



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Σύνθεση Θεριοιθέρων που φέρουν το Χρωμοφόρο της Ξανθόνης και η
Χρήση τους ως Φωτοεκκινητές Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του MMA:
Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη

Κωνσταντίνος Βαρδάκας
Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
Δρ. Μιχαήλ Γ. Σίσκος
Τηλ.: 2651008394
E-mail: msiskos@uoi.gr

Ιωάννινα 14-10-2024

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

για την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (ΜΔΕ) με τίτλο «*Σύνθεση Θεριοαιθέρων που φέρουν το Χρωμοφόρο της Ξανθόνης και η χρήση τους ως Φωτοεκκινητές Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του MMA: Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη*» στον κ. Κωνσταντίνο Βαρδάκια από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή η οποία ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ με αριθ. 1126/06.09.2024 για τη κρίση του ΜΔΕ του κ. Κωνσταντίνου Βαρδάκια, αποφοίτου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συνήλθε την Δευτέρα 14 Οκτωβρίου 2024 και ώρα 14:00 και παρακολούθησε τη δημόσια υποστήριξη του Μ.Δ.Ε

Η Εξεταστική Επιτροπή έκρινε ότι η εργασία είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης. Κατόπιν αυτού, αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει να απονεμηθεί από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων ο τίτλος του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στον κ. Κωνσταντίνο Βαρδάκια με το βαθμό « *άριστα έξι (6)* ».

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Ο Επιβλέπων Καθηγητής

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Μιχαήλ Σίσκος
Καθηγητής

Λάζαρος Χατζηαράπογλου
Καθηγητής

Βασίλειος Μελισσάς
Αν. Καθηγητής

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο ερευνητικό εργαστήριο Φωτοχημείας, υπό την πολύτιμη επίβλεψη του Καθηγητή κ. Μιχαήλ Σίσκου. Θα ήθελα από καρδιάς να τον ευχαριστήσω για την άψογη συνεργασία μας, η οποία συνέβαλε δραστικά στην επιστημονική μου εξέλιξη και έθεσε τις βάσεις για την ανάπτυξη ολιστικής προσέγγισης των ερευνητικών προβλημάτων. Οι συμβουλές και η καθοδήγηση του κ. Σίσκου, εκτός από εξαιρετικά χρήσιμες ήταν και πάντα διαθέσιμες, συνοδευόμενες από καλή διάθεση και όρεξη για το ερευνητικό αντικείμενο.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κ. Λάζαρο Χατζηαράπογλου και κ. Βασίλειο Μελισσά, τόσο για την αποδοχή αξιολόγησης της Διπλωματικής μου εργασίας, όσο και για τις χρήσιμες συμβουλές τους κατά την ολοκλήρωση αυτής.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. Γεροθανάση Ιωάννη για την εποικοδομητική συνεργασία μας, στα πλαίσια της οποίας απέκτησα γνώσεις και ήρθα σε επαφή με καταρτισμένους συνεργάτες. Ένας εξ' αυτών ήταν και ο μεταδιδακτορικός ερευνητής Θεμιστοκλής Βενιανάκης, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά, τόσο για τη συνδρομή του στην εξοικείωσή μου με τον εργαστηριακό εξοπλισμό, όσο και για τις πολύτιμες συζητήσεις μας.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους συνεργάτες, μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του τμήματος Χημείας, που δε μου αρνήθηκαν τη βοήθειά τους όποτε την είχα ανάγκη. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο και φίλο μου Γιώργο Ζαγναφέρη, με τον οποίο μοιραστήκαμε τον εργαστηριακό χώρο κατά το μεγαλύτερο μέρος της μεταπτυχιακής έρευνας, για τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας και την εξασφάλιση του πλέον ευχάριστου και δημιουργικού κλίματος.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω από τις ευχαριστίες μου την οικογένειά μου, για την αμέριστη ηθική υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που έδειξαν στην προσπάθειά μου, καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ιδιαίτερα στον αδερφό μου Γιώργο, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ που αποτελεί για μένα παράδειγμα και με συμβουλεύει σε όλα μου τα βήματα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την Ελεάνα, που ήταν δίπλα μου σε κάθε δυσκολία, δίνοντας μου δύναμη και μία ψύχραιμη ματιά για να συνεχίσω. Την ευχαριστώ λοιπόν απεριόριστα, για την υπομονή της και κυρίως για την έμπρακτη συμβολή της στη συγγραφή και ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής διατριβής.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	2
1. Εισαγωγή	3
1.1 Ορισμός της Φωτοχημείας	3
1.2 Ο ρόλος της Φωτοχημείας στην ύπαρξη της ζωής	3
1.3 Ιστορική αναδρομή	5
1.4 Σύγχρονες εφαρμογές της Φωτοχημείας	7
2. Φυσικές και χημικές διεργασίες Φωτοχημείας	9
2.1 Κβαντική Θεωρία	9
2.2 Φύση φωτός	11
2.3 Απορρόφηση του φωτός και βασικοί Νόμοι Φωτοχημείας	13
2.4 Χρωμοφόρα	16
2.5 Ενεργειακά επίπεδα	17
2.6 Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και Κανόνες Επιλογής	19
2.7 Διεργασίες αποδιέγερσης	23
2.8 Διαγράμματα Jablonski	29
2.9 Διαγράμματα Δυναμικής Ενέργειας	30
2.10 Φωτοχημικές πορείες	35
2.11 Φωτοχημεία καρβονυλικών ομάδων	40
3. Υπολογιστική Χημεία	42
3.1 Εισαγωγή	42
3.2 Εξίσωση Schrödinger και προσέγγιση Bohr-Oppenheimer	44
3.3 Υπολογισμοί Ab Initio και ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί	45
3.4 Θεωρία Hartree-Fock	46
3.5 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)....	47
3.6 Θεώρημα Hohenberg - Kohn	47

3.7 Θεωρία Kohn - Sham.....	49
3.8 Συνάρτηση ενέργειας Ανταλλαγής - Συσχέτισης $E_{xc}[\rho]$	51
3.9 Σύνολα Βάσης.....	54
3.10 Τροχιακά τύπου Slater	55
3.11 Τροχιακά τύπου Gauss.....	56
3.12 Σύνολα Βάσης Διαχωρισμένης Στοιβάδας Σθένους	57
3.13 Συναρτήσεις πόλωσης.....	58
4. Φωτοπολυμερισμός.....	60
4.1 Εισαγωγή	60
4.2 Ιδιότητες και τύποι Φωτοεκκινητών	60
4.3 Στάδια Ριζικού Πολυμερισμού και Κινητική	62
4.4 Απόδοση Εκκινητή.....	68
4.5 Ξανθόνη	70
Σκοπός της διπλωματικής διατριβής.....	76
5. Πειραματικό μέρος.....	78
5.1 Συσκευές και όργανα	78
5.2 Συνθετική πορεία	79
5.3 Λήψη Φασμάτων UV	88
5.4 Λήψη Φασμάτων NMR.....	88
5.5 Καθαρισμός και Απομόνωση μονομερούς (MMA)	89
5.6 Πορεία Πολυμερισμού.....	90
6. Αποτελέσματα Θεωρητικών Υπολογισμών	91
6.1 Διαμορφώσεις και ενέργειες	91
6.2 Σύγκριση Απλών και Τριπλών Διαμορφώσεων	112
6.3 Μοριακά Τροχιακά Τριπλής Κατάστασης των Ενώσεων.....	136
6.4 Μοριακά Τροχιακά Απλής Κατάστασης των Ενώσεων.....	142
6.5 Χαρακτήρας Διεγερμένων Καταστάσεων	151

6.6 Διαγράμματα Janblonski.....	158
6.7 Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Energy, BDE)	161
6.8 Θεωρητική Μελέτη Διάσπασης Του Θειοαιθερικού Δεσμού.....	166
6.9 Θεωρητική Μελέτη Προσθήκης Ριζών στο Μονομερές MMA.....	169
7.0 Χαρακτηρισμός Ενώσεων.....	173
7.1 Φάσματα ^1H -NMR.....	173
7.2 Φάσματα ^{13}C -NMR.....	187
7.3 Φάσματα IR	192
7.4 Φάσματα UV.....	196
7.5 Κρυσταλλογραφία.....	200
8. Μελέτη της Φωτοδιάσπασης μέσω φασματοσκοπίας UV	206
8.1 Bzth-SCH ₂ -Xn	211
8.2 Bzox-SCH ₂ -Xn	228
8.3 Np-SCH ₂ -Xn.....	238
9. Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας NMR	249
9.1 Bzth-SCH ₂ -Xn	250
9.2 Bzox-SCH ₂ -Xn	254
9.3 Np-SCH ₂ -Xn.....	257
10. Πολυμερισμοί.....	262
11. Συμπεράσματα	271
Παράρτημα.....	274
Αναφορές	341

Περίληψη

Η μεγάλη αξία της φωτοχημείας στην ύπαρξη και διατήρηση της ζωής οδήγησε στην ολοένα και αυξανόμενη εφαρμογή της για την επίλυση καίριων προβλημάτων και την κάλυψη των αναγκών του σύγχρονου ανθρώπου. Τέτοιου είδους εφαρμογή αποτελούν και οι φωτοεκκινητές, δηλαδή ενώσεις ικανές, μετά από απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, να εκκινήσουν μια διαδικασία πολυμερισμού, μέσω μίας σειράς ριζικών αντιδράσεων. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση τέτοιων ενώσεων. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν οι φωτοεκκινητές 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθιο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης, 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθιο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης και 2-((ναφθαλεν-2-υλθιο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη, οι οποίοι διαθέτουν έναν ευαίσθητο θειοαιθερικό δεσμό και ως κοινό χρωμοφόρο τη ξανθόνη. Για το σκοπό αυτό, προηγήθηκε η σύνθεση της 2-βρωμομεθυλοξανθόνης, η οποία στη συνέχεια, μέσω μίας πυρηνόφιλης προσβολής, αντέδρασε με τρεις διαφορετικές μερκαπτάνες, ώστε να συντεθούν τελικά οι παραπάνω φωτοεκκινητές. Για τις νέες αυτές ενώσεις, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών τους, και με την βοήθεια υπολογιστικών εργαλείων επιτεύχθηκε η ταυτοποίησή τους. Τέτοιο εργαλείο αποτέλεσαν κατά βάση οι DFT υπολογισμοί, μεταξύ των οποίων τα συναρτησιακά M06-2X και B3LYP με το σύνολο βάσης 6-31G, μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian 09W. Τα υπολογιστικά αυτά εργαλεία χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό τη δημιουργία του φωτοφυσικού και φωτοχημικού προφίλ των φωτοεκκινητών, απ' όπου εξήχθησαν συμπεράσματα για την φωτοεκκινητική ικανότητά τους. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι το σύνολο των παραπάνω θεωρητικών αποτελεσμάτων στηρίχτηκε σε υπολογισμούς των διαμορφώσεων στην αέρια φάση. Ταυτόχρονα, μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση των ενώσεων, σε τρεις διαλύτες, μέσω φασματοσκοπίας UV, και ενός επιπλέον διαλύτη, με χρήση φασματοσκοπίας NMR. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί πρότυπου διαλύματος μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (Methyl Methacrylate, MMA), απ' όπου και διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότητα των παραπάνω ενώσεων ως φωτοεκκινητές.

Abstract

The great value of photochemistry in the existence and maintenance of life has led to its ever-increasing number of applications in solving basic problems and providing the needs of modern human. Among these applications are photoinitiators, compounds that are capable of initiating a polymerization process through a series of radical reactions, after absorption of UV radiation. In the context of this thesis, the synthesis of such compounds was carried out. In particular, there were synthesized the photoinitiators 2-((Benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-9H-xanthene-9-one, 2-((Benzo[d]oxazol-2-ylthio)methyl)-9H-xanthene-9-one and 2-((naphthalen-2-ylthio)methyl)-9H-xanthene-9-one that contain a labile thioether bond and xanthone as chromophore in common. For this purpose, the synthesis of 2-bromomethylxanthone preceded a nucleophilic substitution, that took place among 2-bromomethylxanthone and three different mercaptans, to finally synthesize the photoinitiators mentioned above. The spectroscopic characteristics of these new compounds were then determined, and their identification was achieved with the help of computational tools. Primarily, DFT calculations were used, including M06-2X and B3LYP functionals with the basis set 6-31G that were predominantly used, through the Gaussian 09W computational program. These computational tools were used to generate the photophysical and photochemical profiles of the photoinitiators, from which, conclusions about their photoinitiation capability were drawn. It should be mentioned that all the above theoretical results were based on calculations of the gas phase configurations. At the same time, the photodissociation of the compounds was studied, in three solvents, by means of UV spectroscopy, and in an additional solvent, using NMR spectroscopy. Finally, polymerizations of a standard solution of Methyl Methacrylate (MMA) monomer were carried out, leading to the establishment of the effectiveness of the above compounds as photoinitiators.

1. Εισαγωγή

1.1 Ορισμός της Φωτοχημείας

Ως φωτοχημεία ορίζεται ο κλάδος της χημείας, ο οποίος αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ύλης και των φωτονίων της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και τις επακόλουθες φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, λόγω της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει από την απορρόφηση των φωτονίων (Wardle, 2009). Είναι γεγονός, ότι οι φωτοχημικές αντιδράσεις συναντώνται ευρέως τόσο σε έμβια όσο και σε αβιοτικά οικοσυστήματα. Ως αποτέλεσμα, η κατανόηση και αξιοποίηση της φωτοχημείας αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη αξία για τη βελτίωση της ποιότητας ζωής των ανθρώπων και της προστασίας του περιβάλλοντος, μέσω μίας πληθώρας εφαρμογών, όπως για παράδειγμα στην ιατρική, την παραγωγή ενέργειας και την αναζήτηση "πράσινων" λύσεων σε πολλά από τα προβλήματα του σύγχρονου κόσμου. Ταυτόχρονα, πολυάριθμες βιομηχανικές και τεχνολογικές διεργασίες βασίζονται επίσης σε εφαρμογές της φωτοχημείας, με την ανάπτυξη πολλών σύγχρονων επιτευγμάτων να κατέστη δυνατή χάρη στην πρόοδο της φωτοχημικής έρευνας (Wardle, 2009, Balzani et al., 2014, Albini, 2015).

1.2 Ο ρόλος της Φωτοχημείας στην ύπαρξη της ζωής

Οι αντιδράσεις που προκαλούνται από την ηλιακή ακτινοβολία είναι σημαντικά παλαιότερες από την ίδια τη ζωή στη γη και ξεκίνησαν ταυτόχρονα με την καθίζηση της σκόνης, μετά τη φάση προσαύξησης μάζας της Γης. Η ατμόσφαιρα της πρώιμης Γης ήταν πολύ πιθανά απαλλαγμένη από οξυγόνο, ενώ μπορεί να περιείχε κυρίως ένα μείγμα υδρογονανθράκων και κυανανθράκων, όπως βρέθηκε στον Τιτάνα, το μεγαλύτερο από τους φυσικούς δορυφόρους του πλανήτη Κρόνου. Επιπλέον, αντί του οξυγόνου μπορεί να περιείχε μεγάλες ποσότητες νερού και διοξειδίου του άνθρακα, όπως βρέθηκε στον Άρη και την Αφροδίτη, τους γειτονικούς πλανήτες της Γης. Αυτή λοιπόν η ατμόσφαιρα, ήταν εκτεθειμένη στην ακτινοβολία ενός «νεαρού» Ήλιου, του

οποίου το φάσμα ήταν πιθανώς, αρκετά διαφορετικό από το σημερινό ηλιακό φάσμα, και η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας περίπου χίλιες φορές μεγαλύτερη. Μέσα λοιπόν στα πρώτα ένα δισεκατομμύριο χρόνια της ζωής των φυτικών οργανισμών, το οξυγόνο άρχισε να παράγεται, δημιουργώντας τελικά την ατμόσφαιρα που επικρατεί σήμερα. Ταυτόχρονα, η διασφάλιση της ύπαρξης οξυγόνου, έθεσε τα θεμέλια για φαινομενικά ανεξάντλητους ενεργειακούς πόρους και παρείχε τροφή για ανώτερες μορφές ζωής. Συγκεκριμένα, απλές φωτοχημικές αντιδράσεις που προκαλούνται από τις ακτίνες του Ήλιου, παρήγαγαν οργανικά μόρια από τα συστατικά της πρωτόγονης ατμόσφαιρας στη Γη, ενώ στη συνέχεια, μια εξελιγμένη σειρά φωτοχημικών και φωτοφυσικών διεργασιών, που πλέον αναφέρονται ως φωτοσύνθεση, επέτρεψαν σε απλά κύτταρα να γίνουν αυτότροφα. Παρείχαν έτσι, τις απαραίτητες ανάγκες για τη ζωή, ενώ ταυτόχρονα οδήγησαν στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας με τη μορφή ορυκτών καυσίμων και εξακολουθούν να προμηθεύουν πρακτικά το σύνολο των ζωντανών οργανισμών με τροφή. Ταυτόχρονα, η φωτόλυση του οξυγόνου στη στρατόσφαιρα δημιούργησε το προστατευτικό στρώμα του όζοντος, το οποίο θα προστάτευε την ανθρώπινη και ζωική ύπαρξη από το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο του ηλιακού φάσματος (Roth, 1989, Wardle, 2009).

Σημειώνεται ακόμη, ότι όταν το τριχωτό επίστρωμα των *homo sapiens* άρχισε να αποπίπτει, η ηλιακή ακτινοβολία άρχισε να διμερίζει τις μονάδες θυμίνης του ανθρώπινου DNA και να προκαλεί μεταλλάξεις, που οδήγησαν στην εμφάνιση καρκίνου του δέρματος, ενώ το ανθρώπινο σώμα, με τη σειρά του, ανέπτυξε μηχανισμούς προφύλαξης, όπως η βιοσύνθεση της μελανίνης, μαζί με άλλες διεργασίες επιδιόρθωσης της γενετικής πληροφορίας. Όλες αυτές οι φωτοαντιδράσεις, λάμβαναν χώρα για αιώνες χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση, πολλές μάλιστα, χωρίς καν να έχουν παρατηρηθεί. Το πώς λοιπόν συνέλαβαν για πρώτη φορά οι επιστήμονες την ιδέα ότι η αλληλεπίδραση της ύλης με το φως δεν θα μπορούσε μόνο να προκαλέσει φυσικά φαινόμενα, όπως σκιές, απορρόφηση, ανάκλαση ή διάθλαση, αλλά θα μπορούσε επίσης να αλλάξει τη χημική τους φύση, αποτελεί σπουδαίο κατόρθωμα για τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου και την προάσπιση του φυσικού περιβάλλοντος, μέχρι και σήμερα (Roth, 1989, Wardle, 2009). Από μία πιο ρομαντική σκοπιά, αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι ο κόσμος δεν θα ήταν χρωματισμένος εάν τα αντικείμενα που μας περιβάλλουν απορροφούσαν ή αντανακλούσαν πλήρως το ηλιακό φως, και οι άνθρωποι θα έχαναν έτσι την ευκαιρία να απολαύσουν φαινόμενα, όπως η λάμψη των

πυγολαμπίδων, χωρίς την ύπαρξη βιοφωταύγειας. Κάθε μία από αυτές τις φυσικές και χημικές διεργασίες λοιπόν, διεγείρει το επιστημονικό ενδιαφέρον σχετικά με τη μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοφυσικής. (Balzani et al., 2014)

1.3 Ιστορική αναδρομή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η παρατήρηση των χημικών επιδράσεων του φωτός είναι τόσο παλιά όσο και η ίδια η ανθρωπότητα και σημαδεύεται από σημαντικά ορόσημα στην κατανόηση και την εξερεύνηση των χημικών αντιδράσεων που προκαλούνται από το φως. Η αρχική σύλληψη της ιδέας ότι η αλληλεπίδραση της ύλης με το φως μπορεί να προκαλέσει, εκτός από φυσικά φαινόμενα, και αλλαγές στη χημική φύση αποτέλεσε τη βάση αρκετών ανακαλύψεων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν πολυάριθμες μεταβολές που προκαλούνται από το ηλιακό φως στη γενική εμφάνιση των υλικών ή στη λειτουργικότητά τους, ενώ από τις πρώτες φωτοαντιδράσεις που έγιναν αντιληπτές αποτέλεσαν οι αλλαγές στο χρώμα των βαφών. Πράγματι, έχει υποστηριχθεί ότι ο Μέγας Αλέξανδρος εκμεταλλεύτηκε ένα τέτοιο αποτέλεσμα για να συντονίσει την επίθεση των στρατευμάτων του, κάτι που αποδείχθηκε κρίσιμο για την έκβαση των μαχών του. Τα μακεδονικά στρατεύματα έφεραν υφάσματα γύρω από τους καρπούς τους, τα οποία ήταν εμποτισμένα με μία φωτοχρωμική βαφή και η αλλαγή χρώματος που προκαλείται από την έκθεση στο ηλιακό φως θα μπορούσε επομένως να σηματοδοτήσει την ώρα της επίθεσης (Roth, 1989, Durasevic et al., 2011).

Η προέλευσή της φωτοχημείας όμως, χρονολογείται στα τέλη του 18^{ου} αιώνα και συγκεκριμένα στην 1 Αυγούστου του 1774, με το πρωτοποριακό πείραμα να διεξάγεται από τον Άγγλο χημικό Joseph Priestley. Κατά το συγκεκριμένο πείραμα, ο Priestley χρησιμοποίησε ένα φακό δώδεκα ιντσών για να εστιάσει το ηλιακό φως σε ένα διάλυμα υδραργύρου σε κλειστό δοχείο, στο οποίο παρατήρησε τη μετατροπή του υδραργύρου σε ένα κόκκινο στερεό, με αύξηση του βάρους και ταυτόχρονη μείωση του όγκου του αέρα. Το πρωτοποριακό αυτό πείραμα, ερμηνεύτηκε ορθά από τον Lavoisier ως αντίδραση του υδραργύρου με το οξυγόνο, δηλαδή ως αντίδραση οξειδωσης (ACS, 2004, Roth, 1989). Σημαντική επίσης ήταν και η δημοσίευση του Claude Louis Berthollet για τη φωτοδιάσπαση του HCl το 1785 (Lemay, Oesper, 1946). Ο 18ος αιώνας έφερε περαιτέρω διαφώτιση, με μελέτες του Jean Senebier, (Senebier, 1782, Senebier 1799) κατά τις οποίες παρατήρησε ότι το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης

απαιτεί την κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα, βασιζόμενος σε προηγούμενες παρατηρήσεις του Charles Bonnet που διαπίστωσε την παραγωγή οξυγόνου από τα φύλλα των φυτών. Πριν ακόμα από αυτές τις δημοσιεύσεις του Senebier, ο Jan Ingenhousz (Ingenhousz, 1779), επίσης επηρεασμένος από το έργο του Bonnet, ανέδειξε την αναγκαιότητα της ηλιακής ακτινοβολίας για την παραγωγή οξυγόνου από τα φύλλα (Farmer, 2010). Πολύ καθοριστική ήταν επίσης η ανακάλυψη του Johann Wilhelm Ritter το 1801, ο οποίος με τα πειράματα που διεξήγαγε απέδειξε την ύπαρξη, όπως τότε τις αποκάλεσε, «χημικών ακτίνων», γνωστές πλέον ως υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή την ύπαρξη αόρατης ακτινοβολίας πέρα από τα όρια της «ιώδους» ακτινοβολίας (Frercks et al., 2009).

Η αυγή της φωτογραφίας εμφανίστηκε στις αρχές του 19ου αιώνα που σηματοδοτήθηκε από τις πρώτες φωτογραφίες των Tom Wedgwood και Humphry Davy σε ασημένιο χαρτί (Geoffrey, 1993). Το 1827 ακολούθησε η πρωτοποριακή συνεργασία μεταξύ Niepce και Daguer, ο δεύτερος εκ των οποίων είχε την ιδέα να απαθανατίσει τις εικόνες του «σκοτεινού θαλάμου» (Camera Obscura). Για το σκοπό αυτό, έβαλε μία φωσφορίζουσα σκόνη στο πίσω μέρος του σκοτεινού θαλάμου και η εικόνα που προβλήθηκε σε αυτή τη σκόνη παρέμεινε ορατή για μερικές ώρες, πριν σταδιακά εξαφανιστεί (Nicéphore Niépce's House Museum, 2023). Εκτός αυτών, η διατύπωση του νόμου από τους Grotthuss-Draper σχετικά με τη χημική επίδραση του απορροφημένου φωτός το 1817, εδραίωσε τα θεμέλια των φωτοχημικών αρχών, ανοίγοντας το δρόμο για τους επόμενους αιώνες (Albini, 2016). Εντούτοις, πατέρας της φωτοχημείας, θεωρείται ο Ιταλός χημικός Giacomo Ciamician, ο οποίος ήταν ο πρώτος που πραγματοποίησε μελέτες για την συμπεριφορά των οργανικών ουσιών όταν εκτίθενται σε φως. Στις 27 Σεπτεμβρίου 1912, ο Ιταλός φωτοχημικός και εννέα φορές υποψήφιος για βραβείο Νόμπελ δημοσίευσε ένα άρθρο στο περιοδικό Science (Ciamician, 1912), στο οποίο προέβλεπε ότι το ανθρώπινο γένος θα ήταν μια μέρα σε θέση να μετατρέψει απευθείας το ηλιακό φως σε ενέργεια, αποθηκευμένη σε μία μορφή καυσίμου ως εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα (Royal Society of Chemistry, 2012).

Έκτοτε, η φωτοχημεία έχει εξελιχθεί σε ένα ευρύ και διεπιστημονικό πεδίο που περιλαμβάνει τομείς όπως η οργανική σύνθεση, οι περιβαλλοντικές επιστήμες, η χημεία των υλικών και η βιοχημεία. Μέσω της απορρόφησης φωτονίων, τα μόρια υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταβάσεις, οδηγώντας σε πληθώρα φωτοφυσικών και

φωτοχημικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές, που κυμαίνονται από απλούς φωτοϊσομερισμούς έως πολύπλοκες φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, παίζουν καθοριστικό ρόλο σε φυσικά φαινόμενα, όπως η φωτοσύνθεση, αλλά και σε μία πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα η φωτοδυναμική θεραπεία και οι φωτοβολταϊκές συσκευές.

1.4 Σύγχρονες εφαρμογές της Φωτοχημείας

Τα πλεονεκτήματα που απορρέουν από την εφαρμογή της φωτοχημείας στην επίλυση καίριων προβλημάτων της σύγχρονης ζωής, έχουν οδηγήσει στη συστηματική χρήση φωτοχημικών αντιδράσεων σε μία πληθώρα τομέων. Έτσι, φωτοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυμερικών πλακών εκτύπωσης (Polymeric Printing Plates) και τυπωμένων κυκλωμάτων, για τη σκλήρυνση (curing) επιχρισμάτων και μελανιών εκτύπωσης με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και για την εργαστηριακή και εμπορική σύνθεση χημικών ενώσεων υψηλού κόστους. Επιπλέον, οι φωτοχημικές και φωτοφυσικές διεργασίες αποτελούν τη βάση σημαντικών εφαρμογών, όπως η προστασία των βαφών και των πλαστικών από τη βλαβερή επίδραση του ηλιακού φωτός, ενώ ταυτόχρονα στις ίδιες διεργασίες στηρίζεται και η προστασία του ανθρώπινου δέρματος με τη χρήση αντηλιακών. Άλλες ευρέως διαδεδομένες εφαρμογές, περιλαμβάνουν το σχεδιασμό φθορίζοντων ενώσεων για ποικίλες χρήσεις, όπως σε συστήματα ασφαλείας, υπερλευκαντικά, ανιχνευτές ρύπων, συσκευές απεικόνισης, βιολογικούς δείκτες, μοριακούς διακόπτες και λογικές πύλες. Ακόμη, περιλαμβάνουν τη δημιουργία φωτοχρωμικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε γυαλιά ηλίου, ενδύματα και ηλεκτρονικά αποθηκευτικά μέσα (π.χ. Compact Disks-CDs, Random Access Memory-RAM) που λειτουργούν με σύστημα οπτικής μνήμης.

Ταυτόχρονα, μία πολλά υποσχόμενη εφαρμογή της φωτοχημείας αφορά τον καθαρισμό λυμάτων, με τη χρήση φωτοκαταλυτών, δηλαδή ημιαγώγιμων υλικών, τα οποία υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας συμβάλουν μέσω μίας σειράς αντιδράσεων στη διάσπαση οργανικών ρύπων. Στη δράση των φωτοκαταλυτών στηρίζεται και η λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων για την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (Balzani et al., 2014). Τέλος, τεράστιο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση των φωτοχημικών αντιδράσεων στα πλαίσια ιατρικών και

διαγνωστικών πρακτικών. Τέτοιο παράδειγμα είναι η φωτοχημική απελευθέρωση φαρμάκου, αλλά και η ενεργοποίηση του στο επιθυμητό πεδίο δράσης, δεδομένου ότι η μετάδοση του φωτός μπορεί να είναι εκλεκτική ως προς το χρόνο και τον τόπο. Επιπρόσθετα, έχουν μελετηθεί και εφαρμοστεί μία πληθώρα θεραπειών, βασισμένες στη χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας-UVA, όπως για παράδειγμα η φωτοχημειοθεραπεία PUVA (Psoralen and ultraviolet A) που εφαρμόζεται για την αντιμετώπιση δερματικών παθήσεων, μεταξύ των οποίων η ψωρίαση, το έκζεμα και η λεύκη (Albini, 2016).

2. Φυσικές και χημικές διεργασίες Φωτοχημείας

2.1 Κβαντική Θεωρία

Η ανάπτυξη της κβαντομηχανικής ξεκίνησε με το έργο του Max Planck που δημοσιεύθηκε το 1900 και σχετιζόταν με την ακτινοβολία μελανού σώματος. Έως τότε το συγκεκριμένο ζήτημα αποτελούσε μία σημαντική πρόκληση, καθώς οι θεωρίες της κλασσικής φυσικής δεν ήταν δυνατό να προβλέψουν τη συμπεριφορά αυτού του φαινομένου. Αντίθετα, οδηγούσαν στην «καταστροφή Rayleigh–Jeans» (Rayleigh–Jeans catastrophe ή ultraviolet catastrophe), η οποία προέβλεπε ότι σε κάθε θερμοκρασία, η θερμική ισορροπία μεταξύ ύλης και ακτινοβολίας είναι ανέφικτη, καθώς η ύλη θα έπρεπε να ακτινοβολεί ενέργεια έως ότου ψυχθεί σε θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν. Έτσι, ο Max Planck υπέθεσε ότι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται και εκπέμπεται ασυνεχώς σε πακέτα-κβάντα (quanta) ενέργειας, τα οποία είναι ανάλογα με την κυκλικά περιοδική συχνότητα, ω , της ακτινοβολίας:

$$E = \hbar \cdot \omega, \quad (2.1)$$

όπου $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$ erg·sec, γνωστή ως ανηγμένη σταθερά του Planck.

Αργότερα η εξίσωση του Planck καθιερώθηκε ως $E = h \cdot \nu$, όπου $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, η συμβατική συχνότητα ταλάντωσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος και h η σταθερά του Planck, όπου $h = 2\pi \cdot \hbar = 6.61 \cdot 10^{-27}$ erg · sec ή $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Joule · second.

Με την υπόθεση ότι το φως όχι μόνο εκπέμπεται και απορροφάται διακριτά, αλλά διαδίδεται και ως διακριτά κβάντα (φωτόνια), ο Albert Einstein μπόρεσε να εξηγήσει το 1905 το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Ο Einstein εκτός από το διάνυσμα της ενέργειας, απέδωσε σε κάθε κβάντο φωτός και το διάνυσμα ορμής, του οποίου το μέγεθος p σχετίζεται με το μήκος κύματος λ του φωτός:

$$p = \frac{2 \cdot \pi \cdot h}{\lambda} \quad (2.2)$$

Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε πειραματικά το 1923 από τον Arthur Compton, ο οποίος έδειξε ότι οι συγκρούσεις μεταξύ των φωτονίων και των ηλεκτρονίων υπακούουν στους νόμους διατήρησης της ενέργειας και της ορμής, σύμφωνα με τις

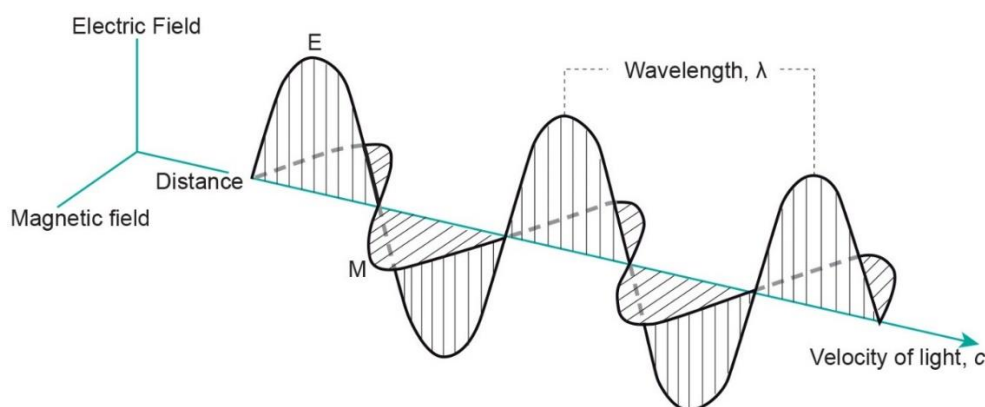
εξισώσεις του Planck και του Einstein. Λίγο αργότερα, το 1924, ο Louis de Broglie διατύπωσε την υπόθεσή του ότι οι σχέσεις αυτές αντικατοπτρίζουν την καθολικά διττή φύση του φωτός, κύματος-σωματιδίου. (Berezin, Shubin, 2012)

Στηριζόμενος στην κβαντική θεωρία και σε μετέπειτα εμπειρικές ανακαλύψεις, ο Niels Bohr γενίκευσε τον «κανόνα κβαντοποίησης». Κατά τη διδακτορική του διατριβή το 1911, είχε εξετάσει την εγκυρότητα της θεωρίας του Drude, η οποία είχε προταθεί το 1900, αμέσως μετά την ανακάλυψη του ηλεκτρονίου, ώστε να εξηγηθεί το ύψος της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας των μετάλλων. Ο Drude υπέθεσε ότι τα μέταλλα περιέχουν ένα νέφος ελεύθερα κινούμενων ηλεκτρονίων που όμως όταν υποβάλλονται σε ηλεκτρικό πεδίο, διασκορπίζονται τυχαία και συγκρούονται με μικρά θετικά ιόντα, με αποτέλεσμα, η μέση ταχύτητά τους στη συνέχεια να μειώνεται, σύμφωνα με το νόμο του Ohm. Αν και οι θερμικές διαβαθμίσεις κατά μήκος των μετάλλων οδήγησαν αντίστοιχα σε θετικά αποτελέσματα, ο Bohr διαπίστωσε ότι οι επιπτώσεις των μαγνητικών πεδίων δεν εξηγούνται επαρκώς.

Δεδομένου λοιπόν, ότι τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε τροχιά, ο Bohr υπέθεσε ότι αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στα κβαντικά φαινόμενα που είχε ανακαλύψει ο Planck για τις περιοδικές κινήσεις. Έτσι, αποφάσισε να εξετάσει τη συμπεριφορά του μεμονωμένου ηλεκτρονίου στα άτομα υδρογόνου. Σύμφωνα με την ανακάλυψη των ατομικών πυρήνων του Rutherford, το ηλεκτρόνιο αυτό θα έπρεπε να κινείται γύρω από το πρωτόνιο, γεγονός όμως που θα δημιουργούσε νέα προβλήματα. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρόνιο θα έπρεπε να χάνει συνεχώς ενέργεια, κάτι που ήταν ασύμβατο με την πεπερασμένη ακτίνα των ατόμων υδρογόνου, ενώ υπήρξαν και αμφιλεγόμενες φασματοσκοπικές παρατηρήσεις. Αντίθετα με το μοντέλο του Rutherford, το μοντέλο του Bohr έδωσε ικανοποιητικές απαντήσεις σε αυτά τα προβλήματα, δεδομένου ότι ο κανόνας της κβαντικότητας ισχύει και για κυκλικές περιοδικές κινήσεις. Ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο μπορεί να εκπέμπει ή να απορροφά ακτινοβολία μόνο κατά τις μεταβάσεις του μεταξύ «στάσιμων καταστάσεων». Η θεωρία που προέκυψε αντιπροσώπευε πλήρως τα φασματοσκοπικά δεδομένα. Ο Sommerfeld γενίκευσε το μοντέλο του Bohr για τα άτομα υδρογόνου για ελλειπτικές τροχιές, γεγονός που οδήγησε στην ανακάλυψη περισσότερων κβαντικών αριθμών (Meessen, 2024).

2.2 Φύση φωτός

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από δύο θεμελιώδεις συνιστώσες, ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και ταλαντώνονται κάθετα το ένα ως προς το άλλο, και ως προς την κατεύθυνση διάδοσης του κύματος. Η ταλάντωση αυτή δημιουργεί ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα που μπορεί να περιγραφεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τόσο ως κύμα, όσο και ως σωματίδιο. Το ηλεκτρικό πεδίο αποτελείται από γραμμές που υποδεικνύουν την κατεύθυνση και την ένταση της ηλεκτρικής δύναμης που θα ασκηθεί σε ένα φορτίο, ενώ το μαγνητικό πεδίο αναφέρεται στη δύναμη που θα ασκηθεί σε κινούμενα φορτία. Τα πεδία αυτά μεταδίδουν ενέργεια στο χώρο με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Someda, 2017).



Εικόνα 1: Γραφική αναπαράσταση που παρουσιάζει τις δύο συνιστώσες ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος: ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο (ITC, 2023)

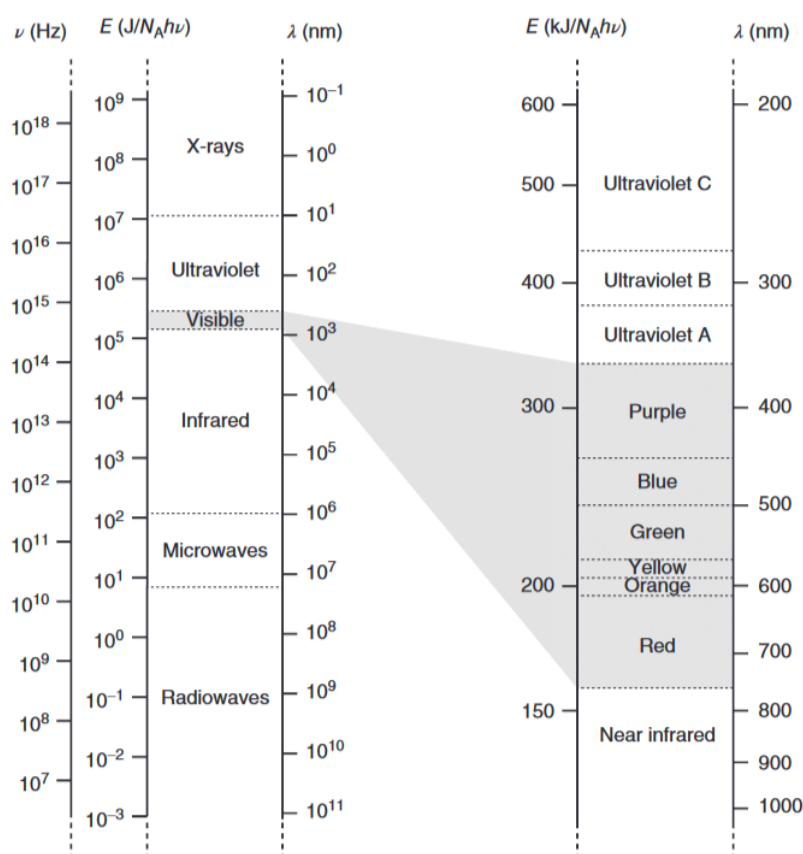
Στο κυματικό μοντέλο, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος, λ (m), συχνότητα, ν (Hz) και ταχύτητα, c . Οι τρεις ποσότητες συνδέονται με τη σχέση:

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (2.3)$$

Η τιμή της ταχύτητας του φωτός c είναι σταθερή ($2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ σε κενό)

Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται επίσης ο κυματάριθος ν (που ορίζεται ως ο αριθμός των κυμάτων ανά εκατοστό) για τον χαρακτηρισμό της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει μια

ποικιλία τύπων ακτινοβολίας από τις ακτίνες γ έως τα ραδιοκύματα, που διακρίνονται από τα μήκη κύματος. Στις περιπτώσεις που γίνεται αναφορά στη φωτοχημεία και τη φωτοφυσική, δηλαδή σε ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις, η έκφραση «φως» χρησιμοποιείται με την έννοια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία είναι ικανή είτε να προκαλέσει ηλεκτρονική διέγερση, είτε να εμπλέκεται σε μη ηλεκτρονική αποδιέγερση, η οποία είναι μικρότερης ενέργειας. (Balzani, 2014)



Εικόνα 2: Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Balzani, 2014)

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, το φως είναι επίσης κβαντισμένο. Η απορρόφηση ή η εκπομπή φωτός συμβαίνει με τη μεταφορά ενέργειας με τη μορφή φωτονίων. Τα φωτόνια αυτά, έχουν τόσο κυματικό, όσο και σωματιδιακό χαρακτήρα, και κάθε φωτόνιο έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, E , που περιγράφεται από το νόμο του Planck που αναφέρθηκε:

$$E = h \cdot \nu \quad (2.4)$$

2.3 Απορρόφηση του φωτός και βασικοί Νόμοι Φωτοχημείας

Τα μόρια που απορροφούν φωτόνια, περιέχουν ομάδες γνωστές ως χρωμοφόρα, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση του φωτός. Όταν η ταλαντούμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συναντά ένα κατάλληλο χρωμοφόρο, ένα ηλεκτρόνιο του χρωμοφόρου μπορεί να προωθηθεί σε ένα τροχιακό διεγερμένης κατάστασης, υψηλότερης δηλαδή ενέργειας, υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει ενεργειακή αντιστοιχία μεταξύ του φωτονίου και του ζεύγους των κβαντισμένων επιπέδων ηλεκτρονιακής ενέργειας που εμπλέκονται στην ηλεκτρονιακή μετάβαση. Όταν συμβαίνει αυτή η ηλεκτρονιακή μετάβαση, το χρωμοφόρο υφίσταται μια μετάβαση ηλεκτρικού διπόλου και η ενέργεια του φωτονίου γίνεται μέρος της συνολικής ενέργειας του μορίου διεγερμένης κατάστασης. Η διπολική ροπή μετάπτωσης διαρκεί μόνο κατά τη διάρκεια της μετάπτωσης και προκύπτει λόγω της διαδικασίας μετατόπισης ηλεκτρονίων κατά τη μετάβαση. Αυτή η μεταβολή διπολικής ροπής χαρακτηρίζεται από το μέγεθος μεταβατική ή στιγμιαία διπολική ροπή (M) (transition dipole moment ή instantaneous dipole moment). Η ένταση της απορρόφησης που προκύπτει είναι ανάλογη με το τετράγωνο της μετάβασης της διπολικής ροπής (Wardle, 2009, Suppan, 1994).

$$M = \sum_i \psi_i \cdot |q_i r_i| \psi_F, \quad (2.5)$$

όπου ψ_i και ψ_F , οι κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν το αρχικό και τελικό τροχιακό αντίστοιχα, q_i το φορτίο και r_i η απόσταση. Το μόριο υφίσταται δομικές μεταβολές κατά τη διεγερμένη του κατάσταση και αυτές οι αλλαγές καθορίζουν εάν η ενέργεια μπορεί να αποδεσμευθεί από το μόριο ή εάν τελικά υφίσταται μόνιμη αλλαγή (χημική αντίδραση). Έτσι, η επιλογή των συνθηκών ακτινοβολήσης είναι κρίσιμη σε μια μελέτη διάσπασης. Τις σημαντικές αρχές της φωτοφυσικής και της φωτοχημείας, εισάγουν δύο θεμελιώδεις νόμοι:

- **Πρώτος Νόμος της Φωτοχημείας (Grotthus – Draper Principle):** Η απορρόφηση της ακτινοβολίας από οποιοδήποτε στοιχείο του συστήματος είναι το πρώτο απαραίτητο γεγονός που οδηγεί σε φωτοχημική αντίδραση.
- **Δεύτερος Νόμος της Φωτοχημείας (Stark - Albert Law):** Κάθε φωτόνιο που απορροφάται από την ύλη επιφέρει μεταβολή σε ένα μόνο μόριο. Το φωτόνιο αφού απορροφηθεί καταστρέφεται πλήρως. (Wypych, 2020)

Ωστόσο, για να εφαρμοστούν πρακτικά αυτοί οι θεμελιώδεις νόμοι, ιδιαίτερα σε ποσοτικές μελέτες, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί με ακρίβεια η ποσότητα φωτός που απορροφάται από μια ουσία. Στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητος ο νόμος Bouguer-Lambert-Beer, γνωστός ως Lambert-Beer, συνεισφορά τριών ερευνητών που εργάστηκαν ανεξάρτητα. Ο Pierre Bouguer, που ονομάζεται επίσης πατέρας της φωτομετρίας, πραγματοποίησε πειράματα μετρώντας και συγκρίνοντας την οπτικά αντιληπτή φωτεινότητα διαφορετικών αντικειμένων. Στην εργασία του του 1729 (Bouguer, 1729), διατύπωσε το νόμο του Bouguer, σύμφωνα με τον οποίο σε ένα μέσο ομοιόμορφης διαφάνειας το φως που παραμένει σε μια ευθυγραμμισμένη δέσμη ακολουθεί μια εκθετική συνάρτηση ως προς το μήκος της διαδρομής στο μέσο αυτό. Ο νόμος του Bouguer ισχύει αν το απορροφητικό μέσο είναι ομοιογενές και δεν πραγματοποιείται σκέδαση της ακτινοβολίας. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία θα πρέπει να είναι μονόχρωμη, ή τουλάχιστον σε εύρος μήκους κύματος μικρότερο από το εύρος απορρόφησης του μέσου. Θα πρέπει επίσης να είναι ευθυγραμμισμένη, δηλαδή να αποτελείται από παράλληλες ακτίνες που διανύουν το ίδιο μήκος εντός του επιλεγμένου μέσου. Καθώς λαμβάνεται υπόψη μόνο το φως που παραμένει μετά την αλληλεπίδραση με το μέσο, χωρίς να εξετάζονται οι μηχανισμοί εξασθένησης του φωτός, ο νόμος Bouguer ισχύει και για θολά μέσα στο βαθμό που η πολλαπλή σκέδαση είναι αμελητέα.

Ο Johann Heinrich Lambert στο έργο του "Photometria" το 1760 (Lambert, 1760), περιέγραψε το φαινόμενο που παρατήρησε ο Bouguer μαθηματικά. Ο νόμος του Lambert αναφέρει ότι η απορρόφηση A και το μήκος διαδρομής φωτός l είναι ευθέως ανάλογα σε ένα ομοιογενές μέσο, ενώ η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας μειώνεται με την αύξηση του μήκους l του απορροφητικού μέσου:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_a l}, \quad (2.6)$$

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \propto l, \quad (2.7)$$

όπου A η απορρόφηση, I_0 η αρχική ένταση της ακτινοβολίας, I η ένταση ακτινοβολίας που διαπερνάει το μέσο, l (cm) το μήκος της διαδρομής στο υλικό μέσα από το οποίο διέρχεται η ακτινοβολία και μ_a (cm⁻¹) ο συντελεστής απορρόφησης του μέσου.

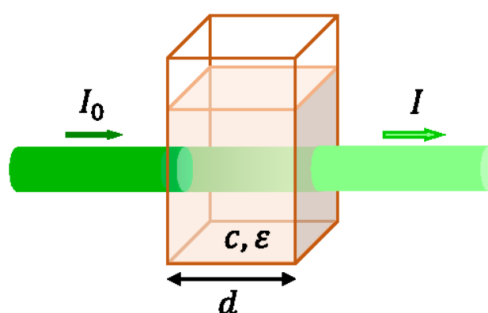
Ο Beer (Beer, 1852) επέκτεινε αυτόν τον εκθετικό νόμο απορρόφησης το 1852, για να ενσωματώσει τη συγκέντρωση των διαλυμάτων στον συντελεστή απορρόφησης. Ο νόμος του Beer δηλώνει ότι η απορρόφηση του μονοχρωματικού φωτός σε ένα ομοιογενές (διαφανές) μέσο, διαμέσων του οποίου ταξιδεύει, είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση C της ουσίας:

$$A \propto C, \quad (2.8)$$

Συνδυάζοντας τον νόμο Lambert και Beer προκύπτει ο νόμος Beer–Lambert–Bouguer, σύμφωνα με τον οποίο, το φως που απορροφάται από μια ουσία διαλυμένη σε έναν πλήρως διαπερατό και απειροελάχιστο λεπτό διαλύτη είναι ευθέως ανάλογο με τη συγκέντρωση της ουσίας και το μήκος διαδρομής του φωτός μέσα από το διάλυμα (Oshina, Spigulis, 2021):

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C, \quad (2.9)$$

όπου ε ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$) ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης,



Εικόνα 3: Απεικόνιση του νόμου Beer–Lambert–Bouguer. I_0 , η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, I , η ένταση της δέσμης μετά την διέλευσή της από ένα μέσο πάχους d , c , η συγκέντρωση και ε ο συντελεστής απορρόφησης (Oshina, Spigulis, 2021)

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος των Beer–Lambert–Bouguer ισχύει σε αραιά διαλύματα με τιμές απορρόφησης περίπου $0.1 \leq A \leq 1.5$, τιμές οι οποίες αντιστοιχούν συνήθως σε συγκεντρώσεις της τάξεως 10^{-5} M , για ένωση και μήκος κύματος με υψηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης ε . Πέρα από αυτό το εύρος, παρατηρούνται αποκλίσεις από την γραμμικότητα.

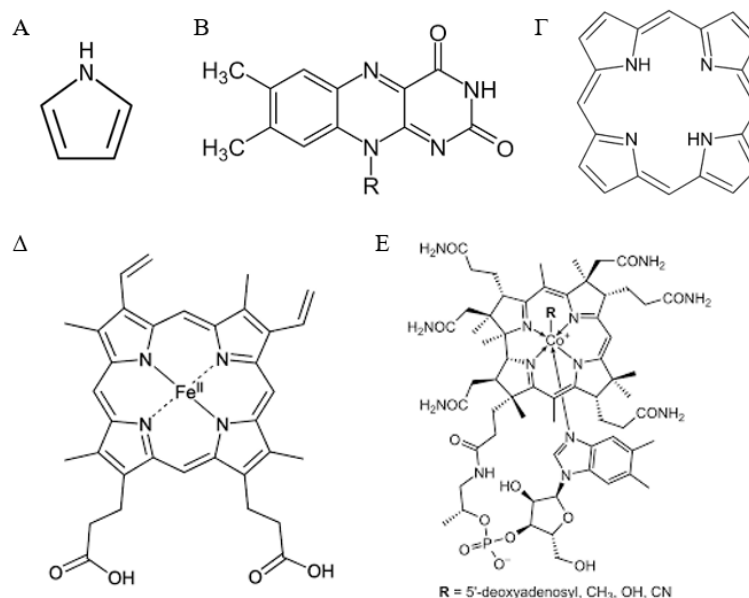
2.4 Χρωμοφόρα

Η απορρόφηση των κβάντων φωτός είναι η προϋπόθεση για κάθε φωτοχημική αντίδραση και κάθε φωτοφυσικό φαινόμενο. Ένα "μελανό σώμα" οδηγεί θεωρητικά σε ιδανική απορρόφηση, επειδή όλα τα μήκη κύματος του φωτός απορροφώνται εξίσου. Ωστόσο, για τις περισσότερες ενώσεις που απορροφούν, η απορρόφηση συμβαίνει επιλεκτικά μόνο σε ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός. Μετά από τέτοιου είδους απορροφήσεις, το υπόλοιπο φως φαίνεται έγχρωμο στο ανθρώπινο μάτι και έτσι οι ενώσεις αυτές ονομάζονται χρωμοφόρα. Τα μόρια που έχουν τις ιδιότητες αυτών των χρωμοφόρων ονομάζονται χρωστικές ουσίες. Συγκεκριμένα, οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται με την έννοια ότι ολόκληρο το μόριο ονομάζεται χρωστική ουσία, ενώ το συγκεκριμένο τμήμα του μορίου που απορροφά φως ονομάζεται χρωμοφόρο (Rüdiger, 1986).

Υπάρχουν πολλά βιολογικά μόρια που μπορούν να απορροφήσουν φως μέσω ηλεκτρονιακών μεταβάσεων. Τέτοιες μεταπτώσεις είναι σχετικά δραστικές και ως εκ τούτου σχετίζονται με την απορρόφηση υπεριωδών, ορατών και εγγύς υπέρυθρων μηκών κύματος. Τα μόρια έχουν γενικά μια σειρά από διπλούς δεσμούς, των οποίων τα ηλεκτρόνια του π-τροχιακού δρουν παρόμοια με τα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου, δεδομένου ότι συμπεριφέρονται συλλογικά και μπορούν να απορροφήσουν το ηλεκτρομαγνητικό κύμα ενός διερχόμενου φωτονίου. Εάν ο συντονισμός της δομής του π-τροχιακού στοιχείου ταιριάζει με το μήκος κύματος, δηλαδή την ενέργεια, του φωτονίου, τότε είναι δυνατή η απορρόφηση φωτονίων.

Στην πρώιμη βιολογική εξέλιξη, το μόριο του πυρρολίου ήταν ένα χρωμοφόρο που μπορούσε να απορροφήσει το ηλιακό φως, γεγονός που επέτρεψε τις επακόλουθες συνθετικές αντιδράσεις που παρήγαγαν βιολογικά πολυμερή και άλλα πρωτομεταβολικά προϊόντα. Από το συνδυασμό τεσσάρων πυρρολίων σε έναν δακτύλιο τετραπυρρόλου (πορφυρίνη) προέκυψε ένα αποτελεσματικό χρωμοφόρο για τη συλλογή ηλιακών φωτονίων. Μία τέτοια πορφυρίνη είναι και η χλωροφύλλη. Η αιμοσφαιρίνη, η βιταμίνη B12, το κυτόχρωμα C και το P450 αποτελούν επίσης παραδείγματα πορφυρινών στη βιολογία.

Στην *εικόνα 4* παρατίθενται οι δομές ορισμένων κοινών βιολογικών χρωμοφώρων (PW Atkins, 1978).



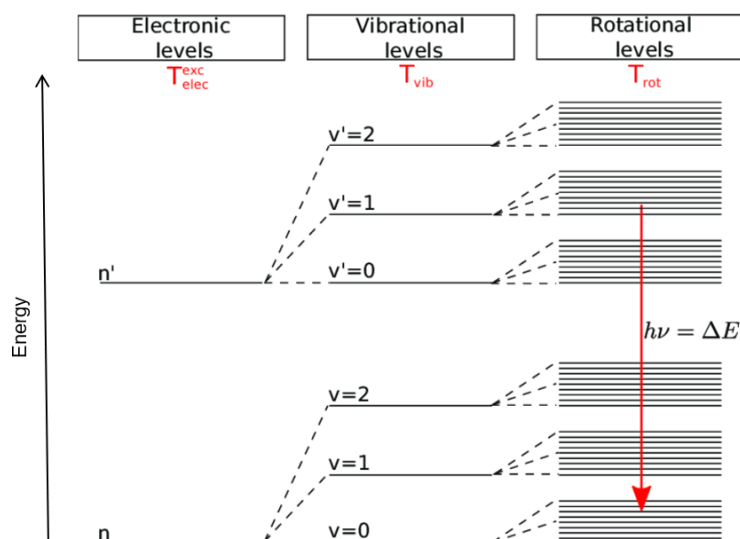
Εικόνα 4: Δομές ορισμένων κοινών βιολογικών χρωμοφώρων. Α: Πυρρόλιο, Β: Φλαβίνες, Γ: πορφυρήνη, Δ: heme b, Ε: βιταμίνη Β12

2.5 Ενεργειακά επίπεδα

Στην εσωτερική ενέργεια ενός μορίου δε συνεισφέρουν μόνο τα ηλεκτρόνια, αλλά και οι δονητικές και περιστροφικές κινήσεις που υφίστανται τα μόρια. Επομένως, η συνολική μοριακή ενέργεια (E_t) είναι το άθροισμα της ηλεκτρονιακής (E_e), της δονητικής (E_v) και της περιστροφικής ενέργειας (E_r).

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad (2.10)$$

Λόγω των μεγάλων διαφορών μεταξύ ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειών ($E_e \gg E_v \gg E_r$), θεωρείται ότι μπορούν να αντιμετωπιστούν ξεχωριστά, μια υπόθεση γνωστή ως προσέγγιση Born – Oppenheimer.



Εικόνα 5: Απεικόνιση ενέργειας ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών επιπέδων ενός μορίου (Lam, 2015)

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, κάθε ηλεκτρονική στάθμη αποτελείται από επιμέρους δονητικές στάθμες, και κάθε ξεχωριστή δονητική στάθμη αποτελείται από επιμέρους περιστροφικές στάθμες.

Η απορρόφηση του υπεριώδους και του ορατού φωτός από τα μόρια έχει ως αποτέλεσμα ηλεκτρονικές μεταβάσεις, στις οποίες συμβαίνουν αλλαγές τόσο στην ηλεκτρονική, όσο και στην δονητική κατάσταση. Τέτοιες μεταβάσεις ονομάζονται δονητικές μεταβάσεις. Στη θερμική ισορροπία ο πληθυσμός οποιασδήποτε σειράς ενεργειακών επιπέδων περιγράφεται από το νόμο κατανομής Boltzmann. Εάν τα μόρια N_0 βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, τότε ο αριθμός N_1 σε οποιοδήποτε υψηλότερο επίπεδο ενέργειας δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{RT}}, \quad (2.11)$$

όπου ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K). Σε θερμοκρασία δωματίου η πλειοψηφία των μορίων βρίσκεται στη χαμηλότερη ηλεκτρονική στάθμη (S_0) και στη χαμηλότερη δονητική στάθμη αυτής (v_0), οπότε οι περισσότερες διεγέρσεις συμβαίνουν από τη δονητική στάθμη v_0 της ηλεκτρονικής στάθμης S_0 . Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις απαιτούν υψηλή ενέργεια που αντιστοιχεί σε ακτινοβολία της περιοχής (UV - vis), ενώ οι δονητικές μεταβάσεις απαιτούν ενέργεια συγκρίσιμη με την ενέργεια ακτινοβολίας στην υπέρυθη περιοχή

(IR) του φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις η θέση των ενεργειακών επιπέδων ελαφρώς μεταβάλλεται και επιπλέον καθορίζεται από την επίδραση του περιβάλλοντος (διαλύτης) γύρω από το μόριο, ανάλογα με την πολικότητά του και την μεταβολή της διπολικής ροπής που προκαλεί η μετάπτωση. (Balzani, 2014)

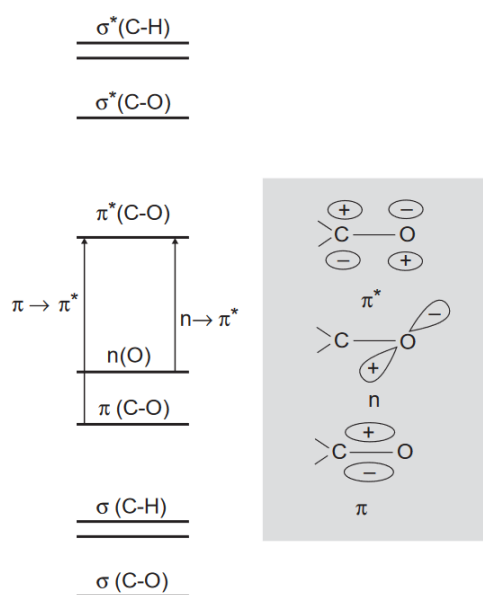
2.6 Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και Κανόνες Επιλογής

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, εισήχθη η ιδέα της απορρόφησης φωτός από την ύλη, μια διαδικασία που περιλαμβάνει τη διέγερση ηλεκτρονίων από χαμηλότερα ενεργειακά κατάσταση σε υψηλότερη. Αυτές οι μεταβάσεις δεν είναι αυθαίρετες, αλλά αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις εντός του μορίου. Η κατανόηση αυτών των ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση του πώς και γιατί απορροφώνται ορισμένα μήκη κύματος φωτός, οδηγώντας στα παρατηρούμενα φάσματα απορρόφησης. Γενικά, οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις αναφέρονται στα ενεργειακά επίπεδα που μπορούν να καταλάβουν τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο, και αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες τροχιές. Η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου είναι η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στην πιο σταθερή τους διαμόρφωση. Έτσι, όταν ένα μόριο απορροφά φως, η ενέργεια της ακτινοβολίας προωθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια τροχιά με υψηλότερη ενέργεια, γνωστή ως διεγερμένη κατάσταση.

Αυτές οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις διακρίνονται με βάση τη φύση των τροχιακών που εμπλέκονται σε μια μετάπτωση:

- $\pi \rightarrow \pi^*$: ένα μοριακό τροχιακό που σχηματίζεται από την πλευρική επικάλυψη των π -τροχιακών διεγείρεται σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό π^* . Αυτός ο τύπος μετάβασης είναι συνηθισμένος σε συζυγικά συστήματα, όπως αυτά που απαντώνται στις αρωματικές ενώσεις.
- $n \rightarrow \pi^*$: Αυτή η μετάβαση περιλαμβάνει τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα μη δεσμικό τροχιακό (n), συνήθως ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων ενός ατόμου, όπως το οξυγόνο ή το άζωτο, σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό π^* .

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Αυτή η μετάπτωση περιλαμβάνει τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα δεσμικό τροχιακό σ , που σχηματίζεται από τη μετωπική επικάλυψη τροχιακών, σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό σ^* . Αυτές οι μεταβάσεις απαιτούν συνήθως περισσότερη ενέργεια από τις μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και απαντώνται στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. (Turro et al., 2009)



Εικόνα 6: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών της μεθανόλης, όπου απεικονίζονται οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$. Επίσης, παρουσιάζονται οι δομές των μοριακών τροχιακών π , n και π^* (Wardle, 2009).

Εντούτοις, δεν είναι όλες οι μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων εξίσου πιθανές. Η πιθανότητα μιας μετάβασης εξαρτάται από τους κανόνες επιλογής, οι οποίοι διέπονται από τις ιδιότητες συμμετρίας του μορίου και τη διατήρηση της στροφορμής. Μια μετάβαση θεωρείται «επιτρεπτή» εάν τηρεί αυτούς τους κανόνες, καθιστώντας την πιο πιθανή. Αντίθετα, αν μια μετάβαση παραβιάζει τους κανόνες επιλογής, είναι «απαγορευμένη» και η πιθανότητα να συμβεί είναι σημαντικά μικρότερη, αν και όχι απαραίτητα μηδενική. Οι κύριοι κανόνες επιλογής είναι οι ακόλουθοι:

Κανόνας Laporte (κανόνας συμμετρίας): Ο κανόνας αυτός ορίζει ότι στα κεντροσυμμετρικά μόρια (μόρια με κέντρο αναστροφής), επιτρέπονται οι μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων που συνεπάγονται αλλαγή της ισοδυναμίας (parity inversion) από συμμετρία g , ('gerade' = συμμετρικο) σε u ('ungerade' = αντισυμμετρικό) ή αντίστροφα. Για παράδειγμα, επιτρέπεται η μετάβαση από ένα

τροχιακό π (u) σε ένα τροχιακό π^* (g). Απαγορεύονται οι μεταβάσεις που δεν συνεπάγονται αλλαγή ισοδυναμίας.

Κανόνας επιλογής spin (Spin selection rule): Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα, απαγορεύονται οι μεταπτώσεις κατά τις οποίες πραγματοποιείται μεταβολή του spin $\Delta S = 0$ (π.χ. από μια κατάσταση singlet, όπου τα spin είναι ζευγαρωμένα, σε μια κατάσταση triplet, όπου δεν είναι). Ωστόσο, λόγω της σύζευξης spin-orbit (spin-orbit coupling), ορισμένες απαγορευμένες μεταβάσεις spin (spin-forbidden) μπορεί να εξακολουθούν να συμβαίνουν, αν και με πολύ μικρότερη πιθανότητα.

Κανόνας της τροχιακής στροφορμής (Orbital Angular Momentum Rule): Ο κανόνας αυτός σχετίζεται με τη διατήρηση της στροφορμής. Επιτρέπονται οι μεταβάσεις που συνεπάγονται αλλαγές στον κβαντικό αριθμό της τροχιακής στροφορμής ($\Delta l = \pm 1$), ενώ άλλες μεταβάσεις απαγορεύονται. (Atkins, Friedman, 2011)

Κανόνας Συμμετρίας Τροχιακών (Orbital symmetry selection rule): Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, η ένταση της απορρόφησης από τα μόρια εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη τις κυματοσυναρτήσεις της αρχικής και της τελικής κατάστασης (Ψ και Ψ^* , αντίστοιχα). Μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση θα προχωρήσει ταχύτερα όταν η Ψ και η Ψ^* έχουν μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη. Οι μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ , παρατηρούνται όταν οι κυματοσυναρτήσεις Ψ και Ψ^* εμφανίζουν μεγαλύτερη ομοιότητα. Έτσι, η ασθενής απορρόφηση της μετάπτωσης $n \rightarrow \pi^*$ σε σύγκριση με τη μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$, είναι συνέπεια του κανόνα επιλογής της τροχιακής συμμετρίας, καθώς στην περίπτωση της μετάπτωσης $n \rightarrow \pi^*$ τα δύο τροχιακά είναι μεταξύ τους κάθετα και δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπικάλυψη. Γενικότερα, απαγορεύονται οι μεταβάσεις που συνεπάγονται μεγάλη αλλαγή στην περιοχή του χώρου που καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο.

Παράγοντας Franck – Condon (Franck – Condon factor): Η πιθανότητα ηλεκτρονιακής μετάπτωσης είναι μεγαλύτερη όταν οι συναρτήσεις Ψ^2 (οι οποίες σχετίζονται με την πιο πιθανή διαπυρηνική απόσταση του ηλεκτρονίου) για τις δύο δονητικές καταστάσεις, έχουν μεγαλύτερη επικάλυψη. Η επικάλυψη αυτή, ονομάζεται παράγοντας Franck – Condon. (Wardle, 2009)

Σύμφωνα με αυτούς τους κανόνες επιλογής, οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ακολουθούν συγκεκριμένη τάση:

i. $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση

Επιτρέπεται από τους κανόνες επιλογής: Συνήθως αυτή η μετάβαση επιτρέπεται, επειδή συχνά συνεπάγεται αλλαγή της ισοδυναμίας, ιδίως σε συζυγή συστήματα όπου τα τροχιακά π και π^* έχουν διαφορετική συμμετρία. Επιπλέον, εάν το μόριο είναι επίπεδο, η μετάβαση ευθυγραμμίζεται και με τον κανόνα της τροχιακής στροφορμής.

Υψηλή πιθανότητα: Ως αποτέλεσμα, οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ είναι γενικά ισχυρές και οδηγούν σε σημαντικές κορυφές απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό φάσμα. Αυτές οι μεταπτώσεις είναι χαρακτηριστικές ενώσεων με συζυγείς διπλούς δεσμούς, όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι.

ii. $n \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση

Συχνά απαγορεύεται από τη συμμετρία, αλλά πρακτικά παρατηρείται: Ενώ οι μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$ μπορεί να απαγορεύονται από τη συμμετρία σε τέλεια κεντροσυμμετρικά μόρια, πολλά μόρια δεν έχουν τέλεια συμμετρία, επιτρέποντας στη μετάβαση αυτή να συμβεί. Ο κανόνας επιλογής spin συνήθως δεν παραβιάζεται.

Μέτρια πιθανότητα: Η απορρόφηση των μεταβάσεων $n \rightarrow \pi^*$ είναι γενικά ασθενέστερη σε σύγκριση με τις μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$, επειδή η διπολική ροπή της μετάβασης είναι μικρότερη. Αυτές οι μεταπτώσεις εμφανίζονται συχνά σε μόρια με μονήρη ζεύγη, όπως τα καρβονύλια ($C=O$). Οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ είναι συνήθως χαμηλότερες ενεργειακά.

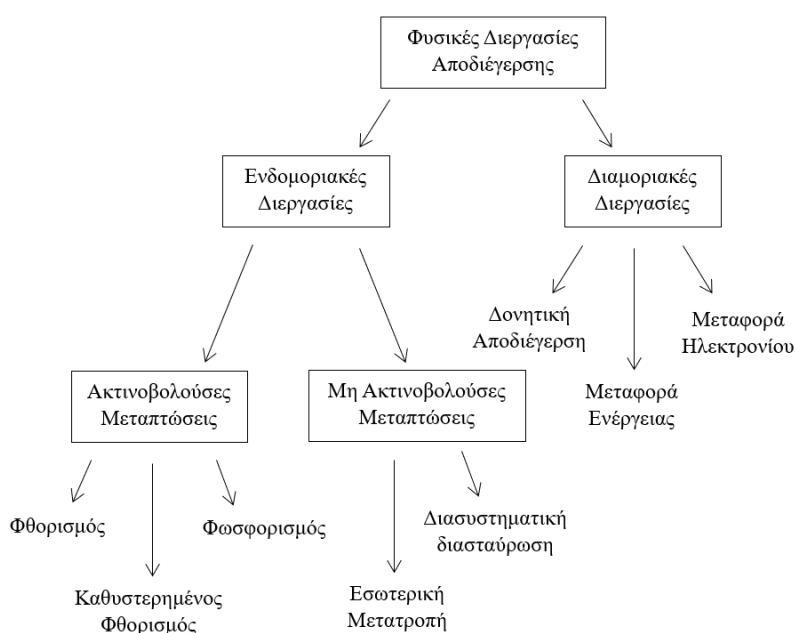
iii. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ μετάπτωση

Επιτρέπεται από τους κανόνες επιλογής: Αυτή η μετάβαση περιλαμβάνει τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα δεσμικό τροχιακό σ σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό σ^* . Αν και επιτρέπεται από τους κανόνες συμμετρίας και spin, η ενέργεια που απαιτείται για τη μετάβαση αυτή είναι πολύ υψηλή.

Χαμηλότερη πιθανότητα στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού: Επειδή οι μεταβάσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ απαιτούν περισσότερη ενέργεια (συνήθως βρίσκονται κάτω από τα 150 nm), παρατηρούνται λιγότερο συχνά στην τυπική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού.

2.7 Διεργασίες αποδιέγερσης

Οι διεγερμένες καταστάσεις που προκαλούνται από την απορρόφηση φωτός, έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής, αποβάλλοντας την περίσσεια ενέργεια σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα μέσω ενός εύρους διεργασιών, με αποτέλεσμα την επαναφορά τους στην διαμόρφωση βασικής κατάστασης. Σε περίπτωση που επιτευχθεί αυτή η επαναφορά στην αρχική βασική κατάσταση, η διαδικασία διάχυσης της ενέργειας είναι μια φυσική διεργασία, ενώ εάν σχηματίζεται νέο μόριο η διεργασία της αποδιέγερσης συνοδεύεται από χημική μεταβολή.



Εικόνα 7: Πορείες αποδιέγερσης ενός διεγερμένου μορίου, οι οποίες δεν επιφέρουν χημική μεταβολή του μορίου (Wardle, 2009).

Οι φυσικές διεργασίες αποδιέγερσης, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 7, δηλαδή:

1. Ενδομοριακές Διεργασίες

- Ακτινοβολούσες Μεταπτώσεις, οι οποίες αφορούν την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση του μορίου, από μια διεγερμένη κατάσταση στη βασική. Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός αναφέρονται συλλογικά ως φωταύγεια.

- Μη Ακτινοβολούσες Μεταπτώσεις, όπου η διαδικασία απενεργοποίησης δεν συνοδεύεται από εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

2. Διαμοριακές Διεργασίες

- Δονητική Αποδιέγερση, όπου μόρια που έχουν περίσσεια δονητική ενέργεια υφίστανται ταχεία σύγκρουση μεταξύ τους, καθώς επίσης και με μόρια διαλύτη, με αποτέλεσμα να παράγουν μόρια σε χαμηλότερα δονητικά επίπεδα μιας συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής στάθμης.
- Μεταφορά ενέργειας, όπου η ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση ενός μορίου (του δότη), απενεργοποιείται σε μια κατώτερη ηλεκτρονική κατάσταση, μεταφέροντας ενέργεια σε ένα άλλο μόριο (τον δέκτη), το οποίο προάγεται σε ανώτερη ηλεκτρονική κατάσταση. Ο δέκτης είναι γνωστός ως αποσβέστης (Quencher) και ο δότης γνωστός ως ευαισθητοποιητής (Sensitiser) και η διεργασία αυτή είναι επίσης γνωστή ως απόσβεση (**Quenching**).
- Μεταφορά Ηλεκτρονίων, μια φωτοφυσική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει ένα φωτοδιεγερμένο μόριο δότη που αλληλεπιδρά με ένα μόριο δέκτη θεμελιώδους κατάστασης. Σχηματίζεται ένα ζεύγος ιόντων, το οποίο μπορεί να υποστεί μεταφορά ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να αποσβήνει ο διεγερμένος δότης. (Wardle, 2009)

Στη συνέχεια αναλύονται βασικά χαρακτηριστικά των παραπάνω διεργασιών και περιγράφονται μερικά από τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκειά τους:

Δονητική αποδιέγερση (Vibrational Relaxation): Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, περιλαμβάνει μεταβάσεις μεταξύ μιας διεγερμένης δονητικής κατάστασης και της δονητικής κατάστασης $v = 0$, σε μια δεδομένη ηλεκτρονική κατάσταση, όταν τα διεγερμένα μόρια συγκρούονται με άλλα είδη, όπως μόρια διαλύτη, π.χ. $S_2(v = 3)$ προς $S_2(v = 0)$. Η περίσσεια δονητική ενέργεια διαχέεται ως θερμότητα, σε μία ταχεία διεργασία με χρόνο ζωής που κυμαίνεται στο εύρος $10^{-13} - 10^{-9}$ s ανάλογα τη φάση (στερεό-υγρό-αέριο).

Εσωτερική μετατροπή (Internal conversion): Αποτελεί μη ακτινοβολούσα μετάπτωση μεταξύ δονητικών καταστάσεων της ίδιας συνολικής ενέργειας (ισοενεργειακές καταστάσεις) και της ίδιας πολλαπλότητας, χωρίς δηλαδή μεταβολή του spin. Η Εσωτερική μετατροπή μεταξύ διεγερμένων καταστάσεων ($t = 10^{-14} - 10^{-11}$ s), π.χ. η μετάπτωση από S_2 προς S_1 , είναι πολύ πιο ταχεία από την εσωτερική μετατροπή μεταξύ S_1 και S_0 ($t = 10^{-9} - 10^{-7}$ s). Επειδή η διαφορά στην ενέργεια αυτών των ανώτερων διεγερμένων δονητικών καταστάσεων είναι σχετικά μικρή, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η δονητική κατάσταση $v = 0$, για παράδειγμα της S_2 , να είναι πολύ κοντά ενεργειακά σε ένα υψηλό επίπεδο δόνησης της S_1 , επιτρέποντας ταχεία μεταφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών επιπέδων. Λόγω του γρήγορου ρυθμού εσωτερικής μετατροπής μεταξύ διεγερμένων καταστάσεων, οι υπόλοιπες μεταβάσεις, ακτινοβολούσες ή μη ακτινοβολούσες, δεν συμβαίνουν γενικά από τις ανώτερες ηλεκτρονιακά διεγερμένες καταστάσεις, καθώς δεν μπορούν να ανταγωνιστούν την ταχύτατη εσωτερική μετατροπή. Επομένως, ανεξάρτητα από την αρχική διεγερμένη κατάσταση που προκύπτει με την απορρόφηση ακτινοβολίας, οι ταχείες διαδικασίες εσωτερικής μετατροπής και δονητικής χαλάρωσης οδηγούν το διεγερμένο μόριο στην κατάσταση S_1 ($v = 0$) από την οποία ο φθορισμός και η διασυστηματική διασταύρωση ανταγωνίζονται αποτελεσματικά πλέον την εσωτερική μετατροπή από την S_1 . Το γεγονός αυτό αποτελεί την βάση του **κανόνα Kasha**, ο οποίος δηλώνει ότι λόγω του πολύ γρήγορου ρυθμού αποδιέγερσης στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της S_1 (ή T_1), η φωταύγεια καθώς και η πιθανή χημική αντίδραση από διεγερμένα μόρια προέρχονται πάντα από το χαμηλότερο επίπεδο δόνησης S_1 (ή T_1).

Διασυστηματική Διασταύρωση (Intersystem crossing, ISC): Αφορά ενδομοριακές, απαγορευμένες λόγω spin (Spin Forbidden), μη ακτινοβολούσες μεταπτώσεις ισοενεργειακών καταστάσεων, διαφορετικής πολλαπλότητας, π.χ. S_1 ($v = 0$) προς T_1 ($v = n$), με χρόνο ζωής $t = 10^{-11} - 10^{-8}$ s.

Φθορισμός (Fluorescence): Ο φθορισμός περιλαμβάνει μια μετάπτωση μεταξύ καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας (επιτρεπόμενη μετάπτωση spin, spin allowed) με παράλληλη εκπομπή φωτονίων, και συμβαίνει συνήθως από το χαμηλότερο επίπεδο δόνησης της χαμηλότερης διεγερμένης απλής κατάστασης, S_1 . Π.χ. $S_1(v = 0) \rightarrow S_0 + h\nu$. Ο χρόνος ζωής κυμαίνεται σε $t = 10^{-12} - 10^{-6}$ s και καθορίζεται από ορισμένους παράγοντες, όπως:

Η Φύση της κατάστασης S_1 : Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο των ηλεκτρονιακών καταστάσεων και μεταπτώσεων, ορισμένες μεταπτώσεις είναι περισσότερο πιθανές από άλλες. Έτσι και κατά την αποδιέγερση, τα μόρια, των οποίων η κατάσταση S_1 είναι ($\pi \rightarrow \pi^*$), τείνουν να έχουν υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού. Γενικά, οι καταστάσεις S_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) έχουν πολύ μικρότερο χρόνο ζωής (της τάξης των ns) από τις αντίστοιχες καταστάσεις S_1 ($n \rightarrow \pi^*$) (της τάξης των μs) και έτσι οι καταστάσεις S_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) είναι πιο πιθανό να υποστούν φθορισμό πριν συμβεί διασυστηματική διασταύρωση. Ο φθορισμός από την S_1 ($n \rightarrow \pi^*$) είναι γενικά αδύναμος, επειδή όχι μόνο είναι μεγαλύτερη η διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης, αλλά και επειδή η ταχύτητα της διασυστηματικής διασταύρωσης μεταξύ καταστάσεων είναι μεγαλύτερη. Αυτός ο ταχύτερος ρυθμός οφείλεται στο γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα απλής-τριπλής είναι μικρότερο για την κατάσταση S_1 όταν η μετάπτωση είναι $n \rightarrow \pi^*$ σε σχέση με το αντίστοιχο όταν ο χαρακτήρας της είναι $\pi \rightarrow \pi^*$. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ενισχυμένη σύζευξη spin-orbit μεταξύ $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ και της τριπλής κατάστασης στην οποία συμβαίνει η διασυστηματική διασταύρωση.

Μοριακή ακαμψία: Η μοριακή ακαμψία μπορεί να αυξηθεί είτε με την αύξηση της δομικής ακαμψίας του μορίου (εμποδίζοντας την περιστροφή ή την κάμψη των δεσμών), είτε με την αύξηση της ακαμψίας του μέσου (για παράδειγμα, με την αντικατάσταση ενός ρευστού διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου με ένα άκαμπτο γυαλί που παρασκευάζεται με ψύξη του ρευστού διαλύματος). Η μοριακή ακαμψία ευνοεί την αποτελεσματική εκπομπή φθορισμού.

Η επίδραση των υποκαταστατών: Οι ομάδες υποκαταστατών έχουν σημαντική επίδραση στην κβαντική απόδοση φθορισμού πολλών ενώσεων. Συγκεκριμένα, οι ομάδες που δίνουν ηλεκτρόνια, όπως οι -OH, -NH₂ και -NR₂, ενισχύουν την απόδοση φθορισμού, ενώ οι ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια, όπως οι -CHO, -CO₂H και -NO₂, μειώνουν την κβαντική απόδοση φθορισμού.

Επίδραση βαρέων ατόμων: Η παρουσία ατόμων με μεγάλο μοριακό βάρος, όπως το βρώμιο ή το ιώδιο, είτε στο ίδιο το μόριο είτε στο διαλύτη, αυξάνουν την πιθανότητα της διασυστηματικής διασταύρωσης, καθώς αυξάνουν το μέγεθος της σύζευξης spin-orbit.

Εκμηδένιση Τριπλής-Τριπλής (P-type Delayed Fluorescence, Triplet–Triplet Annihilation): Ο καθυστερημένος φθορισμός τύπου P ονομάστηκε έτσι επειδή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο πυρένιο. Η εκπομπή φθορισμού από έναν αριθμό αρωματικών υδρογονανθράκων εμφανίζει δύο συνιστώσες με πανομοιότυπα φάσματα εκπομπής. Η μία συνιστώσα αποδιεγείρεται με το ρυθμό του κανονικού φθορισμού, ενώ η άλλη έχει χρόνο ζωής περίπου το μισό του φωσφορισμού. Η εμπλοκή των τριπλών καταστάσεων στο μηχανισμό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι η καθυστερημένη εκπομπή μπορεί να προκληθεί από αισθητήρες τριπλής (triplet sensitizer). Γενικότερα, οι ενώσεις αυτές απορροφούν ενέργεια και στη συνέχεια την μεταφέρουν σε ένα άλλο μόριο αποδέκτη, εκκινώντας έτσι μια φωτοφυσική ή φωτοχημική διαδικασία (Sakamoto et al., 2022). Ο γενικός μηχανισμός που ακολουθείται είναι ο εξής:

1. Απορρόφηση: $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$
2. Διασυστηματική Διασταύρωση: $S_1 \rightarrow T_1$
3. Εκμηδένιση Τριπλής-Τριπλής: $T_1 + T_1 \rightarrow X \rightarrow S_1 + S_0$
4. Καθυστερημένος Φθορισμός: $S_1 \rightarrow S_0$

Η κατάσταση S_1 που παράγεται από τη διαδικασία εκμηδένισης τριπλής-τριπλής είναι υπεύθυνη για τον καθυστερημένο φθορισμό. Παρόλο που ο καθυστερημένος φθορισμός εκπέμπεται στον ίδιο ρυθμό με τον κανονικό φθορισμό, η αποδιέγερσή του αναστέλλεται επειδή η S_1 κατάσταση συνεχίζει να αναγεννάται μέσω του βήματος 3.

Φωσφορισμός (Phosphorescence): Ο φωσφορισμός περιλαμβάνει μια απαγορευμένη μετάπτωση spin με παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας, συνήθως από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της χαμηλότερης διεγερμένης κατάστασης τριπλής, T_1 . Π.χ. $T_1 (v=0) \rightarrow S_0 + h\nu$. Καθώς η μετάπτωση T_1 προς S_0 είναι και αυτή απαγορευμένη λόγω spin ($\Delta S \neq 0$), ο χρόνος ζωής του φωσφορισμού συνήθως κυμαίνεται στο εύρος $t = 10^{-3} - 10^{-2}$ s και ο φωσφορισμός παρατηρείται λιγότερο έντονος από τον φθορισμό. Ως αποτέλεσμα αυτού του μεγαλύτερου χρόνου ζωής, η κατάσταση T_1 είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην απόσβεση, και έτσι ο φωσφορισμός σε ρευστό διάλυμα δεν παρατηρείται εύκολα, καθώς η κατάσταση T_1 αποσβένει πριν από την εμφάνιση της εκπομπής. Αυτή η απόσβεση στο διάλυμα περιλαμβάνει τη διάχυση είτε δύο μορίων T_1 είτε του μορίου T_1 και ενός διαλυμένου μορίου οξυγόνου ή κάποιου μορίου πρόσμιξης. Θα πρέπει να

σημειωθεί ότι, για την παρατήρηση του φωσφορισμού είναι απαραίτητο να μειωθούν ή να αποτραπούν οι διαδικασίες διάχυσης (Wardle, 2009).

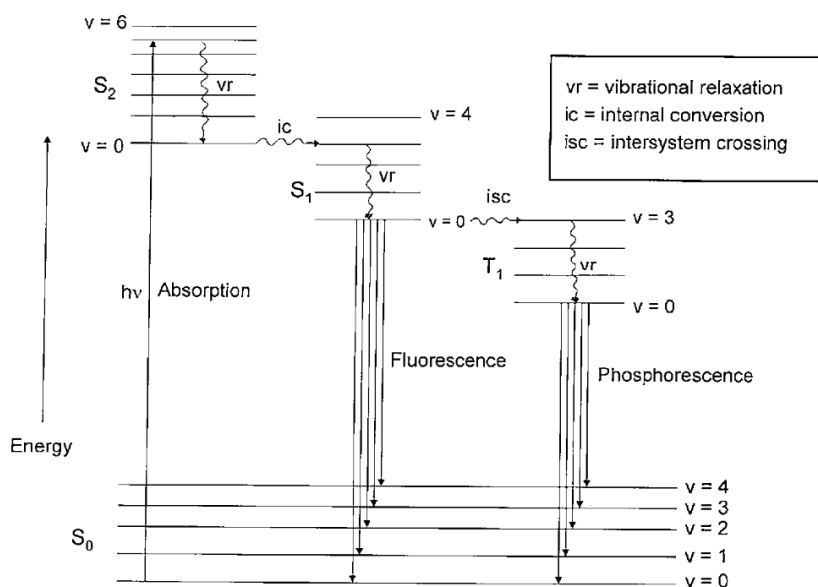
Απόσβεση (Quenching): Η διαδικασία απόσβεσης είναι μία διαμοριακή απενεργοποίηση ενός διεγερμένου μορίου από ένα άλλο μόριο (του ίδιου ή διαφορετικού τύπου). Κάθε ουσία που αυξάνει τον ρυθμό απενεργοποίησης μιας ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης θεωρείται αποσβέστης. Η απόσβεση μπορεί να συμβεί είτε από απλή είτε από τριπλή κατάσταση, αλλά καθώς η κατάσταση T_1 έχει μεγάλο χρόνο ζωής, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην απόσβεση, σε σημείο που δεν παρατηρείται εύκολα ο φωσφορισμός σε διαλύματα υγρής φάσης, λόγω αυτού του ανταγωνιστικού φαινομένου. Έτσι η απόσβεση της τριπλής ανταγωνίζεται έντονα κάθε διεργασία που λαμβάνει χώρα από αυτήν την κατάσταση. Το μοριακό οξυγόνο είναι ένας πολύ αποτελεσματικός αποσβέστης, με αποτέλεσμα σε κάθε ποσοτική μελέτη να είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί το οξυγόνο, συνήθως με απαέρωση (bubbling) του διαλύματος με αδρανές αέριο αζώτου.

Δεδομένης μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι εύκολη η αναγνώριση της πολλαπλότητας της διεγερμένης δραστικής κατάστασης που εμπλέκεται στο μηχανισμό, με τη χρήση μιας ένωσης που δρα ως αποσβέστης τριπλής. Η αναστολή του σχηματισμού προϊόντος υποδεικνύει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται από την τριπλή κατάσταση, ενώ η απουσία αυτής της αναστολής υποδηλώνει χημικά δραστική απλή κατάσταση. Οι κατάλληλοι αποσβέστες τριπλής θα πρέπει να έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Η ενέργεια τριπλής του αποσβέστη πρέπει να είναι χαμηλότερη από αυτή της κατάστασης T_1 του αντιδρώντος.
- Η ενέργεια απλής του αποσβέστη πρέπει να είναι υψηλότερη από εκείνη της κατάστασης S_1 του αντιδρώντος προκειμένου να αποφευχθεί η απόσβεση της ενέργειας απλής, με μεταφορά ενέργειας σύγκρουσης.
- Ο αποσβέστης θα πρέπει να απορροφά σε πολύ μικρότερο βαθμό από το αντιδρών στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας. (Wardle, 2009)

2.8 Διαγράμματα Jablonski

Οι φυσικές διεργασίες που ακολουθεί ένα μόριο από τη διέγερση με την απορρόφηση ενός φωτονίου, μέχρι και την τελική αποδιέγερση προς την αρχική βασική κατάσταση, μπορούν να περιγραφούν με ένα διάγραμμα Jablonski, όπως φαίνεται στην εικόνα 8:



Εικόνα 8: Διάγραμμα Jablonski ενός οργανικού μορίου, όπου απεικονίζονται φωτοφυσικές διεργασίες της διεγερμένης κατάστασης (Wardle, 2009).

Στο διάγραμμα Jablonski παρατηρούνται τα εξής:

- Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου και οι σχετικές ενέργειές τους. Οι απλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις συμβολίζονται με S_0 , S_1 , S_2 κ.λπ. και οι τριπλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις συμβολίζονται ως T_1 , T_2 , κ.λπ.
- Τα δονητικά επίπεδα σχετίζονται με κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση και συμβολίζονται ως $v = 0$, $v = 1$, $v = 2$, κ.λπ. κατά αύξουσα ενεργειακή σειρά.
- Οι ακτινοβολούσες μεταβάσεις συμβολίζονται ως ευθύγραμμα βέλη και οι μη ακτινοβολούσες μεταβάσεις ως κυματιστά βέλη.
- Εάν μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση σχηματιστεί ως δονητικά διεγερμένο μόριο (με $v > 0$), τότε θα υποβληθεί σε δονητική αποδιέγερση εντός αυτού του ηλεκτρονιακής επιπέδου ενέργειας μέχρι να φτάσει στο επίπεδο $v =$

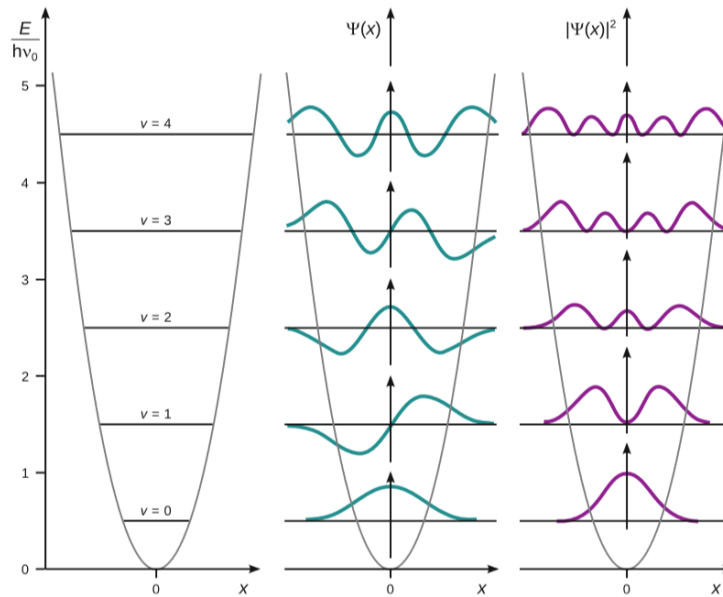
0. Η δονητική χαλάρωση σε κάθε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση σχεδιάζεται ως κατακόρυφο κυματιστό βέλος.
- Οι μη ακτινοβολούσες μεταβάσεις (εσωτερική μετατροπή και διασυστημική διασταύρωση) μεταξύ ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι ισοενεργειακές διεργασίες και σχεδιάζονται ως κυματιστά βέλη από το επίπεδο $v = 0$ της αρχικής κατάστασης σε ένα δονητικά διεγερμένο επίπεδο ($v > 0$) της τελικής κατάστασης.

2.9 Διαγράμματα Δυναμικής Ενέργειας

Όπως προκύπτει από όσα έχουν αναφερθεί σχετικά με τις δονητικές καταστάσεις, σε ένα διατομικό μόριο, η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων δεν είναι σταθερή, λόγω της μοριακής δόνησης που οδηγεί σε διακύμανση της διατομικής απόστασης από την απόσταση ισορροπίας. Ο αρμονικός ταλαντωτής είναι ένα κλασικό μοντέλο που περιγράφει την κίνηση ενός συστήματος υπό την επίδραση μιας δύναμης επαναφοράς, η οποία είναι ανάλογη της μετατόπισης από τη θέση ισορροπίας. Στην περίπτωση του διατομικού μορίου, η μετατόπιση αντιστοιχεί στην απόσταση των ατόμων από την απόσταση ισορροπίας, ενώ η επαναφορά οφείλεται στην ελκτική και απωστική δύναμη μεταξύ των ατόμων.

Στο πλαίσιο της κβαντομηχανικής, η ενεργειακή κβάντωση του αρμονικού ταλαντωτή οδηγεί σε μια σειρά από επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα, τα οποία είναι διακριτά και καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό. Αυτά τα ενεργειακά επίπεδα αντιστοιχούν σε διαφορετικές δονητικές καταστάσεις του μορίου. Στην αριστερή πλευρά της εικόνας 9, απεικονίζονται τα επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα του αρμονικού ταλαντωτή, τα οποία αυξάνονται με το κβαντικό αριθμό. Στο κέντρο του διαγράμματος, παρουσιάζονται οι κυματοσυναρτήσεις που περιγράφουν την πιθανή θέση των ατόμων για κάθε ενεργειακή κατάσταση. Αυτές οι κυματοσυναρτήσεις έχουν διαφορετικό αριθμό κόμβων ανάλογα με το ενεργειακό επίπεδο, με τους κόμβους να αντιστοιχούν στα σημεία όπου η πιθανότητα να βρεθεί το μόριο σε μια συγκεκριμένη απόσταση από την ισορροπία είναι μηδενική. Τέλος, στη δεξιά πλευρά του διαγράμματος, φαίνεται η πυκνότητα πιθανότητας, η οποία είναι το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης και δείχνει πού είναι πιο πιθανό να βρεθούν τα άτομα του μορίου για κάθε ενεργειακή κατάσταση.

Η πιθανότητα εύρεσης του σωματιδίου ποικίλλει έντονα με τη θέση x , και αυτή η μεταβολή, με τη σειρά της, διαφέρει ανάλογα με τον κβαντικό αριθμό n . Όπως φαίνεται, για τα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, η μεγαλύτερη πιθανότητα βρίσκεται κοντά στην απόσταση ισορροπίας, ενώ καθώς αυξάνεται η ενέργεια, η πιθανότητα εξαπλώνεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη διακύμανση της διατομικής απόστασης (Hofmann, 2018).



Εικόνα 9: Επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα (αριστερά), κυματοσυναρτήσεις (κέντρο) και πυκνότητα πιθανότητας (δεξιά) του αρμονικού ταλαντωτή (Hofmann, 2018).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 9, ο αρμονικός ταλαντωτής υποθέτει διακριτά επίπεδα ενέργειας, τα οποία είναι συνάρτηση του κβαντικού αριθμού n :

$$E_v = h \cdot \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.12)$$

όπου ν_0 εξάγεται από την κλασική μηχανική ως:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.13)$$

και μ η ανηγμένη μάζα, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση που επιτυγχάνεται στον κβαντικό αριθμό $v = 0$, εξακολουθεί να περιλαμβάνει ενέργεια, γνωστή ως ενέργεια μηδενικού σημείου:

$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_0, \quad (2.14)$$

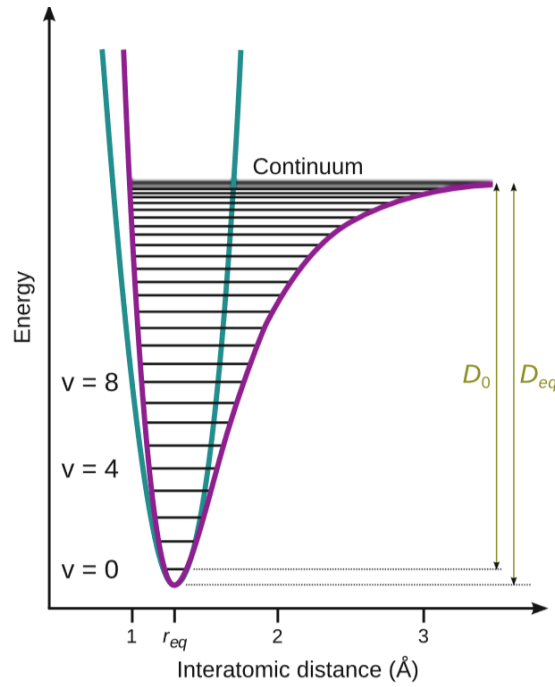
Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι τα κβαντομηχανικά αποτελέσματα δείχνουν επίσης ότι το σωματίδιο μπορεί να υπάρχει εκτός της περιοχής που περικλείεται από το παραβολικό δυναμικό τείχος. Η παραβολική εξάρτηση δυναμικής ενέργειας από την απόσταση επιμήκυνσης x περιγράφεται από την εξίσωση:

$$E_{\text{δυναμική}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2, \quad (2.15)$$

Η χρήση του αρμονικού ταλαντωτή είναι μια καλή προσέγγιση μόνο για την περιγραφή των χαμηλότερων ενεργειακά δονητικών καταστάσεων σε ένα απλό διατομικό μόριο, καθώς αποτελεί μια ιδεαλιστική προσέγγιση. Στην πραγματικότητα, οι δυνάμεις που δρουν μεταξύ των ατόμων δεν είναι αυστηρά γραμμικές (Εξ. 2.12) και το δυναμικό δεν είναι αυστηρά παραβολικό (Εξ. 2.15).

Για την περιγραφή της πραγματικής συμπεριφοράς της μοριακής δόνησης απαιτούνται δύο προσαρμογές στην συνάρτηση του αρμονικού δυναμικού:

- Ακόμη και σε υψηλά επίπεδα ενέργειας, η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων δεν μπορεί να γίνει αυθαίρετα μικρή. Η απώθηση Coulomb μεταξύ των δύο πυρήνων αποτρέπει πολύ μικρές διατομικές αποστάσεις. Επομένως, το αριστερό μέρος της παραβολικής συνάρτησης πρέπει να αναπτύσσεται πιο απότομα (κάθεται) από ό,τι υποδηλώνει το αρμονικό δυναμικό.
- Το δεξί μέρος της συνάρτησης δυναμικού πρέπει να σταθεροποιείται σε ένα ενεργειακό επίπεδο που αντιπροσωπεύει την ενέργεια διάσπασης. Όταν το μόριο φτάσει σε αυτή τη δονητική κατάσταση, η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων μπορεί να γίνει αυθαίρετα μεγάλη.



Εικόνα 10: Σύγκριση μεταξύ της δυναμικής ενέργειας του αρμονικού (μπλε) και του αναρμονικού (κόκκινο) ταλαντωτή (Hofmann, 2018).

Η συνάρτηση που προκύπτει μετά από αυτές τις προσαρμογές, περιγράφει τον λεγόμενο αναρμονικό ταλαντωτή. Σε χαμηλά ενεργειακά επίπεδα, ένας αναρμονικός ταλαντωτής συμπεριφέρεται παρόμοια με έναν αρμονικό ταλαντωτή. Σε υψηλότερες ενέργειες ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις από την αρμονικότητα. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του ελαχίστου της καμπύλης δυναμικής ενέργειας και του τοπικού μεγίστου που εμφανίζεται δεξιά, ισούται με την ενέργεια διάσπασης D_{eq} .

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του αναρμονικού ταλαντωτή δεν μπορεί να εξαχθεί αυστηρά, συνεπώς υπάρχουν πολλές συναρτήσεις με σκοπό τη μοντελοποίηση αυτής της συμπεριφοράς. Μια πολύ κοινή προσέγγιση, είναι η συνάρτηση Morse:

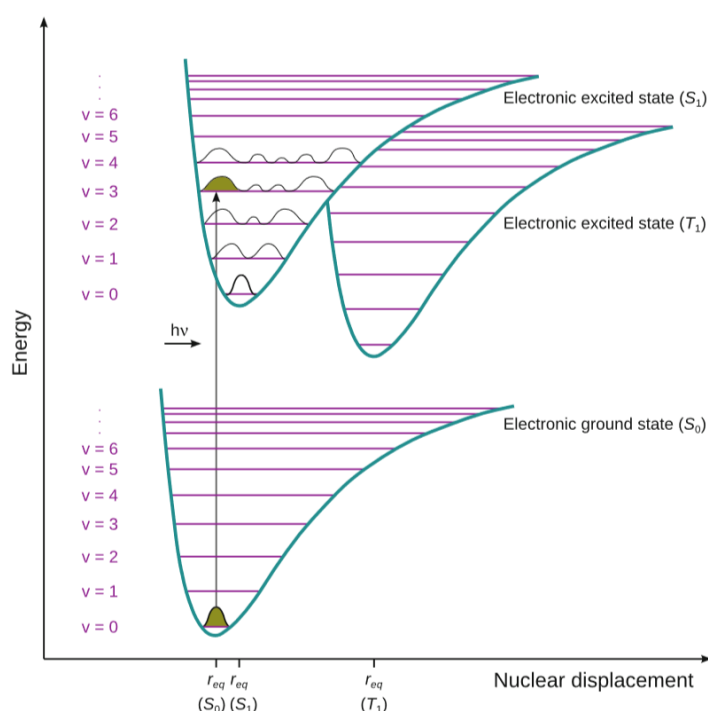
$$E_{\text{δυναμική}}(r) = D_{eq} \left[1 - e^{-\beta(r-r_{eq})} \right]^2, \quad (2.16)$$

όπου r η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων, r_{eq} η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο ατόμων, k η σταθερά ισχύος του δεσμού και β μια τροποποιημένη σταθερά ισχύος. Αναφορικά με τα νέα ενεργειακά επίπεδα, προκύπτουν με την χρήση του δυναμικού Morse, με σκοπό την επίλυση της συνάρτησης Schrödinger:

$$E(v) = h \cdot v_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h \cdot v_0 \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h \cdot v_0 \cdot y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots, \quad (2.17)$$

όπου x_e και y_e σταθερές αναρμονικότητας (Hofmann, 2018).

Έτσι, στην περίπτωση ενός διατομικού μορίου, είναι δυνατό με τις παραπάνω εξισώσεις να αναπαρασταθούν οι επιμέρους ηλεκτρονιακές καταστάσεις (S_0 , S_1 , T_1 , κ.λπ.) με τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας, κάθε μία από τις οποίες διαθέτει το σύνολο των ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Γενικά, οι ηλεκτρονιακές διεγερμένες καταστάσεις (S_1 , T_1) διαθέτουν μεγαλύτερη απόσταση δεσμών από το μόριο στη βασική του κατάσταση. Συνεπώς, οι τρεις καμπύλες δυναμικού δεν τοποθετούνται μόνο σε διαφορετικά επίπεδα στην ενεργειακή κλίμακα, αλλά και σε διαφορετικές θέσεις σε σχέση με την κλίμακα πυρηνικής μετατόπισης.



Εικόνα 11: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας διαφορετικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων διατομικού μορίου, όπου απεικονίζεται η διεργασία απορρόφησης φωτονίου με ενέργεια $h\nu$ (Hofmann, 2018).

Δεδομένου ότι ο χρόνος που απαιτείται για μια ηλεκτρονιακή απορρόφηση (10^{-15} s) είναι πολύ μικρότερος από το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας δόνησης (10^{-14} - 10^{-13} s), θεωρείται ότι τα άτομα παραμένουν στην τρέχουσα θέση τους ενώ συμβαίνει η ηλεκτρονιακή μετάβαση. Αυτή είναι η λεγόμενη αρχή Franck-Condon και απαιτεί το σχεδιασμό μιας ηλεκτρονιακής μετάβασης ως ένα αυστηρά κάθετο βέλος ($dr = 0$ κατά την μετάπτωση) στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας. Εννοιολογικά, βασίζεται στην προσέγγιση Born-Oppenheimer που υποθέτει ότι η κίνηση των

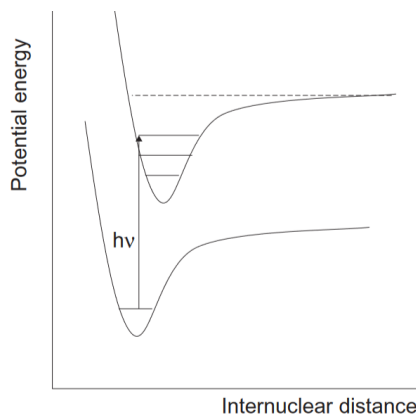
ατομικών πυρήνων και των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο μπορεί να διαχωριστεί (Hofmann, 2018).

Με την εικόνα που λαμβάνεται με τα διαγράμματα δυναμικής ενέργειας γίνονται κατανοητές συμπεριφορές για τις οποίες δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα από ένα αντίστοιχο διάγραμμα Jablonski. Αρχικά, παρατηρούνται οι συναρτήσεις Ψ^2 και η μετάπτωση που είναι πιθανή ανάμεσα σε στάθμες με μεγάλες τιμές αυτών (κανόνας επιλογής Franck – Condon). Επίσης, γίνεται κατανοητός ο λόγος για τον οποίο οι μεταπτώσεις συνήθως δεν είναι μεταξύ $v_0 = 0$ και $v_1 = 0$, δεδομένου ότι ισχύει η αρχή Franck-Condon (σταθερότητα των ατόμων κατά την ηλεκτρονιακή μετάπτωση) και οι δεσμοί των διεγερμένων καταστάσεων είναι μεγαλύτεροι ($r_{eq,So} < r_{eq,Sn}$, και $r_{eq,So} < r_{eq,Tn}$).

2.10 Φωτοχημικές πορείες

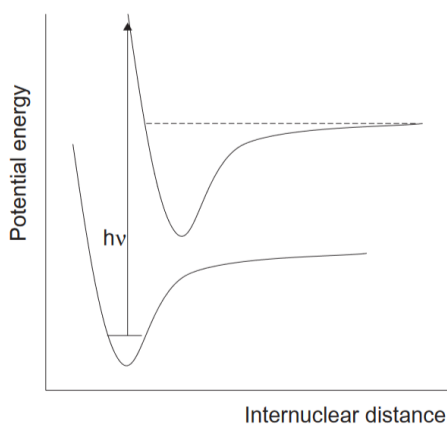
Οι φωτοχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεγερμένη κατάσταση ενός αντιδρώντος, καθώς απαιτούν την απορρόφηση ενός φωτονίου. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας εξαρτάται από τη φύση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του μορίου, οι οποίες συμμετέχουν στη μετάπτωση, και χωρίζεται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες. Αυτές θα αναδειχθούν με καμπύλες Morse για απλά, διατομικά μόρια, αν και η δυναμική ενέργεια ενός σύνθετου μορίου ως συνάρτηση της μοριακής του γεωμετρίας είναι μια πολύπλοκη και πολυδιάστατη επιφάνεια.

1. Η απορρόφηση της ενέργειας από το μόριο έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση σε ανώτερη ηλεκτρονική στάθμη σε επίπεδο δόνησης, η οποία έχει μικρότερη ενέργεια της ενέργειας διάσπασης ($R_{v=0} + h\nu \rightarrow R^*_{v=n}$).



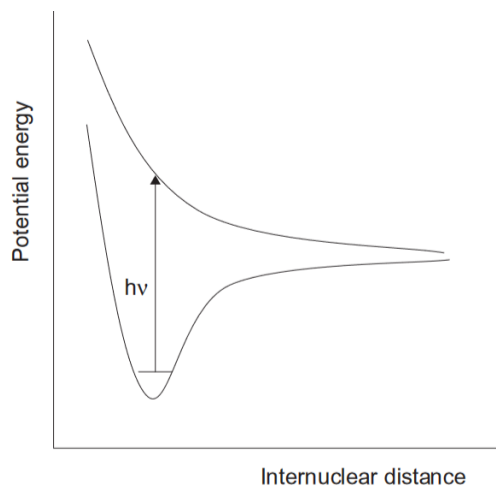
Εικόνα 12: Απορρόφηση ενέργειας που οδηγεί σε δονητική αποδιέγερση (Wardle, 2009)

2. Με την ηλεκτρονική μετάβαση προκύπτει διεγερμένο μόριο που έχει δυναμική ενέργεια μεγαλύτερη από το μέγιστο επίπεδο δόνησης, γνωστό ως ενέργεια διάστασης δεσμού (που φαίνεται με μια διακεκομμένη γραμμή). Αυτό σημαίνει ότι μετά την απορρόφηση, ο δεσμός στο μόριο θα διασπαστεί με την πρώτη του δόνηση.



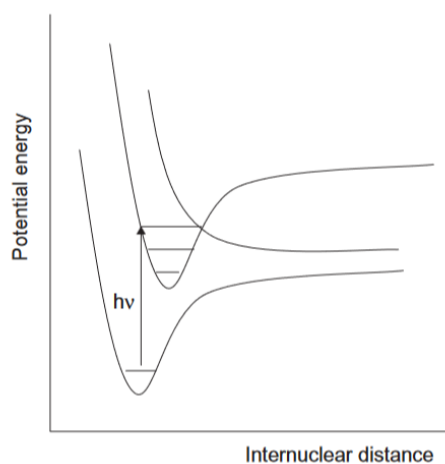
Εικόνα 13: Απορρόφηση ενέργειας που οδηγεί σε μια διεγερμένη κατάσταση με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης του δεσμού, με αποτέλεσμα τη διάσπασή του (Wardle, 2009)

3. Η ανώτερη ηλεκτρονιακή κατάσταση, γνωστή ως κατάσταση διάστασης (dissociative state), είναι ασταθής (δεν έχει ελάχιστο) και δεν έχει επίπεδα δόνησης. Η ηλεκτρονιακή μετάβαση συνοδεύεται πάντα από διάσπαση δεσμού.



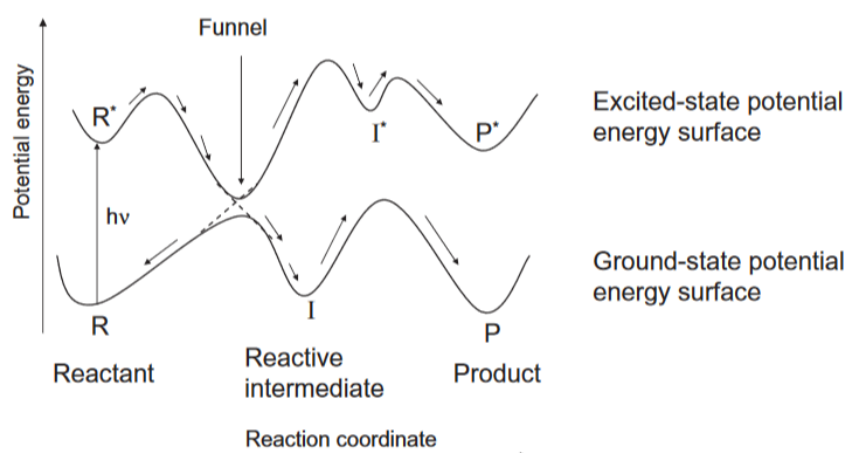
Εικόνα 14: Η απορρόφηση σε κατάσταση διάστασης με αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού (Wardle, 2009)

4. Μια επιπλέον πορεία διάσπασης χρησιμοποιεί δύο ανώτερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις που είναι κοντά σε ενέργεια, από τις οποίες η μία είναι σταθερή και η άλλη ασταθής. Η μετάβαση γίνεται από την κατώτερη κατάσταση σε μια σταθερή ανώτερη κατάσταση. Ωστόσο, στο σημείο στο οποίο διασταυρώνονται οι δύο καμπύλες της ανώτερης κατάστασης, είναι δυνατό να συμβεί διάσπαση του δεσμού των δύο ατόμων, καθώς κατά τη διάρκεια μίας δόνησης το διεγερμένο μόριο μεταβαίνει σε ασταθή κατάσταση. Μια τέτοια συμπεριφορά είναι γνωστή ως προδιάσπαση (predissociation).



Εικόνα 15: Διέγερση σε μια σταθερή στάθμη που ακολουθείται από τη διέλευση σε μια στάθμη που οδηγεί σε διάσπαση από μια διαδικασία που ονομάζεται προδιάσπαση (Wardle, 2009)

Ένας άλλος τρόπος οπτικοποίησης της δυναμικής ενέργειας ενός μοριακού συστήματος λαμβάνεται από την σκοπιά των αλλαγών δυναμικής ενέργειας που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Αυτό αναπαρίσταται μέσω ενός προφίλ αντίδρασης όπου οι τιμές δυναμικής ενέργειας των αντιδρώντων, των προϊόντων, των μεταβατικών καταστάσεων και των ενδιάμεσων παρατίθενται γραφικά σε συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης.



Εικόνα 16: Επιφάνειες δυναμικής Ενέργειας για μόρια βασικής και διεγερμένης κατάστασης ως προς τις συντεταγμένες της αντίδρασης (Turro, 1991)

Αντί για μια μεμονωμένη ενεργειακή επιφάνεια, η οποία είναι επαρκής για τη μοντελοποίηση των θερμικών, θεμελιωδών αντιδράσεων, η μοντελοποίηση φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τουλάχιστον δύο ενεργειακές επιφάνειες: την επιφάνεια θεμελιώδους κατάστασης και μια επιφάνεια διεγερμένης κατάστασης από την οποία προκύπτουν οι πρωτογενείς φωτοχημικές διεργασίες της διεγερμένης κατάστασης, R^* .

Όλες οι φωτοχημικές αντιδράσεις που ξεκινούν και τελειώνουν στην δυναμική επιφάνεια δυναμικού της βασικής κατάστασης ενός συστήματος, περιλαμβάνουν τη διέλευση από μια διεγερμένη κατάσταση στη θεμελιώδη κατάσταση. Αυτή η φωτοχημική "χοάνη" (funnel) εμφανίζεται στη μοριακή δομή, όπου το αντιδρών ή το ενδιάμεσο διεγερμένης κατάστασης αποδιεγείρεται προς τη βασική κατάσταση, για να ξεκινήσει ο σχηματισμός του προϊόντος. Για πολλές οργανικές αντιδράσεις, η δομή της χοάνης μπορεί να πάρει τη μορφή κωνικής τομής (conical intersection, CI) που ονομάζεται έτσι επειδή στην περιοχή όπου συμβαίνει η διασταύρωση, οι εξισώσεις για

τις δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας μοιάζουν με το γεωμετρικό σχήμα δύο κώνων που ενώνονται (διακεκομμένες γραμμές στο διάγραμμα). (Wardle, 2009)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα οργανικό μόριο, R, οδηγεί στο σχηματισμό μιας ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης, R*:



Η κύρια φωτοχημική διαδικασία αφορά τις επακόλουθες αντιδράσεις αυτών των ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων, οι οποίες τείνουν να αντιδρούν με έναν από τους δύο παρακάτω τρόπους:

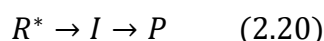
1. Μια συντονισμένη διαδικασία ενός βήματος, προς δημιουργία προϊόντος:



Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν μια σειρά περικυκλικών αντιδράσεων που ξεκινούν από το S₁ (π, π*). Οι περικυκλικές αντιδράσεις είναι συντονισμένες αντιδράσεις με μεταβατική κατάσταση κυκλικής διαμόρφωσης. Σε αυτή τη μεταβατική κατάσταση, λαμβάνει χώρα μια συντονισμένη αναδιάταξη ηλεκτρονίων, η οποία αναγκάζει τους δεσμούς π- και σ- να σπάνε και ταυτόχρονα να σχηματίζονται νέοι.

2. Ο σχηματισμός ενός ή περισσοτέρων δραστικών ενδιάμεσων (I):

Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται αντιδράσεις κετονών που ξεκινούν από S₁ (n, π*) ή T₁ (n, π*), προχωρούν μέσω ριζικών ενδιάμεσων, και περιλαμβάνουν αντιδράσεις ελευθέρων ριζών.



2.11 Φωτοχημεία καρβονυλικών ομάδων

Οι αλειφατικές κετόνες έχουν ασθενή απορρόφηση, λόγω της μετάπτωσης $n \rightarrow \pi^*$. Η διασυστηματική διασταύρωση από την $n \rightarrow \pi^*$ απλή στην τριπλή κατάσταση είναι γενικά αποτελεσματική, λόγω της εγγύτητάς τους σε ενέργεια. Η φωτοχημεία των αλειφατικών κετονών μπορεί να περιλαμβάνει απλή ή τριπλή ή και τις δύο διεγερμένες καταστάσεις. Οι καταστάσεις $n \rightarrow \pi^*$ των καρβονυλίων, οι οποίες μοιάζουν με ρίζες λόγω του ασύζευκτου ηλεκτρονίου του οξυγόνου, μπορεί να προκαλέσουν τις ανάλογες χαρακτηριστικές αντιδράσεις.

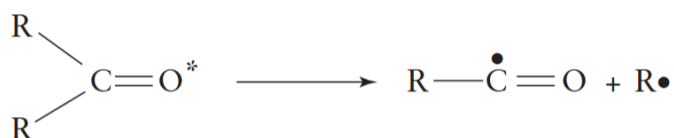
Οι αρωματικές κετόνες έχουν τη χαμηλότερη κατάσταση S_1 με χαρακτήρα $n \rightarrow \pi^*$, ενώ οι τριπλές καταστάσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά στην πρώτη. Το ποια από αυτές τις τριπλές καταστάσεις είναι χαμηλότερη σε ενέργεια, εξαρτάται από τη φύση των υποκαταστατών στους αρωματικούς δακτυλίους και από εξωτερικούς παράγοντες, όπως η φύση του διαλύτη. Οι υποκαταστάτες που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και είναι σε συζυγία με την καρβονυλική ομάδα έχουν ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της τριπλής κατάστασης $\pi \rightarrow \pi^*$, αλλά αποσταθεροποιούν την τριπλή κατάσταση $n \rightarrow \pi^*$. Από την άλλη, η κατάσταση τριπλής $n \rightarrow \pi^*$ σταθεροποιείται σε σχέση με την τριπλή κατάσταση $\pi \rightarrow \pi^*$ με την παρουσία υποκαταστατών που δέχονται ηλεκτρόνια.

Επειδή μια αύξηση στην πολικότητα του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα μια μετατόπιση σε μεγαλύτερο μήκος κύματος της απορρόφησης $\pi \rightarrow \pi^*$, και σε μικρότερο μήκος κύματος της απορρόφησης $n \rightarrow \pi^*$, οι πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν την τριπλή κατάσταση $\pi \rightarrow \pi^*$ σε σχέση με την $n \rightarrow \pi^*$ τριπλή κατάσταση. Αυτή η επίδραση του διαλύτη υποδηλώνει τη σταθεροποίηση της κατάστασης $\pi \rightarrow \pi^*$ με την αύξηση της πολικότητας.

Η διασυστηματική διασταύρωση στις αρωματικές κετόνες είναι πολύ αποτελεσματική, ώστε η φωτοχημεία τους να κυριαρχείται από διεργασίες τριπλής κατάστασης. Ο αποτελεσματικός σχηματισμός τριπλών καταστάσεων, η μικρή ενέργεια απλής-τριπλής και η αποδοτική απορρόφηση μεγάλου μήκους κύματος, καθιστούν τις αρυλοκετόνες εξαιρετικούς ευαίσθητοποιητές τριπλής.

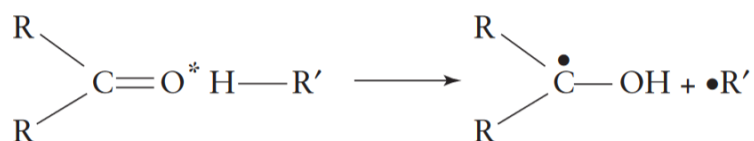
Οι φωτοχημεία των καρβονυλικών ενώσεων επομένως είναι πολύ σημαντική, με τους βασικούς τύπους αντίδρασης των διεγερμένων καταστάσεων $n \rightarrow \pi^*$ των κετονών να είναι:

- α -Σχάση (α - cleavage), δηλαδή διάσπαση ενός δεσμού C-R γειτονικού της καρβονυλικής ομάδας:



Εικόνα 17: Αντίδραση α -σχάσης

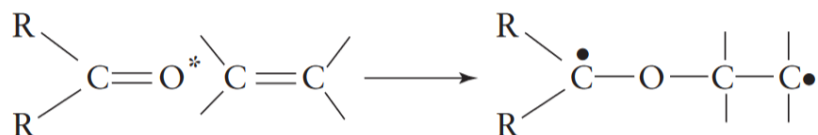
- Απόσπαση υδρογόνου (Hydrogen abstraction), δηλαδή αφαίρεση υδρογόνου από κατάλληλο μόριο δότη $\text{R}'\text{H}$:



Εικόνα 18: Αντίδραση απόσπασης υδρογόνου

Ο πολυμερισμός των βινυλικών μονομερών μπορεί να ξεκινήσει από ρίζες που σχηματίζονται με α -σχάση ή απόσπαση υδρογόνου μιας καρβονυλικής ένωσης.

- Αντίδραση προσθήκης σε διπλό δεσμό $\text{C}=\text{C}$: (Wardle, 2009)



Εικόνα 19: Αντίδραση προσθήκης σε διπλό δεσμό

3. Υπολογιστική Χημεία

3.1 Εισαγωγή

Η Υπολογιστική χημεία είναι ένας γενικός όρος που καλύπτει οποιαδήποτε χρήση της πληροφορικής στην άμεση μελέτη χημικών προβλημάτων. Ως εκ τούτου, περιλαμβάνει ολόκληρο το φάσμα των υπολογιστικών τεχνικών που εφαρμόζονται στη χημεία, ενώ τα θεμέλιά της, βρίσκονται στη φυσική (π.χ. κβαντική μηχανική, στατιστική μηχανική), τα μαθηματικά, την πληροφορική και άλλους υποκείμενους επιστημονικούς κλάδους. Οι τεχνικές υπολογιστικής χημείας μπορούν να προβλέψουν μοριακές ιδιότητες και έτσι να συγκριθούν με πειραματικά αποτελέσματα, μπορούν να βοηθήσουν στην αποσαφήνιση διαφορούμενων ή αλλιώς ασαφών πειραματικών δεδομένων, καθώς επίσης και να μοντελοποιήσουν βραχύβια, ασταθή ενδιάμεσα και μεταβατικές καταστάσεις που είναι αδύνατο να παρατηρηθούν άμεσα.

Η κβαντική χημεία είναι ένας πιο συγκεκριμένος όρος που αναφέρεται σε μεθόδους που προήλθαν, εξ ολοκλήρου ή εν μέρει, από τους βασικούς νόμους της κβαντικής μηχανικής, και συγκεκριμένα, την εξίσωση Schrödinger. Η κβαντική χημεία μπορεί εννοιολογικά να χωριστεί σε δύο ευρείες περιοχές:

- Προσεγγίσεις που αντιμετωπίζουν τους πυρήνες μέσα σε ένα μόριο ως ουσιαστικά ακίνητα σωματίδια που περιβάλλονται από κινούμενα ηλεκτρόνια. Η προσέγγιση αυτή είναι λογική, αφού τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ ταχύτερα από τους πυρήνες. Αυτές οι μέθοδοι ονομάζονται **μέθοδοι ηλεκτρονιακής δομής (electronic structure methods)**, λόγω της εστίασής τους στα ηλεκτρόνια.
- Προσεγγίσεις που μοντελοποιούν τη μοριακή συμπεριφορά συναρτήσει του χρόνου. Αυτές οι **μέθοδοι χημικής δυναμικής (chemical dynamics methods)** μελετούν τη λεπτομερή κίνηση των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, χρησιμοποιώντας τους νόμους της κβαντικής φυσικής (κβαντική δυναμική), της κλασικής Νευτώνειας μηχανικής (μοριακή δυναμική) ή έναν συνδυασμό (ημικλασική δυναμική).

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές οικογένειες μεθόδων ηλεκτρονιακής δομής. Ορισμένες από αυτές βασίζουν τους υπολογισμούς τους αποκλειστικά στους νόμους της κβαντομηχανικής και στις τιμές των θεμελιωδών σταθερών - όπως η ταχύτητα του φωτός, οι μάζες και τα φορτία των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Άλλες συνδυάζουν εκδοχές της ίδιας προσέγγισης με παραμέτρους που προέρχονται από πειραματικά δεδομένα για την απλούστευση των υπολογισμών. Άλλες πάλι συνδυάζουν τμήματα διαφόρων μεθόδων για τη μοντελοποίηση μοριακών συστημάτων.

Οι διάφορες μέθοδοι διαφέρουν ως προς τους συμβιβασμούς που γίνονται μεταξύ υπολογιστικού κόστους και ακρίβειας. Για παράδειγμα, οι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί είναι σχετικά φθηνοί και παρέχουν λογικές ποιοτικές περιγραφές μοριακών συστημάτων και αρκετά ακριβείς ποσοτικές προβλέψεις ενεργειών και δομών, για συστήματα όπου υπάρχουν ικανοποιητικά σύνολα παραμέτρων. Αντίθετα, οι υπολογισμοί DFT παρέχουν ποσοτικές προβλέψεις υψηλής ποιότητας για ένα ευρύ φάσμα συστημάτων, χωρίς να περιορίζονται σε κάποιο συγκεκριμένο σύνολο στοιχείων, κατηγορία συστημάτων ή χημικό περιβάλλον.

Τα λογισμικά ηλεκτρονιακής δομής παρέχουν συχνά μια πρόσθετη κατηγορία μεθόδων, γνωστές ως μέθοδοι μοριακής μηχανικής (molecular mechanics, MM). Βασισμένες στην κλασική μηχανική, οι μέθοδοι MM είναι εξαιρετικά φθηνές σε υπολογιστικό κόστος και μπορούν να εφαρμοστούν σε συστήματα μεγέθους εκατομμυρίων ατόμων. Οι μέθοδοι MM χρησιμοποιούν πεδία δυνάμεων που αποτελούνται από σύνολα παραμέτρων και συγκεκριμένες λειτουργικές δομές για τη μοντελοποίηση της μοριακής δυναμικής ενέργειας ως αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών ατόμων. Στο πλαίσιο των υπολογισμών ηλεκτρονιακής δομής, οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μοντελοποίηση πολύ μεγάλων μορίων με τη χρήση υβριδικών προσεγγίσεων κβαντομηχανικής-μοριακής μηχανικής (QM:MM) (Frisch, Foresman, 2015).

3.2 Εξίσωση Schrödinger και προσέγγιση Bohr-Oppenheimer

Η εξίσωση Schrödinger είναι η βασική εξίσωση της κβαντικής θεωρίας. Συγκεκριμένα είναι μία διαφορική εξίσωση που αποτελεί τη βάση της κβαντικής μηχανικής, μιας από τις πιο ακριβείς θεωρίες για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υποατομικών σωματιδίων.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Ο όρος $\hat{H}$ λέγεται χαμιλτονιανός τελεστής και αντιστοιχεί στη συνολική ενέργεια ενός συστήματος (E). Ο χαμιλτονιανός τελεστής για την χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger είναι ο εξής:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^{electrons} \frac{\hbar^2}{2 * m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{nuclei} \frac{\hbar^2}{2 * m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ & + \sum_{A>B}^{nuclei} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (3.2) \end{aligned}$$

Όπου:

- $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
- $-\sum_i^{electrons} \frac{\hbar^2}{2 * m_e} \nabla_i^2$, όρος κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων
- $-\sum_A^{nuclei} \frac{\hbar^2}{2 * m_A} \nabla_A^2$, όρος κινητικής ενέργειας πρωτονίων
- $-\sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}}$, όρος δυναμικής ενέργειας της έλξης μεταξύ πρωτονίων και ηλεκτρονίων
- $\sum_{i>j}^{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}}$, όρος δυναμικής ενέργειας των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων
- $\sum_{A>B}^{nuclei} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}}$, όρος δυναμικής ενέργειας των απώσεων μεταξύ των πρωτονίων

Οπότε:

$$\hat{H} = K_{electrons} + K_{nuclei} + U_{electrons,nuclei} + U_{electrons} + U_{nuclei} \quad (3.3)$$

Δεδομένου ότι τα πρωτόνια έχουν σημαντικά μεγαλύτερη μάζα και κινούνται με πολύ χαμηλότερες ταχύτητες σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια, μπορούν να θεωρηθούν σταθερά και να λυθεί η εξίσωση για την ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση για το μοριακό σύστημα, που εμπλέκει μόνο τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων. Αυτή η μέθοδος, ονομάζεται προσέγγιση Born-Oppenheimer και αποτελεί τη βάση όλων σχεδόν των υπολογισμών ηλεκτρονιακών δομών. Συνεπώς:

- Ο δεύτερος όρος της κινητικής ενέργειας των πρωτονίων K_{nuclei} , μπορεί να αγνοηθεί.
- Ο υπολογισμός του τελευταίου όρου U_{nuclei} είναι ασήμαντου κόστους, καθώς χρειάζονται μόνο τα φορτία των πρωτονίων και τις μεταξύ τους αποστάσεις. Αυτός ο όρος πλέον ονομάζεται Ενέργεια Άπωσης Ηλεκτρονίων (Nuclear Repulsion Energy, E_{NRE}), και μπορεί να υπολογιστεί ξεχωριστά.
- Οι υπόλοιποι όροι παραμένουν και η ενέργεια που προκύπτει από τη λύση της εξίσωσης, προστίθεται με την E_{NRE} και προκύπτει η συνολική ενέργεια E_{total} του συστήματος (Frisch, Foresman, 2015).

Προκύπτει λοιπόν:

$$\hat{H}_{BO} = K_{electrons} + U_{electrons,nuclei} + U_{electrons} = E_{BO}, \quad (3.4)$$

$$E_{total} = E_{BO} + E_{NRE} \quad (3.5)$$

3.3 Υπολογισμοί Ab Initio και ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί

Από τα πρώτα χρόνια μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των οργανικών ενώσεων, μια πολύ δημοφιλής μέθοδος ήταν η χρήση μεθόδων Ab Initio. Το Ab initio σημαίνει «από τις Θεμελιώδεις αρχές» ή «από την αρχή», δηλαδή ότι αυτές οι τεχνικές στηρίζονται σε βασικές αρχές της κβαντικής μηχανικής. Έτσι, οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται συχνά για την πρόβλεψη ενός ευρέος φάσματος ιδιοτήτων, όπως η μοριακή δομή, οι ατομικές αλληλεπιδράσεις, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα ενεργειακά χάσματα, κ.α. (Varun, 2023, Odegard, 2018). Σε σχέση με τους ημι-εμπειρικούς υπολογισμούς είναι γενικά πιο μεγάλης ακρίβειας, αλλά και πιο κοστοβόρες. Καθώς

όμως η υπολογιστική δύναμη συνεχώς αυξάνεται, καθίσταται δυνατή η διεξαγωγή *ab initio* υπολογισμών και για αρκετά μεγάλα συστήματα.

Οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί από την άλλη, είναι πολύ πιο γρήγοροι (χαμηλότερο υπολογιστικό κόστος) με γενικά χειρότερη ακρίβεια από τους υπολογισμούς *ab initio*, επειδή περιλαμβάνουν προσεγγίσεις και παραμετροποιήσεις που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα ή ακριβέστερους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (π.χ. Hartree-Fock ή DFT). Αυτές οι μέθοδοι απλοποιούν τους υπολογισμούς αγνοώντας ορισμένα ολοκληρώματα ή χρησιμοποιώντας εμπειρικές παραμέτρους για την προσέγγισή τους (Cui, 2014). Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά όταν απαιτείται ισορροπία μεταξύ ταχύτητας και ακρίβειας, ιδιαίτερα σε μεγάλης κλίμακας ή πολύπλοκα συστήματα, όπου οι υπολογισμοί *ab initio* θα ήταν απαγορευτικά δαπανηροί. Ωστόσο, για μελέτες που απαιτούν υψηλή ακρίβεια, προτιμώνται γενικά οι μέθοδοι *ab initio* παρά τις βραδύτερες επιδόσεις τους.

3.4 Θεωρία Hartree-Fock

Ο απλούστερος τύπος (λιγότερο κοστοβόρος και ακριβής) υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής *ab initio* είναι αυτός της θεωρίας Hartree-Fock (HF). Η προσέγγιση Hartree-Fock, η οποία μερικές φορές είναι συνώνυμη της Θεωρίας Αυτοσυνεπούς Πεδίου (mean field methods), μπορεί να περιγραφεί ως μια προσπάθεια επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger για ένα σύστημα πολλών ηλεκτρονίων με την αναγωγή του προβλήματος σε ένα σύνολο προβλημάτων ενός ηλεκτρονίου. Κάθε ηλεκτρόνιο υπάρχει στο πεδίο των πυρήνων και αισθάνεται την επίδραση όλων των άλλων ηλεκτρονίων ως ένα μέσο όρο, αγνοώντας πώς ένα άλλο ηλεκτρόνιο με αντίθετο spin μπορεί να επηρεάσει κατά συγκεκριμένο τρόπο την κίνησή του. Αυτή είναι μια θεμελιώδης προσέγγιση που επέτρεψε ιστορικά στους χημικούς να ξεκινήσουν τη μοντελοποίηση μοριακών συστημάτων. Σήμερα, η θεωρία Hartree-Fock εξακολουθεί να αξιοποιείται ως η βάση για πιο ακριβείς υπολογισμούς, που διορθώνουν τις ελλείψεις της (Frisch, Foresman, 2015, Strinati, 2005).

3.5 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας DFT είναι μια από τις πιο δημοφιλείς και επιτυχημένες προσεγγίσεις *ab initio* στη δομή των κβαντικών συστημάτων πολλών σωμάτων (άτομα, μόρια, στερεά). Η βασική ιδέα είναι ότι οι ιδιότητες θεμελιώδους κατάστασης ενός σταθερού συστήματος πολλών σωμάτων (many-body system) μπορούν να αναπαρασταθούν μόνο με βάση την πυκνότητα θεμελιώδους κατάστασης. Δεδομένου ότι η πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ είναι συνάρτηση μόνο τριών χωρικών συντεταγμένων, αντί των συντεταγμένων $3N$ της κυματικής συνάρτησης N -σώματος, οι υπολογισμοί DFT είναι εφικτοί ακόμη και για μεγάλα συστήματα. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της DFT είναι η ευνοϊκή αναλογία κόστους των υπολογισμών ως προς την απόδοσή της, συγκριτικά με τις μεθόδους ηλεκτρονιακής δομής, κατά την λύση της κυματοσυνάρτησης Schrödinger. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα να μελετηθούν μεγαλύτερα μοριακά συστήματα με ικανοποιητική ακρίβεια, καθώς επίσης μπορεί να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη μοριακών συστημάτων με την διεξαγωγή πολλών υπολογισμών ενέργειας και παραγώγων (Μοριακή Δυναμική, MD). Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας βασίζεται σε δύο βασικά θεωρήματα, το θεώρημα Hohenberg–Kohn και τις εξισώσεις της θεωρίας Kohn–Sham (Van Mourik, 2014, Nikšić, 2011).

3.6 Θεώρημα Hohenberg - Kohn

Το 1964, οι Hohenberg και Kohn (Hohenberg, Kohn, 1964) απέδειξαν την ύπαρξη μιας σχέσης μεταξύ της ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης για ένα σύστημα, E_0 , και της συνάρτησης πυκνότητας θεμελιώδους κατάστασης, ρ_0 . Αυτή η ανακάλυψη, πυροδότησε ένα νέο ενδιαφέρον για τη μετατροπή της σημαντικά απλούστερης, τρισδιάστατη συνάρτηση πυκνότητας, σε μία τιμή ενέργειας θεμελιώδους κατάστασης, E_0 .

Όπως αναφέρθηκε, για ένα σύστημα μετά την προσέγγιση Bohr-Oppenheimer, ο χαμιλτονιανός τελεστής για την ηλεκτρονιακή ενέργεια είναι:

$$H = K_{electrons} + U_{electrons,nuclei} + U_{electrons} \quad (3.6)$$

Ο πρώτος και ο τελευταίος όρος μπορούν να υπολογιστούν άμεσα, αν είναι γνωστό πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν, αλλά ο μεσαίος όρος εξαρτάται από το $\sum_{a=1}^N \frac{-Z_a}{r_{ia}}$, που είναι συνάρτηση των πυρηνικών φορτίων και των θέσεων τους. Αυτή η ποσότητα ονομάζεται εξωτερικό δυναμικό (external potential) και συμβολίζεται ως $v_{ext}(\vec{r})$ γιατί προκύπτει από την παρουσία πεδίων που παράγονται από σωματίδια που δεν συμπεριλαμβάνονται στα ηλεκτρόνια (external), δηλαδή από πρωτόνια.

Οι Hohenberg και Kohn μπόρεσαν να αποδείξουν ότι υπάρχει μια σχέση μοναδικότητας (Uniqueness theorem) μεταξύ της ρ_0 και του εξωτερικού δυναμικού. Συγκεκριμένα, δεν υπάρχουν δύο διαφορετικά εξωτερικά δυναμικά που μπορούν να καταλήξουν να δίνουν την ίδια ρ_0 . Το γεγονός αυτό αυξάνει την πιθανότητα κάποιος να κινηθεί αντίθετα, αρχίζοντας από τη ρ_0 για να βρει το $v_{ext}(\vec{r})$ και μετά την E_0 . Η προφανής σκέψη είναι η ακόλουθη. Θα πρέπει να γίνει η ολοκλήρωση της ρ_0 για να ληφθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων n και από αυτήν την συνάρτηση πυκνότητας να εξαχθεί το $v_{ext}(\vec{r})$. Αυτό θα επέτρεπε την εξαγωγή του χαμιλτονιανού τελεστή. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας μεθόδους ab initio, θα γινόταν ο υπολογισμός των E_0 και ψ_0 και από την κυματοσυνάρτηση ψ_0 θα μπορούσε να υπολογιστούν όλες οι ιδιότητες ενδιαφέροντος του συστήματος.

Ωστόσο, προκύπτουν δύο προβλήματα από αυτό το σενάριο. Πρώτον, δεν υπάρχει γενικά εφαρμόσιμη διαδικασία γνωστή για τη μετάβαση από ρ_0 σε $v_{ext}(\vec{r})$. Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το $v_{ext}(\vec{r})$ είναι συνάρτηση του ρ_0 , το οποίο συμβολίζεται $v_{ext}[\rho_0]$, αλλά και πάλι δεν είναι γνωστή η συναρτησιακή σχέση. Δεύτερον, ακόμα κι αν ήταν δυνατή η εξαγωγή του χαμιλτονιανού τελεστή, το πρόβλημα θα επέστρεφε στο σημείο μηδέν και θα έπρεπε να λυθεί με τον παραδοσιακό τρόπο. Ωστόσο, οι προοπτικές του θεωρήματος μοναδικότητας οδήγησαν στον καίριο στόχο της συναρτησιακής θεωρίας πυκνότητας, που είναι να βρεθεί μια διαδικασία που θα μετατρέψει την πυκνότητα ρ στην ενέργεια E με αυστηρό τρόπο, ώστε να αποφευχθεί το πρόβλημα της επιστροφής στο σημείο μηδέν και τελικά να γίνει δυνατή η χρήση τυπικών μεθόδων ab initio.

Η επακόλουθη σχέση που αποδείχθηκε από τους Hohenberg και Kohn ανέδειξε μια μεθοδολογία για περαιτέρω πρόοδο. Απέδειξαν ότι μια προσεγγιστική συνάρτηση πυκνότητας, $\rho_{0,approx}$, όταν υποβάλλεται στην (άγνωστη) διαδικασία που συνδέει την

ακριβή ρ_0 με την ακριβή E_0 , πρέπει να δίνει μια ενέργεια υψηλότερη από την ακριβή E_0 , δηλαδή $E_{0,\text{approx}} \geq E_0$, οπότε υπάρχει ένα μεταβλητό όριο. Να σημειωθεί, ότι η άγνωστη διαδικασία που αναφέρεται εδώ είναι αυτή που υποθέτει ότι το $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ είναι το ίδιο για την ανάλυση των ρ_0 και $\rho_{0,\text{approx}}$, πράγμα που σημαίνει ότι το ίδιο πυρηνικό πλαίσιο (εξωτερικό δυναμικό) εφαρμόζεται και στις δύο περιπτώσεις.

Αν γίνει γνωστή μια διαδικασία για την εύρεση του E από το ρ , τότε η ύπαρξη ενός μεταβλητού ορίου θα επιτρέπει μια μεταβλητή διαδικασία ανάλογη με αυτή που εφαρμόστηκε προηγουμένως. Έτσι ξεκινώντας με ένα δοκιμαστικό ρ , θα είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειάς του με τη μεταβολή του ρ για τον εντοπισμό της αντίστοιχης τιμής που δίνει τη χαμηλότερη ενέργεια. Πλέον όμως, εμπόδιο αποτελεί η έλλειψη σχέσης που να εξάγει την ενέργεια E από την πυκνότητα ρ . Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη προσεγγιστικών συναρτησιακών που συσχετίζουν την ενέργεια με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ένας εξαιρετικά ενεργός τομέας της έρευνας (Lowe, Peterson, 2011).

3.7 Θεωρία Kohn - Sham

Όπως και με τις μεθόδους κυματοσυναρτήσεων, η συνάρτηση $E[\rho]$ που συνδέει την E με την ρ , μπορεί να διαχωριστεί σε μια συνεισφορά ηλεκτρονιακής κινητικής ενέργειας, $T[\rho]$, μια συνεισφορά που οφείλεται στις έλξεις πυρήνα-ηλεκτρονίου, $E_{\text{ne}}[\rho]$, και στις απωθήσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, $E_{\text{ee}}[\rho]$. Ο τελευταίος όρος μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω σε όρους Coulomb και ανταλλαγής, $J[\rho]$ και $K[\rho]$. Τόσο η έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίου, όσο και οι όροι Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων, μπορούν εύκολα να γραφούν ως προς την πυκνότητα, χρησιμοποιώντας τις κλασικές τους εκφράσεις, όπως στις μεθόδους κυματοσυνάρτησης. Ωστόσο, για μια ακριβή αντιμετώπιση του όρου της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, θα έπρεπε να παραγοντοποιηθεί μια κυματοσυνάρτηση, γεγονός που οδήγησε στην πρακτική που προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Kohn και Sham (Kohn, Sham, 1965), να εκφράζεται η πυκνότητα σε όρους μονο-ηλεκτρονιακών τροχιακών ϕ .

$$T_S = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (3.7)$$

Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η οποία ορίζεται ως προς αυτά τα τροχιακά Kohn-Sham, λαμβάνεται ως εξής:

$$\rho_s = \sum_i^n |\phi_i|^2 \quad (3.8)$$

Η τελική συνάρτηση DFT γράφεται:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.9)$$

όπου το συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης $E_{xc}[\rho]$ περιέχει τη διαφορά μεταξύ της ακριβούς κινητικής ενέργειας και της T_s , του μη κλασικού όρου ανταλλαγής της απώθησης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, $K[\rho]$, και τις συνεισφορές συσχέτισης τόσο στο $K[\rho]$, όσο και στο $J[\rho]$. Τα τροχιακά Kohn-Sham είναι ιδιοσυναρτήσεις ενός ενεργού χαμιλτονιανού ενός ηλεκτρονίου που είναι σχεδόν πανομοιότυπο σε μορφή με τον τελεστή Fock στις εξισώσεις SCF. Στην περίπτωση Kohn-Sham, ωστόσο, οι τελεστές ανταλλαγής HF (Hartree-Fock) αντικαθίστανται από τη συναρτησιακή παράγωγο της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης. Υποθέτοντας την ύπαρξη $E_{xc}[\rho]$ και μια τυχαία αρχικοποίηση για την πυκνότητα των ηλεκτρονίων, λύνονται οι εξισώσεις ιδιοτιμής Kohn-Sham για τα τροχιακά, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για να ορίσουν μια νέα πυκνότητα ηλεκτρονίων και μια αποτελεσματική χαμιλτονιανή. Αυτές οι επαναλήψεις συνεχίζονται έως ότου η πυκνότητα συγκλίνει σε ένα καθορισμένο όριο (Lowe, Peterson, 2011).

Η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας Kohn-Sham (KS-DFT), και η επέκτασή της για την περίπτωση πολωμένου spin, είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες κβαντομηχανικές μέθοδοι για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που αφορούν μεγάλα ή πολύπλοκα μόρια και μέταλλα. Η επιτυχία της KS-DFT βασίζεται στην ακρίβεια του προσεγγιστικού συναρτησιακού ανταλλαγής-συσχέτισης, το οποίο συχνά καλείται συναρτησιακό πυκνότητας. Η εισαγωγή των συναρτησιακών που βασίζονται σε τοπικές παραγώγους (local gradients, π.χ. γενικευμένη προσέγγιση παραγώγου, GGA), σε μη τοπικά εξαρτώμενη από τα τροχιακά ανταλλαγή Hartree-Fock (nonlocal orbital-dependent Hartree-Fock) και σε τοπική πυκνότητα κινητικής ενέργειας (local kinetic energy density), αποτέλεσαν σημεία καμπής για να καταστεί η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας ένα πολύτιμο εργαλείο στη χημεία. Προσθέτοντας τον όρο ανταλλαγής Hartree-Fock σε μια προσέγγιση παραγώγων

προκύπτει η υβριδική προσέγγιση παραγώγων. Η προσθήκη ενός όρου τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας που εξαρτάται από τα τροχιακά σε προσεγγίσεις παραγώγων ή υβριδικές προσεγγίσεις παραγώγων, δίνει συναρτήσεις που ονομάζονται μετα-συναρτήσεις (metafunctionals) ή υβριδικές μετα-συναρτήσεις (hybrid metafunctionals), αντίστοιχα, γεγονός που βελτιώνει τα αποτελέσματα, με τις υβριδικές μετα-συναρτήσεις να έχουν συνήθως την καλύτερη ακρίβεια σε ευρέα σύνολα δεδομένων (Wang et al., 2018).

3.8 Συνάρτηση ενέργειας Ανταλλαγής - Συσχέτισης $E_{xc}[\rho]$

Γενικά, οι περισσότερες υπάρχουσες συναρτήσεις ανταλλαγής συσχέτισης χωρίζονται σε δύο επιμέρους συνιστώσες, την καθαρή συνεισφορά της ανταλλαγής $E_x[\rho]$ και την αντίστοιχη της συσχέτισης $E_c[\rho]$.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (3.10)$$

Επομένως, η τρέχουσα συναρτησιακή ονοματολογία συχνά αντικατοπτρίζει αυτό το γεγονός, με χρήση ακρωνύμιων που αποτελούνται από δύο μέρη, π.χ., η μέθοδος BLYP DFT χρησιμοποιεί μια συνάρτηση ανταλλαγής από τον Becke (B) και μια συναρτητική συσχέτιση των Lee, Yang και Parr (LYP). Θεωρητικά, η συνεισφορά ανταλλαγής θα μπορούσε να υπολογιστεί επακριβώς (για μια μεμονωμένη ορίζουσα) με τον ίδιο τρόπο όπως το T_S , αν και γενικά αποφεύγεται, καθώς αυτό διαταράσσει την ισορροπία μεταξύ $E_x[\rho]$ και $E_c[\rho]$. Στο υβριδικό DFT, ένα ποσοστό αυτής της ακριβούς ανταλλαγής περιλαμβάνεται στο $E_{xc}[\rho]$ (Lowe, Peterson, 2011).

Όπως συμπεραίνεται, η συνάρτηση ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης $E_{xc}[\rho]$ είναι πολύ σημαντική κατά τους υπολογισμούς DFT. Έχουν προταθεί διάφορες προσεγγιστικές μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένων των LDA (τοπική προσέγγιση πυκνότητας, Local Density Approximation), LSDA (τοπική προσέγγιση πυκνότητας spin, Local Spin Density Approximation), GGA (γενικευμένη προσέγγιση παραγώγου, Generalized Gradient Approximation) και BLYP (υβριδική συνάρτηση πυκνότητας, hybrid density functional). Αναλυτικότερα:

LDA: Η βασική ιδέα της LDA που προτάθηκε από τους Kohn και Sham το 1965 (Kohn, Sham, 1965) είναι να διαιρεθεί όλη η ανομοιογενής περιοχή ηλεκτρονίων στο

σύστημα σε πολλαπλές μικρές περιοχές και να προσεγγιστούν αυτές οι μικρές περιοχές ως ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων. Η συγκεκριμένη μορφή της συνάρτησης ενέργειας ανταλλαγής - συσχέτισης E_{xc} του συστήματος ανομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων, προκύπτει από το ακόλουθο ολοκλήρωμα:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \cdot dr, \quad (3.11)$$

όπου $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης κάθε σωματιδίου σε ένα ομοιόμορφο αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας. Η συνάρτηση δυναμικού LDA είναι το δυναμικό συσχέτισης ανταλλαγής που βασίζεται στην τοπική πυκνότητα φορτίου στο σύστημα. Το LDA είναι πολύ επιτυχημένο στην αντιμετώπιση των ενεργειών των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων και των σχετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μετάλλων και των ημιαγωγών, αλλά υπάρχουν επίσης ελλείψεις στον υπολογισμό των στοιχείων μετάπτωσης με στοιβάδα d και το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών.

LSDA: Λαμβάνοντας υπόψη την κατάσταση spin των ηλεκτρονίων με βάση το LDA, αναπτύσσεται η LSDA. Η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης του υπολογίζεται:

$$E_{xc}^{LSDA} = \int dr \{ \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \} \varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r) \}, \quad (3.12)$$

όπου $\rho_{\uparrow}(r)$ και $\rho_{\downarrow}(r)$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της spin-up και της spin-down κατάστασης αντίστοιχα και $\varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r) \}$ η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης που αντιστοιχεί στο ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων των μεμονωμένων ηλεκτρονίων παρουσία πόλωσης spin, που σχετίζεται με τον προσανατολισμό του spin.

GGA: Βασιζόμενοι στη μέθοδο LDA, οι Perdew και Wang πρότειναν το 1986 (Pedrew, Yue, 1986), ότι εκτός από την πυκνότητα ηλεκτρονίων, η ενέργεια ανταλλαγής και η ενέργεια συσχέτισης του συστήματος, εξαρτώνται επίσης από τη διαβάθμιση (παράγωγο) της πυκνότητας. Με βάση αυτή τη θεωρία, η συνάρτηση ανταλλαγής-συσχέτισης μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου και της κλίσης (Chen et al., 2020):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr + E_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) \quad (3.13)$$

B88: Η συνάρτηση γνωστή ως B88 σε τρεις διαστάσεις (Becke, 1988), βασικό συστατικό της μεθοδολογίας B3LYP, είναι από τις πιο δημοφιλής συναρτήσεις πυκνότητας. Καθορίζει την ενεργειακή πυκνότητα ανά ηλεκτρόνιο και έτσι καθίσταται εξαιρετικά χρήσιμη για πεπερασμένα συστήματα όπως τα μόρια. Επίσης, ανακτά ένα

κατάλληλο όριο μικρής διαβάθμισης (small gradient limit) γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να διαχειριστεί καταστάσεις όπου η πυκνότητα ηλεκτρονίων μεταβάλλεται ομαλά και αργά. Για πολωμένες καταστάσεις spin, η ενέργεια ανταλλαγής γράφεται ως προς το δυναμικό ανταλλαγής οπής $U_{X,\sigma}$ (exchange-hole potential), ως εξής:

$$E_x^{B88} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r n_{\sigma}(r) U_{x,\sigma}^{B88}(r), \quad (3.14)$$

όπου $\int d^3r$ τρισδιάστατο ολοκλήρωμα σε όλο τον χώρο, $n_{\sigma}(r)$ η πυκνότητα ηλεκτρονίων στη θέση r για ένα δεδομένο spin σ . Το άθροισμα αναφέρεται σε κάθε spin σ (spin-up και spin-down ηλεκτρόνια σε σύστημα πολωμένου spin) και ο συντελεστής $\frac{1}{2}$ λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση ανταλλαγής περιλαμβάνει ζεύγη ηλεκτρονίων, αποφεύγοντας τη διπλή μέτρηση των ζευγών. Το δυναμικό ανταλλαγής $U_{X,\sigma}$ είναι ένα άθροισμα δύο όρων, ενός του δυναμικού B88 και ενός LDA (Vilhena, 2014).

B3LYP: Η προσέγγιση B3LYP (Becke, 1993) ανήκει στις υβριδικές προσεγγίσεις για τη συνάρτηση ανταλλαγής-συσχέτισης και διατυπώθηκε συνδυάζοντας τη συνάρτηση ανταλλαγής του Becke του 1988 (Becke, 1998) με τη συνάρτηση συσχέτισης Lee-Yang-Parr (Lee et al., 1988), μαζί με ένα συγκεκριμένο κλάσμα της ακριβούς ανταλλαγής Hartree-Fock (Becke, 1993). Η προσέγγιση είναι ευρέως διαδεδομένη, γιατί δίνει πολύ καλά αποτελέσματα και, ως εκ τούτου, είναι εξαιρετικά δημοφιλής. Η συνάρτηση ανταλλαγής-συσχέτισης εκφράζεται από την εξίσωση.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + 0.20 \cdot (E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + 0.72 \cdot E_x^{B88} + 0.81 \cdot E_c^{LYP}, \quad (3.15)$$

όπου E_{xc}^{LSDA} , η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης LSDA, E_x^{HF} και E_x^{B88} , οι ενέργειες ανταλλαγής Hartree-Fock και Becke αντίστοιχα και E_c^{LYP} , η ενέργεια συσχέτισης Lee-Young-Parr. Οι τιμές των συντελεστών (0.20, 0.72, 0.81) προσδιορίστηκαν αρχικά εμπειρικά με μια γραμμική παλινδρόμηση (Linear Regression) ελαχίστων τετραγώνων σε 116 πειραματικά προσδιορισμένες ενέργειες (Hofmann, 2010, Piela, 2013).

M06-2X: Οι συναρτήσεις Minnesota (Minnesota Functionals, Myz) είναι μια οικογένεια μεθοδολογιών DFT, οι οποίες προσεγγίζουν τη συνάρτηση ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης με τη χρήση πολλών παραμέτρων. Έχει αποδειχθεί ότι περιγράφουν τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (π.χ. δυνάμεις διασποράς)

καλύτερα από τις υπόλοιπες συναρτήσεις πυκνότητας και έτσι μπορούν να περιγράψουν τη συσχέτιση ηλεκτρονίων «μεσαίου εύρους» ($\leq 5 \text{ \AA}$). Το γεγονός αυτό επιτρέπει στην συγκεκριμένη μεθοδολογία να περιγράφει με ακρίβεια τις αλληλεπιδράσεις στοίβαξης (stacking interactions) (Hohenstein et al., 2008).

Τα τοπικά μέρη των συναρτήσεων M06 και M06-2X εξαρτώνται από τρεις μεταβλητές: την πυκνότητα spin (ρ_σ), την παράγωγο της ανηγμένη πυκνότητας spin χ_σ και την πυκνότητα κινητικής ενέργειας περιστροφής τ_σ . Συγκεκριμένα, η συνάρτηση ανταλλαγής M06 δίνεται από την εξίσωση:

$$E_x^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{x\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla_{\rho_\sigma}) f(w_\sigma) + \varepsilon_{x\sigma}^{LSDA} h_x(x_\sigma, z_\sigma)], \quad (3.16)$$

όπου $F_{x\sigma}^{PBE}(\rho_\sigma, \nabla_{\rho_\sigma})$ είναι η πυκνότητα ενέργειας ανταλλαγής του μοντέλου ανταλλαγής PBE (Zhao, Truhlar, 2008).

3.9 Σύνολα Βάσης

Γενικά, ένα χημικό μοντέλο ορίζεται απλούστερα ως ο συνδυασμός μιας θεωρητικής μεθόδου και ενός συνόλου βάσεων. Διαφορετικές θεωρητικές μέθοδοι αντιστοιχούν σε διαφορετικές προσεγγίσεις της εξίσωσης Schrodinger, όπως αναλύθηκε παραπάνω, καθεμία με τη δική της ακρίβεια, υπολογιστικό κόστος και απαιτήσεις πόρων. Το δεύτερο συστατικό ενός χημικού μοντέλου είναι το σύνολο βάσεων. Το σύνολο βάσεων είναι μία συλλογή μαθηματικών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία της κβαντομηχανικής κυματοσυνάρτησης ενός μοριακού συστήματος. Ο καθορισμός ενός συνόλου βάσης μπορεί να ερμηνευθεί ως περιορισμός κάθε ηλεκτρονίου σε μία συγκεκριμένη περιοχή του χώρου. Τα μεγαλύτερα σύνολα βάσης επιβάλλουν λιγότερους περιορισμούς στα ηλεκτρόνια, προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ακριβείς μοριακές κυματοσυναρτήσεις, και απαιτούν αντίστοιχα περισσότερους πόρους. Διαφορετικές μέθοδοι και τύποι υπολογισμών έχουν διαφορετικές ανάγκες σε σύνολα βάσης.

Στην κβαντομηχανική εικόνα, τα ηλεκτρόνια έχουν πεπερασμένη πιθανότητα να βρεθούν οπουδήποτε στο χώρο. Οι θεωρητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούν σύνολα βάσης συγκλίνουν σε ένα ενεργειακό όριο, καθώς προστίθενται όλο και περισσότερες

συναρτήσεις βάσης. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε ένα άπειρο, πλήρες σύνολο συναρτήσεων βάσης και είναι γνωστή ως όριο συνόλου βάσης (Frisch, Foresman, 2015).

Ένα σύνολο βάσης είναι μια μαθηματική περιγραφή των τροχιακών ενός συστήματος και αποτελεί σύνολο βασικών συναρτησιακών δομικών στοιχείων που μπορούν να προστίθενται, ενδεχομένως αφού πολλαπλασιαστεί το καθένα από αυτά με τη δική του σταθερά, ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (Ramachandran et al., 2008).

$$\psi = a_1 \cdot \varphi_1 + a_2 \cdot \varphi_2 + \dots + a_k \cdot \varphi_k, \quad (3.17)$$

όπου k το μέγεθος της βάσης, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ οι συναρτήσεις βάσης και $a_1, a_2, \dots, a_k$ οι σταθερές κανονικοποίησης.

3.10 Τροχιακά τύπου Slater

Ο John C. Slater ήταν ο πρώτος που στράφηκε στον υπολογισμό τροχιακών χρησιμοποιώντας σύνολα βάσης, γνωστά ως τροχιακά τύπου Slater (STOs) (Slater, 1951). Η λύση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και άλλα ιόντα ενός ηλεκτρονίου δίνει ατομικά τροχιακά, τα οποία είναι προϊόντα μιας ακτινικής συνάρτησης που εξαρτάται από την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα και μιας σφαιρικής αρμονικής, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

No.	Orbital	Radial wavefunction	Angular wavefunction
1	1s	$2 \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$1 \times (\pi/4)^{1/2}$
2	2s	$(\sqrt{2}/2) \times (2 - \rho) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$1 \times (\pi/4)^{1/2}$
3	2p	$(\sqrt{6}/2) \times \rho \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2}$	$\sqrt{3} \times (x/r) \times (\pi/4)^{1/2}$
4	3s	$(\sqrt{3}/9 \times (6 - 6\rho + \rho^2) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2})$	$1 \times (\pi/4)^{1/2}$
5	3p	$(\sqrt{6}/9 \times \rho (4 - \rho) \times z^{3/2} \times e^{-\rho/2})$	$\sqrt{3} \times (x/r) \times (\pi/4)^{1/2}$

Πίνακας 1: Ακτινικές και γωνιακές κυματοσυναρτήσεις τροχιακών. z , το δραστικό πυρηνικό φορτίο για το συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου, r η ακτίνα σε ατομικές μονάδες (1 ακτίνα Bohr = 52.9 pm), $e \approx 2,71828$, $\pi \approx 3,14159$, $n = 0$ κύριος κβαντικός αριθμός, και $\rho = (2Zr)/n$ (Ramachandran et al., 2008).

Ο John C. Slater επισήμανε ότι θα ήταν εφικτή η χρήση συναρτήσεων που αποτελούνται μόνο από τις σφαιρικές αρμονικές και τον εκθετικό όρο. Τα τροχιακά τύπου Slater αντιπροσωπεύουν την πραγματική κατάσταση για την πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην περιοχή σθένους και πέραν αυτής, αλλά δεν είναι τόσο ακριβή κοντά στον πυρήνα. Νωρίτερα, τα STOs χρησιμοποιούνταν ως συναρτήσεις βάσης, λόγω της ομοιότητάς τους με τα ατομικά τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου. Πολλοί υπολογισμοί με την πάροδο των ετών έχουν πραγματοποιηθεί με STO, ιδίως για διατομικά μόρια. Ο Slater προσαρμόζει τα γραμμικά ελάχιστα τετράγωνα σε δεδομένα που μπορούσαν να υπολογιστούν εύκολα. Η γενική έκφραση για μία συνάρτηση βάσης δίδεται στην εξίσωση:

$$BF = N \cdot e^{(-a \cdot r)}, \quad (3.18)$$

όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης, a είναι ο εκθέτης της τροχιάς και r είναι η ακτίνα σε Angstrom. Τα STOs περιγράφονται από τη συνάρτηση που εξαρτάται από τις σφαιρικές συντεταγμένες:

$$\phi_1(a, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-a \cdot r} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.19)$$

Τα r , θ και φ είναι σφαιρικές συντεταγμένες, και $Y_{l,m}$ είναι ο όρος της στροφορμής (η συνάρτηση που περιγράφει το «σχήμα»). Τα n , l και m είναι κβαντικοί αριθμοί: κύριος, στροφορμής και μαγνητικός, αντίστοιχα (Ramachandran et al., 2008).

3.11 Τροχιακά τύπου Gauss

Στη δεκαετία του 1950, ο Frank Boys (Boys, 1950) από το Πανεπιστήμιο του Cambridge, πρότεινε μια τροποποίηση της κυματοσυνάρτησης με την εισαγωγή συναρτήσεων τύπου Gauss, οι οποίες περιέχουν τον εκθετικό $e^{-\beta \cdot r^2}$, αντί για τον $e^{-a \cdot r}$ των STOs. Τέτοιες συναρτήσεις είναι πολύ εύκολο να εκτιμηθούν. Οι συναρτήσεις αυτές δεν αντιπροσωπεύουν ούτε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της πραγματικής κατάστασης (το τετράγωνο μιας κυματοσυνάρτησης είναι ένα μέτρο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας), ούτε τα STOs. Αυτή η δυσκολία μπορεί όμως να ξεπεραστεί σε μεγάλο βαθμό, χρησιμοποιώντας περισσότερα τροχιακά τύπου Gaussian (GTOs ή Gaussian primitives). Σε ορισμένους πρώιμους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε μεγάλος αριθμός μεμονωμένων GTOs. Στη συνέχεια προτάθηκε να

συρρικνωθούν τα GTOs σε ξεχωριστές συναρτήσεις. Κάθε συνάρτηση βάσης σε αυτή την προσέγγιση αποτελείται από πολλά GTOs που συνδυάζονται με γραμμικό τρόπο με σταθερούς συντελεστές. Έτσι, θα ήταν δυνατό να οριστεί μία συνάρτηση βάσης GTO (3G) ως εξής:

$$GTO(3G) = c_1 \cdot e^{-\beta_1 \cdot r^2} + c_2 \cdot e^{-\beta_2 \cdot r^2} + c_3 \cdot e^{-\beta_3 \cdot r^2}, \quad (3.20)$$

όπου οι τρεις τιμές των c και β είναι σταθερές και μπορούν να βρεθούν με διάφορους τρόπους. Ένας συνήθης τρόπος είναι η προσαρμογή της παραπάνω έκφρασης σε ένα STO με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη μεταβολή αυτών των τιμών σε ατομικούς υπολογισμούς με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Συνήθως, χρησιμοποιούνται λιγότερα από έξι GTO για υπολογιστικούς λόγους. Η αντιμετώπιση των Gaussians ως GTOs είναι πιθανώς λανθασμένη, δεδομένου ότι δεν είναι πραγματικά τροχιακά. Είναι τροποποιημένες και απλουστευμένες μορφές συναρτήσεων.

Μια καρτεσιανή Γκαουσιανή συνάρτηση με κέντρο το άτομο a μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:

$$G_{i,j,k} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-ar_a^2}, \quad (3.21)$$

όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί, a είναι ένας θετικός εκθέτης τροχιάς, x_a, y_a και z_a είναι καρτεσιανές συντεταγμένες με την αρχή στο a και N είναι η καρτεσιανή σταθερά κανονικοποίησης Gauss (Ramachandran et al., 2008).

3.12 Σύνολα Βάσης Διαχωρισμένης Στοιβάδας Σθένους

Τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (split-valence basis sets) εισήχθησαν από τον John Pople και την ομάδα του στα τέλη της δεκαετίας του 1970 (Hehre et al., 1969). Αποτελούν μια επέκταση των συνόλων βάσης για να κάνουν τη συνολική συνάρτηση πιο ακριβή και αξιόπιστη. Το σύνολο βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους χρησιμοποιεί μία συνάρτηση για τα τροχιακά που δεν βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους (εσωτερικά) και δύο συναρτήσεις για εκείνα που βρίσκονται (εξωτερικά). Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα (DZ), τα οποία αντιμετωπίζονται ως τα

γενικά σύνολα βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους, κάθε ατομική τροχιακή συνάρτηση χωρίζεται σε δύο συναρτήσεις βάσης.

Το μικρότερο σύνολο βάσεων διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους συμβολίζεται με 3-21G (διαθέσιμα για H και Xe). Χρησιμοποιεί ένα ανάπτυγμα τριών πρωταρχικών συναρτήσεων για το τροχιακό 1s και στη συνέχεια χωρίζει τα τροχιακά σθένους σε μια συνάρτηση δύο βάσεων, η εσωτερική συνάρτηση είναι ένας γραμμικός συνδυασμός δύο Γκαουσιανών και η εξωτερική συνάρτηση είναι απλώς μια απλή Γκαουσιανή.

Η κυματοσυνάρτηση 3-21G για το υδρογόνο αναπαρίσταται ως εξής:

$$\varphi_H = \varphi_s + \varphi_{s'}, \quad (3.22)$$

$$\varphi_s = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2}, \quad (3.23)$$

$$\varphi_{s'} = c_3 e^{-\beta_3 r^2} \quad (3.24)$$

Τα σύνολα βάσεων 4-31G και 6-31G (διαθέσιμα για άτομα από H έως Kr) είναι ελαφρώς μεγαλύτερες παραλλαγές της ίδιας αρχής. Η χρήση εσωτερικών και εξωτερικών συναρτήσεων βάσης για τα τροχιακά σθένους σε σύνολα βάσης τύπου DZ επιτρέπει σε αυτά τα τροχιακά να επεκτείνονται ή να συρρικνώνονται σε μοριακούς υπολογισμούς, προσαρμοζόμενα έτσι ευέλικτα στις απαιτήσεις δεσμού στο μόριο (Ramachandran et al., 2008).

3.13 Συναρτήσεις πόλωσης

Ένα σύνολο συναρτήσεων Γκάους, με γωνιακή ορμή κατά μία μονάδα υψηλότερη από αυτή που υπάρχει στη βασική κατάσταση του ατόμου, προστίθεται ως συναρτήσεις πόλωσης, αυξάνοντας την ευελιξία του συνόλου βάσεων στην περιοχή σθένους του μορίου. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι συναρτήσεις βάσης τύπου p ή d που προστίθενται για να περιγράψουν την παραμόρφωση των τροχιακών s ή p αντίστοιχα. Όταν σχηματίζονται δεσμοί στα μόρια, τα τροχιακά του ατόμου παραμορφώνονται (πολώνονται) από το αρχικό τους σχήμα για να παρέχουν βέλτιστο δεσμό. Το φαινόμενο της πόλωσης των τροχιακών μπορεί να εισαχθεί με την προσθήκη «συναρτήσεων πόλωσης» στο σύνολο βάσεων. Η ποιοτική σημασία των συναρτήσεων πόλωσης είναι ότι επιτρέπουν στη μοριακή κυματοσυνάρτηση να παραμορφώνεται με

μεγαλύτερη ευελιξία από τη σφαιρική συμμετρία γειτονικά κάθε ατόμου. Η στρέβλωση των τροχιακών s, p και d μπορεί να μοντελοποιηθεί με τη συμπερίληψη των συναρτήσεων p, d και f αντίστοιχα στο σύνολο βάσης. Αυτό οδηγεί σε σύνολα βάσεων διπλού ζήτα με πόλωση (DZP) ή διαχωρισμένης σθένους με πόλωση (SVP).

Κατά την ονοματολογία Pople, τα σύνολα βάσης 6-31G(d) προσθέτουν ένα ενιαίο σύνολο (καρτεσιανών) συναρτήσεων τύπου d στα σύνολα βάσης όλων των ατόμων που δεν ανήκουν στο υδρογόνο. Τα σύνολα βάσης 6-31G(d,p) προσθέτουν ένα σύνολο συναρτήσεων πόλωσης τύπου p στο άτομο του υδρογόνου. Γενικά, οι συναρτήσεις πόλωσης βελτιώνουν σημαντικά την περιγραφή των μοριακών γεωμετριών (μήκη και γωνίες δεσμών), καθώς και των μοριακών σχετικών ενεργειών. Πρέπει να σημειωθεί, ότι χρησιμοποιώντας απλώς συναρτήσεις d τροχιακού στον άνθρακα, δεν υπονοείται ότι τα τροχιακά d είναι κατειλημμένα στον C ή ότι τα τροχιακά d συμβάλλουν σημαντικά στον δεσμό του C. Ωστόσο, η παρουσία της συνάρτησης τροχιακού d βελτιώνει την περιγραφή της πυκνότητας ηλεκτρονίων γύρω από τον C και τα χαρακτηριστικά του δεσμού του.

Επίσης, συχνά προστίθενται συναρτήσεις διάχυσης σθένους (diffuse valence functions) στο σύνολο βάσεων κατά τον υπολογισμό ανιόντων και μορίων με μεγαλύτερο μήκος δεσμών, ή κατά τους υπολογισμούς ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων. Αυτές οι συναρτήσεις διάχυσης (πρωταρχικές με πολύ μικρούς εκθέτες) χρησιμοποιούνται για την καλύτερη περιγραφή των «ουρών» μεγάλης απόστασης των τροχιακών. Σπάνια επηρεάζουν τις γεωμετρίες των ομοιοπολικά συνδεδεμένων ειδών με σημαντικό τρόπο, αλλά βελτιώνουν την περιγραφή των ενεργειών που σχετίζονται με τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις και τους δευτερογενείς δεσμούς (αλληλεπιδράσεις van der Waals, δεσμοί H και ηλεκτρονική συγγένεια) (Ramachandran et al., 2008).

4. Φωτοπολυμερισμός

4.1 Εισαγωγή

Με τον όρο φωτοπολυμερισμός εννοούμε την εκκίνηση πολυμερισμού με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στο εύρος UV/ορατού, και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθεί ριζικό μηχανισμό. Η φωτοχημική παραγωγή πρωτογενών ριζών πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία (10 – 40°C), σε αντίθεση με τους θερμικούς εκκινητές ελεύθερων ριζών οι οποίοι δρουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια, ο φωτοπολυμερισμός μπορεί να λάβει χώρα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, δεν πραγματοποιούνται διαδικασίες μεταφοράς αλυσίδας που οδηγούν σε διακλαδισμένα μακρομόρια, και ο φωτοπολυμερισμός σε χαμηλή θερμοκρασία παράγει τα στερεοειδικά πολυμερικά είδη χαμηλής ενέργειας. Επίσης πολυμερισμός μπορεί να επιτευχθεί πλέον και σε θερμοευαίσθητα υποστρώματα. (Kaur, Srivastava, 2002, Odian, 2004)

Για την εκκίνηση αυτού του τύπου πολυμερισμού, απαιτείται η ύπαρξη ενώσεων που απορροφούν την ενέργεια της ακτινοβολίας στο φασματικό εύρος UV-ορατού (250 - 450 nm) και τη μετατρέπουν σε χημική, συνήθως με τη μορφή δραστικών ελεύθερων ριζών, οι οποίες εκκινούν τον πολυμερισμό (Kaur, Srivastava, 2002). Οι περισσότεροι φωτοεκκινητές ριζών περιέχουν το δομικό στοιχείο βενζοϋλ- (φαινυλ-CO-) (Schwalm, 2001).

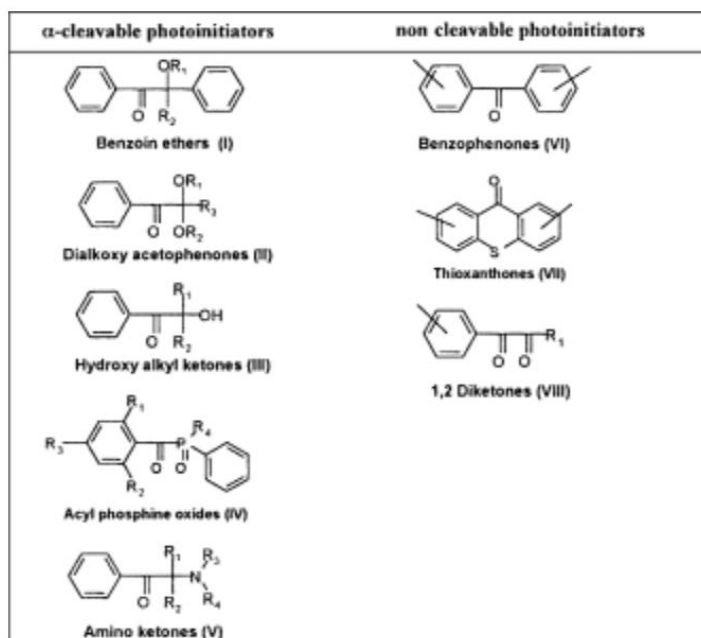
4.2 Ιδιότητες και τύποι Φωτοεκκινητών

Ένας φωτοεκκινητής θα πρέπει να παρουσιάζει ορισμένες ιδιότητες, εκ των οποίων οι πιο σημαντικές είναι οι εξής:

1. Υψηλή απορρόφηση στο μήκος κύματος έκθεσης (υψηλός μοριακός συντελεστής απορρόφησης ϵ , για τα μήκη κύματος της πηγής ακτινοβολίας).
2. Υψηλή κβαντική απόδοση σχηματισμού ειδών εκκίνησης (π.χ. ελεύθερες ρίζες).
3. Υψηλή δραστηριότητα της ρίζας ως προς τη προσβολή του μονομερούς.

Για την αύξηση της δραστηριότητας, συχνά χρησιμοποιούνται συνεκκινητές που περιέχουν αμίνες (συνεργιστική δράση) και έχουν δύο αποτελέσματα. Αρχικά, η ομάδα C-H δίπλα στο άζωτο είναι ένας καλός δότης ατόμου υδρογόνου και η ρίζα που σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να ξεκινήσει τον πολυμερισμό. Επίσης, η ρίζα αυτή μπορεί να αποσβέσει (scavenge) το οξυγόνο, το οποίο αναστέλλει πολύ αποτελεσματικά την αντίδραση πολυμερισμού (Schwalm, 2001).

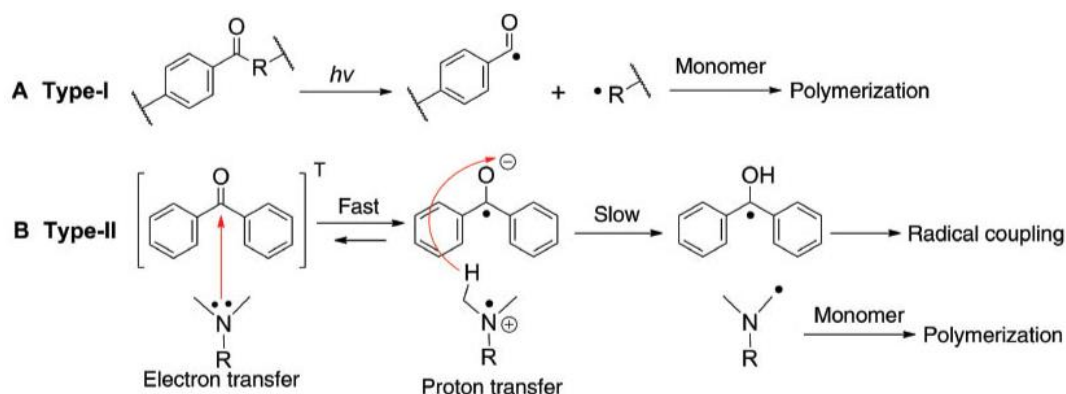
Οι δύο πιο σημαντικές κατηγορίες είναι οι α-διασπάσιμοι (α-cleavable, παραγωγή πρωτογενών ριζών, μέσω αντίδρασης α-σχάσης) και οι μη διασπάσιμοι φωτοεκκινητές (non-cleavable, παραγωγή πρωτογενών ριζών, μέσω αντίδρασης απόσπασης πρωτονίου) (Schwalm, 2001).



Πίνακας 2: Απεικονίζονται ορισμένοι α-διασπάσιμοι και μη διασπάσιμοι φωτοεκκινητές (Schwalm, 2001).

Κατά την ακτινοβόληση, οι φωτοεκκινητές Τύπου I υφίστανται διάσπαση από την κατάσταση διεγερμένης τριπλής και δημιουργούν δύο ρίζες ικανές να εκκινήσουν τον πολυμερισμό. Αντίθετα, ο μηχανισμός εκκίνησης των φωτοεκκινητών Τύπου-II (π.χ. βενζοφαινόνη/τριτοταγής αμίνη) είναι πιο πολύπλοκος. Ο διεγερμένος φωτοεκκινητής (βενζοφαινόνη) αρχίζει μια ταχεία μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από ένα μόριο δότη (συνεκκινητής, τριτοταγής αμίνη), και στην συνέχεια ακολουθεί μια αργή διεργασία μεταφοράς πρωτονίου, η οποία εκκινεί και τον πολυμερισμό. Συγκεκριμένα, σε σύγκριση με τους φωτοεκκινητές Τύπου I, τα συστήματα Τύπου II είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικά, λόγω της διμοριακής διαδικασίας, της μεταφοράς

ηλεκτρονίων και ιδιαίτερα παρουσία του φαινομένου του κλωβού διαλύτη σε υδατικά διαλύματα (Qin, 2014).



Εικόνα 20: Δράση των φωτοεκκινητών τύπου I και των φωτοεκκινητών τύπου II (Qin, 2014).

4.3 Στάδια Ριζικού Πολυμερισμού και Κινητική

Ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών ή ριζικός πολυμερισμός, αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τη λήψη πολυμερών από μια μεγάλη ποικιλία μονομερών, τόσο εργαστηριακά, όσο και βιομηχανικά. Τα μονομερή αυτά μπορεί να είναι μονο-υποκατεστημένα αιθυλένια ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) όπως το στυρόλιο (St, $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$) και ο οξικός βινυλεστέρας (VAc, $\text{X} = \text{OCOCH}_3$), 1,1-δι-υποκατεστημένα αιθυλένια ($\text{CH}_2=\text{CXY}$), όπως ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (Methyl Methacrylate, MMA, $\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{CH}_3$), ενώ σπανιότερα μπορεί να είναι και 1,2-δισυποκατεστημένα αιθυλένια ($\text{XCH}=\text{CHX}$).

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι μια τυπική αλυσιδωτή αντίδραση που περιλαμβάνει μια ακολουθία στοιχειωδών αντιδράσεων, όπως η εκκίνηση, η διάδοση και ο τερματισμός, που περιγράφονται παρακάτω:

1. Στάδιο εκκίνησης του πολυμερισμού (Initiation). Περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, η πρώτη εκ των οποίων η διάσπαση του εκκινητή I, προς παραγωγή δυο θραυσμάτων ριζών. Στο ακόλουθο παράδειγμα (4.1) τα δύο θραύσματα θεωρούνται όμοια, για λόγους απλότητας του παραδείγματος.

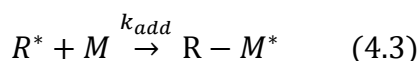


Σημειώνεται, ότι στην περίπτωση που ακολουθείται μηχανισμός τύπου II, τα ενεργά μόρια που προκύπτουν από την αντίδραση του εκκινητή είναι ένα αντί για δύο. Η ταχύτητα για το βήμα της εκκίνησης του πολυμερισμού R_i δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση.

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d [I], \quad (4.2)$$

όπου k_d η σταθερά ταχύτητας της διάσπασης του εκκινητή και f η απόδοση του φωτοεκκινητή ($f \leq 1$). Όταν οι δραστικές για την εκκίνηση ρίζες που προκύπτουν κατά τη διάσπαση ενός μορίου εκκινητή είναι δύο, χρησιμοποιείται ο συντελεστής 2 στη σχέση της ταχύτητας, κάτι που δεν συμβαίνει στην περίπτωση μηχανισμού τύπου II. Όταν ο εκκινητής που χρησιμοποιείται διασπάται θερμικά, έχει χρόνο ημιζωής 10–20 ώρες στη θερμοκρασία πολυμερισμού και το βήμα της θερμικής διάσπασης του εκκινητή είναι το καθοριστικό βήμα για την ταχύτητα του πολυμερισμού. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένας φωτοευαίσθητος εκκινητής, ο ίδιος θα πρέπει να απορροφά αποτελεσματικά την ακτινοβολία της πηγής για τη δημιουργία ριζών εκκίνησης.

Το δεύτερο βήμα της εκκίνησης αποτελεί η παραγωγή πρωτογενούς ρίζας μονομερούς:

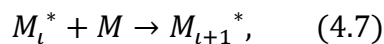
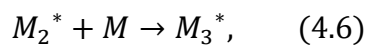
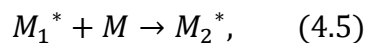


Η ταχύτητα αυτού του βήματος R_{add} δίνεται από την εξίσωση 4.4:

$$R_{add} = k_{add} \cdot [R^*] \cdot [M] \quad (4.4)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ταχύτητα προσβολής των ριζών εκκίνησης στα μονομερή είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την ταχύτητα σχηματισμού των ίδιων ριζών του εκκινητή ($R_{add} \gg R_i$) (Yamada, 2015).

2. Στάδιο διάδοσης πολυμερισμού (Propagation). Κατά το στάδιο αυτό σε μια αλυσιδωτή αντίδραση σχηματίζονται προϊόντα, με τη θέση του δραστικού κέντρου να αλλάζει με την ανάπτυξη του πολυμερούς, ενώ ο αριθμός των ενεργών κέντρων παραμένει σταθερός. Οι διαδοχικές προσθήκες μονομερών μετά το στάδιο εκκίνησης της αντίδρασης μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



όπου M_i^* η ρίζα $R-(M)_{i-1}-M^*$.

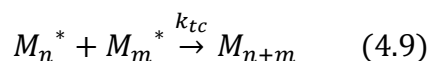
Κάθε αντίδραση στην αλληλουχία περιλαμβάνει την προσθήκη ενός μονομερούς σε μια ρίζα με άκρο μονομερούς, και σε καθεμία αποδίδεται η ίδια σταθερά ταχύτητας k_p , με την υπόθεση ότι ο ρυθμός της αντίδρασης προσθήκης δεν εξαρτάται από το μέγεθος της συμμετέχουσας μακρορίζας. Οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας k_p για τα περισσότερα μονομερή είναι της τάξης των $10^2-10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, υπό πρακτικές συνθήκες πολυμερισμού. Η αντίδραση 4.7 είναι μια διμοριακή αντίδραση, και η k_p είναι επομένως μια σταθερά ταχύτητας δεύτερης τάξης με μονάδες συγκέντρωση⁻¹ χρόνος⁻¹.

Ο ρυθμός διάδοσης R_p δίνεται από:

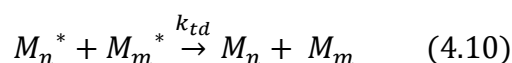
$$R_p = k_p \cdot [M^*] \cdot [M], \quad (4.8)$$

όπου $[M^*]$ αντιπροσωπεύει το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ριζών με άκρο μονομερούς στο σύστημα. Αυτή η έκφραση για την ταχύτητα R_p μπορεί να γραφτεί όπως φαίνεται, καθώς οι συγκεντρώσεις των ριζών μπορούν να ομαδοποιηθούν αν το k_p δεν εξαρτάται από το μέγεθος του M_i . (Rudin, Choi, 2012)

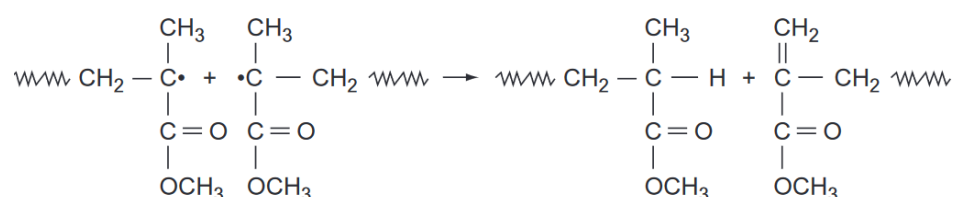
3. Στάδιο τερματισμού (Termination). Κατά το στάδιο αυτό, η αλληλουχία των αντιδράσεων προσθήκης των μονομερών τερματίζεται με την αμοιβαία εξουδετέρωση δύο ριζών. Τέτοιες αντιδράσεις τερματισμού μπορούν να προκύψουν εάν οι ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους δημιουργώντας δεσμό (termination by combination).



Εναλλακτικά, οι δύο ρίζες μπορούν να σχηματίσουν δύο νέα μόρια με μια αντίδραση (disproportionation reaction) στην οποία μεταφέρεται ένα άτομο υδρογόνου από τη μια ρίζα στην άλλη.



Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται ένα παράδειγμα αυτού του τύπου τερματισμού.



Εικόνα 21: Παράδειγμα αντίδρασης τερματισμού μεταξύ δύο αναπτυσσόμενων αλυσίδων πολυμερούς PMMA, με απόσπαση πρωτονίου της μίας μεθυλομάδας από την ανθρακική ρίζα, και παράλληλο σχηματισμό διπλού δεσμού (Rudin, Choi, 2012).

Ο τερματισμός μπορεί επίσης να συμβεί με ένα συνδυασμό αυτών των δύο ειδών αντιδράσεων. Για δεδομένο πολυμερισμό, οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων είναι προσθετικοί, επειδή και οι δύο τερματισμοί είναι διμοριακοί και έχουν σταθερές ταχύτητας δευτέρας τάξεως. Έτσι, μπορούμε να γράψουμε



όπου $k_t = k_{tc} + k_{td}$ (t = termination, c = combination, d = disproportionation)

Οι ρυθμοί τερματισμού R_t που αντιστοιχούν στους διαφορετικούς τρόπους τερματισμού είναι οι εξής:

$$R_{tc} = 2 \cdot k_{tc} \cdot [M^*]^2, \quad (4.12)$$

$$R_{td} = 2 \cdot k_{td} \cdot [M^*]^2, \quad (4.13)$$

$$R_t = 2 \cdot k_t \cdot [M^*]^2, \quad (4.14)$$

Οι τυπικές σταθερές ταχύτητας τερματισμού είναι της τάξης των $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Αυτές οι σταθερές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του βήματος διάδοσης k_p , αλλά ο πολυμερισμός εξακολουθεί να συμβαίνει, επειδή ο συνολικός

ρυθμός πολυμερισμού είναι ανάλογος του k_p και αντιστρόφως ανάλογος του k_t ($R \propto (k_t)^{1/2}$) (Rudin, Choi, 2012).

Όταν ξεκινήσει η διαδικασία ενός πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, αρχίζουν να παράγονται ρίζες με την αποσύνθεση του εκκινητή, σύμφωνα με την αντίδραση 4.1. Η συχνότητα των αντιδράσεων τερματισμού αρχίζουν να πραγματοποιούνται σε μικρό βαθμό από τα αρχικά στάδια του πολυμερισμού, επειδή οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων (4.10 και 4.11) είναι ανάλογοι με το τετράγωνο της συνολικής συγκέντρωσης των ριζών στο σύστημα. Τελικά, ο ρυθμός δημιουργίας ριζών θα εξισορροπηθεί με το ρυθμό με τον οποίο οι ρίζες υφίστανται αμοιβαία εκμηδένιση και η συγκέντρωση των ριζών στο σύστημα θα φτάσει σε μια σταθερή τιμή. Μπορεί να αποδειχθεί ότι αυτή η σταθερή κατάσταση επιτυγχάνεται πολύ νωρίς στην αντίδραση με τις συνήθεις συγκεντρώσεις εκκινητή και μονομερούς. Η υπόθεση ότι ο ρυθμός έναρξης ισούται με τον ρυθμό τερματισμού, ονομάζεται υπόθεση σταθερής κατάστασης (steady-state assumption). Στην περίπτωση steady-state ισχύει:

$$R_i^* = R_t, \quad (4.15)$$

και

$$\frac{d[M^*]}{dt} = 0, \quad (4.16)$$

Εφόσον η σταθερή κατάσταση επιτυγχάνεται αμέσως μετά την έναρξη του πολυμερισμού, μπορούμε να υποθέσουμε, χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι ισχύει για όλη την πορεία του πολυμερισμού.

Έτσι με αντικατάσταση της εξίσωσης 4.16 με τις εξισώσεις 4.02 και 4.15 προκύπτει:

$$2 \cdot f \cdot k_d [I] = 2 \cdot k_t \cdot [M^*]^2, \quad (4.17)$$

οπότε:

$$[M^*] = \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t}}, \quad (4.18)$$

Αυτή είναι μια έκφραση για τη συνολική συγκέντρωση ριζών με άκρο μονομερούς ως προς τις πειραματικά υπολογιζόμενες ποσότητες.

Ο ρυθμός πολυμερισμού λαμβάνεται ως ο ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς, ο οποίος είναι $d[M]/dt$ (η συγκέντρωση του μονομερούς $[M]$ μειώνεται με το χρόνο, άρα το $d[M]/dt$ είναι αρνητικό). Οι δύο αντιδράσεις που καταναλώνουν το μονομερές είναι αυτές της έναρξης και της διάδοσης, επομένως:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p, \quad (4.19)$$

Η διαδικασία εκκίνησης αντιπροσωπεύει μια αμελητέα ποσότητα μονομερούς, ειδικά στην περίπτωση που το πολυμερές που παράγεται είναι υψηλού μοριακού βάρους. Τότε ο ρυθμός πολυμερισμού μπορεί να ληφθεί ως ίσος με το ρυθμό διάδοσης. Έτσι:

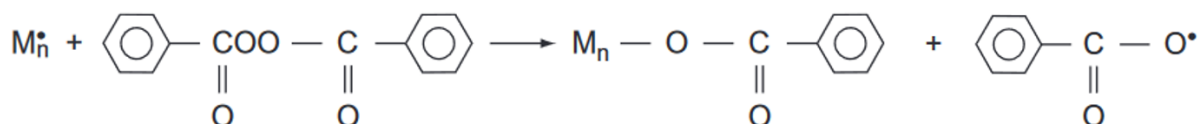
$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M][M^*] = k_p \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t}}, \quad (4.20)$$

Η προηγούμενη σχέση προκύπτει αντικαθιστώντας την Εξ. 4.18 στην Εξ. 4.8. Είναι μια διαφορική εξίσωση και δίνει το ρυθμό πολυμερισμού σε γραμμομόρια μονομερούς ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου, όταν η συγκέντρωση μονομερούς είναι $[M]$ και η συγκέντρωση εκκινητή είναι $[I]$. Δεδομένου ότι και οι δύο αυτές συγκεντρώσεις θα μειωθούν καθώς προχωρά η αντίδραση, η ποσότητα του πολυμερούς που σχηματίζεται σε δεδομένο χρόνο λαμβάνεται με ενσωμάτωση της εξ. 4.20 ως προς το χρόνο. Η εξίσωση 4.20 προέκυψε για τον πολυμερισμό στον οποίο δημιουργούνται ρίζες με την αποσύνθεση ενός εκκινητή σε ένα ομοιογενές μίγμα αντίδρασης (Rudin, Choi, 2012).

4.4 Απόδοση Εκκινητή

Σε πολυμερισμούς με ελεύθερες ρίζες, η εκκινητές δεν εμφανίζουν τέλεια απόδοση. Ένα σημαντικό ποσοστό των πρωτογενών ριζών που παράγονται, δεν δεσμεύονται από μονομερή και η απόδοση f των περισσότερων εκκινητών κυμαίνεται συνήθως στην περιοχή 0.2 - 0.7, σε ομοιογενή συστήματα αντίδρασης.

Δύο σημαντικές αντιδράσεις των πρωτογενών ριζών ανταγωνίζονται με την αντίδραση προσβολής του μονομερούς. Αυτές είναι η επαγόμενη αποσύνθεση του εκκινητή από ρίζες και οι παράπλευρες αντιδράσεις στον κλωβό του διαλύτη. Οι μηχανισμοί των επαγόμενων αποσυνθέσεων εξαρτώνται από τη δομή του μορίου εκκινητή. Για το υπεροξειδίο του βενζοϋλίου η αντίδραση που εμπλέκεται θα μπορούσε να είναι μια πυρηνόφιλη προσβολή S_N2 των πολλαπλασιαζόμενων μακροριζών στον δεσμό O - O:

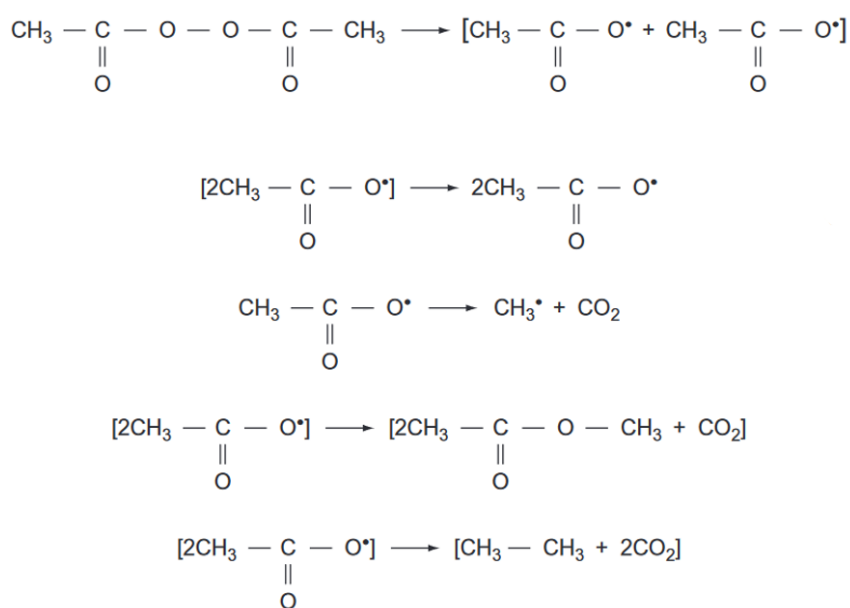


Εικόνα 22: Ανταγωνιστική αντίδραση της εκκίνησης πολυμερισμού του εκκινητή υπεροξειδίου το βενζοϋλίου, η οποία επίσης σταματάει την ανάπτυξη της πολυμερικής μακρορίζας (Rudin, Choi, 2012).

Η συγκέντρωση της ρίζας κατά τον πολυμερισμό δεν μεταβάλλεται από την παραπάνω αντίδραση, αλλά το εμπλεκόμενο μόριο εκκινητή έχει «σπαταληθεί», επειδή η αποσύνθεσή του δεν έχει προκαλέσει καθαρή αύξηση στη μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές. Οι επαγόμενες αντιδράσεις αποσύνθεσης είναι αμελητέες για τους εκκινητές αζω- ($R-N=N-R'$), αλλά μπορεί να είναι πολύ σημαντικές για ορισμένα υπεροξείδια.

Η κύρια αιτία της πρωτογενούς «σπατάλης» ριζών περιλαμβάνει αντιδράσεις στο κλωβό του διαλύτη. Όταν ένας εκκινητής αποσυντίθεται, οι πρωτογενείς ρίζες είναι η μία ο πλησιέστερος γείτονας της άλλης, για περίπου 10^{-10} δευτερόλεπτα. Κατά τη διάρκεια αυτού του διαστήματος περιβάλλονται από ένα «κλωβό» μορίων διαλύτη και μονομερούς, μέσω του οποίου πρέπει να διαχέονται για να διαφύγουν το ένα από το άλλο. Μόλις η μία από τις ρίζες διαφύγει από τον κλωβό, είναι εξαιρετικά απίθανο το ζεύγος ριζών να ξανασυναντηθεί.

Ενώ βρίσκονται στον κλωβό ωστόσο, οποιαδήποτε αντίδραση λαμβάνει χώρα θα είναι μεταξύ των δύο πρωταρχικών ριζών και αναμένεται ότι θα συγκρούονται κατά μέσο όρο μία φορά κάθε 10^{-13} δευτερόλεπτα (η δονητική συχνότητα ενός διατομικού μορίου σε θερμοκρασίες αντίδρασης είναι περίπου 10^{13} sec^{-1}). Ο άμεσος ανασυνδυασμός των ριζών αναγεννά το αρχικό μόριο εκκινητή, μπορεί όμως να συμβούν και άλλες αντιδράσεις που σπαταλούν τις ρίζες. Για παράδειγμα, η αποσύνθεση του υπεροξειδίου της ακετόνης, μπορεί να οδηγήσει στα ακόλουθα γεγονότα:

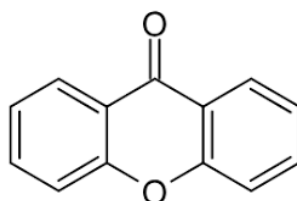


Εικόνα 23: Πιθανή πορεία αποσύνθεσης του υπεροξειδίου της ακετόνης σε διάλυμα μονομερούς (Rudin, Choi, 2012).

Οι αγκύλες υποδεικνύουν εγκλωβισμένες ρίζες και οι δύο τελευταίες αντιδράσεις καταλήγουν σε μόνιμη μετατροπή του εκκινητή, χωρίς να εκκινήσουν πολυμερισμό. Μόνο η δεύτερη και η τρίτη αντίδραση παράγουν ρίζες που θα μπορούσαν να ξεκινήσουν τον πολυμερισμό. Όλοι οι εκκινητές υφίστανται αντιδράσεις στον κλωβό του διαλύτη. Στους 60°C , για παράδειγμα, το f για τον εκκινητή AIBN είναι μόνο 0,6 εξαιτίας αυτών των αντιδράσεων (Rudin, Choi, 2012).

4.5 Ξανθόνη

Η ξανθόνη και τα παράγωγά της, είναι πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες, και αποτελούν ενώσεις με σημαντικές φωτοχημικές ιδιότητες, οι οποίες τις καθιστούν πολύτιμες ως αισθητήρες τριπλής κατάστασης (triplet sensitizer). Βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές, εκ των οποίων μια ευρέως διαδεδομένη αποτελεί η χρήση τους ως χρωμοφόρα σε φωτοεκκινητή πολυμερισμού. (Rai-Constapel et al., 2013)

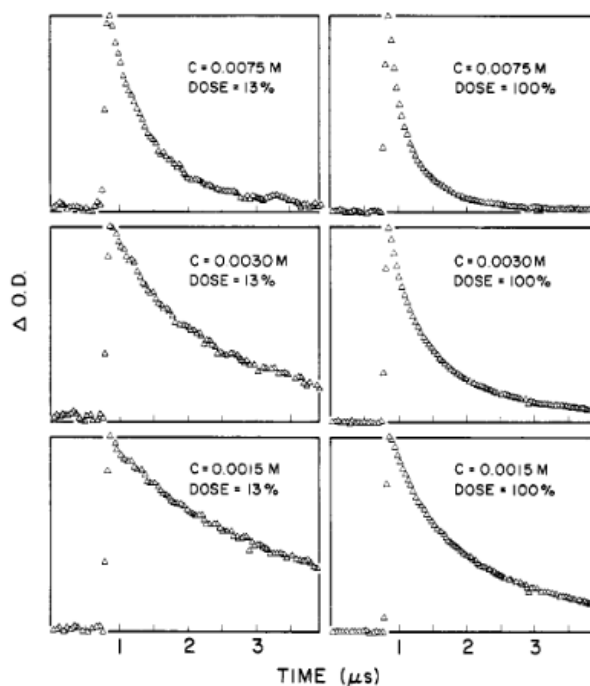


Εικόνα 24: Δομή Ξανθόνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Οι περισσότερες αρωματικές κετόνες που περιέχουν στοιχεία της πρώτης και δεύτερης σειράς του περιοδικού πίνακα, υφίστανται ταχύτατη διασυστηματική διασταύρωση, της τάξης μεγέθους των pico δευτερολέπτων (ps), με κβαντική απόδοση κοντά στη μονάδα. Μεταξύ αυτών, η ξανθόνη έχει έναν από τους ταχύτερους ρυθμούς διασυστηματικής διασταύρωσης απλής τριπλής ~ 1.5 ps (Alias et al., 2021) και συμβαίνει μεταξύ μιας απλής διεγερμένης κατάστασης $n \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα και μιας τριπλής διεγερμένης κατάστασης με χαρακτήρα $\pi \rightarrow \pi^*$. Το μη δεσμικό τροχιακό n , αντιστοιχεί ουσιαστικά στο τροχιακό μονήρους ζεύγους του καρβονυλίου, ενώ τα π και π^* είναι ένας συνδυασμός δεσμικών και αντιδεσμικών των ατομικών τροχιακών p_z , με κέντρο το καρβονύλιο και τους αρωματικούς δακτυλίους. Σύμφωνα με τους κανόνες της φωτοχημείας (El-Sayed's rule), μια αποδοτική διασυστηματική διασταύρωση ISC χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από μία ισχυρή σύζευξη spin-orbit και ένα μικρό ενεργειακό χάσμα απλής-τριπλής για καταστάσεις ανόμοιου χαρακτήρα, όπως για παράδειγμα $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ ή $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi$ (όπου 1, απλή κατάσταση και 3, τριπλή κατάσταση). Αυτή η διαφορά στο ενεργειακό χάσμα απλής-τριπλής μπορεί να προσαρμοστεί και οι καταστάσεις μπορούν να εναλλάσσονται ανάλογα με τον τύπο της κετόνης, την πολικότητα του διαλύτη, τη θερμοκρασία, την πίεση, τους υποκαταστάτες και τη συγκέντρωση (Alias et al., 2021).

Η ξανθόνη, όπως και άλλες καρβονυλικές αρωματικές ενώσεις, παρουσιάζει διπλό φωσφορισμό (dual phosphorescence), με τις δυο καταστάσεις να είναι $^3\text{np}^*$ και $^3\text{ππ}^*$. Η ενεργειακή εγγύτητα των δυο καταστάσεων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην διαθεσιμότητα ή μη υδρογόνου, το οποίο μπορεί να συμμετέχει σε δεσμό υδρογόνου με το περιβάλλον, με αποτέλεσμα η ξανθόνη να είναι εξαιρετικά ευαίσθητη ακόμα και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις πρωτικών προσμίξεων, σε υψηλής καθαρότητας μη πολικούς διαλύτες υδρογονανθράκων. Οι προσμίξεις αυτές επηρεάζουν περισσότερο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της αρνητικής εντροπικής επίδρασης, αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου δεν ευνοούνται (McMorrow D, 2015). Ως αποτέλεσμα της ευαισθησίας των καταστάσεων σε δεσμούς υδρογόνου, η τριπλή κατάσταση T_1 της ξανθόνης σε διαλύτες υψηλής πολικότητας (π.χ. νερό και μεθανόλη), έχει π, π^* χαρακτήρα, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες έως και διαλύτες μέτριας πολικότητας, παρουσιάζει n, π^* χαρακτήρα τριπλής κατάστασης (Barra, 1990, Alias et al., 2021).

Η Ξανθόνη εμφανίζει μια απορρόφηση στα 655 nm, της οποίας η απόσβεση του σήματος έχει βρεθεί, μέσω πειραμάτων laser flash photolysis, να ακολουθεί πρώτης τάξης κινητική. Καθώς όμως αυξάνεται η δόση της ακτινοβολίας, και έτσι και ο πληθυσμός των διεγερμένων μορίων ξανθόνης, η απόσβεση πραγματοποιείται ταχύτερα και περιλαμβάνει μια συνιστώσα δεύτερης τάξης, ως αποτέλεσμα μιας εκμηδένισης τριπλής–τριπλής. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, καθώς σε πολικούς διαλύτες αυξάνεται και ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης. Η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης που παρατηρείται σε χαμηλές δόσεις διέγερσης, είναι εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση, αντανakλώντας την αυτο-απόσβεση (self-quenching) της τριπλής κατάστασης (Scaiano, 1980).



Εικόνα 25: Επίδραση της συγκέντρωσης και της δόσης διέγερσης στην ταχύτητα απόσβεσης της τριπλής, σε 50:50 νερό:ακετονιτρίλιο στα 600nm (Scaiano, 1980).

Στην εικόνα 25, φαίνεται ότι για την ίδια συγκέντρωση, καθώς αυξάνεται η δόση διέγερσης (αριστερή στήλη σε σύγκριση με δεξιά), αυξάνεται και η ταχύτητα απόσβεσης της τριπλής, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη του φαινομένου εκμηδένισης τριπλής–τριπλής. Επίσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, αυξάνεται και η σταθερά κινητικής, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία φαινομένου αυτό-απόσβεσης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κινητικά αποτελέσματα, σχετικά με την τριπλή κατάσταση της ξανθόνης σε διάφορους διαλύτες. Συγκεκριμένα για κάθε διαλύτη παρατίθενται ο χρόνος ζωής τριπλής κατάστασης της ξανθόνης και η σταθερά κινητικής της αυτό-απόσβεσης.

Διαλύτης	Χρόνος Ζωής (nsec)	$k_{\text{self-quenching}} (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$
Ακετονιτρίλιο	8300	4.5×10^8
Μεθανόλη	1300	2.1×10^8
Κυκλοεξάνιο	22	-
Νερό-Ακετονιτρίλιο	17200	4.2×10^7
Βενζόλιο	71	4.3×10^8
Τετραχλωράνθρακας	700	9×10^8
n-Επτάνιο	60	4×10^9
2-Προπανόλη	370	2.5×10^8
Τετραχλωράνθρακας με 0.05M 2- προπανόλης	270	7.5×10^8

Πίνακας 3: Χρόνος ζωής τριπλής κατάστασης της ξανθόνης και σταθερά κινητικής της αυτό-απόσβεσης σε διαφορετικούς διαλύτες (Scaiano, 1980).

Στο κυκλοεξάνιο και στο επτάνιο, όπως και στις αλκοόλες, η απόσβεση της ξανθόνης οδηγεί στο σχηματισμό της αντίστοιχης καρβονυλικής ρίζας, λόγω της αντίδρασης απόσπασης υδρογόνου που πραγματοποιείται, όπως αναδείχθηκε στο κεφάλαιο 2.11 σχετικά με τη φωτοχημεία των καρβονυλικών ενώσεων. Οι αποδόσεις της καρβονυλικής ρίζας στο κυκλοεξάνιο και στη 2-προπανόλη είναι περίπου ίσες, όπως ίσες είναι και οι κβαντικές αποδόσεις της ξανθόνης.

Σε μη πολικούς διαλύτες, φαίνεται ότι η τριπλή κατάσταση της ξανθόνης είναι ισχυρά δραστική σε αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου και η απόσβεση τις τριπλής σε αυτούς τους διαλύτες ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης (συγκέντρωση υποστρώματος και συγκέντρωση ξανθόνης, όταν η τάξη μεγέθους της συγκέντρωσης υποστρώματος είναι συγκρίσιμη με αυτήν της συγκέντρωσης ξανθόνης) (Scaiano, 1980).

Υπόστρωμα	Διαλύτης	k_a ($M^{-1} \text{ sec}^{-1}$)
Κυκλοεξάνιο	Κυκλοεξάνιο	$\sim 5.4 \times 10^6$
Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	$\sim 2 \times 10^5$
Κυκλοεξάνιο	Τετραχλωράνθρακας	7.7×10^6
n-Επτάνιο	n-Επτάνιο	2.5×10^6
i-PrOH	i-PrOH	2.2×10^5
i-PrOH	1:1 Cl_4C -i-PrOH	4.1×10^5
i-PrOH	Cl_4C	1.1×10^8
Bu_3SnH	Cl_4C	1.5×10^9

Πίνακας 4: Σταθερές κινητικής της αντίδρασης απόσπασης πρωτονίου σε διαφορετικούς διαλύτες παρουσία πρωτονιακού δότη (Scaiano, 1980)

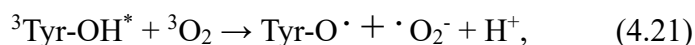
Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται χαρακτηριστικά, τα οποία υποδεικνύουν το βαθμό επίδρασης της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στην τριπλή κατάσταση της ξανθόνης.

Διαλύτης	Διηλεκτρική σταθερά	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	τ^b (μsec)	$\tau_{O_2}^c$ (μsec)	$[O_2]^d$ (M)	Ιξώδες (cp)	k_q^e ($L \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)
Κυκλοεξάνιο	2.02	~ 610	~ 0.02	-	—	0.96	—
Βενζόλιο	2.3	610	0.092	0.049	1.7×10^{-3}	0.65	5.6×10^9
1,1,2-τριχλωρο-τριφθοροαιθάνιο	2.4	610	0.42	0.10	—	0.71	—
95% αιθανόλη	~ 30	605	1.41	0.19	1.65×10^{-3}	~ 1.1	2.8×10^9
10 wt % υδατικό διάλυμα αιθανόλης	~ 70	590	17.9	1.36	0.28×10^{-3}	~ 1.0	2.4×10^9

Πίνακας 5: ^a $\lambda_{\max}$ της τριπλής κατάστασης, ^b χρόνος ζωής σε απαερωμένο διαλύτη, ^c χρόνος ζωής σε διαλύτη παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, ^d συγκέντρωση του οξυγόνου σε διάλυμα κορεσμένο με αέρα, ^e σταθερά απόσβεσης οξυγόνου για την τριπλή της ξανθόνης (Garner, 1976).

Σε μελέτες φωτόλυσης με λέιζερ και παλμικής ραδιολύσης έχει διαπιστωθεί, ότι οι τριπλές καταστάσεις ορισμένων αρωματικών αμινών και κετονών, δίνουν σταθερές ταχύτητας απόσβεσης με το οξυγόνο, οι οποίες είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες που λαμβάνονται για αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι τελευταίοι, έχει αποδειχθεί ότι δίνουν φθίνουσες σταθερές ταχύτητας με την αύξηση της ενέργειας τριπλής, μία τάση που δεν ακολουθούν οι αρωματικές κετόνες και αμίνες.

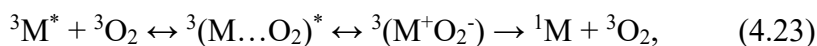
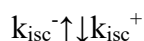
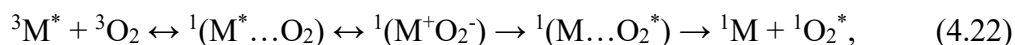
Επίσης, ενώσεις με σχετικά υψηλές ενέργειες τριπλής κατάστασης και χαμηλά δυναμικά ιονισμού, έχουν υψηλές σταθερές απόσβεσης, καθώς η απόσβεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με αλληλεπίδραση μεταφοράς φορτίου με το οξυγόνο. Παράδειγμα αποτελεί η απόσβεση της τριπλής της τυροσίνης:



όπου ο εκθέτης (π.χ. 3), δηλώνει την πολλαπλότητα του spin και ο αστερίσκος δείχνει την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση.

Οι υψηλής ενέργειας τριπλές καταστάσεις κετονών, όπως η ξανθόνη, έχουν επίσης πολύ υψηλότερες σταθερές απόσβεσης οξυγόνου από ό,τι οι τριπλές αρωματικών υδρογονανθράκων με παρόμοια ενέργεια, πάλι λόγω των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων.

Για αρωματικές αμίνες και κετόνες με υψηλές ενέργειες τριπλής, οι καταστάσεις μεταφοράς φορτίου μπορεί κάλλιστα να βρίσκονται σε χαμηλότερες ενέργειες από τις τοπικά διεγερμένες καταστάσεις τριπλής.



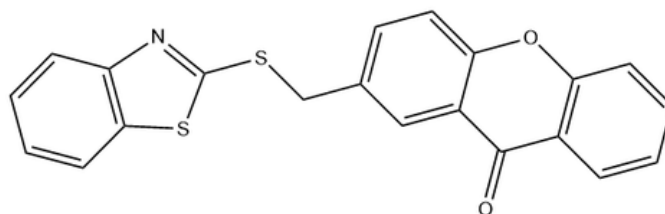
όπου M, αρωματική αμίνη ή κετόνη.

Οι διεργασίες μεταφοράς φορτίου $^3(\text{M}^* \dots \text{O}_2) \leftrightarrow ^1(\text{M}^+\text{O}_2^-)$ και $^1(\text{M}^* \dots \text{O}_2) \leftrightarrow ^3(\text{M}^+\text{O}_2^-)$ μπορεί να απαιτούν ενέργεια ενεργοποίησης (Garner, 1976).

Σκοπός της διπλωματικής διατριβής

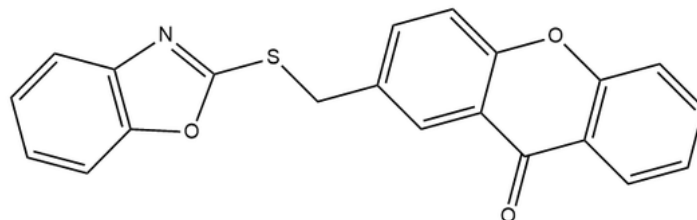
Αρχική επιδίωξη της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός τριών νέων θειοαιθερικών διχρωμοφορικών ενώσεων, με κοινό χρωμοφόρο τη 2-μεθυλο-ξανθόνη. Συγκεκριμένα, αυτές οι ενώσεις είναι οι εξής:

- 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνη (Bzth-SCH₂-Xn):



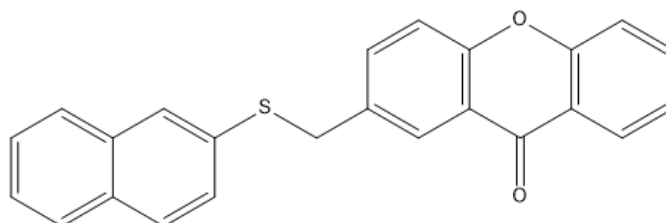
Εικόνα 26: Δομή 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

- 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H- ξανθεν-9-όνη (Bzox-SCH₂-Xn):



Εικόνα 27: Δομή 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H- ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

- 2-((ναφθαλεν-2-υλθειο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη (Np-SCH₂-Xn):



Εικόνα 28: Δομή 2-((ναφθαλεν-2-υλθειο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Στις ενώσεις αυτές, η 2-μεθυλοξανθόνη συνδέεται κάθε φορά με μια διαφορετική μερκαπτάνη ($R-S-CH_2-Xn$), δημιουργώντας έναν ευαίσθητο δεσμό, ο οποίος δύναται με την απορρόφηση ακτινοβολίας UV να διασπάται, να παράγει τα αντίστοιχα ριζικά θραύσματα, και συνεπώς οι ενώσεις αυτές να δρουν ως φωτοεκκινητές τύπου I.

Σκοπός της μεταπτυχιακής διατριβής έτσι, αποτέλεσε η φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη των παραπάνω ενώσεων, τόσο σε θεωρητικό, όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Έτσι, μετά τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των ενώσεων, μελετήθηκε πειραματικά η ικανότητα της φωτοδιάσπασής τους σε διαφορετικές συνθήκες (διαλύτες και ατμόσφαιρα), καθώς και η φωτοεκκινητική τους ικανότητα για το φωτοπολυμερισμό ενός κοινού ακρυλικού μονομερούς, του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA). Οι μελέτες αυτές έγιναν, ως επί το πλείστον, με φασματοσκοπία UV-vis και NMR.

Παράλληλα, διεξήχθησαν θεωρητικοί υπολογισμοί, μέσω του προγράμματος Gaussian 09W, ώστε να σχηματιστεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη φωτοφυσική και φωτοχημεία των ενώσεων αυτών και να ερμηνευτούν σωστά τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν ιδιότητες, οι οποίες καθορίζουν την ικανότητα φωτοδιάσπασης και τη φωτοεκκινητική ικανότητα των νεοσυντιθέμενων ενώσεων (π.χ. ενέργεια ενεργοποίησης διάσπασης από την τριπλή κατάσταση, ενέργεια τριπλής, ενέργεια προσβολής ριζών στο MMA). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί αναφορικά με τα φασματοσκοπικά τους χαρακτηριστικά. Για αυτούς τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν υπολογισμοί DFT, και συγκεκριμένα τα συναρτησιακά M06-2X και B3LYP (και PBE0 στους υπολογισμούς TD, φασματοσκοπίας UV) και το σύνολο βάσης 6-31G (και 6-311G στους υπολογισμούς GIAO, φασματοσκοπίας NMR).

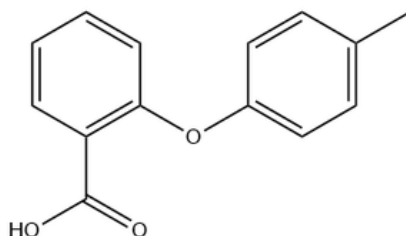
5. Πειραματικό μέρος

5.1 Συσκευές και όργανα

- Συσκευή μέτρησης σημείου τήξης, Melting Point Apparatus Buchi B-510.
- Φασματογράφος Brücker AVANCE 250 (250MHz) και Brücker AVANCE 500 (500MHz), για τη λήψη φασμάτων ^1H NMR και ^{13}C NMR.
- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis Analytik Jena AG Germany, Specord 205, για τη λήψη φασμάτων UV.
- Φασματογράφος υπέρυθρων ακτινών Perlin – Elmer Spectrum BX, για τη λήψη φασμάτων IR.
- Περιθλασίμετρο Bruker D8 Quest Eco, με ανιχνευτή Photon II, μονοχρωμάτορα TRIUMPH και λογισμικό APEX 3, για τη λήψη κρυσταλλογραφικών δεδομένων.
- Υψηλής πίεσης λυχνία εκκενώσεως ατμών υδραργύρου Hg Osram HQL 400 W, κατά τις ακτινοβολήσεις.

5.2 Συνθετική πορεία

Σύνθεση 2-(p-Τολουόξυ)βενζοϊκού οξέος:

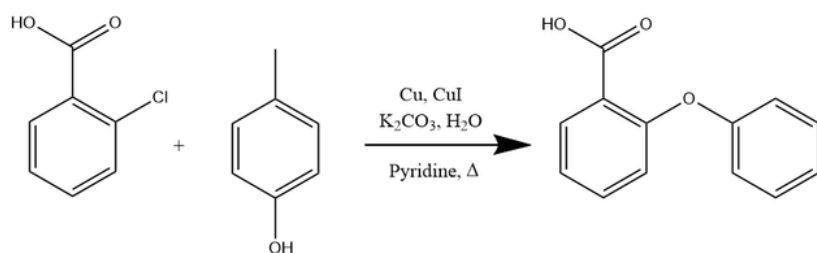


Εικόνα 29: Δομή 2-(p-Τολουόξυ)βενζοϊκού οξέος (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

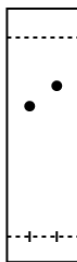
- Χαλκός Cu: 0,19 gr, MW = 63,55 gr/mol
- Ιωδιούχος Χαλκός CuI: 0,21 gr, MW = 190,45 gr/mol
- Ανθρακικό Κάλιο K_2CO_3 , Εταιρείας Sigma-Aldrich: 11,06 gr, MW = 138,205 gr/mol
- ο-Χλωροβενζοϊκό Οξύ $C_7H_5ClO_2$: 6,24 gr, MW = 156,57 gr/mol
- p-Κρεζόλη C_7H_8O (4-Μεθυλοφαινόλη), Εταιρείας Sigma-Aldrich: 8,65 gr, MW = 108,14 gr/mol
- Πυριδίνη C_5H_5N , Εταιρείας Honeywell Fluka: 1,63 gr, MW = 79,1 gr/mol, d = 0,982 g/ml
- Ανθρακικό Νάτριο Na_2CO_3
- Διαιθυλαιθέρας $(C_2H_5)_2O$
- Υδροχλώριο HCl
- Πετρελαϊκός Αιθέρας (Μείγμα Αλειφατικών Υδρογονανθράκων)
- Διχλωρομεθάνιο CH_2Cl_2

Σε δίλιαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 6.24 gr ο-χλωροβενζοϊκού οξέος (40 mmol), 8.65 gr p-κρεζόλης (80 mmol), 0.19 gr χαλκού (3 mmol) και 0.21gr ιωδιούχου χαλκού (11 mmol). Στη συνέχεια, διαλύθηκαν 11.06 gr ανθρακικού καλίου (80 mmol) σε 25 ml νερού και προστέθηκαν στη δίλιαιμη φιάλη. Τέλος, προστέθηκαν 1,6 ml πυριδίνης (1,63 gr, 21 mmol) στο διάλυμα, το οποίο παρέμεινε σε Reflux υπό ανάδευση και υψηλή θερμοκρασία (~100°C), σε ελαιόλουτρο σιλικόνης, για δύο ώρες.



Εικόνα 30: Αντίδραση σύνθεσης 2-(p-τολυλοξυ)βενζοϊκού οξέος (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Ακολούθησε βασικοποίηση του διαλύματος με ανθρακικό νάτριο και εκχύλιση με οργανικό διαλύτη διαιθυλαιθέρα, με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας p-κρεζόλης και της πυριδίνης. Μετά την εκχύλιση, πραγματοποιήθηκε διήθηση της υδατικής φάσης για την κατακράτηση των στερεών (πιθανώς σύμπλοκα χαλκού) και στη συνέχεια οξινίστηκε με χρήση υδροχλωρίου, ώστε να μετατραπεί το προϊόν από τη μορφή άλατος ($R-COO-K^+$) σε μορφή οξέος ($R-COOH$) και να καθιζάνει. Η σύνθεση του 2-(p-τολυλοξυ)βενζοϊκού οξέος ολοκληρώθηκε με τη διήθηση του τελικού υδατικού διαλύματος, με χρήση ηθμού Buchner. Στη συνέχεια, προετοιμάστηκε πλάκα TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγμα πετρελαιοειδούς αιθέρα και διχλωρομεθάνιου (1:1), και εναποτέθηκαν κηλίδες του αντιδρώντος ο-χλωροβενζοϊκού οξέος και του προϊόντος, ώστε να παρατηρηθεί η πορεία της αντίδρασης.

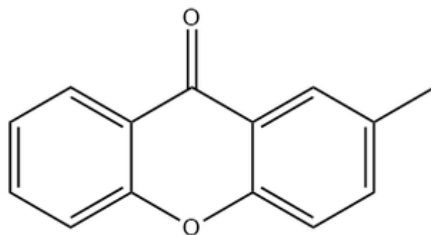


Εικόνα 31: Πλάκα TLC. Από αριστερά προς τα δεξιά: α) ο-χλωροβενζοϊκό οξύ, β) προϊόν μετά από 2 ώρες αντίδρασης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Η διαφορά που προέκυψε στην τιμή του παράγοντα κατακράτησης R_f , οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση είχε πραγματοποιηθεί.

- Βάρος ακάθαρτης ένωσης: 6,68 gr (29 mmol)
- Μοριακό βάρος: 228,25 gr/mol
- Απόδοση σύνθεσης: 72.50 %
- Σημείο τήξης: 90-92 °C

Σύνθεση 2-μέθυλο-9H-ξανθεν-9-όνης:

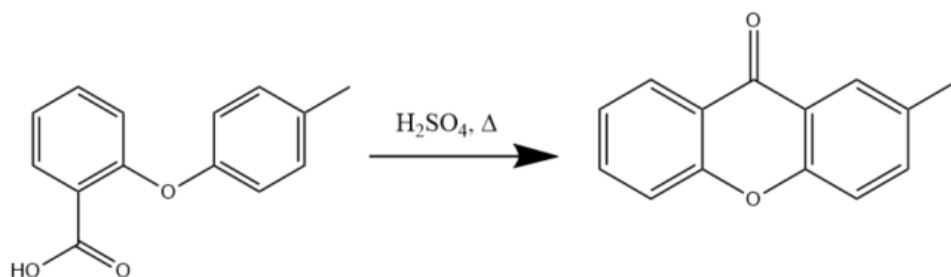


Εικόνα 32: Δομή 2-μέθυλο-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

- 2-(p-Τολουλοξυ)βενζοϊκό οξύ $C_{14}H_{12}O_3$: 5,00 gr, MW = 228,25 gr/mol
- Θειικό Οξύ H_2SO_4 95-97%: 45 ml
- Καυστικό Νάτριο NaOH
- Μεθανόλη CH_3OH (διαλύτης ανακρυστάλλωσης): 50 ml

Για τη σύνθεση της 2-μέθυλο-9^H-ξανθεν-9-όνης, προστέθηκαν 5 gr 2-(p-τολυλοξυ)βενζοϊκού οξέος (22 mmol) σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη και διαλύθηκαν σε 45 ml θειικού οξέος. Στη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα παρέμεινε για 1 ώρα υπό θέρμανση ($\approx 100^\circ C$) και ανάδευση.

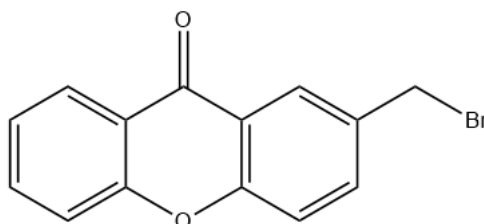


Εικόνα 33: Αντίδραση σύνθεσης 2-μέθυλο-9^H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Εν συνεχεία, στο διάλυμα προστέθηκε νερό, αφέθηκε να ψυχθεί αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν σε παγόλουτρο, και πραγματοποιήθηκε διήθηση με ηθμό Buchner. Στο ίζημα προστέθηκε NaOH, ώστε να διαλυθεί το 2-(p-τολυλοξυ)βενζοϊκό οξύ, το οποίο δεν αντέδρασε. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση, ανακρυσταλλώθηκε με διαλύτη μεθανόλη και το τελικό προϊόν ζυγίστηκε.

- Βάρος τελικής ένωσης: 1,80 gr (8.6 mmol)
- Μοριακό βάρος: 210,23 gr/mol
- Απόδοση σύνθεσης: 39.10 %
- Σημείο τήξης: 120-122 °C

Σύνθεση 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης:

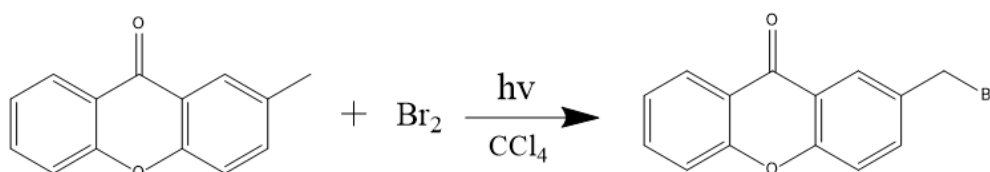


Εικόνα 34: Δομή 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

- 2-Μέθυλο-9H-ξανθεν-9-όνη C₁₄H₁₂O₃: 1,53 gr, MW = 210,23 gr/mol
- Τετραχλωράνθρακας CCl₄ (διαλύτης): 20 ml
- Βρώμιο Br₂: 1,14 gr (0,37 ml), MW = 159,808 gr/mol, d = 3,10 g/ml

Για τη σύνθεση της 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης, διαλύθηκαν 1,53 gr 2-μέθυλο-9H-ξανθεν-9-όνης (7,28 mmol) σε 20 ml τετραχλωράνθρακα και το διάλυμα εκτέθηκε σε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας υπό ανάδευση, όπου προστέθηκε σταγόνην μια ποσότητα Βρωμίου ίση με 1,14 gr (7,14 mmol).



Εικόνα 35: Αντίδραση σύνθεσης 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Μετά τη χρήση όλης της ποσότητας βρωμίου, λήφθηκε πλάκα TLC με διαλύτη ανάπτυξης ένα μίγμα εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 5:1, και εναποτέθηκαν κηλίδες του αντιδρώντος 2-μέθυλο-9H-ξανθεν-9-όνης και του προϊόντος.

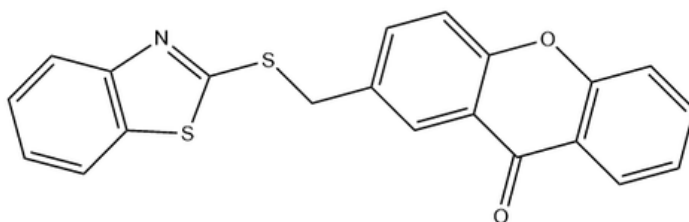


Εικόνα 36: Πλάκα TLC. Από αριστερά προς τα δεξιά: α) 2-Μέθυλο-9H- ξανθεν-9-όνη, β): προϊόν μετά από 2 ώρες (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Η διαφορά που παρατηρήθηκε στην τιμή του παράγοντα κατακράτησης R_f , οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση είχε πραγματοποιηθεί.

- Βάρος ένωσης: 1.31 gr (4.53 mmol)
- Μοριακό βάρος: 289.13 gr/mol
- Σημείο τήξης: 164-168 °C
- Απόδοση σύνθεσης: 34.75 %

Σύνθεση 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H- ξανθεν-9-όνης:

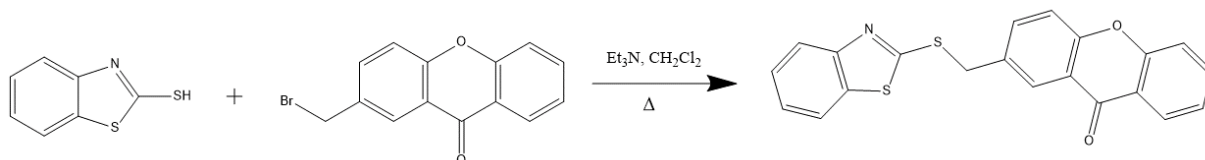


Εικόνα 37: Δομή 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

- 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη $C_7H_5NS_2$: 0.35 gr, MW = 167.24 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης $C_{14}H_9BrO_2$: 0.61 gr, MW = 289.13 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο CH_2Cl_2 : 20 mL
- Τριαιθυλαμίνη $C_6H_{15}N$: 1.7 mL

Σε δίλαμνη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 0.35 gr 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη (2.1 mmol) και 0.61 gr 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (2.1 mmol) και διαλύθηκαν σε 20 mL διχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν 1.7 mL τριαιθυλαμίνης, ώστε να δεσμευτεί το παραγόμενο κατά την πορεία της αντίδρασης βρώμιο. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε παρουσία κάθετου ψυκτήρα, υπό ανάδευση και θέρμανση (40 °C).



Εικόνα 38: Αντίδραση σύνθεσης 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Η εξέλιξη της αντίδρασης ελέγχθηκε μέσω πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης εξάνιο : οξικός αιθυλεστέρας : πετρελαϊκός αιθέρας σε αναλογία 5:1:6.

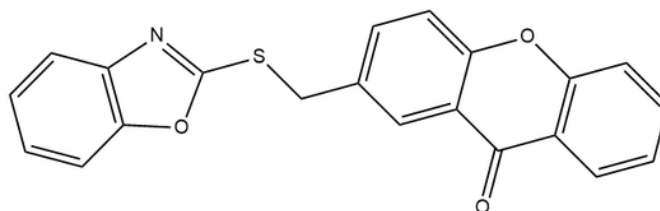


Εικόνα 39: Πλάκα TLC. Από αριστερά προς τα δεξιά: α) 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη, β) προϊόν μετά από 1 μέρα αντίδρασης, γ) 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Το διάλυμα από τη σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη, όπου προστέθηκαν 15 mL υδατικού διαλύματος 5% w/v NaHCO₃ (0.75 gr). Στη συνέχεια, η υδατική φάση απορρίφθηκε και η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε με 10 mL νερού. Στην οργανική φάση, η οποία περιείχε το επιθυμητό προϊόν, προστέθηκε άνυδρο θεικό νάτριο Na₂SO₄, με σκοπό να δεσμεύσει το νερό που τυχόν παρέμεινε, και απομακρύνθηκε με διήθηση. Ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα και επιτόπου ανακρυστάλλωση με διαλύτη μίγμα μεθανόλης και χλωροφορμίου (1:1). Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια δεύτερη ανακρυστάλλωση με ίδιο μίγμα διαλυτών.

- Βάρος τελικής ένωσης: 0.33 gr (0.9 mmol)
- Μοριακό βάρος: 375.46 gr/mol (C₂₁H₁₃NO₂S₂)
- Σημείο τήξης: 138-142 °C
- Απόδοση σύνθεσης: 42.86 %

Σύνθεση 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H- ξανθεν-9-όνης:

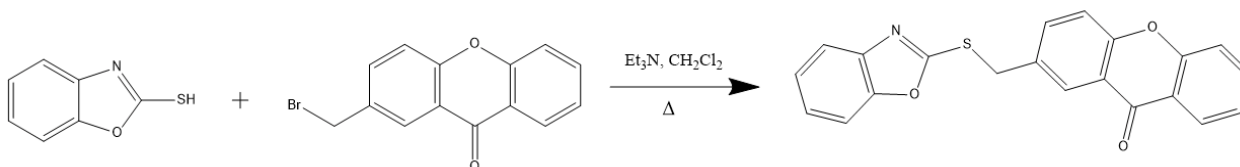


Εικόνα 40: Δομή 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H- ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

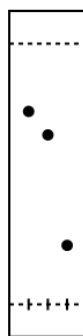
- 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλη C₇H₅NOS: 0.31 gr, MW = 151.18 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης C₁₄H₉BrO₂: 0.58 gr, MW = 289.13 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο CH₂Cl₂: 15 mL
- Τριαιθυλαμίνη C₆H₁₅N: 0.5 mL

Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 0.31 gr 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλη (2.1 mmol) και 0.58 gr 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (2.0 mmol) και διαλύθηκαν σε 15 mL διχλωρομεθανίου. Τέλος προστέθηκαν 0.5 mL τριαιθυλαμίνης, και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση (40 °C), παρουσία κάθετου ψυκτήρα.



Εικόνα 41: Αντίδραση σύνθεσης 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλθειο)μεθυλο)-9H-ξανθεν-9-όνης (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Η εξέλιξη της αντίδρασης ελέγχθηκε μέσω πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης εξάνιο : οξικός αιθυλεστέρας σε αναλογία 5:1.

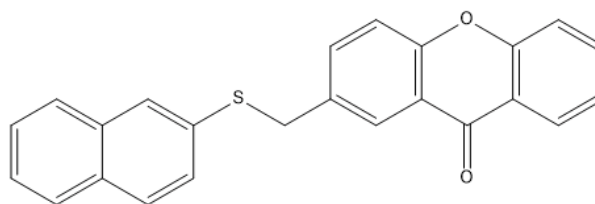


Εικόνα 42: Πλάκα TLC. Από αριστερά προς τα δεξιά: α) 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη, β) προϊόν μετά από 2 ώρες αντίδρασης, γ) 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλη (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Το διάλυμα από τη σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη, όπου προστέθηκαν 15 mL υδατικού διαλύματος 5% w/v NaHCO₃ (0.75 gr). Στη συνέχεια, η υδατική φάση απορρίφθηκε και η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε με 10 mL νερού. Στην οργανική φάση, η οποία περιείχε το επιθυμητό προϊόν, προστέθηκε άνυδρο θειικό νάτριο Na₂SO₄, με σκοπό να δεσμεύσει το νερό που τυχόν παρέμεινε, και απομακρύνθηκε με διήθηση. Ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα και επιτόπου ανακρυστάλλωση με διαλύτη μίγμα μεθανόλης και χλωροφορμίου (1:1). Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια δεύτερη ανακρυστάλλωση με ίδιο μίγμα διαλυτών.

- Βάρος τελικής ένωσης: 0.25 gr (0.7 mmol)
- Μοριακό βάρος: 359.4 gr/mol (C₂₁H₁₃NO₃S)
- Απόδοση σύνθεσης: 35.00 %

Σύνθεση 2-((ναφθαλεν-2-υλθειο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη:

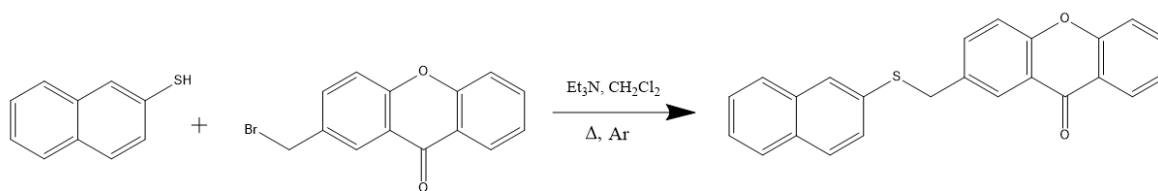


Εικόνα 43: Δομή 2-((ναφθαλεν-2-υλθειο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αντιδραστήρια:

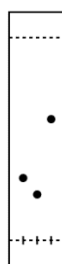
- 2-ναφθαλενοθειόλη C₁₀H₈S: 0.066 gr, MW = 160.23 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης C₁₄H₉BrO₂: 0.12 gr, MW = 289.13 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο CH₂Cl₂: 10 mL
- Τριαιθυλαμίνη C₆H₁₅N: 0.5 mL

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 0.066 gr 2-ναφθαλενοθειόλη (0.41 mmol) και 0.12 gr 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνης (0.42 mmol), διαλύθηκαν σε 10 mL διχλωρομεθανίου και τέλος, προστέθηκαν 0.5 mL τριαιθυλαμίνης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με κάθετο ψυκτήρα υπό ροή Αργού, ανάδευση και θέρμανση (40°C).



Εικόνα 44: Αντίδραση σύνθεσης 2-((ναφθαλεν-2-υλθειο)μεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Η εξέλιξη της αντίδρασης ελέγχθηκε μέσω πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης εξάνιο : οξικός αιθυλεστέρας : πετρελαϊκός αιθέρας σε αναλογία 5:1:6.



Εικόνα 45: Πλάκα TLC. Από αριστερά προς τα δεξιά: α) 2-(βρωμομεθυλ)-9H-ξανθεν-9-όνη, β) προϊόν μετά από ~24 ώρες, γ) 2-ναφθαλενοθειόλη (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Το διάλυμα από τη σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη, όπου προστέθηκαν 15 mL υδατικού διαλύματος 5% w/v NaHCO_3 (0-+.75 gr). Στη συνέχεια, η υδατική φάση απορρίφθηκε και η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε με 10 mL νερού. Στην οργανική φάση, η οποία περιείχε το επιθυμητό προϊόν, προστέθηκε άνυδρο θεικό νάτριο Na_2SO_4 , με σκοπό να δεσμεύσει το νερό που τυχόν παρέμεινε, και απομακρύνθηκε με διήθηση. Ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα και επιτόπου ανακρυστάλλωση με διαλύτη μίγμα μεθανόλης και χλωροφορμίου (1:1).

- Βάρος τελικής ένωσης: 0.100 gr (0.27 mmol)
- Μοριακό βάρος: 368.09 gr/mol ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$)
- Απόδοση σύνθεσης: 65.85 %

5.3 Λήψη Φασμάτων UV

Για την λήψη των φασμάτων UV των ενώσεων που συντέθηκαν, παρασκευάστηκαν δύο stock διαλύματα για κάθε ένωση, με συγκεντρώσεις της τάξεως 10^{-3} M, ένα σε διαλύτη μεθανόλη (πρωτικός πολικός διαλύτης) και ένα σε κυκλοεξάνιο (μη πολικός διαλύτης).

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών απορρόφησης ϵ κάθε ένωσης σε μεθανόλη, προστέθηκαν διαδοχικά μικρές ποσότητες (μL) του stock διαλύματος μεθανόλης σε κυψελίδα που περιείχε 3 ml μεθανόλης (τελική συγκέντρωση της τάξεως 10^{-5} M). Έπειτα από ανάδευση (30 sec – 3 min) και αφότου τοποθετήθηκε μία επιπλέον κυψελίδα με μεθανόλη ως τυφλό, λήφθηκε το φάσμα UV-vis σε εύρος 200 nm – 400 nm. Η διαδικασία επαναλήφθηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (μη πρωτικός πολικός διαλύτης), και με τη χρήση του ίδιου stock μεθανόλης. Τέλος, για το διαλύτη κυκλοεξάνιο χρησιμοποιήθηκε με αντίστοιχο τρόπο το stock διάλυμα κυκλοεξανίου.

Αναφορικά με την ακτινοβολήση των ενώσεων και την παρακολούθηση της πορείας της διάσπασης με UV, δημιουργήθηκαν διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματα σε κάθε διαλύτη με τον ίδιο τρόπο όπως προηγουμένως. Αφότου λοιπόν, λήφθηκε το φάσμα σε χρόνο 0 sec, ακολούθησε επανειλημμένα ακτινοβολήση και λήψη φάσματος σε διάφορους χρόνους, ανάλογα με την ταχύτητα διάσπασης που είχε παρατηρηθεί. Κατά την ακτινοβολήση, είχε τοποθετηθεί φίλτρο 10.6% διαπερατότητας και η διαδικασία συνέβαινε υπό ανάδευση. Οι παραπάνω ακτινοβολήσεις επαναλήφθηκαν και με απαέρωση με αργό, σε ειδική κυψελίδα με πόμα.

5.4 Λήψη Φασμάτων NMR

Για τη λήψη των φασμάτων NMR, διαλύθηκε ποσότητα στερεής ένωσης σε $\sim 600\mu\text{L}$ δευτεριωμένου χλωροφορμίου σε σωληνάκι NMR, προς τελική συγκέντρωση τάξης μεγέθους 10^{-2} – 10^{-3} M. Κατά την ακτινοβολήση αυτών των μιγμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε φίλτρο, και οι χρόνοι ακτινοβολήσης έφταναν έως 30 min. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μετά από διαβίβαση αργού, καθώς επίσης και παρουσία παγίδας 1,4-κυκλοεξαδιένιο (με συγκέντρωση τουλάχιστον 3 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της ένωσης) σε ατμόσφαιρα αργού.

5.5 Καθαρισμός και Απομόνωση μονομερούς (MMA)

Τα μονομερή συνήθως περιέχουν μικρές ποσότητες αναστολέων, προκειμένου να αποφεύγεται ο εύκολος πολυμερισμός τους κατά την αποθήκευση. Οι αναστολείς αυτοί είναι κατά κύριο λόγο παράγωγα φαινόλης, τα οποία όταν αντιδρούν με πιθανή ρίζα που μπορεί να εκκινήσει πολυμερισμό, δημιουργούν μία σταθερή φαινολική ρίζα, λόγω της συζυγιακής απεντόπισης του ασύζευκτου ηλεκτρονίου στο δακτύλιο. Ήταν λοιπόν σημαντική η απομάκρυνσή τους, η οποία πραγματοποιήθηκε με βάση τη διαφορά πολικότητας του MMA και της φαινόλης. Σε διαχωριστική χοάνη προστέθηκε το διάλυμα μονομερούς και υδατικό διάλυμα 5% NaOH, με σκοπό την δημιουργία άλατος μεταξύ ανιόντος φαινόλης και κατιόντος Νατρίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μεταφορά του άλατος της φαινόλης στην υδατική φάση. Το μίγμα μετά από ανακίνηση αφέθηκε σε ηρεμία και έτσι διαχωρίστηκε η υδατική (πάνω) φάση από την οργανική (κάτω) φάση. Στην οργανική φάση προστέθηκε ποσότητα ξηραντικού για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Στη συνέχεια για την απομόνωση του MMA μετά από διήθηση με πτυχωτό ηθμό για την απομάκρυνση του ξηραντικού, ακολούθησε απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση (σημείο ζέσεως $\sim 40^{\circ}\text{C}$), ώστε να αποφευχθεί πιθανός πολυμερισμός λόγω θερμότητας, και το πρώτο κλάσμα που παρατηρήθηκε (μίγμα νερού και MMA) απομακρύνθηκε. Στην σφαιρική όπου απέσταξε το καθαρό κλάσμα MMA, τοποθετήθηκαν μοριακά κόσκινα (molecular sieves) για δέσμευση της υγρασίας κατά την αποθήκευση, πραγματοποιήθηκε απαέρωση με άζωτο και στη συνέχεια το διάλυμα καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο.

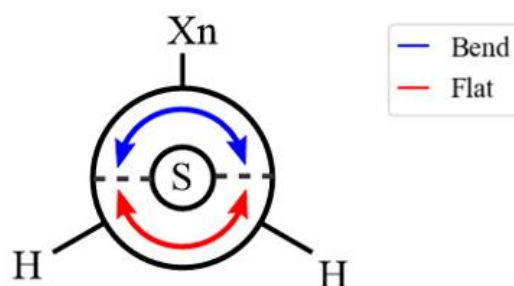
5.6 Πορεία Πολυμερισμού

Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $3 \cdot 10^{-3}$ M φωτοεκκινητών σε καθαρό MMA σε σωλήνες, οι οποίοι απαερώθηκαν, κλείστηκαν με πώμα και καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο. Από αυτό το stock διάλυμα, λήφθηκαν 3 ml σε μικρότερο σωλήνα, προστέθηκε μαγνητάκι ανάδευσης, και ακολούθησε διαβίβαση αργού για 5 λεπτά. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε μπροστά από λάμπα UV χωρίς φίλτρο, υπό υδρόλουτρο σε μαγνητικό αναδευτήρα, στον οποίον ρυθμιζόταν η επιθυμητή θερμοκρασία (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C). Η διαδικασία άρχισε στα 10 λεπτά ακτινοβολήσης και το διάλυμα αποχύθηκε σε ~15 ml ψυχρής MeOH (διατήρηση στο ψυγείο), όπου και παρατηρήθηκε η καθίζηση του πολυμερούς σύμφωνα με την ποσότητα του οποίου, κρίθηκε ο επόμενος χρόνος ακτινοβολήσης (τελικοί χρόνοι: 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 min για κάθε ένωση). Το μίγμα αυτό αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για ~2 ώρες και έπειτα σε ψυγείο ~2 ώρες και ακολούθησε διήθηση σε προζυγισμένους ηθμούς, οι οποίοι πριν ζυγιστούν είχαν τοποθετηθεί πρώτα στο πυριαντήριο για μια μέρα και στη συνέχεια σε ξηραντήρα. Στη συνέχεια, το πολυμερές με τον ηθμό τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για μια μέρα και επαναζυγίστηκε μετά την εξάτμιση όλης της ποσότητας του διαλύτη. Από την διαφορά των δύο ζυγίσεων προέκυψε το βάρος του πολυμερούς που σχηματίστηκε μετά την φωτοβολήση για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

6. Αποτελέσματα Θεωρητικών Υπολογισμών

6.1 Διαμορφώσεις και ενέργειες

Οι διαμορφώσεις των ενώσεων, ονομάστηκαν ως εξής:



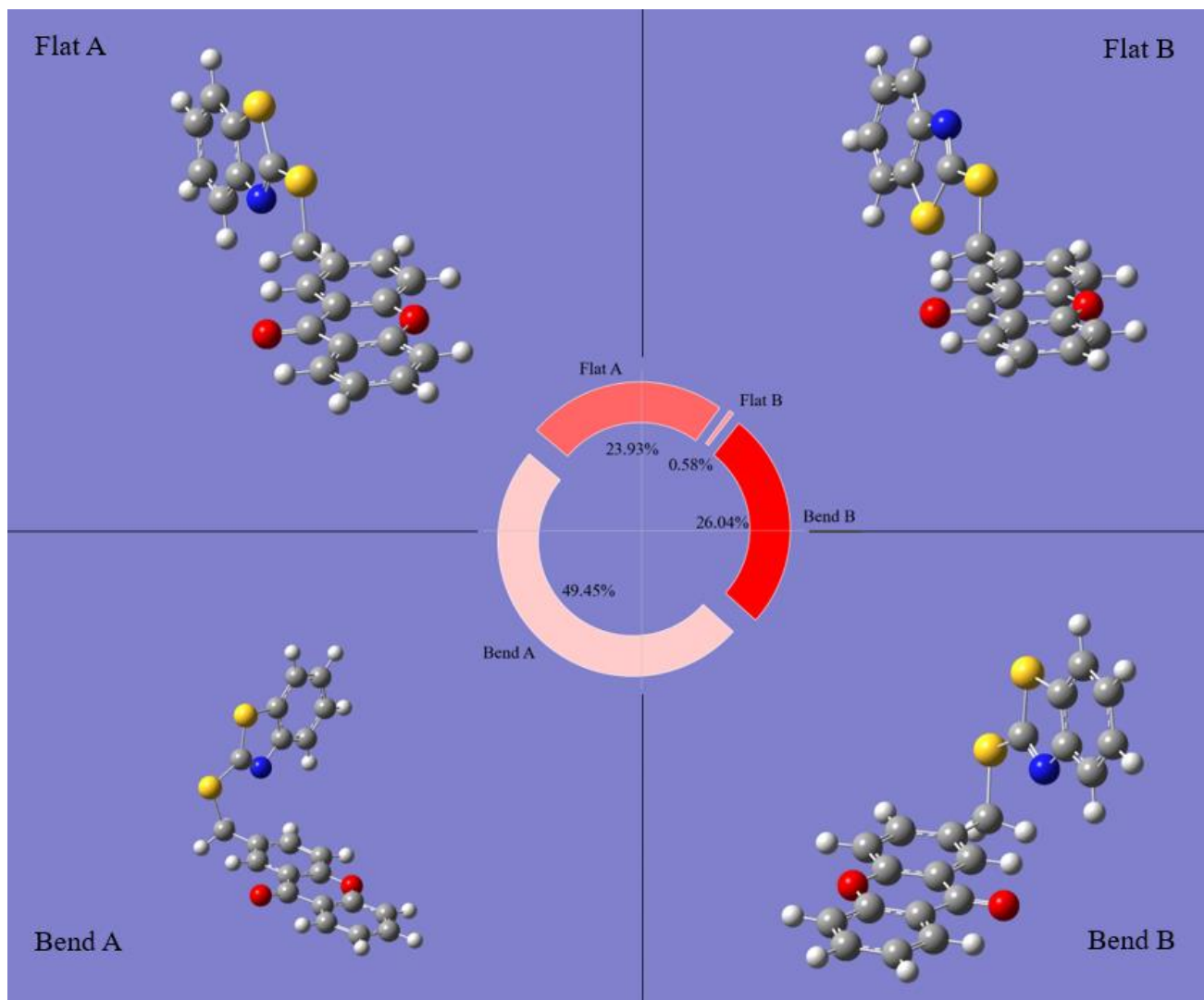
Εικόνα 46: Γενικό μοτίβο ονομασίας των διαμορφώσεων που μελετήθηκαν (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Ο δεσμός του οποίου λήφθηκε η προβολή Newman (εικόνα 46), είναι ο μεθυλένο δεσμός, με το θείο να βρίσκεται στη μπροστινή όψη και τον άνθρακα στο πίσω μέρος της σελίδας. Όταν ο δεσμός θείου με την αντίστοιχη ένωση (Bzox/Bzth/Np) βρέθηκε στην αντίθετη πλευρά της ξανθόνης (κόκκινο), ονομάστηκε διαμόρφωση flat, ενώ όταν βρέθηκε από την πλευρά της ξανθόνης (μπλε), όσο ήταν πρακτικά εφικτό, ονομάστηκε bend.

Παρακάτω, παρατίθενται τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών DFT, και συγκεκριμένα των συναρτησιακών M06-2X και B3LYP με σύνολο βάσης 6-31G, αναφορικά με τις διαμορφώσεις κάθε ένωσης, σε βασική και τριπλή κατάσταση.

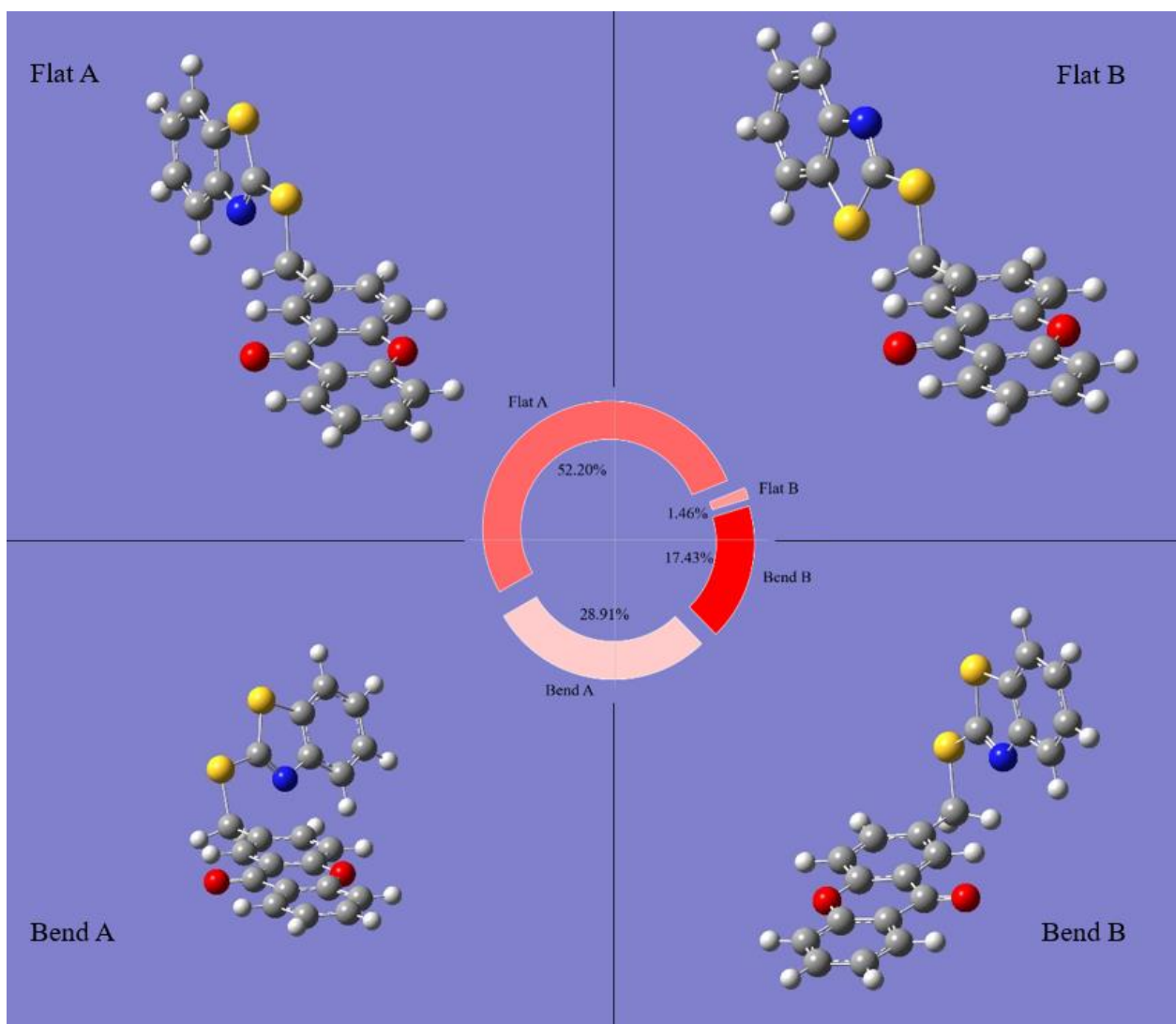
➤ Bzth-SCH₂-Xn Βασική Κατάσταση

Διαμορφώσεις βασικής κατάστασης με M06-2X:



Εικόνα 47: Διαμορφώσεις βασικής κατάστασης με M06-2X της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Βασικής Κατάστασης με B3LYP:



Εικόνες 48: Διαμορφώσεις βασικής κατάστασης με B3LYP της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι ενθαλπίες (ΔH) και ελεύθερες ενέργειες Gibbs (ΔG) των παραπάνω διαμορφώσεων, καθώς και η κατανομή Boltzmann που προκύπτει από τις τελευταίες.

Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Bzth-SCH ₂ -Xn Απλής Κατάστασης			
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-1135112.85	-1135110.77	-1135113.54	-1135113.78
	ΔG (kcal/mol)	-1135159.22	-1135157.02	-1135159.65	-1135159.27
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.43	2.63	0	0.38
	Boltzmann Distribution (%)	23.93	0.58	49.45	26.04
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-1135416.26	-1135414.11	-1135416.23	-1135415.9
	ΔG (kcal/mol)	-1135462.74	-1135460.62	-1135462.39	-1135462.09
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0	2.12	0.35	0.65
	Boltzmann Distribution (%)	52.2	1.46	28.91	17.43

Πίνακας 6: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με τη βασική κατάσταση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn

Όπου, Δ(ΔG), η ενεργειακή διαφορά των διαμορφώσεων από τη διαμόρφωση με τη μικρότερη ενέργεια (πιο σταθερή διαμόρφωση).

Η κατανομή Boltzmann προκύπτει από τον τύπο:

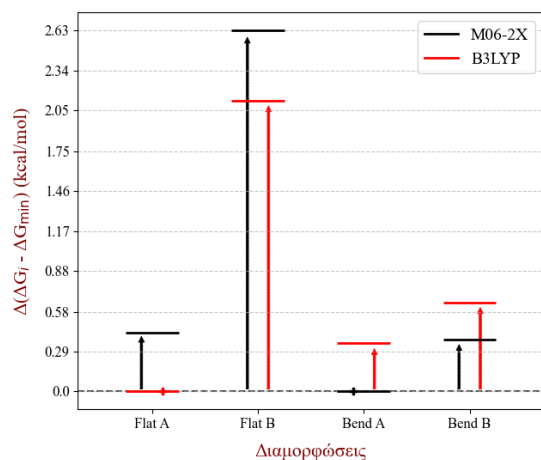
$$\text{Boltzmann Distribution (\%)} = \frac{\exp(\Delta G_i - \Delta G_{\min})}{\sum_{n=0}^i \exp(\Delta G_i - \Delta G_{\min})} * 100, \quad (6.1)$$

ΔG_i: ΔG δεδομένης διαμόρφωσης i (Flat A, Flat B, Bend A, Bend B)

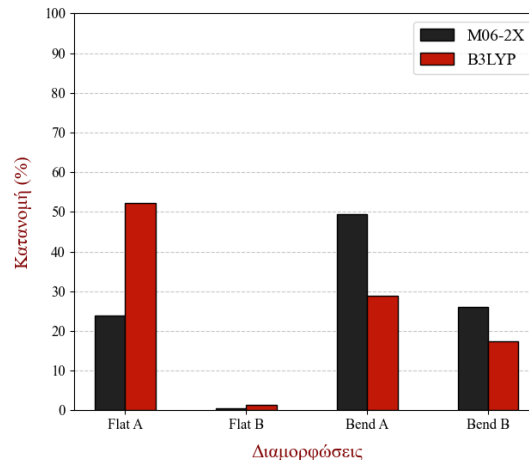
ΔG_{min}: ΔG σταθερότερης διαμόρφωσης (μπλε τιμές στον πίνακα 6)

Αυτή η διαφορά ενέργειας, καθώς επίσης και η κατανομή Boltzmann που προκύπτει, εμφανίζεται και στο *διάγραμμα 1*, που ακολουθεί.

Δ(ΔG_i - ΔG_{min}) Διαμορφώσεων Βασικής Κατάστασης Bzth-SCH₂-Xn



Κατανομή Boltzmann Βασικής Κατάστασης της Bzth-SCH₂-Xn

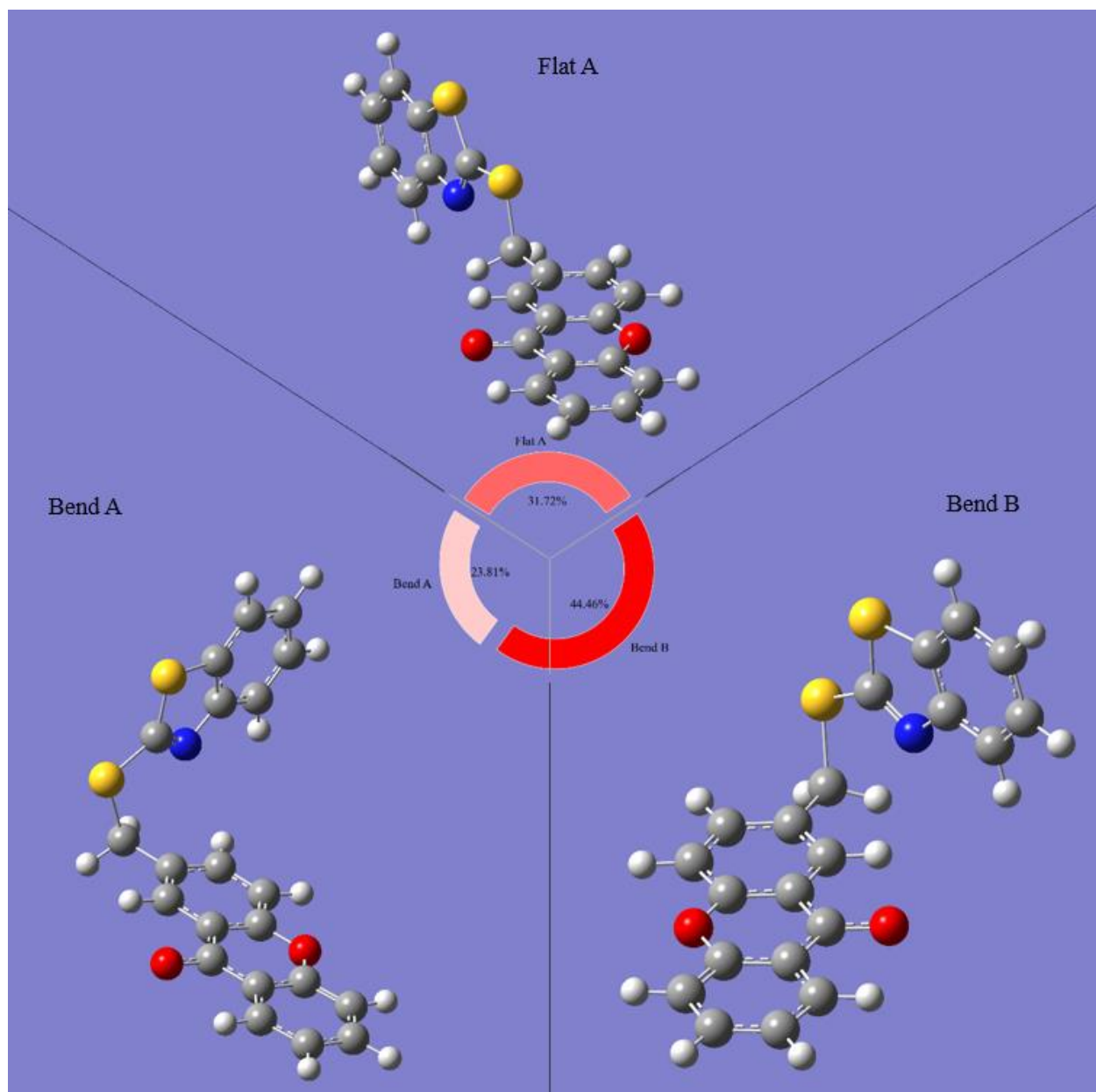


Διάγραμμα 1: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn της βασικής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της βασικής κατάστασης της ένωση Bzth-SCH₂-Xn (Bend A με M06-2X και Flat A με B3LYP) έχουν συμπεριληφθεί στο παράρτημα (εικόνες Π1-Π2 και πίνακες Π1-Π2).

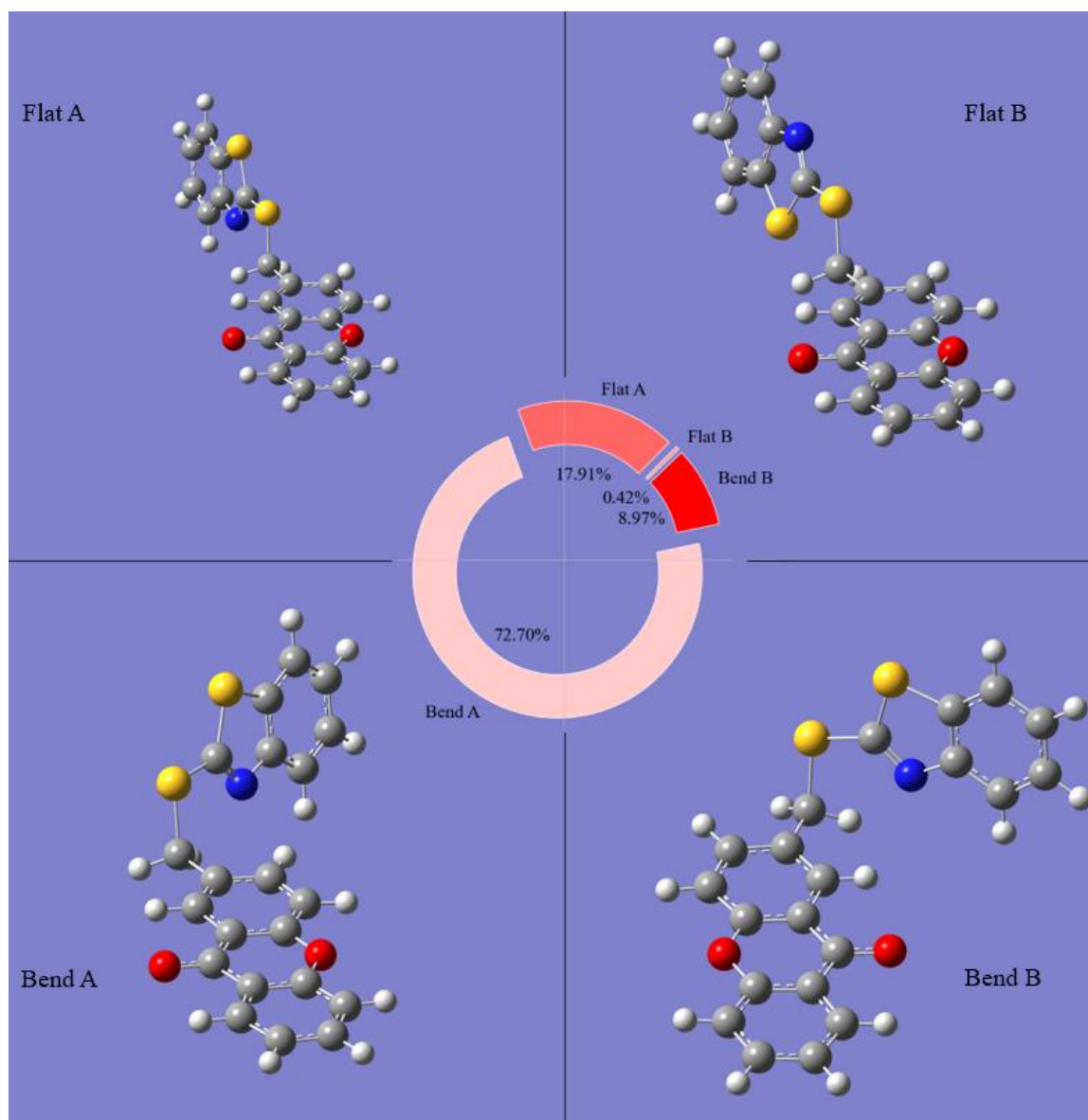
➤ Bzth-SCH₂-Xn Τριπλή Κατάσταση

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με M06-2X:



Εικόνα 49: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με M06-2X της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με B3LYP:



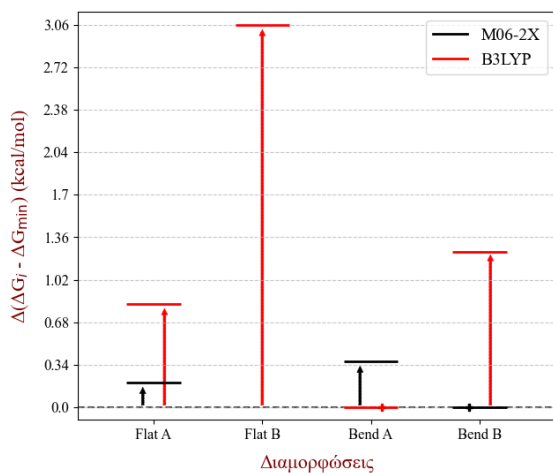
Εικόνα 50: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με B3LYP της ένωσης Bzth-SCH₂-X_n (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Bzth-SCH ₂ -X _n Τριπλής Κατάστασης			
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-1135041.1	-	-1135041.49	-1135041.81
	ΔG (kcal/mol)	-1135088.77	-	-1135088.6	-1135088.97
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.2	-	0.37	0
	Boltzmann Distribution (%)	31.72	-	23.81	44.46
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-1135349.54	-1135347.3	-1135350.2	-1135349.53
	ΔG (kcal/mol)	-1135397.39	-1135395.16	-1135398.22	-1135396.98
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.83	3.06	0	1.24
	Boltzmann Distribution (%)	17.91	0.42	72.7	8.97

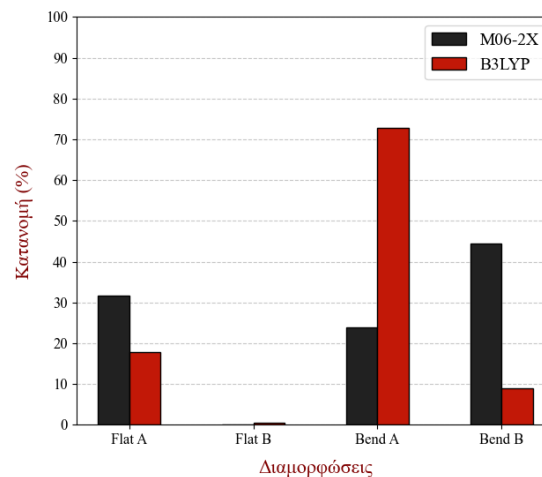
Πίνακας 7: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με την τριπλή κατάσταση της ένωσης Bzth-SCH₂-X_n

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs κάθε διαμόρφωσης και η κατανομή Boltzmann που προκύπτει στην τριπλή κατάσταση, βάση των δεδομένων που παρατίθενται στον πίνακα 7.

$\Delta(\Delta G_i - \Delta G_{\min})$ Διαμορφώσεων Τριπλής Κατάστασης Bzth-SCH₂-Xn



Κατανομή Boltzmann Τριπλής Κατάστασης της Bzth-SCH₂-Xn

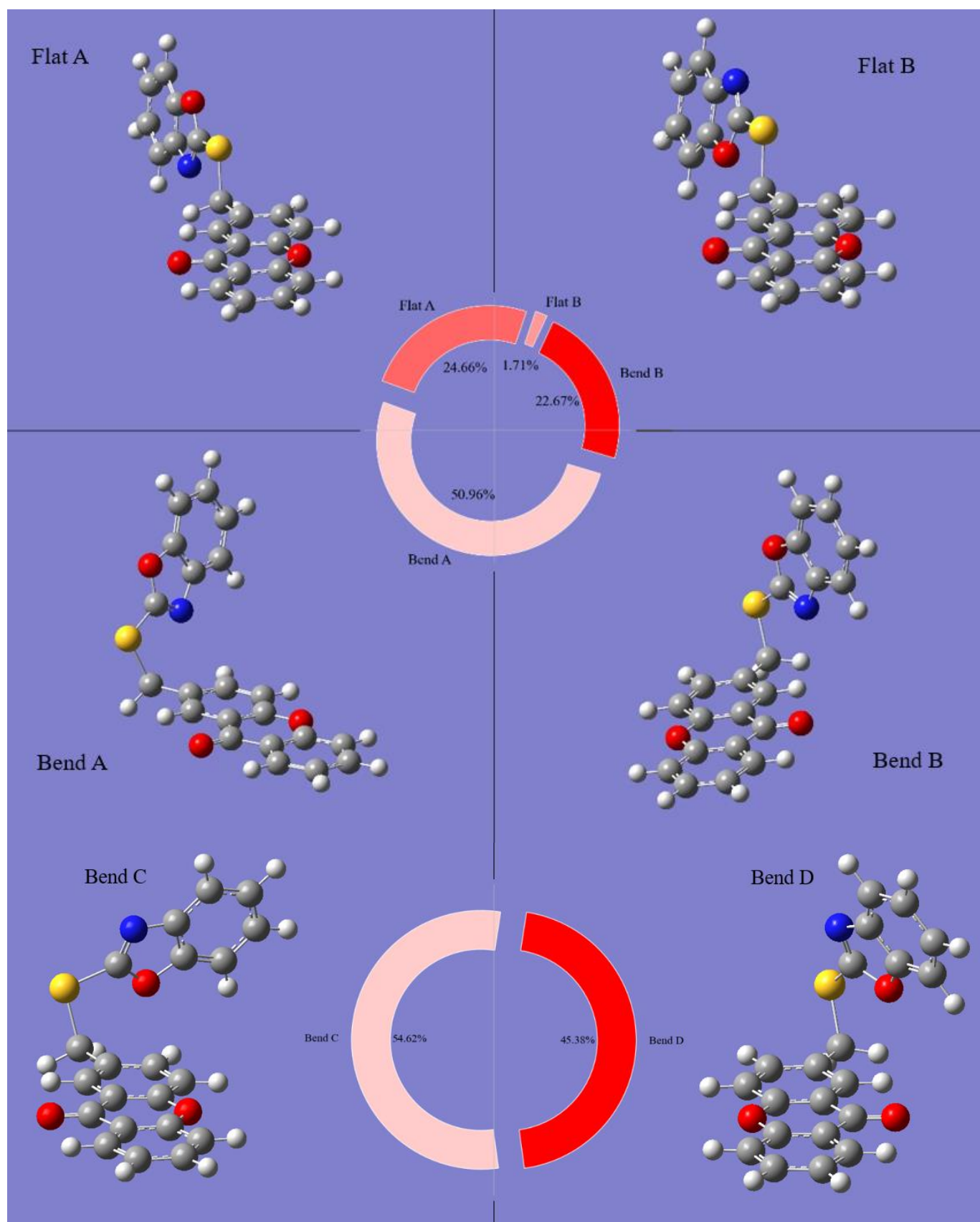


Διάγραμμα 2: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn της τριπλής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

➤ Bzox-SCH₂-Xn Βασική Κατάσταση

Διαμορφώσεις Βασικής Κατάστασης με M06-2X:

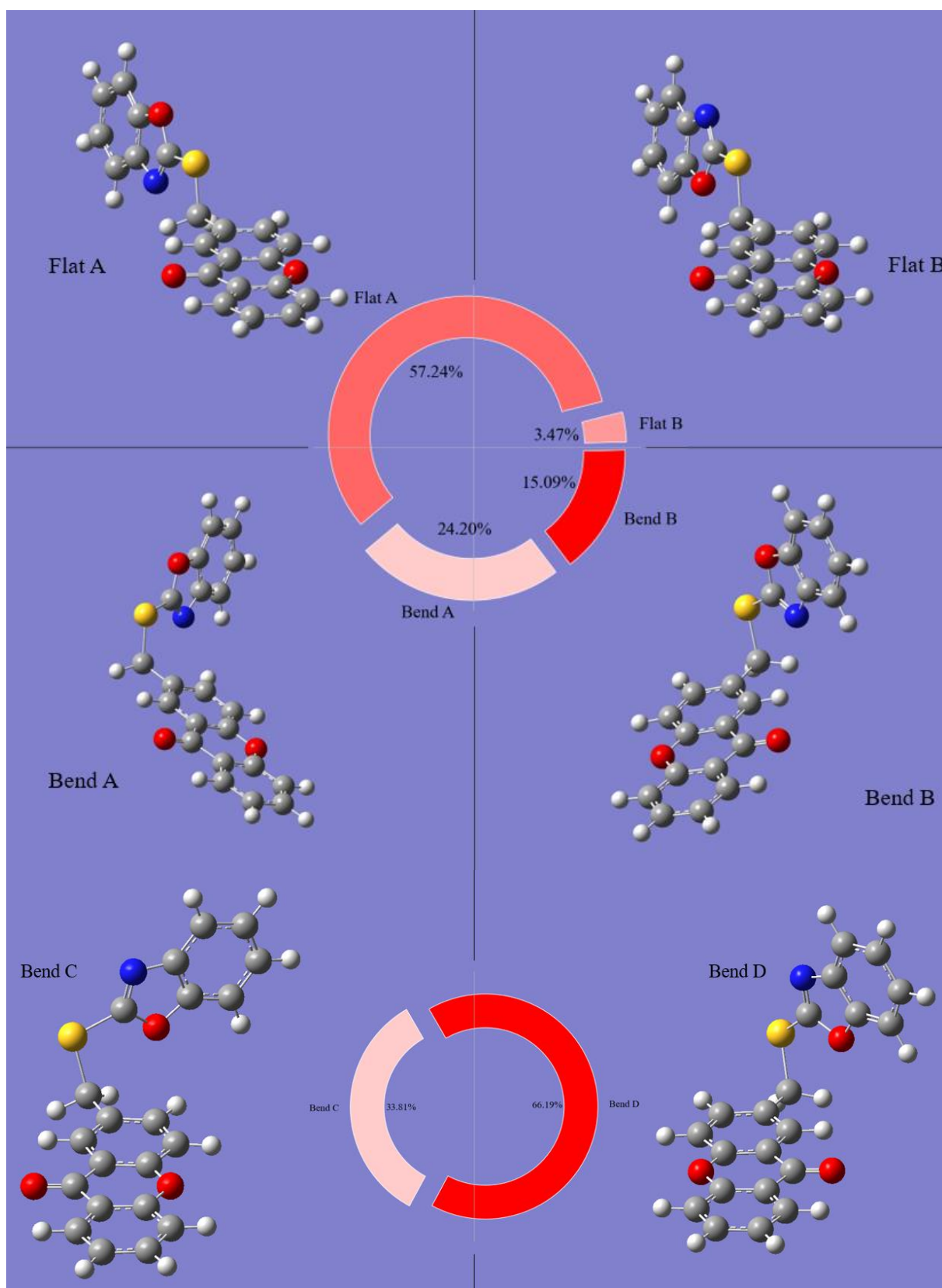
Παρακάτω φαίνονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις που αφορούν το 92.65% επί του συνόλου, καθώς και οι υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις για το 7.36% του συνόλου (η τελική κατανομή για κάθε μία από τις ακόλουθες διαμορφώσεις μπορεί να βρεθεί πολλαπλασιάζοντας την πιθανότητα της διαμόρφωσης με το 0.9265 ή το 0.0736 αντίστοιχα, πχ. Flat A = 0.2466·0.9265 = 0.2285 ή 22.85%).



Εικόνα 51: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης με M06-2X της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Βασικής Κατάστασης με B3LYP:

Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (97.90%) και υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις (2.1%).

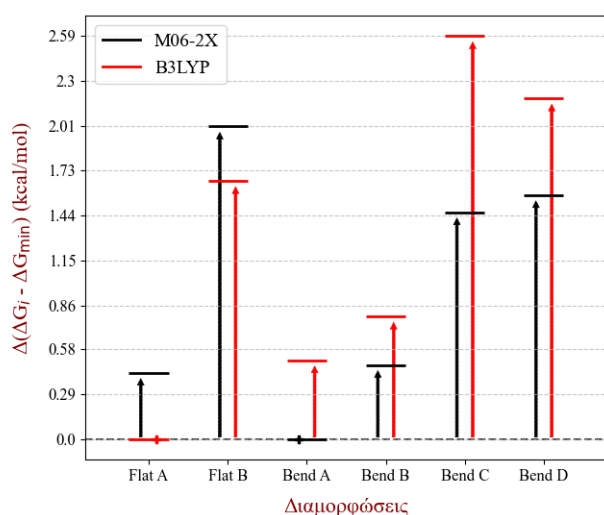


Εικόνα 52: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης με B3LYP της ένωσης Bzox-SCH2-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

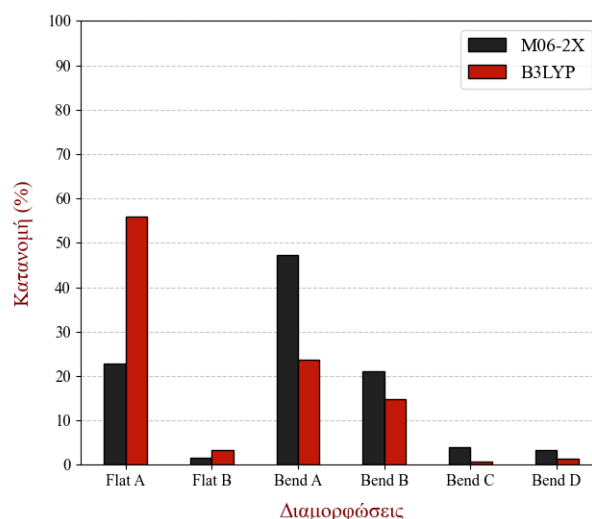
Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Bzox-SCH ₂ -Xn Απλής Κατάστασης					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-932447	-932444.87	-932447.79	-932447.82	-932445.31	-932446.32
	ΔG (kcal/mol)	-932492.25	-932490.67	-932492.68	-932492.2	-932491.22	-932491.11
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.43	2.01	0	0.48	1.46	1.57
	Boltzman Distribution (%)	22.85	1.59	47.21	21.00	4.02	3.34
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-932744.8	-932742.86	-932744.9	-932744.44	-932742.53	-932743.08
	ΔG (kcal/mol)	-932790.4	-932788.74	-932789.89	-932789.61	-932787.81	-932788.21
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0	1.66	0.51	0.79	2.59	2.19
	Boltzman Distribution (%)	56.04	3.40	23.69	14.77	0.71	1.39

Πίνακας 8: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με τη βασική κατάσταση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn

Δ(ΔG_i - ΔG_{min}) Διαμορφώσεων Βασικής Κατάστασης Bzox-SCH₂-Xn



Κατανομή Boltzmann Βασικής Κατάστασης της Bzox-SCH₂-Xn



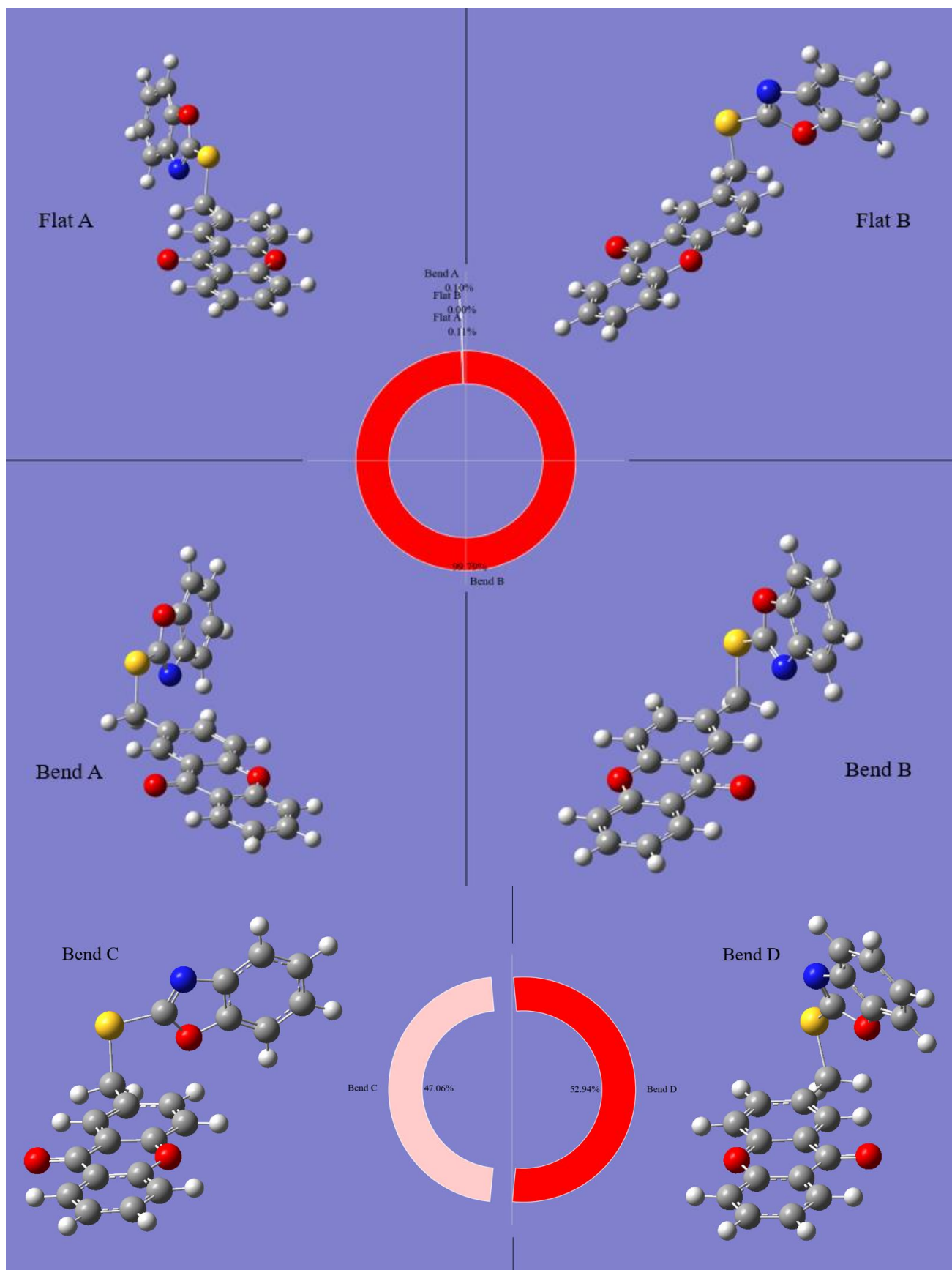
Διάγραμμα 3: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn της βασικής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της βασικής κατάστασης της ένωση Bzox-SCH₂-Xn (Bend A με M06-2X και Flat A με B3LYP) έχουν συμπεριληφθεί στο παράρτημα (εικόνες Π3-Π4 και πίνακες Π3-Π4).

➤ Bzox-SCH₂-Xn Τριπλή Κατάσταση

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με M06-2X:

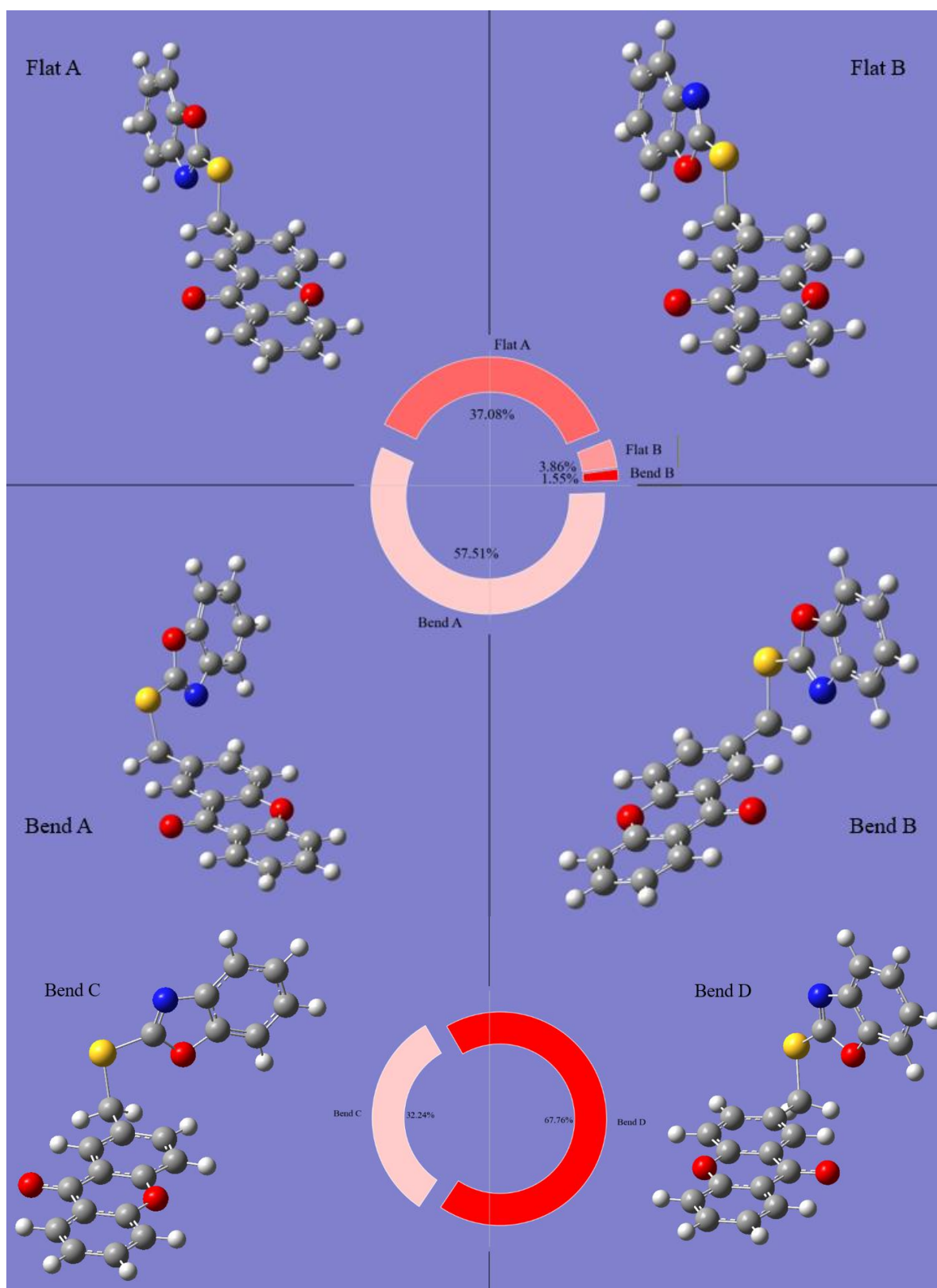
Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (~99.99%) και οι υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις (~0.017%).



Εικόνα 53: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με M06-2X της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με B3LYP:

Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (95.10%) και οι υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις (4.9%).

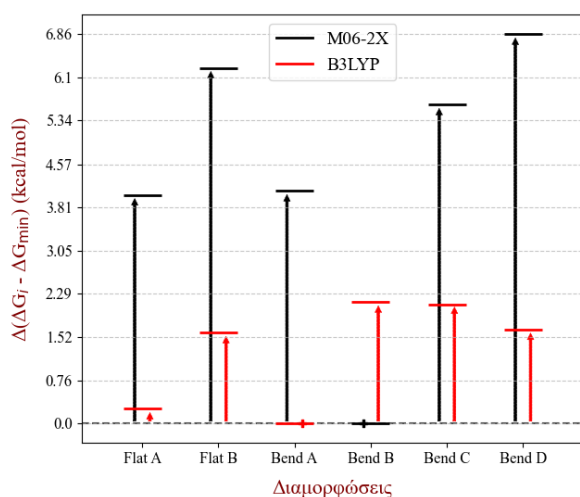


Εικόνα 54: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με B3LYP της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

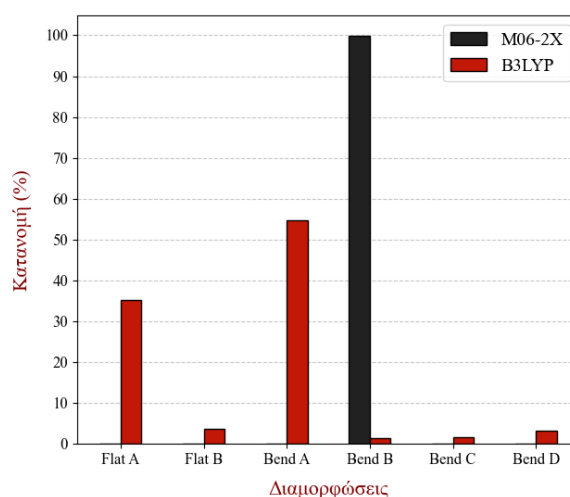
Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Bzox-SCH ₂ -Xn Τριπλής Κατάστασης					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-932371.13	-932369.62	-932371.76	-932375.94	-932369.38	-932369.84
	ΔG (kcal/mol)	-932417.86	-932415.62	-932417.79	-932421.89	-932416.27	-932415.03
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	4.03	6.27	4.1	0	5.62	6.86
	Boltzman Distribution (%)	0.11	0.003	0.1	99.78	0.008	0.009
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-9.3267774	-932676.05	-932678.55	-932676.32	-932676.33	-932677.46
	ΔG (kcal/mol)	-932724.6	-932723.26	-932724.86	-932722.72	-932722.76	-932723.2
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.26	1.6	0	2.14	2.1	1.66
	Boltzman Distribution (%)	35.26	3.67	54.69	1.48	1.58	3.32

Πίνακας 9: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με την τριπλή κατάσταση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn

Δ(ΔG_i - ΔG_{min}) Διαμορφώσεων Τριπλής Κατάστασης Bzox-SCH₂-Xn



Κατανομή Boltzmann Τριπλής Κατάστασης της Bzox-SCH₂-Xn

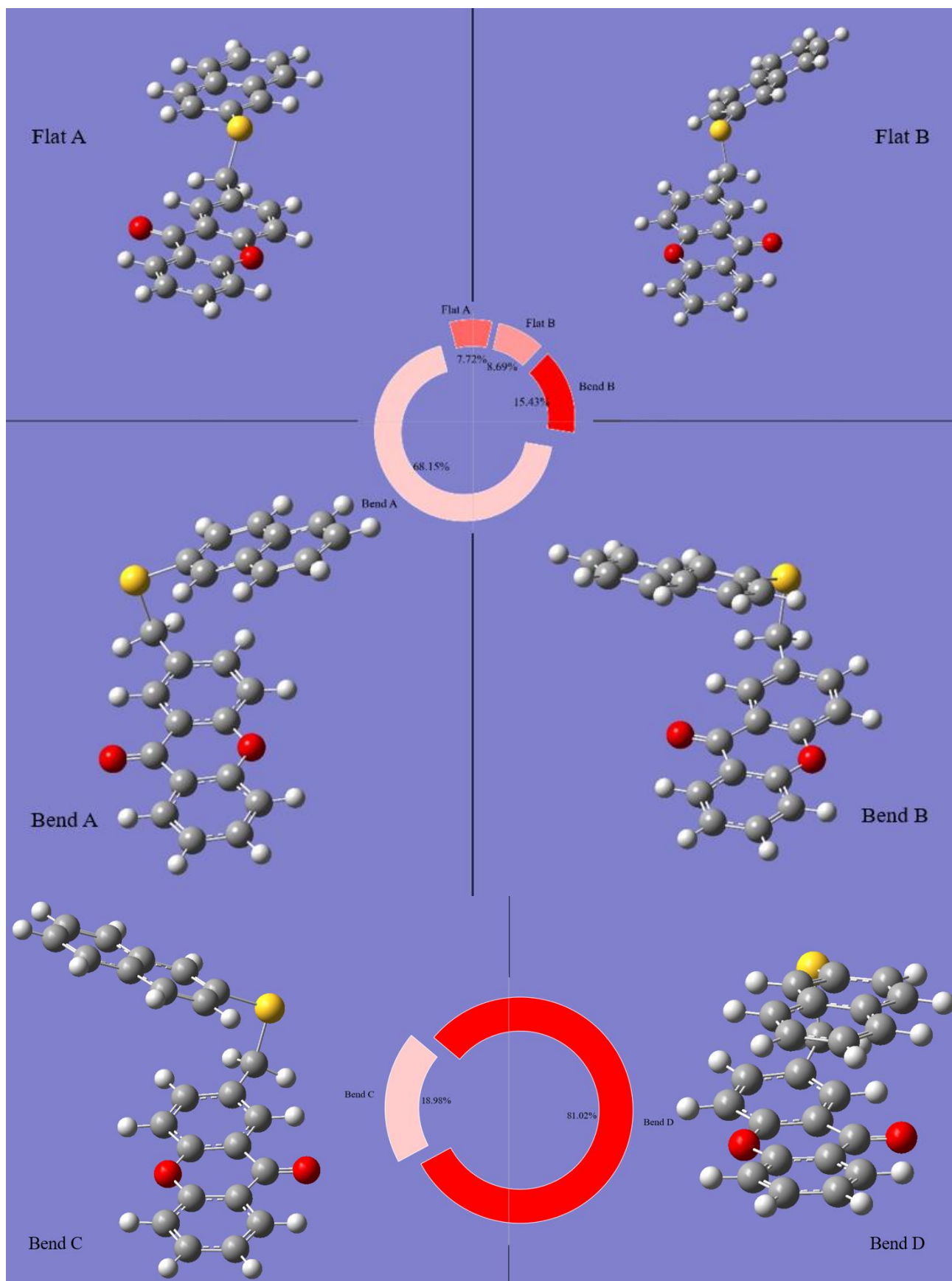


Διάγραμμα 4: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn της τριπλής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python)

➤ Np-SCH₂-Xn Βασική Κατάσταση

Διαμορφώσεις Βασικής Κατάστασης με M06-2X:

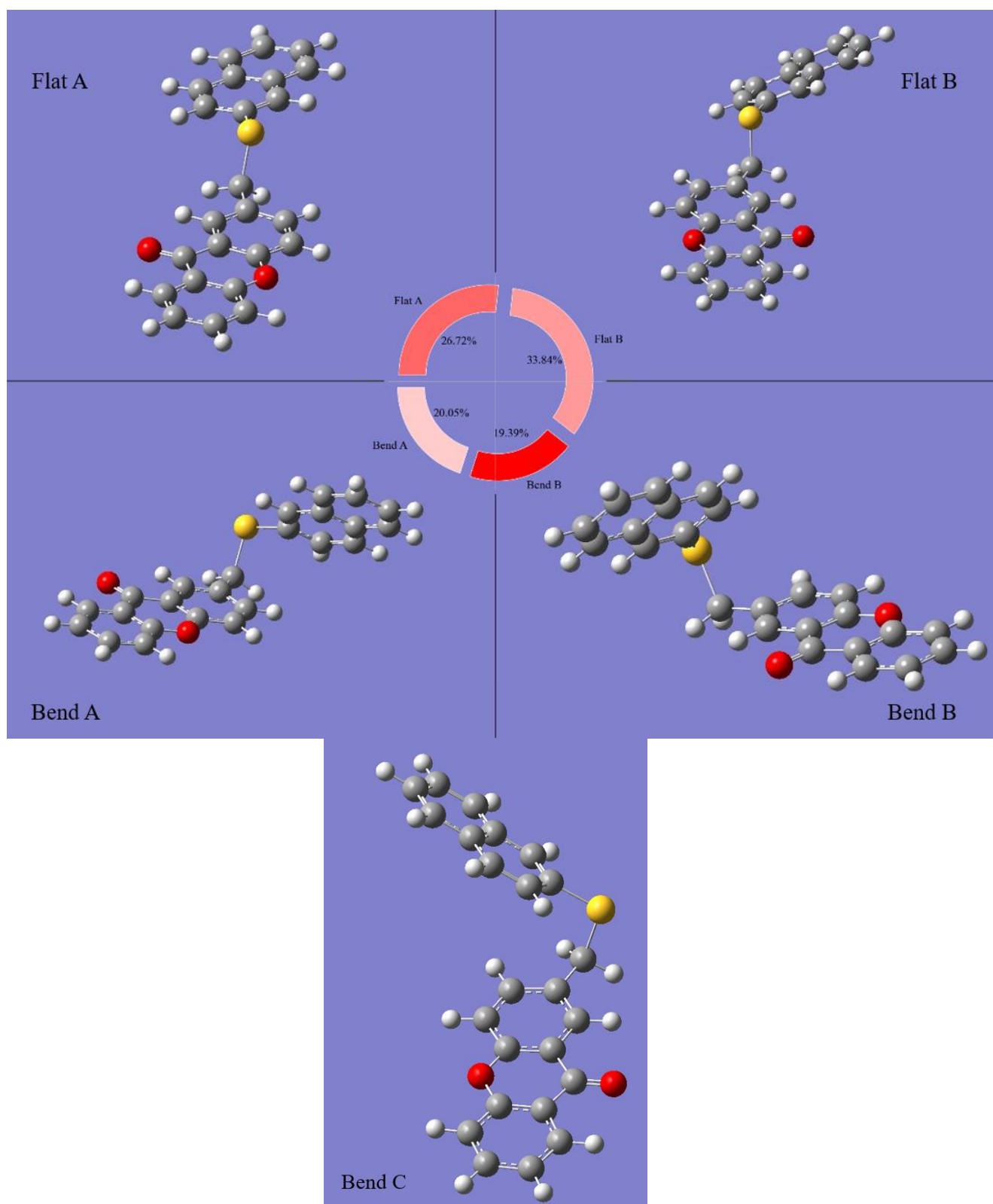
Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (33.45% συνολικά) και οι υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις (66.55% συνολικά).



Εικόνα 55: Διαμορφώσεις βασικής κατάστασης με M06-2X της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Βασικής Κατάστασης με B3LYP:

Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (89.06%) και η πέμπτη διαμόρφωση (10.95%).

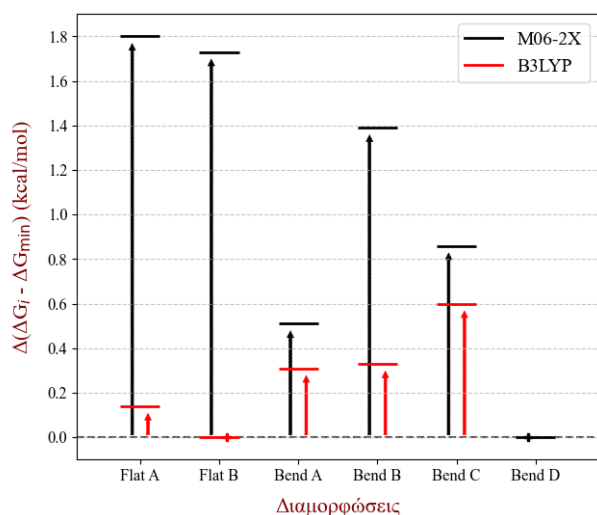


Εικόνα 56: Διαμορφώσεις βασικής κατάστασης με B3LYP της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ (εξαγωγή από Gaussian 09W).

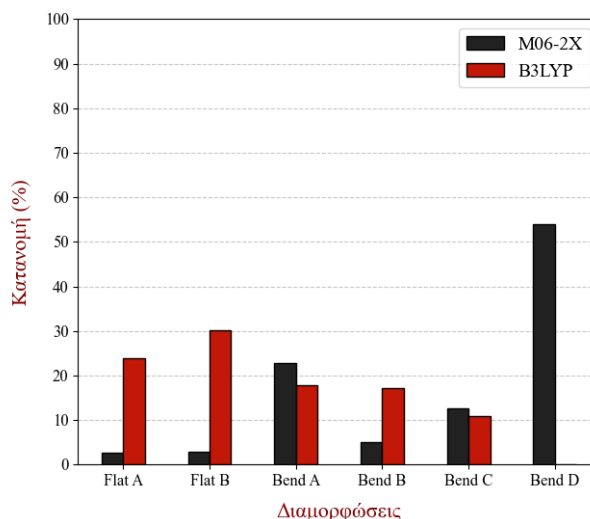
Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Np-SCH ₂ -Xn Απλής Κατάστασης					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-923730.13	-923730.12	-923732.5	-923732.1	-923732.07	-923735.39
	ΔG (kcal/mol)	-923777.37	-923777.44	-923778.7	-923777.8	-923778.31	-923779.17
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	1.8	1.73	0.51	1.39	0.86	0
	Boltzman Distribution (%)	2.58	2.91	22.80	5.16	12.63	53.92
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-924035.17	-924035.19	-924035.4	-924035.2	-924034.94	-
	ΔG (kcal/mol)	-924082.5	-924082.64	-924082.3	-924082.3	-924082.04	-
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0.14	0	0.31	0.33	0.6	-
	Boltzman Distribution (%)	23.79	30.14	17.86	17.27	10.95	-

Πίνακας 10: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με την βασική κατάσταση της ένωσης Np-SCH₂-Xn

Δ(ΔG_i - ΔG_{min}) Διαμορφώσεων Βασικής Κατάστασης Np-SCH₂-Xn



Κατανομή Boltzmann Βασικής Κατάστασης της Np-SCH₂-Xn

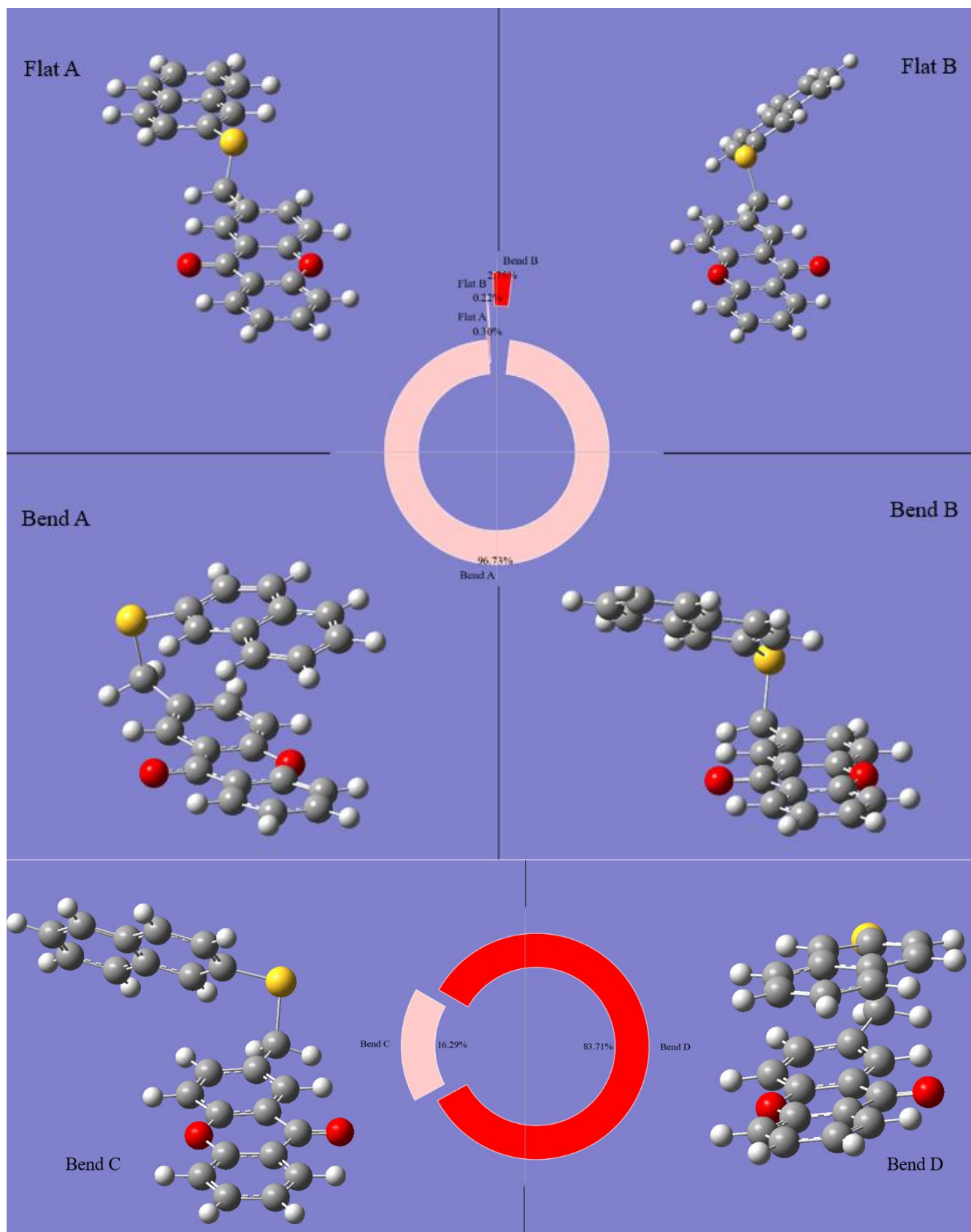


Διάγραμμα 5: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Np-SCH₂-Xn της βασικής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python)

➤ Np-SCH₂-Xn Τριπλή Κατάσταση

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με M06-2X:

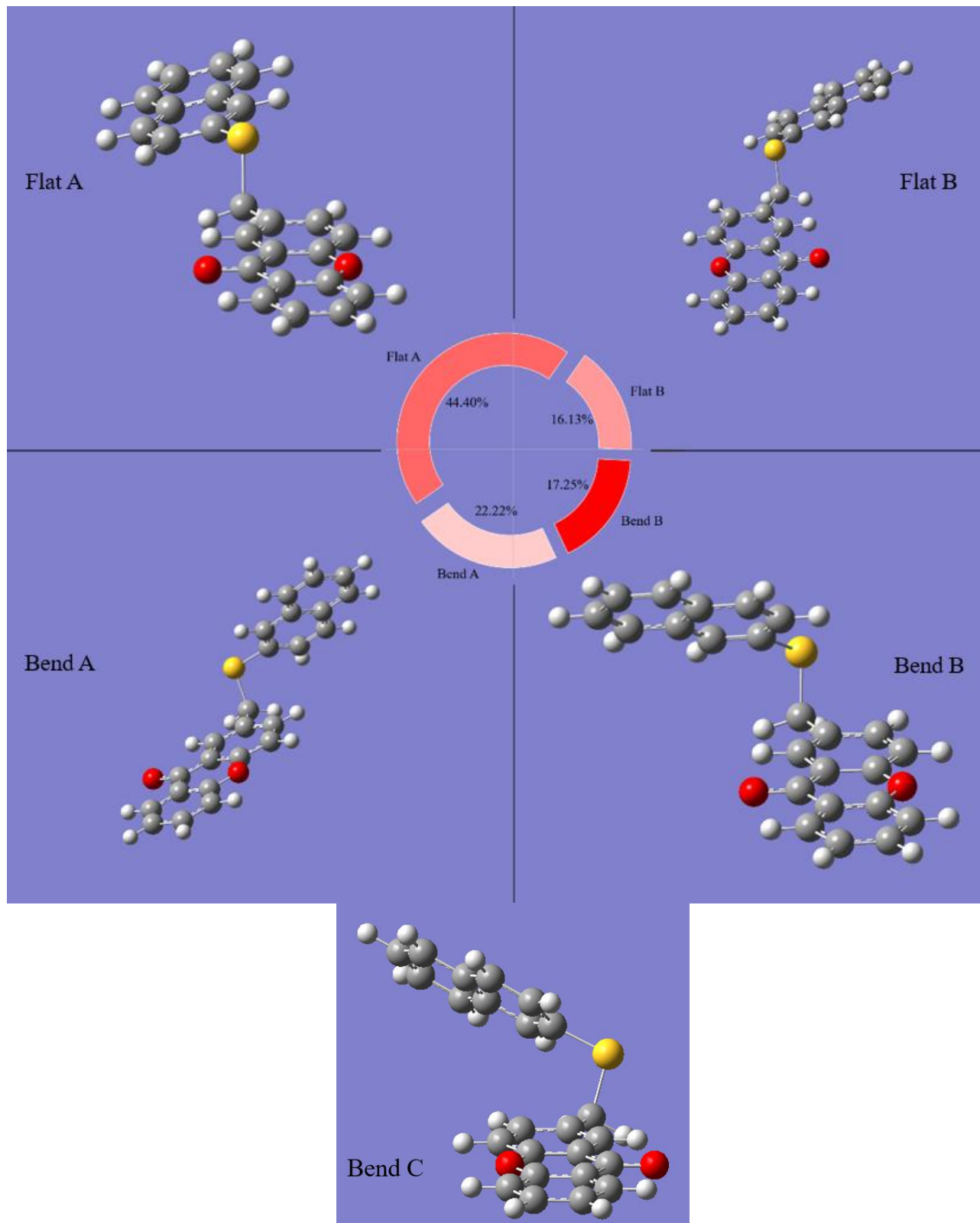
Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (~0%) και οι υπόλοιπες δυο διαμορφώσεις (~100%).



Εικόνα 57: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με M06-2X της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαμορφώσεις Τριπλής Κατάστασης με B3LYP

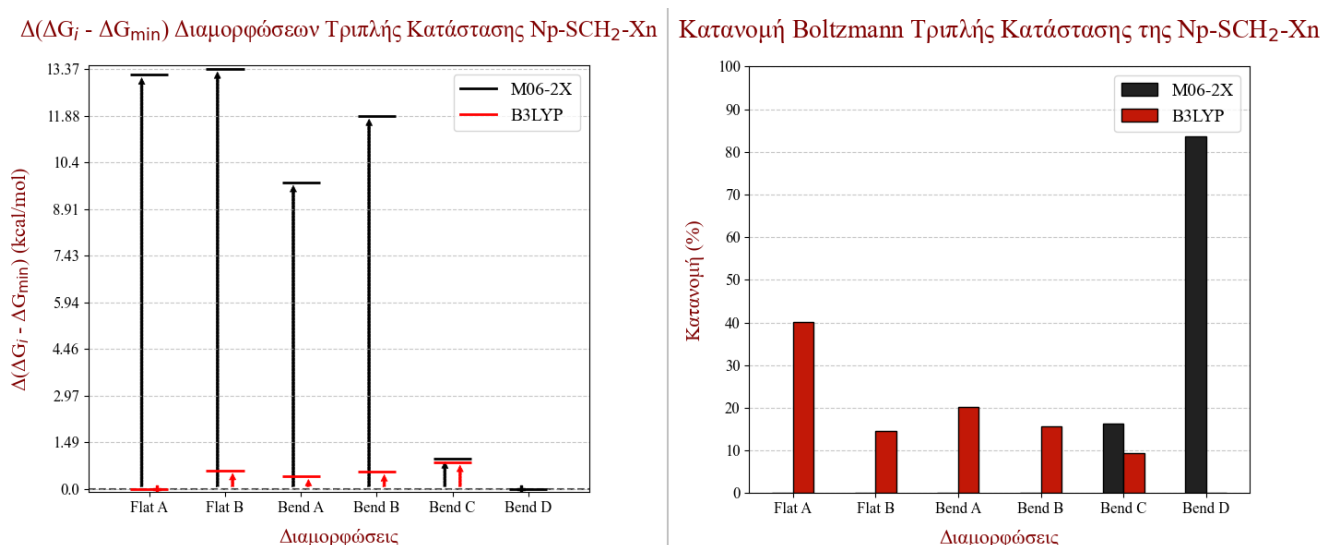
Παρουσιάζονται οι πρώτες τέσσερις διαμορφώσεις (90.58%) και η πέμπτη διαμόρφωση (9.42%).



Εικόνα 58: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης με B3LYP της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Μέθοδος	Ενέργεια	Διαμόρφωση Np-SCH ₂ -Xn Τριπλής Κατάστασης					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X	ΔH (kcal/mol)	-923654.3	-923654.26	-923660.9	-923657	-923667.56	-923671.13
	ΔG (kcal/mol)	-923702.95	-923702.76	-923706.4	-923704.3	-923715.16	-923716.13
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	13.18	13.37	9.76	11.87	0.97	0
	Boltzman Distribution (%)	1.83E-08	1.33E-08	5.87E-06	1.67E-07	16.29	83.71
B3LYP	ΔH (kcal/mol)	-923968.96	-923968.84	-923969.8	-923969.7	-923969.28	-
	ΔG (kcal/mol)	-924018.4	-924017.8	-924018	-924017.8	-924017.54	-
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0	0.6	0.41	0.56	0.86	-
	Boltzman Distribution (%)	40.21	14.61	20.13	15.63	9.42	-

Πίνακας 11: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP αναφορικά με την τριπλή κατάσταση της ένωσης Np-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 6: Αριστερά η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την πιο σταθερή διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης, και δεξιά η κατανομή Boltzmann της ένωσης Np-SCH₂-Xn της τριπλής κατάστασης που προκύπτει από κάθε μεθοδολογία (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της βασικής κατάστασης της ένωση Np-SCH₂-Xn (Bend D με M06-2X και Flat B με B3LYP) έχουν συμπεριληφθεί στο παράρτημα (εικόνες Π5-Π6 και πίνακες Π5-Π6)

Όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, το συναρτησιακό B3LYP χρησιμοποιείται ευρέως στην υπολογιστική χημεία, λόγω της ισορροπίας μεταξύ υπολογιστικού κόστους και ακρίβειας. Ωστόσο, το παραπάνω μοντέλο δυσκολεύεται να συλλάβει με ακρίβεια τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, ιδίως μεσαίας εμβέλειας που είναι κρίσιμες για τη σταθεροποίηση στοιβαγμένων διαμορφώσεων σε ένα μοριακό σύστημα. Η αδυναμία της B3LYP να βρει μια διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας για τη στοιβαγμένη διαμόρφωση στην ένωση Np-SCH₂-Xn, μπορεί να

αποδοθεί σε αυτή την ανεπάρκεια. Το συναρτησιακό M06-2X, από την άλλη πλευρά, έχει σχεδιαστεί ειδικά για να περιλαμβάνει μια καλύτερη περιγραφή των φαινομένων συσχέτισης μεσαίας εμβέλειας, καθιστώντας το πιο αξιόπιστο για τη μελέτη μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, όπως η στοιβαξη (Zhao, Truhlar, 2008, Hohenstein et al., 2008). Ως αποτέλεσμα, η μέθοδος M06-2X αναγνωρίζει τη στοιβαγμένη διαμόρφωση ως διαμόρφωση χαμηλής ενέργειας, ενώ η B3LYP αποτυγχάνει να βρει ένα ελάχιστο σε στοιβαγμένη διαμόρφωση. Αυτός επίσης είναι και ο λόγος που οι πιο σταθερές διαμορφώσεις στην περίπτωση της B3LYP υπολογίζονται να είναι κυρίως οι Flat, ενώ στην περίπτωση της M06-2X είναι οι διαμορφώσεις Bend.

Μεθοδολογία	Κατάσταση	Bzth-SCH ₂ -Xn	Bzox-SCH ₂ -Xn	Np-SCH ₂ -Xn
M06-2X	Απλή	Bend A	Bend A	Bend D
	Τριπλή	Bend B	Bend B	Bend D
B3LYP	Απλή	Flat A	Flat A	Flat B
	Τριπλή	Bend A	Bend A	Flat A

Πίνακας 12: Σταθερότερες διαμορφώσεις κάθε ένωσης, με κάθε μεθοδολογία.

Επιπλέον υπολογίστηκε και η ενέργεια τριπλής σε kcal/mol, από την διαφορά της σταθερότερης τριπλής με την σταθερότερη απλή, για κάθε μεθοδολογία και ένωση:

Μεθοδολογία	Bzth-SCH ₂ -Xn	Bzox-SCH ₂ -Xn	Np-SCH ₂ -Xn
M06-2X	70.68	70.79	63.04
B3LYP	64.52	65.54	64.24

Πίνακας 13: Διαφορά ενέργειας της σταθερότερης τριπλής με απλής για κάθε ένωση και μεθοδολογία.

Η ενέργεια τριπλής της ξανθόνης σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες, έχει βρεθεί να είναι ίση με 74.09 kcal/mol, ενώ του ναφθαλενίου ισούται με 60.95 kcal/mol σε πολικούς διαλύτες και 60.47 kcal/mol σε μη πολικούς διαλύτες (Montalti et al., 2006). Έτσι κατά τους υπολογισμούς M06-2X, που αναμένονται πιο ακριβείς, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεσαίου εύρους των συγκεκριμένων ενώσεων, φαίνεται η ενέργεια τριπλής να είναι κοντά σε αυτήν της ξανθόνης, ενώ στην ένωση Np-SCH₂-Xn, πλησιάζει την τιμή του ναφθαλενίου. Η αρνητική απόκλιση των δύο πρώτων

ενώσεων μπορεί να οφείλεται στο πλούσιο ηλεκτρονιακό σύστημα που συνδέεται πλέον με τη ξανθόνη, το οποίο της μεταφέρει επιπλέον ηλεκτρονική πυκνότητα σε σχέση με το μεμονωμένο μόριο ξανθόνης. Επίσης, οι ενέργειες τριπλής της Bzox-SCH₂-Xn, βρίσκονται σε όλες τις διαμορφώσεις πιο υψηλές σε σχέση με τις αντίστοιχες της Bzth-SCH₂-Xn, πιθανά λόγω της μεγαλύτερης ελκτικής δράσης της βενζοξαζόλης σε σχέση με τη βενζοθειαζόλη. Αυτή η διαφορά αποδεικνύεται από τις σταθερές σ της εξίσωσης Hammett που έχουν υπολογιστεί για τους υποκαταστάτες 2-βενζοξαζολυλ- ($\sigma_{\text{meta}} = 0.30$ και $\sigma_{\text{para}} = 0.33$) και 2-βενζοθειαζολυλ- ($\sigma_{\text{meta}} = 0.27$ και $\sigma_{\text{para}} = 0.29$) (Hansch et al., 1991). Πρέπει να σημειωθεί ότι η θετική τιμή των σταθερών υποδεικνύει την ισχυρότερη ηλεκτρονική έλξη σε σχέση με τον υποκαταστάτη πρωτονίου, ο οποίος έχει τεθεί ως μέτρο αναφοράς με τιμή μηδέν για δεδομένο σύστημα. Συνεπώς, δεν σημαίνει ότι είναι πιο ισχυρός δέκτης της μεθυλοξανθόνης.

Έτσι, στην περίπτωση της Np-SCH₂-Xn η απόκλιση πλέον είναι θετική, καθώς το ναφθαλένο πιθανώς δρα ως δότης ηλεκτρονίων σε σχέση με την ξανθόνη, λόγω έλλειψης ηλεκτραρνητικών ετεροατόμων στον δακτύλιο και μικρότερης έκτασης της συζυγίας. Επίσης, ένας άλλος λόγος για την αύξηση της ενέργειας ίσως είναι η απόκλιση των δακτυλίων του ναφθαλενίου από το επίπεδο με τη μετάβαση της Np-SCH₂-Xn στην τριπλή κατάσταση, και συγκεκριμένα στην πιο σταθερή κατάσταση Bend D (83.71%), μια μεταβολή στη γεωμετρία που παρατηρήθηκε στο υποκεφάλαιο 6.2.

Επιπλέον, στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται οι τιμές της ενέργειας τριπλής από κάθε διαμόρφωση ($\Delta G_T - \Delta G_S$, κάθε διαμόρφωσης) σε kcal/mol.

Διαμόρφωση	Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X						
Bzth-SCH ₂ -Xn	70.45	—	71.05	70.30	—	—
Bzox-SCH ₂ -Xn	74.39	75.05	74.89	70.31	74.95	76.08
Np-SCH ₂ -Xn	74.42	74.68	72.29	73.52	63.15	63.04
B3LYP						
Bzth -SCH ₂ -Xn	65.35	65.46	64.17	65.11	—	—
Bzox-SCH ₂ -Xn	65.80	65.48	65.03	66.89	65.05	65.01
Np-SCH ₂ -Xn	64.10	64.84	64.34	64.47	64.50	—

Πίνακας 14: Ενέργειες τριπλής των ενώσεων για κάθε διαμόρφωση, με κάθε μεθοδολογία.

Οι ενέργειες τριπλής κάθε διαμόρφωσης που προέκυψαν με M06-2X για την ένωση $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση (63.04 – 74.68 kcal/mol), γεγονός που πολύ πιθανά υποδηλώνει διαφορά στο χρωμοφόρο ανάλογα με τη διαμόρφωση. Συγκεκριμένα, στις διαμορφώσεις όπου εμφανίζεται μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη των δακτυλίων (Bend C και Bend D), η τιμή της ενέργειας παραπέμπει στην αντίστοιχη του ναφθαλενίου, ενώ στις υπόλοιπες διαμορφώσεις, η τιμή ενέργειας μεταβάλλεται στο εύρος της τιμής της ξανθόνης. Συνεπώς, ενδέχεται στις διαμορφώσεις με μεγάλη αλληλεπικάλυψη των δακτυλίων, να επιτρέπεται η μεταφορά ενέργειας μεταξύ των δύο πολυκυκλικών αρωματικών συστημάτων, με αποτέλεσμα η μετάπτωση της τριπλής να εμφανίζεται στο πολύ πιο σταθερό χρωμοφόρο του ναφθαλενίου. Ομοίως, σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται διακύμανση της ενέργειας τριπλής ανά τις διαμορφώσεις και στην ένωση $\text{Bzox-SCH}_2\text{-Xn}$, και συγκεκριμένα στη διαμόρφωση Bend B, όπου προέκυψε ~ 5 kcal/mol απόκλιση από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις. Αντίθετα, οι ενέργειες τριπλής με B3LYP κάθε ένωσης, φαίνεται να διατηρούνται σταθερές σε κάθε διαμόρφωση, γεγονός που υποδηλώνει ότι πιθανώς δεν αλλάζει το χρωμοφόρο μεταξύ των διαμορφώσεων.

6.2 Σύγκριση Απλών και Τριπλών Διαμορφώσεων

Η ξανθόνη, όπως και οι περισσότερες αρωματικές κετόνες που περιέχουν στοιχεία της πρώτης και δεύτερης σειράς του περιοδικού πίνακα, υφίσταται ταχύτατη διασυστηματική διασταύρωση (~ 1.5 ps), με κβαντική απόδοση κοντά στη μονάδα (Alias et al., 2021). Συγκεκριμένα, καθώς η ταχύτητα ISC είναι τόσο μεγάλη, σε περίπτωση που η διεγερμένη κατάσταση S_1 περιλαμβάνει την απαγορευμένη μετάπτωση np^* της ξανθόνης και έτσι πραγματοποιείται από εκεί η ISC, είναι πιθανό η διέγερση στην τριπλή κατάσταση να οδηγεί αρχικά στην κατανομή Boltzmann της βασικής κατάστασης, πριν τα διεγερμένα αυτά μόρια καταλήξουν να ακολουθούν την αντίστοιχη κατανομή της τριπλής. Κατά αυτές τις δύο κατανομές, οι διεργασίες που μπορούν να λάβουν χώρα σε αυτές τις τριπλές καταστάσεις, καθώς και οι αποδόσεις των διεργασιών αυτών, ενδέχεται να διαφέρουν. Είναι σημαντικός λοιπόν ο προσδιορισμός της απόκλισης της σταθερότερης τριπλής διαμόρφωσης με τη σταθερότερη απλή. Αυτή η διαφορά της διαμόρφωσης, μπορεί να παρατηρηθεί από μεταβολές σε γωνίες μεταξύ τριών ατόμων και κυρίως από μεταβολές των διέδρων

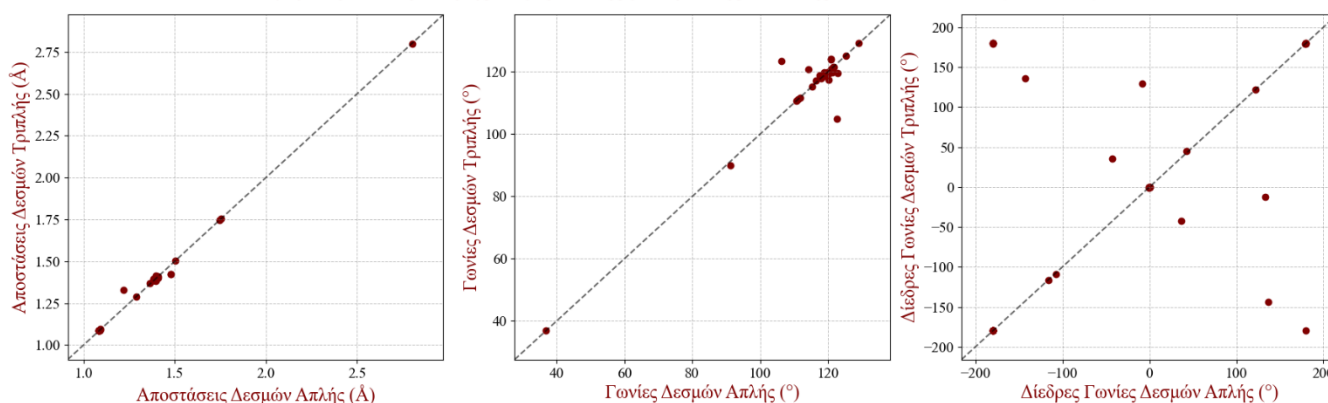
μεταξύ τεσσάρων διαδοχικών ατόμων. Επιπλέον, οι μεταβολές στις αποστάσεις υποδηλώνουν το χρωμοφόρο, δηλαδή το σημείο της ένωσης στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση της T_1 , καθώς η νέα ηλεκτρονιακή κατανομή ενισχύει μερικούς δεσμούς και αποδυναμώνει άλλους.

Έτσι, προκειμένου να συγκριθούν οι διαμορφώσεις, παρατίθενται τα ακόλουθα διαγράμματα, τα οποία αποτυπώνουν τη γεωμετρία της βασικής και της τριπλής κατάστασης ως τρεις συνιστώσες. Στο πρώτο διάγραμμα αναλύονται οι αποστάσεις των δεσμών τους, στο δεύτερο οι γωνίες των δεσμών και στο τελευταίο οι διέδρες γωνίες δεσμών. Στα διαγράμματα αυτά, για πλήρη ομοιότητα γεωμετρίας βασικής και της τριπλής κατάστασης, η εξίσωση ευθείας θα είναι $x=y$.

Σημειώνεται ότι τα γεωμετρικά δεδομένα των διαμορφώσεων που συγκρίθηκαν, συλλέχθηκαν από το σχετικό πίνακα που εξάγει το πρόγραμμα Gaussian (όπως οι πίνακες ΠΙ-Π6 στο παράρτημα), στον οποίο στις στήλες, απόσταση δεσμού, γωνίες και διέδρες εμφανίζονται λίγα δεδομένα για άτομα τα οποία δεν διαθέτουν μεταξύ τους δεσμό (πχ απόσταση δεσμού ~ 2.75 Å, μεταξύ ατόμων με 2 δεσμούς διαφορά). Καθώς, όμως κατά τη σύγκριση απλής και τριπλής κατάστασης ίδιας ένωσης, κάθε δεσμός, γωνία και διέδρη αναφέρεται στο ίδιο αντίστοιχο γεωμετρικό χαρακτηριστικό και στις δυο διαμορφώσεις, και με σκοπό να αποφευχθούν σφάλματα κατά τη συλλογή των δεδομένων με μη αυτόματο τρόπο, ο πίνακας του προγράμματος λήφθηκε αυτούσιος.

- Bzth-SCH₂-Xn, M06-2X, Απλή Bend A, Τριπλή Bend B

Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (M06-2X)

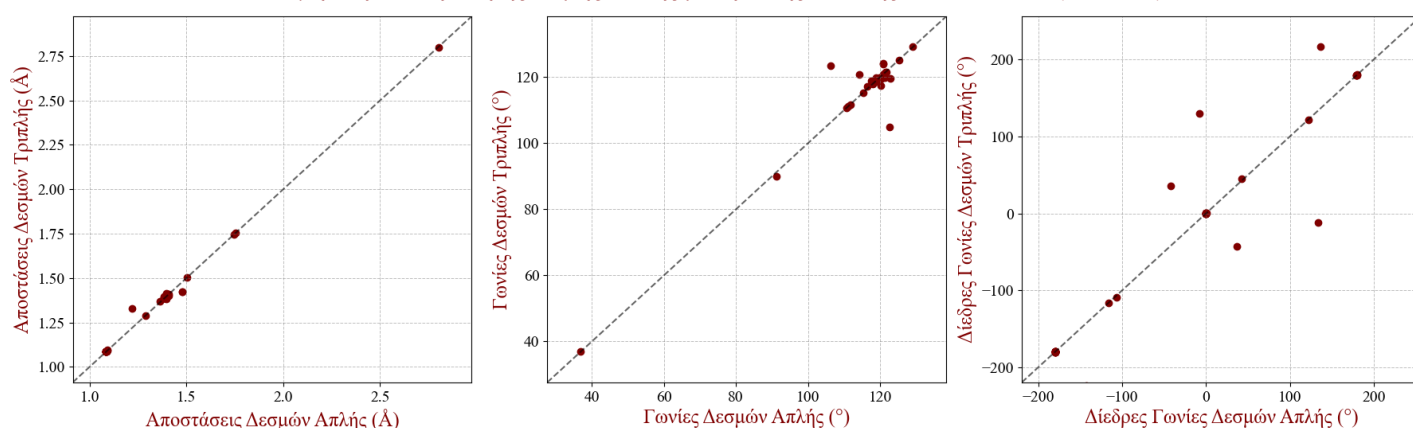


Διάγραμμα 7: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ωστόσο, στο τελευταίο διάγραμμα μερικές διέδρες παρότι εκφράζουν παρόμοια διέδρη γωνία, εμφανίζουν μεγάλη διαφορά (π.χ. σημείο $x, y = -179.668143, 179.7259677$ με διαφορά $x - y = -359.3941107$, μπορεί να γραφτεί αλλιώς $x, (y-360) = -179.668143, -180.2740323$ με διαφορά $x - y = 0.6058893$).

Προκειμένου να αποφευχθεί αυτό το σφάλμα στη σύγκριση, στις τιμές της τριπλής (y) προστέθηκε ο όρος $360 \cdot w$, όπου το w μπορεί να πάρει τις τιμές $w = -1, 0, 1$. Η τιμή w που επιλέχθηκε τελικά για κάθε y , ήταν εκείνη για την οποία θα προέκυπτε η μικρότερη διαφορά με την αντίστοιχη διέδρη της απλής (στο προηγούμενο παράδειγμα $w=-1$, διαφορά = 0.6058893). Έτσι παράγονται τα ακόλουθα διαγράμματα:

Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Bz-SCH₂-Xn (M06-2X)



Διάγραμμα 8: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

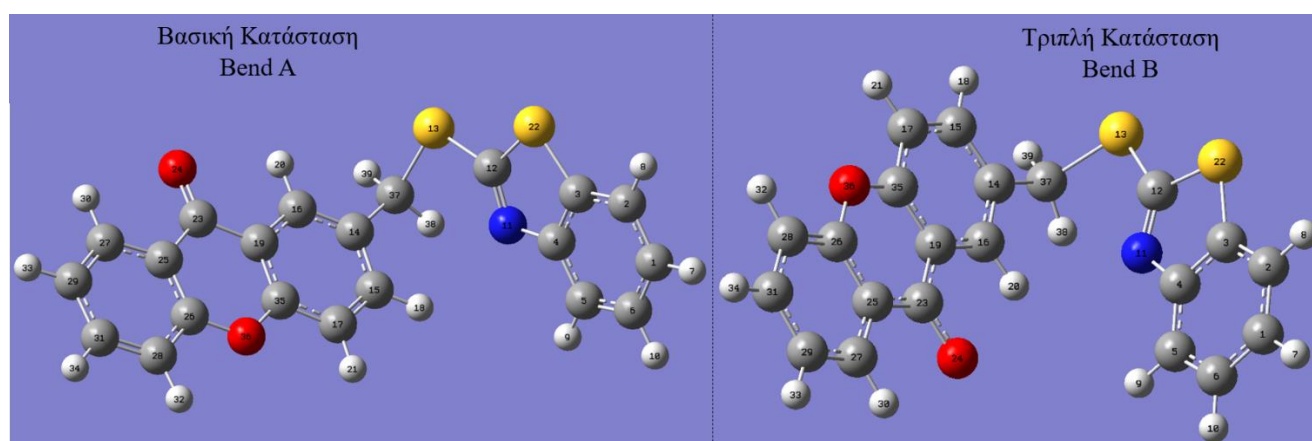
Η διαφορά στις διαμορφώσεις για κάθε διάγραμμα υπολογίστηκε από τη διαφορά των χαρακτηριστικών κατά απόλυτη τιμή, δηλαδή από τη διαφορά κάθε σημείου ως προς την ευθεία $x=y$ (διακεκομμένη ευθεία) κατά απόλυτη τιμή με την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta_{\text{Διαμόρφωσης}} = \sum_{n=1}^i |x_i - y_i| \quad (6.2)$$

$\Delta_{\text{Διαμόρφωσης}}$ Δεσμού (Å)	$\Delta_{\text{Διαμόρφωσης}}$ Γωνίας (°)	$\Delta_{\text{Διαμόρφωσης}}$ Διέδρου (°)
0.318	64.62	610.89

Πίνακας 15: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X.

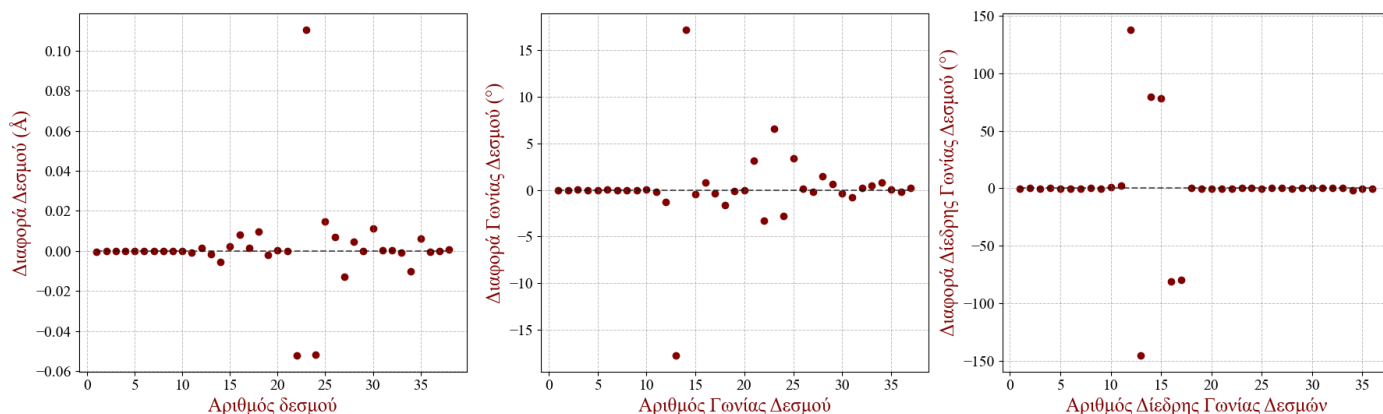
Όπως αναφέρθηκε, ένα μεγάλο ποσοστό της διαφοράς αυτής που προκύπτει στην τριπλή κατάσταση του μορίου, περισσότερο αναφορικά με τις μεταβολές στις αποστάσεις των δεσμών και λιγότερο με τις γωνίες αυτών, οφείλεται στη μεταβολή της δομής του χρωμοφόρου. Επίσης, με τις μεταβολές των διέδρων (και εως ένα βαθμό των γωνιών), φαίνεται η διαφορά που προκαλεί αυτή η νέα ηλεκτρονιακή κατανομή στο ενεργειακό ελάχιστο του μορίου. Έτσι, μπορεί να κατανοηθεί το μέγεθος της μεταβολής που πρέπει να υποστεί το μόριο, ώστε να έχει τη δυνατότητα να βρεθεί στο νέο ελάχιστο. Μία πιο αντικειμενική προσέγγιση, θα ήταν να υπολογιστεί το άθροισμα των μεταβολών των διέδρων ως προς την μέγιστη πιθανή μεταβολή κάθε διέδρου, με σκοπό να κατανοηθεί το ποσοστό της μεταβολής που πρέπει να υποστεί η γεωμετρία του μορίου. Αυτή η μέθοδος όμως αυτό θα ήταν ανέφικτη, καθώς θα έπρεπε να ελεγχθεί κάθε διέδρη και να τεθεί προσεγγιστικά ένα μέγιστο όριο μεταβολής.



Εικόνα 59: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Bend A) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Bend B) της ένωσης $Bzth-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Στα ακόλουθα διαγράμματα φαίνεται η μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που υφίσταται η ένωση στην τριπλή κατάσταση σε σχέση με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της απλής. Η διακεκομμένη ευθεία που περνάει από το σημείο $x = 0$, αντιστοιχεί σε μηδενική μεταβολή γεωμετρικού χαρακτηριστικού από την απλή στην τριπλή κατάσταση.

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης Bzth-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 9: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Αναφορικά με τις αποστάσεις δεσμού, μεγαλύτερη μεταβολή εμφανίζει ο δεσμός της καρβονυλικής ομάδας (C²³=O²⁴, δεσμός 23 στο διάγραμμα), ο οποίος αυξήθηκε στην τριπλή κατά 0.11 Å (1.33 Å από 1.22 Å). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μια μετάπτωση n→π* καθώς φαίνεται να αυξάνεται το μήκος δεσμού λόγω του αντιδεσμικού χαρακτήρα του εποικισμένου τροχιακού π*, το οποίο πλέον ρίχνει την τάξη δεσμού του προηγούμενως διπλού δεσμού στο 1.5 (2σ, 2π, 1π*). Βιβλιογραφικά, η απόσταση του διπλού δεσμού C=O βρίσκεται περίπου ίση με 1.24 Å, ενώ η αντίστοιχη απόσταση απλού δεσμού είναι 1.38–1.42 Å (Demaison, Császár, 2012).

$$\text{τάξη δεσμού} = \frac{n_{\text{Δεσμικών Ηλεκτρονίων}} - n_{\text{Αντιδεσμικών Ηλεκτρονίων}}}{2} \quad (6.3)$$

Αυτή η αλληλεπίδραση έχει αντίθετη επίπτωση στους δεσμούς μεταξύ των C²³–C¹⁹ και C²³–C²⁵ (δεσμός 22 και 24 αντίστοιχα), οι οποίοι μειώνονται κατά 0.052 Å (1.425Å από 1.477Å). Επιπλέον φαίνεται να έχουν διαταραχθεί οι αποστάσεις δεσμών και στους υπόλοιπους δεσμούς τις ξανθόνης, (δεσμοί 14-35 στο διάγραμμα), ενώ ο δακτύλιος της μερκαπτάνης έμεινε αρκετά σταθερός (1-11, 21).

Αναφορικά με τις μεταβολές στις γωνίες, η 14 (C¹⁶–C¹⁴–S¹³) και η 13 (C¹⁵–C¹⁴–S¹³) αντιστοιχούν σε μεταβολές που πραγματοποιούνται μεταξύ ατόμων του δακτυλίου της ξανθόνης και του S, παραλείποντας τον ενδιάμεσο μεθυλένο άνθρακα C³⁷. Οι μεταβολές αυτές συμβαίνουν κυρίως στο sp³ δεσμό R–S–CH₂–R, καθώς ο αρωματικός δακτύλιος δεν έχει ικανοποιητικό βαθμό ελευθερίας κίνησης. Αυτό συμπεραίνεται

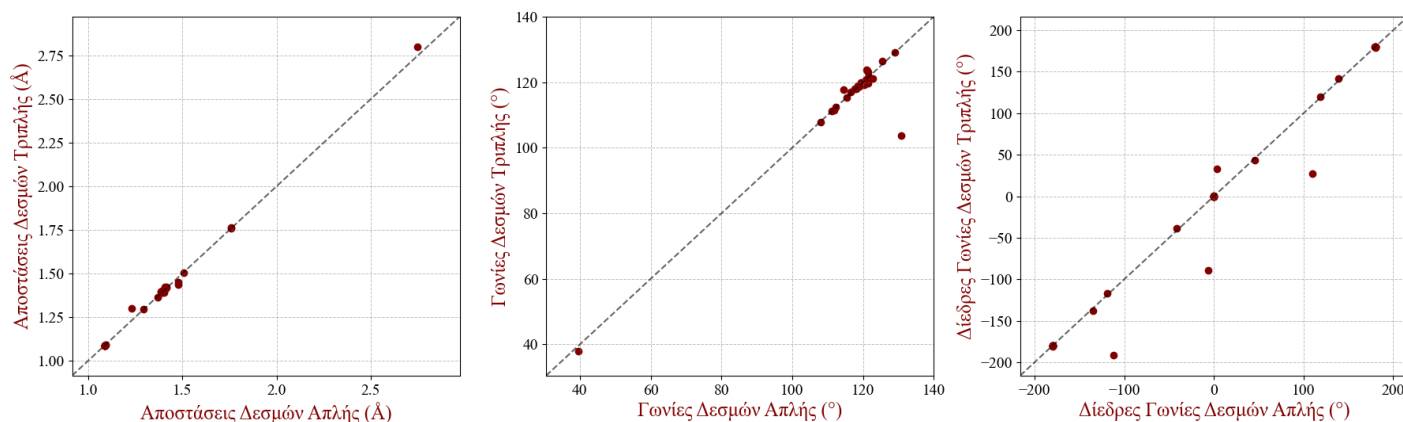
επίσης και από τις τιμές των μεταβολών των δύο αυτών γωνιών, που είναι περίπου ίδιες, με αντίθετο πρόσημο (-17.76° και 17.18°). Το ενεργειακό ελάχιστο της τριπλής βρίσκεται στη διαμόρφωση Bend B, όπου ο δακτύλιος της βενζοθειαζόλης βρίσκεται κοντά στο καρβονυλικό οξυγόνο, ενώ η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης είναι η Bend A, κατά την οποία ο δακτύλιος της βενζοθειαζόλης βρίσκεται από την πλευρά του οξυγόνου του δακτυλίου της ξανθόνης.

Σημαντικές αλλαγές στην γεωμετρία παρατηρούνται επίσης και στο δακτύλιο της ξανθόνης και συγκεκριμένα στην περιοχή της καρβονυλομάδας. Η γωνία 23 αντιστοιχεί στα άτομα $C^{25}-C^{23}-C^{19}$ και αυξάνεται κατά $\sim 6.57^\circ$ (120.84° από 114.26°). Οι γωνίες 21 και 25 αντιστοιχούν στα άτομα $C^{23}-C^{19}-C^{16}$ και $C^{27}-C^{25}-C^{23}$ και αυξάνονται κατά 3.11 κι 3.37 αντίστοιχα (123.89° από 120.78° και 124.15° από 120.78°) και τέλος οι γωνίες 22 και 24 αντιστοιχούν στα άτομα $O^{24}-C^{23}-C^{19}$ και $C^{26}-C^{25}-C^{23}$ και μειώνονται κατά (-3.29°) και (-2.79°) αντίστοιχα (119.56° από 122.85° και 117.48° από 120.28°). Οι παραπάνω μεταβολές, αν και αρκετά μικρότερες από τις μεταβολές των γωνιών 13 και 14, είναι επίσης σημαντικές καθώς τα άτομα των αρωματικών δακτυλίων διαθέτουν πολύ μικρότερη ελευθερία κίνησης. Αναφορικά με τις γωνίες των δακτυλίων της μερκαπτάνης, είναι εμφανές ότι παραμένουν σταθερές (Γωνίες 1-11 στο διάγραμμα).

Τέλος, οι μεγαλύτερες μεταβολές στις διέδρες γωνίες ($>3^\circ$), όπως είναι αναμενόμενο, προκύπτουν από τους δεσμούς ανάμεσα στην ξανθόνη και την βενζοθειαζόλη. Συμπερασματικά, το χρωμοφόρο της ένωσης στην συγκεκριμένη διαμόρφωση σε θεωρητικό επίπεδο είναι η ξανθόνη.

- Bzth-SCH₂-Xn, B3LYP, Απλή Flat A, Τριπλή Bend A

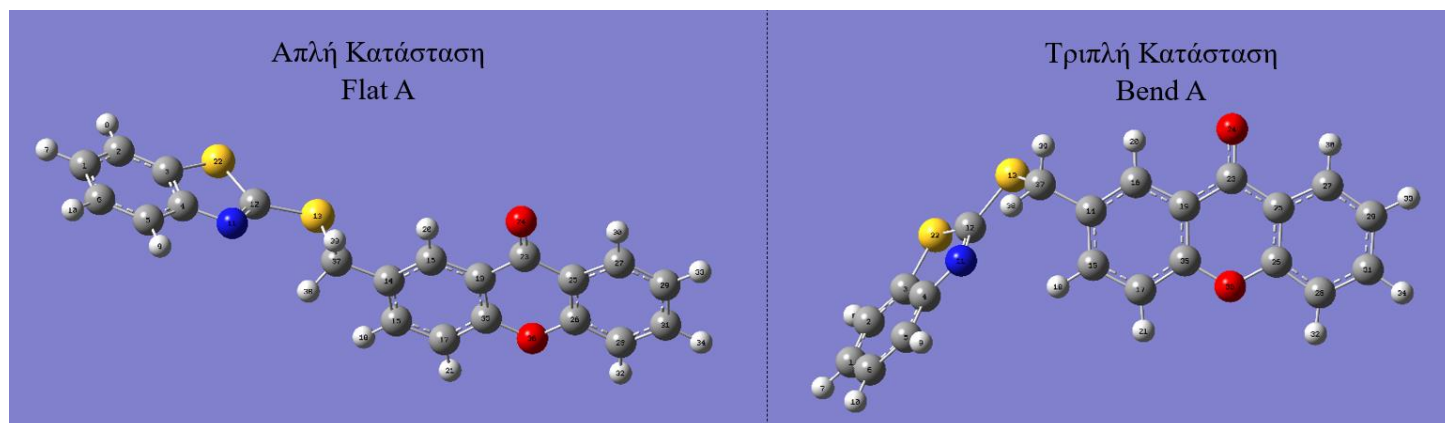
Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Bz-SCH₂-Xn (B3LYP)



Διάγραμμα 10: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

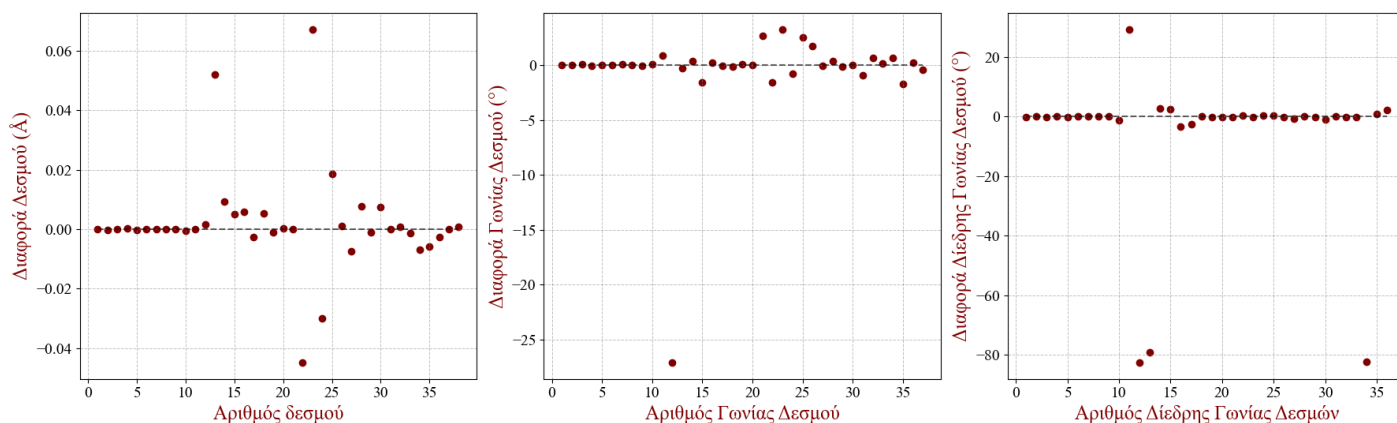
Διαμόρφωσης Δεσμού (Å)	Διαμόρφωσης Γωνίας (°)	Διαμόρφωσης Διέδρης (°)
0.289	49.07	294.38

Πίνακας 16: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP.



Εικόνα 60: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Flat A) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Bend A) της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης Bzth-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 11: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ο αριθμός δεσμού 13 στο διάγραμμα δεν αντιστοιχεί σε κάποιον δεσμό, αλλά στην απόσταση μεταξύ των ατόμων άνθρακα S¹³-C¹⁴, τα οποία απομακρύνονται κατά 0.052 Å. Ο δεσμός 23 με τη μεγαλύτερη αύξηση (Διαφορά 0.067 Å, Τριπλή 1.298 Å, Απλή 1.231 Å) αναφέρεται, όπως και προηγουμένως, στον δεσμό C²³=O²⁴ και εμφανίζει αρκετά μικρότερη αύξηση (M06-2X: 0.11 Å, B3LYP: 0.067 Å). Οι δεσμοί με τη μεγαλύτερη μείωση είναι ο 22, C²³-C¹⁹ (-0.045 Å, Τριπλή 1.434 Å, Απλή 1.479 Å), και ο 24, C²³-C²⁵ (-0.030 Å, Τριπλή 1.448 Å, Απλή 1.478 Å). Σε σύγκριση με τη μεθοδολογία M06-2X, φαίνεται οι δεσμοί τις ξανθόνης να μεταβάλλονται πιο έντονα, ενώ ο δεσμός C²³=O²⁴ μεταβάλλεται λιγότερο, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μετάπτωση των ηλεκτρονίων, αν και φαίνεται πάλι να εμφανίζει n→π* χαρακτήρα, εμπλέκει και π→π* χαρακτήρα.

Η μεταβολή της γωνίας 12 αναφέρεται στη γωνία C¹²-S¹³-C¹⁴ που μεταβάλλεται κατά -27.06°, και δεν αντιστοιχεί σε διαδοχικά άτομα. Η μέγιστη μεταβολή με αριθμός 23 (C²⁵-C²³-C¹⁹, 3.22°, 117.69° από 114.47°), εντοπίζεται πάλι περί του καρβονυλίου της ξανθόνης, όπου εμφανίζονται και οι υπόλοιπες σημαντικές μεταβολές:

21: C²⁵-C²³-C¹⁹ (2.64°, 123.68° από 121.04°)

22: O²⁴-C²³-C¹⁹ (-1.58°, 121.11° από 122.68°)

25: C²⁷-C²⁵-C²³ (2.49°, 123.61° από 121.12°)

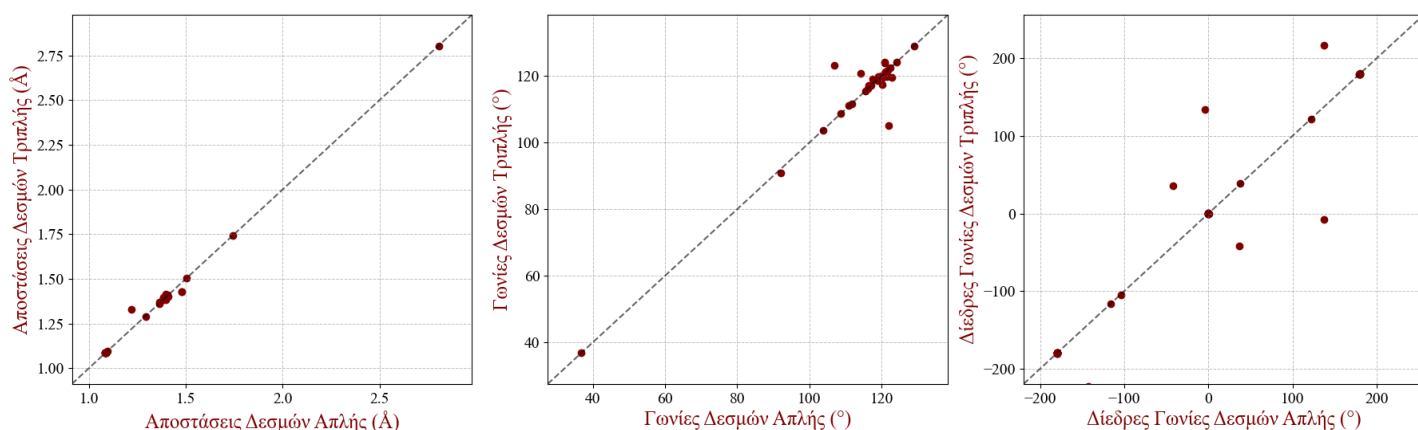
26: C²⁸-C²⁶-C²⁵ (1.68°, 123.01° από 121.32°)

Επίσης οι μεταβολές στις γωνίες σε σχέση με την M06-2X, φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφα κατανομημένες στο καρβονυλικό μέρος της ξανθόνης, γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε μερικώς π χαρακτήρα της μετάπτωσης.

Αναφορικά με τις μεταβολές των διέδρων, οι διέδρες 11, 12, 13 αναφέρονται σε μη διαδοχικούς δεσμούς, ανάμεσα στα δύο αρωματικά συστήματα, (άτομα 14-13-12-11, 15-14-13-12, 16-14-13-12) και η διέδρη 34 σε διαδοχικούς (άτομα 37-14-13-12). Η μεγάλη μεταβολή που παρατηρείται οφείλεται στη μεταβολή της διαμόρφωσης από Flat A σε Bend A.

- Bzox-SCH₂-Xn, M06-2X, Απλή Bend A, Τριπλή Bend B

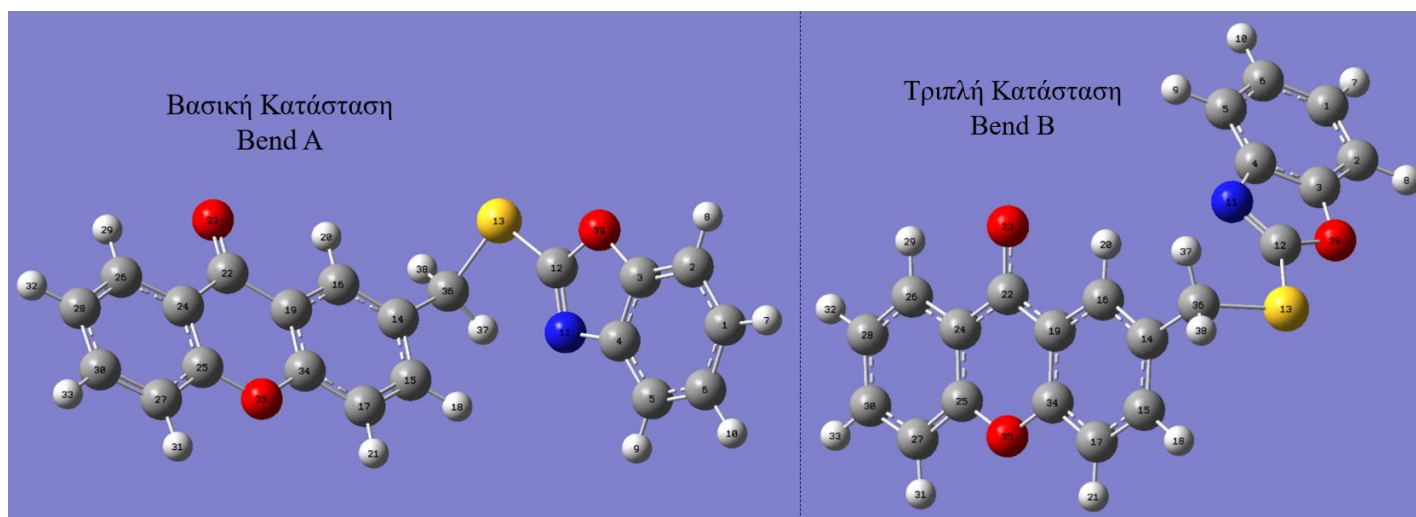
Σύγκριση Σταθερότερης Δομή Απλής με Τριπλής Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (M06-2X)



Διάγραμμα 12: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

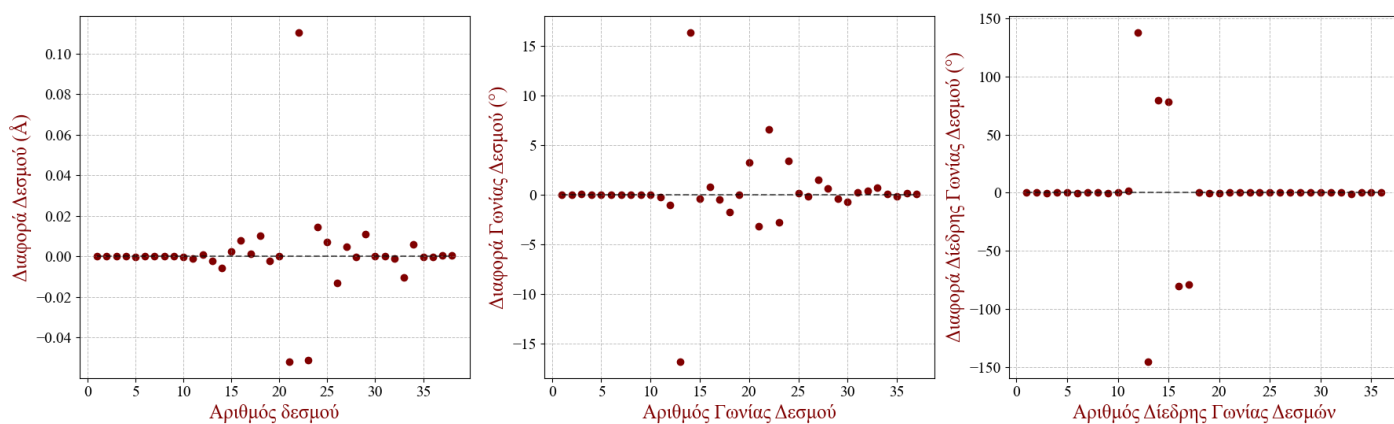
Διαμόρφωσης Δεσμού (Å)	Διαμόρφωσης Γωνίας (°)	Διαμόρφωσης Διέδρης (°)
0.318	62.56	607.19

Πίνακας 17: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X.



Εικόνα 61: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Bend A) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Bend B) της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης Bzox-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 13: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

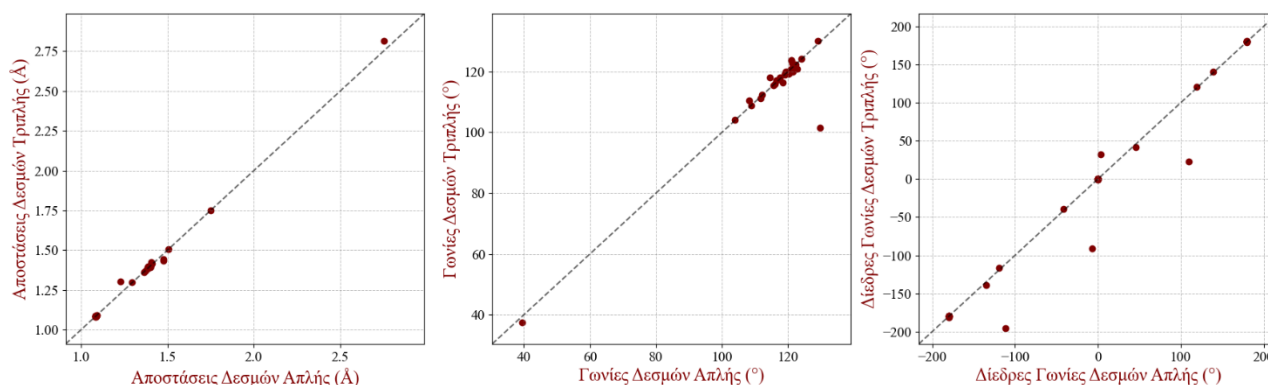
Οι σταθερότερες διαμορφώσεις στην απλή και τριπλή κατάσταση είναι οι ίδιες με την αντίστοιχη ένωση με θείο με M06-2X και συνεπώς φαίνονται και οι μεταβολές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά παρόμοιες. Οι μεταβολές στις αποστάσεις υποδεικνύουν ως χρωμοφόρο την ξανθόνη, με τις πιο έντονες μεταβολές να παρατηρούνται στην καρβονυλομάδα. Ο δεσμός με αύξηση 0.11 Å είναι ο δεσμός 22 στο διάγραμμα και αναφέρεται στον δεσμό C²²=O²³ (Τριπλή = 1.331 Å από Απλή = 1.220 Å), ενώ οι δεσμοί 21, C²²-C¹⁹, και 23, C²²-C²⁴, είναι αυτοί με τη μεγαλύτερη μείωση, με -0.052 Å και -0.051 Å αντίστοιχα (Τριπλή = 1.425 Å από Απλή = 1.477 Å και Τριπλή = 1.426 Å από Απλή = 1.477 Å). Προσεγγιστικά, στην περιοχή 15-38 του

πρώτου διαγράμματος, εντοπίζονται οι μεταβολές αναφορικά με το μόριο τις ξανθόνης, 0-10 της βενζοξαζόλης και 10-15 οι μεταβολές στους ενδιάμεσους δεσμούς.

Σχετικά με τις γωνίες, οι μεγαλύτερες αλλαγές αναμενόμενα οφείλονται στους sp^3 δεσμούς. Οι γωνίες 13 και 14 αναφέρονται στις γωνίες $S^{13}-C^{14}-C^{15}$ και $S^{13}-C^{14}-C^{16}$ και έχουν πάλι αντίθετο πρόσημο και ίδιο περίπου μέγεθος (-16.82° , 105.05° από 121.87° και 16.35° , 123.30° από 106.96°). Οι γωνίες της ξανθόνης επίσης, μεταβάλλονται σημαντικά, συγκεκριμένα: $C^{22}-C^{19}-C^{16}$ (γωνία 20, 3.22° , 123.99° από 120.77°), $C^{22}-C^{19}-C^{24}$ (γωνία 22, 6.60° , 120.86° από 114.26°), $C^{22}-C^{26}-C^{24}$ (γωνία 24, 3.40° , 124.20° από 120.80°). Στο διάγραμμα οι γωνίες της ξανθόνης εμφανίζονται στην περιοχή (15-38) και της βενζοθειαζόλης στα (1-10), για την οποία δεν μεταβάλλονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Ίδια εικόνα λαμβάνεται επίσης αναλύοντας και τις διέδρες γωνίες. Συμπεραίνεται έτσι, ότι και σε αυτή την περίπτωση το χρωμοφόρο σε αυτή τη διαμόρφωση της ένωσης είναι η 2-μέθυλοξανθόνη.

- Bzox-SCH₂-Xn, B3LYP, Απλή Flat A, Τριπλή Bend A

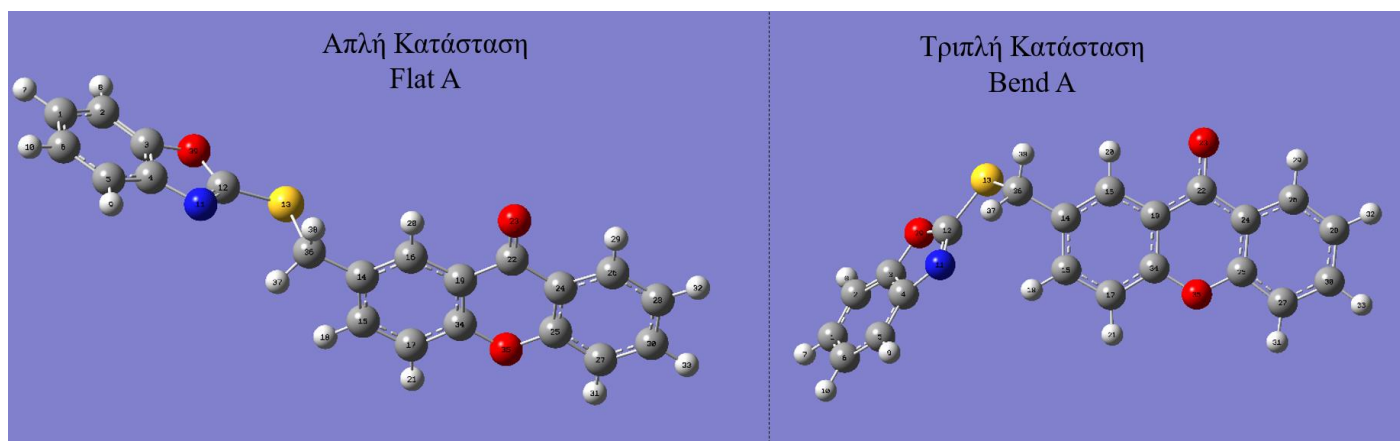
Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (B3LYP)



Διάγραμμα 14: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

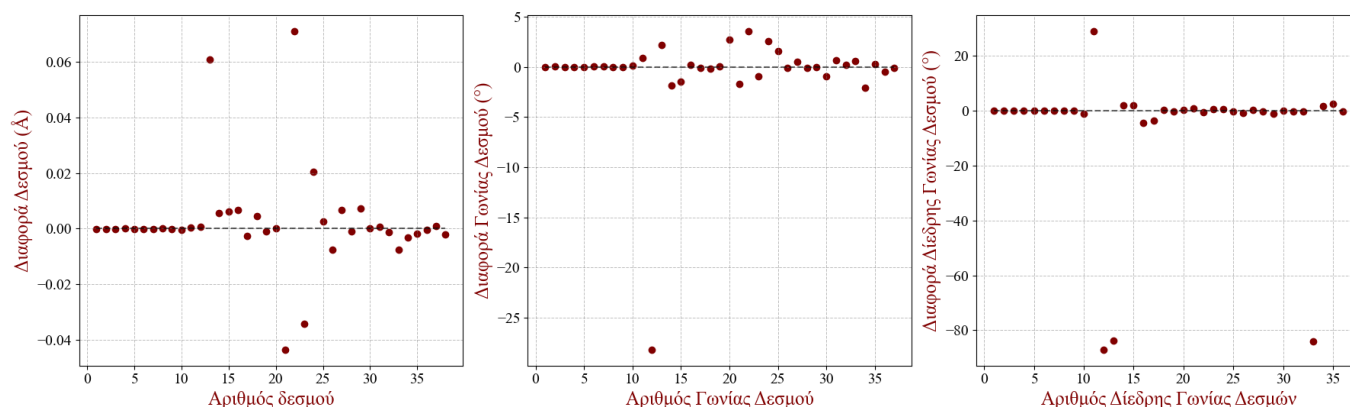
Διαμόρφωσης Δεσμού (Å)	Διαμόρφωσης Γωνίας (°)	Διαμόρφωσης Διέδρης (°)
0.302	54.66	307.57

Πίνακας 18: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP.



Εικόνα 62: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Flat A) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Bend A) της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης Bzox-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 15: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Οι σταθερότερες διαμορφώσεις στην απλή και τριπλή κατάσταση, και στην περίπτωση των υπολογισμών με B3LYP, είναι οι ίδιες με την αντίστοιχη ένωση με θείο και συνεπώς οι μεταβολές στις γωνίες και στις διέδρες φαίνονται παρόμοιες. Η αλλαγή στον αριθμό δεσμού 13 αναφέρεται στα μη διαδοχικά άτομα S¹³-C¹⁴ τα οποία απομακρύνονται κατά 0.055 Å. Ο δεσμός 22, C²²=O²³ είναι αυτός με τη μεγαλύτερη αύξηση (Διαφορά 0.071 Å, Τριπλή 1.301 Å, Απλή 1.231 Å), όπου εμφανίζει πάλι μικρότερη διαφορά από τους υπολογισμούς M06-2X και μικρότερη διαφορά επίσης συγκριτικά και με τις υπόλοιπες αλλαγές στον δακτύλιο της ξανθόνης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μια συμμετοχή των π τροχιακών της ξανθόνης εκτός του μη δεσμικού του οξυγόνου στη μετάπτωση του χρωμοφόρου.

Αναφορικά με τις γωνίες, η μεταβολή της γωνίας 12 αναφέρεται στη γωνία $C^{12}-S^{13}-C^{14}$ που μεταβάλλεται κατά -28.20° , και δεν αντιστοιχεί σε διαδοχικά άτομα. Η μέγιστη μεταβολή στην ξανθόνη εντοπίζεται προς το καρβονύλιο, με αριθμό γωνίας 22, $C^{24}-C^{22}-C^{19}$ (3.54° , 118.01° από 114.47°). Στην ξανθόνη επίσης εμφανίζονται και οι υπόλοιπες σημαντικές μεταβολές:

20: $C^{22}-C^{19}-C^{16}$ (2.70° , 123.75° από 121.04°)

21: $O^{23}-C^{22}-C^{19}$ (-1.74° , 120.93° από 122.67°)

24: $C^{26}-C^{24}-C^{22}$ (2.59° , 123.72° από 121.12°)

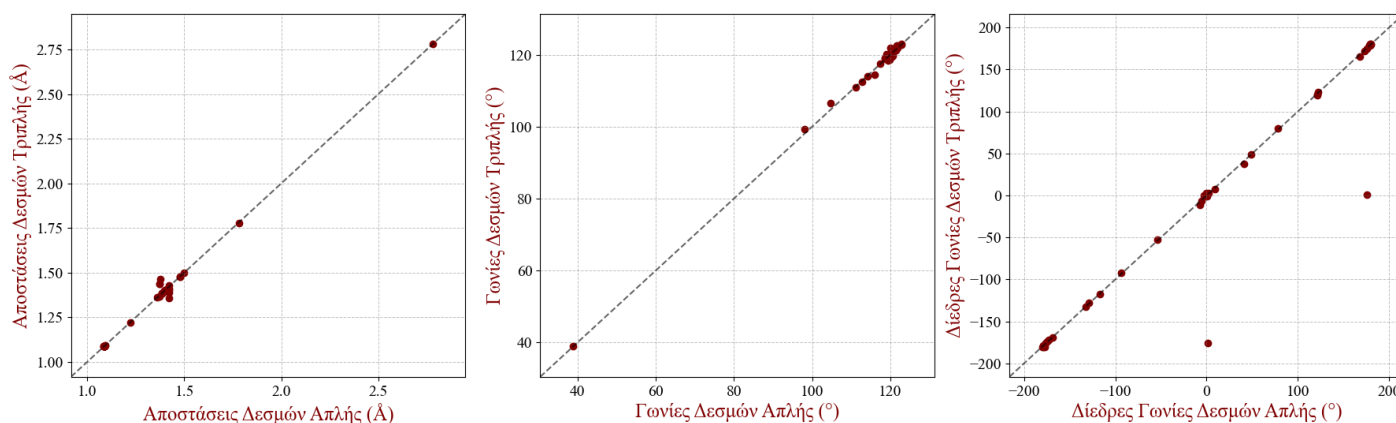
25: $C^{27}-C^{25}-C^{24}$ (1.54° , 122.88° από 121.33°)

Οι μεταβολές στις γωνίες σε σχέση με την M06-2X, φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένες γειτονικά του καρβονυλίου της ξανθόνης.

Αναφορικά με τις μεταβολές των διέδρων, οι διέδρες 11, 12, 13 αναφέρονται σε μη διαδοχικούς δεσμούς, ανάμεσα στα δύο αρωματικά συστήματα, (άτομα 14-13-12-11, 15-14-13-12, 16-14-13-12) και η διέδρη 33 σε διαδοχικούς (άτομα 36-14-13-12), λόγω της μεταβολής της διαμόρφωσης.

- Np-SCH₂-Xn, M06-2X, Απλή Bend D, Τριπλή Bend D

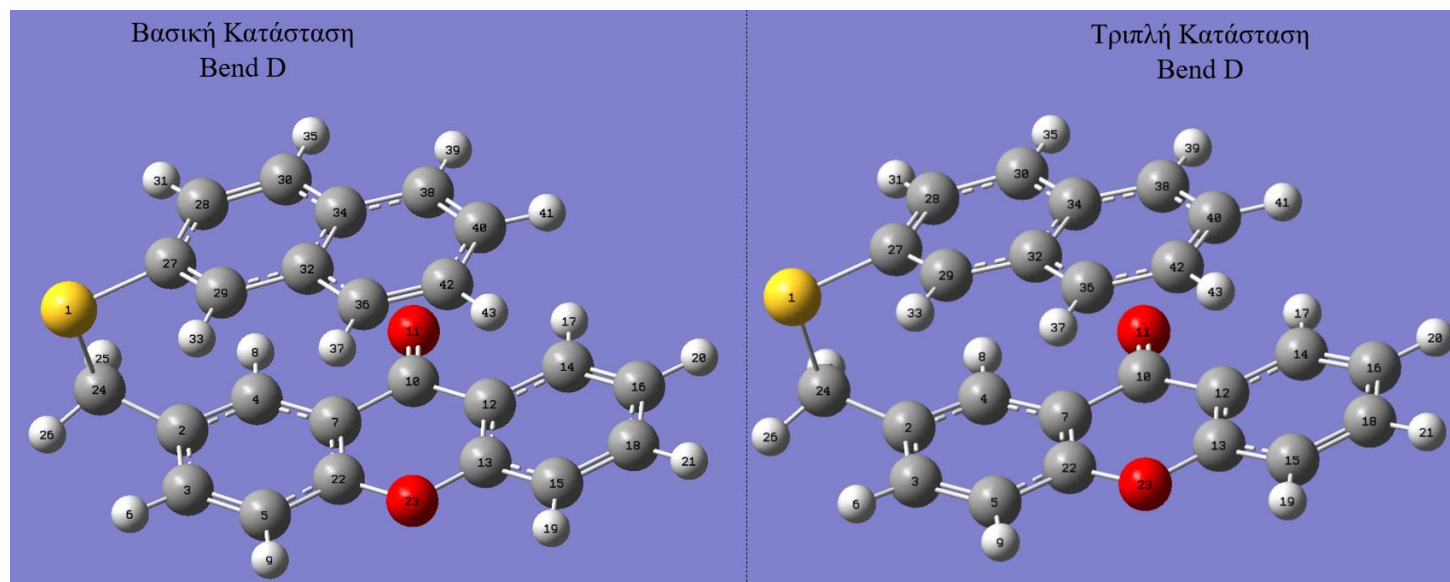
Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Np-SCH₂-Xn (M06-2X)



Διάγραμμα 16: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

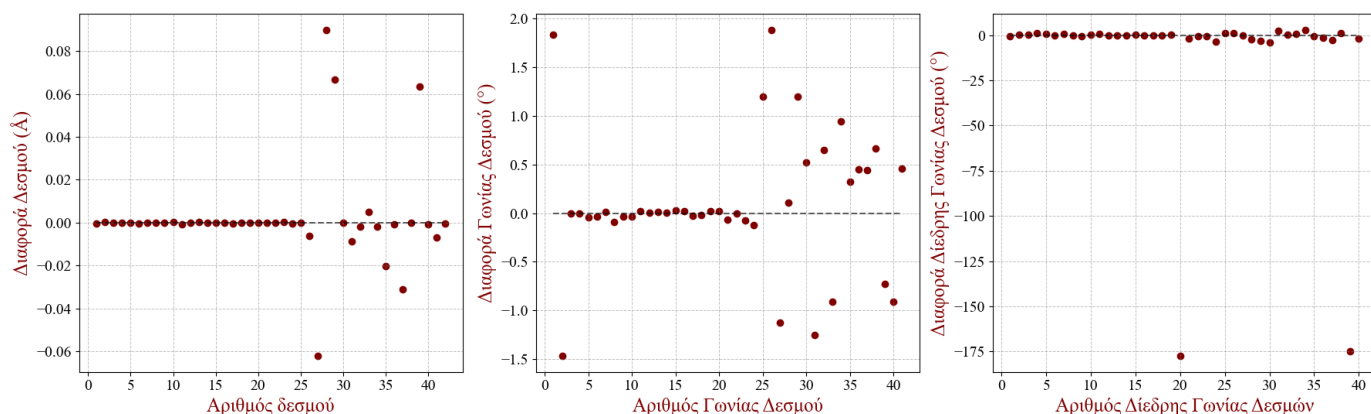
Διαμόρφωσης Δεσμού (Å)	Διαμόρφωσης Γωνίας (°)	Διαμόρφωσης Διέδρης (°)
0.370	17.73	391.59

Πίνακας 19: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X.



Εικόνα 63: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Bend D) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Bend D) της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης $Np-SCH_2-Xn$



Διάγραμμα 17: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Στην περίπτωση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ η μεταβολή της γεωμετρίας πραγματοποιείται στο ναφθαλένο, γεγονός που υποδεικνύει ότι αυτό είναι και το χρωμοφόρο της ένωση στην συγκεκριμένη περίπτωση. Συγκεκριμένα, στην περιοχή ~3-24 του πρώτου διαγράμματος εμφανίζονται οι μεταβολές των αποστάσεων της

ξανθόνης, οι οποίες φαίνεται να μένουν σταθερές. Οι δεσμοί 27, 28, 29 που μεταβάλλονται πιο έντονα ανήκουν στον δακτύλιο του ναφθαλενίου και συγκεκριμένα στους διαδοχικούς δεσμούς $C^{28}-C^{27}$, $C^{29}-C^{27}$ και $C^{30}-C^{28}$ αντίστοιχα (δεσμός 27: -0.062 Å, 1.359 Å από 1.421 Å, δεσμός 28: 0.090 Å, 1.465 Å από 1.375 Å, δεσμός 29: 0.067 Å, 1.439 Å από 1.372 Å). Επίσης, σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται στους υπόλοιπους δεσμούς ειδικά στον αριστερό δακτύλιο της εικόνας 63:

Δεσμός 39, $C^{40}-C^{38}$: 0.063 Å, 1.436 Å από 1.373 Å

Δεσμός 37, $C^{38}-C^{34}$: -0.031 Å, 1.390 Å από 1.421 Å

Δεσμός 31, $C^{32}-C^{29}$: -0.009 Å, 1.411 Å από 1.420 Å

Δεσμός 33, $C^{34}-C^{30}$: 0.005 Å, 1.426 Å από 1.421 Å

Αξιοσημείωτο είναι επίσης, το γεγονός ότι το άθροισμα των μεταβολών για το ναφθαλένιο είναι +0.09 Å, καθώς επίσης και το ότι οι μεγαλύτερες μεταβολές των δεσμών είναι θετικές. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη λόγω της μετάπτωσης $\pi \rightarrow \pi^*$ του χρωμοφόρου, κατά την οποία αυξάνεται ο αντιδεσμικός χαρακτήρας του τροχιακού.

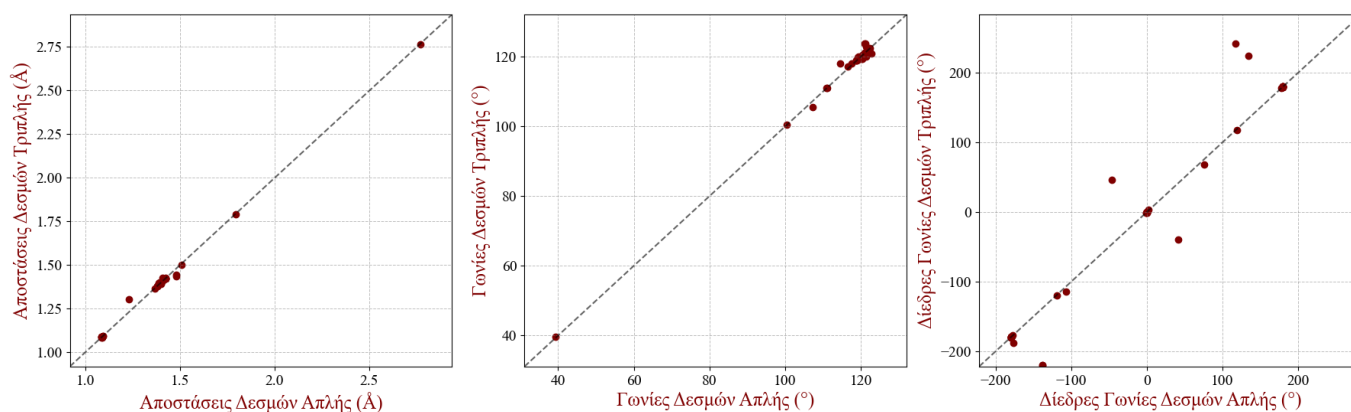
Οι μεταβολές στις γωνίες και τις διέδρες είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με τις προηγούμενες ενώσεις, καθώς η σταθερότερη διαμόρφωση παραμένει ίδια. Οι πρώτες δύο μεταβολές στις γωνίες που φαίνονται στο δεύτερο διάγραμμα αφορούν τα άτομα $C^3-C^2-S^1$ (γωνία 1, 1.83°, 106.46° από 104.63°) και $C^4-C^2-S^1$ (γωνία 2, -1.46°, 114.54° από 116.01°) και αναφέρονται κυρίως στη μεταβολή του sp^3 δεσμού. Οι γωνίες 25-26-27, αναφέρονται στις $C^{27}-S^1-C^{24}$, $C^{28}-C^{27}-S^1$ και $C^{29}-C^{27}-S^1$ (25: 1.12°, 99.32° από 98.12°, 26: 1.88°, 121.95° από 120.06°, 27: -1.12°, 118.39° από 119.52°), ενώ όλες οι υπόλοιπες εμφανίζονται στο δακτύλιο του ναφθαλενίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι αλλαγές στις γωνίες των δεσμών του χρωμοφόρου είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των sp^3 δεσμών, καθώς δεν υφίσταται αλλαγή στη γεωμετρία (Απλή Bend D $\rightarrow$ Τριπλή Bend D).

Συνεπώς, στη συγκεκριμένη ένωση, δεν μεταβάλλονται ούτε και οι διέδρες των δεσμών αυτών, ενώ αυτές που μεταβάλλονται είναι η διέδρη 20, $O^{23}-C^{13}-C^{12}-C^{10}$ (-177.35°, -176.12° από 1.23°), της ξανθόνης και η διέδρη 39, $C^{42}-C^{36}-C^{32}-C^{29}$ (-174.91°, 0.90° από 175.82°). Η αλλαγή αυτή πραγματοποιείται για καλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ των δακτυλίων, καθώς μεταβάλλεται η ηλεκτρονιακή

κατανομή του ναφθαλενίου, και σε σύγκριση με τα προηγούμενα μόρια υπάρχει πολύ μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη των δυο αρωματικών συστημάτων.

- Np-SCH₂-Xn, B3LYP, Απλή Flat B, Τριπλή Flat A

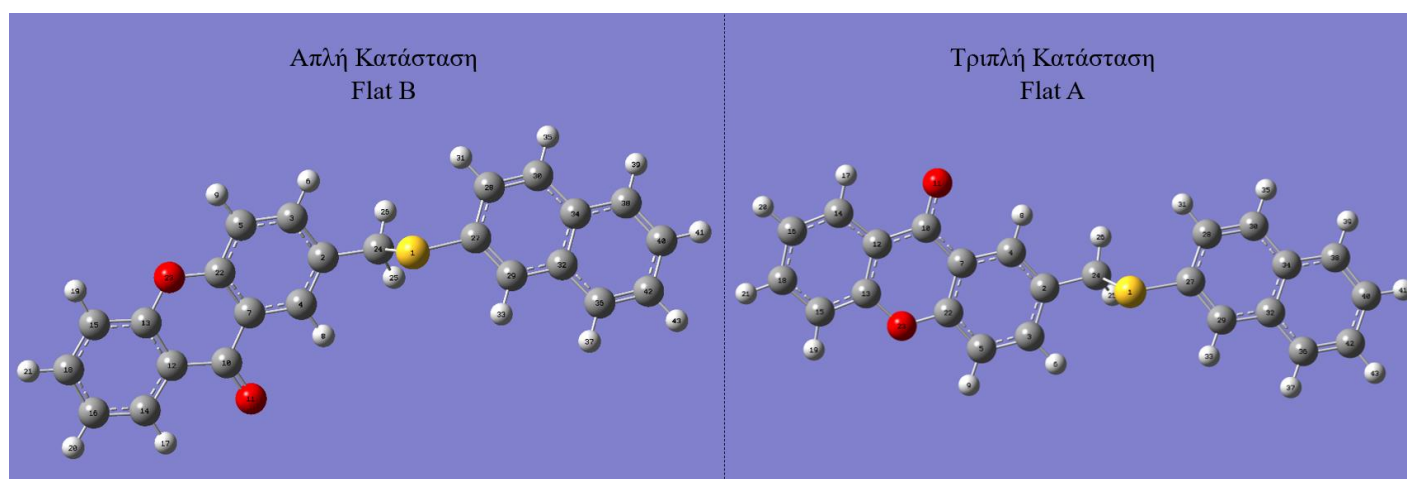
Σύγκριση Σταθερότερης Δομής Απλής με Τριπλής Ένωσης Np-SCH₂-Xn (B3LYP)



Διάγραμμα 18: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης απλής με τη σταθερότερη τριπλή της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

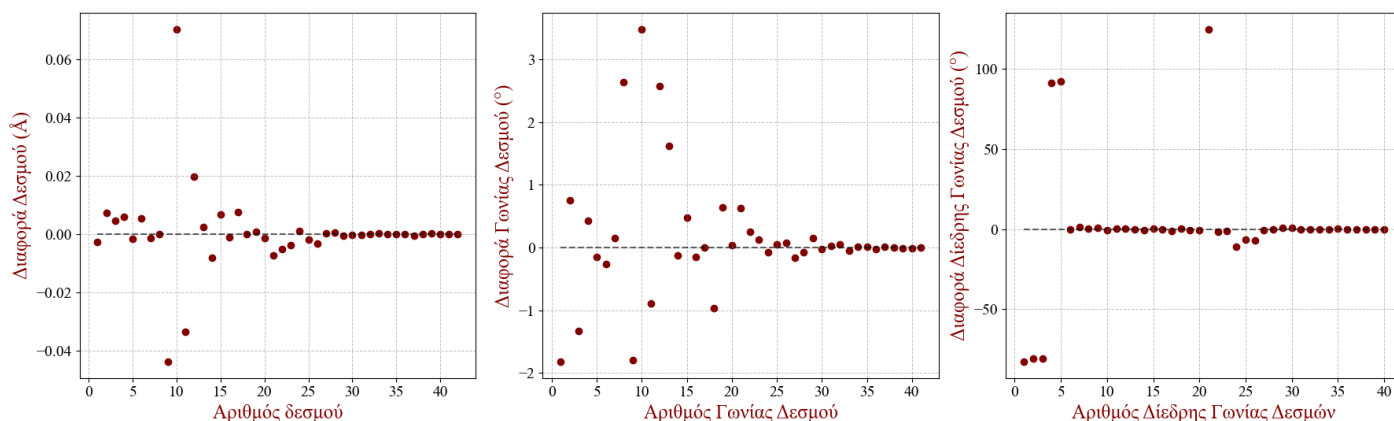
Διαμόρφωσης Δεσμού (Å)	Διαμόρφωσης Γωνίας (°)	Διαμόρφωσης Διέδρης (°)
0.250	22.10	590.13

Πίνακας 20: Μεταβολές των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από την μετάβαση της σταθερότερης διαμόρφωσης απλής κατάστασης στη σταθερότερη διαμόρφωση τριπλής κατάστασης της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP.



Εικόνα 64: Αριστερά η σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης (Flat B) και δεξιά η σταθερότερη διαμόρφωση της τριπλής κατάστασης (Flat A) της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Διαφορές Τριπλής-Απλής Κατάστασης $Np-SCH_2-Xn$



Διάγραμμα 19: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών σταθερότερης τριπλής με τη σταθερότερη απλή της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Στην περίπτωση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, φαίνεται για πρώτη φορά η ασυμφωνία των μεθοδολογιών M06-2X και B3LYP ως προς το χρωμοφόρο, καθώς όλες οι μεταβολές προκύπτουν στο σύστημα της ξανθόνης, και οι μεταβολές του χρωμοφόρου φαίνεται να έχουν την ίδια μορφή με εκείνες των προηγούμενων ενώσεων κατά τους υπολογισμούς με B3LYP. Οι δεσμοί 9, 10, 11 αναφέρονται στους δεσμούς $C^{10}-C^7$ (-0.044 Å, 1.434 Å από 1.478 Å), $C^{10}=O^{11}$ (0.070 Å, 1.301 Å από 1.231 Å), $C^{10}-C^{12}$ (-0.033 Å, 1.444 Å από 1.478 Å).

Οι πρώτες δύο γωνίες είναι ανάμεσα στα άτομα 4-2-1 και 3-2-1 (μη διαδοχικά άτομα), και οι μεγαλύτερες μεταβολές συμβαίνουν στις γωνίες 8 ($C^{10}-C^7-C^4$, 2.63°, 123.70° από 121.07°), 10 ($C^{10}-C^7-C^{12}$, 3.47°, 117.96° από 114.49°), 12 ($C^{10}-C^{14}-C^{12}$, 2.57°, 123.69° από 121.12°), ενώ και το υπόλοιπο σύστημα της ξανθόνης φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά.

Οι πρώτες 5 διέδρες εμφανίζονται μεταξύ μη διαδοχικών ατόμων (4-2-1-3, 5-3-2-1, 6-3-2-1, 7-4-2-1, 8-4-2-1), ενώ η διέδρη 21 βρίσκεται ανάμεσα στα διαδοχικά άτομα 24-2-1-27.

Συγκεντρωτικά:

Πειραματικά, είναι πλέον τεκμηριωμένο στη βιβλιογραφία το γεγονός ότι σε μη πολικούς διαλύτες έως και διαλύτες μέτριας πολικότητας, η ξανθόνη εμφανίζει $n \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση, ενώ σε ισχυρά πολικούς (π.χ. MeOH) παρουσιάζει μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ (Barra, 1990, Alias et al., 2021). Ωστόσο, οι παραπάνω υπολογισμοί διεκπεραιώθηκαν

στην αέρια φάση. Γενικότερα, τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε αέρια φάση, δεν αποκλίνουν σε μεγάλο βαθμό από τα αντίστοιχα αποτελέσματα σε μη πολικούς διαλύτες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις αδύναμες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μίας ένωσης και ενός μη πολικού διαλύτη, με αποτέλεσμα η σταθεροποίηση της διαμόρφωσης να επιτυγχάνεται κυρίως μέσω ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων.

Έτσι, κατά τους υπολογισμούς με τη μεθοδολογία M06-2X για τις διαμορφώσεις που μελετήθηκαν, στις ενώσεις Bzth-SCH₂-X_n και Bzox-SCH₂-X_n, όπου το χρωμοφόρο ήταν η ξανθόνη, παρατηρήθηκε έντονος χαρακτήρας nπ*. Στην περίπτωση της ένωσης Np-SCH₂-X_n, ως χρωμοφόρο φαίνεται να δρα το ναφθαλένο.

M06-2X	Bzth-SCH ₂ -X _n	Bzox-SCH ₂ -X _n	Np-SCH ₂ -X _n
Χρωμοφόρο	CH ₃ -X _n	CH ₃ -X _n	Np-SH
Μετάπτωση Χρωμοφόρου	n→π*	n→π*	π→π*
Δ_Δ Δεσμού Χρωμοφόρου	0.0342	0.0414	0.0842
Δ_Δ Δεσμού (Å)*	0.318	0.318	0.370
Δ_Δ Γωνίας (°)*	64.62	62.56	17.73
Δ_Δ Δίεδρης (°)*	610.89	607.19	391.59

Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας των γεωμετρικών μεταβολών απλής-τριπλής κατάστασης για κάθε ένωση με M06-2X.

* Η διαφορά κατά απόλυτη τιμή όπως αναδείχθηκε αρχικά

Ως Δ_Δ Δεσμού Χρωμοφόρου λήφθηκε το άθροισμα των διαφορών των αποστάσεων δεσμών της Τριπλής σε σχέση με την απλή, μόνο των δεσμών του χρωμοφόρου:

$$\Delta_{\Delta}\text{Δεσμού Χρωμοφόρου} = \sum_{n=1}^i (T_i - S_i) \quad (6.3)$$

Έτσι το θετικό πρόσημο υποδεικνύει την κατάληψη αντιδεσμικών τροχιακών μειώνοντας την τάξη δεσμού. Επίσης, παρατηρείται ότι στην περίπτωση που το χρωμοφόρο είναι το ναφθαλένιο, αυτή η αύξηση είναι μεγαλύτερη, καθώς η διέγερση πραγματοποιείται από δεσμικό ηλεκτρόνιο των π τροχιακών, που ενισχύει την τάξη δεσμού των ατόμων της βασικής κατάστασης, προς αντιδεσμικό π*.

$$\text{τάξη δεσμού} = \frac{n_{\text{Δεσμικών Ηλεκτρονίων}} - n_{\text{Αντιδεσμικών Ηλεκτρονίων}}}{2} \quad (6.4)$$

Συνεπώς, στην παραπάνω εξίσωση, ο αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων μειώνεται κατά ένα και ο αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων αυξάνεται κατά ένα, προς συνολική πτώση μίας τάξης δεσμού, σε αντίθεση με την αντίστοιχη $\pi\pi^*$ που αντιστοιχεί σε συνολική πτώση μισής τάξης δεσμού. Η διαφορά στην τάξη δεσμού φαίνεται να είναι διπλάσια ανάμεσα σε $\pi\pi^*$ (0.5) και $\pi\pi^*$ (1), όση περίπου είναι και η $\Delta\Delta$ Δεσμού Χρωμοφόρου των $\pi\pi^*$ συστημάτων (0.0342, 0.0414) σε σχέση με το ναφθαλένο (0.0842).

B3LYP	Bzth-SCH₂-Xn	Bzox-SCH₂-Xn	Np-SCH₂-Xn
Χρωμοφόρο	CH ₃ -Xn	CH ₃ -Xn	CH ₃ -Xn
Μετάπτωση	$n(\pi) \rightarrow \pi^*$	$n(\pi) \rightarrow \pi^*$	$n(\pi) \rightarrow \pi^*$
Χρωμοφόρου			
$\Delta\Delta$ Δεσμού	0.0333	0.0299	0.0244
Χρωμοφόρου			
$\Delta\Delta$ Δεσμού (Å)*	0.289	0.300	0.250
$\Delta\Delta$ Γωνίας (°)*	49.07	54.66	22.10
$\Delta\Delta$ Διέδρης (°)*	294.38	307.57	590.13

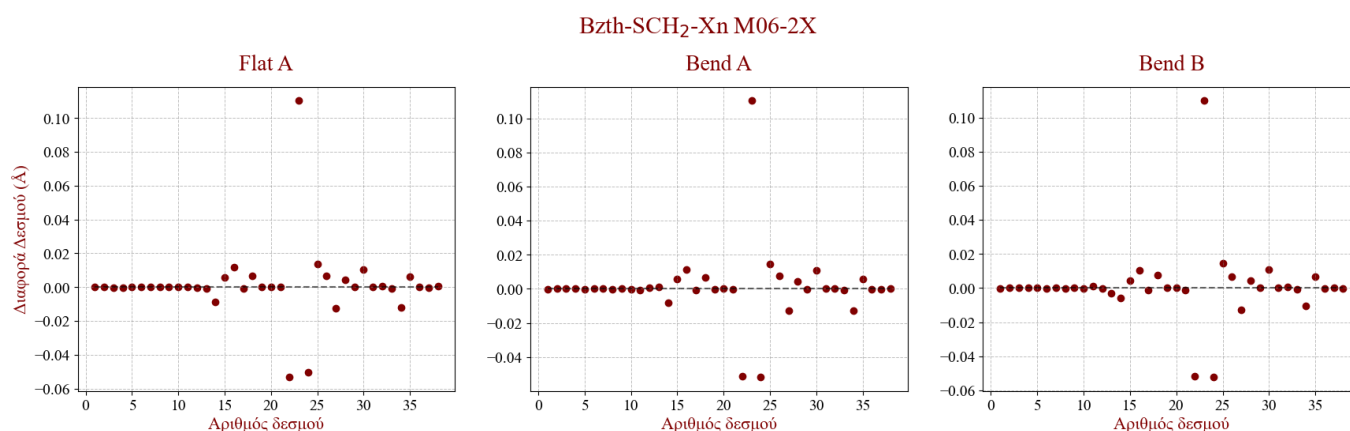
Πίνακας 22: : Συγκεντρωτικός πίνακας των γεωμετρικών μεταβολών απλής-τριπλής κατάστασης για κάθε ένωση με B3LYP.

* Η διαφορά κατά απόλυτη τιμή όπως αναδείχθηκε αρχικά

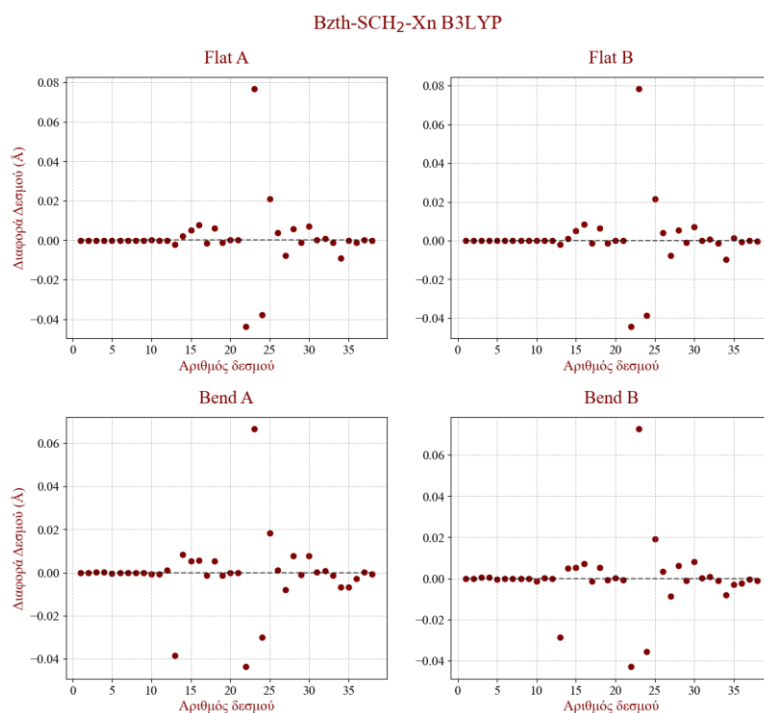
Κατά την μελέτη της τριπλής με B3LYP παρατηρείται πάλι θετική η $\Delta\Delta$ Δεσμού Χρωμοφόρου, γεγονός που υποδηλώνει τον αντιδεσμικό χαρακτήρα του π^* . Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι τιμές των τριών ενώσεων έχουν μικρότερη απόκλιση, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση για παρόμοια μετάπτωση και στις τρεις ενώσεις.

Αναφορικά με την απόκλιση της σταθερότερης τριπλής διαμόρφωσης με τη σταθερότερη απλή, παρατηρείται όπως ήταν αναμενόμενο ότι κατά τις μελέτες με M06-2X, στις δύο πρώτες ενώσεις υπάρχει μεγάλη διακύμανση μεταξύ των διαμορφώσεων, ενώ στην περίπτωση της Np-SCH₂-Xn όπου δεν αλλάζει η διαμόρφωση, η μεταβολή είναι μικρή. Κατά τις μελέτες με B3LYP, σε κάθε περίπτωση αλλάζει η διαμόρφωση και έτσι παρατηρείται σημαντική μεταβολή.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι διαφορές των δεσμών τριπλής-απλής κάθε ένωσης και μεθοδολογίας, με σκοπό να εξαχθεί συμπέρασμα για το χρωμοφόρο σε κάθε διαμόρφωση.



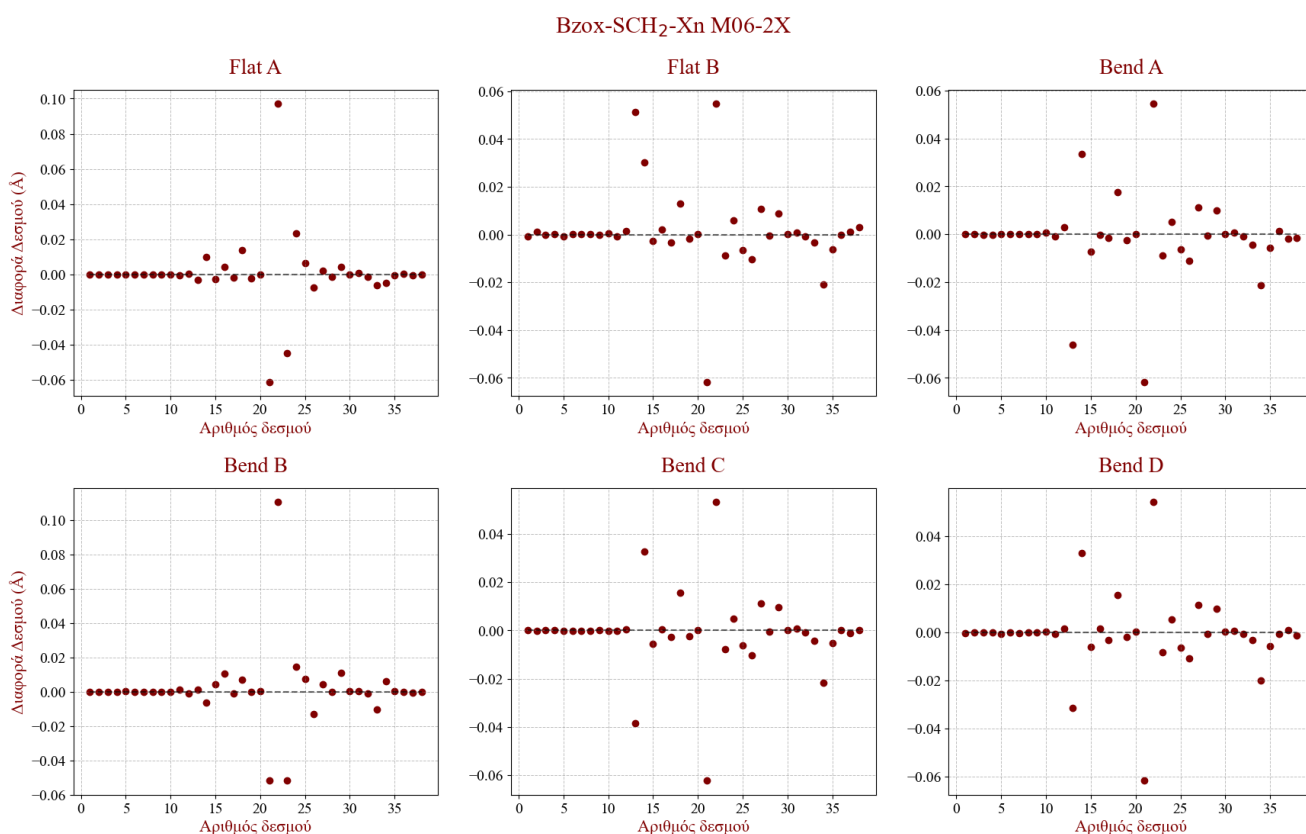
Διάγραμμα 20: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα 21: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

* Ο αριθμός δεσμού 13, είναι μεταξύ του S¹³ και C¹⁴ στο δακτύλιο της ξανθόνης και έτσι υποδηλώνει μεταβολή της γωνίας S¹³ – C³⁵ – C¹⁴ και όχι μεταβολή στον δεσμό.

Σε όλες τις διαμορφώσεις και με τις δύο μεθοδολογίες, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη μεταβολή βρίσκεται στην ξανθόνη. Με M06-2X κάθε διαμόρφωση παρουσιάζει έντονο n, π* χαρακτήρα (~0.11 Å αύξηση του δεσμού C=O), ενώ με B3LYP φαίνεται να υπάρχει και μερική φύση π, π* (~0.07 - 0.08 Å, αύξηση του C=O).



Διάγραμμα 22: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

* Ο αριθμός δεσμού 13, είναι μεταξύ του S¹³ και C¹⁴ στο δακτύλιο της ξανθόνης και έτσι υποδηλώνει μεταβολή της γωνίας S¹³ – C³⁵ – C¹⁴ και όχι μεταβολή στον δεσμό

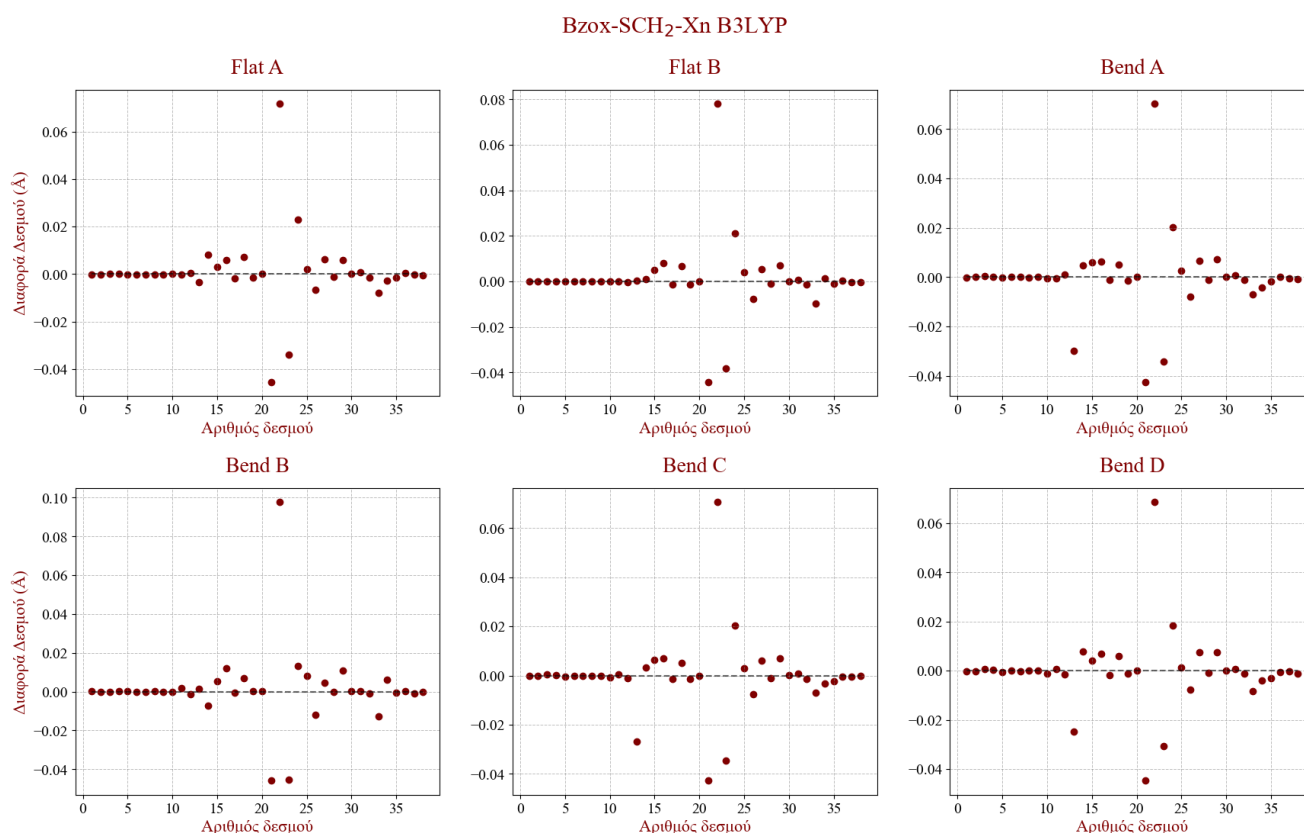
Στην ένωση της Bzox-SCH₂-Xn, παρατηρείται σε κάθε περίπτωση το χρωμοφόρο να είναι πάλι στην ξανθόνη. Όμως, πολύ σημαντική είναι η μεταβολή του δεσμού C=O που παρατηρείται σε μερικές περιπτώσεις να είναι ~0.05-0.06 Å, ενώ σε άλλες ~0.10-0.11 Å. Αυτή η διαφορά υποδεικνύει ότι στις διαμορφώσεις Flat A και Bend B διαθέτει πιο έντονο n, π* χαρακτήρα, ενώ στις υπόλοιπες, ο χαρακτήρας αυτός είναι μειωμένος και αυξάνεται ο χαρακτήρας π, π* (μεγαλύτερη διασπορά στις μεταβολές των αποστάσεων των δεσμών στον δακτύλιο της ξανθόνης, σε σχέση με τις πιο εντοπισμένες μεταβολές των άλλων δύο διαμορφώσεων). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην διαμόρφωση Bend B, στην οποία η απόσταση δεσμού C=O αυξάνεται κατά 0.11 Å, διαθέτει παρόμοια ενέργεια τριπλής με αυτές της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, όπου η μεταβολή ήταν πάλι 0.11 Å.

M06-2X							
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
Bzox-SCH ₂ -Xn	Ενέργεια Τριπλής	74.39	75.05	74.89	70.31	74.95	76.08
	Απόσταση C=O (Å)	0.097	0.055	0.055	0.11	0.053	0.054
Bzth-SCH ₂ -Xn	Ενέργεια Τριπλής	70.45	—	71.05	70.30	—	—
	Απόσταση C=O (Å)	0.11	—	0.11	0.11	—	—

Πίνακας 23: Ενέργεια τριπλής και απόσταση καρβονυλικού δεσμού των ενώσεων Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn κάθε διαμόρφωσης, με τη μεθοδολογία M06-2X.

* Ενέργεια τριπλής σε kcal/mol

Αρχικά παρατηρείται συσχέτιση της ενέργειας τριπλής με την ένταση του χαρακτήρα n, π*. Συγκεκριμένα, όσο περισσότερο χαρακτήρα n, π* έχει η μετάπτωση, τόσο πιο μικρή ενέργεια τριπλής διαθέτει και έτσι η διαμόρφωση είναι πιο σταθερή. Επίσης, παρατηρείται ότι όταν η μετάπτωση n, π* της τριπλής της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn έχει τόσο έντονο χαρακτήρα όσο και η αντίστοιχη τριπλή της Bzth-SCH₂-Xn, έχουν και συγκρίσιμες ενέργειες.



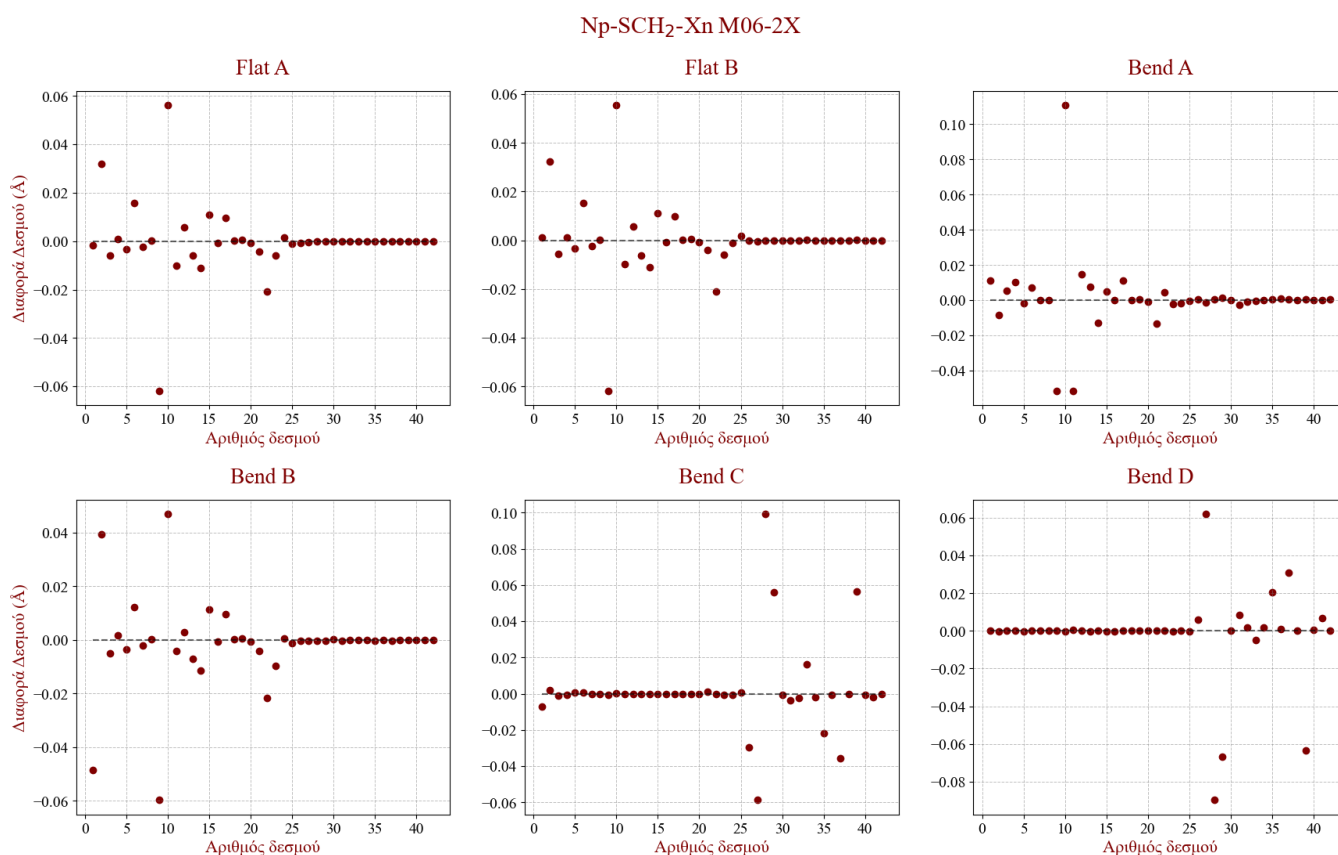
Διάγραμμα 23: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

* Ο αριθμός δεσμού 13, είναι μεταξύ του S¹³ και C¹⁴ στο δακτύλιο της ξανθόνης
 οπότε υποδηλώνει μεταβολή της γωνίας S¹³ – C³⁵ – C¹⁴ και όχι μεταβολή στον δεσμό

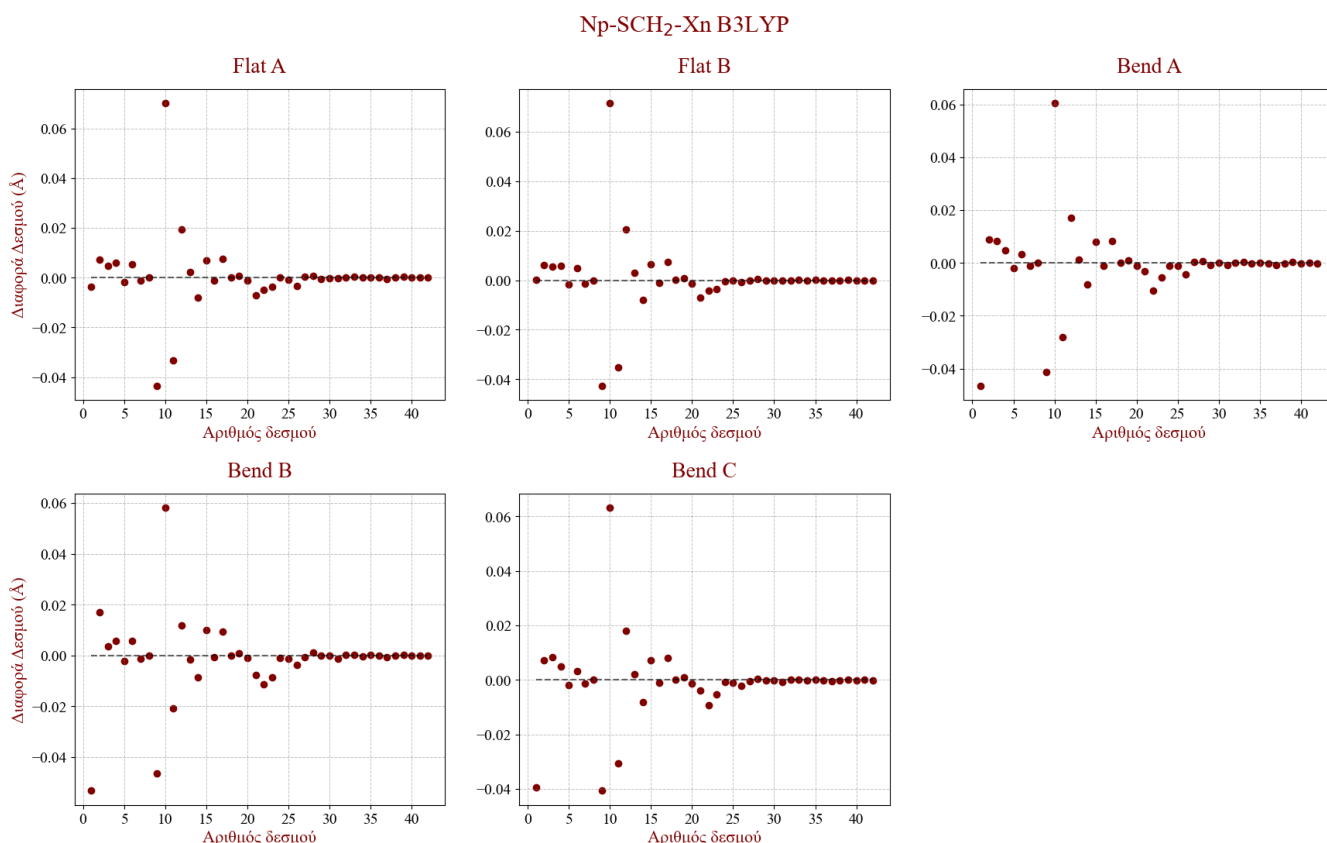
B3LYP							
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
Bzox-SCH ₂ -Xn	Ενέργεια Τριπλής	65.80	65.48	65.03	66.89	65.05	65.01
	Απόσταση C=O (Å)	0.072	0.078	0.070	0.098	0.071	0.069
Bzth-SCH ₂ -Xn	Ενέργεια Τριπλής	65.35	65.46	64.17	65.11	—	—
	Απόσταση C=O (Å)	0.077	0.078	0.067	0.073	—	—

Πίνακας 24: Ενέργεια τριπλής σε kcal/mol και απόσταση καρβονυλικού δεσμού των ενώσεων Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn κάθε διαμόρφωσης, με τη μεθοδολογία B3LYP.

Με την μεθοδολογία B3LYP η τριπλή διαμόρφωση Bend B φαίνεται να έχει αυξημένο n, π* χαρακτήρα, όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση η ενέργεια τριπλής αυτής φαίνεται να είναι υψηλότερη (~1.5 kcal/mol) από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις, στις οποίες έχει περισσότερο π, π* χαρακτήρα.



Διάγραμμα 24: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα 25: Διαφορές γεωμετρικών χαρακτηριστικών κάθε τριπλής με την αντίστοιχη απλή διαμόρφωση της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

* Ο αριθμός δεσμού 1, είναι μεταξύ του S¹ και C² στο δακτύλιο της ξανθόνης και έτσι υποδηλώνει μεταβολή της γωνίας S¹ – C²⁴ – C² και όχι μεταβολή στον δεσμό.

Στην περίπτωση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, με υπολογισμούς B3LYP, παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με τις προηγούμενες ενώσεις, καθώς το χρωμοφόρο εντοπίζεται στην ξανθόνη με τη μεγαλύτερη μεταβολή στο δεσμό C=O, δηλαδή το δεσμό 10. Κατά τη μελέτη με τη μεθοδολογία M06-2X, όπως ήταν αναμενόμενο από τη μεγάλη διαφορά της ενέργειας τριπλής των διαμορφώσεων Bend C και Bend D από τις υπόλοιπες (~10 kcal/mol), παρατηρείται η μεταβολή του χρωμοφόρου.

Np-SCH ₂ -Xn							
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
M06-2X	Ενέργεια Τριπλής	74.42	74.68	72.29	73.52	63.15	63.04
	Απόσταση C=O (Å)	0.056	0.056	0.11	0.047	~0	~0
B3LYP	Ενέργεια Τριπλής	64.10	64.84	64.34	64.47	64.50	—
	Απόσταση C=O (Å)	0.070	0.072	0.061	0.058	0.063	—

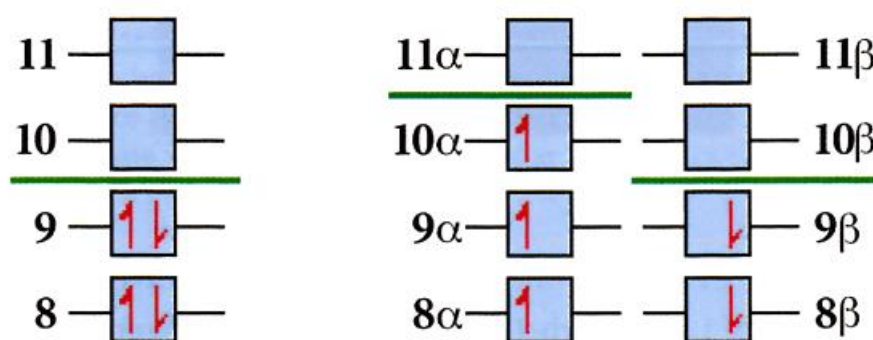
Πίνακας 25: Ενέργεια τριπλής σε kcal/mol και απόσταση καρβονυλικού δεσμού των ενώσεων Np-SCH₂-Xn κάθε διαμόρφωσης, με τις μεθοδολογίες M06-2X και B3LYP.

Μεταξύ των διαμορφώσεων, για τις οποίες οι μεταβολές εμφανίζονται στην ξανθόνη με την μεθοδολογία M06-2X, παρατηρείται πάλι η τάση της μείωσης ενέργειας με την αύξηση του n, π^* χαρακτήρα, με την Bend A να έχει πιο έντονο n, π^* χαρακτήρα από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις.

Σε κάθε μελέτη με B3LYP φαίνεται η μετάπτωση να έχει περισσότερο π, π^* από τις αντίστοιχες μελέτες με M06-2X. Επίσης, το μεγαλύτερο ποσοστό στις ενεργειακές διαφορές των διαμορφώσεων με M06-2X φαίνεται να εξηγείται από την ηλεκτρονιακή μετάπτωση του χρωμοφόρου, με την ενεργειακή σειρά να είναι $Xn \pi, \pi^* > Xn n, \pi^* > Nr \pi, \pi^*$.

6.3 Μοριακά Τροχιακά Τριπλής Κατάστασης των Ενώσεων

Κατά τους υπολογισμούς της δομής των ενώσεων στην απλή κατάσταση, και γενικότερα συστημάτων κλειστής στοιβάδας (closed shell systems), χρησιμοποιείται spin restricted μοντέλο. Αυτό σημαίνει, ότι και τα δύο ηλεκτρόνια σε ένα τροχιακό καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο. Όμως, κατά τους υπολογισμούς των ενώσεων σε τριπλή κατάσταση και γενικότερα συστημάτων ανοιχτής στοιβάδας (open shell systems), χρησιμοποιείται spin unrestricted μοντέλο, δηλαδή κάθε ηλεκτρόνιο σε κάθε στοιβάδα, καταλαμβάνει διαφορετικό χώρο, γνωστά ως α και β τροχιακά.

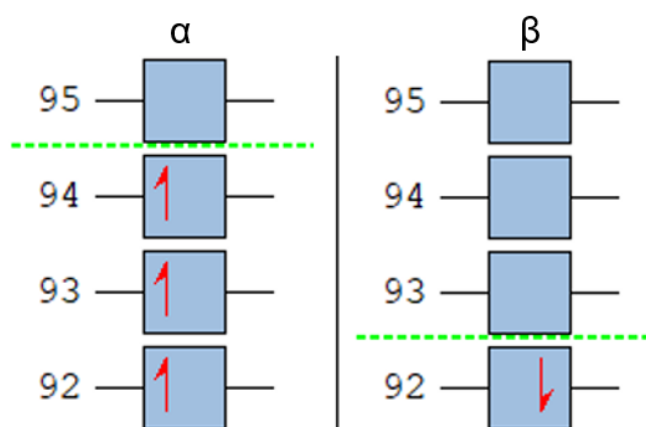


Εικόνα 65: Αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων, αριστερά, ενός spin restricted μοντέλου για ένα σύστημα κλειστής στοιβάδας και δεξιά, ενός spin unrestricted μοντέλου για ένα σύστημα ανοιχτής στοιβάδας (Frisch, Foresman, 2015).

Η εικόνα 65 απεικονίζει στα αριστερά τέσσερα τροχιακά από ένα σύστημα κλειστής στοιβάδας: τα δύο υψηλότερα ενεργειακά διπλά κατειλημμένα τροχιακά

(τροχιακά 8 και 9) και τα δύο χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένα τροχιακά (τροχιακά 10 και 11). Στα δεξιά απεικονίζονται τροχιακά από ένα σύστημα ανοιχτής στοιβάδας, και συγκεκριμένα μιας διπλής κατάστασης, όπου εμφανίζονται ξεχωριστά τα τροχιακά α και β. Το διάγραμμα δείχνει τα συζευγμένα ηλεκτρόνια στα τροχιακά 8 και 9, το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 10α, καθώς και ένα μη κατειλημμένο τροχιακό α και δύο μη κατειλημμένα τροχιακά β. Σε κάθε περίπτωση, οι ενέργειες των τροχιακών αυξάνονται για υψηλότερους αριθμούς τροχιακών (Frisch, Foresman, 2015).

Στις περιπτώσεις των τριπλών καταστάσεων με το spin unrestricted μοντέλο, ένα ηλεκτρόνιο μετατοπίζεται από το β-HOMO τροχιακό και αποικίζει στο α-LUMO. Στο παράδειγμα της τριπλής κατάστασης της Bzox-SCH₂-Xn που ακολουθεί, ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το 93-β τροχιακό στο 94-α, και αυτή η ηλεκτρονιακή μετάπτωση είναι που προκαλεί τις αλλαγές στη γεωμετρία που μελετήθηκαν προηγουμένως.

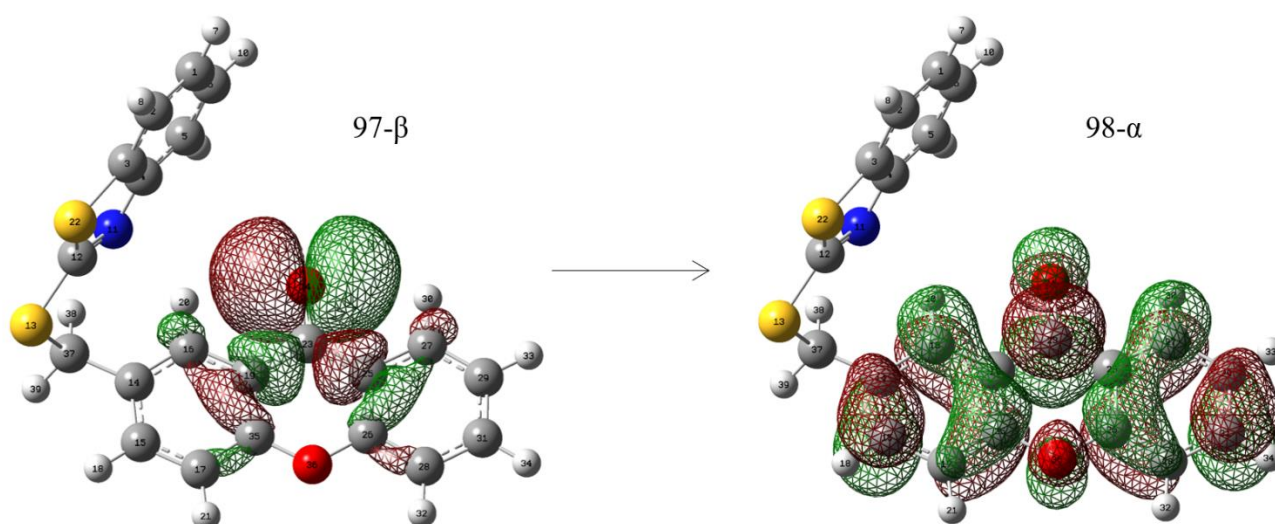


Εικόνα 66: Ηλεκτρονιακή κατανομή της τριπλής κατάστασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Από την περιοχή του μορίου, στην οποία πραγματοποιείται η μετάπτωση 93β-94α, μπορούμε επίσης να συμπεράνουμε το χρωμοφόρο του μορίου. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο οι τριπλές καταστάσεις που μελετήθηκαν είναι η χαμηλότερες ενεργειακά T₁ που αφορούν την πιο σταθερή διαμόρφωση τριπλής κατάστασης για κάθε ένωση και μεθοδολογία στην αέρια φάση.

- Bzth-SCH₂-Xn

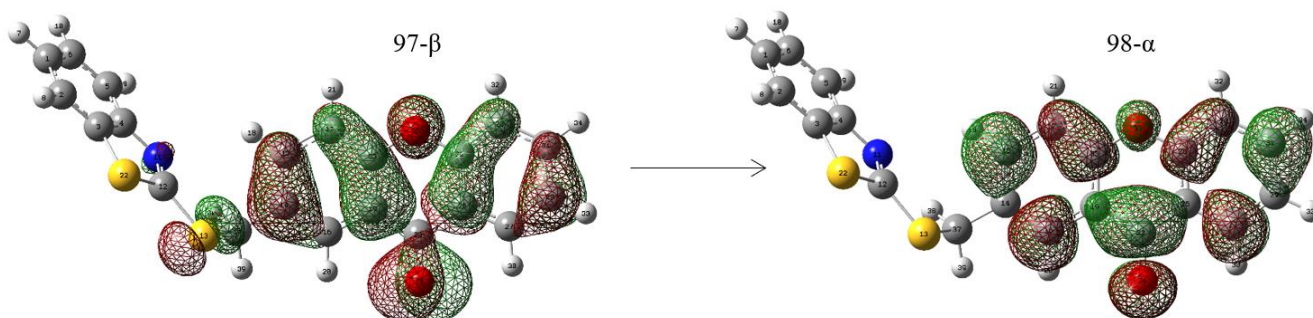
M06-2X (Bend B):



Εικόνα 67: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, από το τροχιακό 97-β στο τροχιακό 98-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Παρατηρείται ότι η μετάπτωση και το χρωμοφόρο που θεωρήθηκε κατά τη μελέτη της αλλαγής της γεωμετρίας ($n \rightarrow \pi^*$) είναι σωστή, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του κενού πλέον τροχιακού 97-β φαίνεται να εντοπίζεται στο οξυγόνο ως μη δεσμικό. Στο τροχιακό 98-α, εμφανίζεται κόμβος μεταξύ των ατόμων C-O του καρβονυλίου, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη μείωση της τάξης δεσμού κατά $\frac{1}{2}$, (2 δεσμικά σ , 2 δεσμικά 2π , 1 αντιδεσμικά π^*) και έτσι αυξάνεται το μήκος του δεσμού κατά 0.11 Å. Επίσης παρατηρείται ότι πλέον το τροχιακό του διεγερμένου ηλεκτρονίου εκτείνεται σε όλο το σύστημα της ξανθόνης, και δεδομένου ότι διαθέτει 9 κόμβους, μαζί με τον κόμβο C=O που παρατηρείται σε $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις καρβονυλίων, συμπεραίνεται ο έντονος αντιδεσμικός χαρακτήρας του π^* τροχιακού.

B3LYP (Bend A):

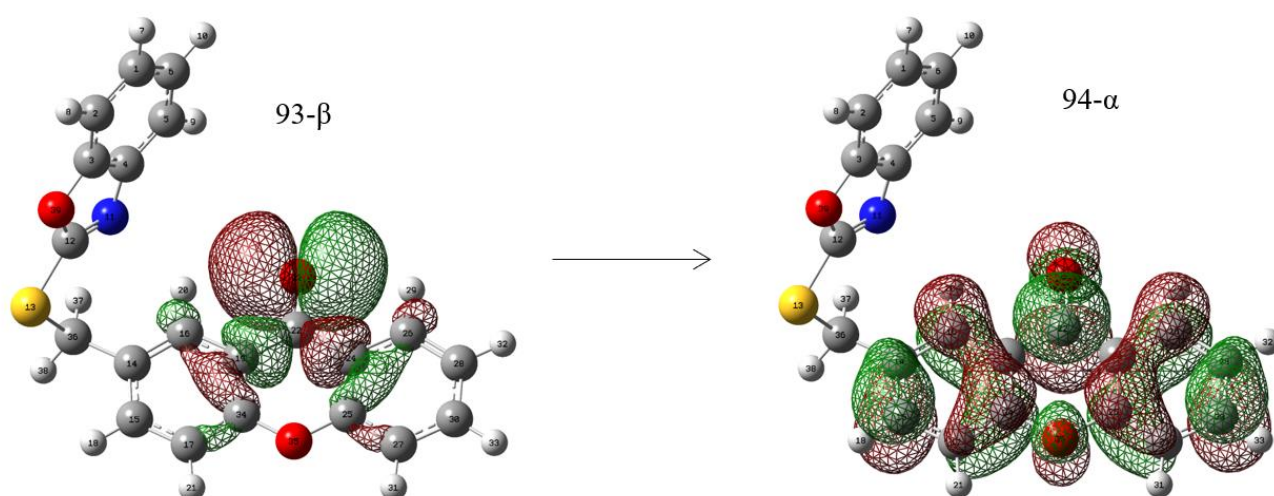


Εικόνα 68: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, από το τροχιακό 97-β στο τροχιακό 98-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Κατά αυτήν την μελέτη, δόθηκε η δυνατότητα να οπτικοποιηθεί πλέον η συνεισφορά του η και του π χαρακτήρα. Όπως φάνηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, με B3LYP παρουσιάζεται περισσότερος π χαρακτήρας από την αντίστοιχη μετάπτωση με M06-2X, και αυτό συμπεραίνεται από το τροχιακό 97-β που μένει πλέον κενό. Συγκεκριμένα το τροχιακό 97-β φαίνεται να είναι περισσότερο απεντοπισμένο μεταξύ των π τροχιακών της ξανθόνης και λιγότερο ως μη δεσμικό τροχιακό του οξυγόνου

- Bzox-SCH₂-Xn

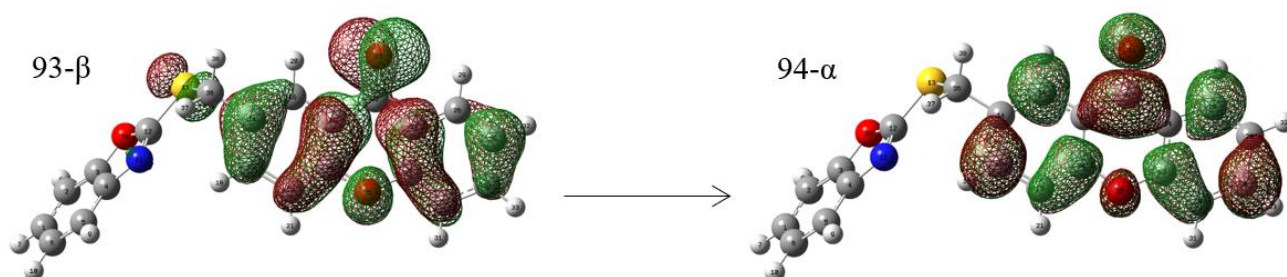
M06-2X (Bend B):



Εικόνα 69: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με M06-2X, από το τροχιακό 93-β στο τροχιακό 94-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Η μεταβολή των τροχιακών είναι ίδια με την ένωση Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, γεγονός αναμενόμενο, καθώς οι γεωμετρίες απλής τριπλής και οι μεταβολές τους ήταν παρόμοιες. Το τροχιακό 93-β εντοπίζεται κυρίως ως αδεσμικό του οξυγόνου, και το 94-α φαίνεται να έχει π* χαρακτήρα, με το χρωμοφόρο να είναι η ξανθόνη.

B3LYP (Bend A):

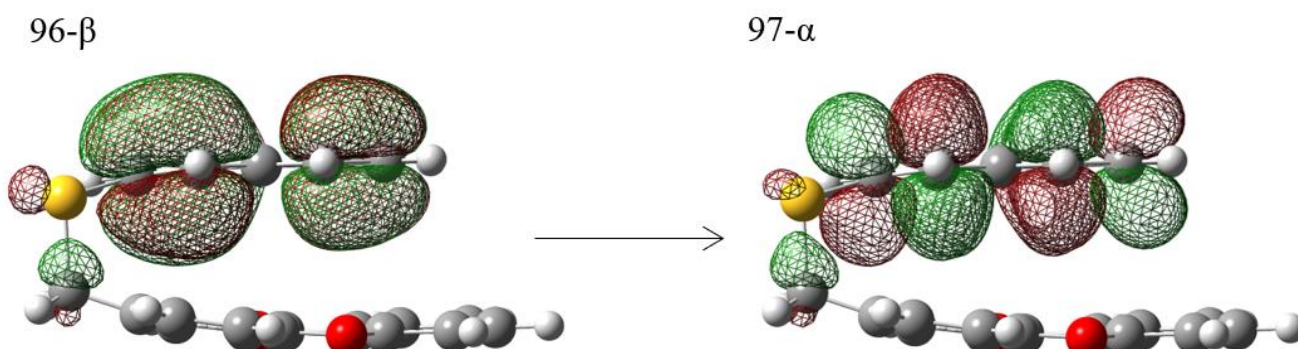


Εικόνα 70: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με B3LYP, από το τροχιακό 93-β στο τροχιακό 94-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Οι μεταπτώσεις είναι παρόμοιες με την Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, ενώ και οι δυο μεθοδολογίες συμφωνούν στο χρωμοφόρο με μερική συμφωνία στο χαρακτήρα της μετάπτωσης.

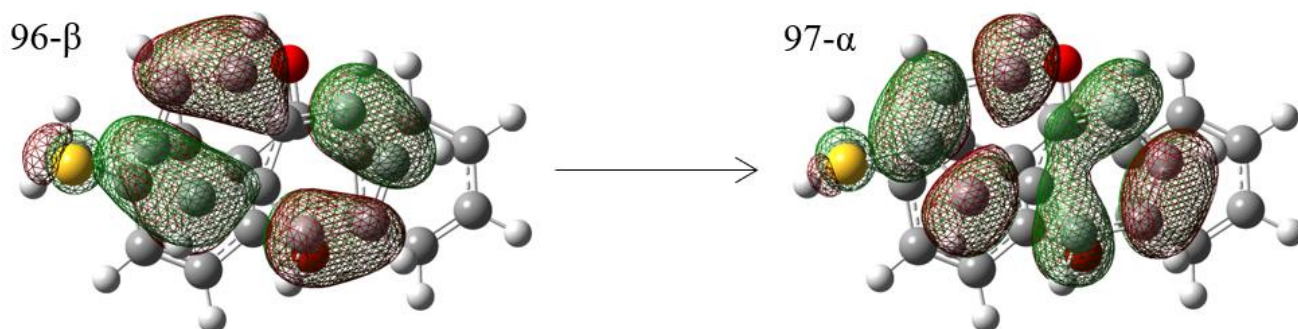
- Np-SCH₂-Xn

M06-2X (Bend D):



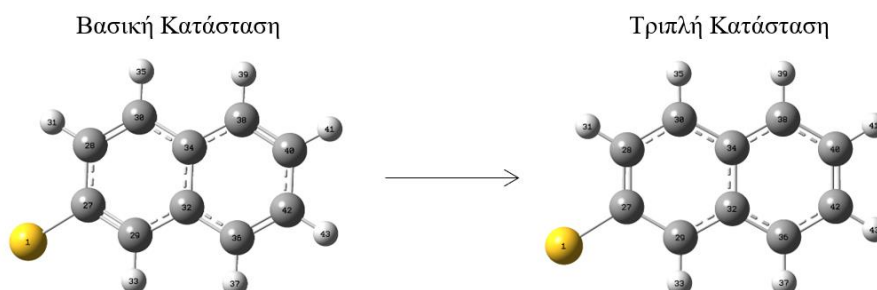
Εικόνα 71: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, από το τροχιακό 96-β στο τροχιακό 97-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Παρατηρείται ότι οι νέοι κόμβοι που δημιουργούνται δίνουν στο μόριο περαιτέρω ευκαμψία, και έτσι καθίσταται δυνατή η σταθεροποίηση της διαμόρφωσης με τη μεταβολή των διέδρων που παρατηρήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με σκοπό την καλύτερη αλληλεπίδραση των δύο αρωματικών συστημάτων.



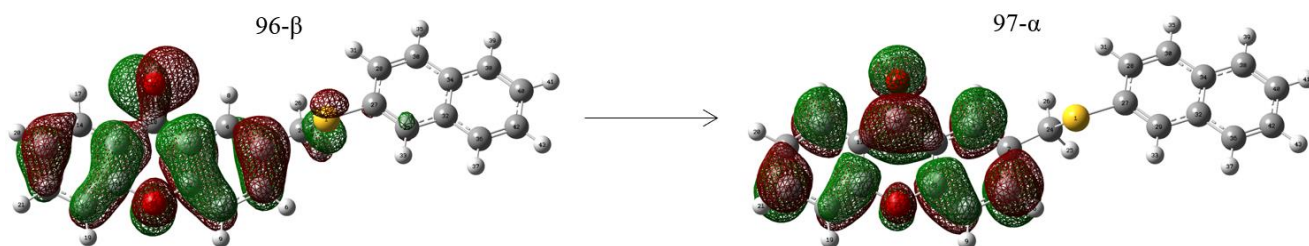
Εικόνα 72: Ηλεκτρονική μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, από το τροχιακό 96-β στο τροχιακό 97-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Η μετάπτωση και το χρωμοφόρο στο συγκεκριμένο μόριο είναι διαφορετικά από τις προηγούμενες ενώσεις όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Το χρωμοφόρο φαίνεται να εντοπίζεται στο ναφθαλένιο, και να αυξάνεται ο αντιδεσμικός χαρακτήρας, λόγω και της αύξησης του αριθμού των κόμβων, από τέσσερις σε έξη. Έτσι, εξηγείται και η διπλάσια συνολική αύξηση της απόστασης δεσμών του χρωμοφόρου σε σχέση και με τις προηγούμενες ενώσεις (Np-SCH₂-XN: 0.0842 Å, Bzth-SCH₂-XN: 0.0342 Å, Bzox-SCH₂-XN: 0.0414 Å). Οι διπλοί δεσμοί που σπάνε και δημιουργούνται στο χρωμοφόρο εξηγούνται από την αλλαγή των κόμβων κατά την μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ που υπόκειται το μόριο στην τριπλή κατάσταση.



Εικόνα 73: Αναδιάταξη της τάξης δεσμών από την μετάβαση από τη βασική στην τριπλή κατάσταση (εξαγωγή από Gaussian 09W).

B3LYP (Flat A):



Εικόνα 74: Ηλεκτρονιακή μετάπτωση της τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με B3LYP, από το τροχιακό 96-β στο τροχιακό 97-α (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Συμπεραίνεται, ότι η μελέτη της σύγκρισης των διαμορφώσεων ήταν ταυτόσημη με την αντίστοιχη με τα τροχιακά, οπότε και η σύγκριση των υπόλοιπων διαμορφώσεων στο αντίστοιχο κεφάλαιο, αντικατοπτρίζει αξιόπιστα τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις κάθε διαμόρφωσης.

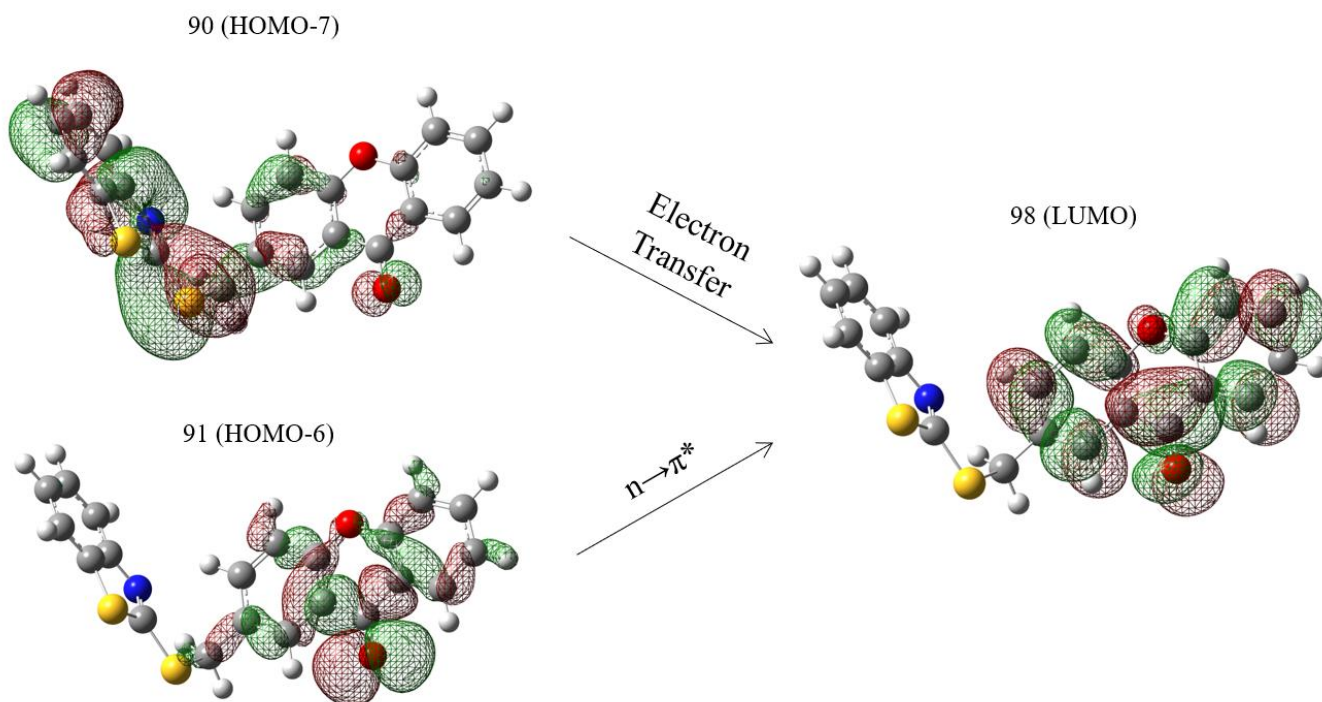
6.4 Μοριακά Τροχιακά Απλής Κατάστασης των Ενώσεων

Στο ακόλουθο κεφάλαιο, τα τροχιακά που μελετώνται είναι αυτά που συμμετέχουν κατά την ηλεκτρονιακή μετάπτωση Franck-Condon, από την S_0 στην S_1 . Για κάθε ένωση λήφθηκε η πιο σταθερή διαμόρφωση της βασικής κατάστασης και πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί TD DFT στην αέρια φάση για ευκολότερη σύγκριση με τα τροχιακά της τριπλής, καθώς και σε τρεις διαλύτες, κυκλοεξάνιο, μεθανόλη και ακετονιτρίλιο για σύγκριση με τα πειραματικά που ακολούθησαν.

Η ισχύς ταλαντωτή (oscillator strength, f) μιας ηλεκτρονιακής μετάπτωσης είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που αντιπροσωπεύει την πιθανότητα της συγκεκριμένης μετάπτωσης. Η ισχύς ταλαντωτή $f = 1$, σημαίνει πολύ πιθανή μετάπτωση και για $f \sim 0$, η μετάπτωση είναι απαγορευμένη. Επίσης, η ισχύς ταλαντωτή μπορεί σε σπάνιες περιπτώσεις να είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα, και ισχύει ο αθροιστικός κανόνας Thomas-Reiche-Kuhn, κατά τον οποίο το άθροισμα των f όλων των πιθανών μεταπτώσεων από μία αρχική κατάσταση ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του συστήματος (Franta et al., 2013).

- Bzth-SCH₂-Xn

M06-2X (Bend A)



Εικόνα 75: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, από τα τροχιακά 90 και 91 στο τροχιακό 98 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρες μεταπτώσεων:

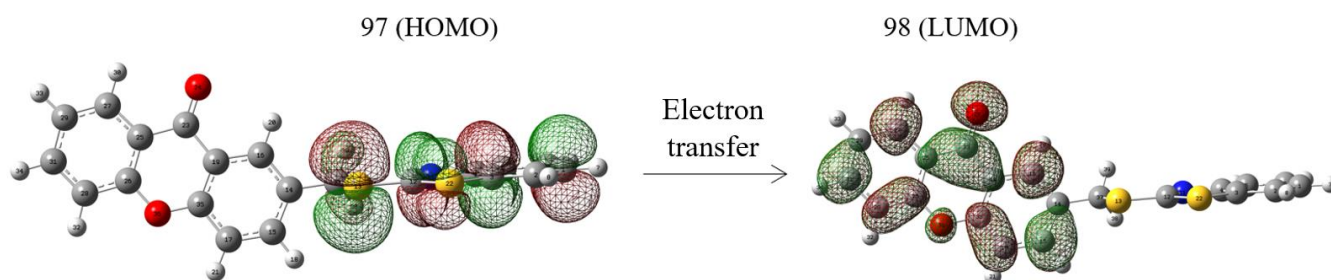
- 90 (HOMO-7) → 98 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα, με συμμετοχή του μη δεσμικού το οξυγόνου
- 91 (HOMO) → 98 (LUMO): $n \rightarrow \pi^*$, με συμμετοχή π τροχιακών της ξανθόνης

Bzth-SCH ₂ -Xn (Bend A, M06-2X)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ , f
Αέρια Φάση	90 (HOMO-7) → 98(LUMO)	2.77	0.0000
	91 (HOMO-6) → 98 (LUMO)	80.14	
Κυκλοεξάνιο	90 (HOMO-7) → 98(LUMO)	7.42	0.0000
	91 (HOMO-6) → 98 (LUMO)	76.64	
Μεθανόλη	90 (HOMO-7) → 98(LUMO)	39.25	0.0001
	91 (HOMO-6) → 98 (LUMO)	45.55	
Ακετονιτρίλιο	90 (HOMO-7) → 98(LUMO)	39.62	0.0001
	91 (HOMO-6) → 98 (LUMO)	45.18	

Πίνακας 26: Χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Με τη μεθοδολογία M06-2X, φαίνεται να μην εμφανίζεται ως S_1 η μετάπτωση HOMO→LUMO (συνήθως εμφανίζεται ως S_2) και η ισχύς ταλαντωτή καθιστά τη μετάπτωση απαγορευμένη. Η συμμετοχή της μετάπτωσης $90 \rightarrow 98$ αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητας, επιβεβαιώνοντας τον $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα, ενώ η συμμετοχή της $91 \rightarrow 98$ μειώνεται, καθώς το μη δεσμικό σταθεροποιείται από τον πολικό διαλύτη. Η χαμηλή ισχύς ταλαντωτή είναι αναμενόμενη, καθώς ο κανόνας συμμετρίας των τροχιακών καθιστά και τις δυο μεταπτώσεις ως απαγορευμένες. Συγκεκριμένα, η μετάπτωση $90 \rightarrow 98$, δεδομένου ότι είναι μεταφοράς ηλεκτρονίου, δε διαθέτει σημαντική αλληλεπικάλυψη στην περιοχή του χώρου που καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 90, με την αντίστοιχη περιοχή που καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 98. Έτσι, και στην περίπτωση της μετάπτωσης $n \rightarrow \pi^*$ ($91 \rightarrow 98$), καθώς τα τροχιακά n και π είναι κάθετα μεταξύ τους, δεν διαθέτει επαρκή αλληλεπικάλυψη των τροχιακών αυτών και είναι απαγορευμένη.

B3LYP (Flat A)



Εικόνα 76: Ηλεκτρονιακή μετάπτωση της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, από το τροχιακό 97 στο τροχιακό 98 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρας μετάπτωσης:

- 97 (HOMO) → 98 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

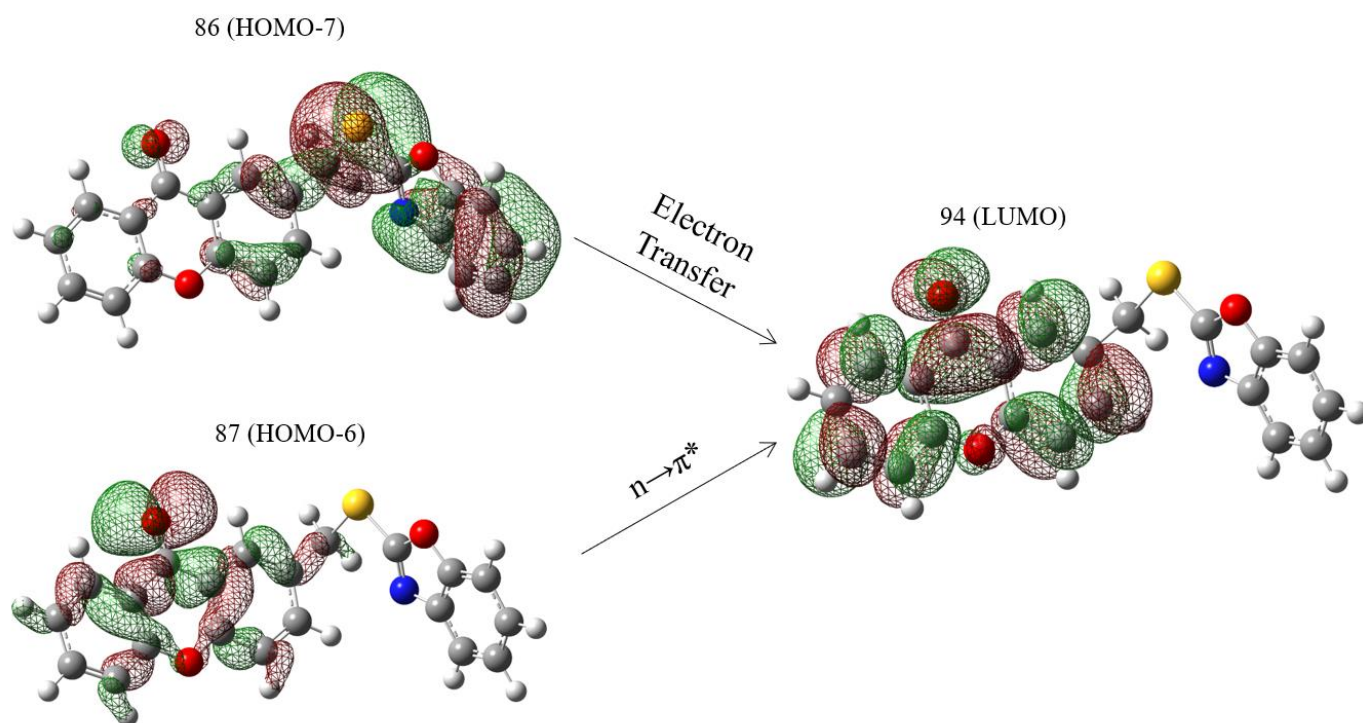
Bzth-SCH ₂ -Xn (Flat A, B3LYP)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ (f)
Αέρια Φάση	97 (HOMO) → 98 (LUMO)	98.75	0.0439
Κυκλοεξάνιο	97 (HOMO) → 98 (LUMO)	98.84	0.0566
Μεθανόλη	97 (HOMO) → 98 (LUMO)	98.90	0.0550
Ακετονιτρίλιο	97 (HOMO) → 98 (LUMO)	98.90	0.0554

Πίνακας 27: Χαρακτηριστικά της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Η μεθοδολογία B3LYP εμφανίζει τη μετάπτωση HOMO → LUMO ως S₁, με μεγαλύτερη ισχύ ταλαντωτή από την M06-2X, αλλά και στη συγκεκριμένη περίπτωση η μετάπτωση αυτή έχει πολύ μικρή πιθανότητα να πραγματοποιηθεί. Με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται και η συμμετοχή του HOMO → LUMO, επιβεβαιώνοντας το χαρακτήρα $\pi \rightarrow \pi^*$ και καθώς είναι μεταφοράς ηλεκτρονίων η ισχύς ταλαντωτή είναι πολύ μικρότερη του ενός ($f < 1$).

- Bzox-SCH₂-X_n

M06-2X (Bend A)



Εικόνα 77: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με M06-2X, από τα τροχιακά 86 και 87 στο τροχιακό 94 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρες μεταπτώσεων:

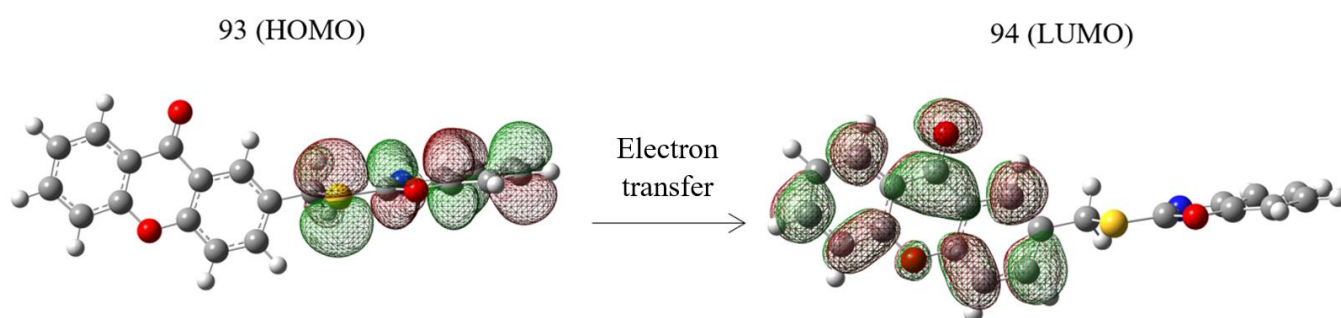
- 86 (HOMO-7) → 94 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα, με συμμετοχή του αδεσμικού το οξυγόνου
- 87 (HOMO) → 94 (LUMO): $n \rightarrow \pi^*$, με συμμετοχή π τροχιακού της ξανθόνης

Bzox-SCH ₂ -X _n (Bend A, M06-2X)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ (f)
Αέρια Φάση	86 (HOMO-7) → 94 (LUMO)	2.02	0.0000
	87 (HOMO-6) → 94 (LUMO)	80.53	
Κυκλοεξάνιο	86 (HOMO-7) → 94 (LUMO)	4.26	0.0000
	87 (HOMO-6) → 94 (LUMO)	79.77	
Μεθανόλη	86 (HOMO-7) → 94 (LUMO)	17.09	0.0000
	87 (HOMO-6) → 94 (LUMO)	67.85	
Ακετονιτρίλιο	86 (HOMO-7) → 94 (LUMO)	17.29	0.0000
	87 (HOMO-6) → 94 (LUMO)	67.67	

Πίνακας 28: Χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με M06-2X, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Όπως και κατά την μελέτη της Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, έτσι και στη συγκεκριμένη περίπτωση η S₁ είναι απαγορευμένη. Η μετάπτωση 86 → 94, λόγω του π→π* χαρακτήρα, αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητας, ενώ η 87 → 94, λόγω του n→π*, χαρακτήρα μειώνεται. Και οι δύο μεταπτώσεις τίθενται απαγορευμένες, λόγω του κανόνα επιλογής συμμετρίας των τροχιακών, όπως και στην αντίστοιχη μελέτη του Bzth-SCH₂-XN με M06-2X.

B3LYP (Flat A)



Εικόνα 78: Ηλεκτρονική μετάπτωση της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με B3LYP, από τα τροχιακά 93 στο τροχιακό 94 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρας μετάπτωσης:

- 93 (HOMO) → 94 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, π→π* χαρακτήρα

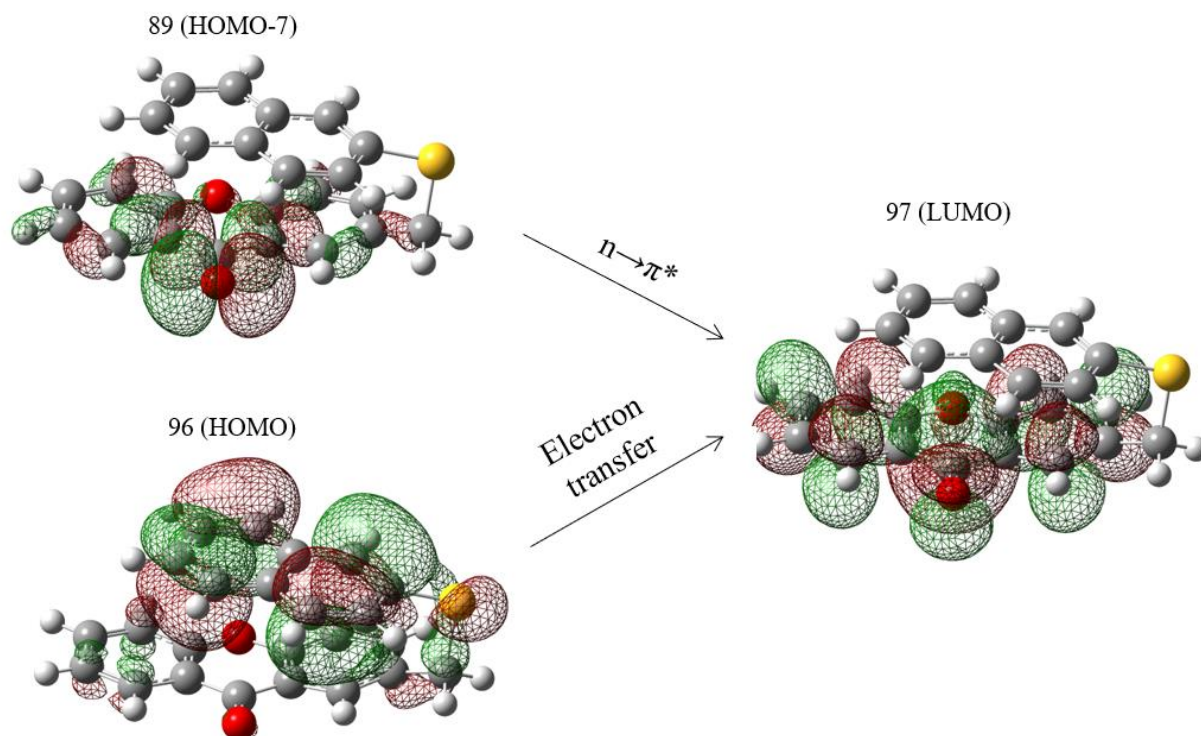
Bzox-SCH ₂ -Xn (Flat A, B3LYP)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ (f)
Αέρια Φάση	93 (HOMO) → 94 (LUMO)	98.57	0.0365
Κυκλοεξάνιο	93 (HOMO) → 94 (LUMO)	98.85	0.0460
Μεθανόλη	93 (HOMO) → 94 (LUMO)	98.88	0.0454
Ακετονιτρίλιο	93 (HOMO) → 94 (LUMO)	98.87	0.0457

Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά της ηλεκτρονικής μετάπτωσης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με B3LYP, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά κατά την μελέτη της Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, και έτσι εμφανίζεται η μετάπτωση HOMO → LUMO ως S₁, με μεγαλύτερη ισχύ ταλαντωτή από την M06-2X πάλι όμως με (f<<1). Με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται και η συμμετοχή του HOMO → LUMO, επιβεβαιώνοντας τον χαρακτήρα π→π*.

- Np-SCH₂-Xn

M06-2X (Bend D)



Εικόνα 79: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, από τα τροχιακά 89 και 96 στο τροχιακό 97 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρες μεταπτώσεων:

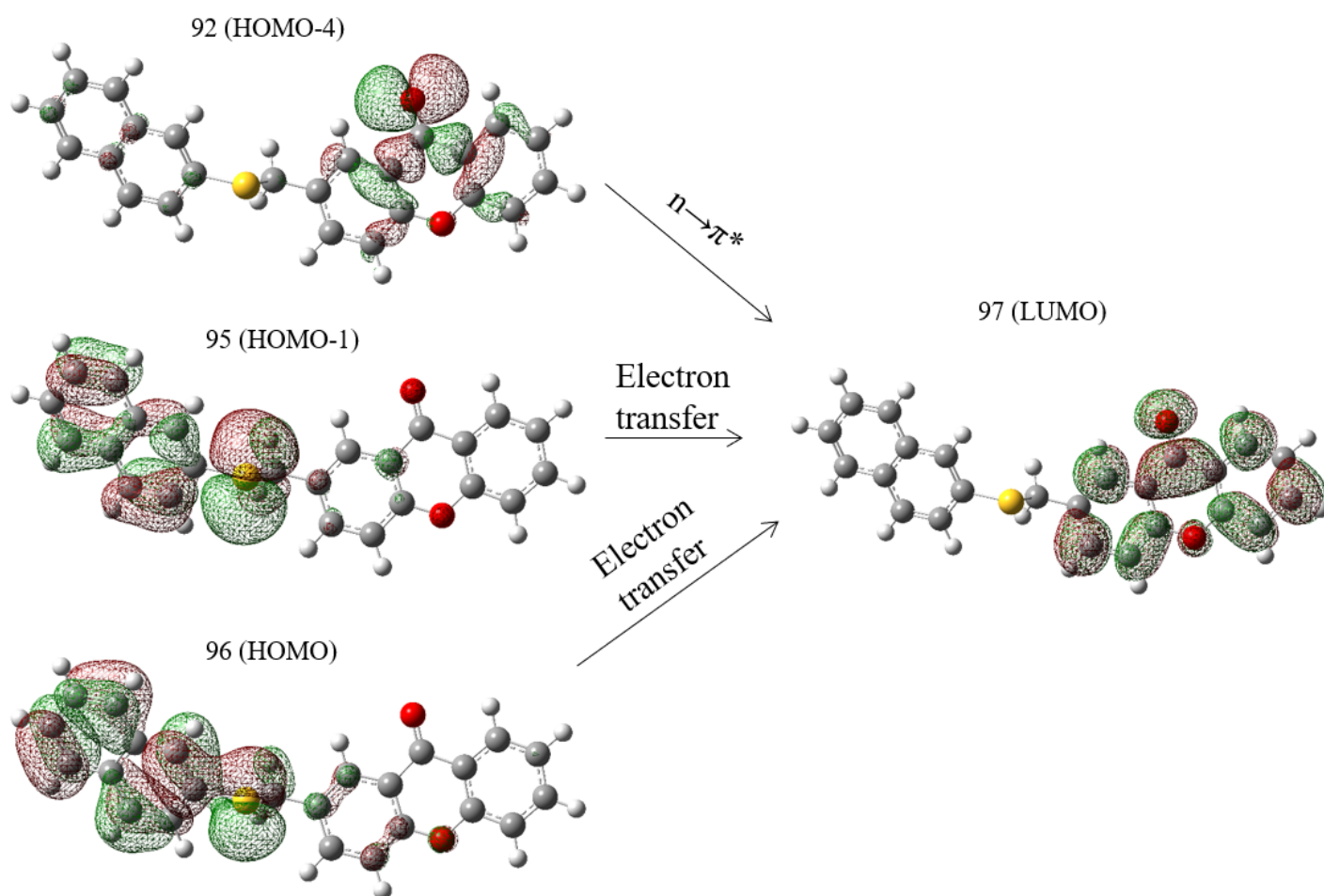
- 89 (HOMO-7) → 97 (LUMO): n→π*, με συμμετοχή π τροχιακού της ξανθόνης
- 96 (HOMO) → 97 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, π→π* χαρακτήρα

Np-SCH ₂ -Xn (Bend D, M06-2X)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ (f)
Αέρια Φάση	89 (HOMO-7) → 97 (LUMO)	80.04	0.0001
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	2.56	
Κυκλοεξάνιο	89 (HOMO-7) → 97 (LUMO)	80.60	0.0003
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	3.21	
Μεθανόλη	89 (HOMO-7) → 97 (LUMO)	79.23	0.0007
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	5.21	
Ακετονιτρίλιο	89 (HOMO-7) → 97 (LUMO)	79.20	0.0007
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	5.24	

Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Όμοια, δεδομένου του διαφορετικού χαρακτήρα των δυο μεταπτώσεων, η συνεισφορά εκείνης με τον $n \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στη μετάπτωση με τον $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα. Επίσης, είναι απαγορευμένη η μετάπτωση S_1 , λόγω του κανόνα επιλογής συμμετρίας των τροχιακών.

B3LYP (Flat B)



Εικόνα 80: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat B της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ με B3LYP, από τα τροχιακά 92, 95 και 96 στο τροχιακό 97 (εξαγωγή από Gaussian 09W).

Χαρακτήρες μεταπτώσεων:

- 92 (HOMO-4) $\rightarrow$ 97 (LUMO): $n \rightarrow \pi^*$, με συμμετοχή π τροχιακού της ξανθόνης
- 95 (HOMO-1) $\rightarrow$ 97 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα
- 96 (HOMO) $\rightarrow$ 97 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων, $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

Np-SCH ₂ -Xn (Flat B, B3LYP)			
	Μοριακά Τροχιακά	Συμβολή στην S ₁ (%)	Ισχύς Ταλαντωτή S ₁ (f)
Αέρια Φάση	92 (HOMO-4) → 97 (LUMO)	32.24	0.0145
	95 (HOMO-1) → 97 (LUMO)	8.79	
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	56.19	
Κυκλοεξάνιο	95 (HOMO-1) → 97 (LUMO)	10.44	0.0253
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	85.05	
Μεθανόλη	95 (HOMO-1) → 97 (LUMO)	7.75	0.0187
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	89.69	
Ακετονιτρίλιο	95 (HOMO-1) → 97 (LUMO)	7.73	0.0189
	96 (HOMO) → 97 (LUMO)	89.68	

Πίνακας 31: Χαρακτηριστικά των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων της διαμόρφωσης Flat B της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, στην αέρια φάση και σε διαφορετικούς διαλύτες.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς και οι δυο διεγέρσεις $95 \rightarrow 97$ και $96 \rightarrow 97$ είναι $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα, ανταγωνίζονται μεταξύ τους στη συνεισφορά τους στην S₁ και η συμμετοχή της 96 αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητας. Το γεγονός αυτό πιθανώς να υποδηλώνει τη μεγαλύτερη μεταβολή της διπολικής ροπής της μετάπτωσης $96 \rightarrow 97$ σε σχέση με τη μετάπτωση $95 \rightarrow 97$.

Γενικότερα, όπου συνυπάρχουν στην κατάσταση S₁ οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$, όσο αυξάνεται η πολικότητα τόσο αυξάνεται και η ισχύς ταλαντωτή (f). Το γεγονός αυτό πιθανά να παρατηρείται καθώς με την αύξηση της πολικότητας υπερισχύουν οι μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ έναντι των $n \rightarrow \pi^*$, οι οποίες συνήθως συνοδεύονται και από υψηλότερο μοριακό συντελεστή απορρόφησης ε, καθώς είναι πιο 'επιτρεπτές' τέτοιου μεταπτώσεις βάσει των κανόνων επιλογής. Καθώς όμως και αυτές οι $\pi \rightarrow \pi^*$ που αυξάνονται είναι μεταφοράς ηλεκτρονίων και δεν υπάρχει αλληλεπικάλυψη των δυο τροχιακών (π και π^*), η μετάπτωση παραμένει απαγορευμένη ($f < 1$).

Αξίζει να σημειωθεί, ότι με τη μεθοδολογία M06-2X, η κύρια φύση της μετάπτωσης S₁ σε κάθε περίπτωση είναι η n, π^* της ξανθόνης. Συνεπώς, σύμφωνα με αυτούς τους υπολογισμούς, αναμένεται πολύ γρήγορη και αποδοτική διεργασία διασυστηματικής διασταύρωσης.

6.5 Χαρακτήρας Διεγερμένων Καταστάσεων

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο, αναλύεται η συμπεριφορά των διεγερμένων καταστάσεων με πολλαπλότητα spin (spin multiplicity) = 1 και 3, σε σχέση με την αύξηση της πολικότητας. Τα βέλη με μπλε χρώμα αναφέρονται στην κυανή μετατόπιση (blueshift), δηλαδή στην αύξηση της ενέργειας της απορρόφησης και την μετατόπισή της προς μικρότερα μήκη κύματος, συνεπώς προς το «μπλε» μέρος του φάσματος. Αντίθετα, τα κόκκινα βέλη αναφέρονται στην ερυθρή μετατόπιση (redshift), δηλαδή στη μείωση της ενέργειας της απορρόφησης και τη μετατόπισή της σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

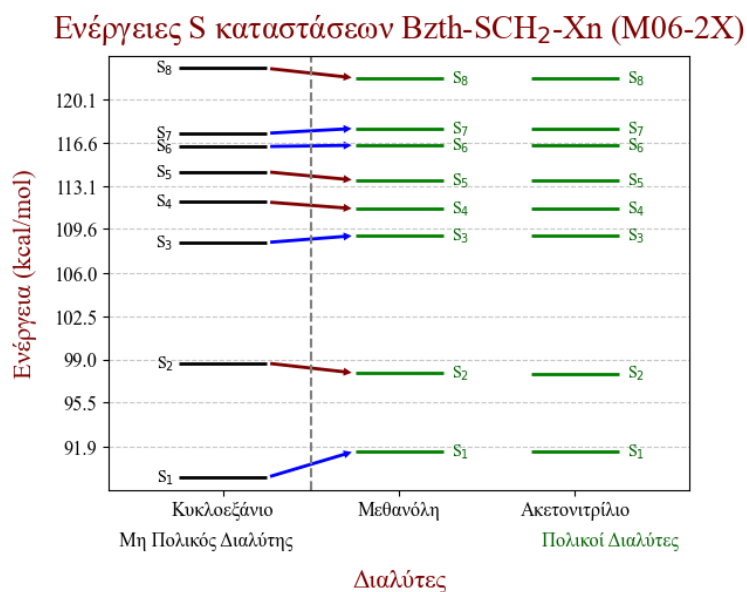
Η μετάπτωση που ευθύνεται για την κυανή μετατόπιση είναι η $n \rightarrow \pi^*$, καθώς το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που βρίσκεται συνήθως σε ηλεκτραρνητικά άτομα, όπως το οξυγόνο, το άζωτο ή το θείο, αλληλεπιδρά περισσότερο με τον πιο πολικό διαλύτη. Αυτή η αλληλεπίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του τροχιακού n , μειώνοντας την ενέργειά του και κατά συνέπεια αυξάνεται η διαφορά ενέργειας των τροχιακών n και π^* άρα και η ενέργεια της μετάπτωσης $n \rightarrow \pi^*$. Η μετάπτωση που ευθύνεται για την ερυθρή μετατόπιση είναι η $\pi \rightarrow \pi^*$, κατά την οποία αυξάνεται ενεργειακά το τροχιακό π , γεγονός που οδηγεί σε μείωση της ενέργειας μετάπτωσης. Η μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίων, διακρίνεται πάλι σε $n \rightarrow \pi^*$, και $\pi \rightarrow \pi^*$, με τις ίδιες επιδράσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Όπως φάνηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μια διεγερμένη κατάσταση μπορεί να οφείλεται σε παραπάνω από μια ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις με διαφορετικό χαρακτήρα. Δεδομένων δυο μεταπτώσεων $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ με κοινό π^* (πχ LUMO) τροχιακό, η συμπεριφορά της ενεργειακής μετατόπισης (κυανή ή ερυθρή μετατόπιση) θα καθοριστεί από την ενεργειακή μεταβολή του π σε σχέση με το n τροχιακό, καθώς και από την ποσοστιαία συνεισφορά του κάθε τροχιακού στη συγκεκριμένη διεγερμένη κατάσταση.

Τα αντίστοιχα διαγράμματα (*Διάγραμμα ΠΙ–Π6*) και πίνακες (*Πίνακας Π7–Π12*) με την μεθοδολογία B3LYP συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα.

- Bzth-SCH₂-Xn

Πολλαπλότητα Spin = 1, M06-2X (Bend A):

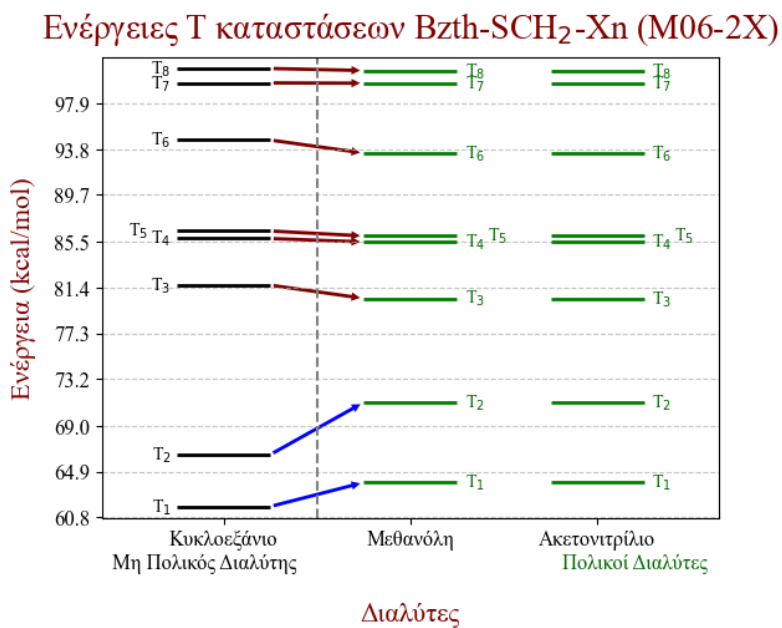


Διάγραμμα 26: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -Xn, M06-2X (Bend A)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	319.76	289.69	263.50	255.75	250.26	245.83	243.58	233.09
	E (kcal/mol)	89.41	98.70	108.51	111.79	114.25	116.31	117.38	122.66
Μεθανόλη	λ (nm)	312.30	292.05	262.15	257.00	251.75	245.62	242.76	234.60
	E (kcal/mol)	91.55	97.90	109.06	111.25	113.57	116.41	117.78	121.87
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	312.25	292.15	262.21	257.04	251.79	245.64	242.78	234.65
	E (kcal/mol)	91.57	97.86	109.04	111.23	113.55	116.4	117.77	121.85
	Μετάπτωση βάση μετατόπισης	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*

Πίνακας 32: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Πολλαπλότητα Spin = 3, M06-2X (Bend B):



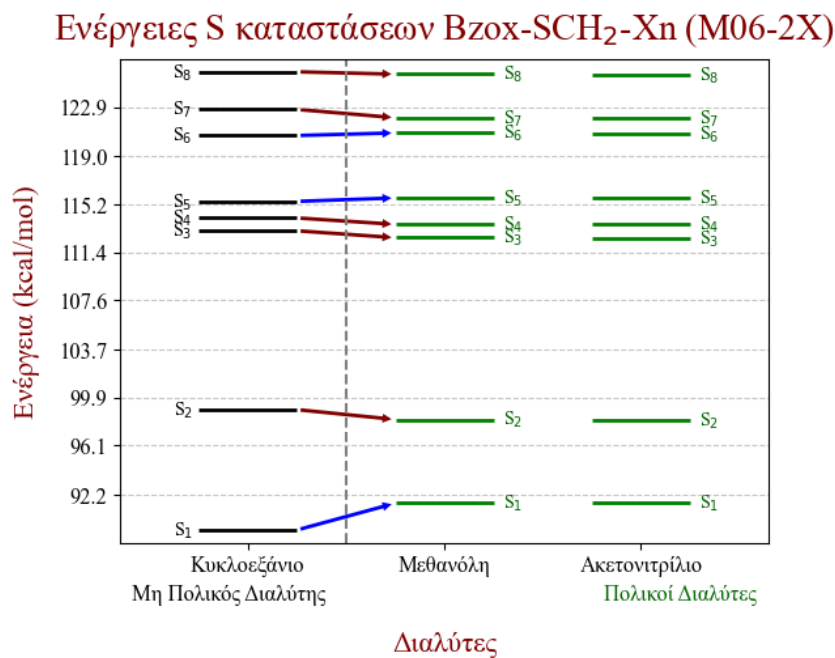
Διάγραμμα 27: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -Xn, M06-2X (Bend B)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	462.78	430.40	350.32	333.25	330.65	302.18	286.67	283.00
	E (kcal/mol)	61.78	66.43	81.62	85.80	86.47	94.62	99.74	101.03
Μεθανόλη	λ (nm)	447.21	402.09	355.45	334.45	332.37	305.94	286.74	283.52
	E (kcal/mol)	63.93	71.11	80.44	85.49	86.02	93.45	99.71	100.85
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	447.10	401.85	355.49	334.49	332.36	305.98	286.74	283.52
	E (kcal/mol)	63.95	71.15	80.43	85.48	86.03	93.44	99.71	100.84
	Μετάπτωση βάση μετατόπισης	n→π*	n→π*	π→π*	π→π*	π→π*	π→π*	π→π*	π→π*

Πίνακας 33: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

- Bzox-SCH₂-X_n

Πολλαπλότητα Spin = 1, M06-2X (Bend A)

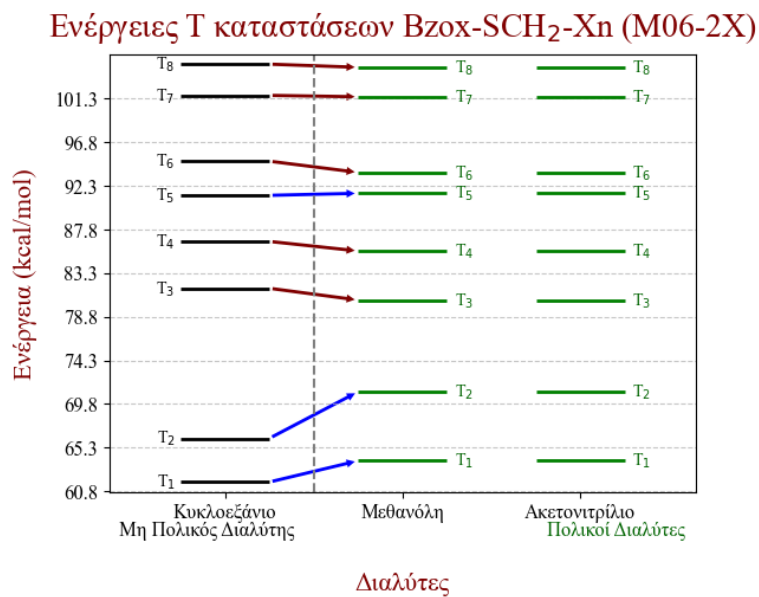


Διάγραμμα 28: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzox-SCH ₂ -X _n , M06-2X (Bend A)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	319.79	288.98	252.78	250.52	247.68	236.97	232.97	227.45
	E (kcal/mol)	89.41	98.94	113.11	114.13	115.44	120.66	122.72	125.70
Μεθανόλη	λ (nm)	312.38	291.28	254.01	251.65	247.09	236.56	234.23	227.79
	E (kcal/mol)	91.53	98.16	112.56	113.62	115.71	120.86	122.07	125.51
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	312.33	291.38	254.03	251.68	247.17	236.60	234.27	227.87
	E (kcal/mol)	91.54	98.12	112.55	113.6	115.68	120.84	122.05	125.47
	Μετάπτωση	n→π*	π→π*	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*	π→π*

Πίνακας 34: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Πολλαπλότητα Spin = 3, M06-2X (Bend B)



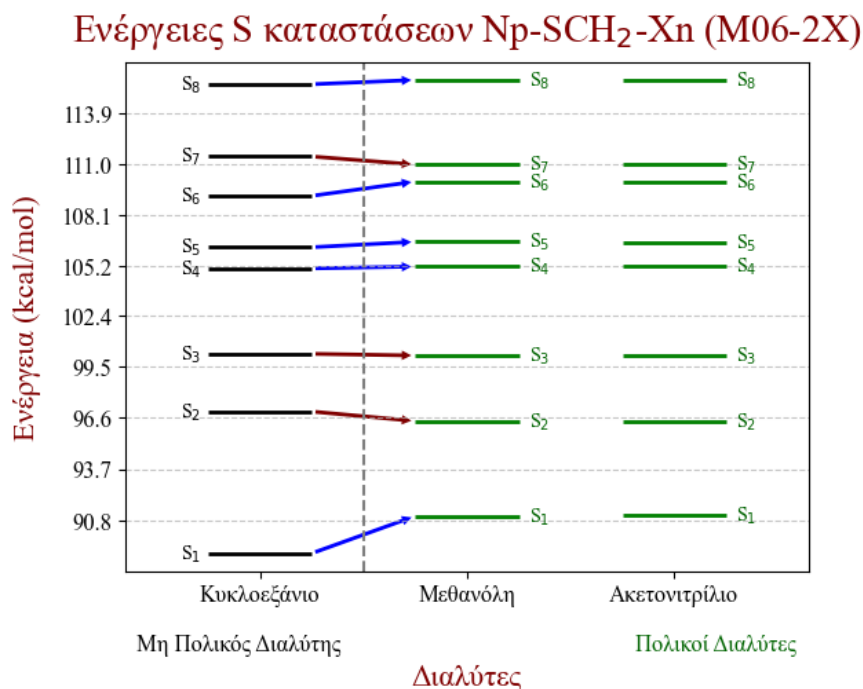
Διάγραμμα 29: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzox-SCH ₂ -Xn, M06-2X (Bend B)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	462.86	431.47	349.87	330.36	313.19	301.57	281.46	272.82
	E (kcal/mol)	61.77	66.26	81.72	86.55	91.29	94.81	101.58	104.8
Μεθανόλη	λ (nm)	447.02	402.30	355.12	334.15	312.47	305.29	281.86	273.67
	E (kcal/mol)	63.96	71.07	80.51	85.56	91.50	93.65	101.44	104.47
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	446.91	402.06	355.16	334.19	312.46	305.32	281.86	273.68
	E (kcal/mol)	63.98	71.11	80.50	85.55	91.50	93.64	101.44	104.47
	Μετάπτωση	n→π*	π→π*	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*	π→π*

Πίνακας 35: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend B της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

- $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$

Πολλαπλότητα Spin = 1, M06-2X (Bend D)

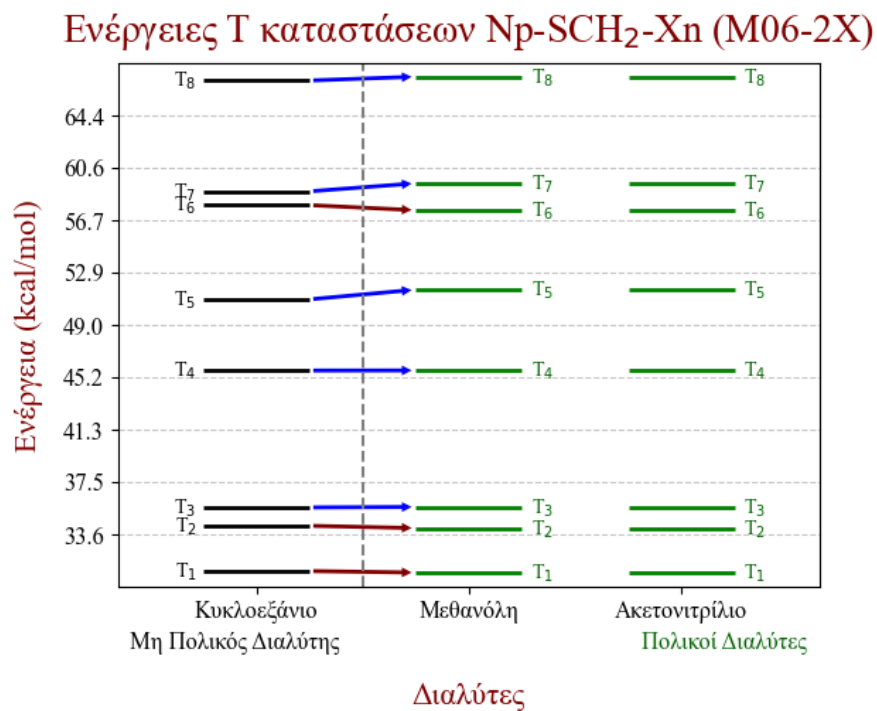


Διάγραμμα 30: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$, M06-2X (Bend D)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	321.52	294.85	285.22	272.06	268.99	261.81	256.56	247.47
	E (kcal/mol)	88.92	96.97	100.24	105.09	106.29	109.21	111.44	115.54
Μεθανόλη	λ (nm)	314.05	296.50	285.49	271.79	268.21	259.88	257.62	246.94
	E (kcal/mol)	91.04	96.43	100.15	105.2	106.6	110.02	110.98	115.78
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	313.99	296.57	285.50	271.80	268.25	259.89	257.66	246.94
	E (kcal/mol)	91.06	96.41	100.15	105.19	106.59	110.01	110.97	115.78
	Μετάπτωση	n→π*	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*

Πίνακας 36: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Πολλαπλότητα Spin = 3, M06-2X (Bend D)



Διάγραμμα 31: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Np-SCH ₂ -Xn, M06-2X (Bend D)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	924.86	834.95	803.33	626.29	561.88	494.56	486.05	426.93
	E (kcal/mol)	30.91	34.24	35.59	45.65	50.89	57.81	58.82	66.97
Μεθανόλη	λ (nm)	928.19	839.17	802.52	626.15	554.11	497.78	481.20	425.16
	E (kcal/mol)	30.80	34.07	35.63	45.66	51.60	57.44	59.42	67.25
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	928.15	839.29	802.62	626.35	554.07	497.99	481.22	425.49
	E (kcal/mol)	30.80	34.07	35.62	45.65	51.60	57.41	59.42	67.2
	Μετάπτωση	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*	n→π*

Πίνακας 37: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Οι καταστάσεις S_1 με τη μεθοδολογία M06-2X, όπως και κατά τη μελέτη των μοριακών τροχιακών της ίδιας κατάστασης S_1 , φαίνονται σε κάθε περίπτωση να έχουν n, π^* χαρακτήρα. Αυτός ο χαρακτήρας φάνηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο να οφείλεται στη ξανθόνη, οπότε ο χρόνος της ISC δύναται να είναι πολύ μικρός. Η φύση της τριπλής κατάστασης T_1 σε κάθε περίπτωση συμφωνούσε με τη μελέτη των μοριακών τροχιακών της τριπλής κατάστασης T_1 . Συγκεκριμένα, στις ενώσεις Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn η μετάπτωση χαρακτηρίστηκε ως n, π^* , λόγω κυανής μετατόπισης, ενώ στην ένωση Nr-SCH₂-Xn η μετάπτωση χαρακτηρίστηκε ως π, π^* , λόγω ερυθρής μετατόπισης.

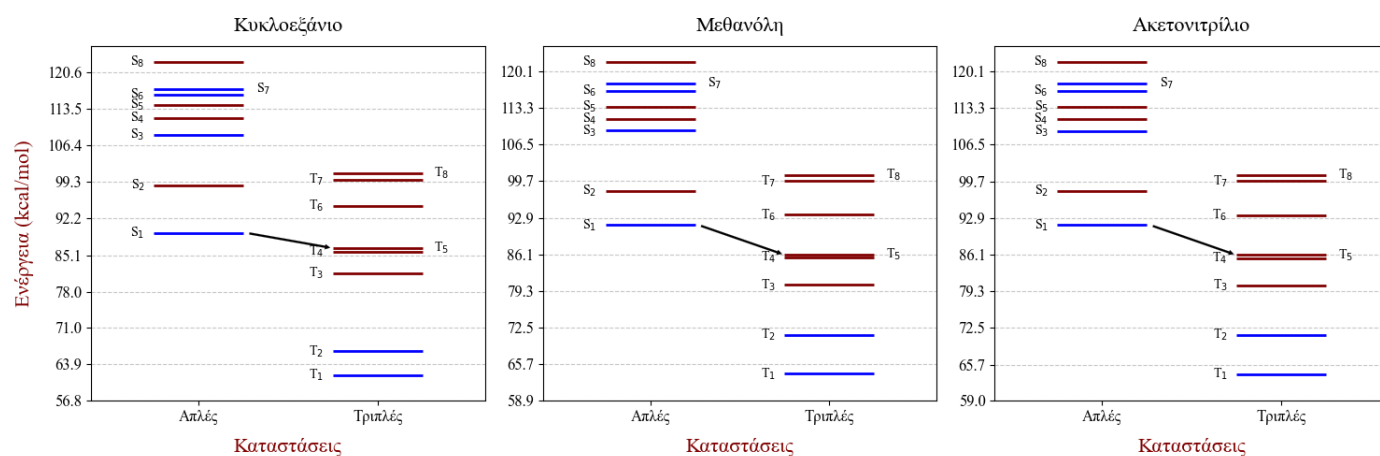
Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο, ότι οι ενέργειες τριπλής με M06-2X φαίνεται να υποεκτιμούνται σημαντικά (61.78, 61.77, και 30.91 kcal/mol σε διαλύτη Bzth-SCH₂-Xn, Bzox-SCH₂-Xn, Nr-SCH₂-Xn, κυκλοεξάνιο) σε σχέση και με τους υπολογισμούς των διαμορφώσεων που είναι πιο χρονοβόροι και ακριβείς, αλλά και σε σχέση με πειραματικά δεδομένα των χρωμοφόρων Ναφθαλενίου (~ 60.5 - 61.0 kcal/mol) και ξανθόνης (~74.09 kcal/mol) (Montalti et al., 2006). Για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες βάσεις όπως 6-311G(2d,p), και άλλα συναρτησιακά όπως ωB97X-D.

6.6 Διαγράμματα Jablonski

Αφότου καθορίστηκε η φύση των χαμηλότερων ενεργειακά απλών και τριπλών καταστάσεων βάσει των δύο προηγούμενων υποκεφαλαίων, καθίσταται πλέον δυνατή η μελέτη της διασυστηματικής διασταύρωσης αυτών των ενώσεων με τις δυο μεθοδολογίες. Ένα γεγονός που αξίζει να σημειωθεί, είναι ότι σε προηγούμενες μελέτες, με την αύξηση της πολικότητας, δεν φαίνεται να αλλάζει η ενεργειακή σειρά των διεγερμένων καταστάσεων με πολλαπλότητα $S=1$. Ωστόσο, η κατάσταση T_1 είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην πολικότητα και στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου, και έτσι σε διαλύτες υψηλής πολικότητας (π.χ. νερό και μεθανόλη), έχει π, π^* χαρακτήρα, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες έως και διαλύτες μέτριας πολικότητας, παρουσιάζει n, π^* χαρακτήρα τριπλής κατάστασης (Barra, 1990, Alias et al., 2021). Συνεπώς, ενδέχεται να αποκτήσει π, π^* χαρακτήρα σε μεθανόλη και ακετονιτρίλιο και όχι n, π^* όπως στο κυκλοεξάνιο. Όπως φάνηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, αυτοί οι υπολογισμοί δεν είναι τόσο αξιόπιστοι σε σχέση με τις αντίστοιχες μελέτες των τροχιακών και των

διαμορφώσεων, οπότε η προσοχή στο κεφάλαιο αυτό στρέφεται στην ενεργειακή διαφορά της ενδοσυστηματικής διασταύρωσης, καθώς μικρότερη ενεργειακή διαφορά μεταφράζεται σε πιο αποδοτική διαδικασία IRC. Τα αντίστοιχα διαγράμματα (διάγραμμα Π7–Π9) και πίνακες (πίνακας Π13–Π15) με τη μεθοδολογία B3LYP συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα.

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (M06-2X)

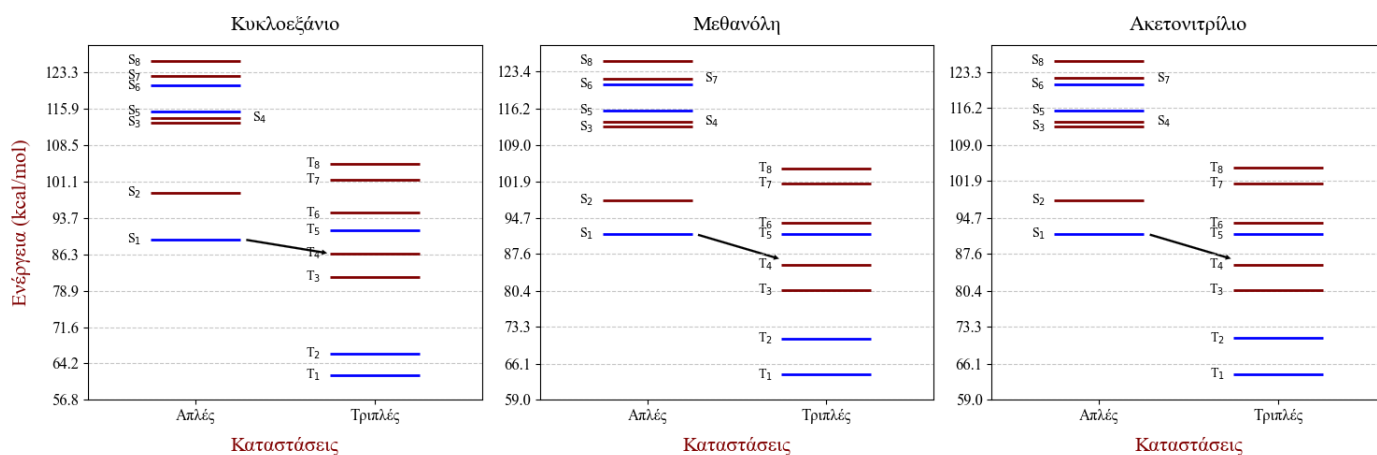


Διάγραμμα 32: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -Xn (M06-2X)			
	Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	Ακετονιτρίλιο
ΔΕ (kcal/mol)	2.94	5.53	5.54

Πίνακας 38: Διαφορές ενέργειας της S₁ κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T, η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (M06-2X)

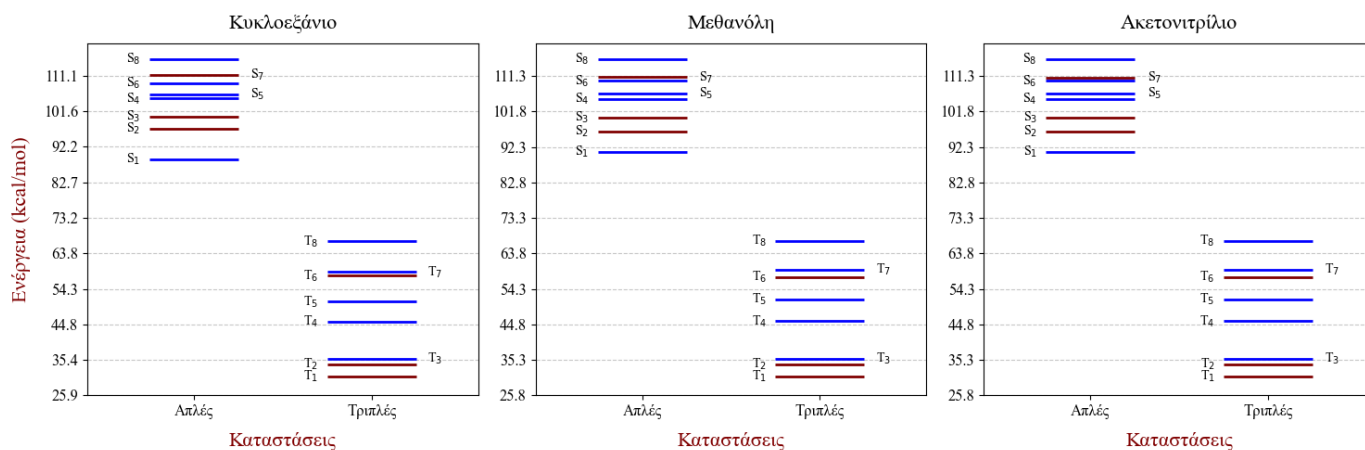


Διάγραμμα 33: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzox-SCH ₂ -Xn (M06-2X)			
	Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	Ακετονιτρίλιο
ΔΕ (kcal/mol)	2.86	4.98	4.99

Πίνακας 39: Διαφορές ενέργειας της S₁ κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T, η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Nr-SCH₂-Xn (M06-2X)



Διάγραμμα 34: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Nr-SCH₂-Xn με M06-2X, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Κατά τους υπολογισμούς TD με M06-2X για την ένωση Nr-SCH₂-Xn, οι τριπλές καταστάσεις εμφανίστηκαν να είναι πολύ πιο σταθερές από τις απλές, οπότε δεν βρέθηκε η διαφορά ενέργειας S₁ – T_x.

Όπως παρατηρείται, όταν η διασυστηματική διασταύρωση πραγματοποιείται μεταξύ $n \pi^* S_1$ και $\pi \pi T_x$, με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται η διαφορά τους, λόγω σταθεροποίησης της T_x , και της αύξησης της ενέργειας της S_1 (δεδομένου ότι δεν σταθεροποιείται μια νέα κατάσταση T_{x+y} αρκετά, ώστε να είναι η αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά μετάπτωση της S_1).

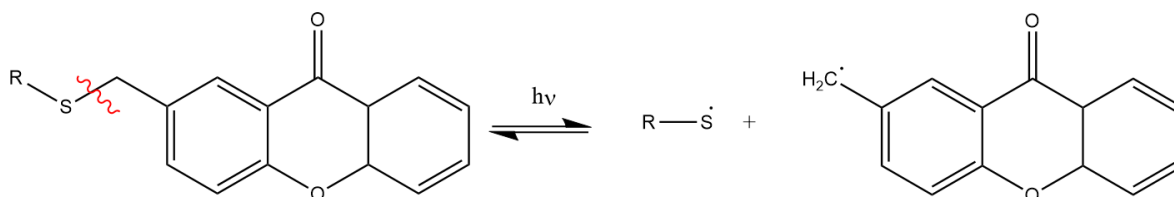
Συγκεντρωτικά:

	Κυκλοεξάνιο		Μεθανόλη		Ακετονιτρίλιο	
	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP
Bzth-SCH ₂ -Xn	2.94	2.54	5.53	2.95	5.54	2.95
Bzox-SCH ₂ -Xn	2.86	3.68	4.98	4.57	4.99	4.57
Np-SCH ₂ -Xn	-	4.63	-	3.20	-	3.15

Πίνακας 40: Διαφορές ενέργειας της S_1 κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T_1 , η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, σε διαφορετικούς διαλύτες για κάθε ένωση και μεθοδολογία.

6.7 Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Energy, BDE)

Η ενέργεια διάσπασης δεσμού (BDE) είναι η ενέργεια που απαιτείται, (ενδόθερμη διεργασία), ώστε να διασπαστεί ένας δεσμός, στην περίπτωση των υπό μελέτη μορίων ομολυτικά, και έτσι να παραχθούν δύο ρίζες. Η γενική μορφή της αντίδρασης των ενώσεων αυτών είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 81: Γενική μορφή της διάσπασης των τριών ενώσεων προς παραγωγή μίας θειικής και μίας ανθρακικής ρίζας (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Ο προσδιορισμός της ενέργειας του ευαίσθητου θειοαιθερικού δεσμού είναι υψίστης σημασίας για τη μελέτη της φωτοεκκινητής ικανότητας των ενώσεων. Συγκεκριμένα, αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού να

είναι μικρότερη της ενέργειας τριπλής των ενώσεων, με σκοπό εφόσον αυτές εποικιστούν, το μόριο να μπορεί στη συνέχεια να διασπαστεί.

Η Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού ισούται με τη διαφορά της ενθαλπίας σχηματισμού της ένωσης μείον το άθροισμα των ενθαλπιών σχηματισμού των σχηματιζόμενων ριζών.

$$\text{BDE}_{\text{A-B}} = \Delta H_{\text{A}} + \Delta H_{\text{B}} - \Delta H_{\text{A-B}}, \quad (6.5)$$

Οι τιμές ενθαλπίας υπολογίστηκαν με τις μεθοδολογίες B3LYP και M06-2X με βάση 6-31+G(d) και για $\Delta H_{\text{A-B}}$ λήφθηκε ο σταθμισμένος μέσος όρος (weighted average), δηλαδή το άθροισμα της ενθαλπίας κάθε διαμόρφωσης επί την κατανομή Boltzmann για την ίδια διαμόρφωση, διά το σύνολο της κατανομής Boltzmann (=1):

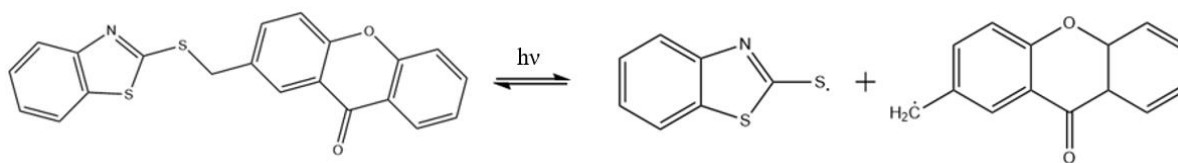
$$\text{Weighted Average:} \quad W = \frac{\sum_{n=1}^i w_i X_i}{\sum_{n=1}^i w_i}, \quad (6.6)$$

$$\text{Ενθαλπία προϊόντος:} \quad \Delta H_{\text{A-B}} = \frac{\sum_{n=1}^i B_i \Delta H_i}{\sum_{n=1}^i B_i}, \quad (6.7)$$

όπου B_i η κατανομή Boltzmann για την διαμόρφωση i και ΔH_i η ενθαλπία της διαμόρφωσης i . Καθώς η κατανομή Boltzmann δεν είναι επί της εκατό, ο παρονομαστής ισούται με την μονάδα:

$$\Delta H_{\text{A-B}} = \sum_{n=1}^i B_i \Delta H_i, \quad (6.8)$$

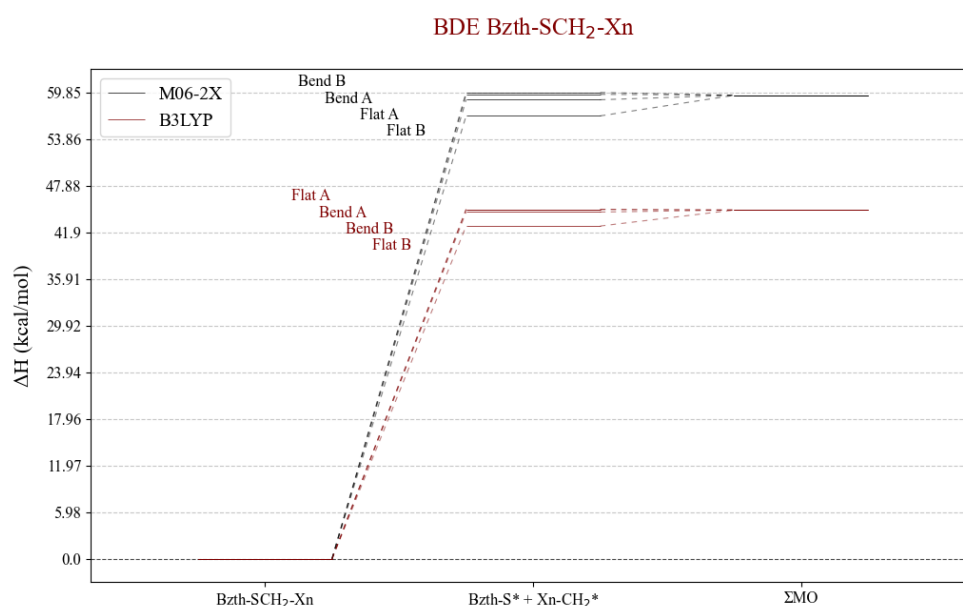
- Bzth-SCH₂-Xn: A = Bzth-S[•], B = Xn-CH₂[•]



Εικόνα 82: Αντίδραση διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn προς παραγωγή των αντίστοιχων ριζικών θραυσμάτων (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

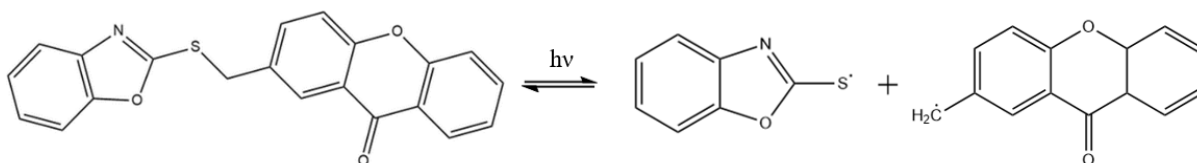
		B _i	ΔH _{A-B} (kcal/mol)	ΔH _A (kcal/mol)	ΔH _B (kcal/mol)	BDE (kcal/mol)	WA BDE (kcal/mol)
M06-2X	Flat A	0.2393	-1135112.85	-702786.79	-432267.14	58.91	59.49
	Flat B	0.0058	-1135110.77			56.84	
	Bend A	0.4945	-1135113.54			59.61	
	Bend B	0.2604	-1135113.78			59.85	
B3LYP	Flat A	0.5220	-1135416.26	-702919.96	-432451.44	44.86	44.76
	Flat B	0.0146	-1135414.11			42.71	
	Bend A	0.2891	-1135416.23			44.83	
	Bend B	0.1743	-1135415.90			44.5	

Πίνακας 41: Ενέργεια διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού, από κάθε διαμόρφωση με κάθε μεθοδολογία της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn.



Διάγραμμα 35: Ενέργεια διάσπασης από κάθε διαμόρφωση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με κάθε μεθοδολογία, και ο σταθμισμένος μέσος όρος αυτών (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

- Bzox-SCH₂-Xn: A = Bzox-S[•], B = Xn-CH₂[•]

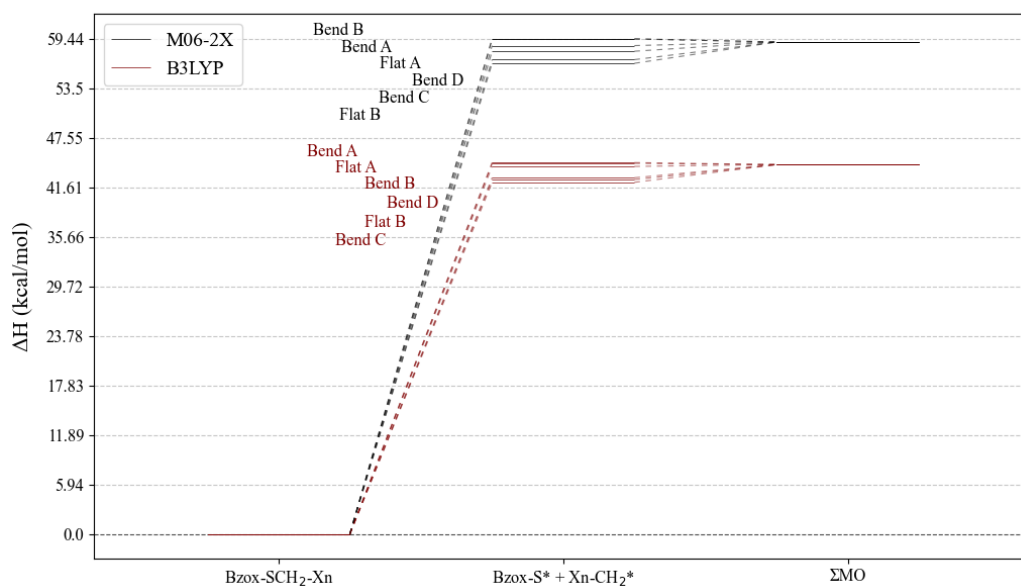


Εικόνα 83: Αντίδραση διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn προς παραγωγή των αντίστοιχων ριζικών θραυσμάτων (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

		Bi	ΔH_{A-B} (kcal/mol)	ΔH_A (kcal/mol)	ΔH_B (kcal/mol)	BDE (kcal/mol)	WA BDE (kcal/mol)
M06-2X	Flat A	0.2285	-932447.00	-500121.24	-432267.14	58.62	59.05
	Flat B	0.0159	-932444.87			56.49	
	Bend A	0.4721	-932447.79			59.41	
	Bend B	0.2100	-932447.82			59.44	
	Bend C	0.0402	-932445.31			56.93	
	Bend D	0.0334	-932446.32			57.94	
B3LYP	Flat A	0.5604	-932744.80	-500248.88	-432451.44	44.48	44.34
	Flat B	0.0340	-932742.86			42.54	
	Bend A	0.2369	-932744.90			44.58	
	Bend B	0.1477	-932744.44			44.12	
	Bend C	0.0071	-932742.53			42.21	
	Bend D	0.0139	-932743.08			42.76	

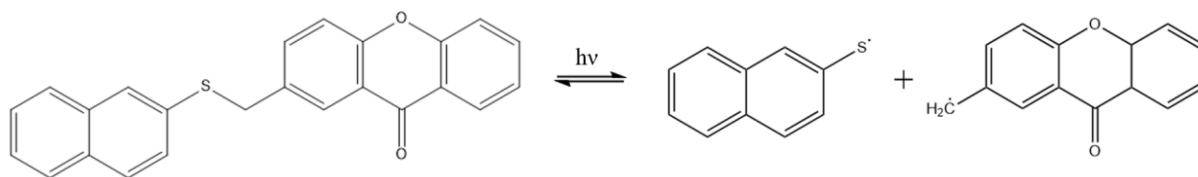
Πίνακας 42: Ενέργεια διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού, από κάθε διαμόρφωση με κάθε μεθοδολογία της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn.

BDE Bzox-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 36: Ενέργεια διάσπασης από κάθε διαμόρφωση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με κάθε μεθοδολογία, και ο σταθμισμένος μέσος όρος αυτών (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

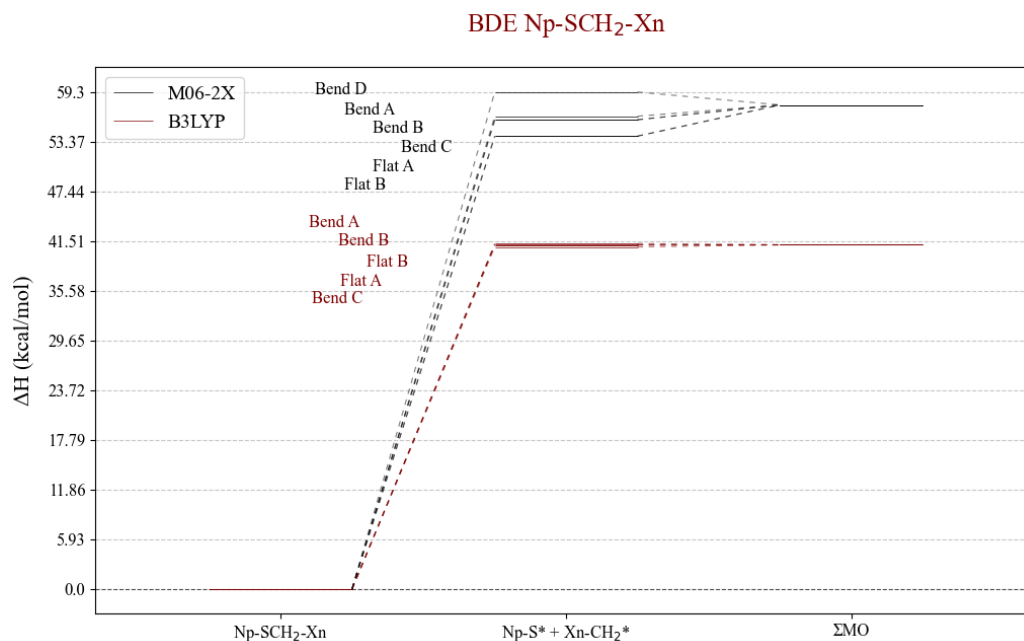
- $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$: $\text{A} = \text{Np-S}^\bullet$, $\text{B} = \text{Xn-CH}_2^\bullet$



Εικόνα 84: Αντίδραση διάσπασης της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ προς παραγωγή των αντίστοιχων ριζικών θραυσμάτων (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

		Bi	ΔH_{A-B} (kcal/mol)	ΔH_A (kcal/mol)	ΔH_B (kcal/mol)	BDE (kcal/mol)	WA BDE (kcal/mol)
M06-2X	Flat A	0.0258	-923730.13	-491408.95	-432267.14	54.04	57.76
	Flat B	0.0291	-923730.12			54.03	
	Bend A	0.2280	-923732.50			56.41	
	Bend B	0.0516	-923732.10			56.01	
	Bend C	0.1263	-923732.07			55.98	
	Bend D	0.5392	-923735.39			59.30	
B3LYP	Flat A	0.2379	-924035.17	-491542.70	-432451.44	41.03	41.06
	Flat B	0.3014	-924035.19			41.05	
	Bend A	0.1786	-924035.36			41.22	
	Bend B	0.1727	-924035.24			41.10	
	Bend C	0.1095	-924034.94			40.80	

Πίνακας 43: Ενέργεια διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού, από κάθε διαμόρφωση με κάθε μεθοδολογία της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$.



Διάγραμμα 37: Ενέργεια διάσπασης από κάθε διαμόρφωση της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ με κάθε μεθοδολογία, και ο σταθμισμένος μέσος όρος αυτών (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

	M06-2X		B3LYP	
	E _T	WA BDE	E _T	WA BDE
Bzth-SCH ₂ -X _n	70.30	59.49	64.17	44.76
Bzox-SCH ₂ -X _n	70.31	59.05	65.01	44.34
Np-SCH ₂ -X _n	63.04	57.76	64.10	41.06

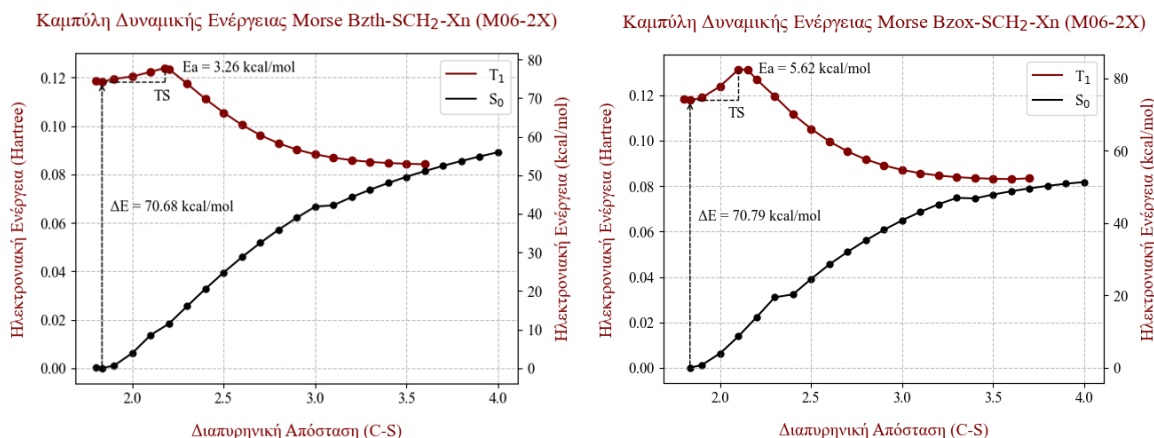
Πίνακας 44: Ενέργειες τριπλής της πιο σταθερής διαμόρφωσης (kcal/mol) σε σύγκριση με την ενέργεια διάσπασης δεσμού (kcal/mol) για κάθε ένωση με κάθε μεθοδολογία

E_T: Ενέργεια τριπλής της πιο σταθερής διαμόρφωσης

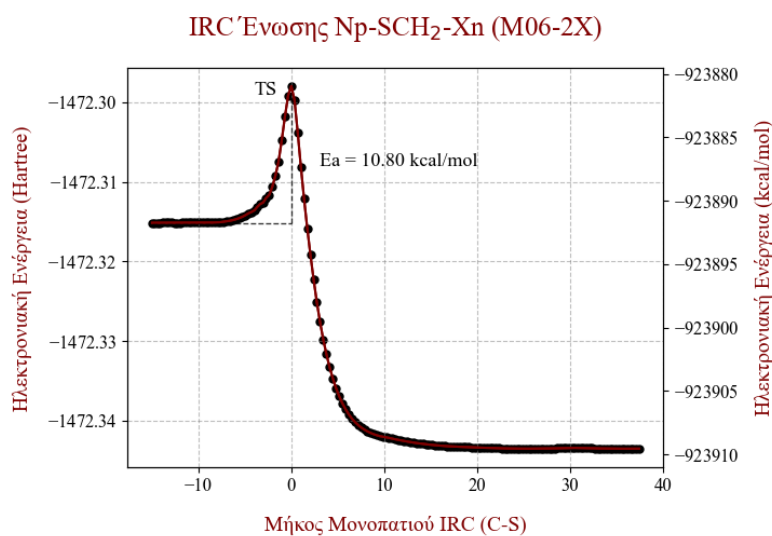
Συμπεραίνεται, ότι σε κάθε περίπτωση η ενέργεια τριπλής είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης δεσμού. Συνεπώς, καθώς η σύγκριση ήταν από την τριπλή με τη χαμηλότερη ενέργεια, η διάσπαση καθίσταται δυνατή και από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις για κάθε ένωση.

6.8 Θεωρητική Μελέτη Διάσπασης Του Θειοαιθερικού Δεσμού

Με σκοπό τη μελέτη της φωτοδιάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των φωτοεκκινητών που εξετάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με τη μεθοδολογία M06-2X και τη βάση 6-31+G(d), στις σταθερότερες διαμορφώσεις της βασικής και αντίστοιχα στις σταθερότερες τριπλές καταστάσεις. Βάσει αυτών των υπολογισμών, προσδιορίστηκε η δυναμική ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση του μήκους του θειοαιθερικού δεσμού, δημιουργώντας την καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse. Η διάσπαση του δεσμού θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί όταν η απόσταση μεταξύ των ατόμων που τον σχηματίζουν ξεπερνά τα 4 Å, γι' αυτό και υπολογίστηκε η δυναμική ενέργεια σε αυτές τις αποστάσεις. Επομένως, όταν μια διεγερμένη κατάσταση εοικείζεται, η διάσπαση του δεσμού είναι ευκολότερη σε σύγκριση με τη θερμική διάσπαση, όπως γίνεται κατανοητή και από τα διαγράμματα Morse. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ενεργειακά διαγράμματα της διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των ενώσεων που προέκυψαν από τους αντίστοιχους υπολογισμούς.



Διάγραμμα 38: Καμπύλη Morse των πιο σταθερών διαμορφώσεων S_0 και T_1 , για την ένωση Bzth-SCH₂-Xn (Αριστερά) και Bzox-SCH₂-Xn (Δεξιά) με M06-2X (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα 39: Διάγραμμα IRC της μεταβατικής κατάστασης της T_1 (Διαμόρφωση D) της ένωσης Np-SCH₂-Xn με M06-2X (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

	Bzth-SCH ₂ -Xn	Bzox-SCH ₂ -Xn	Np-SCH ₂ -Xn
E_a (kcal/mol)	3.26	5.62	10.80
E_T (kcal/mol)	70.68	70.79	65.01

Πίνακας 45: Ενέργεια τριπλής που προκύπτει από τη διαφορά των πιο σταθερών διαμορφώσεων τριπλής-απλής και ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης από την πιο σταθερή τριπλή με M06-2X.

Η ενέργεια διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn από την τριπλή κατάσταση, φαίνεται να είναι αρκετά μικρή σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ενώσεις. Επίσης, η ενέργεια τριπλής σε κάθε διαμόρφωση είναι παρόμοια, καθώς κάθε διαμόρφωση είχε ίδιου βαθμού n, π* μετάπτωση στην ξανθόνη, οπότε πιθανά να μην έχει μεγάλη διαφορά από διαμόρφωση σε διαμόρφωση.

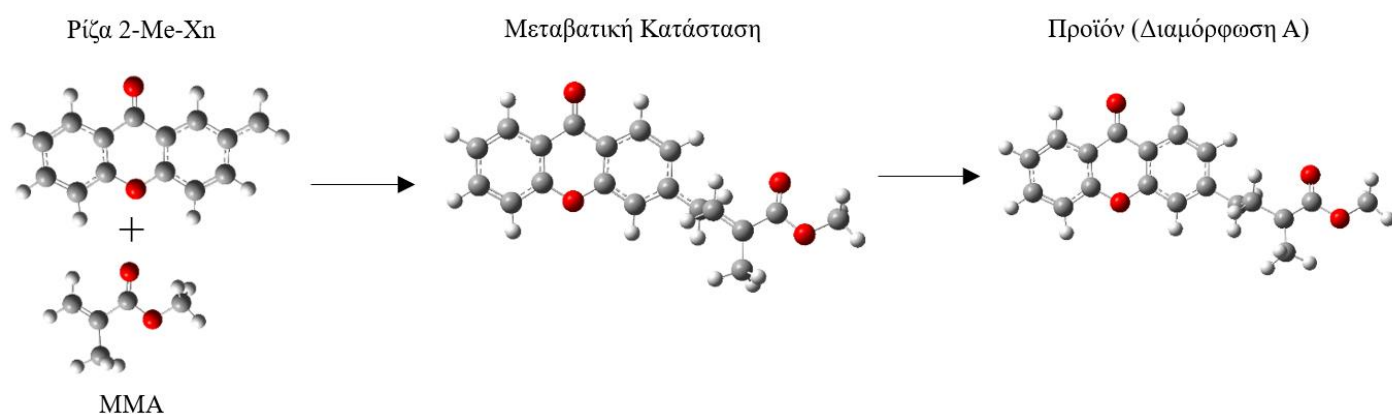
Αναφορικά με την ένωση $Bzox-SCH_2-Xn$, η ενέργεια ενεργοποίησης από την Bend B της διάσπασης εμφανίζεται αρκετά μεγαλύτερη. Όμως, οι υπόλοιπες διαμορφώσεις τριπλής εμφανίζουν περίπου 5 kcal/mol περισσότερη ενέργεια, γεγονός που τις καθιστά πιο ασταθείς και πιθανά διαθέτουν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστοιχης διάσπασης. Επίσης, η διαμόρφωση Bend B αποτελεί μόνο το 21% της βασικής κατάστασης. Έτσι, με την διέγερση της ένωσης, δεδομένου ότι αναμένεται η ISC να είναι πολύ γρήγορη, υπάρχει η πιθανότητα να διασπαστεί ο θειοαιθερικός δεσμός, πριν ακόμη προλάβει να μεταβεί στην πολύ σταθερή Bend B διαμόρφωση τριπλής (Κατανομή τριπλής Bend B 99.78%).

Όσον αφορά την ένωση $Np-SCH_2-Xn$, όπως ήταν αναμενόμενο από τις μελέτες ενέργειας τριπλής κατάστασης, η ενέργεια διάσπασης δεσμού φαίνεται να είναι πολύ υψηλή, καθώς η τριπλή κατάσταση T_1 είναι πολύ σταθερή. Και στη συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις ενέργειες τριπλής, όμως οι διαμορφώσεις που έχουν ως χρωμοφόρο το ναφθαλένιο (Bend C και Bend D) και συνεπώς περίπου ~10 kcal/mol λιγότερη ενέργεια, αποτελούν το 66.55% της απλής διαμόρφωσης και το ~100% της τριπλής. Ως εκ τούτου, η $Np-SCH_2-Xn$ ενδέχεται να διασπάται αρκετά πιο αργά από τις προηγούμενες ενώσεις, βάσει αυτών των σημαντικών ενεργειακών διαφορών, από τις εποικισμένες τριπλές καταστάσεις που προκύπτουν από σταθερές απλές. Επιπλέον, η ενέργεια τριπλής της ένωσης αυτής, την καθιστά πιο ευαίσθητη στην απόσβεση από το οξυγόνο, καθώς έχει ενέργεια πιο κοντινή σε αυτή της διεγερμένης κατάστασης του οξυγόνου (Ενέργεια $^1\Delta_g O_2 = 22.4$ kcal/mol και $^1\Delta_g O_2 = 37.5$ kcal/mol, όπου το δεύτερο μετατρέπεται ταχέως στο πρώτο) (Rajendran, 2016).

6.9 Θεωρητική Μελέτη Προσθήκης Ριζών στο Μονομερές MMA

Το τελευταίο υποκεφάλαιο των θεωρητικών υπολογισμών, αφορά και το τελευταίο βήμα στο μηχανισμό εκκίνησης πολυμερισμού ενός μορίου φωτοεκκινητή σε μια επιτυχημένη διεργασία φωτοπολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη που ακολουθεί σχετίζεται με τις ενέργειες προσβολής του διπλού δεσμού ενός μορίου μονομερούς MMA, από τα ριζικά θραύσματα, τα οποία σχηματίζονται μετά τη διάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού.

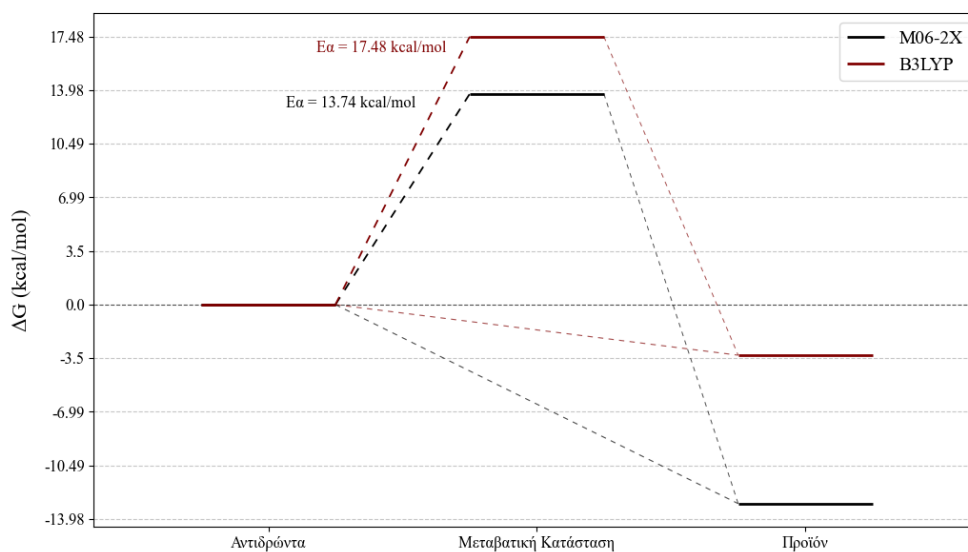
2-Μέθυλο-Ξανθόνη



Εικόνα 85: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-CH₂-Xn προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας MMA με διαμόρφωση A (εξαγωγή από Gaussian 09W).

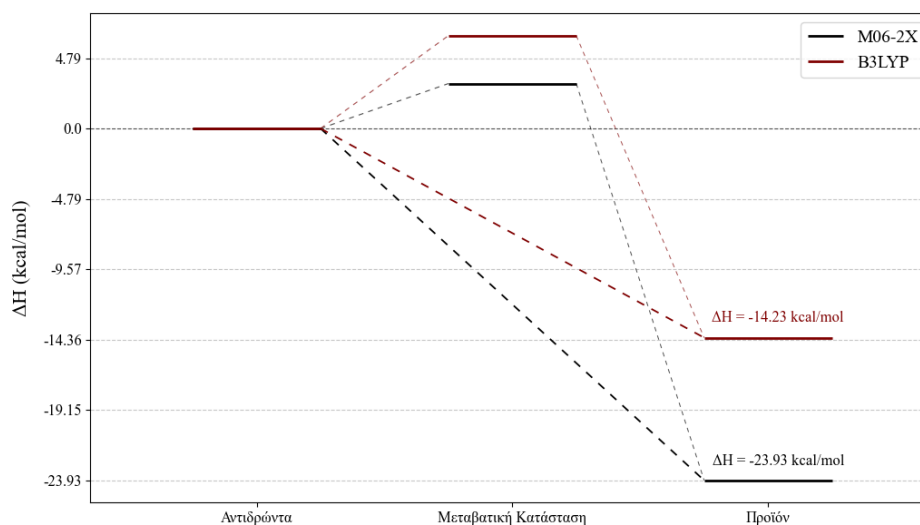
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις μεταβατικές καταστάσεις δεν υπάρχει ακόμα δεσμός μεταξύ της ρίζας και του μονομερούς.

ΔG Προσβολής 2-Me-Xn (A) σε MMA



Διάγραμμα 40: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-Me-Xn προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

ΔH Προσβολής 2-Me-Xn (A) σε MMA



Διάγραμμα 41: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-Me-Xn προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα (Διάγραμμα Π10 – Διάγραμμα Π23) και οι πορείες της αντίδρασης για τις υπόλοιπες ρίζες (Εικόνα Π7 – Εικόνα Π13) παρατίθενται στο παράρτημα.

M06-2X		$\Delta(\Delta G)$ (kcal/mol)	Κατανομή Boltzmann (%)	Ενέργεια Μεταβατικής Κατάστασης		Ενθαλπία της αντίδρασης	
Ρίζες	Διαμόρφωση Προϊόντος			$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Sigma MO E_a$ (kcal/mol)	ΔH_r (kcal/mol)	$\Sigma MO \Delta H_r$ (kcal/mol)
2-S-Bzth	A	0	82.69	9.29	9.55	-14.15	-13.46
	B	0.9264	17.31	10.79		-10.14	
2-S-Bzox	A	0.0024	49.90	9.91	10.01	-13.84	-12.94
	B	0	50.10	10.12		-12.03	
2-S-Np	A	0	53.14	11.65	11.19	-9.7	-9.93
	B	0.0747	46.85	10.79		-10.14	
2-CH ₂ -Xn	A	0.0640	47.30	13.74	14.08	-23.93	-23.93
	B	0	52.70	14.45		-23.93	
B3LYP							
2-S-Bzth	A	0	99.49	13.77	13.77	-4.51	-4.49
	B	3.1231	0.51	14.56		-1.39	
2-S-Bzox	A	2.1404	2.63	14.19	14.29	-2.29	-4.11
	B	0	97.37	14.29		-4.16	
2-S-Np	A	0.3759	34.65	15.85	15.86	-0.56	-0.88
	B	0	65.35	15.86		-1.05	
2-CH ₂ -Xn	A	0.9808	16.04	17.48	17.72	-14.23	-14.95
	B	0	83.96	17.76		-15.09	

Πίνακας 46: Συγκεντρωτικός πίνακας ενεργειών κατά την πορεία της αντίδρασης προσβολής της ρίζας μερκαπτάνης στο MMA, με M06-2X και B3LYP, κάθε διαμόρφωσης.

M06-2X		Γεωμετρία στην Μεταβατική Κατάσταση		Απόσταση δ.δ. MMA	Γεωμετρία Τελικής Ρίζας	
Ρίζες	Διαμόρφωση Προϊόντος	Απόσταση R(S $\cdots$ C)=C (Å)*	Απόσταση RS-(C=C) (Å)*	Απόσταση C=C (Å)	Απόσταση R(S-C)=C (Å)*	Απόσταση RS-(C=C) (Å)*
2-S-Bzth	A	2.4921	1.3619	1.3348	1.8508	1.4820
	B	2.4958	1.3608		1.8517	1.4836
2-S-Bzox	A	2.4497	1.3645		1.8505	1.4831
	B	2.4536	1.3655		1.8561	1.4810
2-S-Np	A	2.4032	1.3699		1.8578	1.4788
	B	2.4188	1.3685		1.8576	1.4790
2-CH ₂ -Xn	A	2.2540	1.3635		1.5493	1.4928
	B	2.2651	1.3630		1.5496	1.4928

B3LYP						
2-S-Bzth	A	2.4464	1.3776	1.3410	1.8810	1.4827
	B	2.3888	1.3836		1.8592	1.4916
2-S-Bzox	A	2.4022	1.3825		1.8842	1.4829
	B	2.4205	1.3804		1.8812	1.4835
2-S-Np	A	2.3806	1.3843		1.8885	1.4803
	B	2.3711	1.3851		1.8872	1.4806
2-CH ₂ -Xn	A	2.2634	1.3751		1.5610	1.4979
	B	2.2768	1.3743		1.5606	1.4978

Πίνακας 47: Συγκεντρωτικός πίνακας αποστάσεων κατά την πορεία της αντίδρασης προσβολής της ρίζας μερκαπτάνης στο MMA, με M06-2X και B3LYP, κάθε διαμόρφωσης.

* Στην περίπτωση της 2-μεθυλο-ξανθόνης, η ρίζα που προσβάλει το MMA είναι άνθρακα αντί για θείο, $R(\text{C}\cdots\text{C})=\text{C}$, $R(\text{C}-\text{C})=\text{C}$ και $\text{RC}-(\text{C}=\text{C})$ αντίστοιχα.

Για τα παραπάνω αποτελέσματα σχετικά με τις ρίζες 2-S-Bzth, 2-S-Bzox και 2-S-Np αξιοποιήθηκαν δεδομένα από τους υπολογισμούς του Α. Πετρόπουλου (Πετρόπουλος, 2022) και του Α. Γιαμβρά (Γιαμβράς, 2022).

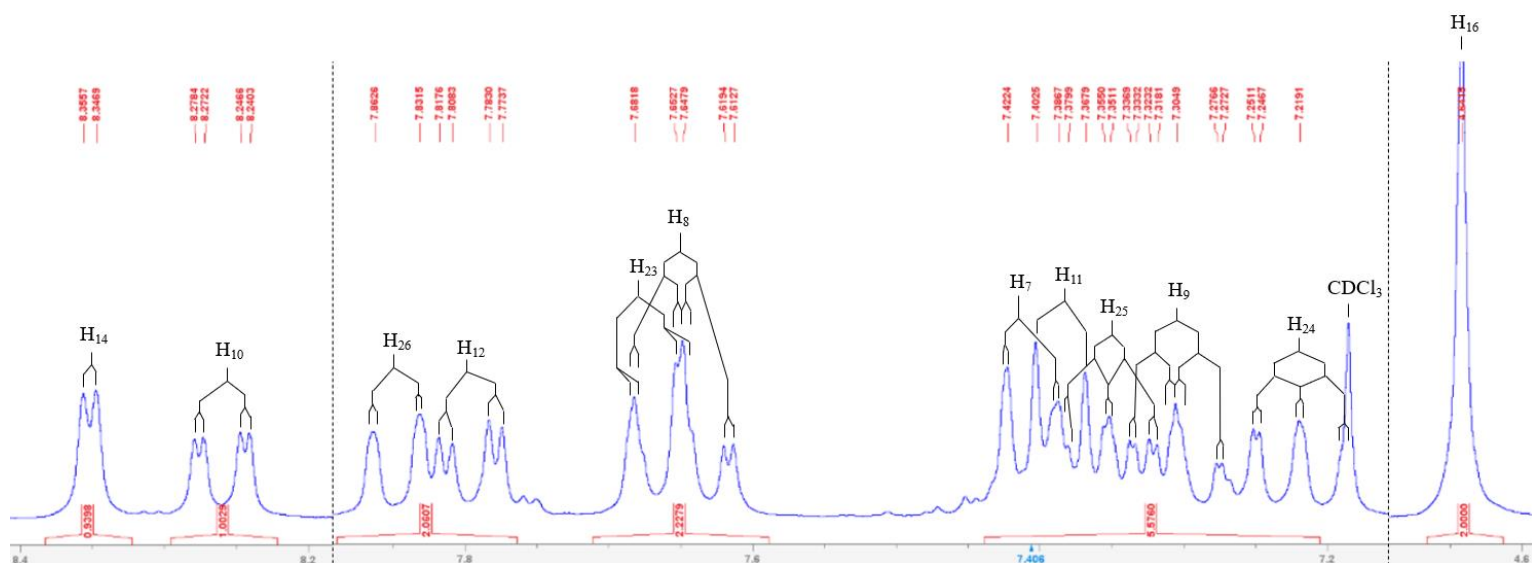
Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ότι η θεικές ρίζες είναι πιο δραστικές στην συγκεκριμένη αντίδραση προσβολής από την ανθρακική ρίζα της 2-Μεθυλοξανθόνης. Συγκεκριμένα, η σειρά δραστικότητας των ριζών ως προς την προσβολή τους στο μονομερές MMA είναι $2\text{-S-Bzth} > 2\text{-S-Bzox} > 2\text{-S-Np} > 2\text{-CH}_2\text{-Xn}$ με ενέργειες ενεργοποίησης $9.55 < 10.01 < 11.19 < 14.08$ με M06-2X και $13.77 < 14.29 < 15.86 < 17.72$ kcal/mol με B3LYP για κάθε ένωση αντίστοιχα. Κάθε διαφορά 1 kcal/mol, συνεπάγεται με 10 φορές διαφορά στην ταχύτητα της αντίδρασης, συνεπώς για κάθε φωτοεκκινητή αναμένεται η θεική ρίζα να είναι αυτή που εκκινεί τον πολυμερισμό.

7.0 Χαρακτηρισμός Ενώσεων

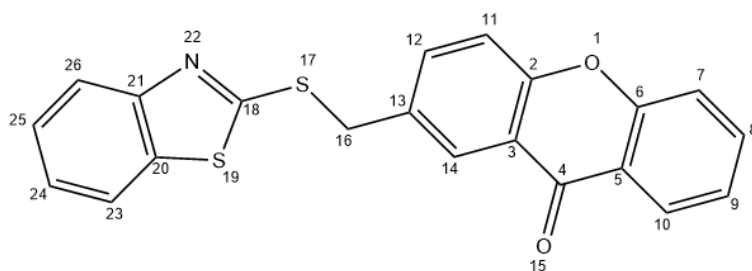
7.1 Φάσματα ^1H -NMR

Τα φάσματα NMR για κάθε ένωση λήφθηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο.

- Bzth-SCH₂-Xn



Εικόνα 86: Πρωτονιακό φάσμα NMR της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 87: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

- H₇: 1H, 7.40 ppm, doublet-doublet, $^1J = 8.8$ Hz (H₈), $^2J = 0.9$ Hz (H₉)
H₈: 1H, 7.65 ppm, triplet-doublet, $^1J = 8.7$ Hz, (H₇, H₉), $^2J = 1.7$ Hz (H₁₀)
H₉: 1H, 7.30 ppm, triplet-doublet, $^1J = 7.9$ Hz (H₈, H₁₀), $^2J = 1.0$ Hz (H₇)
H₁₀: 1H, 8.26 ppm, doublet-doublet, $^1J = 8.0$ Hz (H₉), $^2J = 1.6$ Hz (H₈)
H₁₁: 1H, 7.39 ppm, $^1J = 8.6$ doublet (H₁₂)
H₁₂: 1H, 7.80 ppm, doublet-doublet, $^1J = 8.6$ Hz (H₁₁), $^2J = 2.3$ (H₁₄)

H₁₄: 1H, 8.35 ppm, doublet, ²J = 2.2 Hz (H₁₂)

H₁₆: 2H, 4.64 ppm, singlet

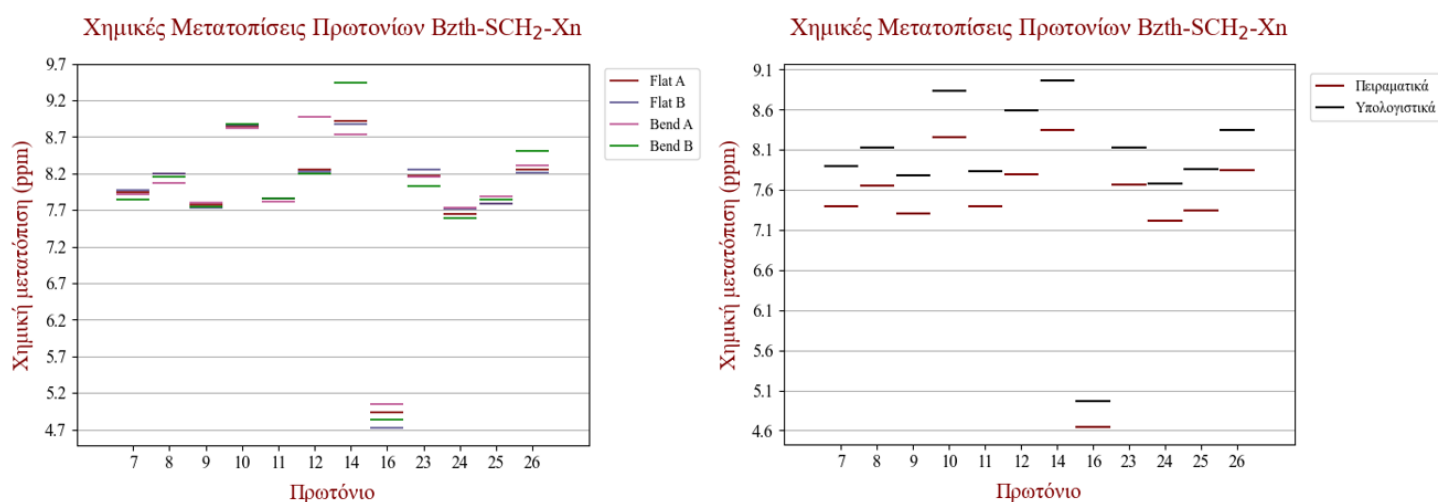
H₂₃: 1H, 7.67 ppm, doublet-doublet, ¹J = 7.3 Hz (H₂₄), ²J ≈ 0.6 (H₂₅)

H₂₄: 1H, 7.22 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.5 Hz (H₂₃, H₂₅), ²J = 1.1 Hz (H₂₆)

H₂₅: 1H, 7.35 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.7 Hz (H₂₄, H₂₆), ²J = 1.32 Hz (H₂₃)

H₂₆: 1H, 7.84 ppm, doublet-doublet, ¹J = 7.7 Hz (H₂₅), ²J ≈ 0.5 Hz (H₂₄)

Στα ακόλουθα διαγράμματα φαίνονται τα θεωρητικά φάσματα NMR της ένωσης με υπολογισμούς B3LYP, με σύνολο βάσης 6-311G(2d,p) και μοντέλο διαλύτη IEFPCM (στη συγκεκριμένη περίπτωση διαλύτη χλωροφόρμιο), και η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν στις γεωμετρικές που εξήχθησαν επίσης από B3LYP, με την αντίστοιχη κατανομή Boltzmann που προέκυψε.



Διάγραμμα 42: Αριστερά παρουσιάζεται η χημική μετατόπιση των πρωτονίων για κάθε διαμόρφωση και δεξιά γίνεται η σύγκριση του σταθμισμένου μέσου όρου αυτών με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για την ένωση Bzth-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

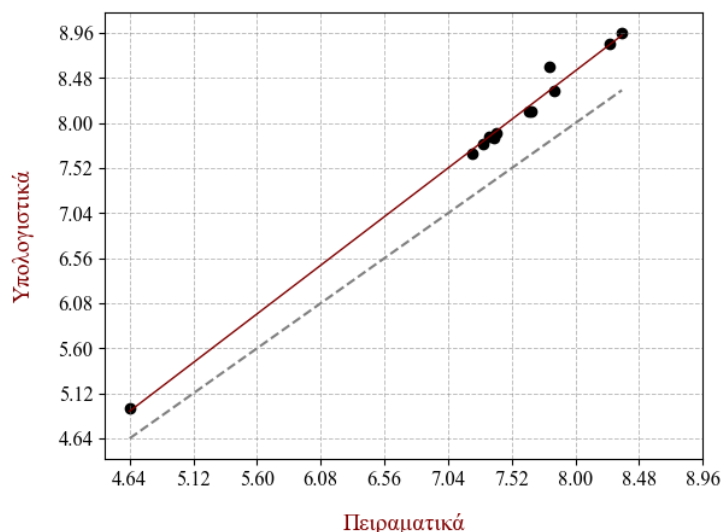
Στο αριστερό διάγραμμα, παρουσιάζεται η χημική μετατόπιση κάθε πρωτονίου κάθε διαμόρφωσης της ένωσης, ενώ στο δεξί διάγραμμα οι υπολογιστικές χημικές μετατοπίσεις για κάθε πρωτόνιο *i*, εξάγονται από το άθροισμα της κατανομής Boltzmann της διαμόρφωσης επί την χημική μετατόπιση του πρωτονίου κάθε διαμόρφωσης *j*:

$$\delta_i = \sum_{n=1}^j B_j \cdot \delta_j, \quad (7.1)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη διαμόρφωση Bend A, το πρωτόνιο 12 βρίσκεται πολύ κοντά στο ηλεκτραρνητικό άτομο αζώτου (2.62 Å) και παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη αποπροστασία από τις υπόλοιπες δομές. Το ίδιο παρατηρείται στη διαμόρφωση Bend B, όπου το άζωτο πλησιάζει το πρωτόνιο 14 (2.87 Å), καθιστώντας το και αυτό σημαντικά αποπροστατευμένο.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των υπολογιστικών και πειραματικών χημικών μετατοπίσεων. Η γκρι διακεκομμένη ευθεία αναφέρεται στην τέλεια ταύτιση των υπολογιστικών και πειραματικών, ενώ η κόκκινη είναι εκείνη που διέρχεται με το μικρότερο σφάλμα από τα σημεία και δείχνει τη συμφωνία στη σειρά των περισσότερων πρωτονίων.

Σύγκριση Χημικών Μετατοπίσεων Bzth-SCH₂-Χη



Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
7	7.4	7.9
8	7.65	8.12
9	7.3	7.78
10	8.26	8.84
11	7.39	7.84
12	7.8	8.6
14	8.35	8.96
16	4.64	4.96
23	7.67	8.12
24	7.22	7.67
25	7.35	7.85
26	7.84	8.34

Διάγραμμα 43: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης Bzth-SCH₂-Χη (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Παρατηρείται ότι, σε δυο περιπτώσεις τα υπολογιστικά με τα πειραματικά δεδομένα δε συμπίπτουν. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια 11 και 25 έχουν αντίστροφη σειρά χημικών μετατοπίσεων, όπως και τα πρωτόνια 26 και 12 (και στα δυο ζεύγη πρωτονίων, οι χημικές μετατοπίσεις είναι διαδοχικές τόσο υπολογιστικά όσο και πειραματικά). Στη δεύτερη περίπτωση, για αυτή τη μεταβολή στη σειρά ευθύνεται το πρωτόνιο 12, το οποίο στη διαμόρφωση Bend A (28.91% στην αέρια φάση με B3LYP) είναι πολύ έντονα αποπροστατευμένο σε σχέση με τις υπόλοιπες διαμορφώσεις, όπως φαίνεται στο *διάγραμμα 42*. Αυτή η απόκλιση της θεωρητικής χημικής μετατόπισης του

πρωτονίου 12 με την αντίστοιχη πειραματική τιμή, πιθανώς να οφείλεται στη διαφορετική κατανομή Boltzmann της αέριας φάσης σε σχέση με την αντίστοιχη κατανομή σε διαλύτη χλωροφόρμιο.

Έτσι, με σκοπό την καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών φασμάτων, υπολογίστηκε η θεωρητική κατανομή των διαμορφώσεων σε διαλύτη χλωροφόρμιο, ελαχιστοποιώντας την εξίσωση σφάλματος:

$$L = \sum_{i=1}^n (\delta_{i,\pi\epsilon\iota\rho} - \delta_{i,\theta\epsilon\omega\rho})^2, \quad (7.2)$$

όπου $\delta_{i,\pi\epsilon\iota\rho}$, οι πειραματικές τιμές χημικής μετατόπισης κάθε πρωτονίου i και $\delta_{i,\theta\epsilon\omega\rho}$, οι θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση:

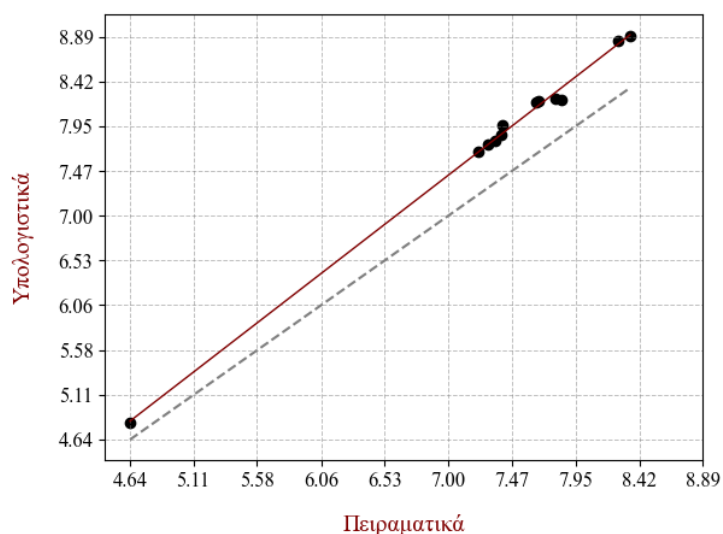
$$\delta_{i,\theta\epsilon\omega\rho} = \sum_{j=1}^n B_{j,\text{CDCl}_3} \cdot \delta_{j,i}, \quad (7.3)$$

όπου B_{j,CDCl_3} η θεωρητική κατανομή Boltzmann για τη διαμόρφωση j σε διαλύτη χλωροφόρμιο και $\delta_{j,i}$, η χημική μετατόπιση για το πρωτόνιο i και για τη διαμόρφωση j , η οποία έχει υπολογιστεί με B3LYP και βάση 6-311G(2d,p) σε διαλύτη χλωροφόρμιο. Έτσι, για την ένωση Bz-SCH₂-Xn, βρίσκεται η κατανομή Boltzmann, η οποία παράγει τις χημικές μετατοπίσεις $\delta_{\theta\epsilon\omega\rho}$ με τη μικρότερη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές:

$$\delta_{\theta\epsilon\omega\rho} = B_{\text{Flat A}} \cdot \delta_{\text{Flat A}} + B_{\text{Flat B}} \cdot \delta_{\text{Flat B}} + B_{\text{Bend A}} \cdot \delta_{\text{Bend A}} + B_{\text{Bend B}} \cdot \delta_{\text{Bend B}}, \quad (7.4)$$

Συνεπώς, η νέα κατανομή Boltzmann που προκύπτει για τις διαμορφώσεις Flat A – Flat B – Bend A – Bend B είναι $B_{\text{CDCl}_3} = 0.4669 - 0.5331 - 0 - 2.22e^{-16}$ ($B_{\text{αέρια φάση}} = 0.522 - 0.0146 - 0.2891 - 0.1743$). Με βάση αυτήν την κατανομή προκύπτει η ακόλουθη σύγκριση:

Σύγκριση Χημικών Μετατοπίσεων Bzth-SCH₂-Χη



Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
7	7.4	7.96
8	7.65	8.2
9	7.3	7.75
10	8.26	8.85
11	7.39	7.86
12	7.8	8.23
14	8.35	8.89
16	4.64	4.82
23	7.67	8.21
24	7.22	7.68
25	7.35	7.79
26	7.84	8.23

Διάγραμμα 44: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης Bzth-SCH₂-Χη, βάση της νέας κατανομής (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ωστόσο, με την προηγούμενη προσέγγιση, ευνοούνται οι διαμορφώσεις που έχουν τη μικρότερη αποπροστασία, καθώς οι υπολογισμοί φαίνεται να υπερεκτιμούν συστηματικά όλες τις χημικές μετατοπίσεις, όπως φαίνεται στο παραπάνω παράδειγμα και έτσι μεγιστοποιείται το ποσοστό της διαμόρφωσης με τη μικρότερη μέση αποπροστασία, συγκεκριμένα:

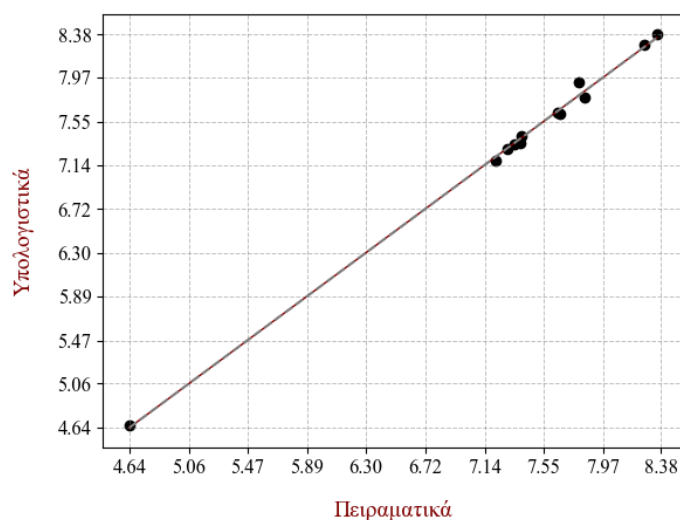
Διαμόρφωση	Flat A	Flat B	Bend A	Bend B
Ποσοστό Κατανομής	0.4669	0.5331	0	$2.22e^{-16}$
Μέση χημική μετατόπιση	7.881	7.867	7.938	7.908
Διαφορά μέσης χημικής μετατόπισης από τα πειραματικά	0.475	0.461	0.532	0.502

Πίνακας 48: Σύγκριση ποσοστό κατανομής με τη διαφορά μέσης χημικής μετατόπισης από τα πειραματικά δεδομένα, αναφορικά με την ένωση Bzth-SCH₂-Χη.

Είναι λοιπόν προφανές, ότι η προηγούμενη προσέγγιση δεν περιγράφει ακριβώς το συγκεκριμένο πρόβλημα. Συνεπώς, για να απαλειφτεί το σφάλμα υπερεκτίμησης των χημικών μετατοπίσεων και η βελτιστοποίηση να αφορά πλέον το σφάλμα που προκύπτει από τις διαφορές μεταξύ των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων, κατά

την εύρεση της κατανομής έγινε μια μετατροπή στις προηγούμενες τιμές $\delta_{\theta\omega\rho}$. Συγκεκριμένα, κάθε σημείο στο προηγούμενο διάγραμμα μετακινήθηκε στον άξονα y'y, κατά τη διαφορά της κόκκινης από τη γκρι διακεκομμένη ευθεία, ώστε να βρεθεί κατά το δυνατό πλησιέστερα στη γκρι ευθεία. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας από κάθε σημείο τη συντεταγμένη y της κόκκινης ευθείας, και στη συνέχεια προσθέτοντας την πειραματική τιμή για αυτό το πρωτόνιο. Έτσι, για το συγκεκριμένο παράδειγμα τα σημεία μετατοπίζονται ως εξής:

Μετατοπιση Χημικών Μετατοπίσεων Bzth-SCH₂-Xn



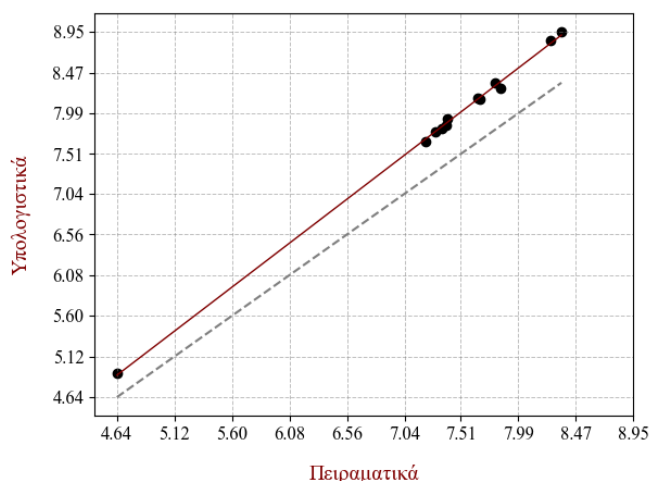
Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
7	7.4	7.42
8	7.65	7.64
9	7.3	7.29
10	8.26	8.28
11	7.39	7.35
12	7.8	7.92
14	8.35	8.38
16	4.64	4.66
23	7.67	7.62
24	7.22	7.18
25	7.35	7.34
26	7.84	7.78

Διάγραμμα 45: Μεταφορά των θεωρητικών τιμών χημικών μετατοπίσεων προς τις πειραματικές τιμές της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Να σημειωθεί ότι τα σημεία μετατοπίζονται μόνο κατά την εύρεση της κατανομής Boltzmann.

Πλέον, η κατανομή που προκύπτει για τις διαμορφώσεις Flat A – Flat B – Bend A – Bend B είναι η εξής: 0.6044 – 0.1076 – 0.1538 – 0.1342. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι και η διαμόρφωση που βρέθηκε να έχει η ένωση σε μορφή κρυστάλλου κατά τις κρυσταλλογραφικές μελέτες, ήταν η Flat A.

Σύγκριση Χημικών Μετατοπίσεων Bzth-SCH₂-Xn

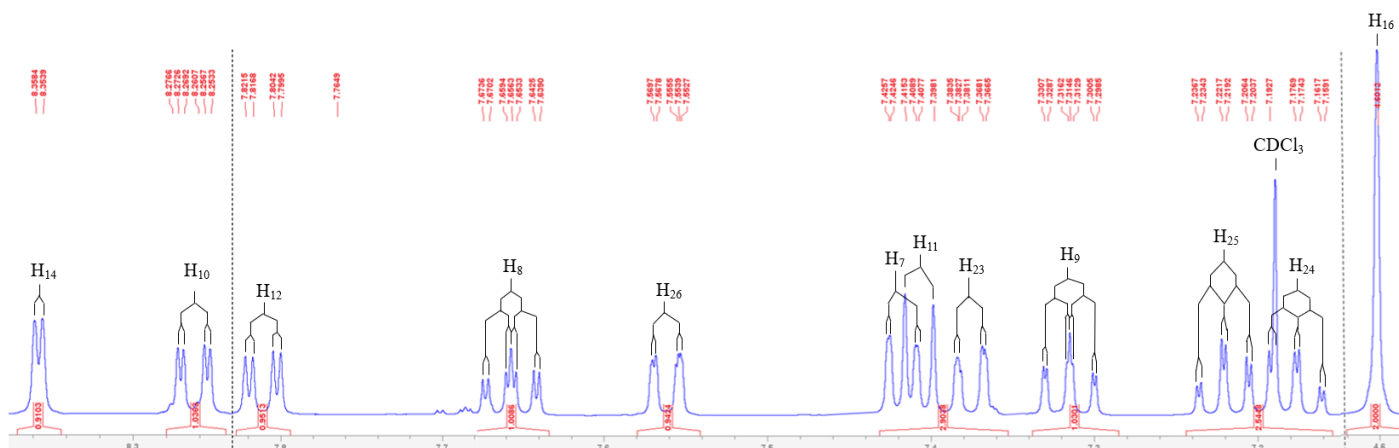


Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
7	7.4	7.92
8	7.65	8.17
9	7.3	7.77
10	8.26	8.85
11	7.39	7.85
12	7.8	8.35
14	8.35	8.95
16	4.64	4.92
23	7.67	8.16
24	7.22	7.66
25	7.35	7.81
26	7.84	8.29

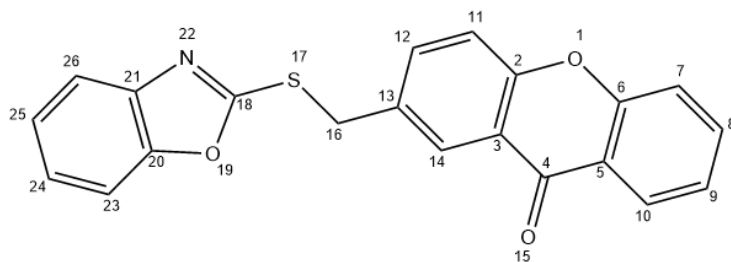
Διάγραμμα 46: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, βάση της νέας κατανομής (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Από τη σειρά φαίνεται να αποκλίνουν πάλι δύο ζευγάρια πρωτονίων, όμως με πολύ μικρή διαφορά υπολογιστικά (0.06 ppm και 0.01 ppm ώστε να συμφωνήσουν με την πειραματική σειρά). Αυτή η προσέγγιση επιδιώκει να διορθώσει τις διαφορές μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών μετατοπίσεων (αφαιρώντας το συστηματικό σφάλμα υπερεκτίμησης), και συνεπώς και τις διαφορές των θεωρητικών χημικών μετατοπίσεων μεταξύ των πρωτονίων. Σαν αποτέλεσμα, η κατανομή Boltzmann που παράγεται, παρουσιάζει σε κάθε περίπτωση μικρότερο σφάλμα από τα πειραματικά δεδομένα.

• Bzox-SCH₂-Xn



Εικόνα 88: Πρωτονιακό φάσμα NMR της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 89: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

H₇: 1H, 7.42 ppm, , doublet-doublet, ¹J = 8.6 Hz (H₈), ²J = 0.7 Hz (H₉)

H₈: 1H, 7.66 ppm, triplet-doublet, ¹J = 8.6 Hz (H₇, H₉), ²J = 1.7 Hz (H₁₀)

H₉: 1H, 7.31 ppm, triplet-doublet, ¹J = 8.0 Hz (H₈, H₁₀), ²J = 1.0 Hz (H₇)

H₁₀: 1H, 8.26 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.0 Hz (H₉), ²J = 1.7 Hz (H₈)

H₁₁: 1H, 7.41 ppm, doublet, ¹J = 8.7 Hz (H₁₂)

H₁₂: 1H, 7.81 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.7 Hz (H₁₁), ²J = 2.4 Hz (H₁₄)

H₁₄: 1H, 8.36 ppm, doublet, ²J = 2.3 Hz (H₁₂)

H₁₆: 2H, 4.60 ppm, singlet

H₂₃: 1H, 7.38 ppm, doublet-doublet, ¹J = 7.8 Hz (H₂₄), ²J = 0.8 Hz (H₂₅)

H₂₄: 1H, 7.18 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.7 Hz (H₂₅, H₂₃), ²J = 1.3 Hz (H₂₆)

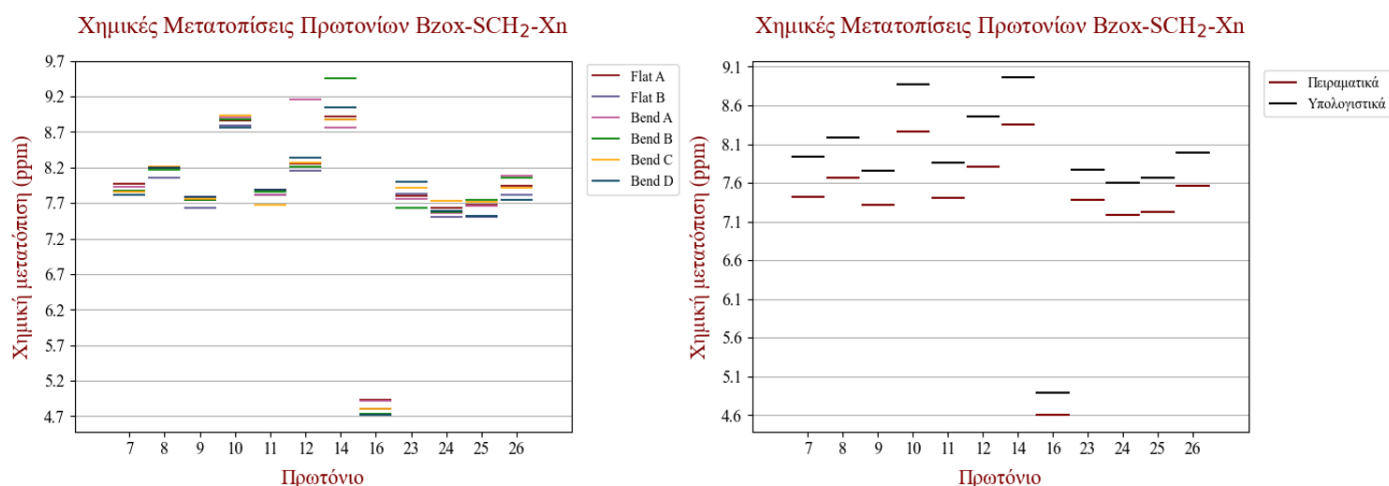
H₂₅: 1H, 7.22 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.7Hz (H₂₆, H₂₅), ²J = 1.3 Hz (H₂₃)

H₂₆: 1H, 7.56 ppm, doublet-doublet, ¹J = 7.7 Hz (H₂₅), ²J = 0.9 Hz (H₂₄)

Γενικά, η σταθερά σύζευξης J ενός ζεύγους πυρήνων προκύπτει από την αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπόλων των πυρήνων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να έχουν δύο μορφές. Η πρώτη είναι η άμεση (ή μέσω χώρου) αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο διπόλων, η οποία σε φάσματα στερεάς κατάστασης είναι αρκετά μεγάλη και έχει σημαντική επίδραση. Ωστόσο, λόγω της ταχείας τυχαίας περιδίνησης (tumbling) των μορίων στο διάλυμα, η άμεση αλληλεπίδραση συνήθως μηδενίζεται (αλληλοαναιρείται) και δεν παρατηρείται στα φάσματα του διαλύματος. Αυτό που παραμένει στο διάλυμα είναι οι μικρότερου μεγέθους αλληλεπιδράσεις σύζευξης, οι λεγόμενες βαθμωτές συζεύξεις (scalar couplings), οι οποίες μεταδίδονται μέσω των δεσμικών ηλεκτρονίων. Επειδή αυτές εξαρτώνται από τους προσανατολισμούς των δεσμών στο εσωτερικό του μορίου, δεν μηδενίζονται αθροιστικά με την ταλάντωση

των μορίων. Οι σταθερές σύζευξης είναι ανεξάρτητες από τα μαγνητικά πεδία, καθώς αφορούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυρηνικών διπόλων (Reynolds, 2017).

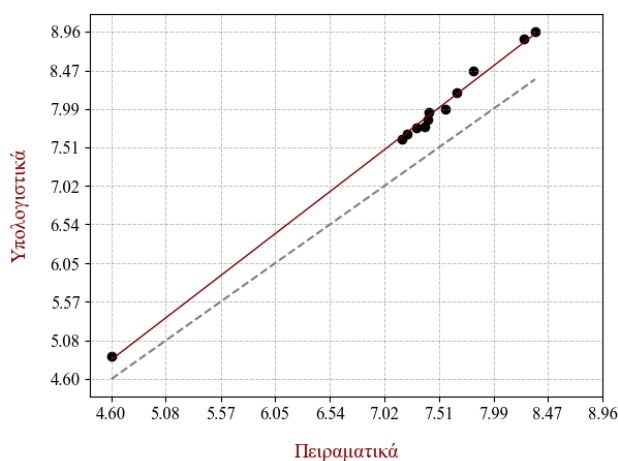
Όταν η πυκνότητα των ηλεκτρονίων ενός δεσμού αυξάνεται (π.χ. λόγω ισχυρότερου συζυγιακού φαινομένου των ηλεκτρονίων π τροχιακού), η σύζευξη μεταξύ των πυρηνικών spin μπορεί να γίνει ισχυρότερη. Για παράδειγμα η τιμή 1J για δεδομένα γειτονικά πρωτόνια στο βενζόλιο, ναφθαλίνιο, ανθρακένιο και φαιναθρενιο (ένας, δυο, τρεις γραμμικοί και τρεις μη γραμμικοί αρωματικοί δακτύλιοι αντίστοιχα), ισούται με 7.51 Hz, 8.28 Hz, 8.30 Hz και 8.42 Hz αντίστοιχα, σειρά που ταυτίζεται με τη σειρά της ισχύος της συζυγίας της αρωματικότητας (Matta et al., 2002, Gutman, Stanković, 2007). Έτσι, στην περίπτωση της Bzox-SCH₂-Xn, παρατηρείται ότι οι σταθερές 1J στο δακτύλιο της βενζοξαζόλης (7.6-7.8 Hz) είναι αρκετά μικρότερες από ότι στους δακτύλιους της ξανθόνης (8.0-8.7 Hz). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην πιο ισχυρή αρωματικότητα της ξανθόνης, λόγω της καλύτερης συμμετρίας και του πιο εκτενούς αρωματικού συστήματος. Η ασυμμετρία στη βενζοξαζόλη προκύπτει από την παρουσία των ετεροατόμων στον έναν δακτύλιο, δημιουργώντας πόλωση, καθώς επίσης και από την παρουσία πενταμελούς δακτυλίου. Συνεπώς, η διαφορά στις σταθερές σύζευξης ίσως οφείλεται στη μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα των δακτυλίων της ξανθόνης.



Διάγραμμα 47: Αριστερά παρουσιάζεται η χημική μετατόπιση των πρωτονίων για κάθε διαμόρφωση και δεξιά γίνεται η σύγκριση του σταθμισμένου μέσου όρου αυτών με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για την ένωση Bzox-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Και στη συγκεκριμένη ένωση, παρατηρείται η έντονη αποπροστασία των πρωτονίων 12 και 14, όταν αυτά πλησιάζουν στο άτομο αζώτου ($H_{12}-N_{22}$, 2.60 Å, Bend A και $H_{14}-N_{22}$, 2.84 Å, Bend B), μεγαλύτερη αποπροστασία συγκριτικά με την περίπτωση που αυτά τα άτομα πλησιάζουν το άτομο οξυγόνου του δακτυλίου της βενζοξαζόλης ($H_{12}-O_{19}$, 2.70 Å, Bend C και $H_{14}-O_{19}$, 2.95 Å, Bend D)

Σύγκριση Χημικών Μετατοπίσεων Bzox-SCH₂-Xn

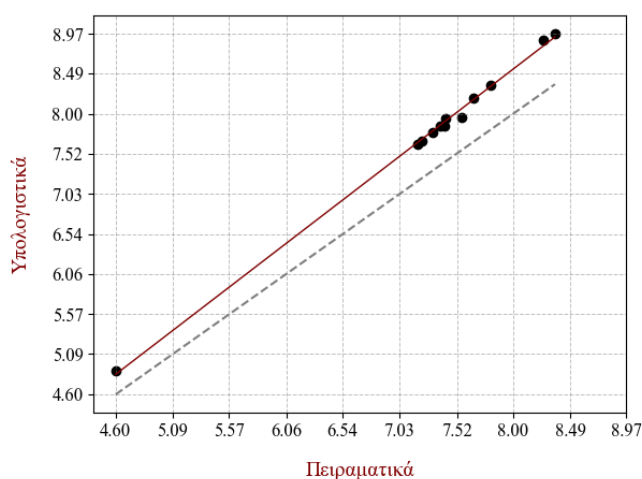


Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
7	7.42	7.94
8	7.66	8.19
9	7.31	7.75
10	8.26	8.87
11	7.41	7.86
12	7.81	8.46
14	8.36	8.96
16	4.6	4.89
23	7.38	7.77
24	7.18	7.61
25	7.22	7.67
26	7.56	7.99

Διάγραμμα 48: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Μετά από βελτιστοποίηση της κατανομής για τις διαμορφώσεις Flat A – Flat B – Bend A – Bend B – Bend C – Bend D, φαίνεται η πιο εποικισμένη διαμόρφωση να είναι η Flat B, καθώς οι τιμές που προκύπτουν είναι $B_{CDCl_3} = 0.2238 - 0.4095 - 0.0951 - 0.1008 - 0.1709 - 0$ (Διάγραμμα 49).

Σύγκριση Χημικών Μετατοπίσεων Bzox-SCH₂-Xn

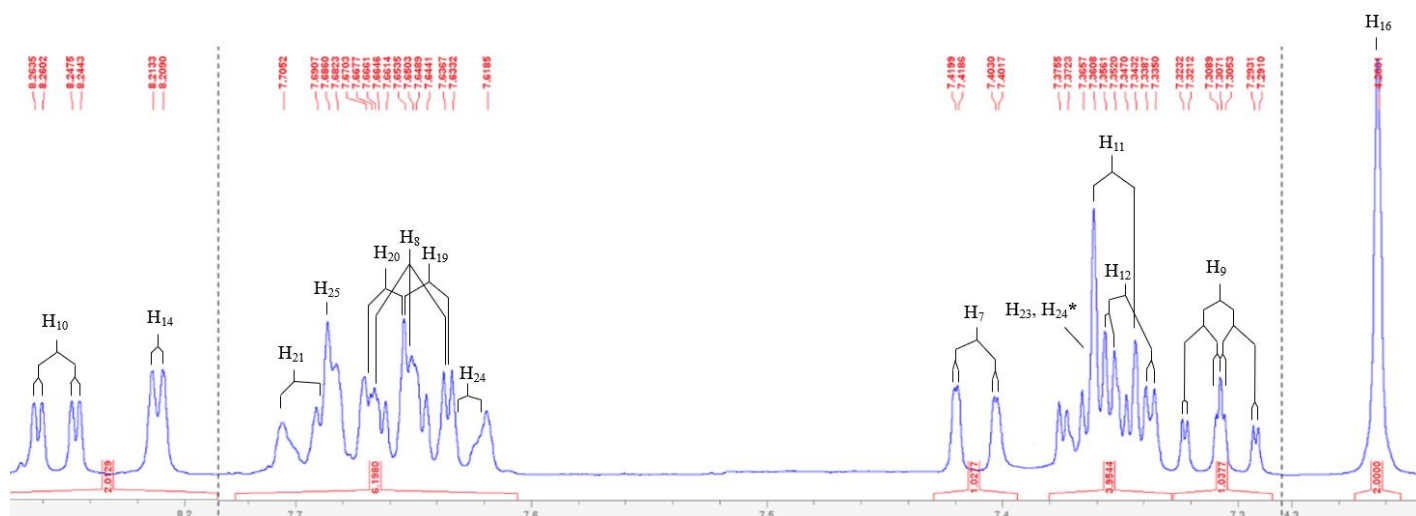


Πρωτόνιο	Πειραματικά	Υπολογιστικά
1	7.42	7.94
2	7.66	8.19
3	7.31	7.78
4	8.26	8.9
5	7.41	7.86
6	7.81	8.35
7	8.36	8.97
8	4.6	4.88
9	7.38	7.85
10	7.18	7.63
11	7.22	7.67
12	7.56	7.96

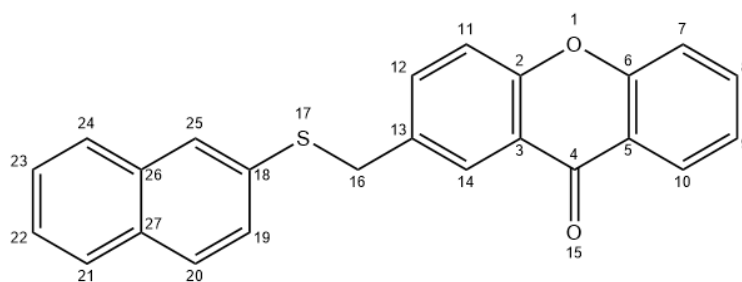
Διάγραμμα 49: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, βάση της νέας κατανομής (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Και κατά τις δύο περιπτώσεις, η σειρά των πρωτονίων είναι ταυτόσημη με την πειραματική.

- Np-SCH₂-Xn



Εικόνα 90: Πρωτονιακό φάσμα NMR της ένωσης Np-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 91: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Np-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

- H₇: 1H, 7.41 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.5 Hz (H₈), ²J = 0.6 Hz (H₉)
- H₈: 1H, 7.65 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.9 Hz (H₇, H₉), ²J = - Hz (H₁₀)
- H₉: 1H, 7.31 ppm, triplet-doublet, ¹J = 7.6 Hz (H₈, H₁₀), ²J = 1.0 Hz (H₇)
- H₁₀: 1H, 8.25 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.0 Hz (H₉), ²J = 1.6 Hz (H₈)
- H₁₁: 1H, 7.35 (7.352) ppm, doublet, ¹J = 8.8 Hz (H₁₂)
- H₁₂: 1H, 7.35 (7.348) ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.6 Hz (H₁₁), ²J = 2.0 Hz (H₁₄)
- H₁₄: 1H, 8.21 ppm, doublet, ²J = 2.2 Hz (H₁₂)
- H₁₆: 2H, 4.26 ppm, singlet
- H₁₉: 1H, 7.64 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.4 Hz (H₂₀), ²J = 1.7 Hz (H₂₅)
- H₂₀: 1H, 7.66 ppm, doublet-doublet, ¹J = 8.4 Hz, (H₁₉), ²J = 2.0 Hz (H₂₁, H₂₅)
- H₂₁: 1H, 7.70 ppm, doublet-triplet, ¹J = - (H₂₂), ²J = - (H₂₀, H₂₂)
- H₂₂: 1H, ~7.35 ppm, triplet-doublet, ¹J = - (H₂₁, H₂₃), ²J = - (H₂₄)

H₂₃: 1H, ~7.35 ppm, triplet-doublet, $^1J = - (H_{22}, H_{24})$, $^2J = - (H_{21})$

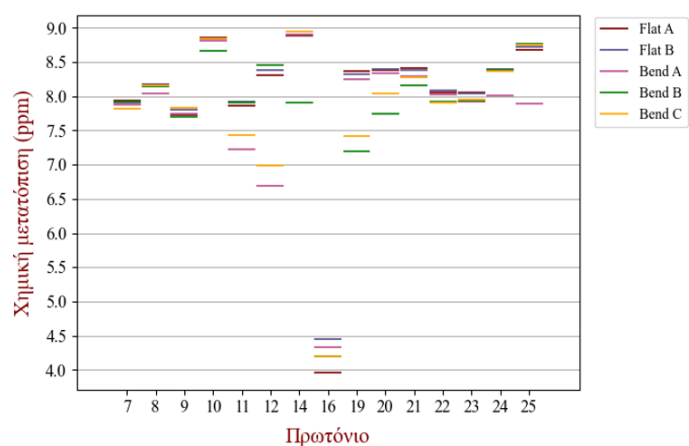
H₂₄: 1H, 7.62 ppm, doublet-triplet, $^1J = - (H_{23})$, $^2J = - (H_{22}, H_{25})$

H₂₅: 1H, 7.69 ppm, triplet, $^2J = 2.3 \text{ Hz} (H_{25}, H_{19})$

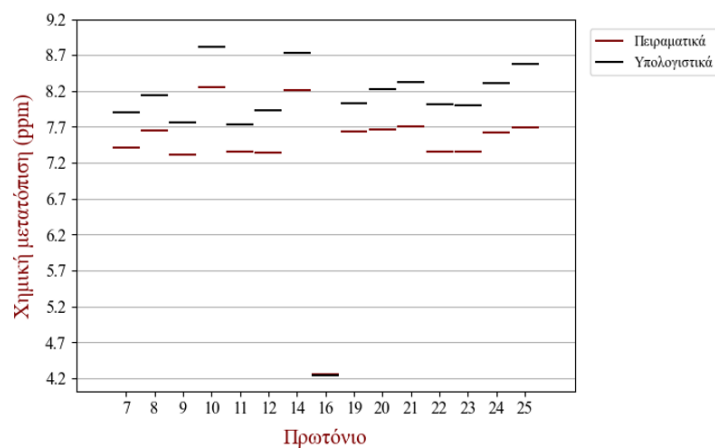
* Τα πρωτόνια 23 και 24 εντοπίζονται περί τα 7.35 ppm. Το πρωτόνιο 11 αντιστοιχήθηκε με τη συγκεκριμένη διπλή κορυφή, καθώς η δεξιά κορυφή της είναι η μόνη που έχει παράλληλα εμβαδόν ≥ 0.5 και κορυφή σε απόσταση ~8-9 Hz με εμβαδόν ≥ 0.5 . ($^1J = 8.8 \text{ Hz}$, ενώ στις δύο προηγούμενες ενώσεις ήταν 8.6 και 8.7 Hz). Το Πρωτόνιο 12 αποδόθηκε στη συγκεκριμένη κορυφή του φάσματος, καθώς είναι η μόνη doublet-doublet κορυφή σε αυτή την περιοχή, και το δεξί μέρος της σχάσης του σήματος έχει τα χαρακτηριστικά που ταιριάζουν σε σχάση μίας τέτοιας κορυφής (εμβαδόν ~0.6). Επίσης και οι τιμές J coupling είναι παρόμοιες με το ίδιο πρωτόνιο στις προηγούμενες ενώσεις. Στην περιοχή αυτή μετά από την αντιστοίχιση παραμένουν δύο πρωτόνια, τα 23 και 24, τα οποία έχουν πολλαπλές σχάσεις (triplet doublet).

Στην περιοχή 7.6 – 7.7 ppm, αποδόθηκαν τα συγκεκριμένα έξι πρωτόνια, καθώς τα πρωτόνια 20-21-24-25 του ναφθαλενίου είναι τα πιο αποπροστατευμένα, το πρωτόνιο 8 είναι το αμέσως πιο αποπροστατευμένο πρωτόνιο της ξανθόνης μετά από τα 14 και 10, ενώ το πρωτόνιο 19 αποδόθηκε στην συγκεκριμένη κορυφή, καθώς είναι πιο κοντά στα ετεροάτομα της ξανθόνης. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τη σειρά αυτή, καθώς αυτά ήταν τα πρωτόνια που εμφανίστηκαν ως πιο αποπροστατευμένα, αμέσως μετά από τα πρωτόνια 10 και 14. Αναφορικά με τη σειρά ανάμεσα στα ίδια αυτά πρωτόνια, αποδόθηκε με βάση τις σχάσεις και τα εμβαδά των μεμονωμένων κορυφών, συγκεκριμένα αναμένοντας μια triplet, δύο doublet-triplet, δύο doublet-doublet μια triplet-doublet. Ανάμεσα στις δύο doublet triplet και τις δύο doublet-doublet, η εξαγωγή της σειράς των πρωτονίων βασίστηκε στα υπολογιστικά αποτελέσματα.

Χημικές Μετατοπίσεις Πρωτονίων $Np-SCH_2-Xn$



Χημικές Μετατοπίσεις Πρωτονίων $Np-SCH_2-Xn$



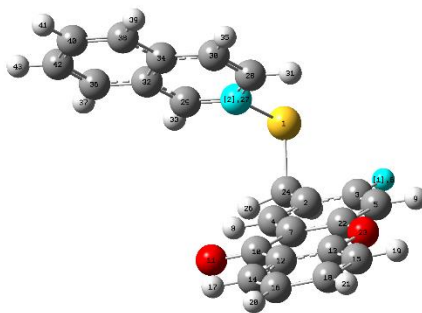
Διάγραμμα 50: Αριστερά παρουσιάζεται η χημική μετατόπιση των πρωτονίων για κάθε διαμόρφωση και δεξιά γίνεται η σύγκριση του σταθμισμένου μέσου όρου αυτών με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για την ένωση $Np-SCH_2-Xn$ (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Παρατηρείται (αριστερά) ότι υπολογιστικά, τα πρωτόνια των δύο αρωματικών συστημάτων που είναι γειτονικά στο θειοαιθερικό δεσμό, εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση από διαμόρφωση σε διαμόρφωση. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια 11, 12, 14 (δακτύλιος ξανθόνης) και τα πρωτόνια 19, 20, 25 (δακτύλιος ναφθαλενίου) προστατεύονται όσο τα δύο πλούσια ηλεκτρονιακά συστήματα πλησιάζουν μεταξύ τους και υπάρχει μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη κάθε πρωτονίου με τον αντιδιαμετρικό δακτύλιο. Για παράδειγμα στην περίπτωση του πρωτονίου 12, η σειρά χημικών μετατοπίσεων και απόστασης $C_{12}-C_{18}$ (όπου C_{18} , ο πρώτος άνθρακας του δακτυλίου του ναφθαλενίου) είναι παρόμοια:

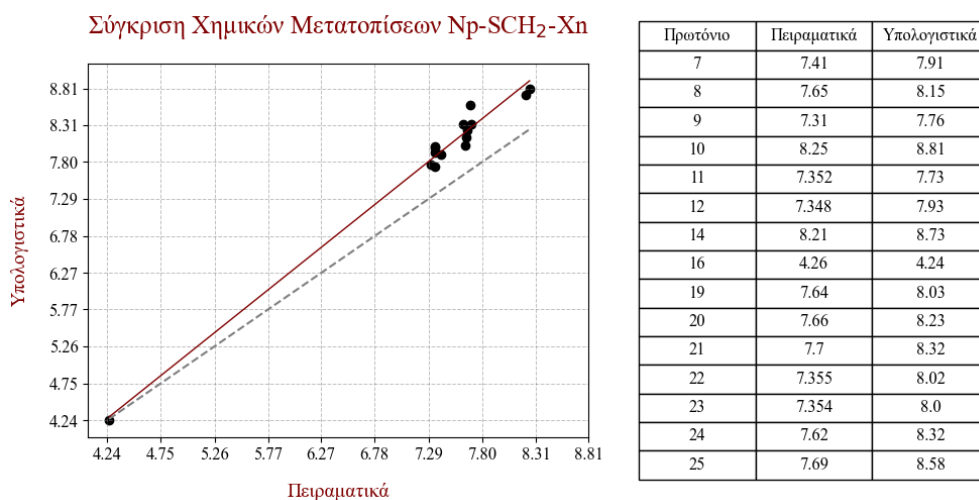
Χημική Μετατόπιση	Bend A	Bend C	Flat A	Flat B	Bend B
H_{12} (δ)	6.695	6.985	8.315	8.387	8.463
Απόσταση $C_{12}-C_{18}$	Bend A	Bend C	Bend B	Flat A	Flat B
($\text{\AA}$)	3.228	3.336	4.421	4.686	4.688

Πίνακας 49: Σύγκριση χημικής μετατόπισης με την απόσταση $C_{12} - C_{18}$.

Στην περίπτωση της Bend B, ενώ η απόσταση είναι μικρότερη από την Flat A και την Flat B, η κατεύθυνση του πρωτονίου είναι αντίθετη από αυτή του αρωματικού συστήματος του ναφθαλενίου και έτσι σε σχέση με τις διαμορφώσεις Flat, το πρωτόνιο με το δακτύλιο έχει μικρότερη επιφάνεια αλληλεπικάλυψης.



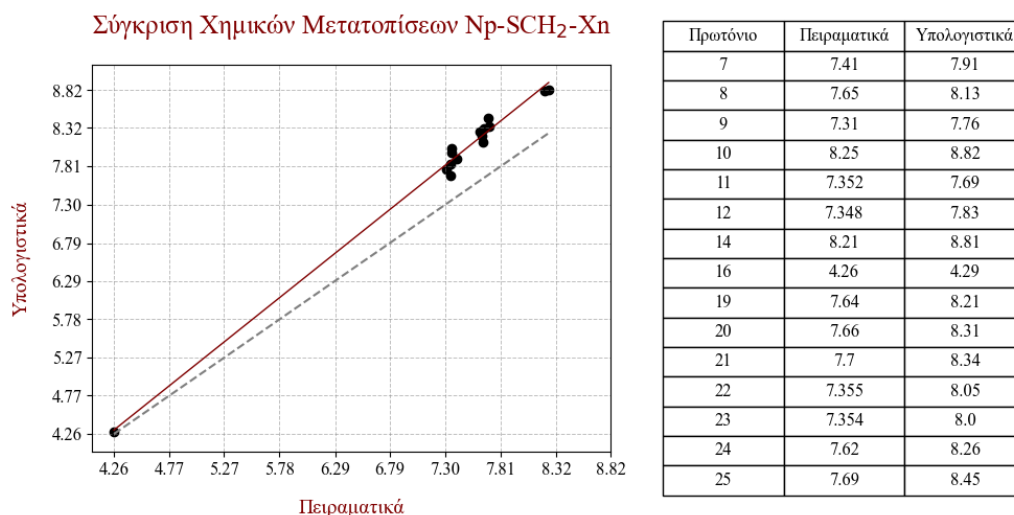
Εικόνα 92: Διαμόρφωση Bend B της ένωσης $Nr-SCH_2-Xn$ (εξαγωγή από Gaussian 09W).



Διάγραμμα 51: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης $Nr-SCH_2-Xn$ (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Καθώς τα πρωτόνια είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, υπάρχουν ορισμένες διαφωνίες με τα υπολογιστικά αποτελέσματα, τα οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι εσφαλμένα στη σειρά των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων, λόγω του ότι χρησιμοποιήθηκαν οι διαμορφώσεις της μεθοδολογίας B3LYP. Συνεπώς, καθώς δεν προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις μη ομοιοπολικές δυνάμεις μεσαίου εύρους ($<5 \text{ \AA}$), όπως έχει αναφερθεί, δεν μπόρεσε να εξαχθεί η δομή Bend D (στοιβαγμένη), η οποία είναι η κύρια με τη μεθοδολογία M06-2X (53.92%).

Επομένως, και στην περίπτωση της νέας κατανομής αυτών των διαμορφώσεων, Flat A = 0.1956, Flat A = 0.3880, Bend A = 0.3233, Bend B = 0.0931 και Bend C = $2.9e-17$ η πειραματική σειρά των πρωτονίων δεν μπορεί να προσεγγιστεί.



Διάγραμμα 52: Σύγκριση των πειραματικών χημικών μετατοπίσεων με τις θεωρητικές τιμές της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, βάση της νέας κατανομής (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

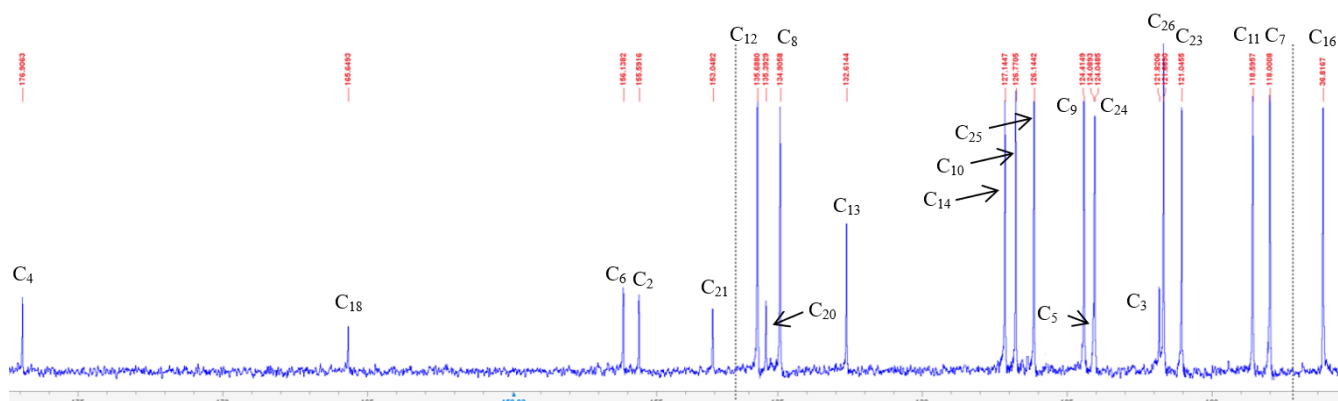
Οι πειραματικές χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων, εμφανίζονται πολύ κοντά μεταξύ τους, ώστε ακόμη και στην περίπτωση του υπολογισμού του φάσματος της Bend D διαμόρφωσης, θα ήταν δύσκολος ο επακριβής χαρακτηρισμός των χημικών μετατοπίσεων.

7.2 Φάσματα $^{13}C-NMR$

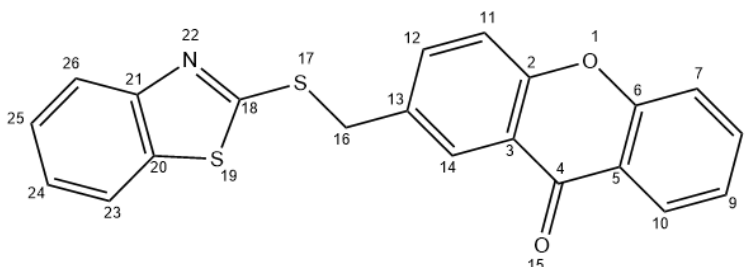
- Bzth- SCH_2-Xn

Ο επακριβής χαρακτηρισμός των ανθράκων έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εμπεριέχει κάποιο σφάλμα, καθώς οι κύριοι γνώμονες κατά τον χαρακτηρισμό αυτό ήταν το ύψος κάθε κορυφής (δεσμός άνθρακα με πρωτόνιο αποδίδει υψηλότερη κορυφή) και το που αναμένεται να βρεθεί κάθε άνθρακας δεδομένων των ηλεκτρονιακών (συζυγιακών και επαγωγικών) φαινομένων σε συνδυασμό με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Συνεπώς, δεν υπάρχει η αντίστοιχη πληροφορία των γειτονικών πρωτονίων, καθώς και της σχάσης που προκαλεί ο ένας ενεργός πυρήνας στον άλλον, όπως σε ένα αντίστοιχο πρωτονιακό φάσμα. Έτσι, τα πειραματικά αποτελέσματα δεν συγκρίθηκαν με τα θεωρητικά (καθώς υπάρχει αβεβαιότητα των χαρακτηρισμένων ανθράκων) και η κατανομή που επιβάλλεται από την ελαχιστοποίηση του σφάλματος πιθανά να μην αντικατοπτρίζει τα πειραματικά

σήματα. Επιπλέον, οι θεωρητικοί υπολογισμοί διέθεταν σε μερικές περιπτώσεις, απροσδόκητα μεγάλο σφάλμα σε σύγκριση με άλλους άνθρακες (π.χ. υπερεκτίμηση έως και 40 ppm σε κάθε διαμόρφωση του άνθρακα 18, που ενώνεται με τα 3 ετεροάτομα στις δύο πρώτες ενώσεις και με το θείο στην τελευταία). Συνεπώς, παρατίθενται τα χαρακτηρισμένα πειραματικά φάσματα χωρίς κάποια σύγκριση με τα θεωρητικά.



Εικόνα 93: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

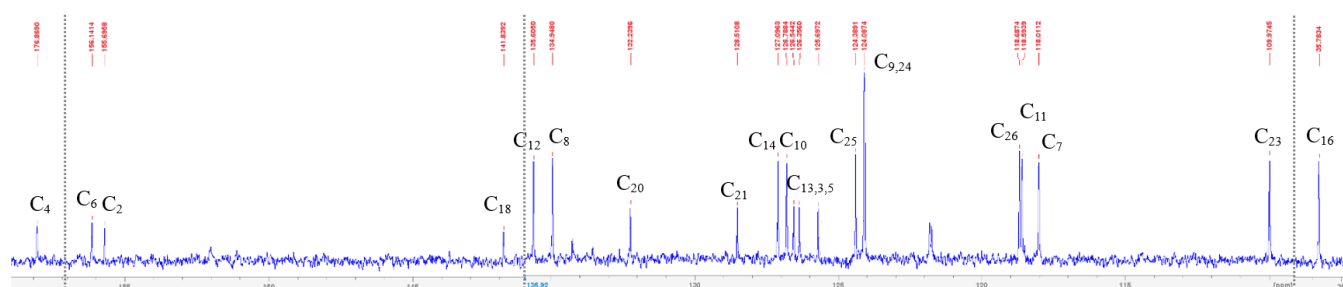


Εικόνα 94: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

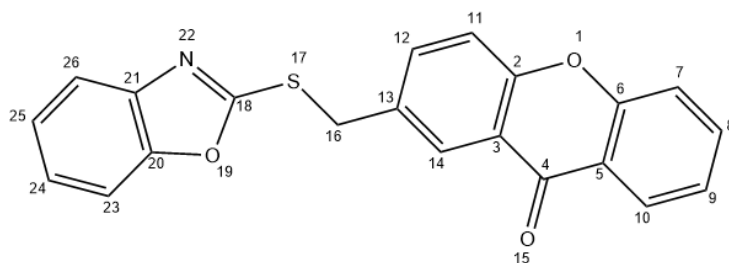
Χημικές μετατοπίσεις σε ppm:

C₂: 155.59, C₃: 121.82, C₄: 176.91, C₅: 124.09, C₆: 156.14, C₇: 118.00, C₈: 134.91, C₉: 124.41, C₁₀: 126.77, C₁₁: 118.60, C₁₂: 135.69, C₁₃: 132.61, C₁₄: 127.14, C₁₆: 36.82, C₁₈: 165.65, C₂₀: 135.39, C₂₁: 153.05, C₂₃: 121.04, C₂₄: 124.05, C₂₅: 126.14, C₂₆: 121.67

- Bzox-SCH₂-Xn



Εικόνα 95: Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

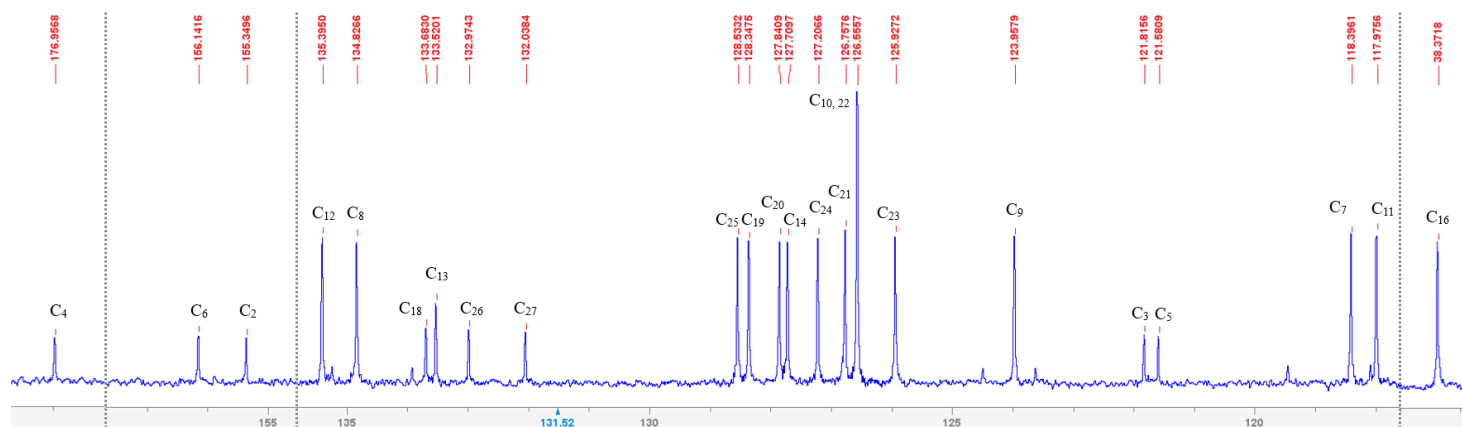


Εικόνα 96: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

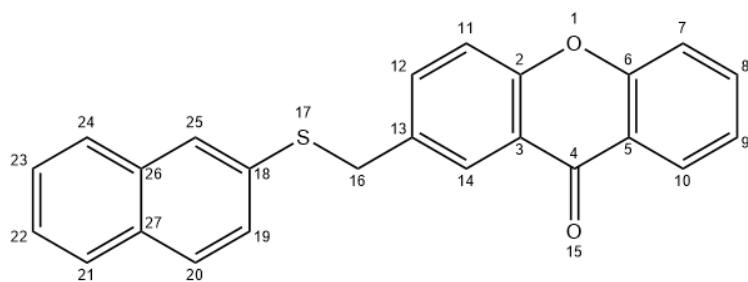
Χημικές μετατοπίσεις σε ppm:

C₂:155.70, C₃: 126.36, C₄: 186.87, C₅: 125.70, C₆: 155.14, C₇: 118.01, C₈: 134.95, C₉: 124.09, C₁₀: 126.79, C₁₁: 118.59, C₁₂: 135.61, C₁₃: 126.54, C₁₄: 127.10, C₁₆: 35.78, C₁₈: 141.84, C₂₀: 132.24, C₂₁: 128.51, C₂₃: 109.97, C₂₄: 124.09, C₂₅:124.39, C₂₆: 118.69

Np-SCH₂-Xn



Εικόνα 97: Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης Np-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 98: Αρίθμηση των ατόμων της ένωσης Np-SCH₂-Xn (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Χημικές μετατοπίσεις σε ppm:

C₂: 155.35, C₃: 121.82, C₄: 176.96, C₅: 121.58, C₆: 156.14, C₇: 118.40, C₈: 134.83, C₉: 123.96, C₁₀: 126.56, C₁₁: 117.98, C₁₂: 134.40, C₁₃: 133.52, C₁₄: 127.71, C₁₆: 38.36, C₁₈: 133.68, C₁₉: 128.35, C₂₀: 127.84, C₂₁: 126.76, C₂₂: 126.56, C₂₃: 125.93, C₂₄: 127.21, C₂₅: 128.53, C₂₆: 132.97, C₂₇: 132.04

Σύμφωνα με τον παραπάνω χαρακτηρισμό των ανθράκων παρατηρείται ότι ο άνθρακας 18, ο οποίος σε κάθε ένωση είναι αυτός που βρίσκεται στο δακτύλιο της μερκαπτάνης και συνδέεται με το θείο που βρίσκεται εξωτερικά του δακτυλίου, είναι έντονα αποπροστατευμένος στη βενζοθειαζόλη (165.65 ppm) και λιγότερο στο βενζοξαζόλιο και στο ναφθαλένο (141.04 και 133.68 ppm αντίστοιχα). Αυτή η διαφορά βενζοξαζόλης και βενζοθειαζόλης συμφωνεί με τα αντίστοιχα πρωτονικά φάσματα, όπου κάθε πρωτόνιο φαίνεται να είναι περισσότερο αποπροστατευμένο στην περίπτωση της βενζοθειαζόλης.

Επίσης, ο άνθρακας 4, ο οποίος είναι ο καρβονυλικός της ξανθόνης, ενώ στις ενώσεις Bzth-SCH₂-X_n και Np-SCH₂-X_n εμφανίζεται εκεί που εντοπίζεται και στην μεμονωμένη ξανθόνη (ChemicalBook, 2017), δηλαδή στα 176.96 και 176.90 ppm αντίστοιχα, στην Bzox-SCH₂-X_n εμφανίζεται σημαντικά πιο αποπροστατευμένος, στα 186.87 ppm. Αυτή η σημαντική αύξηση στη χημική μετατόπιση πιθανά οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μέσω χώρου (ανισοτροπία από την αρωματικότητα της βενζοξαζόλης), μέσω Bend διαμόρφωσης. Αντίθετα, δεν παρατηρείται διακύμανση μεταξύ των χημικών μετατοπίσεων C₆ και C₂ από ένωση σε ένωση (C-O-C ξανθόνης), γεγονός που υποδηλώνει ότι αυτή η αλληλεπίδραση ίσως πραγματοποιείται μεταξύ του καρβονυλίου και του πλούσιου ηλεκτρονικά δακτυλίου της βενζοξαζόλης, σε διαμόρφωση είτε Bend B είτε Bend D.

Ο μεθυλένο άνθρακας παρατηρείται να είναι πιο αποπροστατευμένος στην περίπτωση της Np-SCH₂-X_n (38.36 ppm, ενώ Bzth-SCH₂-X_n: 36.82 και Bzox-SCH₂-X_n: 35.78 ppm), ενώ τα πρωτόνια αυτής της ένωσης ήταν πιο προστατευμένα από τις υπόλοιπες ενώσεις.

7.3 Φάσματα IR

Το φάσμα IR εκτός από τις πραγματικές κορυφές απορρόφησης, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών της ένωσης, μπορεί να περιέχει και θόρυβο με τη μορφή της μετατόπισης του σήματος υποβάθρου (baseline drift). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τη διόρθωση αυτής της μετατόπισης, η καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και εφαρμογές, μερικές από τις οποίες είναι:

- Γραμμική διόρθωση σήματος υποβάθρου (Linear Baseline Correction)

Αυτή η μέθοδος υποθέτει ότι το σήμα υποβάθρου μπορεί να προσεγγιστεί με μια ευθεία γραμμή. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά τον προσδιορισμό δύο ή περισσότερων σημείων στο φάσμα που είναι γνωστό ότι είναι σήμα υποβάθρου (δηλαδή, όπου δεν υπάρχει απορρόφηση). Στη συνέχεια, γίνεται προσαρμογή μιας ευθείας γραμμής (linear regression) μέσω αυτών των σημείων, η οποία αφαιρείται από ολόκληρο το φάσμα.

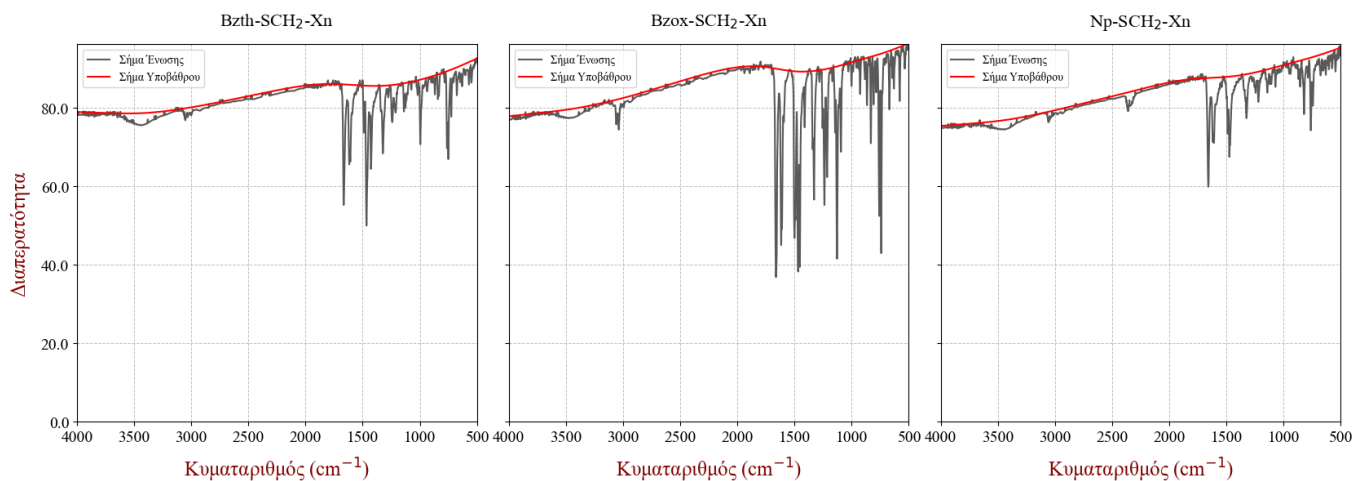
- Πολυωνυμική διόρθωση σήματος υποβάθρου (Polynomial Baseline Correction)

Για πιο σύνθετα σχήματα βασικής γραμμής, μια πολυωνυμική συνάρτηση συνήθως είναι πιο κατάλληλη, και η διαδικασία είναι η παρόμοια. Συνοπτικά, επιλέγονται περισσότερα σημεία, τα οποία είναι σήματα υποβάθρου, ενώ η εξίσωση που προσαρμόζεται είναι πολυωνυμική (π.χ. δευτεροβάθμια, τριτοβάθμια κ.ο.κ.), και τέλος αφαιρείται από ολόκληρο το φάσμα.

- Ασύμμετρα ελάχιστα τετράγωνα (Asymmetric Least Squares, ALS)

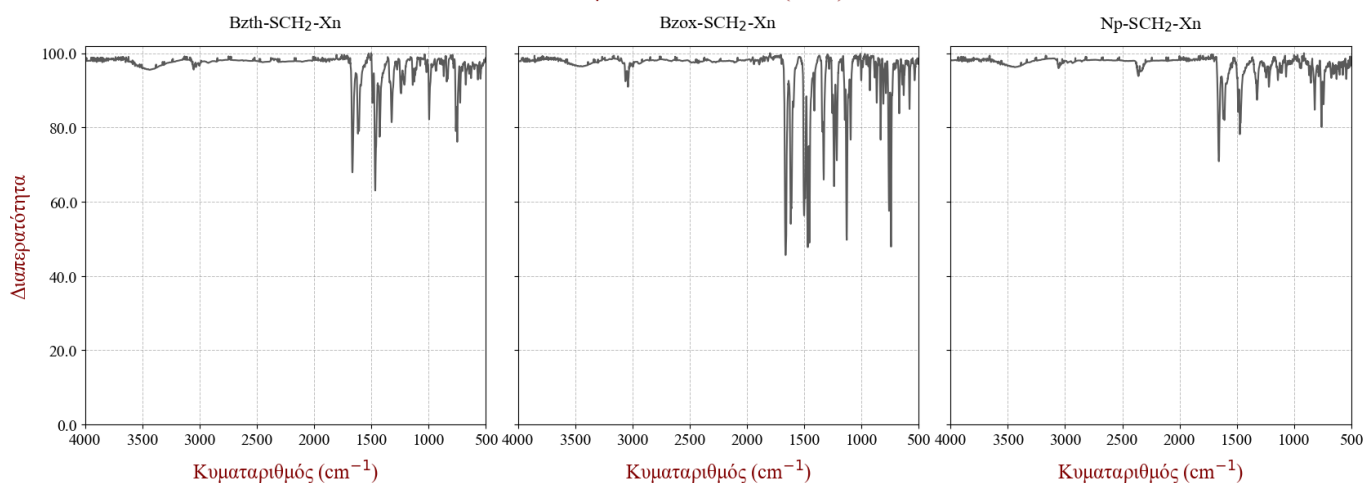
Ο αλγόριθμος ασύμμετρων ελαχίστων τετραγώνων έχει σχεδιαστεί για να χειρίζεται καταστάσεις, όπου η γραμμή βάσης δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται με ασύμμετρο τρόπο, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αφαίρεσή της με τη χρήση παραδοσιακών μεθόδων γραμμικής ή πολυωνυμικής προσαρμογής.

Φάσματα IR Ενώσεων



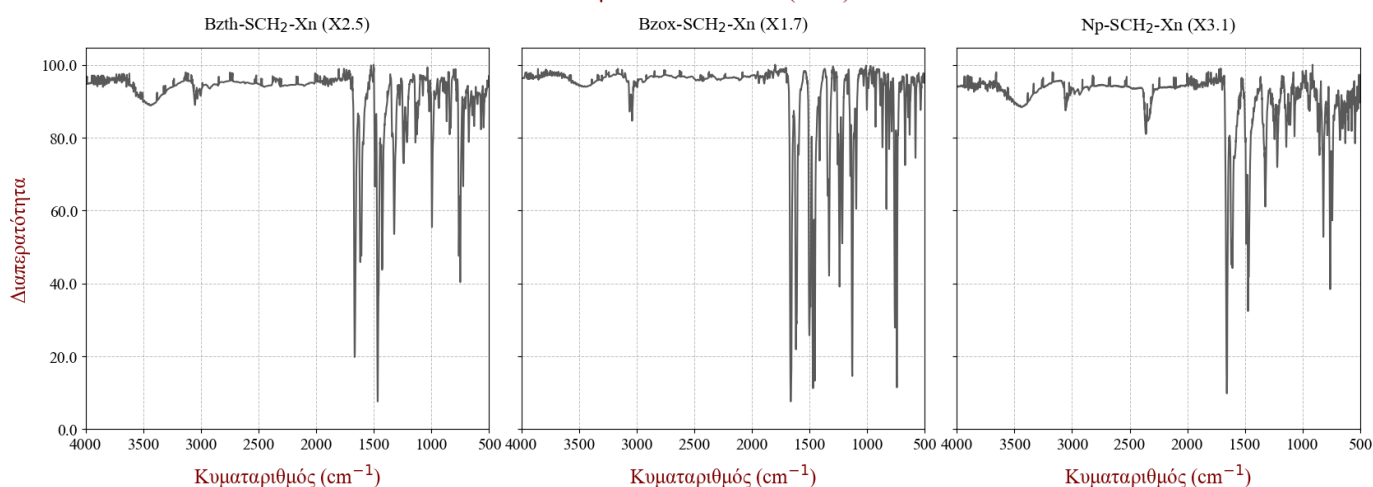
Εικόνα 99: Φάσματα IR των ενώσεων μαζί με τον θόρυβο υποβάθρου (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Φάσματα IR Ενώσεων (ALS)



Εικόνα 100: Φάσματα IR των ενώσεων μετά την αφαίρεση του θορύβου υποβάθρου (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Φάσματα IR Ενώσεων (ALS)

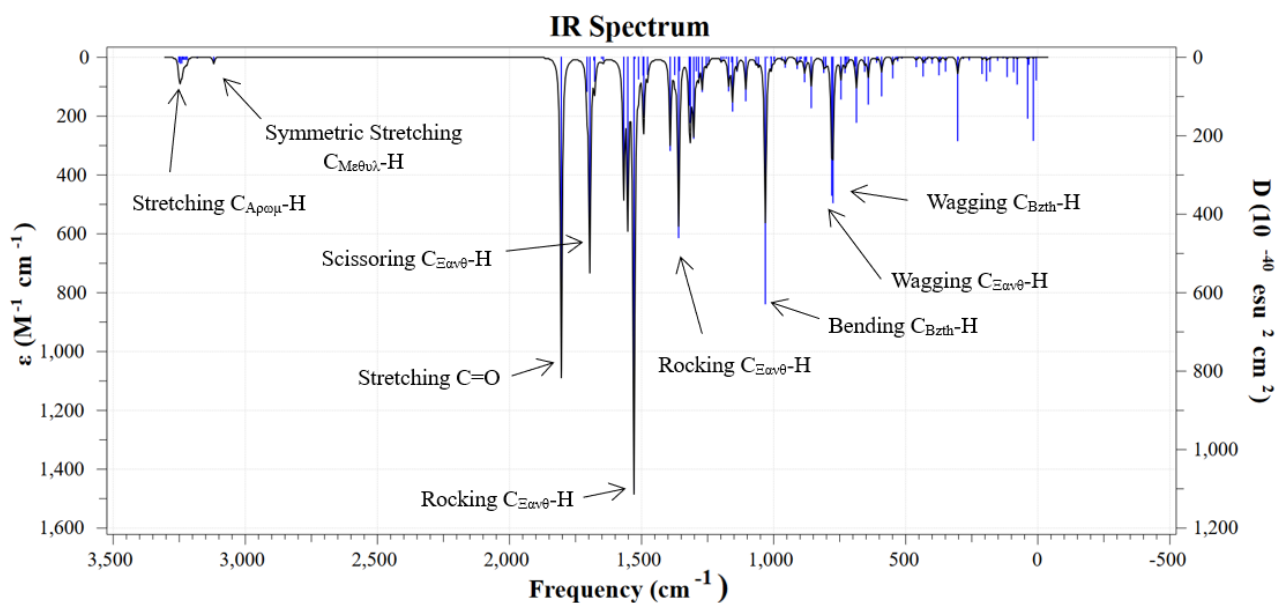


Εικόνα 101: Φάσματα IR των ενώσεων μετά την αφαίρεση του θορύβου υποβάθρου πολλαπλασιασμένα επί έναν όρο για μεγέθυνση (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Η κορυφή στα $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ οφείλεται στη δόνησης τάσης του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Η αριστερή ευρεία κορυφή, οφείλεται σε δονήσεις τάσης O-H των μορίων νερού, λόγω της υγρασίας που παραμένει κατά τη λήψη του φάσματος και τα μέγιστα των κορυφών τους εντοπίζονται σε κυματαριθμό 3435.6, 3436.5 και 3436.5 cm^{-1} .

Η δόνηση τάσης των αρωματικών πρωτονίων C-H εντοπίζονται στα 3051.8, 3038.3 και 3056.6 cm^{-1} . Επίσης, η δόνηση τάσης της καρβονυλομάδας C=O της ξανθόνης, εμφανίζεται στα 1666.2 cm^{-1} , 1661.4 και 1656.6 cm^{-1} αντίστοιχα. Εμφανίζονται επίσης δονήσεις κάμψης στα 1617.0 , 1616.1 και 1608.3 cm^{-1} και στα 1466.6 , 1476.6 , 1473.3 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς C-H της ξανθόνης. Η αντιστοίχιση έγινε με τη βοήθεια των θεωρητικών υπολογισμών, οι οποίοι παρατίθενται στη συνέχεια.

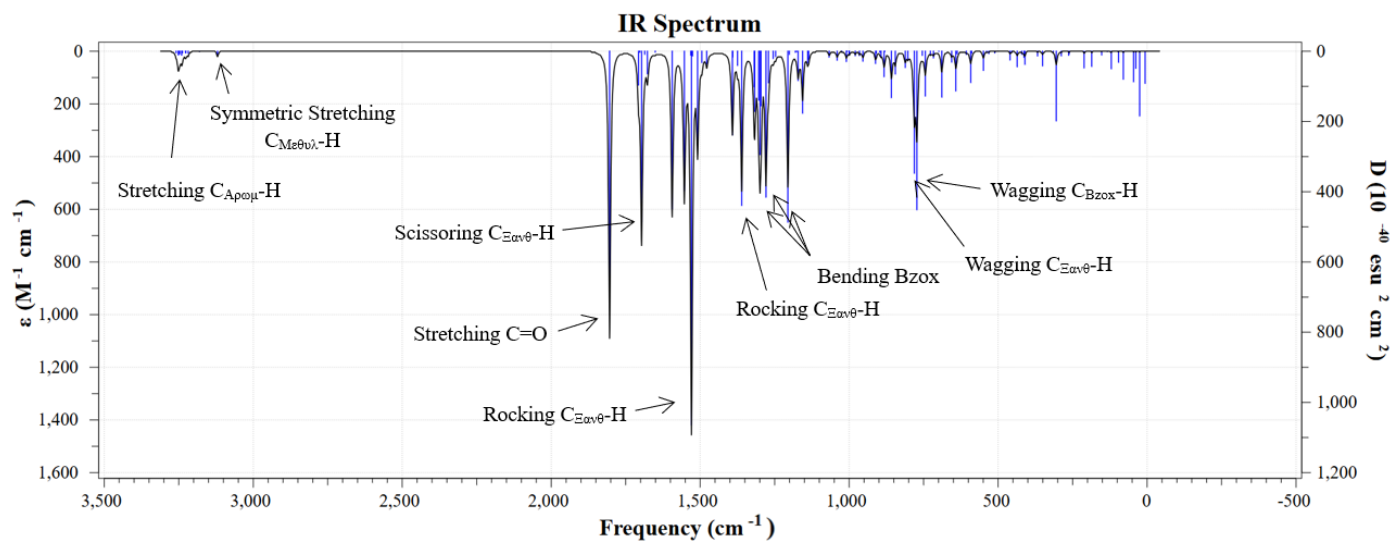
- Bzth-SCH₂-Xn



Εικόνα 102: Θεωρητικό φάσμα IR της ένωσης $\text{Bzth-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Bend A διαμόρφωση με M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

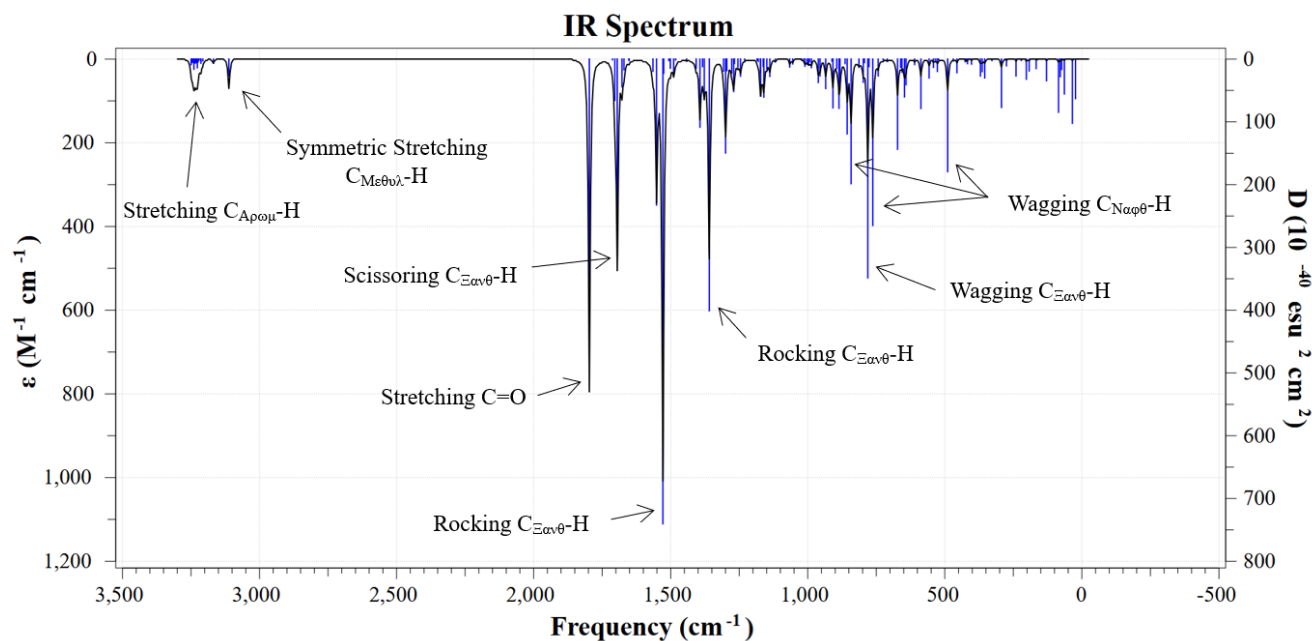
όπου Bending μικτές κινήσεις κάμψεις.

- Bzox-SCH₂-Xn



Εικόνα 103: Θεωρητικό φάσμα IR της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Bend A διαμόρφωση με M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

- Np-SCH₂-Xn



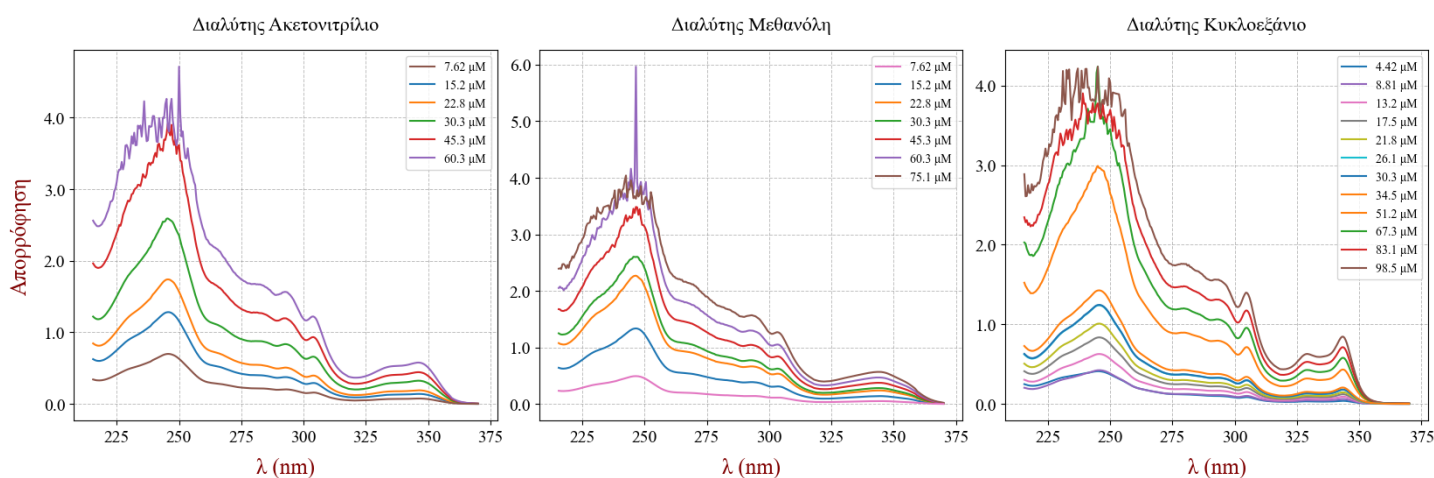
Εικόνα 104: Θεωρητικό φάσμα IR της ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Bend A διαμόρφωση με M06-2X (εξαγωγή από Gaussian 09W).

7.4 Φάσματα UV

Τα φάσματα για κάθε ένωση λήφθηκαν σε τρεις διαλύτες, συγκεκριμένα στους διαλύτες ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και κυκλοεξάνιο, με σκοπό να παρατηρηθεί η συμπεριφορά των $\lambda_{\max}$, με τη διακύμανση της πολικότητας.

- Bzth-SCH₂-Xn

Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαλύτες



Εικόνα 105: Φάσμα UV της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\epsilon_1 (\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3	$\lambda_{\max 4}$	ϵ_4	$\lambda_{\max 5}$	ϵ_5
Ακετονιτρίλιο	245.5	68550	280.5	21614	292.5	20046	304.0	15624	346	7561
Μεθανόλη	246.5	87964	280.5	28554	293	25536	303.5	20539	345.5	9245
Κυκλοεξάνιο	245.5	47432	279.5	14100	293	12474	304.5	11221	343.5	6774

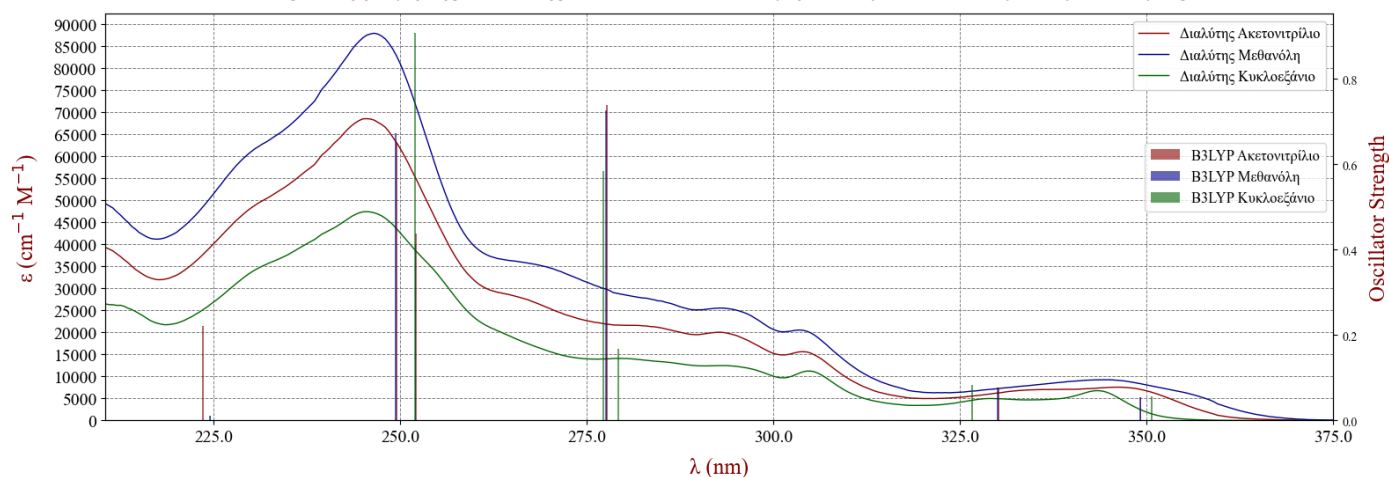
Πίνακας 50: Μήκη κύματος απορρόφησης $\lambda_{\max}$ και αντίστοιχες τιμές συντελεστών απορρόφησης ϵ του φάσματος UV της Bzth-SCH₂-Xn.

Τα $\lambda_{\max}$ 1, 2, 3 και 4, φαίνεται να έχουν μικτό χαρακτήρα n, π* και π, π*. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στις πολλαπλές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις με διαφορετικό χαρακτήρα που συμβαίνουν σε αυτές τις περιοχές, λαμβάνοντας ως τελικό αποτέλεσμα το άθροισμα των απορροφήσεών τους. Το $\lambda_{\max}$, το οποίο εμφανίζεται σε μεγάλα μήκη κύματος (μικρή ενέργεια), φαίνεται να είναι π, π* χαρακτήρα, καθώς με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται και η ενέργεια. Έτσι πιθανά να είναι μεταφοράς ηλεκτρονίων καθώς έχει μικρό συντελεστή ϵ , λόγω μικρής αλληλεπικάλυψης των δύο ηλεκτρονίων (κανόνας επιλογής συμμετρίας τροχιακών).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 106), παρουσιάζεται τα φάσματα της ένωσης για κάθε διαλύτη ως προς το συντελεστή απορρόφησης και συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα της μεθοδολογίας B3LYP.

Διαμόρφωση Flat A από μεθοδολογία B3LYP:

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzth-SCH₂-Xn συγκριτικά με αποτελέσματα μεθολογίας B3LYP

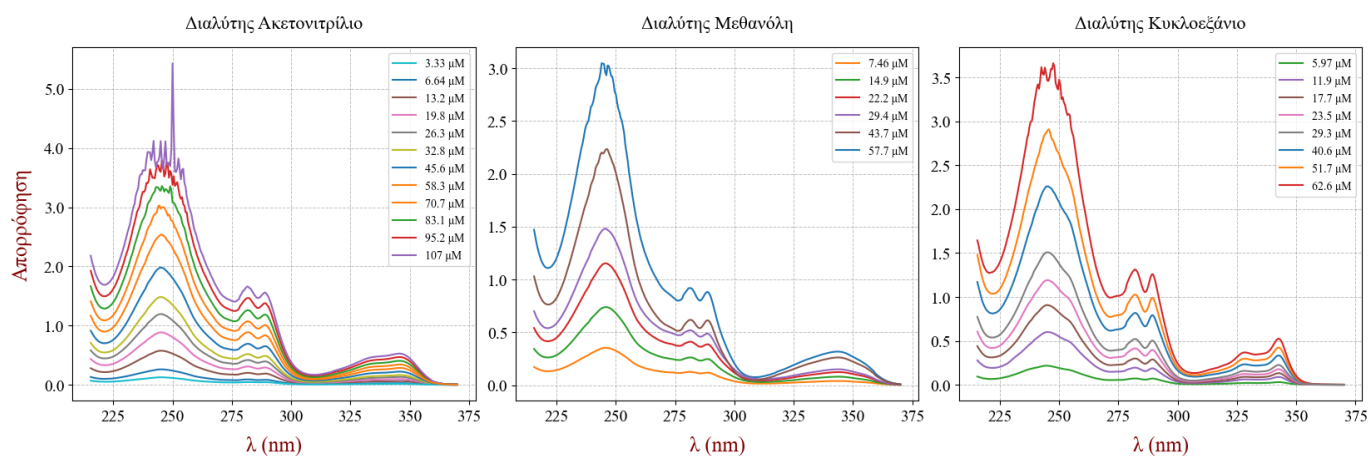


Εικόνα 106: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με B3LYP (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Η σύγκριση των πειραματικών απορροφήσεων με μεθοδολογίες M06-2X και PBE0 συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα και για τις υπόλοιπες ενώσεις (Διάγραμμα Π24 – Διάγραμμα Π29).

- Bzox-SCH₂-Xn

Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαλύτες



Εικόνα 107: Φάσμα UV της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

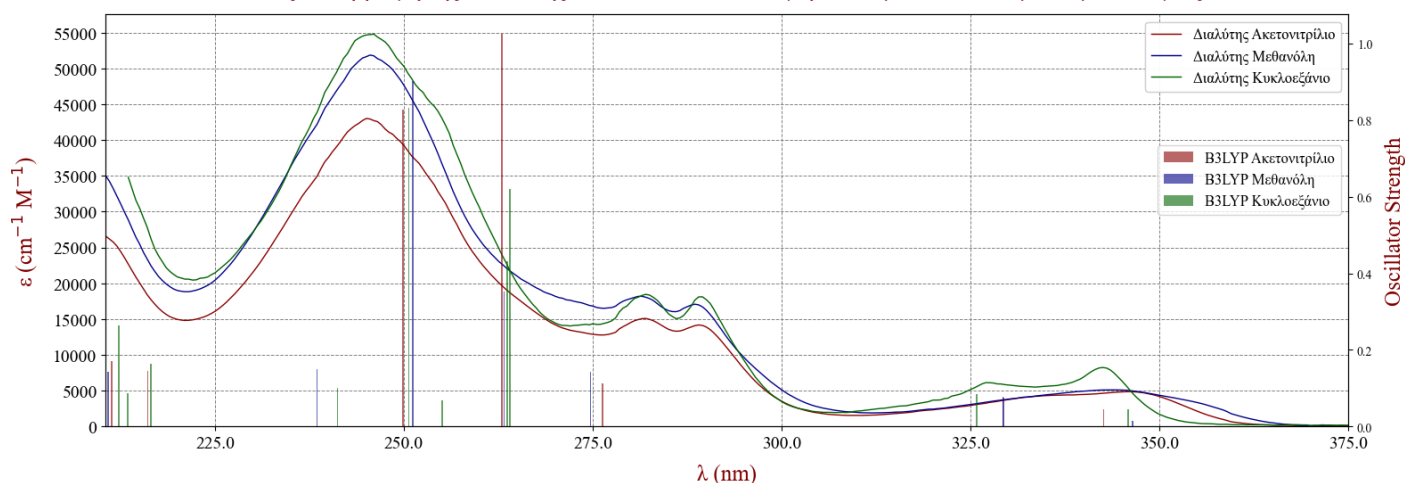
Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	ϵ_1 (cm ⁻¹ M ⁻¹)	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3	$\lambda_{\max 4}$	ϵ_4
Ακετονιτρίλιο	245.5	43013	282	15095	288.5	14186	346	4870
Μεθανόλη	245.5	50424	281	17690	288.5	16610	344	5108
Κυκλοεξάνο	245.0	54786	282	18456	289.5	18114	342.5	8242

Πίνακας 51: Μήκη κύματος απορρόφησης $\lambda_{\max}$ και αντίστοιχες τιμές συντελεστών απορρόφησης ϵ του φάσματος UV της Bzox-SCH₂-Xn.

Τα $\lambda_{\max}$ 1, 2, 3 επίσης φαίνεται να έχουν μικτό χαρακτήρα n, π^* και π , π^* . Το $\lambda_{\max}$, το οποίο εμφανίζεται σε μεγάλα μήκη κύματος (μικρή ενέργεια), φαίνεται να είναι πάλι μεταφοράς ηλεκτρονίων π , π^* χαρακτήρα, καθώς με την αύξηση της πολικότητας αυξάνεται και η ενέργεια.

Διαμόρφωση Flat A από μεθοδολογία B3LYP:

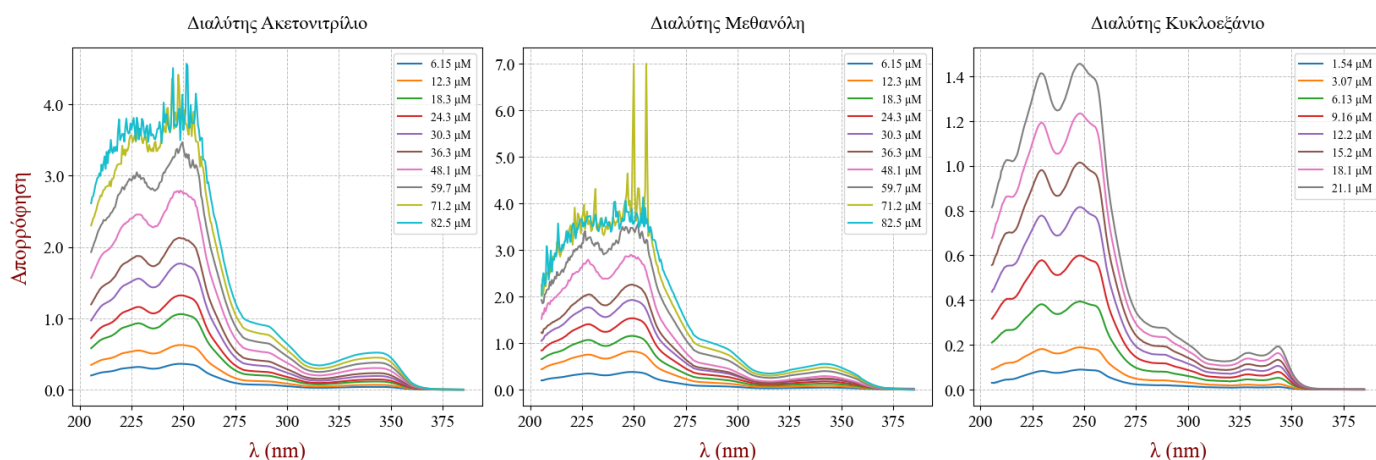
Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzox-SCH₂-Xn συγκριτικά με αποτελέσματα μεθολογίας B3LYP



Εικόνα 108: Σύγκριση των $\lambda_{\max}$ και ϵ του φάσματος UV της Np-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με B3LYP (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

- $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$

$\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαλύτες

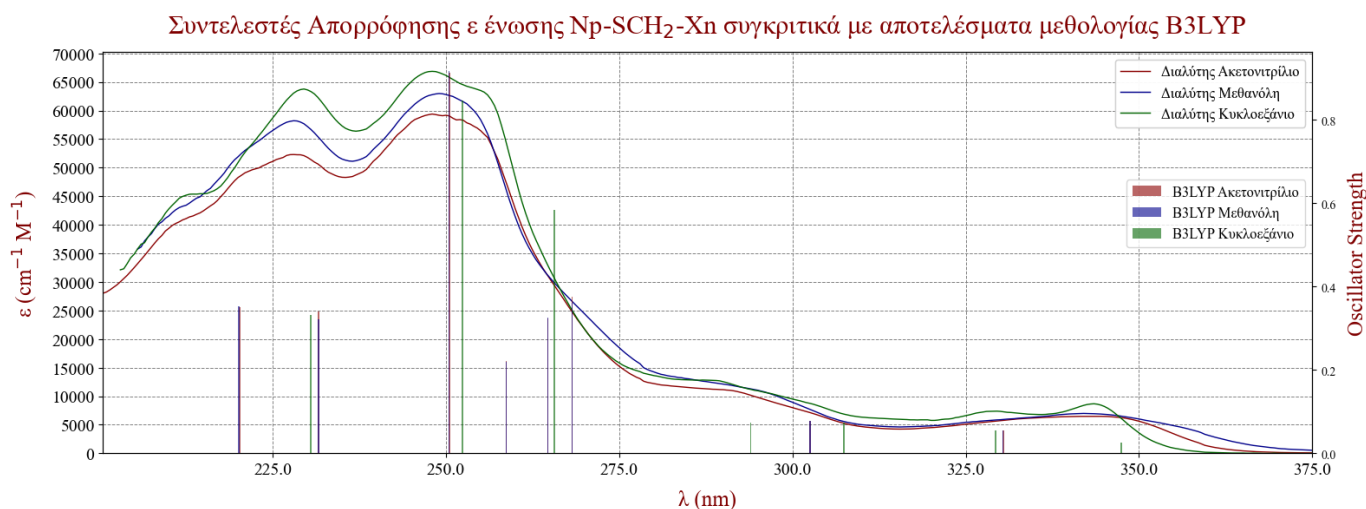


Εικόνα 109: Φάσμα UV της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$, σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\epsilon_1(\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3
Ακετονιτρίλιο	248.5	59383	228	52297	343.5	6495
Μεθανόλη	249	62978	228	58211	342	6985
Κυκλοεξάνο	248	66860	229.5	63764	343.5	8677

Πίνακας 52: Μήκη κύματος απορρόφησης $\lambda_{\max}$ και αντίστοιχες τιμές συντελεστών απορρόφησης ϵ του φάσματος UV της $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$.

Διαμόρφωση Flat B από μεθοδολογία B3LYP:



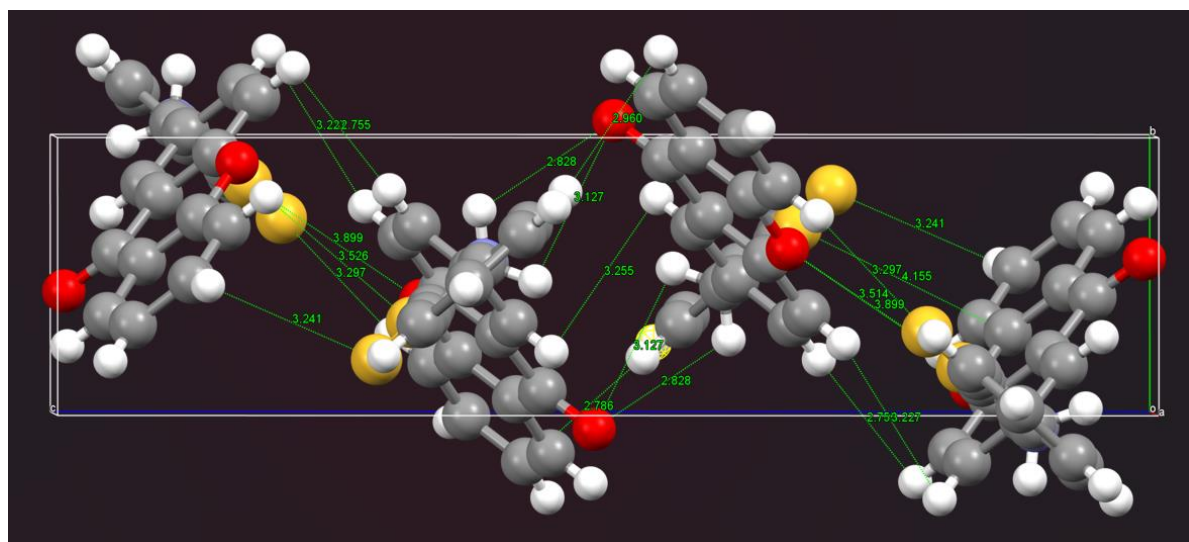
Εικόνα 110: Σύγκριση των $\lambda_{\max}$ και ϵ του φάσματος UV της $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με B3LYP (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

7.5 Κρυσταλλογραφία

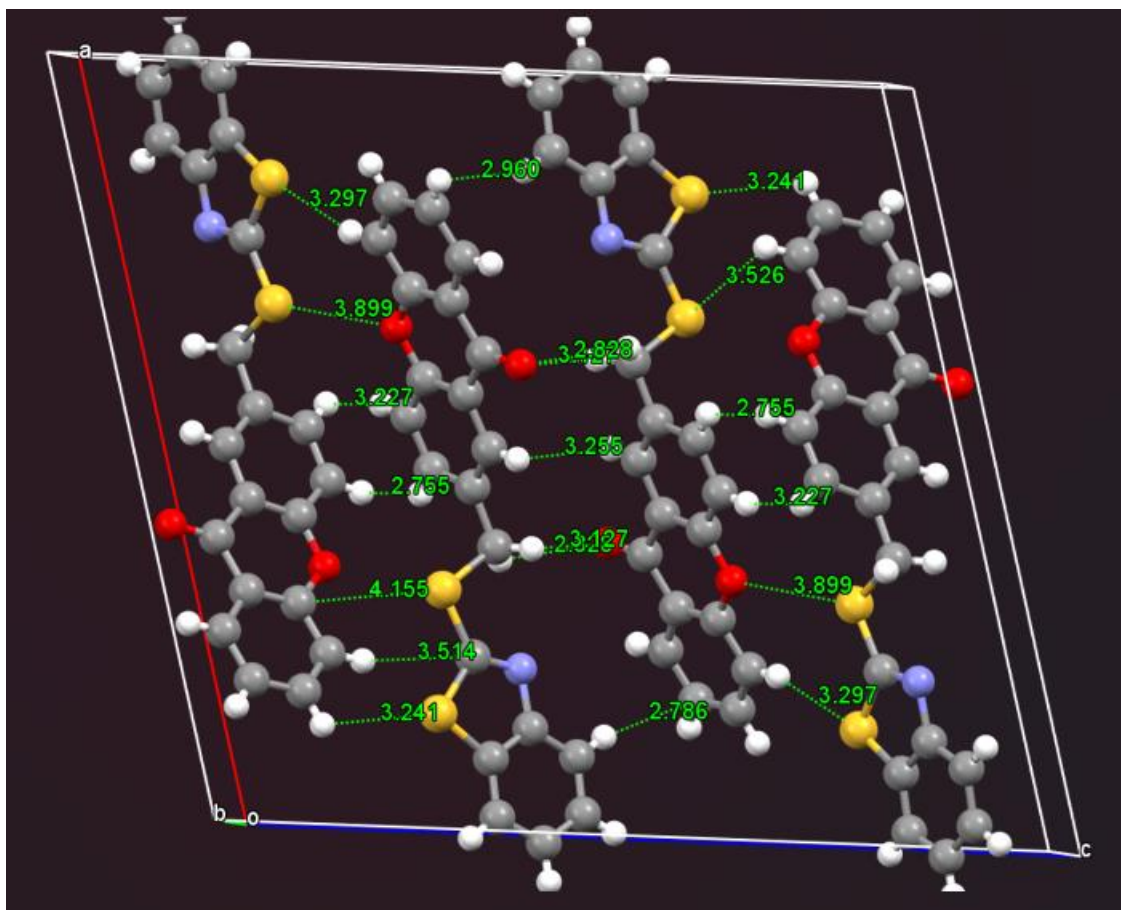
Κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων παρουσία ενός διαλύτη, τα μόρια των ενώσεων υιοθετούν κατάλληλη διαμόρφωση με σκοπό την καλύτερη διευθέτηση των μορίων μέσα στο κρύσταλλο, όπου και θα αναπτυχθούν οι ευνοϊκότερες και ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι κρύσταλλοι αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες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

Αυτές οι διαμορφώσεις όμως, δύνανται να διαφέρουν από διαλύτη σε διαλύτη, ανάλογα με χαρακτηριστικά, όπως η πολικότητα και η ικανότητα συμμετοχής του διαλύτη σε δεσμούς υδρογόνου (Li et al., 2024, Lahav, Leiserowitz, 2001). Δεδομένου ότι ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι η αιθανόλη, είναι πιθανό οι διαμορφώσεις που αναμένονται να είναι η ανοιχτές (Flat A, Flat B), καθώς είναι πρωτικός διαλύτης και διασπά τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις.

Παρακάτω, παρατίθενται τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn:



Εικόνα 111: Κρυσταλλική δομή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή μέσω Mercury 3.8).



Εικόνα 112: Κρυσταλλική δομή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή μέσω Mercury 3.8).

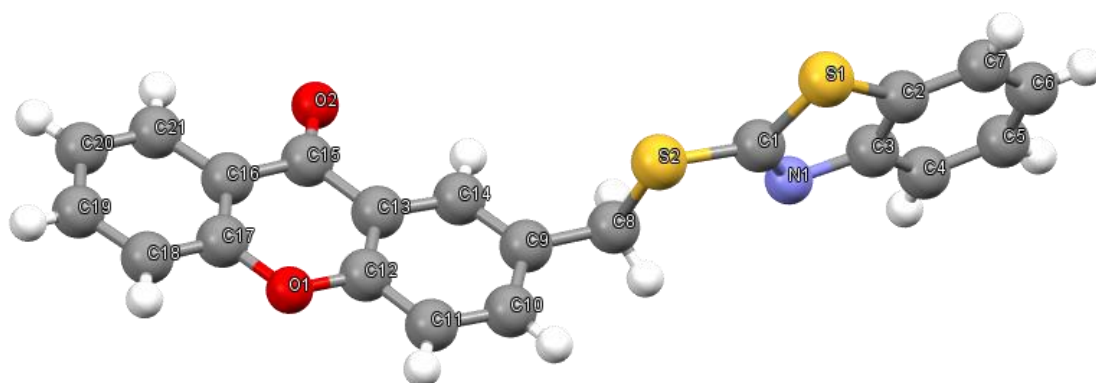
Οι σημαντικότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, βάσει των διαμοριακών αποστάσεων, είναι οι εξής:

- i. Το καρβονυλικό οξυγόνο με τα μεθυλένο πρωτόνια (2.828 και 3.127 Å)
- ii. Οι αλληλεπιδράσεις π-π στοίβαξης σχήματος T (T-shaped) δύο εσωτερικών, ως προς τον θειοαιθερικό δεσμό, δακτυλίων της ξανθόνης (2.755 και 3.227 Å)
- iii. Οι αλληλεπιδράσεις π-π μετατοπισμένης παράλληλης στοίβαξης (parallel displaced) δύο εσωτερικών δακτυλίων της ξανθόνης (3.255 Å)
- iv. Οι αλληλεπιδράσεις π-π στοίβαξης σχήματος T (T-shaped) εξωτερικού δακτυλίου της ξανθόνης με τον εξαμελή δακτύλιο της βενζοθειαζόλης (2.786 και 2.960 Å)
- v. Αλληλεπιδράσεις του ατόμου θείου του δακτυλίου με άτομα υδρογόνου (3.297, 3.241 Å)

Οι τελευταίες αλληλεπιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής, καθώς η ένωση Bzth-SCH₂-Xn, μετά τη σύνθεσή της

εμφανιζόταν ως κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, ενώ η Bzox-SCH₂-Xn δεν είχε τη μορφή κρυστάλλων. Η κρυσταλλογραφία για τις υπόλοιπες δύο ενώσεις δεν κατέστη δυνατή, λόγω της δυσκολίας κρυστάλλωσής τους.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας, η διαμόρφωση που λαμβάνεται κατά την ανακρυστάλλωση με μεθανόλη, είναι η Flat A, η οποία με την μεθοδολογία B3LYP ήταν η πιο σταθερή (53.92%), καθώς και με τη νέα κατανομή που παράχθηκε κατά τη μελέτη του πρωτονιακού φάσματος NMR (60.44%) (με τη Μεθοδολογία M06-2X, πιο σταθερές ήταν οι Bend διαμορφώσεις, ενώ από τις Flat διαμορφώσεις, η Flat A με 23.93% ήταν η πιο σταθερή συγκριτικά με τη Flat B με 0.58%).



Εικόνα 113: Πειραματική δομή της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε μορφή κρυστάλλου (εξαγωγή μέσω Mercury 3.8).

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται όλες οι αποστάσεις των δεσμών της ένωσης (εκτός από αυτούς που εμπλέκουν τα άτομα υδρογόνου) που προέκυψαν από την κρυσταλλογραφία, τα αντίστοιχα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών, καθώς και μερικές από τις γωνίες που δημιουργούν δύο διαδοχικοί δεσμοί ή τρία διαδοχικά άτομα. Η αναγραφόμενη απόσταση είναι μεταξύ των δύο πρώτων ατόμων και οι γωνίες είναι εκείνες που δημιουργούν και τα τρία άτομα μαζί.

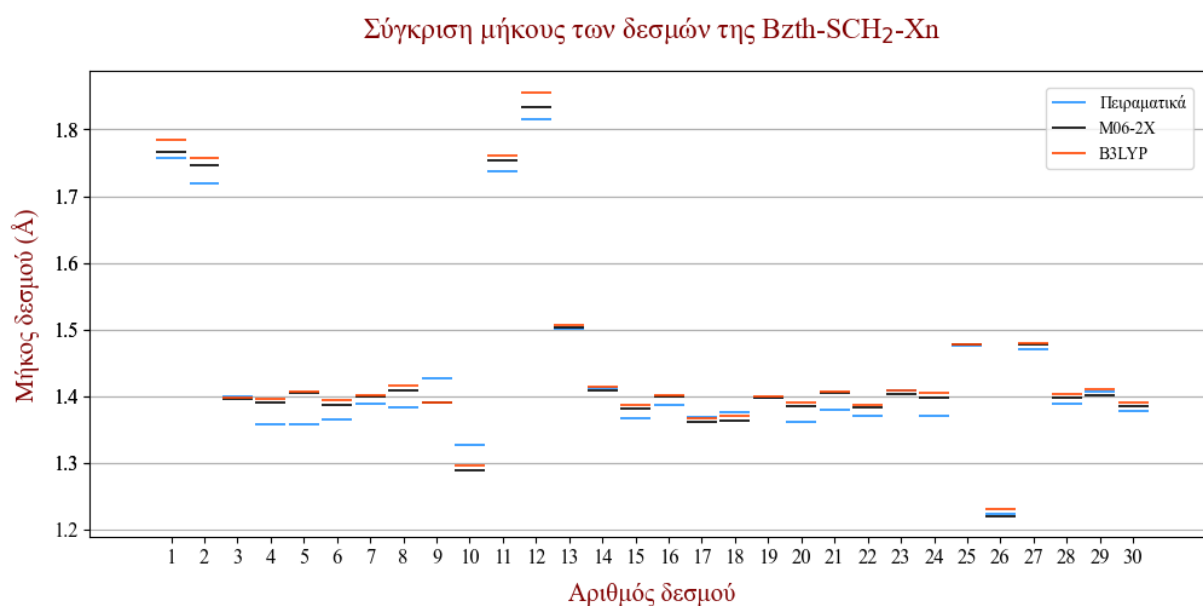
		Απόσταση (Å)			Γωνία (°)		
		Κρυστ.	M06-2X	B3LYP	Κρυστ.	M06-2X	B3LYP
1	C ₁ -S ₁ -C ₂	1.757	1.767	1.785	89.06	88.22	88.11
2	S ₁ -C ₂ -C ₇	1.719	1.746	1.758	129.55	129.10	129.10
3	C ₂ -C ₇ -C ₆	1.399	1.395	1.397	117.92	117.99	118.09
4	C ₇ -C ₆ -C ₅	1.358	1.390	1.396	122.37	120.96	120.90

5	C ₆ -C ₅ -C ₄	1.357	1.404	1.406	120.34	120.92	120.92
6	C ₅ -C ₄ -C ₃	1.365	1.387	1.393	119.49	118.86	119.90
7	C ₄ -C ₃ -N ₁	1.389	1.399	1.402	123.58	124.94	125.05
8	C ₃ -C ₂ -S ₁	1.383	1.408	1.416	110.06	109.36	109.35
9	C ₃ -N ₁ -C ₁	1.427	1.390	1.390	106.80	110.53	111.06
10	N ₁ -C ₁ -S ₁	1.327	1.289	1.295	117.14	116.54	116.07
11	C ₁ -S ₂ -C ₈	1.737	1.753	1.760	101.22	98.70	99.90
12	S ₂ -C ₈ -C ₉	1.816	1.833	1.856	105.77	108.42	109.28
13	C ₈ -C ₉ -C ₁₀	1.501	1.503	1.506	120.61	120.22	120.53
14	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	1.412	1.409	1.413	121.11	121.37	121.37
15	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	1.367	1.382	1.387	119.92	119.05	119.12
16	C ₁₁ -C ₁₂ -O ₁	1.386	1.399	1.401	116.61	116.37	116.44
17	C ₁₂ -O ₁ -C ₁₇	1.369	1.361	1.367	119.95	119.68	119.80
18	O ₁ -C ₁₇ -C ₁₈	1.376	1.363	1.370	115.92	116.25	116.24
19	C ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉	1.398	1.398	1.400	118.70	119.00	119.00
20	C ₁₈ -C ₁₉ -C ₂₀	1.362	1.385	1.390	121.40	120.84	120.71
21	C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₁	1.380	1.404	1.407	119.94	119.63	119.75
22	C ₂₀ -C ₂₁ -C ₁₆	1.370	1.383	1.387	120.00	120.55	120.70
23	C ₂₁ -C ₁₆ -C ₁₅	1.409	1.403	1.408	120.28	120.79	121.12
24	C ₁₆ -C ₁₇ -O ₁	1.371	1.398	1.405	122.84	122.70	122.44
25	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₃	1.476	1.477	1.478	113.81	114.25	114.47
26	O ₂ -C ₁₅ -C ₁₃	1.223	1.220	1.231	122.86	122.79	122.68
27	C ₁₅ -C ₁₃ -C ₁₄	1.470	1.478	1.479	120.93	120.73	121.04
28	C ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₁	1.389	1.397	1.403	120.89	120.81	120.98
29	C ₁₃ -C ₁₄ -C ₉	1.407	1.402	1.410	121.69	121.10	121.42
30	C ₁₄ -C ₉ -C ₁₀	1.377	1.385	1.391	118.08	118.68	118.49

Πίνακας 53: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn βάση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων.

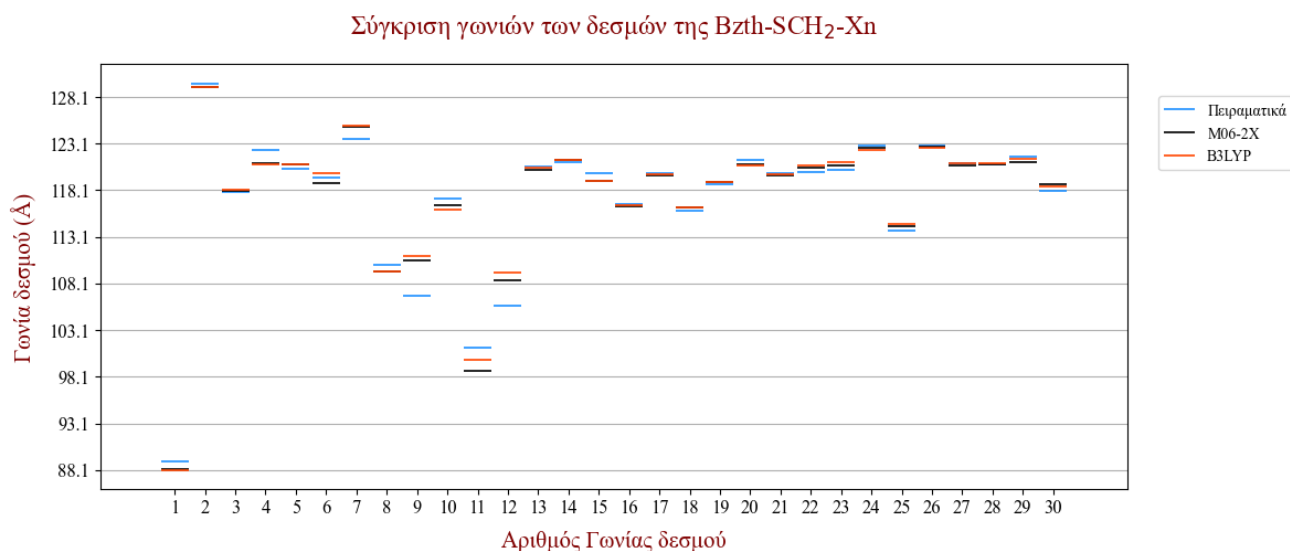
Η παραπάνω σύγκριση των θεωρητικών με τα πειραματικά δεδομένα, δεν πραγματοποιείται με σκοπό να μετρηθεί το σφάλμα από τα πειραματικά κάθε μεθοδολογίας, καθώς οι θεωρητικές διαμορφώσεις βρίσκουν σε αυτές τις δομές ενεργειακό ελάχιστο, λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Το

γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε αέρια φάση. Τα πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα της διαμόρφωσης της ένωσης, προκύπτουν και με σταθεροποίηση από τις διαμοριακές δυνάμεις, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις η διαμοριακή απόσταση μεταξύ δύο ατόμων είναι μικρότερη των 3 Å, γεγονός που επηρεάζει την πιο σταθερή γεωμετρία της διαμόρφωση.



Διάγραμμα 53: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων σχετικά με το μήκος δεσμών της Flat A διαμόρφωσης της Bzth-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Η μεγαλύτερη θετική απόκλιση (υπερεκτίμηση) των θεωρητικών υπολογισμών, εμφανίζεται στον εξαμελή δακτύλιο της βενζοθειαζόλης, καθώς και στον πιο απομακρυσμένο εξαμελή δακτύλιο της ξανθόνης, οι οποίοι έχουν απόσταση ~2.786 Å πειραματικά (κοντινότερη απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων του δακτυλίου). Αυτή η υπερεκτίμηση πιθανά να υποδεικνύει την μεταξύ τους ενίσχυση του ηλεκτρονιακού νέφους των δύο αρωματικών δακτυλίων, μέσω της διαμοριακής αλληλεπίδρασης (αλληλεπίδραση iv), η οποία διατυπώθηκε παραπάνω.



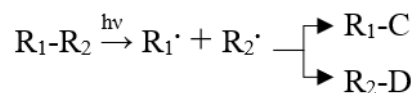
Διάγραμμα 55: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων σχετικά με τη γωνία των δεσμών της Flat A διαμόρφωσης της Bzth-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Οι μεγαλύτερες αλλαγές στις γωνίες δεσμού παρατηρούνται, όπως είναι αναμενόμενο, στους δεσμούς με υβριδισμό sp^3 . Η αρνητική απόκλιση των θεωρητικών υπολογισμών αναφορικά με τον δεσμό 11 (C₁-S₂-C₈), πιθανά οφείλεται στη διαμοριακή αλληλεπίδραση του καρβονυλικού οξυγόνου με τα μεθυλένο πρωτόνια (απόσταση 3.127 και 2.828 Å) της κρυσταλλικής δομής του μορίου. Εντούτοις, τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις δε συναντώνται στην αέρια φάση, στην οποία η αλληλεπίδραση με τα υδρογόνα αυτά συνέβαινε αποκλειστικά ενδομοριακά με το άζωτο του δακτυλίου.

8. Μελέτη της Φωτοδιάσπασης μέσω φασματοσκοπίας UV

Κατά την ακτινοβόληση των δειγμάτων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων κορυφών, με διατήρηση σε αρχικούς χρόνους των ισοσβεστικών σημείων που προκύπτουν από τις κορυφές του αντιδρώντος που διασπάται και των προϊόντων που σχηματίζονται. Ο όρος ισοσβεστικό σημείο αναφέρεται στο μήκος κύματος λ του φάσματος, για το οποίο η απορρόφηση παραμένει σταθερή, άρα τα προϊόντα και αντιδρώντα απορροφούν με τον ίδιο συντελεστή.

Δεδομένης λοιπόν της ύπαρξης των ισοσβεστικών αυτών σημείων, συμπεραίνεται ότι ο σχηματισμός πρωτογενών προϊόντων προκύπτει από αντίδραση πρώτης τάξης $A \rightarrow B$, όπου B ένα ή περισσότερα προϊόντα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το θεωρητικό μηχανισμό που ακολουθεί μια αντίδραση ελευθέρων ριζών, όπου καθοριστικό βήμα είναι η διάσπαση της αρχικής ένωσης A προς ελεύθερες ρίζες, υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV, καθώς οι ελεύθερες ρίζες είναι πολύ δραστικές και ο χρόνος ζωής τους είναι πολύ μικρός. Γενικά:



Εικόνα 114: Αντίδραση φωτολυτικής διάσπασης μορίου, προς παραγωγή δραστικών ριζικών θραυσμάτων και στη συνέχεια προϊόντων.

Παραπάνω, η κινητική σταθερά k της ταχύτητας διάσπασης της ένωσης R_1-R_2 είναι ίδια με εκείνη του σχηματισμού των δύο προϊόντων, καθώς το καθοριστικό βήμα και για τις τρεις αντιδράσεις είναι κοινό.

Έτσι, για την αρχική ένωση που διασπάται, δηλαδή το αντιδρών, ισχύει:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}, \quad (8.1)$$

καθώς είναι η φωτοδιάσπαση είναι πρώτης τάξης, και

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C, \quad (8.2)$$

με μήκος κυψελίδας $b = 1 \text{ cm}$, συνεπώς $C = \frac{A}{\varepsilon}$, επομένως,

$$\frac{A}{\varepsilon} = \frac{A_0}{\varepsilon} \cdot e^{-k \cdot t}, \quad (8.3)$$

πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με ε :

$$A = A_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (8.4)$$

Εναλλακτικά, για δεδομένη αρχική συγκέντρωση C_0 , η απορρόφηση σε ένα μήκος κύματος μιας ένωσης που διασπάται σύμφωνα με μηχανισμό πρώτης τάξης, μπορεί να περιγραφεί από τον ακόλουθο τύπο:

$$A_{\alpha\nu\tau} = A_{0,\alpha\nu\tau} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (8.5)$$

Έτσι, παρατηρείται ότι η κινητική σταθερά για ορισμένη συγκέντρωση C εκφράζει την ίδια ποσότητα, τόσο στη σχέση 8.1, όσο και στη σχέση 8.5.

Ομοίως, για κινητική σχηματισμού πρώτης τάξης, ισχύει:

$$C = C_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.6)$$

$$C = \frac{A}{\varepsilon}, \quad (8.7)$$

$$\frac{A}{\varepsilon} = \frac{A_0}{\varepsilon} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.8)$$

$$A = A_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (8.9)$$

Πρέπει να σημειωθεί, ότι στην εξίσωση 8.9 που περιγράφει τη συγκέντρωση των προϊόντων, το C_0 και το A_0 δε συμβολίζουν τις ποσότητες σε χρόνο μηδέν, αλλά σε χρόνο περάτωσης της αντίδρασης, όπου αυτές οι ποσότητες είναι μέγιστες.

Στην περίπτωση πολλαπλών πρωτογενών προϊόντων, όπου η κινητική σταθερά είναι ίδια, ισχύει:

$$A_{\pi\rho} = A_{0,1} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) + A_{0,2} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) + \dots + A_{0,n} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.10)$$

$$A_{\pi\rho} = (A_{0,1} + A_{0,2} + \dots + A_{0,n}) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.11)$$

$$A_{\pi\rho} = A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.12)$$

όπου $A_{\pi\rho}$, η συνολική απορρόφηση των προϊόντων σε χρόνο t και $A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho}$, η συνολική απορρόφηση των προϊόντων σε χρόνο περάτωσης της αντίδρασης.

Έτσι, προσθέτοντας τις εξισώσεις 8.5 και 8.12:

$$A_{\mu\gamma\mu} = A_{0,\alpha\nu\tau} \cdot e^{-k \cdot t} + A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.13)$$

όπου $A_{\mu\gamma\mu}$, η απορρόφηση του μίγματος σε χρόνο t .

Στην περίπτωση όμως που τα προϊόντα διασπώνται ταχέως και υπάρχει μετατόπιση του ισοσβεστικού σημείου από τους αρχικούς χρόνους, γίνεται η παραδοχή ότι τα προϊόντα διασπώνται περίπου με τον ίδιο ρυθμό k_1 .

$$A_{\mu\gamma\mu} = A_{0,\alpha\nu\tau} \cdot e^{-k \cdot t} + A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (8.14)$$

Η παραπάνω σχέση, για $k_1 = 0$ (τα προϊόντα δε διασπώνται) απλοποιείται στην εξίσωση 8.13.

Για αντίδραση διάσπασης δεδομένης ένωσης και συγκέντρωσης, μελετώντας τη συμπεριφορά της απορρόφησης του διαλύματος σε διαφορετικά μήκη κύματος, οι τιμές $A_{0,\alpha\nu\tau}$ και $A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho}$ αναμένονται να μεταβάλλονται ανάλογα με τους συντελεστές απορρόφησης ϵ των ενώσεων σε αυτά τα μήκη κύματος. Αντίθετα, καθώς η ένωση που διασπάται και αυτές οι ενώσεις που παράγονται μεταβάλλονται βάσει της ίδιας κινητικής σταθεράς k , σε κάθε μήκος κύματος, η σταθερά αυτή θα είναι ίδια.

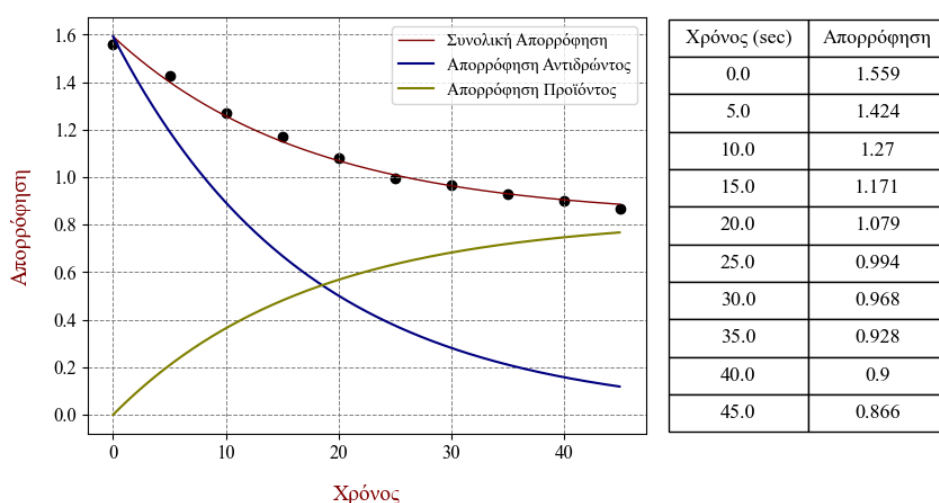
Έτσι, σε όλο το φάσμα ή σε μέρος αυτού, όπου η απορρόφηση είναι στη γραμμική περιοχή, βελτιστοποιούνται οι μεταβλητές $A_{0,\text{προϊόντων}}$, k (και k_1 , όπου θεωρήθηκε αναγκαίο), ώστε να διαπιστωθεί εάν παράγονται αξιόπιστες προβλέψεις θεωρητικών φασμάτων, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο μετρικές όπως το R^2 . Ως $A_{0,\alpha\nu\tau}$ τίθεται το φάσμα σε χρόνο $t = 0 \text{ sec}$, δηλαδή το πρώτο φάσμα κατά την ακτινοβόληση. Απώτερος σκοπός αποτελεί η σύγκριση των κινητικών σταθερών k για κάθε ένωση, σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις.

Παρακάτω δίνονται παραδείγματα των προβλέψεων για την ένωση $\text{Bzth-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαλύτη μεθανόλη, σε διάφορα μήκη κύματος. Τα μαύρα σημεία είναι τα πειραματικά δεδομένα της διάσπασης, στους χρόνους ακτινοβόλησης. Η κόκκινη καμπύλη προκύπτει μετά τη βελτιστοποίηση των μεταβλητών και είναι η ολική εξίσωση που αναλύθηκε προηγουμένως:

$$A_{\mu\gamma\mu} = A_{0,\alpha\nu\tau} \cdot e^{-k \cdot t} + A_{\tau\epsilon\lambda,\pi\rho} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (8.15)$$

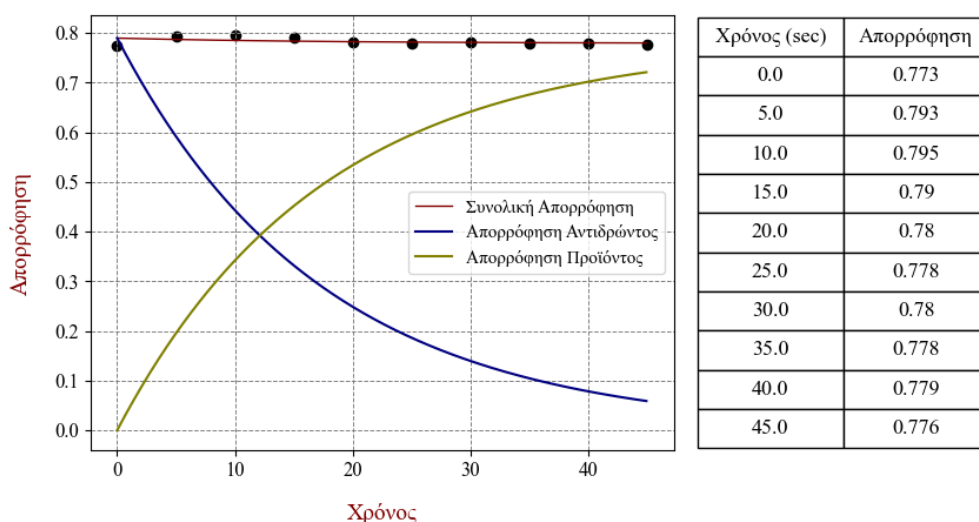
Η μπλε καμπύλη αναφέρεται στη διάσπαση του αντιδρώντος (πρώτος όρος της εξίσωσης, $A_{0,αντ} \cdot e^{-k \cdot t}$) και η πράσινη καμπύλη αναφέρεται στη δημιουργία των αντιδρώντων (δεύτερος όρος της εξίσωσης, $A_{τελ,πρ} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$). Έτσι, αυτή η εξίσωση μπορεί να περιγράψει κάθε πιθανή συμπεριφορά (έως και τη διάσπαση των ισοσβεστικών σημείων). Επομένως, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να περιγράψει την αύξηση ($A_{0,αντ} > A_{τελ,πρ}$) ή μείωση ($A_{0,αντ} < A_{τελ,πρ}$) της απορρόφησης μίας περιοχής του φάσματος, καθώς και τη διατήρηση της απορρόφησης στα ισοσβεστικά σημεία ($A_{0,αντ} = A_{τελ,πρ}$).

Απορρόφηση διαλύματος σε $\lambda = 305\text{nm}$



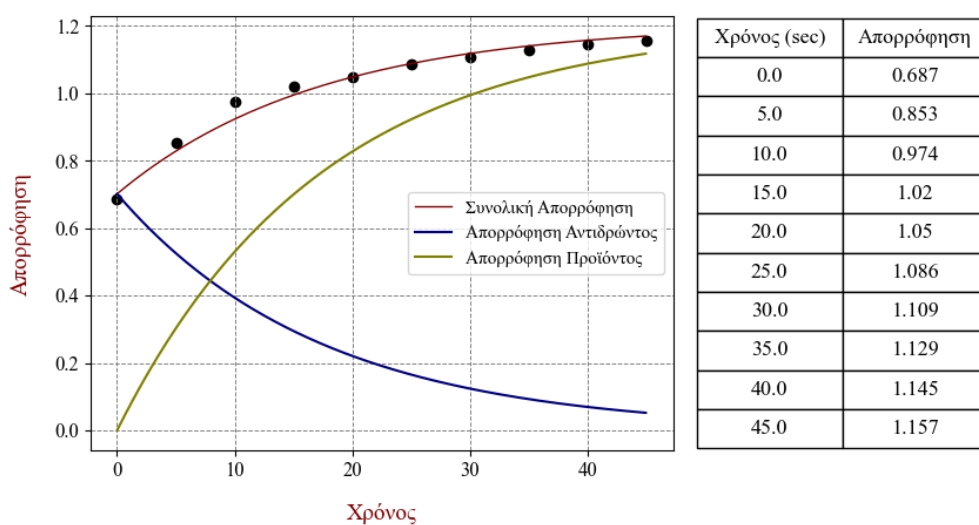
Διάγραμμα 56: Περιγραφή συμπεριφοράς του φάσματος κατά την ακτινοβολή σε $\lambda = 305\text{ nm}$, όπου $A_{0,αντ} > A_{τελ,πρ}$ (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Απορρόφηση διαλύματος σε $\lambda = 311.5\text{nm}$



Διάγραμμα 57: Περιγραφή συμπεριφοράς του φάσματος κατά την ακτινοβολή σε $\lambda = 311.5\text{ nm}$, όπου $A_{0,αντ} = A_{τελ,πρ}$ (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

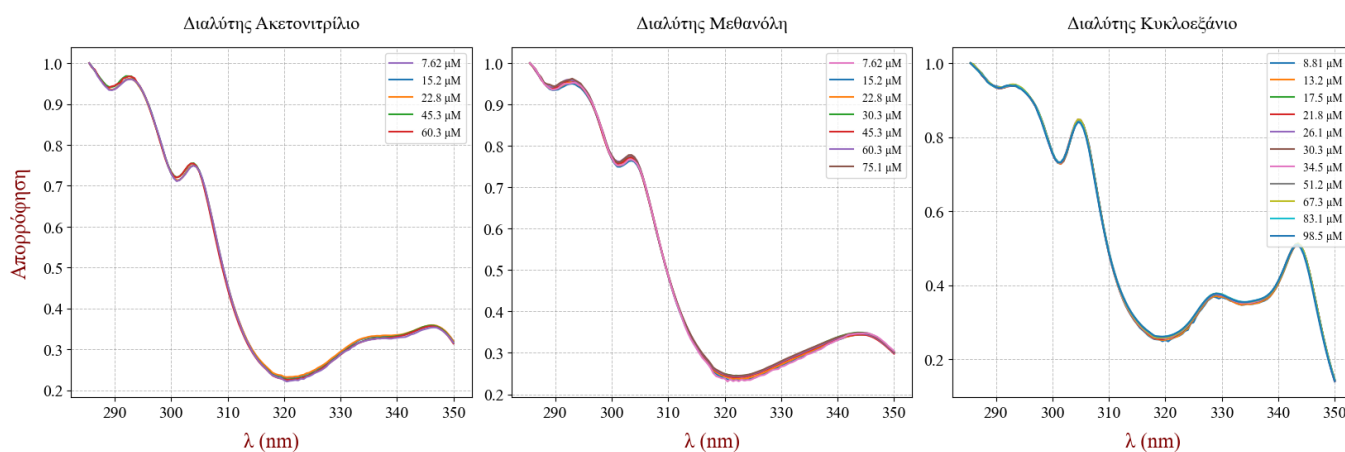
Απορρόφηση διαλύματος σε $\lambda = 336\text{nm}$



Διάγραμμα 58: Περιγραφή συμπεριφοράς του φάσματος κατά την ακτινοβολή σε $\lambda = 336\text{ nm}$, όπου $A_{0,\text{αντ}} < A_{\text{τελ},\text{πρ}}$ (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Καθώς όμως στα φάσματα των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν δίνεται η δυνατότητα από την εξίσωση να αλλάξουν δομή, η εξίσωση αυτή πρέπει να χρησιμοποιείται στο εύρος των συγκεντρώσεων, για το οποίο τα φάσματα των ενώσεων έχουν την ίδια δομή. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, το εύρος των συγκεντρώσεων, για τις οποίες διατηρείται η αναλογία A/A_{max} του φάσματος, δηλαδή η δομή του, φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα:

Εύρος της συκέντρωσης όπου διατηρούνται η αναλογίες του φάσματος Bzth-SCH₂-Xn



Διάγραμμα 59: Εύρος συγκεντρώσεων κατά το οποίο δεν μεταβάλλεται το φάσμα της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn. (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Για διαλύτη ακετονιτρίλιο, δοκιμάστηκαν πειραματικά τιμές απορρόφησης σε ένα εύρος $A_{\max} = 0.210707$ έως $A_{\max} = 1.61671$ και βρέθηκε ότι όλα τα φάσματα διατήρησαν την δομή τους. Ομοίως, σε διαλύτη μεθανόλη για τις τιμές απορρόφησης που δοκιμάστηκαν, δηλαδή $A_{\max} = 0.150436$ έως $A_{\max} = 1.631849$, προέκυψε επίσης διατήρηση της δομής των φασμάτων. Τέλος, αναφορικά με το κυκλοεξάνιο, το εύρος πειραματικών τιμών $A_{\max} = 0.117342$ έως $A_{\max} = 1.661644$ έδωσε φάσματα που ακολούθησαν το ίδιο μοτίβο. Εξαίρεση αποτέλεσε η πειραματική τιμή 0.109082 ή 4.42 μM , για την οποία η δομή του φάσματος δεν διατηρήθηκε. Γενικότερα, οι πειραματικές μετρήσεις για όλες τις ενώσεις έδειξαν ότι για τιμές απορρόφησης $A_{\max} \geq 0.11$ η δομή του φάσματος διατηρείται.

8.1 Bzth-SCH₂-Xn

Η ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, συγκεκριμένα σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και κυκλοεξάνιο, ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της διάσπασης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών, αποτέλεσε η παρατήρηση πιθανής απόσβεσης που ενδέχεται να πραγματοποιείται σε μη πολικό διαλύτη παρουσία πρωτονιακού δότη από το χρωμοφόρο της ξανθόνης (n, π^* χαρακτήρας με μορφή δίριζας σε μη πολικούς διαλύτες). Η απόσβεση αυτή πραγματοποιείται βάσει της αντίδρασης απόσπασης πρωτονίου, μίας χαρακτηριστικής φωτοχημικής αντίδρασης των καρβονυλίων. Συνεπώς, όταν το χρωμοφόρο και στους τρεις διαλύτες είναι η ξανθόνη, η διάσπαση στην περίπτωση του διαλύτη κυκλοεξανίου αναμένεται να είναι πιο αργή, λόγω της ανταγωνιστικής αυτής διεργασίας.

Επίσης, για κάθε διαλύτη πραγματοποιήθηκε η ακτινοβολήση υπό δύο διαφορετικές συνθήκες, παρουσία οξυγόνου και υπό ατμόσφαιρα αργού, με σκοπό να παρατηρηθεί η πιθανή παρεμποδιστική δράση του οξυγόνου ως προς τη διάσπαση της ένωσης, καθώς ενδέχεται να δρα σαν αποσβέστης της τριπλής κατάστασης.

Τέλος, για ίδιες συνθήκες (διαλύτης και παρουσία οξυγόνου) οι ακτινοβολήσεις επαναλήφθηκαν σε πολλές διαφορετικές συγκεντρώσεις, ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση πιθανών φαινομένων απόσβεσης από άλλο μόριο ίδιου τύπου (Bzth-SCH₂-Xn), το οποίο είτε βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση (αυτο-απόσβεση), είτε βρίσκεται στην τριπλή κατάσταση (εκμηδένιση τριπλής-τριπλής). Αυτά τα πειράματα

που αναφέρθηκαν πραγματοποιήθηκαν για κάθε μία από τις τρεις ενώσεις που συντέθηκαν.

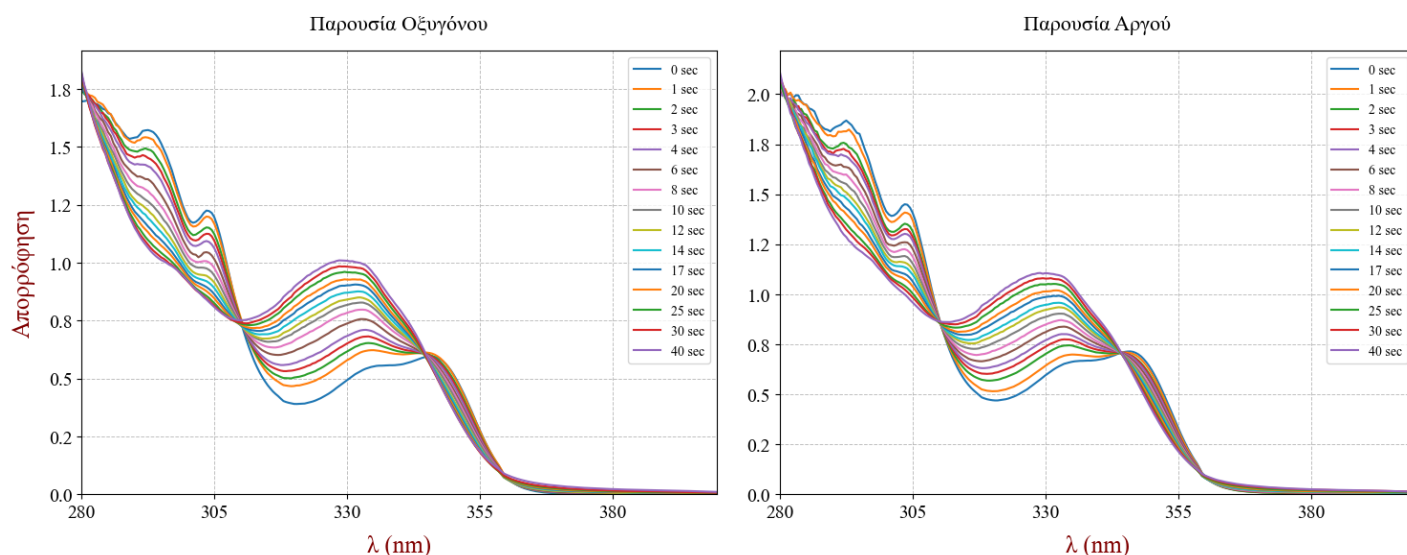
Πρέπει να σημειωθεί, ότι επιδιώκοντας την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του μοντέλου αναφορικά με τις κινητικές και τα παραγόμενα φάσματα, εκτός από τις μετρικές αξιολόγησης, έγινε προσπάθεια να ληφθούν για ίδια ακτινοβολήση και φάσματα HPLC-UV, παράλληλα με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης μέσω φασμάτων UV. Ωστόσο, λόγω παρόμοιας πολικότητας των προϊόντων με το αντιδρών, ο διαχωρισμός των ενώσεων δεν κατέστη δυνατός με καμία από τις αναλογίες διαλυτών που δοκιμάστηκαν.

Επομένως, παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα σχετικά με τις ακτινοβολήσεις:

- Διαλύτης Ακετονιτρίλιο

Στο διάγραμμα 60, φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα της ακτινοβολήσης που πραγματοποιήθηκε, παρουσία οξυγόνου και παρουσία αργού.

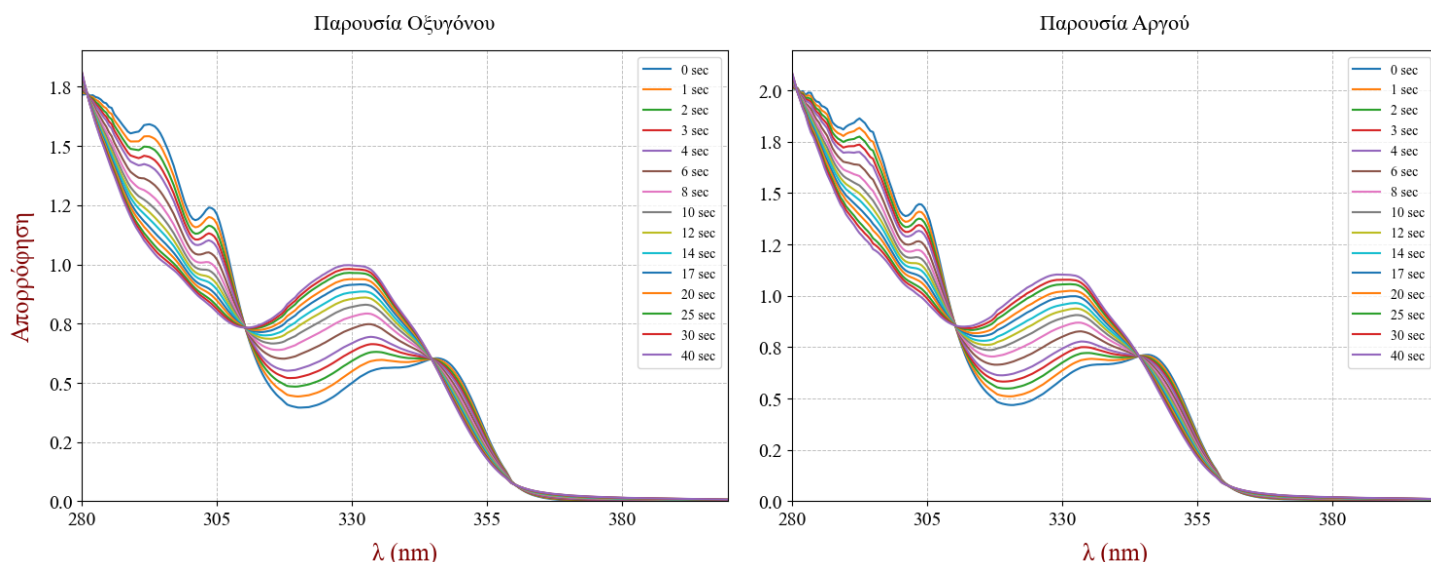
Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 60: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία και απουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Μετά από εκπαίδευση των δύο μοντέλων, παρήχθησαν οι ακόλουθες προβλέψεις σχετικά με τη συγκεκριμένη ακτινοβολή, στο *διάγραμμα 61*.

Πρόβλεψη Ακτινοβολή της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 61: Θεωρητικά φάσματα UV της ακτινοβολήσης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

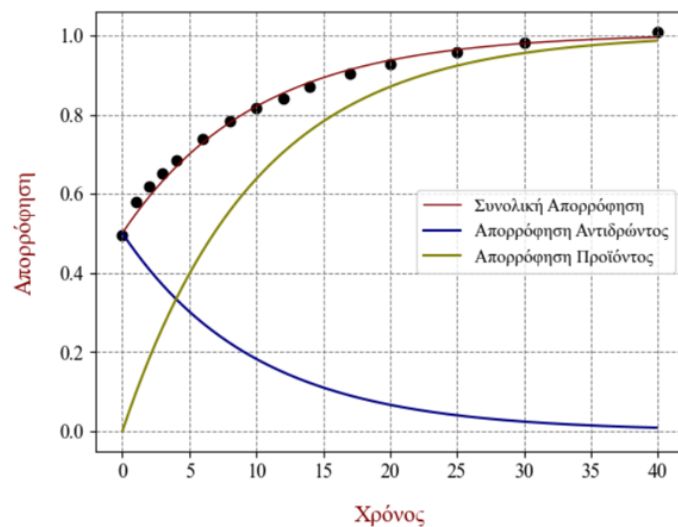
Έτσι, οι τιμές των σταθερών κινητικής k για κάθε ακτινοβολή, καθώς και δύο μετρικές αξιολόγησης, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error, MAE) που παρατίθεται, είναι το μέσο σφάλμα που αναμένεται με την πρόβλεψη απορρόφησης συγκεκριμένου μήκους κύματος σε συγκεκριμένο χρόνο. Δηλαδή στην περίπτωση μελέτης της διάσπασης ενός συγκεκριμένου $\lambda_{\max}$, η πρόβλεψη της απορρόφησης του διαλύματος για κάθε χρόνο θα έχει απόκλιση ± 0.0054 και ± 0.0051 παρουσία οξυγόνου και παρουσία αργού αντίστοιχα.

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 78.4 μ M	0.101	0.999(77)	0.0054
Αργού 92.8 μ M	0.083	0.9998	0.0051

Πίνακας 54: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, παρουσία και απουσία οξυγόνου και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου

Παρουσία Οξυγόνου, λόγω των μικρών χρόνων ακτινοβολήσης που επιλέχθηκαν εξαιτίας της ταχείας διάσπασης, προέκυψε ένα πειραματικό σφάλμα στη μέτρηση για χρόνο $t = 1$ sec. Πρακτικά, διακρίνεται μια μετατόπιση προς $t = 2$ sec, με αποτέλεσμα και όλες οι επόμενες μετρήσεις να είναι μετατοπισμένες κατά 1 sec, όπως φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα (*Διάγραμμα 62*):

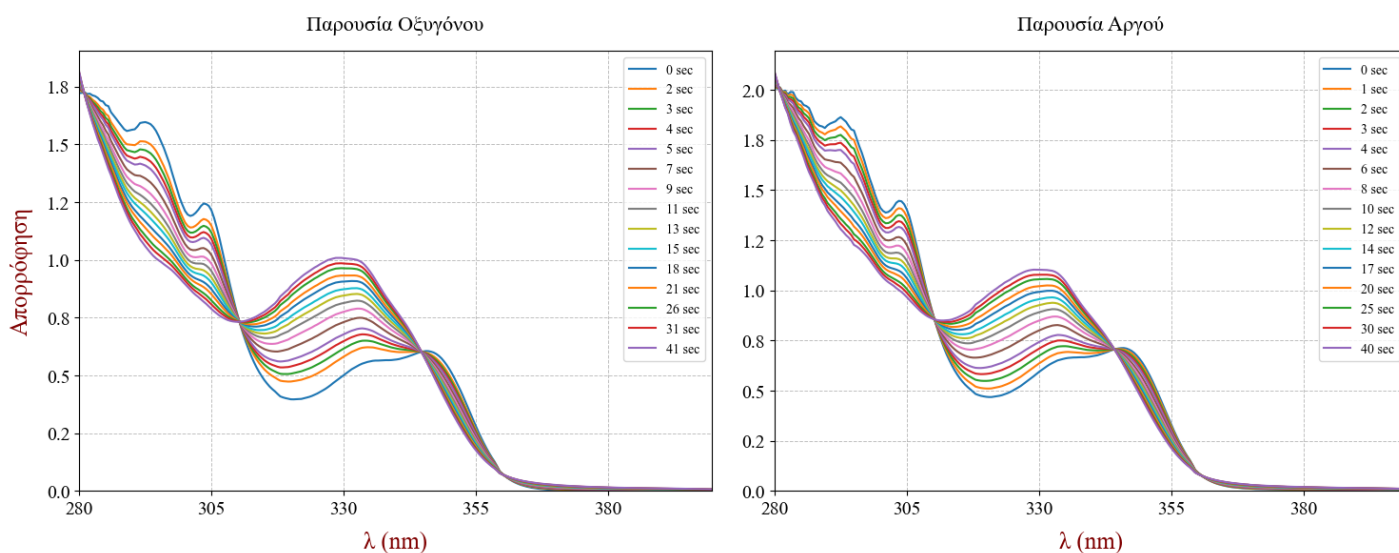
Απορρόφηση διαλύματος σε $\lambda = 330\text{nm}$



Διάγραμμα 62: Απορρόφηση σε μήκος κύματος $\lambda = 330\text{ nm}$ της διάσπασης της ένωσης $\text{Bzth-SCH}_2\text{-Xn}$ παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Με τη διόρθωση των συγκεκριμένων χρόνων στην περίπτωση της ακτινοβόλησης παρουσία οξυγόνου, προκύπτουν οι ακόλουθες βελτιωμένες προβλέψεις, με τις αντίστοιχες βελτιωμένες μετρικές που αναγράφονται στον πίνακα 55:

Πρόβλεψη Ακτινοβόληση της Ένωσης $\text{Bzth-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο

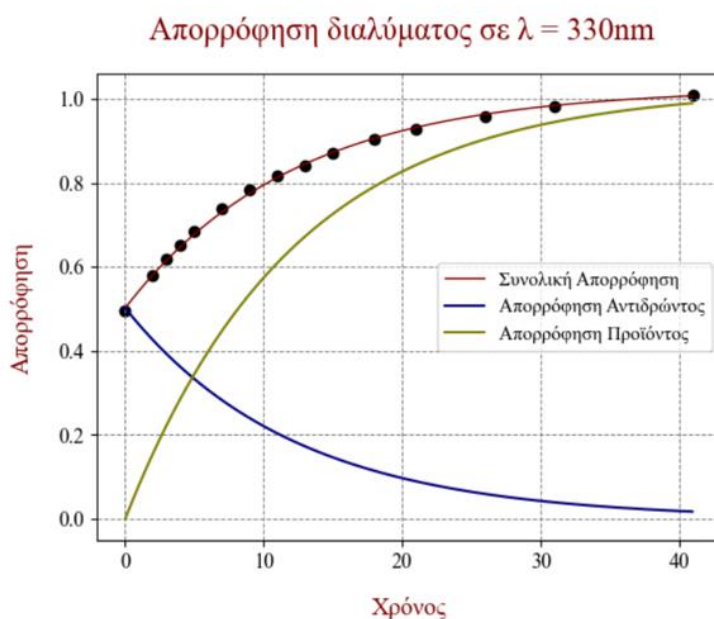


Διάγραμμα 63: Θεωρητικά φάσματα UV της ακτινοβόλησης της ένωσης $\text{Bzth-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, , μετά την διόρθωση του χρόνου ακτινοβόλησης. (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 78.4 μM	0.082	0.999(83)	0.0047
Αργού 92.8 μM	0.083	0.9998	0.0051

Πίνακας 55: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, παρουσία και απουσία οξυγόνου και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου, μετά την διόρθωση του χρόνου ακτινοβολήσης.

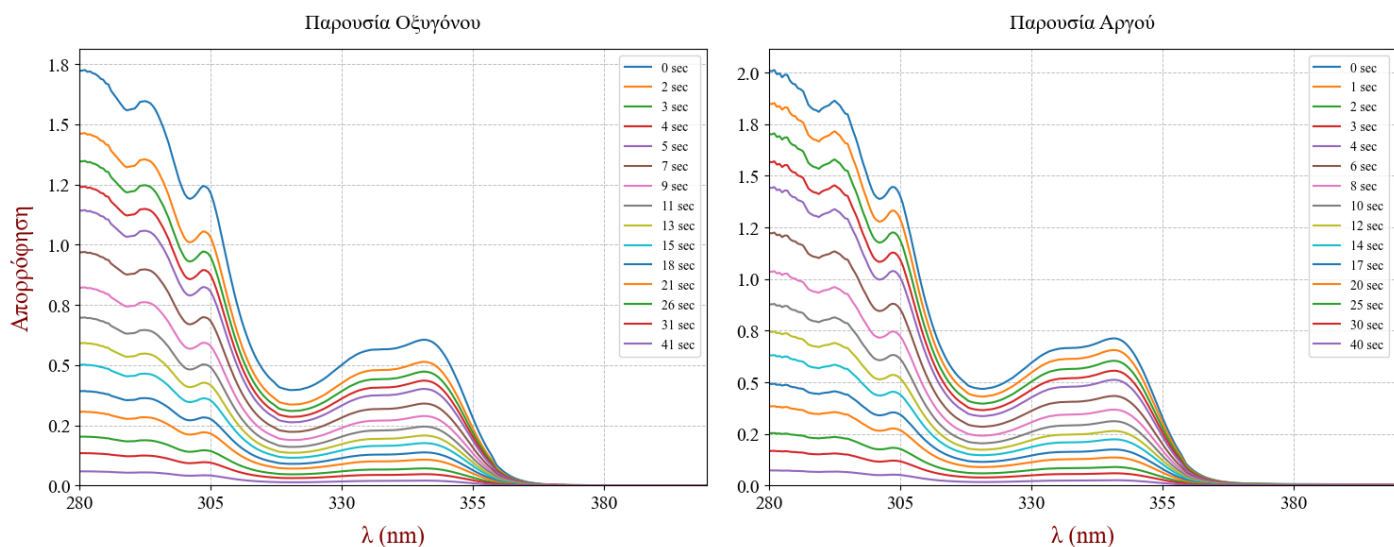
Επίσης για το μήκος κύματος λ 330 nm, φαίνεται πλέον ότι η συμπεριφορά της απορρόφησης περιγράφεται επακριβώς, κάτι που θα ήταν αναμενόμενο εφόσον οι υποθέσεις της μοντελοποίησης κατά την ύπαρξη των ισοσβεστικών σημείων ήταν σωστές.



Διάγραμμα 64: Απορρόφηση σε μήκος κύματος $\lambda = 330\text{ nm}$ της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου, μετά την διόρθωση του χρόνου ακτινοβολήσης (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

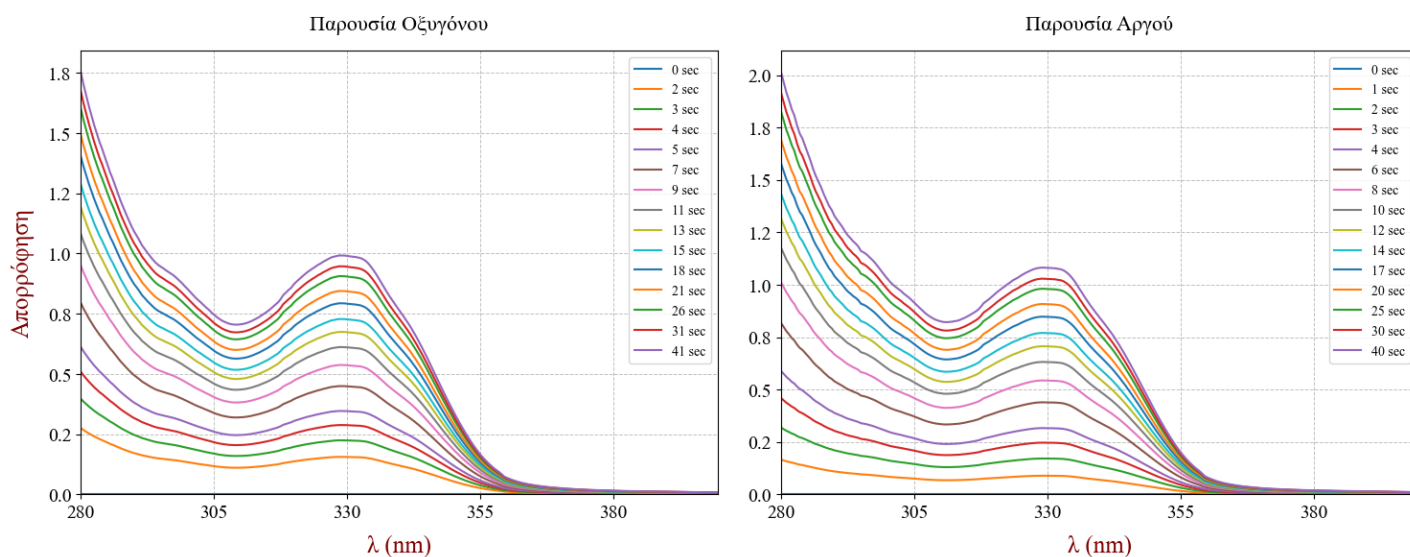
Δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκαν οι διορθωμένοι χρόνοι, φαίνεται ότι τόσο παρουσία αργού, όσο και παρουσία οξυγόνου, η κινητική σταθερά k είναι παρόμοια, χωρίς όμως να συνυπολογίζεται η διαφορά των συγκεντρώσεων, συνεπώς και ο βαθμός αυτοαπόσβεσης σε κάθε ακτινοβολήση. Ακολούθως, παρατίθενται τα θεωρητικά φάσματα της διάσπασης της ένωσης και τα αντίστοιχα της δημιουργίας των προϊόντων.

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 65: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

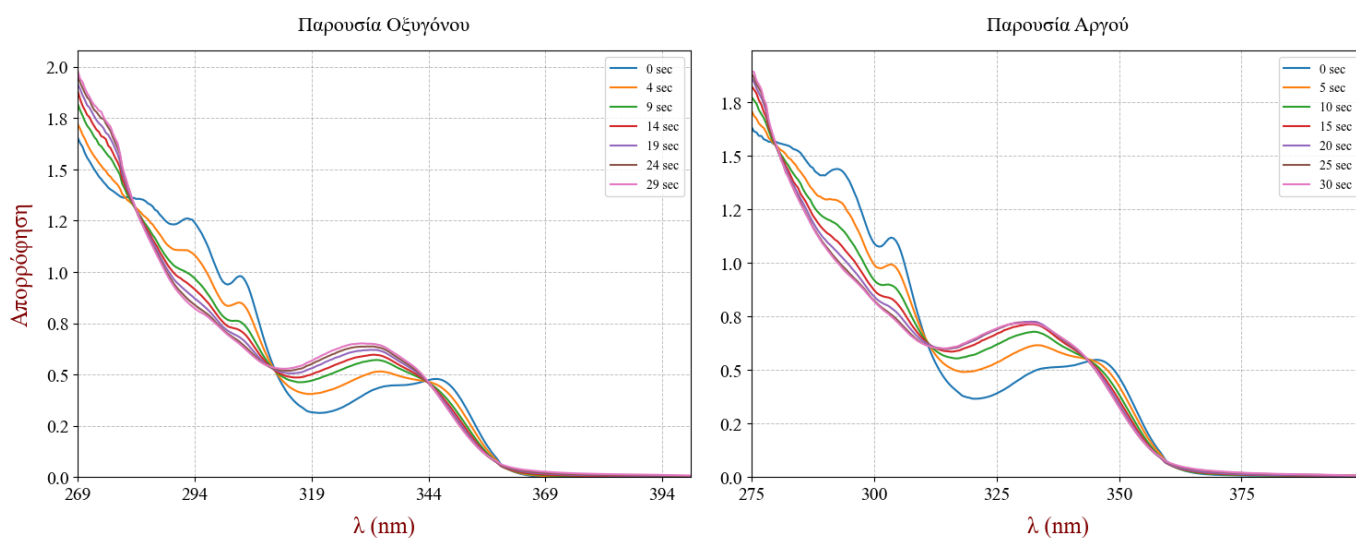
Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 66: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

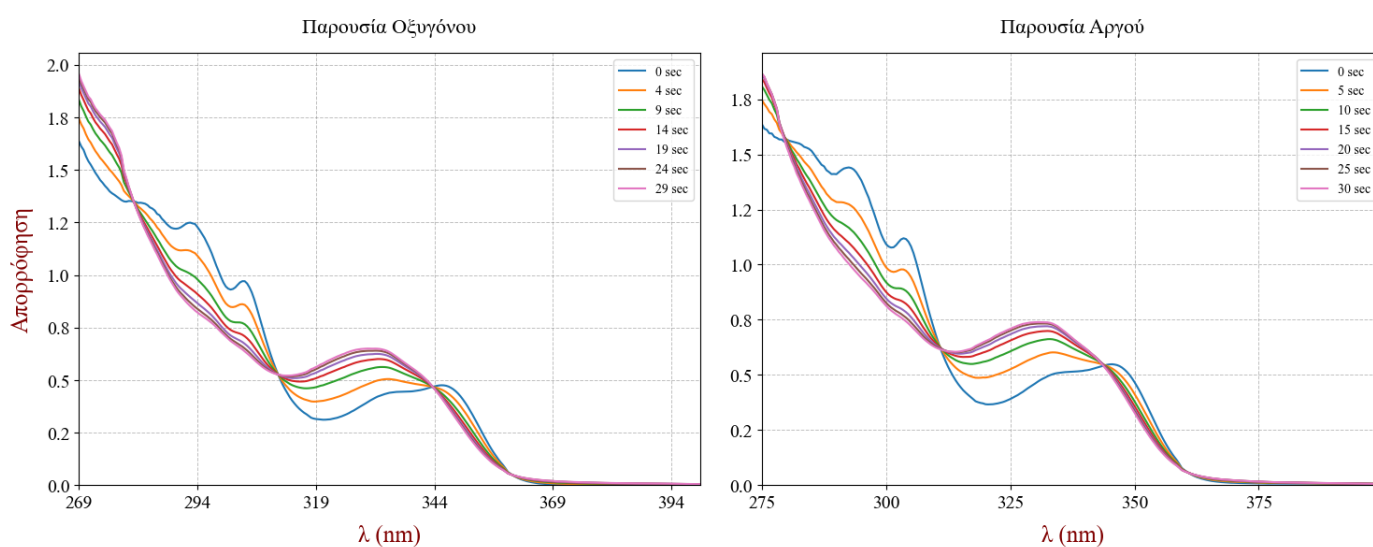
Επίσης, πραγματοποιήθηκε η ακτινοβόληση σε χαμηλότερη συγκέντρωση, παρουσία αργού. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί, ότι και στις δύο περιπτώσεις σύγκρισης κινητικής της διάσπασης υπό ατμοσφαιρικό οξυγόνο και απουσία αυτού, η συγκέντρωση της ένωσης παρουσία οξυγόνου είναι μικρότερη, και συνεπώς και ο βαθμός της απόσβεσης από την ίδια την ένωση αναμένεται μικρότερος.

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 67: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



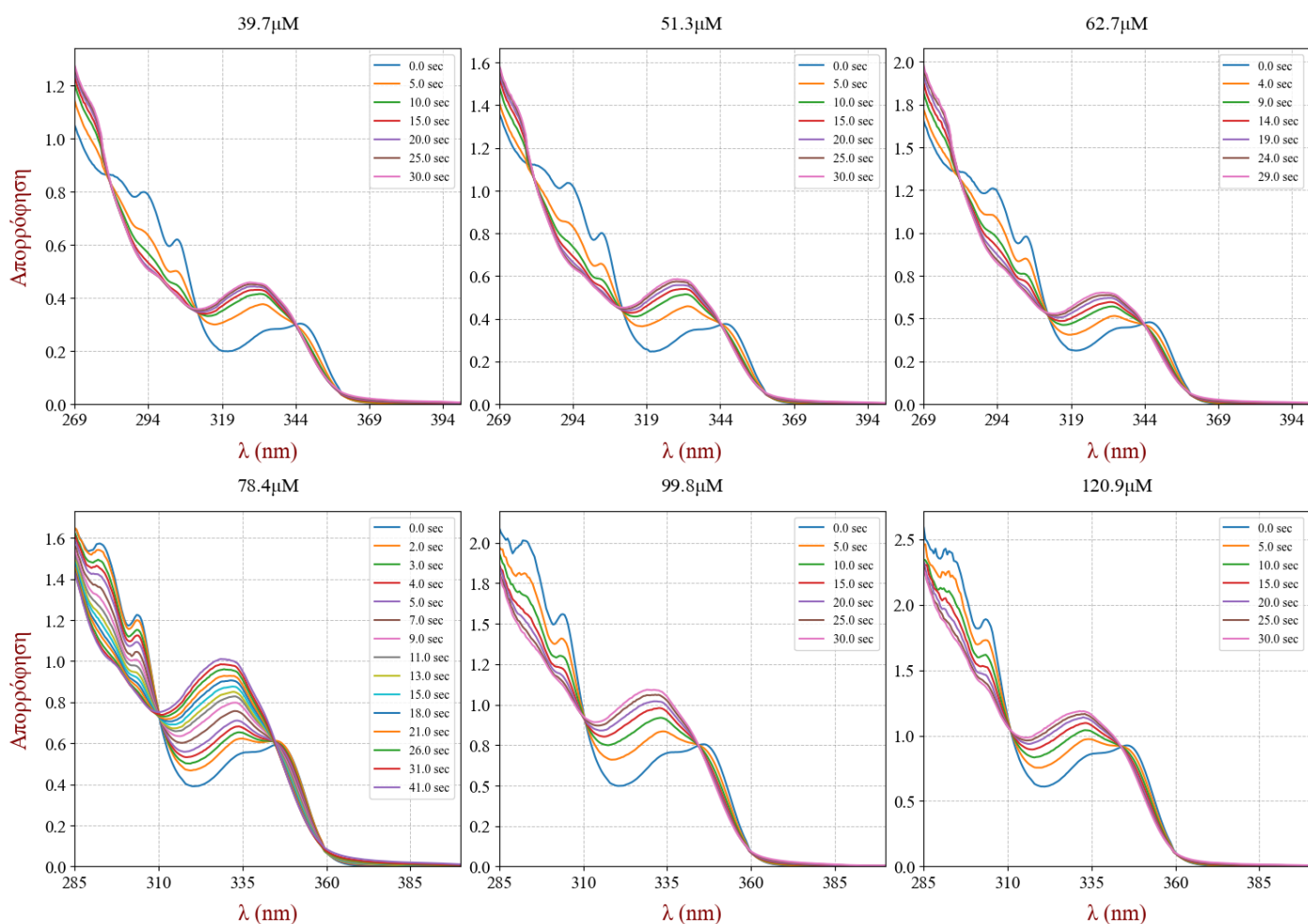
Διάγραμμα 68: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 62.7 μM	0.0947	0.9998	0.0050
Αργού 71.6 μM	0.0955	0.9998	0.0046

Πίνακας 55: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, παρουσία και απουσία οξυγόνου και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

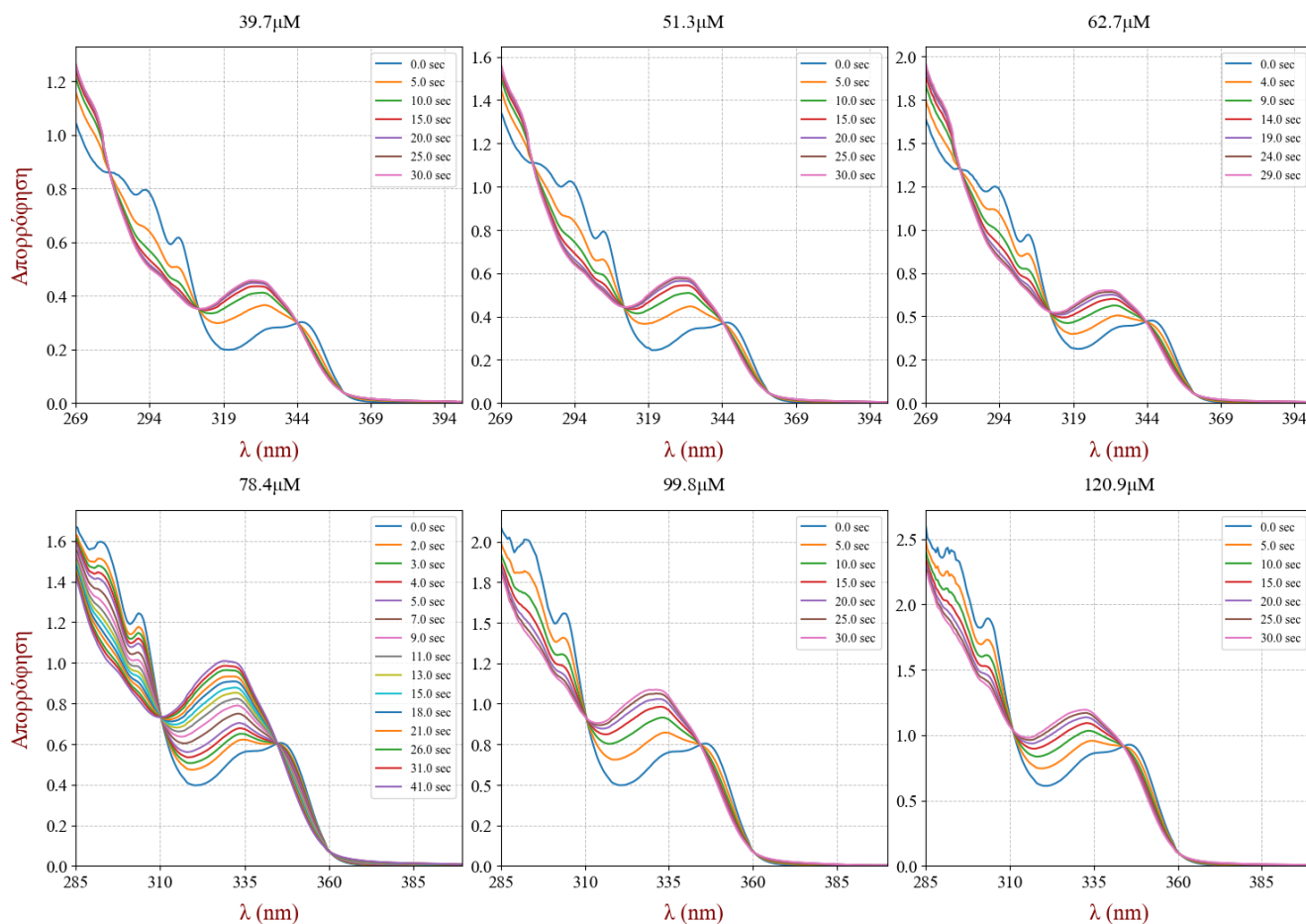
Ακολούθησε η μελέτη της κινητικής συναρτήσει της συγκέντρωσης που αναφέρθηκε προηγουμένως. Στο **διάγραμμα 69** παρατίθενται οι πειραματικές ακτινοβολήσεις, ενώ στο **διάγραμμα 70** οι αντίστοιχες προβλέψεις για κάθεμία από τις ακτινοβολήσεις.

Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 69: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη της Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



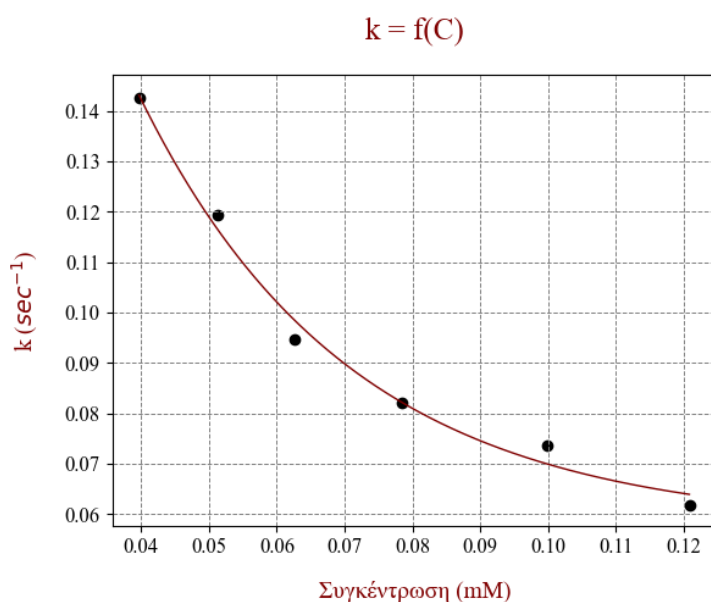
Διάγραμμα 70: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για κάθε μία από τις παραπάνω ακτινοβολήσεις.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
39.7	0.1425	0.9998	0.0033
51.3	0.1194	0.9997	0.0046
62.7	0.0947	0.9998	0.0050
78.4	0.0822	0.9998	0.0047
99.8	0.0736	0.9999	0.0032
120.9	0.0618	0.9999	0.0035

Πίνακας 56: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου, σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Με σκοπό να επιτευχθεί η σύγκριση της ακτινοβόλησης παρουσία οξυγόνου στην ίδια συγκέντρωση με την αντίστοιχη ακτινοβόληση υπό αργό, πραγματοποιήθηκε η εξαγωγή μίας συνάρτησης $k = f(C)$.



Διάγραμμα 71: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, η μεταβολή της κινητικής σταθεράς ως προς τη συγκέντρωση φαίνεται να είναι εκθετική. Συνεπώς, μόνο για το συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων, εφαρμόστηκε η ακόλουθη υπόθεση:

$$k = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot C} + b \quad (8.16)$$

Έπειτα από βελτιστοποίηση, προέκυψε η εξίσωση:

$$k = 0.3071 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-32.2371 \left(\frac{1}{\text{mM}}\right) \cdot C} + 0.0577 \text{ s}^{-1}, \quad (8.17)$$

όπου C , η συγκέντρωση της βενζοθειαζόλης σε mM.

Θέτοντας $C = 0.711 \text{ mM}$, η οποία ήταν η συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβόληση υπό αργό, λήφθηκε $k = 0.0577 \text{ sec}^{-1}$.

	Αργό 92.8 μM	Οξυγόνο 92.8 μM *	Αργό 71.6 μM	Οξυγόνο 71.6 μM *
k (sec⁻¹)	0.083	0.0731	0.0955	0.0882

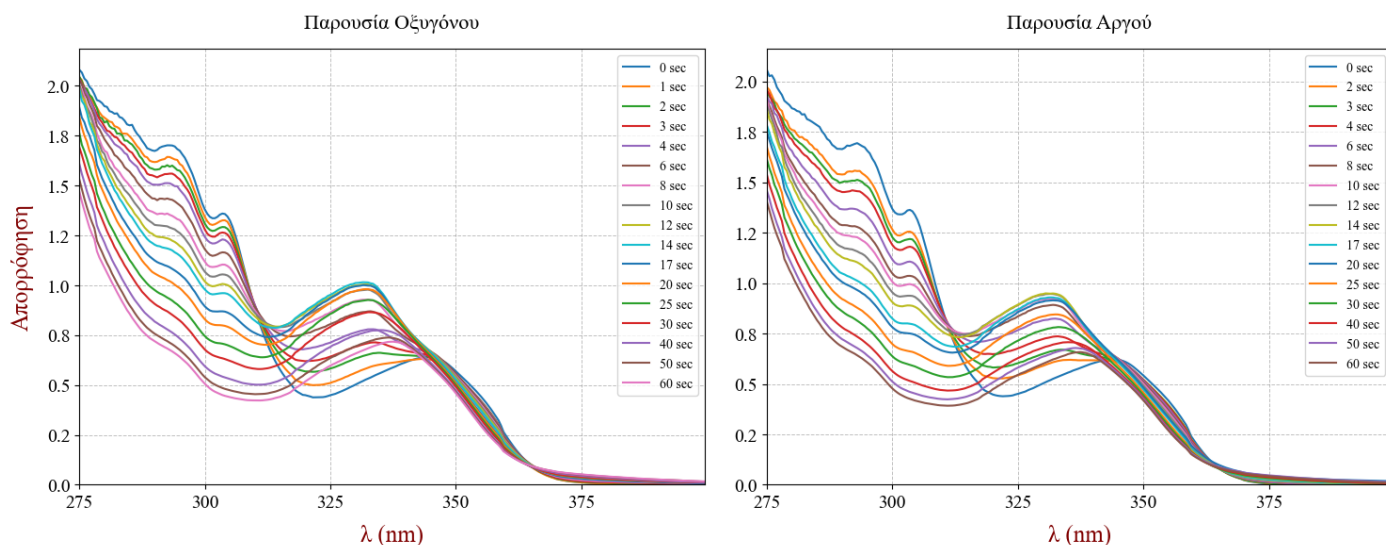
Πίνακας 57: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσία και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

* θεωρητική τιμή

Η σταθερά διάσπασης για 92.8 μM ένωσης παρουσία οξυγόνου, είναι το 88.07% της k παρουσία αργού, και για 71.6 μM είναι 92.34% (μέσος όρος 90.21%).

- Διαλύτης Μεθανόλη

Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 72: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Αυτό που παρατηρείται στη συγκεκριμένη ακτινοβολήση, είναι ότι το ένα προϊόν που σχηματίζεται διασπάται ταχέως (αριστερό μέρος του φάσματος) και ένα προϊόν που δημιουργείται (~340nm) παραμένει σταθερό. Αυτή η συμπεριφορά δοκιμάστηκε να εξηγηθεί από τη συγκεκριμένη μοντελοποίηση:

$$A_{ολικό} = A_{0,1} \cdot e^{-k \cdot t} + A_{0,2} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_{0,3} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.18)$$

$$A_{ολικό} = A_{0,1} \cdot e^{-k \cdot t} + (A_{0,2} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_{0,3}) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}), \quad (8.19)$$

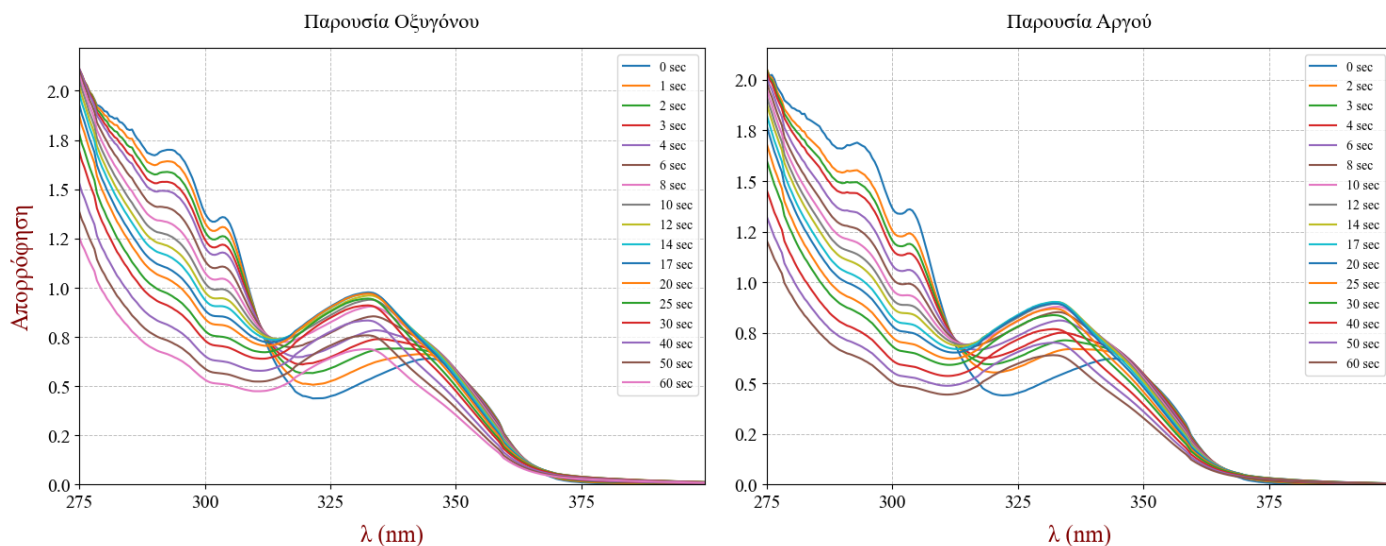
Όπου $A_{0,1}$, το φάσμα του αντιδρώντος που δίνεται ως ο χρόνος 0 της ακτινοβολήσης, $A_{0,2}$ το φάσμα που διασπάται με k_1 (προϊόν στα αριστερά του φάσματος) και $A_{0,3}$ το προϊόν που είναι σταθερό στα ~ 340 nm. Ο όρος $(1 - e^{-kt})$ εκφράζει τον σχηματισμό των δυο προϊόντων, και έχει ίδιο k με τη διάσπαση του αντιδρώντος, δεδομένου ότι το καθοριστικό βήμα είναι η δημιουργία ριζών.

Η συγκεκριμένη προσέγγιση δε λειτούργησε, καθώς παρήγαγε φάσματα με αρνητικές απορροφήσεις κατά την βελτιστοποίηση, πιθανώς λόγω έλλειψης δεδομένων για τα φάσματα των προϊόντων, τα οποία έχουν διαφορετική συμπεριφορά.

Έτσι, η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

$$A_{ολικό} = A_{0,1} \cdot e^{-k \cdot t} + A_{0,2} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})e^{-k_1 \cdot t}, \quad (8.20)$$

Πρόβλεψη Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 73: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Όπως είναι αναμενόμενο η παραπάνω εξίσωση, δε μπορεί να περιγράψει το σταθερό προϊόν στα 340 nm με τη συγκεκριμένη προσέγγιση, γεγονός που γίνεται αντιληπτό και από τις μετρικές του πίνακα 58.

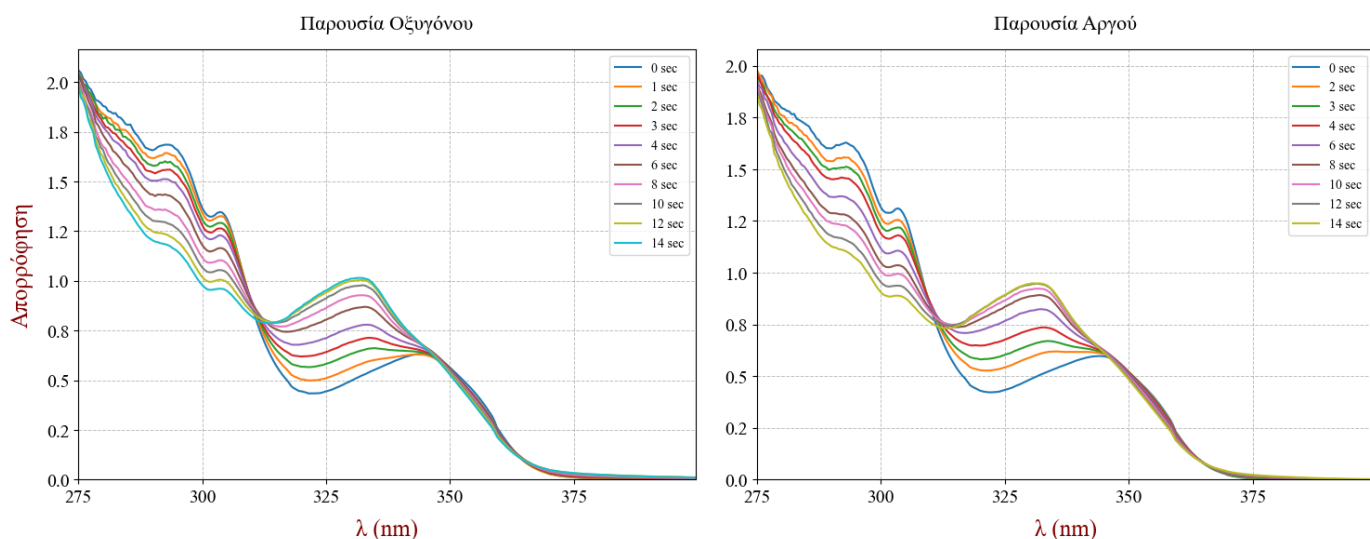
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	k ₁ (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 64.9 μM	0.118	0.0097	0.9929	0.0230
Αργού 65.8 μM	0.126	0.0093	0.9926	0.0234

Πίνακας 58: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου

Η συνολική συμπεριφορά της διάσπασης της ένωσης, καθώς και η διάσπαση του προϊόντος στο αριστερό μέρος, φαίνεται να μην επηρεάζονται από την παρουσία οξυγόνου, όπως περιγράφεται και από τις τιμές k και k₁ από το μοντέλο. Οι τιμές αυτές στη συγκεκριμένη ακτινοβόληση, αναμένεται να περιέχουν σφάλμα, λόγω της προσπάθειας του μοντέλου να ελαχιστοποιήσει το σφάλμα στα 340 nm, όπου δεν ακολουθείται η συμπεριφορά της εξίσωσης.

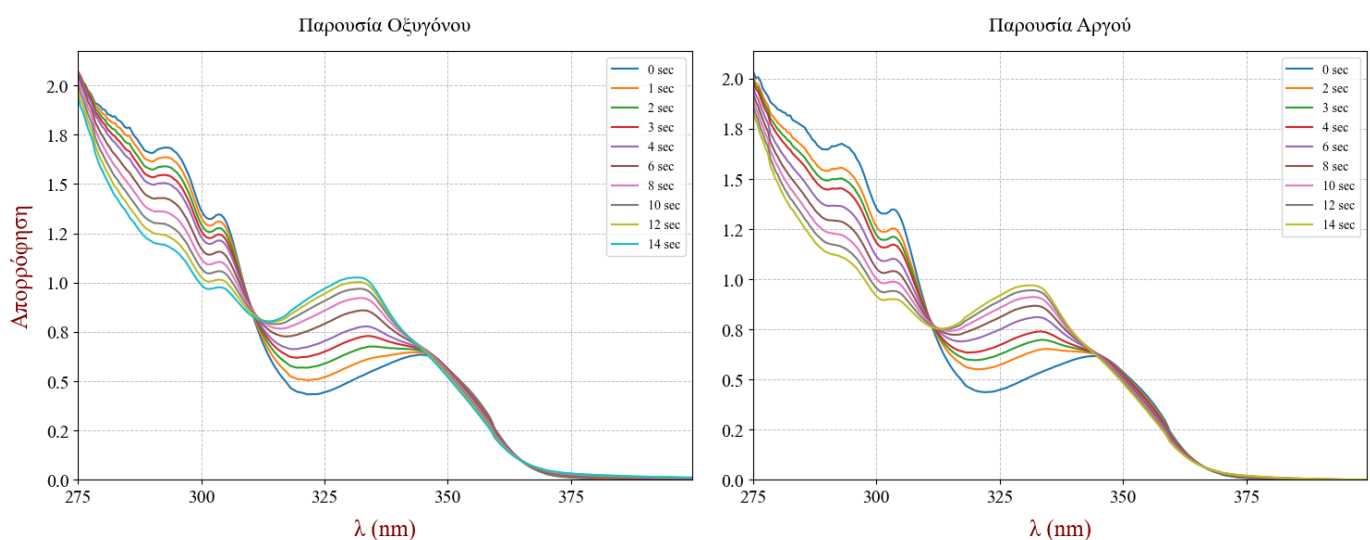
Για την εύρεση όμως των σταθερών ταχύτητας k , χωρίς το σφάλμα που προκαλείται από τις διαφορετικές συμπεριφορές των προϊόντων, επιλέχθηκαν αρχικοί χρόνοι, πριν την καταστροφή του προϊόντος, δηλαδή σε χρόνους για τους οποίους το ισοσβεστικό σημείο στα ~ 310 nm δεν έχει μετατοπιστεί σημαντικά.

Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 74: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 75: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

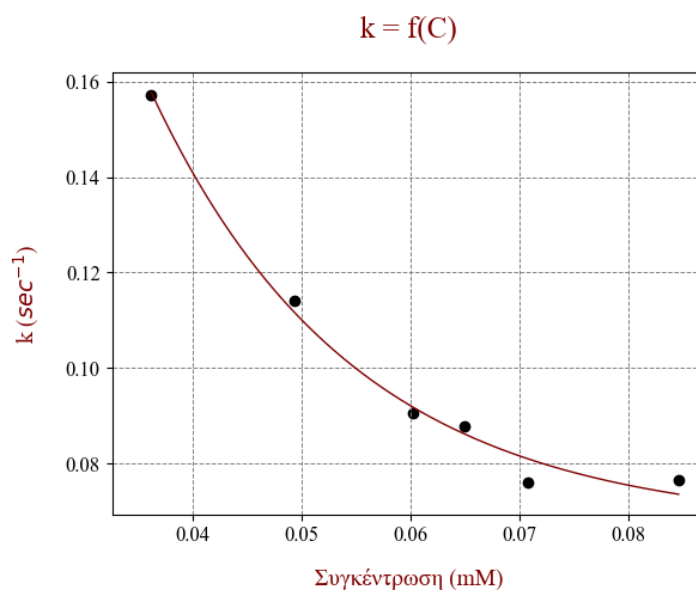
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R^2	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 64.9 μ M	0.088	0.9998	0.0058
Αργού 65.8 μ M	0.093	0.9997	0.0060

Πίνακας 59: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου

Οι προβλέψεις φαίνεται να είναι πιο αξιόπιστες στη συγκεκριμένη περίπτωση. Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π30) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π31), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π32) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π33) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
36.2	0.1572	0.9995	0.0046
49.3	0.1140	0.9998	0.0045
60.3	0.0906	0.9998	0.0048
64.9	0.0877	0.9998	0.0060
70.8	0.0760	0.9999	0.0046
84.7	0.0764	0.9997	0.0064

Πίνακας 60: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 76: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.6367 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-53.7692\left(\frac{1}{mM}\right) \cdot C} + 0.0668 \text{ s}^{-1}, \quad (8.21)$$

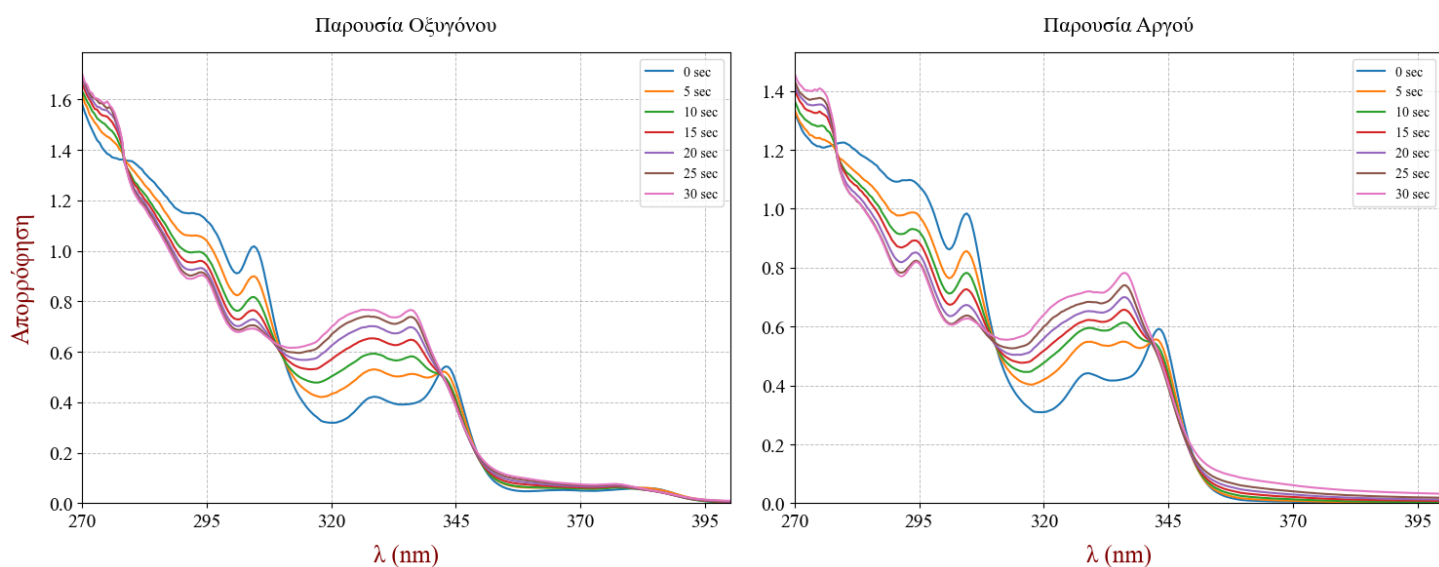
	Αργό 65.8 μM	Οξυγόνο 65.8 μM *
k (sec ⁻¹)	0.0932	0.0853

Πίνακας 61: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη μεθανόλη

Για 65.8 μM: k παρουσία οξυγόνου 91.72% του k παρουσία αργού.

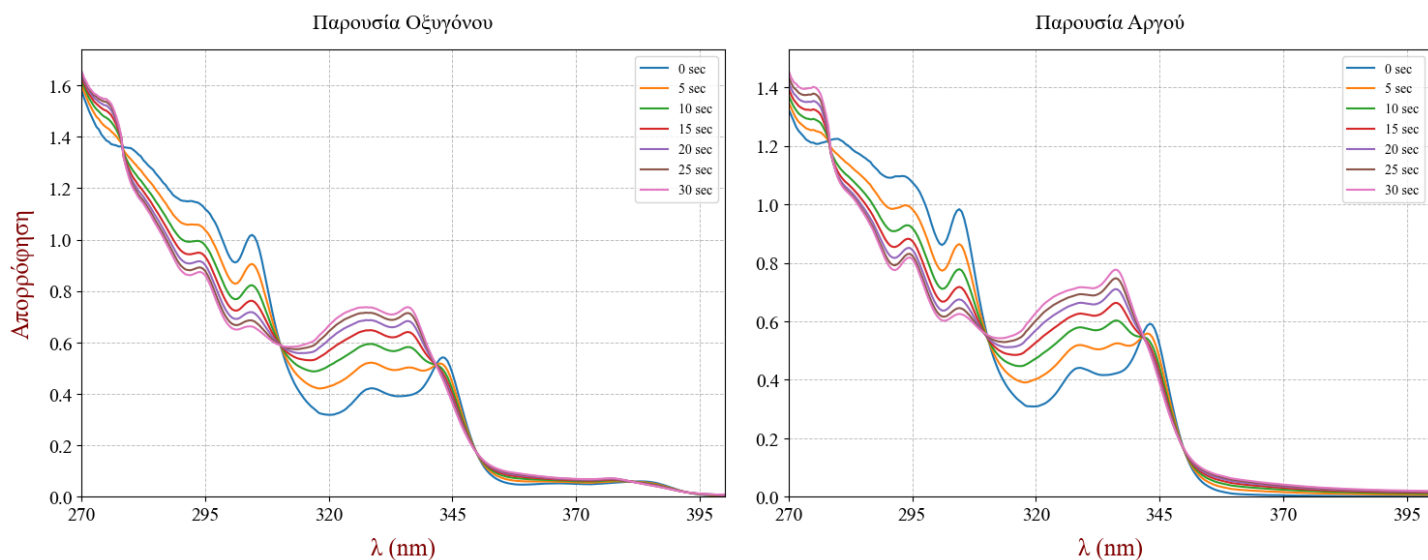
- Διαλύτης Κυκλοεξάνιο

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 77: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 78: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

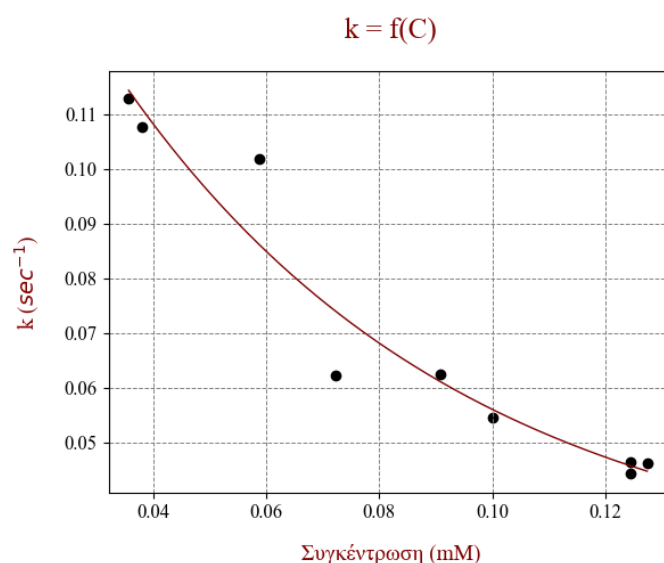
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 90.7μM	0.0624	0.9991	0.0087
Αργού 87.7μM	0.0621	0.9995	0.0066

Πίνακας 62: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π34) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π35), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π36) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π37) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
35.6	0.1129	0.9960	0.0078
38.0	0.1077	0.9996	0.0078
58.8	0.1019	0.9996	0.0034
72.3	0.0621	0.9996	0.0059
90.7	0.0594	0.9998	0.0044
100.0	0.0545	0.9999	0.0046
124.5	0.0461	0.9997	0.0063
124.5	0.0445	0.9998	0.0072
127.4	0.0461	0.9998	0.0035

Πίνακας 63: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 79: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.1607 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-16.3586\left(\frac{1}{mM}\right) \cdot C} + 0.0247 \text{ s}^{-1}, \quad (8.22)$$

	Αργό 87.7μM	Οξυγόνο 87.7μM *
k (sec ⁻¹)	0.0621	0.0628

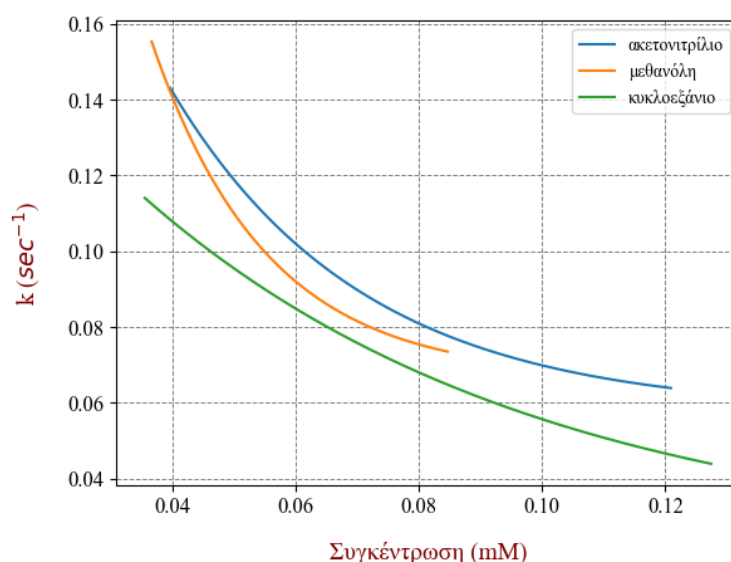
Πίνακας 64: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται ότι η σταθερά διάσπασης k είναι παρόμοια.

	Ακετονιτρίλιο	Μεθανόλη	Κυκλοεξάνιο
$k_{ox}/k_{ar} \times 100\%$	90.21	91.72	101.12
Εύρος C (μM)	39.7-120.9	36.2-84.7	35.6 - 127.4

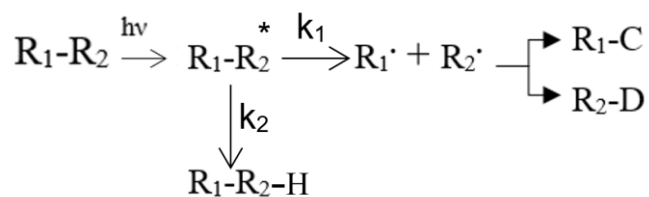
Πίνακας 65: Σύγκριση της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn στο εύρος συγκεντρώσεων ακτινοβολήσης και στους τρεις διαλύτες.

Διάσπαση της Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 80: Σύγκριση των κινητικών της διάσπασης σε κάθε διαλύτη στο εύρος που μελετήθηκε (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, φαίνεται ότι για κάθε συγκέντρωση η κινητική διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, ακολουθεί τη σειρά $k_{\text{ακετονιτρίλιο}} > k_{\text{μεθανόλη}} > k_{\text{κυκλοεξάνιο}}$. Την ίδια σειρά ακολουθούν και οι χρόνοι ζωής της τριπλής κατάστασης της ξανθόνης στους συγκεκριμένους διαλύτες ($t_{\text{ακετονιτρίλιο}} > t_{\text{μεθανόλη}} > t_{\text{κυκλοεξάνιο}}$) (Scaiano, 1980). Από τη στιγμή που η διάσπαση συμπεριλαμβάνεται πλέον στις διεργασίες που μπορεί να λάβουν χώρα από αυτήν την τριπλή κατάσταση, φαίνεται να είναι πιο πιθανή στους διαλύτες, στους οποίους οι ανταγωνίστηκες διεργασίες είναι πιο αργές. Μία από αυτές τις διεργασίες, εμφανίζεται σε μη πολικούς διαλύτες (όπως στην περίπτωση του κυκλοεξανίου), καθώς η τριπλή κατάσταση έχει μορφή δίριζας με $n \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα και παρουσία δότη υδρογόνου παρατηρείται ταχεία απόσβεση της τριπλής κατάστασης με ταυτόχρονη απόσπαση πρωτονίου από τον πρωτονιακό δότη.



Εικόνα 115: Δύο πιθανές πορείες που μπορεί να ακολουθήσει ένα διεγερμένος φωτοεκκινητής με χρωμοφόρο ξανθόνη σε μη πολικό διαλύτη παρουσία δότη πρωτονίου (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

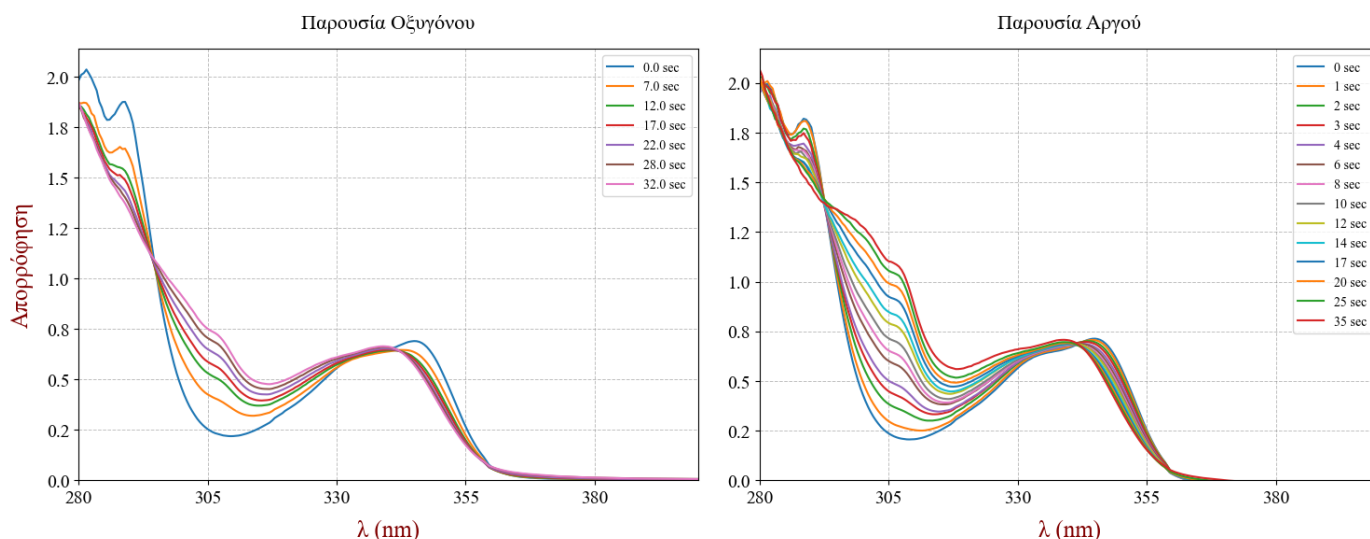
Το προϊόν που δημιουργείται είναι πολύ ασταθές, καθώς είναι ρίζα, και το πρωτόνιο ενδέχεται να αποβάλλεται, επιστρέφοντας στην αρχική κατάσταση.

Το φαινόμενο αυτό συμπεραίνεται και από τη διαφορά της κινητικής ανάμεσα στις ακτινοβολήσεις παρουσία οξυγόνου και υπό αδρανές αέριο αργού, καθώς είναι ανταγωνιστική διεργασία της απόσβεσης από το οξυγόνο. Έτσι στο κυκλοεξάνιο δεν παρατηρείται μείωση της κινητικής παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, καθώς ο διαλύτης είναι αυτός που ευθύνεται για την απόσβεση της τριπλής ($k_{ar} \approx k_{ox}$).

8.2 Bzox-SCH₂-Xn

- Διαλύτης Ακετονιτρίλιο

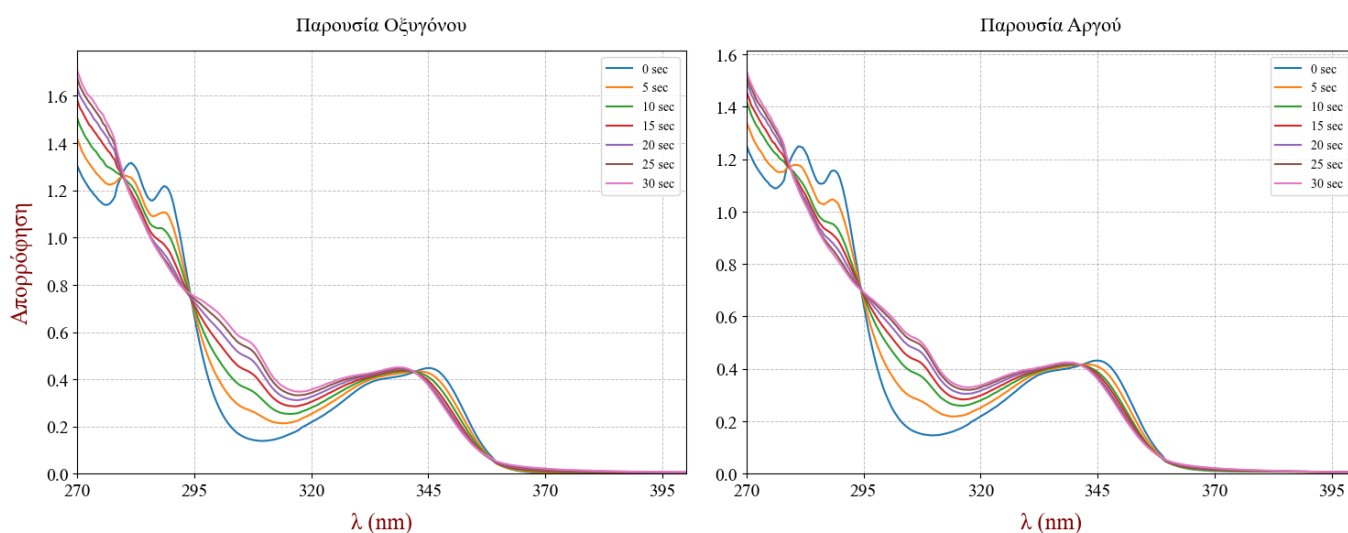
Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 81: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

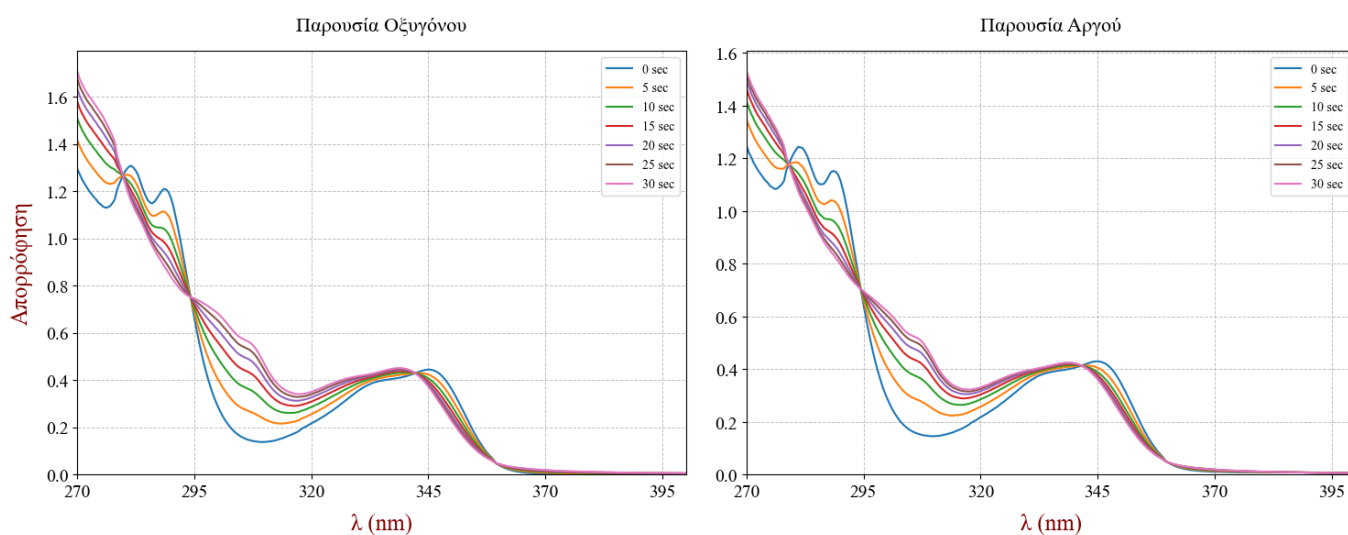
Καθώς στην περίπτωση του αργού στην κορυφή που καταστρέφεται στα ~295nm υπάρχει πολύ θόρυβος, λόγω υψηλής συγκέντρωσης, για την εύρεση της κινητικής χρησιμοποιήθηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις.

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 82: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 83: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

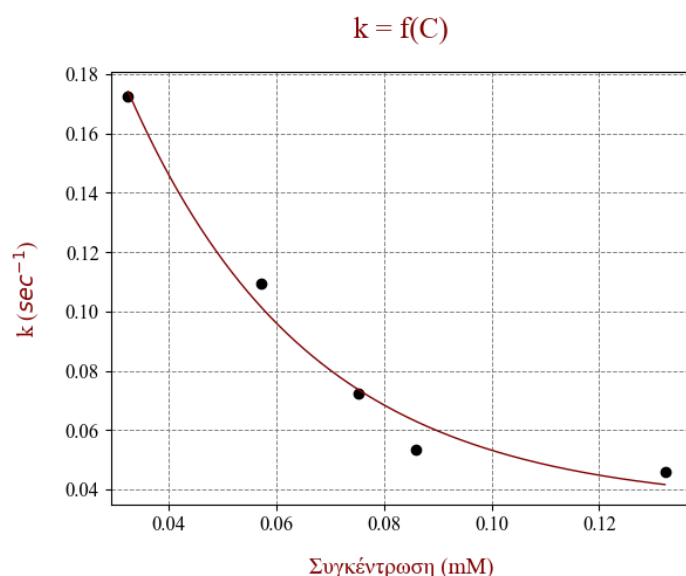
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 85.9 μM	0.0535	0.9999	0.0027
Αργού 81.55 μM	0.0769	0.9999	0.0021

Πίνακας 66: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π38) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π39), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π40) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π41) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
32.5	0.1723	0.9997	0.0017
57.2	0.1094	0.9999	0.0024
75.3	0.0725	0.9998	0.0036
85.9	0.0535	0.9999	0.0027
132.2	0.0461	0.9997	0.0075

Πίνακας 67: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 84: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.367 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-29.7085\left(\frac{1}{\text{mM}}\right) \cdot C} + 0.0344 \text{ s}^{-1}, \quad (8.23)$$

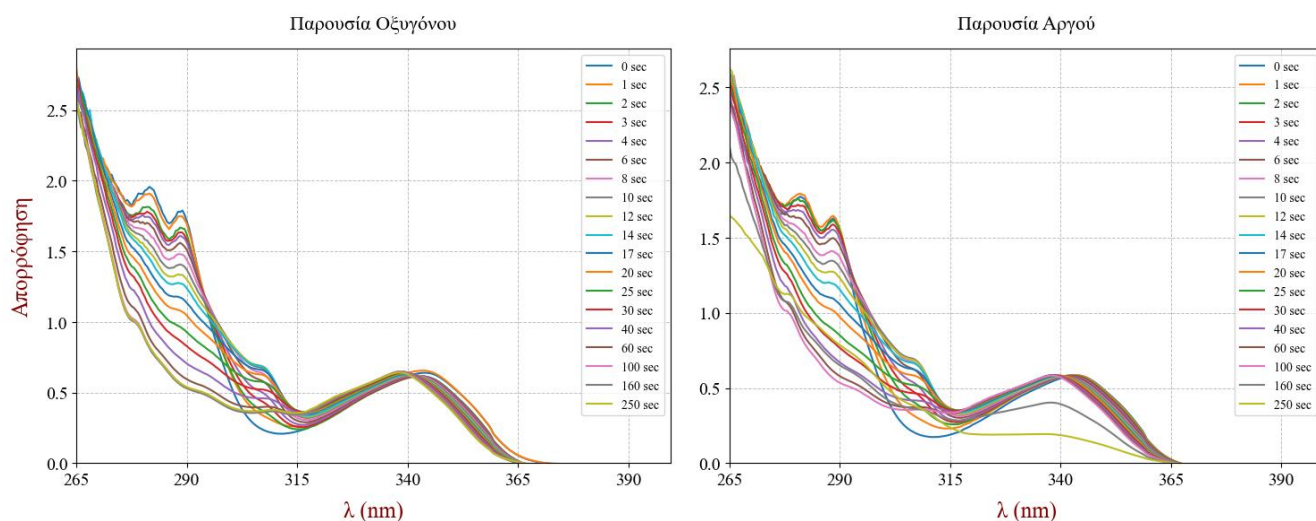
	Αργό 81.55 μM	Οξυγόνο 81.55 μM
k (sec ⁻¹)	0.0769	0.0669

Πίνακας 68: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

$$k_{\text{ox}}/k_{\text{ar}} \times 100\% = 86.99\%$$

- Διαλύτης Μεθανόλη

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη

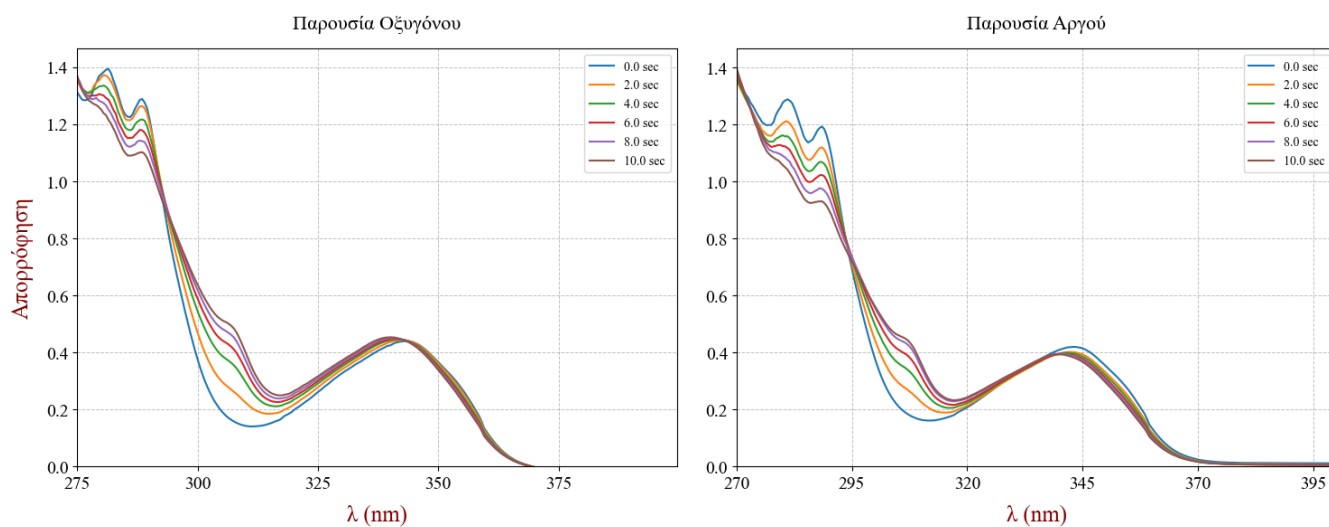


Διάγραμμα 85: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Όπως και στην περίπτωση της Bzth-SCH₂-Xn, έτσι και στη αντίστοιχη βενζοξαζόλη, κατά την ακτινοβόλησή της σε μεθανόλη, παρουσιάζονται προϊόντα με διαφορετικές συμπεριφορές. Φαίνεται επίσης ότι το σταθερό προϊόν που δημιουργείται, καταστρέφεται μετά τα 100 δευτερόλεπτα στην περίπτωση του αργού, και πιθανώς σε αυτή την ένωση να αντιστοιχεί και ένα $\lambda_{\max}$ στα $< 265\text{nm}$, καθώς διασπάται με τον ίδιο ρυθμό στα $> 100\text{ sec}$.

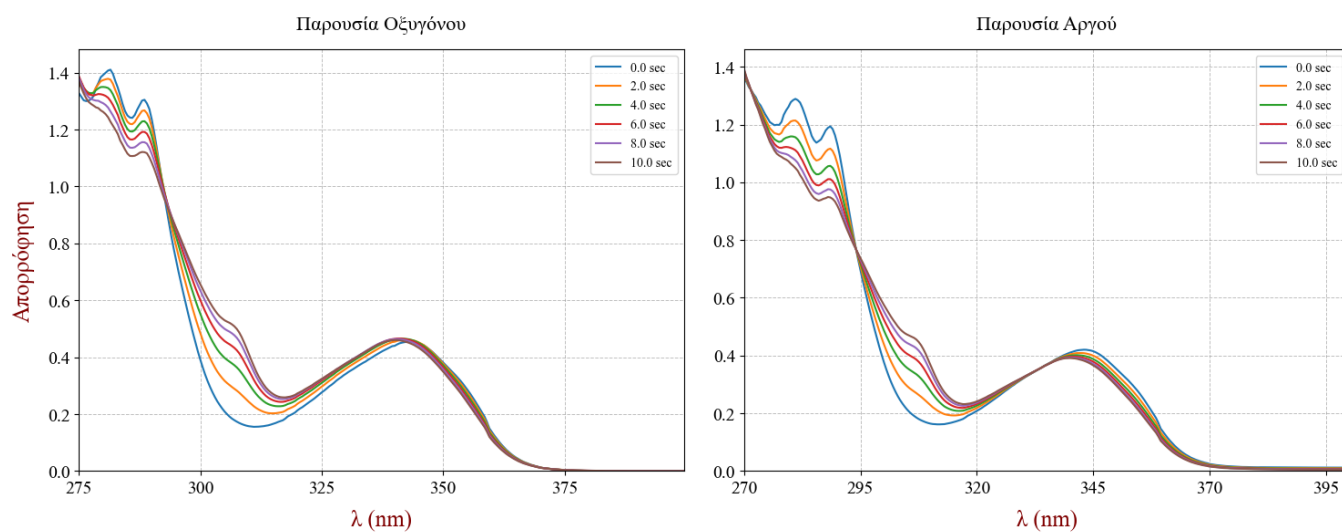
Έτσι για την πιο ακριβή προσέγγιση στις κινητικές σταθερές k , επιλέγονται όμοια χρόνοι για τους οποίους διατηρείται σχετικά σταθερό το ισοσβεστικό σημείο, ώστε όλα τα προϊόντα να έχουν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή να μην καταστρέφονται. Επίσης, για τη σύγκριση μεταξύ ατμόσφαιρας αργού και οξυγόνου, επιλέχθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις καθώς στις παραπάνω παρατηρήθηκε έντονος θόρυβος.

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 86: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 87: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

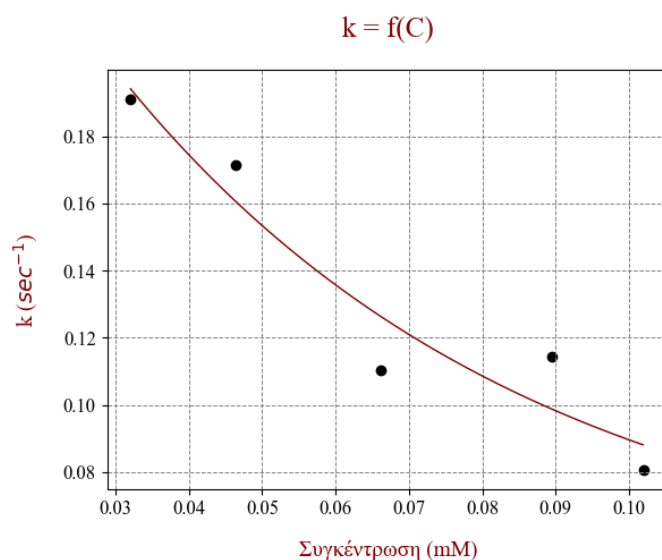
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	k ₁ (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 89.6μM	0.1145	0.9999	0.0020	0.1145
Αργού 71.8μM	0.1282	0.9998	0.0027	0.1282

Πίνακας 69: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π42) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π43) καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π44) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π45) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
32.1	0.1909	0.9999	0.0029
46.4	0.1714	0.9997	0.0026
66.2	0.1102	0.9998	0.0031
89.6	0.1145	0.9999	0.0020
102.0	0.0807	0.9999	0.0029

Πίνακας 70: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 88: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.2636 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-17.7796\left(\frac{1}{\text{mM}}\right) \cdot C} + 0.0450 \text{ s}^{-1}, \quad (8.24)$$

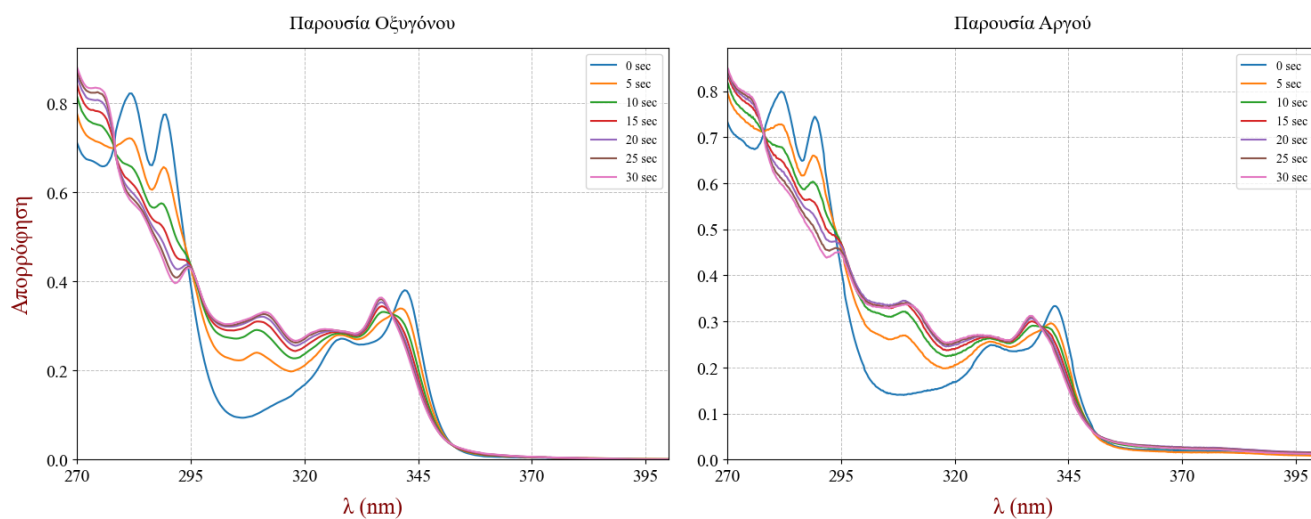
	Αργό 71.8 μM	Οξυγόνο* 71.8 μM
k (sec ⁻¹)	0.1282	0.1185

Πίνακας 71: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη μεθανόλη.

$$k_{\text{ox}}/k_{\text{ar}} = 92.43\%$$

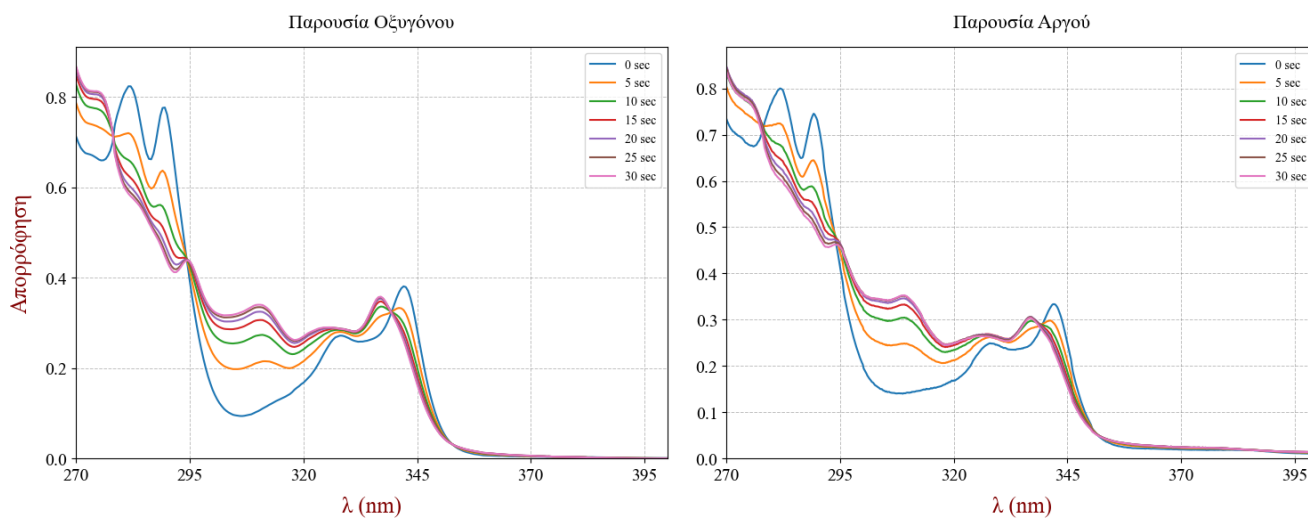
- Διαλύτης Κυκλοεξάνιο

Ακτινοβολήση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 89: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβολήσης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



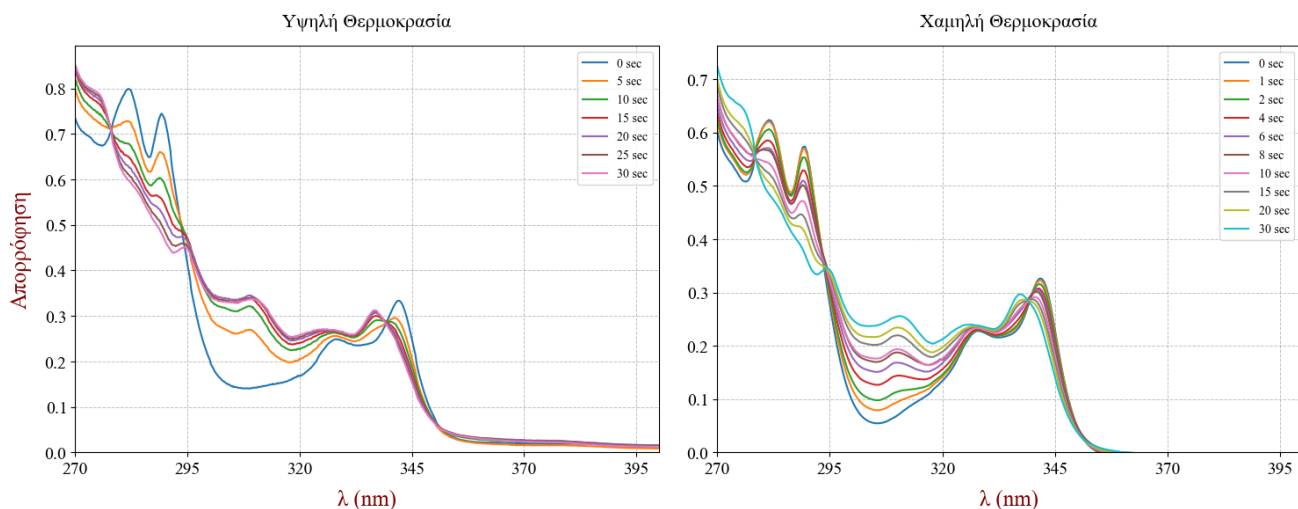
Διάγραμμα 90: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 42.8μM	0.1137	0.9992	0.0034
Αργού 41.1μM	0.1200	0.9993	0.0038

Πίνακας 72: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Η συγκεκριμένη ακτινοβολή, έγινε επίσης και σε χαμηλότερη θερμοκρασία:

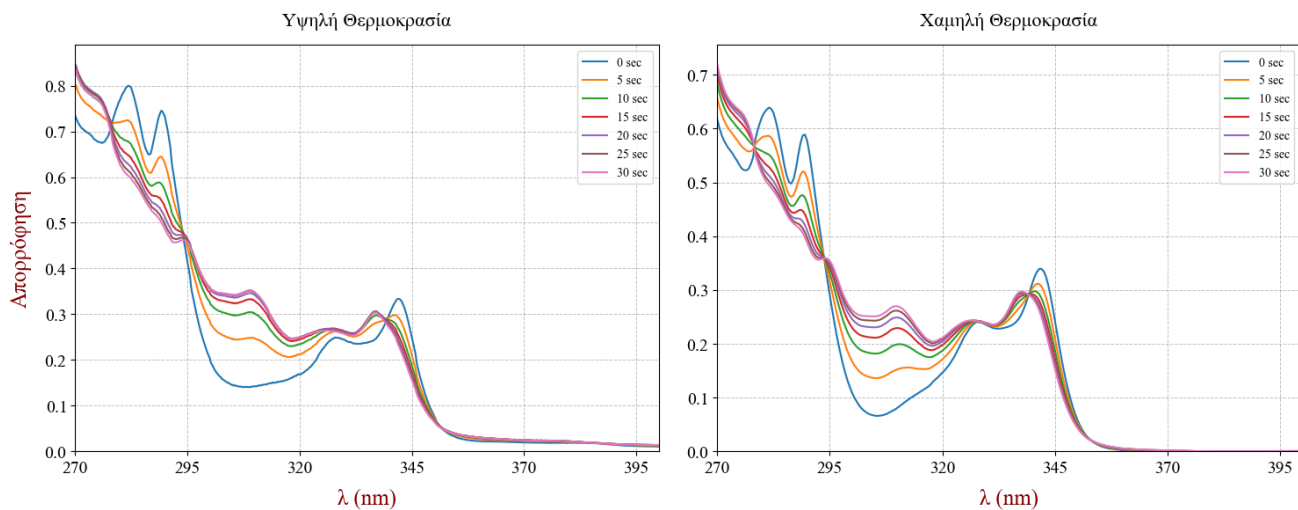
Ακτινοβολή της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο Παρουσία Αργού



Διάγραμμα 91: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Οι προβλέψεις που παρατίθενται αφορούν ίδιους χρόνους για ευκολότερη σύγκριση:

Πρόβλεψη Ακτινοβολήσης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο Παρουσία Αργού



Διάγραμμα 92: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολή της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

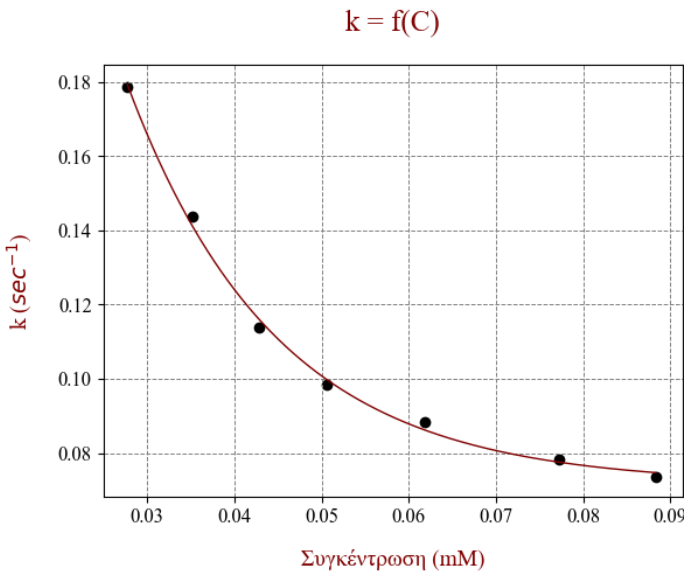
Θερμοκρασία	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Υψηλή 41.1μM	0.1200	0.9993	0.0038
Χαμηλή 31.7μM	0.0845	0.9996	0.0023

Πίνακας 73: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π46) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π47) αναφορικά με την ακτινοβόληση του διαγράμματος 89, καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π48) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π49) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
27.7	0.1786	0.9989	0.0029
35.2	0.1438	0.9991	0.0030
42.8	0.1137	0.9992	0.0034
50.6	0.0984	0.9993	0.0038
61.8	0.0885	0.9994	0.0046
77.2	0.0782	0.9996	0.0047
88.3	0.0736	0.9996	0.0053

Πίνακας 74: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 93: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.5474 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-58.6583\left(\frac{1}{mM}\right) \cdot C} + 0.0716 \text{ s}^{-1}, \quad (8.25)$$

	Αργό 41.1μM μM	Οξυγόνο* 41.1 μM
k (sec ⁻¹)	0.1200	0.1207

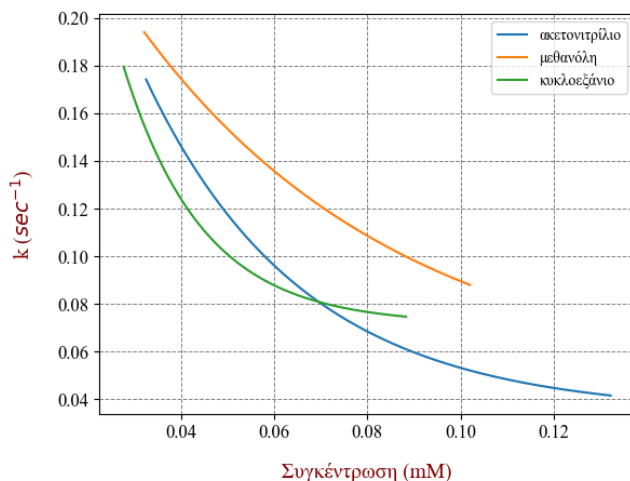
Πίνακας 75: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

$$k_{ar} \approx k_{ox}$$

	Ακετονιτρίλιο	Μεθανόλη	Κυκλοεξάνιο
$k_{ox}/k_{ar} \times 100\%$	86.99	92.43	100.58
Εύρος C (μM)	32.5-132.2	32.1-102.0	27.7-88.3

Πίνακας 76: Σύγκριση της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn στο εύρος συγκεντρώσεων ακτινοβόλησης και στους τρεις διαλύτες.

Διάσπαση της Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις



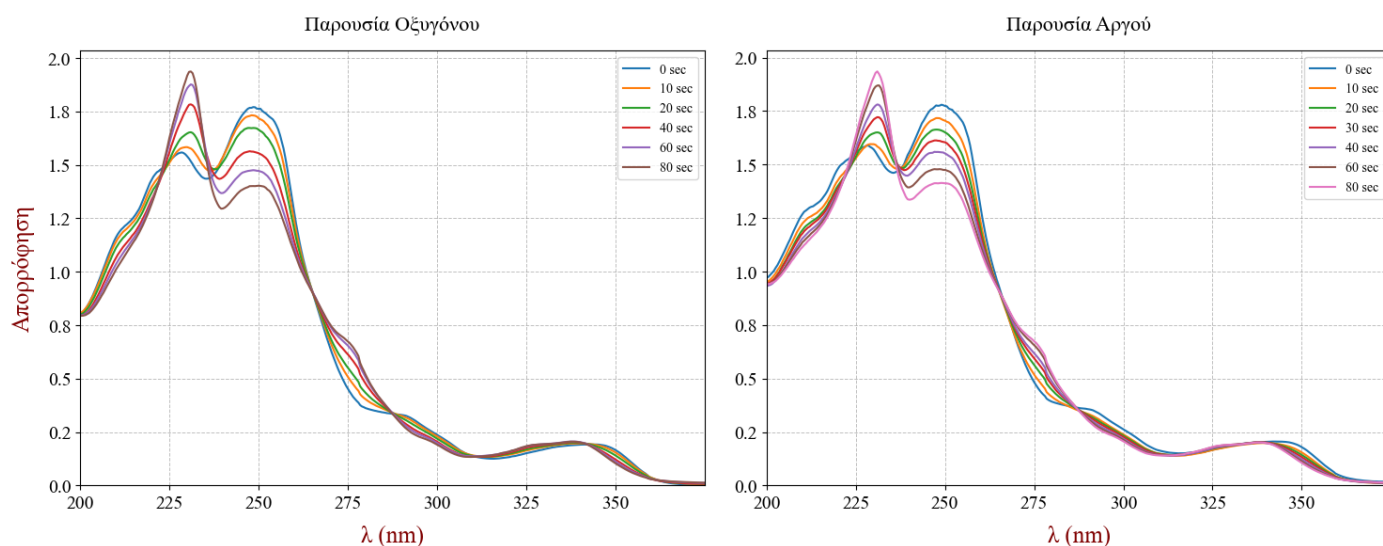
Διάγραμμα 94: Σύγκριση των κινητικών της διάσπασης σε κάθε διαλύτη στο εύρος που μελετήθηκε (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Στην περίπτωση της φωτοδιάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, όπως και κατά την αντίστοιχη φωτοδιάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρατηρείται πιο αργή διάσπαση σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, καθώς επίσης και απουσία απόσβεσης από το οξυγόνο σε αυτόν το διαλύτη.

8.3 Np-SCH₂-Xn

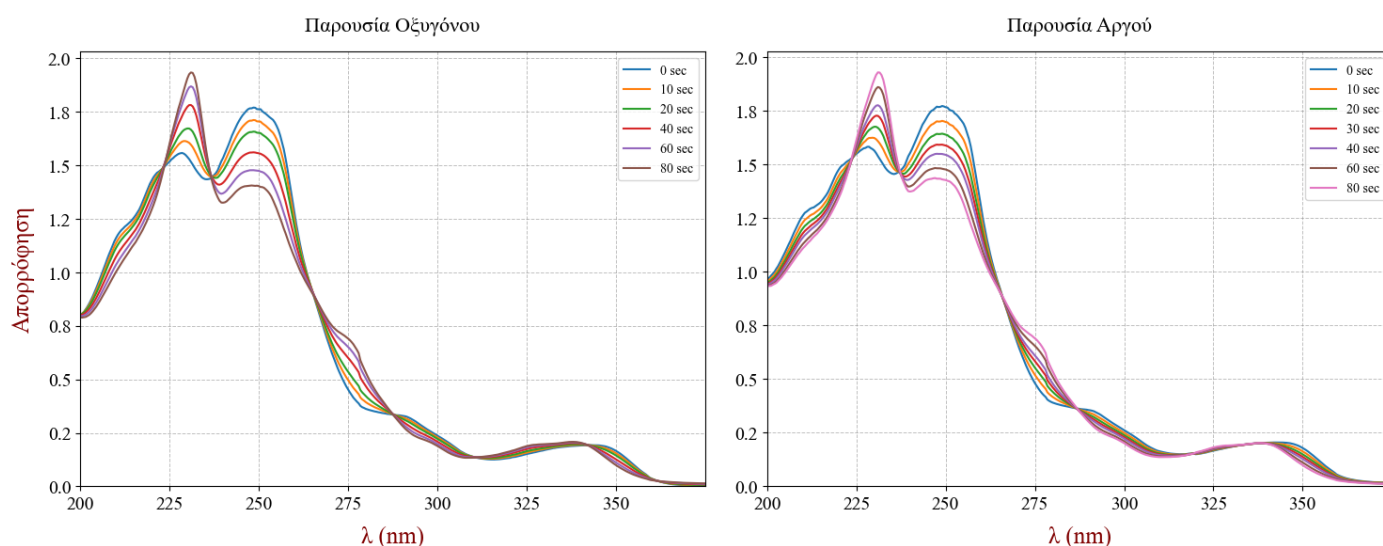
- Διαλύτη Ακετονιτρίλιο

Ακτινοβολήση της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 95: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Rpython).

Πρόβλεψη Ακτινοβολήσης της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα 96: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Rpython).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 29.8μM	0.0112	0.9997	0.0055
Αργού 30.0μM	0.0139	0.9997	0.0064

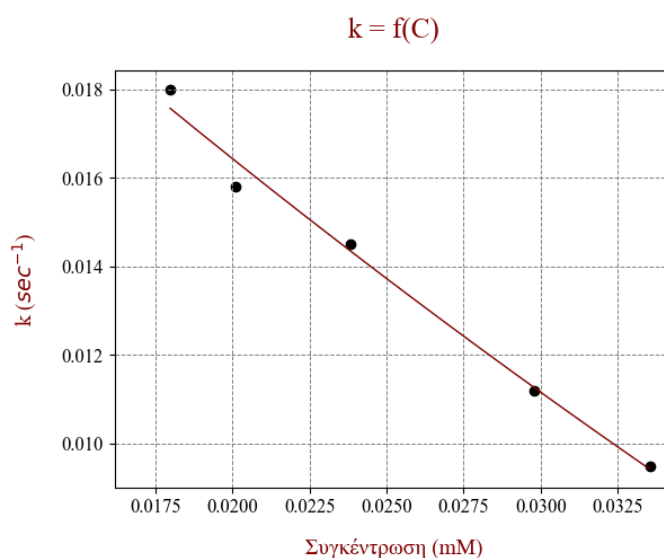
Πίνακας 77: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Στην ακτινοβόληση της συγκεκριμένης ένωσης, παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην κινητική διάσπασης σε σχέση με τις προηγούμενες δύο ενώσεις, γεγονός αναμενόμενο από τη διαφορά της ενέργειας διάσπασης δεσμού που υπολογίστηκε με M06-2X.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π50) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π51), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π52) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π53) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
18.0	0.0180	0.9991	0.0054
20.1	0.0158	0.9997	0.0039
23.8	0.0145	0.9997	0.0040
29.8	0.0112	0.9997	0.0055
33.5	0.0095	0.9998	0.0042

Πίνακας 78: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Nr-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



Διάγραμμα 97: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.0647 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-10.6384\left(\frac{1}{\text{mM}}\right) \cdot C} + 0.0358 \text{ s}^{-1}, \quad (8.26)$$

Αργό 30.0μM Οξυγόνο 30.0μM *

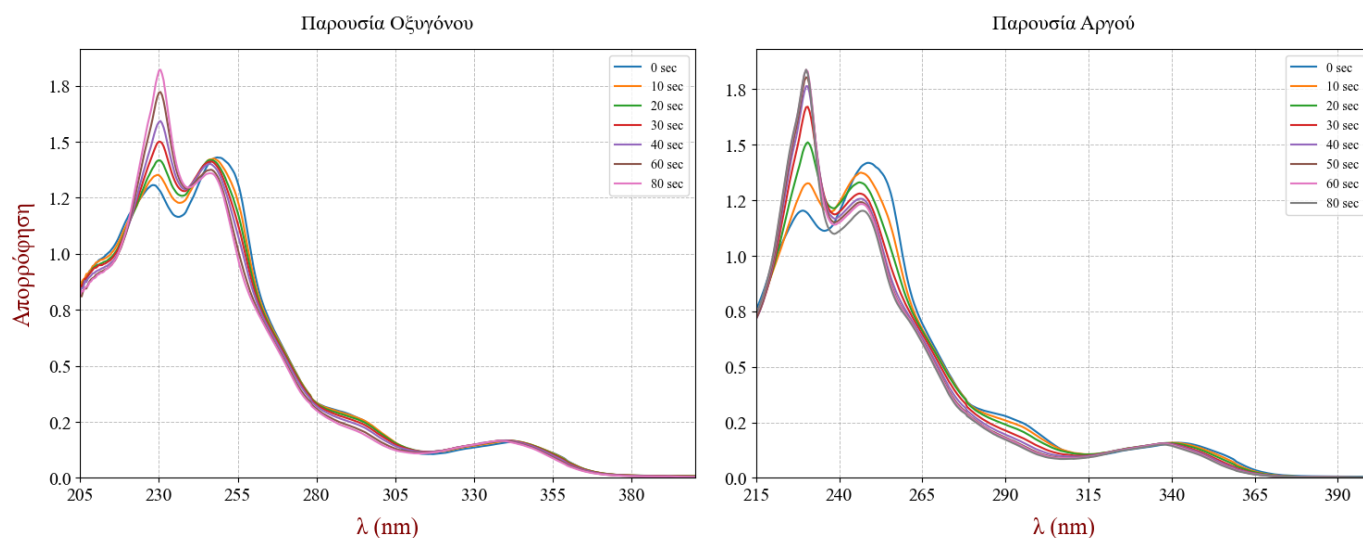
k (sec ⁻¹)	0.0139	0.0112
------------------------	--------	--------

Πίνακας 79: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

$$k_{\text{ox}}/k_{\text{ar}} \times 100\% = 80.58\%$$

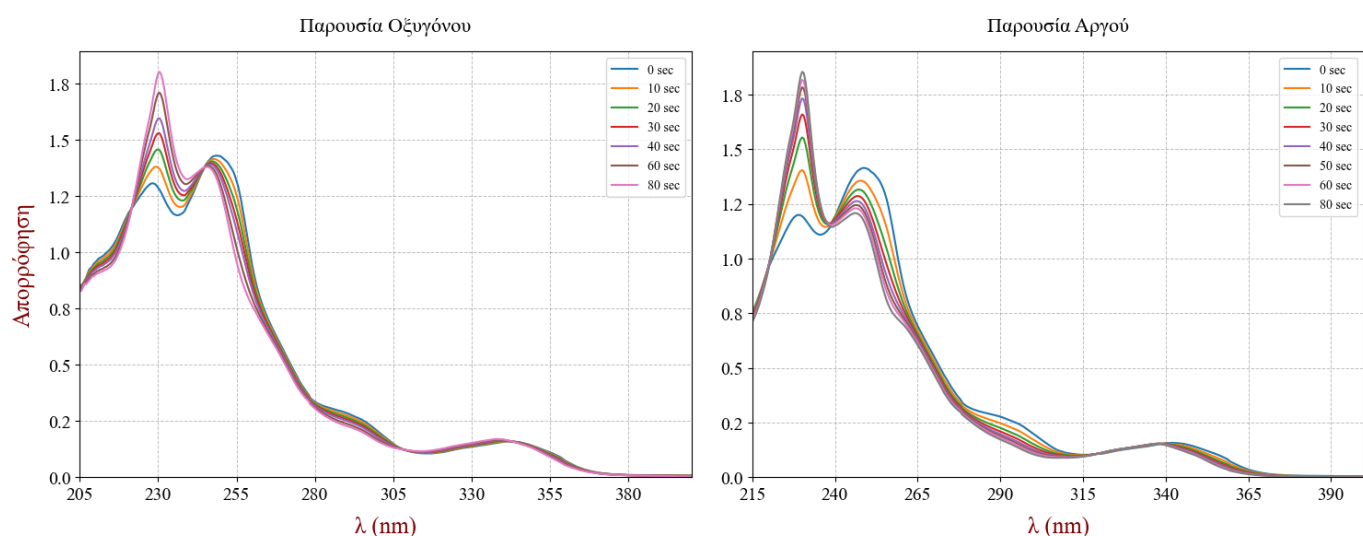
- Διαλύτη Μεθανόλη

Ακτινοβόληση της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 98: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβόληση της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα 99: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 22.7μM	0.0108	0.9996	0.0057
Αργού 22.5μM	0.0318	0.9990	0.0076

Πίνακας 80: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-Xn παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

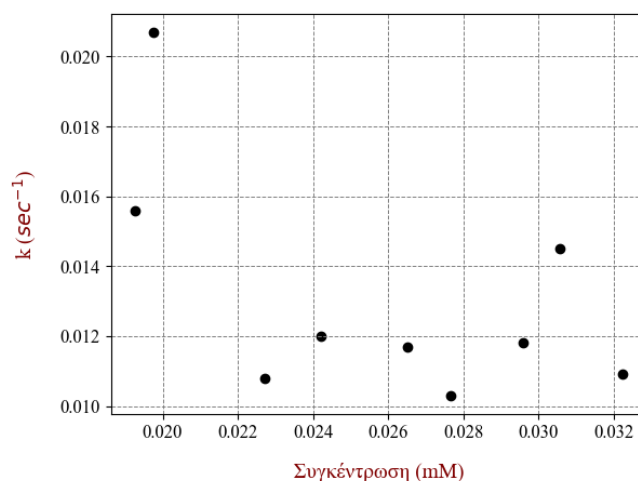
Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π54) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π55), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π56) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π57) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
19.3	0.0156	0.9995	0.0062
19.7	0.0207	0.9996	0.0040
22.7	0.0108	0.9996	0.0057
24.2	0.0120	0.9998	0.0045
26.5	0.0117	0.9991	0.0091
27.7	0.0103	0.9997	0.0062
29.6	0.0118	0.9997	0.0064
30.6	0.0145	0.9998	0.0055
32.2	0.0109	0.9997	0.0081

Πίνακας 81: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης Nr-SCH₂-Xn σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη μεθανόλη και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Στα παραπάνω πειράματα δεν βρέθηκε συγκεκριμένη δομή αναφορικά με τη συνάρτηση $k = f(C)$, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ανόρθωση του φάσματος κατά την ακτινοβολήση. Αυτή η συμπεριφορά πιθανά να προέκυψε λόγω της δυσδιαλυτότητας της ένωσης, με αποτέλεσμα να διαλύεται περαιτέρω κατά την ακτινοβολήση. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μια σημαντική διαφορά στην κινητική ανάμεσα στη διάσπαση σε οξυγόνο και σε αργό για την ίδια συγκέντρωση.

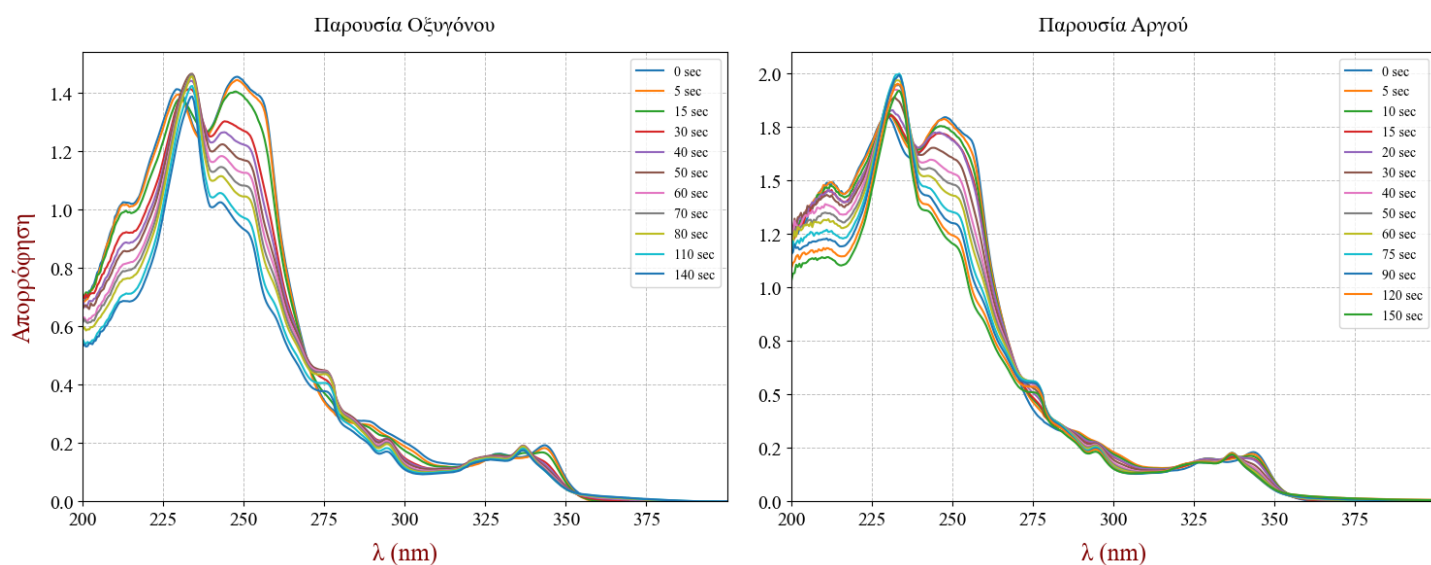
Διάσπαση της Ένωσης Nr-SCH₂-Xn σε Μεθανόλη



Διάγραμμα 100: Διάγραμμα όπου αναγράφονται οι τιμές k για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

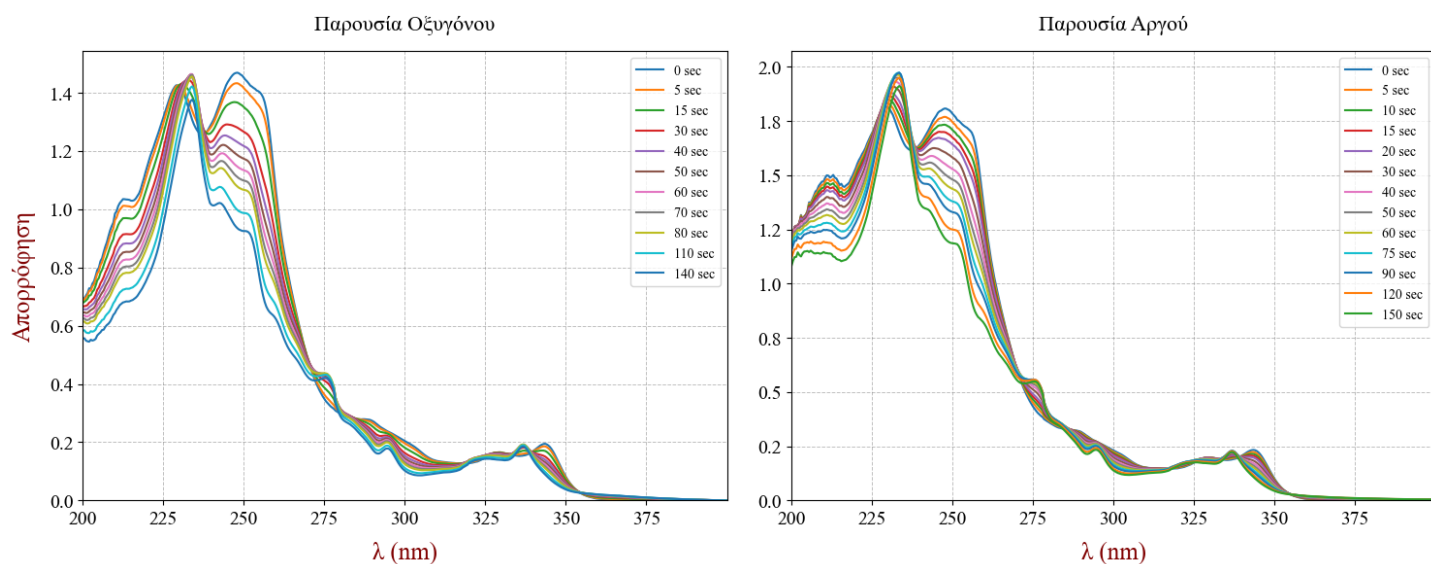
- Διαλύτη Κυκλοεξάνιο

Ακτινοβολήση της Ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 101: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβολήσης της Ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



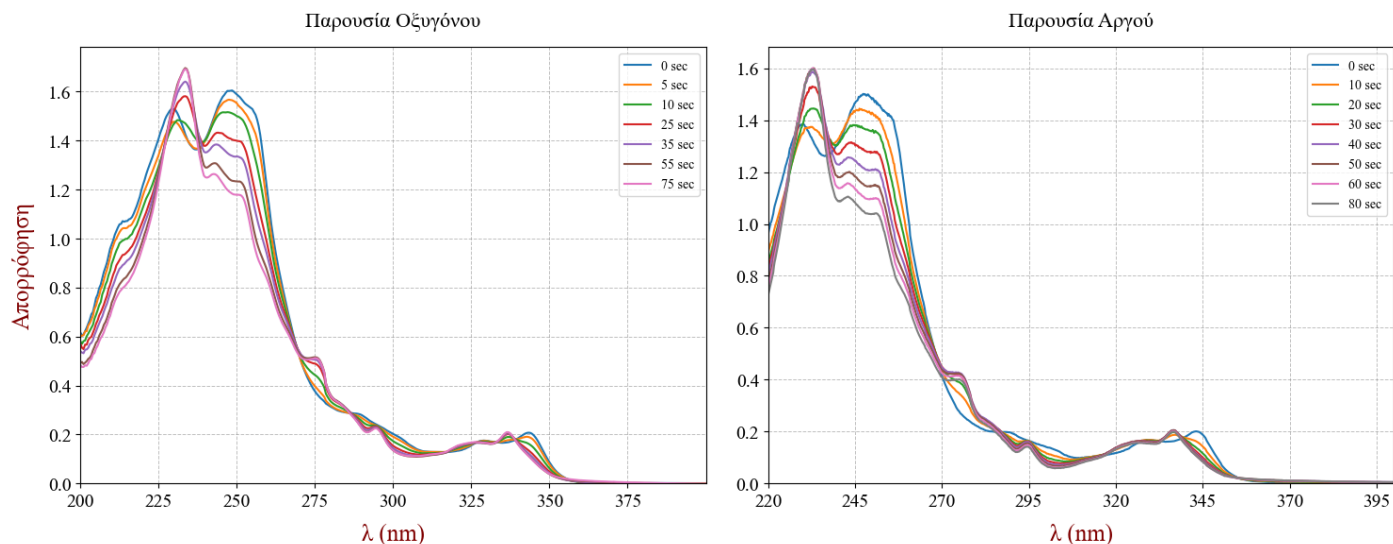
Διάγραμμα 102: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	k_1 (sec ⁻¹)	R^2	Mean Absolute Error
Οξυγόνου	0.0191	0.0013	0.9995	0.0062
Αργού	0.0171	0.0010	0.9996	0.0079

Πίνακας 82: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

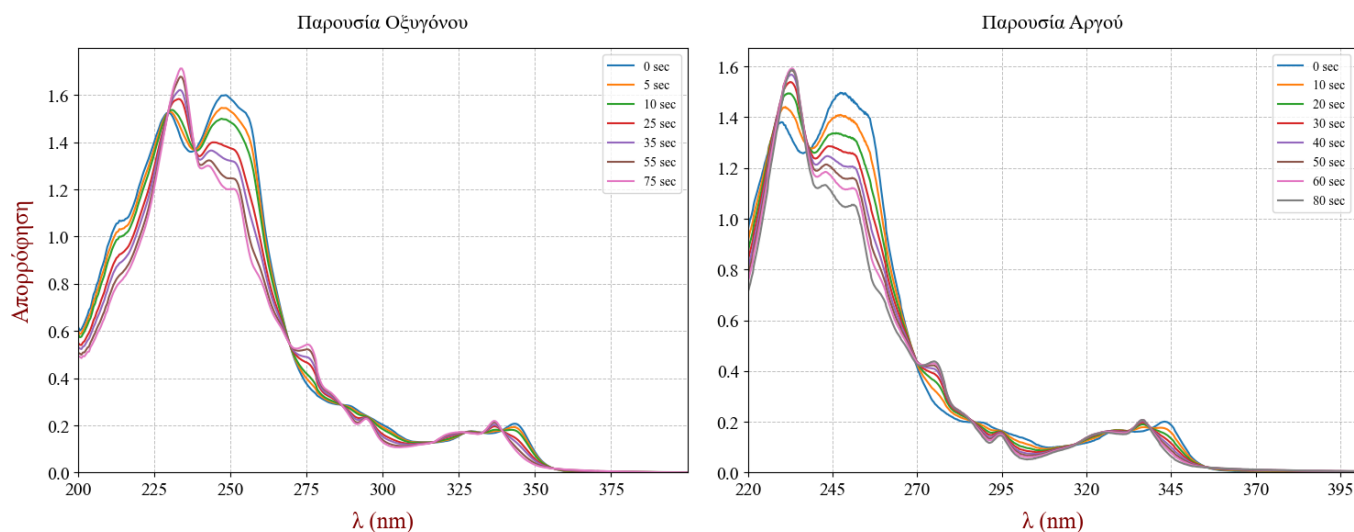
Οι συγκεκριμένες ακτινοβολήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για τη συνάρτηση $k = f(C)$, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υψηλότερη θερμοκρασία οπότε οι παραπάνω ακτινοβολήσεις δεν αξιοποιήθηκαν.

Ακτινοβολήση της Ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 103: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Ακτινοβολήσης της Ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα 104: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

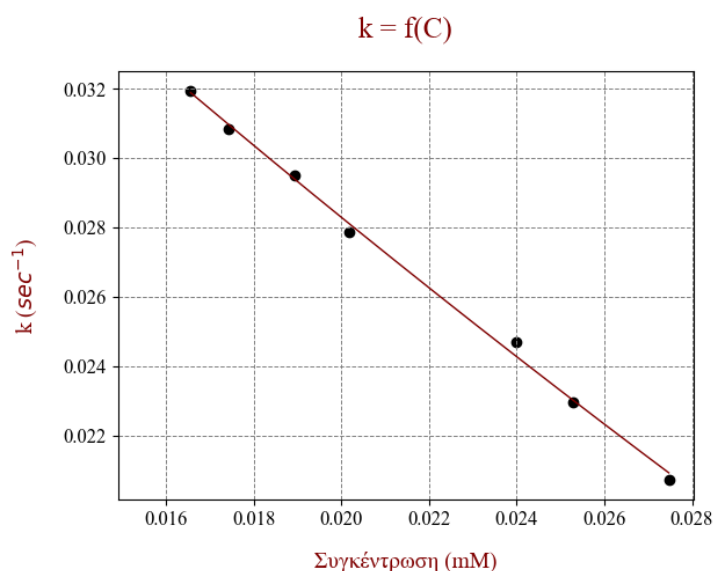
Ατμόσφαιρα	k (sec ⁻¹)	R^2	Mean Absolute Error
Οξυγόνου 24.0 μ M	0.0247	0.9995	0.0064
Αργού 22.4 μ M	0.0234	0.9992	0.0070

Πίνακας 83: Κινητική σταθερά της διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ παρουσία και απουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.

Οι προβλέψεις της διάσπασης του αντιδρώντος (Διάγραμμα Π58) και οι αντίστοιχες της δημιουργίας προϊόντων (Διάγραμμα Π59), καθώς και οι ακτινοβολήσεις (Διάγραμμα Π60) σε διάφορες συγκεντρώσεις και οι προβλέψεις αυτών (Διάγραμμα Π61) βρίσκονται στο παράρτημα.

Συγκέντρωση(μM)	k (sec ⁻¹)	R ²	Mean Absolute Error
16.5	0.0319	0.9995	0.0043
17.4	0.0308	0.9995	0.0048
18.9	0.0295	0.9993	0.0074
20.2	0.0279	0.9994	0.0064
24.0	0.0247	0.9995	0.0064
25.3	0.0229	0.9995	0.0072
27.4	0.0207	0.9992	0.0105

Πίνακας 84: Κινητικές σταθερές της διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις παρουσία οξυγόνου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και μετρικές αξιολόγησης του μοντέλου.



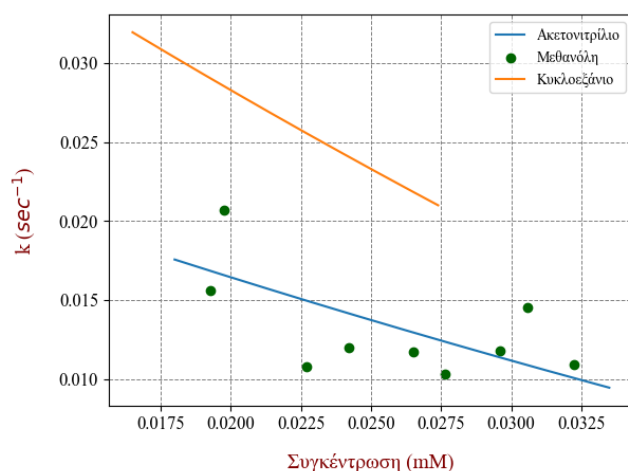
Διάγραμμα 105: Διάγραμμα $k = f(C)$, για το εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$k = 0.1184 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-10.7406\left(\frac{1}{mM}\right) \cdot C} - 0.0673 \text{ s}^{-1}, \quad (8.27)$$

	Αργό 22.4μM	Οξυγόνο 22.4μM *
k (sec ⁻¹)	0.0234	0.0258

Πίνακας 85: Σύγκριση κινητικής σταθεράς της διάσπασης της ένωσης, παρουσίας και απουσίας οξυγόνου, για ίδια συγκέντρωση σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

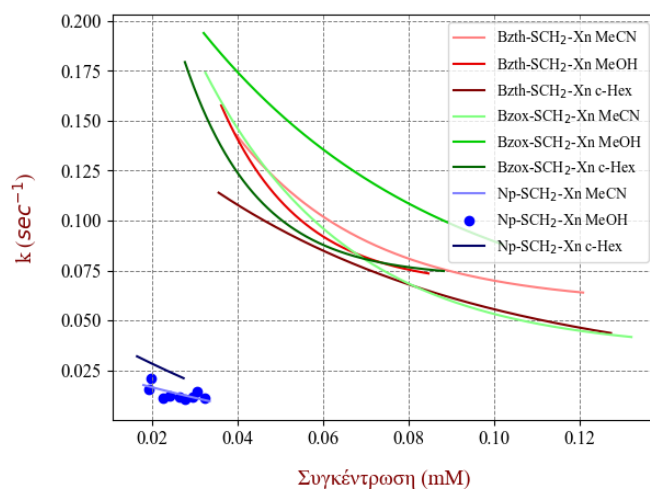
Διάσπαση της Np-SCH₂Xn σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 106: Σύγκριση των κινητικών της διάσπασης σε κάθε διαλύτη στο εύρος που μελετήθηκε (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συγκεντρωτικά:

Διάσπαση των Ενώσεων σε διαφορετικούς διαλύτες και συγκεντρώσεις



Διάγραμμα 107: Σύγκριση των κινητικών της διάσπασης σχετικά με την διάσπαση κάθε ένωσης, σε κάθε διαλύτη στο εύρος που μελετήθηκε (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

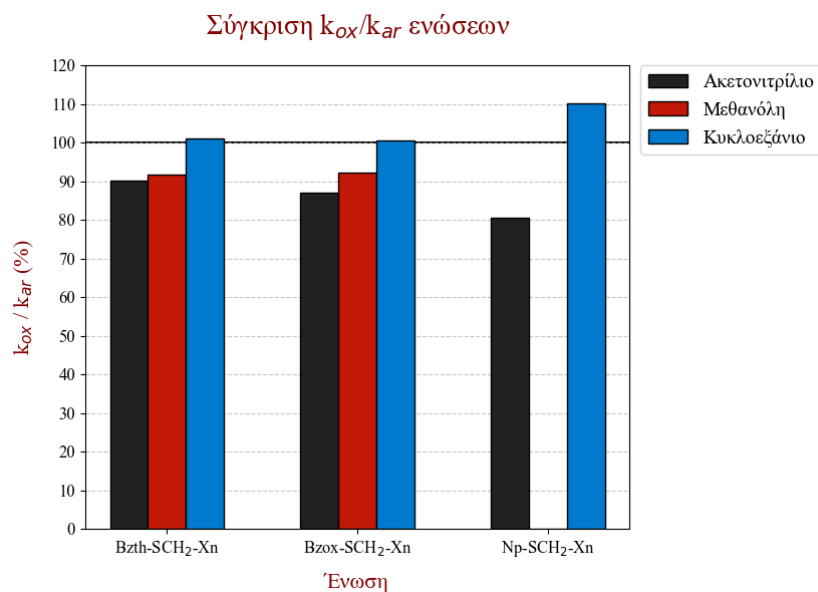
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η ένωση Np-SCH₂-Xn έχει πολύ πιο αργή διάσπαση από τις υπόλοιπες δύο ενώσεις. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται βάσει των υπολογισμών της ενέργειας διάσπασης από την τριπλή κατάσταση με M06-2X, οι οποίοι έδειξαν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια διάσπασης από τις υπόλοιπες δύο ενώσεις. Η διαφορά στην κινητική μεταξύ του μη πολικού διαλύτη κυκλοεξανίου και των υπόλοιπων δύο πολικών διαλυτών, μπορεί να προκύπτει από τη μεταβολή στην

κατανομή των διαμορφώσεων, και έτσι στις διαφορετικές ενέργειες διάσπασης τριπλής κάθε διαμόρφωσης.

Επιπλέον, για τις ενώσεις $Bzox-SCH_2-Xn$ και $Bzth-SCH_2-Xn$, των οποίων το χρωμοφόρο, σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς, είναι σε κάθε διαμόρφωση η ξανθόνη, φαίνεται ότι σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, η διάσπαση είναι πιο αργή. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη όταν το χρωμοφόρο είναι η ξανθόνη, λόγω της απόσβεσης που πραγματοποιείται από το διαλύτη με ταυτόχρονη απόσπαση πρωτονίου. Επίσης, όπως αναφέρθηκε, η σειρά κινητικής που ακολουθεί η $Bzth-SCH_2-Xn$ στους διαφορετικούς διαλύτες, είναι ταυτόσημη με τη σειρά χρόνου ζωής της κατάσταση T_1 του μεμονωμένου μορίου της ξανθόνης, και συνεπώς οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις σε αυτήν την κατάσταση είναι πιο αργές και η διάσπαση έχει καλύτερη απόδοση ($k_{\text{ακετονιτρίλιο}} > k_{\text{μεθανόλη}} > k_{\text{κυκλοεξάνιο}}$ της $Bzth-SCH_2-Xn$, $t_{\text{ακετονιτρίλιο}} > t_{\text{μεθανόλη}} > t_{\text{κυκλοεξάνιο}}$ της ξανθόνης, Scaiano, 1980). Η σειρά αυτή παρατηρήθηκε ότι μεταβάλλεται στην περίπτωση της $Bzox-SCH_2-Xn$, και συγκεκριμένα η κινητική σε μεθανόλη εμφανίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ακετονιτρίλιου.

Αν και η ενέργεια διάσπασης δεσμού της $Bzox-SCH_2-Xn$ υπολογίστηκε στα 5.62 kcal/mol (3.26 kcal/mol της $Bzth-SCH_2-Xn$), στους δύο από τους τρεις διαλύτες εμφανίστηκε να έχει ελαφρώς μεγαλύτερη κινητική από την αντίστοιχη ένωση με θείο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαμορφώσεις που πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί, οι οποίες ήταν οι πιο σταθερές τριπλές. Στην περίπτωση της $Bzth-SCH_2-Xn$ και οι υπόλοιπες δύο τριπλές καταστάσεις ήταν σχετικά ίδιας σταθερότητας, συνεπώς δεν αναμενόταν μεγάλη μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης. Στην περίπτωση όμως της $Bzox-SCH_2-Xn$, οι υπόλοιπες τριπλές ήταν έντονα πιο ασταθείς (~5 kcal/mol), γεγονός το οποίο μπορούσε να οδηγήσει σε γρήγορη διάσπαση με την διέγερση των υπόλοιπων διαμορφώσεων. Επίσης, η κατανομή Boltzmann της απλής κατάστασης υπολογίστηκε στην αέρια φάση να είναι 81% για τις διαμορφώσεις που καταλήγουν σε τέτοιες ασταθής διαμορφώσεις.

Ακόμη, η αρνητική επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης στη σταθερά κινητικής της διάσπασης ήταν αναμενόμενη, καθώς με την αύξηση της συγκέντρωσης, μια διεγερμένη κατάσταση τριπλής έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να αποδιεγερθεί από άλλο μόριο ίδιας ένωσης που είτε βρίσκεται στη βασική κατάσταση (αυτοαπόσβεση) είτε στην τριπλή κατάσταση (εκμηδένιση τριπλής-τριπλής).



Διάγραμμα 108: Σύγκριση απόσβεσης κινητικής από το οξυγόνο κάθε ένωσης σε κάθε διαλύτη (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

	Ακετονιτρίλιο	Μεθανόλη	Κυκλοεξάνιο
Bzth-SCH ₂ -Xn	90.21%	91.72%	101.12%
Bzox-SCH ₂ -Xn	86.99%	92.43%	100.58%
Np-SCH ₂ -Xn	80.58%	-	110.26%

Πίνακας 86: Σύγκριση k_{ox}/k_{ar} κάθε ένωσης σε κάθε διαλύτη.

Διαλύτης κυκλοεξάνιο:

Για τις ενώσεις Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn δεν παρατηρήθηκε απόσβεση από το οξυγόνο σε διαλύτη κυκλοεξάνιο. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, λόγω της απόσβεσης από το διαλύτη με την παράλληλη απόσπαση πρωτονίου, η οποία είναι ανταγωνιστική διεργασία της απόσβεσης της τριπλής. Αντίστοιχο φαινόμενο παρουσιάστηκε και στην Np-SCH₂-Xn, όπου φάνηκε να μην παρεμποδίζει το οξυγόνο, αλλά αντίθετα να ενισχύει την ταχύτητα διάσπασης. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της απουσίας απόσβεσης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σε συνδυασμό επίσης με το γεγονός ότι σε διαλύτη κυκλοεξάνιο η κινητική αυξάνεται, ήταν ίσως ο μεγαλύτερος εποικισμός των διαμορφώσεων που διαθέτουν ως χρωμοφόρο την ξανθόνη σε αυτό το διαλύτη (αναμένεται να έχουν μικρότερη ενέργεια διάσπασης από την τριπλή καθώς είναι πιο ασταθείς αυτές οι τριπλές καταστάσεις). Ωστόσο, αποφεύχθηκε η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη σύγκριση της συμπεριφοράς αυτής της ένωσης σε διαφορετικές συνθήκες, καθώς ήταν αρκετά δυσδιάλυτη (και έτσι οι ακτινοβολήσεις λήφθηκαν μόνο σε μικρές συγκεντρώσεις). Συνεπώς, ενδέχεται κατά

την ακτινοβόλησή της να διαλύεται περεταίρω και να προκύπτει έτσι σφάλμα. Παρόλα αυτά, η διαφορά στην κινητική της διάσπασης ως προς τις άλλες ενώσεις, ήταν προφανής.

Διαλύτες μεθανόλη και κυκλοεξάνιο:

Αναφορικά με τις δύο πρώτες ενώσεις στους διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, όπου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί πλέον η αντίδραση απόσπασης πρωτονίου, παρατηρείται απόσβεση, το μέγεθος της οποίας εμφανίστηκε μεγαλύτερο στο διαλύτη όπου η ξανθόνη έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής τριπλής κατάστασης στον απαερωμένο διαλύτη. Συγκεκριμένα, στο ακετονιτρίλιο, όπου η ξανθόνη έχει βρεθεί να έχει χρόνο ζωής 8300 ns, οι αναλογίες k_{ox}/k_{ar} είναι 90.21% και 86.99%, ενώ στη μεθανόλη με χρόνο ζωής 1300 ns, οι αναλογίες k_{ox}/k_{ar} βρεθηκαν 91.72% και 92.43% για τις ενώσεις Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn αντίστοιχα (χρόνος ζωής τριπλής ξανθόνης σε απαερωμένο κυκλοεξάνιο = 22 ns, Scaiano, 1980). Αναφορικά με την ένωση Nr-SCH₂-Xn, η απόσβεση σε διαλύτες ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, εμφανίστηκε αυξημένη. Αυτή η αύξηση αναδεικνύει τον μεγαλύτερο βαθμό απόσβεσης από το οξυγόνο, λόγω της μικρότερης ενέργειας τριπλής της ένωσης, όταν η διέγερση συμβαίνει σε διαμόρφωση όπου το χρωμοφόρο είναι το αρωματικό σύστημα του ναφθαλενίου.

Η συνολική συμπεριφορά της Nr-SCH₂-Xn σε αυτήν τη μελέτη, υποδεικνύει ότι τα αποτελέσματα της M06-2X, αναφορικά με το χρωμοφόρο και τις ενέργειες στις αντίστοιχες διαμορφώσεις, πιθανά να προσεγγίζουν καλύτερα την πραγματικότητα. Η δράση του ναφθαλενίου ως χρωμοφόρο γίνεται αισθητή από την πολύ μικρότερη ταχύτητα διάσπασης σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο ενώσεις, καθώς με σκοπό η ένωση να διασπαστεί από τη διαμόρφωση Bend D της τριπλής (η οποία έχει προκύψει από αλλαγή της ηλεκτρονιακής κατανομής του ναφθαλενίου), απαιτεί πολύ μεγαλύτερη ενέργεια (10.80 kcal/mol, σε σχέση με τις ενέργειες 3.26 και 5.62 kcal/mol των άλλων ενώσεων). Γίνεται επίσης αντιληπτή και από το μεγαλύτερο βαθμό απόσβεσης στους διαλυτές ακετονιτρίλιο και μεθανόλη, λόγω της μικρότερης ενέργειας τριπλής αυτών των διαμορφώσεων Bend C και Bend D. Το γεγονός αυτό καθιστά την ένωση Nr-SCH₂-Xn πιο ευαίσθητη στην απόσβεση από το οξυγόνο, καθώς έχει ενέργεια πιο κοντινή σε αυτή της διεγερμένης κατάστασης του οξυγόνου (Ενέργεια $^1\Delta_g O_2 = 22.4$ kcal/mol και $^1\Delta_g O_2 = 37.5$ kcal/mol, όπου το δεύτερο μετατρέπεται ταχέως στο πρώτο) (Rajendran, 2016).

9. Μελέτη της Φωτοδιάσπασης Μέσω Φασματοσκοπίας NMR

Για τον υπολογισμό της κινητικής των αντιδράσεων, λήφθηκαν φάσματα NMR σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης μετά την έκθεση του διαλύματος σε λάμπα UV. Οι κινητικές αναφορικά με τις αντιδράσεις διάσπασης πρώτης τάξης, υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις αντίδρασης πρώτης τάξης $C = C_0 \times e^{-k \times t}$ και $C = C_t (1 - e^{-k \times t})$ για το αντιδρών που διασπάται και τα προϊόντα που σχηματίζονται και ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης.

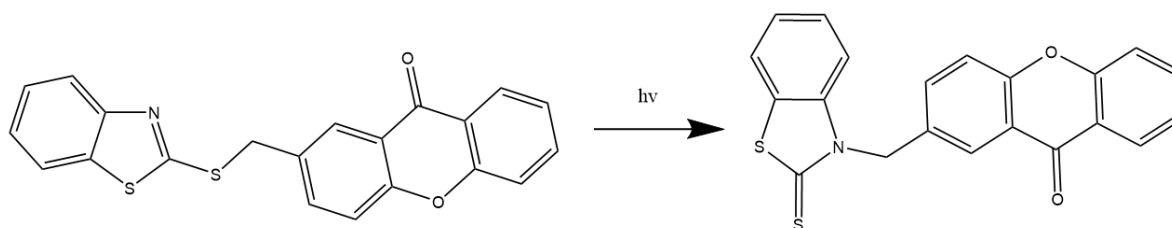
Τα πειράματα για κάθε μία από τις τρεις ενώσεις πραγματοποιήθηκαν υπό τρεις διαφορετικές συνθήκες. Οι πρώτες δύο είναι οι ίδιες με την αντίστοιχη μελέτη με φασματοσκοπία UV, δηλαδή παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου και υπό ατμόσφαιρα αργού, εκ των οποίων η πρώτη αναμένεται να δίνει πιο αργές αντιδράσεις, καθώς και προϊόντα οξειδωσης από το διαλυμένο οξυγόνο. Τέλος, οι ακτινοβολήσεις έγιναν πάλι υπό ατμόσφαιρα αργού, παρουσία της ένωσης 1,4-κυκλοεξαδιενίου, η οποία είναι ισχυρός δότης ριζών υδρογόνου. Παρουσία αυτής της παγίδας, τα ριζικά θραύσματα που παράγονται μπορούν να αντιδράσουν με τις ρίζες υδρογόνου και έτσι αυτά να εντοπιστούν. Το 1,4-κυκλοεξαδιένιο, αφού αποβάλει 2 πρωτόνια, σχηματίζει βενζόλιο, το οποίο εντοπίζεται ως μια έντονη απλή κορυφή στα ~7.29 ppm. Επίσης, καθώς η αρωματικότητα που αποκαθίσταται με την απώλεια δύο πρωτονίων, καθιστά το προϊόν πολύ σταθερό σε σχέση με το αντιδρών, η αντίδραση αποπρωτονίωσης του βενζολίου πραγματοποιείται με μεγάλη ευκολία και έτσι είναι πολύ καλός πρωτονιακός δότης. Αναμένεται ότι αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό παρουσία παγίδας, καθώς το χλωροφόρμιο δεν αποτελεί καλό πρωτονιακό δότη.

Να σημειωθεί ότι οι ακτινοβολήσεις δεν έγιναν στην ίδια συγκέντρωση, και όπως αναδείχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχει συσχέτιση συγκέντρωσης και κινητικής της αντίδρασης στη διάσπαση των συγκεκριμένων ενώσεων. Επίσης, καθώς το εμβαδόν μίας κορυφής μπορεί να μεταβληθεί με διαφορετική ομογενοποίηση του πεδίου κατά τη λήψη NMR, με διαφορετική ρύθμιση της φάσης, και με μικρή διαφορά στην περιοχή του ολοκληρώματος, η εξαγωγή συμπεράσματος για την κινητική εμφανίζει ορισμένο βαθμό σφάλματος. Συνεπώς, δεν κατέστη δυνατό σε κάθε αντίδραση να εξαχθούν οι αξιόπιστες τιμές C_0 (ή C_T) και k της εξίσωσης που χρησιμοποιήθηκε, ακόμη και σε περιπτώσεις που η αντίδραση ήταν επιβεβαιωμένα

πρώτης τάξης (π.χ. φωτοδιάσπαση του θειοαιθερικού δεσμού των φωτοεκκινητών) ή ψευδοπρώτης τάξης. Έτσι, για τις κορυφές με ικανοποιητικό R^2 , η διάσπαση τους με την αντίστοιχη κινητική συμπεριλαμβάνεται στο παράρτημα (Διαγράμματα Π62-Π93).

9.1 Bzth-SCH₂-Xn

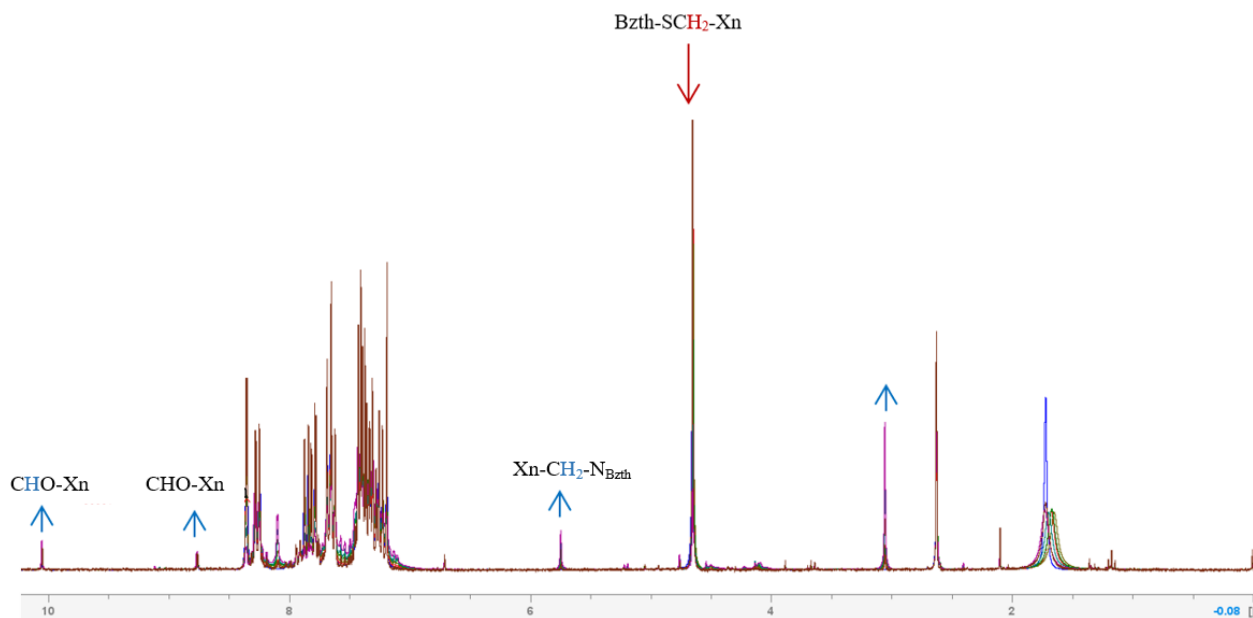
Κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου, φαίνεται ο σχηματισμός κορυφών στα 10.05 ppm και 8.76 ppm, οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό της αλδεϋδης 2-CHO-Xn, που σχηματίζει η ρίζα 2-CH₂-Xn από την αντίδρασή της με το διαλυμένο οξυγόνο. Η διάσπαση της ένωσης μελετάται παρακολουθώντας το πιο αποπροστατευμένο πρωτόνιο της ένωσης στα 8.36 ppm, καθώς στα 4.64 ppm που εμφανίζονται τα πρωτόνια της μεθυλενομάδας σχηματίζεται μια επιπλέον κορυφή, πιθανά της 2-χλωρομεθυλοξανθόνης (παράρτημα, Εικόνα Π14). Ο σχηματισμός κορυφής στα 5.74 ppm, οφείλεται στο σχηματισμό του προϊόντος μετάθεσης:



Εικόνα 116: Αντίδραση μετάθεσης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn που προκύπτει με την επίδραση ακτινοβολίας (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

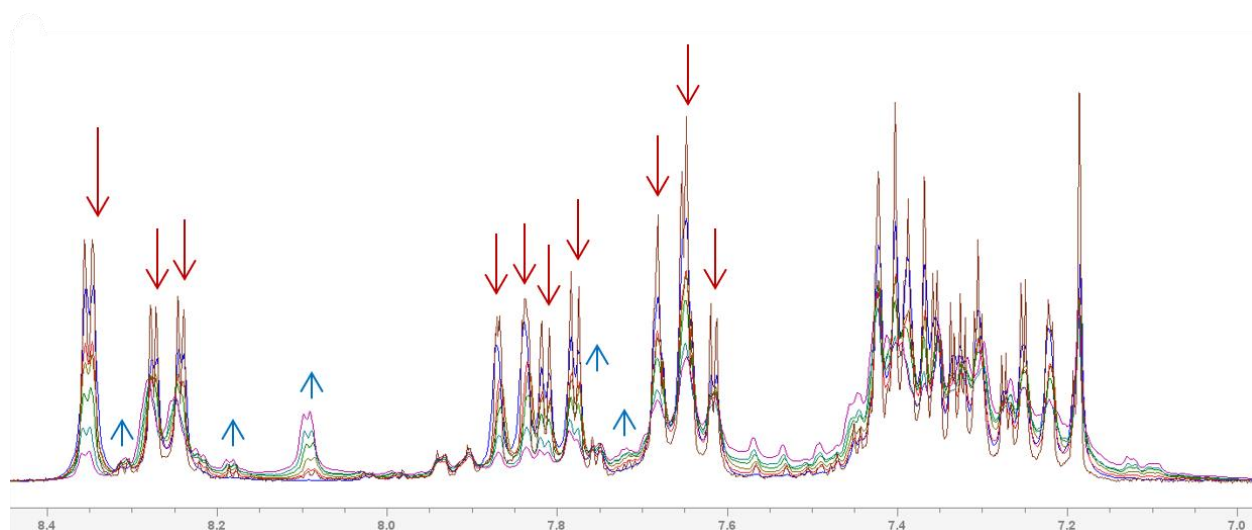
Για την ένωση στα 3.05 ppm, έγινε αρχικά η υπόθεση ότι αποτελεί το διμερές της 2-μέθυλο-ξανθόνης. Εντούτοις, φάνηκε ότι ακολουθεί σχηματισμό πρώτης τάξης, ενώ επίσης παρατηρήθηκε η απουσία αυτού του προϊόντος σε ακτινοβολήσεις της ένωσης Np-SCH₂-Xn.

Διάσπαση Βενζοθειαζόλης Παρουσίας Οξυγόνου



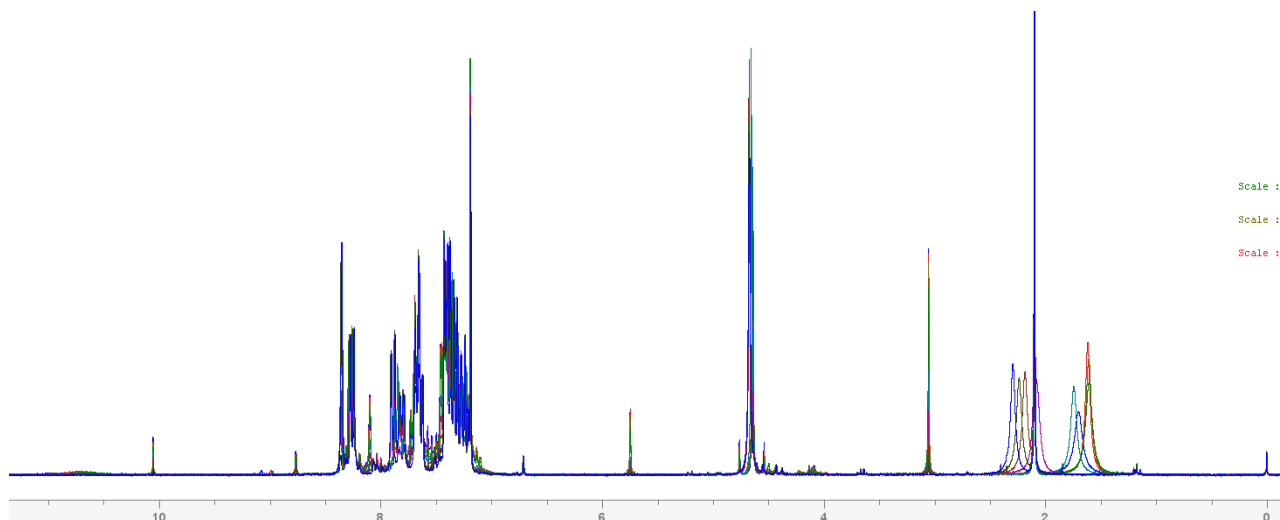
Εικόνα 117: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzth-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Αρωματική Περιοχή



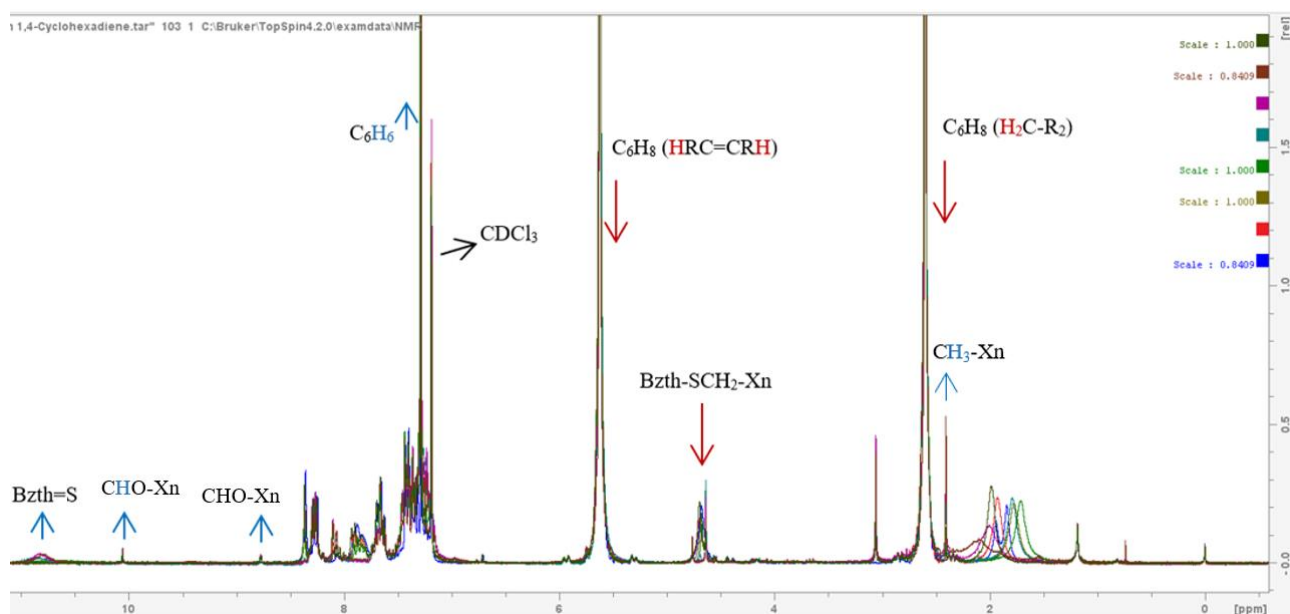
Εικόνα 118: Αρωματική περιοχή των φασμάτων NMR του διαλύματος Bzth-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Διάσπαση Βενζοθειαζόλης υπό Ατμόσφαιρα Αργού



Εικόνα 119: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzth-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης απουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Διάσπαση Βενζοθειαζόλης υπό Ατμόσφαιρα Αργού Παρουσία Παγίδας



Εικόνα 120: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzth-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία παγίδας υπό ατμόσφαιρα αργού (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

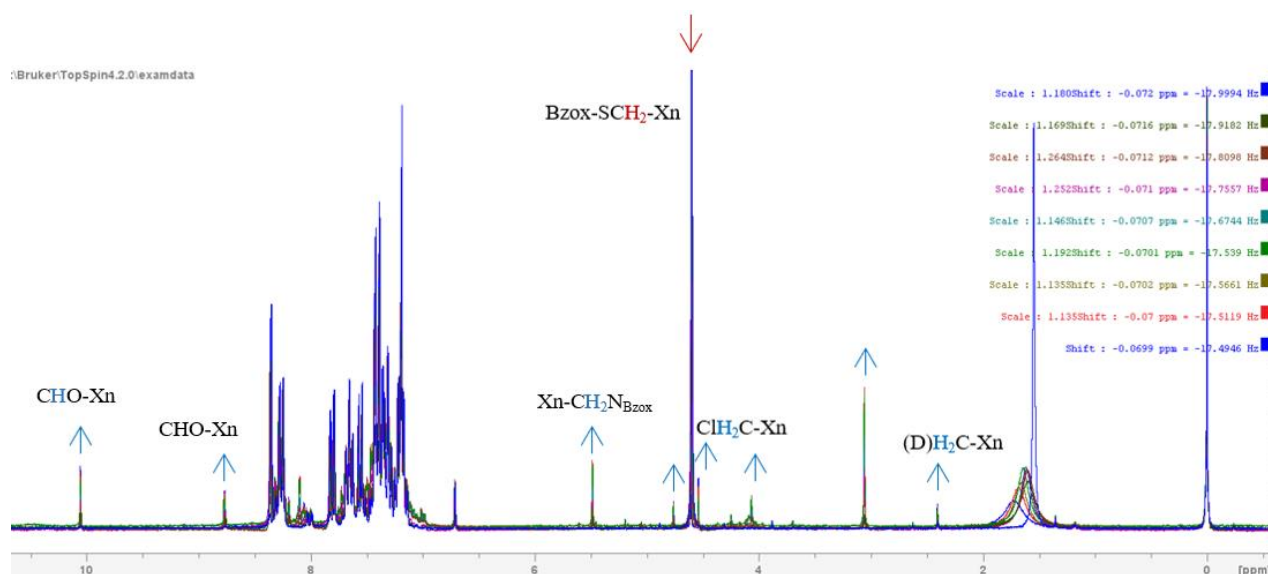
Στην ακτινοβολήση παρουσία παγίδας και αργού (Εικόνα 120), φαίνεται να σχηματίζεται μικρότερο ποσοστό αλδεΐδης σε σχέση με την ακτινοβολήση υπό αργό,

πιθανά λόγω καλύτερης απαέρωσης, αλλά και μικρότερου χρόνου ζωής των ριζών, καθώς αντιδρούν ταχύτερα με τα πρωτόνια της παγίδας. Σε τιμές χημικής μετατόπισης ~ 10.80 ppm, φαίνεται πλέον η 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη, η οποία αποσπάει πρωτόνιο από την παγίδα και βρίσκεται σε μορφή θειόνης, με το υδρογόνο να εμφανίζεται στο άζωτο και να δίνει μια ευρεία κορυφή. Επιπλέον, εμφανίζεται κορυφή στα 2.41 ppm, η οποία αντιστοιχεί στην 2-CH₃-Xn. Στις υπόλοιπες ακτινοβολήσεις η κορυφή αυτή δεν παρατηρείται σχεδόν καθόλου, γεγονός που υποδηλώνει την αδυναμία του διαλύτη χλωροφορμίου να δράσει ως πρωτονιακός δότης (2-CDH₂-Xn). Έτσι, δεν αναμένεται η απόσβεση της τριπλής με απόσπαση πρωτονίου της διεγερμένης ξανθόνης από τον διαλύτη, και συνεπώς αναμένεται απόσβεση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Το γεγονός αυτό, μπορεί να διαπιστωθεί με πειράματα ακτινοβολήσεων ίδιας συγκέντρωσης σε διαφορετικές συνθήκες, συγκεκριμένα οξυγόνου και αργού, όπου αναμένεται διαφορά στην κινητική.

9.2 Bzox-SCH₂-Xn

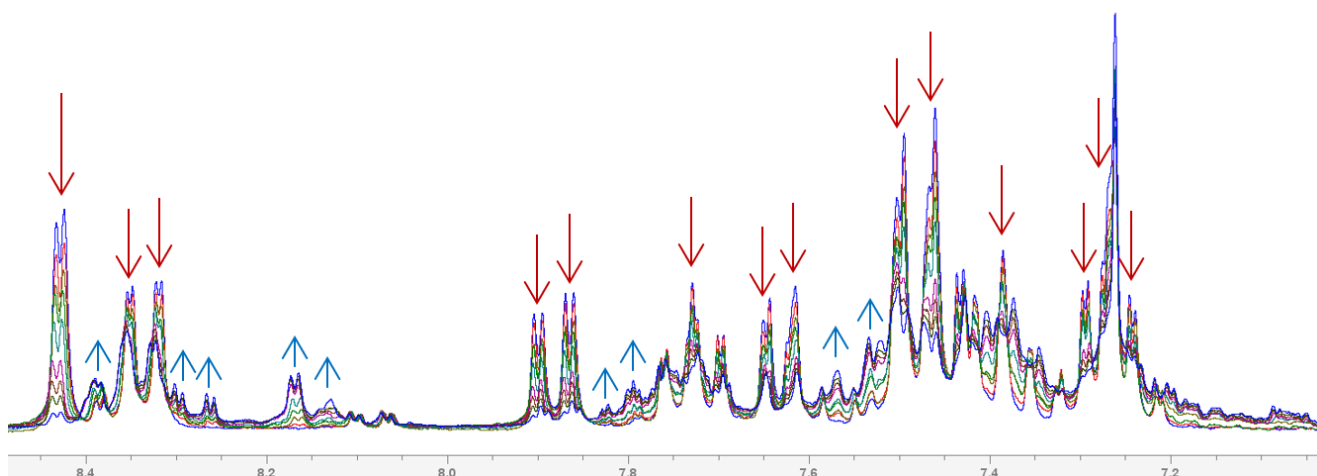
Κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου, παρατηρείται πάλι ο σχηματισμός κορυφών της αλδεϋδης 2-CHO-Xn στα 10.06 ppm και 8.78 ppm. Στα 2.41 ppm διακρίνεται η 2-Μεθυλοξανθόνη, μια μικρή κορυφή, καθώς δεν υπάρχει καλός πρωτονιακός δότης. Η διάσπαση της ένωσης μελετάται από το μεθυλένο πρωτόνιο στα 4.67 ppm. Επίσης, εμφανίζεται ξανά το προϊόν μετάθεσης, και όπως παρατηρήθηκε στα φάσματα NMR, η προστασία της βενζοξαζόλης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της βενζοθειαζόλης και έτσι το πρωτόνιο αυτό εμφανίζεται πλέον στα 5.48 ppm (5.74 ppm στην αντίστοιχη ένωση με βενζοθειαζόλιο). Ακόμη, παρατηρείται ότι υπάρχουν πιθανώς περισσότερες ανταγωνιστικές αντιδράσεις των ριζών και έτσι εμφανίζονται περισσότερες υψηλές κορυφές στην περιοχή του 4 – 5 ppm.

Διάσπαση Βενζοξαζόλης Παρουσίας Οξυγόνου



Εικόνα 121: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzox-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

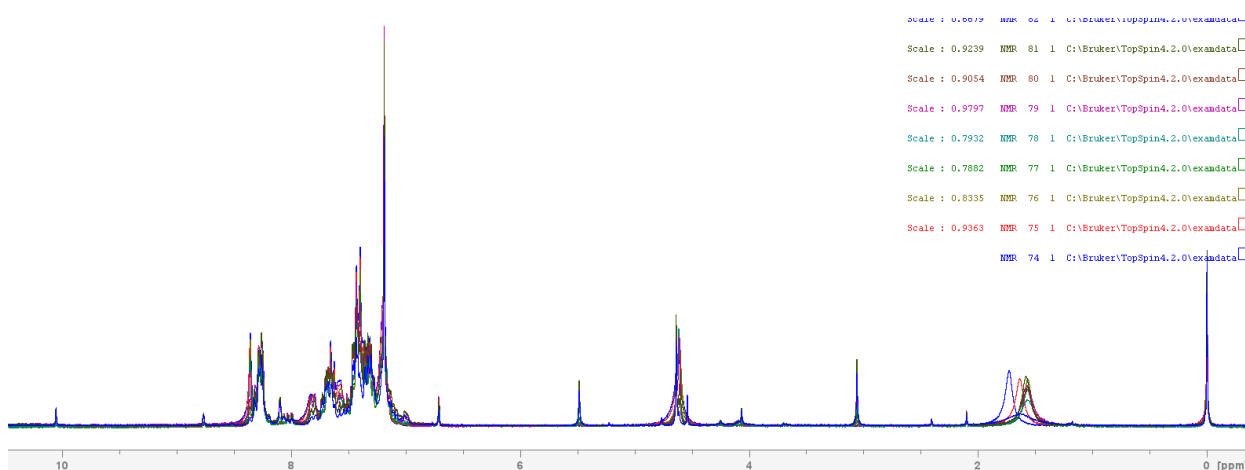
Αρωματική Περιοχή



Εικόνα 122: Αρωματική περιοχή των φασμάτων NMR του διαλύματος Bzox-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

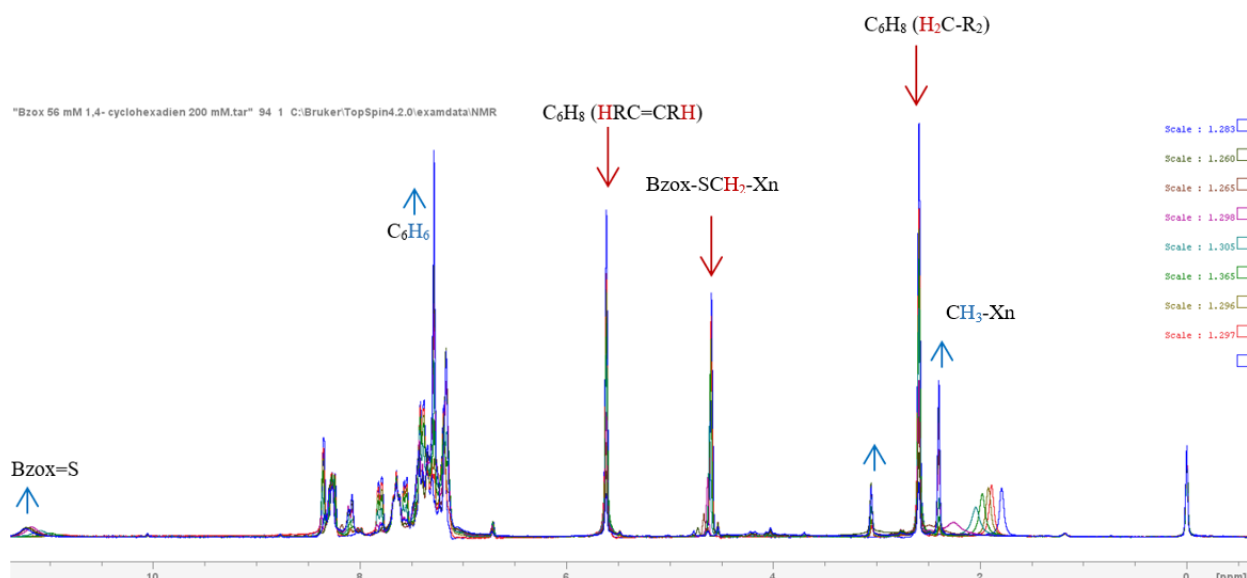
Διάσπαση Βενζοξαζόλης υπό Ατμόσφαιρα Αργού

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι κορυφές που αντιστοιχούν στην αλδεΐδη εμφανίζονται μειωμένες, όμως φαίνεται ότι το οξυγόνο παραμένει σε μικρό ποσοστό και μετά την απαέρωση.



Εικόνα 123: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzox-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης απουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Ακτινοβολήση Παρουσία παγίδας



Εικόνα 124: Φάσματα NMR του διαλύματος Bzox-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία παγίδας υπό ατμόσφαιρα αργού (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

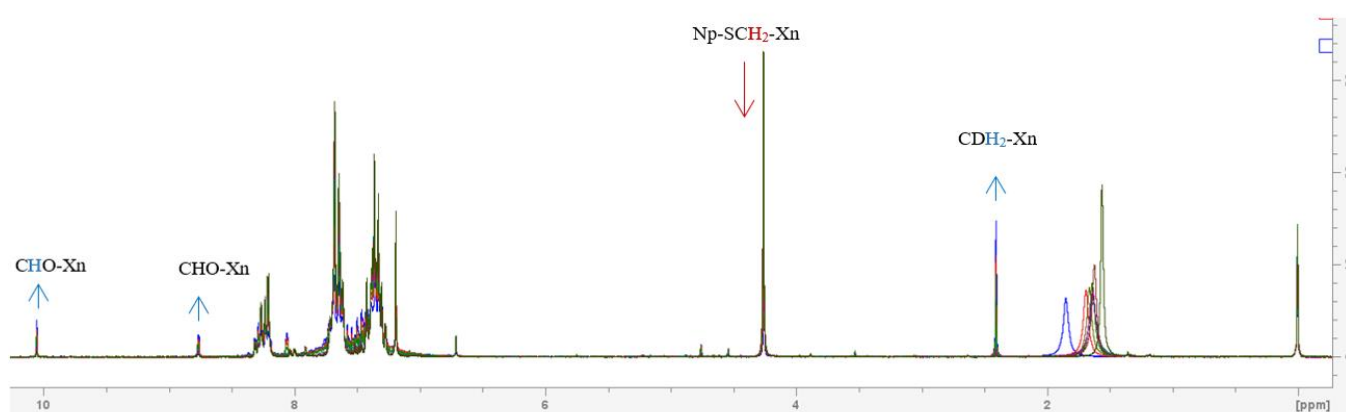
Παρουσία παγίδας διακρίνεται πλέον η 2-μερκαπτοβενζοξαζόλη, ως μια ευρεία κορυφή στα ~ 11.22 ppm. Έτσι και το άλλο ριζικό θραύσμα, η μεθυλοξανθόνη, παρουσιάζεται αυξημένο (π.χ. παρουσία οξυγόνου $k = 0.00079 \text{ sec}^{-1}$, ενώ παρουσία παγίδας $k = 0.00143 \text{ sec}^{-1}$). Επιπλέον, στον τελευταίο χρόνο ακτινοβολήσης διακρίνεται μια μικρή κορυφή στα 5.48 ppm, η οποία αντιστοιχεί στο προϊόν μετάθεσης, και είναι εμφανώς μικρότερη από την αντίστοιχη απουσία παγίδας. Συνεπώς, παρουσία διαθέσιμων πρωτονίων, η αντίδραση απόσπασης πρωτονίου των ριζών είναι πολύ ταχύτερη από την αντίδραση μετάθεσης, και έτσι η δεύτερη εμφανίζεται σε πολύ μικρότερο βαθμό.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός, ότι πλέον παρουσία περίσσειας πρωτονιακού δότη και μη πολικού διαλύτη, συνθήκες στις οποίες αναμένεται να συμβαίνει η απόσβεση από την αντίδραση απόσπασης υδρογόνου, δεν παρατηρούνται επιπλέον κορυφές. Αυτό πιθανά να σημαίνει, ότι η ρίζα που δημιουργείται με την απόσπαση πρωτονίου αποβάλλει το πρωτόνιο, και έτσι η ένωση επιστρέφει στην αρχική της κατάσταση. Η υπόθεση αυτή ήταν αναγκαία, ώστε να χρησιμοποιηθούν οι προβλέψεις του μοντέλου κατά την μελέτη του UV.

9.3 Np-SCH₂-Xn

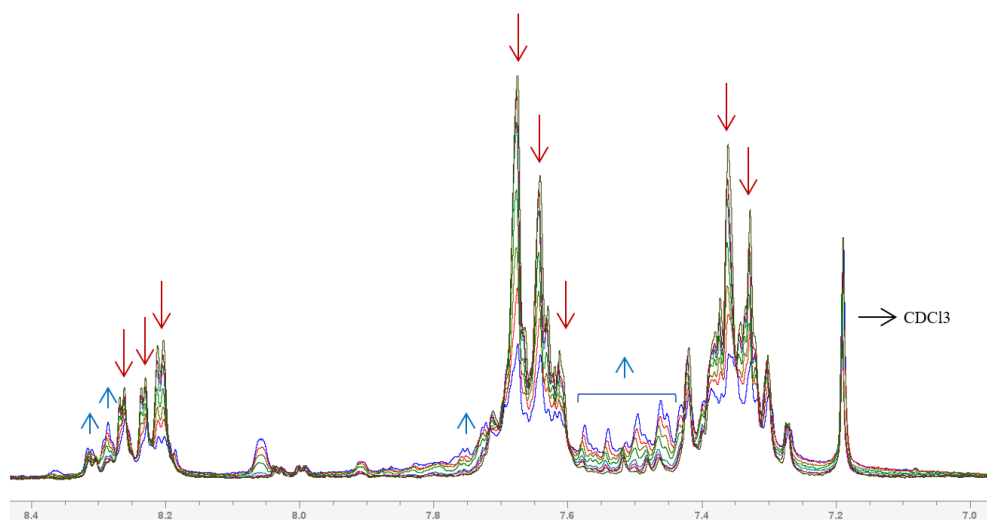
Κατά τη διάσπαση της ένωσης Np-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου, παρατηρούνται δύο κύρια προϊόντα, τα οποία σχετίζονται με τις ρίζες της ξανθόνης. Το πρώτο είναι η 2-CDH₂-Xn στα 2.41 ppm και το δεύτερο είναι το προϊόν οξείδωσης 2-CHO-Xn, το οποίο εμφανίζεται στα 10.05 ppm και 8.76 ppm. Η κορυφή στα 3.06 ppm δεν εμφανίζεται, συνεπώς φαίνεται σωστή η υπόθεση ότι καθώς δεν ακολουθεί δεύτερης τάξης κινητική, δεν είναι διμερές ξανθόνης. Επίσης, απουσιάζει και το προϊόν στα 5.48 ppm, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι είναι προϊόν μετάθεσης. Ο σχηματισμός μεγαλύτερης ποσότητας 2-Μεθυλοξανθόνης, είναι επίσης λογικός, καθώς η ανθρακική ρίζα που δημιουργείται διαθέτει πλέον ως πιθανά μονοπάτια, ένα μικρότερο αριθμό ανταγωνιστικών αντιδράσεων με μεγάλη κινητική. Αναφορικά με τα προϊόντα της ρίζας ναφθαλενίου, δεν μπορεί να διακριθεί κανένα από αυτά, γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε δύο πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Η πρώτη είναι η απόσπαση δευτερίου από το διαλύτη, και η δεύτερη είναι ο διμερισμός της ένωσης προς δισουλφίδιο, καμία όμως από αυτές δε θα έδινε νέο σήμα στην περιοχή των μη αρωματικών πρωτονίων.

Διάσπαση Np-SCH₂-Xn Παρουσίας Οξυγόνου



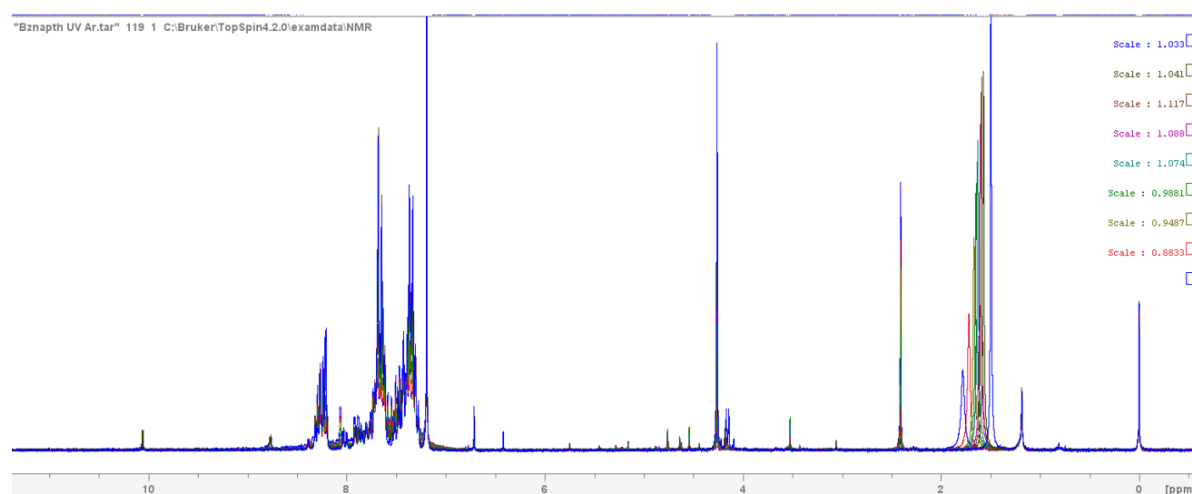
Εικόνα 125: Φάσματα NMR του διαλύματος Np-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Αρωματική Περιοχή



Εικόνα 126: Αρωματική περιοχή των φασμάτων NMR του διαλύματος $Np-SCH_2-Xn$ σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

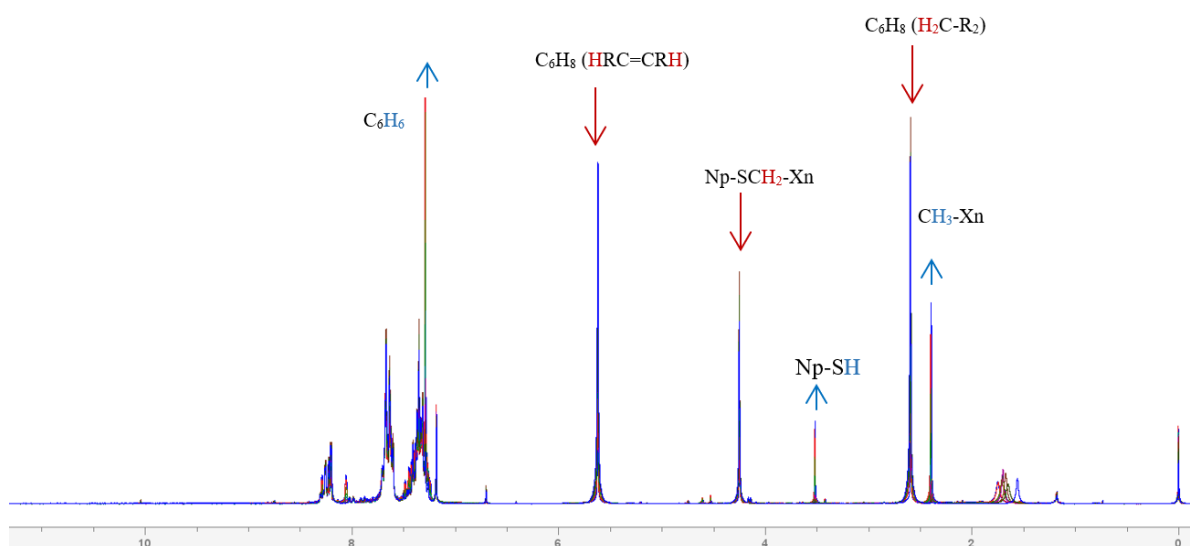
Διάσπαση $Np-SCH_2-Xn$ Υπό Ατμόσφαιρα Αργού



Εικόνα 127: Φάσματα NMR του διαλύματος $Np-SCH_2-Xn$ σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης απουσία οξυγόνου (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

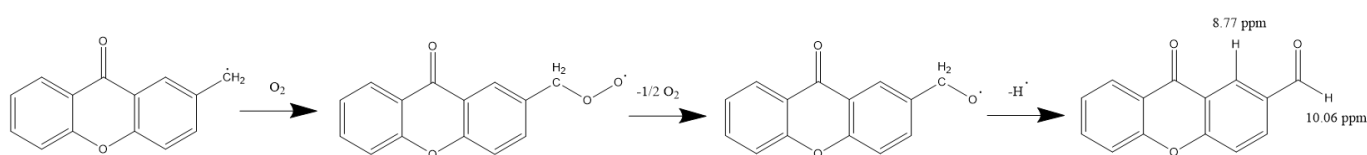
Διάσπαση Np-SCH₂-Xn Παρουσία Παγίδας

Στην περίπτωση αυτή, εμφανίζεται παρουσία παγίδας το ριζικό θραύσμα μερκαπτάνης Np-SH, καθώς επίσης και το αντίστοιχο θραύσμα ξανθόνης ως Xn-CH₃ σε μεγαλύτερη ένταση απ'ότι απουσία παγίδας, εις βάρος της αντίστοιχης αλδεϋδης..



Εικόνα 128: Φάσματα NMR του διαλύματος Np-SCH₂-Xn σε διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης παρουσία παγίδας υπό ατμόσφαιρα αργού (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Συμπερασματικά, σε κάθε διάσπαση που μελετήθηκε παρουσία οξυγόνου, φαίνεται να δημιουργείται το προϊόν οξείδωσης του κοινού ανθρακικού θραύσματος 2-CH₃-Xn των ενώσεων, δηλαδή η αλδεϋδη CHO-Xn που εμφανίζει χημικές μετατοπίσεις στα 8.77 ppm και 10.06 ppm.



Εικόνα 128: Μηχανισμός δημιουργίας του προϊόντος οξείδωσης (CHO-Xn) από το ριζικό θραύσμα της ξανθόνης παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Αυτό το προϊόν παράγεται σε μικρότερο βαθμό με την απαέρωση, αλλά σχηματίζεται σε κάθε διάσπαση υπό αργό, λόγω του ότι ένα ποσό οξυγόνου παραμένει σε κάθε περίπτωση. Παρουσία παγίδας όμως, οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις φαίνεται να είναι ταχύτερες και επομένως το προϊόν δεν εμφανίζεται σχεδόν καθόλου.

Το προϊόν μετάθεσης που παρουσιάστηκε στην περίπτωση της ακτινοβολήσης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (Εικόνα 116), εμφανίζεται στα 5.74 ppm κατά την φωτοδιάσπασή της, ενώ το αντίστοιχο προϊόν της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn εμφανίζεται στα 5.48 ppm. Το γεγονός αυτό φαίνεται λογικό, καθώς και τα αντίστοιχα πρωτόνια (και οι άνθρακες) της δεύτερης ένωσης του δακτυλίου της βενζοξαζόλης, παρουσιάζονται συνήθως πιο προστατευμένα σε σχέση με την αντίστοιχη ένωση με θείο. Επίσης, βιβλιογραφικά (ChemicalBook, 2017), και οι χημικές μετατοπίσεις για ίδια πρωτόνια στις ενώσεις βενζοθειαζόλης και βενζοξαζόλης, φαίνεται να ακολουθούν το ίδιο μοτίβο:

	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅
Bzth	8.971	8.14	7.16	7.51	7.94
Bzox	8.10	7.58	7.34	7.41	7.79
Διαφορά	0.871	0.56	-0.18	0.10	0.15

Πίνακας 87: Χημικές αποπροστασίες των πρωτονίων του αρωματικού συστήματος της βενζοθειαζόλης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του αρωματικού συστήματος της βενζοξαζόλης.

Αναφορικά με την ένωση στα 3.06 ppm, εμφανίζεται στις διασπάσεις της Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn, και σε πολύ μικρή ποσότητα ανιχνεύεται και στην Nr-SCH₂-Xn υπό αργό, συνεπώς πιθανά να οφείλεται στο θραύσμα της ξανθόνης, καθώς εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση στην ίδια χημική μετατόπιση. Η αντίδραση σχηματισμού του προϊόντος αυτού, πραγματοποιείται με ικανοποιητική απόδοση κατά τη διάσπαση των δύο πρώτων ενώσεων.

Παρουσία παγίδας εμφανίζεται η μερκαπτάνη κάθε ένωσης, η οποία στην περίπτωση των Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn βρίσκεται σε μορφή θειόνης και το υδρογόνο μεταφέρεται στο άζωτο του δακτυλίου και εμφανίζεται ως ευρεία κορυφή στα 10.80 και 11.22 ppm αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Nr-SCH₂-Xn, η μερκαπτάνη εμφανίζεται στα 3.52 ppm.

Στα 2.41 ppm εμφανίζεται η 2-μεθυλοξανθόνη, η οποία αυξάνεται σημαντικά παρουσία παγίδας κατά τη διάσπαση των ενώσεων Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn. Αντίθετα, στην περίπτωση της Nr-SCH₂-Xn, σχηματίζεται έντονη κορυφή ακόμη και απουσία παγίδας, λόγω λιγότερων πιθανών ανταγωνιστικών αντιδράσεων με καλύτερη κινητική.

Στην αρωματική περιοχή, καταστρέφονται και δημιουργούνται συνεχώς κορυφές, καθώς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δεν καταστρέφουν την αρωματικότητα. Έτσι, αυτές οι κορυφές μεταφέρονται σε άλλη χημική μετατόπιση της αρωματικής περιοχής, καθώς οι νέοι υποκαταστάτες διαφέρουν στα ηλεκτρονιακά φαινόμενα (κυρίως επαγωγικά) από την ένωση που διασπάται.

Αναφορικά με τη διάσπαση των φωτοεκκινητών, δεδομένου ότι δεν μπορεί να γίνει μια επακριβείς σύγκριση λόγω διαφορετικών συγκεντρώσεων, η ένωση Np-SCH₂-Xn φάνηκε να διασπάται πιο αργά από τις υπόλοιπες ενώσεις, με τις υπόλοιπες δύο να υποδεικνύουν ότι η Bzox-SCH₂-Xn είναι πιο γρήγορη από την Bzth-SCH₂-Xn, όπως ανέδειξε και η μελέτη κινητικής με φασματοσκοπία UV στους δύο από τους τρεις διαλύτες. Παράδειγμα αποτελεί ο χρόνος $t = 1800 \text{ sec}$ (30 min) παρουσία παγίδας, κατά τον οποίο, το εμβαδόν της μεθυλενο-ομάδας ως προς το αρχικό της εμβαδόν σε χρόνο $t = 0 \text{ sec}$ της ένωσης Np-SCH₂-Xn ήταν 0.2778%, της Bzth-SCH₂-Xn ήταν 0.0936% και της Bzox-SCH₂-Xn ήταν 0.0248%. Επίσης, οι τιμές κινητικής k της διάσπασης της ένωσης, φαίνονται μειωμένες κατά 1 με 2 τάξεις μεγέθους, ακόμα και χωρίς τη χρήση φίλτρων (στα αντίστοιχα πειράματα UV, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα 10% διαπερατότητας). Αυτή η διαφορά πιθανά οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά ~ 2 τάξεις μεγέθους, καθώς όπως διατυπώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με την αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται η κινητική, λόγω της αύξησης των φαινομένων απόσβεσης της τριπλής (αυτοαπόσβεση και εκμηδένιση τριπλής τριπλής). Πρέπει να σημειωθεί επίσης, ότι η μελέτη φωτοδιάσπασης με φασματοσκοπία UV αφορούσε πρωτογενή προϊόντα (διατήρηση ισοσβεστικών σημείων) και έτσι οι χρόνοι ήταν πολύ μικρότεροι (σε μερικές περιπτώσεις έως και 12 sec), ενώ στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετώνται τα προϊόντα που δημιουργούνται σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους (πρώτη μέτρηση 30 sec και τελευταία 30 min).

10. Πολυμερισμοί

Η ταχύτητα πολυμερισμού για κάθε ένωση, βρέθηκε ως προς το μονομερές που αντέδρασε σε κάθε χρόνο, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 10.4:

$$w_t = w_0 \cdot e^{-k \cdot t}, \quad (10.1)$$

$$\frac{w_t}{w_0} = e^{-k \cdot t}, \quad (10.2)$$

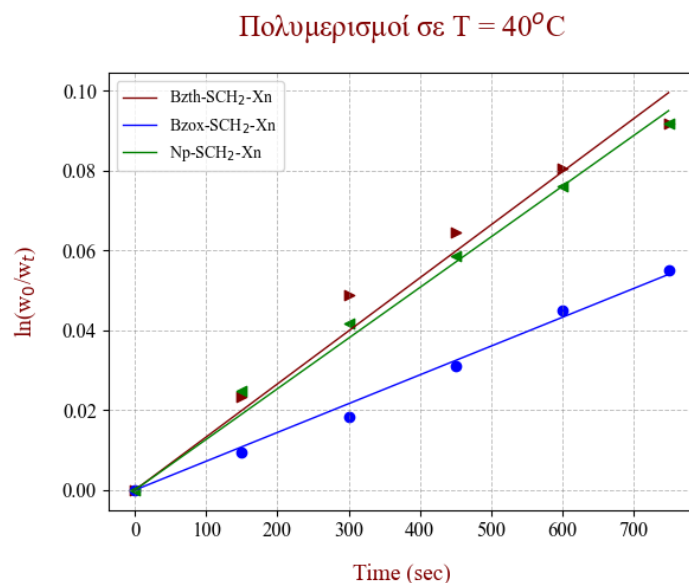
$$\frac{w_0}{w_t} = e^{k \cdot t}, \quad (10.3)$$

$$\ln\left(\frac{w_0}{w_t}\right) = k \cdot t \quad (10.4)$$

Το βάρος w_0 του πολυμερούς, δεδομένου ότι για κάθε χρόνο χρησιμοποιήθηκαν 3ml μονομερούς mma, ($d = 0.9376 \text{ g/ml}$ στους 25°C) είναι ίσο με 2.8128 gr, και το w_t για κάθε χρόνο t , είναι ίσο με $w_0 - w_{\pi t}$. Στη συνέχεια, για την εύρεση της ταχύτητας του πολυμερισμού (Polymerization Rate, R_p), χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$R_p = k \cdot C_0 \left(\frac{M}{\text{sec}} \right), \quad (10.5)$$

όπου $C_0 = \frac{n}{v} = \frac{\frac{m}{Mr}}{V} = \frac{d}{Mr} = 9.365\text{M}$. Έτσι, παρατίθεται το *διάγραμμα 109*, το οποίο περιλαμβάνει το μονομερές που αντέδρασε σε κάθε χρόνο και εκφράζεται ως $\ln\left(\frac{w_0}{w_t}\right)$ σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης t , με τη χρήση κάθε φωτοεκκινητή.



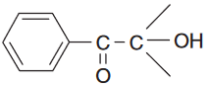
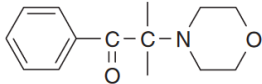
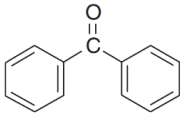
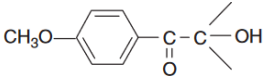
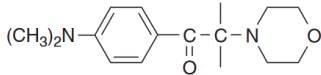
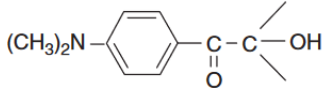
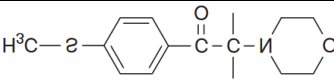
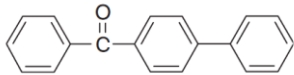
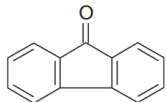
Διάγραμμα 109: Μονομερές που καταναλώνεται ($\ln(w_0/w_t)$) ως προς το χρόνο t , με χρήση κάθε φωτοεκκινητή, στους 40°C (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

	Bzth-SCH₂-Xn	Bzox-SCH₂-Xn	Np-SCH₂-Xn
0 sec	0	0	0
150 sec	0.0234	0.0096	0.0248
300 sec	0.0488	0.0183	0.0416
450 sec	0.0646	0.0310	0.0585
600 sec	0.0804	0.0451	0.0761
750 sec	0.0919	0.0550	0.0917
Rp (M/sec)	1.24E-03	6.80E-04	1.19E-03

Πίνακας 88: Μονομορές που καταναλώνεται ($\ln(w_0/w_t)$) για κάθε φωτοεκκινήτη και οι ταχύτητες πολυμερισμών των φωτοεκκινήτων.

Το ριζικό θραύσμα βενζοθειαζόλης έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσβολής του MMA, συγκριτικά με το αντίστοιχο της βενζοξαζόλης. Ωστόσο, αν και το ριζικό θραύσμα ναφθαλενίου έχει μεγαλύτερη ενέργεια και από τα δύο, η ταχύτητα πολυμερισμού της ένωσης Np-SCH₂-Xn εμφανίζεται πολύ μεγάλη. Έτσι, οι ενέργειες ενεργοποίησης της προσβολής του MMA δεν μπορούν να εξηγήσουν τις πειραματικές ταχύτητες πολυμερισμού. Επίσης, οι φωτοδιασπάσεις κατά τις προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι σε κάθε περίπτωση, η ένωση Np-SCH₂-Xn εμφανίζει την πιο αργή διάσπαση από τις δύο υπόλοιπες ενώσεις, των οποίων οι ταχύτητες είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους, με τη διάσπαση της Bzox-SCH₂-Xn να είναι συνήθως πιο γρήγορη. Συνεπώς, προκύπτει μια διαφωνία με τα προηγούμενα πειράματα και τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

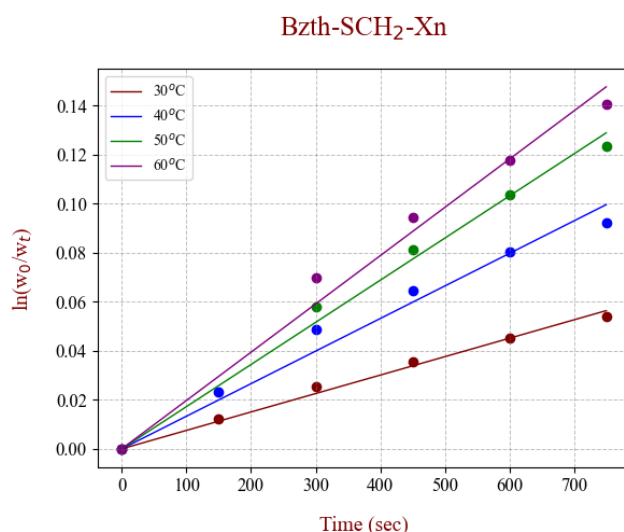
Αυτή η διαφορά ωστόσο, μπορεί να εξηγηθεί από την ενέργεια τριπλής του διαλύτη MMA, η οποία βρίσκεται βιβλιογραφικά στα 70-75 kcal/mol (Ασβός, 2015). Με αυτήν την ενέργεια τριπλής, το MMA θα μπορούσε να δράσει ως αποσβέστης της τριπλής της Bzox-SCH₂-Xn, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό της μεταβαίνει σε τριπλή με ενέργεια ~75 kcal/mol. Επίσης, και η μικρή διαφορά μεταξύ της Bzth-SCH₂-Xn και της Np-SCH₂-Xn μπορεί να οφείλεται στην απόσβεση της τριπλής της πρώτης από το διαλύτη MMA, σε μικροτερο όμως βαθμό από την απόσβεση που υπόκειται η ένωση Bzox-SCH₂-Xn, καθώς διαθέτει σημαντικά μικρότερη ενέργεια τριπλής. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Fouassier, Lalevée, 2012) άλλων φωτοεκκινήτων, είτε τύπου 1 είτε τύπου 2, που παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα, ενισχύουν αυτήν την υπόθεση:

Φωτοεκκινητής	Ενέργεια Τριπλής (kcal/mol)	$10^{-6} k_q \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ MMA
	72	250
	71	200
	69	66
	65	20
	63	5
	63	4.5
	61-63	2
	61	0.05
	55	0.35

Πίνακας 89: Ενέργειες τριπλής κάθε και σταθερές απόσβεσης κάθε φωτοεκκινητή (Fouassier, Lalevée, 2012).

Συνεπώς, η σειρά της ταχύτητας πολυμερισμού κάθε φωτοεκκινητή, εξηγείται από τις ενέργειες διάσπασης δεσμού $-S-CH_2-$ από την τριπλή κατάσταση, αφού συμπεριφληφθεί και η ανταγωνιστική διεργασία της απόσβεσης από το διαλύτη MMA, των υψηλότερων ενεργειακά τριπλών καταστάσεων.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο πολυμερισμός του MMA σε διαφορετικές θερμοκρασίες με φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn.



Διάγραμμα 110: Μονομερές που καταναλώνεται ($\ln(w_0/w_t)$) ως προς το χρόνο t , με χρήση φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn, σε διαφορετικές θερμοκρασίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

	30oC	40oC	50oC	60oC
0 sec	0	0	0	0
150 sec	0.0122	0.0234	-	-
300 sec	0.0256	0.0488	0.0581	0.0696
450 sec	0.0356	0.0646	0.0813	0.0945
600 sec	0.0451	0.0804	0.1037	0.1175
750 sec	0.0539	0.0919	0.1235	0.1405
k (sec⁻¹)	0.0007	0.0012	0.0016	0.0018
Rp (M/sec)	7.00E-04	1.24E-03	1.61E-03	1.84E-03

Πίνακας 90: Μονομερές που καταναλώνεται ($\ln(w_0/w_t)$) με χρήση φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn, και οι σταθερές ταχύτητας και οι ταχύτητες πολυμερισμών.

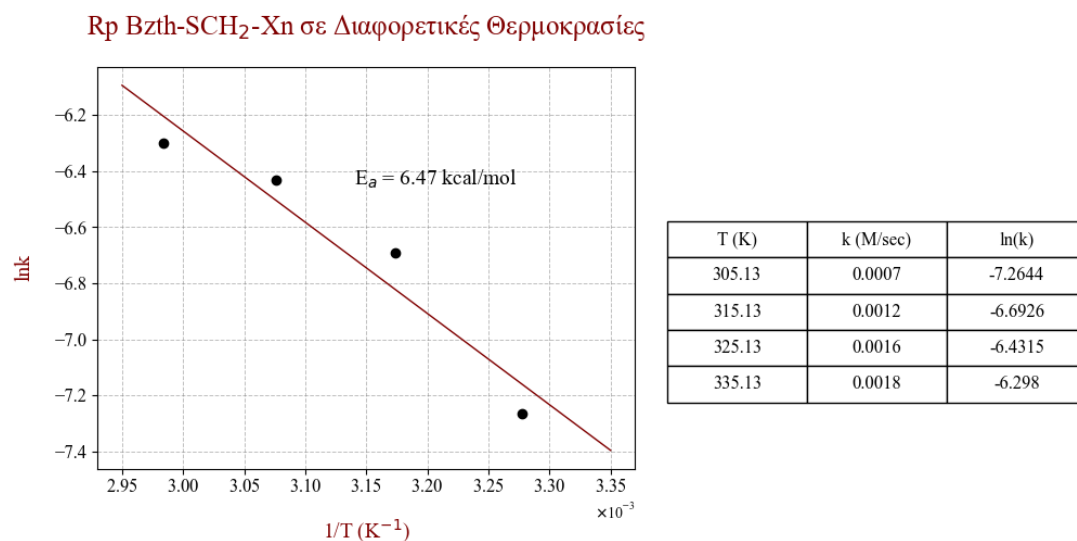
Πλέον, από τις κινητικές σταθερές που βρέθηκαν σε κάθε θερμοκρασία μπορεί να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης από την κλίση της λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (10.6)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T}, \quad (10.7)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (10.8)$$

Έτσι η κλίση α ισούται με $-\frac{E_a}{R}$, συνεπώς $E_a = -R \cdot \alpha$

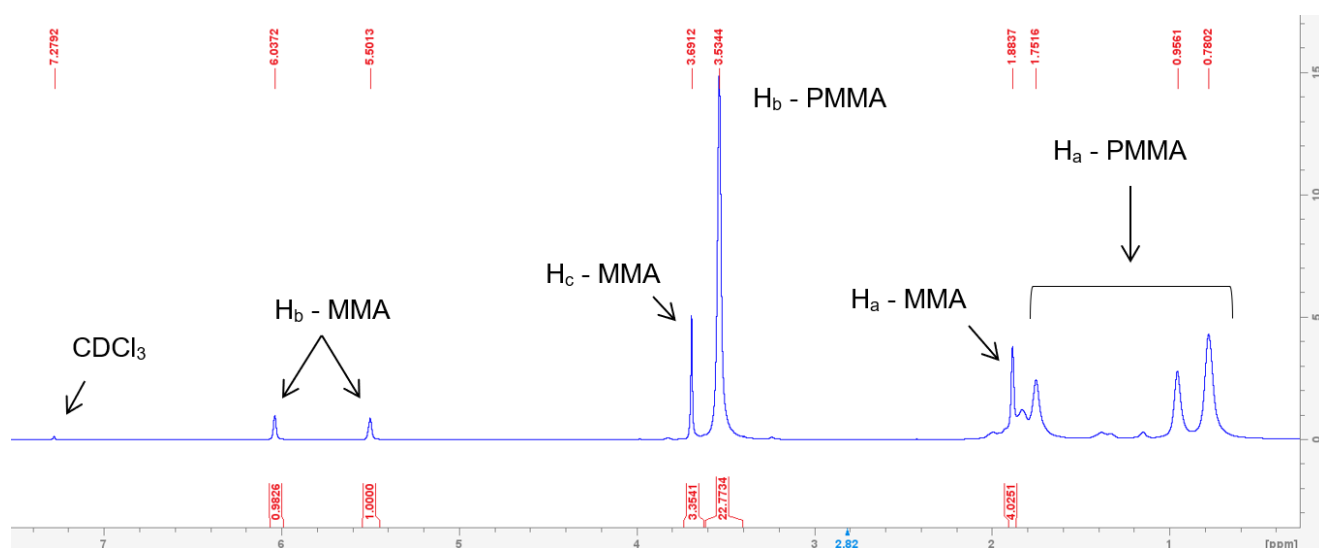


Διάγραμμα 111: Διάγραμμα $\ln k = f(1/T)$ σχετικά με τις κινητικές σε διαφορετικές θερμοκρασίες τον φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

$$E_a = 27.09 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 6.47 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (10.9)$$

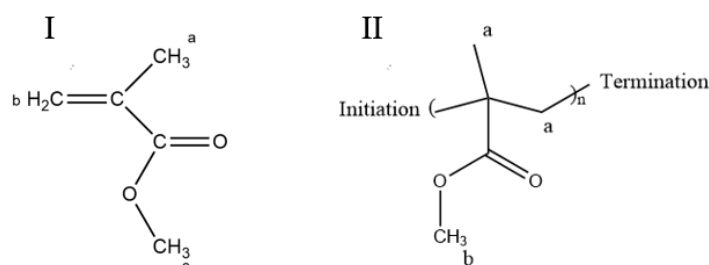
Η ολική ενέργεια ενεργοποίησης του φωτοπολυμερισμού βρέθηκε από την κλίση της ευθείας ίση με 27.09 kJ/mol ή 6.47 kcal/mol. Η τιμή αυτή συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές τιμές αντιδράσεων πολυμερισμού με χρήση φωτοεκκινητών (Tasis et al., 1998, Bajpai, Otsu, 1993).

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα του πολυμερούς που προέκυψε με φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn στα 12.5min ακτινοβολήσης:



Εικόνα 129: Φάσμα του πολυμερούς, το οποίο συντέθηκε με ακτινοβολήση 12.5 min του μονομερούς παρουσία φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Τα πρωτόνια του μονομερούς MMA και του πολυμερούς PMMA τα οποία έχουν χαρακτηριστεί στο παραπάνω φάσμα, αντιστοιχούν σε αυτά της εικόνας 130.



Εικόνα 130: I το μονομερές MMA και II το πολυμερές PMMA (σχεδιάστηκε με ChemDraw, 2016).

Τα δύο πρωτόνια b του μονομερούς εμφανίζονται στα 5.50 και 6.04 ppm ως δύο κορυφές, καθώς ο δεσμός είναι sp² και έτσι δεν μπορεί να περιστραφεί, γεγονός που οδηγεί σε διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον για κάθε πρωτόνιο. Τα πρωτόνια c του MMA εμφανίζονται στα 3.69 ppm και τα a στα 1.88 ppm. Τα πρωτόνια b του πολυμερούς είναι στα 3.53 ppm και τα πρωτόνια a στην περιοχή ~ 0.78-1.83 ppm (Sugumaran, Karim, 2017).

Όπως παρατηρείται από το φάσμα της *εικόνας 129*, τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν ήταν πολύ πυκνά (η κορυφή του χλωροφορμίου είναι συγκριτικά πολύ μικρή) με σκοπό να μελετηθεί ποια ρίζα του φωτοεκκινήτη έχει προσκολληθεί στο πολυμέρες, κατά την εκκίνηση και τον τερματισμό. Από τους υπολογισμούς αναμένεται η ρίζα εκκίνησης να είναι η θειική ρίζα σε κάθε περίπτωση, καθώς υπήρχε διαφορά περίπου 4 kcal/mol, 3 kcal/mol και 2 kcal/mol μεταξύ της προσβολής της ρίζας μερκαπτάνης του βενζοθειαζολίου, του βενζοξαζολίου και του ναφθαλενίου αντίστοιχα, με τη ρίζα της 2-μεθυλοξανθόνης και με τις δύο μεθοδολογίες. Η σχέση μεταξύ της ταχύτητας και της ελεύθερης ενέργειας ενεργοποίησης είναι εκθετική:

$$U = e^{-\frac{\Delta G^\#}{R \cdot T}} = 10^{-\frac{\Delta G^\#}{2.3 \cdot R \cdot T}} \quad (10.10)$$

Συνεπώς, για τις δύο πιθανές αντιδράσεις εκκίνησης από τον φωτοεκκινήτη (μία αντίδραση εκκίνησης από τη θειική ρίζα και μία από την ανθρακική ρίζα), οι σχετικές ταχύτητες των δύο αντιδράσεων είναι:

$$\frac{U_S}{U_C} = \frac{10^{-\frac{\Delta G_S^\#}{2.3 \cdot R \cdot T}}}{10^{-\frac{\Delta G_C^\#}{2.3 \cdot R \cdot T}}} = 10^{\frac{\Delta G_C^\# - \Delta G_S^\#}{2.3 \cdot R \cdot T}}, \quad (10.11)$$

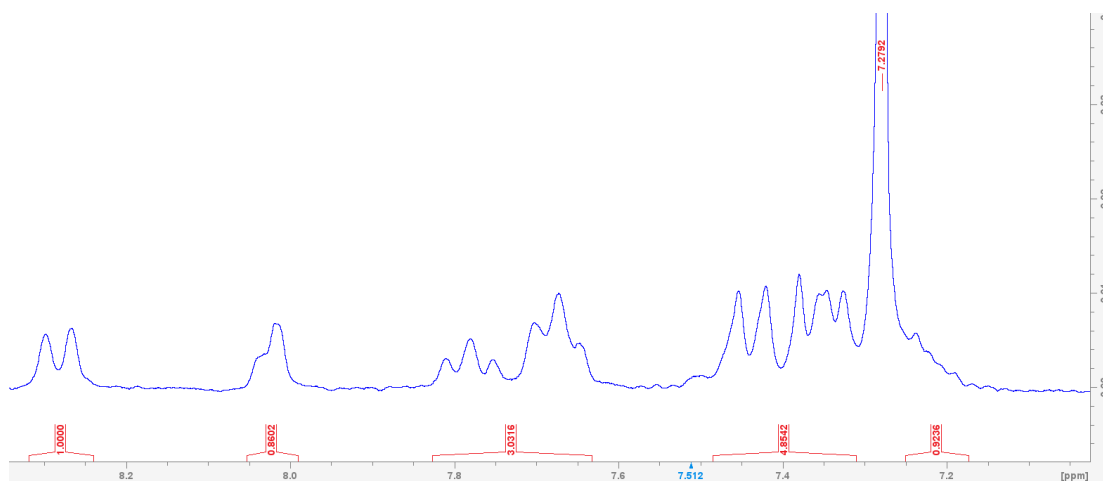
$$\log\left(\frac{U_S}{U_C}\right) = \frac{\Delta G_C^\# - \Delta G_S^\#}{2.3 \cdot R \cdot T} \quad (10.12)$$

Αυτές οι εξισώσεις δείχνουν ότι οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων διαφέρουν 10 φορές (ή μια λογαριθμική μονάδα) για κάθε αύξηση κατά $2.3 \cdot R \cdot T$, δηλαδή κάθε kcal/mol διαφορά μεταξύ τους. Συνεπώς, η προσβολή από τις ρίζες θείου αναμένεται να είναι 10^4 , 10^3 , 10^2 (Bzth, Bzox, Np) φορές πιο γρήγορη από την αντίστοιχη προσβολή της ρίζας άνθρακα.

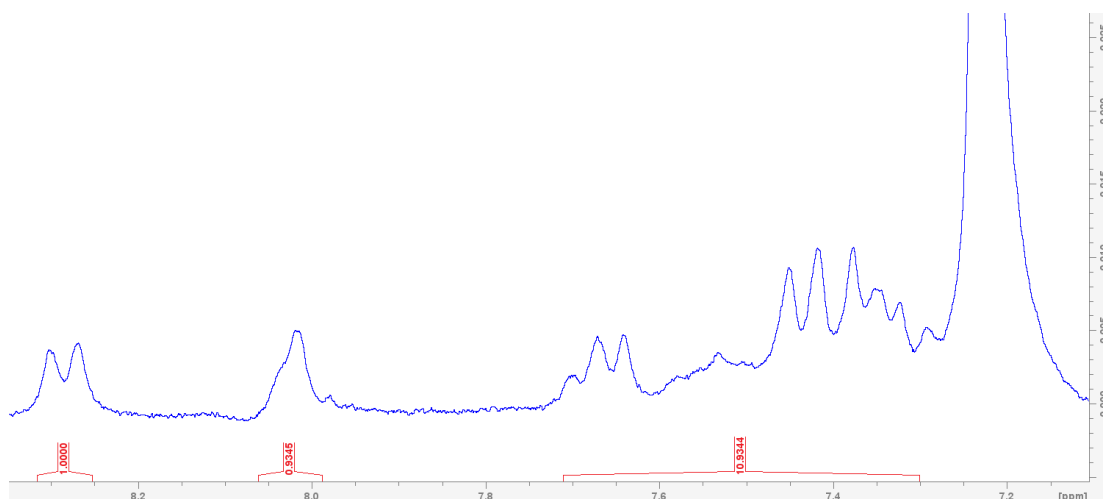
Θειική Ρίζα		2-S-Bzth	2-S-Bzox	2-S-Np
$\Delta(\Delta G)$ (kcal/mol)	M06-2X	4.53	4.07	2.89
	B3LYP	3.95	3.43	1.86
Διαφορά Ταχύτητας	M06-2X	$10^{4.53}$	$10^{4.07}$	$10^{2.89}$
	B3LYP	$10^{3.95}$	$10^{3.53}$	$10^{1.89}$

Πίνακας 91: Διαφορά ταχύτητας βάση διαφοράς ΔG της ανθρακικής ρίζας από την θειική ρίζα.

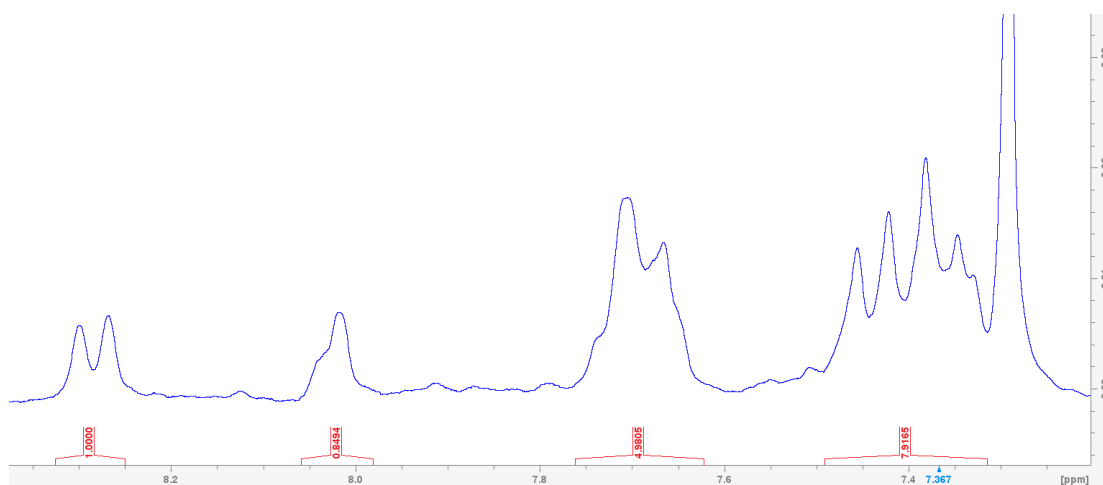
Έτσι, καθώς λήφθηκαν 1440 scans από πολύ πυκνά διαλύματα πολυμερούς, ήταν δυνατή η προσεγγιστή σύγκριση των δύο ριζών, όπως φαίνεται στις επόμενες τρεις εικόνες.



Εικόνα 131: Πολυμερές που συντέθηκε με την χρήση εκκινητή Bzth-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 132: Πολυμερές που συντέθηκε με την χρήση εκκινητή Bzox-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).



Εικόνα 133: Πολυμερές που συντέθηκε με την χρήση εκκινητή Np-SCH₂-Xn (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Η σύγκριση έγινε σύμφωνα με το πιο αποπροστατευμένο πρωτόνιο, το οποίο φαίνεται να εμφανίζεται σε τιμές χημικής μετατόπισης $\sim 8.2-8.3$, και συνεπώς αντιστοιχεί στην ξανθόνη. Η αναλογία που πρέπει να τηρεί το εμβαδόν αυτού του πρωτονίου σε σχέση με το συνολικό εμβαδόν των υπόλοιπων κορυφών ώστε η αναλογία των δύο θραυσμάτων που είναι προσκολλημένα στο πολυμερές να είναι 1:1, είναι 1:11 στα φάσματα με φωτοεκκινητή Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn και 1:14 στο φάσμα του Np-SCH₂-Xn. Αυτές οι τιμές φαίνεται να προσεγγίζονται από τις πειραματικές (± 1 , προκύπτει από την πολύ μικρή συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα πρωτόνια του πολυμερούς). Επίσης, το ενδεχόμενο να παραμένει τέτοια συγκέντρωση φωτοεκκινητή παγιδευμένη στο πολυμερές και να μην έχει αντιδράσει απορρίπτεται, καθώς τα δύο πιο αποπροστατευμένα πρωτόνια εμφανίζονται σε κάθε περίπτωση στα 8.28 και 8.02 ppm, χωρίς κάποια διακύμανση (στην περίπτωση του ναφθαλενίου σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο ενώσεις, τα δύο αυτά πρωτόνια της ξανθόνης εναλλάσσονται, ενώ αντίθετα στη συγκεκριμένη περίπτωση τα χαρακτηριστικά των κορυφών είναι ίδια).

Αυτή η αναλογία πιθανά εξηγείται με τη δράση των ανθρακικών ριζών κατά τον τερματισμό του πολυμερισμού, καθώς με την ακτινοβολήση του φωτοεκκινητή αναμένεται να αντιδρούν ταχύτατα πολλές θεϊκές ρίζες με το MMA, γεγονός που δημιουργεί μια περίσσεια δραστικών ελευθέρων ριζών άνθρακα. Η εκκίνηση από αυτές τις ανθρακικές ρίζες δεν δύναται να πραγματοποιείται με ικανοποιητικό ρυθμό ώστε να φανεί αυτή η αναλογία στο φάσμα, καθώς εάν ο χρόνος για να πραγματοποιηθεί μία προσβολής στον διπλό δεσμό από μία θεϊκή ρίζα είναι $t = 1$ μονάδα χρόνου, ο αντίστοιχος χρόνος που χρειάζεται για να προσβάλει τον δεσμό η ανθρακική ρίζα είναι $t = 100-10000$ μονάδες χρόνου (ανάλογα με τη θεϊκή ρίζα). Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης για αντίδραση μεταξύ μίας ρίζας με μία αναπτυσσόμενη ρίζα PMMA, αναμένεται να είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη αντίδρασης προσβολής ενός σταθερού διπλού δεσμού ενός μορίου MMA, οπότε και η προσβολή από τυχόν ρίζα που μπορεί να συγκρουστεί, είναι πιο πιθανή. Δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής της θεϊκής ρίζας αναμένεται να είναι πολύ μικρότερος, αυτή η σύγκρουση πιθανότατα να συμβεί με μία ανθρακική ρίζα.

11. Συμπεράσματα

Η φωτοεκκινητική ικανότητα των ενώσεων είναι μια εξίσωση πολλαπλών μεταβλητών, οι οποίες αναλύονται πειραματικά και υπολογιστικά στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής διατριβής. Συγκεκριμένα, καθώς οι ιδιότητες των ενώσεων μεταβάλλονται ανάλογα με τις πιθανές διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει κάθε ένωση σε δεδομένο περιβάλλον, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν. Ταυτόχρονα, από τη στιγμή που όλες συνεισφέρουν στη συνολική συμπεριφορά των ενώσεων, είτε αυτή αφορά φυσικές διεργασίες (π.χ. NMR, UV), είτε χημικές αντιδράσεις (π.χ. φωτοδιάσπαση, πολυμερισμός), είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των αντίστοιχων κατανομών. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι αυτοί οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί είναι κοστοβόροι (και χρονοβόροι), οπότε πραγματοποιήθηκαν απουσία διαλύτη και συνεπώς απουσία διαμοριακών δυνάμεων.

Έτσι, με την ανάλυση των αποτελεσμάτων των διαμορφώσεων βασικών και τριπλών καταστάσεων, η ένωση Bzth-SCH₂-X_n με M06-2X, βρέθηκε να έχει τρεις τριπλές διαμορφώσεις, στις οποίες η ενέργεια δεν εμφάνισε διακύμανση (70.30 – 71.05 kcal/mol). Για την ένωση Bzox-SCH₂-X_n, βρέθηκαν 6 διαμορφώσεις τριπλής, η μία εκ των οποίων είχε χαμηλή ενέργεια τριπλής (70.31 kcal/mol), ενώ οι υπόλοιπες εμφανίστηκαν στο εύρος 74.39 – 76.08 kcal/mol. Αναφορικά με την ένωση Np-SCH₂-X_n, υπολογίστηκαν έξι διαμορφώσεις τριπλής, δύο εκ των οποίων εμφάνιζαν ηλεκτρονιακή μετάπτωση στο ναφθαλένο με πολύ σταθερές τριπλές (63.04 και 63.15 kcal/mol). Αντίθετα, οι υπόλοιπες τέσσερις είχαν ως χρωμοφόρο την ξανθόνη, με τη μία να έχει τη χαμηλότερη ενέργεια (72.29 kcal/mol η σταθερότερη και 73.52, 74.42 και 74.68 kcal/mol οι υπόλοιπες). Έτσι, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της διάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού από την τριπλή κατάσταση κάθε ένωσης, και βρέθηκε 3.26, 5.62 και 10.80 kcal/mol αντίστοιχα. Αυτές οι ενέργειες που υπολογίστηκαν, αναφέρονται στις πιο σταθερές διαμορφώσεις, στις οποίες θα βρίσκεται η πλειοψηφία των διεγερμένων μορίων. Όμως, εφόσον η S₁ κατάσταση βρέθηκε σε κάθε περίπτωση να είναι η n, π* της ξανθόνης, η οποία υφίσταται ταχύτατη διεργασία ISC (~1.5 ps), η ταχύτητα αποδιέγερσης προς την T₁, αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της περιστροφής των μεγάλων αυτών μορίων.

Συνεπώς, η διέγερση των μορίων αρχικά θα δώσει κατανομή τριπλής ίδια με την αντίστοιχη της βασικής κατάστασης:

$$A_{BA} \xrightarrow{h\nu} A_{BA}^* \rightarrow A_{BT}^*, \quad (11.1)$$

όπου A είναι τα συνολικά μόρια της ένωσης σε δεδομένο διάλυμα, BA η κατανομή Boltzmann απλής κατάστασης και BT η κατανομή Boltzmann τριπλής κατάστασης.

Έτσι, σε περίπτωση που υπάρχει ανταγωνιστική ταχεία διεργασία από τις υπόλοιπες διαμορφώσεις, η περιστροφή προς τις σταθερές τριπλές μπορεί να μην προλάβει να πραγματοποιηθεί. Η μικρή διακύμανση της ενέργειας τριπλής της Bzth-SCH₂-Xn, πιθανά να συνδέεται με μικρή διακύμανση και της ενέργειας διάσπασης της τριπλής. Στην περίπτωση της Bzox-SCH₂-Xn, μόνο μία διαμόρφωση έχει μικρή ενέργεια τριπλής, και η κατανομή της αντίστοιχης απλής βρέθηκε να είναι 21.00%. Επίσης, οι υπόλοιπες διαμορφώσεις είναι έντονα πιο ασταθής, (~5 kcal/mol), και έτσι ενδέχεται να διασπώνται πιο εύκολα, δηλαδή να έχουν μικρότερη ενέργεια διάσπασης. Η ένωση Np-SCH₂-Xn έχει δύο πολύ σταθερές διαμορφώσεις τριπλής, όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση και οι αντίστοιχες απλές είναι πολύ σταθερές (Συνολική κατανομή Boltzmann των δύο διαμορφώσεων απλής-τριπλής 66.55% – ~100%). Για τις υπόλοιπες διαμορφώσεις, ενδέχεται και στη συγκεκριμένη περίπτωση, η διάσπαση να είναι ταχύτερη.

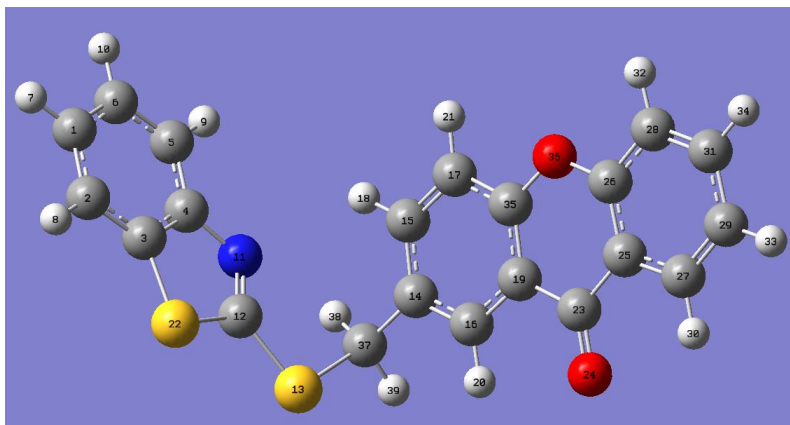
Έτσι, τα πειραματικά δεδομένα της φωτοδιάσπασης, φαίνεται να μπορούν να εξηγηθούν από τα αποτελέσματα της M06-2X. Συγκεκριμένα, κατά τη μελέτη της φωτοδιάσπασης μέσω φασματοσκοπίας UV, η Np-SCH₂-Xn σε κάθε περίπτωση ήταν αυτή που διασπάστηκε πιο αργά και στους τρεις διαλύτες. Οι υπόλοιπες δύο ενώσεις είχαν συγκρίσιμη μεταξύ τους κινητική, με την ένωση Bzox-SCH₂-Xn να παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος κινητικής της διάσπασης στους διάφορους διαλύτες, ενώ η Bzth-SCH₂-Xn, η οποία είχε τριπλές ίδιας ενέργειας, δεν εμφάνιζε τέτοιου βαθμού απόκλιση από διαλύτη σε διαλύτη. Έτσι, η σειρά κινητικής της διάσπασης των ενώσεων σε έναν μόνο διαλύτη ήταν σύμφωνη με τη σειρά της ενέργειας διάσπασης δεσμού από τη διαμόρφωση που υπολογίστηκε, δηλαδή $k_{Bzth} > k_{Bzox} > k_{Np}$, ενώ στους άλλους δύο διαλύτες, καθώς και στο διαλύτη χλωροφόρμιο κατά τη μελέτη της φωτοδιάσπασης των ενώσεων μέσω φασματοσκοπίας NMR, η σειρά κινητικής μεταβαλλόταν σε $k_{Bzox} > k_{Bzth} > k_{Np}$.

Εντούτοις, κατά τους πολυμερισμούς του MMA, η ένωση Bzox-SCH₂-Xn εμφανίστηκε σημαντικά λιγότερο αποδοτική στην εκκίνηση του πολυμερισμού απ'ότι αναμενόταν σύμφωνα με τις προηγούμενες μελέτες, καθώς επίσης και η Bzth-SCH₂-Xn σε σχέση με την απόδοση της Np-SCH₂-Xn. Η σειρά κινητικής του πολυμερισμού που παρατηρήθηκε κατά τα πειράματα αυτά ήταν $k_{Bzth} > k_{Np} > k_{Bzox}$, με την ένωση Np-SCH₂-Xn να έχει πολύ κοντινή τιμή κινητικής με αυτή της Bzth-SCH₂-Xn. Επίσης, οι ενέργειες ενεργοποίησης προσβολής των ριζών στο διπλό δεσμό του μονομερούς, δεν φαίνεται να εξηγούν τις διαφορές, καθώς η σειρά αυτών ήταν $E_{a,Np} > E_{a,Bzox} > E_{a,Bzth}$. Δεδομένου ότι η διάσπαση των Bzth-SCH₂-Xn και Bzox-SCH₂-Xn είναι πολύ εύκολη σε σχέση με τη διάσπαση της Np-SCH₂-Xn, και δεδομένων των προηγούμενων ενεργειών ενεργοποίησης προσβολής, η διαφορά αυτή μένει να εξηγηθεί με τις ενέργειες τριπλής που υπολογίστηκαν. Συγκεκριμένα, το μονομερές MMA, έχει ενέργεια τριπλής 70-75 kcal και μπορεί να δρα σαν αποσβέστης της τριπλής. Έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό της Bzox-SCH₂-Xn, καταλήγει σε ενέργεια τριπλής 74.39 – 76.08 kcal/mol, και πιθανά να αποσβένει γρήγορα. Η Bzth-SCH₂-Xn, που έχει μικρότερη ενέργεια τριπλής, αναμένεται να αποσβένει με πιο αργό ρυθμό, και η Np-SCH₂-Xn με σημαντικά μικρότερο ρυθμό και από τις δύο ενώσεις. Αυτή η τάση της απόσβεσης από το MMA σε σχέση με την ενέργεια τριπλής του φωτοεκκινητή επιβεβαιώνεται και από βιβλιογραφικά δεδομένα άλλων φωτοεκκινητών. Η σειρά κινητικής πολυμερισμού ενδέχεται να ταυτίζεται με αυτή της φωτοδιάσπασης με την αύξηση της ενέργειας τριπλής του μονομερούς που δύναται να πολυμεριστεί, και κατά συνέπεια τη μείωση του βαθμού απόσβεσης του φωτοεκκινητή από αυτό.

Πληροφορίες για το προγραμματιστικό μέρος της παρούσας Διπλωματικής Διατριβής, βρίσκονται στην ιστοσελίδα [GitHub](https://github.com/KonstantinosVard), με προσωπικό λογαριασμό: <https://github.com/KonstantinosVard>

Παράρτημα

- Σταθερότερη διαμόρφωση της Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend A:



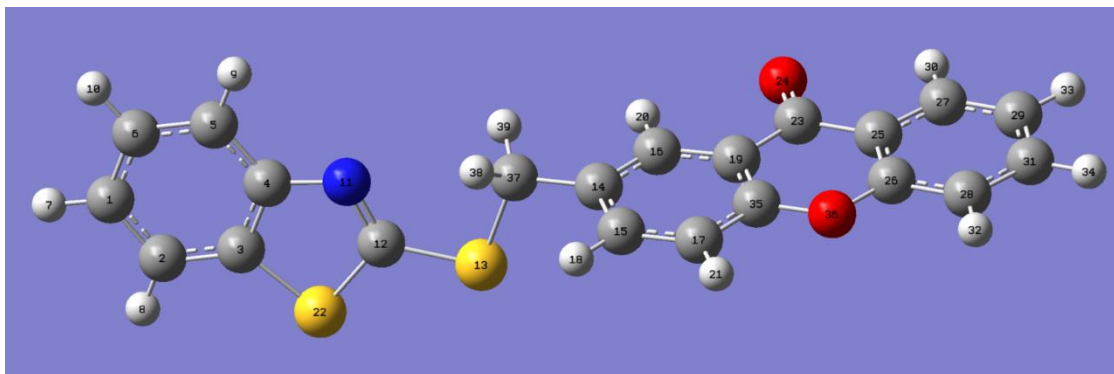
Εικόνα Π1: Σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης της ένωσης της Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend A (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Δίεδρη (A ₁ -A ₂)- (A ₃ -A ₄) (°)
1	C						
2	C	1			1.3899		
3	C	2	1		1.3951	118.02	
4	C	3	2	1	1.4085	121.51	-0.169
5	C	4	3	2	1.3994	119.73	0.083
6	C	5	4	3	1.3874	118.88	0.036
7	H	1	2	3	1.0856	119.37	-179.91
8	H	2	1	6	1.0855	120.91	-179.96
9	H	5	4	3	1.0856	119.42	-179.67
10	H	6	5	4	1.0856	119.64	-179.93
11	N	4	3	2	1.3887	115.30	-179.51
12	C	11	4	3	1.2896	110.62	-0.32
13	S	12	11	4	1.7537	125.32	178.80
14	C	13	12	11	2.8017	91.29	42.34
15	C	14	13	12	1.4073	122.64	-8.01
16	C	14	13	12	1.3871	106.25	133.24

17	C	15	14	13	1.3850	121.20	136.69
18	H	15	14	13	1.0858	118.96	-42.51
19	C	16	14	13	1.4000	121.22	-143.07
20	H	16	14	13	1.0881	121.41	36.76
21	H	17	15	14	1.0850	121.72	-179.91
22	S	3	2	1	1.7454	129.18	179.46
23	C	19	16	14	1.4774	120.78	-179.46
24	O	23	19	16	1.2205	122.85	0.34
25	C	23	19	16	1.4774	114.26	-179.69
26	C	25	23	19	1.3982	120.26	-0.47
27	C	25	23	19	1.4030	120.78	179.57
28	C	26	25	23	1.3979	121.01	-179.97
29	C	27	25	23	1.3833	120.57	179.97
30	H	27	25	23	1.0860	117.55	-0.038
31	C	28	26	25	1.3852	119.03	0.0038
32	H	28	26	25	1.0850	118.95	-179.98
33	H	29	27	25	1.0851	120.35	179.97
34	H	31	28	26	1.0860	119.29	-179.99
35	C	17	15	14	1.3965	119.22	0.014
36	O	35	17	15	1.3619	116.51	-179.99
37	C	14	13	12	1.5048	36.78	-107.03
38	H	37	14	13	1.0918	111.80	122.11
39	H	37	14	13	1.0937	111.05	-116.34
40		22	3	2	1.0676	137.43	-175.35

Πίνακας Π2: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH2-Xη με τη μεθοδολογία M06-2X (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

- Σταθερότερη διαμόρφωση της Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat A:



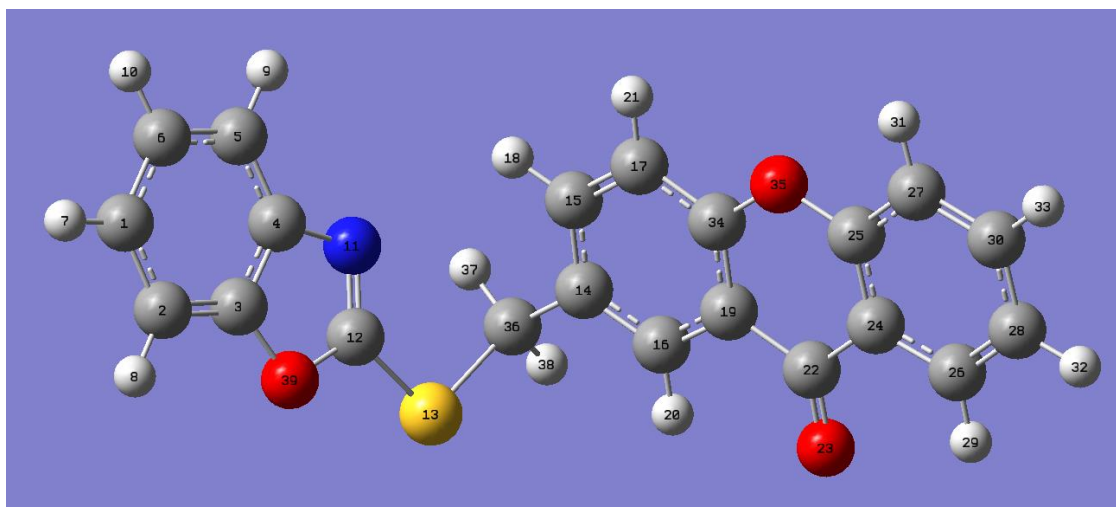
Εικόνα Π2: Σταθερότερη διαμόρφωση βασικής κατάστασης της ένωσης της Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat A (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Δίεδρη (A ₁ - A ₂)-(A ₃ -A ₄) (°)
1	C						
2	C	1			1.3956		
3	C	2	1		1.3968	118.088	
4	C	3	2	1	1.4160	121.55	-0.005
5	C	4	3	2	1.4023	119.54	-0.015
6	C	5	4	3	1.3927	119.00	0.024
7	H	1	2	3	1.0866	119.35	179.97
8	H	2	1	6	1.0862	120.72	-179.94
9	H	5	4	3	1.0859	119.43	-179.94
10	H	6	5	4	1.0866	119.58	-179.98
11	N	4	3	2	1.3900	115.41	-179.96
12	C	11	4	3	1.2950	111.06	0.0027
13	S	12	11	4	1.7601	125.49	-179.91
14	C	13	12	11	2.7492	130.89	3.44
15	C	14	13	12	1.4126	108.058	109.68
16	C	14	13	12	1.3908	118.52	-111.88
17	C	15	14	13	1.3869	121.37	138.72
18	H	15	14	13	1.0874	119.39	-41.32

19	C	16	14	13	1.4064	121.42	-134.55
20	H	16	14	13	1.0867	121.17	45.74
21	H	17	15	14	1.0855	121.61	179.73
22	S	3	2	1	1.7581	129.10	-179.92
23	C	19	16	14	1.4786	121.04	-179.44
24	O	23	19	16	1.2308	122.68	0.069
25	C	23	19	16	1.4776	114.47	-180.00
26	C	25	23	19	1.4047	120.37	-0.20
27	C	25	23	19	1.4078	121.12	179.91
28	C	26	25	23	1.4000	121.32	-179.89
29	C	27	25	23	1.3873	120.70	179.89
30	H	27	25	23	1.0858	117.66	-0.088
31	C	28	26	25	1.3897	119.00	0.001
32	H	28	26	25	1.0856	119.19	-179.99
33	H	29	27	25	1.0862	120.24	179.99
34	H	31	28	26	1.0868	119.35	180.00
35	C	17	15	14	1.4009	119.12	-0.065
36	O	35	17	15	1.3669	116.44	179.79
37	C	14	13	12	1.5062	39.58	-6.67
38	H	37	14	13	1.0925	112.20	118.82
39	H	37	14	13	1.0918	111.78	-119.36

Πίνακας Π3: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

- Σταθερότερη διαμόρφωση της Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend A:



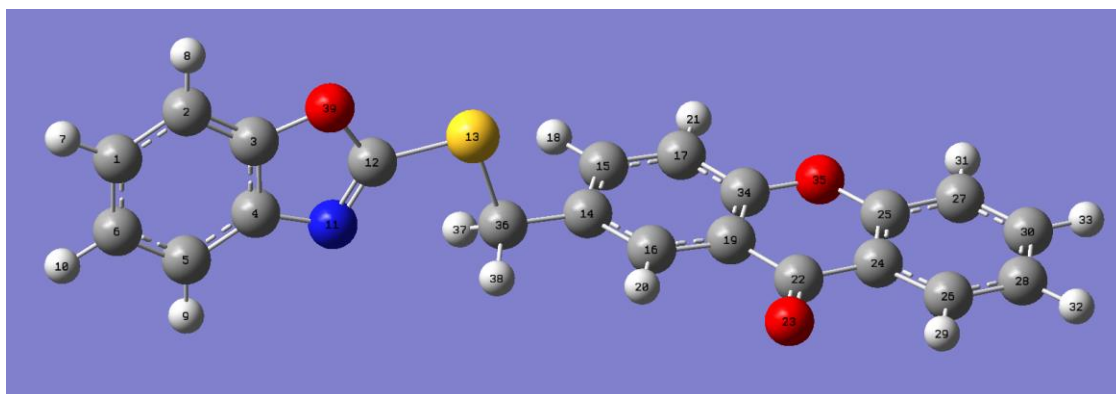
Εικόνα Π3: Σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης της ένωσης της Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend A (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Δίεδρη (A ₁ -A ₂)- (A ₃ -A ₄) (°)
1	C						
2	C	1			1.3945		
3	C	2	1		1.3837	115.46	
4	C	3	2	1	1.3956	124.13	-0.044
5	C	4	3	2	1.3941	119.90	-0.016
6	C	5	4	3	1.3926	117.20	0.050
7	H	1	2	3	1.0854	119.12	-179.96
8	H	2	1	6	1.0843	122.51	-179.97
9	H	5	4	3	1.0850	120.93	-179.78
10	H	6	5	4	1.0856	119.32	-179.96
11	N	4	3	2	1.3982	108.70	-179.81
12	C	11	4	3	1.2912	103.76	-0.16
13	S	12	11	4	1.7434	129.15	178.84
14	C	13	12	11	2.8050	92.03	37.22
15	C	14	13	12	1.4074	121.87	-3.85
16	C	14	13	12	1.3871	106.96	137.52
17	C	15	14	13	1.3849	121.13	137.00

18	H	15	14	13	1.0857	118.98	-42.12
19	C	16	14	13	1.3999	121.20	-142.74
20	H	16	14	13	1.0881	121.46	37.12
21	H	17	15	14	1.0850	121.70	-179.96
22	C	19	16	14	1.4775	120.77	-179.55
23	O	22	19	16	1.2205	122.83	0.27
24	C	22	19	16	1.4773	114.26	-179.76
25	C	24	22	19	1.3982	120.26	-0.46
26	C	24	22	19	1.4031	120.80	179.61
27	C	25	24	22	1.3979	121.02	-179.93
28	C	26	24	22	1.3833	120.57	179.95
29	H	26	24	22	1.0860	117.56	-0.070
30	C	27	25	24	1.3852	119.03	-0.008
31	H	27	25	24	1.0850	118.95	180.00
32	H	28	26	24	1.0851	120.35	179.98
33	H	30	27	25	1.0860	119.30	-179.99
34	C	17	15	14	1.3966	119.25	-0.008
35	O	34	17	15	1.3617	116.52	179.99
36	C	14	13	12	1.5047	36.70	-103.77
37	H	36	14	13	1.0921	111.83	122.14
38	H	36	14	13	1.0934	110.96	-116.44
39	O	12	11	4	1.3615	116.2085	0.017

Πίνακας Π4: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH2-Xn με τη μεθοδολογία M06-2X (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

- Σταθερότερη διαμόρφωση της Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat A:



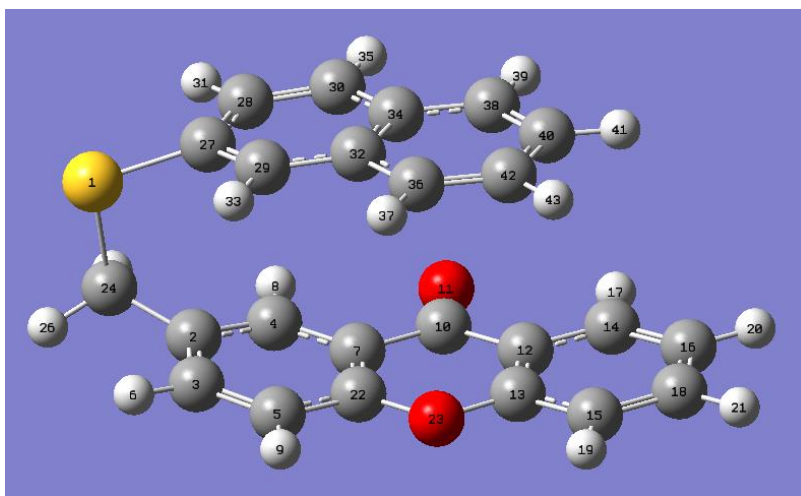
Εικόνα Π4: Σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης της ένωσης της Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat A (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Διέδρη (A ₁ - A ₂)-(A ₃ -A ₄) (°)
1	C						
2	C	1			1.4006		
3	C	2	1		1.3855	115.57	
4	C	3	2	1	1.4010	124.12	-0.0036
5	C	4	3	2	1.3971	119.82	-0.0090
6	C	5	4	3	1.3978	117.30	0.018
7	H	1	2	3	1.0864	119.11	179.97
8	H	2	1	6	1.0852	122.25	-179.95
9	H	5	4	3	1.0857	120.92	-179.95
10	H	6	5	4	1.0866	119.30	-179.98
11	N	4	3	2	1.4004	108.86	-179.99
12	C	11	4	3	1.2968	103.97	-0.0083
13	S	12	11	4	1.7501	129.12	-179.87
14	C	13	12	11	2.7520	129.64	2.98
15	C	14	13	12	1.4125	108.31	109.45
16	C	14	13	12	1.3907	118.37	-111.95
17	C	15	14	13	1.3869	121.35	138.74
18	H	15	14	13	1.0875	119.41	-41.31

19	C	16	14	13	1.4063	121.41	-134.71
20	H	16	14	13	1.0867	121.19	45.57
21	H	17	15	14	1.0855	121.60	179.73
22	C	19	16	14	1.4787	121.0	-179.50
23	O	22	19	16	1.2307	122.67	-0.0010
24	C	22	19	16	1.4776	114.47	179.93
25	C	24	22	19	1.4047	120.37	-0.10
26	C	24	22	19	1.4078	121.12	179.95
27	C	25	24	22	1.3999	121.33	-179.98
28	C	26	24	22	1.3873	120.70	179.97
29	H	26	24	22	1.0858	117.66	-0.036
30	C	27	25	24	1.3897	119.00	0.022
31	H	27	25	24	1.0856	119.19	-179.98
32	H	28	26	24	1.0862	120.24	179.98
33	H	30	27	25	1.0868	119.35	180.00
34	C	17	15	14	1.4010	119.13	-0.052
35	O	34	17	15	1.3665	116.43	179.81
36	C	14	13	12	1.5065	39.53	-6.67
37	H	36	14	13	1.0925	112.12	118.91
38	H	36	14	13	1.0918	111.67	-119.39
39	O	12	11	4	1.3753	116.07	0.025

Πίνακας Π15: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

- Σταθερότερη διαμόρφωση της $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend D (stack):



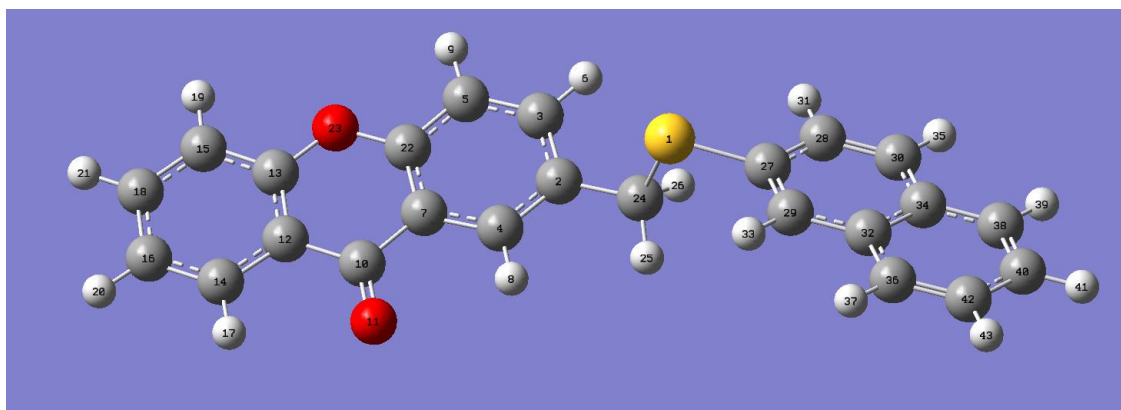
Εικόνα Π5: Σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης της ένωσης της $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία M06-2X, Bend D (Εξάγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Δίεδρη (A ₁ - A ₂)-(A ₃ - A ₄) (°)
1	S						
2	C	1			2.7801		
3	C	2	1		1.4073	104.63	
4	C	2	1	3	1.3866	116.01	-132.44
5	C	3	2	1	1.3842	121.37	-128.49
6	H	3	2	1	1.0878	119.21	48.54
7	C	4	2	1	1.4007	121.33	121.69
8	H	4	2	1	1.0873	121.24	-53.52
9	H	5	3	2	1.0853	121.84	178.63
10	C	7	4	2	1.4768	120.54	-173.00
11	O	10	7	4	1.2214	122.96	-5.97
12	C	10	7	4	1.4767	114.12	172.67
13	C	12	10	7	1.3975	120.30	1.90
14	C	12	10	7	1.4025	120.73	-176.37
15	C	13	12	10	1.3985	120.98	-178.52
16	C	14	12	10	1.3831	120.63	178.30

17	H	14	12	10	1.0863	117.47	-1.22
18	C	15	13	12	1.3850	119.06	0.352
19	H	15	13	12	1.0852	118.93	179.97
20	H	16	14	12	1.0853	120.40	-179.92
21	H	18	15	13	1.0861	119.31	179.78
22	C	5	3	2	1.3967	118.87	1.46
23	O	13	12	10	1.3617	122.80	1.23
24	C	2	1	4	1.4983	38.84	121.36
25	H	24	2	1	1.0925	111.10	121.03
26	H	24	2	1	1.0937	112.71	-116.61
27	C	1	24	2	1.7839	98.12	41.25
28	C	27	1	24	1.4214	120.06	78.27
29	C	27	1	24	1.3755	119.52	-93.57
30	C	28	27	1	1.3722	120.30	-168.65
31	H	28	27	1	1.0867	119.01	9.35
32	C	29	27	1	1.4201	120.86	168.06
33	H	29	27	1	1.0874	119.86	-7.24
34	C	30	28	27	1.4215	120.85	-0.0045
35	H	30	28	27	1.0871	120.35	177.88
36	C	32	29	27	1.4223	121.67	-174.52
37	H	36	32	29	1.0879	118.70	-3.03
38	C	34	30	28	1.4210	122.11	175.76
39	H	38	34	30	1.0873	118.67	0.838
40	C	38	34	30	1.3729	120.68	-177.57
41	H	40	38	34	1.0861	120.15	178.67
42	C	36	32	29	1.3731	120.60	175.82
43	H	42	36	32	2.7801	104.63	-132.44

Πίνακας Π6: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend D της ένωσης Np-SCH2-
Χη με τη μεθοδολογία M06-2X (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

- Σταθερότερη διαμόρφωση της $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat B:



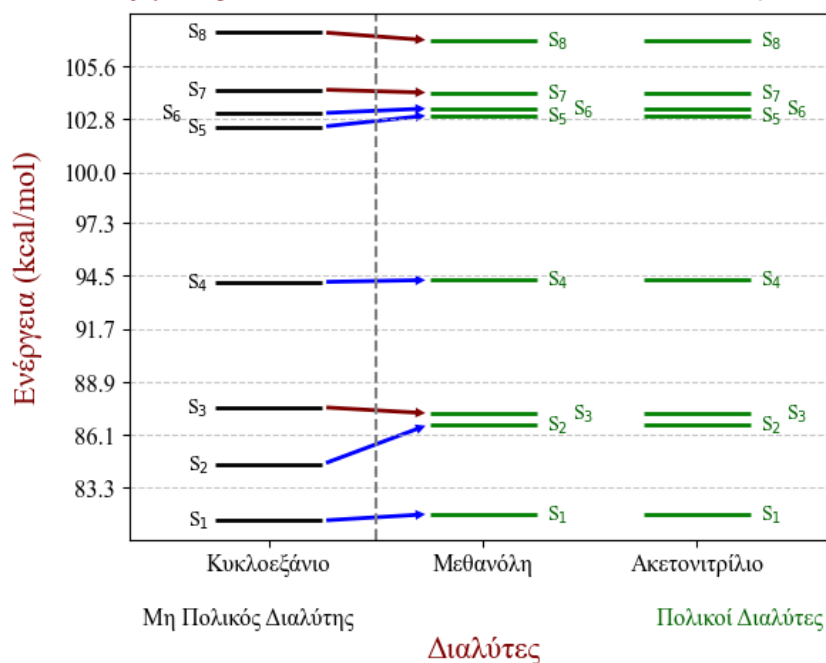
Εικόνα Π6: Σταθερότερη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης της ένωσης της $Np-SCH_2-Xn$ με τη μεθοδολογία B3LYP, Flat B (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

A ₁	Άτομο A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	Δεσμός A ₁ -A ₂ (Å)	Γωνία A ₁ - A ₂ -A ₃ (°)	Διέδρη (A ₁ - A ₂)-(A ₃ -A ₄) (°)
1	S						
2	C	1			2.7678		
3	C	2	1		1.4126	107.31	
4	C	2	1	3	1.3908	119.14	-138.03
5	C	3	2	1	1.3872	121.45	-138.79
6	H	3	2	1	1.0874	119.33	41.06
7	C	4	2	1	1.4067	121.50	133.97
8	H	4	2	1	1.0866	121.12	-46.18
9	H	5	3	2	1.0856	121.61	-179.77
10	C	7	4	2	1.4779	121.07	179.48
11	O	10	7	4	1.2311	122.75	-0.263
12	C	10	7	4	1.4779	114.49	179.78
13	C	12	10	7	1.4048	120.37	0.310
14	C	12	10	7	1.4078	121.12	-179.71
15	C	13	12	10	1.4003	121.29	179.98
16	C	14	12	10	1.3873	120.73	-179.99
17	H	14	12	10	1.0858	117.63	0.0318
18	C	15	13	12	1.3896	119.03	0.0048

19	H	15	13	12	1.0856	119.17	179.98
20	H	16	14	12	1.0862	120.25	-179.97
21	H	18	15	13	1.0868	119.35	179.98
22	C	5	3	2	1.4006	119.12	0.157
23	O	22	5	3	1.3680	116.45	-179.90
24	C	2	1	3	1.5056	39.28	117.45
25	H	24	2	1	1.0931	110.90	119.67
26	H	24	2	1	1.0944	111.06	-119.53
27	C	1	24	2	1.7952	100.50	-176.98
28	C	27	1	24	1.4243	120.41	75.52
29	C	27	1	24	1.3820	119.90	-107.03
30	C	28	27	1	1.3766	120.45	178.23
31	H	28	27	1	1.0866	119.23	-0.954
32	C	29	27	1	1.4225	121.11	-177.56
33	H	29	27	1	1.0871	119.79	2.358
34	C	30	28	27	1.4230	121.08	-0.786
35	H	30	28	27	1.0880	120.06	-179.96
36	C	32	29	27	1.4224	121.99	179.77
37	H	36	32	29	1.0878	118.82	-0.345
38	C	34	30	28	1.4214	122.44	-179.60
39	H	38	34	30	1.0879	118.85	-0.195
40	C	38	34	30	1.3791	120.77	179.79
41	H	40	38	34	1.0869	120.06	179.98
42	C	36	32	29	1.3787	120.75	179.64
43	H	42	36	32	1.0869	120.07	-179.99

Πίνακας Π6: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της βασικής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat B της ένωσης Np-SCH₂-Xn με τη μεθοδολογία B3LYP (Εξαγωγή από Gaussian 09W)

Ενέργειες S καταστάσεων Bzth-SCH₂-Xn (B3LYP)

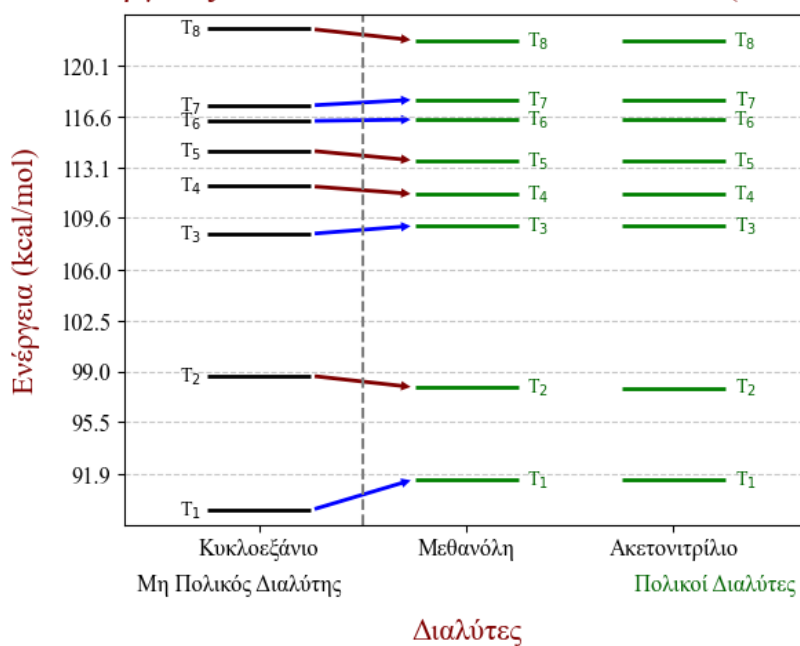


Διάγραμμα Π1: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -Xn, B3LYP (Flat A)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	350.64	338.28	326.59	303.57	279.19	277.24	273.94	266.19
	E (kcal/mol)	81.54	84.52	87.54	94.18	102.41	103.13	104.37	107.41
Μεθανόλη	λ (nm)	349.17	330.01	327.81	303.25	277.55	276.56	274.35	267.24
	E (kcal/mol)	81.88	86.64	87.22	94.29	103.01	103.38	104.21	106.99
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	349.18	330.12	327.74	303.25	277.65	276.62	274.34	267.29
	E (kcal/mol)	81.88	86.61	87.24	94.28	102.98	103.36	104.22	106.97
	Μετάπτωση	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*	n→π*	n→π*	π→π*	π→π*

Πίνακας Π7: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Ενέργειες T καταστάσεων Bzth-SCH₂-X_n (B3LYP)

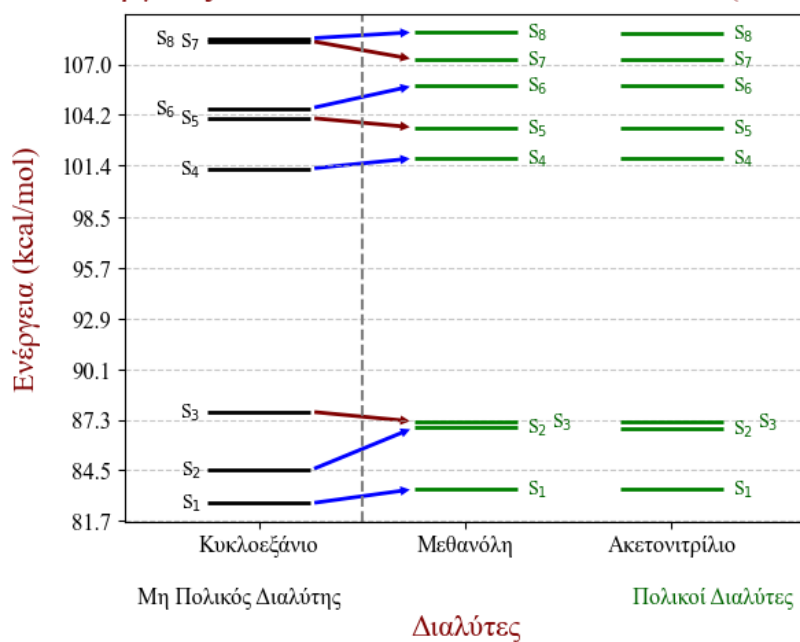


Διάγραμμα Π2: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -X _n , B3LYP (Bend A)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	408.83	384.25	377.62	367.66	361.93	344.78	316.8	313.9
	E (kcal/mol)	69.93	74.41	75.71	77.77	79.00	82.93	90.25	91.09
Μεθανόλη	λ (nm)	413.91	383.37	366.33	364.36	362.25	349.28	317.17	316.41
	E (kcal/mol)	69.08	74.58	78.05	78.47	78.93	81.86	90.15	90.36
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	413.95	383.36	366.32	364.26	362.25	349.31	317.19	316.41
	E (kcal/mol)	69.07	74.58	78.05	78.49	78.93	81.85	90.14	90.36
	Μετάπτωση	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*

Πίνακας Π8: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzth-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Ενέργειες S καταστάσεων Bzox-SCH₂-X_n (B3LYP)

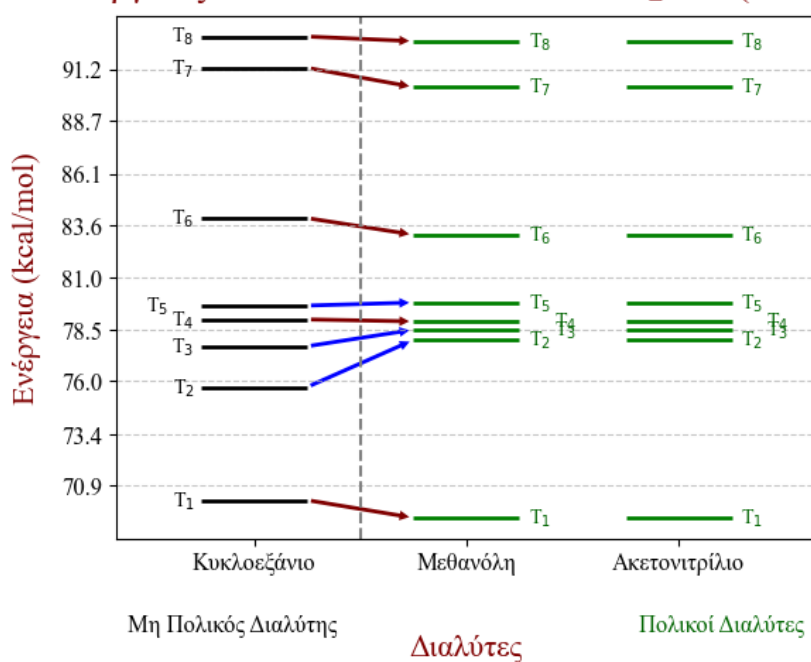


Διάγραμμα Π3: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python)

Bzox-SCH ₂ -X _n , B3LYP (Flat A)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	345.85	338.33	325.83	282.46	274.83	273.43	264.00	263.64
	E (kcal/mol)	82.67	84.51	87.75	101.22	104.03	104.56	108.30	108.45
Μεθανόλη	λ (nm)	342.59	329.18	327.86	280.86	276.23	270.19	266.50	262.82
	E (kcal/mol)	83.46	86.86	87.21	101.80	103.51	105.82	107.28	108.79
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	342.59	329.29	327.79	280.86	276.29	270.16	266.54	262.92
	E (kcal/mol)	83.46	86.83	87.23	101.80	103.48	105.83	107.27	108.74
	Μετάπτωση	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	n→π*

Πίνακας Π9: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Ενέργειες T καταστάσεων Bzox-SCH₂-X_n (B3LYP)

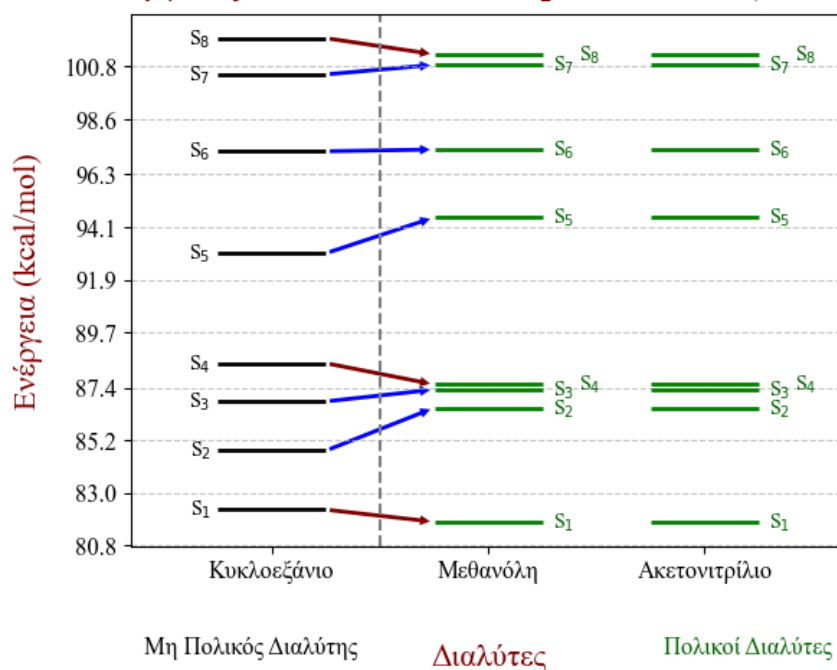


Διάγραμμα Π4: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzox-SCH ₂ -X _n , B3LYP (Bend A)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	407.44	377.76	368.08	361.97	358.91	340.65	313.3	308.14
	E (kcal/mol)	70.17	75.69	77.68	78.99	79.66	83.93	91.26	92.79
Μεθανόλη	λ (nm)	412.48	366.64	364.3	362.42	358.23	343.97	316.53	308.89
	E (kcal/mol)	69.32	77.98	78.48	78.89	79.81	83.12	90.33	92.56
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	412.53	366.62	364.2	362.42	358.23	343.99	316.56	308.9
	E (kcal/mol)	69.31	77.99	78.51	78.89	79.81	83.12	90.32	92.56
	Μετάπτωση	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*	π→π*	π→π*	π→π*

Πίνακας Π10: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Bend A της ένωσης Bzox-SCH₂-X_n με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Ενέργειες S καταστάσεων Np-SCH₂-Xn (B3LYP)

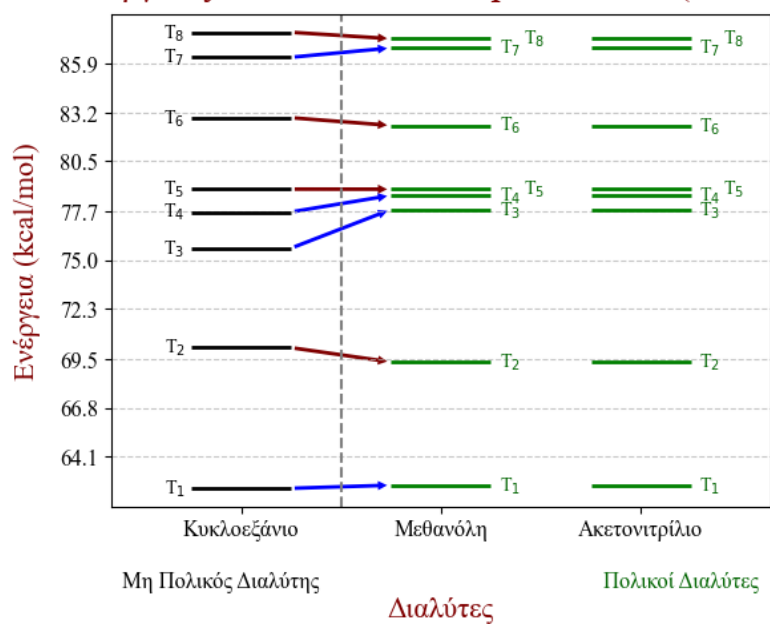


Διάγραμμα Π5: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων απλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat B της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python)

Np-SCH ₂ -Xn, B3LYP (Flat B)									
Διαλύτες		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	347.41	337.32	329.33	323.37	307.42	293.95	284.56	280.33
	E (kcal/mol)	82.30	84.76	86.82	88.42	93.01	97.27	100.48	101.99
Μεθανόλη	λ (nm)	349.57	330.34	327.46	326.65	302.54	293.73	283.43	282.2
	E (kcal/mol)	81.79	86.55	87.31	87.53	94.50	97.34	100.88	101.32
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	349.60	330.39	327.47	326.62	302.53	293.77	283.46	282.22
	E (kcal/mol)	81.78	86.54	87.31	87.54	94.51	97.33	100.87	101.31
	Μετάπτωση	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*	n→π*	n→π*	n→π*	π→π*

Πίνακας Π11: Πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Flat B της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Ενέργειες T καταστάσεων Np-SCH₂-Xn (B3LYP)

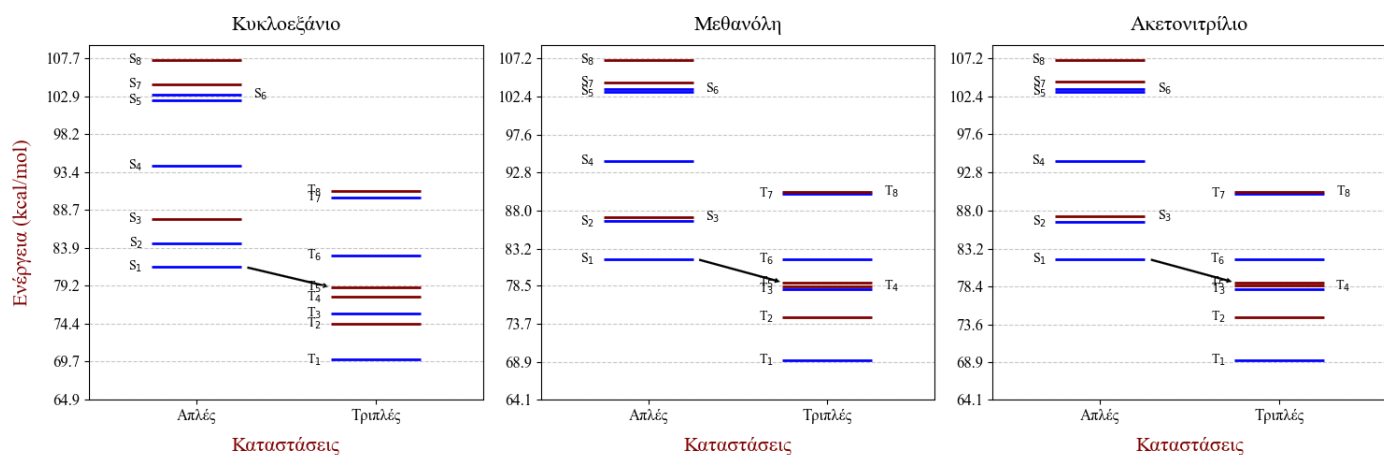


Διάγραμμα Π6: Συμπεριφορά των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων τριπλής κατάστασης της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Np-SCH ₂ -Xn, B3LYP (Flat A)									
Διαλύτες		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
Κυκλοεξάνιο	λ (nm)	458.69	407.63	377.88	368.1	362.17	344.86	331.44	326.19
	E (kcal/mol)	62.33	70.14	75.66	77.67	78.94	82.91	86.26	87.65
Μεθανόλη	λ (nm)	457.41	412.31	367.44	363.78	362.20	346.66	329.47	327.54
	E (kcal/mol)	62.51	69.35	77.81	78.59	78.94	82.48	86.78	87.29
Ακετονιτρίλιο	λ (nm)	457.40	412.35	367.44	363.67	362.2	346.67	329.46	327.53
	E (kcal/mol)	62.51	69.34	77.81	78.62	78.94	82.47	86.78	87.29
	Μετάπτωση	n→π*	π→π*	n→π*	n→π*	π→π*	π→π*	n→π*	π→π*

Πίνακας Π12: Πρώτες οχτώ διεγερμένες τριπλές καταστάσεις της διαμόρφωσης Flat A της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn (B3LYP)

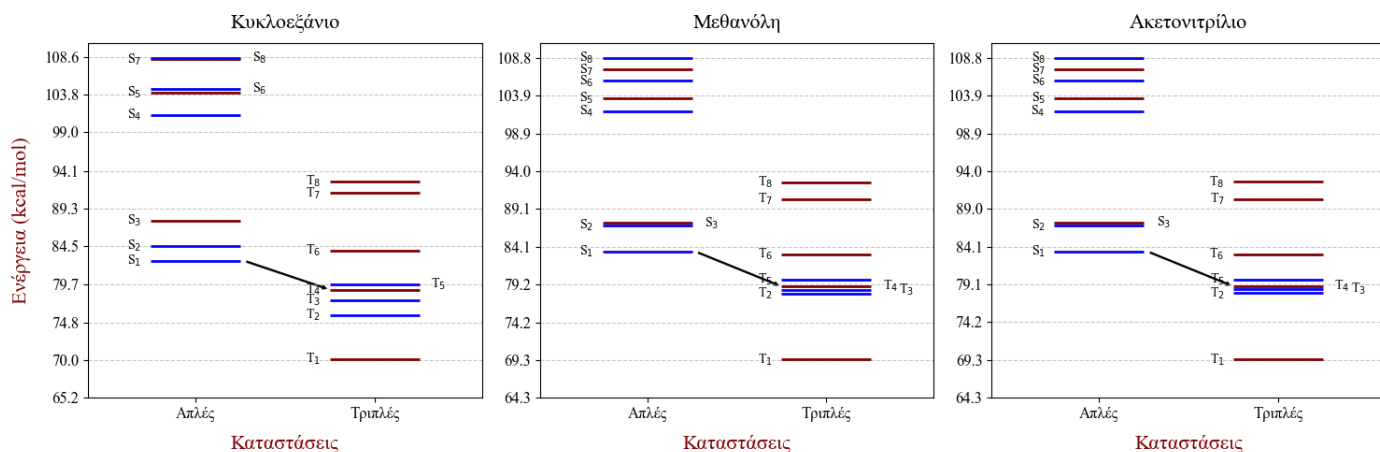


Διάγραμμα Π17: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzth-SCH ₂ -Xn (B3LYP)			
	Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	Ακετονιτρίλιο
ΔΕ (kcal/mol)	2.54	2.95	2.95

Πίνακας Π13: Διαφορές ενέργειας της S₁ κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T, η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn (B3LYP)

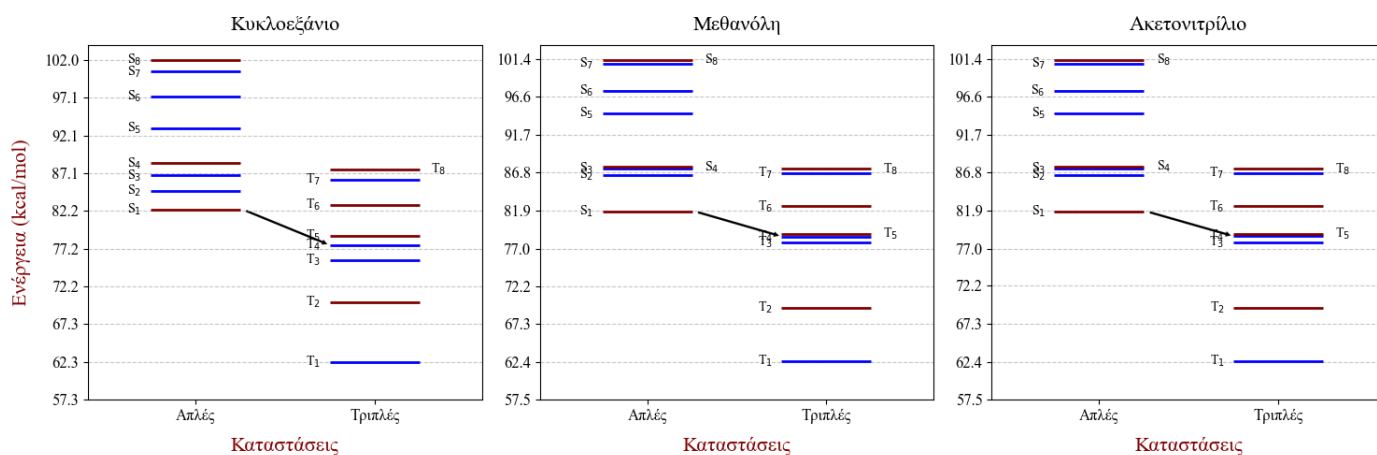


Διάγραμμα Π18: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Bzox-SCH ₂ -Xn (B3LYP)			
	Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	Ακετονιτρίλιο
ΔΕ (kcal/mol)	3.68	4.57	4.57

Πίνακας Π14: Διαφορές ενέργειας της S₁ κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T, η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες

Διαγράμματα Jablonski της Ένωσης Np-SCH₂-Xn (B3LYP)

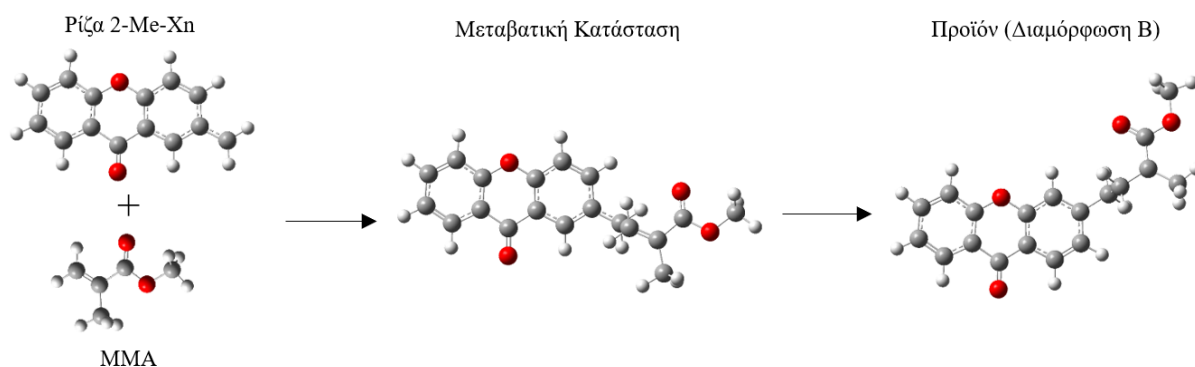


Διάγραμμα Π19: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Np-SCH ₂ -Xn (B3LYP)			
	Κυκλοεξάνιο	Μεθανόλη	Ακετονιτρίλιο
ΔΕ (kcal/mol)	4.63	3.20	3.15

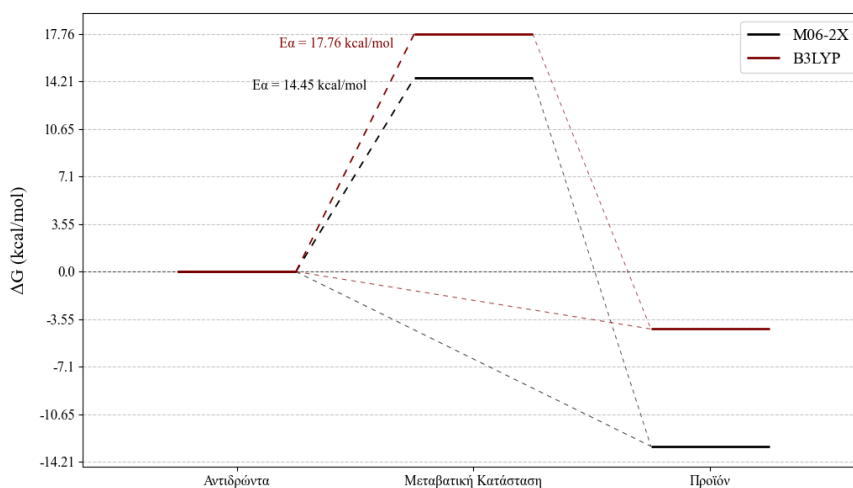
Πίνακας Π15: Διαφορές ενέργειας της S₁ κατάστασης με την αμέσως χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση T, η οποία διαθέτει διαφορετική φύση μετάπτωσης, της ένωσης Np-SCH₂-Xn με B3LYP, σε διαφορετικούς διαλύτες

- 2-Μέθυλο-Ξανθόνη (Διαμόρφωση B)



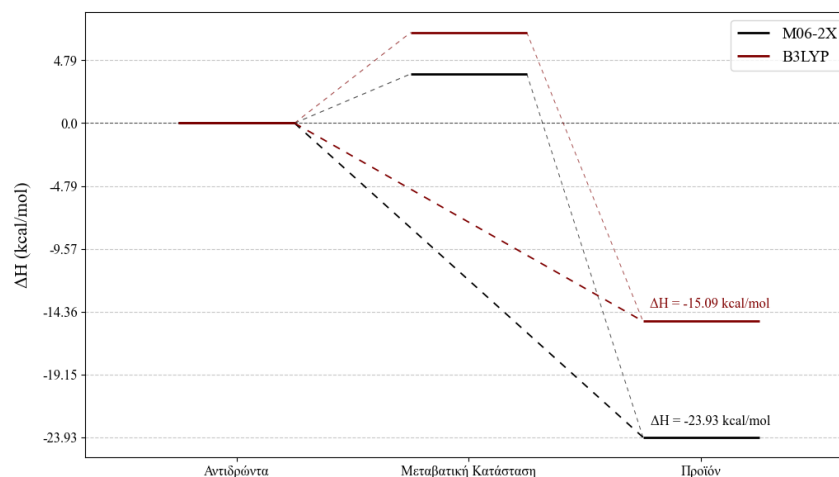
Εικόνα Π7: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-CH₂-Xn, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας MMA, με διαμόρφωση B (εξαγωγή από Gaussian 09W).

ΔG Προσβολής 2-Me-Xn (B) σε MMA



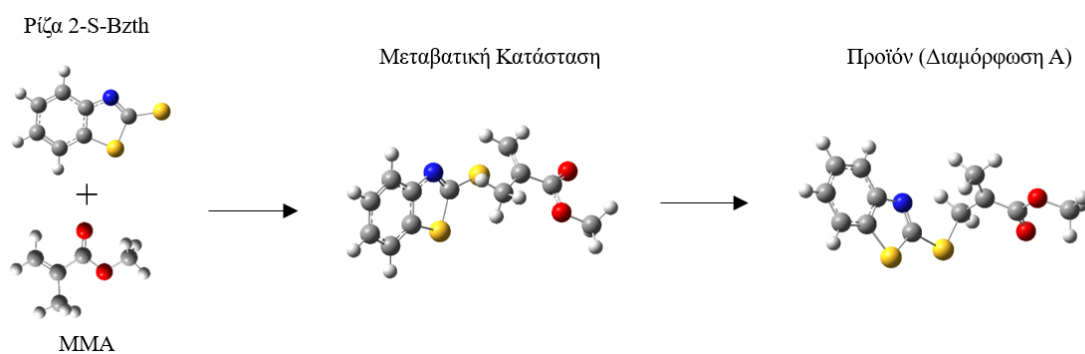
Διάγραμμα Π10: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-Me-Xn προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

ΔH Προσβολής 2-Me-Xn (B) σε MMA

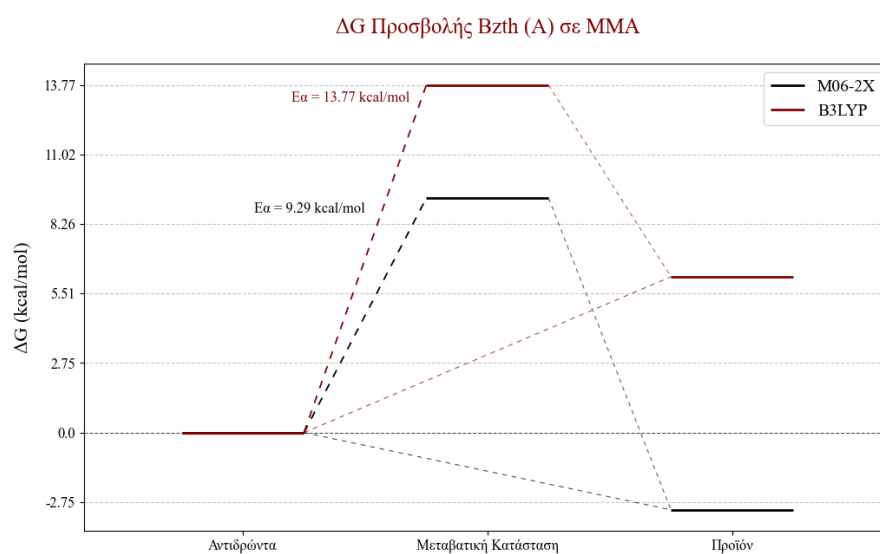


Διάγραμμα Π11: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-Me-Xn προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

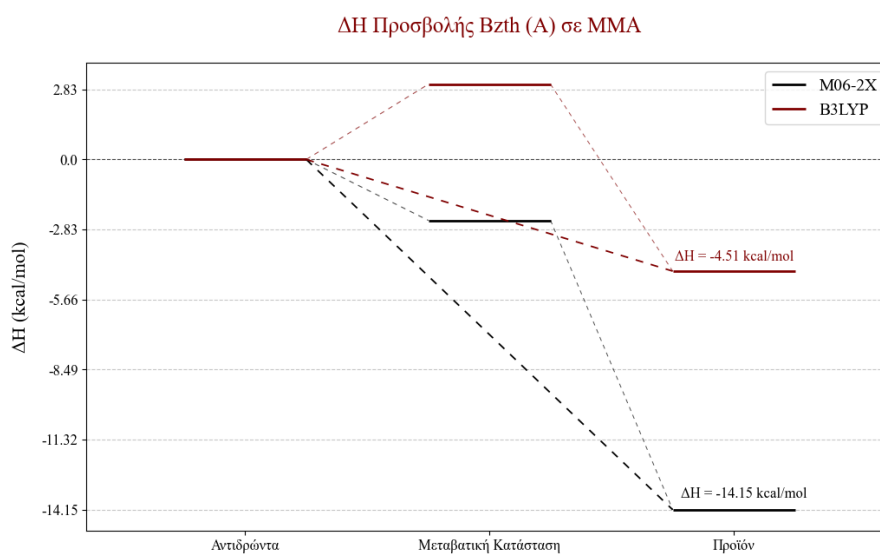
- 2-Μερκάπτο-βενζοθειαζόλη (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π8: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-S-Bzth, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας MMA, με διαμόρφωση A (εξαγωγή από Gaussian 09W).

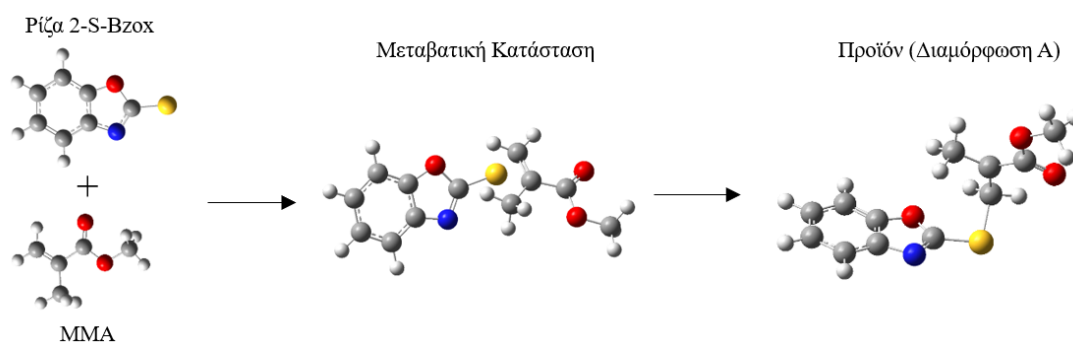


Διάγραμμα Π12: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzth προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

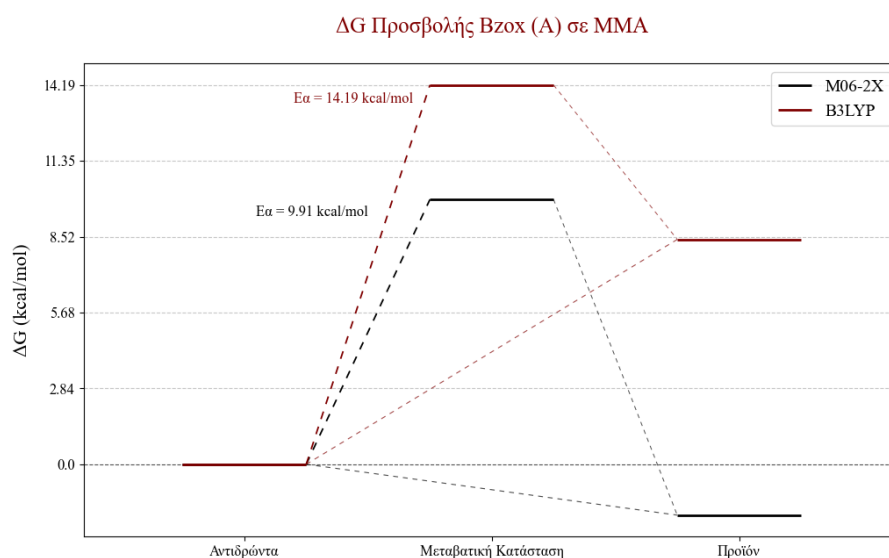


Διάγραμμα Π13: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzth προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

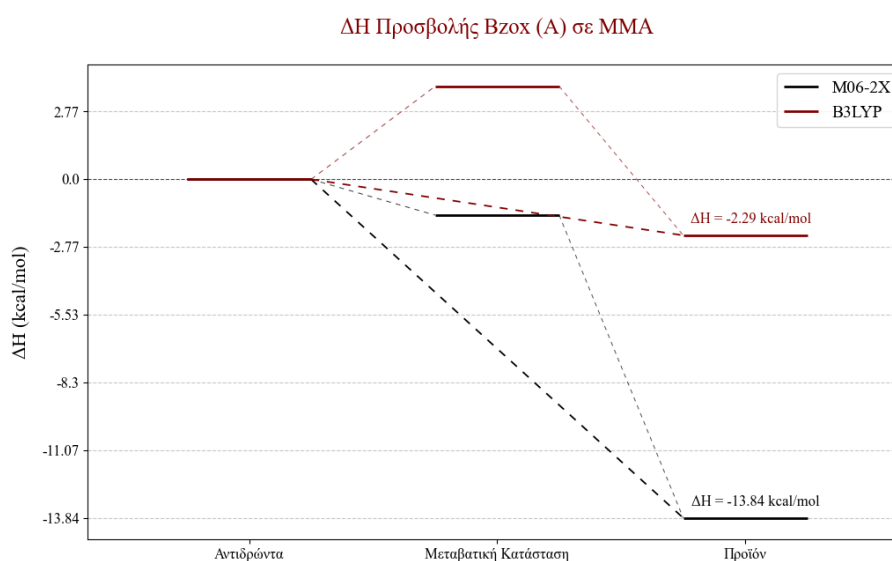
- 2-Μερκαπτο-βενζοξαζόλη (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π10: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-S-Bzox, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας, MMA με διαμόρφωση A (εξαγωγή από Gaussian 09W).

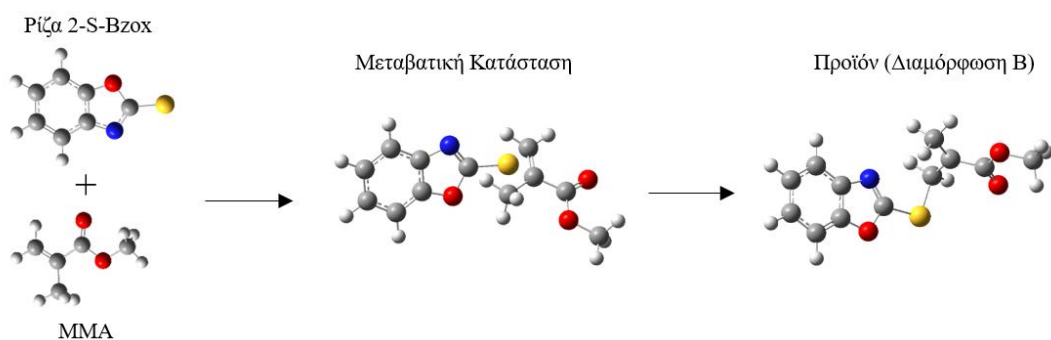


Διάγραμμα Π16: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzox προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



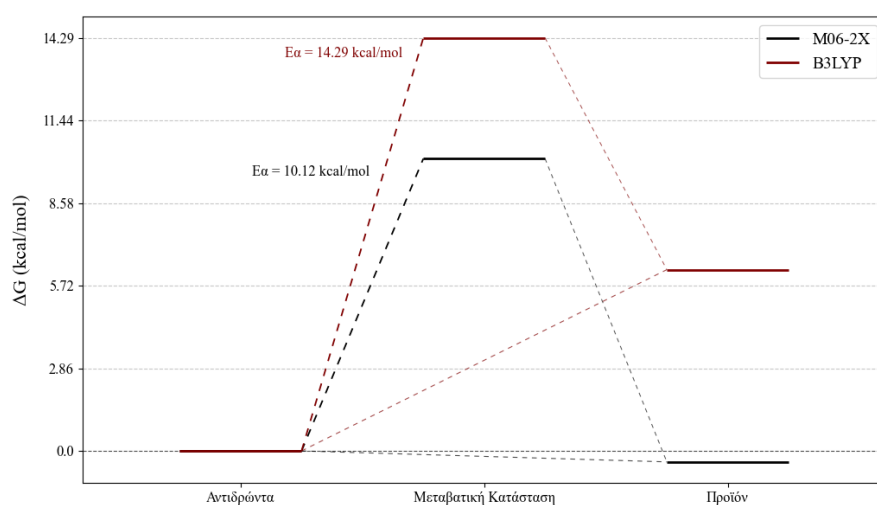
Διάγραμμα Π17: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzox προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

- 2-Μερκαπτο-βενζοξαζόλη (Διαμόρφωση B)



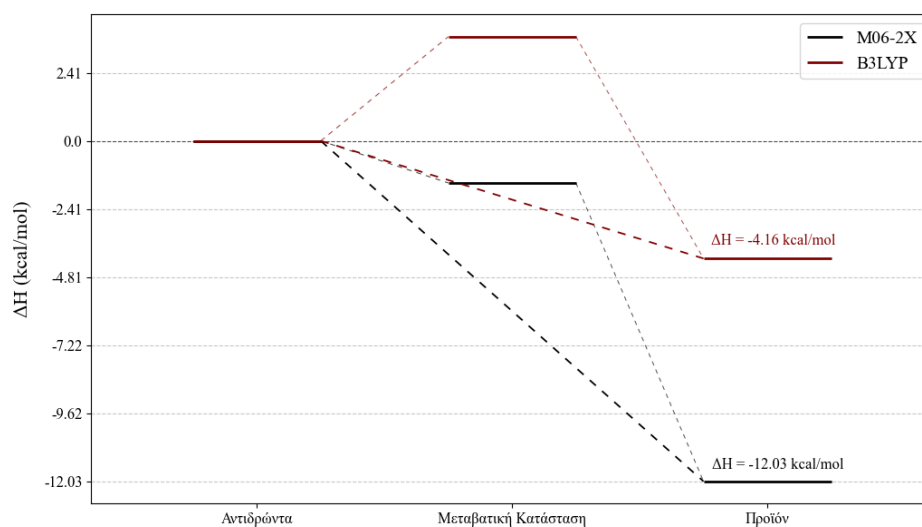
Εικόνα Π11: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-S-Bzox, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας, MMA με διαμόρφωση B (εξαγωγή από Gaussian 09W).

ΔG Προσβολής Bzox (B) σε MMA



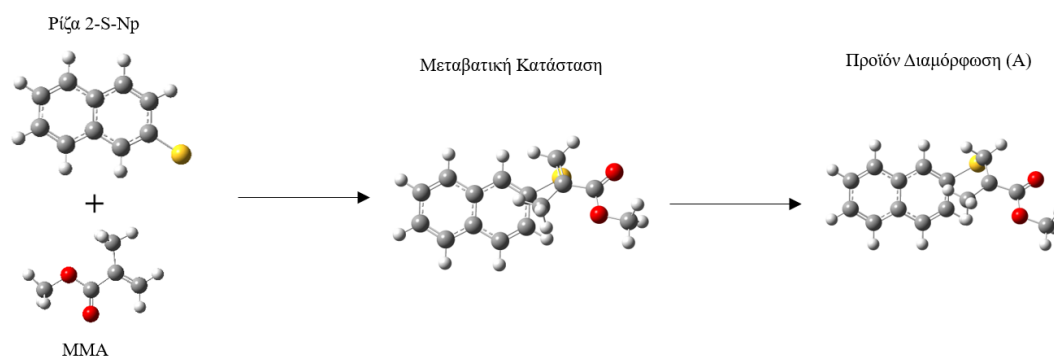
Διάγραμμα Π18: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzox προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

ΔH Προσβολής Bzox (B) σε MMA

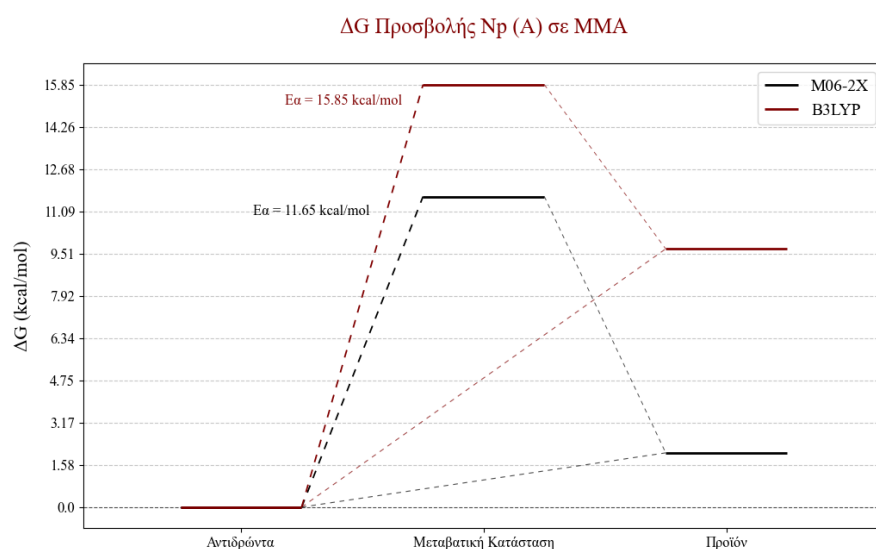


Διάγραμμα Π19: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Bzox προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

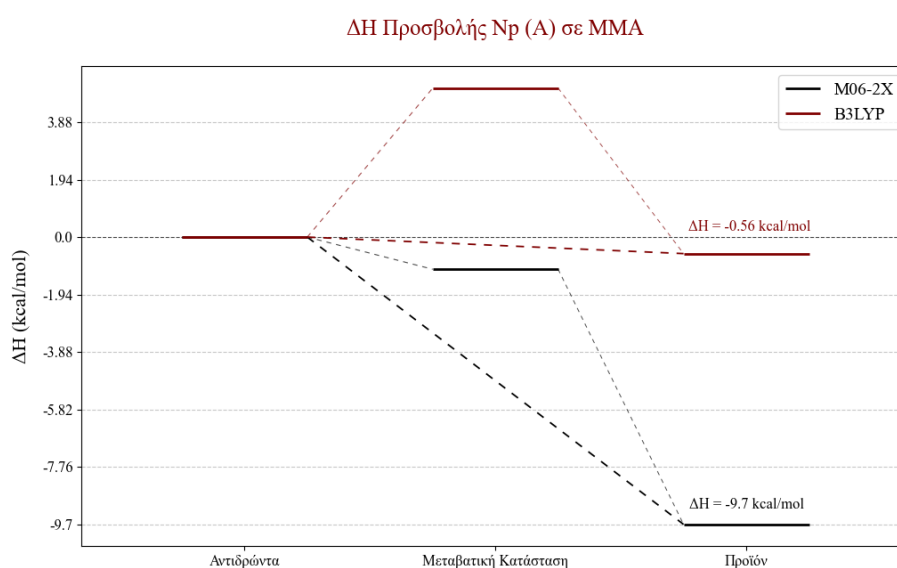
- 2-Μερκαπτο-Ναφθαλένιο (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π12: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-S-Np, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας, MMA με διαμόρφωση A (εξαγωγή από Gaussian 09W).

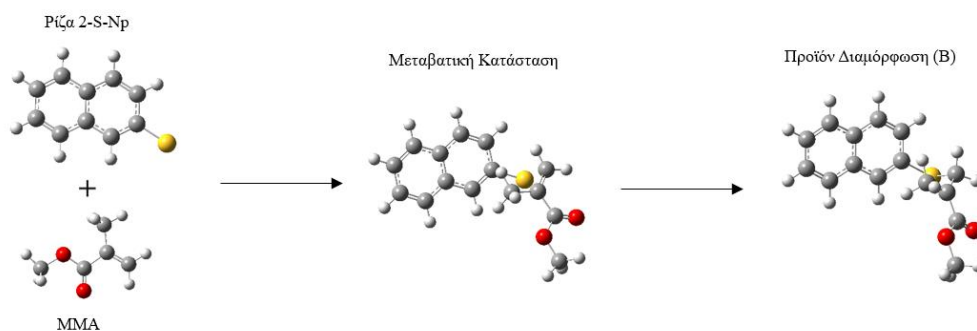


Διάγραμμα Π20: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Np προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

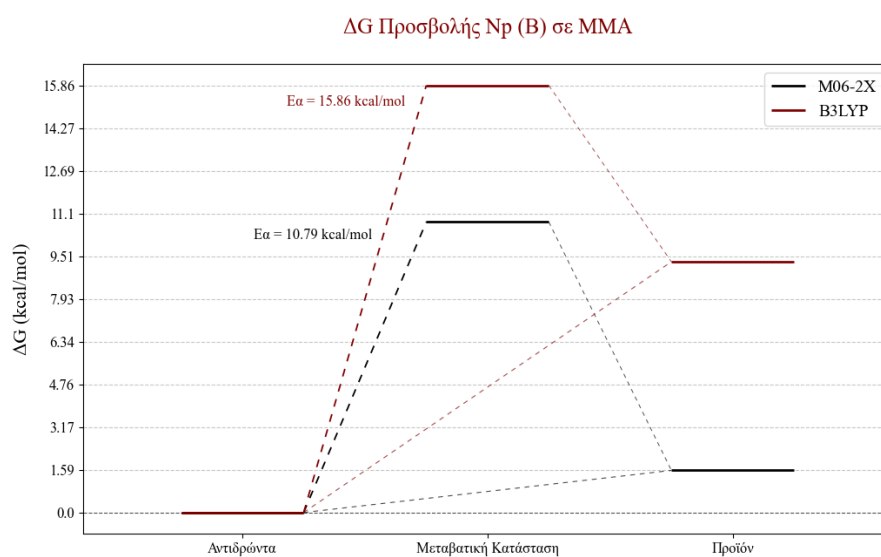


Διάγραμμα Π21: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Np προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

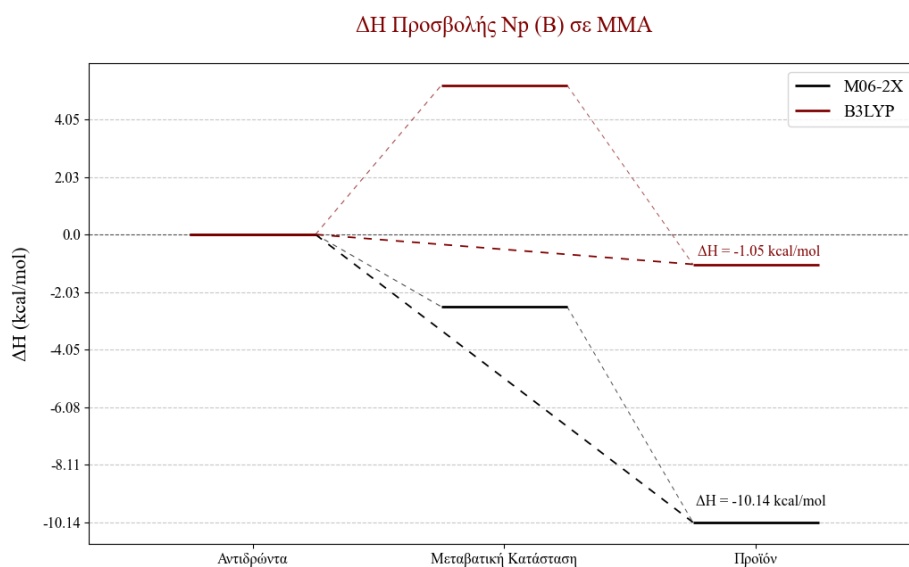
- 2-Μερκαπτο-Ναφθαλένιο (Διαμόρφωση B)



Εικόνα Π13: Πορεία της αντίδρασης προσβολής του MMA από την ρίζα 2-S-Np, προς δημιουργία της πρωτογενούς ρίζας, MMA με διαμόρφωση B (εξαγωγή από Gaussian 09W).

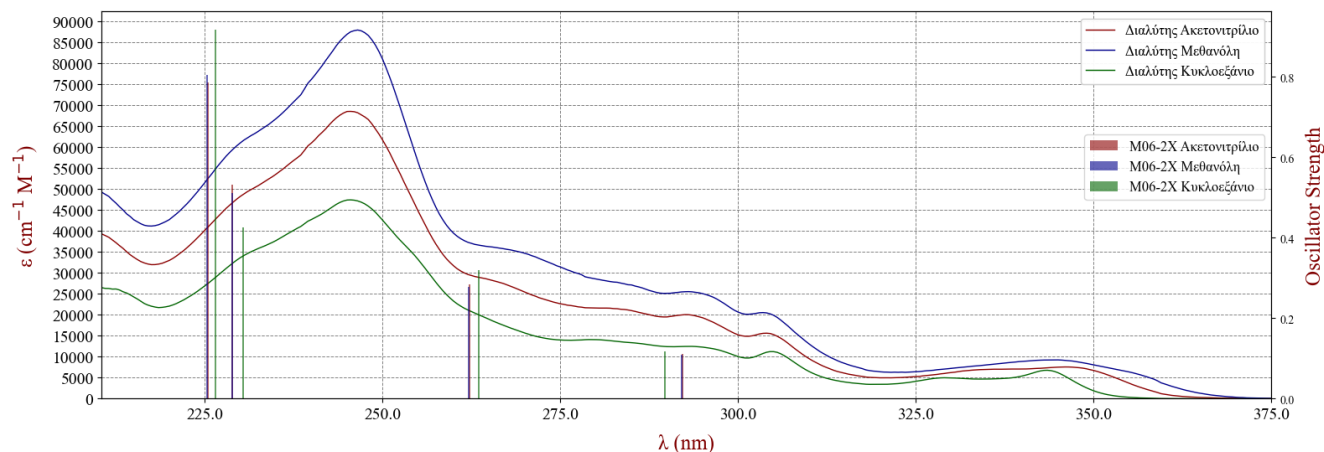


Διάγραμμα Π22: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Np προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



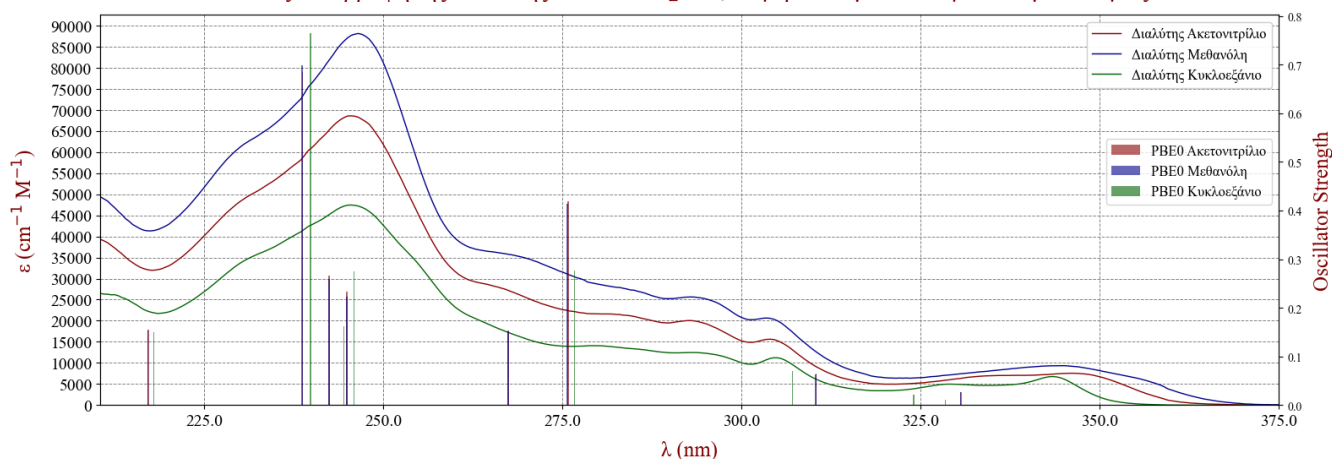
Διάγραμμα Π23: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-S-Np προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B και με τις δύο μεθοδολογίες (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzth-SCH₂-Xn συγκριτικά με αποτελέσματα μεθολογίας M06-2X



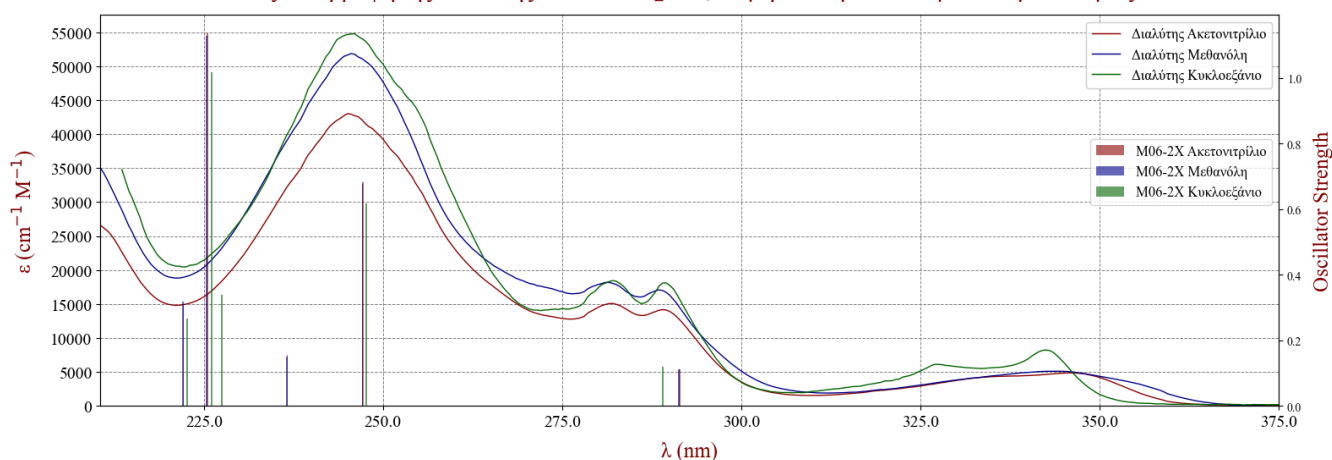
Διάγραμμα Π24: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Bzth-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με M06-2X (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, συγκριτικά με υπολογιστικά μεθολογίας PBE0



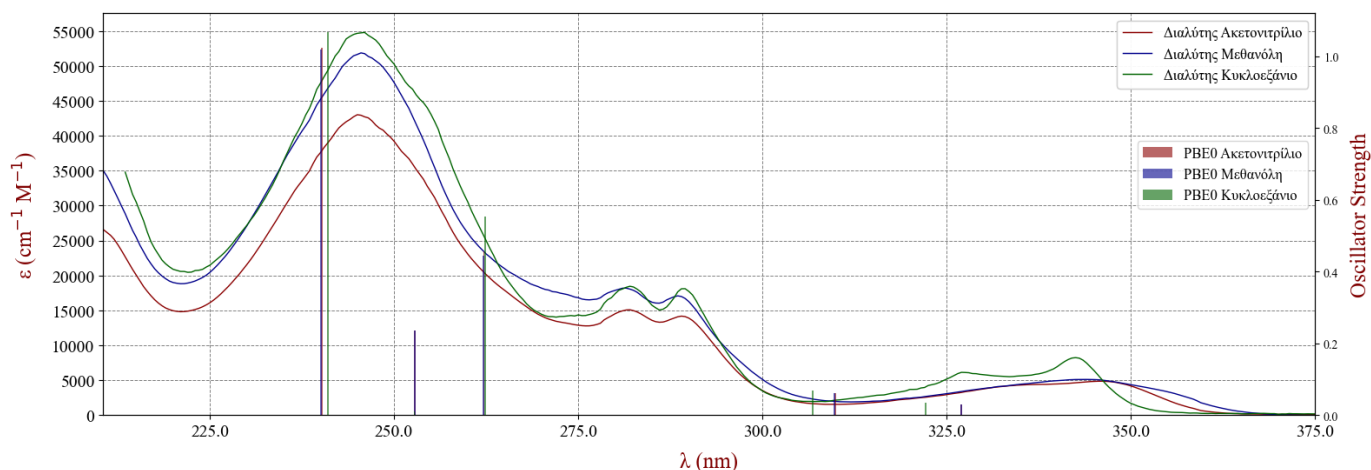
Διάγραμμα Π25: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με PBE0 (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, συγκριτικά με υπολογιστικά μεθολογίας M06-2X



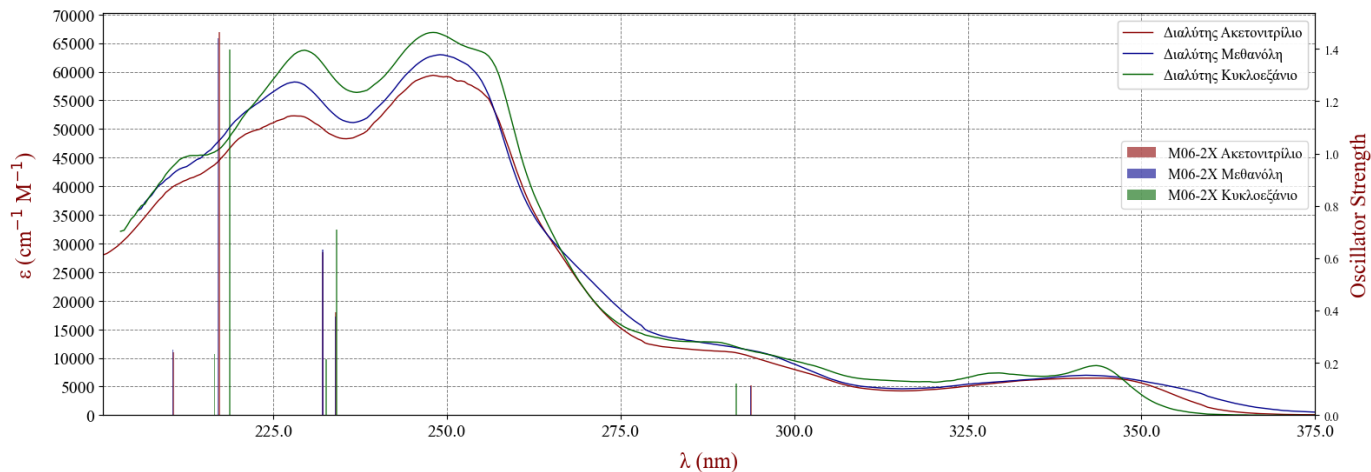
Διάγραμμα Π26: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με M06-2X (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, συγκριτικά με υπολογιστικά μεθολογίας PBE0



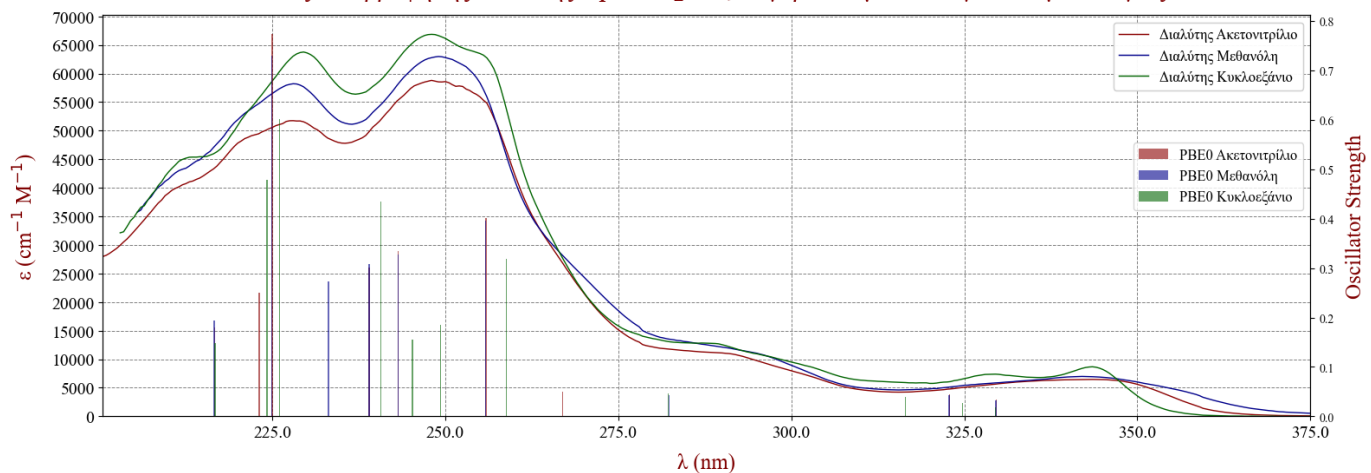
Διάγραμμα Π27: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Bzox-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με PBE0 (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Nr-SCH₂-Xn, συγκριτικά με υπολογιστικά μεθολογίας M06-2X



Διάγραμμα Π28: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Nr-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με M06-2X (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

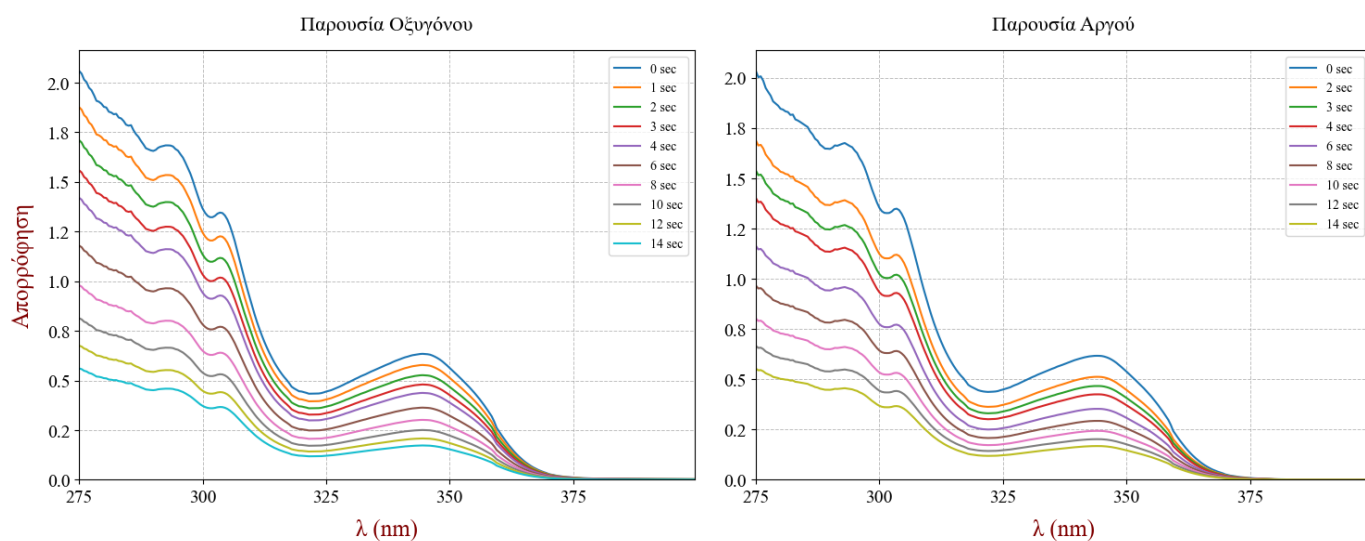
Συντελεστές Απορρόφησης ϵ ένωσης Nr-SCH₂-Xn, συγκριτικά με υπολογιστικά μεθολογίας PBE0



Διάγραμμα Π29: Σύγκριση των λ_{max} και ϵ του φάσματος UV της Nr-SCH₂-Xn σε διαφορετικούς διαλύτες με τα αντίστοιχα θεωρητικά δεδομένα με PBE0 (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

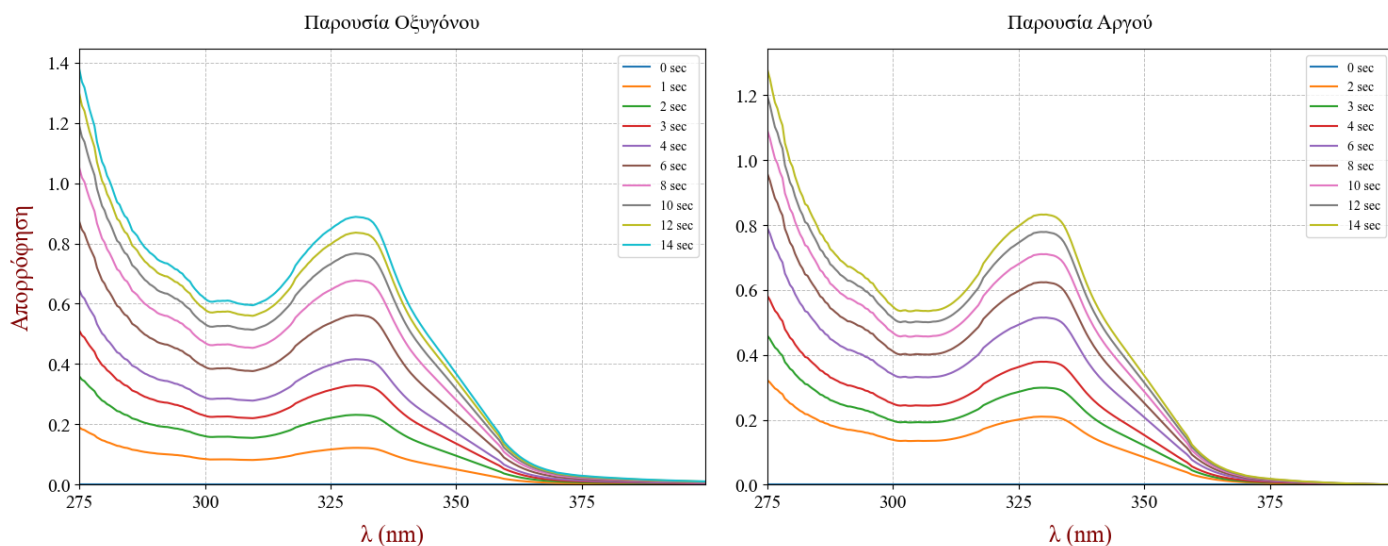
- Bzth-SCH₂-Xn σε διαλύτη μεθανόλη

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



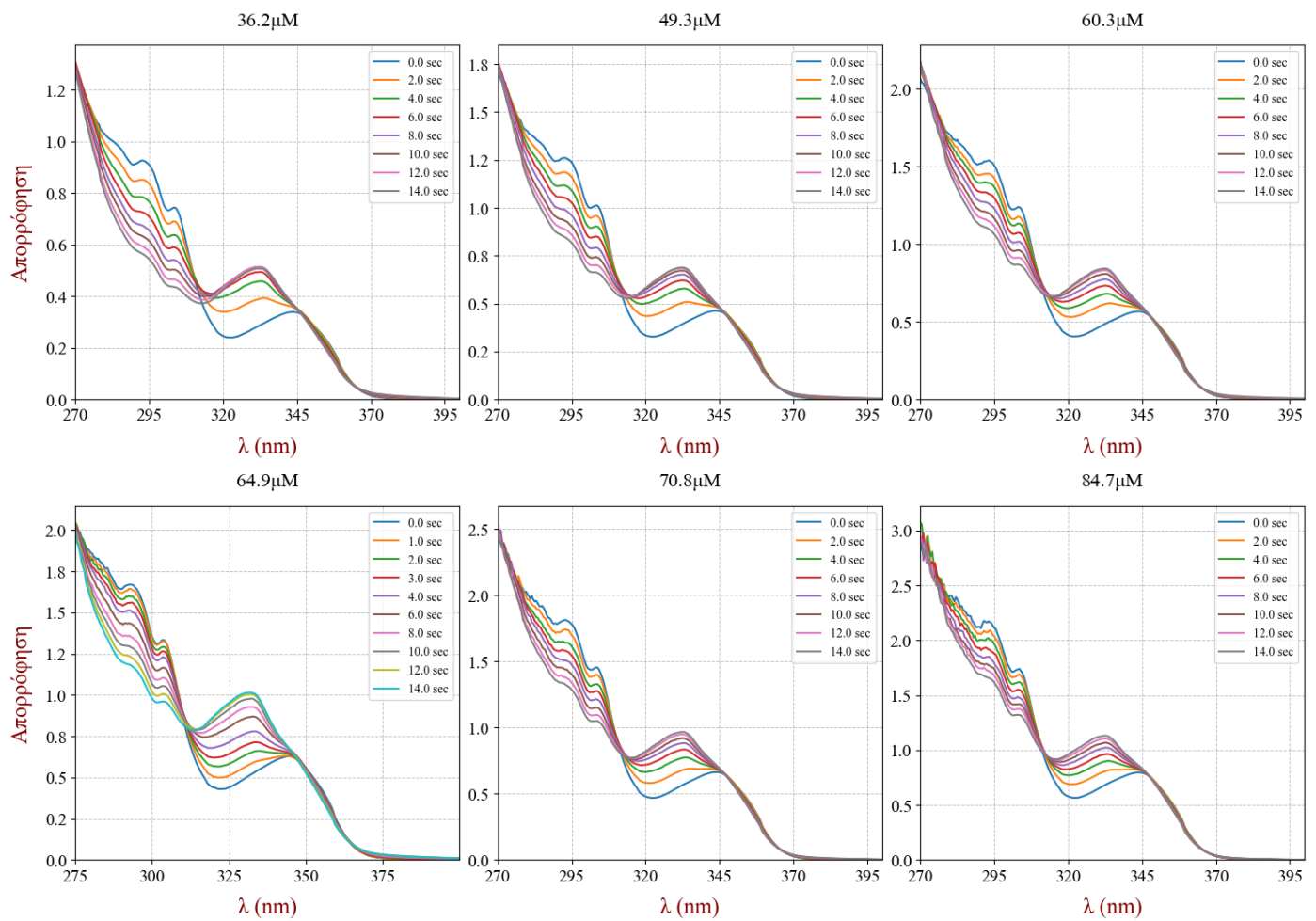
Διάγραμμα Π30: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



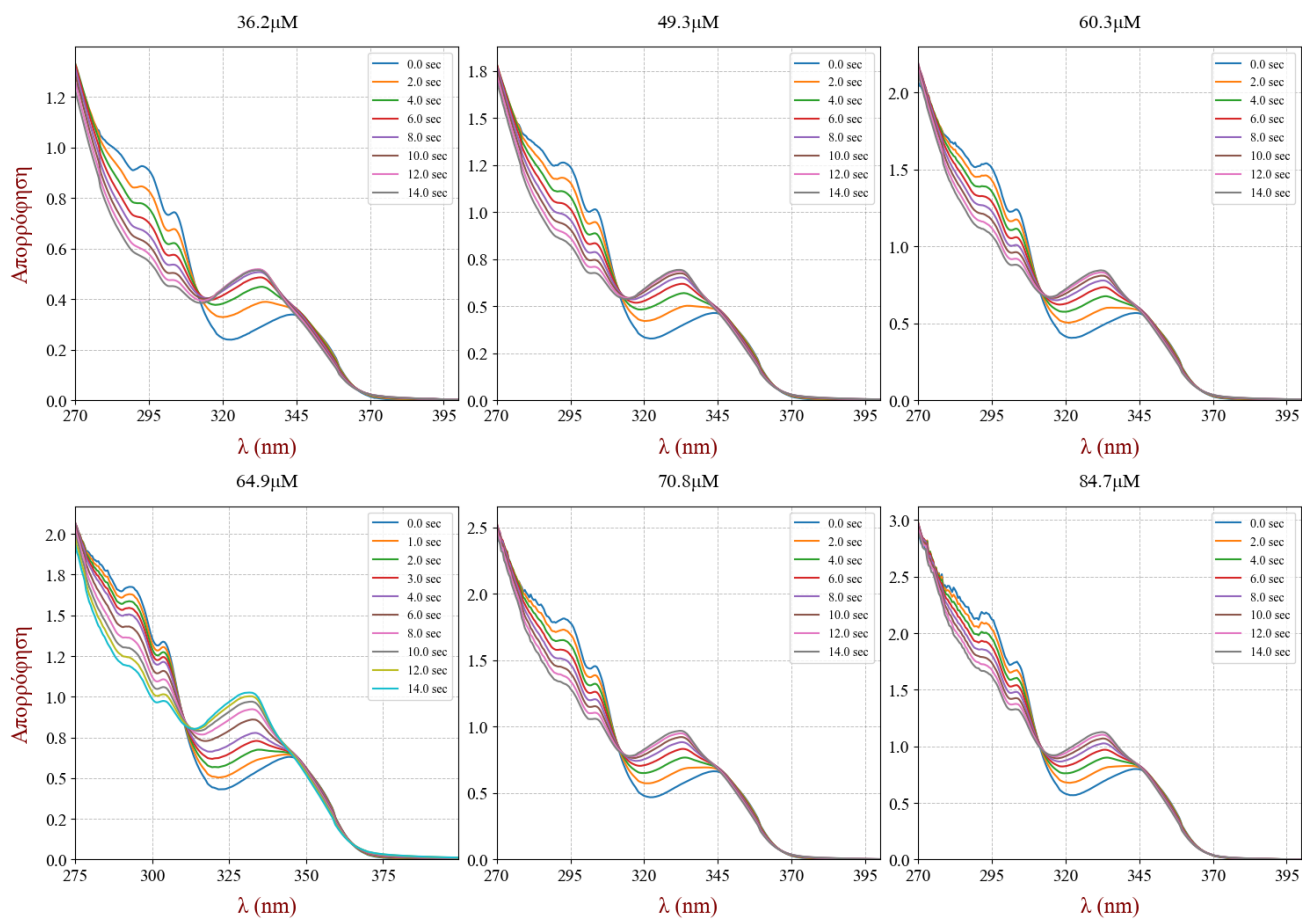
Διάγραμμα Π31: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π32: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

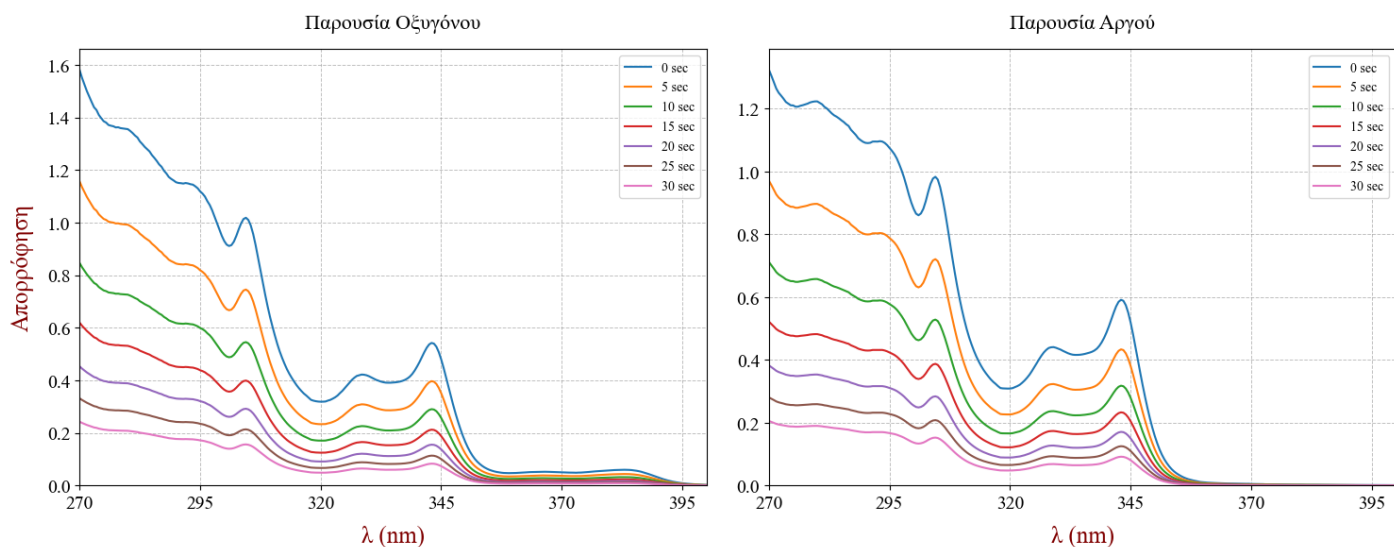
Προβλεψη της Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π33: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

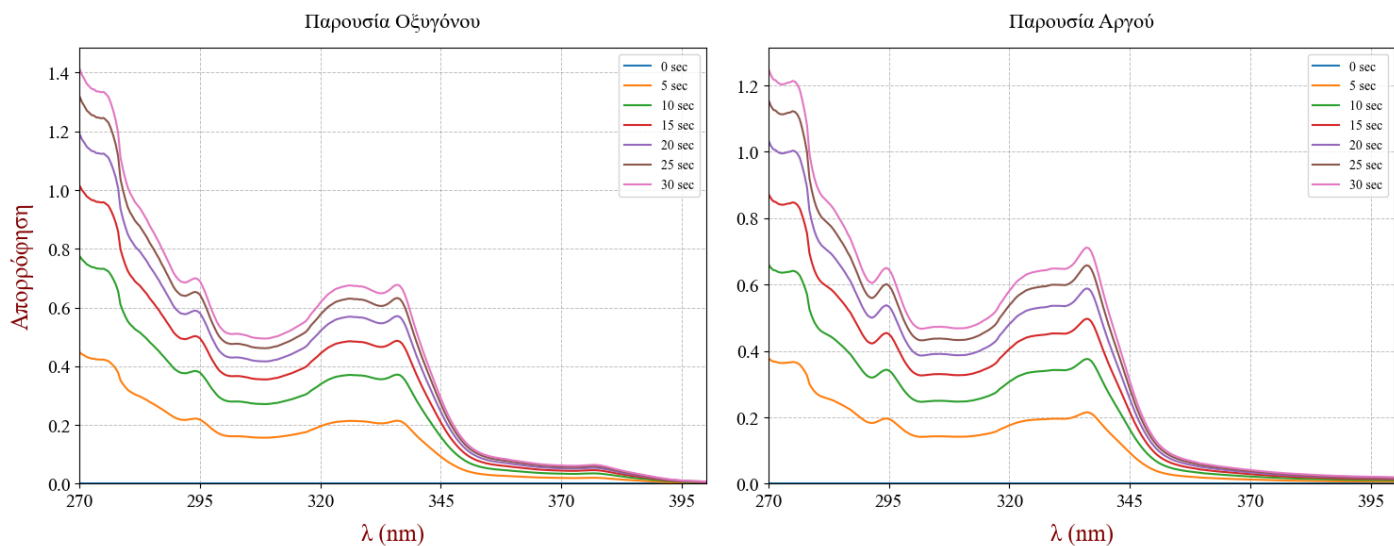
- Bzth-SCH₂-Xn σε διαλύτη Κυκλοεξάνιο

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



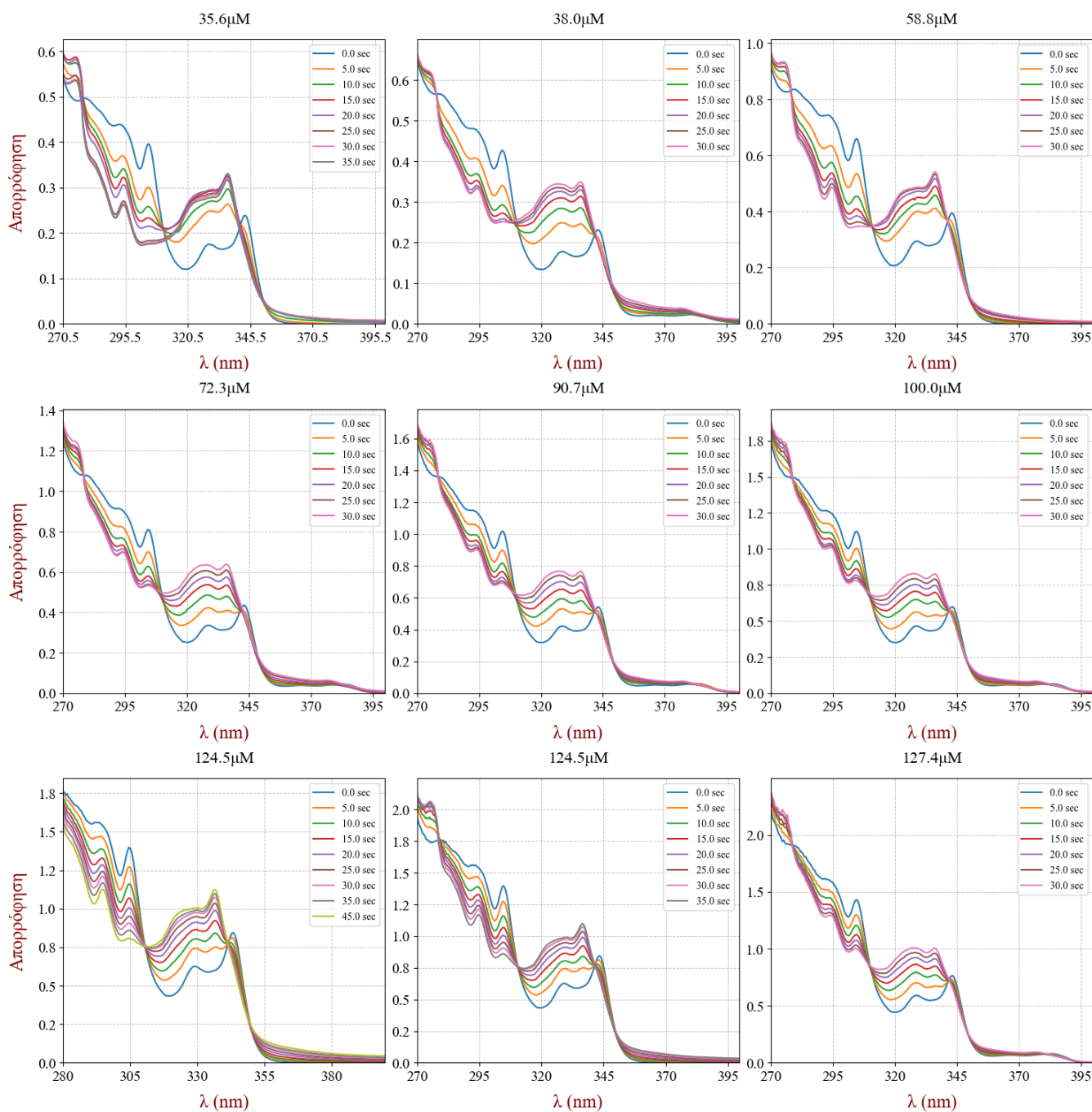
Διάγραμμα Π34: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



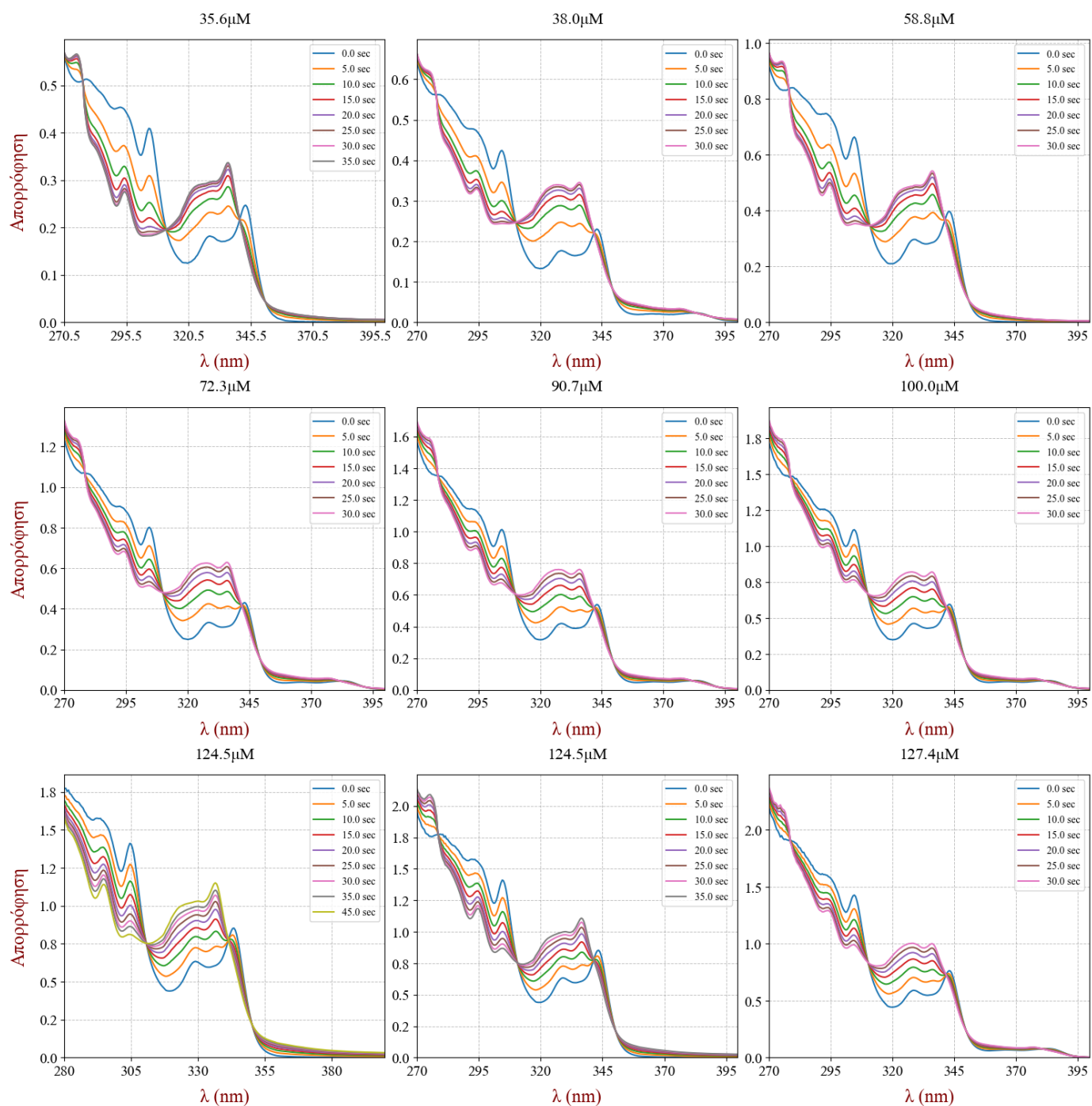
Διάγραμμα Π35: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π36: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

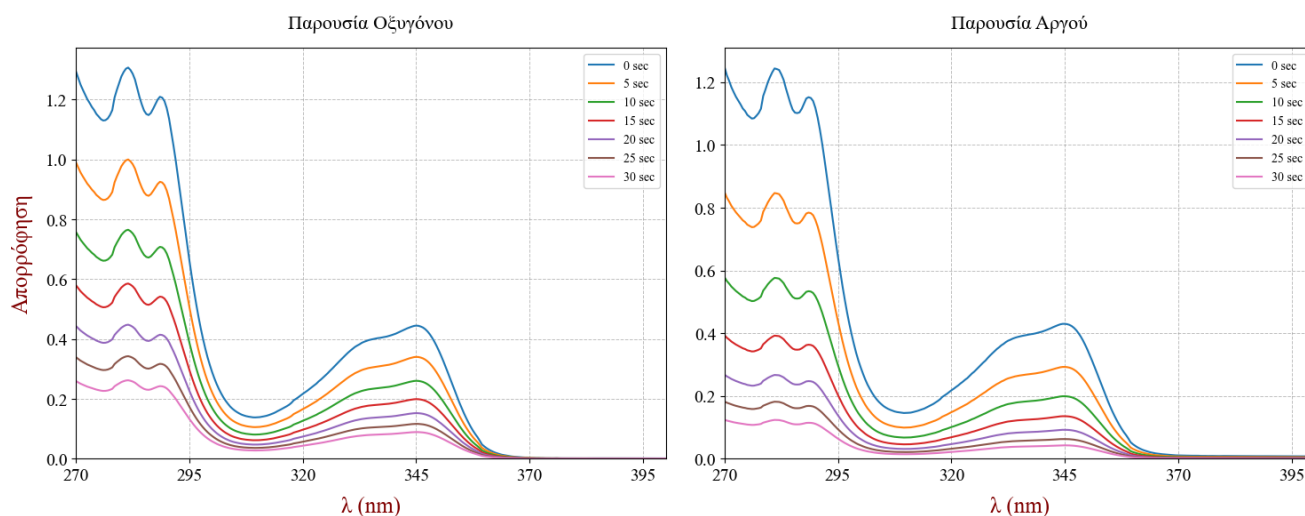
Προβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π37: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

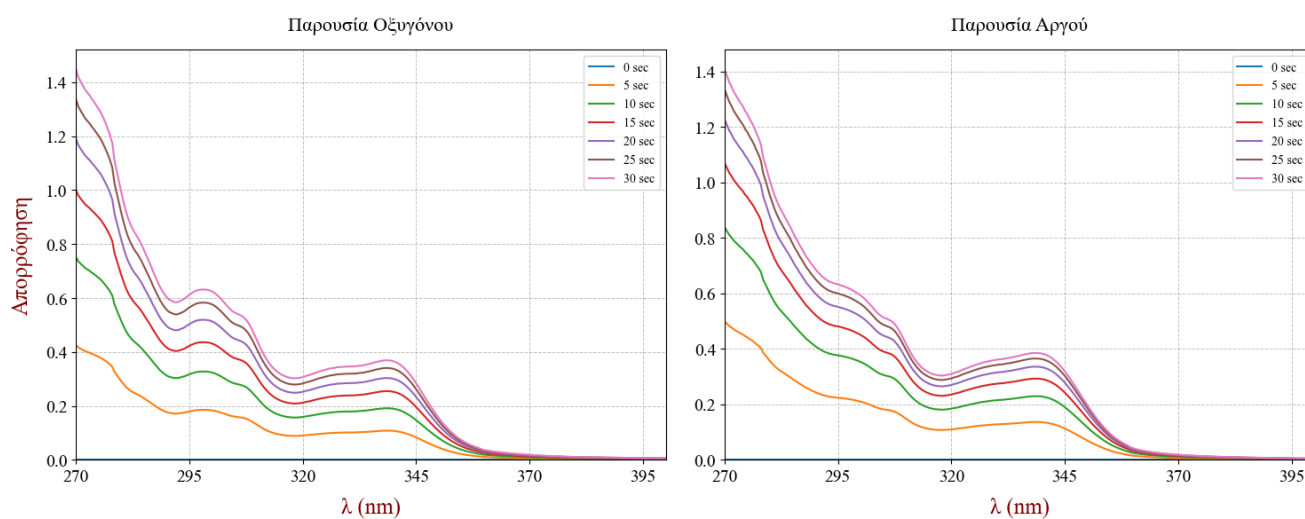
- Bzox-SCH₂-Xn σε διαλύτη Ακετονιτρίλιο

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



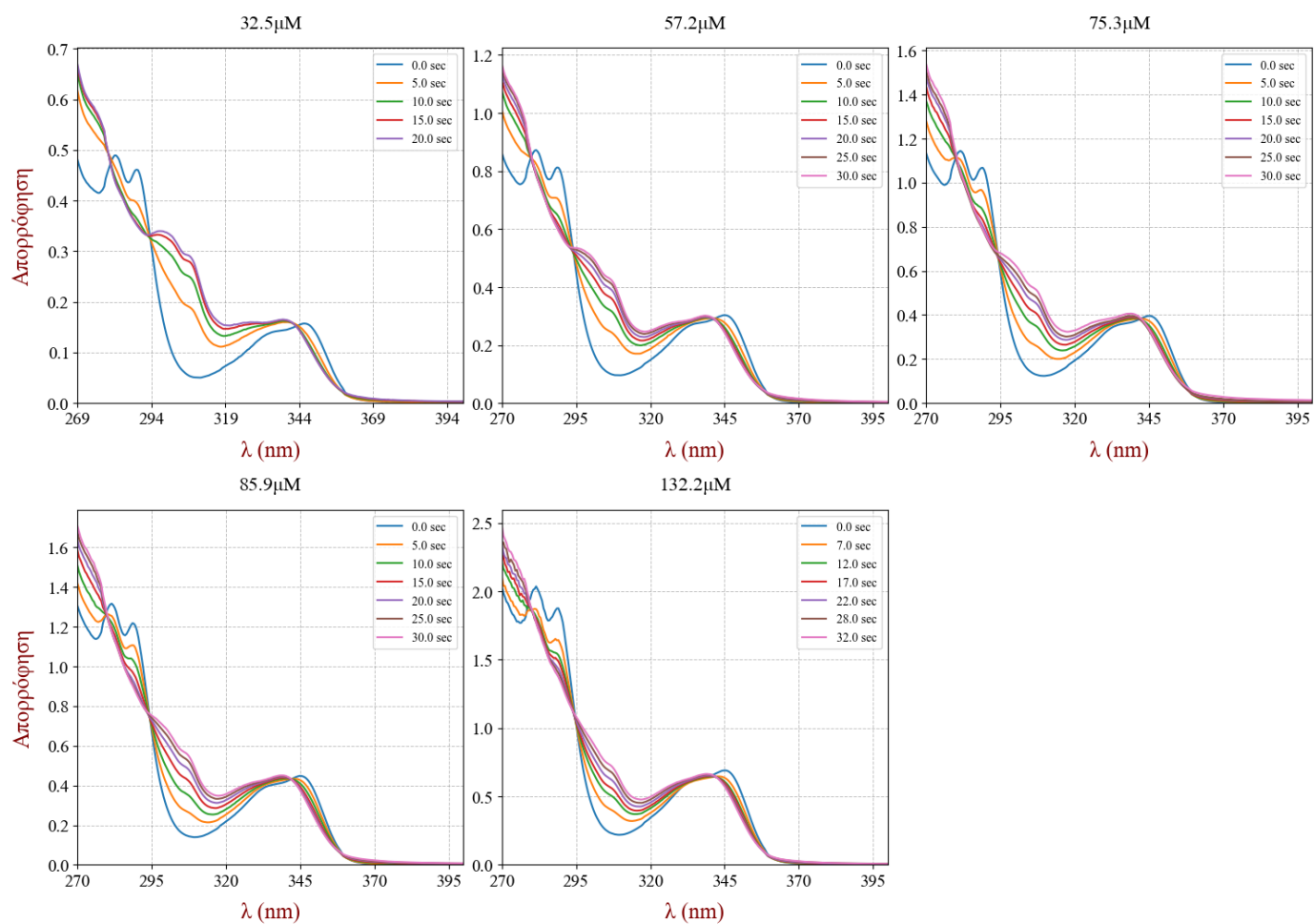
Διάγραμμα Π38: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



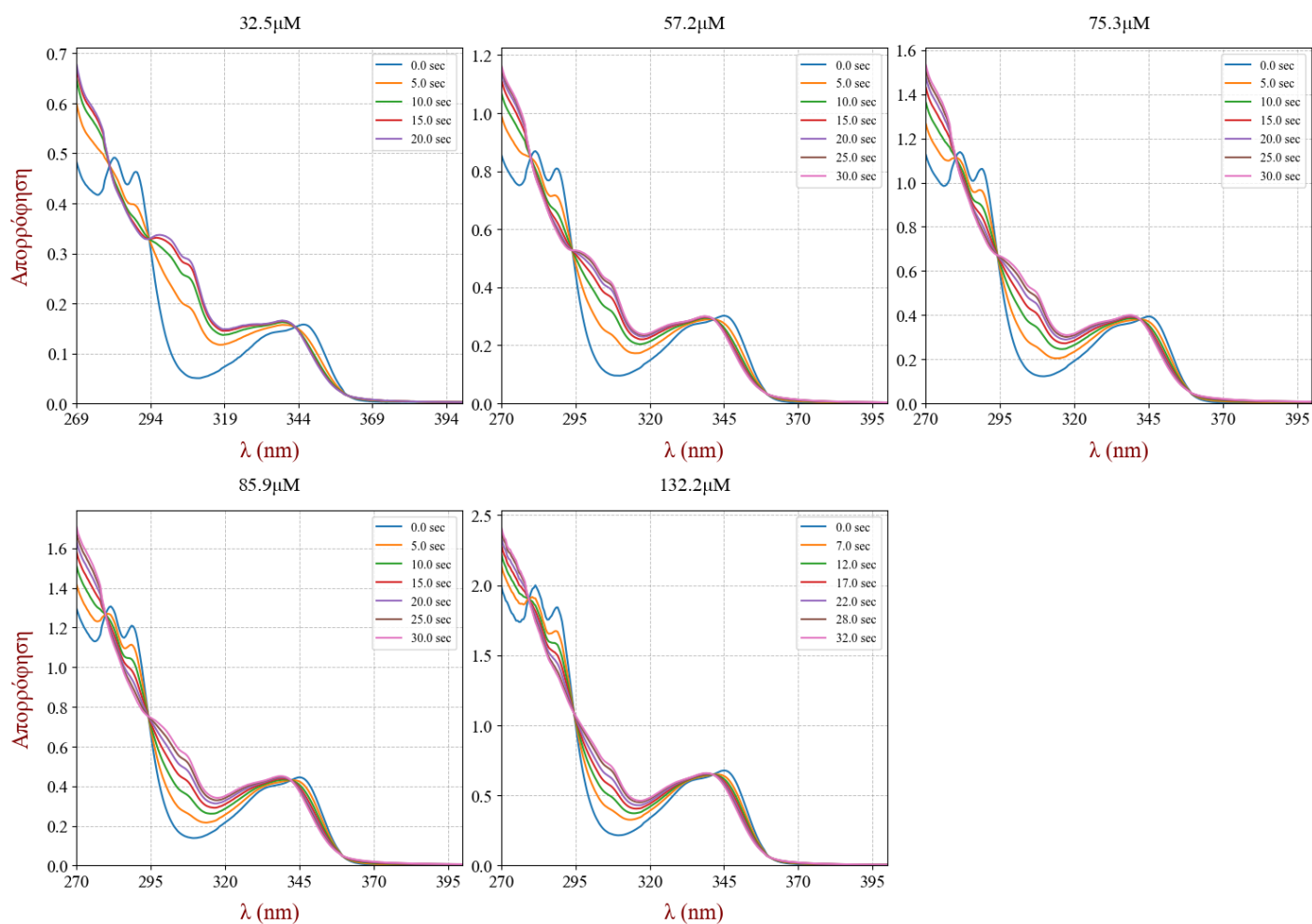
Διάγραμμα Π39: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα Π40: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

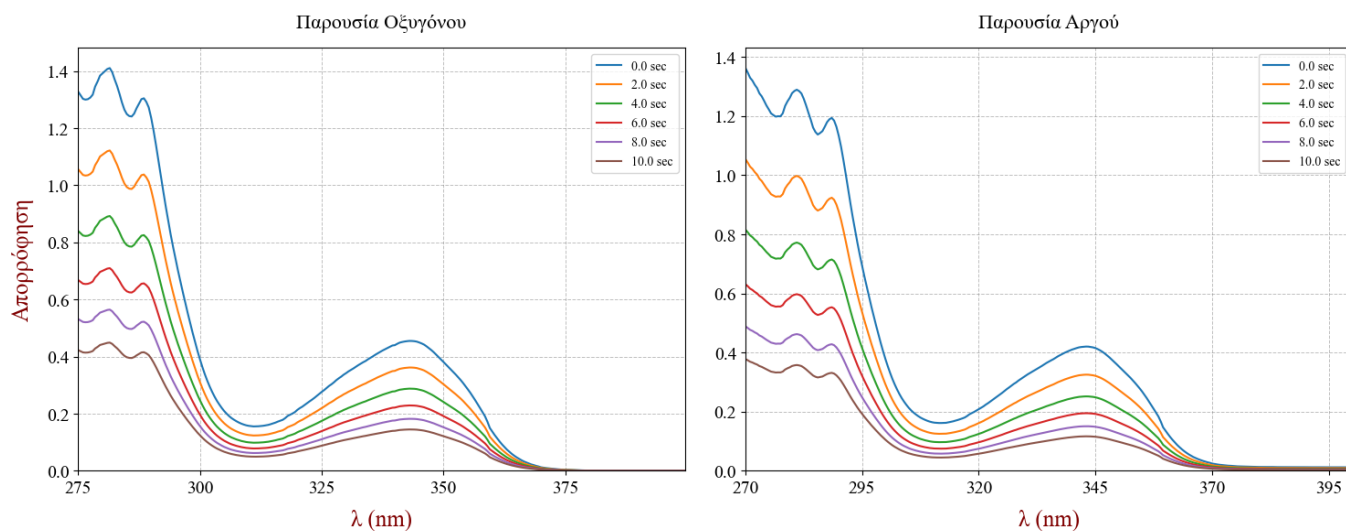
Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα Π41: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

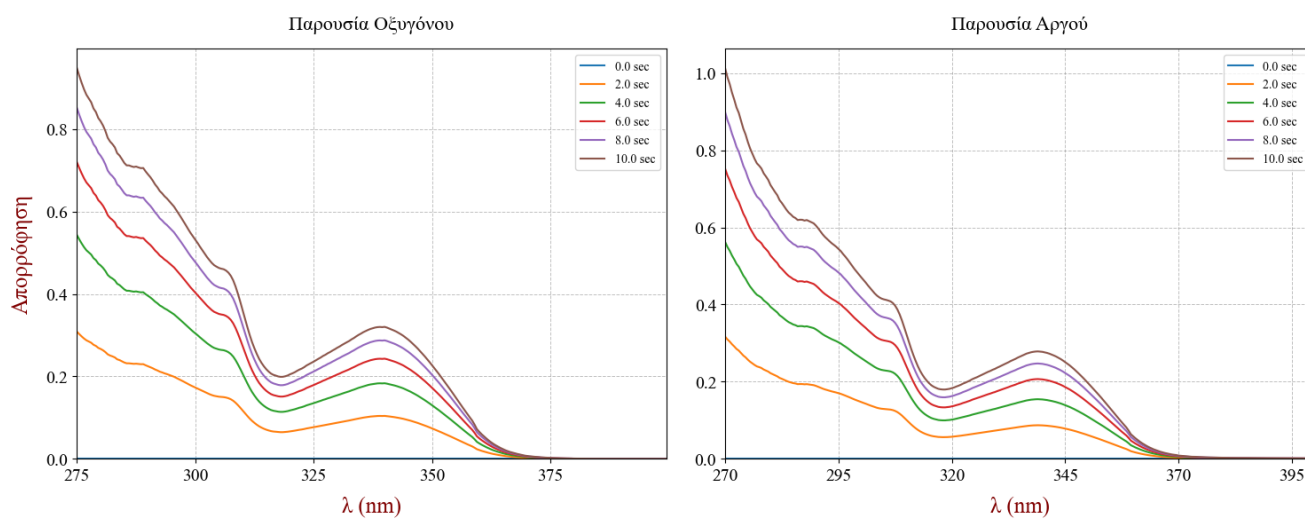
- Bzox-SCH₂-Xn σε διαλύτη Μεθανόλη

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



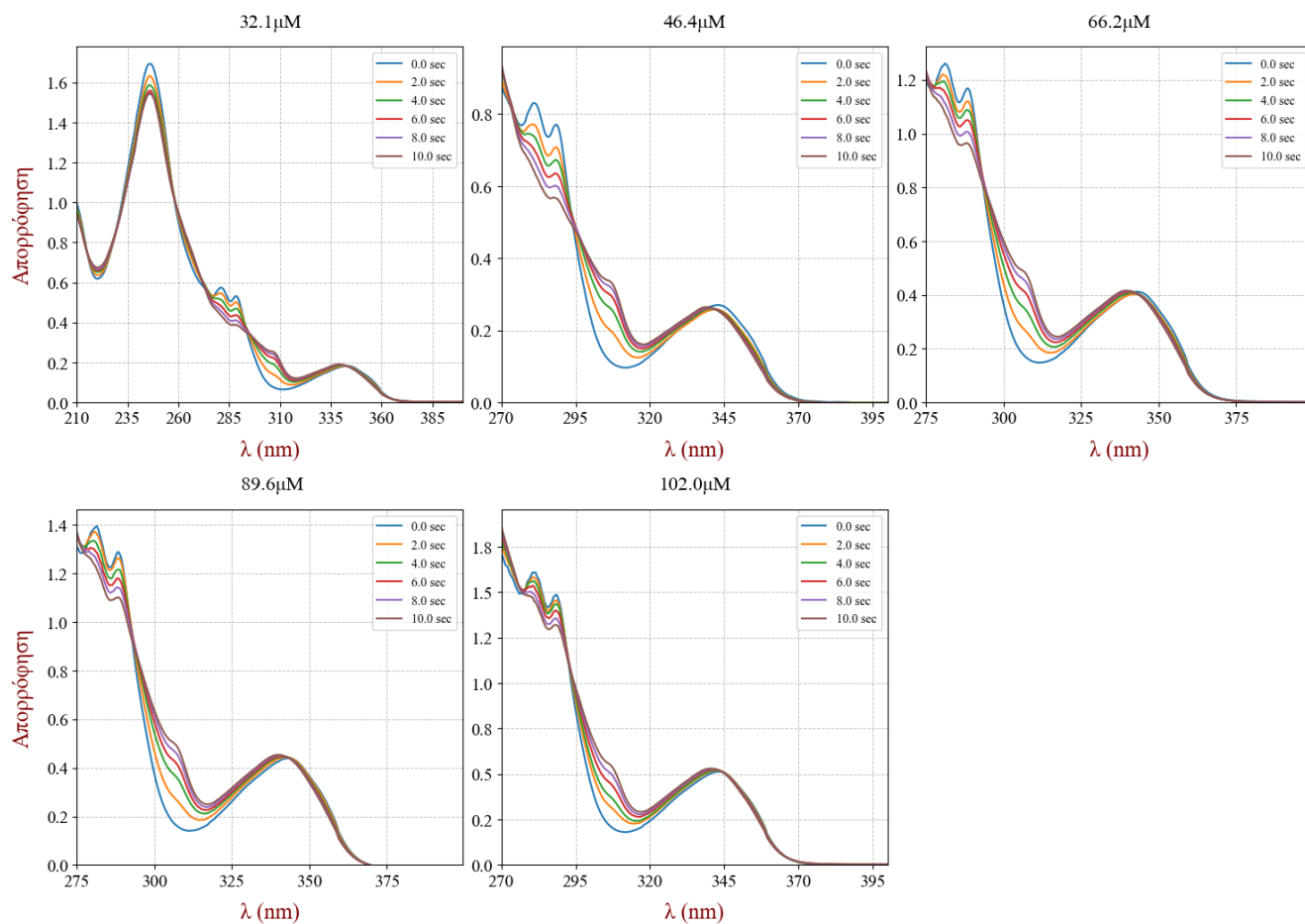
Διάγραμμα Π42: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



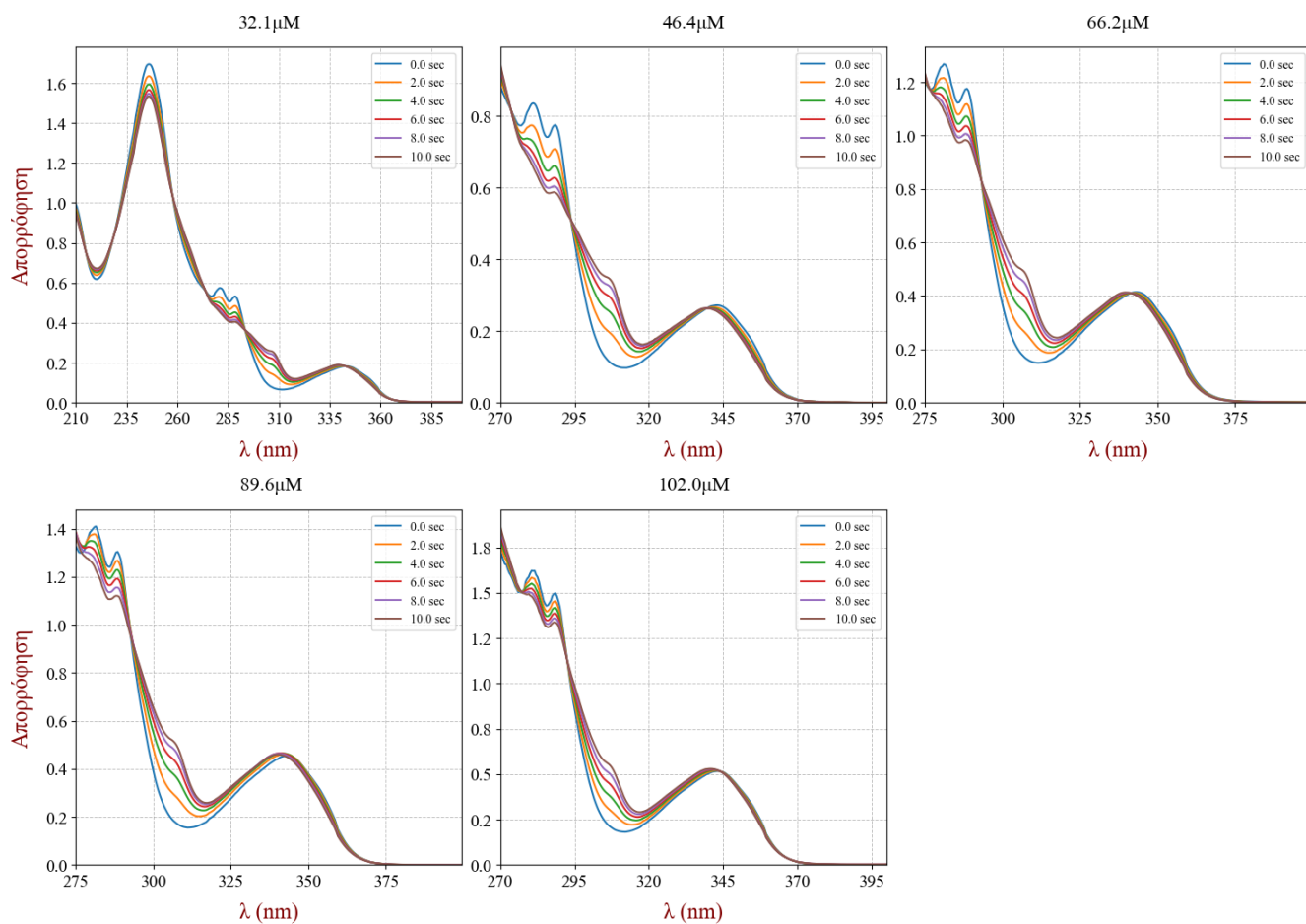
Διάγραμμα Π43: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π44: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

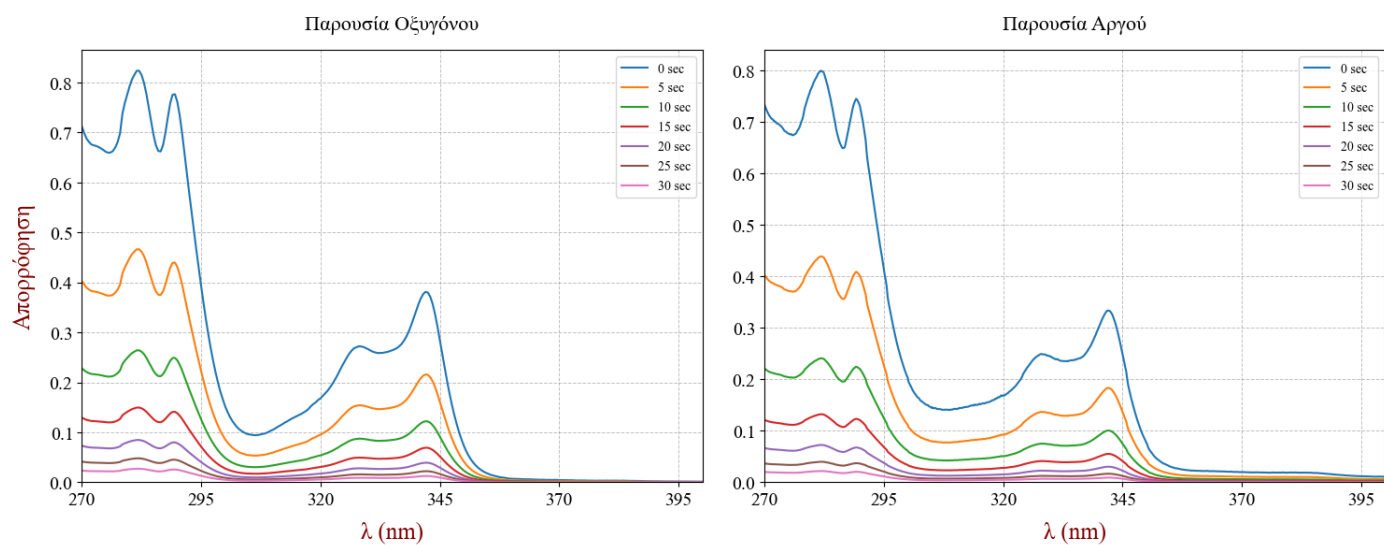
Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π45: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

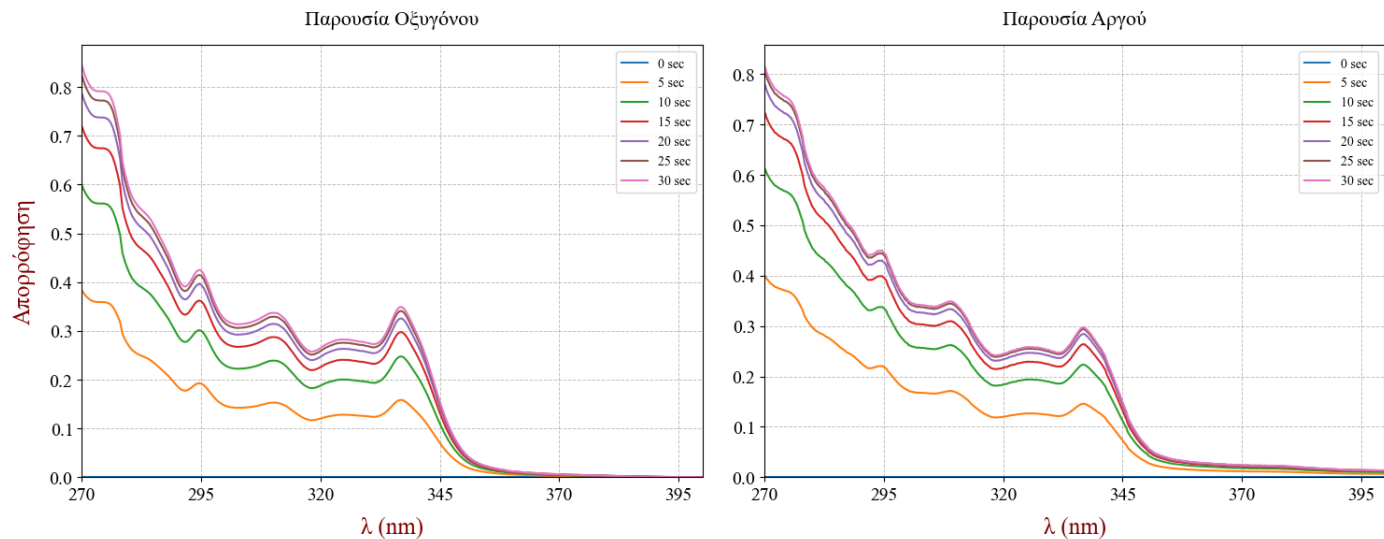
- Bzox-SCH₂-Xn σε διαλύτη Κυκλοεξάνιο

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



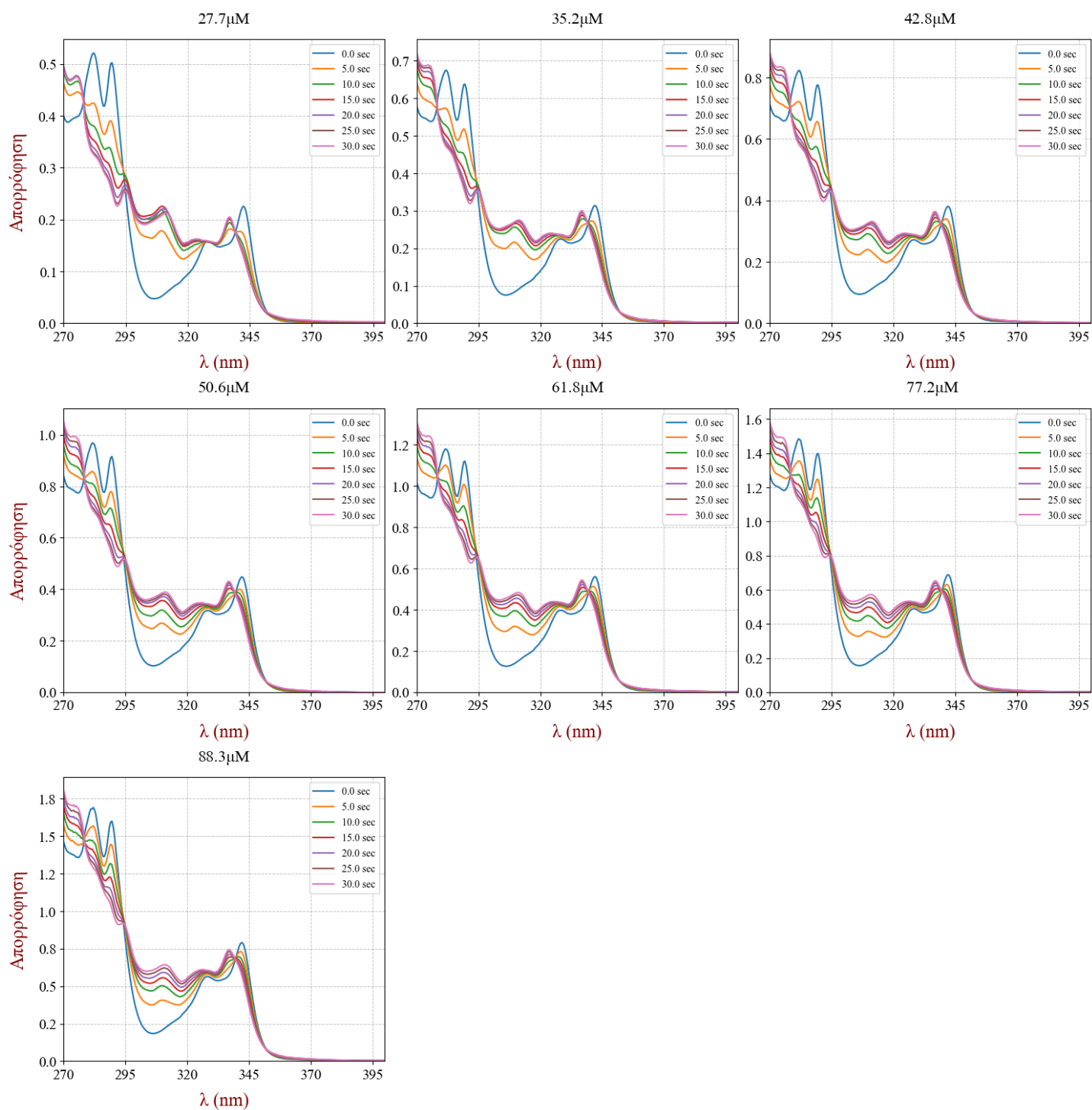
Διάγραμμα Π46: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



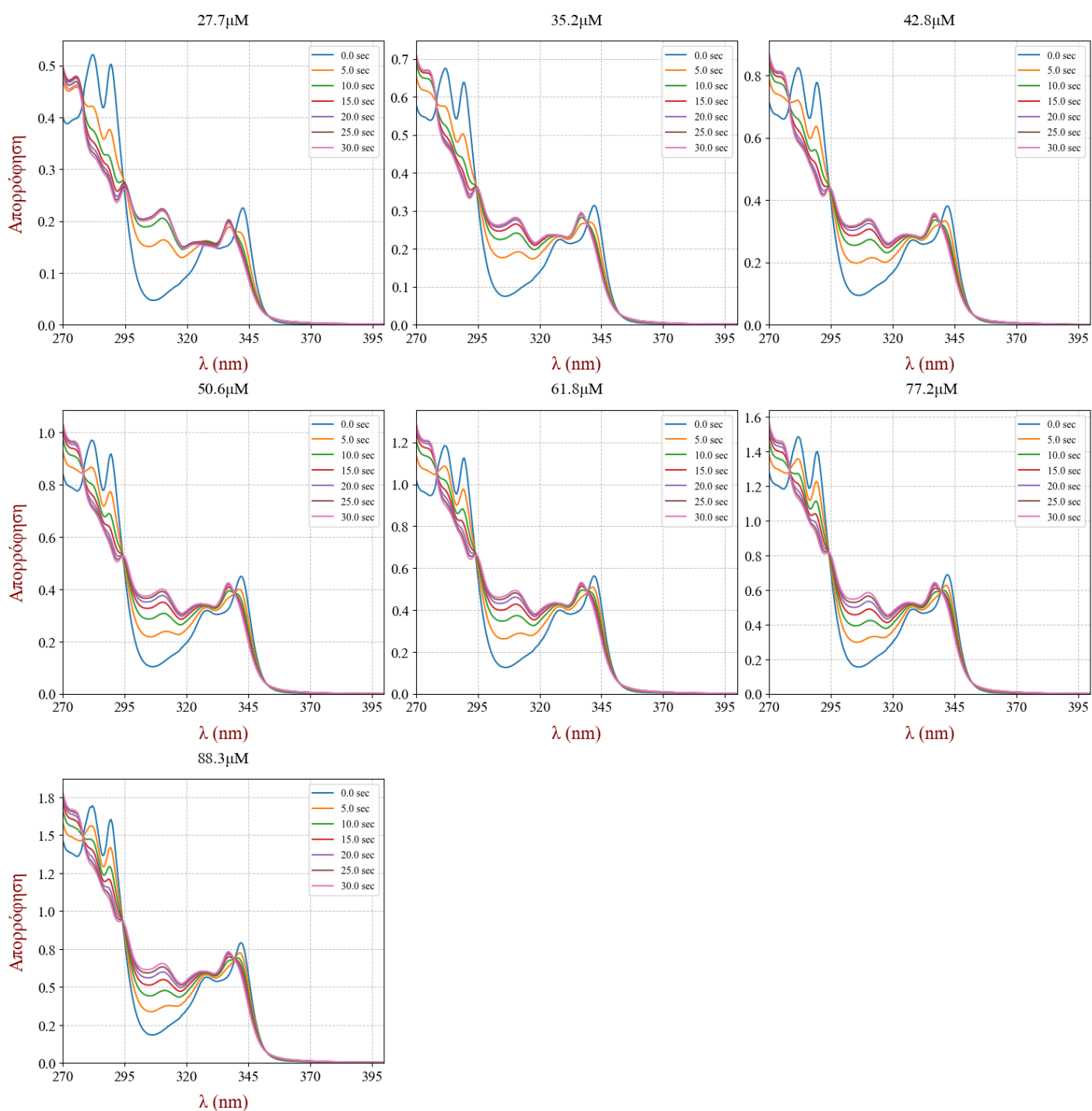
Διάγραμμα Π47: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π48: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

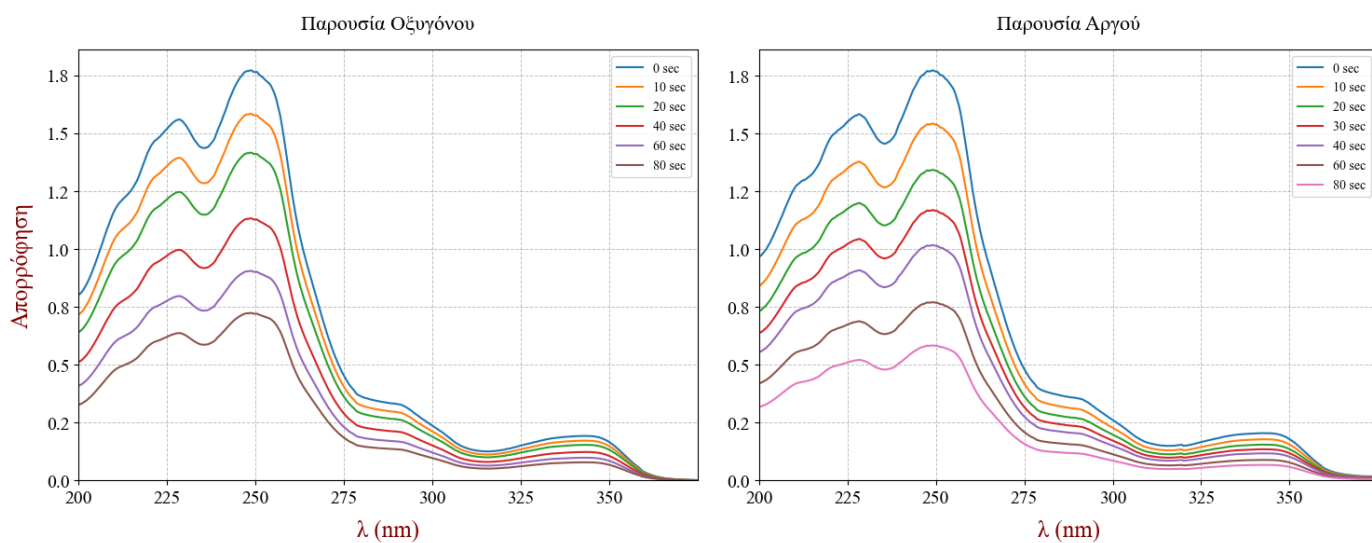
Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Bzox-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π49: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

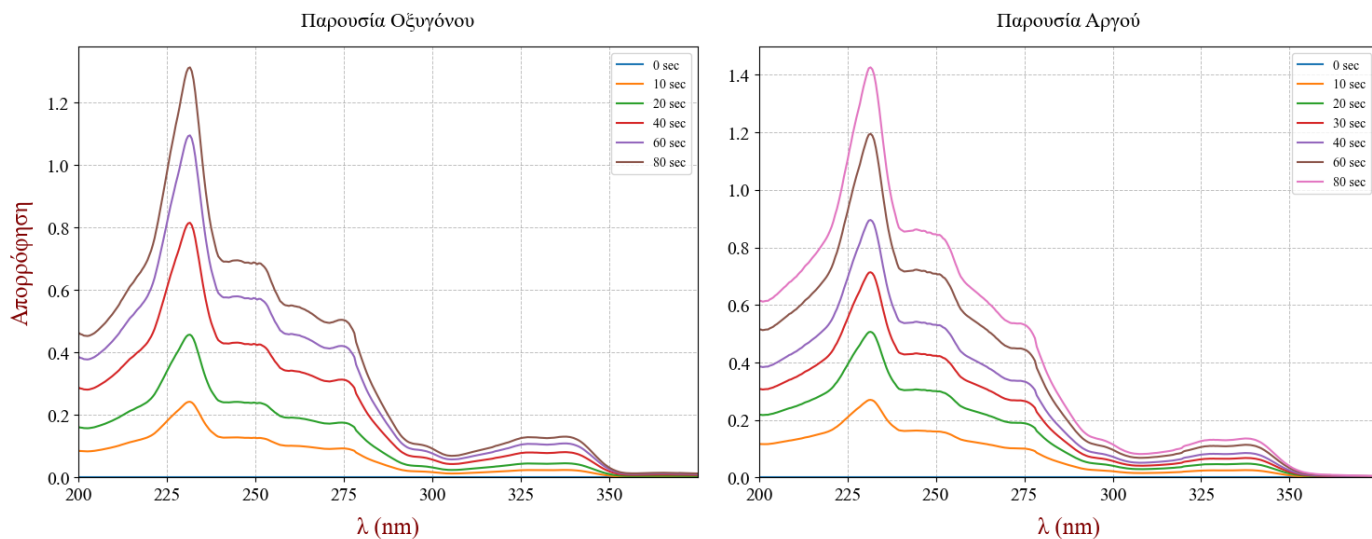
- $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαλύτη Ακετονιτρίλιο

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



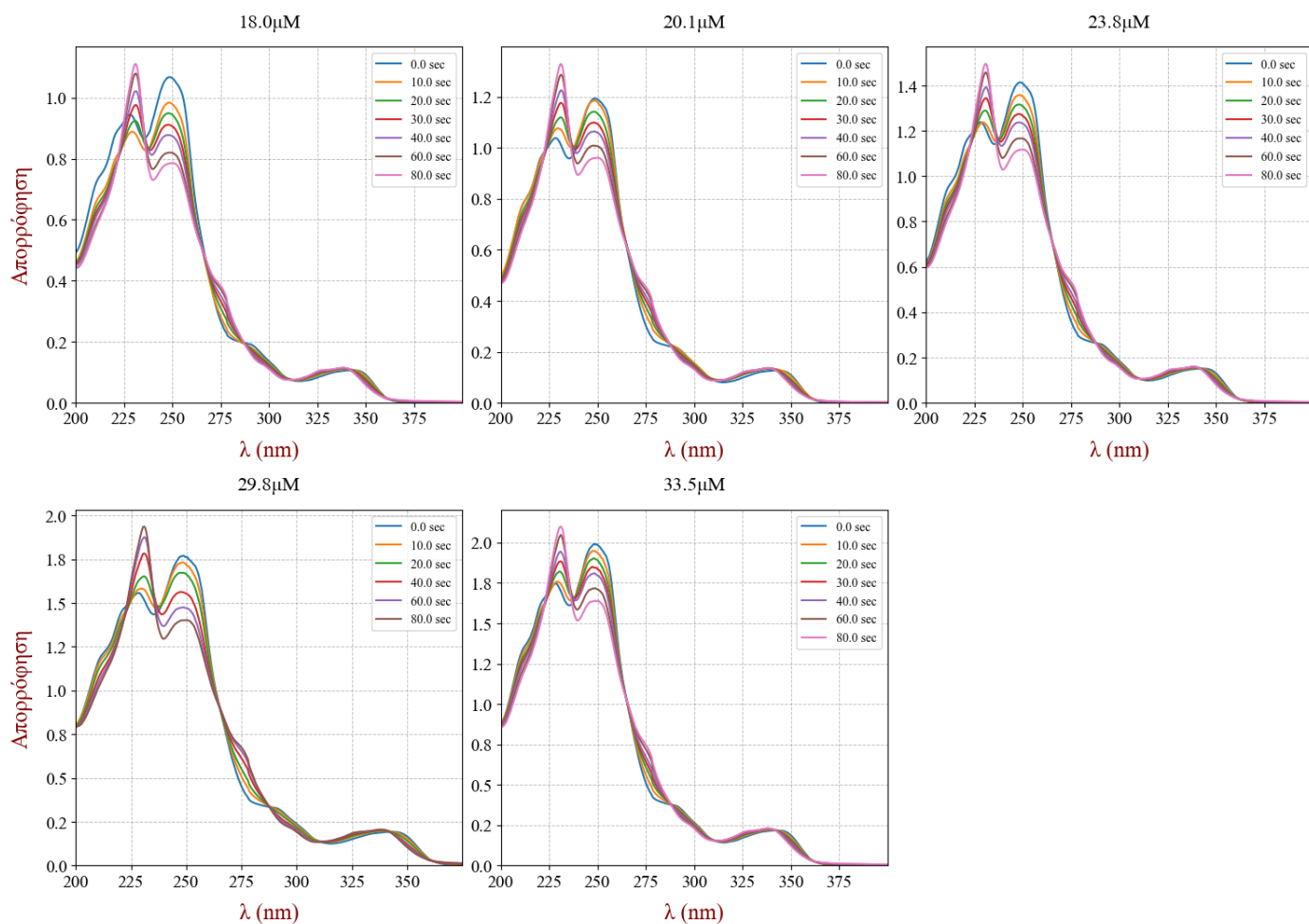
Διάγραμμα Π50: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



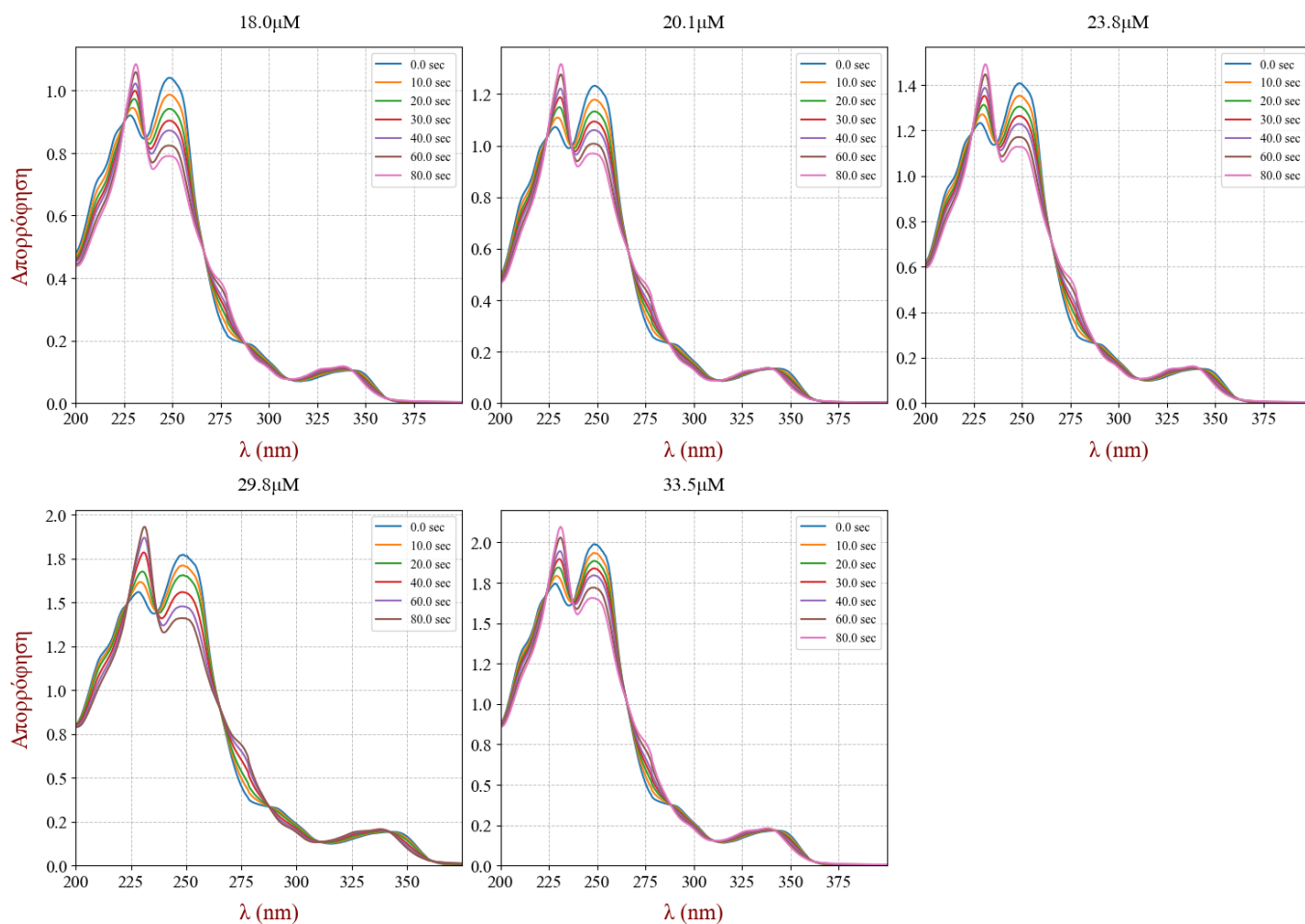
Διάγραμμα Π51: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα Π52: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

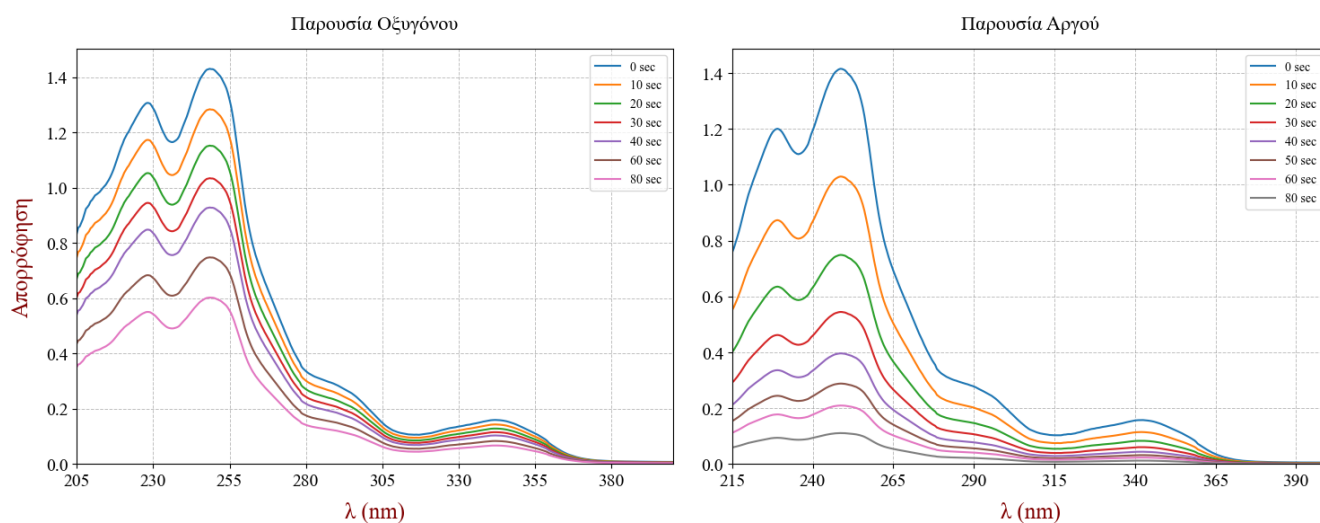
Πρόβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Ακετονιτρίλιο



Διάγραμμα Π53: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

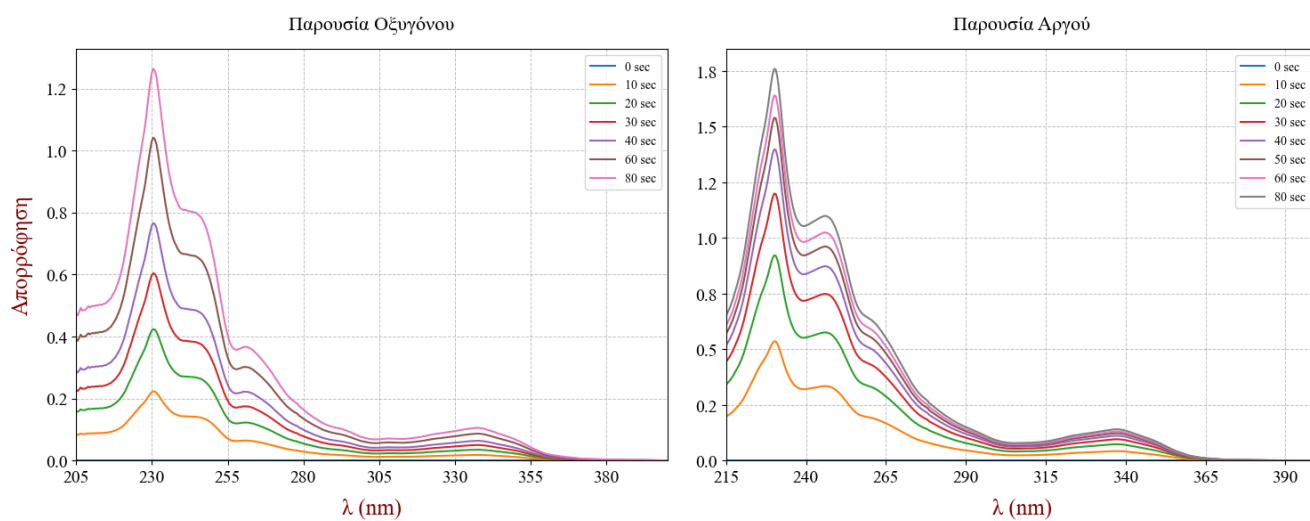
- $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαλύτη Μεθανόλη

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Μεθανόλη



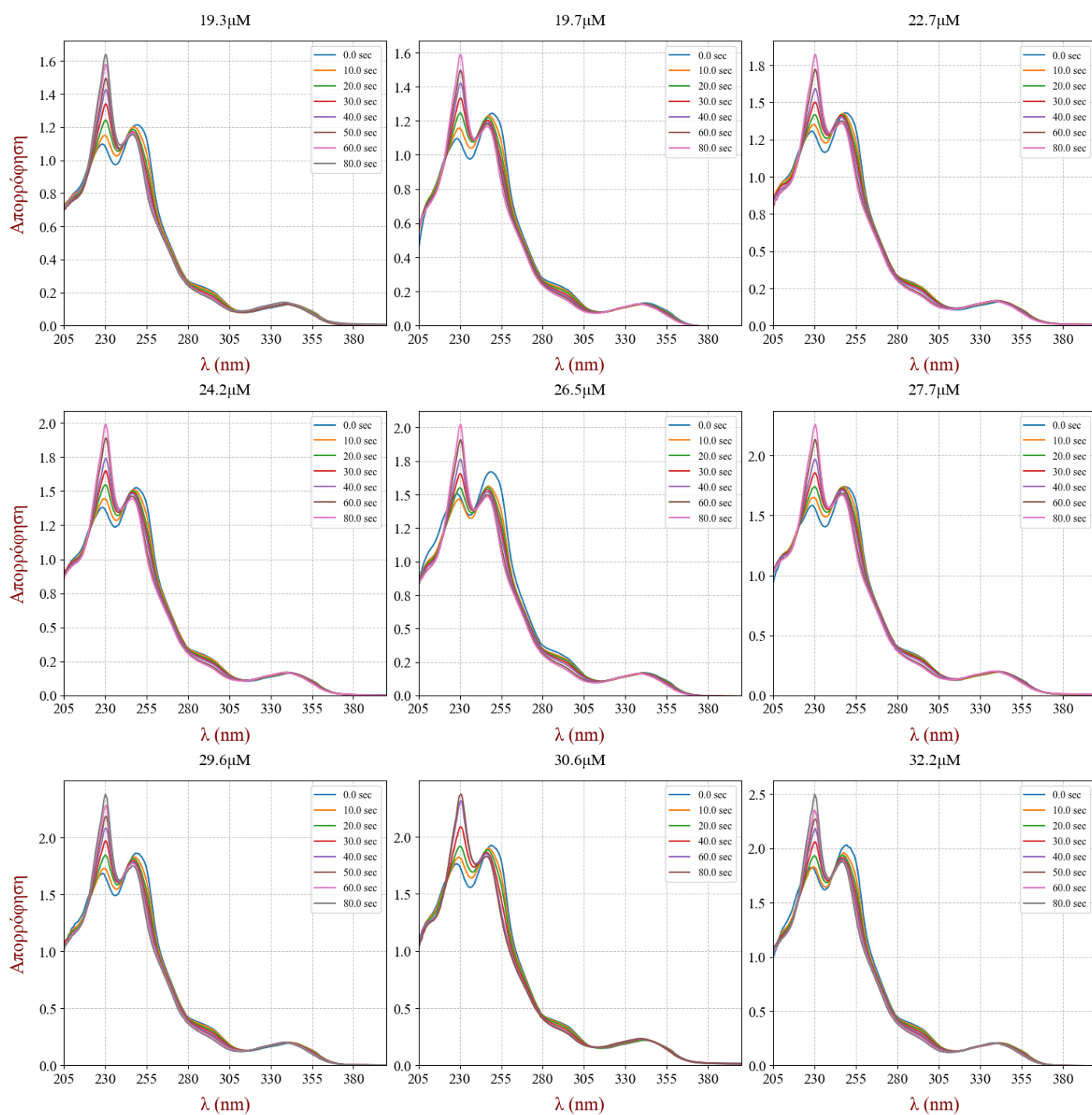
Διάγραμμα Π54: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Μεθανόλη



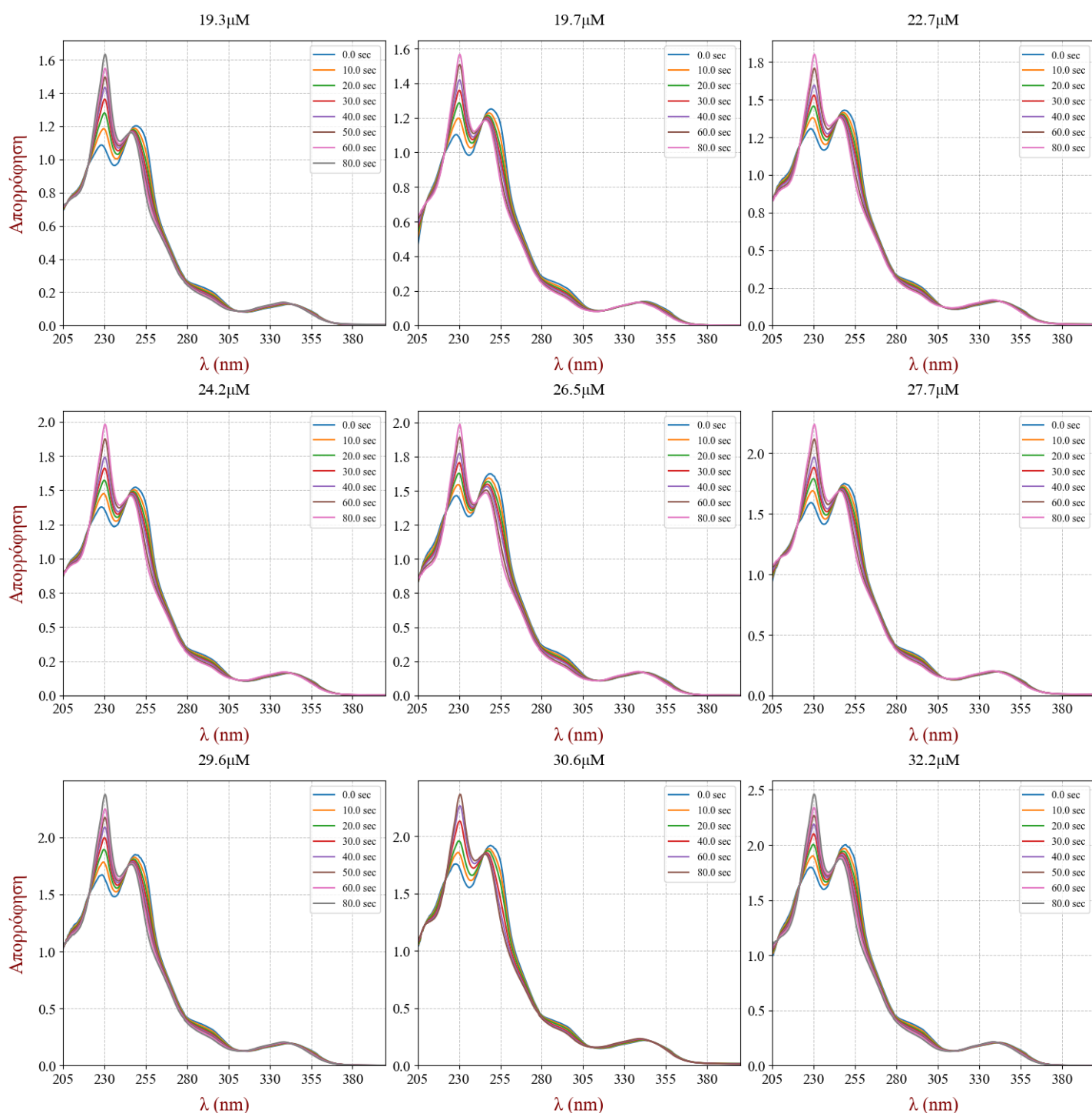
Διάγραμμα Π55: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβόληση της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π56: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

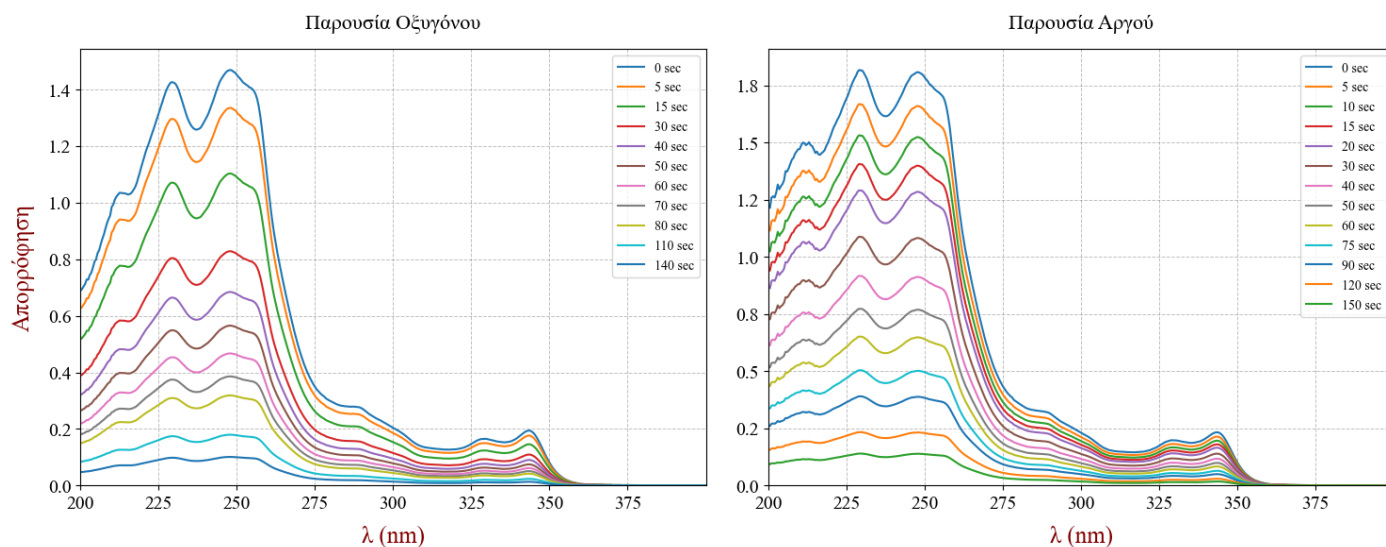
Προβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Np-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Μεθανόλη



Διάγραμμα Π157: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη μεθανόλη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

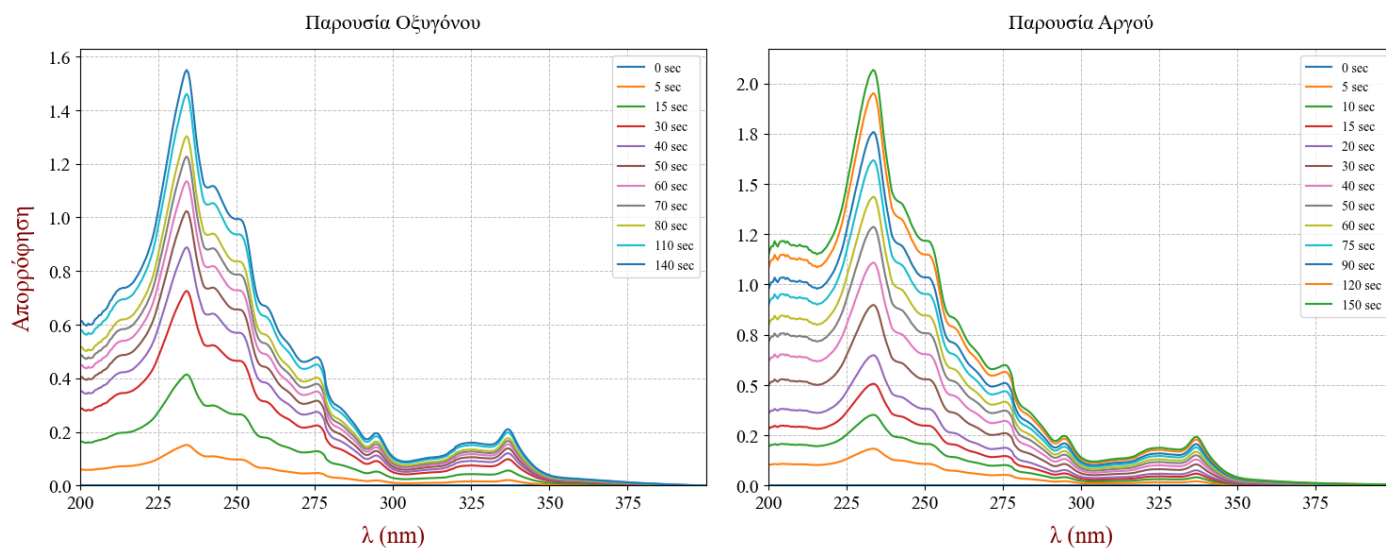
- $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ σε διαλύτη Κυκλοεξάνιο

Πρόβλεψη Διάσπασης της Ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



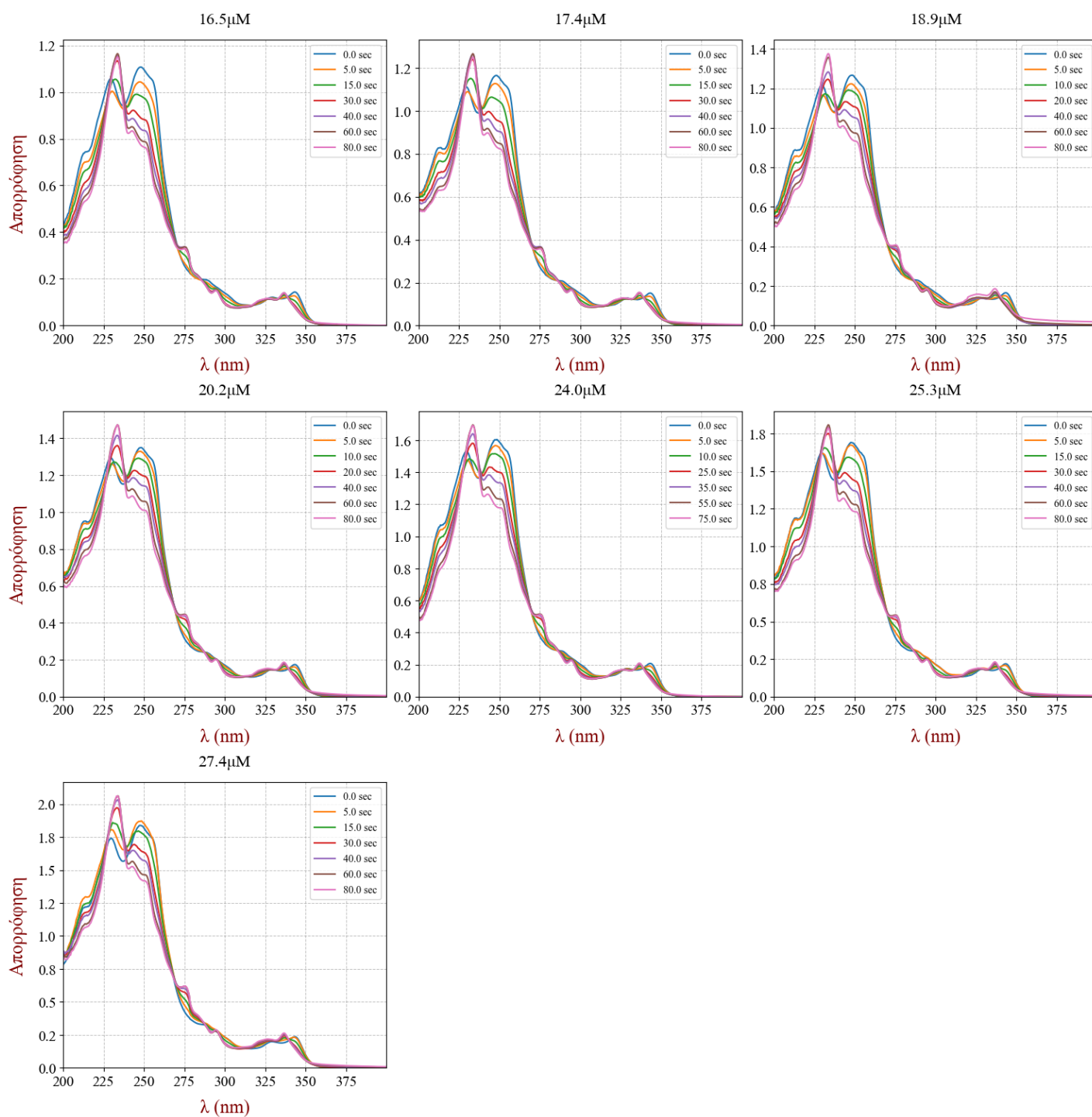
Διάγραμμα Π158: Θεωρητικά φάσματα UV της διάσπασης της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Πρόβλεψη Σχηματισμού Προϊόντων κατά την ακτινοβόληση της Ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$ σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



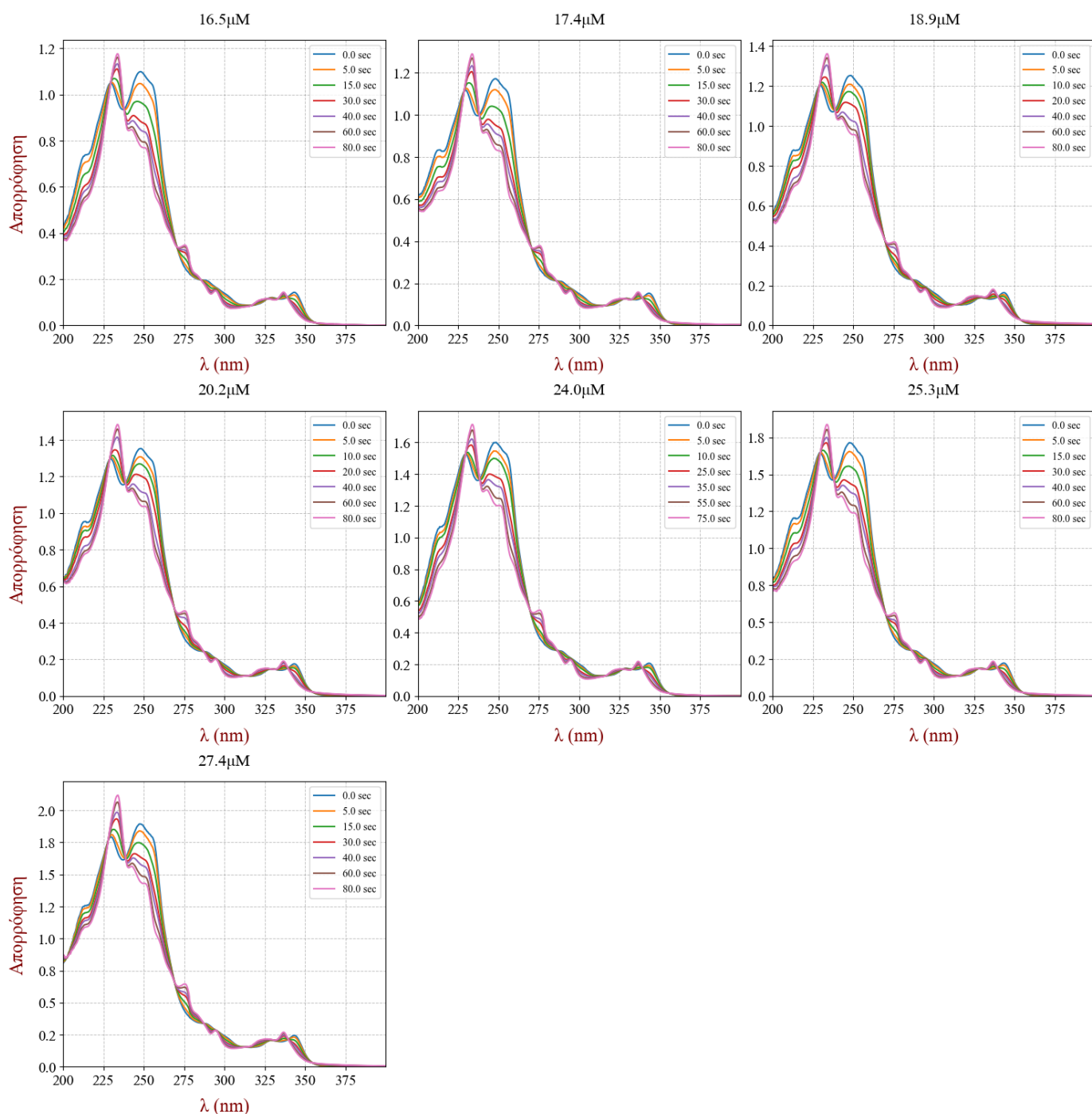
Διάγραμμα Π159: Θεωρητικά φάσματα UV των προϊόντων κατά τη διάσπαση της ένωσης $\text{Np-SCH}_2\text{-Xn}$, παρουσία (αριστερά) και απουσία (δεξιά) οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Ακτινοβολήση της Ένωσης Napth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π60: Πειραματικά φάσματα UV κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

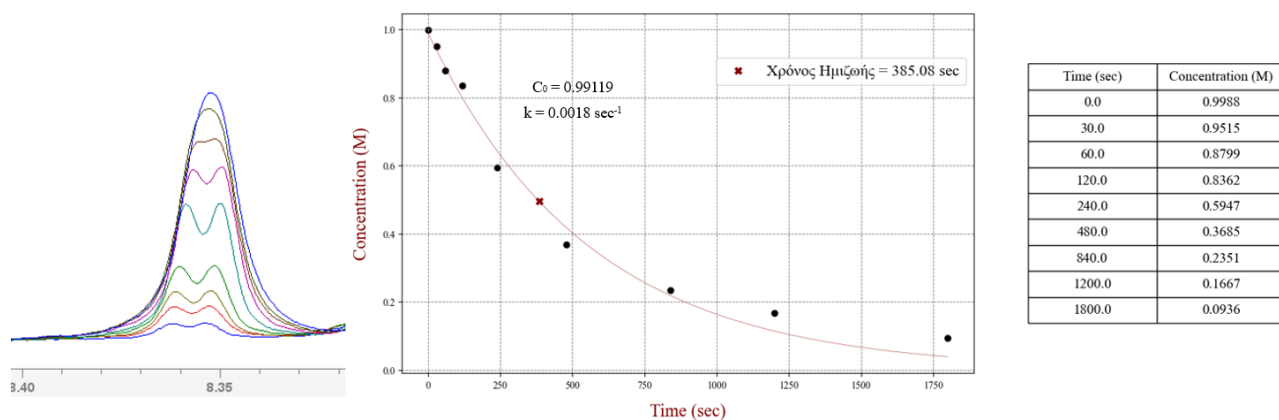
Προβλεψη Ακτινοβόλησης της Ένωσης Npth-SCH₂-Xn σε Διαλύτη Κυκλοεξάνιο



Διάγραμμα Π61: Θεωρητικά φάσματα UV κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, παρουσία οξυγόνου, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (δημιουργήθηκαν με γλώσσα προγραμματισμού Python).

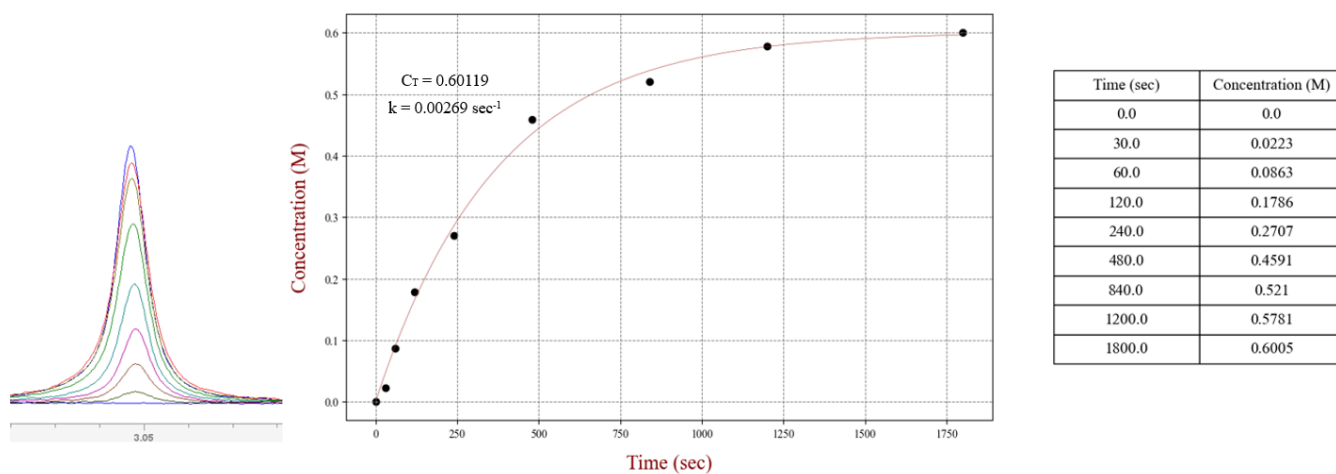
- Ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό

Διάσπαση BzthXn (Η δακτυλίου): $C = f(t)$



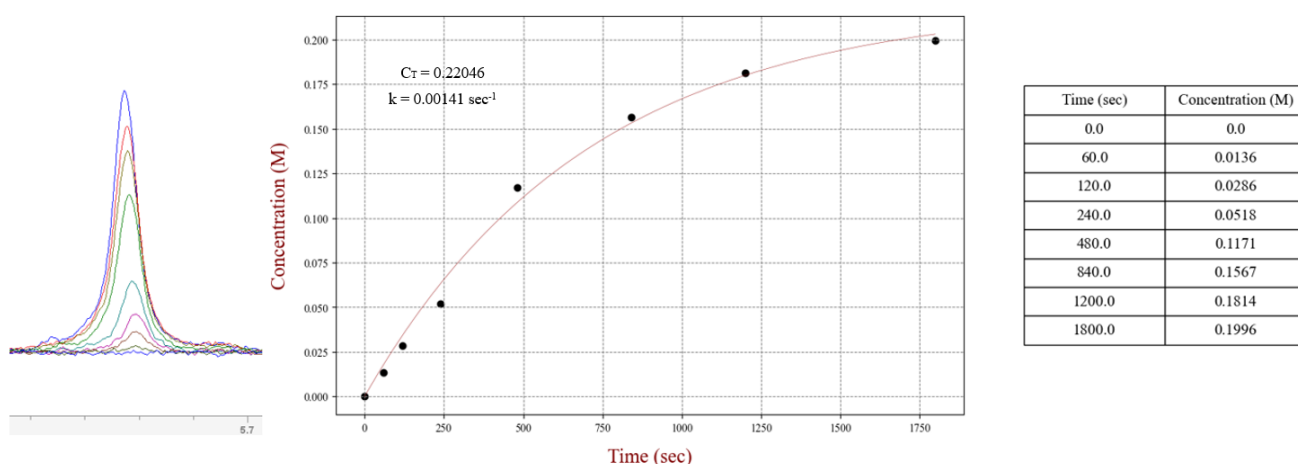
Διάγραμμα Π62: Διάσπαση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 3.05 ppm: $C = f(t)$

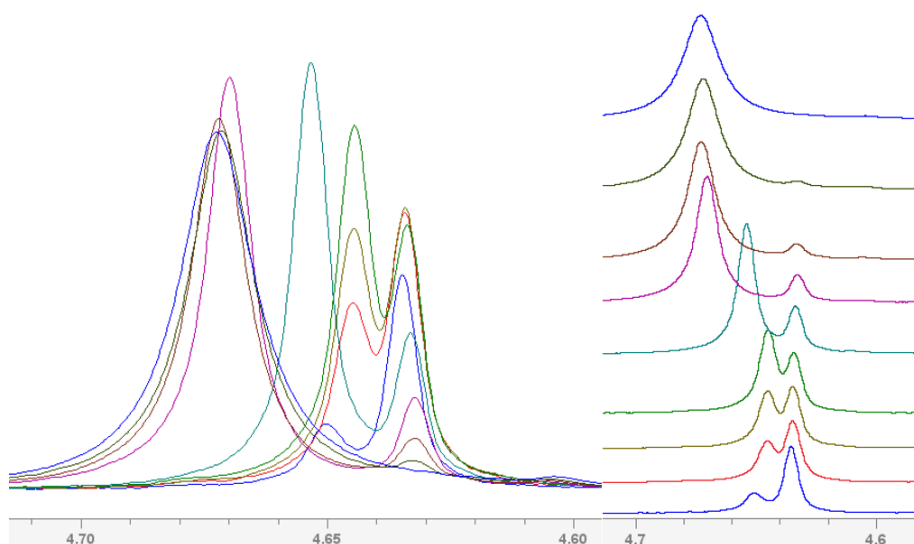


Διάγραμμα Π63: Σχηματισμός ένωσης με χημική μετατόπιση 3.05 ppm κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 5.75 ppm: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π64: Σχηματισμός του προϊόντος μετάθεσης κατά την ακτινοβολήση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

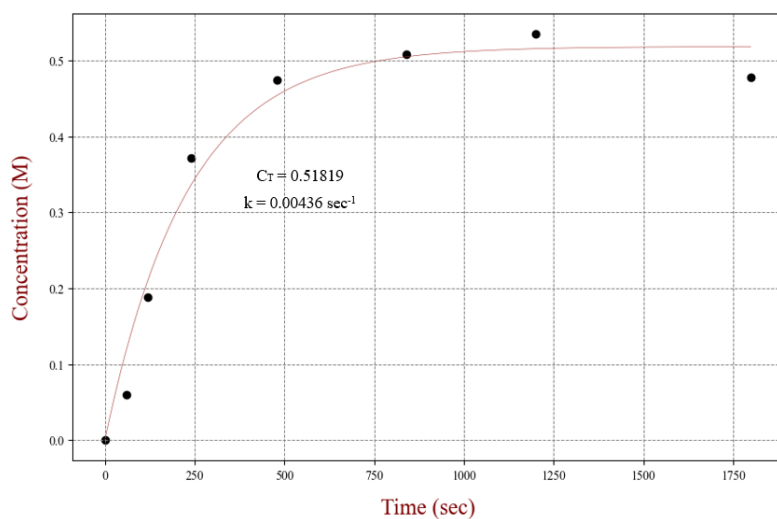


Εικόνα Π14: Αριστερή κορυφή τα μεθυλένο πρωτόνια της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn, δεξιά 2-Χλωρομεθυλοξανθόνη, κατά την ακτινοβολήση υπό αργό (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Για τον υπολογισμό της κινητικής της 2-χλωρομεθυλοξανθόνης στα 4.64 ppm (οξεία μεγάλη κορυφή), γνωρίζοντας ότι η ευρεία κορυφή (4.61 ppm) δίνεται από δύο πρωτόνια της αρχικής ένωσης BzoxXn, και καθώς έχουμε από την αρωματική περιοχή ένα απομονωμένο πρωτόνιο της ίδια ένωσης, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Μετρήθηκε το εμβαδόν και τον δύο κορυφών και αφαιρέθηκε δύο φορές το εμβαδόν της κορυφής του αρωματικού πρωτονίου:

$$\text{Area}_{4.63} = (\text{Area}_{4.63} + \text{Area}_{4.67}) - 2 \times \text{Area}_{8.35}$$

Σχηματισμός 2-χλωρομεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$



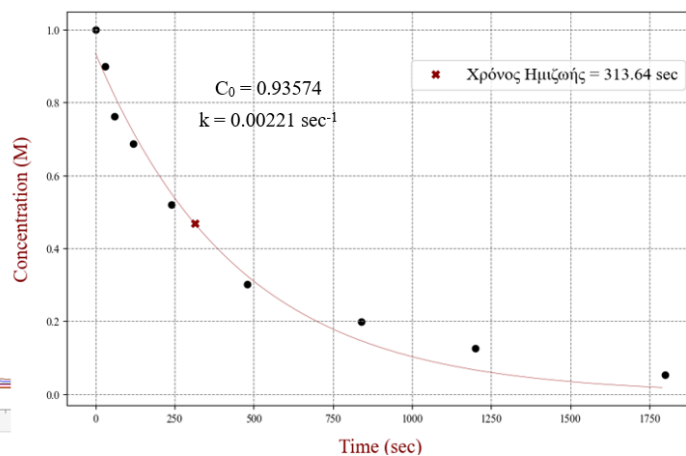
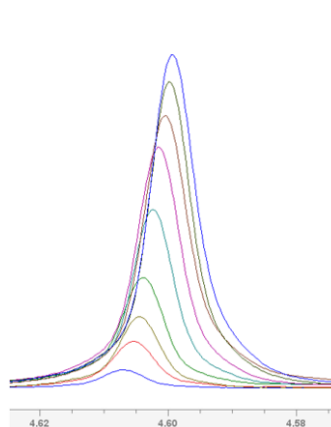
Time (sec)	Concentration (M)
0.0	0.0
60.0	0.0596
120.0	0.1888
240.0	0.3714
480.0	0.474
840.0	0.5076
1200.0	0.535
1800.0	0.4781

Διάγραμμα Π65: Σχηματισμός της 2-χλωρομεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Τα τελευταία σημεία πιθανά περιέχουν σφάλμα λόγω της διάσπασης της ένωσης (πιθανή αντίδραση διμερισμού: $2R-CH_2Cl (h\nu) \rightarrow R-CH_2-CH_2-R$).

- Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό ατμοσφαιρικό οξυγόνο

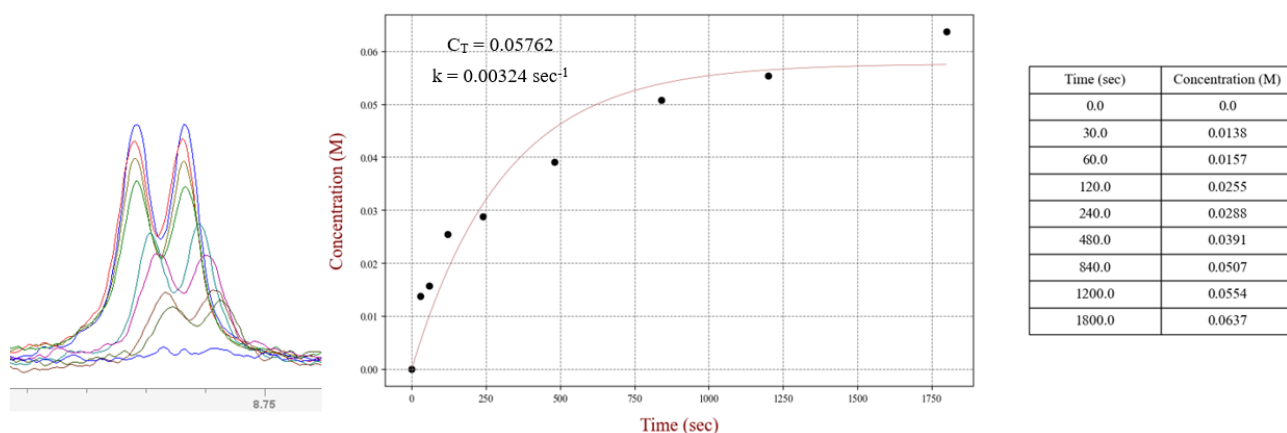
Διάσπαση BzoxXn (-CH₂-S- πρωτόνιο): $C = f(t)$



Time (sec)	Concentration (M)
0.0	1.0
30.0	0.8993
60.0	0.762
120.0	0.6873
240.0	0.519
480.0	0.3006
840.0	0.1993
1200.0	0.1264
1800.0	0.0537

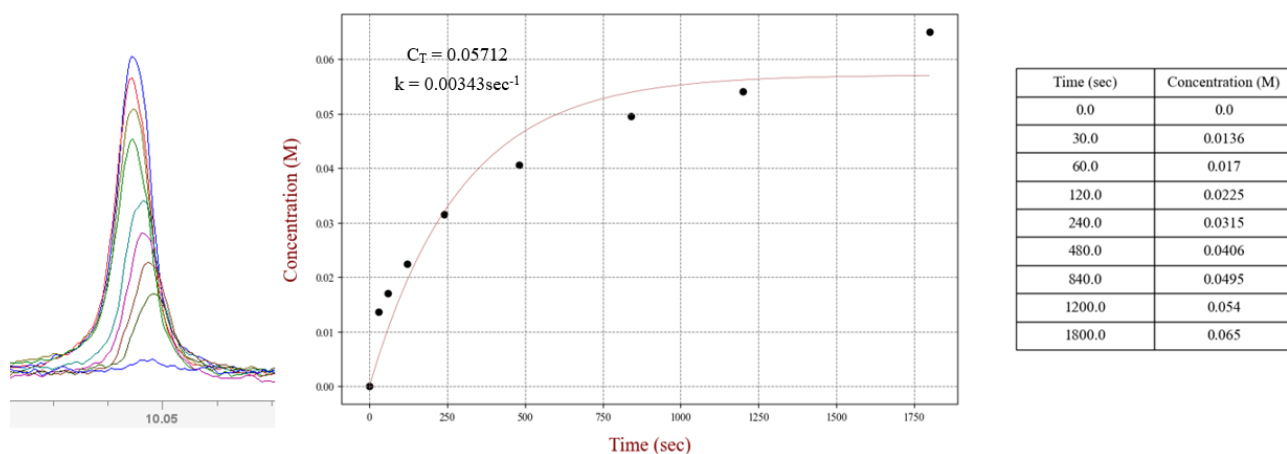
Διάγραμμα Π66: Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Αλδεϋδης (Πρωτόνιο δακτυλίου): $C = f(t)$



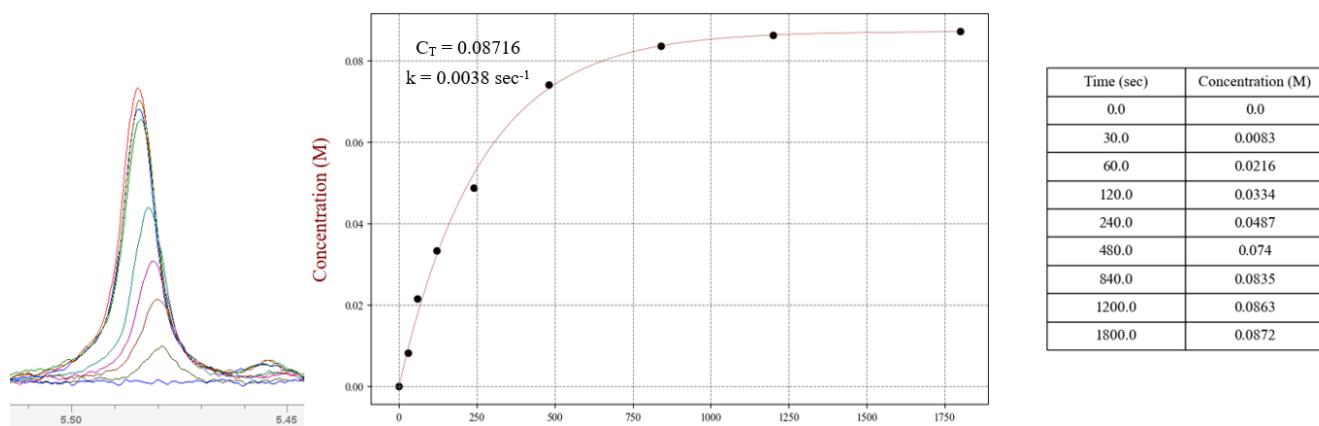
Διάγραμμα Π67: Σχηματισμός αλδεϋδης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Αλδεϋδης (CHO πρωτόνιο): $C = f(t)$



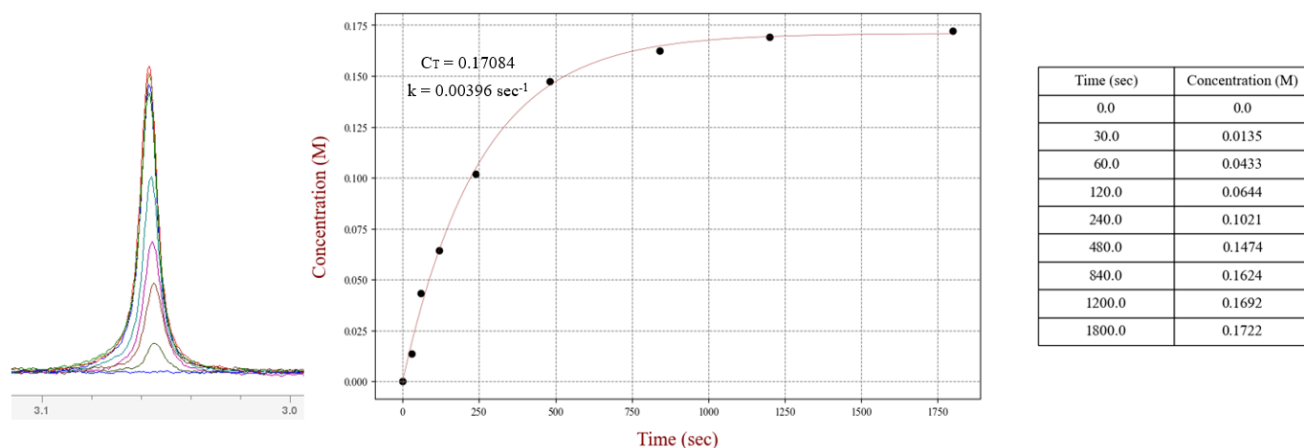
Διάγραμμα Π68: Σχηματισμός αλδεϋδης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 5.48 ppm: $C = f(t)$



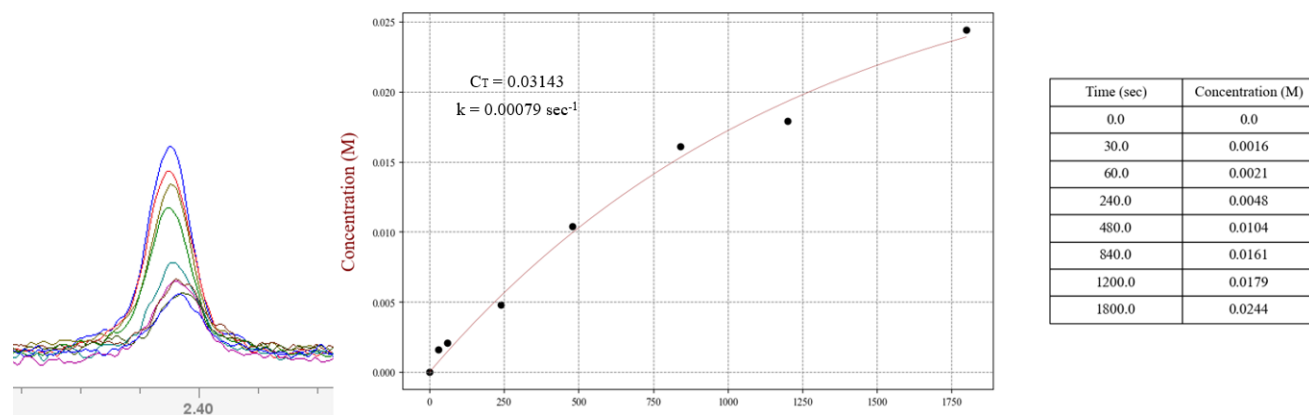
Διάγραμμα Π69: Σχηματισμός του προϊόντος μετάθεσης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 3.06 ppm: $C = f(t)$



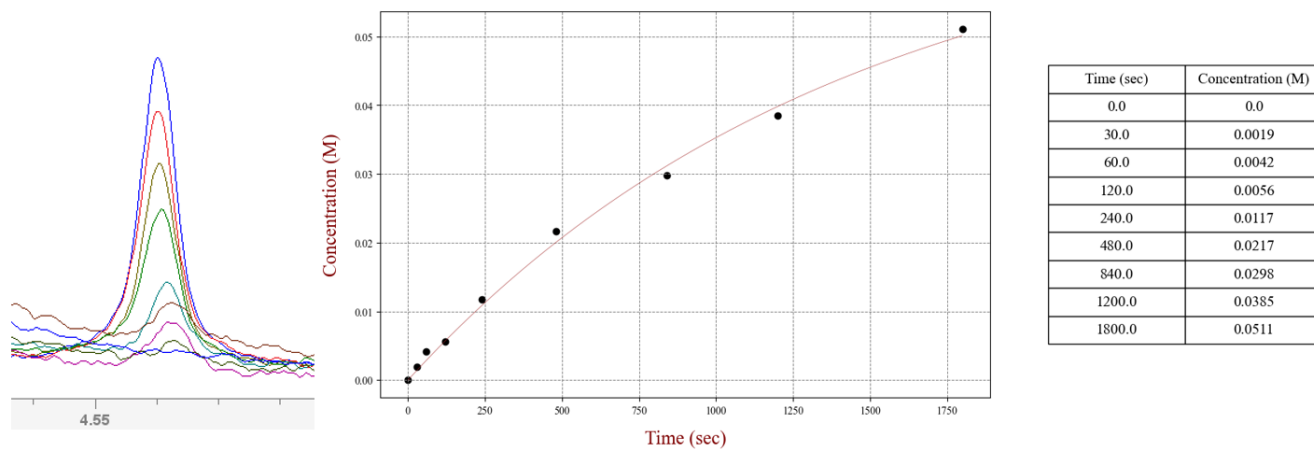
Διάγραμμα Π70: Σχηματισμός ένωσης με χημική μετατόπιση 3.06 ppm κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός 2-Μεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π71: Σχηματισμός της 2-μεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

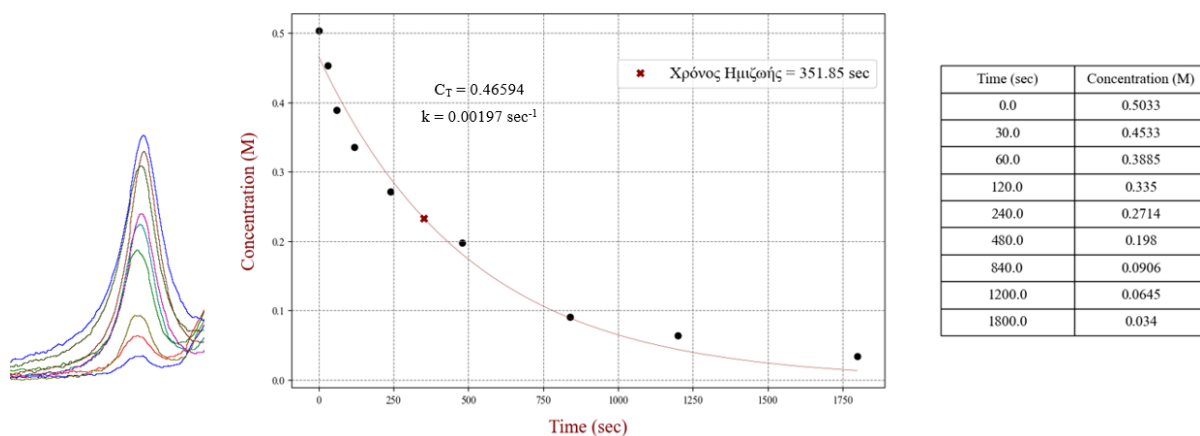
Σχηματισμός 2-Χλωρομεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π72: Σχηματισμός της 2-χλωρομεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

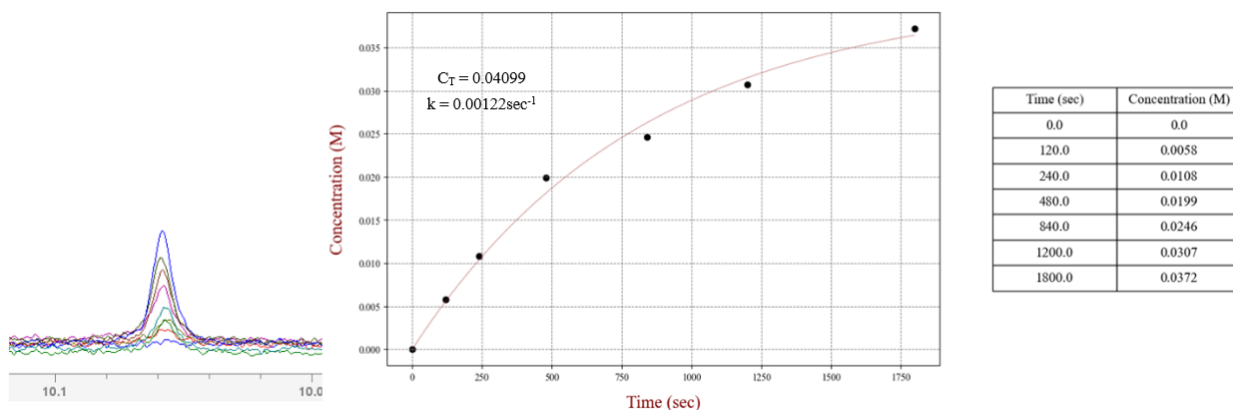
- Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό

Διάσπαση BzoxXn (Η δακτυλίου): $C = f(t)$



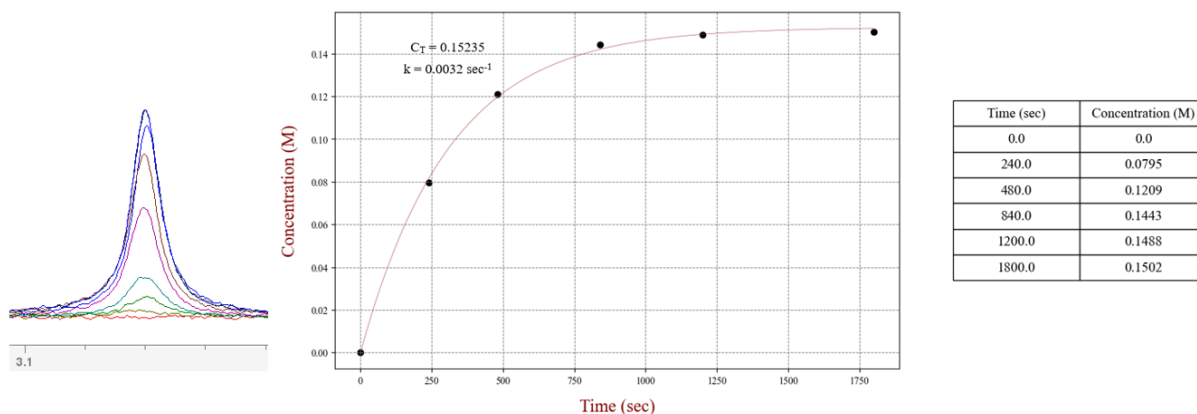
Διάγραμμα Π73: Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό ως προς το αρωματικό πρωτόνιο στα 8.36 ppm (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Αλδεΐδης (CHO Πρωτόνιο): $C = f(t)$



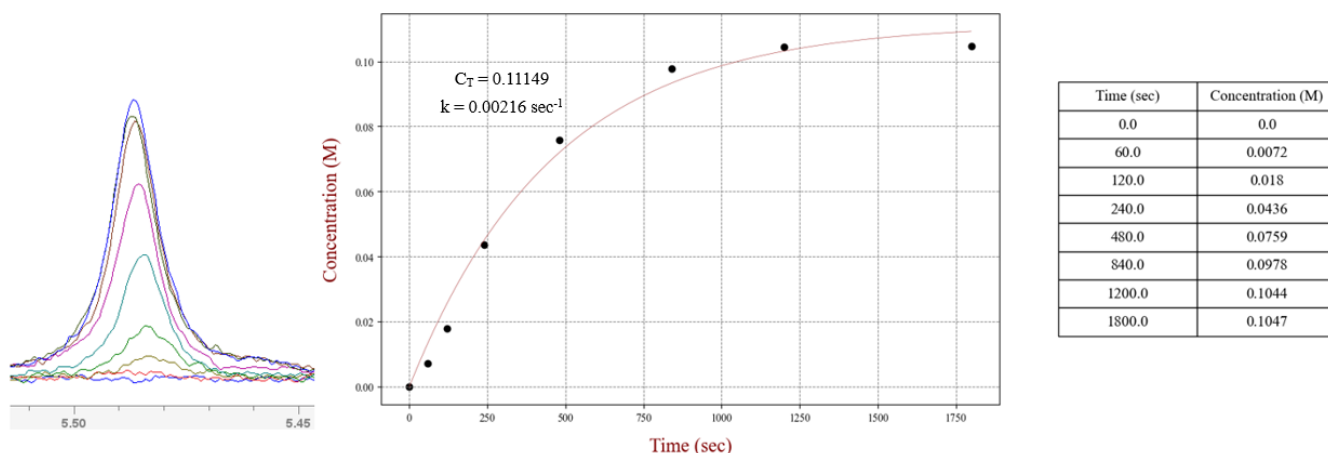
Διάγραμμα Π74: Σχηματισμός αλδεΐδης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 3.06 ppm: $C = f(t)$



Διάγραμμα 75: Σχηματισμός ένωσης με χημική μετατόπιση 3.06 ppm κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 5.48 ppm: $C = f(t)$



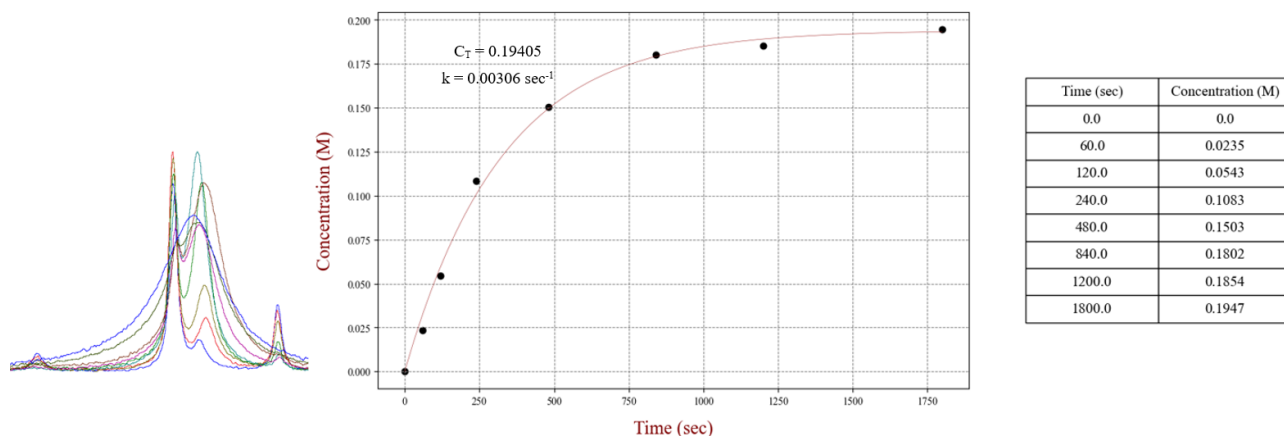
Διάγραμμα Π76: Σχηματισμός του προϊόντος μετάθεσης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Για τον υπολογισμό της κινητικής της ένωσης 2- Χλωρομεθυλοξανθόνη εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος με αυτή κατά τον αντίστοιχο υπολογισμό κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-Xn υπό αργό:

$$\text{Area}_{4.64} = (\text{Area}_{4.64} + \text{Area}_{4.61}) - 2 \times \text{Area}_{8.36}$$

Οι δυο μικρότερες κορυφές προέκυψαν στην συνέχεια της ακτινοβόλησης, έτσι δεν υπήρχαν σε κανένα εμβαδόν ($\text{Area}_{4.64} + \text{Area}_{4.61}$) που μετρήθηκε.

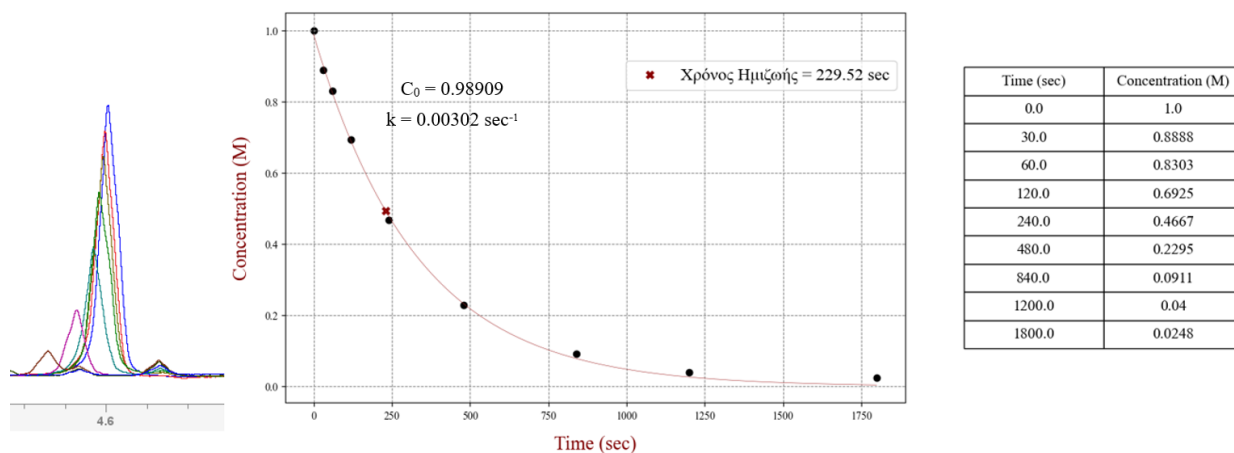
Σχηματισμός Ένωσης στα 4.64 ppm: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π77: Σχηματισμός της 2-χλωρομεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

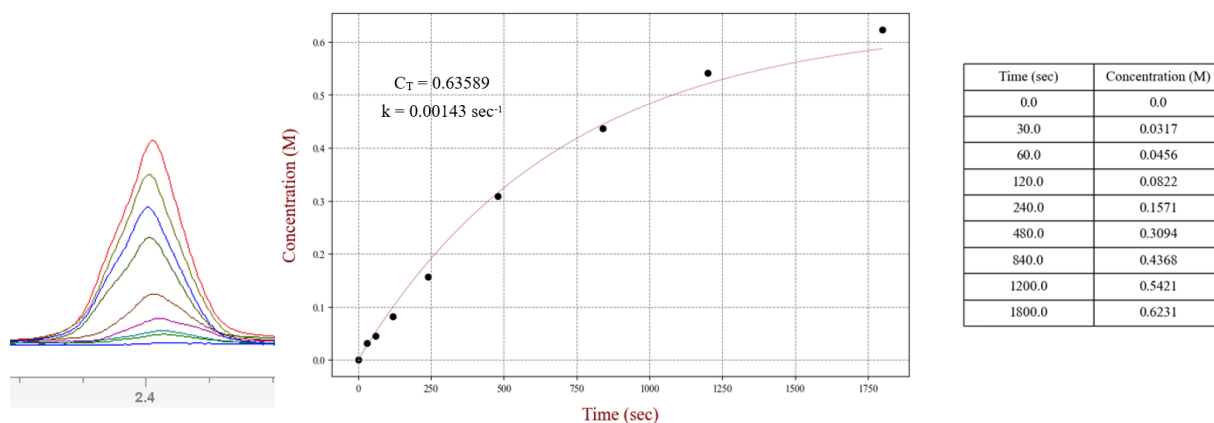
- Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας.

Διάσπαση BzoxXn (-CH₂-S- πρωτόνιο): $C = f(t)$



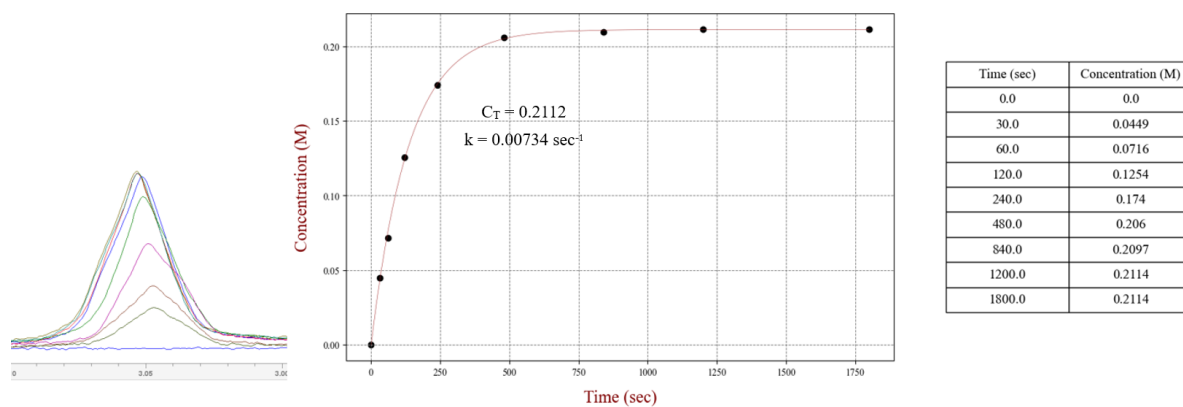
Διάγραμμα Π78: Διάσπαση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας, ως προς το μεθυλένο πρωτόνιο (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός 2-Μεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$

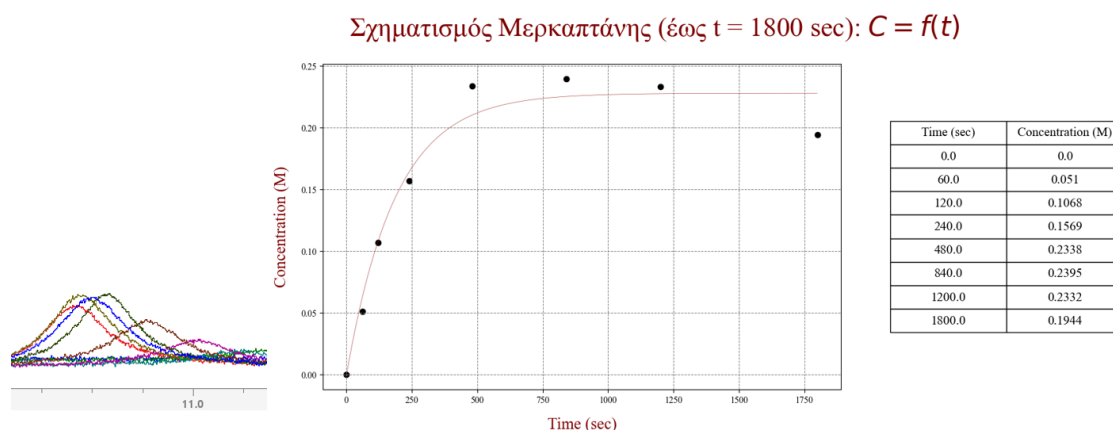


Διάγραμμα Π79: Σχηματισμός της 2-μεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Ένωσης στα 3.05 ppm: $C = f(t)$

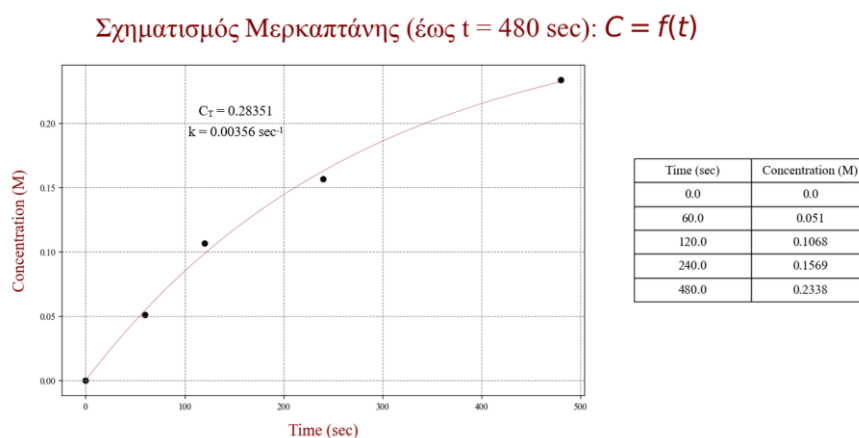


Διάγραμμα Π80: Σχηματισμός ένωσης με χημική μετατόπιση 3.06 ppm κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



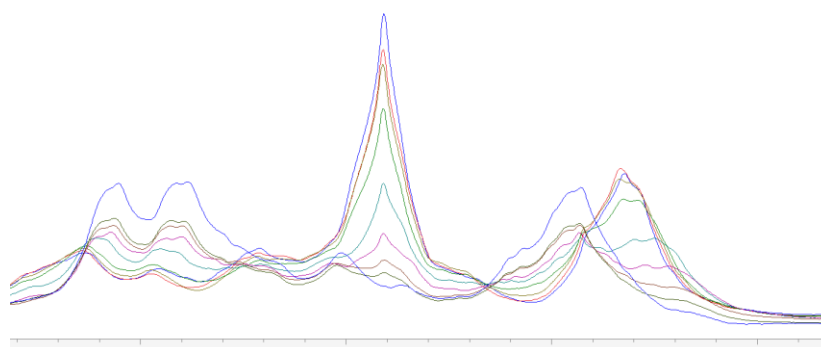
Διάγραμμα Π81: Σχηματισμός μερκαπτάνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Η 2-Μερκαπτοβενζοξαζόλη φαίνεται με την πρόοδο της ακτινοβόλησης να αντιδράει, οπότε για τον υπολογισμό της κινητικής της, αξιοποιήθηκαν τα σημεία μέχρι τα 480 second.



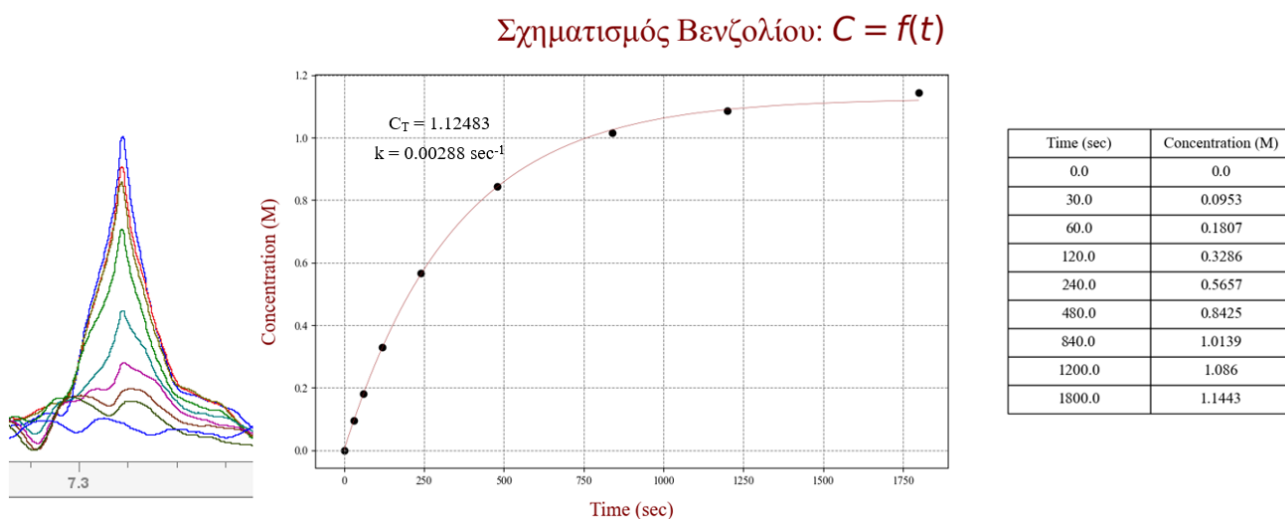
Διάγραμμα Π82: Σχηματισμός μερκαπτάνης έως τα 480 δευτερόλεπτα κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός Βενζολίου (7.28ppm):



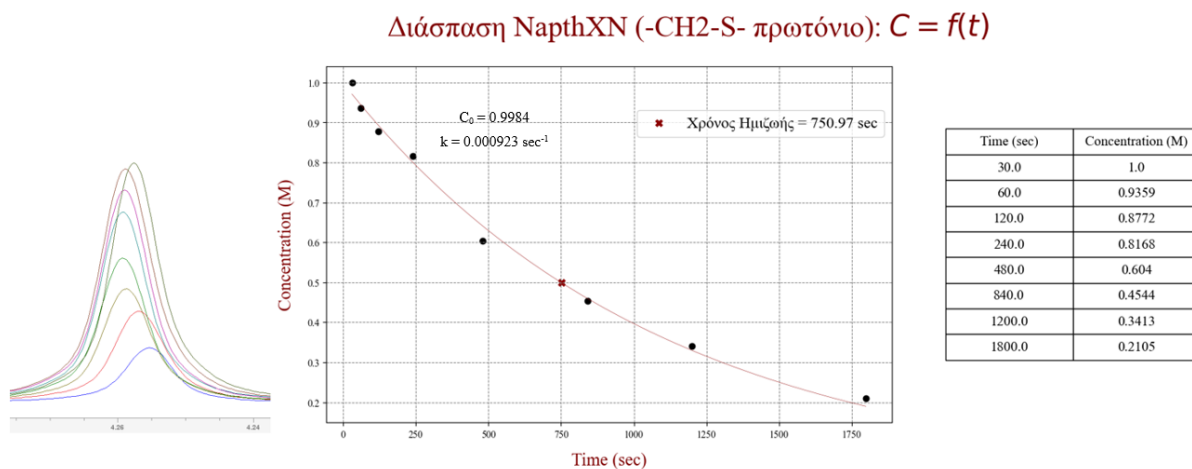
Εικόνα Π15: Σχηματισμός βενζολίου κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Bzox-SCH₂-Xn υπό αργό παρουσία παγίδας (εξαγωγή από TopSpin 4.2.0).

Για τον υπολογισμό της κινητικής του βενζολίου αρχικά λήφθηκε η διαφορά για κάθε χρόνο ακτινοβολήσης από τον αντίστοιχο απουσία παγίδας, στις ίδιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου). Στην συνέχεια έγινε ολοκλήρωση της κορυφής (7.28 ppm) για κάθε χρόνο ακτινοβολήσης.

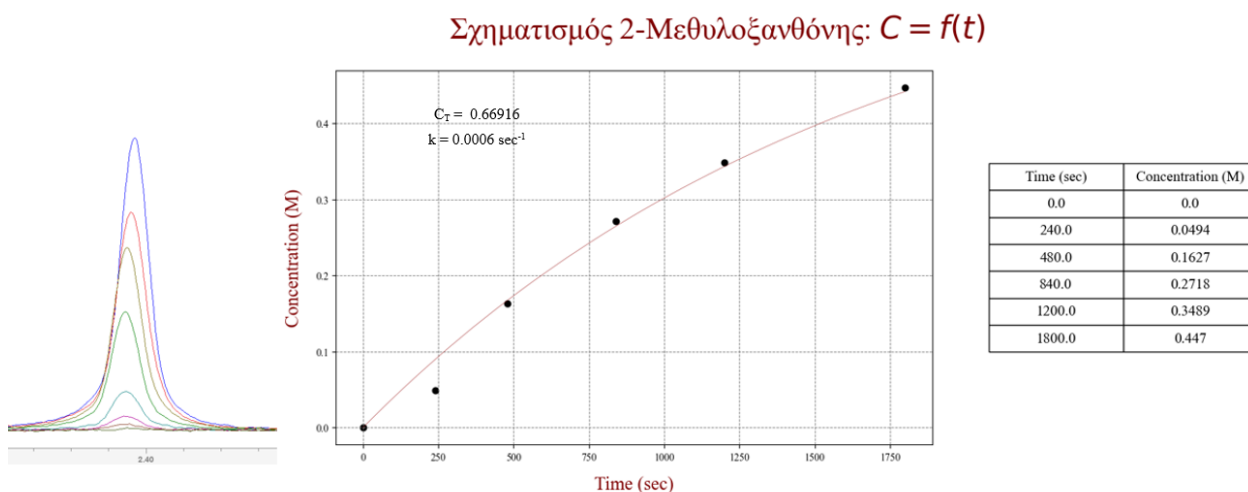


Διάγραμμα Π83: Σχηματισμός βενζολίου κατά την ακτινοβολήση της ένωσης $Bzox-SCH_2-Xn$ υπό αργή παρουσία παγίδας (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

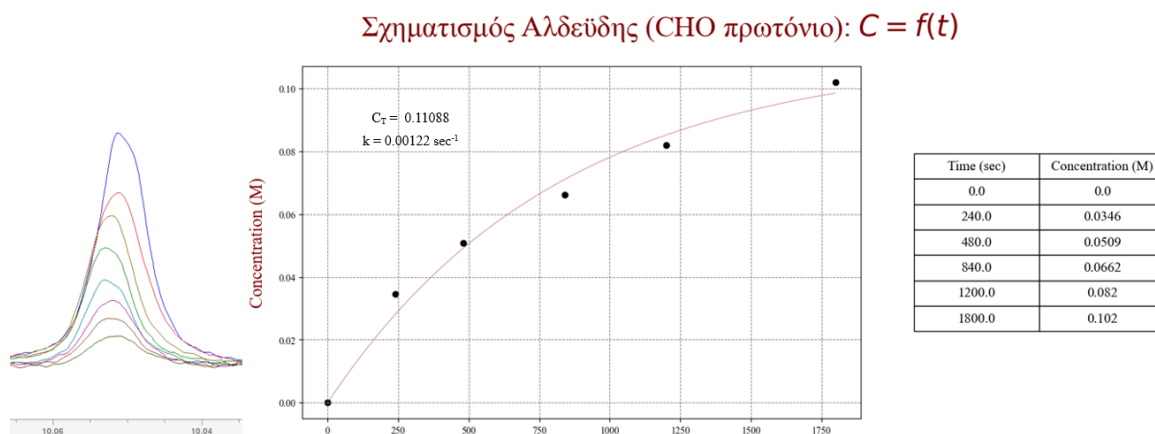
- Διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ υπό ατμοσφαιρικό οξυγόνο



Διάγραμμα Π84: Διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ παρουσία οξυγόνου, ως προς το μεθυλένο πρωτόνιο (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



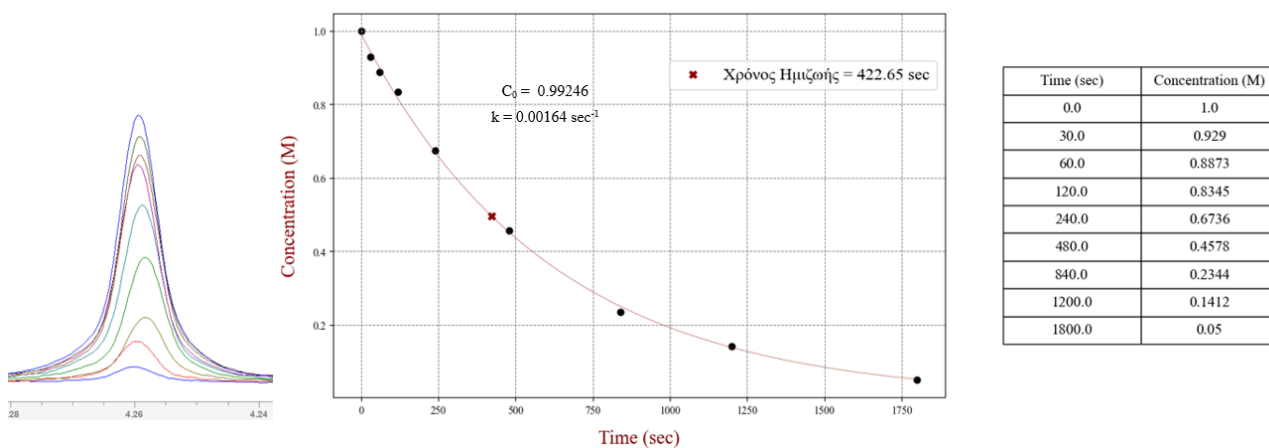
Διάγραμμα Π85: Σχηματισμός της 2-μεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα Π86: Σχηματισμός της αλδεϋδης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ παρουσία οξυγόνου (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

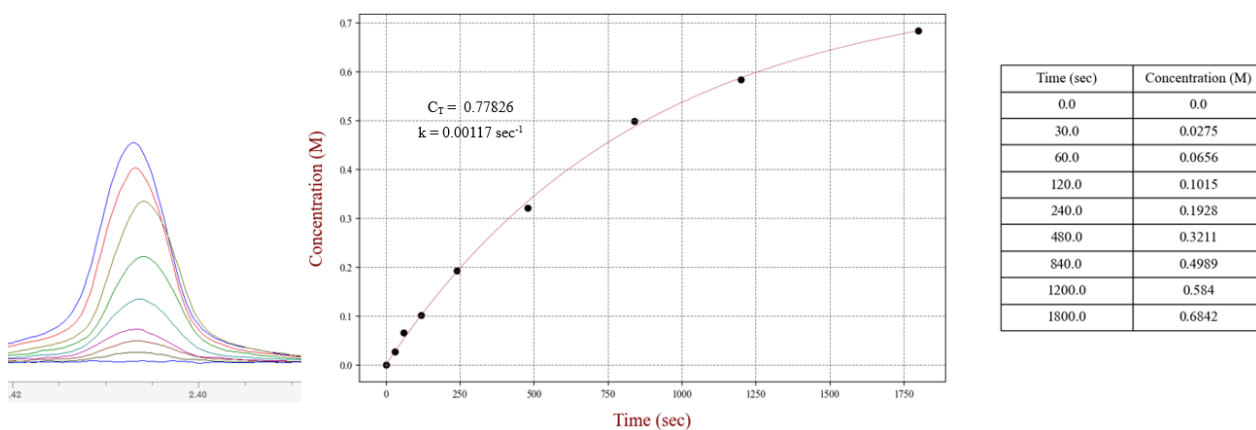
- Διάσπαση της ένωσης Np-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού.

Διάσπαση NaphthXN (-CH₂-S- πρωτόνιο): $C = f(t)$



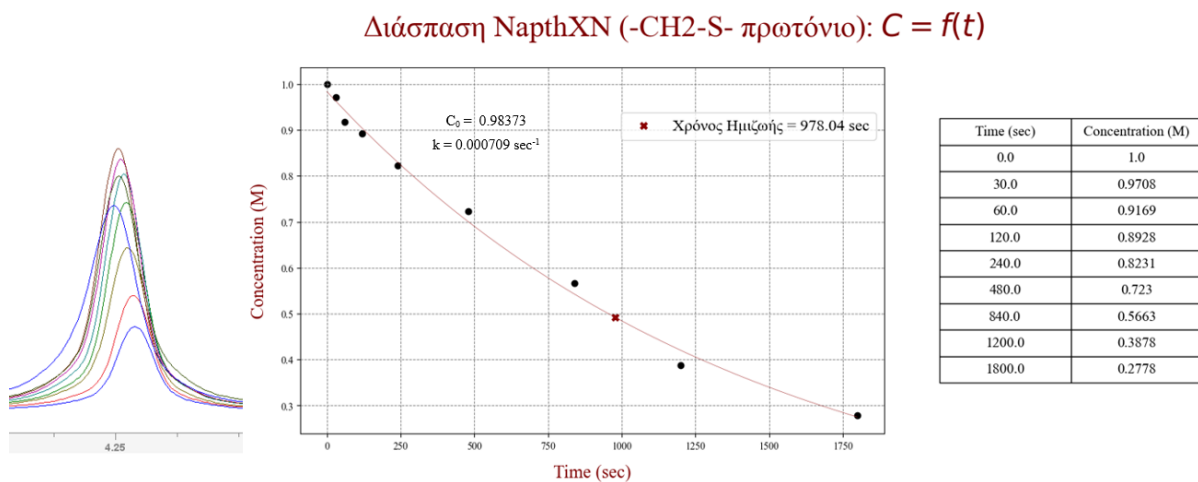
Διάγραμμα Π87: Διάσπαση της ένωσης Np-SCH₂-Xn, υπό ατμόσφαιρα αργού, ως προς το μεθυλένο πρωτόνιο (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός 2-Μεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$

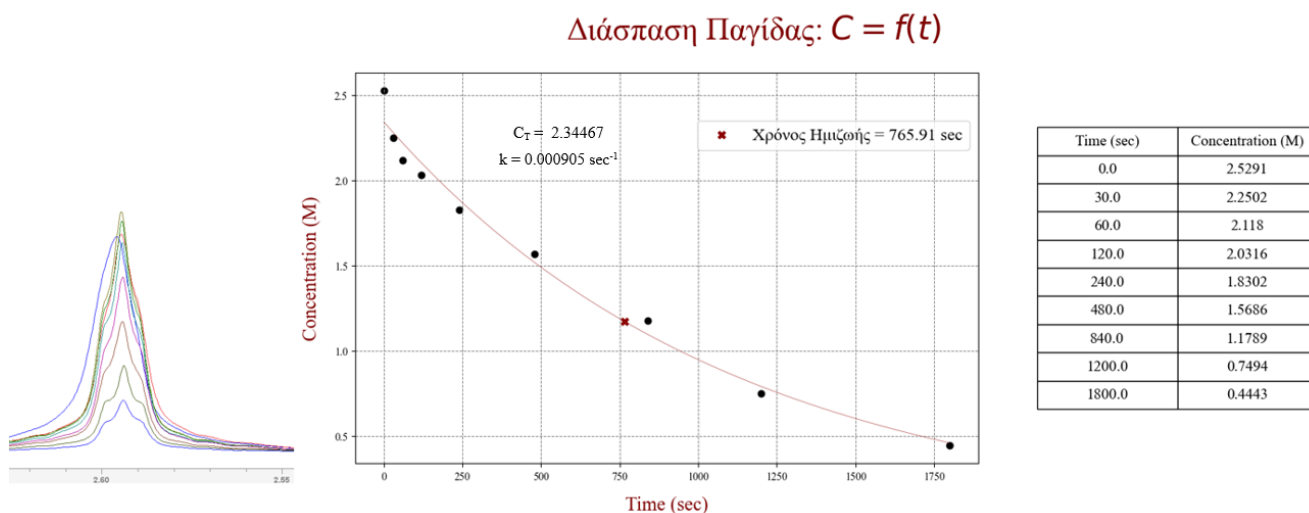


Διάγραμμα Π88: Σχηματισμός της 2-μεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης Np-SCH₂-Xn υπό ατμόσφαιρα αργού (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

- Διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ υπό αργό παρουσία παγίδας



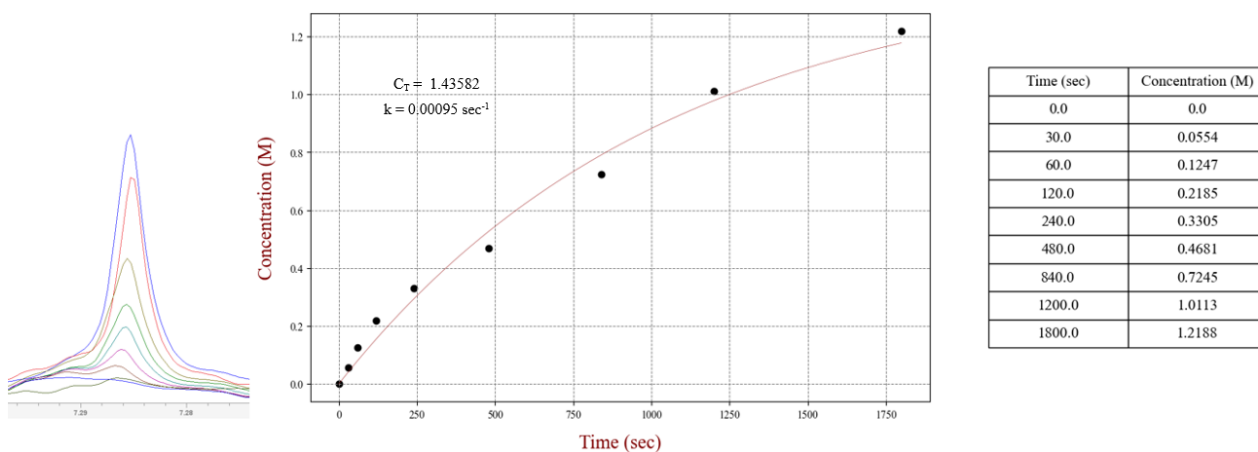
Διάγραμμα Π89: Διάσπαση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$, υπό ατμόσφαιρα αργού παρουσία παγίδας, ως προς το μεθυλένο πρωτόνιο (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα Π90: Διάσπαση της παγίδας, κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-Xn}$ (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

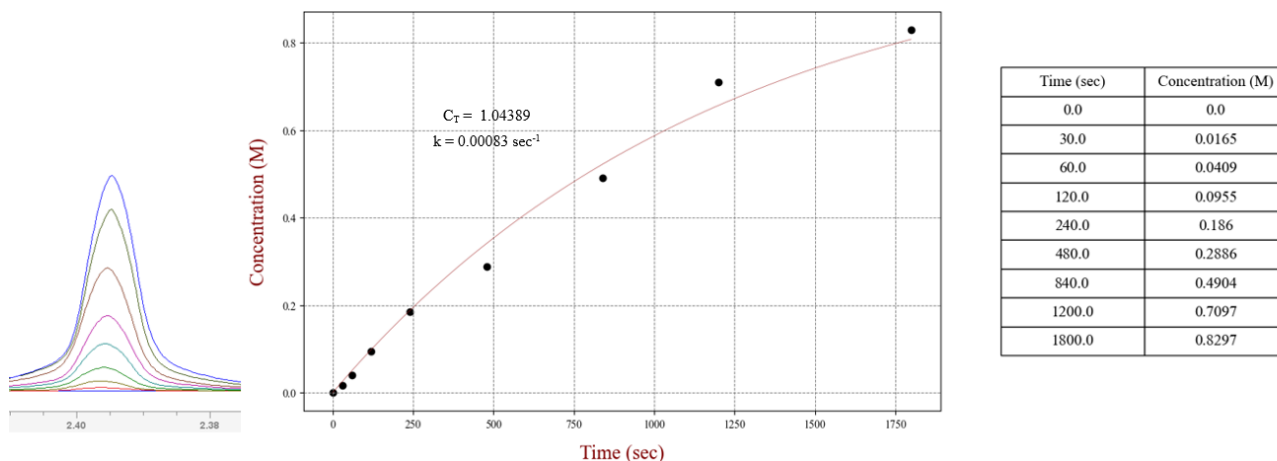
Μετρήθηκε η κορυφή του βενζολίου (7.285 ppm) για κάθε χρόνο μετά από την αφαίρεση του φάσματος του αντίστοιχου χρόνου ακτινοβόλησης απουσία παγίδας υπό ίδιες συνθήκες (αδρανή ατμόσφαιρα αργού).

Σχηματισμός Βενζολίου: $C = f(t)$



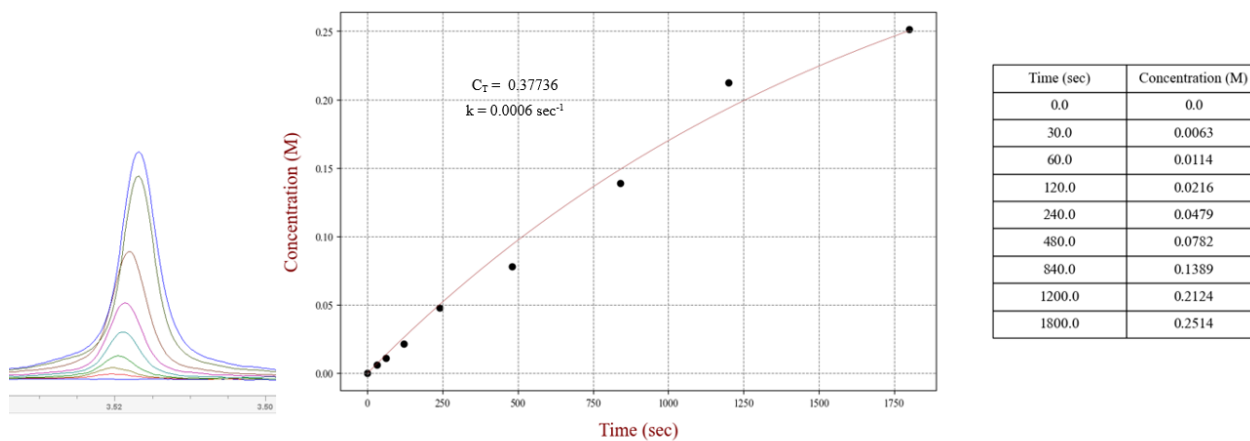
Διάγραμμα Π91: Σχηματισμός βενζολίου κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ υπό ατμόσφαιρα αργού παρουσία παγιδας(δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός 2-Μεθυλοξανθόνης: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π92: Σχηματισμός της 2-μεθυλοξανθόνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ υπό ατμόσφαιρα αργού παρουσία παγιδας(δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Σχηματισμός της ένωσης 2-Μερκαπτοναφθαλένιο: $C = f(t)$



Διάγραμμα Π93: Σχηματισμός μερκαπτάνης κατά την ακτινοβόληση της ένωσης $Np-SCH_2-Xn$ υπό ατμόσφαιρα αργού παρουσία παγιδας(δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Αναφορές

1. A. Beer, “Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten,” *Ann. Phys.*, 162 78 –88 (1852).
<https://doi.org/10.1002/andp.18521620505>
2. Albini, A. (2015). *Photochemistry: past, present and future*. Springer.
3. Albini, A. (2016). *Photochemistry*. ISBN 978-3-662-47977-3
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-47977-3>
4. Alías Rodríguez M, De Graaf C, Huix-Rotllant M. Ultrafast intersystem crossing in xanthone from wavepacket dynamics. *ChemRxiv*. 2021; doi:10.26434/chemrxiv-2021-k6hqt-v3
5. American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks (2004), *Joseph Priestley Discoverer of Oxygen*. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/josephpriestleyoxygen.html> (accessed May 14, 2024).
6. Atkins, P. W., & Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, USA.
7. Bajpai, U. D. N., & Otsu, T. (1993). Radical polymerization of methyl methacrylate with benzyl triphenylphosphonium bromide. *European polymer journal*, 29(4), 517-521.
8. Balzani, V., Ceroni, P., & Juris, A. (2014). *Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications*. John Wiley & Sons.
9. Barra, M., Bohne, C., & Scaiano, J. C. (1990). Effect of cyclodextrin complexation on the photochemistry of xanthone. Absolute measurement of the kinetics for triplet-state exit. *Journal of the American Chemical Society*, 112(22), 8075-8079.
10. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
11. Becke, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange (1993) *J. Chem. Phys.*, 98, pp.5648-5652.
12. Berezin, F. A., & Shubin, M. (2012). *The Schrödinger Equation* (Vol. 66). Springer Science & Business Media.
13. Bouguer, Pierre (1729). [*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*](#) [Optics essay on the attenuation of light] (in French). Paris, France: Claude Jombert. pp. 16–22.

14. Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554.
15. ChemicalBook (2017). https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_273-53-0_1HNMR.htm
16. ChemicalBook (2017). https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_90-47-1_13CNMR.htm
17. ChemicalBook (2017). https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_95-16-9_1HNMR.htm
18. Chen, J., Xu, Z., & Chen, Y. (2020). *Electronic structure and surfaces of sulfide minerals: Density functional theory and applications*. Elsevier.
19. Ciamician, G. (1912). *THE PHOTOCHEMISTRY OF THE FUTURE*. *Science*, 36(926), 385–394. doi:10.1126/science.36.926.385
20. Cui, Q., & Elstner, M. (2014). Density functional tight binding: values of semi-empirical methods in an ab initio era. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(28), 14368-14377.
21. Demaison, J., & Császár, A. G. (2012). Equilibrium CO bond lengths. *Journal of Molecular Structure*, 1023, 7-14
22. Durasevic, V., Sutlovic, A., & Osterman, D. P. (2011). *From murex purpura to sensory photochromic textiles*. INTECH Open Access Publisher.
23. Farmer, E. E. (2010). Jean Senebier's thoughts on experimentation. *ARCHIVES DES SCIENCES*, 63, 185-192.
24. Fouassier, J. P., & Lalevée, J. (2012). *Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency*. John Wiley & Sons.
25. Franta, D., Nečas, D., & Zajíčková, L. (2013). Application of Thomas–Reiche–Kuhn sum rule to construction of advanced dispersion models. *Thin Solid Films*, 534, 432-441.
26. Frercks, J., Weber, H., & Wiesenfeldt, G. (2009). Reception and discovery: the nature of Johann Wilhelm Ritter's invisible rays. *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 40(2), 143-156.
<https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2009.03.014>
27. Frisch, A. E., & Foresman, J. B. (2015). Exploring chemistry with electronic structure methods 3rd edition. *Pittsburgh PA: Gaussian Inc.*

28. Garner, A., & Wilkinson, F. (1976). *Laser photolysis studies of the triplet state of xanthone and its ketyl radical in fluid solution. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72, 1010. doi:10.1039/f29767201010
29. Geoffrey Batchen (1993) Tom Wedgwood and Humphry Davy, History of Photography, 17:2, 172-183, DOI: 10.1080/03087298.1993.10442615
30. Gutman, I., & Stanković, S. (2007). Why is phenanthrene more stable than anthracene?. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26(2), 111-114.
31. Hansch, C., Leo, A., & Taft, R. W. (1991). A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical reviews*, 91(2), 165-195.
32. Hehre, W. J., Stewart, R. F., & Pople, J. A. (1969). Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2657-2664.
33. Hofmann, A. (2018). *Physical chemistry essentials* (pp. 1-499). Springer International Publishing.
34. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
35. Hohenstein, E. G., Chill, S. T., & Sherrill, C. D. (2008). Assessment of the performance of the M05– 2X and M06– 2X exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(12), 1996-2000.
36. Hopmann, K. H., & Himo, F. (2010). Quantum chemical modeling of enzymatic reactions-applications to epoxide-transforming enzymes.
37. Ingenhousz, J. (1779). *Experiments Upon Vegetables, Discovering Their Great Power of Purifying the Common Air in the Sun-shine, and of Injuring it in the Shade and at Night: To which is Joined, a New Method of Examining the Accurate Degree of Salubrity of the Atmosphere*. P. Elmsly, and H. Payne.
38. ITC, University of Twente, (2023), <https://ltb.itc.utwente.nl/page/498/concept/81568>
39. Kaur, M., & Srivastava, A. K. (2002). PHOTOPOLYMERIZATION: A REVIEW. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 42(4), 481–512. <https://doi.org/10.1081/MC-120015988>

40. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
41. Lahav, M., & Leiserowitz, L. (2001). The effect of solvent on crystal growth and morphology. *Chemical Engineering Science*, 56(7), 2245-2253.
42. Lam, J. (2015). Pulsed Laser Ablation in Liquid: towards the comprehension of the growth processes (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I)
43. Lambert, J. H. (1760). *Photometria*.
44. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
45. Lemay, P., & Oesper, R. E. (1946). Claude Louis Berthollet (1748-1822). *Journal of Chemical Education*, 23(4), 158.
46. Li, P., Zhang, G., Zhou, Z., Sun, Y., Wang, Y., Yang, Y., & Zhang, X. (2024). The Effect of Solvents on the Crystal Morphology of Isosorbide Mononitrate and Its Molecular Mechanisms. *Molecules*, 29(2).
47. Lowe, J. P., & Peterson, K. (2011). *Quantum chemistry*. Elsevier.
48. Matta, C. F., Hernández-Trujillo, J., & Bader, R. F. (2002). Proton Spin– Spin Coupling and Electron Delocalization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(32), 7369-7375.
49. McMorro D, Wyche MI, Chou PT, Kasha M. On the dual phosphorescence of xanthone and chromone in glassy hydrocarbon hosts. *Photochem Photobiol*. 2015 May-Jun;91(3):576-85. doi: 10.1111/php.12451. Epub 2015 Apr 10. PMID: 25772977.
50. Meessen, A. (2024). Surprising New Bohr Models for H 2 and H 2+. *Journal of Modern Physics*, 15(8), 1313-1336.
51. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., & Gandolfi, M.T. (2006). Handbook of Photochemistry (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420015195>
52. Nicéphore Niépce's House Museum (2023) <https://photo-museum.org/daguerre-invention-photography/>
53. Nikšić, T., Vretenar, D., & Ring, P. (2011). Relativistic nuclear energy density functionals: Mean-field and beyond. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 66(3), 519-548.
54. Odegard, G. (2018). Computational multiscale modeling-Nanoscale to macroscale. *Comprehensive Composite Materials II*, 6, 28.

55. Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
56. Oshina, I., & Spigulis, J. (2021). Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations. *Journal of biomedical optics*, 26(10), 100901-100901.
57. Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800
58. Piel, L. (2013). *Ideas of quantum chemistry*. Elsevier.
59. PW Atkins, "Physical Chemistry," p. 576, W.H. Freeman and Co., 1978.
60. Qin, X. H., Ovsianikov, A., Stampfl, J., & Liska, R. (2014). Additive manufacturing of photosensitive hydrogels for tissue engineering applications. *BioNanoMaterials*, 15(3-4), 49-70.
61. Rai-Constapel, V., Etinski, M., & Marian, C. M. (2013). Photophysics of xanthone: a quantum chemical perusal. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(19), 3935-3944.
62. Rajendran, M. (2016). Quinones as photosensitizer for photodynamic therapy: ROS generation, mechanism and detection methods. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 13, 175-187.
63. Ramachandran, K. I., Deepa, G., & Namboori, K., 2008 Basis Sets. In: *Computational Chemistry and Molecular Modeling*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77304-7_6.
64. Reynolds, W. F. (2017). Natural product structure elucidation by NMR spectroscopy. In *Pharmacognosy* (pp. 567-596). Academic Press.
65. Roth, H. D. (1989). The beginnings of organic photochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(9), 1193-1207.
66. Royal Society of Chemistry (2012). *One hundred years on, the RSC celebrates progress towards realising father of photochemistry's vision*. <https://www.rsc.org/news-events/articles/2012/09-september/one-hundred-years-on-the-rsc-celebrates-progress-towards-realising-father-of-photochemistrys-vision/>
67. Rüdiger, W. (1986). The chromophore. In: Kendrick, R.E., Kronenberg, G.H.M. (eds) *Photomorphogenesis in plants*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2624-5_2
68. Rudin, A., & Choi, P. (2012). *The elements of polymer science and engineering*. Academic press.

69. Sakamoto, Y., Izawa, S., Ohkita, H., Hiramoto, M., & Tamai, Y. (2022). Triplet sensitization via charge recombination at organic heterojunction for efficient near-infrared to visible solid-state photon upconversion. *Communications Materials*, 3(1), 76.
70. Scaiano, J. C. (1980). Solvent effects in the photochemistry of xanthone. *Journal of the American Chemical Society*, 102(26), 7747-7753.
71. Schroll, P. (2013). 2 Early pioneers of organic photochemistry. In B. König (Ed.), *Chemical Photocatalysis* (pp. 3-18). Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110269246.3>
72. Schwalm, R. (2001). Photoinitiators and photopolymerization. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 6946-6951.
73. SEBENIER, J. (1782). Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire. Genève. 1800. *Physiologie végétale*, 5.
74. Senebier, J. (1799). *Physiologie végétale* (Vol. 2). JJ Paschoud.
75. Slater, J. C. (1951). Note on orthogonal atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 19(2), 220-223.
76. Someda, C. G. (2017). *Electromagnetic waves*. Crc Press.
77. STRINATI CALVANESE, G. (2005). Hartree and Hartree-Fock Methods in Electronic Structure. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (pp. 311-318). Academic Press.
78. Sugumaran, D., & Karim, K. J. A. (2017). Removal of copper (II) ion using chitosan-graft-poly (methyl methacrylate) as adsorbent. *Eproc. Chem*, 2(1), 1-11.
79. Suppan, P. CHEMISTRY AND LIGHT, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 1994.
80. Tasis, D. A., Siskos, M. G., & Zarkadis, A. K. (1998). 4-[Diphenyl (trimethylsilyl) methyl] benzophenone as initiator in the photopolymerization of methyl methacrylate and styrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(9), 1981-1987.
81. Turro, N. J. (1991). *Modern molecular photochemistry*. University science books.
82. Turro, N. J., Ramamurthy, V., & Scaiano, J. C. (2009). *Principles of molecular photochemistry: an introduction*. University science books
83. Van Mourik, T., Bühl, M., & Gageot, M. P. (2014). Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal*

- Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011), 20120488.
84. Varun, S., Yerolla, R., Chandran, A. M., Besta, C. S., Varghese, L. A., & Mural, P. K. S. (2023). Molecular dynamics simulations and theoretical modeling studies of fluoropolymer nanocomposites. In *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites* (pp. 787-807). Woodhead Publishing.
 85. Vilhena J. G., E. Räsänen, M. A. L. Marques, and S. Pittalis *Journal of Chemical Theory and Computation* 2014 10 (5), 1837-1842 DOI: 10.1021/ct4010728
 86. Wang, Y., Verma, P., Jin, X., Truhlar, D. G., & He, X. (2018). Revised M06 density functional for main-group and transition-metal chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(41), 10257–10262. <https://doi.org/10.1073/pnas.1810421115>
 87. Wypych, G. (Ed.). (2020). *Handbook of UV degradation and stabilization*. Elsevier.
 88. Yamada, B. (2015). Free-radical addition polymerization (fundamental). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds.*
 89. Zhao, Y., Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* **120**, 215–241 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
 90. Ασβός, Ξ. (2015). Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II.
 91. Γιαμβράς, Α. (2022). Φωτοχημική και Φωτοφυσική Διερεύνηση της Φωτοδιάσπασης του Δεσμού S-C Διχρωμοφορικών Θειοαιθέρων με Βάση το 1-Μεθυλοναφθαλένιο και Ετεροαρωματικά Συστήματα και η Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου I.
 92. Πετρόπουλος, Α. (2022). Σύνθεση p-Νιτροβενζυλοθειοαιθέρων και Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών στον Πολυμερισμό του MMA.
 93. Alías-Rodríguez, M., de Graaf, C., & Huix-Rotllant, M. (2021). Ultrafast intersystem crossing in xanthone from wavepacket dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 143(51), 21474-21477.