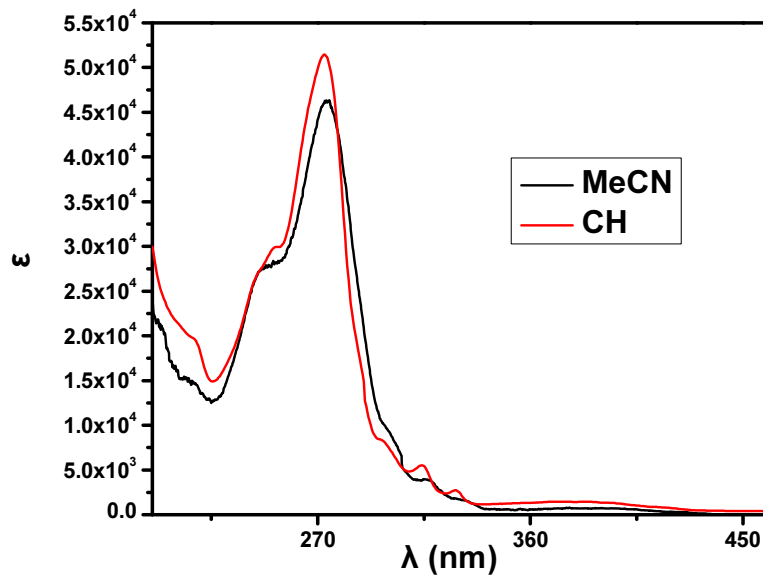
Εικόνα 90: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε CH_3CN



Εικόνα 91: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη

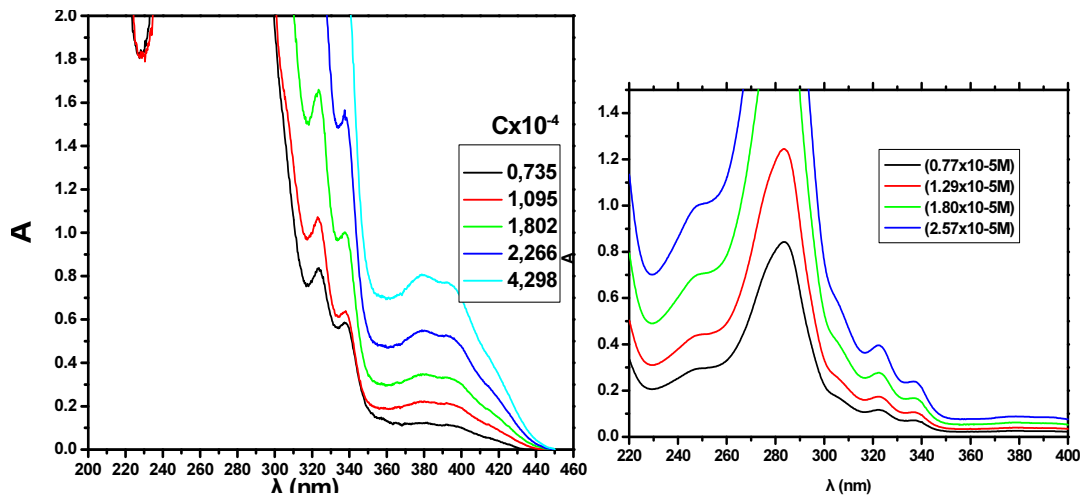


Εικόνα 92: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε βενζόλιο

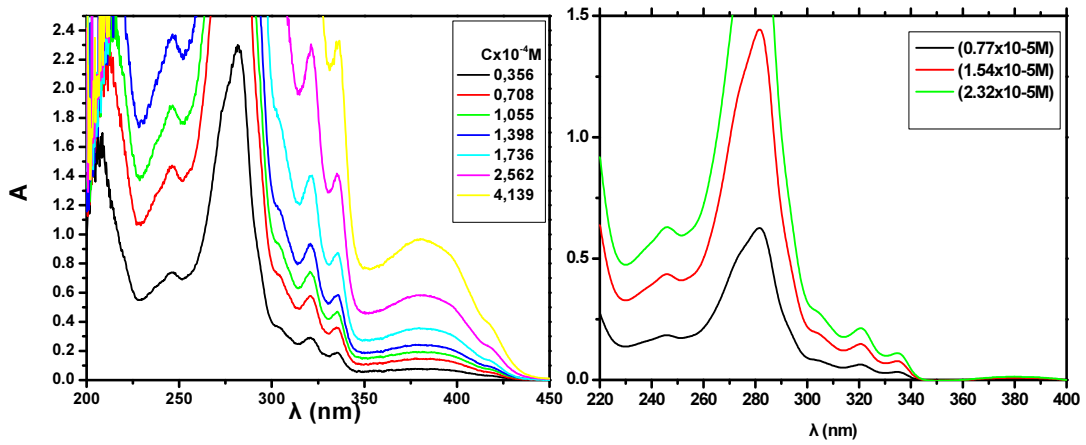


Εικόνα 93: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε CH₃CN και κυκλοεξάνιο

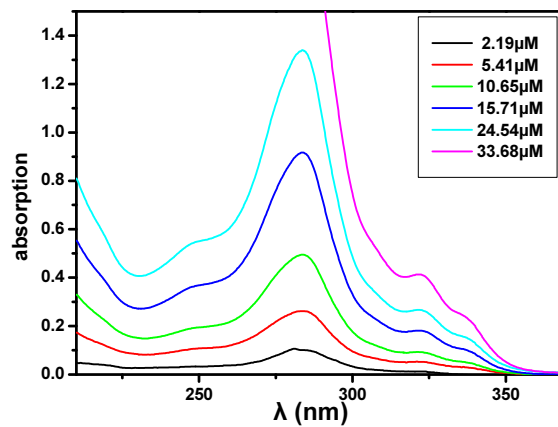
2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη



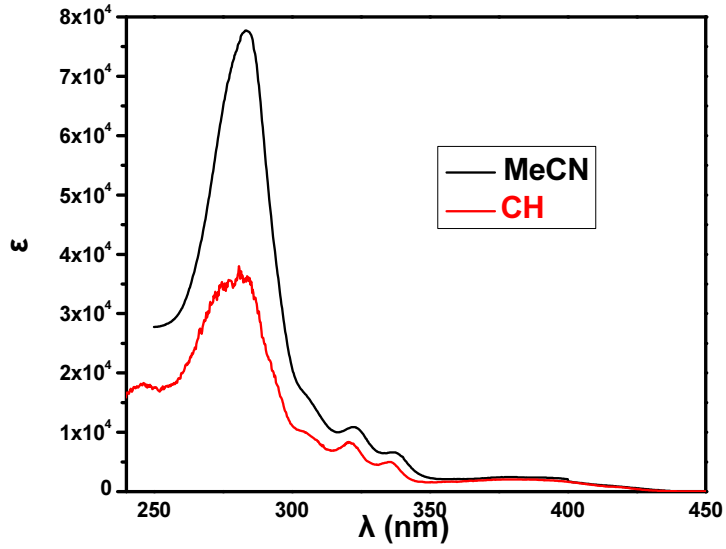
Εικόνα 94: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε CH_3CN



Εικόνα 95: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο

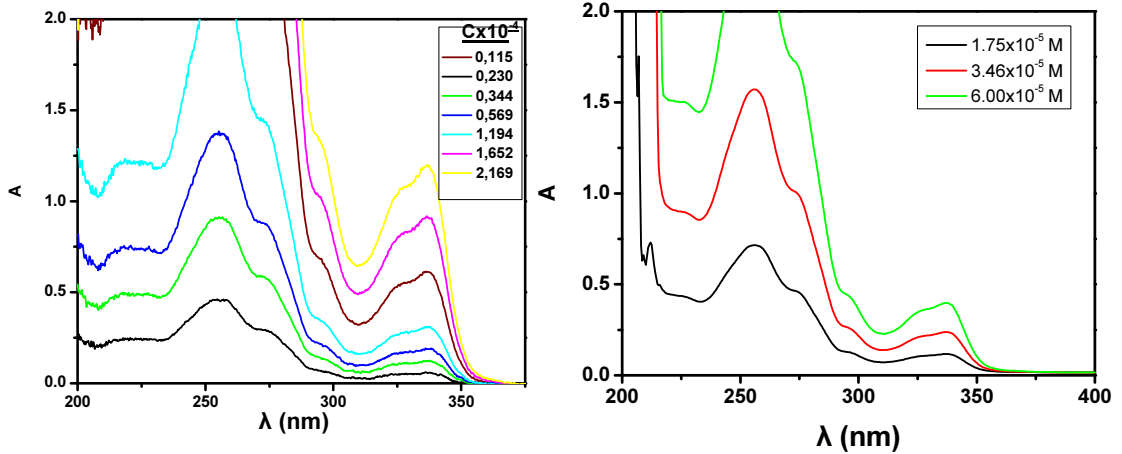


Εικόνα 96: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε μεθανόλη

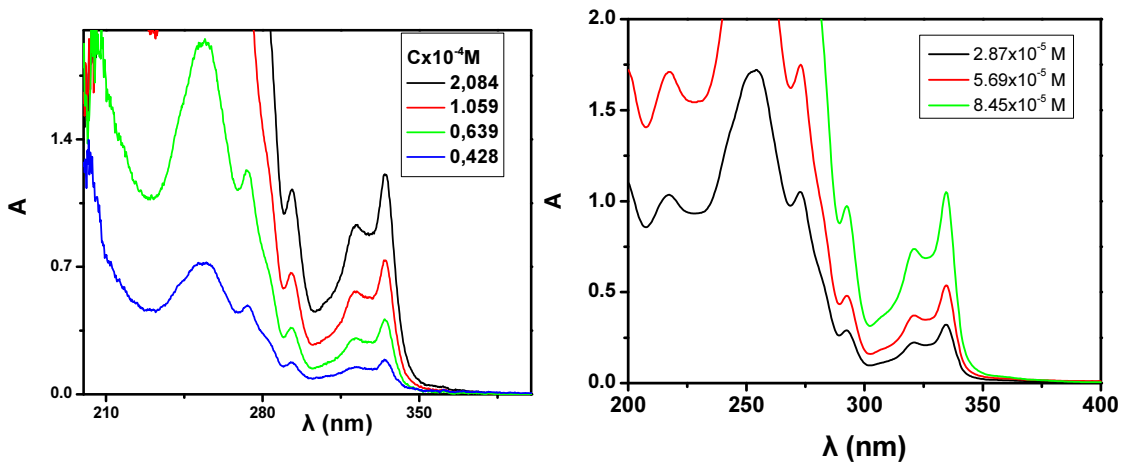


Εικόνα 97: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε CH_3CN και κυκλοεξάνιο

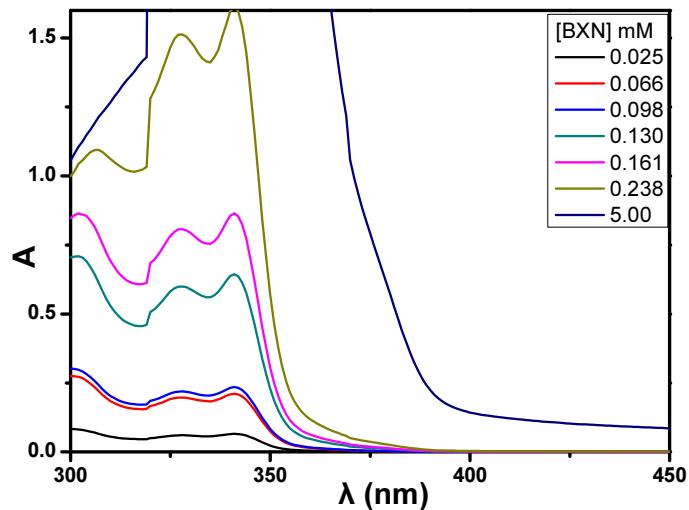
2-Βενζοϋλοξανθόνη



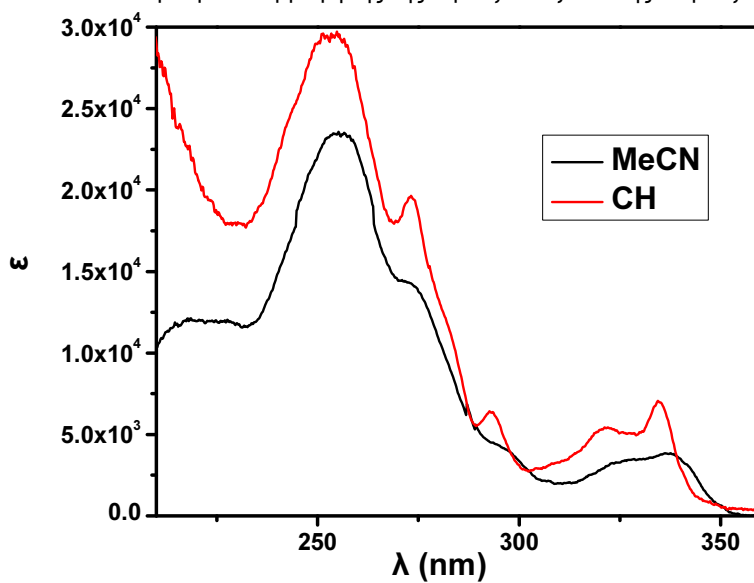
Εικόνα 98: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε CH_3CN



Εικόνα 99: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε κυκλοεξάνιο

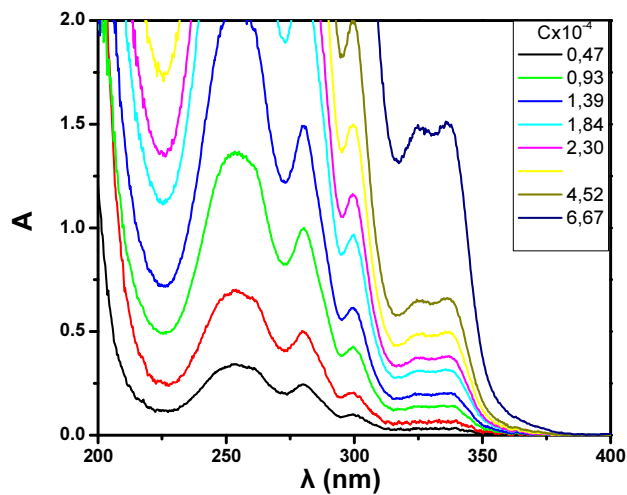


Εικόνα 100: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε βενζόλιο

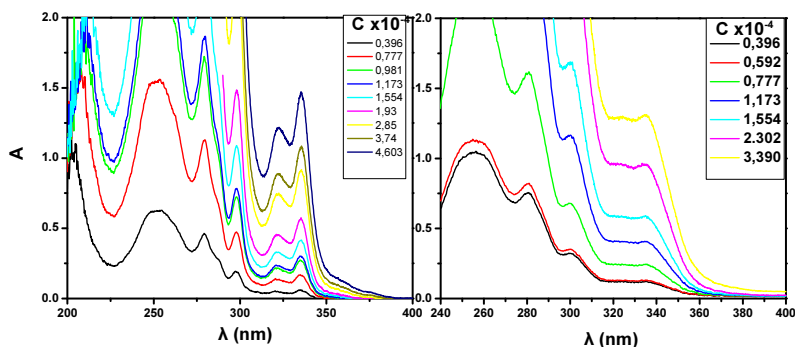


Εικόνα 101: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε CH_3CN και κυκλοεξάνιο

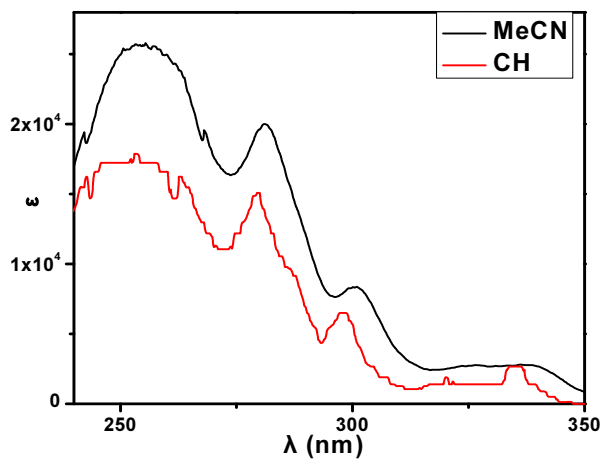
2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη



Εικόνα 102: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε CH_3CN

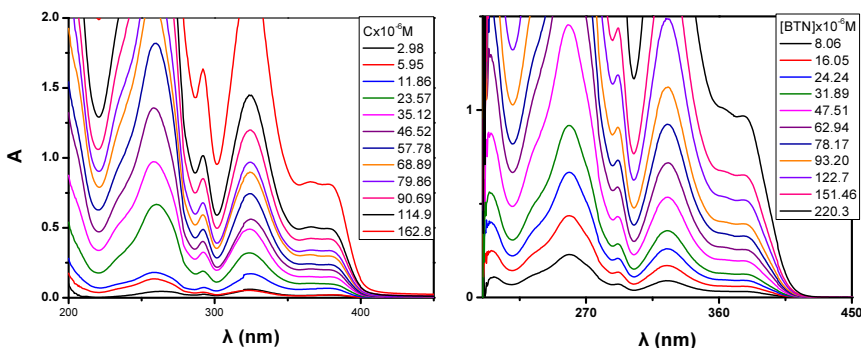


Εικόνα 103: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη

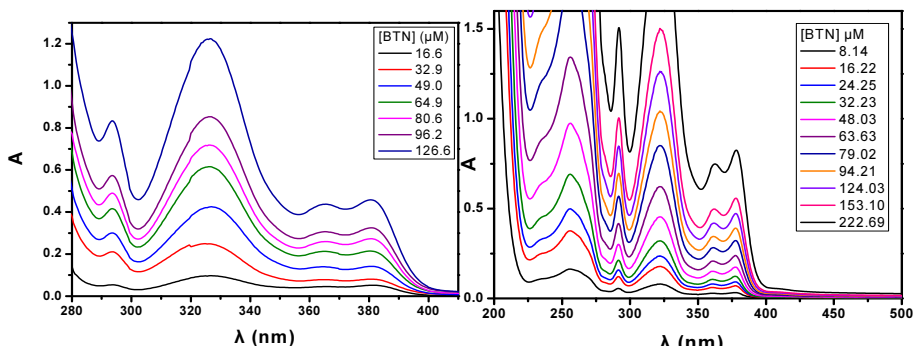


Εικόνα 104: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε CH_3CN και κυκλοεξάνιο

2-Βενζοϋλοθειοξανθόνη



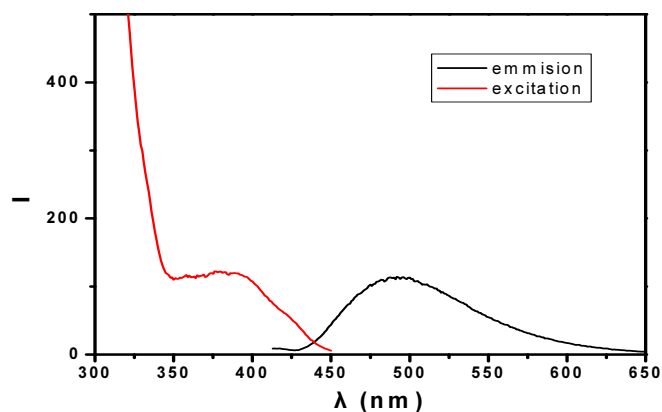
Εικόνα 105: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο και μεθανόλη



Εικόνα 106: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης σε βενζόλιο και κυκλοεξάνιο

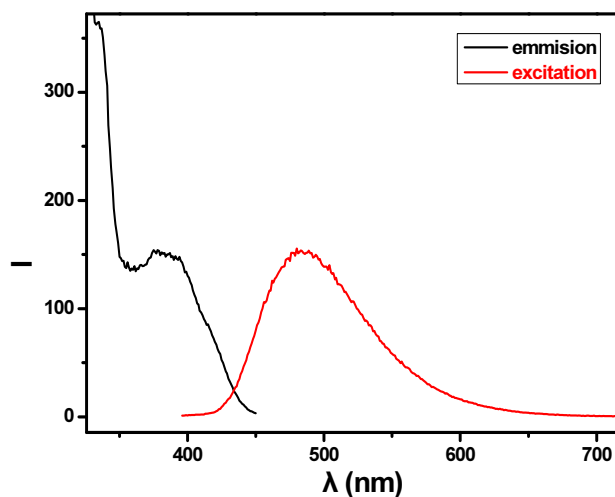
4.3.2. Φασματοσκοπία εκπομπής της βασικής κατάστασης

2-Βενζοϋλοφλουορενόνη



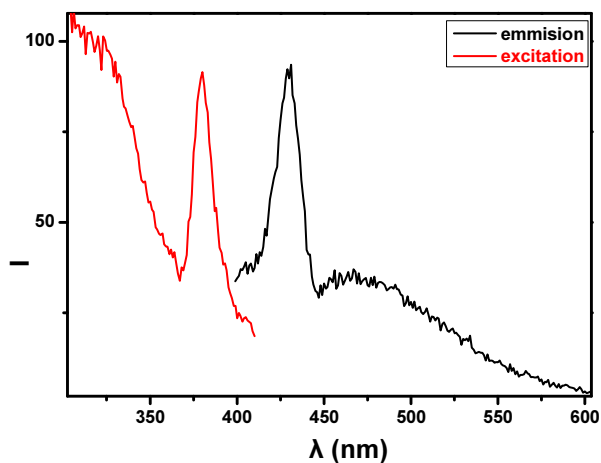
Εικόνα 107: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της BFN σε CH₃CN σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη



Εικόνα 108: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της DBFN σε CH₃CN υπό ατμόσφαιρα Ar

2-Βενζοϋλοθειοξανθόνη



Εικόνα 109: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της BTN σε CH₃CN υπό ατμόσφαιρα Ar

4.4. Φασματοσκοπία LFP

Το θεωρητικό υπόβαθρο και η ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων αναλύθηκαν διεξοδικά στις παραγράφους §2.3 και §3.3, επομένως σε αυτή την παράγραφο θα παρατεθούν οι συνθήκες και οι λεπτομέρειες κάθε πειράματος (διαλύτης, ατμόσφαιρα, συγκέντρωση κτλ). Τα αποτελέσματα είναι ταξινομημένα ανά είδος μέτρησης και στη συνέχεια ανά ένωση.

Για τη λήψη των φασμάτων παλμικής φωτόλυσης laser των υπό μελέτη ενώσεων, παρασκευάστηκαν μητρικά, πυκνά διαλύματα των ενώσεων στον εκάστοτε διαλύτη. Αμέσως πριν από την κάθε μέτρηση, μία δοκιμαστική ποσότητα του πυκνού διαλύματος αραιώνεται σε 3ml του αντίστοιχου διαλύτη και ελέγχεται με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους, μέχρι η απορρόφηση του διαλύματος στο μήκος κύματος εκπομπής του laser να κυμαίνεται από 0,2 ως 0,5. Στη συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα συνολικού όγκου 25ml, χρησιμοποιώντας τις αναλογίες του δοκιμαστικού διαλύματος, το οποίο ελέγχεται και αυτό ως προς την απορρόφηση του. Αφού διαπιστωθεί ότι η απορρόφηση του είναι κατάλληλη τότε μεταφέρεται στην κυψελίδα του οργάνου και μπορεί να αρχίσει η μέτρηση.

Οι βασικές παράμετροι που μεταβάλλονται στα πειράματα αυτά είναι η απορρόφηση (**OD**), άρα και η συγκέντρωση (**C**) της διαλυμένης ουσίας, η ένταση (δόση) του παλμού του laser (**I**), η ατμόσφαιρα (**A**) και ο διαλύτης (**Δ**). Οι πληροφορίες αυτές θα αναγράφονται με τη μορφή συντομογραφίας στη λεζάντα κάθε φάσματος, με αυτή τη σειρά. Στο ίδιο σημείο επίσης θα αναγράφονται εν συντομία η ένωση και ο τύπος μέτρησης.

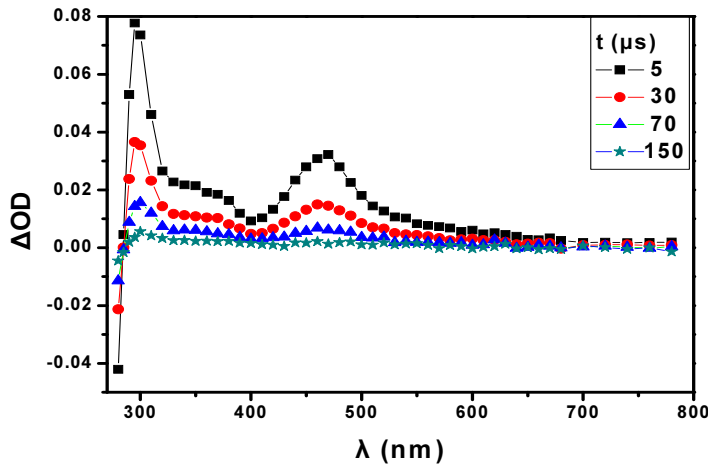
Όλες οι μετρήσεις ελήφθησαν με μήκος κύματος διέγερσης 266 nm εκτός από ορισμένες περιπτώσεις, οι οποίες θα επισημαίνονται, στις οποίες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 355 nm.

4.4.1. Φάσμα απορρόφησης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των ενώσεων

Η ποιοτική ανάλυση των φασμάτων LFP περιλαμβάνει τη λήψη φάσματος απορρόφησης των διεγερμένων καταστάσεων από τα 250 nm ως τα 800 nm περίπου, μεταβάλλοντας κατά περίπτωση τον διαλύτη και την ατμόσφαιρα κάτω από την οποία διεξάγεται το πείραμα ή το μήκος κύματος διέγερσης.

2-Βενζούλοφλουορενόνη (BFN)

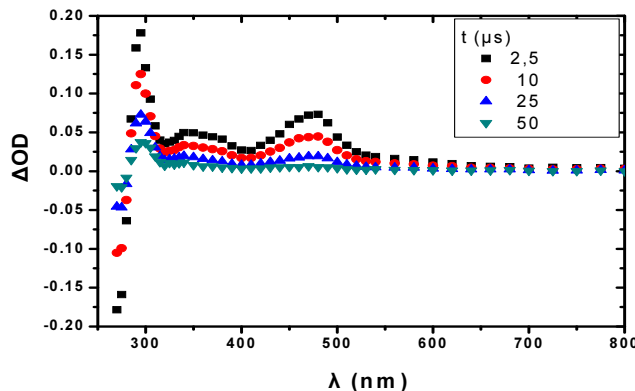
Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



παρατηρούνται 4 κορυφές. Στα 280, 295, 360 και 470 nm. Η πρώτη είναι αρνητική και αποδίδεται στην απορρόφηση της βασικής κατάστασης, ενώ οι υπόλοιπες αντιστοιχούν στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση

Εικόνα 110: BFN, TT, OD_{266} : 0,31, C: 7,2, I: 5,0, A: N_2 , Δ: CH_3CN

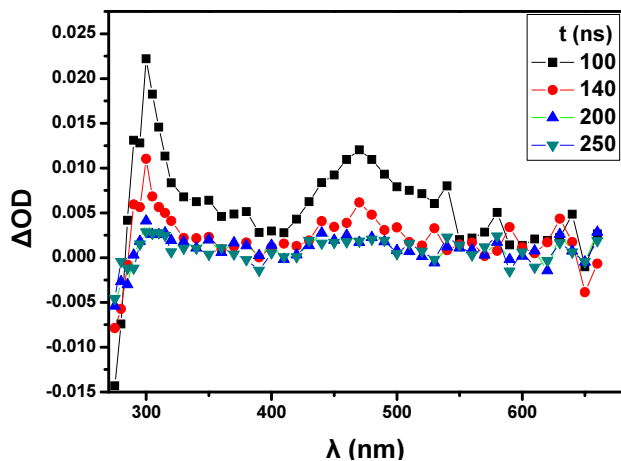
Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,38$ ($C=8,4 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Παρατηρούνται τρεις κορυφές: στα 295, 345 και 480 nm. Η πρώτη, που είναι αρνητική αποδίδεται στην απορρόφηση της βασικής κατάστασης, ενώ οι υπόλοιπες στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.

Εικόνα 111: BFN OD_{266} : 0,38, C: 8,4, I: 4,5, A: N_2 , Δ: C_6H_{12}

Εκτός από την αναμενόμενη βαθυχρωμική μετατόπιση στην απορρόφηση της τριπλής δεν παρατηρείται άλλη διαφορά σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα σε MeCN .

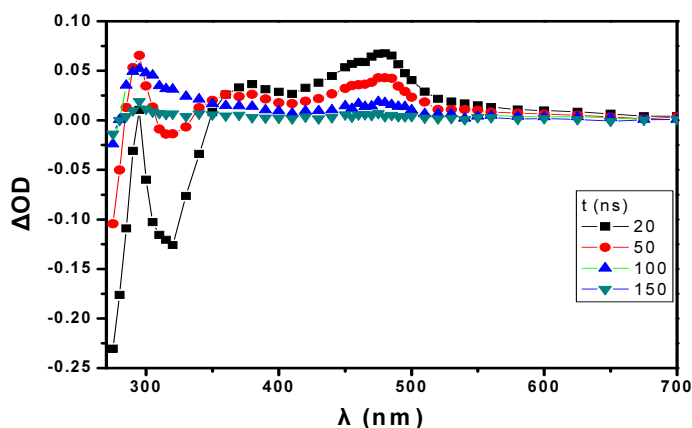


Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε MeCN , υπό ατμόσφαιρα O_2 . Παρατηρούνται 3 κορυφές στα 300, 470 και 520 nm. Οι δύο πρώτες αντιστοιχούν στην τριπλή κατάσταση ενώ στα 520 ανιχνεύεται ο φθορισμός της BFN.

Εικόνα 112: BFN, TT OD_{266} : 0,31, C: 7,2, I: 5,0, A: O_2 , Δ: CH_3CN

Ποιοτικά είναι παρόμοιο, με το φάσμα σε αδρανή ατμόσφαιρα, με τη διαφορά ότι ο χρόνος ζωής του ενδιαμέσου είναι σημαντικά μικρότερος.

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,38$ ($C=8,4 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα O_2 .

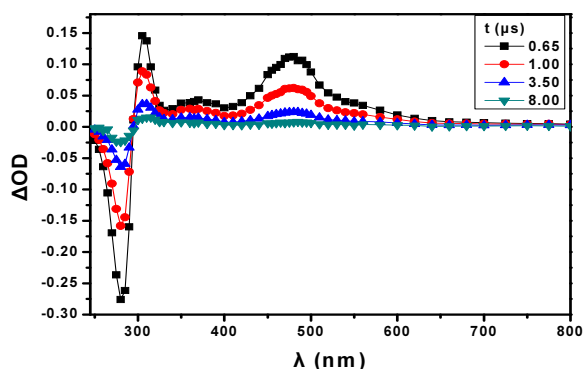


Παρατηρούνται τρεις κορυφές: στα 290, 320 και 480 nm.

Εικόνα 113: BFN OD_{266} : 0,40, C: 8,8, I: 4,5, A: O_2 , Δ: C_6H_{12}

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη (DBFN)

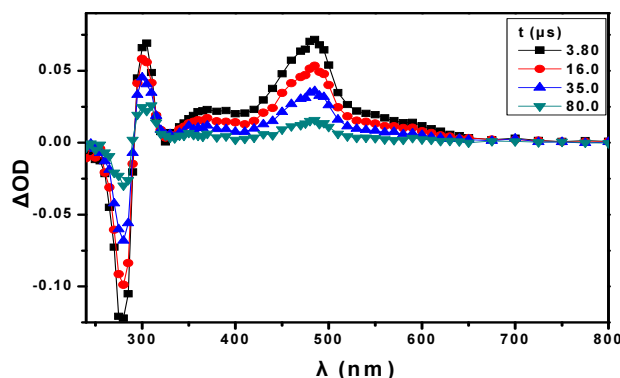
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Παρατηρούνται 4 κορυφές στο φάσμα απορρόφησης της DBFN. Μία αρνητική στα 280 nm που αποδίδεται στη βασική κατάσταση και τρεις θετικές στα 305, 370 και 480 nm, που αντιστοιχούν στην τριπλή κατάσταση.

Εικόνα 114: DBFN, TT, OD_{266} : 0,47, C: 13,8, I: 5,0, A: N_2 , Δ: CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{355}=0,20$ ($C=121 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .

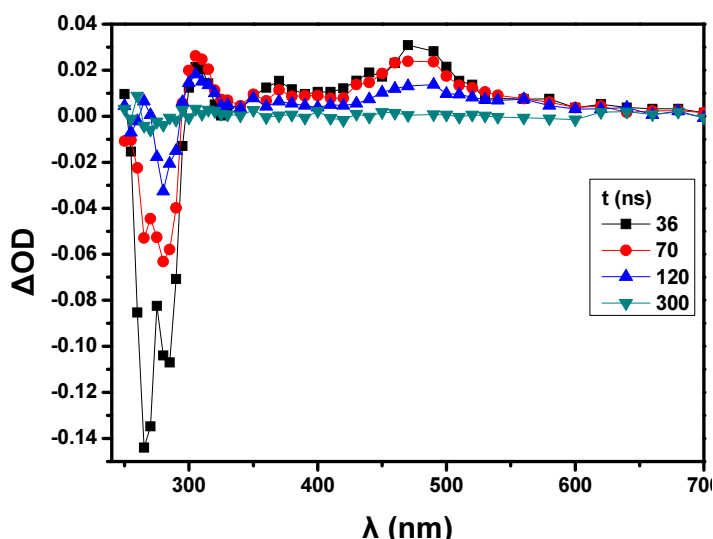


παρατηρούνται 4 κορυφές. Η αρνητική κορυφή στα 275 nm αποδίδεται στη βασική κατάσταση, ενώ οι επόμενες στα 305, 370 και 485 στην τριπλή κατάσταση

Εικόνα 115: DBFN, TT, OD_{355} : 0,20, C: 121, I: 5,8, A: N_2 , Δ: C_6H_{12}

Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση του λ_{\max} της τριπλής κατάστασης σε χαμηλότερη ενέργεια, κατά την ελάττωση της πολικότητας του διαλύτη.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα O_2 .

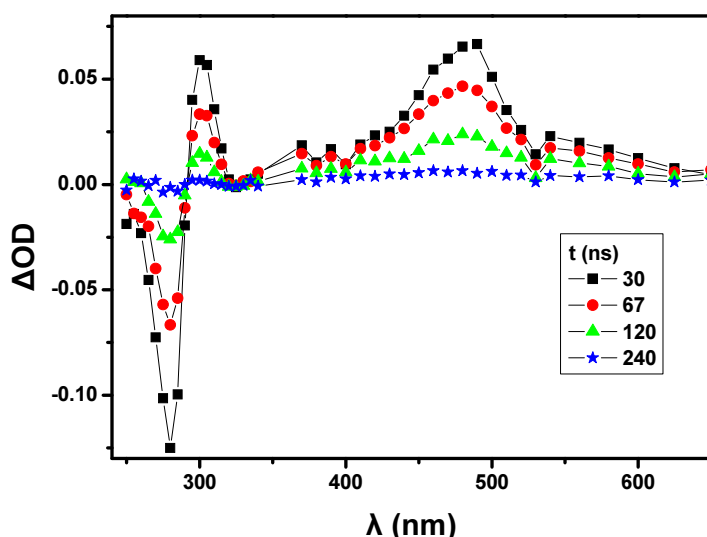


Παρατηρούνται 4 κορυφές στο φάσμα απορρόφησης της DBFN. Μία αρνητική στα 265 nm που αποδίδεται στη βασική κατάσταση και τρεις θετικές στα 310 (σχηματισμός κετυλικής), 370 και 490 nm (καταστροφή τριπλής).

Εικόνα 116: DBFN, TT, OD_{266} : 0,47, C: 13,8, I: 5,0, A: O_2 , Δ: CH_3CN

Ποιοτικά είναι παρόμοιο με το φάσμα σε αδρανή ατμόσφαιρα με τη διαφορά ότι ο χρόνος ζωής του ενδιαμέσου είναι σημαντικά μικρότερος.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{355}=0,20$ ($C=121 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

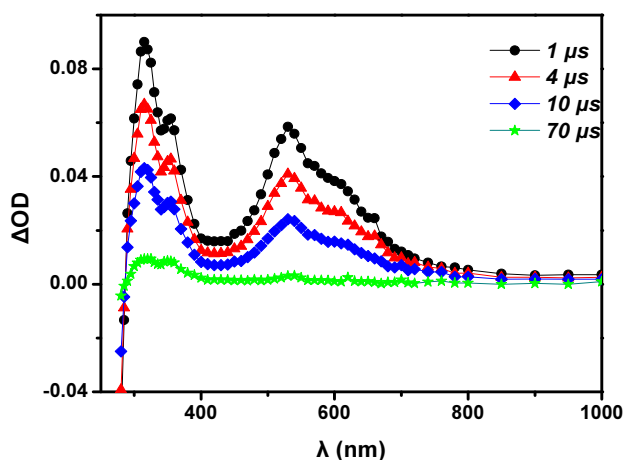


Παρατηρούνται 3 κορυφές. Μία αρνητική στα 280 nm που αποδίδεται στην απορρόφηση της βασικής κατάστασης και 3 θετικές στα 300, 370 και 490 nm.

Εικόνα 117: DBFN, TT, OD_{355} : 0,20, C: 121, I: 5,8, A: O_2 , Δ: C_6H_{12}

2-Βενζοϋλοξαθόνη

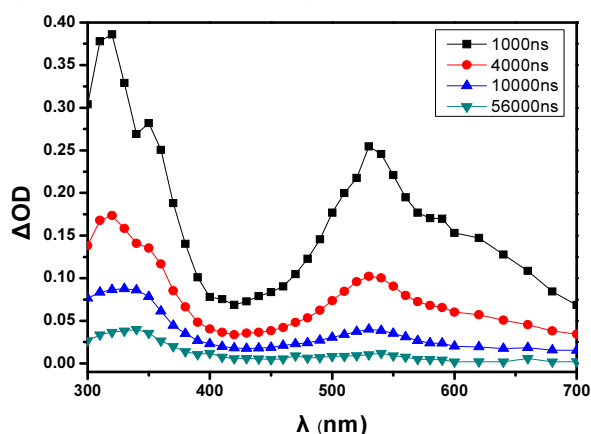
Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{266}=0,60$ ($C=20,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Παρατηρούνται 3 κορυφές. Μία αρνητική στα 315 nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της βασικής κατάστασης και δύο θετικές που αντιστοιχούν στο φάσμα απορρόφησης της τριπλής κατάστασης στα 355 και στα 530 nm.

Εικόνα 118: ΒΧΝ, ΤΤ, OD_{266} : 0,60, C :20,8 μM , l : 5,5, A : N_2 , Δ : CH_3CN

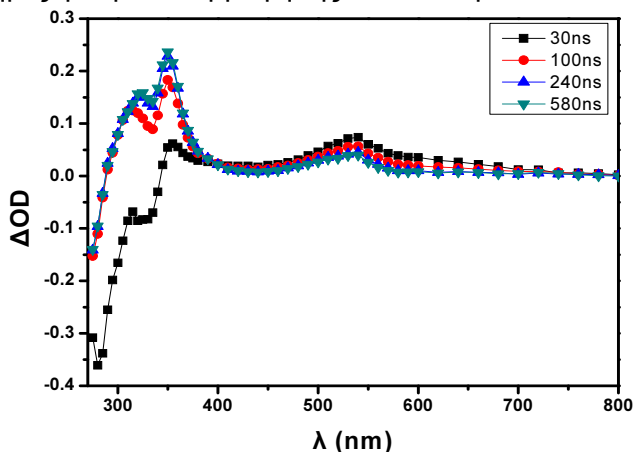
Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{355}=0,20$ ($C=743 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Παρατηρούνται 2 κορυφές που αντιστοιχούν στο φάσμα απορρόφησης της τριπλής κατάστασης στα 355 και στα 530 nm.

Εικόνα 119: ΒΧΝ, ΤΤ, OD_{355} : 0,20, C :743 μM , l : 6,2, A : N_2 , Δ : CH_3CN

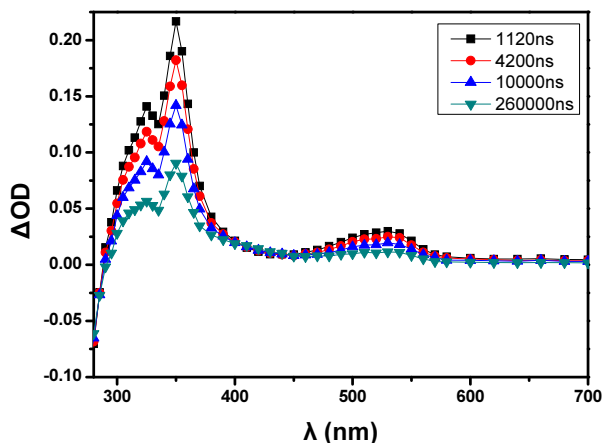
Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{266}=0,50$ ($C=16,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Παρατηρούνται 3 κορυφές. Οι δύο πρώτες κορυφές που σχηματίζονται στα 325 nm και στα 350 nm αποδίδονται στην κετυλική ρίζα, η τρίτη στα 540 nm στην τριπλή κατάσταση

Εικόνα 120: ΒΧΝ, ΤΤ, OD_{266} : 0,50, C :16,8 μM , l : 5, A : N_2 , Δ : C_6H_{12}

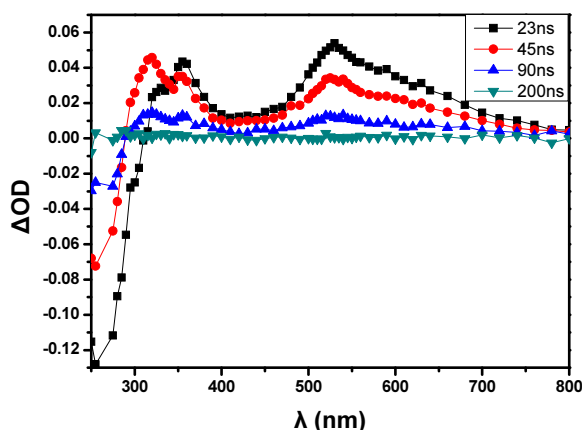
Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{266}=0,50$ ($C=16,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Αυτό το φάσμα ελήφθη σε μεγαλύτερο χρονικό παράθυρο σε σχέση με το προηγούμενο και αντιστοιχεί στην καταστροφή της κετυλικής ρίζας

Εικόνα 121: ΒΧΝ, ΤΤ, OD_{266} : 0,50, C :16,8 μM , I : 5, A : N_2 , Δ : C_6H_{12}

Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{266}=0,50$ ($C=16,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα O_2 .

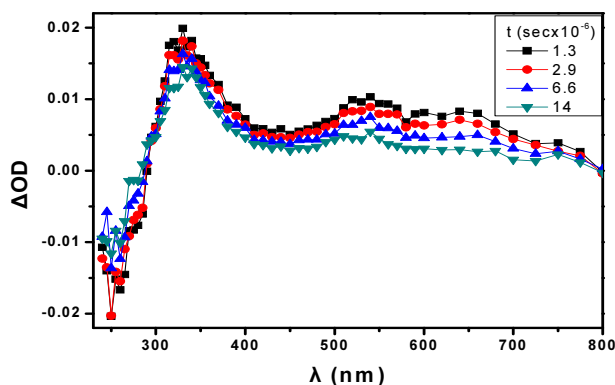


Εμφανίζονται 4 κορυφές. Μία αρνητική στα 265 nm, και οι υπόλοιπες στα 315, 355 και 525 nm. Η κορυφή στα 315 αντιστοιχεί σε σχηματισμό ενδιαμέσου που αποδίδεται στην ουδέτερη κετυλική ρίζα.

Εικόνα 122: ΒΧΝ, ΤΤ, OD_{266} : 0,50, C :16,8 μM , I : 2,7 A : O_2 , Δ : CH_3CN

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

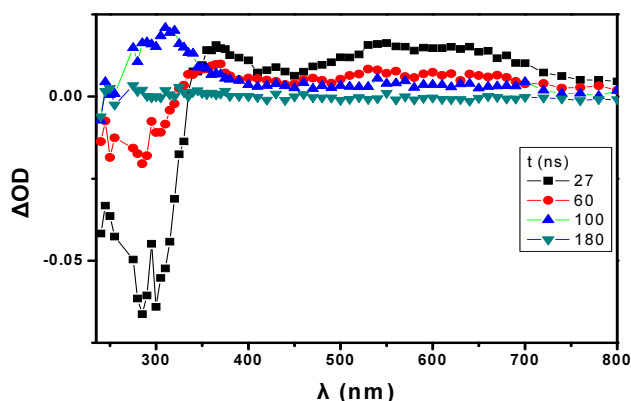
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBΧΝ με $OD_{266}=0,46$ ($C=49,5 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Παρατηρούνται 4 κορυφές. Μία αρνητική στα 255 nm που αποδίδεται στη βασική κατάσταση και 3 θετικές στα 280, 330 και 540 nm που αποδίδονται στην απορρόφηση της τριπλής κατάστασης της DBΧΝ.

Εικόνα 123: DBΧΝ, ΤΤ, OD_{266} : 0,46, C :49,5 μM , I : 2,5, A : N_2 , Δ : CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBXN με $OD_{266}=0,46$ ($C=49,5 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα O_2 .

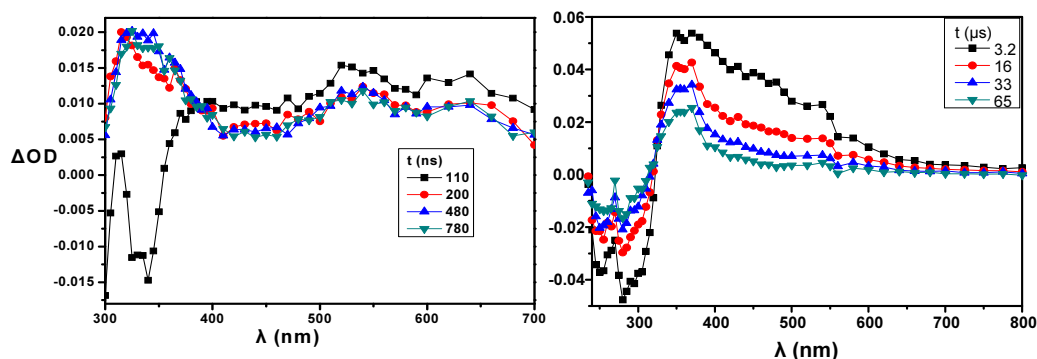


Παρατηρούνται 4 κορυφές. Μία αρνητική στα 280 nm που αποδίδεται στη βασική κατάσταση, μία στα 310 nm που αποδίδεται στην ουδέτερη κετυλική ρίζα και δύο στα 360 και 540 nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της τριπλής κατάστασης

Εικόνα 124: DBXN, TT, OD_{266} : 0,46, C :49,5 μM , I : 2,9, A : O_2 , Δ : CH_3CN

Παρουσία οξυγόνου παρατηρείται σημαντική μείωση του χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης, κατά 2-3 τάξεις μεγέθους.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBXN με $OD_{266}=0,30$ ($C=19,7 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε δύο διαφορετικά χρονικά παράθυρα. Το πρώτο σε κλίμακα νανοδευτερολέπτων και το δεύτερο σε κλίμακα μικροδευτερολέπτων.



Εικόνα 125: DBXN, TT, OD_{266} : 0,30, C :19,7 μM , I : 4,1, A : N_2 , Δ : C_6H_{12}

Η τριπλή κατάσταση της διβενζοϋλοξανθόνης (αριστερό διάγραμμα) αντιδρά με τον διαλύτη (κυκλοεξάνιο) παράγοντας την αντίστοιχη κετυλική ρίζα η απορρόφηση της οποίας καταγράφεται σε κλίμακα μικροδευτερολέπτων (δεξιό διάγραμμα) και εμφανίζει $\lambda_{\text{max}}=370 \text{ nm}$.

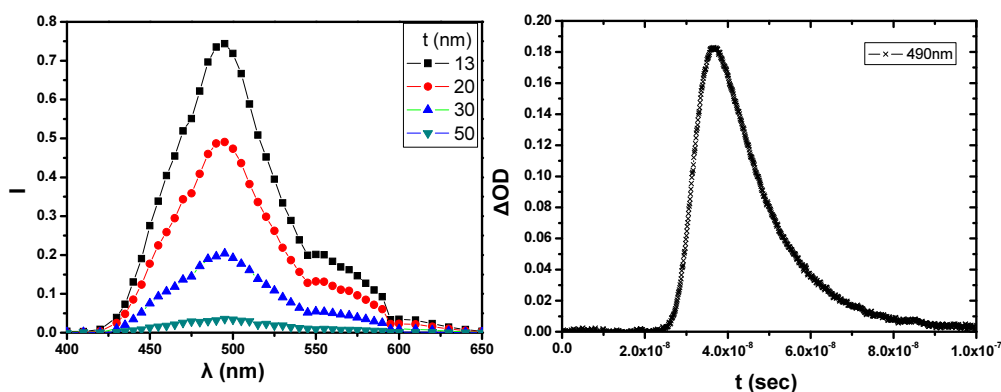
4.4.2. Μέτρηση φθορισμού μέσω της LFP

Μέσω της παλμικής φωτόλυσης laser είναι εφικτή η ανίχνευση του φάσματος εκπομπής μίας ένωσης, εφόσον ο χρόνος ζωής του είναι εντός των δυνατοτήτων του οργάνου.

Το σήμα του φθορισμού εμφανίζεται ως αρνητική κορυφή κατά τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης των ενδιαμέσων, όπου δεν είναι εφικτή η μέτρηση του, αφού συνήθως επικαλύπτεται από το φάσμα απορρόφησης, όμως στις περισσότερες συσκευές υπάρχει η δυνατότητα να απομονωθεί και να μετρηθεί ξεχωριστά.

2-Βενζοϋλοφλουορενόνη (BFN)

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .

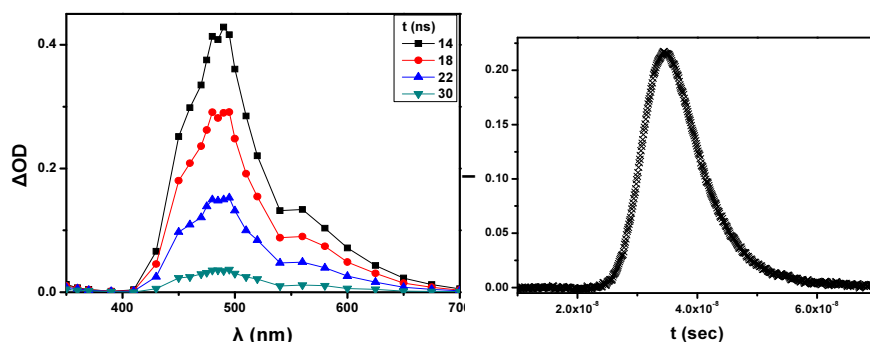


Εικόνα 126: BFN-fl OD: 0,31, C: 7,2, I: 1,5, A: N_2 , Δ: CH_3CN και το κινητικό προφίλ του λ_{max}

Η βενζοϋλοφλουορενόνη φθορίζει με λ_{max} στα 490 nm σε ακετονιτρίλιο. Ο χρόνος ζωής φθορισμού (τ_{fl}) μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση του κινητικού προφίλ στα δεξιά της Εικόνας και βρέθηκε 11,3 ns.

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη (DBFN)

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα εκπομπής των ενδιαμέσων σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Εικόνα 127: ΔBFN-fl OD: 0,31, C: 7,2, I: 1,5, A: N_2 , Δ: CH_3CN και το κινητικό προφίλ του λ_{max}

Η διβενζοϋλοφλουορενόνη φθορίζει με λ_{max} στα 490 nm σε ακετονιτρίλιο. Ο χρόνος ζωής φθορισμού (τ_{fl}) μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση του κινητικού προφίλ στα δεξιά της Εικόνας και βρέθηκε 6,1 ns.

4.4.3. Κινητική μελέτη των ενδιάμεσων

Κατά την κινητική μελέτη των ενώσεων εξετάζεται η εξάρτηση του χρόνου ζωής των ενδιάμεσων τους, σε συνάρτηση με τη δόση του παλμού του laser. Για αυτό το σκοπό ένα διάλυμα της υπό μελέτη ένωσης διεγείρεται και καταγράφεται το κινητικό ίχνος της σε ένα μήκος κύματος, μεταβάλλοντας την ένταση του παλμού. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρεμβολή ειδικών φίλτρων μεταξύ της πηγής της ακτινοβολίας διέγερσης και του δείγματος.

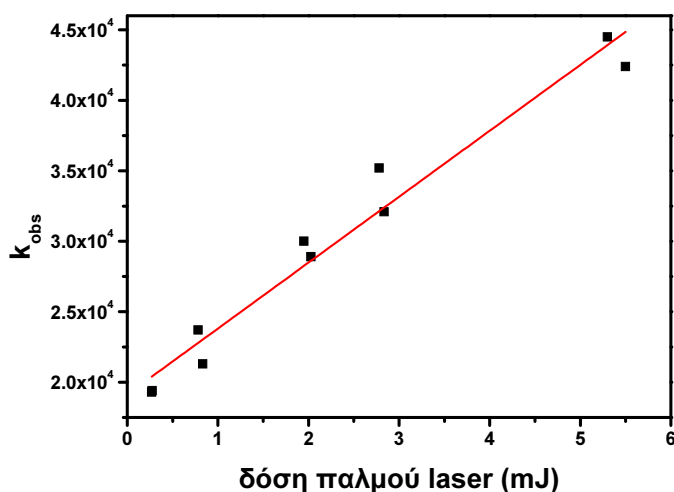
Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διαπερατότητα 54, 37, 19 και 6% και μπορεί να χρησιμοποιηθούν ένα ή περισσότερα ταυτόχρονα. Στη συνέχεια υπολογίζεται η κλίση του κάθε κινητικού προφίλ (k_{obs}) και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση k_{obs} vs δόση παλμού. Η γραφική παράσταση στο αρχικό τουλάχιστον κομμάτι της, είναι γραμμική, της μορφής $ax + b$, όπου x η δόση. Το a αντιστοιχεί στη σταθερά ταχύτητας φαινομένων πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης, το οποίο σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσεγγίζει αρκετά τον πραγματικό χρόνο ζωής του ενδιάμεσου, ενώ το b στα φαινόμενα δεύτερης τάξης, που σε αυτή την περίπτωση αντιστοιχούν στο T-T annihilation.

2-Βενζοϋλοφλουορενόνη

Για τη βενζοϋλοφλουορενόνη η κινητική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο, σε αδρανή και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu M$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser, σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .

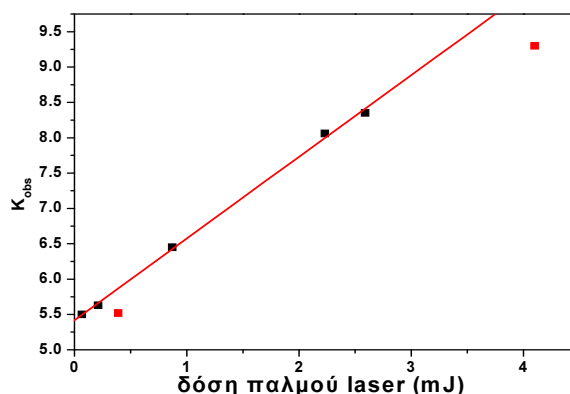
dose	kobs
5,3	44500
5,5	42400
2,834	32100
2,779	35200
2,028	28900
1,95	30000
0,782	23700
0,833	21300
0,27	19300
0,276	19400



Εικόνα 128: BFN, kin, OD: 0,31, C: 7,2, I.: A: N_2 , Δ: CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,38$ ($C=8,4 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

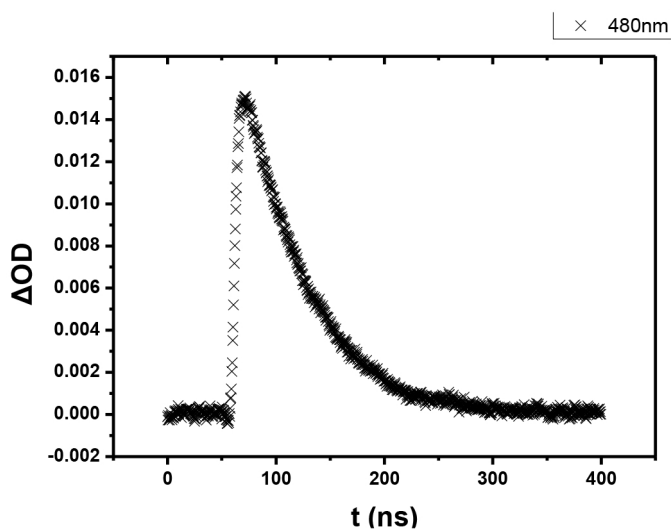
dose	kobs
4,1	9,3
2,23	8,06
0,87	6,45
0,39	5,52
0,21	5,63
0,066	5,5
2,59	8,35



Εικόνα 129: BFN, kin OD: 0,40, C: 8,8, I: A: N₂, Δ: C₆H₁₂

Σε ακετονιτρίλιο η k_T βρέθηκε $1,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και η k_{T-T} $8,06 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής της τριπλής 52,3 μs . Σε κυκλοεξάνιο ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε ελαττωμένος στα 18,1 μs .

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

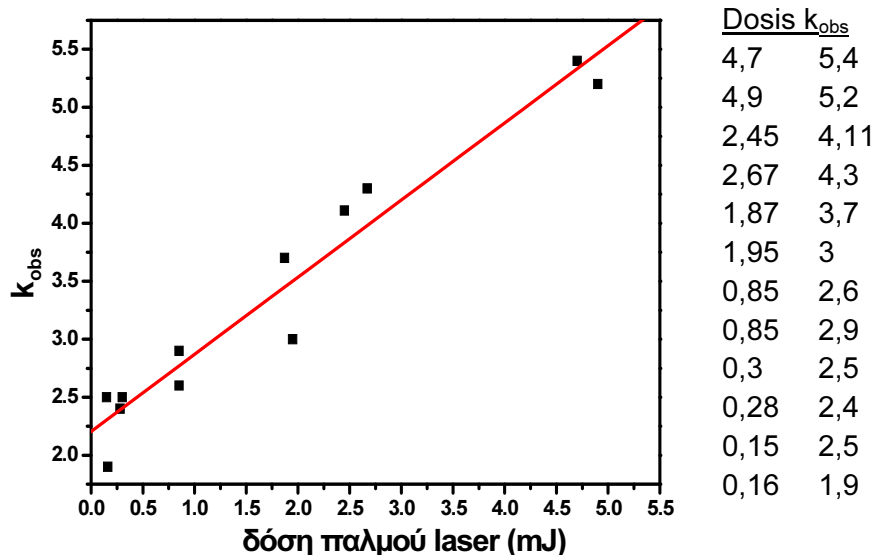


Όταν το πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, δεν έγινε λεπτομερής κινητική ανάλυση, ωστόσο έγινε μία προσέγγιση αξιοποιώντας το κινητικό προφίλ του λ_{max} , όπου η k_t βρέθηκε $1,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής 62,5 ns

Εικόνα 130: κινητικό προφίλ της BFN σε κυκλοεξάνιο υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη

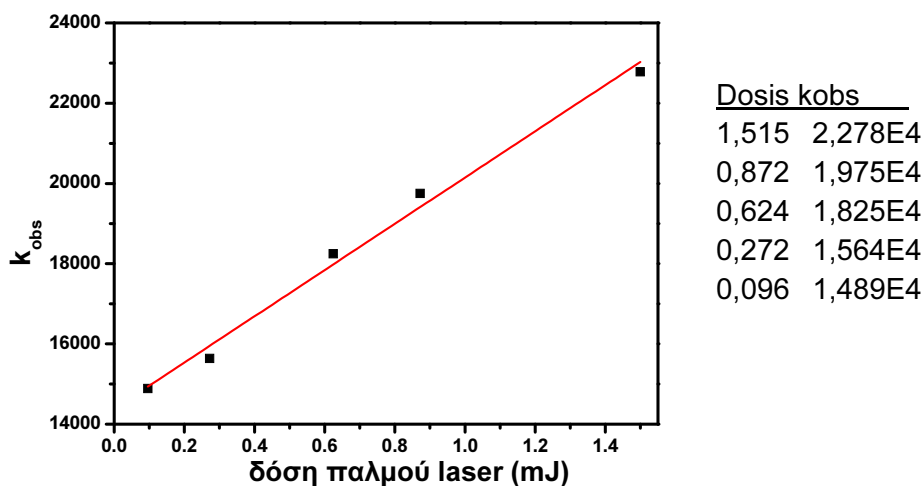
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N₂.



Εικόνα 131: DBFN, kin, OD₂₆₆: 0,47, C: 13,8, A: N₂, Δ: CH₃CN

Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 45,5 μs , ενώ η k_{T-T} βρέθηκε $4,93 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

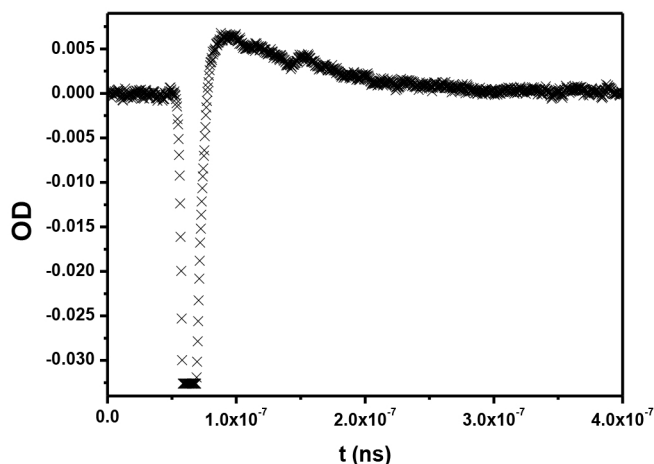
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με OD₃₅₅=0,20 (C=121 μM) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Εικόνα 132: DBFN, kin, OD₃₅₅: 0,20, C: 131, A: N₂, Δ: C₆H₁₂

Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $1,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 64,1 μs .

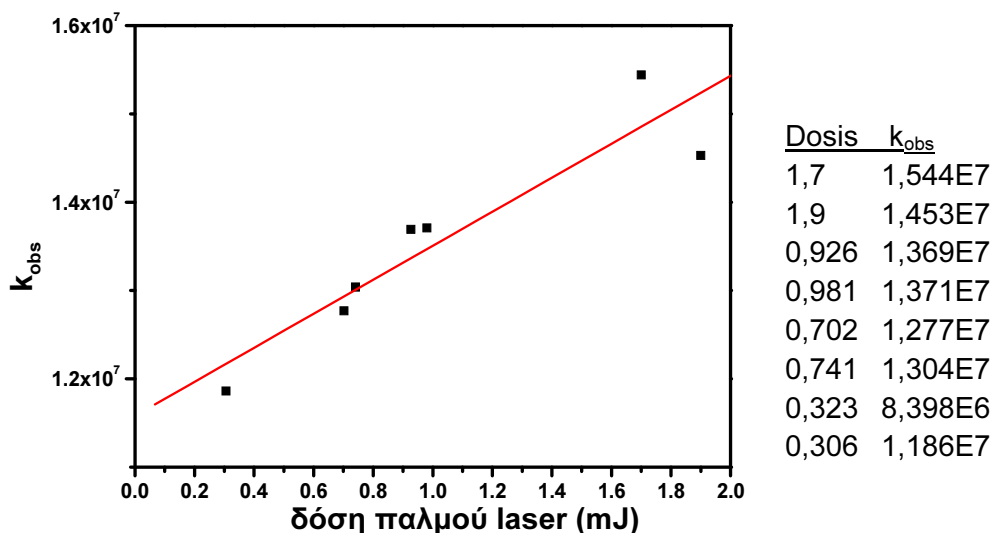
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με OD₂₆₆=0,47 (C=13,8 μM) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε μία τιμή ενέργειας παλμού σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.



Εικόνα 133: DBFN, kin, OD₂₆₆: 0,47, C: 13,8, A: O₂, Δ: CH₃CN

Σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης με την αναλυτική μεθοδολογία, καθώς είναι ανταγωνιστικός ο φθορισμός σε αυτή τη χρονική κλίμακα. Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $2,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 38,0 ns.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με OD₃₅₅=0,20 (C=121 μM) και καταγράφηκε το πλήρες φάσμα απορρόφησης των ενδιάμεσων σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

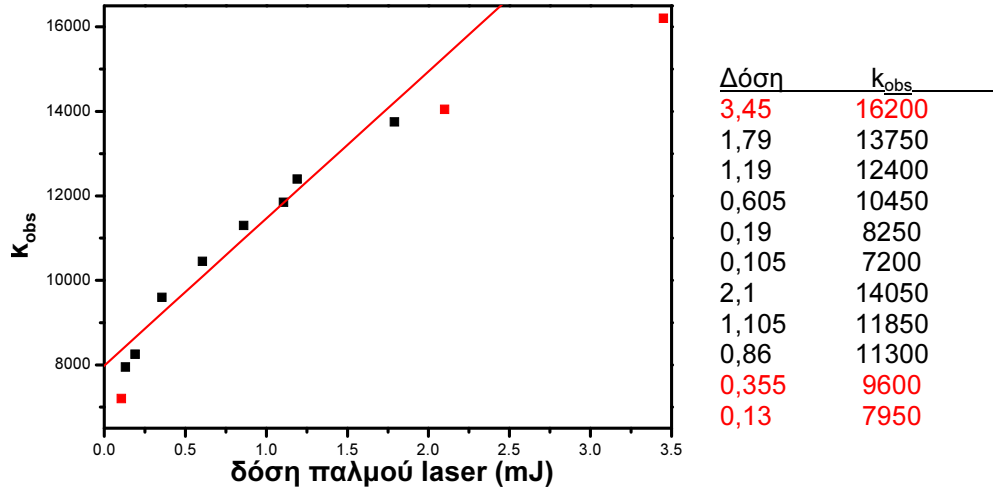


Εικόνα 134: DBFN, kin, OD₃₅₅: 0,20, C: 131, A: O₂, Δ: C₆H₁₂

Σε κυκλοεξάνιο ήταν εφικτός η καταγραφή του αντίστοιχου διαγράμματος, καθώς ο φθορισμός δεν είναι ανταγωνιστικός σε αυτόν τον διαλύτη. Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $1,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 86,4 ns.

2-Βενζοϋλοξανθόνη

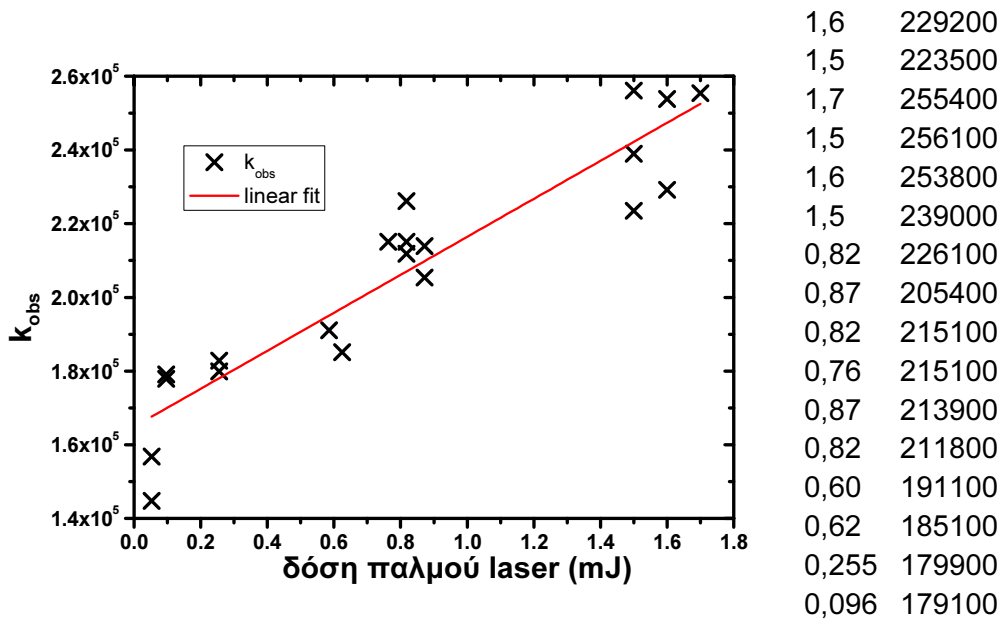
Παρασκευάστηκε διάλυμα BXN με $OD_{266}=0,60$ ($C=20,8 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N_2 .



Εικόνα 135: BXN, kin, OD_{266} : 0,50, C : 17,3 μM , A: N_2 , Δ: CH_3CN

Με βάση την κινητική μελέτη για τη BXN βρέθηκε ότι $k_T=4,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\tau_T=22,7 \mu\text{s}$ και $k_{T-T}=1,24 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Η ίδια μέτρηση πραγματοποιήθηκε και με πηγή ακτινοβολήσης χαμηλότερης ενέργειας (355 nm).

Παρασκευάστηκε διάλυμα BXN με $OD_{355}=0,20$ ($C=743 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

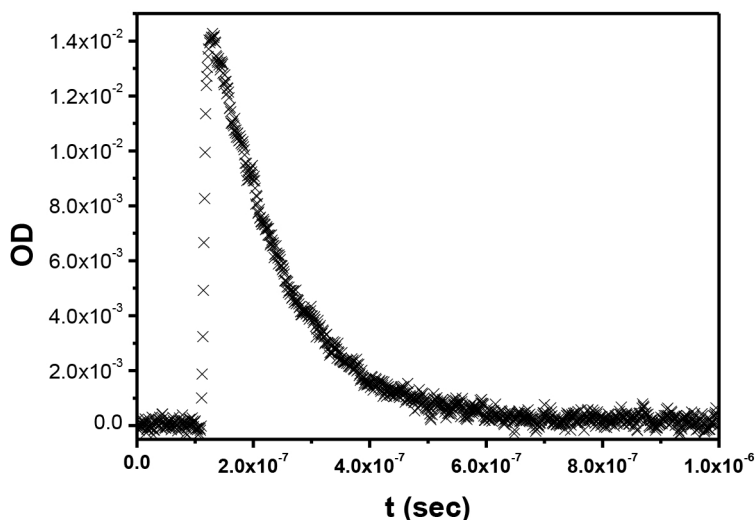


Εικόνα 136: BXN, kin, OD_{355} : 0,20, C : 743 μM , A: N_2 , Δ: CH_3CN

Σε αυτή την περίπτωση οι τιμές βρέθηκαν: $k_T=1,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\tau_T=6,3 \text{ }\mu\text{s}$, $k_{T-T}=5,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ο μέσος όρος αυτών των μετρήσεων έδωσε τιμές: $k_T=1,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\tau_T=9,4 \text{ }\mu\text{s}$, $k_{T-T}=3,17 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ωστόσο η πρώτη μέτρηση θεωρείται πιο έγκυρη, καθώς σε αυτές τις συνθήκες έχουμε μετρήσεις για κάθε ένωση, ενώ παράλληλα η συγκέντρωση της ένωσης είναι μεγαλύτερη στην δεύτερη περίπτωση. Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι η αυτοαπόσβεση είναι σημαντικότερη σε αυτές τις συνθήκες.

Παρασκευάστηκε διάλυμα BXN με $OD_{266}=0,50$ ($C=16,8 \text{ }\mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

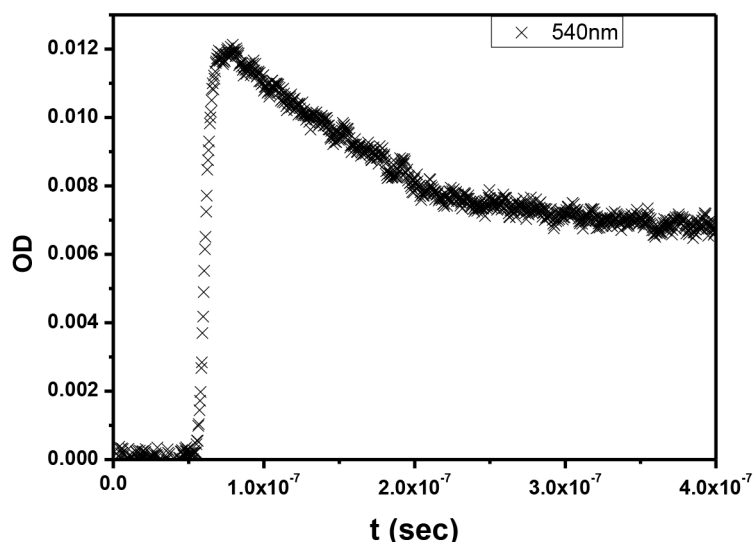
Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου δεν μπορούσε να γίνει η ίδια μελέτη, αφού η τριπλή κατάσταση της βενζοϋλοξανθόνης αποσβένεται. Ενδεικτικά ωστόσο παρατίθεται το κινητικό της προφίλ στα 530 nm. Η καταστροφή της τριπλής ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης και από την κλίση της προσομοίωση της καμπύλης έχουμε $k_T=7,65 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, άρα $\tau_T=0,13 \text{ }\mu\text{s}$, χρόνος που είναι 2 τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν που μετρήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα.



Εικόνα 137: κινητικό προφίλ της καταστροφής της τριπλής κατάστασης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Παρασκευάστηκε διάλυμα BXN με $OD_{266}=0,50$ ($C=16,8 \text{ }\mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Σε κυκλοεξάνιο η τριπλή κατάσταση της βενζοϋλοξανθόνης αντιδρά με τον διαλύτη. Ενδεικτικά παρατίθεται το κινητικό της προφίλ στα 540 nm.

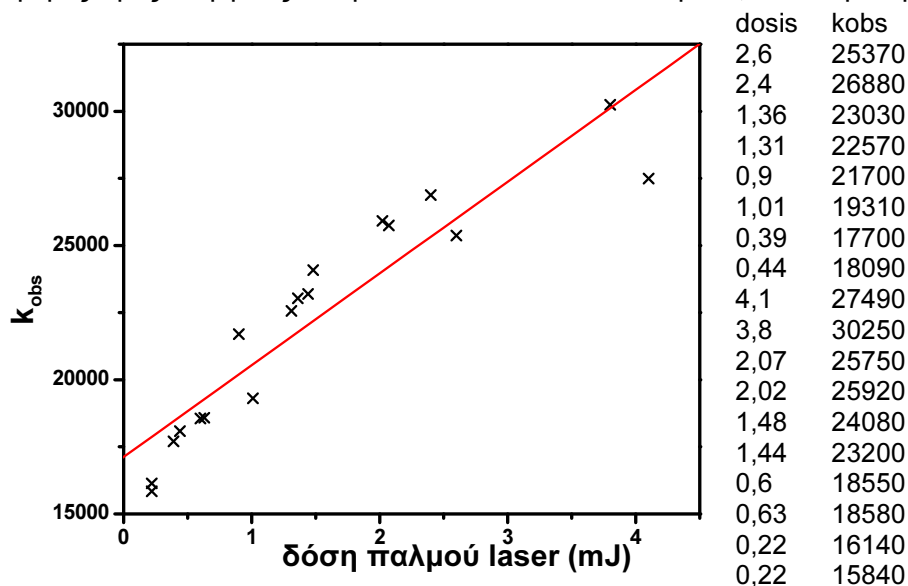


Εικόνα 138: κινητικό προφίλ της καταστροφής της τριπλής κατάστασης της ΒΧΝ σε C₆H₁₂

Η καταστροφή της τριπλής ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης και από την κλίση της προσομοίωση της καμπύλης έχουμε $k_T=2,08 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, άρα $\tau_T=0,50 \text{ }\mu\text{s}$, χρόνος που είναι περίπου 2 τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν που μετρήθηκε σε ακετονιτρίλιο.

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

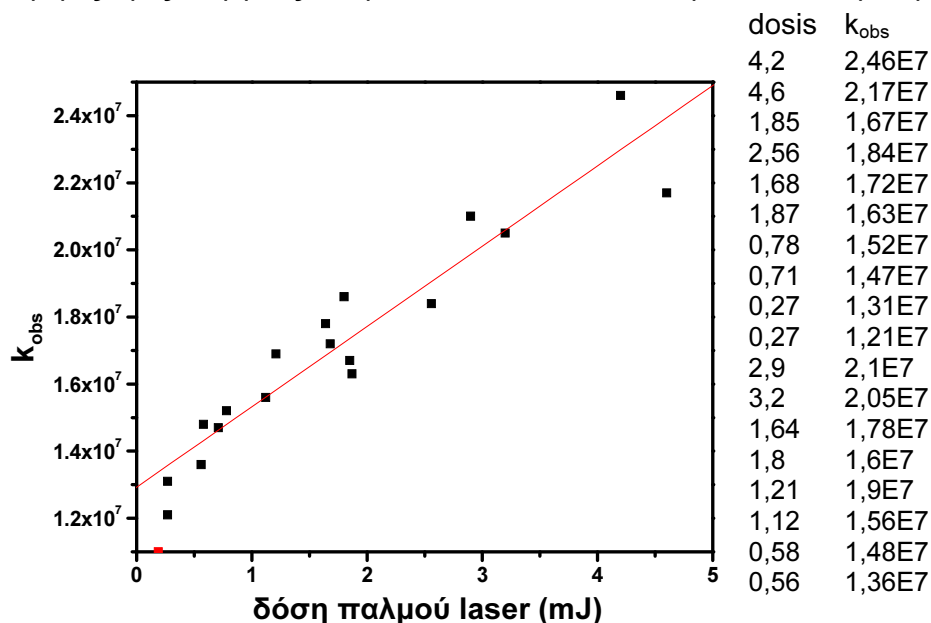
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBXN ($OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \text{ }\mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιαμέσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα N₂.



Εικόνα 139: DBXN, kin, $OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \text{ }\mu\text{M}$, N₂, CH₃CN

Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $1,71 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ο χρόνος ζωής της $5,84 \text{ }\mu\text{s}$ και η k_{TT} βρέθηκε $2,95 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

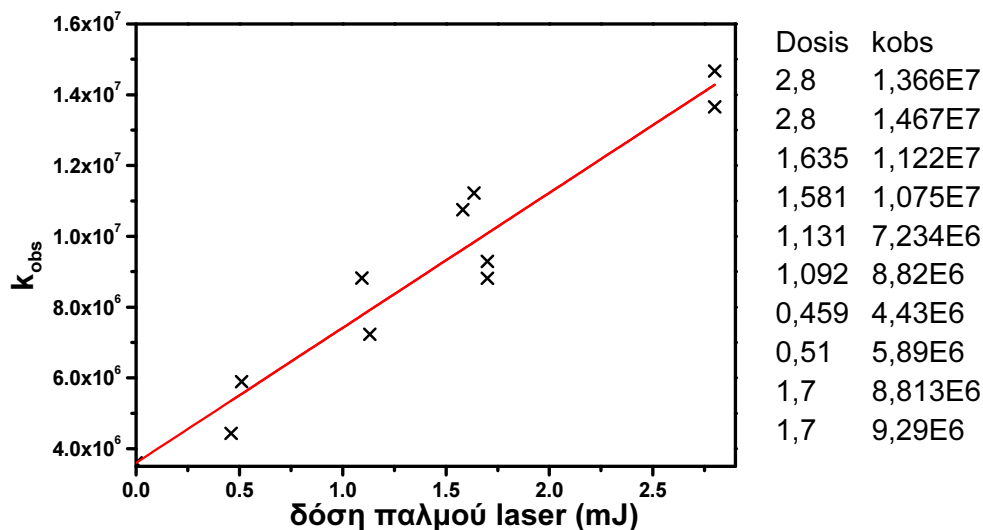
Παρασκευάστηκε διάλυμα DBXN με $OD_{266}=0,46$ ($C=49,5 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα O_2 .



Εικόνα 140: DBXN, kin, $OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \mu\text{M}$, O_2 , CH_3CN

Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $1,29 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 78 ns.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBXN με $OD_{266}=0,30$ ($C=19,7 \mu\text{M}$) και υπολογίστηκε η ταχύτητα καταστροφής των ενδιάμεσων στο μέγιστο της απορρόφησης τους, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Εικόνα 141: DBXN, kin, $OD_{266}=0,30$, $C=19,7 \mu\text{M}$, N_2 , C_6H_{12}

Η σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης βρέθηκε $2,51 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και ο χρόνος ζωής της 0,40 μs .

4.4.4. Φωτονική μελέτη των ενδιαμέσων (ph)

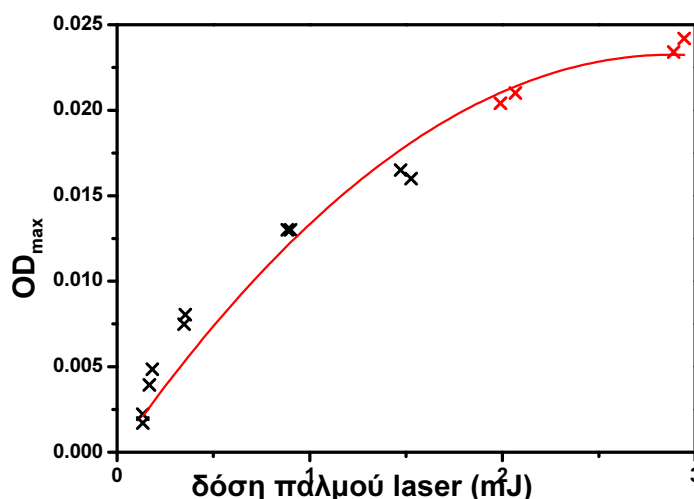
Η φωτονική μελέτη των ενδιαμέσων αποσκοπεί αρχικά στο να προσδιοριστεί ο αριθμός των φωτονίων, που συμμετέχουν στην παρατηρούμενη διαδικασία, ενώ παράλληλα λόγω των διακυμάνσεων της έντασης του laser αποτελεί μία πιο αξιόπιστη μεταβλητή που μπορεί να αντικαταστήσει την απορρόφηση όπου χρειάζεται. Με αυτό τον τρόπο μπορούν για παράδειγμα να καταστούν συγκρίσιμες δύο μετρήσεις, που ελήφθησαν με διαφορετική ένταση παλμού του laser.

2-Βενζούλοφλουορενόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,31$ ($C=7,2 \mu M$) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιαμέσων σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η κλίση του διαγράμματος υπολογίστηκε για τις αρχικές τιμές, όπου υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της δόσης του παλμού του laser και της απορρόφησης. Από τα 2 περίπου mJ και μετά φαίνεται ότι η συγκέντρωση της τριπλής κατάστασης αυξάνεται, τόσο ώστε να γίνονται σημαντικές διαδικασίες όπως το T-T annihilation και η αυτοαπόσβεση.

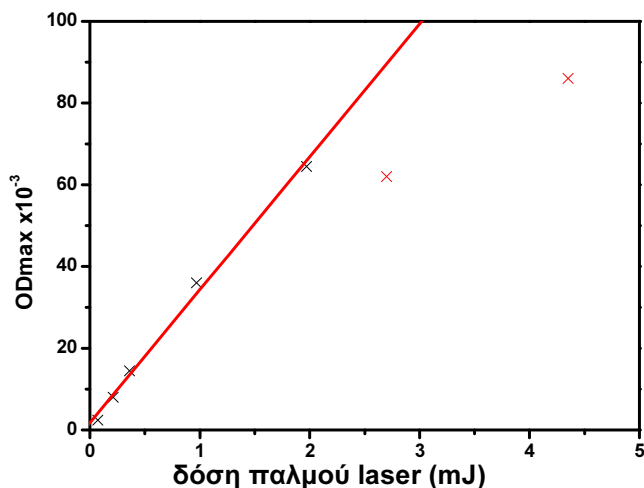
dosis	ODmax
5,5	0,0378
5,3	0,0375
2,943	0,0242
2,888	0,0234
2,067	0,0210
1,989	0,0204
0,901	0,0130
0,884	0,0130
0,348	0,0075
0,354	0,0080
0,183	0,0049
0,167	0,0039
0,133	0,0017
0,133	0,0022
1,526	0,0160
1,471	0,0165



Εικόνα 142: BFN, ph, OD: 0,31, C: 7,2, I:, A: N₂, Δ: CH₃CN

Η κλίση του διαγράμματος βρέθηκε 0,026, ενώ σε κυκλοεξάνιο 0,033. Παρασκευάστηκε διάλυμα BFN με $OD_{266}=0,38$ ($C=8,4 \mu M$) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιαμέσων, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

dose	OD _{max}
0,07	2,4
0,21	8,0
0,36	14,5
0,97	36,0
1,97	64,5
2,70	62,0
4,35	86,0

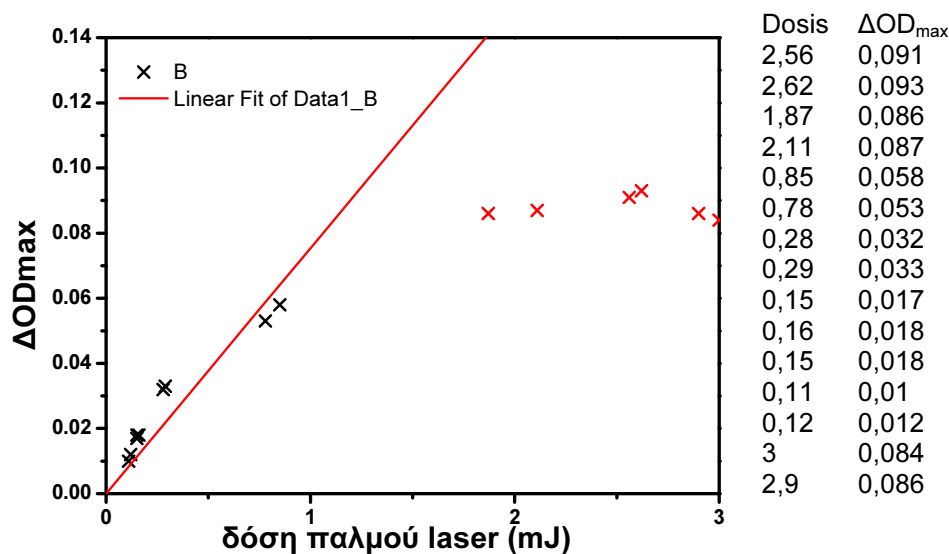


Εικόνα 143: : BFN,ph OD: 0,40, C: 8,8, I:, A: N₂, Δ: C₆H₁₂

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με OD₂₆₆=0,47 (C=13,8 μM) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιάμεσων, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

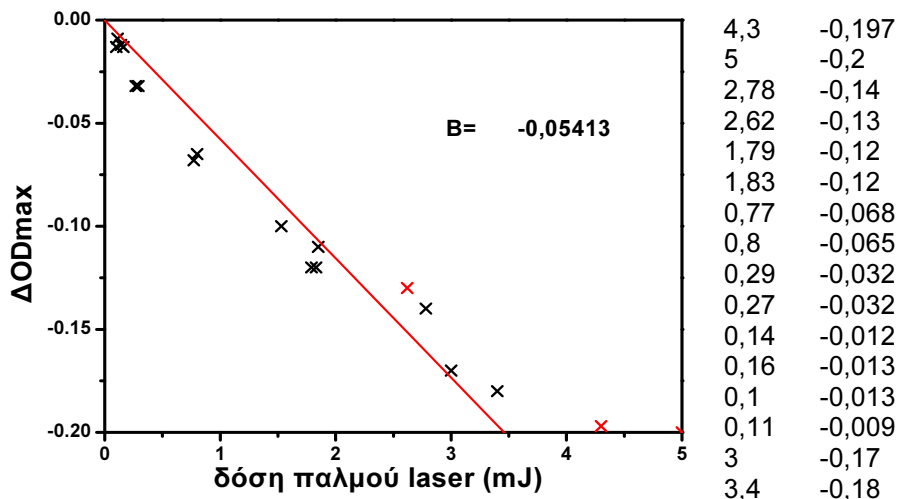
Ελήφθησαν υπ' όψη μόνο τα σημεία του ευθύγραμμου τμήματος του διαγράμματος.



Εικόνα 144: DBFN, ph, OD₂₆₆: 0,47, C: 13,8, A: N₂, Δ: CH₃CN (λ=480 nm)

Η κλίση του διαγράμματος βρέθηκε 0,075.

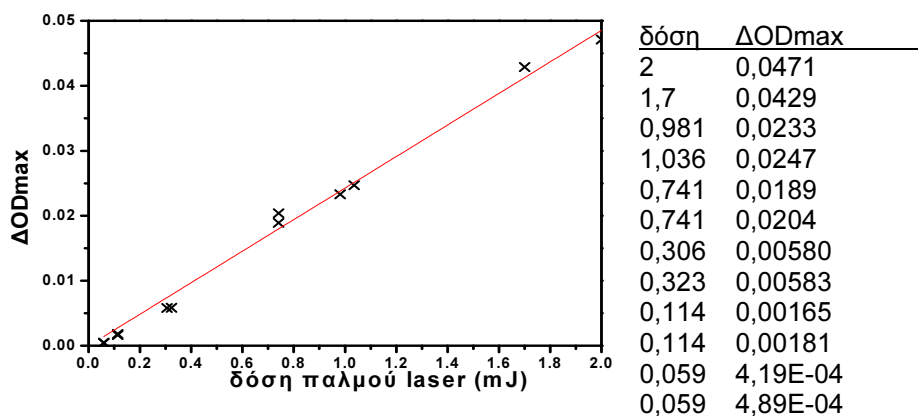
Το ίδιο έγινε και για το λ_{max} της βασικής κατάστασης στα 285 nm



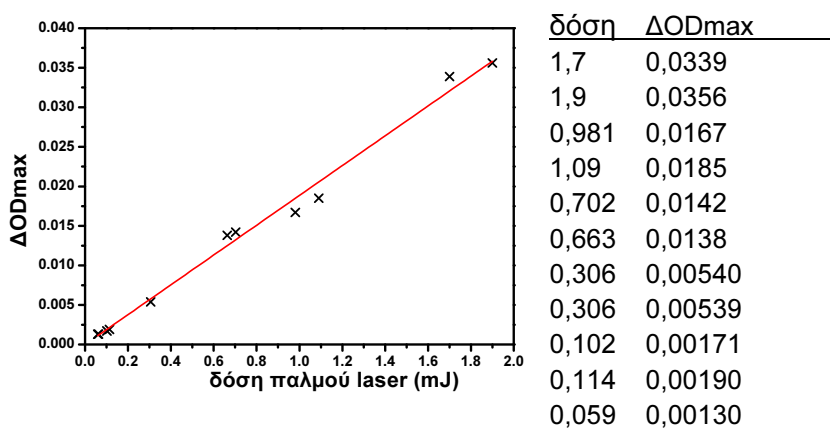
Εικόνα 145: DBFN, ρh, OD₂₆₆: 0,47, C: 13,8, A: N₂, Δ: CH₃CN (λ=285 nm)

Η κλίση του διαγράμματος βρέθηκε 0,058,

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με OD₃₅₅=0,20 (C=121 μM) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιάμεσων και της βασικής κατάστασης σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε κυκλοεξάνιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Εικόνα 146: DBFN, ρh, OD₃₅₅: 0,20, C: 121, A: N₂, Δ: C₆H₁₂ (λ=285 nm)



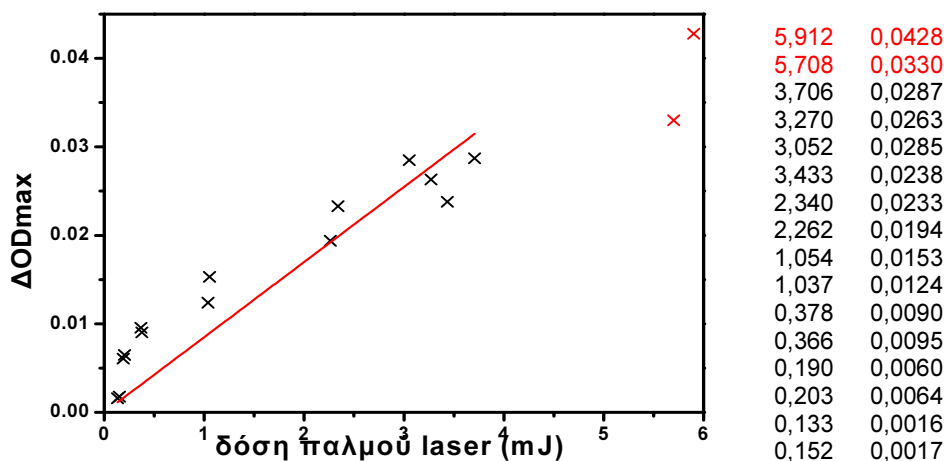
Εικόνα 147: DBFN, ρh, OD₃₅₅: 0,20, C: 121, A: N₂, Δ: C₆H₁₂ (λ=485 nm)

Η κλίση του διαγράμματος βρέθηκε **0,01885** για την τριπλή κατάσταση στα 485 nm και **0,02426** για την βασική στα 285 nm.

2-Βενζοϋλοξανθόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα ΒΧΝ με $OD_{266}=0,60$ ($C=20,8 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιάμεσων, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Για το διάγραμμα φωτονικότητας ελήφθησαν υπ' όψη τα σημεία μέχρι τα 3,7 όπου παραμένει ευθύγραμμη η γραφική παράσταση



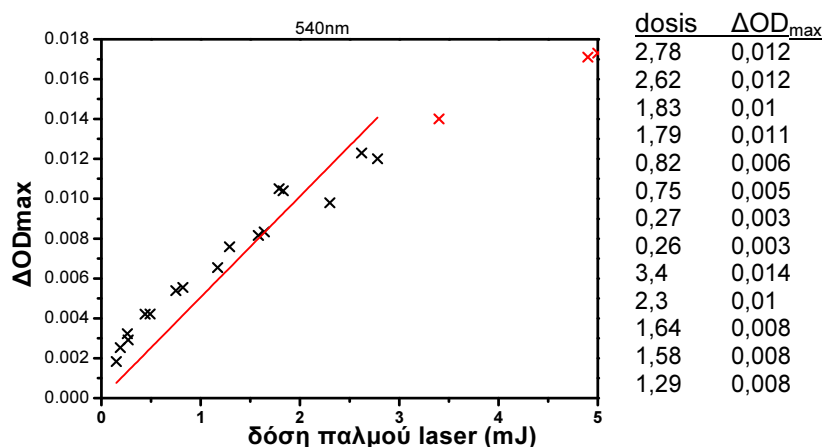
Εικόνα 148: ΒΧΝ, ph, OD: 0,30, C:10,4, A: N₂, Δ: CH₃CN

Στην περίπτωση της 2-βενζοϋλοξανθόνης η κλίση βρέθηκε 0,00849 σε ακετονιτρίλιο, ενώ δεν υπολογίστηκε σε κυκλοεξάνιο.

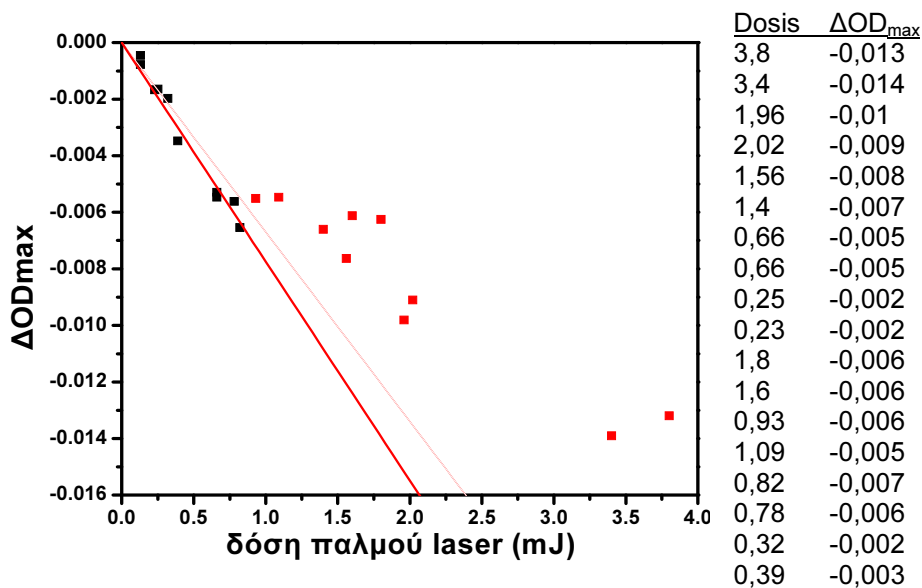
2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBΧΝ($OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \mu\text{M}$) και καταγράφηκε το μέγιστο της απορρόφησης των ενδιάμεσων, σε διάφορες τιμές ενέργειας παλμού του laser σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου στο μέγιστο της απορρόφησης της βασικής και της τριπλής κατάστασης στα 255 και στα 540 nm αντίστοιχα.

Ελήφθησαν υπ' όψη μόνο τα σημεία του ευθύγραμμου τμήματος του διαγράμματος.



Εικόνα 149: DBΧΝ, ph, $OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \mu\text{M}$, N₂, CH₃CN (540 nm)



Εικόνα 150: DBXN, ph, $OD_{266}=0,46$, $C=49,5 \mu M$, N_2 , CH_3CN (255 nm)

Η κλίση των διαγραμμάτων βρέθηκε 0,048 για την τριπλή κατάσταση και 0,0077 για την βασική κατάσταση.

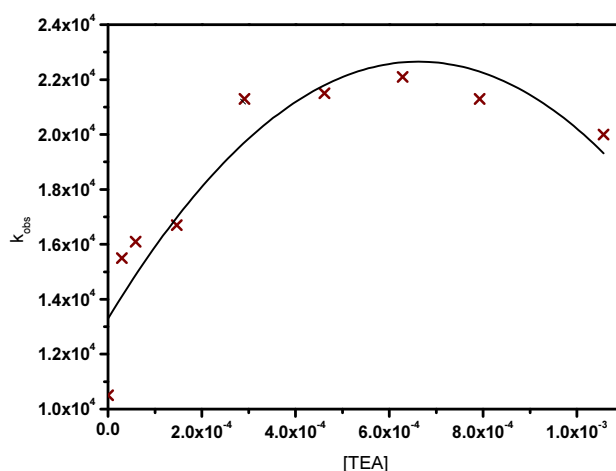
4.4.5. Προσθήκη αποσβεστών

2-Βενζούλοφλουορενόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα βενζούλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,6$ και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και μετρήθηκε το αντίστοιχο κινητικό προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [TEA].

Για τον υπολογισμό της k_q αξιοποιήθηκε μόνο το αρχικό ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος.

[TEA] μM	k_{obs}
0	10500
29,5	15500
147	16700
291	21300
461	21500
630	22100
793	21300
1057	20000

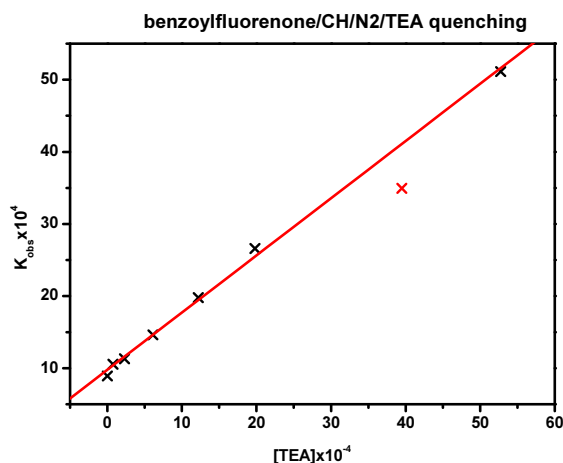


Εικόνα 151: BFN, TEA, $OD: 0,60$, $C: 15,3$, $I: 4,2$, $A: N_2$, $\Delta: CH_3CN$

από το οποίο προέκυψε ότι $k_{q, TEA} = 2 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$.

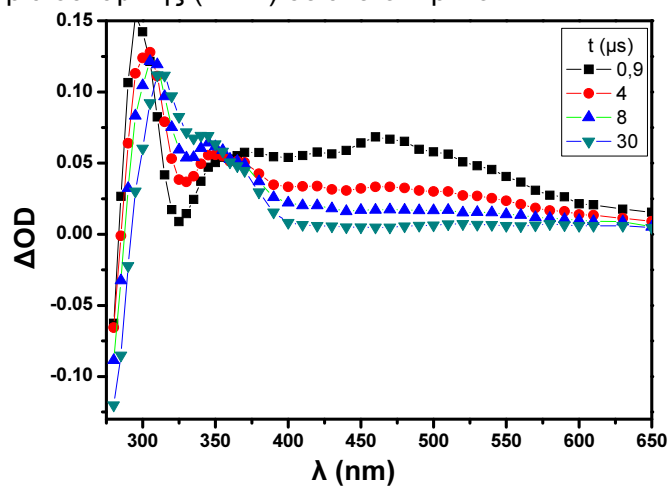
Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε σε διάλυμα με OD266=0,40 σε κυκλοεξάνιο και η k_{qTEA} βρέθηκε $7,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

[TEA] $\times 10^{-4}$	k_{obs} $\times 10^4$
0	8,93
0,76	10,55
2,30	11,32
6,10	14,63
12,2	19,80
19,8	26,60
39,5	34,93
52,8	51,12



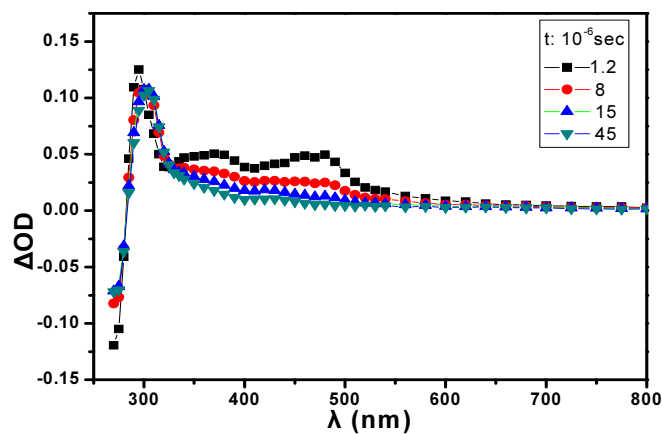
Εικόνα 152: BFN, TEA, kin, OD: 0,40, C: 8,8, I:3,8, A: N₂, Δ: C₆H₁₂

Μετά το τέλος της κινητικής μελέτης, ελήφθη πλήρες φάσμα με τη μέγιστη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης (1mM) σε ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 153: BFN, 1 mM TEA, TT, OD: 0,60, C: 15,3, I:4,2, A: N₂, Δ: CH₃CN

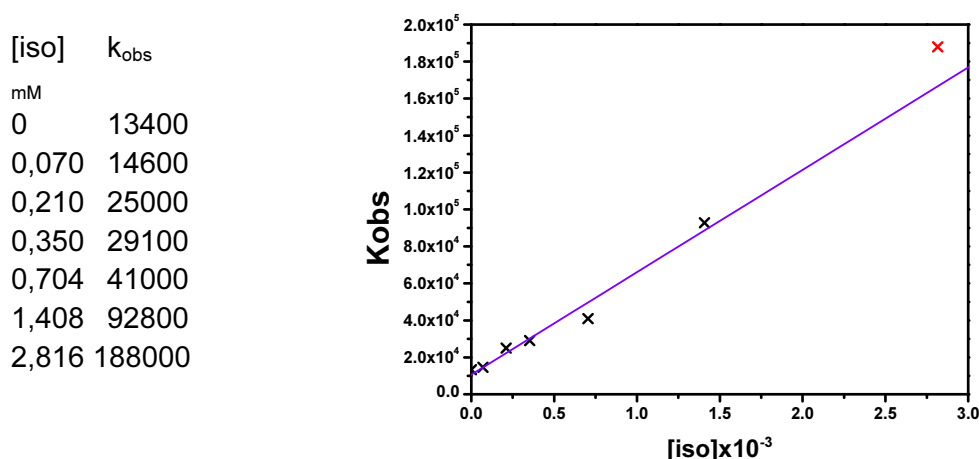
Και σε κυκλοεξάνιο με [TEA]=5,5 mM:



Εικόνα 154: BFN, 5,5 mM TEA, TT, OD: 0,40, C: 8,8, I:3,8, A: N₂, Δ: C₆H₁₂

Παρασκευάστηκε διάλυμα βενζοϋλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,31$ και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες ισοπρενίου (iso) και μετρήθηκε το αντίστοιχο κινητικό προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [iso].

Από το διάγραμμα προέκυψε ότι $k_{qiso}=5,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Για τον υπολογισμό της k_q αξιοποιήθηκε μόνο το αρχικό ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος.

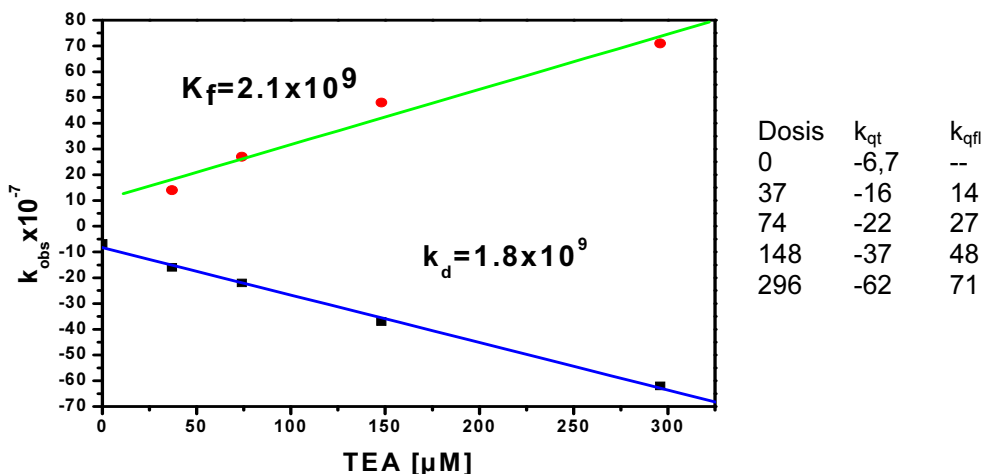


Εικόνα 155: BFN, iso, OD: 0,31, C: 7,8, I:4,0, A: N₂, Δ: CH₃CN

2,7-Διβενζοϋλοφλουορενόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,46$ ($C=12,9 \mu\text{M}$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [TEA].

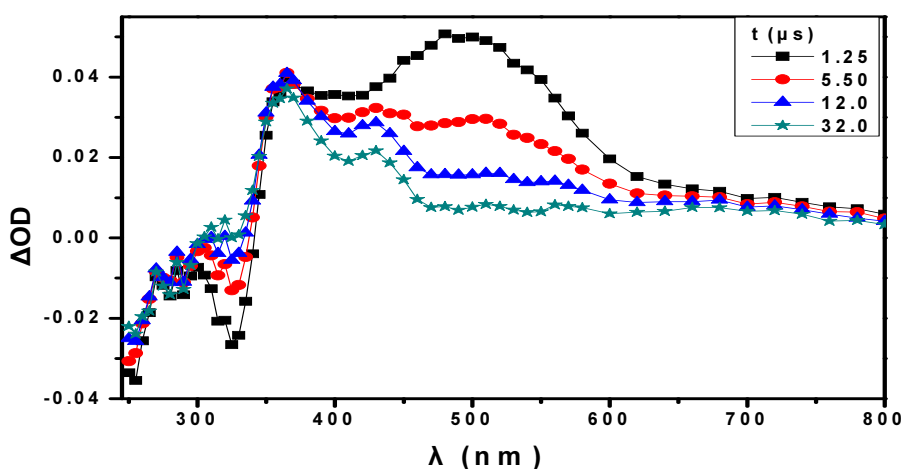
Στη συγκεκριμένη περίπτωση καταγράφηκε και η απόσβεση του φθορισμού της ΔΒΦΝ από την τριαιθυλαμίνη και παρατίθεται μαζί με την απόσβεση της τριπλής στο ακόλουθο διάγραμμα



Εικόνα 156: απόσβεση της τριπλής κατάστασης και του φθορισμού της DBFN από την TEA

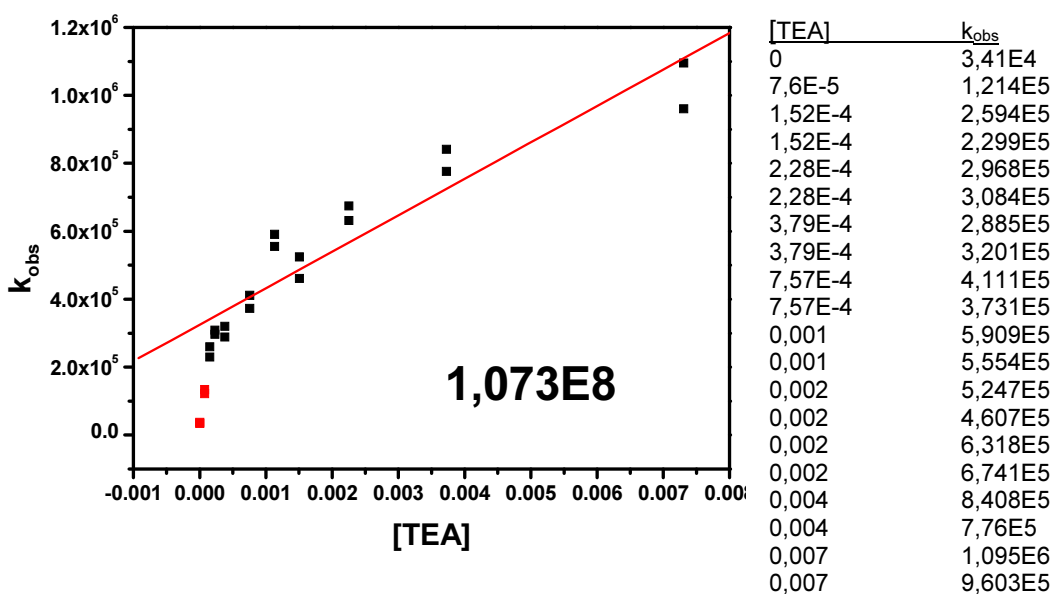
Από τις κλίσεις του διαγράμματος προκύπτει ότι $k_{qT}=1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ και $k_{qfl}=2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Είναι φανερό ότι η τιμή που βρέθηκε είναι παρόμοια και για τα δύο, κάτι που σημαίνει ότι και οι δύο διαδικασίες αποσβένονται με τον ίδιο τρόπο από την παρουσία αμίνης. Η μικρή διαφορά που παρατηρείται στις σταθερές ταχύτητας αποτελεί ένδειξη, ότι η τριαιθυλαμίνη αποσβένει την απλή διεγερμένη κατάσταση και χωρίς να επηρεάζει την τριπλή κατάσταση έστω σε ένα μικρό ποσοστό.

Μετά από τον τερματισμό του πειράματος ελήφθη το πλήρες φάσμα του διαλύματος της DBFN με την μέγιστη ποσότητα τριαιθυλαμίνης (0,29 mM)



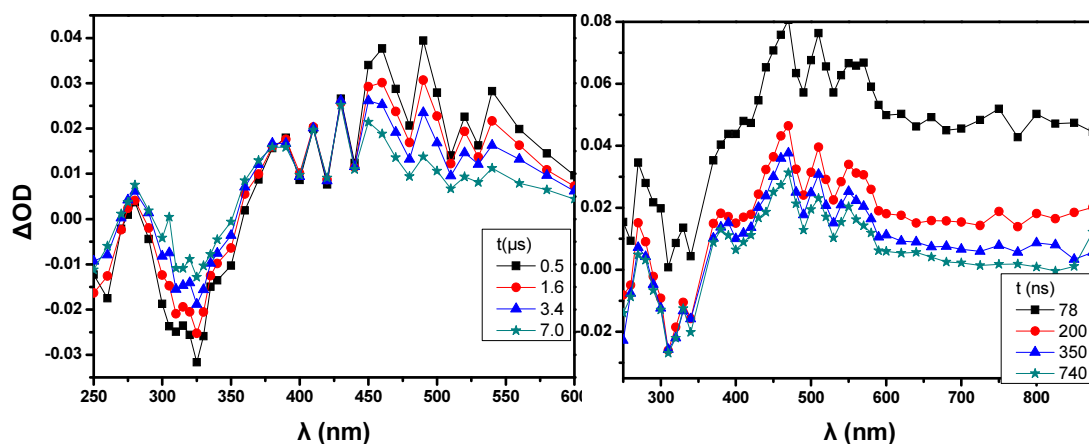
Εικόνα 157: DBFN, TEA, OD_{266} : 0,46, C: 12,9, I: 4,6, A: N_2 , Δ: CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN με $OD_{355}=0,20$ ($C=121 \mu\text{M}$) σε κυκλοεξάνιο και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [TEA].



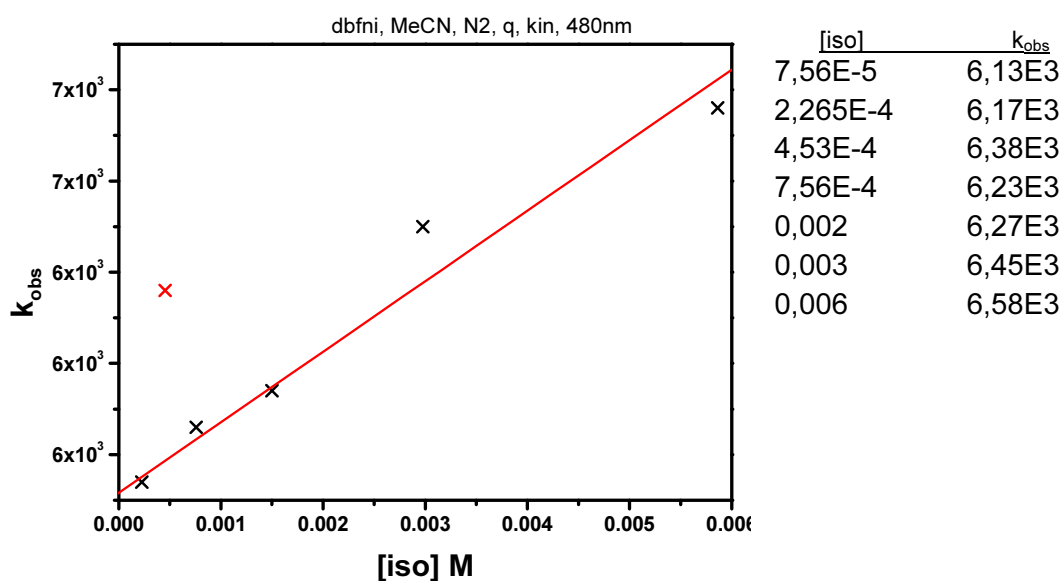
Εικόνα 158: DBFN, TEA, kin, OD_{355} : 0,20, C: 121, A: N_2 , Δ: C_6H_{12}

Μετά από τον τερματισμό του πειράματος ελήφθη το πλήρες φάσμα του διαλύματος της DBFN με την μέγιστη ποσότητα τριαιθυλαμίνης (7,3 mM) σε δύο διαφορετικά χρονικά παράθυρα.



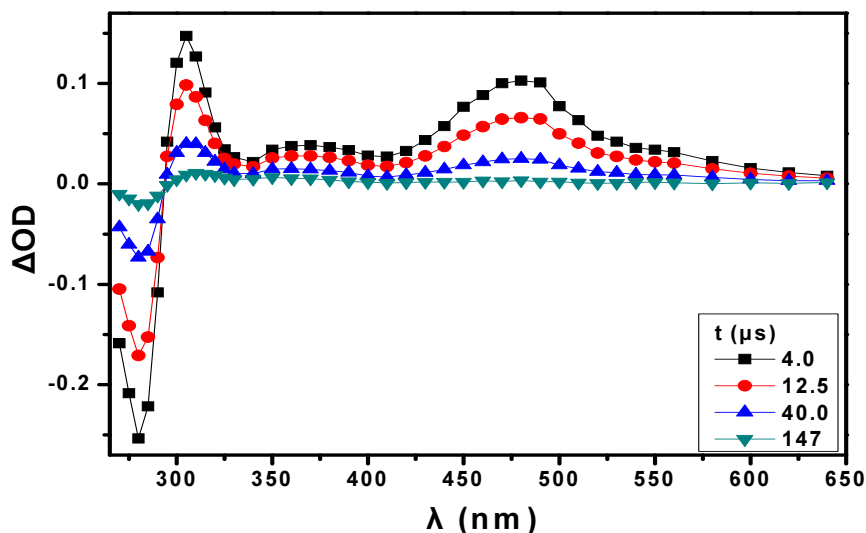
Εικόνα 159: DBFN, TEA, OD_{355} : 0,20, C: 121, A: N_2 , Δ : C_6H_{12}

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu M$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες ισοπρενίου (iso) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και μετά κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [iso].



Εικόνα 160: DBFN, iso, kin OD_{266} : 0,47, C: 13,8, A: N_2 , Δ : CH_3CN

Μετά από τον τερματισμό του πειράματος ελήφθη το πλήρες φάσμα του διαλύματος της DBFN με την μέγιστη ποσότητα ισοπρενίου (5,86 mM).



Εικόνα 161: DBFN, iso, OD₂₆₆: 0,47, C: 13,8, A: N₂, Δ: CH₃CN

Το φάσμα είναι πανομοιότυπο με το αντίστοιχο απουσία αποσβέστη, με τη διαφορά ότι έχουμε μικρότερη συγκέντρωση τριπλής κατάστασης.

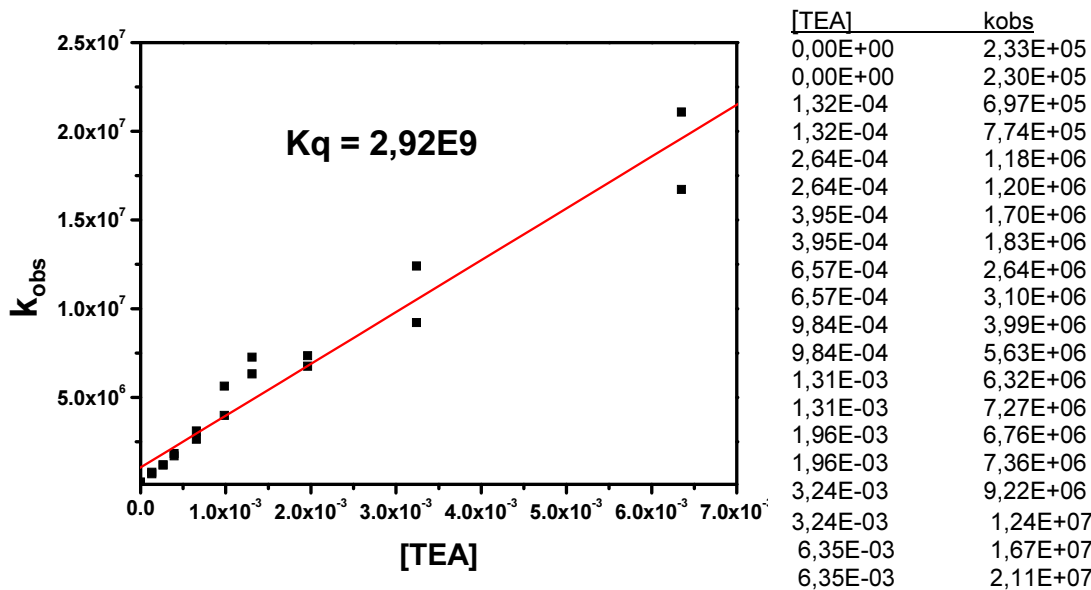
Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με OD₂₆₆=0,47 (C=13,8 μM) και μετρήθηκε η k_{obs}, μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs}vs[MMA].

Οι διεγερμένες καταστάσεις της διβενζοϋλοφλουορενόνης διαπιστώθηκε ότι **δεν αποσβένονται από το μονομερές.**

2-Βενζοϋλοξανθόνη

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2-βενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με OD₂₆₆=0,3 (C=10,4 μM) και μετρήθηκε η k_{obs}, μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs}vs[TEA].

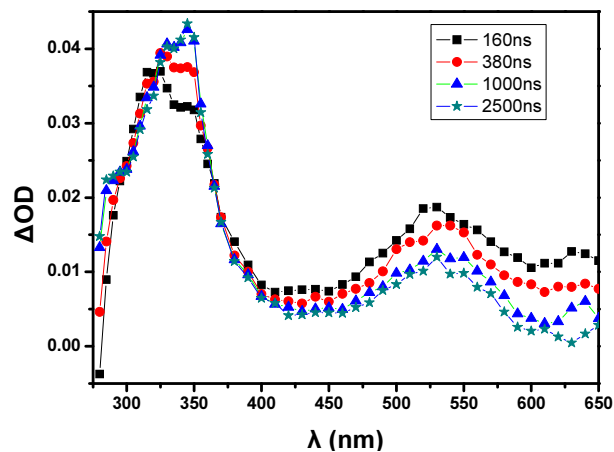
Από το διάγραμμα προέκυψε ότι k_q TEA=2,9x10⁻⁹ M⁻¹s⁻¹. Για τον υπολογισμό της k_q αξιοποιήθηκε μόνο το αρχικό ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος. Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και σε διάλυμα σε ακετονιτρίλιο με OD₃₅₅=0,2 (C=743 μM) με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολήσης μήκους κύματος 355 nm.



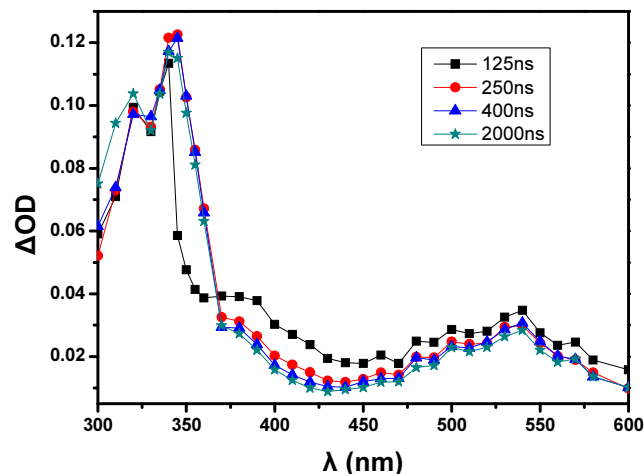
Εικόνα 162: ΒΕΝ, TEA, kin, OD: 0,20, C: 743, A: N₂, Δ: CH₃CN

Σε αυτή την περίπτωση βρέθηκε $k_{q\text{ TEA}}=2,92 \times 10^9$,

Μετά το τέλος της κινητικής μελέτης, σε κάθε περίπτωση ελήφθη το πλήρες φάσμα απορρόφησης με τη μέγιστη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης η οποία ήταν 0,29 και 6,35 mM αντίστοιχα σε ακετονιτρίλιο:



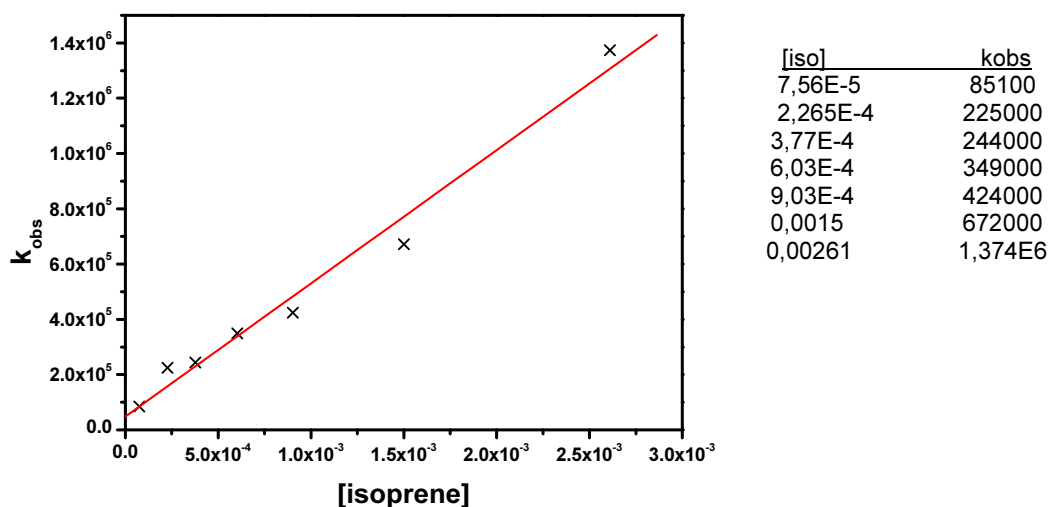
Εικόνα 163: ΒΕΝ, TEA 0,29 mM, OD₂₆₆: 0,30, C: 10,4, A: N₂, Δ: CH₃CN



Εικόνα 164: ΒΕΝ, TEA 6,35 mM, OD₃₅₅: 0,20, C: 743, A: N₂, Δ: CH₃CN

Τα δύο φάσματα που ελήφθησαν με διαφορετική πηγή ακτινοβολήσης είναι ίδια μεταξύ τους όπως αναμενόταν.

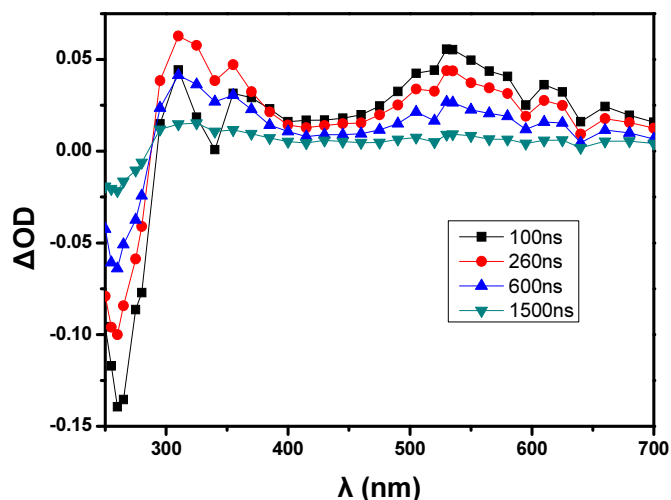
Παρασκευάστηκε διάλυμα 2-βενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,50$ ($C=17,3 \mu M$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού της προφίλ στο λ_{max} της τριπλής κατάστασης υπό ατμόσφαιρα N_2 . Στη συνέχεια προστέθηκαν σταδιακά διαδοχικές ποσότητες ισοπρενίου και μετρήθηκε το αντίστοιχο κινητικό προφίλ και κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [iso], από την κλίση του οποίου προέκυψε ότι $k_{q iso}=4,82 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$.



Εικόνα 165: BXN, iso, OD: 0,50, C: 17,3, I:5,4, A: N_2 , Δ: CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2-βενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,50$ ($C=17,3 \mu M$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού της προφίλ στο λ_{max} της τριπλής κατάστασης υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν σταδιακά διαδοχικές ποσότητες μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και μετρήθηκε το αντίστοιχο κινητικό προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [MMA], από την κλίση του οποίου προέκυψε ότι $k_{q MMA}=8,4 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$.

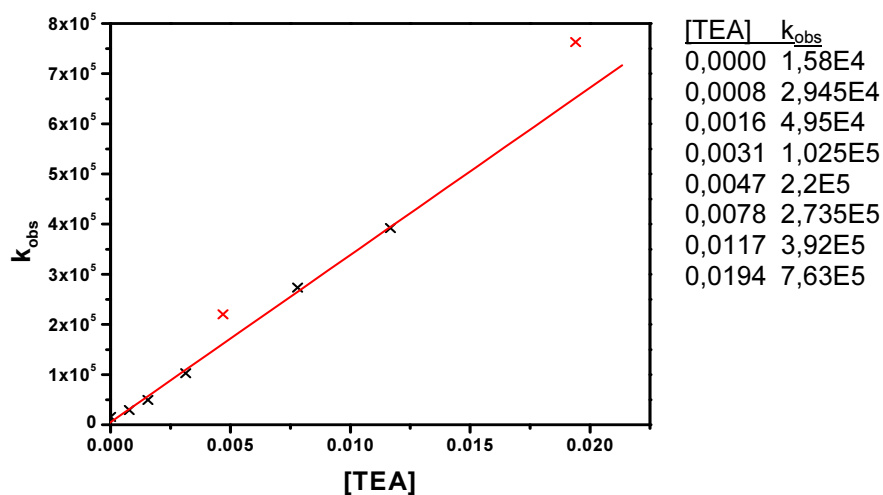
Μετά το τέλος της κινητικής μελέτης, σε κάθε περίπτωση ελήφθη το πλήρες φάσμα απορρόφησης με τη μέγιστη συγκέντρωση MMA η οποία ήταν 1,95 mM:



Εικόνα 166: : BEN, MMA 1,95 mM, OD_{266} : 0,30, C: 10,4, A: N_2 , Δ: CH_3CN

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

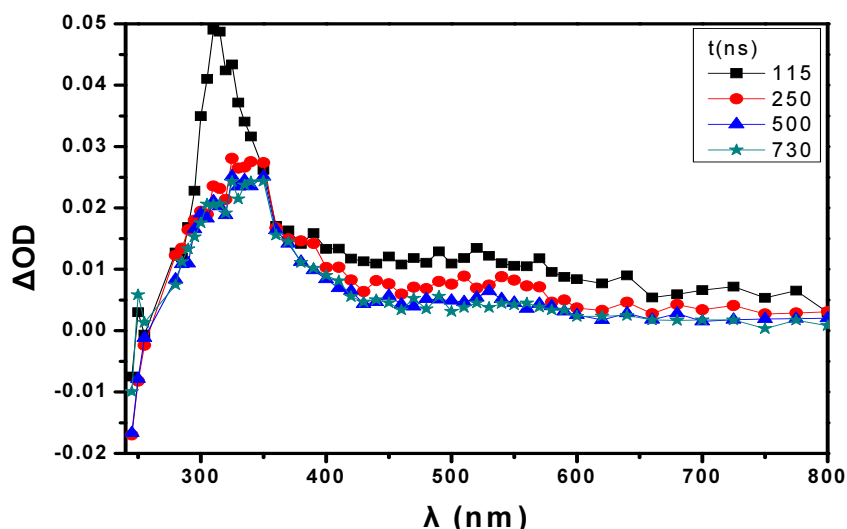
Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,30$ ($C=32,3 \mu M$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs $[TEA]$.



Εικόνα 167: DBXN, TEA, kin $OD_{266}=0,30$, $C=32,3 \mu M$, N_2 , CH_3CN

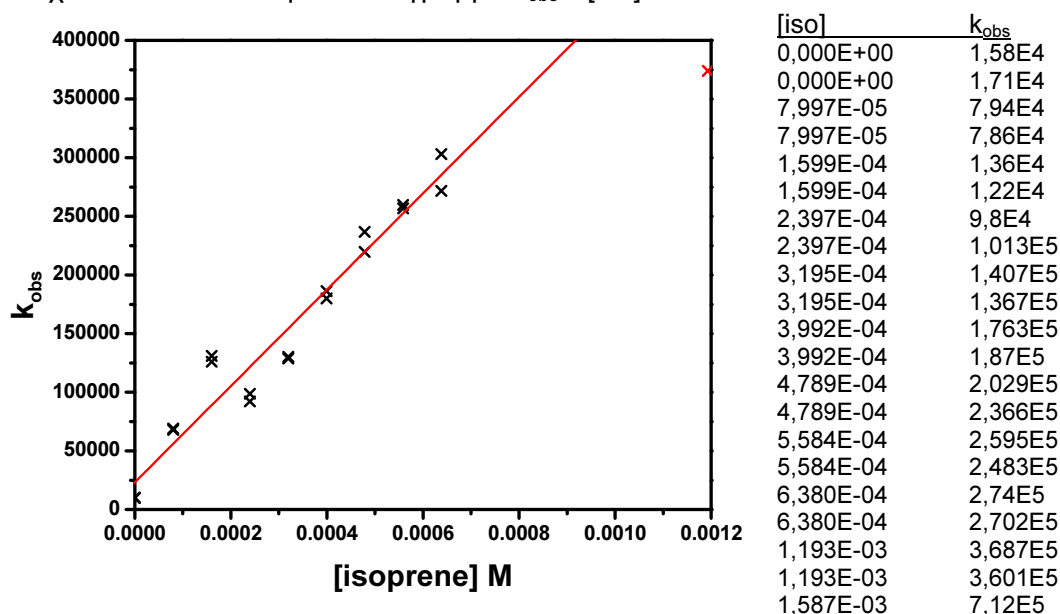
Από την κλίση του διαγράμματος προέκυψε ότι $k_{qTEA}=3,37 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$.

Μετά το τέλος της κινητικής μελέτης, σε κάθε περίπτωση ελήφθη το πλήρες φάσμα απορρόφησης με τη μέγιστη συγκέντρωση τριαιθυλαμίνης η οποία ήταν 19,4 mM σε ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 168: DBXN, TEA, $OD_{266}=0,30$, $C=32,3 \mu\text{M}$, N_2 , CH_3CN

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,31$ ($C=33,1 \mu\text{M}$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες ισοπρενίου (iso) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [iso].



Εικόνα 169: DBXN, iso, kin $OD_{266}=0,31$, $C=33,1 \mu\text{M}$, N_2 , CH_3CN

Από την κλίση του διαγράμματος προέκυψε ότι $k_{\text{qiso}}=4,11 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Παρασκευάστηκε διάλυμα 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,30$ ($C=32,3 \mu\text{M}$) και μετρήθηκε η k_{obs} , μέσω της κλίσης του κινητικού προφίλ στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και μετρήθηκε η κλίση του αντίστοιχου κινητικού προφίλ και στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα k_{obs} vs [MMA].

Από την κλίση του διαγράμματος προέκυψε ότι $k_{\text{qiso}}=5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

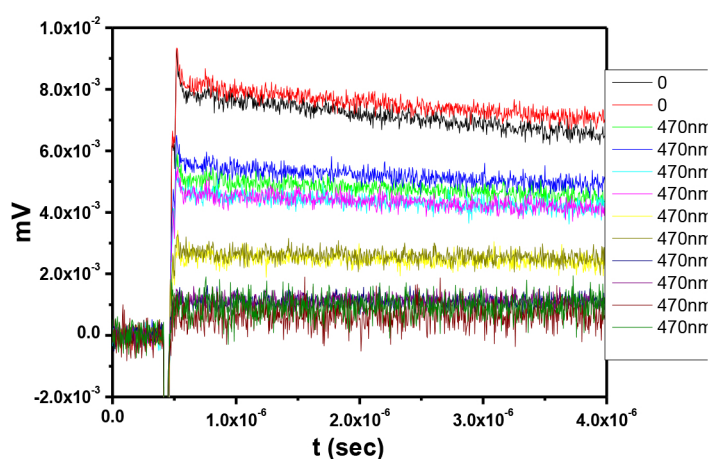
4.4.6. Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης τριπλής κατάστασης των ενώσεων

Ο υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού τριπλής κατάστασης (Φ_T), καθώς και του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ_T) των ενώσεων έγινε με τρεις διαφορετικές μεθόδους που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.3. Σε αυτή την παράγραφο παρατίθενται οι πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων αυτών και τα αποτελέσματα που προήλθαν εφαρμόζοντας τις εξισώσεις και τις παραμέτρους που αναλύθηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο.

2-Βενζοϋλοφλουορενόνη

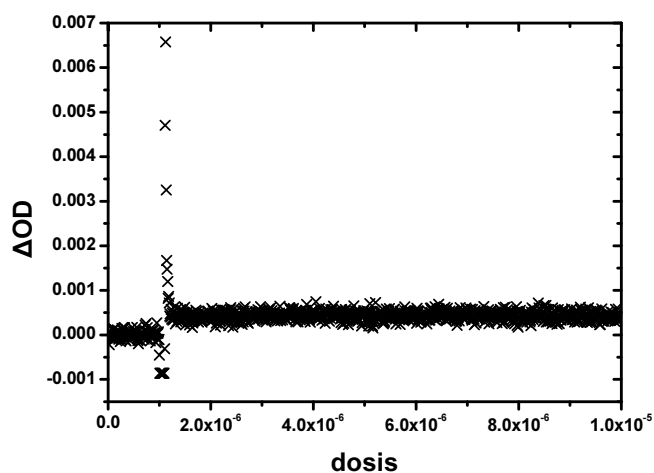
ΜΕΘΟΔΟΣ Α. Σχετική ακτινομετρία με τη χρήση περιλενίου

Παρασκευάστηκε διάλυμα βενζοϋλοφλουορενόνης σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,40$ ($10,2 \mu M$) και μετρήθηκε το OD_{max} στο λ_{max} υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικές ποσότητες περιλενίου (pef) και μετά από κάθε προσθήκη μετρήθηκε το αντίστοιχο OD_{max} , μετά από αναμονή 10 περίπου λεπτών μέχρι η τιμή του OD να σταθεροποιηθεί. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το σημείο κορεσμού όπου δεν παρατηρείται άλλη μεταβολή στο OD_{max} αφού έχει καταναλωθεί όλη η ποσότητα της τριπλής κατάστασης και έχει πραγματοποιηθεί πλήρως η μεταφορά ενέργειας.



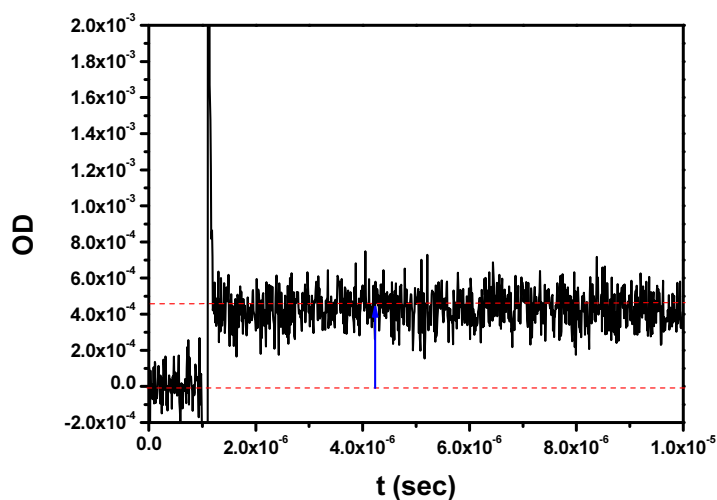
Εικόνα 170: κινητικά προφίλ μετά από προσθήκη περιλενίου

Σε αυτό το σημείο υπολογίζεται το ΔOD_{max} στα 470 nm που παρατηρείται το μέγιστο της απορρόφησης της τριπλής του περιλενίου που σχηματίζεται και από αυτό αφαιρείται η απορρόφηση της τριπλής του περιλενίου που σχηματίζεται χωρίς μεταφορά ενέργειας.



Εικόνα 171: κινητικό προφίλ του λ_{\max} της τριπλής κατάστασης του περιλενίου

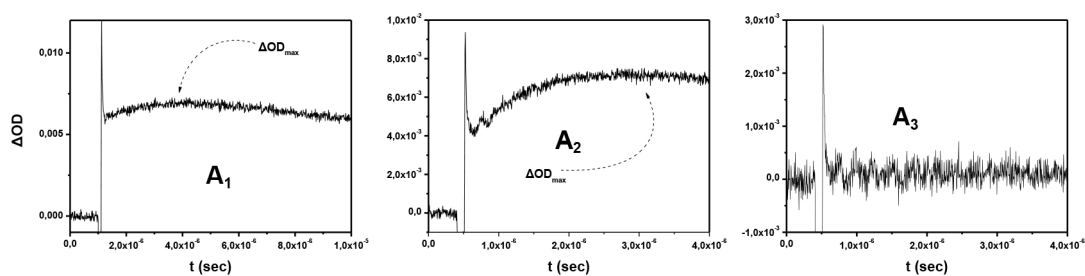
Το ίδιο πραγματοποιείται και για μία πρότυπη ένωση, την βενζοφαινόνη στη συγκεκριμένη περίπτωση



Εικόνα 172: κινητικό προφίλ στο λ_{\max} του περιλενίου μετά από μεταφορά ενέργειας από βενζοφαινόνη.

Και στη συνέχεια όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο §3.3.5.3 υπολογίζεται η κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης της υπό μελέτη ένωσης μετά από τη σύγκριση της με τη βενζοφαινόνη.

Συνοπτικά οι μετρήσεις που ελήφθησαν είναι οι εξής:



Εικόνα 173: κινητικά προφίλ για τον υπολογισμό της Φ_T της BFN

Στη συνέχεια με βάση την εξίσωση:

$$\frac{\Phi_{BP}}{\Phi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$$

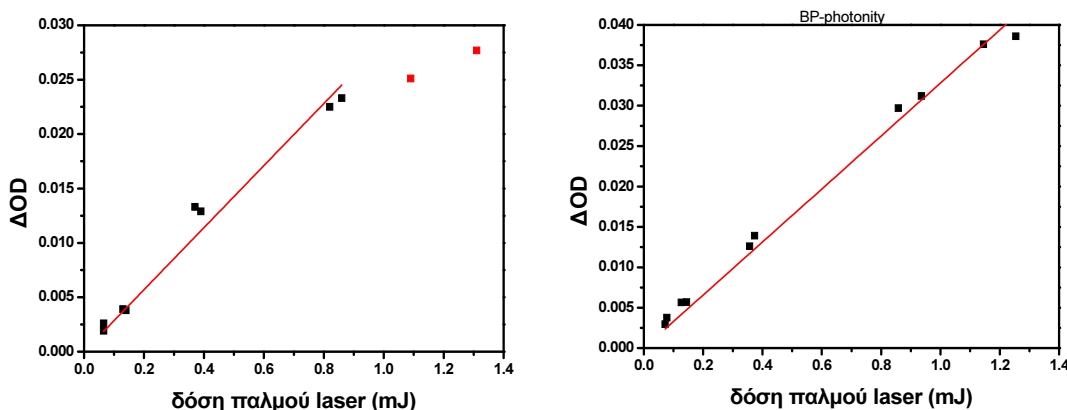
υπολογίζεται η κβαντική απόδοση.

$$\phi_x = (23-3) \times 10^{-2} / (50-3) \times 10^{-2} = 0,42$$

Με βάση αυτή την τιμή η τιμή του συντελεστή απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση:

$$\Phi_{TX} = \frac{OD_{TX} \epsilon_{TB}}{OD_{TB} \epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

Χρησιμοποιήθηκαν τιμές φωτονικότητας αντί για την οπτική πυκνότητα. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής της βενζοφαινόνης είναι 1, ενώ ο συντελεστής απορρόφησης της $6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

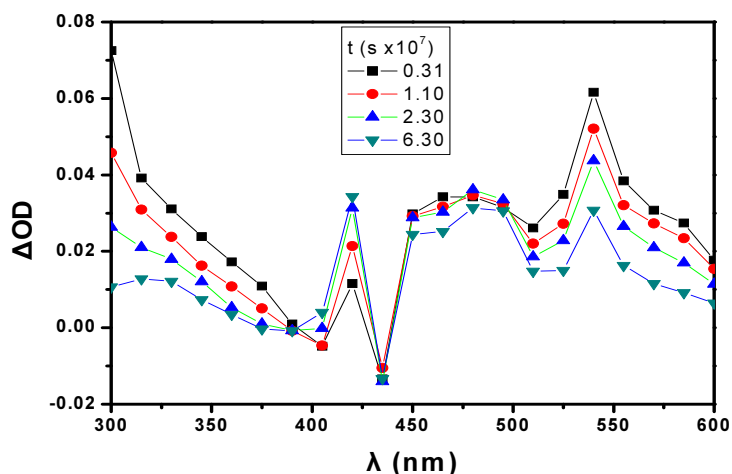


Εικόνα 174: Διαγράμματα φωτονικότητας για την BFN και την BP αντίστοιχα

Οι κλίσεις φωτονικότητας βρέθηκαν 0,02851 και 0,03282 αντίστοιχα για τις δύο ενώσεις.

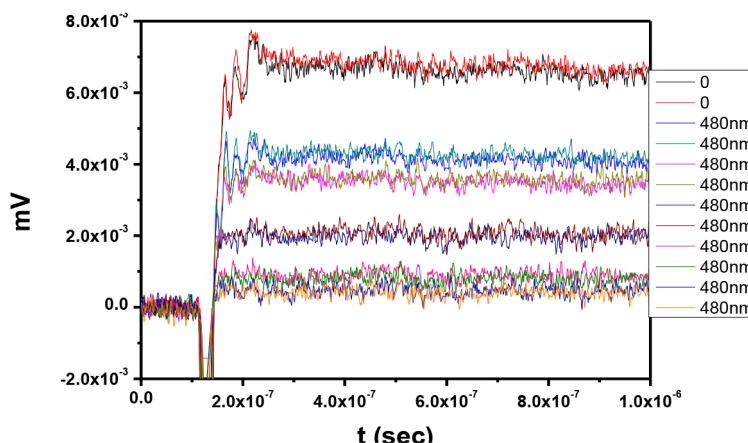
Με βάση αυτά τα δεδομένα και λαμβάνοντας υπόψη τις κλίσεις φωτονικότητας ο συντελεστής απορρόφησης της τριπλής της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης βρέθηκε $\epsilon_T = 11230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Μετά το τέλος της μέτρησης ελήφθη το πλήρες φάσμα απορρόφησης του διαλύματος που περιείχε την υπό μελέτη ένωση και την μέγιστη συγκέντρωση περιλενίου που χρησιμοποιήθηκε



Εικόνα 175: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,40, C: 10,2, I:2,2, A: N₂, Δ: CH₃CN

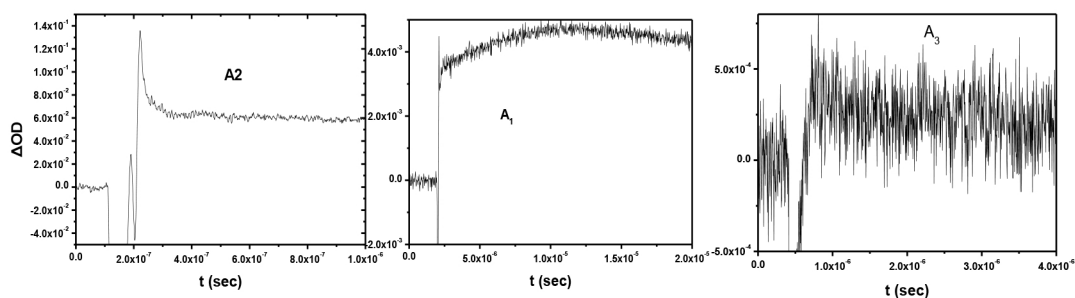
Η ίδια μελέτη διεξήχθη και σε κυκλοεξάνιο με τη διαφορά ότι η πρότυπη ένωση ήταν το ναφθαλένιο ($\Phi_T = 0,75$ $\epsilon_T = 13200$). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα με $OD_{266} = 0,30$, $C = 6,6\mu M$ σε κυκλοεξάνιο, ενώ διάλυμα ίδιας οπτικής πυκνότητας παρασκευάστηκε και για το πρότυπο.



Εικόνα 176: σχηματισμός της τριπλής κατάστασης του περιλενίου

Στη συνέχεια υπολογίζεται η κβαντική απόδοση με βάση την εξίσωση:

$$\frac{\Phi_{BP}}{\Phi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$$



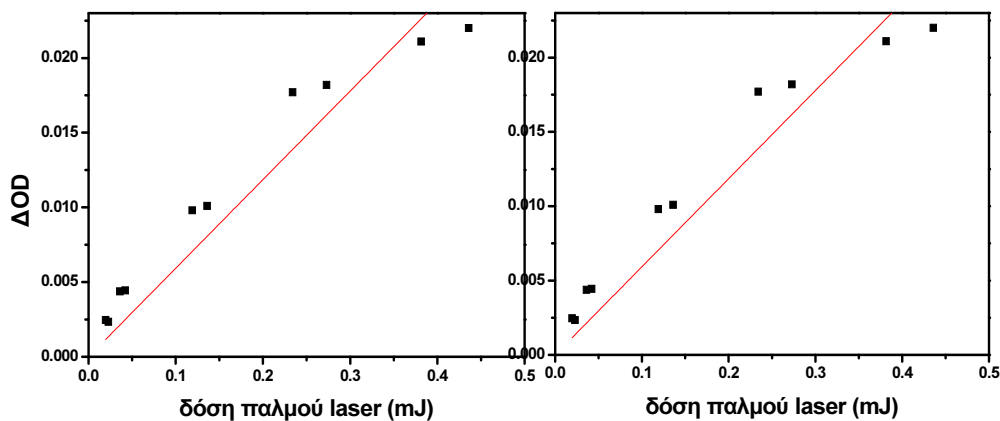
Εικόνα 177: μετρήσεις A1-3 για τη BFN σε κυκλοεξάνιο

$$\phi_x = 0,75(61-4) \times 10^{-2} / (50,5-4) \times 10^{-2} = 0,92$$

Με βάση αυτή την τιμή η τιμή του συντελεστή απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση:

$$\Phi_{TX} = \frac{OD_{TX}\epsilon_{TB}}{OD_{TB}\epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

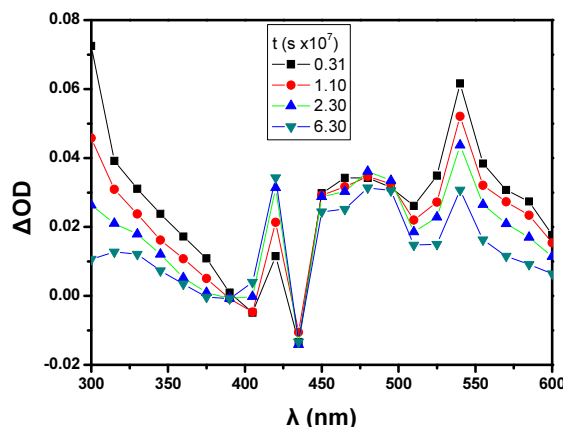
Χρησιμοποιήθηκαν τιμές φωτονικότητας αντί για την οπτική πυκνότητα. Η κβαντική απόδοση σχηματισμού τριπλής του ναφθαλενίου είναι 0,75, ενώ ο συντελεστής απορρόφησης της $13200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.



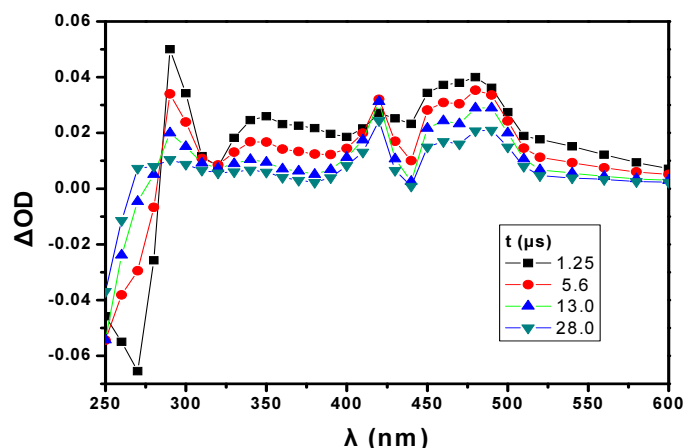
Εικόνα 178: Διαγράμματα φωτονικότητας για την BFN και την NP αντίστοιχα

Οι κλίσεις φωτονικότητας βρέθηκαν 0,05929 και 0,02857 αντίστοιχα για τις δύο ενώσεις. Με βάση αυτά τα δεδομένα και λαμβάνοντας υπ όψη τις κλίσεις φωτονικότητας ο συντελεστής απορρόφησης της τριπλής της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο βρέθηκε $\epsilon_T = 22330 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Μετά το τέλος της μέτρησης ελήφθη το πλήρες φάσμα απορρόφησης του διαλύματος που περιείχε την υπό μελέτη ένωση και την μέγιστη συγκέντρωση περιλενίου που χρησιμοποιήθηκε



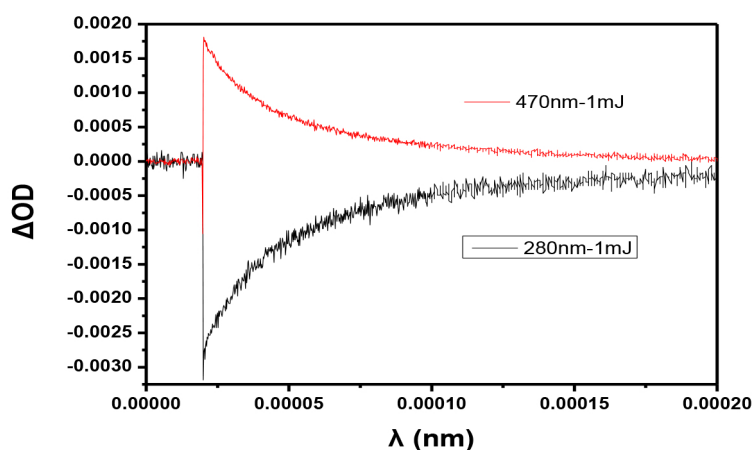
Εικόνα 179: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,40, C: 10,2, I:2,2, A: N₂, Δ: CH₃CN



Εικόνα 180: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,30, C: 6,6, I:2,5, A: N₂, Δ: C₆H₁₂

ΜΕΘΟΔΟΣ Β. Προσδιορισμός μέσω της απορρόφησης της βασικής κατάστασης.

Η απορρόφηση της βασικής κατάστασης εντοπίζεται στα 280 nm ,όπου η απορρόφηση της βασικής κατάστασης της 2-βενζούλοφλουορενόνης είναι 45200 M⁻¹cm⁻¹. Τα δύο κινητικά προφίλ που χρησιμοποιήθηκαν εξομοιώθηκαν ώστε να προκύπτουν μετά από διέγερση από την ίδια ενέργεια παλμού.



Εικόνα 181: υπολογισμός του ε_T μέσω της μεθόδου gsd για την BFN σε ακετονιτρίλιο

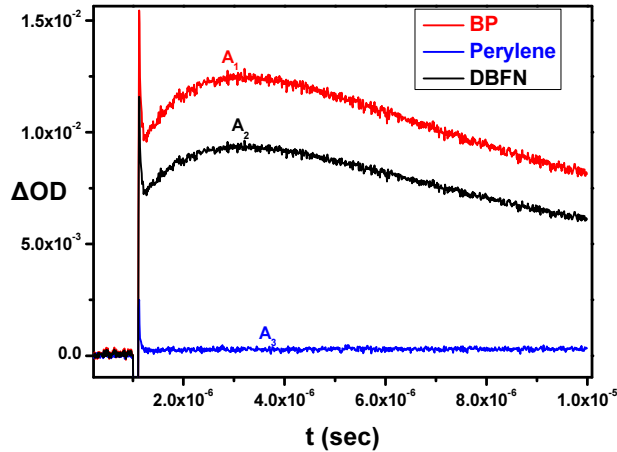
$$\varepsilon_T = (\text{OD}_{\text{max TT}} / \text{OD}_{\text{max gs}}) \varepsilon_{\text{gs}} = [182/315] 45200 = \mathbf{26100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}}$$

2,7-Διβενζούλοφλουορενόνη (DBFN)

ΜΕΘΟΔΟΣ Α. Σχετική ακτινομετρία με τη χρήση περιλενίου.

Η μεθοδολογία είναι αυτή που περιγράφηκε για τη BFN. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε OD₂₆₆=0,40 , C= 11,8μM και η συγκέντρωση του περιλενίου 29,5 μM.

Οι μετρήσεις που ελήφθησαν ήταν οι εξής:



Εικόνα 182: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ_T της DBFN σε MeCN

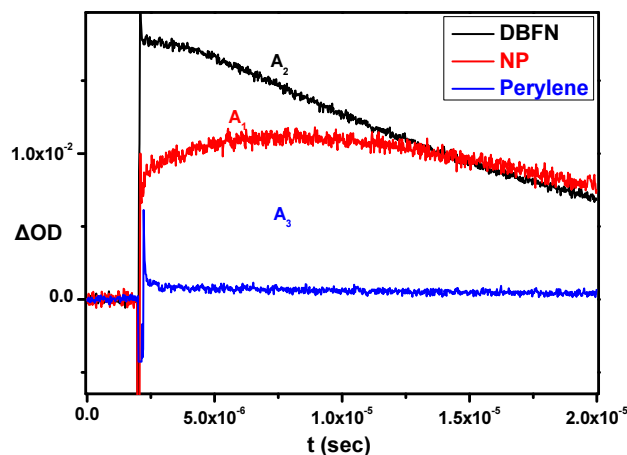
Η τιμή της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της τριπλής κατάστασης υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση $\frac{\varphi_{BP}}{\varphi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$ και βρέθηκε: 0,75

Στη συνέχεια σύμφωνα με την εξίσωση

$$\Phi_{TX} = \frac{S_{TX}\epsilon_{TB}}{S_{TB}\epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης και βρέθηκε: $13800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Παρασκευάστηκε διάλυμα DBFN σε C_6H_{12} με $\text{OD}_{266}=0,30$ ($C=8,97 \mu\text{M}$) και πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία, προσθέτοντας 30 μM περιλενίου. Στη συνέχεια η Φ_T υπολογίστηκε συγκρίνοντας την κλίση φωτονικότητας με την αντίστοιχη του ναφθαλενίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο σε αυτόν το διαλύτη.

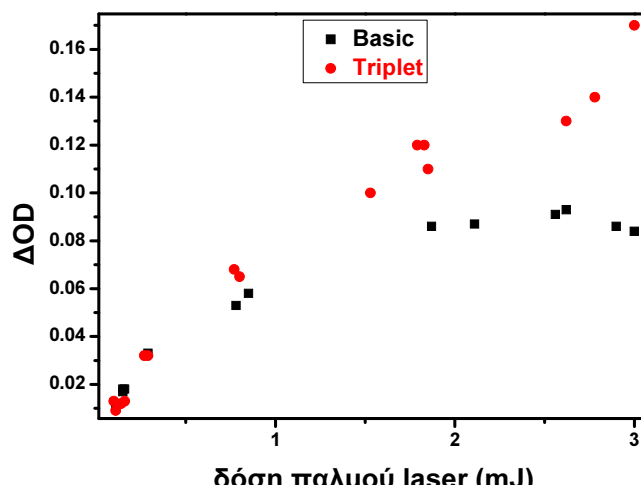


Εικόνα 183: υπολογισμός της Φ_T για τη DBFN σε κυκλοεξάνιο

Η τιμή της Φ_T βρέθηκε 0,93 και του $\epsilon_T=38200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

ΜΕΘΟΔΟΣ Β. Προσδιορισμός μέσω της απορρόφησης της βασικής κατάστασης.

Παρασκευάστηκε διάλυμα με $OD_{266}=0,47$ ($C=13,8 \mu\text{M}$) σε ακετονιτρίλιο. Η απορρόφηση της βασικής κατάστασης εντοπίζεται στα 280 nm ,όπου ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της βασικής κατάστασης της DBFN είναι $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Από τη σύγκριση των κινητικών προφίλ του λ_{max} της βασικής και της τριπλής κατάστασης ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) βρέθηκε:



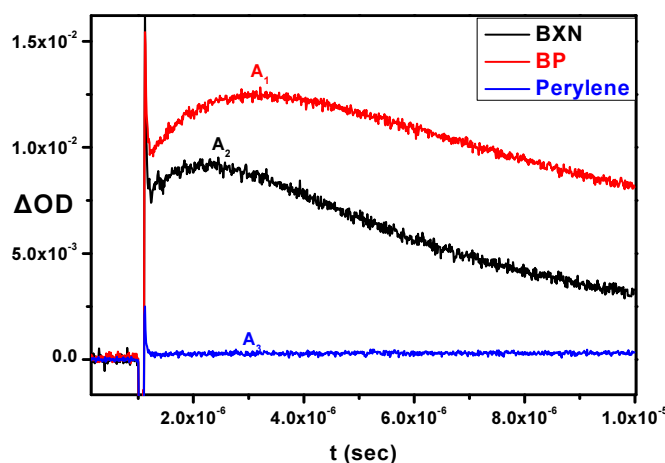
Εικόνα 184: υπολογισμός του ϵ_T της DBFN με τη μέθοδο gsd

$$\epsilon_T = (OD_{\text{max TT}}/OD_{\text{max gs}})\epsilon_{\text{gs}} = [0,068/0,051]10900 = 13900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

2-Βενζοϋλοξανθόνη

ΜΕΘΟΔΟΣ Α. Σχετική ακτινομετρία με τη χρήση περιλενίου.

Η μεθοδολογία περιγράφηκε για τη BFN. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε $OD_{266}=0,40$, $C=13,9\mu\text{M}$ και η συγκέντρωση του περιλενίου $29,5 \mu\text{M}$. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν ήταν οι εξής:



Εικόνα 185: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ_T της BXN σε MeCN

Η τιμή της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της τριπλής κατάστασης

υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση $\frac{\varphi_{BP}}{\varphi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$ και βρέθηκε: 0,78

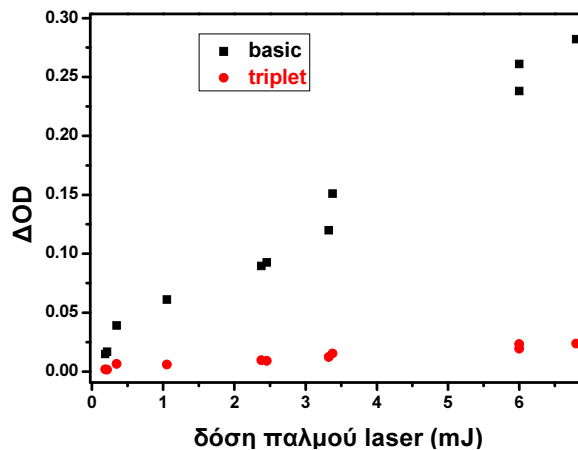
Στη συνέχεια σύμφωνα με την εξίσωση

$$\Phi_{TX} = \frac{S_{TX}\epsilon_{TB}}{S_{TB}\epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$$

Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης βρέθηκε: **7500 M⁻¹cm⁻¹**.

ΜΕΘΟΔΟΣ Β. Προσδιορισμός μέσω της απορρόφησης της βασικής κατάστασης.

Η απορρόφηση της βασικής κατάστασης εντοπίζεται στα 280 nm ,όπου ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της βασικής κατάστασης της BXN είναι 23500 cm⁻¹.



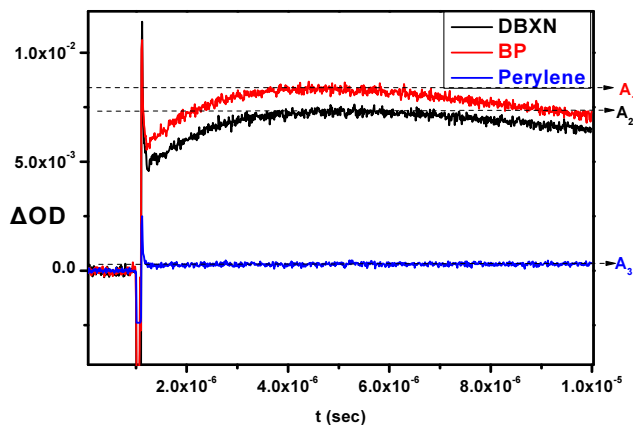
Εικόνα 186: υπολογισμός του ϵ_T της BXN με τη μέθοδο gsd σε CH₃CN

Από τη σύγκριση των κινητικών προφίλ του λ_{max} της βασικής και της τριπλής κατάστασης ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) βρέθηκε:

$$\epsilon_T = (OD_{max TT} / OD_{max gs}) \epsilon_{gs} = [0,0014 / 0,0041] 23500 = \mathbf{7900 M^{-1}cm^{-1}}$$

2,7-Διβενζοϋλοξανθόνη

ΜΕΘΟΔΟΣ Α. Σχετική ακτινομετρία με τη χρήση περιλενίου.



Η μεθοδολογία είναι αυτή που περιγράφηκε για τη BFN. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είχε $OD_{266} = 0,40$, $C = 43\mu M$ και η συγκέντρωση του περιλενίου $59\mu M$ σε ακετονιτρίλιο.

Οι μετρήσεις που ελήφθησαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 188

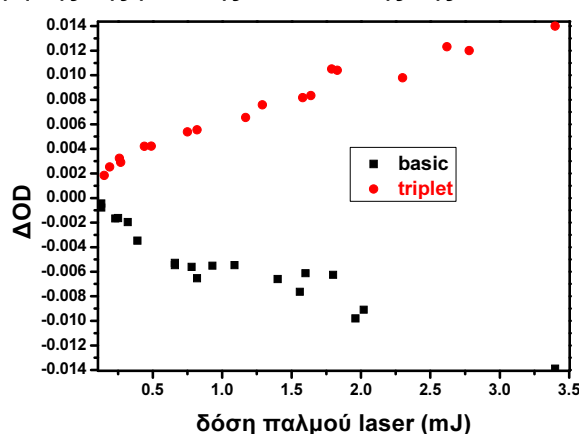
Εικόνα 187: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ_T της DBXN σε MeCN

Η τιμή της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού της τριπλής κατάστασης υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση $\frac{\varphi_{BP}}{\varphi_X} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$ και βρέθηκε: **0,85**

Στη συνέχεια σύμφωνα με την εξίσωση: $\Phi_{TX} = \frac{S_{TX}\epsilon_{TB}}{S_{TB}\epsilon_{TX}} \Phi_{TB}$ υπολογίστηκε ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης και βρέθηκε: **10400 M⁻¹cm⁻¹**.

ΜΕΘΟΔΟΣ Β. Προσδιορισμός μέσω της απορρόφησης της βασικής κατάστασης.

Παρασκευάστηκε διάλυμα με OD₂₆₆=0,46 (C=49,5 μM) σε ακετονιτρίλιο. Η απορρόφηση της βασικής κατάστασης εντοπίζεται στα 280 nm, όπου ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της βασικής κατάστασης της DBXN είναι 10600 M⁻¹cm⁻¹.



Εικόνα 188: υπολογισμός του ϵ_T της DBXN με τη μέθοδο gsd σε CH₃CN

Από τη σύγκριση των κινητικών προφίλ του λ_{max} της βασικής και της τριπλής κατάστασης, ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της τριπλής κατάστασης (ϵ_T) βρέθηκε:

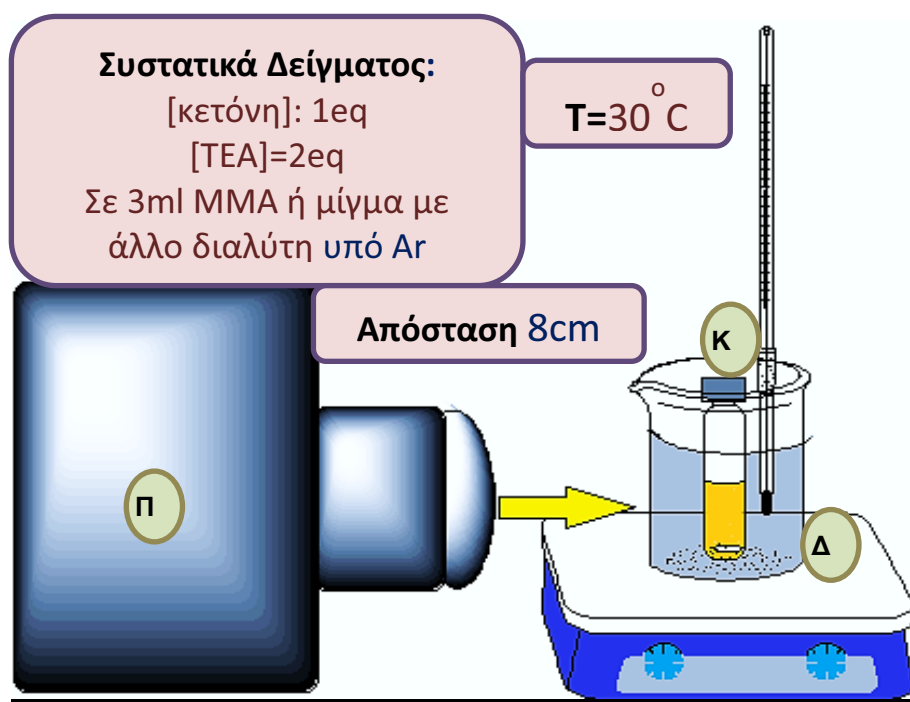
$$\epsilon_T = (\text{OD}_{\max \text{ TT}} / \text{OD}_{\max \text{ gs}}) \epsilon_{\text{gs}} = [0,00577 / 0,00774] 10600 = \mathbf{7900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}}$$

4.5. Φωτοαναγωγή

Στο πλαίσιο της μελέτης της αντίδρασης φωτοαναγωγής διεξήχθη αρχικά, μία σειρά **δοκιμαστικών πειραμάτων**. Παρασκευάστηκαν διαλύματα BFN, BXN και BTN με OD₃₂₅=1 και προστέθηκαν ισοδύναμα τριαιθυλαμίνης σε βενζόλιο.

Γενική μέθοδος ακτινοβολήσης: 3ml από αυτό το διάλυμα μεταφέρθηκε σε κυψελίδα χαλαζία πάχους 1cm (**K**), απομακρύνθηκε ο ατμοσφαιρικός αέρας με bubbling με αργό επί 5-10 λεπτά. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη, στο δοχείο (**Δ**), με κλειστή την πηγή ακτινοβολίας (**Π**), επί 5 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση, ώστε το δείγμα να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία (30°C).

Η θερμοκρασία του δοχείου, άρα και του δείγματος διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με τη σύνδεση θερμοστάτη στο θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα.



Εικόνα 189: πειραματική διάταξη πειραμάτων φωτοαναγωγής και φωτοπολυμερισμού

Το υλικό του δοχείου και ο διαλύτης δεν επέτρεψαν τη διέλευση ακτινοβολίας κάτω από τα 300 nm, ενώ μεταξύ της πηγής ακτινοβολίας και του δείγματος τοποθετήθηκε ένα φίλτρο που εμπόδιζε τη διέλευση ακτινοβολίας πάνω από τα 350 nm, έτσι ώστε τελικά η πηγή ακτινοβολίας να εκπέμπει στα 325 nm. Το κάθε δείγμα ακτινοβολήθηκε 30 δευτερόλεπτα και ελήφθη φάσμα UV και TLC και στη συνέχεια, αφού επαναλήφθηκε η απαέρωση και η θερμοστάτιση του, ακτινοβολήθηκε για άλλα 30sec και η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για περίπου 10 μετρήσεις για κάθε δείγμα (τελικός χρόνος 5 λεπτά). Στο τέλος για κάθε δείγμα έγινε μία ακόμα μέτρηση έπειτα από 10-15 λεπτά ακτινοβολίας. Όπως αναφέρθηκε και στην αντίστοιχη παράγραφο του προηγούμενου κεφαλαίου (§3.5.2), η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής ήταν εφικτό να υπολογιστεί μόνο για τη BFN, αφού στις υπόλοιπες ενώσεις παρατηρείται ο σχηματισμός ενδιάμεσων παραπροϊόντων που απορροφούν στο μήκος κύματος παρατήρησης.

Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής: παρασκευάστηκε ένα διάλυμα BFN 5 mM σε 50ml βενζόλιο και εφαρμόστηκε η γενική μέθοδος ακτινοβόλησης σε δείγματα 3 ml του αρχικού διαλύματος, στα οποία προστέθηκε κάθε φορά διαφορετική ποσότητα αμίνης. Έπειτα από κάθε δείγμα ακτινοβολήθηκε στις ίδιες συνθήκες και για τον ίδιο χρόνο ένα πρότυπο διάλυμα FN 5 mM, TEA 0,1M σε 3 ml βενζολίου, το οποίο αξιοποιήθηκε ως ακτινόμετρο. Η κβαντική απόδοση φωτοαναγωγής υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τρόπο που περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο του προηγούμενου κεφαλαίου (§3.5.2).

Απομόνωση προϊόντων φωτοαναγωγής: παρασκευάστηκε διάλυμα 0,1M κετόνης, 0,4M αμίνης σε 20 ml βενζολίου και αφού χωρίστηκε σε 4 δείγματα των 5ml εφαρμόστηκε η γενική μέθοδος ακτινοβόλησης. Σύμφωνα με τα TLC που ελήφθησαν κατά δοκιμαστικά πειράματα, η BFN και η BXN ακτινοβολήθηκαν επί 6 λεπτά, ενώ η DBFN επί 4 λεπτά. Μετά την ολοκλήρωση της ακτινοβόλησης συλλέχθηκαν όλα τα δείγματα σε μία διαχωριστική χοάνη και έγιναν 2 πλύσεις με 10ml HCl(aq) 1N και 2 με 10ml H₂O, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια της TEA ή τα πιθανά αμινικά παραπροϊόντα. Η οργανική φάση αφυδατώθηκε με Na₂SO₄ και απομακρύνθηκε υπό κενό ο διαλύτης. Τα προϊόντα φωτοαναγωγής διαχωρίστηκαν και απομονώθηκαν με χρωματογραφία στήλης (SiO₂), με σύστημα διαλυτών έκλουσης εξάνιο:οξικός αιθυλεστέρας 6:1 (§3.5.3). Ο χαρακτηρισμός τους περιγράφεται στην παράγραφο §4.2, ενώ τα φάσματα παρατίθενται και στο αντίστοιχο παράρτημα, στο τέλος της διατριβής (§5.5-5.8).

4.6. Φωτοπολυμερισμός

Για τα πειράματα φωτοπολυμερισμού παρασκευάστηκαν δείγματα συνολικού όγκου 3 ml, σε δοχεία Pyrex με βιδωτό πώμα, με καθορισμένη συγκέντρωση εκκινητή, συνεκκινητή, μονομερούς και διαλύτη, για όσα πειράματα εκτελέστηκαν παρουσία κάποιου διαλύτη. Από κάθε δείγμα απομακρύνθηκε ο ατμοσφαιρικός αέρας με bubbling με αργό επί 5-10 λεπτά. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη (Εικόνα 190-§4.5), στο δοχείο (**Δ**), με κλειστή την πηγή ακτινοβολίας (**Π**), επί 5-10 λεπτά, υπό ανάδευση, ώστε το δείγμα να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του δοχείου διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, με τη σύνδεση θερμοστάτη στο θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα.

Η ποσοστιαία μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές προσδιορίστηκε σταθμικά. Αυτό επιτυγχάνεται καταβυθίζοντας το πολυμερές, μετά την ολοκλήρωση της ακτινοβόλησης, σε ψυχρή μεθανόλη και ζυγίζοντας το τελικό προϊόν έπειτα από διήθηση σε προζυγισμένους ηθμούς. Οι ηθμοί πριν τις δύο ζυγίσεις (με και χωρίς πολυμερές) παρέμειναν σε πυριαντήριο στους 60⁰C επί 20-24h, ώστε να απομακρυνθούν ίχνη υγρασίας ή διαλυτών.

Οι μεταβλητές του συστήματος που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος ακτινοβολήσης, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των συστατικών του μίγματος πολυμερισμού και η πολικότητα του διαλύτη, ανάλογα με το είδος του πειράματος, όπως περιγράφονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 31: κατάλογος πειραμάτων φωτοπολυμερισμού

Π	M	Εκκινητής Κετ.-αμίνη	C _{κετ} mM	C _{αμ} mM	MMA ml	MeCN ml	benz ml	T °C	t (sec)	%μετατροπή Άξονας Y
1	1	BFN-TEA	5	0	3	-	-	30	1200	0
	2	BFN-TEA	5	1,43	3	-	-	30	1200	2,18
	3	BFN-TEA	5	2,83	3	-	-	30	1200	5,37
	4	BFN-TEA	5	4,79	3	-	-	30	1200	8,94
	5	BFN-TEA	5	10,03	3	-	-	30	1200	8,94
	6	BFN-TEA	5	13,34	3	-	-	30	1200	8,51
	7	BFN-TEA	5	16,64	3	-	-	30	1200	8,22
	8	BFN-TEA	5	21,32	3	-	-	30	1200	8,32
	9	BFN-TEA	5	48,34	3	-	-	30	1200	7,94
	10	BFN-TEA	5	68,71	3	-	-	30	1200	5,73
	11	BFN-TEA	5	93,55	3	-	-	30	1200	5,59
2	1	BXN-TEA	5	0	3	-	-	30	900	0
	2	BXN-TEA	5	0,24	3	-	-	30	900	1,22
	3	BXN-TEA	5	0,48	3	-	-	30	900	2,32
	4	BXN-TEA	5	0,72	3	-	-	30	900	3,50
	5	BXN-TEA	5	0,95	3	-	-	30	900	3,03
	6	BXN-TEA	5	1,19	3	-	-	30	900	1,94
	7	BXN-TEA	5	1,43	3	-	-	30	900	8,12
	8	BXN-TEA	5	1,66	3	-	-	30	900	8,50
	9	BXN-TEA	5	2,36	3	-	-	30	900	7,77
	10	BXN-TEA	5	3,51	3	-	-	30	900	10,69
	11	BXN-TEA	5	3,97	3	-	-	30	900	12,62
	12	BXN-TEA	5	4,65	3	-	-	30	900	10,56
	13	BXN-TEA	5	9,00	3	-	-	30	900	9,99
	14	BXN-TEA	5	6,86	3	-	-	30	900	12,67
	15	BXN-TEA	5	13,9	3	-	-	30	900	6,86
3	1	BTN-TEA	1	0	3	-	-	30	900	0
	2	BTN-TEA	1	0,12	3	-	-	30	900	0,41
	3	BTN-TEA	1	0,24	3	-	-	30	900	0,92
	4	BTN-TEA	1	0,48	3	-	-	30	900	1,52
	5	BTN-TEA	1	0,72	3	-	-	30	900	1,87
	6	BTN-TEA	1	0,96	3	-	-	30	900	2,78
	7	BTN-TEA	1	1,24	3	-	-	30	900	3,27
	8	BTN-TEA	1	1,66	3	-	-	30	900	3,57
	9	BTN-TEA	1	2,32	3	-	-	30	900	3,72
	10	BTN-TEA	1	3,52	3	-	-	30	900	3,46
	11	BTN-TEA	1	4,65	3	-	-	30	900	3,16
	12	BTN-TEA	1	9,00	3	-	-	30	900	1,68
4	1	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	0,49
	2	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	1,54
	3	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	2,81
	4	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	5,47
	5	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	5,27
	6	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	6,32
	7	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	7,82
	8	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	9,08
	9	FN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	10,53
5	1	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,40

	2	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	2,13
	3	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	5,03
	4	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,13
	5	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	7,65
	6	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	8,54
	7	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	10,91
	8	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	10,79
	9	XN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	14,74
Π	M	Εκκινήτης	C_{ΚΕΤ}	C_{αμ}	MMA	MeCN	benz	T	t	%μετατροπή
		Κετ.-αμίνη	mM	mM	ml	ml	ml	°C	(sec)	Άξονας Y
6	1	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,71
	2	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	4,27
	3	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	5,60
	4	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	5,72
	5	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	6,76
	6	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	8,47
	7	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	8,68
	8	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	10,59
	9	TN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	12,28
7	1	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,50
	2	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	600	1,54
	3	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	900	3,81
	4	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,46
	5	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	6,44
	6	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	7,72
	7	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	8,82
	8	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	10,08
	9	BP-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	12,87
8	1	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,29
	2	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	3,33
	3	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	5,23
	4	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,08
	5	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	8,79
	6	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	10,70
	7	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	11,93
	8	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	15,32
	9	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	18,33
9	1	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,09
	2	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	2,85
	3	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	4,61
	4	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,17
	5	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	6,75
	6	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	9,29
	7	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	10,47
	8	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	11,47
	9	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	14,29
10	1	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,71
	2	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	3,36
	3	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	5,49
	4	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	9,54
	5	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	10,50
	6	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	12,05
	7	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	13,60
	8	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	14,03
	9	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	16,96
11	1	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	2,27
	2	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	3,75
	3	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	6,77

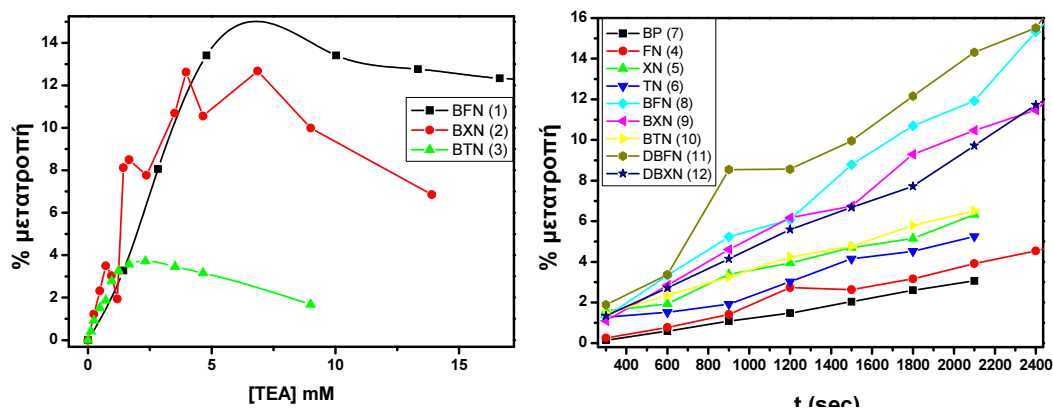
	4	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	8,93
	5	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	10,58
	6	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	12,49
	7	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	14,70
	8	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	15,89
	9	DBFN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	19,87
12	1	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	300	1,35
	2	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	600	2,72
Π	M	Εκκινητής Κετ.-αμίνη	C _{κετ} mM	C _{αμ} mM	MMA ml	MeCN ml	benz ml	T °C	t (sec)	%μετατροπή Άξονας Y
	3	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	900	4,20
	4	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	5,59
	5	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1500	6,36
	6	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1800	7,72
	7	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	2100	10,37
	8	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	2400	11,72
	9	DBXN-TEA	1	2	3	-	-	30	3000	13,30
13	1	BFN-TEA	0,25	0,5	3	-	-	30	1200	7,97
	2	BFN-TEA	0,5	1	3	-	-	30	1200	8,48
	3	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	9,07
	4	BFN-TEA	2	4	3	-	-	30	1200	12,76
	5	BFN-TEA	3	6	3	-	-	30	1200	14,93
	6	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	1200	14,54
14	1	BXN-TEA	0,25	0,5	3	-	-	30	1200	1,59
	2	BXN-TEA	0,5	1	3	-	-	30	1200	2,26
	3	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	3,52
	4	BXN-TEA	2	4	3	-	-	30	1200	4,06
	5	BXN-TEA	3	6	3	-	-	30	1200	5,01
	6	BXN-TEA	5	10	3	-	-	30	1200	7,07
15	1	BTN-TEA	0,25	0,5	3	-	-	30	1200	4,74
	2	BTN-TEA	0,5	1	3	-	-	30	1200	5,01
	3	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,00
	4	BTN-TEA	2	4	3	-	-	30	1200	6,68
	5	BTN-TEA	3	6	3	-	-	30	1200	7,06
	6	BTN-TEA	5	10	3	-	-	30	1200	7,17
16	1	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	8,21
	2	BFN-TEA	1	2	1,5	0,2	1,3	30	1200	7,42
	3	BFN-TEA	1	2	1,5	0,4	1,4	30	1200	7,11
	4	BFN-TEA	1	2	1,5	0,6	0,9	30	1200	7,07
	5	BFN-TEA	1	2	1,5	1	0,5	30	1200	6,79
	6	BFN-TEA	1	2	1,5	1,2	0,3	30	1200	6,33
17	1	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	4,85
	2	BXN-TEA	1	2	1,5	0,2	1,3	30	1200	5,11
	3	BXN-TEA	1	2	1,5	0,4	1,4	30	1200	5,64
	4	BXN-TEA	1	2	1,5	0,6	0,9	30	1200	5,55
	5	BXN-TEA	1	2	1,5	1	0,5	30	1200	7,26
	6	BXN-TEA	1	2	1,5	1,2	0,3	30	1200	7,53
18	1	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	4,91
	2	BTN-TEA	1	2	1,5	0,2	1,3	30	1200	5,16
	3	BTN-TEA	1	2	1,5	0,4	1,4	30	1200	5,68
	4	BTN-TEA	1	2	1,5	0,6	0,9	30	1200	5,39
	5	BTN-TEA	1	2	1,5	1	0,5	30	1200	5,99
	6	BTN-TEA	1	2	1,5	1,2	0,3	30	1200	6,13
19	1	BFN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	9,44
	2	BFN-TEA	1	2	2,5	-	0,5	30	1200	7,55
	3	BFN-TEA	1	2	2,2	-	0,8	30	1200	5,97
	4	BFN-TEA	1	2	2,0	-	1,0	30	1200	5,40
	5	BFN-TEA	1	2	1,8	-	1,2	30	1200	4,94

	6	BFN-TEA	1	2	1,5	-	1,5	30	1200	3,85
20	1	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	7,93
	2	BXN-TEA	1	2	2,5	-	0,5	30	1200	6,35
	3	BXN-TEA	1	2	2,2	-	0,8	30	1200	4,71
	4	BXN-TEA	1	2	2,0	-	1,0	30	1200	4,62
	5	BXN-TEA	1	2	1,8	-	1,2	30	1200	3,84
	6	BXN-TEA	1	2	1,5	-	1,5	30	1200	3,12
21	1	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	6,35
Π	M	Εκκινήτης Κετ.-αμίνη	C _{ΚΕΤ} mM	C _{αμ} mM	MMA ml	MeCN ml	benz ml	T °C	t (sec)	%μετατροπή Άξονας Y
	2	BTN-TEA	1	2	2,5	-	0,5	30	1200	4,93
	3	BTN-TEA	1	2	2,2	-	0,8	30	1200	4,37
	4	BTN-TEA	1	2	2,0	-	1,0	30	1200	3,67
	5	BTN-TEA	1	2	1,8	-	1,2	30	1200	3,27
	6	BTN-TEA	1	2	1,5	-	1,5	30	1200	2,67
22	1	BFN-TEA	1	2	3	-	-	32	1200	9,99
	2	BFN-TEA	1	2	3	-	-	40	1200	13,44
	3	BFN-TEA	1	2	3	-	-	50	1200	18,54
	4	BFN-TEA	1	2	3	-	-	60	1200	21,64
	5	BFN-TEA	1	2	3	-	-	70	1200	30,01
	6	BFN-TEA	1	2	3	-	-	80	1200	38,98
23	1	BXN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	4,67
	2	BXN-TEA	1	2	3	-	-	39	1200	5,89
	3	BXN-TEA	1	2	3	-	-	50	1200	7,73
	4	BXN-TEA	1	2	3	-	-	61	1200	9,98
	5	BXN-TEA	1	2	3	-	-	70	1200	12,70
	6	BXN-TEA	1	2	3	-	-	78	1200	15,94
24	1	BTN-TEA	1	2	3	-	-	21	1200	2,18
	2	BTN-TEA	1	2	3	-	-	30	1200	4,59
	3	BTN-TEA	1	2	3	-	-	40	1200	6,31
	4	BTN-TEA	1	2	3	-	-	46	1200	7,04
	5	BTN-TEA	1	2	3	-	-	55	1200	9,46
	6	BTN-TEA	1	2	3	-	-	67	1200	12,30
25	1	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	300	2,99
	2	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	600	5,15
	3	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	690	5,71
	4	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	900	7,66
	5	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1200	9,95
	6	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1500	10,08
	7	BFN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1800	12,38
26	1	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	300	1,85
	2	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	600	3,33
	3	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	900	5,46
	4	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1200	6,67
	5	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1500	7,90
	6	BXN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1800	9,03
27	1	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	300	0,95
	2	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	600	2,00
	3	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	900	4,17
	4	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1200	5,02
	5	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1500	6,15
	6	BTN-TEOHA	1	2	3	-	-	30	1800	7,25
28	1	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	300	1,79
	2	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	900	7,38
	3	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	1500	11,11
	4	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	3000	20,60
	5	BFN-TEA	5	10	3	-	-	30	4800	24,68
29	1	BFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	300	2,42

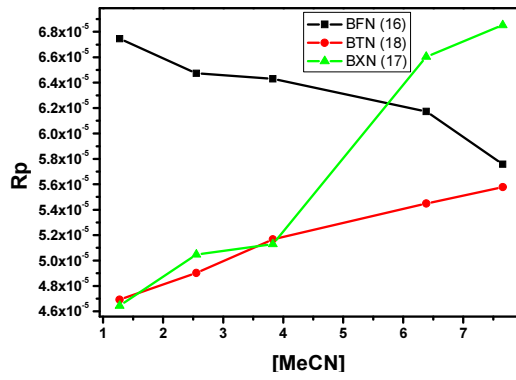
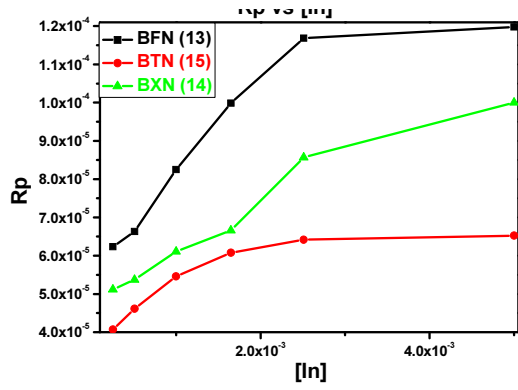
	2	BFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	900	6,59
	3	BFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	1500	12,93
	4	BFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	3000	17,20
	5	BFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	4800	21,55
30	1	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	300	3,03
	2	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	900	6,38
	3	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	1500	8,67
	4	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	2100	11,20
Π	M	Εκκινήτης Κετ.-αμίνη	C _{ΚΕΤ} mM	C _{αμ} mM	MMA ml	MeCN ml	benz ml	T °C	t (sec)	%μετατροπή Άξονας Y
	5	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	3000	15,83
	6	DBFN-TEA	2,5	5	3	-	-	30	4800	19,55
31	1	DBFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	300	1,82
	2	DBFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	900	5,86
	3	DBFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	1500	6,22
	4	DBFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	3000	11,65
	5	DBFN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	4800	17,82
32	1	FN-TEA	5	10	3	-	-	30	300	1,31
	2	FN-TEA	5	10	3	-	-	30	900	2,28
	3	FN-TEA	5	10	3	-	-	30	1500	5,73
	4	FN-TEA	5	10	3	-	-	30	3000	12,22
	5	FN-TEA	5	10	3	-	-	30	4800	16,66
33	1	FN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	300	0,62
	2	FN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	900	2,91
	3	FN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	1500	3,81
	4	FN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	3000	6,31
	5	FN-TEA	3,25	6,50	3	-	-	30	4800	13,54

Π: αριθμός πειράματος, M: αριθμός μέτρησης, C_{ΚΕΤ}: συγκέντρωση κετόνης, C_{αμ}: συγκέντρωση αμίνης, MMA: όγκος MMA, MeCN: όγκος ακετονιτριλίου, benz: όγκος βενζολίου, T: θερμοκρασία, t: χρόνος ακτινοβολήσης, %μετατρ.: ποσοστιαία μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές (m_{pol}/m_{mon}), αντιστοιχεί στον άξονα Y των διαγραμμάτων μετατροπής προς την εκάστοτε μεταβλητή

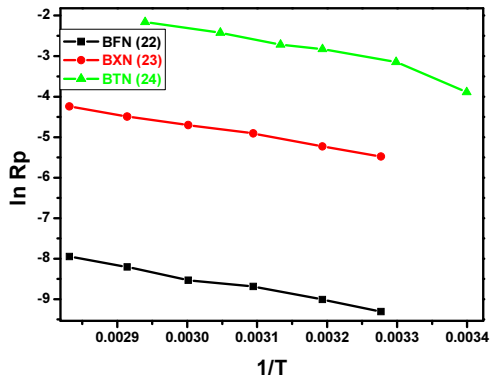
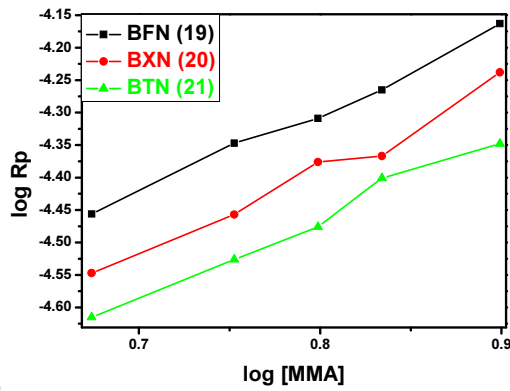
Στα διαγράμματα που ακολουθούν, ο αριθμός του κάθε πειράματος ταυτίζεται με τον αντίστοιχο του παραπάνω Πίνακα. Ο άξονας X αντιστοιχεί στη μεταβλητή του συστήματος που μελετάται και οι τιμές του αναγράφονται στον παραπάνω Πίνακα με **έντονη γραμματοσειρά**, ενώ ο άξονας Y αντιστοιχεί στην **ποσοστιαία μετατροπή** (τελευταία στήλη του παραπάνω Πίνακα) ή στην Rp.



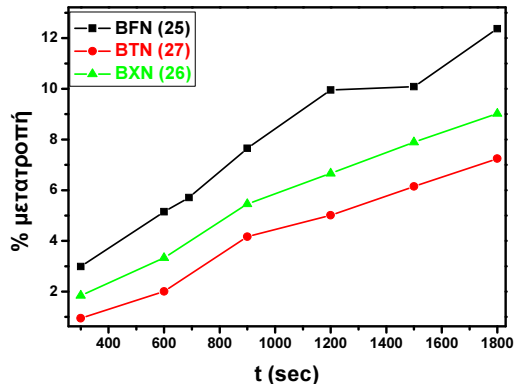
Εικόνα 190: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 1-12



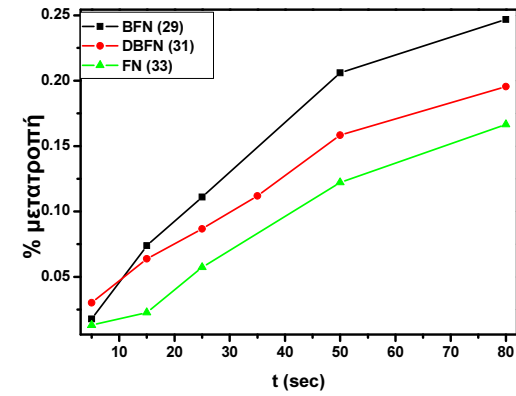
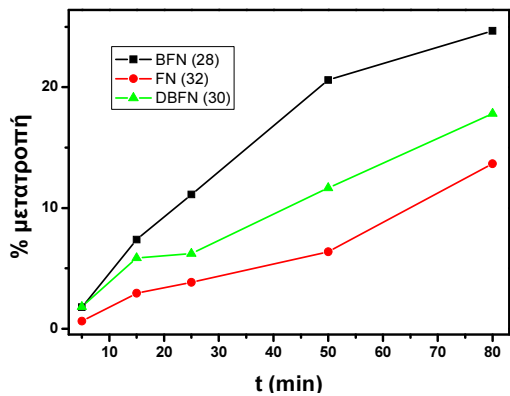
Εικόνα 191: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 13-18



Εικόνα 192: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 19-24



Εικόνα 193: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 25-27



Εικόνα 194: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 28-33

5. Παράρτημα

5.1. Κατάλογος αντιδράσεων

αντίδραση 1: η βασική αντίδραση της φωτοσύνθεσης	1
αντίδραση 2: Διμερισμός της θυμίνης ^[6]	2
αντίδραση 3: Α) δομή της ρετινόλης και Β) ισομερείωση της trans-ρετινόλης	2
αντίδραση 4: Αντίδραση πολυμερισμού του MMA	3
αντίδραση 5: περιγραφή του πειραματικού σχεδιασμού, με βάση το μηχανισμό του φωτοπολυμερισμού (με μαύρο: τεχνικές με τις οποίες μελετάται το αντίστοιχο στάδιο της αντίδρασης, με κόκκινο: παράγοντες που αυξάνουν της φωτοεκκινητική ικανότητα)	6
αντίδραση 6: αλληλεπίδραση αποσβέστη-ευαισθητοποιητή	19
αντίδραση 7: σχηματισμός διμερών βασικής κατάστασης	19
αντίδραση 8: σχηματισμός διαμερών	19
αντίδραση 9: σχηματισμός διεγερμένων συμπλόκων	20
αντίδραση 10: T-T annihilation	21
αντίδραση 11: αυτοαπόσβεση της τριπλής κατάστασης	21
αντίδραση 12: μεταφορά ενέργειας	21
αντίδραση 13: φωτοχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου	22
αντίδραση 14: Αντίδραση α-διάσπασης	34
αντίδραση 15: α-διάσπαση της 2-φαινοξυ-1,2-διφαινολοισθανόνης	34
αντίδραση 16: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Yang	35
αντίδραση 17: [2+2] κυκλοπροσθήκη του νορβορνεπίου στη βενζοφαινόνη	35
αντίδραση 18: ο μηχανισμός του φωτοισομερισμού κετονών	35
αντίδραση 19: αντίδραση σχηματισμού κετυλικών ριζών	36
αντίδραση 20: Αντιδράσεις κετυλικής ρίζας	37
αντίδραση 21: ενδομοριακή μικτή σύζευξη κετυλικής ρίζας	37
αντίδραση 22: αντίδραση φωτοδιάσπασης ενός β-κετοεστέρα	37
αντίδραση 23: στερεοεκλεκτική σύνθεση δεκαδρό-1H-κυκλοπεντα[α]πενταλενολών	38
αντίδραση 24: το πρώτο στάδιο της φωτοαναγωγής	38
αντίδραση 25: το δεύτερο στάδιο της φωτοαναγωγής	39
αντίδραση 26: το τρίτο στάδιο της φωτοαναγωγής	39
αντίδραση 27: Το τελικό στάδιο της φωτοαναγωγής	40
αντίδραση 28: φωτοεκκινητές τύπου I και II	49
αντίδραση 29: ο μηχανισμός της εκκίνησης φωτοπολυμερισμού	51
αντίδραση 30: συνθετική πορεία για τα παράγωγα της ξανθόνης	54
αντίδραση 31: συνθετική πορεία για τα παράγωγα της φλουορενόνης	54
αντίδραση 32: διβεζυλίωση ξανθενίου	55
αντίδραση 33: εναλλακτική συνθετική πορεία διβενζοϋλιωμένων προϊόντων	55
αντίδραση 34: συνθετική πορεία παρασκευής της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης μέσω διφαινόλομεθανίου	56
αντίδραση 35: συνθετική πορεία παρασκευής της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης μέσω της p-βρώμοβενζοφαινόνης	56
αντίδραση 36: αντίδραση φωτοοξειδωσής ριζών από το O ₂	129
αντίδραση 37: μηχανισμός του φωτοπολυμερισμού, στάδια εκκίνησης-διάδοσης	130
αντίδραση 38: αντιδράσεις τερματισμού του ριζικού αλυσιδωτού φωτοπολυμερισμού	131
αντίδραση 39: νόμος ταχύτητας της αντίδρασης πολυμερισμού	131

5.2. Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: δομή και ονομασία των ενώσεων που μελετήθηκαν	4
Εικόνα 2: Η δομή της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης ως προς τα χρωμοφόρα της βενζοφαινόνης και τη φλουορενόνης	7
Εικόνα 3: το διάγραμμα Jablonski ^[64]	13
Εικόνα 4: Σύγκριση μεταφοράς φορτίου (πάνω σχήμα)-μεταφοράς ενέργειας (κάτω) ^[77]	23
Εικόνα 5: τυπική διάταξη μίας συσκευής laser παλμικής φωτόλυσης	25
Εικόνα 6: Το κινητικό ίχνος ενός τυπικού διεγερμένου ενδιάμεσου.	27
Εικόνα 7: Δισδιάστατο φάσμα laser flash photolysis. Κάθε διαφορετικό γεωμετρικό σχήμα ανταποκρίνεται σε διαφορετικό χρονικό παράθυρο.	28
Εικόνα 8: απεικόνιση των C.I.P. και S.S.I.P. διαμορφώσεων ενός ζεύγους ιόντων. Οι γκρι σφαίρες απεικονίζουν μόρια του διαλύτη	44
Εικόνα 9: δομή παραπροϊόντων φωτοαναγωγής της βενζοφαινόνης από ισοπροπανόλη	45
Εικόνα 10: εμπορικά διαθέσιμα ακρυλικά υλικά	47
Εικόνα 11: δομή ορισμένων εμπορικών ακρυλικών μονομερών	48
Εικόνα 12: εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα που περιέχουν PMMA	48
Εικόνα 13: δομή της 2-βενζοϋλοξανθόνης. Η βενζοϋλο-ομάδα είναι ικανή να περιστραφεί κατά 360°	57
Εικόνα 14: η δομή των σταθερότερων διαμορφομερών της BXN	58
Εικόνα 15: η δομή των διαμορφομερών ελάχιστης ενέργειας (τοπικά ελάχιστα) της DBFN ...	58
Εικόνα 16: το ενεργειακό διάγραμμα των χαμηλότερων ηλεκτρονιακών σταθμών της φλουορενόνης ^[138, 340, 349]	62
Εικόνα 17: το ενεργειακό διάγραμμα των χαμηλότερων διεγερμένων σταθμών της ξανθόνης ^[131, 350-354]	63
Εικόνα 18: προσομοίωση του φάσματος απορρόφησης της BFN (πάνω διάγραμμα) σε σύγκριση με τα πειραματικά σε MeCN (μεσαίο) και κυκλοεξάνιο (κάτω διάγραμμα)	67
Εικόνα 19: φάσμα φθορισμού της BFN σε CH ₃ CN υπό ατμόσφαιρα O ₂ με λ _{exc} =377 nm	68
Εικόνα 20: απόσβεση του φθορισμού της BFN από την TEA (αριστερά) και υπολογισμός της κ _{q,s} (δεξιά)	69
Εικόνα 21: σύγκριση φασμάτων απορρόφησης των ενώσεων σε CH ₃ CN.	70
Εικόνα 22: Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε MeCN, υπό N ₂	77
Εικόνα 23: κινητικό ίχνος στα 360, 315 και 470 nm για τη BFN, σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N ₂	78
Εικόνα 24: Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε MeCN, υπό O ₂	78
Εικόνα 25: επίδραση της προσθήκης αποσβέστη στην κινητική της τριπλής κατάστασης και δομή του ισοπρενίου (δεξιά)	79
Εικόνα 26: υπολογισμός της κ _{qT} της BFN μετά από προσθήκη ισοπρενίου σε MeCN	80
Εικόνα 27: το διάγραμμα kobs vs δόση παλμού laser για τη BFN σε MeCN υπό N ₂	81
Εικόνα 28: δομή του περιλενίου.	82
Εικόνα 29: Η απορρόφηση της τριπλής της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης μετά από τον κορεσμό.	83
Εικόνα 30: Οι μετρήσεις A ₁ A ₂ και A ₃ για την 2-βενζοϋλοφλουορενόνη	84
Εικόνα 31: υπολογισμός του ε _T με τη μέθοδο G.S.D.	86
Εικόνα 32: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερα) και της τριπλής κατάστασης της BFN (δεξιά)	90
Εικόνα 33: διάγραμμα ηλεκτρονιακής πυκνότητας του HOMO τροχιακού της T ₁ της BFN	91
Εικόνα 34: φάσμα απορρόφησης LFP της BXN σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N ₂ (αριστερά) και O ₂ (δεξιά)	93
Εικόνα 35: φάσμα LFP της BXN σε κυκλοεξάνιο υπό ατμόσφαιρα N ₂ (αριστερά) και σύγκριση των κινητικών προφίλ στα 325 nm σε MeCN και C ₆ H ₁₂ (δεξιά)	93
Εικόνα 36: φάσμα LFP της BXN σε γρήγορο και αργό χρόνο αντίστοιχα	94
Εικόνα 37: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) και της τριπλής κατάστασης (δεξιά) της BXN	95
Εικόνα 38: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τριπλής κατάστασης της BXN	95
Εικόνα 39: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) και της τριπλής κατάστασης (δεξιά) της BTN	96
Εικόνα 40: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τριπλής κατάστασης της BXN	96

Εικόνα 41: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα N ₂	97
Εικόνα 42: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε C ₆ H ₁₂ υπό ατμόσφαιρα N ₂ (αριστερά) και σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα O ₂ (δεξιά)	97
Εικόνα 43: καταγραφή φάσματος εκπομπής της DBFN με LFP σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N ₂	98
Εικόνα 44: δομή της 2,7- διβενζοϋλοφλουορενόνης (Anti-Syn-E διαμορφομερές)	99
Εικόνα 45: κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας των σταθερότερων διαμορφομερών της τριπλής κατάστασης της DBFN	99
Εικόνα 46: φάσμα LFP της DBXN σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N ₂	100
Εικόνα 47: φάσμα απορρόφησης LFP της DBFN σε C ₆ H ₁₂ , υπό ατμόσφαιρα N ₂ σε γρήγορο (αριστερά) και σε αργό χρόνο (δεξιά)	101
Εικόνα 48: δομή της 2,7- διβενζοϋλοξανθόνης (Anti-Syn-anti διαμορφομερές)	102
Εικόνα 49: σύγκριση της δομής της βασικής (αριστερά) με την τριπλή κατάσταση (δεξιά) της DBXN	102
Εικόνα 50: υπολογισμός του k _{qT} και του k _{qFL} για την τριπλή κατάσταση της DBFN σε MeCN	103
Εικόνα 51: σύγκριση των κινητικών προφίλ στα 320 nm, παρουσία και απουσία TEA για την BFN, σε MeCN (αριστερά) και φάσμα LFP της BFN έπειτα από προσθήκη 1 mM τριαιθυλαμίνης (δεξιά)	104
Εικόνα 52: υπολογισμός της k _{q Triplet} του MMA στην περίπτωση της DBXN (k _q =5x10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹)	105
Εικόνα 53: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της BFN (μέθοδος: TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)	107
Εικόνα 54: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της BXN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)	108
Εικόνα 55: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της BTN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)	109
Εικόνα 56: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της DBFN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)	110
Εικόνα 57: προσομοίωση του διαγράμματος Jablonski της DBXN (TD-DFT-PBE1PBE 6-31G+d)	111
Εικόνα 58: μεταβολή της απορρόφησης διαλύματος BFN 5 mM, TEA 20 mM, σε βενζόλιο ως προς το χρόνο ακτινοβολήσης	116
Εικόνα 59: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής της BFN	117
Εικόνα 60: εξάρτηση της φ _{red} της BFN από τη συγκέντρωση της TEA	118
Εικόνα 61: εξάρτηση της φ _{red} της BFN από την πολικότητα του διαλύτη	118
Εικόνα 62: η εξέλιξη της αντίδρασης φωτοαναγωγής της BFN με χρωματογραφία TLC	119
Εικόνα 63: Σύγκριση των φασμάτων ¹³ C-NMR των προϊόντων φωτοαναγωγής της BFN, με την BFN	121
Εικόνα 64: Σύγκριση των φασμάτων ¹³ C-NMR της DBFN, με την DBF-OH	121
Εικόνα 65: Σύγκριση των φασμάτων ¹ H-NMR της DBFN, με την DBF-OH	122
Εικόνα 66: φάσμα ¹ H-NMR των προϊόντων φωτοαναγωγής της BXN, μετά από χρωματογραφία στήλης (απομόνωση μίας κηλίδας)	123
Εικόνα 67: ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου	128
Εικόνα 68: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση του συνεκκινητή.	133
Εικόνα 69: συσχέτιση της εξάρτησης της R _p και της φ _{RED} από τη συγκέντρωση της TEA....	134
Εικόνα 70: διάγραμμα ποσοστιαίας μετατροπής του μονομερούς προς το χρόνο ακτινοβολήσης για τη BXN (αριστερά) και τη BFN (δεξιά)	135
Εικόνα 71: πειραματικά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της R _p	135
Εικόνα 72: συγκριτική απεικόνιση των κλίσεων των διαγραμμάτων της ποσοστιαίας μετατροπής προς το χρόνο ακτινοβολήσης για όλους τους εκκινητές	136
Εικόνα 73: ταχύτητα πολυμερισμού χρησιμοποιώντας ως συνεκκινητή ΤΕΟΗΑ	137
Εικόνα 74: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση του μονομερούς	138
Εικόνα 75: εξάρτηση της R _p από τη συγκέντρωση του εκκινητή	139
Εικόνα 76: υπολογισμός της τάξης της αντίδρασης πολυμερισμού προς τον εκκινητή	140
Εικόνα 77: εξάρτηση της R _p από την πολικότητα του διαλύτη	141
Εικόνα 78: προσδιορισμός της E _a πολυμερισμού για τη BFN, BXN και τη BTN	142
Εικόνα 79: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH ₃ CN	157
Εικόνα 80: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο	157
Εικόνα 81: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH ₃ OH και βενζόλιο	157

Εικόνα 82: φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης σε CH ₃ CN και C ₆ H ₁₂	158
Εικόνα 83: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε CH ₃ CN.....	158
Εικόνα 84: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε κυκλοεξάνιο.....	158
Εικόνα 85: φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε βενζόλιο.....	159
Εικόνα 86: συνολικό φάσμα απορρόφησης της ξανθόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο.....	159
Εικόνα 87: φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο.....	159
Εικόνα 88: φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε βενζόλιο.....	160
Εικόνα 89: συνολικό φάσμα απορρόφησης της θειοξανθόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο..	160
Εικόνα 90: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε CH ₃ CN.....	160
Εικόνα 91: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη.....	161
Εικόνα 92: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε βενζόλιο.....	161
Εικόνα 93: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο.....	161
Εικόνα 94: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε CH ₃ CN.....	162
Εικόνα 95: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε κυκλοεξάνιο.....	162
Εικόνα 96: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε μεθανόλη.....	162
Εικόνα 97: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο.....	163
Εικόνα 98: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε CH ₃ CN.....	163
Εικόνα 99: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε κυκλοεξάνιο.....	163
Εικόνα 100: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε βενζόλιο.....	164
Εικόνα 101: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο.....	164
Εικόνα 102: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε CH ₃ CN.....	164
Εικόνα 103: φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη.....	165
Εικόνα 104: συνολικό φάσμα απορρόφησης της 2,7-διβενζοϋλοξανθόνης σε CH ₃ CN και κυκλοεξάνιο.....	165
Εικόνα 105: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης σε ακετονιτρίλιο και μεθανόλη.....	165
Εικόνα 106: φάσμα απορρόφησης της 2-βενζοϋλοθειοξανθόνης σε βενζόλιο και κυκλοεξάνιο.....	165
Εικόνα 107: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της BFN σε CH ₃ CN σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος.....	166
Εικόνα 108: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της DBFN σε CH ₃ CN υπό ατμόσφαιρα Ar.....	166
Εικόνα 109: φάσμα εκπομπής-διέγερσης της BTN σε CH ₃ CN υπό ατμόσφαιρα Ar.....	166
Εικόνα 110: BFN, TT, OD ₂₆₆ : 0,31, C: 7,2, I: 5,0, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	168
Εικόνα 111: BFN OD ₂₆₆ : 0,38, C: 8,4, I: 4,5, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	168
Εικόνα 112: BFN, TT OD ₂₆₆ : 0,31, C: 7,2, I: 5,0, A: O ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	168
Εικόνα 113: BFN OD ₂₆₆ : 0,40, C: 8,8, I: 4,5, A: O ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	169
Εικόνα 114: DBFN, TT, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, I: 5,0, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	169
Εικόνα 115: DBFN, TT, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121, I: 5,8, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	169
Εικόνα 116: DBFN, TT, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, I: 5,0, A: O ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	170
Εικόνα 117: DBFN, TT, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121, I: 5,8, A: O ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	170
Εικόνα 118: BXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,60, C:20,8 μM, I: 5,5, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	171
Εικόνα 119: BXN, TT, OD ₃₅₅ : 0,20, C:743 μM, I: 6,2, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	171
Εικόνα 120: BXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,50, C:16,8 μM, I: 5, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	171
Εικόνα 121: BXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,50, C:16,8 μM, I: 5, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	172
Εικόνα 122: BXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,50, C:16,8 μM, I: 2,7 A: O ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	172
Εικόνα 123: DBXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,46, C:49,5 μM, I: 2,5, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	172
Εικόνα 124: DBXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,46, C:49,5 μM, I: 2,9, A: O ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	173
Εικόνα 125: DBXN, TT, OD ₂₆₆ : 0,30, C:19,7 μM, I: 4,1, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	173
Εικόνα 126: BFN-fl OD: 0,31, C: 7,2, I: 1,5, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN και το κινητικό προφίλ του λ _{max}	174
Εικόνα 127: ΔBFN-fl OD: 0,31, C: 7,2, I: 1,5, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN και το κινητικό προφίλ του λ _{max}	174
Εικόνα 128: BFN, kin, OD: 0,31, C: 7,2, I:, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	175
Εικόνα 129: BFN, kin OD: 0,40, C: 8,8, I:, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	176
Εικόνα 130: κινητικό προφίλ της BFN σε κυκλοεξάνιο υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.....	176

Εικόνα 131: DBFN, kin, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	177
Εικόνα 132: DBFN, kin, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 131, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	177
Εικόνα 133: DBFN, kin, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: O ₂ , Δ: CH ₃ CN	178
Εικόνα 134: DBFN, kin, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 131, A: O ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	178
Εικόνα 135: BXN, kin, OD ₂₆₆ : 0,50, C:17,3 μM, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	179
Εικόνα 136: BXN, kin, OD ₃₅₅ : 0,20, C:743 μM, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	179
Εικόνα 137: κινητικό προφίλ της καταστροφής της τριπλής κατάστασης της 2-βενζοϋλοξανθόνης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.	180
Εικόνα 138: κινητικό προφίλ της καταστροφής της τριπλής κατάστασης της BXN σε C ₆ H ₁₂	181
Εικόνα 139: DBXN, kin, OD ₂₆₆ =0,46, C=49,5 μM, N ₂ , CH ₃ CN	181
Εικόνα 140: DBXN, kin, OD ₂₆₆ =0,46, C=49,5 μM, O ₂ , CH ₃ CN.....	182
Εικόνα 141: DBXN, kin, OD ₂₆₆ =0,30, C=19,7 μM, N ₂ , C ₆ H ₁₂	182
Εικόνα 142: BFN, ph, OD: 0,31, C: 7,2, I: A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	183
Εικόνα 143: : BFN,ph OD: 0,40, C: 8,8, I: A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	184
Εικόνα 144: DBFN, ph, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN (λ=480 nm).....	184
Εικόνα 145: DBFN, ph, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN (λ=285 nm).....	185
Εικόνα 146: DBFN, ph, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂ (λ=285 nm)	185
Εικόνα 147: DBFN, ph, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂ (λ=485 nm)	185
Εικόνα 148: BXN, ph, OD: 0,30, C:10,4, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	186
Εικόνα 149: DBXN, ph, OD ₂₆₆ =0,46, C=49,5 μM, N ₂ , CH ₃ CN (540 nm)	186
Εικόνα 150: DBXN, ph, OD ₂₆₆ =0,46, C=49,5 μM, N ₂ , CH ₃ CN (255 nm)	187
Εικόνα 151: BFN, TEA, OD: 0,60, C: 15,3, I:4,2, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	187
Εικόνα 152: BFN, TEA, kin, OD: 0,40, C: 8,8, I:3,8, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	188
Εικόνα 153: BFN, 1 mM TEA, TT, OD: 0,60, C: 15,3, I:4,2, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	188
Εικόνα 154: BFN, 5,5 mM TEA, TT, OD: 0,40, C: 8,8, I:3,8, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	188
Εικόνα 155: BFN, iso, OD: 0,31, C: 7,8, I:4,0, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	189
Εικόνα 156: απόσβεση της τριπλής κατάστασης και του φθορισμού της DBFN από την TEA	189
Εικόνα 157: DBFN, TEA, OD ₂₆₆ : 0,46, C: 12,9, I: 4,6, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	190
Εικόνα 158: DBFN, TEA, kin, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121,A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	190
Εικόνα 159: DBFN, TEA, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 121,A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	191
Εικόνα 160: DBFN, iso, kin OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	191
Εικόνα 161: DBFN, iso, OD ₂₆₆ : 0,47, C: 13,8, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	192
Εικόνα 162: BΞN, TEA, kin, OD: 0,20, C: 743, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	193
Εικόνα 163: BΞN, TEA 0,29 mM, OD ₂₆₆ : 0,30, C: 10,4, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	193
Εικόνα 164: BΞN, TEA 6,35 mM, OD ₃₅₅ : 0,20, C: 743, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	193
Εικόνα 165: BXN, iso, OD: 0,50, C: 17,3, I:5,4, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	194
Εικόνα 166: : BΞN, MMA 1,95 mM, OD ₂₆₆ : 0,30, C: 10,4, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	195
Εικόνα 167: DBXN, TEA, kin OD ₂₆₆ =0,30, C=32,3 μM, N ₂ , CH ₃ CN	195
Εικόνα 168: DBXN, TEA, OD ₂₆₆ =0,30, C=32,3 μM, N ₂ , CH ₃ CN.....	196
Εικόνα 169: DBXN, iso, kin OD ₂₆₆ =0,31, C=33,1 μM, N ₂ , CH ₃ CN	196
Εικόνα 170: κινητικά προφίλ μετά από προσθήκη περιλενίου	197
Εικόνα 171: κινητικό προφίλ του λ _{max} της τριπλής κατάστασης του περιλενίου	198
Εικόνα 172: κινητικό προφίλ στο λ _{max} του περιλενίου μετά από μεταφορά ενέργειας από βενζοφαινόνη.....	198
Εικόνα 173: κινητικά προφίλ για τον υπολογισμό της Φ _T της BFN.....	198
Εικόνα 174: διαγράμματα φωτονικότητας για την BFN και την BP αντίστοιχα	199
Εικόνα 175: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,40, C: 10,2, I:2,2, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN	200
Εικόνα 176: σχηματισμός της τριπλής κατάστασης του περιλενίου	200
Εικόνα 177: μετρήσεις A1-3 για τη BFN σε κυκλοεξάνιο	200
Εικόνα 178: διαγράμματα φωτονικότητας για την BFN και την NP αντίστοιχα.....	201
Εικόνα 179: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,40, C: 10,2, I:2,2, A: N ₂ , Δ: CH ₃ CN.....	201
Εικόνα 180: BFN, 29,5μM Per, OD: 0,30, C: 6,6, I:2,5, A: N ₂ , Δ: C ₆ H ₁₂	202
Εικόνα 181: υπολογισμός του ε _T μέσω της μεθόδου gsd για την BFN σε ακετονιτρίλιο	202
Εικόνα 182: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ _T της DBFN σε MeCN	203
Εικόνα 183: υπολογισμός της Φ _T για τη DBFN σε κυκλοεξάνιο	203
Εικόνα 184: υπολογισμός του ε _T της DBFN με τη μέθοδο gsd.....	204
Εικόνα 185: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ _T της BXN σε MeCN	204
Εικόνα 186: υπολογισμός του ε _T της BXN με τη μέθοδο gsd σε CH ₃ CN	205
Εικόνα 187: μετρήσεις για τον υπολογισμό της Φ _T της DBXN σε MeCN	205

Εικόνα 188: υπολογισμός του ϵ_T της DBXN με τη μέθοδο gsd σε CH_3CN	206
Εικόνα 189: πειραματική διάταξη πειραμάτων φωτοαναγωγής και φωτοπολυμερισμού.....	207
Εικόνα 190: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 1-12	213
Εικόνα 191: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 13-18	214
Εικόνα 192: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 19-24	214
Εικόνα 193: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 25-27	214
Εικόνα 194: αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού 28-33	214
Εικόνα 195: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης	223
Εικόνα 196: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2-βενζοϋλοφλουορενόνης (αρωματική περιοχή)	223
Εικόνα 197: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης	223
Εικόνα 198: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2,7-διβενζοϋλοφλουορενόνης (αρωματική περιοχή).....	224
Εικόνα 199: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2-βενζοϋλοξανθόνης	224
Εικόνα 200: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της 2-βενζοϋλοξανθόνης (αρωματική περιοχή).....	224
Εικόνα 201: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBXN σε CDCl_3	225
Εικόνα 202: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBXN σε CDCl_3 (περιοχή 7-9ppm)	225
Εικόνα 203: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του BTA σε CDCl_3	225
Εικόνα 204: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BTN σε CDCl_3	226
Εικόνα 205: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BTN σε CDCl_3 (περιοχή 9-7ppm)	226
Εικόνα 206: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3	226
Εικόνα 207: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 8,5-5,5ppm)	227
Εικόνα 208: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3	227
Εικόνα 209: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3	227
Εικόνα 210: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 8,5-5,5 ppm)	228
Εικόνα 211: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BFN σε DMSO-d^6	229
Εικόνα 212: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BFN σε DMSO-d^6 (περιοχή 120-150ppm)	229
Εικόνα 213: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3	229
Εικόνα 214: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3 (περιοχή 150-120ppm)	230
Εικόνα 215: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3 σύγκριση με το φάσμα $^{13}\text{C-DEPT-135}$..	230
Εικόνα 216: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BXN σε DMSO-d^6	230
Εικόνα 217: σύγκριση φασμάτων Φάσμα ^{13}C και $^{13}\text{C DEPT-135}$ της BXN σε DMSO-d^6	231
Εικόνα 218: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBXN σε CDCl_3	231
Εικόνα 219: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT-135}$ της DBXN σε CDCl_3	231
Εικόνα 220: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BTN σε CDCl_3	232
Εικόνα 221: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της BTN σε CDCl_3	232
Εικόνα 222: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3	232
Εικόνα 223: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3	233
Εικόνα 224: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3	233
Εικόνα 225: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 150-115ppm).....	233
Εικόνα 226: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της BF-OH σε CDCl_3	234
Εικόνα 227: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3	234
Εικόνα 228: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της DBF-OH σε CDCl_3	234
Εικόνα 229: φάσμα IR της BFN (KBr pellet).....	235
Εικόνα 230: φάσμα IR της BXN (KBr pellet).....	235
Εικόνα 231: φάσμα IR της BTN (KBr pellet).....	235
Εικόνα 232: φάσμα IR της DBFN (KBr pellet)	235
Εικόνα 233: φάσμα IR της BF-OH(KBr pellet).....	235
Εικόνα 234: φάσμα IR της $(\text{BF-OH})_2$ (KBr pellet)	235
Εικόνα 235: φάσμα HR-MS της BFN.....	236
Εικόνα 236: φάσμα HR-MS της BXN	236
Εικόνα 237: φάσμα HR-MS της BTN.....	236
Εικόνα 238: φάσμα HR-MS της DBFN	236
Εικόνα 239: φάσμα HR-MS της DBXN.....	236
Εικόνα 240: φάσμα HR-MS της TA	236
Εικόνα 241: φάσμα CV της BFN.....	237
Εικόνα 242: φάσμα CV της BTN.....	237
Εικόνα 243: φάσμα CV της DBFN.....	237
Εικόνα 244: φάσμα CV της DBXN.....	237
Εικόνα 245: φάσμα CV της BXN	237

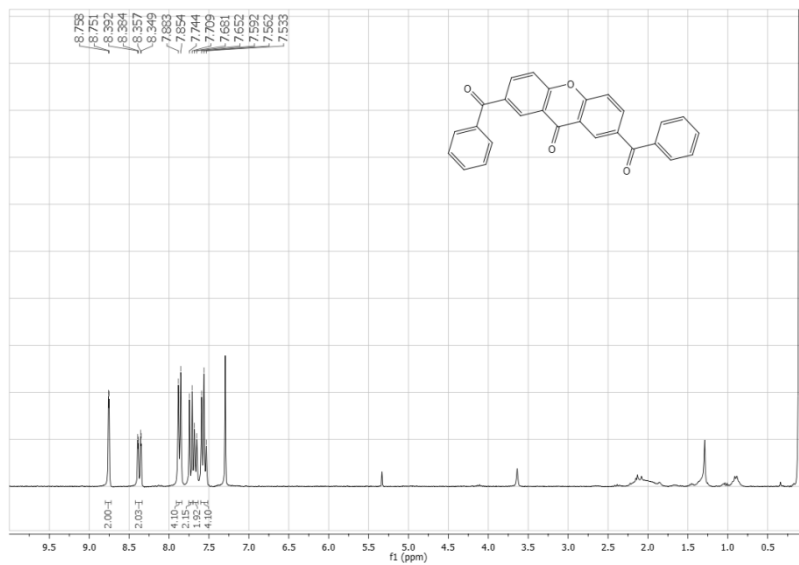
5.3. Κατάλογος εξισώσεων

Εξίσωση 1: ενέργεια διέγερσης ενός ηλεκτρονίου από την βασική του κατάσταση σε μία διεγερμένη (E_0)	11
Εξίσωση 2: ο νόμος Lambert-Beer	11
Εξίσωση 3: ορισμός της κβαντικής απόδοσης	17
Εξίσωση 4: νόμος ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης	21
Εξίσωση 5: συνολικός νόμος ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης	21
Εξίσωση 6: Η εξίσωση Rehm-Weller	22
Εξίσωση 7: ορισμός της οπτικής πυκνότητας σε χρόνο 0 και χρόνο t μετά από τον παλμό ..	28
Εξίσωση 8: μαθηματική έκφραση της ΔOD	28
Εξίσωση 9: Η σχέση Arrhenius	29
Εξίσωση 10: Η συναρτησιακή εξίσωση της B3LYP μεθοδολογίας	30
Εξίσωση 11: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού ζεύγους ριζών	41
Εξίσωση 12: επίδραση ενός αποσβέστη στη σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής μίας κετόνης	80
Εξίσωση 13: μεταβολή της απορρόφησης ενός ενδιαμέσου ως προς το χρόνο	80
Εξίσωση 14: μεταβολή της συγκέντρωσης της τριπλής κατάστασης της BF ως προς το χρόνο	80
Εξίσωση 15: ανάλυση της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας καταστροφής της τριπλής κατάστασης	81
Εξίσωση 16: ανάλυση των σταθερών ταχύτητας πρώτης τάξης	81
Εξίσωση 17: υπολογισμός του χρόνου ζωής της τριπλής κατάστασης	81
Εξίσωση 18: προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού τριπλής μέσω του περιληνίου	84
Εξίσωση 19: υπολογισμός της Φ_T μέσω περιληνίου	84
Εξίσωση 20: υπολογισμός της Φ_T μέσω περιληνίου	85
Εξίσωση 21: Η μεταβολή της οπτικής πυκνότητας σε ένα μήκος κύματος λ , στην περίπτωση που το μόνο αποτέλεσμα της διέγερσης είναι η μετάβαση $S_0 \rightarrow T_1$	86
Εξίσωση 22: η απορρόφηση της βασικής κατάστασης στο φάσμα LFP	86
Εξίσωση 23: υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης με τη μέθοδο <i>ground state depletion</i>	87
Εξίσωση 24: πληθυσμιακή κατανομή Boltzmann	89
Εξίσωση 25: υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης σχηματισμού εκκινητικών ριζών	115
Εξίσωση 26: συσχέτιση ταχύτητας-κβαντικής απόδοσης φωτοαναγωγής	116
Εξίσωση 27: απαλοιφή του I_a κατά προσέγγιση, σε πυκνά διαλύματα	117
Εξίσωση 28: Η εξίσωση Rehm-Weller	124
Εξίσωση 29: υπολογισμός της ταχύτητας πολυμερισμού	132
Εξίσωση 30: Η εξίσωση Arrhenius	141
Εξίσωση 31: εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από την ενέργεια ενεργοποίησης	141

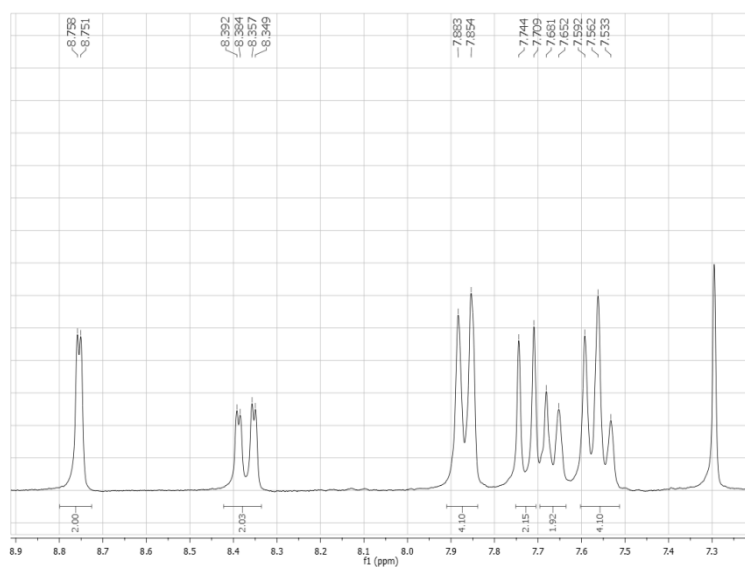
5.4. Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: μονομοριακές διεργασίες αποδιέγερσης ^[69, 75]	17
Πίνακας 2: κβαντική απόδοση και χρόνοι ζωής μονομοριακών διεργασιών αποδιέγερσης ^[69]	18
Πίνακας 3: Βασικότεροι τύποι πηγών laser	25
Πίνακας 4: μαθηματικές εκφράσεις της χρονικής εξέλιξης του ΔOD ενός ενδιαμέσου	28
Πίνακας 5: εξάρτηση του χαρακτήρα της τριπλής από το περιβάλλον	34
Πίνακας 6: Φάσμα απορρόφησης της φλουορενόνης (οι τιμές αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία)	61
Πίνακας 7: τα χαρακτηριστικά του φάσματος εκπομπής της φλουορενόνης	61
Πίνακας 8: φωτοχημικά χαρακτηριστικά της θειοξανθόνης	63
Πίνακας 9: το φάσμα απορρόφησης της βενζοφαινόνης	65
Πίνακας 10: σύνοψη των φασμάτων απορρόφησης	65
Πίνακας 11: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της FN	73
Πίνακας 12: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της XN	74

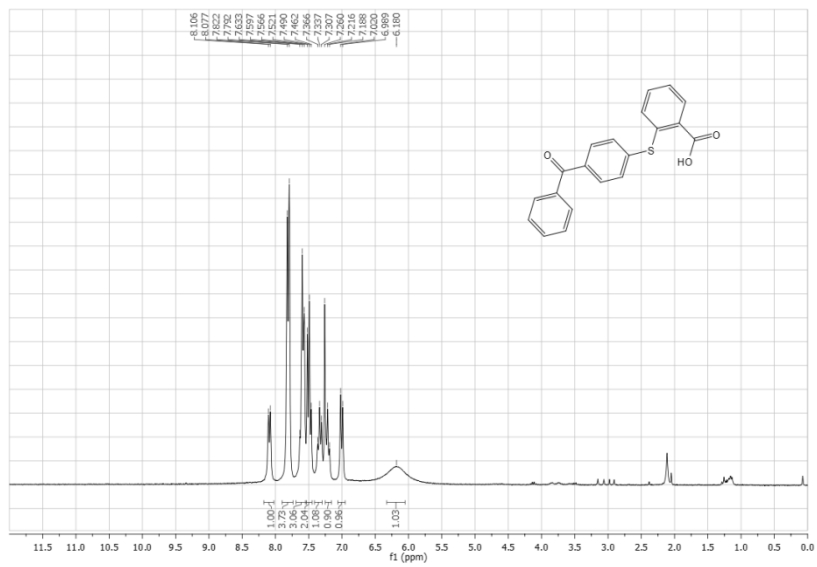
Πίνακας 13: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της TN.....	74
Πίνακας 14: βιβλιογραφικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BP.....	75
Πίνακας 15: πληθυσμιακή κατανομή των δικετονών στην anti και syn διαμόρφωση στην S_0	89
Πίνακας 16: πληθυσμιακή κατανομή των δικετονών στην anti και syn διαμόρφωση στην T_1 .	90
Πίνακας 17: αξιολόγηση των κβαντομηχανικών μεθόδων υπολογισμού της E_T	91
Πίνακας 18: υπολογισμός της ενέργειας της τριπλής κατάστασης (E_T).....	92
Πίνακας 19: σύγκριση της ενέργειας των έξι σταθερότερων διαμορφομερών της DBFN	99
Πίνακας 20: σύγκριση της ενέργειας των έξι σταθερότερων διαμορφομερών της DBXN	102
Πίνακας 21: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BFN	107
Πίνακας 22: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της BXN	108
Πίνακας 23: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της DBFN.....	110
Πίνακας 24: πειραματικά δεδομένα των φωτοφυσικών παραμέτρων της τριπλής κατάστασης της DBXN.....	111
Πίνακας 25: υπολογισμός της ΔG μεταφοράς φορτίου	125
Πίνακας 26: θεωρητικός υπολογισμός του ΔG μεταφοράς ηλεκτρονίου (ΔG_{ET})	126
Πίνακας 27: σύγκριση πειραματικού και θεωρητικού υπολογισμού της ΔG μεταφοράς ηλεκτρονίου.....	126
Πίνακας 28: τιμές R_p για τους υπό μελέτη εκκινητές	136
Πίνακας 29: σύνοψη των αποτελεσμάτων των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού	142
Πίνακας 30: πειραματικά αποτελέσματα καθοριστικών παραμέτρων για την αντίδραση φωτοπολυμερισμού	145
Πίνακας 31: κατάλογος πειραμάτων φωτοπολυμερισμού	209



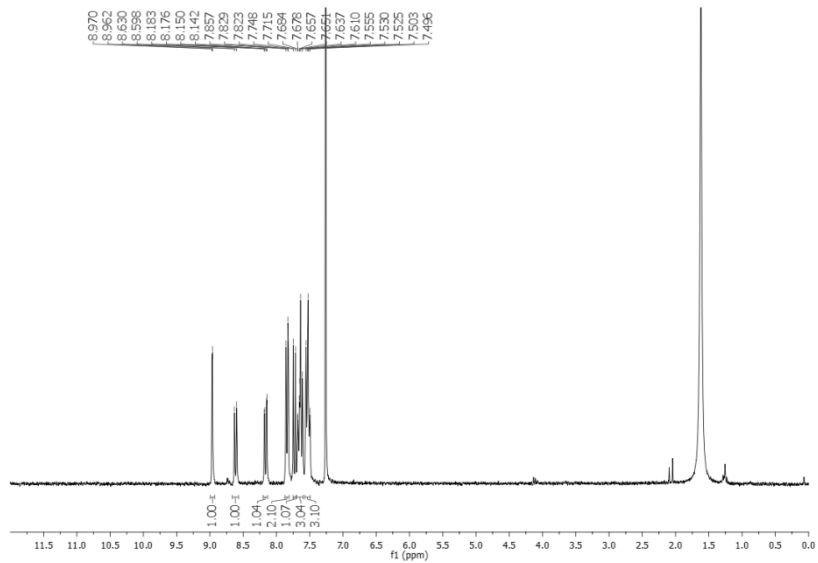
Εικόνα 201: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBXN σε CDCl_3



Εικόνα 202: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBXN σε CDCl_3 (περιοχή 7-9ppm)

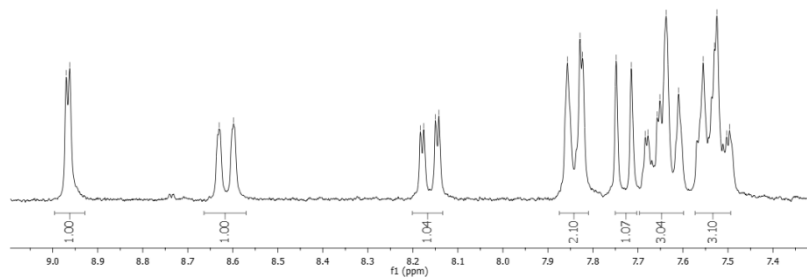


Εικόνα 203: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του BTA σε CDCl_3

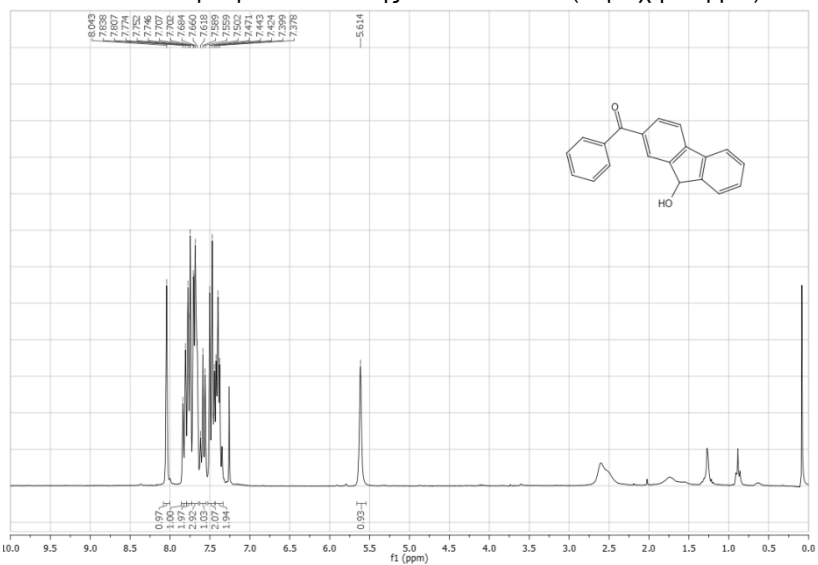


Εικόνα 204: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BTN σε CDCl_3

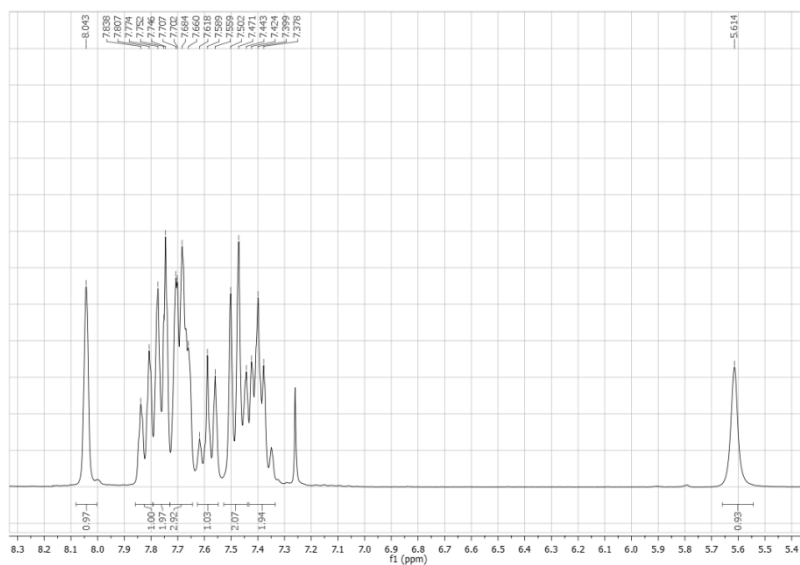
8.970 8.962 8.630 8.598 8.183 8.176 8.150 8.142 7.829 7.823 7.748 7.745 7.698 7.678 7.657 7.651 7.637 7.610 7.555 7.530 7.525 7.503 7.496



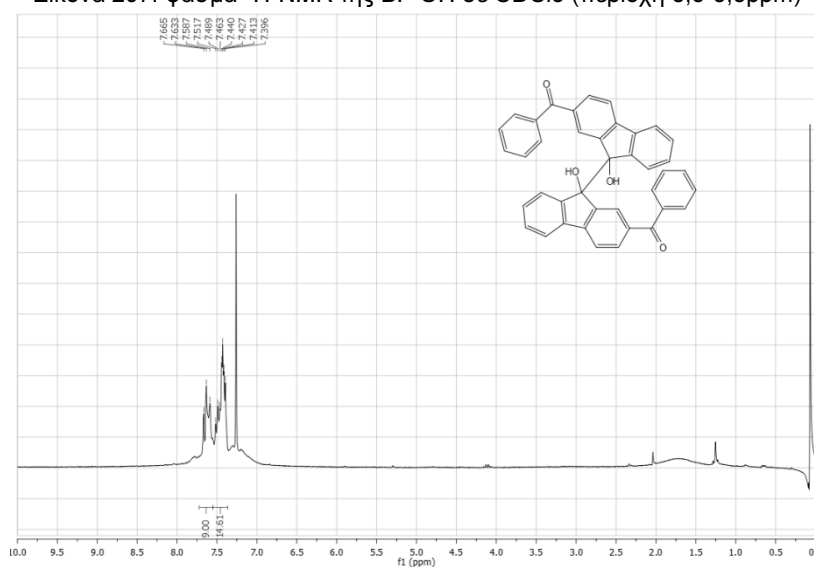
Εικόνα 205: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BTN σε CDCl_3 (περιοχή 9-7ppm)



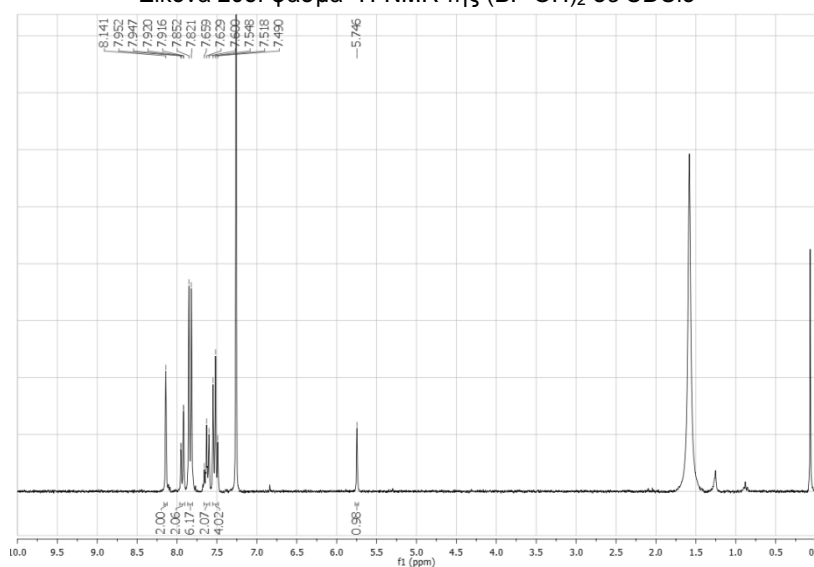
Εικόνα 206: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3



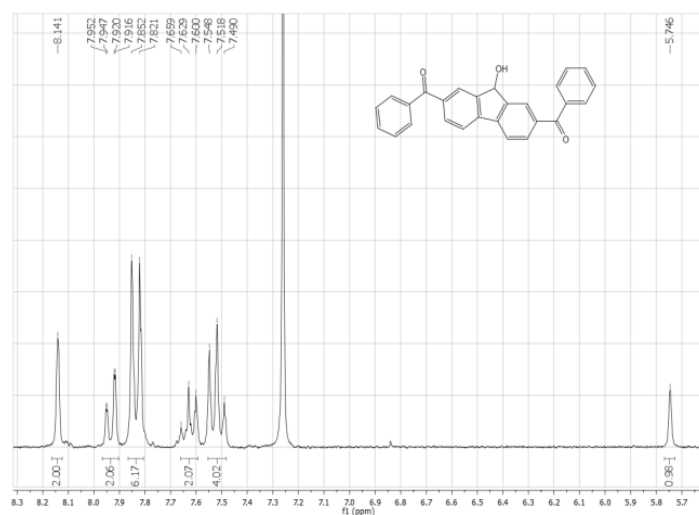
Εικόνα 207: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 8,5-5,5ppm)



Εικόνα 208: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3

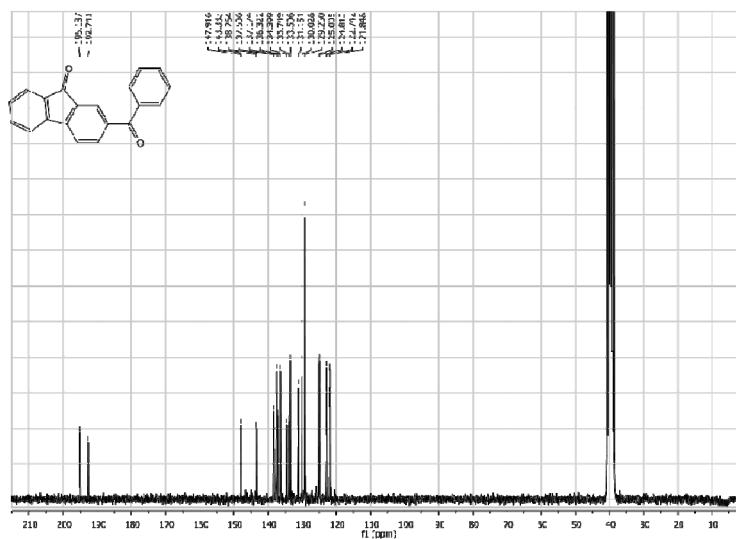


Εικόνα 209: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3

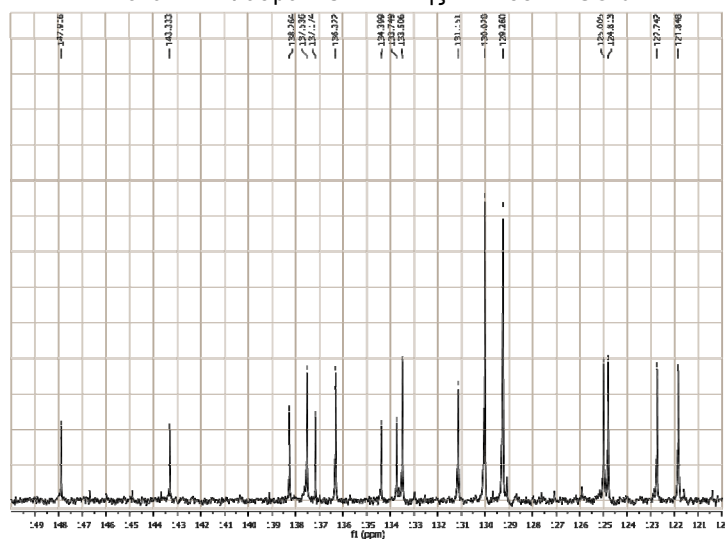


Εικόνα 210: φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 8,5-5,5 ppm)

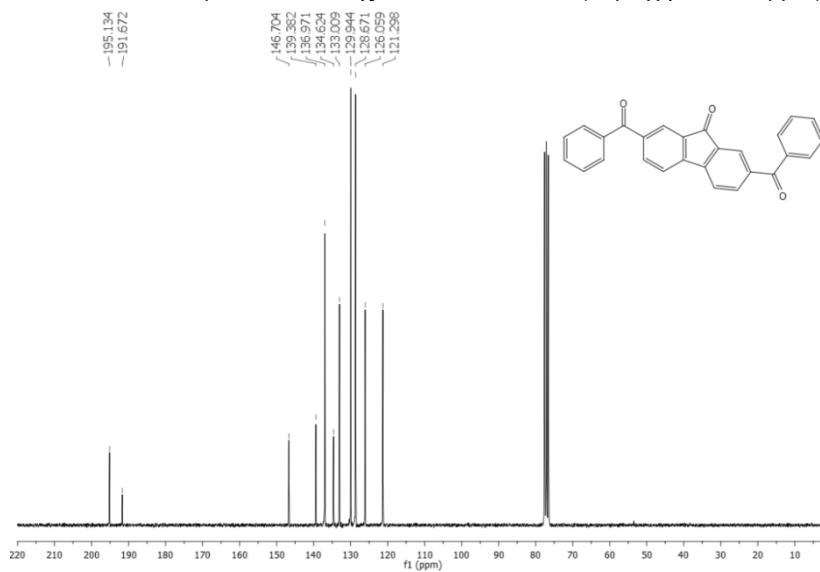
5.6. Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$



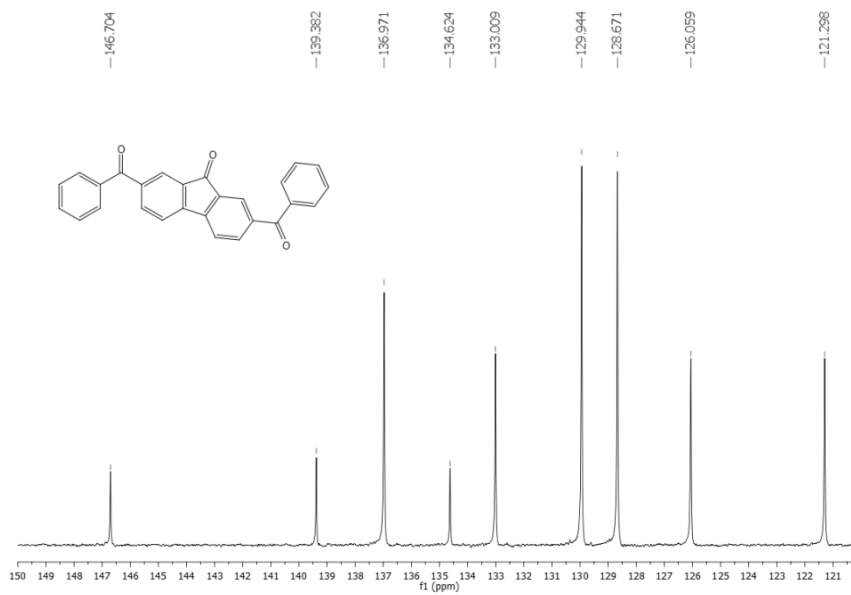
Εικόνα 211: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BFN σε DMSO-d^6



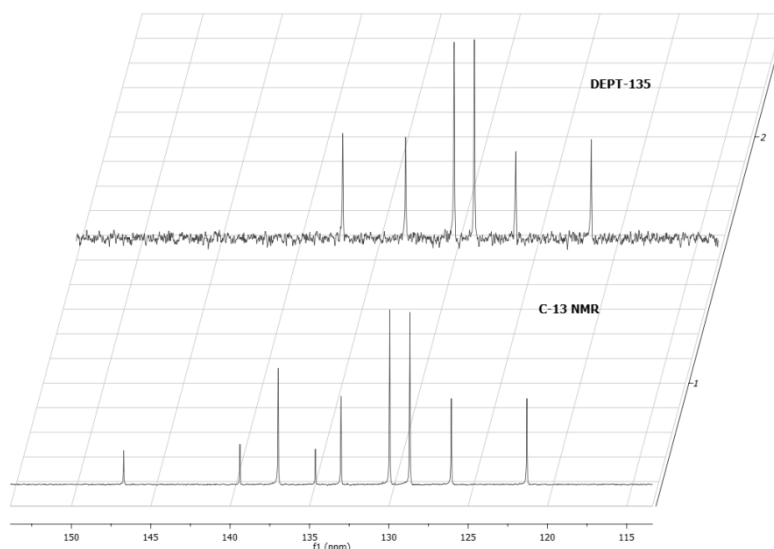
Εικόνα 212: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BFN σε DMSO-d^6 (περιοχή 120-150ppm)



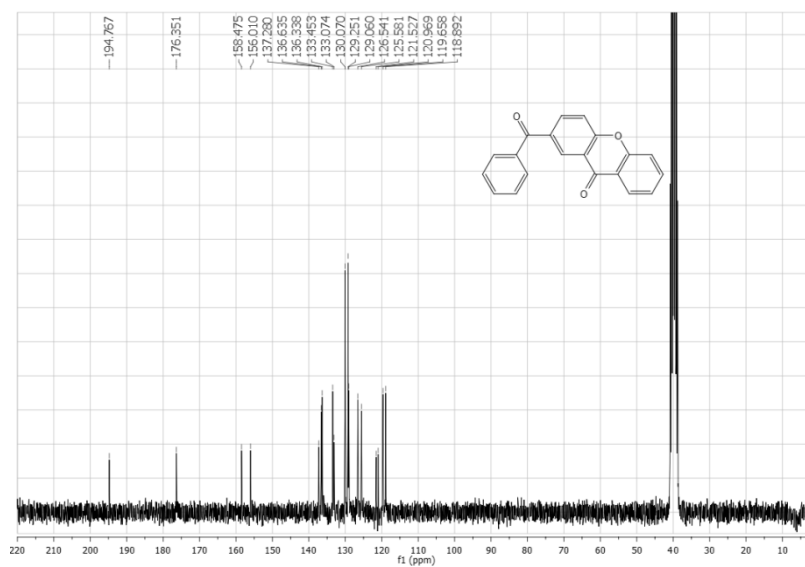
Εικόνα 213: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3



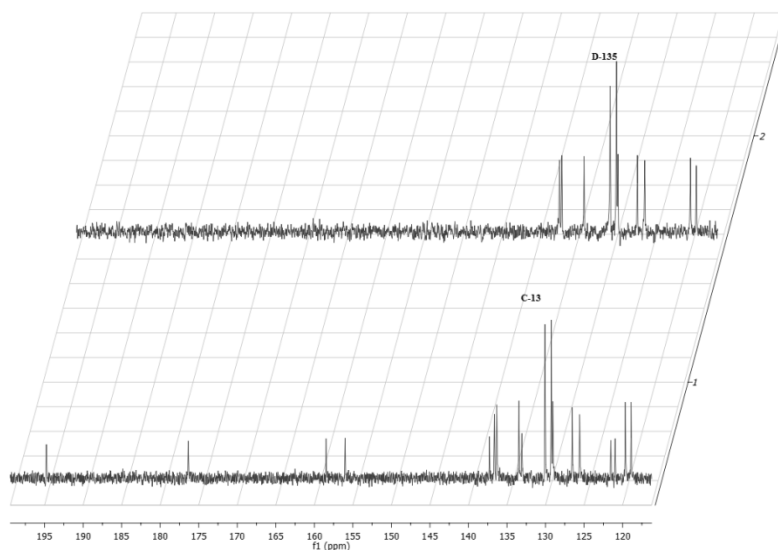
Εικόνα 214: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3 (περιοχή 150-120ppm)



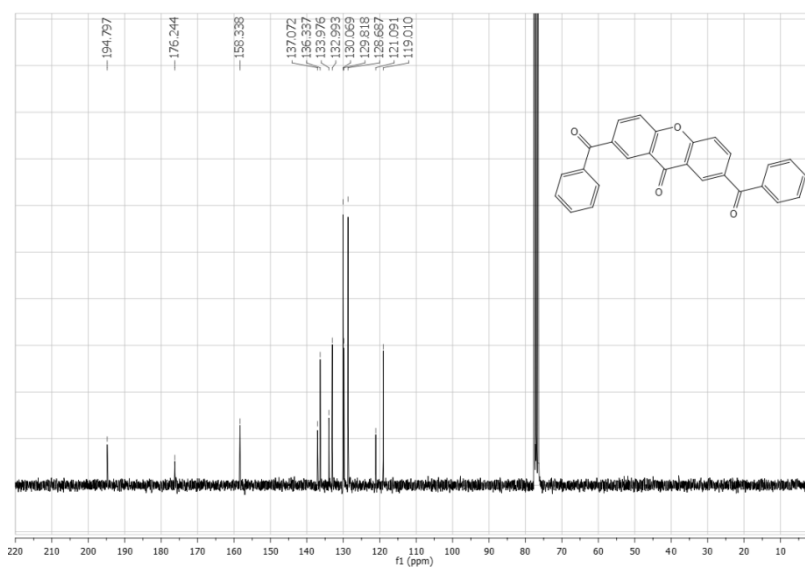
Εικόνα 215: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBFN σε CDCl_3 σύγκριση με το φάσμα $^{13}\text{C-DEPT-135}$



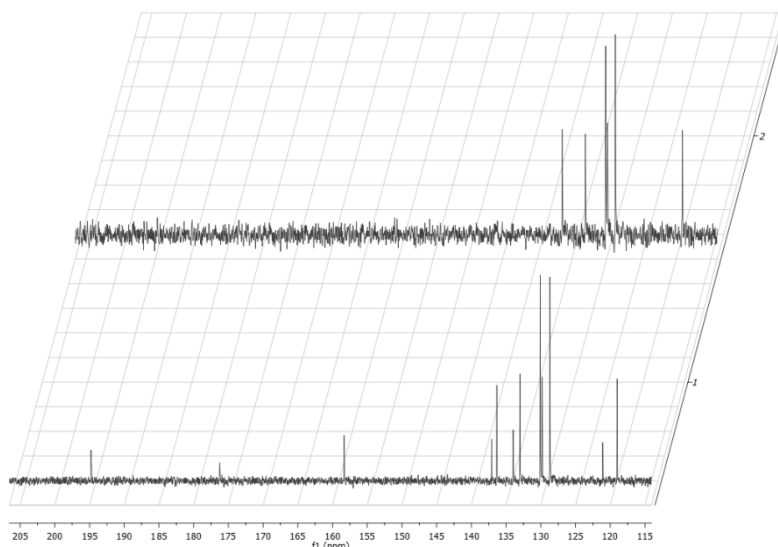
Εικόνα 216: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BXN σε DMSO-d_6



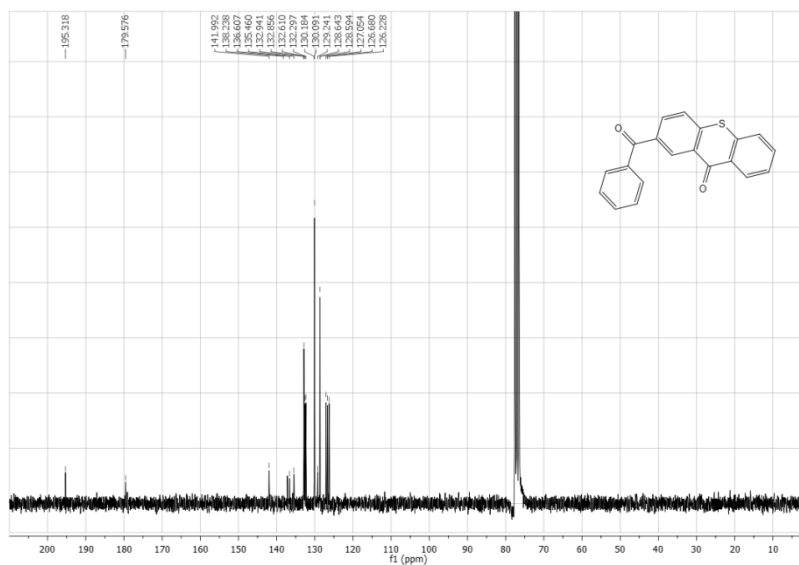
Εικόνα 217: σύγκριση φασμάτων Φάσμα ^{13}C και ^{13}C DEPT-135 της ΒΧΝ σε DMSO-d^6



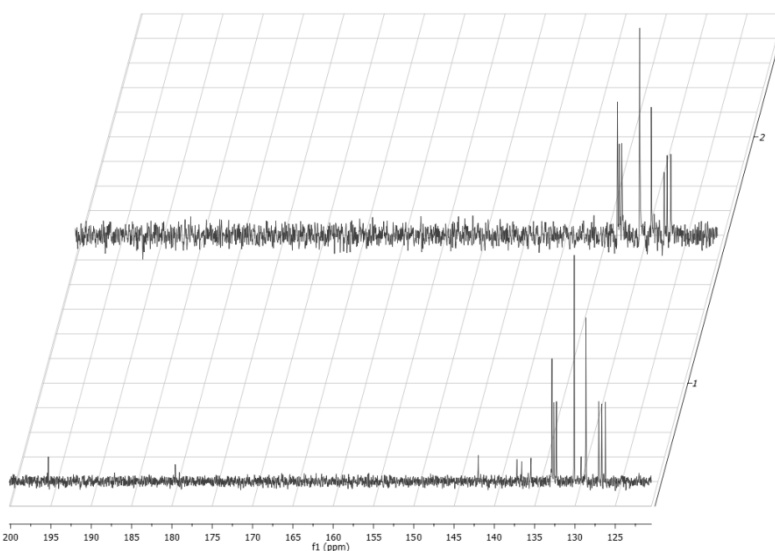
Εικόνα 218: φάσμα ^{13}C -NMR της DBXN σε CDCl_3



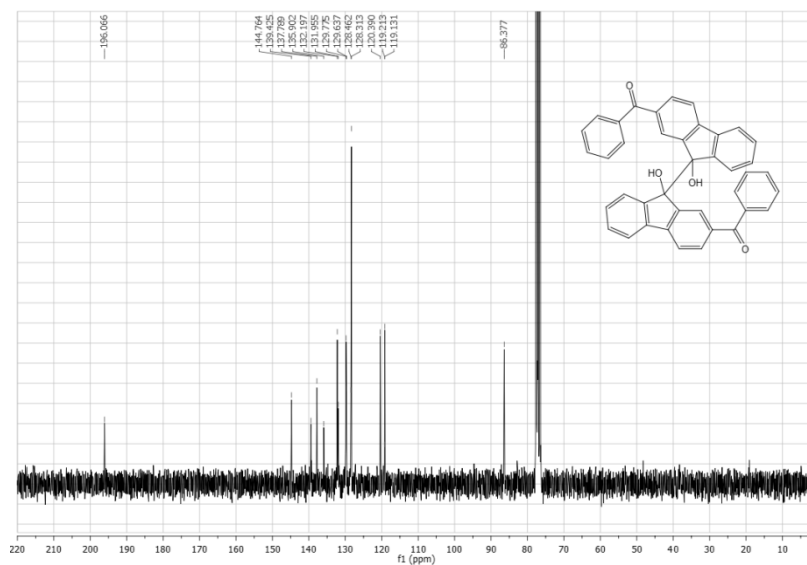
Εικόνα 219: σύγκριση φασμάτων ^{13}C -NMR και ^{13}C -DEPT-135 της DBXN σε CDCl_3



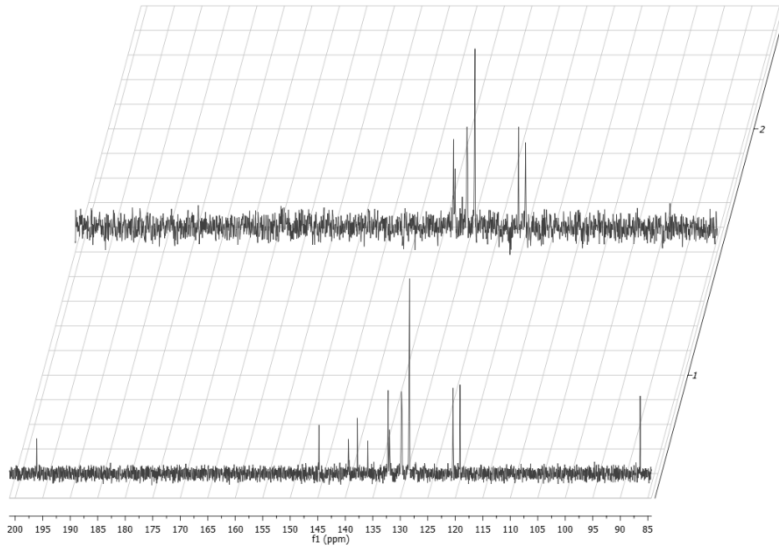
Εικόνα 220: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BTN σε CDCl_3



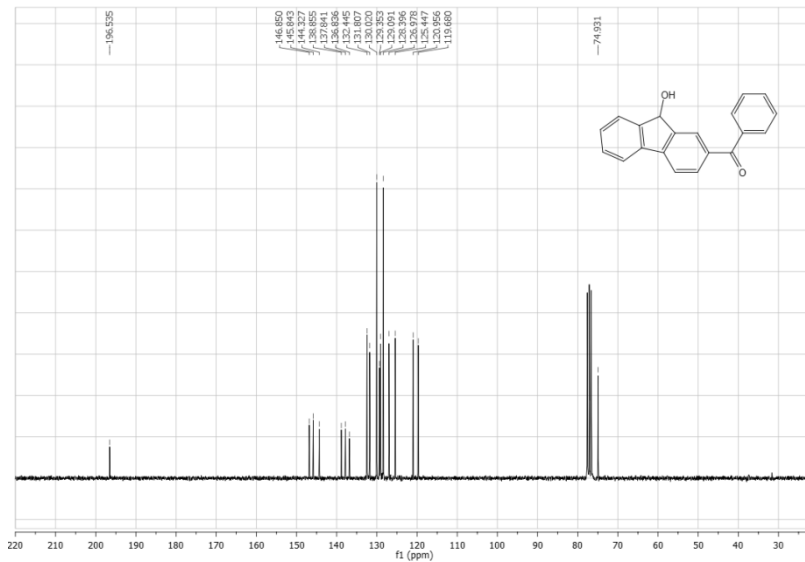
Εικόνα 221: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της BTN σε CDCl_3



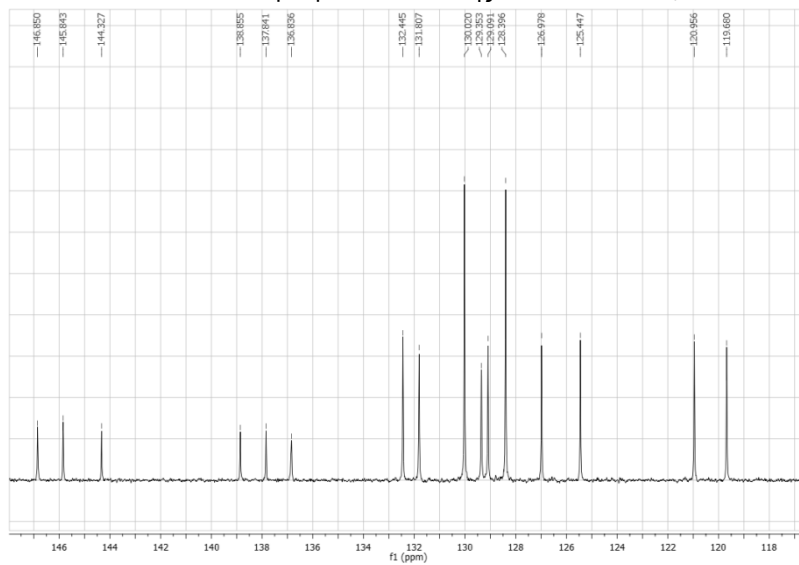
Εικόνα 222: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3



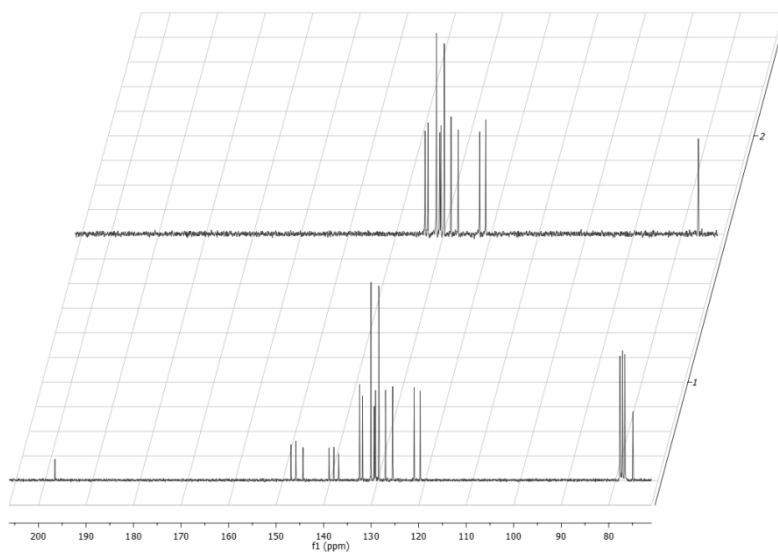
Εικόνα 223: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της $(\text{BF-OH})_2$ σε CDCl_3



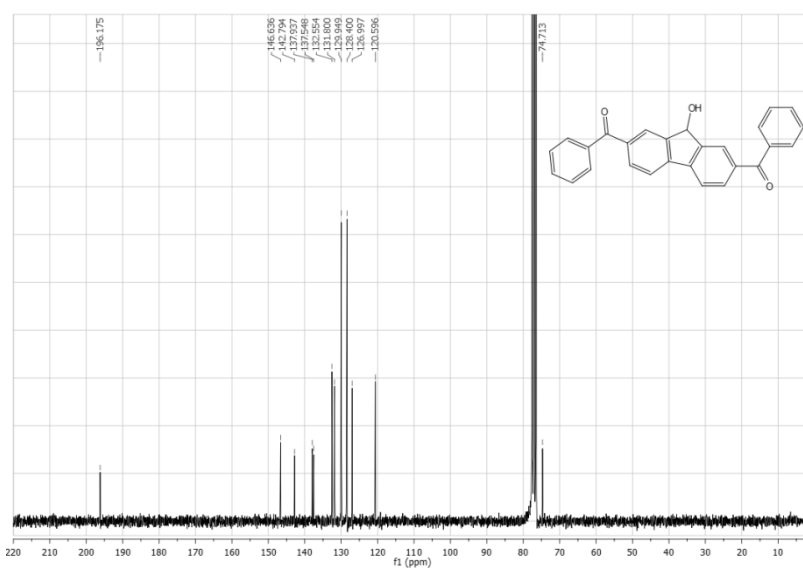
Εικόνα 224: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3



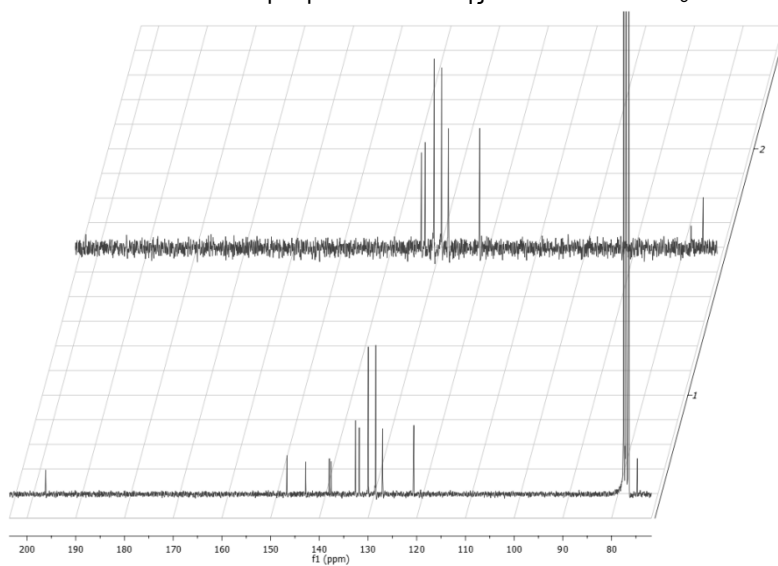
Εικόνα 225: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της BF-OH σε CDCl_3 (περιοχή 150-115ppm)



Εικόνα 226: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της BF-OH σε CDCl_3

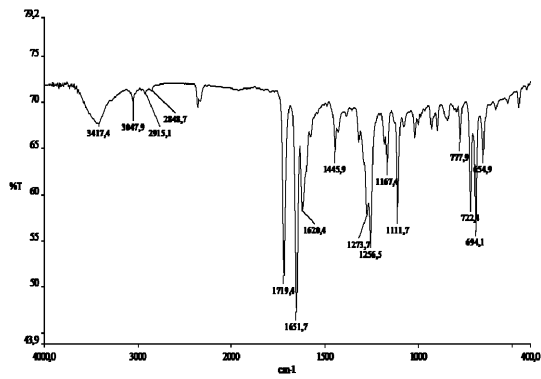


Εικόνα 227: φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της DBF-OH σε CDCl_3

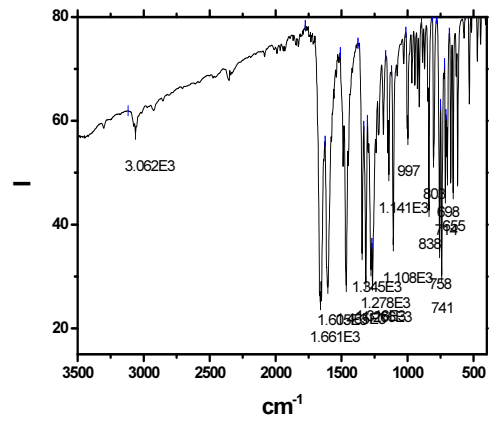


Εικόνα 228: σύγκριση φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{13}\text{C-DEPT}$ της DBF-OH σε CDCl_3

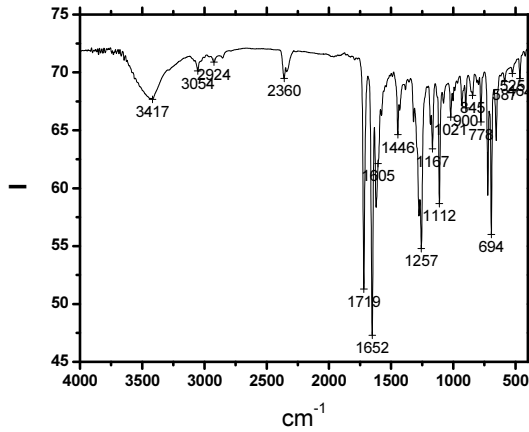
5.7. Φάσματα IR



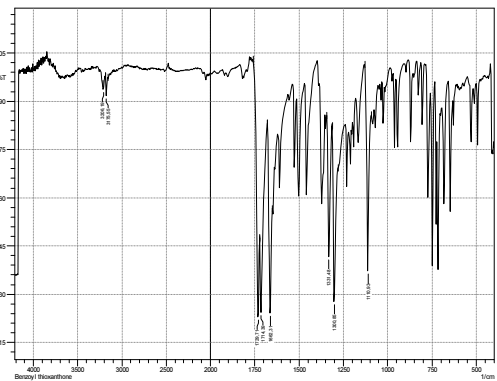
Εικόνα 229: φάσμα IR της BFN (KBr pellet)



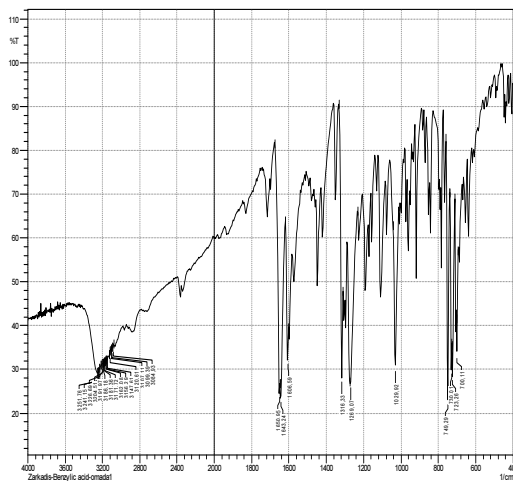
Εικόνα 230: φάσμα IR της BXN (KBr pellet)



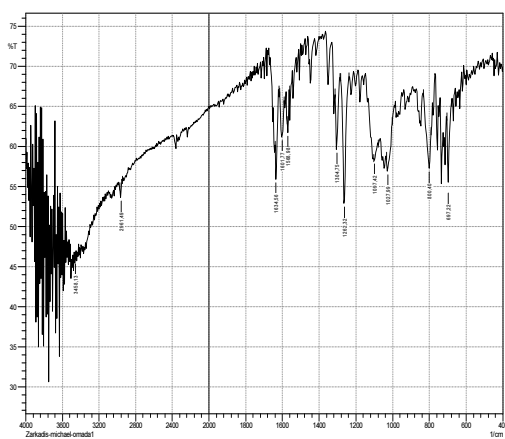
Εικόνα 232: φάσμα IR της DBFN (KBr pellet)



Εικόνα 231: φάσμα IR της BTN (KBr pellet)

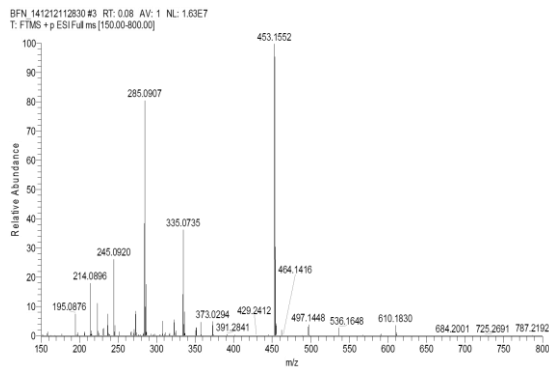


Εικόνα 233: φάσμα IR της BF-OH(KBr pellet)

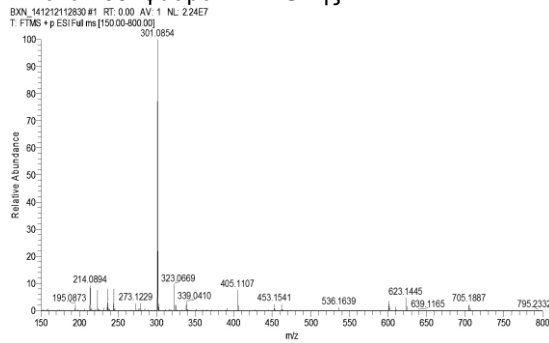


Εικόνα 234: φάσμα IR της (BF-OH)₂ (KBr pellet)

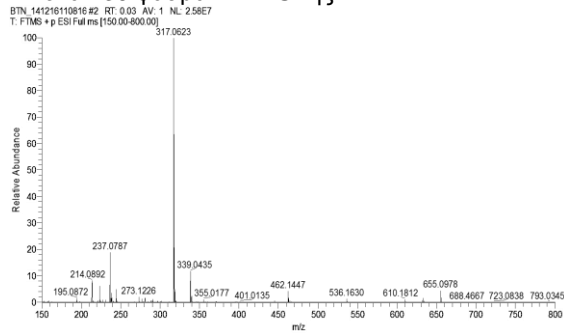
5.8. Φάσματα MS



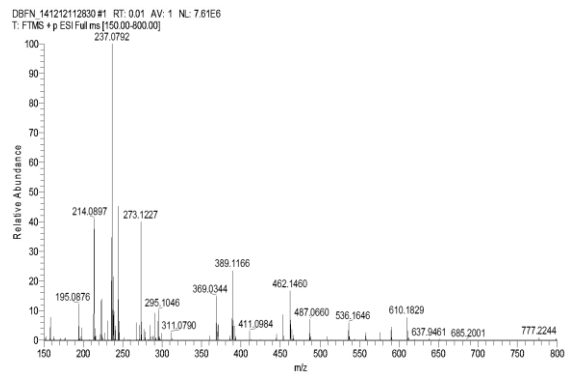
Εικόνα 235: φάσμα HR-MS της BFN



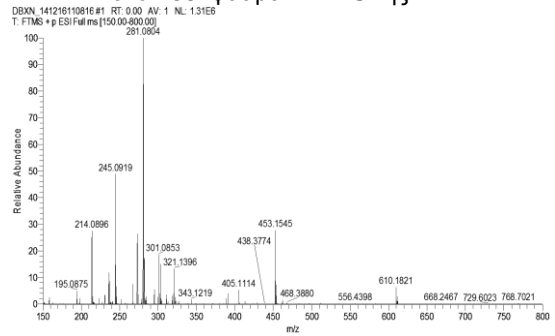
Εικόνα 236: φάσμα HR-MS της BXN



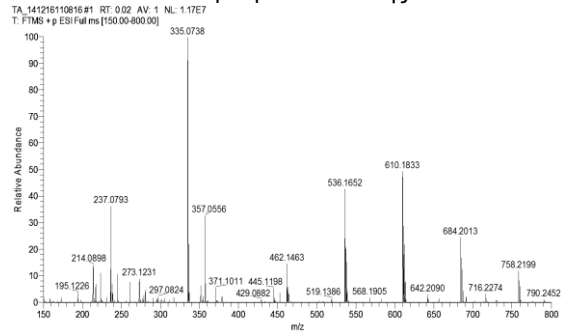
Εικόνα 237: φάσμα HR-MS της BTN



Εικόνα 238: φάσμα HR-MS της DBFN

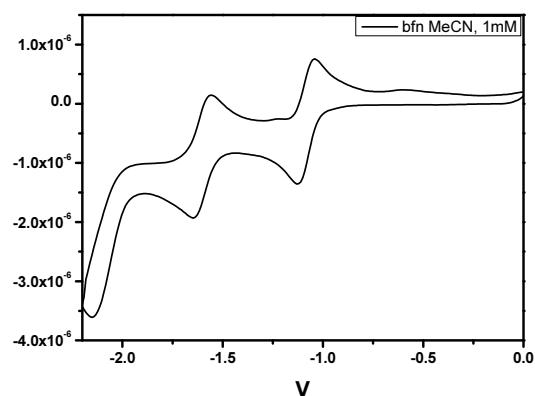


Εικόνα 239: φάσμα HR-MS της DBXN

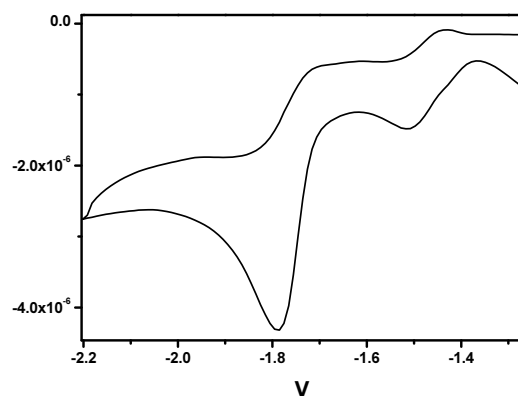


Εικόνα 240: φάσμα HR-MS της TA

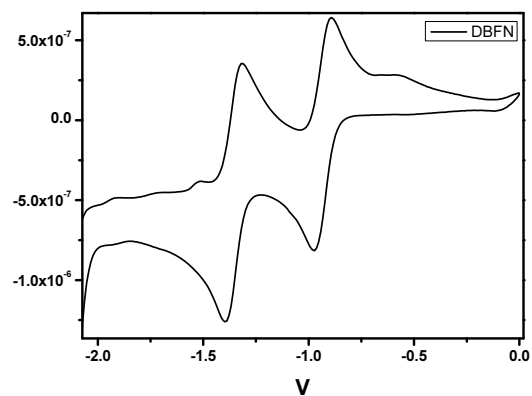
5.9. Φάσματα CV



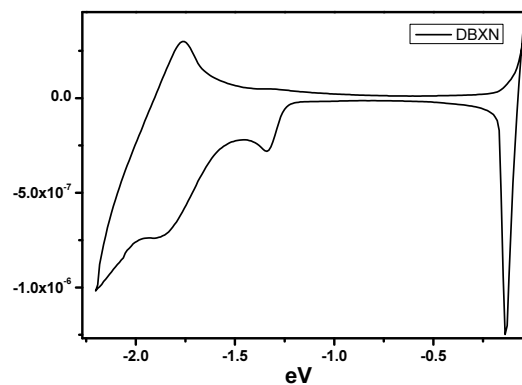
Εικόνα 241: φάσμα CV της BFN



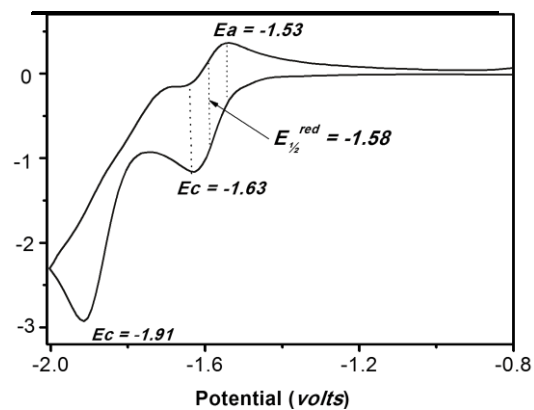
Εικόνα 242: φάσμα CV της DBXN



Εικόνα 243: φάσμα CV της BXN



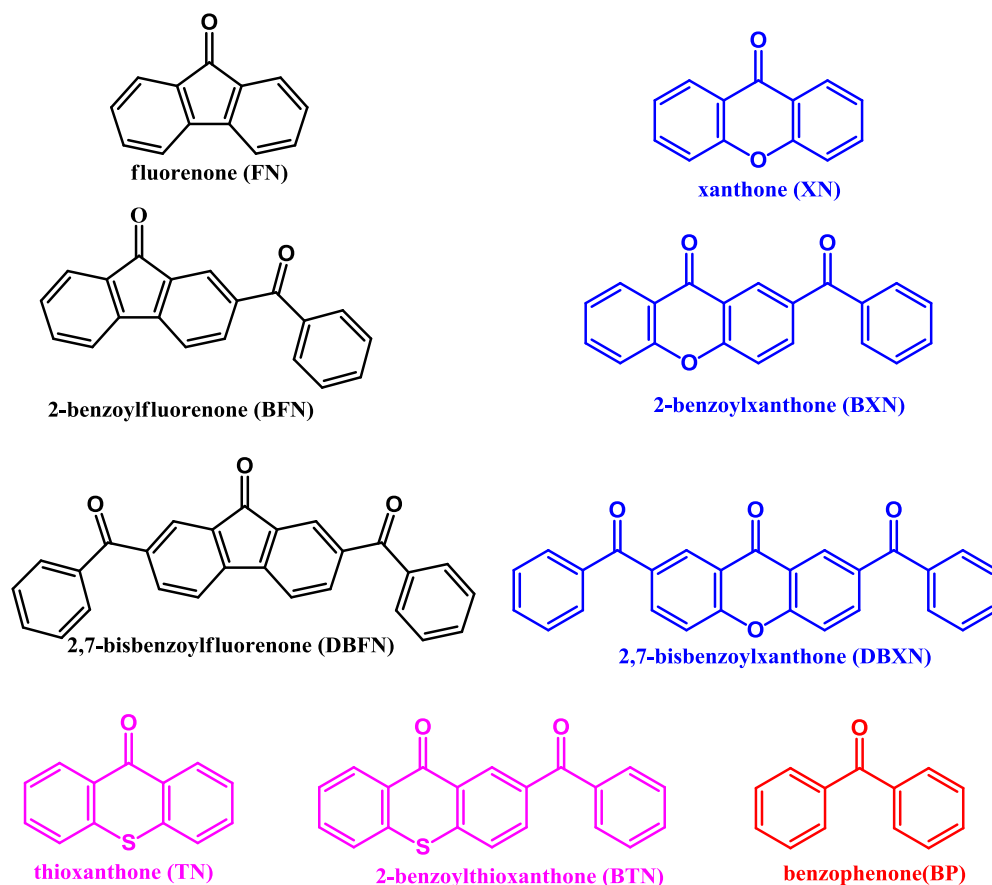
Εικόνα 244: φάσμα CV της BTN



Εικόνα 245: φάσμα CV της DBFN

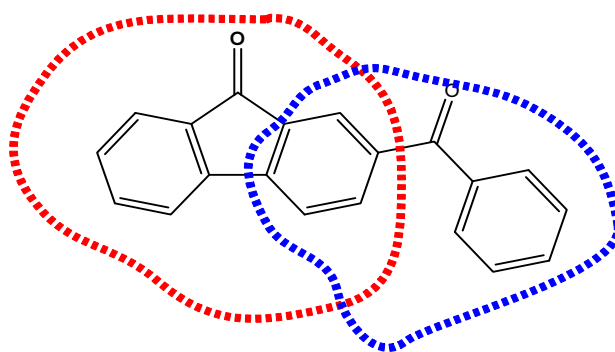
6. Abstract

The subject of this thesis was the synthesis, the photophysical-photochemical study and the evaluation of five novel mixed bichromophoric compounds (*scheme 1*) as photoinitiators, of a type II photoinitiation system, which includes methyl methacrylate (MMA as monomer), initiator and triethylamine (TEA, as co-initiator).



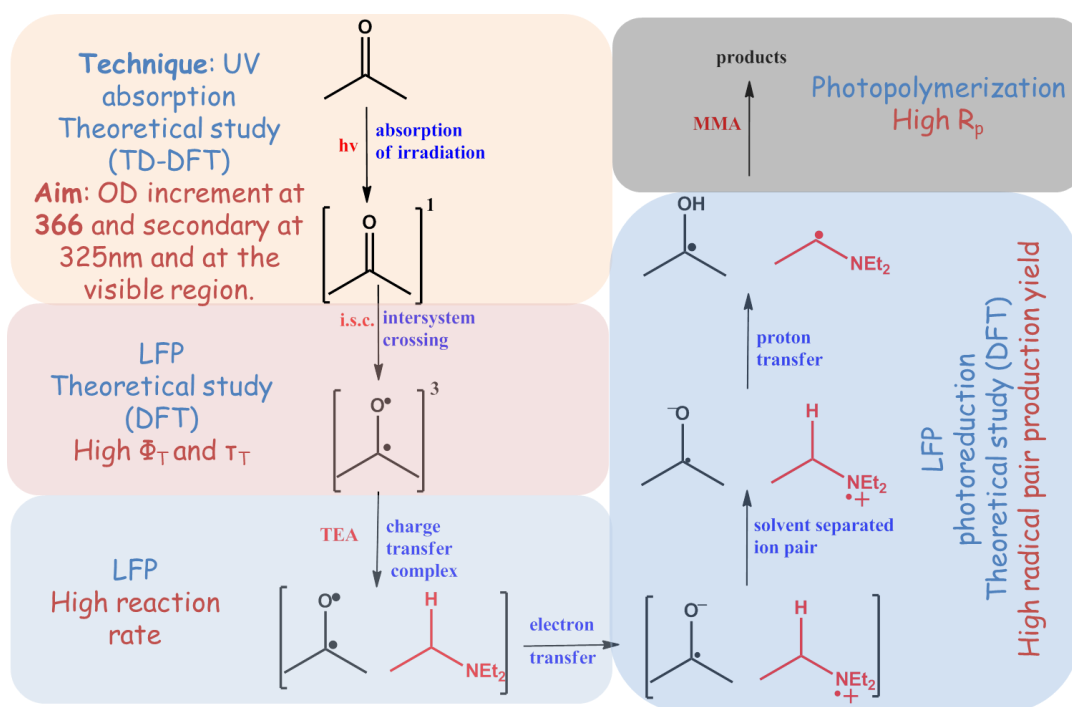
scheme 1: structure of the mono- and bi-chromophoric photoinitiators which were studied

The novel photoinitiators were benzoyl or bisbenzoyl derivatives of the well-studied chromophores of thioxanthone, xanthone and fluorenone (*scheme 1*), which were used as standard compounds. Every novel compound is characterized as bichromophoric, since it consists of benzophenone and one of the standard chromophores, for example 2-benzoylfluorenone that consists on fluorenone and benzophenone (*scheme 2*).



scheme 2: BFN as a mixed bichromophoric compound, which consists of fluorenone (red dots) and benzophenone (blue dots)

The experimental design was based on the photoinitiation mechanism (*scheme 3*). The addition of the benzoyl group was chosen, in order to improve the optical properties, and to enhance the participation of the more reactive $n\pi^*$ triplet states of the initiators. These were undertaken so as to improve their photoinitiation efficiency.



scheme 3: experimental design and aims according to the photoinitiation mechanism.

The first step of the initiation according to *scheme 3*, was studied by UV-vis absorption and TD-DFT quanta-mechanical calculations, performed with the Gaussian 09W software. The main target was to increase the OD of the initiators at the region of the excitation lamp emission (366 nm) and secondary to shift or increase the absorption to the visible area of the photoelectronic spectra. This target was achieved, only for the fluorenone derivatives.

The triplet state is a critical intermediate of the initiation process and it is desirable for the initiators to have the **higher possible quantum yield of triplet formation (Φ_T)** and **lifetime (τ_T)** and it was studied by Laser Flash Photolysis (LFP) and DFT quantum-mechanical calculations. No significant difference was noticed about the Φ_T of the novel and the standard compounds, while the triplet lifetime increased, especially at the case of BFN. The triplet state properties of all the novel initiators was found to be similar to the chromophore with the **lowest lying triplet state**. For example the triplet state of BFN has a similar quantum yield of formation and a TEA reaction rate with the fluorenone, which has significantly lower triplet energy than benzophenone. In contrast, the active chromophore of the xanthone derivatives is benzophenone, having a lower lying triplet state than xanthone. For the steps 3-6 it was not possible to obtain the absolute rate of yield values, however it was possible to record the **ketyl radical absorption** with LFP. Thermochemical, theoretical and LFP study of the electron transfer process, provided relative rate values for the initiators. It was found that the interaction between the TEA and the ketone triplets was **much faster for the xanthoness** and also, all the novel photoinitiators reacted faster than the corresponding standard compounds.

Photoreduction follows the same mechanism as photoinitiation with the difference that occurs in the absence of any monomer and therefore, the final products are the result of the combination of the produced **radical pair**. The compounds that was studied at this reaction, showed similar behavior with the corresponding photopolymerization experiments. When the photoreduction experiments were carried out at larger scale, we were able to isolate the products of this reaction, only in the case of the fluorenone derivatives, which yielded selectively, the corresponding **fluorenol** at a 4-6 minute time scale. Although the products of the other bichromophoric initiators could not be isolated, the speed, the ease and the flexibility of the process, led us to consider photoreduction, as a promising method for the **selective reduction** of bi-ketones and this could be a subject for further study.

The photopolymerization experiments were carried out in order to evaluate the initiation efficiency of the compounds and to study the effect of parameters such as temperature or polarity to the rate of polymerization. All the novel

initiators were found to be more reactive than the corresponding standard compounds. Fluorenone derivatives were the most reactive, due to their good **optical properties**, the **high triplet lifetime** and the **lack of monomer quenching** reactions. The bis-benzoyl ketones showed similar activity with the corresponding mono-benzoyl, suggesting that the second benzoyl group **does not affect** significantly the rate of polymerization.

The study of the effect of the initiator couple concentration showed that the R_p can be maximized, when the co-initiator concentration is twice that of the ketone and the maximum value was obtained in solutions containing monomer as solvent, 5 mM of ketone and 10 mM of TEA. The use of a **more reactive amine**, with lower oxidation potential, such as **triethanolamine** led to an increase of the R_p .

The kinetic study of the **rate law**, suggested the occurrence of **primary termination** reactions. The mechanism of polymerization was confirmed to be a typical chain radical mechanism, by the calculation of **the E_a of initiation**, which was obtained by the plot of $\ln R_p$ versus T^{-1} following the **Arrhenius equation**.

The **polarity increment** increases the reaction rate, when **xanthone** or **thioxanthone** derivatives were used, since the more polar environment favours the formation of the intermediate Charge Transfer Complex. In the case of **fluorenone** derivatives the opposite effect was observed. This can be attributed to the significant reduction of the Φ_T and the simultaneous increment of the yield of several **competitive processes**, including fluorescence and TEA quenching reactions.

In conclusion, we have achieved the synthesis, characterization and the evaluation of five novel bichromophoric initiators, with improved photoinitiation efficiency. The combination of chromophores can provide more reactive compounds, as a result of the **proper combination of desired characteristics** of the initial chromophores. For example BFN was much better photoinitiator than fluorenone, combining the **good optical properties** of fluorenone with the **increased photoinitiation efficiency** of benzophenone. The chromophore mixing can be useful not only at the field of photopolymerization, but also at other photochemical reactions and applications.

7. Βιβλιογραφία

- [1] J. W. Verhoeven, *Pure & Applied Chemistry*, **1996**, 68, 2223.
- [2] M. Planck, *Annalen der Physik*, **1901**, 309, 553.
- [3] <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Photosynthesis>
- [4] H. S. Black, F. R. deGruijl, P. D. Forbes, J. E. Cleaver, H. N. Ananthaswamy, E. C. deFabo, S. E. Ullrich and R. M. Tyrrell, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **1997**, 40, 29.
- [5] S. Y. Wang, *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids: Biology*, Academic Press, **1976**.
- [6] J. D. Roberts and M. C. Caserio, *Basic principles of organic chemistry*, W. A. Benjamin, **1977**.
- [7] A. Kropf and R. Hubbard, *Photochemistry and Photobiology*, **1970**, 12, 249.
- [8] M. Chabre and P. Deterre, *European Journal of Biochemistry*, **1989**, 179, 255.
- [9] P. Suppan and R. S. o. Chemistry, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, **1994**.
- [10] A. B. Scranton, N. Bowman Christopher and W. Peiffer Robert, *Photopolymerization*, American Chemical Society, **1997**.
- [11] C. Decker, *Progress in Polymer Science*, **1996**, 21, 593.
- [12] J. P. Fouassier, D. Ruhlmann, B. Graff, F. Morlet-Savary and F. Wieder, *Progress in Organic Coatings*, **1995**, 25, 235.
- [13] [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))
- [14] L. Plambeck, *US patent 2*, **1956**, B142, 760.
- [15] R. S. Davidson, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1993**, 69, 263.
- [16] J. P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, **1995**.
- [17] J. P. Fouassier, P. Jacques, D. J. Lougnot and T. Pilot, *Polymer Photochemistry*, **1984**, 5, 57.
- [18] P. Boule and D. Bahnemann, *Environmental Photochemistry*, Springer-Verlag, **1999**.
- [19] P. Loyson, *Journal of Chemical Education*, **2011**, 88, 146.
- [20] L. E. Warren, *Journal of Chemical Education*, **1934**, 11, 146.
- [21] E. Condon, *Physical Review*, **1926**, 28, 1182.
- [22] A. Einstein, *Physikalische Zeitschrift.*, **1909**, 10, 185.
- [23] A. Einstein, *Ber. Dtsch. Phys. Ges.*, **1909**, 7, 482.
- [24] J. Franck and E. G. Dymond, *Transactions of the Faraday Society*, **1926**, 21, 536.
- [25] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, 9, 14.
- [26] G. N. Lewis, *Journal of the American Chemical Society*, **1916**, 38, 762.

- [27] G. N. Lewis and M. Kasha, *Journal of the American Chemical Society*, **1944**, 66, 2100.
- [28] G. N. Lewis, D. Lipkin and T. T. Magel, *Journal of the American Chemical Society*, **1941**, 63, 3005.
- [29] P. M. Morse, *Physical Review*, **1929**, 34, 57.
- [30] R. S. Mulliken, *Physical Review*, **1928**, 32, 186.
- [31] C. W. Scheele and L. Dobbin, *The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele*, G. Bell & Sons Ltd., London, **1931**.
- [32] E. Warburg, *Naturwissenschaften*, **1917**, 5, 489.
- [33] E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka and C. Müller, *Annalen der Physik*, **1913**, 345, 609.
- [34] E. Warburg and C. Müller, *Annalen der Physik*, **1915**, 353, 410.
- [35] E. Wigner and E. E. Witmer, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1928**, 51, 859.
- [36] D. C. Neckers, *Historical Papers in Photochemistry*, SPIE Milestone Series, Brian Thompson, Ed, **1993**.
- [37] V. Ramamurthy and N. J. Turro, *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 1.
- [38] M. Kasha, *Journal of Chemical Education*, **1984**, 61, 204.
- [39] M. Kasha, *Acta Physica Polonica A*, **1999**, 95, 15.
- [40] M. Leone, A. Paoletti and N. Robotti, *Physics in Perspective (PIP)*, **2004**, 6, 271.
- [41] P. Nötzoldt and P. T. Walther, *Minerva*, **2004**, 42, 421.
- [42] G. Porter and M. W. Windsor, *The Journal of Chemical Physics*, **1953**, 21, 2088.
- [43] M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research*, **1968**, 1, 8.
- [44] S. Widagdo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 8231.
- [45] D. A. Hounshell, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1984**, 424, 183.
- [46] P. Esser, B. Pohlmann and H.-D. Scharf, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1994**, 33, 2009.
- [47] <http://invsee.asu.edu/Modules/lightbulb/meathist.htm>
- [48] <http://americanhistory.si.edu/lighting/bios/swan.htm>
- [49] <http://home.frognet.net/~ejcov/hgoebel.html>
- [50] <http://inventors.about.com/library/inventors/bledison.htm>
- [51] <http://www.fizyka.umk.pl/~lum98/aj.html>
- [52] A. A. Nada, *Journal of Chemical Education*, **1983**, 60, 451.
- [53] R. Nasini, R. Brown, A. Ree, W. L. Miller, J. T. Hewitt, H. M. Dawson and E. Knecht, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1926**, 993.
- [54] A. Albin and M. Fagnoni, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 63.
- [55] G. Ciamician and P. Silber, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1900**, 33, 2911.
- [56] G. Ciamician and P. Silber, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1902**, 35, 3593.
- [57] N. D. Heindel and M. A. Pfau, *Journal of Chemical Education*, **1965**, 42, 383.
- [58] J. F. Rabek, *Photochemistry and Photobiology*, **1968**, 7, 5.
- [59] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.

- [60] M. Qasim, *Simplified Concepts in Spectroscopy and Photochemistry*, US army corps of engineers, Washington DC, **1997**.
- [61] A. M. Fox, *Atomic and Laser Physics*, university of sheffield, **2011**.
- [62] A. Jabłoński, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1935**, 94, 38.
- [63] A. Jabłoński, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1935**, 95, 53.
- [64] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/photchem.htm>
- [65] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles Of Structure And Reactivity*, Pearson Education, **2006**.
- [66] P. Ewart, *Atomic Physics*, University of Oxford, **2008**.
- [67] V. Balzani and V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*, Academic Press, **1970**.
- [68] P. Borrell, *Photochemistry: A Primer*, Edward Arnold, **1973**.
- [69] M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, **1995**.
- [70] G. Stochel, Z. Stasicka, M. Brindell, W. Macyk and K. Szacilowski, *Bioinorganic Photochemistry*, Wiley, **2009**.
- [71] R. B. Cundall and A. Gilbert, *Photochemistry: By R.B. Cundall and A. Gilbert*, Nelson, **1970**.
- [72] J. Michl and V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, **1990**.
- [73] K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Fundamentals of Photochemistry*, Wiley, **1978**.
- [74] G. Porter and P. Suppan, *Pure and Applied Chemistry*, **1964**, 9, 499.
- [75] L. Biczok and T. Berces, *The Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 3842.
- [76] J. C. Scaiano, *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, Taylor & Francis, **1989**.
- [77] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH Publishers, **1993**.
- [78] E. C. Lim, *Excited States*, Academic Press.
- [79] C. H. J. Wells, *Introduction to Molecular Photochemistry*, Chapman and Hall, **1972**.
- [80] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, **1978**.
- [81] J. G. Calvert and J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, **1966**.
- [82] J. A. Barltrop and J. D. Coyle, *Principles of photochemistry*, Wiley, **1978**.
- [83] Y. Melnikov, M. Y. Mel'nikov and V. A. Smirnov, *Handbook of Photochemistry of Organic Radicals: Absorption and Emission Properties, Mechanisms, Aging*, Begell House, **1996**.
- [84] S. V. Jovanovic, D. G. Morris, C. N. Pliva and J. C. Scaiano, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 107, 153.
- [85] R. V. Bensasson and J.-C. Gramain, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1980**, 76, 1801.
- [86] G. Amirzadeh and W. Schnabel, *Die Makromolekulare Chemie*, **1981**, 182, 2821.
- [87] B. H. M. Hussein in *Cyclic and linear photoionizations of acridine derivatives and xanthone investigated by nanosecond laser flash photolysis*, Vol. PhD thesis Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, **2005**, p. 131.
- [88] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.

- [89] C. E. A. Wayne and R. P. A. Wayne, *Photochemistry*, Oxford University Press, Incorporated, **1996**.
- [90] J. C. Scaiano, E. A. Lissi and L. C. Stewart, *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 1539.
- [91] S. E. Braslavsky, *Pure & Applied Chemistry*, **2007**, *79*, 293.
- [92] N. S. Allen, *Current Trends in Polymer Photochemistry*, Ellis Horwood, **1995**.
- [93] F. Krieger, B. Fierz, O. Bieri, M. Drewello and T. Kiefhaber, *Journal of Molecular Biology*, **2003**, *332*, 265.
- [94] M. A. Fox and M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, **1988**.
- [95] J. Mattay, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1987**, *26*, 825.
- [96] R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*, **1985**, *811*, 265.
- [97] T. N. Inada, K. Kikuchi, Y. Takahashi, H. Ikeda and T. Miyashi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, *137*, 93.
- [98] S. Tazuke in *Initiation of Photopolymerization by Charge Transfer Interactions*, Vol. 34 **1973**, p. 329.
- [99] J. Cossy and D. Belotti, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 6459.
- [100] T. Fournier, S. M. Tavender, A. W. Parker, G. D. Scholes and D. Phillips, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1997**, *101*, 5320.
- [101] R. G. Norrish and G. Porter, *Nature*, **1949**, *164*, 658.
- [102] J. Scaiano, *Accounts of Chemical Research*, **1983**, *16*, 234.
- [103] B. I. Greene, R. M. Hochstrasser and R. B. Weisman, *The Journal of Chemical Physics*, **1979**, *70*, 1247.
- [104] H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada and N. Mataga, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1990**, *63*, 3385.
- [105] R. Bonneau, *Pure & Applied Chemistry*, **1995**, *69*, 1.
- [106] R. V. Bensasson, E. J. Land and T. G. Truscott, *Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine: Contributions from Flash Photolysis and Pulse Radiolysis*, Oxford University Press, **1993**.
- [107] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley & Sons, Chichester, England, **2004**.
- [108] P. G. Ashmore, T. M. Sugden and F. S. Dainton, *Photochemistry and Reaction Kinetics*, Cambridge University Press, **2010**.
- [109] D. L. Andrews, *Lasers in Chemistry*, Springer-Verlag, **1986**.
- [110] G. Cosa and J. C. Scalano, *Photochemistry and Photobiology*, **2004**, *80*, 159.
- [111] G. Porter, *Chemistry in Microtime: Selected Writings on Flash Photolysis, Free Radicals, and the Excited State*, Imperial College Press, **1997**.
- [112] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, **1993**, *98*, 5648.
- [113] Y. Zhao and D. Truhlar, *Theor Chem Account*, **2008**, *120*, 215.
- [114] J. D. Coyle, *Introduction to Organic Photochemistry*, Wiley, **1986**.
- [115] A. Albini and M. Fagnoni, *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [116] J. Kopecký, *Organic Photochemistry: a Visual Approach*, VCH, **1992**.
- [117] J. Mattay and A. Griesbeck, *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis: An Experimental Course Book*, Wiley, **2008**.

- [118] I. Ninomiya and T. Naito, *Photochemical Synthesis*, Elsevier Science, **2012**.
- [119] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*, Wiley, **2009**.
- [120] A. E. Padwa, *Organic Photochemistry*, Marcel Dekker, **1989**.
- [121] A. G. Griesbeck and J. Mattay, *Synthetic Organic Photochemistry*, Taylor & Francis, **2004**.
- [122] W. M. Horspool, *Synthetic organic photochemistry*, Plenum Press, **1984**.
- [123] D. Cowan, *Elements of Organic Photochemistry*, Springer US, **2012**.
- [124] P. Klán and J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, **2009**.
- [125] D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott and L. D. Talley, *The Journal of Physical Chemistry*, **1978**, 82, 2268.
- [126] B. König, *Organic Photochemistry*, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg.
- [127] G. Porter and P. Suppan, *Transactions of the Faraday Society*, **1966**, 62, 3375.
- [128] R. S. Becker, *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*, Wiley Interscience, **1969**.
- [129] N. S. Allen, S. J. Hardy, A. Jacobine, D. M. Glaser and F. Catalina, *European Polymer Journal*, **1989**, 25, 1219.
- [130] N. S. Allen, S. J. Hardy, A. J. Jacobine, D. M. Glaser, S. Navaratnam and B. J. Parsons, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1990**, 50, 389.
- [131] C. Ley, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier and P. Jacques, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, 137, 87.
- [132] A. C. S. L. Serra, Nanci C. de; Netto-Ferreira, José Carlos, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2004**, 15, 481.
- [133] C. H. Evans, N. Prud'homme, M. King and J. C. Scaiano, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, 121, 105.
- [134] T. Kobayashi and S. Nagakura, *Chemical Physics Letters*, **1976**, 43, 429.
- [135] R. Manoharan and S. K. Dogra, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1989**, 50, 53.
- [136] S. K. Ghoshal, S. K. Sarkar and G. S. Kastha, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1981**, 54, 3556.
- [137] L. J. Andrews, A. Deroulede and H. Linschitz, *The Journal of Physical Chemistry*, **1978**, 82, 2304.
- [138] L. Biczok, T. Berces and F. Marta, *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, 97, 8895.
- [139] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1986**, 22, 49.
- [140] V. Ramamurthy and K. S. Schanze, *Organic Molecular Photochemistry*, Taylor & Francis, **1999**.
- [141] F. D. Lewis, R. T. Lauterbach, H. G. Heine, W. Hartmann and H. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society*, **1975**, 97, 1519.
- [142] W. E. Bachmann, *Journal of the American Chemical Society*, **1933**, 55, 391.
- [143] R. F. Bartholomew, R. S. Davidson and M. J. Howell, *Journal of the Chemical Society C: Organic*, **1971**, 2804.
- [144] H. J. Hageman, *Macromolecular Rapid Communications*, **1997**, 18, 443.

- [145] C. Walling and M. J. Gibian, *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87, 3361.
- [146] S. G. Cohen and H. M. Chao, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, 90, 165.
- [147] S. G. Cohen and N. M. Stein, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93, 6542.
- [148] J.-i. Setsune, T. Fujiwara, K. Murakami, Y. Mizuta and T. Kitao, *Chemistry Letters*, **1986**, 15, 1393.
- [149] W. M. Horspool and F. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, **2004**.
- [150] W. M. Horspool and F. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Volumes 1 & 2, Second Edition*, Taylor & Francis, **2010**.
- [151] P. J. Wagner, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, 89, 5898.
- [152] W. J. Leigh, E. C. Lathior and M. J. St. Pierre, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 12339.
- [153] P. J. Wagner, A. E. Kempainen and H. N. Schott, *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95, 5604.
- [154] V. Samant, A. K. Singh, T. Mukherjee and D. K. Palit, *Radiation Physics and Chemistry*, **2005**, 72, 711.
- [155] S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Mataga and H. Tsubomura, *The Journal of Physical Chemistry*, **1975**, 79, 1255.
- [156] Y. M. A. Naguib, C. Steel, S. G. Cohen and M. A. Young, *The Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91, 3033.
- [157] K. J. Maes and J. M. Willems, *Photochemistry: UV/VIS Spectroscopy, Photochemical Reactions and Photosynthesis*, Nova Science Publishers, Incorporated, **2011**.
- [158] C. Brulé and N. Hoffmann, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 69.
- [159] E. T. Kaiser and L. Kevan, *Radical ions*, Interscience, **1968**.
- [160] N. Hirota and S. I. Weissman, *Journal of the American Chemical Society*, **1964**, 86, 2538.
- [161] A. Alberti and A. Hudson, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1979**, 164, 219.
- [162] M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka and T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109, 2452.
- [163] J. M. Figuera, R. Sastre, A. Costela, I. Garcia-Moreno, M. T. Al-Hakakk and J. Dabrio, *Laser Chemistry*, **1994**, 15, 33.
- [164] N. Periasamy and H. Linschitz, *Chemical Physics Letters*, **1979**, 64, 281.
- [165] A. H. Parola and S. G. Cohen, *Journal of Photochemistry*, **1980**, 12, 41.
- [166] T. Abe, A. Kawai, Y. Kajii, K. Shibuya and K. Obi, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103, 1457.
- [167] N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, **2009**.
- [168] S. C. Chen and T. S. Fang, *Chemical Physics Letters*, **2007**, 450, 65.
- [169] S. A. Chesnokov, M. P. Shurygina and G. A. Abakumov, *High Energy Chem*, **2011**, 45, 287.
- [170] K. Okada, M. Yamaji and a. Haruo Shizuka, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1998**, 94, 861.

- [171] J. C. Scaiano, *Journal of Photochemistry*, **1973**, 2, 81.
- [172] D. I. Schuster and P. B. Karp, *Journal of Photochemistry*, **1980**, 12, 333.
- [173] E. C. Lathioor and W. J. Leigh, *Photochemistry and Photobiology*, **2006**, 82, 291.
- [174] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski and R. Wake, *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 7727.
- [175] N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1996**, 100, 101.
- [176] M. Hoshino, H. Seki and H. Shizuka, *Chemical Physics*, **1989**, 129, 395.
- [177] Q. Q. Zhu and W. Schnabel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, 130, 119.
- [178] G. A. Davis, P. A. Carapellucci, K. Szoc and J. D. Gresser, *Journal of the American Chemical Society*, **1969**, 91, 2264.
- [179] M. G. Neumann, C. C. Schmitt and B. E. Goi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 174, 239.
- [180] S. Inbar, H. Linschitz and S. G. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 1048.
- [181] N. Mataga, M. Migita and T. Nishimura, *Journal of Molecular Structure*, **1978**, 47, 199.
- [182] S. G. Cohen and G. Parsons, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 7603.
- [183] P. K. Das, M. V. Encinas and J. C. Scaiano, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 4154.
- [184] L. J. Andrews, J. M. Levy and H. Linschitz, *Journal of Photochemistry*, **1976**, 6, 355.
- [185] R. S. Davidson, P. F. Lambeth, F. A. Younis and R. Wilson, *Journal of the Chemical Society C: Organic*, **1969**, 2203.
- [186] R. D. Small Jr and J. C. Scaiano, *Chemical Physics Letters*, **1977**, 50, 431.
- [187] U. Pischel, D. Patra, A. L. Koner and W. M. Nau, *Photochemistry and Photobiology*, **2006**, 82, 310.
- [188] S. G. Cohen and N. Stein, *Journal of the American Chemical Society*, **1969**, 91, 3690.
- [189] A. Beckett and G. Porter, *Transactions of the Faraday Society*, **1963**, 59, 2038.
- [190] D. Beckert in *Time-resolved EPR Studies of Transient Organic Radicals*, Vol. 18 Eds.: B. C. Gilbert, M. J. Davies and D. M. Murphy), The Royal Society of Chemistry, **2002**, pp. 74.
- [191] M. Yamaji, T. Kiyota and H. Shizuka, *Chemical Physics Letters*, **1994**, 226, 199.
- [192] S.-A. Yamamoto, K. Kikuchi and H. Kokubun, *Journal of Photochemistry*, **1977**, 7, 177.
- [193] A. Demeter, K. Horváth, K. Böör, L. Molnár, T. Soós and G. Lendvay, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117, 10196.
- [194] P. J. Wagner and E. J. Siebert, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 7329.
- [195] S. Tanaka, C. Kato, K. Horie and H.-o. Hamaguchi, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 381, 385.
- [196] S. G. Cohen and J. B. Guttenplan, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 9, 5353.

- [197] M. Berger, E. McAlpine and C. Steel, *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, *100*, 5147.
- [198] A. C. Bhasikuttan, A. K. Singh, D. K. Palit, A. V. Sapre and J. P. Mittal, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, *102*, 3470.
- [199] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons inc., Hoboken, New Jersey, **2004**.
- [200] Y. Sakaguchi, H. Hayashi, H. Murai and Y. J. Ihaya, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, *110*, 7479.
- [201] P. J. Wagner, R. J. Truman and J. C. Scaiano, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, *107*, 7093.
- [202] P. G. Stone and S. G. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, *104*, 3435.
- [203] J. B. Guttenplan and S. G. Cohen, *Tetrahedron Letters*, **1969**, *10*, 2125.
- [204] C. Högemann and E. Vauthey, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, *102*, 10051.
- [205] M. von Raumer, P. Suppan and E. Haselbach, *Chemical Physics Letters*, **1996**, *252*, 263.
- [206] K. Bhattacharyya and P. K. Das, *The Journal of Physical Chemistry*, **1986**, *90*, 3987.
- [207] A. Y. Tarasyuk, V. M. Granchak and I. I. Dilung, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1995**, *85*, 39.
- [208] K. Hamanoue, T. Nakayama, Y. Yamamoto, K. Sawada, Y. Yuhara and H. Teranishi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1988**, *61*, 1121.
- [209] J. Gersdorf and J. Mattay, *Journal of Photochemistry*, **1985**, *28*, 405.
- [210] S. F. Yates and G. B. Schuster, *The Journal of Organic Chemistry*, **1984**, *49*, 3349.
- [211] J. D. Simon and K. S. Peters, *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, *104*, 6542.
- [212] M. Dossot, X. Allonas and P. Jacques, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, *128*, 47.
- [213] M. G. Kuzmin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1996**, *102*, 51.
- [214] N. Mataga, H. Chosrowjan and S. Taniguchi, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2005**, *6*, 37.
- [215] C. Devadoss and R. W. Fessenden, *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 4540.
- [216] P. Jacques, X. Allonas, M. Von Raumer, P. Suppan and E. Haselbach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, *111*, 41.
- [217] A. Demeter and T. Bérces, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1989**, *46*, 27.
- [218] H. J. Hageman, *Progress in Organic Coatings*, **1985**, *13*, 123.
- [219] B. R. Nayak and L. J. Mathias, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, *43*, 5661.
- [220] <http://www.bamm.net>
- [221] W. Kranig, *Chimia*, **1993**, *47*, 383.
- [222] C. Decker, *Chimia*, **1993**, *47*, 378.
- [223] J. Segurola, N. Allen, M. Edge, A. Parrondo and I. Roberts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, *122*, 115.
- [224] N. S. Allen, *Photopolymerisation and photoimaging science and technology*, Elsevier Applied Science, **1989**.

- [225] A. Ghosh, S. Biswas and A. N. Sanerjee, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1983**, 20, 927.
- [226] B. Harke, P. Bianchini, F. Brandi and A. Diaspro, *ChemPhysChem*, **2012**, 13, 1429.
- [227] N. Sasa and T. Yamaoka, *Polymers for Advanced Technologies*, **1994**, 5, 98.
- [228] J. R. Lawrence, F. T. O'Neill and J. T. Sheridan, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, **2001**, 112, 449.
- [229] F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, T. Matsumoto and K. Inomata, *Polymers for Advanced Technologies*, **1994**, 5, 56.
- [230] J. P. Fouassier, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1990**, 51, 67.
- [231] R. Phillips, *Journal of Photochemistry*, **1984**, 25, 79.
- [232] M. Sebal, *Chimia*, **1993**, 47, 387.
- [233] I. Sideridou, V. Tserki and G. Papanastasiou, *Biomaterials*, **2002**, 23, 1819.
- [234] M. G. Neumann, W. G. Miranda Jr, C. C. Schmitt, F. A. Rueggeberg and I. C. Correa, *Journal of Dentistry*, **2005**, 33, 525.
- [235] N. Moszner and U. Salz, *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26, 535.
- [236] Q. Ye, J. Park, E. Topp and P. Spencer, *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, **2009**, 25, 452.
- [237] N. B. Cramer, C. L. Couch, K. M. Schreck, J. E. Boulden, R. Wydra, J. W. Stansbury and C. N. Bowman, *Dental Materials*, **2010**, 26, 799.
- [238] A. Altin, B. Akgun, O. Buyukgumus, Z. Sarayli Bilgici, S. Agopcan, D. Asik, H. Yagci Acar and D. Avci, *Reactive and Functional Polymers*, **2013**, 73, 1319.
- [239] K. Ikemura and T. Endo, *Dental Materials Journal*, **2010**, 29, 481.
- [240] E. Κολινιώτη-Κούμπια, E. Παναγιώτου, Π. Γερασίμου, E. Κούμπια and I. Δ. Χατζηνικολάου, *Στόμα*, **2010**, 38, 281.
- [241] Y.-C. Chen, J. L. Ferracane and S. A. Pahl, *Dental Materials*, **2007**, 23, 655.
- [242] J. P. Fouassier, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **1990**, 3, 1.
- [243] N. S. Allen, M. C. Marin, M. Edge, D. W. Davies, J. Garrett, F. Jones, S. Navaratnam and B. J. Parsons, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, 126, 135.
- [244] B. M. Monroe and G. C. Weed, *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 435.
- [245] W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Köhler, L. Misev, U. Kolczak and G. Rist, *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 27, 227.
- [246] J. P. Fouassier, *Progress in Organic Coatings*, **1990**, 18, 229.
- [247] A. Mishra and S. Daswal, *Radiation Physics and Chemistry*, **2006**, 75, 1093.
- [248] S. P. Pappas, *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, **1985**, 25, 633.
- [249] A. Ledwith, *Pure & Applied Chemistry*, **1977**, 49, 431.
- [250] F. C. De Schryver, *Die Makromolekulare Chemie*, **1979**, 3, 85.
- [251] S. Jauk and R. Liska, *Macromolecular Rapid Communications*, **2005**, 26, 1687.
- [252] B. George and R. Dhamodharan, *Polymer International*, **2001**, 50, 897.
- [253] V. M. Granchak, P. A. Kondratenko and I. I. Dilung, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **1984**, 20, 40.

- [254] R. Kuhlmann and W. Schnabel, *Polymer*, **1976**, 17, 419.
- [255] M. Xiao, Z. Li and J. Nie, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 119, 1978.
- [256] S. R. Clarke and R. A. Shanks, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1980**, 14, 69.
- [257] C. P. Murthy, B. Sethuram and T. N. Rao, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, **1984**, 21, 739.
- [258] W. D. Cook, *Polymer*, **1992**, 33, 600.
- [259] W. D. Cook, *Polymer*, **1992**, 33, 2152.
- [260] J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden and J. F. Rabek, *Polymer*, **2003**, 44, 5219.
- [261] W. Teshima, Y. Nomura, N. Tanaka, H. Urabe, M. Okazaki and Y. Nahara, *Biomaterials*, **2003**, 24, 2097.
- [262] L. F. J. Schneider, C. S. C. Pfeifer, S. Consani, S. A. Prahll and J. L. Ferracane, *Dental Materials*, **2008**, 24, 1169.
- [263] M. G. Neumann, C. C. Schmitt, G. C. Ferreira and I. C. Corrêa, *Dental Materials*, **2006**, 22, 576.
- [264] V. Lemée, D. Burget, J. P. Fouassier and H. Tomioka, *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 1221.
- [265] N. K. Shrestha, E. J. Yagi, Y. Takatori, A. Kawai, Y. Kajii, K. Shibuya and K. Obi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, 116, 179.
- [266] A. F. M. Silveiras, C. A. O. Nascimento, E. Oliveros, S. H. Bossmann and A. M. Braun, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2006**, 45, 1001.
- [267] W. Yang and B. Rånby, *European Polymer Journal*, **1999**, 35, 1557.
- [268] T. Corrales, C. Peinado, F. Catalina, M. G. Neumann, N. S. Allen, A. M. Rufs and M. V. Encinas, *Polymer*, **2000**, 41, 9103.
- [269] F. Catalina, C. Peinado and N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1992**, 67, 255.
- [270] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1986**, 22, 347.
- [271] M. V. Encinas, C. Majmud and E. A. Lissi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1990**, 28, 2465.
- [272] N. S. Allen, N. G. Salleh, M. Edge, T. Corrales, M. Shah, F. Catalina and A. Green, *European Polymer Journal*, **1997**, 33, 1639.
- [273] R. S. Davidson, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1993**, 73, 81.
- [274] J. P. Fouassier, D. Ruhlmann, B. Graff and F. Wieder, *Progress in Organic Coatings*, **1995**, 25, 169.
- [275] S. E. Young, *Progress in Organic Coatings*, **1976**, 4, 225.
- [276] N. S. Allen, F. Catalina, B. Moghaddam, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1986**, 22, 691.
- [277] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1986**, 22, 871.
- [278] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *Journal of Photochemistry*, **1987**, 36, 99.
- [279] D. J. Loughnot, C. Turck and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, **1989**, 22, 108.

- [280] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1985**, 21, 841.
- [281] F. Catalina, C. Peinado, R. Sastre, J. L. Mateo and N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1989**, 47, 365.
- [282] K. Wang and J. Nie, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**, 204, 7.
- [283] H. Bai, Z. Huang and W. Yang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47, 6852.
- [284] F. Ścigalski and J. Pączkowski, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2008**, 209, 1872.
- [285] W. J. Feast and C. Spanomanolis, *Polymer Photochemistry*, **1981**, 1, 285.
- [286] T. Corrales, F. Catalina, N. S. Allen and C. Peinado, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 169, 95.
- [287] N. S. Allen, T. Corrales, M. Edge, F. Catalina, M. Blanco-Pina and A. Green, *Polymer*, **1998**, 39, 903.
- [288] D. K. Balta, G. Temel, M. Aydin and N. Arsu, *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 1374.
- [289] P. Xiao, M. Dai and J. Nie, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 108, 665.
- [290] H. G. Heine, H. J. Rosenkranz and H. Rudolph, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1972**, 11, 974.
- [291] D. A. Tasis, M. G. Siskos and A. K. Zarkadis, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1998**, 199, 1981.
- [292] N. S. Allen, E. Lam, E. M. Howells, P. N. Green, A. Green, F. Catalina and C. Peinado, *European Polymer Journal*, **1990**, 26, 1345.
- [293] X. Jiang, X. Luo and J. Yin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 174, 165.
- [294] V. D. McGinniss, T. Provder, C. Kuo and A. Gallopo, *Macromolecules*, **1978**, 11, 393.
- [295] A. Valdebenito and M. V. Encinas, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 2368.
- [296] J. Bai and Z. Shi, *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, 128, 1785.
- [297] G. Temel, B. Enginol, M. Aydin, D. K. Balta and N. Arsu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, 219, 26.
- [298] F. Karasu, N. Arsu, S. Jockusch and N. J. Turro, *The Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 78, 9161.
- [299] H. Wang, J. Wei, X. Jiang and J. Yin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 44, 3738.
- [300] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado and N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 159, 103.
- [301] X. Jiang and J. Yin, *Polymer*, **2004**, 45, 5057.
- [302] A. M. Rufs, A. Valdebenito, M. C. Rezende, S. Bertolotti, C. Previtali and M. V. Encinas, *Polymer*, **2008**, 49, 3671.
- [303] H. Xu, G. Wu and J. Nie, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**, 193, 254.
- [304] F. Catalina, C. Peinado, M. Blanco, N. S. Allen, T. Corrales and I. Lukác, *Polymer*, **1998**, 39, 4399.
- [305] X. Jiang and J. Yin, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 94, 2395.

- [306] J. Wei, H. Wang, X. Jiang and J. Yin, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2007**, 208, 287.
- [307] J. Wei, R. Lu and F. Liu, *Polymers for Advanced Technologies*, **2010**, 21, 656.
- [308] J. Wei, H. Wang, X. Jiang and J. Yin, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2006**, 207, 1752.
- [309] J. Wei and F. Liu, *Macromolecules*, **2009**, 42, 5486.
- [310] J. Wei, H. Wang and J. Yin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**, 45, 576.
- [311] M. Pietrzak and A. Wrzyszczyński, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 122, 2604.
- [312] H. Wang, J. Wei, X. Jiang and J. Yin, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2006**, 207, 1080.
- [313] H. Wang, J. Wei, X. Jiang and J. Yin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**, 186, 106.
- [314] J. P. Fouassier, X. Allonas and D. Burget, *Progress in Organic Coatings*, **2003**, 47, 16.
- [315] C. Wang, L. Wei, G. Lai, T. Zhong and Y. Shen, *Polymers for Advanced Technologies*, **2010**, 21, 72.
- [316] L. Kong, J. Deng, X. Liu and W. Yang, *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 244.
- [317] N. S. Allen, D. Mallon, I. Sideridou, F. Catalina, C. Peinado, A. Timms and A. W. Green, *European Polymer Journal*, **1993**, 29, 1473.
- [318] V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. S. Triantafyllou, M. G. Siskos and A. K. Zarkadis, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2441.
- [319] K. Dziewonski and A. Obtulowicz, *Bull. intern. acad. Polonaise*, **1930**, 1930A, 399.
- [320] Y. Hamamura and S. Ikuta, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **1933**, 9, 453.
- [321] A. Behrendt, C. G. Screttas, D. Bethell, O. Schiemann and B. R. Steele, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1998**, 2039.
- [322] H. C. Brown and G. Marino, *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, 84, 1236.
- [323] N. Buu-Hoi, a and d, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, **1955**, 74, 24.
- [324] K. Dziewonski, M. Dominikowna, L. Galuszkowna and W. Muz, *Roczniki Chemii*, **1933**, 13, 203.
- [325] M. Danz, A. Hartmann and H. Blaszyk, *Experimental and Toxicologic Pathology*, **1998**, 50, 416.
- [326] C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, P. Magnoux and M. Guisnet, *Journal of Catalysis* **1997**, 172, 436.
- [327] M. Nakamura, m. Miura, S. Murata, M. Nomura and K. Nakamura, *Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*, **1994**, 31, 139.
- [328] G. G. Vatulina, T. N. Tuzhilkova and A. I. Bokova, *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, **1989**, 23, 437.
- [329] G. G. Vatulina, S. A. Bol'shakova, T. N. Tuzhilkova, A. I. Bokova, B. Makhsudova, A. G. Khaitbaeva and S. Z. Mukhamedzhanov, *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, **1985**, 19, 552.
- [330] A. Dansi and A. Sempronj, *Gazzetta Chimica Italiana*, **1934**, 64, 218.
- [331] M. Haenel, D., H. Irgartinger and C. Krieger, *Chemische Berichte*, **1985**, 118, 144.

- [332] D. Schweitzer and M. W. Haenel, *Chemische Berichte*, **1985**, 118, 163.
- [333] S. Helm, J. Bending and D. Kreysig, *Journal fur praktische chemie*, **1988**, 330, 947.
- [334] A. Grandeury, C. Martin, S. Petit, C. T. Craescu and G. Gouhier, *New Journal of Chemistry*, **2010**, 34, 1089.
- [335] E. W. Tsai, a, a, ds and d, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 210, 45.
- [336] F. Catalina, J. M. Tercero, C. Peinado, R. Sastre, J. L. Mateo and N. S. Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1989**, 50, 249.
- [337] D. K. Balta, N. Cetiner, G. Temel, Z. Turgut and A. Nergis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**, 199, 316.
- [338] D. Sevinc, F. Karasu and N. Arsu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**, 203, 81.
- [339] G. Temel and N. Arsu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**, 191, 149.
- [340] A. Kuboyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1964**, 37, 1540.
- [341] S. A. Rani, J. Sobhanadri and T. A. Prasada Rao, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1996**, 94, 1.
- [342] S. Arathi Rani, J. Sobhanadri and T. A. Prasada Rao, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1995**, 51, 2473.
- [343] R. S. Murphy, C. P. Moorlag, W. H. Green and C. Bohne, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 110, 123.
- [344] L. A. Singer, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 10, 923.
- [345] M. V. Encinas, E. A. Lissi, A. M. Rufs and C. M. Previtali, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1994**, 32, 1649.
- [346] P. Jacques, X. Allonas, A. Sarbach, E. Haselbach and E. Vauthey, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 378, 185.
- [347] R. A. Caldwell and R. P. Gajewski, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93, 532.
- [348] R. A. Caldwell, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 10, 2121.
- [349] K. Yoshihara and D. R. Kearns, *The Journal of Chemical Physics*, **1966**, 45, 1991.
- [350] J. J. Cavaleri, K. Prater and R. M. Bowman, *Chemical Physics Letters*, **1996**, 259, 495.
- [351] Y. Ohshima, T. Fujii, T. Fujita, D. Inaba and M. Baba, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, 107, 8851.
- [352] E. A. Gastilovich, V. G. Klimenko, R. N. Nurmukhametov and S. A. Serov, *Chemical Physics*, **2003**, 292, 81.
- [353] H. J. Pownall and J. R. Huber, *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93, 6429.
- [354] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber and P. Gilch, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108, 10072.
- [355] H. J. Timpe and K. P. Kronfeld, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1989**, 46, 253.
- [356] D. Burget and P. Jacques, *Journal of Luminescence*, **1992**, 54, 177.
- [357] Ó. Rubio-Pons, L. Serrano-Andrés, D. Burget and P. Jacques, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, 179, 298.

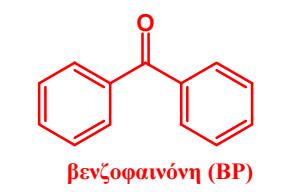
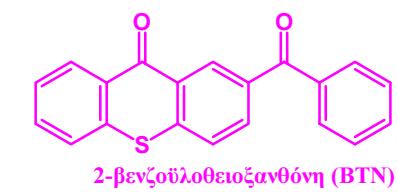
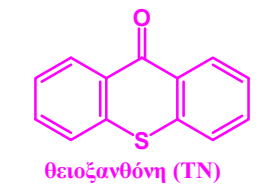
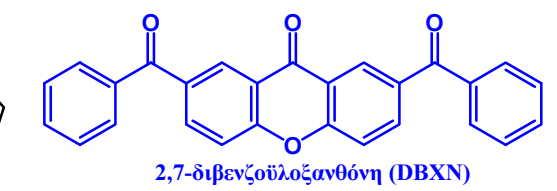
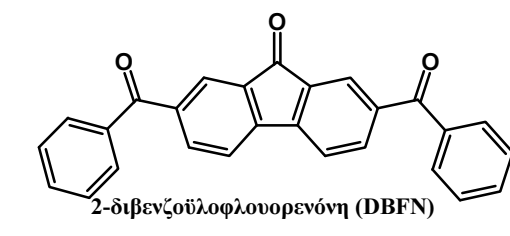
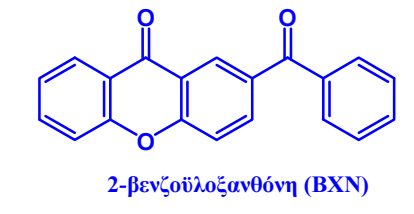
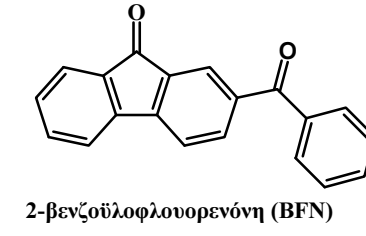
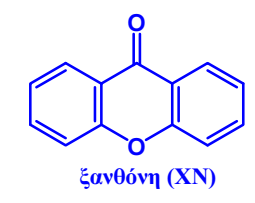
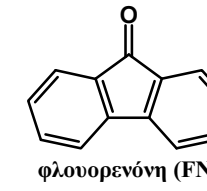
- [358] M. G. Neumann, M. H. Gehlen, M. V. Encinas, N. S. Allen, T. Corrales, C. Peinado and F. Catalina, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1997**, 93, 1517.
- [359] G. Angulo, J. Grilj, E. Vauthey, L. Serrano-Andrés, Ò. Rubio-Pons and P. Jacques, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 480.
- [360] V. Rai-Constapel, M. Kleinschmidt, S. Salzmann, L. Serrano-Andres and C. M. Marian, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 9320.
- [361] M. Dossot, X. Allonas and P. Jacques, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, 11, 1763.
- [362] I. Carmichael and G. L. Hug, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1986**, 15, 1.
- [363] V. Lemee, D. Burget, P. Jacques and J. P. Fouassier, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, 38, 1785.
- [364] S. G. Cohen, A. Parola and G. H. Parsons, *Chemical Reviews*, **1973**, 73, 141.
- [365] W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola and G. S. Hammond, *Journal of the American Chemical Society*, **1964**, 86, 4537.
- [366] D. R. G. Brimage, R. S. Davidson and P. F. Lambeth, *Journal of the Chemical Society C: Organic*, **1971**, 1241.
- [367] Y. L. Chow, G. E. Buono-Core, C. W. B. Lee and J. C. Scaiano, *journal of the american chemical society*, **1986**, 108, 7620.
- [368] J. Scaiano, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 7747.
- [369] J. C. Scaiano, T. J. Connolly, N. Mohtat and C. N. Pliva, *Canadian Journal of Chemistry*, **1997**, 75, 92.
- [370] P. B. Merkel and J. P. Dinnocenzo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**, 193, 110.
- [371] M. Szymanski, A. Maciejewski and R. P. Steer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1991**, 57, 405.
- [372] X. Allonas, C. Ley, C. Bibaut, P. Jacques and J. P. Fouassier, *Chemical Physics Letters*, **2000**, 322, 483.
- [373] D. R. Kearns and W. A. Case, *Journal of the American Chemical Society*, **1966**, 88, 5087.
- [374] K. S. Peters, S. C. Freilich and C. G. Schaeffer, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 5701.
- [375] J. C. Ronfard-Haret, R. V. Bensasson and J. C. Gramain, *Chemical Physics Letters*, **1983**, 96, 31.
- [376] J. D. Simon and K. S. Peters, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103, 6403.
- [377] W. G. Herkstroeter and G. S. Hammond, *journal of the american chemical society*, **1966**, 88, 4769.
- [378] B. Lament, J. Karpiuk and J. Waluk, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2003**, 2, 267.
- [379] A. M. Braun, M. T. Maurette and E. Oliveros, *Photochemical technology*, Wiley, **1991**.
- [380] Bonneau R., C. I. and and H. G. L., *Pure & Applied Chemistry*, **1991**, 63, 289.
- [381] C. Garcia, G. A. Smith, W. G. McGimpsey, I. E. Kochevar and R. W. Redmond, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117, 10871.
- [382] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt, *Pure and Applied Chemistry*, **2004**, 76, 2105.

- [383] T. Kircher and H. G. Lohmannsroben, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, *1*, 3987.
- [384] J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 1141.
- [385] R. Bensasson, C. R. Goldschmidt, E. J. Land and T. G. Truscott, *Photochemistry and Photobiology*, **1978**, *28*, 277.
- [386] M. V. Encina, E. A. Lissi, V. Koch and E. Elorza, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1982**, *20*, 73.
- [387] V. Samant, M. Varne and D. K. Palit, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2013**, *264*, 1.
- [388] R. S. Davidson and M. Santhanam, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1972**, 2355.
- [389] Y. Matsushita, T. Ichimura and T. Hikida, *Chemical Physics Letters*, **2002**, *360*, 65.
- [390] S. U. Pedersen, T. Bo Christensen, T. Thomasen and K. Daasbjerg, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, *454*, 123.
- [391] E. Hayon, T. Ibata, N. N. Lichtin and M. Simic, *The Journal of Physical Chemistry*, **1972**, *76*, 2072.
- [392] R. S. Davidson and J. W. Goodin, *European Polymer Journal*, **1982**, *18*, 597.
- [393] A. Matsuyama, K. Maeda and H. Murai, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*, 4137.
- [394] H. Murai and K. Kuwata, *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, *95*, 6247.
- [395] C. Coenjarts and J. C. Scaiano, *journal of the american chemical society*, **2000**, *122*, 3635.
- [396] M. Sakamoto, X. Cai, S. S. Kim, M. Fujitsuka and T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *111*, 223.
- [397] M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka and T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110*, 11800.
- [398] A. Y. Tarasyuk, V. M. Granchak and I. I. Dilung, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **1994**, *29*, 345.
- [399] T. Kiyota, M. Yamaji and H. Shizuka, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 672.
- [400] H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada and N. Mataga, *Chemical Physics Letters*, **1991**, *178*, 504.
- [401] C. Devadoss and R. W. Fessenden, *The Journal of Physical Chemistry*, **1991**, *95*, 7253.
- [402] C. G. Schaefer and K. S. Peters, *journal of the american chemical society*, **1980**, *102*, 7566.
- [403] Y. Kajii, H. Itabashi, K. Shibuya and K. Obi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1992**, *96*, 7244.
- [404] W. M. Moore, S. G. Hammond and R. P. Foss, *Journal of the American Chemical Society*, **1961**, *83*, 2789.
- [405] W. M. Moore and M. Ketchum, *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, *84*, 1368.
- [406] B. Borderie, D. Lavabre, G. Levy, J. P. Laplante and J. C. Micheau, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1991**, *56*, 13.
- [407] A. Padwa and D. Eastman, *journal of the american chemical society*, **1969**, *91*, 462.

- [408] S. G. Hammond and P. A. Leermakers, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, 66, 1148.
- [409] Y. L. Chow, a, Sd and dd, *Canadian Journal of Chemistry*, **1988**, 66, 2556.
- [410] A. Gilbert and J. E. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, **1991**.
- [411] G. Mladenova, G. Singh, A. Acton, L. Chen, O. Rinco, L. J. Johnston and E. Lee-Ruff, *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69, 2017.
- [412] Z. Wu and A. E. Ruoho, *Biochemistry*, **2000**, 39, 13044.
- [413] J. L. Reynolds, K. R. Erdner and P. B. Jones, *Organic Letters*, **2002**, 4, 917.
- [414] B. Qu, Y. Xu, L. Ding and B. Rånby, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, 38, 999.
- [415] W. Adam and F. Kita, *journal of the american chemical society*, **1994**, 116, 3680.
- [416] P. T. Lansbury and J. O. Peterson, *journal of the american chemical society*, **1962**, 84, 1756.
- [417] K. Maruoka, Y. Araki and H. Yamamoto, *journal of the american chemical society*, **1988**, 110, 2650.
- [418] E. R. H. Walker, *Chemical Society Reviews*, **1976**, 5, 23.
- [419] H. C. Brown and S. Krishnamurthy, *Tetrahedron*, **1979**, 35, 567.
- [420] Y. Yamamoto, H. Toi, A. Sonoda and S. Murahashi, *journal of the american chemical society*, **1976**, 98, 1965.
- [421] Karastogianni Sophia and G. Stella, *Sensing in electroanalysis*, **2013**, 8, 241.
- [422] N. V. Vasilieva, I. G. Irtegoval, V. A. Loskutov and L. A. Shundrin, *Mendeleev Communications*, **2013**, 23, 334.
- [423] T. Li, *Polymer Bulletin*, **1990**, 24, 397.
- [424] N. S. Allen, F. Catalina, J. Luc-Gardette, W. A. Green, P. N. Green, W. Chen and K. O. Fatinikun, *European Polymer Journal*, **1988**, 24, 435.
- [425] H. Kubota and Y. Ogiwara, *Journal of Applied Polymer Science*, **1982**, 27, 2683.
- [426] A. Merlin, D. J. Loughnot and J. P. Fouassier, *Polymer Bulletin*, **1980**, 3, 1.
- [427] J.-P. Fouassier and D.-J. Loughnot, *Polymer Photochemistry*, **1983**, 3, 79.
- [428] N. S. Allen, F. Catalina, P. N. Green and W. A. Green, *European Polymer Journal*, **1986**, 22, 793.
- [429] A. Valdebenito and M. V. Encinas, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**, 194, 206.
- [430] J.-P. Fouassier and D.-J. Loughnot, *Journal of Applied Polymer Science*, **1987**, 34, 477.
- [431] R. Kannurpatti Anandkumar, D. Goodner Michael, R. Lee Hyun and N. Bowman Christopher in *Reaction Behavior and Kinetic Modeling Studies of "Living" Radical Photopolymerizations*, Vol. 673 American Chemical Society, **1997**, pp. 51.
- [432] C. Barner-Kowollik and G. T. Russell, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 1211.
- [433] A. Ibrahim, C. Ley, O. I. Tarzi, J. P. Fouassier and X. Allonas, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **2010**, 23, 101.

- [434] J.-P. Fouassier and D. Riviere, *Polymer Photochemistry*, **1983**, 3, 29.
- [435] G. Oster and N.-L. Yang, *Chemical Reviews*, **1968**, 68, 125.
- [436] M. Kaur and A. K. Srivastava, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, **2002**, 42, 481.
- [437] P. Ghosh and R. Ghosh, *European Polymer Journal*, **1981**, 17, 545.
- [438] H. Block, A. Ledwith and A. R. Taylor, *Polymer*, **1971**, 12, 271.
- [439] C. Decker and K. Moussa, *Die Makromolekulare Chemie*, **1990**, 191, 963.
- [440] J. Lalevée, X. Allonas and J.-P. Fouassier, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, 108, 4326.
- [441] J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier, D. Rinaldi, M. F. Ruiz Lopez and J. L. Rivail, *Chemical Physics Letters*, **2005**, 415, 202.
- [442] J. Lalevée, D. Gimes, D. Bertin, B. Graff, X. Allonas and J. P. Fouassier, *Chemical Physics Letters*, **2007**, 438, 346.
- [443] J. Lalevée, X. Allonas and J.-P. Fouassier, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 9613.
- [444] D.-L. Versace, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, Y. Guillaneuf, D. Bertin and D. Gimes, *Macromolecular Rapid Communications*, **2010**, 31, 1383.
- [445] C. Valderas, S. Bertolotti, C. M. Previtali and M. V. Encinas, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 2888.
- [446] J. Lalevée, X. Allonas, S. Genet and J.-P. Fouassier, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 9377.
- [447] H. H. Hörhold, H. Räthe and J. Opfermann, *Acta Polymerica*, **1986**, 37, 369.
- [448] K. Y. Takashi Keumi, Masakazu Shimada and Hidehiko Kitajima *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1988**, 61, 455.
- [449] T. Keumi, H. Saga and H. Kitajima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1980**, 53, 1638.
- [450] L. Chardonens, R. Dousse and E. Horwath, *Helvetica Chimica Acta*, **1970**, 53, 1083.
- [451] M. Minabe, et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 3373.
- [452] H. G. Alt and R. Zenk, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, 522, 39.

Δομή των ενώσεων



Πειραματικός σχεδιασμός

