

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Φωτοχημική και Φωτοφυσική Διερεύνηση της Φωτοδιάσπασης του Δεσμού S-C Διχρωμοφορικών Θειοαιθέρων με Βάση το 1-Μεθυλοναφθαλένιο και Ετεροαρωματικά Συστήματα και η Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου Ι.

Σύνθεση, φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη της φωτοδιάσπασης και εξέταση της φωτοεκκινητικής τους ικανότητας ως προς το φωτοπολυμερισμό του ΜΜΑ.

ΓΙΑΜΒΡΙΑΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1.Πρόλογος	6
1.1.1. Εισαγωγή στη φωτοχημεία	6
1.1.2. Εφαρμογές της φωτοχημείας	8
1.1.3. Γενικά για το πολυμερισμό	9
1.2.Σκοπός	10
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
2.1. Βασικές αρχές φωτοχημείας	14
2.1.1. Η κβαντική θεωρεία	14
2.1.2. Δύο βασικοί νόμοι της φωτοχημείας	14
2.1.3. Απορρόφηση ακτινοβολίας από την υλη	14
2.1.4. Ενεργειακά επίπεδα	15
2.1.5. Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	17
2.1.6. Φωτοφυσική των διεγερμένων καταστάσεων	18
2.1.6.1. Περιγραφή των κυματοσυναρτήσεων	19
2.1.6.2. Η Αρχή Franck – Condon	20
2.1.6.3. Κανόνες επιλογής	20
2.1.6.4. Τύποι ηλεκτρονιακών διεγέρσεων	21
2.1.6.5. Ιδιότητες διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων	23
2.1.7. Φωτοχημικές αντιδράσεις	24
2.1.8. Η κβαντική απόδοση	25
2.1.9.1. Μονομοριακές πορείες αποδιέγερσης	26
2.1.9.2. Διαμοριακές πορείες αποδιέγερσης	29
2.2. Υπολογιστική χημεία	31

2.2.1. Εισαγωγικά	31
2.2.2. Η Προσέγγιση Born Oppenheimer	33
2.2.3. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα	33
2.2.4. Οι DFT υπολογισμοί	34
2.2.5. Η προσέγγιση των Kohn – Sham	25
2.2.6. Προσεγγίσεις για τη περιγραφή του (E _{xc})	38
2.2.7. Η επίλυση των εξισώσεων Kohn – Sham	40
2.2.8. Σύνολα βάσης	42
2.2.8.1. Σύνολα διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους	42
2.2.8.2. Συναρτήσεις πόλωσης	43
2.2.8.3. Το σύνολο βάσης 6-31g(d)	43
2.2.8.4. Συναρτήσεις διάχυσης – το σύνολο βάσης 6-31+g(d)	44
2.3. Φωτοπολυμερισμός	45
2.3.1. Ιδιότητες και είδη φωτοεκκινητών	45
2.3.2. Κινητική του φωτοπολυμερισμού	48
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	52
3.1. Σύνθεση των ενώσεων – στόχων	52
3.2. Θεωρητική μελέτη των ενώσεων	54
3.2.1. Διαμορφωτική μελέτη της βασικής κατάστασης	54
3.2.2. Πληθυσμιακή κατανομή των διαμορφώσεων	63
3.2.3. Προσδιορισμός μερικών φορτιών με τη μέθοδο των φυσικών τροχιά δεσμού (NBO)	ακών 64
3.2.4. Διαμορφωτική μελέτη της τριπλής κατάστασης (Τ1)	66
3.2.5. Πληθυσμιακή κατανομή των τριπλών καταστάσεων	75

3.2.6. Συμπεράσματα	75
3.3. Κρυσταλλογραφική μελέτη των ενώσεων	77
3.4. Φωτοφυσική μελέτη των ενώσεων	85
3.4.1. Φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης	85
3.4.1.1. Χρωμοφόρο του ναφθαλενίου	85
3.4.1.2. Χρωμοφόρο του 1-μεθυλοναφθαλενιου	86
3.4.1.3. Χρωμοφόρο του (2-SBTHZ) ή του (2-SBOX)	87
3.4.2. Φασματοσκοπικά δεδομένα εκπομπής	88
3.4.3. Φασματοσκοπία απορρόφησης	91
3.4.4. Θεωρητικοί υπολογισμοί των φασμάτων απορρόφησης	94
3.4.4.1. Παράθεση αποτελεσμάτων	94
3.4.4.2. Θεωρητικά διαγράμματα Jablonski	99
3.4.5.Φασματοσκοπία εκπομπής	102
3.4.6. Συμπεράσματα	103
3.5. Θεωρητική μελέτη των μοριακών τροχιακών	104
3.6. Διερεύνηση της φωτοδιάσπασης των ενώσεων	108
3.6.1. Θεωρητικός προσδιορισμός των ενεργειών διάσπασης	108
3.6.2. Θεωρητική μελέτη της διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού	110
3.6.3. Μελέτη της φωτοδιάσπασης με φασματοσκοπία (IR)	112
3.6.4. Μελέτη της φωτοδιάσπασης με φασματοσκοπία (UV - vis)	118
3.6.5. Μελέτη της ακτινοβόλησης με χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ανιχνευτή (UV – vis)	και 120
3.6.6. Μελέτη της φωτοδιάσπασης με φασματοσκοπία ¹ Η-NMR	124
3.6.6.1. Μελέτη της φωτοδιάσπασης της ένωσης (NpSBTHZ)	126
3.6.6.2. Μελέτη της φωτοδιάσπασης της ένωσης (NpSBOX)	128
3.6.6.3. Συμπεράσματα	131

3.6.7. Συμπεράσματα	132
3.7. Φωτοπολυμερισμός του ΜΜΑ	133
3.7.1. Εισαγωγή	133
3.7.2. Συνθήκες διεξαγωγής του φωτοπολυμερισμού	133
3.7.3. Σκοπός των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού	134
3.7.4. Μηχανισμός φωτοπολυμερισμού	136
3.7.5. Θεωρητική μελέτη της αντίδρασης σχηματισμού πρωτογενών ριζών του μονομερούς	143
3.7.5.1. Η προσθήκη της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενιου στον (MMA)	144
3.7.5.2. Η προσθήκη της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολιου στον (MMA)	146
3.7.5.3. Η προσθήκη της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολιου στον (MMA)	149
3.7.5.4. Συμπεράσματα	151
3.7.6. Κινητική του μαζικού φωτοπολυμερισμού του (ΜΜΑ)	152
3.7.7. Συζήτηση αποτελεσμάτων	153
4. Πειραματικό μέρος	156
4.1. Συσκευές και όργανα	156
4.2. Σύνθεση των ενώσεων – στόχων	157
4.3. Χαρακτηρισμός των ενώσεων	158
4.3.1. Σημείο τήξεως	159
4.3.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	159
4.3.2.1. Φασματοσκοπία ¹ Η-ΝΜR	160
4.3.2.2. Φασματοσκοπία ¹³ C-NMR	162
4.3.3. Φασματοσκοπία μάζας (MS)	161
4.3.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)	163
4.3.5. Φασματοσκοπία απορρόφησης της βασικής κατάστασης	166

4.3.6. Σύνοψη χαρακτηρισμού των ενώσεων	169
4.4. Φασματοσκοπία εκπομπής των ενώσεων	170
4.5. Διερεύνηση της φωτοδιάσπασης των ενώσεων	175
4.5.1. Μελέτη της ακτινοβόλησης με φασματοσκοπία (IR)	175
4.5.2. Μελέτη της ακτινοβόλησης με φασματοσκοπία (UV - vis)	176
4.5.3. Μελέτη της ακτινοβόλησης με χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ανιχνευτή (UV – vis)	και 180
4.5.4. Μελέτη της ακτινοβόλησης με φασματοσκοπία ¹ Η-ΝΜR	185
4.5.4.1. Μελέτη της φωτοδιάσπασης της ένωσης (NpSBTHZ)	186
4.5.4.2. Μελέτη της φωτοδιάσπασης της ένωσης (NpSBOX)	187
4.6. Φωτοπολυμερισμός του ΜΜΑ	188
4.6.1. Πειραματική πορεία φωτοπολυμερισμού	188
4.6.2. Παράθεση αποτελεσμάτων	189
4.6.3. Διερεύνηση της κινητικής του μαζικού φωτοπολυμερισμού ΜΜΑ	190
4.6.4. Διαγράμματα – συγκεντρωτικά αποτελέσματα	192
5. Συμπεράσματα	193
6. Βιβλιογραφία	195
7. Ευχαριστίες	201

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

1.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

Η **φωτοχημεία** είναι σύγχρονος κλάδος της χημείας που πραγματεύεται τη μελέτη των φυσικών και χημικών μεταβολών της ύλης κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας υπεριώδους ορατού (UV - vis)^[1]. Είναι δηλαδή η χημεία των ηλεκτρονιακά διεγερμένων καταστάσεων που προκύπτουν από την απορρόφηση φωτός στη περιοχή 100 – 1000 nm. Ως γνωστόν η χημεία πραγματεύεται τις μεταβολές της σύστασης της ύλης, όταν όμως αυτές πραγματοποιούνται υπό την επίδραση του φωτός τότε περιγράφονται από τη φωτοχημεία. Από την άλλη πλευρά οι φωτοφυσικές διεργασίες αφορούν τις φυσικές μεταβολές στις οποίες δεν μεταβάλλεται η σύσταση της ύλης. Ο κλάδος της φωτοχημείας είναι αρκετά ευρύς καθώς αλληλεπιδρά με τους τομείς της φυσικοχημείας, της συνθετικής χημείας ,της υπολογιστικής χημείας, της φασματοσκοπίας κα.

Οι φυσικοχημικές επιδράσεις του φωτός παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ζωής στη γη. Θεωρείται ότι απλά αέρια μόρια (αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο) αντέδρασαν φωτοχημικά μεταξύ τους παράγοντας σύνθετα οργανικά μόρια^[2]. Επιπροσθέτως πιστεύεται ότι η επίδραση του φωτός είχε συμμετοχή στη δημιουργία των βιολογικών μακρομορίων^[3]. Το τμήμα του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη ως ηλιακό φώς κυμαίνεται μεταξύ 100 nm και 1 mm. Από τα διάφορα στρώματα ατμόσφαιρας της Γής καταφέρνουν να διαπεράσουν ακτινοβολίες με μήκος κύματος άνω των 300nm. Από την άλλη πλευρά οι υψηλότερης ενέργειας βλαβερές ακτινοβολίες (χαμηλότερου μήκους κύματος) αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας όζον και άλλες δραστικές μορφές αυτού^[4]. Επομένως στη επιφάνεια της γης, το ηλιακό φώς αποτελείται από υπεριώδη (UV), ορατή (vis) και υπέρυθρη (IR) ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Έτσι το προστατευτικό στρώμα του όζοντος δεν επιτρέπει τη διείσδυση αυτών των βλαβερών ακτινοβολιών στη γη και θεωρείται ότι η ανάπτυξη της ζωής ξεκίνησε αφού είχε σχηματιστεί αυτό το στρώμα^[5].

Η επαγόμενη από το ηλιακό φώς, διεργασία της **φωτοσύνθεσης** αποτελεί τη σημαντικότερη φωτοχημική αντίδραση στην οποία στηρίζεται η ζωή σε αυτό το πλανήτη. Στη πορεία της φωτοσύνθεσης που γίνεται στα πράσινα τμήματα των φυτών, το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπονται σε μοριακό οξυγόνο και οργανική ύλη (γλυκόζη – σάκχαρα) σύμφωνα με τη συνολική αντίδραση^[5].

 $nCO_2 + nH_2O \longrightarrow C_nH_{2n}O_2 + nO_2$

Αντίδραση 1. Η συνολική αντίδραση της φωτοσύνθεσης.

Έτσι η ενέργεια του φωτός μετασχηματίζεται σε χημική ενέργεια η οποία αποθηκεύεται στους σχηματιζόμενους υδατάνθρακες. Όλοι σχεδόν οι οργανισμοί για την εξασφάλιση της τροφής και της αναγκαίας ενέργειας τους στηρίζονται άμεσα ή έμμεσα στις οργανικές ενώσεις που παράγουν οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί. Για αυτό και η φωτοσύνθεση αποτελεί τη βάση όλων των τροφικών αλυσίδων. Επιπροσθέτως μέσω της φωτοσύνθεσης η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται με το απαραίτητο για την αναπνοή μοριακό οξυγόνο. Έτσι χωρίς τη φωτοσύνθεση δεν θα ήταν δυνατή η συντήρηση και η συνέχιση της ζωής στον πλανήτη μας. Στη διεργασία της φωτοσύνθεσης απαιτείται ένας φωτοενεργοποιούμενος καταλύτης ο οποίος στα φυτά είναι η χρωστική χλωροφύλλη που εντοπίζεται στους χλωροπλάστες. Οι χλωροφύλλες απορροφούν ισχυρά στη περιοχή 400 – 600 nm για αυτό και έχουν πράσινο χρώμα. Επιπροσθέτως και άλλες χρωστικές όπως τα καροτενοειδή οι οποίες απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του φάσματος, συνεισφέρουν στη φωτοσύνθεση μέσω της μεταφοράς ενέργειας στη χλωροφύλλη. Αυτές οι ενώσεις καλούνται συμπληρωματικές (ή βοηθητικές) χρωστικές. Η οργανική ύλη που παράγεται από τα φυτά, σε διάστημα αρκετών αιώνων αποσυντέθηκε για το σχηματισμό ορυκτών καυσίμων τα οποία αντιπροσωπεύουν μια μορφή αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας με φωτοχημική προέλευση. Παράλληλα υπάρχουν και άλλες μορφές ενέργειας με φωτοφυσική όμως προέλευση όπως η υδροηλεκτρική ενέργεια, η ενέργεια των ανέμων κα^[1]. Άλλες σημαντικές βιολογικές φωτοχημικές αντιδράσεις είναι η βιοσύνθεση της βιταμίνης D από τη προβιταμίνη της την 7-δεϋδροχοληστερόλη^[5], ο φωτοϊσομερισμός της ρετινόλης κα^[5].



Αντίδραση 2. Η βιοσύνθεση της βιταμίνης D.

1.1.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ^[2]

Ο κλάδος της φωτοχημείας έχει ποίκιλλες εφαρμογές στην επιστήμη, την υγεία και τη τεχνολογία. Φωτοχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν παντού γύρω μας και αποτελούν σημαντικό τμήμα των χημικών διεργασιών που συμβαίνουν στο περιβάλλον. Ο ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας της φωτοβιολογίας ασχολείται με την κατανόηση των φαινόμενων της φωταύγειας, της φωτοσύνθεσης, της φωτοταξίας, του φωτοπεριοδισμού, του φωτοτροπισμού, της φωτομορφογένεσης, της όρασης, τις μεταλλαξιογόνες επιδράσεις του φωτός και με άλλες φωτοχημικές αντιδράσεις των βιολογικών συστημάτων. Επιπλέον η φωτοχημεία συμβάλει στην ιατρική μέσω φωτοχημικών μεθόδων θεραπείας ασθενειών όπως η ψωρίαση^[5].

Μια χαρακτηριστική φωτοχημική αντίδραση είναι η αλογόνωση ακόρεστων και κορεσμένων οργανικών ενώσεων. Τα ελεύθερα άτομα αλογόνου (Χ) μπορούν να προκαλέσουν ποίκιλλες ριζικές αντιδράσεις^[6].



Αντίδραση 3. Η φωτοχημική παραγωγή δραστικών ριζών αλογόνου.

Η συνθετική οργανική φωτοχημεία, μέσω της εξαιρετικής αποτελεσματικότητας και επιλεκτικότητας των μεθόδων της δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης ουσιών που δεν μπορούν να παραχθούν μέσω των σκοτεινών (θερμικών) αντιδράσεων. Τέτοια παραδείγματα είναι η σύνθεση βιταμίνης D₂ από απομονωμένη εργοστερόλη, η σύνθεση κυβανίων ως αντιικών παραγόντων, η παραγωγή καπρολακτάμης του μονομερούς του νάυλον-6, η σύνθεση αντιοξειδωτικών μέσω φωτοσουλφονίωσης, η παραγωγή μέσω φωτοχλωρίωσης εντομοκτόνων, διαλυτών καθαρισμού κα.



Αντίδραση 4. Η φωτοχημική πορεία σύνθεσης καπρολακτάμης^[2].

Η επίδραση του φωτός έχει εφαρμογές στην επιστήμη της πληροφορικής, στη νανοτεχνολογία, σε βιώσιμες τεχνολογίες, στις φωτογραφικές μηχανές, σε προϊόντα περιποίησης, σε συσκευές ασφάλειας και ανάλυσης, σε βαφές και χρωστικές κα^[7]. Ο φωτοπολυμερισμός έχει εφαρμογές στη φωτογραφία, τη λιθογραφία και τη κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων για την ηλεκτρονική βιομηχανία. Τα φωτοφυσικά φαινόμενα φθορισμού και φωσφορισμού έχουν βρει ποικίλες εφαρμογές σε λάμπες φθορισμού, στις ακτίνες Χ, στις οθόνες, σε ρολόγια, στην ανίχνευση ρωγμών σε μέταλλα κα. Τα φωτοχρωμικά υλικά όπως τα σπειροπυράνια αλλάζουν το χρώμα τους όταν εκτίθενται σε κατάλληλη ακτινοβολία, έχοντας εφαρμογές στα φωτοχρωμικά γυαλιά ηλίου και σε άλλους κλάδους της τεχνολογίας. Μια άλλη επαναστατική εφαρμογή ηλεκτρονικά διεγερμένων συστημάτων είναι η τεχνολογία λέιζερ. Τα λέιζερ είναι έντονες και ισχυρές πηγές μονοχρωματικής ακτινοβολίας με ποίκιλες εφαρμογές. Τέλος η περαιτέρω εξερεύνηση των φυσικοχημικών φαινομένων του φωτός αναμένεται να συμβάλει στην ανάπτυξη μεθόδων αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας για την αντιμετώπιση της ενεργειακής κρίσης.

Από την άλλη πλευρά η επίδραση του φωτός έχει και αρνητικό αντίκτυπο^[5]. Εξαιτίας της αφθονίας του οξυγόνου αναπόφευκτες είναι ανεπιθύμητες φωτοοξειδώσεις. Με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας επηρεάζονται τα μακρομόρια των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων. Μερικές από τις ανεπιθύμητες επιδράσεις είναι ο διμερισμός βάσεων θυμίνης στην διπλή έλικα του DNA, η μετουσίωση των πρωτεϊνών, όπου εξαιρετικά ευαίσθητα είναι τα αμινοξέα κυστεϊνη και τρυπτοφάνη. Όμως οι ανεπιθύμητες επιδράσεις του φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευεργετικά. Τέτοια παραδείγματα είναι η φωτοαποικοδόμηση των συνθετικών πολυμερών που αποτελεί επιθυμητό χαρακτηριστικό για τα πλαστικά έτσι ώστε να επιβαρύνεται λιγότερο το περιβάλλον. Επιπροσθέτως στο τομέα της αποστείρωσης για τη καταπολέμηση των μικρορίων, χρησιμοποιείται η υπεριώδης ακτινοβολία που καταστρέφει διάφορους μικροοργανισμούς. Τέλος για τη καταπολέμηση του καρκινικά κύτταρα^[5].

1.1.3. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια που δημιουργούνται από τη σύνδεση μεγάλου αριθμού μικρότερων μορίων. Τα μικρά αυτά μόρια που συνδυάζονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν μόρια πολυμερούς ονομάζονται μονομερή και οι αντιδράσεις με τις οποίες συνδυάζονται ονομάζονται πολυμερισμοί. Ανάλογα του μηχανισμού οι πολυμερισμοί διακρίνονται στους **σταδιακούς** και στους **αλυσιδωτούς** πολυμερισμούς. Στη πρώτη κατηγορία τα μονομερή αντιδρούν ελεύθερα μεταξύ τους, ενώ στη δεύτερη αντιδρούν μέσω ενεργών κέντρων (reactive centre) τα οποία δημιουργούνται από κατάλληλες ουσίες που καλούνται εκκινητές. Χαρακτηρίστηκα του **αλυσιδωτού** πολυμερισμού είναι^[8]:

 α) Η σχετικά αργή κατανάλωση των μονομερών τα οποία προστίθενται σε περιορισμένο αριθμό πολυμερικών αλυσίδων.

β) Ο βαθμός πολυμερισμού είναι πολύ υψηλός όπως και τα μοριακά βάρη των σχηματιζόμενων αλυσίδων.

γ) Ο μηχανισμός του πολυμερισμού διαχωρίζεται στα στάδια της έναρξης, της διάδοσης
και του τερματισμού του πολυμερισμού.

δ) Η ταχύτητα πολυμερισμού αυξάνεται στην αρχή και παραμένει σταθερή έως τη κατανάλωση του πολυμερούς.

ε) Απαιτείται η χρήση ουσιών που δρουν ως εκκινητές του πολυμερισμού. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να είναι ρίζες, ιόντα ή μεταλλικά σύμπλοκα. Οι εκκινητές δεν πρέπει να

αναφέρονται ως καταλύτες διότι τα μόρια αυτά καταστρέφονται σε αντίθεση με τους καταλύτες οι οποίοι παραμένουν αλώβητοι μετά το πέρας μιας αντίδρασης^[9].

Ο **αλυσιδωτός πολυμερισμός** ανάλογα του μηχανισμού της αντίδρασης και του χρησιμοποιούμενου εκκινητή διακρίνεται στον **ριζικό**, τον **ανιονικό** και τον **κατιονικό** πολυμερισμό. Στο **ριζικό** πολυμερισμό ο χρησιμοποιούμενος εκκινητής πρέπει να αποσυντίθενται ομολυτικά σε δραστικές εκκινητηκές ρίζες. Οι **εκκινητές** μπορούν να διασπαστούν είτε θερμικά, είτε οξειδοαναγωγικά είτε φωτοχημικά^[9]. Άλλοι τρόποι ριζικού πολυμερισμού είναι η εκκίνηση μέσω ιονίζουσών ακτινοβολιών, η θέρμανση του μονομερούς, ο ηλεκτρολυτικός πολυμερισμός και ο πολυμερισμός πλάσματος^[9]. Μέσω του ριζικού πολυμερισμού παρασκευάζονται τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή^[10]. Όταν ο πολυμερισμός εκκινείται με την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καλείται **φωτοπολυμερισμός**. Εφαρμογές του φωτοπολυμερισμού βρίσκονται στα μελάνια εκτυπώσεων, στις επιστρώσεις υλικών (coatings), σε τυπωμένα κυκλώματα, στην ολογραφία, τη λιθογραφία και τη στερεολιθογραφία^[9].

1.2. ΣΚΟΠΟΣ

Αρχική επιδίωξη αυτής της διατριβής είναι η σύνθεση και ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός δύο παρόμοιων θειοαιθερικών διχρωμοφορικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από δύο αρωματικά συστήματα έχοντας κοινή ομάδα το ναφθαλένιο ενώ διαφέρουν στη δεύτερη ομάδα που είναι το βενζο[d]θειαζόλιο ή το βενζο[d]οξαζόλιο. Ως προς την ονοματολογία, το σύμβολο [d] συμβολίζει τη διευθέτηση των δύο ετεροατόμων ως προς τον βενζοϊκό δακτύλιο. Το άτομο του αζώτου (N) έχει τη μικρότερη προτεραιότητα αρίθμησης και προθέματος σε σχέση με τα ετεροάτομα θείου (S) και οξυγόνου (O).



Εικόνα 1. Το μόριο του ναφθαλενίου.



Εικόνα 2. Το μόριο του βενζο[d]θειαζολίου (X = S) ή του βενζο[d]οξαζολίου (X = O).

Τα δύο αρωματικά συστήματα συνδέονται μέσω θειοαιθερικού δεσμού μεταξύ ενός ατόμου θείου (**S**), συνδεδεμένο στη 2-θέση του πενταμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου και μίας μεθυλενομάδας, συνδεδεμένη στην 1-θέση του ναφθαλενίου. Έτσι οι ενώσεις που θα συντεθούν και θα μελετηθούν είναι το **2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζό**λιο (NpSBTHZ) και το **2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο** (NpSBOX). Ο συντακτικός τύπος των ενώσεων φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3. 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ).



Εικόνα 4. 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX).

Η σύνθεση αυτών των ενώσεων είναι απλή. Πρόκειται για μία πυρηνόφιλη υποκατάσταση του 1-χλωροναφθαλενίου από το 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο ή το 2-μερκαπτοβενζοξαζόλιο.



Αντίδραση 5. Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση που οδηγεί στις ενώσεις στόχους.

Αφού συντέθηκαν οι ενώσεις, έγινε πλήρης φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός τους (IR, NMR, MS, UV -vis). Οι ενώσεις στόχοι συνίστανται από **δύο χρωμοφόρα συστήματα** τα οποία είναι το 1-μεθυλοναφθαλένιο και μια βενζο[d]θειαζολιο-2-θειόλη ή βενζο[d]οξαζολιο-2-θειόλη όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 5. Τα δύο χρωμοφόρα των ενώσεων που θα μελετηθούν.

Σκοπός της μεταπτυχιακής διατριβής είναι η **φωτοφυσική** και **φωτοχημική** μελέτη των ενώσεων τόσο σε **θεωρητικό** όσο και **πειραματικό** επίπεδο, η διερεύνηση της φωτοδιάσπασης του ασθενέστερου θειοαιθερικού δεσμού καθώς και η εξέταση της **φωτοεκκινητικής** τους ικανότητας για το φωτοπολυμερισμό ενός κοινού ακρυλικού μονομερούς, του **μεθακρυλικού μεθυλεστέρα** (**MMA**). Η φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη τους έγινε με φασματοσκοπία απορρόφησης (UV -vis), εκπομπής (φθορισμού), NMR, IR και HPLC.

Σε παλαιότερες διατριβές έχουνε μελετηθεί μια σειρά από παρόμοιους διχρωμοφορικούς φωτοεκκινητές των 2-θειόλων του βενζο[d]θειαζολίου ή του βενζο[d]οξαζολίου με διάφορα χρωμοφόρα. Η επιλογή του 1-μεθυλοναφθαλενίου και κατ' επέκταση των ναφθαλενικών παραγώγων ως το δεύτερο χρωμοφόρο των ενώσεων αποσκοπεί στην επιτέλεση της φωτοδιάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού (φωτοχημείας) μέσω της τριπλής κατάστασης. Η παραπάνω εικασία αιτιολογείται λόγω της τάσης αυτών των χρωμοφόρων να εποικίζουν τη τριπλή τους κατάσταση (Φ_{ISC} ~ 0,75). Επιδιώκεται η φωτοχημεία μέσω της τριπλής κατάστασης διότι λόγω των παράλληλων ηλεκτρονιακών spin ευνοείται η ομολυτική σχάση του θειοαιθερικού δεσμού και η διατήρηση των σχηματιζόμενων ριζών. Στη περίπτωση των αντιπαράλληλων spin (απλή κατάσταση) δεν θα ευνοούνταν η διατήρηση αλλά η επανασύνδεση των σχηματιζόμενων ριζών.

Για τη θεωρητική μελέτη των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί μέσω του προγράμματος Gaussian 09W. Το σύνολο βάσης 6-31+G(d), που χρησιμοποιήθηκε στους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι ένα σύνολο διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους που περιγράφει καλύτερα τα τροχιακά σθένους, επιπροσθέτως περιέχει συναρτήσεις πόλωσης οι οποίες περιγράφουν τη πόλωση των τροχιακών στα μόρια καθώς και συναρτήσεις διάχυσης οι οποίες περιγράφουν ικανοποιητικά ενώσεις με μονήρη ζεύγη

ηλεκτρονίων και ασθενείς αλληλεπιδράσεις (όπως μη δεσμικές) που εμφανίζουν οι υπό εξέταση ενώσεις.

Τέλος η επιλογή του (ΜΜΑ) ως μονομερές στηρίχθηκε στο πλήθος των εφαρμογών του. Συγκεκριμένα η παραγωγή μεθακρυλικού μεθυλεστέρα αντιστοιχεί στο 90 % της συνολικής παραγωγής μεθακρυλικών εστέρων. Σχεδόν 2 δισεκατομμύρια λίβρες πολυμερικών προϊόντων ακρυλικών και μεθακρυλικών εστέρων παράγονται ετησίως στις ΗΠΑ. Μια σημαντική ποσότητα αυτών είναι συμπολυμερή. Το πολυμερές του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (ΡΜΜΑ) είναι εντελώς άμορφο, διαφανές σαν ύαλος (ακρυλικό γυαλί), θερμοπλαστικό με καλές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα έχει υψηλή αντοχή και εξαιρετική σταθερότητα διαστάσεων λόγω των άκαμπτων πολυμερών αλυσίδων. Η ακαμψία αυτή οφείλεται στη παρουσία μεθυλομάδων^[5]. Επιπρόσθετα χαρακτηρίστηκα του είναι η αντοχή στις καιρικές συνθήκες, στις κρούσεις, η δυνατότητα κατεργασίας και η εξαιρετική οπτική διαύγεια. Τέλος είναι ανθεκτικό σε πολλές χημικές ουσίες όπως σε αραιά διαλύματα οξέων όχι όμως σε οργανικούς διαλύτες^[5]. Κύρια εφαρμογή του PMMA είναι η χρήση του ως πρώτη ύλη για τη παράγωγη πλαστικών. Ποίκιλα άκαμπτα παράγωγα ΡΜΜΑ παράγονται με μαζικό πολυμερισμό όπου μέσω χύτευσης λαμβάνονται διάφορα σχήματα (σωλήνες, ράβδοι, φύλλα). Για τις βιομηχανικές κατεργασίες του ΜΜΑ, η θερμοκρασία δε θα πρέπει να ξεπερνά τους 90 °C, καθώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες ενδέχεται να οδηγήσουν σε σχηματισμό φυσαλίδων αφού το σημείο βρασμού του ΜΜΑ είναι 100,5 °C^[5]. Αυτή η κατηγορία πολυμερών βρίσκεται σε οπτικές ίνες, πινακίδες, φακούς, κοσμήματα, αρχιτεκτονικές κατασκευές, είδη υγιεινής, οδοντοστοιχίες, υλικά οδοντικής πλήρωσης κα. Τέλος το πολυμερές του ΡΜΜΑ ως άθραυστο υλικό, είναι ιδανικό υποκατάστατο του γυαλιού με εφαρμογές σε υαλοπίνακες ασφαλείας (εμπορικές ονομασίες : Plexiglas, Lucite, και Perspex)^[5]. Από την άλλη πλευρά τα ακρυλικά και μεθακρυλικά πολυμερή που παρασκευάζονται μέσω διαλύματος ή γαλακτώματος είναι εύκαμπτα και χρησιμοποιούνται σε χρώματα και χρωστικές, σε υφάσματα και ως διάφορα πρόσθετα λαδιών και υγρών κινητήρα^[5].



Εικόνα 6. Διάφορα προϊόντα του ΡΜΜΑ.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ

2.1.1. Η ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΘΕΩΡΕΙΑ

Η κβαντική θεωρεία του **Max Planck**, το 1900 αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη της φωτοχημείας. Σύμφωνα με αυτήν η ενέργεια (Ε) που εκπέμπεται ή απορροφάτε από την ύλη γίνεται ασυνεχώς, σε διακεκριμένες ποσότητες (κβάντα). Η ακτινοβολία διαδίδεται και αυτή ασυνεχώς, με τα κβάντα αυτής τα φωτόνια να έχουν ενέργεια που δίνεται από τη παρακάτω σχέση^[5]:

E = hv

Εξίσωση 1. Η εξίσωση Planck.

Όπου h = 6,62 x 10^{-34} joule/sec η σταθερά του Planck και (v) η συχνότητα της ακτινοβολίας.

2.1.2. ΔΥΟ ΒΑΣΙΚΟΙ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ^[4,11]

Υπάρχουν δύο βασικοί νόμοι της φωτοχημείας, ο πρώτος είναι των χημικών Christian J.D.T. von Grotthuss και John W. Draper αναφέρει ότι οι φωτοφυσικές ή φωτοχημικές διεργασίες υφίστανται μόνο από το απορροφούμενο τμήμα μιας προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην ύλη. Ο δεύτερος νόμος της φωτοχημείας δημοσιεύτηκε από τους φυσικούς Johannes Stark και Albert Einstein και διατυπώνει ότι κάθε απορροφούμενο φωτόνιο (κβάντο H/M ακτινοβολίας) από την ύλη επιφέρει μεταβολή σε ένα μόνο μόριο. Το φωτόνιο αφού απορροφηθεί καταστρέφεται πλήρως.

2.1.3. ΑΠΟΡΡΟΦΙΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΛΗ

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Η/Μ) αποτελείται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία κάθετα μεταξύ τους τα οποία ταλαντώνονται αμοιβαία και ημιτονικά ως προς τη κατεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας. Κατά την πρόσπτωση Η/Μ ακτινοβολίας με την ύλη τμήματα αυτής θα ανακλαστούν και θα απορροφηθούν. Ο Lambert διατύπωσε ότι το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα διαφανές μέσο είναι ανεξάρτητο της εντάσεως αυτής, καθώς και ότι κάθε επόμενο στρώμα απορροφά ίσο κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Επιπροσθέτως ο Beer διατύπωσε ότι το ποσό της απορροφούμενης ακτινοβολίας είναι ευθέως του αριθμού των απορροφούντων ειδών. Με το συνδυασμό αυτών των δύο θεωριών προκύπτει ο **νόμος των Lambert – Beer** σύμφωνα με τον οποίο, η **απορρόφηση (Α) ακτινοβολίας** (ή οπτική πυκνότητα^[3] - αδιάστατο μέγεθος) είναι ανάλογη της συγκέντρωση του απορροφούντος είδους (C), του μήκους της διαδρομής στο υλικό μέσα από το οποίο διέρχεται η ακτινοβολία (I).

 $A = \varepsilon C l$

Εξίσωση 2. Ο νόμος των Lambert - Beer.

Ο εν λόγω νόμος έχει εφαρμογές στην ποσοτική αναλυτική χημεία και ισχύει για μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Η σταθερά απόσβεσης (ε) ονομάζεται μοριακός συντελεστής απορρόφησης χαρακτηριστικός του υλικού και εξαρτώμενος του μήκους κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Ο συντελεστής (ε) καθορίζει το πόσο απορροφά ακτινοβολία η κάθε ουσία σε ορισμένο (λ).

$$A = \log T^{-1} = \log \frac{I_0}{I_T}$$

Όπου (I_0) και (I_T) είναι οι εντάσεις της εισερχόμενης και εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα. Προφανώς ισχύει $I_0 > I_T$ όταν πρόκειται για απορρόφηση ακτινοβολίας. Επιπροσθέτως ως διαπερατότητα (T) του μέσου ορίζεται το κλάσμα της ακτινοβολίας που διαπερνά το μέσο απορρόφησης.

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

Εξίσωση 4. Ο τύπος της διαπερατότητας (Τ).

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος των Lambert – Beer ισχύει σε αραιά διαλύματα με τιμές $A \leq 1,5$. Επίσης ο παραπάνω νόμος δεν εφαρμόζεται σε δέσμες φωτός υψηλής εντάσεως όπως τα lasers^[11].

2.1.4. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ

Στην εσωτερική ενέργεια ενός μορίου δε συνεισφέρουν μόνο τα ηλεκτρόνια αλλά και οι δονητικές, περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις που υφίστανται τα μόρια. Επομένως η συνολική μοριακή ενέργεια είναι το άθροισμα της ηλεκτρονικής (E_e) , της δονητικής (E_v) , της περιστροφικής ενέργειας (E_r) καθώς και της μεταφορικής ενέργειας $(E_t)^{[12]}$.

$$E_{\mu o \rho \iota \alpha \kappa \dot{\eta}} = E_e + E_v + E_r + E_t$$

Εξίσωση 5. Οι συνιστώσες τις μοριακής ενέργειας.

Όλες οι δυνατές τιμές ενέργειας που μπορεί να λάβει ένα χημικό σύστημα περιγράφονται από κατάλληλο ενεργειακό διάγραμμα στο οποίο οι δυνατές τιμές ενέργειας αντιπροσωπεύονται από τις ενεργειακές στάθμες. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρεία του

Εξίσωση 3. Ο τύπος της απορρόφησης (Α).

Planck καθώς και μέσω της επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger προέκυψε ότι όλες οι ενεργειακές στάθμες (ηλεκτρονιακές, δονητικές, περιστροφικές), εκτός της μεταφορικής είναι κβαντισμένες λαμβάνουν δηλαδή ορισμένες τιμές ενέργειας ανάλογα με τη φύση του συστήματος. Μεταξύ δύο διαδοχικών σταθμών ίδιας φύσης μεγαλύτερη διαφορά ενέργειας έχουν οι ηλεκτρονιακές στάθμες ενώ τη μικρότερη οι περιστροφικές στάθμες (ΔΕ_r = 0,4 j/mol). Οι δονητικές διαδοχικές στάθμες βρίσκονται ενδιάμεσα (ΔE_v = 4 – 400 j/mol). Συνέπεια της προσέγγισης Born–Oppenheimer^[11] είναι ότι κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη αποτελείται από επιμέρους δονητικές στάθμες καθώς και κάθε ξεχωριστή δονητική στάθμη αποτελείται από επιμέρους περιστροφικές στάθμες. Όλα αυτά αποτυπώνονται στο παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα όπου η κάθε ενεργειακή στάθμη χαρακτηρίζεται από κατάλληλους κβαντικούς αριθμούς.



Εικόνα 7.Η ενεργειακή κατάταξη των διαφόρων καταστάσεων.

Οι δονητικές και περιστροφικές στάθμες περιγράφονται από τους κβαντικούς αριθμούς (ν)και (j) αντίστοιχα οι οποίοι λαμβάνουν ως τιμές φυσικούς αριθμούς με το μηδέν να χαρακτηρίζει την εκάστοτε χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη. Η κατανομή των μορίων στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα ανάλογα της θερμοκρασίας δίνεται από **τη κατανομή Maxwell - Boltzmann**^[5,11]:

$$\frac{N_n}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Εξίσωση 6. Ο τύπος του Boltzmann.

Όπου (N_n) και (N₀) είναι ο αριθμός των μορίων σε μια ανώτερη ενεργειακά στάθμη και σε μία κατώτερη αντίστοιχα, οι οποίες διαφέρουν ενεργειακά κατά (ΔΕ), R = 8,314 JK⁻¹mol⁻¹ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και (T) η απόλυτη θερμοκρασία .Σε θερμοκρασία δωματίου η πλειονότητα των μορίων βρίσκεται στην χαμηλότερη ηλεκτρονιακή στάθμη (S₀) και στις χαμηλότερες δονητικές και περιστροφικές στάθμες αυτής, αλλά κυρίως στη χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη (S₀, v₀, j₀). Για αυτό το λόγο οι περισσότερες διεγέρσεις συμβαίνουν από τη στάθμη (S₀, v = 0).

Το ενεργειακό φράγμα μεταξύ των περιστροφικών στάθμεων είναι πολύ μικρό και χαμηλότερο από τη μέση θερμική ενέργεια^[5] όποτε εύκολα τα μόρια μεταβαίνουν σε αυτές τις στάθμες σε συνήθεις θερμοκρασίες. Οι μεταβάσεις μεταξύ δονητικών στάθμεων της ίδιας ηλεκτρονιακής στοιβάδας απαιτεί ενέργεια συγκρίσιμη με την ενέργεια ακτινοβολίας στην υπέρυθρη περιοχή (IR) του φάσματος H/M. Αντιθέτως οι μεταβάσεις του μορίου μεταξύ ηλεκτρονιακών στάθμεων απαιτούν πολύ υψηλότερη ενέργεια που αντιστοιχεί σε ακτινοβολία χαμηλότερων (λ) της περιοχής (UV - vis). Σε ακτινοβολίες ακόμη μικρότερων (λ) προκαλείται ιονισμός των χημικών ουσιών. Κατά τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις η θέση των ενεργειακών επιπέδων ελαφρώς μεταβάλλεται. Επίσης η θέση τους καθορίζεται από την επίδραση του περιβάλλοντος (διαλύτες) γύρω από το μόριο.

Γενικά για τη μετάβαση μίας χημικής οντότητας σε μια υψηλότερη ενεργειακά στάθμη απαιτείται η πρόσληψη ενέργειας και η εν λόγω διαδικασία χαρακτηρίζεται ως διέγερση. Αντίθετα ως αποδιέγερση χαρακτηρίζεται η μετάπτωση σε χαμηλότερες στάθμες, διαδικασία που απελευθερώνει ενέργεια. Η μεταδιδόμενη ενέργειας μπορεί να είναι θερμική ή ακτινοβολούμενη και ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειακών στάθμεων λόγω κβάντωσης.

2.1.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

Για τη φωτοχημεία έχουν αποτέλεσμα μόνο οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις. Τα μόρια όταν δεν έχουν απορροφήσει κατάλληλη ενέργεια όλα τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα χαμηλότερης ενέργειας μοριακά τροχιακά. Σε αυτή τη περίπτωση το μόριο χαρακτηρίζεται από τη θεμελιώδη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση. Στα πλήρως συμπληρωμένα μοριακά τροχιακά (MOs) τα δύο ηλεκτρόνια συνυπάρχουν στο τροχιακό με αντιπαράλληλα spin σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Ο κβαντικός αριθμός του spin λαμβάνει τις τιμές m_s = ±1/2 οι οποίες συμβολίζονται με (↑) και (↓) αντίστοιχα και προσδιορίζουν τις δύο αντίθετες κατευθύνσεις της στροφορμής λόγω αυτοπεριστροφής (spin) των ηλεκτρονίων. Η πολλαπλότητα (multiplicity M) μίας ηλεκτρονιακής κατάστασης ορίζεται από τη σχέση :

$$M = 2S + 1$$

Εξίσωση 7. Η πολλαπλότητα (Μ) μιας ηλεκτρονιακής κατάστασης.

$$S = \sum m_s$$

Όπου (S) είναι το διανυσματικό άθροισμα των spin όλων των ηλεκτρονίων ενός συστήματος. Όταν το ολικό άθροισμα των spin είναι μηδέν (S = 0) προκύπτει (Π = 1) τότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **απλές** (singlet) και συμβολίζονται με το γράμμα (S). Μια ρίζα έχει ένα μονήρες (ασύζευκτο) ηλεκτρόνιο, επομένως (S = ½) και (Π = 2) όποτε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **διπλές** (doublet, **D**). Στη περίπτωση που (S = 1) τότε (Π = 3) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **διπλές** (doublet, **D**). Στη περίπτωση που (S = 1) τότε (Π = 3) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **διπλές** (doublet, **D**). Στη περίπτωση που (S = 1) τότε (Π = 3) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **διπλές** (doublet, **D**). Στη περίπτωση που (S = 1) τότε (Π = 3) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **διπλές** (doublet, **D**). Στη περίπτωση που (S = 1) τότε (Π = 3) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως **τριπλές** καταστάσεις (Triplet, **T**). Στα περισσότερα μόρια (κλειστής στοιβάδας) όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα και η θεμελιώδης ηλεκτρονιακή κατάσταση χαρακτηρίζεται ως απλή κατάσταση (**S**₀) με το δείκτη μηδέν, να υποδεικνύει ότι πρόκειται για τη χαμηλότερη ηλεκτρονιακή στάθμη του συστήματος. Σε όλα τα μόρια η βασική κατάσταση δεν είναι απαραίτητα απλή κατάσταση για παράδειγμα στο μοριακό οξυγόνο η βασική του κατάσταση είναι τριπλή.

Ως γνωστόν τα (MOs) έχουν διάφορα ενεργειακά επίπεδα όπου τα κατειλημμένα MOs βρίσκονται χαμηλά στο ενεργειακό διάγραμμα αντιθέτως τα μη κατειλημμένα MOs έχουν υψηλότερη ενέργεια. Απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια κυρίως μέσω ακτινοβολίας διεγείρει τα ηλεκτρόνια του μορίου στα υψηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένα MOs. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν MO με μονήρη ηλεκτρόνια. Αυτή η νέα εικόνα των MOs χαρακτηρίζεται ως μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση (ένα διεγερμένο ισομερές). Για να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις πρέπει η απορροφούμενη ενέργεια να είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των ΜΟ που γίνεται η μετάβαση. Αμέτρητες διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις μπορούν να προκύψουν. Η χαμηλότερη ενεργειακά ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι προφανώς αυτή που προκύπτει από τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερης ενέργειας κατειλημμένο ΜΟ (ΗΟΜΟ) στο χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένο MO (LUMO). Κατά τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε ένα μη κατειλημμένο MO, η στροφορμή του spin συνήθως διατηρείται, έτσι τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια στα δυο MO έχουν αντιπαράλληλα μεταξύ τους spin οπότε (S = 0) και χαρακτηρίζονται ως απλές διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις ενδέχεται το spin του διεγειρόμενου ηλεκτρονίου να αναστραφεί, τότε τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια έχουν παράλληλα μεταξύ τους spin και (S = 1) οπότε αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται ως τριπλές. Οι διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από φυσικούς αριθμούς, με το (1) να χαρακτηρίζει τη χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένη κατάσταση. Η κάθε τριπλή κατάσταση έχει χαμηλότερη ενέργεια από την αντίστοιχη απλή κατάσταση. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης όπου σύμφωνα με το κανόνα του Hund είναι πιο σταθερές οι καταστάσεις με τη μεγαλύτερη πολλαπλότητα^[5]. Αυτή η διατύπωση εξηγείται από το γεγονός ότι δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο τροχιακό βρίσκονται πλησιέστερα, επομένως έχουν ισχυρότερες απώσεις μεταξύ τους σε σχέση με δύο ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά.

2.1.6. ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

Ως γνωστόν η χημεία πραγματεύεται τις μεταβολές της σύστασης της ύλης και όταν αυτές υφίστανται υπό την επίδραση φωτός τότε περιγράφονται από τη φωτοχημεία. Από την άλλη πλευρά οι φωτοφυσικές διεργασίες αφορούν τις φυσικές μεταβολές στις οποίες δεν μεταβάλλεται η σύσταση της ύλης. Οι φωτοφυσικές μεταβολές που υφίσταται η ύλη είναι η απορρόφηση ή εκπομπή ενέργειας.

2.1.6.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ

Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις περιγράφονται από το διάγραμμα (PES) της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει των γεωμετρικών ιδιοτήτων (πχ μήκος δεσμού). Στη θεμελιώδη κατάσταση η καμπύλη PES είναι η καμπύλη Morse. Η καμπύλη δηλαδή ομοιάζει με αυτή του αρμονικού ταλαντωτή όχι όμως μακριά από το μήκος δεσμού. Στις διεγερμένες καταστάσεις η καμπύλη ομοιάζει με της (S_0) είναι όμως πιο << ρηχή >> και εκτεταμένη εξαιτίας της αντιδεσμικής κατάστασης. Κάθε δονητική στάθμη αντιπροσωπεύεται από μια πυρηνική κυματοσυνάρτηση όπου για ν =0 δεν υπάρχει κόμβος και σε κάθε αύξηση του δονητικού κβαντικού αριθμού (ν) προστίθεται και ένας κόμβος ανάμεσα στις άκρες του πηγαδιού. Τα πλάτη της κυματοσυνάρτησης είναι μεγάλα στα άκρα του πηγαδιού και αναπαριστούν τη πιθανότητα εύρεσης του σωματιδίου στην εκάστοτε δονητική στάθμη. Σε μία οποιαδήποτε δονητική στάθμη πάνω στη καμπύλη Morse η ενέργεια είναι εξ ολοκλήρου δυναμική ενώ στο εσωτερικό είναι δυναμική και κινητική. Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας η στάθμη ν = 0 δεν βρίσκεται στο πάτο του πηγαδιού και έχει την ενέργεια του μηδενικού σημείου^[5]. Η συμπεριφορά των κυματοσυναρτήσεων των δονητικών στάθμεων ομοιάζουν με ένα εκκρεμές στο οποίο η πιθανότητα εύρεσης του είναι η μεγάλη στα άκρα και μικρή στο κέντρο της τροχιάς του. Η παρατήρηση αυτή ισχύει για τις ανώτερες δονητικές στάθμες και όχι για τις χαμηλότερες και τη ν = 0, στην οποία η πιθανότητα είναι μέγιστη στο κέντρο όπως φαίνεται στην εικόνα 8.



πυρηνικές συντεταγμένες

Εικόνα 8. Απεικόνιση των δονητικών κυματοσυναρτήσεων της (S_0) και (S_1) .

2.1.6.2. H APXH FRANCK - CONDON^[3]

Η μοριακή γεωμετρία μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης είναι στην αρχή ίδια με αυτή της βασικής κατάστασης από την οποία προήλθε. Πρόκειται δηλαδή για κάθετες διεγέρσεις οι οποίες υποδηλώνονται με κάθετα βέλη στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας. Αυτό συμβαίνει διότι οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις είναι πολύ ταχύτερες 10⁻¹⁵⁻¹⁶ s της τάξης των φεμπτοδευτερολέπτων (fs) σε σχέση με τις μοριακές δονήσεις 10⁻¹³ s τάξης των πικοδευτερολέπτων^[3] (ps). Έτσι η διέγερση είναι περίπου 1000 πιο γρήγορη της κίνησης ενός μορίου. Επομένως η αρχή Franck - Condon αναφέρει ότι οι σχετικές πυρηνικές θέσεις διατηρούνται σταθερές (παγωμένες) κατά τη διάρκεια των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων. Μετά την ισορρόπηση του συστήματος στη διεγερμένη κατάσταση λόγω της αντιδεσμικής φύσης αυτής οι πυρήνες δέχονται ισχυρές μεταξύ τους απώσεις και έτσι οι δεσμοί είναι πιο επιμήκης σε σχέση με τη βασική κατάσταση. Αυτή η διαπίστωση παρατηρείται με τη μετατόπιση της καμπύλης δυναμικής ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης προς τα δεξιά. Ανάλογα της προσφερόμενης ενέργειας η ηλεκτρονιακή διέγερση μπορεί να συμβεί από οποιαδήποτε δονητική στάθμη της (**S**₀) σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη της διεγερμένης

2.1.6.3. ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

Το βαθμό έντασης μιας απορρόφησης (Α) και της πιθανότητα μιας διέγερσης καθορίζει ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (ε). Οι κανόνες επιλογής χαρακτηρίζουν μια ηλεκτρονιακή μετάβαση ως επιτρεπτή (ε > $10^3 M^{-1} cm^{-1}$) ή ως απαγορευμένη (ε < $10^2 M^{-1} cm^{-1}$), χωρίς να σημαίνει ότι οι απαγορευμένες δεν υφίστανται απλώς έχουν μικρή πιθανότητα εμφάνισης. Μέτρο της πιθανότητας μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης είναι η σταθερά απόσβεσης (ε). Έτσι η πιθανότητα μιας μετάβασης είναι ευθέως ανάλογη της απορρόφησης φωτός. Οι κανόνες επιλογής είναι οι εξής :

i) Η αρχή διατήρησης του spin.

Σύμφωνα με αυτήν, επιτρεπτές είναι οι μεταβάσεις στις οποίες διατηρείται spin (ΔS = 0) δηλαδή οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας (πχ S_n-S_m ή T_n-T_m). Αντιθέτως απαγορευμένες είναι οι μεταβάσεις στις οποίες μεταβάλλεται το spin (ΔS≠ 0) και άρα η πολλαπλότητα (πχ S_n-T_m). Η μετάβαση S₀ - T₁ είναι εξαιρετικά σπάνια να συμβεί (ε < 1)^[3], εκτός κάποιων περιπτώσεων ύπαρξης βαρύ ατόμου ή παραμαγνητικών ειδών^[1].

ii) Η επικάλυψη των τροχιακών που συμμετέχουν στην ηλεκτρονιακή μετάβαση. Συγκεκριμένα οι κυματοσυναρτήσεις αυτών των τροχιακών πρέπει να έχουν μεγάλη θετική ή αρνητική ένταση στην ίδια περιοχή του χώρου για να είναι η μετάβαση επιτρεπόμενη. Για παράδειγμα η διέγερση ηπ* είναι μη επιτρεπτή διότι αυτά τα δύο τροχιακά είναι μεταξύ τους κάθετα και άρα δεν υπάρχει σημαντική αλληλοεπικάλυψη. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εκτός επιπέδου δόνηση των ατόμων δίνει τη δυνατότητα μικρής επικάλυψης (δονητική επικάλυψη των τροχιακών)^[11].

iii) Ο παράγοντας Franck- Condon.

Η διέγερση είναι πιο έντονη (μεγαλύτερο ε) όσο μεγαλύτερη είναι η αλληλοεπικάλυψη των ολοκληρωμάτων των δονητικών κυματοσυναρτήσεων κατά τη κάθετη διέγερση. Αυτή η αλληλοεπικάλυψη λέγεται παράγοντας Franck- Condon.

iv) Η απαιτούμενη Ενέργεια.

Η προσφερόμενη ενέργεια πρέπει να είναι τόση όση η ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων και όχι μεγαλύτερη.

ν) Ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής (Ι).

Επιτρέπονται μόνο οι μεταβάσεις μεταξύ τροχιακών των οποίων η μεταβολή του (Ι) είναι μονάδα ΔΙ = ±1. Έτσι δεν επιτρέπονται μεταβάσεις μεταξύ τροχιακών ίδιου σχήματος (πχ d-d). Αυτός ο κανόνας εφαρμόζεται κυρίως στην ανόργανη φωτοχημεία.

vi) Ο κανόνας συμμετρίας του Laporte.

Ο κανόνας του Laporte συνήθως εφαρμόζεται σε μόρια με υψηλή συμμετρία (πχ βενζόλιο) και όχι στα υπόλοιπα μόρια. Κριτήριο αυτού του κανόνα είναι η συμ-μετρία των μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν στη διέγερση ως προς το κέντρο συμμετρίας τους. Συγκεκριμένα τα τροχιακά στα οποία το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης είναι αντίθετο σε σχέση με την αντανάκλαση στο κέντρο συμμετρίας τους χαρακτηρίζονται ως αντισυμμετρικά (ungerate - u) ενώ σε αυτά που το πρόσημο είναι ίδιο χαρακτηρίζονται ως συμμετρικά (gerate - g). Οι κανόνες επιλογής ορίζουν ότι επιτρεπόμενες είναι οι μεταβάσεις μεταξύ τροχιακών που αλλάζει η συμμετρία (u και g) ενώ απαγορευμένες αυτές μεταξύ τροχιακών ίδιας συμμετρίας (u με u, ή g με g). Ο κανόνας αυτός οφείλεται στο γεγονός ότι το φως ως H/M κύμα είναι αντισυμμετρικό ως προς το κέντρο συμμετρίας του και εκφράζεται από τη παρακάτω σχέση :

 $g \times u = u$

Εξίσωση 9. Ο κανόνας του Laporte.

Τα τροχιακά απεικονίζουν περιοχές του χώρου όπου υπάρχει 90% πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου. Οι φάσεις των μοριακών τροχιακών (συμβολίζονται ως + / –) είναι αποτέλεσμα της περιγραφής αυτών μέσω των κυματοσυναρτήσεων. Συγκεκριμένα το (+) δείχνει ότι η κυματοσυνάρτηση είναι θετική σε μια συγκεκριμένη περιοχή του χώρου, και το (–) δείχνει ότι είναι αρνητική.

2.1.6.4. ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΝ

Οι ηλεκτρονιακές διεγέρσεις μπορούν να χαρακτηριστούν βάση των ΜΟ που συμμετέχουν. Στην ανόργανη φωτοχημεία απασχολούν οι διεγέρσεις μεταξύ των d

τροχιακών. Στην οργανική φωτοχημεία ενδιαφέρουν τα είδη MO σ, π και n. Τα δύο πρώτα προκύπτουν από τους αντίστοιχους δεσμούς σ και π. Σύμφωνα με τη θεωρεία των μοριακών τροχιακών ο συνδυασμός δύο τροχιακών οδηγεί μέσω ενός προσθετικού συνδυασμού σε ένα δεσμικό MO και μέσω ενός αφαιρετικού συνδυασμού σε ένα αντιδεσμικό MO το οποίο συμβολίζεται με ένα αστέρι. Στα δεσμικά MOs εντοπίζεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των ατόμων ενώ στα αντιδεσμικά είναι μηδαμινή η πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίων σε αυτή τη περιοχή. Τα n τροχιακά ονομάζονται αδεσμικά διότι συμμετέχουν ελάχιστα (άζωτο του πυρρολίου) ή καθόλου στο σχηματισμό δεσμών και περιέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των ετεροατόμων. Επειδή ένας σ δεσμός είναι ισχυρότερος από έναν π τα σ-MO είναι χαμηλότερης ενέργειας των π-MO. Οι σχετικές θέσεις αυτών των τροχιακών στο ενεργειακό διάγραμμα φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 9. Διάγραμμα ενέργειας των μοριακών τροχιακών.

Για να πραγματοποιηθεί η διέγερση ηλεκτρονίου από ένα κατειλημμένο σε ένα μη κατειλημμένο MO απαιτείται η απορροφούμενη ενέργεια να είναι ακριβώς όσο και η ενεργειακή διαφορά αυτών των τροχιακών. Αυτές οι τιμές ενέργειας είναι υψηλές και επιτυγχάνονται μέσω της απορρόφησης Η/Μ ακτινοβολίας της οποίας το μήκος κύματος συσχετίζεται με την ενέργεια της ακτινοβολίας μέσω της σχέσης :

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Εξίσωση 10. Η ενέργεια των φωτονίων.

Η οποία προκύπτει από το συνδυασμό της σχέσης του Planck και τη θεμελιώδη εξίσωση της κυματικής όπου (c = 3×10^8 m/s) η ταχύτητα διάδοσης του φωτός.

$$c = \lambda \times f$$

Εξίσωση 11. Η ταχύτητα του φωτός.

Οι διεγερμένες καταστάσεις περιγράφουν τον εποικισμό των αντιδεσμικών τροχιακών, ο οποίος ισοδυναμεί με τάση διάσπασης των δεσμών που αντιπροσωπεύουν τα τροχιακά.

2.1.6.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΕΓΡΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

Κάθε ηλεκτρονιακή διέγερση και γενικότερα οι φυσικοχημικές μεταβολές που προκύπτουν δεν εντοπίζονται απαραίτητα σε ολόκληρο το μόριο αλλά συνήθως αφορούν ορισμένες περιοχές του η οποίες καλούνται χρωμοφόρα. Κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση η ενέργεια του φωτονίου γίνεται μέρος της συνολικής ενέργειας του μορίου και λόγω της μετατόπισης ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό σε άλλο, μεταβάλλεται η στιγμιαία διπολική ροπή του μορίου. Έτσι δημιουργείται ένα μεταβατικό δίπολο υφίσταται μόνο κατά τη διάρκεια της διέγερσης^[11]. Αυτή η μεταβολή χαρακτηρίζεται από το μέγεθος μεταβατική ή στιγμιαία διπολική ροπή (M) (transition dipole moment ή instantaneous dipole moment), μάλιστα η απορρόφηση ακτινοβολίας (A) είναι ανάλογη του M², δηλαδή όσο πιο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή διπολικής ροπής τόσο πιο πιθανή (επιτρεπόμενη) είναι η μετάβαση. Το μέγεθος αυτό δίνεται από τη σχέση^[5]:

$$M = \sum_{i} \psi_{i} |q_{i}r_{i}| \psi_{f}$$

Εξίσωση 12. Ο τύπος της μεταβατικής διπολικής ροπής

Όπου (ψ_i) και (ψ_f), οι κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν το αρχικό και τελικό τροχιακό αντίστοιχα. Ο τελεστής της διπολικής ροπής ($|q_ir_i|$) δίνεται από τη παρακάτω σχέση, με (q_i) το φορτίο και (r_i) η απόσταση.

$$\sum_{i} |q_i r_i|$$

Εξίσωση 13. Ο τελεστής της διπολικής ροπής.

Στη περίπτωση που τα 2 MO εντοπίζονται σε διαφορετικές περιοχές του μορίου, τότε μεταβάλλεται σημαντικά η διπολική ροπή του μορίου καθώς ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από περιοχή σε μία άλλη στο μόριο. Για αυτό και αυτές οι μεταβάσεις έχουν χαρακτήρα **μεταφοράς φορτίου (CT)**. Σε αυτές τις μεταβάσεις υπάρχει ένας δότης και ένας δέκτης ηλεκτρονίου. Η (CT) λαμβάνει τιμές από (0) έως (1) ανάλογα τις αλληλεπίδρασης των δύο

τροχιακών. Στη περίπτωση που τα 2 MO είναι τελείως διαχωρισμένα, ο χαρακτήρας (CT) είναι 100 % (CT =1)^[5]. Ένα παράδειγμα μεταφοράς φορτίου είναι οι (nπ^{*}) διεγέρσεις.

Οι διεγερμένες καταστάσεις περιέχουν επιπλέον φόρτο ενέργειας (50 - 150 kcal/mol) λόγω της απορρόφησης ενέργειας. Έτσι η ενέργεια τους ενδέχεται να είναι υψηλότερη από τις ενέργειες διάσπασης κάποιων χημικών δεσμών. Επειδή όμως κάθε ηλεκτρονιακή διέγερση οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα συγκεκριμένο χρωμοφόρο – περιοχή του μορίου, δεν είναι δυνατή η φωτοχημική διάσπαση οποιουδήποτε δεσμού ασχέτως αν η ενέργεια διέγερσης είναι μεγαλύτερη της ενέργειας διαστάσεως^[3]. Επιπλέον οι διεγερμένες καταστάσεις χαρακτηρίζονται από ηλεκτρονιακό, γεωμετρικό και χρονικό stress διότι τότε παύουν να υπάρχουν δεσμικά ηλεκτρόνια και αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων. Επομένως αυτές οι καταστάσεις τείνουν να αποδιεγερθούν ή να αντιδράσουν.

2.1.7. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Μέσω των φωτοχημικών αντιδράσεων παράγονται προϊόντα με σημαντικό ενεργειακό περιεχόμενο, όπως ρίζες και ριζικά ιόντα. Η πλειονότητα των οργανικών αντιδρώντων που αντιδρούν φωτοχημικά είναι ακόρεστα. Η συστηματική μελέτη των φωτοχημικών αντιδράσεων ξεκίνησε από το τέλος του δέκατου ένατου αιώνα αν και είχαν παρατηρηθεί από πιο παλιά. Εκείνη την εποχή ξεχώρισαν οι ερευνητές Ciamician, Silber και Paterno αν και υπήρχαν πολλές δυσκολίες όπως η έλλειψη φωτεινών πηγών, φίλτρων και μιας στοιχειώδους φυσικοχημικής θεωρίας. Στη δεκαετία του 40 η φωτοχημεία έγινε κατεξοχήν αντικείμενο των φυσικοχημικών και είχαν αναπτυχθεί η θεωρεία της κβαντομηχανικής για την ερμηνεία της. Στη σύγχρονη εποχή η φωτοχημεία είδε αλματώδη ανάπτυξη λόγω ανάπτυξης νέων θεωριών και νέων τεχνολογιών. Μια φωτοχημική αντίδραση μπορεί να διακριθεί σε τρία στάδια^[3] :

- i) Η απορρόφηση του φωτός που οδηγεί στη διεγερμένη κατάσταση.
- ii) Η πρωτογενής φωτοχημική διαδικασία που αφορά στις διεγερμένες καταστάσεις.
- iii) Και οι δευτερογενείς ή θερμικές ή σκοτεινές αντιδράσεις τις οποίες υφίστανται τα διάφορα ενδιάμεσα που προκύπτουν ως αποτέλεσμα των πρωτογενών διαδικασιών.

Η χημεία (θερμική χημεία) επιτελείται στη βασική κατάσταση (**S**₀) όπου απαιτείται η προσφορά ενέργειας μεγαλύτερη από το ενεργειακό φράγμα (E_a) της αντίδρασης. Αντιθέτως η φωτοχημεία επιτελείται μέσω των διεγερμένων καταστάσεων όπου πάλι πρέπει να υπερκεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα ενεργοποίησης. Όμως όπως φαίνεται και στη παρακάτω εικόνα η ενέργεια των διεγερμένων καταστάσεων είναι συχνά μεγαλύτερη από τη μεταβατική κατάσταση μίας θερμικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα να ευνοείται η αντίδραση μέσω των διεγερμένων.



Εικόνα 10. Σύγκριση θερμικής και φωτοχημικής αντίδρασης.

Στις φωτοχημικές αντιδράσεις το φώς δεν δρα ως καταλύτης αλλά ως αντιδρών (μετά την απορρόφηση του δεν ανακτάται)^[5]. Οι ενέργειες των ακτινοβολιών της περιοχής του υπεριώδους ή και του ορατού ακόμη, είναι περίπου της τάξης των ενεργειών διάστασης των οργανικών μορίων^[3]. Για να επιτευχθούν αυτές οι ενέργειες μέσω της θερμικής χημείας θα απαιτούνταν ακραίες θερμοκρασίες (ΔΕ = kT, με k = 1,380649 × 10⁻²³ J/K η σταθερά Boltzmann) οι οποίες προφανώς θα κατέστρεφαν την ύλη.

2.1.8. Η ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ

Όπως οι χημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από την απόδοση αντίδρασης, έτσι και ο βαθμός πραγματοποίησης κάθε φωτοφυσικού ή φωτοχημικού φαινομένου προσδιορίζεται από την κβαντική απόδοση (Φ). Δηλαδή η κβαντική απόδοση αποτελεί μέτρο της αποτελεσματικότητας των απορροφούμενων φωτονίων. Σύμφωνα με το νόμο των Stark και Einstein, η απορρόφηση ενός κβάντου (φωτονίου) προκαλεί το σχηματισμό ενός φωτοδιεγειρόμενου μορίου το οποίο έπειτα μπορεί αν υποβληθεί σε διάφορες φωτοφυσικές ή φωτοχημικές διαδικασίες. Έτσι η κβαντική απόδοση κάθε μιας τέτοιας διαδικασίας δίνεται από τη σχέση^[5]:

 $K \beta αντική απόδοση (Φ) = \frac{A \rho ι θμός μορίων που υποβλήθηκαν σε μια διαδικασία}{A \rho ι θμός απορροφούμενων φωτονίων}$

Εξίσωση 14. Ο τύπος της κβαντικής απόδοσης.

Ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων μετριέται με ένα ακτινόμετρο (χημικό σύστημα ή ηλεκτρονικό όργανο), ενώ ο αριθμός των μορίων που υφίστανται μια μεταβολή προσδιορίζεται με κάποια αναλυτική τεχνική (αέρια χρωματογραφία, φασματοφωτομετρία κα)^[3]. Ένας εναλλακτικός τύπος της κβαντικής απόδοσης είναι^[3] :

 $\Phi_i = \frac{\tau \alpha \chi \acute{\upsilon} \tau \eta \tau \alpha \delta i \alpha \delta i \kappa \alpha \sigma (\alpha \varsigma (i)}{\tau \alpha \chi \acute{\upsilon} \tau \eta \tau \alpha \alpha \pi o \rho \rho \acute{o} \phi \eta \sigma \eta \varsigma \alpha \kappa \tau i v o \beta o \lambda (\alpha \varsigma)}$

Εξίσωση 15. Εναλλακτικός ορισμός της (Φ).

Προφανώς το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων όλων των πιθανών οδών που μπορεί να ακολουθήσει ένα φωτοδιεγειρόμενο δείγμα πρέπει να ισούται με μονάδα καθώς και $0 \le \Phi \le 1$. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις όπως σε αλυσιδωτές αντιδράσεις να προκύπτουν (Φ) της τάξης των $10^3 - 10^5$. Επιπροσθέτως ο όρος της πρωτογενής κβαντικής απόδοσης χαρακτηρίζει το πρωταρχικό αποτέλεσμα που προκύπτει από την απορρόφηση φωτονίων, ενώ ο όρος της πραγματικής ή συνολικής κβαντικής απόδοσης χαρακτηρίζει το συνολικό

2.1.9. ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

Η απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια δεν συνοδεύεται απαραίτητα από χημική μεταβολή αλλά υπάρχουν και διαφορές φωτοφυσικές διεργασίες αποδιέγερσης οι οποίες εξετάζονται παρακάτω. Οι πορείες αποδιέγερσης μπορεί να είναι είτε ενδομοριακές (μονομοριακές), είτε διαμοριακές. Οι κανόνες επιλογής και η αρχή Franck – Condon ισχύουν και κατά τις αποδιεγέρσεις. Έτσι όταν μια ηλεκτρονιακή μετάβαση (διέγερση) είναι επιτρεπτή ή απαγορευμένη τότε και η αντίστοιχη μετάπτωση (αποδιέγερση) θα είναι ευνοείται ή όχι. Στις επιτρεπόμενες μεταβάσεις ο χρόνος ζωής της διεγερπένη. Με το ίδιο σκεπτικό στις απαγορευμένες μεταβάσεις ο χρόνος ζωής θα είναι υψηλός.

2.1.9.1. ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

Οι ενδομοριακές πορείες αποδιέγερσης διακρίνονται στις ακτινοβολούσες και μη ακτινοβολούσες. Οι μη ακτινονολούσες διεργασίες μονομοριακής αποδιέγερησης είναι η εσωτερική μετατροπή και η διασυστημική διασταύρωση. Αυτές οι διεργασίες συνήθως συμβαίνουν από την χαμηλότερη δονητική στάθμη (v = 0) μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης σε μια ανώτερη δονητική στάθμη της αμέσως κατώτερης ηλεκτρονιακά στάθμης. Η **εσωτερική μετατροπή** (internal conversion **IC**) αφορά μεταπτώσεις σε χαμηλότερες ηλεκτρονιακές στάθμες της ίδιας όμως πολλαπλότητας (**T**_{n+1}-**T**_n, **S**_{n+1}-**S**_n). Αντίθετα η **διασυστημική διασταύρωση** (intersystem crossing **ISC**) είναι μία απαγορευμένη μετάβαση μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας κατά την όποια υφίσταται αναστροφή του spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου. Η εσωτερική μετατροπή είναι 10³ – 10⁴ ταχύτερη της διασυστημικής διασταύρωσης. Οι μη ακτινοβολούσες διεργασίες είναι

ισοενεργειακές δηλαδή δεν αποβάλλεται ενέργεια από το σύστημα αλλά πραγματοποιείται μια μετάβαση μεταφοράς ενέργειας (energy transfer) μεταξύ στάθμεων (δονητικών) ίδιας ενέργειας αλλά διαφορετικών (ηλεκτρονιακών) καταστάσεων. Όσο πιο ανώτερες είναι οι καταστάσεις, η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο διαδοχικών είναι πιο μικρή επομένως είναι δυνατό δύο δονητικές στάθμες διαφορετικών καταστάσεων να έχουν ίδια ενέργεια. Έτσι η εσωτερική μετατροπή είναι πολύ ταχεία διεργασία μεταξύ ανώτερων καταστάσεων ($10^{-14} - 10^{-11}$ s, k_{ic} = $10^{11} - 10^{14}$ s⁻¹) σε σχέση με τη θεμελιώδη και τη πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($10^{-9} - 10^{-7}$ s).

Οι ακτινοβολούσες διεργασίες, που χαρακτηρίζονται ως φωταύγεια είναι ο φθορισμός και ο φωσφορισμός και συνήθως συμβαίνουν από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη (v = 0) της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (S_1 ή T_1). Ο όρος φωταύγεια σημαίνει εκπομπή φωτός χωρίς να οφείλεται σε θέρμανση. Ο **φθορισμός** (fluorescence **F**) είναι η μια επιτρεπόμενη spin μετάβαση μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας. Αντίθετα ο **φωσφορισμός** (phosphorescence **P**) είναι μια απαγορευμένη spin μετάβαση μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας όπου αναστρέφεται το spin του διεγειρόμενου ηλεκτρονίου. Κατά συνέπεια ο φθορισμός είναι πολύ ταχύτερος ($10^{-12} - 10^{-6}$ s) και έντονος του ασθενέστερου σε ένταση φωσφορισμού ($10^{-3} - 10^2$ s). Επίσης ο φωσφορισμός εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τον φθορισμό διότι $E_{Sn} > E_{Tn}$ και συνήθως δύναται να ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Συνοψίζοντας κατά την απορρόφηση κατάλληλης ακτινοβολίας το μόριο αποκοτώντας αυτήν την επιπλέον ενέργεια μεταβαίνει σε μια διεγερμένη συνήθως απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση (Sn, n≥ 1) από την (So) λόγω της διέγερσης ενός ηλεκτρονίου σε μη δεσμικό τροχιακό. Μάλιστα ανάλογα του ποσού ενέργειας το μόριο μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε ανώτερη δονητική και περιστροφική στάθμη. Έπειτα το μόριο μεταπίπτει εξαιρετικά γρήγορα στη χαμηλότερη δονητική στάθμη (v = 0) της (S_n) , διαδικασία που καλείται δονητική χαλάρωση (vibrational relaxation R) και είναι της τάξης των πικοδευτερολέπτων (10⁻¹² - 10⁻¹³ s). Αυτή η διεργασία οφείλεται σε συγκρούσεις του διεγερμένου μορίου με άλλα μόρια (όπως μόρια διαλύτη) με παράλληλη απελευθερώνεται θερμότητας. Από εκεί μεταπίπτει σε μία δονητική στάθμη μιας χαμηλότερης ηλεκτρονιακά διεγερμένης κατάστασης μέσω (IC) ή (ISC). Οι ακτινοβολούσες και μη διεργασίες αποδιέγερσης ξεκινούν από τη ν =0 της αρχικής διεγερμένης κατάστασης διότι η δονητική χαλάρωση είναι πιο ταχύς διαδικασία έτσι ευνοείται σημαντικά. Στη περίπτωση που η διέγερση πραγματοποιηθεί σε μια ανώτερη δονητική στάθμη που βρίσκεται στο << χείλος του πηγαδιού >> δυναμικής ενέργειας είναι πιθανή η διάσταση του μορίου από τη δονητική χαλάρωση. Σαν γενικό συμπέρασμα για να συμβεί μια ανταγωνιστική διεργασία θα πρέπει να έχει μεγαλύτερη η παρόμοια ταχύτητα από τα υπόλοιπα φαινόμενα που υφίστανται.

Οι ανώτερες ηλεκτρονιακές απλές καταστάσεις είναι πολύ πιο βραχύβιες (χρόνος ζωής τ = $10^{11} - 10^{13}$ s⁻¹) της (**S**₁) (της τάξης των ns). Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και για τις τριπλές καταστάσεις. Σε όποια διεγερμένη κατάσταση και να μεταβεί το μόριο ταχέως χαλαρώνει πάντα στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση (**S**₁ ή **T**₁ που είναι το αποτέλεσμα της διέγερσης HOMO - LUMO) σύμφωνα με το **κανόνα του Kasha**^[13]. Αυτός ο κανόνας διατυπώνει ότι όλα τα φαινόμενα (φυσικά ή χημικά) ξεκινούν τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (v = 0). Αυτός ο κανόνας προκύπτει από το γεγονός ότι οι μη ακτινοβολούσες διαδικασίες αποδιέγερσης (**R** και **IC**) προς την (**S**₁ ή **T**₁, v = 0) είναι εξαιρετικά γρήγορες. Αυτό προκύπτει από το ότι οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ δύο διαδοχικών ανώτερων διεγερμένων καταστάσεων και ο χρόνος ζωής τους (της τάξης των ps) είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με αυτές της βασικής με τη πρώτη διεγερμένη κατάσταση (χρόνος ζωής **S**₁ της τάξης των ns). Ο κανόνας του Kasha αναφέρει ότι οι ακτινοβολούσες διαδικασίες συμβαίνουν από τη χαμηλότερη ηλεκτρονιακά διεγερμένη κατάσταση^[14], όμως έχουν αναφερθεί περιπτώσεις που δεν ισχύει ο εν λόγω κανόνας^[15] όπως στο μόριο του αζουλενίου.

Στην (S_1) κατάσταση υφίστανται οι εξής περιπτώσεις :

α) Αποδιέγερση του μορίου στην (S_0), δηλαδή μετάπτωση του διεγειρόμενου ηλεκτρονίου στο HOMO MO χωρίς αναστροφή του spin αυτού. Μπορεί να γίνει μέσω (**IC**) ή μέσω (**F**).

β) Αναστροφή του spin του διεγειρόμενου ηλεκτρονίου μέσω (**ISC**). Σε αυτή τη περίπτωση το μόριο μεταβαίνει σε μια δονητική στάθμη μιας τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Το χρονικό διάστημα αναστροφής του spin είναι βραδύτερο (10⁻⁸ -10⁻¹¹ s).

Συνήθως η μετάβαση γίνεται στην (**T**₁)από την (**S**₁). Μέσω (**R**)και (**IC**) το μόριο μεταβαίνει στη ν = 0 της (**T**₁) σύμφωνα με το κανόνα Kasha. Εκεί το μόριο μπορεί να μεταβεί στην (**S**₀), είτε μέσω (**ISC**) ή μέσω (**P**) όπου ξανά αναστρέφεται στο αρχικό το spin του διεγειρόμενου ηλεκτρονίου. Ως γνωστόν η αλλαγές στο spin είναι απαγορευμένες για αυτό οι τριπλές καταστάσεις έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής της τάξης των 10⁻⁶ s έως και λεπτών και συμμετέχουν συχνά σε αντιδράσεις με συμπεριφορά ριζών (ομοιάζουν με δίριζες) λόγω των μη συζευγμένων ηλεκτρονίων με παράλληλα spin. Επομένως οι τριπλές καταστάσεις είναι χρήσιμές στις φωτοχημικές αντιδράσεις διότι έχουν φόρτο ενέργειας (~ ενέργεια διέγερσης) για σχετικά μεγάλο χρόνο.

Κατά την αποδιέγερση στην βασική κατάσταση με οποιαδήποτε διεργασία το μόριο μπορεί να βρεθεί σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη αυτής όπου έπειτα μέσω της (**R**) χαλαρώνει στην ν = 0. Απόρροια του κανόνα του Kasha είναι ο **κανόνας του Vavilov** ο οποίος αναφέρει ότι η κβαντική απόδοση των ακτινοβολούντων διαδικασιών είναι ανεξάρτητη της ακτινοβολίας διεγέρσεως^[5]. Παρακάτω παρατίθεται το **διάγραμμα Jablonski** το οποίο αναπαριστά τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις ενός μορίου καθώς και όλες τις πιθανές μονομοριακές πορείες διέγερσης και αποδιέγερσης.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ



Εικόνα 11. Ένα υποθετικό διάγραμμα Jablonski.

2.1.9.2. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ^[11]

Στις διαμοριακές πορείες αποδιέγερσης συγκαταλέγονται η **δονητική χαλάρωση** (**R**), η **μεταφορά ενέργειας** καθώς και η **μεταφορά ηλεκτρονίων**. Σε επίπεδο φωτοχημείας στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων συμβαίνει μεταφορά ενέργειας από ένα χημικό είδος σε ένα άλλο. Η μεταφορά ενέργειας συμβαίνει όταν ένα **διεγερμένο ηλεκτρονιακά μόριο - δότης (D*)** απόδιεγείρεται στη βασική κατάσταση μεταφέροντας την ενέργεια διέγερσης σε ένα άλλο **μόριο - δέκτη A** (**αποσβέστης**, quencher **Q**) το οποίο διεγείρεται σε μία ανώτερή κατάσταση. Έπειτα ο (Q) απόδιεγείρεται και η διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως καταλυτική απόσβεση, απουσία χημικής αντίδρασης^[5]. Επίσης αν ο δότης είχε τη δυνατότητα να φθορίσει, η διαδικασία καλείται απόσβεση του φθορισμού. Ένας δραστικός quencher είναι το μοριακό οξυγόνο για αυτό και πρέπει να απομακρύνεται κατά τη διενέργεια πειραμάτων - μετρήσεων^[11].

Εάν σκοπός είναι η διέγερση του **A** τότε ο δότης (**D***) καλείται **φωτοευαισθητοποιητής** (photosensitizer). Συνοψίζοντας αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως απόσβεση (quenching) του D* ή φωτοευαισθητοποίηση (photosensitisation) του A. Γενικά ως **φωτοευαισθητοποίηση** ονομάζεται η οποιαδήποτε έμμεση φωτοφυσικοχημική μεταβολή που υφίσταται ένα μόριο εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας από άλλο μόριο^[11]. Για να συμβεί η μεταφορά ενέργειας απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ενέργεια διέγερσης του δότη να είναι μεγαλύτερη αυτής που απαιτείται για τη διέγερση του δέκτη. Διακρίνονται οι παρακάτω τύποι μεταφοράς ενέργειας σύμφωνα με τις καταστάσεις που συμμετέχουν :

α) απλής – απλής :

$$^{1}D^{*} + ^{1}A \xrightarrow{hv} ^{1}D + ^{1}A^{*}$$

Αντίδραση 6. Η απόσβεση της απλής κατάστασης.

β) τριπλής – τριπλής :

 $^{3}D^{*}$ + ^{1}A \xrightarrow{hv} ^{1}D + $^{3}A^{*}$

Αντίδραση 7. Η απόσβεση της τριπλής κατάστασης.

Αυτού του είδους μεταφορά ενέργεια επιτρέπει τον έμμεσο εποικισμό τριπλών καταστάσεων ουσιών που κανονικά δεν εποικίζονται (πχ λόγω χαμηλής Φ_{isc}). Οι βενζοφαινόνες με Φ_{isc} = 1 χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές για το σκοπό αυτό^[3].

γ) εκμηδένιση τριπλής – τριπλής :

 $^{3}D^{*} + ^{3}A \xrightarrow{hv} ^{1}D + ^{1}A^{*}$

Αντίδραση 8. Η εκμηδένιση τριπλής - τριπλής.

Αυτός ο μηχανισμός εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις τριπλών καταστάσεων, όπως η παρουσία οξυγόνου, του οποίου η βασική κατάσταση είναι τριπλή. Επίσης απαιτείται οι τριπλές καταστάσεις να είναι μακρόβιες^[3].

Οι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας διακρίνονται σε επαγόμενους από ακτινοβολία (ασήμαντοι)^[3] και σε μη επαγόμενους. Στη πρώτη κατηγορία μηχανισμών, ο φθορισμός του δότη απορροφάτε και διεγείρει το δέκτη, στην ουσία πρόκειται για απευθείας διέγερση του (Α). Αυτός ο μηχανισμός είναι μικρής έκτασης και σημασίας^[3]. Τη δεύτερη κατηγορία μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας αποτελούν ο μηχανισμός αμοιβαίας ανταλλαγής ηλεκτρονίων και ο μηχανισμό διπόλου – διπόλου ή μεταφοράς διέγερσης με συντονισμό (Coulomb). Στο μηχανισμό διπόλου – διπόλου που προτάθηκε από το Forster τα μεταβατικά δίπολα δότη και δέκτη αλληλεπιδρούν μέσω ηλεκτροστατικής άπωσης. Οι μηχανισμοί ακτινοβολίας και Coulomb δρουν σε μεγάλη απόσταση και υφίστανται μόνο σε επιτρεπτές μεταβάσεις δηλαδή μόνο σε μεταφορά ενέργειας απλής – απλής. Επιπροσθέτως απαιτούν να υπάρχει κάποια αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων εκπομπής και απορρόφησης αντιστοίχως. Από την άλλη πλευρά στο μηχανισμό αμοιβαίας ανταλλαγής ηλεκτρονίων επιτρέπονται και οι απαγορευμένες μεταβάσεις δηλαδή οι μεταφορές ενέργειας που περιέχουν τριπλές καταστάσεις. Αυτός ο μηχανισμός απαιτεί την επικάλυψη των

ηλεκτρονιακών νεφών δότη – δέκτη (μικρής εμβέλειας) έτσι ώστε να συμβεί αμοιβαία μεταφορά ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό που προτάθηκε από το Dexter, το διεγειρόμενο ηλεκτρόνιο του δότη μεταφέρεται σε αντιδεσμικό MO του δέκτη και ένα ηλεκτρόνιο από δεσμικό MO του μεταφέρεται στο αρχικό MO του δότη. Η αμοιβαία μεταφορά ηλεκτρονίων είναι ταυτόχρονη έτσι τα δύο είδη να παραμένουν ουδέτερα. Απαραίτητη προϋπόθεση όλων των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας είναι **η διατήρηση** του συνολικού spin (κανόνας του Wiger)^[1,5,11].

Η μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίου) υφίσταται όταν ένα διεγερμένο μόριο αλληλεπιδρά με ένα άλλο στη βασική του κατάσταση. Σχηματίζεται ένα ζεύγος ιόντων στη βασική τους κατάσταση ενώ αν τα δύο είδη είναι ουδέτερα προκύπτουν δύο ιονικές ρίζες.



Αντίδραση 9. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου.

Έπειτα στο σχηματιζόμενο ζεύγος ιόντων, μπορεί να πραγματοποιηθεί αντίστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου, ώστε τα δύο είδη να γίνουν ουδέτερα. Οποιοδήποτε από τα δύο μόρια μπορεί να είναι δότης (οξειδώνεται) ή δέκτης (ανάγεται) ηλεκτρονίου, σε όλες όμως τις περιπτώσεις το διεγερμένο μόριο είναι πάντα ο δότης ενέργειας^[11]. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των δύο ειδών καθορίζουν τους ρόλους των μορίων ως προς τη μεταφορά ηλεκτρονίων^[11]. Στη φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων βασίζεται η διαδικασία της φωτοσύνθεσης και απαραίτητη προϋπόθεση αυτού του μηχανισμού είναι η επικάλυψη των εμπλεκόμενων τροχιακών.

Συνοψίζοντας, η διαφορά των μηχανισμών μεταφοράς ενέργειας και φορτίου είναι ότι στους μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας δεν μεταβάλλεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων, αντιθέτως κατά τη μεταφορά φορτίου μεταβάλλεται.

2.2. Η ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ^[16]

2.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Η υπολογιστική χημεία (computational chemistry) που καλείται και ως μοριακή μοντελοποίηση (molecular modeling) είναι κλάδος της χημείας που περιλαμβάνει τεχνικές για την επίλυση χημικών ζητημάτων με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Κάποια από τα ζητήματα αυτά είναι ο υπολογισμός των ενεργειών μορίων, μεταβατικών καταστάσεων, η εύρεση μοριακών γεωμετριών, η μελέτη χημικών ισορροπιών και η εύρεση κινητικής αντιδράσεων κα. Αντίθετα με το παρελθόν, όπου απαιτούνταν εξαιρετικά μεγάλοι χρόνοι υπολογισμού, η συστηματική βελτίωση τόσο των υπολογιστικών συστημάτων όσο και των εξειδικευμένων λογισμικών έχει κάνει εφικτή τη χρήση των υπολογιστηκών μεθόδων και σε ιδιαίτερα μεγάλα συστήματα. Η υπολογιστική χημεία δεν αντικαθιστά αλλά βοηθά τη

πειραματική διαδικασία η οποία αποτελεί το τελικό κριτή μιας έρευνας. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογιστικής χημείας οι κυριότερες είναι :

Ι) ΟΙ ΑΒ ΙΝΙΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ :

Οι ab initio υπολογισμοί είναι υπολογισμοί κβαντικής μηχανικής στηρίζονται στην εξίσωση Schrodinger καθώς και στις θεμελιώδης φυσικές σταθερές (μάζες και φορτία p,e,n, σταθερά Planck). Στα λατινικά ab initio σημαίνει << από την αρχή >>. Η εξίσωση Schrodinger είναι η θεμελιώδης εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Αυτή η μέθοδος λύνει την εξίσωση Schrodinger για το επιθυμητό μόριο δίνοντας τα ενεργειακά επίπεδα και τις κυματοσυναρτήσεις οι οποίες δίνουν τη κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας. Η εξίσωση Schrodinger δε μπορεί να λυθεί για συστήματα πέραν του ενός ηλεκτρονίου επομένως για αυτά τα συστήματα λαμβάνονται προσεγγίσεις οι οποίες όσο λιγότερες είναι σε αριθμό, τόσο υψηλό είναι το επίπεδο του ab initio υπολογισμού. Λόγω της φύσης τους αυτοί οι υπολογισμοί είναι οι πιο αργοί και μάλιστα η ταχύτητα υπολογισμού ελαττώνεται με την αύξηση του μεγέθους του υπό εξέταση συστήματος. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη κατηγορία υπολογισμών έχει η θεωρεία Hartree – Fock (HF).

2) ΟΙ ΗΜΙΕΜΠΕΙΡΙΚΟΙ (SEMIEMPIRICAL) ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ :

Οι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί βασίζονται όπως και οι ab initio στην επίλυση της εξίσωσης Schrodinger. Αποτελούν απλοποίηση των ab initio υπολογισμών και διαφέρουν στο ότι βασίζονται σε πειραματικές παραμέτρους σε αντίθεση με καθαρά προσέγγιση μέθοδο των ab initio υπολογισμών. Οι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί εμπεριέχουν πολλές προσεγγίσεις για τη λύση της εξίσωσης Schrodinger στηριζόμενοι σε μία βιβλιοθήκη ολοκληρωμάτων χωρίς να εκτιμούν τα πολύπλοκα ολοκληρώματα των ab initio υπολογισμών επιβάλλεται στην αποφυγή πολύπλοκων μαθηματικών προβλημάτων η επίλυση των οποίων επιβάλλεται στους ab initio υπολογισμούς. Για αυτό το λόγο είναι αποτελούν την αμέσως ταχύτεροι μέθοδο υπολογισμών μετά τη κατηγορία των υπολογισμών μοριακής μηχανικής.

3) ΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ :

Οι υπολογισμοί μοριακής μηχανικής (molecular mechanics) βασίζονται στη κλασσική μηχανική δηλαδή στους νόμους του Νεύτωνα και όχι στη σύγχρονη κβαντομηχανική. Για αυτό και τα αποτελέσματα των υπολογισμών εξάγονται πολύ γρήγορα.

4) OI DFT ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ (DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS) :

Οι DFT υπολογισμοί προκύπτουν από τη θεωρεία συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT), βασίζονται στη κβαντομηχανική αλλά δεν επιλύουν μια συνηθισμένη μοριακή κυματοσυνάρτηση όπως οι ab inition και semiempirical υπολογισμοί (wavefunction methods). Αντιθέτως στηρίζονται στην ηλεκτρονική πυκνότητα του συστήματος, βάση της οποίας υπολογίζονται όλες οι ιδιότητες αυτού. Αποτελούν επίσης τη πιο πρόσφατα αναπτυγμένη κατηγορία υπολογισμών και είναι ταχύτεροι των ab inition αλλά όχι των semiempirical υπολογισμών.

2.2.2. Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ BORN OPPENHEIMER^[16]

Το 1927 οι Born και Oppenheimer πρότειναν τη **προσέγγιση των πακτωμένων πυρήνων**^[17] σύμφωνα με την οποία σε συνήθεις θερμοκρασίες, οι **πυρήνες** λόγω ότι είναι βαρύτεροι και ογκώδης των ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων (m_p = 1836m_e) είναι **πρακτικά ακίνητοι** (ποιοτική αρχή). Επομένως στο πεδίο που ορίζουν οι σχετικά ακίνητοι πυρήνες κινούνται τα ηλεκτρόνια ως ένα νέφος αρνητικού φορτίου καθορίζοντας το χώρο που καταλαμβάνει ένα μόριο. Εξαιτίας αυτής της αρχής τα μόρια έχουν ορισμένο γεωμετρικό σχήμα που καθορίζεται προφανώς από τους στατικούς πυρήνες (πυρηνικές συντεταγμένες R). Λόγω αυτού η εσωτερική μοριακή ενέργεια μπορεί να περιγραφεί συναρτήσει γεωμετρικών ιδιοτήτων μέσω των πυρηνικών συντεταγμένων με τις επιφάνειες δυναμικής ενέργειας PES (potential energy surface). Αντιθέτως τα ηλεκτρόνια δεν καθορίζουν το σχήμα αλλά την ενέργεια και τις μοριακές ιδιότητες, οι οποίες μόνο παραμετρικά καθορίζονται από τους πυρήνες. Μαθηματικά η προσέγγιση Born - Oppenheimer συνεπάγεται ότι η εξίσωση Schrodinger μπορεί να απλοποιηθεί με το διαχωρισμό της σε μια πυρηνική και μια ηλεκτρονιακή εξίσωση – συνιστώσα. Με βάση αύτη τη προσέγγιση, η εσωτερική ενέργεια ενός μορίου αποτελεί άθροισμα της ηλεκτρονιακής και της πυρηνικής ενέργειας του.

 $E_{\mu o \rho \iota \alpha \kappa \eta} = E_{\eta \lambda \varepsilon \kappa \tau \rho o \nu \iota \omega \nu} + E_{\pi v \rho \eta \nu \omega \nu}$

Εξίσωση 16. Ο τύπος της μοριακής ενέργειας σύμφωνα με τη προσέγγιση των πακτωμένων πυρήνων.

2.2.3. Η ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ^[16]

Η συνάρτηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας (αναφέρεται και ως ηλεκτρονιακή πυκνότητα πιθανότητας ή πυκνότητα φορτίου ή ηλεκτρονιακή πυκνότητα) αποτελεί ανεξαρτήτως του μεγέθους του μορίου και του πλήθους των ηλεκτρονίων του μια συνάρτηση τριών χωρικών μεταβλητών θέσεως ρ(x,y,z) ή ρ(r) όπου r(x,y,z) είναι το διάνυσμα θέσεως. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός μορίου που η συνολική κυματοσυνάρτηση (Ψ) είναι τύπου Slater και περιγράφεται από συστατικές κυματοσυναρτήσεις (ψ_i) ενός ηλεκτρονίου δίνεται από το τύπο :

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} n_i |\psi_i|^2$$

Εξίσωση 17. Ο τύπος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Όπου (n) είναι το σύνολο των κατεχόμενων από ηλεκτρόνια μοριακών τροχιακών συνόλου (2n) ηλεκτρονίων. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ένα πειραματικά παρατηρήσιμο μέγεθος, μετρήσιμο με διάθλαση ακτινών X, ή διάθλαση ηλεκτρονίων. Από την άλλη πλευρά η κυματοσυνάρτηση είναι ένα μη μετρήσιμο μέγεθος και για (N) αριθμό ηλεκτρονίων έχει (4N) μεταβλητές σε αντίθεση με την τρισδιάστατη ηλεκτρονική πυκνότητα. Αυτό αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των DFT υπολογισμών έναντι των ab initio διότι ανεξαρτήτως του αριθμού των σωματιδίων η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ταχύτεροι και πιο εύχρηστοι σε συστήματα με σημαντικό αριθμό σωματιδίων έναντι των ab inition. Όμως ο ακριβής μαθηματικός τύπος στη DFT θεωρεία δεν είναι γνωστός σε αντίθεση με τους ab inition υπολογισμούς που στηρίζονται στην εξίσωση Schrodinger.

2.2.4. ΟΙ DFT ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ^[16]

Η θεωρεία συναρτησιακών της πυκνότητας DFT (density functional theory) είναι μια υπολογιστική κβαντομηχανική μέθοδος μοντελοποίησης (modeling) που χρησιμοποιείται στη φυσική, τη χημεία και την επιστήμη των υλικών για τη διερεύνηση της δομής συστημάτων πολλών σωματιδίων. Η ιδέα του υπολογισμού μοριακών ιδιοτήτων από την ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανόν ξεκίνησε, τη δεκαετία του 1920 από υπολογισμούς που έγιναν ανεξάρτητα από τους Enrico Fermi και P.A.M Dirac σε ένα ιδανικό ηλεκτρονιακό αέριο (electron gas). Επιπροσθέτως η μέθοδος Χα του Slater συνέβαλλε σημαντικά στην ανάπτυξη της σύγχρονης θεωρίας DFT. Η DFT όπως είναι γνωστή σήμερα, γεννήθηκε το 1964 όταν οι Hohenberg και Kohn δημοσίευσαν, στο περιοδικό Physical Review μία εργασία η οποία εμπεριέχει τα δύο θεωρήματα τους στα οποία στηρίζεται και αποτέλεσαν τη βάση για την εξέλιξη της θεωρίας συναρτησιακών της πυκνότητας DFT^[18]. Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών με DFT έχει αυξηθεί το τελευταίο διάστημα λόγω ακρίβειας της μεθόδου καθώς και λόγω της << υπολογιστικής οικονομίας >> δηλαδή του χρονικού διαστήματος που απαιτείται για τη περάτωση του υπολογισμού.

Το πρώτο θεώρημα των Hohenberg και Kohn διατυπώνει ότι όλες οι ιδιότητες ενός μορίου στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση προσδιορίζονται από τη συνάρτηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας της θεμελιώδους κατάστασης ρ₀(x,y,z). Επιπροσθέτως το θεώρημα αναφέρει ότι κάθε ιδιότητα της θεμελιώδους κατάστασης όπως η ενέργεια, η κυματοσυνάρτηση κα είναι ένα συναρτησιακό (functional) της (ρ₀). Επομένως με γνώση της (ρ₀) υπολογίζεται κάθε ιδιότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Μια συνάρτηση είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από ένα σύνολο μεταβλητών. Ένα συναρτησιακό (functional) είναι ένας κανόνας με τον οποίο παράγεται ένας αριθμός από μια συνάρτηση, που με την σειρά της εξαρτάται από μεταβλητές. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι συναρτήσεις, ενώ η ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κυματοσυνάρτηση ή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, είναι συναρτησιακό. Μια συνάρτηση που εξαρτάται από ένα σύνολο μεταβλητών συμβολίζεται με παρενθέσεις f(x), ενώ ένα συναρτησιακό που εξαρτάται από μια συνάρτηση, με αγκύλες F[f]. Επομένως σύμφωνα με το πρώτο θεώρημα η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης (E₀) ενός μορίου είναι συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ_0 (E[ρ_0]) :

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0]$$

Εξίσωση 18. Το πρώτο θεώρημα Hohenberg και Kohn.

Το **δεύτερο θεώρημα των Hohenberg και Kohn** (θεώρημα των παραλλαγών) διατυπώνει ότι οποιαδήποτε δοκιμαστική συνάρτηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ρ_t) θα δώσει τιμή ενέργειας υψηλότερη από τη πραγματική ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης ή ίση μόνο στη περίπτωση που η συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι η πραγματική. Παρόμοιο θεώρημα υπάρχει και στη θεωρεία Hartree - Fock.

$$E_t[\rho_t] \ge E_0[\rho_0]$$

Εξίσωση 19. Το δεύτερο θεώρημα Hohenberg και Kohn.

Όπου $(E_t[\rho_t])$ ένα δοκιμαστικό συναρτησιακό της ενέργειας με δοκιμαστική συνάρτηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ρ_t). Επιπροσθέτως η (ρ_t) θα πρέπει να πληροί τα εξής κριτήρια.

1)
$$\rho_t(r) \ge 0$$

2) $\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$, όπου (n) το πλήθος των ηλεκτρονίων.

Τα κύρια προβλήματα της DFT θεωρίας είναι η ότι δεν είναι ακριβώς γνωστή η συνάρτηση της πραγματικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και κυρίως δεν υπάρχει ακριβής συναρτησιακό μετατροπής της συνάρτησης ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε τιμές ενέργειας. Επομένως οι DFT υπολογισμοί χρησιμοποιούν προσεγγιστικές συναρτήσεις και συναρτησιακά για την εύρεση της ενέργειας και άλλων ιδιοτήτων σε ένα μόριο. Η προσέγγιση των Kohn - Sham μετριάζει αυτά τα προβλήματα.

2.2.5. Η ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΩΝ ΚΟΗΝ – SHAM^[19]

Σήμερα οι DFT υπολογισμοί βασίζονται στη προσέγγιση των Kohn - Sham. Μια ανάλογη προσέγγιση της θεωρίας Hartree - Fock από τους Kohn και Sham οδήγησε στις εξισώσεις Kohn - Sham οι οποίες αποτελούν τη βάση των σύγχρονων DFT υπολογισμών. Αρχικά με βάση τον τύπο της ηλεκτρονιακής χαμιλτονιανής, η ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός μορίου αποτελεί άθροισμα των ενεργειακών συνιστωσών της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων <T[ρ₀]>, της δυναμικής απωστικής ενέργειας μεταξύ των ηλεκτρονίων <V_{ee}[ρ₀]> και της
ελκτικής δυναμικής επίδρασης του εξωτερικού πεδίου των πυρήνων στα ηλεκτρόνια <V_{Ne}[ρ₀]>.

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle$$

Εξίσωση 20. Ο τύπος της ηλεκτρονιακής ενέργειας.

Κάθε ενεργειακή συνιστώσα είναι ένα συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ρ₀) και οι γωνιακές αγκύλες υποδεικνύουν ότι είναι κβαντομηχανικές μέσες τιμές. Οι Kohn -Sham εισήγαγαν την έννοια του ιδεατού συστήματος αναφοράς μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων το οποίο έχει την ίδια κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας (ρ_r) με το πραγματικό εξεταζόμενο μοριακό σύστημα (ρ₀).

$$\rho_r = \rho_0$$

Εξίσωση 21. Η προσέγγιση των Kohn - Sham.

Με δεδομένο ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής κατάστασης της μοριακού συστήματος (ρ₀) είναι η ίδια με αυτή του συστήματος αναφοράς (ρ_r), μπορεί να εκφραστεί υπό τη μορφή των χωρικών τροχιακών Kohn - Sham (KS spatial orbitals ψ_i^{ks}) και δίνεται από το τύπο :

$$\rho_r = \rho_0 = \sum_{i=1}^{2n} \left| \psi_i^{\text{KS}} \right|^2$$

Εξίσωση 22. Τα τροχιακά Kohn - Sham.

Τα τροχιακά αυτά είναι μονοηλεκτρονιακά δηλαδή είναι κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις εξισώσεις (2n) είναι το σύνολο των ηλεκτρονίων του συστήματος. Επιπροσθέτως η απόκλιση (Δ) ενός μεγέθους (Α), είναι η διαφορά της τιμής του πραγματικού συστήματος (real) από το σύστημα αναφοράς (ref).

$$\Delta < A > = < A >_{real} - < A >_{ref}$$

Εξίσωση 23. Ο τύπος της απόκλισης (Δ).

Εφαρμόζοντας κατάλληλους μετασχηματισμούς και μέσω διαφοροποίησης, σύμφωνα με τους Parr και Yang^[20] και τους κανόνες Slater - Condon^[21] λαμβάνονται οι εξισώσεις Kohn – Sham.

$$\hat{\mathbf{h}}^{KS}(1)\psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1)$$



Παρατηρείται ότι η εξίσωση Kohn - Sham ομοιάζει με μια εξίσωση ιδιοτιμών, όπου (ε^{KS}) τα ενεργειακά επίπεδα (ιδιοτιμές) και (ψ^{KS}) οι ιδιοσυναρτήσεις (τροχιακά) Kohn - Sham και (ĥ^{KS}) ο τελεστής Kohn – Sham :

$$\hat{\mathbf{h}}^{KS}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{nuclei\,A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(1)$$

Εξίσωση 25. Ο τελεστής Kohn - Sham.

Όπου (Z_A)ο ατομικός αριθμός του πυρήνα (A), (r₁) και (r₂) ηλεκτρονιακά διανύσματα θέσεως, (r_{1A}) η απόσταση της θέσεως (1) από το πυρήνα (A) και (r₁₂) η απόσταση μεταξύ των δύο θέσεων. Το σύμβολο (1) δείχνει ότι τα στοιχεία (V_{xC}), (\hat{h}^{KS}) και (ψ_i^{KS}) είναι μονοηλεκτρονιακά μίας και οι εξισώσεις Kohn - Sham είναι ένα σύνολο εξισώσεων ενός ηλεκτρονίου. Ο όρος (V_{xC}) λέγεται δυναμικό συσχέτισης ανταλλαγής και είναι η συναρτησιακή παράγωγος της (E_{xc}) ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Το σύμβολο $E_{xc}[p_0]$ καλείται ενέργεια συσχέτισης ανταλλαγής (exchange correlation energy) και είναι το άθροισμα των αποκλίσεων, της κινητικής και απωστικής δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, του πραγματικού συστήματος από το ιδεατό σύστημα αναφοράς.

$$E_{XC}[\rho_0] = \Delta < T[\rho_0] > + \Delta < V_{ee}[\rho_0] >$$

Εξίσωση 26. Η συναρτησιακή παράγωγος της (Exc).

Εξίσωση 27. Η ενέργεια συσχέτισης ανταλλαγής (Exc).

Ο όρος (Δ<Τ [ρ_0]>) αντιπροσωπεύει τη κινητική ενέργεια ανταλλαγής των ηλεκτρονίων και ο όρος (Δ<V_{ee}[ρ_0]>) αντιπροσωπεύει τη δυναμική ενέργεια συσχέτισης καθώς και την ενέργεια ανταλλαγής.

Μέσω της προσέγγισης Kohn - Sham, παρατηρώντας το τελεστή της ενέργειας (\hat{h}^{ks}) φαίνεται πως μόνο ο ενεργειακός όρος της συσχέτισης ανταλλαγής περιέχει ένα άγνωστο συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας εν αντιθέσει με την εξίσωση **20**. Αυτός είναι και ο σκοπός της προσέγγισης Kohn – Sham, η έκφραση δηλαδή της μοριακής ενέργειας ως άθροισμα όρων όπου μόνο ένας σχετικά μικρός όρος (E_{xc}) θα περιλαμβάνει το άγνωστο συναρτησιακό. Έτσι ακόμα και μεγάλα σφάλματα σε αυτόν τον όρο δε θα επιφέρουν μεγάλα σφάλματα στη συνολική ενέργεια.

Η καθαρή DFT θεωρεία δεν εμπεριέχει τις έννοιες των τροχιακών και κυματοσυναρτήσεων. Αυτές οι έννοιες εισήχθηκαν από τους Kohn - Sham μόνο για τη κατασκευή των αντίστοιχων εξισώσεων KS (KS equations) ώστε να υπάρχει ένα χρήσιμο υπολογιστικά εργαλείο. Έτσι η επίλυση των KS εξισώσεων οδηγεί σε τιμές ενέργειας (ε^{KS}) εφόσον είναι γνωστή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και το συναρτησιακό της ενέργειας συσχέτισης ανταλλαγής. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται δοκιμαστικές συναρτήσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας και προσεγγιστικά συναρτησιακά της (E_{xc}).

2.2.6. ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ (Exc)

Κύριο πρόβλημα της DFT θεωρίας είναι η εύρεση καλών συναρτησιακών για τον ενεργειακό όρο της συσχέτισης ανταλλαγής. Γενικά το **συναρτησιακό της ενέργειας συσχέτισης ανταλλαγής** είναι άθροισμα των συναρτησιακών της **ενέργειας ανταλλαγής** (**E**_x) και της **ενέργειας συσχέτισης (E**_c). Και οι δύο όροι είναι αρνητικές τιμές και η απόλυτη τιμή της ενέργειας ανταλλαγής είναι κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής της ενέργειας συσχέτισης^[16].

 $E_{XC}[\rho(r)] = E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)]$

Εξίσωση 28. Το συναρτησιακό (Exc).

Έχουν αναπτυχθεί πολλοί συναρτησιακοί παράγοντες ανταλλαγής και συσχέτισης. Ένας δημοφιλής συναρτησιακός παράγοντας ανταλλαγής είναι του Becke το 1988, ο B88. Επειδή η ενέργειας συσχέτισης είναι πολύ μικρότερη (< 10%) κατά απόλυτη τιμή της ενέργειας ανταλλαγής είναι επιτακτική η ανάγκη να υπολογισθεί με μεγάλη ακρίβεια η ενέργεια ανταλλαγής. Για αυτό και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων DFT εξαρτάται περισσότερο από την βέλτιστη διατύπωση των παραγόντων ανταλλαγής παρά αυτών της συσχέτισης. Επειδή και η θεωρία Hartree - Fock (HF) περιγράφει την ενέργεια ανταλλαγής, προτάθηκαν υβριδικά συναρτησιακά τα οποία περιλαμβάνουν τους όρους ανταλλαγής που πηγάζουν τόσο από τη θεωρία (HF), όσο και από τη θεωρία (DFT), αλλά και τους όρους

συσχέτισης της DFT. Βασιζόμενος σε αυτά ο Becke το 1993 δημιούργησε ένα επαναστατικό υβριδικό συναρτησιακό παράγοντα^[22] χρησιμοποιώντας μια σειρά από διαφορετικές συναρτησιακές και αξιοποίησε το δικό του συναρτησιακό παράγοντα (E_X^{B88}) καθώς και των Perdew και Wang (E_C^{PW91}). Έτσι προέκυψε ο υβριδικός συναρτησιακός παράγοντας τριών παραμέτρων (**B3**) του Becke.

$$E_{XC}^{B3} = a_0 E_X^{HF} + (1 - a_0) E_X^{LSDA} + \alpha_X \Delta E_X^{B88} + \alpha_C \Delta E_C^{PW91}$$

Εξίσωση 29. Ο συναρτησιακός παράγοντας Β3.

Στην παραπάνω έκφραση οι (α_0 , α_x και α_c) είναι τρεις ημιεμπειρικοί συντελεστές που υπολογίστηκαν έτσι ώστε να δίνουν την καλύτερη ταύτιση αποτελεσμάτων με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Οι βελτιστοποιημένοι συντελεστές που προέκυψαν έχουν τιμές (α_0 = 0.2, α_x = 0.72 και α_c = 0.81) και χρησιμοποιούνται ως σταθερές πλέον στους υπολογισμούς. Με βάση την παραπάνω συναρτησιακή B3, είναι **εφικτοί οι συνδυασμοί με διάφορους συναρτησιακούς παράγοντες συσχέτισης** ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν πιο ακριβείς συναρτησιακές. Έτσι, αν συνδυασθεί με το **συναρτησιακό συσχέτισης LYP**, προκύπτει η **υβριδική τριπαρεμετρική συναρτησιακή του Becke B3LYP** σύμφωνα με τον Stephens και τους συνεργάτες του^[23]. Η τελευταία είναι μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες συναρτησιακές και έχει τη μορφή:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.2E_X^{HF} + 0.8E_X^{LSDA} + 0.72\Delta E_X^{B88} + 0.81E_C^{LYP} + 0.19E_C^{VWN}$$

Εξίσωση 30. Το συναρτησιακό B3LYP.

Παρατηρείται ότι στη συναρτησιακή σχέση της B3LYP, συναρτησιακός παράγοντας (E_C^{PW91}) που υπήρχε στη συναρτησιακή σχέση B3, έχει αντικατασταθεί από τον παράγοντα (E_C^{LYP}) . Επιπροσθέτως έχει προστεθεί ο συναρτησιακός παράγοντας συσχέτισης (VWN)^[24] των Vosko, Wilk και Nusair (E_C^{VWN}) .

Γενικά η ενσωμάτωση υβριδικών συναρτησιακών παραγόντων είχε αξιοσημείωτη επιτυχία στους DFT υπολογισμούς. Συγκεκριμένα η **B3LYP** έχει αποδοχή από ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας και είναι η πιο διαδεδομένη DFT μέθοδος αφού τα αποτελέσματά της για διαφορετικά μοριακά συστήματα είναι πολύ ικανοποιητικά σε πολλές χημικές εφαρμογές με σχετικά μικρό υπολογιστικό κόστος Αλλά, όπως ισχύει σε όλες τις προσεγγιστικές μεθόδους, έτσι και η B3LYP εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα. Μερικά από αυτά είναι η κακή περιγραφή των δεσμών van der Waals και των δεσμών υδρογόνου, η αδυναμία να προβλέπει το δεσμό σε διμερή μόρια των ευγενών αερίων, δεν υπολογίζει ικανοποιητικά τις ενέργειες ενεργοποίησης και τέλος παρότι περιγράφει επαρκώς τη χημεία των στοιχείων των κύριων ομάδων του περιοδικού πίνακα δεν είναι κατάλληλη για τα στοιχεία μετάπτωσης. Έτσι οι **Zhao** και **Truhlar** ανέπτυξαν μια νέα σειρά υπήρχε η σειρά M05. Η **M06-2X** είναι μια meta – υβριδική διορθωμένης κλίσης

συναρτησιακή η οποία αν και δεν είναι ικανοποιητική για τα μεταβατικά μέταλλα, έχει όμως εξαιρετική απόδοση στα στοιχεία των κύριων ομάδων για τη περιγραφή της θερμοχημείας, των κινητικών δεδομένων, σε περιπτώσεις μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων καθώς και σε περιπτώσεις εμφάνισης αλληλεπιδράσεων στοίβαξης αρωματικών ενώσεων και προβλέπει επακριβώς τις ηλεκτρονιακές ενέργειες διέγερσης και τις ενέργεια τύπου Rydberg^[25]. Συνοψίζοντας η μεθοδολογία M06-2X πλεονεκτεί έναντι της B3LYP λόγω της αποτελεσματικότερης περιγραφής μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων (διαμοριακών ή ενδομοριακών). Ο συναρτησιακός παράγοντας ανταλλαγής του M06-2X δίνεται από τη σχέση :

$$E_X^{M06-2X} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{\chi_{\sigma}}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \tilde{V}_{\rho_{\sigma}})f(w_{\sigma})]$$

Εξίσωση 31. Το συναρτησιακό ανταλλαγής του M06-2X.

Όπου $F_{\chi_{\sigma}}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \tilde{V}_{\rho_{\sigma}})$ η ενέργεια ανταλλαγής της μεθόδου PBE και $f(w_{\sigma})$ ο παράγοντας ενίσχυσης πυκνότητας της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονιακού spin. Ο συναρτησιακός παράγοντας συσχέτισης του M06-2X δίνεται από το άθροισμα των ενεργειών συσχέτισης παράλληλων ($E_{c}^{\alpha\alpha}$ και $E_{c}^{\beta\beta}$) και αντίθετων (opposite) spin ($E_{c}^{\alpha\beta}$).

$$E_C = E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta} + E_C^{\alpha\beta}$$

Εξίσωση 32. Το συναρτησιακό συσχέτισης του Μ06-2Χ.

2.2.7. Η ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΚΟΗΝ – SHAM^[16]

Οι εξισώσεις Kohn - Sham είναι παρόμοιες με τις εξισώσεις Hatree - Fock (HF equations)^[16] έτσι για την επίλυση αυτών των εξισώσεων ακολουθείται παρόμοια διεργασία με τις HF εξισώσεις στους ab inition υπολογισμούς σύμφωνα με τη θεωρεία LCAO - SCF MO των Roothaan - Hall^[26,27]. Συγκεκριμένα η βασική στρατηγική της επίλυσης αυτών των εξισώσεων είναι η έκφραση των KS τροχιακών ως ένα γραμμικό συνδυασμό συναρτήσεων βάσης φ (base functions).

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si}\varphi_s$$

Εξίσωση 33. Ο γραμμικός συνδυασμός των KS – τροχιακών.

Όπου (i) ο αριθμός του KS τροχιακού, (s) ο αριθμός που αντιστοιχεί στη συνάρτηση βάσης (φ_s) και στο συντελεστή (c_s) της (φ_s) και (m) το πλήθος των χρησιμοποιούμενων

συναρτήσεων βάσης. Οι συναρτήσεις βάσεις ομοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, γραμμικός συνδυασμός των οποίων είναι τα μοριακά τροχιακά (μέθοδος LCAO). Κατά αναλογία ισχύει το ίδιο στα KS τροχιακά. Το σύνολο των συναρτήσεων βάσης (φ) που χρησιμοποιούνται σε μια συγκεκριμένη υπολογιστική διαδικασία λέγεται σύνολο βάσης (base set) και μία δημοφιλής βάση στους DFT υπολογισμούς είναι η 6-31G^{*}. Οι συναρτήσεις βάσης είναι τόσες όσες τα τροχιακά KS του μορίου δηλαδή (m) σε αριθμό. Μέσω της πορείας των Roothaan – Hall προκύπτει ένα σύνολο εξισώσεων που οδηγεί σε μια εξίσωση μητρών παρόμοια με αυτή των εξισώσεων Hatree – Fock :

$$HC = SC\varepsilon$$

Εξίσωση 34. Η εξίσωση μητρών των Roothaan – Hall.

Όπου (Η), (C), (S) και (ε) είναι μήτρες (m × m) και (m) είναι το σύνολο των εξισώσεων KS που είναι και το πλήθος των χρησιμοποιούμενων συναρτήσεων βάσης.

Για τη πραγματοποίηση ενός υπολογισμού, αρχικά ορίζεται η μοριακή γεωμετρία, το φορτίο, η πολλαπλότητα, το χρησιμοποιούμενο σύνολο βάσης [φ] και η μεθοδολογία για το συναρτησιακό (Exc). Στη περίπτωση των DFT υπολογισμών η διαδικασία ξεκινά με μια αρχική πρόβλεψη της συνάρτησης ηλεκρονιακής πυκνότητας ρ(r) καθώς και του δυναμικού συσχέτισης ανταλλαγής (Vxc) το οποίο προκύπτει με επιλογή ενός κατάλληλου συναρτησιακού (Exc) και μέσω της ρ(r) σύμφωνα με την εξίσωση 26. Αυτά τα στοιχεία αποτελούν << συστατικά >> του τελεστή (ĥ^{KS}) KS - FOCK. Αυτή η πρόβλεψη της ηλεκρονιακής πυκνότητας είναι συνήθως η πρόβλεψη των μη αλληλεπιδρώντων ατόμων, προκύπτει από το μαθηματικό άθροισμα όλων των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων του κάθε ξεχωριστού ατόμου ενός μορίου και εξαρτάται από τη μοριακή γεωμετρία. Σύμφωνα με την αρχική πρόβλεψη υπολογίζονται τα στοιχεία της μήτρας KS - Fock (H_{rs}), έπειτα κατασκευάζεται η εν λόγω μήτρα και καταστρώνεται η εξίσωση Fock, η όποια επιλύεται μέσω μαθηματικών διεργασιών με αποτέλεσμα την εξαγωγή μέσω των κατάλληλων μητρών των ενεργειακών επιπέδων (ε_i) των KS τροχιακών καθώς και των συντελεστών στάθμισης (c) των βασικών συναρτήσεων (φm). Αυτοί οι συντελεστές στάθμισης προκύπτουν από την αρχική πρόβλεψη ηλεκτρονιακής πυκνότητας και η εξαγωγή τους ως αποτέλεσμα της εξίσωσης Fock χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό μιας βελτιωμένης συνάντησης ηλεκτρονιακής πυκνότητας και του (V_{xc}). Εν συνεχεία κατασκευάζεται νέα βελτιωμένη μήτρα KS - Fock μέσω της βελτιωμένης προκύπτουσας ηλεκτρονιακής πυκνότητας, γίνονται οι ίδιες μαθηματικές διεργασίες και εξάγονται νέοι βελτιωμένοι συντελεστές στάθμισης. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε όσους κύκλους απαιτείται έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή πυκνότητα , προφανώς και τα στοιχεία (c), (ε) και (ψ_i^{KS}) να μεταβάλλονται σε ασήμαντο βαθμό σε σχέση με το προηγούμενο κύκλο. Το χαρακτηριστικό των διαδοχικών επαναλήψεων της μεθόδου τη χαρακτηρίζει ως διαδικασία αυτόματης συνέπειας πεδίου SCF (self consistent field procedure) χαρακτηριστικό που έχει και η ανάλογη μέθοδος Hatree - Fock.

2.2.8. ΣΥΝΟΛΑ ΒΑΣΗΣ

Συνάρτηση ή σύνολο βάσης (basis set) ονομάζεται ένα σύνολο μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων που γραμμικός συνδυασμός αυτών περιγράφει τα μοριακά τροχιακά. Είναι δηλαδή η μαθηματική περιγραφή των τροχιακών ενός συστήματος στο οποίο εκτελείται ένας θεωρητικός υπολογισμός^[28]. Στην ουσία περιγράφουν την ηλεκτρονιακή κατανομή των ατόμων στο μοριακό περιβάλλον, όπως τα ατομικά τροχιακά. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα σύνολο βάσης τόσο πιο ακριβής είναι η προσέγγιση των τροχιακών, αφού λιγότεροι περιορισμοί επιβάλλονται για τις θέσεις των ηλεκτρονίων στο χώρο^[29].

Οι συναρτήσεις βάσης διακρίνονται σε δύο μορφές. Σε αυτές καθαυτές που χαρακτηρίζονται **πρωταρχικές** και στους διάφορους συνδυασμούς των πρωταρχικών που λέγονται **συμπυκνωμένες** συναρτήσεις βάσης (contracted Gaussian functions CGF). Έτσι ένα μοριακό τροχιακό (MO) μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης ή ως γραμμικός συνδυασμός συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούν γραμμικό συνδυασμό πρωταρχικών συναρτήσεων. Οι τύποι πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς SCF είναι τα **τροχιακά τύπου Slater (STO)** και τα **τροχιακά τύπου Gauss (GTO)**. Η καρτεσιανή μορφή των τροχιακών GTO δίνεται από τη σχέση με r (x, y, z) διάνυσμα θέσεως των καρτεσιανών συντεταγμένων :

$$\varphi_{iik}^{GTO} = N_n x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2}$$

Εξίσωση 35. Γενικός τύπος των GTO συναρτήσεων βάσης.

Όπου (N_n) είναι μια σταθερά κανονικοποίησης και (ζ) ο τροχιακός εκθέτης που καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο. Οι αριθμοί (i), (j), (k) είναι φυσικοί αριθμοί το άθροισμα των οποίων είναι ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (l) που χαρακτηρίζει το είδος της συνάρτησης GTO ως προς το σχήμα των ατομικών τροχιακών που περιγράφει {s (I=0), p (I=1), d (I=2) και f (I=3)}. Οι συναρτήσεις GTO είναι της μορφής exp(-ζr²) ενώ αντιθέτως οι συναρτήσεις STO είναι της μορφής exp(-ζr).

2.2.8.1. ΣΥΝΟΛΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΕΝΗΣ ΣΤΟΙΒΑΔΑΣ ΣΘΕΝΟΥΣ

Επειδή τα τροχιακά σθένους, σε αντίθεση με τα εσωτερικά τροχιακά επηρεάζονται σημαντικά κατά το σχηματισμό του δεσμού, ήταν αναγκαία η καλύτερη περιγραφή τους έναντι των εσωτερικών τροχιακών για αυτό αναπτύχθηκαν τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους (split-valence, SV) Σε αυτά τα σύνολα τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται σε εσωτερικά και εξωτερικά^[16]. Ο Pople και οι συνεργάτες του προσδιόρισαν μια σειρά εκτεταμένων συνόλων SV που συμβολίζονται ως n-ijG και και n-ijkG. Σε αυτά τα σύνολα τα εσωτερικά τροχιακά περιγράφονται από μια μόνο συμπυκνωμένη συνάρτηση (n) πρωταρχικών συναρτήσεων (GTO) ενώ τα τροχιακά σθένους από δύο ή τρείς αντίστοιχα συμπυκνωμένες συναρτήσεις βάσης όπου στη κάθε μια συμμετέχουν (i), (j) επιπλέον αντίστοιχα και (k) αριθμός πρωταρχικών συναρτήσεων (GTO).

2.2.8.2. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

Οι συναρτήσεις πόλωσης (polarazation functions) αυξάνουν την ακρίβεια των υπολογισμών και χρησιμοποιούνται για την καλύτερη περιγραφή των μεσαίων ή μεγάλων συστημάτων, καθώς και όταν το ενδιαφέρον εστιάζεται στα άτομα υδρογόνου^[28]. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι συνήθως πρωταρχικές συναρτήσεις Gauss (GTO) με κβαντικό αζιμουθιακό αριθμό (Ι) μεγαλύτερο από τον αντίστοιχο των τροχιακών της στιβάδας σθένους της βασικής κατάστασης του ουδέτερου ατόμου που προσδιορίζουν (π.χ. συναρτήσεις p-τύπου για το H, και d-τύπου για τα άτομα Li-F) περιγράφουν δηλαδή τροχιακά που δεν είναι κατειλημμένα στη βασική κατάσταση του ατόμου. Από φυσική άποψη, εκφράζουν την πόλωση των ατομικών τροχιακών (ΑΟ) στα μόρια δηλαδή το πραγματικό σχήμα και το κέντρο των φορτίων των ΑΟ στο μόριο διαφέρει από αυτό στα ελεύθερα άτομα διότι δέχονται την επίδραση και των γειτονικών πυρήνων με αποτέλεσμα τη πόλωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Επομένως οι συναρτήσεις πόλωσης περιγράφουν καλύτερα τη παραμόρφωση (πόλωση) της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων στο μοριακό περιβάλλον. Η προσθήκη των συναρτήσεων πόλωσης δηλώνεται στο συμβολισμό του συνόλου βάσης με αστερίσκο (*) ή με μια παρένθεση που αναφέρει τον τύπο του τροχιακού που προστίθεται. Ένα πρόκειται για προσθήκη d συναρτήσεων πόλωσης σε << βαρύ >> άτομο (όλα τα άτομα εκτός υδρογόνου και ηλίου που χαρακτηρίζονται <<ελαφρά >>) ο συμβολισμός είναι ένας αστερίσκος ή (d). Οι δύο αστερίσκοι (**) ή (d,p) δηλώνουν και την επιπρόσθετη προσθήκη p συναρτήσεων πόλωσης στα <<ελαφρά >> άτομα. Από την προσθήκη συναρτήσεων πόλωσης στα σύνολα βάσης του Pople προέκυψαν τα δημοφιλή σύνολα βάσης 3-21G* ή 3-21G(d)^[30,31], 6-31G*^[32,33], 6-31G** ή 6-31G(d,p)^[32,33],και 6-311G** ^[34].

2.2.8.3. ΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΒΑΣΗΣ 6-31G(d)^[16]

Όπως προαναφέρθηκε σύμφωνα με το συμβολισμό στο σύνολο βάσης 6-31G* ή 6-31G(d) κάθε τροχιακό των εσωτερικών στοιβάδων αντιπροσωπεύονται από μια συμπυκνωμένη συνάρτηση βάσης 6 πρωταρχικών Gaussian (GTO) και στη στοιβάδα σθένους τα εσωτερικά τροχιακά σθένους (inner part) περιγράφονται από μια συμπύκνωση (συμπυκνωμένη συνάρτηση βάσης) 3 συναρτήσεων GTO ενώ τα εξωτερικά τροχιακά σθένους (outer part) περιγράφονται από μια συνάρτηση GTO. Έτσι τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους περιγράφονται από μια συνάρτηση GTO. Έτσι τα τροχιακά της στοιβάδας σθένους περιγράφονται από δύο συναρτήσεις βάσης ενώ τα υπόλοιπα τροχιακά των εσωτερικών φλοιών περιγράφονται από μια συνάρτηση βάσης. Επιπροσθέτως σε αυτό το σύνολο, σύμφωνα με το συμβολισμό (*) έχουν προστεθεί έξι συναρτήσεις πόλωσης GTO τύπου d, για τα "βαριά" άτομα. Για παράδειγμα η εφαρμογή του συνόλου 6-31G* στα << ελαφριά >> άτομα υδρογόνου και ηλίου έχει αποτέλεσμα τη περιγραφή τους από δύο συναρτήσεις βάσης (1s' και 1s''). Τα σύμβολα στα τροχιακά (') και ('') περιγράφουν τα εσωτερικά και εξωτερικά αντίστοιχα τροχιακά σθένους. Στη περίπτωση του άνθρακα υφίστανται μία συνάρτηση βάσης για το εσωτερικό τροχιακό (1s), τέσσερεις συναρτήσεις βάσης για τα εσωτερικά (2s', 2p', 2p') και άλλες τέσσερεις συναρτήσεις για τα εξωτερικά (2s", 2p",2p",2p") τροχιακά σθένους καθώς και έξι συναρτήσεις πόλωσης τύπου d (3d, 3d, 3d, 3d, 3d,3d). Επομένως το άτομο του άνθρακα στο εν λόγω σύνολο περιγράφεται από 15 συναρτήσεις βάσης. Πρέπει να σημειωθεί πως σε αυτά τα σύνολα λαμβάνονται υπ όψιν όλα τα τροχιακά που μπορεί να έχει η στοιβάδα σθένους ενός ατόμου ασχέτως αν είναι κατειλημμένα από ηλεκτρόνια. Επομένως για όλα τα στοιχεία της δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα περιγράφονται όπως ακριβώς και το άτομο του άνθρακα, από 15 συναρτήσεις βάσης. Τα στοιχεία της τρίτης περιόδου του περιοδικού πίνακα έχουν 4 περισσότερα τροχιακά εσωτερικών στοιβάδων από τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου οπότε περιγράφονται από 19 συναρτήσεις βάσης πάντα του ίδιου συνόλου 6-31G*. Το σύνολο βάσης 6-31G* είναι πολύ διαδεδομένο το τελευταίο χρονικό διάστημα δίνοντας ικανοποιητικές γεωμετρίες και συχνά λογικές τιμές σχετικών ενεργειών. Το σύνολο βάσης 6-31G** ή 6-31G(d,p) έχει την ίδια περιγραφή με το σύνολο 6-31G* με την επιπρόσθετη προσθήκη και τριών συναρτήσεων πόλωσης τύπου p για κάθε <<ελαφρύ >> άτομο. Το σύνολο 6-31G** δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα από το σύνολο 6-31G* εκτός εάν τα άτομα υδρογόνου εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου ή άλλες αλληλεπιδράσεις.

2.2.8.4. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ – ΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΒΑΣΗΣ 6-31+G(d) [16]

Στα σύνολα βάσης προστίθενται συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions) που είναι πρωταρχικές GTO συναρτήσεις τύπου s ή p και σπάνια d τύπου, με πολύ μικρή τιμή του εκθέτη τροχιακού (ζ) και εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις από τους πυρήνες. Οι συναρτήσεις διάχυσης χρησιμοποιούνται για να περιγραφούν καλύτερα ενώσεις με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, ανιόντα, ασθενής δεσμούς όπως ο δεσμός υδρογόνου και γενικότερα ενώσεις με σημαντική ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε μεγάλες αποστάσεις από τον πυρήνα. Επιπροσθέτως χρησιμοποιούνται για τον ακριβή υπολογισμό ιδιοτήτων όπως η διπολική ροπή και οι πολωσιμότητες. Οι συναρτήσεις διάχυσης συμβολίζονται με το σύμβολο (+). Τα σύνολα βάσης διάχυτων συναρτήσεων περιέχουν επιπλέον για τα << βαριά >> άτομα μια συνάρτηση GTO, ίδιου τύπου για κάθε τροχιακό σθένους που συμβολίζεται με ένα θετικό πρόσημο (+). Ο συμβολισμός με δύο θετικά πρόσημα (++) υποδεικνύει και επιπρόσθετη προσθήκη συνάρτησης διάχυσης τύπου s για τα "ελαφριά" άτομα. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης 6-31+G* είναι το σύνολο 6-31G* με επιπλέον προσθήκη μιας συνάρτηση Gauss για κάθε τροχιακό σθένους και μάλιστα ίδιου τύπου με αυτά για τα << βαριά >> άτομα . Έτσι στην περίπτωση του άνθρακα το σύνολο 6-31+G* περιγράφεται από 19 συναρτήσεις βάσης (1s, 2s', 2p',2p',2p', 2s'', 2p'',2p'', 2g'', 2g'', 3d, 3d,3d,3d, 3d,3d, 2s+, 2p+, 2p+, 2p+) δηλαδή με τις 15 συναρτήσεις του συνόλου 6-31G* και με επιπλέον τέσσερις συναρτήσεις διάχυσης (2s+, 2p+, 2p+, 2p+). Στη περίπτωση του συνόλου 6-31++G για τα "ελαφριά" άτομα έχει προστεθεί πέρα των συναρτήσεων (1s' και 1s'') και η συνάρτηση διάχυσης (1s+).

2.3. ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Φωτοπολυμερισμός είναι ο ριζικός πολυμερισμός που εκκινείτε με την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας. Για να πραγματοποιηθεί απαιτείται η παρουσία κατάλληλου φωτοεκκινητή όπου απορροφώντας ακτινοβολία, υφίσταται φωτοχημική μεταβολή και εν τέλει παράγει δραστικά ριζικά θραύσματα που εκκινούν τη διαδικασία πολυμερισμού.

2.3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΦΩΤΟΕΚΚΙΝΗΤΩΝ

Οι φωτοεκκινητές με την επίδραση κατάλληλης ακτινοβολίας διασπόνται ομολυτικά, σχηματίζοντας ρίζες οι οποίες προστίθενται ταχέως στους διπλούς δεσμούς του μονομερούς σχηματίζοντας νέες ρίζες. Οι προϋποθέσεις επιλογής κατάλληλου φωτοεκιννητή είναι^[35]:

- i) Η ισχυρή απορρόφηση αυτού στη περιοχή εκπομπής της πηγής ακτινοβολίας
 και προτιμότερο να απορροφά στη ορατή περιοχή του φάσματος H/M.
- ii) Η κβαντική απόδοση σχηματισμού εκκινητικών ριζών πρέπει να είναι υψηλή.
- Εκτός των περιπτώσεων όπου με την ακτινοβόληση του μονομερούς εκκινείτε ο πολυμερισμός, ο φωτοεκκινητής θα πρέπει να μην απορροφά στη περιοχή απορρόφησης του μονομερούς.
- iv) Καλή διαλυτότητα του εκκινητή στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη.

Πλεονεκτήματα της χρήσης φωτοεκκινητών είναι ότι δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες έτσι και ο πολυμερισμός μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοευαίσθητα υποστρώματα^[9]. Δεύτερον επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της αντίδρασης (μέσω ελέγχου της θερμοκρασίας, της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) καθώς και του μοριακού βάρους των σχηματιζόμενων αλυσίδων. Επιπροσθέτως η αντίδραση μπορεί να διακοπεί με την απομάκρυνση της πηγής ακτινοβολίας^[8]. Τέλος ο πολυμερισμός μπορεί να γίνει σε συγκεκριμένες περιοχές που επιδρά η ακτινοβολία^[9]. Το μειονέκτημα της μικρής διείσδυσης της ακτινοβολίας σε πυκνά υλικά μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση δεσμίδων laser^[9].

Οι Φωτοεκκινητές ανάλογα του μηχανισμού σχηματισμού των δραστικών φωτοεκκινητικών ριζών, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

α) Φωτοεκκινητές τύπου Ι.

Αυτές οι ουσίες με απορρόφηση ακτινοβολίας, διέγερση και επακόλουθη διάσπαση τους σχηματίζουν τις δραστικές ρίζες.

β) Φωτοεκκινητές τύπου ΙΙ.

Σε αυτή τη κατηγορία, ένας φωτοευαισθητοποιητής αλληλεπιδρά με μία δεύτερη ουσία (μέσω μεταφοράς ενέργειας ή οξειδοαναγωγικής αντίδρασης) με αποτέλεσμα το σχηματισμό των εκκινητικών ριζών.

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως φωτοεκκινητές συνήθως είναι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις ή ενώσεις του θείου. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν άζω ενώσεις ή υπεροξείδια. Οι **φωτοεκκινητές τύπου Ι** είναι συνήθως **σουλφίδια (θειοαιθέρες)** ή **δισουλφίδια**. Οι δεσμοί **C–S** και **S–S** είναι ασθενείς και μπορούν να υποστούν φωτοχημική ομολυτική σχάση. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι δισουλφιδικοί φωτοεκκινητές είναι οι δισουλφιδικές θειουράμες που ενεργοποιούνται και με θέρμανση^[35].



Σχάση δεσμού S - S

Εικόνα 12. Η διάσπαση δισουλφιδικού δεσμού.

Τα αντίστοιχα φωτοεκκινητικά μονοσουλφίδια *N*,*N*-διαλκυλοδιθειοκαρβαμίδια^[35,36] είναι θερμικά σταθερά^[35], όπως το βενζυλο-*N*,*N*-διαιθυλοδιθειοκαρβαμίδιο (**BDC**) (**A**) ή το 2-φαινυλοαιθυλο *N*,*N*-διαιθυλοδιθειοκαρβαμίδιο (**PEDC**) (**B**). Άλλοι σουλφιδικοί φωτοεκκινητές είναι παράγωγα ξανθικού^[35] (**C**), θείο παράγωγα της βενζοφαινόνης όπως τα 4-βενζοϋλοφαινυλοαρυλοσουλφίδια^[37] (**D**) ή ο *S*-(4-βενζοϋλο)φαινυλοθειοβενζοϊκός εστέρας^[38] (**E**), παράγωγα κετοσουλφοξειδίων^[37,39] (**F**), σουλφονυλοκετόνες^[37] (**G**), παράγωγα *S*-θειοβενζοϊκών εστέρων^[37] όπως οι *S*-αρυλοθειοβενζοϊκοί εστέρες^[40] (**H**) και παράγωγα δεσυλοαρυλο σουλφιδίων (desyl aryl sulfides) (**K**)^[37,41].



Εικόνα 13. Διάφοροι φωτοεκκινητές με θειοαιθερικό δεσμό.

Σε μία νέα έρευνα μελετήθηκαν θείο παράγωγα ναφθαλιμιδίων^[42,43] τα οποία κάτω από ακτινοβολία 405nm, λαμπτήρων UV – LED οδηγούν στη φωτοδιάσπαση του εκκινητή. Τα πιο αποτελεσματικά βρέθηκαν να είναι τα **NABS3 (1)**, **NAS3 (2)** και **NAS6 (3)**.



Εικόνα 14. Οι δραστικότεροι φωτοεκκινητές στη κατηγορία των θείο παράγωγων των ναφθαλιμιδίων.

Τέλος έχουνε ερευνηθεί πολυμερικοί φωτοεκκινητές που περιέχουν θειοαιθερικό δεσμό^[44,45,46].

2.3.2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Παρακάτω παρατίθενται οι ταχύτητες αντίδρασης (R) κάθε σταδίου του φωτοπολυμερισμού και γενικότερα του ριζικού πολυμερισμού. Ως (k) συμβολίζονται οι σταθερές ταχύτητας του κάθε σταδίου, ως [I], [R[•]] και [M] είναι οι συγκεντρώσεις φωτοεκκινητή, δραστικών ριζών φωτοεκκινητή και μονομερούς αντίστοιχα.

Ι) ΈΝΑΡΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ :

Α) Στάδιο (διάσπαση φωτοεκκινητή – δημιουργία δύο δραστικών ριζών) :

$$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}$$

Αντίδραση 10. Δημιουργία δραστικών φωτοεκκινητικών ριζών.

$$R_d = 2fk_d[I]$$

Το μέγεθος (f) καλείται αποτελεσματικότητα του εκκινητή και δείχνει το ποσοστό των ελεύθερων ριζών (R[•]) που αντιδρούν με το μονομερές.

B) Στάδιο (σχηματισμός πρωτογενής ρίζας του μονομερούς) :

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{M} \xrightarrow{\mathbf{k}_{p}} \mathbf{M}_{1}^{\bullet}$$

Αντίδραση 11. Προσθήκη του φωτοεκκινητή στο μονομερές.

$$R_i = \frac{d[M_1]}{dt} = k_i [R^{\bullet}][M]$$

Εξίσωση 37. Ταχύτητα προσθήκης στο μονομερές.

ΙΙ) ΔΙΑΔΟΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ :



n)
$$M_n^{\bullet} + M \xrightarrow{K_p} M_{n+1}^{\bullet}$$



Σε αυτό το στάδιο θεωρείται πως η δραστικότητα των ριζών είναι ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού τους^[39]. Επομένως όλες οι αντιδράσεις διάδοσης έχουν την ίδια τιμής σταθεράς ταχύτητας k_p. Ως ταχύτητα διάδοσης θεωρείται το άθροισμα όλων των επιμέρους σταδίων διάδοσης έτσι^[9]:

$$R_p = k_p [M^{\bullet}][M]$$

Εξίσωση 38. Ταχύτητα διάδοσης του ριζικού πολυμερισμού.

Όπου [M^{*}] είναι το άθροισμα όλων των αναπτυσσόμενων ριζικών πολυμερικών αλυσίδων (μακρόριζες)^[9,10]

$$[M^{\cdot}] = \sum_{i=1}^{\infty} [M_i]$$

Εξίσωση 39. Ο όρος της συγκέντρωσης μακροριζών.

ΙΙΙ) ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ :

α) Συνένωση ριζών $M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}^{\bullet}$ β) Ανασυνδιασμός ριζών $M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$

Αντίδραση 13. Πιθανές περιπτώσεις τερματισμού της πολυμερικής αλυσίδας.

Θεωρώντας ότι οι δύο περιπτώσεις είναι ισοδύναμες και ισοπίθανες εισάγεται μία κοινή σταθερά ταχύτητας τερματισμού (kt) έτσι η ταχύτητα τερματισμού (Rt) δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$R_t = -\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} = 2k_t[M^{\bullet}]^2$$

Εξίσωση 34. Η ταχύτητα τερματισμού του πολυμερισμού.

Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς, το οποίο καταναλώνεται στα στάδια της εκκίνησης και της διάδοσης οπότε :

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

Εξίσωση 41. Ο ορισμός της ταχύτητα πολυμερισμού.

Για την απλοποίηση του προβλήματος γίνονται οι εξής προσεγγίσεις :

α) **R**_i << **R**_P. Η ταχύτητα διάδοσης είναι πολύ μεγαλύτερη της εκκίνησης. Το συμπέρασμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια που συμμετέχουν στο στάδιο της εκκίνησης είναι πολύ λίγα σε σχέση με αυτά στο στάδιο διάδοσης^[9,10]. Με βάση αυτή τη προσέγγιση προκύπτει ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι η ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού.

ταχύτητα πολυμερισμού =
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^{\bullet}][M]$$

Εξίσωση 42. Προσέγγιση για τη ταχύτητα πολυμερισμού.

β) Η προσέγγιση σταθεράς κατάστασης σύμφωνα με την οποία η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών (M[•]) είναι ίση με τη ταχύτητα καταστροφής τους έτσι ώστε μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η συγκέντρωση τους να είναι σταθερή :

$$\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} = 0 \implies R_i = R_t = 2k_t [M^{\bullet}]^2$$

Εξίσωση 43. Προσέγγιση της σταθεράς κατάστασης.

Επίσης η ταχύτητα σχηματισμού ελεύθερων φωτοεκκινητικών ριζών είναι ίση με τη ταχύτητα καταστροφής τους, έτσι η συγκέντρωση τους παραμένει σταθερή :

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0 \implies R_p = R_i = 2fk_d[I]$$

Εξίσωση 44. Η προσέγγιση της σταθερής συγκέντρωσης των εκκινητικών ριζών.

Βάση αυτών των προσεγγίσεων προκύπτει :

$$\left[M^{\bullet}\right] = \sqrt{\left[I\right] \frac{k_d f}{k_t}}$$

Εξίσωση 45. Ο τύπος της συγκέντρωσης μακροριζών.

επομένως :

ταχύτητα πολυμερισμού =
$$R_p = k_p \sqrt{[I] \frac{fk_d}{k_t}} [M]$$

Εξίσωση 46. Η σχέση της ταχύτητας πολυμερισμού με βάση όλες τις προσεγγίσεις.

Επομένως η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης μονομερούς και της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης εκκινητή.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟΧΩΝ

Η συνθετική πορεία των δύο ενώσεων – στόχων είναι ακριβώς η ίδια. Πρόκειται για μια μόνο αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης κατά την οποία μία πυρηνόφιλη (**Nu**) μερκαπτάνη (θειόλη) προσβάλει ένα ηλεκτρονιόφιλο 1° ταγές αλκυλαλογονίδιο (**RX**). Το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι μία θειόλη παράγωγο του βενζοθειαζολίου ή βενζοξαζολίου κατά περίπτωση, ενώ το ηλεκτρονιόφιλο είναι το 1-χλωροναφθαλένιο. Αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός θειοαιθερικού δεσμού μεταξύ των δύο αντιδρώντων. Δεν μπορεί να διασαφηνιστεί αν ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι **S**_N**2** διότι το ηλεκτρονιόφιλο αν και είναι 1° ταγές (μηχανισμός **S**_N**2**) συνδέεται με ένα αρωματικό σύστημα σημαντικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, γεγονός που δίνει τη δυνατότητα εμφάνισης και του μηχανισμού **S**_N**1**.

Οι αντιδράσεις για τη σύνθεση των ενώσεων έγινε σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (DCM), επίσης χρησιμοποιήθηκε περίσσια τριαιθυλαμίνης (Et₃N) με σκοπό τη δέσμευση των παραπροϊόντων του υδροχλωρίου υπό μορφή άλατος (Et₃NHCI), έτσι ώστε να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς το προϊόν. Το υδροχλώριο πρέπει να απομακρυνθεί από το αντιδρών σύστημα διότι ενδέχεται να αντιδράσει τόσο με τα αντιδρώντα όσο και με τα προϊόντα. Συγκεκριμένα μπορεί να πρωτονιώσει το πυρηνόφιλο άτομο (**S**) ή να διασπάσει το θειοαιθερικό δεσμό (**RS-C**) του προϊόντος. Η αντίδραση σύνθεσης των ενώσεων – στόχων παρουσιάζεται παρακάτω :



Αντίδραση 14. Η αντίδραση σύνθεσης των ενώσεων – στόχων, με (X) = (S) ή (O).

Τα πυρηνόφιλα παράγωγα μερκαπτάνης του βενζοθειαζολίου ή βενζοξαζολίου είναι ταυτομερή, μίας δομής θειόλης (**A**) και μίας δομής θειόνης (**B**) η οποία είναι και η επικρατέστερη θερμοδυναμικά. Σε συνήθεις θερμοκρασίες, επικρατεί ισχυρά η μορφή της σταθερότερης ενεργειακά θειόνης^{[47,48,49,50,51],}. Παρόλα αυτά έστω και σε μικρή αναλογία η πυρηνόφιλη θειόλη καταναλίσκεται με αργό βέβαιο ρυθμό.



Αντίδραση 15. Η χημική ισορροπία των δύο ταυτομερών δομών (όπου X = S ή N).

3.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.2.1. ΔΙΑΜΟΡΦΩΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Αφού συντέθηκαν, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά οι ενώσεις στόχοι, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με το υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian 09W για την εύρεση της βέλτιστης γεωμετρίας καθώς και των διαφόρων διαμορφομερών τους.



Εικόνα 15. Ο συντακτικός τύπος των ενώσεων που μελετώνται με (X) = (S) ή (O).

Όπως φαίνεται από την παραπάνω εικόνα, οι εξεταζόμενες ενώσεις αποτελούνται από 2 άκαμπτα αρωματικά συστήματα δακτυλίων τα οποία συνδέονται μέσω τριών (σ) δεσμών οι οποίοι μπορούν να περιστραφούν εύκολα με αποτέλεσμα την εμφάνιση διάφορων διαμορφομερών. Για λόγους υπολογιστικής οικονομίας αρχικά πραγματοποιήθηκαν οι ταχύτεροι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί και συγκεκριμένα οι μεθοδολογίες ΑΜ1 και ΡΜ6. Έπειτα αφού προσδιοριστούν εμπειρικά οι γεωμετρίες των διάφορων διαμορφομερών, πραγματοποιούνται οι ακριβέστεροί αλλά χρονοβόροι υπολογισμοί συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT) και συγκεκριμένα οι μεθοδολογίες B3LYP και M06-2X με βάση 6-31+G(d). Οι εν λόγο υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε αέρια φάση, απουσία διαλυτών. Μέσω των υπολογιστικών μεθόδων εξάγονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά καθώς και οι ενέργειες για τη κάθε διαμόρφωση στη βασική τους κατάσταση (S₀). Οι υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας αντιπροσωπεύουν τη χαμηλότερη στάθμη της (**S**₀,v=0). Παρακάτω παρουσιάζονται οι διάφορες γεωμετρικές δομές των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με τις προαναφερόμενες DFT υπολογιστικές μεθόδους. Προφανώς και η βέλτιστη δομή είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια. Πρέπει να αναφερθεί ότι και με τις δυο μεθοδολογίες B3LYP και Μ06-2Χ, η μορφή των διαμορφομερών είναι παρόμοια με παραπλήσιες τιμές γεωμετρικών χαρακτηριστικών. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει και μεταξύ των δύο ενώσεων διότι διαφέρουν μόνο σε ένα άτομο του ίδιου σθένους (S ή O). Πιο συγκεκριμένα στις δομές (A) και (B), τα δύο αρωματικά συστήματα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ στις δομές (C) και (D) είναι περίπου κάθετα μεταξύ τους. Επιπλέον οι δομές (E) και (F) λόγω της διευθέτησης των αρωματικών συστημάτων χαρακτηρίζονται ως κεκαμένες. Τέλος μόνο στη περίπτωση της ένωσης 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ) και μόνο με τη μεθολογία M06-2X, βρέθηκε μία διαμόρφωση όπου τα δύο αρωματικά συστήματα βρίσκονται σε κοντινή απόσταση και σχεδόν το ένα πάνω στο άλλο (δομή G). Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών.



Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (**NpSBTHZ**) οι δομές που προσδιορίστηκαν φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Εικόνα 16. Οι διαμορφώσεις της ένωσης (NpSBTHZ).



Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (**NpSBOX**), οι προσδιορι-ζόμενες διαμορφώσεις είναι :

Εικόνα 17. Οι διαμορφώσεις της ένωσης (NpSBOX).

Επιπροσθέτως έχουν προσδιοριστεί ορισμένες δομές οι οποίες έχουν σχέση κατοπτρικών ειδώλων. Το ενεργειακό περιεχόμενο των δομών που είναι κατοπτρικές είναι

παρόμοιο αφού αυτές έχουν παρόμοιες διευθετήσεις, αποστάσεις και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων τους. Οι δομές των ενώσεων που έχουν κατοπτρικά είδωλα είναι η (**C**) και η (**D**).



Εικόνα 18. Κατοπτρικά είδωλα που προσδιορίστηκαν για την ένωση (NpSBTHZ).



Εικόνα 19. Κατοπτρικά είδωλα που προσδιορίστηκαν για την ένωση (NpSBOX).

Με τη μεθοδολογία B3LYP σε σχέση με τη M06-2X οι προσδιοριζόμενες τιμές ενέργειας είναι υψηλότερες κατ απόλυτη αλλά όχι κατ αλγεβρική τιμή αφού οι τιμές ενέργειας είναι αρνητικές. Έπειτα παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα των διαμορφομερών που προσδιορίστηκαν με τις μεθοδολογίες B3LYP και M06-2X. Τα σημεία του διαγράμματος είναι ορισμένα από τα ελάχιστα που υπάρχουν σε μια υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES) συναρτήσει των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της εξεταζόμενης ένωσης. Επιπλέον σε κάθε σημείο του διαγράμματος, αναφέρεται το ποσοστό εμφάνισης της κάθε διαμόρφωσης σύμφωνα με τη κατανομή Boltzmann στους 25 °C.



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 1. Η ενεργειακή κατανομή των διαμορφομερών της ένωσης (NPSBTHZ) με τη μεθολογία B3LYP/6-31+G(d)..



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 2. Η ενεργειακή κατανομή των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBTHZ) με τη μεθολογία M06-2X/6-31+G(d).



Διάγραμμα 3. Οι ενεργειακές διαφορές των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBTHZ) και με τις δύο μεθοδολογίες / 6-31+G(d).

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, οι δύο μεθοδολογίες περιγράφουν ικανοποιητικά τη θέση των διαφόρων δομών στο ενεργειακό διάγραμμα. Όμως σε αυτή την ένωση (**NpSBTHZ**), οι δύο μεθοδολογίες δεν συμφωνούν ως προς τη σταθερότερη δομή. Συγκεκριμένα με τη B3LYP βρέθηκε η δομή (C) ενώ με τη μέθοδο M06-2X, δομή (E). Σύμφωνα μόνο με τη μεθοδολογία M06-2X η ενεργειακή διαφορά της δομή (C) σε σχέση με τη δομή (E) είναι πολύ μικρή (0,1 kcal/mol).



Εικόνα 20. Η δομή (**C**) του (**NpSBTHZ**).



Εικόνα 21. Η δομή (Ε) της ένωσης (NpSBTHZ).

Τα ενεργειακά διαγράμματα των διαμορφώσεων της ένωσης (NpSBOX) είναι τα παρακάτω :

0,19 % 3,5 kcal/mol 0,87 % 1,44 % 2,6 kcal/mol 2,3 kcal/mol 5,59 % 1,5 kcal/mol 21,56 % 0,7 kcal/mol 70,33 % ċ B D Ė A F ΔΟΜΕΣ

B3LYP / 6-31+G(d)

Διάγραμμα 4. Η ενεργειακή κατανομή των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBOX) με τη μεθολογία B3LYP/6-31+G(d).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 5. Η ενεργειακή κατανομή των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBOX) με τη μεθολογία M06-2X/6-31+G(d).

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο



Διάγραμμα 6. Οι ενεργειακές διαφορές των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBOX) και με τις δύο μεθοδολογίες / 6-31+G(d).

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι στην ένωση (**NpSBOX**)και με τις δύο μεθοδολογίες, βρέθηκε σταθερότερη η δομή (**C**). Επιπροσθέτως η δομή (**E**) έχει μικρή ενεργειακή διαφορά από τη σταθερότερη διαμόρφωση. Η σχετική θέση στο ενεργειακό διάγραμμα όλων των διαμορφομερών αυτής της ένωσης, δεν αποκλίνει μεταξύ των δύο μεθοδολογιών.



Εικόνα 22. Η δομή (C) της ένωσης (NpSBOX).

Συγκρίνοντας όλα τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι οι η σχετική θέση των δομών στα ενεργειακά διαγράμματα δεν διαφέρει τόσο μεταξύ των δύο μεθοδολογιών όσο και μεταξύ των δυο ενώσεων.

3.2.2. ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ

Εφόσον έχει προσδιοριστεί το ενεργειακό περιεχόμενο των ενώσεων είναι δυνατή η εύρεση της πληθυσμιακής κατανομής των διαμορφομερών τους σε ορισμένη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη κατανομή Boltzmann^[11].

$$\frac{N_n}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Εξίσωση 47. Η κατανομή Maxwell – Boltzmann.

Όπου (N_n) και (N₀) είναι το πλήθος των μορίων σε μια ανώτερη ενεργειακά στάθμη (n) και σε μια χαμηλότερη ενεργειακά (0), οι οποίες διαφέρουν ενεργειακά κατά (ΔΕ). Η παγκόσμια σταθερά των αερίων (R = 8,314 JK⁻¹mol⁻¹) και (T) η απόλυτη θερμοκρασία. Είναι προφανές ότι οι σταθερότερες διαμορφώσεις θα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό εποικισμού από αυτές με υψηλότερη ενέργεια. Οι υπολογισμοί της κατανομής έγιναν στους 25 °C. Τα ποσοστά εποικισμού των διαμορφομερών διαφέρουν μεταξύ των δύο μεθοδολογιών υπολογισμού, διότι έχει προσδιοριστεί διαφορετικός αριθμός διαμορφομερών με τη εκάστοτε μεθοδολογία.

Για την ένωση (NpSBTHZ) :

ΔΟΜΗ	Κατανομή με Β3LYP / 6-31+G(d)	Κατανομή με M06-2X / 6-31+G(d)
Α	0,05 %	0,08 %
В	1,52 %	0,53 %
С	74,05 %	44,59 %
D	1,52 %	1,52 %
E	22,7 %	52,8 %
F	0,14 %	0,2 %
G		0,23 %

Πίνακας 1. Πίνακας κατανομής Boltzmann των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBTHZ).

Για την ένωση (NpSBOX) :

ΔΟΜΗ	Κατανομή με B3LYP / 6-31+G(d)	Κατανομή με M06-2X / 6-31+G(d)
Α	0,19 %	0,06 %
В	1,44 %	3,66 %
C	70,33 %	54,6 %
D	5,59 %	0,8 %
E	21,56 %	40 %
F	0,87 %	1,87 %

Πίνακας 2. Πίνακας κατανομής Boltzmann των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBOX).

3.2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΦΟΡΤΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ ΔΕΣΜΟΥ (NBO)

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι ηλεκτροστατικοί χάρτες δυναμικού των μορίων που μελετώνται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερότερες διαμορφώσεις τους και οι υπολογισμοί των μερικών φορτίων πραγματοποιήθηκαν τη μέθοδο των φυσικών τροχιακών δεσμού NBO (Natural Bond Orbital) με τις μεθοδολογίες B3LYP ή M06-2X και βάση 6-31+G(d). Πρέπει να αναφερθεί ότι στις περιοχές του μορίου που έχουνε μπλε – γαλάζιο χρώμα τα άτομα έχουν θετικό μερικό φορτίο (δ^+) αντιθέτως στις περιοχές με ερυθρά χρώματα τα άτομα έχουν αρνητικό μερικό φορτίο (δ⁻). Επίσης πάνω στις σφαίρες που αντιπροσωπεύουν τα άτομα υπάρχουν και οι αλγεβρικές τιμές των φορτίων. Τα άτομα του θείου (S) έχουν ελαφρώς μερικών μεγαλύτερη ηλεκτροαρνητικότητα από τα άτομα άνθρακα (C) (2,58 έναντι 2,55 στη κλίμακα Pauling). Παρόλα αυτά σε αυτές τις ενώσεις τα άτομα του θείου (S) που συνδέονται με άτομα άνθρακα και έχουν θετικό μερικό φορτίο (δ⁺), ενώ αυτά τα άτομα (C) μερικό αρνητικό $φ ο ρ τ (ο ^{-}).$



Εικόνα 23. Ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού της δομής (C) του (NpSBTHZ) σε επίπεδο B3LYP/6-31+G(d).



Εικόνα 24. Ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού της δομής (Ε) του (NpSBTHZ) σε επίπεδο M06-2X/6-31+G(d).



Εικόνα 25. Ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού της δομής (C) του (NpSBOX) σε επίπεδο M06-2X/6-31+G(d).

3.2.4. ΔΙΑΜΟΡΦΩΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΡΙΠΛΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (Τ1)

Για το προσδιορισμό των τριπλών καταστάσεων από κάθε διαμορφομερές πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με τις ίδιες μεθοδολογίες (B3LYP και M06-2X) και με την ίδια βάση 6-31+G(d). Οι υπολογισμοί έγιναν σε αέρια φάση απουσία διαλύτη. Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των διαμορφώσεων (γεωμετρικά χαρακτηρίστηκα) και του ενεργειακού περιεχομένου για κάθε διαμορφομερές (Τ1) κατάστασης. Οι υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας αντιπροσωπεύουν τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της (T1, v=0). Ομοιάζουσες γεωμετρικά δομές καταστάσεων (T_1) με τη δομή (G) της βασικής κατάστασης του (NpSBTHZ) του δεν προσδιορίστηκαν με τη μεθοδολογία B3LYP παρά μόνο με τη M06-2Χ. Τέτοιες διαμορφώσεις τριπλών καταστάσεων βρέθηκαν και για τις δύο ενώσεις. Ως προς τη διευθέτηση των ατόμων στο χώρο, οι δομές των τριπλών καταστάσεων συνήθως ομοιάζουν γεωμετρικά με τις αντίστοιχες δομές της βασικής κατάστασης. Εξαίρεση αποτελούν οι λιγότερο σταθερές επίπεδες διαμορφώσεις της S₀ (A και B), των οποίων οι τριπλές καταστάσεις έχουν τη διαμόρφωση των σταθερότερων δομών (C και D) στις οποίες τα δύο αρωματικά συστήματα είναι κάθετα μεταξύ τους. Έτσι οι τριπλές καταστάσεις που προκύπτουν από τα διαμορφομερή (A, D) ή από τα (B και C) έχουν παρόμοιο ενεργειακό περιεχόμενο και είναι ταυτόσημες γεωμετρικά (ή κατοπτρικές).

Για την ουσία 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (**NpSBTHZ**), οι ενέργειες και οι διαμορφώσεις των τριπλών καταστάσεων (**T**₁) παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.





Διάγραμμα 7. Κατανομή των διαμορφώσεων (S_0) και (T_1) με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) της ένωσης (**NpSBTHZ**).



Διάγραμμα 8. Κατανομή των διαμορφώσεων (So) και (T1) με τη μεθοδολογία M06-2X/6-31+G(d) της ένωσης (NpSBTHZ).

Με τη μεθοδολογία M06-2X δε κατέστη εφικτός ο προσδιορισμός μιας τριπλής διαμόρφωσης (**T**₁) από τη δομή (**B**) δηλαδή δεν προσδιορίστηκε ένα πιθανό ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES) την εν λόγω ένωσης. Αντί αυτού προσδιορίστηκε μια δομή που αντιστοιχεί σε κάποια μεταβατική κατάσταση (εξαιτίας της εμφάνισης μίας φανταστικής συχνότητας) μεταξύ των διαμορφομερών τα οποία αντιστοιχούν στα ελάχιστα της PES. Επιπλέον με τη μεθοδολογία M06-2X δε παρατηρείται η αναμενόμενη τριπλή **T**₁(**I**V) (προσδιορίστηκε με τη B3LYP) που αντιστοιχεί στη δομή (**F**) αλλά προέκυψε η τριπλή **T**₁(**V**) που αντιστοιχεί στη δομή (**G**).της βασικής κατάστασης. Τέλος προσδιορίστηκε και η τριπλή **T**₁(**V**).

Οι τριπλές (T_1) καταστάσεις της ένωσης (**NpSBTHZ**) που προσδιορίστηκαν φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.





Εικόνα 26. Οι διαμορφώσεις (Τ1)της ένωσης (NpSBTHZ).

Οι ενέργειες των διαμορφομερών της τριπλής κατάστασης (T_1) παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα :



Διάγραμμα 9. Η ενεργειακή κατανομή των τριπλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBTHZ) με τη μεθολογία B3LYP/6-31+G(d).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 10. Η ενεργειακή κατανομή των τριπλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBTHZ) με τη μεθολογία M06-2X/6-31+G*.

Επομένως στην ένωση (NpSBTHZ) σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης βρέθηκε η δομή $T_1(II)$ και με τις δύο μεθοδολογίες.

Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (**NpSBOX**), οι ενέργειες των τριπλών καταστάσεων (**T**₁) για κάθε διαμορφομερές δίνονται στο παρακάτω σχήμα.



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 11. Κατανομή των διαμορφώσεων (S₀) και (T₁) με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) της ένωσης (NPSBOX).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 12. Κατανομή των διαμορφώσεων (S_0) και (T_1) με τη μεθοδολογία M06-2X/6-31+G(d) της ένωσης (NpSBOX).

Στην ένωση (**NpSBOX**) μόνο με τη M06-2X προσδιορίστηκε η επίπεδη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης $T_1(I)$ που προκύπτει από την επίπεδη διαμόρφωση (**A**) της (**S**₀), αντιθέτως με την B3LYP προκύπτει η τριπλή $T_1(III)$ στην οποία οι δύο αρωματικές ομάδες είναι σχεδόν κάθετες. Οι τριπλές καταστάσεις που προσδιορίστηκαν φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 26. Οι διαμορφώσεις (T1) της ένωσης (NpSBOX).
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα των τριπλής καταστάσεων (T₁).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο B3LYP / 6-31+G(d)

Διάγραμμα 13. Η ενεργειακή κατανομή των τριπλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBOX) με τη μεθολογία B3LYP/6-31+G(d).



Διάγραμμα 14. Η ενεργειακή κατανομή των τριπλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBOX) με τη μεθολογία M06-2X/6-31+G(d).

Σε αυτή την ένωση με τη μεθοδολογία B3LYP η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης υπολογίστηκε ότι είναι η δομή $T_1(II)$. Αντιθέτως με τη μεθοδολογία M06-2X η σταθερότερη τριπλή κατάσταση είναι η δομή $T_1(IV)$.

Τέλος παρατίθενται οι δομές (Τ1) που είναι κατοπτρικά είδωλα.



Εικόνα 27. Κατοπτρικές διαμορφώσεις (T1) της ένωσης (NpSBTHZ).



Εικόνα 28. Κατοπτρικές διαμορφώσεις (T1) της ένωσης (NpSBOX).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι σταθερότερες διαμορφώσεις που προσδιορίστηκαν για τις τριπλές καταστάσεις.



Εικόνα 29. Η τριπλή Τ₁(ΙΙ) της ένωσης (NpSBTHZ).



Εικόνα 30. Η τριπλή Τ₁(ΙΙ) της ένωσης (NpSBOX).



Εικόνα 31. Η τριπλή $T_1(IV)$ της ένωσης (NpSBOX).

3.2.5. ΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΤΡΙΠΛΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ

Η πληθυσμιακή κατανομή των διαμορφώσεων των τριπλών καταστάσεων έγινε όπως και με τα διαμορφομερή της βασικής κατάστασης σύμφωνα με τη κατανομή Boltzmann^[11] σε θερμοκρασία 25°C.

ΤΡΙΠΛΗ (Τ1)	Κατανομή με B3LYP / 6-31+G(d)	Κατανομή με M06-2X / 6-31+G(d)
I	2,15 %	1 %
II	74,62 %	56,85 %
III	22,88 %	40,55 %
IV	0,34 %	
V		0,21 %
VII		1,38 %

Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ) :

Πίνακας 3. Πίνακας κατανομής Boltzmann των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBTHZ).

Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX) :

ΤΡΙΠΛΗ (Τ1)	Κατανομή με B3LYP / 6-31+G(d)	Κατανομή με M06-2X / 6-31+G(d)
I		1,7 %
II	72,43 %	35,66 %
III	4,11 %	0,22 %
IV	22,21 %	59,2 %
V	1,26 %	2,83 %
VI		0,11 %
VII		0,27 %

Πίνακας 4. Πίνακας κατανομής Boltzmann των διαμορφομερών της ένωσης (NpSBOX).

3.2.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μεταξύ των διαμορφώσεων που ομοιάζουν γεωμετρικά (επίπεδες, κάθετες, κεκαμένες) σταθερότερες ενεργειακά είναι αυτές με το άτομο αζώτου (N) πλησιέστερα στα άτομα υδρογόνου (H) της μεθυλενομάδας, από αυτές με το άτομο θείου (S) ή οξυγόνου (O). Αυτό το συμπέρασμα ισχύει και για τις διαμορφώσεις των τριπλών καταστάσεων των δύο ενώσεων Στη περίπτωση της ένωσης (NpSBTHZ) αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα άτομα (H) της μεθυλενομάδας που έχουν θετικό μερικό φορτίο (δ⁺), βρίσκονται σε μικρή σχετικά απόσταση (της τάξης των 2,8 Å) από το πλησιέστερο ετεροάτομο στον ετεροαρωματικό δακτύλιο. Επιπροσθέτως τα άτομα (S) φέρουν (δ⁺) (§ 3.2.3.), επομένως δεν ευνοείται η συνύπαρξη θετικών φορτίων σε κοντινές αποστάσεις. όπως ευνοείται με το άτομο (N) που έχει αρνητικό μερικό φορτίο (δ⁻). Επίσης προφανώς το άτομο οξυγόνου της ένωσης (NpSBOX) εμφανίζει αρνητικό μερικό φορτίο. Το άτομο οξυγόνου αν και

ηλεκτροαρνητικότερο του αζώτου, έχει χαμηλότερο αρνητικό φορτίο από το (**N**) σύμφωνα με το υποκεφάλαιο (§ 3.2.3.).

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι συγκρίνοντας τα γεωμετρικά χαρακτηρίστηκα μιας οποιασδήποτε διαμόρφωσης των ενώσεων στη βασική της κατάστασης, παρατηρείται ότι διαφέρει με τη διαμόρφωση της αντίστοιχης τριπλής (**T**₁) κατάστασης. Η διαφορά εστιάζεται στα μήκη δεσμών του χρωμοφόρου του ναφθαλενίου, αντιθέτως στο χρωμοφόρο του βενζοθειαζολίου ή του βενζοξαζολίου δε παρατηρείται κάποια διαφορά. Τα παραπάνω δείχνονται στη παρακάτω εικόνα, όπου πάνω σε κάθε δεσμό αναγράφονται τα μήκη δεσμών και συγκεκριμένα με πράσινο χρώμα είναι τα θεωρητικά μήκη σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d), ενώ με κόκκινο αυτά με τη μεθοδολογία M06-2X/6-31+G(d).



Εικόνα 32. Σύγκριση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της βασικής και της τριπλής (Τ1) κατάστασης των ενώσεων.

Εφόσον οι μεταβολές στα μήκη των δεσμών παρατηρούνται μόνο στην ομάδα του ναφθαλενίου, υπονοείται ότι η τριπλή (**T**₁) κατάσταση των ενώσεων εντοπίζεται στο χρωμοφόρο του ναφθαλενίου.

Τέλος ορισμένες διαφορές που παρατηρήθηκαν σχετικά με τα γεωμετρικά χαρακτηρίστηκα ή τη σταθερότητα των διαμορφώσεων μεταξύ των δύο χρησιμοποιούμενων μεθοδολογιών. Η αιτία της εμφάνισης τους, όπως προαναφέρθηκε είναι ότι η μεθοδολογία B3LYP σε σχέση με τη M06-2X, αδυνατεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (ενδομοριακές ή διαμοριακές) που υφίστανται. Επιπλέον η μεθοδολογία M06-2X περιγράφει καλύτερα τα θερμοχημικά δεδομένα.

3.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων παρουσία ενός διαλύτη, τα μόρια των ενώσεων υιοθετούν κατάλληλη διαμόρφωση με σκοπό τη καλύτερη διευθέτηση των μορίων μέσα στο κρύσταλλό όπου και θα αναπτυχθούν οι ευνοϊκότερες και ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι κρύσταλλοι αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες τις κυψελίδες. Κάθε κυψελίδα περιέχει συγκεκριμένο αριθμό μορίων καθώς και η διευθέτηση τους καθορίζεται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Αντιθέτως όταν τα μόρια μίας ουσίας είναι επιδιαλυτωμένα τότε αλληλεπιδρούν με τα μόρια του διαλύτη τα οποία καταστρέφουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ένωσης, έτσι οι διαμοριακές δυνάμεις δεν είναι της ίδιας φύσεως με αυτές που αναπτύσσονται στο κρύσταλλο. Σε αυτή τη περίπτωση είναι δυνατή η περιστροφή των απλών δεσμών που περιέχει η ένωση διότι το ενεργειακό φράγμα περιστροφής είναι χαμηλότερο από τη μέση θερμική ενέργεια στις συνήθης θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα αυτού είναι η εμφάνιση διαφόρων διαμορφομερών σε ποσοστό που καθορίζεται από τη κατανομή Boltzmann.

Η μελέτη την ενώσεων με κρυσταλλογραφία έδειξε ότι αυτές οι ενώσεις υπό τη μορφή κρυστάλλων έχουν την διαμόρφωση της δομής (Ε). Αυτή η διαμόρφωση ευνοείται κατά το σχηματισμό κρυστάλλων. Από την άλλη πλευρά οι σταθερότερες διαμορφώσεις που βρέθηκαν μέσω υπολογισμών, στο προηγούμενο κεφάλαιο ήταν η δομή (C) για το (NpSBOX) και οι δομές (C) και (E) για το (NpSBTHZ). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι υπολογισμοί έγιναν σε αέρια φάση. Η δομή (Ε) βρέθηκε σταθερότερη διαμόρφωση για την ένωση (NpSBTHZ) και μόνο για τη μεθοδολογία M06-2X / 6-31+G(d). Όπως προαναφέρθηκε η ενεργειακή διαφορά της δομή (E) σε σχέση με τη δομή (C) είναι ελάχιστη (κατά μέσο όρο περίπου 0,4 kcal/mol) σε σχέση με τις άλλες διαμορφώσεις. Γενικά οι διαμοριακοί δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών των μορίων είναι δυνάμεις Van der Waals διπόλου – διπόλου μεταξύ πολωμένων ατόμων και δυνάμεις διασποράς London (στιγμιαίων διπόλων) μεταξύ ατόμων ελάχιστα πολωμένων C (δ⁻) – H (δ⁺). Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες, οι διαμοριακοί δεσμοί (γαλάζιο χρώμα) που αναπτύσσονται μεταξύ διαφορετικών μορίων στο κρύσταλλο είναι μεταξύ του π-ηλεκτρονιακού νέφους των δακτυλίων ναφθαλενίου με άτομα υδρογόνου (C-H ··· π ηλεκτρονιακό νέφος). Επιπροσθέτως οι ενδομοριακές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (κόκκινο χρώμα) που φαίνονται παρακάτω αναπτύσσονται για να υφίσταται η κεκαμένη διαμόρφωση της δομής (Ε). Αυτές οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μεταξύ του ηλεκτροαρνητικού ατόμου αζώτου (Ν) με τα πλησιέστερα άτομα υδρογόνου της μεθυλενομάδας και του ναφθαλενικού δακτυλίου καθώς και μεταξύ των πλησιέστερων ατόμων άνθρακα (δ) και υδρογόνου (δ⁺) αυτών των ομάδων.



Εικόνα 33. Η αριθμημένη δομή (Ε) της ένωσης (NpSBTHZ).



Εικόνα 34. Η κυψελίδα των κρυστάλλων της ένωσης (NpSBTHZ).



Εικόνα 35. Η αριθμημένη δομή (Ε) της ένωσης (NpSBOX).



Εικόνα 36. Η κυψελίδα των κρυστάλλων της ένωσης (NpSBOX).



Εικόνα 37. Οι διαμοριακές δυνάμεις που συγκροτούν το κρύσταλλο του (NpSBOX).

Από τις παραπάνω εικόνες των κυψελίδων διαφαίνεται ότι οι μελετώμενες ουσίες εμφανίζουν μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις τόσο ενδομοριακές όσο και διαμοριακές. Όπως προαναφέρθηκε η μεθοδολογία B3LYP δεν περιγράφει ικανοποιητικά τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μέσω του χώρου. Αντιθέτως η μεθοδολογία M06-2X περιγράφει ικανοποιητικά αυτές τις αλληλεπιδράσεις. Επομένως πιθανότατα η μεθοδολογία M06-2X να περιγράφει καλύτερα αυτές τις ενώσεις.

Για συγκριτικούς λόγους, στους επόμενους πίνακας παραθέτονται όλα τα γεωμετρικά χαρακτηρίστηκα (μήκη, γωνίες, δίεδρες γωνίες δεσμών καθώς και μερικές αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων) της διαμόρφωσης των κρυστάλλων καθώς και της δομής (E) σύμφωνα με τις μεθοδολογίες B3LYP και M06-2X και βάση 6-31+G(d). Επιπροσθέτως στις παρακάτω εικόνες πάνω σε κάθε δεσμό αναγράφονται τα μήκη δεσμών και συγκεκριμένα με μαύρο χρώμα είναι τα κρυσταλλογραφικά, με πράσινο αυτά με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d), ενώ με κόκκινο αυτά με τη M06-2X/6-31+G(d). Σημειώνεται ότι οι απλοί δεσμοί έχουν μεγαλύτερο μήκος από τους αρωματικούς δεσμούς οι οποίοι έχουν χαρακτήρα μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.

Δεσμός	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP / 6-31+G(d) (Å) M06-2X / 6-31+G	
S(1) – C(2)	1,75	1,784	1,766
C(2) – N(3)	1,285	1,295	1,289
N(3) – C(9)	1,394	1,39	1,389
C(9) - C(4)	1,383	1,402	1,399
C(4) – C(5)	1,372	1,393	1,388
C(5) – C(6)	1,369	1,406	1,404
C(6) – C(7)	1,369	1,398	1,39
C(7) – C(8)	1,337	1,397	1,395
C(8) – C(9)	1,399	1,416	1,409
S(1) – C(8)	1,733	1,757	1,745
C(2) – S(2)	1,74	1,761	1,754
S(2) – C(10)	1,824	1,863	1,837
C(10) – C(11)	1,497	1,506	1,503
C(11) – C(12)	1,364	1,384	1,376
C(12) – C(13)	1,394	1,415	1,416
C(13) – C(14)	1,347	1,376	1,37
C(14) – C(20)	1,406	1,422	1,421
C(20) – C(15)	1,416	1,422	1,42
C(15) – C(16)	1,343	1,378	1,372
C(16) – C(17)	1,399	1,415	1,415
C(17) – C(18)	1,355	1,38	1,374
C(18) – C(19)	1,402	1,424	1,422
C(19) – C(20)	1,419	1,437	1,425
C(19) – C(11)	1,431	1,436	1,433
С(4,7) – Н	0,93	1,086	1,086
C(5,6) – H	0,93	1,087	1,086
C(10) – H(A)	0,97	1,091	1,091
C(10) – H(B)	0,97	1,093	1,094
C(12) – H	0,93	1,086	1,087
С(13,16,17) – Н	0,93	1,087	1,086
С(14,15) – Н	0,93	1,088	1,088
C(18) – H	0,93	1,086	1,086

Για την ένωση (NpSBTHZ) :

Πίνακας 5. Πίνακας με τα μήκη δεσμών του (NpSBTHZ).

Γωνίες δεσμών	Κρυσταλλογραφία (°)	B3LYP / 6-31+G(d) (°)	M06-2X / 6-31+G(d) (°)
S(2)C(10)H(A)	108,86	105,9	106,91
S(2)C(10)H(B)	108,85	103,84	104,26
S(2)C(10)C(11)	113,44	114,71	113,74
C(2)S(2)C(10)	100,84	101	99,3

Πίνακας 6. Πίνακας με τις γωνίες δεσμών του (NpSBTHZ).

Δίεδρες Γωνίες	Κρυσταλλογραφία (°)	B3LYP / 6-31+G(d) (°)	M06-2X / 6-31+G(d) (°)
N(3)C(2)S(2)C(10)	6,32	10,02	15,90
C(2)S(2)C(10)C(11)	84,86	89,11	78,26
S(2)C(10)C(11)C19	73,3	78,4	73,59

Πίνακας 7. Πίνακας με τις δίεδρες γωνίες του (NpSBTHZ).

Αποστάσεις ατόμων	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP / 6-31+G(d) (Å)	M06-2X / 6-31+G(d) (Å)
N(3)H(12)	2,878	2,849	2,694
N(3)H(A)	2,528	2,472	2,497
H(A)H(12)	2,311	2,329	2,313
H(B)H(18)	2,262	2,194	2,217

Πίνακας 8. Διάφορες αποστάσεις στην ένωση (NpSBTHZ).



Εικόνα 38. Μήκη δεσμών της δομής (Ε) της ένωσης (NpSBTHZ).

Για την ένωση (**NpSBOX**) :

Δεσμός	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP / 6-31+G(d) (Å)	M06-2X / 6-31+G(d) (Å)
O(1) - C(2)	1,373	1,375	1,362
C(2) – N(3)	1,286	1,297	1,291
N(3) – C(9)	1,406	1,4	1,398
C(9) - C(4)	1,381	1,397	1,394
C(4) – C(5)	1,377	1,398	1,393
C(5) – C(6)	1,39	1,497	1,405
C(6) – C(7)	1,377	1,401	1,395
C(7) – C(8)	1,369	1,385	1,384
C(8) – C(9)	1,384	1,401	1,4
O(1) - C(8)	1,373	1,381	1,371
C(2) - S(1')	1,729	1,75	1,744
S(1) - C(10)	1,827	1,864	1,837
C(10) – C(11)	1,493	1,506	1,503
C(11) – C(12)	1,37	1,384	1,376
C(12) – C(13)	1,492	1,415	1,416
C(13) – C(14)	1,354	1,376	1,37
C(14) – C(20)	1,415	1,422	1,421
C(20) – C(15)	1,416	1,422	1,42
C(15) – C(16)	1,354	1,378	1,372
C(16) – C(17)	1,394	1,415	1,415
C(17) – C(18)	1,362	1,38	1,374
C(18) – C(19)	1,423	1,423	1,422
C(19) – C(20)	1,415	1,436	1,425
C(19) – C(11)	1,43	1,436	1,433
С(4,6) – Н	0,93	1,086	1,086
C(5) – H	0,93	1,087	1,086
C(7) – H	0,93	1,085	1,084
C(10) – H(A)	0,97	1,091	1,092
C(10) – H(B)	0,97	1,093	1,093
С(12,18) – Н	0,93	1,086	1,086
С(13,16,17) – Н	0,93	1,087	1,086
C(14) – H	0,93	1,088	1,087
C(15) – H	0,93	1,088	1,088

Πίνακας 9. Πίνακας με τα μήκη δεσμών του (NpSBOX).

Γωνίες δεσμών	Κρυσταλλογραφία (°)	B3LYP / 6-31+G(d) (°)	M06-2X / 6-31+G(d) (°)
S(1)C(10)H(A)	108,74	106,1	107
S(1)C(10)H(B)	108,74	103,76	104,32
S(1)C(10)C(11)	114,02	114,83	113,93
C(2)S(2)C(10)	100,22	99,81	98,42

Πίνακας 10. Πίνακας με τις γωνίες δεσμών του (NpSBOX).

Δίεδρες Γωνίες	Κρυσταλλογραφία (°)	B3LYP / 6-31+G(d) (°)	M06-2X / 6-31+G(d) (°)
N(3)C(2)S(1)C(10)	4,26	6,77	9,08
C(2)S(1)C(10)C(11)	83,68	89,06	82,11
S(1)C(10)C(11)C19	69,44	77,33	73,56

Πίνακας 11. Πίνακας με τις δίεδρες γωνίες του (NpSBOX).

Αποστάσεις ατόμων	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP / 6-31+G(d) (Å)	M06-2X / 6-31+G(d) (Å)
N(3)H(12)	2,988	2,843	2,713
N(3)H(A)	2,612	2,51	2,505
H(A)H(12)	2,296	2,323	2,311
H(B)H(18)	2,337	2,207	2,22





Εικόνα 39. Μήκη δεσμών της δομής (Ε) της ένωσης (NpSBOX).

Με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) τα μήκη των δεσμών που υπολογίστηκαν είναι ελαφρώς μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα που υπολογίστηκαν με τη μεθοδολογία M06-2X/6-31+G(d). Η διαφορά αυτή είναι της τάξης των 10⁻³ - 10⁻² Å. Αντιθέτως τα μήκη δεσμών που προσδιορίζονται με τη κρυσταλλογραφία είναι συνήθως σημαντικά μικρότερα από τα υπολογίστηκα.

3.4. ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.4.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

3.4.1.1. ΧΡΩΜΟΦΟΡΟ ΤΟΥ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟΥ

Το μόριο του ναφθαλενίου εμφανίζει τέσσερις ζώνες απορρόφησης (220-320 nm). Παρακάτω παρουσιάζονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης σε μη πολικούς διαλύτες:

Διαλύτης	Κυκλ	οεξάνιο ^[52,53]	Επτά	VIO ^[54,55,56]	Εξάν	vio ^[57,58]
Ζώνη Απορρόφησης	λ _{max} (nm)	ε (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (cm⁻¹Μ⁻ ¹)
1 ^ή	220		222	95.000	221	117.000
	258	3.730	258	3.600	258	3.450
	266	5.414	266	5.200	266	5.000
2 ^ή	275 276 ^[59]	6.000 ^[59]	275	5.800	275 276 ^[59,60]	5.600
	283	3.928	283	3.700	283	3.700
	286	4.029	286	3.800	286	3.900
					297	295
					300	240
					301	270
3 ^ή					304	210
					306	195
	311	264	312	200	311	250
4 ^ή					320	173

Πίνακας 13. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης του ναφθαλενίου.

Το μέγιστο στα 276 nm της δεύτερης ζώνης απορρόφησης εμφανίζεται και σε διαλύτη αιθανόλη^[59,60].

Διαλύτης	Αιθανόλη ^[54-58]		Ακετονιτρίλιο ^[58]		Κυκλοεξάνιο ^[58]	
<u>Ζώνες</u>						
<u>Απορρόφησης</u>	λ _{max} (nm)	ε (cm⁻¹M⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (cm⁻¹M⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (cm⁻¹M⁻¹)
<u>1</u> ή	224	60.000	227	84.000	228	99.400
<u>2ή</u>	271	5.200	274	5700	274	6.000
	281	6.000	284	6.240	285	8.249
	291	4.050	293	4.600	298	4.500
<u>3ń</u>	312	340				
	317	317				

3.4.1.2. ΧΡΩΜΟΦΟΡΟ ΤΟΥ 1-ΜΕΘΥΛΟΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟΥ

Πίνακας 14. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης του 1-μεθυλοναφθαλενίου.

Στο φάσμα απορρόφησης (UV - vis) του ναφθαλενίου ή του 1-μεθυλοναφθαλενίου σε πολλές ζώνες απορρόφησης εμφανίζεται η δονητική (λεπτή) υφή. Διακρίνονται δηλαδή καθαρά μεταβάσεις μεταξύ των δονητικών στάθμεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τόσο κατά τη διέγερση όσο την αποδιέγερση οι ενεργές μεταβάσεις (επιτρεπόμενες) είναι περιορισμένες σε αριθμό σε σχέση με τις πιθανές. Λόγω της υψηλής συμμετρίας των άκαμπτων μορίων με συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους , πολλές μεταβάσεις είναι απαγορευμένες εξαιτίας της παράβασης του κανόνα του Laporte. Έτσι εμφανίζεται η δονητική υφή τόσο στα φάσματα απορρόφησης όσο και φθορισμού^[11]. Επίσης σε τέτοια μόρια συμπυκνωμένων αρωματικών δακτυλίων, οι διαφορές μεταξύ των δονητικών στάθμεων είναι παρόμοιες με αποτέλεσμα τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού να είναι συμμετρικά^[11]. Η δονητική υφή δεν φαίνεται με πολικούς διαλύτες ή σε υποκατεστημένους δακτυλίους^[11,59].

3.4.1.3. ΧΡΩΜΟΦΟΡΟ ΤΟΥ (2-SBTH) Ή ΤΟΥ (2-SBOX)

Για το χρωμοφόρο του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου (**2-SBTH**) ή του 2μερκαπτοβενζοξαζολίου (**2-SBOX**) δεν έχει νόημα να παρουσιαστούν τα φωτοχημικά δεδομένα διότι όπως προαναφέρθηκε, οι ενώσεις αυτές υπάρχουν υπό δύο ταυτομερών μορφών, μιας θειόλης (**A**) και μίας θειόνης (**B**). Τόσο σε αέρια φάση όσο και σε υδατικό διάλυμα, σε συνήθεις θερμοκρασίες, επικρατεί ισχυρά η μορφή της σταθερότερης ενεργειακά θειόνης^[47,48,49,50] ενώ στις υπό εξέταση ενώσεις το χρωμοφόρο αυτό έχει τη μορφή της θειόλης. Το 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο απορροφά έντονα στα 325 nm σε διαλύτη μεθανόλη^[47]. Επομένως τα φωτοχημικά δεδομένα θα αφορούν κυρίως τη δομή της θειόνης.



Αντίδραση 15. Οι δύο ταυτομερής δομές θειόλης (Α) και θειόνης (Β).

Όμως οι υποκατεστημένες μερκαπτάνες (θειοαιθέρες) του χρωμοφόρου αυτού υφίστανται σε σταθερή μορφή. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης των ενώσεων του 2-(μεθυλοθειο)βενζοθειαζολίου^[48], του 2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]θειαζολίου^[51] και του 2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]οξαζολίου^[51].

2-(μεθυλοθειο)βενζοθειαζόλιο ^[48]								
Διαλύτης	(n) - Εξάνιο	Μεθανόλη	Ν	Ιερό				
<u>Ζώνες</u> <u>Απορρόφησης</u>	λ _{max} (nm)	λ _{max} (nm)	λ _{max} (nm)	ε (cm⁻¹M⁻¹)				
<u>Z</u>	200		199	18.600				
<u>Y</u>	228	224	223	18.000				
	237		237	18.600				
	245	243	245	18.000				
	279	278	280	35.700				
<u>x</u>	291	288	289	34.650				
	302	299	298	33.550				

Πίνακας 15. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης του 2-(μεθυλοθειο)βενζοθειαζολίου

	2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]θειαζόλιο ^[51]									
ŀ	(υκλοεξάν	10		Μεθανόλη		A	κετονιτρίλ	ιο		
λ _{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logε		
229	28.500	4,45	226	32.900	4,52	227	25.700	4,41		
284	13.800	4,14	284	16.500	4,22	284	13.100	4,12		
293	12.600	4,1	292	15.600	4,19	293	12.000	4,08		
304	10.900	4,04	303	13.200	4,12	303	9.700	3,99		

Πίνακας 16. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης του 2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]θειαζολίου.

2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]οξαζόλιο ^[51]								
k	Κυκλοεξάνιο Μεθανόλη Ακετονιτρίλιο							ιο
λ _{max}	ε	logε	λ_{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logε
250	14.500	4,16	250	13.100	4,12	250	13.900	4,14
297	14.700	4,17	282	14.700	4,17	282	14.800	4,17
333	15.200	4,18	289	14.500	4,16	289	14.500	4,16

Πίνακας 17. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης του 2-(βενζυλοθειο)βενζο[d]οξαζολίου.

3.4.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Παρακάτω παρατίθενται τα φωτοχημικά δεδομένα εκπομπής για το χρωμοφόρο του ναφθαλενίου ταξινομημένα σε δύο πίνακες. Κρίνεται σκόπιμο να γίνουν μερικές επισημάνσεις:

α) Ο συμβολισμός (**p**) αναφέρεται σε πολικά μέσα, ενώ ο (**n**) σε μη πολικά.

β) Όσες τιμές είναι <u>υπογραμμισμένες</u> αφορούν γενικά πολικά ή μη μέσα χωρίς να διευκρινίζεται εάν αφορά τους παρακάτω διαλύτες.

γ) Οι τιμές που σημειώνονται με αστερίσκο (^{*}) έχουν προσδιοριστεί με τη φασματοσκοπία Παλμικής Φωτόλυσης Λέιζερ (Laser Flash Photolysis).

δ) Όσες τιμές επισημάνονται με διπλό αστερίσκο (^{**}) έχουν προσδιοριστεί και σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, ενώ όσες επισημάνονται με δίεση ([#]) προσδιορίστηκαν μόνο σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σύμφωνα με τη μεταπτυχιακή διατριβή του Λάμπογλου N^[58].

 ε) Όσες τιμές επισημάνονται με τριπλό αστερίσκο (***) προσδιορίστηκαν σε διαλύτη εξάνιο.

Ο πρώτος πίνακας περιέχει τις ενέργειες των καταστάσεων στη χαμηλότερη τους στάθμη (v = 0) καθώς και του χρόνους ζωής των πρώτων διεγερμένων καταστάσεων, σύμφωνα με

Ένωση	Διαλύτης	E _s (kcal/mol)	τ _s (ns)	E _T (kcal/mol)	τ _⊤ (μs)
Ναφθαλένιο	EtOH (<u>p</u>)	91,78 ^[61,62]	105 ^{[61,64]**}	60,95 ^[61,65]	1.800 ^[67]
		<u>92^[63]</u>	99 ^[59,60]	61 ^[63]	
			2,7 ^[59]	60,9 ^{[66]*}	
	C ₆ H ₁₂ (n)	92,02 ^[56,61]	96 ^[59,68,69]	60,47 ^[61,66] 60,6 ^{[66]*}	175 ^[70]
			97 #		
			104***		
1_Μεθυλοναφθαλένιο	EtOH (p)	90,11 ^[56,61]	97 ^[71]	60,71 ^[61,65]	
		91,21 #	33 #	60,6 ^{[65] *}	
	C ₆ H ₁₂ (n)	90,11 ^[61,68]	67 ^[68]		25 ^[72]

τα βιβλιογραφικά δεδομένα^[55,58]. Οι ενέργειες της (**S**₁ v = 0) προσδιορίστηκαν από τη τομή των φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού.

Πίνακας 18. Ενέργειες και	ι χρόνοι ζωής των	ν πρώτων διεγερ	μένων καταστάσεων.
---------------------------	-------------------	-----------------	--------------------

Σύμφωνα με δεδομένα από φασματοσκοπία Flash photolysis^[55], το μήκος κύματος διέγερσης προς τη (**S**₁ v = 0) είναι $311^{[56,62]}$ nm για το ναφθαλένιο και $317^{[56,68]}$ nm για το 1-μεθυλοναφθαλένιο τόσο σε πολική όσο και μη πολική φάση. Επίσης οι χρόνοι ζωής των τριπλών καταστάσεων είναι αρκετές τάξης μεγέθους μεγαλύτεροι από τις (**S**₁) καταστάσεις, γεγονός που τις καθιστά ευαίσθητες για να αντιδράσουν ή υποστούν απόσβεση πχ. από το οξυγόνο^[1]. Γενικά ως **χρόνος ζωής (τ**) μιας διεγερμένης κατάστασης (Δ) ορίζεται το χρονικό διάστημα που η συγκέντρωση της [Δ] ισούται με το e⁻¹ της αρχικής της συγκέντρωσης [Δ₀].

$$[\Delta] = \frac{[\Delta_0]}{e}$$

Εξίσωση 48. Ο ορισμός του χρόνου ζωής.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι **κβαντικές αποδόσεις** (**Φ**) και οι **σταθερές ταχύτητας** (**k**), όλων των διεργασιών αποδιέγερσης της (**S**₁) σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[55,58,61].

Ένωση	Διαλύτης	Φις	Φ _F	Φısc
Ναφθαλένιο	EtOH (<u>p</u>)	<u>0</u> ** [61,63]	0,21**[59,61,73,74]	0,8 ** ^[61,75*]
			0,23 ^[59,60]	0,79 ^[59]
				0,7 ^[63]
	C ₆ H ₁₂ (n)	0,06 ^[61]	0,19 ^[59,61,76]	0,75 ^[*61, 78]
			0,03 ^[63]	
			0,23 ^[54] ± 0,02 ^[54,59,69,77]	
1-Μεθυλοναφθαλένιο	EtOH (p)	0,09 **	0,19 ^{**[61,71]}	0,72 **
	$C_6H_{12}(n)$	0,21 ^[61]	0,21 ^[57,61,71]	0,58 ^[*61, 78]

Πίνακας 19. Οι κβαντικές αποδόσεις των μονομοριακών διεργασιών αποδιέγερσης.

Ένωση	Διαλύτης	k_{IC} (s ⁻¹)	k F (s ⁻¹)	k ISC (s ⁻¹)
Ναφθαλένιο	EtOH (p)	<u>0</u> ** 8 x 10 ^{6 [63]}	2 x 10 ⁶ ** ^[61,63]	7,62 x 10 ^{6 [61]} **
	C ₆ H ₁₂ (n)	0,63 x 10 ^{6 [61]}	1,98 x 10 ^{6 [61]}	7,81 x 10 ^{6 [61]} 7,73 x 10 ^{6 [58]}
1-Μεθυλοναφθαλένιο	EtOH (p)	<u>0,8 x 10^{6 [61]}</u> 2,73 x 10 ⁶	1,96 x 10 ^{6 [61]} 5,8 x 10 ^{6 # [58]}	7,42 x 10 ⁶ 21,8 x 10 ⁶ **
	C ₆ H ₁₂ (n)	3,13 x 10 ^{6 [58]} 8,66 x 10 ^{6 [61]}	3,13 x 10 ^{6 [61]}	8,66 x 10 ^{6 [61]}

Πίνακας 20. Οι σταθερές ταχύτητας των μονομοριακών διεργασιών αποδιέγερσης.

Επισημάνσεις πινάκων 19 και 20 :

i) Οι τιμές (ΦιC) έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία^[58] όπου αναφέρεται ότι προέκυψαν από τη παρακάτω σχέση στη περίπτωση που δεν υφίστανται φωτοχημικές αντιδράσεις και διαμοριακές πορείες αποδιέγερσης^[55].

$$\Phi_{\rm IC} + \Phi_{\rm ISC} + \Phi_{\rm F} = 1$$

Εξίσωση 49. Το άθροισμα των (φ) όλων των διεργασιών αποδιέγερσης που υφίστανται από την (S_1) είναι μονάδα.

ii) Το ίδιο ισχύει και για τις **σταθερές ταχύτητας** (k) που υπολογίστηκαν μέσω της παρακάτω σχέσης όπου (τ_s) ο χρόνος ζωής της (S_1)^[58].

$$k_i = \frac{\Phi_i}{\tau_S}$$

Εξίσωση 50. Η σταθερά ταχύτητας μίας διεργασίας είναι το πηλίκο της αντίστοιχης (φ.) προς το χρόνο ζωής (τ).

Ο **χρόνος ζωής (τ)** μιας διεγερμένης κατάστασης είναι **αντιστρόφως ανάλογος** με την **συνολική στα σταθερά ταχύτητας** *k*_{all} (η οποία είναι το άθροισμα όλων των σταθερών ταχύτητας), όλων των διεργασιών αποδιέγερσης από αυτή^[1].

$$\tau = \frac{1}{k_{all}} \ \mu \varepsilon \ k_{all}(S_1) = k_F + k_{IC} + k_{ISC}$$

Εξίσωση 51. Ο χρόνος ζωής (τ) ισούται με το αντίστροφο της συνολική στα σταθερά ταχύτητας (k_{all}).

Επιπλέον η κβαντική απόδοση (Φ_i) μιας διεργασίας (i) είναι το πηλίκο της σταθεράς ταχύτητας αυτής της διεργασίας (k_i) προς την συνολική σταθερά ταχύτητας όλων των διεργασιών αποδιέγερσης (k_{all})^[55].

$$\Phi_i = \frac{k_i}{k_{all}}$$

Εξίσωση 52. Εναλλακτικός ορισμός της κβαντικής απόδοσης.

Το φάσμα φθορισμού του ναφθαλενίου (300 -400 nm) σε κυκλοεξάνιο εμφανίζει δύο μέγιστα εκπομπής^[55] περίπου στα 320 nm^[69] ή 322 nm^[54,59,68] και στα 340 nm, σε εξάνιο εμφανίζεται στα 337 nm^[59,60], ενώ σε αιθανόλη στα 332 nm^[59,60]. Για το 1μεθυλοναφθαλένιο, τα μέγιστα φθορισμού εμφανίζονται στα 320 nm περίπου και στα 337 nm^[58] σε ακετονιτρίλιο ενώ στα 342 nm^[58] σε κυκλοεξάνιο. Οι ετεροαρωματικές ενώσεις βενζοθειαζολίου και βενζοξαζολίου δεν φθορίζουν σε διάφορους διαλύτες διότι η (**S**₁) έχει (nπ^{*}) χαρακτήρα^[11] και μεγάλο χρόνο ζωής μιας και είναι απαγορευμένη η μετάπτωση προς τη βασική κατάσταση. Επομένως ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση σε αυτές τις ενώσεις.

Συνήθως ο φωσφορισμός παρατηρείται σε στερεά φάση σε θερμοκρασία δωματίου, διαφορετικά εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (77 K) όπου ελαχιστοποιείται η απόσβεση λόγω κρούσεων της τριπλής κατάστασης η οποία έχει μεγάλο χρόνο ζωής^[55]. Έτσι σε θερμοκρασία 77 Kelvin και διαλύτη εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) ο φωσφορισμός του ναφθαλενίου εμφανίζεται στη περιοχή 460 – 560 nm και έχει κβαντική απόδοση $Φ_{PH} =$ 0,04^[55,79,80] ή 0,05^[63] ή 0,06^[59] και σταθερά ταχύτητας $k_{PH} = 0,05^{[59]}$. Σε αυτές τις συνθήκες ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης έχει προσδιοριστεί στα 2,35 sec^[79] ή 2,6 sec^[59,81].

Ένας γενικός κανόνας είναι ότι οι ππ* μεταβάσεις είναι ισχυρά επιτρεπτές έχουν υψηλές τιμές (ε, Φ_F) και χαμηλές τιμές (τ_s). Εξαίρεση αποτελεί το ναφθαλένιο το οποίο ανήκει σε μια ομάδα υψηλής συμμετρίας D_{2h} και η διέγερση προς την (**S**₁) είναι συμμετρικά απαγορευμένη^[11]. Έτσι το ναφθαλένιο έχει μικρότερες τιμές (ε και Φ_F) και μεγαλύτερους χρόνους ζωής (τ_s) Για αυτό το λόγο είναι ευαίσθητο στην απόσβεση από το μοριακό οξυγόνο και ευνοείται ισχυρά η διασυστημική διασταύρωση^[11]. Τέλος το ναφθαλένιο σχηματίζει διεγερμένα διμερή (eximer) τα οποία φθορίζουν σε μεγαλύτερα μήκη από αυτό^[59].

3.4.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Αυτού του είδους η φασματοσκοπία παρέχει πληροφορίες για τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις από τη βασική κατάσταση. Στο φάσμα απορρόφησης, η κάθε διαφορετική ταινία απορρόφησης αφορά μια διαφορετική διέγερση. Είναι προφανές ότι η ταινία απορρόφησης στο υψηλότερο μήκος κύματος αντιστοιχεί στη μετάβαση ($S_0 - S_1$) και προς τα χαμηλότερα (λ) αφορά τις διεγέρσεις ($S_0 - S_2$), έπειτα ($S_0 - S_3$) κτλ. Ανάλογα της προσφερόμενης ενέργειας η ηλεκτρονιακή διέγερση μπορεί να συμβεί από οποιαδήποτε

δονητική στάθμη της (So) σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη μίας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Για αυτό και οι ζώνες απορρόφησης δεν είναι μονοχρωματικές αλλά ευρείες (εικόνα 37). Εάν όμως το φάσμα απορρόφησης ληφθεί σε συνθήκες αέριας φάσης τότε αντί των ευρειών κορυφών, εμφανίζονται πολλές μικρές κορυφές (δονητική υφή) που αντιπροσωπεύουν τις μεταβάσεις στα διάφορα δονητικά επίπεδα. Τα φάσματα απορρόφησης παρουσία διαλύτη δεν εμφανίζουν δονητική υφή, μπορεί όμως να εμφανιστεί στην πρώτη ζώνη απορρόφησης και όχι στις ανώτερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις διότι αυτές έχουν μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη σύζευξη των επιμέρους δονητικών επιπέδων. Επομένως οι δονητικές μεταβάσεις δεν μπορούν να γίνουν διακριτές και η ζώνη απορρόφησης είναι ευρεία^[5]. Το μήκος κύματος (λ_{max}) που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή απορρόφησης, αντιστοιχεί σε διέγερση όπου οι κυματοσυναρτήσεις των δονητικών στάθμεων που συμμετέχουν είναι σε ίδια φάση κατά τη κάθετη διέγερση. Το βαθμό έντασης μιας απορρόφησης (Α) και της πιθανότητα μιας διέγερσης καθορίζει ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (ε). Έτσι είναι δυνατή η γνώση των βέλτιστων συχνοτήτων ακτινοβολίας που απορροφά η εξεταζόμενη ουσία, στις οποίες επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό διεγειρόμενων μορίων. Τα μήκη κύματος των ακτινοβολιών που αντιστοιχούν στις διάφορες μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων σε ένα μόριο είναι χαρακτηρίστηκα της κάθε ουσίας η οποία έχει ανάλογα της φύσης και της δομής της μοναδικά κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδά. Έτσι τα φάσματα απορρόφησης (UV vis, IR) και εκπομπής (φθορισμού) μιας ουσίας αποτελούν τη << ταυτότητα >> της ένωσης.



Μήκος κύματος (λ) nm

Εικόνα 40. Ένα υποθετικό φάσμα απορρόφησης.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη, όπως η πολικότητα είναι σημαντικές. Συγκεκριμένα η μετατόπιση μιας κορυφής στο φάσμα απορρόφησης λόγω αλλαγής της πολικότητας του μέσου, χαρακτηρίζει το είδος της ηλεκτρονιακής μετάβασης. Έτσι από ένα μη πολικό σε ένα πολικό διαλύτη, η υψιχρωμική μετατόπιση (σε χαμηλότερα λ) της ταινίας απορρόφησης είναι χαρακτηριστικό των ηπ^{*} διεγέρσεων, ενώ η βαθυχρωμική μετατόπιση (σε μεγαλύτερα λ) είναι χαρακτηριστικό των ππ^{*} μεταβάσεων.

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ)								
Κυκλοεξάνιο Μεθανόλη Ακετονιτρίλιο						ιο		
λ_{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logɛ
229	110.600	5,04	227,5	78.400	4,89	227,5	71.800	4,86
292,5	26.350	4,42	292	19.500	4,29	291,5	18.200	4,26
304,5	22.900	4,36	303,5	18.100	4,26	303	16.400	4,21

Παρακάτω παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων με φασματοσκοπία UV – vis για τις υπό εξέταση ενώσεις.

Πίνακας 21. Τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ) .

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX)								
Κυκλοεξάνιο Μεθανόλη					A	κετονιτρίλ	ιο	
λ _{max}	ε	logɛ	λ _{max}	ε	logε	λ _{max}	ε	logɛ
229	91.700	4,96	227	78.300	4,89	227,5	81.350	4,91
250	19.000	4,28	249	16.450	4,22	249	16.600	4,22
283	24.600	4,39	282,5	22.400	4,35	283	22.100	4,34
290	29.400	4,47	289,5	25.700	4,41	289,5	25.300	4,40

Πίνακας 22. Τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX).

Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται μερικά συγκεντρωτικά διαγράμματα απορρόφησης στα οποία οι κάθετες γραμμές υποδεικνύουν τις μικροδιαφορές στα (λ_{max}) στους διάφορους διαλύτες. Συγκεκριμένα η κόκκινη κάθετη γραμμή αφορά τους πολικούς διαλύτες ενώ η μαύρη τους μη πολικούς.



Διαγράμματα 15. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ) σε διαφορετικούς διαλύτες.



Διαγράμματα 16. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX) σε διαφορετικούς διαλύτες.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα καθώς και από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται μία ασθενής υψιχρωμική (μπλε) μετατόπιση από μη πολικούς διαλύτες (μαύρη κάθετη γραμμή) σε πολικούς διαλύτες (κόκκινη κάθετη γραμμή). Αυτή η μετατόπιση σε υψηλότερες τιμές ενέργειας είναι χαρακτηριστικό των ηπ^{*} καταστάσεων.

3.4.4. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

3.4.4.1. ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και θεωρητικοί υπολογισμοί προσομοίωσης των φασμάτων απορρόφησης. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν εμπειρικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο ZINDO και έπειτα με τη χρονικά εξαρτώμενη μέθοδο TD - DFT (Time Dependent -DFT) με βάση 6-31+G(d) και τις μεθοδολογίες[•] B3LYP, M06-2X και PBE1PBE. Οι υπολογισμοί έγιναν στους διαλύτες αιθανόλη, ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο με το μοντέλο (IEFPCM) καθώς και χωρίς τη παρουσία διαλύτη (σε αέρια φάση). Η TD - DFT είναι το συνηθέστερο υπολογιστικό μοντέλο για διεγερμένες καταστάσεις^[82]. Η μεθοδολογία PBE1PBE χρησιμοποιήθηκε επειδή περιγράφει ικανοποιητικά τα φάσματα απορρόφησης. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η σταθερότερη διαμόρφωση από τη κάθε ένωση. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης που υπολογίστηκαν με τις διάφορες μεθόδους.

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο



Διάγραμμα 17. Σύγκριση διάφορων μεθοδολογιών ως προς τα υπολογιστικά φασμάτων απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 18. Σύγκριση διάφορων μεθοδολογιών ως προς τα υπολογιστικά φασμάτων απορρόφησης της ένωσης (NPSBOX).

Με τη μέθοδο ZINDO τα αποτελέσματα των υπολογισμών ήταν παραπλήσια με τα πειραματικά όπου τα φάσματα είχαν ίδια μορφή με μικρές αποκλίσεις στα μήκη κύματος. Αντιθέτως με τη μεθοδολογία M06-2X τα αποτελέσματα δεν ήταν τα αναμενόμενα διότι προέκυψαν μεγάλες αποκλίσεις στα μήκη κύματος. Καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν με τις μεθοδολογίες B3LYP και PBE1PBE. Στο παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα φάσματα προσομοίωσης χωρίς τη παρουσία διαλύτη.



Διάγραμμα 19. Σύγκριση των μεθοδολογιών B3LYP και PBE1PBE ως προς την απορρόφησης των ενώσεων.

Αντί του μεγέθους της απορρόφησης (A) που υπάρχει στα πειραματικά φάσματα, εμφανίζεται το αδιάστατο μέγεθος σταθερά της ισχύος του ταλαντωτή (oscillator strength f) το οποίο είναι ανάλογο της πιθανότητας και έντασης μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης και των (A, ε)^[82]. Το μέγεθος (f) είναι ανάλογο του ολοκληρώματος των τιμών του (ε) σε μία ταινία απορρόφησης που οριοθετείται από τους κυματαρυθμούς (v₁) και (v₂) και δίνεται από τη σχέση^[1]:

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int_{v_1}^{v_2} \varepsilon \, dv$$

Εξίσωση 53. Η συσχέτιση των μεγεθών (f) και (ε).

Υπενθυμίζεται ότι ο κυματαριθμός (ν) είναι αντιστρόφως ανάλογο του μήκους κύματος (λ).

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

Εξίσωση 54. Ο κυματαριθμός (ν) είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος (λ).

Αν και δεν μπορεί να υπάρξει σαφής διαχωρισμός μεταξύ επιτρεπόμενων και απαγορευμένων μεταβάσεων, κατά κανόνα ισχύει ότι οι απαγορευμένες μεταβάσεις έχουν τιμή f < 0,02 ή ε < 10 m²mol⁻¹. Έπειτα για συγκριτικούς λόγους παρουσιάζονται διαγράμματα που περιέχουν τα πειραματικά αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης (μπλε καμπύλη) καθώς και τα φάσματα που υπολογίστηκαν με τις μεθοδολογίες B3LYP / 6-31+G(d) (μαύρες γραμμές) και PBE1PBE / 6-31+G(d) (κόκκινες γραμμές).

Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο σε διαλύτες :

i) Μεθανόλη :



Διάγραμμα 20. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστηκών φασμάτων της ένωσης (NpSBTHZ) / μεθανόλη.

ii) Ακετονιτρίλιο :



Διάγραμμα 21. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστηκών φασμάτων του (NpSBTHZ) / ακετονιτρίλιο.

iii) Κυκλοεξάνιο :





Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο σε διαλύτες :

i) Μεθανόλη :



Διάγραμμα 23. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστηκών φασμάτων της ένωσης (NpSBOX) / μεθανόλη.

ii) Ακετονιτρίλιο :



Διάγραμμα 24. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστηκών φασμάτων της ένωσης (NpSBOX) / ακετονιτρίλιο.

iii) Κυκλοεξάνιο :





3.4.4.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ JABLONSKI

Με τις συγκεκριμένες μεθόδους είναι δυνατό να υπολογιστούν τόσο οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις προς τις ανώτερες απλές καταστάσεις όσο και οι απαγορευμένες από τη βασική κατάσταση στις τριπλές καταστάσεις. Οι υπολογιζόμενες αυτές ηλεκτρονιακές διεγέρσεις είναι Franck- Condon, ξεκινούν δηλαδή από τη χαμηλότερη στάθμη της (**S**₀), όπου δεν καταλήγουν απαραίτητα στη χαμηλότερη στάθμη μιας ηλεκτρονιακής κατάστασης. Έτσι είναι δυνατός ο σχεδιασμός του διαγράμματος Jablonski. Έτσι ως προς την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο με τη μεθοδολογία B3LYP / 6-31+G(d) :



Διάγραμμα 26. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης (**NpSBTHZ**) σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).

Ενώ με τη μεθοδολογία PBE1PBE / 6-31+G(d) :



Διάγραμμα 27. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης (NpSBTHZ) σύμφωνα με τη μεθοδολογία PBE1PBE / 6-31+G(d).

Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο) βενζο[d]οξαζό
λιο, με τη μεθοδολογία B3LYP / 6-31+G(d) :



Διάγραμμα 28. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης (NpSBOX) σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).



Ενώ με τη μεθοδολογία PBE1PBE / 6-31+G(d) :

Διάγραμμα 29. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης (NpSBOX) σύμφωνα με τη μεθοδολογία PBE1PBE / 6-31+G(d).

Είναι γνωστό ότι κατά τη μετάβαση από ένα μη πολικό μέσο σε πολικό, οι (nπ^{*}) διεγερμένες καταστάσεις έχουν υψηλότερη ενέργεια ενώ οι (ππ^{*}) χαμηλότερη. Αυτό προκύπτει από ότι οι πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν περισσότερο τις διεγερμένες καταστάσεις (ππ^{*})^[1]. Γενικά οι σχετικές θέσεις των ενεργειακών επιπέδων καθορίζονται από την πολικότητα του διαλύτη, την επίδραση υποκαταστατών, από πιθανούς δεσμούς υδρογόνου κα. Έτσι συγκρίνοντας την ενέργεια που υπολογίστηκε για τις διεγερμένες καταστάσεις σε πολικό μέσο και σε μη πολικό προσδιορίζεται η φύση αυτής.



Διαγράμματα 30. Θεωρητικό διάγραμμα των απλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους διαλύτες.



Διαγράμματα 31. Θεωρητικό διάγραμμα των απλών καταστάσεων της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους διαλύτες.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα η **πρώτη διεγερμένη κατάσταση** (**S**₁) έχει **nπ**^{*} χαρακτήρα καθώς και οι πρώτες διεγερμένες καταστάσεις εκτός της περίπτωσης της ένωσης (**NpSBTHZ**) και μόνο με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d). Γενικά όταν η φύση της (**S**₁) είναι **nπ**^{*} τότε ο **φθορισμός** είναι **ασθενής** (Φ_F, k_F) λόγω της απαγορευμένης μετάπτωσης στην (**S**₀) (όπως και η διέγερση **S**₀ \rightarrow **S**₁ είναι απαγορευμένη). Κατά συνέπεια ο χρόνος ζωής της (**τ**₅) είναι υψηλός και ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση (υψηλές τιμές Φ_{ISC}, k_{ISC}). Αντιθέτως στις (ππ^{*}) καταστάσεις δεν ευνοείται η (**ISC**) αλλά ο φθορισμός (**F**), διότι στη περίπτωση μιας επιτρεπόμενης διέγερσης (ππ^{*}) η αντίστοιχη μετάπτωση είναι επιτρεπτή (μικρό τ₅) με συνέπεια να μην είναι εφικτή η αναστροφή του spin και επομένως η (**ISC**). Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι στις (nπ^{*}) καταστάσεις η διαφορά ενέργειας (**S**₁ – **T**₁) είναι μικρή σε σχέση με τις (ππ^{*}) με αποτέλεσμα να ευνοείται η (**ISC**). Αυτή η διαφορά ενέργειας καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των τροχιακών HOMO και LUMO. Όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση (ππ* καταστάσεις) τόσο αυξημένη είναι η διαφορά ($S_1 - T_1$) με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η (ISC)^[11]. Από τα παραπάνω διαγράμματα Jablonski διαφαίνεται ότι και για τις δύο ενώσεις η ενεργειακή διαφορά ($S_1 - T_1$) είναι της τάξης των 30 kcal/mol σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) ή των 35 kcal/mol με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) ή των 35 kcal/mol με τη μεθοδολογία BPE1PBE/6-31+G(d). Διαφορά αρκετά μεγάλη για (nπ*) καταστάσεις. Έτσι ο εποικισμός της τριπλής κατάστασης μέσω διασυστημικής διασταύρωσης από την (S_1) μπορεί να γίνει μέσω ανώτερων τριπλών (συνήθως μέσω της T_5 ή της T_6) καταστάσεων και έπειτα μέσω δονητικής χαλάρωσης και εσωτερικής μετατροπής να εποικιστεί η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση (T_1).

3.4.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικά διαγράμματα των φασμάτων απορρόφησης, φθορισμού και διέγερσης σε διαλύτες κυκλοεξάνιο και ακετονιτρίλιο.

Για την ένωση (NpSBTHZ) τα διαγράμματα είναι :



Διαγράμματα 32. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBTHZ).



Ενώ για την ένωση (NpSBOX) τα συγκεντρωτικά διαγράμματα είναι :

Διαγράμματα 33. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBOX).

Η ένωση (**NpSBTHZ**) εμφανίζει μέγιστο φθορισμού στα 342 nm σε κυκλοεξάνιο και στα 343 nm σε ακετονιτρίλιο. Από την άλλη πλευρά η ένωση (**NpSBOX**) εμφανίζει μέγιστο εκπομπής στα 342 nm σε κυκλοεξάνιο ενώ σε ακετονιτρίλιο εκπέμπει σε διαφορετικό μήκος στα 325 nm. Γενικό συμπέρασμα είναι ότι αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν ασήμαντο φθορισμό στα όρια του πειραματικού σφάλματος του οργάνου. Αυτή η διαπίστωση προκύπτει από τη σύγκριση με τα τυφλά δείγματα όπου οι εκπομπές είναι παρόμοιες. Επομένως η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι σχεδόν μηδαμινή (της τάξεως Φ_F = 10⁻⁴). Επιπροσθέτως είναι δυνατό να γίνει εκτίμηση της ενέργειας της (**S**₁, v = 0) μέσω της τομής των φασμάτων φθορισμού και απορρόφησης ή διέγερσης^[1]. Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Ένωση	Διαλύτης	λ _{max(F)} (nm)	λ (0-0) (nm)	E (S ₁ , v = 0) kcal/mol
Ουσία Α	Κυκλοεξάνιο	342	312	91,67
	Ακετονιτρίλιο	343	312	91,67
Ουσία Β	Κυκλοεξάνιο	342	310	92,23
	Ακετονιτρίλιο	325	308	94,7

Πίνακας 23. Τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας εκπομπής.

3.4.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ζώνες απορρόφησης των εξεταζόμενων ενώσεων οι οποίες λειτουργούν ως διχρωμοφορικές, αναμένεται να καθορίζονται από τις ζώνες απορρόφησης των επιμέρους χρωμοφόρων. Συγκρίνοντας τα δεδομένα απορρόφησης με τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η συνεισφορά του χρωμοφόρου του 1-μεθυλοναφθαλενίου είναι κυρίως στη 3^η ζώνη απορρόφησης των ενώσεων με μέγιστο περίπου στα 228 nm. Αντιθέτως οι ασθενείς απορροφήσεις της 2^{ης} ζώνης του δεν συνεισφέρουν σημαντικά όσο το δεύτερο χρωμοφόρο στη 1^{η} και στη 2^{η} ζώνη απορρόφησης των ενώσεων. Επιπροσθέτως η μεγαλύτερη απορρόφηση (υψηλότερος συντελεστής απόσβεσης ε) που εμφανίζει στη 3^η ζώνη απορρόφησης των ενώσεων μόνο στο διαλύτη κυκλοεξάνιο, παρατηρείται και στο χρωμοφόρο του ναφθαλενίου σύμφωνα με τα φασματοσκοπικά δεδομένα. Η 1^{η} και 2^{η} ζώνη απορρόφησης των ενώσεων οφείλονται σημαντικά στο δεύτερο χρωμοφόρο γεγονός που αποδεικνύεται από τους υψηλότερους συντελεστές μοριακής απορρόφησης σε αυτές τις περιοχές. Επιπροσθέτως σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η φύση των ζωνών απορρόφησης είναι (nπ*). Το ίδιο συμπέρασμα προέκυψε και μέσω των θεωρητικών υπολογισμών για τις χαμηλότερες απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Μόνο στη περίπτωση της ένωσης (NpSBTHZ) και με τη μεθοδολογία B3LYP προσδιορίστηκαν κάποιες (ππ*) χαμηλότερες απλές καταστάσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως η (S_1) είναι ($n\pi^*$) φύσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι διαφορές στα μέγιστα απορρόφησης μεταξύ πολικών και μη μέσων ήταν πολύ μικρές (0,5 – 2 nm), τόσο στα πειραματικά όσο και στα θεωρητικά αποτελέσματα. Ως προς τους θεωρητικούς υπολογισμούς και οι δύο μεθοδολογίες (B3LYP/6-31+G(d) και PBE1PBE/6-31+G(d)) περιγράφουν αποτελεσματικά τα πειραματικά αποτελέσματα απορρόφησης με ελαφρώς καλύτερη τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).

Συνολικά και για τις δύο ενώσεις, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής κατάστασης (S₀, v=0) και της πρώτης διεγερμένης τριπλής (T₁, v=0), σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι μεγάλη (περίπου 62,5 kcal/mol). Η ενεργειακή διαφορά της (S₀, v=0) από τη πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση (S1) είναι ακόμα πιο υψηλότερη περίπου 90 kcal/mol (B3LYP/6-31+G^{*}) με 95 kcal/mol (PBE1PBE/6-31+G^{*}). Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η γεωμετρία των (S1, v=0) καταστάσεων δεν κατέστει εφικτό να προσδιοριστεί θεωρητικά. Έτσι η ενεργειακή διαφορά $(S_0) - (S_1)$ δεν αφορά τη χαμηλότερη δονητική στάθμη (v=0, αδιαβατική κατάσταση) αλλά αυτή της κάθετης διέγερσης Franck Condon, που είναι το μέγιστο απορρόφησης. Όμως από τα πειραματικά αποτελέσματα εκπομπής με παρουσία διαλύτη, η ενεργειακή διαφορά (S1, v=0) - (S0, v=0) εκτιμάτε στα 91,7 kcal/mol για την ένωση (**NpSBTHZ**), ενώ βρίσκεται λίγο υψηλότερα στα 92-94 kcal/mol για την ένωση (**NpSBOX**). Η αρκετά υψηλή ενεργειακή διαφορά (S_0) – (S_1) πιθανόν δεν ευνοεί την εσωτερική μετατροπή (**IC**) από την (S_1) στην (S_0). Επιπροσθέτως ο φθορισμός που μετρήθηκε είναι ασθενής στα όρια του πειραματικού σφάλματος του οργάνου. Με βάση τα παραπάνω και καθότι η φύση της (S_1) είναι ($n\pi^*$) δεν ευνοείται η άμεση αποδιέγερση προς την (S₀). Επομένως αναμένεται να επικρατεί η διασυστημική διασταύρωση προς τη τριπλή κατάσταση και ο χρόνος ζωής της (S1) να είναι υψηλός. Σύμφωνα με τα παραπάνω η ενεργειακή διαφορά (S1) - (T1) είναι υψηλή (περίπου 30 kcal/mol) επομένως όπως διαφαίνεται και από τα διαγράμματα Jablonski, μια πιθανή διασυστημική διασταύρωση (ISC) από την (S₁) καταλήγει σε ανώτερες τριπλές καταστάσεις (συνήθως τη T_5 ή τη T_6). Έπειτα το σύστημα μέσω εσωτερικής μετατροπής (IC) και δονητικής χαλάρωσης (R) καταλήγει στη (T1). Πρέπει να αναφερθεί ότι η ενεργειακή διαφορά (S1) - (T1) είναι αρκετά υψηλή (περίπου 30 kcal/mol) και ασυνήθιστη για τις (nπ^{*}) καταστάσεις ώστε να ευνοηθεί η (ISC). Παρόλα αυτά συγκρίνοντας τα φασματοσκοπικά δεδομένα εκπομπής (πίνακας 18) για το χρωμοφόρο του ναφθαλενίου ή του 1-μεθυλοναφθαλενίου διαφαίνεται ότι ταυτίζονται οι ενεργειακές διαφορές $(S_0) - (S_1)$, $(S_1) - (T_1)$ και $(S_0) - (T_1)$ με αυτές των εξεταζόμενων ενώσεων. Όπως προαναφέρθηκε το ναφθαλένιο ενώ είναι (ππ^{*}) φύσης, η μετάβαση (S₀) – (S1) είναι συμμετρικά απαγορευμένη και επιπλέον λόγω της μεγάλης ενεργειακής διαφοράς $(S_0) - (S_1)^{[1]}$, ευνοείται σημαντικά η διασυστημική διασταύρωση έναντι του φθορισμού (Φ_{ISC} \sim 3 Φ_F, όπως και $k_{isc} >> k_F$) ενώ η εσωτερική μετατροπή από την (**S**₁) είναι ασήμαντη (Φ_{IC} = 0).

3.5. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Η μετάβαση από την (S_0) στην (S_1) δεν οφείλεται αποκλειστικά στην μετάβαση HOMO – LUMO, και γενικότερα μια οποιαδήποτε μετάβαση δεν οφείλεται απαραίτητα σε 2 συγκεκριμένα μοριακά τροχιακά (MO). Παρακάτω παρουσιάζονται τα μοριακά τροχιακά (**HOMO -1**, **HOMO**, **LUMO**, **LUMO + 1**) καθώς και οι πιθανότητες συμμετοχής των MO στη διέγερση προς την (S_1) σύμφωνα με τους υπολογισμούς σε επίπεδο B3LYP / 6-31+G(d). Παρακάτω παρατίθενται η σχηματική αναπαράσταση των συγκεκριμένων MO των ενώσεων.



Έτσι για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ) :

Διάγραμμα 34. Σχηματική αναπαράσταση των MO της ένωσης (NpSBTHZ) και κατάταξη τους κατά αύξουσα ενέργεια.



Για την ένωση 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX) :

Διάγραμμα 35. Σχηματική αναπαράσταση των ΜΟ της ένωσης (NpSBOX) και κατάταξη τους κατά αύξουσα ενέργεια.

Παρατηρώντας τα μοριακά τροχιακά των ενώσεων φαίνεται ότι το **LUMO** MO είναι εντοπισμένο στη περιοχή του χρωμοφόρου του 1-μεθυλοναφθαλενίου. Επομένως η (S_1) η οποία είναι (nπ^{*}) φύσης χαρακτηρίζεται από τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα αδεσμικό τροχιακό της γέφυρας θείου προς το **LUMO** MO που εντοπίζεται στη περιοχή του

ναφθαλενίου. Αυτή η διέγερση έχει χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου αφού ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει σε μια διαφορετική περιοχή του μορίου. Αυτό διαπιστώνεται και από τη χαμηλή τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ε) για τη 1^η ζώνη απορροφήσεων των ενώσεων.

Με τις μεθοδολογίες B3LYP και PBE1PBE, με βάση 6-31+G(d). υπολογίστηκαν οι κυριότερες πιθανότητες^[82] συμμετοχής των MO στη διέγερση προς την (S_1) τόσο στην αέρια φάση όσο και στους διαλύτες κυκλοεξάνιο, αιθανόλη και ακετονιτρίλιο. Παράλληλα αναφέρονται και οι σταθερές της ισχύος του ταλαντωτή (f) που δείχνουν τη πιθανότητα να συμβεί η διέγερση προς την (S_1).

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ)								
Κατάσταση	МО	ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ						
		D3LTP/0-31+G(0)	PDE1PDE/6-31+G(0)					
Αέρια φάση	HOMO -1 🕂 LUMO	33,7 % (<i>f</i> = 0,0383)	25,8 % (<i>f</i> = 0,0756)					
	HOMO → LUMO	57,5 % (<i>f</i> = 0,0383)	58,2 % (<i>f</i> = 0,0756)					
Κυκλοεξάνιο	HOMO -1 🔶 LUMO	34,6 % (<i>f</i> = 0,0929)						
	HOMO → LUMO	57,2 % (<i>f</i> = 0,0929)	58,6 % (<i>f</i> = 0,1936)					
Αιθανόλη	HOMO -1 🗕 LUMO	36,8 % (<i>f</i> = 0,127)						
	HOMO → LUMO	56,6 % (<i>f</i> = 0,127)	58,5 % (<i>f</i> = 0,2409)					
Ακετονιτρίλιο	HOMO -1 🔶 LUMO	36,9 % (<i>f</i> = 0,1259)						
	HOMO → LUMO	56,5 % (<i>f</i> = 0,1259)	58,4 % (<i>f</i> = 0,2388)					

Πίνακας 24. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των ΜΟ της ένωσης (NpSBTHZ) στη διέγερση προς την (S₁).

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX)							
Κατάσταση	MO	ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ	ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ				
		B3LYP/6-31+G(d)	PBE1PBE/6-31+G(d)				
Αέρια φάση	HOMO -1 🔶 LUMO	33,5 % (<i>f</i> = 0,0383)					
	HOMO 🔶 LUMO	57,5 % (<i>f</i> = 0,0383)	58,7 % (<i>f</i> = 0,0719)				
Κυκλοεξάνιο	HOMO -1 🔶 LUMO	34,9 % (<i>f</i> = 0,0929)					
	HOMO 🔶 LUMO	57,1 % (<i>f</i> = 0,0929)	58,6 % (<i>f</i> = 0,1882)				
Αιθανόλη	HOMO -1 🔶 LUMO	35,1 % (<i>f</i> = 0,127)					
	HOMO → LUMO	56,9 % (<i>f</i> = 0,127)	58,7 % (<i>f</i> = 0,2289)				
Ακετονιτρίλιο	HOMO -1 🔶 LUMO	35,2 % (<i>f</i> = 0,1259)					
	HOMO → LUMO	56,9 % (<i>f</i> = 0,1259)	58,8 % (<i>f</i> = 0,2273)				

Πίνακας 25. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των ΜΟ της ένωσης (NpSBOX) στη διέγερση προς την (S1).

Από τους παραπάνω πίνακες διαφαίνεται ότι η (S_1) κατάσταση αντιστοιχεί κυρίως στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το HOMO MO στο LUMO MO και σε μικρότερο ποσοστό στη μετάβαση από το HOMO - 1 στο LUMO MO.
3.6. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.6.1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΩΝ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Κατά την ακτινοβόληση των ενώσεων οι απλοί δεσμοί είναι ευαίσθητοι ως προς την ομολυτική διάσπαση και ειδικότερα οι πολωμένοι δεσμοί **C(2)** – **S** και **S** – **C(10)**. Ο δεσμός **C(10)** – **C(11)** είναι εξαιρετικά σταθερός διότι δεν εμφανίζει πόλωση. Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όσο και από τα υπολογιστικά ο δεσμός **S** – **C(10)** είναι πιο επιμήκης και κατά συνέπεια πιο ασθενέστερος.



Αντίδραση 16. Πιθανές πορείες ομολυτικής διάσπασης, με X = Oή N.

Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση αυτών των δεσμών είναι η διαφορά της ενθαλπίας σχηματισμού της ένωσης μείον το άθροισμα των ενθαλπιών σχηματισμού των σχηματιζόμενων ριζών. Οι τιμές ενθαλπίας υπολογίστηκαν σε επίπεδο B3LYP, M06-2X και APFD με βάση 6-31+G(d). Οι τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των ενώσεων λήφθηκαν από τις σταθερότερες διαμορφώσεις τους.

$$E_{\delta\varepsilon\sigma\mu\sigma\dot{\nu}} = \sum \Delta H_{\rho\iota\zeta\dot{\omega}\nu} - \Delta H_{\dot{\varepsilon}\nu\omega\sigma\eta\varsigma}$$

Εξίσωση 55. Ο τύπος της ενέργειας διάσπασης δεσμού.

Από την εξίσωση **55** προκύπτει ότι όσο σταθερότερες είναι οι ρίζες που προκύπτουν τόσο η απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης ελαττώνεται. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

Μεθοδολογία	ΔΗ _{ένωσης} (kcal/mol)	ΔΗ _{ρίζα 1} (kcal/mol)	ΔΗ _{ρίζα 1} (kcal/mol)	Ε _{δεσμού} S-C(10) (kcal/mol)	
B3LYP / 6-31+G(d)	-969280.9032	-702919.9635	-266317.865	43,1	
M06-2X/ 6-31+G(d)	-969036.5805	-702786.7269	-266191.6829	58,2	
APFD / 6-31+G(d)	-968760.2442	-702614.3782	-266092.1812	53,7	

Για την ένωση (NpSBTHZ) τα δεδομένα της διάσπασης του δεσμού S(2)-C(10) είναι :

Πίνακας 26. Θεωρητικά δεδομένα που αφορούν τη διάσπαση του δεσμού S(2) - C(10) της ένωσης (NpSBTHZ).

Ενώ τα δεδομένα της διάσπασης του δεσμού C(2)-S(2) είναι :

Μεθοδολογία	ΔΗ _{ένωσης} (kcal/mol)	ΔΗ _{ρίζα 1} (kcal/mol)	ΔΗ _{ρίζα 1} (kcal/mol)	Ε _{δεσμού} C(2) – S (kcal/mol)	
B3LYP / 6-31+G(d)	-969280.9032	-453019.0396	-516183.738	78,1	
M06-2X/ 6-31+G(d)	-969036.5805	-452910.0864	-516039.7541	86,7	
APFD / 6-31+G(d)	-968760.2442	-452781.3252	-515891.3669	87,6	

Πίνακας 27. Θεωρητικά δεδομένα που αφορούν τη διάσπαση του δεσμού C(2) - S(2) της ένωσης (NpSBTHZ).

Για την ένωση (NpSBOX) τα δεδομένα της διάσπασης του δεσμού S(1)-C(10) είναι :

Μεθοδολογία	ΔΗ _{ένωσης} (kcal/mol)	ΔH _{ένωσης} ΔH _{ρίζα 1} ΔH _{ρίζα 1} (kcal/mol) (kcal/mol) (kcal/mol)		Ε _{δεσμού} S-C(10) (kcal/mol)	
B3LYP / 6-31+G(d)	-766609.4468	-500237.2934	-266317.865	42,7	
M06-2X/ 6-31+G(d)	-766370.638	-500112.9769	-266191.6829	57,7	
APFD / 6-31+G(d)	-766121.1691	-499976.417	-266092.1812	52,6	

Πίνακας 28. Θεωρητικά δεδομένα που αφορούν τη διάσπαση του δεσμού S(1) - C(10) της ένωσης (NpSBOX).

Ενώ τα δεδομένα της διάσπασης του δεσμού C(2)-S(2) είναι :

Μεθοδολογία	ΔΗ _{ένωσης} (kcal/mol)	ΔH _{ένωσης} ΔH _{ρίζα 1} ΔΗ _{ρίζα 1} kcal/mol) (kcal/mol) (kcal/mol)		Ε _{δεσμού} C(2) – S (kcal/mol)	
B3LYP / 6-31+G(d)	-766609.4468	-250339.7538	-516183.738	86,0	
M06-2X/ 6-31+G(d)	-766370.638	-250237.9836	-516039.7541	92,9	
APFD / 6-31+G(d)	-766121.1691	-250135.9362	-515891.3669	93,9	

Πίνακας 29. Θεωρητικά δεδομένα που αφορούν τη διάσπαση του δεσμού C(2) - S(2) της ένωσης (NpSBOX).

Από τα υπολογίστηκα αποτελέσματα διαφαίνεται ότι η ενέργειας διάσπασης του δεσμού **S** – **C(10)** είναι χαμηλότερη αυτής του δεσμού **C(2)** – **S**. Η 1μερκαπτομεθυλοναφθαλένο ρίζα (**D**) έχει δύο διαμορφώσεις (**1**) και (**2**). Στους παραπάνω υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι της σταθερότερης διαμόρφωσης στην οποία το άτομο (**S**) είναι σχεδόν κάθετο στο επίπεδο του ναφθαλενίου (διαμόρφωση **2**).



Αντίδραση 17. Οι δυο διαμορφώσεις της 1-μερκαπτομεθυλοναφθαλένο ρίζας (D).

3.6.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΑΙΘΕΡΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

Για τη διερεύνηση της φωτοδιάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των υπό εξέταση φωτοεκκινητών πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί διάσπασης του δεσμού με τη μεθοδολογία M06-2X και βάση 6-31+G(d) στην σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής αλλά και της τριπλής κατάστασης. Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς προσδιορίζεται η δυναμική ενέργεια του μορίου συνάρτηση του μήκους του θειοαιθερικού δεσμού (καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse). Παράλληλα προσδιορίστηκε η διαμόρφωση και το ενεργειακό περιεχόμενο της μεταβατικής κατάστασης της διάσπασης του εν λόγο δεσμού μέσω της (Τ1). Ως διάσπαση του δεσμού θεωρείται η απόσταση μεταξύ των ατόμων που το σχηματίζουν να είναι μεγαλύτερη από 4 Å για αυτό και προσδιορίζεται η δυναμική ενέργεια σε αυτές τις αποστάσεις. Τα παρακάνω διαγράμματα ομοιάζουν με την εικόνα 10, (§ 2.1.7.). Επομένως εάν εποικιστεί μια διεγερμένη κατάσταση είναι εύκολη η φωτοδιάσπαση του δεσμού από ότι εάν πραγματοποιηθεί θερμικά. Επιπροσθέτως δεν κατέστει δυνατό να προσδιοριστεί η αντίστοιχη καμπύλη για την (S1) κατάσταση διότι δεν κατέστει εφικτός ο υπολογισμός της (S1, v=0) με μέθοδο TD - DFT σε επίπεδο M06-2X και βάση 6-31+G(d) επειδή οδηγούσε προς τη διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού με πιθανό σχηματισμό προϊόντων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα της διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των ενώσεων που προέκυψαν μέσω των αντίστοιχων υπολογισμών.



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο



Διάγραμμα 37. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης (NpSBTHZ).

Διάγραμμα 36. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης (NpSBTHZ).

Τέλος παρατίθεται η διαφορά σε ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταξύ $(T_1 - S_0)$ καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης E_a (T_1) της φωτοδιάσπασης του δεσμού μέσω της (T_1) .

Για την ένωση (NpSBTHZ) :

ΔG (T₁ – S₀) = 62,66 kcal/mol. E_a (T₁) = 4,78 kcal/mol.

Για την ένωση (NpSBOX) :

ΔG (T₁ – S₀) = 62,42 kcal/mol. E_a (T₁) = 5,2 kcal/mol.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι μια πιθανή διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού μέσω της τριπλής (**T**₁) είναι ταχύτερη για την ένωση (**NpSBTHZ**) από ότι για την (**NpSBOX**), λόγω ότι η πρώτη έχει χαμηλότερη (**E**_a) κατά 0,42 kcal/mol. Αυτή η διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης αντιστοιχεί περίπου σε τριπλάσια ταχύτητα διάσπασης σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius^[83]. Τέλος οι προσδιοριζόμενες τιμές (**E**_a) ~ 5 kcal/mol είναι εξαιρετικά χαμηλές για τις συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Δηλαδή τα προσδιοριζόμενα ενεργειακά φράγματα (**E**_a) είναι χαμηλότερα από τη μέση θερμική ενέργεια, επομένως είναι αυθόρμητα η διάσπαση των ενώσεων μέσω της (**T**₁).

3.6.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)

Από τη διενέργεια αυτού του πειράματος συμπεραίνεται ότι οι ενώσεις είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στην επίδραση ακτινοβολίας αφού διασπώνται και σε στερεά κατάσταση. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα (IR) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης. Η ταυτοποίηση των κορυφών που αντιστοιχούν στις αρχικές ενώσεις έγινε μέσω σύγκρισης με υπολογίστηκα φάσματα των ενώσεων (§ 4.3.4.). Πρέπει να σημειωθεί ότι στα διαγράμματα με κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι κορυφές που καταστρέφονται ενώ με μπλε αυτές που σχηματίζονται. Ως προς την ένωση (NpSBTHZ) τα φάσματα (IR) που προέκυψαν σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης είναι :





Διάγραμμα 38. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 1500 – 1100 cm⁻¹.



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 39. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 1000 – 500 cm⁻¹.

Τα φάσματα (IR) που προέκυψαν σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (**NpSBOX**) είναι :



Διάγραμμα 40. Φάσματα (IR) της ένωσης (**NpSBOX**) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 1520 – 1440 cm⁻¹.



Διάγραμμα 41. Φάσματα (IR) της ένωσης (**NpSBOX**) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 1400 – 1200 cm⁻¹.

2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο



Διάγραμμα 42. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 1150 – 850 cm⁻¹.



2-((ναφθαλενο-1-υλμεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 43. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης στη περιοχή 850 – 650 cm⁻¹.

Η δόνηση του δεσμού (**C**_{μεθ}-**S**) εμφανίζεται χαμηλότερα από τα 750 cm⁻¹ και είναι εξαιρετικά ασθενής εντάσεως για αυτό και δεν μπορούν να βγουν σαφή συμπεράσματα. Φαίνεται ότι αρχικά καταστρέφεται αυτός ο δεσμός. Στην ένωση (**NpSBTHZ**) η ισχυρή απορρόφηση στα 990 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του απλού δεσμού (**C**_{αρωμ}-**S**) ελαττώνεται με τη πάροδο του χρόνου. Στην ένωση (**NpSBOX**) η αντίστοιχη ζώνη που βρίσκεται περίπου στα 800 nm είναι ασθενέστερη και δεν διακρίνεται. Πιθανολογείται ότι κατά την ακτινοβόληση των αρχικών ενώσεων σχηματίζεται ένα προϊόν 1,3-μετάθεσης. Αυτή η πιθανολόγιση προέκυψε με σύγκριση με το θεωρητικό φάσμα (IR) των προϊόντων μετάθεσης. Το πιθανό προϊόν μετάθεσης που προκύπτει από την ένωση (**NpSBTHZ**) είναι **η**

ένωση (NpSBOX) προκύπτει η **3-(ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)βενζοφουρανο-2(3Η)-θειόνη** (NpBOXS).



Εικόνα 41. Ο συντακτικός τύπος των προϊόντων 1,3-μετάθεσης με (X) = (S) ή (O).

Κατά την ακτινοβόληση της ουσίας (**NpSBTHZ**), η κορυφή που σχηματίζεται στα 1215 cm⁻¹ ίσως οφείλεται σε διπλό δεσμό μεταξύ άνθρακα – θείου της θειόνης του προϊόντος της μετάθεσης (θεωρητική v = 1252 cm⁻¹). Επιπλέον η κορυφή που σχηματίζεται στα 1318 cm⁻¹ αντιστοιχεί στο σχηματιζόμενο δεσμό του μεθυλενικού άνθρακα με το άτομο αζώτου (θεωρητική v = 1338 cm⁻¹). Τέλος η κορυφή που σχηματίζεται στα 1372 cm⁻¹ πιθανών αντιστοιχεί στο αρωματικό δεσμό (**C** - **N**, θεωρητική v = 1410 cm⁻¹), ενώ η αντίστοιχη κορυφή στα 1424 cm⁻¹ της ένωσης (**NpSBTHZ**) καταστρέφεται.



Διάγραμμα 44. Το θεωρητικό φάσμα (IR) του 1,3 προϊόντος μετάθεσης (NpBTHZS) με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).

Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και για τη κορυφή στα 1284 cm⁻¹ στην ουσία (**NpSBOX**) που αντιστοιχεί στο διπλό δεσμό (**C** = **S**, θεωρητική v = 1300, 1288 cm⁻¹). Επιπλέον ο σχηματιζόμενος δεσμός μεταξύ του μεθυλενικού άνθρακα με το άτομο αζώτου (θεωρητική v = 1365, 1373 cm⁻¹) εμφανίζεται στα 1331 cm⁻¹. Τέλος η κορυφή που σχηματίζεται στα 1396 cm⁻¹ πιθανών αντιστοιχεί στο αρωματικό δεσμό (**C** - **N**, θεωρητική v = 1410 cm⁻¹), ενώ η αντίστοιχη κορυφή στα 1449 cm⁻¹ της ένωσης (**NpSBOX**) καταστρέφεται.



Διάγραμμα 45. Το θεωρητικό φάσμα (IR) του 1,3 προϊόντος μετάθεσης (NpBOXS) με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).

Το προϊόν μετάθεσης προκύπτει από την ακτινοβόληση από της εξεταζόμενες ενώσεις, μέσω σύγχρονης (ενός σταδίου) αντίδρασης αναδιάταξης στο αρχικό μόριο *(σιγματροπική μετάθεση*). Σε αυτό η ομάδα του 1-μεθυλοναφθαλενίου συνδέεται στο άζωτο (**N**) της θειόνης. Οι θειοαιθέρες όπως οι εξεταζόμενες ενώσεις εμφανίζουν συχνά αντιδράσεις μετάθεσης^[51].



Αντίδραση 18. Η αντίδραση σχηματισμού των προϊόντων μετάθεσης με (X) = (S) ή (O).

3.6.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (UV - vis)

Με την αυξανόμενη επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας οι αρχικές ζώνες απορρόφησης ελαττώνονται με τη πάροδο του χρόνου, επομένως οι αρχικές ενώσεις όλο και περισσότερο καταστρέφονται. Παράλληλα εμφανίζονται νέες κορυφές που ισοδυναμούν με τη δημιουργίας νέων δεσμών και ενώσεων. Κατά την ακτινοβόληση της ουσίας (**NpSBTHZ**) εμφανίζεται στα 215 nm εμφανίζεται μια ασθενής απορρόφηση (ώμος) που αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου, επιπλέον σε διαλύτη ακετονιτρίλιο σταθεροποιείται ένα μέγιστο στα 220 nm. Ομοίως στα 250 nm εμφανίζεται ένα πολύ ασθενέστερο σήμα. Τέλος σχηματίζεται η μια ευρεία ασθενής ζώνη απορρόφησης με μέγιστο στα 325 nm σε ακετονιτρίλιο και στα 330 nm σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη. Αυτή η ζώνη με τη συνέχιση της ακτινοβόλησης πέρα των 35 sec ξεκινά και ελαττώνεται.



Διάγραμμα 46. Τα φάσματα (UV -vis) της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

Στην ουσία (**NpSBOX**) σε διαλύτη μεθανόλη, εμφανίζεται μια κορυφή αυξανόμενης έντασης στα 226 nm, σχεδόν στην ίδια θέση με τη κορυφή που ελαττώνεται της αρχικής ένωσης. Αντί αυτής της κορυφής σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο εμφανίζεται μια κορυφή στα 214 nm. Επίσης μετά από 40 sec ακτινοβόλησης εμφανίζεται μία η ασθενής ζώνης απορρόφησης στα 252 nm σχεδόν στην ίδια θέση με την αρχική κορυφή. Τέλος σχηματίζεται μια ασθενείς και ευρεία ζώνη απορρόφησης με μέγιστο στα 297nm, όπου επίσης εμφανίζεται ένας ώμος στα 306 nm στους πολικούς διαλύτες και σε κυκλοεξάνιο στα 309 nm. Αυτή η ζώνη αυξάνεται έως τα 40 sec ακτινοβόλησης και έπειτα ελαττώνεται σε αυτό το χρόνο σχηματίζεται μια εξαιρετικά ασθενής κορυφή στα 331 nm.



Διάγραμμα 47. Τα φάσματα (UV -vis) της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

Κατά την ακτινοβόληση των ενώσεων (**NpSBTHZ**) και (**NpSBOX**), οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα 325 και 297-307 nm αντίστοιχα, είναι χαρακτηριστικές των χρωμοφόρων των 2-μερκάπτο ετεροκυκλικών παραγώγων (υπό τη μορφή θειόνης). Οι υπόλοιπες ασθενέστερες απορροφήσεις αυτών των χρωμοφόρων ίσως επικαλύπτονται από αυτές άλλων ουσιών που υπάρχουν στο διάλυμα (όπως των αρχικών ενώσεων). Είναι όμως κατά μεγάλο ποσοστό εμφανείς με μικρές αποκλίσεις, όπως στη περίπτωση της ακτινοβόλησης του (**NpSBTHZ**) στα 250 nm ή του (**NpSBOX**) στα 214 nm. Τα παρακάτω φάσματα (UV-vis) του 2-μερκάπτοβενζο[d]θειαζολίου και του 2-μερκαπτοβενζο[d]οξαζολίου προσδιοριστήκαν από τη μεταπτυχιακή διατριβή της Αλεξίου.Α^[51] σε διαλύτη μεθανόλη. Τέλος ως προς το φάσμα απορρόφησης του 2-μερκάπτοβενζο[d]θειαζολίου εμφανίζει απορροφήσεις στη περιοχή των 227 nm, 250 nm και 270 nm σύμφωνα με δεδομένα από τη βιβλιογραφία^[48].



Διαγράμματα 48. Τα φάσματα (UV -vis) 2-μερκάπτοβενζο[d]θειαζολίου (αριστερά) και 2-μερκαπτοβενζο[d]οξαζολίου (δεξιά).

Επιπλέον το έτερο θραύσμα της διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού, το 1μεθυλοναφθαλένιο σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας^[57] απορροφά έντονα περίπου στα 226 nm (ανάλογα του διαλύτη) και πολύ ασθενέστερα στη 2^ή ζώνη απορρόφησης του (§ 3.4.1.2.). Και οι δύο απορροφήσεις παρατηρούνται στα ακτινοβολημένα δείγματα. Επομένως από τα παραπάνω διαφαίνεται ότι σχηματίζονται οι πρωτογενείς ρίζες από τη διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού των ενώσεων καθώς και ενδεχομένως το αντίστοιχο προϊόν 1,3-μετάθεσης από τις αρχικές ενώσεις. Αυτό προκύπτει ότι η εν λόγο διχρωμοφορική ένωση αποτελείται από τα αυτό αποτελείται από τα παραπάνω χρωμοφόρα των οποίων οι απορροφήσεις τους ταυτοποιήθηκαν σε ικανοποιητικό βαθμό στα ακτινοβολημένα δείγματα. Έτσι η απορρόφηση αυτής της ένωσης αναμένεται να είναι το άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων των χρωμοφόρων.

Τέλος κατά την ακτινοβόληση και των δύο ενώσεων, τα σχηματιζόμενα μέγιστα στο φάσμα απορρόφησης ομοιάζουν με το φάσμα απορρόφησης της 1-ναφθαλδεΰδης. Οι δύο ισχυρές απορροφήσεις περίπου στα 215 nm, ο ώμος στα 250 nm καθώς και η ευρεία ζώνη με μέγιστα στα 325 nm σε ακετονιτρίλιο και 330 nm σε κυκλοεξάνιο είναι χαρακτηριστικές της 1-ναφθαλδεΰδης^[58]. Αυτή η ένωση ενδέχεται να σχηματιστεί κατά την ακτινοβόληση αφού τα δείγματα δεν απαερώθηκαν. Συγκεκριμένα η αρχικά σχηματιζόμενη ρίζα του 1μεθυλοναφθαλενίου αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο σχηματίζοντας την αντίστοιχη υπεροξιδική ρίζα που έπειτα αφού απομακρυνθεί ένα άτομο οξυγόνου, αποσπάται μια ρίζα υδρογόνου με αποτέλεσμα το σχηματισμό 1-ναφθαλδεΰδης^[58].

λ _{max} (nm)	211	224	243	248	310	329
ε _{max} (L/(mol ⁻¹ cm ⁻¹)	41.000	28.500	20.600	22.000	8.000	6.900

Πίνακας 30. Φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης της 1-ναφθαλδεΰδης σε διαλύτη επτάνιο^[57].



Αντίδραση 19. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού της 1- ναφθαλδεΰδης^[58].

3.6.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC) ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ (UV – vis)

Σκοπός είναι ανίχνευση των προϊόντων της ακτινοβόλησης μέσω της (HPLC) για αυτό και χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα πιθανών προϊόντων στα οποία προσδιορίστηκε ο χρόνος κατακράτησης στις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Η ταυτοποίηση των σε διάφορους διαφόρων ουσιών που εκλούονται χρόνους κατακράτησης πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης των φασμάτων απορρόφησης καθώς και των πρότυπων διαλυμάτων των ενώσεων. Οι ακτινοβολήσεις διενεργήθηκαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, με χρόνο ανάλυσης 20 λεπτά και ταχύτητα ροής 1 ml / λεπτό, επιπλέον διενεργήθηκε απαέρωση των δειγμάτων πριν ακτινοβοληθούν. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBTHZ) και έπειτα ανάλυση με HPLC. Σε αυτές τις συνθήκες ενδέχεται να σχηματιστούν διάφορα προϊόντα όπως τα αρχικά θραύσματα από τη

διάσπαση ενός δεσμού, το προϊόν 1,3-μετάθεσης, ή διμερή των πρωτογενών ριζών. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ακτινοβόληση στις ίδιες συνθήκες παρουσία μιας αλλυλικής ένωσης του 1,4-κυκλοεξαδιενίου (C6H8) το οποίο είναι ισχυρός δότης ατόμων – ριζών υδρογόνου διότι η ρίζα που προκύπτει σταθεροποιείται με δομές συντονισμού όπως φαίνεται παρακάτω.



Αντίδραση 20. Η σταθεροποίηση με δομές συντονισμού της άλλυλο ρίζας του 1,4-κυκλοεξαδιενίου.

Η παραπάνω ένωση δεν απορροφά στη περιοχή του φάσματος απορρόφησης των ενώσεων και δρα ως παγίδα των σχηματιζόμενων ριζών δηλαδή δεν καθίσταται εφικτή η περαιτέρω αντίδραση μεταξύ των ριζών που οδηγεί σε διαφόρους συνδυασμούς μεταξύ τους (διμερή προϊόντα αυτών). Η αναλογία (NpSBTHZ) / C₆H₈ είναι 1/10. Παρουσία αυτής της ένωσης αναμένεται να σχηματίζονται μόνο πρωτογενή προϊόντα φωτοδιάσπασης διότι οι σχηματιζόμενες ρίζες θα αντιδράσουν άμεσα με άτομα (Η) που προσφέρονται από το C_6H_8 . Επιπροσθέτως μπορεί να σχηματιστεί το προϊόν 1,3-μετάθεσης αφού πρόκειται για μια σύγχρονη αντίδραση αναδιάταξης στο μόριο. Προφανώς σε αυτές τις συνθήκες δεν ευνοείται να συνδυαστούν ρίζες από διαφορετικά μόρια επομένως δεν μπορούν να προκύψουν διμερή των πρωτογενών ριζών. Στις διεξαγόμενες συνθήκες της HPLC, η ένωση (NpSBTHZ) έχει χρόνο κατακράτησης τ_κ = 170 sec. Το φάσμα απορρόφησης σε αυτό το χρόνο είναι αυτό της ένωσης (NpSBTHZ).



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ)

Διάγραμμα 49. Χρωματογραφήματα και φάσματα (UV -vis) της ένωσης (NpSBTHZ).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (**NpSBTHZ**). Στο διάγραμμα **50** αριστερά είναι τα χρωματογραφήματα χωρίς τη προσθήκη της αλλυλικής ένωσης ενώ δεξιά με τη προσθήκη αυτής



Διάγραμμα 50. Χρωματογραφήματα ακτινοβόλησης του (NpSBTHZ) χωρίς (αριστερά) και με τη προσθήκη C₆H₈ (δεξιά).

Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν προέκυψε κάποια διαφορά τόσο στους χρόνους κατακράτησης των σημάτων όσο και στα φάσματα αυτών, επομένως είτε παρουσία είτε όχι της αλλυλικής ένωσης τα αποτελέσματα ήταν ίδια και σχηματίστηκαν τα ίδια προϊόντα. Στα ακτινοβολημένα δείγματα προέκυψαν τρείς κύριοι χρόνοι κατακράτησης (τ_κ) στα 125 s, 145 s και 170 s. Ο τελευταίος όπως προαναφέρθηκε οφείλεται στην (**NpSBTHZ**) και με τη πάροδο της ακτινοβόλησης ελαττώνεται η ένταση του ενώ στους δύο πρώτους, που οφείλονται σε πιθανά προϊόντα αυξάνεται. Το σήμα στα 125 sec οφείλεται στο 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλο (**2-SBTHZ**). Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από την ταύτιση τόσο του χρόνου έκλουσης όσο και του φάσματος απορρόφησης των ακτινοβολημένων δειγμάτων με το πρότυπο δείγμα. Οι χαρακτηρίστηκες απορροφήσεις είναι στα 224 nm και 325 nm.



Διάγραμμα 51. Φάσματα (UV -vis) στους (τ_κ) 125 και 145 sec της ένωσης (NpSBTHZ).

Σε χρόνο κατακράτησης τ_κ = 145 sec εμφανίζονται δύο κύριες απορροφήσεις, η εντονότερη στα 223 nm και μια στα 325 nm. Επίσης φαίνονται κάποιες ασθενείς απορροφήσεις στη περιοχή των 285 nm. Οι απορροφήσεις στα 223 nm και στα 285 nm είναι χαρακτηριστικές του 1-μεθυλοναφθαλενίου σε ακετονιτρίλιο^[58] καθώς σε αυτό το χρόνο εκλούεται το πρότυπο διάλυμα αυτού. Επιπλέον το φάσμα απορρόφησης του διμερούς του 1-μεθυλοναφθαλενίου είναι όμοιο με αυτό του 1-μεθυλοναφθαλενίου^[58]. Δεν μπορεί να ειπωθεί ότι σε αυτό το χρόνο εκλούστηκε μία μόνο ουσία από αυτές τις δύο λόγω της εμφάνισης απορρόφησης στα 325 nm. Επιπροσθέτως επειδή οι χρόνοι κατακράτησης των δύο προϊόντων δεν διαφέρουν αρκετά, είναι πιθανή η επικάλυψη των σημάτων όπως φαίνεται στο διάγραμμα **50**. Έτσι σε t_k =145 sec, όπου εκλούεται το 1-μεθυλοναφθαλένιο, η απορρόφηση στα 325 nm δεν έχει την ισχυρή ένταση που εμφανίζει σε t_k =125 sec.



1-μεθυλοναφθαλένιο

Διάγραμμα 52. Χρωματογραφήματα και φάσμα (UV -vis) του 1-μεθυλοναφθαλενίου.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την εμφάνιση αυτών των σημάτων είναι ο σχηματισμός του προϊόντος 1,3-μετάθεσης της ένωσης (**NpSBTHZ**).



Εικόνα 42. Το προϊόν 1,3-μετάθεσης της ένωσης (NpSBTHZ).

Επειδή το προϊόν μετάθεσης αποτελείται από δύο χρωμοφόρα του ένα 1μεθυλοναφθαλενίου και της θειόνης του βενζοθειαζολίου αναμένεται τα φάσμα απορρόφησης του να είναι το άθροισμα των χρωμοφόρων που το αποτελούν. Έτσι μία κοινή απορρόφηση των δύο χρωμοφόρων είναι στη περιοχή των 223 nm, ενώ η ασθενής απορρόφηση στα 285 του 1-μεθυλοναφθαλενίου και η ισχυρή στα 325 nm της θειόνης είναι εμφανείς. Τέλος δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των διμερών του 1-μεθυλοναφθαλενίου ή του (**2-SBTHZ**) των οποίων τα πρότυπα δείγματα εκλούονται σε χρόνο περίπου 178 και 190 sec.

3.6.6. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ¹Η-NMR

Η μελέτη της φωτοδιάσπασης των ενώσεων - στόχων με φασματοσκοπία ¹Η-NMR πραγματοποιήθηκε σε διάφορες συνθήκες. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε με ή χωρίς τη παρουσία του ατμοσφαιρικού αέρα καθώς και με ή χωρίς τη προσθήκη της παγίδας ριζών που χρησιμοποιήθηκε και στη μελέτη με (HPLC). Παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου παρατηρείται ο σχηματισμός της 1-ναφθαλδεΰδης με χαρακτηρίστηκες κορυφές στα 9.24, 9.28 και 10.38 ppm (CDCl₃ / TMS)^[58], επιπλέον τα αρωματικά (**H**) εμφανίζονται στη περιοχή 7.54 – 8.07 ppm. Επιπροσθέτως το οξυγόνο δρα ως αποσβέστης διεγερμένων καταστάσεων επομένως αναμένεται να διασπόνται πιο αργά οι ενώσεις από ότι απουσία του. Ως προς τη παγίδα ριζών που χρησιμοποιήθηκε, το 1,4-κυκλοεξαδιένιο παρατηρείται ότι αποδεσμεύει άτομα (**H**) και μετατρέπεται σε βενζόλιο (7.36 ppm CDCl₃ / TMS).



Αντίδραση 21. Ο σχηματισμός βενζολίου από 1,4-κυκλοεξαδιένιο μέσω απόσπασης ριζών υδρογόνου.

Όπως προαναφέρθηκε παρουσία της αλλυλικής ένωσης αναμένεται να μην υφίστανται δευτερογενή προϊόντα της φωτοδιάσπασης των ενώσεων που μελετώνται. Τα άτομα υδρογόνου του 1,4-κυκλοεξαδιενίου εμφανίζουν δύο σήματα στα 2.67 και 5.7 ppm (CDCl₃ / TMS). Ως προς τα σήματα που αντιστοιχούν στις αρχικές ενώσεις, αναλύονται εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο (**§ 4.3.3.1.**). Πιο συγκεκριμένα τα μεθυλενικά (**H**) της ένωσης (**NpSBTHZ**) εμφανίζονται στα 5.12 ppm ενώ αυτά της ένωσης (**NpSBOX**) στα 5.08 ppm. Τέλος παρουσιάζεται το φάσμα ¹H-NMR του 1-μεθυλοναφθαλενίου σε CDCl₃, ενός προϊόντος της φωτοδιάσπασης των ενώσεων παρουσία C₆H₈ του οποίου τα (**H**) της μεθυλομάδας εμφανίζονται στα 2.73 ppm, ενώ τα αρωματικά (**H**) στη περιοχή 7.36-8.04 ppm.



Διάγραμμα 53. Φάσμα ¹Η-NMR του 1-μεθυλοναφθαλενίου σε CDCl₃.

3.6.6.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (NpSBTHZ)



A) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία οξυγόνου :

Διάγραμμα 54. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία Ο₂.

Κατά την ακτινοβόληση αυτής της ένωσης παρουσία οξυγόνου σχηματίζεται η 1ναφθαλδεΰδη όπως φαίνεται από τις κορυφές στα 9.25 και 9.27 ppm, επιπλέον τα αρωματικά (**H**) εμφανίζονται στη περιοχή 7.54 – 8.07 ppm (CDCl₃ / TMS)^[58]. Τέλος εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή των μεθυλενικών (**H**) του διμερούς του 1μεθυλοναφθαλενίου στα 3.52 ppm^[58], επιπλέον τα αρωματικά του (**H**) εμφανίζονται στις περιοχές 7.34 - 7.92 ppm και ένα (**H**) στα 8.12-8.16 ppm^[58] (CDCl₃ / TMS). Από την άλλη πλευρά η χαρακτηριστική κορυφή στα 2.73 ppm του 1-μεθυλοναφθαλενίου δεν προσδιορίστηκε λόγω της μη προσθήκης της παγίδας ριζών.





B) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBTHZ) / C₆H₈ (1/5) απουσία οξυγόνου :



Διάγραμμα 56. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης του (NPSBTHZ) παρουσία C₆H₈ κάτω από (Ar).



Διάγραμμα 57. Η αρωματική περιοχή φασμάτων ακτινοβόλησης κάτω από ατμόσφαιρα (Ar) του (NpSBTHZ) παρουσία C6H8.

Σε αυτή τη περίπτωση ακτινοβόλησης επειδή η αναλογία της ένωσης C₆H₈ είναι υψηλή δεν φαίνεται ο σχηματισμός του διμερούς του 1-μεθυλοναφθαλενίου. Αντιθέτως η χαρακτηριστική κορυφή του 1-μεθυλοναφθαλενίου είναι εμφανής στα 2.71 ppm, επιπλέον υπάρχει ταύτιση στα αρωματικά (**H**) που εμφανίζονται στη περιοχή 7.36-8.04 ppm (CDCl₃ / TMS)^[58].

3.6.6.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (NpSBOX)



Α) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBOX) / C_6H_8 (1/1) παρουσία οξυγόνου :

Διάγραμμα 58. Φάσματα ¹Η-NMR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (**NpSBOX**) παρουσία C_6H_6 και O_2 .

Οι ασθενείς κορυφές που εμφανίζονται στα 10.4 ppm καθώς και η διπλή στα 9.25 και 9.28 ppm είναι χαρακτηρίστηκες της 1-ναφθαλδεΰδης. Επιπροσθέτως τα αρωματικά της (H) εμφανίζονται στη περιοχή (7.54 – 8.07 ppm) στην οποία εμφανίζονται σήματα στα ακτινοβολημένα δείγματα^[58]. Ένα ασθενές σήμα στα 2.7 ppm το οποίο βρίσκεται πλησίον του σήματος που αντιστοιχεί στο C₆H₈ (2.67 ppm) οφείλεται στα μεθυλικά (H) του 1ναφθαλενίου (διάγραμμα **53**) επιπροσθέτως εμφανίζεται ταύτιση μεταξύ των αρωματικών (H) του πρότυπου φάσματος με τα σήματα στα ακτινοβολημένα δείγματα (7.36 - 8.04 ppm).



Διάγραμμα 59. Η αρωματική περιοχή των φασμάτων ακτινοβόλσης¹Η-ΝΜR της ένωσης (NPSBOX) παρουσία C₆H₆ και O₂.



B) Ακτινοβόληση 10 λεπτών της ένωσης (NpSBOX) παρουσία οξυγόνου και απουσία C_6H_8 :

Διάγραμμα 60. Φάσμα ¹Η-ΝΜR μετά από ακτινοβόληση 10 λεπτών της ένωσης (NPSBOX) παρουσία Ο₂.

Πάλι σε αυτή τη περίπτωση εμφανίζονται τα σήματα της 1-ναφθαλδεΰδης (9.25, 9.27, αρωματικά : 7.54 – 8.07 ppm). Απουσία της παγίδας ριζών που χρησιμοποιήθηκε εμφανίζεται στα 3.52 ppm τα μεθυλενικά (**H**) του διμερές του 1-μεθυλοναφθαλενίου^[58],

επιπλέον τα αρωματικά του (**H**) εμφανίζονται στις περιοχές 7.34-7.92 ppm και ένα (**H**) στα 8.12-8.16 ppm^[58] (CDCl₃ / TMS). Αντιθέτως σε αυτή τη περίπτωση ακτινοβόλησης το σήμα στα 2.73 ppm που οφείλεται στο 1-μεθυλοναφθαλένιο είναι ασθενές λόγω της απουσίας της παγίδας ριζών.



Γ) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBOX) / C₆H₈ (1/1,63) απουσία ατμοσφαιρικού αέρα :

Διάγραμμα 61. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης του (**NpSBOX**) παρουσία C₆H₈ κάτω από (**Ar**).

Σε αυτή τη περίπτωση ακτινοβόλησης όπου η αλλυλική ένωση είναι σε μεγαλύτερη αναλογία το σήμα στα 2.71 ppm που αντιστοιχεί στο 1-μεθυλοναφθαλένιο είναι εντονότερο. Επιπροσθέτως εμφανίζεται ικανοποιητική ταύτιση στην αρωματική περιοχή των ακτινοβολημένων δειγμάτων και του πρότυπου φάσματος του 1-μεθυλοναφθαλενίου.



Διάγραμμα 62. Η αρωματική περιοχή φασμάτων ακτινοβόλησης κάτω από ατμόσφαιρα (Ar) του (NpSBOX) παρουσία C₆H₈.

Στη περίπτωση που τα δείγματα των ενώσεων δεν περιέχουν την αλλυλική ένωση C_6H_8 σχηματίζεται το διμερές του 1-μεθυλοναφθαλενίου, ένα δευτερογενές προϊόν της φωτοδιάσπασης των ενώσεων που προκύπτει από τη σύζευξη δύο ριζών του 1-μεθυλοναφθαλενίου. Παρόλο αυτά παρουσία της αλλυλικής ένωσης σχηματίστηκε αυτό το διμερές σε μικρό όμως βαθμό.

3.6.6.3. ΣΥΜΠΑΙΡΑΣΜΑΤΑ

Τα παρακάτω συμπεράσματα προέκυψαν μέσω της σύγκρισης των φασμάτων ¹Η-NMR από τις ακτινοβολήσεις των ενώσεων με πρότυπα φάσματα πιθανών προϊόντων. Στις περιπτώσεις όπου προστέθηκε το 1,4-κυκλοεξαδιένιο παρατηρείται ο σχηματισμός του 1μεθυλοναφθαλενίου ενώ απουσία της αλλυλικής ένωσης σχηματίζεται το διμερές αυτού. Με τη πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης η αλλυλική ένωση καταστρέφεται και σχηματίζεται το μόριο του βενζολίου. Αυτό προκύπτει με τη συνεχόμενη ελάττωση ή αύξηση της εντάσεως των αντίστοιχων κορυφών. Επιπροσθέτως διαφαίνεται ότι η υπό εξέταση ενώσεις είναι εύκολα διασπώμενες, μάλιστα η ένωση (**NpSBTHZ**) διασπάται γρηγορότερα σε σχέση με την ένωση (**NpSBOX**). Για το σχηματισμό των έτερων πρωτογενών προϊόντων της φωτοδιάσπασης δηλαδή των 2-μερκάπτο ετεροκυκλικών παραγώγων, δεν προέκυψαν σημαντικά στοιχεία ταυτοποίησης τους διότι στις περισσότερες περιπτώσεις δεν προσδιορίστηκε το χαρακτηριστικό σήμα άνω των 10.5 ppm. Αντί αυτού υπήρξε ικανοποιητική ταύτιση των σημάτων στην αρωματική περιοχή. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των σημάτων που εμφανίζονται χαμηλότερα από τα 7.26 ppm (CHCl₃) στη περίπτωση της 2-θειόνης του βενζο[d]οξαζολίου.



Διάγραμμα 63. Φάσματα ¹Η-ΝΜR των 2-θειόνων του βενζο[d]θειαζολίου (αριστερά) και βενζο[d]οξαζολίου (δεξιά).

Τέλος εικάζεται ο σχηματισμός του προϊόντος 1,3-μετάθεσης από τις αρχικές ενώσεις εξαιτίας της εμφάνισης σημάτων στη περιοχή (~ 5.9 ppm) τα οποία οφείλονται στα μεθυλενικά της (H) και είναι πιο αποπροστατευμένα σε σχέση με αυτά των αρχικών ενώσεων (~5.1 ppm) διότι συνδέονται με ένα ηλεκτροαρνητικότερο άτομο αζώτου.

3.6.7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα ο θειοαιθερικός δεσμός των ενώσεων έχει τη χαμηλότερη ενέργεια διάσπασης καθώς και είναι ο πιο επιμήκης δεσμός. Από τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνεται ότι αυτός ο δεσμός διασπάται κατά την ακτινοβόληση των ενώσεων. Η μελέτη της ακτινοβόλησης μέσω της φασματοσκοπίας (IR) έδειξε την ευαισθησία των ενώσεων ως προς τη φωτοδιάσπαση καθότι διασπόνται ακόμη και σε στερεά φάση υπό την επίδραση ακτινοβολίας. Επιπροσθέτως τα πρωτογενή προϊόντα της ακτινοβόλησης των ενώσεων, το 1-μεθυλοναφθαλένιο και τα 2-μερκάπτο παράγωγα υπό μορφή θειόνης προσδιορίστηκαν μέσω της ανίχνευσης των απορροφήσεων τους κατά τη μελέτη της ακτινοβόλησης με φασματοσκοπία (UV -vis) και υγρή χρωματογραφία (HPLC). Μέσω της φασματοσκοπίας ¹Η-NMR ανιχνεύτηκε ο σχηματισμός του 1-μεθυλοναφθαλενίου καθώς και του διμερούς αυτού στη περίπτωση που δεν προστέθηκε η παγίδα ριζών. Ως προς το πιθανό σχηματισμού των προϊόντων 1,3-μετάθεσης από τις αρχικές ενώσεις, πιο ενθαρρυντικά στοιχεία προέκυψαν μέσω της φασματοσκοπίας (IR, UV -vis) καθώς και μέσω της (HPLC). Μέσω της φασματοσκοπίας ¹H-NMR ανιχνεύτηκαν σήματα περίπου στα 5.8 - 6 ppm (CDCl₃ / TMS) που εικάζεται ότι οφείλονται στα μεθυλενικά (Η) αυτών των ενώσεων. Δηλαδή σε πιο αποπροστατευμένες περιοχές σε σχέση με τα μεθυλενικά (Η) των αρχικών ενώσεων αφού στα προϊόντα μετάθεσης η μεθυλενική ομάδα συνδέεται με ένα ηλεκτροαρνητικότερο άτομο αζώτου.

3.7. ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΜΑ

3.7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη παρούσα διατριβή εξετάζεται η φωτοεκκινητική ικανότητα των υπό μελέτη ενώσεων για το πολυμερισμό του **μεθακρυλικού μεθυλεστέρα** (**MMA**). Η συνολική αντίδραση φωτοπολυμερισμού είναι μια αλυσωτή αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό του **MMA**^[9].



Αντίδραση 22. Η συνολική αντίδραση πολυμερισμού όπου (ΕΚ) ο χρησιμοποιούμενος φωτοεκκινητής.



Εικόνα 43. Οι χρησιμοποιούμενοι φωτοεκκινητές όπου (X) : θείο (S) ή οξυγόνο (O).

Τα πολυμερές **πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας** (**PMMA**) είναι ένα ομοπολυμερές προσθήκης. Τα ομοπολυμερή είναι πολυμερή που αποτελούνται μόνο από την ίδια δομική μονάδα σε αντίθεση με τα συμπολυμερή. Επιπροσθέτως ως πολυμερή προσθήκης καλούνται τα πολυμερή των οποίων οι δομικές μονάδες έχουν την ίδια σύνθεση με το ελεύθερο μονομερές και κατά το σχηματισμό τους δεν παράγονται παραπροϊόντα όπως συμβαίνει με τα πολυμερή συμπύκνωσης. Το πολυμερές PMMA μπορεί να παραχθεί σε διάλυμα, εναιώρημα ή γαλάκτωμα.

3.7.2. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Μια διεργασία πολυμερισμού καθορίζεται από τη φύση και τη συγκέντρωση των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, τη θερμοκρασία, το είδος του διαλύτη κα. Στο διενεργούμενο πείραμα φωτοπολυμερισμού, σε ένα ρευστό μίγμα του υγρού μονομερούς και φωτοεκκινητή σχηματίζεται το πολυμερές, μέσω επίδρασης φωτεινής ακτινοβολίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος διαλύτης στο σύστημα. Σύμφωνα με τη διδακτορική διατριβή του χημικού Ξ. Ασβού^[84] η πιο αποδοτική διαδικασία φωτοπολυμερισμού του ΜΜΑ είναι η χρήση του ίδιου του μονομερούς (ΜΜΑ) ως διαλύτη. Αυτός ο τρόπος πολυμερισμού όπου το αντιδρών μίγμα αποτελείται μόνο από το υγρό μονομερές (και τον εκκινητή), χωρίς τη παρουσία διαλύτη καλείται μαζικός πολυμερισμός (bulk polymerization). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε βιομηχανικούς φωτοπολυμερισμούς για λόγους οικονομίας και περιβαλλοντικής προστασίας^[9]. Κατά την διενέργεια των διαφόρων μετρήσεων οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών ήταν ίδιες. Οι παράμετροι που διέφεραν ήταν το είδος του φωτοεκκινητή καθώς και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από το σύστημα είναι αναγκαία καθώς το οξυγόνο είναι ένας ισχυρός αναστολέας των ριζικών πολυμερισμών. Συγκεκριμένα αντιδρά με τις υπάρχουσες ρίζες προς σχηματισμό της σχετικά μη δραστικής ρίζας υπεροξιδικής ρίζας. Η ρίζα αυτή λόγω της χαμηλής δραστικότητας δεν μπορεί να προσβάλει τον διπλό δεσμό του μονομερούς^[10], αντιδρά όμως είτε με τον εαυτό της ή με άλλη ριζική αλυσίδα σχηματίζοντας αδρανή προϊόντα (συνήθως υπεροξείδια και υδροϋπεροξείδια) τερματίζοντας έτσι το πολυμερισμό^[9].



Αντίδραση 23. Οι παράπλευρες αντιδράσεις που υφίστανται λόγω της παρουσίας οξυγόνου.

Επιπροσθέτως το οξυγόνο δρα ως αποσβέστης διεγερμένων καταστάσεων. Παρόλα αυτά το μοριακό οξυγόνο δρα ως εκκινητής του πολυμερισμού ορισμένων ουσιών, σε υψηλές θερμοκρασίες^[85]. Γενικά εκτός από την επίδραση του οξυγόνου, άλλες ανταγωνίστηκες διεργασίες του φωτοπολυμερισμού δηλαδή της φωτοδιάσπασης των εκκινητών είναι οι πορείες αποδιέγερσης (φθορισμός, μεταφορά ενέργειας) αυτών των ουσιών προς τη βασική τους κατάσταση στην οποία είναι αδρανείς.

3.7.3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Σκοπός των πειραμάτων φωτοπολυμερισμού ήταν η εξέταση της φωτοεκκινητικής ικανότητας των ενώσεων στόχων σε διάφορες θερμοκρασίες περιβάλλοντος καθώς και η διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης πολυμερισμού. Για το σκοπό αυτό διενεργήθηκαν φωτοπολυμερισμοί σε θερμοκρασίες 22, 30, 40 και 50 °C. Ως **βαθμός πολυμερισμού** (**DP**) ορίζεται το πηλίκο του μοριακού βάρους (MB) του πολυμερούς προς το MB του μονομερούς. Επειδή κατά τη διενέργεια ενός πειράματος πολυμερισμού σχηματίζονται πολλές πολυμερικές αλυσίδες διαφόρων μηκών, δεν έχει νόημα ο όρος του βαθμού πολυμερισμού άλλα του μέσου βαθμού πολυμερισμού^[85]. Από εδώ και στο εξής με τον όρο βαθμό πολυμερισμού θα εννοείται ότι πρόκειται για το μέσο βαθμό πολυμερισμού.

$$Bαθμός πολυμερισμού (DP) = \frac{MB_{πολυμερές}}{MB_{μονομερές}} = \frac{μάζα πολυμερούς (m_p)}{αρχική μάζα μονομερούς (w_0)}$$

Εξίσωση 56. Ο τύπος του βαθμού πολυμερισμού.

Με βάση τις προσδιοριζόμενες σταθερές ταχύτητες μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius^[83].

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$
 η $lnk = lnA - \frac{E_a}{RT}$

Εξίσωση 57. Η εξίσωση Arrhenius.

Όπου (Α) ο εντροπικός προεκθετικός παράγοντας συχνότητας, (R) η παγκόσμια σταθερά των αερίων και (T) η απόλυτη θερμοκρασία.

3.7.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Παρακάτω παρατίθεται ο μηχανισμός του φωτοπολυμερισμού (ριζικού πολυμερισμού) :

Ι) ΕΝΑΡΞΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ :

Α) ΣΤΑΔΙΟ : Σχηματισμός δραστικών φωτοεκκινητικών ριζικών θραυσμάτων του φωτοεκκινητή μέσω ομολυτικής σχάσης του ασθενέστερου δεσμού άνθρακα – θείου. Κατά την απορρόφηση κατάλληλης ακτινοβολίας οι μελετώμενοι εκκινητές υφίστανται φωτοχημικές μεταβολές με αποτέλεσμα τη σχάση τους σε δύο ριζικά θραύσματα. Οι παραπάνω σχηματιζόμενες ρίζες θα συμβολίζονται ως RAD.



Αντίδραση 24. Το α΄ στάδιο της έναρξης του φωτοπολυμερισμού.

B) ΣΤΑΔΙΟ : Προσθήκη της ρίζας φωτοεκκινητή στο μονομερές για το σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας του μονομερούς (MMA). Υπάρχουν δύο περιπτώσεις προσθήκης της πρωταρχικής ρίζας στον MMA όπου προκύπτουν δύο ισομερή - δομές συντονισμού. Η δομή (1) είναι πολύ πιο σταθερότερη από τη δομή (2) διότι είναι μια τριυποκατεστημένη ρίζα η οποία είναι πολύ σταθερότερη από μια ρίζα οξυγόνου^[6].



Αντίδραση 25. Το β' στάδιο της έναρξης του φωτοπολυμερισμού.

ΙΙ) ΔΙΑΔΟΣΗ Ή ΠΡΟΟΔΟΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ :

Σε αυτό το στάδιο τα μόρια μονομερούς προστίθενται ταχέως στις πρωτογενείς ρίζες ώστε να δημιουργηθεί και επιμηκυνθεί η πολυμερική αλυσίδα. Η προσθήκη των μονομερών στη ρίζα γίνεται συνήθως με το τρόπο κεφαλή – ουρά. Λόγω της σταθερότητας της τριτοταγούς ρίζας MMA (πολικό φαινόμενο) αλλά και στερεοεκλεκτικών φαινομένων (προσβολή στο λιγότερο παρεμποδισμένο **C**), η επικρατέστερη πορεία σχηματισμού της πολυμερικής αλυσίδας είναι η σύνδεση των μονομερών κατά κεφαλή (ο άνθρακας της τριτοταγούς ρίζας) προς ουρά (ο άνθρακας που δέχεται τη προσθήκη) :



Αντίδραση 26. Η επικρατέστερη αντίδραση της διάδοσης του φωτοπολυμερισμού.



Αντίδραση 27. Το στάδιο της διάδοσης του φωτοπολυμερισμού.

Παρακάτω παρουσιάζεται και ο μηχανισμός διάδοσης με προσθήκη της δομής συντονισμού (2) της πρωτογενούς ρίζας ΜΜΑ. Αυτή η περίπτωση διάδοσης δεν είναι σημαντική και δεν ευνοείται διότι όπως προαναφέρθηκε η δομή (2) δεν ευνοείται. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται και μέσω θεωρητικών υπολογισμών όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται στον τριτοταγή άνθρακα.



Αντίδραση 28. Μηχανισμός διάδοσης που δεν ευνοείται.

Γενικά οι παρακάτω περιγραφόμενες πορείες πολυμερισμού όπου εμφανίζετε η ρίζα στο άτομο του οξυγόνου είναι εξαιρετικά σπάνιο να συμβούν.

ΙΙΙ) ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ (ΠΙΘΑΝΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΥ) :

Υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις τερματισμού^[33] :

A) ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ (primary radical termination) :

Πρόκειται για σύζευξη της δραστικής ρίζας του εκκινητή με μία πολυμερική αλυσίδα. Αυτή η περίπτωση είναι λιγότερη πιθανή και συμβαίνει σε υψηλής συγκεντρώσεις εκκινητή.



Α) ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

Αντίδραση 29. Πρωτογενής τερματισμός του φωτοπολυμερισμού.

Β) ΣΥΖΕΥΞΗ ΔΥΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΡΙΖΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ :

Παρακάτω παρουσιάζονται πιθανές περιπτώσεις τερματισμού μέσω σύζευξης δύο πολυμερικών αλυσίδων. Πρέπει να αναφερθεί ότι κυρίως μόνο η περίπτωση (**α**) είναι πιθανό να εμφανιστεί καθώς η δομές με τη ρίζα στο άτομο οξυγόνου είναι σπάνιο να σχηματιστούν.



Β) ΣΥΖΕΥΞΗ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Αντίδραση 30. Πιθανές περιπτώσεις σύζευξης πολυμερικών αλυσίδων.

Γ) ANAKATOMH :

Απομάκρυνση ενός ριζικού θραύσματος σε α-θέση από μία ρίζα και σύζευξή του με άλλη ρίζα. Συνήθως απομακρύνονται άτομα υδρογόνου (**αποπρωτονίωση**). Επίσης είναι δυνατή η απόσπαση ατόμων αλογόνου στη περίπτωση που χρησιμοποιείται αλογονομένος διαλύτης όπως για παράδειγμα ο τετραχλωράνθρακας (χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές μοριακού βάρους)^[10].





Αντίδραση 31. Πιθανές περιπτώσεις τερματισμού μέσω ανακατανομής – αποπρωτονίωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

Στη περίπτωση του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα επικρατεί ο τερματισμός μέσω αποπρωτονίωσης^[33,10]. Πρώτον λόγω στερικών απώσεων που προκύπτουν από τη σύζευξη δύο ριζών όπου τέσσερεις ογκώδης ομάδες συνωστίζονται στο σημείο σύνδεσης. Επιπροσθέτως τότε αναπτύσσεται και ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των πολικών ομάδων εστέρα. Τέλος παίζει ρόλο και η μεγάλη διαθεσιμότητα α-υδρογόνων προς απόσπαση του ΜΜΑ. Ο τρόπος τερματισμού μπορεί να καθοριστεί από τις συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, διαλύτες)^[10]. Ο τερματισμός του πολυμερισμού μέσω συνένωσης ριζών οδηγεί σε πολυμερικές αλυσίδες με υψηλότερα MB από ότι μέσω αναδιάταξης. Οι ιδιότητες των πολυμερών είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μοριακό βάρος και τη δομή αυτών. Έτσι για τη παρασκευή πολυμερών με επιθυμητές ιδιότητες πρέπει να ελέγχονται οι συνθήκες τερματισμού έτσι ώστε να λαμβάνεται το επιθυμητό μοριακό

3.7.5. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΡΙΖΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΟΜΕΡΟΥΣ

Κατά την αντίδραση σχηματισμού των πρωτογενών ριζών ΜΜΑ που εκκινούν το πολυμερισμό, οι δραστικές φωτοεκκινητικές ρίζες (**RAD**) προσβάλουν το διπλό δεσμό (**C** = **C**) του **MMA**.



Αντίδραση 32. Η αντίδραση σχηματισμού των πρωτογενών ριζών ΜΜΑ.

Μέσω των θεωρητικών υπολογισμών προσδιορίστηκε η **ενέργεια ενεργοποίησης** (**E**_a) που σχετίζεται με τα κινητικά δεδομένα της προσθήκης καθώς και η **θερμοχημεία** της παραπάνω αντίδρασης (*εξωθερμικότητα*). Για το σκοπό οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τις DFT μεθοδολογίες B3LYP, M06-2X, APFD και WB97XD με βάση 6-31+G(d). Οι δύο νέες μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν, η APFD και η WB97XD, όπως και η M06-2X περιγράφουν ικανοποιητικά τα θερμοχημικά δεδομένα. Με κάθε μεθοδολογία προσδιορίζεται το ενεργειακό επίπεδο των αντιδρώντων, των προϊόντων καθώς και της μεταβατικής κατάστασης. Έπειτα από τις ενεργειακές διαφορές αυτών προσδιορίζονται οι παραπάνω παράμετροι. Με δεδομένο ότι διασπάται από θειοαιθερικός δεσμός **S** – **C(10)** οι δραστικές φωτοεκκινητικές ρίζες (RAD) είναι η ρίζες του 1-μεθυλοναφθαλενίου, του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου και του 2-μερκαπτο-βενζοξαζολίου. Οι τιμές ενέργειας με τις μεθοδολογίες B3LYP και APFD των θείο-ριζών προσδιορίστηκαν από τη μεταπτυχιακή διατριβή του Πετρόπουλου, Α.^[86].
3.7.5.1. Η ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ ΤΟΥ 1-ΜΕΘΥΛΟΝΑΦΘΑΛΕΝΙΟΥ ΣΤΟΝ (ΜΜΑ)



Αντίδραση 33. Η αντίδραση προσθήκης της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου στον ΜΜΑ.

Η επίπεδη ρίζα του 1-μεθυλοναφθαλενίου μπορεί να προσεγγίσει το μόριο του (MMA) μέσω δύο περιπτώσεων. Στην επικρατέστερη ο ναφθαλενικός δακτύλιος βρίσκεται στη πλευρά του ατόμου οξυγόνου του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (διαμόρφωση **A**), ενώ στη διαμόρφωση (**B**) βρίσκεται πλησιέστερα στην ομάδα του μεθυλίου. Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι διαμορφώσεις του προϊόντος προσθήκης της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου στον MMA καθώς και η κατανομή Boltzmann σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d). Σύμφωνα με αυτήν η διαμόρφωση (**A**) είναι σταθερότερη κατά 0,16 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**B**). Η διαμόρφωση (**A**) ευνοείται διότι το άτομο οξυγόνου του (MMA) είναι πλησιέστερα στα άτομα υδρογόνου του ναφθαλενικού δακτυλίου. Αντιθέτως στη διαμόρφωση (**B**) η ομάδα μεθυλίου του (MMA) είναι πλησιέστερα με αποτέλεσμα άτομα (**H**) να βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις.



Εικόνα 44. Οι προσδιοριζόμενες διαμορφώσεις των προϊόντων προσθήκης της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου.

Η διαμόρφωση τόσο μεταβατικής κατάστασης όσο και του προϊόντος ευνοείται καθώς αναπτύσσονται ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του (**O**) του MMA και (**H**) του

ναφθαλενίου. Έπειτα παρουσιάζονται οι διαμορφώσεις των μεταβατικών καταστάσεων από τις οποίες προκύπτουν τα προαναφερόμενα προϊόντα.



Εικόνα 45. Οι προσδιοριζόμενες μεταβατικές καταστάσεις και τα αντίστοιχα προϊόντα προσθήκης που προκύπτουν.

Παρακάτω παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και η ενθαλπία και η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης προσθήκης της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου στον ΜΜΑ, όπως προσδιορίστηκαν μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡ	ΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (Ε _a)	ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ			
1 ^ή) περίπτωση επικρατέ-	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	∆G (kcal/mol)		
στερης προσθήκης						
B3LYP / 6-31+G(d)	7,59	19,26	-13,02	-1,09		
M06-2X / 6-31+G(d)	3,32	15,74	-23,11	-10,30		
APFD / 6-31+G(d)	-0,39	11,67	-25,02	-12,63		
WB97XD / 6-31+G(d)	3,62	16,16	-23,32	-10,82		
2 ^ή) περίπτωση προσθήκης						
B3LYP / 6-31+G(d)	8,00	19,15	-12,29	-0,92		
M06-2X / 6-31+G(d)	4,30	15,50	-21,86	-10,03		
APFD / 6-31+G(d)	0,61	11,46	-23,77	-12,26		
WB97XD / 6-31+G(d)	4,33	16,24	-22,14	-10,01		

Πίνακας 31. Τα θερμοχημικά αποτελέσματα της προσθήκης της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου στον ΜΜΑ.

Τέλος παρατίθενται τα ενεργειακά διαγράμματα προόδου της αντίδρασης για τις δύο περιπτώσεις προσθήκης.



Διάγραμμα 64. Αριστερά η επικρατέστερη και δεξιά η μη επικρατέστερη προσθήκη της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου.

Όπως και στη περίπτωση της ρίζας του 1-μεθυλοναφθαλενίου διακρίνονται δύο τρόποι προσθήκης, έτσι και στη περίπτωση των 2-μερκάπτο ριζών οι οποίες δεν είναι συμμετρικές εμφανίζονται δύο βασικές περιπτώσεις προσθήκης.

3.7.5.2. Η ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ ΤΟΥ 2-ΜΕΡΚΑΠΤΟΒΕΝΖΟΘΕΙΑΖΟΛΙΟΥ ΣΤΟΝ (ΜΜΑ)



Αντίδραση 34. Η αντίδραση προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου στον ΜΜΑ.

Η επικρατέστερη πορεία προσθήκης αυτής της ρίζας είναι αυτή κατά την οποία σχηματίζεται η διαμόρφωση (**A**) του προϊόντος προσθήκης.



Εικόνα 46. Οι προσδιοριζόμενες μεταβατικές καταστάσεις και τα αντίστοιχα προϊόντα προσθήκης που προκύπτουν.

Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται η διαμορφώσεις του προϊόντος προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου στον ΜΜΑ καθώς και η κατανομή Boltzmann σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d). Σύμφωνα με αυτήν η διαμόρφωση (**A**) είναι σταθερότερη κατά 2,95 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**B**) και 3,23 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**Γ**). Η διαμόρφωση (**A**) ευνοείται διότι αναπτύσσονται ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις των γειτονικών υδρογόνων του (MMA) με το ηλεκτροαρνητικό άτομο αζώτου. Αντιθέτως τα άτομα θείου έχουν θετικό μερικό φορτίο.



Εικόνα 47. Οι προσδιοριζόμενες διαμορφώσεις των προϊόντων προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου.

Παρακάτω παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και η ενθαλπία και η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου στον ΜΜΑ, όπως προσδιορίστηκαν μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΙ	ΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ		
1 ^ή) περίπτωση επικρατέ-	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	∆G (kcal/mol)	
στερης προσθήκης					
B3LYP / 6-31+G(d)	3,04	13,77	-4,51	6,17	
M06-2X / 6-31+G(d)	-2,47	9,15	-14,15	-3,06	
APFD / 6-31+G(d)	-5,12	6,28	-16,07	-5,15	
WB97XD / 6-31+G(d)	-1,60	10,33	-14,00	-2,17	
2 ^ή) περίπτωση προσθήκης					
B3LYP / 6-31+G(d)	3,69	14,20	-1,60	9,13	
M06-2X / 6-31+G(d)	-1,78	9,91	-11,16	0,46	
APFD / 6-31+G(d)	-4,68	6,56	-13,57	-2,08	
WB97XD / 6-31+G(d)	-0,98	11,10	-11,28	1,10	

Πίνακας 32. Τα θερμοχημικά αποτελέσματα της προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου στον ΜΜΑ.

Τέλος παρατίθενται τα ενεργειακά διαγράμματα προόδου της αντίδρασης για τις δύο περιπτώσεις προσθήκης.



Διάγραμμα 65. Αριστερά η επικρατέστερη και δεξιά η μη επικρατέστερη προσθήκη της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου.

3.7.5.3. Η ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ ΤΟΥ 2-ΜΕΡΚΑΠΤΟΒΕΝΖΟΞΑΖΟΛΙΟΥ ΣΤΟΝ (ΜΜΑ)



Αντίδραση 35. Η αντίδραση προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου στον ΜΜΑ.

Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι δύο κύριες περιπτώσεις προσθήκης της εν λόγο ρίζας :



Εικόνα 48. Οι προσδιοριζόμενες μεταβατικές καταστάσεις και τα αντίστοιχα προϊόντα προσθήκης που προκύπτουν.

Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται η διαμορφώσεις του προϊόντος προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου στον ΜΜΑ καθώς και η κατανομή Boltzmann σύμφωνα με τη μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d). Σύμφωνα με αυτήν η διαμόρφωση (**A**) είναι σταθερότερη κατά 1,86 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**B**), 2,48 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**Γ**) και 2,486 kcal/mol από τη διαμόρφωση (**Δ**).



Εικόνα 49. Οι προσδιοριζόμενες διαμορφώσεις των προϊόντων προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου.

Παρακάτω παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και η ενθαλπία και η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου στον ΜΜΑ, όπως προσδιορίστηκαν μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝ	ΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ			
1 ^ή) περίπτωση επικρατέ-	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	∆G (kcal/mol)		
στερης προσθήκης						
B3LYP / 6-31+G(d)	3,68	14,28	-4,13	6,45		
M06-2X / 6-31+G(d)	-1,46	9,91	-13,84	-1,90		
APFD / 6-31+G(d)	-4,28	6,94	-15,48	-4,18		
WB97XD / 6-31+G(d)	-0,87	11,03	-13,83	-2,46		
2 ^ή) περίπτωση προσθήκης						
B3LYP / 6-31+G(d)	3,80	14,17	-2,29	-8,31		
M06-2X / 6-31+G(d)	-1,49	10,11	-12,03	-0,38		
APFD / 6-31+G(d)	-4,39	6,97	-14,00	-2,44		
WB97XD / 6-31+G(d)	-0,77	11,32	-11,79	0,44		

Πίνακας 33. Τα θερμοχημικά αποτελέσματα της προσθήκης της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου στον ΜΜΑ.

Τέλος παρατίθενται τα ενεργειακά διαγράμματα προόδου της αντίδρασης για τις δύο περιπτώσεις προσθήκης.



Διάγραμμα 66. Αριστερά η επικρατέστερη και δεξιά η μη επικρατέστερη προσθήκη της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου.

3.7.5.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν μέσω των θεωρητικών υπολογισμών είναι ότι η μεθοδολογία B3LYP λόγω των μεγάλων αποκλίσεων στις προσδιοριζόμενες τιμές ενέργειας σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθοδολογίες, αποτυγχάνει να αναπαραστήσει τα θερμοχημικά δεδομένα καθώς και τις ενέργειες ενεργοποίησης. Αντιθέτως τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις υπόλοιπες μεθοδολογίες δεν αποκλίνουν και οδηγούν στα ίδια συμπεράσματα. Η ταχύτητα προσθήκης των ριζών στον ΜΜΑ, καθορίζεται από την προσδιοριζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Επομένως η ταχύτερη προσθήκη στον ΜΜΑ πραγματοποιείται μέσω της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου (χαμηλότερη Ε_a), αντιθέτως η ρίζα του 1-μεθυλοναφθαλενίου είναι η πιο αργή προσθήκη (υψηλότερη Ε₀). Ως προς τη θερμοχημεία της μελετώμενης αντίδρασης αυτή είναι εξώθερμη (αρνητική τιμή ΔΗ), επιπροσθέτως πιο σταθερά προϊόντα (μεγαλύτερη τιμή |ΔΗ|) προσθήκης προκύπτουν από τη ρίζα του 1-μεθυλοναφθαλενίου ενώ λιγότερο σταθερά με τη ρίζα του 2μερκαπτοβενζοξαζολίου (χαμηλότερη τιμή |ΔΗ|). Όμως από τις περιπτώσεις προσθήκης που εξετάστηκαν, το προϊόν της μη επικρατέστερης προσθήκης της ρίζας του 2μερκαπτοβενζοθειαζολίου (εικόνα 44, διαμόρφωση Β) είναι λιγότερο σταθερό από το αντίστοιχο προϊόν της ρίζας του 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου (εικόνα 46, διαμόρφωση B).

3.7.6. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΜΑΖΙΚΟΥ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ (ΜΜΑ)

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο (**§ 2.3.2.**), η ταχύτητα του φωτοπολυμερισμού και κατ' επέκταση του ριζικού πολυμερισμού είναι ουσιαστικά η ταχύτητα διάδοσης (R_P).

ταχύτητα πολυμερισμού =
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^{\bullet}][M]$$

Εξίσωση 42. Προσέγγιση για τη ταχύτητα πολυμερισμού.

Επιπροσθέτως μέσω προσεγγίσεων προέκυψε ότι :

$$\left[M^{\bullet}\right] = \sqrt{\left[I\right]\frac{k_d f}{k_t}}$$

Εξίσωση 45. Ο τύπος της συγκέντρωσης μακροριζών.

και

ταχύτητα πολυμερισμού =
$$R_p = k_p \sqrt{[I] \frac{fk_d}{k_t}} [M]$$



Όπου [M] η συγκέντρωση του μονομερούς (MMA). Από την εξίσωση **45** διαφαίνεται ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μονομερούς και σύμφωνα με τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος η συγκέντρωση του φωτοεκκινητή [I] είναι σταθερή (5 x 10⁻³ M) καθώς και οι υπόλοιποι παράμετροι είναι σταθερές επομένως μπορούν να αντικατασταθούν από μία σταθερά (*K*) και η εξίσωση **45** γράφεται :

ταχύτητα πολυμερισμού
$$(R_p) = -\frac{d[M]}{dt} = K[M]$$
 με $K = k_p \sqrt{[I] \frac{fk_d}{k_t}}$

Εξίσωση 58. Ο νόμος κινητικής για το διεξαγόμενο πείραμα.

Επομένως ο νόμος ταχύτητας για το διεξαγόμενα πειράματα φωτοπολυμερισμού είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του μονομερούς και πρώτης τάξης συνολικά γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα. Επιπροσθέτως η σταθερά ταχύτητας του νόμου είναι η σταθερά (*K*). Σύμφωνα με τη μέθοδο ολοκληρώσεως για την κινητικής πρώτης τάξεως ισχύει :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M] \Rightarrow \int_{C_0}^{C_t} -\frac{d[c]}{[c]} = \int_0^t K dt \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_t} = Kt$$

Εξίσωση 59. Η ολοκληρωτική μέθοδος ως προς τη κινητική πρώτης τάξης.

Όπου (C₀) και (C_t) οι συγκεντρώσεις του MMA στην αρχή και τη χρονική στιγμή (t) αντίστοιχα. Η (C_t) αφορά δηλαδή τη ποσότητα MMA που δεν έχει αντιδράσει.

Επειδή οι πολυμερισμοί που διενεργούνται πραγματοποιούνται απουσία διαλύτη στην υγρή φάση του μονομερούς (μαζικοί πολυμερισμοί), η συγκέντρωση του μονομερούς είναι ουσιαστικά σταθερή επομένως και η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρακτικά σταθερή και κατά συνέπεια ο νόμος ταχύτητας είναι ψευδοπρώτης τάξεως. Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι σταθερή μόνο στα αρχικά στάδια του και έπειτα ελαττώνεται.

ταχύτητα πολυμερισμού
$$\left(R_p
ight)=-rac{d[M]}{dt}~=~K[M]~=\sigma$$
ταθερά

Εξίσωση 60. Η ταχύτητα πολυμερισμού του μαζικού φωτοπολυμερισμού είναι πρακτικά σταθερή.

3.7.7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Για συγκριτικούς σκοπούς αρχικά παρουσιάζονται οι βαθμοί πολυμερισμού στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πολυμερισμών για κάθε φωτοεκκινητή ξεχωριστά.



Διάγραμμα 67. Διαγράμματα (DP%) – t(s) σε διάφορες θερμοκρασίες φωτοπολυμερισμού.

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαφαίνεται ότι οι κλίσεις των διαγραμμάτων DP (%) – t (sec) στη περίπτωση του φωτοεκκινητή (**NpSBTHZ**) είναι πολύ υψηλότερες σε σχέση με τον

φωτοεκκινητή (NpSBOX). Δηλαδή σε ίδια θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού, ο φωτοεκκινητής (NpSBTHZ) είναι αποτελεσματικότερος του φωτοεκκινητή (NpSBOX) καθώς σε ίδιο χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης παράγεται περισσότερή μάζα πολυμερούς όταν χρησιμοποιείται η ένωση (NpSBTHZ) ως φωτοεκκινητή. Εν συνεχεία παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα ln(w₀/w_t) – t (sec), από τα οποία προσδιορίστηκαν οι κλίσεις – σταθερές ταχύτητας (K).



Διάγραμμα 68. Διαγράμματα της κινητικής του φωτοπολυμερισμού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι **σταθερές ταχύτητας** (*K*) σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε φωτοεκκινητή καθώς και οι **ταχύτητες του πολυμερισμού** (**R**_P) θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του ΜΜΑ μεταβάλλεται ασήμαντα στις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν οι πολυμερισμοί. Για τον φωτοεκκινητή 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (**NpSBTHZ**):

> i) $\theta = 22 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 4,28073 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 4,0089 \text{ M/s}.$ ii) $\theta = 30 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 4,89703 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 4,586 \text{ M/s}.$ iii) $\theta = 40 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 8,22834 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 7,7058 \text{ M/s}.$ iv) $\theta = 50 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 1,20946 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 11,3266 \text{ M/s}.$

Για τον φωτοεκκινητή 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX) :

i) $\theta = 22 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 3,58223 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 3,3548 \text{ M/s.}$ ii) $\theta = 30 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 4,07989 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 3,8208 \text{ M/s.}$ iii) $\theta = 40 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 4,67603 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 4,3791 \text{ M/s.}$ iv) $\theta = 50 \text{ °C}$: $\mathbf{K} = 6,26405 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \mathbf{R}_{P} = 5,8663 \text{ M/s.}$ Τέλος με βάση τα παραπάνω δεδομένα και σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, μέσω της αρνητικής κλίσης των διαγραμμάτων (InK – 1/T) προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης (E_α) καθώς και μέσω της τομής της γραφικής παράστασης στον άξονα των (y) προσδιορίζεται ο εντροπικός παράγοντας συχνότητας (A). Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της εξίσωσης Arrhenius για τον φωτοεκκινητή (**NpSBTHZ**).



Διάγραμμα 69. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης Arrhenius για τον φωτοεκκινητή (NpSBTHZ).

Επομένως για το μαζικό φωτοπολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) με τη χρήση του φωτοεκκινητή (**NpSBTHZ**), η ενέργεια ενεργοποίησης (**E**_a) και ο εντροπικός παράγοντας συχνότητας (**A**) είναι :



4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ

4.1. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Τα αντιδραστήρια για την σύνθεση των ενώσεων – στόχων χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν ενώ οι ενώσεις – στόχοι χρησιμοποιήθηκαν για τα περαιτέρω πειράματα μετά από ανακρυστάλλωση με μεθανόλη. Το μονομερές μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) χρησιμοποιήθηκε αφού απομακρύνθηκε ο σταθεροποιητής του μέσω εκχύλισης με υδατικό διάλυμα 5 % KOH, ξήρανση με Na₂SO₄ και επακόλουθη απόσταξη απόσταξη υπό κενό. Για το προσδιορισμό των σημείων τήξεως χρησιμοποιήθηκε η συσκευή BÜCHI 510. Η λήψη των φασμάτων ¹Η NMR και ¹³C NMR πραγματοποιήθηκε στο φασματογράφο Brücker AVANCE 500 και Brücker AVANCE 250 στους 298 Κ αντίστοιχα, ενώ κατά μελέτη της ακτινοβόλησης των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε το Brücker AVANCE 400 και 500. Για τη λήψη των φασμά-των υπέρυθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε το όργανο FT-IR του οίκου Perkin-Elmer, Spectrum BX και τα στερεά δείγματα περιέχονταν σε πυκνή παστίλια (pellet) βρωμιούχου καλίου (KBr). Τα φάσματα μάζας ESI – MS καταγράφηκαν με άμεση έκχυση σε φασματογράφο – αναλύτη μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας Orbitrap MS με θετικό ηλεκτροψεκασμό Agilent Technology LC/MSD trap SL Thermo Fisher Scientific (Bremen Germany). Επιπλέον τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα προσδιορίστηκαν από το περιθλασίμετρο Bruker D8 Quest Eco, εξοπλισμένο με ανιχνευτή Photon II, μονοχρωμάτορα TRIUMPH που χρησιμοποιεί ακτινοβολία Mo Ka (λ = 0,71073 Å) καθώς και με το λογισμικό APEX 3^[87]. Για τη φασματοσκοπία απορρόφησης και εκπομπής, αρχικά κατασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα της κάθε ουσίας σε διάφορους διαλύτες (κυκλοεξάνιο, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη) με συγκέντρωση περίπου 1 μΜ. Κατά τις μετρήσεις τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν αραιώθηκαν καθώς σε 3 mL διαλύτη στη κυψελίδα, προστίθενται ποσότητες της τάξεως των 10 μL από τα πρότυπα διαλύματα. Οι ποσότητες αυτές αυξάνονταν προοδευτικά. Ως προς τις μετρήσεις των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής, οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από χαλαζία (quartz) διαστάσεων 1cm x 1cm και οι διαλύτες φασματοσκοπικής καθαρότητας. Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης UV–vis, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV – VIS Analytikjena AG GERMANY, Specord 205. Στη περίπτωση των φασμάτων εκπομπής φθορισμού όταν ο διαλύτης ήταν κυκλοεξάνιο χρησιμοποιήθηκε το φθορισμόμετρο του οίκου Varian, CARY Eclipse λυχνίας ξένου, ενώ όταν ο διαλύτης ήταν ακετονιτρίλιο χρησιμοποιήθηκε το φθορισμόμετρο Edinburg FS5. Για την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) χρησιμοποιήθηκε η διάταξη της εταιρείας SHIMADZU. Στα πειράματα των φωτοβολήσεων και τους φωτοπολυμερισμούς χρησιμοποιήθηκε υψηλής πίεσης λυχνία εκκενώσεως ατμών υδραργύρου Hg Osram HQL 400 W. Σε αυτές τις λυχνίες η ηλεκτρική εκκένωση διεγείρει τα άτομα Ηg τα οποία έπειτα εκπέμπουν ακτινοβολία. Η πίεση των ατμών υδραργύρου καθορίζει και την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα όσο υψηλότερη είναι τόσο μεγαλύτερη είναι ένταση εκπομπής καθώς και τόσο περισσότερες είναι οι εκπεμπόμενες συχνότητες. Πρακτικά στις λυχνίες υψηλής πιέσεως το φάσμα εκπομπής είναι συνεχές σε αντίθεση με αυτές χαμηλής πίεσης^[1]. Η χρησιμοποιούμενη λυχνία περιβάλλεται από χαλαζία (quartz) που επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολιών μεγαλύτερων από τα 200 nm. Επιπρόσθετα φίλτρα που περιέχει η λυχνία έχουνε απομακρυνθεί.

4.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ – ΣΤΟΧΩΝ

Η συνθετική πορεία αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο **3.1.** Η στιχομετρική αναλογία των 2 αντιδρώντων είναι 1/1, ενώ η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιήθηκε σε περίσσια. Έτσι για τη σύνθεση της ένωσης (**NpSBTHZ**) χρησιμοποιήθηκαν :

Αντιδραστήριο	Μοριακό βάρος	Ποσότητα	Ποσότητα ύλης (n) mmol	
	(IVIB)gr/moi			
2-μερκάπτοβενζοθειαζόλιο	167,244	2 gr	11,96	
(C ₇ H₅NS₂)				
1-ναφθυλοχλωρίδιο	176,643	2,12 gr	12	
(C ₁₁ H ₉ Cl)				
Τριαιθυλαμίνη (Εt₃N)	101,19	3,5 ml	25,11	
d = 0,726 g/ml, 25°C				

Πίνακας34. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της ένωσης (NpSBTHZ).

Αντιδραστήριο	Μοριακό βάρος (MB)gr/mol	Ποσότητα	Ποσότητα ύλης (n) mmol
2-μερκάπτοβενζοξαζόλιο (C 7 H₅NOS)	151,183	2 gr	13,23
1-ναφθυλοχλωρίδιο (C ₁1 H ₃ CI)	176,643	2,34 gr	13,23
Τριαιθυλαμίνη (Et₃N) d = 0,726 g/ml, 25°C	101,19	3,5 ml	14,35

Ενώ για τη σύνθεση της ένωσης (NpSBOX) :

Πίνακας 35. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της ένωσης (NpSBOX).

Για τη σύνθεση των ενώσεων σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη διαλύεται το 2-μερκάπτο παράγωγο του βενζοθειαζολίου ή βενζοξαζολίου κατά περίσταση σε 25 ml διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂, DCM). Έπειτα προστίθεται το 1-ναφθυλοχλωρίδιο και έπειτα η τριαιθυλαμίνη. Το μείγμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Την επόμενη έγινε έλεγχος της πορείας της αντίδρασης με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC), σε θάλαμο ανάπτυξης μείγματος αναλογίας 1/5 οξικού αιθυλεστέρα/εξανίου και διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση ολοκληρώθηκε πλήρως. Είναι αρκετά πιθανό η αντίδραση να ολοκληρώθηκε σε χρονικό διάστημα μικρότερο των 24 ωρών. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε εκχύλιση εις διπλούν με 10 ml DCM και 10 ml αποσταγμένου νερού με σκοπό την απομάκρυνση των αλάτων της τριαιθυλαμίνης. Ακολούθησε ξήρανση της οργανικής φάσης με προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_{2 (s)}) και διήθηση του σε πτυχωτό ηθμό. Έπειτα έγινε εξάτμιση της οργανικής φάσης σε περιστροφικό εξατμίστηρα. Εν συνεχεία το ίζημα καταβυθίζεται με μεθανόλη. Τέλος έγινε ανακρυστάλλωση σε μεθανόλη και το τελικό στερεό - προϊόν παραλήφθηκε με διήθηση υπό κενό. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων ήταν για την ένωση (NpSBTHZ) α = 54 %, ενώ για την ένωση (**NpSBOX**), α = 53 %.

4.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων έγινε με το προσδιορισμό των σημείων τήξεως (στ) των προϊόντων καθώς και με τη λήψη φασμάτων μάζας (MS), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H-NMR και ¹³C-NMR, φασμάτων απορρόφησης υπέρυθρου (IR) και υπεριώδους – ορατού (UV - vis).

4.3.1. ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ

Η ένωση (**NpSBTHZ**) είναι ένα ασθενές κιτρινωπό βελονοειδές στερεό ενώ η ένωση (**NpSBOX**) είναι ένα διαφανείς κρυσταλλικό στερεό. Το σημείο τήξεως (στ) προσδιορίζεται ως εύρος θερμοκρασιών (έναρξη – ολοκλήρωση της τήξης). Εάν αυτό το εύρος υπερβαίνει τους 3 °C το στερεό έχει προσμίξεις διαφορετικά είναι καθαρό. Τα σημεία τήξης των προϊόντων της σύνθεσης είναι :

(**NpSBTHZ**) :στ = 77 – 80°C.

 $(NpSBOX) : \sigma \tau = 95 - 97^{\circ}C.$

4.3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (**CDCI**₃). Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR. Η αντιστοίχηση των σημάτων με τα άτομα των ενώσεων πραγματοποιήθηκε μέσω υπολογισμών προσομοίωσης των φασμάτων NMR, μέσω της μεθοδολογίας GIAO σε επίπεδο BLYP και βάση 6-311+G(2d,p) σε διαλύτη χλωροφόρμιο (IEFPCM = CHCI₃). Τα συναρτησιακά που χρησιμοποιήθηκαν είναι παραμετροποιημένα ως το άτομο που αφορά η φασματοσκοπία NMR. Συγκεκριμένα στη περίπτωση των φασμάτων πρωτονίου είναι το WPO4 ενώ στη περίπτωση των ατόμων άνθρακα το WCO4^[88,89,90]. Εξαιτίας διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών καθώς και αλληλεπιδράσεων σε κάθε διαμορφομερές τα άτομα σε αυτά δεν έχουν το ίδιο ηλεκτρονιακό περιβάλλον με αποτέλεσμα τα σήματα αποπροστασίας να διαφέρουν. Επιπροσθέτως στο διάλυμα συνυπάρχουν όλες οι διαμορφώσεις των ενώσεων. Γι αυτό και υπολογίστηκαν τα φάσματα NMR για κάθε διαμόρφωση και σύμφωνα με τη κατανομή Boltzmann ταυτοποιήθηκαν τα σήματα των ληφθέντων φασμάτων.



Εικόνα 50. Ο αριθμημένος συντακτικός τύπος της ένωσης $C_{18}H_{13}NS_2$.



Εικόνα 51. Ο αριθμημένος συντακτικός τύπος της ένωσης $C_{18}H_{13}NOS$.

4.3.2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ¹Η-NMR

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα φάσματα ¹Η-NMR των ενώσεων καθώς και η εστίαση στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Το φάσμα της ένωσης (**NpSBTHZ**) είναι :



Διάγραμμα 70. Το φάσμα ¹Η-ΝΜR της ένωσης (NpSBTHZ).



Ενώ το φάσμα της ένωσης (NpSBOX) είναι :

Διάγραμμα 71. Το φάσμα ¹Η-ΝΜR της ένωσης (NpSBOX).

4.3.2.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ¹³C-NMR

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα φάσματα ¹³C-NMR των ενώσεων καθώς και η εστίαση στην αρωματική περιοχή του φάσματος. Το φάσμα της ένωσης (**NpSBTHZ**) είναι :



Διάγραμμα 72. Το φάσμα ¹³C-NMR της ένωσης (NpSBTHZ) και η εστίαση στην αρωματική περιοχή.

Ενώ το φάσμα της ένωσης (NpSBOX) είναι :



Διάγραμμα 73. Το φάσμα ¹³C-NMR της ένωσης (**NpSBOX**) και η εστίαση στην αρωματική περιοχή.

4.3.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)

Η λήψη των φασμάτων έγινε με τη μέθοδο υψηλής ανάλυσης HRMS, θετικού ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό (ESI). Είναι μια μέθοδος ήπιου ιονισμού όπου τα μόρια δε << βομβαρδίζονται >> από ηλεκτρόνια αλλά από πρωτόνια φορμικού οξέος. Στα φάσματα MS η κορυφή με την μεγαλύτερη ένταση (βασική κορυφή) λαμβάνει αυθαίρετα τη τιμή 100%^[6] και λόγω της μεθόδου ESI θα πρέπει να αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν [M+H]⁺. Με βάση τα ισότοπα C-12, H-1, O-16, N-15 και S-32 προσδιορίστηκαν τα θεωρητικά μοριακά βάρη των ενώσεων.

Για την ένωση (**NpSBTHZ**) το μοριακό βάρος της είναι MB = 307,429 gr/mol, η κορυφή του μοριακού ιόντος αντιστοιχεί σε τιμή m/z = 307,0489, ενώ το πρωτονιομένο μοριακό ιόν [M+H]⁺ = 308,0563.



HRMS (ESI): m/z υπολογίστηκε για $C_{18}H_{14}NS_2 [M+H]^*$ = 308,0563. Βρέθηκε : 308,0562.

Διάγραμμα 74. Το φάσμα HRMS (ESI) της ένωσης (NpSBTHZ).

Evώ για την ένωση (**NpSBOX**) το μοριακό βάρος της είναι MB = 291,368 gr/mol, η κορυφή του μοριακού ιόντος αντιστοιχεί σε τιμή m/z = 291,0718, ενώ το πρωτονιομένο μοριακό ιόν $[M+H]^+$ = 292,0792.

HRMS (ESI): m/z υπολογίστηκε για C₁₈H₁₄ONS [M+H]⁺= 292,0792. Βρέθηκε : 292,0791.



Διάγραμμα 75. Το φάσμα HRMS (ESI) της ένωσης (NpSBOX).

4.3.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Με τη φασματοσκοπία (IR) η προσφερόμενη ενέργεια είναι χαμηλότερη από την απαιτούμενη για ηλεκτρονιακές διεγέρσεις αλλά διεγείρει τα μόρια σε ανώτερες δονητικές στάθμες. Με αυτή τη φασματοσκοπία αποκαλύπτονται οι μοριακές κινήσεις και κατά συνέπεια οι λειτουργικές ομάδες και οι δεσμοί που υπάρχουν^[6]. Απαραίτητη προϋπόθεση για να εμφανιστεί μια απορρόφηση στο (IR) είναι να μεταβάλλεται η διπολική ροπή (μ) του μορίου κατά την διέγερση - δόνηση. Για την λήψη των φασμάτων (IR), κόκκοι των υπό εξέταση ενώσεων αναμείχθηκαν καλά με βρωμιούχο κάλιο με σκοπό το σχηματισμό πυκνής παστίλιας (pellet). Στα παρακάτω φάσματα, περίπου στα 2360 cm⁻¹ εμφανίζεται μια ασθενής απορρόφηση που οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα διότι τα μείγματα δεν απαερώθηκαν. Το CO2 είναι γραμμικό μόριο και κανονικά δεν εμφανίζει διπολική ροπή, όμως σε κάποιες μη συμμετρικές δονήσεις μπορεί να μεταβληθεί η διπολική ροπή του. Παράλληλα μέσω υπολογισμών προσδιορίστηκαν τα θεωρητικά φάσματα (IR) με τη μεθοδολογία M06-2X / 6-31+G(d) για τις σταθερότερες διαμορφώσεις των ενώσεων. Οι κυματαριθμοί που εμφανίζονται οι δονήσεις στα φάσματα προσομοίωσης είναι συνήθως μεγαλύτεροί κατά 5 % - 10 % από τις τιμές που προσδιορίζονται πειραματικά. Επιπροσθέτως το γραφικό πρόγραμμα GaussView δίνει τη δυνατότητα αντιστοιχίας των θεωρητικών σημάτων με τις λειτουργικές ομάδες και τους δεσμούς των μορίων. Σύμφωνα με αυτό το πρόγραμμα παρατηρείται ότι μια οποιαδήποτε κορυφή στο φάσμα IR δεν αντιστοιχεί στη δόνηση ενός μόνο δεσμού αλλά συχνά αντιπροσωπεύει πολλούς δεσμούς που ταλαντεύονται. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα IR καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα προσομοίωσης, όπου μέσω σύγκρισης των θεωρητικών και πειραματικών φασμάτων καθώς και με βάση δεδομένων από τη βιβλιογραφία προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα.

Το φάσμα (IR) της ένωσης (NpSBTHZ) είναι :



Διάγραμμα 76. Το φάσμα IR της ένωσης (NpSBTHZ).

Το θεωρητικό φάσμα (IR)που υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία M06-2X / 6-31+G(d) για τη σταθερότερη διαμόρφωση είναι :



Διάγραμμα 77. Το θεωρητικό φάσμα (IR) της ένωσης (NpSBTHZ).

Οι κορυφές στα αριστερά του φάσματος στα 3060 cm⁻¹αφορούν σε δονήσεις τάσης (C – H) στους αρωματικούς δακτυλίους. Δύο πολύ ασθενείς κορυφές στα 2984 cm⁻¹ και 2924 cm⁻¹ αφορούν στου ίδιου τύπου δόνησης της μεθυλενομάδας. Η απορρόφηση στα 1459 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις τάσεις μεταξύ των αρωματικών ανθράκων. Ενώ η απορρόφηση στα 1424 cm⁻¹ αφορά τη δόνηση τάσης των ατόμων (C) και (N) στο δακτύλιο του θειαζολίου. Μία άλλη ισχυρή απορρόφηση εμφανίζεται στα 990 cm⁻¹ και οφείλεται στη τάση του δεσμού (C - S) στον ίδιο δακτύλιο. Κάποιες ασθενείς απορροφήσεις μεταξύ 990 – 1424 cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου των αρωματικών (C – H) ή της μεθυλενομάδας. Τέλος αντίστοιχες δονήσεις εκτός επιπέδου εμφανίζονται χαμηλότερα και είναι έντονες στα 800, 780, 754 και 724 cm⁻¹.

Το φάσμα (IR) της ένωσης (NpSBOX) είναι :



Διάγραμμα 78. Το φάσμα ΙR της ένωσης (NpSBOX).

Το θεωρητικό φάσμα (IR)που υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία M06-2X / 6-31+G(d) για τη σταθερότερη διαμόρφωση είναι :



Διάγραμμα 79. Το θεωρητικό φάσμα ΙR της ένωσης (NpSBOX).

Οι εξαιρετικά ασθενείς κορυφές στα αριστερά του φάσματος στα 3044 cm⁻¹ αφορούν σε δονήσεις τάσης των δεσμών **C** – **H** των αρωματικών ανθράκων, ενώ στα 2976 cm⁻¹ αφορούν στου ίδιου τύπου δόνησης της μεθυλενομάδας. Οι απορροφήσεις στα 1590 και 1500 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις τάσεις μεταξύ των αρωματικών ανθράκων. Ενώ η απορρόφηση στα 1449 cm⁻¹ αφορά τη δόνηση τάσης των ατόμων (**C**) και (**N**) στο δακτύλιο του οξαζολίου. Η τάση του δεσμού (**C** - **O**) στον ίδιο δακτύλιο εμφανίζεται στα 1127 cm⁻¹. Οι απορροφήσεις στα 1236 και 1212 cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου των αρωματικών (**C** - **H**) ή της μεθυλενομάδας. Τέλος αντίστοιχες δονήσεις εκτός επιπέδου εμφανίζονται χαμηλότερα και είναι έντονες στα 806, 776, 758, 738 και 724 cm⁻¹.

4.3.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Πρωταρχικό βήμα για τη διενέργεια ενός φωτοχημικού πειράματος είναι η λήψη του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους - ορατού (UV - vis).Η απορρόφηση (A) μετριέται από κατάλληλα φασματοφωτόμετρα τα οποία μετρούν την (Α) σαρώνοντας όλα τα μήκη κύματος (λ) της ακτινοβολίας στη περιοχή UV – vis. Έτσι προκύπτει το φάσμα απορρόφησης μιας ουσίας συναρτήσει των (λ) απορροφούμενης ακτινοβολίας. Επειδή όμως τα μεγέθη (Α) και (ε) λαμβάνουν πολύ υψηλές τιμές χρησιμοποιείται ο δεκαδικός λογάριθμος του μοριακού συντελεστής απορρόφησης (loge) συναρτήσει των (λ) έτσι ώστε να είναι εύχρηστα τα φάσματα (διαγράμματα) απορρόφησης. Οι διαλύτες που λαμβάνονται τα φάσματα δεν θα πρέπει να απορροφούν στις συχνότητες ακτινοβολίας που εκπέμπει το φασματοφωτόμετρο. Για το σκοπό αυτό πριν την έναρξη των μετρήσεων πραγματοποιείται τυφλή μέτρηση. Συνήθως η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει λ > 200 nm, διότι χαμηλότερα απορροφά το οξυγόνο^[11] όπου και απαιτούνται συνθήκες κενού. Επιπλέον θα πρέπει να είναι αδρανείς με τις υπό εξέταση ενώσεις ή με πιθανά ενδιάμεσα και προϊόντα από αντιδράσεις τους. Τέτοιοι πολικοί διαλύτες είναι η αιθανόλη, το ακετονιτρίλιο. Στη κατηγορία των μη πολικών διαλυτών αντί του ακριβού εξανίου, χρησιμοποιείται το κυκλοεξάνιο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της απορρόφησης των ενώσεων στους διαλύτες μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο καθώς και σε διάφορες συγκεντρώσεις έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης (ε). Για το σκοπό αυτό αρχικά παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των ενώσεων συγκεντρώσεως περίπου 10⁻³ M σε κάθε διαλύτη. Έπειτα τα διαλύματα αραιώνονται στη και σύμφωνα με το νόμο του Beer (**§2.1.3**) προσδιορίζονται οι συντελεστές απόσβεσης (ε) σε κάθε διαλύτη. Τέλος για τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης σε διαφορετικό διαλύτη κατασκευάστηκαν συγκριτικά διαγράμματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος των Lambert –Beer ισχύει δεν ισχύει για τιμές Α > 1,5 όπου πάει να ισχύει η γραμμικότητα και αυτό γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται σε πυκνότερο διάλυμα επηρεάζουν την απορρόφηση των μορίων. Επομένως οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στη κυψελίδα θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ικανοποιείται η παραπάνω συνθήκη.





Διάγραμμα 80. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ) σε μεθανόλη.



Διάγραμμα 81. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ) σε ακετονιτρίλιο.



Διάγραμμα 82. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ) σε κυκλοεξάνιο.

Τα φάσματα απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX) είναι :



Διάγραμμα 83. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX) σε μεθανόλη.



Διάγραμμα 84. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX) σε ακετονιτρίλιο.



Διάγραμμα 85. Φάσμα απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX) σε κυκλοεξάνιο.

4.3.6. ΣΥΝΟΨΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ένωση : 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (NpSBTHZ) :

στ: 77 – 80°C. Ασθενές κίτρινο στερεό

HRMS (ESI): m/zυπολογίστηκε για $C_{18}H_{14}NS_2$ [M+H]⁺= 308,0563. Βρέθηκε : 308,0562.

¹**H-NMR** (δ, CDCl₃, 500MHz) : 8.16 (1H, d, ³J = 8.4 Hz, H-18), 7.96 (1H, d, ³J = 8.15 Hz, H-12), 7.89 (1H, d, ³J = 8.1 Hz, H-4), 7.83 (1H, d, ³J = 8.3 Hz, H-15), 7.77 (1H, d, ³J = 8 Hz, H-14), 7.65 (1H, d, ³J = 7 Hz, H-7), 7.57 (1H, td, ³J = 7.4 Hz, H-17), 7.52 (1H, td, ³J = 7.8 Hz, H-16), 7.46 (1H, t, ³J = 7.3 Hz, H-13), 7.42 (1H, t, ³J = 7.7 Hz, H-5), 7.32 (1H, td, ³J = 7.7 Hz, H-6), 5.12 (2H, td, H-10).

¹³**C-NMR** (δ, CDCl₃, 62.89 MHz) : 166.66 (C-2), 153.17 (C-9), 135.24 (C-8), 133.91 (C-20), 131.51 (C-11), 131.34 (C-19), 128.93 (C-12), 128.9 (C-15), 128.12 (C-14), 126.57 (C-5), 126.01 (C-17), 126.03 (C-16), 125.39 (C-18), 124.34 (C-13), 123.63 (C-6), 121.5 (C-7), 121.04 (C-4), 35.64 (C-10).

IR (KBr, pellet) cm⁻¹ : 3060 (w, C-H, Ar), 2984, 2924 (w, C-H), 1459 (s, C-C, Ar), 1424 (s, C-N, Ar), 1424-990 (w, C-H), 990 (s, C-S, Ar), 800, 780, 754, 724 (s, C-H).

UV – **vis** (λ_{max}) nm : 228, 292, 303.

Ένωση : 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX) :

στ = 95 – 97°C. Υποκίτρινο διαφανές κρυσταλλικό στερεό.

HRMS (ESI): m/z υπολογίστηκε για C₁₈H₁₄ONS [M+H]⁺= 292,0792. Βρέθηκε : 292,0791.

¹**H-NMR** (δ, CDCl₃, 500MHz) : 8.15 (1H, d, ³J = 8.4 Hz, H-18), 7.9 (1H, d, ³J = 8.1 Hz, H-15), 7.84 (1H, d, ³J = 8.3 Hz, H-14), 7.68 (1H, d, ³J = 7.8 Hz, H-12), 7.66 (1H, d, ³J = 6.9 Hz, H-17), 7.58 (1H, t, ³J = 7.4 Hz, H-4), 7.53 (1H, t, ³J = 7.2 Hz, H-16), 7.46 (1H, d, ³J = 8.4 Hz, H-13), 7.43 (1H, t, ³J = 7.7 Hz, H-7), 7.32 (1H, t, ³J = 7.4 Hz, H-5), 7.27 (1H, t, ³J = 7.2 Hz, H-6), 5.08 (2H, s, H-10).

¹³**C-NMR** (δ, CDCl₃, 62.89 MHz) : 164.71 (C-2), 151.85 (C-8), 141.91 (C-9), 133.90 (C-20), 131.41 (C-11), 130.9 (C-19), 129.09 (C-15), 128.92 (C-14), 128.13 (C-12), 126.65 (C-17), 126.06 (C-16), 125.37 (C-18), 124.31 (C-13), 123.95 (C-5), 123.48 (C-6), 118.44 (C-4), 109.92 (C-7), 34.61 (C-10).

IR (KBr, pellet) cm⁻¹ : 3044 (w, C-H, Ar), 2976(w, C-H), 1590, 1500 (m, C-C, Ar), 1449 (s, C-N, Ar), 1212, 1236 (m, C-H, Ar), 1127 (s, C-O, Ar), 806, 776, 758, 738, 724 (s, C-H).

UV – vis (λ_{max}) nm : 228, 249, 283, 290.

4.4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Για τη φασματοσκοπία φθορισμού εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία μέτρησης με τη φασματοσκοπία απορρόφησης που περιγράφηκε παραπάνω. Τα φάσματα φθορισμού λήφθηκαν στους διαλύτες ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο. Η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν είναι αρκετή να διεγείρει ηλεκτρόνια των χρησιμοποιούμενων διαλυτών. Παρόλο αυτά τα μόρια του διαλύτη μπορεί να διεγερθούν σε ανώτερες στάθμες της βασικής τους κατάστασης. Η αποδιέγερση μέσω εκπομπής ακτινοβολίας μπορεί να πραγματοποιηθεί στο ίδιο μήκος κύματος με αυτό της εκπομπής (σκέδαση Rayleigh) ή σε διαφορετικό (σκέδαση Raman^[91]). Η σκέδαση σε υψηλότερα μήκη (Stokes) του μήκους κύματος διέγερσης εμφανίζεται στην ίδια περιοχή που ενδέχεται να φθορίζει οι εξεταζόμενες ενώσεις. Για αυτό και θα πρέπει να αφαιρείται η σκέδαση Raman του διαλύτη από τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιείται λήψη τυφλών μετρήσεων ή πρέπει να χρησιμοποιηθεί κατάλληλο μήκος κύματος ακτινοβολίας έτσι ώστε να μην εμφανίζεται η σκέδαση Raman στη περιοχή φθορισμού^[92]. Παρακάτω παρουσιάζονται τυφλές μετρήσεις για τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες. Πρέπει να σημειωθεί ότι για κάθε διαλύτη χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό όργανο, για αυτό και οι κλίμακες των εντάσεων διαφέρουν.



Διάγραμμα 86. Η σκέδαση Raman του κυκλοεξανίου σε διέγερση στα 292 nm.



Διάγραμμα 87. Η σκέδαση Raman του ακετονιτριλίου σε διέγερση στα 229 nm.

Έπειτα παρατίθενται τα φάσματα φθορισμού των ενώσεων. Σε ορισμένα έχει αφαιρεθεί η τυφλή μέτρηση για την εκπομπή Raman του διαλύτη. Σε διαλύτη κυκλοεξάνιο το φάσμα φθορισμού της ένωσης (**NpSBTHZ**) είναι :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 88. Φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBTHZ) σε κυκλοεξάνιο.

Ενώ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο το φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBTHZ) είναι :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 89. Φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBTHZ) σε ακετονιτρίλιο.

Το φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBOX) σε διαλύτη κυκλοεξάνιο είναι :



Διάγραμμα 90. Φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBOX) σε κυκλοεξάνιο.

Ενώ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο το φάσμα της ένωσης (NpSBOX) είναι :



Διάγραμμα 91. Φάσμα φθορισμού της ένωσης (NpSBOX) σε ακετονιτρίλιο.

Συγκρίνοντας τα φάσματα φθορισμού των ενώσεων με τη σκέδαση Raman των διαλυτών προκύπτει ότι ο φθορισμός των ενώσεων είναι μηδαμινός στα όρια του πειραματικού σφάλματος των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν.

Έπειτα παραθέτονται διαγράμματα που εμπεριέχουν τα φάσματα απορρόφησης, διέγερσης και φθορισμού για τη κάθε ένωση. Το φάσμα διέγερσης (excitation) είναι η γραφική παράσταση της ένταση του φθορισμού στο μήκος κύματος λ_{FMAX} (μέγιστης εκπομπής) συναρτήσει των (λ) που απορροφά (διεγείρεται) η ένωση. Το φάσμα διέγερσης ομοιάζει με το φάσμα απορρόφησης διότι η εκπομπή φθορισμού είναι ανάλογη των φωτονίων που απορροφούνται κατά τη διέγερση. Έτσι το συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων της ένωσης (**NpSBTHZ**) σε διαλύτη κυκλοεξάνιο είναι :



Διάγραμμα 92. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBTHZ) σε κυκλοεξάνιο.

Ενώ σε διαλύτη σε διαλύτη ακετονιτρίλιο είναι :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο

Διάγραμμα 93. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBTH) σε ακετονιτρίλιο.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων της ένωσης (NpSBOX) σε διαλύτη κυκλοεξάνιο :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Ενώ σε διαλύτη σε διαλύτη ακετονιτρίλιο είναι :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 95. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBOX) σε ακετονιτρίλιο

Διάγραμμα 94. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων εκπομπής της ένωσης (NpSBOX) σε κυκλοεξάνιο.

4.5. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.5.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)

Στερεά δείγματα των ενώσεων τα οποία έχουν προετοιμαστεί για τη λήψη φάσματος (IR) ακτινοβολήθηκαν σε διάφορους χρόνους και παράλληλα λήφθηκαν τα φάσματα (IR) για αυτές τις περιόδους ακτινοβόλησης. Κατά την ακτινοβόληση των ενώσεων καταστρέφεται η αρχική ένωση και σχηματίζονται νέοι δεσμοί, γεγονός που διαπιστώνεται με τη ελάττωση της έντασης ορισμένων κορυφών και το σχηματισμό νέων. Μέσω ολοκλήρωσης των περιοχών (εμβαδού) που οφείλονται στους χρόνους ακτινοβόλησης και οριοθετούνται από ισοσβεστικά σημεία (σημεία τομής των φασμάτων που αντιστοιχούν σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης), προσδιορίζετε ο χρόνος ζωής αυτών των κορυφών δηλαδή των λειτουργικών ομάδων ή των δεσμών που αντιστοιχούν. Ως **χρόνος ζωής (τ)** ορίζεται ο χρόνος όπου η μετρούμενη ποσότητα (Α) είναι ίση με το e⁻¹ της αρχικής ποσότητας (Α₀).

$$[A] = \frac{[A_0]}{e}$$

Εξίσωση 48. Ο ορισμός του χρόνου ζωής.

Αυτά τα εμβαδά είναι εκθετική συνάρτηση του χρόνου και η εξίσωση προσδιορίζεται με τη εκθετική συνάρτηση μέσω του προγράμματος Origin pro 9. Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα (IR) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης καθώς και οι χρόνοι ζωής διάφορων ζωνών απορρόφησης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα (IR) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι στα διαγράμματα με κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι κορυφές που καταστρέφονται ενώ με μπλε αυτές που σχηματίζονται. Έτσι για την ένωση (**NpSBTHZ**) τα πειραματικά αποτελέσματα είναι :



Διάγραμμα 96. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

Κορυφές		Καταστρέ	Σχηματ	ίζονται		
v (cm⁻¹)	754	780	990	1424	1215	1372
τ (s)	21,05	32,44	14,27	43 <i>,</i> 85	47,25	44,77

Πίνακας 36. Οι χρόνοι ζωής των κορυφών του φάσματος (IR) της ένωσης (NpSBTHZ).

Ενώ τα πειραματικά αποτελέσματα της ένωσης (NpSBOX) είναι :





Διάγραμμα 97. Φάσματα (IR) της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

				Καταστρέφονται				Σχηματίζονται			
v (cm⁻¹)	738	758	776	806	1127	1212	1236	1500	1449	1396	1484
τ (s)	117,73	55,78	63,53	35,2	37,98	64,77	29,32	50,34	36,36	53,58	56 <i>,</i> 59

Πίνακας 37. Οι χρόνοι ζωής των κορυφών του φάσματος (IR) της ένωσης (NpSBOX).

4.5.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (UV - vis)

Για τη πραγματοποίηση του πειράματος στη πηγή ακτινοβολίας τοποθετήθηκαν δύο φίλτρα μειώσεως της έντασης 30 και 50 %. Επομένως μόνο το 15 % της έντασης της πηγής επίδρασε στα δείγματα. Οι ακτινοβολήσεις έγιναν στους διαλύτες μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι με την αυξανόμενη επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας οι αρχικές ενώσεις όλο και περισσότερο καταστρέφονται. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μεγαλύτερη ελάττωση των αρχικών ζωνών απορρόφησης με τη πάροδο του χρόνου. Επιπροσθέτως είναι προφανές ότι σχηματίζονται νέες ενώσεις λόγω της εμφάνισης νέων σημάτων στα φάσματα. Το φάσμα απορρόφησης που λαμβάνεται σε κάθε περίπτωση οφείλεται στις απορροφήσεις όλων των ουσιών (αντιδρών και προϊόντα) που υπάρχουν στο διάλυμα. Στη περίπτωση ενός διαλύματος όπου υπάρχουν περισσότερα απορροφούντα είδη, η ολική απορρόφηση (Α) είναι το άθροισμα των επιμέρους ανεξάρτητων απορροφούντων ειδών (i), σύμφωνα με τον νόμο του Beer :

$$A = l \sum_{i} \varepsilon_i c_i$$

Εξίσωση 61. Η απορρόφηση που εμφανίζει ένα διάλυμα είναι η συνισταμένη των απορροφήσεων των συστατικών του.

Στη περίπτωση όμως των χημικών αντιδράσεων όπως στο διεξαγόμενο πείραμα, η (Α) να μην είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ειδών ιδίως εάν απορροφούν σε ίδιο μήκος κύματος^[5]. Τέλος επειδή τα δείγματα δεν απαερώθηκαν έχει διαπιστωθεί ο σχηματισμός της 1-ναφθαλδεΰδης που οφείλεται στην επίδραση του οξυγόνου στη ρίζα του 1μεθυλοναφθαλενίου. Τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης και διαλύτες παρουσιάζονται παρακάτω.

Τα φάσματα απορρόφησης της ένωσης (NpSBTHZ),

α) σε διαλύτη μεθανόλη :



Διάγραμμα 98. Φάσματα (UV - vis) σε μεθανόλη της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

β) σε διαλύτη ακετονιτρίλιο :



Διάγραμμα 99. Φάσματα (UV - vis) σε ακετονιτρίλιο της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.



γ) και σε διαλύτη κυκλοεξάνιο :

Διάγραμμα 100. Φάσματα (UV - vis) σε κυκλοεξάνιο της ένωσης (NpSBTHZ) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

Τα φάσματα απορρόφησης της ένωσης (NpSBOX),

α) σε διαλύτη μεθανόλη :



2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο

Διάγραμμα 101. Φάσματα (UV - vis) σε μεθανόλη της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.



β) σε διαλύτη ακετονιτρίλιο :

Διάγραμμα 102. Φάσματα (UV - vis) σε ακετονιτρίλιο της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.
γ) και σε διαλύτη κυκλοεξάνιο :



Διάγραμμα 103. Φάσματα (UV - vis) σε κυκλοεξάνιο της ένωσης (NpSBOX) σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

4.5.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC) ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ (UV – vis)

Για τη πραγματοποίηση της HPLC απαιτείται οι υπό εξέταση ενώσεις να έχουν συγκέντρωση 0,1 mg σε 1mL διαλύματος. Πριν την έναρξη των ακτινοβολήσεων ελέγχεται η καθαρότητα του δείγματος που αποδεικνύεται με την ύπαρξη ενός μόνο σήματος (κορυφής). Αντιθέτως η ύπαρξη περισσότερων κορυφών σημαίνει και τη παρουσία προσμείξεων. Έπειτα σε ειδική κυψελίδα με λαιμό στο άνω μέρος γίνεται απαέρωση (bubbling) του διαλύματος με το αδρανές αέριο αργό για 5 λεπτά, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από τη κυψελίδα. Εν συνεχεία ίδιο διάλυμα ακτινοβολείται σε διάφορους χρόνους, μετά από κάθε ακτινοβόληση συλλέγεται δείγμα του και ακολουθεί απαέρωση πριν από κάθε ακτινοβόληση. Τα συλλεγόμενα ακτινοβολημένα δείγματα σε διάφορους χρόνος φυλάσσονται σε ψυγείο και την επομένη μελετήθηκαν μέσω της HPLC. Σκοπός είναι ανίχνευση των προϊόντων της ακτινοβόλησης για αυτό και χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα των πιθανών προϊόντων. Αυτές οι ενώσεις είτε υπάρχουν έτοιμες στο εμπόριο είτε έχουν συντεθεί στο εργαστήριο. Για τη διενέργεια της HPLC ορίστηκε χρόνος ανάλυσης 20 λεπτά ενώ η ταχύτητα ροής ορίστηκε στο 1 ml / λεπτό. Ως διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε στη στήλη ήταν το ακετονιτρίλιο (ισοκρατικό σύστημα). Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση της ένωσης (NpSBTHZ).

Στις διεξαγόμενες συνθήκες της HPLC, η ένωση (**NpSBTHZ**) έχει χρόνο κατακράτησης τ_κ = 170 sec. Το φάσμα απορρόφησης σε αυτό το χρόνο είναι αυτό της ένωσης (**NpSBTHZ**).



Διάγραμμα 49. Χρωματογραφήματα και φάσματα (UV -vis) της ένωσης (NpSBTHZ).

Στα ακτινοβολημένα δείγματα προέκυψαν τρείς κύριοι χρόνοι κατακράτησης (τ_κ) στα 125 s, 145 s και 170 s. Ο τελευταίος όπως προαναφέρθηκε οφείλεται στην (**NpSBTHZ**) και με τη πάροδο της ακτινοβόλησης ελαττώνεται η ένταση του ενώ στους δύο πρώτους, που οφείλονται σε πιθανά προϊόντα αυξάνεται. Στο χρόνο έκλουσης του (**NpSBTHZ**) εμφανίζονται κάποιες ασθενείς απορροφήσεις στα 325 nm, ενώ αυτές που οφείλονται στο (**NpSBTHZ**) είναι εξασθενημένες.



ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝρSBTΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΜeCN

Διάγραμμα 104. Χρωματογραφήματα ακτινοβολημένων δειγμάτων της ένωσης (NpSBTHZ).

Έπειτα έγινε επανάληψη των ακτινοβολήσεων της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία 1,4κυκλοεξαδιενίου σε αναλογία (NpSBTHZ) / $C_6H_8 = 1/1$. Σε αυτό το σύστημα χρωματογραφίας εμφανίζονται σήματα στους ίδιους χρόνους κατακράτησης με αυτά στη προηγούμενή HPLC όπου δεν προστέθηκε η αλλυλική ένωση. Επομένως και στις δύο περιπτώσεις προσδιορίστηκαν τα ίδια προϊόντα ακτινοβόλησης.



ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝρSBTΗ / C6H8 ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΜeCN

Το σήμα στα 125 sec οφείλεται στο 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλο (**2-SBTHZ**). Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από την ταύτιση τόσο του χρόνου έκλουσης όσο και του φάσματος απορρόφησης των ακτινοβολημένων δειγμάτων με το πρότυπο δείγμα.



2-μερκαπτοβενζοθειαζόλο (2-SBTHZ)

Διάγραμμα 106. Χρωματογραφήματα και φάσματα (UV -vis) της ένωσης (2-SBTHZ).

Διάγραμμα 105. Χρωματογραφήματα ακτινοβολημένων δειγμάτων της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία 1,4-κυκλοεξαδιενίου.

Σε χρόνο κατακράτησης τ_κ = 145 sec εμφανίζονται δύο κύριες απορροφήσεις, η εντονότερη στα 223 nm και μια στα 325 nm. Επίσης φαίνονται κάποιες ασθενείς απορροφήσεις στη περιοχή των 285 nm.



Διάγραμμα 107. Χρωματογράφημα και φάσμα (UV -vis) σε τ_κ = 145 sec.

Οι απορροφήσεις στα 223 nm και στα 285 nm είναι χαρακτηριστικές του 1μεθυλοναφθαλενίου^[58] καθώς σε αυτό το χρόνο εκλούεται το πρότυπο διάλυμα αυτού. Επιπλέον το φάσμα απορρόφησης του διμερούς του 1-μεθυλοναφθαλενίου^[58] είναι όμοιο με αυτό του 1-μεθυλοναφθαλενίου. Δεν μπορεί να ειπωθεί ότι σε αυτό το χρόνο εκλούστηκε μία μόνο ουσία από αυτές τις δύο λόγω της εμφάνισης απορρόφησης στα 325 nm. Επιπροσθέτως επειδή οι χρόνοι κατακράτησης των δύο προϊόντων δεν διαφέρουν αρκετά, είναι πιθανή η επικάλυψη των σημάτων όπως φαίνεται στα διαγράμματα **104** και **105**. Έτσι σε t_k =145 sec, όπου εκλούεται το 1-μέθυλοναφθαλένιο, η απορρόφηση στα 325 nm δεν έχει την ισχυρή ένταση που εμφανίζει σε t_k =125 sec.



1-μεθυλοναφθαλένιο

Διάγραμμα 52. Χρωματογράφημα και φάσματα (UV -vis) του 1-μεθυλοναφθαλενίου.

Τέλος δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των διμερών του 1-μεθυλοναφθαλενίου ή του (2-SBTHZ) των οποίων τα πρότυπα δείγματα εκλούονται σε χρόνο περίπου 178 και 190 sec.



διμερές του 1-μεθυλοναφθαλενίου

Διάγραμμα 108. Χρωματογράφημα και φάσματα (UV -vis) του διμερούς του 1-μεθυλοναφθαλενίου.



διμερές του (2-SBTHZ)

Διάγραμμα 109. Χρωματογράφημα και φάσματα (UV -vis) του διμερούς του διμερούς του (2-SBTHZ).

4.5.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ¹Η-NMR

Για τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος δείγματα των υπό εξέταση ενώσεων σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (**CDCl**₃), τα οποία έχουν προετοιμαστεί για τη λήψη φάσματος NMR, ακτινοβολούνται σε διάφορους χρόνους και έπειτα μετρούνται φασματοσκοπικά. Σε όσες περιπτώσεις αφαιρέθηκε από τα δείγματα ο ατμοσφαιρικός αέρας, η απαέρωση πραγματοποιήθηκε με αέριο αργό υψηλής καθαρότητας. Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ¹H-NMR ενός πιθανού προϊόντος της ακτινοβόλησης του 1-μεθυλοναφθαλενίου.



Διάγραμμα 53. Φάσμα ¹H-NMR του 1-μεθυλοναφθαλενίου σε $CDCI_3$.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα ¹Η-NMR που προέκυψαν από αυτές τις ακτινοβολήσεις.

4.5.4.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (NpSBTHZ)



Α) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία οξυγόνου :

B) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBTHZ) / C₆H₈ (1/5) απουσία οξυγόνου :



Διάγραμμα 56. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης του (NPSBTHZ) παρουσία C₆H₈ κάτω υπό (Ar).

Διάγραμμα 54. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (NpSBTHZ) παρουσία Ο₂.

4.5.4.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ (NpSBOX)



Α) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBOX) / C_6H_8 (1/1) παρουσία οξυγόνου :

B) Ακτινοβόληση 10 λεπτών της ένωσης (NpSBOX) παρουσία οξυγόνου και απουσία C₆H₈:



Διάγραμμα 60. Φάσμα ¹Η-ΝΜR μετά από ακτινοβόληση 10 λεπτών της ένωσης (**NpSBOX**) παρουσία Ο₂.

Διάγραμμα 58. Φάσματα ¹H-NMR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (NpSBOX) παρουσία C₆H₆ και O₂.

Γ) Ακτινοβόληση της ένωσης (NpSBOX) / C₆H₈ (1/1,64) απουσία ατμοσφαιρικού αέρα :



Διάγραμμα 61. Φάσματα ¹Η-ΝΜR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης της ένωσης (NpSBOX) παρουσία C₆H₈ κάτω υπό (Ar).

4.6. ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

4.6.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας απαιτείται η απομάκρυνση από το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (ΜΜΑ) ουσιών που δρουν ως σταθεροποιητές αυτού, εμποδίζοντας το πολυμερισμό του. Για τον καθαρισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα γίνεται εκχύλιση με υδατικό διάλυμα 5% καυστικού καλίου (ΚΟΗ) αφού αρχικά αναδευτεί το μείγμα και έπειτα της εκχύλισης επιτελείται ξήρανση της οργανικής φάσης με θειικό νάτριο. Εν συνεχεία πραγματοποιείται απόσταξη του ΜΜΑ υπό κενό. Η εφαρμογή κενού αποσκοπεί στη σημαντική ελάττωση του σημείου ζέσεως του ΜΜΑ από τους 101 °C διότι απουσία σταθεροποιητή σε αυτή τη θερμοκρασία είναι δυνατή η πραγματοποίηση της αντίδρασης πολυμερισμού. Τέλος το απόσταγμα φυλάσσεται υπό την παρουσία μοριακών κοσκίνων για την απομάκρυνση της υγρασίας και υφίσταται απαέρωση υπό αργό. Επιπροσθέτως χρησιμοποιήθηκαν πτυχωτοί ηθμοί για τη ζύγιση του σχηματιζόμενου πολυμερούς σε διάφορους χρόνους και θερμοκρασίες. Πρέπει να αναφερθεί ότι η μάζα των ηθμών και του σχηματιζόμενου πολυμερούς προσδιορίστηκαν σε ξηρή (απουσία υγρασίας) κατάσταση. Επιπροσθέτως χρησιμοποιήθηκε ένα υδατόλουτρο στο οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα η θερμοκρασία μέσω θερμοστάτη για την εκτέλεση των πειραμάτων σε διάφορες (σταθερές) θερμοκρασίες. Τέλος απαραίτητα ήταν ένα χρονόμετρο για την καταγραφή των χρόνων έκθεσης των δειγμάτων στην ακτινοβολία. Για την εκτέλεση του πειράματος αρχικά απαιτούνται πρότυπα διαλύματα του εκάστοτε φωτοεκκινητή σε

μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (ΜΜΑ) συγκεντρώσεως 0,005 Μ. Για την εκτέλεση του πειράματος λαμβάνονται δείγματα των 3 ml από τα πρότυπα διαλύματα φωτοεκκινητών, σε φιαλίδια με βιδωτό πώμα και γίνεται απαέρωση (bubbling) με αργό για 5 λεπτά έτσι ώστε να απομακρυνθεί το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Εν συνεχεία τα δείγματα ακτινοβολούνται σε διάφορους χρόνους και θερμοκρασίες υπό μαγνητική ανάδευση. Κάθε διαδικασία πολυμερισμού πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία. Μετά το πέρας της ακτινοβόλησης το σχηματιζόμενο πολυμερές βρίσκεται διαλελυμένο στον ΜΜΑ γι αυτό και τα δείγματα αποχύνονται σε ψυχρή μεθανόλη η οποία αποτελεί κακό διαλύτη για το πολυμερές με αποτέλεσμα τη καταβύθισή του. Επιπροσθέτως χρησιμοποιούνται και υπέρηχοι για τη συρρίκνωση του πολυμερούς. Έπειτα αφήνεται το πολυμερές στη MeOH για αρκετό χρόνο και έπειτα γίνεται διήθηση στους κατάλληλους προζυγισμένους ηθμούς. Τέλος οι ηθμοί (και το πολυμερές) αφήνονται να ξεραθούν και έπειτα τοποθετούνται στο πυριαντήριο για απομάκρυνση της υγρασίας καθώς και ιχνών διαλυτών. Μετά από 4 ημέρες ζυγίστηκαν για το προσδιορισμό της μάζας του πολυμερούς. Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων πολυμερισμού διενεργήθηκαν δύο τυφλά πειράματα από την εκτέλεση των οποίων, δε παρατηρήθηκε ο σχηματισμός παραπροϊόντων τα οποία ενδεχομένως θα δρούσαν παρεμποδίστηκα ή συμπληρωματικά στο προτεινόμενο μηχανισμό ή τη κινητική του φωτοπολυμερισμού. Για το πρώτο τυφλό πειράματα, ένα δείγμα έτοιμο προς ακτινοβόληση, τοποθετείτε μακριά από κάθε πηγή ακτινοβολίας. Για το δεύτερο τυφλό πείραμα, ακτινοβολείται δείγμα του μονομερούς απουσία εκκινητή. Μετά από χρονικό διάστημα 40 λεπτών και στις δύο τυφλές μετρήσεις, δε παρατηρήθηκε σχηματισμός πολυμερούς.

4.6.2. ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα πειραματικά αποτελέσματα των διαδικασιών πολυμερισμού με τη χρήση δύο διαφορετικών εκκινητών συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες. Για τον φωτοεκκινητή : 2- ((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]θειαζόλιο (**NpSBTHZ**) :

	Μάζα πολυμερούς				Βαθμός πολυμερισμού			
	m _p (mg)				%			
Θερμοκρασία/	22°C	30°C	40°C	50°C	22°C	30°C	40°C	50°C
Χρόνος (sec)								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	6,3		1,5	5,2	0,22398		0,05333	0,18487
150			17,7	30 <i>,</i> 4			0,62927	1,08077
300	30,6	50,9	69,7	123,1	1,08788	1 <i>,</i> 80958	2,47796	4,37642
450			106,5	136,7			3,78626	4,85993
600	77,3		120,2	216,5	2,74815		4,27332	7,69696
900	109,6	123,7	193,4	280,1	3,89647	4,39775	6,87571	9,95805
1.200	153,2	168,4	277,8		5 <i>,</i> 44653	5 <i>,</i> 98692	9 <i>,</i> 87628	
1.500		189,7				6,74417		
1.800	197,9				7,03569			

Πινάκας 38. Πειραματικά αποτελέσματα του φωτοπολυμερισμού με τον φωτοεκκινητή (NpSBTHZ).

	Μάζα πολυμερούς				Βαθμός πολυμερισμού			
	m₀ (mg)				%			
Θερμοκρασία/	22°C	30°C	40°C	50°C	22°C	30°C	40°C	50°C
Χρόνος (sec)								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60			0,2	2,7			0,00711	0,09599
150		12,4		15 <i>,</i> 5		0,44084		0,55105
300	15,2	28 <i>,</i> 8		36 <i>,</i> 5	0,54039	1,02389		1,29764
450			41,8	77,2			1,48606	2,7446
600		62	73 <i>,</i> 6	114,2		2,20421	2,61661	4,06001
900	97,5			155,1	3,4663			5,51408
1.200	115,8	129,6			4,11689	4,60751		
1.500			197,2				7,01081	
1.800		205,4				7,30233		

Για τον φωτοεκκινητή : 2-((ναφθαλενο-1-υλομεθυλο)θειο)βενζο[d]οξαζόλιο (NpSBOX) :

Πινάκας 39. Πειραματικά αποτελέσματα του φωτοπολυμερισμού με τον φωτοεκκινητή (NpSBOX).

4.6.3. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΟΥ ΜΑΖΙΚΟΥ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΜΑ

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο **3.7.6.** ο νόμος ταχύτητας για τα διεξαγόμενα πειράματα φωτοπολυμερισμού είναι :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M] \Rightarrow \int_{C_0}^{C_t} -\frac{d[c]}{[c]} = \int_0^t K dt \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_t} = Kt$$

Εξίσωση 59. Η ολοκληρωτική μέθοδος ως προς τη κινητική πρώτης τάξης.

Όπου (C₀) και (C_t) οι συγκεντρώσεις του MMA στην αρχή και τη χρονική στιγμή (t) αντίστοιχα. Η (C_t) αφορά δηλαδή τη ποσότητα MMA που δεν έχει αντιδράσει. Επειδή τα μόρια MMA που πολυμερίζονται απομακρύνονται από την υγρή του φάση οπότε όγκος του MMA είναι σταθερός και κατά συνέπεια ο λόγος των συγκεντρώσεων (C₀ / C_t) ισούται με το λόγο των αντίστοιχων μαζών MMA (w₀ / w_t).

$$\frac{w_0}{w_t} = \frac{C_0}{C_t} \Rightarrow \ln \frac{w_0}{w_t} = \ln \frac{C_0}{C_t} = y$$

Εξίσωση 62. Η εξαρτημένη μεταβλητή (y) της ολοκληρωτικής μεθόδου.

Η παράμετρος (w_t) προσδιορίζεται από τη παρακάτω διαφορά, όπου (w_p) η προσδιοριζόμενη σταθμικά μάζα του σχηματιζόμενου πολυμερούς τη χρονική στιγμή (t).

$$w_t = w_0 - w_p$$

Εξίσωση 63. Ο τύπος του (W_t).

Από τα πειραματικά δεδομένα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η γραφική παράσταση του φυσικού λογάριθμος (In) του **λόγου** (y) της αρχικής μάζας MMA (w₀) προς τη μάζα MMA που δεν έχει αντιδράσει τη χρονική στιγμή t (w_t) συναρτήσει του χρόνου είναι ευθεία. Επομένως το ίδιο ισχύει και για τον αντίστοιχο λόγο των συγκεντρώσεων.

Η θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου ελήφθησαν οι ποσότητες MMA ήταν 25 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία η πυκνότητα του MMA είναι d = 0,9376 gr/mL (d =m/v) άρα η αρχική μάζα του MMA σε 3 mL αυτού, στα δείγματα είναι w_0 = 2,8128 gr και γνωρίζοντας ότι MB_{MMA} = 100,121 gr/mol η αρχική συγκέντρωση του C₀ δίνεται :

$$C_0 = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m_0}{MB}}{V} = \frac{d}{MB} = 9,365 \text{ M}$$
 25 °C

Εξίσωση 64. Η σταθερή συγκέντρωση ΜΜΑ.

Η συγκέντρωση του ΜΜΑ διατηρείται σταθερή και είναι η (C₀) διότι ο ΜΜΑ είναι η επικρατούσα υγρή φάση στο **μαζικό φωτοπολυμερισμό**. Τα αντιδρώντα μόρια ΜΜΑ απομακρύνονται από την υγρή του φάση οπότε η συγκέντρωση του παραμένει αμετάβλητη. Επιπροσθέτως η (C₀) μεταβάλλεται ασήμαντα (ασήμαντη μεταβολή στη πυκνότητα) στις θερμοκρασίας που διενεργήθηκαν οι φωτοπολυμερισμοί. Για το προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας πολυμερισμού (**K**) πρώτης τάξεως κατασκευάστηκαν διαγράμματα γ – t. Για τη δημιουργία γραμμικής γραφικής παράστασης (λόγω πρώτης τάξεως κινητικής) μέσω των σημείων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ελάχιστων τετραγώνων. Επίσης οι γραφικές παραστάσεις ορίστηκαν να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Επομένως η κλίση των γραφικών παραστάσεων δίνει τη σταθερά ταχύτητας του πολυμερισμού. Για την εύρεση της ταχύτητας πολυμερισμού αυ χραφικάς παραστάσεων διαρράμματα να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Επομένως η κλίση των γραφικών παραστάσεων δίνει τη σταθερά ταχύτητας του πολυμερισμού. Για την εύρεση της ταχύτητας πολυμερισμού και σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο **3.7.6.** χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του ΜΜΑ μεταβάλλεται ασήμαντα στις θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι πολυμερισμού.

ταχύτητα πολυμερισμού $(R_p) = KC_0$

Τέλος με βάση τις προσδιοριζόμενες σταθερές ταχύτητας για κάθε θερμοκρασία, κατασκευάστηκε διάγραμμα του φυσικού λογάριθμου της σταθεράς ταχύτητας συνάρτηση του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας (InK) – 1/Τ σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης (Ε_α) από τη κλίση της γραφικής παράστασης. Επιπροσθέτως από τη τομή της ίδιας γραφικής παράστασης στον άξονα των (y) προσδιορίζεται ο εντροπικός παράγοντας συχνότητας (A). Σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, από τη κλίση των γραφικών παραστάσεων (InK – 1/T) προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης.

Εξίσωση 60. Η τύπος της ταχύτητας πολυμερισμού.

4.6.4. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σε όλες τις περιπτώσεις διαγραμμάτων, για τη δημιουργία γραμμικών γραφικών παραστάσεων (λόγω πρώτης τάξεως κινητικής) μέσω των σημείων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ελάχιστων τετραγώνων. Για συγκριτικούς λόγους παρατίθεται το διάγραμμα της μάζας του σχηματιζόμενου πολυμερούς (gr) συναρτήσει του χρόνου (λεπτά).



Διάγραμμα 110. Η μάζα του σχηματιζόμενου πολυμερούς συναρτήσει του χρόνου σε διάφορες θερμοκρασίες.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι δύο ενώσεις που εξετάστηκαν αποτελούνται από δύο αρωματικές ομάδες που συνδέονται με τρείς απλούς δεσμούς οι οποίοι μπορούν να περιστραφούν με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων διαμορφομερών. Οι διαμορφώσεις, οι ενέργειες και η κατανομή Boltzmann προσδιορίστηκαν μέσω θεωρητικών υπολογισμών. Από τη διαμορφωτική μελέτη των ενώσεων προέκυψε ότι οι σταθερότερες διαμορφώσεις είναι αυτές στις οποίες αναπτύσσονται ευνοϊκές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (μεταξύ αντίθετων μερικών φορτίων). Η μελέτη των ενώσεων με κρυσταλλογραφία επιπροσθέτως επιβεβαίωσε την ύπαρξη αυτών των ενδομοριακών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Έπειτα διερευνώντας τη φωτοφυσική αυτών των διχρωμοφορικών ενώσεων προέκυψε ότι απορροφούν στη περιοχή 200 - 320 nm καθώς και οι απορροφήσεις τους καθορίζονται από αυτές των επιμέρους χρωμοφόρων που τις αποτελούν. Επιπροσθέτως η φύση της πρώτης διεγερμένης απλής κατάστασης (S_1) είναι ($n\pi^*$) ή επί το ορθότερο μεταφοράς φορτίου (Charge Transfer) από το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του θείου (S) προς το χρωμοφόρο του μη μεθυλοναφθαλενίου, αποτέλεσμα που προέκυψε τόσο σε πειραματικό επίπεδο όσο και μέσω θεωρητικών υπολογισμών. Η μελέτη της φασματοσκοπίας εκπομπής έδειξε ότι οι ενώσεις εμφανίζουν μηδαμινό φθορισμό στα όρια του πειραματικού σφάλματος ($\Phi_F < 10^{-4}$), επιπροσθέτως η ενεργειακή διαφορά ($S_0 - S_1$) είναι αρκετά υψηλή περίπου στα 92 kcal/mol. Επιπλέον λόγω της φύσης της (S1) αναμένεται να μην ευνοείται η εσωτερική μετατροπή προς τη βασική κατάσταση (S₀). Με βάση τα παραπάνω διαφαίνεται ότι δεν ευνοείται η αποδιέγερση από την (S1) στην (S0), αντιθέτως αναμένεται να ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση προς τη τριπλή κατάσταση (T_1) λόγω της ($n\pi^*$) φύσης της (S_1). Εν συνεχεία μέσω θεωρητικών υπολογισμών προέκυψε ότι η ενεργειακή διαφορά ($S_0 - S_1$) είναι παρόμοια με τα πειραματικά αποτελέσματα και σε άμεση συμφωνία με το επιμέρους χρωμοφόρα. Επιπροσθέτως με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς, η ενεργειακή διαφορά ($S_1 - T_1$) είναι περίπου 30 kcal/mol, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα μιας πιθανής διασυστημικής διασταύρωσης από την (S1) στις ανώτερες τριπλές καταστάσεις από όπου μέσω εσωτερικής μετατροπής αναμένεται να εποικίζεται η (Τ1). Συγκρίνοντας τα φασματοσκοπικά δεδομένα εκπομπής για το 1-μεθυλοναφθαλένιο και κατ' επέκταση για το ναφθαλένιο, προκύπτει ότι οι ενεργειακές διαφορές $(S_0 - S_1)$ και $(S_1 - T_1)$ είναι παρόμοιες με αυτές των εξεταζόμενων ενώσεων. Επιπλέον αυτό το χρωμοφόρο εμφανίζει ασθενή φθορισμό και δεν παρατηρείται εσωτερική μετατροπή, αντιθέτως επικρατεί η διασυστημική διασταύρωση. Η θεωρητική μελέτη των τριπλών καταστάσεων έδειξε ότι μόνο τα μήκη δεσμών της ομάδας του 1-μεθυλοναφθαλενίου στις ενώσεις διαφέρουν σε σχέση με τα αντίστοιχα στη βασική τους κατάσταση, έτσι προκύπτει ότι η τριπλή κατάσταση των ενώσεων εδράζεται στο χρωμοφόρο του 1-μεθυλοναφθαλενίου και είναι (ππ*) φύσης, άρα σύμφωνα με το κανόνα του El Sayed^[11] η διασυστημική διασταύρωση ευνοείται μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής φύσης ($n\pi^* - \pi\pi^*$)^[11]. Επομένως η φωτοχημεία αυτών των ενώσεων πραγματοποιείται από τη τριπλή κατάσταση χωρίς όμως να αποκλείεται μια φωτοχημική αντίδραση από την (S1). Τέλος η θεωρητική μελέτη των μοριακών τροχιακών έδειξε ότι το LUMO τροχιακό εντοπίζεται στην ομάδα του 1-μεθυλοναφθαλενίου. Συνοψίζοντας η φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων ταυτίζεται με το χρωμοφόρο του ναφθαλενίου.

Η μελέτη της ακτινοβόλησης των ενώσεων έδειξε ότι διασπάται ο ευπαθής θειοαιθερικός δεσμός του μεθυλενικού άνθρακα από την οποία διάσπαση προκύπτουν πρωτογενή ριζικά θραύσματα που αντιστοιχούν στα ριζικά είδη των αντιδρώντων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ενώσεων. Η διάσπαση αυτού του δεσμού εικάζεται ότι επιτελείται από τη (T_1) κατάσταση διότι σε αυτήν, τα ηλεκτρονιακά spin μιας ομολυτικής διάσπασης αναμένεται είναι παράλληλα γεγονός που ευνοεί τη διάσπαση καθώς και τη διατήρηση των ριζών (έτσι δεν ευνοείται η επανασύνδεση των ριζών προς τις αρχικές ενώσεις). Επιπλέον η θεωρητικά προσδιοριζόμενη ενέργεια διάσπασης αυτού του δεσμού είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την ενέργεια της ($T_1 \sim 60$ kcal/mol) αντιθέτως η απαιτούμενη ενέργεια για τη διάσπαση του δεσμού του θείου με τον ετεροαρωματικό δακτύλιο είναι υψηλότερη λόγω του ισχυρότερου χαρακτήρα του δεσμού Car-S με ένα αρωματικό άνθρακα (περισσότερο s χαρακτήρας) και πλησιάζει την ενέργεια της (S₁ ~ 90 kcal/mol). Επιπροσθέτως εικάζεται ο σχηματισμός προϊόντων 1,3-μετάθεσης από τις αρχικές ενώσεις μέσω μιας σύγχρονής φωτοχημικής αντίδρασης που πιθανότατα επιτελείται από την (S_1) κατάσταση. Τέλος η μελέτη αυτών των ενώσεων ως προς το φωτοπολυμερισμό του ΜΜΑ, έδειξε ότι στις ίδιες συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης, αποτελεσματικότερος φωτοεκκινητής είναι η ένωση (NpSBTHZ), καθώς και οι θείο – ρίζες που προκύπτουν από τη φωτοδιάσπαση προστίθενται ταχύτερα στον ΜΜΑ, ιδίως η θείο ρίζα του 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου. Το τελευταίο συμπέρασμα συνάδει και με τα θεωρητικώς (χρησιμοποίηση τεσσάρων διαφορετικών μεθοδολογιών) προσδιορισμένα θερμοχημικά δεδομένα και ειδικότερα με την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της προσθήκης των συγκεκριμένων ριζών στον ΜΜΑ καθώς και με το γεγονός ότι η ταχύτητα διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού μέσω της (T1) είναι υψηλότερη για την ένωση (NpSBTHZ) εξαιτίας της χαμηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης που εμφανίζει η διάσπαση.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] WELLS, C.H.J.; Bell, R.P.; Greenwood. N.N.; Norman R.O.C. *INTRODUCTION TO MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY*, CHAPMAN AND HALL. 1972.

[2] Rohatgi-Mukherjee, K.K. *Fundamentals_Of_PhotoChemistry* (Revised edition), NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED, PUBLISHERS. 1986.

[3] Μαρούλης, Α.Ι. ΟΡΓΑΝΙΚΗΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκη. 1987.

[4] Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΝΟΒΟΛΙΑ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής. 2011.

[5] Suppan, P. CHEMISTRY AND LIGHT, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 1994.

[6] McMurry, J. Οργανική χημεία, Βαρβόγλης, Α.; Ορφανόπουλος, Μ.; Σμόνου, Ι.; Στρατάκης,
M. (eds.), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. Vol. 6, 2012.

[7] Klán, P. ; Wirz, J. Photochemistry of Organic Compounds, WILEY. 2009.

[8] Stevens, M. P. *POLYMER CHEMISTRY AN INTRODUCTION second edition*, Oxford University Press. 1990.

[9] Odian, G. PRINCIPLES of POLYMERIZATION Fourth edition, WILEY INTERSCIENCE. 2004.

[10] ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗ, Ν.Χ. *ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. Τμήμα χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 1992.

[11] Wardle, B. Principles and Applications of Photochemistry, WILEY. 2009.

[12] ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ, Κ.Ν. *ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΜΕΡΟΣ Β΄: ΔΙΑΤΟΜΙΚΑ ΜΟΡΙΑ*, ΙΩΑΝΝΙΝΑ. 1983.

[13] Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

[14] Kasha, M.; McGlynn, S. Molecular Electronic Spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1956**, *7*, 403–424.

[15] Demchenko, A.P.; Tomin, V.I.; Chou, P.T. Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photochemistry. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353–13381.

[16] Lewars, E. G. Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications

of Molecular and Quantum Mechanics 2nd Edition, Springer. 2011.

[17] ATKINS, P. W. MOPIAKH KBANTIKH MHXANIKH Δευτέρα έκδοσις, Μαυρίδη, Α.; Σπύρου,
Σ.; Σεμιδαλά, Ε, Χ. (eds.), Εκδόσεις Παπαζήση. 1999.

[18] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys Rev B. 1964, 136, 864–871.

[19] Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev A*. **1965**, *140*, 1133–1138.

[20] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS. 1989.

[21] Levine, I.N. Quantum chemistry, 5th edn. Pearson. 2000.

[22] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. **1993**, *98*, 5648–5652.

[23] Stephens, P.J.; Devlin, J.F.; Chabalowski, C.F.; Frisch, M.J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

[24] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.

[25] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional. *Theor Chem Account.* **2008**, *120*, 215–241.

[26] Hall, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proc. Roy. Soc.* A. **1951**, *205*,541–552.

[27] Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.

[28] Μπακάλμπασης, Ε. Γ. Θεωρία και Πρακτική των Υπολογισμών του Τύπου Ab Initio και DFT,Θεσσαλονίκη, 2001.

[29] Foresman, J.B.; Frisch, Æ. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods ,2nd Ed*, Gaussian, Inc. 1996.

[30] Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 4. Extended basis sets for third-and fourth-row, main-group elements. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359–378.

[31] Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J.S. Selfconsistent molecular orbital methods. 24. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039–5048.

[32] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J.S.; Gordon, M. S.; DeFees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

[33] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoret. Chim. Acta*. **1973**, *28*, 213–222.

[34] Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

[35] Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization, Second fully revised edition*, Elsevier, 2005.

[36] Otsu, T.; Yoshida, M.; Kuriyama, A. Living Radical Polymerizations in Homogeneous Solution by Using Organic Sulfides as Photoiniferters. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 45–50.

[37] Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Lalevee, J.; Dietlin, C. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Allen, N. S. (ed.), John Wiley & Sons, Inc, 2010.

[38] Paczkowski, J.; Kucybała, Z.; Scigalski, F.; Wrzyszczynski, A. Sulfur-containing initiators and coinitiators of free radical polymerization. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2003**, *159*, 115–125.

[39] Fouassier, J. P.; Lougnot, D. J. Keto-sulfoxide derivatives as photoinitiators of polymerization. *Polymer*. **1995**, *36*, 5005–5010.

[40] Allen, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings : mechanisms and properties. *J. Photochem. Photobiol.*, *A*. **1996**, *100*, 101–107.

[41] Petropoulos, C. C. Kinetics of the Photopolymerization of Tetraethylene Glycol Dimethacrylate in the Bulk with the Use of Desyl Aryl Sulfides as Photoinitiators. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1964**, *2*, 69–80.

[42] Hu, X.; Yu, J.; Jiang, S.; Gao, Y.; Sun, F. Naphthalimide derivatives containing benzylsulfur bond as cleavable photoinitiators for near-UV LED polymerization. *J. Sulphur Chem*. **2020**, *41*, 616–634.

[43] Yu, J.; Gao, Y.; Jiang, S.; Sun, F. Naphthalimide Aryl Sulfide Derivative Norrish Type I Photoinitiators with Excellent Stability to Sunlight under Near-UV LED. *Macromolecules*. **2019**, *52*, 1707–1717.

[44] Wang, H.; Wei, J.; Jiang, X.; Yin, J. Novel Polymerizable Sulfur-Containing Benzophenones as Free-Radical Photoinitiators for Photopolymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1080–1086

[45] Wang, H.; Wei, J.; Jiang, X.; Yin, J. Highly efficient sulfur-containing polymeric photoinitiators bearing side-chain benzophenone and coinitiator amine for photopolymerization. *J. Photochem. Photobiol.*, *A*. **2007**, *186*, 106–114.

[46] Wei, J.; Wang, H.; Yin, J. Novel Polymeric, Thio-Containing Photoinitiator Comprising In-Chain Benzophenone and an Amine Coinitiator for Photopolymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 576–587. [47] Koyama, D.; Orr-Ewing, A. J. Triplet state formation and quenching dynamics of 2-mercaptobenzothiazole in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26224-26235.

[48] Ellis, B.; Griffiths, P. J. F. The ultra-violet spectra of some heterocyclic thioamides and hydrogen bonding. *Spectrochim. Acta*. **1966**, *22*, 2005–2032.

[49] Contini, G.; Carravetta, V.; Castro, V. D.; Stranges, S.; Richter, R.; Alagia, M. Gas-Phase Experimental and Theoretical Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Study of 2-Mercaptobenzothiazole. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 7308–7314.

[50] Juciane B. Luiz, J.B.; de Andrade, F. M.; de Sá, M. L.; Friedermann, G. R.; Mangrich, A. S.; Barclay, J. E.; Evans, D. J.; Hasegawa, T.; Nunes, F. S. 2-Mercaptobenzoxazole Pentacyanoferrate(II/III) Complexes: UV-Visible, Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, Electrochemistry and Molecular Modeling. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 10-15.

[51] Αλεξίου, Α. Ετεροαρωματικά Παράγωγα Θειοεστέρων και Θειοαιθέρων ως Συστήματα Φωτοεκκινητών Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του MMA. M. Sc. Thesis University of Ioannina, 2012.

[52] Dixon, J. M.; Taniguchi, M.; Lindsey J. S. PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations. *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 212-213.

[53] Du, H.; Fuh, R-C. A.; Li, J.; Corkan, L. A.; Lindsey, J. S. PhotochemCAD: A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 141-142.

[54] Berlman, I.B. Handbook *of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press. 1965.

[55] Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T.; Michl, J.; Balzani, V. *HANDBOOK OF PHOTOCHEMISTRY THIRD EDITION*, CRC Press / Taylor & Francis Group. 2006.

[56] Perkampus, H. H.; Sandeman, I.; Timmons, C. J. DMS *UV ATLAS of Organic Compounds*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr, Butterworths, London. Vol. I-V,1966-1971.

[57] Perkampus, H. H.; Sandeman, I.; Timmons, C. J. DMS *UV ATLAS of Organic Compounds*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr, Butterworths, London. Vol. III, 1967.

[58] Λάμπογλου, Ν. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ ΝΑΦΘΑΛΕΝΙΚΟΥ ΧΡΩΜΟΦΟΡΟΥ. Μ. Sc. Thesis University of Ioannina, 2012.

[59] Valeur, B.; Berberan – Santos, M. N. *Molecular Fluorescence Principles and Applications Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2012.

[60] Grabner, G.; Rechthaler, K.; Mayer, B.; Kohler, G.; Rotkiewicz K. Solvent Influences on the Photophysics of Naphthalene: Fluorescence and Triplet State Properties in Aqueous Solutions and in Cyclodextrin Complexes. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 1365–1376.

[61] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books. 2010.

[62] Clar, E. Absorption spectra of aromatic hydrocarbons at low temperatures. LV-Aromatic hydrocarbons *Spectrochim. Acta*. **1950**, *4*, 116-121.

[63] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books. 2010, p 847.

[64] Stevens, B.; Thomaz, M. F. DOUBLE INTERSYSTEM-CROSSING IN NAPHTHALENE AND 1-CHLORONAPHTHALENE. Chem. Phys. Lett. **1968**, *1*, 549-550.

[65] Lewis, G. N.; Kasha, M. Phosphorescence and the Triplet State. J. Am. Chem. Soc. **1944**, 66, 2100-2116.

[66] Evans, D. F. Perturbation of Singlet–Triplet Transitions of Aromatic Molecules by Oxygen under Pressure *J. Chem. Soc.* **1957**, 1351-1357.

[67] Dempster, D. N.; Morrow, T.; Quinn, M. F. EXTINCTION COEFFICIENTS FOR TRIPLET-TRIPLET ABSORPTION IN ETHANOL SOLUTIONS OF ANTHRACENE, NAPHTHALENE, 2,5-DIPHENYLOXAZOLE, 7-DIETHYLAMINO-4-METHYL COUMARIN AND 4-METHYL-7-AMINO-CARBOSTYRIL. *J. Photochem.* **1974**, *2*, 329-341.

[68] Berlman, I. B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules Second ed, Academic Press. 1971.

[69] Berlman, I. B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules Second ed, Academic Press. 1971, p 415.

[70] Hoffman, M. Z.; Porter, G. Radiationless conversion from the triplet state. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **1962**, *268*, 46-56.

[71] Cundall, R. B.; Pereira, L. C. Temperature and Solvent Effects on the Fluorescence of some Simple Aromatic Molecules. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2. **1972**, *68*, 1152-1163.

[72] Ohno, T.; Kato, S. BEHAVIORS OF THE TRIPLET MOLECULE IN NEAT LIQUID OF NAPTHALENE DERIVATIVES AT ROOM TEMPERATURE. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 263-266.

[73] Parker, C. A.; Joyce, T. A. Determination of Triplet Formation Efficiencies by the Measurement of Sensitized Delayed Fluorescence. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2785-2792.

[74] Dawson, W. R.; Windsor, M. W. Fluorescence Yields of Aromatic Compounds. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251-3260.

[75] Horrocks, A. R.; Wilkinson, F. Triplet State Formation Efficiencies of Aromatic Hydrocarbons in Solution. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **1968**, *306*, 257-273.

[76] Birks, J. B. Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience. 1970, 704.

[77] Biagini, M. Diploma Thesis; Dept. of Chemistry, University of Bologna. 2003.

[78] Amand, B.; Bensasson, R. DETERMINATION OF TRIPLET QUANTUM YIELDS BY LASER FLASH ABSORPTION SPECTROSCOPY. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 44-48.

[79] Li, R.; Lim, E. C. Quantitative Study of Luminescence in Aromatic and Heteroaromatic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 605-612.

[80] Scaiano, J. C. Handbook of Organic Photochemistry, CRC Press: Boca Raton (FL). vol I, 1989.

[81] Heinrich, G.; Güsten, H. Z. Deuterium-Isotopieeffekt auf die strahlende und strahlungslose Desaktivierung von Triplettzuständen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. *Phys. Chem. (Wiesbaden)*. **1979**, *118*, 31-41.

[82] Foresman, J.B. Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* third editon, Gaussian, Inc. Wallingford, CT USA. 2015.

[83] ΚΑΤΣΑΝΟΥ, Ν. Α. Φυσικοχημεία Βασική Θεώρηση. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΠΑΖΗΣΗ. 1993.

[84] Ασβός, Ξ. Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών ενώσεων αρωματικών κετόνων σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II. Thesis University of Ioannina, 2015.

[85] Stevens, M.P. *POLYMER CHEMISTRY AN INTRODUCTION second edition*, Oxford University Press, 1990.

[86] Πετρόπουλος, Α. Σύνθεση p-Νιτροβενζυλοθειοαιθέρων και χρήση τους ως φωτοεκκινητές στον πολυμερισμό του MMA. Thesis University of Ioannina, 2022.

[87] Bruker, APEX 3; SAINT, SHELXT. (2016). Bruker AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711.

[88] Iron, M. A. Evaluation of the Factors Impacting the Accuracy of ¹³C NMR Chemical Shift Predictions using Density Functional Theory - The Advantage of Long-Range Corrected Functionals. *J. Chem. Theory. Comput.* **2017**, *13*, 5798-5819.

[89] Wiitala, K. W.; Hoye, T. R.; Cramer, C. J. Hybrid Density Functional Methods Empirically Optimized for the Computation of 13C and 1H Chemical Shifts in Chloroform Solution. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1085–1092.

[90] In Gaussian 09, WC04 is called using the keywords "BLYP IOp(3/76=1000007400,3/77=0999900001,3/78=0000109999)" and WP04 is called using the keywords "BLYP IOp(3/76=1000001189,3/77=0961409999,3/78=0000109999)".

[91] Ferraro, J. R. Nakamoto, K.; Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, 1994.

[92] An Introduction to Fluorescence Spectroscopy, PerkinElmer, 2000.

7. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τα ερευνητικά εργαστήρια οργανικής χημείας των καθηγητών κ. Χατζηαράπογλου Λάζαρου και Σκομπρίδη Κωσταντίνου για τη διευκόλυνση της διενέργειας διαφόρων πειραμάτων. Συγκεκριμένα η διενέργεια της χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης πραγματοποιήθηκε από την διδάκτορα Νικολέτα Ντέμου. Για τη λήψη φασμάτων ¹Η – NMR θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορές Μιχάλη Αλαγιάννη, Χρήστο Αναγνωστόπουλο, Μαριάννα Γκορέζη και τον υποψήφιο μεταπτυχιακό Αλέξανδρου Πετρόπουλο. Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω το τον καθηγητή κ Πλακατούρα Ιωάννη για τη παροχή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Εν συνεχεία ως προς τα υπολογίστηκα προβλήματα που αντιμετώπισα πολύτιμη ήταν η βοήθεια από τους υποψηφίους διδάκτορες Παναγιώτη Μακρή και Σωκράτη Αναστασόπουλο καθώς και το διδάκτορα Παναγιώτη Βάρρα. Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω το καθηγητή κ. Σίσκο Μιχαήλ για τη πολύτιμη καθοδήγηση του για τη συγγραφή αυτής της διατριβής καθώς και κατά τη διενέργεια των πειραμάτων, για τη προθυμία του καθώς και για τη παροχή γνώσεων που έλαβα ως προς το χειρισμό διαφόρων οργάνων, υπολογιστηκών προγραμμάτων και άλλων γνώσεων. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Μονάδα Περιβαλλοντικής, Οργανικής και Βιοχημικής ανάλυσης υψηλής ευκρίνειας-ORBITRAP-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας.