



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Σύνθεση Θειοαιθέρων που φέρουν το Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης
και η Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου Ι στον Πολυμερισμό
του MMA: Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT
Θεωρητική Μελέτη**

Ζαγναφέρης Γεώργιος
Χημικός

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Ιωάννινα 2025



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

Ιωάννινα 15-09-2025

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

για την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (ΜΔΕ) με τίτλο «*Σύνθεση Θειοαιθέρων που φέρουν το Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης και η Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του ΜΜΑ: Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη*» στον κ. Γεώργιο Ζαγναφέρη από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή η οποία ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ με αριθμ. 1145/30.06.2025 για τη κρίση του ΜΔΕ του κ. Γεωργίου Ζαγναφέρη, αποφοίτου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, συνήλθε την Δευτέρα 15 Σεπτεμβρίου 2025 και ώρα 12:00 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. Γεώργιο Ζαγναφέρη με το βαθμό:

« *Άριστα + 104 (10)* ».

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Ο Επιβλέπων Καθηγητής

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Μιχαήλ Σίσκος
Καθηγητής

Λάζαρος Χατζηαράπογλου
Καθηγητής

Δημήτριος Τάσσης
Καθηγητής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Φωτοχημείας και Ελευθέρων Ριζών υπό την επίβλεψη του καθηγητή Μιχαήλ Γ. Σίσκου. Επιθυμώ να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη προς τον κύριο Σίσκο, ο οποίος υπήρξε επιβλέπων μου τα τελευταία δύο χρόνια. Οι καθημερινές μας συζητήσεις και η συνεχής υποστήριξή του συνέβαλαν καθοριστικά στην επιστημονική και προσωπική μου εξέλιξη. Με την ευγένεια, την καλοπροαίρετη στάση και τη διάθεσή του να μοιραστεί τις πολύτιμες γνώσεις του, ο κύριος Σίσκος υπήρξε ανεκτίμητος καθοδηγητής και πρότυπο για μένα.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδακτορικούς που είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ. Ιδιαίτερη μνεία οφείλω στον φίλο μου Κωνσταντίνο Βαρδάκα, με τον οποίο μοιράστηκα τους εργαστηριακούς χώρους κατά τη διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας και του μεγαλύτερου μέρους της διπλωματικής μου διατριβής. Η συνεισφορά του Κώστα δεν περιορίστηκε μόνο στον εργαστηριακό χώρο, αλλά επεκτάθηκε και στον τρόπο σκέψης που ανέπτυξα, μέσα από το φιλικό και ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στους φίλους μου για την πολύτιμη υποστήριξη και ενθάρρυνσή τους καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της πορείας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου: τον πατέρα μου Κωνσταντίνο, τη μητέρα μου Ασημένια και την αδελφή μου Αναστασία για την αδιάκοπη στήριξή τους.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
1.1 Ορισμός φωτοχημείας	1
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	1
1.3 Σημαντικότητα φωτοχημείας.....	4
1.4 Εφαρμογές φωτοχημείας	6
2. Θεωρητικό μέρος	9
2.1 Φωτοχημεία	9
2.1.1 Κβαντική θεωρία.....	9
2.1.2 Φύση φωτός	11
2.1.3 Αρχές Φωτοχημείας	13
2.1.4 Νόμος Beer-Bouguer-Lambert	14
2.1.5 Ενεργειακά επίπεδα και η προσέγγιση Bohr-Oppenheimer.....	16
2.1.6 Πολλαπλότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων	18
2.1.7 Κανόνες επιλογής.....	19
2.1.8 Φυσικές διεργασίες αποδιέγερσης	21
2.1.9 Διάγραμμα Jablonski.....	23
2.1.10 Καμπύλη Morse και αρχή Franck-Condon.....	27
2.1.11 Φωτοχημικές πορείες.....	30
2.1.12 Μερκαπτάνες.....	33
2.1.13 Φωτοχημεία καρβονυλικών ενώσεων	34
2.1.14 Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης	36
2.2 Πολυμερισμός.....	43
2.2.1 Εισαγωγή.....	43
2.2.2 Ριζικός πολυμερισμός	44
2.2.3 Φωτοπολυμερισμός και είδη φωτοεκκινητών	47
2.2.4 Πολύ (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA).....	49

2.3 Υπολογιστική Χημεία.....	51
2.3.1 Εισαγωγή.....	51
2.3.2 Βασικές μέθοδοι υπολογιστικής χημείας	51
2.3.3 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)	51
2.3.4 Μοριακό Μοντέλο και Σύνολα Βάσης.....	52
2.3.5 Θεωρία Hartree-Fock και συναρτησιακά B3LYP/M06-2X	53
2.3.6 Υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν	54
3. Σκοπός.....	56
4. Πειραματικό μέρος	61
4.1 Συσκευές και όργανα	61
4.2 Συνθετική πορεία	61
4.2.1 Σύνθεση του 2-(<i>p</i> -τολυλοθειο)βενζοϊκού οξέος.....	61
4.2.2 Σύνθεση της 2-μεθυλο-9 <i>H</i> -θειοξανθεν-9-όνης.....	62
4.2.3 Σύνθεση της 2-(βρωμομεθυλο)-9 <i>H</i> -θειοξανθεν-9-όνης:	63
4.2.4 Σύνθεση της 2-((Βενζο[<i>d</i>]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9 <i>H</i> - θειοξανθεν-9-όνης.....	65
4.2.5 Σύνθεση της 2-((Βενζο[<i>d</i>]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9 <i>H</i> - θειοξανθεν-9-όνης.....	66
4.2.6 Σύνθεση της 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλ)-9 <i>H</i> -θειοξανθεν-9- όνης.....	68
4.3 Λήψη φασμάτων UV-ορατού	69
4.4 Λήψη φασμάτων NMR.....	70
4.5 Καταγραφή φασμάτων φθορισμού.....	70
4.6 Καταγραφή φασμάτων ESR	71
4.7 Καθαρισμός διαλύματος μονομερούς	71
4.8 Πορεία Φωτοπολυμερισμού	72
5. Αποτελέσματα	73
5.1 Θεωρητικοί υπολογισμοί.....	73

5.1.1 Διαμορφώσεις και ενέργειες των ενώσεων	73
5.1.2 Μελέτη μοριακών τροχιακών των ενώσεων	98
5.1.3 Χαρακτήρας διεγερμένων καταστάσεων.....	109
5.1.4 Διαγράμματα Jablonski.....	117
5.1.5 Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (<i>Bond Dissociation Energy</i>).....	120
5.1.6 Θεωρητική μελέτη διάσπασης θειοαιθερικού δεσμού.....	126
5.1.7 Μελέτη προσβολής ριζών στο διπλό δεσμό του MMA.....	130
5.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων	135
5.2.1 Φάσματα NMR.....	135
5.2.2 Φάσματα υπερόθρου (IR).....	146
5.2.3 Κρυσταλλογραφία.....	151
5.2.4 Φάσματα UV-ορατού	154
5.2.5 Φάσματα φθορισμού	161
5.3 Μελέτη διάσπασης.....	164
5.3.1 Μελέτη μέσω φασματοσκοπίας UV-ορατού	164
5.3.2 Μελέτη μέσω φασματοσκοπίας ^1H -NMR	177
5.3.3 Φάσματα ESR.....	186
5.4 Πολυμερισμοί	190
5.4.1 Πειράματα πολυμερισμού του MMA	190
6. Συμπεράσματα	195
7. Περίληψη	197
7. Abstract.....	198
8. Αναφορές.....	199
Παράρτημα	205

1. Εισαγωγή

1.1 Ορισμός φωτοχημείας

Φωτοχημεία ονομάζεται ο κλάδος της χημείας ο οποίος σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ύλης και των φωτονίων ορατού ή υπεριώδους φωτός, και τις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν από την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση που σχηματίζεται από την απορρόφηση των φωτονίων (Wardle 2009).

Σε αντίθεση με την κλασική χημεία, όπου η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση μεταβολών παρέχεται μέσω θέρμανσης, στη φωτοχημεία η ενέργεια προέρχεται από την ακτινοβολία, η οποία κυμαίνεται στην περιοχή των 190-900 nm. Η απορρόφηση των φωτονίων οδηγεί σε διεγερμένες καταστάσεις της ύλης. Αν οι καταστάσεις αυτές οδηγήσουν σε αλλαγή της σύστασης της ύλης τα φαινόμενα ονομάζονται φωτοχημικά, ενώ αν δεν παρατηρηθεί αλλαγή της σύστασης τα φαινόμενα ονομάζονται φωτοφυσικά.

Αξιοποιώντας την ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας, η φωτοχημεία ανοίγει το δρόμο για πορείες οι οποίες με τις κλασικές μεθόδους θα ήταν αδύνατο να προσεγγιστούν.

Η τρέχουσα επιστημονική βιβλιογραφία υποδεικνύει ότι τα όρια της φωτοχημείας και της φωτοφυσικής συνεχίζουν να διευρύνονται με την ανάπτυξη νέων μορίων, νέων υλικών και νέων διεργασιών. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η φωτοχημεία και η φωτοφυσική θα διαδραματίζουν ολοένα και σημαντικότερο ρόλο στην ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας (Baltzani et al., 2014).

1.2 Ιστορική αναδρομή

Παρά το γεγονός ότι η επίδραση του φωτός και της ακτινοβολίας στον πλανήτη μας χρονολογείται εκατομμύρια χρόνια πριν την εμφάνιση του ανθρώπου, η συστηματική μελέτη των φωτοφυσικών και φωτοχημικών φαινομένων ξεκίνησε σχετικώς πρόσφατα. Ήδη από την αρχαιότητα, εμφανίζονται αναφορές για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι φαίνεται να είναι οι

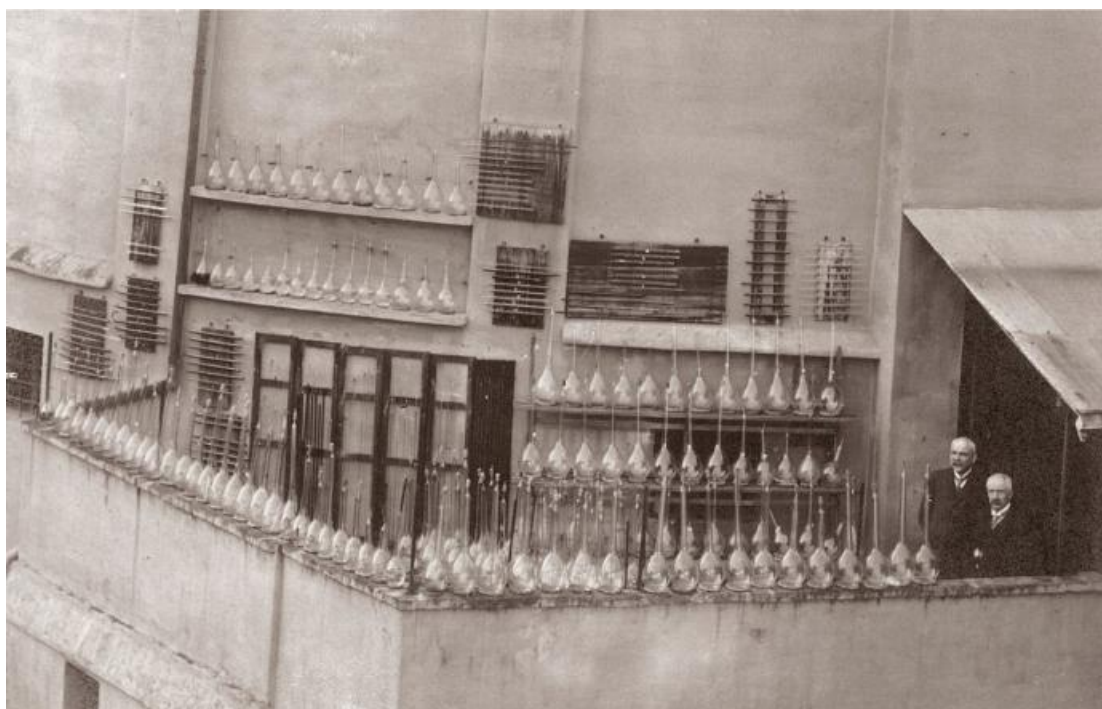
πρώτοι οι οποίοι αξιοποίησαν τον ήλιο για θεραπευτικούς σκοπούς όπως στη θεραπεία δερματικών παθήσεων. Γνωστό παράδειγμα αποτελεί η αξιοποίηση του φωτός από τον Αρχιμήδη στα «καθρεφτικά κάτοπτρα», τα οποία χρησιμοποίησε κατά την πολιορκία των Συρακουσών από τους Ρωμαίους το 210 π.Χ., κατά την οποία, σύμφωνα με ιστορικές αφηγήσεις, ο Αρχιμήδης χρησιμοποίησε καθρέφτες για να συγκεντρώσει το ηλιακό φως και να προκαλέσει ανάφλεξη στα εχθρικά πλοία. Παρόλο που αναφορές από ιστορικούς το αμφισβητούν, πρόσφατα πειράματα έδειξαν ότι η ιδέα είναι επιστημονικά εφικτή. Ακόμα, υπάρχουν αναφορές που δείχνουν ότι και ο Μέγας Αλέξανδρος αξιοποιούσε την ηλιακή ακτινοβολία για να πετύχει συντονισμένη επίθεση των στρατευμάτων του. Το πρώτο ίσως πείραμα φωτοχημείας, το οποίο σηματοδοτεί και την εργαστηριακή μελέτη του κλάδου, χρονολογείται το 18ο αιώνα και πραγματοποιήθηκε από το Joseph Priestley. Ο Άγγλος χημικός, φαίνεται να χρησιμοποίησε φακούς ώστε να εστιάσει την ηλιακή ακτινοβολία σε ένα κλειστό δοχείο το οποίο περιείχε υδράργυρο. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ο σχηματισμός ενός κόκκινου στερεού με ταυτόχρονη αύξηση του βάρους του. Το πείραμα αυτό ερμηνεύτηκε ορθά από τον Lavoisier ως η αντίδραση οξείδωσης του υδραργύρου παρουσία οξυγόνου. Επιπλέον, η εργασία του Carl Wilhelm Scheele στη φωτοχημεία των αλάτων αργύρου έδειξε ότι το φως μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές, όπως η διάσπαση του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό άργυρο και χλώριο. Αυτές οι παρατηρήσεις δεν έθεσαν απλώς τα θεμέλια για την κατανόηση της φωτοχημείας αλλά συνέβαλαν και στην ανάπτυξη της φωτογραφίας. (Roth 1989)

Η επιστήμη της φωτοχημείας σημείωσε σημαντική πρόοδο τον 19ο αιώνα, με μερικά από τα πιο αξιοσημείωτα γεγονότα να περιλαμβάνουν τη διατύπωση του νόμου Grotthus-Draper και τις πρωτοποριακές προσπάθειες στη φωτογραφία. Ο νόμος Grotthus-Draper, που διατυπώθηκε αρχικώς από το Theodor von Grotthuss και στη συνέχεια επαναδιατυπώθηκε από John William Draper αργότερα, καθορίζει ότι μόνο το φως που απορροφάται από ένα σύστημα μπορεί να προκαλέσει φωτοχημικές αλλαγές. (Baltzani et al, 2013, Wardle 2009). Αυτή η θεμελιώδης αρχή αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη της φωτοχημείας, επισημαίνοντας τη σημασία της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη. Σημαντική εξέλιξη αποτέλεσε επίσης η δημιουργία της πρώτης φωτογραφίας σε ασημένιο χαρτί από τους Thomas Wedgwood και Humphry Davy γύρω στο 1800. Η συνεργασία μεταξύ του Nicéphore Niépce και του Louis Daguerre

τη δεκαετία του 1820 και του 1830 οδήγησε στη δημιουργία της δαγκεροτυπίας, της πρώτης πρακτικής και εμπορικά βιώσιμης φωτογραφικής διαδικασίας. Οι δαγκεροτυπίες επέτρεπαν την καταγραφή λεπτομερών και μόνιμων εικόνων, σηματοδοτώντας την αρχή της σύγχρονης φωτογραφίας (Albini, 2016). Επιπλέον, η ανάπτυξη της φωτοχημείας ενισχύθηκε από τις εργασίες του Alexander Edmond Becquerel, ο οποίος μελέτησε το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και την επίδραση του φωτός στα άλατα αργύρου. Οι μελέτες του σχετικά με την φωτοδιάσπαση των αλάτων αργύρου συνέβαλαν σημαντικά στην κατανόηση της φωτοχημικής δράσης και στην πρόοδο της φωτογραφίας.

Τα θεμέλια για τη συστηματική ερευνητική μελέτη της φωτοχημείας έθεσε ο Giacomo Luigi Ciamician, ο οποίος θεωρείται πατέρας της φωτοχημείας (Venturi et al., 2005). Ο Ciamician, σύμφωνα με το πανεπιστήμιο της Μπολόνια, ήταν εννιά φορές προτεινόμενος για το βραβείο Nobel και βραβευμένος με το βραβείο Accademia dei Lincei για την εργασία του στις πυρρόλες. Βλέποντας την βιομηχανική επανάσταση να στηρίζεται κυρίως σε ορυκτά καύσιμα, προέβλεψε ότι το ανθρώπινο γένος θα ήταν μία μέρα σε θέση να μετατρέψει απευθείας το ηλιακό φως σε χημική ενέργεια (Ciamician, 1912). Ο Ciamician διεξήγαγε πειράματα που έδειξαν πώς οι φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιθυμητών χημικών ουσιών χωρίς την ανάγκη ορυκτών καυσίμων. Το όραμά του για έναν κόσμο όπου η ενέργεια προέρχεται άμεσα από τον ήλιο ήταν προφητικό, και πολλά από τα πειράματα και τις θεωρίες του αποτελούν τη βάση για τη σύγχρονη ηλιακή χημεία και την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών.

Το όραμα του Giacomo Luigi Ciamician για τη χρήση της ηλιακής ενέργειας πραγματοποιείται σήμερα μέσω της ανάπτυξης φωτοβολταϊκών συστημάτων και της φωτοκαταλυτικής σύνθεσης φαρμάκων. Τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά μετατρέπουν αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια, παρέχοντας μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Παράλληλα, οι φωτοκαταλυτικές διαδικασίες χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή φαρμάκων και άλλων χημικών ουσιών, επιβεβαιώνοντας τη διορατική σκέψη του Ciamician για την εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς όφελος της ανθρωπότητας.



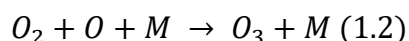
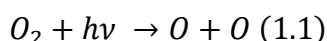
Εικόνα 1: Πειράματα φωτοχημείας των Ciamician και Silber υπό ηλιακή ακτινοβολία. (Πηγή: chemistry.unibo.it)

1.3 Σημαντικότητα φωτοχημείας

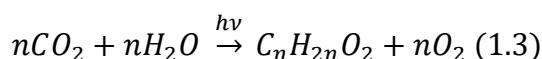
Αν και η φωτοχημεία αποτελεί αντικείμενο έντονης ερευνητικής μελέτης τις τελευταίες μόνο δεκαετίες και ειδικότερα μετά την επανάσταση και εδραίωση της κβαντικής θεωρίας η οποία επέτρεψε την κατανόηση των φαινομένων σε βαθύτερο επίπεδο, φωτοχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια με χαρακτηριστικό παράδειγμα να αποτελεί η διαμόρφωση της ατμόσφαιρας της Γης όπως τη γνωρίζουμε σήμερα. Αρχικά, η ατμόσφαιρα της Γης, ήταν αναγωγική αποτελούμενη από υδρογόνο, μεθάνιο αμμωνία, νερό, μικρές ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα και μικρό ποσοστό άλλων ενώσεων. Η έκθεση της Γης σε ακτινοβολία, ισχυρότερη από αυτήν που γνωρίζουμε σήμερα, οδήγησε σε φωτοχημικές αντιδράσεις στις οποίες παράγονταν σύνθετα οργανικά μόρια (Miley & Urey, 2010).

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φωτοχημικής αντίδρασης είναι ο σχηματισμός της στοιβάδας του όζοντος (O_3). Η διαδικασία ξεκινά όταν τα μόρια οξυγόνου (O_2) απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (κάτω από 242 nm), με αποτέλεσμα να διασπώνται και να σχηματίζονται άτομα οξυγόνου. Αυτά τα άτομα στη συνέχεια ενώνονται με άλλα μόρια οξυγόνου, σχηματίζοντας όζον. Η

στοιβάδα του όζοντος που δημιουργήθηκε με αυτόν τον τρόπο απορροφά ένα μεγάλο μέρος της βλαβερής υπεριώδους ακτινοβολίας, μειώνοντας τη διαπερατότητά της και δημιουργώντας έτσι πιο ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής στη Γη (Peter, 1994).



Μία ακόμα σημαντική φωτοχημική αντίδραση η οποία έχει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής στο πλανήτη είναι αυτή της φωτοσύνθεσης, καθώς μέσω αυτής προέρχονται όλα τα τρόφιμα, ορυκτά καύσιμα και βιοκαύσιμα, τόσο του παρελθόντος όσο και του παρόντος (Hall & Rao, 1972). Το κύριο μονοπάτι της φωτοσύνθεσης πραγματοποιείται στα πράσινα τμήματα των φυτών και περιλαμβάνει τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού σε οργανική ύλη και μοριακό οξυγόνο (Supran, 1994), σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί, φωτοσυνθετικοί και μη, στηρίζουν την επιβίωση και την ανάπτυξη τους στα προϊόντα της φωτοσυνθετικής αντίδρασης. Η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε χημική, πραγματοποιείται μέσω της απορρόφησης φωτός από τις χρωστικές ουσίες των φυτών, και κυρίως της πράσινης χρωστικής χλωροφύλλης. Κατά τη φωτοσύνθεση η χλωροφύλλη λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης, όταν βρίσκεται στην ενεργοποιημένη μορφή της, κατάσταση η οποία προκύπτει από την απορρόφηση του φωτός και έτσι καταλύει χημική αντίδραση αποθήκευσης ενέργειας (Rabinowitch & Govindjee, 1965). Οι δύο κύριοι τύποι χλωροφύλλης που εντοπίζονται στα ανώτερα φυτά είναι η χλωροφύλλη α και η χλωροφύλλη β με μοριακούς τύπους $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$ και $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$ αντίστοιχα. Οι δύο αυτές χρωστικές βρίσκονται σε αναλογίες 3:1, με το μόριο της χλωροφύλλης να περιέχει μία «κεφαλή» πορφυρίνης και μία «ουρά» φυτόλης. Στο κύτταρο, η χλωροφύλλη βρίσκεται ανάμεσα σε στρώματα πρωτεϊνών και λιπιδίων (Palta, 1990).

Επίσης, σημαντικό ρόλο στη φωτοσύνθεση διαδραματίζουν τα καροτενοειδή, τα οποία αποτελούν την πιο διαδεδομένη ομάδα φυσικών χρωστικών και απαντώνται σε μικροοργανισμούς, φυτά και ζώα. Ο ρόλος τους είναι διπλός, καθώς αφενός συμβάλλουν στη συλλογή της ηλιακής ενέργειας, την οποία μεταφέρουν στη

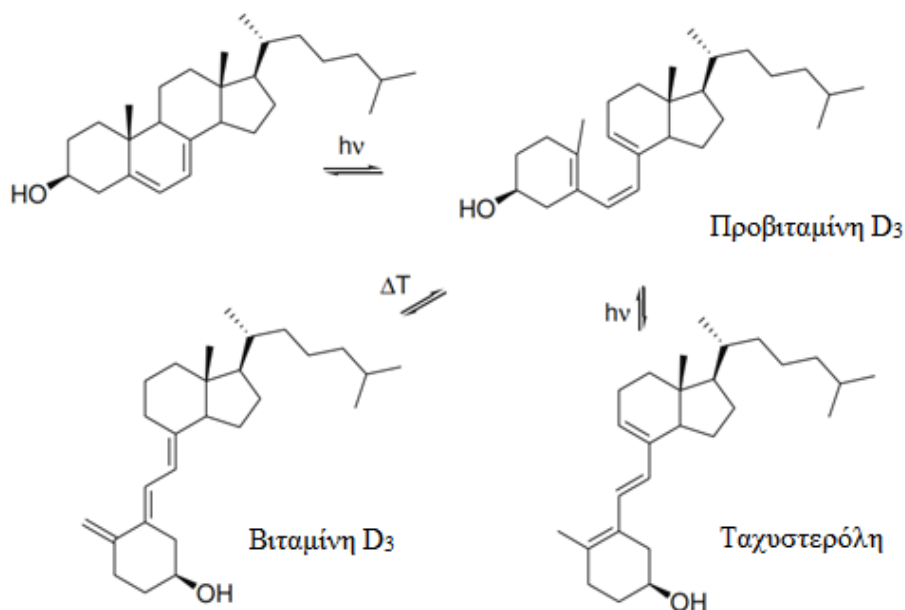
χλωροφύλλη, και αφετέρου προστατεύουν από το στρες που προκαλείται από την έκθεση στο φως (Young, 1991).

1.4 Εφαρμογές φωτοχημείας

Πέρα από τις φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν αυθόρμητα στο περιβάλλον, η αξιοποίηση των διεγερμένων καταστάσεων παρέχει πολλές δυνατότητες. Η κατανόηση των φωτοφυσικών και φωτοχημικών μονοπατιών έχει δώσει τη δυνατότητα εφαρμογής τους σε πολλά πεδία, όπως την κατασκευή μικρο-chip χρησιμοποιώντας λιθογραφία, για την παραγωγή πολυμερικών πλακών εκτύπωσης (Polymeric Printing Plates), τη σύνθεση νέων φαρμάκων για τη θεραπεία ασθενειών, για τη σκλήρυνση επιχρισμάτων και μελανιών εκτύπωσης με υπεριώδη ακτινοβολία, κ.α. (Supran, 1994).

Η ακτινοβολία έχει τη δυνατότητα να προκαλεί σημαντικές χημικές αντιδράσεις οδηγώντας στη δημιουργία ιδιαίτερα δραστικών ενδιάμεσων που μπορούν να επηρεάσουν τη διάσπαση και το σχηματισμό νέων δεσμών. Σε συνθετικές πορείες, αυτή η δυνατότητα της ακτινοβολίας αξιοποιείται για τη διενέργεια αντιδράσεων όπου τα προϊόντα τους είναι αδύνατο να προσεγγιστούν με κλασικές μεθόδους. Ενδεικτικά παραδείγματα περιλαμβάνουν, τη σύνθεση της βιταμίνης D, από εργοστερόλη, τη βιομηχανική σύνθεση καπρολακτάμης, μονομερούς που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή νάιλον-6 καθώς και τη κατασκευή διαλυτών καθαρισμού, εντομοκτόνων καθώς και τη σύνθεση αντιοξειδωτικών (Rohatgi-Mukherjee, 1986)

Η σύνθεση της βιταμίνης D είναι από τις σημαντικότερες φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στον άνθρωπο ενώ πραγματοποιείται και σύνθεση σε βιομηχανική κλίμακα. Μία από τις μεθόδους περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση τόσο ενός μικρού φωτοαντιδραστήρα, όσο και ενός μικρού θερμικού αντιδραστήρα. Η θέρμανση μετατρέπει την προβιταμίνη D₃ στο επιθυμητό προϊόν προκαλώντας μία μετατόπιση της χημικής ισορροπίας στη φωτοϊσομερίωση της ταχυστερόλης στη προβιταμίνη D₃ (Dichiarante & Albini, 2013). Το παραπάνω φαίνεται και στο εξής σχήμα:



Εικόνα 2: Ηλεκτροκυκλικές φωτοαντιδράσεις και φωτοϊσομερισμός στη σύνθεση της βιταμίνης D₃ (Dichiarante & Albini, 2013)

Η φωτοχημεία διαδραματίζει καίριο ρόλο στη σύγχρονη νανοτεχνολογία, ιδιαίτερα στον τομέα των ημιαγωγών, μέσω της ανάπτυξης φωτοευαίσθητων υλικών γνωστών ως photoresists. Τα υλικά αυτά υφίστανται φωτοχημικές μεταβολές στη διαλυτότητα και τη δομή τους όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία, επιτρέποντας τον ακριβή σχηματισμό νανοδομών μέσω της φωτολιθογραφίας. Στην εποχή της ακραίας υπεριώδους λιθογραφίας (EUV), η ανάγκη για παραγωγή υπο-10 nm δομών καθιστά απαραίτητη τη σχεδίαση φωτοανθεκτικών υλικών με ενισχυμένη φωτοχημική απόκριση. Η μελέτη και αξιοποίηση τέτοιων φωτοχημικών μηχανισμών αποτελεί αντικείμενο έντονης επιστημονικής έρευνας, με άμεσες εφαρμογές στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής (Zhang et al., 2024).

Η φωτοχημεία διαδραματίζει καίριο ρόλο στην εξέλιξη των οργανικών φωτοβολταϊκών, μιας τεχνολογίας που αξιοποιεί λεπτές επιστρώσεις οργανικών ημιαγωγών για τη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Η δυνατότητα σχεδίασης ευέλικτων, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον συστημάτων βασίζεται σε φωτοχημικές διεργασίες απορρόφησης φωτονίων και διέγερσης φορέων

φορτίου. Η συνεχιζόμενη έρευνα στον τομέα αυτό, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη βιομηχανική επένδυση, καθιστά τα οργανικά φωτοβολταϊκά πολλά υποσχόμενη λύση για τις μελλοντικές ενεργειακές ανάγκες (Kippelen & Brédas, 2009).

Τέλος, ο φωτοπολυμερισμός αποτελεί μια σημαντική εφαρμογή της φωτοχημείας, που κερδίζει συνεχώς έδαφος λόγω των πολλαπλών και σημαντικών εφαρμογών του. Οι φωτοεκκινητές (PIs) και τα φωτοεκκινητικά συστήματα (PISs), τα οποία περιλαμβάνουν έναν φωτοεκκινητή και κατάλληλα πρόσθετα, χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύνθεση πολυμερών, όπου ενεργοποιούν την πολυμερική διεργασία ή/και τη διασταυρωτική αντίδραση υπό την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας. Οι φωτοεκκινητές και τα συστήματα αυτά διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην εκκίνηση της αντίδρασης, απορροφώντας υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία και μετατρέποντας την ενέργειά της σε χημική. Γι' αυτό το λόγο, η σχεδίαση τους πρέπει να είναι προσεκτική και να προσαρμόζεται στις ειδικές πειραματικές συνθήκες κάθε εφαρμογής (Lalevée & Fouassier, 2018).

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Φωτοχημεία

2.1.1 Κβαντική θεωρία

Η συστηματική μελέτη και κατανόηση των φαινομένων της φωτοχημείας έγινε δυνατή μετά την επανάσταση και καθιέρωση της κβαντικής θεωρίας, η οποία εξήγησε φαινόμενα που ήταν αδύνατο να ερμηνευτούν με τους νόμους της κλασικής φυσικής. Πριν την εμφάνιση της κβαντικής θεωρίας, η κλασική φυσική η οποία διέπεται από τους νόμους της Νευτώνειας μηχανικής και της ηλεκτροδυναμικής του Maxwell, θεωρήθηκε ότι παρέχει μία πλήρη περιγραφή της φύσης. Ωστόσο, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και στις αρχές του 20^{ου}, εμφανίστηκαν αρκετές ασυνέπειες που δεν μπορούσαν να επιλυθούν στο πλαίσιο του κλασικού αυτού μοντέλου. Το πιο κλασικό παράδειγμα αποτέλεσε η ακτινοβολία μέλανος σώματος, πάνω στην οποία εργάστηκε ο Max Planck. Οι προσπάθειες εξήγησης του φαινομένου μέσω των νόμων της κλασικής φυσικής, όπως αυτές των Rayleigh και Jeans, οδήγησαν στην πρόβλεψη υπεριώδους καταστροφής (ultraviolet catastrophe). Σύμφωνα με αυτήν την εξήγηση, η ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος σε υψηλές συχνότητες θα έπρεπε να είναι άπειρη, γεγονός που δεν παρατηρείται.

Η πρόταση του Planck ότι η ενέργεια εκπέμπεται ή απορροφάται ασυνεχώς σε διακριτές ποσότητες, γνωστές ως κβάντα, οδήγησε στη διατύπωση του τύπου:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1.1)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck (6.626×10^{-34} Joule·sec) και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η συγκεκριμένη εργασία του Planck, έθεσε τα θεμέλια για την εφαρμογή της κβαντικής θεωρίας στη φυσική, και έτσι το επόμενο αξιοσημείωτο βήμα ήταν η θεωρία του Einstein για την κβάντωση της ακτινοβολίας και την εξήγηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Ενώ ο Planck είχε αναφερθεί στην κβάντωση της ενέργειας, ο Einstein αναφέρθηκε στην κβάντωση της ακτινοβολίας σε κβάντα, τα οποία είναι γνωστά ως φωτόνια.

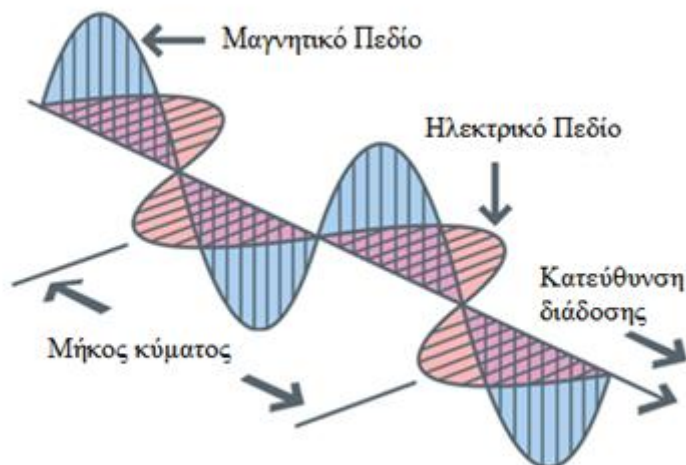
Παράλληλα με την ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας, το πλανητικό μοντέλο του Rutherford για το άτομο παρουσίαζε σημαντικά προβλήματα. Σύμφωνα με την κλασική ηλεκτροδυναμική, τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια τα οποία περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα θα έπρεπε συνεχώς να εκπέμπουν ακτινοβολία και τελικώς να πέσουν στον πυρήνα, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται και έρχεται εκ διαμέτρου αντίθετο με τη σταθερότητα της ύλης. Ακόμα, οι φασματικές γραμμές που παρατηρούνταν στα φάσματα εκπομπής και διέγερσης, δεν μπορούσαν να εξηγηθούν με το κλασικό μοντέλο.

Λύση στα παραπάνω προβλήματα έδωσε ο Niels Bohr, ο οποίος πρότεινε ένα νέο μοντέλο για τη δομή του ατόμου. Σύμφωνα με τον Bohr, τα ηλεκτρόνια μπορούσαν να βρίσκονται μόνο σε συγκεκριμένες τροχιές γύρω από τον πυρήνα, χωρίς να εκπέμπεται ακτινοβολία. Η μετάβαση μεταξύ αυτών των διακριτών καταστάσεων μπορούσε να εξηγήσει το φάσμα των διακριτών γραμμών. Η κίνηση των ηλεκτρονίων στις τροχιές μπορούσε να περιγραφεί με βάση την κλασική φυσική, ωστόσο η μετάβαση μεταξύ τροχιών συνέβαινε μόνο για συγκεκριμένες τιμές ενέργειας. Το μοντέλο του Bohr παρουσίαζε προβλήματα, ιδιαίτερα στην ερμηνεία φασμάτων ατόμων πιο σύνθετων από το υδρογόνο, αλλά αποτέλεσε σημαντικό βήμα και έθεσε τα θεμέλια για την περαιτέρω ανάπτυξη της κβαντομηχανικής.

Ο Louis de Broglie είχε σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας καταδεικνύοντας την κυματική φύση των σωματιδίων, όπως το ηλεκτρόνιο, θέτοντας τις βάσεις για τη θεωρία του δυισμού της ύλης. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώθηκε από τον Arthur Compton, ο οποίος χρησιμοποιώντας κατάλληλη πειραματική διάταξη και σκέδαση ακτίνων X, απέδειξε την κυματική φύση των φωτονίων. Τέλος, ο Werner Heisenberg διατύπωσε την αρχή της απροσδιοριστίας, η οποία δήλωνε ότι είναι αδύνατο να γνωρίζεται με απόλυτη ακρίβεια ταυτόχρονα η θέση και η ορμή ενός σωματιδίου. (Küçük, 2025)

2.1.2 Φύση φωτός

Ο Maxwell απέδειξε ότι μία δέσμη φωτός είναι ένα τρέχον κύμα ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων (Halliday et al. 2014). Τα δύο αυτά κύματα είναι ημιτονοειδή και ταλαντώνονται κάθετα μεταξύ τους, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 3: Τα διανύσματα ηλεκτρικού και μαγνητικού ταλαντευόμενου πεδίου (εικόνα από Labster)

Στο κυματικό μοντέλο, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται από το μήκος κύματος (λ), τη συχνότητα (ν) και την ταχύτητα (c). Η σχέση που ενώνει τις μεταβλητές είναι η:

$$\lambda \times \nu = c \quad (2.1.2)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός ($2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ σε κενό).

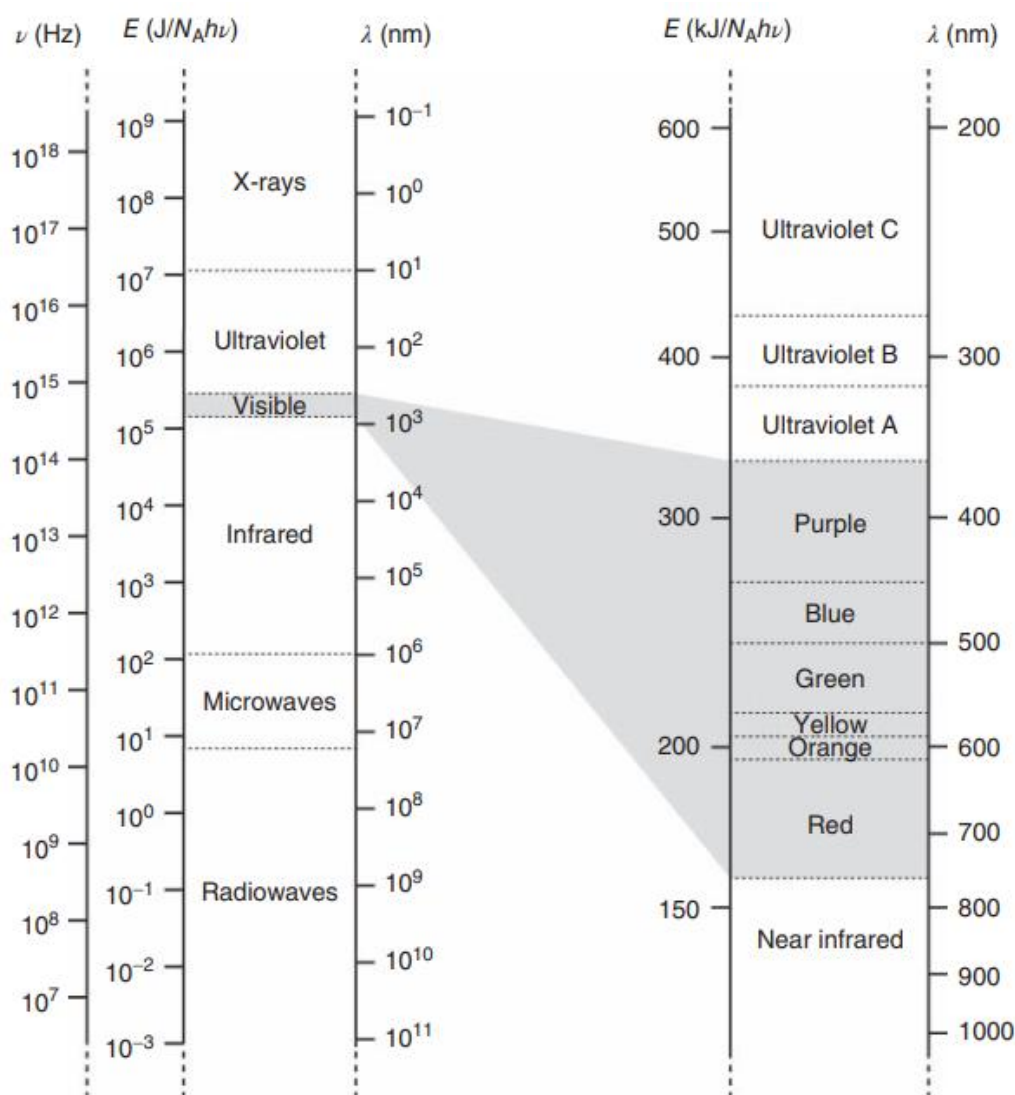
Πολλές φορές, για την περιγραφή του ηλεκτρομαγνητικού κύματος χρησιμοποιείται και ο όρος κυματάριθμος, ο οποίος ορίζεται ως ο αριθμός των κυμάτων ανά εκατοστό και ως εκ τούτου έχει μονάδες cm^{-1} . (Balzani et al., 2014)

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, το φως είναι επίσης κβαντισμένο. Η μεταφορά ενέργειας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συμβαίνει μέσω εκπομπής και απορρόφησης φωτονίων, τα οποία έχουν διττή φύση, συμπεριφερόμενα τόσο ως σωματίδια όσο και ως κύματα. Κάθε φωτόνιο έχει συγκεκριμένη ενέργεια, η

οποία είναι ανάλογη προς τη συχνότητα ταλάντωσης της εκάστοτε ακτινοβολίας. Η ενέργεια του κάθε φωτονίου δίνεται από την εξίσωση του Planck:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1.3)$$

Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καλύπτει πολλούς τύπους ακτινοβολίας, από ακτίνες γ μέχρι και τα ραδιοκύματα. Ωστόσο, το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο μόνο σε ένα μικρό μέρος του φάσματος (380-750 nm). (Wardle, 2009, Balzani et al., 2014).



Εικόνα 4: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Balzani et al., 2014)

2.1.3 Αρχές Φωτοχημείας

Η απορρόφηση του φωτός συμβαίνει από συγκεκριμένες ομάδες του μορίου που ονομάζονται χρωμοφόρα. Σύμφωνα με την κβάντωση της ενέργειας, οι χρωμοφόρες ομάδες μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια μόνο συγκεκριμένης ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων. Κατά τη διαδικασία της απορρόφησης το φωτόνιο καταστρέφεται και η ενέργειά του γίνεται μέρος της συνολικής ενέργειας του διεγερμένου μορίου. Αυτή η μετατροπή ενέργειας συνοδεύεται από την εμφάνιση στιγμιαίας διπολικής ροπής η οποία ονομάζεται transition dipole moment ή instantaneous dipole moment. Η στιγμιαία διπολική ροπή διαρκεί μόνο κατά τη μετάπτωση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και οφείλεται στη μετατόπιση του ηλεκτρονίου. Η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη με το τετράγωνο της διπολικής ροπής μετάβασης (Wardle 2009, Suppan 1994).

$$M = \sum \psi_1 \cdot |q_1 r_i| \psi_F \quad (2.1.4)$$

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.

Οι δύο κύριοι νόμοι της φωτοχημείας, βασικοί για την κατανόηση της απορρόφησης του φωτός, περιγράφονται από τους Grotthuss-Draper και Stark-Einstein.

- Ο νόμος Grotthuss-Draper δηλώνει ότι μόνο το τμήμα της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα σύστημα είναι σε θέση να επιφέρει χημικές μεταβολές (Rohatgi-Mukherjee, 1986).
- Ο νόμος Stark-Einstein αναφέρει ότι ένα κβάντο φωτός απορροφάται ανά μόριο απορροφητικής και αντιδρώσας ουσίας που εξαφανίζεται. Εξαιρέση σε αυτόν τον κανόνα αποτελούν περιπτώσεις χρήσης λέιζερ, όπου η έντονη και εστιασμένη ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει πολλαπλές διεγέρσεις σε ένα μόριο, οδηγώντας σε φαινόμενα μη γραμμικής απορρόφησης (Rohatgi-Mukherjee, 1986, Wardle, 2009).

2.1.4 Νόμος Beer-Bouguer-Lambert

Ο νόμος Beer–Bouguer–Lambert (BBL), ο οποίος πήρε το όνομά του από τους ερευνητές Pierre Bouguer, Johann Heinrich Lambert και August Beer, περιγράφει την εξασθένηση της ακτινοβολίας όταν αυτή διέρχεται μέσα από ένα ομοιογενές μέσο. Σύμφωνα με τον νόμο Grotthuss–Draper, μόνο το φως που απορροφάται είναι σε θέση να προκαλέσει μεταβολές· επομένως, είναι απαραίτητη η μέτρηση της ακτινοβολίας που απορροφάται από το υπό μελέτη σύστημα.

Τον 18ο αιώνα, ο Pierre Bouguer δημοσίευσε τις παρατηρήσεις του σχετικά με τη διάθλαση του φωτός από την ατμόσφαιρα της Γης. Ανακάλυψε ότι η ένταση του φωτός μειώνεται εκθετικά με την απόσταση που διανύει μέσα στην ατμόσφαιρα, περιγράφοντας το φαινόμενο ως γεωμετρική πρόοδο (Bouguer, 1729). Το 1760, ο Johann Heinrich Lambert ανέπτυξε περαιτέρω τις παρατηρήσεις του Bouguer στο έργο του *Photometria* (Lambert, 1760), όπου διατύπωσε μαθηματικά τον νόμο, δείχνοντας ότι η απώλεια της έντασης της ακτινοβολίας είναι ευθέως ανάλογη με την ένταση και το μήκος της διαδρομής.

Το έργο των Pierre Bouguer και Johann Heinrich Lambert ήταν γνωστό στον August Beer, όπως φαίνεται από το βιβλίο του *Grundriss des photometrischen Calculs* (Beer, 1854). Κατά συνέπεια, ο Beer περιέγραψε αυτό το μέρος του νόμου Beer–Lambert ως αποτέλεσμα της απλούστερης υπόθεσης ότι η απώλεια της έντασης του φωτός που μεταδίδεται μέσω ενός απειροελάχιστα λεπτού στρώματος ενός ομοιογενούς μέσου είναι ανάλογη με αυτή την ένταση και με το πάχος του στρώματος. Αυτό οδηγεί σε μια διαφορική εξίσωση που είχε ήδη παρουσιαστεί από τον Bouguer και, στην τελική μαθηματική μορφή της, από τον Lambert, η λύση της οποίας έχει ως εξής:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-ad} \quad (2.1.5)$$

Όπου I_0 η αρχική ένταση της ακτινοβολίας, $I(d)$ η ακτινοβολία αφού διανύσει απόσταση d στο μέσο και a ο νεπέριος συντελεστής απορρόφησης. Όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.5), ο Beer δεν εισήγαγε ακόμη τη συγκέντρωση στην εξίσωση.

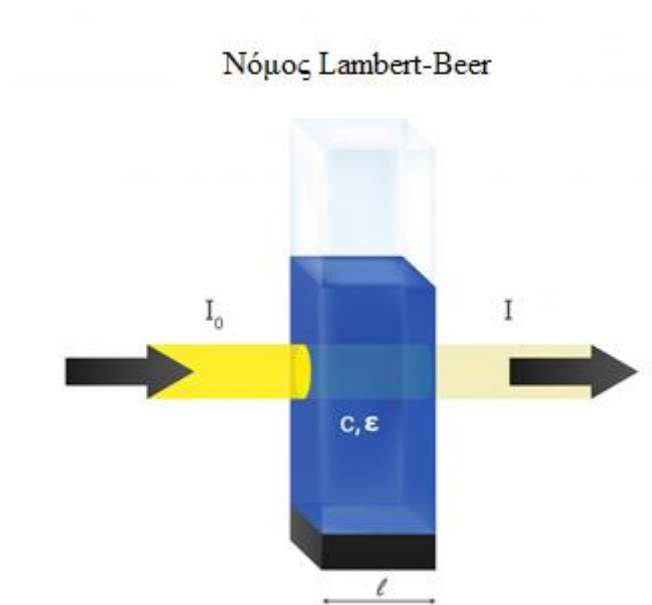
Πέντε χρόνια μετά την εργασία του Beer, οι Bunsen και Roscoe πραγματοποίησαν ένα σημαντικό βήμα προς τη σύγχρονη διατύπωση του νόμου, μελετώντας τη φωτοχημική απορρόφηση του φωτός (Bunsen & Roscoe, 1859). Η εξίσωση με την οποία διατύπωσαν την απορρόφηση ήταν η εξής:

$$a = \frac{1}{d} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.1.6)$$

Για να φτάσουμε στη σημερινή διατύπωση του νόμου, χρειάστηκε να περάσουν σχεδόν 60 χρόνια. Κατά τη διάρκεια αυτών των χρόνων υπήρξαν σημαντικά βήματα προς αυτή την κατεύθυνση, από επιστήμονες όπως ο Hurter, ο Γερμανός Luther και ο Kayser. Η πρώτη αναφορά στον νόμο με τη μορφή που τον γνωρίζουμε σήμερα έγινε σε μία εργασία του Luther. Σύμφωνα με τον Luther, για την απορρόφηση A ισχύει:

$$\log \log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.1.7)$$

Όπου ε ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (Mayerhöfe et al., 2020).



Εικόνα 5: Η αρχική ένταση της ακτινοβολίας (I_0) μειώνεται όταν διαπερνά διάλυμα συγκέντρωσης c και απόσταση l (Εικόνα από scienc scienceabc)

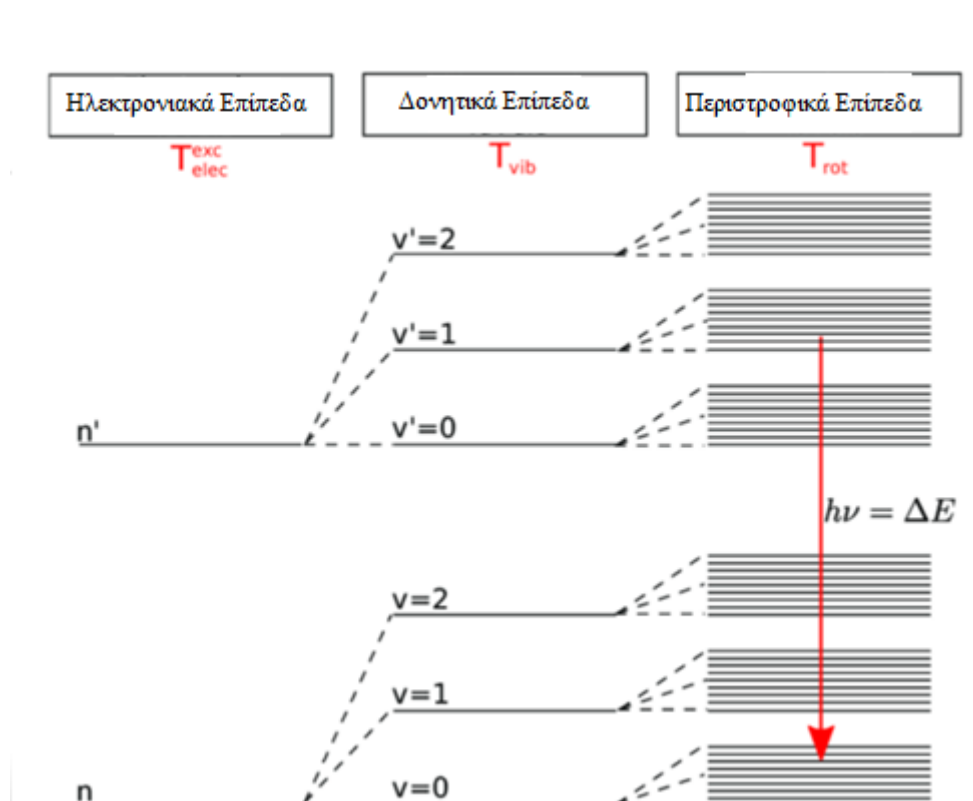
2.1.5 Ενεργειακά επίπεδα και η προσέγγιση Bohr-Oppenheimer

Για τη καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που προκύπτουν από την ηλεκτρονιακή διέγερση των μορίων, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη και η κίνηση των πυρήνων. Η συνολική ενέργεια ενός μορίου αποτελείται από την ηλεκτρονιακή ενέργεια και την ενέργεια λόγω της κίνησης των πυρήνων (δονητική και περιστροφική ενέργεια). Η συνολική ενέργεια (E_t) εκφράζεται ως:

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad (2.1.8)$$

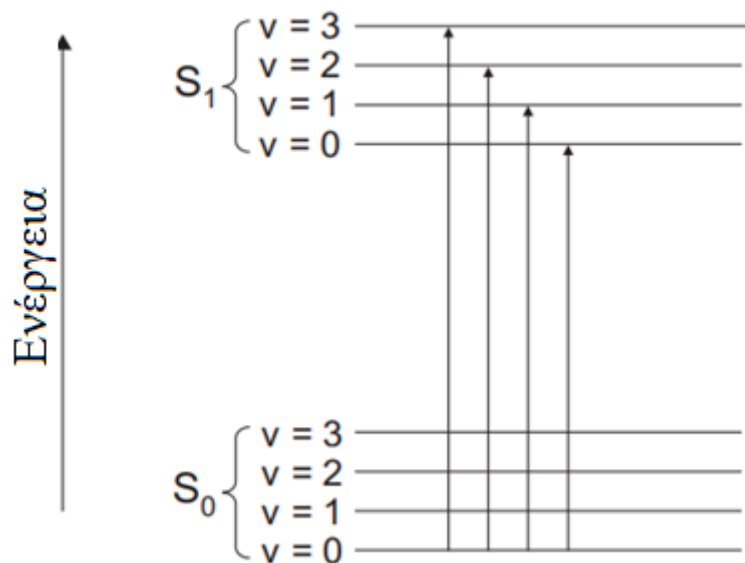
Όπου E_e , E_v , E_r η ηλεκτρονιακή, δονητική και περιστροφική ενέργεια αντίστοιχα.

Λόγω των μεγάλων διαφορών μεταξύ αυτών των ενεργειών, η προσέγγιση Born-Oppenheimer επιτρέπει την ανεξάρτητη μελέτη τους. Η διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι μεγαλύτερη από αυτή μεταξύ δονητικών και η διαφορά μεταξύ δονητικών καταστάσεων μεγαλύτερη από αυτή των περιστροφικών. Έτσι, οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις μπορούν να περιγραφούν από επιμέρους δονητικές, και οι δονητικές από επιμέρους περιστροφικές καταστάσεις.



Εικόνα 6: Διάγραμμα μοριακών ενεργειακών επιπέδων (Lam, 2006)

Η απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγεί σε αλλαγή τόσο της ηλεκτρονιακής όσο και της δονητικής κατάστασης.



Εικόνα 7: Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης προς διάφορες δονητικές στάθμες της πρώτης ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης (Wardle, 2009)

Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, ο πληθυσμός οποιαδήποτε σειράς ενεργειακών επιπέδων περιγράφεται από τη κατανομή Boltzmann. Αν ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση είναι N_0 , τότε ο αριθμός των μορίων σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι N_1 , και δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2.1.9)$$

Όπου ΔE η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων, R η σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) και T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin.

Σε θερμοκρασία δωματίου, τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη ενεργειακή και δονητική κατάσταση, επομένως η απορρόφηση σχεδόν πάντα συμβαίνει από $S_0(v=0)$ (Wardle, 2009, Balzani et al. 2014).

2.1.6 Πολλαπλότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων

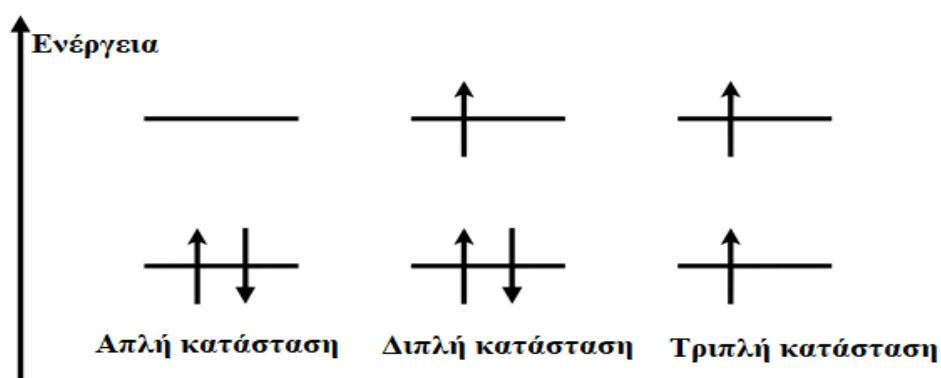
Η ιδιοπεριστροφή (spin) των ηλεκτρονίων είναι μία θεμελιώδης ιδιότητα που χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό του spin (m_s), ο οποίος μπορεί να λάβει τις τιμές $+1/2$ και $-1/2$, συμβολιζόμενες με ($\uparrow$) και ($\downarrow$) αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές δηλώνουν τις δύο αντίθετες κατευθύνσεις της στροφορμής λόγω ιδιοπεριστροφής. Το spin παίζει καίριο ρόλο στην κατανόηση των καταστάσεων ενός μορίου και βοηθά στον προσδιορισμό της πολλαπλότητας (M) κάθε κατάστασης, η οποία ορίζεται ως:

$$M = 2S + 1 \quad (2.1.10)$$

Όπου S είναι το διανυσματικό άθροισμα των επιμέρους spin των ηλεκτρονίων ενός μορίου:

$$S = \sum m_s \quad (2.1.11)$$

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, όταν δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το ίδιο μοριακό τροχιακό (MO), το spin τους πρέπει να είναι αντιπαράλληλο με αποτέλεσμα το διανυσματικό άθροισμα των spin να ισούται με 0 και η πολλαπλότητα της κατάστασης να ισούται με 1. Σε αυτή την περίπτωση η κατάσταση ονομάζεται απλή (Singlet) και συμβολίζεται με το γράμμα S . Μία ελεύθερη ρίζα έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και το διανυσματικό άθροισμα των spin είναι 0.5. Ως αποτέλεσμα η πολλαπλότητα ισούται με 2 και η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως διπλή (Doublet), συμβολιζόμενη με το γράμμα D . Τέλος, στην περίπτωση που $S=1$, η πολλαπλότητα ισούται με 3 και η κατάσταση ονομάζεται τριπλή. Συμβολίζεται με το γράμμα T .



Εικόνα 8: Απλή, διπλή και τριπλή κατάσταση spin ηλεκτρονίου (Pataveepaisit & Srisuriyachai, 2020)

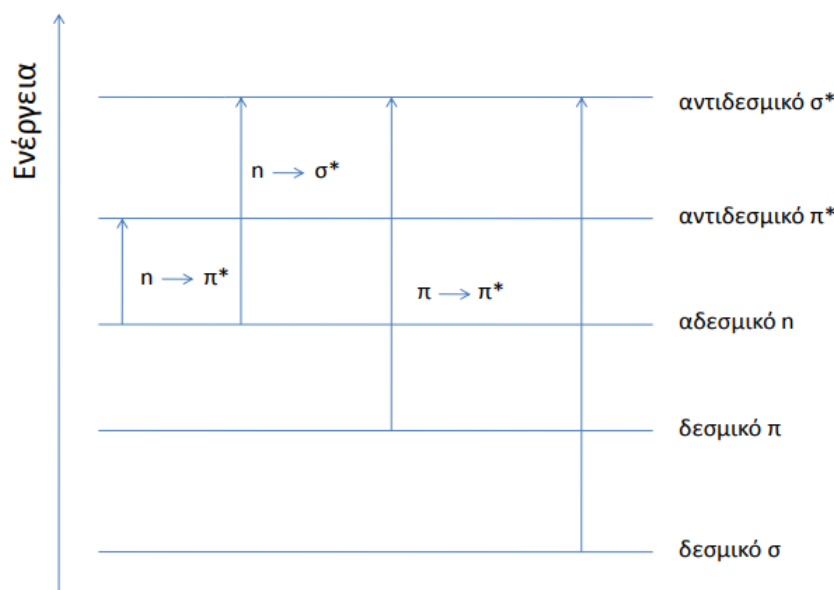
Κατά τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα μοριακό τροχιακό σε άλλο, το spin παραμένει συνήθως σταθερό. Έτσι η διέγερση μίας απλής κατάστασης θα οδηγήσει σε απλή κατάσταση. Μετά τη διέγερση, υπάρχει περίπτωση αναστροφής του spin και η κατάσταση από απλή να γίνει τριπλή. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, η ενεργειακή κατάσταση με τη μεγαλύτερη πολλαπλότητα είναι ενεργειακά χαμηλότερη. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση των spin, και εξηγεί γιατί μία τριπλή κατάσταση βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την αντίστοιχη απλή.

2.1.7 Κανόνες επιλογής

Όταν ένα μόριο βρίσκεται στη σταθερότερη ενεργειακή κατάστασή του, δηλαδή τη θεμελιώδη, η αλληλεπίδραση με ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε διέγερση των ηλεκτρονίων του σε υψηλότερες καταστάσεις. Η πιθανότητα να συμβεί η διέγερση υποδεικνύεται από τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ , ο οποίος έχει τιμές $\epsilon > 10^3$ για επιτρεπτές μεταβάσεις, και μικρότερες τιμές για απαγορευμένες διαδικασίες. Οι επιτρεπτές μεταβάσεις χαρακτηρίζονται από μικρό χρόνο ζωής λόγω της αυξημένης πιθανότητας να συμβεί και η αντίστροφη διεργασία, ενώ οι απαγορευμένες μεταβάσεις έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

Οι μεταβάσεις που μπορούν να παρατηρηθούν σε οργανικά μόρια περιλαμβάνουν:

- $\pi \rightarrow \pi^*$: Από την πλευρική επικάλυψη δύο ατομικών p τροχιακών προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό (π) και ένα αντιδεσμικό (π^*). Μεταβάσεις από δεσμικό π σε αντιδεσμικό π^* παρατηρούνται σε συζυγικά αλκένια.
- $n \rightarrow \pi^*$: Διέγερση ηλεκτρονίων ετεροατόμων (όπως το οξυγόνο ή το άζωτο) που δεν συμμετέχουν σε δεσμούς στο αντιδεσμικό π^* τροχιακό. Αυτές οι μεταβάσεις παρατηρούνται σε ενώσεις όπως κετόνες και αλδεΐδες.
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Από τη μετωπική επικάλυψη δύο ατομικών s τροχιακών, προκύπτει ένα σ δεσμικό και ένα σ^* αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό. Τέτοιου τύπου διεγέρσεις απαιτούν υψηλή ενέργεια και παρατηρούνται σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.



Εικόνα 9: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (Κατασκευάστηκε με Python)

Συμπερασματικά, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου δεν είναι μία αυθαίρετη διαδικασία, αλλά διέπεται από κανόνες επιλογής. Αυτοί οι κανόνες επιλογής λαμβάνουν υπόψη τη συμμετρία του μορίου και την αρχή διατήρησης της στροφορμής, καθορίζοντας έτσι την πιθανότητα να συμβεί μία μετάβαση. Παρόλο που χρησιμοποιείται η λέξη “κανόνας”, διεγέρσεις που θεωρούνται απαγορευμένες μπορούν να συμβούν, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Κάποιοι από τους κανόνες επιλογής είναι:

1. Κανόνας επιλογής του spin (Spin selection rules):

Σύμφωνα με αυτή την αρχή, η διέγερση δεν πρέπει να συνοδεύεται από αλλαγή στο συνολικό αριθμό του spin και ως αποτέλεσμα στη πολλαπλότητα, δηλαδή θα πρέπει $\Delta S = 0$. Επομένως, δεν παρατηρείται διέγερση από μία απλή κατάσταση ($\Pi = 1$) σε μία τριπλή κατάσταση ($\Pi = 3$) γιατί θα απαιτούσε αλλαγή στον αριθμό του spin. Εξάιρεση αποτελούν κάποιες περιπτώσεις βαρέων ατόμων όπου η απλή εμφανίζει εν μέρει χαρακτήρα τριπλής και η τριπλή χαρακτήρα απλής (Balzani et al., 2014).

2. Κανόνας συμμετρίας τροχιακών (Orbital symmetry selection rules):

Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, η μετάβαση είναι πιο πιθανό να συμβεί όταν οι κυματοσυναρτήσεις (ψ και ψ^*) που περιγράφουν το μόριο πριν και μετά την

διέγερση παρουσιάζουν υψηλή αλληλοεπικάλυψη (καταλαμβάνουν κοινό χώρο). Αυτός είναι και ο λόγος που οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ παρουσιάζουν υψηλότερο συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ , από τις μεταβάσεις $n \rightarrow \pi^*$ όπου τα τροχιακά είναι μεταξύ τους κάθετα και δεν υπάρχει σημαντική αλληλοεπικάλυψη.

3. Παράγοντας Franck – Condon (Franck – Condon factor):

Η μετάβαση από ένα χαμηλότερο δονητικό επίπεδο σε ένα υψηλότερο δονητικό επίπεδο (η οποία πάντα συμβαίνει κάθετα) είναι πιο πιθανό όταν συναρτήσεις ψ^2 παρουσιάζουν μεγάλη αλληλοεπικάλυψη.

4. Κανόνας επιλογής αζιμουθιακού κβαντικού αριθμού (Angular momentum selection rule):

Επιτρέπονται οι μεταβάσεις που συνεπάγονται αλλαγή του l κατά 1, δηλαδή θα πρέπει $\Delta l = \pm 1$. Ο κανόνας αυτός εφαρμόζεται κυρίως στην ανόργανη φωτοχημεία.

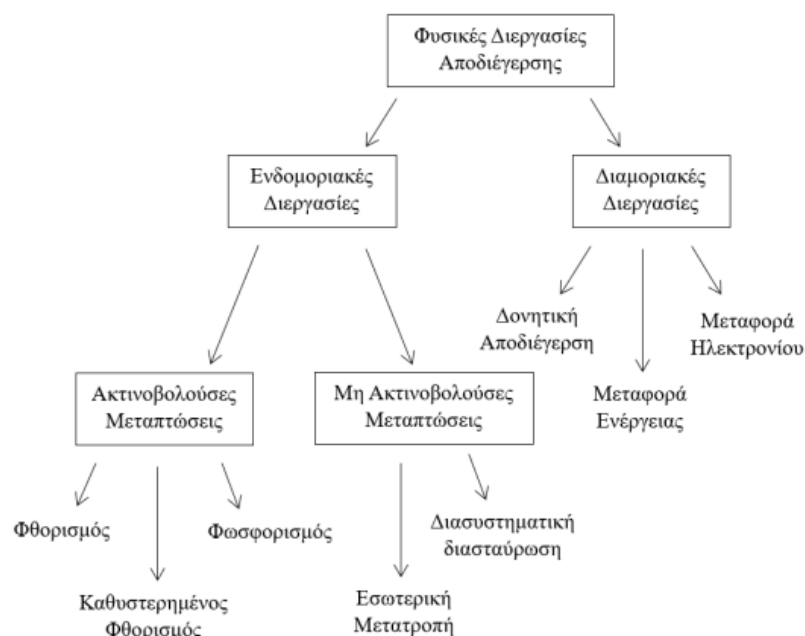
5. Κανόνας συμμετρίας του Laporte (Laporte selection rules):

Οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων ενός μορίου θα πρέπει να συνοδεύονται από ταυτόχρονη αλλαγή στην εσωτερική συμμετρία του μορίου. Έτσι σε κεντροσυμμετρικές δομές μεταβάσεις επιτρέπονται μόνο εάν συμβαίνουν από μη συμμετρική **u** (ungerade) σε συμμετρική κατάσταση **g** (gerade), και το αντίθετο. Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, η μετάβαση από ένα **π (u)** σε ένα **π^* (g)** είναι επιτρεπτή, ενώ η μετάβαση d-d σε σύμπλοκα είναι απαγορευμένη (Wardle, 2009).

2.1.8 Φυσικές διεργασίες αποδιέγερσης

Οι διεγερμένες καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν από την απορρόφηση ενέργειας από τα προσπίπτοντα φωτόνια, χαρακτηρίζονται από πλεόνασμα ενέργειας το οποίο επιθυμούν ταχέως να αποβάλλουν. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι διεγερμένες καταστάσεις χαρακτηρίζονται από μικρό χρόνο ζωής. Εάν η διεργασία αυτή γίνει με επιστροφή του μορίου στη θεμελιώδη κατάσταση η διαδικασία ονομάζεται φωτοφυσική. Αντίθετα, αν κατά την αποβολή της ενέργειας δημιουργηθεί

νέο χημικό είδος το φαινόμενο καλείται φωτοχημικό. Οι φυσικές διεργασίες αποδιέγερσης μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις ενδομοριακές και στις διαμοριακές. Με τη σειρά τους, οι πρώτες μπορούν να διακριθούν περαιτέρω σε ακτινοβολούσες και στις ακτινοβολούσες μεταπτώσεις.



Εικόνα 10: Φωτοφυσικά μονοπάτια αποδιέγερσης ενός μορίου (Wardle, 2009)

Πιο συγκεκριμένα:

- Ακτινοβολούσες διεργασίες: Η αποδιέγερση του μορίου γίνεται μέσω εκπομπής φωτονίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα φαινόμενα του φθορισμού και του φωσφορισμού
- Μη ακτινοβολούσες διεργασίες: Κατά την αποδιέγερση του μορίου δεν παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας

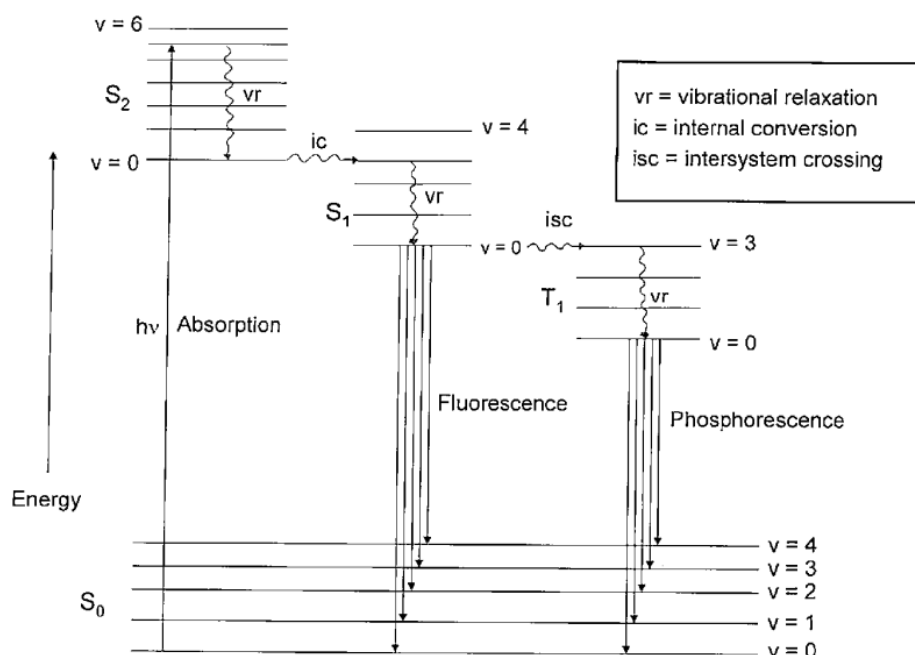
Διαμοριακές διεργασίες

- Δονητική χαλάρωση: Λόγω σύγκρουσης μορίων με πλεόνασμα ενέργειας με άλλα ίδια μόρια ή με μόρια διαλύτη, προκύπτουν μόρια που βρίσκονται στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης.

- **Μεταφορά ενέργειας:** Η αποδιέγερση ενός μορίου που καλείται δότης (donor) οδηγεί σε διέγερση ενός άλλου μορίου που καλείται δέκτης (acceptor). Εναλλακτικά για το δότη χρησιμοποιείται ο όρος ευαισθητοποιητής (sensitizer) και για το δέκτη ο όρος αποσβέστης (quencher).
- **Μεταφορά ηλεκτρονίου:** Είναι μία φωτοφυσική διαδικασία κατά την οποία η αλληλεπίδραση ενός διεγερμένου δότη με ένα δέκτη που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση, οδηγεί σε ένα ζεύγος ιόντων (ανιονική και κατιονική ρίζα). Η απόσπαση ηλεκτρονίου μπορεί να οδηγήσει την αποδιέγερση του δότη.

2.1.9 Διάγραμμα Jablonski

Το διάγραμμα Jablonski, γνωστό και ως διάγραμμα καταστάσεων, αναπαριστά τους πιθανούς τρόπους μονομοριακής αποδιέγερσης ενός μορίου μετά τη διέγερση του από φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας. Η γαλλική επιστημονική κοινότητα συχνά αναφέρεται σε αυτό το διάγραμμα και ως διάγραμμα Perrin.



Εικόνα 11: Διάγραμμα Jablonski για οργανικό μόριο (Wardle, 2009)

Στο διάγραμμα Jablonski:

- Αναπαρίστανται οι ενεργειακές καταστάσεις του μορίου, με τις διεγερμένες καταστάσεις να έχουν πολλαπλότητα ίση με 1 ($S_1, S_2 \dots S_v$) ή με 3 ($T_1, T_2 \dots T_v$).
- Παρουσιάζονται τα διάφορα δονητικά επίπεδα των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών καταστάσεων τα οποία συμβολίζονται με v ($v=1, v=2, \dots$)
- Οι ακτινοβολούσες διεργασίες απεικονίζονται με ευθύ βέλος ενώ οι μη ακτινοβολούσες διαδικασίες με κυματιστό βέλος.
- Εάν η διέγερση του μορίου (που πάντα αναπαριστάται με κάθετο βέλος) οδηγήσει σε δονητικό επίπεδο υψηλότερο από αυτό από το οποίο ξεκίνησε, πραγματοποιείται ταχεία δονητική χαλάρωση προς το χαμηλότερης ενέργειας δονητικό επίπεδο της συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης.
- Μη ακτινοβολούσες μεταβάσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι ισοενεργειακές, δηλαδή δεν παρατηρείται μείωση της ενέργειας. Οι διεργασίες αυτές συμβαίνουν από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης κατάστασης προς ένα υψηλό δονητικό επίπεδο της δεύτερης.

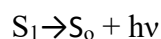
Πιο συγκεκριμένα για τα φωτοφυσικά φαινόμενα που αναπαρίστανται στο διάγραμμα:

- **Δονητική χαλάρωση (Vibrational relaxation):** Η σύγκρουση των διεγερμένων μορίων με άλλα μόρια (συνήθως διαλύτη), οδηγεί στην χαμηλότερη δονητική κατάσταση με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας. Παραδείγματος χάρη όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, από τη δονητική κατάσταση $v=5$ στη δονητική κατάσταση $v=0$ της S_2 κατάστασης. Διεργασία της τάξης των πικοδευτερολέπτων ($10^{-12} - 10^{-13}$ s).
- **Εσωτερική μετατροπή (Internal conversion):** Η εσωτερική μετατροπή είναι μια μη ακτινοβολούσα διεργασία που συμβαίνει μεταξύ δονητικών επιπέδων με ίδια ενέργεια και πολλαπλότητα. Στις διεγερμένες καταστάσεις, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ ορισμένων δονητικών επιπέδων είναι μικρή, επιτρέποντας την ταχεία μεταφορά ενέργειας από μία ηλεκτρονιακή κατάσταση σε μία άλλη ίδιας πολλαπλότητας. Για παράδειγμα, η δονητική ενέργεια της κατάστασης $S_3(v=0)$ μπορεί να είναι ίση με τη δονητική ενέργεια της κατάστασης $S_2(v=5)$, επιτρέποντας την ταχεία μεταφορά ενέργειας μεταξύ αυτών των δύο επιπέδων.

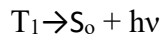
Ο χρόνος που απαιτείται για την εσωτερική μετατροπή στις διεγερμένες καταστάσεις είναι της τάξης των $10^{-14} - 10^{-11}$ s , ενώ σε περίπτωση εσωτερικής μετατροπής από τη πρώτη διεγερμένη (S_1) στη θεμελιώδη κατάσταση (S_2), ο χρόνος αυτός κυμαίνεται από 10^{-9} έως και 10^{-7} sec. Η διαφορά στους χρόνους οφείλεται στο γεγονός ότι οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ τους, ενώ η ενεργειακή διαφορά τους από τη θεμελιώδη κατάσταση είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

Οι διεργασίες εσωτερικής μετατροπής και δονητικής χαλάρωσης είναι τόσο ταχείες, που οι υπόλοιπες ακτινοβολούσες και μη διεργασίες δεν μπορούν να τις ανταγωνιστούν σε ταχύτητα. Ως εκ τούτου, ανεξάρτητα από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το μόριο μετά τη διέγερση, θα υπάρξει ταχεία μετάβαση στην κατάσταση $S_1(v=0)$ όπου εκεί υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ του φθορισμού, της διασυστημικής διασταύρωσης και της εσωτερικής μετατροπής προς τη θεμελιώδη κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από το νόμο του Kasha, σύμφωνα με τον οποίο τα φαινόμενα φωταύγειας, καθώς και οι χημικές μετατροπές, συμβαίνουν αποκλειστικά από τη κατώτερη διεγερμένη κατάσταση S_1 (ή T_1).

- **Διασυστημική διασταύρωση(intersystem crossing):** Απαγορευμένη λόγω spin, μη ακτινοβολούσα διεργασία μετάπτωσης μεταξύ ισοενεργαικών καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας. Συμβαίνει από τη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της πρώτης διεγερμένης προς υψηλότερη δονητική κατάσταση ηλεκτρονιακής κατάστασης με διαφορετική πολλαπλότητα (π.χ από $S_1(v=0)$ προς $T_n(v=n)$). Επειδή είναι απαγορευμένη παρουσιάζει χρόνο της τάξης των 10^{-11} με 10^{-8} seconds.
- **Φθορισμός(Fluorescence):** Μετάπτωση μεταξύ καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας (επιτρεπτή) , η οποία συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου. Παρουσιάζει χρόνο της τάξεως των $10^{-12} - 10^{-6}$ sec, και με βάση το νόμο του Kasha πραγματοποιείται από τη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της πρώτης διεγερμένης.



- **Φωσφορισμός(Phosphorescence):** Σε αντίθεση με το φθορισμό, ο φωσφορισμός είναι μια απαγορευμένη ακτινοβολούσα διεργασία, η οποία περιλαμβάνει μετάπτωση από μία κατάσταση σε άλλη, διαφορετικής πολλαπλότητας. Λόγω της απαγορευμένης του φύσης, έχει χρόνο ζωής της τάξεως των $10^{-3} - 10^{-2}$ sec.



Τα φαινόμενα του φθορισμού και του φωσφορισμού είναι ευαίσθητα σε μία σειρά παραγόντων, οι οποίες επηρεάζουν αισθητά την κβαντική απόδοση που συμβαίνει το φαινόμενο. Τέτοιοι παράγοντες είναι:

Η φύση της διεγερμένης κατάστασης: Η παρατήρηση φθορισμού είναι εντονότερη από διεγερμένες καταστάσεις με χαρακτήρα $\pi\pi^*$, ενώ σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται από διεγερμένες καταστάσεις που έχουν χαρακτήρα $n\pi^*$. Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους: αρχικά ο χρόνος ζωής μιας $\pi\pi^*$ είναι αισθητά μικρότερος (τάξης των ns) συγκριτικά με το χρόνο ζωής μιας $n\pi^*$ (τάξης των μs). Ακόμα, η μικρότερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ $n\pi^*$ απλών και τριπλών καταστάσεων, διευκολύνει τη διασυστημική διασταύρωση και μειώνει τη κβαντική απόδοση φθορισμού. Έτσι, η παρατήρηση φθορισμού είναι πιο πιθανή από μία $\pi\pi^*$ κατάσταση ενώ η παρατήρηση φωσφορισμού είναι πιο πιθανή από μία $n\pi^*$ κατάσταση.

Ακαμψία μορίου: Αύξηση της μοριακής ακαμψίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω περιορισμού της κίνησης γύρω από τους δεσμούς ή με τη χρήση διαλυτών που καθιστούν το περιβάλλον άκαμπτο. Η ακαμψία μειώνει τη πιθανότητα άλλων διεργασιών όπως η εσωτερική μετατροπή, αυξάνοντας τη πιθανότητα φθορισμού και φωσφορισμού.

Υποκαταστάτες: Η φύση των υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει το βαθμό του φθορισμού. Γενικώς, δότες ηλεκτρονίων ενισχύουν το φαινόμενο, ενώ δέκτες ηλεκτρονίων οδηγούν σε μείωση. Για τον φωσφορισμό, η φύση των υποκαταστατών μπορεί να επηρεάζει το βαθμό στον οποίο συμβαίνει η διασυστημική διασταύρωση.

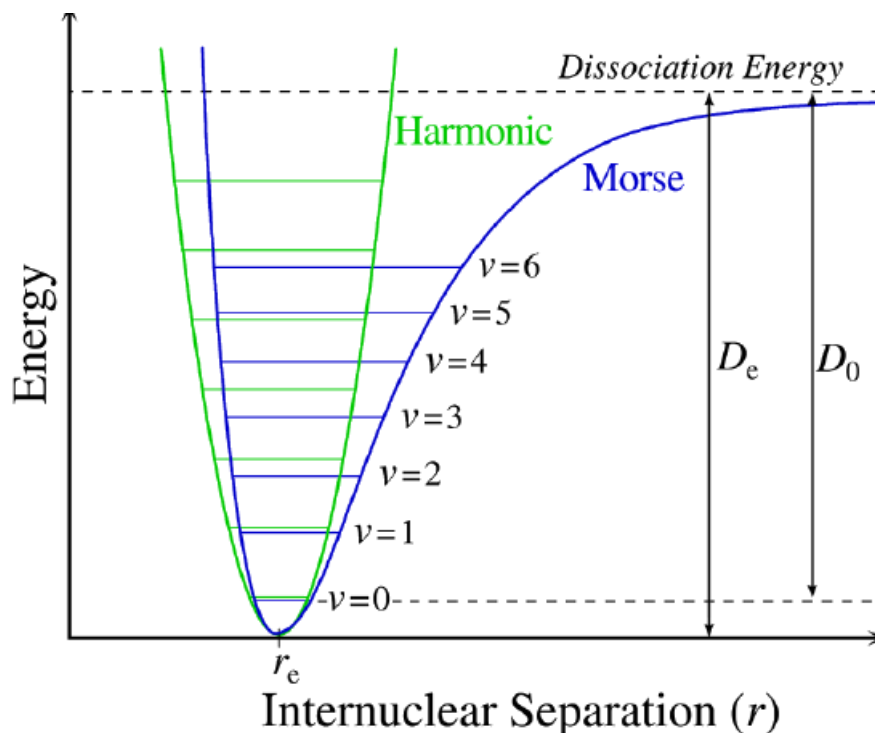
Παρουσία βαρέων ατόμων: Λόγω της αύξησης της σύζευξης σπιν-τροχιάς (spin-orbit), η παρουσία βαρέων ατόμων(π.χ Br ή I), είτε στο ίδιο το μόριο, είτε στο διαλύτη ευνοεί την διασυστημική διασταύρωση και το φαινόμενο του φωσφορισμού, μειώνοντας την κβαντική απόδοση του φθορισμού.

Θερμοκρασία: Επηρεάζει το φωσφορισμό λόγω του χρόνου που απαιτείται καθώς είναι spin απαγορευμένη διαδικασία. Λόγω του υψηλότερου χρόνου που απαιτεί, είναι πιο πιθανό τα μόρια να αποδιεγερθούν μέσω άλλων ταχύτερων διεργασιών χωρίς να παρατηρηθεί φωσφορισμός. Ως αποτέλεσμα, τα πειράματα φωσφορισμού, πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζοντας τέτοιες απώλειες.

Ένα ακόμα ενδιαφέρον φαινόμενο που παρατηρείται σε κάποιες ενώσεις είναι ο ύστερος φθορισμός (Delayed Fluorescence). Στις ενώσεις αυτές παρατηρείται φάσμα ίδιο με αυτό του φθορισμού, αλλά ο χρόνος εκπομπής αντιστοιχεί σε αυτόν του φωσφορισμού. Ακόμα, υπάρχει και το φαινόμενο Εκμηδένισης Τριπλής-Τριπλής (Triplet-Triplet annihilation). Στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν δύο μόρια που βρίσκονται στη τριπλή κατάσταση, με το ένα να μεταβαίνει σε διεγερμένη απλή κατάσταση και το άλλο να επιστρέφει στη θεμελιώδη (Wardle, 2009).

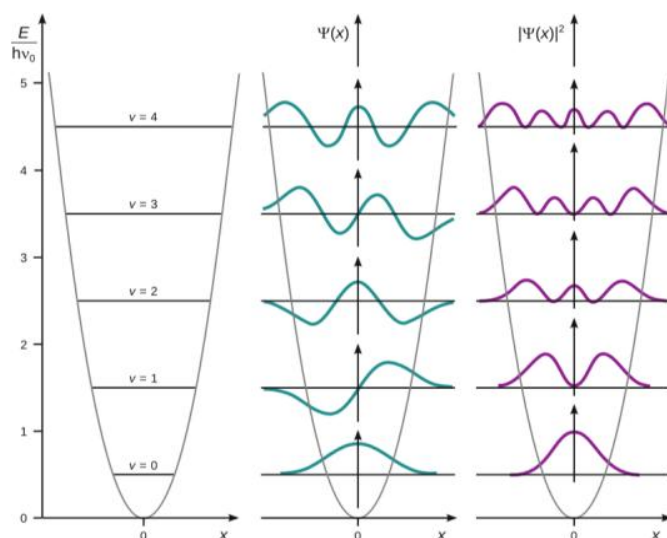
2.1.10 Καμπύλη Morse και αρχή Franck-Condon

Για την πληρέστερη κατανόηση των διεγερμένων καταστάσεων και των φαινομένων που προκύπτουν από αυτές, χρησιμοποιούνται διαγράμματα που αποτυπώνουν τη δυναμική ενέργεια ενός μορίου σε σχέση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του (π.χ. μήκος δεσμού). Η καμπύλη Morse, η οποία προκύπτει σε ένα τέτοιο διάγραμμα για τη θεμελιώδη κατάσταση περιγράφει τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του μορίου συναρτήσει της απόστασης των ατόμων του (*συνήθως η μια συντεταγμένη αντιστοιχεί στον υπό διάσπαση δεσμό*), παρέχοντας καλύτερα αποτελέσματα από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Σε αντίθεση με τον αρμονικό ταλαντωτή, ο οποίος παρέχει αποτελέσματα που δείχνουν άπειρα ισαπέχοντα ενεργειακά δονητικά επίπεδα και οδηγεί σε μη πραγματικές υψηλές ενεργειακές τιμές, η καμπύλη Morse λόγω της αναρμονικότητας δείχνει την βαίνουσα ενεργειακή εξασθένιση που παρατηρείται λόγω της αύξησης της απόστασης στο δεσμό των ατόμων.



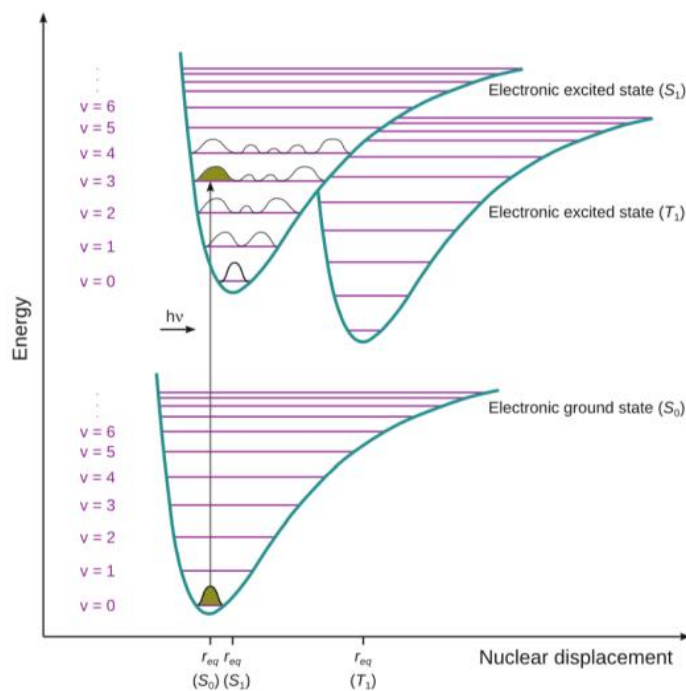
Εικόνα 12: Σύγκριση ενεργειών για αρμονικό (μπλε) και αναρμόνιστο ταλαντωτή (μωβ) (Hoffmann, 2018)

Κάθε δονητικό επίπεδο της καμπύλης περιγράφεται από μία κυματοσυνάρτηση. Για το θεμελιώδες δονητικό επίπεδο ($v=0$) δεν παρατηρούνται κόμβοι, δηλαδή σημεία όπου η τιμή της κυματοσυνάρτησης είναι μηδενική. Με την αύξηση κάθε δονητικού επιπέδου, ο αριθμός των κόμβων αυξάνεται κατά ένα. Το τετράγωνο της συνάρτησης, δείχνει τη μεγαλύτερη πιθανότητα το σωματίδιο να βρίσκεται κοντά στη θέση ισορροπίας για χαμηλά δονητικά επίπεδα, ενώ σε υψηλότερα επίπεδα αυτή η πιθανότητα μετατοπίζεται σε αποστάσεις μεγαλύτερες από αυτήν της θέσης ισορροπίας και προς τα άκρα της δυναμικής καμπύλης.



Εικόνα 13: Επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα (αριστερά), κυματοσυναρτήσεις (κέντρο) και πυκνότητα πιθανότητας (Hoffman, 2018)

Πέρα από τη θεμελιώδη κατάσταση, σε τέτοια διαγράμματα απεικονίζονται και διεγερμένες καταστάσεις, οι οποίες έχουν σχηματική ομοιότητα με την καμπύλη της θεμελιώδους κατάστασης αλλά απεικονίζονται πιο ρηχές και βρίσκονται σε υψηλότερες διατομικές αποστάσεις, γεγονός που οφείλεται στον αντιδεσμικό τους χαρακτήρα.



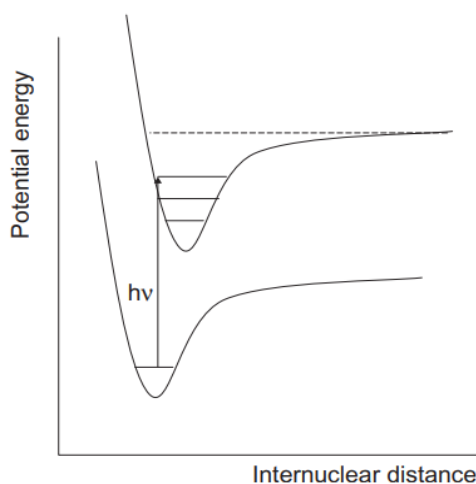
Εικόνα 14: Ενεργειακές καταστάσεις διατομικού ατόμου (Hoffmann, 2018)

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα, η διέγερση ενός σωματιδίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση, συμβολίζεται με κάθετο βέλος. Η κάθετη αυτή απεικόνιση δείχνει ότι, αρχικώς τουλάχιστον, η γεωμετρία της τριπλής κατάστασης είναι ίδια με αυτή της θεμελιώδους. Η διαφορά οφείλεται στους χρόνους που απαιτεί η κάθε διεργασία, με την απορρόφηση φωτονίου και τη διέγερση του ηλεκτρονίου, να συμβαίνει 1000 φορές γρηγορότερα από τη δονητική χαλάρωση (10^{-15} sec έναντι 10^{-13} sec). Η κάθετη μετάβαση εξηγείται από την αρχή Franck-Condon, σύμφωνα με την οποία η διάταξη των πυρήνων παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διέγερσης.

2.1.11 Φωτοχημικές πορείες

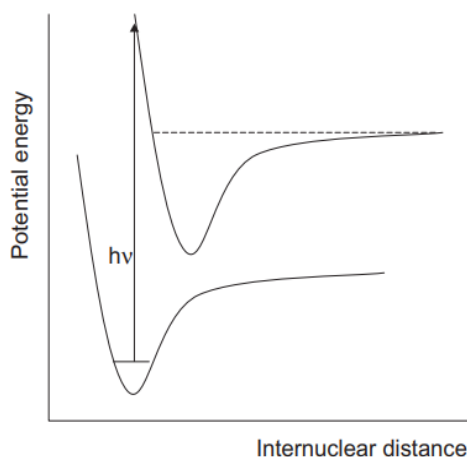
Η φωτοχημεία, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω, εστιάζει στη μελέτη των διεγερμένων καταστάσεων, σε αντίθεση με τη χημεία που αξιοποιεί τη θερμότητα, η οποία μελετά κυρίως τη συμπεριφορά των μορίων στη θεμελιώδη κατάσταση. Με την απορρόφηση κατάλληλων φωτονίων, τα μόρια μπορούν να υποστούν όχι μόνο φωτοφυσικές διεργασίες, αλλά να ακολουθήσουν και μία σειρά φωτοχημικών πορειών συνοδευόμενες από αλλαγές στη χημική δομή του συστήματος. Η πορεία που θα ακολουθήσει το σύστημα, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη φύση τόσο της θεμελιώδους, όσο και των διεγερμένων καταστάσεων. Δεδομένου, ότι οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας για πολυατομικά μόρια είναι ιδιαίτερα σύνθετες, η καμπύλη Morse για διατομικά μόρια προσφέρει ικανοποιητική προσέγγιση. Οι βασικοί τύποι φωτοχημικών πορειών είναι (Wardle, 2009):

- 1) **Διέγερση σε δεσμική κατάσταση:** Η απορρόφηση του φωτονίου ακολουθείται από διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση με το δονητικό επίπεδο να έχει χαμηλότερη ενέργεια από την ενέργεια διάσπασης.



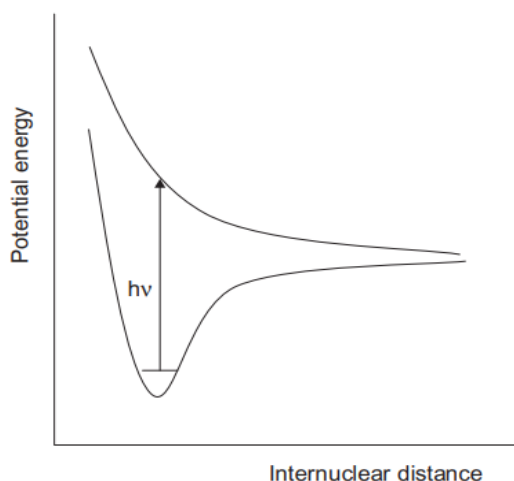
Εικόνα 15: Απορρόφηση φωτονίου η οποία οδηγεί σε υψηλότερη ηλεκτρονική και δονητική κατάσταση (Wardle, 2009)

- 2) **Διέγερση σε υψηλότερη ενέργεια από την ενέργεια διάσπασης:** Σε αυτή τη περίπτωση, η διέγερση συμβαίνει σε ενεργειακό επίπεδο υψηλότερο από αυτό της ενέργειας διάσπασης. Με την πρώτη δόνηση, ο δεσμός θα διασπαστεί.



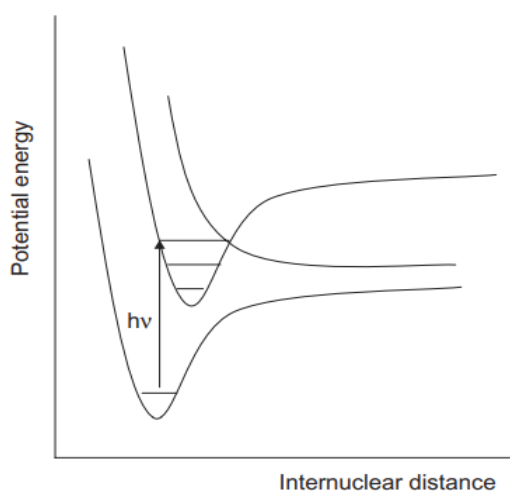
Εικόνα 16: Απορρόφηση φωτονίου η οποία οδηγεί σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας από την ενέργεια διάσπασης δεσμού (Wardle, 2009)

- 3) **Διέγερση σε διασπώμενη κατάσταση:** Η διεγερμένη κατάσταση είναι ιδιαίτερα ασταθής, χωρίς δονητικά επίπεδα. Ονομάζεται κατάσταση διάστασης (dissociative state) και η διέγερση σε τέτοια κατάσταση οδηγεί πάντα σε διάσπαση του δεσμού



Εικόνα 17: Απορρόφηση φωτονίου και μετάβαση σε ασταθή κατάσταση η οποία οδηγεί σε διάσπαση (Wardle, 2009)

- 4) **Προδιάσπαση:** Δύο διεγερμένες καταστάσεις βρίσκονται κοντά ενεργειακά, με τη μία να είναι σταθερή και την άλλη ασταθής. Η διέγερση συμβαίνει προς τη σταθερή διεγερμένη κατάσταση αλλά η δονητική χαλάρωση στο σημείο που συναντιούνται οι ενέργειες μπορεί να οδηγήσει στην ασταθή κατάσταση και τη διάσπαση του δεσμού. Η συμπεριφορά αυτή είναι γνωστή ως προδιάσπαση (predissociation)



Εικόνα 18: Απορρόφηση φωτονίου και μετάβαση σε σταθερή διεγερμένη κατάσταση. Η διάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί έπειτα από δονητική χαλάρωση (Wardle, 2009)

2.1.12 Μερκαπτάνες

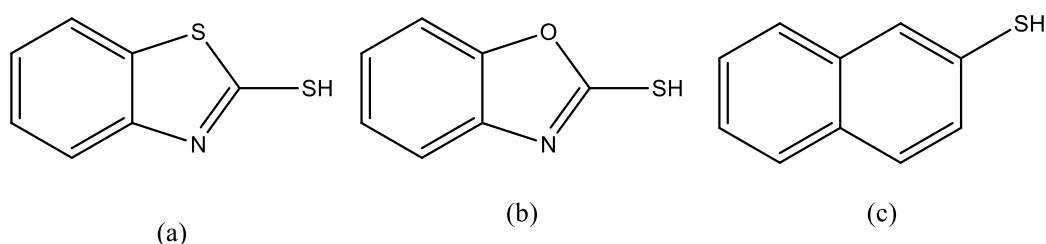
Οι μερκαπτάνες είναι θειόλες και είναι ενώσεις που αποτελούνται από άτομα θείου, άνθρακα και υδρογόνου. Η χρήση των μερκαπτανών σε διαδικασίες φωτοπολυμερισμού, και συγκεκριμένα στο πολυμερισμό αλκενίων, αρχικά παρουσίαζε σημαντικές δυσκολίες, γεγονός που περιόρισε σημαντικά την εφαρμογή τους σε βιομηχανικό επίπεδο. Από τα τέλη της δεκαετίας του 70 όμως, γίνεται προσπάθεια αναβίωσης αυτού του τύπου χημείας (thiol-ene chemistry).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα που παρουσιάζουν οι μερκαπτάνες είναι η χαμηλή ευαισθησία των παραγόμενων θειοριζών στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο, λόγω αντιστρεπτής αντίδρασης με τη δίριζα του οξυγόνου της θεμελιώδους (βασικής κατάστασης) και στην υγρασία, επιτρέποντας υψηλό ποσοστό μετατροπής προς το επιθυμητό πολυμερές, ακόμα και σε συνθήκες παρουσίας οξυγόνου. Αυτός είναι και ο λόγος που έχουν μελετηθεί εκτενώς τόσο ως φωτοεκκινητές τύπου I όσο και σε συστήματα φωτοεκκινητών τύπου II, δηλαδή σε ενώσεις ικανές να εκκινήσουν τη πολυμερική διαδικασία (McCall & Anseth, 2012, O'Brien et al., 2006, Roper et al., 2004).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παραγωγή των θειοριζών μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

1. Με απόσπαση υδρογόνου
2. Με ομολυτική διάσπαση δεσμού όπου συμμετέχει άτομο S (π.χ. δεσμούς S-S σε δισουλφίδιο, C-S δεσμός σε φωτοεκκινητή τύπου I)
3. Με αντίδραση απόσπασης του υδρογόνου της μερκαπτάνης, που λειτουργεί ως συνεκκινητής (BDE του δεσμού S-H είναι συνήθως αρκετά χαμηλή), από την τριπλή συνήθως διεγερμένη κατάσταση ενός φωτοεκκινητή, σε φωτοεκκινητικά συστήματα τύπου II. Η απόσπαση του υδρογόνου ακολουθεί ένα μηχανισμό ριζικής απόσπασης, χωρίς να αποκλειστεί η περίπτωση απόσπασης ηλεκτρονίου από το θείο, ακολουθούμενη από σχηματισμό ενός ζεύγους κατιοντικής και ανιοντικής ρίζας και τέλος απόσπασης πρωτονίου.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, τα προς μελέτη χρωμοφόρα, μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης, σχημάτισαν ευπαθή C-S δεσμό με τις εξής μερκαπτάνες:



Εικόνα 19: Θειόλες. (a) 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο, (b) 2-μερκαπτοβενζοξαζόλιο, (c) 2-ναφθαλενοθειόλη (Κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)

2.1.13 Φωτοχημεία καρβονυλικών ενώσεων

Η φωτοχημεία των καρβονυλικών ενώσεων, και ιδιαίτερα των κετονών αποτελεί πεδίο ερευνητικού ενδιαφέροντος, λόγω της συμμετοχής τους σε ποικίλες φωτοχημικές αντιδράσεις τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Οι ενεργειακές απαιτήσεις για τη διέγερση των κετονών, εξαρτώνται από τη φύση της ένωσης. Στις αλειφατικές κετόνες, η απαιτούμενη ενέργεια κυμαίνεται από 80 έως 85 kcal/mol, ενώ στις αρωματικές κετόνες η ενέργεια κυμαίνεται από 45 έως και 75 kcal/mol. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην αυξημένη σταθερότητα των αρωματικών συστημάτων, η οποία μειώνει αισθητά την ενεργειακή απόσταση μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένων καταστάσεων.

Στις αλειφατικές κετόνες, η απορρόφηση σχετίζεται κυρίως με τη $n \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση η οποία σχετίζεται με τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το μη δεσμικό τροχιακό του οξυγόνου, στο αντιδεσμικό π^* τροχιακό του καρβονυλίου. Η φωτοχημεία των ενώσεων αυτών μπορεί να προέρχεται είτε από την απλή είτε από τη τριπλή κατάσταση, με τη διασυστημική διασταύρωση να παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα, αφού οι δύο καταστάσεις είναι κοντά ενεργειακά.

Οι τριπλές καταστάσεις (n, π^*) και (π, π^*) είναι πολύ κοντά ενεργειακά και στις αρωματικές κετόνες. Το ποια από τις βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά, εξαρτάται από τη φύση του μορίου και από εξωτερικούς παράγοντες, όπως ο διαλύτης και οι υποκαταστάτες. Υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων σε συζυγία με τη καρβονυλική

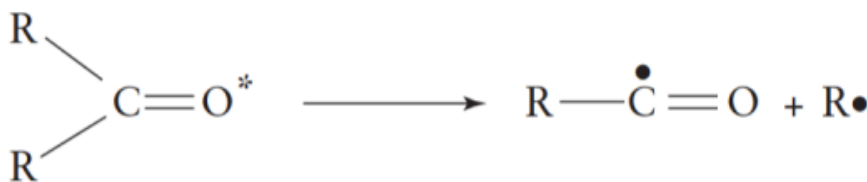
ένωση τείνουν να σταθεροποιούν την π, π^* κατάσταση και να αποσταθεροποιούν τη n, π^* κατάσταση. Το αντίθετο αποτέλεσμα έχουν υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων.

Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει επίσης σημαντικά τη σταθερότητα των διεγερμένων καταστάσεων. Πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν περισσότερο τη π, π^* κατάσταση, γεγονός που μειώνει την ενεργειακή διαφορά με τη θεμελιώδη κατάσταση και οδηγεί σε **βαθυχρωμική** μετατόπιση ή κόκκινη μετατόπιση (red shift) στη φασματική απορρόφηση (μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος). Αντίθετα, η κατάσταση n, π^* αποσταθεροποιείται με τη χρήση πολικών διαλυτών, με αποτέλεσμα την **υψιχρωμική** μετατόπιση ή μπλε μετατόπιση (blue shift) στη φασματική απορρόφηση (μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος).

Λόγω της ιδιαίτερα υψηλής αποτελεσματικότητας της διασυστημικής διασταύρωσης, η φωτοχημεία των αρωματικών κετονών προέρχεται κυρίως από τη τριπλή κατάσταση. Το γεγονός αυτό, καθώς και η χαμηλή ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση τους, καθιστά τα εν λόγω μόρια ιδανικά για χρήση τους ως ευαίσθητοποιητές τριπλής κατάστασης (Wardle, 2009).

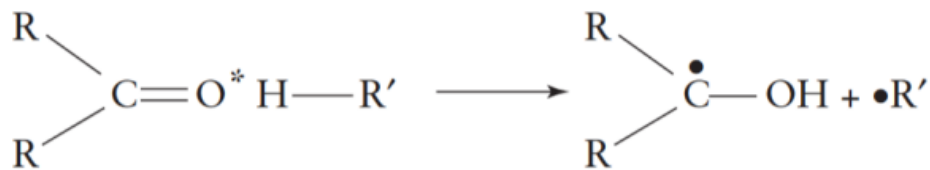
Οι βασικοί τύποι αντιδράσεων για τις διεγερμένες n, π^* καταστάσεις είναι:

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



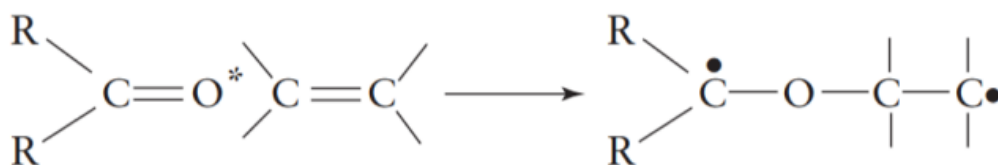
Εικόνα 20: Α-σχάση δεσμού προς παραγωγή ριζών (Wardle, 2009)

- **Απόσπαση υδρογόνου** (Hydrogen abstraction) από ένα μόριο δότη



Εικόνα 21: Απόσπαση υδρογόνου (Wardle, 2009)

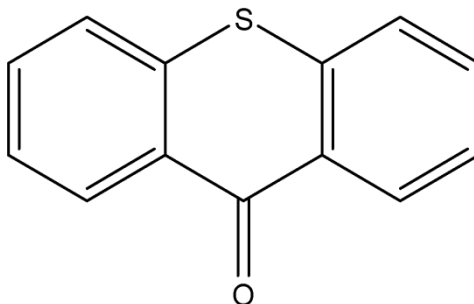
- **Αντίδραση προσθήκης** σε διπλό δεσμό C=C



Εικόνα 22: Αντίδραση προσθήκης (Wardle, 2009)

2.1.14 Χρωμοφόρο της Θειοξανθόνης

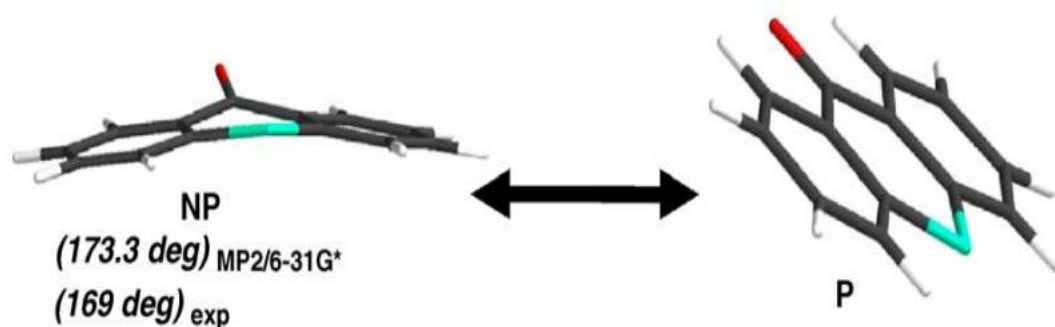
Η θειοξανθόνη αποτελεί αρωματική οργανική ένωση η οποία ανήκει στη κατηγορία των θειοκυκλικών κετονών. Αποτελεί δομικό ανάλογο της ξανθόνης, όπου το ετεροάτομο οξυγόνου έχει αντικατασταθεί από άτομο θείου. Όπως και πολλές άλλες αρωματικές κετόνες, παρουσιάζει υψηλή απόδοση ως προς το σχηματισμό τριπλής κατάστασης, με την απόδοση υπό ορισμένες συνθήκες να πλησιάζει και στη μονάδα. Ωστόσο, η φωτοχημεία της εξαρτάται σε μεγάλο ποσοστό από το διαλύτη που χρησιμοποιείται (Angulo et al., 2010).



Εικόνα 23: Το μόριο της θειοξανθόνης (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)

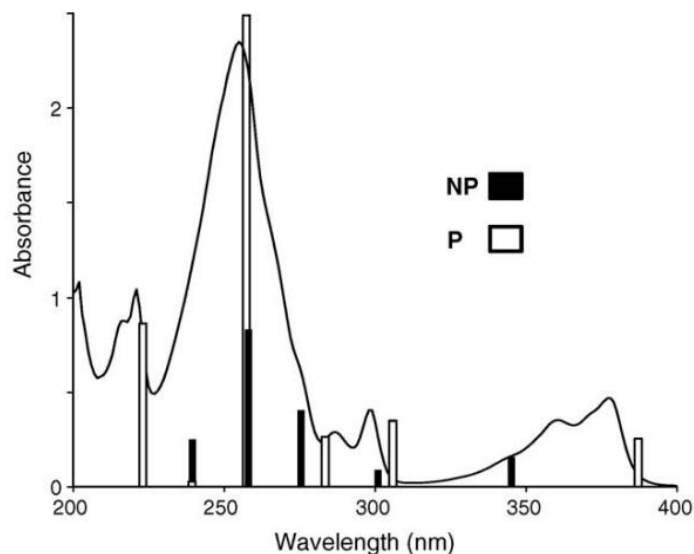
Συγκριτικά με άλλες κετόνες, η θειοξανθόνη παρουσιάζει υψηλή ενέργεια τριπλής κατάστασης ($E_T = 63,3\text{-}65\text{ kcal/mol}$) αλλά και υψηλό χρόνο ζωής της τριπλής κατάστασης, ιδιότητες που τη καθιστούν εξαιρετικά κατάλληλη για εφαρμογές σε τομείς της φωτοχημείας, όπως ο φωτοπολυμερισμός (Herkstroeter et al., 1964, Dalton & Montgomery, 1974, Meier & Zweifel, 1986, Montalti et al., 2006, Rodrigues et al., 2010).

Η θειοξανθόνη είναι ένα μόριο με δυναμική συμπεριφορά ως προς τη δομή του, καθώς είναι δυνατόν να μεταβαίνει από μία επίπεδη διαμόρφωση (C_{2v}) σε μία μη επίπεδη διαμόρφωση τύπου στέγης. Η εναλλαγή αυτή, γνωστή ως ‘κίνηση πεταλούδας’ (butterfly-like motion) περιγράφηκε από το Rubio-Pons, στηριζόμενο σε αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών.



Εικόνα 24: Μη γραμμική (αριστερά) και γραμμική (δεξιά) γεωμετρία του μορίου της θειοξανθόνης (Rubio-Pons et al., 2005)

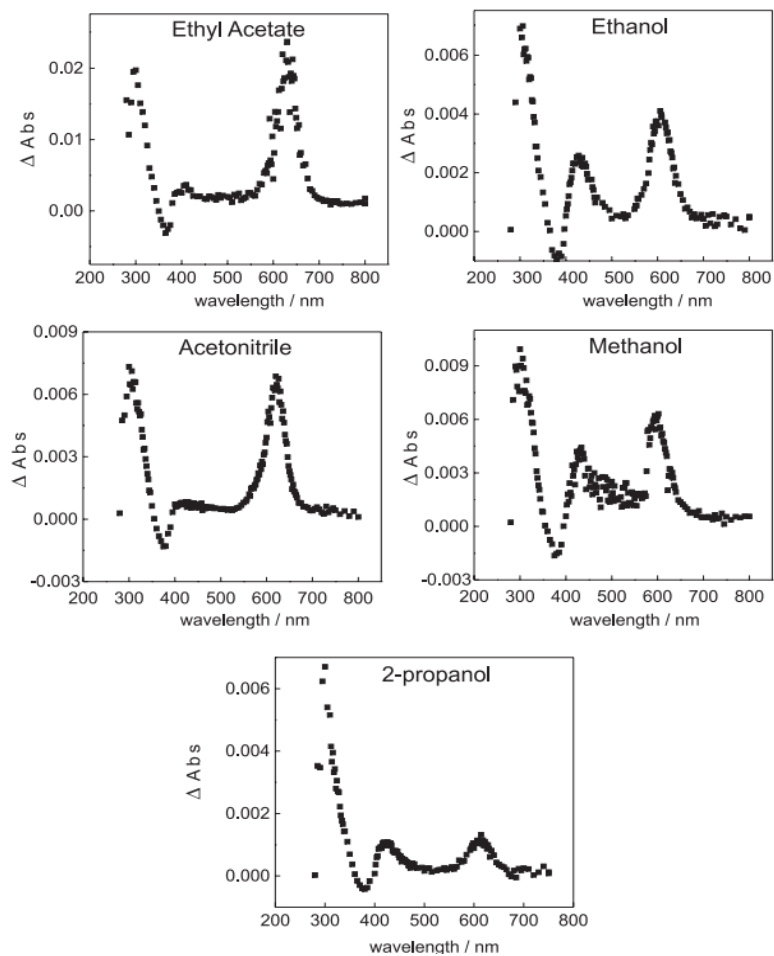
Παρόλο που οι γεωμετρικές διαφορές μεταξύ των διαμορφώσεων είναι μικρές, επηρεάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του μορίου. Ως αποτέλεσμα, παρατηρούνται διαφορετικά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά, με τη μη επίπεδη διαμόρφωση να παρουσιάζει, σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν, μπάντα απορρόφησης σε χαμηλότερα μήκη κύματος από την επίπεδη διαμόρφωση (Rubio-Pons et al., 2005).



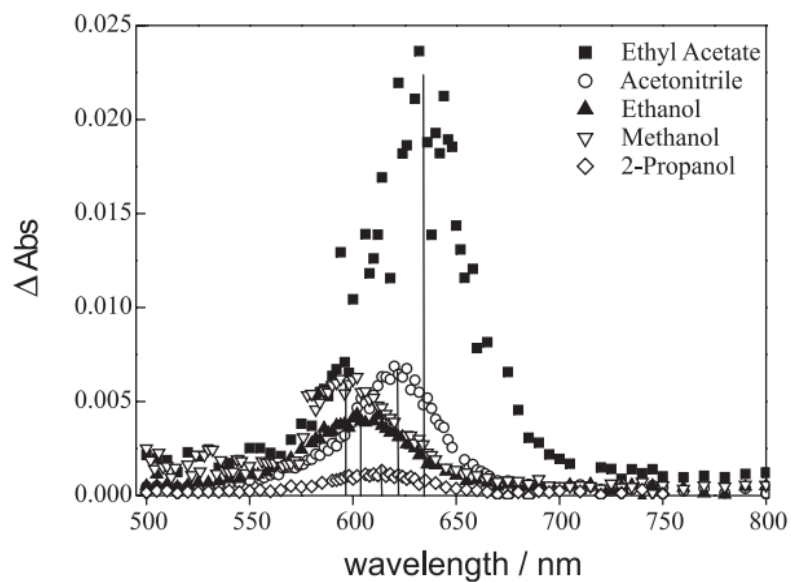
Εικόνα 25: Θεωρητικοί υπολογισμοί και πειραματικά δεδομένα για την απορρόφηση του μορίου (Rubio-Pons et al., 2005)

Οι διεγερμένες καταστάσεις της θειοξανθόνης επηρεάζονται σημαντικά από τη πολικότητα του διαλύτη. Αποτελέσματα που έχουν προκύψει από θεωρητικούς υπολογισμούς έχουν δείξει ότι η χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) της θειοξανθόνης βρίσκεται κοντά στις τριπλές καταστάσεις (T_n), επιτρέποντας τη διασυστημική διασταύρωση μεταξύ των καταστάσεων. Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει και τα σχετικά ενεργειακά διαγράμματα που αφορούν τις διεγερμένες καταστάσεις. Γενικά, οι πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν τις $\pi\pi^*$ διεγερμένες καταστάσεις και τείνουν να αποσταθεροποιήσουν τις $n\pi^*$ διεγερμένες καταστάσεις. Ακόμα, η παρουσία υδροξυλικών ομάδων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα φάσματα που λαμβάνονται με παλμική φωτόλυση λέιζερ.

Σε σειρά πειραμάτων όπου μελετήθηκε η απορρόφηση τριπλής-τριπλής, σε διαλύτες που διαθέτουν υδροξυλική ομάδα, παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφής στα 400-450 nm, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό κετυλικής ρίζας, μέσω απόσπασης υδρογόνου από το διαλύτη. Η θέση της κορυφής στη περιοχή των 600 nm επηρεάζεται σημαντικά από τη πολικότητα του διαλύτη, μετατοπιζόμενη σε χαμηλότερα μήκη κύματος με την αύξηση της πολικότητας (Ferreira et al., 2006).



Εικόνα 26: Φάσματα απορρόφησης τριπλής- τριπλής σε διάφορους διαλύτες (Ferreira et al., 2006)



Εικόνα 27: Μετατόπιση του μεγίστου σε φάσματα απορρόφησης τριπλής-τριπλής σε διάφορους διαλύτες (Ferreira et al., 2006)

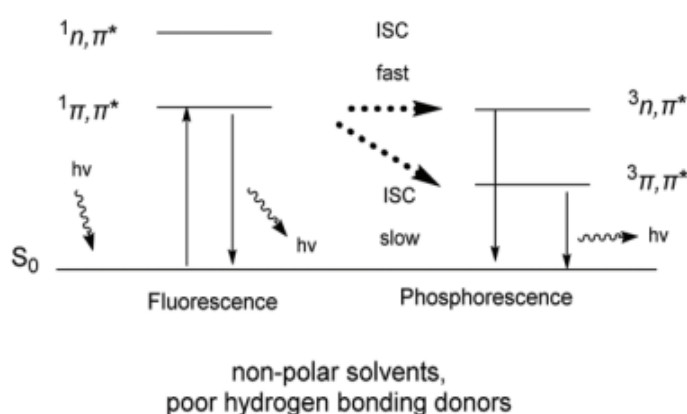
Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα σε διάφορους διαλύτες είναι τα εξής:

Διαλύτης	$E_T(30)$	$\lambda_{\max}$	ν (cm ⁻¹)	τ (μs)
AcOEt	38	630	15.900	4,2
ACN	45,5	620	16.100	4,0
MeOH	55	600	16.300	19,8
EtOH	52	602	16.600	9,9
PrOH	49	614	16.700	6,8

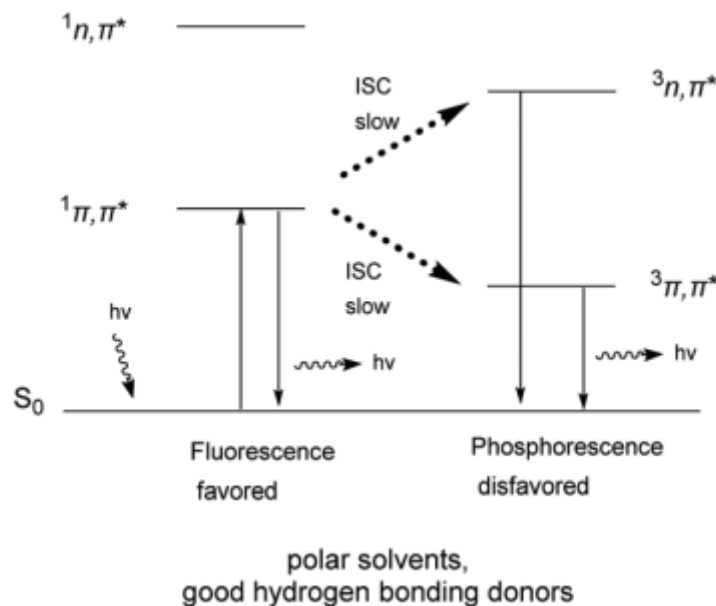
Πίνακας 1: Αποτελέσματα σε διάφορους διαλύτες (Ferreira et al. 2006)

Όπως είναι γνωστό, ο φθορισμός και η διασυστημική διασταύρωση αποτελούν ανταγωνιστικά φαινόμενα ως προς την αποδιέγερση μιας κατάστασης. Η πολικότητα του διαλύτη είναι δυνατόν να καθορίσει ποιο από τα δύο φαινόμενα ευνοείται (Ley et al., 2000). Με την αύξηση της πολικότητας και την αποσταθεροποίηση της $^3\pi\pi^*$ κατάστασης, και η S_2 ($^1\pi\pi^*$) κατάσταση αποκτά μεγαλύτερη ενέργεια, καθώς η αντίστοιχη τριπλή θα πρέπει να βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την απλή, όπως υποδεικνύει ο κανόνας του Hund. Σημαντικό ρόλο για το ποιο φαινόμενο από τα δύο θα ευνοηθεί έχει και το εάν υπάρχουν υποκαταστάτες στο μόριο αλλά και σε ποια θέση. Υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων στη θέση 2 φαίνονται να ευνοούν τον φθορισμό με ταυτόχρονη μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος του μεγίστου του φάσματος απορρόφησης. Ως εκ τούτου, η διασυστημική διασταύρωση μεταξύ των καταστάσεων θα είναι δυσκολότερη, καθώς θα έχουν υψηλότερη ενεργειακή διαφορά, αλλά και η εσωτερική μετατροπή από την S_1 στην S_0 κατάσταση θα είναι δυσκολότερη. Μία επιπλέον ερμηνεία του φαινομένου περιλαμβάνει τη συμμετοχή κωνικών τομών. Η κατάσταση S_2 ($^1\pi\pi^*$) συνδέεται με τη θεμελιώδη κατάσταση μέσω δύο κωνικών τομών, ενώ καμία κωνική τομή δεν παρατηρείται για την κατάσταση S_1 ($\pi\pi^*$). Με την αύξηση της πολικότητας και, ως συνέπεια, την αύξηση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των απλών διεγερμένων καταστάσεων, η S_2 κατάσταση αποικίζεται σε μικρότερο βαθμό και δεν παρατηρείται εσωτερική μετατροπή προς την κατάσταση S_0 . Ως εκ τούτου, παρατηρείται έντονος φθορισμός από την κατάσταση S_1 (Allen et al., 1986; Angulo et al., 2010; Rodrigues et al., 2024).

Μία πιθανή ερμηνεία των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων βασίζεται στην ύπαρξη τεσσάρων διεγερμένων καταστάσεων, δύο απλών και δύο τριπλών, με χαρακτήρα $n\pi^*$ και $\pi\pi^*$. Η σχετική ενεργειακή κατάταξη αυτών των καταστάσεων εξαρτάται άμεσα από την πολικότητα του διαλύτη καθώς και από την ικανότητά του να λειτουργεί ως δότης πρωτονίου.



Εικόνα 28: Διασυστημική διασταύρωση, φθορισμός και φωσφορισμός σε μη πολικούς διαλύτες (Nikitas et al., 2021)



Εικόνα 29: Διασυστημική διασταύρωση, φθορισμός και φωσφορισμός σε πολικούς διαλύτες (Nikitas et al., 2021)

Όσον αφορά την ενέργεια της τριπλής κατάστασης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διάφορους αποσβέστες με γνωστές ενέργειες τριπλής κατάστασης, ώστε να παρατηρηθεί ο ρυθμός απόσβεσης της τριπλής κατάστασης. Σε ένα από αυτά τα

πειράματα, χρησιμοποιήθηκε αποσβέστες όπως, 1-μεθυλο-ναφθαλένιο ($E_T = 60,6$ kcal/mol), 1,3-κυκλοεξαδιένιο ($E_T = 52,4$ kcal/mol) και trans-στυλβένιο ($E_T = 49,3$ kcal/mol). Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η απόσβεση της τριπλής κατάστασης φαίνεται να πραγματοποιείται μέσω δεύτερης τάξης και η ενέργεια της τριπλής κατάστασης φαίνεται είναι μεγαλύτερη από 61 kcal/mol, συμπέρασμα που εξάγεται από την πετυχημένη απόσβεση του 1-μεθυλο-ναφθαλένιου (Rodrigues et al., 2010). Ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα είναι τα εξής:

Αποσβέστης	k_q (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
Trans-stilbene	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{10}$
1-methylnaphthalene	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{10}$
1,3-cyclohexadiene	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$
DABCO	$(5.4 \pm 0.4) \times 10^9$
Triethylamine	$(8.1 \pm 0.4) \times 10^9$
Methanol	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^5$
Ethanol	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^5$

Πίνακας 2: Σταθερές απόσβεσης σε διαφορετικούς αποσβέστες τριπλής κατάστασης (Rodrigues et al., 2010)

Τέλος, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μεταξύ καταστάσεων που βρίσκονται κοντά ενεργειακά, παρατηρείται ανάμιξη των χαρακτήρων των καταστάσεων. Όταν μία διεγερμένη τριπλή κατάσταση $\pi\pi^*$ βρίσκεται ενεργειακά κοντά σε μία αντίστοιχη $n\pi^*$, παρατηρείται ανάμιξη χαρακτήρων, με την τριπλή $\pi\pi^*$ κατάσταση να αποκτά χαρακτηριστικά της $n\pi^*$ και το αντίστροφο. Όσο μικρότερη είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανάμιξη των καταστάσεων.

2.2 Πολυμερισμός

2.2.1 Εισαγωγή

Πολυμερισμός ονομάζεται η χημική διαδικασία κατά την οποία μικρά μόρια, τα μονομερή, ενώνονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών, σχηματίζοντας μακρομόρια μεγάλου μοριακού βάρους, γνωστά ως πολυμερή. Τα πολυμερή αποκτούν ιδιαίτερες μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως ελαστικότητα, θερμική και χημική σταθερότητα, καθώς και μηχανική αντοχή, που τα καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμα σε πλήθος εφαρμογών – από πλαστικά και βαφές έως βερνίκια και συνθετικές ίνες (Braun et al., 2013; Rudin & Choi, 2013; Munk & Aminabhavi, 2002). Ο πολυμερισμός είναι δυνατός μόνο όταν τα μονομερή διαθέτουν τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, ώστε να συμμετέχουν ενεργά στην αντίδραση. Υπό κατάλληλες συνθήκες, τα παραγόμενα πολυμερή μπορούν να αυξάνονται θεωρητικά απεριόριστα σε μήκος, εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα αντιδρώντων (Rudin & Choi, 2012).

Αρχικά, τα πολυμερή διακρίνονταν σε αλυσιδωτά και συμπυκνωτικά. Τα προσθετικά πολυμερή προέκυπταν μέσω προσθετικού πολυμερισμού, κατά τον οποίο όλα τα άτομα του μονομερούς ενσωματώνονταν στο τελικό πολυμερές. Αντίθετα, ο συμπυκνωτικός πολυμερισμός συνοδευόταν από απομάκρυνση μικρών μορίων (π.χ. νερού), με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς να περιέχει λιγότερα άτομα από το αρχικό μονομερές. Ωστόσο, υπήρχαν περιπτώσεις πολυμερισμών – κυρίως κυκλικών μορίων – όπου δεν παραγόταν παραπροϊόν (όπως μικρά μόρια), αλλά τα προϊόντα παρουσίαζαν χαρακτηριστικά των συμπυκνωτικών πολυμερών. Αυτά τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν προσθετικά, γεγονός που δημιούργησε σύγχυση και ανέδειξε την ανάγκη για έναν νέο τρόπο κατηγοριοποίησης (Munk & Aminabhavi 2002).

Ο διαχωρισμός που ακολούθησε βασίστηκε στον μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός, και έτσι προέκυψαν δύο βασικές κατηγορίες: ο σταδιακός (step-wise polymerization) και ο αλυσιδωτός (chain polymerization) πολυμερισμός (Munk & Aminabhavi 2002).

1. **Σταδιακός πολυμερισμός:** Όλα τα μονομερή συμμετέχουν από την αρχή, και το μέγεθος της σχηματιζόμενης αλυσίδας αυξάνεται με αργό ρυθμό. Οι

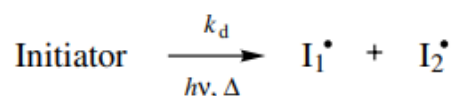
αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι σταδιακές (step-wise reactions), με την αλυσίδα να αναπτύσσεται προοδευτικά.

2. **Αλυσιδωτός πολυμερισμός:** Σε αυτήν την κατηγορία, υπάρχουν ενεργά κέντρα που είναι ικανά να εκκινήσουν και να διαδώσουν τον πολυμερισμό. Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός, που διακρίνεται σε ριζικό, κατιονικό και ανιονικό, είναι ταχύτερος και οδηγεί σε πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος από την αρχή της πολυμερικής διεργασίας.

2.2.2 Ριζικός πολυμερισμός

Ο ριζικός πολυμερισμός πραγματοποιείται μέσω αλυσιδωτού μηχανισμού και περιλαμβάνει διακριτά στάδια. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η παραγωγή των ελεύθερων ριζών και η εκκίνηση του πολυμερισμού (initiation). Στη συνέχεια, ακολουθεί η διάδοση της αλυσίδας μέσω διαδοχικής ριζικής προσθήκης μονομερών (propagation). Ο τερματισμός της διαδικασίας (termination) μπορεί να συμβεί είτε μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ή απόσπασης ατόμου (τερματισμός μέσω ανασυνδιασμού ή αναδιάταξης, termination by disproportionation), είτε μέσω συνένωσης δύο ριζών και σχηματισμού σταθερού μορίου (termination by combination (Matyjaszewski & Davis, 2002)).

1) Εκκίνηση (Initiation): Το πρώτο στάδιο στο ριζικό πολυμερισμό περιλαμβάνει την παραγωγή των ριζών από τον εκκινητή και την έναρξη του πολυμερισμού. Όσον αφορά την παραγωγή των ριζών, η σχάση του εκκινητή μπορεί να πραγματοποιηθεί με θερμικό, με ακτινοβολία (στην περίπτωση των φωτοεκκινητών) ή με άλλους ποικίλους τρόπους. Για τη διάσπαση ισχύει:



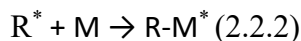
Ο ρυθμός σχηματισμού των πρωτογενών ριζών περιγράφεται μέσω νόμου αντίδρασης πρώτης τάξης:

$$R_d = \frac{d[I^\bullet]}{dt} = -2f \frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2.2.1)$$

Όπου k_d η σταθερά ταχύτητας διάσπασης του εκκινητή και f η απόδοση του εκκινητή, η οποία εκφράζει το ποσοστό των ριζών που μπορούν να προσβάλλουν το μονομερές

και έχει τιμές $f \leq 1$. Ο αριθμός 2 σχετίζεται με τον αριθμό των δραστικών ριζών που προκύπτουν μετά από τη διάσπαση (Matyjaszewski & Davis, 2002).

Το δεύτερο βήμα του σταδίου της εκκίνησης είναι η προσβολή της ρίζας στο μονομερές, προς σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας:



Για την ταχύτητα του βήματος ισχύει:

$$R_{add} = k_{add}[R^*][M] \quad (2.2.3)$$

Με το βήμα της προσβολής να είναι σημαντικά ταχύτερο από το βήμα της διάσπασης ($R_{add} \gg R_i$) και έτσι το δεύτερο να είναι και το καθοριστικό για την κινητική μελέτη (Yamada, 2015).

2)Διάδοση(Propagation): Το σχηματιζόμενο ενεργό κέντρο, προσβάλλει ένα άλλο μονομερές με αποτέλεσμα τόσο την επιμήκυνση της αλυσίδας όσο και τη δημιουργία ενός νέου ενεργού κέντρου στο τέλος αυτής. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με την προσθήκη περισσότερων μονομερών στην αλυσίδα. Η διαδοχική προσθήκη των μονομερών μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

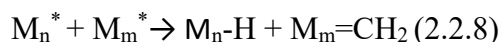
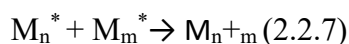


Θεωρείται, ότι το μέγεθος της ρίζας, δεν επηρεάζει την ικανότητα της να προσβάλλει το μονομερές, οπότε σε κάθε αντίδραση αποδίδεται η ίδια σταθερά k_p . Έτσι για την ταχύτητα διάδοσης ισχύει:

$$R_p = k_p [RM_n - M^*][M] \quad (2.2.6)$$

Όπου $[RM_n-M^*]$ το άθροισμα συγκεντρώσεων των ριζών ($n=0$ για την περίπτωση της πρωτογενούς ρίζας) και $[M]$ η συγκέντρωση του μονομερούς (Rudin & Choi, 2012).

3)Τερματισμός (Termination): Η διαδικασία του ριζικού πολυμερισμού τερματίζεται όταν γίνεται αδρανοποίηση των ενεργών κέντρων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω της συνένωσης δύο ενεργών κέντρων (Radical combination), είτε μέσω δυσανάλογης διάσπασης (Disproportionation), όπου μεταφέρεται ένα υδρογόνο από το ένα ενεργό κέντρο στο άλλο προς σχηματισμό δύο νέων μορίων:



Θεωρώντας αυτές τις δύο περιπτώσεις ισοπίθανες, γίνεται εισαγωγή μιας κοινής σταθεράς τερματισμού k_t . Έτσι η ταχύτητα τερματισμού του πολυμερισμού δίνεται από την εξίσωση:

$$R_t = -\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t[M^*]^2 \quad (2.2.9)$$

Όπου R_t η ταχύτητα τερματισμού, k_t η σταθερά τερματισμού και $[M^*]$ η συγκέντρωση των ριζών, στη συγκεκριμένη περίπτωση υψωμένη στο τετράγωνο.

Ουσιαστικά η ταχύτητα του πολυμερισμού είναι η ταχύτητα κατανάλωσης του μονομερούς, το οποίο όπως φάνηκε από τις παραπάνω αντιδράσεις καταναλώνεται στο στάδιο της εκκίνησης και της διάδοσης. Έτσι ισχύει:

$$\text{Ταχύτητα πολυμερισμού} = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (2.2.10)$$

Για την καλύτερη μελέτη της κινητικής του πολυμερισμού γίνονται οι εξής δύο παραδοχές:

1) $R_p \gg R_i$: Η παραδοχή αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια τα οποία συμμετέχουν στη διάδοση είναι περισσότερα από τα μόρια τα οποία συμμετέχουν στο στάδιο της εκκίνησης. Οπότε η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\text{Ταχύτητα πολυμερισμού} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*][M] \quad (2.2.11)$$

2) Προσέγγιση σταθεράς κατάστασης (Steady-State Approach): Οι ρίζες που σχηματίζονται αποτελούν ιδιαίτερα δραστικά παράγωγα. Σύμφωνα με την υπόθεση της σταθερής κατάστασης, σε σύντομο χρονικό διάστημα από την έναρξη των αντιδράσεων ο ρυθμός παραγωγής των ριζών και ο ρυθμός κατανάλωσης τους, θα εξισορροπηθεί. Έτσι θα ισχύει:

$$R_i = R_t \quad (2.2.12)$$

Και

$$d[M^*]/dt = 0 \quad (2.2.13)$$

Με αντικατάσταση στη παραπάνω σχέση ισχύει:

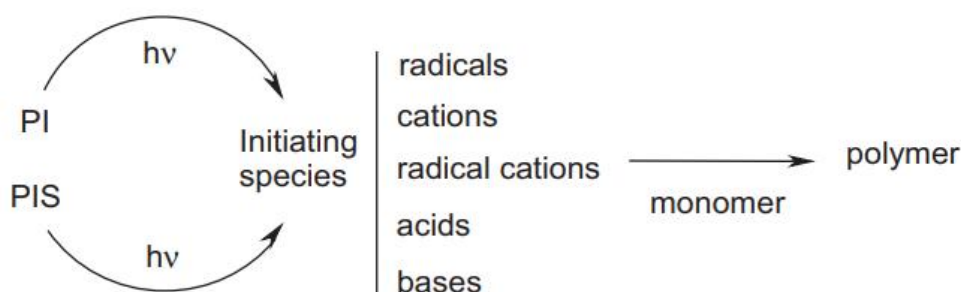
$$2fk_d[I] = 2k_t[M^*]^2 \quad (2.2.14)$$

Και τελικώς με αντικατάσταση στην εξίσωση που προέκυψε από τη πρώτη παραδοχή προκύπτει πως:

$$\text{Ταχύτητα πολυμερισμού} = R_p = k_p \sqrt{[I] \frac{fk_d}{k_t}} [M] \quad (2.2.15)$$

2.2.3 Φωτοπολυμερισμός και είδη φωτοεκκινητών

Οι φωτοεκκινητές (PIs) και τα φωτοεκκινητικά συστήματα (PISs), δηλαδή συστήματα που περιέχουν φωτοεκκινητές και άλλα πρόσθετα, συναντώνται συχνά στη σύνθεση πολυμερών όπου μετά από έκθεση σε πηγή φωτός εκκινούν αντιδράσεις πολυμερισμού και διασύνδεσης μονομερών. Οι ενώσεις αυτές, διεγείρονται υπό την επίδραση φωτεινής ακτινοβολίας και οδηγούν σε διάφορα χημικά είδη ικανά να εκκινήσουν τον πολυμερισμό. Παράδειγμα τέτοιων χημικών μορίων αποτελούν και οι δραστικές ρίζες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής αποτελεί η σκλήρυνση υλικών υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV curing) η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον χωρίς την παραγωγή πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) (Lalevée & Fouassier, 2018)



Εικόνα 30: Γενική αρχή διεργασιών φωτοπολυμερισμού (Lalevée & Fouassier, 2018)

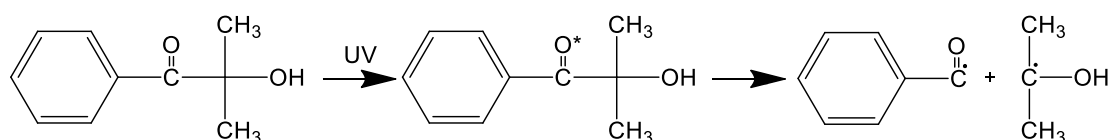
Για την περίπτωση του ριζικού πολυμερισμού, ο επιλεγόμενος φωτοεκκινητής πρέπει να παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά (Eibel et al., 2018):

- 1) Υψηλή απορρόφηση στη συχνότητα εκπομπής της πηγής ακτινοβολίας (Υψηλός συντελεστής μοριακής απορρόφησης ε)
- 2) Υψηλή απόδοση ως προς την παραγωγή δραστικών ριζών
- 3) Οι σχηματιζόμενες ρίζες να παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσβολής στο μονομέρες
- 4) Χαμηλή κβαντική απόδοση ως προς τις ανταγωνιστικές διεργασίες, που δεν οδηγούν στην επιθυμητή παραγωγή των δραστικών ριζών

Η παραγωγή των δραστικών ριζών μπορεί να γίνει μέσω δύο μηχανισμών, οι οποίοι διακρίνουν τους φωτοεκκινητές σε τύπου I και τύπου II. Και στις δύο περιπτώσεις, οι φωτοεκκινητές έχοντας την κατάλληλη δομή και χρωμοφόρα ομάδα, απορροφούν την ακτινοβολία και μεταπίπτουν σε διεγερμένη κατάσταση, η οποία ακολουθούμενη από διασυστημική διασταύρωση οδηγεί σε διεγερμένη τριπλή κατάσταση.

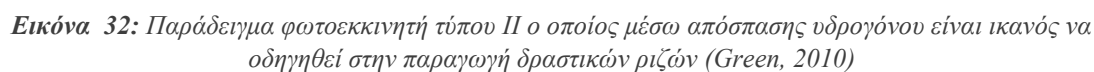


Στην περίπτωση των φωτοεκκινητών τύπου I, παρατηρείται διάσπαση ενός ευπαθούς δεσμού, ο οποίος με την ακτινοβόληση διασπάται, οδηγώντας στην παραγωγή ριζών ικανών να εκκινήσουν τη διεργασία του φωτοπολυμερισμού.



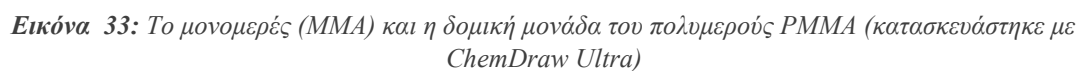
Εικόνα 31: Παράδειγμα διάσπασης ευπαθούς δεσμού έπειτα από απορρόφηση φωτονίου σε φωτοεκκινητή τύπου I (Green, 2010)

Στους φωτοεκκινητές τύπου II, είναι απαραίτητη η παρουσία ενός μορίου, του συνεκκινητή, ο οποίος λειτουργεί ως καλός δότης υδρογόνου. Από τη τριπλή κατάσταση, ο φωτοεκκινητής μπορεί να αποσπάσει ένα υδρογόνο από το συνεκκινητή, που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μια αμίνη, οδηγώντας στο σχηματισμό ριζών ικανών να εκκινήσουν το φωτοπολυμερισμό.



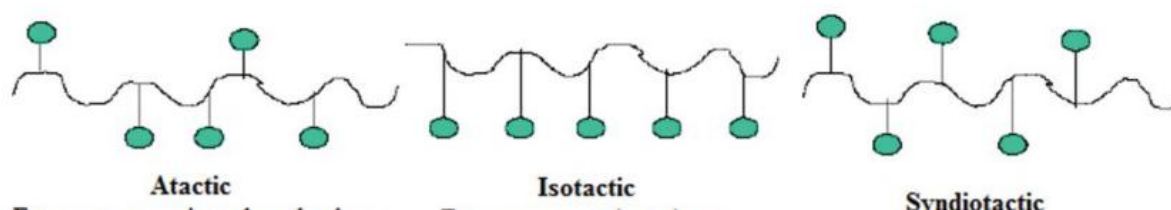
2.2.4 Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA)

Το πολυμερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), ανήκει στην οικογένεια των ακρυλικών πολυμερών, και προκύπτει από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA).



Το PMMA (Poly(methyl methacrylate)), γνωστό στις μέρες μας ως και Plexiglass, ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1930 από τους Βρετανούς χημικούς Rowland Hill και John Crawford. Λόγω των εξαιρετικών χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του, συγκριτικά με το γυαλί, παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, όντας δύο φορές ελαφρύτερο και οκτώ φορές λιγότερο εύθραυστο, αλλά και με την ικανότητα να χρωματίζεται σε πολλά χρώματα. Παράγεται σε τεράστιες ποσότητες (πάνω από 600.000 τόνους το 2000) και χρησιμοποιείται σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών στην οδοντιατρική, στη βιοιατρική και σε πολλούς άλλους τομείς (Chisholm, 2000).

Η δομή του PMMA, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις ιδιότητες που εμφανίζει. Ανάλογα τη θέση της εστερικής ομάδας το πολυμερές μπορεί να χαρακτηριστεί ως ατακτικό (atactic), ισοτακτικό (Isotactic) και συνδιοτακτικό (syndiotactic). Στην περίπτωση που οι πλευρικές αλυσίδες έχουν τυχαία διάταξη το πολυμερές είναι ατακτικό. Το ισοτακτικό πολυμερές έχει τις ομάδες από την ίδια πλευρά της αλυσίδας, ενώ στο συνδιοτακτικό είναι εναλλάξ. Με σκοπό την επίτευξη συγκεκριμένης τακτικότητας στο πολυμερές, πολλές φορές χρησιμοποιούνται σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης (Ali et al., 2015).



Εικόνα 34: Διαφορετική τακτικότητα του πολυμερούς PMMA (Ali et al., 2015)

Επιπλέον, λόγω της υψηλής αντοχής του στην UV ακτινοβολία, βρίσκει εφαρμογές σε υλικά εξωτερικού χώρου όπως φανάρια αυτοκινήτων, επιγραφές, φωτοβολταϊκά συστήματα κ.α. Αποτελώντας ένα μη τοξικό πολυμερές με καλή βιοσυμβατότητα χρησιμοποιείται σε πολλές ιατρικές εφαρμογές όπως βιοϋλικά για εμφυτεύματα και ορθοπαιδικά είδη.

2.3 Υπολογιστική Χημεία

2.3.1 Εισαγωγή

Η υπολογιστική χημεία αποτελεί κλάδο της χημείας που αξιοποιεί τη δύναμη των υπολογιστών για την επίλυση πολύπλοκων χημικών προβλημάτων. Πρόκειται για έναν διεπιστημονικό τομέα που συνδυάζει υπολογιστικές τεχνικές με στοιχεία από τη θεωρητική φυσική, τη χημεία και τη στατιστική, επιτρέποντας την πρόβλεψη ιδιοτήτων για μεμονωμένα άτομα, ομάδες ή και ολόκληρα μόρια. Βασιζόμενη στην κβαντική μηχανική και αξιοποιώντας τη ραγδαία πρόοδο της υπολογιστικής τεχνολογίας, έχει καταστήσει δυνατή την ενδελεχή μελέτη μορίων και υλικών, συμβάλλοντας στην ερμηνεία πειραματικών δεδομένων και στην εις βάθος κατανόηση πολύπλοκων χημικών συστημάτων (Foresman & Frisch, 2015, Young, 2001).

2.3.2 Βασικές μέθοδοι υπολογιστικής χημείας

Οι βασικές μέθοδοι της υπολογιστικής χημείας διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις *ab initio* και τις ημειμπειρικές μεθόδους. Οι *ab initio* μέθοδοι (όπως προκύπτει από τα Λατινικά, από τις θεμελιώδεις αρχές) χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη ιδιοτήτων όπως η μοριακή γεωμετρία, οι ενεργειακές στάθμες, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων και τα ενεργειακά χάσματα. Παρότι προσφέρουν υψηλή ακρίβεια, συνοδεύονται από αυξημένο υπολογιστικό κόστος, το οποίο μειώνεται προοδευτικά χάρη στη συνεχή εξέλιξη της υπολογιστικής ισχύος. Από την άλλη πλευρά, οι ημειμπειρικές μέθοδοι συνδυάζουν θεωρητικά μοντέλα, όπως η προσέγγιση Hartree-Fock, με εμπειρικές παραμέτρους που προέρχονται από πειραματικά δεδομένα. Οι υβριδικές αυτές προσεγγίσεις προσφέρουν καλή ισορροπία μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικής αποδοτικότητας, ιδιαίτερα σε μεγάλα μοριακά συστήματα όπου οι πλήρεις *ab initio* υπολογισμοί είναι πρακτικά αδύνατοι (Young, 2001).

2.3.3 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)

Ξεχωριστή θέση ανάμεσα στις *ab initio* μεθόδους κατέχει η θεωρία λειτουργικής πυκνότητας (DFT – Density Functional Theory), η οποία, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που βασίζονται στην κυματοσυνάρτηση, χρησιμοποιεί την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ως βασική μεταβλητή. Βασισμένη στα θεμελιώδη θεωρήματα των Hohenberg-Kohn και στην προσέγγιση των Kohn-Sham, η DFT επιτυγχάνει σημαντική μείωση του υπολογιστικού κόστους διατηρώντας παράλληλα υψηλό επίπεδο ακρίβειας, ακόμη και σε πολύπλοκα ή μεγάλα συστήματα. Τα

συναρτησιακά που χρησιμοποιούνται στη DFT κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος των πληροφοριών που ενσωματώνουν για την ηλεκτρονική πυκνότητα: από τα απλά LDA, που λαμβάνουν υπόψη μόνο την τοπική πυκνότητα, στα GGA που προσθέτουν την κλίση της πυκνότητας, και στα πιο σύνθετα meta-GGA που περιλαμβάνουν και την τοπική ενέργεια κίνησης των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, οι υβριδικές μέθοδοι συνδυάζουν αυτά τα συναρτησιακά με ποσοστό ακριβούς ανταλλαγής από τη θεωρία Hartree-Fock, βελτιώνοντας σημαντικά την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, ειδικά για ενεργειακές διαφορές και μεταβατικές καταστάσεις. Παραδείγματα αυτών είναι το B3LYP, ένα hybrid GGA functional με περίπου 20% συνεισφορά Hartree-Fock, και το M06-2X, ένα meta-hybrid functional με μεγαλύτερο ποσοστό (~54%) ακριβούς ανταλλαγής, σχεδιασμένο για βελτιωμένη περιγραφή θερμοχημικών ιδιοτήτων και μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Αυτή η ευελιξία και η ικανότητα να προσφέρουν ισορροπία μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους κάνουν τις DFT μεθόδους αναπόσπαστο εργαλείο στη σύγχρονη υπολογιστική χημεία (Van Mourik, 2014).

2.3.4 Μοριακό Μοντέλο και Σύνολα Βάσης

Ένα χημικό μοντέλο μπορεί να περιγραφεί ως ο συνδυασμός μιας θεωρητικής μεθόδου και ενός συνόλου βάσης (basis set). Όπως αναλύθηκε παραπάνω, οι διαφορές ανάμεσα στις θεωρητικές μεθόδους έγκεινται στις προσεγγίσεις που εφαρμόζονται για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, οδηγώντας σε ένα φάσμα επιλογών μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους. Όσον αφορά το σύνολο βάσης, αυτό αποτελείται από μαθηματικές συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κυματοσυνάρτησης των μοριακών τροχιακών. Ουσιαστικά, το σύνολο βάσης καθορίζει τον περιορισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας στον χώρο· όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο, τόσο πιο ελεύθερη είναι η κατανομή των ηλεκτρονίων στον χώρο, με αποτέλεσμα την αυξημένη ακρίβεια αλλά και τον αυξημένο υπολογιστικό φόρτο. Συνεπώς, είναι καθοριστικής σημασίας η εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού θεωρητικής μεθόδου και συνόλου βάσης, ώστε να εξισορροπείται το κόστος με την επιθυμητή ακρίβεια.

Στην κβαντομηχανική θεώρηση, τα ηλεκτρόνια έχουν μη μηδενική πιθανότητα να βρεθούν οπουδήποτε στον χώρο. Οι θεωρητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούν σύνολα βάσης συγκλίνουν σταδιακά προς ένα ενεργειακό όριο καθώς προστίθενται

περισσότερες συναρτήσεις. Το όριο αυτό, που αντιστοιχεί σε ένα άπειρο και πλήρες σύνολο βάσης, είναι γνωστό ως όριο συνόλου βάσης (basis set limit) και αποτελεί το σημείο αναφοράς για την σύγκριση της ακρίβειας των υπολογισμών (Frisch & Foresman, 2015).

2.3.5 Θεωρία Hartree-Fock και συναρτησιακά B3LYP/M06-2X

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής διατριβής, οι πρώτοι και κύριοι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν τη βελτιστοποίηση των μορίων και τον υπολογισμό των συχνοτήτων (υπολογισμοί opt+freq), με χρήση των συναρτησιακών M06-2X και B3LYP, αξιοποιώντας το σύνολο βάσης 6-31+G(d).

Για την καλύτερη κατανόηση όμως των συναρτησιακών M06-2X και B3LYP, είναι απαραίτητο να γίνει αναφορά και στη θεωρία Hartree-Fock. Η προσέγγιση Hartree-Fock, η οποία μερικές φορές ταυτίζεται με τη Θεωρία 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 συγκεκριμένα την κίνησή του. Αυτή η παραδοσιακή προσέγγιση, παρότι θεμελιώδης, έχει σημαντικούς περιορισμούς στην περιγραφή της ηλεκτρονιακής συσχέτισης, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη προηγμένων μεθόδων όπως η Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT) (Frisch & Foresman, 2015, Strinati, 2005) .

Στο πλαίσιο της DFT, δύο από τα πιο σημαντικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα συναρτησιακά είναι το B3LYP και το M06-2X. Το B3LYP συνδυάζει την ανταλλαγή Becke (B) με τη συσχέτιση Lee-Yang-Parr (LYP), ενσωματώνοντας ταυτόχρονα περίπου 20-25% ακριβή ανταλλαγή Hartree-Fock, προσφέροντας μια ισορροπημένη προσέγγιση για γενικούς υπολογισμούς δομής και ενέργειας. Αντίθετα, το M06-2X – μέλος της οικογένειας Minnesota – ενσωματώνει υψηλότερη αναλογία Hartree-Fock (54%), βελτιστοποιημένο για θερμοχημικές μελέτες και μη συσσωματωτικές αλληλεπιδράσεις, αν και λιγότερο κατάλληλο για συστήματα υψηλής συσχέτισης.

Η διαφορετική συνεισφορά Hartree-Fock σε αυτά τα συναρτησιακά καθορίζει κρίσιμα την ακρίβειά τους, καθώς αυτή η συμβολή αναφέρεται στο ποσοστό της ακριβούς

ανταλλαγής που προέρχεται από την κλασική θεωρία Hartree-Fock και ενσωματώνεται στα υβριδικά DFT συναρτησιακά για να βελτιωθεί η ακρίβεια των υπολογισμών σε σχέση με τα απλά DFT συναρτησιακά. Επιπλέον, το M06-2X περιλαμβάνει και όρους που αναφέρονται σε αλληλεπιδράσεις μεσαίας απόστασης, δηλαδή αλληλεπιδράσεις ενδιάμεσα μεταξύ άμεσης γειτονιάς και μακρινών αποστάσεων, κάτι που η B3LYP δεν καλύπτει. Αυτή η δυνατότητα οδηγεί συχνά σε διαφορετικά, και συχνά πιο αξιόπιστα αποτελέσματα από αυτά της B3LYP, ιδιαίτερα σε θερμοχημικές προβλέψεις και σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η καλύτερη περιγραφή πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων. Έτσι, το M06-2X διακρίνεται για την ακρίβειά του τόσο σε θερμοχημικά αποτελέσματα όσο και στην περιγραφή μη-συσσωματωτικών αλληλεπιδράσεων, παρέχοντας πολύ καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με τη B3LYP όταν η ακρίβεια σε αυτούς τους τομείς είναι κρίσιμη (Zhao & Truhlar, 2008).

2.3.6 Υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι πρώτοι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν βελτιστοποίηση γεωμετρίας και υπολογισμό δονήσεων (opt+freq calculations). Τα θερμοχημικά δεδομένα που εξάγονται από αυτούς τους υπολογισμούς επιτρέπουν την ταυτοποίηση των διαφορετικών μοριακών διαμορφώσεων και την εκτίμηση των σχετικών τους κατανομών σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann. Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν τόσο για μοριακές απλές όσο και για τριπλές καταστάσεις, δίνοντας τη δυνατότητα υπολογισμού της ενέργειας της τριπλής κατάστασης για τις μελετώμενες ενώσεις. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχοι υπολογισμοί για τις παραγόμενες ρίζες, ώστε να προσδιοριστεί η ενέργεια διάσπασης των ευπαθών δεσμών. Παράλληλα, διερευνήθηκαν ενδιάμεσες καταστάσεις (transition states), καθιστώντας δυνατούς τους υπολογισμούς ενεργειών ενεργοποίησης για αντιδράσεις όπως η εκκίνηση της πολυμερικής διαδικασίας μέσω των παραγόμενων ριζών.

Η εύρεση μιας σταθερής διαμόρφωσης επιβεβαιώνεται από την απουσία φανταστικών (αρνητικών) συχνοτήτων στα αρχεία εξόδου, ενώ για τις ενδιάμεσες καταστάσεις απαιτείται η παρουσία ακριβώς μίας φανταστικής συχνότητας που αντιστοιχεί στον συντονισμό της αντίδρασης.

Για την θεωρητική μελέτη της διάσπασης του ευπαθούς δεσμού, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί scan και IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Οι

υπολογισμοί scan επέτρεψαν την κατασκευή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας για την απλή και την τριπλή κατάσταση, όπου η τριπλή κατάσταση, λόγω της <<τομής>> της με την ηλεκτρονική διεγερμένη σ^* κατάσταση του προς διάσπαση δεσμού, οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού και στην παραγωγή των ριζών. Οι IRC υπολογισμοί αφορούν την παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης μέσω των ενδιάμεσων σταδίων, επιβεβαιώνοντας τη σύνδεση μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Για την μελέτη των διεγερμένων καταστάσεων, μέσω των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων και των μοριακών τροχιακών που συμμετέχουν σε αυτές, εκτελέστηκαν χρονικά εξαρτώμενοι υπολογισμοί TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory). Σε αυτούς τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε και το συναρτησιακό RPBE, το οποίο παρέχει καλύτερη εκτίμηση των ενεργειακών τιμών των μεταπτώσεων σε σχέση με τα M06-2X και B3LYP, που τείνουν να υποτιμούν τις ενεργειακές τιμές και να εμφανίζουν τις μεταπτώσεις σε χαμηλότερα μήκη κύματος από αυτά που παρατηρούνται πειραματικά.

3. Σκοπός

Λαμβάνοντας υπόψιν τα πλεονεκτήματα της φωτοχημείας, τόσο σε περιβαλλοντικό όσο και σε συνθετικό επίπεδο, καθώς και τη συνεχή ανακάλυψη φωτοεκκινητών με βελτιωμένες ιδιότητες, ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση τριών νέων διχρωμοφορικών φωτοεκκινητών τύπου I. Αυτοί οι φωτοεκκινητές φέρουν τα χρωμοφόρα της θειοξανθόνης, καθώς και έναν ευπαθή θειοαιθερικό δεσμό. Ο ευπαθής δεσμός, έπειτα από επίδραση ακτινοβολίας κατάλληλης ενέργειας, και αφού το μόριο έχει μεταβεί στην τριπλή του κατάσταση, μπορεί να διασπαστεί ομολυτικά οδηγώντας στη παραγωγή των επιθυμητών δραστικών ριζών, οι οποίες είναι ικανές να εκκινήσουν την πολυμερική διεργασία. Το χρωμοφόρο της θειοξανθόνης, επιλέχθηκε προσεκτικά έπειτα από εκτενή βιβλιογραφική έρευνα, καθώς τα οπτικά (απορρόφηση στην ορατή περιοχή) και φωτοφυσικά χαρακτηριστικά (φωτοχημεία μέσω τριπλής κατάστασης) του χρωμοφόρου το καθιστούν ιδανικό για χρήση σε φωτοεκκινητές τύπου I.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Ελευθέρων Ριζών, εντάσσεται στη συνεχή και μακρόχρονη ερευνητική πορεία του εργαστηρίου, με στόχο την ανάπτυξη νέων φωτοεκκινητών τύπου I που φέρουν ευπαθείς δεσμούς άνθρακα-θείου (C-S). Η φωτοδιάσπασή τους, υπό κατάλληλη ακτινοβολία, οδηγεί στην παραγωγή ελευθέρων ριζών με αποδοτικές φωτοεκκινητικές ιδιότητες, συγκρίσιμες ή και ανώτερες από εκείνες των εμπορικά διαθέσιμων ενώσεων. Οι δομές που έχουν κατά καιρούς μελετηθεί περιλαμβάνουν κυρίως θειοαιθέρες και θειοεστέρες.

Η παρούσα εργασία βασίζεται και εξελίσσει προηγούμενες σχετικές επιστημονικές προσπάθειες, όπως τις διπλωματικές εργασίες των:

- Α. Πετρόπουλου (ΣΥΝΘΕΣΗ p-NITROBENZYLΟΘΕΙΟΑΙΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΦΩΤΟΕΚΚΙΝΗΤΕΣ ΣΤΟΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΤΟΥ MMA : Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2022)
- Α. Γαμβριά, «Φωτοχημική και Φωτοφυσική Διερεύνηση της Φωτοδιάσπασης του Δεσμού S-C Διχρωμοφορικών Θειοαιθέρων με Βάση το 1-

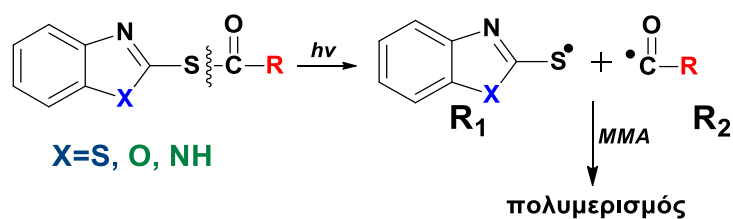
Μεθυλοναφθαλένιο και Ετεροαρωματικά Συστήματα και η Χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου Ι: Σύνθεση, φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη της φωτοδιάσπασης και εξέταση της φωτοεκκινητικής τους ικανότητας ως προς το φωτοπολυμερισμό του MMA» Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2022

- Κ. Βαρδάκα (Σύνθεση Θειοαιθέρων που φέρουν το Χρωμοφόρο της Ξανθόνης και η χρήση τους ως Φωτοεκκινητών Τύπου Ι στον Πολυμερισμό του MMA: Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2024)

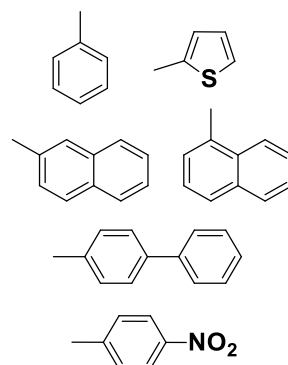
- Στέρτσου, Γ. (2025). Σύνθεση θειοαιθέρων που φέρου το χρωμοφόρο της ανθρακινόνης και η χρήση τους ως φωτοεκκινητών τύπου Ι στο πολυμερισμού του MMA: Φωτοφυσική, Φωτοχημική, Φωτοεκκινητική και DFT Θεωρητική Μελέτη

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Ελευθέρων Ριζών έχουν συντεθεί νέοι φωτοεκκινητές τύπου Ι και στο πλαίσιο πτυχιακών εργασιών. Ενδεικτικά, σχετικές πτυχιακές εργασίες περιλαμβάνουν εκείνες των Π. Μαλλή (Ιωάννινα 2015), Δ. Τουφεκούλα (Ιωάννινα 2015), Γ. Ατσαβέ (Ιωάννινα 2017), Α. Παύλου (Ιωάννινα 2018), Α. Αγόρα (Ιωάννινα 2018), Χ. Χρήστου (Ιωάννινα 2018), Α. Πετρόπουλου (Ιωάννινα 2019), Π. Γεωργιάδη (Ιωάννινα 2019), Ε. Κοστατίνι (Ιωάννινα 2022), Γ. Ζαγναφέρη (Ιωάννινα 2023), Ε. Τομαρά (Ιωάννινα 2024) και Ε. Κωστοπούλου (Ιωάννινα 2024).

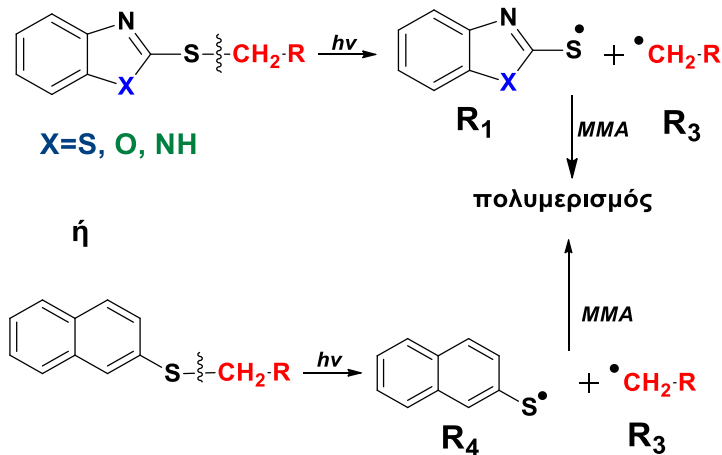
ΘΕΙΟΕΣΤΕΡΕΣ



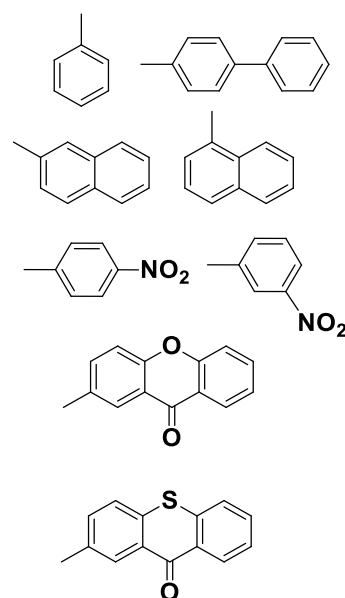
R Χρωμοφόρο



ΘΕΙΟΑΙΘΕΡΕΣ



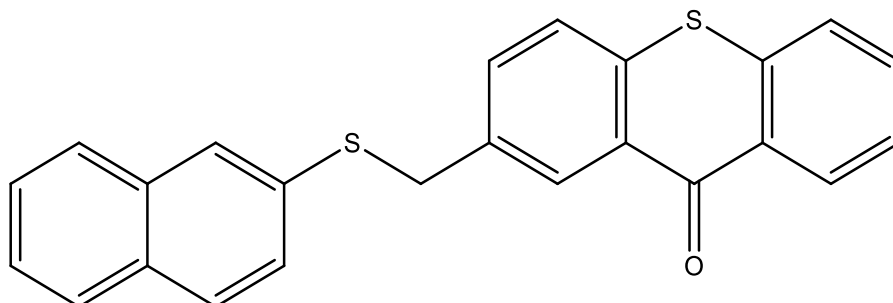
R Χρωμοφόρο



Εικόνα 35: Θειοαιθέρες και θειοεστέρες που έχουν συντεθεί και μελετηθεί προηγουμένως στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Ελευθέρων Ριζών

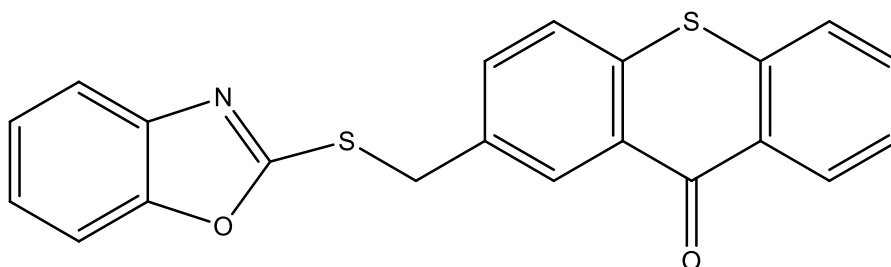
Έτσι, το ένα μέρος των συντιθέμενων ενώσεων θα αποτελείται από το συγκεκριμένο χρωμοφόρο, ενώ το άλλο μέρος θα είναι μια μερκαπτάνη (R-SH) και ως εκ τούτου θα γίνεται παραγωγή μας ρίζας άνθρακα βενζυλικού τύπου και μιας θειρίζας. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις που συντέθηκαν είναι οι εξής:

- 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνη (Np-SCH2-SXanthone)



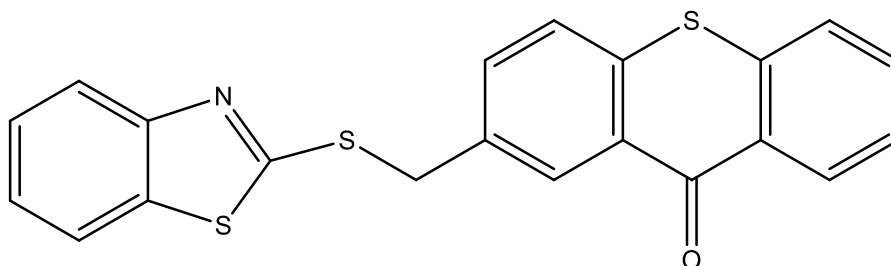
Εικόνα 36: Συντακτικός τύπος της 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

- 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνη (Bzox-SCH2-SXanthone)



Εικόνα 37: Συντακτικός τύπος της 2-((βενζο[d]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

- 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνη (Bzth-SCH2-SXanthone)



Εικόνα 38: Συντακτικός τύπος της 2-((βενζο[d]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Μετά τη σύνθεση των ενώσεων, απαραίτητος είναι ο πλήρης φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός καθώς αποτελούν νέες ενώσεις οι οποίες δεν έχουν προηγούμενη αναφορά στη βιβλιογραφία. Ο χαρακτηρισμός αυτός περιλαμβάνει τη λήψη φασμάτων ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-ορατού και FT-IR. Θα ακολουθήσει μελέτη της φωτοδιάσπασης του δεσμού σε μία σειρά από διαλύτες (Ακετονιτρίλιο, Μεθανόλη, Κυκλοεξάνιο) μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis, ενώ θα πραγματοποιηθεί και σε διαλύτη CDCl_3 με τη λήψη φασμάτων ^1H -NMR. Τελικώς, η φωτοεκκινητική ικανότητα θα αξιολογηθεί σε διάλυμα μονομερούς MMA, προς σχηματισμό PMMA, το οποίο παρουσιάζει πληθώρα εφαρμογών.

Παράλληλα με τη σύνθεση και μελέτη των ενώσεων, θα πραγματοποιηθεί και θεωρητική μελέτη, αξιοποιώντας το πρόγραμμα υπολογιστικής χημείας Gaussian 09W. Χρησιμοποιώντας κατά κύριο λόγο τα συναρτησιακά M06-2X και B3LYP, σκοπός είναι η αποσαφήνιση της φωτοφυσικής και φωτοχημικής συμπεριφοράς των μορίων, η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη ζητούμενη φωτοδιάσπαση και φωτοεκκινητική ικανότητα.

Κάποιοι από τους υπολογισμούς που θα πραγματοποιηθούν περιλαμβάνουν:

- Τον προσδιορισμό της ενέργειας της τριπλής κατάστασης και τον εντοπισμό του χρωμοφόρου.
- Την ενέργεια ομολυτικής διάσπασης (BDE) του ευπαθούς δεσμού **S-CH₂**.
- Την ενέργεια ενεργοποίησης από την τριπλή κατάσταση για το σχηματισμό ριζών. (δηλ. τον προσδιορισμό της τομής της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας της **T₁** με την απωστική αντιδεσμική καμπύλη (σ^*) του δεσμού **S-C**).
- Την ενέργεια που απαιτείται για την προσβολή του διπλού δεσμού του MMA από τις παραγόμενες φωτοχημικά ελεύθερες ρίζες.

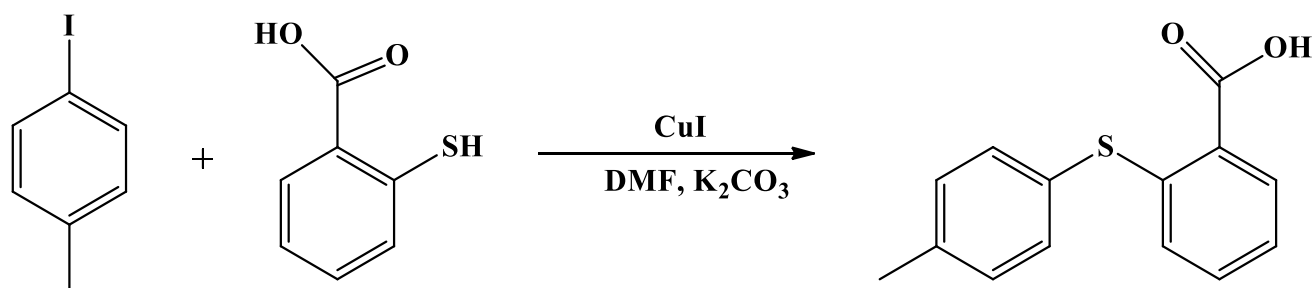
4. Πειραματικό μέρος

4.1 Συσκευές και όργανα

- Brücker AVANCE 250 (250MHz) για τη λήψη φασμάτων ^1H -NMR και ^{13}C -NMR
- Brücker AVANCE 500 (500MHz) για τη λήψη φασμάτων ^1H -NMR
- Shimadzu FTIR-8400S για τη λήψη φασμάτων IR
- UV-Vis Analytik Jena AG Germany, Specord 205, για τη λήψη φασμάτων UV
- Περιθλασίμετρο Bruker D8 Quest Eco, με ανιχνευτή Photon II, μονοχρωμάτορα TRIUMPH και λογισμικό APEX 3, για τη λήψη κρυσταλλογραφικών δεδομένων $\mu 3$
- JASCO FP-750 για τα πειράματα φθορισμού
- Brücker EMX-Plus για τα ESR πειράματα
- Υψηλής πίεσης λυχνία εκκενώσεως ατμών υδραργύρου Hg Osram HQL 400 W, κατά τις ακτινοβολήσεις.

4.2 Συνθετική πορεία

4.2.1 Σύνθεση του 2-(*p*-τολυλοθειο)βενζοϊκού οξέος



Εικόνα 39: Αντίδραση σύνθεσης 2-(*p*-τολυλοθειο)βενζοϊκού οξέος

Αντιδραστήρια

- Θειοσαλικυλικό οξύ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$), MW = 154,18 g/mol
- 4-ιωδο-τολουόλιο ($\text{C}_7\text{H}_7\text{I}$), MW = 218,03 g/mol

- Ανθρακικό Νάτριο (K_2CO_3), MW = 138,20 g/mol
- Ιωδιούχος Χαλκός (CuI), MW = 190,45 g/mol
- Διμεθυλοφορμαμίδιο, d = 0,944 g/mL
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl)

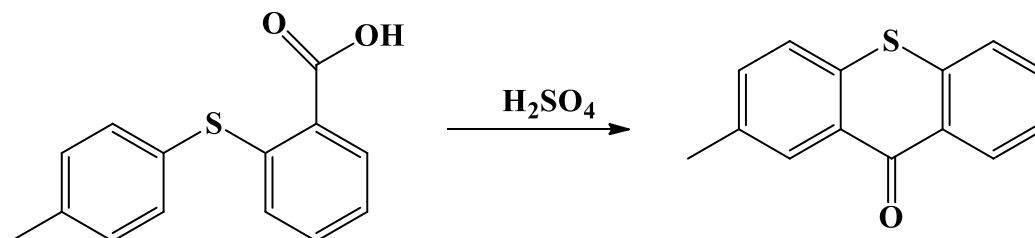
Πειραματική πορεία

Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη διαλύονται 6,15g θειοσαλικυλικού οξέος (40 mmol) και 9.5g 4-ιωδο-τολουόλιο (43,5 mmol), 5,5g K_2CO_3 (40mmol) και 0,5g CuI, ως καταλύτης, σε 9mL DMF. Προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας, ενεργοποιείται η ανάδευση και το σύστημα αφήνεται 24 ώρες για reflux. Μετά το πέρας της αντίδρασης, προστίθεται νερό, γίνεται οξύνιση με HCl και το παραλαβή του στερεού. Το τελικό στερεό παραλήφθηκε μετά την ανακρυστάλλωση με μεθανόλη.

Βάρος προϊόντος: 7,1g (MW = 244,31)

Απόδοση αντίδρασης: 72,73%

4.2.2 Σύνθεση της 2-μεθυλο-9H-θειοξανθεν-9-όνης



Εικόνα 40: Αντίδραση σύνθεση της 2-μεθυλο-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Αντιδραστήρια

- 2-(p-τολυλοθειο)βενζοϊκού οξέος ($C_{14}H_{12}O_2S$), MW = 244,31
- Θεικό οξύ H_2SO_4

Πειραματική πορεία

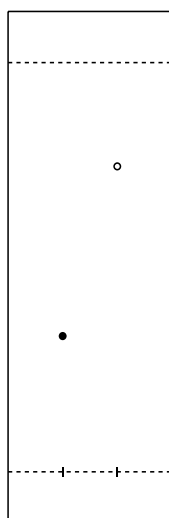
Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη, τοποθετούνται 6g 2-(p-τολυλοθειο)-βενζοϊκού οξέος (24,5 mmol) τα οποία διαλύονται σε 25mL H_2SO_4 . Προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα αφήνεται μία ώρα να αντιδράσει. Ακολούθως αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και το μίγμα αποχύνεται σε παγόλουτρο. Το προϊόν

απομονώνεται έπειτα από διήθηση υπό κενό με ηθμό Hirsch και πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση με διαλύτη μεθανόλη.

Βάρος προϊόντος: 3,5g (MW = 226,29)

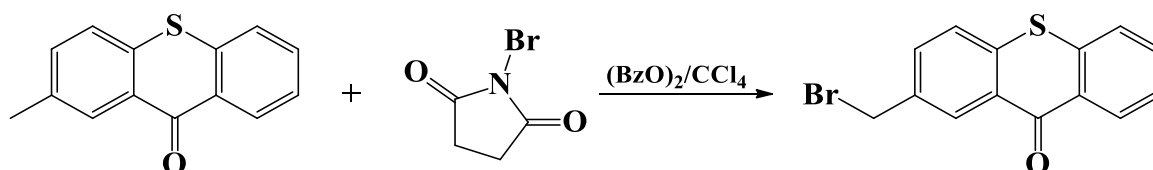
Απόδοση αντίδρασης: 62,9%

Για να διαπιστωθεί το πέρας της αντίδρασης έγινε λήψης πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγμα οξικού οξέος και εξανίου σε αναλογία 5:1



Εικόνα 41: Πλάκα TLC που λήφθηκε κατά την πορεία της αντίδρασης. Στα αριστερά βρίσκεται το 2-(p-τολυλοθειο)-βενζοϊκό οξύ και δεξιά το προϊόν της αντίδρασης μετά από μία ώρα αντίδρασης

4.2.3 Σύνθεση της 2-(βρωμομεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης:



Εικόνα 42: Αντίδραση σύνθεσης 2-(βρωμομεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Αντιδραστήρια

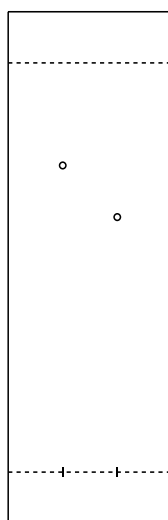
- 2-μεθυλο-θειοξανθόνη (C₁₆H₁₂O₂), MW = 226,29 g/mol
- N-βρωμοηλεκτραμίδιο (NBS), MW = 177,98 g/mol

- Βενζόυλο υπεροξειδίο
- Τετραχλωράνθρακας $d = 1,59 \text{ g/mL}(25^\circ \text{C})$

Πειραματική πορεία

Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη διαλύεται 2,5g 2-μεθυλο-θειοξανθόνης (11 mmol) σε 20mL CCl_4 . Τοποθετείται κάθετος ψυκτήρας και στο μίγμα της αντίδρασης γίνεται διαβίβαση αργού με σταθερό ρυθμό. Στο μίγμα προστίθεται 1,52g αντιδραστηρίου NBS (8,5 mmol) και ίχνη βενζόυλο υπεροξειδίου. Ενεργοποιείται θέρμανση και ανάδευση και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για 24 ώρες.

Για να διαπιστωθεί το πέρας της αντίδρασης έγινε λήψης πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης οξικού οξέος και εξανίου σε αναλογία 5:1



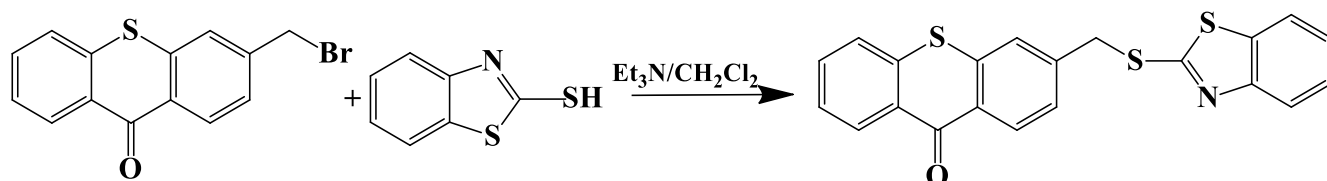
Εικόνα 43: Πλάκα TLC που λήφθηκε κατά την πορεία της αντίδρασης. Στα αριστερά βρίσκεται η 2-(μέθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης και δεξιά το προϊόν της αντίδρασης έπειτα από 24 ώρες.

Το προϊόν είναι στερεό και λαμβάνεται έπειτα από διήθηση υπό κενό με χρήση ηθμού Hirsch.

Βάρος προϊόντος: 2,1g (MW = 305,19)

Απόδοση αντίδρασης: 62.5%

4.2.4 Σύνθεση της 2-((Βενζο[d]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης



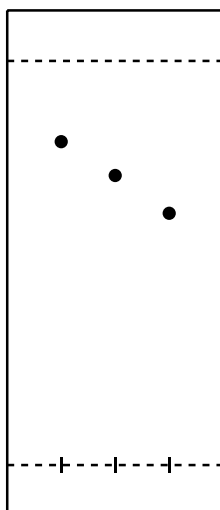
Εικόνα 44: Αντίδραση σύνθεσης της 2-((βενζο[d]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Αντιδραστήρια:

- 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη (C₇H₅NS₂), MW = 167.24 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-θειοξανθεν-9-όνη, MW = 305,19 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), d = 1,330 g/mL (25 °C)
- Τριαιθυλαμίνη (C₆H₁₅N)

Πειραματική πορεία

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη, προστέθηκαν 0.3g βρωμιδίου (0,95 mmol) και 0,15g 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης και διαλύθηκαν σε 10mL διχλωρομεθανίου. Προστέθηκαν ίχνη τριαιθυλαμίνης, προσαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση για 24h. Για να διαπιστωθεί το τέλος της αντίδρασης έγινε λήψη πλάκας TLC με διαλύτη ανάπτυξης μίγματος οξικού οξέος και εξανίου σε αναλογία 5:1.



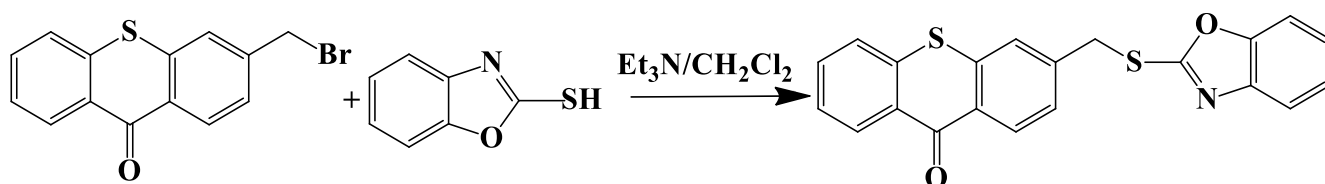
Εικόνα 45: Πλάκα TLC που λήφθηκε κατά την πορεία της αντίδρασης. Στα αριστερά βρίσκεται το προϊόν της αντίδρασης, στη μέση το βρωμίδιο και δεξιά η μερκαπτάνη

Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη όπου προστέθηκε νερό και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με απομόνωση της οργανικής στοιβάδας. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε ξήρανση με Na_2SO_4 και εξάτμιση του διαλύτη στο περιστροφικό εξατμιστήρα. Για τη καταβύθιση του στερεού προστέθηκε μεθανόλη η οποία χρησιμοποιήθηκε και στο μίγμα διαλυτών ανακρυστάλλωσης, μαζί με χλωροφόρμιο (2:1).

Βάρος προϊόντος: 0,20g (MW = 375,46)

Απόδοση αντίδρασης: 56.14%

4.2.5 Σύνθεση της 2-((Βενζο[d]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης



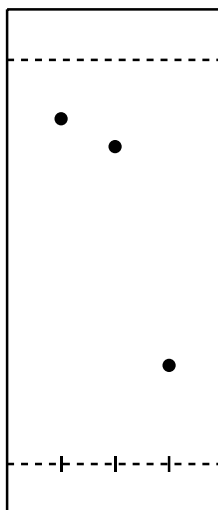
Εικόνα 46: Αντίδραση σύνθεσης της 2-((βενζο[d]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Αντιδραστήρια:

- 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλη ($C_7H_5NS_2$), MW = 151.18 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-θειοξανθεν-9-όνη, MW = 305,19 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), d = 1,330 g/mL (25 °C)
- Τριαιθυλαμίνη ($C_6H_{15}N$)

Πειραματική πορεία

Σε δίλαιομη σφαιρική φιάλη, προστέθηκαν 0.6g βρωμιδίου (1,9 mmol) και 0,28g 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλης (1,9mmol) και διαλύθηκαν σε 15mL διχλωρομεθανίου. Προστέθηκαν ίχνη τριαιθυλαμίνης, προσαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση για 48h. Για να διαπιστωθεί το τέλος της αντίδρασης έγινε λήψη πλάκας TLC.

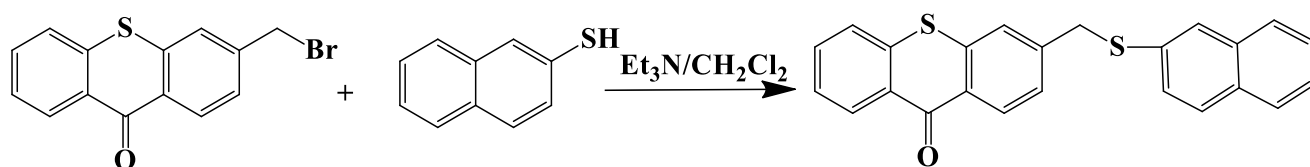


Εικόνα 47: Πλάκα TLC που λήφθηκε κατά την πορεία της αντίδρασης. Στα αριστερά βρίσκεται το προϊόν της αντίδρασης, στη μέση το βρωμίδιο και δεξιά η μερκαπτάνη

Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη όπου προστέθηκε νερό και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με απομόνωση της οργανικής στοιβάδας. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε ξήρανση με Na_2SO_4 και εξάτμιση του διαλύτη στο περιστροφικό εξάτμιστήρα. Για τη καταβύθιση του στερεού προστέθηκε μεθανόλη η οποία χρησιμοποιήθηκε και στο μίγμα διαλυτών ανακρυστάλλωσης, μαζί με χλωροφόρμιο (2:1).

- Βάρος προϊόντος: 0,40g (MW = 359,40)
- Απόδοση αντίδρασης: 58.6%

4.2.6 Σύνθεση της 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλ)-9H-θειοξανθεν-9-όνης



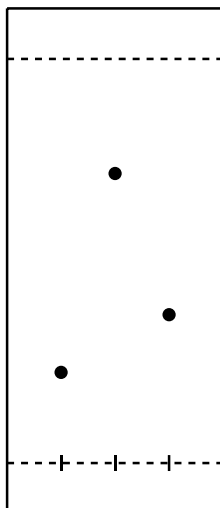
Εικόνα 48: Αντίδραση σύνθεσης της 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλ)-9H-θειοξανθεν-9-όνης

Αντιδραστήρια:

- 2-ναφθαλενοθειόλη ($C_{10}H_8S$), MW = 160.23 gr/mol
- 2-(βρωμομεθυλ)-9H-θειοξανθεν-9-όνη, MW = 305,19 gr/mol
- Διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), d = 1,330 g/mL (25 °C)
- Τριαιθυλαμίνη ($C_6H_{15}N$)

Πειραματική πορεία

Σε δίκαιμη σφαιρική φιάλη, προστέθηκαν 0.6g βρωμιδίου (1,9 mmol) και 0,3g 2-ναφθαλενοθειόλη και διαλύθηκαν σε 15mL διχλωρομεθανίου. Προστέθηκαν ίχνη τριαιθυλαμίνης, προσαρμόστηκε κάθετος ψυκτήρας και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση για 24h. Για να διαπιστωθεί το τέλος της αντίδρασης έγινε λήψη πλάκας TLC.



Εικόνα 49: Πλάκα TLC που λήφθηκε κατά την πορεία της αντίδρασης. Στα αριστερά βρίσκεται το προϊόν της αντίδρασης, στη μέση το βρωμίδιο και δεξιά η μερκαπτάνη

Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη όπου προστέθηκε νερό και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με απομόνωση της οργανικής στοιβάδας. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε ξήρανση με Na_2SO_4 και εξάτμιση του διαλύτη στο περιστροφικό εξατμιστήρα. Για τη καταβύθιση του στερεού προστέθηκε μεθανόλη η οποία χρησιμοποιήθηκε και στο μίγμα διαλυτών ανακρυστάλλωσης, μαζί με χλωροφόρμιο (2:1).

- Βάρος προϊόντος: 0,45g (MW = 359,40)

4.3 Λήψη φασμάτων UV-ορατού

Για τη λήψη των φασμάτων UV-Vis παρασκευάστηκαν δυο stock διαλύματα για κάθε μία από τις τέσσερις ενώσεις. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μεθανόλη (πολικός πρωτικός) και το κυκλοεξάνιο (μη πολικός διαλύτης) και τα διαλύματα είχαν συγκέντρωση 10^{-3}M .

Για τον υπολογισμό του μοριακού συντελεστή απορρόφησης ϵ , χρησιμοποιήθηκαν δύο κυψελίδες χαλαζία. Αρχικά, και στις δύο κυψελίδες έγινε προσθήκη του επιθυμητού διαλύτη, όπου πέρα από μεθανόλη και κυκλοεξάνιο, χρησιμοποιήθηκε και ακετονιτρίλιο (μη πολικός πρωτικός διαλύτης). Σε μία από τις δύο κυψελίδες, πραγματοποιείται σταδιακή προσθήκη μικρών ποσοτήτων (της τάξης των μL) από τα stock διαλύματα. Στη περίπτωση του ακετονιτρίλιου, η προσθήκη έγινε από το stock διάλυμα μεθανόλης. Στη κυψελίδα αυτή προστέθηκε μαγνητάκι και

πραγματοποιήθηκε ανάδευση για ομογενοποίηση του διαλύματος. Τελικώς πραγματοποιήθηκε λήψη του φάσματος, με την άλλη κυψελίδα να αποτελεί το τυφλό.

Με παρόμοιο τρόπο έγινε και η λήψη φασμάτων για τη κινητική μελέτης της διάσπασης των ενώσεων με UV-Vis. Αρχικώς, έγινε λήψη φάσματος για χρόνο 0sec και ακολούθησε ακτινοβολήση της κυψελίδας για συγκεκριμένα τακτά, διαστήματα. Η διαδικασία ακτινοβολήσης πραγματοποιούνταν υπό ανάδευση και με την εφαρμογή φίλτρου διαπερατότητας 10,6%. Οι ακτινοβολήσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο παρουσία όσο και απουσία οξυγόνου (υπό αργό), με χρήση κατάλληλης κυψελίδας.

4.4 Λήψη φασμάτων NMR

Για την παρασκευή των διαλυμάτων, συγκεκριμένη ποσότητα της στερεής ουσίας διαλύθηκε σε 600 μL δευτεριωμένου χλωροφορμίου, ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι της τάξεως των 10^{-3} M. Για τα πειράματα μελέτης της κινητικής της διάσπασης μέσω $^1\text{H-NMR}$, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων: Η πρώτη αφορούσε ακτινοβολήση υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, η δεύτερη υπό ατμόσφαιρα αργού (δηλαδή απουσία οξυγόνου), και η τρίτη υπό την παρουσία 1,4-κυκλοεξαδιενίου, το οποίο λειτουργούσε ως παγίδα ριζών και η συγκέντρωσή του ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν της υπό μελέτη ένωσης. Οι συνολικοί χρόνοι ακτινοβολήσης ήταν μεγαλύτεροι και δεν χρησιμοποιήθηκε φίλτρο κατά την ακτινοβολήση.

4.5 Καταγραφή φασμάτων φθορισμού

Για τη λήψη των φασμάτων φθορισμού των υπό μελέτη ενώσεων, παρασκευάστηκαν αρχικά διαλύματα αποθεμάτων (stock solutions) σε συγκέντρωση τάξης 10^{-3} M. Πριν από την καταγραφή των φασμάτων φθορισμού, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική ανάλυση UV-Vis, με στόχο η απορρόφηση της κύριας κορυφής στην περιοχή των 385 nm να μην υπερβαίνει την τιμή 0,15. Η επιλογή αυτή πραγματοποιήθηκε για την αποφυγή φαινομένων αυτοαπόσβεσης (self-quenching), τα οποία ενδέχεται να επηρεάσουν την ακρίβεια των μετρήσεων φθορισμού.

Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το ακετονιτρίλιο. Σε κατάλληλη φθορίζουσα κυψελίδα προστέθηκαν αρχικά 3 mL καθαρού ακετονιτρίλιου και στη συνέχεια, με τη

χρήση αυτόματης πιπέτας, έγιναν σταδιακές προσθήκες μικρών ποσοτήτων από το stock διάλυμα, έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή απορρόφηση.

Η καταγραφή των φασμάτων φθορισμού πραγματοποιήθηκε υπό γωνία 90° , σύμφωνα με τη συμβατική γεωμετρία των φθορισμομετρικών μετρήσεων, κάτι που απαιτεί τη χρήση ειδικού τύπου κυψελίδας κατάλληλης για φασματοφωτόμετρο φθορισμού.

4.6 Καταγραφή φασμάτων ESR

Για τη μελέτη και επιβεβαίωση της παραγωγής των επιθυμητών ριζών μέσω φασματοσκοπίας ESR (Electron Spin Resonance), παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 5 mL. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τερτ-βουτυλοβενζόλιο (tert-butyl benzene), ενώ για την παγίδευση των παραγόμενων ριζών χρησιμοποιήθηκε η ένωση *N*-τερτ-βουτυλο- α -φαινυλονιτρόνη (N-tert-butyl- α -phenylnitron, PBN), γνωστή παγίδα ελευθέρων ριζών.

Η συγκέντρωση των φωτοεκκινητών στα διαλύματα ήταν 10^{-3} M, ενώ για τη σταθερή και αποτελεσματική παγίδευση των ριζών, η συγκέντρωση της PBN ήταν πενταπλάσια, δηλαδή 5×10^{-3} M.

4.7 Καθαρισμός διαλύματος μονομερούς

Τα διαλύματα μονομερών περιέχουν ενώσεις που λειτουργούν ως αναστολείς, αποτρέποντας το πολυμερισμό κατά την αποθήκευσή τους. Οι αναστολείς αυτοί είναι συνήθως φαινολικά παράγωγα, τα οποία αντιδρούν ταχέως με ρίζες εμποδίζοντας την έναρξη του πολυμερισμού. Η αντίδραση αυτή παράγει φαινολικές ρίζες οι οποίες είναι ιδιαίτερα σταθερές, λόγω του απεντοπισμού του ηλεκτρονίου.

Για την απομάκρυνση των αναστολέων αυτών, το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη, στην οποία πραγματοποιείται εκχύλιση του διαλύματος με υδατικό διάλυμα NaOH 5%. Η φαινόλη σχηματίζει άλας με το νάτριο και έτσι διαλύεται στην υδατική στοιβάδα. Πραγματοποιήθηκε απομόνωση της οργανικής στοιβάδας και ξήρανση της για απομάκρυνση της υγρασίας. Το ξηραντικό

απομακρύνθηκε με τη χρήση πτυχωτού ηθμού και στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε απόσταξη υπό κενό.

Η απόσταξη πραγματοποιήθηκε υπό μειωμένη πίεση, καθώς η υψηλή θερμοκρασία θα μπορούσε να προκαλέσει θερμικό πολυμερισμό. Το μονομερές παρατηρήθηκε να αποστάζει στους 44°C. Το πρώτο κλάσμα απομακρύνεται καθώς παρατηρήθηκε παρουσία νερού, Μετά τη συλλογή καθαρού κλάσματος MMA, τοποθετήθηκαν μοριακά κόσκινα (molecular sieves) για εκδίωξη της υγρασίας.

Τέλος, για την αποθήκευση πραγματοποιήθηκε απαέρωση με άζωτο και η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε ντουλάπι που δεν το έβλεπε ο ήλιος, με αλουμινόχαρτο.

4.8 Πορεία Φωτοπολυμερισμού

Η παρασκευή των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε ειδικούς σωλήνες, όπου παρασκευάστηκαν διαλύματα των ενώσεων σε MMA, με τελική συγκέντρωση $3 \times 10^{-3} \text{ M}$. Οι σωλήνες υποβλήθηκαν σε διαδικασία απαέρωσης και σφραγίστηκαν με πώματα. Στη συνέχεια, 3 mL από το stock διάλυμα μεταφέρθηκαν σε μικρότερα φιαλίδια, στα οποία προστέθηκε μαγνητικό αναδευτήρι.

Τα φιαλίδια υπεβλήθησαν σε ακτινοβολήση υπό συνεχή ανάδευση, χωρίς τη χρήση φίλτρου, για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και σε ελεγχόμενη θερμοκρασία που κυμαινόταν μεταξύ 20-50 °C. Κάθε σειρά πειραμάτων περιλάμβανε 5-6 διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης.

Μετά την ολοκλήρωση της ακτινοβολήσης, το διάλυμα αποχύθηκε σε ψυχρή αιθανόλη, προκαλώντας την καταβύθιση του πολυμερούς. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο για 5 ώρες. Ακολούθησε διήθηση μέσω προζυγισμένων και ξηρών ηθμών. Οι ηθμοί είχαν προηγουμένως τοποθετηθεί σε πυραντήριο την προηγούμενη νύχτα και ζυγίστηκαν μετά από παραμονή 2 ωρών σε ξηραντήρα.

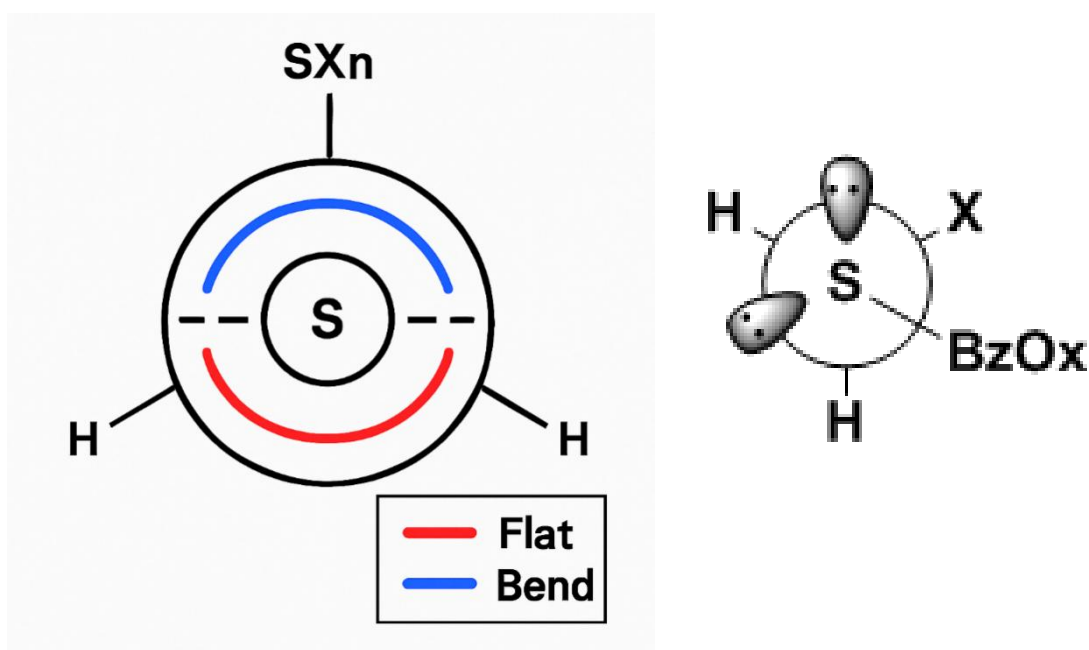
Ο ηθμός που περιείχε το πολυμερές τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα για 24 ώρες, μετά το πέρας των οποίων πραγματοποιήθηκε τελική ζύγιση, ώστε να προσδιοριστεί η μάζα του πολυμερούς.

5. Αποτελέσματα

5.1 Θεωρητικοί υπολογισμοί

5.1.1 Διαμορφώσεις και ενέργειες των ενώσεων

Οι ενώσεις παρουσιάζουν ελευθερία περιστροφής γύρω από τον ευπαθή δεσμό θείου με τη μεθυλένο ομάδα, καθώς πρόκειται για απλό δεσμό. Μια προβολή Newman, στην οποία στο μπροστινό μέρος απεικονίζεται το άτομο θείου και στο πίσω μέρος το άτομο άνθρακα, μπορεί να βοηθήσει στην απεικόνιση και κατανόηση των διαφορετικών διαμορφώσεων των ενώσεων.



Εικόνα 50: Προβολή Newman για τις διαμορφώσεις των ενώσεων και παράδειγμα για μια Bend διαμόρφωση της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone(κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)

Το θείο, εκτός από τον άνθρακα με τον οποίο συνδέεται σε κάθε διαφορετική ένωση, δημιουργεί δεσμό και με μία από τις μερκαπτάνες (Bzox, Bzth, Np). Όταν ο δεσμός αυτός βρίσκεται από την κάτω πλευρά (δηλαδή από την αντίθετη πλευρά σε σχέση με το μόριο της θειοξανθόνης), η διαμόρφωση ονομάζεται Flat, ενώ όταν βρίσκεται από την πάνω πλευρά (δηλαδή στην ίδια πλευρά με το μόριο της θειοξανθόνης), η διαμόρφωση ονομάζεται Bend. Οι διαμορφώσεις Flat απεικονίζονται με μπλε χρώμα, ενώ οι διαμορφώσεις Bend με κόκκινο.

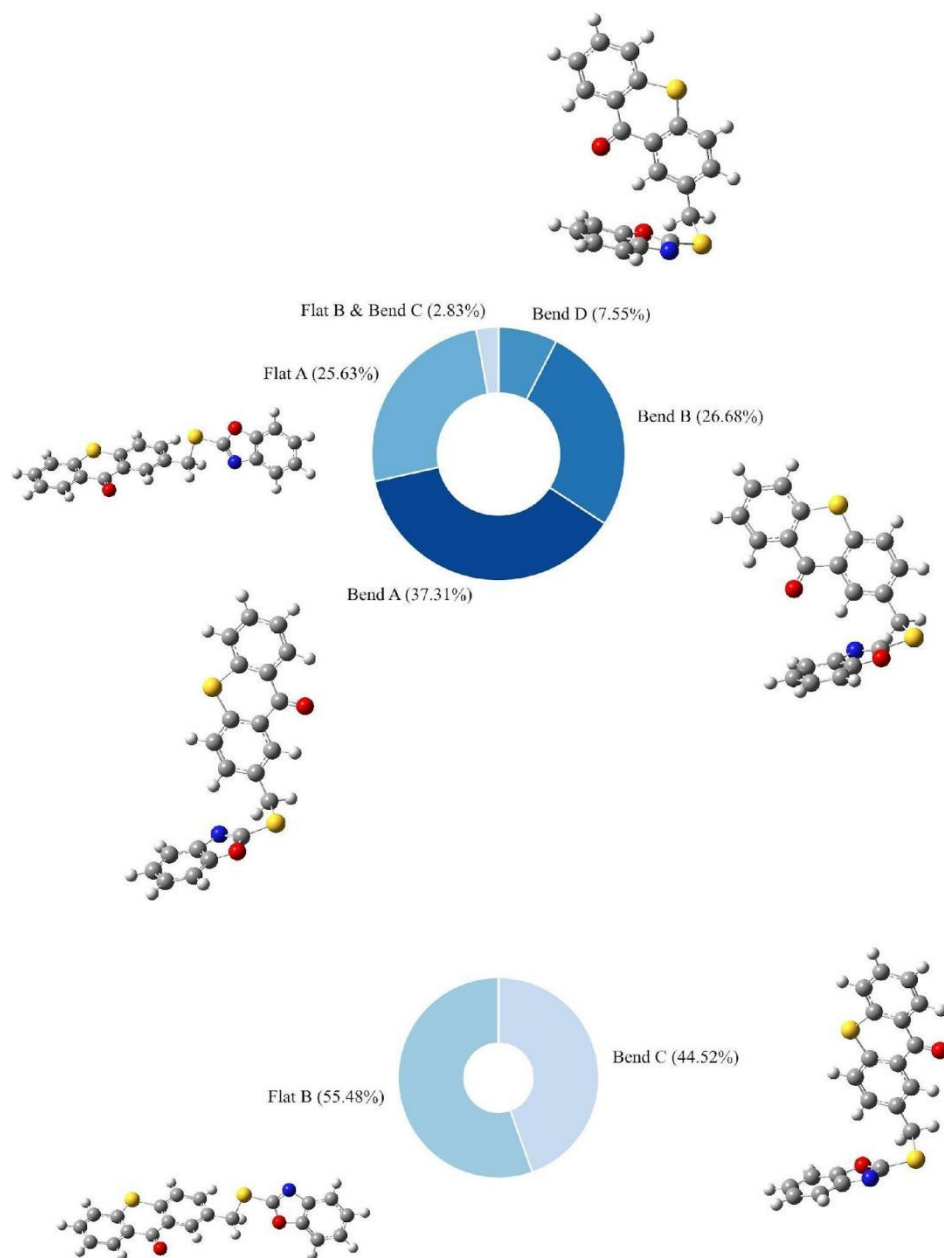
Αφού η προβολή Newman συνέβαλε για να διαπιστωθούν όλες οι διαφορετικές διαμορφώσεις για τις ενώσεις αυτές, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί βελτιστοποίησης και ακολούθως υπολογισμοί συχνοτήτων (optimizations and frequency calculations). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο συνόλου βάσης 6-31+G(d), τόσο με τη χρήση του συναρτησιακού B3LYP, όσο και με τη χρήση του συναρτησιακού M06-2X. Για να επιβεβαιωθεί ότι το αποτέλεσμα του υπολογισμού αναφέρεται σε διαμόρφωση και όχι σε κάποιο ενδιάμεσο, στο αποτέλεσμα του θεωρητικού υπολογισμού, δεν πρέπει να εμφανίζεται φανταστική συχνότητα (αρνητική τιμή). Τα αποτελέσματα των θεωρητικών αυτών υπολογισμών παρέχουν πληροφορίες για τα θερμοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να υπολογιστεί και η κατανομή Boltzmann (Boltzmann distribution) για τις πιθανές διαμορφώσεις των ενώσεων με βάση την εξίσωση:

$$Boltzmann\ Distribution\ (\%) = \frac{e^{-(G_i - G_{min})/RT}}{\sum_{n=0}^i e^{-(G_i - G_{min})/RT}} * 100 \quad (5.1.1)$$

Όπου G_i η ελεύθερη ενέργεια για την εκάστοτε (i) διαμόρφωση και G_{min} η ελεύθερη ενέργεια για την σταθερότερη διαμόρφωση.

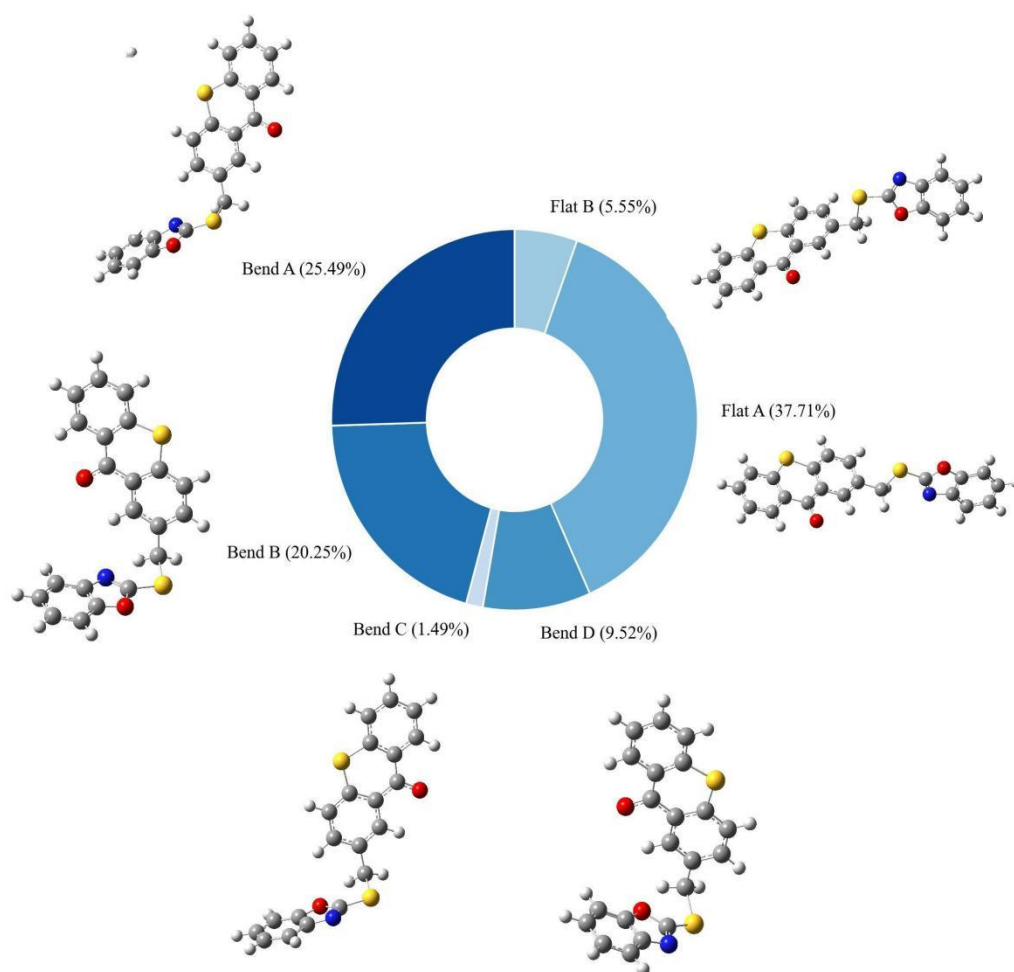
➤ Bzox-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με M06-2X/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 51: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 52: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνοτήτων έδωσαν έξι διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d) των οποίων οι κατανομές Boltzmann υπολογίστηκαν με την εξίσωση 7.1 .

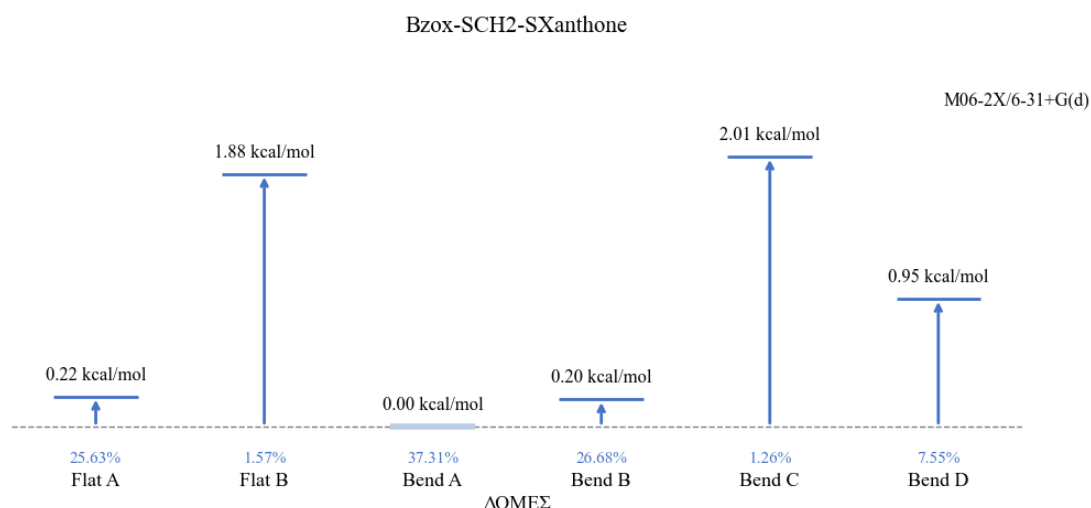
Οι ενθαλπίες (H), οι ελεύθερες ενέργειες (G) και οι κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Κατάσταση	Ενέργεια	Διαμόρφωση					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1135106,52	-1135104,41	-1135107,34	-1135107,30	-1135104,96	-1135106,04
	G (kcal/mol)	-1135153,18	-1135151,52	-1135153,40	-1135153,20	-1135151,39	-1135152,45
	ΔG (kcal/mol)	0,22	1,88	0	0,20	2,01	0,95
	Κατανομές Boltzmann (%)	25,63	1,57	37,31	26,68	1,26	7,55
ΤΡΙΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1135037,72	-1135035,62	-1135038,48	-1135036,37	-1135038,36	-1135037,52
	G (kcal/mol)	-1135086,12	-1135084,99	-1135085,89	-1135085,76	-1135084,21	-1135085,31
	ΔG (kcal/mol)	0	1,14	0,23	0,37	1,92	0,82
	Κατανομές Boltzmann (%)	37,71	5,55	25,49	20,25	1,49	9,52

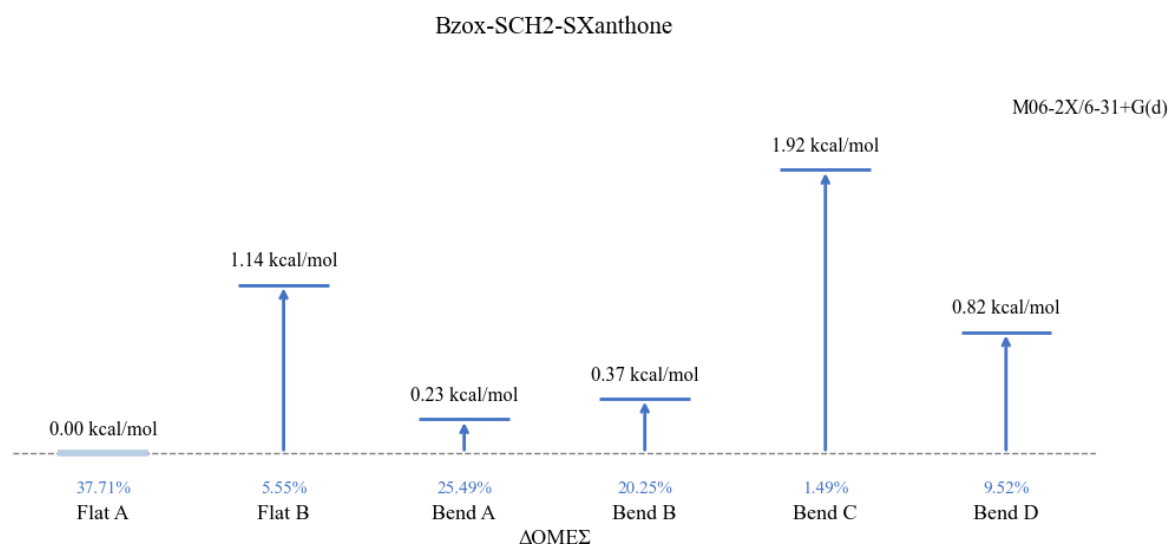
Πίνακας 3: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Σύμφωνα με το παραπάνω πίνακα, φαίνεται πως η σταθερότερη απλή διαμόρφωση είναι η Bend A, ενώ για τη τριπλή κατάσταση η Flat A. Σύμφωνα με την αρχή Frank-Condon, η μετάβαση είναι μία κάθετη γραμμή και αρχικά η τριπλή κατάσταση θα εμφανίζει τη κατανομή της απλής κατάστασης.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών, είναι δυνατόν να κατασκευαστούν διαγράμματα, μέσω των οποίων οπτικοποιείται με σαφήνεια η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των επιμέρους διαμορφώσεων. Τα διαγράμματα αυτά προσφέρουν μια πιο άμεση και κατανοητή απεικόνιση της ενεργειακής συμπεριφοράς των διαμορφώσεων, συμβάλλοντας στην πληρέστερη ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.



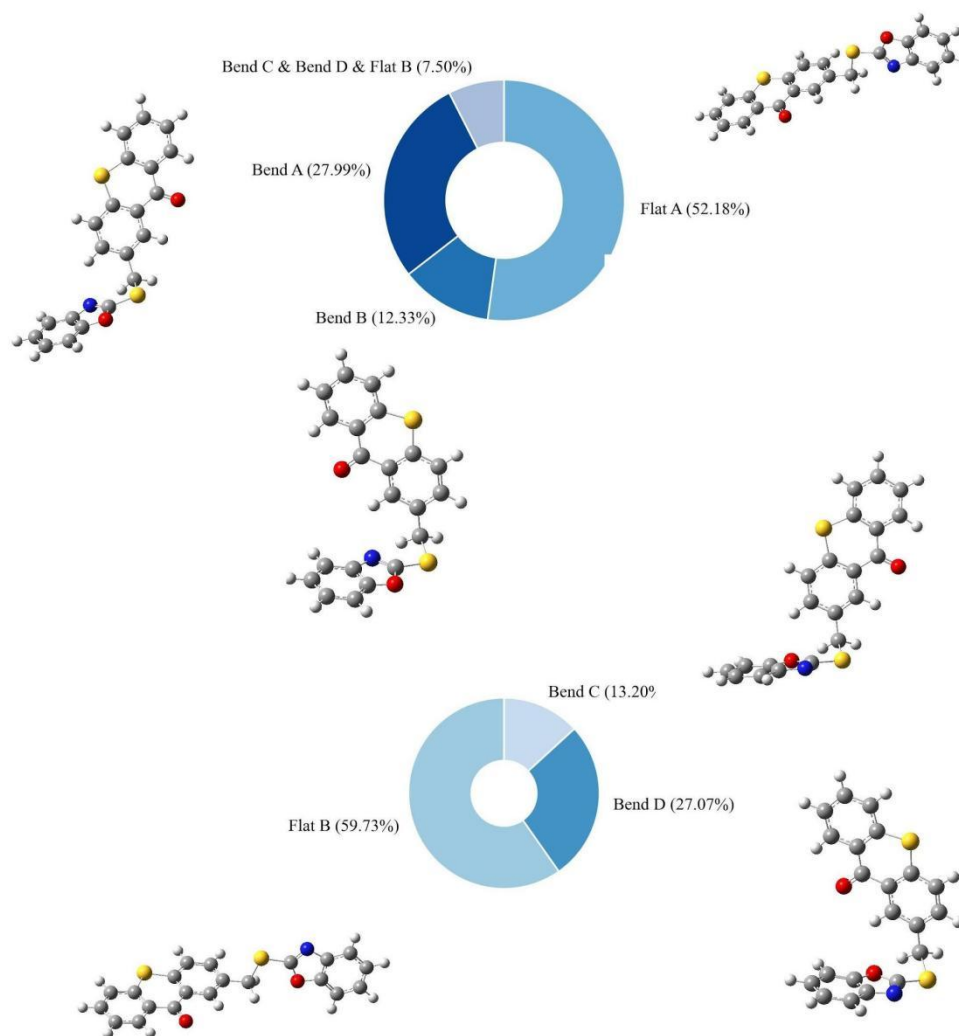
Διάγραμμα 1: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)



Διάγραμμα 2: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

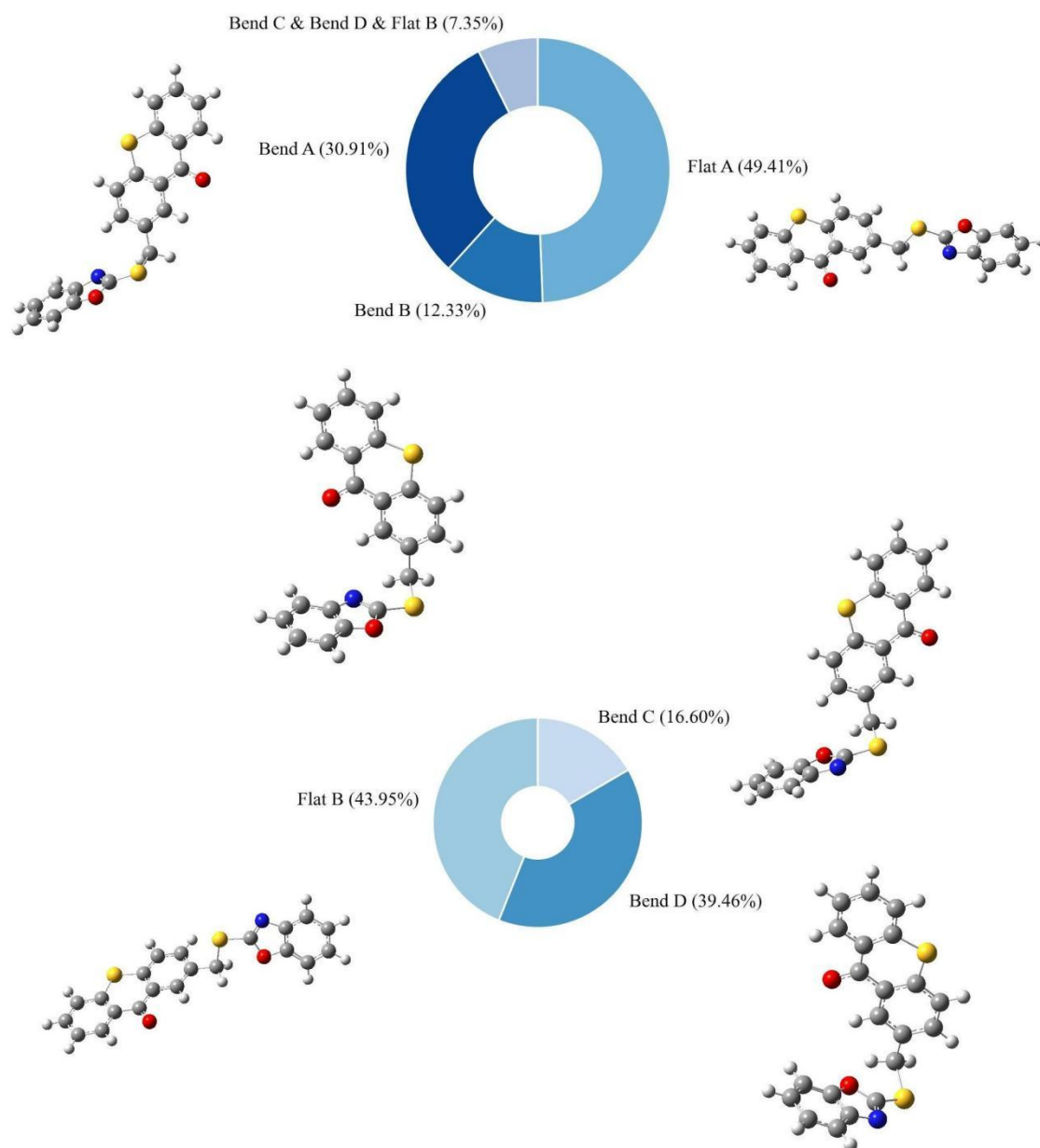
➤ Bzox-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με B3LYP/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 53: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 54: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνοτήτων έδωσαν έξι διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d) των οποίων οι κατανομές Boltzmann υπολογίστηκαν με την εξίσωση 7.1 .

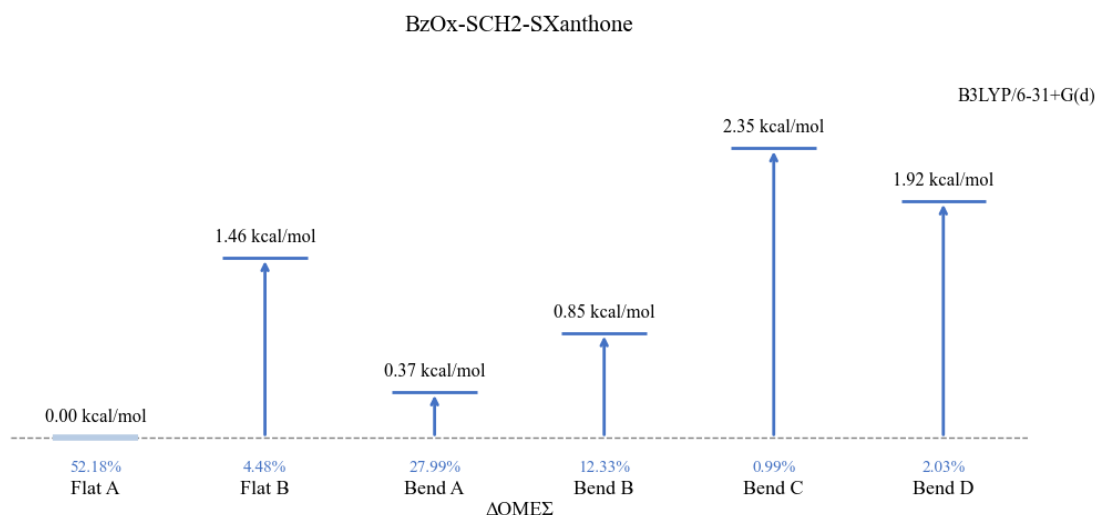
Οι ενθαλπίες (H), οι ελεύθερες ενέργειες (G) και οι κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Κατάσταση	Ενέργεια	Διαμόρφωση					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1135408,92	-1135407,01	-1135409,06	-1135408,48	-1135406,68	-1135407,22
	G (kcal/mol)	-1135455,76	-1135454,31	-1135455,39	-1135454,91	-1135453,41	-1135453,84
	ΔG (kcal/mol)	0	1,46	0,37	0,85	2,35	1,92
	Κατανομή Boltzmann (%)	52,18	4,48	27,99	12,33	0,99	2,03
ΤΡΙΠΛΗ	ΔH (kcal/mol)	-1135348,15	-1135346,27	-1135348,55	-1135347,78	-1135346,32	-1135346,86
	ΔG (kcal/mol)	-1135396,52	-1135394,90	-1135396,24	-1135395,70	-1135394,33	-1135394,84
	Δ(ΔG) (kcal/mol)	0	1,62	0,28	0,82	2,19	1,68
	Κατανομή Boltzmann (%)	49,41	3,23	30,91	12,33	1,22	2,90

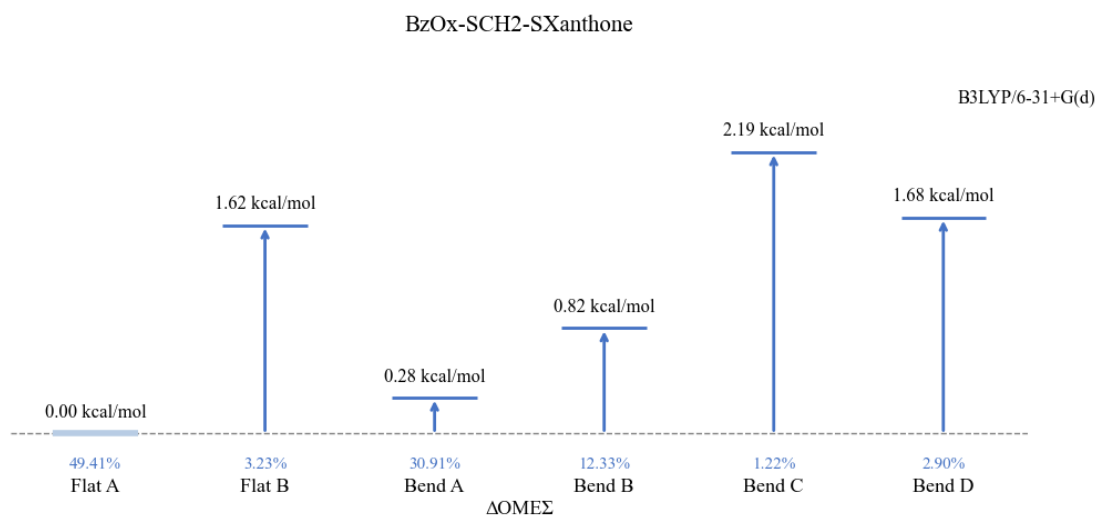
Πίνακας 4: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση *Bzox-SCH₂-SXanthone* με B3LYP/6-31+G(d)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται πως η B3LYP/6-31+G(d) σε αντίθεση με τη M06-2X/6-31+G(d) η οποία έδωσε ως σταθερότερη διαμόρφωση bend, η B3LYP/6-31+G(d) δίνει flat διαμόρφωση.

Τα διαγράμματα ενεργειακής διαφοράς των διαμορφώσεων είναι τα εξής:



Διάγραμμα 3: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

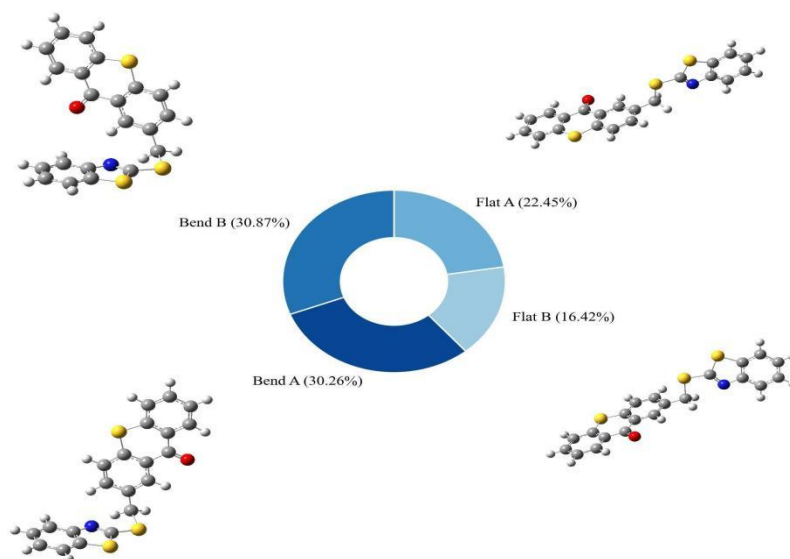


Διάγραμμα 4: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της απλής κατάστασης με τις μεθόδους M06-2X/6-31+G(d) και B3LYP /6-31+G(d) περιλαμβάνονται στο παράρτημα (Εικόνες ΕΠ1-ΕΠ2 και πίνακες ΠΠ1-ΠΠ2).

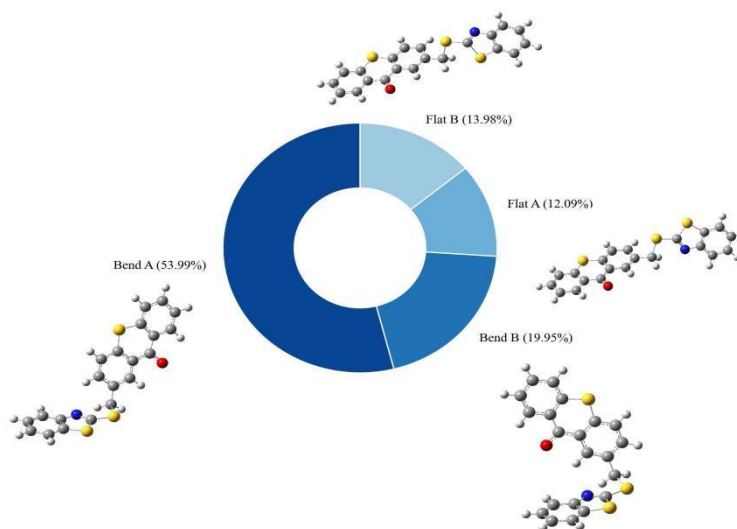
➤ Bzth-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με M06-2X/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 55: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 56: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνότητων έδωσαν τέσσερις διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο της Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d).

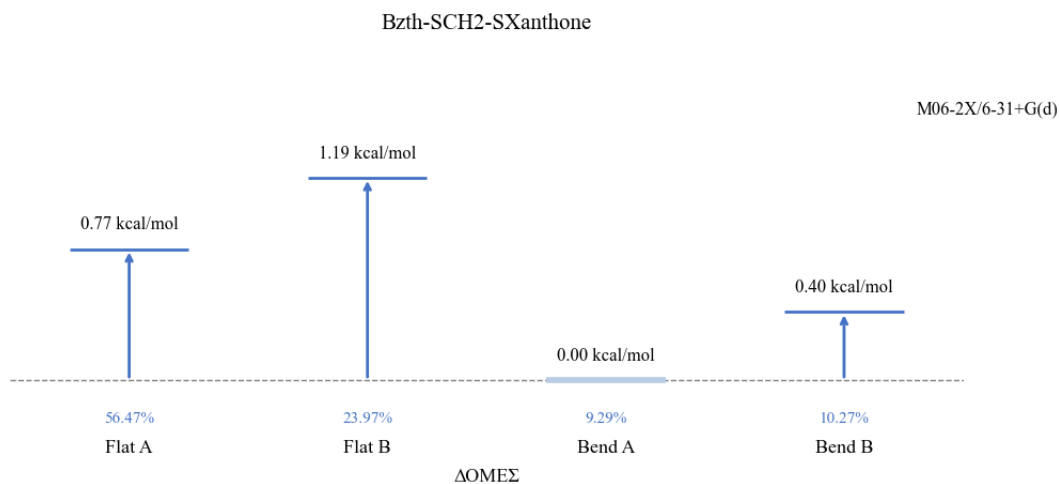
Οι ενθαλπίες (H), οι ελεύθερες ενέργειες (G) και οι κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Κατάσταση	Ενέργεια	Διαμόρφωση			
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1337772,35	-1337772,34	-1337772,78	-1337773,41
	G (kcal/mol)	-1337819,89	-1337820,08	-1337820,27	-1337820,25
	ΔG (kcal/mol)	0,37	0,19	0,02	0
	Κατανομές Boltzmann (%)	16,42	22,45	30,26	30,87
ΤΡΙΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1337703,58	-1337703,59	-1337704,30	-1337704,70
	G (kcal/mol)	-1337752,70	-1337752,78	-1337753,58	-1337752,99
	ΔG (kcal/mol)	0,89	0,80	0	0,59
	Κατανομές Boltzmann (%)	12,09	13,98	53,99	19,95

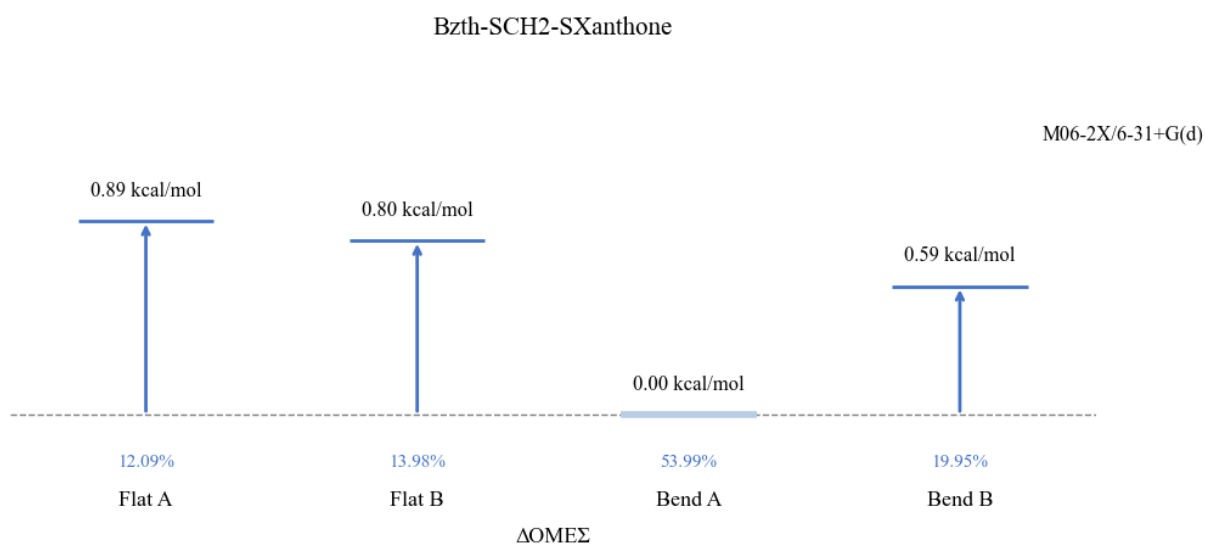
Πίνακας 5: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση *Bzth-SCH₂-SXanthone* με M06-2X/6-31+G(d)

Και σε αυτή τη περίπτωση με τη M06-2X/6-31+G(d) ως σταθερότερη διαμόρφωση για το μόριο είναι μια bend διαμόρφωση.

Τα διαγράμματα ενεργειακής διαφοράς των διαμορφώσεων είναι τα εξής:



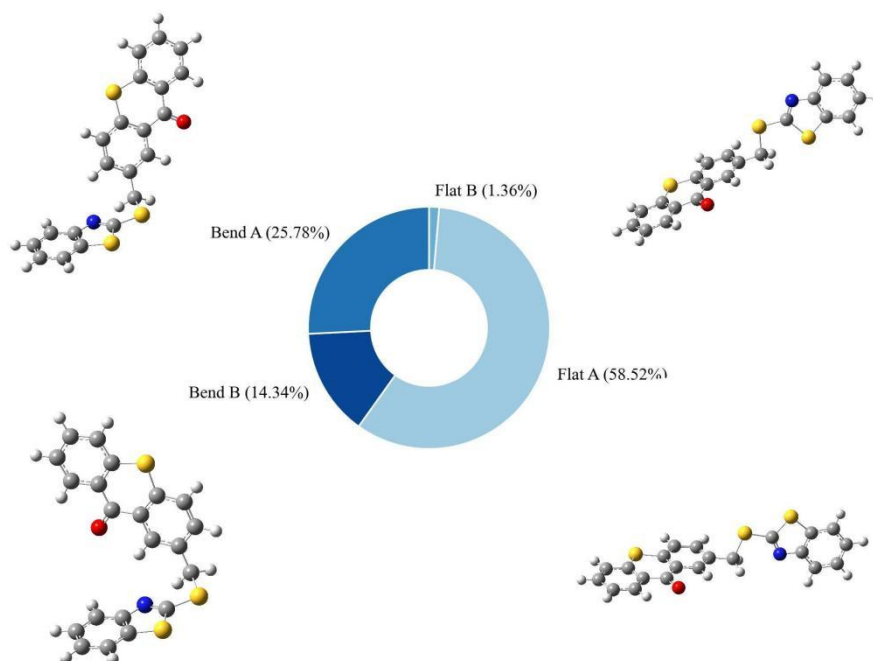
Διάγραμμα 5: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)



Διάγραμμα 6: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

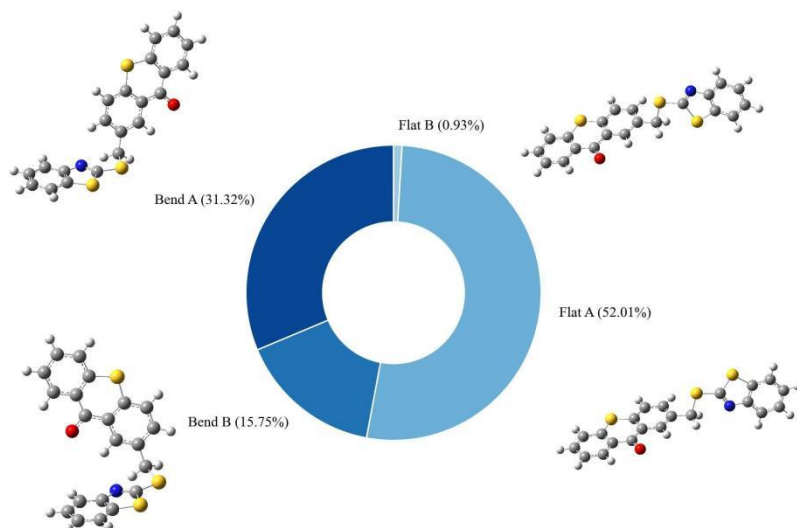
➤ Bzth-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με B3LYP/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 57: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 58: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνοτήτων έδωσαν τέσσερις διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο της Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d).

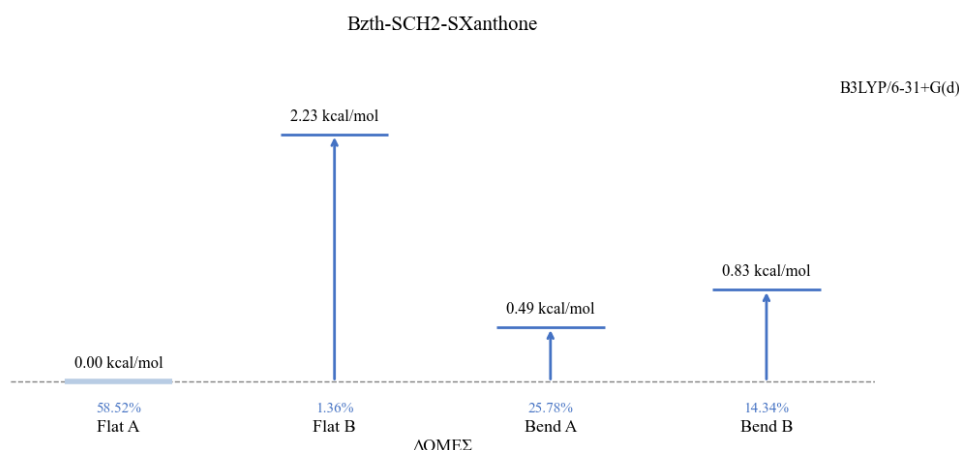
Οι ενθαλπίες (H), οι ελεύθερες ενέργειες (G) και οι κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Κατάσταση	Ενέργεια	Διαμόρφωση			
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1338080,41	-1338078,23	-1338080,34	-1338080,01
	G (kcal/mol)	-1338128,24	-1338126,01	-1338127,76	-1338127,41
	ΔG (kcal/mol)	0	2,23	0,49	0,83
	Κατανομή Boltzmann (%)	58,52	1,36	25,78	14,34
ΤΡΙΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1338019,71	-1338017,49	-1338019,98	-1338019,44
	G (kcal/mol)	-1338069,07	-1338066,69	-1338068,77	-1338068,36
	ΔG (kcal/mol)	0	2,39	0,30	0,71
	Κατανομή Boltzmann (%)	52,01	0,93	31,32	15,75

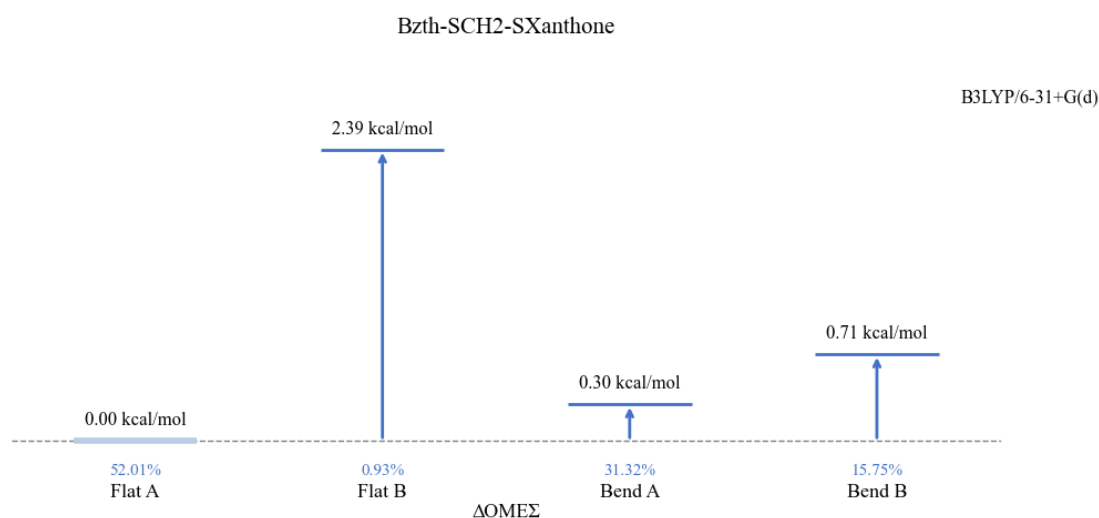
Πίνακας 6: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Και σε αυτή τη περίπτωση με τη B3LYP/6-31+G(d) ως σταθερότερη διαμόρφωση για το μόριο είναι μια flat διαμόρφωση.

Τα διαγράμματα ενεργειακής διαφοράς των διαμορφώσεων είναι τα εξής:



Διάγραμμα 7: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

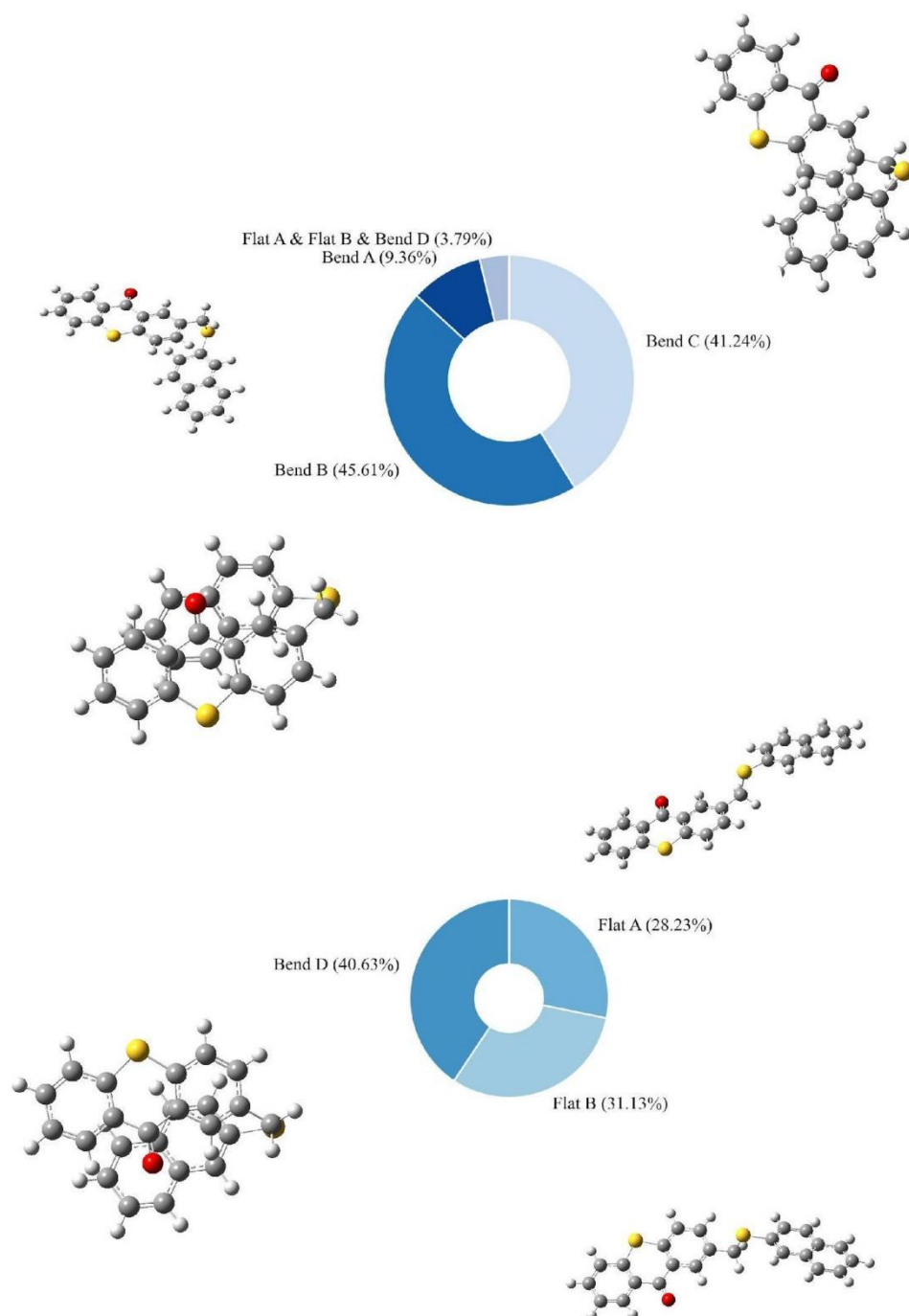


Διάγραμμα 8: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της απλής κατάστασης με τις μεθοδολογίες M06-2X/6-31+G(d) και B3LYP/6-31+G(d) συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα (Εικόνες ΕΠ3-ΕΠ4 και πίνακες ΠΠ3-ΠΠ4).

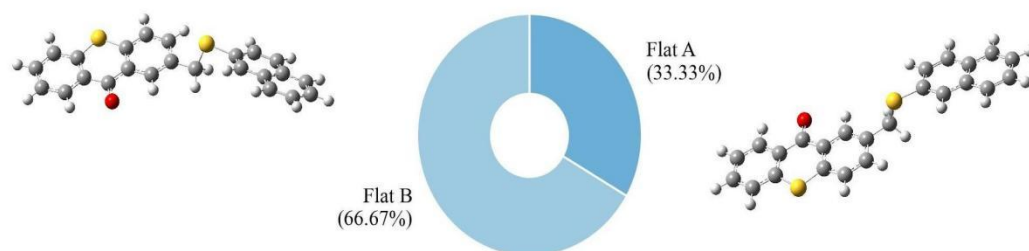
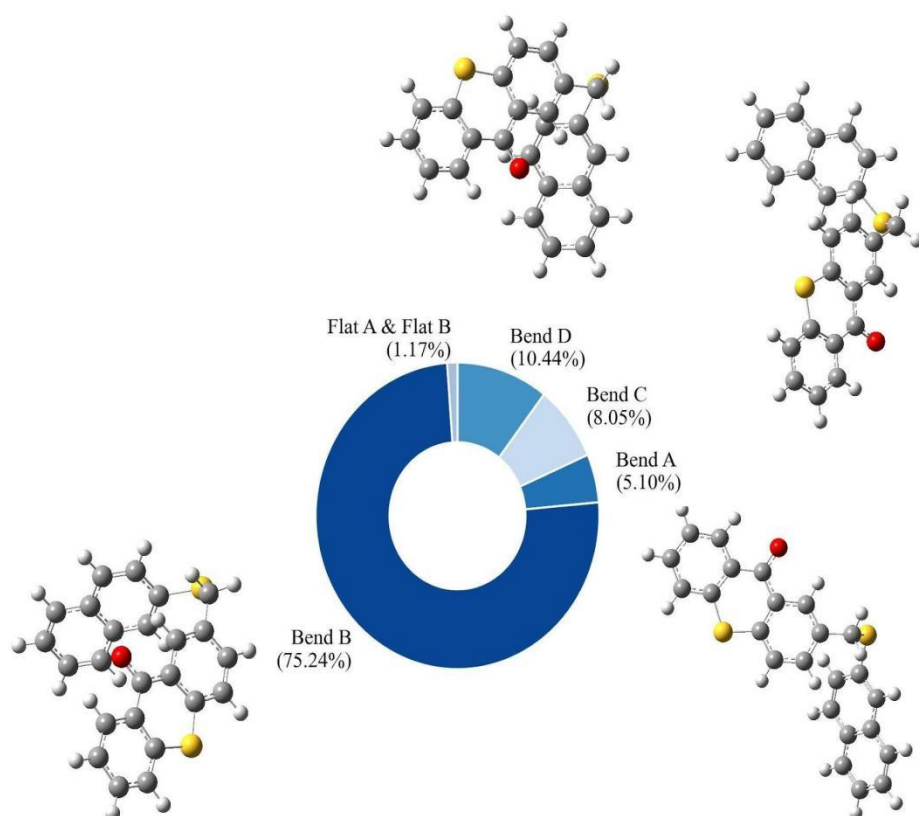
➤ Np-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με M06-2X/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 59: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με M06-2X/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 60: Διαμορφώσεις τριπλής κατάστασης για την ένωση *Np-SCH₂-SXanthone* με M06-2X/6-31+G(d)

Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνοτήτων έδωσαν έξι διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο της *Np-SCH₂-SXanthone* με M06-2X/6-31+G(d).

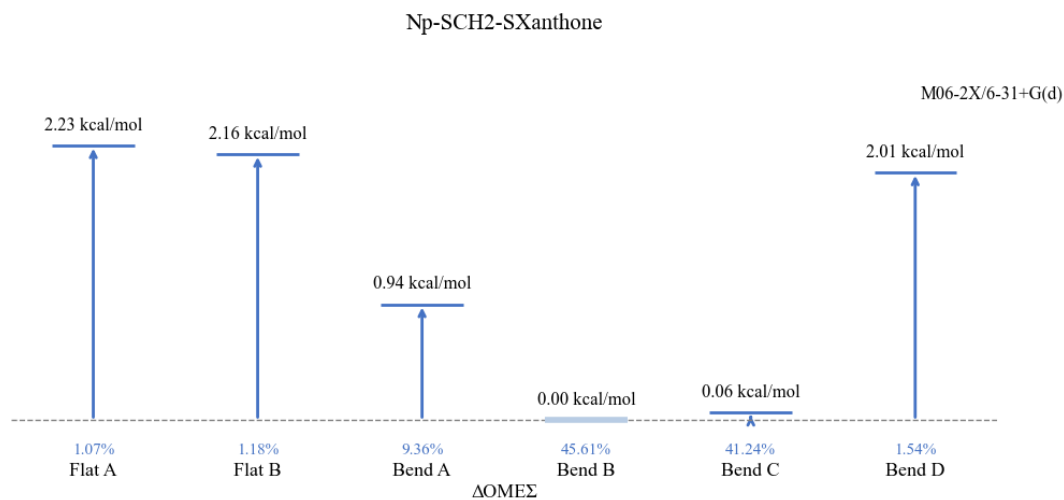
Κατάσταση	Ενέργεια	Διαμόρφωση					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1126389,65	-1126389,61	-1126391,66	-1126395,58	-1126392,21	-1126393,48
	G (kcal/mol)	-1126438,20	-1126438,27	-1126439,49	-1126440,43	-1126440,37	-1126438,42
	ΔG (kcal/mol)	2,23	2,16	0,94	0	0,06	2,01
	Κατανομές Boltzmann (%)	1,07	1,18	9,36	45,61	41,24	1,54
ΤΡΙΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1126320,99	-1126321,04	-1126323,14	-1126328,12	-1126325,98	-1126323,52
	G (kcal/mol)	-1126370,86	-1126371,27	-1126372,38	-1126373,98	-1126372,65	-1126372,81
	ΔG (kcal/mol)	3,12	2,71	1,60	0	1,32	1,17
	Κατανομές Boltzmann (%)	0,39	0,78	5,10	75,24	8,05	10,44

Πίνακας 7: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση *Np-SCH₂-SXanthone* με M06-2X/6-31G(d)

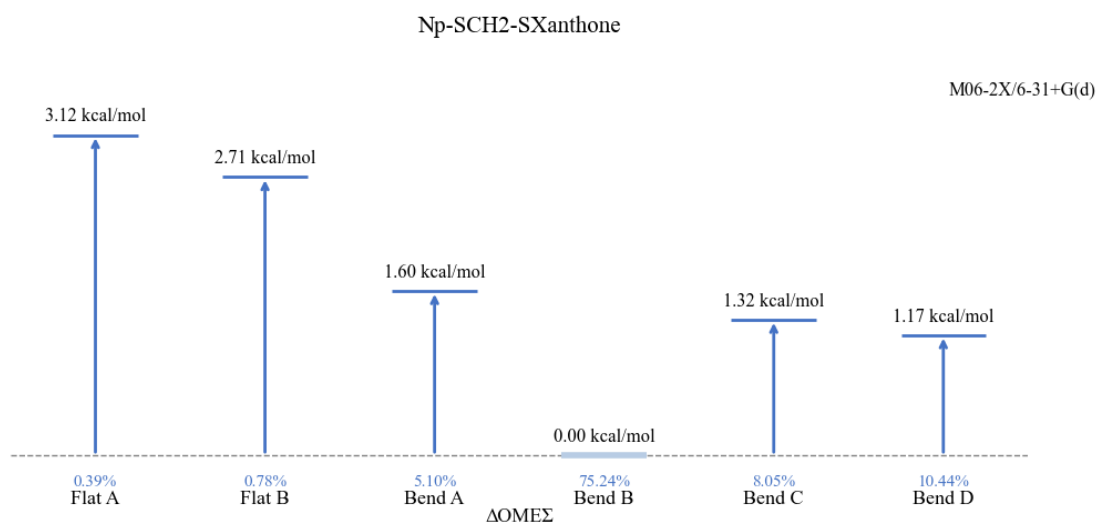
Οι ενθαλπίες (H), οι ελεύθερες ενέργειες (G) και οι κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Και σε αυτή τη περίπτωση με τη μεθοδολογία M06-2X/6-31+G(d) ως σταθερότερη διαμόρφωση για το μόριο είναι μια bend διαμόρφωση.

Τα διαγράμματα ενεργειακής διαφοράς των διαμορφώσεων είναι τα εξής:



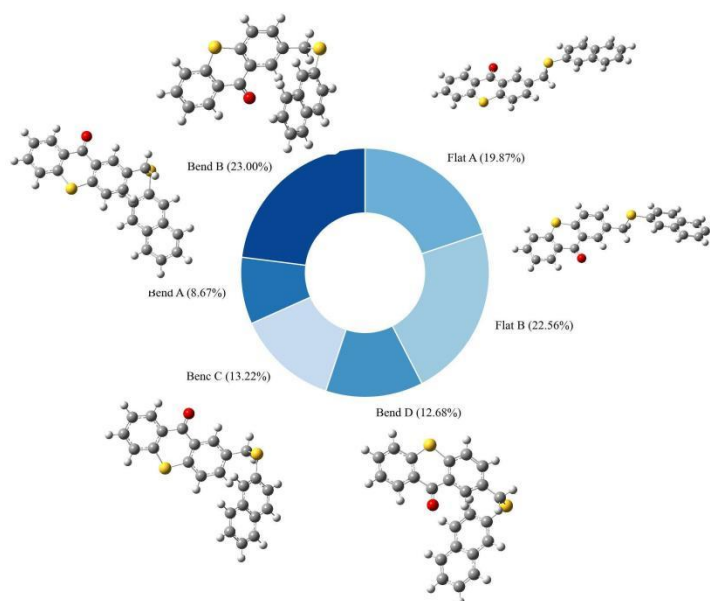
Διάγραμμα 9: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)



Διάγραμμα 10: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με M06-2X και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

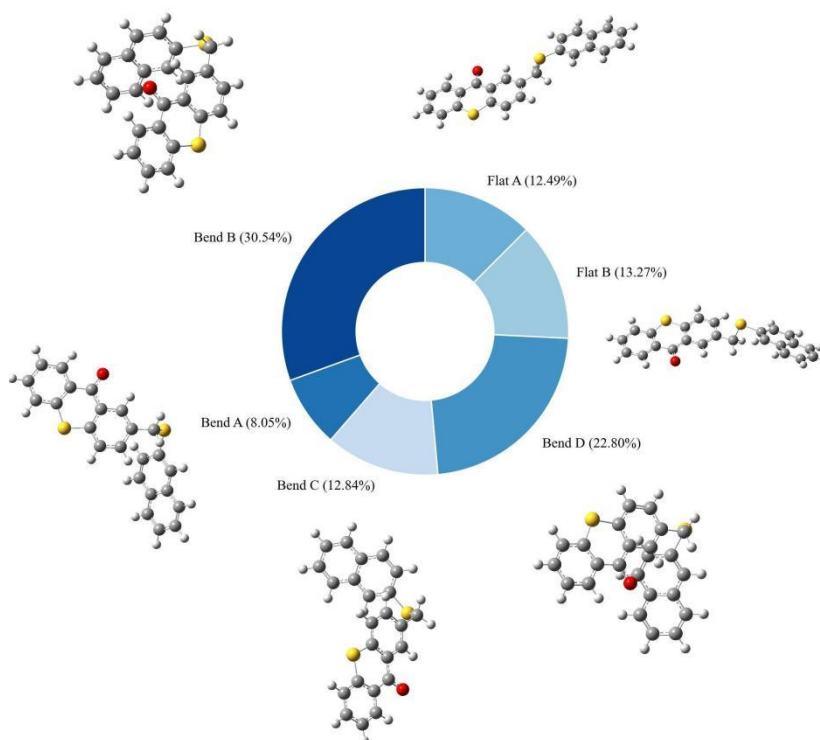
➤ Np-SCH₂-SXanthone Απλή και τριπλή κατάσταση με B3LYP/6-31+G(d)

Απλή κατάσταση:



Εικόνα 61: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Τριπλή κατάσταση:



Εικόνα 62: Διαμορφώσεις απλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

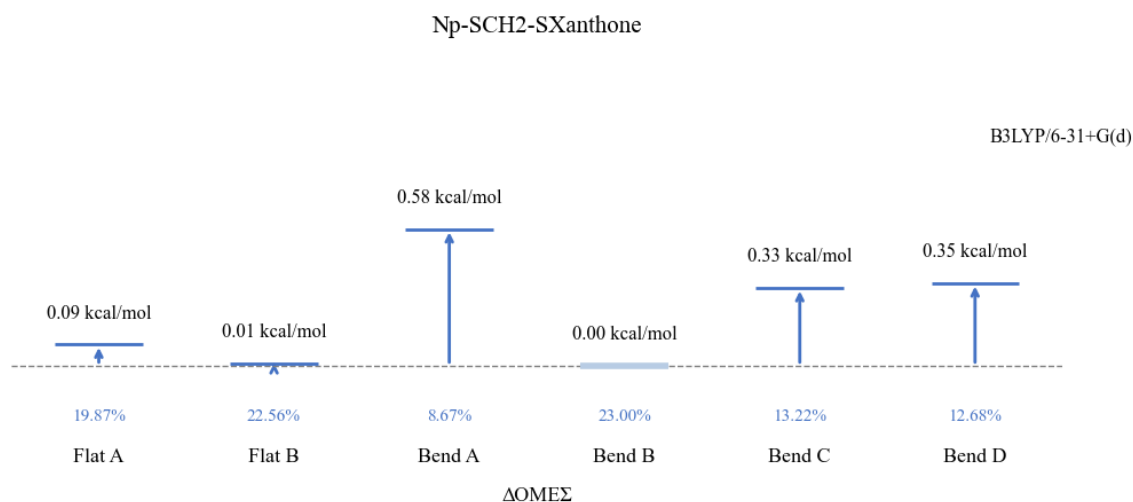
Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης και συχνότητων έδωσαν έξι διαφορετικές διαμορφώσεις για το μόριο της Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP.

	Ενέργεια	Διαμόρφωση					
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
ΑΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1126699,32	-1126699,30	-1126699,10	-1126699,75	-1126699,52	-1126699,41
	G (kcal/mol)	-1126747,92	-1126748,00	-1126747,43	-1126748,01	-1126747,68	-1126747,65
	ΔG (kcal/mol)	0,09	0,01	0,58	0	0,33	0,35
	Κατανομές Boltzmann (%)	19,87	22,56	8,67	23,00	13,22	12,68
ΤΡΙΠΛΗ	H (kcal/mol)	-1126638,83	-1126638,80	-1126638,88	-1126639,77	-1126639,34	-1126639,42
	G (kcal/mol)	-1126688,90	-1126688,94	-1126688,64	-1126689,43	-1126688,92	-1126689,26
	ΔG (kcal/mol)	0,53	0,49	0,79	0	0,51	0,17
	Κατανομές Boltzmann (%)	12,49	13,27	8,05	30,54	12,84	22,80

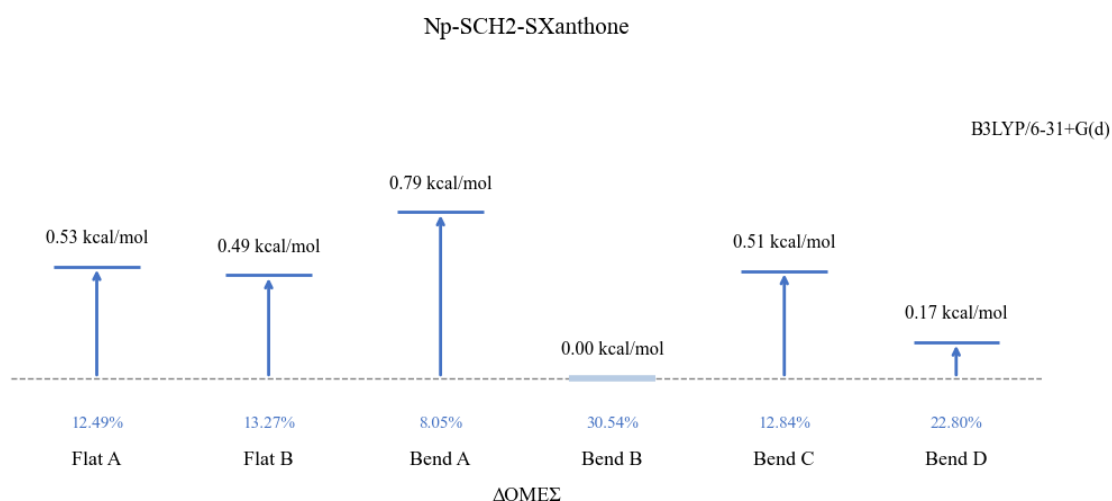
Πίνακας 8: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP/6-31+G(d)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ακολουθείται η προηγούμενη τάση και η μεθοδολογία B3LYP/6-31+G(d) δίνει και αυτή bend διαμόρφωση ως σταθερότερη.

Τα διαγράμματα ενεργειακής διαφοράς των διαμορφώσεων είναι τα εξής:



Διάγραμμα 11: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων απλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)



Διάγραμμα 12: Ενεργειακή κατανομή διαμορφώσεων τριπλής κατάστασης για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP και σύνολο βάσης 6-31+G(d) (κατασκευάστηκε με Python)

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σταθερότερων δομών της απλής κατάστασης με τις μεθοδολογίες M06-2X/6-31+G(d) και B3LYP/6-31+G(d) συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα (Εικόνες ΕΠ5-ΕΠ6 και πίνακες ΠΠ5-ΠΠ6).

Για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω υπολογισμοί καθώς αποδείχθηκε πως η ένωση διαθέτει μία ενεργειακά υψηλή διαμόρφωση η οποία όμως επιτρέπει τη κρυστάλλωση της ένωσης. Τα αποτελέσματα

που προέκυψαν με M06-2X και B3LYP με σύνολο βάσης 6-31G+(d) παρατίθενται στο παράρτημα (Πίνακας Π7). Λόγω της υψηλής ενέργειας της, δεν αναμένεται μεγάλη αλλαγή στις ποσοστιαίες διαμορφώσεις που βρέθηκαν προηγουμένως και τα διαγράμματα παραμένουν ως έχουν.

Έτσι συνολικά, οι σταθερότερες διαμορφώσεις με κάθε μεθοδολογία είναι οι εξής:

Μέθοδος/Ενώση	Bzox-SCH ₂ -SXanthone	Bzth-SCH ₂ -SXanthone	Np-SCH ₂ -SXanthone
Απλή κατάσταση			
M06-2X	Bend A	Bend B	Bend B
B3LYP	Flat A	Flat A	Bend B
Τριπλή κατάσταση			
M06-2X	Flat A	Bend A	Bend B
B3LYP	Flat A	Flat A	Bend B

Πίνακας 9: Οι πιο σταθερές διαμορφώσεις των ενώσεων με μεθοδολογίες B3LYP/6-31+G(d) και M06-2X/6-31+G(d)

Τα δύο συναρτησιακά που χρησιμοποιήθηκαν, B3LYP και M06-2X, παρουσιάζουν διαφορετικά αποτελέσματα ως προς το ποια είναι η διαμόρφωση με την χαμηλότερη ενέργεια (σταθερότερη διαμόρφωση). Ένας από τους κύριους λόγους που συμβαίνει αυτό είναι η θεμελιώδης αδυναμία που παρουσιάζει η B3LYP στην περιγραφή των δυνάμεων διασποράς (van der Waals), καθώς δεν λαμβάνει υπόψη τα ασθενή αλληλεπιδραστικά συστήματα, ενώ το συναρτησιακό M06-2X έχει σχεδιαστεί ειδικά για να ενσωματώνει καλύτερα αυτές τις αλληλεπιδράσεις μέσω εκτεταμένης παραμετροποίησής του. Αυτή η διαφορά εξηγεί τόσο γιατί η B3LYP οδηγεί σε τεχνητά χαμηλότερες ενεργειακές τιμές όσο και την τάση της να προβλέπει εσφαλμένα ως σταθερότερες δομές τις επίπεδες διαμορφώσεις, ενώ η M06-2X προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις κεκαμένες διαμορφώσεις (Bends) που συχνά ευνοούνται από τις δυνάμεις διασποράς. Παρά τα συγκεκριμένα προβλήματα που παρουσιάζει, η

B3LYP χρησιμοποιείται ευρύτατα στην υπολογιστική χημεία καθώς προσφέρει μια εξαιρετική ισορροπία μεταξύ υπολογιστικού κόστους και αξιοπιστίας αποτελεσμάτων

Με βάση τα θερμοχημικά αποτελέσματα των υπολογισμών, πραγματοποιήθηκε και προσδιορισμός της ενέργειας τριπλής κατάστασης για τις ενώσεις. Αρχικά έγινε υπολογισμός της ενέργειας τριπλής κατάστασης από την σταθερότερη απλή και τη σταθερότερη τριπλή κατάσταση.

Ενέργεια τριπλής κατάστασης (kcal/mol)			
Μέθοδος/Ένωση	Bzox-SCH ₂ -SXanthone	Bzth-SCH ₂ -SXanthone	Np-SCH ₂ -SXanthone
M06-2x	67,28	66,69	66,45
B3LYP	59,24	59,17	58,58

Πίνακας 10: Ενέργεια τριπλής κατάστασης σταθερότερων διαμορφώσεων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ενέργεια της τριπλής κατάστασης (T_1) για το μόριο της θειοξανθόνης υπολογίζεται περίπου στα 63,3–65,5 kcal/mol, με πειραματικές και θεωρητικές μελέτες να συμφωνούν σε αυτό το εύρος. Στις τιμές που παρατηρούνται για τα υποκατεστημένα παράγωγα, το μόριο του 2-βενζοξαζολυλικού (Bzox-SCH₂-SXanthone) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση στην ενέργεια T_1 , ακολουθούμενο από το 2-βενζοθειαζολυλικό (Bzth-SCH₂-SXanthone) και τέλος το ναφθαλενοειδές (Np-SCH₂-SXanthone) υποκατεστημένο. Η αύξηση της ενέργειας τριπλής κατάστασης έρχεται σε αντίθεση με την αντίληψη ότι υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια μειώνουν την ενέργεια της τριπλής κατάστασης. Οι τιμές Hammett ($\sigma_m = 0,30$ και $\sigma_p = 0,33$ για τον 2-βενζοξαζολυλικό και $\sigma_m = 0,27$ και $\sigma_p = 0,29$ για τον 2-βενζοθειαζολυλικό), που υποδηλώνουν απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τον δακτύλιο. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη η παρουσία d τροχιακών στο S, επιτρέποντας στο βενζοθειαζόλιο να σταθεροποιεί καλύτερα την τριπλή κατάσταση. Συνολικά, η συσχέτιση μεταξύ των σταθερών Hammett και των ενεργειακών διαφορών υπογραμμίζει τον καθοριστικό ρόλο των υποκαταστατών στην τροποποίηση των ιδιοτήτων της θειοξανθόνης και των παραγώγων της.

Ο υπολογισμός της τριπλής ενέργειας για κάθε μία από τις διαμορφώσεις απλής με την αντίστοιχη τριπλή δίνει τα εξής αποτελέσματα:

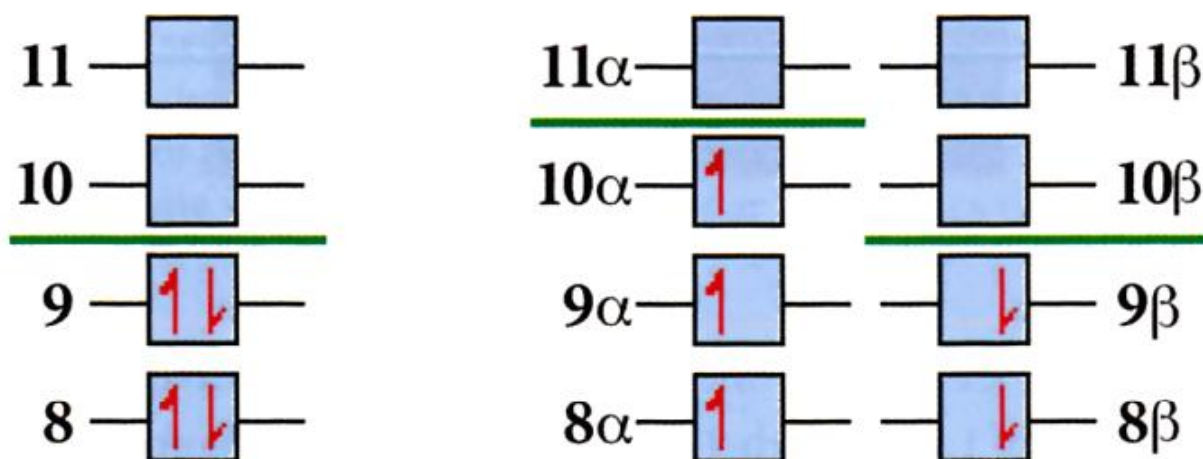
Ενέργεια τριπλής κατάστασης (kcal/mol)							
		Flat A	Flat B	Bend A	Bend B	Bend C	Bend D
Bzox	M06-2X	67,06	66,53	67,51	67,44	67,18	67,14
	B3LYP	59,24	59,41	59,15	59,21	59,08	59,00
Bzth	M06-2X	67,19	67,3	66,69	67,26	-	-
	B3LYP	59,17	59,32	58,99	59,05	-	-
Np	M06-2X	67,34	67	67,11	66,45	67,72	65,61
	B3LYP	59,02	59,06	58,79	58,58	58,76	58,39

Πίνακας 11: Ενέργειες τριπλής κατάστασης για κάθε διαμόρφωση των ενώσεων

5.1.2 Μελέτη μοριακών τροχιακών των ενώσεων

Για την πραγματοποίηση θεωρητικών υπολογισμών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο μοντέλα: το μοντέλο συζευγμένου ηλεκτρονίου (spin-restricted) και το μοντέλο μη συζευγμένου ηλεκτρονίου (spin-unrestricted). Η διαφορά τους έγκειται στον τρόπο που τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά. Σύμφωνα με το spin restricted μοντέλο, κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να περιέχει δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin, ενώ σύμφωνα με το spin unrestricted μοντέλο, επιτρέπει τα δύο ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν διαφορετικό χώρο έχοντας α και β μοριακά τροχιακά. Τα συστήματα κλειστής στοιβάδας στα οποία χρησιμοποιείται spin restricted μοντέλο, χρησιμοποιούνται για υπολογισμούς μορίων στη βασική κατάσταση, τα οποία έχουν άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων και μηδενική ολική ροπή του spin, ενώ στα συστήματα ανοικτής στοιβάδας χρησιμοποιείται unrestricted μοντέλο το οποίο επιτρέπει το διαχωρισμό των τροχιακών σε α και β και χρησιμοποιείται για μόρια με ασύζευκτα ηλεκτρόνια όπως παραδείγματος χάρη ρίζες και τριπλές καταστάσεις.

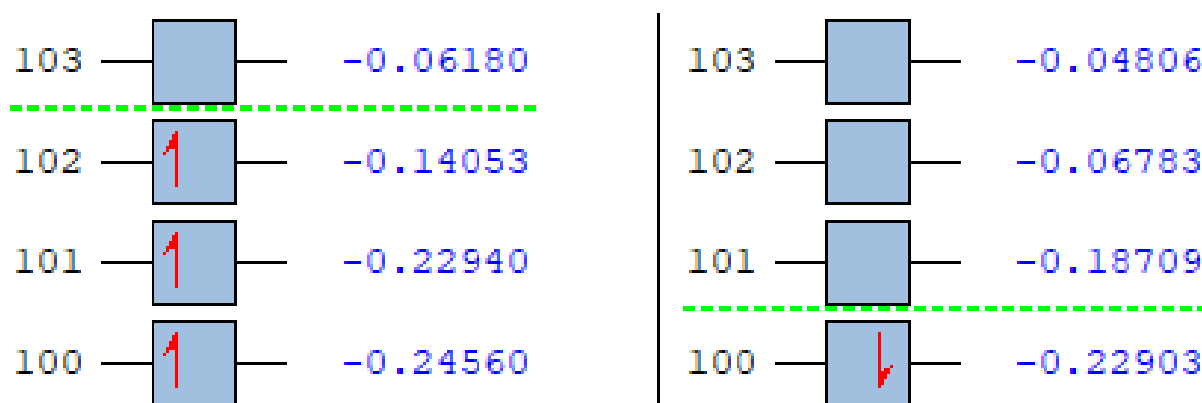
Για την οπτικοποίηση και καλύτερη αντίληψη της διαφοράς των δύο μοντέλων χρησιμοποιείται η εξής φωτογραφία:



Εικόνα 63: Ενεργειακή αναπαράσταση μοριακών τροχιακών. Αριστερά spin restricted μοντέλο και δεξιά spin unrestricted μοντέλο με τα ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν α και β μοριακά τροχιακά (Foresman & Frisch, 2015)

Στο spin restricted μοντέλο (αριστερά) φαίνονται τέσσερα μοριακά τροχιακά, τα δύο υψηλότερα ενεργειακά κατειλημμένα μοριακά τροχιακά 8 και 9 (HOMO και HOMO-1) και τα δύο υψηλότερα ενεργειακά μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO και LUMO +1). Στο spin unrestricted μοντέλο (δεξιά), βλέπουμε πως τα μοριακά τροχιακά έχουν χωριστεί σε α και β (π.χ. 9α και 9β). Παρατηρείται πως υπάρχει spin, καθώς στο μοριακό τροχιακό 10α υπάρχει ηλεκτρόνιο κάτι που δεν παρατηρείται στο μοριακό τροχιακό 10β. Η ενέργεια των μοριακών τροχιακών α είναι ελαφρώς υψηλότερη από αυτή των μοριακών τροχιακών β.

Για τη μελέτη των μοριακών τροχιακών των τριπλών καταστάσεων των ενώσεων, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί spin unrestricted μοντέλο, το οποίο επιτρέπει το διαχωρισμό των μοριακών τροχιακών σε α και β, καθώς οι τριπλές καταστάσεις παρουσιάζουν spin διάφορο του μηδενός ($S=1$ και $M=3$). Ο τρόπος που τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται στη παρακάτω εικόνα:



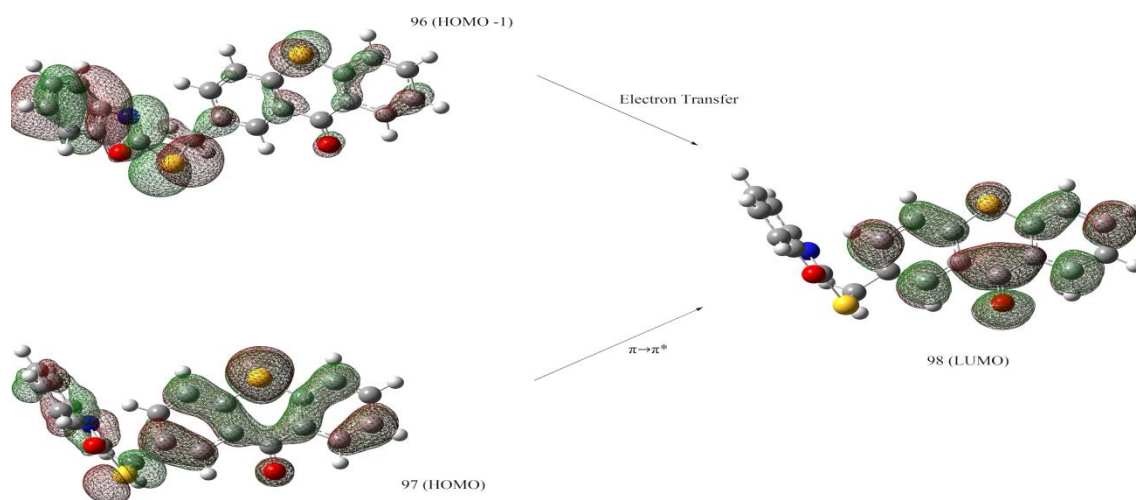
Εικόνα 64: Κατανομή των ηλεκτρονίων στην τριπλή κατάσταση της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από GaussView)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ένα ηλεκτρόνιο από το μοριακό τροχιακό 101β (δεξί μέρος της εικόνας) διεγείρεται στο μοριακό τροχιακό 102α (αριστερά μέρος της εικόνας). Η παρατήρηση των μοριακών τροχιακών 101β και 102α, για τη συγκεκριμένη περίπτωση, ή HOMO-β προς LUMO-α γενικότερα, μας βοηθάει να κατανοήσουμε το τύπο της μετάπτωσης αλλά και που εντοπίζεται το χρωμοφόρο. Όσον αφορά τη μελέτη των μοριακών τροχιακών σε θεμελιώδεις καταστάσεις και τη διέγερση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, χρησιμοποιείται το spin restricted μοντέλο. Οι μεταβάσεις αυτές θεωρούνται κάθετες, σύμφωνα με την αρχή Franck–Condon. Για την ανάλυση των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων εφαρμόστηκαν TD-DFT υπολογισμοί, οι οποίοι είναι απαραίτητοι για τη μελέτη διεγερμένων καταστάσεων. Σε αντίθεση με το προηγούμενο υποκεφάλαιο που χρησιμοποιήθηκαν τα συναρτησιακά M06-2X και B3LYP, σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό PBE1PBE, το οποίο ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί σε τέτοιους υπολογισμούς παρέχοντας ακριβέστερα αποτελέσματα. Το αρχείο εξόδου που προκύπτει από τους υπολογισμούς περιλαμβάνει τις επιτρεπτές μεταβάσεις, καθώς και την ισχύ ταλαντωτή (oscillator strength, f), η οποία εκφράζει την πιθανότητα πραγματοποίησης κάθε μετάβασης. Μεγαλύτερες τιμές του f (κοντά στο 1) υποδηλώνουν υψηλή πιθανότητα μετάβασης, ενώ πολύ χαμηλές τιμές υποδεικνύουν απαγορευμένες ή ασθενείς μεταπτώσεις.

Σε τέτοιου τύπου μόρια, μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση δεν περιορίζεται απλώς σε μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ δύο μοριακών τροχιακών (όπως από το HOMO στο LUMO), αλλά συχνά προκύπτει από τη συνδυασμένη συμμετοχή περισσότερων τροχιακών. Έτσι, αρχικά μελετάται η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$, αναλύοντας από ποια

μοριακά τροχιακά προέρχεται, ποια είναι η ποσοστιαία συνεισφορά του καθενός, πόσο πιθανή είναι η μετάπτωση (μέσω της τιμής oscillator strength) και πώς αυτή επηρεάζεται από διαλύτες διαφορετικής πολικότητας.

- Bzox-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend A)



Εικόνα 65: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

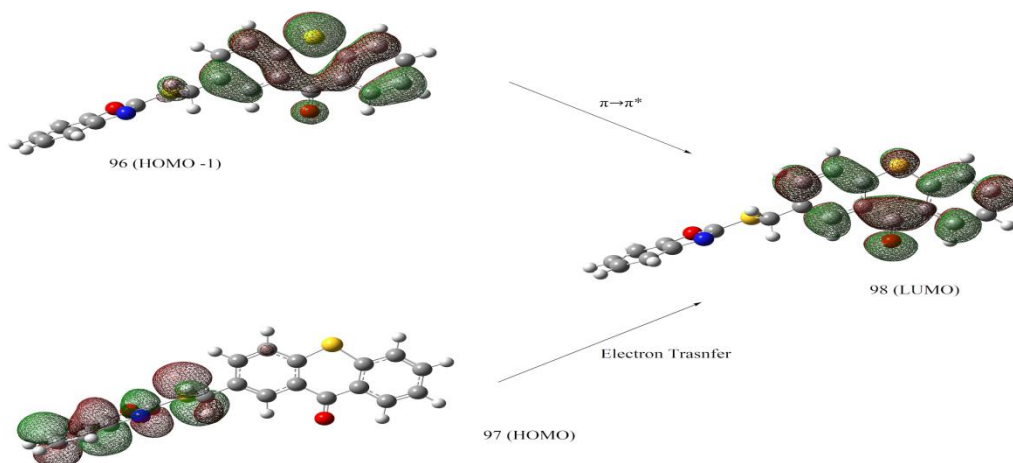
- 96 (HOMO -1) → 98 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων
- 97 (HOMO) → 98 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S ₁	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	0%	0.0525
	97(HOMO) → 98(LUMO)	46,76%	
Κυκλοεξάνιο	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	14%	0,0812
	97(HOMO) → 98(LUMO)	46,91%	
Μεθανόλη	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	12,30%	0,0769
	97(HOMO) → 98(LUMO)	47,17%	
Ακετονιτρίλιο	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	12,4%	0,0778
	97(HOMO) → 98(LUMO)	47,17%	

Πίνακας 12: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Η μετάπτωση από το τροχιακό 96 (HOMO -1) προς το 98 (LUMO) δεν παρατηρείται στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στην αέρια φάση, ενώ η συνεισφορά της φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Αντιθέτως η συνεισφορά της μετάπτωση από το μοριακό τροχιακό 97 (HOMO) προς το 98 (LUMO) εμφανίζει μικρή αύξηση με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη από το μη πολικό κυκλοεξάνιο προς του πολικούς διαλύτες μεθανόλη και ακετονιτρίλιο.

- Bzox-SCH₂-SXanthone B3LYP (Flat A)



Εικόνα 66: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (B3LYP) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

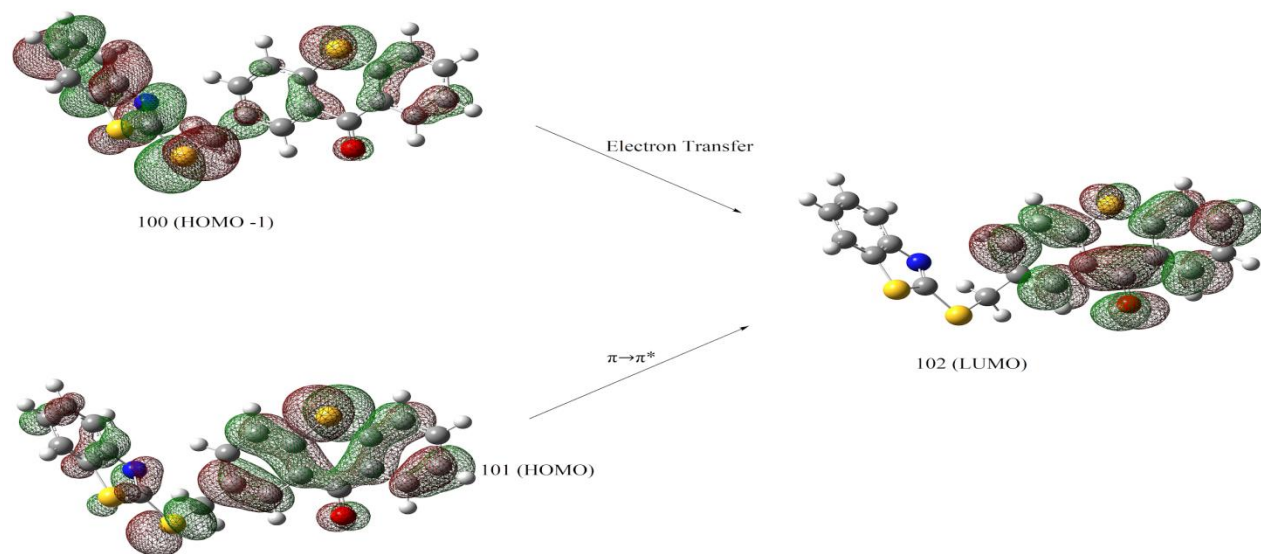
- 96 (HOMO -1) → 98 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα
- 97 (HOMO) → 98 (LUMO): Μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S ₁	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	46,74%	0,0666
	97(HOMO) → 98(LUMO)	0%	
Κυκλοεξάνιο	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	0%	0,0987
	97(HOMO) → 98(LUMO)	48,02%	
Μεθανόλη	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	0%	0,0931
	97(HOMO) → 98(LUMO)	48,27%	
Ακετονιτρίλιο	96(HOMO-1) → 98(LUMO)	0%	0,0942
	97(HOMO) → 98(LUMO)	48,28%	

Πίνακας 13: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (B3LYP) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Σε αυτή τη περίπτωση, οι υπολογισμοί στην αέρια φάση παρουσιάζουν διαφορετική επικρατούσα μετάπτωση από τους υπολογισμούς με διαλύτη κάτι που οφείλεται στα φαινόμενα επιδιαλύτωσης και στη διαφορετική σταθεροποίηση των μοριακών τροχιακών. Η μεταφορά ηλεκτρονίου από το δακτύλιο της μερκαπτάνης και συγκεκριμένα από το μοριακό τροχιακό 97 (HOMO) προς το δακτύλιο της θειοξανθόνης και το μοριακό τροχιακό 98 (LUMO) συμβαίνει αποκλειστικά με τη παρουσία διαλύτη, και η συνεισφορά αυξάνεται με την αύξηση του διαλύτη.

- Bzth-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend A)



Εικόνα 67: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

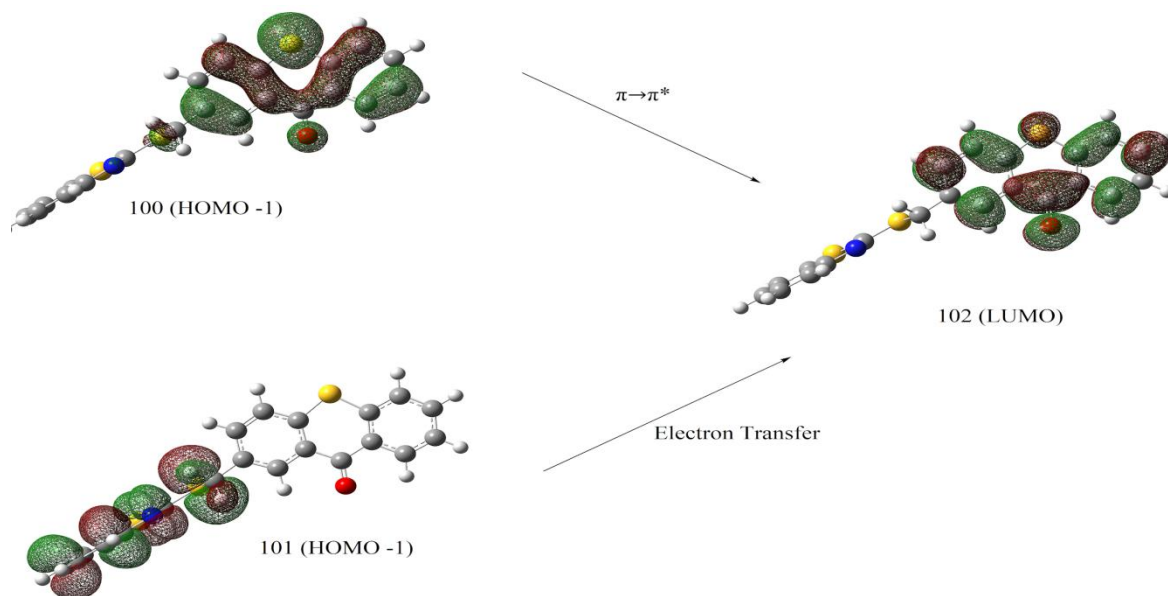
Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

- 100 (HOMO -1) → 102 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίου
- 101 (HOMO) → 102 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S ₁	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	0%	0,0501
	101(HOMO) → 102(LUMO)	46,74%	
Κυκλοεξάνιο	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	16,23%	0,0777
	101(HOMO) → 102(LUMO)	46,68%	
Μεθανόλη	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	15,75%	0,0732
	101(HOMO) → 102(LUMO)	46,85%	
Ακετονιτρίλιο	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	15,89%	0,0742
	101(HOMO) → 102(LUMO)	46,84%	

Πίνακας 14: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

- Bzth-SCH₂-SXanthone B3LYP (Flat A)



Εικόνα 68: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (B3LYP) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

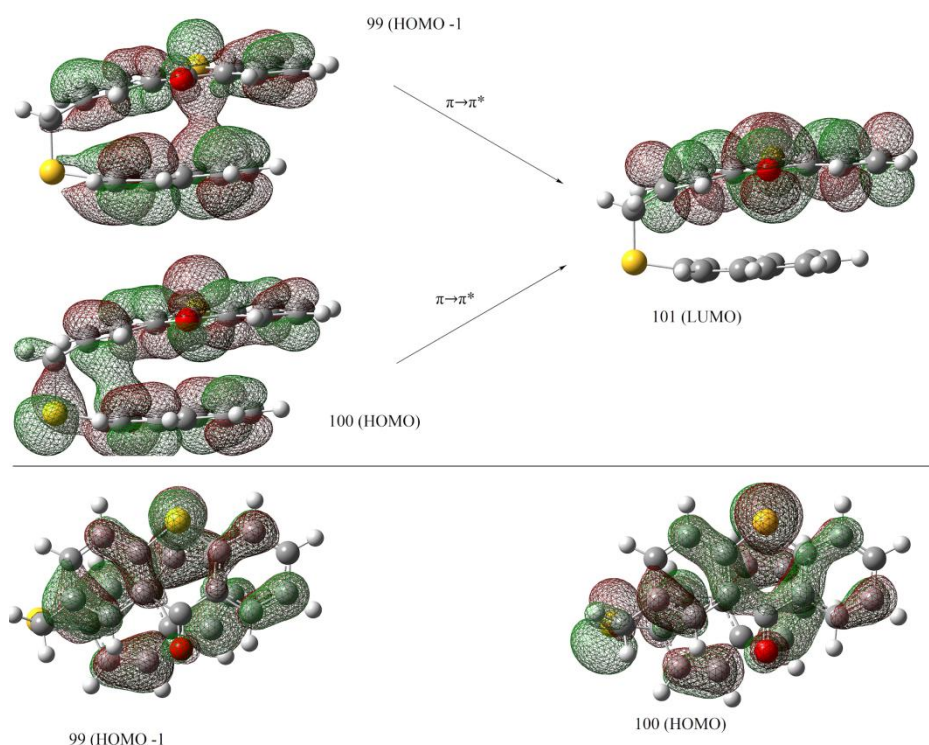
- 100 (HOMO -1) → 102 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα
- 101 (HOMO) → 102 (LUMO): Μεταφοράς ηλεκτρονίων

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S ₁	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	47,63%	0.0663
	101(HOMO) → 102(LUMO)	0%	
Κυκλοεξάνιο	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	48,01%	0,0983
	101(HOMO) → 102(LUMO)	0%	
Μεθανόλη	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	0%	0,0925
	101(HOMO) → 102(LUMO)	48,26	
Ακετονιτρίλιο	100(HOMO-1) → 102(LUMO)	0%	0,0936
	101(HOMO) → 102(LUMO)	48,27%	

Πίνακας 15: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (B3LYP) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Στην περίπτωση του Bzth-SCH₂-SXanthone με τη σταθερότερη διαμόρφωση από τη B3LYP μέθοδο, βλέπουμε πως η αλλαγή πολικότητας του διαλύτη επηρεάζει την επικρατέστερη μετάπτωση. Και οι δύο μεταπτώσεις παρουσιάζουν $\pi \rightarrow \pi^*$ μόνο που στην περίπτωση πολικών διαλυτών πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου από το χρωμοφόρο της μερκαπτάνης προς αυτό της θειοξανθόνης ενώ στην άλλη περίπτωση η μετάπτωση πραγματοποιείται από μοριακό τροχιακό το οποίο εντοπίζεται στην περιοχή της θειοξανθόνης προς μοριακό τροχιακό που επίσης παρουσιάζεται στη περιοχή της θειοξανθόνης.

- Np-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend B)



Εικόνα 69: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

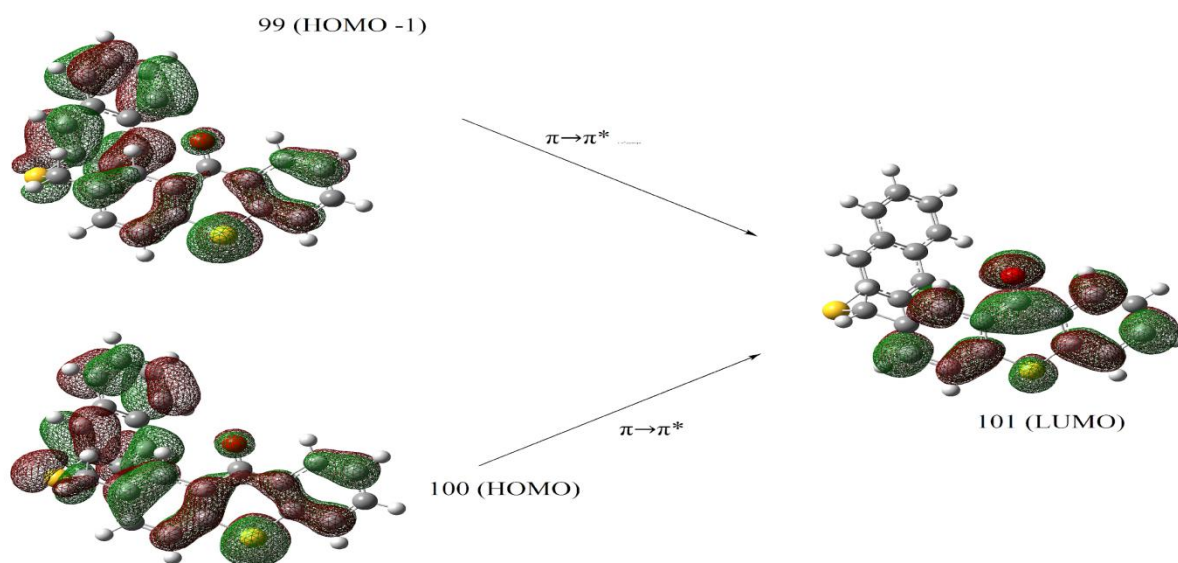
- 99 (HOMO -1) → 101 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα
- 100 (HOMO) → 101 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S_1	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	99(HOMO-1) $\rightarrow$ 101(LUMO)	24,20%	0,0003
	100(HOMO) $\rightarrow$ 101(LUMO)	23,91%	
Κυκλοεξάνιο	99(HOMO-1) $\rightarrow$ 101(LUMO)	30,71%	0,0010
	100(HOMO) $\rightarrow$ 101(LUMO)	18,07%	
Μεθανόλη	99(HOMO-1) $\rightarrow$ 101(LUMO)	36,77%	0,0061
	100(HOMO) $\rightarrow$ 101(LUMO)	12,40	
Ακετονιτρίλιο	99(HOMO-1) $\rightarrow$ 101(LUMO)	35,28%	0,0076
	100(HOMO) $\rightarrow$ 101(LUMO)	13,87%	

Πίνακας 16: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση $Np-SCH_2-SXanthone$ σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρούμε τα μοριακά τροχιακά και για τις δύο περιπτώσεις μεταπτώσεων εκτείνονται σε όλο το μόριο, τόσο στο δακτύλιο της θειοξανθόνης όσο και στο δακτύλιο του ναφθαλενίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός που η μεθοδολογία M06-2X, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της σταθερότερη διαμόρφωσης, μπορεί να φέρει τα δύο χρωμοφόρα πολύ κοντά λαμβάνοντας υπόψιν την επικάλυψη των π τροχιακών. Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών, η αύξηση της πολικότητας του διαλύτη φαίνεται να αυξάνει την συνεισφορά της μετάπτωση από το HOMO -1 προς το LUMO, ενώ το αντίθετο φαίνεται να συμβαίνει για τη μετάπτωση από το HOMO προς το LUMO.

- Np-SCH₂-SXanthone B3LYP (Bend B)



Εικόνα 70: Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις απλής κατάστασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (B3LYP) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Χαρακτήρας μεταπτώσεων:

- 99 (HOMO -1) → 101 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα
- 100 (HOMO) → 101 (LUMO): Μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ χαρακτήρα

	Μετάπτωση	Συμβολή στην S ₁	Ισχύ ταλαντωτή (f)
Αέρια φάση	99(HOMO-1) → 101(LUMO)	5,32%	0,0501
	100(HOMO) → 101(LUMO)	41,91%	
Κυκλοεξάνιο	99(HOMO-1) → 101(LUMO)	6,82%	0,0810
	100(HOMO) → 101(LUMO)	41,32%	
Μεθανόλη	99(HOMO-1) → 101(LUMO)	4,01%	0,0796
	100(HOMO) → 101(LUMO)	44,32%	
Ακετονιτρίλιο	99(HOMO-1) → 101(LUMO)	4,02%	0,0806
	100(HOMO) → 101(LUMO)	44,35%	

Πίνακας 17: Χαρακτήρας ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone σταθερότερης γεωμετρίας (M06-2X) με τη μέθοδο PBE1PBE και σύνολο βάσης 6-31+G(d)

Όπως και στη προηγούμενη περίπτωση, και εδώ παρατηρείται πως τα τροχιακά από τα οποία πραγματοποιούνται οι μεταπτώσεις, εντοπίζονται σε ολόκληρο το μόριο και όχι στους δακτυλίους ενός από τα δύο χρωμοφόρα. Η μετάπτωση από το HOMO προς το LUMO έχει μεγαλύτερη συνεισφορά στη μετάπτωση ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τη μετάπτωση από το HOMO -1 προς το LUMO.

Το κύριο συμπέρασμα είναι ότι η μετάπτωση $S_0 \rightarrow S_1$ στις τρεις ενώσεις έχει ππ χαρακτήρα*, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για τη θειοξανθόνη, επιβεβαιωμένο πειραματικά και θεωρητικά. Η μέθοδος PBE1PBE δείχνει ότι η μετάπτωση προέρχεται από τα τροχιακά HOMO ή HOMO-1 προς LUMO. Αντίθετα, οι μέθοδοι B3LYP και M06-2X προβλέπουν μεταπτώσεις από χαμηλότερα τροχιακά (π.χ. HOMO-6 ή HOMO-7), με αποτελέσματα αμφίβολης ποιότητας, καθώς υπολογίζουν μήκη κύματος σημαντικά χαμηλότερα από τα αναμενόμενα.

5.1.3 Χαρακτήρας διεγερμένων καταστάσεων

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους υπολογισμούς TD-DFT με τη μεθοδολογία PBE1PBE/6-31+G(d) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αποσαφήνιση του χαρακτήρα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται δεν οφείλονται απαραίτητα σε μία μόνο μετάβαση μεταξύ δύο μοριακών τροχιακών (π.χ. από το HOMO στο LUMO), αλλά συχνά αποτελούν συνδυασμό μεταπτώσεων μεταξύ διαφορετικών τροχιακών, ειδικά όταν αυτά έχουν παρόμοιες ενεργειακές αποστάσεις.

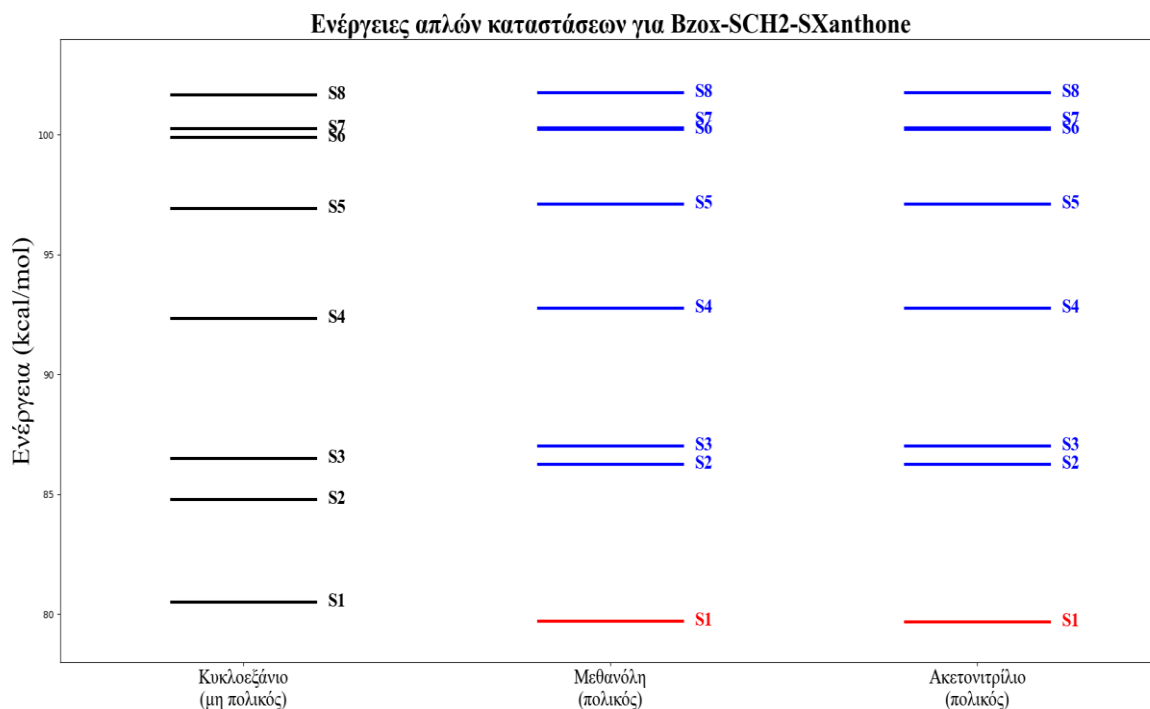
Με την αλλαγή του διαλύτη, μπορεί να παρατηρείται είτε υποχρωμική μετατόπιση (hypsochromic, μετατόπιση προς χαμηλότερα μήκη κύματος δηλαδή στη περιοχή του ερυθρού), είτε βαθοχρωμική μετατόπιση (bathochromic, μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος δηλαδή μετατόπιση προς στο μπλε). Η μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ ευθύνεται για τη μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ η $n \rightarrow \pi^*$ για τη μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος. Αυτή η διαφορά εξηγείται από τον τρόπο που ο διαλύτης σταθεροποιεί τα μοριακά τροχιακά που συμμετέχουν στις μεταπτώσεις. Στην περίπτωση της $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάπτωσης, ένας πολικός διαλύτης σταθεροποιεί το π^* τροχιακό, μειώνοντας έτσι την ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση του ηλεκτρονίου από το π δεσμικό τροχιακό. Αντίθετα, στην $n \rightarrow \pi^*$ μετάπτωση, ο πολικός

διαλύτης σταθεροποιεί κυρίως το n τροχιακό (που περιέχει ηλεκτρόνια από ετεροάτομα), χωρίς να επηρεάζει σημαντικά το π^* τροχιακό. Ως αποτέλεσμα, η ενέργεια που απαιτείται για τη διέγερση του ηλεκτρονίου αυξάνεται και παρατηρείται μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος.

Στο υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για τις σταθερότερες διαμορφώσεις που προέκυψαν με τη μεθοδολογία M06-2X, ενώ τα αποτελέσματα για τις σταθερότερες διαμορφώσεις με τη μέθοδο B3LYP, θα συμπεριληφθούν στο παράρτημα.

- Bzox-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend A)

Πολλαπλότητα spin = 1

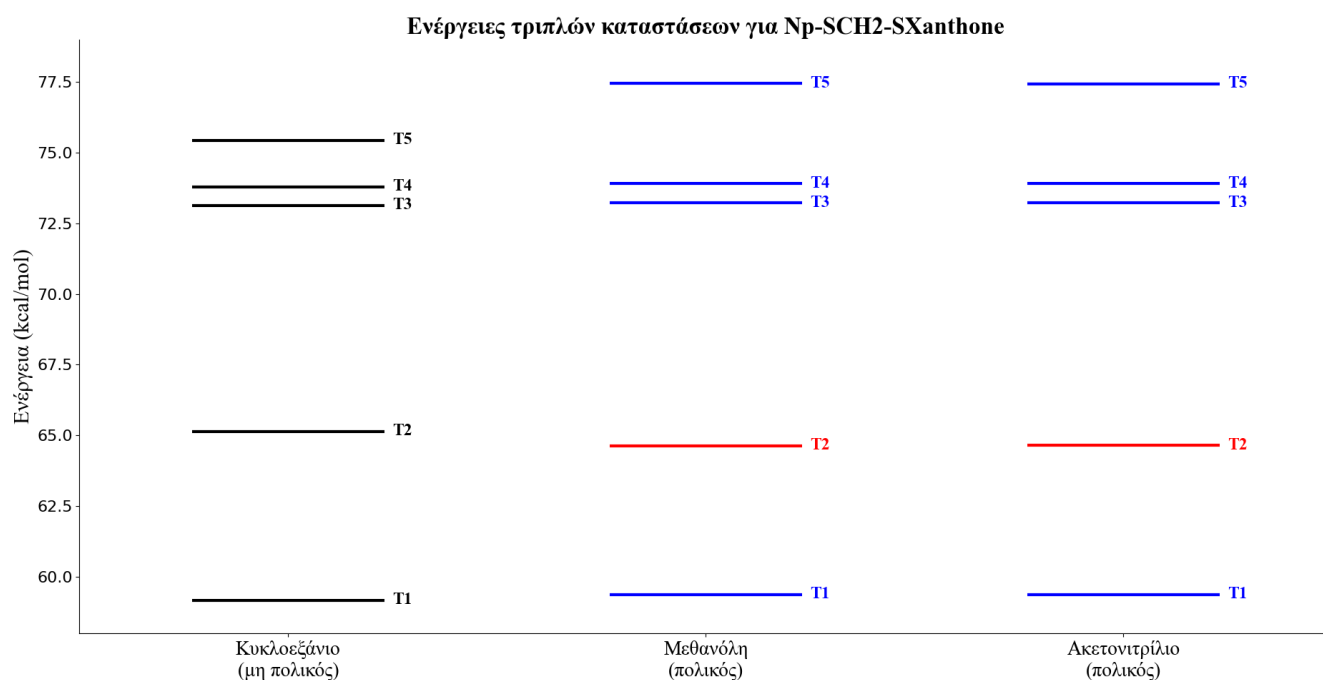


Διάγραμμα 13 : Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ	355,25	337,29	330,58	309,65	294,97	286,24	285,15	281,28
	E(kcal/mol)	80,48	84,77	86,49	92,34	96,93	99,89	100,27	101,65
Μεθανόλη	λ	358,79	331,57	328,60	308,21	294,42	285,25	285,08	281,01
	E(kcal/mol)	79,69	86,23	87,01	92,77	97,11	100,23	100,29	101,75
Ακετονιτρίλιο	λ	358,93	331,56	328,55	308,21	294,46	285,28	285,11	281,03
	E(kcal/mol)	79,66	86,23	87,02	92,77	97,10	100,22	100,28	101,74
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*

Πίνακας 18: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin = 3

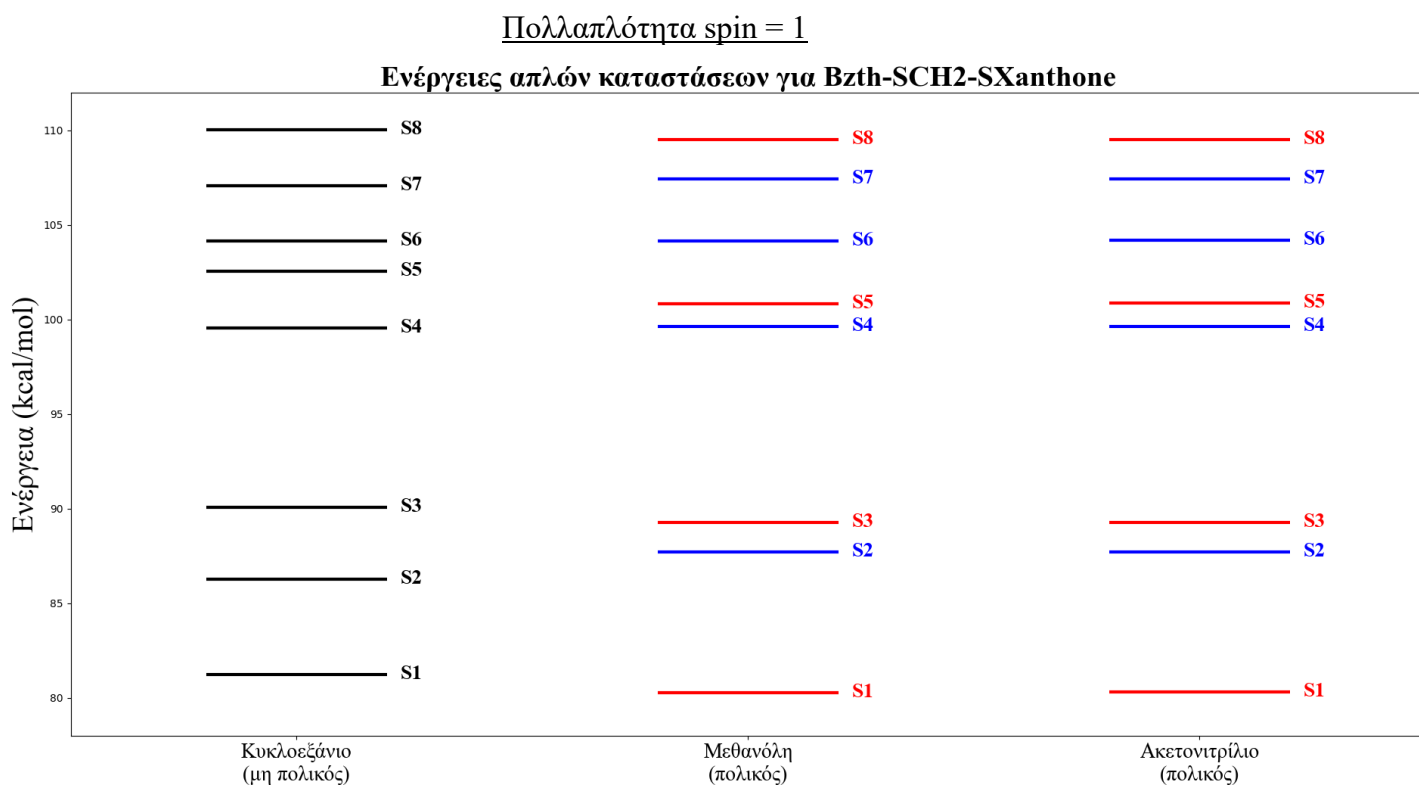


Διάγραμμα 14: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Κυκλοεξάνιο	λ	516,88	426,07	409,00	399,65	363,31
	E(kcal/mol)	55,32	67,11	69,91	71,54	78,70
Μεθανόλη	λ	518,62	408,63	406,66	397,85	362,51
	E(kcal/mol)	55,13	69,97	70,31	71,87	78,87
Ακετονιτρίλιο	λ	518,59	408,64	406,80	397,86	362,52
	E(kcal/mol)	55,13	69,97	70,29	71,86	78,87
Χαρακτήρας μετάπτωσης		np*	ππ*	np*	np*	np*

Πίνακας 19: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone

- Bzth-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend A)

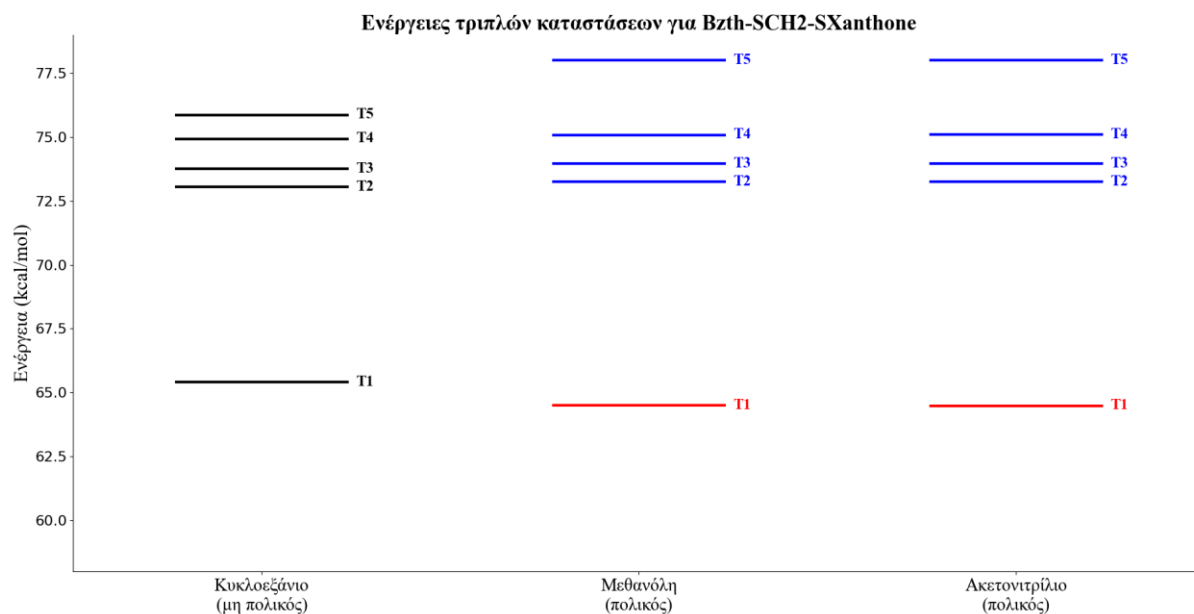


Διάγραμμα 15: Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ	352,02	331,51	317,50	287,28	278,82	274,56	267,08	259,87
	E(kcal/mol)	81,22	86,25	90,05	99,53	102,55	104,14	107,05	110,02
Μεθανόλη	λ	356,21	325,98	320,36	287,01	283,54	274,53	266,17	261,14
	E(kcal/mol)	80,27	87,71	89,25	99,62	100,84	104,15	107,42	109,49
Ακετονιτρίλιο	λ	356,07	326,00	320,35	286,98	283,50	274,48	266,16	261,11
	E(kcal/mol)	80,30	87,71	89,25	99,63	100,85	104,17	107,42	109,50
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ηπ*	ππ*	ηπ*	ππ*	ηπ*	ηπ*	ππ*

Πίνακας 20: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin = 3



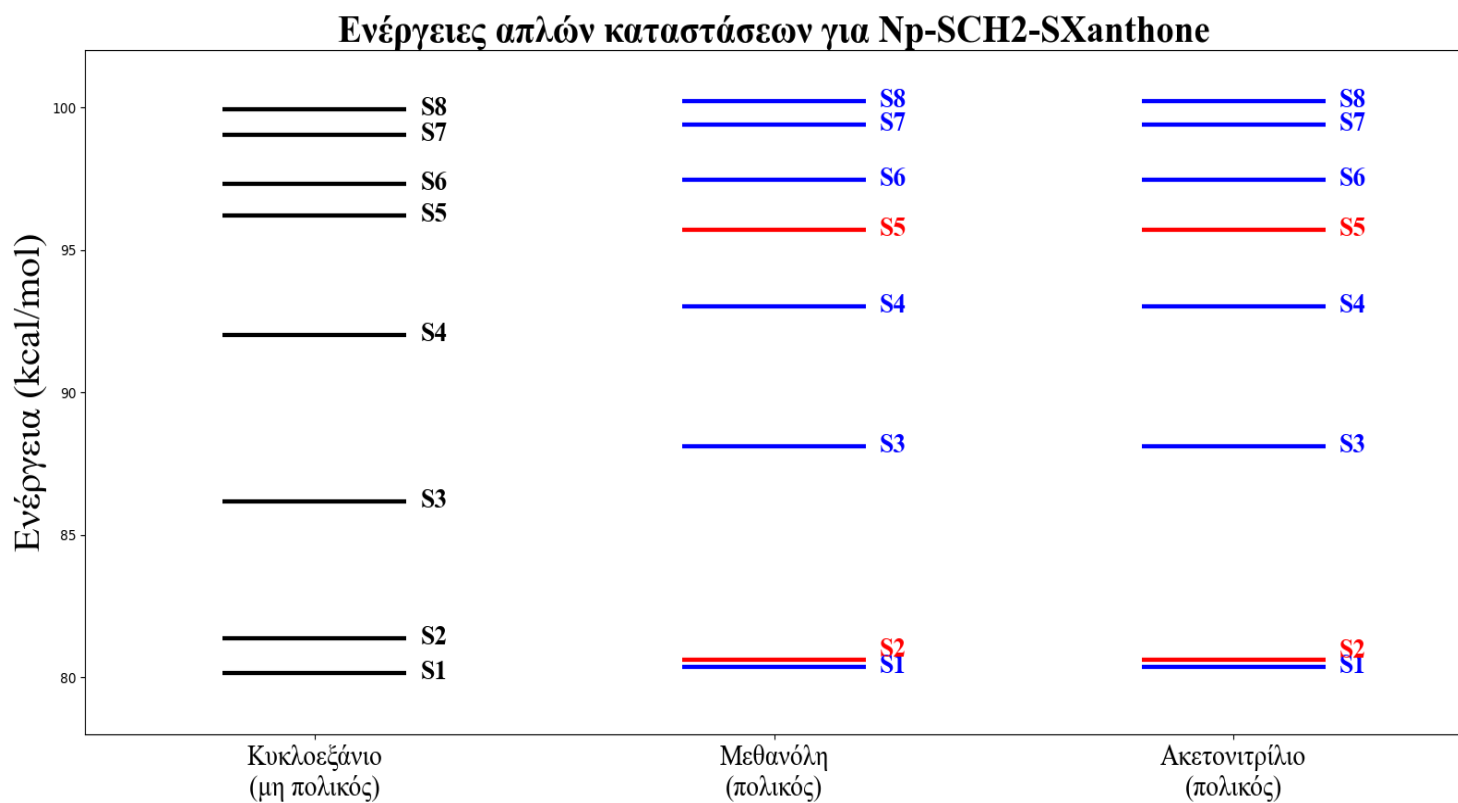
Διάγραμμα 16: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Κυκλοεξάνιο	λ	437,19	391,47	387,71	381,58	376,84
	E(kcal/mol)	65,40	73,04	73,75	74,93	75,87
Μεθανόλη	λ	443,38	390,32	386,63	380,80	366,58
	E(kcal/mol)	64,49	73,25	73,95	75,08	78,00
Ακετονιτρίλιο	λ	443,44	390,31	386,62	380,79	366,51
	E(kcal/mol)	64,48	73,25	73,95	75,09	78,01
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ππ*	ππ*	ππ*	ππ*

Πίνακας 21: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

- Np-SCH₂-SXanthone M06-2X (Bend B)

Πολλαπλότητα spin = 1

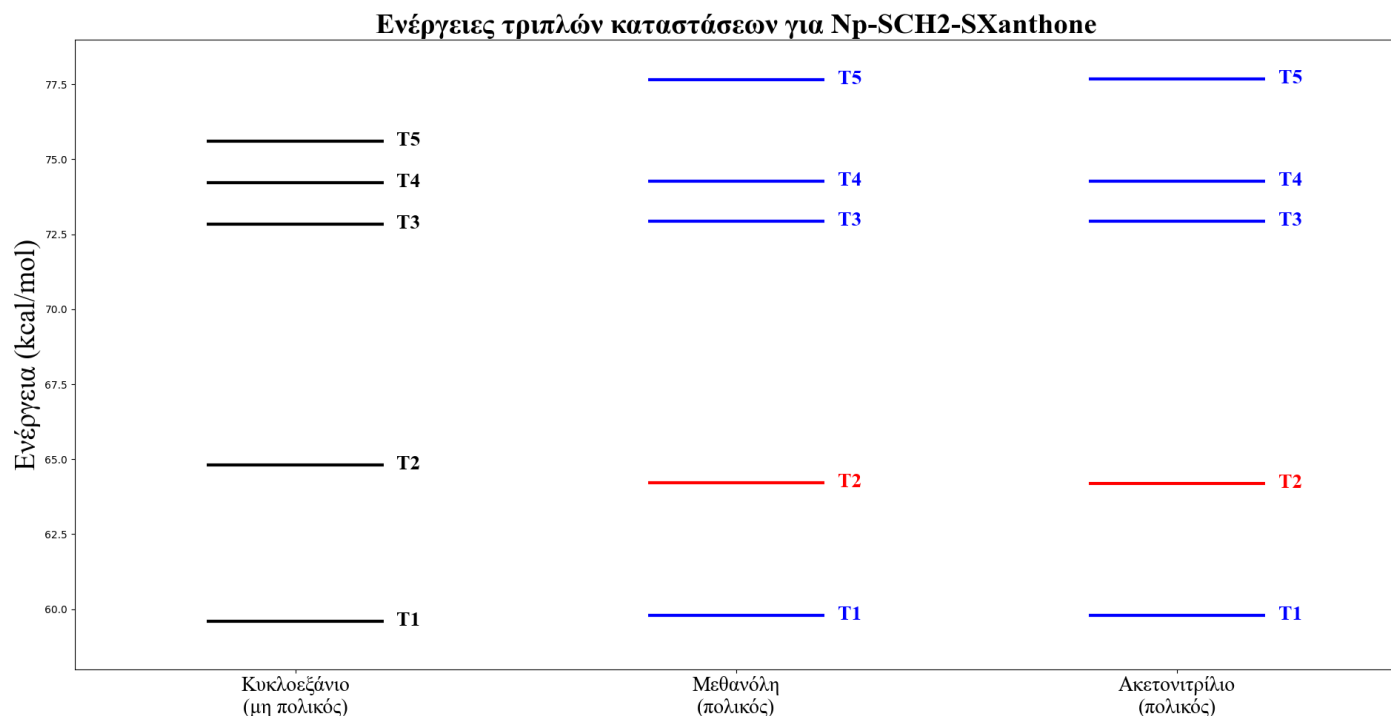


Διάγραμμα 17: Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
Κυκλοεξάνιο	λ	356,66	351,29	331,72	310,77	297,18	293,77	288,71	286,12
	E(kcal/mol)	80,17	81,39	86,19	92,00	96,21	97,33	99,03	99,93
Μεθανόλη	λ	355,81	354,60	324,55	307,40	298,78	293,37	287,64	285,25
	E(kcal/mol)	80,36	80,63	88,10	93,01	95,70	97,46	99,40	100,23
Ακετονιτρίλιο	λ	355,82	354,71	324,49	307,38	298,81	293,37	287,66	285,28
	E(kcal/mol)	80,36	80,61	88,11	93,02	95,69	97,46	99,40	100,22
Χαρακτήρας μετάπτωσης		np*	ππ*	np*	np*	ππ*	np*	np*	np*

Πίνακας 22: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin = 3



Διάγραμμα 18: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

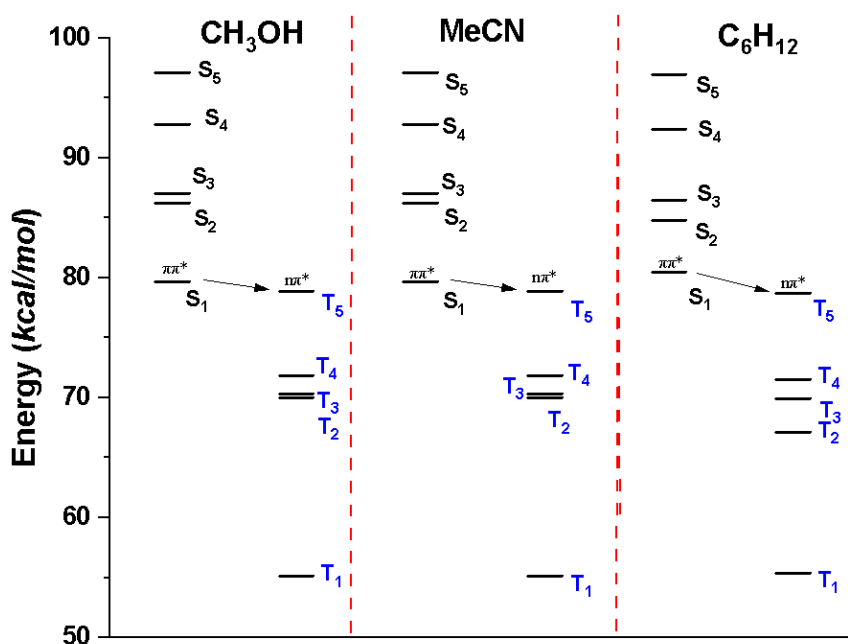
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Κυκλοεξάνιο	λ	479,73	441,19	392,60	385,26	378,22
	E(kcal/mol)	59,60	64,81	72,83	74,21	75,60
Μεθανόλη	λ	478,30	445,31	392,00	384,95	368,20
	E(kcal/mol)	59,78	64,21	72,94	74,27	77,65
Ακετονιτρίλιο	λ	478,28	445,36	391,99	384,94	368,12
	E(kcal/mol)	59,78	64,20	72,94	74,28	77,67
Χαρακτήρας μετάπτωσης		np*	ππ*	np*	np*	np*

Πίνακας 23: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone

5.1.4 Διαγράμματα Jablonski

Με βάση τα αποτελέσματα των προηγούμενων υποκεφαλαίων, διερευνάται η πιθανότητα διασυστημικής διασταύρωσης από την απλή κατάσταση (που αποικίζεται μετά την ηλεκτρονική διέγερση) προς την τριπλή κατάσταση. Από αυτή επιδιώκεται η ομολυτική διάσπαση της ένωσης για παραγωγή ριζών. Η πολικότητα του διαλύτη διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο, επηρεάζοντας άμεσα τη φύση της κατάστασης και την επιτυχία της διασυστημικής διασταύρωσης. Σύμφωνα με τον νόμο του El-Sayed αναμένεται μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στη διασταύρωση μεταξύ καταστάσεων με διαφορετικό τύπο μετάπτωσης (π.χ. $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(n\pi^*)$). Στο πλαίσιο αυτό, κατασκευάζονται διαγράμματα Jablonski για τις ενώσεις με τη μεθοδολογία M06-2X, αναλύοντας τα αποτελέσματα για τις πιο σταθερές γεωμετρίες. Τα αντίστοιχα διαγράμματα με τη μεθοδολογία B3LYP παρατίθενται στο παράρτημα.

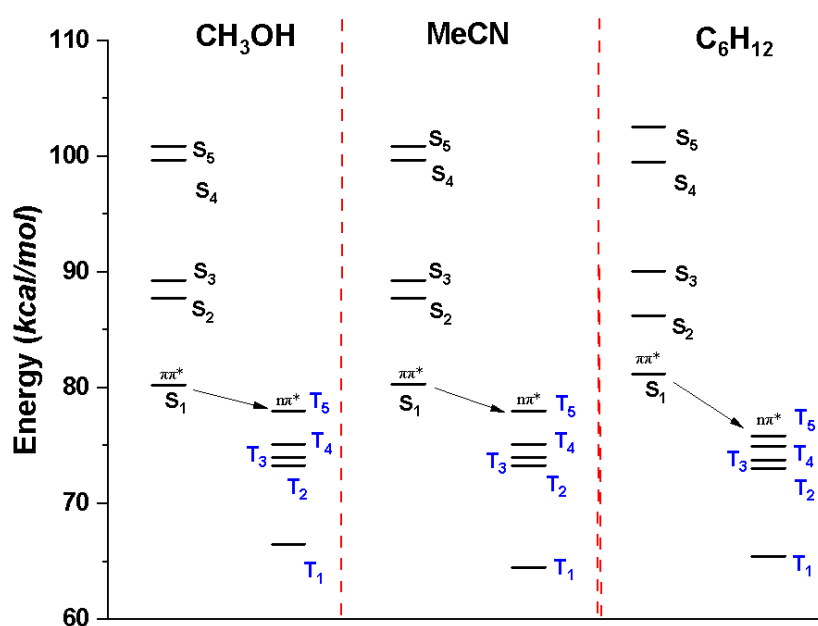
- Bzox-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 19: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

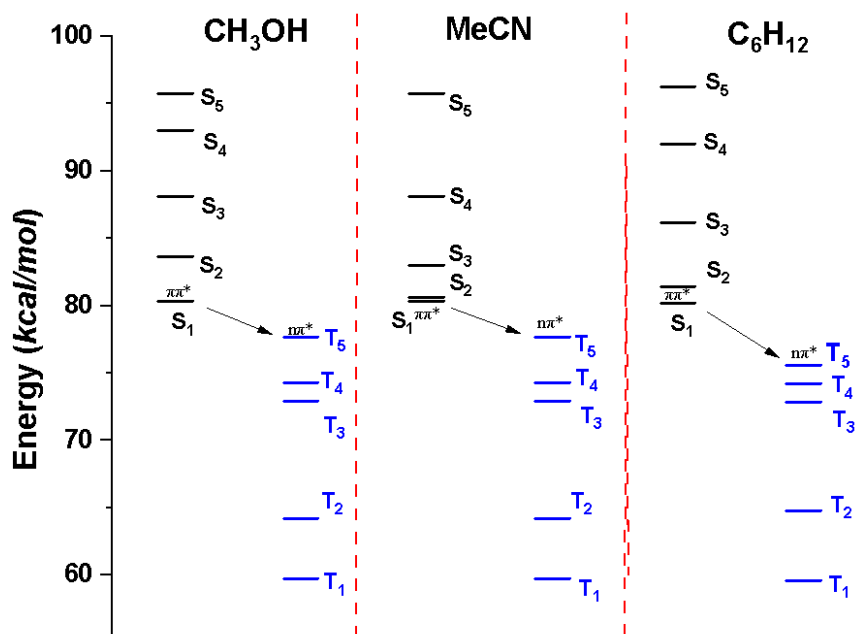
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα Jablonski, η διασυστημική διασταύρωση επιτυγχάνεται από την χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) προς την πέμπτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_5). Οι δύο καταστάσεις διαφέρουν ως προς την φύση τους (από $\pi\pi^*$ προς $n\pi^*$) κάτι το οποίο καθιστά ιδιαίτερα ευνοϊκή τη διασυστημική διασταύρωση. Για τις ενεργειακές διαφορές ανάλογα το διαλύτη παρατίθενται τα εξής αποτελέσματα:

- Bzth-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

- Np-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 21: Διάγραμμα Jablonski της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

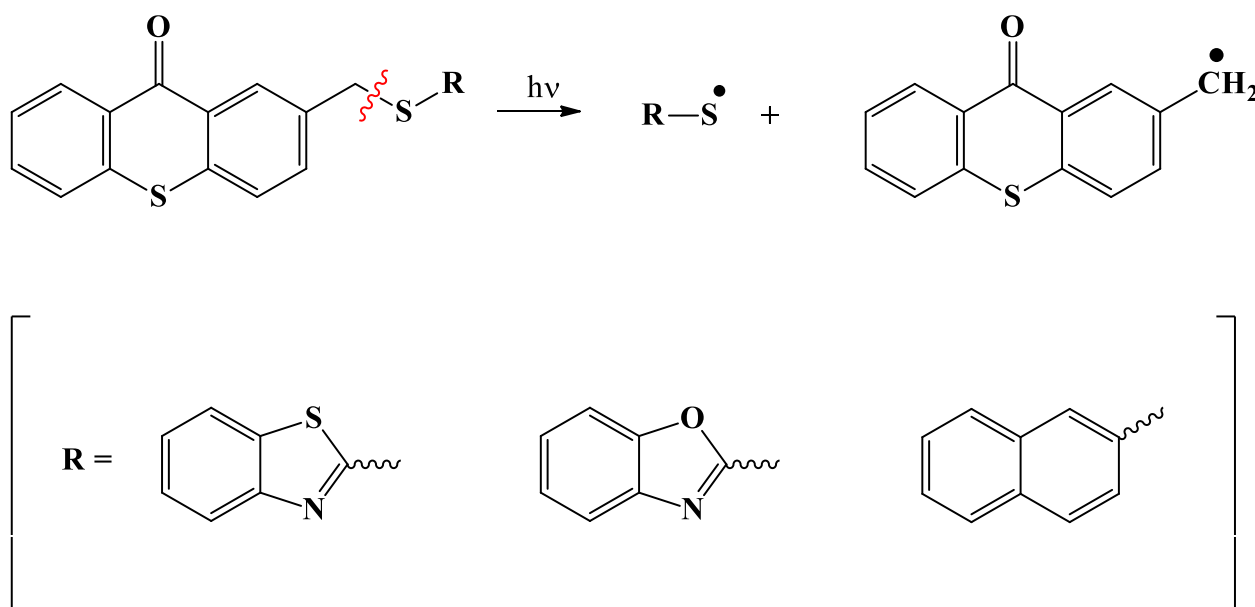
ΔΕ (kcal/mol)	CH ₃ OH	MeCN	C ₆ H ₁₂
Bzox-SCH₂-SXanthone	0.82	0,79	1,78
Bzth-SCH₂-SXanthone	5,19	5.21	6,29
Np-SCH₂-SXanthone	2,26	2,27	5.35

Πίνακας 24: Ενεργειακή διαφορά χαμηλότερης απλής κατάστασης από την εγγύτερη τριπλή κατάσταση

5.1.5 Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (Bond Dissociation Energy)

Ο συνηθέστερος μηχανισμός παραγωγής ελευθέρων ριζών είναι η ομολυτική διάσπαση ενός ομοιοπολικού δεσμού, με την απαιτούμενη ενέργεια να ονομάζεται ενέργεια διάσπασης δεσμού (Bond Dissociation Energy, BDE). Η ενέργεια αυτή μπορεί να προσδοθεί στο σύστημα είτε μέσω θέρμανσης είτε μέσω ακτινοβολίας, με την τελευταία να προτιμάται καθώς επιτρέπει καλύτερο έλεγχο των πειραματικών συνθηκών και της διαδικασίας του φωτοπολυμερισμού.

Στην περίπτωση των φωτοεκκινητών τύπου I που φέρουν το χρωμοφόρο της 2-μεθυλο-θειοξανθόνης, η διάσπαση του δεσμού μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:



Εικόνα 71: Φωτολυτική διάσπαση μελετούμενων φωτοεκκινητών (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)

Ο υπολογισμός της ενέργειας διάσπασης του δεσμού, είναι πολύ σημαντικός για τη μελέτη των φωτοεκκινητών. Η ενέργεια αυτή θα πρέπει να υπερβαίνει την ενέργεια τριπλής κατάστασης ώστε μετά την απορρόφηση φωτονίου και τη διέγερση σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, να αποικίζεται η τριπλή κατάσταση μέσω διασυστημικής διασταύρωσης και η διάσπαση να συμβαίνει από τη τριπλή κατάσταση. Η διάσπαση από τη τριπλή κατάσταση οδηγεί σε ρίζες με αντιπαράλληλο spin, καθιστώντας μη εφικτό τον ανασυνδιασμό τους.

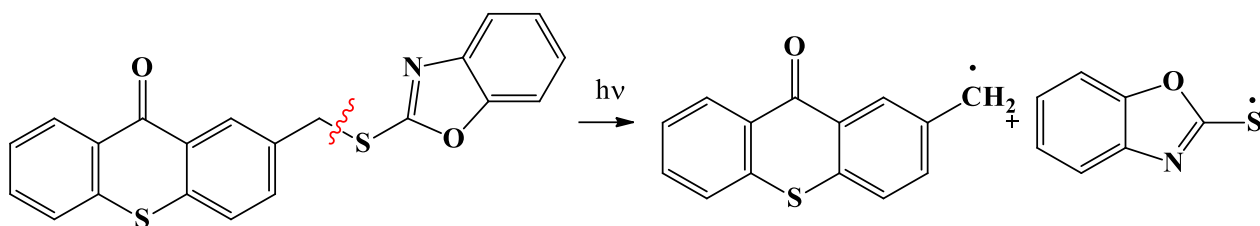
Η σταθερότητα των παραγόμενων ριζών, επηρεάζει άμεσα την ενέργεια διάσπασης δεσμού. Η παραγωγή σταθερών ριζών, συνεπάγεται με χαμηλότερες ενέργειες για τη διάσπαση του δεσμού. Γενικώς η ενέργεια διάσπασης ενός C-S είναι υψηλή, ωστόσο στη συγκεκριμένη περίπτωση, η παρουσία του χρωμοφόρου της θειοξανθόνης και της μερκαπτάνης συμβάλλει στη σταθεροποίηση των ριζών, καθώς οδηγούν σε απεντοπισμό του ηλεκτρονίου.

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενέργεια διάσπασης δεσμού είναι η εξής:

$$BDE_{A-B} = H_A + H_B - H_{A-B} \quad (5.1.2)$$

Για τον υπολογισμό των τιμών ενθαλπίας, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους B3LYP και M06-2X με βάση 6,31+G(d) και για τον ακριβέστερο υπολογισμό της ενέργειας διάσπασης, λήφθηκε ο σταθμευμένος μέσος όρος με βάση τις κατανομές Boltzmann που προέκυψαν από τους υπολογισμούς των διαμορφώσεων.

- Bzox-SCH₂-SXanthone

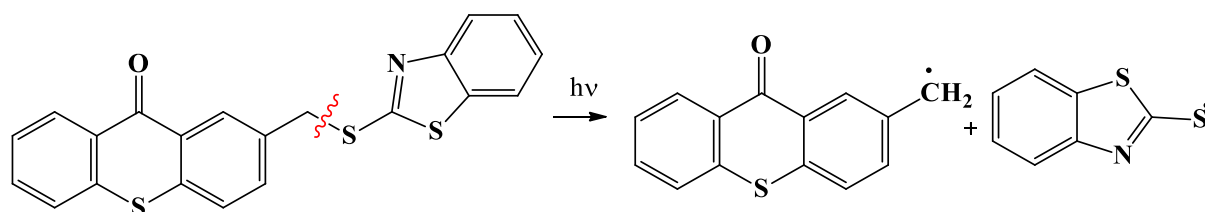


Εικόνα 72: Μηχανισμός φωτολυτικής διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone (σχεδιάστηκε με Chemdraw Ultra)

Μέθοδος	Διαμόρφωση	H _{A-B} (hartree)	H _A (hartree)	H _B (hartree)	BDE (kcal/mol)	%	ΣΜΟ BDE
M06-2X	Flat A	-1808,90730	-1011,82088	-796,99389	58,06	25,63	58,48
	Flat B	-1808,90394			55,95	1,57	
	Bend A	-1808,90862			58,88	37,31	
	Bend B	-1808,90855			58,84	26,68	
	Bend C	-1808,90481			56,49	1,26	
	Bend D	-1808,90654			57,58	7,55	
B3LYP	Flat A	-1809,389209	-1012,12164	-797,19730	42,19	52,18	43,94
	Flat B	-1809,386174			44,09	4,48	
	Bend A	-1809,389429			44,23	27,99	
	Bend B	-1809,388505			43,65	12,33	
	Bend C	-1809,385639			41,85	0,99	
	Bend D	-1809,386502			42,39	2,03	

Πίνακας 25: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ενέργεια διάσπασης του ευπαθούς δεσμού στην ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone

- Bzth-SCH₂-SXanthone

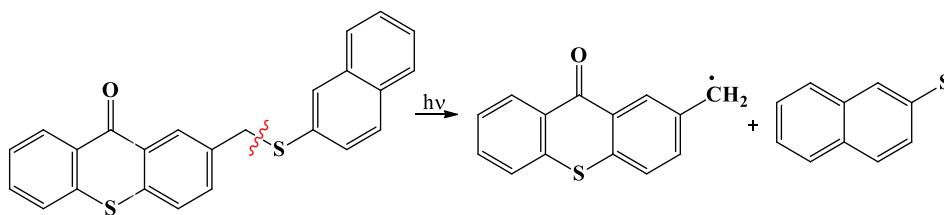


Εικόνα 73: Μηχανισμός φωτολυτικής διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (σχεδιάστηκε με Chemdraw Ultra)

Μέθοδος	Διαμόρφωση	H _{A-B} (hartree)	H _A (hartree)	H _B (hartree)	BDE (kcal/mol)	%	ΣΜΟ BDE
M06-2X	Flat A	-2131,875851	-1011,820885	-1119,963777	57,22	16,42	57,67
	Flat B	-2131,875857			57,23	22,45	
	Bend A	-2131,876531			57,65	30,87	
	Bend B	-2131,877538			58,28	30,26	
B3LYP	Flat A	-2132,366769	-1012,12164	-1120,174218	44,50	58,52	44,40
	Flat B	-2132,363299			42,32	1,36	
	Bend A	-2132,366664			44,43	25,78	
	Bend B	-2132,366136			44,10	14,34	

Πίνακας 26: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ενέργεια διάσπασης του ευπαθούς δεσμού στην ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

- Np-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 74: Μηχανισμός φωτολυτικής διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (σχεδιάστηκε με Chemdraw Ultra)

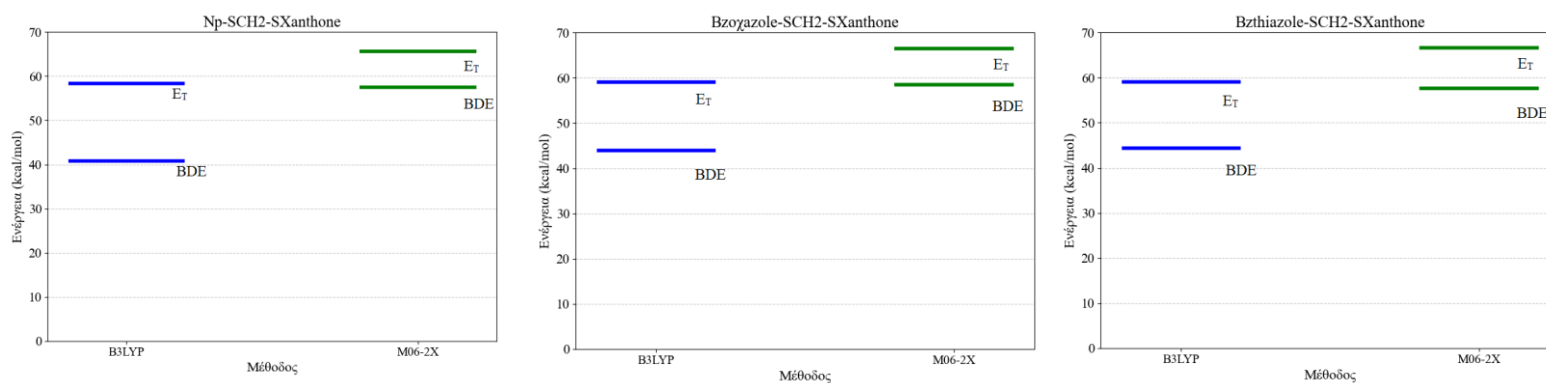
Μέθοδος	Διαμόρφωση	ΔH_{A-B} (hartree)	ΔH_A (hartree)	ΔH_B (hartree)	BDE (kcal/mol)	%	ΣΜΟ BDE
M06-2X	Flat A	-1795,016095	-1011,820885	-783,10998	53,48	1,07	57,49
	Flat B	-1795,016026			53,44	1,18	
	Bend A	-1795,019293			55,49	9,36	
	Bend B	-1795,02554			59,41	45,61	
	Bend C	-1795,020165			56,04	41,24	
	Bend D	-1795,022197			57,31	1,54	
B3LYP	Flat A	-1795,509574	-1012,12164	-783,32312	40,67	19,87	40,79
	Flat B	-1795,509554			40,66	22,56	
	Bend A	-1795,509234			40,46	8,67	
	Bend B	-1795,510273			41,11	23,00	
	Bend C	-1795,509902			40,87	13,22	
	Bend D	-1795,50972			40,76	12,68	

Πίνακας 27: Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την ενέργεια διάσπασης του ευπαθούς δεσμού στην ένωση Np-SCH₂-SXanthone

Συγκρίνοντας τους σταθμισμένους μέσους όρους ενέργειας διάσπασης δεσμού με τη χαμηλότερη τριπλή κατάσταση για κάθε μία από τις ενώσεις προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:

	B3LYP		M06-2X	
	E _T	BDE	E _T	BDE
Np-SCH ₂ -SXanthone	58,39	40,79	65,62	57,49
Bzox-SCH ₂ -SXanthone	59,00	43,94	66,53	58,48
Bzth-SCH ₂ SXanthone	58,99	44,40	66,68	57,67

Πίνακας 28: Σύγκριση ενέργεια διάσπασης δεσμού με ενέργεια χαμηλότερης τριπλής κατάστασης



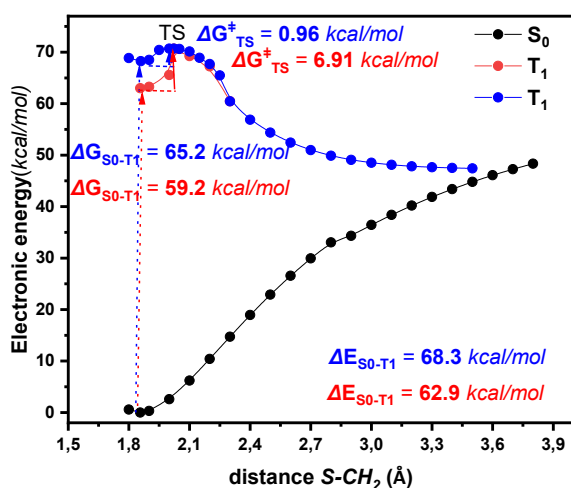
Διάγραμμα 22: Απεικόνιση ενεργειακής διαφοράς τριπλής ενέργειας με ενέργειας διάσπασης δεσμού

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, σε όλες τις περιπτώσεις η ενέργεια διάσπασης του δεσμού είναι χαμηλότερη από την ενέργεια της τριπλής κατάστασης. Συνεπώς, η διάσπαση των ενώσεων από την τριπλή κατάσταση καθίσταται ενεργειακά εφικτή, οδηγώντας στην παραγωγή ριζών ικανών να εκκινήσουν την πολυμερική διαδικασία, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιείται η πιθανότητα ανασυνδυασμού τους προς αναδόμηση του αρχικού φωτοεκκινήτη.

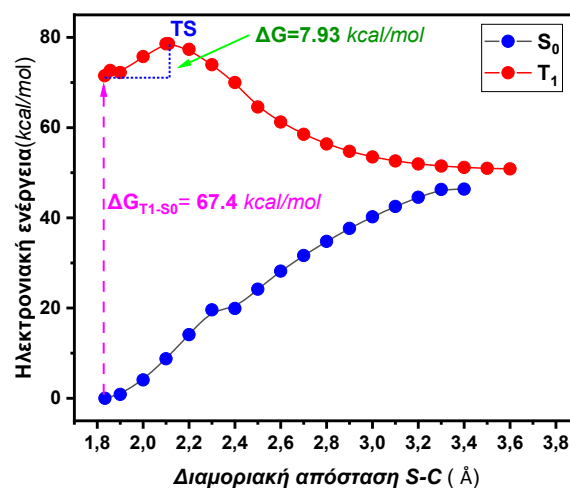
5.1.6 Θεωρητική μελέτη διάσπασης θειοαιθερικού δεσμού

Με σκοπό τη μελέτη της φωτοδιάσπασης του θειοαιθερικού δεσμού των φωτοεκκινητών, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί Scan και IRC με τη μεθοδολογία M06-2X και τη βάση 6-31+G(d), αξιοποιώντας τα αρχικά αποτελέσματα βελτιστοποίησης και συχνότητων στις σταθερότερες διαμορφώσεις της βασικής και αντίστοιχα στις σταθερότερες τριπλές καταστάσεις. Από τους υπολογισμούς αυτούς, προσδιορίστηκε η δυναμική ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση του μήκους του θειοαιθερικού δεσμού, δημιουργώντας την καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse και επιτρέποντας τον υπολογισμό της απαιτούμενης ενέργειας για την ομολυτική διάσπαση του δεσμού. Τα αποτελέσματα παρέχουν πληροφορίες για το ποιο μόριο παρουσιάζει ταχύτερη διάσπαση και αναμένεται να εκκινεί αποτελεσματικότερα τη διαδικασία πολυμερισμού, ενώ οι υπολογισμοί IRC επιβεβαιώνουν τη φυσική σημασία των εντοπισμένων μεταβατικών καταστάσεων, παρακολουθώντας την πορεία της αντίδρασης από τη διεγερμένη κατάσταση τόσο προς τα προϊόντα όσο και προς τα αντιδρώντα, καθιστώντας φανερό ότι η διάσπαση του δεσμού είναι ευκολότερη σε σύγκριση με τη θερμική διάσπαση.

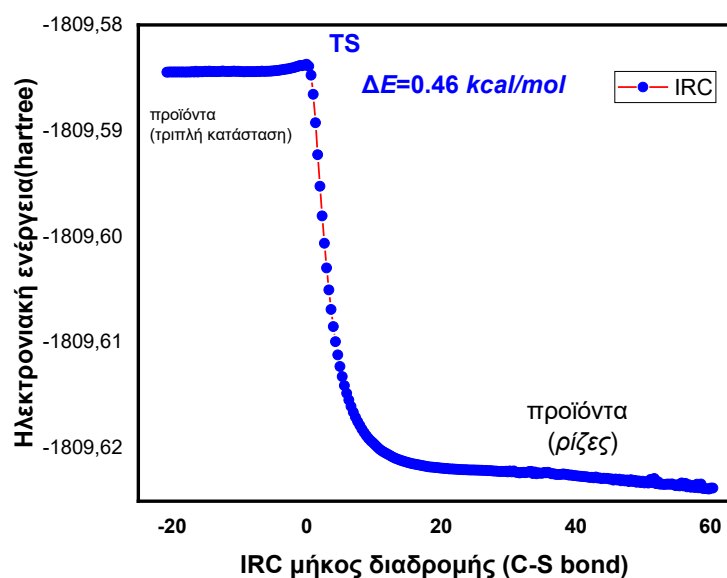
➤ Bzox-SCH₂-SXanthone



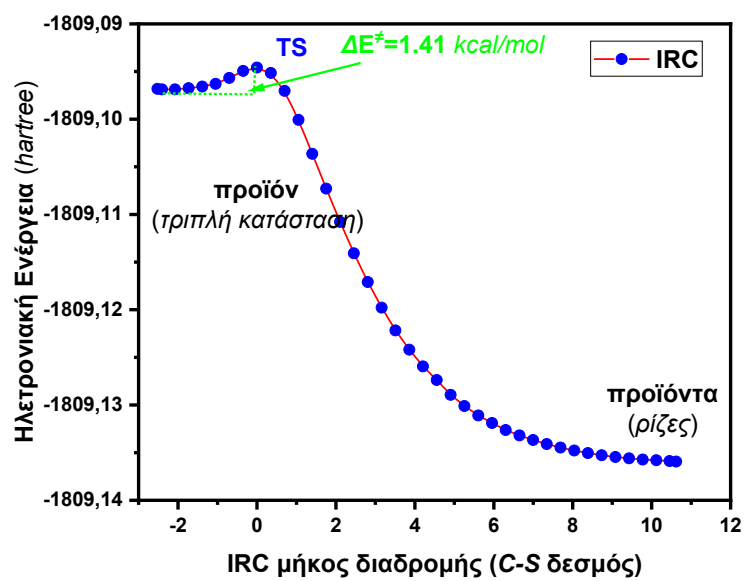
Διάγραμμα 23: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τριπλών διαμορφώσεων για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP (κατασκευάστηκε με Origin2019b)



Διάγραμμα 14: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τριπλών διαμορφώσεων για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X (κατασκευάστηκε με Origin2019b)



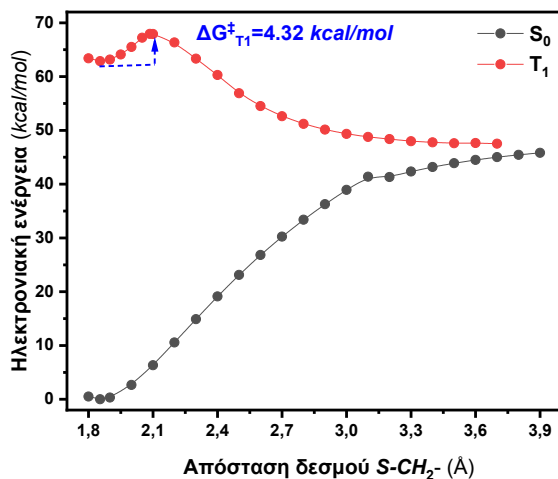
Διάγραμμα 25: Διάγραμμα IRC μεταβατικής κατάστασης T_1 για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με B3LYP και τον αλγόριθμο LQA (κατασκευάστηκε με Origin2019b)



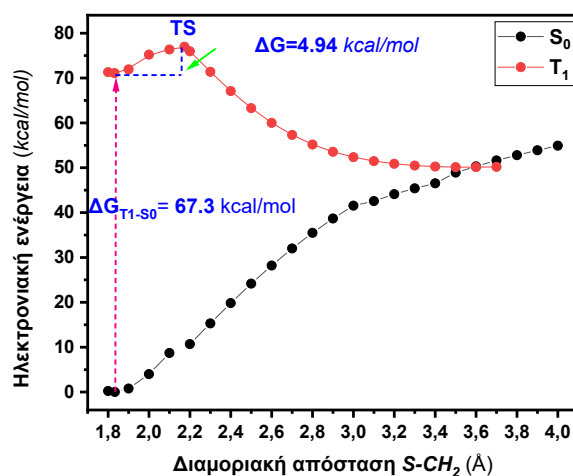
Διάγραμμα 26: Διάγραμμα IRC μεταβατικής κατάστασης T_1 για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone με M06-2X(κατασκευάστηκε με Origin2019b)

Από τα διαγράμματα Scanning στον ευπαθή θειοαιθερικό δεσμό μπορεί να παρατηρηθεί η αλλαγή στη γεωμετρία της τριπλής κατάστασης. Για το λόγω αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί βελτιστοποίησης γεωμετρίας κα συχνοτήτων στην διαμόρφωση, η οποία παρατίθεται στο παράρτημα (Εικόνα Π7).

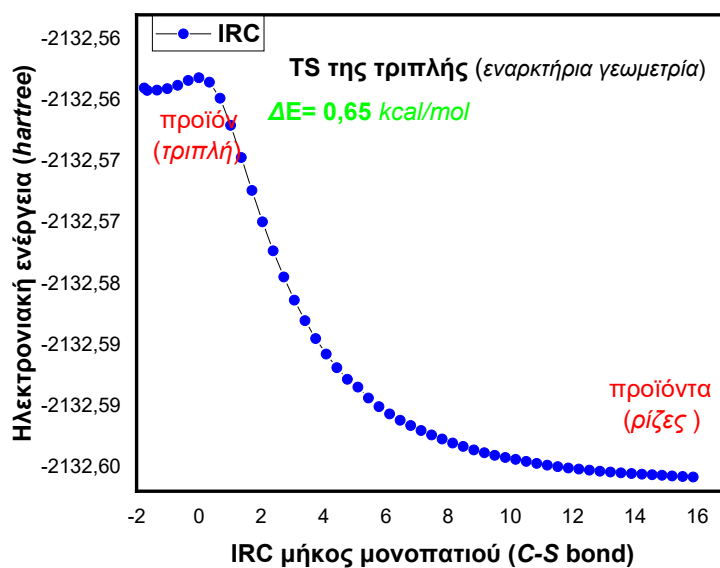
➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 27: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τριπλών διαμορφώσεων για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP (κατασκευάστηκε με Origin2019b)

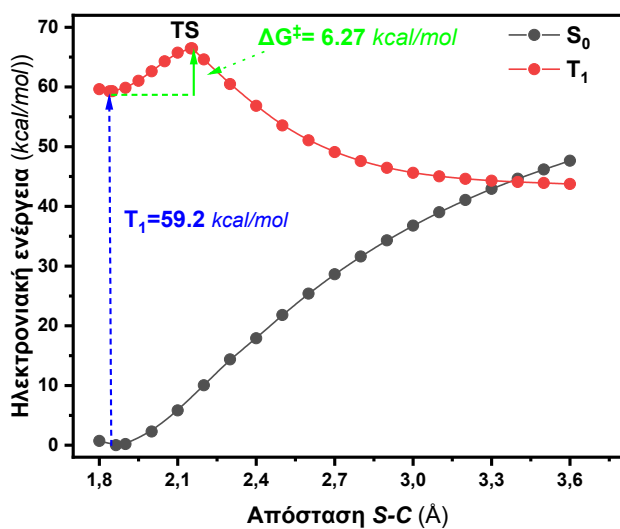


Διάγραμμα 28: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τριπλών διαμορφώσεων για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X (κατασκευάστηκε με Origin2019b)

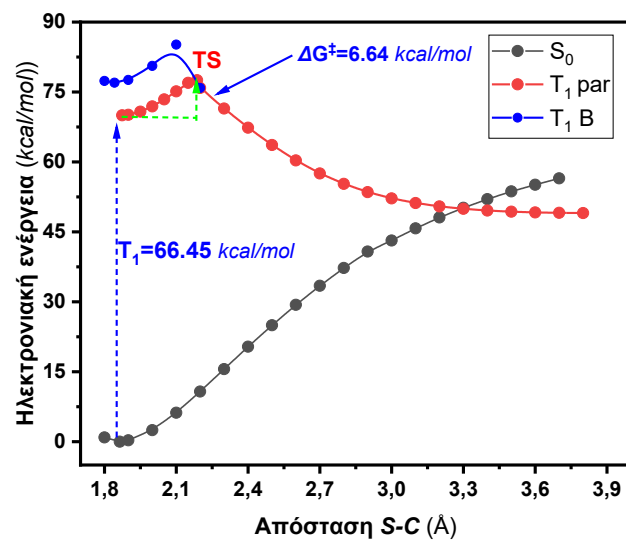


Διάγραμμα 29: Διάγραμμα IRC μεταβατικής κατάστασης T₁ για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP (κατασκευάστηκε με Origin2019)

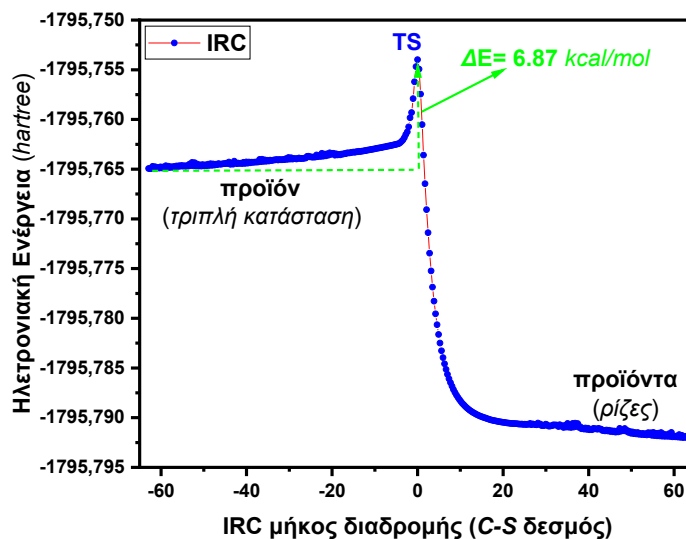
➤ Np-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 30: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τ₁ διαμορφώσεων για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3L (κατασκευάστηκε με Origin2019b)



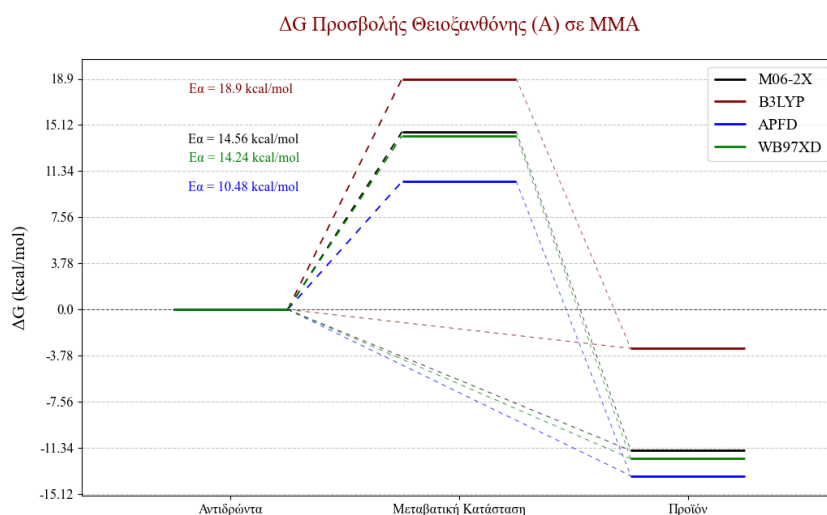
Διάγραμμα 31: Καμπύλη Morse των σταθερότερων απλών και τριπλών διαμορφώσεων για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP (κατασκευάστηκε με Origin2019b)



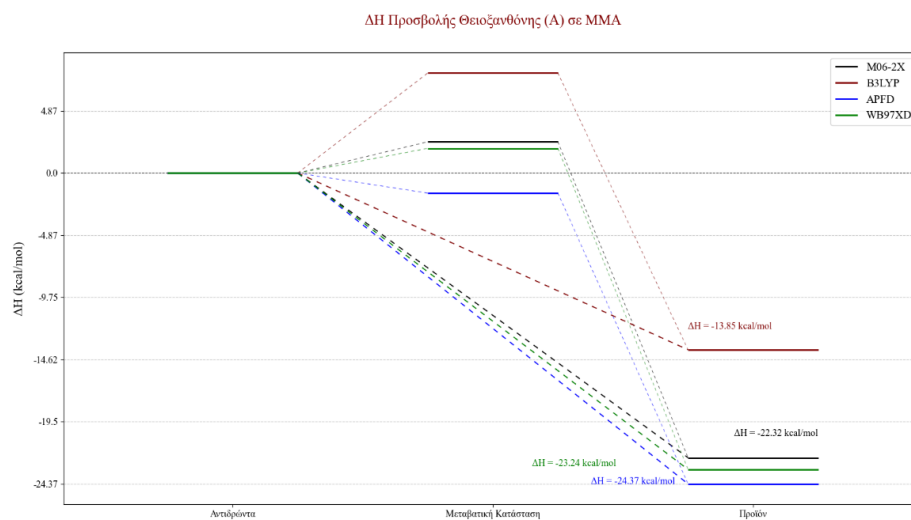
Διάγραμμα 32: Διάγραμμα IRC μεταβατικής κατάστασης T₁ για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone με B3LYP και τον αλγόριθμο LQA (κατασκευάστηκε με Origin2019b)

5.1.7 Μελέτη προσβολής ριζών στο διπλό δεσμό του MMA

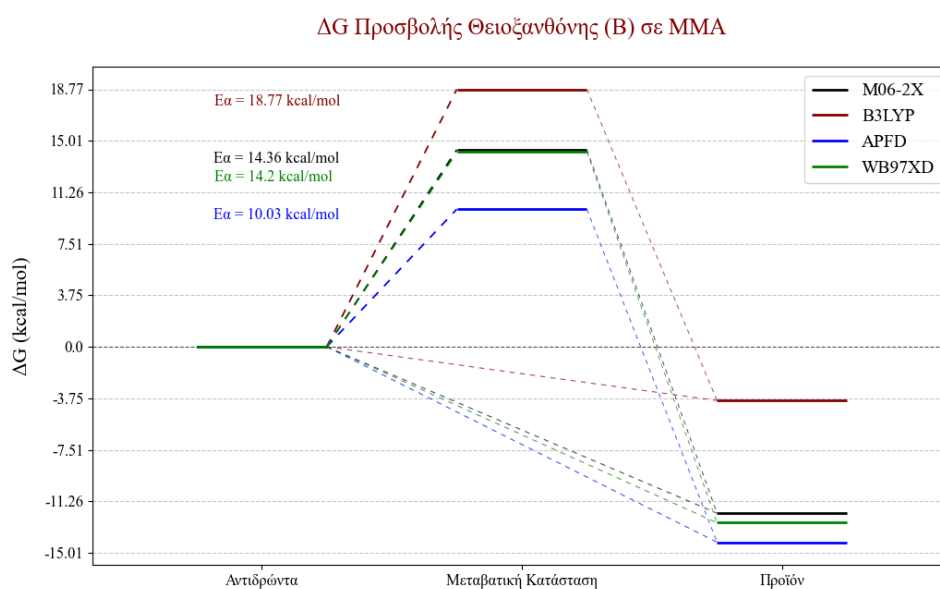
Η παραγωγή των ελευθέρων ριζών αποτελεί απαραίτητη αλλά όχι τη μοναδική προϋπόθεση για την εκκίνηση της πολυμερικής διαδικασίας, καθώς καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει το πόσο εύκολα μία ρίζα μπορεί να προστεθεί το διπλό δεσμό του μονομερούς. Αυτός ο παράγοντας, καθιστά τους θεωρητικούς υπολογισμούς απαραίτητους ειδικά αν ληφθεί υπόψιν ότι η φωτολυτική διάσπαση του φωτοεκκινητή οδηγεί στη παραγωγή δύο διαφορετικών ριζών, μιας ρίζας άνθρακα και μίας ρίζα θείου. Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί βελτιστοποίησης και ακολούθως συχνοτήτων με τα θερμοχημικά αποτελέσματα να μας δίνουν τη δυνατότητα κατασκευής διαγραμμάτων που μας βοηθούν να αντιληφθούμε την ικανότητα προσβολής της εκάστοτε ρίζας. Οι υπολογισμοί αφορούσαν τις παραγόμενες μέσω φωτολυτικής διάσπασης ρίζες, το μονομερές, τα ενδιάμεσα στα οποία ακόμα δεν έχει πραγματοποιηθεί σχηματισμός δεσμού μεταξύ της ρίζας και του μονομερούς, αλλά και των πρωτογενών ριζών, τα οποία λόγω μετατόπισης του ενεργού κέντρου είναι σε θέση να συνεχίσουν την πολυμεριστική διαδικασία, αξιοποιώντας τα διαθέσιμα μονομερή. Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι M06-2X, B3LYP, APFD και WB97XD με σύνολο βάσης 6.31+G(d). Με βάση τα θερμοχημικά αποτελέσματα κατασκευάστηκαν τα εξής διαγράμματα:



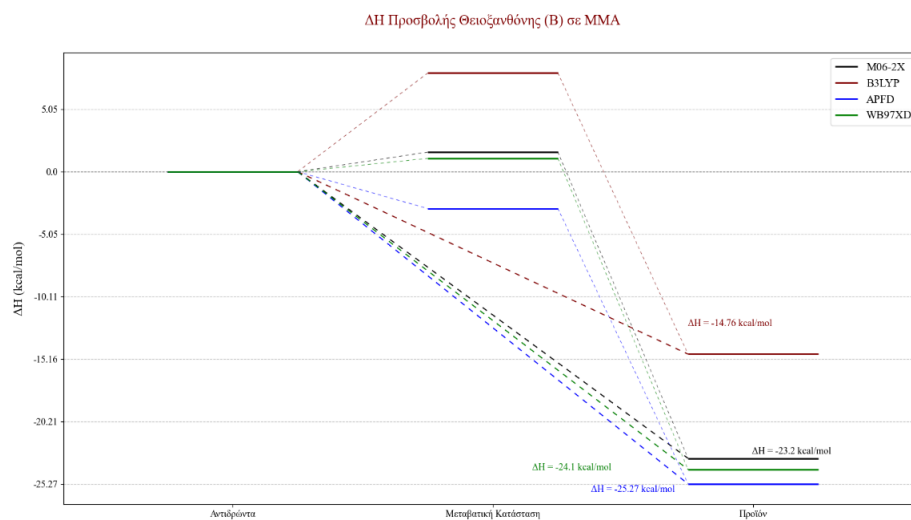
Διάγραμμα 33: ΔG των αντιδρώντων, της μεταβατικής κατάστασης και του προϊόντος για τη προσβολή της ρίζας άνθρακα ($2\text{-CH}_2\text{-SXn}$) στο διπλό δεσμό του μονομερούς MMA για τη διαμόρφωση A (κατασκευάστηκε με γλώσσα python)



Διάγραμμα 34: ΔH των αντιδρώντων, της μεταβατικής κατάστασης και του προϊόντος για τη προσβολή της ρίζας άνθρακα (2-CH₂-SXn) στο διπλό δεσμό του μονομερούς MMA για τη διαμόρφωση A (κατασκευάστηκε με γλώσσα python)

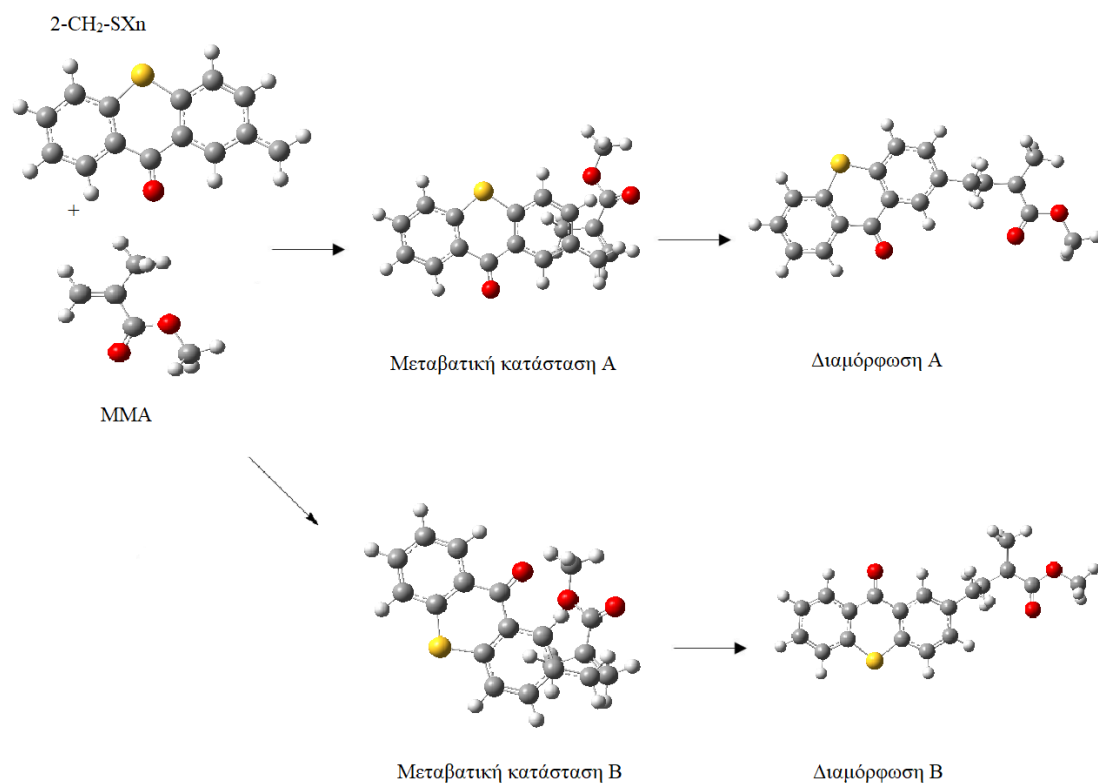


Διάγραμμα 35: ΔG των αντιδρώντων, της μεταβατικής κατάστασης και του προϊόντος για τη προσβολή της ρίζας άνθρακα (2-CH₂-SXn) στο διπλό δεσμό του μονομερούς MMA για τη διαμόρφωση B (κατασκευάστηκε με γλώσσα python)



Διάγραμμα 36: ΔG των αντιδρώντων, της μεταβατικής κατάστασης και του προϊόντος για τη προσβολή της ρίζας άνθρακα ($2\text{-CH}_2\text{-SXn}$) στο διπλό δεσμό του μονομερούς MMA για τη διαμόρφωση B (κατασκευάστηκε με γλώσσα python)

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικές διαμορφώσεις που ονομάστηκαν Α και Β. Οι διαμορφώσεις φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 75: Πορεία προσβολής της ρίζας θειοξανθόνης στο διπλό δεσμό του MMA και οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί για την ικανότητα προσθήκης του ριζικού της 2-μέθυλο-θειοξανθόνης. Για σύγκριση της ικανότητας προσθήκη στο διπλό δεσμό με τις ρίζες θείου, χρησιμοποιούνται παλαιότεροι υπολογισμοί οι οποίοι πραγματοποιήθηκαν στη πλαίσια των διπλωματικών εργασιών του κυρίου Γιαμβρά Αντώνιου και κύριου Πετρόπουλου Αλέξανδρου. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικές περιπτώσεις ακολουθώντας τον διαχωρισμό που έγινε παραπάνω. Έτσι για τις ενέργειες ενεργοποίησης τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

Ενέργεια ενεργοποίησης πορείας προσθήκης στο διπλό δεσμό (kcal/mol)					
Ρίζα/Μέθοδος		M06-2X	B3LYP	APFD	WB97XD
2-S-Bzth	A	9,15	13,77	6,28	10,33
	B	9,91	14,20	6,56	11,10
2-S-BzOx	A	10,11	14,17	6,97	11,32
	B	9,91	14,28	6,94	11,03
2-S-Np	A	11,65	15,85	8,4	12,22
	B	10,79	15,86	7,87	11,36
2-CH ₂ -SXn	A	14,56	18,90	14,24	10,48
	B	14,36	18,77	14,20	10,03

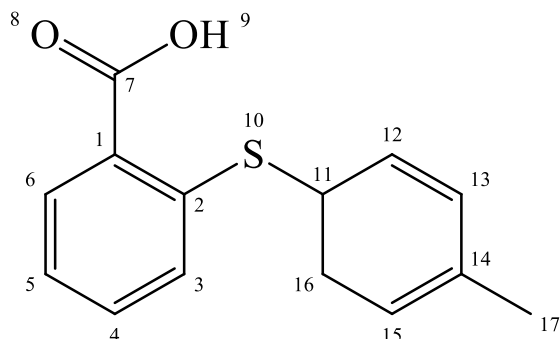
Πίνακας 29: Ενέργειες ενεργοποίησης για την εκάστοτε ρίζα και διαμόρφωση

Τα παρουσιαζόμενα αποτελέσματα στον πίνακα αποκαλύπτουν μία σαφή και συνεκτική ενεργειακή ιεραρχία μεταξύ των διαφορετικών τύπων ριζών¹. Οι θείο-ρίζες (2-S-Bzth, 2-S-BzOx, 2-S-Np) παρουσιάζουν συστηματικά χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης σε σύγκριση με την ανθρακική ρίζα (2-CH₂-SXn), με τιμές που κυμαίνονται από 6,28 έως 15,86 kcal/mol για τις θείο-ρίζες, ενώ η ανθρακική ρίζα απαιτεί 10,03 έως 18,90 kcal/mol ανάλογα με τη μέθοδο υπολογισμού. Αξιοσημείωτη είναι η διαφοροποίηση που παρατηρείται μεταξύ των υπολογιστικών μεθόδων, με το APFD να δίνει τις χαμηλότερες τιμές για τις θείο-ρίζες (6,28-8,4 kcal/mol), ενώ το B3LYP παρουσιάζει τις υψηλότερες (13,77-18,90 kcal/mol)¹. Αυτή η μεθοδολογική διακύμανση υπογραμμίζει τη σπουδαιότητα της επιλογής κατάλληλου υπολογιστικού εργαλείου για την ακριβή πρόβλεψη κινητικών παραμέτρων σε μηχανισμούς ριζικού πολυμερισμού.

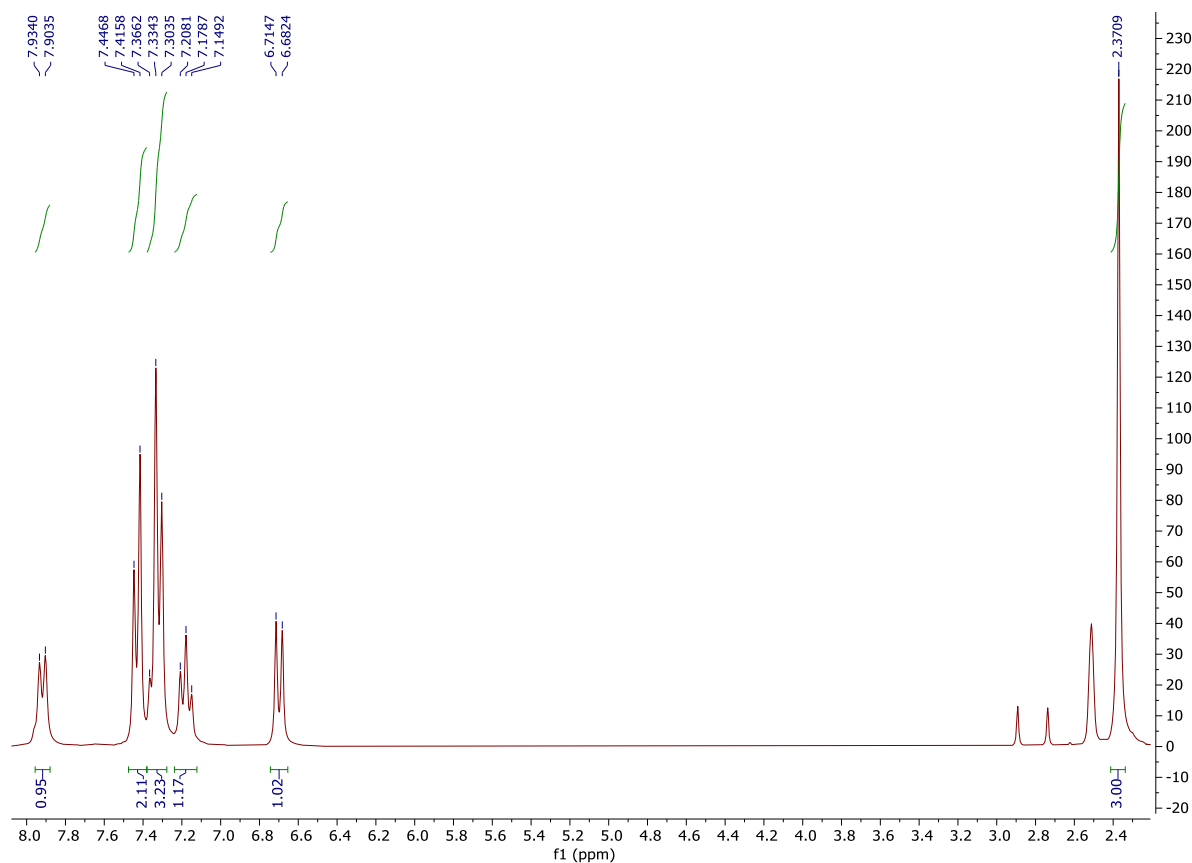
5.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων

5.2.1 Φάσματα NMR

➤ 2-(*p*-τολυλοθειο)βενζοϊκό-οξύ



Εικόνα 76: Αρίθμηση ατόμων της ένωσης 2-(*p*-τολυλοθειο)βενζοϊκό οξύ (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)

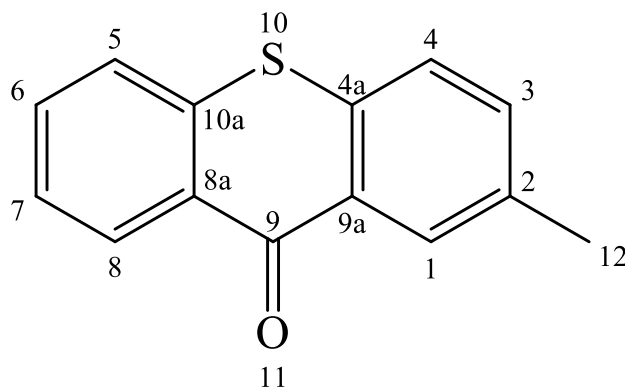


Εικόνα 77: Φάσμα ¹H-NMR της ένωσης 2-(*p*-τολυλοθειο)βενζοϊκό οξύ (εξαγωγή από MestReNova)

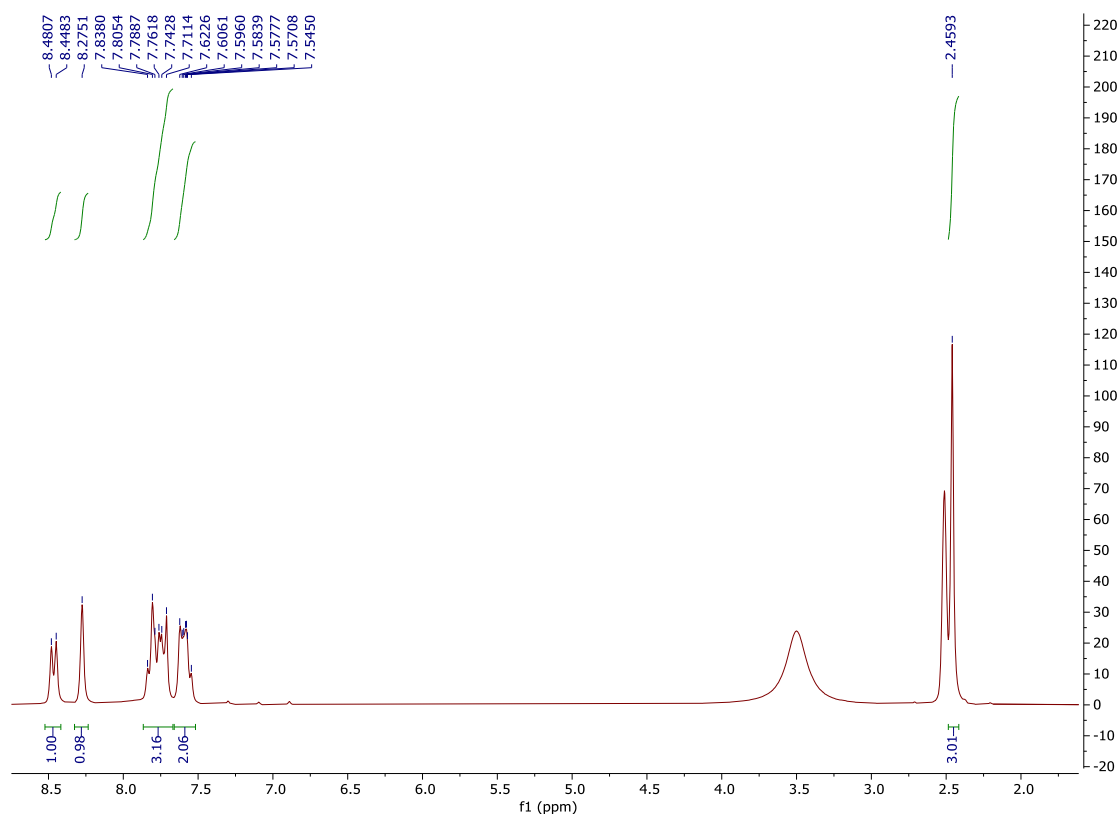
¹H-NMR (250 MHz, DMSO): δ = 7,92 (d, $J = 7,62$ Hz, 1H), 7,43 (d, $J = 7,75$ Hz, 2H), 7,38-7,28 (m, 3H), 7,18 (t, $J = 7,35$ Hz, 1H), 6,70 (d, $J = 8,07$ Hz, 1H), 2,37 (s, 1H)

Ξεκινώντας την ανάγνωση του φάσματος από το σήμα με τη μεγαλύτερη τιμή σε ppm, η διπλή κορυφή στα 7,92ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο που είναι συνδεδεμένο με τον άνθρακα 6 (H₆). Στη συνέχεια η διπλή κορυφή με ολοκλήρωση δύο αποδίδεται στα πρωτόνια των ανθράκων 15 και 13 (H₁₅-H₁₃), Η επόμενη κορυφή φαίνεται να οφείλεται σε μία τριπλή και μία διπλή κορυφή με ολοκλήρωση 2 και έτσι αποδίδεται στα πρωτόνια των ανθράκων 16, 12 (διπλή, H₁₆-H₁₂) και 4 (τριπλή, H₄). Ακολούθως η τριπλή κορυφή στα 7,18 αποδίδεται στο πρωτόνιο του άνθρακα 5 (H₅) και η κορυφή στα 6,70 στο πρωτόνιο του άνθρακα 3 (H₃). Τέλος, στα 2,37 με ολοκλήρωση 3 εμφανίζονται τα πρωτόνια της -CH₃ ομάδας.

➤ 2-μεθυλο-θειοξανθόνη



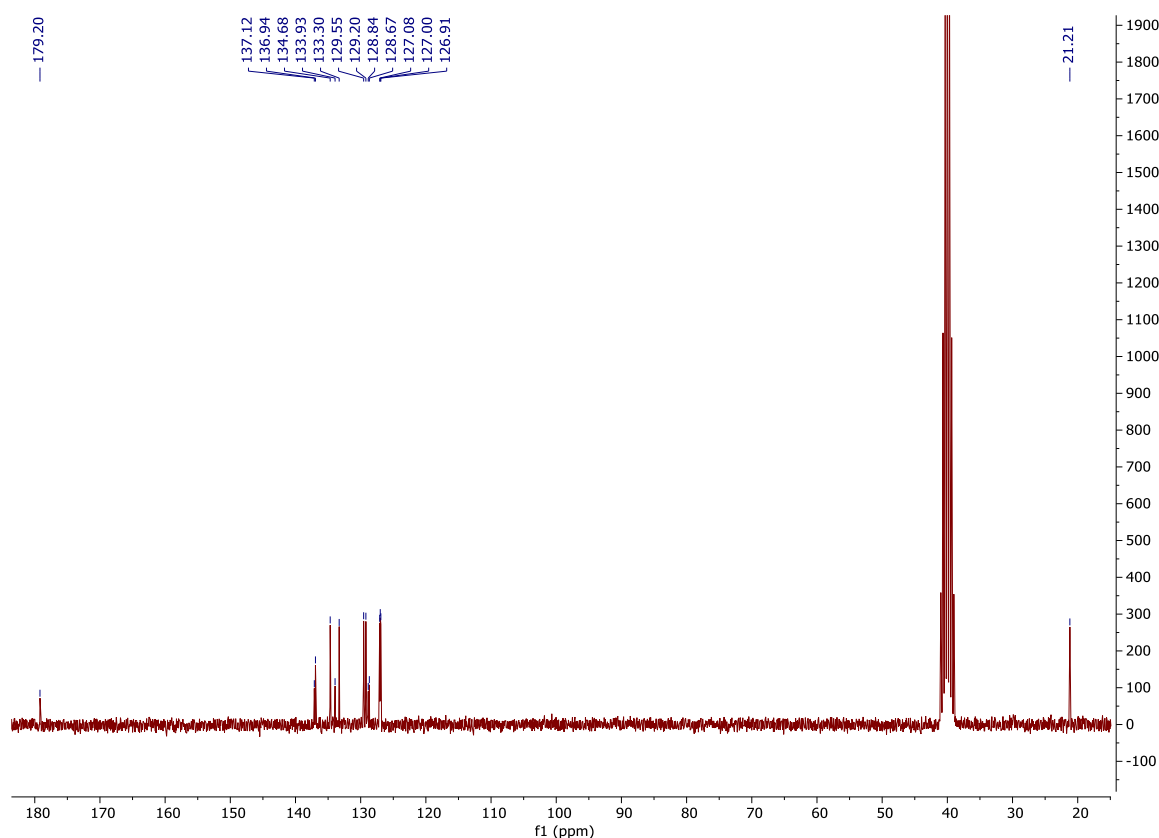
Εικόνα 78: Αρίθμηση ατόμων της ένωσης 2-μεθυλο-θειοξανθόνη (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)



Εικόνα 79 : Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης 2-μεθυλο-θειοξανθόνη (εξαγωγή από MestReNova)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO): $\delta = 8,46$ (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,28 (s, 1H), 7,87-7,68 (m, 3H), 7,66-7,52 (m, 2H), 2,46 (s, 3H)

Το παρόν φάσμα πρωτονίου παρουσιάζει δύο κορυφές στη περιοχή πάνω από τα 8ppm, το οποίο μπορεί να επιβεβαιώσει το επιτυχές κλείσιμο του δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα, η διπλή κορυφή στα 8,46 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο του άνθρακα 8 (H_8), ενώ η απλή κορυφή στα 8,28ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο του άνθρακα 1 (H_1). Όσο αφορά τα υπόλοιπα αρωματικά πρωτόνια παρατηρείται έντονη αλληλοεπικάλυψη των κορυφών κάτι το οποίο δεν επιτρέπει την ξεκάθαρη απόδοση των κορυφών αλλά η ολοκλήρωση έχει τη σωστή τιμή. Η αλλαγή του διαλύτη ή η χρήση καλύτερου οργάνου μπορούσε να επιλύσει το συγκεκριμένο ζήτημα αλλά η ένωση ταυτοποιείται επιτυχώς. Τέλος, στα 2,46 ppm με ολοκλήρωση 3 βρίσκεται η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στην $-\text{CH}_3$ ομάδα. Η κορυφή στα 3,5 η οποία παρουσιάζεται ιδιαίτερα ευρεία οφείλεται στο νερό που υπάρχει εντός του διαλύτη, ενώ η κορυφή του διαλύτη ρυθμίστηκε στα 2,5 ppm.

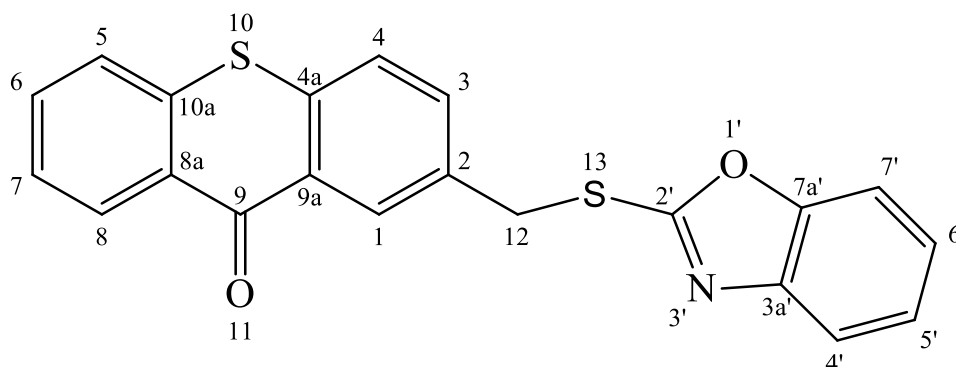


Εικόνα 80: Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης 2-μεθυλο-θειοξανθόνη (εξαγωγή από MestReNova)

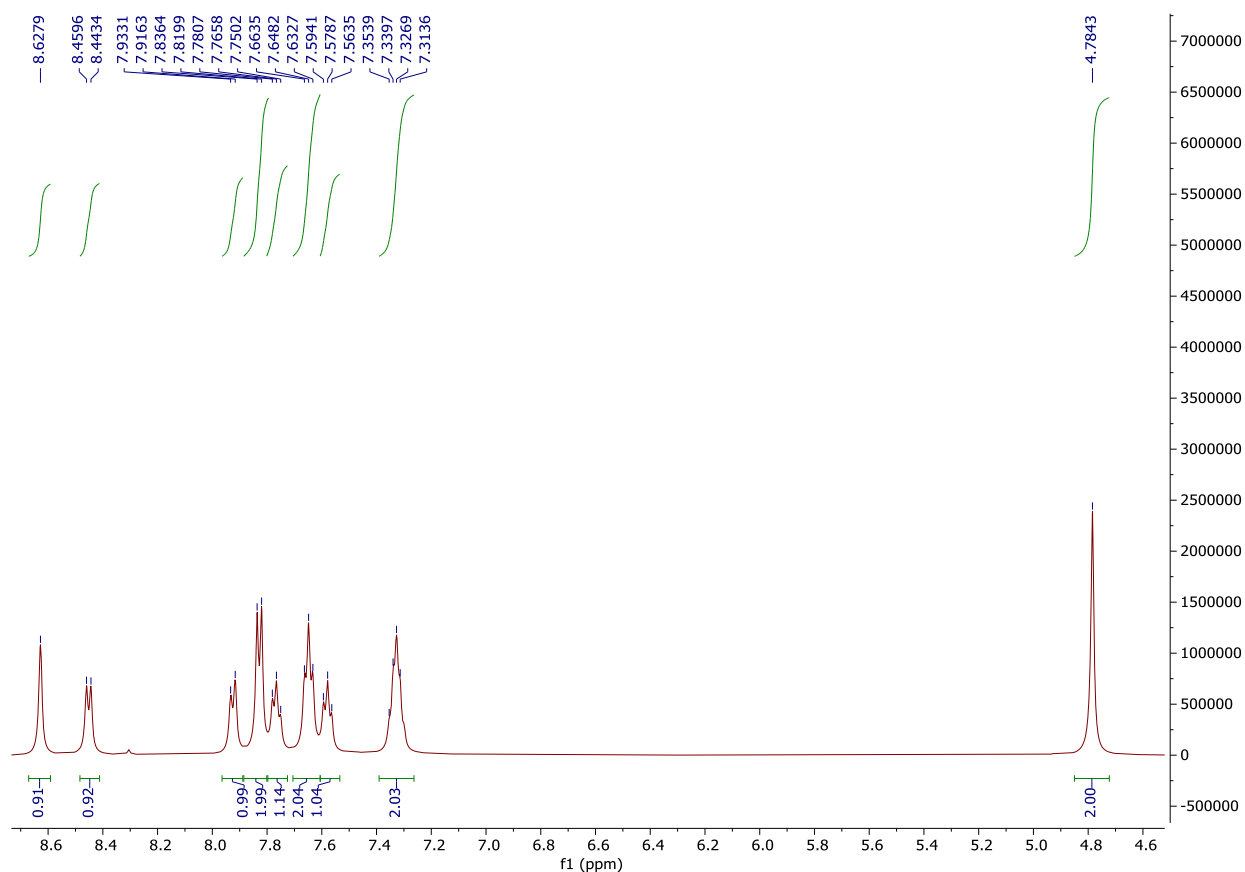
^{13}C -NMR (62,5 MHz, DMSO): $\delta = 179,20$, $137,12$, $136,94$, $134,68$, $133,93$, $133,30$, $129,55$, $129,20$, $128,84$, $128,67$, $127,08$, $127,00$, $126,91$, $21,21$.

Στο φάσμα ^{13}C διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 179,20 ppm που αντιστοιχεί στον άνθρακα της καρβονυλομάδας (C_7) και ο άνθρακας της μεθυλομάδας (C_{15}). Παρατηρούνται 14 διαφορετικά σήματα τα οποία ταυτοποιούν επιτυχώς το μόριο. Όσον αφορά της ολοκληρώσεις στην αρωματική περιοχή τα υψηλά σήματα αποδίδονται σε άνθρακες οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με πρωτόνιο ενώ τα χαμηλότερης έντασης αποδίδονται σε άνθρακες που δεν είναι συνδεδεμένοι με πρωτόνιο. Έτσι ξεκινώντας από τις μεγαλύτερες τιμές ppm προς τις μικρότερες οι άνθρακες αποδίδονται στις κορυφές διαδοχικά ως εξής: C_5 , C_{12} , C_{13} , C_9 , C_1 , C_3 , C_{11} , C_4 , C_6 , C_2 , C_6 , C_{14} .

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone



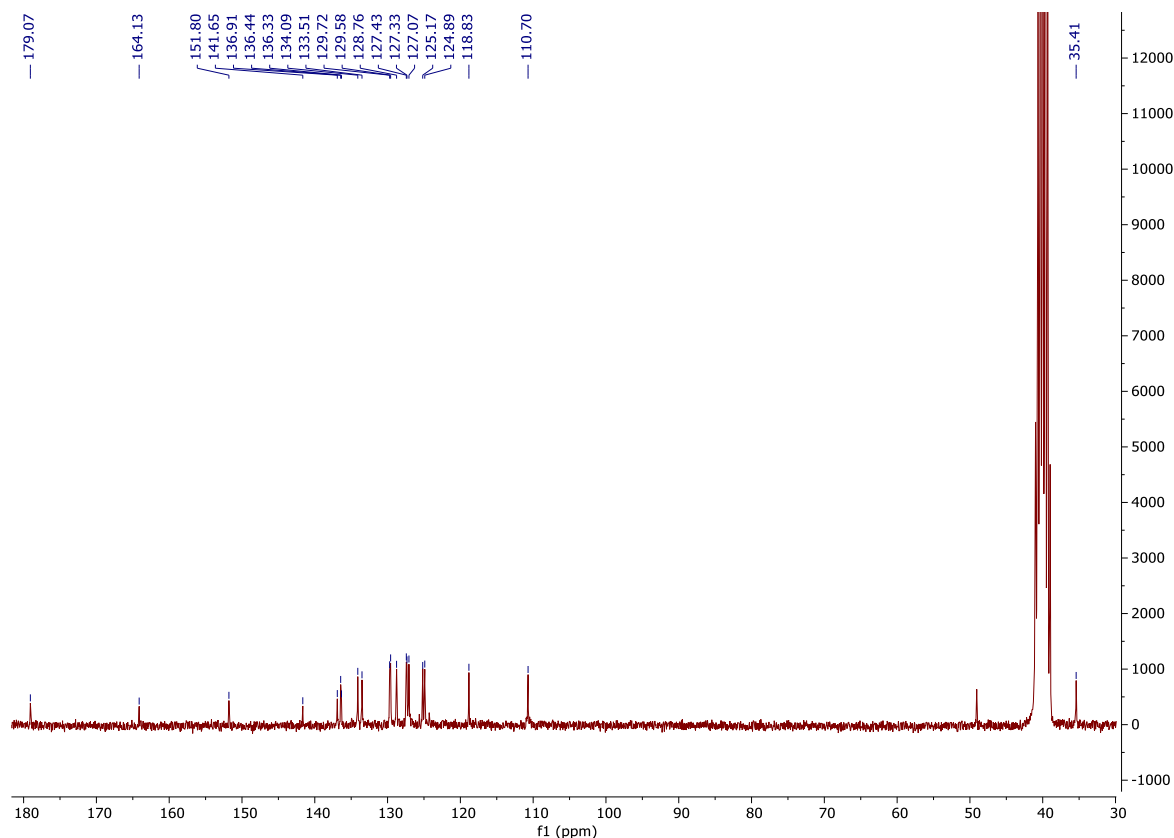
Εικόνα 81: Αρίθμηση ατόμων της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)



Εικόνα 82 : Φάσμα ¹H-NMR της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone από 4,5-8,7 ppm (εξαγωγή από MestReNova)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ = 8,62 (s, 1H), 8,45 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,92 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,83 (d, *J* = 8,25 Hz, 2H), 7,76 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,64 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,58 (t, *J* = 7,65 Hz, 1H), 7,37 – 7,27 (*m*, 2H), 4,78 (*s*, 3H).

Ξεκινώντας την ανάγνωση του φάσματος από αριστερά προς τα δεξιά, παρατηρείται η απλή κορυφή και η διπλή που εντοπίστηκαν και στο προηγούμενο φάσμα. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στα H_1 και H_8 αντίστοιχα. Ακολούθως η διπλή κορυφή στα 7,92 αποδίδεται στο πρωτόνιο του άνθρακα $7a'$ ($H_{7a'}$) και η επόμενη διπλή με ολοκλήρωση δύο αποδίδεται στα πρωτόνια H_3 και H_4 . Στη συνέχεια ακολουθούν τρεις τριπλές κορυφές με τη δεύτερη εξ'αυτών με ολοκλήρωση 2 και αποδίδονται στα H_7 , H_5-H_4 και H_6 αντίστοιχα. Η τελευταία κορυφή αποδίδεται στις δύο τριπλές των πρωτονίων H_5-H_6 όπου η επικάλυψη τους δίνει κορυφής πολύπλοκης σχάσης. Η απόδοση αυτή πραγματοποιήθηκε έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς και προσομοιώσεις με διάφορα πρόγραμμα πρόβλεψης πρωτονιακών φασμάτων NMR. Παρόλα αυτά παραμένει πιθανή, και μόνο η διενέργεια περαιτέρω πειραμάτων θα μπορούσε να αποσαφηνίσει ολοκληρωτικά το τοπίο.

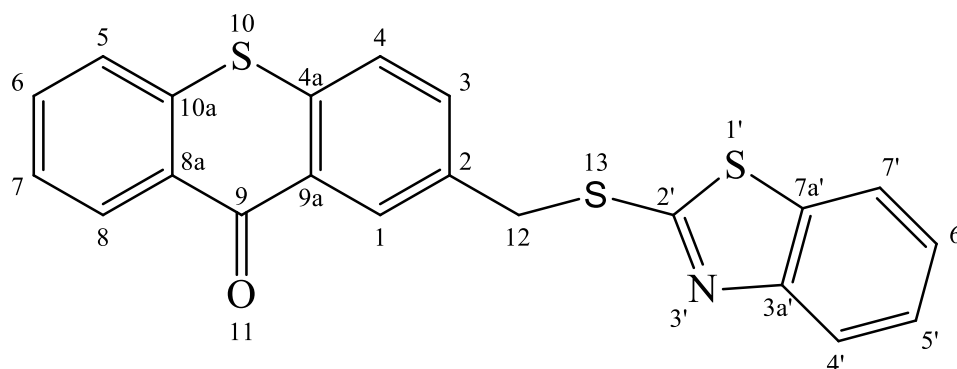


Εικόνα 83: Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από MestReNova)

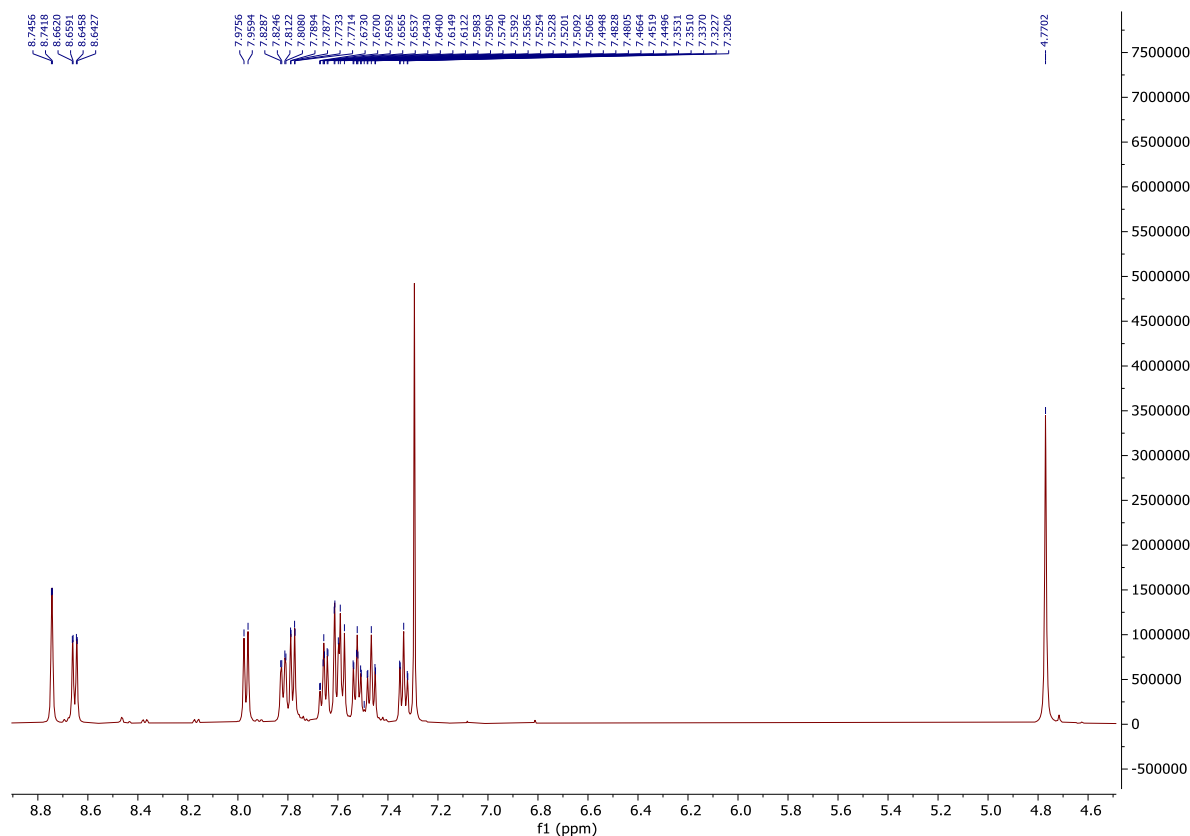
^{13}C -NMR(62,5 MHz, DMSO): δ = 179,07, 164,13, 151,80, 141,65 , 136,91, 136,44 , 136,33 , 134,09 , 133,51 , 129,72 , 129,58 , 128,76 , 127,43, 127,33 , 127,07 , 125,17 , 124,89 , 118,83, 110,70 , 35,41.

Στο φάσμα ^{13}C παρατηρούνται όλες οι χαρακτηριστικές αναμενόμενες κορυφές αλλά στην αρωματική περιοχή παρατηρείται η απουσία ενός σήματος. Λαμβάνοντας υπόψιν και το πρωτονιακό φάσμα NMR, καθώς και τη παρουσία όλων των χαρακτηριστικών σημάτων που επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση της ένωσης, θεωρείται πιθανή η επικάλυψη σημάτων στην αρωματική περιοχή μεταξύ ανθράκων που βρίσκονται σε παρόμοιο χημικό περιβάλλον και έτσι παρουσιάζεται ένα σήμα αντί για δύο. Μετά από θεωρητικούς υπολογισμούς και προσομοίωση φασμάτων ^{13}C , ξεκινώντας από τη μεγαλύτερη μετατόπιση σε ppm προς τη μικρότερη οι άνθρακες αποδίδονται ως εξής: C₉, C_{2'}, C_{7a'}, C_{3a'}, C_{10a} + C_{4a}, C₆, C₂, C_{9a}, C₃, C₈, C_{8a}, C₁, C₇, C₄, C₅, C_{6'}, C_{5'}, C₂, C_{7'}, C₁₂. Για τους άνθρακες η απόδοση στη αρωματική περιοχή εμπεριέχει ποσοστό σφάλματος αλλά οι χαρακτηριστική άνθρακες μπορούν να αποδοθούν με σιγουριά. Η κορυφή στη περιοχή των 50ppm αντιστοιχεί στον άνθρακα της μεθανόλης καθώς υπάρχουν ίχνη της μετά την ανακρυστάλλωση.

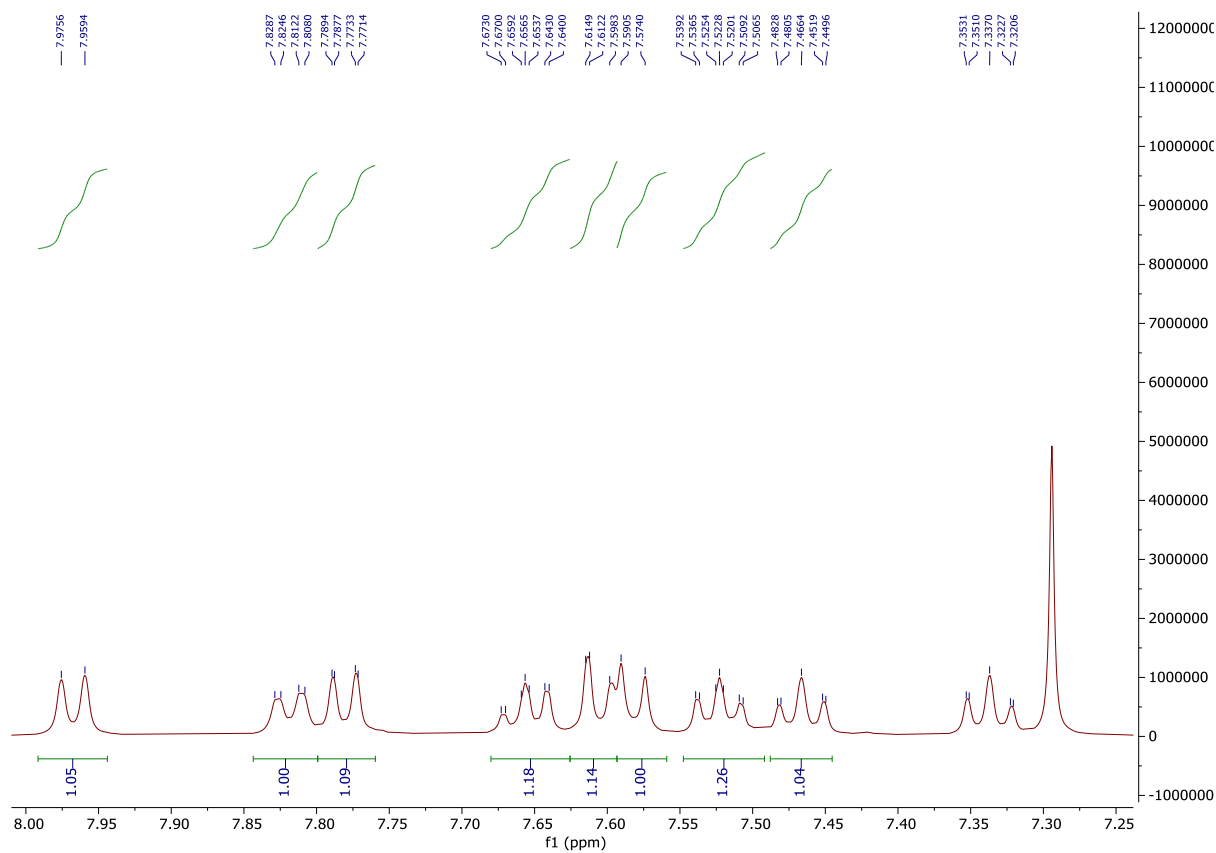
➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 84: Αρίθμηση ατόμων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)



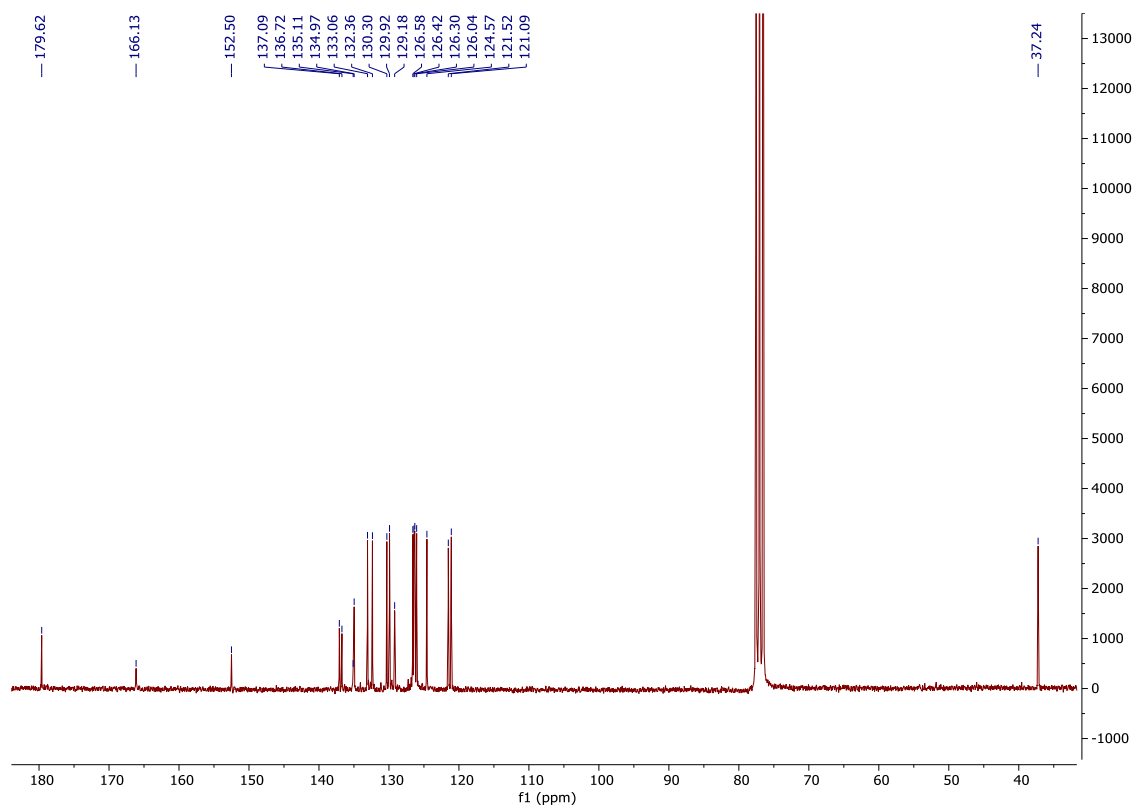
Εικόνα 85: Φάσμα ^1H -NMR της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από MestReNova)



Εικόνα 86: Περιοχή 7,2-8,0 ppm φάσματος ^1H -NMR της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από MestReNova)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃: δ = 8,74 (d, $J = 1,9$ Hz, 1H), 8,65 (dd, $J = 8,1$, $1,45$ Hz, 1H), 7,97 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,82 (dd, $J = 8,25$, $2,05$ Hz, 1H), 7,78 (dd, $J = 8,05$, $0,85$ Hz, 1H), 7,65 (td, $J = 8,25$, $1,5$ Hz, 1H), 7,62-7,56 (m, 2H), 7,52 (td, $J = 8,25$, $1,35$ Hz, 1H), 7,46 (td, $J = 8,2$, $1,15$ Hz, 1H), 7,34 (td, $J = 8,2$, $1,05$ Hz, 1H), 4,77 (s, 2H).

Η συγκεκριμένη ένωση παρουσίαζε διάλυση στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και έτσι σε αντίθεση με τα προηγούμενα φάσματα, παρουσιάζεται καλύτερη διακριτική ικανότητα και παρατηρούνται και μικρότερες σταθερές σύζευξης. Οι κορυφές σε μεγαλύτερες μετατοπίσεις από τα 8ppm αποδίδονται ξανά στα πρωτόνια H₈ και H₁. Η κορυφή στα 7,97ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο H₄ και οι επόμενες δύο διπλές των διπλών στα πρωτόνια H₃ και H₇. Η τριπλή της διπλής στα 7,65 στο πρωτόνιο H₇, ενώ ακολουθεί ένα σήμα που αποδίδεται σε επικάλυψη των πρωτονίων H₅ και H₄ με την τριπλή που ακολουθεί να αποδίδεται στο πρωτόνιο H₇. Οι δύο τριπλές αποδίδονται στα πρωτόνια H₆ και H₅, ενώ τα πιο προστατευμένα είναι τα πρωτόνια της ομάδας -CH₂. Και σε αυτή τη περίπτωση η αντιστοίχιση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών και προσομοιώσεων από τα κατάλληλα υπολογιστικά προγράμματα.

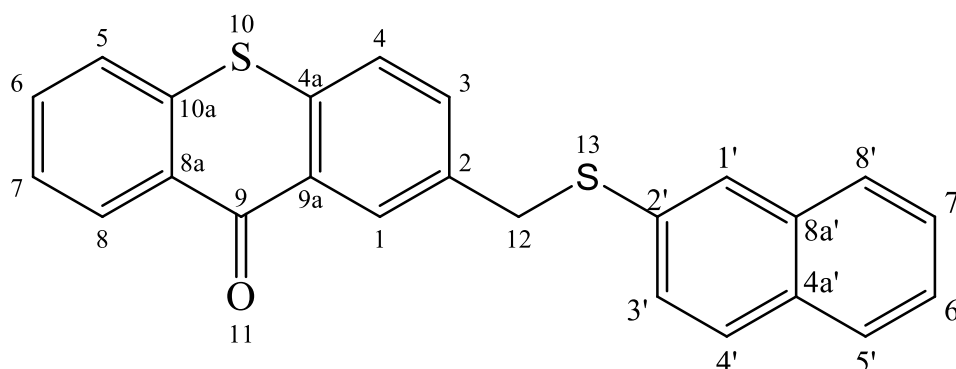


Εικόνα 87: Φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από MestReNova)

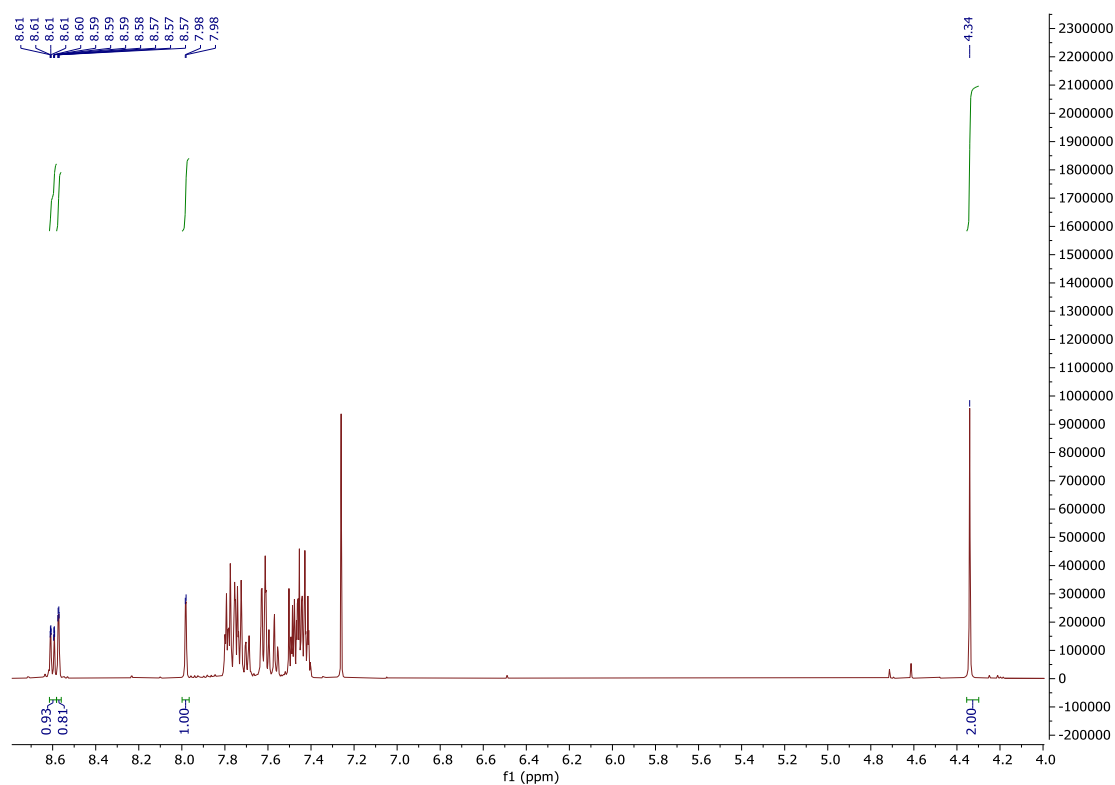
^{13}C -NMR (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 179,62, 166,13, 152,50, 137,09 , 136,72, 135,11 , 134,97 , 133,06 , 132,36 , 130,30 , 129,92 , 129,18 , 126,58, 126,42 , 126,30 , 126,04 , 124,57 , 121,52 , 121,09 , 37,24.

Το φάσμα άνθρακα της συγκεκριμένης ένωσης παρουσιάζει αξιοσημείωτες ομοιότητες με αυτό της προηγούμενης ένωσης (Bzox-SCH₂-SXanthone). Μόνο που σε αυτή τη περίπτωση ο άνθρακας που στην προηγούμενη ένωση παρουσίαζε μετατόπιση στα 110ppm, εδώ παρουσιάζεται λιγότερο προστατευμένος και η μετατόπιση του βρίσκεται πιο κοντά στους άλλους άνθρακες. Έτσι για τους άνθρακες από αριστερά προς τα δεξιά ισχύει: C₉, C_{2'}, C_{7a'}, C_{3a'}, C_{10a} + C_{4a} , C₆, C₂, C_{9a}, C₃, C₈, C_{8a}, C₁, C₇ , C₄, C₅, C_{6'}, C_{5'}, C₂, C_{7'}, C₁₂.

➤ Np-SCH₂-SXanthone

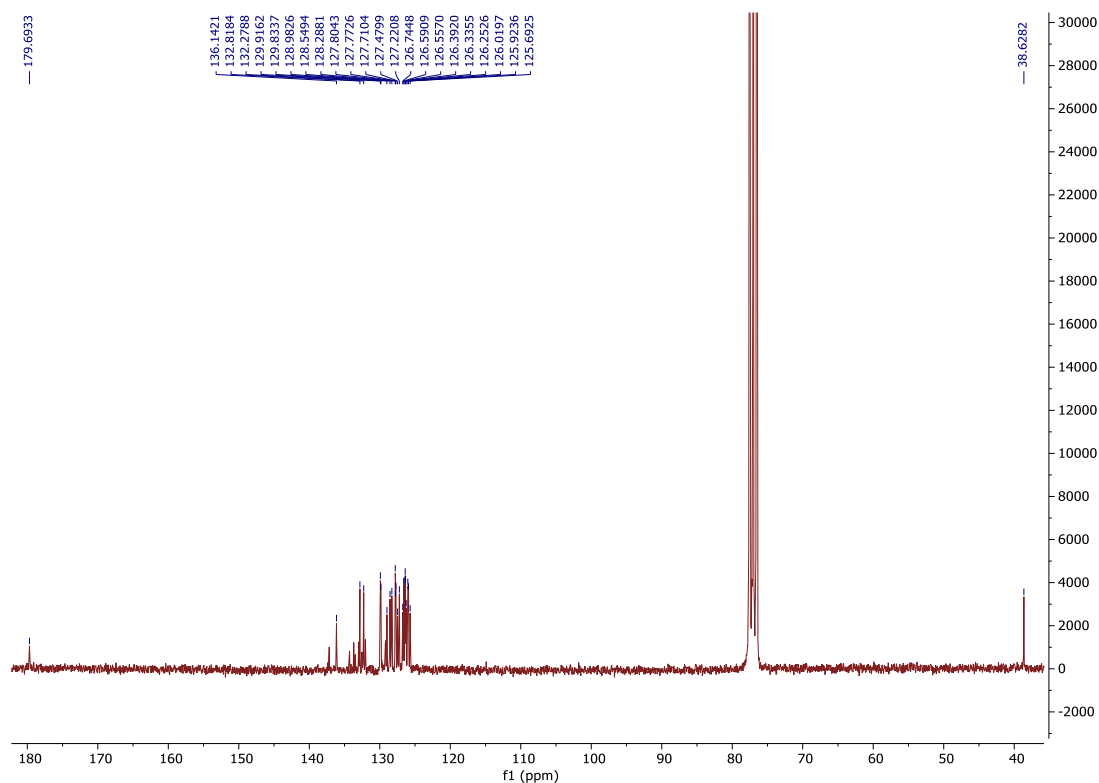


Εικόνα 88(α): Αρίθμηση ατόμων της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone (κατασκευάστηκε με ChemDraw Ultra)



Εικόνα 88(β): ¹H-NMR για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone

Στο φάσμα ¹H-NMR για την ένωση καθίσταται ξεκάθαρο πως υπάρχουν προσμίξεις οι οποίες παρουσιάζουν σήματα εντός της αρωματικής περιοχής καθιστώντας αδύνατη την ολοκλήρωση των σημάτων. Τα χαρακτηριστικά σήματα των πρωτονίων H₁-H₈ εμφανίζονται και σε αυτή τη περίπτωση, ενώ το σήμα στα 8ppm μπορεί να αντιστοιχηθεί στο πρωτόνιο H₁', και έτσι θεωρείται ότι τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι σε μικρό ποσοστό.



Εικόνα 88(γ): ^{13}C -NMR για την ένωση *Np-SCH₂-SXanthone*

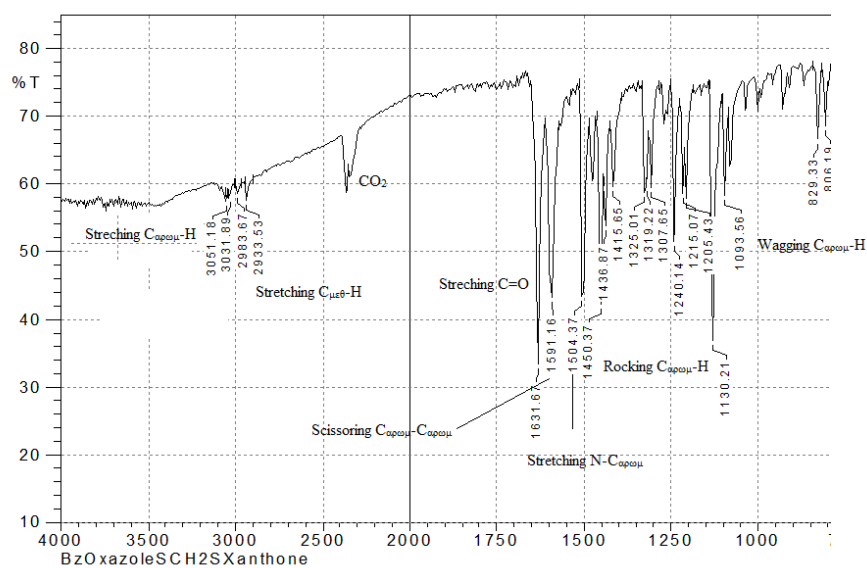
^{13}C -NMR (62,5 MHz, CDCl_3): δ = 170.69, 136.14, 132.82, 129.93, 129.88, 129.55, 128.99, 128.80, 127.77, 127.71, 127.28, 127.17, 126.74, 126.72, 126.59, 126.56, 126.49, 126.34, 126.27, 126.09, 126.02, 125.92, 125.69, 38.63

5.2.2 Φάσματα υπερύθρου (IR)

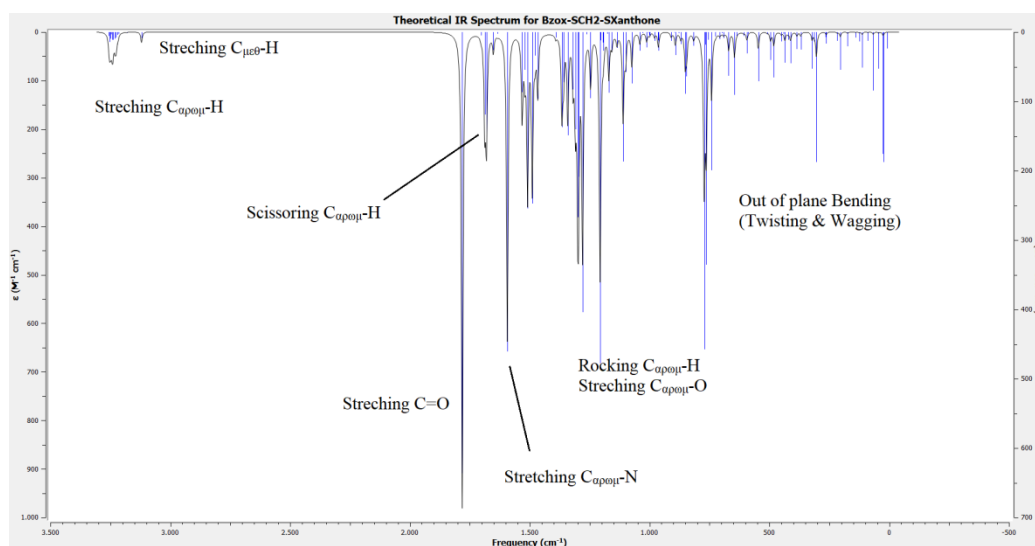
Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα υποκεφάλαια, οι ενώσεις δεν έχουν προηγούμενη αναφορά στη βιβλιογραφία και έτσι απαιτείται ο πλήρης χαρακτηρισμός τους. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε και η λήψη φασμάτων υπερύθρου (IR), ενώ παράλληλα παρέχονται και υπολογιστικά αποτελέσματα από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βελτιστοποίησης γεωμετρίας και συχνотήτων (optimization + frequency calculations) με τη χρήση των συναρτησιακών B3LYP και M06-2X. Κατά τη λήψη των φασμάτων δεν πραγματοποιήθηκε απαέρωση, γεγονός που ενδέχεται να οδηγήσει στην εμφάνιση κορυφής γύρω στα 2360 cm^{-1} , λόγω της παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα. Αν και το CO_2 είναι γραμμικό μόριο και θεωρητικά δεν αναμένεται να παρουσιάζει μεταβολή στη διπολική ροπή – και άρα να είναι ανενεργό στη φασματοσκοπία IR – ορισμένες μη συμμετρικές δονήσεις μπορούν να

προκαλέσουν τέτοια μεταβολή, οδηγώντας στην εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής στο φάσμα.

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 89: Φάσμα υπερόθρου (IR) της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone

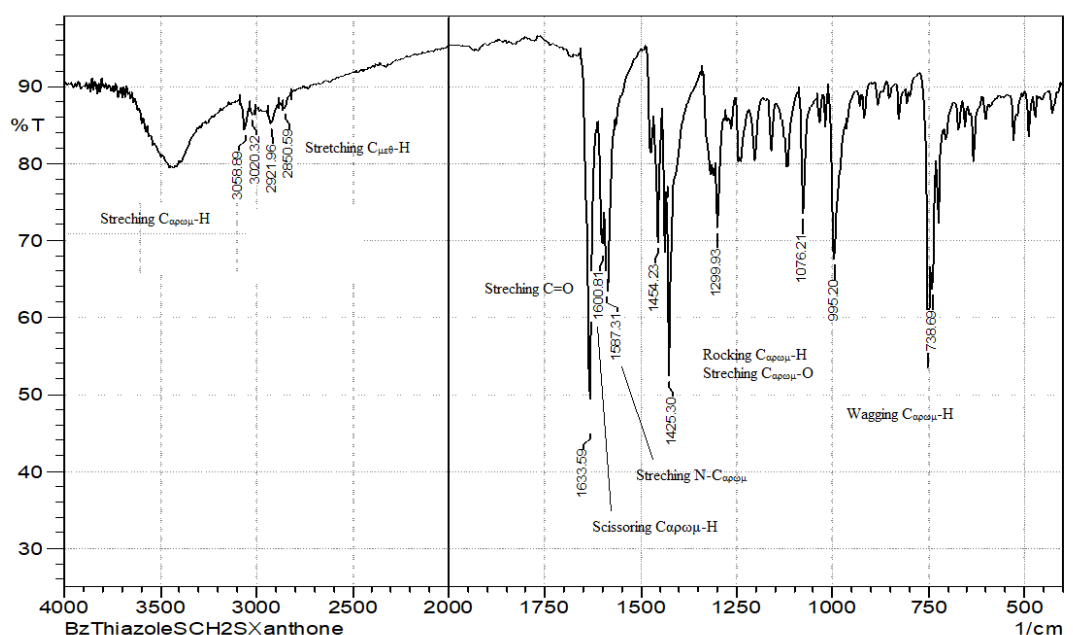


Εικόνα 90: Θεωρητικό φάσμα υπερόθρου (IR) της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από Gaussview)

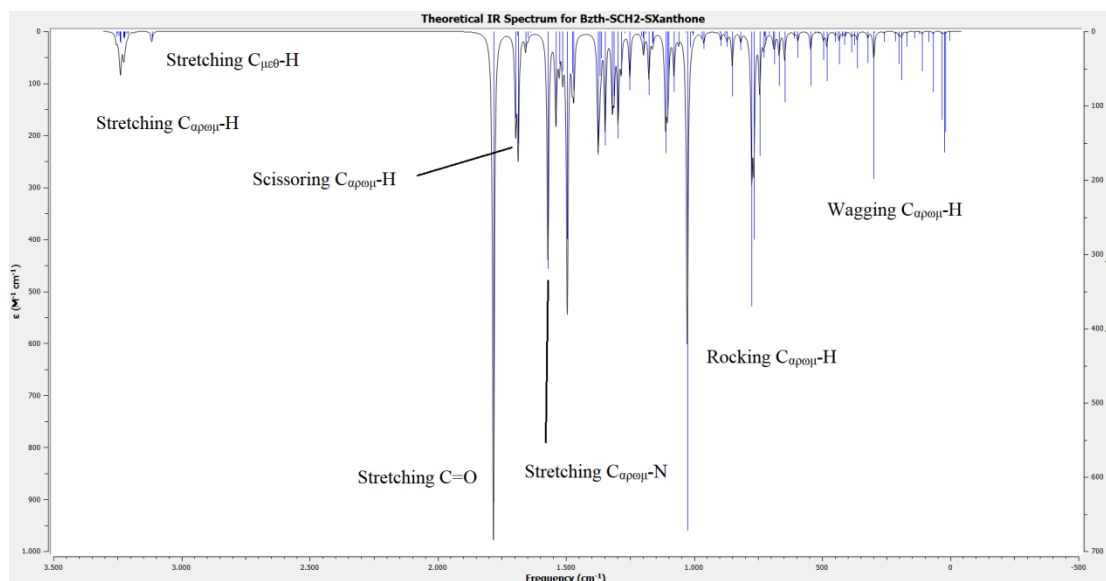
Το πειραματικό φάσμα εμφανίζει αξιοσημείωτη ομοιότητα με τα θεωρητικά φάσματα που προέκυψαν από υπολογισμούς, γεγονός που ενισχύει την αξιοπιστία της

φασματοσκοπικής ανάλυσης. Στην περιοχή των υψηλών κυματάριθμων ($<3000\text{ cm}^{-1}$), οι παρατηρούμενες κορυφές αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις τάσης (stretching) των δεσμών ανάμεσα στους αρωματικούς άνθρακες και τα υδρογόνα τους ενώ λίγο χαμηλότερα βρίσκονται οι κορυφές που σχετίζονται με τις δονήσεις κάμψης (bending) του μεθυλενίου άνθρακα με τα υδρογόνα, τόσο συμμετρικές όσο και αντισυμμετρικές. Επιπλέον, στο φάσμα διακρίνεται χαρακτηριστικά η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, κάτι που αποδίδεται στην απουσία απαέρωσης κατά τη μέτρηση. Στα 1631 cm^{-1} , παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{C}=\text{O}$, ενώ σε κοντινή περιοχή εμφανίζεται και η δόνηση ψαλιδιού (scissoring) των αρωματικών άνθρακων με τα υδρογόνα. Μια ακόμη σημαντική κορυφή του φάσματος αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού αζώτου-άνθρακα. Τέλος, σε χαμηλότερους κυματάριθμους, διακρίνονται δονήσεις εκτός επιπέδου, όπως οι δονήσεις στρέβλωσης (twisting) και οι δονήσεις σείσης (wagging), που σχετίζονται με τα υδρογόνα των αρωματικών δακτυλίων.

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 91: Φάσμα υπέρυθρου (IR) της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone

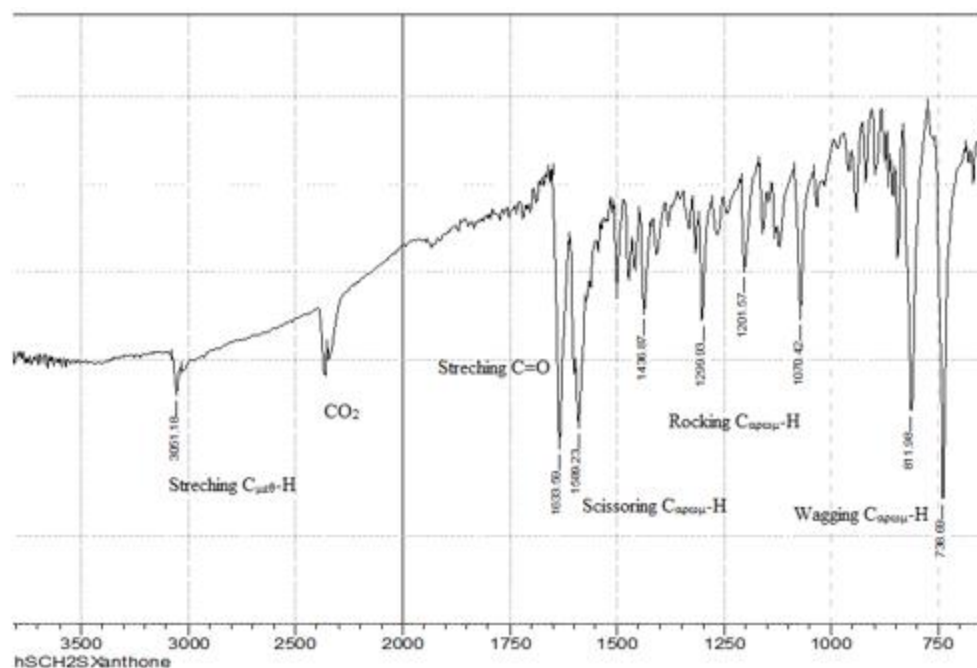


Εικόνα 92: Θεωρητικό φάσμα υπερύθρου (IR) της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από Gaussview)

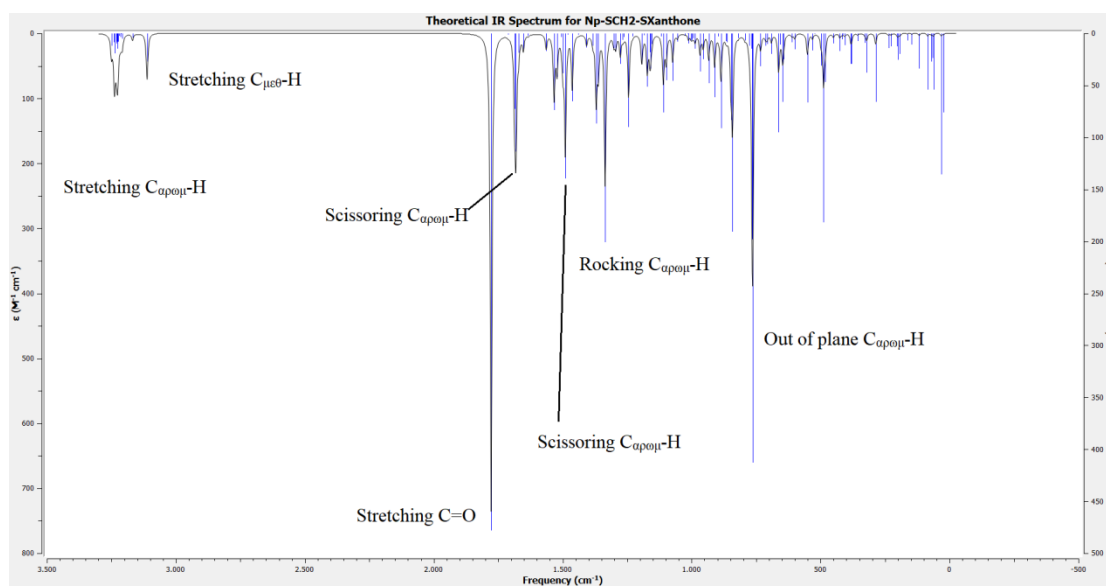
Το φάσμα της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone παρουσιάζει, όπως είναι αναμενόμενο, πολλές ομοιότητες με το φάσμα της Bzox-SCH₂-SXanthone, καθώς η μόνη διαφορά στη δομή τους είναι η αντικατάσταση ενός ατόμου οξυγόνου με θείο. Αυτή η αλλαγή αντικατοπτρίζεται ξεκάθαρα στις θεωρητικές τιμές των δονήσεων τάσης του δεσμού άνθρακα-ετεροατόμου. Συγκεκριμένα, η δόνηση τάσης του δεσμού C–S εμφανίζεται στους 1026 cm⁻¹, ενώ η αντίστοιχη δόνηση για τον δεσμό C–O εντοπίζεται στους 1279 cm⁻¹. Η μετατόπιση αυτή προς χαμηλότερους κυματάριθμους εξηγείται από τον κανόνα του Hooke, σύμφωνα με τον οποίο η συχνότητα δόνησης ενός δεσμού είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της μάζας των ατόμων που τον αποτελούν. Έτσι, το βαρύτερο άτομο θείου οδηγεί σε χαμηλότερη συχνότητα δόνησης σε σχέση με το οξυγόνο.

Στο πειραματικό φάσμα, ωστόσο, οι δονήσεις τάσης του μεθυλενίου άνθρακα και των πρωτονίων του δεν είναι ευδιάκριτες, κυρίως λόγω του θορύβου που επικρατεί σε εκείνη την περιοχή. Επιπλέον, δεν παρατηρείται παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, στοιχείο που διαφοροποιεί το συγκεκριμένο φάσμα από άλλα όπου το CO₂ είναι εμφανές. Συνολικά, οι παρατηρούμενες διαφορές και ομοιότητες επιβεβαιώνουν τη δομική συγγένεια των δύο ενώσεων, ενώ παράλληλα αναδεικνύουν τη σημασία της μάζας του ετεροατόμου στη φασματοσκοπική συμπεριφορά των δεσμών.

➤ Np-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 93: Φάσμα υπέρυθρου (IR) της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 94: Θεωρητικό φάσμα υπέρυθρου (IR) της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από Gaussview)

Το φάσμα του ναφθαλενίου εμφανίζει κάποιες διακριτές διαφορές σε σύγκριση με τα φάσματα των προηγούμενων ενώσεων. Σε αυτή την περίπτωση, απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με ετεροάτομα, καθώς το ναφθαλένιο

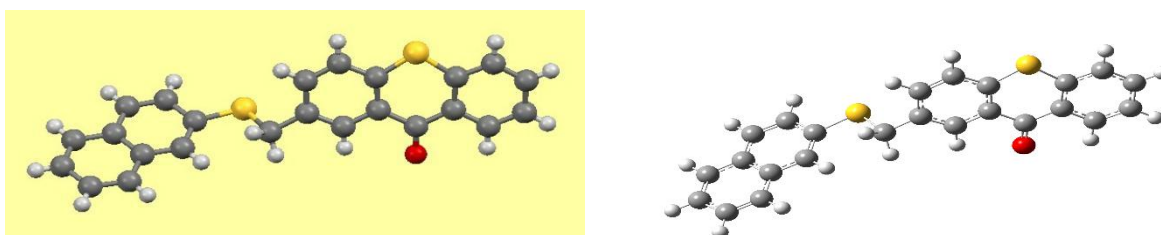
αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, διαμορφώνοντας δύο αρωματικούς δακτυλίους χωρίς την παρουσία άλλων στοιχείων.

Η απλότητα της δομής του ναφθαλένιου αντανακλάται και στο φάσμα του, όπου κυριαρχούν οι δονήσεις που σχετίζονται με τους αρωματικούς δεσμούς C–H και C–C. Οι αναμενόμενες κορυφές για ετεροάτομα, όπως αυτές που εμφανίζονται σε ενώσεις με οξυγόνο ή θείο, απουσιάζουν πλήρως, επιβεβαιώνοντας τη σύσταση του μορίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πειραματικό φάσμα παρουσιάζει σημαντική συμφωνία με το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα, γεγονός που ενισχύει τη βεβαιότητα ότι το δείγμα αντιστοιχεί πράγματι στο ναφθαλένιο υποκατεστημένο προϊόν. Η ταύτιση αυτή αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την ορθότητα της ταυτοποίησης της ένωσης και την αξιοπιστία της φασματοσκοπικής ανάλυσης.

5.2.3 Κρυσταλλογραφία

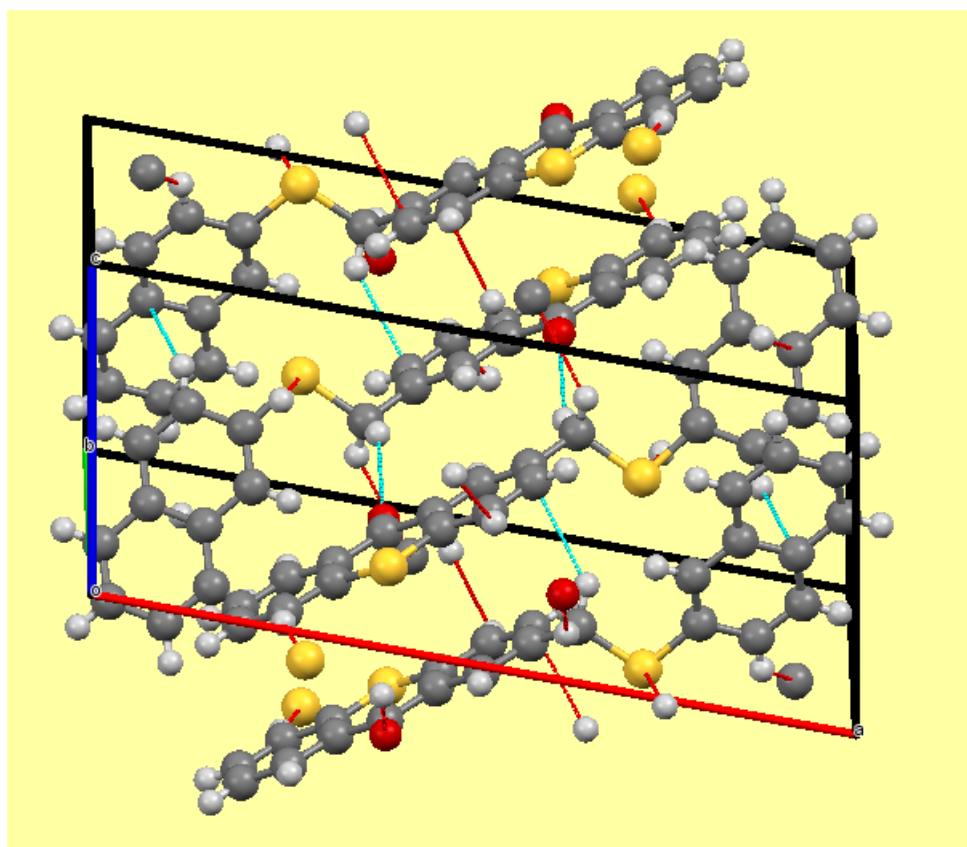
Οι νεοσυντιθέμενες ενώσεις, κατά κανόνα, δεν αναμένεται να εμφανίζουν κρυσταλλική υφή. Παρ' όλα αυτά, στην περίπτωση της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone κατέστη δυνατή η παραλαβή κρυστάλλων μέσω αργής εξάτμισης σε μίγμα διαλυτών αιθανόλης/χλωροφόρμιο (1/5). Οι κρύσταλλοι που προέκυψαν παρουσίαζαν υποκίτρινο χρώμα, μορφολογία πλάκας και ανήκαν στο μονοκλινικό κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας P2₁/c.



Εικόνα 95:Κρυσταλλική δομή και σύγκριση με τη διαμόρφωση Flat Cryst (B3LYP/6-31G+(d))

Η κρυσταλλική δομή προκύπτει από την περιοδική επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας στο χώρο, δημιουργώντας κανονικό τρισδιάστατο πλέγμα. Η μονάδα

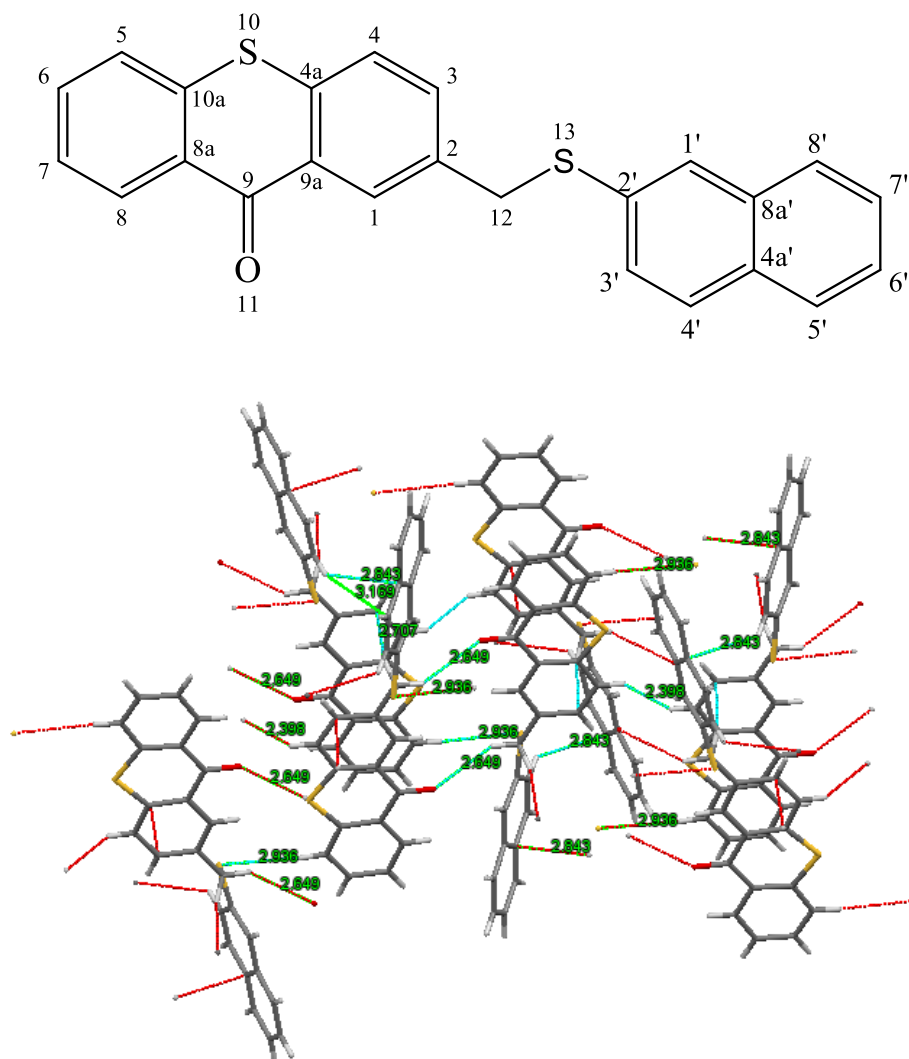
όγκου του πλέγματος ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα, με διαστάσεις a , b , c , και αποτελεί τη στοιχειώδη μονάδα επανάληψης. Σε απλές περιπτώσεις περιέχει ένα μόνο μόριο· συχνότερα όμως φιλοξενεί δύο ή περισσότερα μόρια, τα οποία διευθετούνται με συμμετρικό τρόπο ώστε να καλύπτουν τον χώρο πιο αποτελεσματικά. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης ένωσης, η μοναδιαία κυψελίδα έχει αποτυπωθεί στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 96: Μοναδιαία κυψελίδα ένωσης $Np-SCH_2-SXanthone$

Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν, η πειραματικά προσδιορισμένη κρυσταλλική διαμόρφωση εμφανίζεται ενεργειακά λιγότερο σταθερή από τις θεωρητικά προβλεπόμενες. Η διαφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στον κρύσταλλο, οι οποίες δεν περιγράφονται με ακρίβεια από τα χρησιμοποιούμενα υπολογιστικά μοντέλα. Ιδιαίτερη σημασία φαίνεται να έχουν δεσμοί υδρογόνου τύπου δότη–δέκτη, οι οποίοι συμβάλλουν στη σταθεροποίηση της δομής και επηρεάζουν τις διέδρες γωνίες. Οι γωνίες αυτές, αν και διαφοροποιούνται ελαφρώς, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις τιμές που προέκυψαν από τους υπολογισμούς.

Χαρακτηριστικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι οι εξής:



Εικόνα 97: Αρίθμηση και αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο κρύσταλλο

- Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ της $C_9=O_{11} \cdots H_{12a}$ (2.649 Å) δυο γειτονικών μορίων
- Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ του $S_{13} \cdots H_5$ C_5 (2.936 Å) δυο γειτονικών μορίων
- Σχηματισμός δεσμού μεταξύ του του $C_3 \cdots H_{12a}$ (2.707 Å) δυο γειτονικών μορίων
- Σχηματισμός δεσμών μεταξύ του του $C_{4a} \cdots H_3-C_3'$ (2.843 Å) και $C_3 \cdots H_3-C_3'$ (3.169 Å) δυο γειτονικών μορίων

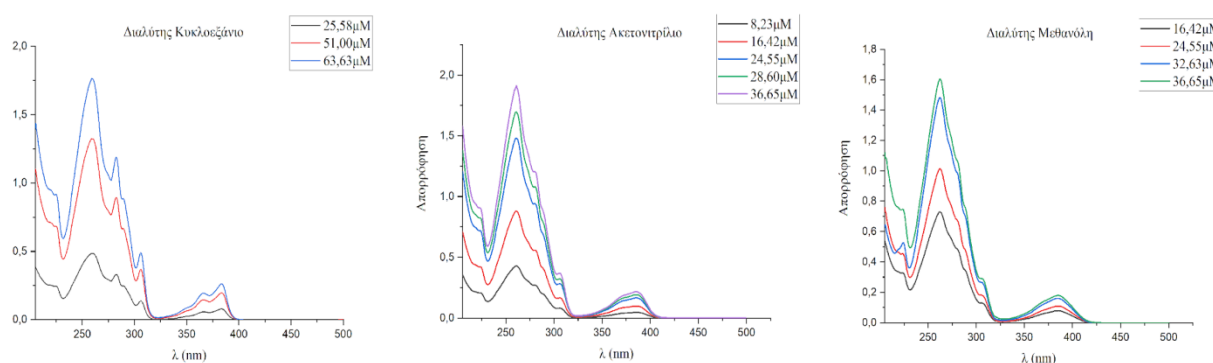
Οι διαφορές μεταξύ των γεωμετριών του κρυστάλλου καθώς και των θεωρητικών υπολογισμών παρατίθενται στο παράρτημα (Πίνακας Π14-Π15).

5.2.4 Φάσματα UV-ορατού

Η καταγραφή των φασμάτων UV-Vis για κάθε ένωση πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες: κυκλοεξάνιο (μη πολικός), ακετονιτρίλιο (πολικός μη πρωτικός) και μεθανόλη (πολικός πρωτικός). Η επιλογή αυτών των διαλυτών έγινε με στόχο να διερευνηθεί η επίδραση της πολικότητας του μέσου στα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των ενώσεων.

Η σύγκριση των φασμάτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα επιτρέπει την παρατήρηση πιθανών μετατοπίσεων των μεγίστων απορρόφησης (bathochromic ή hypsochromic shift), οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τη σταθεροποίηση ή αποσταθεροποίηση των ηλεκτρονικών καταστάσεων των μορίων λόγω αλληλεπίδρασης με τον διαλύτη. Έτσι, η ανάλυση των μεταβολών αυτών συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των ενώσεων σε περιβάλλοντα διαφορετικής πολικότητας και επιτρέπει την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τη φύση των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων και τη δομή των μορίων.

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 98: Φάσματα απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος Bzox-SCH₂-SXanthone για υπολογισμό μοριακού συντελεστή απόσβεσης (ϵ) (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

Για κάθε ένα διαλύτη, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα έγινε λήψη σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις ώστε να μπορεί να ληφθεί μέσος όρος για τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης (ϵ) και ως εκ τούτου στον παρακάτω πίνακα οι αναγραφόμενες τιμές αφορούν το μέσο όρο που προκύπτει. Τα μέγιστα μήκη κύματος φαίνονται πιο διακριτά όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο, ενώ η διακριτική ικανότητα μειώνεται σε πολικός διαλύτες και κυρίως στη μεθανόλη.

Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$	ϵ_1	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3	$\lambda_{\max 4}$	ϵ_4
Ακετονιτρίλιο	260,5	55400	280	28370	306	10700	386	6260
Μεθανόλη	262,5	43700	-	-	-	-	385	4790
Κυκλοεξάνιο	259	-	279,5	-	305,5	-	383,5	-

Πίνακας 30: Μέγιστα μήκη κύματος και μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε αυτά για την ένωση BzoX-SCH₂-SXanthone

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα, τόσο το $\lambda_{\max 1}$ όσο και το $\lambda_{\max 4}$ παρουσιάζουν χαρακτήρα $\pi\pi^*$, με μετατόπιση του μεγίστου σε μεγαλύτερη μήκη κύματος (χαμηλότερη ενέργεια). Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με το υπολογιστικό μέρος για το χαρακτήρα της μετάπτωσης προς την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση. Ο χαρακτήρας αυτών των καταστάσεων δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά σε ενός τύπου μετάπτωσης, αλλά επικρατεί ο $\pi\pi^*$ χαρακτήρας.

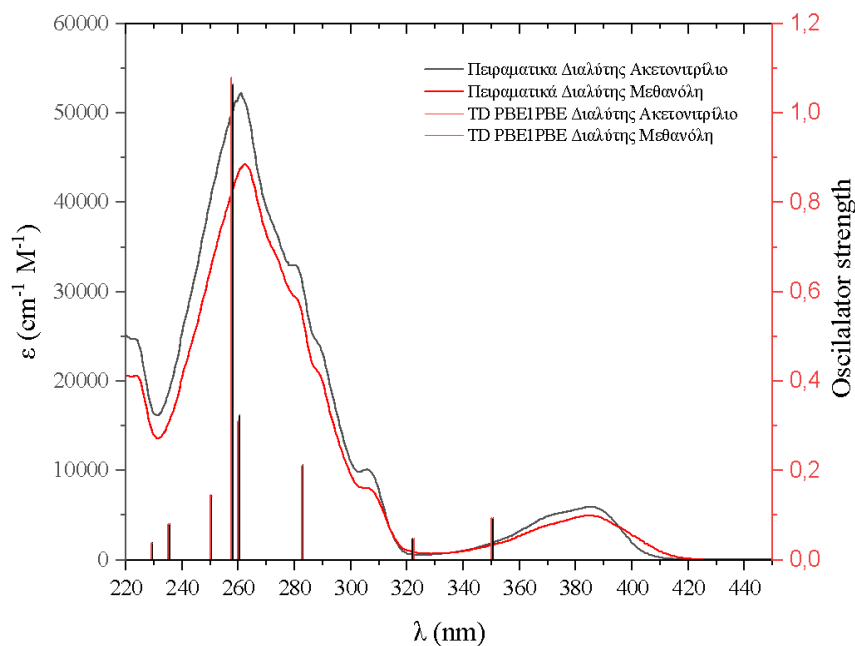
Επειδή η διαλυτότητα στο κυκλοεξάνιο δεν ήταν καλή, οι τιμές συγκεντρώσεις δεν θεωρούνται αξιόπιστες και ως εκ τούτου δεν μπορεί να ληφθούν και αξιόπιστες τιμές για το συντελεστή μοριακής απόσβεσης και έτσι απλά θα παρατεθούν τα αποτελέσματα για τα μέγιστα μήκη κύματος απορρόφησης. Στη μεθανόλη, τα μέγιστα που είναι ορατά στους άλλους δύο διαλύτες εμφανίζονται ως όμοι.

Με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους TD DFT υπολογισμούς μπορεί να πραγματοποιηθεί κατασκευή διαγραμμάτων όπου συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα. Πειραματικά, στο πόσο πιθανό είναι να συμβεί η μετάβαση, καθοριστικό ρόλο έχει ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ϵ), ενώ στους

θεωρητικούς υπολογισμούς αυτό εκφράζεται με το oscillator strength, το οποίο όσο πιο κοντά είναι στη μονάδα, τόσο πιθανότερη και η μετάβαση.

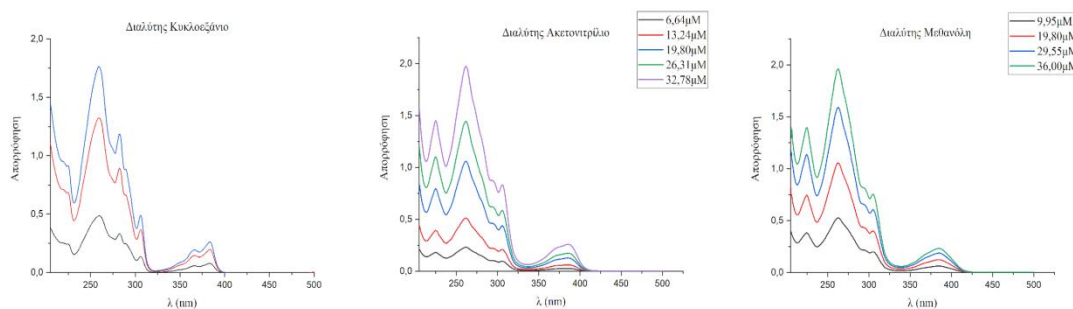
Το παρακάτω διάγραμμα συνδυάζει τα πειραματικά αποτελέσματα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς:

Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ϵ) και Oscillator strenght (f) για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 37: Σύγκριση μοριακών συντελεστών απορρόφησης με ισχύ ταλαντωτή για διάφορα μήκη κύματος για την ένωση

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 99: Φάσματα απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος Bzox-SCH₂-SXanthone για υπολογισμό μοριακού συντελεστή απόσβεσης (ϵ) (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

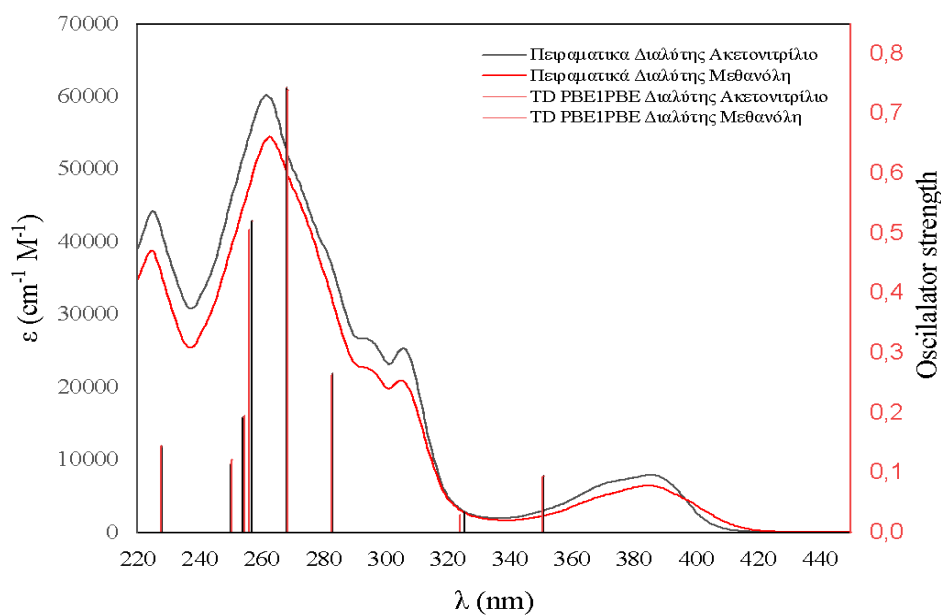
Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$	ϵ_1	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3	$\lambda_{\max 4}$	ϵ_4
			2		3		4	
Ακετονιτρίλιο	225	36650	261,5	48300	305,5	20000	385,5	5940
Μεθανόλη	225	38200	262,5	53600	305	20400	384,5	6350
Κυκλοεξάνιο	225	-	261	-	306,5	-	383,5	-

Πίνακας 31: Μέγιστα μήκη κύματος και μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε αυτά για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

Στην περίπτωση αυτή ο χαρακτήρας των μεταπτώσεων είναι επίσης μικτός, με τις μετατοπίσεις στο πρώτο και στο τρίτο μέγιστο ($\lambda_{\max 1}$ και $\lambda_{\max 3}$) να αποδίδονται κυρίως σε ππ* μεταπτώσεις καθώς η αύξηση του διαλύτη οδηγεί σε μικρότερα μήκη κύματος και μεγαλύτερες ενέργειες. Το αντίθετο ισχύει για τις μετατοπίσεις του δεύτερου και του τέταρτου μεγίστου ($\lambda_{\max 2}$ και $\lambda_{\max 4}$) να οδηγούνται σε μικρότερα μήκη κύματος με αύξηση της πολικότητας και έτσι να μπορούν να αποδοθούν σε ππ* μεταπτώσεις.

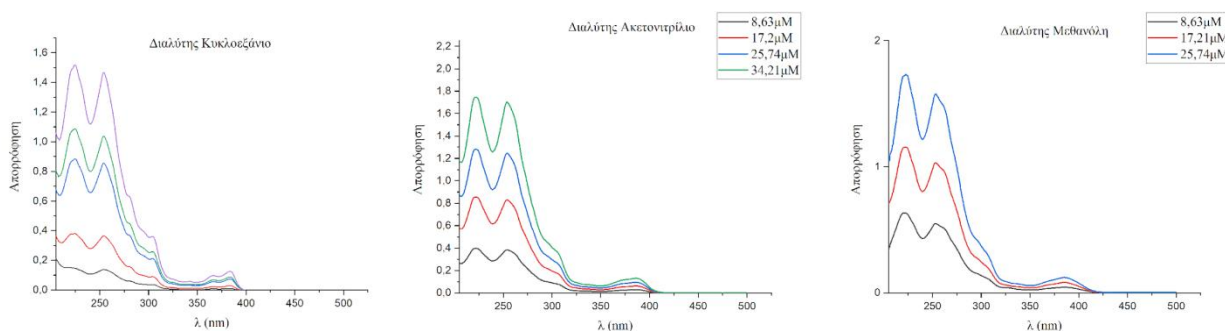
Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το διάγραμμα που συγκρίνει τις πειραματικές τιμές του μοριακού συντελεστή με την ισχύ ταλαντωτή που προκύπτει από τους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι το εξής:

Συντελεστής Μοριακής Απορρόφησης (ϵ) και Oscillator strenght (f) για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 38: Σύγκριση μοριακών συντελεστών απορρόφησης με ισχύ ταλαντωτή για διάφορα μήκη κύματος για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

➤ Np-SCH₂-SXanthone



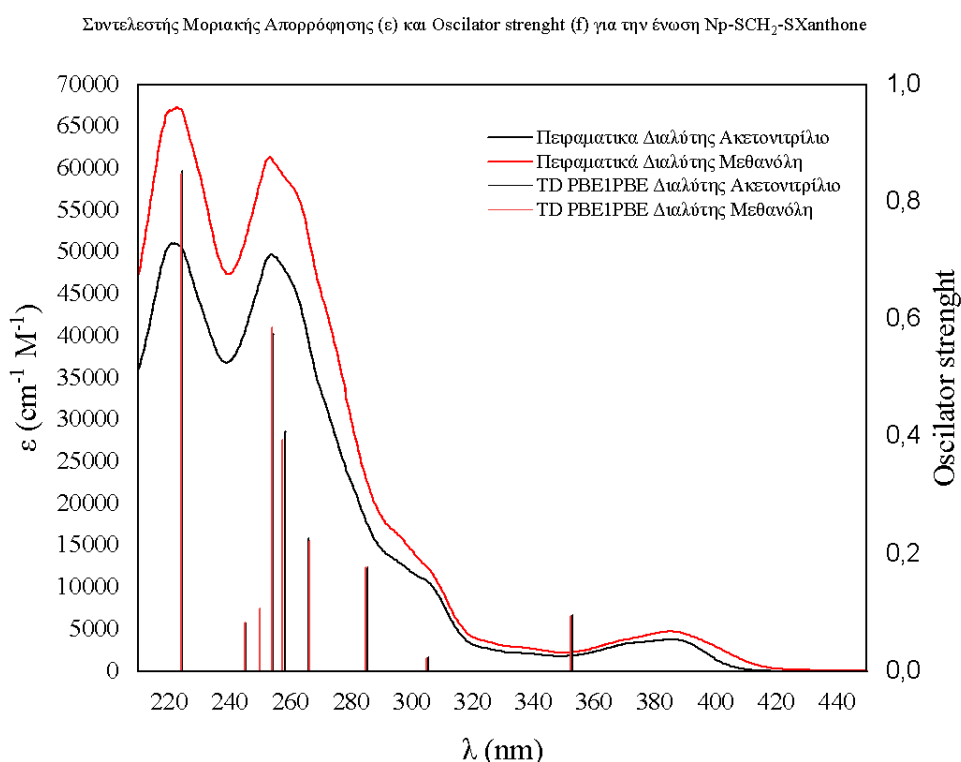
Εικόνα 100: Φάσματα απορρόφησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος Bzox-SCH₂-SXanthone για υπολογισμό μοριακού συντελεστή απόσβεσης (ϵ) (κατασκευάστηκε με Origin 2019b)

Διαλύτης	$\lambda_{\max 1}$	ϵ_1	$\lambda_{\max 2}$	ϵ_2	$\lambda_{\max 3}$	ϵ_3
Ακετονιτρίλιο	221	49100	253,5	47700	386	3560
Μεθανόλη	222,5	69100	253,5	61600	385	4930
Κυκλοεξάνιο	224,5	-	254	-	383,5	-

Πίνακας 32: Μέγιστα μήκη κύματος και μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε αυτά για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

Από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι εμφανές πως τα πρώτα δύο μέγιστα ($\lambda_{\max 1}$ και $\lambda_{\max 2}$) μπορούν να αποδοθούν κυρίως σε $\pi\pi^*$ μεταπτώσεις καθώς η αύξηση της πολικότητας οδηγεί σε μικρότερα μήκη κύματος. Το αντίθετο ισχύει για την μετατόπιση στα 385 nm, η οποία με την αύξηση της πολικότητας οδηγείται σε μεγαλύτερη μήκη κύματος και έτσι μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε $\pi\pi^*$ μετάπτωση.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το διάγραμμα που συγκρίνει τις πειραματικές τιμές του μοριακού συντελεστή με την ισχύ ταλαντωτή που προκύπτει από τους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι το εξής:

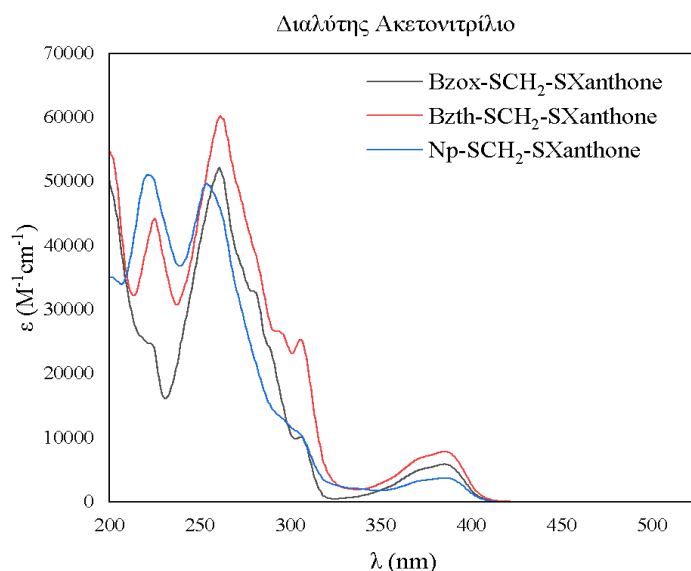


Διάγραμμα 39: Σύγκριση μοριακών συντελεστών απορρόφησης με ισχύ ταλαντωτή για διάφορα μήκη κύματος για την ένωση

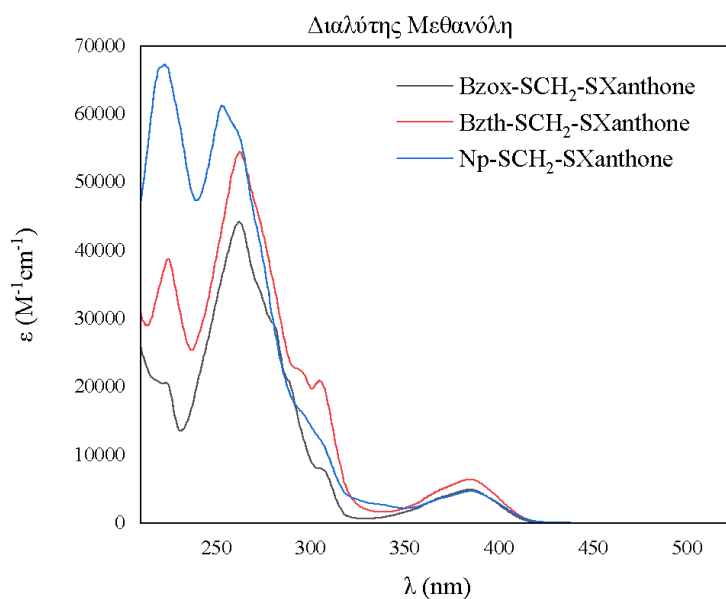
Σε κάθε περίπτωση επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα που είχε εξαχθεί από τους θεωρητικούς υπολογισμούς ότι η πρώτη διεγερμένη κατάσταση της θειοξανθόνης έχει κυρίως $\pi\pi^*$ χαρακτήρα. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί φαίνεται να υπερκτιμούν την ενέργεια για τη πρώτη διεγερμένη κατάσταση καθώς φαίνεται να είναι περίπου στα 355 nm ενώ από τα πειράματα φαίνεται να είναι στα 385 nm. Η χρησιμοποίηση καλύτερης

βάσης μπορεί να παρέχει πιο ακριβή αποτελέσματα αυξάνοντας όμως το κόστος των υπολογισμών.

Τέλος μπορεί να γίνει κατασκευή διαγραμμάτων του μοριακού συντελεστής απορρόφησης (ϵ) προς το μήκος κύματος (λ) σε συγκεκριμένο διαλύτη για τις τρεις διαφορετικές ενώσεις. Τα διαγράμματα που προκύπτουν είναι τα εξής:



Διάγραμμα 40: Σύγκριση μοριακού συντελεστή απορρόφησης (ϵ) για τις ενώσεις σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (κατασκευάστηκε με OriginPro)



Διάγραμμα 41: Σύγκριση μοριακού συντελεστή απορρόφησης (ϵ) για τις ενώσεις σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (κατασκευάστηκε με OriginPro)

Η ένωση Np-SCH₂-SXanthone εμφανίζει μετατόπιση της απορρόφησης προς χαμηλότερα μήκη κύματος (~250 nm) και τον χαμηλότερο μοριακό συντελεστή απορρόφησης στα 380 nm, σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις. Παρ' όλα αυτά, η χαμηλότερη απορρόφηση δεν σημαίνει απαραίτητα μικρότερη αποτελεσματικότητα ως φωτοεκκινήτης, αφού η δυνατότητα παραγωγής δραστικών ριζών παραμένει σημαντική για την έναρξη της πολυμερικής διαδικασίας.

5.2.5 Φάσματα φθορισμού

Τα φάσματα φθορισμού παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη φωτοφυσική συμπεριφορά μιας ένωσης. Η διεργασία του φθορισμού περιλαμβάνει την αποδιέγερση των μορίων από τη μονή διεγερμένη κατάσταση προς τη θεμελιώδη, χωρίς αλλαγή του spin, και για τον λόγο αυτό παρουσιάζει πολύ μικρότερους χρόνους ζωής σε σύγκριση με τον φωσφορισμό. Στην περίπτωση των συντιθέμενων φωτοεκκινήτων, είναι επιθυμητό ο φθορισμός να είναι όσο το δυνατόν περιορισμένος, καθώς αποτελεί μονοπάτι ανταγωνιστικό προς τη διασυστημική διασταύρωση και τη μετάβαση στην τριπλή κατάσταση, της οποίας η αποίκηση είναι κρίσιμης σημασίας στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η καταγραφή των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής παρέχει επιπλέον πολύτιμες πληροφορίες, καθώς μέσω αυτών είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας μετάβασης από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης προς τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της διεγερμένης κατάστασης (E_{0-0}). Αυτό εξηγείται εάν ληφθεί υπόψη ότι στο φάσμα διέγερσης παρατηρούνται μεταβάσεις από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης προς διάφορες δονητικές στάθμες της διεγερμένης κατάστασης, ενώ στο φάσμα εκπομπής, σύμφωνα με τον νόμο του Kasha, παρατηρείται ταχεία δονητική χαλάρωση και επομένως ο φθορισμός προέρχεται από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της διεγερμένης κατάστασης προς διάφορες δονητικές στάθμες της θεμελιώδους κατάστασης. Συνεπώς, η ενέργεια E_{0-0} μπορεί να υπολογιστεί από το σημείο τομής των δύο φασμάτων, σύμφωνα με την εξίσωση:

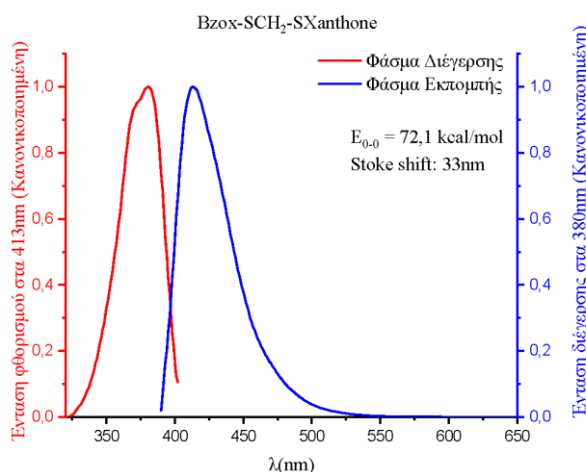
$$E_{0-0} = \frac{hc}{\lambda_{0-0}} \quad (5.3.1)$$

Όπου h η σταθερά του Planck (6.626×10^{-34} J s), c η ταχύτητα του φωτός (3.00×10^8 m/s) και λ_{0-0} το σημείο τομής των φασμάτων.

Επιπλέον, από τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής μπορεί να υπολογιστεί η μετατόπιση Stokes, η οποία αφορά τη διαφορά μεταξύ του μέγιστου μήκους κύματος διέγερσης και του μέγιστου μήκους κύματος εκπομπής. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στη χαλάρωση του μορίου σε χαμηλότερες δονητικές στάθμες πριν από την εκπομπή φωτονίου. Η μετατόπιση Stokes μπορεί να εκφραστεί είτε σε νανόμετρα (nm), είτε σε ηλεκτρονιοβόλτ (eV), με χρήση της εξίσωσης (9.1) εφαρμόζοντας τη διαφορά των δύο μηκών κύματος.

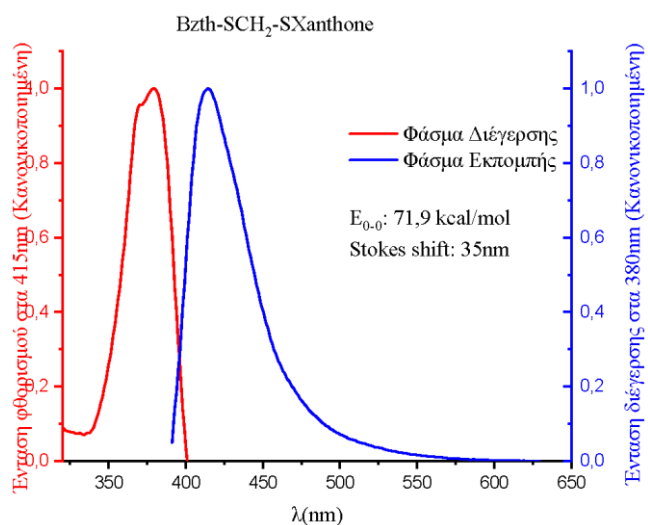
➤ Bzox-SCH₂-SXanthone

Στα φάσματα πραγματοποιήθηκε κανονικοποίηση ώστε οι κορυφές διέγερσης και εκπομπής να εμφανίζονται στο ίδιο ύψος:



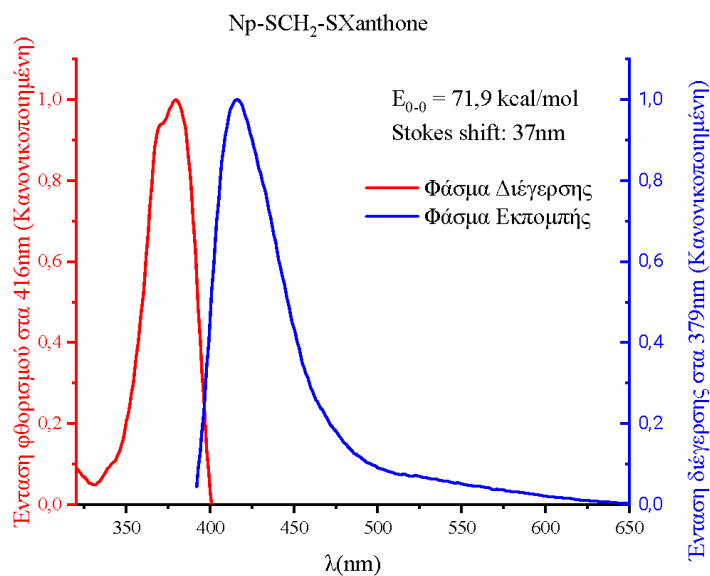
Διάγραμμα 42: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone σε ακετονιτρίλιο (κατασκευάστηκε με OriginPro)

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 43: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone σε ακετονιτρίλιο (κατασκευάστηκε με OriginPro)

➤ Np-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 44: Φάσματα διέγερσης και εκπομπής για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone σε ακετονιτρίλιο (κατασκευάστηκε με OriginPro)

Ο φθορισμός του μορίου της θειοξανθόνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το διαλύτη που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε περίπτωση. Η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι πολύ μικρή στη περίπτωση που διαλύτης χρησιμοποιείται το ακετονιτρίλιο, αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση των φωτοεκκινήτων της 2-μέθυλο-

θειοξανθόνης παρατηρείται η εκπομπή φθορισμού. Οι παρούσες τιμές για τους φωτοεκκινητές έρχονται σε κοντινή συμφωνία με τις τιμές φθορισμού του μορίου της θειοξανθόνης τόσο για τη μετατόπιση Stoke όσο και για τις τιμές της μετάβασης E₀₋₀. Συγκεκριμένα, η μετατόπιση Stoke στη βιβλιογραφία βρέθηκε να είναι 40 nm ενώ η ενέργεια της μετάπτωσης 0-0 από τα αποτελέσματα που παρέχονται υπολογίζεται στα 71,9 kcal/mol (Krystkowiak et al.).

Για τις ενώσεις Bzth-SCH₂-SXanthone και Np-SCH₂-SXanthone παρατηρείται η ύπαρξη ουράς η οποία επεκτείνεται και μετά τα 550 nm, κάτι το οποίο δεν φαίνεται να συμβαίνει στην ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone όπου η καμπύλη φθίνει μετά τα 525 nm.

5.3 Μελέτη διάσπασης

5.3.1 Μελέτη μέσω φασματοσκοπίας UV-ορατού

Για τη μελέτη της φωτοδιάσπασης των φωτοεκκινητών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταγραφής φασμάτων απορρόφησης της ένωσης σε διαδοχικά χρονικά διαστήματα μετά από έκθεση των ενώσεων σε λάμπα υδραργύρου. Μέσω αυτών των πειραμάτων, αναμένεται ότι ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης που παρατηρούνται πριν από την ακτινοβολή θα μειώνονται σταδιακά, λόγω της κατανάλωσης της αρχικής ένωσης. Παράλληλα, προβλέπεται η εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα, οι οποίες αντιστοιχούν σε προϊόντα της φωτοδιάσπασης.

Η συνολική απορρόφηση ενός διαλύματος αποτελεί άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων όλων των ειδών (i) που περιέχει, σύμφωνα με τον νόμο Beer–Lambert:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i \quad (5.4.1)$$

όπου A η απορρόφηση, l το μήκος της κυψελίδας, ε_i μοριακός συντελεστής απορρόφησης της ένωσης i και c_i η συγκέντρωση της ένωσης i.

Ιδιαίτερη σημασία στην ερμηνεία των φασμάτων έχουν τα ισοσβεστικά σημεία, δηλαδή τα μήκη κύματος στα οποία η συνολική απορρόφηση παραμένει σταθερή κατά

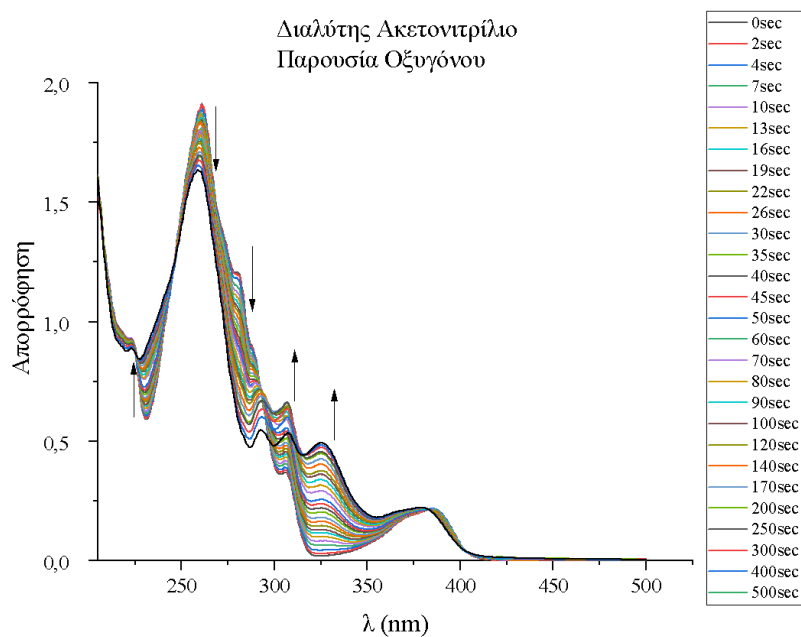
την εξέλιξη της αντίδρασης. Η ύπαρξη τέτοιων σημείων κατά τη φωτοδιάσπαση υποδεικνύει ότι η στοιχειομετρία της αντίδρασης διατηρείται σταθερή, χωρίς να λαμβάνουν χώρα δευτερεύουσες φωτοχημικές διεργασίες κατά το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα.

Μια συχνή παρερμηνεία είναι ότι η φωτοδιάσπαση οδηγεί υποχρεωτικά στον σχηματισμό ενός μόνο προϊόντος. Στην πραγματικότητα, είναι δυνατόν να σχηματιστούν περισσότερα του ενός προϊόντα, αρκεί να διατηρείται η συνολική στοιχειομετρική ισορροπία. Η εξαφάνιση του ισοσβεστικού σημείου αποτελεί ένδειξη ότι ξεκινούν παράπλευρες φωτοχημικές αντιδράσεις, οι οποίες αλλοιώνουν τη στοιχειομετρία της κύριας διάσπασης.

Όσον αφορά τη κινητική της φωτοδιάσπασης, είναι πρώτης τάξεως και καθοριστικό βήμα στο μηχανισμό είναι η διάσπαση του φωτοεκκινητή προς το σχηματισμό των ριζών, καθώς αυτές είναι ιδιαίτερα δραστικές και αμέσως αντιδρούν.

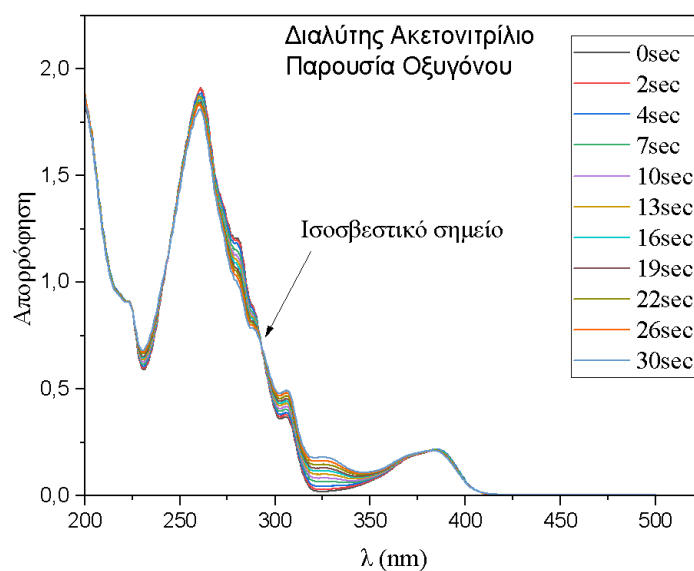
Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο έγινε λήψη των φασμάτων UV-Vis και για τις τρεις ενώσεις σε δύο διαφορετικές συνθήκες και σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες. Αρχικά έγινε λήψη παρουσία οξυγόνου, ενώ σε δεύτερη σειρά πειραμάτων έγινε λήψη έπειτα από εκδίωξη του οξυγόνου με αργό. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το κυκλοεξάνιο (μη πολικός), το ακετονιτρίλιο (πολικός μη πρωτικός) και η μεθανόλη (πολικός πρωτικός).

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone

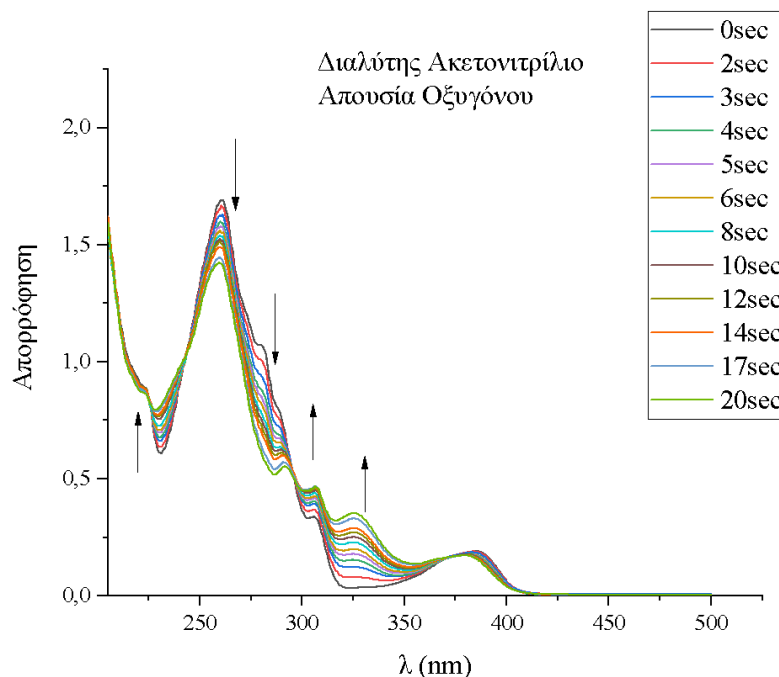


Διάγραμμα 45: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Για τη παρατήρηση ισοσβεστικού σημείου απομονώθηκαν τα φάσματα των αρχικών χρόνων ακτινοβολήσης:



Διάγραμμα 46: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου για χρόνους μέχρι 30 second (Κατασκευάστηκε με OriginPro)



Διάγραμμα 47: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Ξεκινώντας τη μελέτη στον πολικό μη πρωτικό διαλύτη, παρατηρείται αρχικά ότι η απορρόφηση στην περιοχή των 230 nm αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολήσης, ενώ αντίθετα, η απορρόφηση της κορυφής στην περιοχή των 255 nm μειώνεται.

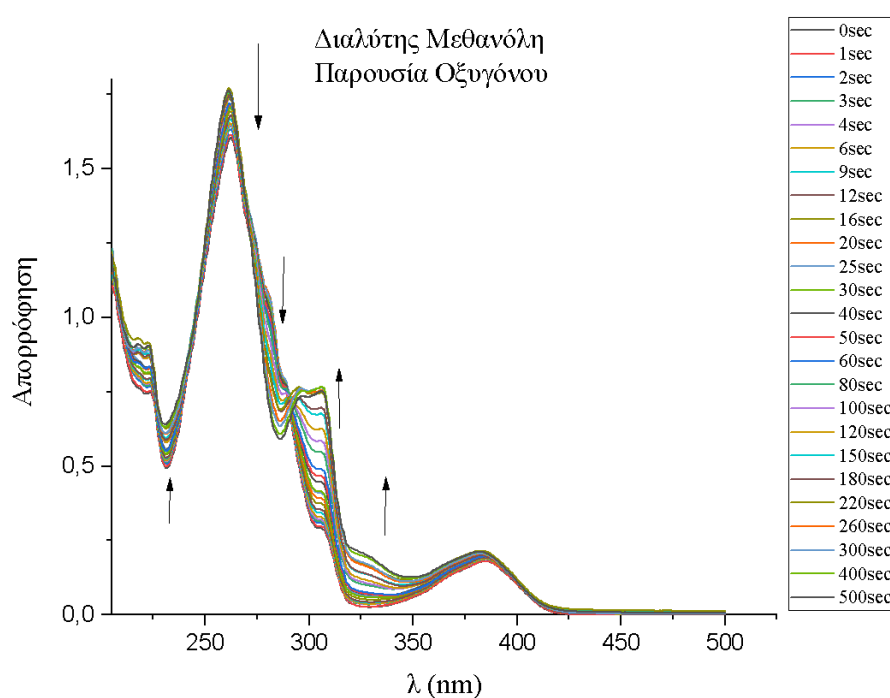
Όσον αφορά τον ώμο του φάσματος, εμφανίζει μια διφασική συμπεριφορά: στο αρχικό του τμήμα η απορρόφηση μειώνεται με τον χρόνο, ενώ στο επόμενο αυξάνεται. Στην ίδια περιοχή παρατηρείται η παρουσία ισοβεστικού σημείου, το οποίο διατηρείται μέχρι και μεγάλους χρόνους ακτινοβολήσης, αλλά τελικά εξαφανίζεται έπειτα από παρατεταμένη έκθεση.

Η κορυφή στην περιοχή των 320 nm παρουσιάζει σταδιακή αύξηση της απορρόφησης με την πρόοδο της ακτινοβολήσης, γεγονός που υποδηλώνει τον σχηματισμό νέου φωτοπροϊόντος.

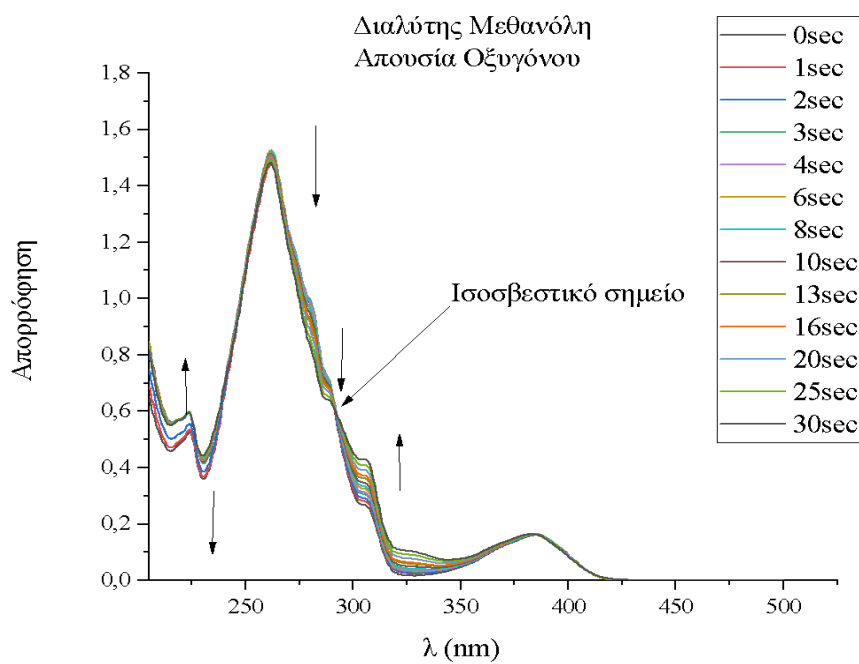
Στην περιοχή των 385 nm, όπου εμφανίζεται το τελευταίο μέγιστο, δεν καταγράφονται σημαντικές μεταβολές στην τιμή της απορρόφησης. Ωστόσο,

παρατηρείται μετατόπιση του μέγιστου προς μικρότερα μήκη κύματος (blue shift), κάτι που υποδηλώνει αύξηση της ενεργειακής κατάστασης απορρόφησης.

Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά καταγράφηκε και στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν απουσία οξυγόνου, γεγονός που υποδεικνύει ότι το οξυγόνο δεν επηρεάζει ουσιαστικά τις βασικές φωτοχημικές διεργασίες υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

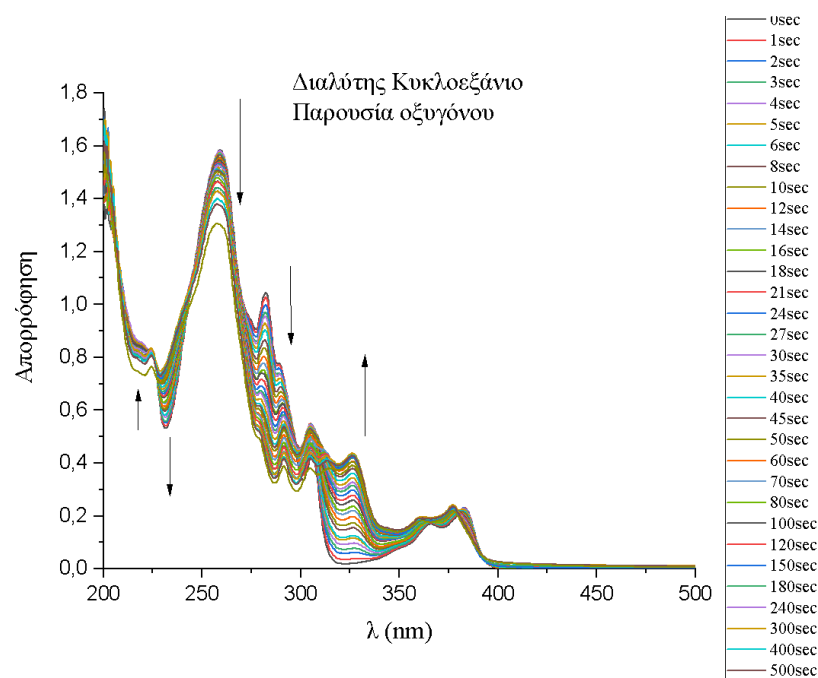


Διάγραμμα 48: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη μεθανόλη παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

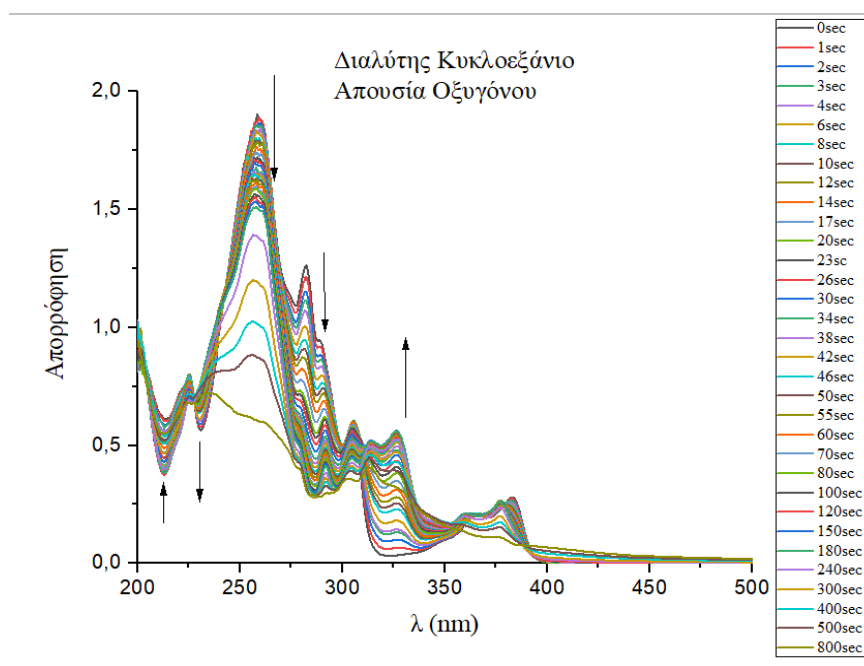


Διάγραμμα 49: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη μεθανόλη απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Δεν παρατηρούνται αλλαγές στα φάσματα με την αλλαγή του διαλύτη από μη πρωτικό πολικό σε πρωτικό πολικό, ενώ τελευταία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα με τη χρήση μη πολικού διαλύτη.



Διάγραμμα 50: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

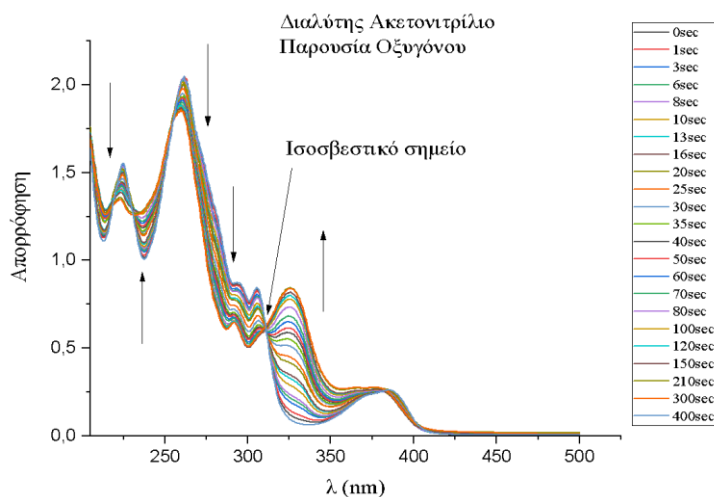


Διάγραμμα 51: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη κυκλοεξάνιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

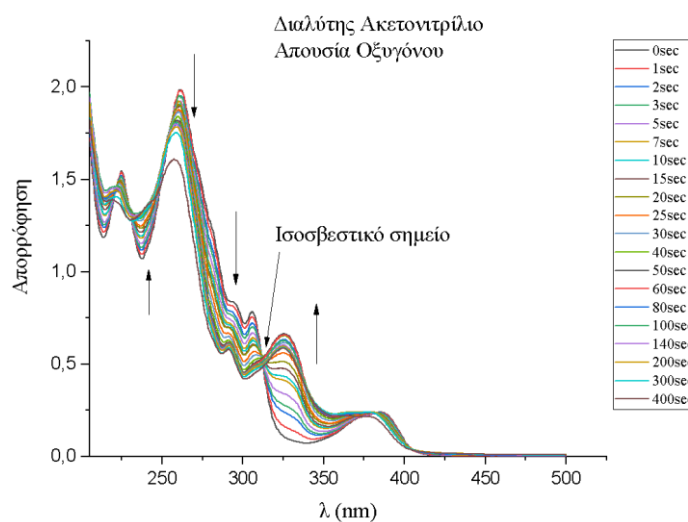
Η κύρια διαφοροποίηση των φασμάτων παρουσία οξυγόνου και απουσία οξυγόνου είναι το γεγονός πως σε χρόνους 800 δευτερολέπτων ακτινοβολήσης,

απουσία οξυγόνου παρατηρείται μεγάλη πτώση και αλλαγή στις γραμμές απορρόφησης στα φάσματα απορρόφησης σε αρχικούς χρόνους.

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone



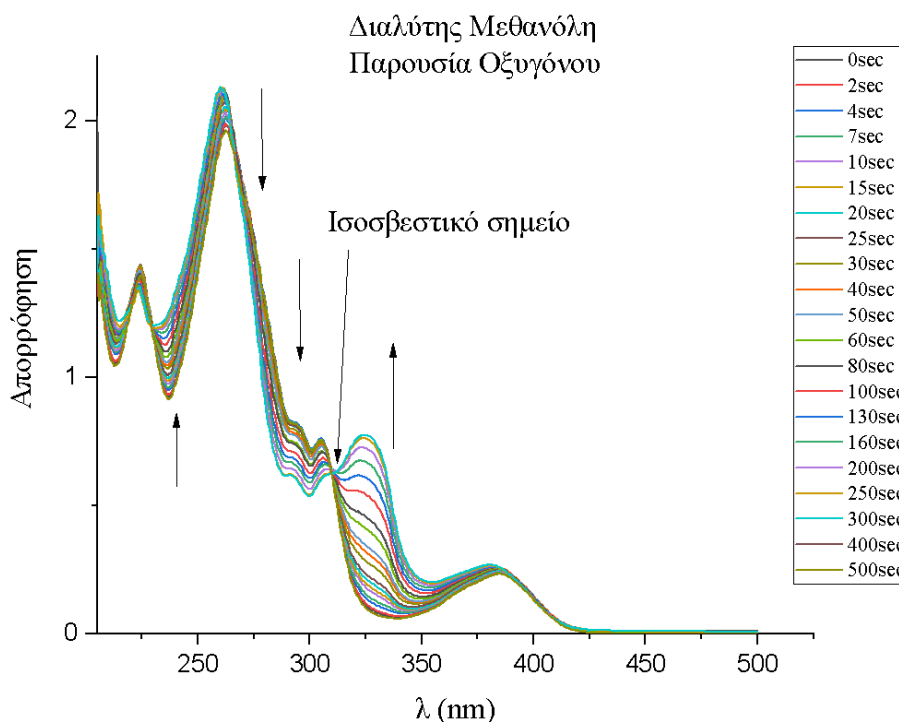
Διάγραμμα 52: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)



Διάγραμμα 53: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

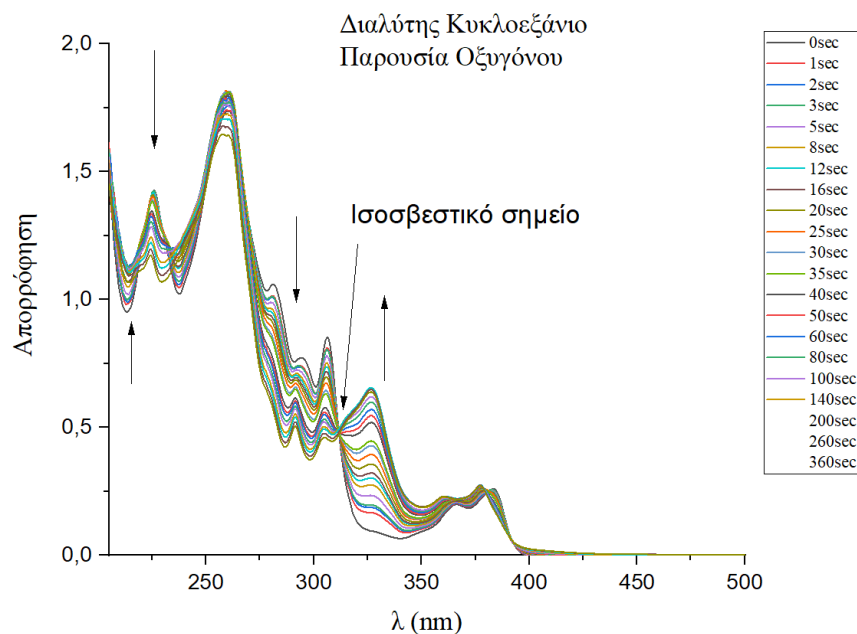
Αυτό που γίνεται εμφανές από τα φάσματα διάσπασης της ένωσης σε ακετονιτρίλιο τόσο παρουσία όσο και απουσία οξυγόνου είναι ότι η συμπεριφορά των κορυφών ως προς την αύξηση ή μείωση της απορρόφησης παρουσιάζει σημαντικές

ομοιότητες με τα φάσματα της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone. Αξιοσημείωτο είναι πως και σε αυτή τη περίπτωση η κορυφή στη περιοχή των 385nm δεν παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή ως προς την τιμή απορρόφησης αλλά μετατόπιση του μεγίστου σε ελαφρώς χαμηλότερα μήκη κύματος. Συγκρίνοντας παρουσία και απουσία οξυγόνου είναι εμφανές πως η διάσπαση της ένωσης και η εξαφάνιση του ισοσβεστικού σημείου παρατηρείται απουσία οξυγόνου να συμβαίνει ταχύτερα.

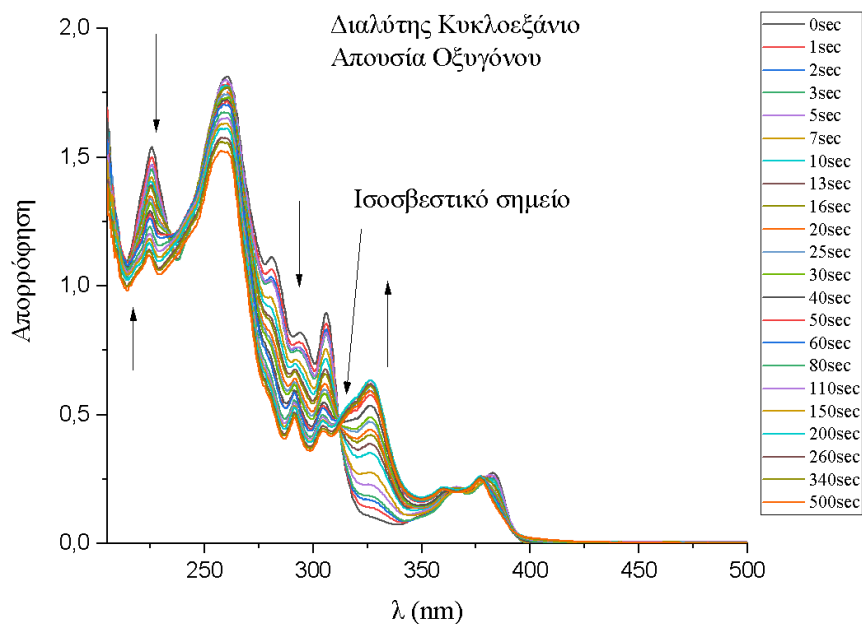


Διάγραμμα 54: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη μεθανόλη παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Η κύρια διαφορά που εντοπίζεται από την αλλαγή του διαλύτη σε μεθανόλη από ακετονιτρίλιο εντοπίζεται στη περιοχή των 225 nm όπου δεν παρατηρείται η μικρή μετατόπιση της κορυφής προς χαμηλότερα μήκη κύματος που παρατηρούνταν στη περίπτωση του ακετονιτρίλιου. Το ισοσβεστικό σημείο εντοπίζεται ξανά στην ίδια περιοχή του φάσματος



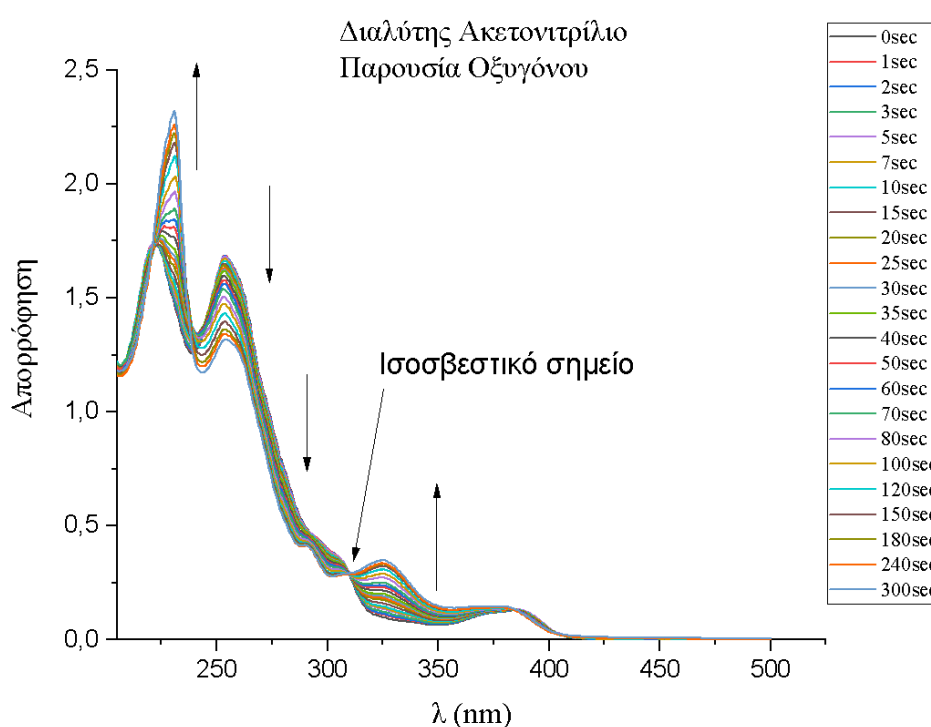
Διάγραμμα 55: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)



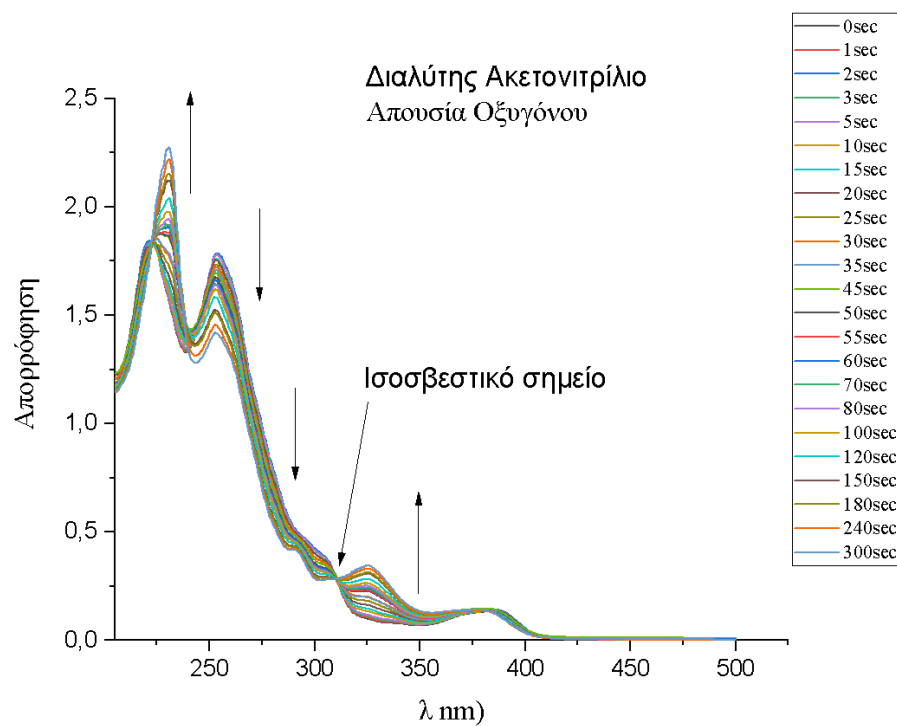
Διάγραμμα 56: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη κυκλοεξάνιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Στα συγκεκριμένα διαγράμματα το αξιοσημείωτο αποτέλεσμα είναι η κορυφή στα 250 nm για τη μελέτη διάσπασης παρουσία οξυγόνου. Αρχικώς παρατηρείται μία αύξηση της απορρόφησης, η οποία συνοδεύεται από την ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου στο φάσμα. Σε μεγάλους χρόνους ακτινοβολήσης παρατηρείται πως η απορρόφηση της κορυφής μειώνεται με ταυτόχρονη εξαφάνιση του ισοσβεστικού σημείου. Η απουσία του ισοσβεστικού σημείου σε μεγάλους χρόνους δείχνει την έναρξη πραγματοποίησης δευτερευόντων αντιδράσεων.

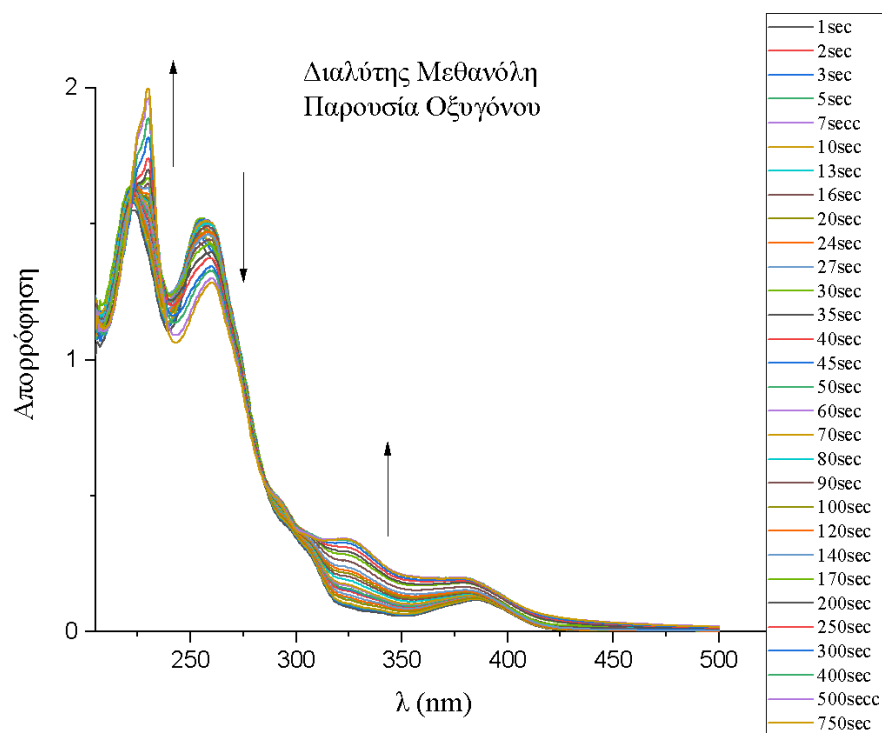
➤ Np-SCH₂-SXanthone



Διάγραμμα 57: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone σε διαλύτη ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

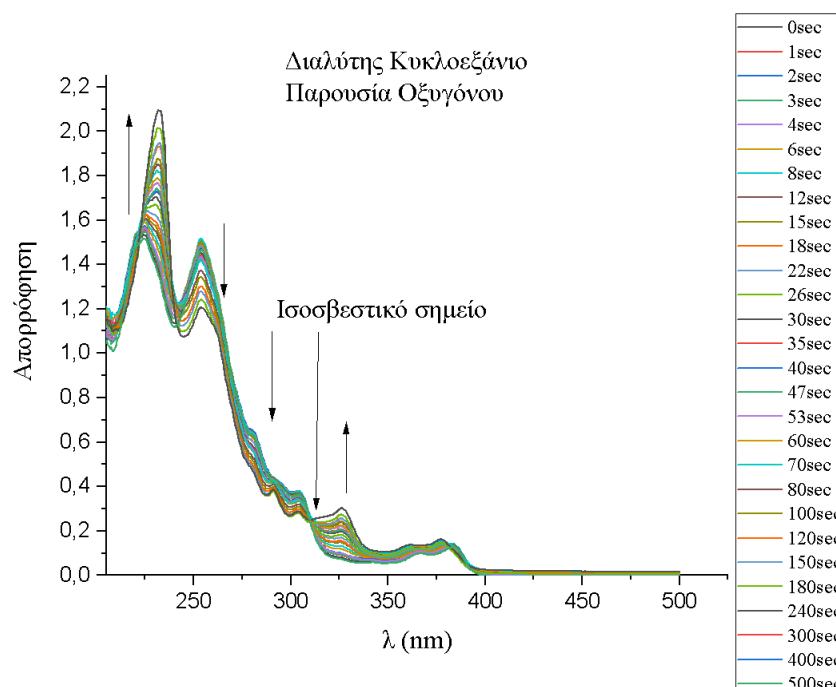


Διάγραμμα 58: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-SXanthone$ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

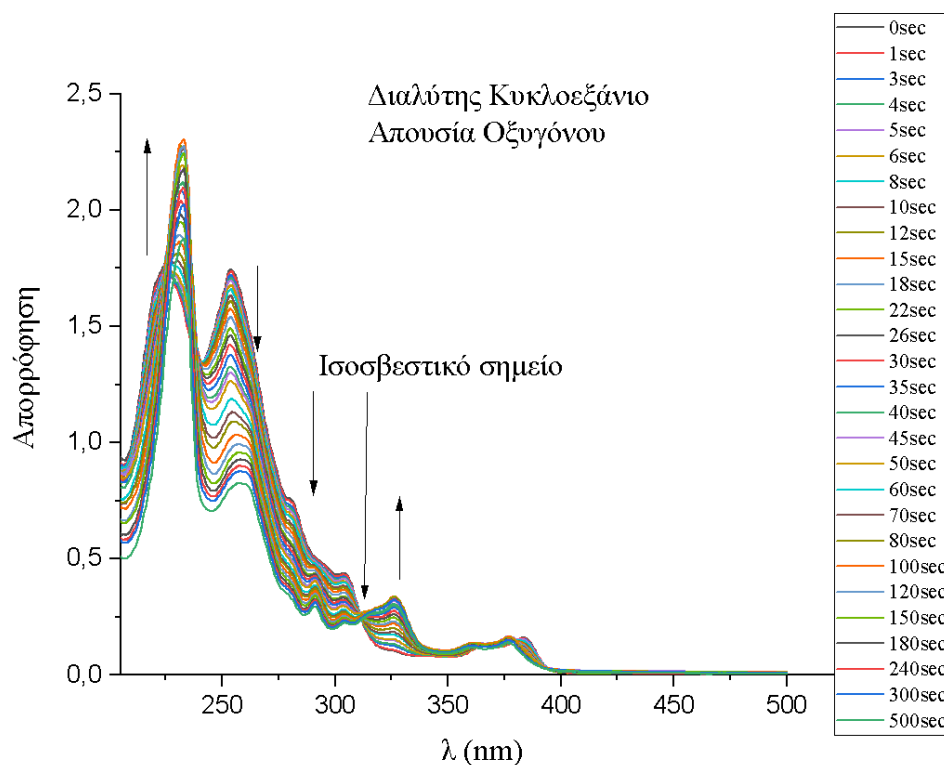


Διάγραμμα 59: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-SXanthone$ σε διαλύτη μεθανόλη παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Στην ένωση $Np-SCH_2-SXanthone$ αυτό που φαίνεται σε πρωτικούς διαλύτες είναι η αύξηση της απορρόφησης για τη πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα (χαμηλότερα μήκη κύματος) και συνοδεύεται με ελαφρώς μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος (χαμηλότερη ενέργεια). Η απορρόφηση της δεύτερης κορυφής φαίνεται να φθίνει με τη πάροδο του χρόνου και την συνέχιση της ακτινοβολήσης σε υψηλούς χρόνους. Σε διαλύτη μεθανόλη φαίνεται πως η ουρά αυτή της κορυφής παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις ως προς τις τιμές απορρόφησης. Για τις τιμές απορρόφησης στις κορυφές με μεγαλύτερα μήκη κύματος παρατηρείται η ίδια τάση που εμφανιζόταν και για τις προηγούμενες ενώσεις. Αύξηση της κορυφής στη περιοχή των 350 nm και μικρότερες μεταβολές για την απορρόφηση της κορυφής στη περιοχή των 385 nm με μετατόπιση του μεγίστου σε χαμηλότερα μήκη κύματος, δηλαδή σε υψηλότερες ενέργειες.



Διάγραμμα 60: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-SXanthone$ σε διαλύτη κυκλοεξάνιο παρουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)



Διάγραμμα 61: Φάσματα UV-Vis διάσπασης της ένωσης $Np-SCH_2-SXanthone$ σε διαλύτη κυκλοεξάνιο απουσία οξυγόνου (Κατασκευάστηκε με OriginPro)

Όσον αφορά τη τάση στη μεταβολή της απορρόφησης, οι κορυφές ακολουθούν την ίδια τάση και στο μη πολικό μέσο. Διαφορά εντοπίζεται στον ώμο της κορυφής όπου παρουσιάζεται πιο περίπλοκος στην περίπτωση του κυκλοεξανίου.

5.3.2 Μελέτη μέσω φασματοσκοπίας ^1H-NMR

Τα πειράματα που περιγράφονται στο παρόν υποκεφάλαιο σχεδιάστηκαν με σκοπό την αναλυτική παρατήρηση των προϊόντων που παράγονται κατά την ακτινοβόληση των ενώσεων ενώσεων, τη διερεύνηση του μηχανισμού παραγωγής ελευθέρων ριζών και τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης υπό διάφορες συνθήκες. Για την επίτευξη των στόχων αυτών, πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων, με σταθερό διαλύτη το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$), ώστε να διασφαλιστεί η συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων.

Στην πρώτη πειραματική σειρά, η ακτινοβόληση έγινε παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, το οποίο βρισκόταν διαλυμένο στο παρασκεύασμα. Στη δεύτερη σειρά, το οξυγόνο απομακρύνθηκε προσεκτικά με εκδίωξη μέσω συνεχούς

ροής αδρανούς αερίου (αργού). Και στις δύο περιπτώσεις, διατηρήθηκαν σταθερές οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ενώσεων, ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων, προστέθηκε στο διάλυμα παγίδα ελευθέρων ριζών, συγκεκριμένα 1,4-κυκλοεξαδιένιο. Η ένωση αυτή, μετά την αποβολή δύο πρωτονίων, μετατρέπεται σε βενζόλιο, του οποίου η μεγάλη αρωματική σταθερότητα το καθιστά ιδανικό προϊόν παγίδευσης ριζών. Η παρουσία βενζολίου μπορεί να επιβεβαιωθεί φασματοσκοπικά, καθώς αναμένεται χαρακτηριστική κορυφή πλησίον των 7,29 ppm, ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με την κορυφή του διαλύτη.

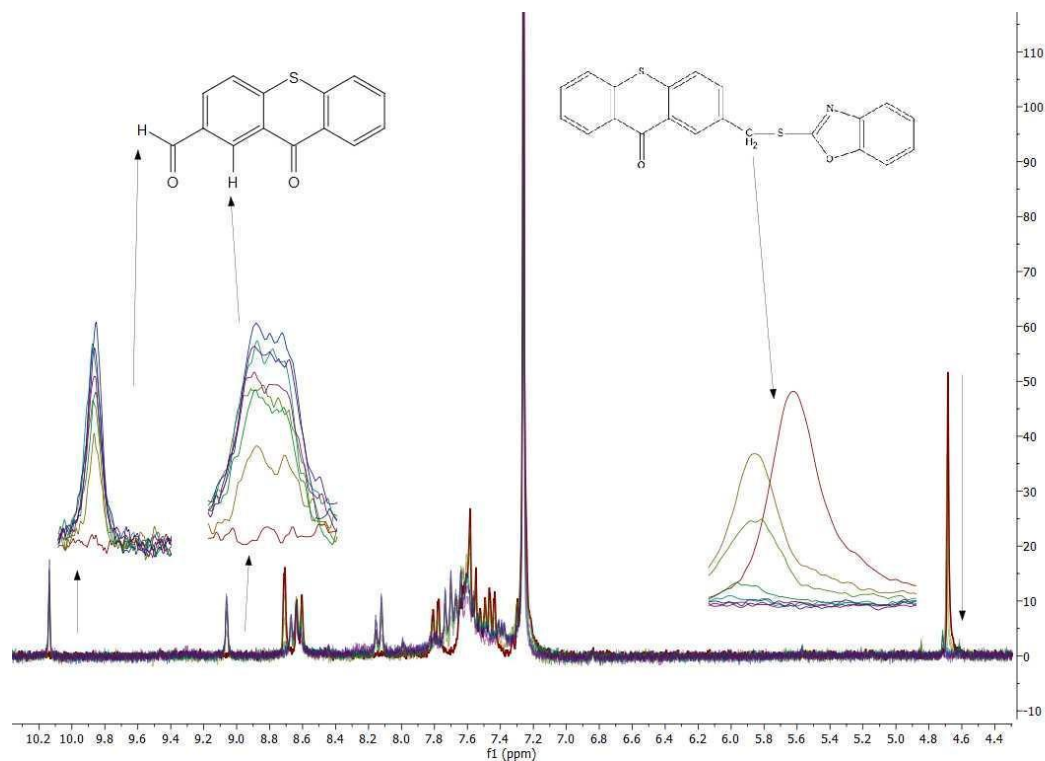
Ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι το CDCl_3 δεν είναι καλός δότης πρωτονίων, με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις να εξελίσσονται σχετικά αργά. Παρά την ταύτιση των συνθηκών συγκεντρώσεων στα πειράματα με/χωρίς οξυγόνο, η μελέτη της κινητικής είναι δύσκολη λόγω ενδεχόμενων εξωτερικών παρεμβολών, όπως η ομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου, που μπορούν να επηρεάσουν την αξιοπιστία τόσο των φασματικών κορυφών όσο και των σχετικών εμβαδών.

Κατά την ανάλυση των φασμάτων NMR, δίνεται έμφαση στον εντοπισμό προϊόντων οξειδωσης, τα οποία αναμένονται να εμφανίζονται σε περιοχές υψηλής χημικής μετατόπισης (<10 ppm), λόγω της επίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου, με καθυστέρηση στην εμφάνισή τους στις συνθήκες εκδίωξης του οξυγόνου. Επιπλέον, ενδέχεται να παρατηρηθούν μετατοπίσεις στα πρωτόνια της θειοξανθόνης προς μεγαλύτερες τιμές (περιοχές αποπροστασίας), ενώ στις πιθανές παρενέργειες περιλαμβάνεται και ο σχηματισμός προϊόντων αναδιάταξης, όπου μετά από θραύση του θειοαιθερικού δεσμού, ο άνθρακας ενώνεται με το θείο. Επίσης, υπάρχει η πιθανότητα διμερισμού των μορίων, με αντίστοιχες κορυφές σε χαμηλές τιμές χημικής μετατόπισης λόγω ενισχυμένης προστασίας των πρωτονίων. Τέλος, δεν θα πρέπει να αποκλειστεί ο σχηματισμός προϊόντων αλληλεπίδρασης με το χλώριο του διαλύτη, π.χ. ενώσεων τύπου $\text{ClCH}_2\text{-X}$.

Η παραπάνω μεθοδολογική προσέγγιση, σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπική ανάλυση, παρέχει μια ολιστική εικόνα του μηχανισμού αντίδρασης, παρά τις δυσκολίες της πειραματικής διάταξης. Η συστηματική καταγραφή των παρατηρήσεων ενισχύει την αξιοπιστία και την επιστημονική εγκυρότητα των συμπερασμάτων.

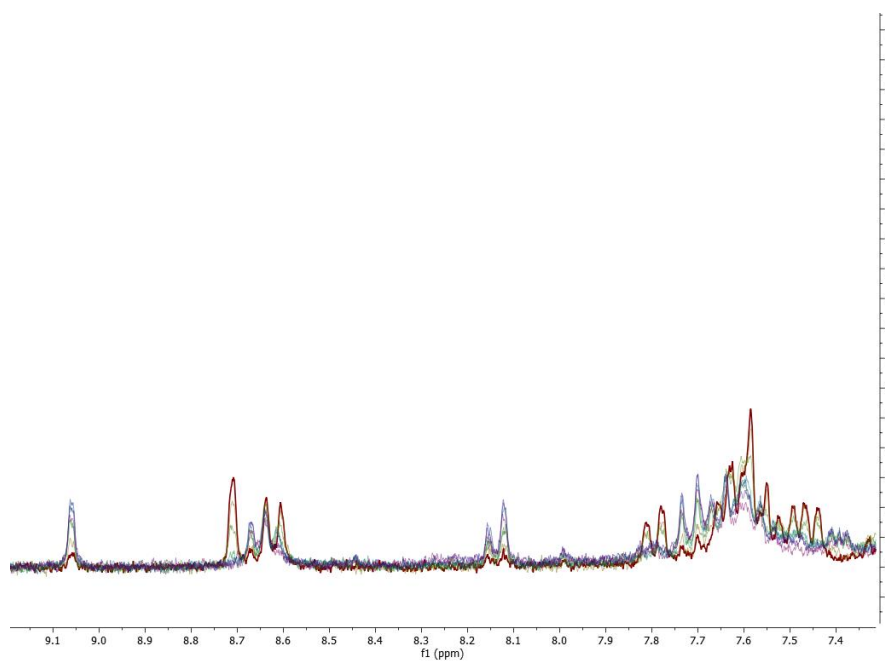
➤ Bzox-SCH₂-SXanthone

Παρουσία οξυγόνου:



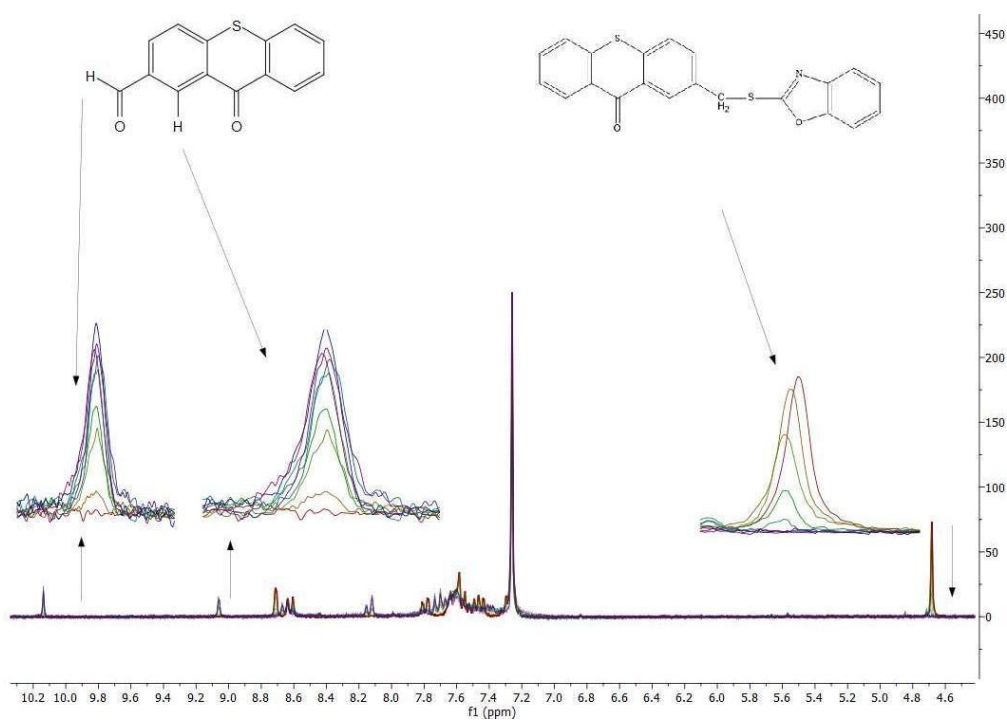
Εικόνα 101: Φάσματα ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Αρωματική περιοχή:



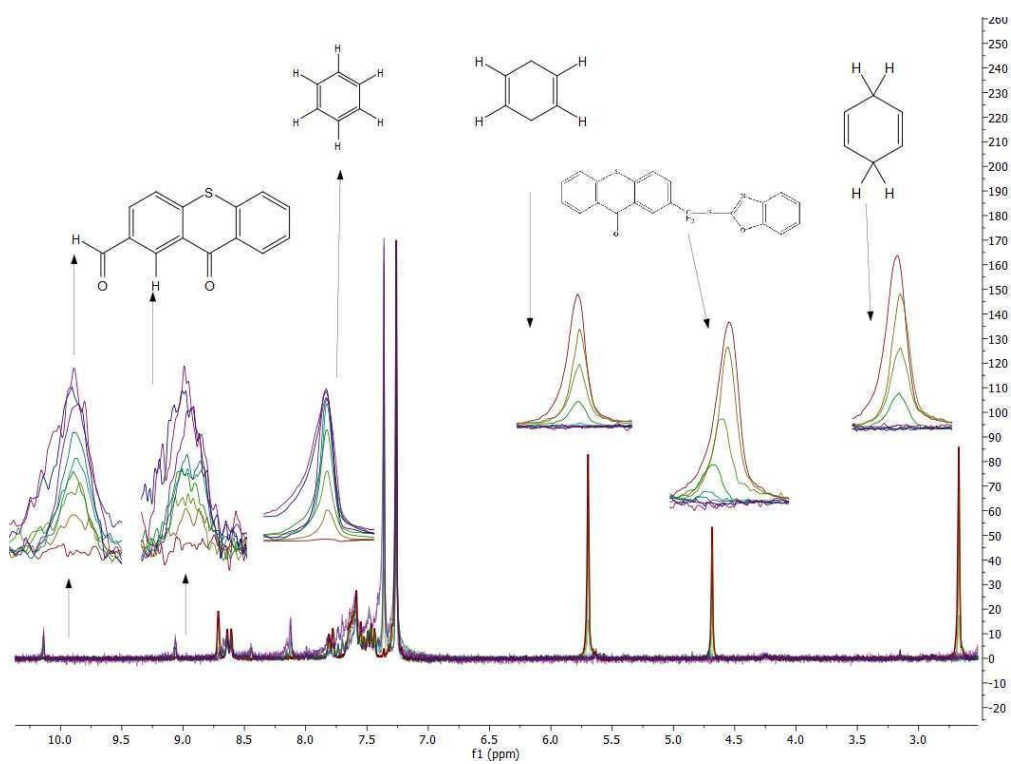
Εικόνα 102: Αρωματική περιοχή φασμάτων ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης Bzox-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου (Εξαγωγή από MestRENOva)

Απουσία οξυγόνου:



Εικόνα 103: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone απουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Παρουσία ένωσης παγίδας:

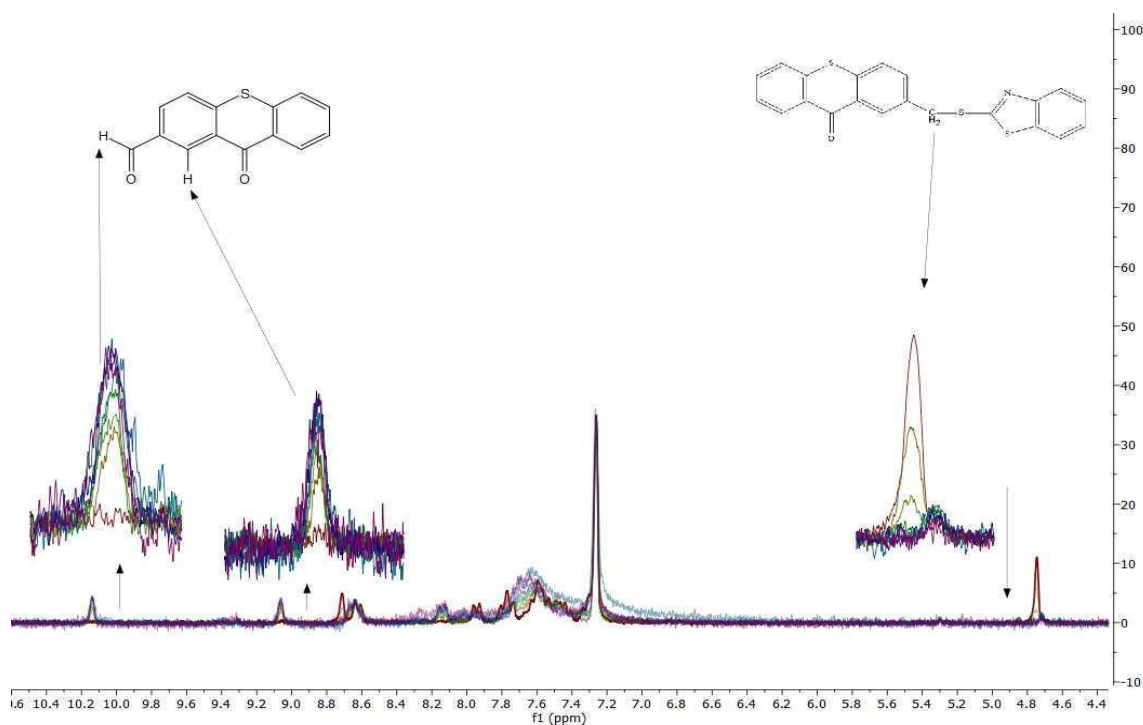


Εικόνα 104: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone παρουσία ένωσης παγίδας σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Σε όλες τις σειρές πειραμάτων παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος οξείδωσης, λόγω της παρουσίας οξυγόνου στο διάλυμα. Στην περίπτωση όπου έχει προηγηθεί απαέρωση με αργό, το διαθέσιμο οξυγόνο είναι περιορισμένο, με αποτέλεσμα ο σχηματισμός του προϊόντος να είναι πιο αργός. Στην ίδια σειρά πειραμάτων παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός διμερούς, στο οποίο τα μεθυλικά πρωτόνια εμφανίζονται περισσότερο προστατευμένα σε σύγκριση με τις περιπτώσεις χρήσης φωτοεκκινητών, γεγονός που αποτυπώνεται στην εμφάνιση μονής κορυφής στην περιοχή των 3,5 ppm στο φάσμα NMR. Στη σειρά πειραμάτων με προσθήκη παγίδας ριζών, οι χαρακτηριστικές κορυφές στις περιοχές 2,7 ppm (για τα δύο μη αρωματικά πρωτόνια) και 5,7 ppm (για τα τέσσερα αρωματικά) υποδεικνύουν ότι οι παραγόμενες ρίζες είναι ικανές να αποσπούν πρωτόνια. Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος οξείδωσης της ρίζας θειοξανθόνης.

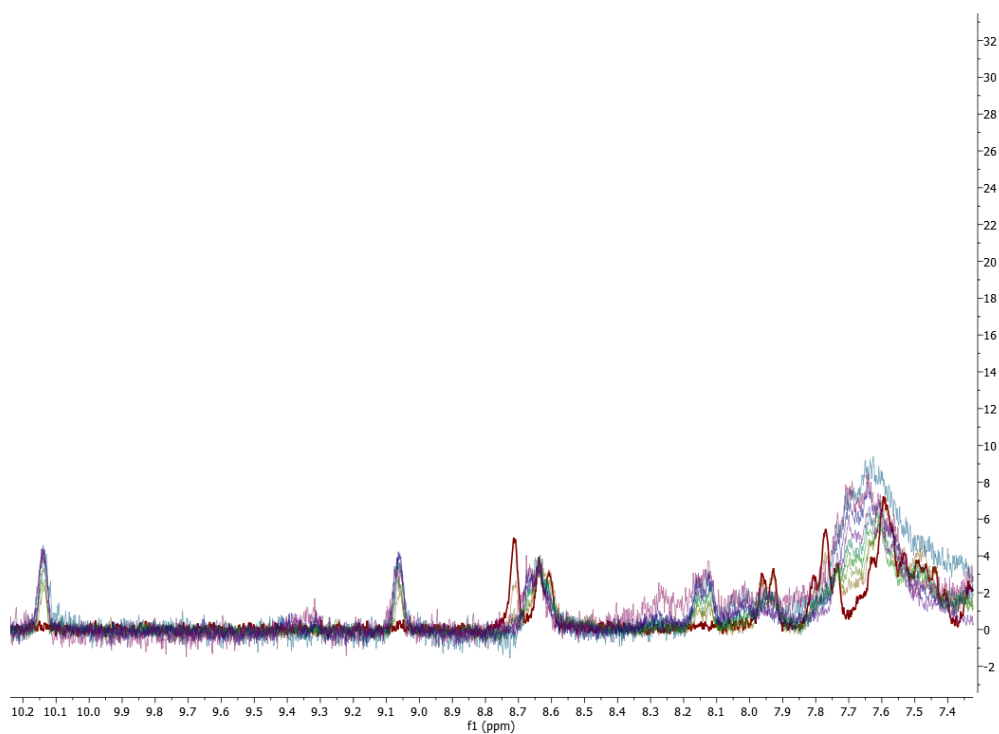
➤ Bzth-SCH₂-Sxanthone

Παρουσία οξυγόνου:



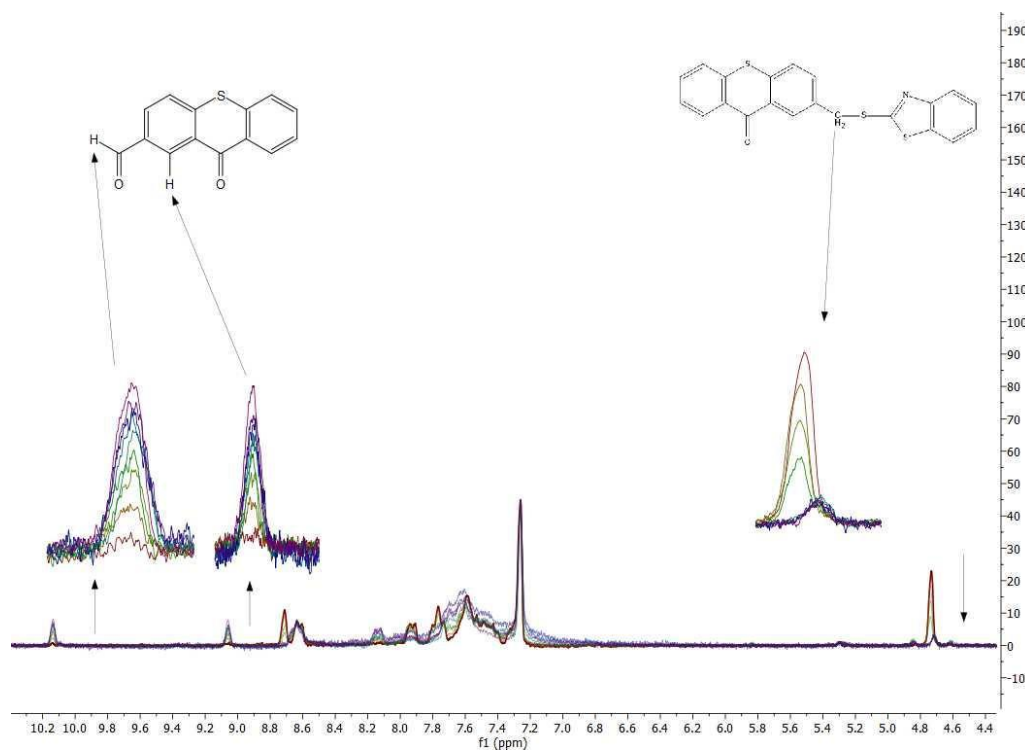
Εικόνα 105: Φάσματα ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Αρωματική περιοχή:



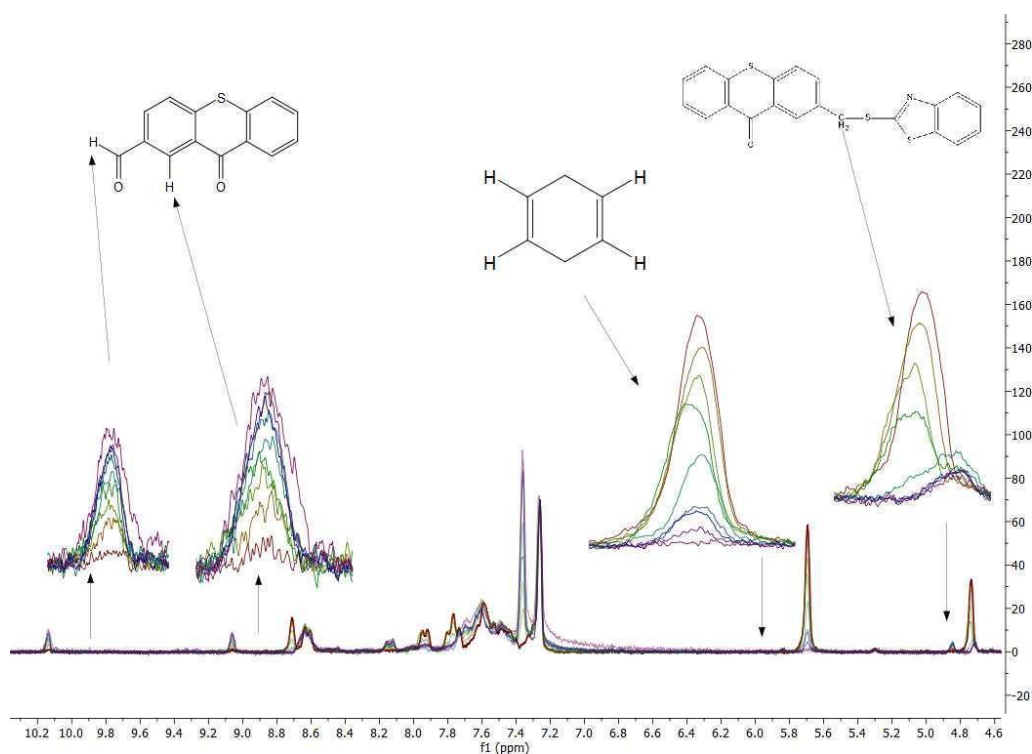
Εικόνα 106: Αρωματική περιοχή φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ για την μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου (εξαγωγή από MestRENOva)

Απουσία οξυγόνου:



Εικόνα 107: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone απουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Παρουσία ένωσης παγίδας:

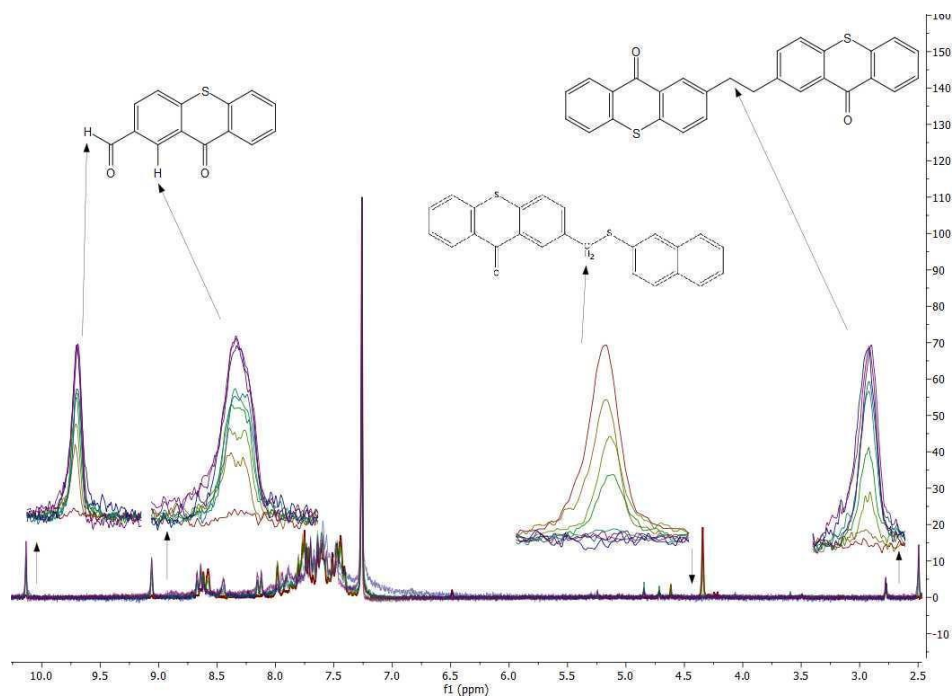


Εικόνα 108: Φάσματα ^1H -NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone παρουσία ένωσης παγίδας σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Τα προϊόντα που προκύπτουν από την ακτινοβόληση της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone είναι παρόμοια με εκείνα της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος οξείδωσης, ο οποίος γίνεται με πιο αργό ρυθμό όταν έχει προηγηθεί απομάκρυνση του οξυγόνου από το σύστημα. Στη σειρά πειραμάτων με παγίδα ριζών καταγράφεται ξανά μείωση των κορυφών που αντιστοιχούν στο αρχικό προϊόν, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή παραγωγή ριζών. Η περαιτέρω ανάλυση του φάσματος καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της σημαντικής επικάλυψης κορυφών στην αρωματική περιοχή, ωστόσο επιβεβαιώνεται η σχηματοποίηση ριζών.

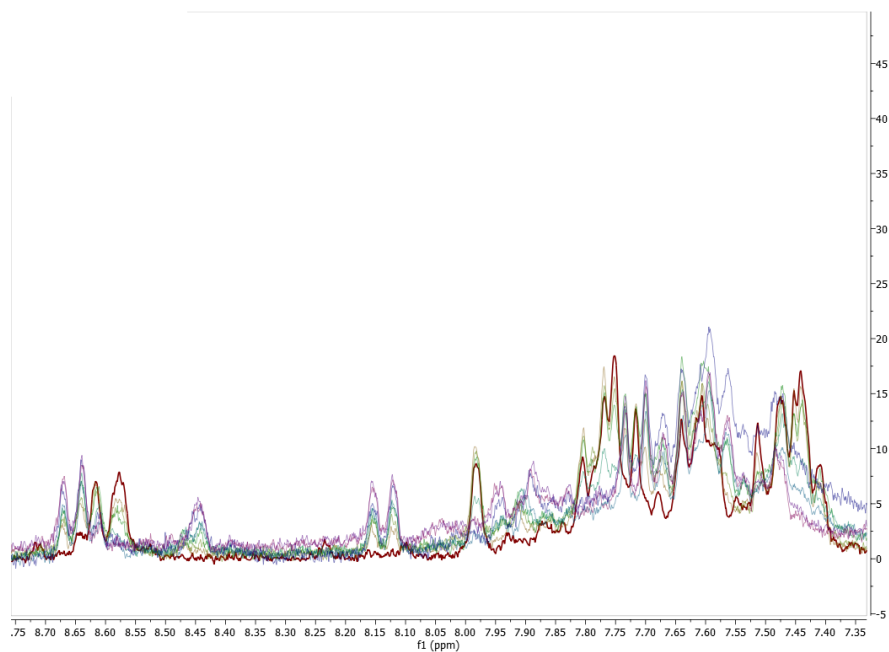
➤ Np-SCH₂-SXanthone

Παρουσία οξυγόνου:



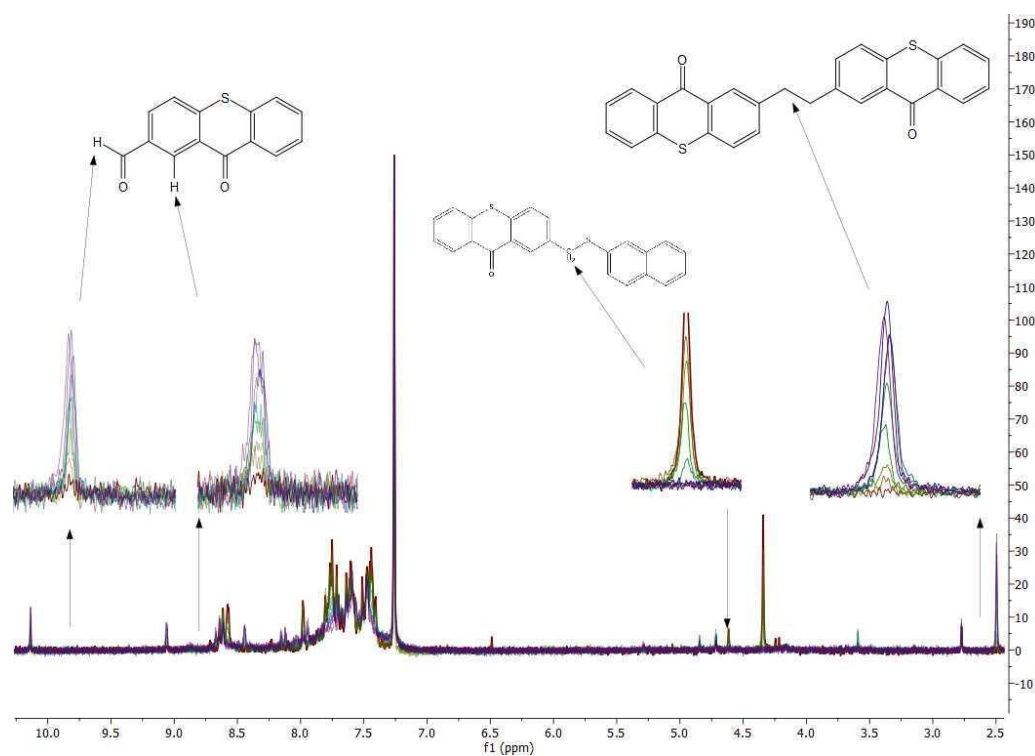
Εικόνα 109: Φάσματα ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Αρωματική περιοχή:



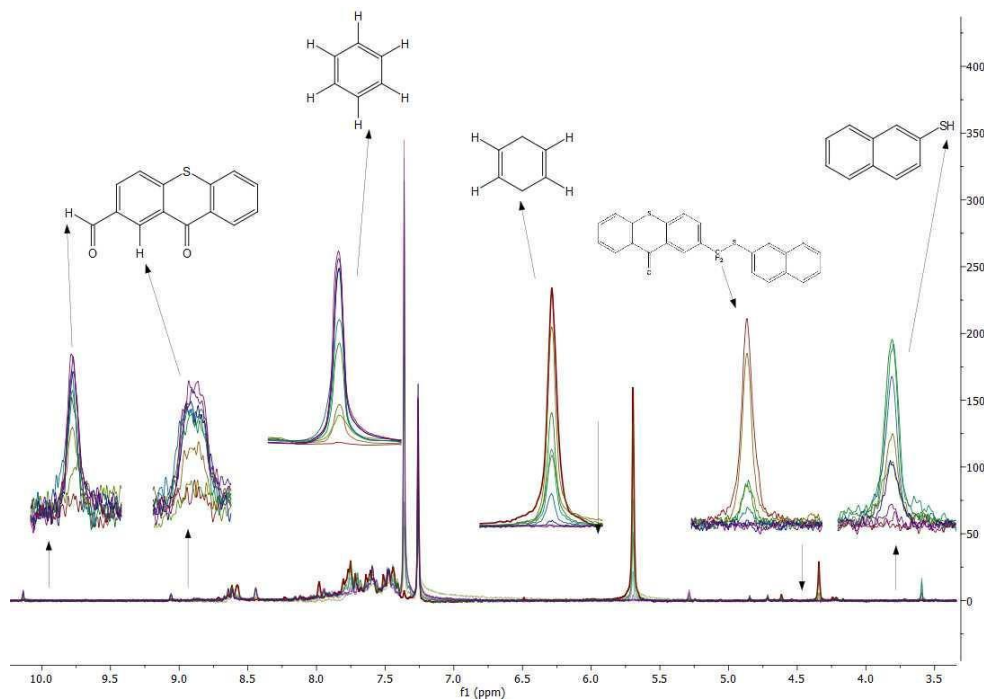
Εικόνα 110: Αρωματική περιοχή φασμάτων ¹H-NMR για την μελέτη της διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone παρουσία οξυγόνου (εξαγωγή από MestRENOva)

Απουσία οξυγόνου:



Εικόνα 111: Φάσματα ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone απουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

Παρουσία ένωσης παγίδας:



Εικόνα 112: Φάσματα ¹H-NMR για τη μελέτη της διάσπασης της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone παρουσία ένωσης παγίδας σε διάφορους χρόνους (Εξαγωγή από MestRENOva)

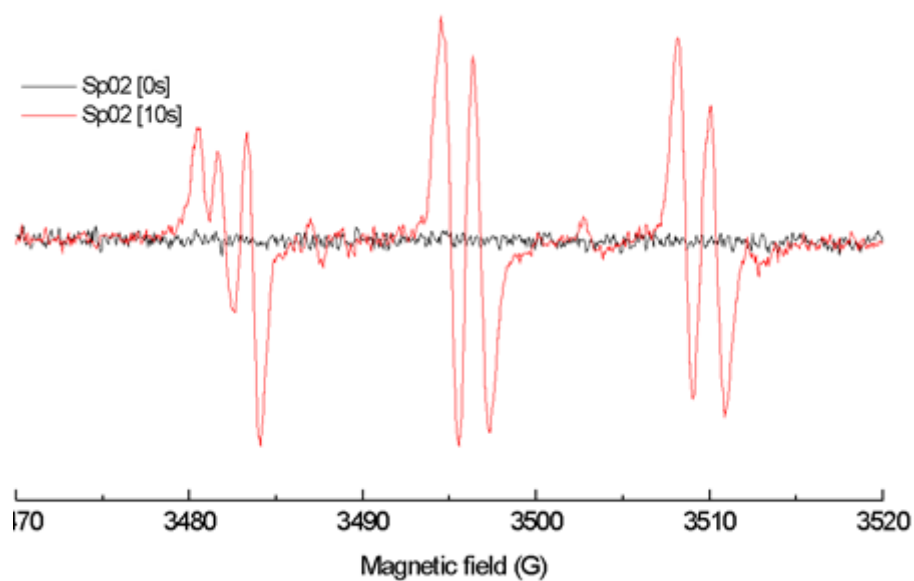
Και στην περίπτωση της ένωσης $\text{Nr-SCH}_2\text{-SXanthone}$ παρατηρείται ο σχηματισμός του προϊόντος οξείδωσης. Επίσης, καταγράφεται ο σχηματισμός της αντίστοιχης θειόλης από τη ρίζα ναφθαλενίου, ενώ παρατηρείται και προϊόν διμερισμού. Και για τις τρεις ενώσεις, όσον αφορά τη ρίζα που προκύπτει από τη πλευρά της μερκαπτάνης, η απόσπαση υδρογόνου οδηγεί θειόνη όπου το πρωτόνιο βρίσκεται συνδεδεμένο με το άζωτο και παρουσιάζει υψηλότερη αποπροστασία (στη περιοχή των 14ppm).

Συνολικά, στο παρόν υποκεφάλαιο αναδεικνύεται ξεκάθαρα η ικανότητα παραγωγής ριζών μετά από τη διάσπαση του ευπαθούς θειοαιθερικού δεσμού. Τα πειράματα $^1\text{H-NMR}$ αναδεικνύουν την πολυπλοκότητα της φύσης των ριζικών αντιδράσεων, καθώς παρατηρείται ο σχηματισμός πολλών διαφορετικών προϊόντων — ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι αρκετά από αυτά σχηματίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω της συγκεκριμένης φασματοσκοπικής τεχνική.

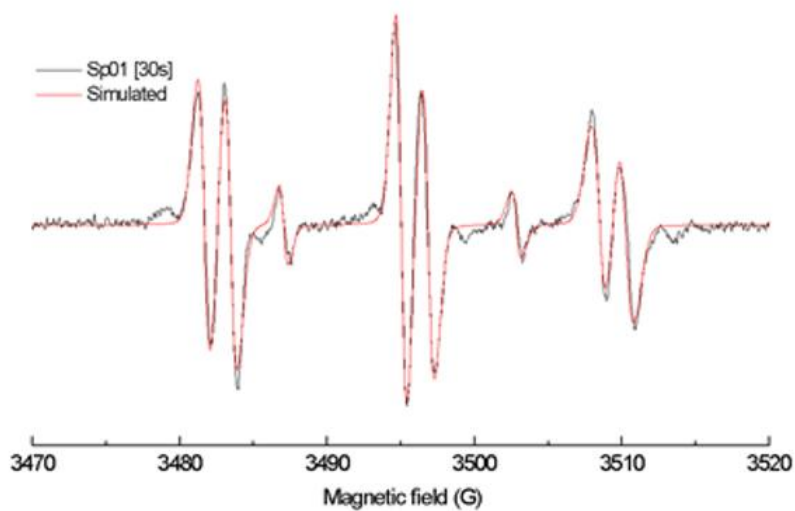
5.3.3 Φάσματα ESR

Για την καταγραφή των φασμάτων ESR, πραγματοποιήθηκε εκφύσηση με άζωτο (bubbling) προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο. Προκειμένου να προσδιοριστεί ποια από τις δύο ρίζες παγιδεύεται, διεξήχθησαν υπολογιστικές προσομοιώσεις και τα αποτελέσματά τους συγκρίθηκαν με τα πειραματικά φάσματα. Αρχικά, λήφθηκε το φάσμα του δείγματος πριν από την ακτινοβόληση. Στη συνέχεια, το δείγμα ακτινοβολήθηκε και το νέο φάσμα συγκρίθηκε με εκείνο που προέκυψε από την προσομοίωση.

➤ Bzox-SCH₂-Sxanthone

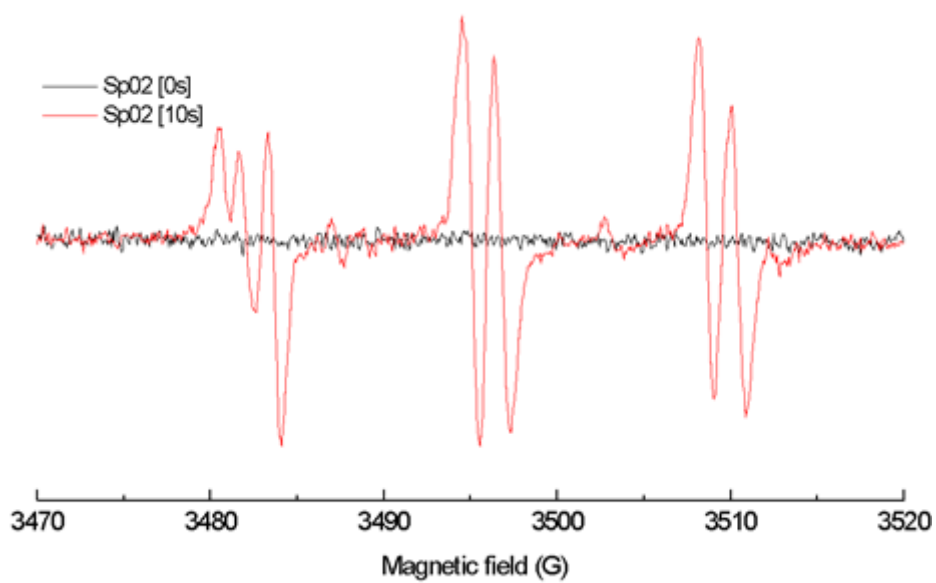


Εικόνα 113: Φάσμα ESR ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone πριν την ακτινοβολήση και μετά από 30 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης

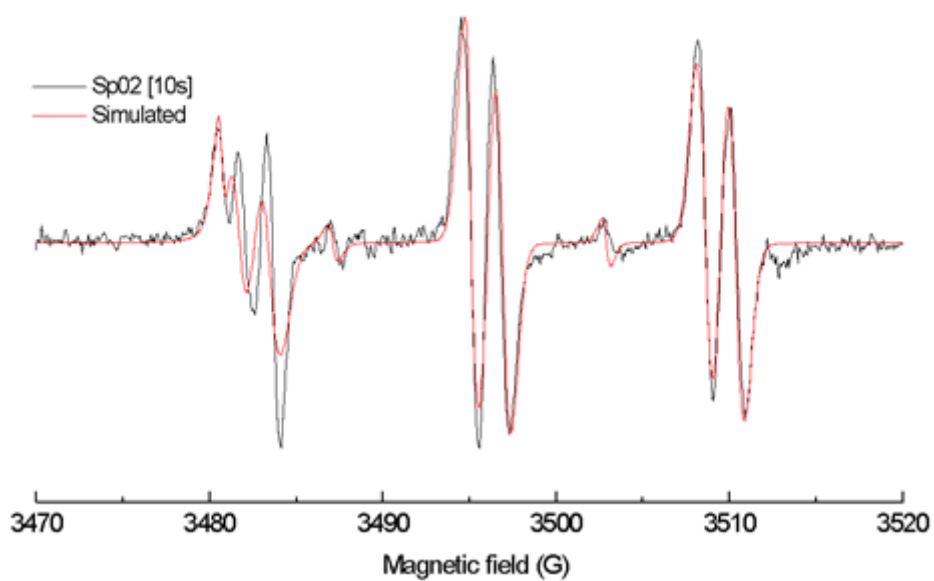


Εικόνα 114: Σύγκριση φάσματος ESR ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone μετά την ακτινοβολήση με φάσμα προσομοίωσης

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone

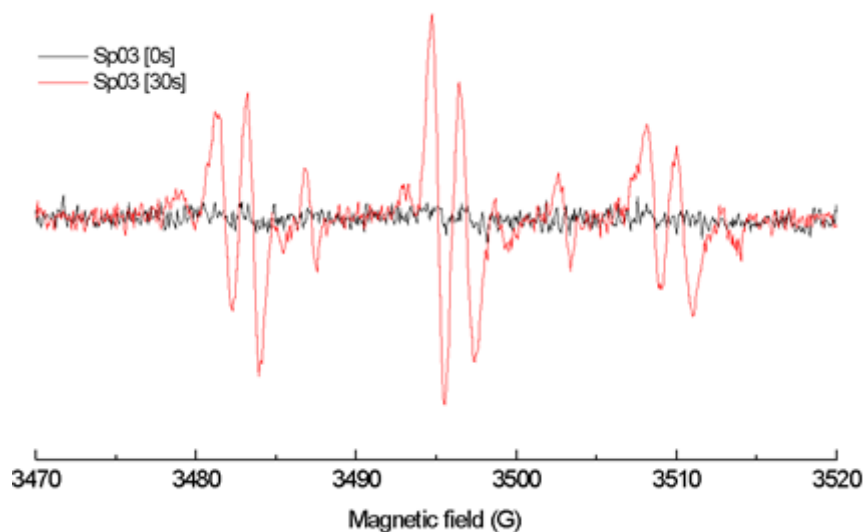


Εικόνα 115: Φάσμα ESR ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone πριν την ακτινοβολήση και μετά από 10 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης

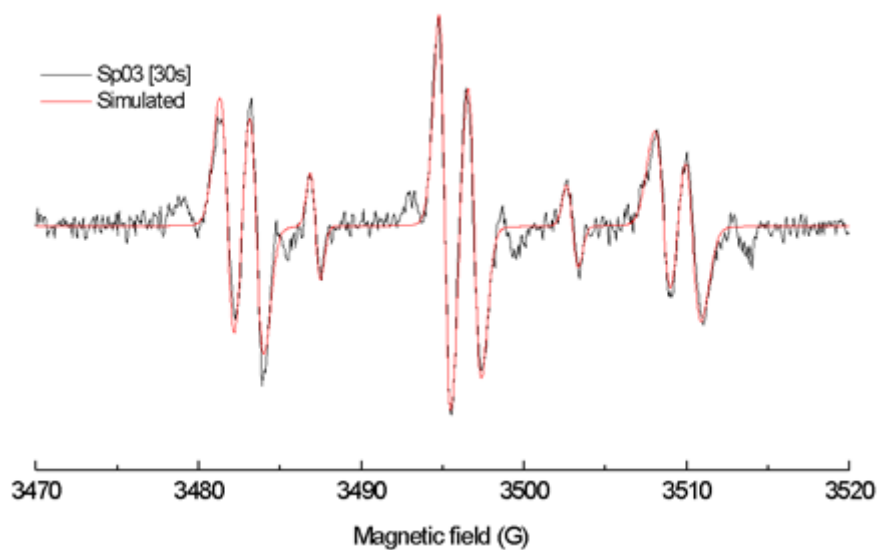


Εικόνα 116: Σύγκριση φάσματος ESR ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone μετά την ακτινοβολήση με φάσμα προσομοίωσης

➤ Np-SCH₂-SXanthone



Εικόνα 117: Φάσμα ESR ένωσης Np-SCH₂-SXanthone πριν την ακτινοβολήση και μετά από 30 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης



Εικόνα 118: Σύγκριση φάσματος ESR ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone μετά την ακτινοβολήση με φάσμα προσομοίωσης

Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται η επιτυχής παραγωγή ριζών, η οποία γίνεται ταχύτερα στην ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone απ'ότι στις ενώσεις Bzox-SCH₂-SXanthone και Np-SCH₂-SXanthone. Επίσης σε κάθε μία από τις τρεις περιπτώσεις, παρατηρείται πλήρης ταύτιση των πειραματικών κορυφών με αυτές που αναμένονται από τις προσομοιώσεις, καθιστώντας ξεκάθαρο πως η ρίζα που παγιδεύεται είναι η ρίζα θείου.

5.4 Πολυμερισμοί

5.4.1 Πειράματα πολυμερισμού του MMA

Η ταχύτητα του φωτοπολυμερισμού μπορεί να περιγραφεί με βάση τη μεταβολή της συγκέντρωσης του μονομερούς, σύμφωνα με τον νόμο της κινητικής πρώτης τάξης:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (5.5.1)$$

Όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση του μονομερούς και C_t η συγκέντρωση του μονομερούς τη χρονική στιγμή t .

Καθώς τα μόρια του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) πολυμερίζονται, απομακρύνονται από την υγρή φάση, στην οποία το MMA είναι κυρίαρχο. Αν θεωρήσουμε ότι ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, τότε η αναλογία συγκεντρώσεων μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την αναλογία μαζών:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{w_t}{w_0} \quad (5.5.2)$$

Επομένως η εξίσωση (9.5.1) γράφεται ως εξής:

$$w_t = w_0 e^{-kt} \quad (5.5.3)$$

$$\frac{w_t}{w_0} = e^{-kt} \quad (5.5.4)$$

$$\frac{w_0}{w_t} = e^{kt} \quad (5.5.6)$$

$$\ln \frac{w_0}{w_t} = kt \quad (5.5.7)$$

Η συγκέντρωση του διαλύματος μονομερούς είναι $d = 0,9376 \text{ g/mL}$ στους 25°C . Για διάλυμα όγκου 3mL , το αρχικό βάρος του μονομερούς είναι:

$$w_0 = 3 \times 0,9376 = 2,8128\text{g}$$

Το βάρος του μονομερούς τη χρονική στιγμή t υπολογίζεται ως:

$$w_t = w_0 - w_{pt} \quad (5.5.8)$$

όπου w_{pt} είναι το βάρος του πολυμερούς που απομονώθηκε για χρόνο t .

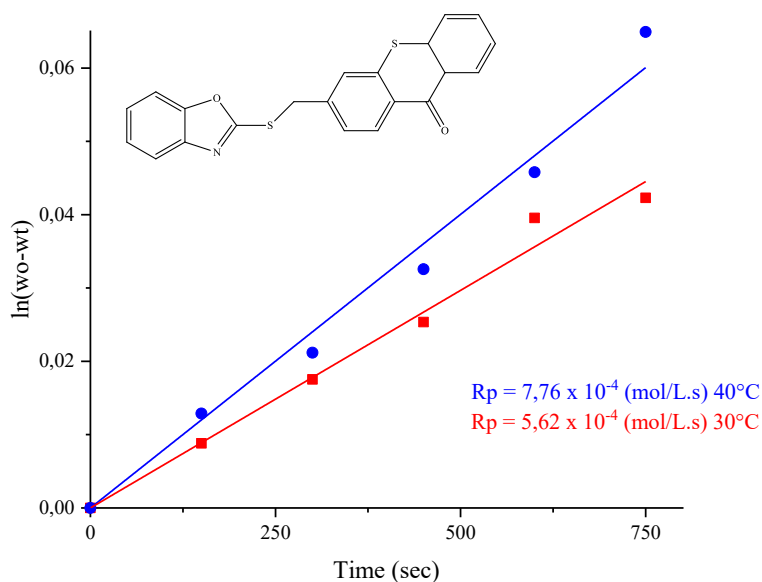
Από την εξίσωση (9.5.6) προκύπτει ότι η γραφική παράσταση του $\ln(w_0/w_t)$ συναρτήσει του χρόνου δίνει ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας αντιστοιχεί στη σταθερά ταχύτητας k .

Όσον αφορά τη ταχύτητα του πολυμερισμού (R_p) αυτή ορίζεται ως:

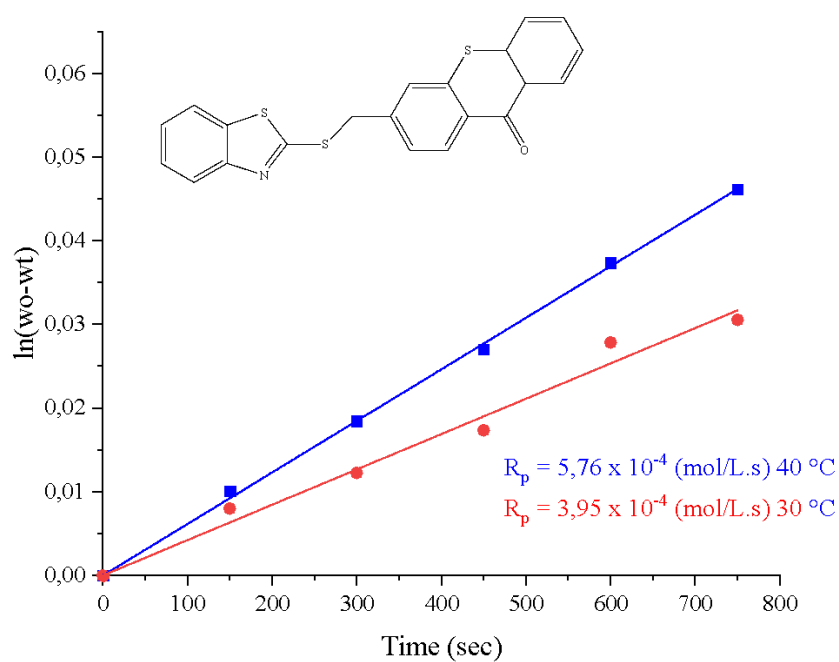
$$\text{Ταχύτητα πολυμερισμού } (R_p) = kC_o \quad (5.5.9)$$

Άρα, εφόσον προσδιοριστεί η σταθερά k από την κλίση του λογαριθμικού διαγράμματος, μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί η ταχύτητα του πολυμερισμού μέσω της εξίσωσης (9.5.7).

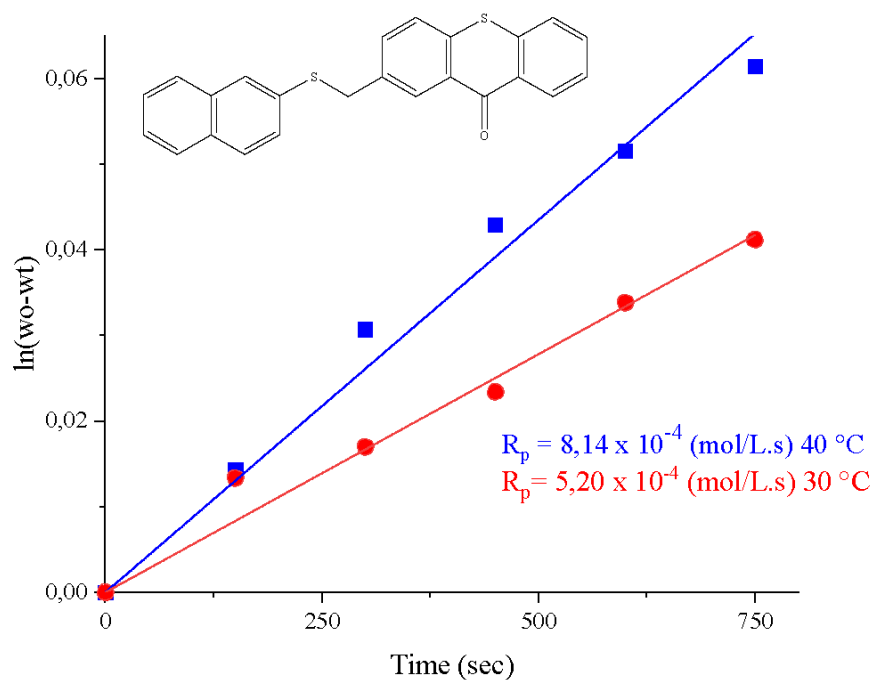
Διεξήχθησαν δύο σειρές πειραμάτων για τους φωτοεκκινητές. Αρχικά πείραμα με το φωτοπολυμερισμό του MMA στους 30°C και ακολούθως στους 40°C. Ακολουθούν διαγράμματα στα οποία φαίνεται η απόδοση κάθε φωτοεκκινητή στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά και σύγκριση των φωτοεκκινητών σε δεδομένη θερμοκρασία.



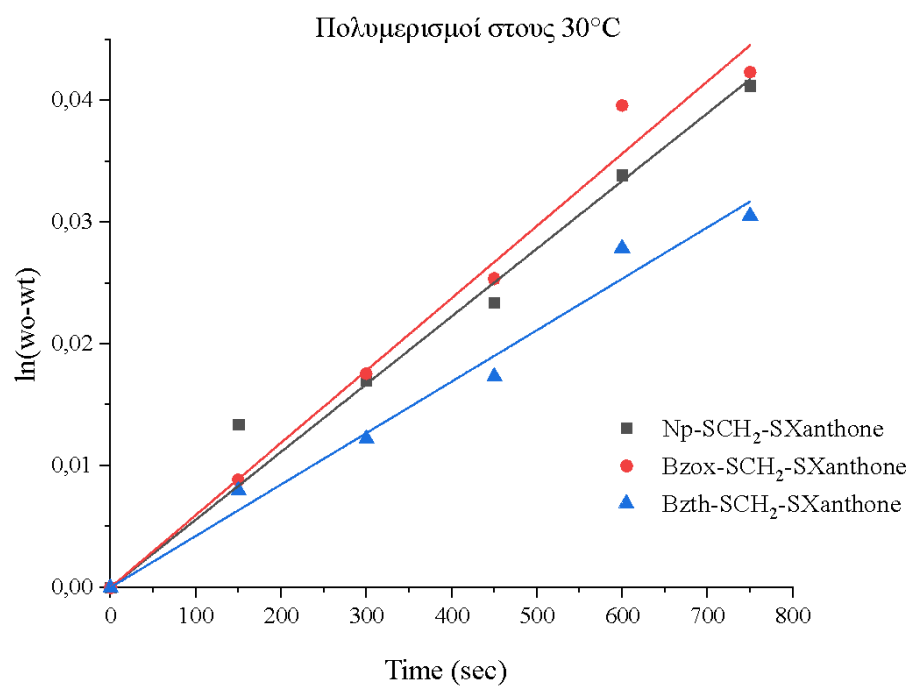
Διάγραμμα 62: Αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού για την ένωση Bzox-SCH₂-SXantone σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες



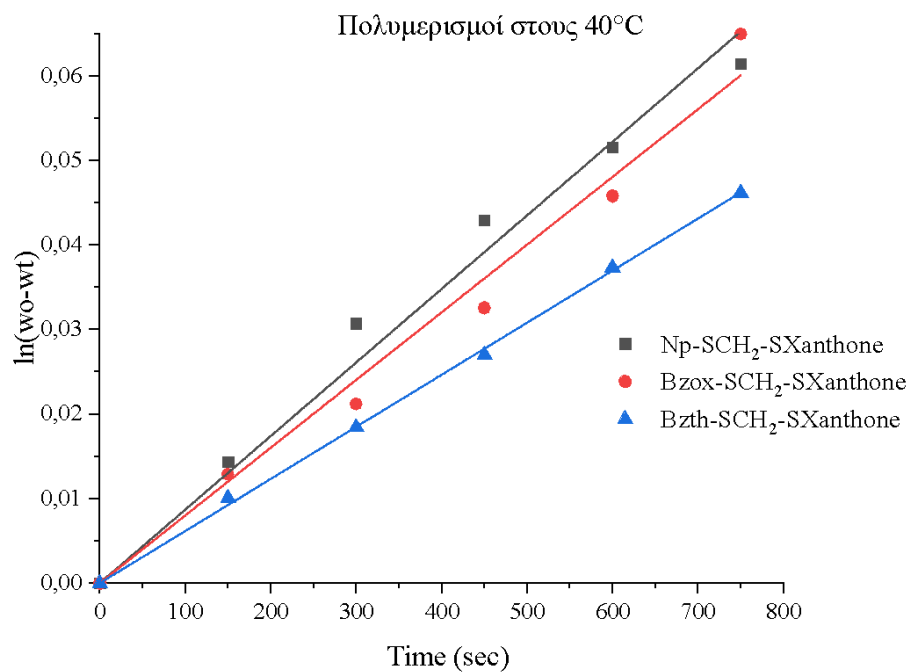
Διάγραμμα 63: Αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού για την ένωση Bzth-SCH₂-SXantone σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες



Διάγραμμα 64: Αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού για την ένωση Np-SCH₂-SXantone σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες



Διάγραμμα 65: Σύγκριση αποτελεσμάτων φωτοπολυμεριστικής ικανότητας των φωτοεκκινητών στους 30°C



Διάγραμμα 66: Σύγκριση αποτελεσμάτων φωτοπολυμεριστικής ικανότητας των φωτοεκκινητών στους 40°C

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των πειραμάτων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

ln(w ₀ /w _t) σε χρόνο t(sec)	Bzox-SCH ₂ -SXanthone		Bzth-SCH ₂ -SXanthone		Np-SCH ₂ -SXanthone	
	30°C	40°C	30°C	40°C	30°C	40°C
0	0	0	0	0	0	0
150	0,00882	0,01289	0,00797	0,01008	0,01339	0,01431
300	0,01754	0,02117	0,01225	0,01846	0,017	0,03072
450	0,02535	0,03256	0,01732	0,02703	0,02338	0,04293
600	0,03956	0,04579	0,02785	0,03733	0,03384	0,05154
750	0,0423	0,06492	0,03052	0,04616	0,0412	0,06141
k (10⁻⁴sec⁻¹)	0,6	0,82	0,42	0,62	0,56	0,87
R_p (10⁻⁴ M/sec)	5,62	7,76	3,95	5,76	5,20	8,14

Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειραμάτων φωτοπολυμερισμού του MMA

Όπως προκύπτει από τα πειράματα φωτοπολυμερισμού του MMA, και οι τρεις ενώσεις παρουσιάζουν ικανοποιητική φωτοπολυμεριστική ικανότητα. Οι ενώσεις Bzox-SCH₂-SXanthone και Np-SCH₂-SXanthone εμφανίζουν υψηλότερη ταχύτητα πολυμερισμού σε σύγκριση με την Bzth-SCH₂-SXanthone, η οποία φαίνεται να υστερεί ελαφρώς. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτών είναι σύνθετη, καθώς τόσο η ικανότητα εκκίνησης του φωτοπολυμερισμού όσο και η ταχύτητά του εξαρτώνται από πολλούς παραμέτρους. Κομβικό ρόλο παίζει η ενέργεια της τριπλής κατάστασης κάθε φωτοεκκινητή και το κατά πόσο αυτή προσεγγίζει την ενέργεια τριπλής κατάστασης του μονομερούς. Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να προκύψει φαινόμενο quenching, το οποίο μειώνει την αποτελεσματικότητα της εκκίνησης. Επιπλέον, η μετάβαση του φωτοεκκινητή στην τριπλή κατάσταση και η παραγωγή δραστικών ριζών επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες που συχνά δεν είναι πλήρως ελεγχόμενοι πειραματικά. Συνεπώς, τα πειράματα φωτοπολυμερισμού είναι χρήσιμα για τη συγκριτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των φωτοεκκινητών στο συγκεκριμένο μονομερές, ενώ η εις βάθος κατανόηση της συμπεριφοράς τους υποστηρίζεται ουσιαστικά από τους θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν.

6. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστίασε στη σύνθεση, στο χαρακτηρισμό και στη μελέτη τριών νέων φωτοεκκινητικών ενώσεων τύπου I βασισμένων σε παράγωγα θειοξανθόνς, με σκοπό την αξιολόγηση της φωτοεκκινητικής τους ικανότητας και των πιθανών εφαρμογών τους στον τομέα του φωτοπολυμερισμού.

Ξεκινώντας από το συνθετικό μέρος και το χαρακτηρισμό των τριών νέων ενώσεων (Bzox-SCH2-SXanthone, Bzth-SCH2-SXanthone, Np-SCH2-SXanthone), τα βήματα που ακολουθήθηκαν στη συνθετική πορεία έδωσαν ικανοποιητικές αποδόσεις, χωρίς εμφάνιση σημαντικών παραπροϊόντων. Ο καθαρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με απλές τεχνικές ανακρυστάλλωσης, αποφεύγοντας πολύπλοκες και χρονοβόρες μεθόδους. Η λήψη φασμάτων NMR καθ'όλη τη πορεία της σύνθεσης, και IR (για τις τελικές ενώσεις) επιβεβαίωσε την επιτυχή σύνθεση και επέτρεψε τον πλήρη χαρακτηρισμό τους.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν με διάφορες μεθόδους και σύνολα βάσεων αποδείχθηκαν εξαιρετικά χρήσιμοι, καθώς επέτρεψαν όχι μόνο την πρόβλεψη των χαρακτηριστικών των ενώσεων, αλλά και την καλύτερη ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης γεωμετρίας και συχνοτήτων κατέδειξαν τις διαφορετικές διαμορφώσεις των ενώσεων και επέτρεψαν τον υπολογισμό της κατανομής τους σε αέρια φάση. Όπως αποδείχθηκε, η ένωση Bzox-SCH2-SXanthone και Np-SCH2-SXanthone εμφανίζουν έξι διαφορετικές απλές και έξι διαφορετικές τριπλές καταστάσεις, ενώ η ένωση Bzth-SCH2-SXanthone εμφανίζει τέσσερις απλές και τέσσερις τριπλές διαμορφώσεις. Οι ενέργειες των τριπλών καταστάσεων για τις ενώσεις υπολογίζονται υψηλότερες από την απαιτούμενη ενέργεια για τη διάσπαση του ευπαθούς δεσμού και σε συμφωνία με τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία. Η μελέτη της διάσπασης του ευπαθούς δεσμού έδειξε μεγαλύτερη ενεργειακή απαίτηση για τη διάσπαση του δεσμού στην ένωση Bzth-SCH2-SXanthone συγκριτικά με τις άλλες δύο προς μελέτη ενώσεις. Μεγαλύτερη φαίνεται να είναι και η ενεργειακή απαίτηση για τη διασυστημική διασταύρωση από τη χαμηλότερη απλή κατάσταση στην πλησιέστερη τριπλή κατάσταση, όπως καταδεικνύεται στα θεωρητικά διαγράμματα Jablonski. Ακόμα, σημαντικό εύρημα αποτέλεσε η διαπίστωση ότι η εκκίνηση του πολυμερισμού είναι ενεργειακά ευνοϊκότερη όταν γίνεται από ρίζες θείου

παρά από ανθρακικές ρίζες, καθώς και η διαφορετική συμπεριφορά της Bzth-SCH2-SXanthone που απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για διάσπαση δεσμού.

Τα πειράματα φωτοπολυμερισμού με χρήση MMA ως μονομερές έδειξαν ότι και οι τρεις ενώσεις μπορούν αποτελεσματικά να εκκινήσουν την πολυμερική διαδικασία, επιβεβαιώνοντας έτσι την πρακτική αξία αυτών των φωτοεκκινήτων. Η θεωρητικά προβλεφθείσα υστέρηση της Bzth-SCH2-SXanthone επιβεβαιώθηκε πειραματικά, καθώς η ένωση αυτή παρουσίασε μεν ικανοποιητική έναρξη πολυμερισμού, αλλά με χαμηλότερο ρυθμό από τις άλλες δύο.

Σχετικά με τις προοπτικές, η έρευνα ανοίγει νέους δρόμους για εφαρμογές. Επόμενο βήμα αποτελεί η πραγματοποίηση πειραμάτων με διαφορετικούς τύπους μονομερών πέραν του MMA, για μεγαλύτερη ποικιλία στις εφαρμογές. Οι συγκεκριμένοι φωτοεκκινήτες ενδείκνυνται για χρήση σε 3D printing τεχνολογίες, καθώς μπορούν να ενσωματωθούν στα formulations υγρών ρητινών. Η ικανότητα ενεργοποίησης με LED ακτινοβολία τους καθιστά κατάλληλους για περιβαλλοντικά φιλικές εφαρμογές με μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση. Τέλος, η περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των ενώσεων υπό διαφορετικές συνθήκες θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη εξειδικευμένων φωτοπολυμερικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, συμβάλλοντας στην εξέλιξη του τομέα της πράσινης χημείας και των βιώσιμων τεχνολογιών.

7. Περίληψη

Η γενικότερη στροφή της επιστημονικής έρευνας σε πράσινες τεχνικές, οι οποίες προσφέρουν βιωσιμότερες λύσεις, έχει οδηγήσει και στην ανάπτυξη του τομέα των φωτοεκκινητών. Αυτές οι ενώσεις, αξιοποιώντας την ακτινοβολία του φωτός, είναι σε θέση να εκκινήσουν τη διαδικασία του πολυμερισμού, προσφέροντας μια σειρά πλεονεκτημάτων έναντι των συμβατικών τεχνικών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, συντέθηκαν τρεις νέες διχρωμοφορικές ενώσεις οι οποίες φέρουν το χρωμοφόρο της θειοξανθόνης : η 2-((βενζο[d]θειαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9*H*-θειοξανθεν-9-όνη, η 2-((βενζο[d]οξαζολ-2-υλοθειο)μεθυλο)-9*H*-θειοξανθεν-9-όνη και η 2-((ναφθαλεν-2-υλοθειο)μεθυλο)-9*H*-θειοξανθεν-9-όνη. Για τη σύνθεση αυτών των ενώσεων, προηγήθηκε η παρασκευή των απαραίτητων ενδιάμεσων προϊόντων, η οποία τελικώς ολοκληρώθηκε μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης του αντίστοιχου βρωμιδίου.

Όσον αφορά τη μελέτη των νεοσυντιθεμένων ενώσεων, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός τους μέσω της φασματοσκοπίας ^1H - και ^{13}C -NMR, FT-IR, ενώ ο προσδιορισμός των φασματοσκοπικών τους χαρακτηριστικών έγινε με τη φασματοσκοπία UV-ορατού και με φασματοσκοπία φθορισμού, και με τη βοήθεια υπολογιστικών εργαλείων επιτεύχθηκε η πλήρης ταυτοποίησή τους. Καταλυτικό ρόλο σε αυτό έπαιξαν οι DFT υπολογισμοί, χρησιμοποιώντας συναρτησιακά όπως τα M06-2X και B3LYP με το σύνολο βάσης 6-31G+(d), μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian 09W. Αυτά τα υπολογιστικά εργαλεία χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του φωτοφυσικού και φωτοχημικού προφίλ των ενώσεων, από όπου εξήχθησαν συμπεράσματα για την ικανότητα τους να λειτουργούν ως φωτοεκκινητές.

Παράλληλα, μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση των ενώσεων σε τρεις διαλύτες μέσω φασματοσκοπίας UV-ορατού, και σε έναν επιπλέον διαλύτη με χρήση φασματοσκοπίας NMR.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί διαλύματος μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (Methyl Methacrylate, MMA), επιβεβαιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα των παραπάνω ενώσεων ως φωτοεκκινητών.

7. Abstract

The general shift of the scientific research towards green techniques that offer more sustainable solutions has also led to developments on the field of photoinitiators. These compounds, by utilizing light radiation, are capable of initiating the polymerization process, providing a range of advantages over conventional techniques.

In this master's thesis, three new dichromophoric compounds incorporating the thioxanthone chromophore were synthesized: 2-((benzo[d]thiazol-2-ylthio)methyl)-9H-thioxanthen-9-one, 2-((benzo[d]oxazol-2-ylthio)methyl)-9H-thioxanthen-9-one and 2-((naphthalen-2-ylthio)methyl)-9H-thioxanthen-9-one. The synthesis of these compounds involved the preparation of necessary intermediates, which was followed by nucleophilic substitution reactions on the suitable bromide, to complete the synthesis.

For the study of these new compounds, the determination of their spectroscopic characteristics was performed, and their identification was achieved with the help of computational tools. DFT calculations played a crucial role in this process, using functionals such as M06-2X and B3LYP with the 6-31G+(d) basis set, via the computational program Gaussian 09W. These computational tools were used to create the photophysical and photochemical profiles of the compounds, from which conclusions about their polymerization capability were drawn.

Simultaneously, the photodegradation of the compounds was studied in three solvents using UV spectroscopy and in an additional solvent using NMR spectroscopy.

Finally, polymerizations of a standard solution of methyl methacrylate (MMA) monomer were carried out, from which the effectiveness of these compounds as photoinitiators was confirmed.

8. Αναφορές

1. Albini, A. (2016). *Photochemistry: Past, Present and Future*. Springer.
2. Albini, A., & Fagnoni, M. (2013). *Photochemically-generated intermediates in synthesis*. Wiley.
3. Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678–705.
4. Allen, N. S., Catalina, F., Green, P. N., & Green, W. A. (1985). Photochemistry of thioxanthenes—I Spectroscopic and flash photolysis study on oil soluble structures. *Eur. Polym. J*, 21(10), 841–848.
5. Allen, N. S., Catalina, F., Moghaddam, B., Given, P. N., & Green, W. A. (1986). Photochemistry of thioxanthenes—III Spectroscopic and flash photolysis study on hydroxy and methoxy derivatives. *Eur. Polym. J*, 22(9), 691–697.
6. Allonas, X., Ley, C., Bibaut, C., Jacques, P., & Fouassier, J. P. (2000). Investigation of the triplet quantum yield of thioxanthone by time-resolved thermal lens spectroscopy: solvent and population lens effects. *Chem. Phys. Lett.*, 322(6), 483–490.
7. Angulo, G., Serrano-Andrés, L., Grilj, J., Vauthey, E., Rubio-Pons, Ó., & Jacques, P. (2010). Ultrafast decay of the excited singlet states of thioxanthone by internal conversion and intersystem crossing. *ChemPhysChem*, 11, 480–488.
8. Balzani, V., Ceroni, P., & Juris, A. (2014). *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*. Wiley-VCH.
9. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6), 3098–3100.
10. Burget, D., & Jacques, P. (1992). Dramatic solvent effects on thioxanthone fluorescence lifetime. *J. Lumin.*, 54(3), 177–181.
11. Carmichael, I., & Hug, G. L. (1985). A Note on the Total Depletion Method of Measuring Extinction Coefficients of Triplet-Triplet Transitions. *J. Phys. Chem*, 89, 4036–4039.
12. Chisholm, M. S. (2000). Artificial Glass—The Versatility of Poly(methyl methacrylate) from Its Early Exploitation to the New Millennium. *J. Chem. Educ.*, 77(7), 841–845.

13. Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., Rufs, A. M., Bueno, C., & Encinas, M. V. (2002). Photochemical study and photoinitiation activity of macroinitiators based on thioxanthone. *Polymer*, 43(17), 4591–4597.
14. Dalton, C. J., & Montgomery, F. C. (1974). Solvent effects on thioxanthone fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 96(19), 6230–6232.
15. Denisov, E. T., Denisova, T. G., & Pokidova, T. S. (2003). *Handbook of free radical initiators*. John Wiley & Sons.
16. Dichiarante, V., & Albini, A. (2013). Photochemical synthesis. In *Applied Photochemistry* (pp. 89–104). Springer.
17. Eibel, A., Fast, D. E., & Gescheidt, G. (2018). Choosing the ideal photoinitiator for free radical photopolymerizations: Predictions based on simulations using established data. *Polym. Chem.*, 9(41), 5107–5115.
18. Encinas, M. V., Rufs, A. M., Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Schmith, K., Neumann, M. G., & Allen, N. S. (2002). The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators. *Polymer*, 43, 3909–3913.
19. Evans, J. R. (2013). Improving photosynthesis. *Plant Physiol.*, 162(4), 1780–1793.
20. Excited states and reactive intermediates : photochemistry, photophysics, and electrochemistry (Lever, A. B. P., Vol. 307). (1986). American Chemical Society.
21. Ferreira, G. C., Schmitt, C. C., & Neumann, M. G. (2006). Dependence of the Thioxanthone Triplet–Triplet Absorption Spectrum with Solvent Polarity and Aromatic Ring Substitution. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(5), 905–909.
22. Gallivan, J. B., & Brinen, J. S. (1971). Solvent Reordering of low lying triplet states in some aromatic carbonyls. *Chem. Phys. Lett.*, 10(4), 455–459.
23. Gao, T., Liu, Z., Yin, J., Feng, J., Dietlin, C., Morlet–Savary, F., Schmitt, M., Petithory, T., Pieuchot, L., Zhang, J., Dumur, F., Lalevée, J., & Xiao, P. (2025). Novel Low–Cytotoxic and Highly Efficient Type I Photoinitiators for Visible LED–/Sunlight–Induced Photopolymerization and High–Precision 3D Printing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 64(18), e202425598.
24. Green, W. A. (2010). *Industrial Photoinitiators – A Technical Guide*. CRC Press.

25. Herkstroeter, W. G., Lamola, A. A., & Hammond, G. S. (1964). Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXVIII. Values of Triplet Excitation Energies of Selected Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* 86(21), 4537–4540.
26. Hofmann, A. (2018). *Physical Chemistry Essentials*. Springer International Publishing.
27. Kaur, M., & Srivastava, A. K. (2002). Photopolymerization: A review. *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews*, 42(4), 481–512.
28. Kippelen, B., & Brédas, J. L. (2009). Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 2(3), 251–261.
29. Klán, P., & Wirz, J. (2009). *Photochemistry of organic compounds : from concepts to practice*. John Wiley and Sons.
30. Krystkowiak, E., Maciejewski, A., & Kubicki, J. (2006). Spectral and photophysical properties of thioxanthone in protic and aprotic solvents: The role of hydrogen bonds in S1–thioxanthone deactivation. *ChemPhysChem*, 7(3), 597–606.
31. Küçük, E. V. (2025). The birth of quantum mechanics: A historical study through the canonical papers. arXiv preprint arXiv:2503.13630.
32. Lalevée, J., & Fouassier, J. P. (Eds.). (2018). *Photopolymerisation Initiating Systems*. The Royal Society of Chemistry.
33. Ley, C., Morlet–Savary, F., Jacques, P., & Fouassier, J. P. (2000). Solvent dependence of the intersystem crossing kinetics of thioxanthone. *Chem. Phys.*, 255, 335–346.
34. Matyjaszewski, K., & Davis, T. P. (2002). *Handbook of radical polymerization*. Wiley–Interscience.
35. Mayerhöfer, T. G., Pahlow, S., & Popp, J. (2020). The Bouguer–Beer–Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *ChemPhysChem*, 21(18), 2029–2046.
36. McCall, J. D., & Anseth, K. S. (2012). Thiol–ene photopolymerizations provide a facile method to encapsulate proteins and maintain their bioactivity. *Biomacromolecules*, 13(8), 2410–2417.
37. Meier, K., & Zweifel, H. (1986). Thioxanthone ester derivatives: efficient triplet sensitizers for photopolymer applications. *J. Photochem.*, 35, 353–366.
38. Mohamadpour, F., & Amani, A. M. (2024). Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC Adv.*, 14(29), 20609–20645.

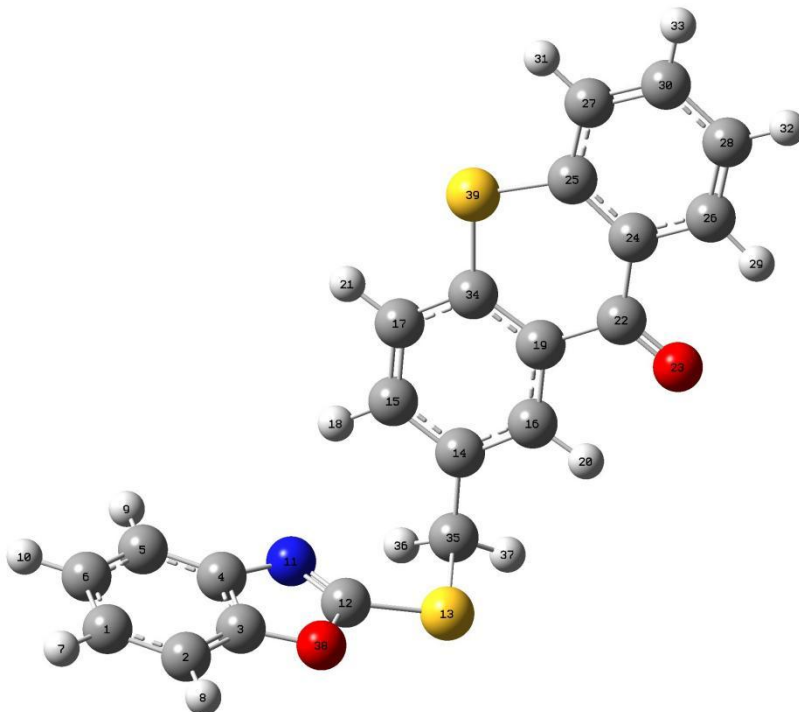
39. Montalti, M., Credi, A., & Teresa Gandolfi, M. (2006). *Handbook of photochemistry*. CRC Press.
40. Morlet–Savary, F., Ley, C., Jacques, P., Wieder, F., & Fouassier, J. P. (1999). Time dependent solvent effects on the T₁–T_n absorption spectra of thioxanthone: a picosecond investigation. *J. Photochem. Photobiol. A*, 126(1–3), 7–14.
41. Mundt, R., Villnow, T., Ziegenbein, C. T., Gilch, P., Marian, C., & Rai–Constapel, V. (2016). Thioxanthone in apolar solvents: Ultrafast internal conversion precedes fast intersystem crossing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(9), 6637–6647.
42. Munk, P., & Aminabhavi, T. M. (2002). *Introduction to Macromolecular Science*. John Wiley & Sons.
43. Neumann, M. G., Gehlen, M. H., Encinas, M. V., Allen, N. S., Corrales, T., Peinado, C., & Catalina, F. (1997). Photophysics and photoreactivity of substituted thioxanthenes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 93(8), 1517–1521.
44. Nikitas, N. F., Gkizis, P. L., & Kokotos, C. G. (2021). Thioxanthone: a powerful photocatalyst for organic reactions. *Org. Biomol. Chem.*, 19(24), 5237–5253.
45. O’Brien, A. K., Cramer, N. B., & Bowman, C. N. (2006). Oxygen inhibition in thiol–acrylate photopolymerizations. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 44(6), 2007–2014.
46. Palta, J. P. (1990). Leaf chlorophyll content. *Leaf Chlorophyll Content, Remote Sensing Reviews*, 5(1), 207–213.
47. Pang, Y., Yan, J., Al–Maharik, N., Zhang, Q., Fang, Z., & Li, D. (2025). Visible–light–promoted radical cyclisation of unactivated alkenes in benzimidazoles: synthesis of difluoromethyl– and aryldifluoromethyl–substituted polycyclic imidazoles. *Beilstein. J. Org. Chem.*, 21, 234–241.
48. Peter, T. (1994). The stratospheric ozone layer an overview. *Environ. Pollut.*, 83(1–2), 69–79.
49. Rodrigues, J. F., de Assis Da Silva, F., & Netto–Ferreira, C. (2010). Laser Flash Photolysis Study of the Photochemistry of Thioxanthone in Organic Solvents. *J. Braz. Chem. Soc.*, 21(6), 960–965.

50. Rodrigues, J., Silva, F., & Netto-Ferreira, J. (2024). Nanosecond Laser Flash Photolysis Study of the Photochemistry of 2-Alkoxy Thioxanthenes. *J. Braz. Chem. Soc.*, 35(8), 1–10.
51. Rohatgi–Mukherjee, K. K. (1986). *Fundamentals of Photochemistry (Revised Edition)*. New Age International (P) Limited.
52. Roper, T. M., Guymon, C. A., Jönsson, E. S., & Hoyle, C. E. (2004). Influence of the alkene structure on the mechanism and kinetics of thiol–alkene photopolymerizations with real–time infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42(24), 6283–6298.
53. Roth, H. D. (1989). The Beginnings of Organic Photochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(9), 1193–1207.
54. Rubio–Pons, Ó., Serrano–Andrés, L., Burget, D., & Jacques, P. (2006). A butterfly like motion as a clue to the photophysics of thioxanthonè thioxanthone. *J. Photochem. Photobiol. A*, 179, 298–304.
55. Rudin, A., & Choi, P. (2013). The Elements of Polymer Science & Engineering. In *The Elements of Polymer Science & Engineering* (Third Edition, pp. 1–62). Elsevier.
56. Simon, J., & Langenscheidt, A. (2020). Curing behavior of a UV–curable inkjet ink: Distinction between surface–cure and deep–cure performance. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137(40).
57. Sperotto, E., van Klink, G. P. M., de Vries, J. G., & van Koten, G. (2008). Ligand–free copper–catalyzed C–S coupling of aryl iodides and thiols. *J. Org. Chem.*, 73(14), 5625–5628.
58. Strinati, G. C. (2005). Hartree and Hartree–Fock Methods in Electronic Structure. In *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules* (pp. 311–318).
59. Suppan, P. (1994). *Chemistry and Light*. The Royal Society of Chemistry.
60. van Mourik, T., Bühl, M., & Gageot, M. P. (2014). Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372(2011).
61. Wardle, B. (2009). *Principles and Applications of Photochemistry*. Wiley.
62. Xu, X., & Goddard III, W. A. (2004). The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *PNAS*, 101(9), 2673–2677.

63. Young, A. J. (1991). The photoprotective role of carotenoids in Higher plants. *Physiol. Plant.*, 83, 702–708.
64. Young, D. C. (2001). *Computational Chemistry*. Wiley.
65. Zhang, C., Ye, C., Yao, J., & Wu, L. Z. (2024). Spin-related excited-state phenomena in photochemistry. *Natl. Sci. Rev.*, 11(9).
66. Zhang, Y., Yu, H., Wang, L., Wu, X., He, J., Huang, W., Ouyang, C., Chen, D., & Keshta, B. E. (2024). Advanced lithography materials: From fundamentals to applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 329, 103197.
67. Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). 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(1–3), 215–241.
68. Ασβός, Ξ. (2015). *Μελέτη της φωτοχημείας και της φωτοεκκινητικής ικανότητας διχρωμοφορικών αρωματικών κετονών σε σύστημα φωτοπολυμερισμού MMA τύπου II* [Doctoral dissertation, University of Ioannina].
69. Βαρδάκας, Κ. (2024). *Σύνθεση θειοαιθέρων που φέρουν το χρωμοφόρο της ξανθόνης και η χρήση τους ως φωτοεκκινητές τύπου I στον πολυμερισμό του MMA: Φωτοφυσική, φωτοχημική, φωτοεκκινητική και DFT θεωρητική μελέτη* [Master's thesis, University of Ioannina].
70. 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* [Master's thesis, University of Ioannina].
71. Στέρτσου, Γ. (2025). *Σύνθεση θειοαιθέρων που φέρουν το χρωμοφόρο της ανθρακινόνης και η χρήση τους ως φωτοεκκινητών τύπου I στον πολυμερισμό του MMA: Φωτοφυσική, φωτοχημική, φωτοεκκινητική και DFT θεωρητική μελέτη* [Master's thesis, University of Ioannina].
72. Πετρόπουλος, Α. (2022). *Σύνθεση p-νιτροβενζυλοθειοαιθέρων και χρήση τους ως φωτοεκκινητών στον πολυμερισμό του MMA* [Master's thesis, University of Ioannina].

Παράρτημα

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone (M06-2X)



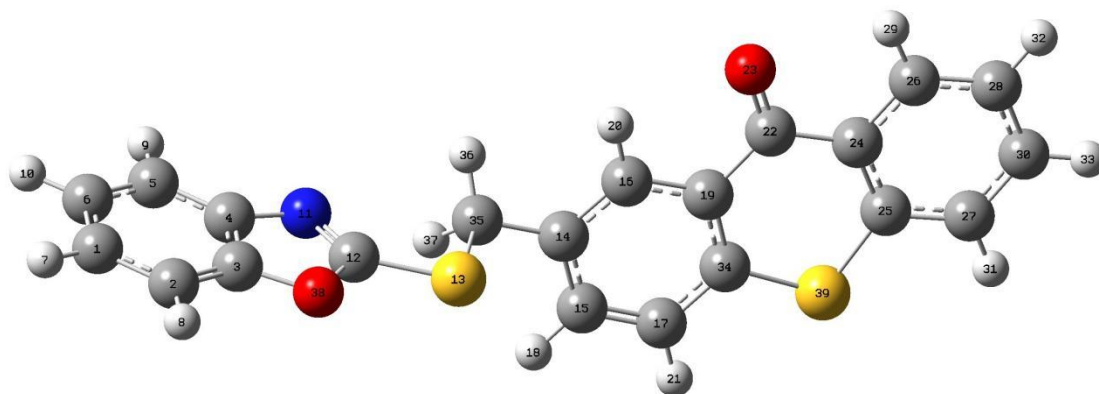
Εικόνα Π1: Σταθερότερη διαμόρφωση (Bend A) για την ένωση Bzoxazole-SCH₂-SXanthone με M06-2X

<i>A₁</i>	Άτομο <i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>	<i>A₄</i>	Δεσμός <i>A₁-A₂</i> (Å)	Γωνία <i>A₁-A₂-A₃</i> (°)	Δίεδρη γωνία (<i>A₁-A₂</i>) – (<i>A₃-A₄</i>) (°)
1	C						
2	C	1			1,3948		
3	C	2	1		1,3837	115,47	
4	C	3	2	1	1,3956	124,12	-0,0391
5	C	4	3	2	1,3941	119,90	-0,0281
6	C	5	4	3	1,3926	117,20	0,0573
7	H	1	2	3	1,0854	119,12	-179,9419
8	H	2	1	6	1,0843	122,50	-179,9685
9	H	5	4	3	1,0850	120,93	-179,7700
10	H	6	5	4	1,0856	119,32	-179,9600
11	N	4	3	2	1,3983	108,70	-179,8290
12	C	11	4	3	1,2912	103,76	-0,1479

13	S	12	11	4	1,7435	129,19	178,8309
14	C	13	12	11	2,8025	92,33	37,2863
15	C	14	13	12	1,4044	121,38	-2,3346
16	C	14	13	12	1,3865	107,42	138,7897
17	C	15	14	13	1,3840	120,60	136,7690
18	H	15	14	13	1,0857	119,31	-42,3327
19	C	16	14	13	1,4026	121,87	-142,2819
20	H	16	14	13	1,0875	121,05	37,6414
21	H	17	15	14	1,0868	119,98	-179,8749
22	C	19	16	14	1,4876	117,11	-179,5106
23	O	22	19	16	1,2220	120,23	0,8199
24	C	22	19	16	1,4874	119,49	-179,1019
25	C	24	22	19	1,4014	123,98	-0,9974
26	C	24	22	19	1,4057	117,15	179,0573
27	C	25	24	22	1,4049	119,88	-179,9407
28	C	26	24	22	1,3828	121,22	179,9849
29	H	26	24	22	1,0853	117,31	-0,0429
30	C	27	25	24	1,3842	120,24	-0,0255
31	H	27	25	24	1,0868	119,48	-179,9977
32	H	28	26	24	1,0852	120,29	179,9425
33	H	30	27	25	1,0860	119,46	-179,9580
34	C	19	16	14	1,4016	118,83	0,1437
35	C	14	13	12	1,5044	36,79	-103,2410
36	H	35	14	13	1,0921	111,88	122,0739
37	H	35	14	13	1,0933	110,93	-116,4111
38	O	12	11	4	1,3616	116,20	0,0147
39	S	34	19	16	1,7529	124,46	179,8871

Πίνακας Π 1: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Bend A διαμόρφωσης Bzoxazole-SCH₂-Sxanthone με M06-2X

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone (B3LYP)



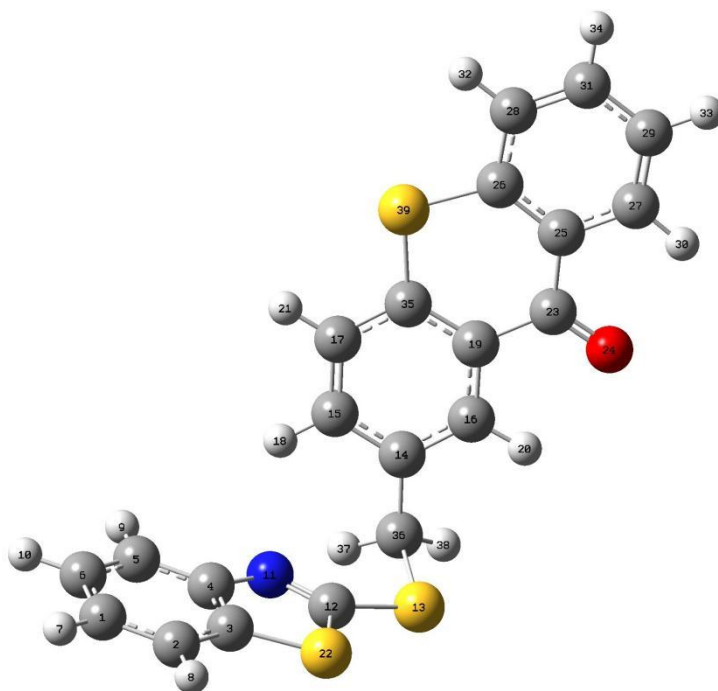
Εικόνα Π2: Σταθερότερη διαμόρφωση (Flat A) για την ένωση Bzoxazole-SCH₂-SXanthone με B3LYP

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 γωνία $(A_1-A_2) - (A_3-A_4)$ (°)
1	C						
2	C	1			1,4006		
3	C	2	1		1,3854	115,57	
4	C	3	2	1	1,4010	124,13	-0,0065
5	C	4	3	2	1,3971	119,81	0,0207
6	C	5	4	3	1,3978	117,30	-0,0216
7	H	1	2	3	1,0864	119,12	-179,9741
8	H	2	1	6	1,0852	122,26	179,9606
9	H	5	4	3	1,0857	120,93	179,9397
10	H	6	5	4	1,0866	119,29	179,9784
11	N	4	3	2	1,4004	108,87	179,9919
12	C	11	4	3	1,2968	103,97	0,0115
13	S	12	11	4	1,7500	129,16	179,8864
14	C	13	12	11	2,7503	129,66	-3,4701
15	C	14	13	12	1,4100	108,41	-108,6642
16	C	14	13	12	1,3896	118,31	112,9787
17	C	15	14	13	1,3855	120,89	-138,5181
18	H	15	14	13	1,0876	119,72	41,5073
19	C	16	14	13	1,4095	122,11	134,5390

20	H	16	14	13	1,0861	120,90	-45,7124
21	H	17	15	14	1,0871	119,95	-179,7834
22	C	19	16	14	1,4883	117,30	179,5643
23	O	22	19	16	1,2326	120,07	-0,4096
24	C	22	19	16	1,4869	119,68	179,5613
25	C	24	22	19	1,4088	124,14	0,4790
26	C	24	22	19	1,4108	117,41	-179,5425
27	C	25	24	22	1,4080	120,12	179,9815
28	C	26	24	22	1,3862	121,40	-179,9911
29	H	26	24	22	1,0851	117,27	0,0203
30	C	27	25	24	1,3884	120,23	0,0033
31	H	27	25	24	1,0872	119,63	179,9908
32	H	28	26	24	1,0863	120,21	-179,9756
33	H	30	27	25	1,0869	119,49	179,9819
34	C	19	16	14	1,4074	118,54	-0,2835
35	C	14	13	12	1,5062	39,59	7,5797
36	H	35	14	13	1,0917	111,68	119,3875
37	H	35	14	13	1,0925	112,09	-118,8219
38	O	12	11	4	1,3753	116,07	-0,0259
39	S	34	19	16	1,7598	124,25	-179,9783

Πίνακας Π2: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Flat A διαμόρφωσης Bzoxazole-SCH₂-Sxanthone B3LYP

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone (M06-2X)



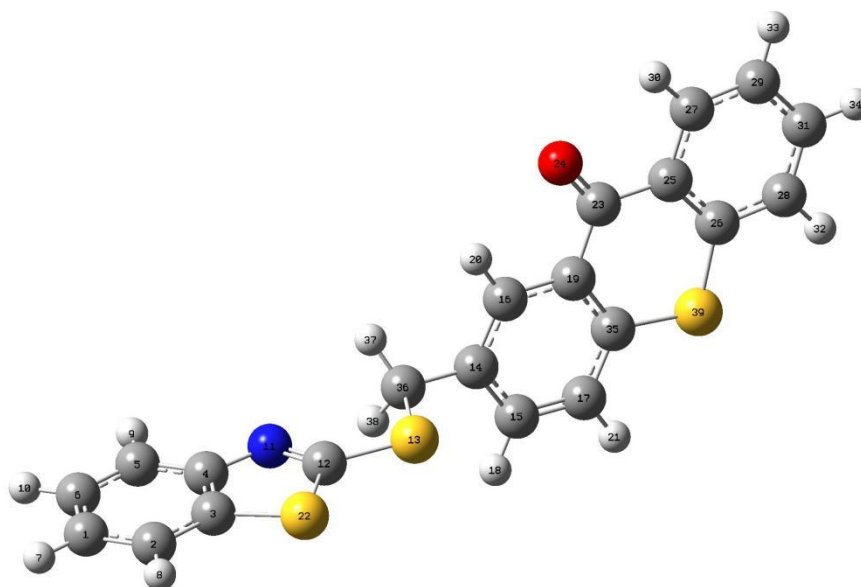
Εικόνα Π3: Σταθερότερη διαμόρφωση (Bend A) για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X

<i>A_i</i>	Άτομο <i>A_i</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>	<i>A₄</i>	Δεσμός <i>A₁-A₂</i> (Å)	Γωνία <i>A₁-A₂-A₃</i> (°)	Δίεδρη γωνία (<i>A₁-A₂</i>) – (<i>A₃-A₄</i>) (°)
1	C						
2	C	1			1,3897		
3	C	2	1		1,3950	118,03	
4	C	3	2	1	1,4085	121,50	-0,16
5	C	4	3	2	1,3991	119,72	0,06
6	C	5	4	3	1,3875	118,89	0,05
7	H	1	2	3	1,0857	119,36	-179,92
8	H	2	1	6	1,0856	120,88	-179,99
9	H	5	4	3	1,0858	119,40	-179,62
10	H	6	5	4	1,0857	119,62	-179,92
11	N	4	3	2	1,3891	115,27	-179,55
12	C	11	4	3	1,2896	110,61	-0,29
13	S	12	11	4	1,7537	125,41	178,86
14	C	13	12	11	2,8009	91,78	41,68

15	C	14	13	12	1,4041	122,19	-6,44
16	C	14	13	12	1,3869	106,81	134,72
17	C	15	14	13	1,3841	120,68	136,77
18	H	15	14	13	1,0858	119,33	-42,50
19	C	16	14	13	1,4021	121,88	-142,87
20	H	16	14	13	1,0876	120,98	37,09
21	H	17	15	14	1,0869	119,98	-179,80
22	S	3	2	1	1,7452	129,15	179,52
23	C	19	16	14	1,4877	117,10	-179,49
24	O	23	19	16	1,2220	120,26	1,01
25	C	23	19	16	1,4875	119,48	-178,87
26	C	25	23	19	1,4013	124,03	-1,26
27	C	25	23	19	1,4052	117,06	178,78
28	C	26	25	23	1,4050	119,84	-179,89
29	C	27	25	23	1,3829	121,22	179,98
30	H	27	25	23	1,0853	117,30	-0,10
31	C	28	26	25	1,3843	120,25	-0,07
32	H	28	26	25	1,0869	119,48	179,95
33	H	29	27	25	1,0854	120,29	179,91
34	H	31	28	26	1,0861	119,47	179,99
35	C	19	16	14	1,4016	118,88	0,21
36	C	14	13	12	1,5041	36,79	-106,36
37	H	36	14	13	1,0920	111,81	122,06
38	H	36	14	13	1,0938	111,01	-116,31
39	S	35	19	16	1,7537	124,51	179,96

Πίνακας Π 3: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Bend A διαμόρφωσης Bzth-SCH₂-Sxanthone με M06-2X

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone (B3LYP)



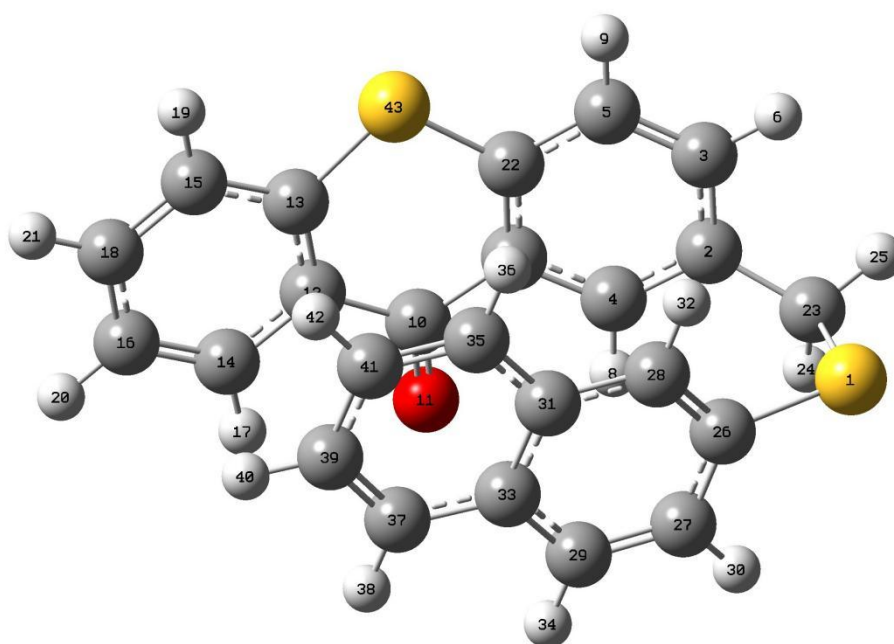
Εικόνα Π 4: Σταθερότερη διαμόρφωση (Flat A) για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP

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 γωνία (A_1-A_2) – (A_3-A_4) (°)
1	C						
2	C	1			1,3957		
3	C	2	1		1,3968	118,09	
4	C	3	2	1	1,4160	121,55	0,01
5	C	4	3	2	1,4022	119,55	0,02
6	C	5	4	3	1,3927	119,00	-0,02
7	H	1	2	3	1,0866	119,35	-179,98
8	H	2	1	6	1,0862	120,71	179,96
9	H	5	4	3	1,0859	119,42	179,93
10	H	6	5	4	1,0866	119,58	179,98
11	N	4	3	2	1,3901	115,41	179,99
12	C	11	4	3	1,2949	111,06	0,00
13	S	12	11	4	1,7600	125,52	179,90
14	C	13	12	11	2,7477	130,91	-3,56
15	C	14	13	12	1,4101	108,42	-109,02
16	C	14	13	12	1,3897	118,26	112,70

17	C	15	14	13	1,3856	120,91	-138,47
18	H	15	14	13	1,0876	119,70	41,55
19	C	16	14	13	1,4096	122,12	134,52
20	H	16	14	13	1,0860	120,88	-45,75
21	H	17	15	14	1,0871	119,95	-179,77
22	S	3	2	1	1,7581	129,10	179,94
23	C	19	16	14	1,4881	117,31	179,52
24	O	23	19	16	1,2326	120,08	-0,44
25	C	23	19	16	1,4871	119,69	179,54
26	C	25	23	19	1,4088	124,15	0,53
27	C	25	23	19	1,4108	117,41	-179,50
28	C	26	25	23	1,4080	120,12	179,97
29	C	27	25	23	1,3862	121,40	-179,99
30	H	27	25	23	1,0851	117,26	0,03
31	C	28	26	25	1,3884	120,23	0,01
32	H	28	26	25	1,0872	119,63	179,99
33	H	29	27	25	1,0863	120,21	-179,97
34	H	31	28	26	1,0869	119,49	179,98
35	C	19	16	14	1,4074	118,54	-0,31
36	C	14	13	12	1,5058	39,63	7,20
37	H	36	14	13	1,0918	111,78	119,35
38	H	36	14	13	1,0925	112,18	-118,76
39	S	35	19	16	1,7600	124,25	-179,99

Πίνακας Π 4: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Flat A διαμόρφωσης Bzth-SCH₂-Sxanthone με B3LYP

➤ Np-SCH₂-SXanthone (M06-2X)



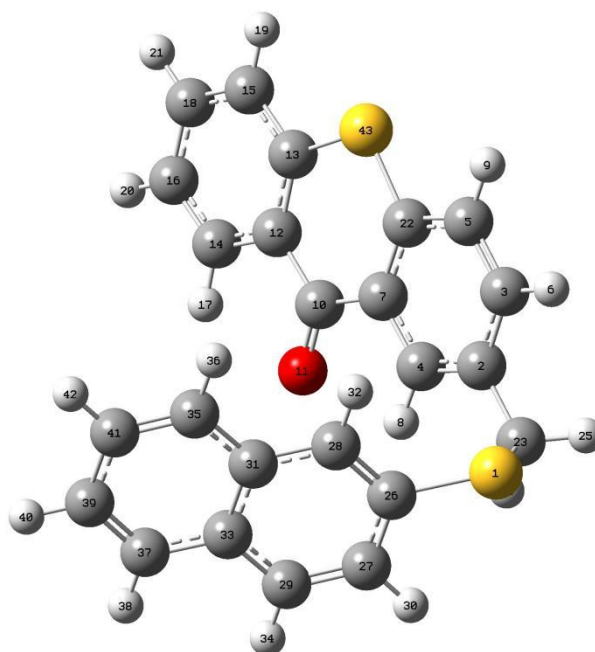
Εικόνα Π5: Σταθερότερη διαμόρφωση (Bend B) για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με M06-2X

<i>A₁</i>	Ατομο <i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>	<i>A₄</i>	Δεσμός <i>A₁-A₂</i> (Å)	Γωνία <i>A₁-A₂-A₃</i> (°)	Δίεδρη γωνία (<i>A₁-A₂</i>) – (<i>A₃-A₄</i>) (°)
1	S						
2	C	1			2,7764		
3	C	2	1		1,4043	105,04	
4	C	2	1	3	1,3864	116,05	-132,66
5	C	3	2	1	1,3835	120,86	-128,81
6	H	3	2	1	1,0879	119,56	48,17
7	C	4	2	1	1,4031	121,93	122,08
8	H	4	2	1	1,0867	120,84	-53,29
9	H	5	3	2	1,0870	120,14	178,66
10	C	7	4	2	1,4871	116,91	-174,02
11	O	10	7	4	1,2224	120,40	-8,20
12	C	10	7	4	1,4870	119,24	169,79
13	C	12	10	7	1,4005	123,95	5,05
14	C	12	10	7	1,4050	117,11	-173,37
15	C	13	12	10	1,4052	119,86	-178,12

16	C	14	12	10	1,3828	121,25	178,27
17	H	14	12	10	1,0856	117,26	-1,25
18	C	15	13	12	1,3846	120,24	0,00
19	H	15	13	12	1,0870	119,47	179,67
20	H	16	14	12	1,0855	120,34	-179,87
21	H	18	15	13	1,0862	119,46	179,78
22	C	7	4	2	1,3999	118,86	1,74
23	C	2	1	3	1,4983	38,86	121,11
24	H	23	2	1	1,0927	111,12	121,07
25	H	23	2	1	1,0938	112,62	-116,61
26	C	1	23	2	1,7842	97,98	43,25
27	C	26	1	23	1,4217	120,01	78,74
28	C	26	1	23	1,3752	119,58	-93,31
29	C	27	26	1	1,3719	120,29	-169,17
30	H	27	26	1	1,0866	119,00	9,02
31	C	28	26	1	1,4203	120,84	168,47
32	H	28	26	1	1,0875	119,89	-6,88
33	C	29	27	26	1,4217	120,88	0,08
34	H	29	27	26	1,0872	120,33	178,10
35	C	31	28	26	1,4217	121,64	-174,54
36	H	35	31	28	1,0878	118,74	-2,50
37	C	33	29	27	1,4208	122,16	176,06
38	H	37	33	29	1,0874	118,71	1,03
39	C	37	33	29	1,3732	120,67	-177,45

Πίνακας Π5: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Bend B διαμόρφωσης Np-SCH₂-Sxanthone με M06-2X

➤ Np-SCH₂-SXanthone (B3LYP)



Εικόνα Π6: Σταθερότερη διαμόρφωση (Bend B) για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone με B3LYP

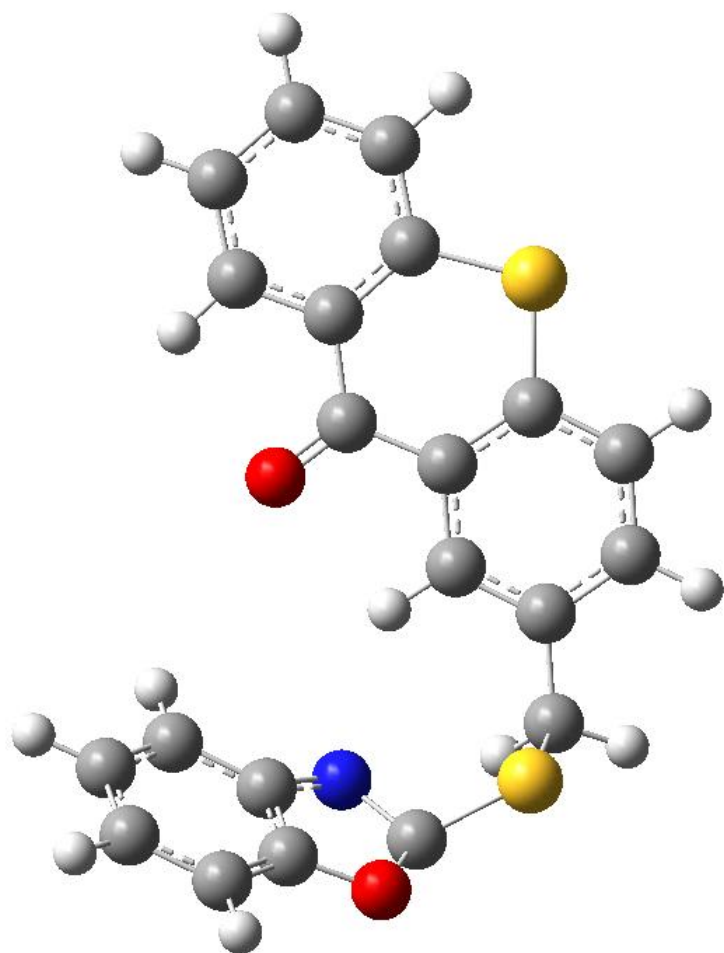
<i>A₁</i>	Άτομο <i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>	<i>A₄</i>	Δεσμός <i>A₁-A₂</i> (Å)	Γωνία <i>A₁-A₂-A₃</i> (°)	Διέδρη γωνία (<i>A₁-A₂</i>) – (<i>A₃-A₄</i>) (°)
1	<i>S</i>						
2	<i>C</i>	<i>1</i>			2,7764		
3	<i>C</i>	<i>2</i>	<i>1</i>		1,4043	105,04	
4	<i>C</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	1,3864	116,05	-132,66
5	<i>C</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	1,3835	120,86	-128,81
6	<i>H</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	1,0879	119,56	48,17
7	<i>C</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	1,4031	121,93	122,08
8	<i>H</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	1,0867	120,84	-53,29
9	<i>H</i>	<i>5</i>	<i>3</i>	<i>2</i>	1,0870	120,14	178,66
10	<i>C</i>	<i>7</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	1,4871	116,91	-174,02
11	<i>O</i>	<i>10</i>	<i>7</i>	<i>4</i>	1,2224	120,40	-8,20
12	<i>C</i>	<i>10</i>	<i>7</i>	<i>4</i>	1,4870	119,24	169,79
13	<i>C</i>	<i>12</i>	<i>10</i>	<i>7</i>	1,4005	123,95	5,05
14	<i>C</i>	<i>12</i>	<i>10</i>	<i>7</i>	1,4050	117,11	-173,37
15	<i>C</i>	<i>13</i>	<i>12</i>	<i>10</i>	1,4052	119,86	-178,12
16	<i>C</i>	<i>14</i>	<i>12</i>	<i>10</i>	1,3828	121,25	178,27

17	H	14	12	10	1,0856	117,26	-1,25
18	C	15	13	12	1,3846	120,24	0,00
19	H	15	13	12	1,0870	119,47	179,67
20	H	16	14	12	1,0855	120,34	-179,87
21	H	18	15	13	1,0862	119,46	179,78
22	C	7	4	2	1,3999	118,86	1,74
23	C	2	1	3	1,4983	38,86	121,11
24	H	23	2	1	1,0927	111,12	121,07
25	H	23	2	1	1,0938	112,62	-116,61
26	C	1	23	2	1,7842	97,98	43,25
27	C	26	1	23	1,4217	120,01	78,74
28	C	26	1	23	1,3752	119,58	-93,31
29	C	27	26	1	1,3719	120,29	-169,17
30	H	27	26	1	1,0866	119,00	9,02
31	C	28	26	1	1,4203	120,84	168,47
32	H	28	26	1	1,0875	119,89	-6,88
33	C	29	27	26	1,4217	120,88	0,08
34	H	29	27	26	1,0872	120,33	178,10
35	C	31	28	26	1,4217	121,64	-174,54
36	H	35	31	28	1,0878	118,74	-2,50
37	C	33	29	27	1,4208	122,16	176,06
38	H	37	33	29	1,0874	118,71	1,03
39	C	37	33	29	1,3732	120,67	-177,45

Πίνακας Π6: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά Bend B διαμόρφωσης Np-SCH₂-Sxanthone με B3LYP

	ΔG (hartree))		ΔH (Hartree)	
	S_0	T_1	S_0	T_1
M06-2X	-1795,092509	-1794,985847	-1795,016371	-1794,906892
B3LYP	-1795,586169	1795,492361	-1795,509559	-1795,413023

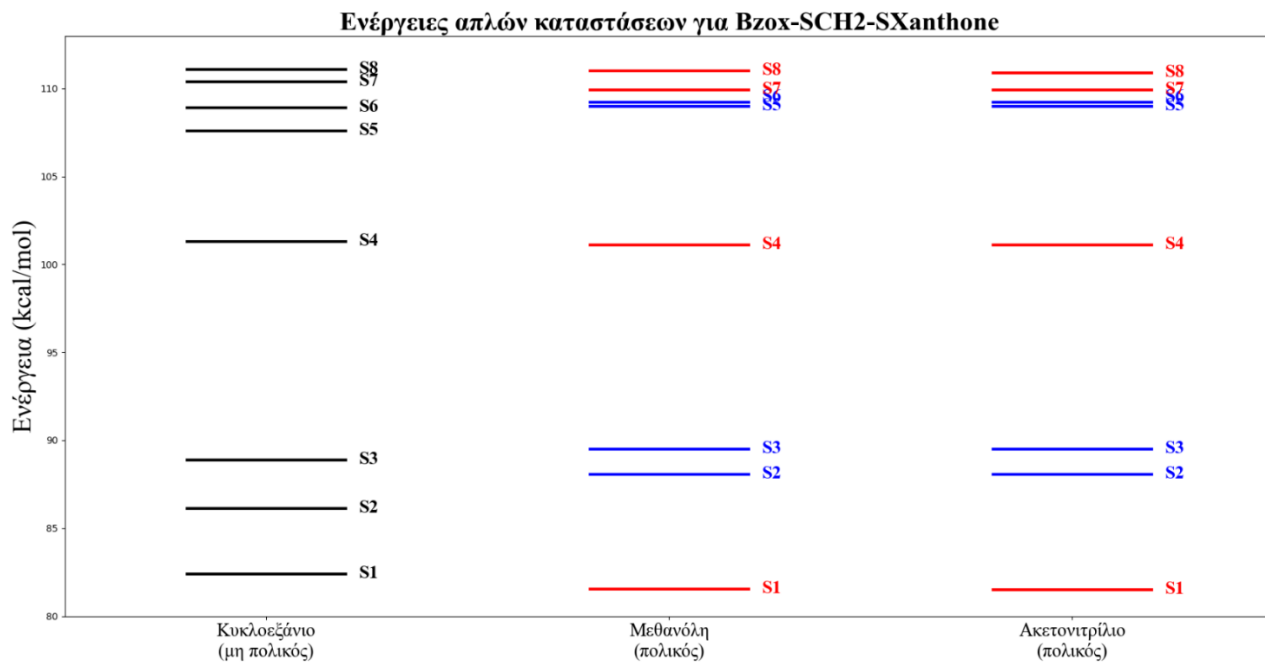
Πίνακας Π7: Αποτελέσματα υπολογισμών βελτιστοποίησης κα συχνότητων για την διαμόρφωση κρυστάλλωσης της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone



Εικόνα Π7: Διαμόρφωση τριπλής που εντοπίστηκε στα διαγράμματα *scanning* για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone (εξαγωγή από GaussView)

➤ Bzox-SCH₂-SXanthone (B3LYP)

Πολλαπλότητα spin = 1

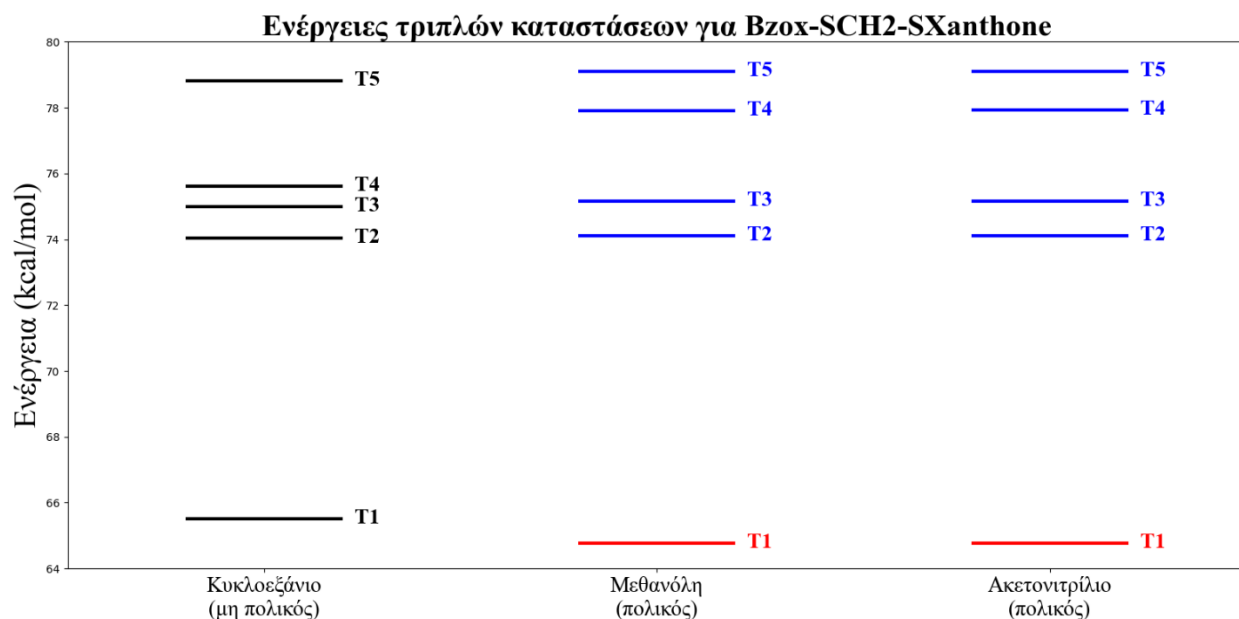


Διάγραμμα Π 1: Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		<i>S</i> ₁	<i>S</i> ₂	<i>S</i> ₃	<i>S</i> ₄	<i>S</i> ₅	<i>S</i> ₆	<i>S</i> ₇	<i>S</i> ₈
Κυκλοεξάνιο	<i>λ</i>	347,03	332,09	321,73	282,23	265,69	262,49	258,83	257,32
	<i>E(kcal/mol)</i>	82,39	86,10	88,87	101,31	107,61	108,93	110,47	111,11
Μεθανόλη	<i>λ</i>	350,62	324,73	319,49	282,70	262,23	261,67	260,02	257,51
	<i>E(kcal/mol)</i>	81,55	88,05	89,49	101,14	109,03	109,27	109,96	111,03
Ακετονιτρίλιο	<i>λ</i>	350,77	324,68	319,49	282,74	262,22	261,67	260,05	257,61
	<i>E(kcal/mol)</i>	81,51	88,06	89,49	101,12	109,04	109,27	109,95	110,99
Χαρακτήρας μετάπτωσης		<i>ππ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ππ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ππ</i> [*]	<i>ππ</i> [*]

Πίνακας Π 8: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin =3



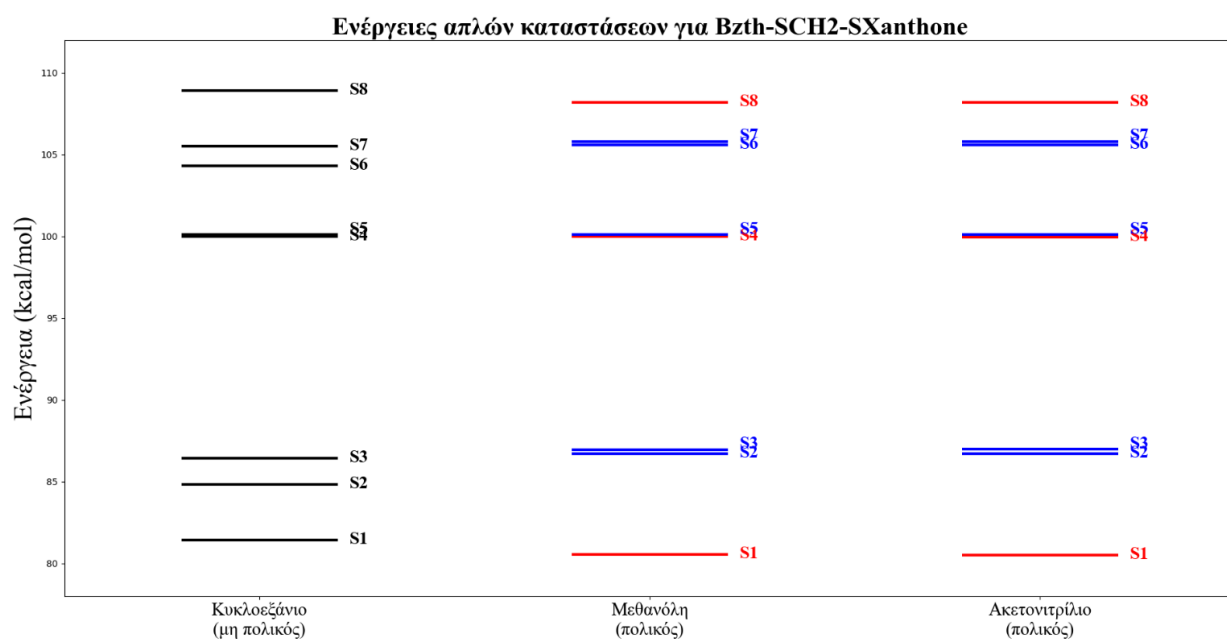
Διάγραμμα Π2: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Bzox-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		<i>T</i> ₁	<i>T</i> ₂	<i>T</i> ₃	<i>T</i> ₄	<i>T</i> ₅
Κυκλοεξάνιο	λ	436,48	386,22	381,21	378,11	362,81
	<i>E</i> (kcal/mol)	65,51	74,03	75,00	75,62	78,81
Μεθανόλη	λ	441,44	385,78	380,46	367,04	361,53
	<i>E</i> (kcal/mol)	64,77	74,11	75,15	77,90	79,09
Ακετονιτρίλιο	λ	441,49	385,77	380,46	366,95	361,52
	<i>E</i> (kcal/mol)	64,76	74,12	75,15	77,92	79,09
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*

Πίνακας Π9: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Bzox-SCH₂-SXanthone

➤ Bzth-SCH₂-SXanthone (B3LYP)

Πολλαπλότητα spin = 1

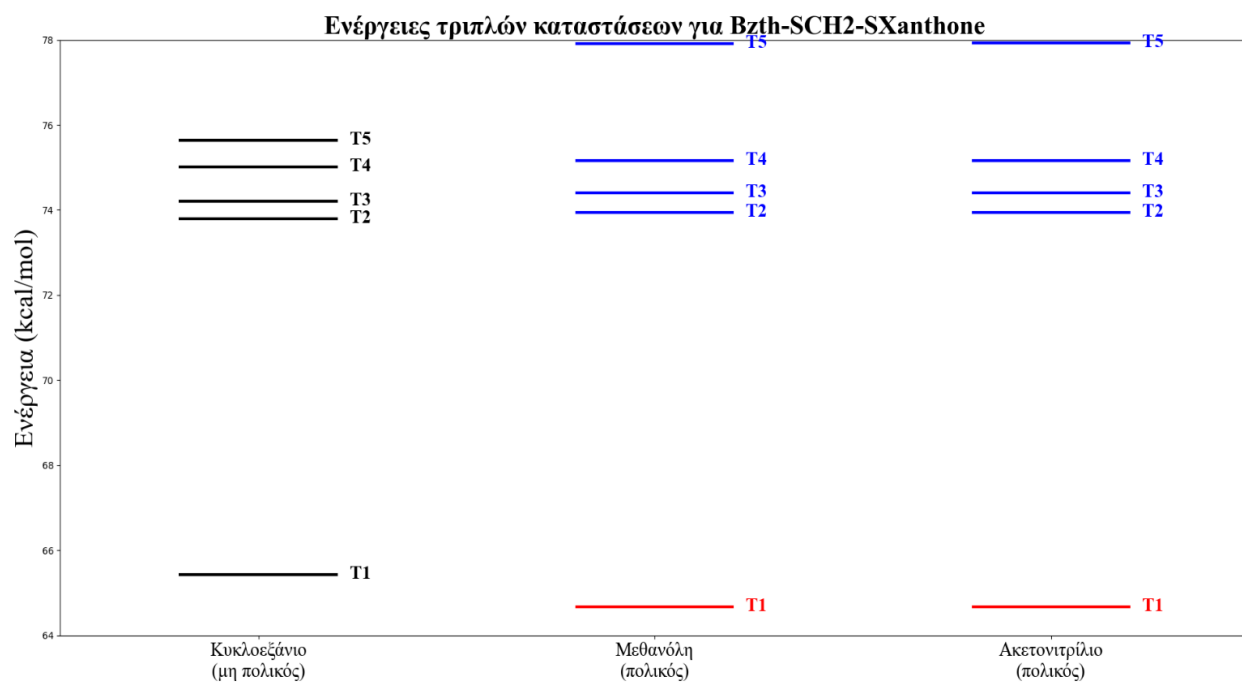


Διάγραμμα Π 3: Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		<i>S</i> ₁	<i>S</i> ₂	<i>S</i> ₃	<i>S</i> ₄	<i>S</i> ₅	<i>S</i> ₆	<i>S</i> ₇	<i>S</i> ₈
Κυκλοεξάνιο	λ	351,15	337,08	330,89	285,81	285,52	274,03	270,86	262,40
	<i>E</i> (kcal/mol)	81,42	84,82	86,41	100,04	100,14	104,34	105,56	108,96
Μεθανόλη	λ	355,03	329,71	328,81	286,02	285,55	270,53	270,21	264,12
	<i>E</i> (kcal/mol)	80,53	86,72	86,96	99,97	100,13	105,69	105,81	108,25
Ακετονιτρίλιο	λ	355,18	329,69	328,77	286,06	285,56	270,63	270,19	264,16
	<i>E</i> (kcal/mol)	80,50	86,72	86,97	99,95	100,13	105,65	105,82	108,24
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ππ*	ηπ*	ηπ*	ππ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*

Πίνακας Π 10: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin =3



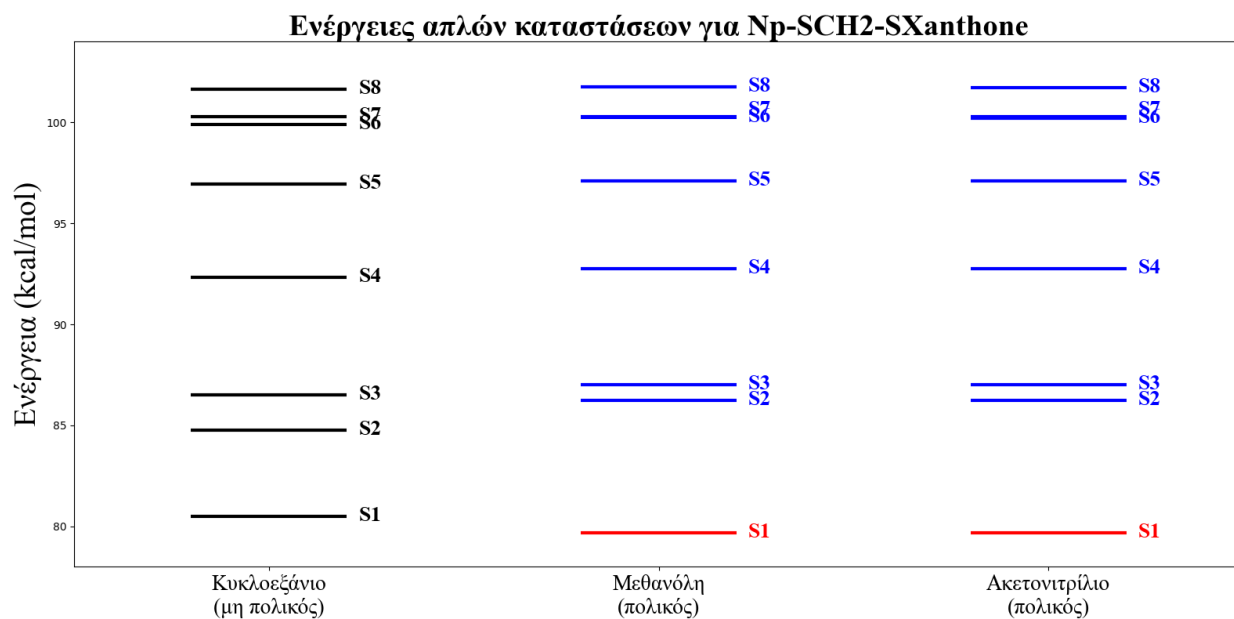
Διάγραμμα Π4: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Bzth-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		<i>T</i> ₁	<i>T</i> ₂	<i>T</i> ₃	<i>T</i> ₄	<i>T</i> ₅
Κυκλοεξάνιο	<i>λ</i>	437,04	387,50	385,35	381,19	378,07
	<i>E(kcal/mol)</i>	65,42	73,79	74,20	75,01	75,63
Μεθανόλη	<i>λ</i>	442,16	386,70	384,31	380,44	367,00
	<i>E(kcal/mol)</i>	64,66	73,94	74,40	75,16	77,91
Ακετονιτρίλιο	<i>λ</i>	442,21	386,69	384,30	380,43	366,92
	<i>E(kcal/mol)</i>	64,66	73,94	74,40	75,16	77,92
Χαρακτήρας μετάπτωσης		<i>ππ</i> [*]	<i>ππ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]	<i>ηπ</i> [*]

Πίνακας Π11: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Bzth-SCH₂-SXanthone

➤ Np-SCH₂-SXanthone (B3LYP)

Πολλαπλότητα spin = 1

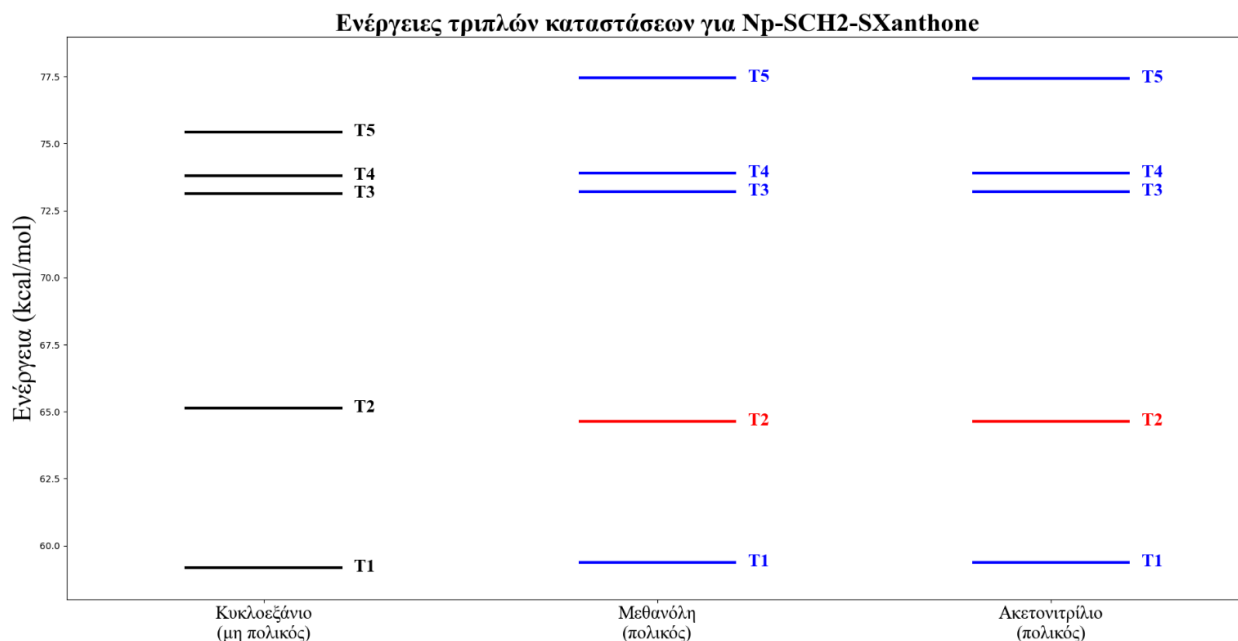


Διάγραμμα Π5: Συμπεριφορά απλών καταστάσεων της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

		<i>S</i> ₁	<i>S</i> ₂	<i>S</i> ₃	<i>S</i> ₄	<i>S</i> ₅	<i>S</i> ₆	<i>S</i> ₇	<i>S</i> ₈
Κυκλοεξάνιο	λ	355,25	337,29	330,58	309,65	294,97	286,24	285,15	281,28
	<i>E</i> (kcal/mol)	80,48	84,77	86,49	92,34	96,93	99,89	100,27	101,65
Μεθανόλη	λ	358,79	331,57	328,60	308,21	294,42	285,25	285,08	281,01
	<i>E</i> (kcal/mol)	79,69	86,23	87,01	92,77	97,11	100,23	100,29	101,75
Ακετονιτρίλιο	λ	358,93	331,56	328,55	308,21	294,46	285,28	285,11	281,03
	<i>E</i> (kcal/mol)	79,66	86,23	87,02	92,77	97,10	100,22	100,28	101,74
Χαρακτήρας μετάπτωσης		ππ*	ππ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*	ηπ*

Πίνακας Π12: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες οχτώ διεγερμένες απλές καταστάσεις για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone

Πολλαπλότητα spin =3

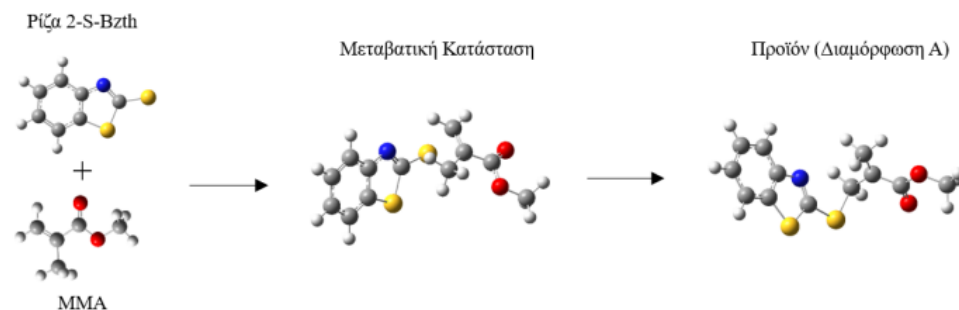


Διάγραμμα Π6: Συμπεριφορά τριπλών καταστάσεων της ένωσης Np-SCH₂-SXanthone με αλλαγές στη πολικότητα του διαλύτη (κατασκευάστηκε με Python)

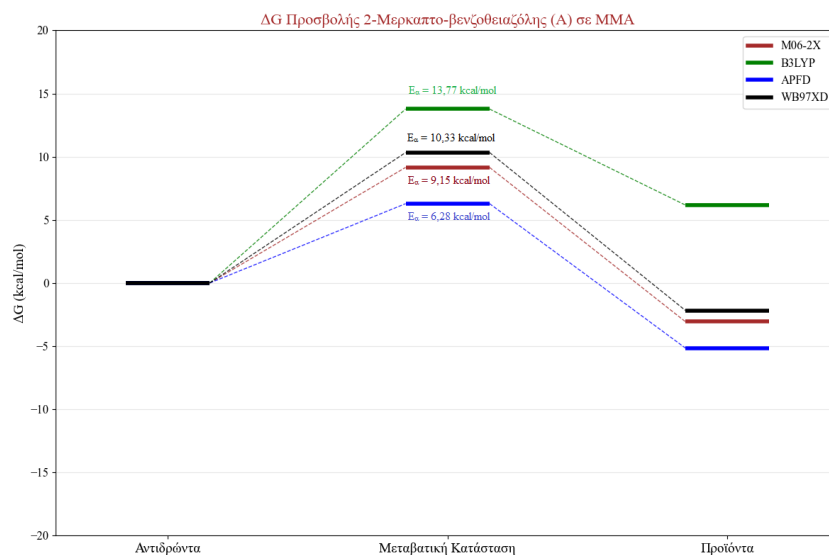
		<i>T</i> ₁	<i>T</i> ₂	<i>T</i> ₃	<i>T</i> ₄	<i>T</i> ₅
Κυκλοεξάνιο	λ	483,23	438,90	390,94	387,50	379,01
	<i>E</i> (kcal/mol)	59,17	65,14	73,14	73,79	75,44
Μεθανόλη	λ	481,61	442,40	390,51	386,83	369,18
	<i>E</i> (kcal/mol)	59,37	64,63	73,22	73,91	77,45
Ακετονιτρίλιο	λ	481,62	442,36	390,51	386,84	369,26
	<i>E</i> (kcal/mol)	59,37	64,64	73,22	73,91	77,43
Χαρακτήρας μετάπτωσης		$\pi\pi^*$	$n\pi^*$	$\pi\pi^*$	$n\pi^*$	$n\pi^*$

Πίνακας Π13: Χαρακτήρας μετάπτωσης για τις πρώτες πέντε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις για την ένωση Np-SCH₂-SXanthone

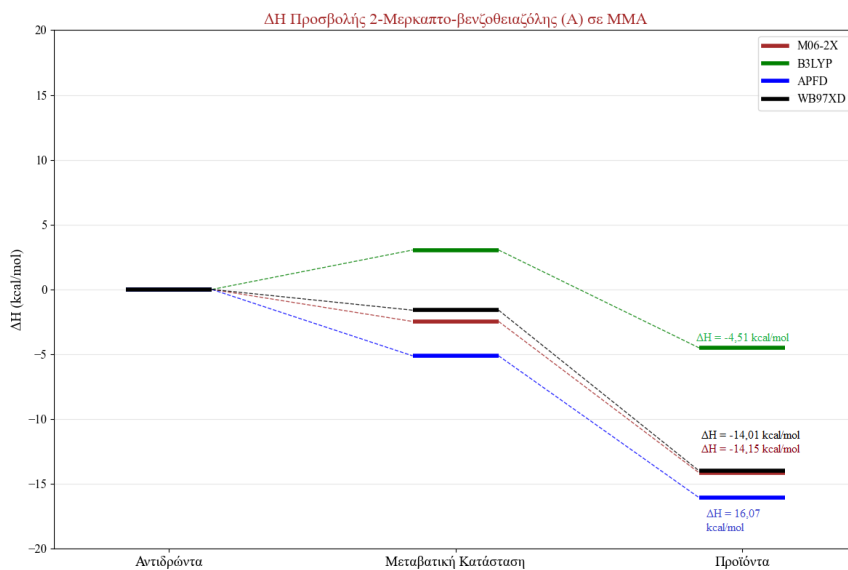
- Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-μερκαπτοβενζοξαζόλης στο MMA (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π 8: Προσβολή της ρίζας της 2-μερκαπτο-βενζοξαζόλης στο διπλό δεσμό του MMA προς σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας (Διαμόρφωση A)

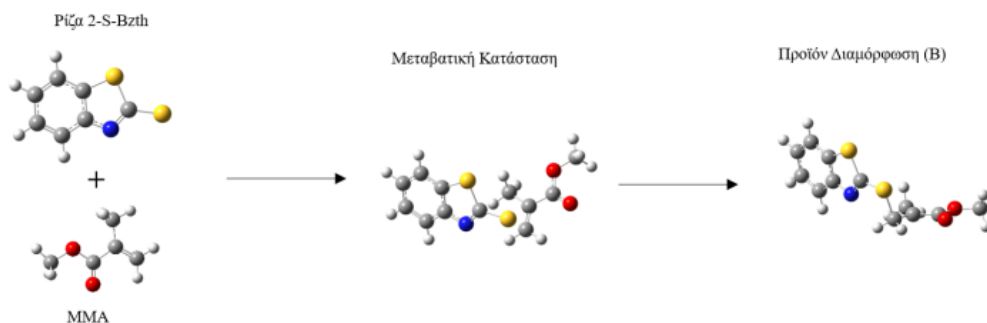


Διάγραμμα Π7: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοξαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

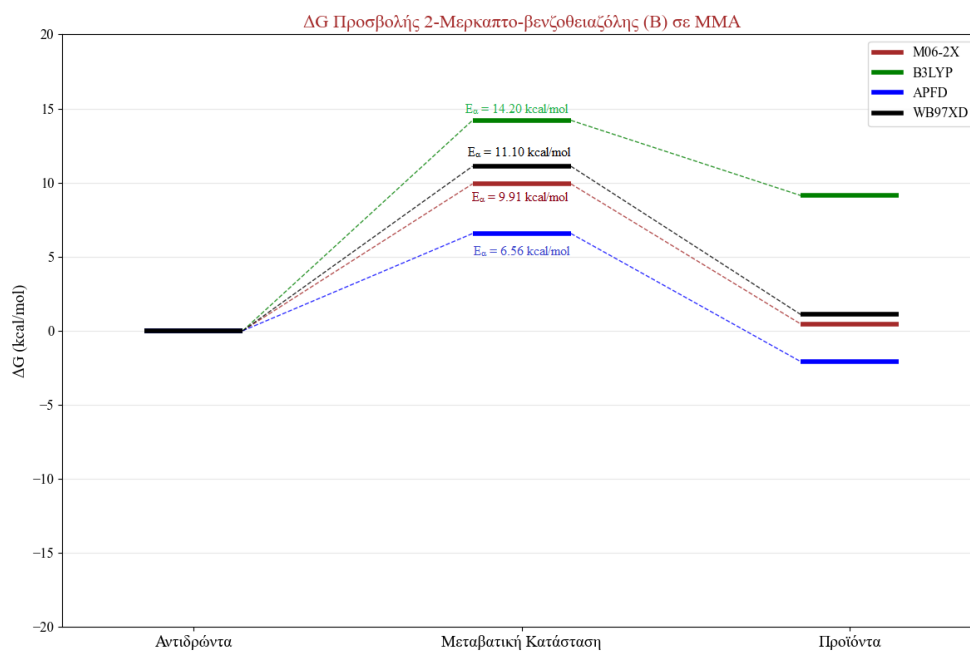


Διάγραμμα Π 8: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης Α (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

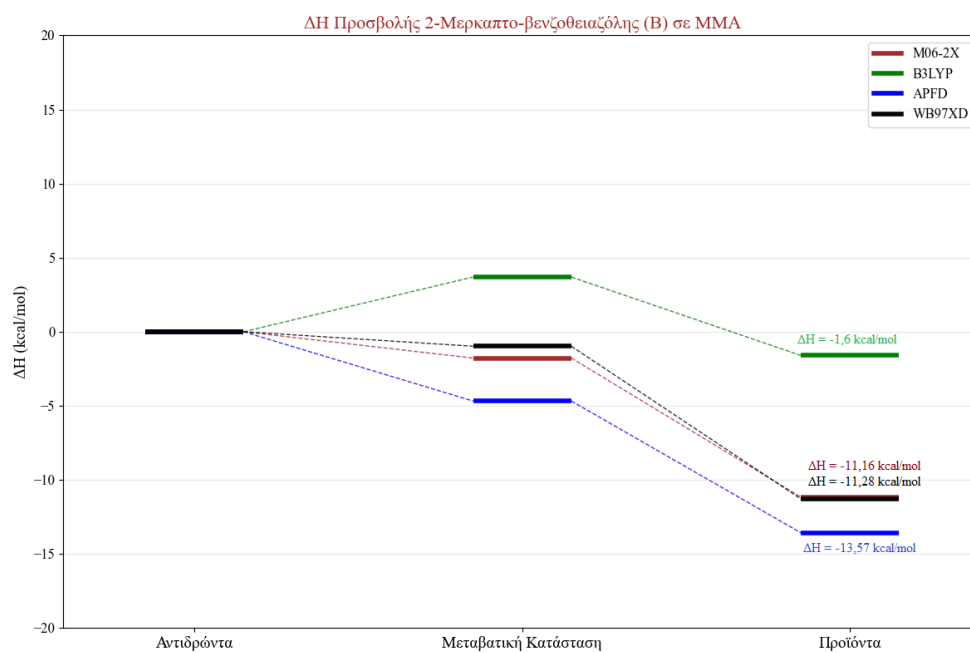
➤ Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης στο MMA (Διαμόρφωση Β)



Εικόνα Π9: Προσβολή της ρίζας της 2-μερκαπτο-βενζοθειαζόλης στο διπλό δεσμό του MMA προς σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας (Διαμόρφωση Β)

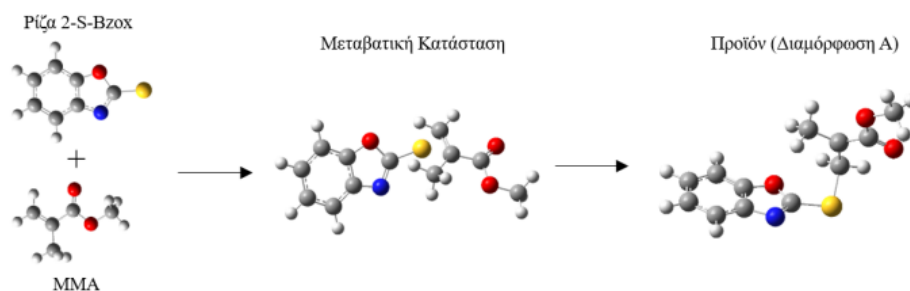


Διάγραμμα Π 9: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

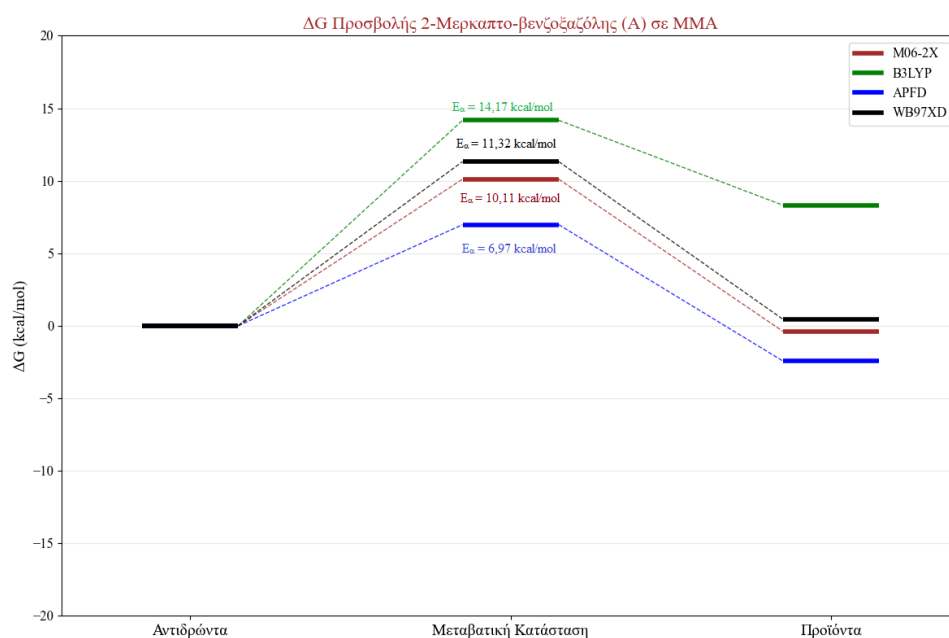


Διάγραμμα Π 10: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοοξαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

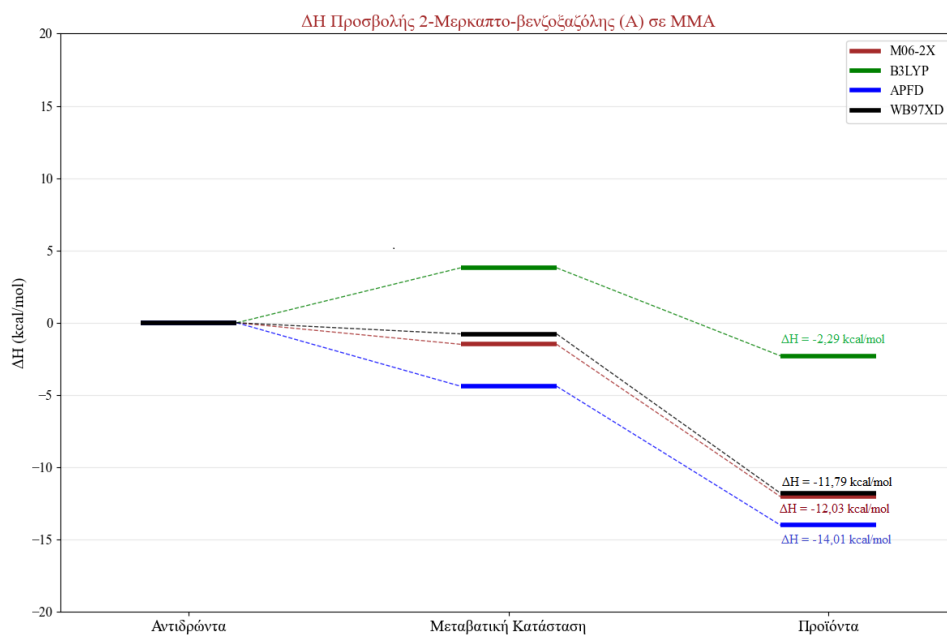
- Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης στο MMA (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π9: Προσβολή της ρίζας της 2-μερκαπτο-βενζοθειαζόλης στο διπλό δεσμό του MMA προς σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας (Διαμόρφωση A)

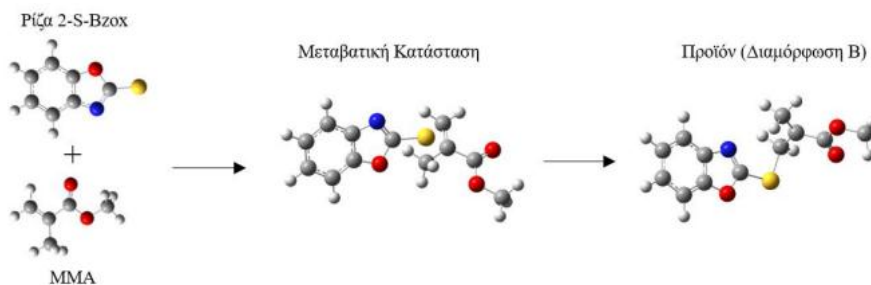


Διάγραμμα Π 11: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

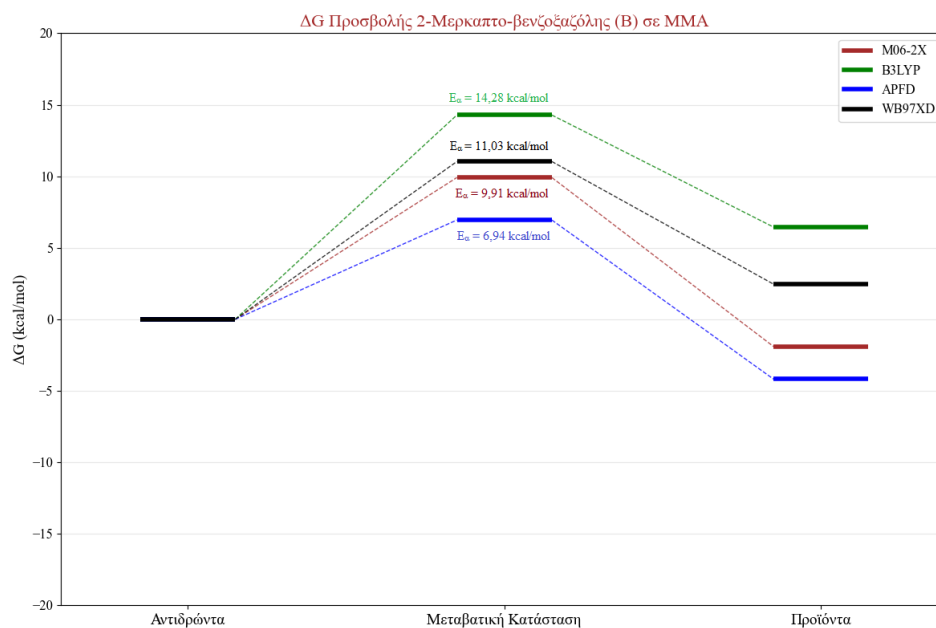


Διάγραμμα Π12: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

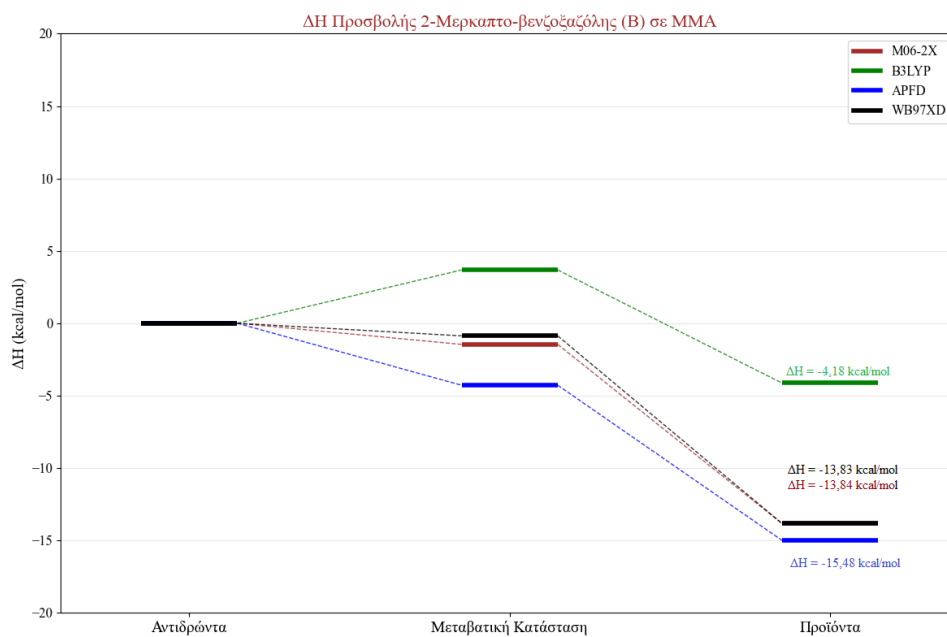
- Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης στο MMA (Διαμόρφωση B)



Εικόνα Π 10: Εικόνα Π 10: Εικόνα Π 7: Προσβολή της ρίζας της 2-μερκαπτο-βενζοθειαζόλης στο διπλό δεσμό του MMA προς σχηματισμό πρωτογενούς ρίζας (Διαμόρφωση B)

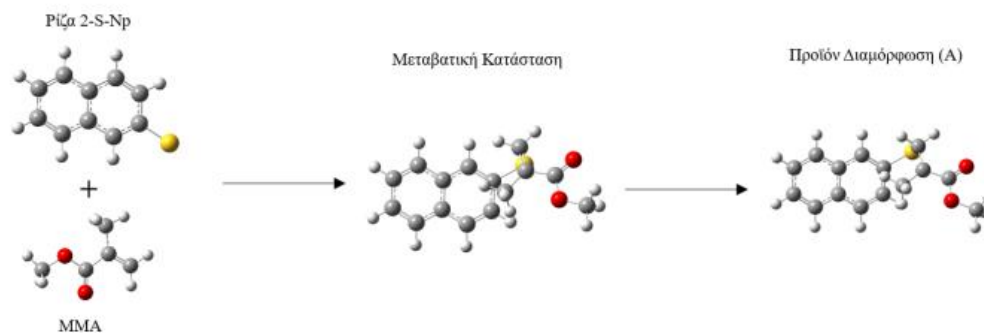


Διάγραμμα Π13: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

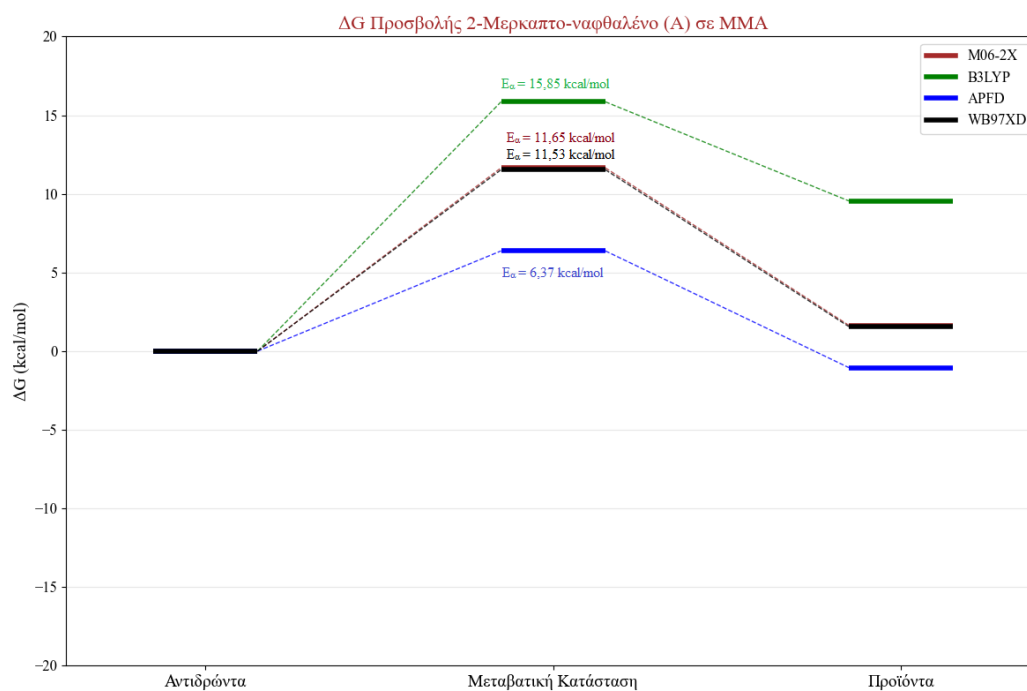


Διάγραμμα Π14: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

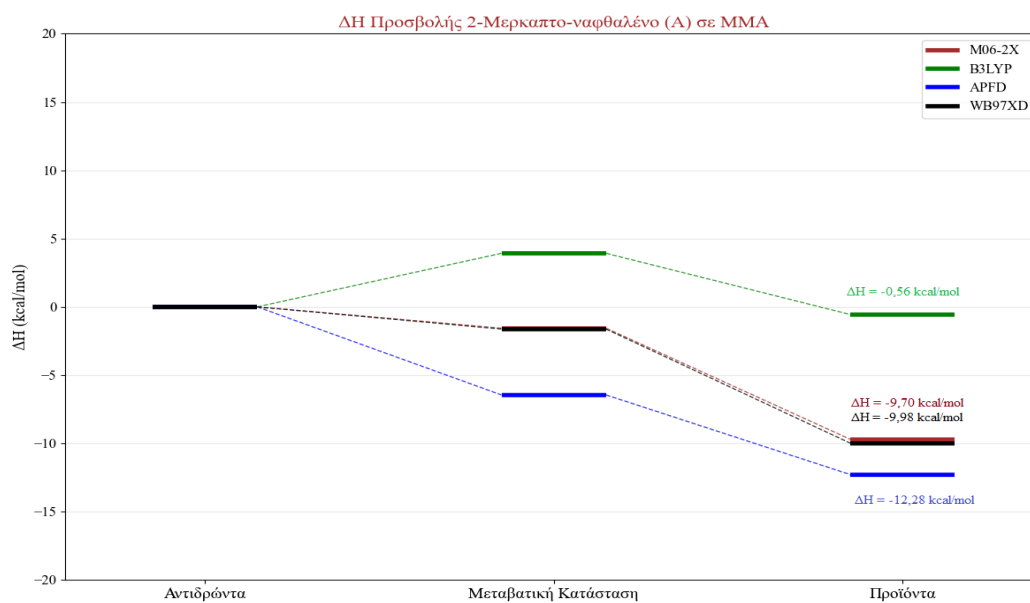
- Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-ναφθαλενοθειόλης στο MMA (Διαμόρφωση A)



Εικόνα Π10: Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-ναφθαλενοθειόλης στο MMA (Διαμόρφωση A)

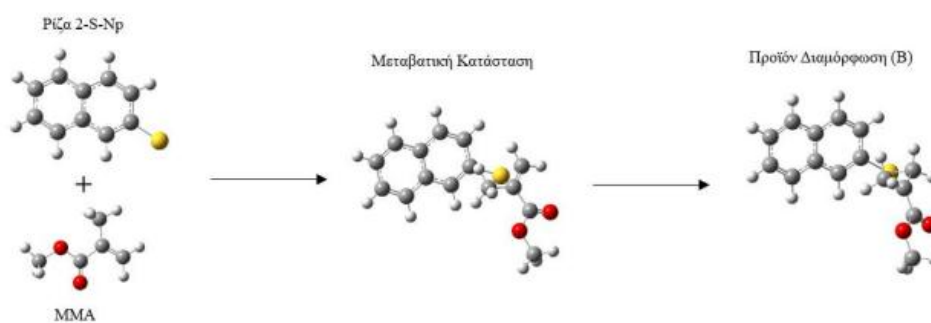


Διάγραμμα Π15: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα του 2-μερκαπτο-ναφθαλένου προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

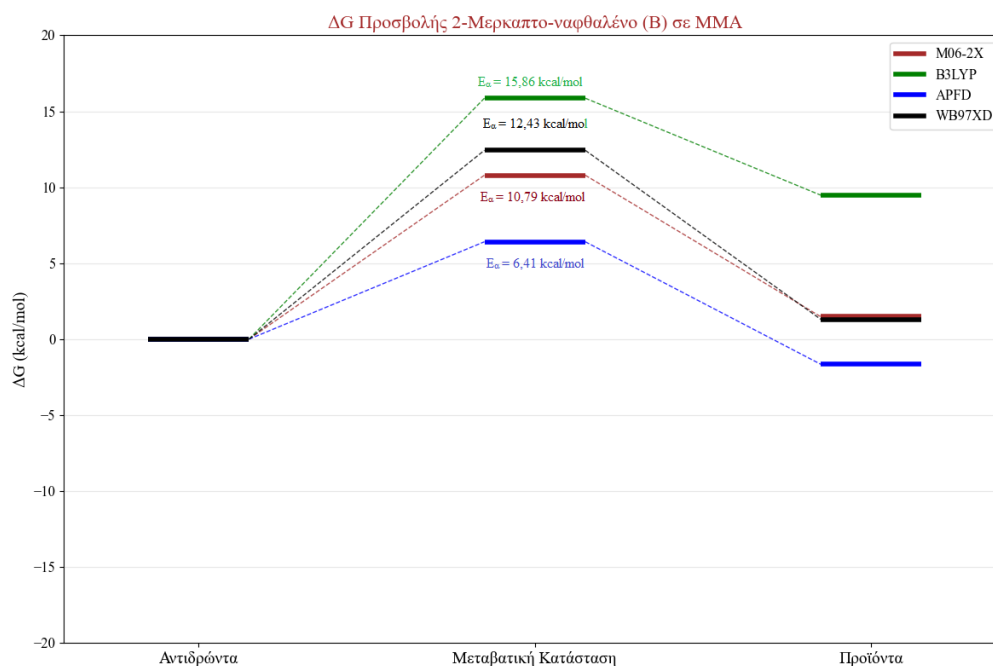


Διάγραμμα Π16: ΔΗ αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα του 2-μερκαπτο-ναφθαλένου προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης A (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

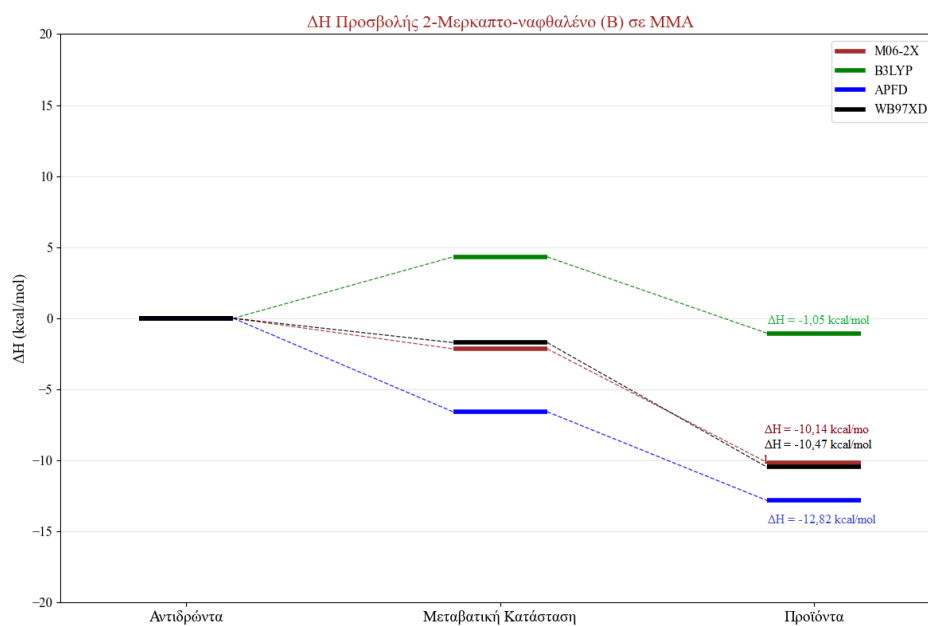
- Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-ναφθαλενοθειόλης στο MMA (Διαμόρφωση B)



- Εικόνα Π11: Προσβολή της ρίζας της ένωσης 2-ναφθαλενοθειόλης στο MMA (Διαμόρφωση B)



Διάγραμμα Π17: ΔG αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα του 2-μερκαπτο-ναφθαλένου προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).



Διάγραμμα Π18: ΔH αντιδρώντος, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντος της αντίδρασης προσβολής του MMA από τη ρίζα του 2-μερκαπτο-ναφθαλένου προς δημιουργία ρίζας διαμόρφωσης B (δημιουργήθηκε με γλώσσα προγραμματισμού Python).

Δεσμοί	Κρυς .	B3LYP/ 6-31+G(d)	M06-2X/ 6-31+G(d)	Γωνίες	Κρυς.	B3LYP/ 6- 31+G(d)	M06-2X/ 6- 31+G(d)
C ₁ -C ₂	1.368	1.389	1.384	C ₁ -C ₂ -C ₃	117.66	118.31	118.53
C ₂ -C ₃	1.404	1.410	1.406	C ₂ -C ₃ -C ₄	121.01	120.90	120.84
C ₃ -C ₄	1.356	1.386	1.382	C ₃ -C ₄ -C _{4a}	121.17	120.35	120.28
C ₄ -C _{4a}	1.391	1.409	1.406	C ₄ -C _{4a} -S ₁₀	116.06	115.97	115.77
C _{4a} -S ₁₀	1.733	1.761	1.752	C ₄ -C _{4a} -C _{9a}	119.24	119.77	119.66
C _{4a} -S _{9a}	1.403	1.408	1.400	C _{4a} -S ₁₀ - C _{10a}	103.96	103.61	103.46
C _{10a} -S ₁₀	1.729	1.763	1.754	C _{4a} -C _{9a} -C ₁	117.99	118.54	118.93
C _{10a} -S _{8a}	1.408	1.409	1.401	C _{4a} -C _{9a} -C ₉	123.22	124.15	124.01
C ₅ -S _{10a}	1.393	1.408	1.405	S ₁₀ -C _{10a} -C ₅	117.00	115.75	115.61
C ₅ -C ₆	1.342	1.388	1.384	S ₁₀ -C _{10a} - C _{8a}	124.29	124.14	124.48
C ₆ -C ₇	1.381	1.404	1.401	C _{10a} -C ₅ -C ₆	121.55	120.24	120.22
C ₇ -C ₈	1.365	1.386	1.383	C _{10a} -C _{8a} -C ₈	117.85	118.44	118.87
C ₈ -C _{8a}	1.390	1.411	1.406	C ₅ -C ₆ -C ₇	120.80	120.24	120.34
C _{8a} -C ₉	1.470	1.487	1.487	C ₆ -C ₇ -C ₈	118.79	119.55	119.46
C ₉ -O ₁₁	1.233	1.233	1.222	C ₇ -C ₈ -C _{8a}	122.29	121.41	121.21
C ₉ -C _{9a}	1.479	1.488	1.488	C ₈ -C _{8a} -C ₉	118.38	117.41	117.14
C _{9a} -C ₁	1.396	1.410	1.405	C _{8a} -C ₉ -O ₁₁	120.47	120.20	120.32
C ₁ -C ₁₂	1.492	1.508	1.505	C _{8a} -C ₉ -C _{9a}	120.03	119.69	119.48
C ₁₂ -S ₁₃	1.812	1.845	1.824	O ₁₁ -C ₉ -C _{9a}	119.50	120.11	120.20
S ₁₃ -C ₂ '	1.757	1.782	1.771	C ₉ -C _{9a} -C ₁	118.78	117.31	117.05
C ₁ '-S ₂ '	1.369	1.382	1.375	C ₁ -C ₂ -C ₁₂	122.38	121.01	121.12
C ₂ '-S ₃ '	1.423	1.428	1.427	C ₃ -C ₂ -C ₁₂	119.96	120.68	120.34
C ₃ '-S ₄ '	1.351	1.374	1.367	C ₂ -C ₁₂ -S ₁₃	109.59	109.33	108.61
C ₄ '-S _{4a} '	1.405	1.424	1.423	C ₁₂ -S ₁₃ -C ₂ '	102.41	103.50	102.39
C ₄ 'a-C ₅ '	1.415	1.420	1.419	S ₁₃ -C ₂ '-C ₁ '	125.58	125.33	125.13
C ₄ 'a- C _{8a} '	1.406	1.432	1.421	S ₁₃ -C ₂ '-C ₃ '	115.60	115.27	115.31
C ₅ '-C ₆ '	1.353	1.380	1.374	C ₂ '-C ₃ '-C ₄ '	120.06	120.62	120.58
C ₆ '-C ₇ '	1.381	1.417	1.416	C ₃ '-C ₄ '-C _{4a} '	122.08	121.28	121.11
C ₇ '-C ₈ '	1.355	1.379	1.374	C ₄ '-C _{4a} '-C ₅ '	122.99	122.55	122.28
C ₈ '-C _{8a} '	1.416	1.422	1.420	C ₄ '-C _{4a} '- C _{8a} '	119.22	118.27	118.43
C _{8a} '-C ₁ '	1.402	1.424	1.423	C _{4a} '-C ₅ '-C ₆ '	120.93	120.83	120.71
				C ₅ '-C ₆ '-C ₇ '	120.01	120.07	120.07
				C ₆ '-C ₇ '-C ₈ '	121.26	120.40	120.39
				C ₇ '-C ₈ '-C _{8a} '	118.16	120.85	120.73

Πίνακας Π14: Σύγκριση γεωμετρικών χαρακτηριστικών κρυστάλλου με θεωρητικούς υπολογισμούς

Διέδρες γωνίες (άτομα)	Κρυσταλλική δομή	B3LYP/ 6-31+G(d)	M06-2X/ 6-31+G(d)
1-2-3-4			
C ₁ '-C ₂ '-S ₁₃ -C ₁₂	-14.82	-5.71	-6.06
S ₁₃ -C ₁₂ -C ₂ -C ₃	69.90	79.08	85.52
S ₁₃ -C ₁₂ -C ₂ -C ₁	-110.96	-100.67	-103.54
C ₂ '-S ₁₃ -C ₁₂ -C ₂	-154.27	-174.85	-174.48
C ₂ '-S ₁₃ -C ₁₂ -H _{12a}	-33.66	-54.04	-54.05
C ₂ '-S ₁₃ -C ₁₂ -H _{12b}	86.16	64.21	64.82

Πίνακας Π15: Σύγκριση διέδρων γωνιών μεταξύ κρυσταλλικής δομής και θεωρητικών υπολογισμών