

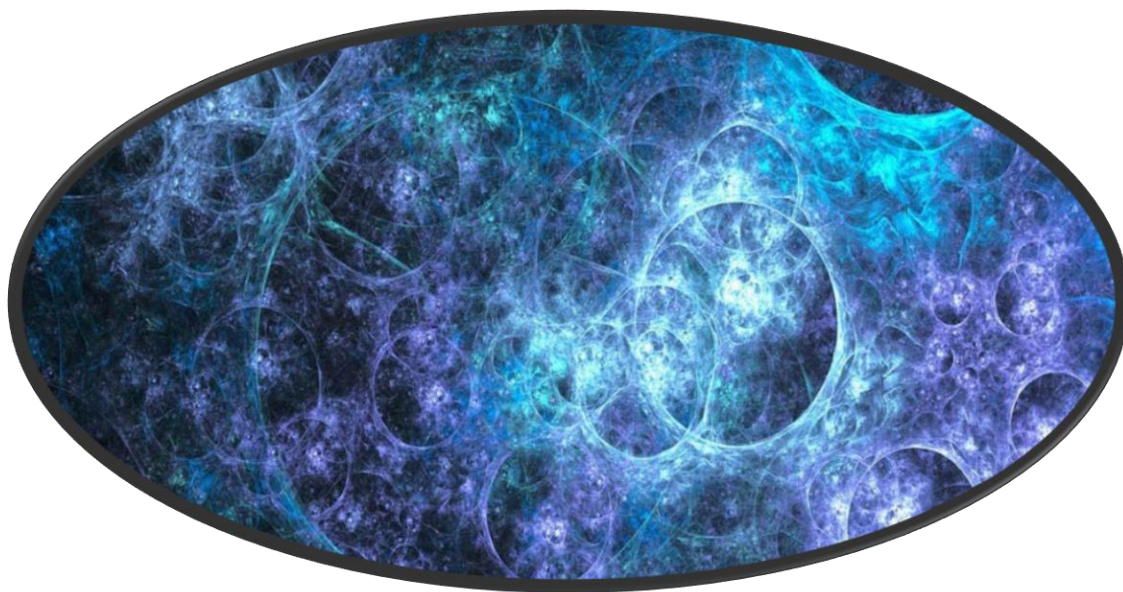


*Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

***ΣΥΝΘΕΣΗ p-NITROBENZYLΟΘΕΙΟΑΙΘΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΦΩΤΟΕΚΚΙΝΗΤΩΝ ΣΤΟΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΤΟΥ MMA :***

***Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT
Θεωρητική Μελέτη***



Πετρόπουλος Αλέξανδρος

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με θέμα «Μελέτη Θειοαιθέρων ως Φωτοεκκινητές στον Πολυμερισμό του MMA: Φωτοχημική, Φωτοφυσική και Θεωρητική Μελέτη» εκπονήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την άμεση επίβλεψη του καθηγητή κ. Μιχάλη Σίσκου.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον καθηγητή Οργανικής Χημείας, κ. Μιχάλη Σίσκο για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διπλωματικής αυτής Εργασίας, την επίλυση και αποσαφήνιση αποριών, καθώς και για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις και την υποστήριξη σε κάθε βήμα. Η συνεργασία αυτή υπήρξε καρποφόρα και τεράστιας σημασίας στα βήματα μου στο πεδίο της ερευνητικής μελέτης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω του μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου Αριστέα Παύλου, Σεβαστή Παρμαξίδου, Αγγελική Θεοδωροπούλου και Γιαμβριά Αντώνη για τη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, καθώς και τον Μιχάλη Αλαγιάνη (Διδάκτωρ), Κωνσταντίνα Τσιτώνη και Γεώργιο Παπαδόπουλο για την τεχνική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Τέλος, θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την στήριξη και την συνεχή ενθάρρυνση που μου παρείχαν.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
1. Εισαγωγή.....	6
1.1 Γενικές πληροφορίες	6
2. Θεωρητικό μέρος.....	7
2.1 Βασικές αρχές φωτοχημείας	7
2.2 Μοριακές διεγέρσεις ¹⁻⁴	10
2.3 Διάγραμμα Jablonski ⁴⁻⁷	11
2.4 Πολυμερισμός	12
2.4.1 Γενικά ⁸⁻⁹	12
2.4.2 Ριζικός πολυμερισμός ^{1, 8-13}	14
2.4.3 Εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τον εκκινητή ^{8,14}	18
2.5 Φωτοπολυμερισμός.....	20
2.5.1 Γενικά ^{1, 15-16, 30-35}	20
2.5.2 Κινητική ριζικού φωτοπολυμερισμού ^{1,8,9, 21}	33
2.6 Προσδιορισμός μοριακών βαρών ^{8, 22}	34
2.7 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ²³⁻²⁵	36
2.8 Μελέτη μερκαπτανών ²⁶⁻²⁹	40
2.9 Σκοπός της εργασίας.....	41
3. Πειραματικό Μέρος.....	44
3.2 Σύνθεση των ενώσεων.....	44
3.2.1 Μηχανισμός σύνθεσης των μερκαπτο-παραγώγων	44
3.2.2 Σύνθεση της ένωσης: 4-Νιτροβενζυλο-βρωμίδιο (4-Nitrobenzyl-bromide) ³⁶ ..	45
3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης 4-Νιτροβενζυλο-βρωμίδιο.....	46
3.2.4 Σύνθεση της ένωσης: 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοθειαζόλιο ³⁷⁻³⁸	47
3.2.5 Σύνθεση της ένωσης 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοϊμιδαζόλιο ³⁹	49
3.2.6 Σύνθεση της ένωσης Ναφθαλεν-2-υλο-(4-νιτροβενζυλο)-θειαιθέρας.....	52
3.2.7 Σύνθεση της ένωσης 5-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-1-φαινυλο-1H-τετραζόλιο ⁴⁰ ..	54
3.3 Πορεία καθαρισμού του μονομερούς (MMA) ⁴¹	55
3.4 Πορεία απομόνωσης του μονομερούς (MMA) ⁴¹	56
3.5 Πορεία Φωτοπολυμερισμού.....	57
3.6 Φωτοφυσική και Φωτοχημεία των παρασκευασμένων ενώσεων	58
4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	59

4.1 Σύνθεση των ενώσεων.....	59
4.2 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός ενώσεων (Φασματοσκοπική Μελέτη)	62
4.2.1.α Ένωση 1α	62
4.2.1.β Ένωση 1c.....	66
.....	73
4.2.1.γ Ένωση 2.....	73
4.2.1.δ Ένωση 3	78
4.3 Φωτοφυσική και Φωτοχημεία των ενώσεων.....	85
4.3.1. Φασματοσκοπία Απορρόφησης ^{42-44, 47-49}	85
4.3.2 Θεωρητικοί Υπολογισμοί Φασμάτων Απορρόφησης ^{45-46, 48-49}	91
4.3.2.1 Παράθεση Αποτελεσμάτων	91
4.3.2.2. Θεωρητικά Διαγράμματα Jablonski ⁴⁸⁻⁴⁹	100
4.4 Θεωρητική Μελέτη των Μοριακών Τροχιακών ⁵⁰⁻⁵²	105
4.5. Διαμορφομερή όλων των υπό μελέτη ενώσεων ⁵⁰⁻⁵²	110
4.5.1. Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Energy, BDE) ⁵⁰⁻⁵²	113
4.5.2. Αποτελέσματα BDE με τις μεθόδους B3LYP και M06-2X	113
4.6. Θεωρητική Μελέτη της Διάσπασης του Θειοαιθερικού Δεσμού-Διαγράμματα Δυναμικής Ενέργειας Θεμελιώδους (S_0) και Τριπλής (T_1) Κατάστασης ⁵³	122
4.6.1. Θεωρητική Μελέτη Προσθήκης των Παραγόμενων Ριζών στον Διπλό Δεσμό του Μονομερούς (MMA)	54-63
.....	128
4.6.1.1. Προσθήκη Θειοριζών και <i>p</i> -νιτροβενζυλικής ρίζας στον MMA ⁶⁴⁻⁷²	134
4.7 Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας UV-Vis (Αντίδραση Φωτόλυσης) ⁷³⁻⁸⁴	136
4.8 Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας ¹ H-NMR ⁸⁴⁻⁸⁹	140
4.9. Φωτοεκκινητική Ικανότητα ⁹⁰⁻⁹²	147
4.9.1. Αποτελέσματα Μελέτης της Φωτοεκκινητικής Ικανότητας των Ενώσεων ⁹³⁻⁹⁷	148
.....	148
5. Συμπεράσματα	151
Βιβλιογραφία	153

1. Εισαγωγή

1.1 Γενικές πληροφορίες

Η φωτοχημεία είναι ένας κλάδος της χημείας που εισχωρεί βαθιά στην μελέτη και επεξήγηση των φαινομένων τα οποία οφείλονται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη. Ο όρος φωτοχημική αντίδραση αναφέρεται σε μια χημική αντίδραση που προκαλείται από την απορρόφηση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Γενικά η φωτοχημεία αποτελεί έναν κλάδο ευρείας μελέτης και της φωτοφυσικής, η οποία ασχολείται με φυσικές αλλαγές που προκύπτουν από την επίδραση των φωτονίων και περιλαμβάνει την απορρόφηση, μεταφορά, μετακίνηση και εκπομπή, ενέργεια και χημικές αντιδράσεις. Τις τελευταίες δεκαετίες βρίσκει μεγάλο ενδιαφέρον σε τομείς όπως η πράσινη χημεία, η Οδοντιατρική, οι Βιοεπιστήμες γενικότερα, η Φαρμακευτική καθώς και η Επιστήμη των Πολυμερών. Οι φωτοχημικές διεργασίες προσφέρουν το πλεονέκτημα έναντι των θερμικών μεθόδων σχηματισμού θερμοδυναμικά απαγορευμένων προϊόντων, ξεπερνούν τα μεγάλα φράγματα ενεργοποίησης σε σύντομο χρονικό διάστημα και επιτρέπουν την αντιδραστικότητα που αλλιώς δεν είναι δυνατή με τις θερμικές μεθόδους.

Μέρος της μελέτης της φωτοχημείας αποτελούν οι **φωτοεκκινήτες**. Οι φωτοεκκινήτες είναι ενώσεις που προστίθενται ειδικά ώστε να μετατρέψουν την απορροφούμενη ακτινοβολία σε χημική ενέργεια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **φωτοπολυμερισμός**. Ο τελευταίος, αποτελεί βασικό κομμάτι στην επιστήμη και στην τεχνολογία των πολυμερών. Τα τελευταία χρόνια γίνονται μεγάλες προσπάθειες για την εύρεση ακόμη πιο εξειδικευμένων και δραστικότερων φωτοεκκινήτων. Αυτό όμως προϋποθέτει πολύ καλή γνώση της φωτοφυσικής / φωτοχημικής τους συμπεριφοράς.

Επομένως, θα γίνει αρχικά μια αναφορά στις βασικές αρχές που διέπουν την φωτοχημεία και έπειτα θα αναφερθούμε εκτενέστερα στον πολυμερισμό και ειδικότερα στον **φωτοπολυμερισμό**.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Βασικές αρχές φωτοχημείας

Η φωτοχημεία διαφέρει ως προς την κλασική χημεία στο γεγονός ότι το φως είναι υπεύθυνο για τις διάφορες ενεργειακές μεταβολές ενός συστήματος, ενώ στην κλασική χημεία υπεύθυνη γι' αυτές είναι συνήθως η θέρμανση.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν όταν μόρια απορροφούν ενέργεια τόση όση και η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και μιας υψηλότερης ενεργειακά ηλεκτρονικής κατάστασης, οπότε αυτά μεταβαίνουν σε μια κατάσταση που ονομάζεται διεγερμένη. Ένα ηλεκτρόνιο δηλαδή μεταφέρεται από το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (HOMO) σε κάποιο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (LUMO+X).

Η φωτοχημεία στηρίζεται σε δύο θεμελιώδεις αρχές που αφορούν την ακτινοβολία και αποτελούν τη βάση για την κατανόηση των φωτοχημικών μετασχηματισμών :

- Η πρώτη είναι η αρχή **Grotthus – Draper** σύμφωνα με την οποία μόνο το φως που απορροφάται είναι ικανό να προκαλέσει φωτοχημικές διεργασίες.
- Η δεύτερη είναι η αρχή **Stark – Einstein** η οποία αναφέρει ότι κάθε μόριο απορροφά μόνο ένα φωτόνιο για να διεγερθεί. Εξαίρεση σε αυτό τον κανόνα αποτελούν οι πολυφωτονικές διεργασίες υψηλής πυκνότητας με ακτινοβολίες laser.

Οι δύο αυτές αρχές συνδέουν την διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση :

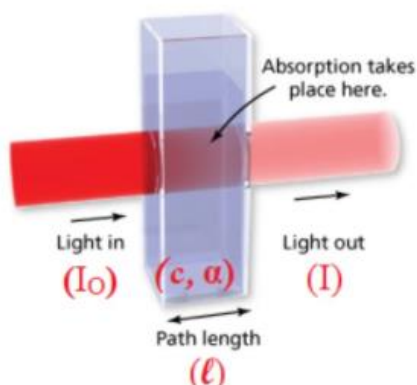
$$\Delta E = E_1 - E_2, \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Όπου : h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός, λ το μήκος κύματος και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από τον γνωστό νόμο των **Lambert – Beer**, μία σχέση που υποδηλώνει τη μείωση της έντασης καθώς η δέσμη διέρχεται από ένα μέσο που μπορεί να απορροφήσει. Εάν δηλαδή σε μια κυψελίδα με μήκος l , με διάλυμα ορισμένης συγκέντρωσης C , απορροφάται φως με την ένταση του φωτός που εισέρχεται στην ουσία, I_0 , η οποία είναι μεγαλύτερη από την ένταση του αναδυσόμενου φωτός, I , έτσι υπάρχει μια εκθετική σχέση μεταξύ της σχετικής

απορρόφησης (I / I_0), της συγκέντρωσης (C) και του μήκους διαδρομής (l) της απορροφητικής ουσίας.

Beer-Lambert Equation



$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon c l$$

$$A = \epsilon c l$$

Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση του νόμου Lambert-Beer

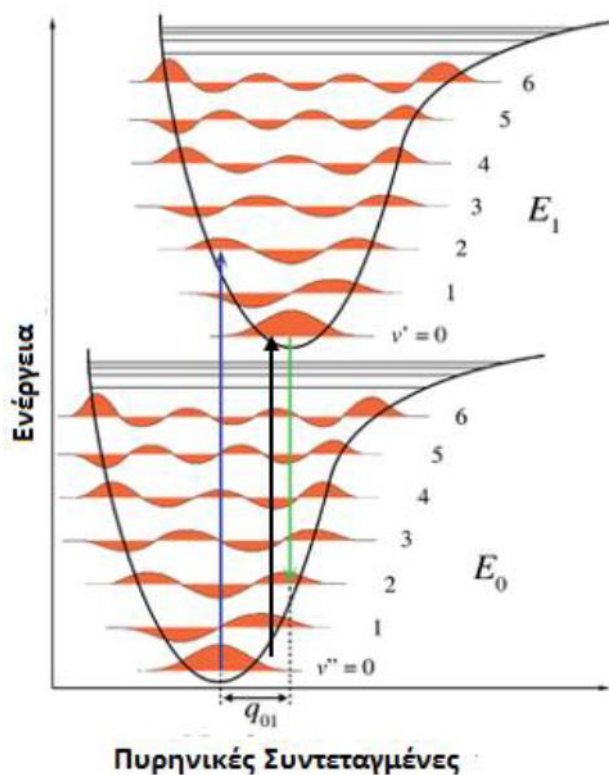
Επομένως προκύπτει ότι $A = \epsilon c l$, η οποία αποτελεί τη σχέση **Lambert – Beer**, όπου ϵ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε ουσία σε δεδομένο μήκος κύματος, c η συγκέντρωση του διαλύματος και l η απόσταση που διανύει το φως κατά μήκος της κυψελίδας.

Ο μοριακός συντελεστής απορροφητικότητας είναι ένας εμπειρικός κανόνας που εκφράζει την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη, σχετίζοντας την ποσότητα του φωτός που απορροφάται από ένα υλικό με τις ιδιότητες του μέσο στο οποίο διαδίδεται.

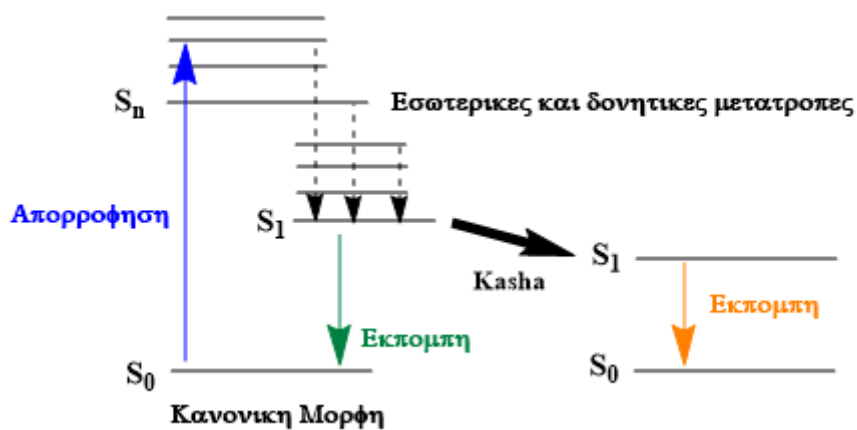
$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon c l = \log(1 / T)$$

Όπου A : η απορρόφηση, I_0 : αρχική ένταση του φωτός, I : διερχόμενη ένταση του φωτός, ϵ : μοριακός συντελεστής απορρόφησης, c : συγκέντρωση, l : απόσταση που διανύθηκε από το φως και T : διαπερατότητα.

Μια άλλη βασική αρχή στη φασματοσκοπία και στην κβαντική χημεία είναι η αρχή **Franck – Condon**, η οποία εξηγεί την ένταση των δονητικών μεταβάσεων. Οι δονητικές μεταβάσεις είναι οι ταυτόχρονες αλλαγές στα επίπεδα ηλεκτρονιακής και δονητικής ενέργειας ενός μορίου λόγω της απορρόφησης ή της εκπομπής ενός φωτονίου κατάλληλης ενέργειας. Η αρχή δηλώνει ότι κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρονιακής διέγερσης, οι σχετικές θέσεις των πυρήνων παραμένουν αμετάβλητες, λόγω του γεγονότος ότι η ταχύτητα διέγερσης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της κίνησης των μορίων. Αυτό αποτυπώνεται με την κάθετη διέγερση στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας του παρακάτω σχήματος.



Μια ακόμα σημαντική αρχή είναι ο κανόνας του Kasha ο οποίος εντάσσεται στην φωτοχημεία των ηλεκτρονικά διεγερμένων μορίων. Λόγω της ταχείας φύσης της δονητικής χαλάρωσης και της εσωτερικής μετατροπής μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο συνήθως χαλαρώνει στο χαμηλότερο επίπεδο δόνησης της χαμηλότερης διεγερμένης απλής κατάστασης, δηλαδή εκπομπή φωταύγειας και χημική αντίδραση από διεγερμένα μόρια θα προέρχονται πάντα από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο S_1 ή T_1 .



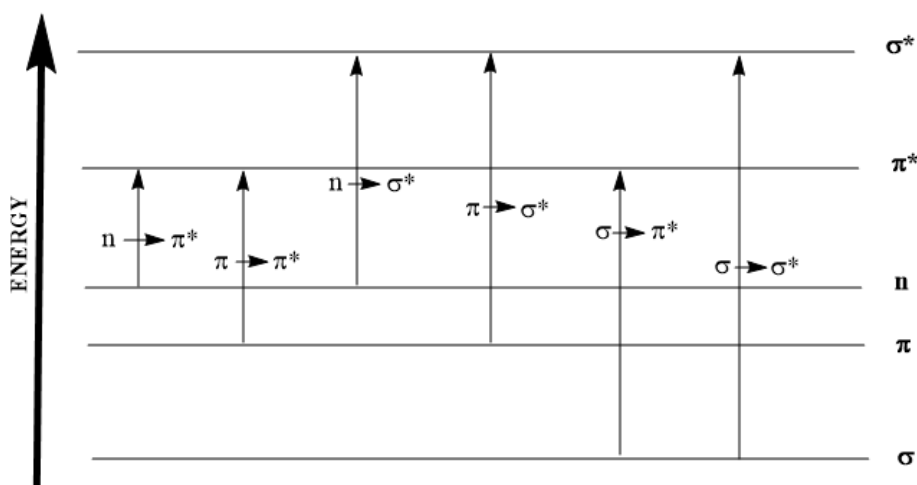
2.2 Μοριακές διεγέρσεις¹⁻⁴

Αποτέλεσμα της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι η διέγερση σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Κατά την ηλεκτρονική διέγερση, η μετάπτωση που υφίσταται το ηλεκτρόνιο μπορεί να χαρακτηριστεί από τα τροχιακά που συμμετέχουν.

Όσον αφορά τα οργανικά συστήματα, υπάρχουν τρεις κατηγορίες μοριακών τροχιακών : σ , π και n .

- 1) Τα n τροχιακά είναι τα τροχιακά των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων των ετεροατόμων. Ονομάζονται και αδεσμικά διότι δεν συμμετέχουν στην δημιουργία δεσμού.
- 2) Τα π και π^* τροχιακά τα οποία δημιουργούνται από την πλευρική επικάλυψη δυο p ατομικών τροχιακών. Εάν η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών είναι με το ίδιο πρόσημο, τότε θα έχουμε ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό και η συγκέντρωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας θα βρίσκεται ανάμεσα στα δυο άτομα. Εάν όμως η επικάλυψη των τροχιακών είναι με αντίθετο πρόσημο, αυτό μας οδηγεί σε αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό με ηλεκτρονιακή πυκνότητα εκτός των δυο ατόμων.
- 3) Τα σ και σ^* τροχιακά τα οποία σχηματίζονται από την μετωπική επικάλυψη δυο s ή ενός s και ενός p τροχιακού.

Επομένως, υπάρχουν πολλές πιθανές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που μπορούν να προκύψουν, η κάθε μια με διαφορετική σχετική ενέργεια. Αυτές φαίνονται στο παρακάτω σχήμα :



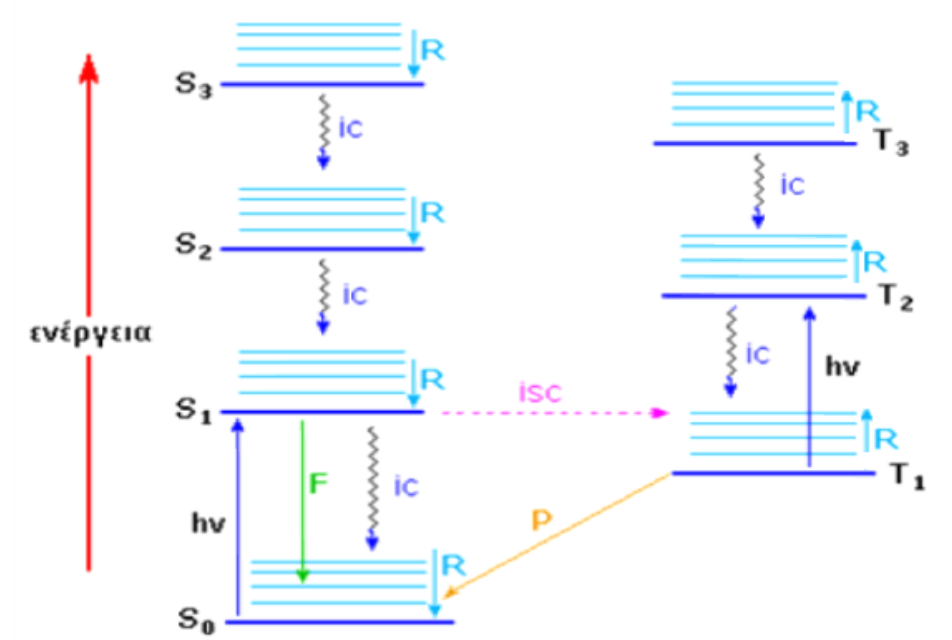
2.3 Διάγραμμα Jablonski⁴⁻⁷

Το διάγραμμα Jablonski ή το διάγραμμα καταστάσεων περιγράφει όλες τις φωτοφυσικές διεργασίες στις οποίες υπόκειται ένα μόριο στην περίπτωση που του προσφερθεί επαρκής ποσότητα ακτινοβολίας ($h\nu$) και δεν συμμετέχει σε οποιουδήποτε τύπου φωτοχημικές αντιδράσεις (διάσπαση, διμερισμό κτλ) ή σε διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας. Περιγράφει δηλαδή όλους τους πιθανούς τρόπους αποδιέγερσης του, οι οποίοι καταλήγουν πίσω στη βασική του κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας ή χωρίς. Οι διεργασίες που περιλαμβάνουν εκπομπή ή απορρόφηση φωτονίων συμβολίζονται με ίσιο βέλος, ενώ οι μη ακτινοβολούσες με κυματιστό.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Jablonski παρακάτω, από την στιγμή που θα δημιουργηθούν οι διεγερμένες καταστάσεις, μπορούν να συμβούν τρία πράγματα :

- 1) Να αντιδράσουν χημικά
- 2) Να χάσουν την ενέργεια τους με παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας, δηλαδή ακτινοβόλος διαδικασία, που στην περίπτωση της απλής κατάστασης καλείται **φθορισμός** και στην περίπτωση της τριπλής κατάστασης καλείται **φωσφορισμός**.
- 3) Να χάσουν την ενέργεια τους χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας, δηλαδή μη ακτινοβόλος διαδικασία. Οι μη ακτινοβόλες διαδικασίες είναι δυο. **3^a**. Η εσωτερική μετατροπή (internal conversion, ic), δηλαδή η μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη με την ίδια πολλαπλότητα π.χ. $S_1 \rightarrow S_0$. **3^b**. Η διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, isc), δηλαδή η μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη με διαφορετική πολλαπλότητα π.χ. $S_1 \rightarrow T_n$.

Στην περίπτωση μας, η επιθυμητή διαδικασία για τις αντιδράσεις φωτοπολυμερισμού είναι η απορρόφηση ενέργειας από την ένωση, η οποία δρα ως φωτοεκκινητής, με την διάσπαση της να είναι ομολυτική ή ετερολυτική. Με αυτό τον τρόπο έχουμε την δημιουργία ριζών ή ιόντων ή κατιόντων, τα οποία εμπλέκονται σε μια φωτοπολυμερική διαδικασία.



Εικόνα 2. Διάγραμμα Jablonski.

2.4 Πολυμερισμός

2.4.1 Γενικά⁸⁻⁹

Πολυμερισμός είναι η διαδικασία παρασκευής μεγάλων μορίων ή αλλιώς μακρομορίων, τα οποία ονομάζονται πολυμερή. Τα μακρομόρια αυτά αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, τα μονομερή, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Χαρακτηριστικό των πολυμερών είναι το μεγάλο μοριακό τους βάρος και βρίσκουν χρήση σε πλαστικά, επιστρώσεις, βαφές, βερνίκια, μελάνια, φωτοευαίσθητα υλικά, κόλλες, οδοντιατρικά υλικά, νανοϋλικά κτλ.

Ο **Flory** διαχώρισε τους πολυμερισμούς σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στον **σταδιακό πολυμερισμό** και στον **αλυσιδωτό πολυμερισμό** με βάση τον μηχανισμό και την κινητική των διαφόρων πολυμερισμών.

- **Σταδιακός πολυμερισμός** είναι ο πολυμερισμός στον οποίο το μοριακό βάρος των μακρομορίων αυξάνεται αργά και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Το μονομερές εξαντλείται σχεδόν μόλις αρχίσει ο πολυμερισμός με ταυτόχρονο σχηματισμό των προϊόντων.
- Από την άλλη, στον **αλυσιδωτό πολυμερισμό** απαραίτητη προϋπόθεση για να ξεκινήσει είναι η ύπαρξη ενός εκκινήτη, ο οποίος μπορεί να είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν, ένα ανιόν ή μια σύμπλοκη ένωση. Με τον πολυμερισμό αυτό έχουμε την δημιουργία μακρομορίων μεγάλου μοριακού βάρους αμέσως μετά την έναρξη του πολυμερισμού, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του μονομερούς δεν έχει αντιδράσει ακόμα.

Με βάση το είδος του εκκινήτη που έχουμε, ο **αλυσιδωτός πολυμερισμός** διακρίνεται σε :

- 1) Πολυμερισμό ελεύθερων ριζών ή ριζικό πολυμερισμό
- 2) Κατιοντικό πολυμερισμό
- 3) Ανιοντικό πολυμερισμό

Στην περίπτωση του ριζικού πολυμερισμού, για την εκκίνηση του απαιτούνται ρίζες. Οι ρίζες προκύπτουν από τον εκκινήτη που θα επιλέξουμε και αυτές είναι ικανές να προάγουν τον πολυμερισμό υπό κάποιες συνθήκες :

- Η διεγερμένη κατάσταση της ένωσης να έχει αρκετό χρόνος ζωής, δηλαδή να σταθεροποιείται ώστε να μπορέσει να προσβάλλει τον διπλό δεσμό του μονομερούς
- Η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να είναι αρκετή ώστε να ξεκινήσει ο φωτοπολυμερισμός αλλιώς ο εκκινήτης θα επιστρέψει στη βασική κατάσταση χωρίς να έχει καταφέρει να εκκινήσει τον πολυμερισμό.
- Είναι προτιμότερο η αντίδραση να πηγαίνει μέσω μια τριπλής κατάστασης γιατί παρατηρείται αυξημένη σταθερότητα του μορίου καθώς και αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης.

Επίσης, ανάλογα με την μέθοδο διάσπασης του εκκινητή, ο πολυμερισμός ελεύθερων ριζών διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες :

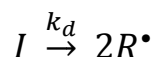
- 1) Θερμικός πολυμερισμός (*heat curing*)
- 2) Ψυχρός πολυμερισμός ή χημικός πολυμερισμός ή αυτο-πολυμερισμός (*cold/ chemical / self-curing*)
- 3) Φωτοπολυμερισμός (*light curing*)

Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε στον ριζικό πολυμερισμό και ειδικότερα στον φωτοπολυμερισμό μέσω ελεύθερων ριζών.

2.4.2 Ριζικός πολυμερισμός ^{1, 8-13}

Ο μηχανισμός του ριζικού πολυμερισμού αποτελείται από τρία στάδια : την **έναρξη** (*initiation*), την **διάδοση** (*propagation*), και τον **τερματισμό** (*termination*).

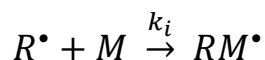
Σε ένα ριζικό πολυμερισμό το **στάδιο της έναρξης** αποτελείται από δύο υποστάδια. Πρώτα ο εκκινητής (*I*) διασπάται δίνοντας ένα ζεύγος ελεύθερων ριζών, ($R^\bullet$), σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα :



Εξίσωση 1: Αντίδραση διάσπασης εκκινητή

Όπου k_d είναι η σταθερά διάσπασης του εκκινητή σε δυο ελεύθερες ρίζες, οι οποίες μπορεί να είναι ίδιες ή διαφορετικές.

Έπειτα έχουμε την προσθήκη του μονομερούς (*M*), στην αρχική ρίζα ($R^\bullet$), δίνοντας μας την πρωτογενή ρίζα σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα :



Εξίσωση 2: Αντίδραση προσθήκης μονομερούς στην αρχική ρίζα

Όπου k_i είναι η σταθερά προσθήκης μεταξύ του μονομερούς (M) και της ελεύθερης ρίζας ($R^\bullet$).

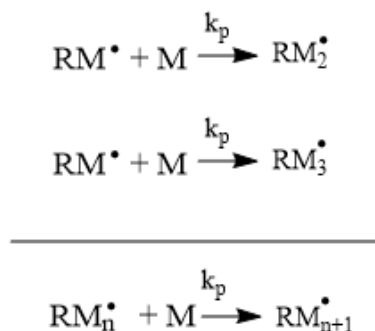
Πρέπει να επισημάνουμε σε αυτό το σημείο ότι δεν δίνουν όλες οι αρχικές ρίζες της αντίδρασης 1 πρωτογενείς ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση 2. Αυτό διότι πολλές από αυτές μπορεί να χάνονται σε παράπλευρες αντιδράσεις, συνήθως στον κλωβό του διαλύτη (φαινόμενα cage).

Η ταχύτητα με την οποία διασπάται ο εκκινητής συνήθως είναι πολύ μικρότερη από την ταχύτητα με την οποία δημιουργούνται ενεργά μόρια μονομερούς. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού R_i εξαρτάται από την ταχύτητα διάσπασης του εκκινητή. Επομένως έχουμε :

$$R_i = \frac{d[R]}{dt} = \frac{2d(I)}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1)$$

Όπου f είναι ο βαθμός αποτελεσματικότητας των ριζών $R^\bullet$ και εκφράζει το ποσοστό των ριζών που συμμετέχουν στη δημιουργία ενεργών πρωτογενών ριζών. Συνήθως είναι μικρότερος της μονάδας.

Το **στάδιο της διάδοσης** του πολυμερισμού πραγματοποιείται αργότερα, όπως φαίνεται από την σειρά των παρακάτω αντιδράσεων :



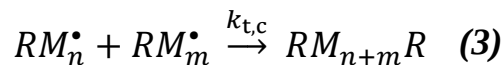
Όπου k_p είναι η σταθερά διάδοσης για την προσθήκη ενός μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα ανάπτυξης ($RM_n^\bullet$). Η δραστηριότητα των ελεύθερων ριζών θεωρείται ότι είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας και επομένως σε όλες τις παραπάνω αντιδράσεις η ταχύτητα είναι ίδια και ίση με την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού. Επίσης, ο αριθμός των μονομερών που καταναλώνονται στο στάδιο της έναρξης είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον αντίστοιχο που καταναλώνεται στο στάδιο της διάδοσης. Επομένως έχουμε :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^\bullet] \quad (2)$$

Η διάδοση του πολυμερισμού τελικά σταματάει κατά τη διάρκεια του σταδίου του τερματισμού.

Το στάδιο του τερματισμού μπορεί να συμβεί με τρεις κοινές διαδικασίες :

- 1) Από τον συνδυασμό δυο μακροριζών (combination), οι οποίες συναντιούνται και συνδυάζονται για να διαμορφώσουν μια πολυμερική αλυσίδα. Οι ριζικές αλυσίδες διάδοσης μπορούν να είναι οποιουδήποτε μήκους και ο συνδυασμός τους σχηματίζεται με τη δημιουργία ενός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των δυο μακροριζών. Αυτή η διαδικασία εμφανίζεται στην ακόλουθη εξίσωση, με το k_{tc} να είναι η σταθερά τερματισμού μέσω συνδυασμού :

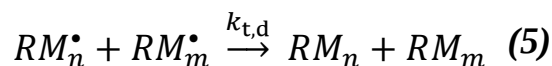


Όπου η ταχύτητα δίνεται από την εξίσωση :

$$R_{t,c} = -\frac{d[M]}{dt} = 2k_{t,c} [M^\bullet]^2 \quad (4)$$

Ο παράγων 2 μπαίνει διότι σε κάθε δημιουργία πολυμερικής αλυσίδας συμμετέχουν δυο ρίζες.

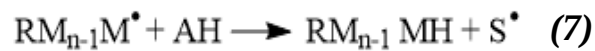
- 2) Από την ανακατανομή των ριζών (disproportionation) αφήνοντας δυο χωριστές και ολοκληρωμένες αλυσίδες. Η διαδικασία αυτή εκφράζεται με την ακόλουθη εξίσωση, όπου k_{td} είναι η σταθερά τερματισμού από την ανακατανομή των ριζών :



Όπου η ταχύτητα δίνεται από την εξίσωση :

$$R_{t,d} = -\frac{[M.]}{dt} = 2k_{t,d} [M^\bullet]^2 \quad (6)$$

- 3) Από την απόσπαση ενός υδρογόνου (abstraction) από τον εκκινητή ή τον διαλύτη ή το μονομερές ή το πολυμερές. Αυτή η αντίδραση συνοψίζεται στην ακόλουθη εξίσωση :



Εδώ k_{tr} είναι η σταθερά τερματισμού από τη μεταφορά υδρογόνου και το AH αντιπροσωπεύει έναν διαλύτη ή άλλο μόριο με ένα εύκολα αποσπάσιμο υδρογόνο.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι μια αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να πάψει να συνεχίζεται σε περίπτωση που η ρίζα είναι παγιδευμένη με τέτοιο τρόπο, ώστε να μην επιτρέπεται σε αυτήν να αντιδράσει περαιτέρω.

Σε συνθήκες σταθερής κατάστασης, η συγκέντρωση των μακροριζών φθάνει σε μια τιμή τέτοια ώστε ο ρυθμός παραγωγής τους να ισούται με το ρυθμό εξαφάνισής τους. Επομένως έχουμε :

$$R_i = R_t \quad \text{ή} \quad 2fk_d[I] = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (8)$$

Και έχουμε :

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} \quad (9)$$

Με την εξίσωση (10) βρίσκουμε τη συγκέντρωση σταθερής κατάστασης των μακροριζών. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4) και (11) παίρνουμε :

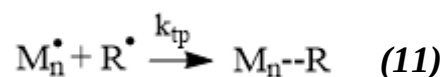
$$R_p = \sqrt{\frac{k_p^2 f k_d [I]}{k_t}} [M] \quad (10)$$

Η οποία είναι η βασική εξίσωση του αλυσιδωτού ριζικού πολυμερισμού και μας δίνει την εξέλιξη του πολυμερισμού σαν συνάρτηση των παραμέτρων του συστήματος.

2.4.3 Εξάρτηση της ταχύτητας πολυμερισμού από τον εκκινητή^{8,14}

Η εξίσωση (12) δείχνει ότι η ταχύτητα πολυμερισμού εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του εκκινητή. Η εξάρτηση αυτή μπορεί να επιβεβαιωθεί με διάφορους συνδυασμούς μονομερών – εκκινητών πάνω σε μια ευρεία κλίμακα συγκεντρώσεων των μονομερών και των εκκινητών. Στην Εικόνα 2 φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση της ταχύτητας του πολυμερισμού από την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του εκκινητή. Αυτή η συμπεριφορά όμως ισχύει κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η τάξη της εξάρτησης μπορεί να παρατηρηθεί ότι είναι λιγότερη από 0.5 σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του εκκινητή. Ωστόσο, ένα τέτοιο φαινόμενο δεν απορρέει από την εξίσωση (12). Αυτό ίσως είναι λόγω της μείωσης του παράγοντα f με την αύξηση της συγκέντρωσης του εκκινητή και λόγω του πρωτογενούς τερματισμού. Να συμμετέχει δηλαδή η ρίζα $R^\bullet$ σε αντιδράσεις τερματισμού.

Ο τρόπος τερματισμού πραγματοποιείται με αναδιάταξη ή συνδυασμό μιας μακρορίζας και του εκκινητή ο οποίος ξεκίνησε τον πολυμερισμό. Σε αυτή την περίπτωση μιλάμε για **πρωτογενή τερματισμό** σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :

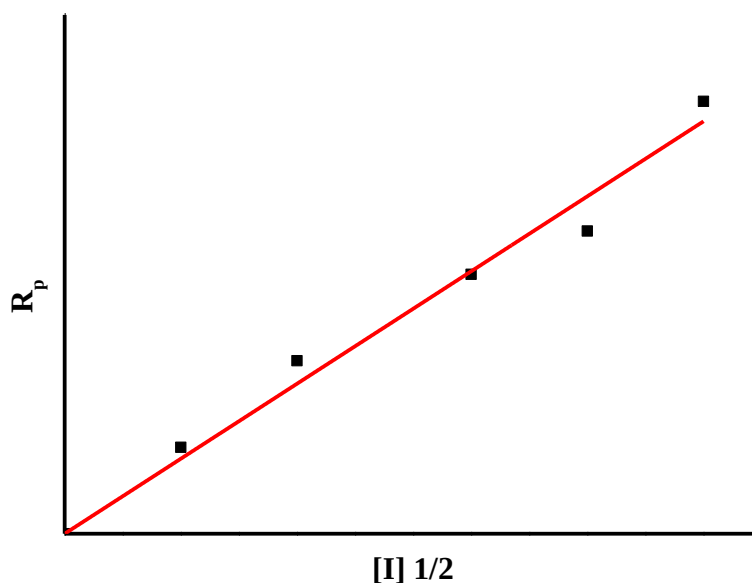


Αυτό συμβαίνει εάν οι ρίζες του εκκινητή παράγονται σε πολύ υψηλή συγκέντρωση, οπότε ένα ποσοστό τους τερματίζει μια πολυμερική αλυσίδα (εξίσωση 13). Εάν ο τερματισμός πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω της διαδικασίας του πρωτογενούς τερματισμού, η ταχύτητα πολυμερισμού δίνεται από τον τύπο :

$$R_p = \frac{k_i}{k_t} k_p [M]^2 \quad (12)$$

Ο οποίος προέρχεται από τον συνδυασμό των εκφράσεων ταχύτητας των εξισώσεων (2), (4) και (13) και δείχνει ότι η ταχύτητα πολυμερισμού γίνεται ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του εκκινητή (όχι όμως από το k_i) και είναι δεύτερης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του μονομερούς.

Επίσης, προκύπτουν καταστάσεις όπου η τάξη της εξάρτησης της R_p στο R_i από την $[I]$ θα είναι μεγαλύτερη από το μισό. Χαμηλότερο από το μισό της τάξης της εξάρτησης του R_p στο R_i είναι αναμενόμενο εάν μια από τις δυο αρχικές ρίζες που σχηματίζονται από την διάσπαση του εκκινητή έχει χαμηλή ενεργότητα κατά την έναρξη, αλλά εξακολουθεί να ενεργεί στον τερματισμό των μακροριζών.



Εικόνα 3 : Εξάρτηση της ταχύτητας του πολυμερισμού από την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του εκκινητή

2.5 Φωτοπολυμερισμός

2.5.1 Γενικά ^{1, 15-16, 30-35}

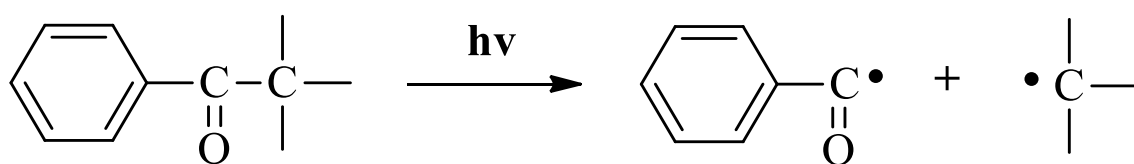
Με τον όρο φωτοπολυμερισμό εννοούμε την εκκίνηση της πολυμερικής διαδικασίας με την χρήση φωτός. Γενικότερα, ο φωτοπολυμερισμός υποδηλώνει την αύξηση του μοριακού βάρους, η οποία προκαλείται από το φως. Για να αρχίσει ο φωτοπολυμερισμός όμως, πρέπει να υπάρχει κάποιος εκκινητής. Οι εκκινητές και πιο συγκεκριμένα οι φωτοεκκινητές, είναι ενώσεις θερμικά σταθερές και ικανές να απορροφήσουν με σχετικά υψηλό συντελεστή απορρόφησης στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. Πρέπει να απορροφούν ικανοποιητικά στην περιοχή των 300-400 nm. Πολλοί αποτελεσματικοί φωτοεκκινητές, οι οποίοι είναι σταθεροί στο σκοτάδι, είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο. Ο χειρισμός και η αποθήκευση φωτοεκκινητικών συστημάτων που απορροφούν στην UV περιοχή είναι εύκολη και δεν απαιτούνται ειδικές προφυλάξεις, που είναι όμως απαραίτητες στην περίπτωση φωτοεκκινητικών συστημάτων που απορροφούν στην ορατή περιοχή. Σε αρκετές περιπτώσεις, οι φωτοεκκινητές μπορούν να αντικαταστήσουν άλλες τεχνικές εκκίνησης, όπως είναι η θερμική και η ηλεκτροχημική εκκίνηση. Οι φωτοεκκινητές αντλούν ενέργεια για την εκκίνηση από την ακτινοβολία UV – ορατού, ενώ οι εκκινητές για τις άλλες τεχνικές εκκίνησης αντλούν ενέργεια από άλλα είδη ακτινοβολίας, όπως είναι οι ακτίνες-γ ή η ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων. Η εκκίνηση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας δεν απαιτεί την ύπαρξη κάποιου εκκινητή αλλά είναι λιγότερο εξειδικευμένη από τους φωτοεκκινητές καθώς η ακτινοβολία υψηλής ενέργειας δημιουργεί ταυτόχρονα ποικίλα είδη ελεύθερων ριζών και ελεύθερων ιόντων διαφορετικής δραστηριότητας. Τόσο ο ριζικός όσο και ο ιοντικός πολυμερισμός περιορίζονται σε συγκεκριμένα είδη μονομερών. Ολεφινικά και ακρυλικά μονομερή πολυμερίζονται μέσω ριζικού πολυμερισμού, ενώ άλλες ενώσεις, όπως τα εποξείδια και οι βινυλικοί αιθέρες πολυμερίζονται μέσω κατιοντικού πολυμερισμού. Οι φωτοπολυμερισμοί διεξάγονται εύκολα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και χαμηλότερη.

Στον πολυμερισμό ελεύθερων ριζών δυο κατηγορίες ενώσεων λειτουργούν ως φωτοεκκινητές, ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους για την δημιουργία ενεργών ελεύθερων ριζών. Αυτές είναι :

- **Τύπος I ¹⁷**: όπου ο φωτοεκκινητής διασπάται λόγω της ακτινοβολίας και παράγονται ελεύθερες ρίζες
- **Τύπος II** : όπου ο φωτοεκκινητής συμμετέχει σε μια διαμοριακή αντίδραση στην οποία η διεγερμένη κατάσταση του αλληλεπιδρά με μια άλλη ένωση, τον συνεκκινητή και παράγονται οι ρίζες.

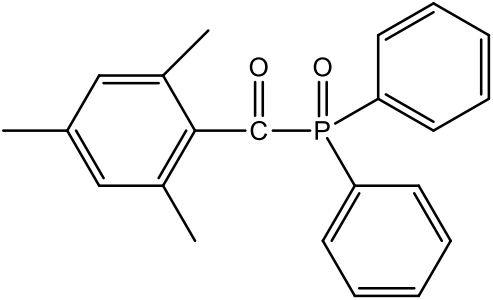
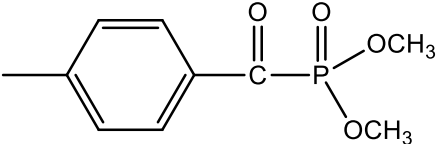
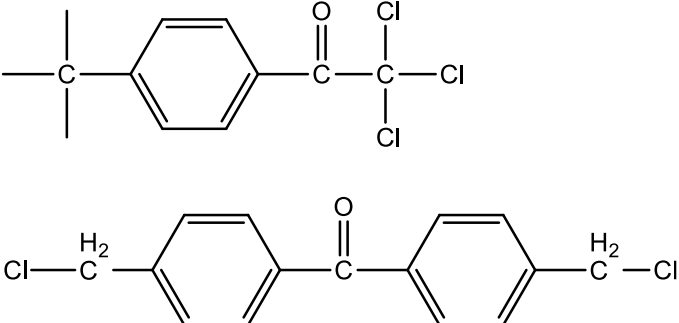
Στους φωτοεκκινητές **τύπου I**, οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται απ' ευθείας από την φωτοδιάσπαση ενός ευπαθούς δεσμού (**ομολυτική σχάση**) μετά την διέγερση του εκκινητή στην απλή ή τριπλή κατάσταση, μέσω απορρόφησης της φωτεινής ενέργειας. Η κατηγορία των φωτοεκκινητών **τύπου I** περιλαμβάνει κυρίως καρβονυλικές ενώσεις (παράγωγα ακετοφαινονών και βενζοϊνών), οι οποίες υφίστανται **α-τύπου** ομολυτική σχάση του δεσμού **C-C** μετά την διέγερση τους με UV ακτινοβολία, σύμφωνα με την αντίδραση (Εικόνα 3) που απεικονίζεται παρακάτω.

Σε αυτές τις περιπτώσεις η ενέργεια διάσπασης του δεσμού **C-C** είναι συνήθως χαμηλότερη από την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης. Η βενζοϋλο-ρίζα είναι το κύριο εκκινητικό είδος, ενώ τα άλλα θραύσματα σε μερικές περιπτώσεις συμβάλλουν ή όχι στην εκκίνηση. Στον Πίνακα 1 απεικονίζονται οι εκκινητές **τύπου I**.



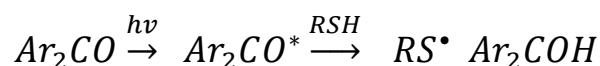
Εξίσωση 15: Αντίδραση α-τύπου ομολυτικής σχάσης του δεσμού C-C

Ονοματολογία	Χημική Δομή
Βενζοΐνη και βενζοϊνικοί εστέρες	
Κετάλες του βενζιλίου	
Παράγωγα Ακετοφαινονών	
Υδροξυαλκυλοφαινόνες	
Φαινυλογλυκοξυλικοί εστέρες	
S-φαινυλοθειοεστέρες	
O-ακυλο-οξιμοκετόνες	
Μορφολινοακετοφαινόνες	

Ακυλοφωσφινοξείδια	
Ακυλοφωσφονικοί εστέρες	
Αλογονωμένες ακετοφαινόνες	

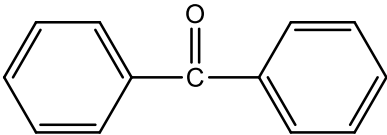
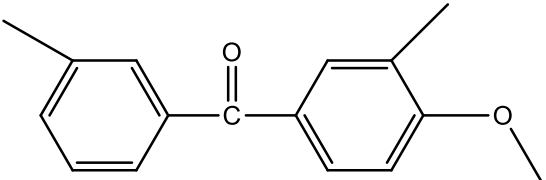
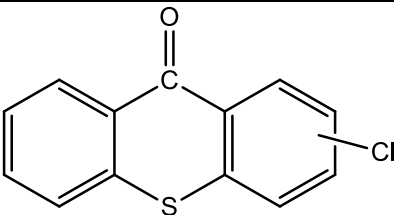
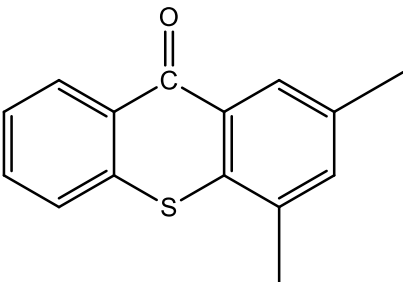
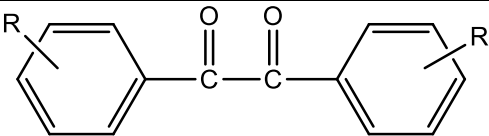
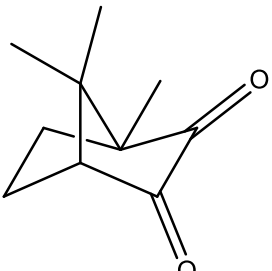
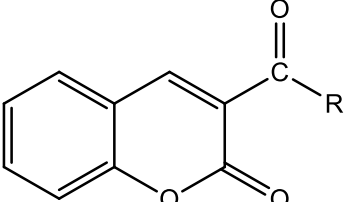
Πίνακας 1. Χημική δομή ριζικών φωτοεκκινητών τύπου I

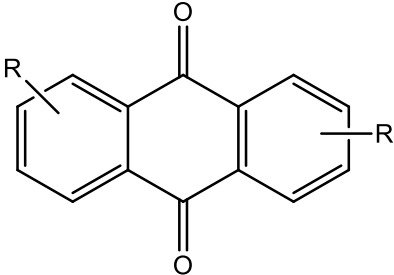
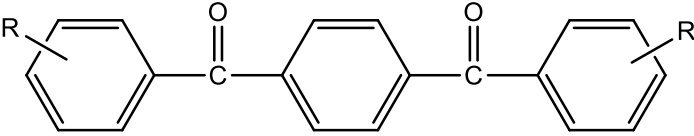
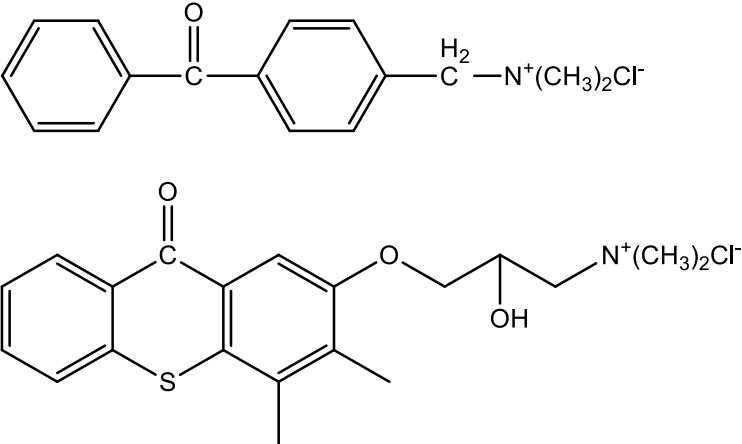
Όσον αφορά τους φωτοεκκινητές **τύπου II**, είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να σχηματίζουν σχεδόν αποκλειστικά τριπλή διεγερμένη κατάσταση σχετικά μεγάλου χρόνου ζωής (κυρίως αρωματικές κετόνες), ικανή να προκαλέσει αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου ή μεταφοράς ηλεκτρονίων και εν συνεχεία απόσπασης πρωτονίου από μόρια συνεκκινητών τα οποία έχουν προστεθεί στο σύστημα. Επομένως, η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης μια τέτοιας ένωσης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης ενός ευπαθούς δεσμού **X-H** του συνεκκινητή, ώστε να συμβεί μια τέτοια διαδικασία απόσπασης. Στην περίπτωση που έχουμε συνδυασμό μεταφοράς ηλεκτρονίων συνοδευόμενη από μεταφορά πρωτονίων, πρέπει η συνολική διαδικασία να είναι εξώθερμη. Αυτό καθορίζεται από το δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής του εκκινητή – συνεκκινητή και την ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης του εκκινητή. Μια κατηγορία ενώσεων που φέρουν εύκολα αποσπασίμα υδρογόνα είναι οι **θειόλες**. Πολλές από αυτές έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με την τριπλή κατάσταση του **τύπου II** φωτοεκκινητή προς τον σχηματισμό της θειορίζας σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



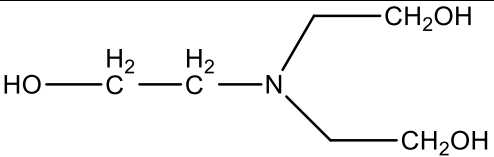
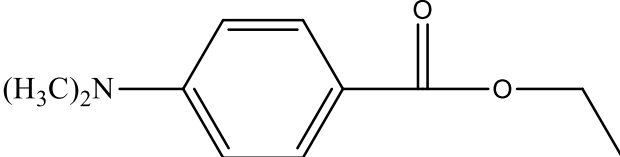
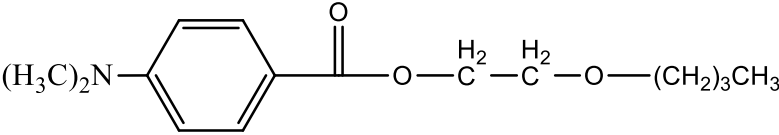
Εξίσωση 16. Αντίδραση θειόλης με την τριπλή κατάσταση ενός φωτοεκκινητή τύπου II

Οι θειορίζες είναι ικανές να προστεθούν στον διπλό δεσμό ενός μονομερούς και να αρχίσουν τον πολυμερισμό. Οι φωτοεκκινητές **τύπου II** συμπεριλαμβάνουν καρβονυλικές χρωμοφόρες ομάδες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, ενώ οι συνεκκινητές απεικονίζονται στον Πίνακα 4.

Ονοματολογία	Χημική Δομή
Παράγωγα βενζοφαινόνης	 
Παράγωγα θειοξανθονών	 
1,2- Δικετόνες (βενζιλίου, καφροκινόνες)	 
α- Κετοκουμαρίνες	

Ανθρακινόνες	
Τετραφθαλοκινόνες	
Ευδιάλυτες αρωματικές κετόνες	

Πίνακας 3. Χημική δομή ριζικών φωτοεκκινητών τύπου II

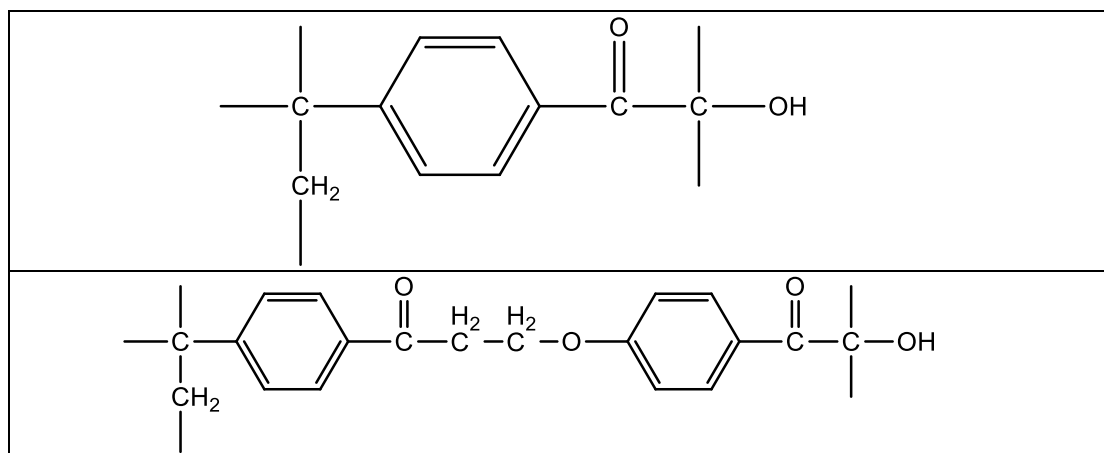
Ονοματολογία	Χημική Δομή
<i>N</i> -μεθυλο- δισαιθανολαμίνη	$\text{H}_3\text{C}—\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
Τριαιθανολαμίνη	
<i>N,N</i> -[4- (διμεθυλαμινο)] βενζοϊκός αιθυλεστέρας	
<i>N,N</i> -4- (διμεθυλαμινο) βενζοϊκός εστέρας της 2- <i>n</i> - βουτοξυαιθανόλης	

Πίνακας 4. Χημική δομή αμινών που δρουν ως συνεκκινητές ελεύθερων ριζών τύπου II

Βέβαια υπάρχουν και άλλα είδη φωτοεκκινητών εκτός από τους **τύπου I** και **II**, τα οποία είναι :

Μακρομοριακοί Φωτοεκκινητές ¹⁸

Τμήματα των εκκινητών **τύπου I** και **II** (Πίνακας 4) μπορούν να ενσωματωθούν στα μακρομόρια ως πλευρικές ομάδες στο συμπολυμερισμό των συνηθισμένων μονομερών και των μονομερών που περιλαμβάνουν τμήματα εκκινητών. Η χρήση μακρομοριακών φωτοεκκινητών παρέχει καλή συμβατότητα στη δομή του εκκινητή, κατά τη διάρκεια κάλυψης επιφανειών. Επίσης, η μετακίνηση του εκκινητή στην επιφάνεια του υλικού αποτρέπεται με αποτέλεσμα το επικαλυπτικό στρώμα να μην έχει οσμή και τοξικότητα.

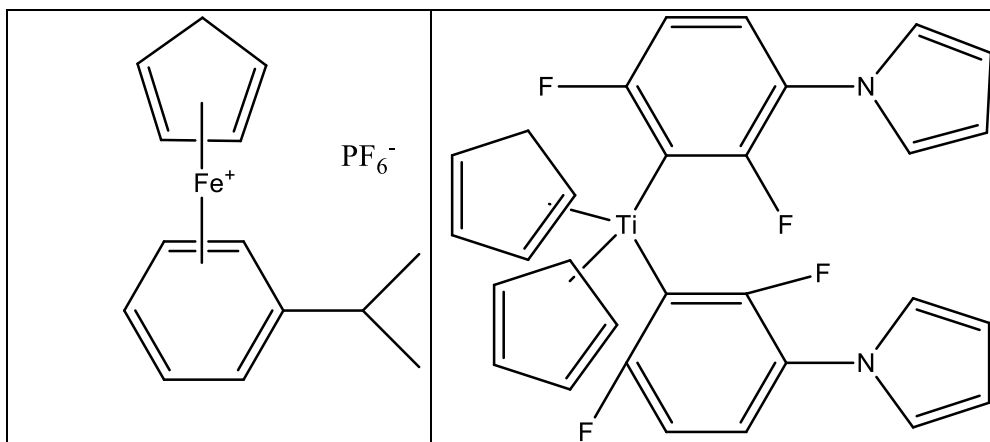


Πίνακας 5. Χημική δομή φωτοευαίσθητων τμημάτων σε φωτοεκκινητικά μακρομόρια

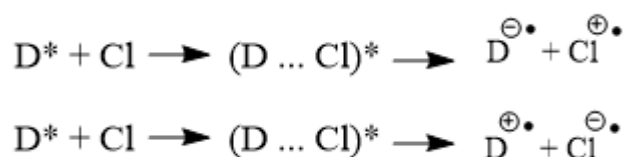
Φωτοεκκινητές που απορροφούν στην ορατή περιοχή

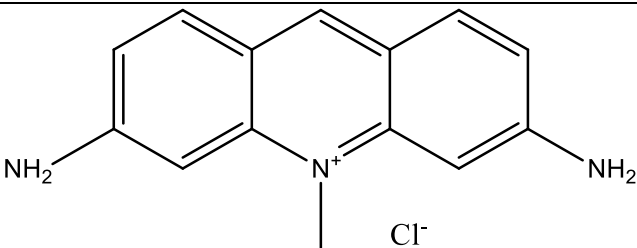
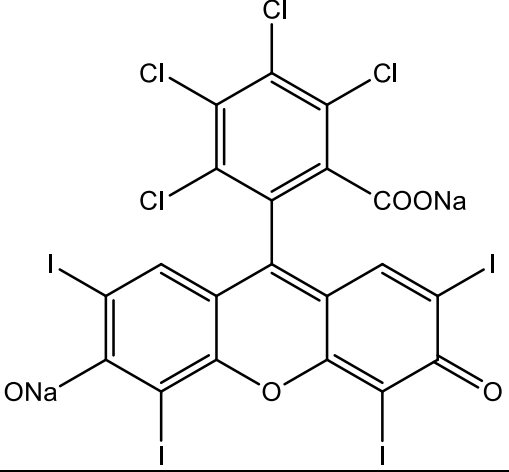
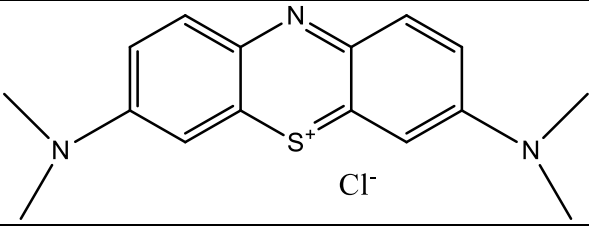
Φωτοευαίσθητα πολυμερικά συστήματα που απορροφούν στο ορατό φάσμα χρησιμοποιούνται για ειδικές εφαρμογές με σύνδεση στα laser εκπομπής της ορατής περιοχής με χαμηλό κόστος και εξαιρετική απόδοση. Ορισμένες από τις εφαρμογές αυτές είναι οι διαδικασίες απεικονίσεων σχεδιαζόμενες απ' ευθείας από το laser, LDI, και μέσω ηλεκτρονικών υπολογιστών, CAD, καθώς και η παραγωγή ολογραμμάτων και χρωμάτων εκτύπωσης. Αυτοί οι φωτοεκκινητές ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες :

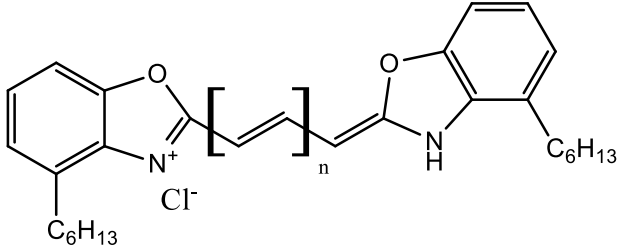
- 1) **Οργανομεταλλικοί εκκινητές** ¹⁹ : Υπάρχει μια μεγάλη ομάδα οργανομεταλλικών ενώσεων, οι οποίες είναι ικανές να εκκινήσουν τον ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό. Κάποια παραδείγματα οργανομεταλλικών εκκινητών είναι τα σύμπλοκα σιδήρου και τιτανίου, τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα και φαίνονται στην παρακάτω εικόνα :



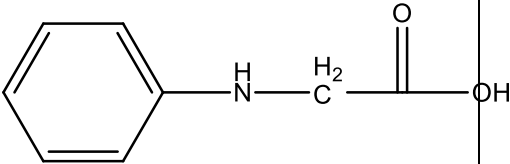
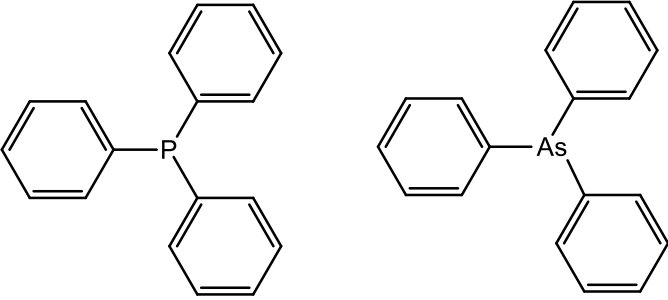
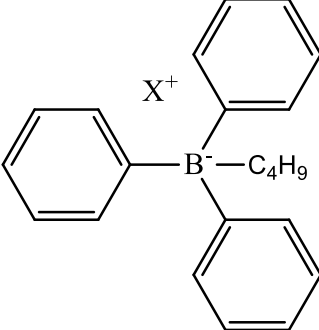
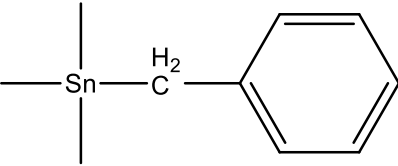
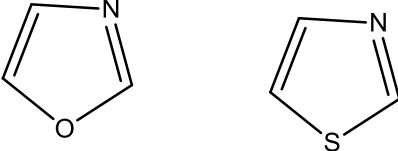
- 2) **Χρωστικές ενώσεις – συνεκκινητές** ²⁰ : Οι χρωστικές ενώσεις στην διεγερμένη κατάσταση μπορούν να προκύψουν από αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με κοντινά μόρια, τα οποία ονομάζονται συνεκκινητές. Οι ελεύθερες ανιοντικές ρίζες σχηματίζονται από μεταφορά ηλεκτρονίων ή οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται από τη διάσπαση των ανιοντικών ριζών. Παράδειγμα αποτελεί η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής η οποία μπορεί να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο από τον συνεκκινητή (Cl), ή μπορεί να μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο σε αυτόν. Στον Πίνακα 5 απεικονίζονται οι χρωστικές ουσίες, οι οποίες δρουν ως φωτοεκκινητές ενώ στον Πίνακα 6 απεικονίζονται οι συνεκκινητές αυτών.



Ομάδα	Χημική Δομή	λ_{max} (nm)
Ακριδίνες		460
Ξανθίνες		565
Θειαζίνες		645

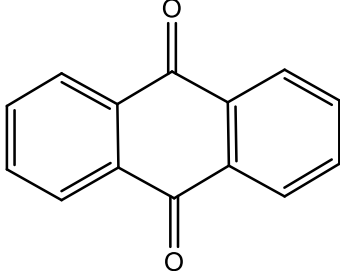
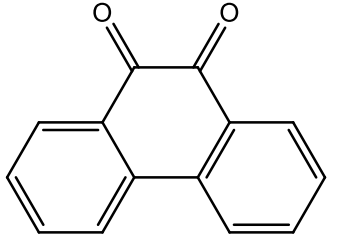
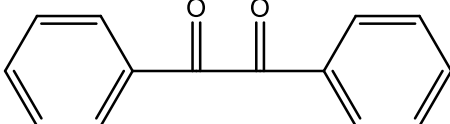
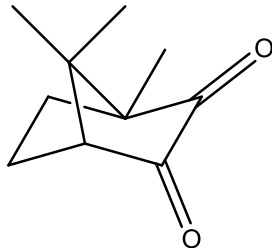
Κυανίνες		490-700 εξαρτάται από το n
----------	--	----------------------------------

Πίνακας 6. Χημική δομή χρωστικών ενώσεων που δρουν ως φωτοεκκινητές

Ομάδα	Χημική Δομή
Αμίνες	$N(CH_2CH_2OH)_3$ 
Φωσφίνες, αρσίνες	
Βορίδια	
Οργανοκασιτερικές ενώσεις	
Ετεροκυκλικές ενώσεις	

Πίνακας 7. Χημική δομή συνεκκινητών που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με χρωστικές ενώσεις

- 3) Κάποιες α – **δικετόνες** : Δότες υδρογόνων όπως είναι η διαιθυλαμίνη και η τριαιθυλαμίνη σε συνδυασμό με το βενζίλιο και άλλες κινόνες (Πίνακας 7), μπορούν να δράσουν επίσης ως φωτοεκκινητές στην περιοχή του ορατού φωτός. Κάποιες από αυτές χρησιμοποιούνται για οδοντική αποκατάσταση, άλλες βρίσκουν εφαρμογή σε επικαλύψεις χρωμάτων και πλαστικών στα σκάφη.

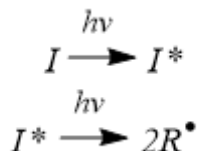
Ομάδα	Χημική Δομή
Ανθρακινόνες	
Κινόνες φαιναθρενίου	
Βενζίλιο	
Καμφροκινόνες	

Πίνακας 8. Χημική δομή κινονών και 1,2-δικετονών που δρουν ως φωτοεκκινητές

Τέλος, υπάρχουν ανόργανες ενώσεις, όπως τα εποξειδία του τιτανίου, TiO_2 , και τα σουλφίδια του καδμίου, CdS , που έχουν την ικανότητα να εκκινήσουν τον πολυμερισμό μονομερών με την έκθεσή τους στο φως.

2.5.2 Κινητική ριζικού φωτοπολυμερισμού ^{1,8,9,21}

Αποτέλεσμα της ακτινοβολήσης των φωτοεκκινήτων είναι να σχηματιστεί η διεγερμένη κατάσταση, I^* , του εκκινήτη από την απορρόφηση ακτινοβολίας. Στη συνέχεια η διεγερμένη κατάσταση διασπάται σε δυο ρίζες, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :



Ο ρυθμός έναρξης τους φωτοπολυμερισμού δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$R_i = 2\Phi I_a \quad (17)$$

Όπου I_a είναι η ένταση της απορροφούμενης ενεργού ακτινοβολίας σε mol κβάντων φωτός (einsteins) ανά μονάδα όγκου και ανά δευτερόλεπτο και Φ η κβαντική απόδοση για την έναρξη του αλυσιδωτού πολυμερισμού. Ο παράγοντας 2 υποδηλώνει ότι παράγονται δυο ρίζες από ένα μόριο κατά την έναρξη. Η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει η κβαντική απόδοση είναι η μονάδα (1). Η Φ είναι συνώνυμο του βαθμού αποτελεσματικότητας f , όπως αναφέρθηκε στον θερμικό ριζικό πολυμερισμού, αφού και τα δυο περιγράφουν την αποτελεσματικότητα των ριζών στην εκκίνηση του πολυμερισμού. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί πως η ταχύτητα της αντίδρασης των ριζών με ένα μόριο μονομερούς θεωρείται ότι είναι ανεξάρτητη από το είδος της ρίζας και το μήκος της αλυσίδας.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (12) και (14) παίρνουμε την γενική εξίσωση για την ταχύτητα του φωτοπολυμερισμού :

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{\Phi I_a}{k_t}} \quad (18)$$

Όπου το I_a δίνεται από τον νόμο **Lambert – Beer** :

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon[C]l})$$

Όπου ε ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, $[C]$ η συγκέντρωση της ουσίας που απορρόφησε την ακτινοβολία.

Η ακτινοβολήση υπό ατμοσφαιρικό οξυγόνο δίνει μικρότερο ποσοστό πολυμερισμού σε σύγκριση με την ακτινοβολήση σε αδρανείς συνθήκες, δηλαδή σε ατμόσφαιρα N_2 . Είναι γνωστό ότι το οξυγόνο είναι ανασταλτικός παράγοντας του ριζικού φωτοπολυμερισμού, διότι αντιδρά ταχύτατα με τις ελεύθερες ρίζες και τις καταστρέφει.

2.6 Προσδιορισμός μοριακών βαρών^{8, 22}

Λόγω του μεγάλου μεγέθους των μακρομορίων των πολυμερών, αλλά και του διαφορετικού τους μεγέθους, το μοριακό τους βάρος μπορεί να εκφραστεί από ένα **μέσο μοριακό βάρος** $\bar{M}$. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν τέσσερις εκφράσεις για τα μέσα μοριακά βάρη, οι οποίες είναι οι εξής :

- 1) Μέσο μοριακό βάρος $\bar{M}_n$ σε αριθμό.
- 2) Μέσο μοριακό βάρος $\bar{M}_w$ σε βάρος
- 3) z-Μέσο μοριακό βάρος $\bar{M}_z$.
- 4) Μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος $\bar{M}_v$.

- 1) Το απλούστερο μέσο μοριακό βάρος είναι το **μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $\overline{M}_n$** και ορίζεται ως εξής :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{N} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} \quad (19)$$

Όπου N_i ο αριθμός των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού $i=1$ ως ∞ και N ο συνολικός αριθμός των μακρομορίων του πολυμερικού δείγματος.

Οι αθροιστικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυμερών, όπως η οσμωτική πίεση, η ταπείνωση του σημείου πήξης, η ανύψωση του σημείου ζέσης και η ταπείνωση της τάσης ατμών, που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του συστήματος ανεξαρτήτως μεγέθους, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του $\overline{M}_n$. Άλλη μέθοδος προσδιορισμού του $\overline{M}_n$ είναι η χρωματογραφία πηκτής ή η χρωματογραφία διέλευσης δια μέσου πηκτής.

- 2) Το **μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος $\overline{M}_w$** δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{w} \quad (20)$$

Όπου W_i είναι το μοριακό βάρος των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού i και μοριακό βάρος M_i .

Οι ιδιότητες που εξαρτώνται από το βάρος (μέγεθος) μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του $\overline{M}_w$, όπως η σκέδαση του φωτός. Από τον λόγο των δυο παραπάνω μέσων μοριακών βαρών βγαίνει το μέτρο της ανομοιογένειας των μακρομορίων, που δίνεται από τον τύπο :

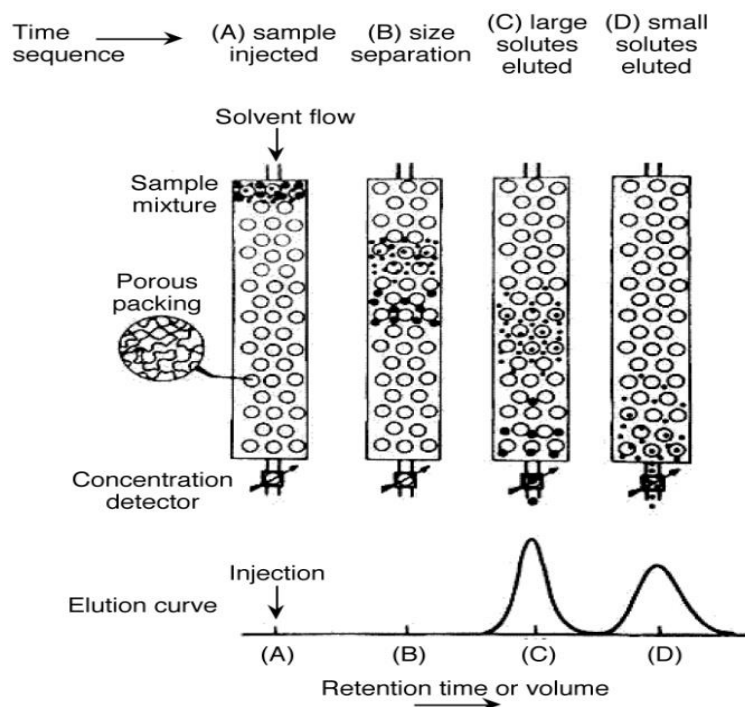
$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (21)$$

Ο λόγος, I , καλείται συντελεστής πολυδιασποράς και είναι πάντοτε μεγαλύτερος ή ίσος της μονάδας. Όταν είναι ίσος με την μονάδα, τότε όλα τα μακρομόρια του δείγματος έχουν ακριβώς το ίδιο μέγεθος.

2.7 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (*Size Exclusion Chromatography, SEC*) ²³⁻²⁵

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (*Size Exclusion Chromatography, SEC*) ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (*Gel Permeation Chromatography, GPC*) αποτελεί μια από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών και του συντελεστή κατανομής D . Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγάλων μορίων. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, που την καθιστούν κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό πολυμερικών δειγμάτων είναι, η ταχύτητα, η ακρίβεια και η απλότητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους και κατανομής D , καθώς επίσης και η δυνατότητα συνδυασμού της μεθόδου με άλλες μεθόδους ανάλυσης.

Κύριος και βασικός λόγος χρήσης της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι όχι μόνο ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών και της κατανομής αυτών αλλά και η παρακολούθηση αντιδράσεων, ιδιαίτερα όταν απαιτούνται πολλά στάδια για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο των μορίων. Κατά την μέθοδο αυτή, αραιό διάλυμα πολυμερούς εκχύεται σε ποσότητα διαλύτη σταθερής ροής (συνήθως τετραϋδροφουράνιο, THF), η οποία εξασφαλίζεται από μία ισοκρατική αντλία. Το διάλυμα του πολυμερούς παρασύρεται από το διαλύτη και διέρχεται από τις στήλες του οργάνου όπου και πραγματοποιείται η διαδικασία του διαχωρισμού (Εικόνα 5). Το πληρωτικό υλικό (συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο) αποτελεί τη στατική φάση και η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται από $100\text{\AA}$ έως $10^6\text{\AA}$. Τα μικρά μόρια περνούν τόσο μεταξύ των πόρων, όσο εισχωρούν μέσα σε αυτούς, με αποτέλεσμα να καθυστερεί η έκλουση τους από την στήλη. Αντίθετα, τα μεγαλύτερα μόρια, με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων δεν μπορούν να διέλθουν μέσα από τους πόρους, με συνέπεια να κινούνται μόνο μεταξύ των κόκκων και να εκλούνται πρώτα.



Εικόνα 4. Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου μέσω στήλης με κατάλληλο πορώδες υλικό

Σημαντική παράμετρος για το διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων, το οποίο θα πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα. Προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός των πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητη η χρήση παραπάνω από μίας στήλης. Προτιμάται η χρήση τριών στηλών, οι οποίες βρίσκονται σε σειρά, και στις οποίες το πληρωτικό υλικό έχει διαφορετικό μέγεθος πόρων. Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, ανιχνευτή σκέδασης φωτός, κ.λπ.) που βρίσκεται μέσα στις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα που αποτελεί την αναπαράσταση των μοριακών χαρακτηριστικών του πολυμερούς.

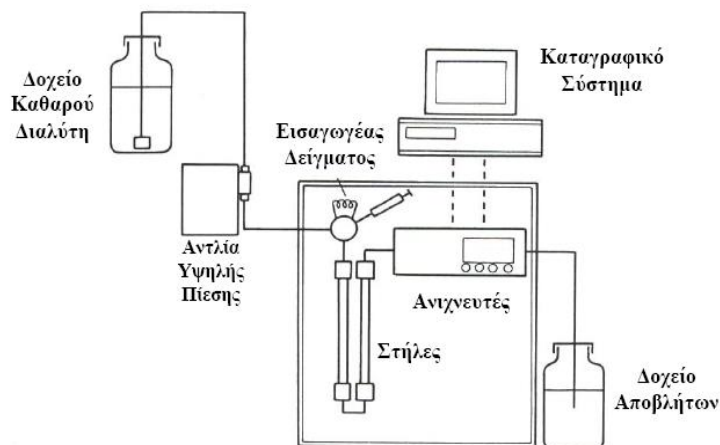
Τα βασικά μέρη μια οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι :

- Δοχείο καθαρού διαλύτη
- Ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης
- Εισαγωγέας δείγματος
- Στήλες με πληρωτικό υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο, PS), συνήθως συνδεδεμένες σε σειρά
- Ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (Refractive Index, RI) και υπεριώδους (Ultraviolet, UV) σε σειρά με τις στήλες. Υπάρχει δυνατότητα να

χρησιμοποιηθούν και άλλοι ανιχνευτές, όπως ανιχνευτής σκέδασης φωτός λέιζερ υπό δυο γωνίες (Two Angle Laser Light Scattering, TALLS)

- Καταγραφικό σύστημα
- Δοχείο αποβλήτων

Η διάταξη της οργανολογίας απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 6) :



Εικόνα 5. Διάταξης οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών

Ο διαλύτης πρέπει να διαλύει το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (να έχει δηλαδή διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1), και να διογκώνει στο μέγιστο το πορώδες υλικό των στηλών. Ο πιο κοινός διαλύτης στην SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο σε θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή. Άλλοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, είναι το διχλωροβενζόλιο και το τριχλωροβενζόλιο για κρυσταλλικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο) στους 130-150°C. Η αντλία που χρησιμοποιείται είναι ισοκρατική για να παρέχει μία σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1ml/min. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον ένα βρόγχο υπάρχει σταθερή ροή του διαλύτη, ενώ από τον δεύτερο βρόγχο γίνεται η εισαγωγή του δείγματος. Ο διαλύτης καθοδηγείται στον δεύτερο βρόγχο παρασύροντας το δείγμα στις στήλες, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός. Στη συνέχεια το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές όπου η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς με τη βοήθεια ευαίσθητων ανιχνευτών και καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Οι πιο κοινοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι ο ανιχνευτής μέτρησης δείκτη διάθλασης (RI), και ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Προϋπόθεση για τη χρήση του ανιχνευτή (UV) είναι το πολυμερές να απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους ($\lambda < 400\text{nm}$).

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού μοριακών βαρών διότι απαιτεί βαθμονόμηση για τη μετατροπή της κατανομής όγκων έκλουσης σε κατανομή μοριακών βαρών. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται με πρότυπα πολυμερή, δηλαδή πολυμερή με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, θα εκλούονται σε διαφορετικό όγκο ή χρόνο έκλουσης. Για να γίνει σωστός υπολογισμός μοριακού βάρους άγνωστου πολυμερούς απαιτείται οι συνθήκες βαθμονόμησης να παραμένουν ίδιες σε όλη την διάρκεια μέτρησης. Τα πιο συνηθισμένα ομοπολυμερή μικρής κατανομής μοριακών βαρών που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα για βαθμονόμηση σε οργανικούς διαλύτες είναι πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου ή πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) μεγάλου εύρους μοριακών βαρών ώστε η βαθμονόμηση να γίνεται με βάση τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς στο διάλυμα. Για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους δειγμάτων διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πρότυπων πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση μιας παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης, καθώς ο υδροδυναμικός όγκος του πολυμερούς (βασικό μέγεθος για τη χρωματογραφία) εκτός από το μοριακό βάρος, εξαρτάται επίσης από τη χημική σύσταση και τη δομή του μακρομορίου.

Στην περίπτωση μας, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε σε χρωματογράφο αποκλεισμού μεγεθών τύπου PL-50, εξοπλισμένο με ισοκρατική αντλία (Spectra System P1000), φούρνο στηλών (Lab Alliance) θερμαινόμενο στους 35°C, μία προστήλη (PL gel 5μm Guard, 50 x 7.5mm), τρεις στήλες σε σειρά (PL gel 5μm Mixed-C, 300 x 7.5mm) με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και μέγεθος πόρων 10^2 - 10^6 Å, με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI, Shodex RI-101) και διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα πολυστυρενίου (M_p : 1,390-1,214,000 g/mol).

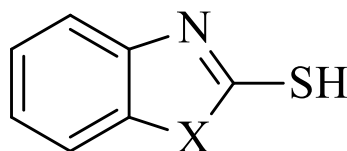


Εικόνα 6. Διάταξη οργανολογίας χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών PL-50

2.8 Μελέτη μερκαπτανών²⁶⁻²⁹

Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η φωτοχημεία και η δράση των εξής μερκαπτανών : 2-μερκαπτοβενζοξαζολίου, 2-μερκαπτοβενζοϊμιδαζολίου και 2-μερκαπτοβενζοθειαζολίου (MBO, MBI και MBS αντίστοιχα) ως φωτοεκκινητών (Εικόνα 8). Είναι πλέον γνωστό ότι υπάρχουν τρεις τρόποι για την δημιουργία των αντίστοιχων θειοριζών, οι οποίοι είναι οι εξής :

- 1) Η απόσπαση υδρογόνου
- 2) Η ομολυτική διάσπαση του δεσμού **S-S** του αντίστοιχου δισουλφιδίου
- 3) Οι αντιδράσεις θειολών με τις διεγερμένες καταστάσεις καρβονυλικών ενώσεων σε εκκινητές **τύπου II** (συνήθως τριπλές καταστάσεις)



Εικόνα 7. Δομή μερκαπτανών

Οι θειο-ρίζες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της χαμηλής τους ευαισθησίας στο οξυγόνο (δεν καταστρέφονται) και της υψηλής δραστηρότητας τους στην προσβολή του διπλού δεσμού των μονομερών. Για αυτό τον λόγο έχουν μελετηθεί ως φωτοεκκινητές **τύπου I** και **II**.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για θειορίζες που προκύπτουν από φωτοεκκινητές **τύπου I** θειο-ριζών δείχνουν ότι η σταθερά ταχύτητας προσθήκης στον διπλό δεσμό του μονομερούς είναι πολύ μεγάλη (*χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης*) και παρουσιάζει κάποια αντιστρεπτότητα (*μικρή εξωθερμικότητα ΔG*). Το ίδιο συμβαίνει και στην χρήση των αντίστοιχων μερκαπτανών ως συνεκκινητών, καθώς έχουν την ικανότητα να προσφέρουν γρήγορα το άτομο υδρογόνου τους σχηματίζοντας τις αντίστοιχες θειο-ρίζες είτε με απ' ευθείας απόσπαση υδρογόνου είτε με δύο διαδοχικές αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου και στη συνέχεια απόσπασης πρωτονίου.

Οι παραπάνω ρίζες (MBO, MBI και MBS) υπολογίστηκε ότι προστίθενται στον διπλό δεσμό διάφορων ακρυλικών μονομερών με πολύ μεγάλες ταχύτητες της τάξης $\sim 2 \times 10^5$, $< 10^4$ και $6 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Επομένως αναμένεται να εμφανίζουν πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα και στις αντιδράσεις ριζικού φωτοπολυμερισμού και ιδιαίτερα η MBS ρίζα.

2.9 Σκοπός της εργασίας

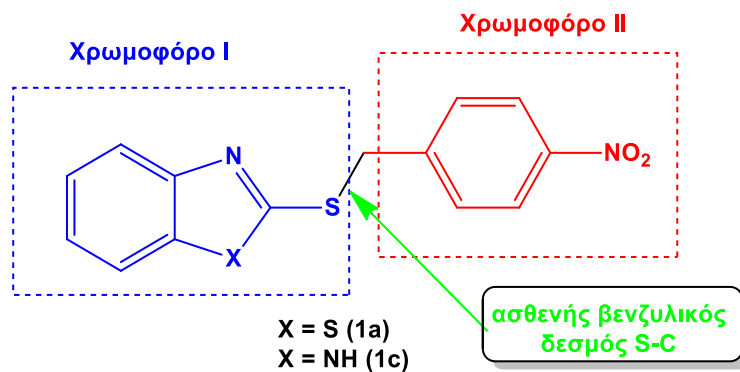
Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η εύρεση δραστικών φωτοεκκινητών **τύπου I**, των οποίων η ομολυτικού τύπου φωτοδιάσπαση μπορεί να είναι πηγή παραγωγής θειο-ριζών. Γνωρίζοντας ότι οι θειο-ρίζες είναι πολύ δραστικά ενδιάμεσα σε αντιδράσεις προσθήκης σε διπλούς δεσμούς με ταχύτητα της τάξης $\sim 10^6\text{-}10^7\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, επιλέχθηκαν ενώσεις μοντέλα οι οποίες φέρουν έναν ασθενή (ευπαθή) δεσμό άνθρακα – θείου (**C-S**) των οποίων η φωτοδιάσπαση μπορεί να δώσει δύο εν δυνάμει δραστικές ρίζες. Για παράδειγμα, μια να είναι η θειο-ρίζα και η άλλη μια βενζυλικού τύπου ρίζα. Η συγκεκριμένη ρίζα επιλέχθηκε να είναι η ρ-νιτροβενζυλική ρίζα, που χρησιμοποιήθηκε σε φωτοπολυμερικές αντιδράσεις.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης επιλογής για ενώσεις αυτού του τύπου βασίζεται κυρίως σε μερικά βασικά χαρακτηριστικά.

- 1) Το πρώτο από αυτά σχετίζεται με το γεγονός ότι οι προτεινόμενες ενώσεις φέρουν έναν ασθενή θειοαιθερικό δεσμό άνθρακα – θείου (**C-S**) βενζυλικού τύπου.
- 2) Οι συγκεκριμένες ενώσεις λειτουργούν ως δι-χρωμοφορικά συστήματα. Το ένα χρωμοφόρο κομμάτι της ένωσης (**χρωμοφόρο II**) θεωρείται ότι είναι το νιτροβενζόλιο ή εναλλακτικά το νιτροτολουόλιο (**Εικόνα 8**) το οποίο αναμένεται να υιοθετεί φωτοχημική συμπεριφορά η οποία συμβαίνει κυρίως μέσω διαμεσολάβησης της **τριπλής κατάστασης**. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό στις αντιδράσεις φωτοπολυμερισμού, μια και στις ομολυτικές αντιδράσεις μέσω τριπλής κατάστασης οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων επανασυνένωσης των δύο παραγόμενων ριζών είναι μικρές. Σε αντίθεση, η τριπλή κατάσταση του **χρωμοφόρου I**, δηλαδή το κομμάτι του μορίου με τον 2-μερκάπτοβενζοθειαζολικό (οξαζολικό ή βενζιδινικό δακτύλιο) παρουσιάζει ενέργειες τριπλών καταστάσεων μεγαλύτερες του **χρωμοφόρου II** ($T_1 \sim 68 \text{ kcal/mol}$ έναντι $T_1 \sim 58 \text{ kcal/mol}$). Επιπρόσθετα η κβαντική απόδοση της τριπλής κατάστασης του **χρωμοφόρου II** είναι αρκετά υψηλή ($\Phi_T \sim 0.7$).
- 3) Οι ενέργειες των τριπλών καταστάσεων ($T_1 \sim 58 \text{ kcal/mol}$) των συγκεκριμένων ενώσεων αναμένεται να είναι μεγαλύτερες από τις ενέργειες του ασθενούς βενζυλικού θειοαιθερικού δεσμού (**C_{benz}-S**).
- 4) Οι θειο-ρίζες δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από μοριακό οξυγόνο (οξυγόνο τριπλής κατάστασης), γεγονός που τις καθιστά επιθυμητές σε φωτοπολυμερικές αντιδράσεις.

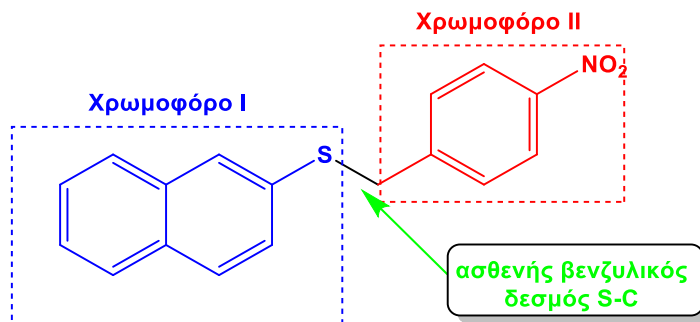
Βασιζόμενοι στα παραπάνω χαρακτηριστικά, επιχειρήθηκε η σύνθεση και ταυτοποίηση των παρακάτω ενώσεων. Δηλαδή μια σειρά θειοαιθέρων. Μελετήθηκαν ενδελεχώς οι φωτοφυσικές καθώς και οι φωτοχημικές τους ιδιότητες και τέλος, η φωτοεκκινητική τους ικανότητα στις αντιδράσεις πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA).

Ενώσεις τύπου 1: (1α) 2-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοθειαζόλιο, (1c) 2-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοϊμιδαζόλιο



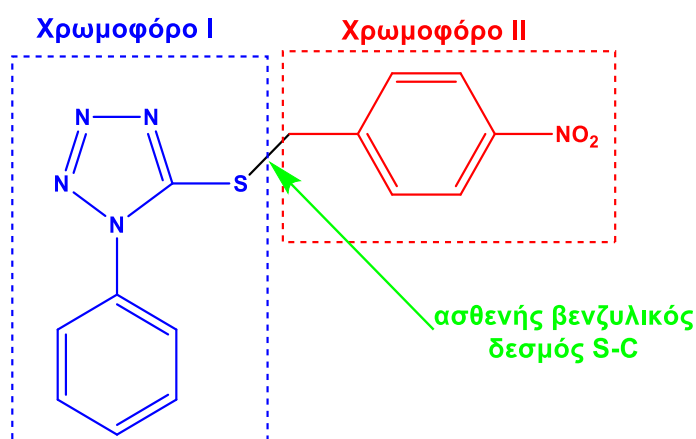
Εικόνα 8. Δομή ενώσεων τύπου 1.

Ένωση 2 : Ναφθαλεν-2-υλο-(4-νιτροβενζυλο)-θειοαιθέρας



Εικόνα 9. Δομή ένωσης 2.

Ένωση 3 : (1-μεθυλο-4-νιτροβενζυλο)-5-θειο-1-φαινυλο-1H-τετραζόλιο



Εικόνα 10. Δομή ένωσης 3.

Ο χαρακτηρισμός των παραπάνω ενώσεων έγινε με τη χρήση φασματοσκοπίας ¹H και ¹³C-NMR, IR και MS. Σε δύο από τις παραπάνω ενώσεις έγινε

και κρυσταλλογραφική μελέτη και σύγκριση με τις αντίστοιχες δομές που προέκυψαν από κβαντοχημικές μελέτες σε επίπεδο DFT (συναρτησιακού της πυκνότητας) χρησιμοποιώντας ως μέθοδο την B3LYP και M06-2X και ως βάση την 6-31+G(d).

Σε όλες τις ενώσεις έγινε ενδελεχής υπολογιστική μελέτη DFT με τις προαναφερθείσες μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μελέτες όλων των πιθανών διαμορφομερών της βασικής (θεμελιώδους) κατάστασης, της τριπλής κατάστασης, της ενέργειας διάσπασης του δεσμού **C-S** και των δυναμικών επιφανειών διάσπασης του συγκεκριμένου δεσμού στη βασική και την τριπλή κατάσταση. Επιπρόσθετα επιχειρήθηκε σύγκριση των φασμάτων UV-Vis με την μέθοδο ZINDO και TD-DFT χρησιμοποιώντας ως μοντέλο επιδιαλύτωσης το IefPCM (κυκλοεξάνιο, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη).

Επιχειρήθηκαν επίσης θεωρητικοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης όλων των ριζών στο μονομερές (μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), αλλά και της εξωθερμικότητας της προσθήκης των ριζών αυτών στον διπλό δεσμό του μονομερούς. Για τον συγκεκριμένο σκοπό χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι B3LYP και M06-2X και ως βάση χρησιμοποιήθηκε η 6-31+G(d).

Η φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας UV, φθορισμού και φασματοσκοπίας ESR.

3. Πειραματικό Μέρος

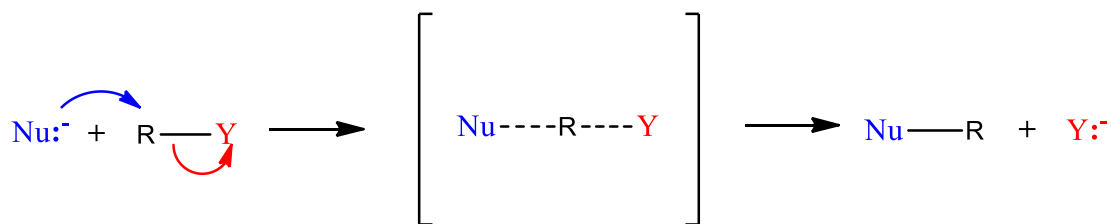
3.1 Συσκευές – Όργανα

Η λήψη των φασμάτων ^1H και ^{13}C -NMR πραγματοποιήθηκε σε φασματογράφο Brucker AC 400 MHz στους 298 K. Ο προσδιορισμός των σημείων τήξεως έγινε σε συσκευή Büchi 510. Τα φάσματα μάζας ESI – MS καταγράφηκαν μέσω άμεσης έκχυσης, σε φασματογράφο μάζας LTQ Orbitrap XMTM του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Analytik Jena AG Germany, Specord 205, κυψελίδες από χαλαζία (quartz) πάχους 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας κατάλληλοι για UV. Το φάσμα IR σε στερεή φάση (παστίλια KBr) σε φασματόμετρο Perlin – Elmer Spectrum BX. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα προσδιορίστηκαν από περιθλασίμετρο Bruker D8 Questo Eco, εξοπλισμένο με ανιχνευτή Photon II, μονοχρωμάτορα TRIUMPH που χρησιμοποιεί ακτινοβολία Mo Ka ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) καθώς και με το λογισμικό APEX 3.

3.2 Σύνθεση των ενώσεων

3.2.1 Μηχανισμός σύνθεσης των μερκαπτο-παραγώγων

Η σύνθεση των ενώσεων μας πραγματοποιήθηκε με αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ η οποία προτάθηκε το 1937 από τους E.D. Hughes³⁵ και C. Ingold. Η αντίδραση τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ είναι μια αντίδραση διαμοριακής πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Διμοριακή διότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα μόνο στάδιο, το οποίο είναι και το αργό. Επίσης, λαμβάνουν μέρος και το πυρηνόφιλο αλλά και το αλκυλαλογονίδιο στην ταχύτητα της αντίδρασης και δεν υπάρχουν ενδιάμεσα προϊόντα. Οι αντιδράσεις αυτού του τύπου εμφανίζουν κινητική δευτέρας τάξεως και υπακούουν στον νόμο ταχύτητας: $U = k \times [\text{RY}] \times [\text{Nu}^-]$. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι, επειδή το βενζυλικό μας υπόστρωμα φέρει στην para θέση την νιτρο-ομάδα, έναν πολύ ισχυρό δέκτη ($\sigma_{\text{p}}=0.79$, σταθερά Hammett), δεν αποκλείεται μια μηχανιστική πορεία τύπου $\text{S}_{\text{N}}1$. Ωστόσο δεν είναι πρόθεση μας μια τέτοια μελέτη.



Εξίσωση 22. Μηχανισμός αντίδρασης $\text{S}_{\text{N}}2$.

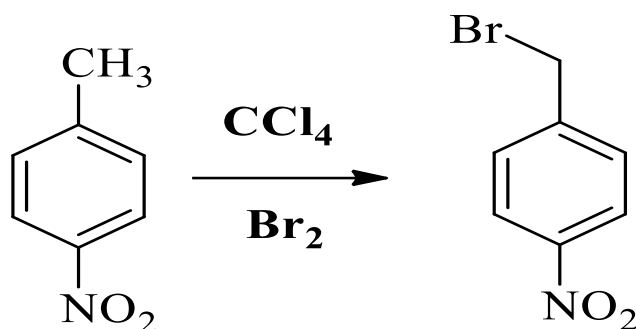
Παραπάνω απεικονίζεται ο γενικός μηχανισμός της S_N2 αντίδρασης . Πιο συγκεκριμένα, οι επιθυμητές ενώσεις συντέθηκαν μέσω άλκυλο – υποκατάστασης, από τα αντίστοιχα ακυλοβρωμίδια και την πυρηνόφιλη μερκαπτάνη. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τις αντιδράσεις αυτές ήταν το διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), παρουσία τριαιθυλαμίνης (Et_3N) η οποία δεσμεύει τα υδραλογόνα (σχηματίζοντας το αντίστοιχο υδροβρωμικό της άλας), οπότε μετατοπίζει την αντίδραση προς τα δεξιά.

Η αναλογία μερκαπτάνης/βρωμιδίου στις αντιδράσεις σύνθεσης ήταν 1:1.

3.2.2 Σύνθεση της ένωσης: 4-Νιτροβενζυλο-βρωμίδιο (4-Nitrobenzyl-bromide) ³⁶

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- 4 gr p-Νιτροτολουόλιο (καθαρή ένωση 99%), ($MW=137.14 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σ.ζ.=52-54°C, $d=1.392 \text{ g/mL}$)
- 1.5 mL Br_2 (καθαρή ένωση 99%) ($MW=159.81 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 10-15 mL τετραχλωράνθρακα [διαλύτης] (CCl_4) (καθαρή ένωση, αποσταγμένη στο εργαστήριο) ($MW=153.82 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σ.ζ.=76.72°C, σ.τ.= -22.92°C, $d=1.59 \text{ g/mL}$)
- Ποσότητα ξηραντικού θεικού μαγνησίου ($MgSO_4$)



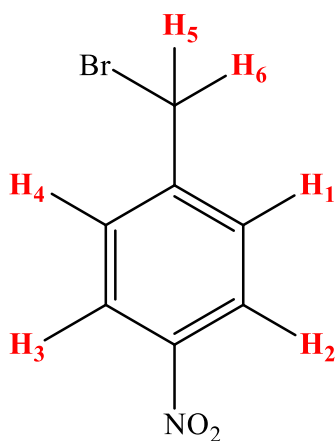
Εξίσωση 23. Αντίδραση σύνθεσης του 4-Νιτροβενζυλο-βρωμιδίου.

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη προστίθενται 4 gr (0.029 mol) p-νιτροτολουολίου και 10-15 mL διαλύτη τετραχλωράνθρακα (CCl_4). Στο σύστημα ενεργοποιείται ανάδευση εφόσον έχει προστεθεί μαγνητάκι ανάδευσης. Στην πρώτη εσοχή της φιάλης τοποθετείται κάθετος ψυκτήρας, και η δεύτερη εσοχή κλείνεται με τη βοήθεια ενός σταγονομετρικού χωνιού το οποίο περιέχει 1.5 mL Br_2 . Ενεργοποιείται επίσης η θέρμανση στο σύστημα, και όταν αυτό φτάσει σε σημείο βρασμού, προστίθεται η ποσότητα του Br_2 από το σταγονομετρικό χωνί στάγδην. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως κατά την διάρκεια της προσθήκης του Br_2 , η πειραματική διάταξη φωτοβολείται με μια UV λάμπα των 500 Watt. Η αντίδραση αυτή της μονοβρωμίσωσης διήρκεσε 2 ώρες. Όταν η αντίδραση έλθει εις πέρας, η φωτοβόληση καθώς και η θέρμανση και η ανάδευση διακόπτονται και το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα με κρύο νερό. Κατά τη διάρκεια

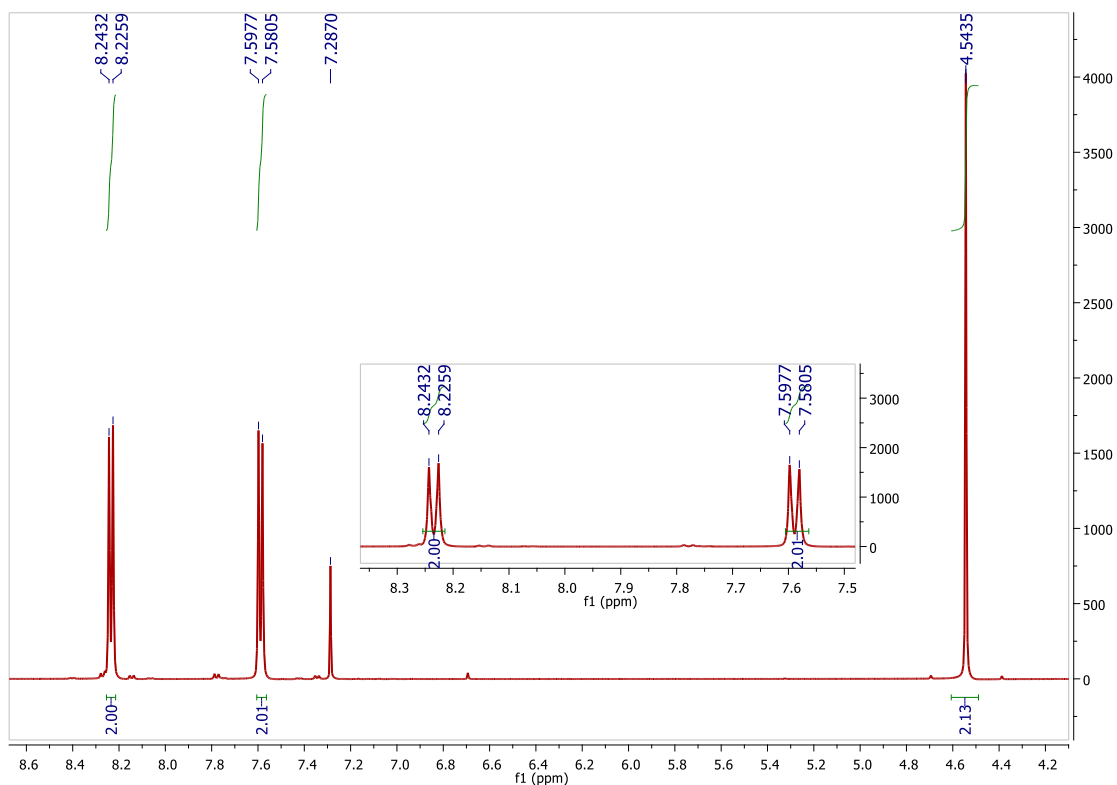
της ψύξης παρατηρείται σχηματισμός ιζήματος, το οποίο είναι και το επιθυμητό προϊόν. Το διάλυμα ξηραίνεται με την προσθήκη σε αυτό θειικού μαγνησίου (MgSO_4) και έπειτα από διήθηση, το περιεχόμενο μεταφέρεται σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη. Ακολουθεί απομάκρυνση υπολειμμάτων του διαλύτη (CCl_4) στον περιστροφικό ξηραντήρα. Τέλος, προστίθεται στο προϊόν μικρή ποσότητα εξανίου προς καλύτερη καταβύθιση ιζήματος και αφήνεται για λίγα min. Το προϊόν διηθείται υπό κενό και στη συνέχεια λαμβάνεται, ζυγίζεται και μετρείται το σημείο τήξεως του. Σημείο Τήξεως : $96-99^\circ\text{C}$, Βάρος ένωσης που παρασκευάστηκε: 4 gr.

Απόδοση αντίδρασης~ 100%.

3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης 4-Νιτροβενζυλο-βρωμίδιο



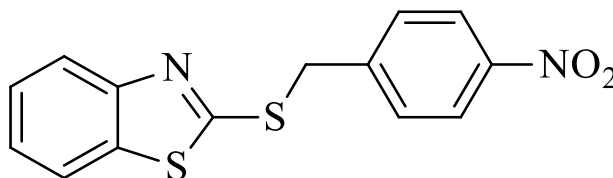
Εικόνα 11. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης.



Εικόνα 12. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του 4-νιτροβενζυλο-βρωμιδίου.

Αρχικά παρατηρείται μια απλή κορυφή στα **7.28 ppm** η οποία οφείλεται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Στη συνέχεια, εμφανίζεται μια διπλή κορυφή στα **7.59 ppm** η οποία αντιστοιχεί στα αρωματικά πρωτόνια **H₁** και **H₄**, ενώ η διπλή κορυφή που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη μετατόπιση στα **8.24 ppm** οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια **H₂** και **H₃** τα οποία αποπροστατεύονται περισσότερο λόγω της επίδρασης που έχει σε αυτά η νιτρο-ομάδα. Τέλος, η απλή κορυφή που παρατηρείται στα **4.54 ppm** αντιστοιχεί στα 2 βενζυλικά πρωτόνια **H₅** και **H₆**.

3.2.4 Σύνθεση της ένωσης: 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοθειαζόλιο ³⁷⁻³⁸



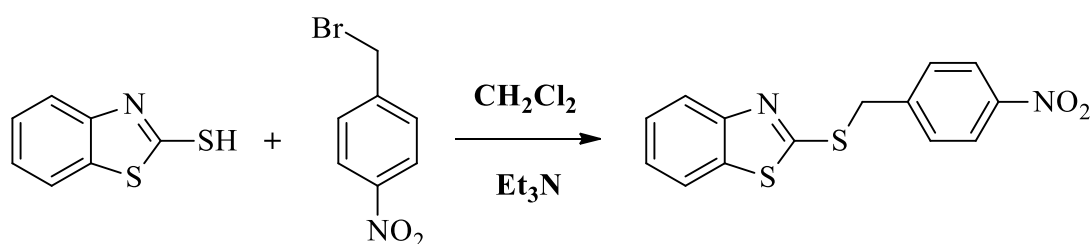
Εικόνα 13. 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοθειαζόλιο.

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- 0.25 gr 2-μερκάπτοβενζοθειαζόλιο (καθαρή ένωση 99%) ($C_7H_5NS_2$) (MW=167.25 gr·mol⁻¹, σημείο ζέσεως=177-181°C)
- 0.32 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμίδιο (παρασκευάστηκε στο εργαστήριο) ($C_7H_5BrNO_2$) (MW=216.03 gr·mol⁻¹, σημείο ζέσεως=99°C)
- 10-12 ml διχλωρομεθάνιο (διαλύτης) (CH_2Cl_2) (MW=84.93 gr·mol⁻¹, m.p.= -97°C, b.p.=40°C, d=1.325 g/ml)
- 4-6 ml τριαιθυλαμίνης [(C₂H₅)₃N] (MW=101.19 gr·mol⁻¹, d=0.7255 g/ml, m.p.= -114.70°C, b.p.=88.6-89.8°C, f.p.= -15°C)
- Εξάνιο (διαλύτης ανάπτυξης) (C_6H_{14}) (MW=86.18 gr·mol⁻¹, d=0.6606 g/ml, b.p.=68.5-69.1°C)
- Οξικός αιθυλεστέρας (διαλύτης ανάπτυξης) ($C_3H_6O_2$) (MW=74.08 gr·mol⁻¹, b.p.=56.9°C, d=0.932 g/ml)
- Μεθανόλη (διαλύτης καταβύθισης – ανακρυστάλλωσης) (CH_3OH) (MW=32.04 gr·mol⁻¹, b.p.=64.7°C, d=0.792 g/ml)
- Θεικό Νάτριο (ξηραντικό) (Na_2SO_4) (MW=142.04 gr·mol⁻¹ άνυδρο, m.p.=884°C)

Πειραματική Πορεία:

Σε δύλιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 0.25 gr (0.0014 mol) 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιου και 10-12 ml διαλύτη CH_2Cl_2 και έπειτα προστέθηκαν 0.32 gr (0.0014 mol) του 4-νιτροβενζυλοβρωμιδίου. Επιπλέον, προστέθηκε μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης [(C₂H₅)₃N] με σκοπό την δέσμευση του παραγόμενου HBr και την μετακίνηση της αντίδρασης προς τα δεξιά.



Εξίσωση 13. Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης **1a**.

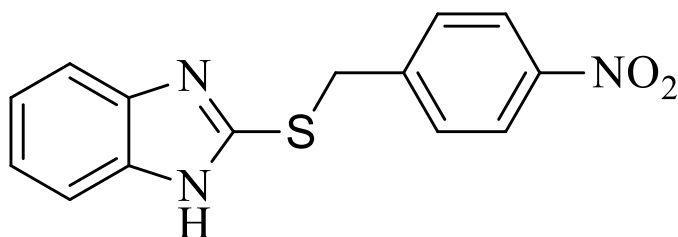
Το σύστημα τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα και αφέθηκε υπό ανάδευση (προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης) και ήπια θέρμανση. Παράλληλα προετοιμάστηκε θάλαμος ανάπτυξης για πλάκα TLC, όπου ο διαλύτης ανάπτυξης ήταν μίγμα εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα (3:1). Μετά από 30 min πραγματοποιήθηκε έλεγχος της προόδου της αντίδρασης με εναπόθεση κηλίδων των δύο αντιδρώντων και του δείγματος της φιάλης σε πλάκα TLC. Από τα αποτελέσματα της πλάκας οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση προχωρά υπό αυτές τις συνθήκες. Το σύστημα λοιπόν, αφέθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 2 h με την προσθήκη κάθετου ψυκτήρα. Ύστερα ελέγχθηκε ξανά η πρόοδος της αντίδρασης

με παρατήρηση της συμπεριφοράς του δείγματος σε πλάκα TLC σε θάλαμο ανάπτυξης με διαλύτες εξάνιο – οξικός αιθυλεστέρας (3:1).

Ακολούθησε προσθήκη νερού στο σύστημα, εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη, από την οποία συλλέχθηκε η οργανική φάση (κάτω στοιβάδα, υποκίτρινο χρώμα) και προσθήκη σε αυτή θειικού νατρίου Na_2SO_4 προς ξήρανση της. Μετά την απομάκρυνση του ξηραντικού μέσω διήθησης, το μίγμα μεταφέρθηκε σε περιστροφικό ξηραντήρα προς πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη (απόσταξη). Στο υπόλειμμα προστέθηκε ποσότητα MeOH με σκοπό την καταβύθιση προϊόντος με ταυτόχρονο σχηματισμό κρυστάλλων. Το μίγμα τοποθετήθηκε στην κατάψυξη για πλήρη κρυστάλλωση για περίπου 24 h.

Την επόμενη μέρα, το παρασκεύασμα αφαιρέθηκε από την κατάψυξη και αφέθηκε να ξεπαγώσει για 5 min. Στη συνέχεια διηθήθηκε υπό κενό σε χωνί Buchner. Ακολούθησε μέτρηση του σημείου τήξεως της ακάθαρτης ένωσης με συσκευή Buchi. Σημείο τήξεως : 93 – 96°C. Βάρος ακάθαρτης ένωσης: 0.45 gr.

3.2.5 Σύνθεση της ένωσης 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοϊμιδαζόλιο³⁹



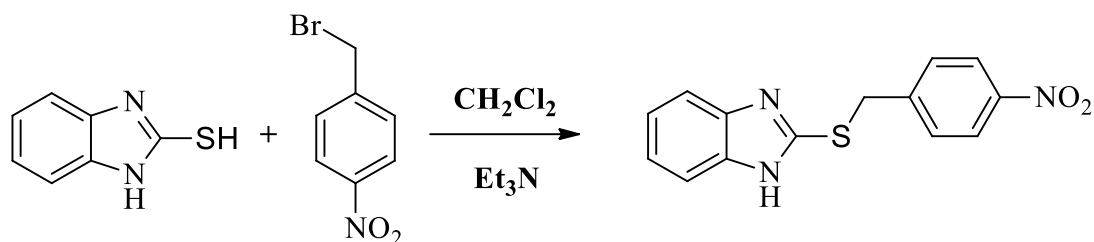
Εικόνα 14. 2-[(4-νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοϊμιδαζόλιο.

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- 0.30 gr 2-μερκαπτο-βενζοϊμιδαζόλιο (καθαρή ένωση 99%) ($C_7H_6N_2S$) (MW = 150.2 gr mol^{-1})
- 0.432 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμίδιο (παρασκευάστηκε στο εργαστήριο) ($C_7H_6BrNO_2$) (MW=216.03 gr mol^{-1} , σημείο ζέσεως=99°C)
- 15 ml διχλωρομεθάνιο [διαλύτης] (CH_2Cl_2) (MW=84.93 gr mol^{-1} , m.p=-97°C, b.p=40°C, d=1.325 g/ml)
- 4-6 ml τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] (MW=101.19 gr mol^{-1} , d=0.7255 g/ml, m.p=-114.70°C, b.p=88.6-89.8°C, f.p=-15°C)
- Εξάνιο (διαλύτης ανάπτυξης) (C_6H_{14}) (MW=86.18 gr mol^{-1} , d=0.6606 g/ml, b.p=68.5-69.1°C)
- Οξικός αιθυλεστέρας (διαλύτης ανάπτυξης) ($C_3H_6O_2$) (MW=74.08 gr mol^{-1} , b.p=56.9°C, d=0.932 g/ml)
- Μεθανόλη (διαλύτης καταβύθισης – ανακρυστάλλωσης) (CH_3OH) (MW=32.04 gr mol^{-1} , b.p=64.7°C, d=0.792 g/ml)
- Θειικό Νάτριο (ξηραντικό) (Na_2SO_4) (MW=142.04 gr mol^{-1} άνυδρο, m.p=884°C)

Πειραματική πορεία:

Σε δύλαμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 0.432 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμιδίου (0.002 mol) και 0.30 gr 2-μερκαπτο-βενζοϊμιδαζολίου (0.002 mol) (Αντίδραση 1:1). Στη συνέχεια προστέθηκαν 15 ml διαλύτη CH_2Cl_2 και μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] με σκοπό την δέσμευση του παραγόμενου HBr και την μετακίνηση της αντίδρασης προς τα δεξιά.



Εξίσωση 14. Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης **1c**.

Το σύστημα τοποθετήθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση και μετά από 1 h πραγματοποιήθηκε έλεγχος της προόδου της αντίδρασης με εναπόθεση κηλίδων των δύο αντιδρώντων και του δείγματος της φιάλης σε πλάκα TLC (είχε ήδη προετοιμαστεί θάλαμος ανάπτυξης για πλάκα TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγμα εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα 3:1). Από τα αποτελέσματα της πλάκα οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση ολοκληρώθηκε υπό αυτές τις συνθήκες.

Ακολούθησε προσθήκη νερού στο σύστημα μετά την ψύξη του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δημιουργία δύο φάσεων, εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη και συλλογή της οργανικής (κάτω) στοιβάδας. Μετά την συλλογή της οργανικής φάσης, προστέθηκε σε αυτή, ποσότητα θειικού νατρίου Na_2SO_4 προς ξήρανση της. Ακολούθησε απομάκρυνση του ξηραντικού μέσω διήθησης και μεταφορά του μίγματος σε περιστροφικό ξηραντήρα προς πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη (απόσταξη). Στο υπόλειμμα προστέθηκε μικρή ποσότητα MeOH προς καταβύθιση του προϊόντος με ταυτόχρονο σχηματισμό κρυστάλλων. Το μίγμα τοποθετήθηκε στη συνέχεια στην κατάψυξη για πλήρη κρυστάλλωση για περίπου 48 h.

Με το πέρας των 48 h το παρασκεύασμα αφαιρέθηκε από την κατάψυξη και αφέθηκε να ξεπαγώσει για περίπου 5 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθήθηκε υπό κενό σε χωνί Buchner και ακολούθησε η μέτρηση του σημείου τήξεως της ακάθαρτης ένωσης με συσκευή Buchi. Σημείο τήξεως: $186 - 188^\circ\text{C}$. Βάρος ακάθαρτης ένωσης: 0.11 gr.

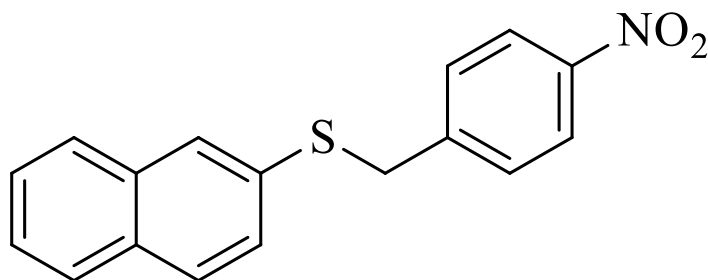
Καθαρισμός – Ανακρυστάλλωση:

Έπειτα πραγματοποιήθηκε καθαρισμός της ουσίας με ανακρυστάλλωση με διαλύτη αιθανόλη (EtOH , σ.ζ.= 78°C). Η μερκαπτο – ένωση τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 15 ml διαλύτη αιθανόλης. Θερμάνθηκε υπό ανάδευση έως το σ.ζ. του διαλύτη. Μόλις επιτεύχθηκε ομογενές διάλυμα, το μίγμα αφέθηκε να κρυσταλλώσει εφόσον δεν παρατηρήθηκαν ακαθαρσίες. Κατά την ψύξη του μίγματος παρατηρήθηκε η καταβύθιση κρυστάλλων. Για πιο γρήγορη κρυστάλλωση λοιπόν, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στο ψυγείο και έπειτα ακολούθησε διήθηση του μίγματος υπό κενό σε ηθμό Buchner. Τέλος μετρήθηκε το βάρος της ανακρυσταλλωμένης καθαρής πλέον ένωσης (0.092 gr), συλλέχθηκε και ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ και MS.

Απόδοση της αντίδρασης πριν την ανακρυστάλλωση: **36.6%** (ακάθαρτη ένωση **1c**)

Απόδοση της αντίδρασης μετά την ανακρυστάλλωση: **30.6%** (καθαρή – ανακρυσταλλωμένη ένωση 1c)

3.2.6 Σύνθεση της ένωσης Ναφθαλεν-2-υλο-(4-νιτροβενζυλο)-θειαιθέρας



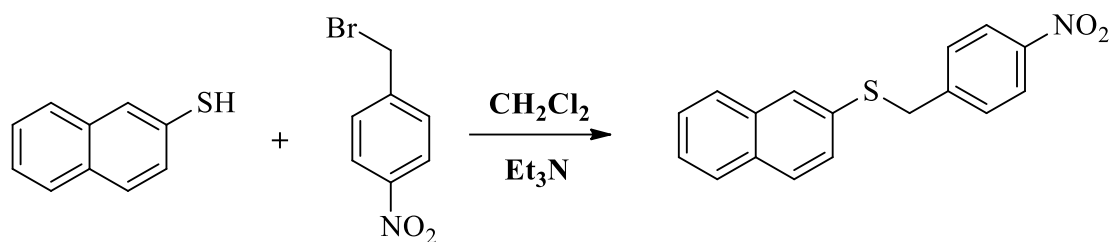
Εικόνα 15. Ναφθαλεν-2-υλο-(4-νιτροβενζυλο)-θειαιθέρας.

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- 0.19 gr άλας νατρίου του 5 μερκαπτο-1-φαινυλοτετραζολίου (καθαρή ένωση 99%) ($C_7H_5N_4NaS$) ($MW=200.20 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 0.2 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμίδιο (παρασκευάστηκε στο εργαστήριο) ($C_7H_6BrNO_2$) ($MW=216.03 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σημείο ζέσεως= 99°C)
- 7 ml διμέθυλοφορμαμίδιο [διαλύτης] (DMF, C_3H_7NO) ($MW=73.09 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σ.ζ.= 153°C , σ.τ.= -61°C , $d=0.94 \text{ g/ml}$)
- 4-6 ml τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] ($MW=101.19 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d=0.7255 \text{ g/ml}$, m.p.= -114.70°C , b.p.= $88.6-89.8^\circ\text{C}$, f.p.= -15°C)
- Εξάνιο (διαλύτης ανάπτυξης) (C_6H_{14}) ($MW=86.18 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d=0.6606 \text{ g/ml}$, b.p.= $68.5-69.1^\circ\text{C}$)
- Οξικός αιθυλεστέρας (διαλύτης ανάπτυξης) ($C_4H_8O_2$) ($MW=88.10 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, b.p.= 77.1°C , $d=0.918 \text{ g/ml}$)
- Μεθανόλη (διαλύτης καταβύθισης – ανακρυστάλλωσης) (CH_3OH) ($MW=32.04 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, b.p.= 64.7°C , $d=0.792 \text{ g/ml}$)
- Θεικό Νάτριο (ξηραντικό) (Na_2SO_4) ($MW=142.04 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ άνυδρο, m.p.= 884°C)

Πειραματική πορεία:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 0.2 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμιδίου (0.00093 mol) και 0.19 gr άλατος νατρίου του 5-μερκαπτο-1-φαινυλοτετραζολίου (0.00093 mol) (Αντίδραση 1:1). Στη συνέχεια προστέθηκαν 7 ml διαλύτη DMF και μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] με σκοπό τη δέσμευση του παραγόμενου HBr και την μετακίνηση της ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά.



Εξίσωση 15. Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης 2.

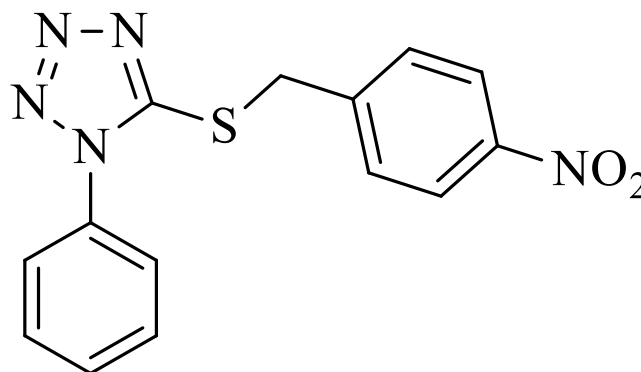
Το σύστημα τοποθετήθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση και έπειτα από 2 h πραγματοποιήθηκε έλεγχος της προόδου της αντίδρασης με εναπόθεση κηλίδων των δύο αντιδρώντων και του δείγματος της φιάλης σε πλάκα TLC (είχε ήδη προετοιμαστεί θάλαμος ανάπτυξης για πλάκα TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγμα εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα 3:1). Από τα αποτελέσματα της πλάκας πάρθηκε το συμπέρασμα ότι η αντίδραση ολοκληρώνεται υπό αυτές τις συνθήκες.

Ακολούθησε προσθήκη νερού και οξικού αιθυλεστέρα στο σύστημα, οπότε δημιουργήθηκαν δύο φάσεις (στοιβάδες). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη και συλλογή της οργανικής (κάτω) στοιβάδας. Μετά την συλλογή της οργανικής φάσης, προστέθηκε σε αυτή, ποσότητα θειικού νατρίου Na_2SO_4 προς ξήρανση της. Ακολούθησε απομάκρυνση του ξηραντικού μέσω διήθησης και μεταφορά του μίγματος σε περιστροφικό ξηραντήρα προς πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη (απόσταξη). Στο υπόλειμμα προστέθηκε μικρή ποσότητα MeOH προς καταβύθιση του προϊόντος με ταυτόχρονο σχηματισμό κρυστάλλων. Το μίγμα τοποθετήθηκε στη συνέχεια στην κατάψυξη για πλήρη κρυστάλλωση για 24 h.

Μετά το πέρας των 24 h το παρασκεύασμα αφαιρέθηκε από την κατάψυξη και αφέθηκε να ξεπαγώσει για περίπου 5 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθήθηκε υπό κενό σε χωνί Buchner και ακολούθησε η μέτρηση του σημείου τήξεως της ένωσης με συσκευή Buchi. Σημείο τήξεως: 154-156°C. Βάρος ένωσης που παρασκευάστηκε: 0.1551 gr.

Απόδοση της αντίδρασης: 82%

3.2.7 Σύνθεση της ένωσης 5-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-1-φαινυλο-1H-τετραζόλιο⁴⁰



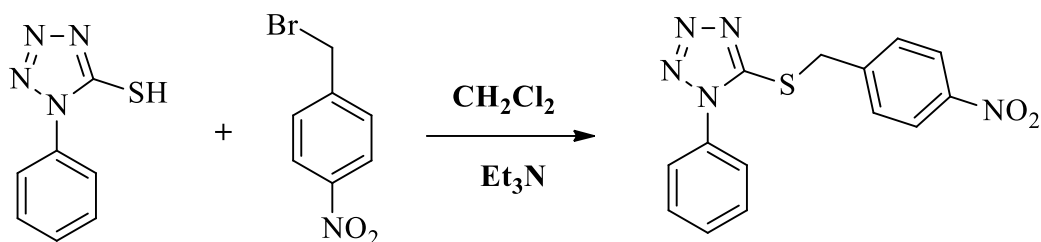
Εικόνα 16. 5-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-1-φαινυλο-1H-τετραζόλιο.

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν:

- 0.19 gr άλας νατρίου του 5 μερκαπτο-1-φαινυλοτετραζολίου (καθαρή ένωση 99%) ($C_7H_5N_4NaS$) ($MW=200.20 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 0.2 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμίδιο (παρασκευάστηκε στο εργαστήριο) ($C_7H_6BrNO_2$) ($MW=216.03 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σημείο ζέσεως= 99°C)
- 7 ml διμέθυλοφορμαμίδιο [διαλύτης] (DMF, C_3H_7NO) ($MW=73.09 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, σ.ζ.= 153°C , σ.τ.= -61°C , $d=0.94 \text{ g/ml}$)
- 4-6 ml τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] ($MW=101.19 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d=0.7255 \text{ g/ml}$, m.p.= -114.70°C , b.p.= $88.6-89.8^\circ\text{C}$, f.p.= -15°C)
- Εξάνιο (διαλύτης ανάπτυξης) (C_6H_{14}) ($MW=86.18 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, $d=0.6606 \text{ g/ml}$, b.p.= $68.5-69.1^\circ\text{C}$)
- Οξικός αιθυλεστέρας (διαλύτης ανάπτυξης) ($C_4H_8O_2$) ($MW=88.10 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, b.p.= 77.1°C , $d=0.91 \text{ g/ml}$)
- Μεθανόλη (διαλύτης καταβύθισης – ανακρυστάλλωσης) (CH_3OH) ($MW=32.04 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$, b.p.= 64.7°C , $d=0.792 \text{ g/ml}$)
- Θειικό Νάτριο (ξηραντικό) (Na_2SO_4) ($MW=142.04 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ άνυδρο, m.p.= 884°C)

Πειραματική πορεία:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 0.2 gr 4-νιτροβενζυλοβρωμιδίου (0.00093 mol) και 0.19 gr άλατος νατρίου του 5-μερκαπτο-1-φαινυλοτετραζολίου (0.00093 mol) (Αντίδραση 1:1). Στη συνέχεια προστέθηκαν 7 ml διαλύτη DMF και μικρή ποσότητα τριαιθυλαμίνης [$(C_2H_5)_3N$] με σκοπό τη δέσμευση του παραγόμενου HBr και την μετακίνηση της ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά.



Εξίσωση 16. Αντίδραση σύνθεσης της ένωσης 3.

Το σύστημα τοποθετήθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση και έπειτα από 2 h πραγματοποιήθηκε έλεγχος της προόδου της αντίδρασης με εναπόθεση κηλίδων των δύο αντιδρώντων και του δείγματος της φιάλης σε πλάκα TLC (είχε ήδη προετοιμαστεί θάλαμος ανάπτυξης για πλάκα TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγμα εξανίου – οξικού αιθυλεστέρα 3:1). Από τα αποτελέσματα της πλάκας πάρθηκε το συμπέρασμα ότι η αντίδραση ολοκληρώνεται υπό αυτές τις συνθήκες.

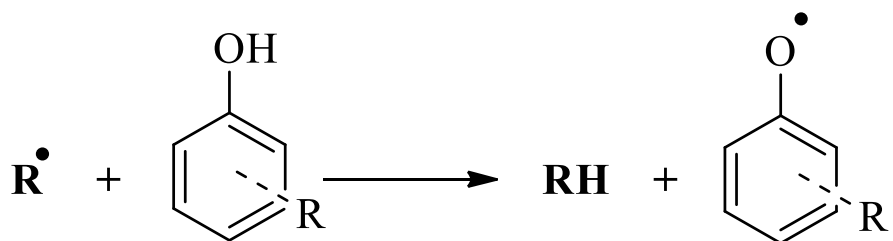
Ακολούθησε προσθήκη νερού και οξικού αιθυλεστέρα στο σύστημα, οπότε δημιουργήθηκαν δύο φάσεις (στοιβάδες). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη και συλλογή της οργανικής (κάτω) στοιβάδας. Μετά την συλλογή της οργανικής φάσης, προστέθηκε σε αυτή, ποσότητα θειικού νατρίου Na_2SO_4 προς ξήρανση της. Ακολούθησε απομάκρυνση του ξηραντικού μέσω διήθησης και μεταφορά του μίγματος σε περιστροφικό ξηραντήρα προς πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη (απόσταξη). Στο υπόλειμμα προστέθηκε μικρή ποσότητα MeOH προς καταβύθιση του προϊόντος με ταυτόχρονο σχηματισμό κρυστάλλων. Το μίγμα τοποθετήθηκε στη συνέχεια στην κατάψυξη για πλήρη κρυστάλλωση για 24 h.

Μετά το πέρας των 24 h το παρασκεύασμα αφαιρέθηκε από την κατάψυξη και αφέθηκε να ξεπαγώσει για περίπου 5 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Διηθήθηκε υπό κενό σε χωνί Buchner και ακολούθησε η μέτρηση του σημείου τήξεως της ένωσης με συσκευή Buchi. Σημείο τήξεως: 154-156°C. Βάρος ένωσης που παρασκευάστηκε: 0.1551 gr.

Απόδοση της αντίδρασης: 82%

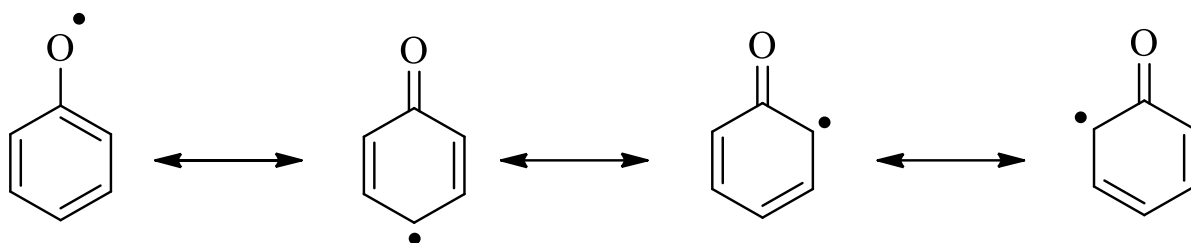
3.3 Πορεία καθαρισμού του μονομερούς (MMA) ⁴¹

Συνήθως τα μονομερή λόγω της ευκολίας πολυμερισμού τους διατίθενται στην αγορά έχοντας μικρές ποσότητες αναστολέων. Συνήθως οι αναστολείς (επιβραδυντές) αυτοί είναι παράγωγα φαινόλης. Επομένως, το πρώτο βήμα είναι ο καθαρισμός του μονομερούς μέσω "απομάκρυνσης" του παραγώγου της φαινόλης. Η φαινόλη ως επιβραδυντής καθυστερεί τον πολυμερισμό που ακολουθούν ($\text{R}^\bullet$ είναι η ρίζα του σχηματιζόμενου εκκινήτη):



Εξίσωση 17. Χρήση της φαινόλης ως επιβραδυντή (αναστολέα) για την διατήρηση των μονομερών.

Η προκύπτουσα ρίζα σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού όπως φαίνεται παρακάτω, με αποτέλεσμα να γίνεται λιγότερο δραστική (άρα και καθυστέρηση στην διαδικασία πολυμερισμού):



Εξίσωση 18. Δομές συντονισμού σταθερής ρίζας της φαινόλης (λειτουργία ως αναστολέας).

Προσθήκη ποσότητας νερού και NaOH για μεταφορά της φαινόλης στην υδατική στοιβάδα. Το μίγμα αφήνεται ώστε οι δύο φάσεις να έρθουν σε ηρεμία (ισορροπία), αφότου το σύστημα ανακινηθεί προσεκτικά κάνοντας τις απαραίτητες εκτονώσεις. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός της υδατικής (πάνω) από την οργανική (κάτω στοιβάδα) φάση.

[Υδατική: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{άλας φαινόλης}$, $d=1 \text{ kg/m}^3$]

[Οργανική: MMA (methyl methacrylate), $d=0.94 \text{ kg/m}^3$]

Τέλος, προστέθηκε ποσότητα ξηραντικού προς απομάκρυνση τυχόν ιχνών υγρασίας στο μονομερές. Το διάλυμα του μονομερούς αποθηκεύτηκε σε σκιερό μέρος.

3.4 Πορεία απομόνωσης του μονομερούς (MMA) ⁴¹

Για την απομόνωση του μονομερούς (MMA) απαιτείται η απόσταξη του, επομένως το αρχικό βήμα είναι το στήσιμο της διάταξης για την συσκευή της απόσταξης.

Εφαρμόστηκε ελαττωμένη πίεση με την βοήθεια της στρόφιγγας και με ένα γκαζάκι απομακρύναμε την υγρασία θερμαίνοντας τοπικά την συσκευή. Το νερό υπό ελαττωμένη πίεση εξατμίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, οπότε μέσω της θέρμανσης με το γκαζάκι σχηματίζονται τοπικά θολώματα στα τοιχώματα της συσκευής τα οποία και απομακρύνονται όταν αυτό απομακρυνθεί. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε πτυχωτός ηθμός για τη διήθηση του διαλύματος του μονομερούς προς απομάκρυνση του ξηραντικού. Η συσκευή πωματίζεται και εφαρμόζεται κενό. Αρχικά, τοποθετήθηκε μια μικρή σφαιρική φιάλη, για τη συλλογή των πρώτων σταγόνων, το περιεχόμενο της οποίας θα απορριφθεί ώστε να επιτευχθεί ο καθαρισμός της συσκευής καθώς και η απομάκρυνση της υγρασίας (θολό απόσταγμα). Στη συνέχεια τοποθετήθηκε η σφαιρική φιάλη συλλογής, στην οποία είχαν προστεθεί μοριακά κόσκινα (molecular cells) 5 Å για απομάκρυνση της υγρασίας.

Σημείο ζέσεως μονομερούς (MMA) υπό κενό: 25-27°C

Σημείο ζέσεως μονομερούς (MMA) υπολογισμένο στα 760mm Hg: ~100°C

3.5 Πορεία Φωτοπολυμερισμού

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ για του εκκινητές τύπου I που συντέθηκαν σε καθαρό μονομερές MMA σε σωλήνες οι οποίοι έπειτα κλείστηκαν με πώμα, καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο και τοποθετήθηκαν σε σκιερό μέρος μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Τα διαλύματα δεν έπρεπε να έρθουν σε επαφή με το φως του ήλιου προς αποφυγή του κινδύνου διέγερσης των εκκινητών και αρχή της διαδικασίας του πολυμερισμού. Σε μικρότερο σωλήνα τοποθετήθηκαν 3 ml του διαλύματος και στη συνέχεια διαβιβάστηκε σε αυτόν αέριο αργό (Ar) για 2 με 3 min προς εκδίωξη του O_2 από το διάλυμα, το οποίο όταν είναι παρών, έρχεται σε επαφή με τις θειορίζες και γενικά με τους εκκινητές του ριζικού πολυμερισμού καταστρέφοντας τους ή σχηματίζοντας άλλες ενώσεις.

Στον μικρότερο σωλήνα προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης και στη συνέχεια πωματίστηκε και τοποθετήθηκε μπροστά από λάμπα UV, αρχικά για 10 min. Μετά το πέρας των 10 min ο σωλήνας απομακρύνθηκε από την λάμπα και το περιεχόμενο του αποχύθηκε σε ~10 ml κρύας MeOH, ενός διαλύτη όπου το στερεό πολυμερές που σχηματίστηκε παραμένει αδιάλυτο με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται. Μόλις το περιεχόμενο του σωλήνα αποχυθεί στον διαλύτη, το μίγμα χρωματίζεται λευκό (θολώνει) λόγω της καταβύθισης του επιθυμητού προϊόντος (πολυμερές). Το μίγμα αυτό στη συνέχεια διηθήθηκε σε προζυγισμένους ηθμούς, οι οποίοι επαναζυγίζονται μετά την απομάκρυνση/εξάτμιση όλης της ποσότητας του διαλύτη. Από την διαφορά των δύο ζυγίσεων προκύπτει το βάρος του πολυμερούς που σχηματίστηκε μετά την φωτοβόληση για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Η διαδικασία αυτή ακολουθείται και για τις 3 ενώσεις που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους (2.5min, 5min, 7.5min, 10min, 12.5min κ. ο. κ.) καθώς και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (20, 30, 40 και 50°C).

3.6 Φωτοφυσική και Φωτοχημεία των παρασκευασμένων ενώσεων

Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι μια καθοριστική παράμετρος για την λήψη φάσματος UV.

Η παρουσία του διαλύτη επηρεάζει μερικώς την θέση της μέγιστης απορρόφησης, δηλαδή τα ηλεκτρόνια της ένωσης και του διαλύτη μπορούν να αναδιοργανωθούν με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διεγερμένη κατάσταση πιο πολική από την βασική, όπως και στην περίπτωση της $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάβασης. Η αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου μεταξύ της ένωσης και του διαλύτη οδηγούν στην μείωση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης. Επομένως παρατηρούνται μεγαλύτερα $\lambda_{\max}$ σε πολικούς διαλύτες παρά σε μη πολικούς. Η μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος είναι γνωστή ως βαθυχρωμική ή ερυθρή μετατόπιση (bathochromic or red shift) και είναι της τάξης των 10 – 20 nm σε διαλύματα αιθανόλης (EtOH) σε σύγκριση με διαλύματα εξάνιου (C_6H_{14}). Εξαίρεση αποτελεί η μετάπτωση $n \rightarrow \pi^*$ στις κετόνες (από το μονήρες ζεύγος του οξυγόνου). Η μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος ονομάζεται υψοχρωμική ή μπλε μετατόπιση (hypsochromic or blue shift). Στην περίπτωσή μας χρησιμοποιήθηκε ένας πολικός πρωτικός διαλύτης (μεθανόλη, MeOH), ένας πολικός μη πρωτικός διαλύτης (ακετονιτρίλιο, MeCN) και ένας μη πολικός διαλύτης (κυκλοεξάνιο, C_6H_{12}).

Για την λήψη των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis πραγματοποιήθηκε παρασκευή διαλυμάτων συγκεκριμένης συγκέντρωσης ($5 \cdot 10^{-3} M$) στους εξής διαλύτες: μεθανόλη (MeOH), ακετονιτρίλιο (MeCN) και κυκλοεξάνιο (C_6H_{12}), οι οποίοι δεν απορροφούν στην περιοχή φωτοβόλησης ή τουλάχιστον η απορρόφηση τους σε αυτό το εύρος είναι αμελητέα, ώστε να μην προκληθούν προβλήματα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις για τον υπολογισμό του μοριακού συντελεστή απορρόφησης ϵ . Στη συνέχεια, έγινε η καταγραφή των φασμάτων στο φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιώντας κυψελίδα χαλαζία.

Τέλος, οι κυψελίδες με τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν σε κάθε διαλύτη για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα και μετά από κάθε φωτοβόληση γινόταν η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης UV. Με αυτόν τον τρόπο βλέπουμε πόσο εύκολα ή μη καταστρέφεται η ένωση μας μέσω της ακτινοβόλησης, δίνοντας την επιθυμητή ρίζα.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η διαλυτότητα των περισσοτέρων ενώσεων στο κυκλοεξάνιο (C_6H_{12}) με αποτέλεσμα κατά τη μεταφορά ποσότητας στην κυψελίδα να μεταφέρονται και αδιάλυτα σωματίδια τα οποία έπειτα από ανάδευση και ήπια θέρμανση διαλυτοποιούνται με αποτέλεσμα το εσωτερικό της κυψελίδας να αποκτά

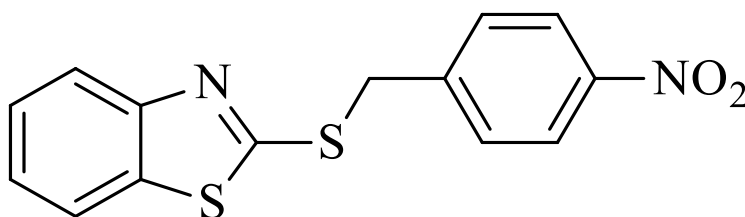
μεγαλύτερη συγκέντρωση και κατά συνέπεια μεγαλύτερη απορρόφηση, μη επιτρέποντας μας να βγάλουμε ασφαλή αποτελέσματα στον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης (απόσβεσης) ϵ .

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Σύνθεση των ενώσεων

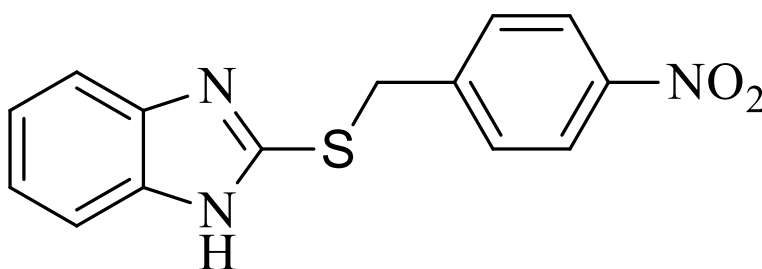
Οι ενώσεις που μελετήθηκαν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι οι εξής:

Ένωση (1a) : 2-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοθειαζόλιο, 2-[(4-Nitrobenzyl)thio]-benzothiazole :



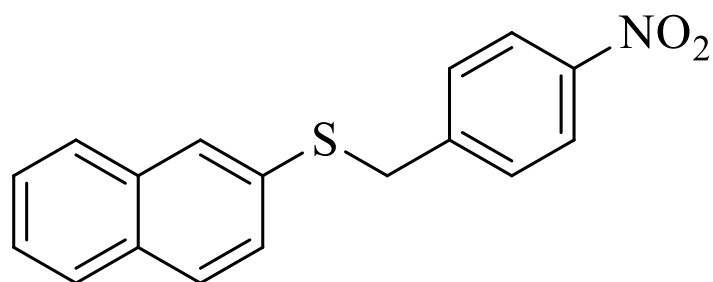
Εικόνα 17. Ένωση 1a.

Ένωση (1c) : 2-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-βενζοϊμιδαζόλιο, 2-[(4-Nitrobenzyl)thio]-benzimidazole :



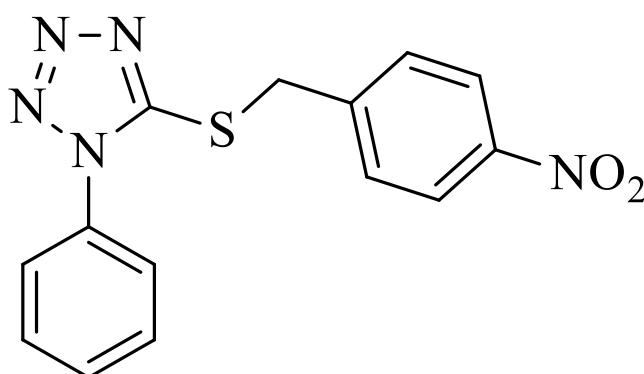
Εικόνα 18. Ένωση 1c.

Ένωση 2 : Ναφθαλεν-2-υλο-(4-νιτροβενζυλο)-θειαιθέρας, Naphthalen-2-yl(4-nitrobenzyl)sulfane :



Εικόνα 19. Ένωση 2.

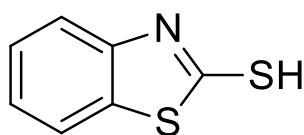
Ένωση 3 : 5-[(4-Νιτροβενζυλο)θειο]-1-φαινυλο-1Η-τετραζόλιο, 5-[(4-Nitrobenzyl)thio]-1-phenyl-1H-tetrazole



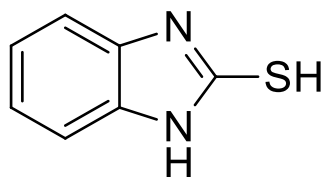
Εικόνα 20. Ένωση 3.

Η σύνθεση των παραπάνω ενώσεων έγινε από το αντίστοιχο αλογονίδιο του χρωμοφόρου και την αντίστοιχη πυρηνόφιλη μερκαπτάνη σε διαλύτη διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) παρουσία τριαιθυλαμίνης, η οποία δεσμεύει το εκλυόμενο HBr ως άλας ($\text{Et}_3\text{N}^+ + \text{Br}^-$).

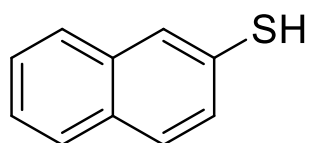
- Για την ένωση 1α χρησιμοποιήθηκε το 2-μερκαπτο-βενζοθειαζόλιο



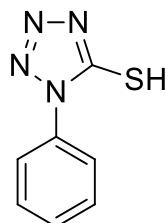
- Για την ένωση 1c χρησιμοποιήθηκε το 2-μερκαπτο-βενζοϊμιδαζόλιο



- Για την ένωση 2 χρησιμοποιήθηκε η 2-ναφθαλενοθειόλη

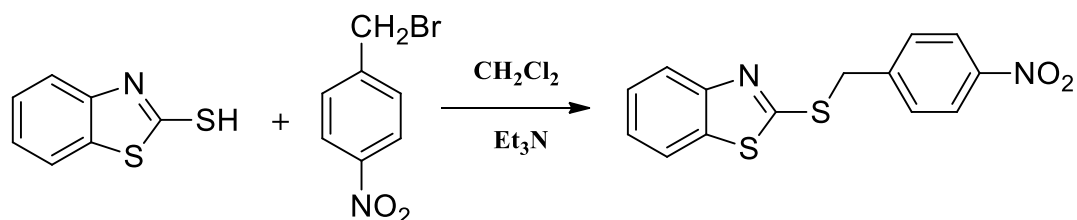


- Για την ένωση 3 χρησιμοποιήθηκε η 1-φαινυλοτετραζολο-5-θειόλη

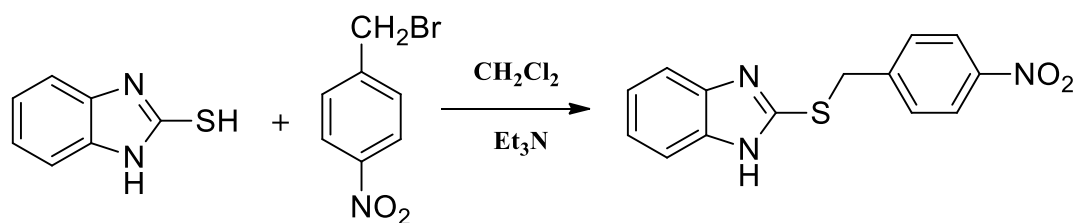


Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) παρουσία τριαιθυλαμίνης (Et_3N), η οποία δεσμεύει τα υδραλογόνα (σχηματίζοντας το αντίστοιχο υδροβρωμικό της άλας), οπότε μετατοπίζει την αντίδραση προς τα δεξιά.

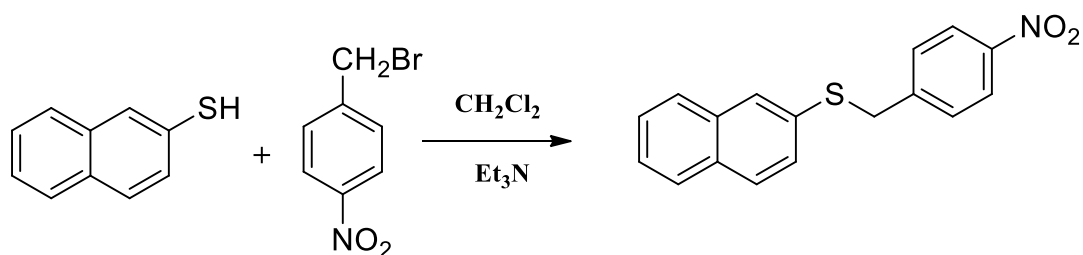
Αντιδράσεις:



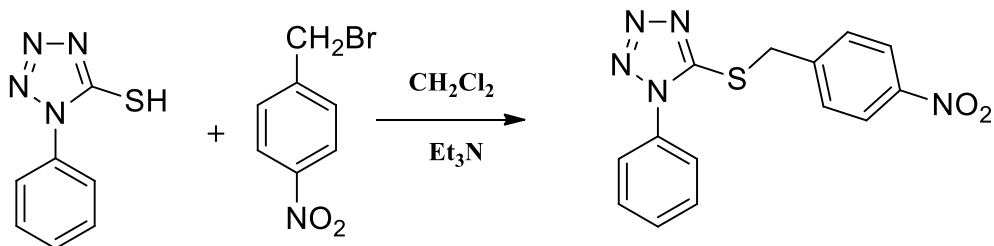
Εξίσωση 19. Αντίδραση παρασκευής ένωσης **1a**.



Εξίσωση 20. Αντίδραση παρασκευής ένωσης **1c**.



Εξίσωση 21. Αντίδραση παρασκευής ένωσης 2.



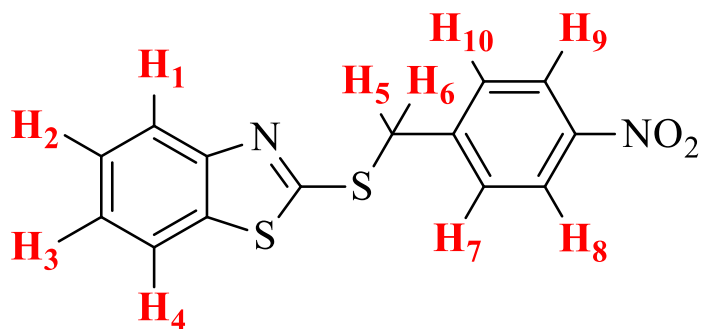
Εξίσωση 22. Αντίδραση παρασκευής ένωσης 3.

Το αλογονίδιο που χρησιμοποιήθηκε στις παραπάνω αντιδράσεις συντέθηκε μέσω βρωμίωσης του p-νιτροτολουολίου και οι μερκαπτάνες αγοράστηκαν έτοιμες από προμηθευτή.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των παρασκευασμένων ενώσεων μέσω φασμάτων IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ και MS.

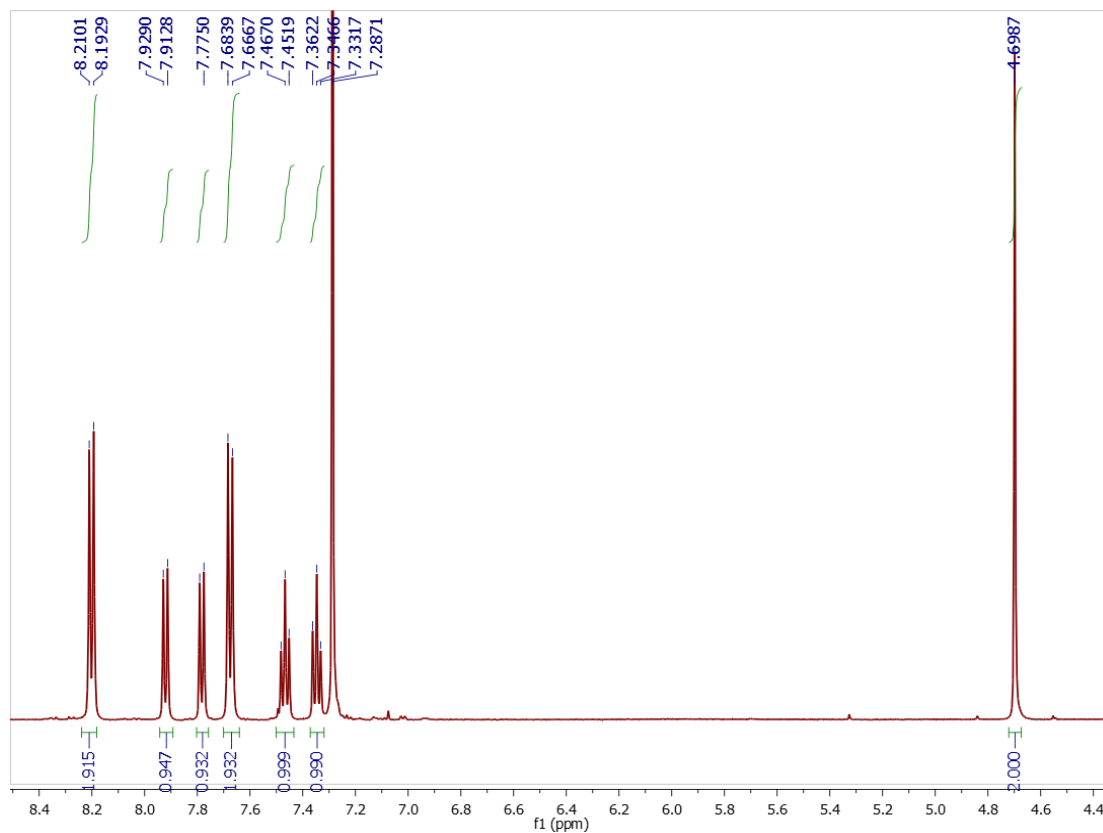
4.2 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός ενώσεων (Φασματοσκοπική Μελέτη)

4.2.1.α Ένωση 1a

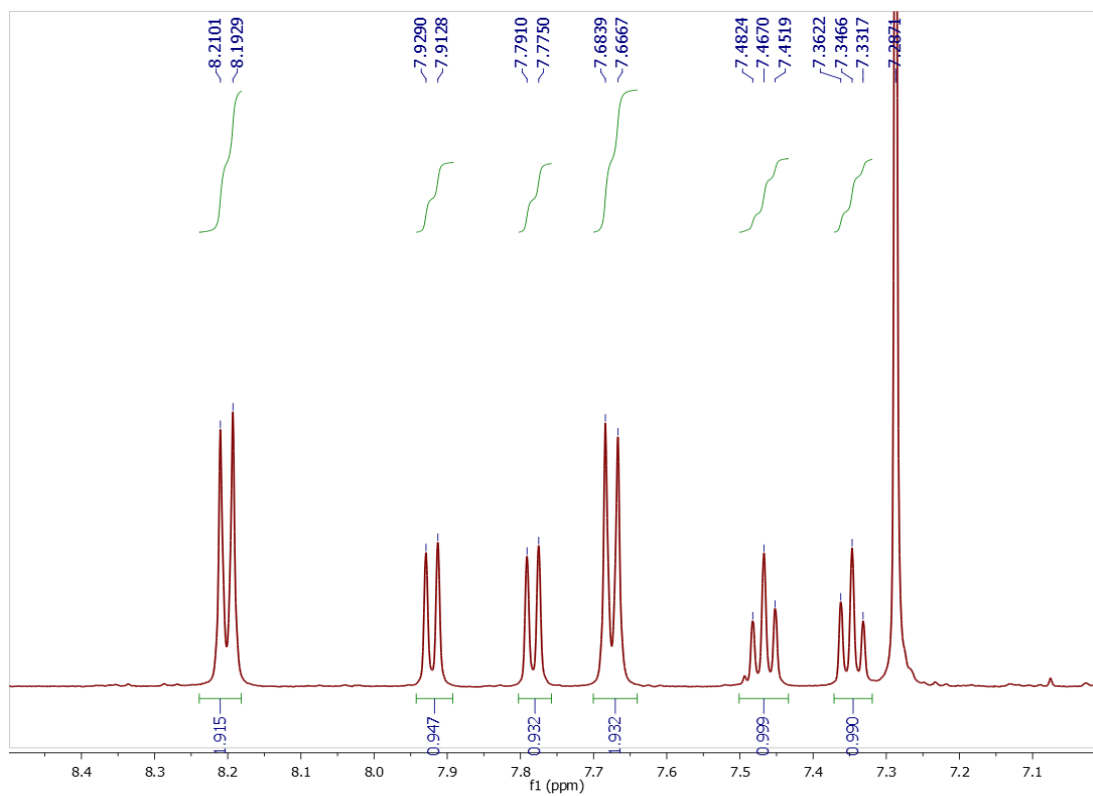


Εικόνα 21. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης 1a.

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$:



Εικόνα 22. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης **1a**.

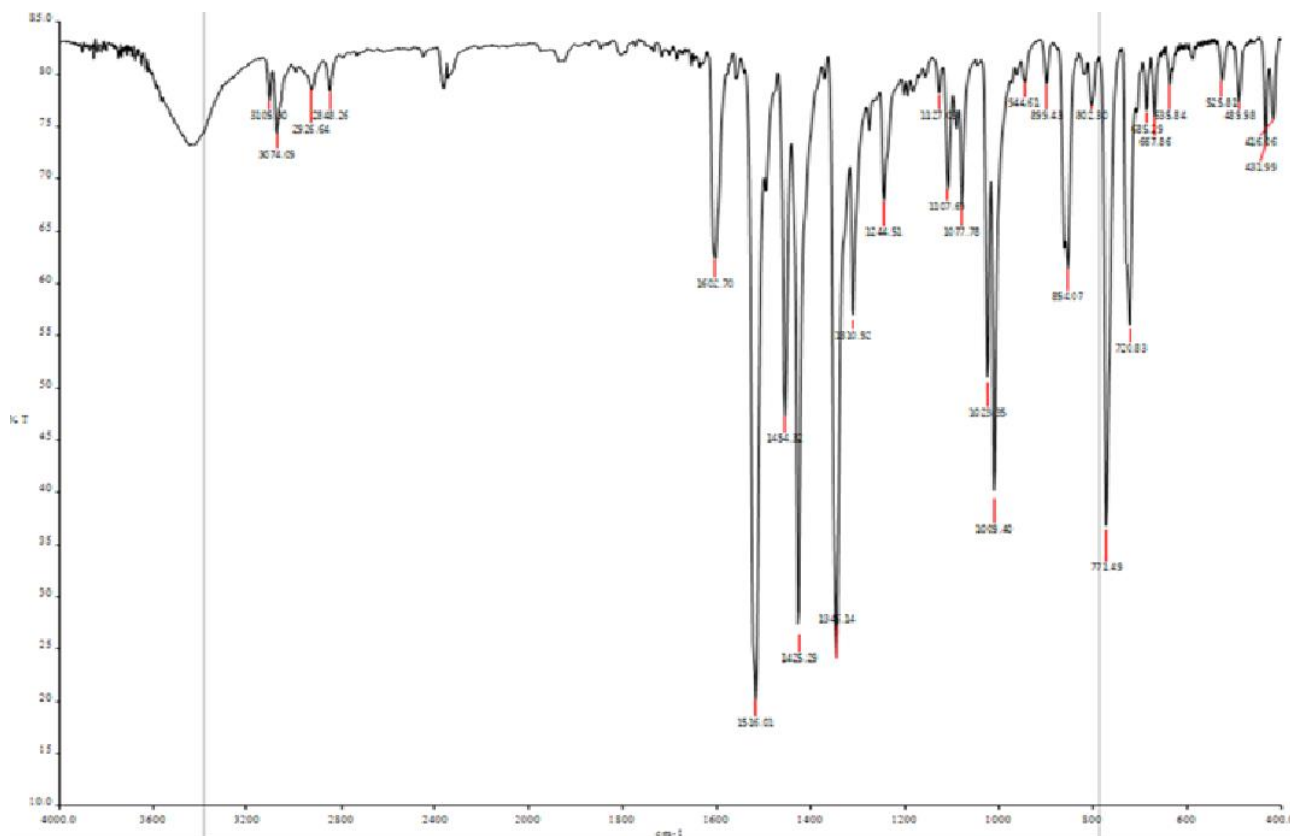


Εικόνα 23. Μεγεθυμένο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης **1a** την περιοχή από 8.50-7.00 ppm.

Αρχικά παρατηρείται μια απλή κορυφή στα **7.28 ppm** η οποία οφείλεται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Στη συνέχεια, φαίνεται μια απλή κορυφή στα **4.69 ppm** η οποία οφείλεται στα δύο πρωτόνια **H₅** και **H₆**. Στα **7.34 ppm** αντιστοιχεί το πρωτόνιο **H₃** το οποίο παρουσιάζει τριπλή κορυφή, όπως και αναμενόταν ($n+1=2+1=3$). Στα **7.46 ppm** αντιστοιχεί το πρωτόνιο **H₂** το οποίο αποπροστατεύεται περισσότερο λόγω της επίδρασης του αζώτου, και παρουσιάζει τριπλή κορυφή. Στην περιοχή **7.66 – 7.77 ppm** παρατηρείται πλήθος κορυφών. Οι δύο διπλές κορυφές στα **7.66** και **7.77 ppm** οφείλονται στα πρωτόνια **H₄** και **H₁** αντίστοιχα. Τα πρωτόνια αυτά παρουσιάζουν τη συγκεκριμένη μετατόπιση λόγω της αλληλεπίδρασης τους με τα ηλεκτραρνητικά άτομα του θείου και του αζώτου. Η διπλή κορυφή στα **7.92 ppm** οφείλεται στα δύο πρωτόνια **H₇** και **H₁₀** τα οποία είναι το ίδιο αποπροστατευμένα.

Τέλος, παρατηρείται μια διπλή κορυφή στα **8.21 ppm** η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια **H₈** και **H₉**. Τα συγκεκριμένα πρωτόνια είναι και τα περισσότερο αποπροστατευμένα λόγω της επίδρασης της νιτρο-ομάδας ($-\text{NO}_2$).

Φάσμα IR:



Εικόνα 24. Φάσμα IR της ένωσης **1a** σε υμένιο KBr

Πιο πάνω παρατίθεται το φάσμα IR της ένωσης 1a σε KBr. Σε αυτό παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές απορροφήσεις $\nu_{\max}$ (cm^{-1}):

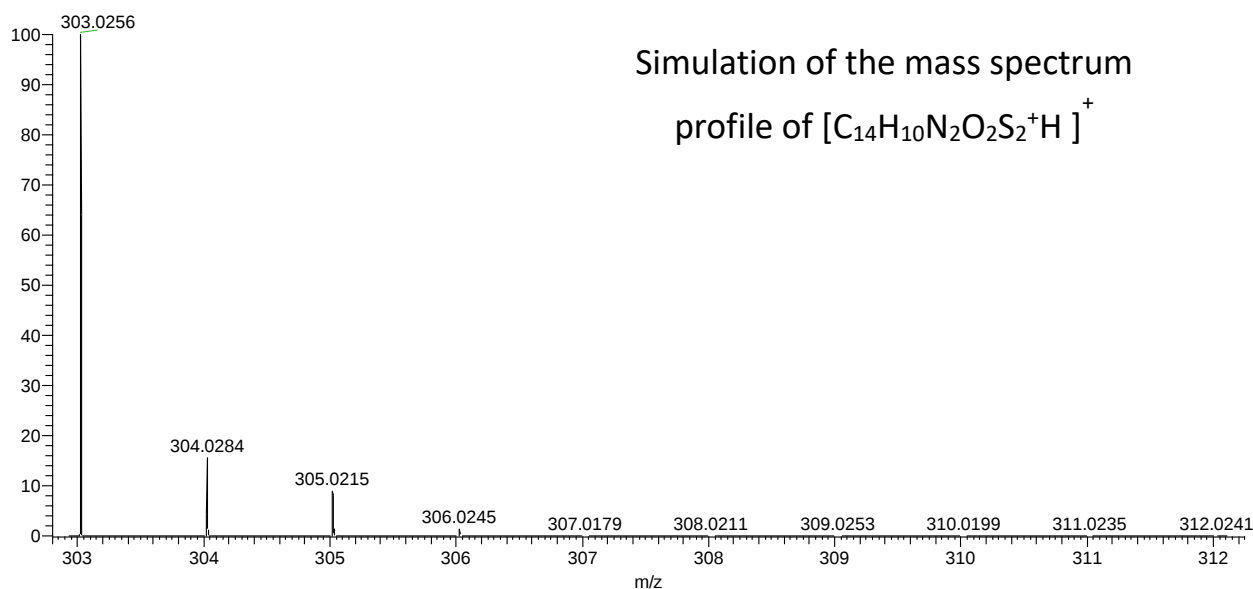
- **1600 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου του χρωμοφόρου της ένωσης.
- **1526 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας της ένωσης.
- **1454 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=N στον θειαζολικό δακτύλιο.
- **1345 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας.
- **1009 cm^{-1}** : οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-S (θειοαιθερικός δεσμός)

Χαμηλότερα, στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος έχουμε ορισμένες κορυφές οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις κάμψης H καθώς και δονήσεις κάμψης των δακτυλίων του μορίου.

Τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώθηκαν και από φάσμα το οποίο προέκυψε από την θεωρητική μελέτη της ένωσης **1a** και σχηματίστηκε θεωρητικά από το υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian 09W.

Φάσμα MS:

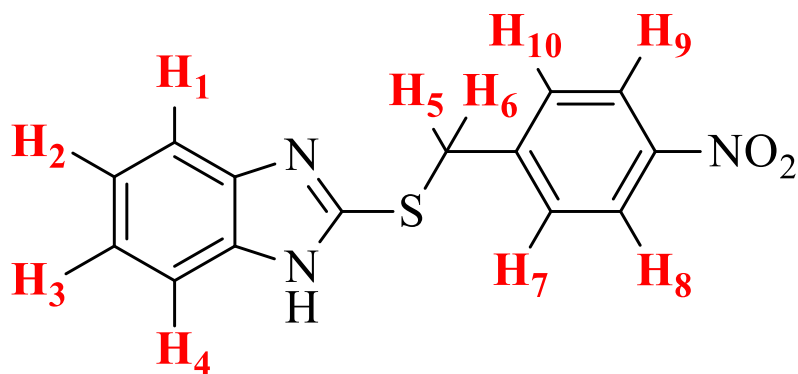
C14H10N2O2S2 +H: C14 H11 N2 O2 S2 p(gss, s/p:40) Chr...



Εικόνα 25. Φάσμα MS της ένωσης **1a**.

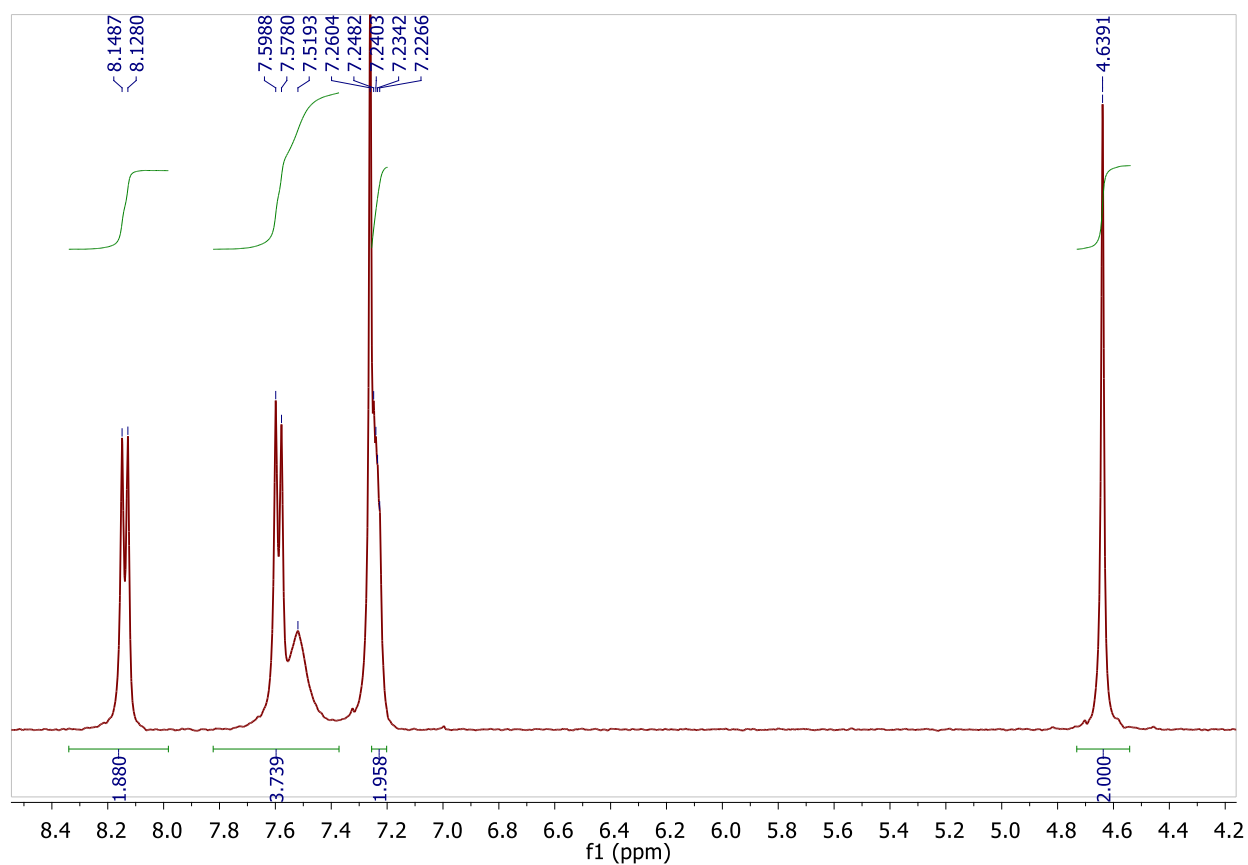
m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
303.0273	303.0256	5.49	10.5	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N ₂ S ₂

4.2.1.β Ένωση 1c

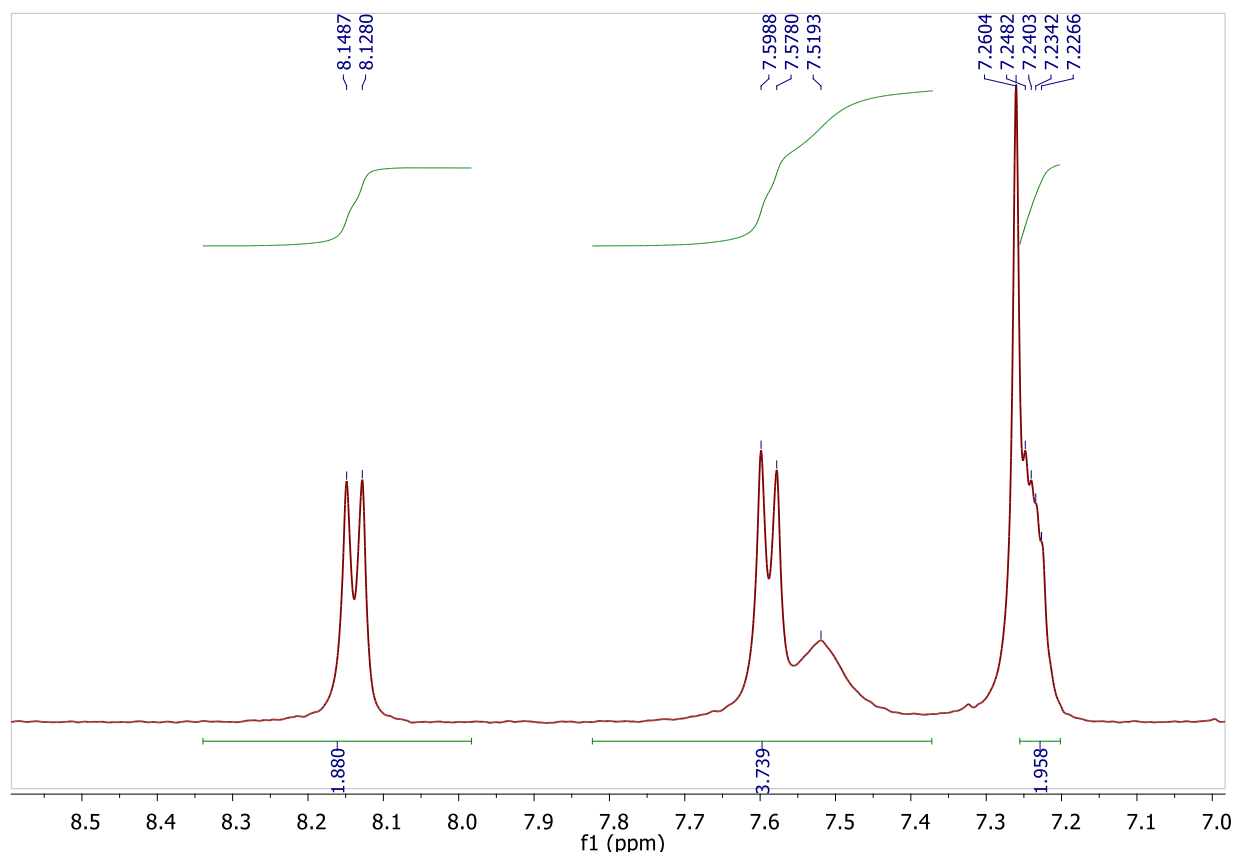


Εικόνα 26. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης 1c.

Φάσμα ¹H-NMR:



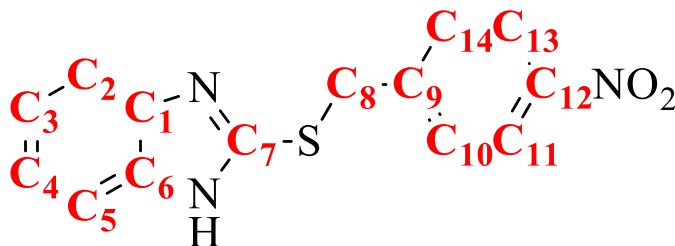
Εικόνα 27. Φάσμα ¹H-NMR της ένωσης 1c.



Εικόνα 28. Μεγεθυμένο φάσμα ^1H -NMR της ένωσης **1c** από 8.50-7.00 ppm.

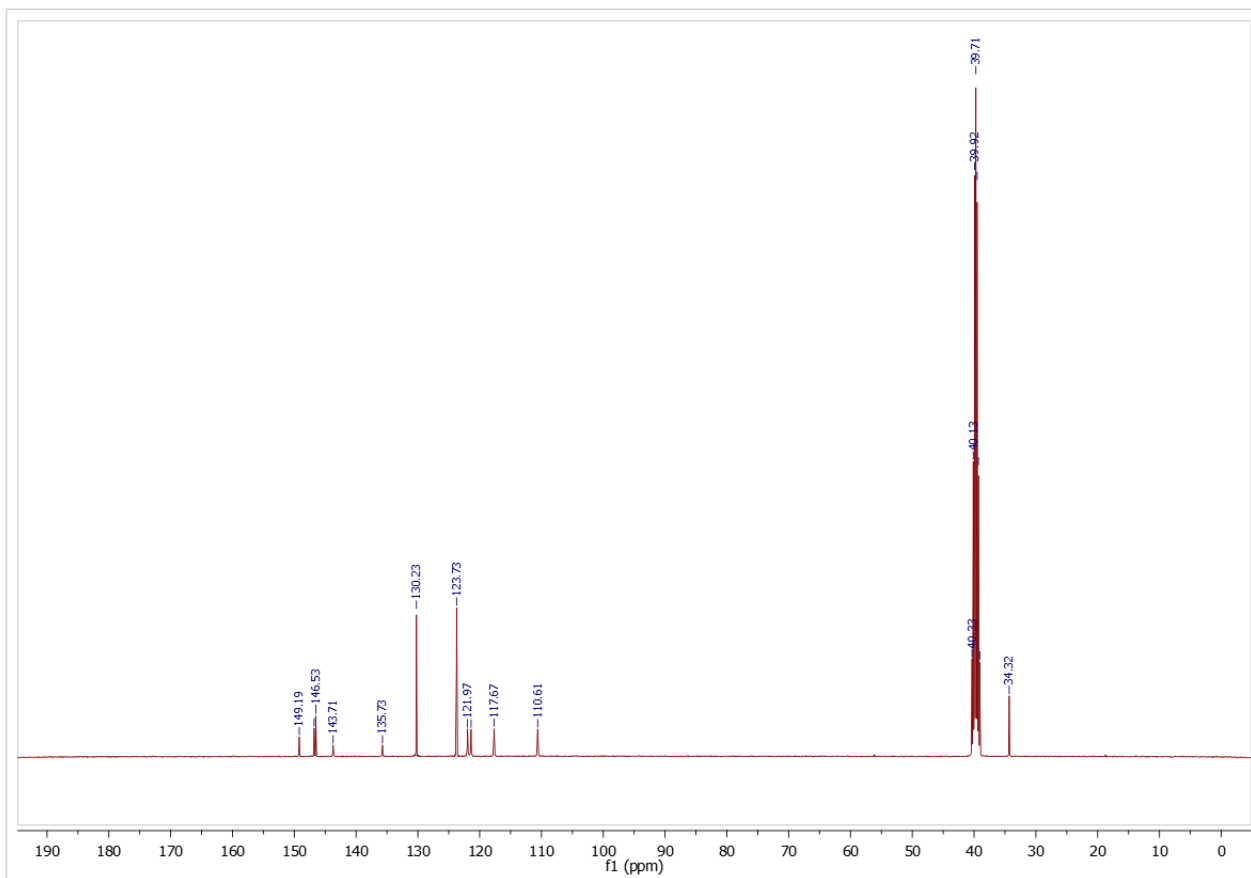
Αρχικά, παρατηρείται μια απλή κορυφή στα **7.26 ppm** η οποία οφείλεται στον διαλύτη (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Στη συνέχεια, φαίνεται μια απλή κορυφή στα **4.63 ppm** η οποία οφείλεται στα δύο πρωτόνια **H₅** και **H₆**. Στα **8.14 ppm** παρατηρείται μια διπλή κορυφή η οποία οφείλεται στα πρωτόνια **H₈** και **H₉** τα οποία και αποπροστατεύονται περισσότερο λόγω της επίδρασης της νιτρο-ομάδας ($-\text{NO}_2$). Η διπλή κορυφή στα **7.59 ppm** αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια **H₇** και **H₁₀**. Οι κορυφές στα **7.22-7.24 ppm** αντιστοιχούν στα δύο πρωτόνια **H₁** και **H₄** τα οποία αποπροστατεύονται λόγω της επίδρασης των αζώτων του βενζοϊμιδαζολικού δακτυλίου. Τέλος απομένει η κορυφή στα **7.52 ppm** οφείλονται στα πρωτόνια **H₃** και **H₂** αντίστοιχα.

Μετά τη λήψη του ^1H -NMR φάσματος, ακολούθησε η λήψη του ^{13}C -NMR φάσματος της ένωσης **1c** σε διαλύτη DMSO.



Εικόνα 29. Θέσεις ανθράκων της ένωσης **1c**.

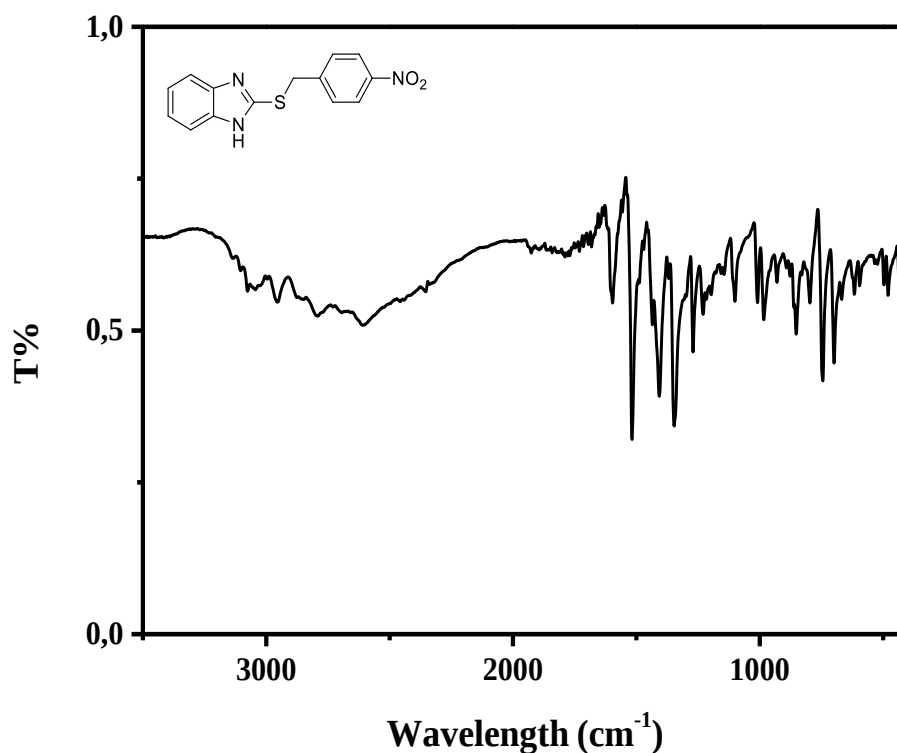
Φάσμα ^{13}C -NMR:



Εικόνα 30. Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης **1c**.

Αρχικά, παρατηρείται πλήθος κορυφών στα **39.5 ppm** οι οποίες οφείλονται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (DMSO). Στη συνέχεια παρατηρείται μια κορυφή στα **34.32 ppm** η οποία αντιστοιχεί στον βενζυλικό άνθρακα **C₈**. Οι δύο άνθρακες **C₂** και **C₅** του βενζοϊμιδαζολίου εμφανίζονται στα **110.61** και **117.67 ppm** αντίστοιχα. Οι άνθρακες **C₃** και **C₄** αντιστοιχούν στις δύο κορυφές που εμφανίζονται στα **121.97 ppm** εμφανίζοντας την ίδια μετατόπιση. Από την ολοκλήρωση της κορυφής στα **123.73 ppm** καταλαβαίνουμε ότι αυτή αντιστοιχεί σε δύο άνθρακες και πιο συγκεκριμένα στους **C₁₁** και **C₁₃**. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με την κορυφή που εμφανίζεται στα **130.23 ppm** οι οποία οφείλεται στους δύο άνθρακες **C₁₀** και **C₁₄**. Οι δύο κορυφές στα **135.73** και **143.71 ppm** αντιστοιχούν στους άνθρακες **C₁** και **C₆** οι οποίοι αποπροστατεύονται περισσότερο λόγω της επίδρασης των αντίστοιχων αζώτων του βενζοϊμιδαζολικού δακτυλίου. Οι 3 εναπομείναντες άνθρακες είναι τετρα-υποκατεστημένοι και εμφανίζονται σε υψηλότερες μετατοπίσεις. Αρχικά έχουμε την κορυφή στα **146.53 ppm** η οποία αντιστοιχεί στον άνθρακα **C₉** και στα **146.79 ppm** του άνθρακα **C₁₂**. Τέλος, ο τετρα-υποκατεστημένος **C₇** άνθρακας του βενζοϊμιδαζολικού δακτυλίου εμφανίζεται ως απλή κορυφή στα **149.19 ppm**.

Φάσμα IR:

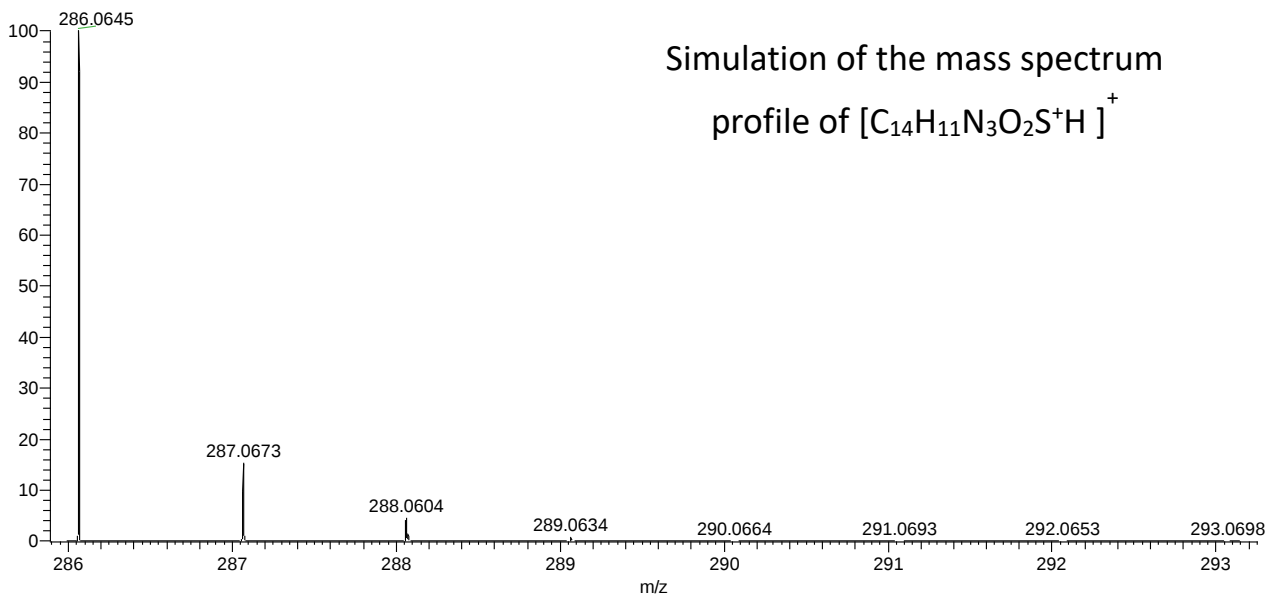


Εικόνα 31. Φάσμα IR της ένωσης **1c** σε υμένιο KBr.

Από το παραπάνω φάσμα IR της ένωσης **1c** σε KBr, παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές απορροφήσεις $\nu_{\max}$ (cm^{-1}):

- **1596 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου του χρωμοφόρου της ένωσης.
- **1515 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας της ένωσης.
- **1406 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=N στον ιμιδαζολικό δακτύλιο.
- **1345 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας.

Φάσμα MS:

Εικόνα 32. Φάσμα MS της ένωσης **1c**.

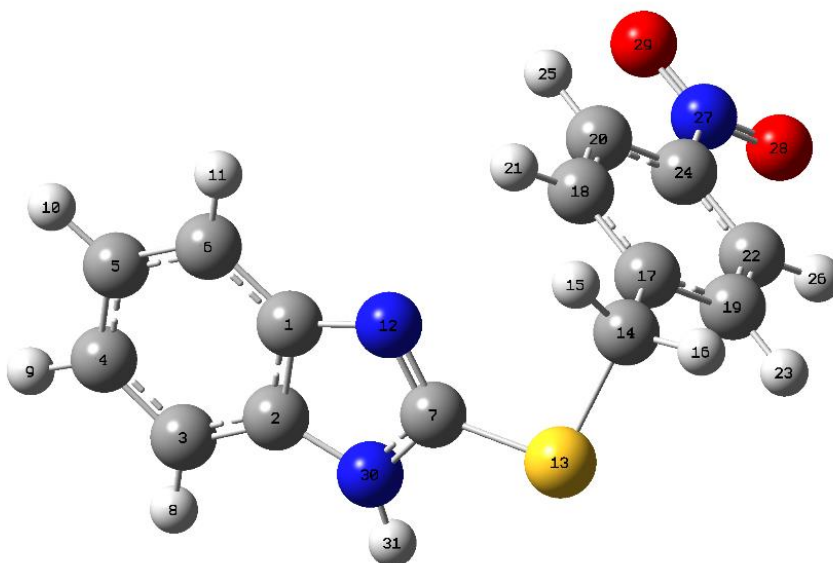
m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
286.0660	286.0645	5.47	10.5	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₃ S

Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα:

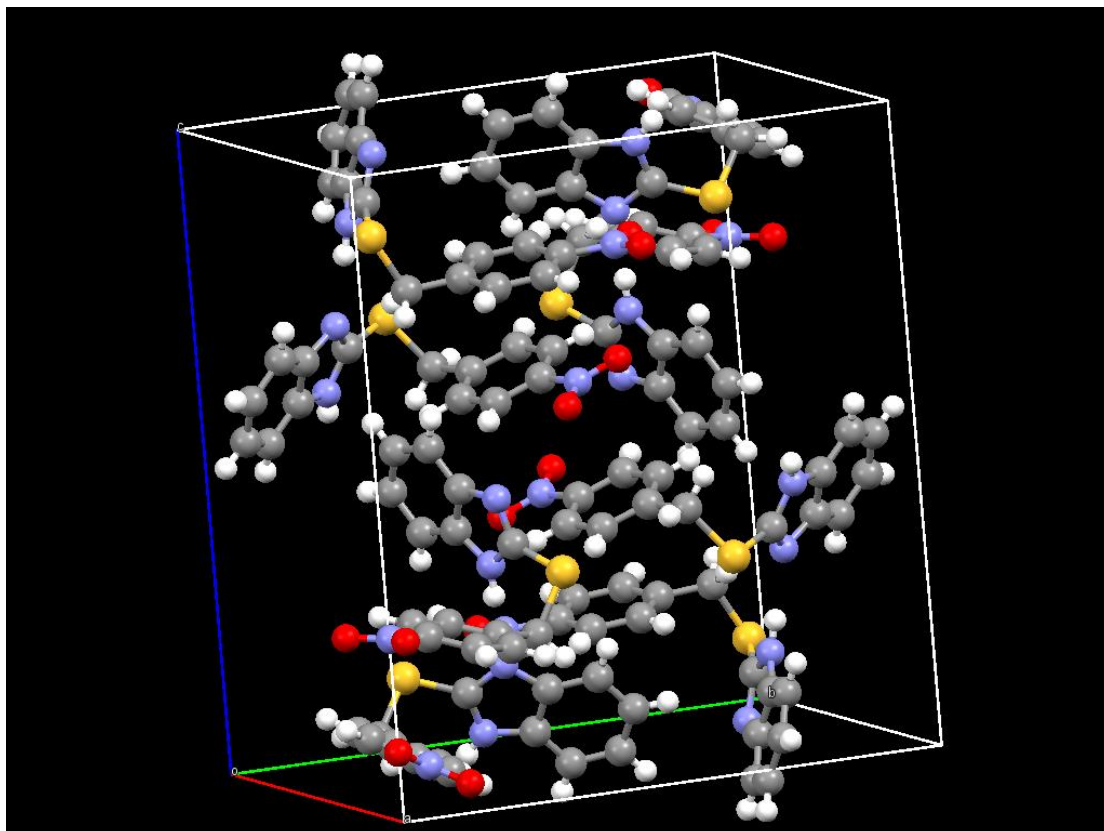
Κατά τον σχηματισμό κρυστάλλων μιας ένωσης παρουσία ενός διαλύτη, τα μόρια της ένωσης υιοθετούν κατάλληλη διαμόρφωση έτσι ώστε να υπάρξει καλύτερη διευθέτηση μεταξύ των μορίων μέσα στον κρύσταλλο όπου και θα αναπτυχθούν οι ευνοϊκότερες και ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη, όταν τα μόρια μιας ένωσης είναι επιδιαλυτωμένα, αλληλεπιδρούν και με τα μόρια του διαλύτη και οι διαμοριακές δυνάμεις δεν είναι της ίδιας φύσεως με αυτές που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο. Οι κρύσταλλοι αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, τις λεγόμενες κυψελίδες (cells). Κάθε κυψελίδα περιέχει συγκεκριμένο αριθμό μορίων καθώς η διευθέτησή τους στον χώρο καθορίζεται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί, πως στην περίπτωση που μια ένωση είναι επιδιαλυτωμένη, τότε συνυπάρχουν όλα τα διαμορφομερή της σε ποσοστό το οποίο καθορίζεται από την κατανομή Boltzmann.

Η μελέτη της ένωσης με κρυσταλλογραφία έδειξε ότι αυτή η ένωση υπό τη μορφή κρυστάλλου έχει τη διαμόρφωση της δομής **Bend A1** η οποία είναι και η σταθερότερη διαμόρφωση της ένωσης σύμφωνα με τα θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς με την μεθοδολογία M06-2X με βάση την 6-31+G(d).

Γενικά, οι διαμοριακοί δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της ένωσης είναι δυνάμεις Van der Waals, διπόλου – διπόλου και δυνάμεις διασποράς London (στιγμιαίων διπόλων) μεταξύ ατόμων “στιγμιαία” πολωμένων.



Εικόνα 33. Η διαμόρφωση Bend A1 της ένωσης **1c**.



Εικόνα 34. Η κυψελίδα των κρυστάλλων της ένωσης **1c**.

Έτσι, για να υπάρχει μια συγκρισιμότητα μεταξύ των κρυσταλλογραφικών και θεωρητικών δεδομένων, στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών, γωνίες, διέδρες γωνίες δεσμών και αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων) της διαμόρφωσης των κρυστάλλων καθώς και της δομής Bend A1 όπως αυτή προέκυψε από τις μεθοδολογίες **B3LYP** και **M06-2X** και βάση **6-31+G(d)**. Επίσης, στις παρακάτω εικόνες πάνω σε κάθε δεσμό αναγράφονται τα μήκη δεσμών και συγκεκριμένα με μαύρο χρώμα είναι αυτά των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, με κόκκινο αυτά που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου **B3LYP** και με μωβ χρώμα αυτά που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου **M06-2X**.

Για την ένωσης **1c**:

Δεσμός	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP/6-31+G(d) (Å)	M06-2X/6-31+G(d) (Å)
S(13)-C(7)	1.745	1.765	1.759
C(7)-N(12)	1.316	1.311	1.304
C(7)-N(30)	1.333	1.378	1.371
S(13)-C(14)	1.820	1.854	1.833
C(14)-C(17)	1.496	1.506	1.503

Πίνακας 9. Πίνακας με τα μήκη ορισμένων δεσμών της ένωσης **1c**.

Γωνίες Δεσμών	Κρυσταλλογραφία	B3LYP/6-31+G(d)	M06-2X/6-31+G(d)
S(13)-C(14)-H(15)	108.94	106.25	107.30
S(13)-C(14)-H(16)	108.90	103.87	104.23
S(13)-C(14)-C(17)	113.29	114.13	112.91
C(7)-S(13)-C(14)	101.79	100.26	98.02

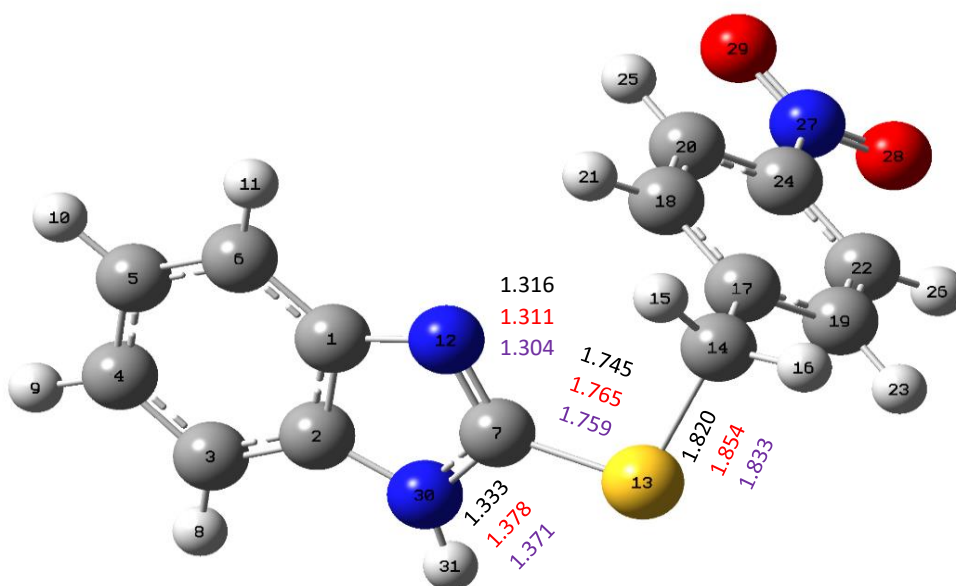
Πίνακας 10. Πίνακας με τις γωνίες ορισμένων δεσμών της ένωσης **1c**.

Διέδρες Γωνίες	Κρυσταλλογραφία	B3LYP/6-31+G(d)	M06-2X/6-31+G(d)
N(12)-C(7)-S(13)-C(14)	-128.41	-11.89	-30.861
C(7)-S(13)-C(14)-C(17)	75.66	-87.27	-70.88
S(13)-C(14)-C(17)-C(19)	96.97	-88.82	-77.14

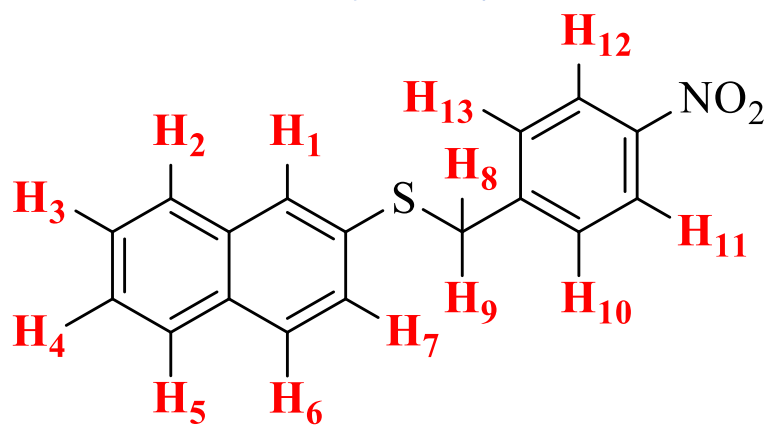
Πίνακας 11. Πίνακας με ορισμένες διέδρες γωνίες της ένωσης **1c**.

Αποστάσεις Ατόμων	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP/6-31+G(d) (Å)	M06-2X/6-31+G(d) (Å)
N(13).....H(21)	3.465	2.644	2.615
N(13).....H(15)	3.990	2.492	2.586
H(15).....H(21)	2.489	2.488	2.399
H(16).....H(22)	2.380	2.471	2.561

Πίνακας 12. Διάφορες αποστάσεις στην ένωση **1c**.

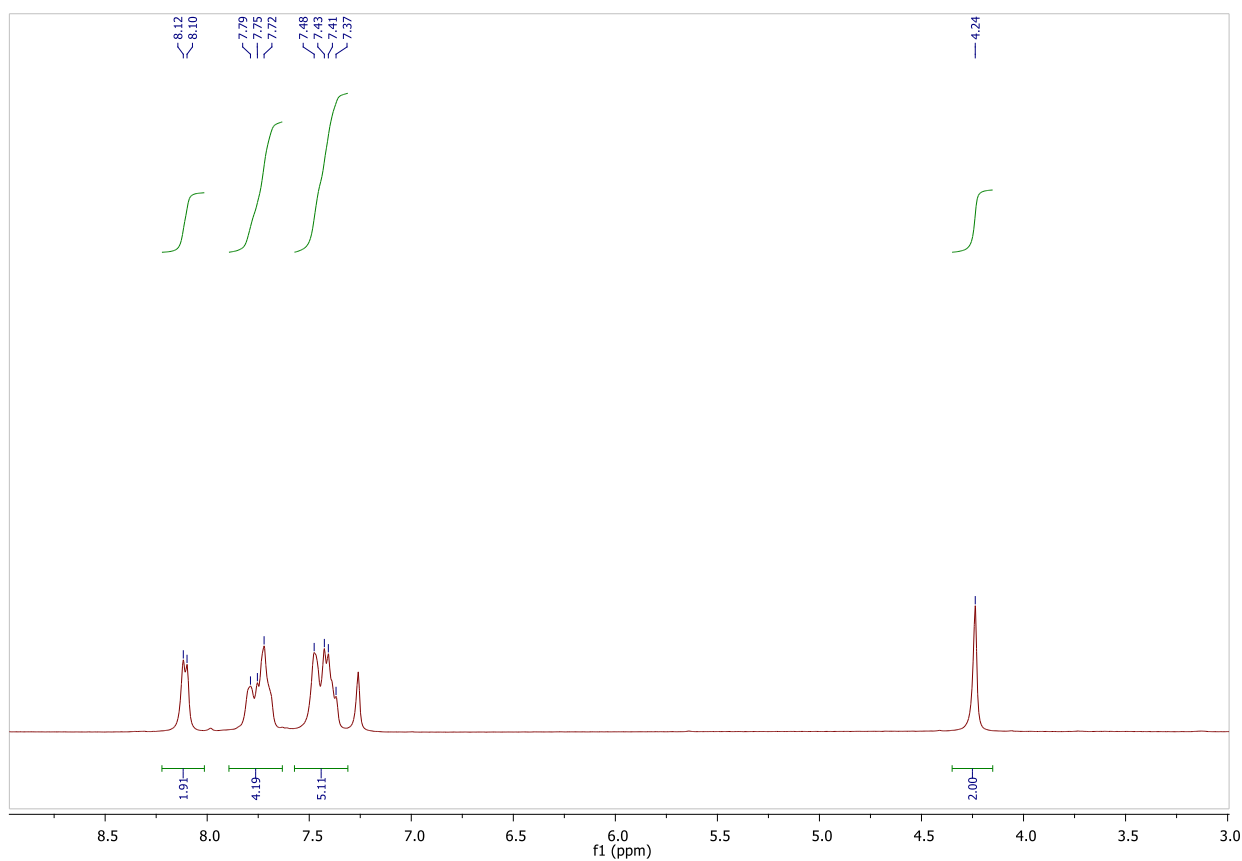


4.2.1.γ Ένωση 2

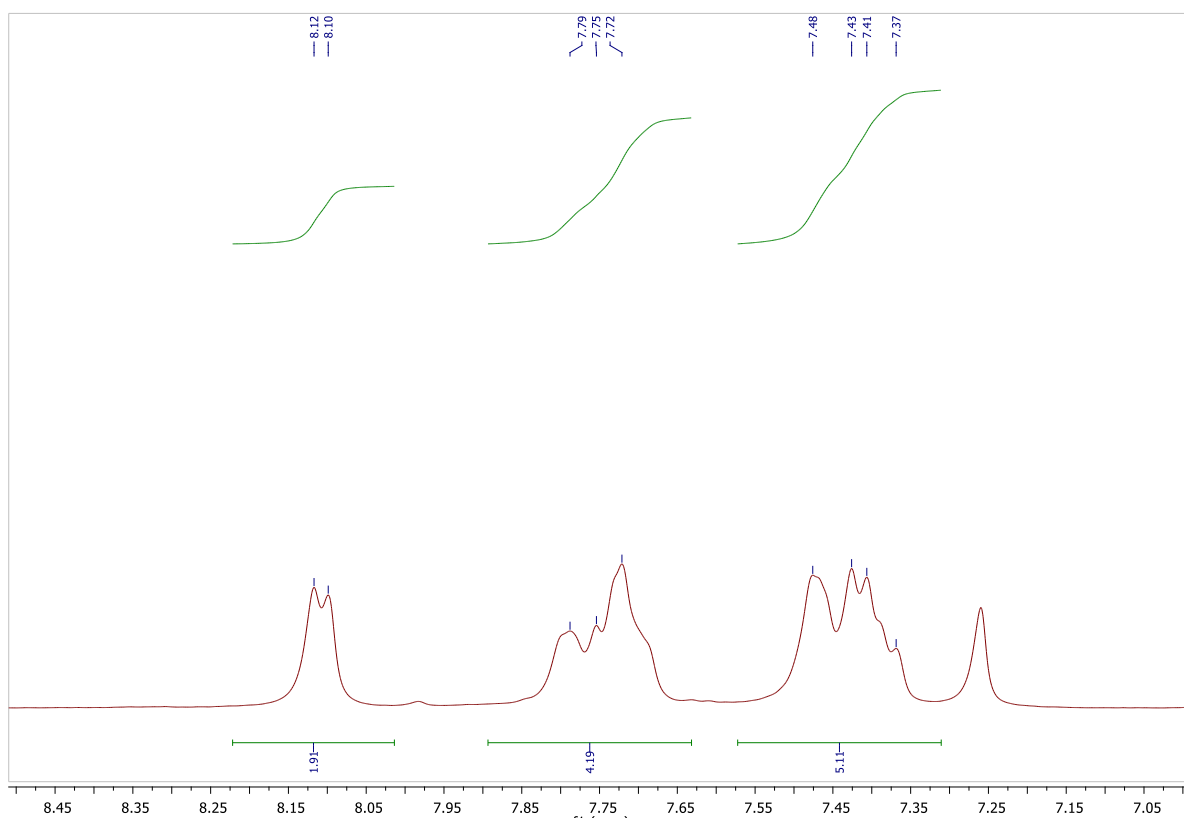


Εικόνα 35. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης 2.

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$:



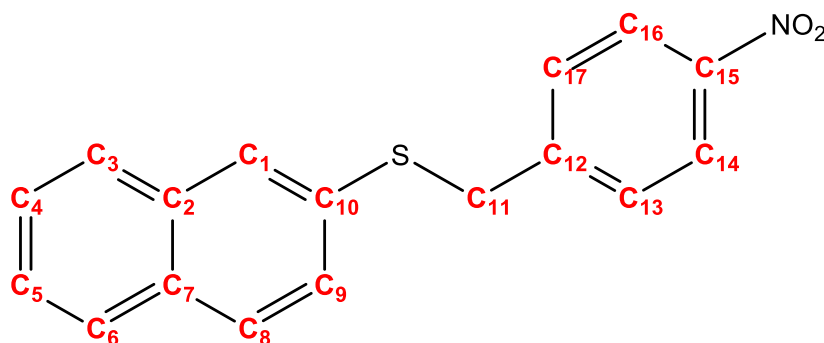
Εικόνα 36. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης 2.



Εικόνα 37. Μεγεθυμένο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης 2 στην περιοχή από 8.50-7.00 ppm.

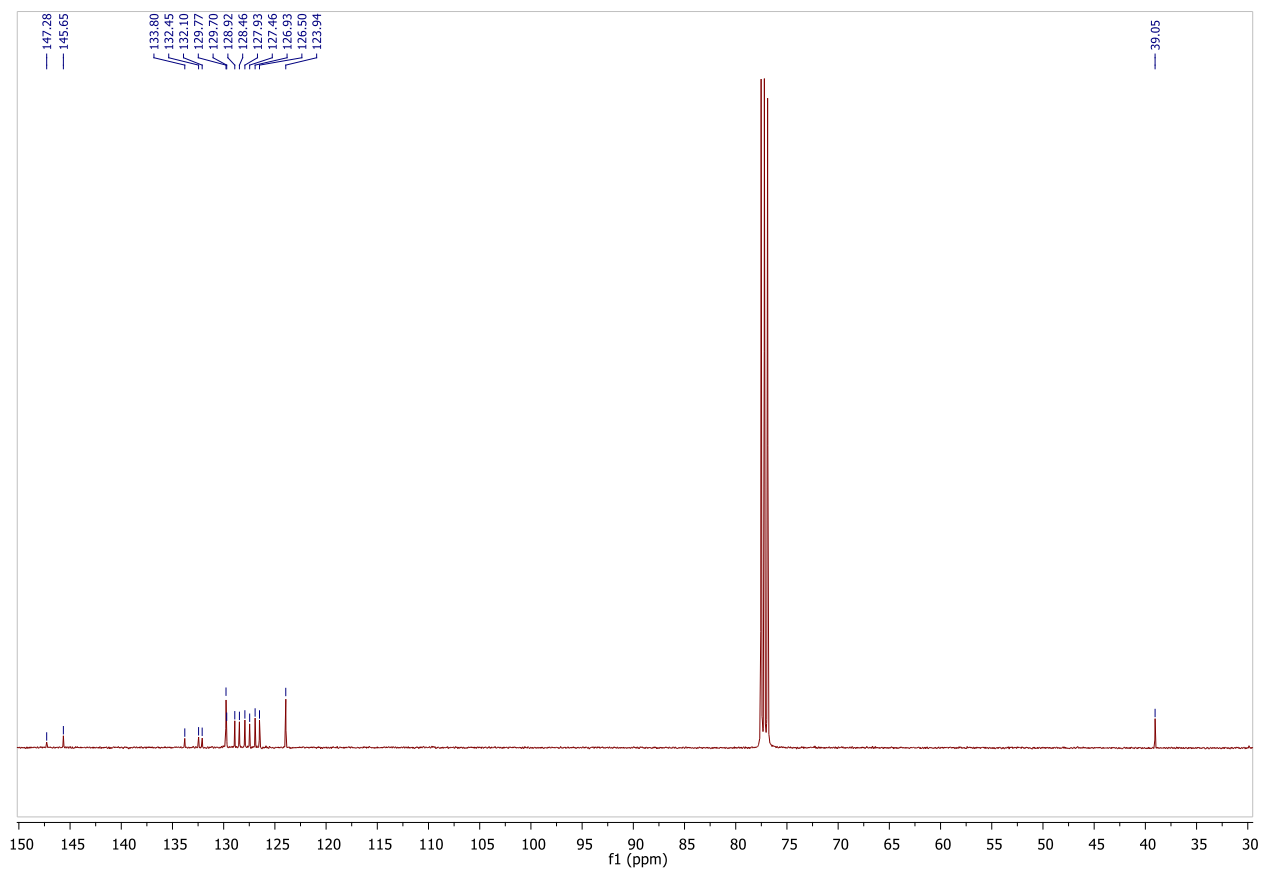
Όπως και προηγουμένως, η κορυφή που παρατηρείται στα **7.26 ppm** οφείλεται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (χλωροφόρμιο, CDCl₃). Η απλή κορυφή στα **4.24 ppm** αντιστοιχεί στα 2 αλειφατικά πρωτόνια **H₈** και **H₉** τα οποία και αποπροστατεύονται λιγότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα, εξ' ου και η χαμηλή τους μετατόπιση. Η διπλή κορυφή στα **8.11 ppm** αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια **H₁₁** και **H₁₂** τα οποία εμφανίζουν την μεγαλύτερη μετατόπιση λόγω αποπροστασίας από την νιτρο-ομάδα (-NO₂). Από την ολοκλήρωση των δύο πολλαπλών κορυφών στα 7.70 και 7.30 ppm συμπεραίνουμε ότι αυτές οφείλονται στα εναπομείναντα 9 πρωτόνια της ένωσης **2** τα οποία είναι όλα αρωματικά με 7 από αυτά να ανήκουν στον δακτύλιο του ναφθαλενίου και τα 2 στον νιτροβενζολικό δακτύλιο.

Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που πραγματοποιήθηκε και για τις προηγούμενες ενώσεις, επομένως έγινε η λήψη του φάσματος ¹³C-NMR της ένωσης **2**.



Εικόνα 38. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης **2**.

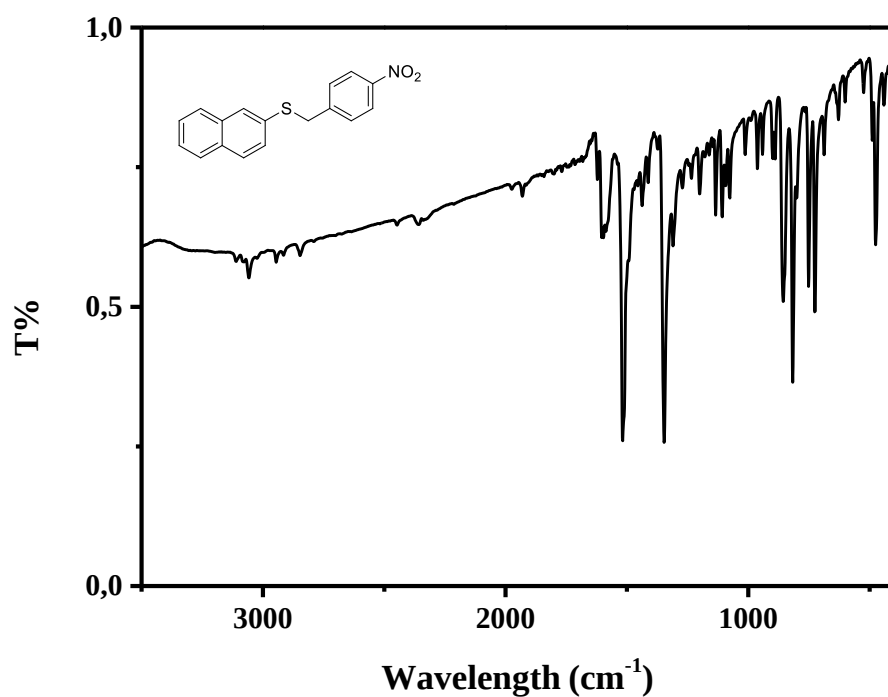
Φάσμα ¹³C-NMR:



Εικόνα 39. Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης **2**.

Αρχικά η τριπλή κορυφή που παρατηρείται στα **77.20 ppm** οφείλεται στον διαλύτη (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Η κορυφή που εμφανίζεται με μετατόπιση **39.05 ppm** οφείλεται στον μοναδικό βενζυλικό άνθρακα της ένωσης **C11**. Οι υπόλοιποι άνθρακες της ένωσης είναι αρωματικοί και εμφανίζονται στην περιοχή από τα **125** μέχρι τα **150 ppm** με τους “τετρα-υποκατεστημένους” άνθρακες να είναι αυτοί που εμφανίζουν την μεγαλύτερη μετατόπιση.

Φάσμα IR:

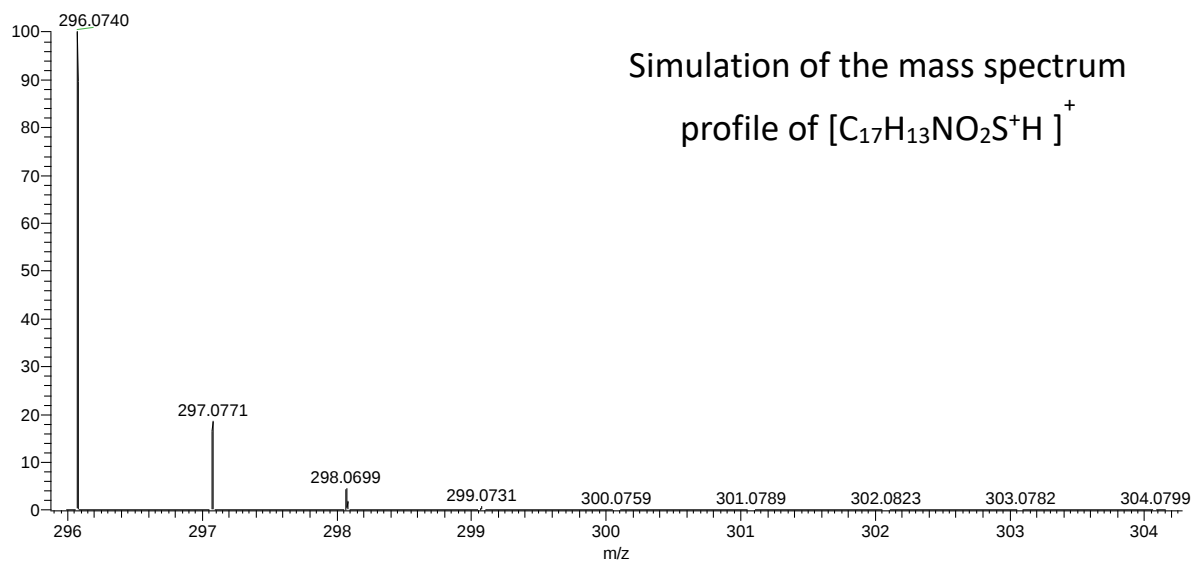


Εικόνα 40. Φάσμα IR της ένωσης 2 σε υμένιο KBr.

Από το παραπάνω φάσμα IR της ένωσης 2 σε KBr, παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές απορροφήσεις $\nu_{\max}$ (cm^{-1}):

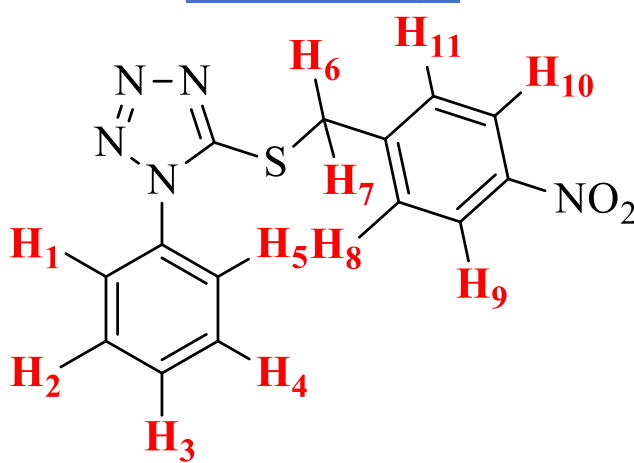
- **1596 cm^{-1} :** η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου του χρωμοφόρου της ένωσης.
- **1515 cm^{-1} :** η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας της ένωσης.
- **1345 cm^{-1} :** η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας.

Φάσμα MS:



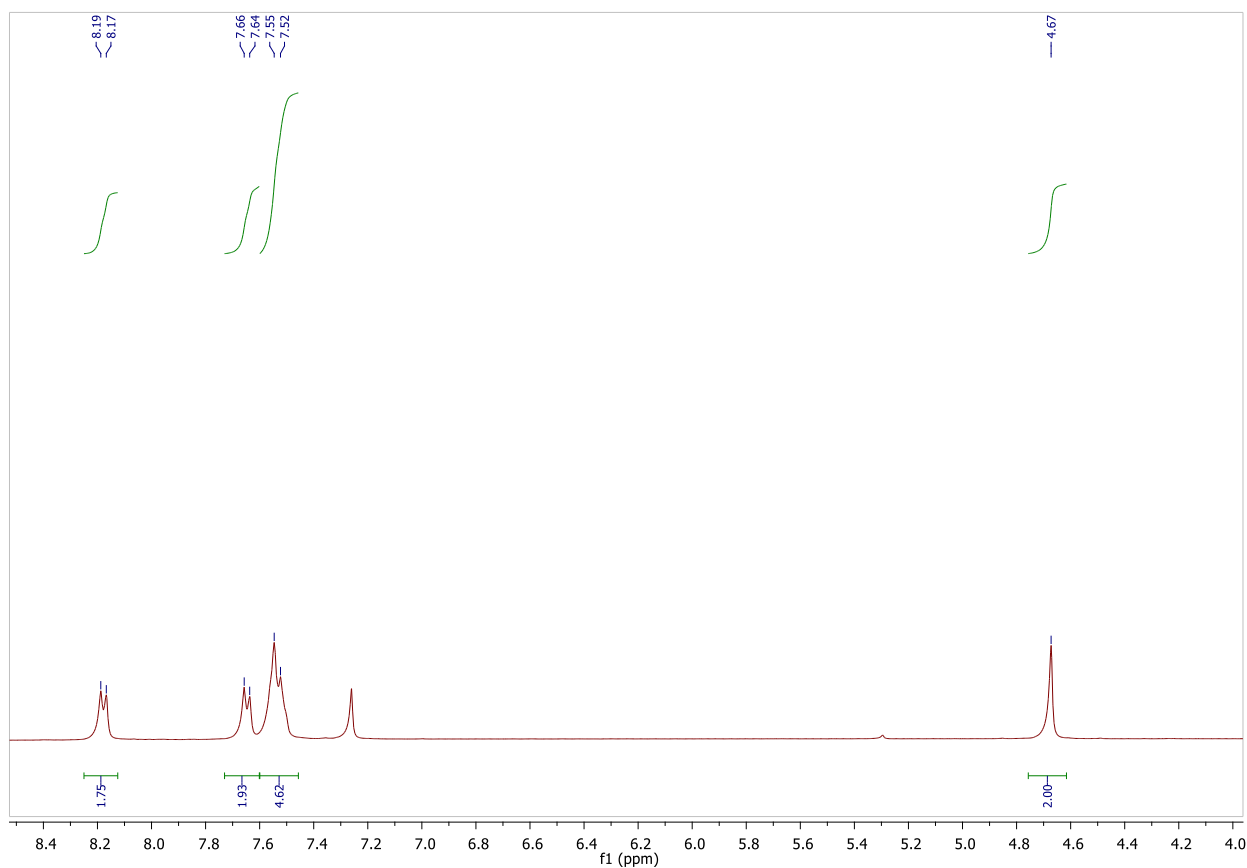
Εικόνα 41. Φάσμα MS της ένωσης 2.

4.2.1.δ Ένωση 3



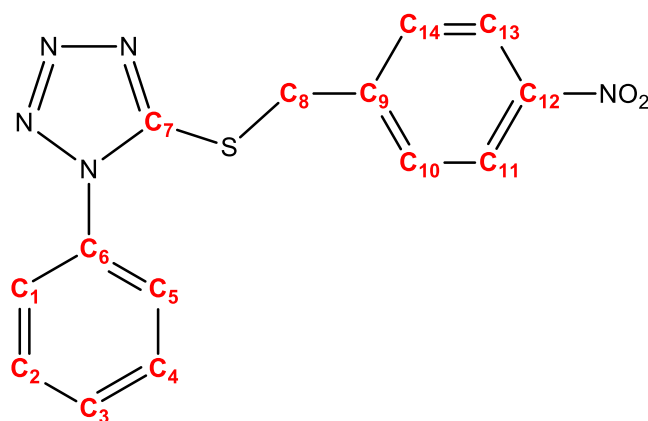
Εικόνα 42. Θέσεις πρωτονίων της ένωσης 3.s

Φάσμα $^1\text{H-NMR}$:



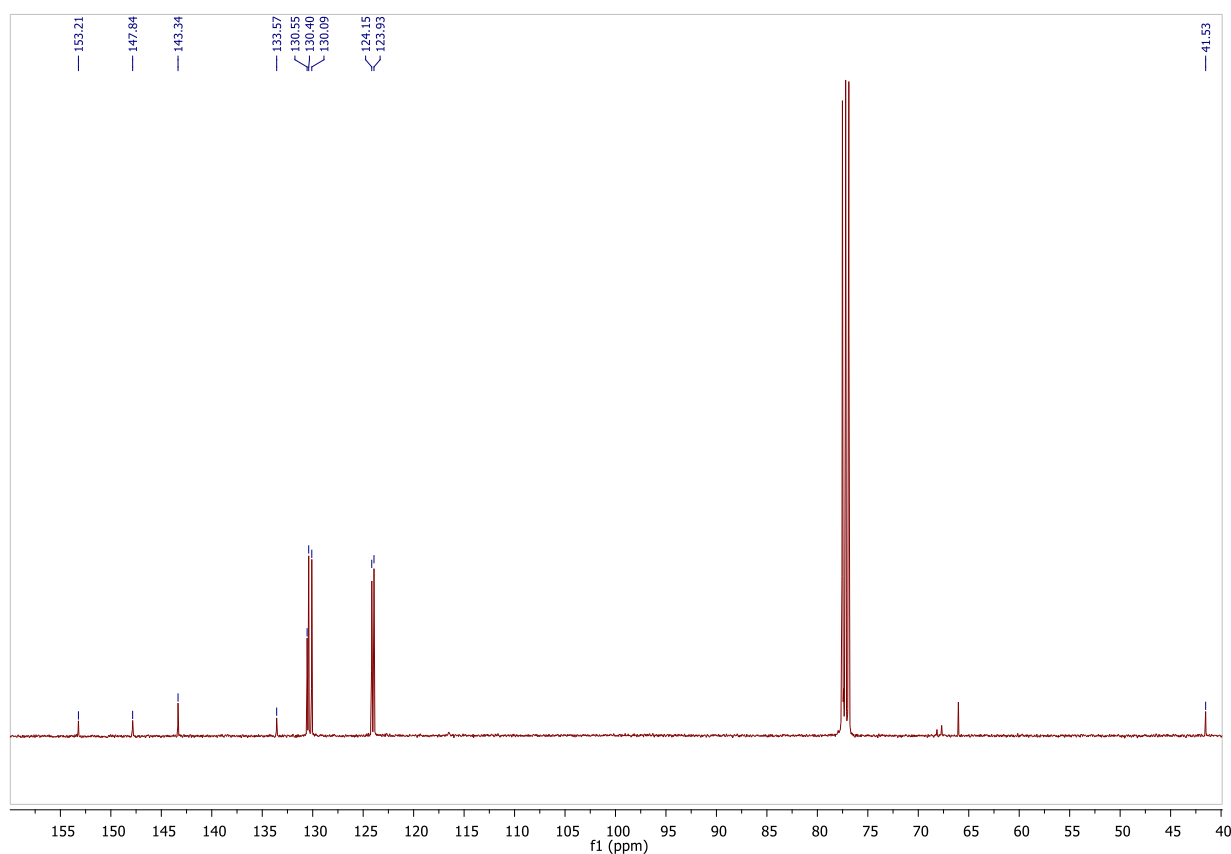
Εικόνα 43. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης **3**.

Αρχικά, η κορυφή στα **7.26 ppm** όπως έχει προαναφερθεί, οφείλεται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Η απλή κορυφή στα **4.67 ppm** οφείλεται στα δύο μοναδικά αλειφατικά πρωτόνια **H₆** και **H₇**. Τα υπόλοιπα πρωτόνια της ένωσης είναι όλα αρωματικά και εμφανίζονται στην περιοχή από **7.50** με **8.20 ppm** με την διπλή κορυφή που εμφανίζεται στα **8.18 ppm** να οφείλεται στα δύο πρωτόνια **H₉** και **H₁₀** τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στην νιτρο-ομάδα ($-\text{NO}_2$) και επομένως εμφανίζουν την μεγαλύτερη μετατόπιση.



Εικόνα 44. Θέσεις ανθράκων της ένωσης 3.

Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$:

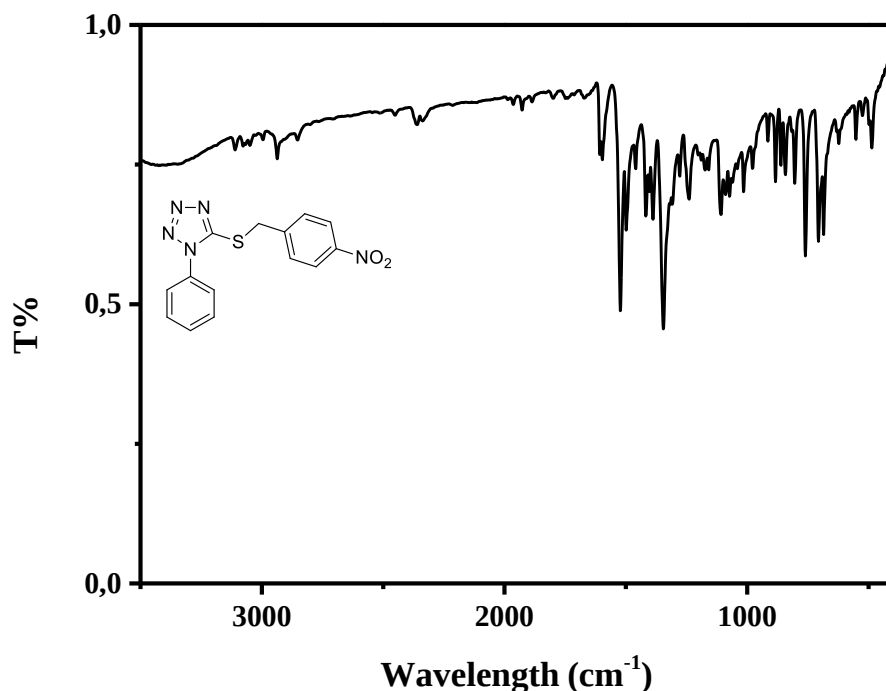


Εικόνα 45. Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ της ένωσης 3.

Αρχικά, η τριπλή κορυφή που εμφανίζεται στα **77.20 ppm** οφείλεται στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (χλωροφόρμιο, CDCl_3). Στη συνέχεια, παρατηρείται η εμφάνιση μια κορυφής στα **41.53 ppm** η οποία οφείλεται στον μοναδικό αλειφατικό άνθρακα **C8** της ένωσης. Οι υπόλοιποι άνθρακες της ένωσης είναι αρωματικοί, με εξαίρεση τον άνθρακα **C7** ο οποίος εμφανίζει κορυφή στα **153.21 ppm**, εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ **120** και **150 ppm**. Πιο συγκεκριμένα η κορυφή στα **123.93 ppm** αντιστοιχεί στους δύο άνθρακες **C11** και **C13**, με την αμέσως επόμενη κορυφή στα

124.15 ppm να οφείλεται στους άνθρακες **C₁** και **C₅**. Έπειτα από ολοκλήρωση των δύο κορυφών στα **130.09** και στα **130.40 ppm** συμπεραίνεται ότι η πρώτη αντιστοιχεί στους άνθρακες **C₂** και **C₄** και η δεύτερη στους άνθρακες **C₁₀** και **C₁₄**.

Φάσμα IR:



Εικόνα 46. Φάσμα IR της ένωσης 3 σε υμένιο KBr.

Από το παραπάνω φάσμα IR της ένωσης 3 σε KBr, παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές απορροφήσεις $\nu_{\max}$ (cm^{-1}):

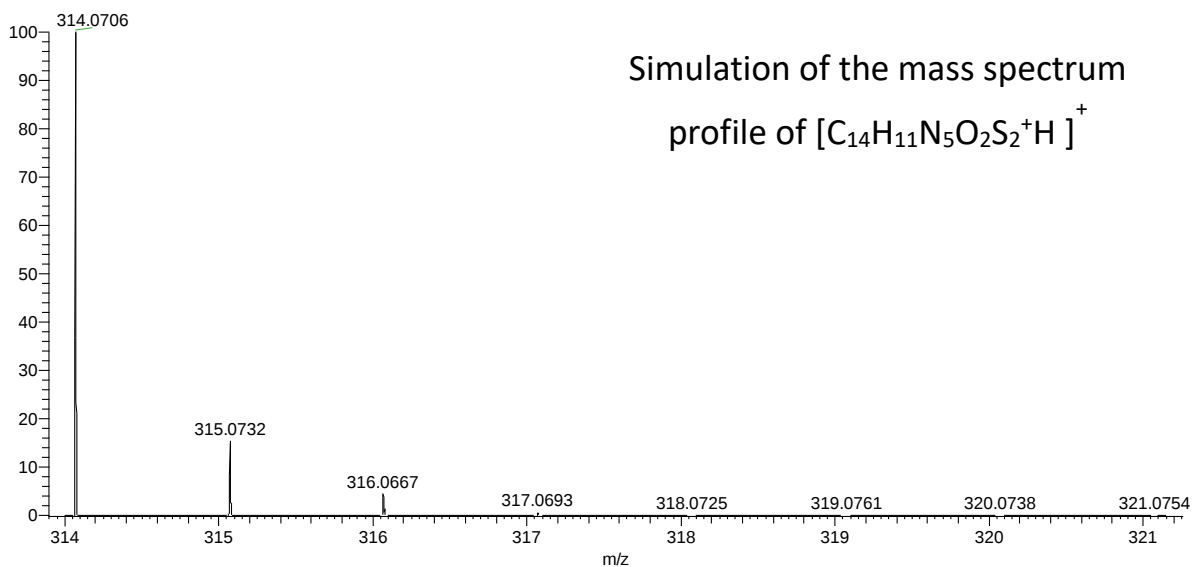
- **1595 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου του χρωμοφόρου της ένωσης.
- **1517 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας της ένωσης.
- **1345 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάσης της νιτρο-ομάδας.
- **1238 cm^{-1}** : η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C=N μεταξύ του άνθρακα του τετραζολικού δακτυλίου και του υποκατεστημένου αζώτου.

Τέλος, τα δεδομένα που λήφθηκαν από το παραπάνω φάσμα IR της ένωσης 3, επιβεβαιώθηκαν μέσω του θεωρητικού φάσματος που λήφθηκε για την ίδια

ένωση, κατά την θεωρητική μελέτη της μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian 09W.

Φάσμα MS:

C14H11N5O2S +H: C14 H12 N5 O2 S1 p(gss, s/p:40) Chrg...



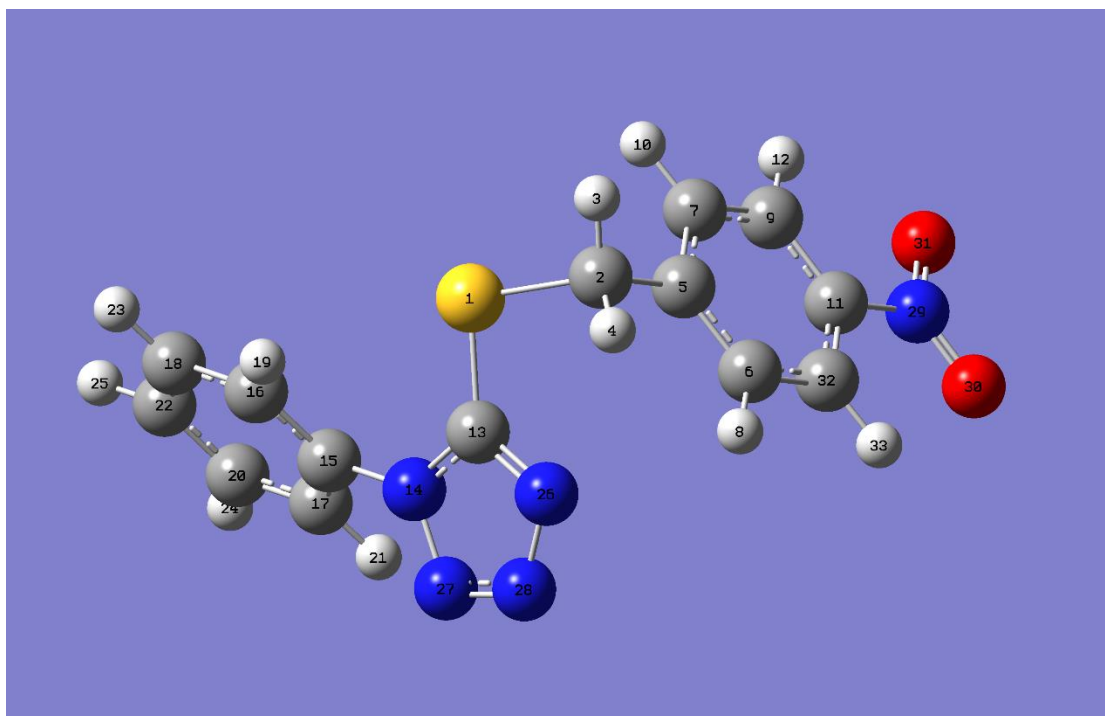
Εικόνα 47. Φάσμα MS της ένωσης **3**.

Elemental composition search on mass 314.0702

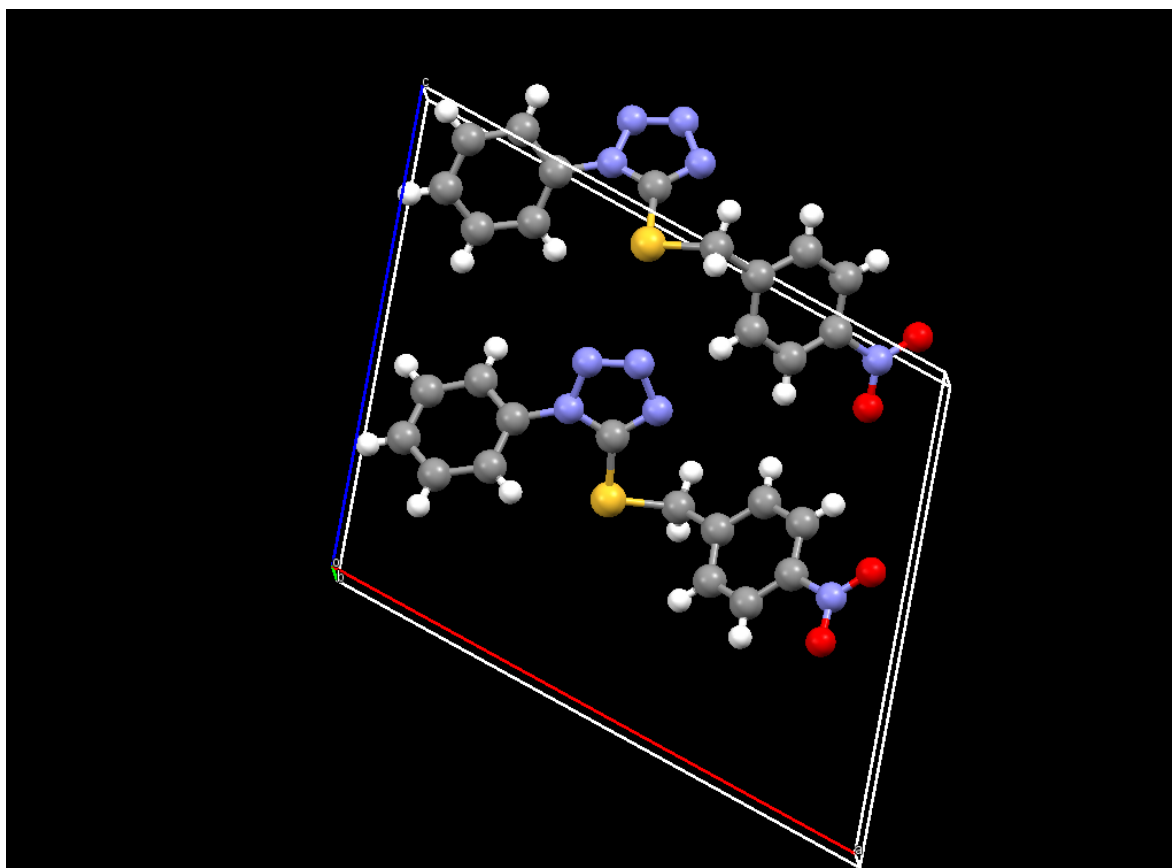
(Isotopes C-12, H-1, S-32, O-16, S-32)

m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
314.0702	314.0706	-1.38	11.5	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₅ S

Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα:



Εικόνα 48. Η δομή C2 της ένωσης 3.



Εικόνα 49. Η κυψελίδα των κρυστάλλων της ένωσης 3.

Όπως και προηγουμένως, για λόγους συγκρισιμότητας μεταξύ των κρυσταλλογραφικών και θεωρητικών δεδομένων, στους παρακάτω πίνακες

παρατίθενται όλα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών, γωνίες, διέδρες γωνίες δεσμών και αποστάσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων) της διαμόρφωσης των κρυστάλλων καθώς και της δομής C2 όπως αυτή προέκυψε από τις μεθοδολογίες **B3LYP** και **M06-2X** και βάση **6-31+G(d)**. Επίσης, στις παρακάτω εικόνες πάνω σε κάθε δεσμό αναγράφονται τα μήκη δεσμών και συγκεκριμένα με μαύρο χρώμα είναι αυτά των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, με κόκκινο αυτά που

υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου **B3LYP** και με μωβ χρώμα αυτά που υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου **M06-2X**.

Για την ένωση **3**:

Δεσμός	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP /6-31+G(d) (Å)	M06-2X /6-31+G(d) (Å)
S(1)-C(13)	1.797	1.755	1.748
C(13)-N(14)	1.328	1.359	1.351
C(13)-N(26)	1.358	1.324	1.317
S(1)-C(2)	1.848	1.859	1.835
C(2)-C(5)	1.514	1.506	1.505

Πίνακας 13. Πίνακας με τα μήκη ορισμένων δεσμών της ένωσης **3**.

Γωνίες Δεσμών	Κρυσταλλογραφία	B3LYP /6-31+G(d)	M06-2X /6-31+G(d)
S(1)-C(2)-H(4)	108.09	107.18	107.96
S(1)-C(2)-H(3)	108.07	102.79	103.41
S(1)-C(2)-C(5)	117.02	114.34	113.30
C(13)-S(1)-C(2)	100.41	99.97	97.94

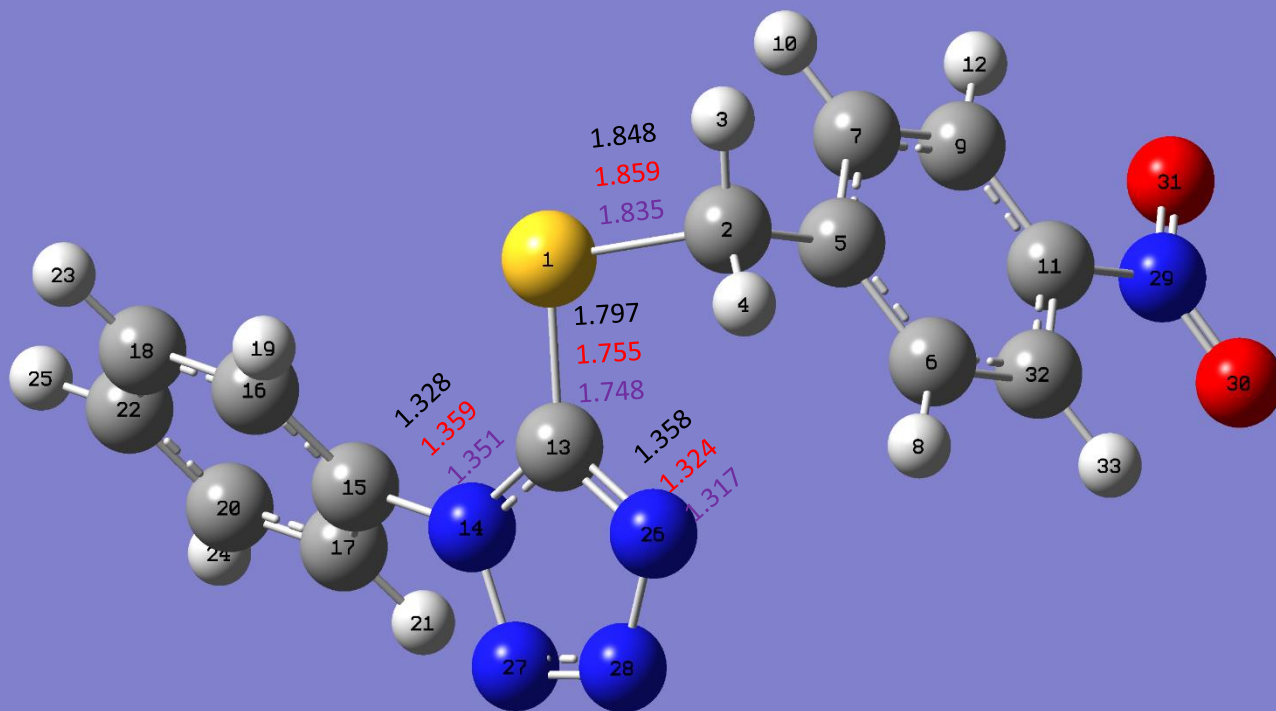
Πίνακας 14. Πίνακας με τις γωνίες ορισμένων δεσμών της ένωσης **3**.

Διέδρες Γωνίες	Κρυσταλλογραφία	B3LYP /6-31+G(d)	M06-2X /6-31+G(d)
N(14)-C(13)-S(1)-C(2)	-11.02	-168.66	-162.05
N(26)-C(13)-S(1)-C(2)	168.39	10.63	16.51
C(13)-S(1)-C(2)-C(5)	-112.74	82.65	73.78
S(1)-C(2)-C(5)-C(7)	85.15	81.33	71.93

Πίνακας 15. Πίνακας με τις διέδρες γωνίες της ένωσης **3**.

Αποστάσεις Ατόμων	Κρυσταλλογραφία (Å)	B3LYP /6-31+G(d) (Å)	M06-2X /6-31+G(d) (Å)
N(26)-H(8)	3.259	2.652	2.641
N(26)-H(4)	2.674	2.550	2.556
H(4)-H(8)	2.769	2.456	2.393
H(3)-H(10)	2.389	2.519	2.596

Πίνακας 16. Πίνακας με διάφορες αποστάσεις ατόμων της ένωσης **3**.



4.3 Φωτοφυσική και Φωτοχημεία των ενώσεων

4.3.1. Φασματοσκοπία Απορρόφησης ^{42-44, 47-49}

Η φασματοσκοπία απορρόφησης μας παρέχει πληροφορίες για τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις από την βασική κατάσταση της ένωσης. Στο φάσμα απορρόφησης, κάθε διαφορετική ταινία απορρόφησης αντιστοιχεί σε διαφορετική διεγέρση. Η ταινία απορρόφησης στο υψηλότερο μήκος κύματος αντιστοιχεί στην μετάβαση $S_0 - S_1$ και μεταβαίνοντας σε χαμηλότερα μήκη κύματος μιλάμε για διεγέρσεις $S_0 - S_2$, $S_0 - S_3$ κοκ. Η ηλεκτρονική διεγέρση μπορεί να συμβεί από την S_0 σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης. Γι' αυτό τον λόγο οι ζώνες απορρόφησης δεν είναι μονοχρωματικές αλλά ευρείες. Εάν το φάσμα ληφθεί σε συνθήκες αέριας φάσης, τότε αντί των ευρέων κορυφών, εμφανίζονται πολλές μικρές κορυφές (δονητική υφή) οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις

μεταβάσεις στα διάφορα δονητικά επίπεδα. Παρουσία διαλύτη από την άλλη, τα φάσματα δεν παρουσιάζουν δονητική υφή με εξαίρεση στην πρώτη ζώνη απορρόφησης και όχι στις ανώτερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις λόγω των μικρών ενεργειακών διαφορών μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη σύζευξη των επιμέρους δονητικών επιπέδων. Οι δονητικές μεταβάσεις επομένως, δεν μπορούν να γίνουν διακριτές και η ζώνη απορρόφησης είναι ευρεία. Το μήκος κύματος ($\lambda_{\max}$) το οποίο αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή απορρόφησης αντιστοιχεί σε διέγερση όπου οι κυματοσυναρτήσεις των δονητικών στάθμεων που συμμετέχουν είναι σε ίδια φάση κατά την κάθετη διέγερση. Ο βαθμός έντασης μιας κορυφής (**A**) και η πιθανότητα μιας διέγερσης καθορίζονται από τον μοριακό συντελεστή μοριακής απορρόφησης (**ε**). Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η γνώση των βέλτιστων συχνοτήτων ακτινοβολίας στις οποίες απορροφά η υπό μελέτη ουσία, στις οποίες θα επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό διεγερμένων μορίων. Τα μήκη κύματος των ακτινοβολιών που αντιστοιχούν στις διάφορες μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων σε ένα μόριο είναι χαρακτηριστικά της κάθε ουσίας, η οποία ανάλογα της φύσης και της δομής της, έχει μοναδικά κβαντισμένα ενεργειακά επίπεδα. Έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα φάσματα απορρόφησης (UV-Vis, IR) καθώς και τα φάσματα εκπομπής μιας ένωσης αποτελούν την “ταυτότητα” της ένωσης.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες ενός διαλύτη όπως η πολικότητα είναι καθοριστικές. Πιο συγκεκριμένα η μετατόπιση μιας κορυφής στο φάσμα απορρόφησης λόγω π.χ. αλλαγής της πολικότητας του διαλύτη, χαρακτηρίζει το είδος της ηλεκτρονιακής μετάβασης. Έτσι κατά τη μετάβαση από έναν μη πολικό διαλύτη σε έναν πολικό, η υψοχρωμική μετατόπιση (δηλ. προς χαμηλότερα λ) της ταινίας απορρόφησης είναι χαρακτηριστικό των $n \rightarrow \pi^*$ διεγέρσεων, ενώ η βαθυχρωμική μετατόπιση (δηλ. προς μεγαλύτερα λ) είναι χαρακτηριστικό των $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεων.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis για τις υπό μελέτη ενώσεις.

Ένωση 1a			
Διαλύτης	$\lambda_{\max}$	ϵ	$\log \epsilon$
MeCN	225	45300	4.65
	278	38400	4.58
MeOH	224	45300	4.66
	277	38000	4.58

C₆H₁₂	225	24400	4.39
	274	21400	4.33

Πίνακας 17. Πειραματικά αποτελέσματα μετά την λήψη φάσματος UV-Vis της ένωσης **1a** σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

Ένωση 1c			
Διαλύτης	λ_{max}	ε	logε
MeOH	286	18900	4,28
	293	17800	4,25
MeCN	257	31000	4,49
	286	30800	4,49
	293	31000	4,49
C ₆ H ₁₂	256	62500	4,80

Πίνακας 18. Πειραματικά αποτελέσματα μετά την λήψη φάσματος UV-Vis της ένωσης **1c** σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

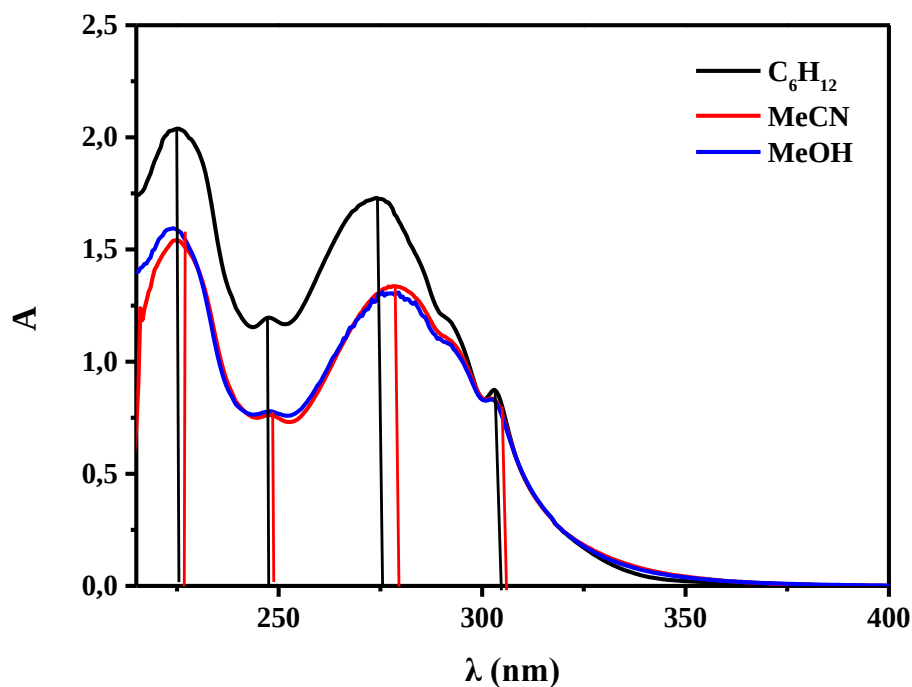
Ένωση 2			
Διαλύτης	λ_{max}	ε	logε
MeOH	256	39000	4,60
	286	24000	4,38
MeCN	258	51000	4,70
	286	28000	4,45
C ₆ H ₁₂	229	58000	4,76
	257	30000	4,48

Πίνακας 19. Πειραματικά αποτελέσματα μετά την λήψη φάσματος UV-Vis της ένωσης **2** σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

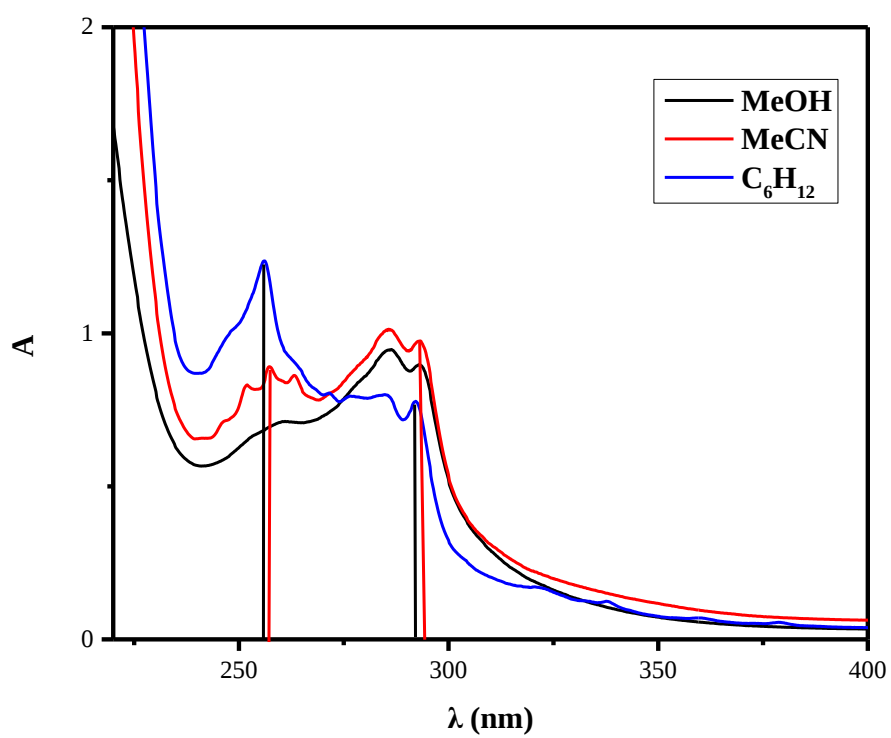
Ένωση 3			
Διαλύτης	$\lambda_{\max}$	ϵ	$\log \epsilon$
MeOH	265	13000	4.11
MeCN	266	9000	3.95

Πίνακας 20. Πειραματικά αποτελέσματα μετά την λήψη φάσματος UV-Vis της ένωσης **3** σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

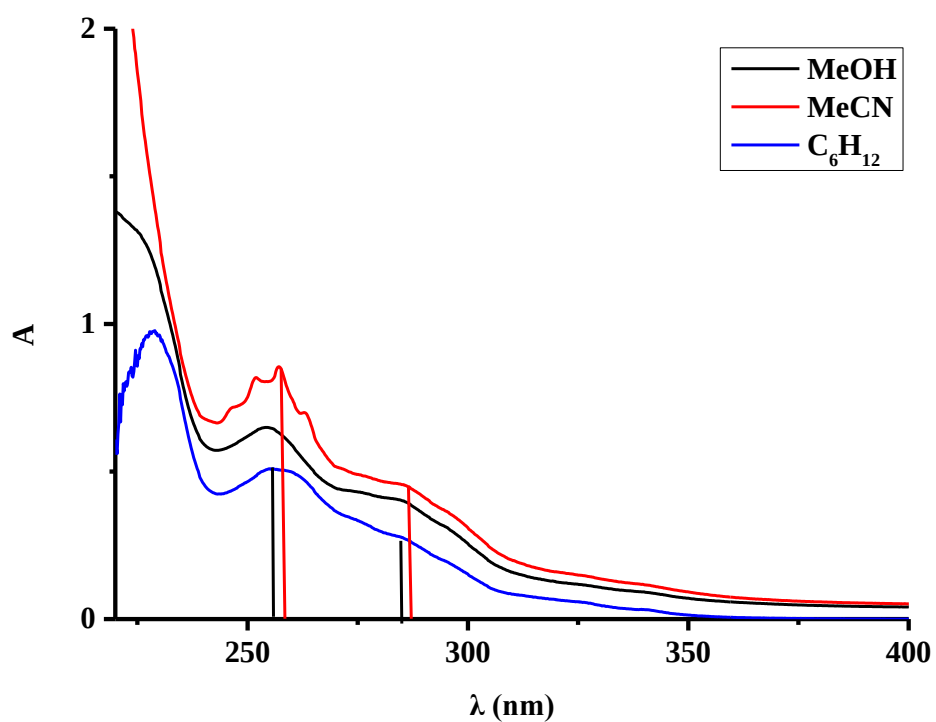
Για λόγους συγκρισιμότητας, παρακάτω ακολουθούν μερικά διαγράμματα από τα φάσματα UV-Vis που λήφθηκαν πειραματικά, στα οποία οι κάθετες γραμμές υποδεικνύουν τις μικροδιαφορές που παρατηρούνται στα $\lambda_{\max}$ στους διάφορους διαλύτες. Πιο συγκεκριμένα, οι κόκκινες κάθετες γραμμές αφορούν τους πολικούς διαλύτες ενώ οι μαύρη των μη πολικό.



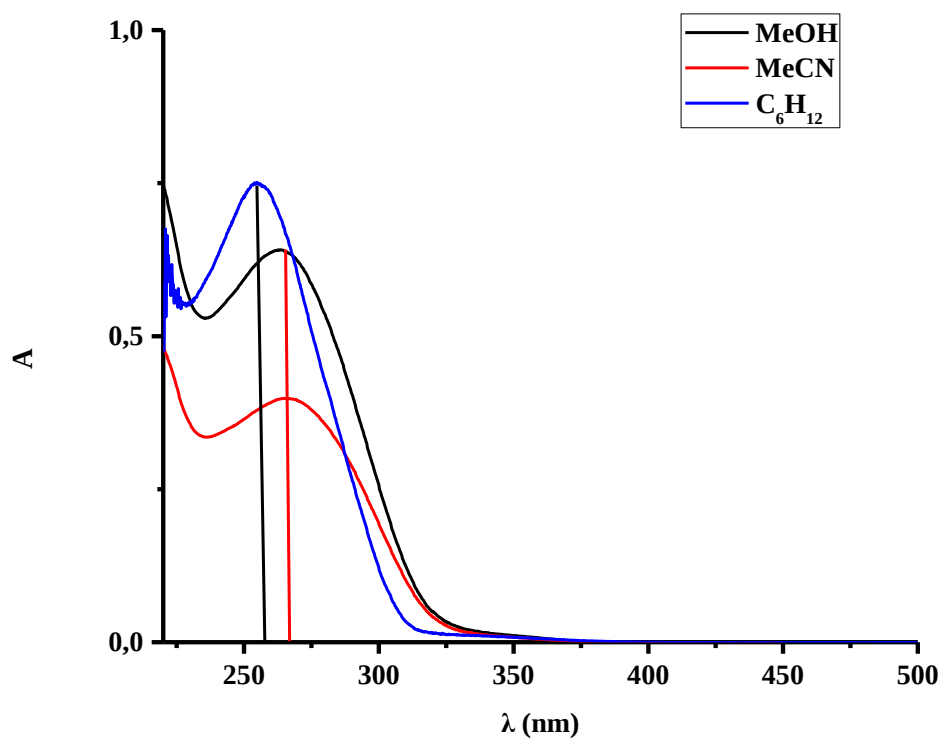
Εικόνα 50. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης **1a** σε διαφορετικούς διαλύτες.



Εικόνα 51. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης **1c** σε διαφορετικούς διαλύτες.



Εικόνα 52. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης **2** σε διαφορετικούς διαλύτες.



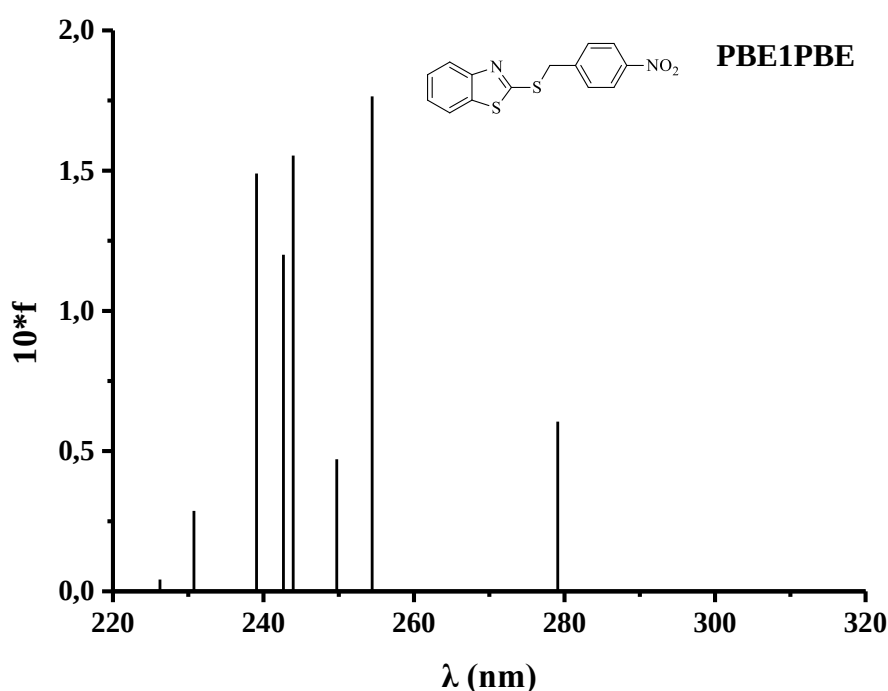
Εικόνα 53. Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης της ένωσης **3** σε διαφορετικούς διαλύτες.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά την καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης, καθώς και από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται μια ασθενής βαθυχρωμική μετατόπιση από μη πολικούς διαλύτες (μαύρες γραμμές) σε πολικούς διαλύτες (κόκκινες γραμμές). Αυτή η μετατόπιση σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας (δηλαδή υψηλότερα μήκη κύματος) είναι χαρακτηριστικό των ππ* μεταβάσεων.

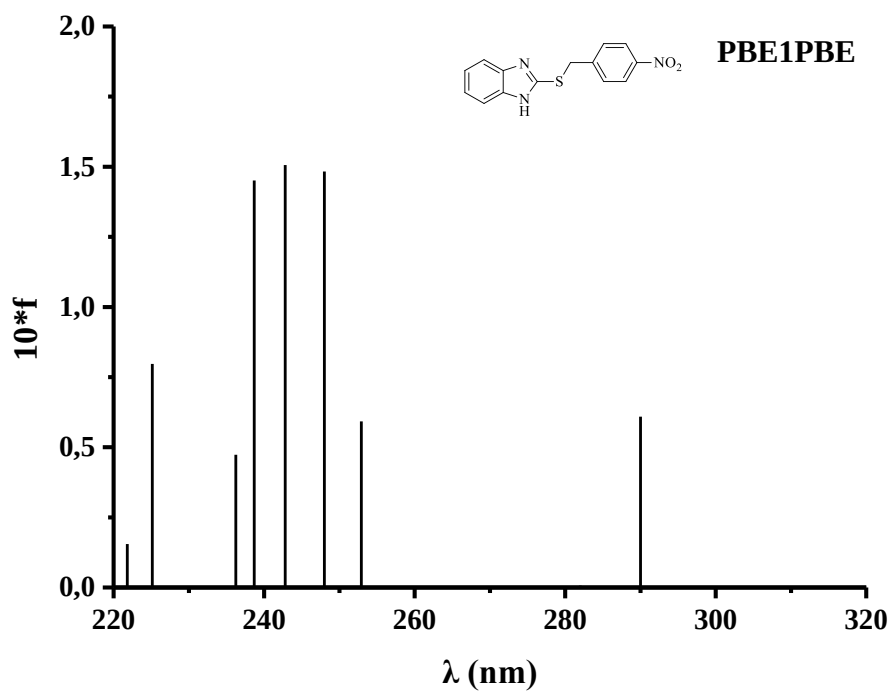
4.3.2 Θεωρητικοί Υπολογισμοί Φασμάτων Απορρόφησης ^{45-46, 48-49}

4.3.2.1 Παράθεση Αποτελεσμάτων

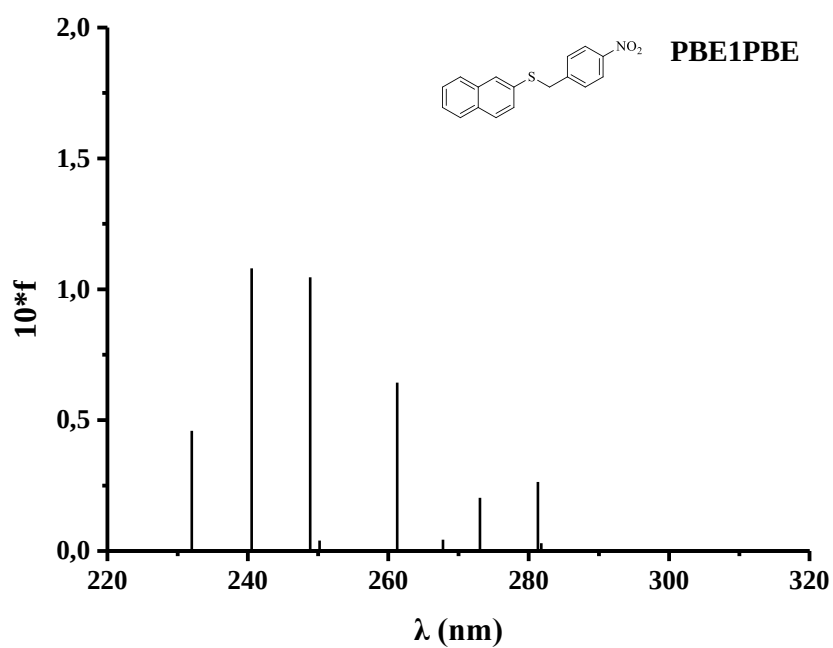
Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν και θεωρητικοί υπολογισμοί προσομοίωσης των φασμάτων απορρόφησης μέσω του προγράμματος υπολογιστικής χημείας Gaussian09W. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν εμπειρικοί υπολογισμοί με την μέθοδο ZINDO και έπειτα με την χρονικά εξαρτώμενη μέθοδο TD-DFT (Time Depended-DFT) με βάση 6-31+G(d) και μόνο με την μεθοδολογία PBE1PBE καθώς η συγκεκριμένη μεθοδολογία ήταν αυτοί που είχε τα πλησιέστερα αποτελέσματα στα πειραματικά. Οι υπολογισμοί έγιναν στους διαλύτες μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο με το μοντέλο IEFPCM. Η TD-DFT είναι το συνηθέστερο υπολογιστικό μοντέλο για τις διεγερμένες καταστάσεις μιας ένωσης. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε η σταθερότερη διαμόρφωση από κάθε ένωση. Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης που υπολογίστηκαν με την μέθοδο PBE1PBE.



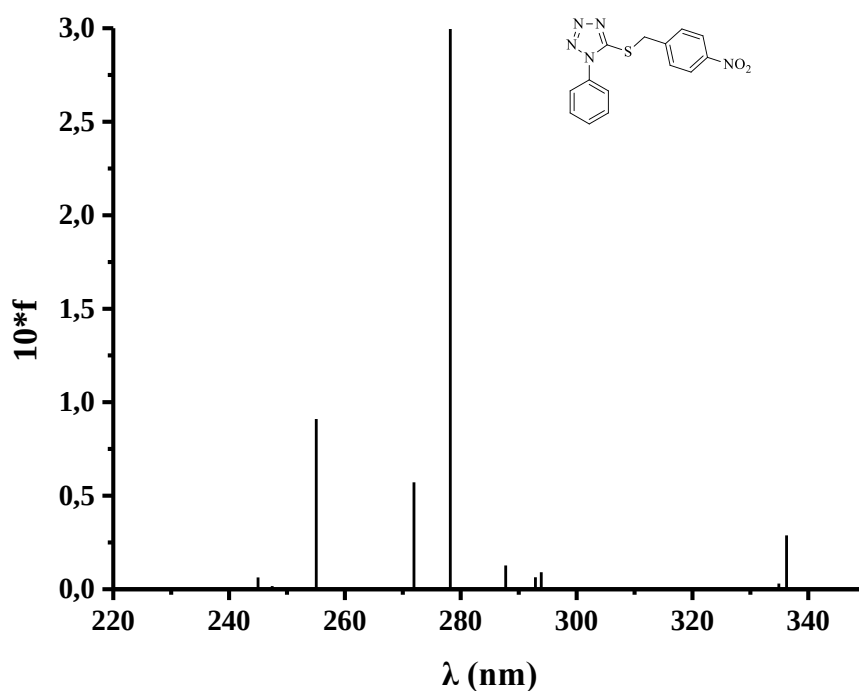
Εικόνα 54. Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1a** με την μέθοδο PBE1PBE.



Εικόνα 55. Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1c** με την μέθοδο PBE1PBE.



Εικόνα 56. Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της ένωσης **2** με την μέθοδο PBE1PBE.



Εικόνα 57. Θεωρητικό φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3** με την μέθοδο PBE1PBE.

Με την μέθοδο ZINDO τα αποτελέσματα των υπολογισμών ήταν παραπλήσια με τα πειραματικά όπου τα φάσματα είχαν την ίδια μορφή με μικρές αποκλίσεις στα μήκη κύματος.

Αντί του μεγέθους της απορρόφησης (**A**) η οποία υπάρχει στα πειραματικά φάσματα, στα θεωρητικά εμφανίζεται το αδιάστατο μέγεθος της σταθεράς της ισχύος του ταλαντωτή (oscillator strength, **f**) το οποίο είναι ανάλογο της πιθανότητας και της έντασης μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης και των **A** και **ε**. Το μέγεθος **f** είναι ανάλογο του ολοκληρώματος των τιμών του **ε** σε μια ταινία απορρόφησης που οριοθετείται από τους κυματάριθμους **ν**₁ και **ν**₂ και δίνεται από τη σχέση:

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon d\nu$$

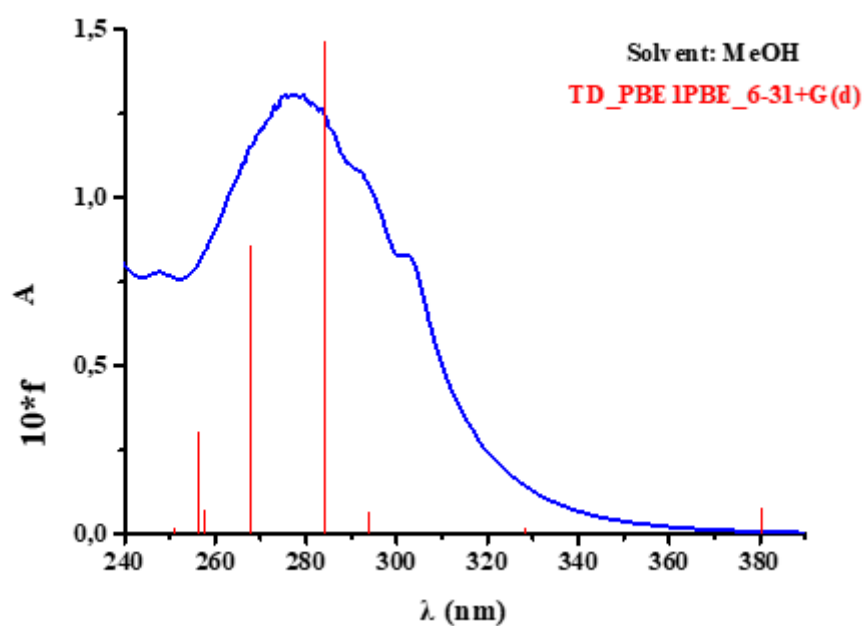
Υπενθυμίζεται ότι ο κυματάριθμος **ν** είναι αντιστρόφως ανάλογος του μήκους κύματος **λ**:

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

Αν και δεν μπορεί να υπάρξει σαφής διαχωρισμός μεταξύ των επιτρεπόμενων και απαγορευμένων μεταπτώσεων, κατά κανόνα ισχύει ότι οι απαγορευμένες μεταβάσεις έχουν τιμή $f < 0.02$ ή $\epsilon < 10 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$. Έπειτα για λόγους συγκρισιμότητας παρουσιάζονται διαγράμματα στις παρακάτω εικόνες τα οποία περιέχουν τα πειραματικά αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης (μπλε καμπύλη) καθώς και τα φάσματα που υπολογίστηκαν με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) (κόκκινες κάθετες γραμμές).

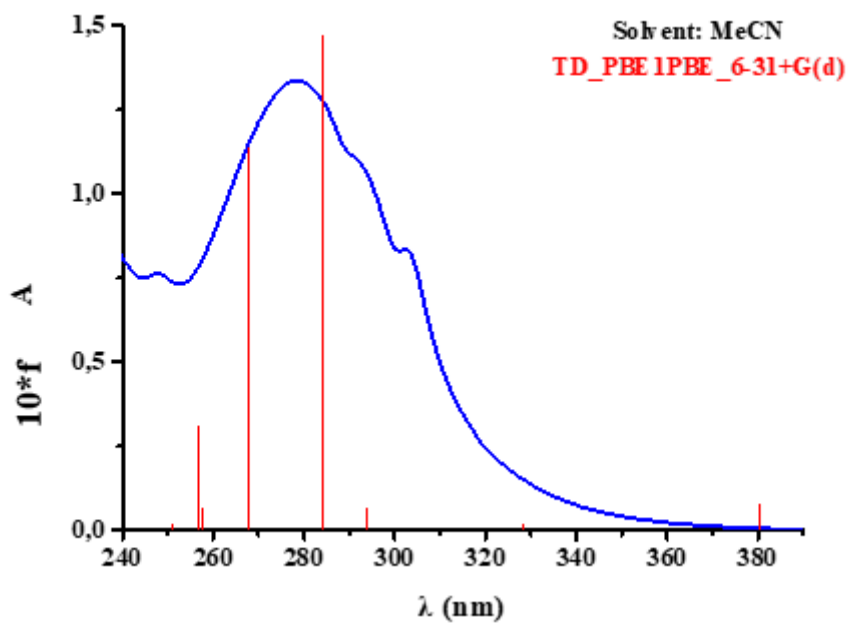
Για την ένωση **1a** λοιπόν, έχουμε τα εξής στους διαλύτες:

i) Μεθανόλη:



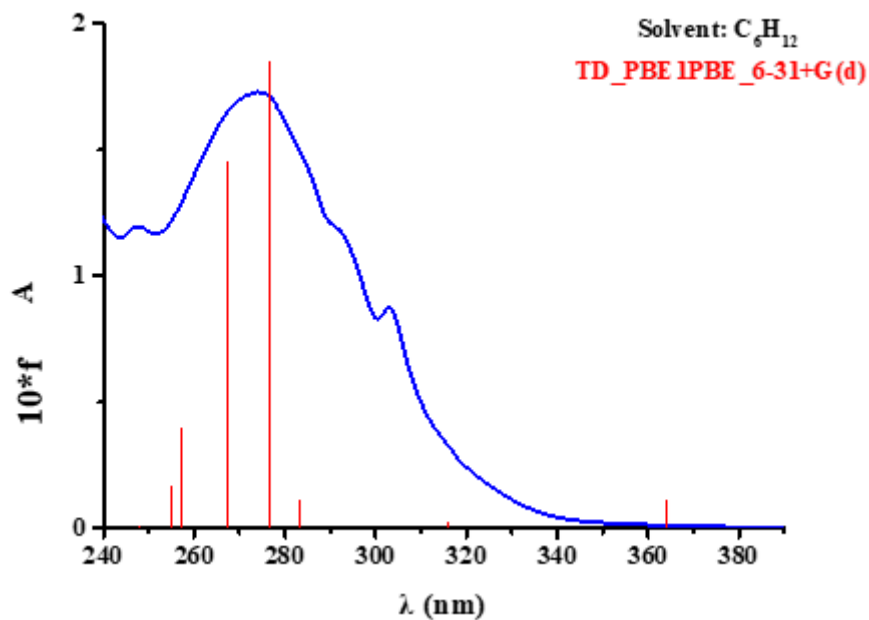
Εικόνα 58. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1a** / Μεθανόλη.

ii) Ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 59. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1a** / Ακετονιτρίλιο.

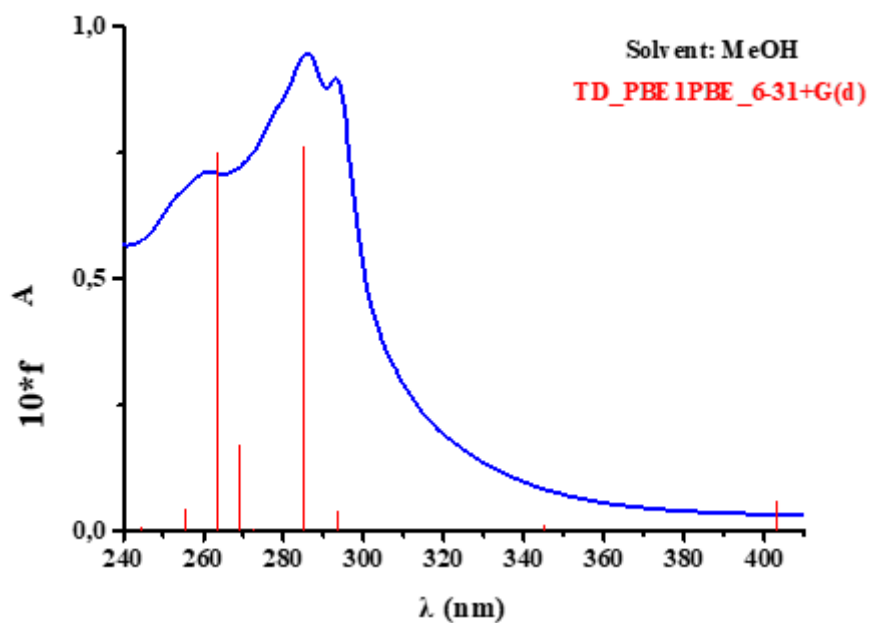
iii) Κυκλοεξάνιο:



Εικόνα 60. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1a** / Κυκλοεξάνιο.

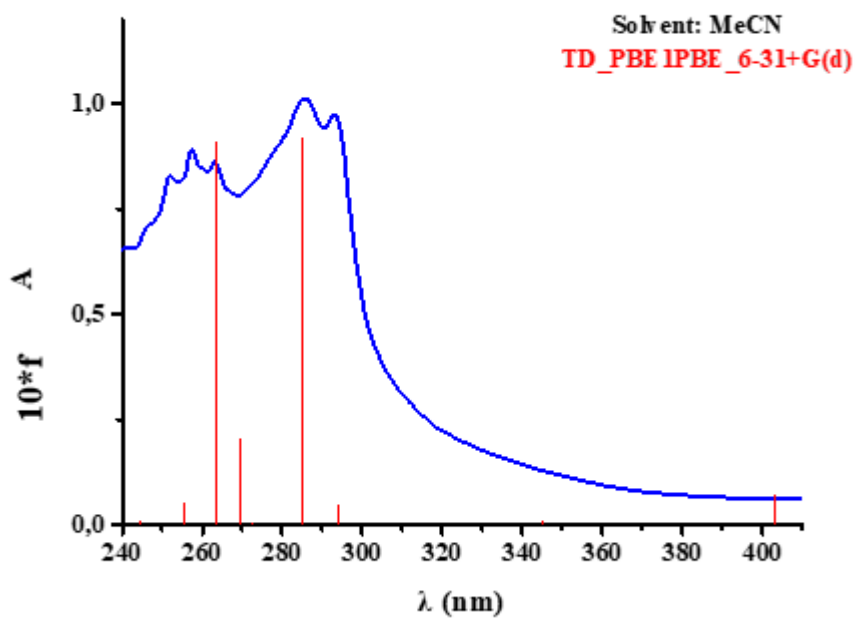
Για την ένωση **1c** έχουμε τα εξής στους διαλύτες:

i) Μεθανόλη:



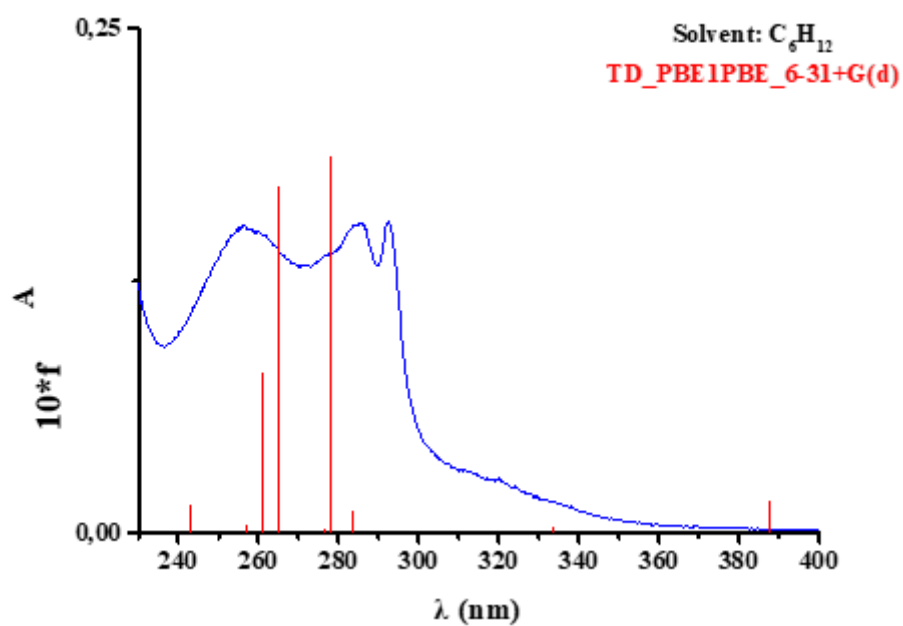
Εικόνα 61. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1c** / Μεθανόλη.

ii) Ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 62. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1c** / Ακετονιτρίλιο.

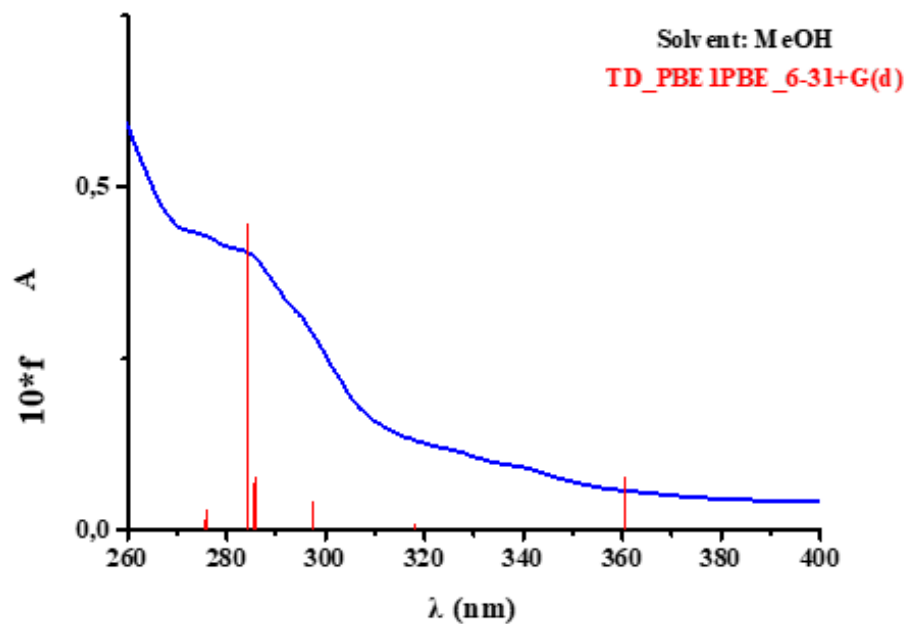
iii) Κυκλοεξάνιο:



Εικόνα 63. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **1c** / Κυκλοεξάνιο.

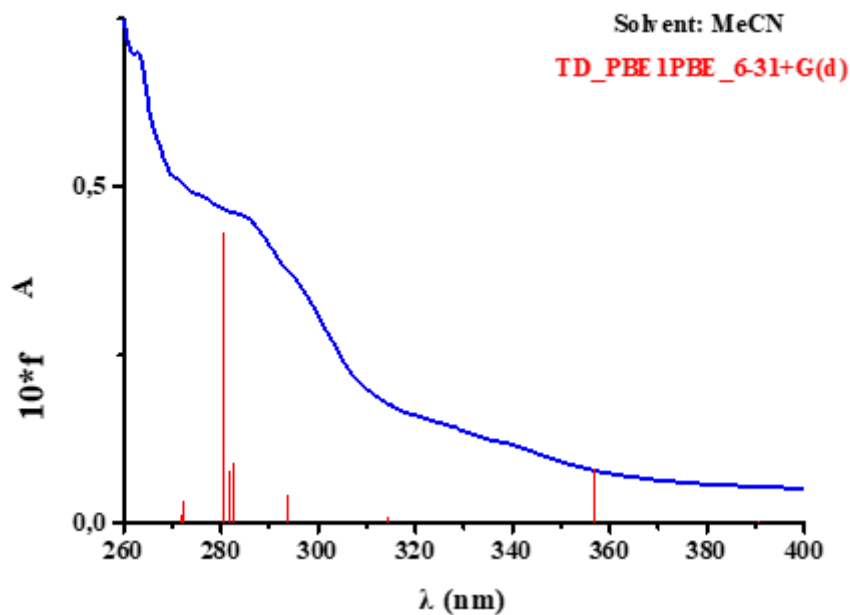
Για την ένωση **2** έχουμε τα εξής στους διαλύτες:

i) Μεθανόλη:



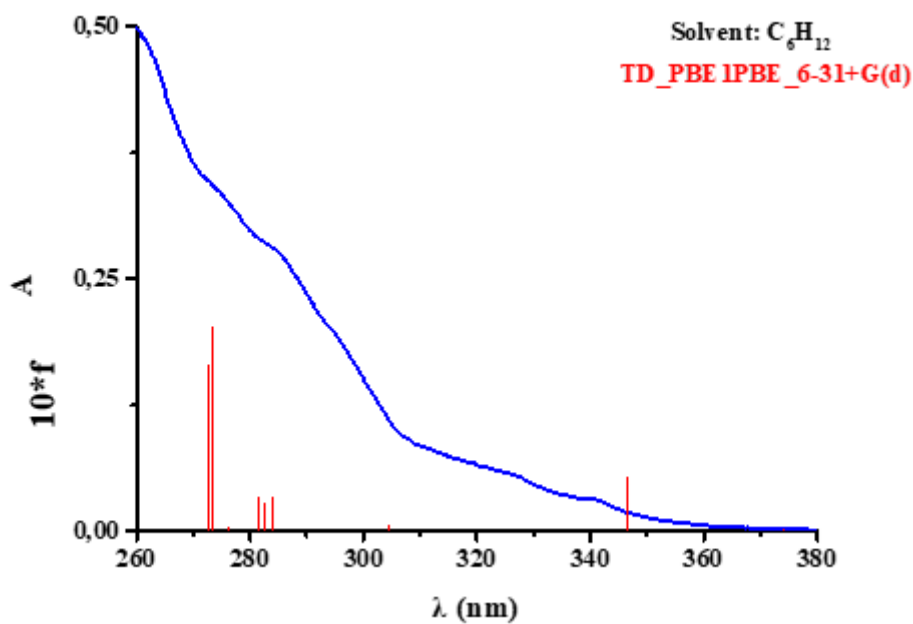
Εικόνα 64. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **2** / Μεθανόλη.

ii) Ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 65. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **2** / Ακετονιτρίλιο.

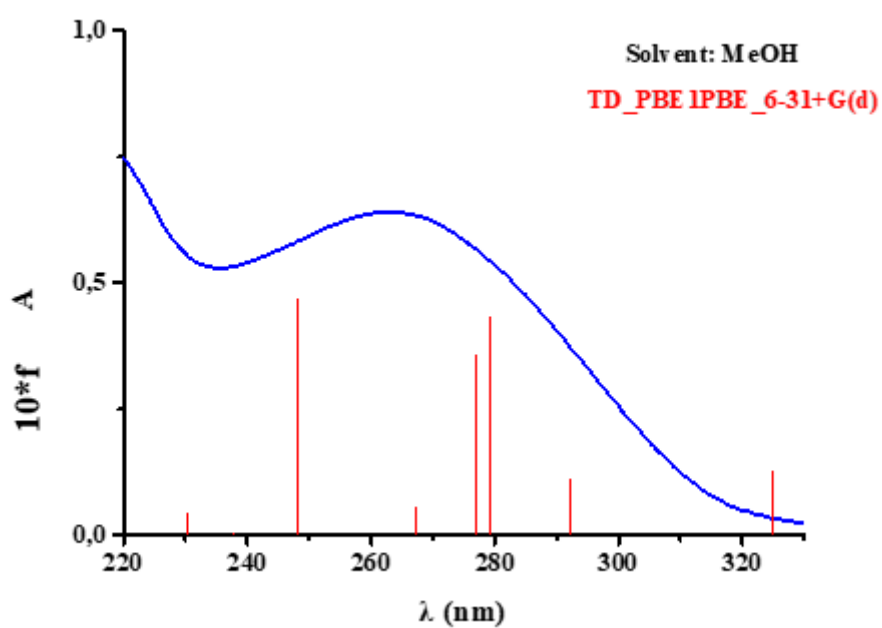
iii) Κυκλοεξάνιο:



Εικόνα 66. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **2** / Κυκλοεξάνιο.

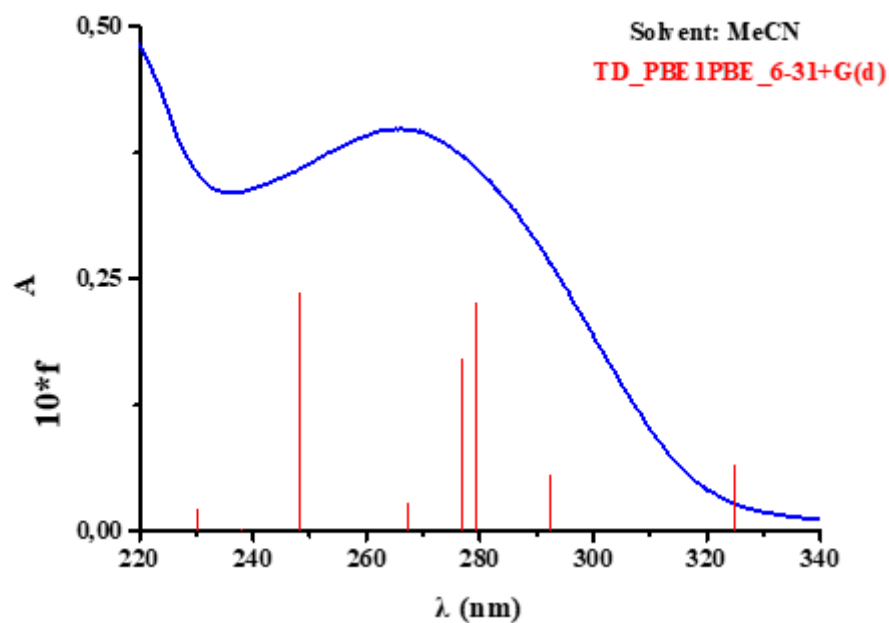
Για την ένωση **3** έχουμε τα εξής στους διαλύτες:

i) Μεθανόλη:



Εικόνα 67. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **3** / Μεθανόλη.

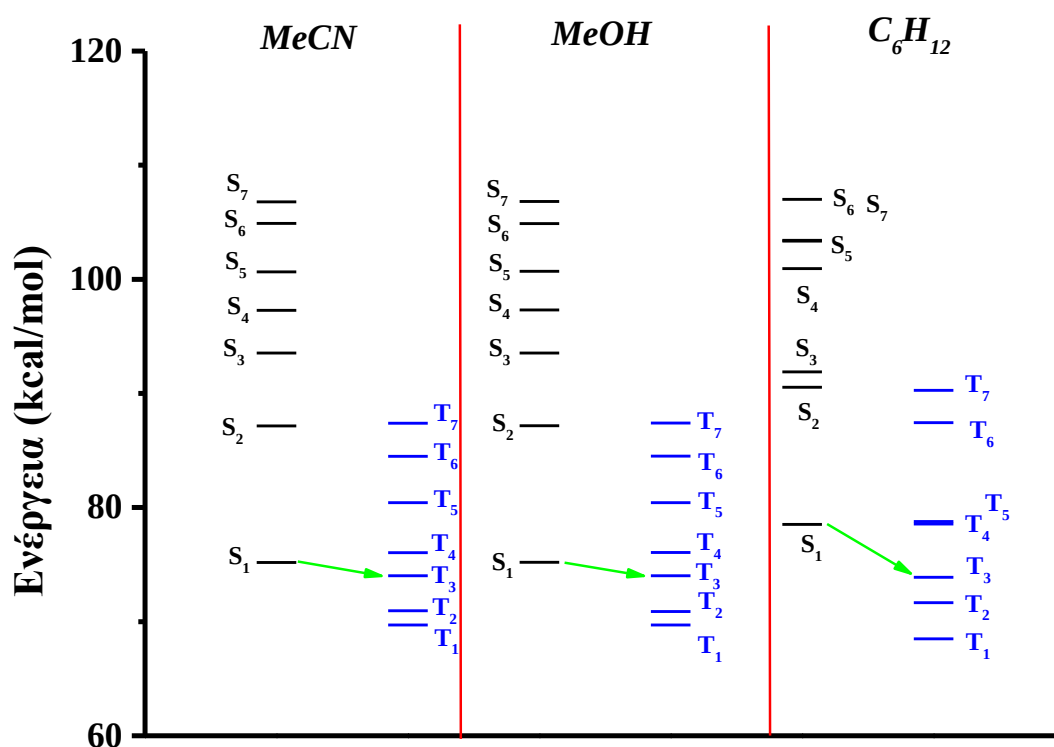
ii) Ακετονιτρίλιο:



Εικόνα 68. Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών και υπολογιστικών φασμάτων της ένωσης **3** / Ακετονιτρίλιο.

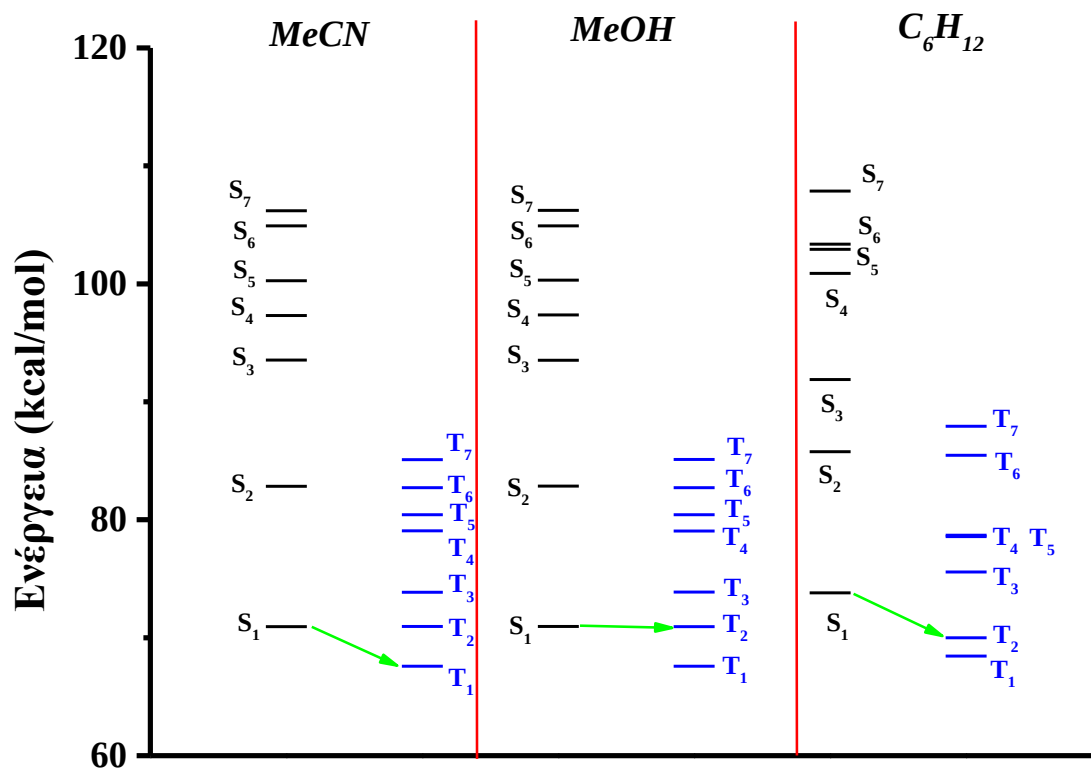
4.3.2.2. Θεωρητικά Διαγράμματα Jablonski ⁴⁸⁻⁴⁹

Με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε παραπάνω, είναι δυνατός ο υπολογισμός τόσο των επιτρεπόμενων μεταβάσεων προς τις ανώτερες απλές καταστάσεις όσο και απαγορευμένες από την βασική κατάσταση στις τριπλές καταστάσεις. Οι υπολογιζόμενες αυτές διεγέρσεις είναι Franck-Codon, ξεκινώντας από την χαμηλότερη στάθμη της S_0 . Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατός ο σχεδιασμός του διαγράμματος Jablonski. Έτσι, για την ένωση **1a** με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) έχουμε:



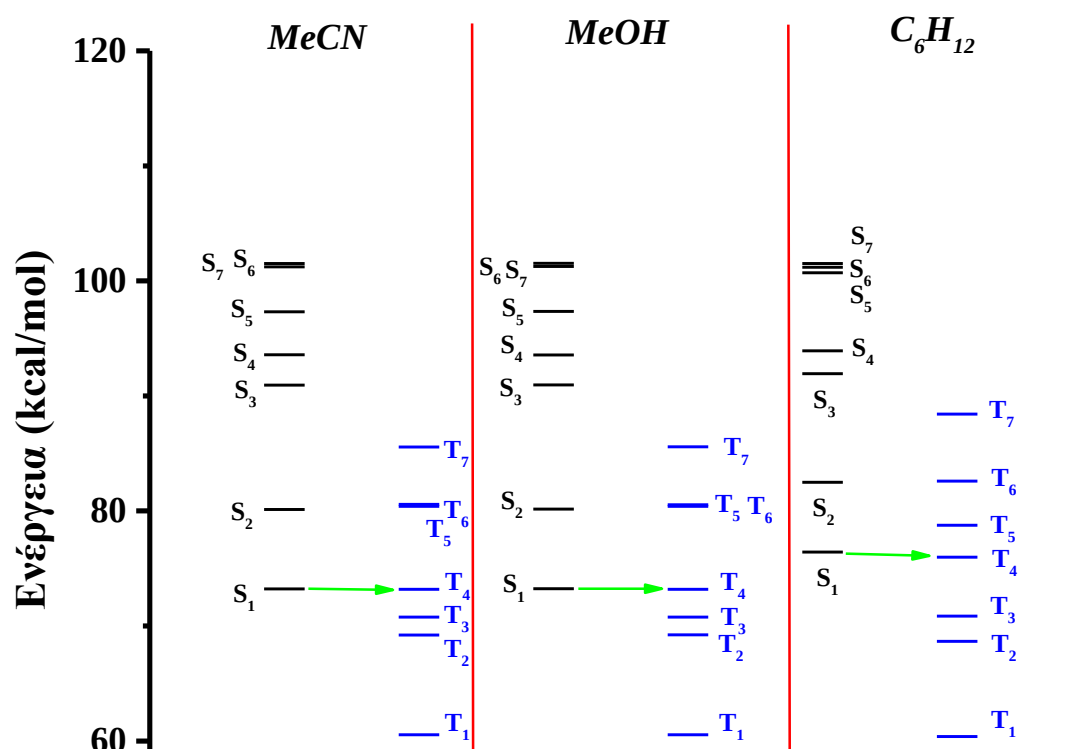
Εικόνα 69. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης **1a** σύμφωνα με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d).

Για την ένωση **1c** με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) έχουμε:



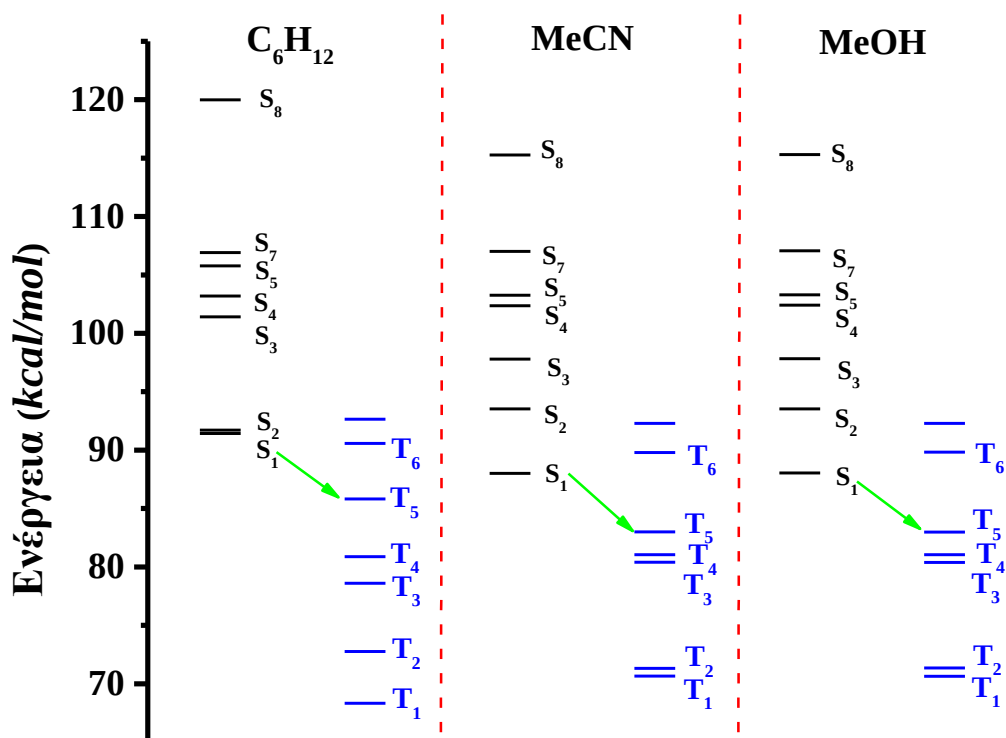
Εικόνα 70. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης **1c** σύμφωνα με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d).

Για την ένωση **2** με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) έχουμε:



Εικόνα 71. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης **2** σύμφωνα με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d).

Για την ένωση **3** με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) έχουμε:



Εικόνα 72. Το διάγραμμα Jablonski της ένωσης 3 σύμφωνα με την μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d).

Είναι γνωστό ότι κατά την μετάβαση από ένα μη πολικό μέσο σε ένα πολικό, οι np^* διεγερμένες καταστάσεις έχουν υψηλότερη ενέργεια ενώ οι $ππ^*$ έχουν χαμηλότερη ενέργεια. Αυτό προκύπτει από το ότι οι πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν περισσότερο τις διεγερμένες καταστάσεις $ππ^*$. Γενικά οι σχετικές θέσεις των ενεργειακών επιπέδων καθορίζονται από την πολικότητα του διαλύτη, την επίδραση των υποκαταστατών, τους πιθανούς δεσμούς υδρογόνου κα. Συγκρίνοντας λοιπόν την ενέργεια που υπολογίστηκε για τις διεγερμένες καταστάσεις σε πολικό και μη πολικό μέσο προσδιορίζεται η φύση αυτής.

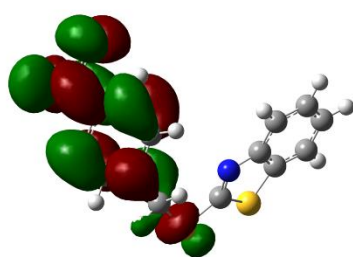
Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνεται και από τα θεωρητικά αποτελέσματα πως η **πρώτη διεγερμένη κατάσταση S_1** έχει $ππ^*$ χαρακτήρα για όλες τις ενώσεις που μελετήθηκαν. Όταν η φύση της S_1 είναι np^* τότε ο φθορισμός είναι ασθενής λόγω της απαγορευμένης μετάπτωσης στην S_0 με αποτέλεσμα να ευνοείται η **διασυστημική διασταύρωση ISC**. Αντιθέτως στις $ππ^*$ καταστάσεις δεν ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση **ISC** αλλά ο φθορισμός **F**, διότι στην περίπτωση μιας επιτρεπόμενης $ππ^*$ διέγερσης η αντίστοιχη μετάπτωση είναι επιτρεπτή με συνέπεια να μην είναι εφικτή η αναστροφή του spin και επομένως η διασυστημική

διασταύρωση **ISC**. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι στις **np*** καταστάσεις η διαφορά ενέργειας S_1-T_1 είναι μικρή σε σχέση με τις **ππ*** με αποτέλεσμα να ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση **ISC**. Αυτή η διαφορά ενέργειας καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των μοριακών τροχιακών HOMO και LUMO. Όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση (**ππ*** καταστάσεις), τόσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά S_1-T_1 με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η διασυστημική διασταύρωση **ISC**. Από τα παραπάνω διαγράμματα Jablonski παρατηρείται ότι για τις ενώσεις **1a** και **1c** η ενεργειακή διαφορά S_1-T_1 είναι μικρή, ενώ για τις ενώσεις **2** και **3** η διαφορά αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη με αποτέλεσμα ο εποικισμός της τριπλής κατάστασης μέσω διασυστημικής διασταύρωσης από την S_1 να μπορεί να γίνει μέσω ανώτερων τριπλών καταστάσεων και έπειτα μέσω δονητικής χαλάρωσης και εσωτερικής μετατροπής να εποικιστεί η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση **T₁**.

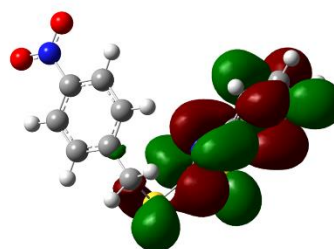
4.4 Θεωρητική Μελέτη των Μοριακών Τροχιακών⁵⁰⁻⁵²

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 μόνο συγκεκριμένα μοριακά τροχιακά. Παρακάτω παρατίθενται τα μοριακά τροχιακά **HOMO-1**, **HOMO**, **LUMO** και **LUMO+1** καθώς και οι πιθανότητες συμμετοχής των μοριακών τροχιακών στην διέγερση προς την S_1 . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τους υπολογισμούς TD-DFT χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία της θεμελιώδους κατάστασης (S_0) σε επίπεδο M06-2X/6-31+G(d). Στη συνέχεια ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση των συγκεκριμένων μοριακών τροχιακών για κάθε ένωση που μελετήθηκε.

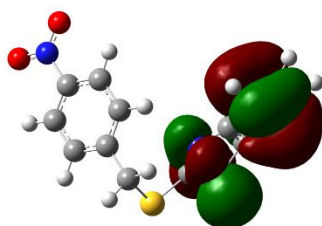
Έτσι, για την ένωση **1a** έχουμε:



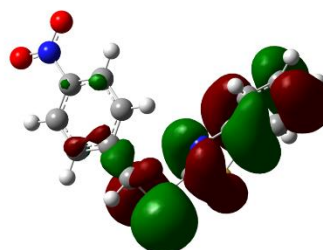
LUMO



LUMO+1



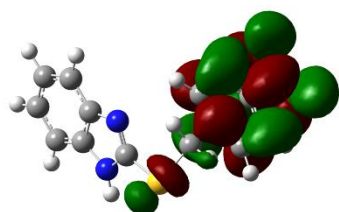
HOMO-1



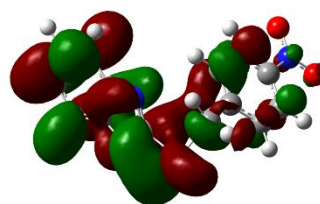
HOMO

Εικόνα 73. Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών της ένωσης **1a**.

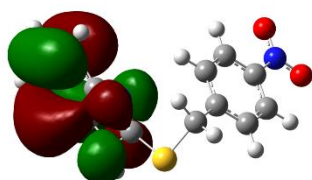
Για την ένωση **1c** έχουμε:



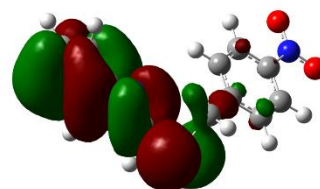
LUMO



LUMO+1



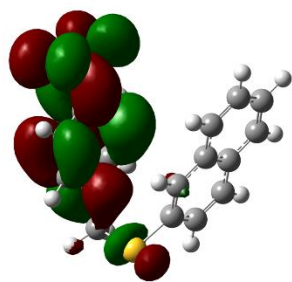
HOMO-1



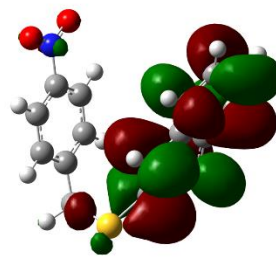
HOMO

Εικόνα 74. Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών της ένωσης **1c**.

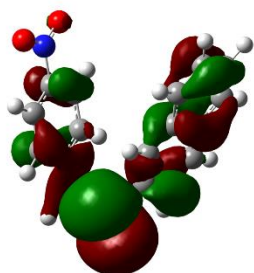
Για την ένωση **2** έχουμε:



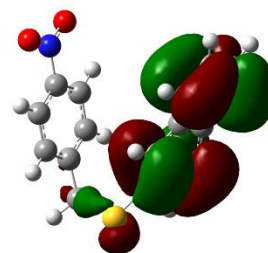
LUMO



LUMO+1



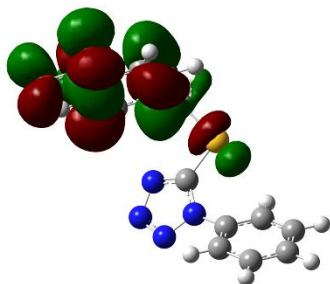
HOMO-1



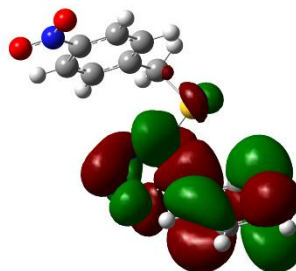
HOMO

Εικόνα 75. Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών της ένωσης **2**.

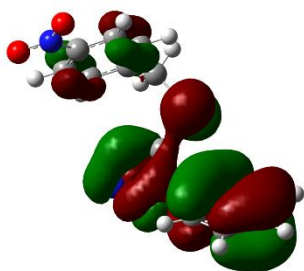
Για την ένωση **3** έχουμε:



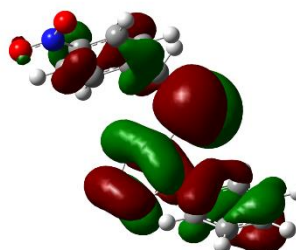
LUMO



LUMO+1



HOMO-1



HOMO

Εικόνα 76. Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών της ένωσης **3**.

Παρατηρώντας τα μοριακά τροχιακά των ενώσεων οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το **LUMO** μοριακό τροχιακό εντοπίζεται στην περιοχή του χρωμοφόρου του p-νιτροβενζυλικού δακτυλίου. Η S_1 διεγερμένη κατάσταση η οποία χαρακτηρίζεται από μείωση της ενέργειας σε πολικούς διαλύτες, αποδίδεται στην διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το αδεσμικό τροχιακό της γέφυρας του ατόμου του θείου του **HOMO** μοριακού τροχιακού στον αντίστοιχο **LUMO** το οποίο εντοπίζεται στο άλλο χρωμοφόρο. Αυτή η διέγερση έχει χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου καθώς ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει σε μια διαφορετική περιοχή του μορίου. Ο χαρακτήρας λοιπόν της μετάπτωσης αυτής αιτιολογεί και τη βαθυχρωμική μετατόπιση της στους πολικούς διαλύτες. Επιπρόσθετα θα πρέπει να τονισθεί ότι σε όλες τις ενώσεις παρατηρούνται μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου.

Με την μεθοδολογία TD-DFT σε επίπεδο PBE1PBE και με βάση την 6-31+G(d), υπολογίστηκαν οι κυριότερες πιθανότητες συμμετοχής των διαφόρων μοριακών τροχιακών στην διέγερση προς την S_1 στους διαλύτες μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο. Παράλληλα, παρατίθενται και οι σταθερές ισχύος του ταλαντωτή (f) οι οποίες αντανakλούν και την πιθανότητα διέγερσης και ουσιαστικά “αντανakλούν” την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή του μοριακού συντελεστή απορρόφησης (διέγερσης) ϵ .

Ένωση 1a		
Κατάσταση	Μοριακά Τροχιακά (MO)	Πιθανότητες PBE1PBE/6-31+G(d)
Μεθανόλη	HOMO→LUMO	98.6 % ($f=0.0205$)
	HOMO-3→LUMO	85.1% ($f=0.3904$)
	HOMO→LUMO+1	77.8 % ($f=0.2990$)
Ακετονιτρίλιο	HOMO→LUMO	98.6 % ($f=0.0206$)
	HOMO-2→LUMO	85.1 % ($f=0.3921$)
	HOMO→LUMO+1	78.1 % ($f=0.3031$)
Κυκλοεξάνιο	HOMO→LUMO	98.4 % ($f=0.0225$)
	HOMO-2→LUMO	58.4 % ($f=0.3690$)
	HOMO→LUMO+1	63.1 % ($f=0.2909$)

Πίνακας 21. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των MO της ένωσης **1a** στη διέγερση προς την S_1 .

Ένωση 1c

Κατάσταση	Μοριακά Τροχιακά (MO)	Πιθανότητες PBE1PBE/6-31+G(d)
Μεθανόλη	HOMO→LUMO	98.9 % ($f=0.0236$)
	HOMO-2→LUMO	78 % ($f=0.3040$)
	HOMO→LUMO+1	67.4 % ($f=0.2992$)
Ακετονιτρίλιο	HOMO→LUMO	98.9 % ($f=0.0238$)
	HOMO-2→LUMO	77.9 % ($f=0.3065$)
	HOMO→LUMO+1	67.7 % ($f=0.3025$)
Κυκλοεξάνιο	HOMO→LUMO	98.7 % ($f=0.0252$)
	HOMO-2→LUMO	74.5 % ($f=0.2992$)
	HOMO→LUMO+2	38.9 % ($f=0.2746$)

Πίνακας 22. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των MO της ένωσης **1c** στη διέγερση προς την S_1 .

Ένωση 2		
Κατάσταση	Μοριακά Τροχιακά (MO)	Πιθανότητες PBE1PBE/6-31+G(d)
Μεθανόλη	HOMO→LUMO	99.4 % ($f=0.0011$)
	HOMO→LUMO+1	31.6 % ($f=0.2383$)
Ακετονιτρίλιο	HOMO→LUMO	99.4 % ($f=0.0011$)
	HOMO→LUMO+1	33.4 % ($f=0.2300$)
Κυκλοεξάνιο	HOMO→LUMO	99.2 % ($f=0.0020$)
	HOMO-3→LUMO	28 % ($f=0.1616$)
	HOMO-3→LUMO	33.1 % ($f=0.1317$)

Πίνακας 23. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των MO της ένωσης **2** στη διέγερση προς την S_1 .

Ένωση 3		

Κατάσταση	Μοριακά Τροχιακά (MO)	Πιθανότητες PBE1PBE/6-31+G(d)
Μεθανόλη	HOMO→LUMO	95.2 % ($f=0.0516$)
	HOMO-1→LUMO	51.9 % ($f=0.1727$)
	HOMO-4→LUMO	52.1 % ($f=0.1432$)
	HOMO→LUMO+1	96.2 % ($f=0.1882$)
Ακετονιτρίλιο	HOMO→LUMO	95.2 % ($f=0.0521$)

Πίνακας 24. Οι θεωρητικές πιθανότητες συμμετοχής των MO της ένωσης **3** στη διέγερση προς την S_1 .

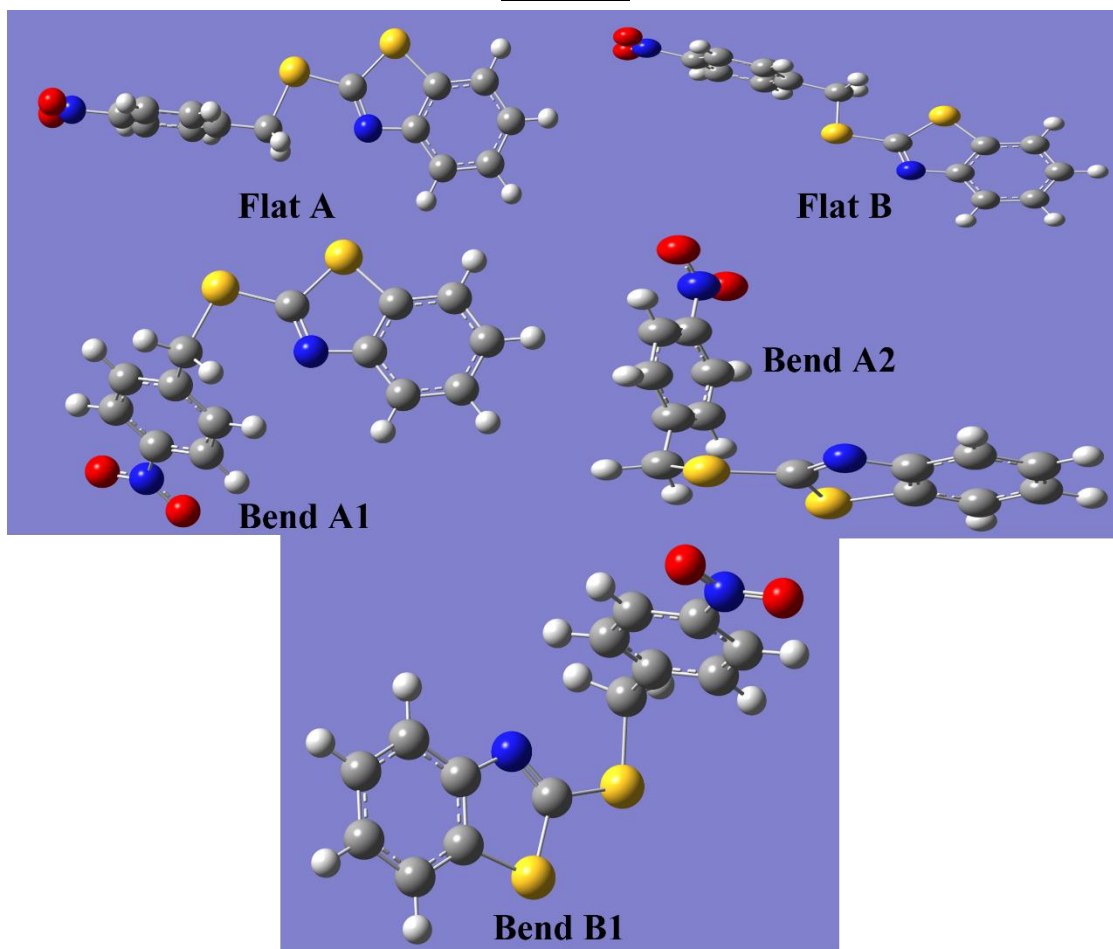
4.5. Διαμορφομερή όλων των υπό μελέτη ενώσεων ⁵⁰⁻⁵²

Κάθε ένωση όμως μπορεί να υιοθετήσει έναν αριθμό διαφορετικών γεωμετριών και συνεπώς διαμορφώσεων στον τρισδιάστατο χώρο με διαφορετικές ενέργειες μεταξύ τους. Ο λόγος εστιάζεται στην ευκολία περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς **C-S** της θειοαιθερικής ομάδας. Η διαμόρφωση με την χαμηλότερη ενέργεια είναι και η σταθερότερη για κάθε ένωση, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι για παράδειγμα σε ένα διάλυμα είναι παρούσα μόνο η σταθερότερη αυτή διαμόρφωση. Σε ένα διάλυμα είναι παρούσες λοιπόν όλες οι διαφορετικές διαμορφώσεις που μπορεί να έχει μια ένωση, με το ποσοστό συμμετοχής της κάθε μιας να καθορίζεται από τις κατανομές Boltzmann.

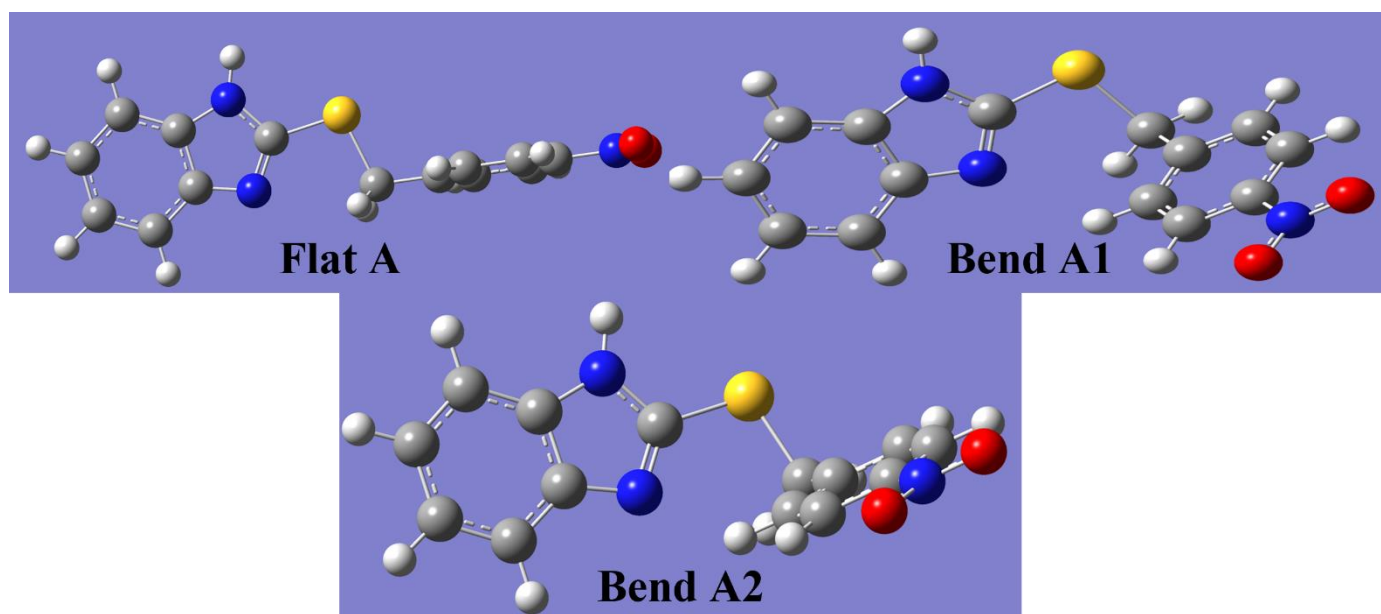
Όλοι οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν για τις σταθερότερες διαμορφώσεις, πραγματοποιήθηκαν επίσης και για τις υπόλοιπες γεωμετρίες των ενώσεων, έτσι ώστε να έχουμε μια καθαρή εικόνα των διαφορών μεταξύ τους.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι διαφορετικές γεωμετρίες (διαμορφώσεις) για τις ενώσεις **1a**, **1c**, **2** και **3**.

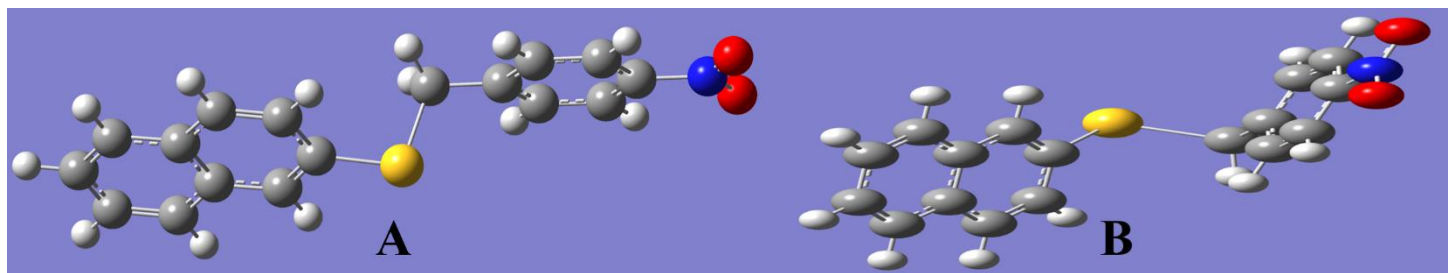
Ένωση 1a:



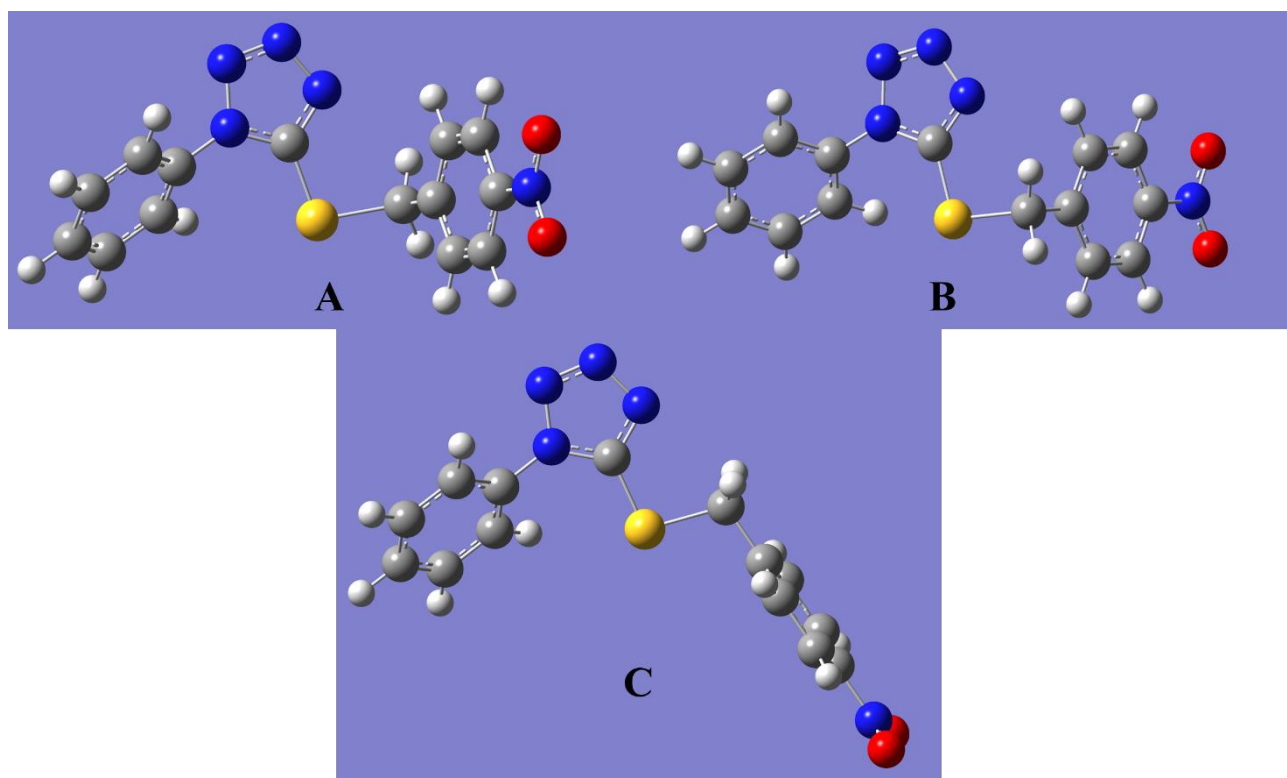
Ένωση 1c:



Ένωση 2:

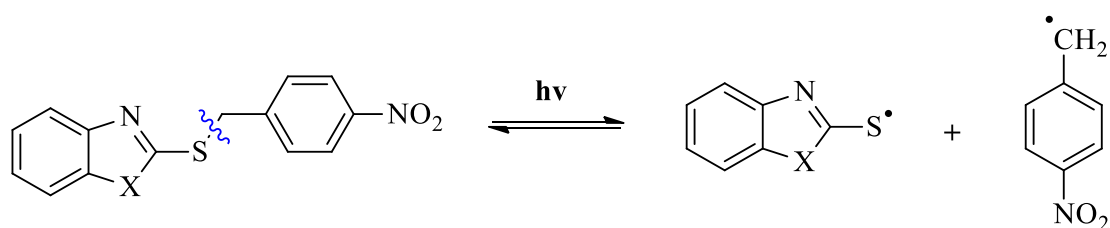


Ένωση 3:



4.5.1. Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Energy, BDE) ⁵⁰⁻⁵²

Η ενέργεια διάσπασης δεσμού (BDE) είναι το μέτρο της ισχύος ενός χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων. Ειδικότερα, η ενέργεια διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού στις ενώσεις που μελετήθηκαν υπολογίζεται από την εξής αντίδραση δημιουργίας ριζών, και η οποία είναι απαραίτητη για την εκκίνηση του ριζικού πολυμερισμού.



Εξίσωση 27. Διάσπαση θειοαιθερικού δεσμού και δημιουργία ριζών

Ο τύπος υπολογισμού της Ενέργειας Διάσπασης Δεσμού (BDE) είναι ο εξής:

$$BDE_{A-B} = \Delta H_A. + \Delta H_{B.} - \Delta H_{A-B}$$

- $\Delta H_{A.}$ = ενθαλπία σχηματισμού της ρίζας **A**
- $\Delta H_{B.}$ = ενθαλπία σχηματισμού της ρίζας **B**
- ΔH_{A-B} = ενθαλπία σχηματισμού της ένωσης **A-B**.

4.5.2. Αποτελέσματα BDE με τις μεθόδους B3LYP και M06-2X

Για την εύρεση των BDE έγιναν υπολογισμοί με την μέθοδο που αναφέρθηκε και στις αντίστοιχες ρίζες, οι οποίες απεικονίζονται στο παραπάνω σχήμα. Στον παρακάτω πίνακα λοιπόν, παρατίθενται οι BDE των ενώσεων για τις δύο μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν και για κάθε διαμόρφωση σε kcal/mol.

Ένωση 1a		
BDE (kcal/mol)	B3LYP	M06-2X
Flat A	43.01	57.14
Flat B	40.53	54.62
Bend A1	43.01	58.12
Bend A2	39.91	55.35

Bend B1	43.00	58.12
----------------	-------	--------------

Πίνακας 25. Συνοπτικός πίνακας απεικόνισης αποτελεσμάτων της BDE για την ένωση **1a**.

Για τον υπολογισμό των παραπάνω τιμών, χρειάστηκε να μελετηθούν επιπρόσθετα και οι παραγόμενες ρίζες με τους αντίστοιχους θεωρητικούς υπολογισμούς. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μέσω του προγράμματος Gaussian 09W για κάθε περίπτωση, δόθηκαν σε Hartree/Particle, τα οποία μετατράπηκαν στη συνέχεια σε kcal/mol. Έτσι, παρατίθενται ορισμένοι πίνακες οι οποίοι απεικονίζουν αναλυτικά τα αποτελέσματα καθώς και τις πράξεις που οδήγησαν στον **Πίνακα 9**.

B3LYP					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-1120.174218	-475.313663	Flat A	-1595.556432	0.068551	43.016403
		Flat B	-1595.552476	0.064595	40.533976
		Bend A1	-1595.556437	0.068556	43.019541
		Bend A2	-1595.551488	0.063607	39.913996
		Bend B1	-1595.556420	0.068539	43.008873

Πίνακας 26. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου B3LYP για την ένωση **1a**.

M06-2X					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-1119.961892	-475.098566	Flat A	-1595.151570	0.091112	57.14631196
		Flat B	-1595.147514	0.087056	54.62846703
		Bend A1	-1595.153090	0.092632	58.12746000
		Bend A2	-1595.148678	0.088220	55.35888809
		Bend B1	-1595.153109	0.092651	58.13938268

Πίνακας 27. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου M06-2X για την ένωση **1a**.

Οι ίδιοι θεωρητικοί υπολογισμοί (με τις ίδιες μεθοδολογίες) έγιναν και για τις υπόλοιπες ενώσεις με σκοπό τον υπολογισμό της ενέργειας διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού (BDE). Παρακάτω ακολουθούν οι αναλυτικοί πίνακες για την ένωση **1c**.

Ένωση 1c		
BDE (kcal/mol)	B3LYP	M06-2X
Flat A	39.71	53.81
Bend A1	40.27	55.20
Bend A2	40.28	55.16

Πίνακας 28. Συνοπτικός πίνακας απεικόνισης αποτελεσμάτων της BDE για την ένωση **1c**.

B3LYP					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}	BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)	
-777.332487	-475.313663	Flat A	-1252.709427	0.063277	39.7069255
		Bend A1	-1252.710319	0.064169	40.266664
		Bend A2	-1252.710342	0.064192	40.2810968

Πίνακας 29. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου B3LYP για την ένωση **1c**.

M06-2X					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}	BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)	
-777.133309	-475.098566	Flat A	-1252.317622	0.085747	53.8070664
		Bend A1	-1252.319841	0.087966	55.1995102
		Bend A2	-1252.319779	0.087904	55.1606046

Πίνακας 30. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου M06-2X για την ένωση **1c**.

Στη συνέχεια, η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις ενώσεις **2** και **3**.

Ένωση 2		
BDE (kcal/mol)	B3LYP	M06-2X
A	39.49	52.39
B	40.19	55.17

Πίνακας 31. Συνοπτικός πίνακας απεικόνισης αποτελεσμάτων της BDE για την ένωση **2**.

B3LYP					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-783.323131	-475.313663	Conf_A	-1258.699730	0.062936	39.4929447
		Conf_B	-1258.700833	0.064039	40.1850878

Πίνακας 32. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου B3LYP για την ένωση 2.

M06-2X					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-783.110081	-475.098566	Conf_A	-1258.292134	0.083487	52.3888946
		Conf_B	-1258.296568	0.087921	55.1712722

Πίνακας 33. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου M06-2X για την ένωση 2.

Ένωση 3		
BDE (kcal/mol)	B3LYP	M06-2X
A	46.41	--
B	46.36	59.78
C	46.45	60.11

Πίνακας 34. Συνοπτικός πίνακας απεικόνισης αποτελεσμάτων της BDE για την ένωση 3.

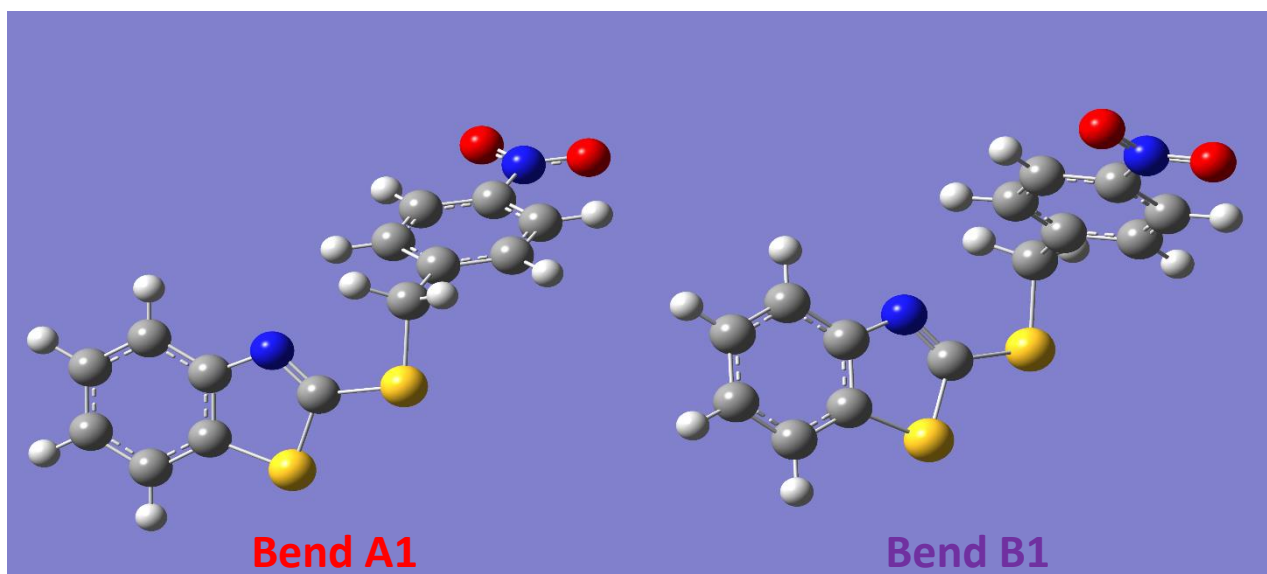
B3LYP					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-886.750380	-475.313663	Conf_A	-1362.051771	0.073955	46.4074731
		Conf_B	-1362.137922	0.073879	46.3597823
		Conf_C	-1362.138061	0.074018	46.4470062

Πίνακας 35. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου B3LYP για την ένωση 3.

M06-2X					
ΔH_A	ΔH_B	ΔH_{A-B}		BDE (Hartree)	BDE (kcal/mol)
-886.514376	-475.098566	Conf_A	--	--	--
		Conf_B	-1361.708204	0.095262	59.7778203
		Conf_C	-1361.708731	0.095789	60.1085178

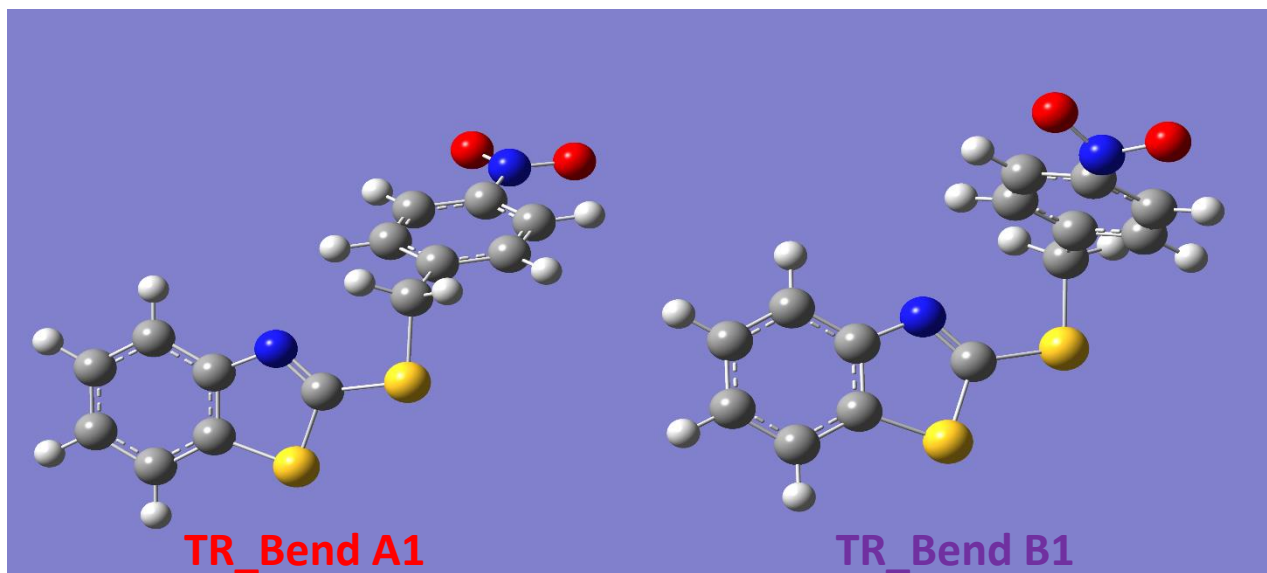
Πίνακας 36. Αναλυτική αναπαράσταση αποτελεσμάτων της BDE μέσω της μεθόδου M06-2X για την ένωση 3.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε σε θεωρητικό επίπεδο, εάν η ενέργεια της τριπλής κατάστασης για κάθε ένωση επαρκεί ώστε να οδηγήσει στη διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού.

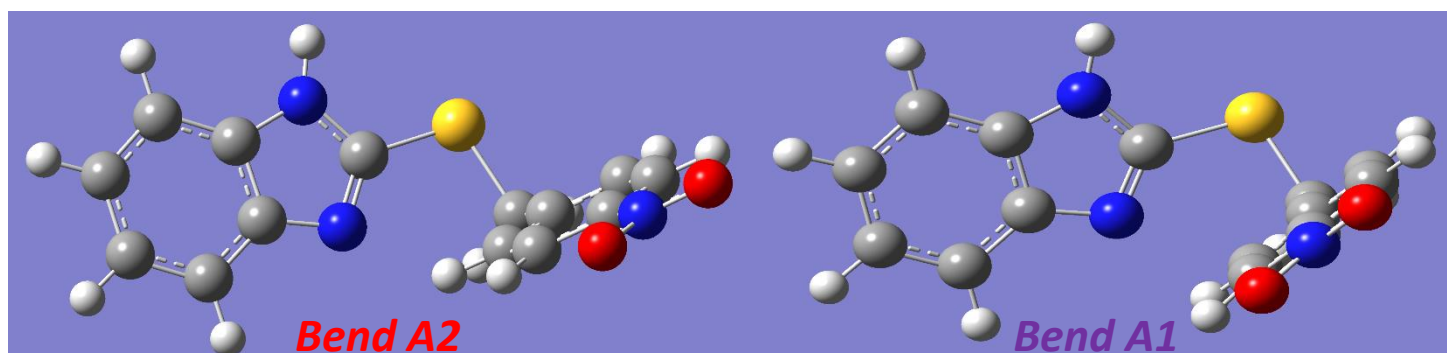


Παραπάνω, έχουμε την σταθερότερη διαμόρφωση της ένωσης **1a** με τις δύο διαφορετικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν. Οι δύο μέθοδοι δεν συμφωνούν καθώς σύμφωνα με την **B3LYP** η σταθερότερη διαμόρφωση είναι η **Bend A1** ενώ με σύμφωνα με την **M06-2X** η σταθερότερη διαμόρφωση είναι η **Bend B1**.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι τριπλές καταστάσεις των δύο αυτών διαμορφώσεων καθώς και αναλυτικοί πίνακες με τις ενέργειες αυτών των καταστάσεων.

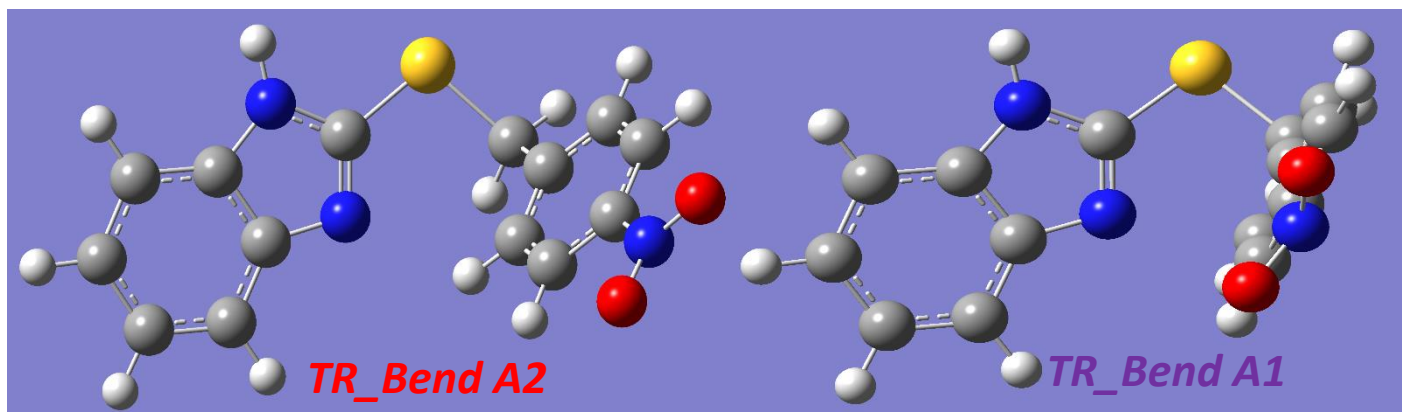


Διαμορφώσεις	Σταθερότερη Διαμόρφωση	
	<i>B3-LYP/6-31g+d</i>	<i>M06-2X/6-31g+d</i>
BDE	43.00	58.12
Triplet Energy	54.27	59.37
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης καλύπτει την BDE		



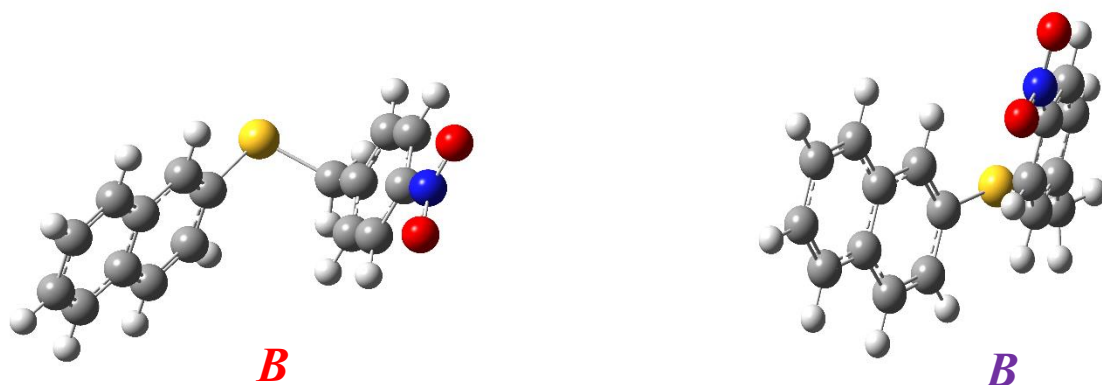
Παραπάνω, έχουμε την σταθερότερη διαμόρφωση της ένωσης **1c** με τις δύο διαφορετικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν. Οι δύο μέθοδοι δεν συμφωνούν καθώς σύμφωνα με την **B3LYP** η σταθερότερη διαμόρφωση είναι η **Bend A2** ενώ με σύμφωνα με την **M06-2X** η σταθερότερη διαμόρφωση είναι η **Bend A1**.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι τριπλές καταστάσεις αυτών των δύο διαμορφώσεων καθώς και αναλυτικοί πίνακες με τις ενέργειες των καταστάσεων αυτών.



Διαμορφώσεις	Σταθερότερη Διαμόρφωση	
	<i>B3-LYP/6-31g+d</i>	<i>M06-2X/6-31g+d</i>
BDE	40.28	55.20
Triplet Energy	73.22	62.15
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης καλύπτει την BDE	✓	✓

Η ίδια διαδικασία για την εύρεση της πιθανότητας διάσπασης του δεσμού μέσω της τριπλής κατάστασης πραγματοποιήθηκε και για τις υπόλοιπες ενώσεις οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή (ΜΔΕ). Για την ένωση 2 έχουμε τα εξής:

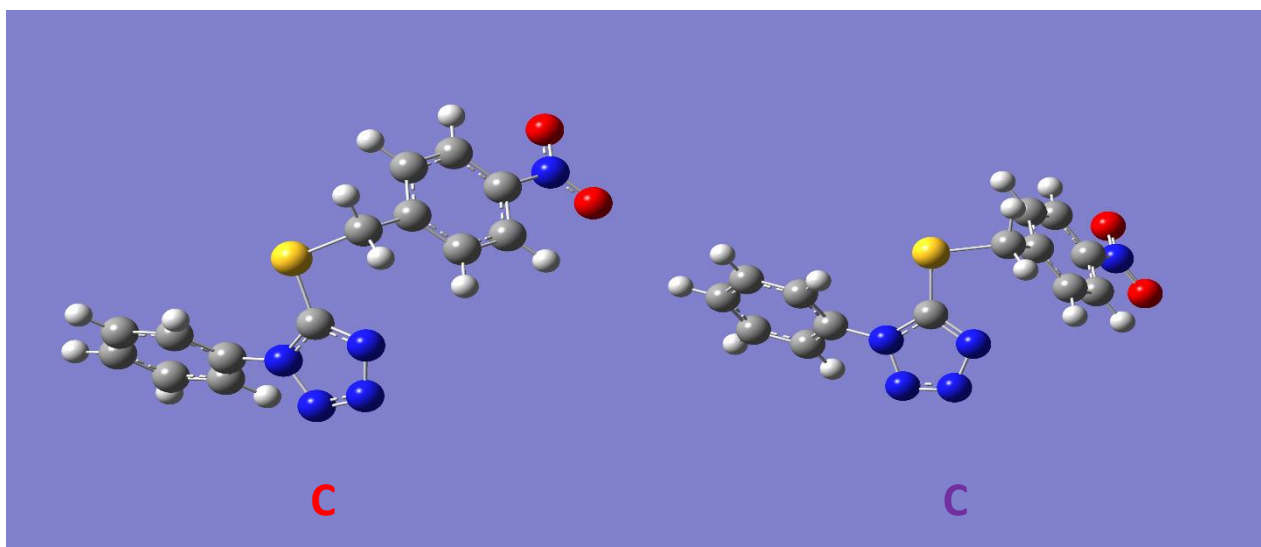


Οι δύο μεθοδολογίες φαίνεται να συμφωνούν καθώς και στις δύο περιπτώσεις η σταθερότερη διαμόρφωση είναι η *B*.

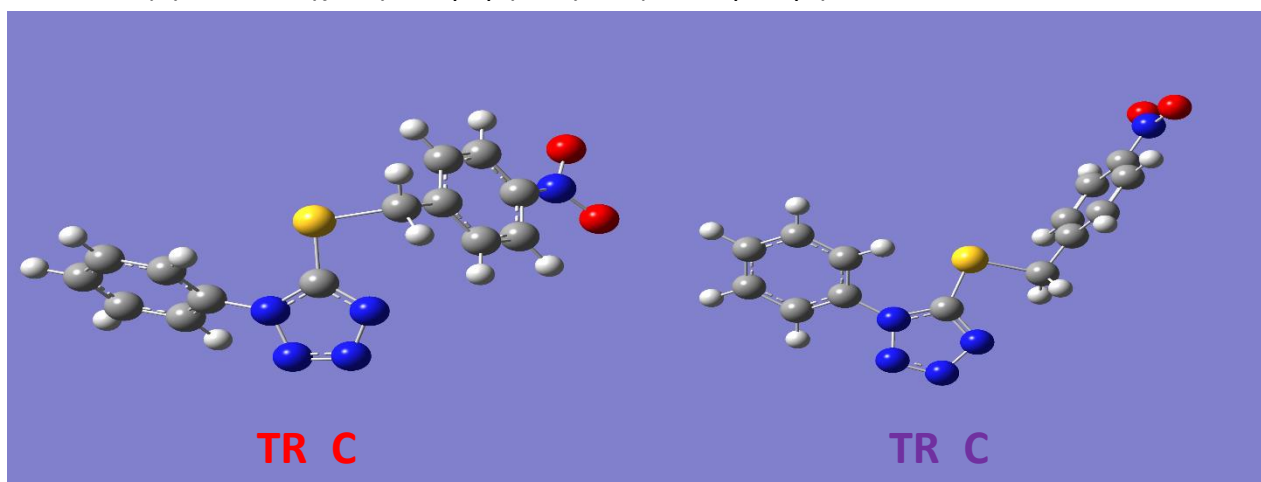


Διαμορφώσεις	Σταθερότερη Διαμόρφωση	
	<i>B3-LYP/6-31g+d</i>	<i>M06-2X/6-31g+d</i>
BDE (kcal/mol)	40.19	55.17
Triplet Energy (kcal/mol)	58.02	65.36
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης καλύπτει την BDE	✓	✓

Για την ένωση **3** έχουμε τα εξής:



Οι δύο μεθοδολογίες βρίσκονται σε συμφωνία όσον αφορά την σταθερότερη διαμόρφωση της ένωσης **3** με την **B3LYP** να έχει την διαμόρφωση **C** ως σταθερότερη όπως η **M06-2X** έχει την διαμόρφωση **C** ως σταθερότερη.

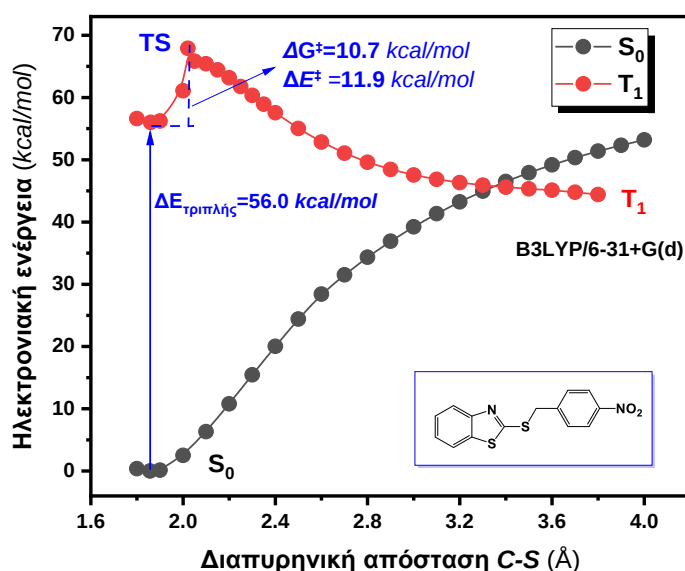


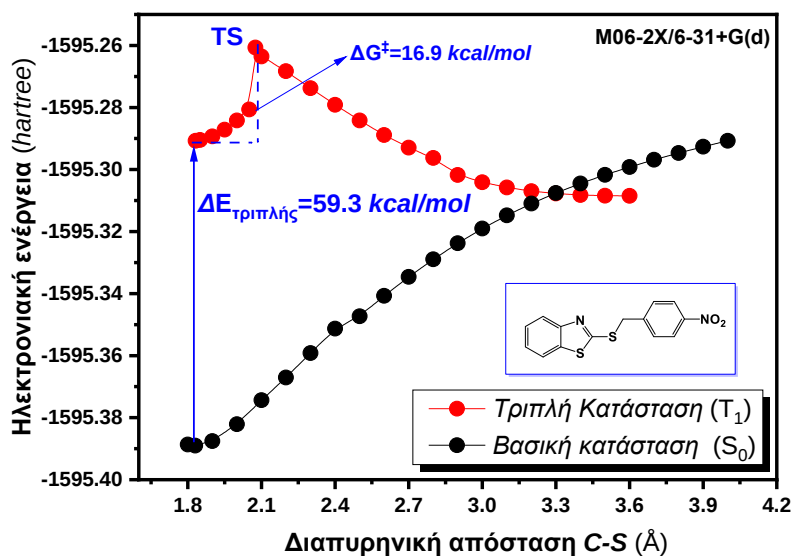
Διαμορφώσεις	Σταθερότερη Διαμόρφωση	
	<i>B3-LYP/6-31g+d</i>	<i>M06-2X/6-31g+d</i>
BDE (kcal/mol)	46.45	58.55
Triplet Energy (kcal/mol)	52.41	59.00
Η ενέργεια της τριπλής κατάστασης καλύπτει την BDE		

4.6. Θεωρητική Μελέτη της Διάσπασης του Θειοαιθερικού Δεσμού- Διαγράμματα Δυναμικής Ενέργειας Θεμελιώδους (S_0) και Τριπλής (T_1) Κατάστασης⁵³

Για την διερεύνηση της φωτοδιάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των υπό μελέτη ενώσεων πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί διάσπασης του δεσμού με την μεθοδολογία *B3LYP* ή/και με την *M06-2X* χρησιμοποιώντας ως βάση την 6-31+G(d) στην σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής (S_0) και της αντίστοιχης τριπλής κατάστασης (T_1). Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς προσδιορίζεται ο “χάρτης” της δυναμικής ενέργειας του μορίου συναρτήσει του μήκους του θειοαιθερικού δεσμού (αυτό που γνωρίζουμε ως καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse) για την θεμελιώδη (S_0) και πρώτη τριπλή κατάσταση (T_1). Η διάσπαση του δεσμού θεωρείται η απόσταση μεταξύ των ατόμων που τον σχηματίζουν να είναι μεγαλύτερη από 4-5 Å γι’ αυτό και προσδιορίζεται ως δυναμική ενέργεια σε αυτές περίπου τις αποστάσεις. Επιπρόσθετα προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης [E_a] της διάσπασης από την T_1 κατάσταση μέσω υπολογισμού της μεταβατικής κατάστασης που αντιστοιχεί στην δυναμική επιφάνεια της τριπλής κατάστασης με τις ίδιες υπολογιστικές μεθοδολογίες.

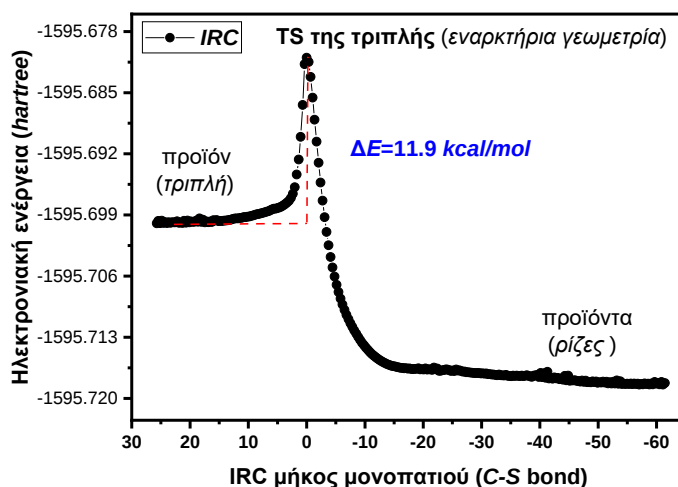
Όπως δύναται να διαπιστώσει κανείς, για την διάσπαση του δεσμού **C-S** της ένωσης **1a** από την τριπλή κατάσταση πρέπει να υπερκερασθεί ένα σημαντικό ενεργειακό φράγμα ($\Delta G^\ddagger$) των 10.7 kcal/mol με την μεθοδολογία *B3LYP/6-31+G(d)* και 16.9 kcal/mol με την μεθοδολογία *M06-2X/6-31+G(d)*.





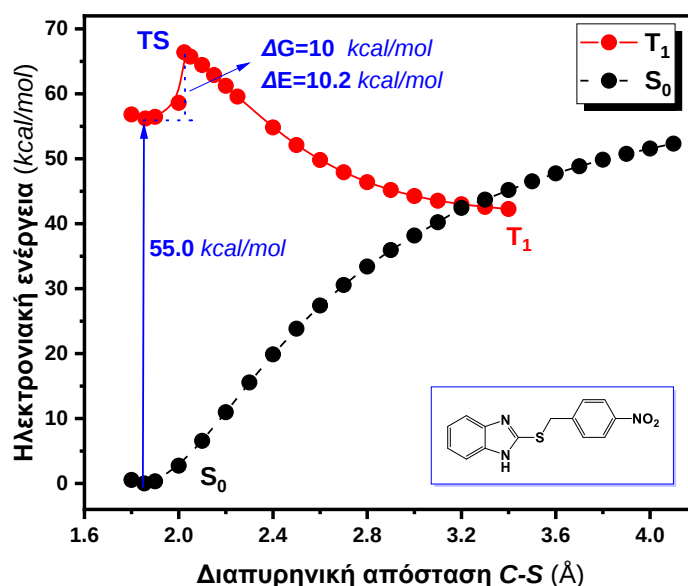
Εικόνα 77. Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης **1a** για την θεμελιώδη κατάσταση (S_0) και την τριπλή κατάσταση (T_1) σε επίπεδο B3LYP/6-31+G(d) (**επάνω**) και M06-2X/6-31+G(d) (**κάτω**) αντίστοιχα.

Για επιπλέον επιβεβαίωση της εν λόγω διάσπασης πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετοι υπολογισμοί με την μέθοδο IRC και την μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d), ώστε να διερευνηθεί η πορεία της αντίδρασης από την μεταβατική κατάσταση της ομολυτικής διάσπασης τριπλής (T_1) προς τις δύο κατευθύνσεις. Για καλύτερη προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος LQA (τετραγωνικής προσέγγισης). Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται πράγματι ότι τα αποτελέσματα είναι τελείως συγκρίσιμα με τη μέθοδο προσδιορισμού από την δυναμική καμπύλη της τριπλής.



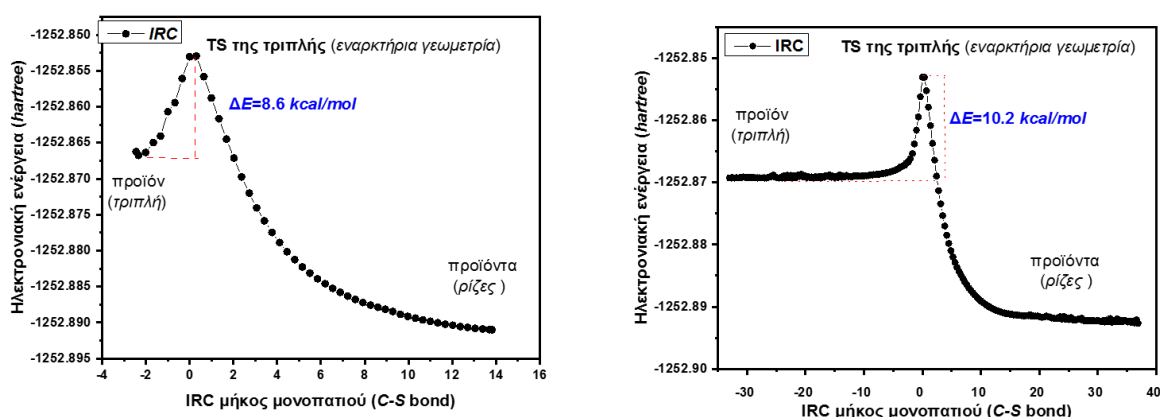
Εικόνα 78. IRC διάγραμμα της μεταβατικής κατάστασης (TS) της T_1 της **1a**. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο $B3LYP/6-31+G(d)$ με τον αλγόριθμο LQA.

Στην περίπτωση της ένωσης **1c** το ενεργειακό διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας για την θεμελιώδη (S_0) και την τριπλή (T_1) κατάσταση με την μεθοδολογία $B3LYP/6-31+G(d)$ παρουσιάζει ανάλογη εικόνα με αυτή της ένωσης **1a**. Ωστόσο η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$) που οδηγεί στην ομολυτική διάσπαση της τριπλής κατάστασης εμφανίζεται ελαφρώς μικρότερη, στα 9.1 kcal/mol έναντι των 10.7 kcal/mol της ένωσης **1a**.



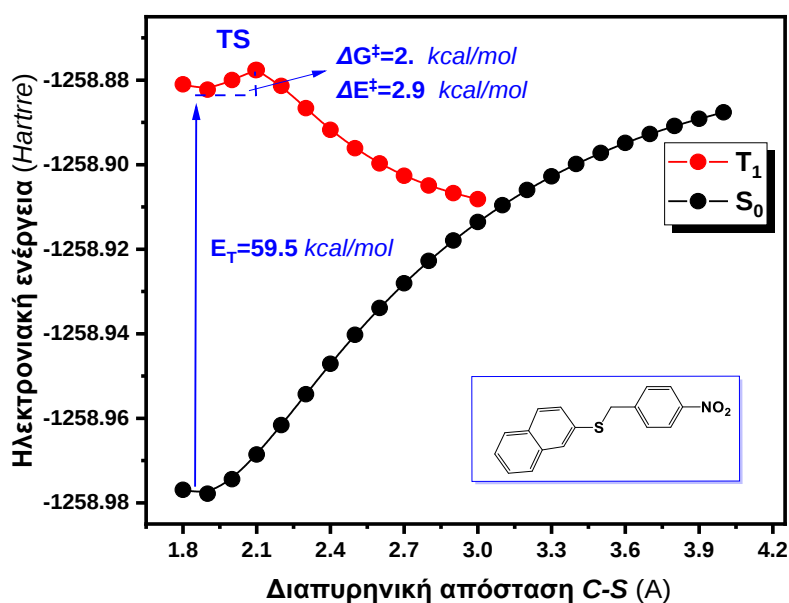
Εικόνα 79. Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης **1c** για την θεμελιώδη κατάσταση (S_0) και την τριπλή κατάσταση (T_1) με την μέθοδο $B3LYP/6-31+G(d)$.

Σε ανάλογα αποτελέσματα οδήγησαν οι υπολογισμοί με την μέθοδο IRC με την μεθοδολογία $B3LYP/6-31+G(d)$. Στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται και η σύγκριση της μεθοδολογίας IRC και αυτής με τον αλγόριθμο LQA που φαίνεται να είναι πληρέστερη η ενεργειακή προσέγγιση προς τις δύο κατευθύνσεις.



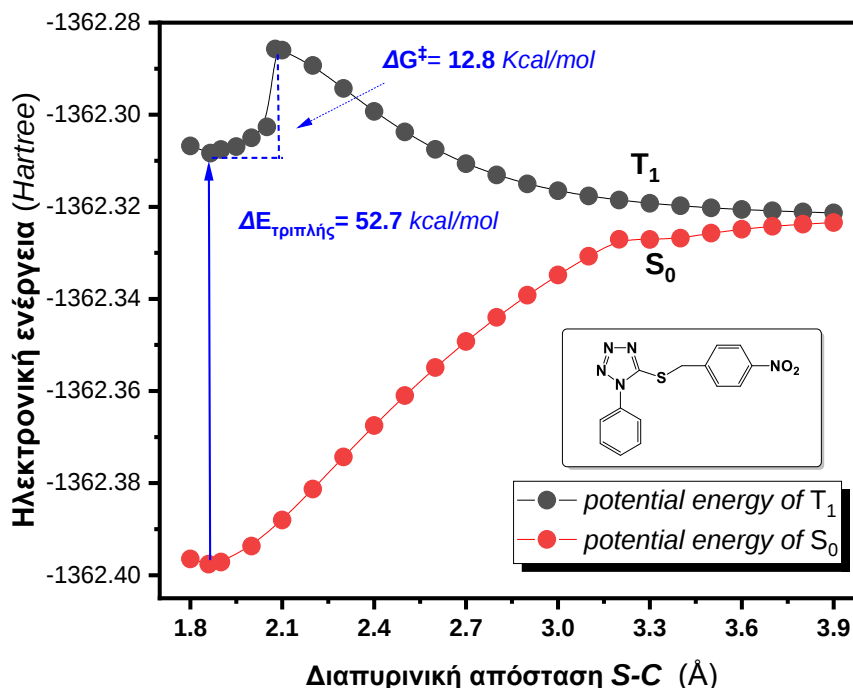
Εικόνα 80. IRC διαγράμματα της μεταβατικής κατάστασης (TS) της T_1 της ένωσης **1c**. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο $B3LYP/6-31+G(d)$ (αριστερά) και με τον αλγόριθμο LQA (δεξιά).

Στην περίπτωση της ένωσης **2** το ενεργειακό διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας για την θεμελιώδη (S_0) και την τριπλή (T_1) κατάσταση με την μεθοδολογία $B3LYP/6-31+G(d)$ παρουσιάζει μια ουσιώδη διαφοροποίηση στην ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης της δυναμικής καμπύλης της T_1 . Η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$) που οδηγεί στην ομολυτική διάσπαση της τριπλής κατάστασης εμφανίζεται μικρότερη από τα 3 kcal/mol έναντι των 10.7 kcal/mol της ένωσης **1a**. Το γεγονός αυτό αναμένεται να επηρεάσει την ταχύτητα της πολυμερικής διαδικασίας (αύξηση), κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και στη συνέχεια.



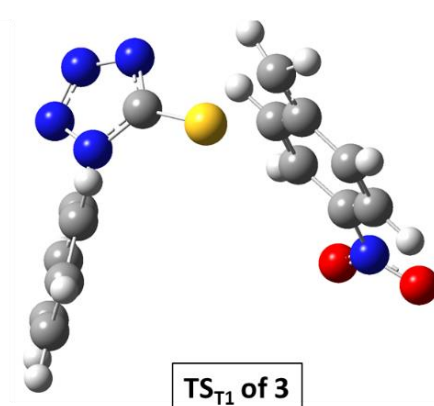
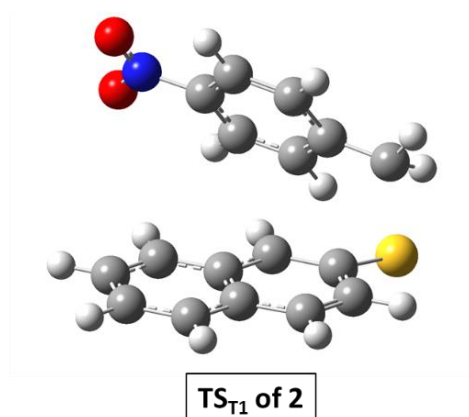
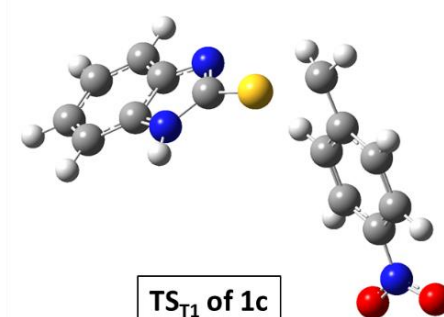
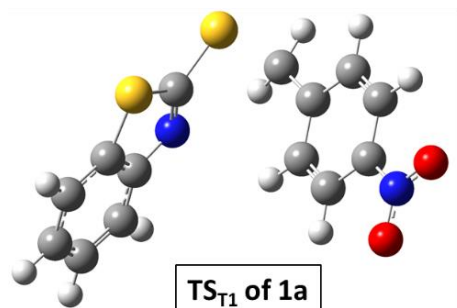
Εικόνα 81. Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης **2** για την θεμελιώδη κατάσταση (S_0) και την τριπλή κατάσταση (T_1) σε επίπεδο υπολογισμών $B3LYP/6-31+G(d)$.

Στην περίπτωση της ένωσης 3 ακολουθώντας επίσης ως υπολογιστική μεθοδολογία την B3LYP/6-31+G(d), προσδιορίζεται ελαφρώς μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα στην ομολυτική διάσπαση μέσω της τριπλής κατάστασης, $\Delta G^\ddagger = 12.8$ kcal/mol.



Εικόνα 82. Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse της ένωσης 3 για την θεμελιώδη (S_0) και την τριπλή κατάσταση (T_1) σε επίπεδο υπολογισμών B3LYP/6-31+G(d).

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι μορφές της μεταβατικής κατάστασης των τεσσάρων ενώσεων στην τριπλή κατάσταση και ακολουθεί πίνακας στον οποίο αναγράφονται η διαπυρηνική απόσταση του δεσμού C-S στην μεταβατική κατάσταση αλλά και η φανταστική συχνότητα της δόνησης του συγκεκριμένου δεσμού.



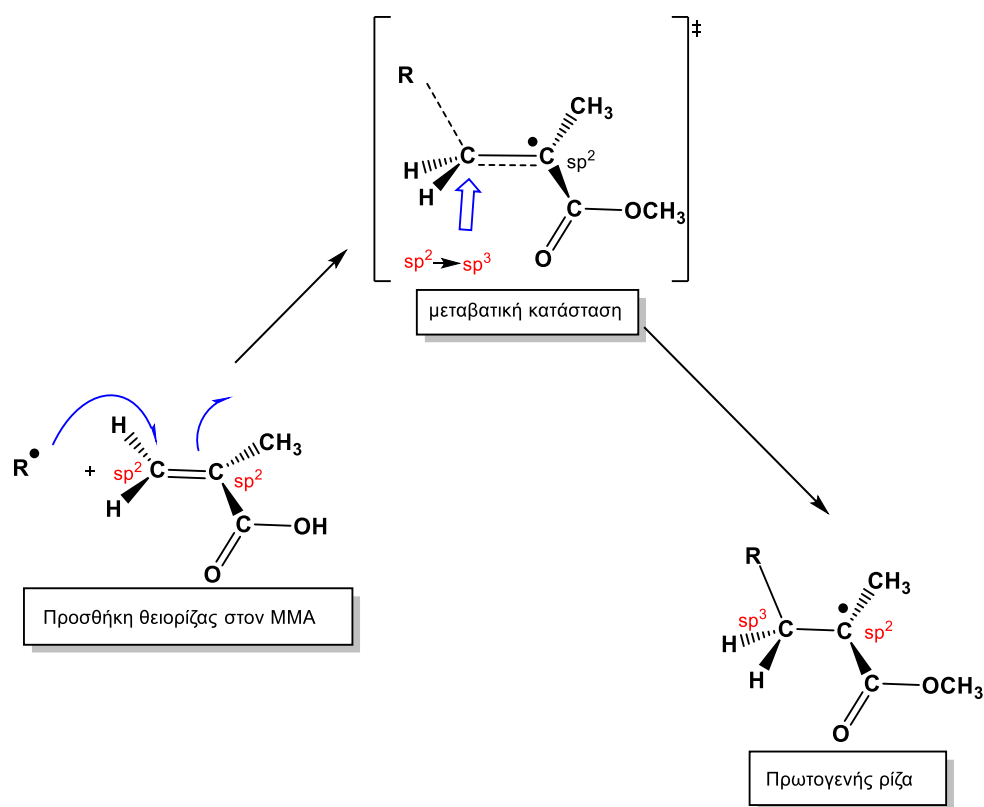
TS _{T1}	C-S (Å)	$\tilde{\nu}_i$ (cm ⁻¹)	Υπολογιστική Μέθοδος
1a	2.446	-213.77	B3LYP/6-31+G(d)
	2.076	-813.3	M06-2X/6-31+G(d)
1c	2.024	-1088.7	B3LYP/6-31+G(d)
2	2.096	-480.1	B3LYP/6-31+G(d)
3	2.078	-461.1	B3LYP/6-31+G(d)

Πίνακας 37. Τιμές διαπυρηνικής απόστασης του δεσμού C-S των ενώσεων στην μεταβατική κατάσταση και οι φανταστικές συχνότητες δόνησης του δεσμού αυτού.

4.6.1. Θεωρητική Μελέτη Προσθήκης των Παραγόμενων Ριζών στον Διπλό Δεσμό του Μονομερούς (MMA) ⁵⁴⁻⁶³

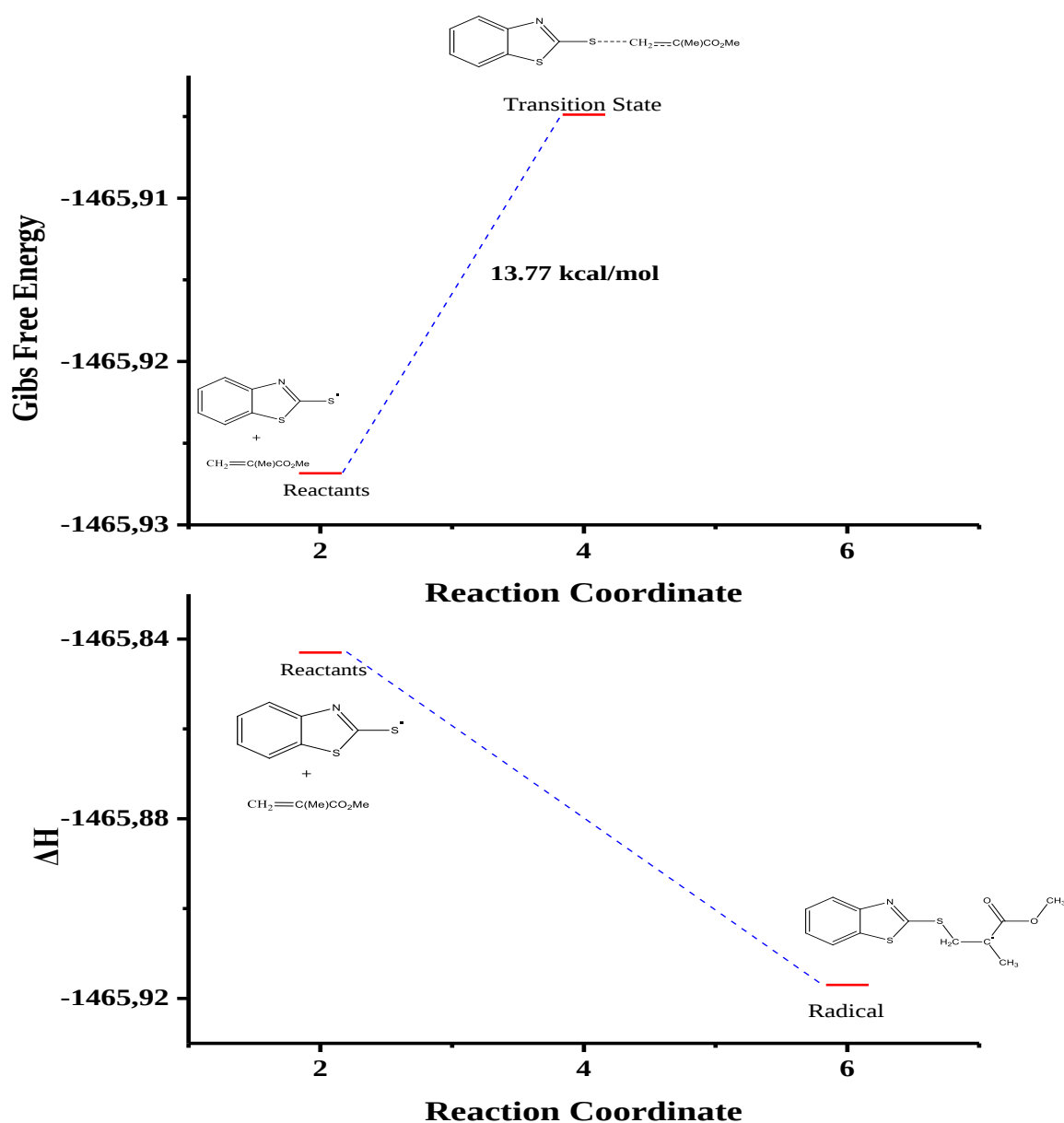
Μια από τις σημαντικότερες πορείες στην διαδικασία του ριζικού πολυμερισμού είναι η προσβολή της ρίζας ή των ριζών που προκύπτει/ουν από την φωτοδιάσπαση του εκκινητή πάνω στον διπλό δεσμό του μονομερούς (MMA) προς σχηματισμό της πρωτογενούς ρίζας. Το ενεργειακό φράγμα μιας τέτοιας πορείας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα και μας παρέχει πληροφορίες για την παρατηρούμενη ταχύτητα του πολυμερισμού.

Το συγκεκριμένο ζήτημα είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά. Αρwγός σε μια τέτοια προσπάθεια αποτελούν οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί. Το γενικό σχήμα μιας τέτοιας πορείας αποτυπώνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 64.). Συνεπώς, η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν να πραγματοποιηθεί η ελαχιστοποίηση όλων των ειδών που εμπλέκονται (ρίζες, μονομερές, προϊόντα ριζών και μεταβατικές καταστάσεις) και να προσδιοριστούν λεπτομερώς τα θερμοχημικά τους δεδομένα.

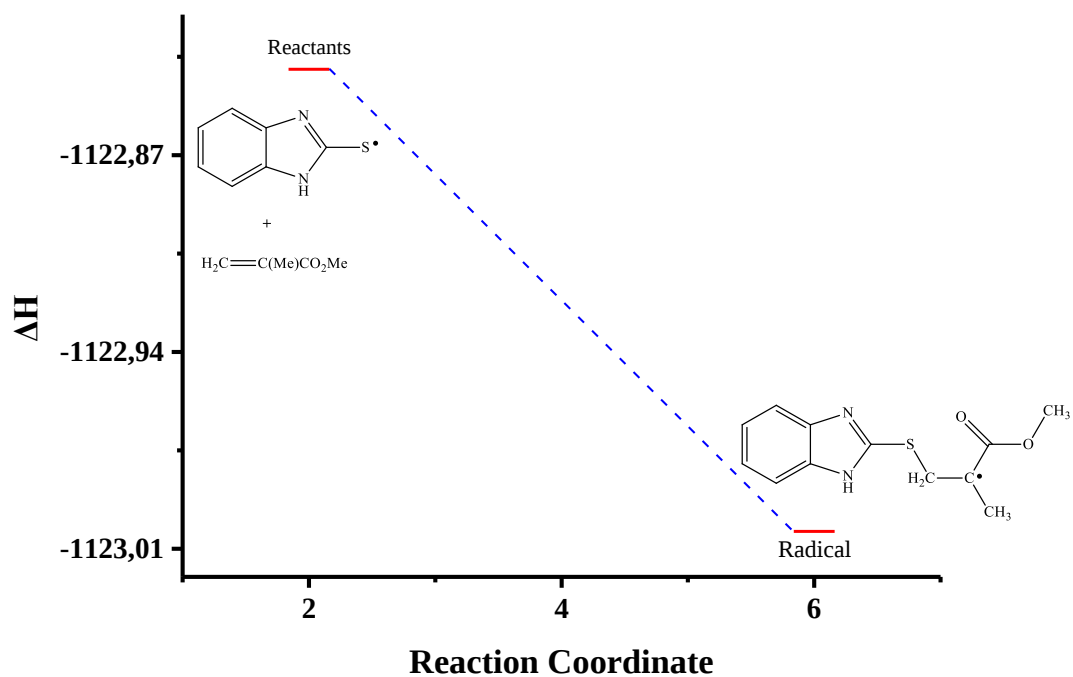


Εικόνα 83. Γενικό σχήμα πορείας προσθήκης των ριζών στον διπλό δεσμό ενός μονομερούς.

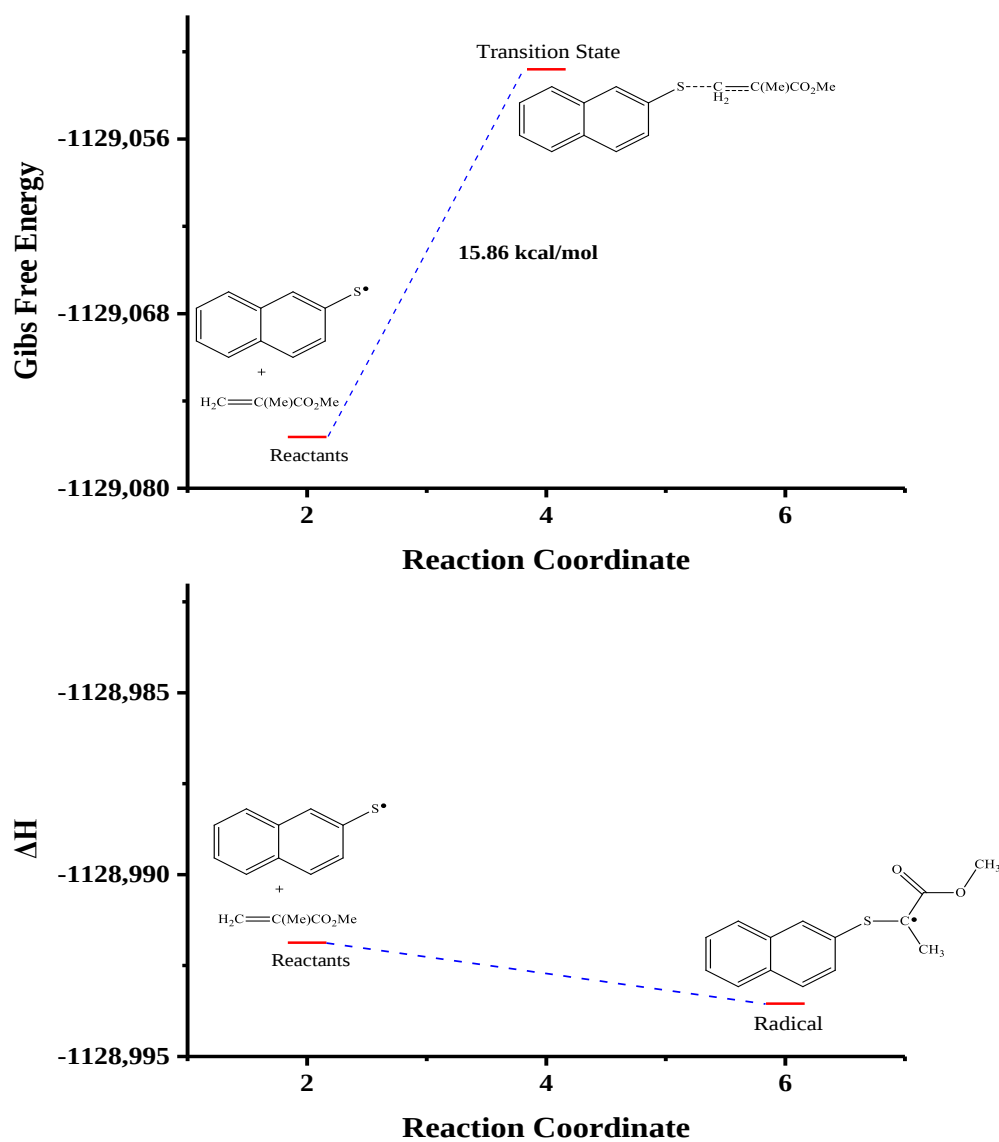
Έτσι λοιπόν η συγκεκριμένη πορεία σε θεωρητικό επίπεδο πραγματοποιήθηκε μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian09W και υπολογίζονται οι ενέργειες των αντιδρώντων, της μεταβατικής κατάστασης καθώς και του προϊόντος της προκύπτουσας ρίζας μετά την προσθήκη των αρχικά παραγόμενων ριζών στον διπλό δεσμό του μονομερούς. Σκοπός των υπολογισμών αυτών είναι η εύρεση της **ελεύθερης ενέργειας ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$)** της συγκεκριμένης αντίδρασης για κάθε υπό μελέτη ένωση αλλά και η διαπίστωση της εξωθερμικότητας ή μη της αντίδρασης μέσω σύγκρισης των ενεργειών (ενθαλπιών) των αντιδρώντων και των προϊόντων. Για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι B3LYP και APFD με βάση την 6-31+G(d) για τις ενώσεις **1a**, **1c**, **2**, **3** καθώς και για την ρίζα του p-νιτροτολουολίου που προκύπτει μετά την διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού αντίστοιχα. Η μεθοδολογία APFD/6-31+G(d) επιλέχθηκε διότι είναι παραμετροποιημένη για την καλύτερη προσέγγιση των θερμοχημικών δεδομένων και επιπρόσθετα, λαμβάνει υπόψιν και τις δυνάμεις διασποράς.



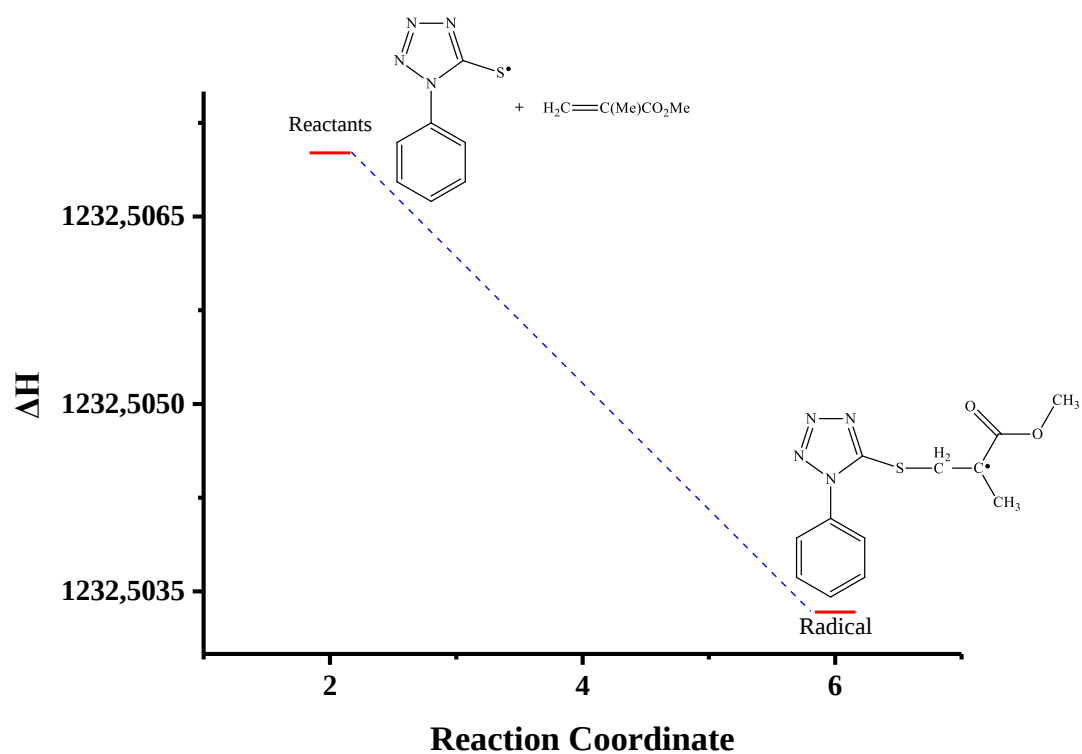
Εικόνα 84. Διαγράμματα ΔG και ΔH για την ένωση **1a** μέσω της μεθόδου B3LYP/6-31+G(d).



Εικόνα 85. Διάγραμμα ΔH για την ένωση **1c** μέσω της μεθόδου B3LYP/6-31+G(d).

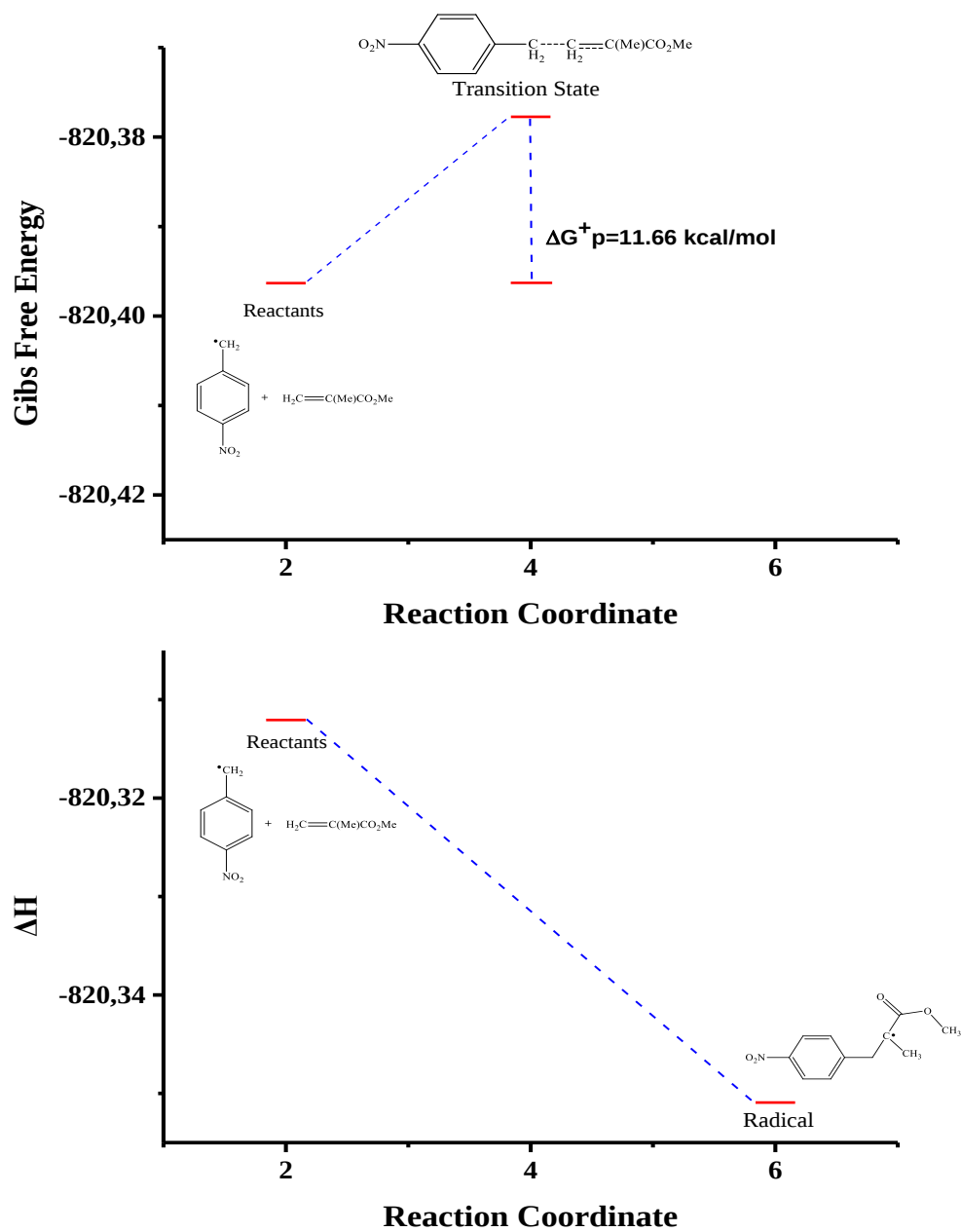


Εικόνα 86. Διαγράμματα ΔG και ΔH για την ένωση 2 μέσω της μεθόδου B3LYP/6-31+G(d).



Εικόνα 87. Διάγραμμα ΔH για την ένωση **3** μέσω της μεθόδου B3LYP/6-31+G(d).

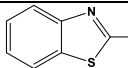
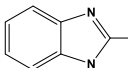
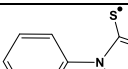
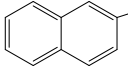
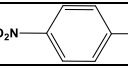
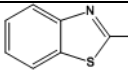
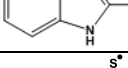
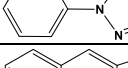
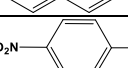
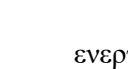
Όπως προαναφέρθηκε, υπολογίστηκαν επίσης τα ΔG και ΔH της ρίζας του p-νιτροτολουολίου που προκύπτει μετά την διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού μέσω της μεθόδου APFD με βάση την 6-31+G(d):



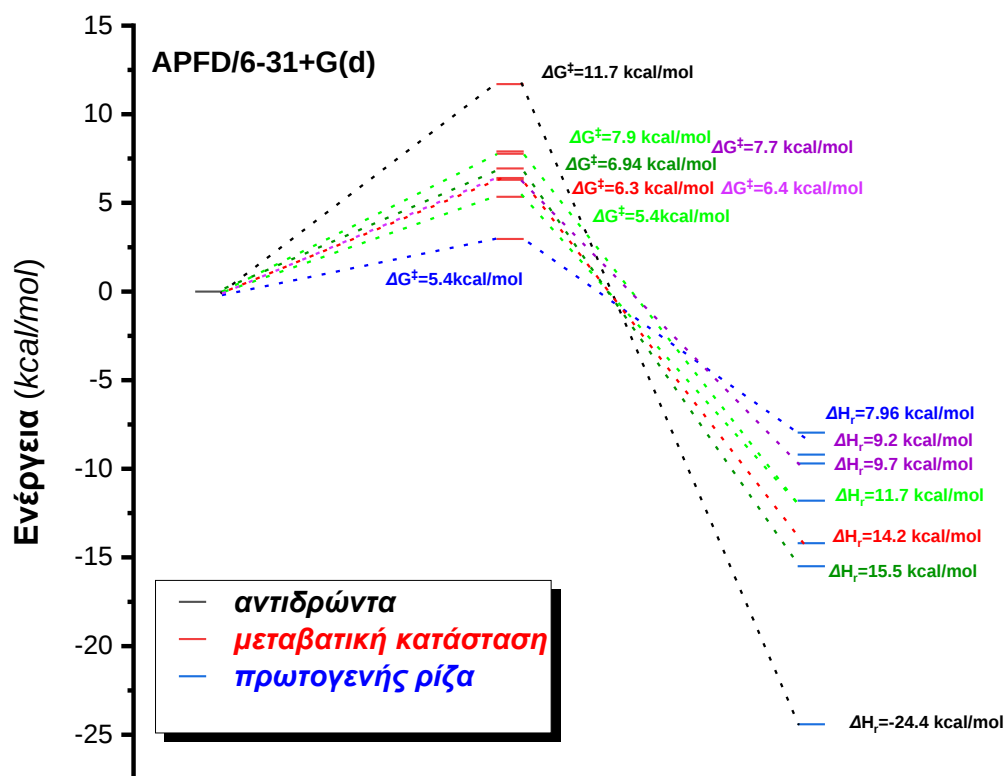
Εικόνα 88. Διαγράμματα ΔG και ΔH για την ένωση *p*-νιτροτολουόλιο μέσω της μεθόδου APFD/6-31+G(d).

4.6.1.1. Προσθήκη Θειοριζών και *p*-νιτροβενζυλικής ρίζας στον MMA ⁶⁴⁻⁷²

Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται στο σύνολο τους όλα τα θερμοχημικά δεδομένα της προσθήκης των ριζών (ΔH_r και $\Delta G^\ddagger$) στον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (χρησιμοποιούμενο μονομερές). Επιπρόσθετα, παρατίθενται μερικές από τις βασικές χαρακτηριστικές αλλαγές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τόσο στην μεταβατική κατάσταση όσο και στην παραγόμενη πρωτογενή ρίζα. Ήτοι η απόσταση του σχηματιζόμενου δεσμού **S-C** ή **C-C** μεταξύ της ρίζας και του άνθρακα του διπλού δεσμού καθώς και το μήκος του διπλού δεσμού.

APFD/ 6-31+G(d)	Γεωμετρία στην Μεταβατική Κατάσταση		Απόσταση δ.δ MMA	Γεωμετρία Πρωτογενούς ρίζας		Ενέργεια Μεταβατικής κατάστασης	Ενθαλπία της αντίδρασης
Θειορίζες	Απόσταση R(S•••C)=C (Å)	Απόσταση RS-(C=C) (Å)	Απόσταση C=C (Å)	Απόσταση R(S-C)=C (Å)	Απόσταση RS-(C=C) (Å)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	ΔH_r (kcal/mol)
	2.629	1.358	1.339	1.853	1.479	6.3	-14.2
	2.493 2.476	1.367 1.372		1.843 1.854	1.483 1.478	7.77 (A) ($\Delta G^\ddagger = 2.97$ kcal/mol), (B)	-11.8 -11.8
	2.803	1.351		1.859	1.479	2.97	-7.96
	2.303 2.305	1.365 1.365		1.860 1.860	1.476 1.476	6.4 (A) 7.9 (B)	-9.2 -9.7
Ρίζα άνθρακα							
	2.296	1.365		1.490		11.7	-24.41
B3LYP/ 6-31+G(d)							
	2.446	1.378	1.341	1.881	1.483	15.9(A)	-4.51
	2.385	1.383		1.880	1.482	--	--
	2.446	1.378		1.888	1.482	10.57	-8.07
	2.371 2.371	1.385 1.385		1.888 1.887	1.480 1.481	15.85 (A) 15.86 (B)	-5.03 -5.26
	--	--		--	--	--	--

Πίνακας 38. Αναλυτικός πίνακας απεικόνισης γεωμετρικών χαρακτηριστικών και ενεργειακών διαφορών μεταξύ των παραγόμενων ριζών, των μεταβατικών καταστάσεων και της προκύπτουσας πρωτογενούς ρίζας με τις μεθοδολογίες B3LYP και APFD.



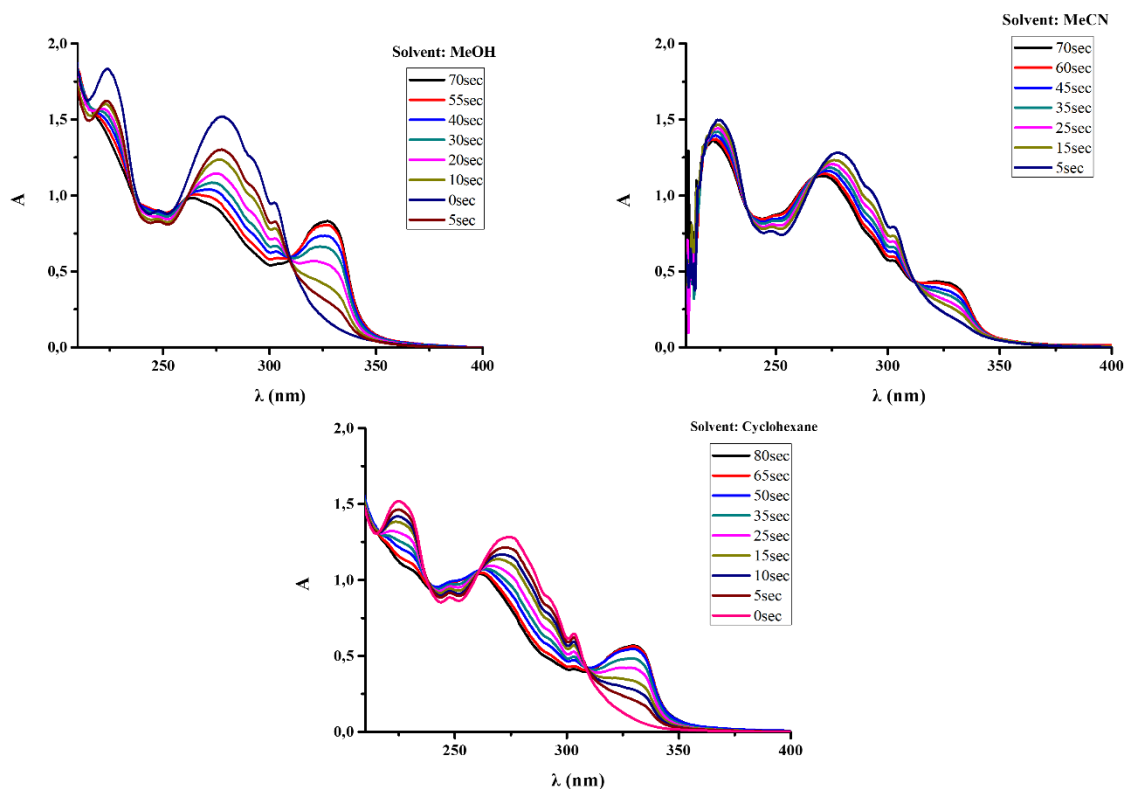
Από τα δεδομένα του πίνακα φαίνεται ότι η μεθοδολογία APFD/6-31+G(d) δίνει χαμηλότερες τιμές στην ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$) και υψηλότερες τιμές ενθαλπίας (κατ' απόλυτη τιμή) όσον αφορά την εξωθερμικότητα της προσθήκης σε σχέση με την μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d).

Οι θειορίζες παρουσιάζουν χαμηλή ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης ($\Delta G^\ddagger$) και χαμηλότερη εξωθερμικότητα (ΔH_r) συγκριτικά με την ρίζα άνθρακα δηλαδή την p-νιτροβενζυλική ρίζα.

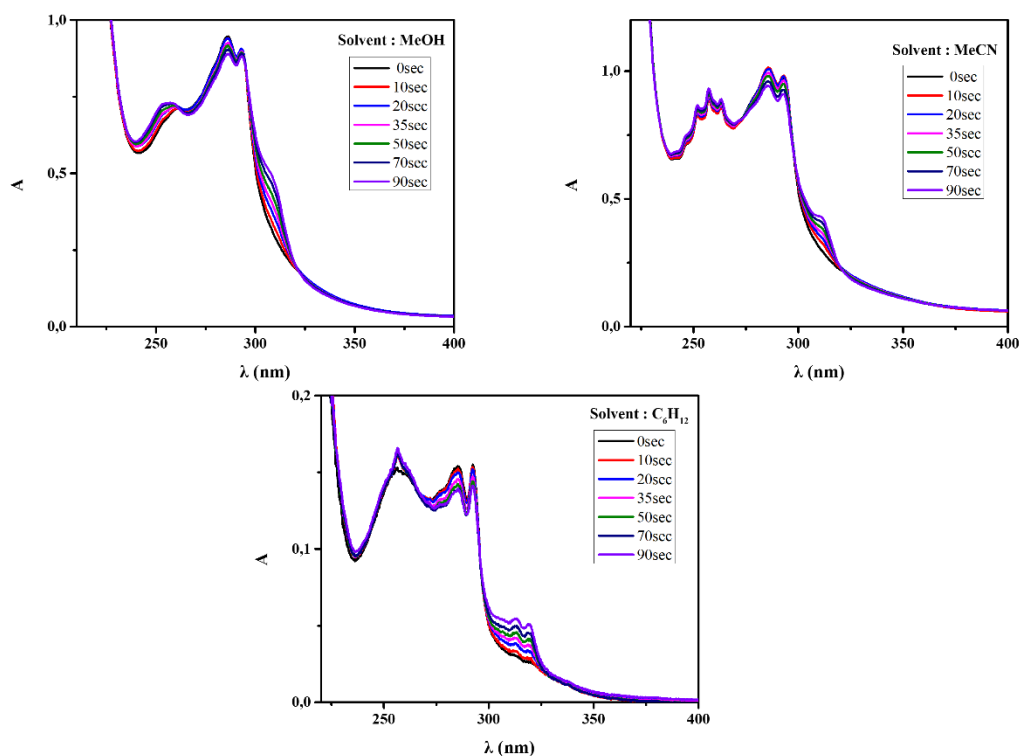
Από τις θειορίζες εκείνη που προστίθεται ευκολότερα είναι η 1-φαινυλο-5-τετραζολοθειορίζα ($\Delta G^\ddagger = 2.97 \text{ kcal/mol}$), ακολουθούμενη από την βενζοϊμιδαζολική θειορίζα ($\Delta G^\ddagger = 5.34 \text{ kcal/mol}$) και την βενζοθειαζολική θειορίζα ($\Delta G^\ddagger = 6.3 \text{ kcal/mol}$). Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι όλες οι θειορίζες είναι ουσιαστικά πολύ δραστικές. Όπως θα δούμε στην συνέχεια, αυτές οι μικροδιαφορές αποτυπώνονται και ως διαφορές στις αντίστοιχες ταχύτητες του πολυμερισμού.

4.7 Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας UV-Vis (Αντίδραση Φωτόλυσης) ⁷³⁻⁸⁴

Με την αυξανόμενη επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, οι αρχικές ζώνες απορρόφησης ελαττώνονται με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα οι αρχικές ενώσεις να διασπώνται όλο και περισσότερο. Ταυτόχρονα, εμφανίζονται νέες κορυφές οι οποίες υποδηλώνουν τον σχηματισμό νέων δεσμών άρα και νέων προϊόντων. Κατά την ακτινοβολήση της ένωσης **1a** εμφανίζεται στα 327 nm μια απορρόφηση που αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου σε διαλύτη μεθανόλη. Η ίδια ακριβώς κορυφή εμφανίζεται και στο ακετονιτρίλιο στα 327 nm, με την ένταση να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, με την μόνη διαφορά να βρίσκεται στο ότι η κορυφή αυτή είναι ευρεία σε αντίθεση με αυτή που εντοπίζεται στην μεθανόλη. Σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρατηρείται η αύξηση της έντασης 2 νέων κορυφών, μιας στα 247 nm και μιας στα 330 nm. Σε όλους τους διαλύτες οι αρχικές κορυφές ελαττώνονται σε ένταση με την πάροδο του χρόνου ενώ ταυτόχρονα εντοπίζονται ισοσβεστικά σημεία τα οποία υποδηλώνουν ότι η ένωση διασπάται σε ένα και μόνο κύριο προϊόν.

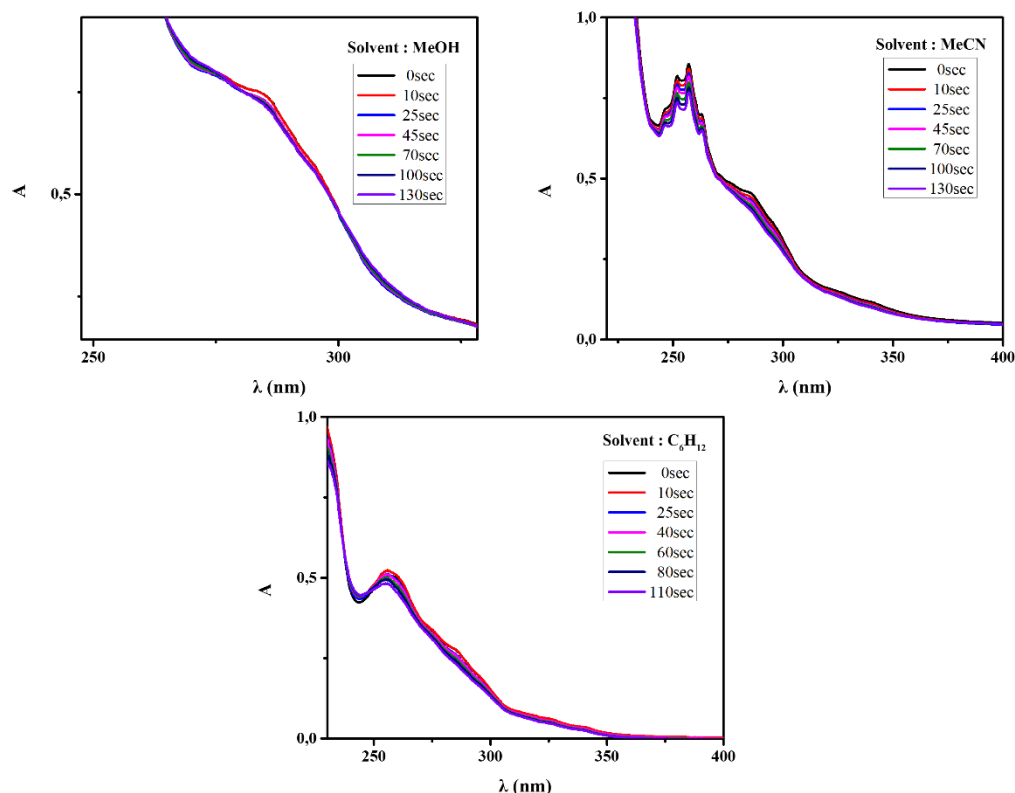


Εικόνα 89. Τα φάσματα UV-Vis της ένωσης **1a** σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης, σε διαλύτες MeOH, MeCN και C₆H₁₂.



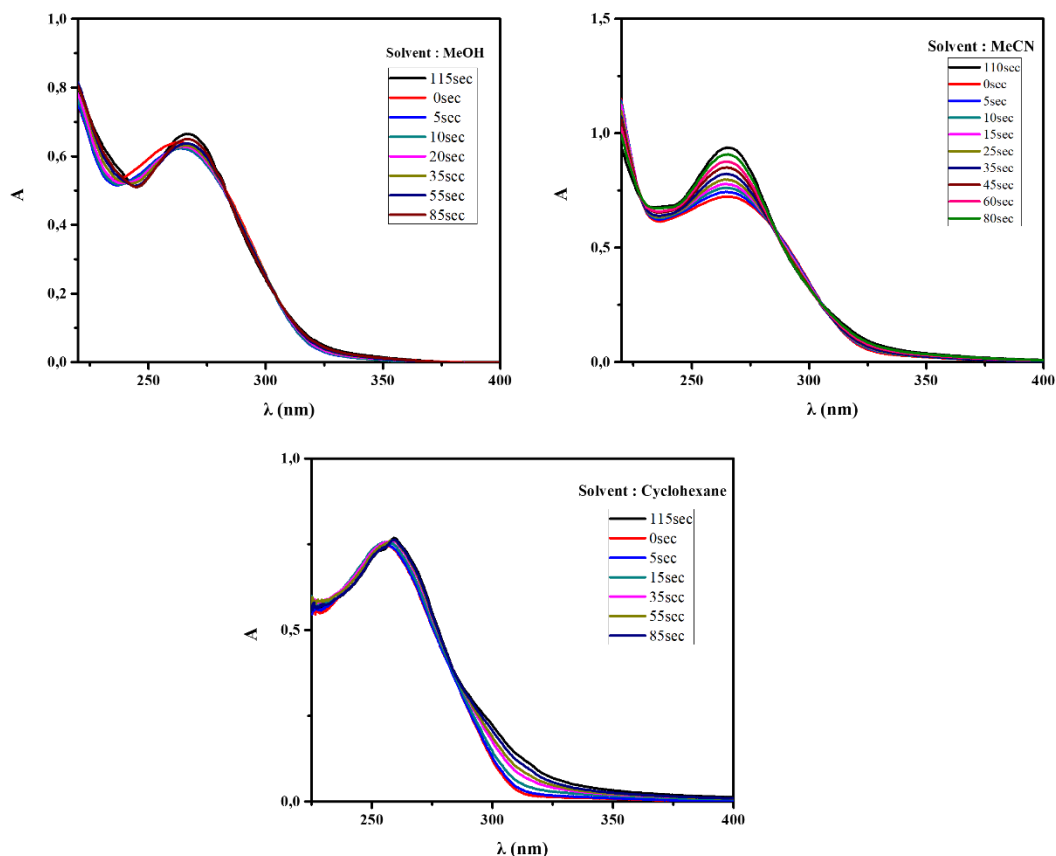
Εικόνα 90. Τα φάσματα UV-Vis της ένωσης **1c** σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης, σε διαλύτες MeOH, MeCN και C₆H₁₂.

Κατά την ακτινοβολήση της ένωσης **1c** σε διαλύτη μεθανόλη παρατηρείται η εμφάνιση ενός ώμου στα 310 nm του οποίου η ένταση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Η κορυφή στα 259 nm μετατοπίζεται σε χαμηλότερο μήκος κύματος, γύρω στα 256 nm με την ένταση της να αυξάνεται με αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης ενώ οι εντάσεις των κορυφών στα 287 και 293 nm ελαττώνονται με την πάροδο του χρόνου. Σε διαλύτη ακετονιτρίλιο παρατηρείται και πάλι η εμφάνιση του ίδιου ώμου όπως και προηγουμένως στα 310 nm του οποίου η ένταση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Η συμπεριφορά της ένωσης κατά την ακτινοβολήση της σε ακετονιτρίλιο είναι ακριβώς η ίδια όπως και στην περίπτωση της μεθανόλης. Κατά την ακτινοβολήση της ένωσης σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρατηρείται η εμφάνιση 2 κορυφών στα 313 και 320 nm των οποίων οι εντάσεις αυξάνονται με αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης. Η ένταση της κορυφής στα 256 nm επίσης αυξάνεται κατά την ακτινοβολήση ενώ οι εντάσεις των υπολοίπων μεγίστων φαίνεται να μειώνονται με την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 91. Τα φάσματα UV-Vis της ένωσης **2** σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης, σε διαλύτες MeOH, MeCN και C₆H₁₂.

Κατά την ακτινοβολήση της ένωσης **2** σε διαλύτη μεθανόλη παρατηρείται απλώς η μείωση της έντασης της κορυφής στα 286 nm. Από την άλλη, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο η ένταση της τριπλής κορυφής στα 256 nm φαίνεται να ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η ένταση της κορυφής στα 286 nm φαίνεται να αυξάνεται μέχρι τα 100 sec ενώ μετά τον χρόνο αυτό η ένταση της ελαττώνεται. Τέλος, στο κυκλοεξάνιο οι εντάσεις των 2 κορυφών στα 256 και 285 nm ελαττώνονται. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για την συγκεκριμένη ένωση και στους 3 διαλύτες συμπεραίνεται ότι η ένωση διασπάται αλλά η αντίδραση της φωτόλυσης της είναι μια αργή διαδικασία με αποτέλεσμα να χρειάζονται μεγαλύτεροι χρόνοι ακτινοβολήσης για να βγουν ασφαλή συμπεράσματα.



Εικόνα 92. Τα φάσματα UV-Vis της ένωσης **3** σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης, σε διαλύτες MeOH, MeCN και C₆H₁₂.

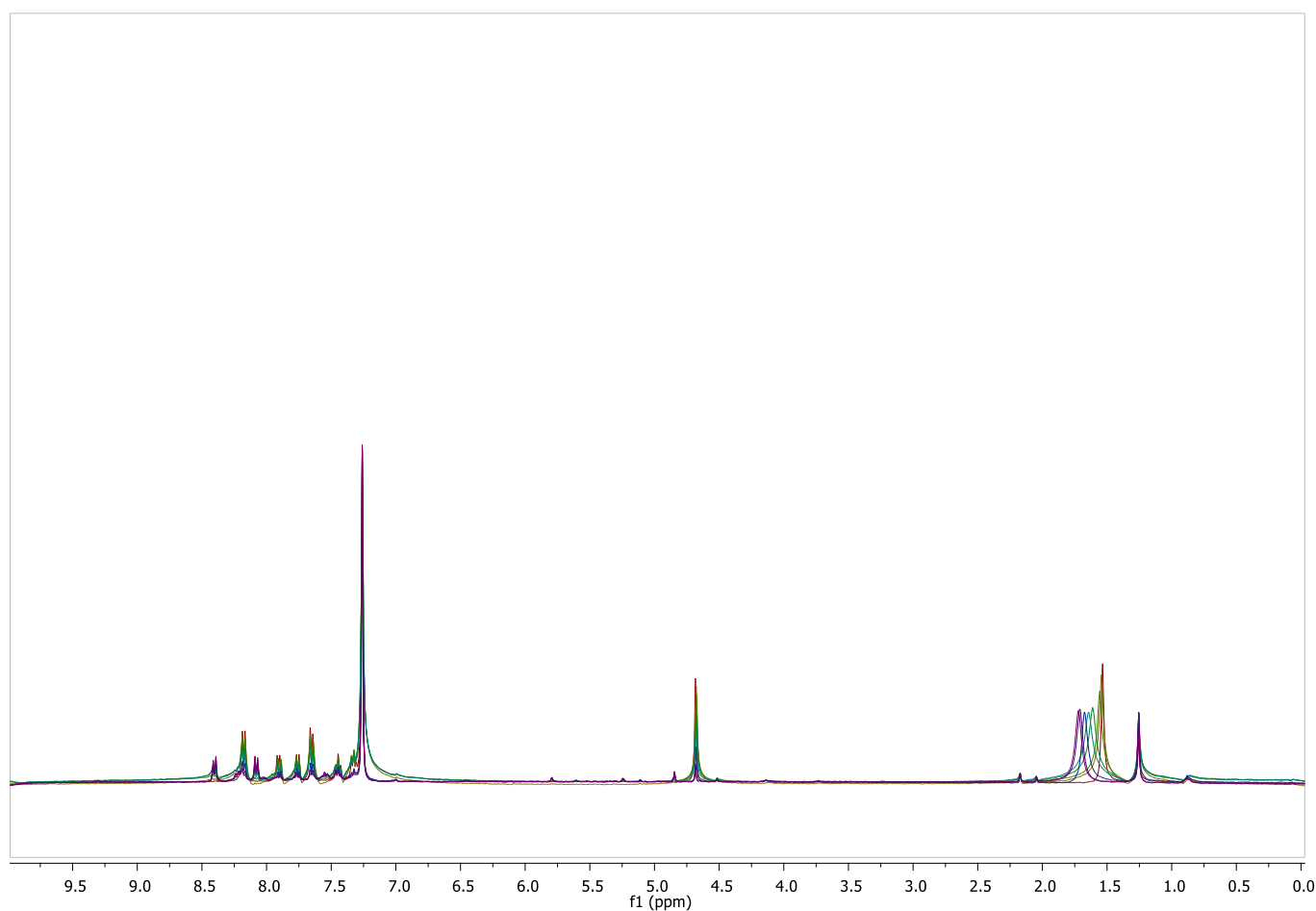
Κατά την ακτινοβολήση της ένωσης **3** σε διαλύτη μεθανόλη παρατηρείται η αύξηση της έντασης της κορυφής στα 261 nm με παράλληλη μετατόπιση του μήκους κύματος της στα 266 nm με την πάροδο του χρόνου. Στο ακετονιτρίλιο παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά, μόνο που σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της έντασης της κορυφής στα 266 nm είναι κατακόρυφη χωρίς παράλληλη μεταβολή του μήκους κύματος. Σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρατηρείται αρχικά η αύξηση της έντασης της κορυφής στα 255 nm με την πάροδο του χρόνου, με παράλληλη μεταβολή του μήκους κύματος στα 259 nm. Παρατηρείται επίσης η εμφάνιση ενός ώμου στα 313 nm του οποίου η ένταση αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης.

4.8 Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας ^1H -NMR ⁸⁴⁻⁸⁹

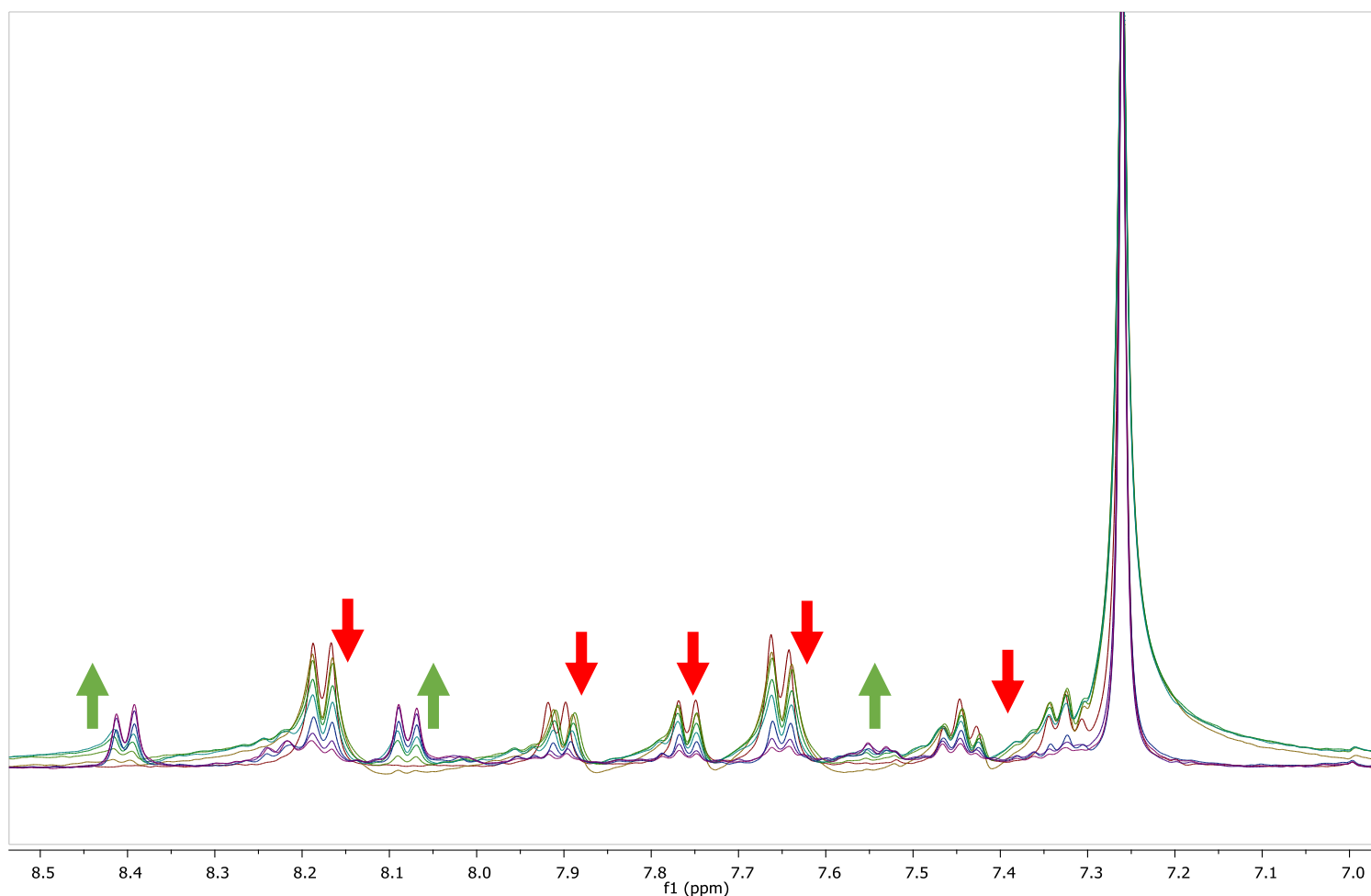
Εκτός όμως από την φωτοφυσική μελέτη που πραγματοποιήθηκε μέσω της καταγραφής των φασμάτων υπεριώδους-ορατού έπειτα από ακτινοβολήση των διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκε επίσης η μελέτη της φωτοδιάσπασης των ενώσεων μέσω της καταγραφής των φασμάτων ^1H -NMR έπειτα από κάθε ακτινοβολήση.

Για κάθε ένωση παρασκευάστηκε ένα δείγμα με διαλύτη χλωροφόρμιο (CDCl_3), και στην συνέχεια το δείγμα αυτό ακτινοβολήθηκε για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Έπειτα από κάθε ακτινοβολήση γινόταν η λήψη φάσματος ^1H -NMR προς παρατήρηση της φωτοδιάσπασης της ένωσης καθώς και του πιθανού σχηματισμού νέων προϊόντων.

Επομένως, ξεκινώντας με την ένωση **1a**, έχουμε τα εξής:



Εικόνα 93. Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης **1a** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (10, 20, 40, 70, 110, 160 και 200 sec.).

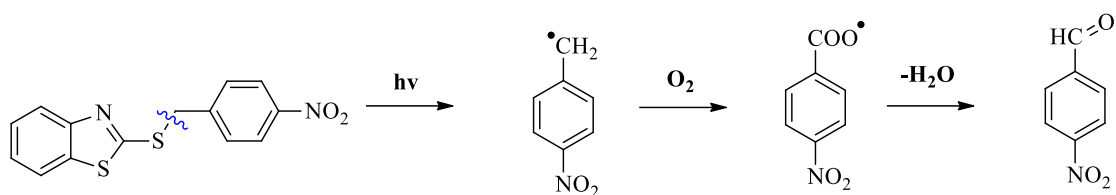


Εικόνα 94. Μεγεθυμένα φάσματα (7.00-8.50 ppm) ^1H -NMR της ένωσης **1a** μετά από διαφορετικούς χρόνους φωτοβόλησης (10, 20, 40, 70, 110, 160 και 200 sec.).

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H -NMR που λήφθηκαν για την ένωση **1a** έπειτα από διαφορετικά χρονικά διαστήματα φωτοβόλησης του δείγματος. Οι κορυφές που έχουν χρωματιστεί με κόκκινο χρώμα εκπροσωπούν το φάσμα της ένωσης **1a** πριν την φωτοβόληση ενώ οι κορυφές που έχουν χρωματιστεί με μωβ χρώμα εκπροσωπούν το φάσμα της ένωσης **1a** έπειτα από φωτοβόληση του δείγματος για 200 δευτερόλεπτα.

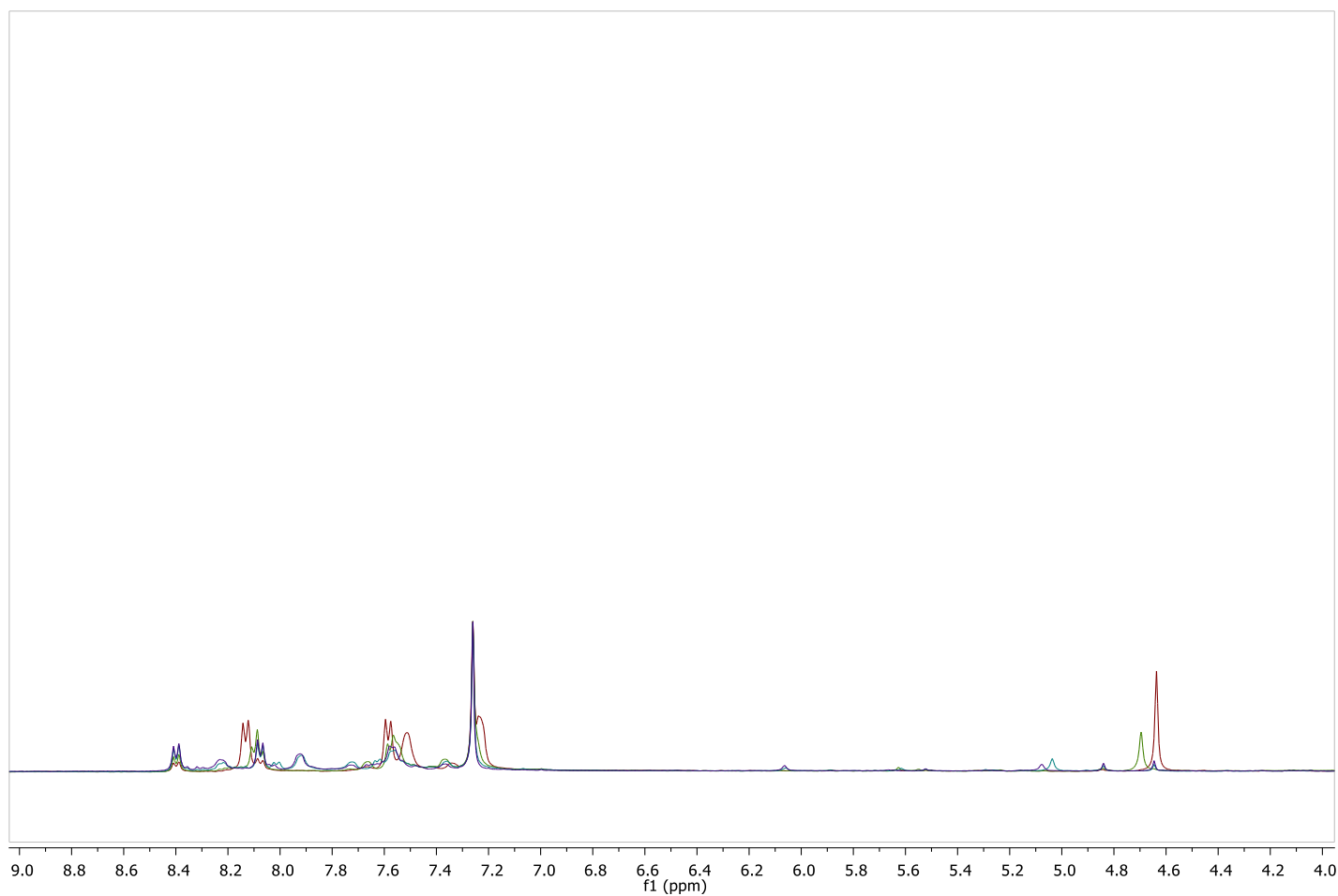
Από την **Εικόνα 92** παρατηρούμε την διάσπαση της **1a** μέσω της μείωσης της έντασης των κορυφών, οι οποίες αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια της ένωσης. Παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός μιας διπλής κορυφής στα **8.40 ppm** η οποία αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου φωτοβόλησης. Δεδομένου ότι δεν πραγματοποιήθηκε εκδίωξη του οξυγόνου από το δείγμα, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η διπλή αυτή κορυφή οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια της p-

νιτροβενζαλδεΐδης η οποία σχηματίζεται έπειτα από την διάσπαση της αρχικής μας ένωσης.

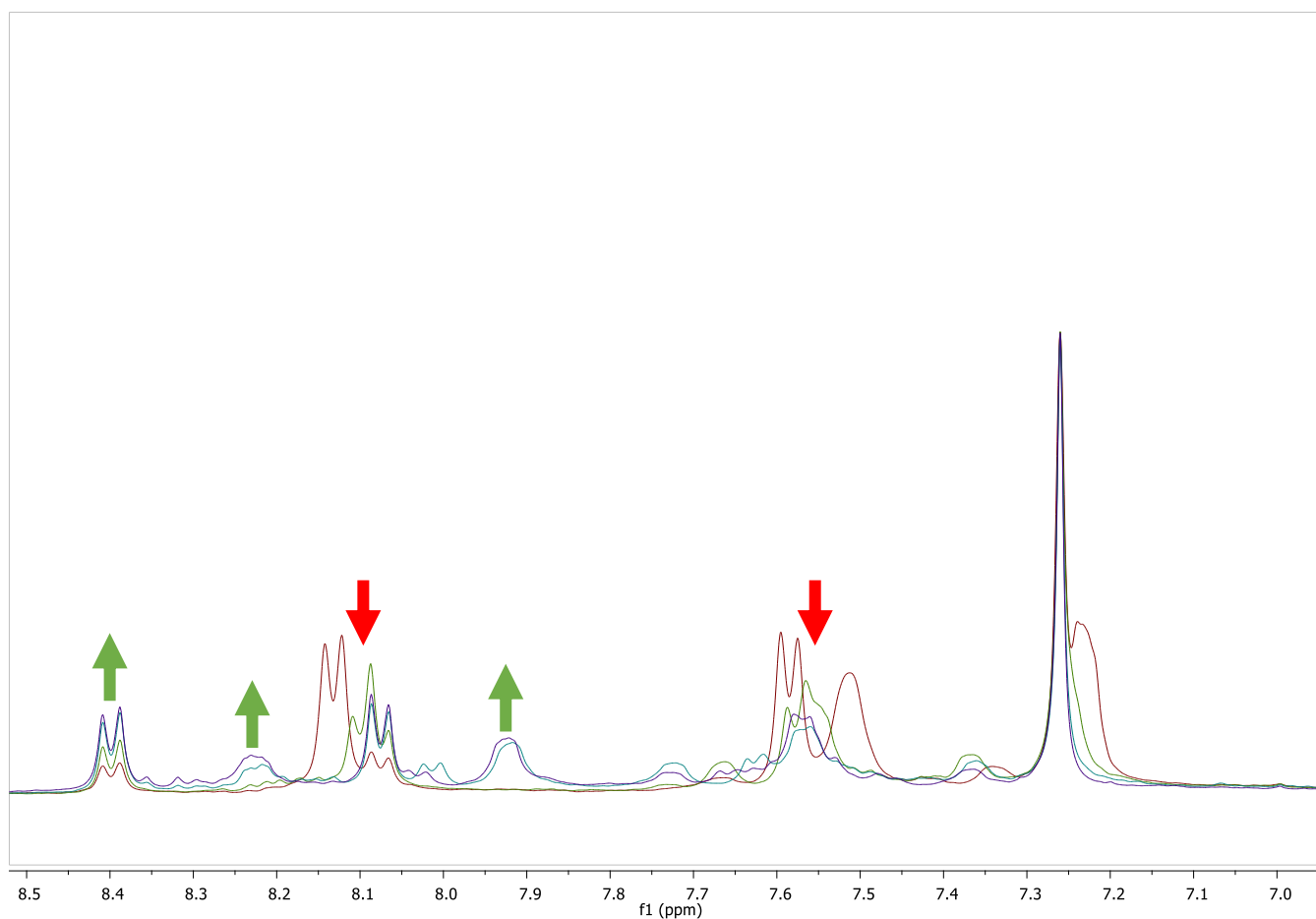


Εξίσωση 27. Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού της p-νιτροβενζαλδεΐδης μετά την φωτοβόληση δείγματος της ένωσης **1a**.

Έπειτα από φωτοβόληση δείγματος της ένωσης **1c** για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, λήφθηκαν τα εξής φάσματα $^1\text{H-NMR}$:



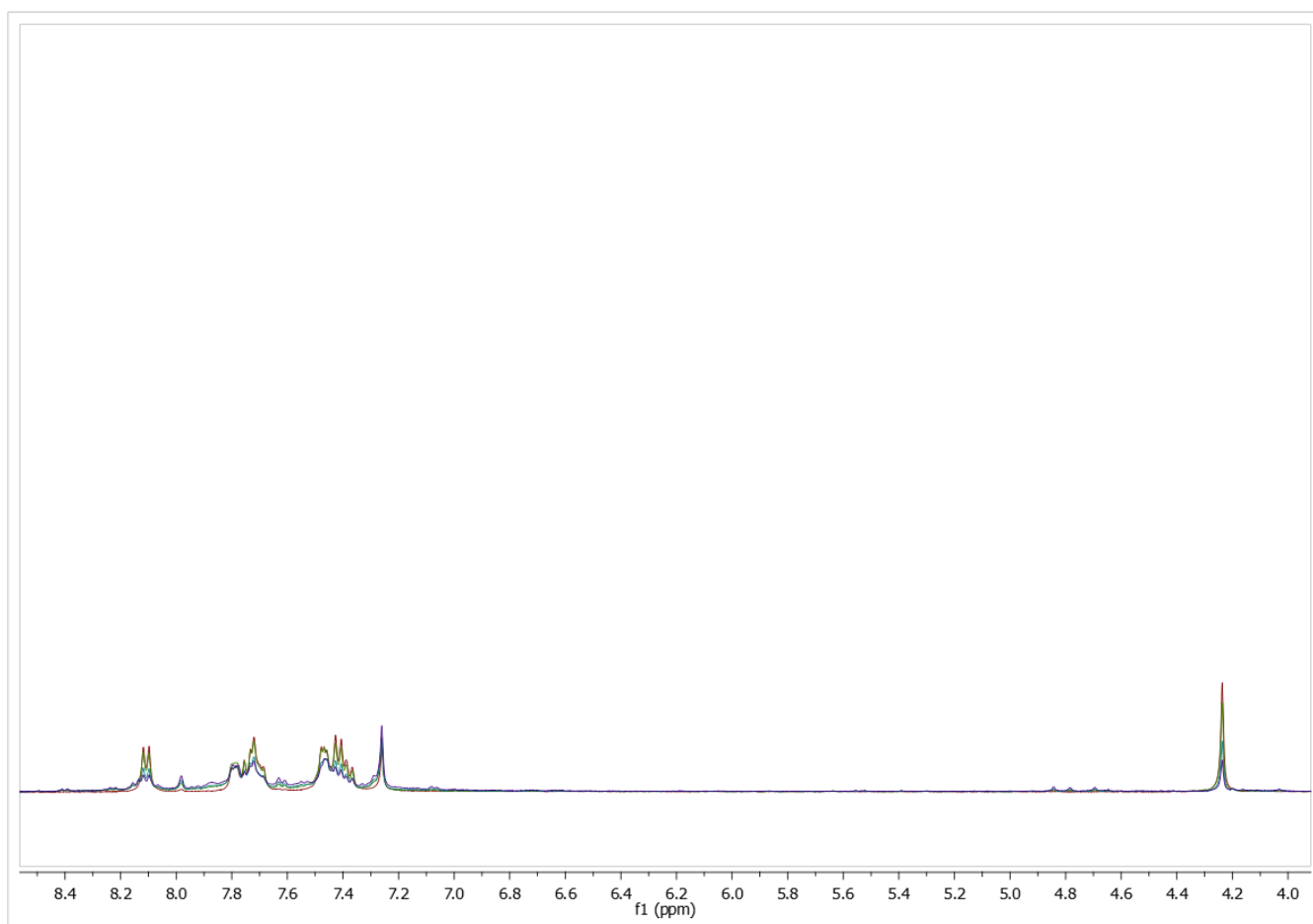
Εικόνα 95. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης **1c** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβόλησης (1, 5 και 10 min.).



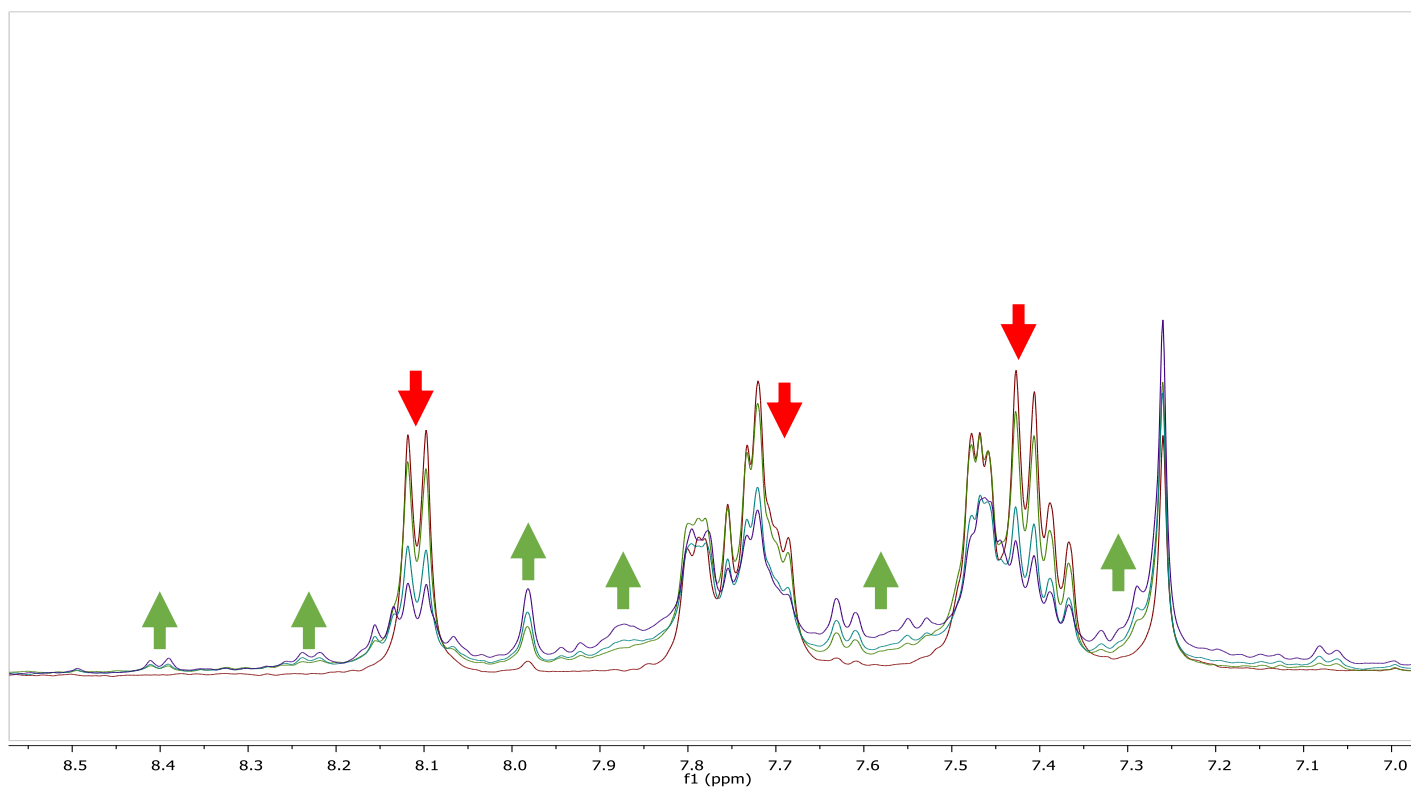
Εικόνα 96. Μεγεθυμένα φάσματα (7.00-8.50 ppm) ^1H -NMR της ένωσης **1c** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (1, 5 και 10 min.).

Όπως προηγουμένως οι κορυφές που έχουν κόκκινο χρώμα αντιστοιχούν στο φάσμα της ένωσης **1c** πριν την φωτοβόληση ενώ οι κορυφές με μωβ χρώμα αντιστοιχούν στο φάσμα της ένωσης μετά από διάστημα φωτοβόλησης του δείγματος 10 λεπτών. Στην **Εικόνα 94** απεικονίζεται το φάσμα της ένωσης μετά τους διαφορετικούς χρόνους φωτοβόλησης και εστιάζεται η περιοχή των αρωματικών πρωτονίων από **7.00 – 8.50 ppm** όπου και παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών λόγω διάσπασης της ένωσης και πιθανού σχηματισμού νέων προϊόντων. Όπως ακριβώς στην περίπτωση της ένωσης **1a**, παρατηρείται η εμφάνιση μια διπλής κορυφής στα 8.40 ppm της οποίας η ένταση αυξάνεται με αύξηση του χρόνου φωτοβόλησης. Η κορυφή αυτή πιθανώς να οφείλεται στον σχηματισμό της *p*-νιτροβενζαλδεΐδης η οποία σχηματίζεται μετά τη διάσπαση του δεσμού μεταξύ της χρωμοφόρου ομάδας και της αντίστοιχης μερκαπτάνης.

Έπειτα από φωτοβόληση δείγματος της ένωσης **2** για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, λήφθηκαν τα εξής φάσματα ^1H -NMR:



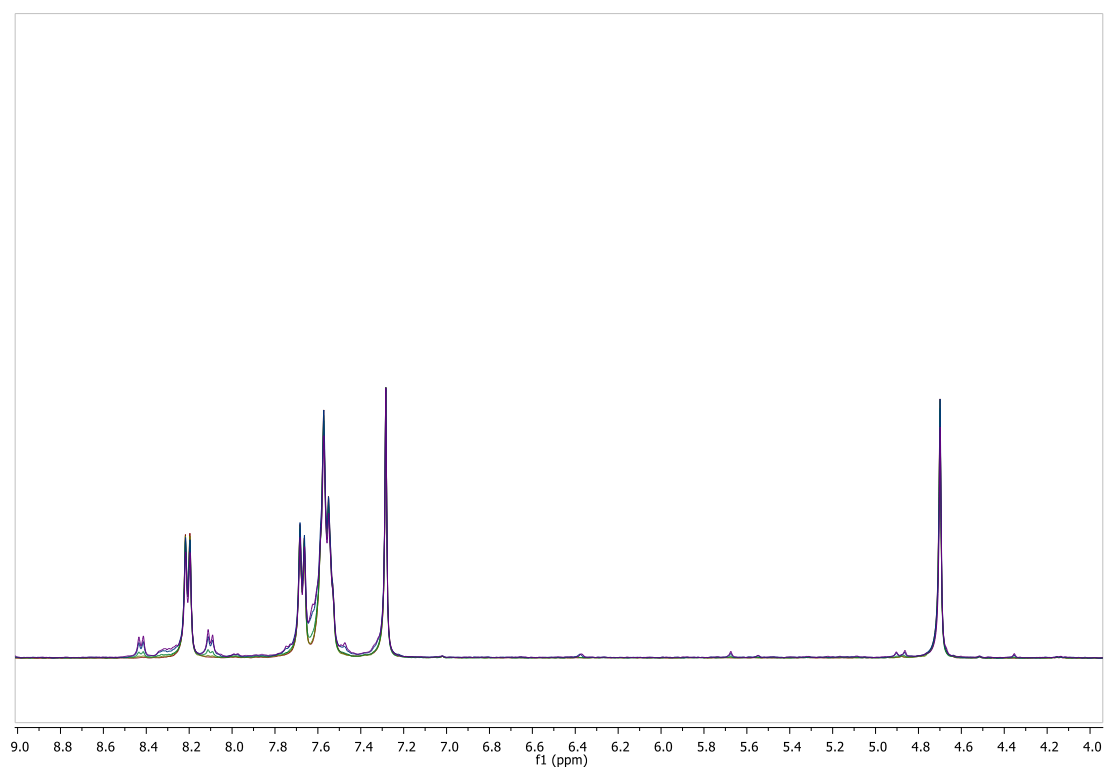
Εικόνα 97. Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης **2** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (1, 2.5 και 5 min.).



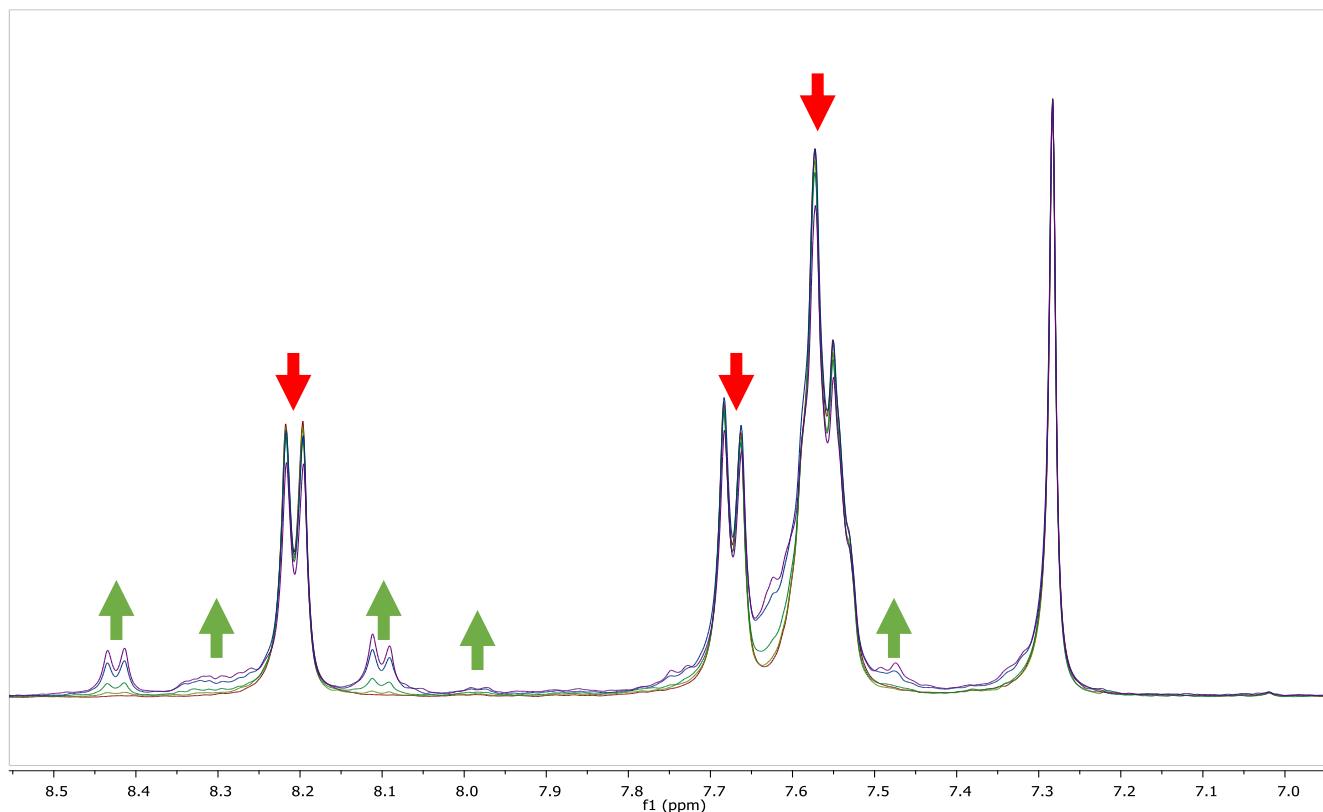
Εικόνα 98. Μεγεθυμένα φάσματα (7.00-8.50 ppm) ^1H -NMR της ένωσης **2** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (1, 2.5 και 5 min.).

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, πως στην περίπτωση της ένωσης **2** έγινε μια αλλαγή στις συνθήκες του δείγματος καθώς έγινε εκδίωξη του O_2 μέσω διαβίβασης σε αυτό αερίου αργού (Ar) για 5 λεπτά και προσθήκη μικρής ποσότητας 1,4-κυκλοεξαδιενίου το οποίο θα δράσει ως δότης αλλυλικών υδρογόνων στις ρίζες που θα προκύψουν μετά την φωτοβόληση και μετατροπής του βενζόλιο. Στην περίπτωση παρουσίας O_2 στο δείγμα, παρατηρείται ο σχηματισμός της *p*-νιτροβενζαλδεΐδης ενώ στην περίπτωση εκδίωξής του από το δείγμα με διαβίβαση αδρανούς αερίου, καθώς και την προσθήκη 1,4-κυκλοεξαδιενίου παρατηρούμε απλώς την διάσπαση της ένωσης μας και τον σχηματισμό της αντίστοιχης μερκαπτάνης και του *p*-νιτροτολουολίου, των αρχικών δηλαδή χρωμοφόρων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του φωτοεκκινητή. Στην **Εικ.28** όπου απεικονίζονται τα φάσματα μετά από τους διαφορετικούς χρόνους φωτοβόλησης στην περιοχή **7.00 – 8.50 ppm** παρατηρείται η μείωση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια της ένωσης ενώ έχουμε την εμφάνιση 2 νέων κορυφών. Μια απλή κορυφή εμφανίζεται στα **7.98 ppm** και μια διπλή κορυφή στα **7.62 ppm**. Οι κορυφές αυτές πιθανώς να αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια των αρχικών ενώσεων που προκύπτουν μετά την φωτοβόληση ή ακόμα και στον σχηματισμό ενός νέου προϊόντος έπειτα από μετάθεση της χρωμοφόρου ομάδας.

Έπειτα από φωτοβόληση δείγματος της ένωσης **3** για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, λήφθηκαν τα εξής φάσματα ^1H -NMR:



Εικόνα 99. Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης **3** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (1, 6, 16 και 25 min.).



Εικόνα 100. Μεγεθυμένα φάσματα (7.00-8.50 ppm) ^1H -NMR της ένωσης **3** μετά από διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης (1, 6, 16 και 25 min.).

Όπως έγινε και στα προηγούμενα φάσματα των ενώσεων έτσι και εδώ οι κορυφές οι οποίες έχουν χρωματιστεί με κόκκινο αντιστοιχούν στο φάσμα της ένωσης πριν την φωτοβόληση ενώ οι μωβ κορυφές αντιστοιχούν στο φάσμα της ένωσης **3** μετά διάστημα φωτοβόλησης 25 λεπτών. Τα χρονικά διαστήματα φωτοβολήσεων της ένωσης **3** είναι αρκετά μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα των υπολοίπων ενώσεων γεγονός που δείχνει την δυσκολότερη διάσπαση της συγκεκριμένης ένωσης και βρίσκεται σε συμφωνία με την αδυναμία εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού. Στην περίπτωση της ένωσης **3** μετά την φωτοβόληση για μεγάλα χρονικά διαστήματα, οδηγούμαστε τελικά στην φωτοδιάσπαση της με σχηματισμό της *p*-νιτροβενζαλδεΐδης, συμπέρασμα που βγαίνει από την εμφάνιση της διπλής κορυφής στα **8.40 ppm** όπως και στις περιπτώσεις των ενώσεων **1a** και **1c**.

Από τα συγκεκριμένα πειράματα λήφθηκε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού παρατηρώντας τα προϊόντα τα οποία παράγονται μετά την φωτοβόληση των δειγμάτων. Βγήκαν επίσης ασφαλέστερα συμπεράσματα όσον αφορά την πορεία που ακολουθούν οι ρίζες μετά την φωτοδιάσπαση της ένωσης σε διαφορετικές συνθήκες (απουσία O_2 και προσθήκη ενός δότη πρωτονίου).

4.9. Φωτοεκκινητική Ικανότητα ⁹⁰⁻⁹²

Ο φωτοπολυμερισμός του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε, MMA, εκκινούμενος από παράγωγα θειοαιθέρων, συμπεραίνουμε ότι πραγματοποιείται μέσω ελεύθερων ριζών, μια και αυτό έδειξαν όλα τα πειράματα που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής.

Όπως είναι ήδη γνωστό, οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοεκκίνηση και κατ' επέκταση τον φωτοπολυμερισμό είναι οι εξής:

- Η φύση του διαλύτη
- Η θερμοκρασία
- Η ατμόσφαιρα κάτω από την οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση
- Οι φωτοχημικές ιδιότητες των εκκινητών, με βάση τις οποίες μπορεί να προβλεφθεί ο μηχανισμός και η φωτοεκκινητική ικανότητα του συστήματος σε ένα συγκεκριμένο μονομερές.

Ο προσδιορισμός της ταχύτητας πολυμερισμού R_p πειραματικά περιλαμβάνει την ζύγιση του πολυμερούς που σχηματίζεται, και τον υπολογισμό της επί τοις εκατό μετατροπής του μονομερούς κατά βάρος. Η μετατροπή αυτή πολλαπλασιάζεται με την αρχική συγκέντρωση του μονομερούς στο διάλυμα. Από την κλίση της γραφικής παράστασης της επί τοις εκατό (%) μετατροπής της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο πολυμερισμού είναι ανάλογη με την ταχύτητα πολυμερισμού.

Οι μονάδες μέτρησης της R_p είναι $\frac{\text{mol}}{\text{l} \times \text{s}}$. Για χαμηλές μετατροπές η ταχύτητα πολυμερισμού (R_p) προσδιορίζεται από την εξίσωση:

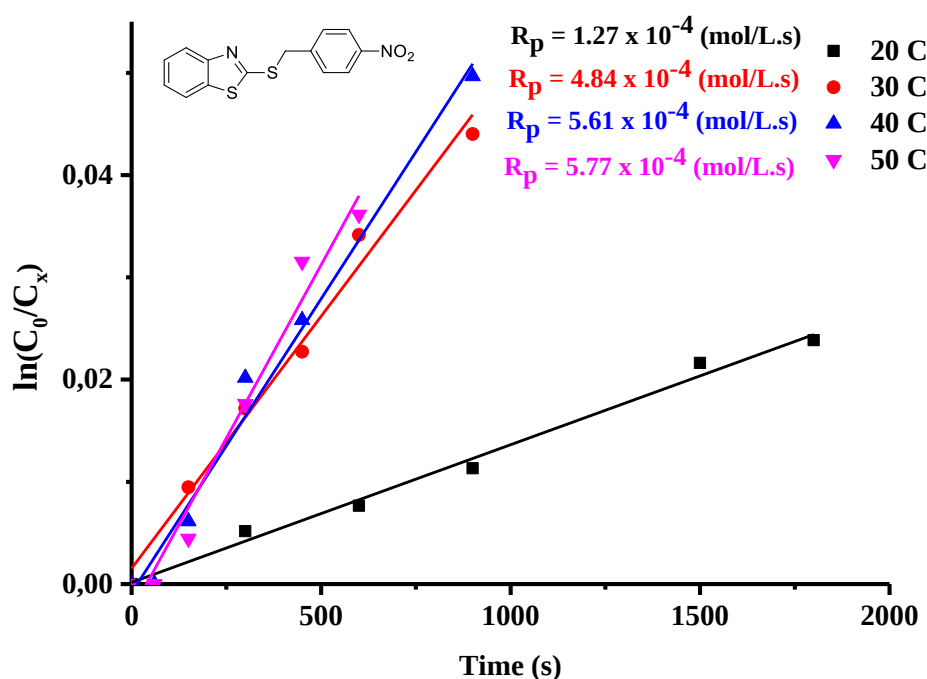
$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{\Phi I_a}{k_t}}$$

Όπου:

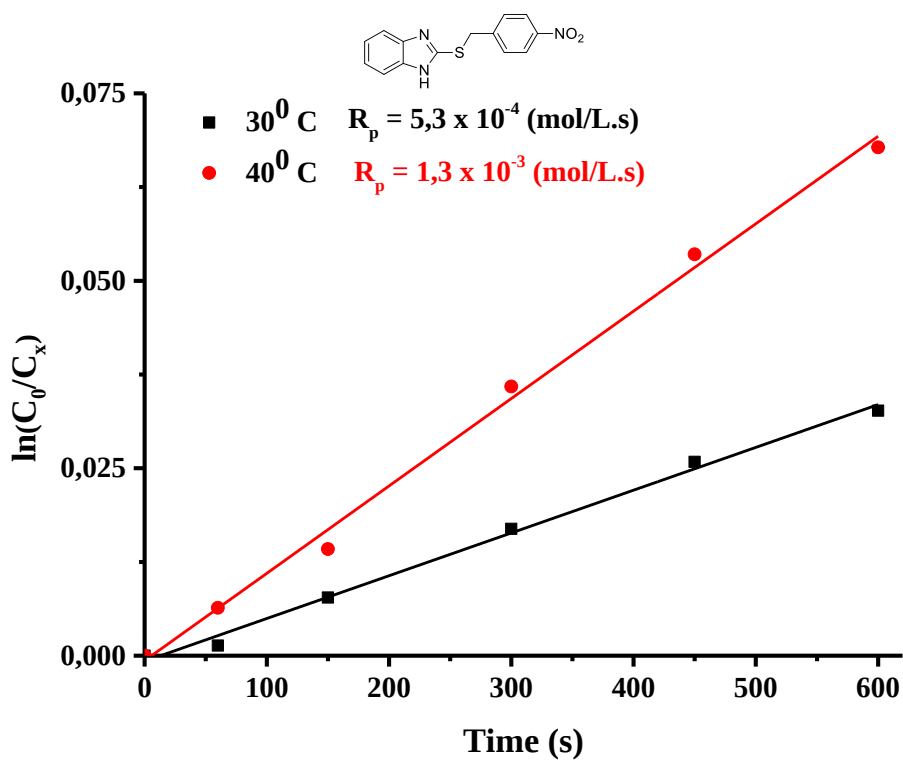
- Οι σταθερές k_p και k_t αντιστοιχούν στις σταθερές ταχύτητας διάδοσης και τερματισμού του πολυμερισμού
- I_a η ένταση της πηγής ακτινοβολίας
- Φ η κβαντική απόδοση παραγωγής ριζών του εκκινητή και
- $[M]$ η συγκέντρωση του μονομερούς.

4.9.1. Αποτελέσματα Μελέτης της Φωτοεκκινητικής Ικανότητας των Ενώσεων⁹³⁻⁹⁷

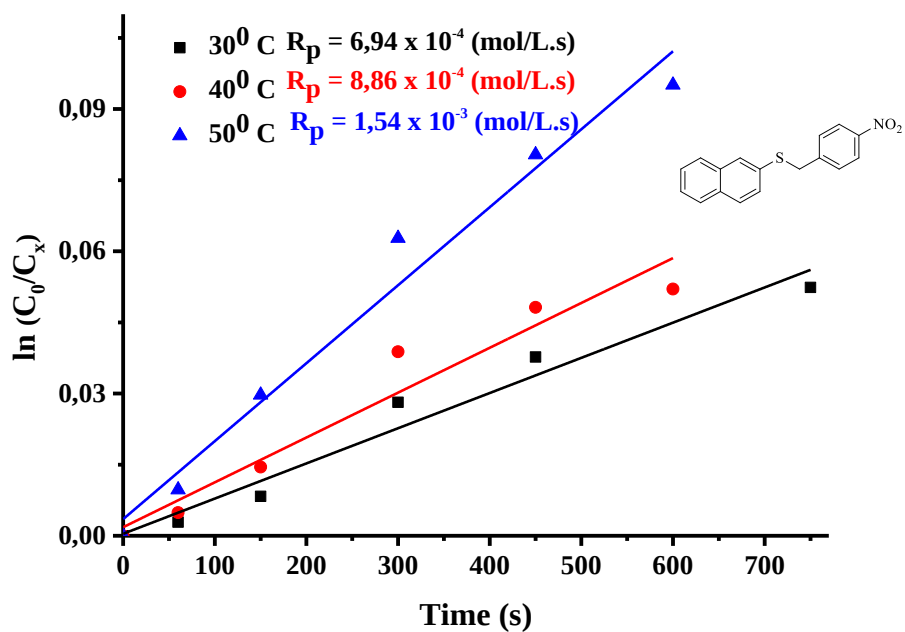
Έπειτα από την φωτοχημική και φωτοφυσική μελέτη των ενώσεων **1a**, **1c** και **2** οι οποίες φαίνεται να διασπώνται, οι ενώσεις αυτές φαίνεται πως μπορούν να δράσουν ως *φωτοεκκινητές τύπου I* στον φωτοπολυμερισμό του MMA, σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Ωστόσο, και παρά τα ενθαρρυντικά φωτοφυσικά και φωτοχημικά αποτελέσματα σύμφωνα με τα οποία η ένωση **3** φαίνεται να διασπάται, καθώς και από την θεωρητική μελέτη που αφορά τον υπολογισμό της ενέργειας διάσπασης δεσμού (BDE), η ένωση αυτή η οποία θα οδηγούσε στην παραγωγή 1-φαινυλο-1H-τετραζολοθειολικής ρίζας απέτυχε να δράσει ως *φωτοεκκινητής τύπου I* για τον πολυμερισμό του MMA, όταν τοποθετήθηκε σε διαλύτη καθαρού μονομερούς μπροστά από λάμπα UV. Αυτό αποδόθηκε στις οπτικές ιδιότητες της ένωσης, δηλαδή στο ότι απορροφά σε μήκη κύματος μικρότερα από 300 nm ($\lambda < 300\text{nm}$) ενώ το φάσμα UV-Vis του MMA μας δείχνει ότι το μονομερές απορροφά σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300 nm ($\lambda_{\text{MMA}} > 300\text{nm}$), δημιουργώντας έτσι ένα UV-Vis φίλτρο το οποίο αποτρέπει τον επιθυμητό πολυμερισμό.



Εικόνα 101. Διάγραμμα μετατροπής της ένωσης **1a** σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και εύρεση μέσω αυτού, της ταχύτητας πολυμερισμού σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 102. Διάγραμμα μετατροπής της ένωσης **1c** σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και εύρεση μέσω αυτού, της ταχύτητας πολυμερισμού σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 103. Διάγραμμα μετατροπής της ένωσης **2** σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και εύρεση μέσω αυτού, της ταχύτητας πολυμερισμού σε κάθε περίπτωση.

Για να βρεθεί η επί τοις εκατό (%) αναλογία χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση:

$$\frac{\text{Ποσότητα που ζυγίσσαμε (MMA)}}{\text{Αρχική ποσότητα (MMA)}} \times 100\%.$$

Έπειτα, για την εύρεση της ταχύτητας πολυμερισμού (R_p) σχεδιάστηκαν τα παραπάνω διαγράμματα, μέσω των οποίων βρέθηκε η κλίση η οποία με τη σειρά της διαιρέθηκε με τη συγκέντρωση του MMA ($[MMA]$).

Μετά τα πειράματα των φωτοπολυμερισμών, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των μοριακών βαρών ορισμένων από τα πολυμερή τα οποία προέκυψαν στις διάφορες θερμοκρασίες. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα συγκεκριμένα αποτελέσματα μοριακών βαρών.

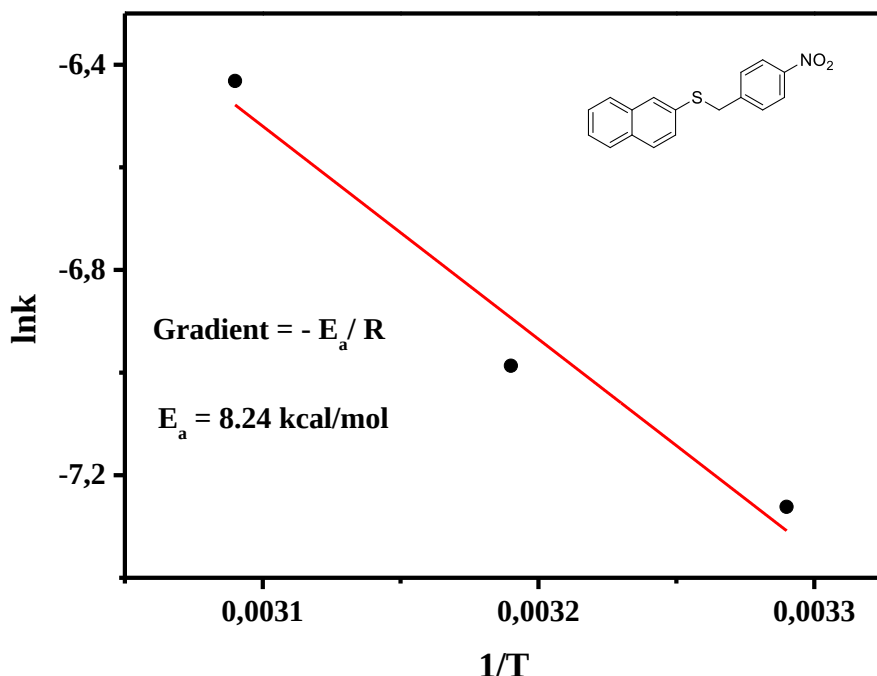
<i>Samples</i>	$(\overline{M}_n)$ (g/mol)	$(\overline{M}_w)$ (g/mol)	$(\overline{M}_z)$ (g/mol)	<i>D</i>
Ένωση 2 (40°C)	30097	42100	57181	1.398
Ένωση 1c (30°C)	21619	31734	44793	1.467

<i>Samples</i>	$(\overline{M}_n)$ (g/mol)	$(\overline{M}_w)$ (g/mol)	$(\overline{M}_z)$ (g/mol)	<i>D</i>
Ένωση 1a (30°C)	41980	72412	114794	1.724
Ένωση 2 (30°C)	28819	47724	74030	1.655
Ένωση 1c (40°C)	21862	34040	49224	1.557

Οι ενώσεις οι οποίες μελετήθηκαν σε τουλάχιστον τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (**1a** και **2**) ως προς τον φωτοπολυμερισμό του MMA μας δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης φωτοπολυμερισμού, μέσω διαγραμμάτων Arrhenius.

Τα διαγράμματα Arrhenius απαιτούν την γνώση της ταχύτητας πολυμερισμού σε κάθε διαφορετική θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε, η οποία και έγινε γνωστή μέσω των διαγραμμάτων μετατροπής προηγούμενως. Τα Arrhenius plots λοιπόν χρησιμοποιούνται για την ανάλυση της επίδρασης που έχει η θερμοκρασία στις ταχύτητες διαφόρων αντιδράσεων. Για μια αντίδραση 1^{ης} τάξης π.χ., το διάγραμμα Arrhenius είναι μια ευθεία γραμμή, από την κλίση της οποίας μπορεί να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Θα πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι αρκετά επισφαλές μια και υπάρχουν μόνο τα δεδομένα από τρεις θερμοκρασίες. Ουσιαστικά η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βρίσκεται κάπως μεγαλύτερη (8.2 kcal/mol ή 34.4 kJ/mol) από άλλες μετρήσεις οι οποίες χρησιμοποιούν παλμικό λέιζερ και προσδιόρισαν τιμές γύρω στα 24.2 kJ/mol⁹⁸, 22.4 kJ/mol⁹⁹ και 23.9 kJ/mol¹⁰⁰ αντίστοιχα.

Η εξίσωση Arrhenius είναι η εξής : $k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$



Εικόνα 104. Διάγραμμα Arrhenius για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) της διαδικασίας του ριζικού πολυμερισμού του MMA για την ένωση **2**.

5. Συμπεράσματα

Σε όλες τις περιπτώσεις των φωτοεκκινητών που συντέθηκαν, ο πολυμερισμός του MMA στέφθηκε με επιτυχία εκτός από την ένωση **3** η οποία οδήγησε σε πολύ μικρό ποσοστό πολυμερισμού του MMA σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις οπτικές ιδιότητες της συγκεκριμένης ένωσης καθώς απορροφά κάτω από τα 300 nm ($\lambda < 300\text{nm}$) με την απορρόφηση του μονομερούς να βρίσκεται πάνω από τα 300 nm δρώντας έτσι ως UV-Vis φίλτρο.

Όλες οι ενώσεις εκτός της **3** φαίνεται να δρουν αποτελεσματικά ως φωτοεκκινητές τύπου *I* και να γίνονται ακόμα δραστικότεροι με αύξηση της θερμοκρασίας οδηγώντας σε μεγαλύτερη μετατροπή.

Οι τριπλές καταστάσεις όλων των ενώσεων εντοπίζονται στο χρωμοφόρο της νιτροβενζυλικής ομάδας. Οι ενέργειες των τριπλών αυτών καταστάσεων για όλες τις ενώσεις είναι ικανές να διασπάσουν τον θειοαιθερικό δεσμό ξεπερνώντας κατά πολύ τις ενέργειες διάσπασης του δεσμού σε κάθε περίπτωση. Επίσης, οι τριπλές

καταστάσεις των θειοαιθερικών ενώσεων που συντέθηκαν φαίνεται να έχουν αντιδεσμικό χαρακτήρα.

Ένας στόχος των μελλοντικών ερευνών θα μπορούσε να είναι η αλλαγή της θέσης της νιτρο-ομάδας στον αρωματικό δακτύλιο του χρωμοφόρου ώστε να μελετηθεί η επίδραση της, η αλλαγή των συνθηκών της πολυμερικής διαδικασίας για την πλήρη αξιοποίηση των ενώσεων αυτών, καθώς και η μελέτη των συγκεκριμένων ενώσεων ως *φωτοεκκινητές τύπου II*.

Βιβλιογραφία

1. W. Schnabel: **"Polymers and Light: Fundamental and Technical Applications"**, 2007 Wiley-VCH.
2. Α. Ι. Μαρούλης: **"Οργανική Φωτοχημεία"**, Θεσσαλονίκη 1990-91.
3. V. Ramamurthy, Kirk S. Schanze: **"Organic and Inorganic Photochemistry"**, 1988 by Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved
4. Dwaine O. Cowan and Ronald L. Drisko: **"Elements of Organic Photochemistry"**, 1976 Plenum Press, New York and London.
5. P. Klan and J. Wirz: **"Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice"**, Wiley 2009.
6. D. C. Neckers, G. V. Bunau, W. S. Jenks: **"Advances in Photochemistry"**, Volume 27, 2002 by John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
7. Martin Klessinger, Josef Michl: **"Excited States and Photochemistry of Organic Molecules"**, 1995 VCH Publishers, Inc.
8. G. Odian: **"Principles of Polymerization"**, Fourth Edition, Wiley 2004.
9. Κ. Παναγιώτου: **"Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών"**, Θεσσαλονίκη 2000.
10. Backsai R., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 1977 (1976).
11. Fried JR Polymer **"Science and Technology"**, 1995, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR.
12. Peter Daniel Ganahl: **"Structured Illumination as a processing method for controlling photopolymerized coating characteristics"**, University of Iowa 2007.
13. J. P. Fouassier, J. F. Rabek: **"Radiation Curing in Polymer Science and Technology"**, Chapter 1, Elsevier Science Publishers LTD 1993.
14. (a) Berger K. C., P. C. Deb, and G. Meyerhoff, *Macromolecules*, 10, 1075 (1977), (b) David G., J-J. Robin, and B. Boutevin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 39, 2740 (2001), (c) G. C. Eastmond: **"The Kinetics of Free Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Homogenous Solutions"**, Chap. 1 in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 14A, C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, eds., American Elsevier, New York, 1976a (d) G. C. Eastmond: **"Kinetic Data for Homogenous Free Radical Polymerizations of Various Monomers"**, Chap. 3 in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 14A, C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, eds., American Elsevier, New York, 1976b.
15. Eaw Andrzejewska: **"Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers"**, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605-665.
16. Pappas SP: **"UV Curing: Science & Technology"** Vol. Two. 1985, Norwalk, CT: Technology Marketing Corporation.
17. (a) A. Wajiwara, Y. Konishi, Y. Morishima, W. Schnabel, K. Kuwata, M. Kamachi, *Macromolecules* 26 (1993) 1656, (b) T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, *Polymer* 26 (1985) 141.

18. (a) R. West, A. R. Wolff, D. J. Peterson, *Radiat. Curing* 13 (1986) 35, (b) C. Peeinado, A. Alonso, F. Catalina, W. Schnabel, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1156.
19. (a) D. Billy, C. Kutal: **"Inorganic and Organometallic Photoinitiators"**, Chapter 2 in [18], (b) A. F. Cunningham, V. Desorby: **"Metal-Based Photoinitiators"**, Chapter 6 of Vol II in [10].
20. (a) G. Oster, N. L. Yang: **"Photopolymerization of Vinyl Monomers"**, *Chem. Rev.* 68 (1968) 125, (b) H. J. Timpe, S. Jokusch, K. Korner: **"Dye-Sensitized Photopolymerization"**, Chapter 13 in Vol II in [10].
21. (a) Pappas S. P.: **"Photopolymerization"** pp. 186-212 in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., Wiley-Interscience, New York, 1988. (b) Terrones G. and A. J. Pearlstein, *Macromolecules*, 34, 3195, 8894 (2001). (c) Calvert J. G. and J. N. Pitts, *Photochemistry*, pp. 640-641, Wiley, New York, 1967.
22. Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου: **"Χημεία Πολυμερών"**, Εκδόσεις Ζήτη 2006.
23. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις Μαθήματος: **"Πολυμερικά Υλικά"**, 2002 Ιωάννινα.
24. Barron A. R.: **"Physical Methods in Chemistry and Nano Science"**, Rice University, 2012, 149.
25. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις Μαθήματος: **"Εργαστήριο Υλικών V-Πολυμερικά Υλικά"**, 2012, Ιωάννινα.
26. E. Andrzejewska, D. Zych-Tomkowiak, M. Andrzejewski, Gordon L. Hug and B. Marciniak: **"Heteroatomic Thiols as Co-initiators for Type II Photoinitiating Systems Based on Camphorquinone and spropylthioxanthone"**, *Macromolecules* 2006, 39, 3777-3785.
27. (a) J. Lalevée, X. Allonas, F. Morlet-Savary, and J. P. Fouassier: **"Respective Contributions of Polar vs Enthalpy Effects in the Addition/Fragmentation of Mercaptobenzoxazole-Derived Thiyl Radicals and Analogues to Double Bonds"**, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 11605-11612, (b) J. Lalevée, X. Allonas and J. P. Fouassier: **"Reactivity of Carbon-Centered Radicals toward Acrylate Double Bonds: Relative Contribution of Polar vs Enthalpy Effects"**, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 4326-4334.
28. J Lalevée, F. M. S., E. R. Mohamad, X. Allonas and J. P. Fouassier: **"Thiyl Radical Generation in Thiol or Disulfide Containing Photosensitive Systems"**, *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, 311-319.
29. Maskudul M. Alam, H. Komani, A. Watanabe and O. Ito: **"Laser flash photolysis of bis(1,3-benzoxazol-2-yl) disulfide and bis(1,3-benzothiazol-2-yl) disulfide; reactivities of benzoxazole-2-ylsulfanyl and benzothiazole-2-ylsulfanyl radicals"**, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*.
30. Shawkat M. Aly, Charles E. Carraher, Jr., and Pierre D. Harvey: **"Introduction to Photophysics and Photochemistry"**.

31. ***"Photochemistry – The Basic Laws of Photochemistry, Photochemistry Induced by Visible and Ultraviolet Light, Reaction Pathways, Dissociation – Ionization, Isomerization"***.
32. Brian Wadley: ***"Principles and Applications of Photochemistry"***, Manchester Metropolitan University, Manchester, UK.
33. Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, Alberto Juris: ***"Photochemistry and Photophysics, Concepts, Research, Applications"***.
34. Jean Pierre Fouassier and Jacques Lalevée: ***"Photoinitiators for Polymer Synthesis; Scope, Reactivity and Efficiency"***.
35. John McMurry: ***"Οργανική Χημεία Τόμος II"*** Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **2004**.
36. Duncan J. Wardrop, Chad L. Landrie: ***"Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis"***, **2003**.
37. Joung Hee Lee, Sang Hyun Park, and Hyosun Lee: ***"S-Acyl and N-Acyl Derivatives of Benzothiazole-2-thiol: An Example of Acyl Group Rearrangement"***, Bull. Korean Chem. Soc. 2007, Vol. 28, No. 7, 1211.
38. Anaí Duarte, Wilson Cunico, Claudio M. P. Pereira, Alex F. C. Flores, Rogério A. Freitag, Geonir M. Siqueira: ***"Ultrasound promoted synthesis of thioesters from 2-mercaptobenzoxa(thia)zoles"***, Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 281-283.
39. Zygmunt Kazimierzuk, Jacqueline A. Upcroft, Peter Upcroft, Agata Córská, Bohdan Starosciak, Agnieszka Laudy: ***"Synthesis, antiprotozoal and antibacterial activity of nitro- and halogeno- substituted benzimidazole derivatives"***, Acta Biochim Pol. **2002**; 49(1):185-95.
40. Luís Miguel Teodoro Frija, Amin Ismael and Maria Lurdes Santos Cristiano: ***"Photochemical Transformations of Tetrazole Derivatives: Applications in Organic Synthesis"***, Molecules **2010**, 15, 3757-3774.
41. W.L.F. Armarego and C.L.L. Chain: ***"Purification of Laboratory Chemicals"***, Elsevier **2003**.
42. Perkampus H. H, Sandeman I., Timmons C. J. DMS UV ATLAS of Organic Compounds, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr, Butterworths, London Vol. III, **1967**.
43. 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.
44. Ellis B., Griffiths P. J. F.: ***"The ultra-violet spectra of some heterocyclic thioamides and hydrogen bonding"***, Spectrochim. Acta. **1966**, 22, 2005-2032.
45. 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.
46. 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.

47. Verónica Levya, Inés Corral, Thomas Schmierer, Peter Gilch and Leticia González: **"A comparative analysis of the UV/Vis absorption spectra of nitrobenzaldehydes"**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 4269-4278.
48. Cees Ronda: **"Luminescence: From Theory to Applications"**, Wiley-VCH, **2007**.
49. Bernard Valeur and Mário Nuno Berberan-Santos: **"Molecular Fluorescence: Principles and Applications"**, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
50. Warren J. Hehre: **"A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations"**, Wavefunction, Inc., **2003**.
51. Yan Zhao, Donald G. Truhlar: **"Applications and validations of the Minnesota density functionals"**, *Chemical Physics Letters* 502 (2011), 1-13.
52. Marco Montalti, Alberto Credi, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi with introductory sections by Josef Michl and Vincenzo Balzani: **"Handbook of Photochemistry"**, Third Edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, **2006**.
53. <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/geom/scan.html>
54. Volkan Findik, Isa Degirmenci, Şaron Çatak, Viktorya Aviyente: **"Theoretical investigation of thiol-ene click reactions: A DFT perspective"**, *European Polymer Journal* 110 (2019) 211-220.
55. Isa Degirmenci, and Michelle L. Coote: **"Comparison of Thiyl, Alkoxy, and Alkyl Radical Addition to Double Bonds: The unusual Contrasting Behavior of Sulfur and Oxygen Radical Chemistry"**, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1750-1755.
56. T. Posner, Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* 38 (1905) 646-657.
57. J. M. Tedder: **"Which factors determine the reactivity and regioselectivity of free radical substitution and addition reactions?"**, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 21 (1982) 401-410.
58. J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier: **"Addition of carbon-centered radicals to double bonds: influence of the alkene structure"**, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 814-819.
59. D. Moscatelli, M. Dossi, C. Cavallotti, G. Storti: **"Density functional theory study of addition reactions of carbon-centered radicals to alkenes"**, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 52-62.
60. I. Degirmenci, M. L. Coote: **"Effect of substituents on the stability of sulfur-centered radicals"**, *J. Phys. Chem. A* 120 (2016) 7398-7403.
61. K. Griesbaum: **"Problems and possibilities of the free-radical addition of thiols to unsaturated compounds"**, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 273-287.
62. C. Sivertz: **"Studies of the photoinitiated addition of mercaptans to olefins. IV. General comments on the kinetics of mercaptan addition reactions to olefins including cis-trans"**, *Forms, J. Phys. Chem.* 63 (1959) 587-588.
63. Lalevée J., Allonas X., Fouassier J. P.: **"Search for High Reactivity and Low Selectivity of Radicals toward Double Bonds: The Case of a Tetrazole-Derived Thiyl Radical"**, *J. Org. Chem.* **2006**, 110, 11605-11612.

64. Ito O., Matsuda M.: **"New Dual Parameters For Radical Reactivities of Vinyl Monomers"**, Prog. Polym. Sci. **1992**, 17, 827-874.
65. Henry D. J., Sullivan M. B., Radom L.: **"G3-RAD and G3X-RAD: Modified Gaussian-3 (G3) and Gaussian-3X (G3X) Procedures for Radical Thermochemistry"** J. Chem. Phys. **2003**, 118, 4849-4860.
66. Coote M. L., Lin C. Y., Beckwith A. L. J., Zavitsas A. A.: **"A Comparison of Methods for Measuring Relative Radical Stability of Carbon-Centered Radicals"**, Phys. Chem. Chem. Phys. **2010**, 12, 9597-9610.
67. Henry D. J., Coote M. L., Gómez-Balderas R., Radom L.: **"Comparison of the Kinetics and Thermodynamics for Methyl Radical Addition to CC, CO, and CS Double Bonds"**, J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 1732-1740.
68. Fischer H., Radom L.: **"Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes – An Experimental and Theoretical Perspective"**, Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 1340-1371.
69. Lalevée J., Allonas X., Fouassier J. P.: **"Reactivity of Carbon-Centered Radicals toward Acrylate Double Bonds: Relative Contribution of Polar vs Enthalpy Effects"**, J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 4326-4334.
70. Pross A.: **"A General Approach to Organic Reactivity: The Configuration Mixing Model"**, Adv. Phys. Org. Chem. **1985**, 21, 99-196.
71. Shaik S. S.: **"The Collage of S_N2 Reactivity Patterns. A State Correlation Diagram Model"**, Prog. Phys. Org. Chem. **1985**, 15, 197-337.
72. Pross A.: **"Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity"**, John Wiley & Sons: New York, **1995**.
73. H. S. Mahal, T. Mukherjee and J.P. Mittal: **"Pulse Radiolysis of 2-mercaptobenzothiazol. A Corrosion inhibitor"**, Res. Chem. Intermed, Vol. 23, No 8, pp. 715-733 (**1997**).
74. Dietliker, K. Rabek: **"A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today"**, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London **1993**.
75. Rodney F. C. Claridge and H. Fischer: **"Self-Termination and Electronic Spectra of Substituted Benzyl Radicals in Solution"**, J. Phys. Chem. **1983**, 87, 1960-1967.
76. H. Hippler, C. Reihs and J. Thoe: **"Sock tube UV absorption study of the benzyl radicals"**, The Combustion Institute, **1990**, pp. 37-43.
77. J. P. Jayachandran and M. L. Wang: **"Synthesis and Spectral Characterization of 2-Mercaptobenzimidazole Derivatives Using a new Active Phase Transfer Reagent Under PTC Conditions"**, SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 29(23), 4087-4099 (**1999**).
78. V. Klimesova, J. Kocia, M. Pour, J. Stachel, K. Waisser, J. Kaustov: **"Synthesis and preliminary evaluation of benzimidazole derivatives as antimicrobial agents"**, Eur. J. Med. Chem. 37 (**2002**) 409-418.
79. James B. Foreman, AEleen Frisch: **"Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods"**, Third Edition, Gaussian, Inc., Wallingford, CT USA, **2015**.

80. Munmaya Mishra, Yusuf Yagci: **"Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology"**, Second Edition, 2009 by Taylor & Francis Group. LLC.
81. Noura AlHokbany, Ibrahim AlJammaz: **"Spectroscopic investigation and density functional theory calculations of mercaptobenzothiazole and mercaptobenzimidazole ligands and their rhenium complexes"**, Open Journal of Inorganic Chemistry, **2011**, 1, 23-32.
82. Wei Qin, Junlian Wang, Shengming Xu, Qiang Xie, Zhenghe Xu: **"Selectivity of 2-mercaptobenzimidazole derivatives on metal ions studied by UV-vis spectrometry and DFT calculations"**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 490, **2016**, 318-325.
83. Y. Yoshikawa, A. Watanabe, O. Ito: **"Laser photolysis study of naphthalene disulfides and naphthalene thiols; reactivities of naphthalenethio radicals"**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 89, 3, **1995**, 209-214.
84. M. Meissner and H. W. Thompson: **"The photolysis of mercaptans"**, Trans. Faraday Soc., **1938**, 34, 1238-1239.
85. Michael Cocivera and Anthony M. Trozzolo: **"Photolysis of benzaldehyde in solution studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy"**, J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 6, 1772-1774.
86. G. S. Sadana, A. B. Ghogare: **"Mechanistic studies on photolytic degradation of nifedipine by use of ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy"**, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 70, 1-2, **1991**, 195-199.
87. Gabriel da Silva, M. Rafiq Hamdan, and Joseph W. Bozzelli: **"Oxidation of the Benzyl Radical: Mechanism, Thermochemistry, and Kinetics for the Reactions of Benzyl Hydroperoxide"**, J. Chem. Theory Comput. **2009**, 5, 3185-3194.
88. Lu Xu, Kristian H. Moller, John D. Crounse, Henrik G. Kjaergaard, and Paul O. Wennberg: **"New Insights into the Radical Chemistry and Product Distribution in the OH-Initiated Oxidation of Benzene"**, Environ. Sci. Technol. **2020**, 54, 21, 13467-13477.
89. P. J. Hore, J. Marko, G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, A. Lablache-Combier, J. Kemmink, and R. Kaptein: **"Flash Photolysis NMR"**, Primary Photo-Processes in Biology and Medicine, pp. 111-130.
90. Αλεξίου Α.: **"Ετεροαρωματικά Παράγωγα Θειοεστέρων και Θειοαιθέρων ως Συστήματα Φωτοεκκινητών Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του MMA"**, M. Sc. Thesis University of Ioannina, **2012**.
91. Ασβός Ξ.: **"Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών ενώσεων αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου ΙΙ"**, Thesis University of Ioannina, **2015**.
92. Λάμπογλου Ν.: **"Μελέτη της φωτοδιάσπασης οργανοπυριτικών παραγώγων του ναφθαλενικού χρωμοφόρου"**, M. Sc. Thesis University of Ioannina, **2012**.
93. Yong Zhang, Fu Zhan, Wenfang Shi: **"Photopolymerization behavior and properties of highly branched poly(thioether-urethane) acrylates used for UV-curing coatings"**, Progress in Organic Coatings, Vol. 71, 4, **2011**, 399-405.

94. Xavier Allonas, Jacques Lalevée, Céline Dietlin, Mohamad El Roz, Jean-Pierre Fouassier: **"New initiating systems for radical photopolymerization"**.
95. J.P. Fouassier: **"Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring"**, Hanser Publishers Munich, 1995.
96. J.P. Fouassier: **"Photochemistry and UV curing: new trends"**, Ed., Research Signpost, Trivandrum, 2006.
97. Wayne D. Cook: **"Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization"**, Polymer, 1992, Vol. 33, No. 10.
98. N. Garcia, P. Tiemblo and J. Guzman: **"Nominal vs Real Reaction Temperature in PLP Experiments. A Likely Explanation of the Observed Variation in the Propagation Rate Coefficients with Pulse Repetition Rate"**, Macromolecules, 2007, 40, 4802-4808.
99. S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, A. M. van Herk: **"Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization"**, Macromolecules, 2. **"Propagation rate coefficients for methyl methacrylate"**, Chem. Phys. 1997, 198, 1545-1560.
100. U. Bergert, S. Beuermann, M. Buback, C. H. Kurz, G. T. Russell, C. Schmaltz: **"Effect of photoinitiator on the molar mass distribution obtained from a pulsed laser polymerization"**, Macromol. Rapid. Comm., 1995, 16, 425-434.