



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης *photo-Fries* Αρωματικών
Οργανοπυριτικών Ενώσεων**

Παναγιώτης Γκριτζάπης

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης *photo-Fries* Αρωματικών
Οργανοπυριτικών Ενώσεων**

Παναγιώτης Γκριτζάπης

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

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

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 666^A/27-04-2007

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπον:

Αντώνιος Ζαρκάδης, Αν. Καθηγητής

Μέλη:

Μιχαήλ Σίσκος, Αν. Καθηγητής

Βασίλειος Μελισσάς, Αν. Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 667^A/11-05-2007

Θέμα: «Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης *photo-Fries* Αρωματικών Οργανοπυριτικών Ενώσεων»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 855^A/18-07-2012

1. Ζαρκάδης Αντώνιος, Αν. Καθηγητής
2. Μελισσάς Βασίλειος, , Αν. Καθηγητής
3. Σίσκος Μιχαήλ, , Αν. Καθηγητής
4. Γεροθανάσης Ιωάννης, Καθηγητής
5. Θεοδώρου Βασιλική, , Αν. Καθηγήτρια
6. Κοσμίδης Κων/νος, Καθηγητής
7. Μιχαηλίδης Άδωνις, , Αν. Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 11-07-2014

Ο Προεδρος του Τμήματος Χημείας

Βασίλειος Τσίκαρης, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ελένη Αδαμαντίου

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΔΙΔ. ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΓΚΡΙΤΖΑΠΗ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του κ. **Παναγιώτη Γκριτζάπη**, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Τμήμα Χημείας) την **11 Ιουλίου 2014**, ημέρα Παρασκευή και ώρα 11.00, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο:

« Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης photo-Fries Αρωματικών Οργανοπυριτικών Ενώσεων »

Η επιτροπή έκρινε... μόλωναότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης, απένειμε δε τον βαθμό ΔΕΚΑ (ΑΡΙΣΤΑ)

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής

Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης (Επιβλέπων)

Αναπλ. Καθηγητής

Βασίλειος Μελισσάς (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Αναπλ. Καθηγητής

Μιχαήλ Γ. Σίσκος (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Καθηγητής

Ιωάννης Γεροθανάσης

Αναπλ. Καθηγήτρια

Βασιλική Θεοδώρου

Καθηγητής

Κων/νος Κοσμίδης

Καθηγητής

Αδωνις Μιχαηλίδης

Ευχαριστίες

Η διατριβή αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στο διάστημα 2007-2014 υπό την καθοδήγηση του Αναπληρωτή Καθηγητή Αντώνη Ζαρκάδη, τον οποίο και ευχαριστώ για την πολύτιμη γνώση και εμπειρία που μου μετέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Μηχάλη Σίσκο για τη βοήθεια που μου έδωσε κατά τη διάρκεια της διατριβής καθώς και το συνάδελφο Παναγιώτη Βάρρα, η συνεργασία με τον οποίο έδωσε νέα προοπτική στη διατριβή μου. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές Ortwin Brede και Ralf Hermann για τη φιλοξενία και τη βοήθεια κατά την παραμονή μου στο *Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy* του Πανεπιστημίου της Λειψίας στη Γερμανίας.

Τέλος ιδιαίτερα ευχαριστώ τη σύζυγο μου Μαρία Κυνηγοπούλου για τη στήριξή, τη βοήθειά αλλά και την υπομονή της όλα αυτά τα χρόνια, στην οποία και αφιερώνω την παρούσα διατριβή.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	1
1.Εισαγωγή-Σκοπός	6
2. Θεωρητικό μέρος	16
2.1 Εισαγωγικά	16
2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	18
2.3 Διάγραμμα Jablonski	19
2.3.1 Περιγραφή του διαγράμματος Jablonski	20
2.3.2 Κβαντική απόδοση	23
2.4 Μέτρηση της φωτονιακής απόδοσης	24
2.5 Το βενζόλιο ως χρωμοφόρο σύστημα.....	26
2.6 Αρυλομεθυλο- πυριτικές ενώσεις	28
2.6.1 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία UV-Vis	28
2.6.2 Φωτοχημεία βενζυλοσιλανίων - Η μετάθεση <i>photo-Fries</i>	32
2.6.3 Μηχανισμός της μετάθεσης <i>photo-Fries</i>	33
2.6.4 Η μετάθεση <i>photo-Fries</i> στην περίπτωση των οργανοπυριτικών ενώσεων	35
2.7 Ποσοτική αποτίμηση της φωτοχημικής μεταβολής	38
2.8 Μέθοδοι και Τεχνικές.....	43
2.8.1 Εισαγωγικά	43
2.8.2 Παλμική φωτόλυση	43
2.8.3 Περιγραφή της συσκευής παλμικής φωτόλυσης laser (FLP)	44
2.9 Οι κωνικές τομές υπερεπιφανιών δυναμικής ενέργειας στη μηχανιστική φωτοχημεία	46
2.9.1 Σύγκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και κωνικής τομής	49
3. Αποτελέσματα	50
3.1 Σύνθεση ενώσεων	50

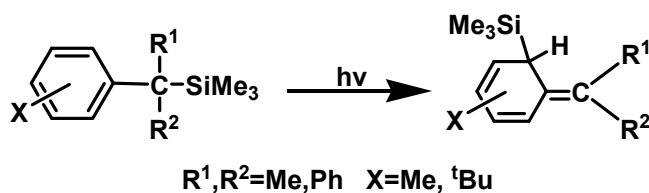
3.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης τολουόλιο	54
3.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	61
3.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ (Βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο)	72
3.5 Φωτοχημική μελέτη παραγώγων βενζυλοσιλανίου	83
3.5.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1a	83
3.5.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1b	92
3.5.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1c	99
3.5.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1d	106
3.5.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3a	111
3.5.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3b	118
3.5.7 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3c	125
3.6 Φωτοχημική μελέτη ακεταλών παραγώγων <i>p</i> -βενζοϋλο-βενζυλοσιλανίων	134
3.6.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης acetal1	134
3.6.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης acetal2	143
3.6.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης acetal3	147
4. Συζήτηση αποτελεσμάτων	152
4.1 Ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης	152
4.2 Φωτοχημεία Τολουολίου	159
4.3 Φωτοχημεία του $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	161
4.4 Διερεύνηση της φωτοχημικής πορείας του βενζυλοτριμεθυλοσιλανίου $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	163
4.5 Ο ρόλος του κλωβού του διαλύτη	182
4.6 Διερεύνηση της τοποχημείας των photo-Fries ενδιάμεσων	185
4.7 Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων	197
4.8 Γενικά Συμπεράσματα	207
4.9 Επίλογος	210
5. Πειραματικό μέρος	211
5.1 Συσκευές και όργανα	211

5.2 Σύνθεση βενζυλοσιλανίων	211
5.2.1 Προετοιμασία συσκευής για αντιδράσεις υπό αδρανείς συνθήκες.....	211
5.2.2 Γενική μέθοδος σύνθεσης βενζυλοσιλανίων 1a-1d.....	212
5.2.3 Γενική μέθοδος σύνθεσης βενζυλοσιλανίων 3a,3b και 3c	214
5.2.4 Σύνθεση των αρχικών πολυμεθυλοβενζυλο χλωριδίων	215
5.2.5 Σύνθεση ακεταλών των βενζοϋλο παραγώγων των βενζυλοσιλανίων	216
5.3 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης	219
5.3.1 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης Τολουόλιο.....	219
5.3.2 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης PhCH ₂ -CMe ₃	232
5.3.3 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης για την ένωση PhCH ₂ -CMe ₃	242
5.3.4 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης Βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο PhCH ₂ SiMe ₃	244
5.3.5 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης του photo-Fries ενδιάμεσου και της βενζυλικής ρίζας για την ένωση PhCH ₂ SiMe ₃	253
5.3.6 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης για την ένωση PhCH ₂ SiMe ₃	257
5.3.7 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 1a	259
5.3.8 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση 1b	263
5.3.9 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 1c	275
5.3.10 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 1d.....	284
5.3.11 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 3a	292
5.3.12 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 3b.....	309
5.3.13 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 3c	317
5.3.14 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης PhCHMeSiMe ₃	327
5.3.15 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης Ph ₃ CH ₂ SiMe ₃	328
5.3.17 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης του φθορισμού που παρουσιάζεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm	330
5.3.18 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης acetal1	331

5.3.19 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση acetal2	342
5.3.20 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση acetal3	348
Βιβλιογραφία	361

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή περιγράφει μια προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού της φωτομετάθεσης αρωματικών οργανοπυριτικών ενώσεων, που είναι γνωστή και ως μετάθεση *photo-Fries* και αποτελεί γενικευμένη αντίδραση των βενζυλοσιλανίων.



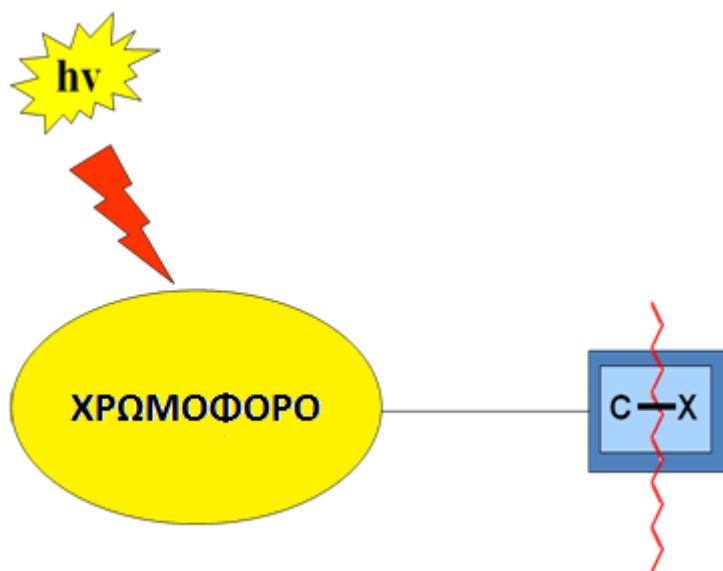
Αναλυτικότερα, οι μελέτες της διατριβής εστιάζονται στα εξής σημεία:

- ✓ Στη διερεύνηση σε βάθος της φωτοφυσικής/φωτοχημείας της θεμελιώδους ένωσης **PhCH₂SiMe₃**.
- ✓ Στο ρόλο του κλωβού του διαλύτη στο μηχανισμό της φωτομετάθεσης.
- ✓ Στη μελέτη της τοποχημείας της φωτομετάθεσης των βενζυλοσιλανίων.
- ✓ Στη διατύπωση ενός γενικού μηχανιστικού σχήματος για τη φωτοχημεία όλης της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων και στην προσπάθεια πρόβλεψης των φωτοπροϊόντων.

Η παρούσα διατριβή έχει την αφετηρία της στη Μεταπτυχιακή Εργασία μου (Ποσοτική αποτίμηση της μετάθεσης *photo-Fries* Αρυλομέθυλο σιλανίων, Παν/μιο Ιωαννίνων 2007), στη δημοσίευση: (Siskos, M.G., et al., *The photo-Fries rearrangement of 9-trimethylsilyl substituted xanthenes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **182**(1): p. 17-27), ενώ ένα μέρος της παρουσιάστηκε στο Συνέδριο: *Chromophore Selectivity in the photo-Fries and the Photodissociation Reaction of Benzylsilanes* Zarkadis, A. K., Tasis, D., Siskos, M. G., Gritzapis, P., Varras, P., Brede, O., Hermann, R., Elisei, F. Photochemie Tagung, Gesellschaft Deutsche Chemiker, 10-12 October, 2008, Bielefeld (Germany)

1.Εισαγωγή-Σκοπός

Η φωτοδιάσπαση δεσμού **C-X**, (X: C, Si, N, O κλπ.) είναι ένα πεδίο που συγκεντρώνει το σταθερό ενδιαφέρον πολλών ερευνητών όλα τα τελευταία χρόνια. Αιτία είναι η μεγάλη σημασία που έχει στην αποικοδόμηση οργανικών ρυπαντών, στη λειτουργία φωτοεκκινητών, στη μελέτη της φωτοαντοχής κατά τον σχεδιασμό των υλικών, στην ατμοσφαιρική χημεία κλπ. Επίσης και οι καθαρά επιστημονικοί λόγοι είναι σημαντικοί, καθώς η διάσπαση και αναδιοργάνωση χημικών δεσμών σχετίζεται άμεσα με το χημικό μετασχηματισμό, δηλαδή την ίδια τη χημεία των ενώσεων. Τα δύο κεντρικά σημεία που αφορούν τις φωτοχημικές μελέτες είναι ο ρόλος του χρωμοφόρου συστήματος που λειτουργεί ως πρωτογενής συλλέκτης της ακτινοβολίας και η φύση και η ισχύς του μεταβαλλόμενου δεσμού **C-X**.

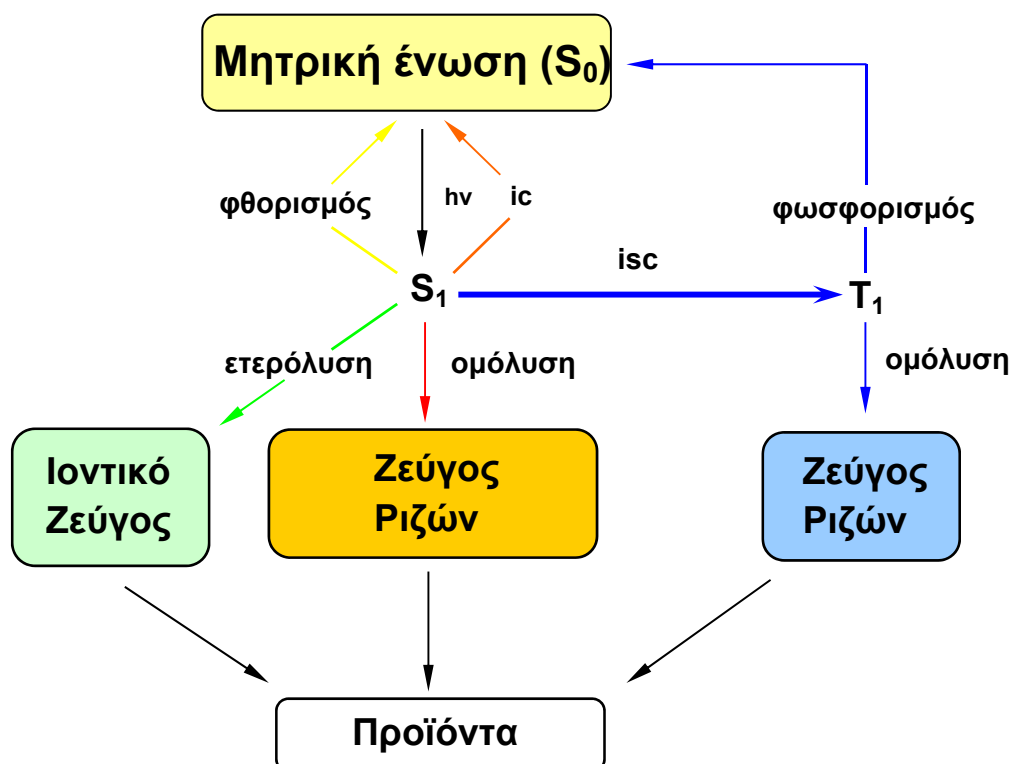


Σχήμα 1.1: Φωτοδιάσπαση χημικού δεσμού

Η κατανόηση των φωτοχημικών μετασχηματισμών πιστεύεται ότι θα βοηθήσει στο μέλλον, να καταστούν οι φωτοχημικές συνθετικές πορείες μια

εναλλακτική προοπτική στην παραγωγή υλικών αγαθών και στη μελλοντική χρήση της αφειδώς παρεχόμενης ηλιακής ενέργειας.

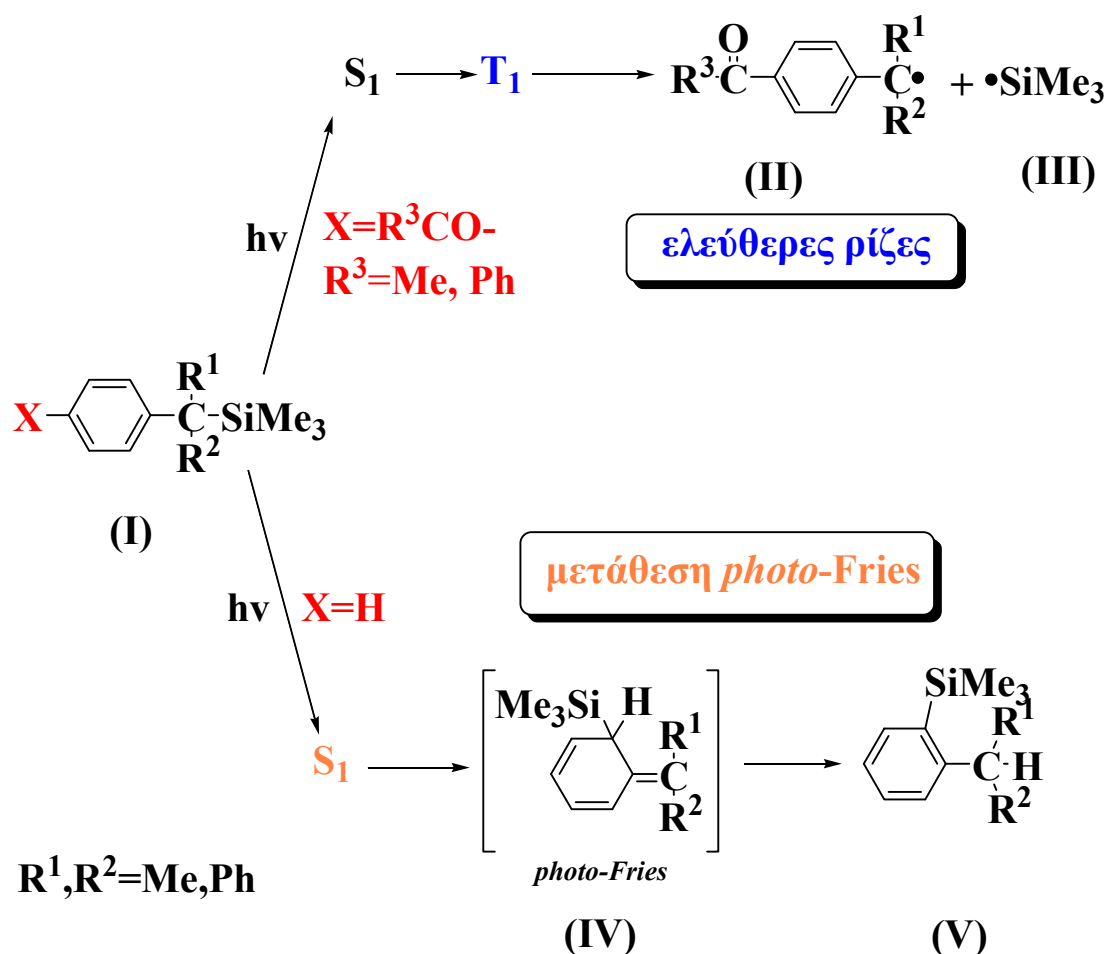
Η φωτοχημική μελέτη ενός συστήματος όμως, είναι συνέπεια μιας πληθώρας πορειών που 'ανοίγονται' από τη στιγμή που το μητρικό μόριο απορροφήσει φώς και διεγερθεί σε ανώτερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.



Σχήμα 1.2: Διέγερση χημικής ένωσης και πιθανές πορείες αποδιέγερσης

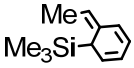
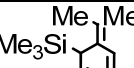
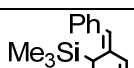
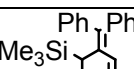
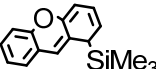
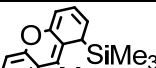
Το αν η διεγερμένη κατάσταση που έχει μεσολαβήσει είναι η απλή (S_1) ή η τριπλή (T_1), το αν ευνοείται η ομόλυση κάποιου δεσμού (με συνέπεια την παραγωγή ελευθέρων ριζών) ή η ετερόλυση (σχηματισμός ιόντων), είναι ερωτήματα που δύσκολα μπορούν να απαντηθούν με ακρίβεια, παρόλη την τεράστια πρόοδο που επιτεύχθηκε με τη χρήση ταχέων σύγχρονων φασματοσκοπικών τεχνικών (ultra-fast spectroscopy). Η πρόβλεψη της έκβασης μιας φωτοχημικής αντίδρασης είναι ζωτικής σημασίας και εξακολουθεί να είναι το ζητούμενο.

Στα πλαίσια του παραπάνω προβληματισμού οι Β. Γεωργακίλα^[1], Δ.Τάσης^[2] και Γ. Περδικομάτης^[3] μελετώντας τη φωτοδιάσπαση των βενζυλοσιλανίων **I** (Σχήμα 1.3) έδειξαν πως χρωμοφόρες ομάδες, όπως αυτές της βενζοφαινόνης (X=PhCO) και της ακετοφαινόνης (X=MeCO), διεγχειρόμενες δρουν ως συλλέκτες της φωτεινής ενέργειας, η οποία «ρέει» ενδομοριακά προς τον ασθενέστερο δεσμό **C-Si**. Η ύπαρξη του καρβονυλικού χρωμοφόρου οδηγεί, με διαμεσολάβηση της T_1 κατάστασης, στην ομόλυση του δεσμού **C-Si** και στη δημιουργία των αντίστοιχων ριζών **II** και **III**, ενώ απουσία του καρβονυλικού χρωμοφόρου (X=H), το σύστημα οδηγείται σε 1,3-μετάθεση της **Me₃Si**-ομάδας από τη βενζυλική θέση στην *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου. Η μετάθεση χωρεί μέσω της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (**S₁**) του βενζολικού χρωμοφόρου (αντίδραση τύπου *photo*-Fries ή γενικότερα (1,3)-σιγματροπική μετάθεση)^[4], σχηματίζοντας το δραστικό ενδιάμεσο **IV** (*photo*-Fries) προϊόν και τελικά το μετατιθέμενο προϊόν **V**. Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν μια χρήσιμη συσχέτιση στη δραστικότητα διεγερμένων καταστάσεων: η δημιουργία ελευθέρων ριζών σχετίζεται με την τριπλή διεγερμένη κατάσταση (**T₁**), ενώ ο σχηματισμός προϊόντων φωτομετάθεσης (*photo*-Fries) είναι υπόθεση της απλής διεγερμένης κατάστασης (**S₁**).



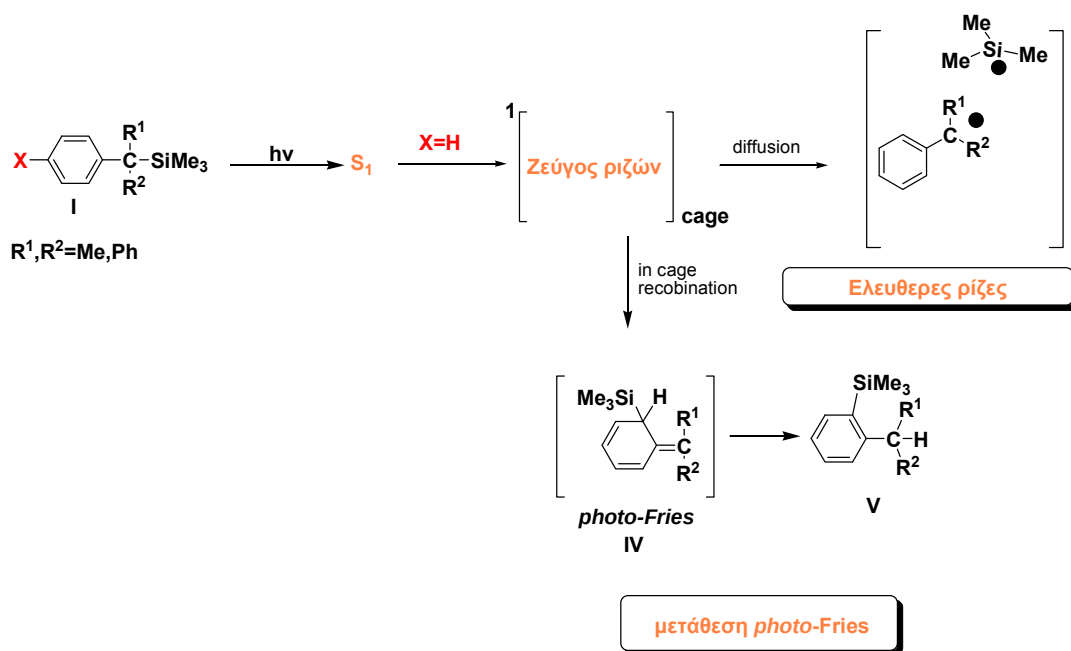
Σχήμα 1.3: Φωτοχημική πορεία όπως αυτή καθορίζεται από το χρωμοφόρο

Η χρήσιμη αυτή γενίκευση μειονεκτεί όμως εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ενδιάμεσα (IV) (Σχήμα 1.3) είναι ασταθή και μη απομονώσιμα, εμποδίζοντας έτσι την ποσοτική περιγραφή της μετάθεσης *photo-Fries*, δηλαδή τον προσδιορισμό των κβαντικών αποδόσεων (Φ_{pf}) ή/και των συντελεστών μοριακής απορρόφησης. Αυτό επιτεύχθηκε στη Μεταπτυχιακή Διατριβή μου^[5] με συνδυασμό των τεσσάρων παρακάτω μεθόδων: (1) Μέθοδος «ακτινομέτρου», (2) «Χρωματομετρικός» προσδιορισμός (*colorimetric titration*) με DPPH, (3) Μέθοδος «συμπίεσης» της βασικής κατάστασης (*Singlet Depletion*) και (4) Κβαντοχημικοί ημιεμπειρικοί υπολογισμοί CNDO/S. Επιτεύχθηκε έτσι για πρώτη φορά η ποσοτική διερεύνηση της φωτοχημικής πορείας της *photo-Fries* αντίδρασης. Οι αποδόσεις για τα διάφορα βενζυλοσιλάνια που μελετήθηκαν σε προηγούμενη εργασία μας φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1.1.

Ένωση	Φ_{pF}	$\Phi_{Radical}$	$\Phi_{ολική}$	BDE (kcal/mol)
	0.17	0.11	>0.17	66.1 ⁽⁷⁷⁾
	0.28	-	>0.28	60.2 ⁽⁷⁷⁾
	0.93	0.07	~1	58.7 ⁽⁷⁷⁾
	0,72	0,28	~1	43.2 ⁽⁷⁷⁾
	0,64	0,46	~1	67.5 ⁽⁵⁾
	0,44	0,56	~1	62.5 ⁽⁵⁾

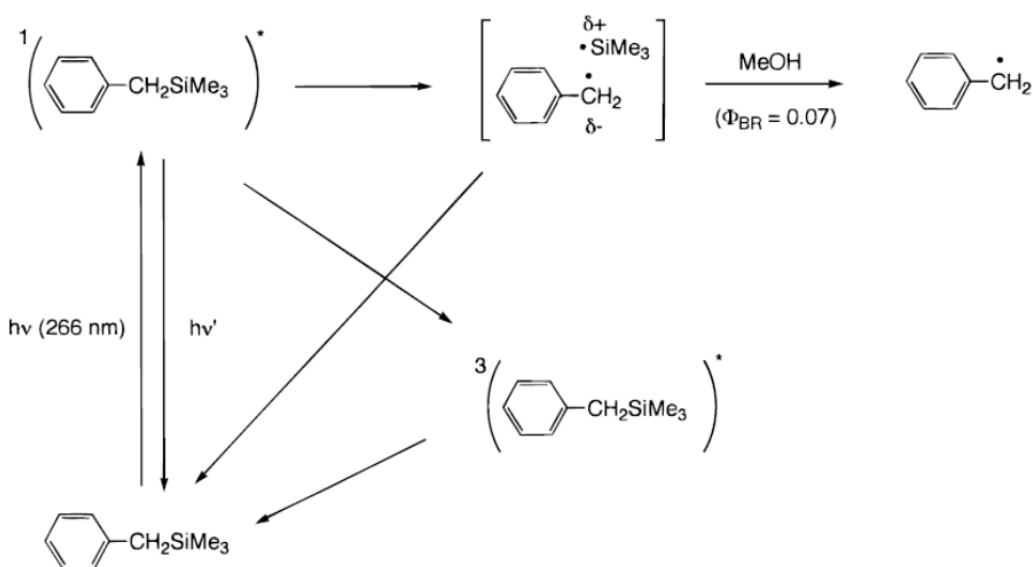
Πίνακας 1.1: Τιμές Φ_{pF} όπως αυτές προκύπτουν από τις εφαρμοσθείσες μεθόδους υπολογισμού.

Φαίνεται εδώ ότι οι αποδόσεις είναι ιδιαίτερα υψηλές στις περιπτώσεις όπου η ισχύς του δεσμού C-Si είναι σχετικά μικρή (αυξημένη υποκατάσταση στο βενζυλικό άνθρακα) και θα μπορούσε ο πολύ εύκολος σχηματισμός των *photo*-Fries ενδιάμεσων να έχει μεγάλη αξία στη συνθετική χημεία λειτουργώντας ως συνθόνη (π.χ. σε περικυκλικές αντιδράσεις). Παρόλη όμως τη μεγάλη συνολική απόδοση της φωτοδιάσπασης των παραγώγων βενζυλοσιλανίων, παρατηρούμε μεγάλη διαφοροποίηση στην κατανομή των επιμέρους προϊόντων: *photo*-Fries έναντι ελευθέρων ριζών. Τι καθορίζει τη διαφοροποίηση αυτήν; Ήταν προφανές ότι θα έπρεπε να δούμε το μηχανισμό της μετάθεσης σε μεγαλύτερο βάθος. Η πρώτη ιδέα ήταν η αποδοχή του μηχανιστικού σχήματος της κλασσικής^[6] *photo*-Fries ($\text{PhO-COMe} + h\nu$, Σχήμα 2.9 σελ. 33), όπου ο κλωβός του διαλύτη παίζει κεντρικό ρόλο. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 1.4 και χρησιμοποιήθηκε από τους *Zarkadis et al.*^[7] πριν αρκετά χρόνια κατά τη μελέτη της φωτοχημείας του $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$.



Σχήμα 1.4: Μηχανιστικό σχήμα της μετάθεσης photo-Fries μέσω κλωβού του διαλύτη MeCN.

Δηλαδή, το photo-Fries προϊόν θεωρείται αποτέλεσμα επανασύνδεσης μέρους των ριζών εντός κλωβού (~ 10 ps), ενώ το υπόλοιπο διαφεύγει ως ελεύθερες ρίζες. Η μετάθεση είναι εδώ δύο σταδίων, διάσπαση και επανασύζευξη· αντίθετα η εκδοχή της (1,3)-σιγματροπικής μετάθεσης, φωτοχημικά επιτρεπτής κατά Woodward-Hoffman, είναι ενός σταδίου.



Σχήμα 1.5: Φωτοχημική πορεία της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ κατά Hiratsuka^[8].

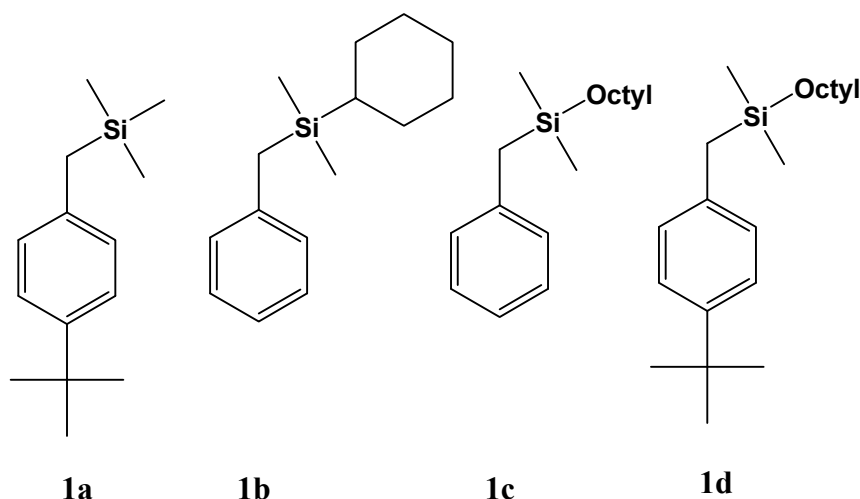
Στους προβληματισμούς αυτούς έρχονται και οι *Hiratsuka et al.*^[8] οι οποίοι μελετώντας την ένωση **PhCH₂SiMe₃** διαπίστωσαν μια εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (στους 77 °K) και από τη φύση του διαλύτη. Υποστηρίζουν διεξάγοντας ημειμπειρικούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς **PM3** ότι στη μεθανόλη που είναι *πυρηνόφιλος διαλύτης*, το μόριο διεγείρομένο στη **S₁** κατάσταση μεταβαίνει στη συνέχεια σε μια «*ιδιαίτερη*» απλή διεγερμένη κατάσταση που την ονομάζουν **X-state** (χωρίς πειραματικές ενδείξεις)· τη θεωρούν *πιθανή* μόνο για αντίστοιχες *σιλυλο-ενώσεις*, υπεύθυνη για τη διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια την παραγωγή της βενζυλικής ρίζας. Το περίεργο είναι ότι δεν διαπίστωσαν σχηματισμό *photo-Fries* προϊόντος παρά μόνο ρίζες και τριπλή **T₁**, μία αδυναμία που επιβεβαίωσε ένα χρόνο αργότερα ο *Leigh et al.*^[9] σε λεπτομερή μελέτη του για την ίδια ένωση, ενώ ο *Yamaji et al.*^[10] πολύ αργότερα δημοσίευσε παρόμοιες παρατηρήσεις για το **p-Ph-C₆H₄-CH₂SiMe₂Ph**. Ουσιαστικά όλοι τους συμφώνησαν με παλιότερες μελέτες των *Valkovich et al.*^[11] και *Kira et al.*^[12] που χαρακτήρισαν το **PhCH₂SiMe₃** ως μία φωτοχημικά αδρανή ένωση. Είναι φανερό ότι αυτό αποτελεί μια αντίφαση που δυσχεραίνει τη γενίκευση της ιδιότητας της φωτομετάθεσης σε όλη σειρά των βενζυλοσιλανίων αφ' ενός, και αφ' ετέρου θέτει μηχανιστικά ζητήματα ερμηνείας αυτής της παράδοξης αδράνειας. Πάνω σ' αυτό το αδιέξοδο έρχεται το 2010 η διδακτορική διατριβή του *Βάρρα*^[13], ο οποίος με *ab-initio* κβαντοχημικούς υπολογισμούς (CASSCF/CASPT2) εισήγαγε την έννοια της **κωνικής τομής** δυναμικών υπερεπιφανειών (conical intersection, **CI**), δίνοντας μία τελείως διαφορετική οπτική στη φωτοχημεία του **PhCH₂SiMe₃**, μία οπτική που δεν απαιτεί τη διαμεσολάβηση του φαινομένου του κλωβού για να εξηγήσει τη φωτομετάθεση και τη φωτοδιάσπαση. Το ενδιαφέρον είναι εδώ ότι ο *Βάρρας*^[13], αντίθετα από τις τέσσερις πειραματικές εργασίες,^[8a, b, 9-10, 12] προβλέπει σχηματισμό του *photo-Fries* προϊόντος μετάθεσης.

Έτσι αποφασίσαμε να εστιάσουμε τις μελέτες της παρούσας διατριβής στα εξής σημεία:

✓ Να μελετηθεί σε βάθος η φωτοχημεία της θεμελιώδους ένωσης **PhCH₂SiMe₃**, η οποία φαίνεται να είναι το κλειδί που παραδόξως αποκλίνει της όλης σειράς των βενζυλοσιλανίων. Αυτό δίνει και μία ελπίδα να αρθεί και η

αντίφαση με τις θεωρητικές προβλέψεις του Βάρρα. Για τη στήριξη της φωτοφυσικής του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ θα μελετηθούν και τα ανάλογα του άνθρακα τολουόλιο (PhCH_3) και νεοπεντυλο βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$).

✓ Ο ρόλος του κλωβού του διαλύτη στο μηχανισμό. Για το σκοπό αυτό θα μελετηθούν τα σιλάνια **1a-1d**:



Σχήμα 1.6: Συντακτικός τύπος των ενώσεων **1a-1d**.

Σύμφωνα με τη θεωρία του φαινομένου του κλωβού που διατύπωσαν και επεξεργάστηκαν οι *Franck, Rabinovich, Noyes* και *Tyler*^[14], ενώσεις με μεγάλο μέγεθος και μικρό βάρος παραμένουν περισσότερο εντός του κλωβού, με συνέπεια να εμπλέκονται περισσότερο σε αντιδράσεις εντός του κλωβού και να δίνουν κατά συνέπεια μεγαλύτερα ποσοστά προϊόντων κλωβού. Τα μεγάλα αλκύλια χρησιμοποιούνται συνήθως για το σκοπό αυτό. Στην περίπτωση μας αυτό θα σήμαινε αυξημένη δημιουργία *photo-Fries* προϊόντος (Σχήμα 1.4).

✓ Τη μελέτη της τοποχημείας της φωτομετάθεσης των βενζυλοσιλανίων. Ειδικά συντέθηκαν και μελετήθηκαν τα ισομερή **3a-3c**:

Απάντηση στα παραπάνω ερωτήματα θα επιχειρηθεί να δοθεί, εκτός της σύνθεσης των κατάλληλων παραγώγων που εκτέθηκαν παραπάνω, με τις παρακάτω μεθόδους και τεχνικές: παλμική φωτόλυση laser (LFP) σε pico (ps) και nanosecond (ns) χρόνους παρακολούθησης, στατική φασματοσκοπία UV/Vis και τέλος με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς DFT.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Εισαγωγικά

Φωτοχημεία είναι η μελέτη των φυσικών διεργασιών και των χημικών μεταβολών που συμβαίνουν στα μόρια με την απορρόφηση ακτινοβολίας της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Όταν ακτινοβολία ενέργειας τόση όση η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και μιας υψηλότερης ενεργειακά ηλεκτρονιακής κατάστασης, προσφερθεί σε ένα μόριο, τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται **διεγερμένη**. Η διεγερμένη κατάσταση αντιστοιχεί, σχηματικά, στη μετάβαση ηλεκτρονίου από το χαμηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (**HOMO**) σε κάποιο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (**LUMO**). Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι εξαιρετικά βραχύβιες σε σχέση με την κλίμακα χρόνου που αντιλαμβανόμαστε. Οι χρόνοι ζωής είναι της τάξης των *pico*-δευτερολέπτων ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) ως και *milli*-δευτερολέπτων ($1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$). Από χημικής άποψης είναι ιδιαίτερα δραστικές, και μπορούν να εμπλακούν σε χημικές αντιδράσεις στο συντομότερο χρόνο ζωής τους.

Υπάρχουν δύο εμπειρικές αρχές στη φωτοχημεία που σχετίζονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας. Η πρώτη είναι η **αρχή Grotthus-Draper**, σύμφωνα, με την οποία φωτοχημικά ενεργή είναι μόνο η *απορροφώμενη* ακτινοβολία και η δεύτερη, η **αρχή Stark-Einstein**, δηλώνει πως κάθε μόριο απορροφά *μόνο ένα* φωτόνιο για να διεγερθεί. Οι αρχές αυτές δεν έχουν καθολική εφαρμογή. Για παράδειγμα, με τη χρήση laser ως πηγής ακτινοβολίας είναι δυνατή η απορρόφηση δύο ή και περισσότερων φωτονίων από ένα μόριο σε αντίθεση με την **αρχή Stark-Einstein**. Όμως, οι δύο αυτές αρχές συνδέουν τη διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου με την ενέργεια του φωτονίου ($E=h\nu$) που απορροφάται:

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E(\text{kcal/mol}) = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda(\text{nm})} \quad (2.1)$$

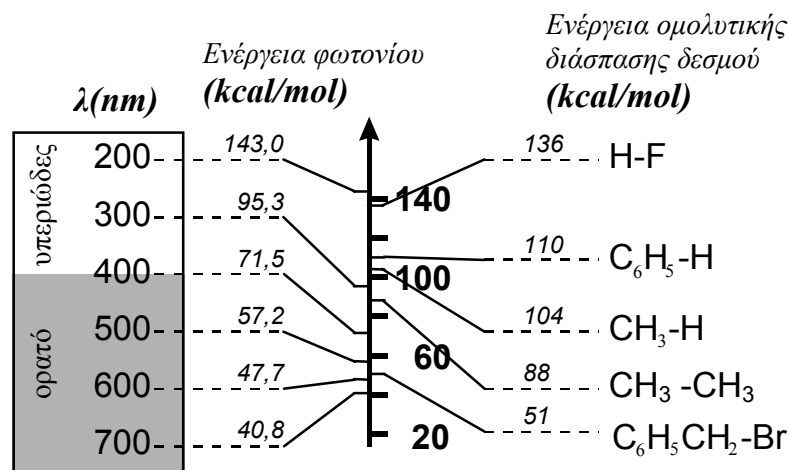
όπου: ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης

h η σταθερά του Planck

c η ταχύτητα του φωτός

λ το μήκος κύματος των φωτονίων

Με τη χρήση της παραπάνω σχέσης είναι δυνατό να γίνει μία χρήσιμη αντιστοίχιση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας με την ενέργεια του φωτονίου και κατά συνέπεια να εξαχθούν συμπεράσματα για το είδος της φωτοχημείας που μπορούμε να περιμένουμε, όπως φαίνεται στο παρακάτω (Σχήμα 2.1):



Σχήμα 2.1 : Αντιστοίχιση μήκους κύματος, φωτονιακής ενέργειας και διάσπασης χημικού δεσμού

Για παράδειγμα αν μια ένωση απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 300 nm η ενέργεια που προσλαμβάνει είναι 95.3 kcal/mol. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.1 η ενέργεια αυτή είναι, θεωρητικά τουλάχιστον, αρκετή για να διασπάσει το δεσμό C-Br στο βενζυλοβρωμίδιο ($\Delta H = 51$ kcal/mol), όχι όμως αρκετή για τη διάσπαση του δεσμού C-H του βενζολίου ($\Delta H = 110$ kcal/mol). Γίνεται επίσης

κατανοητό ότι η διάσπαση των βασικότερων για την οργανική χημεία δεσμών απαιτεί ενέργεια που αντιστοιχεί στο φως της περιοχής υπεριώδους - ορατού. Αυτός είναι και ο λόγος που καθιστά την περιοχή αυτή τόσο σημαντική. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους - ορατού φωτός ονομάζεται χρωμοφόρο σύστημα ή χρωμοφόρος ομάδα.

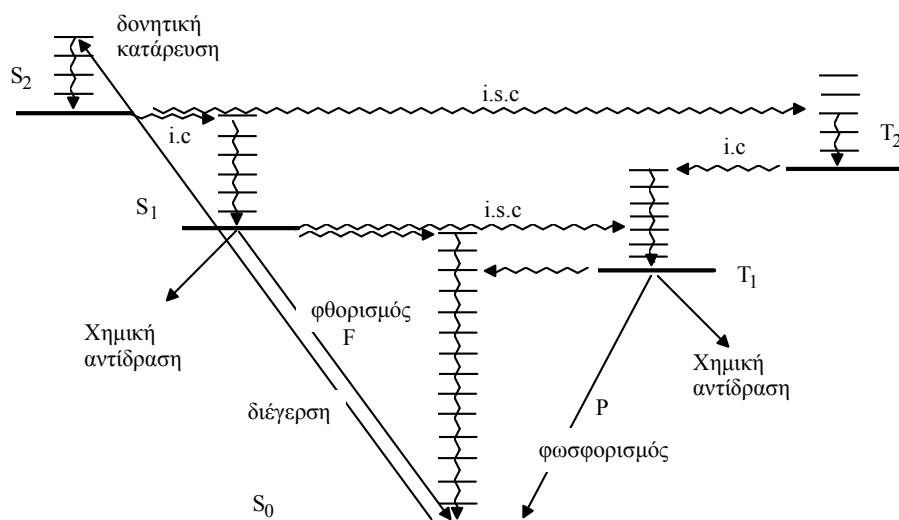
2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις

Η πλήρης κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί, πέραν της ενεργειακής παραμέτρου και τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Η κβαντική μηχανική αποτελεί αναμφισβήτητο το καλύτερο εργαλείο για την ποιοτική και εν μέρει την ποσοτική ανάλυση της συμπεριφοράς των διεγερμένων μορίων, παρότι η πλήρης λύση των εξισώσεων **Schrödinger** δεν είναι δυνατή σήμερα. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο έχει μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται στροφορμή του spin με τον κβαντικό αριθμό του spin να παίρνει τιμή $+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$. Ως συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli σε κάθε τροχιακό τα ηλεκτρόνια διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα $+\frac{1}{2}$ (συμβολίζεται $\uparrow$) και το άλλο $-\frac{1}{2}$ (συμβολίζεται $\downarrow$). Η ολική στροφορμή του spin (συμβολίζεται **S**) σε ένα μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου και ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα μόριο (η πολλαπλότητά του) είναι $2S+1$. Αν όλα τα spin σε ένα μόριο είναι αντιπαράλληλα (η συνηθέστερη περίπτωση για τη βασική κατάσταση ενός οργανικού μορίου) τότε θα ισχύει $S=0$ και η κατάσταση θα έχει πολλαπλότητα 1. Τέτοιες ηλεκτρονιακές καταστάσεις ονομάζονται **απλές (singlet)**. Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή τότε συμβολίζεται ως **S₀**. Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με την κατάλληλη ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μια στοιβάδα ενεργειακά υψηλότερη. Όταν κατά τη μετάβαση δεν υπάρχει αλλαγή του spin, το ολικό spin διατηρείται στο μηδέν και η κατάσταση είναι απλή (singlet). Αν πρόκειται για τη χαμηλότερη ενεργειακά απλή διεγερμένη κατάσταση συμβολίζεται ως **S₁**. Εάν με κάποιο τρόπο αλλάξει το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου και βρεθεί

παράλληλο με το «μη-διεγερμένο», τότε η κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή του spin 1, πολλαπλότητα 3 και ονομάζεται **τριπλή (triplet)**. Στην περίπτωση που η κατάσταση αυτή είναι η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή θα συμβολίζεται T_1 .

2.3 Διάγραμμα Jablonski

Σε μια πρώτη προσέγγιση, διεγερμένες καταστάσεις απλές ή τριπλές υπάρχουν σε ένα μόριο τουλάχιστον όσες και τα αντιδεσμικά τροχιακά και χαρακτηρίζονται ως S_1 , S_2 ή T_1 , T_2 κλπ, αντίστοιχα. Όταν πρόκειται περί πολυατομικών μορίων οι καταστάσεις S_1 και T_1 θεωρούνται ως οι μόνες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στις φωτοφυσικές (φθορισμός, φωσφορισμός) ή φωτοχημικές διεργασίες σε διάλυμα (**κανόνας του Kasha**), χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο που προέρχεται από την κατάσταση S_2 . Οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου περιγράφονται σχηματικά στο διάγραμμα **Jablonski** (Σχήμα 2.2). Το διάγραμμα αυτό χαρτογραφεί όλες τις υποχρεωτικές πορείες που ακολουθεί ένα σύστημα κατά τη διέγερσή του. Οι διεργασίες που περιλαμβάνουν απορρόφηση ή εκπομπή φωτός παριστάνονται με ευθεία βέλη, ενώ οι μεταπτώσεις που δεν περιλαμβάνουν ακτινοβολία παριστάνονται με κυματιστά βέλη.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα *Jablonski*

2.3.1 Περιγραφή του διαγράμματος *Jablonski*

1ο στάδιο: Διέγερση του μορίου. Μια οργανική ένωση μπορεί να διεγερθεί σε περισσότερες από μία ηλεκτρονικές καταστάσεις με τη χρήση ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος. Όλες οι μεταβάσεις δεν συμβαίνουν με την ίδια ευκολία και η πιθανότητα να συμβεί κάποια χαρακτηρίζεται από το *συντελεστή μοριακής απορρόφησης ε*.

Ο συντελεστής *ε* προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης σύμφωνα με το **Νόμο Lambert – Beer**:

$$A = \varepsilon \times c \times d \quad (2.2)$$

- όπου: **A** η απορρόφηση της ένωσης
ε ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης
c η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης
d το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο

Μια διέγερση με μικρό συντελεστή απορρόφησης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται «*απαγορευμένη*», σε αντίθεση με μια διέγερση με μεγάλο

συντελεστή απορρόφησης που ονομάζεται «επιτρεπτή». Το μέγεθος του ϵ , δηλαδή η «επιτρεπτότητα» μιας διέγερσης, συνδέεται και με το χρόνο ζωής (**lifetime**) τ της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει και είναι μεγέθη αντίστροφα. Δηλαδή μια επιτρεπτή διέγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής επειδή και η αντίστροφη διεργασία είναι επίσης επιτρεπτή. Για διεγερμένες καταστάσεις που αποδιεγείρονται μέσω εκπομπής ακτινοβολίας ισχύει κατά προσέγγιση η παρακάτω σχέση:

$$\tau \cong 10^{-4} \times \epsilon_{max}^{-1} \quad (2.3)$$

όπου: ϵ_{max} ο συντελεστής απόσβεσης στο μέγιστο της απορρόφησης

Οι απλές διεγερμένες καταστάσεις S_1 έχουν συνήθως χρόνο ζωής τ από 10^{-9} έως 10^{-6} sec, ενώ οι τριπλές T_1 από 10^{-5} έως 10^{-3} sec.

Τα κριτήρια που καθορίζουν την πιθανότητα κάθε διέγερσης ονομάζονται *κανόνες επιλογής (selection rules)*. Οι κανόνες επιλογής είναι μια πρώτη προσέγγιση της πιθανότητας μιας μετάβασης, με βάση την πολλαπλότητα, τη γεωμετρία και τη συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα να λάβουν χώρα, π.χ. $S_0 \rightarrow S_1$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Όσες οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα να συμβούν π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$. Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει βαρύ άτομο, δηλαδή μεγάλου ατομικού αριθμού, όπως το ιώδιο ή παραμαγνητικό, όπως το οξυγόνο. Στις περιπτώσεις αυτές εμφανίζονται μεταβάσεις που κανονικά είναι απαγορευμένες.

Κάθε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση αποτελείται από επιμέρους στάθμες που διαφέρουν σε δονητική ενέργεια και ονομάζονται *δονητικές στάθμες*. Το ίδιο ισχύει και για τη βασική κατάσταση, αλλά μια ένωση υπό κανονικές συνθήκες θεωρείται ότι έχει όλα τα μόρια της στη χαμηλότερη δυνατή δονητική στάθμη. Η ηλεκτρονική διέγερση λαμβάνει χώρα χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του μορίου, με τους πυρήνες «παγωμένους» σε σχέση με την κίνηση των

ηλεκτρονίων (*αρχή Frank-Condon*). Έτσι, τελικά, η διεγερμένη κατάσταση είναι τρόπον τινά ένα «ηλεκτρονιοακό ισομερές» της βασικής. Η αρχή Frank-Condon ορίζει και τη δονητική στάθμη που εποικίζεται κατά τη διέγερση.

2ο στάδιο: Διεργασίες αποδιέγερσης. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα *Jablonski* κάθε μόριο μπορεί να διεγερθεί σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη απλής **S** (το πιο πιθανό) ή τριπλής **T** κατάστασης (απαγορευμένη μετάβαση, αλλά όχι αδύνατη). Για λόγους ευκολίας στο διάγραμμα που περιγράφεται παρουσιάζεται η διέγερση ενός μορίου στην **S₂** και οι πιθανοί τρόποι αποδιέγερσης. Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης είναι η μετάβαση του μορίου στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της **S₂**, μια διεργασία που ονομάζεται *δονητική κατάρρευση (vibrational cascade)* και αποβάλλεται στο περιβάλλον ενέργεια με τη μορφή θερμότητας.

Από την **S₂** το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της **S₁** (δονητική στάθμη με ενέργεια ίση με αυτή της **S₂**), διεργασία που ονομάζεται *εσωτερική μετατροπή (internal conversion, ic)*, ή σε ισοενεργειακή στάθμη τριπλής κατάστασης με διεργασία που ονομάζεται *διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, isc)*. Η δεύτερη διεργασία είναι «απαγορευμένη», έχει δηλαδή μικρή πιθανότητα να συμβεί και έτσι συνήθως προτιμάται η οδός της εσωτερικής μετατροπής. Η εσωτερική μετατροπή μεταξύ των απλών καταστάσεων είναι ταχύτατη (10^{11} - 10^{13} s⁻¹). Ο χρόνος ζωής κάθε διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της ταχύτητας αποδιέγερσης. Έτσι ο χρόνος ζωής της **S₂** είναι της τάξης των 10^{-11} με 10^{-13} sec.

Από την **S₁** το μόριο έχει τουλάχιστον τέσσερις τρόπους δράσης: **α)** να μεταβεί σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της **S₀** με εσωτερική μετατροπή, **β)** να μεταπέσει στη βασική κατάσταση **S₀** αποβάλλοντας ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας, διεργασία που ονομάζεται *φθορισμός (fluorescence, F)*, **γ)** να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη τριπλής κατάστασης μέσω *διασυστημικής διασταύρωσης (i.s.c)* και **δ)** να αντιδράσει χημικά. Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι η **T₁** (που είναι η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη τριπλή κατάσταση) ή μια υψηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση **T_n**.

Από την **T₁** το μόριο μπορεί **α)** να μεταπέσει στη βασική κατάσταση **S₀** αποβάλλοντας ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας με διεργασία που ονομάζεται

φωσφορισμός (*phosphorescence*, **P**), **β**) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της **S₀** με διασυστημική διασταύρωση και από αυτή να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της **S₀** αποβάλλοντας θερμότητα και **γ**) να χάσει την ενέργεια του εμπλεκόμενο σε χημική αντίδραση.

Για το χρωμοφόρο της καρβονυλομάδας, για παράδειγμα, οι διαδικασίες αποδιέγερσης που έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα είναι ο φθορισμός, η διασυστημική διασταύρωση **S₁→T₁**, ο φωσφορισμός και οι χημικές αντιδράσεις από την τριπλή **T₁** κατάσταση. Η εσωτερική μετατροπή **S₁→S₀** είναι συνήθως αμελητέα λόγω της μεγάλης διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων διεγερμένης και βασικής (**energy gap law**). Η αποδιέγερση της **S₁** μέσω διασυστημικής διασταύρωσης **S₁→T₁** είναι πιο αποδοτική σε βάρος του φθορισμού όσο πιο κοντά είναι ενεργειακά η **S₁** και η **T₁**. Το ίδιο ισχύει και για τη διασυστημική διασταύρωση **T₁→S₀**, δηλαδή σε μόρια που υπάρχει δονητική στάθμη της βασικής κατάστασης που βρίσκεται ενεργειακά κοντά στην τριπλή κατάσταση **T₁**, η μετάβαση **T₁→S₀** ευνοείται. Ο χρόνος ζωής της κάθε διεγερμένης κατάστασης εξαρτάται από τις ταχύτητες των πορειών που την αποδιεγείρουν. Για παράδειγμα αν υποθεθεί ότι η **T₁** ενός μορίου αποδιεγείρεται μόνο με τη διασυστημική διασταύρωση **T₁→S₀** (που είναι απαγορευμένη) ο χρόνος ζωής της θα είναι μεγάλος.

2.3.2 Κβαντική απόδοση

Όπως φαίνεται λοιπόν, ένα σύνολο διεγερμένων μορίων μίας ένωσης μπορεί να ακολουθήσει διάφορους τρόπους αποδιέγερσης. Το ποσοστό κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κάθε διεργασία αποδιέγερσης εκφράζεται με την *κβαντική ή φωτονιακή απόδοση* **Φ_x** (**quantum yield**) της συγκεκριμένης διεργασίας. Το σύνολο των επιμέρους κβαντικών αποδόσεων πρέπει να είναι ίσο με τη μονάδα.

$$\Phi_X = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται την συγκεκριμένη μεταβολή (X)}}{\text{ολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (2.4a)$$

Μια άλλη μορφή της σχέσης που περιγράφει την κβαντική απόδοση είναι η σχέση (2.4β), όπου k_x είναι η σταθερά ταχύτητας της συγκεκριμένης μεταβολής και Σk_i το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας όλων των διαδικασιών αποδιέγερσης του μορίου.

$$\Phi_x = \frac{k_x}{\Sigma k_i} \quad (2.4\beta)$$

Η κβαντική απόδοση σε μια απλή φωτοχημική διεργασία μπορεί να πάρει τιμές από 0 μέχρι 1 (αλυσιδωτές αντιδράσεις έχουν $\Phi \gg 1$).

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε τις φωτοχημικές ιδιότητες χρωμοφόρων συστημάτων σημαντικών για την παρούσα μελέτη.

2.4 Μέτρηση της φωτονιακής απόδοσης

Η φωτονιακή απόδοση μιας διεργασίας σχηματισμού ενός προϊόντος δίνεται από τον τύπο:

$$\Phi_x = C_x / I_{abs}$$

Όπου C_x η συγκέντρωση του προϊόντος X και I_{abs} ο αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν.

Η συγκέντρωση (C_x) του προϊόντος υπολογίζεται από το νόμο του Lambert Beer

$$A = \epsilon_x C_x d,$$

d =το πάχος της κυψελίδας.

Τα φωτόνια που απορροφώνται I_{abs} μπορούν να υπολογιστούν από την απορρόφηση της αρχικής ένωσης $A_{αρχ}$ στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A_{αρχ} = \log(I_0/I)$), όπου I_0 τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα και I τα

φωτόνια που διέρχονται. Ο άμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης των φωτονίων I_{abs} είναι μία επίπονη εργασία που απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιείται η μέθοδος μέτρησης των φωτονίων με ακτινόμετρο, δηλαδή η χρήση μιας αντίδρασης γνωστής ένωσης με γνωστή φωτονιακή απόδοση.

$$\Phi_{ακτν.} = \frac{OD_{ακτν.}}{I_{abs}} \quad (2.6)$$

Το διάλυμα του ακτινόμετρου πρέπει να έχει την ίδια οπτική πυκνότητα με το διάλυμα της ένωσης που εξετάζεται, ώστε να είναι ίση η ακτινοβολία που απορροφούν ($OD_{ακτν.} = OD_x$). Ένα παράδειγμα ακτινόμετρου, το οποίο θα αναφερθεί στη συνέχεια, είναι η βενζοφαιρόνη, για την οποία είναι γνωστό ότι η κβαντική απόδοση παραγωγής της τριπλής κατάστασης είναι $\Phi_{BT1} = 1$ με συντελεστή μοριακής απορρόφησης στα 525 nm $\epsilon_{BT1} = 6250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Έτσι λοιπόν η φωτονιακή απόδοση μιας αντίδρασης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο :

$$\Phi_x = \frac{C_x}{I_{abs}} = \frac{OD_x}{I_{abs} \cdot \epsilon_x} \quad (2.7)$$

όπου $C_x = OD_x / \epsilon_x$ η συγκέντρωση του προϊόντος της αντίδρασης, όπως δίνεται από το νόμο του Lambert Beer και I_{abs} η συγκέντρωση των φωτονίων που απορροφήθηκαν. Αν ως ακτινόμετρο ληφθεί η παραγωγή της τριπλής κατάστασης της βενζοφαιρόνης θα ισχύει επίσης:

$$\Phi_{BT1} = \frac{C_{BT1}}{I_{abs}} = \frac{OD_{BT1}}{I_{abs} \cdot \epsilon_{BT1}} \quad (2.8)$$

όπου C_{BT1} η συγκέντρωση της τριπλής κατάστασης που παράγεται κατά την ακτινοβόληση. Αν το πείραμα του ακτινόμετρου έχει γίνει με παρόμοιες συνθήκες

με το πείραμα της ένωσης **X**, τότε θα έχει απορροφηθεί ίσος αριθμός φωτονίων. Έτσι με διαίρεση κατά μέλη των (2.7) και (2.8) απαλείφεται η ποσότητα **I_{abs}** και προκύπτει:

$$\Phi_x = \frac{OD_x \cdot \varepsilon_{BT1}}{OD_{BT1} \cdot \varepsilon_x} \cdot \Phi_{BT1} \quad (2.9)$$

Σε μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου αποδεικνύεται ότι οι **OD_x** και **OD_{BT1}** μπορούν να αντικατασταθούν για μεγαλύτερη ακρίβεια αντίστοιχα από τις κλίσεις (**m**) των παραστάσεων **OD=m•(Dosis)**, όπου η δόση (Dosis) είναι η ισχύς της ακτινοβολίας laser. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για το άγνωστο δείγμα και για το ακτινόμετρο. Συγκεκριμένα πρέπει να έχουν την ίδια οπτική πυκνότητα στο μήκος κύματος της ακτινοβολήσης, την ίδια κυψελίδα και την ίδια περιοχή ισχύος της ακτινοβολίας laser. Έτσι η εξίσωση 2.9 γίνεται:

$$\Phi_x = \frac{m_x \cdot \varepsilon_{BT1}}{m_{BT1} \cdot \varepsilon_x} \cdot \Phi_{BT1} \quad (2.10)$$

Επομένως υπολογίζοντας την κλίση **m_x** της μεταβολής του OD του προϊόντος με την αύξηση της ισχύος του laser, για την υπό εξέταση αντίδραση και για το ακτινόμετρο (πχ. τριπλή βενζοφαινόνης),²¹ υπολογίζεται η φωτονιακή απόδοση της υπό μελέτη αντίδρασης.

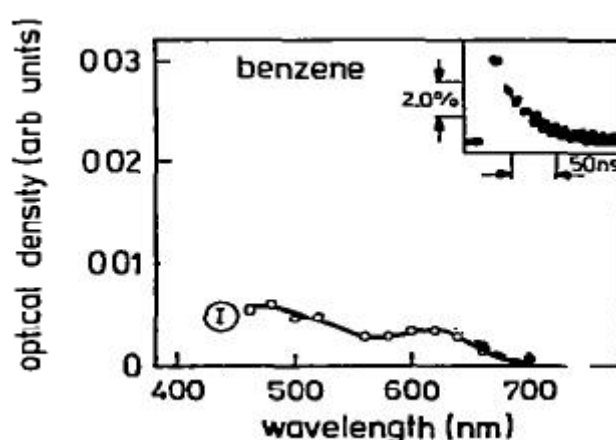
2.5 Το βενζόλιο ως χρωμοφόρο σύστημα

Το φάσμα απορρόφησης του βενζολίου παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση σε τρεις περιοχές του υπεριώδους. Συγκεκριμένα έχει μπάντες απορρόφησης στα **184 nm** (logε = 4,78), **203 nm** (logε = 3,87) και **256 nm** (logε = 2,3), που εκφράζουν τις πιθανές μεταβάσεις από τα δεσμικά **π** τροχιακά του στα αντίστοιχα αντιδεσμικά

π^* . Με ακτινοβολήση του βενζολίου στα 266 nm διεγείρεται στην S_1 κατάσταση που είναι ${}^1\pi,\pi^*$ με $E_S = 110$ kcal/mol. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του βενζολίου είναι ${}^3\pi,\pi^*$ με $E_T = 85$ kcal/mol^[15].

Η διασυστημική διασταύρωση $S_1 \rightarrow T_1$ εδώ είναι απαγορευμένη (μη ευνοϊκή σύζευξη spin-τροχιάς, **spin-orbit coupling**), λόγω απουσίας ατόμου με μεγάλο ατομικό αριθμό και κατά συνέπεια γίνεται με μικρή ταχύτητα και κβαντική απόδοση ($\Phi_{isc} = 0,25$)^[15]. Έτσι ένα μεγάλο μέρος της S_1 αποδιεγείρεται στην S_0 με φθορισμό ($\Phi_F=0,29$) ή με εσωτερική μετατροπή (ic) $S_1 \rightarrow S_0$. Η T_1 (π,π^*) που σχηματίζεται με μειωμένη απόδοση, όπως αναφέρθηκε, αποδιεγείρεται με φωσφορισμό (όταν δεν υπάρχει άλλη πορεία αποδιέγερσης) με σταθερά ταχύτητας $k_{ph} = 0.165$ s⁻¹ (77 °K) και ο χρόνος ζωής της T_1 αντίστοιχα είναι $\tau(T_1) \sim 6$ sec^[16].

Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης (S_1) του βενζολίου έχει λ_{max} στα 620 nm (σε κυκλοεξάνιο) και καταστρέφεται με ταχύτητα $k=3.2 \times 10^7$ s⁻¹ (Σχήμα 2.3)^[17].

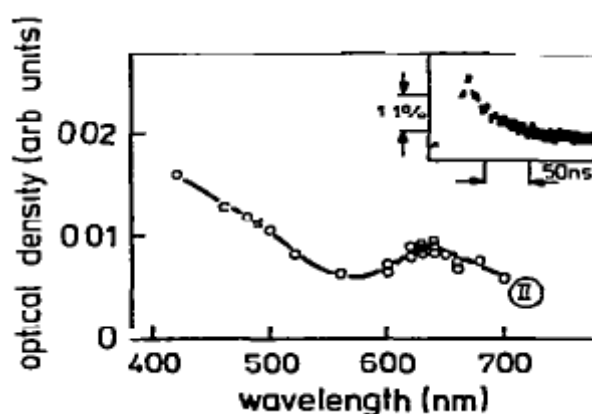


Σχήμα 2.3: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης του βενζολίου και κινητικό προφίλ στα 620 nm.

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους του τολουολίου είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς το ορατό (S_1 , $\lambda_{max} = 269$ nm, $E_S = 106$ kcal/mol, T_1 : $\lambda_{max} = 345$ nm, $E_T = 82,8$ kcal/mol) λόγω σταθεροποίησης της π,π^* κατάστασης υπερσυζυγιακά μέσω της μεθυλομάδας. Η διασυστημική διασταύρωση (isc) $S_1 \rightarrow T_1$ έχει απόδοση μεγαλύτερη απ' ότι στο βενζόλιο ($\Phi_{isc} = 0,53-0,45$)^[16, 18] με αποτέλεσμα η κβαντική

απόδοση του φθορισμού να είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με το βενζόλιο ($\Phi_F=0.13$). Η αυξημένη πιθανότητα **isc** στο τολουόλιο σε σχέση με το βενζόλιο οφείλεται ίσως στο γεγονός ότι στο τολουόλιο οι S_1 και T_1 είναι πιο κοντά ενεργειακά.

Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης (S_1) του βενζολίου έχει λ_{max} στα 640 nm (σε κυκλοεξάνιο) μετατοπισμένο βαθυχρωμικά κατά 20 nm προς το ορατό και καταστρέφεται με ταχύτητα $k=2.9 \times 10^7 s^{-1}$ (Σχήμα 2.4)^[17].



Σχήμα 2.4: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης του τολουολίου και κινητικό προφίλ στα 640 nm.

2.6 Αρυλομεθυλο- πυριτικές ενώσεις^[18]

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε πληροφορίες για τη φωτοχημεία αρωματικών ενώσεων του πυριτίου, κατηγορία που σχετίζεται με την παρούσα διατριβή.

2.6.1 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία UV-Vis

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του πυριτίου που έχουν μελετηθεί εκτενώς σχετικά με τη φωτοχημεία τους, είναι οι α-σιλυλο-κετόνες ($R_3Si-COPh$). Η μελέτη τους αναφέρεται στις ιδιότητες των ενώσεων αυτών με βάση τα φάσματα απορρόφησης UV. Το ενδιαφέρον για τις α-σιλυλο-κετόνες δημιουργήθηκε από το

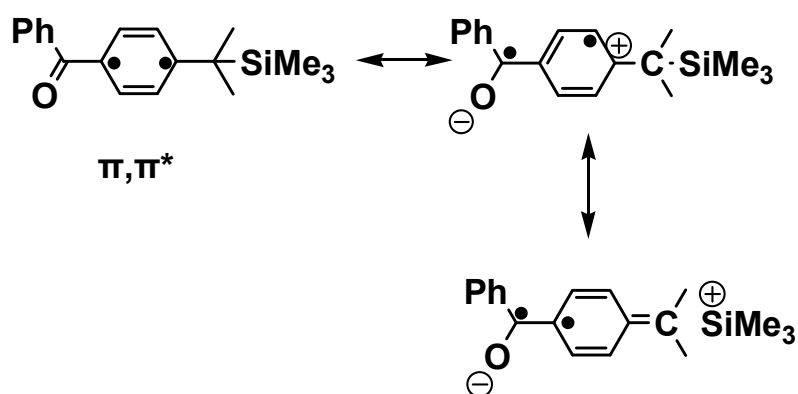
μη αναμενόμενο κίτρινο χρώμα που είχαν, όταν συντέθηκαν για πρώτη φορά, όπως π.χ. το βενζοϋλοτριφαινυλοσιλάνιο (**Ph₃Si-COPh**). Την ιδιότητα αυτή δεν την είχε καμία ανάλογη κετόνη με άνθρακα στη θέση του πυριτίου (R₃C-COPh). Στη συνέχεια η μελέτη των φασμάτων υπεριώδους αυτών των ενώσεων έδειξε ότι υπάρχει μια απορρόφηση μεταξύ των 400 και 420 nm που είναι χαρακτηριστική για τις ενώσεις αυτές και αντιστοιχεί στην απορρόφηση που στις ανάλογες κετόνες με άνθρακα εμφανίζεται περίπου στα 320 με 330 nm και οφείλεται, όπως είναι γνωστό, σε μια **n,π*** διέγερση.

Η παρουσία του πυριτίου συνεπώς στη θέση του άνθρακα συντελεί σε μια βαθυχρωμική μετατόπιση της απορρόφησης της **n,π*** διέγερσης κατά **70 nm** περίπου. Η μετατόπιση αυτή είναι υπεύθυνη και για το χρώμα που εμφανίζουν οι ενώσεις αυτές. Αντιθέτως, η απορρόφηση που οφείλεται στην **π,π*** διέγερση δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με τα ανάλογα του άνθρακα και εμφανίζεται περίπου στα 260 nm. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η παρουσία του πυριτίου επηρεάζει κυρίως την κατάσταση του **n** τροχιακού στο μόριο. Συγκεκριμένα, αφού αυξάνεται το μήκος κύματος της απορρόφησης θα πρέπει να μειώνεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ **n** και **π*** τροχιακού $\Delta E_{(n,\pi^*)}$ και συνεπώς να αυξάνεται η ενέργεια του **n** τροχιακού ή να μειώνεται αυτή του **π***.

Η εξήγηση που δόθηκε αρχικά^[19] για το φαινόμενο αυτό ήταν ότι η ύπαρξη των **d** τροχιακών του πυριτίου δημιουργεί ένα είδος δεσμού με το **p** τροχιακό του δεσμού C=O και σχηματίζεται με τον τρόπο αυτό ένα είδος **υπερ-χρωμοφόρου** συστήματος (**super chromophore**) που έχει τα γνωστά αποτελέσματα (βαθυχρωμία). Αργότερα δόθηκε μια διαφορετική εκδοχή σύμφωνα με την οποία η ιδιότητα αυτή των σιλυλο-κετονών οφείλεται στο ισχυρό επαγωγικό **+I** φαινόμενο της σιλυλοομάδας (R₃Si) που αυξάνει την ενέργεια όλων των τροχιακών, αλλά πολύ περισσότερο του **n μη-δεσμικού** τροχιακού του πλέον ηλεκτραρνητικού στοιχείου, του οξυγόνου. Απ' την άλλη, η πιθανότητα απεντοπισμού ηλεκτρονίων σε κενά **d** τροχιακά του πυριτίου μειώνει την ενέργεια των τροχιακών, κυρίως των διεγερμένων, λόγω του ότι είναι πιο κοντά ενεργειακά με τα τροχιακά του πυριτίου (**3d**). Το συνολικό αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ **n** και

π^* τροχιακών, σε σχέση με τις αντίστοιχες κετόνες του άνθρακα αντί πυριτίου, και έτσι να παρατηρείται η βαθυχρωμική μετατόπιση της π, π^* διέγερσης.

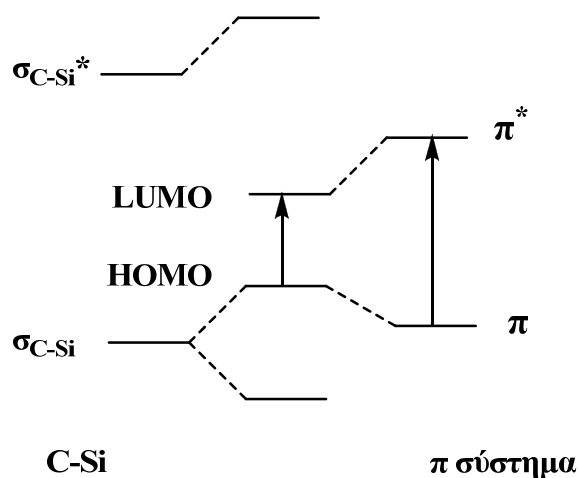
Ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο που παρουσιάζουν οι οργανοπυριτικές ενώσεις και συγκεκριμένα οι β-σιλυλο-ενώσεις, είναι το β-φαινόμενο πυριτίου (**β -silicon effect**)^[20]. Σε ένα δεσμό C-Si η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι αυξημένη στην περιοχή του C λόγω της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητα των C και Si, και για το λόγο αυτό το σ τροχιακό του δεσμού C-Si έχει αυξημένο χαρακτήρα C-τροχιακού. Κατά συνέπεια η επικάλυψη του σ τροχιακού του δεσμού C-Si με το ημικατελιγμένο π τροχιακό στον C_{ipso} είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι του ομόλογου δεσμού C-C. Η επικάλυψη δημιουργεί ένα ποσοστό π -δεσμού μεταξύ C_{βενζυλικός}- C_{ipso} και ταυτόχρονα επιφέρει εξασθένιση του δεσμού C-Si. Η αυξημένη σ - π επικάλυψη έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του υπερσυζυγιακού φαινομένου σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι στην περίπτωση ενός δεσμού C-H ή C-C και κατά συνέπεια τη μεγαλύτερη σταθεροποίηση της π, π^* κατάστασης. Αυτό φαίνεται και στις παρακάτω δομές συντονισμού με παράδειγμα ένα σιλυλο-παράγωγο της βενζοφαινόνης (Σχήμα 2.5):



Σχήμα 2.5: Δομές συντονισμού που περιγράφουν το β-φαινόμενο πυριτίου

Τελευταία, μετρώντας την **EA** (Electron Affinity) οργανοπυριτικών ενώσεων βρέθηκε ότι διαθέτουν ενεργειακά χαμηλά σ_{C-Si}^* τροχιακά, έτσι ώστε να μπορούν να αλληλεπιδρούν με π^* τροχιακά του αρωματικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της ενέργειάς του, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.6. Η

σημασία των d-τροχιακών του Si φαίνεται να μη θεωρείται πλέον τόσο σημαντική^[21].



Σχήμα 2.6: Αλληλεπίδραση σ με π τροχιακών στην περίπτωση των οργανοπυριτικών ενώσεων

Στον Πίνακα 2.1 φαίνεται η σταθεροποίηση από την προσθήκη της **-SiMe₃** ομάδας, όπου οδηγεί σε μία βαθυχρωμική μετατόπιση τόσο την **S₂** (π,π*) όσο και την **S₁**(π,π*). Το γεγονός αυτό φανερώνει μια σταθεροποίηση της **π,π*** απλής διεγερμένης κατάστασης των βενζυλοσιλανίων σε σχέση με το τολουόλιο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η **-SiMe₃** ομάδα, αυξάνει την ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου π μοριακού τροχιακού του αρωματικού συστήματος λόγω του **+I** επαγωγικού της φαινομένου και λόγω του **+M** υπερσυζυγιακού της φαινομένου και αλληλεπιδρά με το **π-σύστημα** (σ-π συζυγία). Αντίθετα το ενεργειακό επίπεδο του **π*** τροχιακού επηρεάζεται πολύ λιγότερο^[22] με συνέπεια να μειώνεται συνολικά η ενέργεια της **π,π*** διέγερσης.

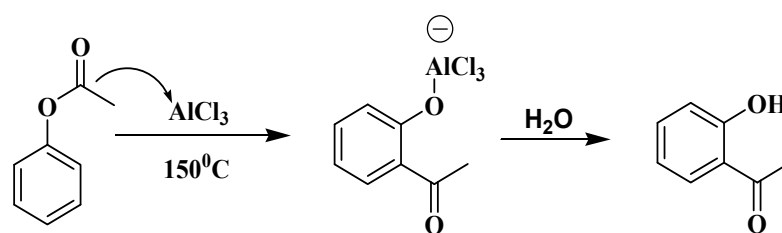
Ένωση	S ₁	logε	S ₂	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8

Πίνακα 2.1: Σύγκριση φασμάτων UV-Vis των ενώσεων PhCH₂-SiMe₃ και τολουολίου

2.6.2 Φωτοχημεία βενζυλοσιλανίων - Η μετάθεση *photo-Fries*^[6, 23]

Η πιο σημαντική αντίδραση των βενζυλοσιλανίων φαίνεται να είναι η μετάθεση *photo-Fries* του δεσμού **C-Si** καθώς και ο φωτοϊονισμός σε πολικά μέσα.

Η μετάθεση **Fries** είναι μια αντίδραση μετάθεσης ενός φαινυλεστέρα σε μια υδροξυ-αρυλοκετόνη με κατάλυση μέσω οξέων κατά Lewis. Είναι τρόπο τινά μια ενδομοριακή αντίδραση **Friedel-Crafts** (Σχήμα 2.7).

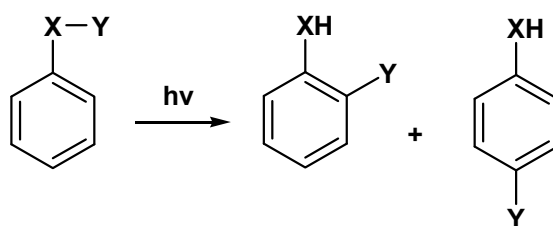


Σχήμα 2.7: Η μετάθεση Fries.

Παράλληλα με τη συνηθισμένη θερμική αντίδραση φαινυλεστέρα υπάρχει και η λεγόμενη φωτοχημική μετάθεση Fries (*photo-Fries*), η οποία περιλαμβάνει το σχηματισμό ίδιων προϊόντων, αλλά με διαφορετικό μηχανισμό. Υπάρχει ευρεία συναίνεση ότι ο μηχανισμός είναι μέσω ελευθέρων ριζών.

Η μετάθεση *photo-Fries* πρώτη φορά αναφέρθηκε από τους Anderson & Reese το 1960^[23a]. Κλασικό παράδειγμα αυτής της αντίδρασης είναι ο φωτοχημικός μετασχηματισμός του οξικού φαινυλεστέρα σε *ortho*- και *para*-υδροξυ-ακετοφαινόνη.

Έχει σχεδιαστεί μεγάλος αριθμός παραλλαγών αυτής της αντίδρασης (Σχήμα 2.8) και η χρήση της έχει επεκταθεί σε πολλά συστήματα, όπως εστέρες καρβαμικού οξέος, εστέρες καρβοξυλικών οξέων, καρβοξαμίδια, σουλφαναμίδια κ.ά.



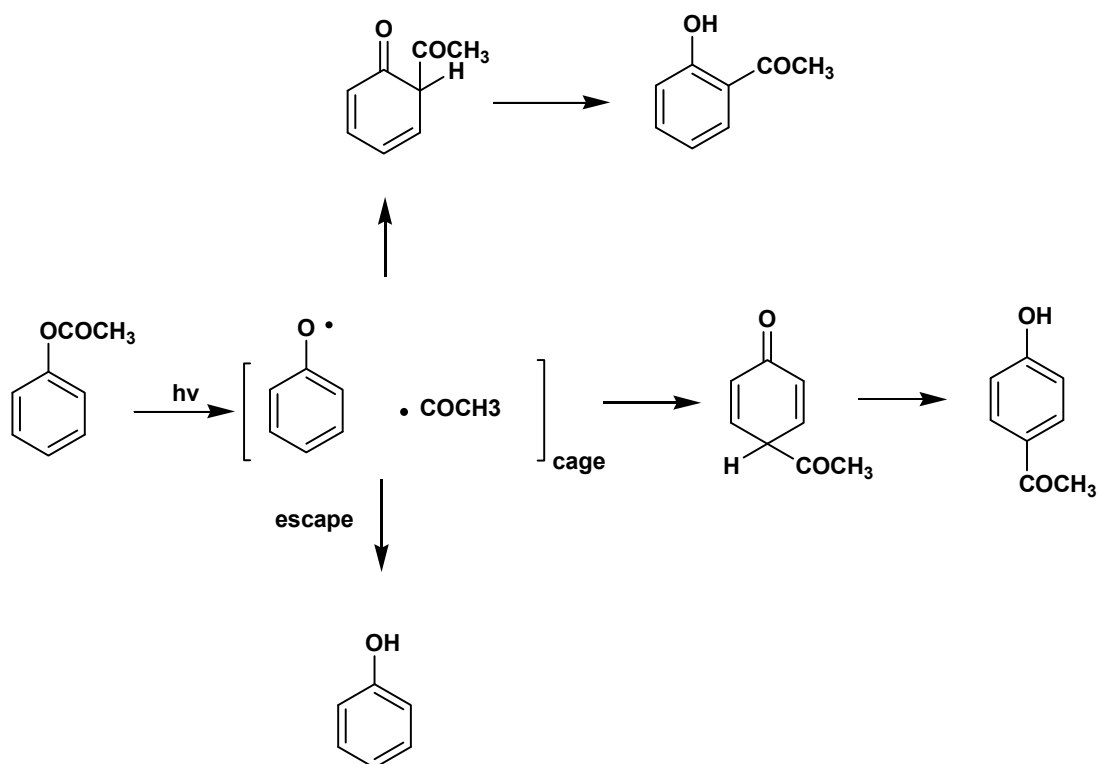
X: O, NH, NR

Y: COR, COOR, CONHR, SO₂R

Σχήμα 2.8: Παραλλαγές μετάθεσης *photo-Fries*.

2.6.3 Μηχανισμός της μετάθεσης *photo-Fries*

Πιστεύεται ότι η *photo-Fries* πρόκειται για μια αντίδραση που χωρεί μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης, και οδηγεί σε ομόλυση του δεσμού του καρβονυλικού άνθρακα με το οξυγόνο (RCO----OR) δίνοντας μέσα στον κλωβό του διαλύτη (*cage*) ένα ζεύγος ριζών [RC(O) + ·OR]. Η επαναδιευθέτηση των ριζών μέσα στον κλωβό καταλήγει στα προϊόντα της ακυλομεταθέσης, ενώ η απόσπαση H από την αρυλοξυ-ρίζα οδηγεί στο σχηματισμό της φαινόλης που είναι και το πιο συνηθισμένο παραπροϊόν (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Μηχανισμός μετάθεσης *photo-Fries*

Το παραπάνω μηχανιστικό σχήμα υποστηρίζεται από τις εξής παρατηρήσεις:

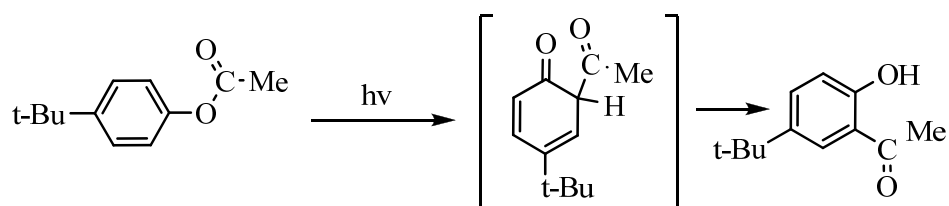
1. Ανιχνεύτηκε η φαινοξυρίζα ($\text{PhO}\bullet$) με φασματοσκοπία Raman κατά τη φωτόλυση του οξικού φαινυλεστέρα.^[23b]
2. Παγιδεύτηκε η ακετυλο ρίζα ($\text{MeC}(\bullet)=\text{O}$) με 2-μεθυλο-νιτροζοπροπάνιο.^[23c]
3. Μέτρηση κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (O^{18} στο φαινολικό οξυγόνο, C^{14} στον α -άνθρακα και C^{14} στον o -άνθρακα) στη *photo-Fries* μετάθεση του *p*-μεθοξυφαινυλοξικού εστέρα.^[23d]

Μια επιπλέον ενίσχυση της υπόθεσης περί της διαμεσολάβησης της απλής κατάστασης στη μετάθεση *photo-Fries* είναι το γεγονός ότι οι *ortho*- και *para*-ακετοξυακετοφαινόνες είναι πρακτικά αδρανείς κατά τη φωτοβόληση, διότι διέγερση τους οδηγεί ταχύτατα στην τριπλή κατάσταση (T_1), το γρήγορο isc είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των καρβόνυλο ενώσεων.

Ο Miranda^[23e, 24] και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι οι αντίστοιχες κυκλικές ακετάλες δίνουν προϊόντα μετάθεσης *photo-Fries*. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην ταχύτατη διασυστηματική διασταύρωση (i.s.c.) των αρωματικών κετόνων που ως συνέπεια έχει την “αποπληθυσμοποίηση” της απλής διεγερμένης κατάστασης «απουσία» της οποίας δεν παρατηρείται *photo-Fries* αντίδραση.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε πως υπάρχουν και άλλες μηχανιστικές προτάσεις όπως αυτή των Anderson και Rees, Kobsa^[25] κτλ.

Όταν αλκυλο-ομάδες είναι παρούσες σε *ortho*- και *para*- θέσεις στο φαίνυλο τμήμα των εστέρων, εμποδίζουν τη μετάθεση στις θέσεις αυτές. Για παράδειγμα, ακτινοβόληση του *para*-(*tert*-βουτυλο)φαινυλικού μεθυλεστέρα έδωσε την *ortho*-υδροξυκετόνη ως μοναδικό προϊόν.³⁷



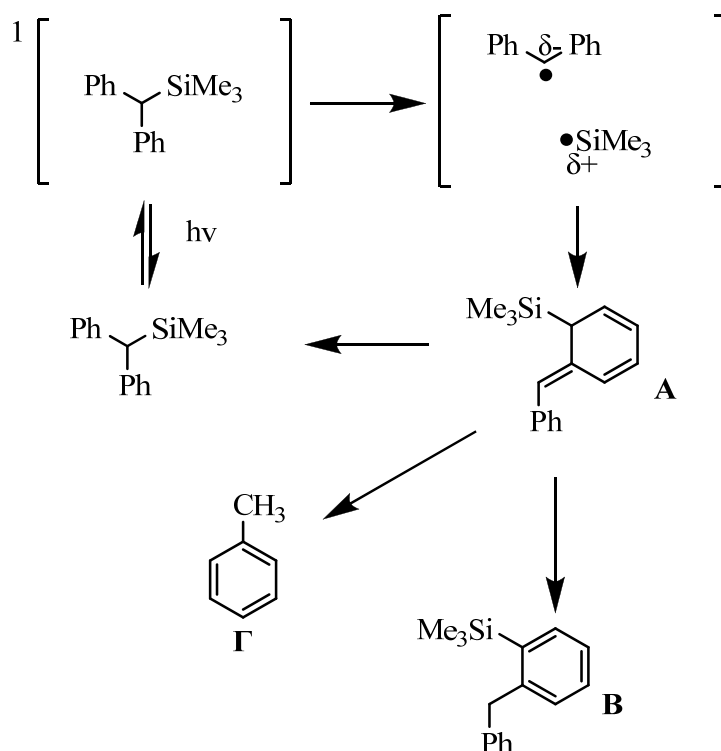
Σχήμα 2.10: Επίδραση υποκαταστάτη

2.6.4 Η μετάθεση *photo-Fries* στην περίπτωση των οργανοπυριτικών ενώσεων

Τα τελευταία χρόνια τα βενζυλο-σιλάνια φαίνεται να ξανατραβούν το ενδιαφέρον των ερευνητών. Αντιδράσεις **ομόλυσης του δεσμού C-Si** όπως επίσης και η **1,3-μετάθεση** της σιλυλο-ομάδας φαίνεται να είναι ενδιαφέρουσες φωτοχημικές αντιδράσεις, τις οποίες μπορούν να δώσουν κυκλοεξατριενικές ενώσεις^[8a, b, 9]. Το βασικό βενζυλικό σύστημα **PhCH₂SiMe₃** φαίνεται να είναι *σχετικά ανενεργό* σε φωτοχημικές διεργασίες και μέχρι πρότινος μόνο κάποιες μελέτες σε υαλώδη κατάσταση μήτρας (matrix, 77 °K) είχαν πραγματοποιηθεί^{11ε}.

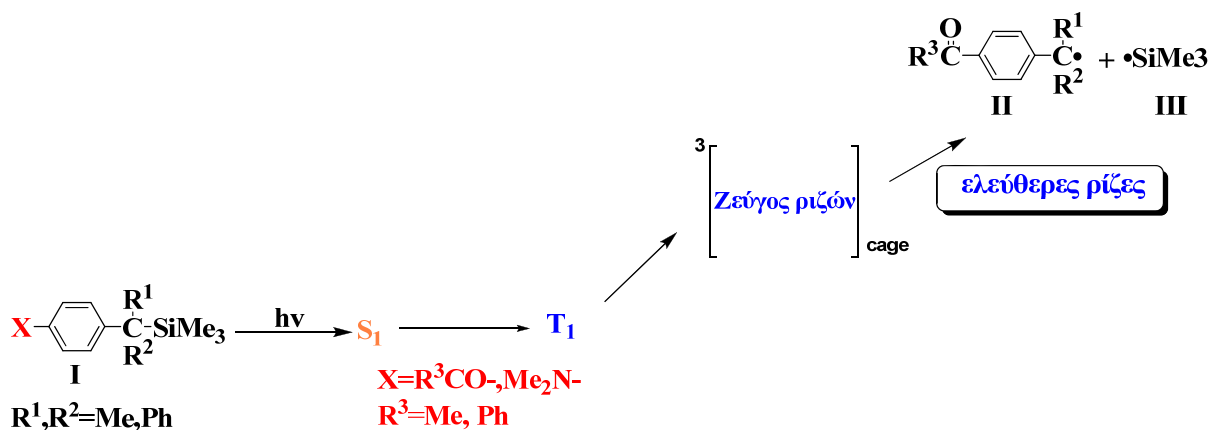
Οι *Hiratsuka et.al*^[8] μελετώντας το **PhCH₂SiMe₃** διαπίστωσαν μια εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (στους 77 °K) από τη φύση του διαλύτη. Υποστηρίζουν (και με θεωρητικούς υπολογισμούς) ότι στη MeOH (πυρηνόφιλος διαλύτης) το μόριο διεγερμένο στην **S₁** κατάσταση μεταβαίνει σε μια 'ιδιαιτέρη' απλή διεγερμένη κατάσταση (που ονομάζουν **X-state** και τη θεωρούν πιθανή μόνο για αντίστοιχες σιλυλο-ενώσεις), μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα η διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια η παραγωγή της βενζυλικής ρίζας. Αντίθετα, η ίδια ένωση σε 3MP (3-μεθυλο πεντάνιο μη-πολικός διαλύτης), αφού διεγερθεί στην **T₁**, μπορεί να απορροφήσει κι ένα δεύτερο φωτόνιο παράγοντας την κατιονική ρίζα του μητρικού μορίου, όπως επίσης και την α-τριμεθυλοσιλυλο-βενζυλική ρίζα (**PhC[•]HSiMe₃**).

Αργότερα, μελετώντας την ένωση **Ph₂CHSiMe₃** (σε θερμοκρασία δωματίου) διαπιστώθηκε ότι η βασική φωτοχημική πορεία που ακολουθεί το σύστημα οδηγεί, μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης, στην 1,3-μετάθεση της **-SiMe₃** ομάδας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα «σταθερό» κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (**A**) (Σχήμα 2.11), τη διαμεσολάβηση του οποίου ανίχνευαν με παλμική φωτόλυση laser και ανάλυση προϊόντων (προϊόντα **B** και **Γ**). Την παραπάνω πορεία δε φαίνεται να ακολουθεί και το **PhCH₂SiMe₃**. Παρόμοια συμπεριφορά με την ένωση **Ph₂CHSiMe₃** διαπίστωσαν και οι *Leigh et.al*²⁵ στα βενζυλοδισιλάνια που μελέτησαν (ενώσεις που έχουν Si-Si δεσμό αντί του C-Si).



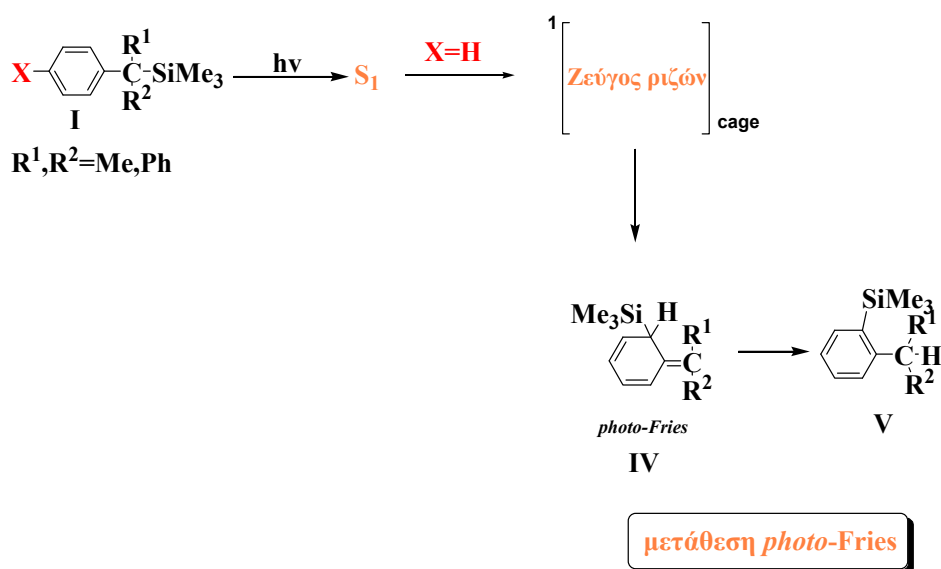
Σχήμα 2.11: Φωτοχημική πορεία της 1,3 μετάθεσης της SiMe_3 ομάδας στην ένωση $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeOH

Οι Β.Γεωργακίλας^[1], Δ.Τάσης^[2] και Γ.Περδικομάτης^[3] μελετώντας τη φωτοχημεία των *para*-καρβονυλο βενζυλοσιλανίων **I** (Σχήμα 2.12) έδειξαν πως χρωμοφόρες ομάδες, όπως αυτές της βενζοφαινόνης ($\text{X}=\text{PhCO}$) και της ακετοφαινόνης ($\text{X}=\text{MeCO}$), διεγχειρόμενες οδηγούν, με διαμεσολάβηση της T_1 κατάστασης στην ομόλυση του δεσμού **C-Si** και στη δημιουργία των αντίστοιχων ριζών **II** και **III**. Αυτό αποτελεί μια κλασική αντίδραση φωτοδιάσπασης.



Σχήμα 2.12: Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων όταν ο υποκαταστάτης X είναι καρβονυλο- ή ανιλινο- ομάδα.

Απουσία του καρβονυλικού χρωμοφόρου ($X=H$), το σύστημα οδηγείται σε 1,3-μετάθεση της Me_3Si- ομάδας από τη βενζυλική θέση στην *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου. Η μετάθεση χωρεί μέσω της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (S_1) του βενζολικού χρωμοφόρου (αντίδραση τύπου *photo-Fries*) με επαναδιευθέτηση του ριζικού ζεύγους εντός του κλωβού του διαλύτη, σχηματίζοντας το δραστικό ενδιάμεσο προϊόν **IV** (*photo-Fries*) και τελικά το μετατιθέμενο προϊόν **V** (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13: Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων, όταν ο υποκαταστάτης X είναι το υδρογόνο.

Συσχέτισαν έτσι τη δημιουργία ριζών με την τριπλή διεγερμένη κατάσταση (T_1) και το σχηματισμό προϊόντων *photo-Fries* με την απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1)^[7]. Αυτό μας επιτρέπει σήμερα να μπορούμε, με κάποια αξιοπιστία, να προβλέψουμε ότι το καρβονυλο-χρωμοφόρο (εύκολος εποικισμός της T_1) οδηγεί στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών.

2.7 Ποσοτική αποτίμηση της φωτοχημικής μεταβολής^[4-5]

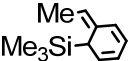
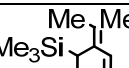
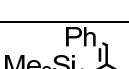
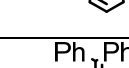
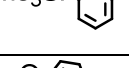
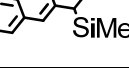
Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετώπισε η ερευνητική μας ομάδα, στην παραπάνω μελέτη, ήταν η αδυναμία ποσοτικής περιγραφής της μετάθεσης *photo-Fries*, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα *photo-Fries* ενδιάμεσα (IV) είναι ασταθή και μέχρι τώρα μη απομονώσιμα. Επίσης, δεν έχουν, ούτε στην κλασική αντίδραση *photo-Fries*, προσδιοριστεί οι συντελεστές μοριακής απορρόφησης ϵ_{IV} , που θα επέτρεπαν τον ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων και κατά συνέπεια το βαθμό της ομόλυσης και της κβαντικής απόδοσης.

Έτσι στη μεταπτυχιακή διατριβή σχεδιάσαμε περισσότερες της μιας ανεξάρτητων μεθόδων, επειδή ο προσδιορισμός των ϵ_{CHT} ασταθών ενδιάμεσων ενέχει μεγάλους κινδύνους λαθών και συνεπώς αναξιοπιστίας:^[4-5]

1. Μέθοδος «ακτινομέτρου»
2. «Χρωματομετρικός» προσδιορισμός (*colorimetric titration*) με DPPH
3. Μέθοδος «συμπίεσης» της βασικής κατάστασης (*Singlet Depletion*).
4. Κβαντομηχανικοί ημιεμπειρικοί υπολογισμοί CNDO/S

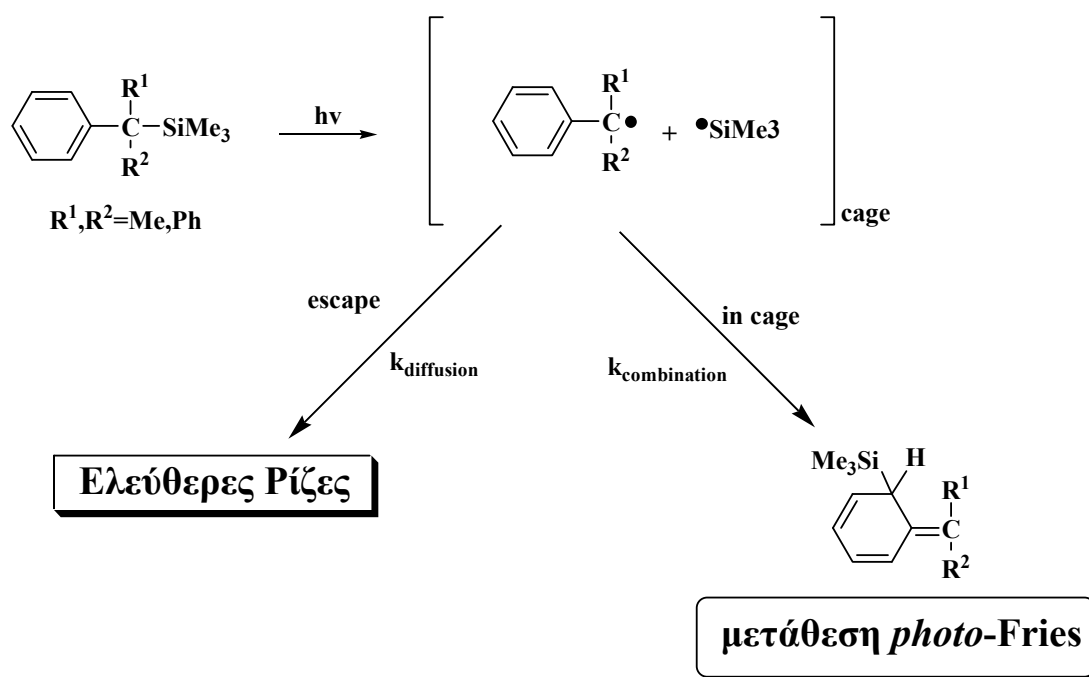
Οι τιμές των υπολογισμένων κβαντικών αποδόσεων (Φ_{pF}) καθώς και των συντελεστών μοριακής απορρόφησης (ϵ_{pF}) συνολικά παρουσιάζονται στον

παρακάτω Πίνακα 2.2 και είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου των τιμών των τεσσάρων μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό τους.

Ένωση	ϵ_{pF} ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\epsilon_{Radical}$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Φ_{pF}	$\Phi_{Radical}$	$\Phi_{ολική}$	BDE ($kcal/mol$)
	4841	3630	0.17	0.11	>0.17	66.1 ⁽⁷⁷⁾
	5262	4150	0.28	-	>0.28	60.2 ⁽⁷⁷⁾
	8986	44000	0.93	0.07	~1	58.7 ⁽⁷⁷⁾
	9169	36000	0,72	0,28	~1	43.2 ⁽⁷⁷⁾
	16880	22000	0,64	0,46	~1	67.5 ⁽⁵⁾
	16200	-	0,44	0,56	~1	62.5 ⁽⁵⁾

Πίνακας 2.2: Τιμές ϵ_{pF} και Φ_{pF} όπως αυτές προκύπτουν από τις παραπάνω μεθόδους υπολογισμού και ενέργειες δεσμών (BDE).^[5]

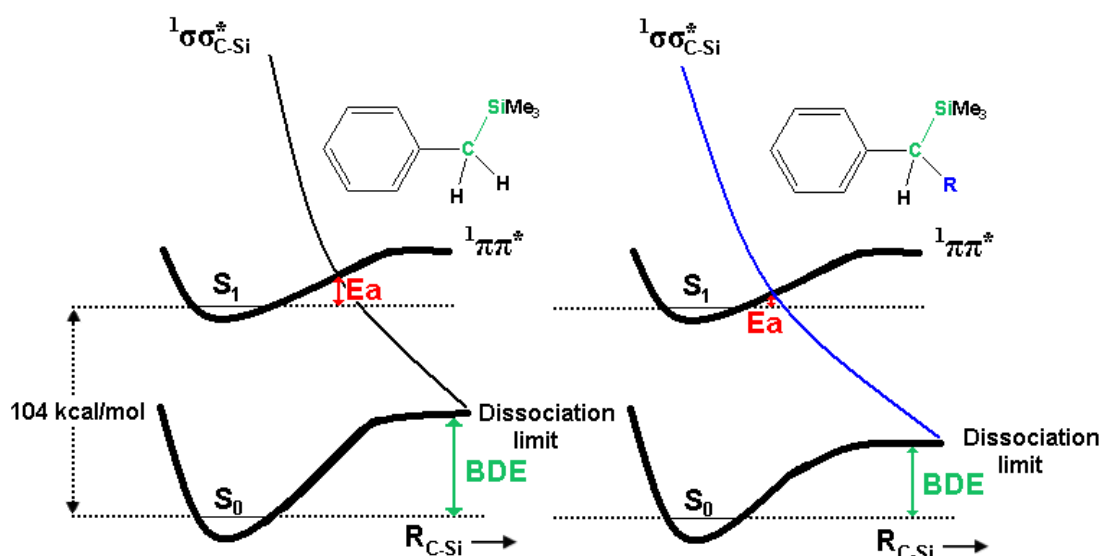
Ο Πίνακας 2.2 περιγράφει τα τελικά αποτελέσματα της φωτοδιάσπασης των βενζυλοσιλανίων (Σχήμα 2.14) και μάλιστα για πρώτη φορά σε ποσοτική βάση για *photo*-Fries μετάθεση^[4-5]. Οι φωτονιακές αποδόσεις Φ_{pF} , $\Phi_{Radical}$ και $\Phi_{ολική}$ είναι πολύ υψηλές και φαίνεται να πλησιάζουν το 100% ($\Phi_{ολική}=1$) στις περιπτώσεις που ο φωτοδιασπόμενος δεσμός είναι ιδιαίτερα ασθενής.



Σχήμα 2.14: Φωτοδιάσπαση βενζυλοσιλανίων

Όπως δείχνει μια πρόχειρη εκτίμηση της ισχύος του δεσμού **C-Si** (BDE) (Πίνακα 2.2), όταν η ισχύς γίνει μικρότερη των ~60 kcal/mol, δηλαδή 44 kcal μικρότερη της ενέργειας της **S₁ (¹ππ*)** κατάσταση του χρωμοφόρου του φαινυλίου, τότε έχουμε μια λίαν αποτελεσματική διάσπαση. Ένα τελείως προσεγγιστικό ερμηνευτικό σχήμα της φωτοδιάσπασης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15. Εκεί φαίνεται ότι η μείωση της BDE επιφέρει μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της διάσπασης (*E_a*) και συνεπώς διευκόλυνση (επιτάχυνση) της διάσπασης. Περαιτέρω μείωση της BDE φαίνεται να μην επηρεάζει αισθητά το συνολικό αποτέλεσμα, διότι η *E_a* είναι ήδη πολύ μικρή. Ίσως η τομή των δυναμικών επιφανειών των **S₁** και **¹σσ*** να είναι κοντά στο ελάχιστο της **S₁**.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η τομή δυναμικών επιφανειών (δυναμική ενέργεια) μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία είτε μιας κλασικής μεταβατικής κατάστασης (TS, Transition State) μηχανισμού αποφυγής διασταύρωσης (avoided crossing), είτε σε δημιουργία κωνικής διατομής (CI, Conical Intersection). Η τελευταία αντιστοιχεί σε ένα μοναδικό κοινό σημείο και φαίνεται να είναι πολύ συνηθισμένο φαινόμενο στη φωτοχημεία, όπως έδειξαν πλήθος παλαιότερων εργασιών.



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας εμπλεκόμενων καταστάσεων κατά τη φωτοδιάσπαση των βενζυλοσιλανίων.

Παρόλη τη μεγάλη συνολική απόδοση της φωτοδιάσπασης των παραγώγων βενζυλοσιλανίων, παρατηρούμε ουσιαστική διαφοροποίηση στο σχηματισμό των επιμέρους προϊόντων, *photo*-Fries έναντι ελευθέρων ριζών. Το επικρατέστερο μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης *photo*-Fries σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να είναι το παραπάνω Σχήμα 2.14.

Τί ήταν αυτό που έκανε τον ανταγωνισμό του εντός κλωβού ανασυνδυασμού ($k_{\text{combination}}$) έναντι της διαφυγής ($k_{\text{diffusion}}$) πιο έντονο για το ζεύγος $[\text{Ph}_2\text{CH}\bullet + \bullet\text{SiMe}_3]_{\text{cage}}$ ($\Phi \approx 0.9$) έναντι του ζεύγους $[\text{Ph}_3\text{C}\bullet + \bullet\text{SiMe}_3]_{\text{cage}}$ ($\Phi \approx 0.7$); Με άλλα λόγια πώς ο κλωβός του διαλύτη επηρέαζε το τελικό αποτέλεσμα; Ζητήματα αυτού του είδους δεν έχουν κατανοηθεί επαρκώς. Οι θεμελιώδεις μελέτες των Frank και *Robinowitch*, *Noyes*, *Tyler* ^[14a, c, d] έχουν υποδείξει ότι:

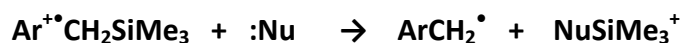
$$\frac{k_{\text{diffusion}}}{k_{\text{combination}}} \propto \frac{\sqrt{m}}{r^2}$$

όπου m η μάζα και r η ακτίνα των εμπλεκόμενων ριζών.

Η παραπάνω σχέση έχει εξαχθεί για τελείως διαφορετικά συστήματα από τα δικά μας και η χρήση της θα πρέπει να γίνεται με επιφύλαξη. Όμως στη σύγκριση των $\text{Ph}_2\text{CH}\bullet$ και $\text{Ph}_3\text{C}\bullet$, φαίνεται να μεγαλώνει η μάζα (m) της $\text{Ph}_3\text{C}\bullet$ χωρίς ιδιαίτερη διαφοροποίηση της ακτίνας (r). Αυτό ίσως να δίνει μια απάντηση, διότι καθιστά την $k_{\text{diffusion}}$, δηλαδή τη διαφυγή της $\text{Ph}_3\text{C}\bullet$ από τον κλωβό του διαλύτη, πιο ευνοϊκή από ότι στην περίπτωση της $\text{Ph}_2\text{CH}\bullet$. Η τελευταία φαίνεται να παραμένει περισσότερο εντός του κλωβού με συνέπεια τη μεγαλύτερη πιθανότητα αντίδρασης προς *photo-Fries*.

Από τα παραπάνω αναδεικνύεται η ύψιστη σημασία που είχε ο υπολογισμός των συντελεστών μοριακής απορρόφησης ϵ_{UV} και κατ' επέκταση των κβαντικών αποδόσεων της μετάθεσης *photo-Fries*. Τα σημαντικά αυτά αποτελέσματα μας επέτρεψαν να συσχετίσουμε την εξάρτηση της ενέργειας του δεσμού, αλλά και το ρόλο που ίσως να διαδραματίζει ο κλωβός του διαλύτη, με την αποτελεσματικότητα της μετάθεσης *photo-Fries*. Με τον τρόπο αυτό προστέθηκαν νέα στοιχεία στο πολύπλοκο πάζλ του μηχανισμού της αντίδρασης *photo-Fries* των βενζυλοπυριτικών ενώσεων που διερευνάται περαιτέρω στην παρούσα διατριβή.

Θα ήταν παράβλεψη αν δεν αναφέραμε επίσης μια σημαντική αντίδραση των βενζυλοσιλανίων, όπως ο **φωτοϊονισμός** σε πολικούς διαλύτες και τις συνακόλουθες αντιδράσεις που ανέδειξαν σε μεγάλο βαθμό οι *Dinnocenzo et. al* ^[26], *Baciacchi et.al* ^[27], καθώς επίσης και οι *Brede et* ^[28]. Οι παραπάνω μελετώντας την πορεία των βενζυλοσιλανίων ($\text{ArCH}_2\text{SiMe}_3$) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παραγόμενη κατιονική ρίζα, παρουσία ενός πυρηνόφιλου διαλύτη, υφίσταται διάσπαση του δεσμού **C-Si** παράγοντας τη βενζυλική ρίζα, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



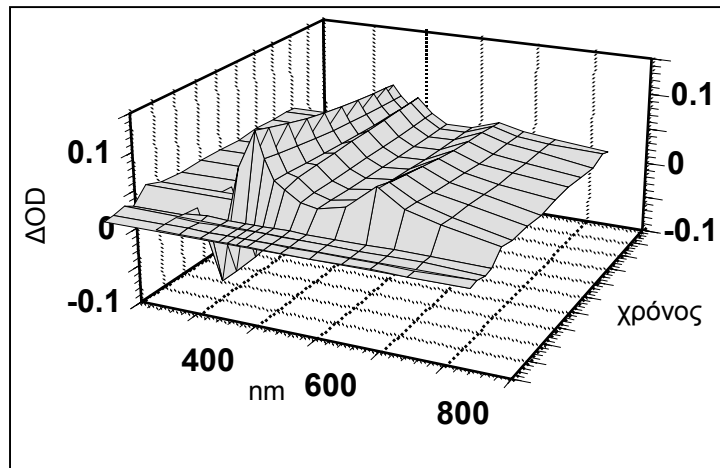
2.8 Μέθοδοι και Τεχνικές

2.8.1 Εισαγωγικά

Η κλασική ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία είναι μια πολύτιμη τεχνική, απαραίτητη για τους φωτοχημικούς και με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών. Έχει επιτρέψει την παρατήρηση φαινομένων που ανάγονται κατευθείαν στο σχηματισμό των μορίων και τη φύση των δεσμών που δημιουργούνται. Παραπέρα έχει δώσει τη δυνατότητα να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων με το περιβάλλον τους. Ακόμη έχει συνδέσει τη θεωρητική γνώση με την πειραματική παρατήρηση. Για ένα φωτοχημικό τα όρια της κλασικής ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας εγείρονται από το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετά λαμβάνουν χώρα ταχύτατα, σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από τα λίγα δευτερόλεπτα που απαιτούνται για τη λήψη ενός φάσματος. Με τη χρησιμοποίηση «έξυπνων» πειραματικών τεχνικών το μειονέκτημα αυτό παρακάμπτεται. Σε πολλές περιπτώσεις, όμως μόνο με την ανάπτυξη ταχέων φασματοσκοπικών μεθόδων μεγάλης χρονικής ανάλυσης (time resolved) έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιαμέσων που ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς, όπως S_1 , T_1 , ρίζες, καρβοκατιόντα, καρβένια κ.ά.

2.8.2 Παλμική φωτόλυση^[29]

Η παλμική φωτόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40 (Norrish και Porter 1949) και συνίσταται στη λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιαμέσων που προκύπτουν κατά την ακτινοβολήση του δείγματος με έναν ισχυρό παλμό φωτεινής ενέργειας μικρής χρονικής διάρκειας. Η χρονική μεταβολή του σήματος καταγράφεται δίνοντας έτσι και τη διάσταση του χρόνου στην κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία (Σχήμα 2.16).



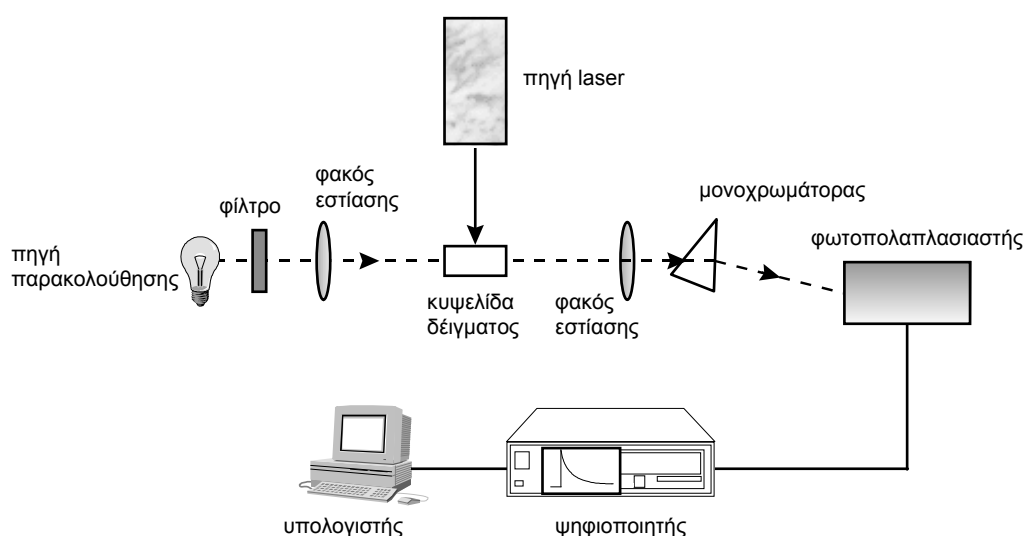
Σχήμα 2.16: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης δύο διαστάσεων

Μια σημαντική απαίτηση της τεχνικής είναι ότι η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να παράγει παλμούς χρονικής διάρκειας αρκετά μικρότερης από αυτή που έχει το προς εξέταση φαινόμενο. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες εκτόνωσης με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ms και αργότερα της περιοχής των μικροδευτερολέπτων (10^{-6} s). Η μεγάλη πρόοδος όμως ήρθε με την εισαγωγή παλμικών laser στα τέλη της δεκαετίας του '60 (*Kosonocky* 1965, *Lingvist* 1966). Το εύρος του παλμού κατέβηκε στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων (10^{-9} s), ενώ ο παλμός τους είναι μονοχρωματικός επιτρέποντας τη διέγερση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος που προκαλεί στο υπόστρωμα δεδομένη διέγερση. Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την **παλμική φωτόλυση laser** στην «περιοχή» των πικοδευτερολέπτων (10^{-12} s) και των φεμπτοδευτερολέπτων (10^{-15} s) προσφέροντας τη δυνατότητα παρατήρησης ακόμη και της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας «διάσπασης» του χημικού δεσμού.

2.8.3 Περιγραφή της συσκευής παλμικής φωτόλυσης laser (FLP)

Τα βασικά τμήματα που αποτελούν μια τυπική συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser (FLP) απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα 2.17. Περιλαμβάνουν την πηγή laser, την κυψελίδα του δείγματος, την πηγή παρακολούθησης, τους

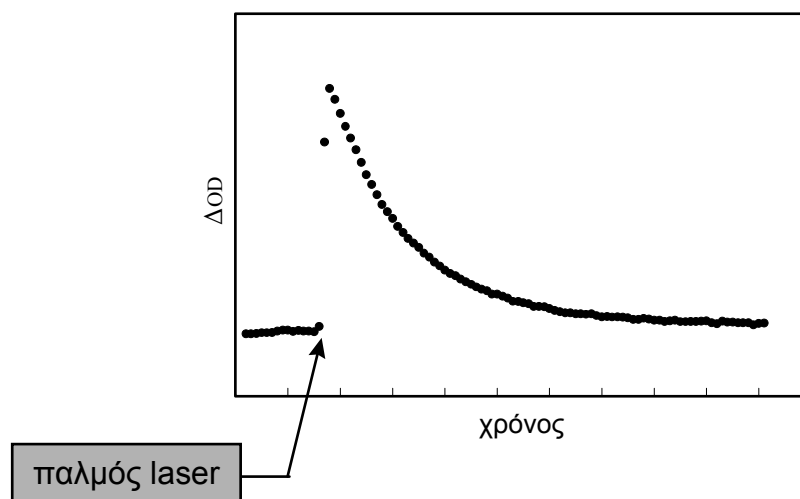
φακούς και τα φίλτρα, το σύστημα ανίχνευσης (μονοχρωμάτορας-φωτοπολλαπλασιαστής), τον ψηφιοποιητή και τον υπολογιστή καταγράφει.



Σχήμα 2.17: Τυπική διάταξη παλμικής φωτόλυσης laser.

Το δείγμα τοποθετείται στην κυψελίδα και συνδέεται με σύστημα συνεχούς ροής για την εξασφάλιση ότι κάθε παλμός laser διεγείρει μια «φρέσκια» ποσότητα διαλύματος. Ο φωτοφράκτης ανοίγει για όσο διαρκεί η μέτρηση και η δέσμη από την πηνή παρακολούθησης, εστιασμένη από τους φακούς, οδηγείται στο δείγμα και από εκεί στο μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια η πηνή laser εκπέμπει τον παλμό (προσπίπτει στο δείγμα συνήθως σε γωνία 90° ως προς τη δέσμη παρακολούθησης) που διεγείρει μόρια του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι να απορροφηθεί μέρος της δέσμης παρακολούθησης και να καταγραφεί μια μεταβολή, που την εξέλιξη με το χρόνο καταγράφει το σύστημα ανίχνευσης. Ακολούθως ο μονοχρωμάτορας οδηγείται σε άλλο μήκος κύματος, όπου καταγράφει ξανά τη μεταβολή της απορρόφησης με το χρόνο.

Η σύνθεση των «βημάτων» του μονοχρωμάτορα για την περιοχή που μας ενδιαφέρει, δίνει το φάσμα του βραχύβιου ενδιαμέσου που μελετάται, ενώ κάθε ξεχωριστό «βήμα» αποτυπώνει τη μεταβολή της συγκέντρωσής του ενδιαμέσου με το χρόνο, δηλαδή απευθείας την κινητική εξέλιξη του φαινομένου (Σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.18: Παράδειγμα κινητικού προφίλ

Στο ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser του Σχήματος 2.18 φαίνεται καθαρά η περίοδος πριν τον παλμό (αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό η εμφάνιση του βραχύβιου ενδιαμέσου, του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς μειώνεται. Στο τέλος του σήματος η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Οι μονάδες στον κατακόρυφο άξονα είναι ΔOD , δηλαδή μεταβολή της οπτικής πυκνότητας. Η οπτική πυκνότητα προκύπτει από τη διαίρεση της απορρόφησης με το μήκος της κυψελίδας και εκφράζει την απορρόφηση ανά εκατοστό.

2.9 Οι κωνικές τομές υπερεπιφανιών δυναμικής ενέργειας στη μηχανιστική φωτοχημεία^[13]

Κατά το παρελθόν διαγράμματα συσχέτισης των τροχιακών και των ενεργειακών καταστάσεων σαν εκείνα των Woodward-Hoffman^[30], Longuet-Higgins και Abrahamson^[31] και του Salem χρησιμοποιούνταν σαν πρακτικά εργαλεία για την ερμηνεία των μηχανισμών, των θερμικών και φωτοχημικών αντιδράσεων (περικυκλικές αντιδράσεις). Στο πεδίο της φωτοχημείας οι Van der Lugt και

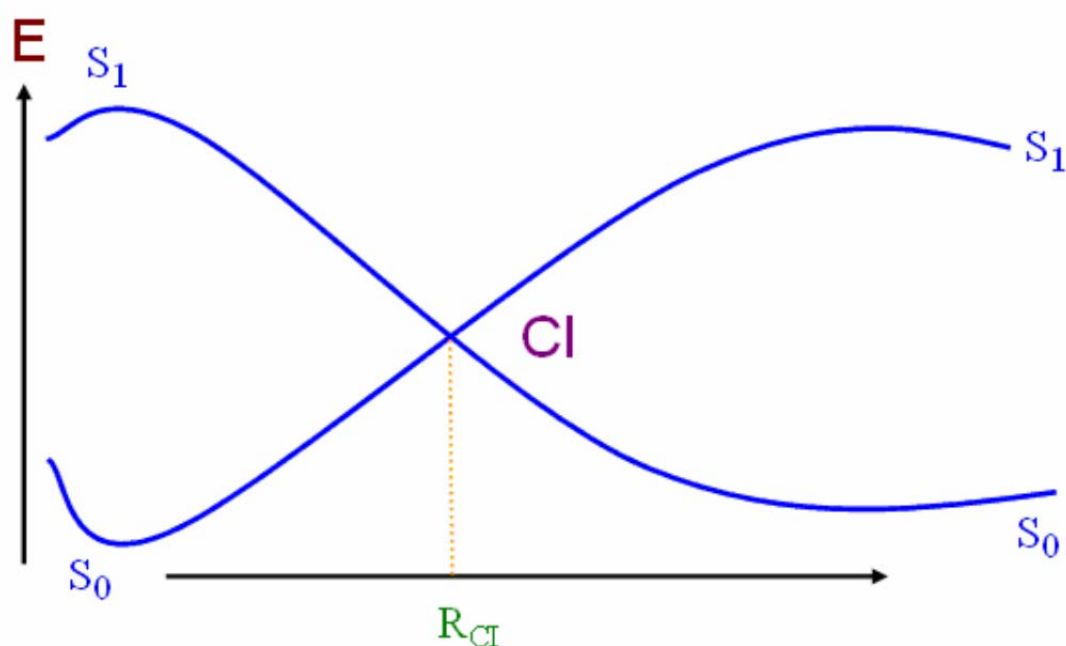
Oosteroff είχαν προτείνει ότι οι αποφευκταίες διασταυρώσεις ενεργειακών καταστάσεων αποτελούν την αφετηρία επιστροφής ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου μορίου προς τη βασική κατάσταση. Ωστόσο ήταν γνωστό ότι πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις ήταν υπερβολικά γρήγορες και λάμβαναν χώρα σε χρονικό διάστημα πολύ λιγότερο του ενός picosecond (1 ps), δηλαδή περίπου όσο χρόνο διαρκεί μια δόνηση ενός χημικού δεσμού, με ταυτόχρονη έλλειψη φθορισμού, ενώ πολλές από αυτές ήταν και στερεοειδικές, κάτι που συνεπάγονταν σύγχρονο μηχανισμό (concerted mechanism). Χρόνοι ζωής της τάξεως των femtoseconds (fs) για διεγερμένες καταστάσεις έχουν παρατηρηθεί πειραματικά για πολλές ενώσεις, όπως διένια, κυκλοεξαδιένια, εξατριένια κλπ, και ένα ολόκληρο υποπεδίο στην φωτοχημεία έχει δημιουργηθεί υπό το όνομα Femtochemistry ^[32]. Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι διασταυρώσεις ή τμήσεις ενεργειακών καταστάσεων ίδιας συμμετρίας σε πολλά μοριακά συστήματα είναι μια πραγματικότητα, και στο σημείο διασταύρωσης η πιθανότητα μετάβασης από την μία διεγερμένη κατάσταση στην άλλη ή από την διεγερμένη κατάσταση στη βασική είναι πολύ μεγάλη.

Όταν δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας τέμνονται, τότε το σχήμα γύρω από το σημείο τομής είναι εκείνο ενός διπλού κώνου, και τέτοιου είδους διασταυρώσεις ονομάζονται σήμερα "Κωνικές τομές" (Conical Intersection, CI). Ο J. Michl πρώτος τη δεκαετία του 1970 τις ονόμασε "χοάνες", ενώ ο Dewar τις αναφέρει ως "οπές Born-Oppenheimer". Η ιστορία των κωνικών τομών πηγαιίνει πολλά χρόνια πίσω και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις εργασίες των Von Neumann και Wigner το 1929, των Herzberg και Longuet-Higgins το 1963 και του Salem το 1982.

Ο σχηματισμός ενός σημείου κωνικής τομής είναι συνυφασμένος με την ύπαρξη μη-αδιαβατικών φαινομένων στη φωτοφυσική και στη φωτοχημεία. Τέτοια φαινόμενα συναντώνται συχνά, όπως για παράδειγμα στη φωτοσύνθεση, στον μηχανισμό της όρασης, στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονικού φορτίου και άλλων διαδικασιών ^[15, 33]. Όπως οι δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας πλησιάζουν η μία με την άλλη, η ταχύτητα μιας μη-αδιαβατικής πορείας εξαρτάται από την διαφορά ενεργείας μεταξύ των δύο PESs. Οι κωνικές τομές ως πραγματικές

διασταυρώσεις δύο (ή και περισσότερων) PESs επιταχύνουν τέτοιες μη-αδιαβατικές μεταπτώσεις μεταξύ δύο επιφανειών. Στη φωτοχημική χοάνη η μοριακή δομή "ζεί" για μερικά femtoseconds (fs).

Έχουν αναπτυχθεί αποδοτικοί κβαντοχημικοί αλγόριθμοι για τον εντοπισμό των CIs (Ross, Robb, Yarkony, Bearpark και λοιποί) που είναι ενσωματωμένοι στις μεθόδους CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) και MRCI (Multi Reference Configuration Interaction).



Σχήμα 2.19: Κωνική τομή και η ανταλλαγή των επιφανειών δυναμικής ενέργειας.

Υπάρχουν πάρα πολλές εφαρμογές, όπου η έννοια της κωνικής τομής αποδείχτηκε ότι είναι πολύ σημαντική. Οι περισσότερες περιοχές της χημείας επηρεάζονται από την έννοια των κωνικών τομών, οι οποίες μας βοηθούν να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διαδικασιών. Η έννοια της CI έχει βρεθεί στις περισσότερες φωτοχημικές αντιδράσεις, όπως η δημιουργία ή η διάσπαση ενός χημικού δεσμού, οι αντιδράσεις φωτοϊσομερίωσης, οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου και η ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου σε οργανικές κατιονικές ρίζες. Στη βιολογία οι

κωνικές τομές παίζουν σημαντικό ρόλο και επηρεάζουν βασικές διαδικασίες της ίδιας της ζωής, όπως είναι η φωτοσύνθεση, η όραση, η μεταφορά φορτίου και η φωτοχημική βλάβη και επιδιόρθωση του DNA. Η φωτοσταθερότητα των μορίων της ζωής, η οποία εξηγείται μέσω ύπαρξης κωνικών τομών, υπήρξε το αποφασιστικό κριτήριο επιλογής στον προσδιορισμό της μοριακής αρχιτεκτονικής της ζωής στην απαρχή της βιολογικής εξέλιξης.

2.9.1 Σύγκριση μεταξύ μεταβατικής κατάστασης και κωνικής τομής

Από μηχανιστικής απόψεως, στις φωτοχημικές αντιδράσεις η κωνική τομή (CI) επιφανειών δυναμικής ενέργειας παίζει παρόμοιο ρόλο με τη μεταβατική κατάσταση (TS) των θερμικών αντιδράσεων. Και οι δύο περιγράφουν τη δομή της μεταβατικής δρώσας διαμόρφωσης του μορίου. Η TS αντιστοιχεί σε ένα σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, όπου η πιθανότητα μετάβασης από το αντιδρών στο προϊόν, είναι μέγιστη και οδηγεί σε ένα μοναδικό προϊόν. Η CI αντιπροσωπεύει εκείνη την περιοχή της διεγερμένης κατάστασης, όπου η πιθανότητα αποδιέγερσης προς τη βασική κατάσταση είναι μέγιστη και μπορεί να οδηγεί σε πολλαπλά φωτοπροϊόντα συγχρόνως. Οι χρόνοι ζωής μιας μοριακής δομής τόσο στη TS όσο και στη CI κυμαίνονται από μερικά ps έως fs. Η TS είναι ένα στάσιμο σημείο, ενώ το σημείο μιας κωνικής τομής δεν είναι (όπως επίσης και το σημείο Frank-Condon).

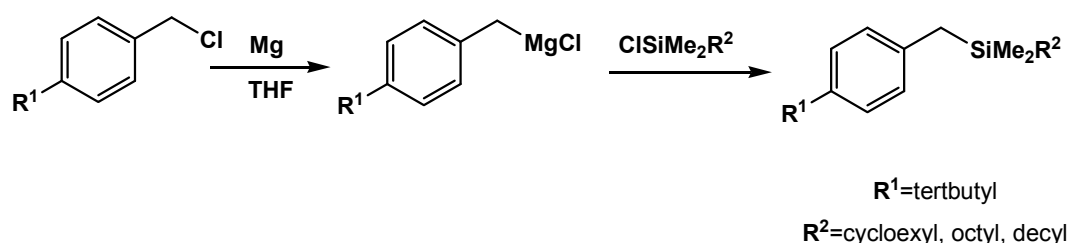
Το πέρασμα από μια TS είναι ένα αδιαβατικό φαινόμενο, ενώ το πέρασμα από μια κωνική τομή ένα μη-αδιαβατικό φαινόμενο. Μη-ακτινοβολούσα αποδιέγερση λαμβάνει χώρα από το σημείο της κωνικής τομής παράγοντας είτε το αρχικό αντιδρών, είτε δίνοντας νέα προϊόντα.

3. Αποτελέσματα

3.1 Σύνθεση ενώσεων

Σύμφωνα με τους στόχους της διατριβής που αναπτύχθηκαν παραπάνω, το πρώτο βήμα ήταν η σύνθεση κατάλληλων οργανικών ενώσεων. Έτσι στο πρώτο μέρος των αποτελεσμάτων περιγράφεται η σύνθεση των ενώσεων **1a-d**, **3a-c** και **acetal1-3**, που μελετήθηκαν στη συνέχεια φωτοχημικά. Από αυτές τις ενώσεις για πρώτη φορά συντέθηκαν οι ακετάλες **acetal1-3**.

Για τη σύνθεση των παραγώγων βενζυλοσιλανίων **1a-d** χρησιμοποιήθηκε η πολύ γνωστή αντίδραση με Grignard (§5.2.2), όπου το βενζυλο-χλωρίδιο ενώνεται με το αντίστοιχο σιλυλο-χλωρίδιο χωρίς να αντιμετωπιστεί κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα (Σχήμα 3.1).

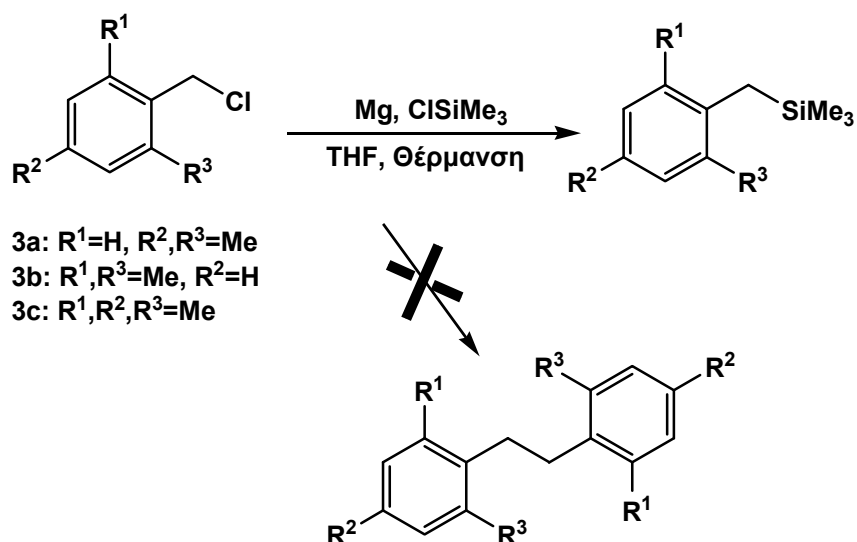


Σχήμα 3.1: Συνθετική πορεία των ενώσεων **1a-d**

Στην περίπτωση των ενώσεων **3a-c**, λόγω της ταχύτατης αντίδρασης των βενζυλικών χλωριδίων με το βενζυλο-Grignard που σχηματίζεται κατά την προσθήκη, ακολουθήσαμε μια παραλλαγή της παραπάνω πορείας^[34] (§5.2.3).

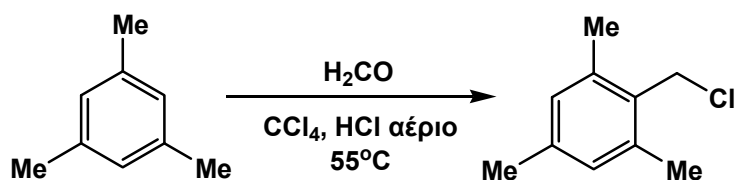
Επειδή με τις βιβλιογραφικές μεθόδους παίρναμε προϊόντα διμερών μέσω σύζευξης Wurtz, αυτή τη φορά η προσθήκη του βενζυλο-χλωριδίου γίνεται σε μίγμα μαγνησίου και σιλυλοχλωριδίου υπό βρασμό. Έχουμε δηλαδή την παραγωγή in-situ

του Grignard και ταυτόχρονη αντίδρασή του με το Cl-SiMe_3 προς την παραγωγή του τελικού προϊόντος ^[35]. Αυτό συμβαίνει για να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης του βενζυλο-Grignard με το σιλυλοχλωρίδιο και όχι με το βενζυλοχλωρίδιο (Σχήμα 3.2).



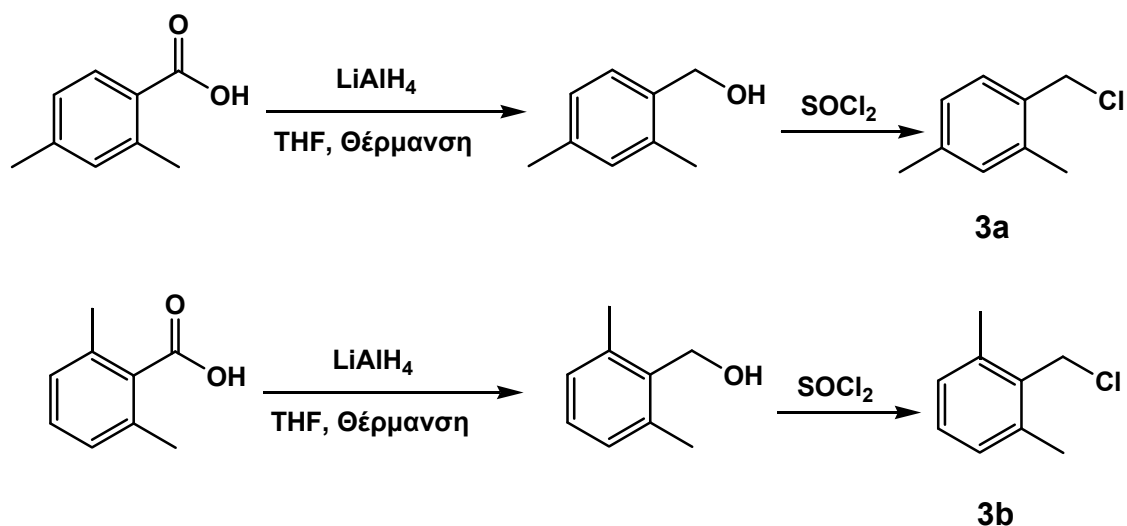
Σχήμα 3.2: Συνθετική πορεία των ενώσεων **3a-3c**

Τα αντίστοιχα βενζυλο-χλωρίδια των ενώσεων **3a-c**, συντέθηκαν και αυτά λόγω της μη εμπορικής τους διάθεσης. Το παράγωγο **3c** συντέθηκε από το μεσιτυλένιο με χλωρομεθυλίωση (Σχήμα 3.3) σε καλή απόδοση 60%.



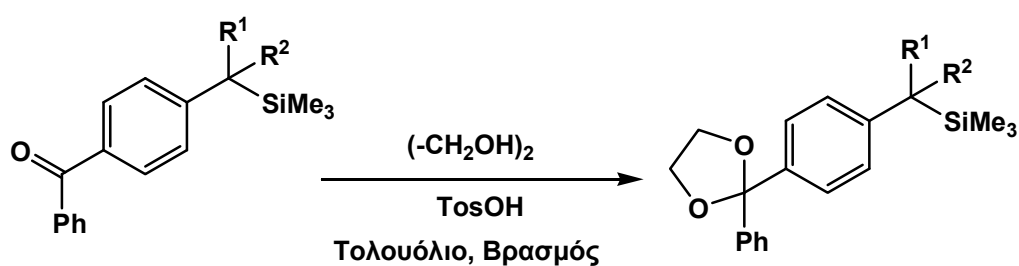
Σχήμα 3.3: Συνθετική πορεία του χλωριδίου **3c**

Παρακάτω φαίνονται τα χλωρίδια **3a** και **3b** από αναγωγή των οξέων προς τις αντίστοιχες αλκοόλες και μετά με επίδραση SOCl_2 προς τα τελικά χλωρίδια (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Συνθετική πορεία των χλωριδίων **3a** και **3b**.

Η σύνθεση των ακεταλών (§5.2.4) έγινε από τις αντίστοιχες βενζοφαινόνες χρησιμοποιώντας αιθυλενογλυκόλη $(-\text{CH}_2\text{OH})_2$ και *p*-τολουολοσουλφονικό οξύ ως καταλύτη (Σχήμα 3.5) ^[36].



acetal1: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$

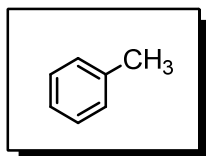
acetal2: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Me}$

acetal3: $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Me}$

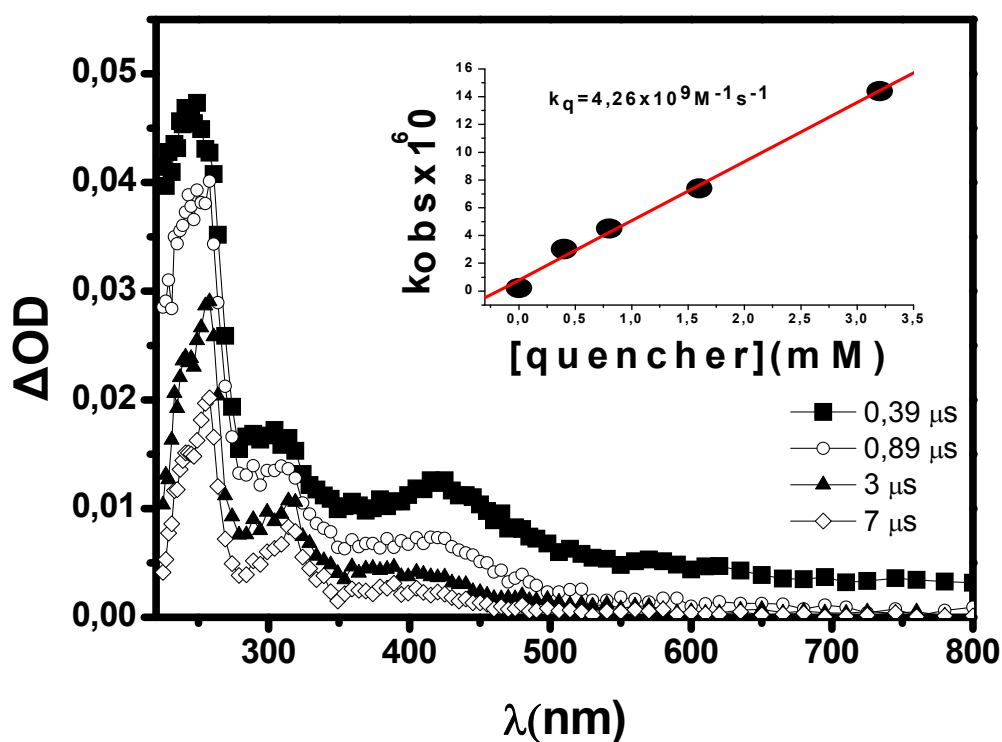
Σχήμα 3.5: Συνθετική πορεία των ακεταλών **acetal1**, **acetal2** και **acetal3**.

Στην περίπτωση της ένωσης **acetal3** δεν έγινε χρήση τολουολίου ως διαλύτη, αλλά βενζολίου, γιατί είχαμε διάσπαση του δεσμού C-Si, με αποτέλεσμα την αποσιλυλίωση της ένωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται τόσο στην ευπάθεια του δεσμού C-Si όσο και στο χρόνο θέρμανσης του μίγματος της αντίδρασης. Σε συνδυασμό με την ύπαρξη του τολουολοσουλφονικού οξέος και λαμβάνοντας υπ' όψιν μας την πόλωση του δεσμού C-Si είναι προφανές ότι ένα οξύ κατά Lewis, λόγω του ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του, έχει την τάση να προσβάλει το βενζυλικό δεσμό C-Si, γεγονός που εξηγεί την αποσιλυλίωση της ένωσης ^[29e, 37].

3.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης τολουόλιο



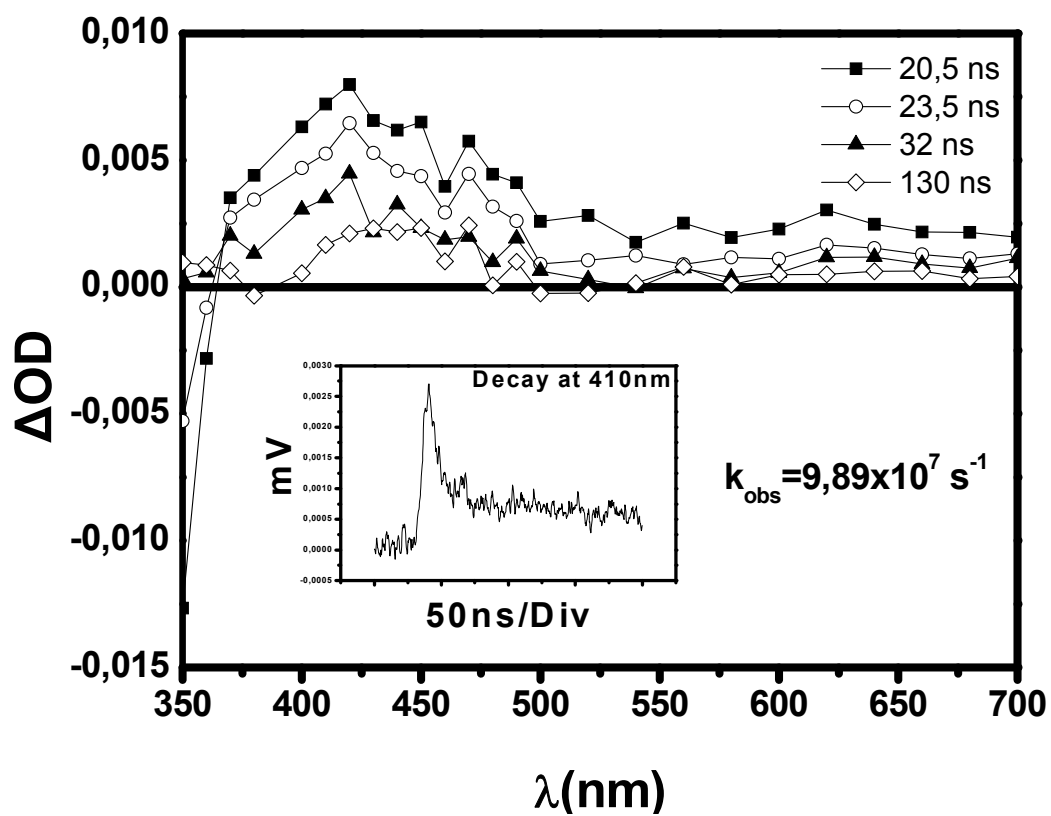
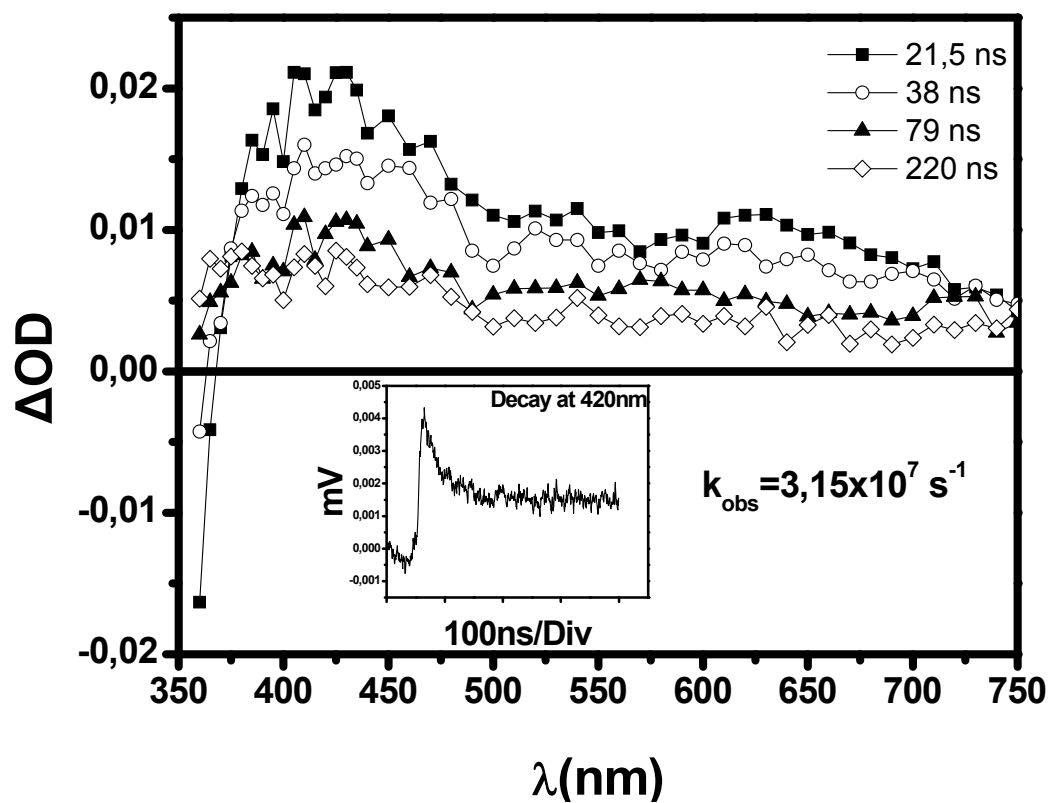
Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **Τολουόλιο** (4,4 mM σε MeCN) με Laser 266 nm υπό ατμόσφαιρα αζώτου (§5.3.1 πείραμα 3) το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται 0,5 μ s μετά τον παλμό, εμφανίζει $\lambda_{\max}$ στα 250 nm, 305 nm και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 250 ως 800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 420 nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης $k_{\text{obs}}=1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **Τολουόλιο** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Διάγραμμα k_{obs} συναρτήσει της συγκέντρωσης του αποσβέστη.

Με την προσθήκη ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής διεγερμένης κατάστασης (2-μεθυλοβουταδιένιο) έχουμε πτώση της ευρείας απορρόφησης (μετά από την προσθήκη 16,3 mM αποσβέστη η απορρόφηση έχει εξαφανιστεί), αποδίδουμε λοιπόν την απορρόφηση αυτή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης **Τολουόλιο**. Η σταθερά απόσβεσης στα 250 nm υπολογίστηκε $k_q=4.26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (§ 5.3.1 *πείραμα. 12*). Η απορρόφηση που παραμένει με σχετικά σταθερή αλλά μικρή απορρόφηση στα 315 nm ($\text{ΔOD} \sim 0.005$) σε χρόνους μεγαλύτερους από τα 3 μs ίσως οφείλεται στη βενζυλική ρίζα της ένωσης του τολουολίου. Η σταθερή αυτή απορρόφηση δεν επηρεάζεται από την παρουσία αποσβέστη τριπλής (2-μεθυλοβουταδιένιο), ακόμα και σε συγκέντρωση τέτοια όπου όλη η τριπλή έχει αποσβεστεί, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δημιουργία της βενζυλικής ρίζας δεν είναι αποτέλεσμα της τριπλής διεγερμένης κατάστασης **T₁** αλλά ίσως της απλής **S₁**.

Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της ένωσης γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα πολύ κοντά στο παλμό (χρονικό παράθυρο 400 ns), τόσο σε ατμόσφαιρα αζώτου όσο και οξυγόνου (§5.3.1 *πείραμα 1,5*) παρατηρούμε σε όλα τα κινητικά προφίλ >400 nm, την ταχύτατη καταστροφή ενός ενδιάμεσου και το σχηματισμό ενός άλλου (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **Τολουόλιο** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου (πάνω) και υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (κάτω). Κινητικά διαγράμματα στα 420 και 410 nm με $k_{obs}=3.15 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και $k_{obs}=9.89 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα.

Σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-650 nm με λ_{max} στα 430 και 520 nm. Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος (φθορισμός μητρικής ένωσης) το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 32 ns (σήμα πτώσης στα 420 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης απορρόφησης, η οποία εκτείνεται από 360-700 nm (βλέπε Σχήμα 3.7 χρονικό παράθυρο 130 ns). Η ύπαρξη του ισοσβεστικού σημείου στα 365 nm έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την αλληλομετατροπή αυτή.

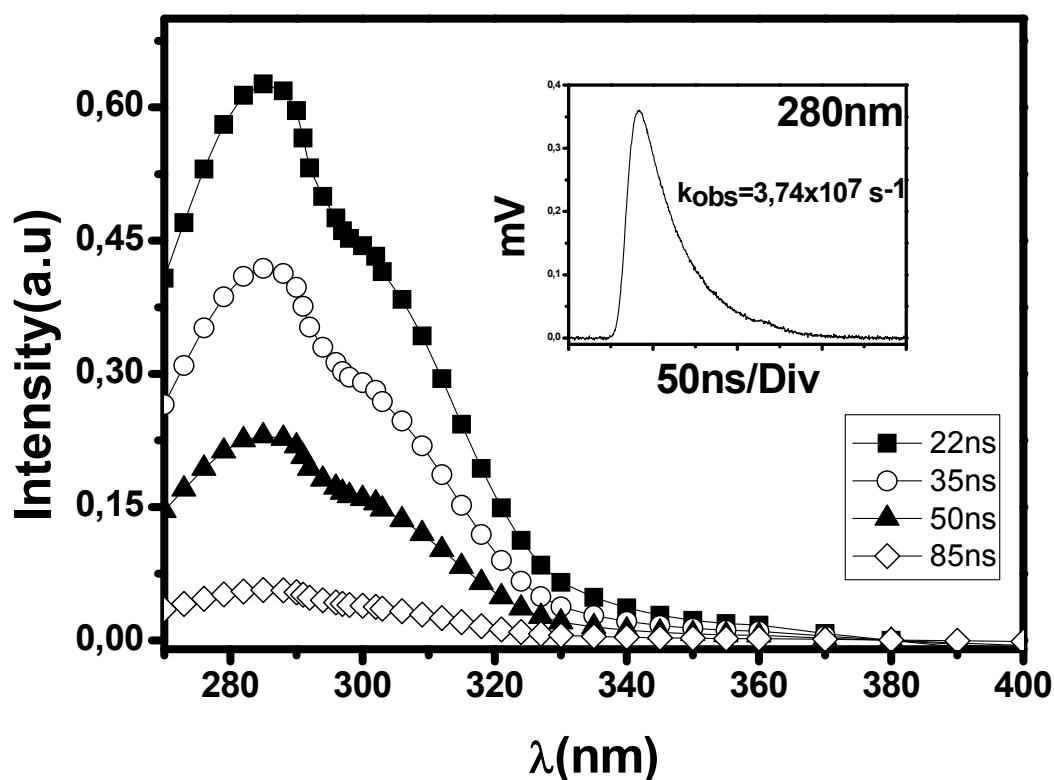
Η μορφή του φάσματος απορρόφησης παραμένει η ίδια και σε οξυγόνο. Η ευρεία απορρόφηση παρουσιάζεται στην περιοχή των 360-700 nm με λ_{max} στα 430 και 630 nm. Διαφορές παρουσιάζουν οι χρόνοι ζωής, είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με αυτούς που μετριοούνται σε άζωτο και συγκεκριμένα 3 φορές μικρότεροι (περίπου 10 ns). Η απορρόφηση που εμφανίζεται 130 ns μετά τον παλμό απουσιάζει.

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητικής της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 360-700 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης του τολουολίου. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης κατάστασης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης σε MeCN, μετρήθηκε να είναι $k_{obs}=3.15 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (*lifetime* 32 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{obs}=9.89 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (*lifetime* 10 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C, συνεπώς υπολογίζουμε με βάση την σχέση

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [O_2], (k_q \gg k_0)$$

και διαιρώντας με τη συγκέντρωση του οξυγόνου $k_q=1.09 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ τιμή πολύ κοντά στη diffusion-controlled σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25°C).

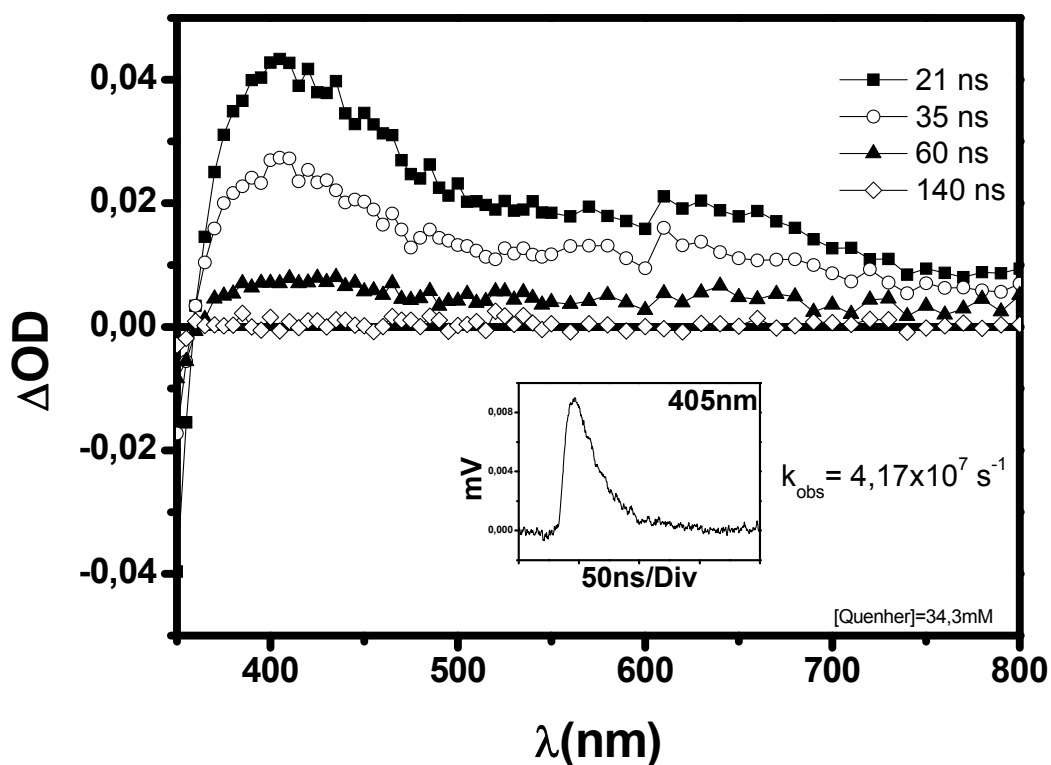
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.8) με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 27 ns (§ 5.3.1 πείραμα 2), χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



Σχήμα 3.8: Φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης **Τολουόλιο** σε MeCN με laser 266 nm παρουσία αζώτου. Κινητικό διαγράμματα στα 280 nm με $k_{obs}=3.74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

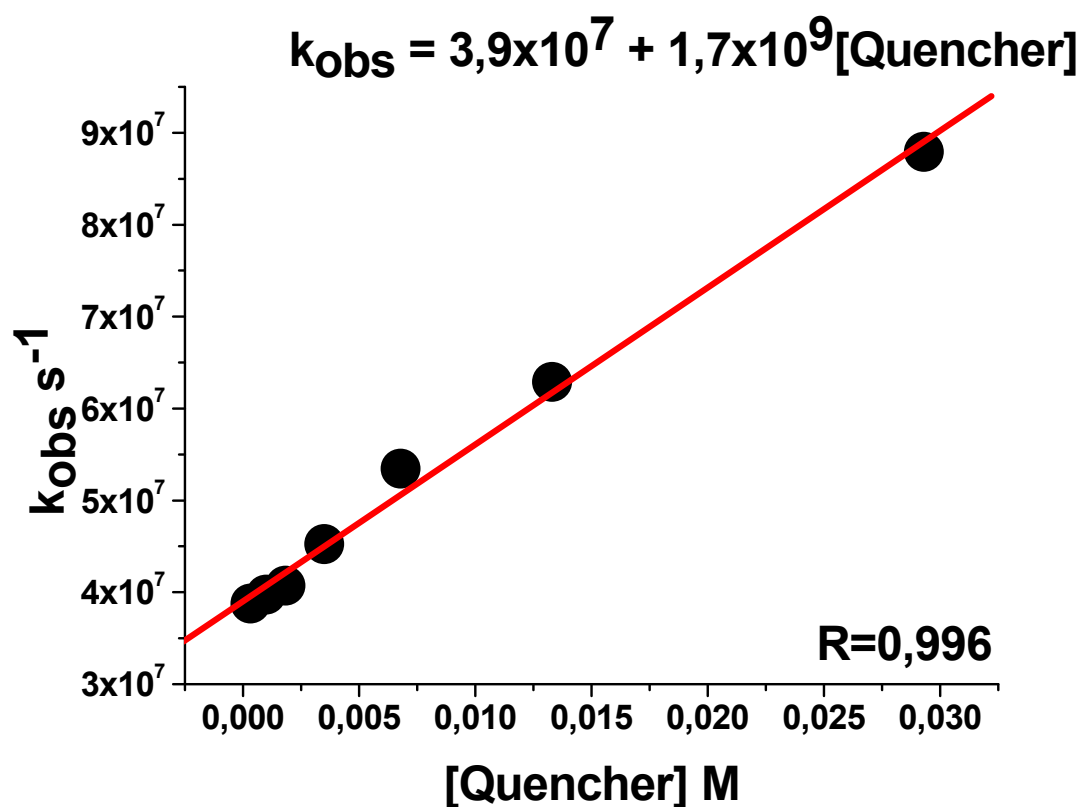
Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n . Τον ισχυρισμό αυτό

αποδείξαμε επαναλαμβάνοντας το πείραμα καταγραφής του φάσματος παλμικής φωτόλυσης υπό της ίδιες ακριβώς συνθήκες παρουσία αποσβέστη. Το φάσμα που καταγράφεται φαίνεται στο Σχήμα 3.9, όπου παρατηρούμε την εξαφάνιση της ευρείας απορρόφησης που εμφανιζόταν σε χρονικά παράθυρα μεγαλύτερα των 100 ns.



Σχήμα 3.9: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **Τολουόλιο** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-βουταδιένιο (34.3mM).

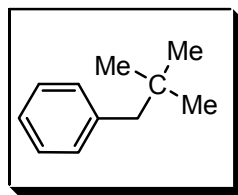
Έγιναν πειράματα απόσβεσης (quenching) της S_1-S_n (§ 5.3.1 πείραμα 10,11) για να δούμε κατά πόσο η καταστροφή της επηρεάζεται παρουσία του αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο που χρησιμοποιούμε (Σχήμα 3.10).



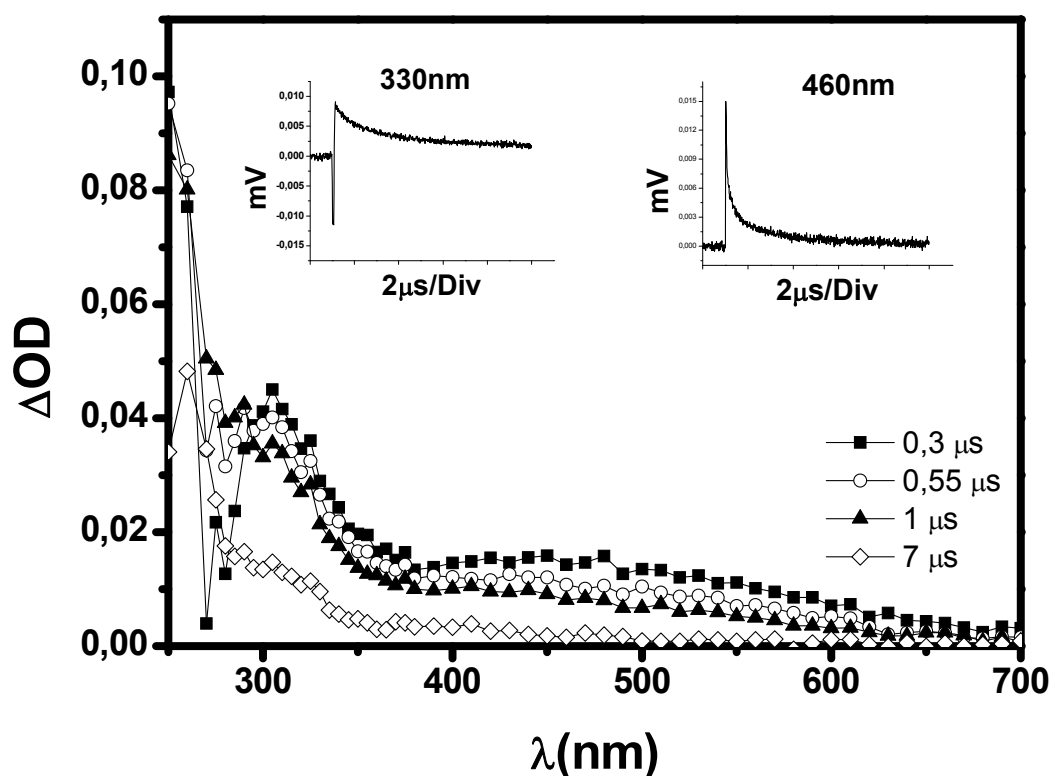
Σχήμα 3.10: Διάγραμμα k_{obs} σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αποσβέστη (2-μεθυλο-βουταδιένιο)

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η σταθερά απόσβεσης υπολογίζεται $k_q = 1,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ και η σταθερά πτώσης της απλής σε $k_0 = 3,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Η προσθήκη αποσβέστη δε φαίνεται να επηρεάζει αισθητά την ταχύτητα καταστροφής της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις που χρειάζεται για να έχουμε πλήρη απόσβεση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n (με 2,75 mM όλη η τριπλή έχει αποσβεστεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω).

3.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH₂-CMe₃

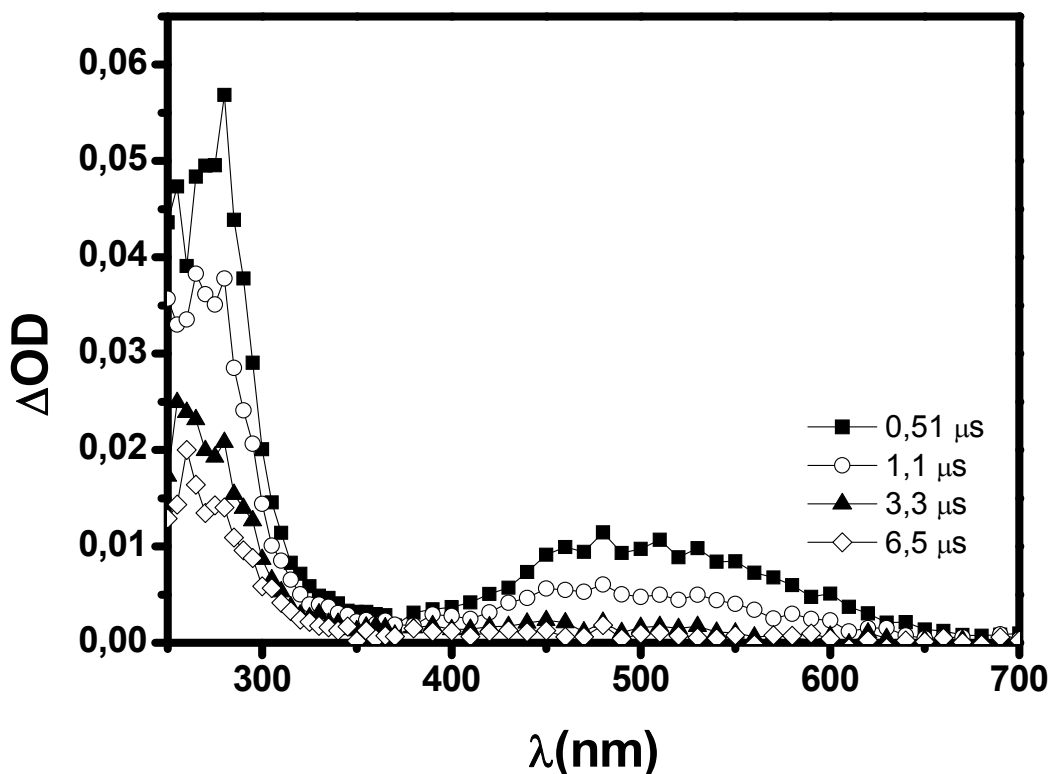


Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** με laser 266 nm υπό ατμόσφαιρα N₂ το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα 305 nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης $k_{\text{obs}} = 3,83 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει περίπου τα 700 nm ($k_{\text{obs}}^{460} = 5,95 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) (Σχήμα 3.11).



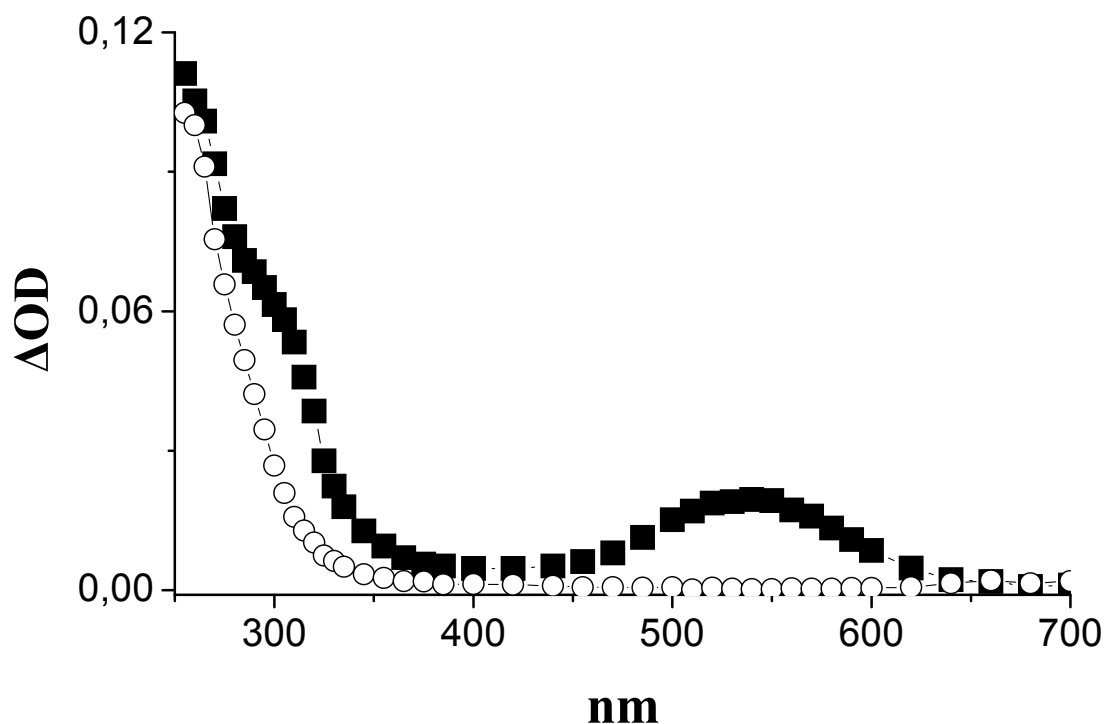
Σχήμα 3.11: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** σε ατμόσφαιρα O₂ (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0,3 μs, ○ 0,55 μs, ▲ 1 μs, ◇ 7 μs), κινητικά προφίλ στα 330 και 460 nm.

Όταν το πείραμα γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρα O_2 , μέρος της ευρείας απορρόφησης χάνεται και εμφανίζεται μια με λ_{max} στα 500 nm (§ 5.3.2 πείραμα 4). Αποδίδουμε την απορρόφηση αυτή στην κατιονική ρίζα της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** (Σχήμα 3.12).



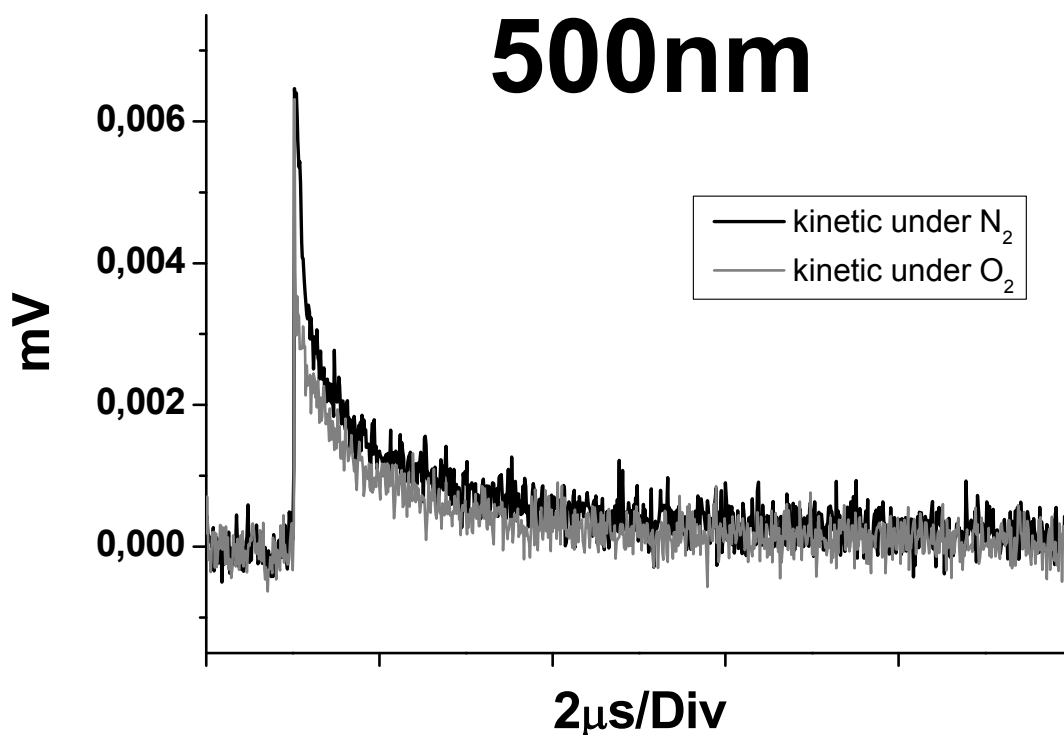
Σχήμα 3.12: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης *Laser* της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** σε ατμόσφαιρα N_2 ($MeCN$) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του *laser* (■ 0,51 μs , ○ 1,1 μs , ▲ 3,3 μs , ◇ 6,5 μs),

Η μορφή του φάσματος απορρόφησης είναι ίδια με αυτή του φάσματος παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** σε ατμόσφαιρα O_2 , όπου προκύπτει η κατιονική ρίζα^[3, 28] (Σχήμα 3.13):



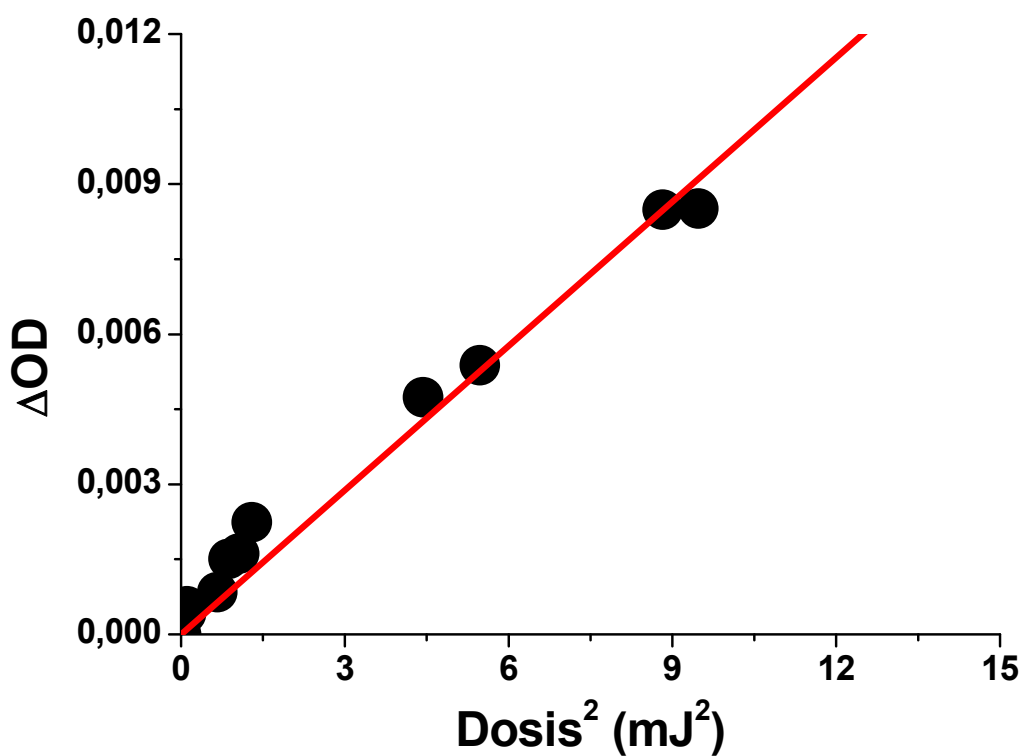
Σχήμα 3.13: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε ατμόσφαιρα O_2 ($n\text{-BuCl}$) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 0.2 μs , ○ 1.9 μs)

Ένα άλλο στοιχείο για το ότι η απορρόφηση με λ_{max} στα 500 nm οφείλεται στην κατιονική ρίζα της ένωσης αποτελεί το γεγονός ότι το κινητικό προφίλ στα 500 nm παραμένει ανεπηρέαστο σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.14).



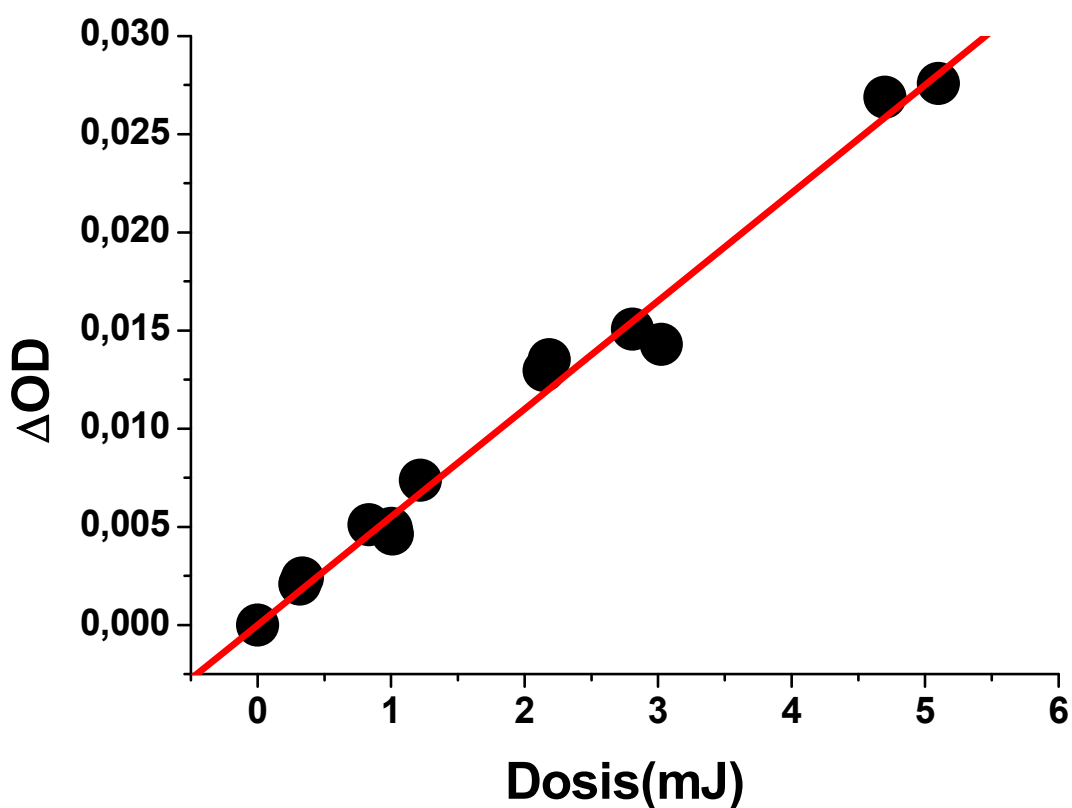
Σχήμα 3.14: Κινητικό προφίλ στα 500 nm σε ατμόσφαιρα αζώτου (μαύρο) και ατμόσφαιρα οξυγόνου (γκρι).

Φαίνεται πως η διαδικασία παραγωγής της κατιονικής ρίζας είναι διφωτονική διαδικασία (Σχήμα 3.15). Πράγματι αν κάνουμε πειράματα φωτονικότητας στο $\lambda_{\max}$ της απορρόφησης της κατιονικής ρίζας το διάγραμμα της απορρόφησης έναντι του τετραγώνου της δόσης του laser που προκύπτει έχει τη μορφή ευθείας που αποδεικνύει τη διφωτονικότητα (§ 5.3.2 πείραμα 8).



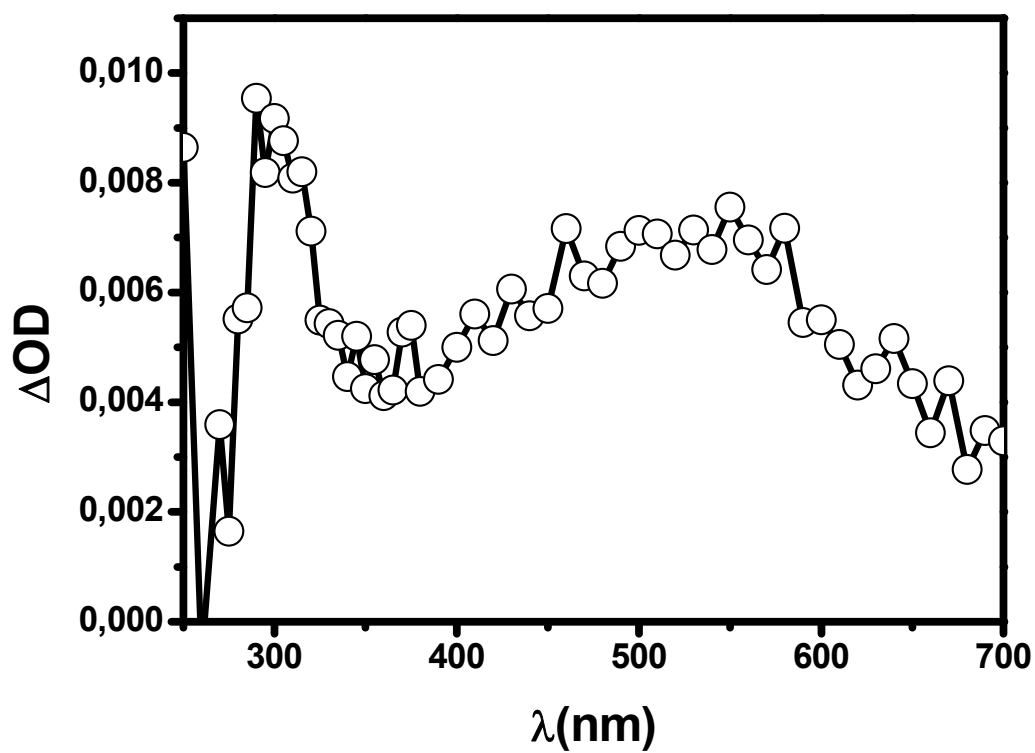
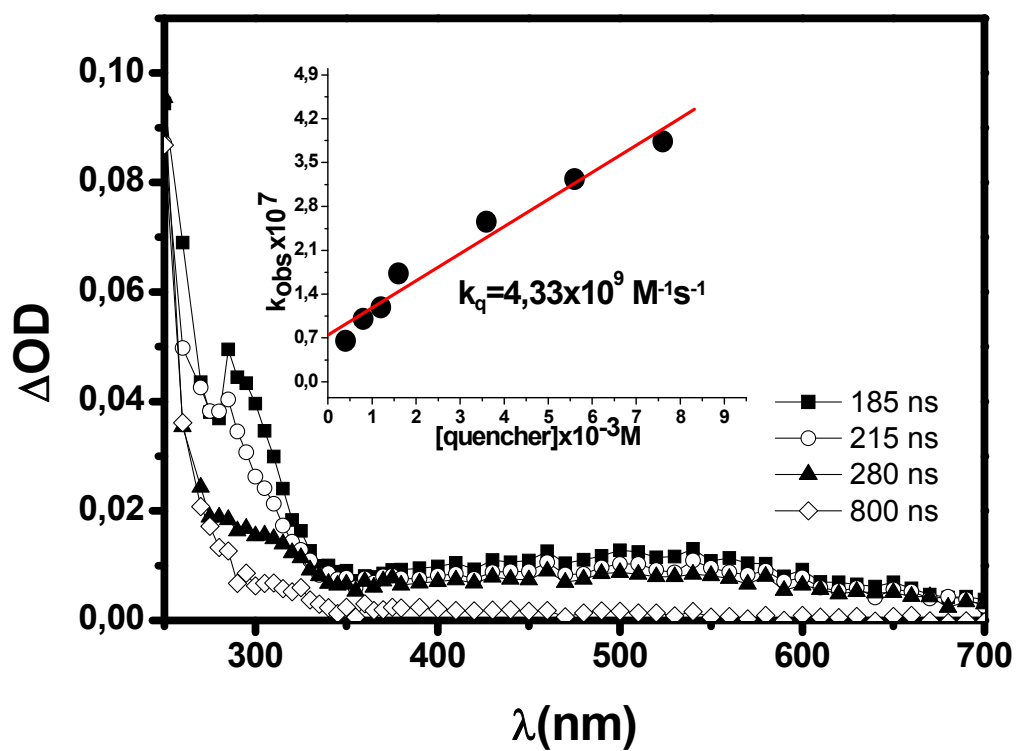
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα της απορρόφησης έναντι του τετραγώνου της δόσης του laser στα 550 nm υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Αντίθετα με την κατιονική ρίζα αν επαναλάβουμε το πείραμα φωτονικότητας στα 315 nm (§ 5.3.2 πείραμα 7) δεν προκύπτει διφωτονική διαδικασία, το διάγραμμα φωτονικότητας της απορρόφησης έναντι της δόσης του laser είναι ευθεία (Σχήμα 3.16). Η απορρόφηση στα 315 nm, όπως είναι γνωστό και από τη βιβλιογραφία, αποδίδεται στη βενζυλική ρίζα, η οποία απορροφά στην περιοχή αυτή.



Σχήμα 3.16: Διάγραμμα φωτονικότητας της απορρόφησης έναντι της δόσης του laser στο λ_{max} της απορρόφησης της ρίζας στα 315 nm.

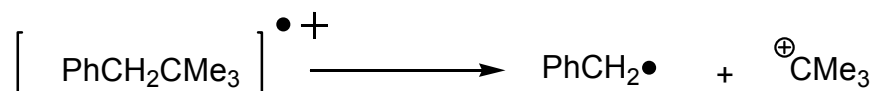
Το μέρος της ευρείας απορρόφησης που χάνεται όταν το πείραμα διεξάγεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρα O_2 το αποδίδουμε στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το πείραμα παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου ως αποσβέστη τριπλής, από το οποίο και υπολογίζεται η σταθερά απόσβεσης στα 500 nm $k_q = 4,33 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ και η σταθερά πτώσης της τριπλής $k_0 = 7,45 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (§6.2 πείραμα 9). Η κβαντική απόδοση της τριπλής υπολογίστηκε με τη χρήση καροτένιου (§ 5.3.4) και περυλενίου ως πρότυπο $\Phi_{isc}=0,22$ (Σχήμα 3.17).



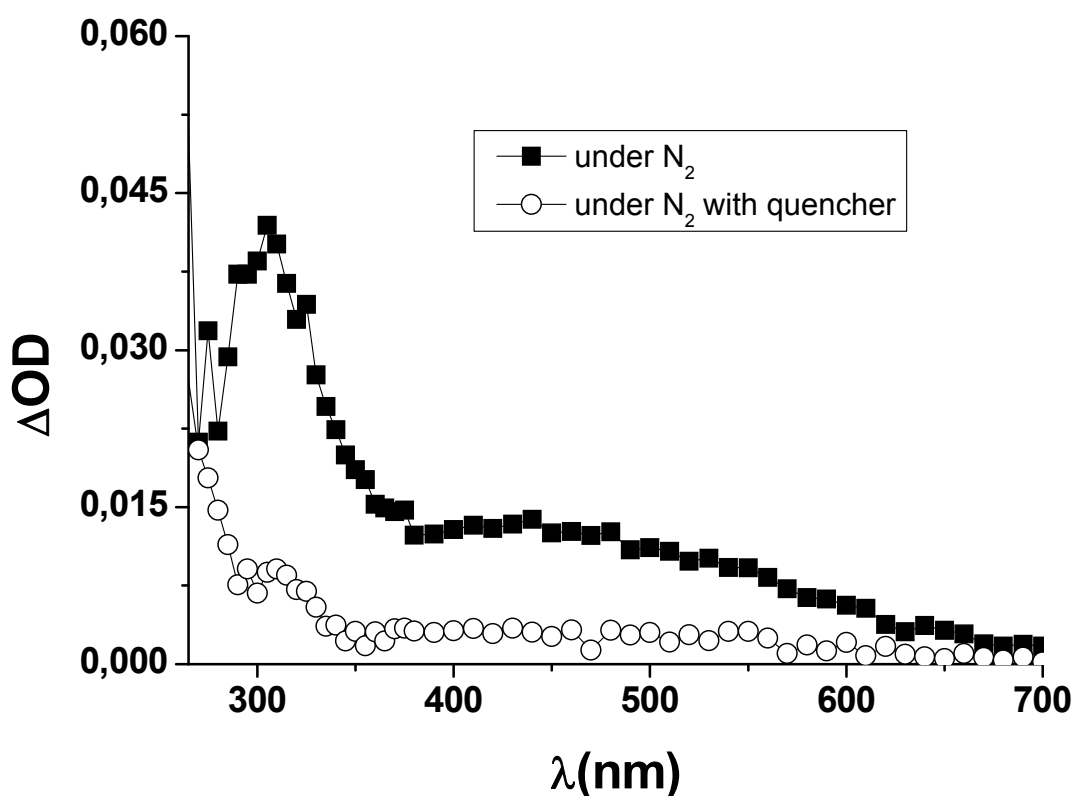
Σχήμα 3.17: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο. Διάγραμμα k_{obs} συναρτήσει της συγκέντρωσης του αποσβέστη. Φάσμα της διαφοράς των 280-800 ns (κάτω).

Παρατηρούμε επίσης την εξαφάνιση της απορρόφησης με λ_{max} στα 315 nm παρουσία του αποσβέστη γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι

1. Η απορρόφηση αυτή ανήκει στη βενζυλική ρίζα προερχόμενη από την τριπλή T_1 διεγερμένη κατάσταση, η οποία τριπλή ενώ αποσβένεται έχει ως συνέπεια τη μείωση της παραγωγής της ρίζας. Αν από το φάσμα σε χρονικό παράθυρο 280 ns αφαιρέσουμε εκείνο των 800 ns το φάσμα που προκύπτει το φάσμα (Σχήμα 3.17) που είναι ίδιο με αυτό της κατιονικής ρίζας παρουσία οξυγόνου, γεγονός που δείχνει ότι η βενζυλική ρίζα υποβαθμίζεται παρουσία αποσβέστη. Ένα μόνο μικρό μέρος της απορρόφησης με λ_{max} στα **315** nm παραμένει παρουσία αποσβέστη, που ίσως να οφείλεται εν μέρη στο σχηματισμό της βενζυλικής ρίζας μέσω της κατιονικής ρίζας.

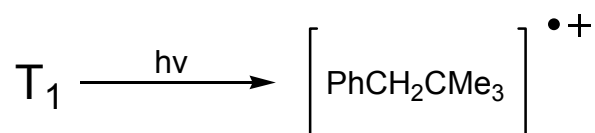


2. Η απορρόφηση αυτή ανήκει και στην τριπλή T_1 διεγερμένη κατάσταση, η οποία αποσβένεται με συνέπεια την εξαφάνιση της απορρόφησης. Η μικρή απορρόφηση στα 300 nm που παραμένει παρουσία αποσβέστη οφείλεται στην παραγωγή της βενζυλικής ρίζας από την κατιονική ρίζα (Σχήμα 3.18).



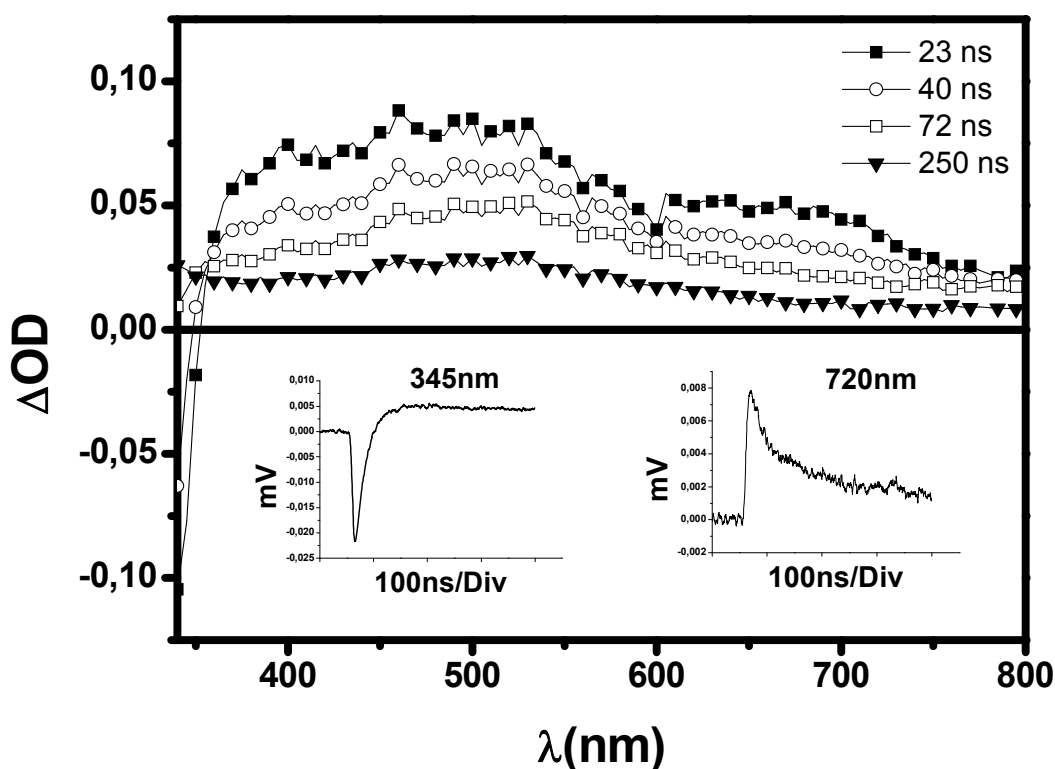
Σχήμα 3.18: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** σε ατμόσφαιρα N_2 (μαύρο ■) και παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (άσπρο ○) 500 ns μετά τον παλμό.

Αξιοπερίεργο είναι το γεγονός ότι παρουσία αποσβέστη έχουμε και τη γρήγορη εξαφάνιση της απορρόφησης της κατιονικής ρίζας. Φαίνεται να χάνεται η κατιονική ρίζα από την απόσβεση της τριπλής γεγονός που φανερώνει ότι η κατιονική ρίζα προκύπτει διφωτονικά από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση.



Σε αναλογία με το Τολουόλιο και στην περίπτωση της **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** ένωσης, όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης γίνει σε μικρότερα

χρονικά παράθυρα (πολύ κοντά στο παλμό), τόσο παρουσία αζώτου όσο και οξυγόνου παρατηρούμε, την καταστροφή τις S_1 διεγερμένης κατάστασης και το σχηματισμό της τριπλής T_1 (Σχήμα 3.19).

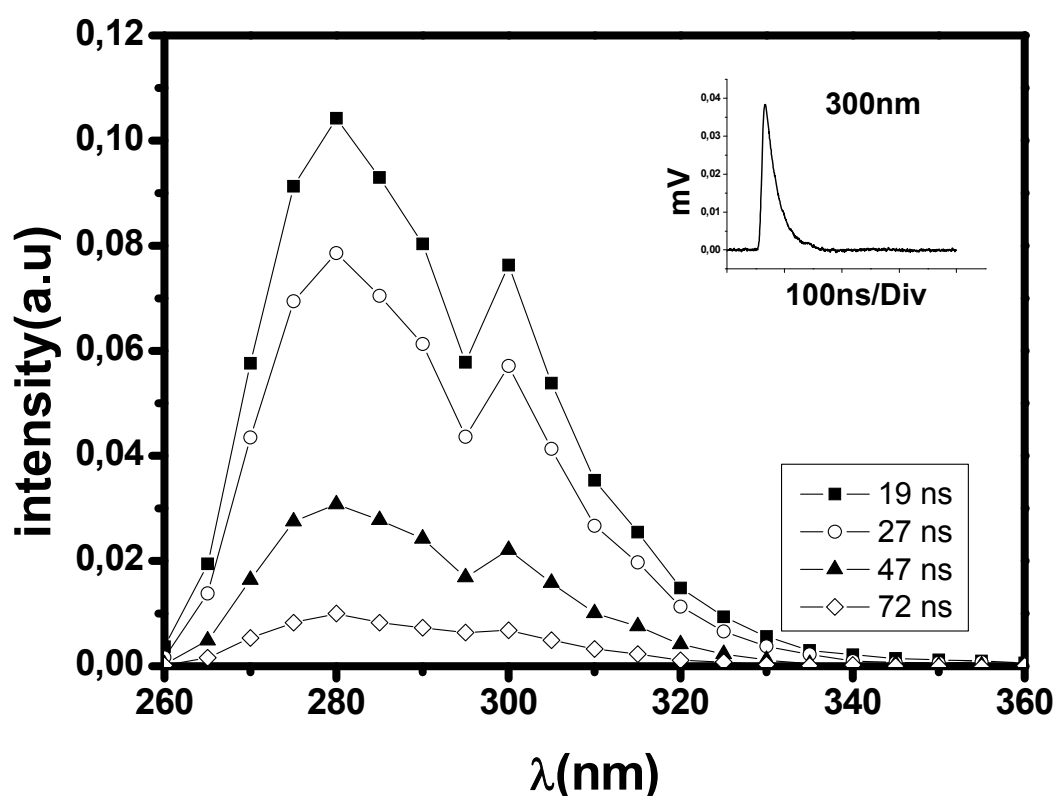


Σχήμα 3.19: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **PhCH₂CMe₃** σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικά προφίλ στα 345 nm και 720 nm.

Σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-500 nm με $\lambda_{\max}$ στα 450 και 750 nm. Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (§ 5.3.2 πείραμα 2). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 17,8 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης ευρείας απορρόφησης, η οποία εκτείνεται από 340-800 nm.

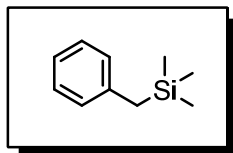
Η ανάλυση του κινητικού στα 720 nm έγινε χρησιμοποιώντας δευτέρας τάξεως κινητική εξίσωση, όπου φαίνεται να υπάρχουν δύο ενδιάμεσα ένα γρήγορο (καταστροφή S_1) με $k_{\text{obs}}=5,64 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και ένα αργό (καταστροφή T_1) με $k_{\text{obs}}=8.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας). Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή excitation (§ 5.3.2 πείραμα 1). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 22,3 ns (κινητικό προφίλ 300 nm με $k_{\text{obs}}=4,54 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Σχήμα 3.20).

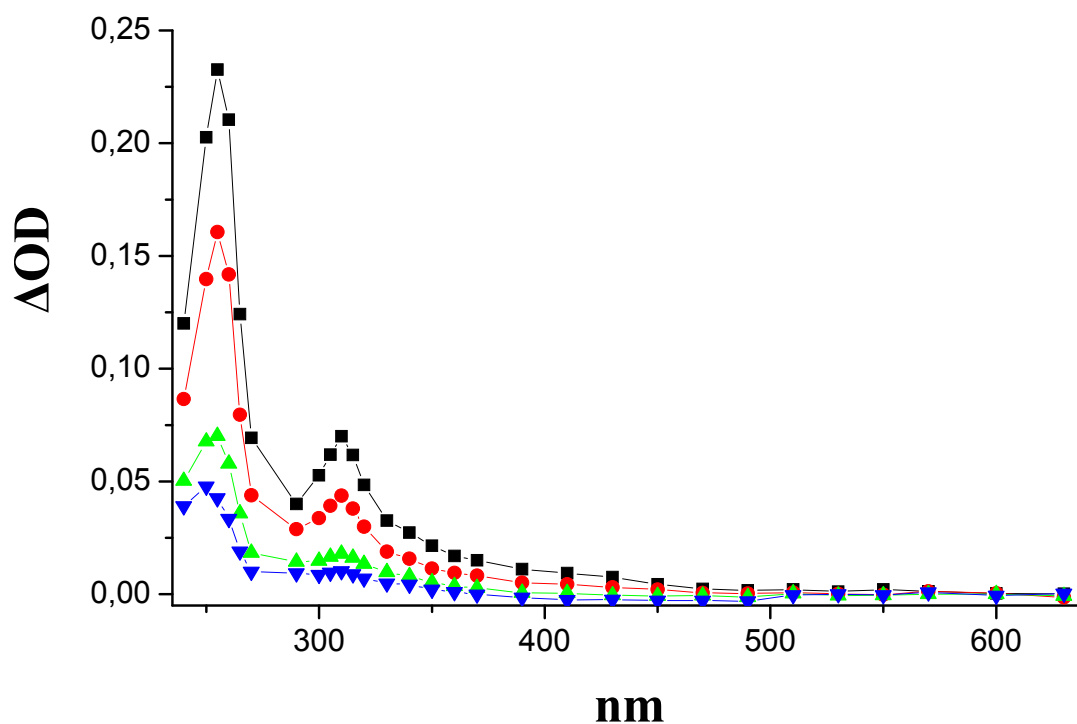


Σχήμα 3.20: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **Νεοπεντυλο-Βενζόλιο** σε ακετονιτρίλιο με 266-nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικό προφίλ στο λmax του φθορισμού στα 300 nm.

3.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης PhCH₂-SiMe₃ (Βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο)

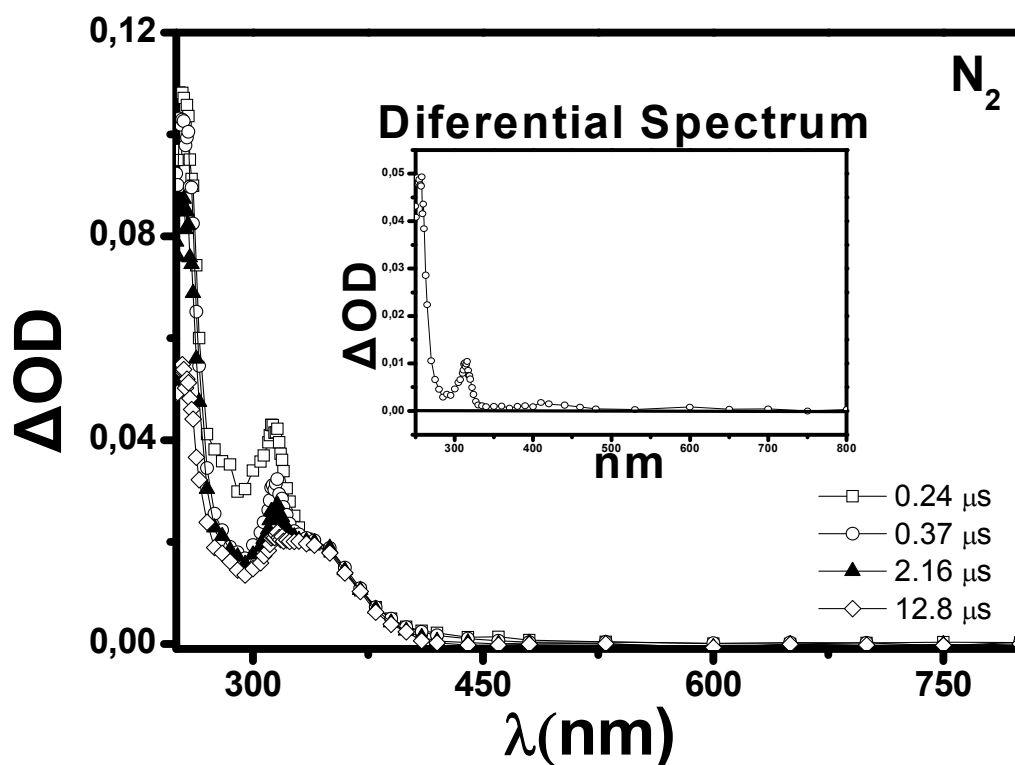


Παλμική φωτόλυση laser. Κατά την παλμική φωτόλυση της PhCH₂-SiMe₃ με laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα N₂, το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα 255 nm και 310 nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης $k_{\text{obs}} = 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και $k_{\text{obs}} = 5.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι περίπου τα 600 nm ($k_{\text{obs}}^{410} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Οι απορροφήσεις στα 255 nm και 310 nm, όπως είναι ήδη γνωστό και από τη βιβλιογραφία ^[8a, b, 38], αποδίδονται στο φάσμα της βενζυλικής ρίζας, όπως επιβεβαιώθηκε και από εμάς, με ανεξάρτητη παραγωγή του φάσματος της ρίζας με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης λ_{max}: 260 nm, 314 nm. Το γεγονός ότι η σταθερά πτώσης του σήματος στα 410 nm είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό τι στα 310 nm (όπου όπως είδαμε απορροφά η ρίζα), συμβαδίζει με το γεγονός ότι στην περιοχή 300-450 nm παρουσιάζεται, όπως αναφέρει ο *Hiratsuka et al.*^[8a] και η απορρόφηση της τριπλής του βενζυλοσιλανίου, της οποίας τη σταθερά ταχύτητας (απαλλαγμένη από τη T-T εκμηδένιση) στα 380 nm υπολογίζει $k_0 = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.21: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.9 μs , ● 2.9 μs , ▲ 7.4 μs , ▼ 20 μs)

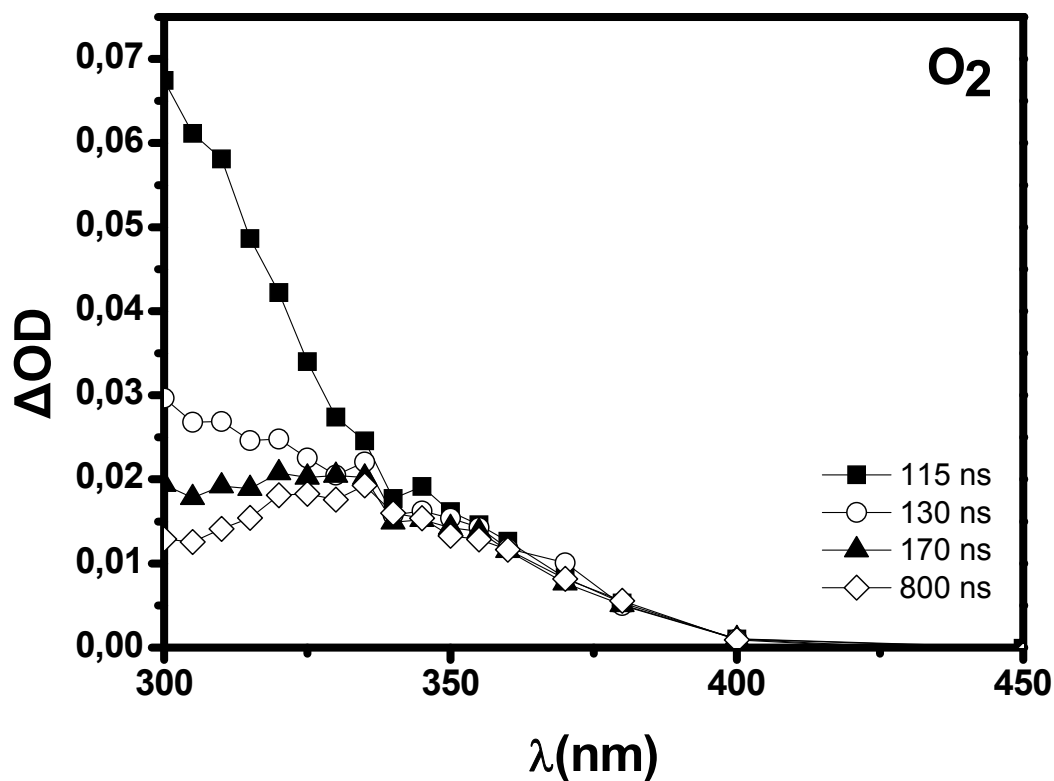
Για την αποσαφήνιση της ύπαρξης ή όχι τριπλής κατάστασης και ελευθέρων ριζών έγινε χρήση ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής, του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου, και λήψη του φάσματος απορρόφησης υπό ατμόσφαιρα αζώτου (§ 5.3.4 πείραμα 6). Η ευρεία αυτή απορρόφηση χάθηκε εντελώς και για το λόγο αυτό αποδίδεται στη $\text{T}_1\text{-T}_n$, ενώ το φάσμα που λαμβάνεται έχει την ίδια μορφή με αυτό που απομένει ύστερα από την καταστροφή της απουσία αποσβέστη (Σχήμα 3.22).



Σχήμα 3.22: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** σε ατμόσφαιρα N₂ (MeCN) παρουσία αποσβέστη σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser

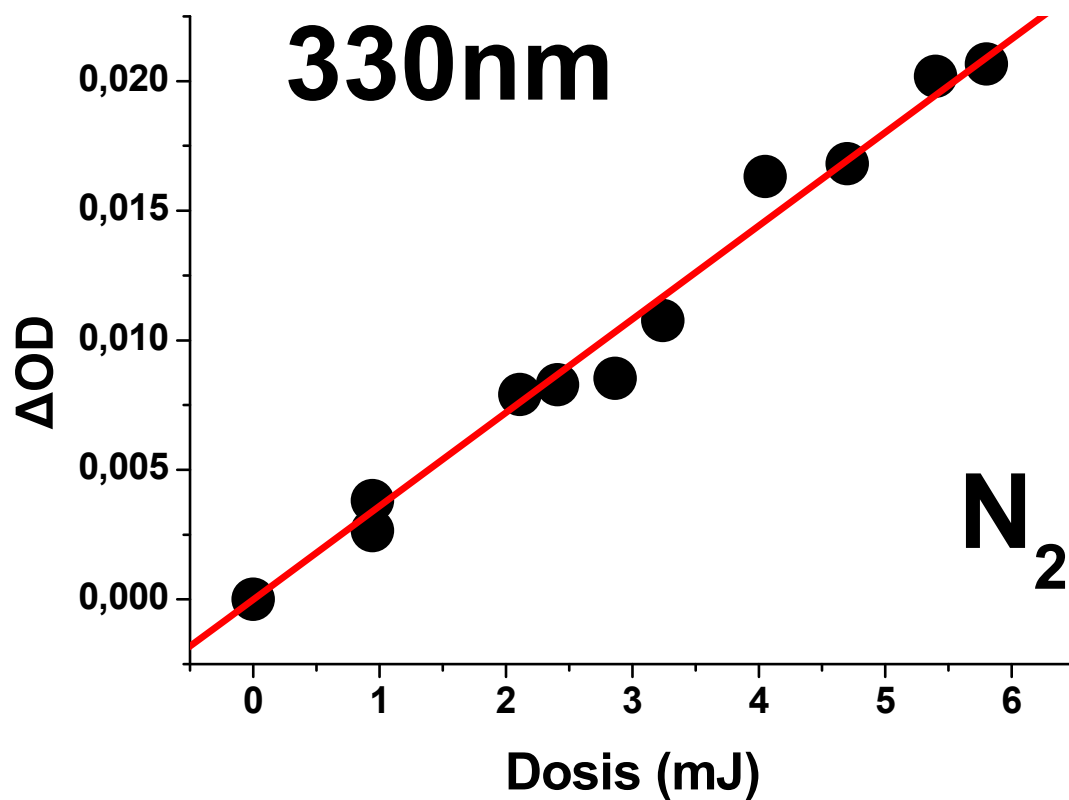
Στο παραπάνω Σχήμα 3.22 διακρίνεται σε μεγάλα χρονικά παράθυρα και μετά την καταστροφή της βενζυλικής ρίζας (πτώση της απορρόφησης στα 310 nm) να παραμένει μια απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ περίπου στα 330 nm. Η απορρόφηση αυτή παραμένει και παρουσία οξυγόνου και την αποδίδουμε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** (Σχήμα 3.23).

Φαίνεται η βενζυλική ρίζα να είναι αποτέλεσμα της απλής διεγερμένης κατάστασης και όχι της τριπλής. Αν η ρίζα προερχόταν από την τριπλή τότε παρουσία αποσβέστη δεν περιμέναμε να δούμε το φάσμα της. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως η ύπαρξη της βενζυλικής ρίζας είναι εμφανής (Σχήμα 3.22).

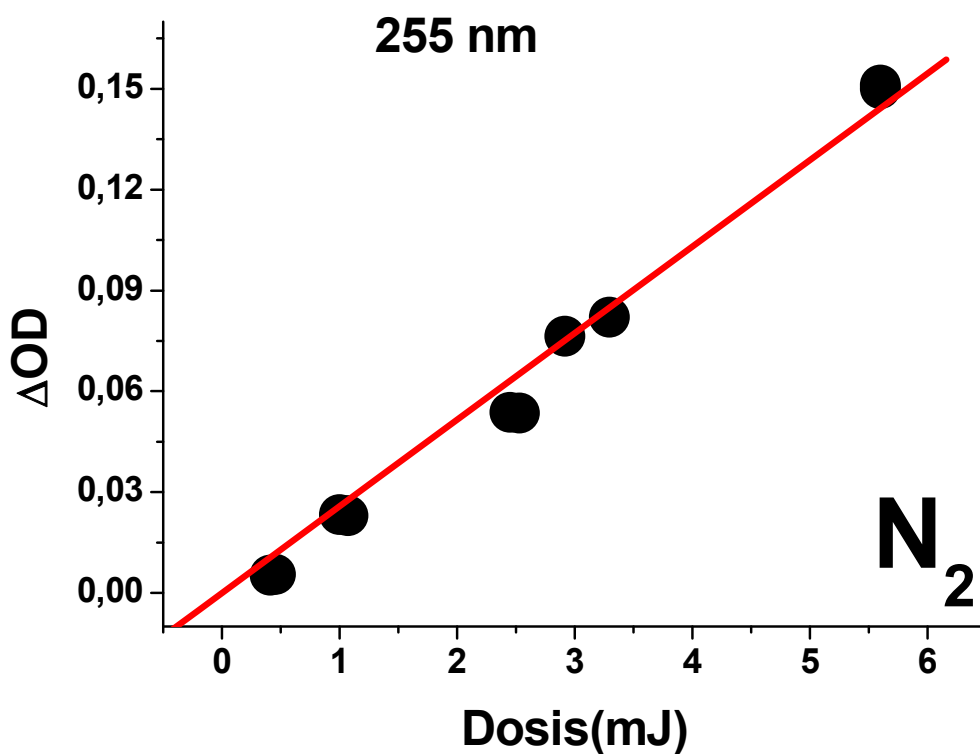


Σχήμα 3.23: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** σε ατμόσφαιρα O₂ (MeCN) παρουσία αποσβέστη σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser

Η διαδικασία παραγωγής τόσο της βενζυλικής ρίζας (§ 5.3.4 πείραμα 5) όσο και του *photo*-Fries (§ 5.3.5) ενδιαμέσου είναι μονοφωτονική, όπως αυτό αποδεικνύεται και από τα διαγράμματα ΔOD σε συνάρτηση με τη δόση του laser (Σχήμα 3.24 και 3.25).

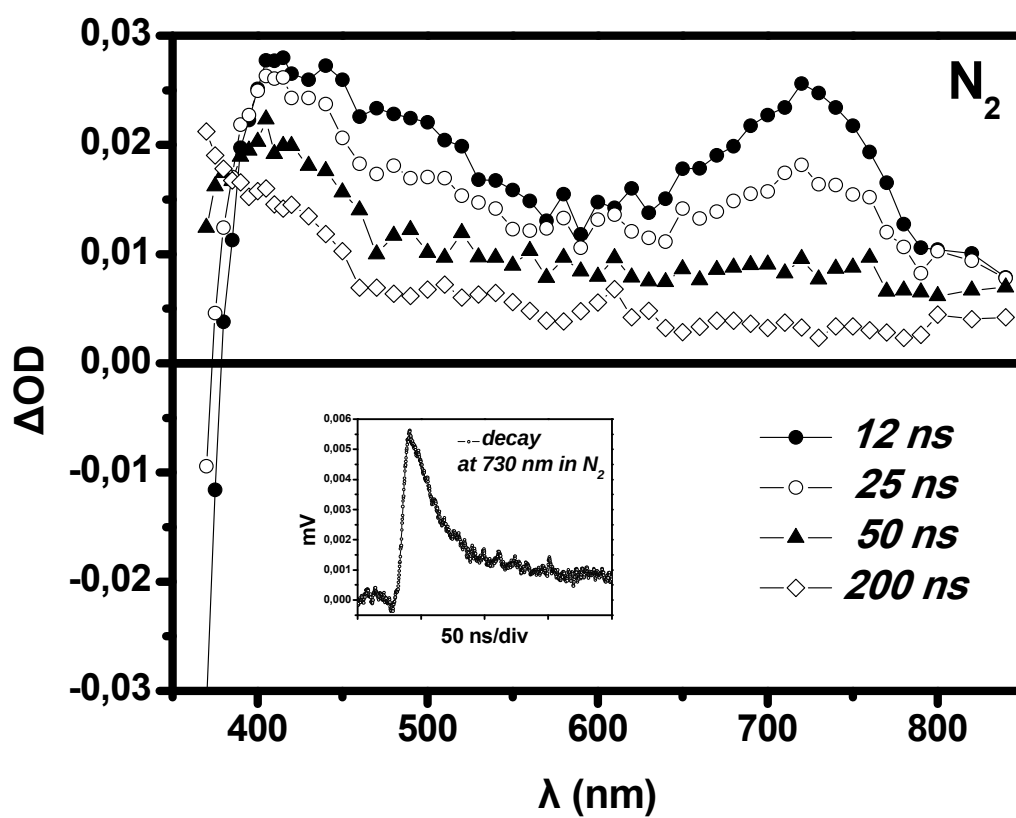


Σχήμα 3.24: Διάγραμμα ΔOD σε συνάρτηση με την δόση του laser στα 330 nm μήκος κύματος που απορροφά το photo-Fries ενδιάμεσο.

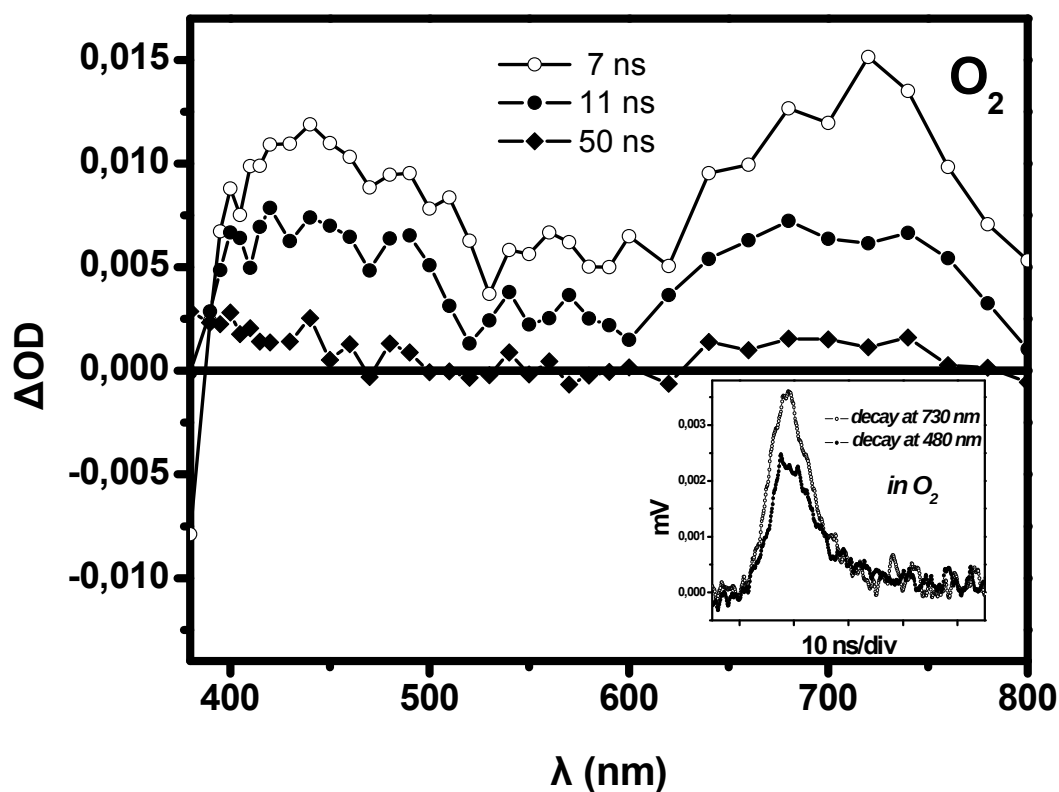


Σχήμα 3.25: Διάγραμμα ΔOD σε συνάρτηση με τη δόση του laser στα 255 nm μήκος κύματος που απορροφά η βενζυλική ρίζα.

Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **PhCH₂-SiMe₃** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα (πολύ κοντά στο παλμό), κατά αναλογία με την περίπτωση του τολουολίου και του **Νεοπεντυλο-Βενζολίου**, τόσο σε ατμόσφαιρα αζώτου όσο και οξυγόνου (§ 5.3.4 πείραμα 1,3), παρατηρούμε, σε όλα τα κινητικά προφίλ με $\lambda > 400$ nm, την ταχύτατη καταστροφή ενός ενδιαμέσου και το σχηματισμό ενός άλλου (Σχήμα 3.26 και 3.27).



Σχήμα 3.26: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης $PhCH_2-SiMe_3$ σε $MeCN$, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 3.27: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης $PhCH_2-SiMe_3$ σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

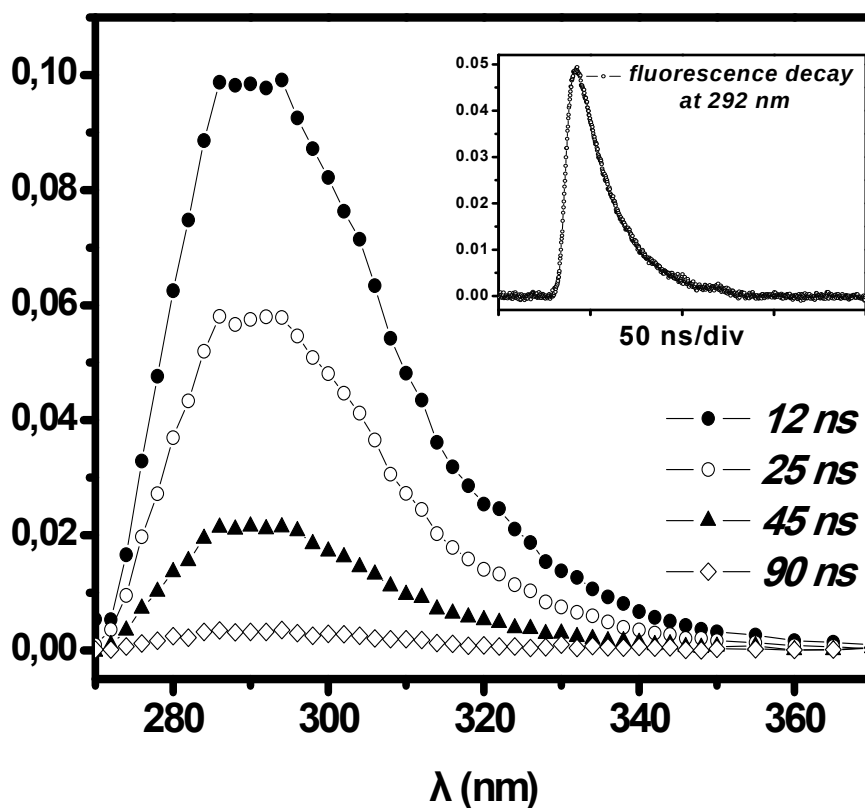
Σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με λ_{max} στα 430 και 730 nm. Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του φθορισμού της μητρικής ένωσης που εκπέμπει στην περιοχή αυτή. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 18 ns (σήμα πτώσης στα 730 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης, η οποία εκτείνεται από 360-700 nm (βλ. Σχήμα 3.26 χρονικό παράθυρο 200 ns). Η ύπαρξη του «σοσβεστικού» σημείου στα 385 nm έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την αλληλομετατροπή αυτή.

Η μορφή του φάσματος απορρόφησης παραμένει το ίδιο και σε οξυγόνο. Η ευρεία απορρόφηση παρουσιάζεται στην περιοχή των 380-800 nm με λ_{max} στα 430 και 730 nm. Διαφορές παρουσιάζουν οι χρόνοι ζωής, είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με αυτούς που μετριοούνται σε άζωτο (περίπου 6 ns). Το "ισοσβεστικό"

σημείο παρουσιάζεται στα 395 nm (μετατοπισμένο κατά 10 nm σε σχέση με προηγούμενως), ενώ απουσιάζει η απορρόφηση που εμφανίζεται 200 ns μετά τον παλμό.

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητική της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 370-800 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs}=4.37 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 22 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{obs}=1.73 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 6 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού (§ 5.3.4 *πείραμα 2*) της ένωσης με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 19 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγούμενως (Σχήμα 3.28).

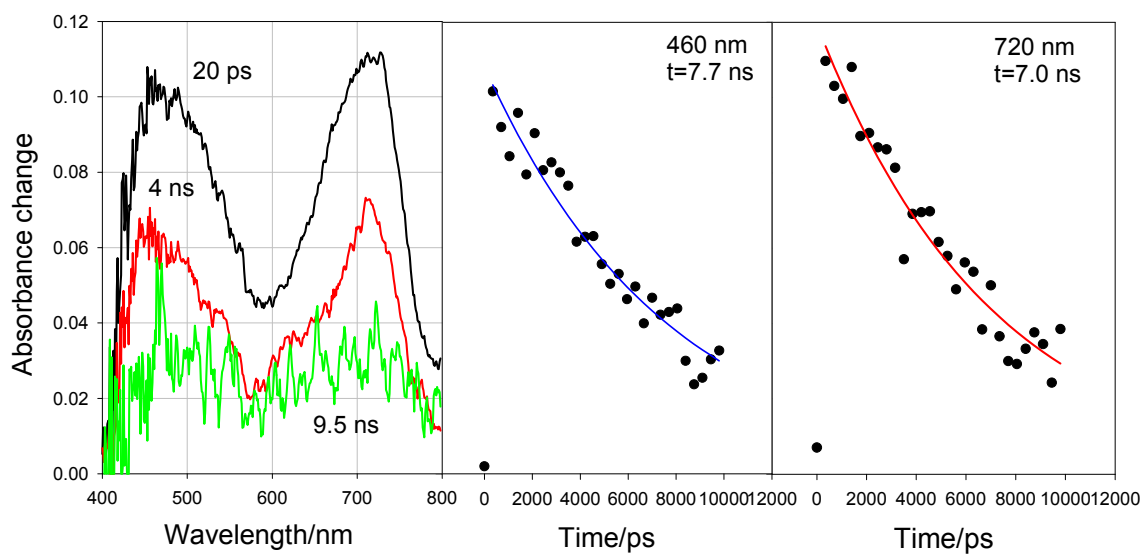


Σχήμα 3.28: Φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ σε MeCN με laser 266 nm παρουσία αζώτου.

Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n .

Η απόδοση του φάσματος της S_1-S_n στην ευρεία απορρόφηση στα 370-800 nm (Σχήμα 3.26 και 3.27) επιβεβαιώθηκε και από την παραγωγή του φάσματος απορρόφησης με picoseconds LFP (Σχήμα 3.29), όπου φαίνεται η απορρόφηση της απλής S_1-S_n με λ_{max} στα 460 και 720 nm.

sample A (Antonios) in MeCN,
266 nm

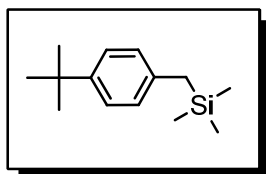


01122702

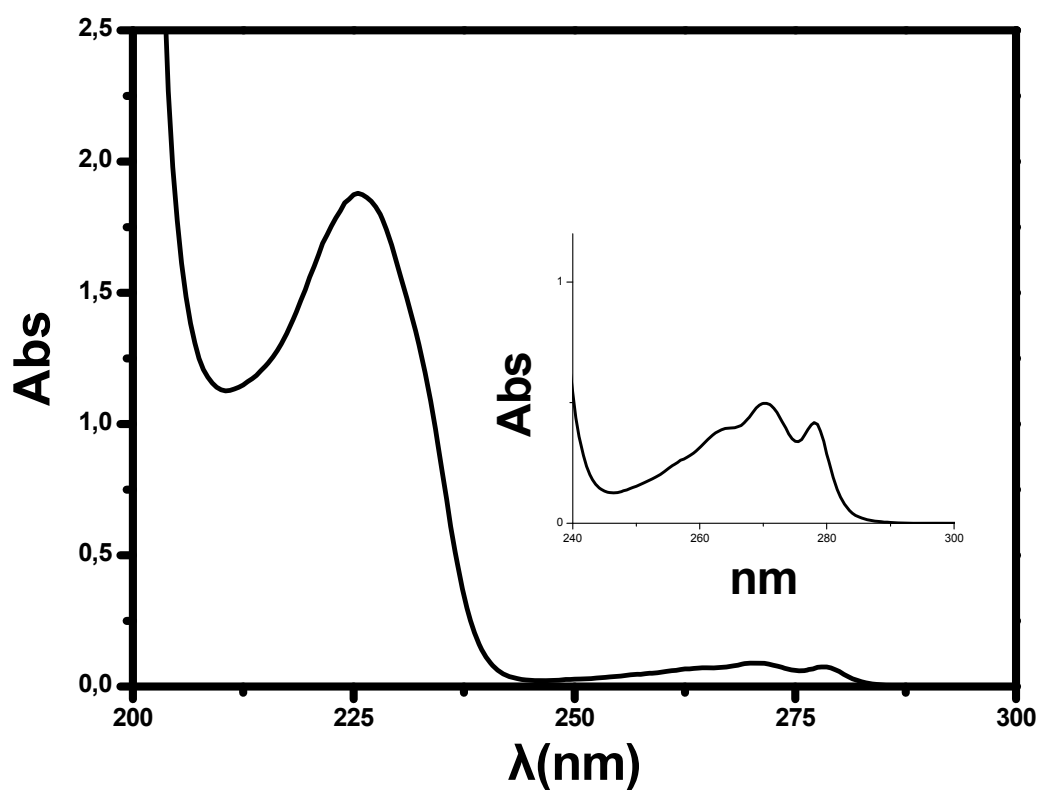
Σχήμα 3.29: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης $PhCH_2-SiMe_3$ σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου με ps-LFP.

3.5 Φωτοχημική μελέτη παραγώγων βενζυλοσιλανίου

3.5.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1a



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 1a: Το φάσμα απορρόφησης της **1a** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 270$ nm με $\log \epsilon = 2.72$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\max} = 226$ nm με $\log \epsilon = 3.97$, που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο (**PhCH₂CMe₃**) (στο οποίο το **Si** έχει αντικατασταθεί με **C**) το φάσμα της **1a** είναι μετατοπισμένο προς το ορατό (Σχήμα 3.30).



Σχήμα 3.30: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1a** σε MeCN

Έτσι σε σύγκριση με το νεοπεντυλο-βενζόλιο η **S₁** της **1a** είναι μετατοπισμένη κατά 11 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 4,6 kcal/mol), ενώ η **S₂** κατά 15 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 9 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι 3,3 kcal/mol για την **S₁** και 11 kcal/mol για την **S₂** (Πίνακας 3.1).

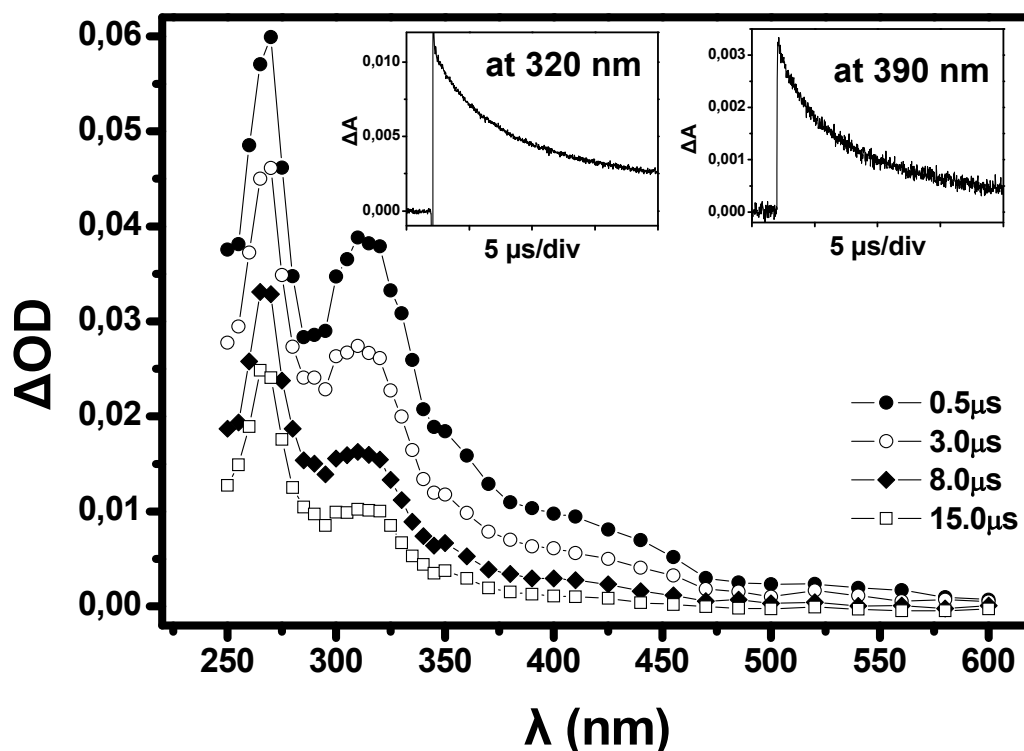
Ένωση	S₁	logε	S₂	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
1a	270	2.72	226	3.97

Πίνακας 3.1: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV ($\lambda_{\max}$ nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$, σε σχέση με την ένωση **1a**.

Στατική φωτοβόληση και μελέτη με UV: Μετά τη φωτοβόληση διαλύματος της **1a** σε MeCN (με λάμπα 254 nm) μέχρι και ~30 min, δεν βρέθηκαν ενδείξεις στο φάσμα UV (δημιουργία έντονης και ευρείας απορρόφησης στην περιοχή των 320-350 nm) για την εμφάνιση του πιθανού προϊόντος της 1,3 μετάθεσης της -SiMe_3 ομάδας.

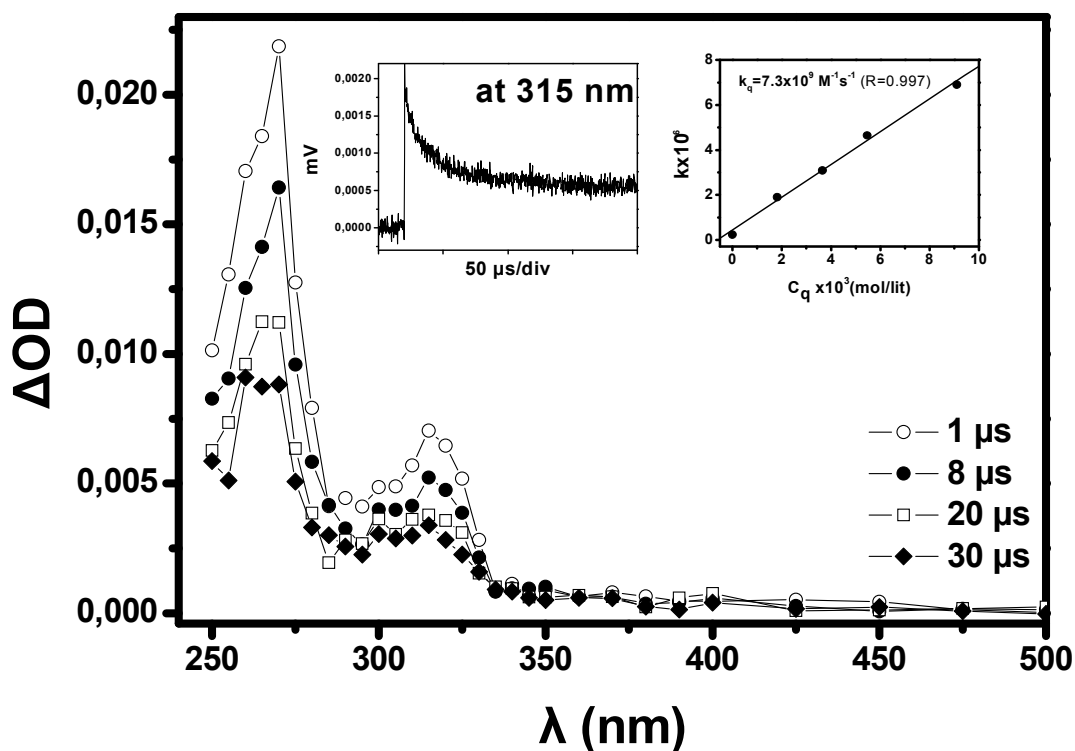
Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1a** (0,58 mmol σε MeCN) με Laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται 0,5 μs μετά τον παλμό, εμφανίζει $\lambda_{\max}$ στα 265 nm, 315 nm και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 250 ως 550 nm. Μέρος της απορρόφησης στα 320 nm χάνεται με σταθερά ταχύτητας πτώσης όμοια με αυτή στα 390 nm ($k_{\text{obs}}=2,04 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Σε χρόνο 15 μs μετά τον παλμό οι απορροφήσεις με $\lambda_{\max}$ 260 και 315 nm παραμένουν, ενώ η ευρεία απορρόφηση έχει σχεδόν εξαφανιστεί (Σχήμα 3.31).

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου όλες οι απορροφήσεις χάνονται, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη ριζών ή/και τριπλής διεγερμένης κατάστασης.



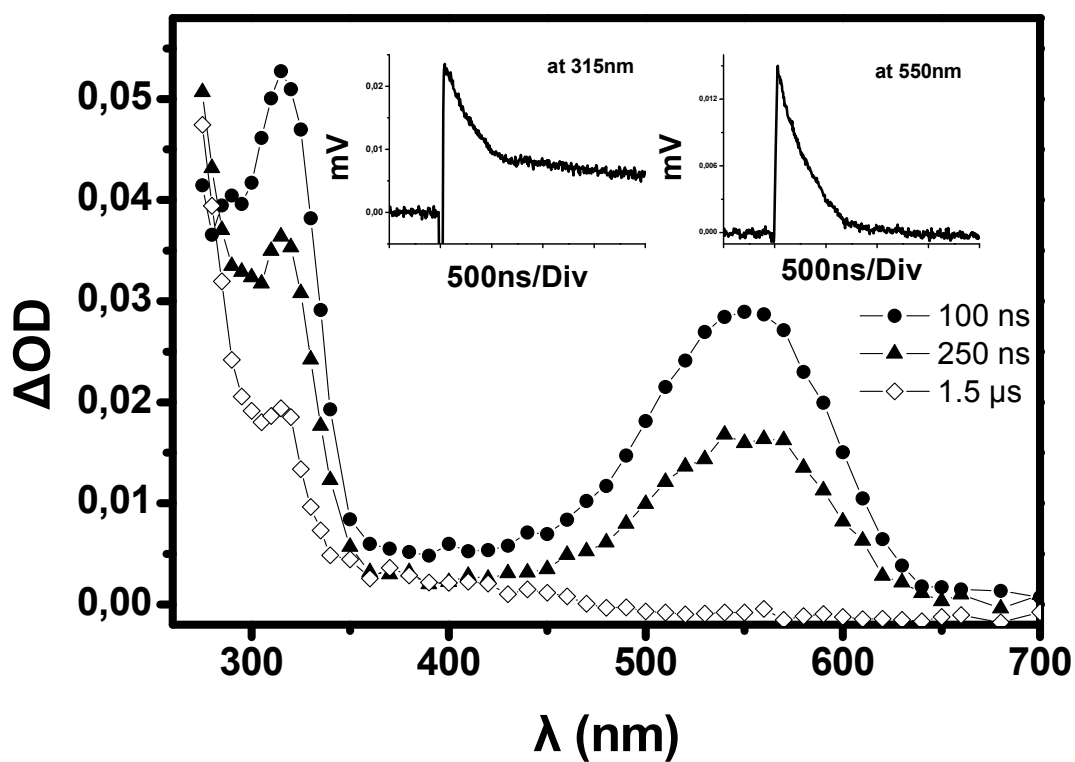
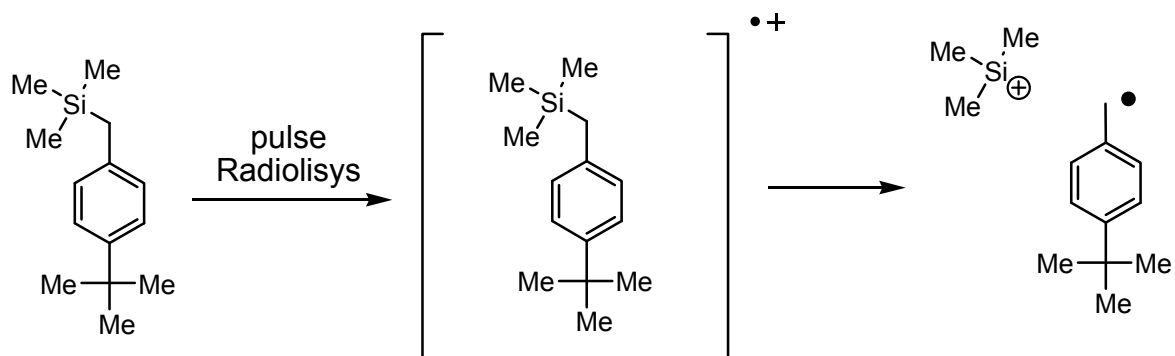
Σχήμα 3.31: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **1a** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (●0,5 μs , ○3,0 μs , ◆8,0 μs , □ 15 μs).

Για την αποσαφήνιση της ύπαρξης ή όχι τριπλής κατάστασης και ελευθέρων ριζών έγινε χρήση ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής, 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, και λήψη του φάσματος απορρόφησης υπό ατμόσφαιρα αζώτου (§ 5.3.7 πείραμα 5). Η ευρεία απορρόφηση χάθηκε εντελώς και για το λόγο αυτό αποδίδεται στη T_1-T_n , ενώ το φάσμα που λαμβάνεται έχει την ίδια μορφή με αυτό που απομένει ύστερα από την καταστροφή αυτής απουσία αποσβέστη. Η σταθερά απόσβεσης της τριπλής υπολογίζεται (§ 5.3.7 πείραμα 4) $k_q=7.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, τιμή τυπική για το είδος του χρωμοφόρου (Σχήμα 3.32).



Σχήμα 3.32: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης *Laser* της ένωσης **1a** σε ατμόσφαιρα N_2 ($MeCN$) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του *laser* παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και κινητικό προφίλ στα 315 nm. Διάγραμμα k_{obs} συναρτήσει της συγκέντρωσης του αποσβέστη.

Η απορρόφηση στην περιοχή των 320 nm αποδίδεται στην *p*-τερτβουτυλο βενζυλική ρίζα, όπως αυτό επιβεβαιώθηκε και από την ανεξάρτητη παραγωγή της ρίζας με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης (Σχήμα 3.33), όπου η κατιονική ρίζα διασπάται σε βενζυλική:



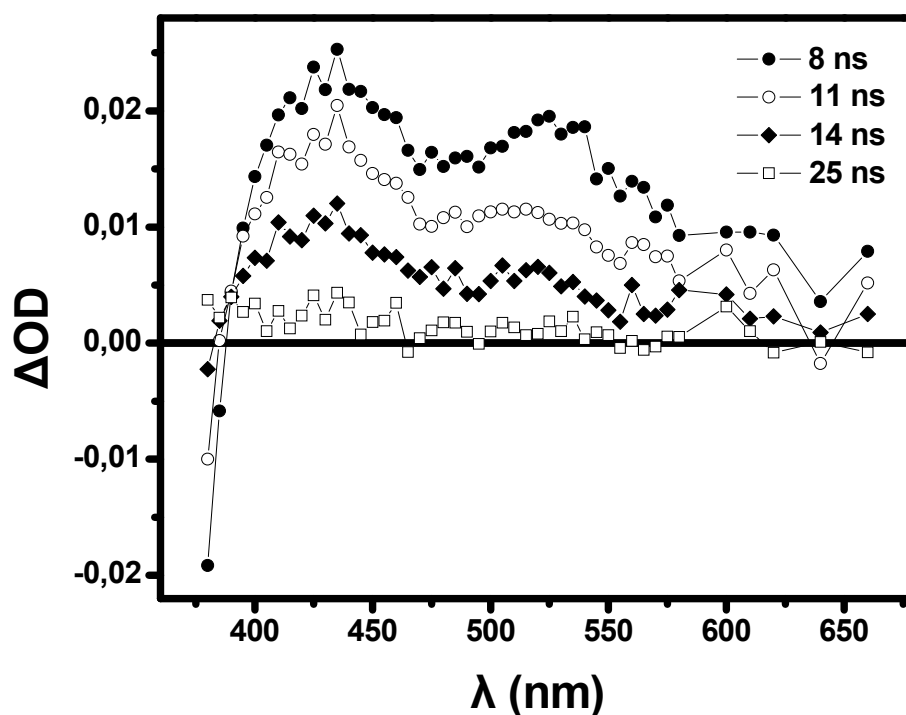
Σχήμα 3.33: Φάσμα Παλμικής Ραδιόλυσης της ένωσης **1a** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό και κινητικά προφίλ στα 315 και 550 nm.

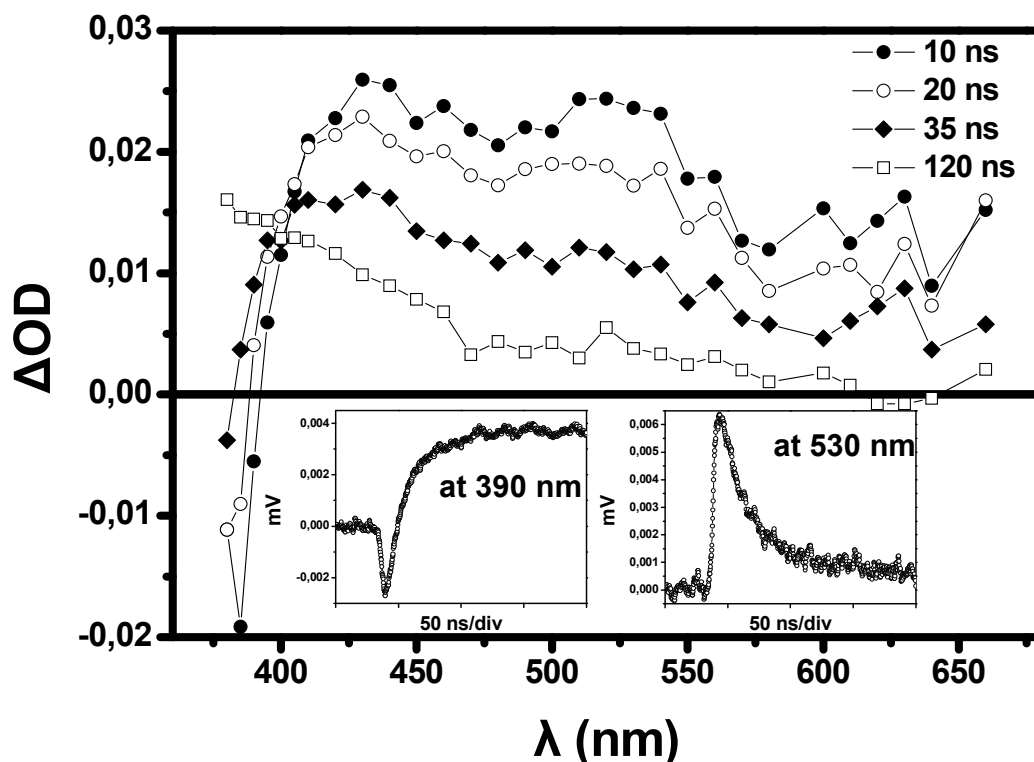
Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **1a** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα (πολύ κοντά στο παλμό), τόσο σε ατμόσφαιρα αζώτου όσο και οξυγόνου, παρατηρούμε για πρώτη φορά, σε όλα τα κινητικά προφίλ >400 nm, την

ταχύτατη καταστροφή ενός ενδιαμέσου και το σχηματισμό ενός άλλου (§ 5.3.7 *πείραμα 1,3*).

Σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-650 nm με $\lambda_{\max}$ στα 430 και 520 nm. Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος, το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 21 ns (σήμα πτώσης στα 530 nm), ενώ η καταστροφή της ακολουθείται από την εμφάνιση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, η οποία εκτείνεται από 380-650 nm (βλ. *Σχήμα 3.33* χρονικό παράθυρο 120 ns κινητικό προφίλ στα 390 nm). Η ύπαρξη του «ισοσβεστικού» σημείου στα 400 nm έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την αλληλομετατροπή αυτή.

Η μορφή του φάσματος απορρόφησης παραμένει το ίδιο και σε οξυγόνο. Η ευρεία απορρόφηση παρουσιάζεται στην περιοχή των 400-650 nm με $\lambda_{\max}$ στα 430 και 520 nm. Διαφορές παρουσιάζουν οι χρόνοι ζωής, είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με αυτούς που μετριοούνται σε άζωτο και συγκεκριμένα τέσσερις φορές μικρότεροι (περίπου 6 ns). Το ισοσβεστικό σημείο παρουσιάζεται στα 390 nm (μετατοπισμένο κατά 10 nm σε σχέση με προηγουμένως), ενώ απουσιάζει η απορρόφηση που εμφανίζεται 120 ns μετά τον παλμό (*Σχήμα 3.34*).



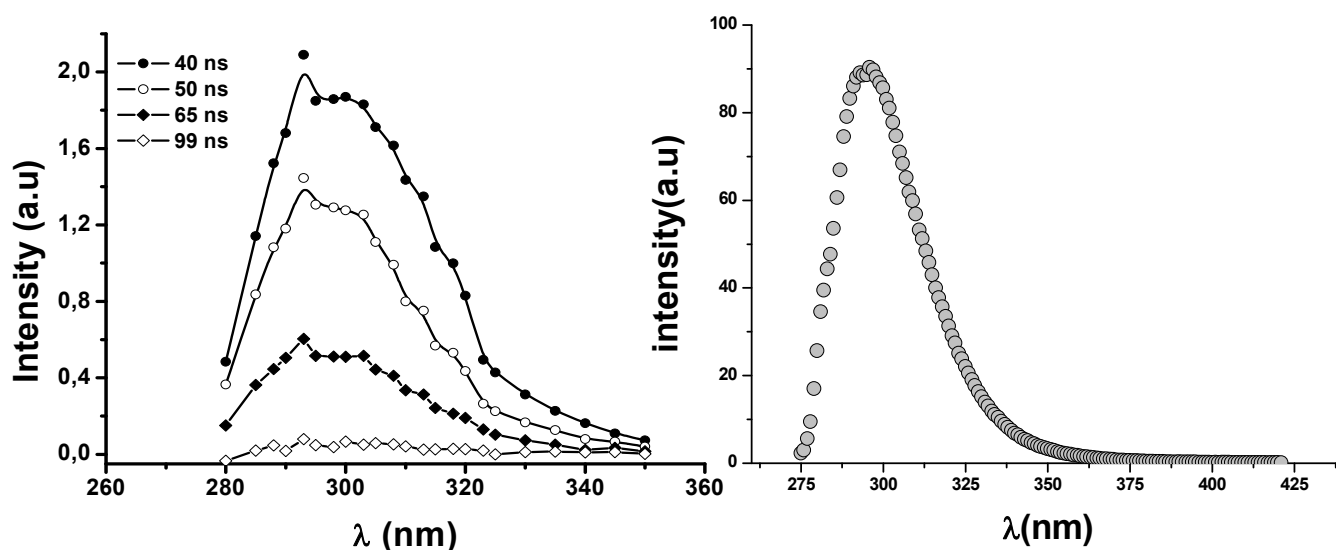


Σχήμα 3.34: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1a** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου(κάτω) και υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου(πάνω).

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητική της συμπεριφοράς, η ευρεία απορρόφηση στα 430-550 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **1a**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1a** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}}=4.75 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 21 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}}=1.67 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 6 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C, συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.83 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ τιμή πολύ κοντά στη *diffusion-controlled* σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25 °C).

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.35) με 266 nm laser (χωρίς τη χρήση

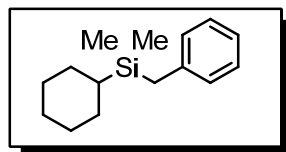
αναλυτικής λάμπας). Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή *excitation*. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 27 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (§5.3.7 πείραμα 2).



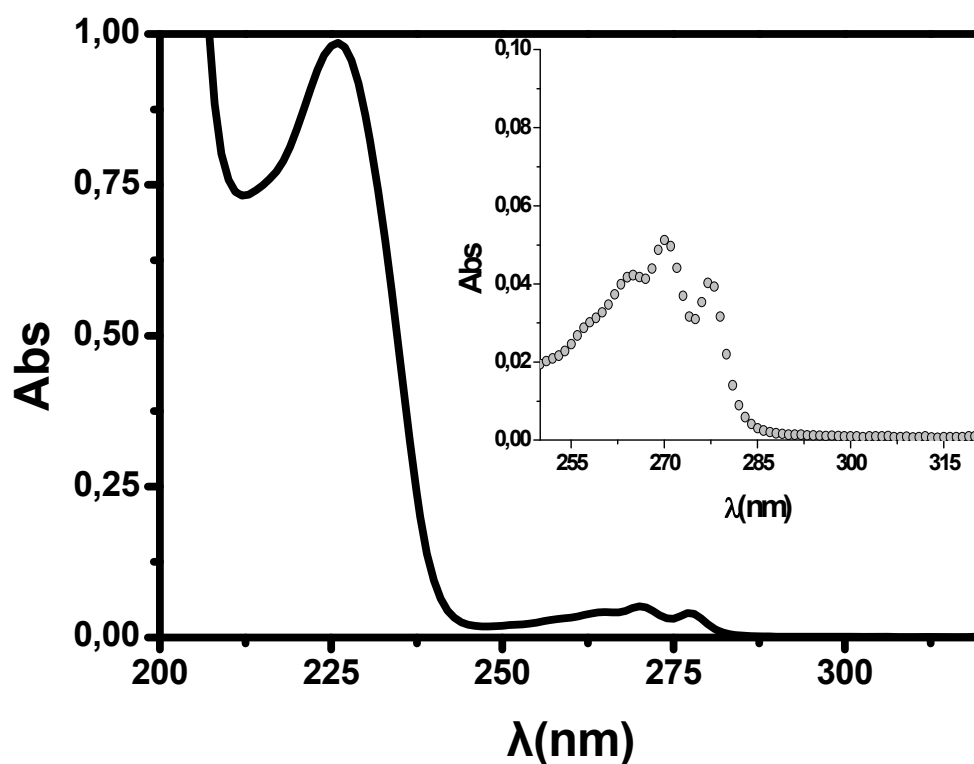
Σχήμα 3.35. Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **1a** σε ακετονιτρίλιο με 266-nm laser υπό ατμόσφαιρα αζώτου (αριστερά) και φάσμα εκπομπής της ένωσης παρμένο με φθορισμόμετρο υπο συνεχή διέγερση (δεξιά).

Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n (η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου) αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n .

3.5.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **1b**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1b:** Το φάσμα απορρόφησης της **1b** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 270$ nm με $\log \epsilon = 2.74$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\max} = 226$ nm με $\log \epsilon = 4.25$, που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$), το φάσμα της **1b** είναι βαθυχρωμικά μετατοπισμένο προς το ορατό (Σχήμα 3.35).



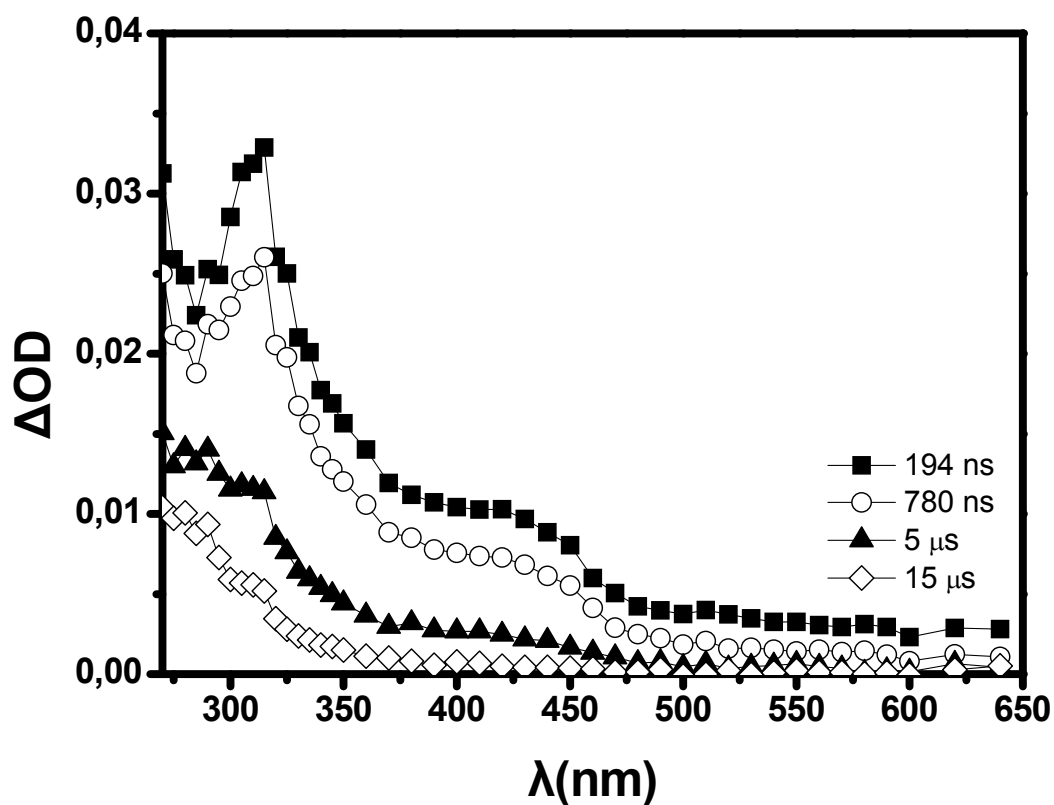
Σχήμα 3.36: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1b** σε MeCN

Έτσι σε σύγκριση με το νεοπεντυλο-βενζόλιο, η S_1 της **1b** είναι μετατοπισμένη κατά 11 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 4,6 kcal/mol), ενώ η S_2 κατά 15 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 9 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι 3,3 kcal/mol για την S_1 και 11 kcal/mol για την S_2 (Πίνακας 3.2).

Ένωση	S_1	logε	S_2	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
1b	270	2.74	226	4.25

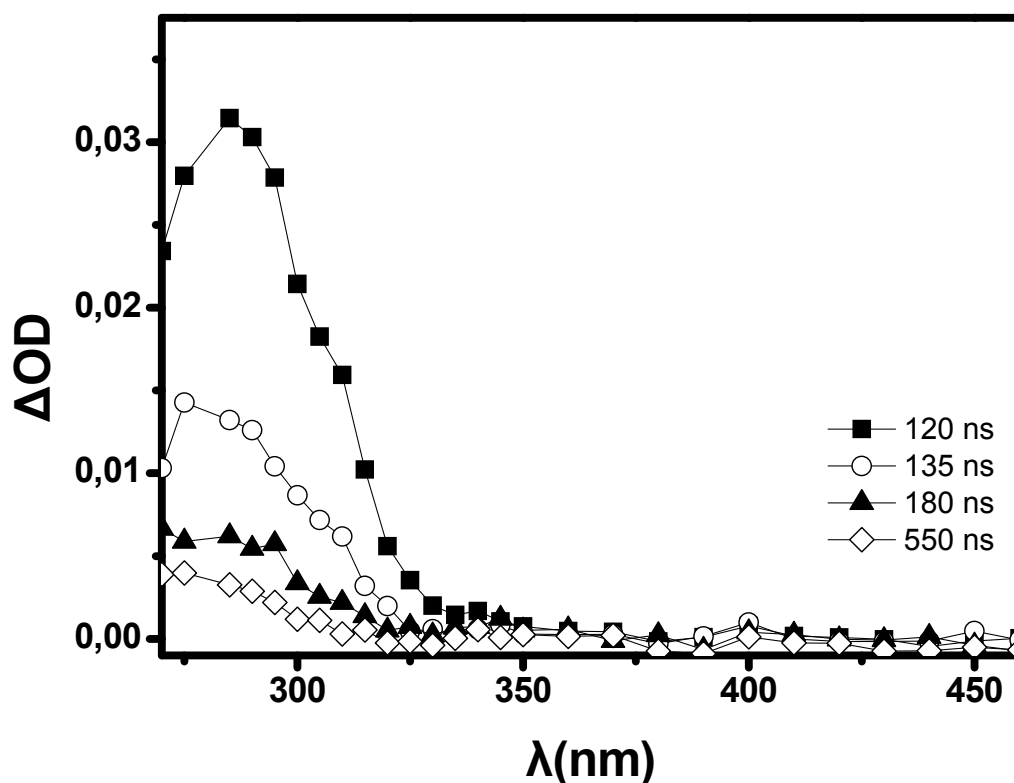
Πίνακας 3.2: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV (λ_{max} nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, PhCH₂-CMe₃, PhCH₂-SiMe₃, σε σχέση με την ένωση **1b**.

Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **1b** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N₂) με laser 266 nm (§ 5.3.8 πείραμα 1), το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-650 nm) με λ_{max} στα 315 nm και περίπου στα 420 nm. Η απορρόφηση αυτή χάνεται με το χρόνο και μετά από 150 μs έχει σχεδόν εξαφανιστεί (Σχήμα 3.37).



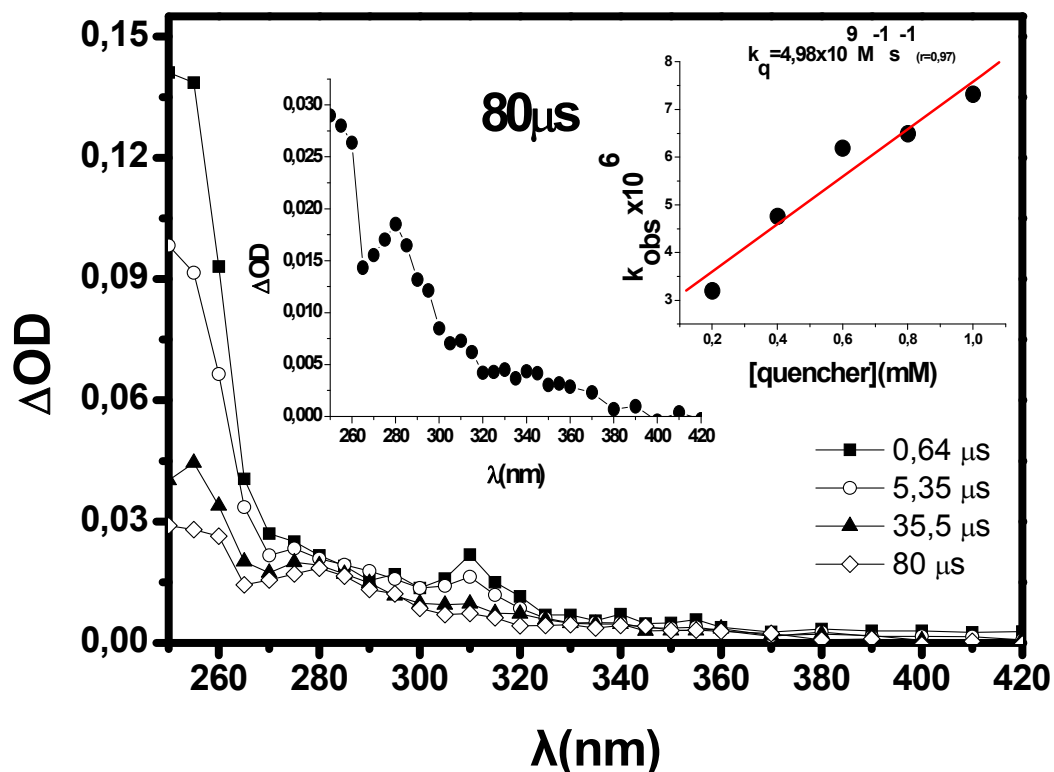
Σχήμα 3.37: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **1b** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0,2 μs , ○ 0,78 μs , ▲ 5 μs , ◇ 15 μs).

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου όλες οι απορροφήσεις χάνονται (§5.3.8 πείραμα 5), γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη ριζών ή/και τριπλής διεγερμένης κατάστασης (Σχήμα 3.38).



Σχήμα 3.38: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **1b** σε ατμόσφαιρα O_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■120 ns , ο 135 ns , ▲180 ns , ◇ 550 ns).

Πράγματι όταν το φάσμα απορρόφησης παρθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρουσία αποσβέστη (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) στο φάσμα που καταγράφεται (§ 5.3.8 πείραμα 8) παρατηρούμε πως η ευρεία απορρόφηση εξαφανίζεται και παραμένει μόνο η απορρόφηση στα 310 nm. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε ότι η απορρόφηση στα 310 nm αντιστοιχεί στην βενζυλική ρίζα, ενώ η ευρεία απορρόφηση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Επίσης από το ίδιο πείραμα υπολογίζουμε τη σταθερά απόσβεσης της τριπλής (§ 5.3.8 πείραμα 7) στα 450 nm $k_q=4.98 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ και η σταθερά πτώσης $k_0=2,6 \times 10^6 s^{-1}$ (Σχήμα 3.39).

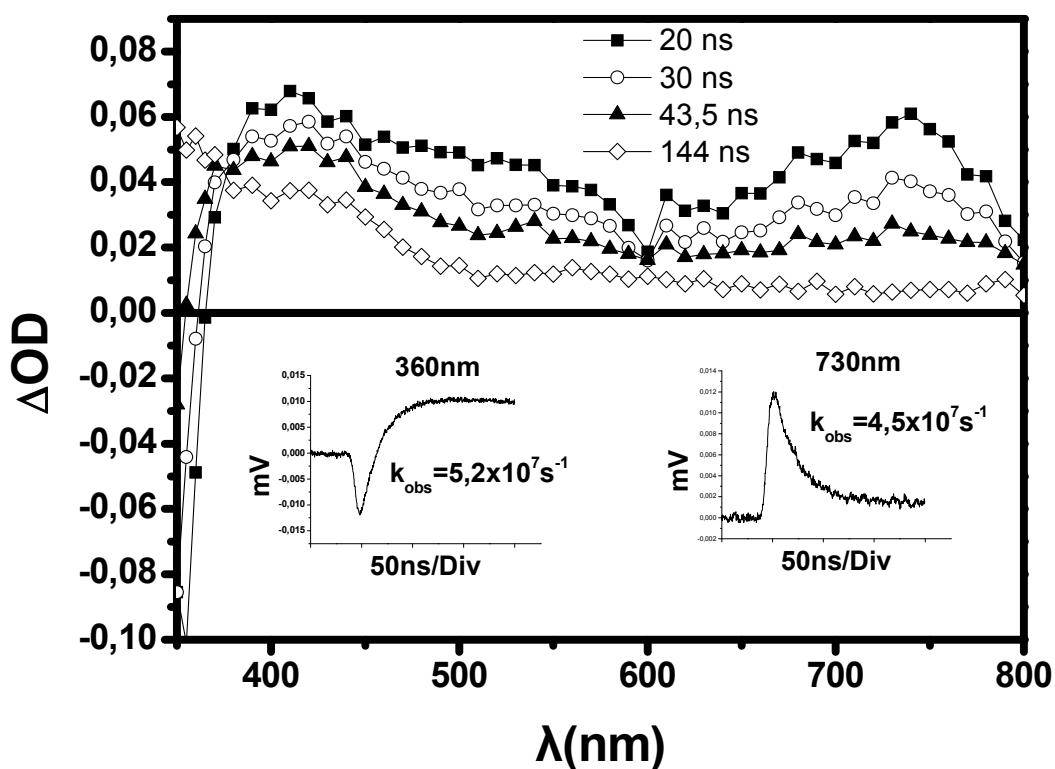


Σχήμα 3.39: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **1b** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο. Διάγραμμα k_{obs} συναρτήσει της συγκέντρωσης του αποσβέστη. Φάσμα απορρόφησης σε 80 μs μετά τον παλμό.

Επίσης παρατηρούμε πως αν και η τριπλή διεγερμένη κατάσταση αποσβένεται, η βενζυλική ρίζα δημιουργείται, συνεπώς η δημιουργία της δεν εξαρτάται από αυτήν, αλλά φαίνεται να είναι αποτέλεσμα ίσως της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης.

Αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι και στην περίπτωση της ένωσης **1b** φαίνεται να έχουμε σε μεγάλα χρονικά παράθυρα την παραμονή μιας απορρόφησης, η οποία είναι χρονικά αμετάβλητη (βλ. Σχήμα 3.39 χρονικό παράθυρο 80 μs). Την απορρόφηση αυτή ίσως μπορούμε να την αποδώσουμε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης **1b**, αλλά με επιφύλαξη γιατί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου έχουμε πολύ ασθενή απορρόφηση στην περιοχή αυτή.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και στην περίπτωση της ένωσης **1b** σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 420 και 750 nm (§ 5.3.8 πείραμα 7). Απορροφήσεις κάτω των 370 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 21,8 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης, η οποία εκτείνεται από 350-800 nm (βλ. Σχήμα 3.40 χρονικό παράθυρο 144 ns κινητικό προφίλ στα 380 nm). Η ύπαρξη του ισοσβεστικού σημείου στα 380 nm έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την αλληλομετατροπή αυτή.

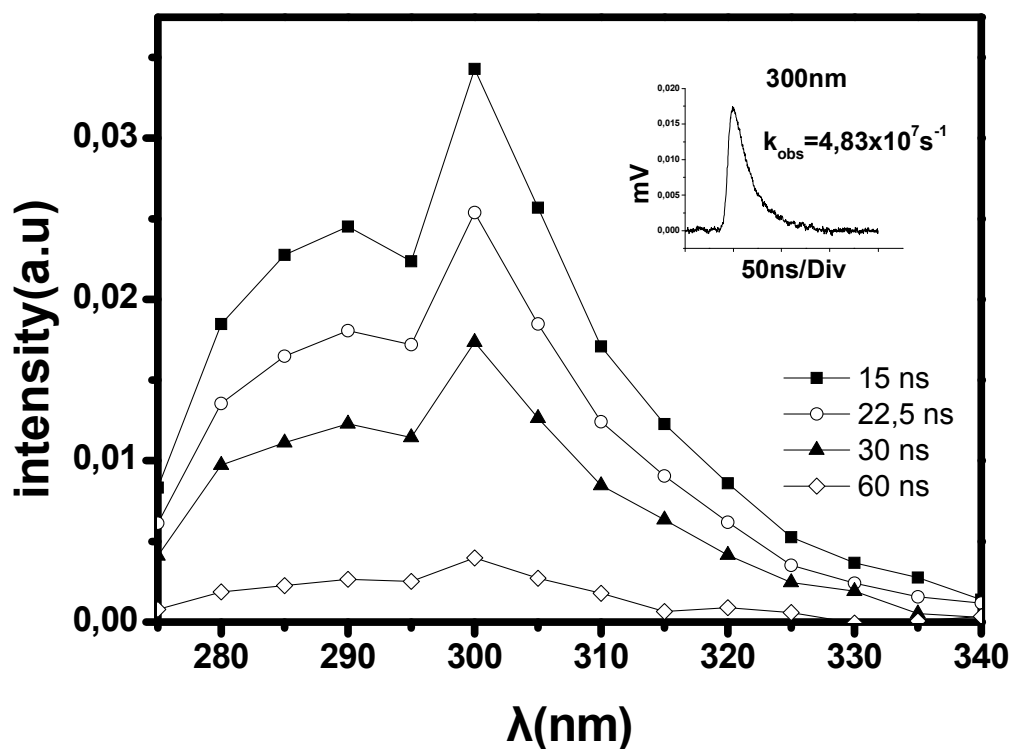


Σχήμα 3.40: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1b** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικά προφίλ στα **360 nm** και **730 nm**.

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητικής της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 380-800 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **1b**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής

διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN, μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}}=4.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (*lifetime* 22 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}}=1.65 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (*lifetime* 6 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C. Συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.81 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ τιμή πολύ κοντά στη diffusion-controlled σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25 °C).

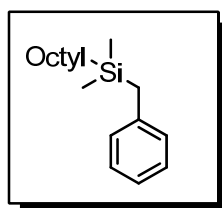
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.41) με 266-nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας). Το φάσμα που μετρήθηκε (§ 5.3.8 πείραμα 2) είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή excitation. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 21 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



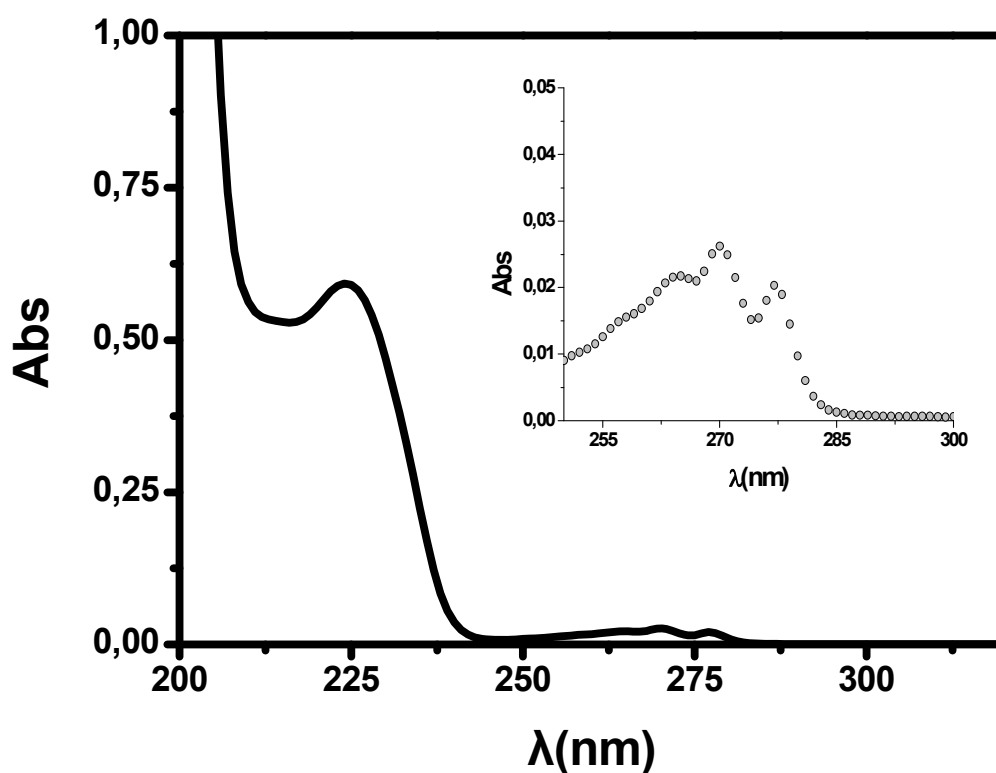
Σχήμα 3.41: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **1b** σε ακετονιτρίλιο με 266 nm laser υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n και η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n .

3.5.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **1c**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1c:** Το φάσμα απορρόφησης της **1c** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 270$ nm, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\max} = 226$ nm, που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο (**PhCH₂CMe₃**) το φάσμα της **1c** είναι βαθυχρωμικά μετατοπισμένο προς το ορατό (Σχήμα 3.42).



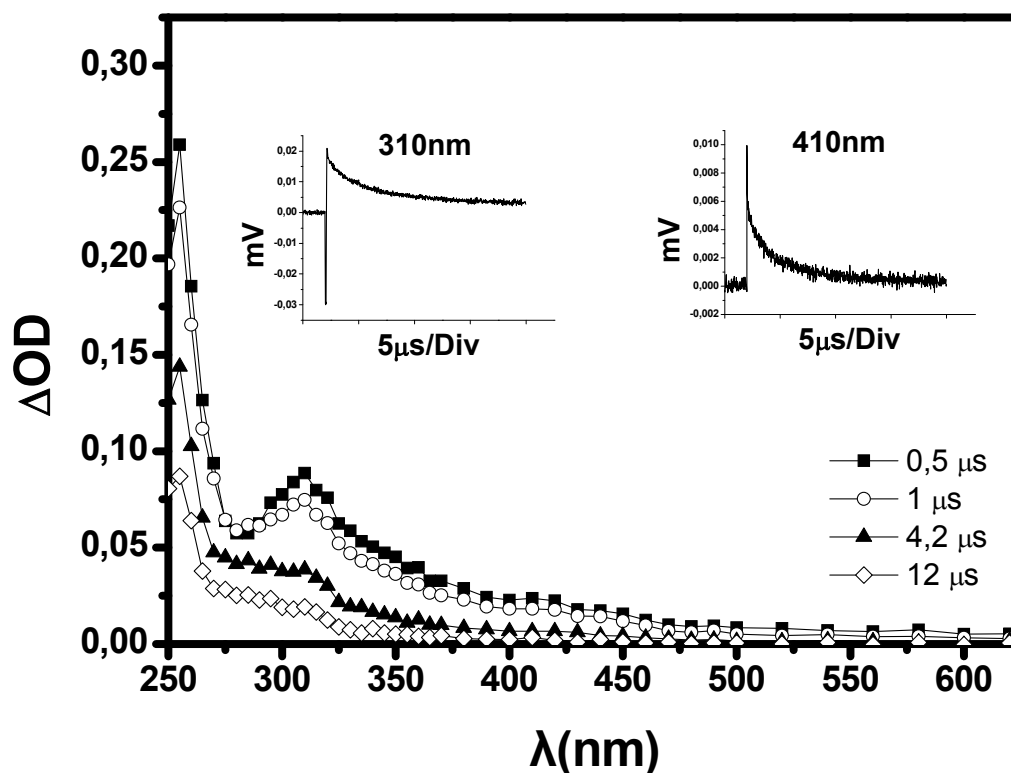
Σχήμα 3.42: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1c** σε MeCN

Έτσι σε σύγκριση με το νεοπεντυλο-βενζόλιο, η S_1 της **1c** είναι μετατοπισμένη κατά 11 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 4,6 kcal/mol), ενώ η S_2 κατά 15 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 9 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι 3,3 kcal/mol για την S_1 και 11 kcal/mol για την S_2 .

Ένωση	S_1	logε	S_2	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
1c	270	-	226	-

Πίνακας 3.3: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV (λ_{max} nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, $PhCH_2-CMe_3$, $PhCH_2-SiMe_3$, σε σχέση με την ένωση **1c**.

Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **1c** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται (§ 5.3.9 πείραμα 3) αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-650 nm) με λ_{max} στα 310 nm και περίπου στα 420 nm. Η απορρόφηση αυτή είναι φθίνει με το χρόνο και μετά από 150 μs έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Μέρος της απορρόφησης στα 320 nm χάνεται με σταθερά ταχύτητας πτώσης όμοια με αυτή στα 400 nm (Σχήμα 3.43).

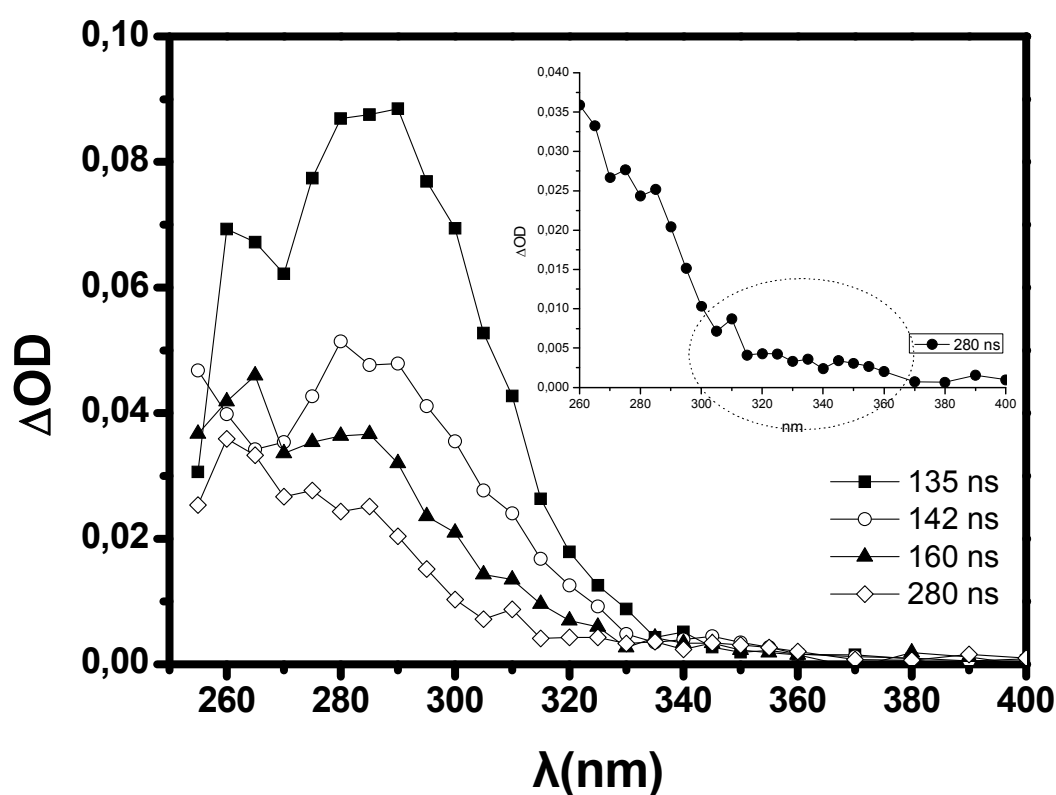


Σχήμα 3.43: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1c** σε ακετονιτρίλιο παρουσία αζώτου.

Αναλύοντας το κινητικό προφίλ στα 410 nm, προσομοιώνοντας δευτέρας τάξεως εξίσωση, προκύπτει ότι το κινητικό στα 410 nm είναι αποτέλεσμα δύο διεργασιών, μιας πολύ γρήγορης ($k_{obs}=1,6 \times 10^7 s^{-1}$) και μιας αργής ($k_{obs}=3,7 \times 10^5 s^{-1}$). Η

αργή διαδικασία έχει την ίδια ταχύτητα καταστροφής με αυτή της απορρόφησης στα 310 nm.

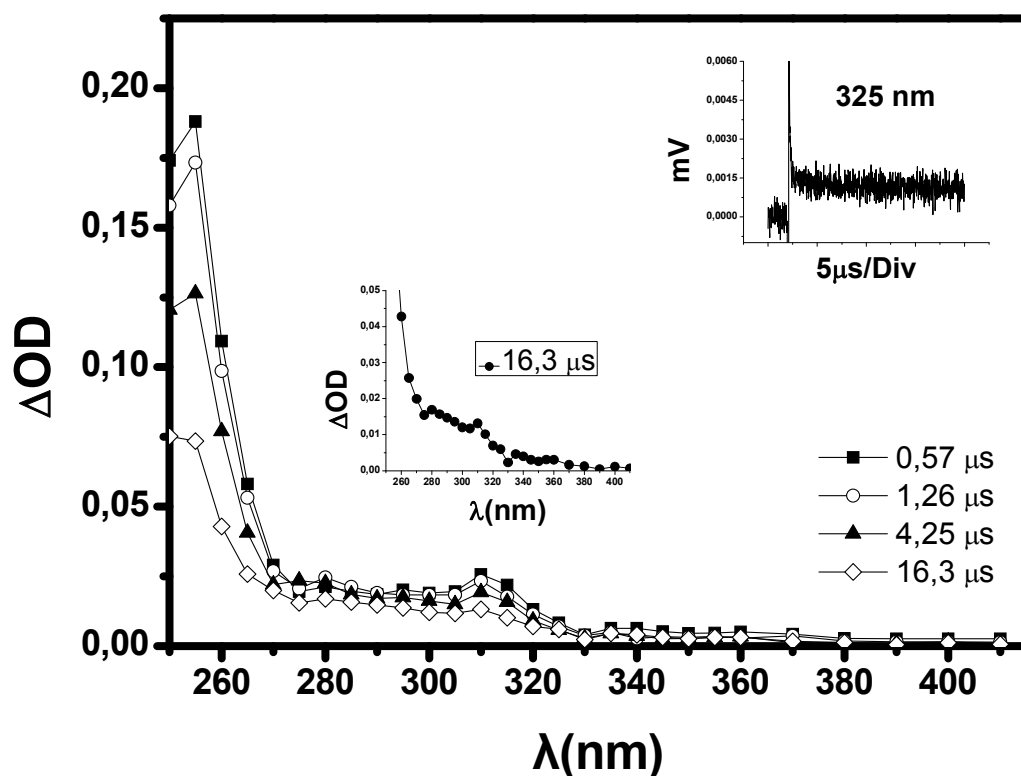
Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου όλες οι απορροφήσεις χάνονται (Σχήμα 3.44), γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη ριζών ή/και τριπλής διεγερμένης κατάστασης (§ 5.3.9 πείραμα 6). Επίσης παρατηρούμε ότι στο χρονικό παράθυρο των 280 ns έχουμε την παραμονή μιας πολύ ασθενούς απορρόφησης, την οποία μπορούμε να αποδώσουμε στο *photo*-Fries ενδιάμεσο της ένωσης **1c** (με επιφύλαξη και στην περίπτωση αυτή).



Σχήμα 3.44: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1c** σε ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου, μεγέθυνση του χρονικού παραθύρου των 280 ns.

Όταν το φάσμα απορρόφησης παρθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρουσία αποσβέστη (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο), το φάσμα που καταγράφεται παρουσιάζει μέγιστο στα 310 nm, ενώ η ευρεία απορρόφηση απουσιάζει (§ 5.3.8 πείραμα 9). Με το γεγονός αυτό αποδεικνύεται η ύπαρξη τριπλής διεγερμένης κατάστασης. Η απορρόφηση στα 310 nm αποδίδεται στη βενζυλική ρίζα της ένωσης **1c**, η οποία

όπως και με της προηγούμενες ενώσεις που μελετήσαμε, φαίνεται να μην είναι αποτέλεσμα της τριπλής T_1 διεγερμένης κατάστασης, αλλά (πιθανόν) της απλής S_1 (Σχήμα 3.44).

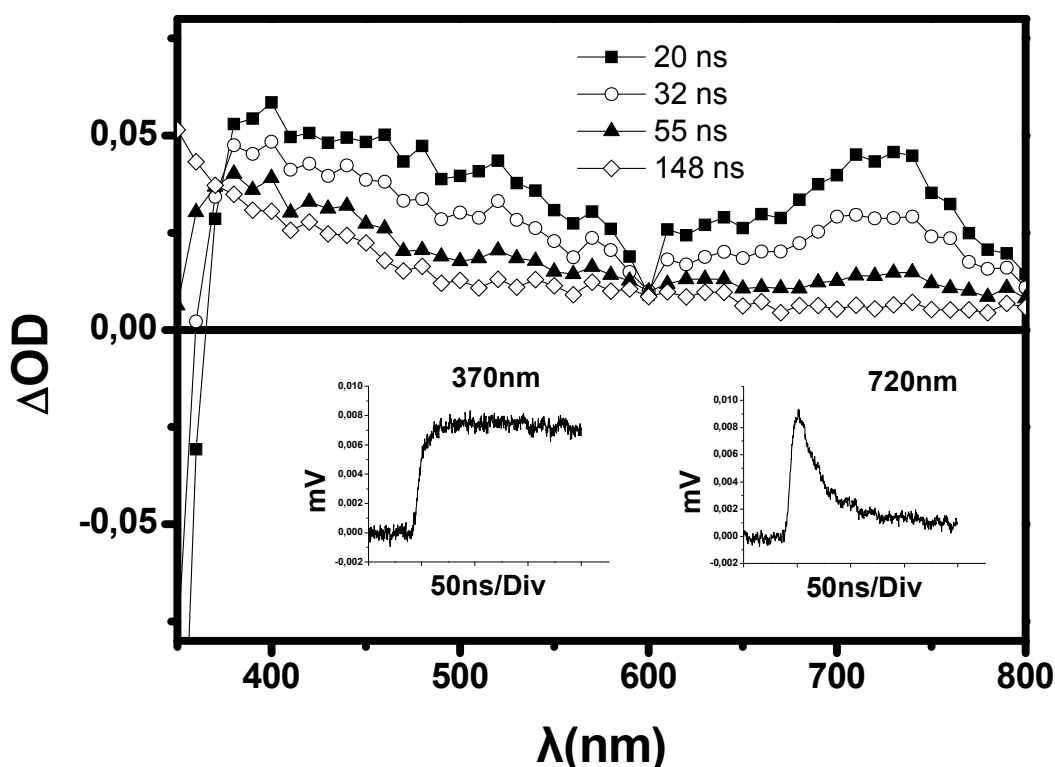


Σχήμα 3.45: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1c** σε ακετονιτρίλιο παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, μεγέθυνση του χρονικού παραθύρου των 16,3 μs και κινητικό προφίλ στα 325 nm.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι παρουσία αποσβέστη φαίνεται να έχουμε σε μεγάλα χρονικά παράθυρα την παραμονή μιας απορρόφησης, η οποία είναι χρονικά αμετάβλητη (βλ. Σχήμα 3.45 χρονικό παράθυρο 16.3 μs). Την απορρόφηση αυτή αποδίδουμε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης **1c**, αλλά με κάποια επιφύλαξη γιατί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου όπως και αναφέρθηκε προηγουμένως στην περιοχή αυτή η απορρόφηση που παραμένει είναι πολύ ασθενείς.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και στην περίπτωση της ένωσης **1c** σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης εμφανίζει μια

ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm, με $\lambda_{\max}$ στα 420 και 750 nm (§5.3.9 πείραμα 4). Απορροφήσεις κάτω των 370 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 23,4 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από τη δημιουργία μιας νέας απορρόφησης, η οποία εκτείνεται από **350-800** nm (βλ. Σχήμα 3.46 χρονικό παράθυρο 148 ns). Στην περίπτωση της ένωσης **1c** το αποσβεστικό σημείο είναι στα 370 nm.

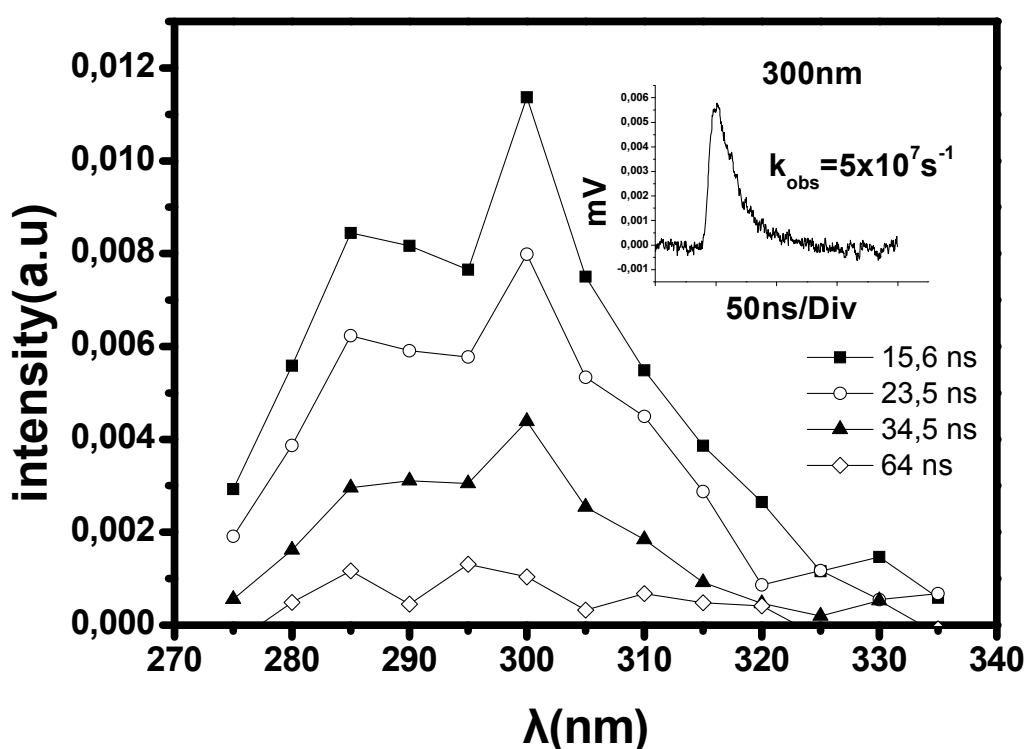


Σχήμα 3.46: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1c** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η ευρεία απορρόφηση στα 430-550 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **1c**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}}=4.18 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 23,4 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}}=1.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 5,6

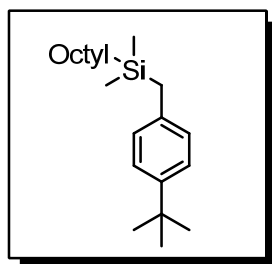
ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, τιμή ίδια με την diffusion-controlled σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.47) με 266 nm laser. Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή excitation (§ 5.3.9 πείραμα 1). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 21 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

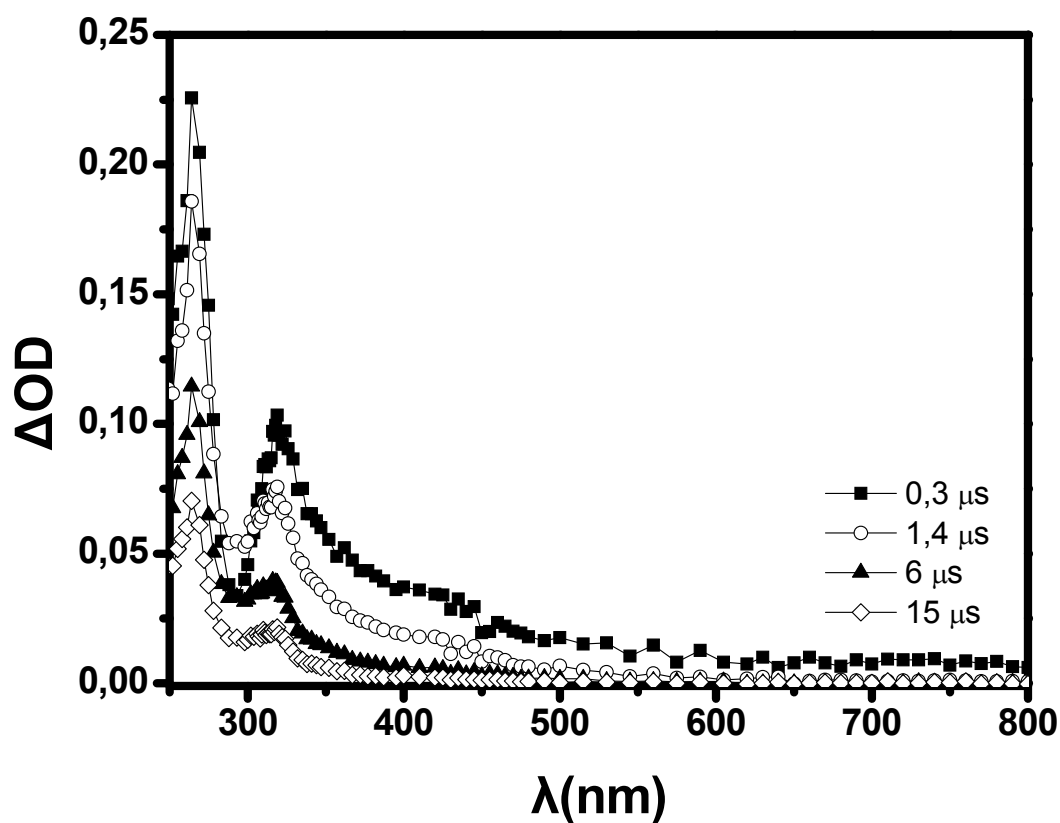


Σχήμα 3.47: Φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης **1c** σε MeCN με laser 266 nm παρουσία αζώτου, κινητικό προφίλ στα 300 nm.

3.5.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **1d**



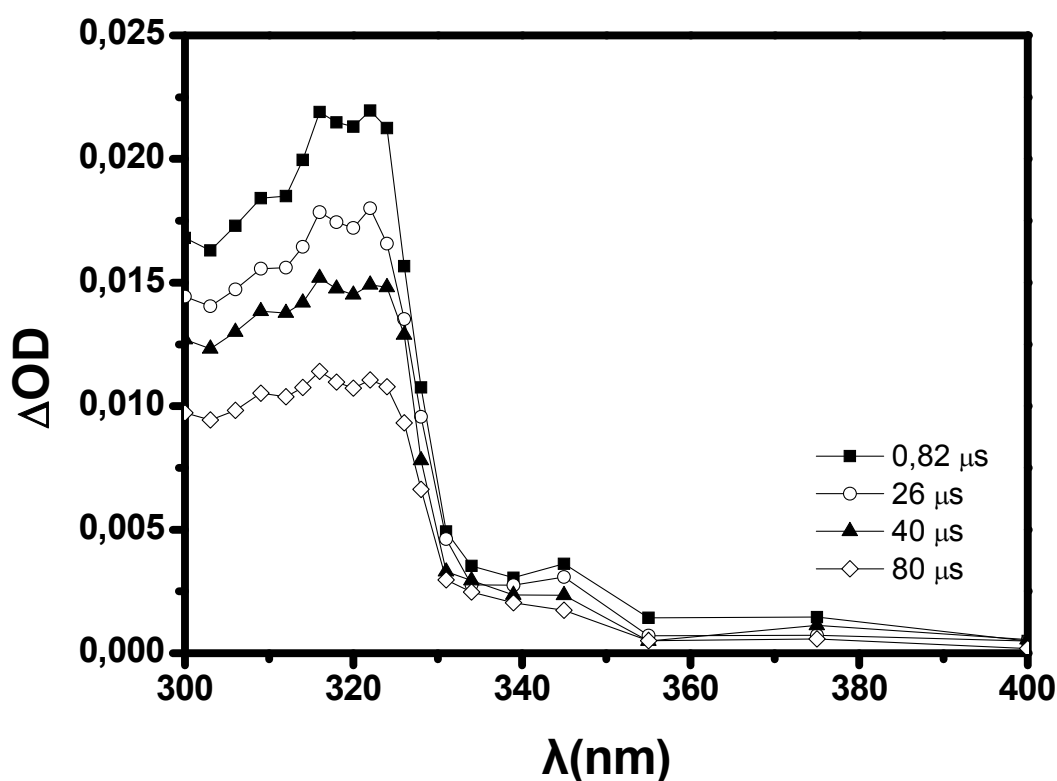
Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **1d** σε MeCN υπό αργό με laser 266 nm (§ 5.3.10 πείραμα 2), το φάσμα που καταγράφεται 300 ns μετά τον παλμό παρουσιάζει κορυφές με $\lambda_{\max}$ 265 nm, 320 nm και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 350-800 nm (Σχήμα 3.48).



Σχήμα 3.48: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1d** σε ακετονιτρίλιο παρουσία αζώτου σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό.

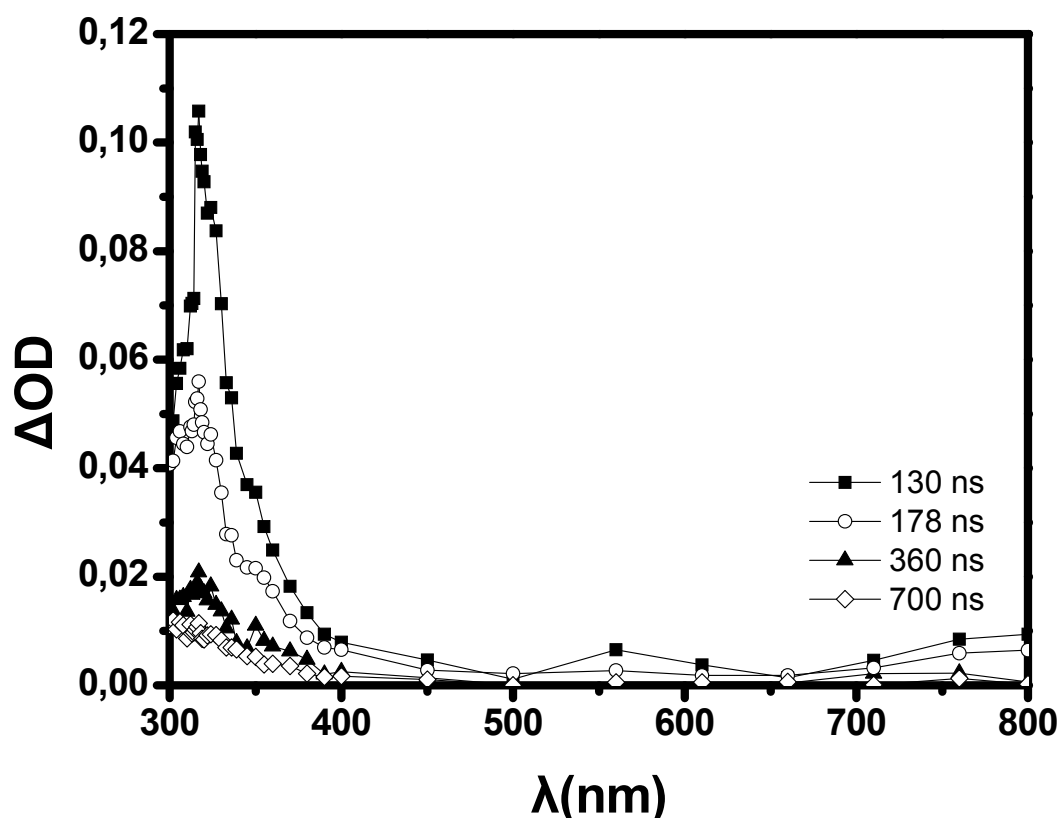
Οι απορροφήσεις στα 260 και 320 nm αποδίδονται στο φάσμα της βενζυλικής ρίζας, όπως αυτό επιβεβαιώθηκε με ανεξάρτητη παραγωγή του φάσματος της ρίζας με τη μέθοδο παλμική ραδιόλυσης (βλ. Σχήμα 3.32). Η σταθερά πτώσης στα 400 nm είναι $k_{\text{obs}} = 3.87 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, ενώ στα 320 nm $k_{\text{obs}} = 2.59 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Η διαφορά αυτή στη ταχύτητα πτώσης στα 400 και 320 nm συμβαδίζει με το γεγονός ότι στην περιοχή 300-450 nm παρουσιάζεται η απορρόφηση της τριπλής των βενζυλοσιλανίων. Δεν φαίνεται να υπάρχει *photo-Fries*, αν και μία πολύ ασθενής απορρόφηση παρατηρείται στην περιοχή των 300-400 nm σε μεγάλους χρόνους.

Πράγματι όταν το φάσμα απορρόφησης παρθεί κάτω υπό τις ίδιες συνθήκες παρουσία ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής (§ 5.3.10 πείραμα 7), στη συγκεκριμένη περίπτωση 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, το φάσμα που καταγράφετε είναι ίδιο με αυτό παρουσία αζώτου με την ευρεία απορρόφηση όμως να απουσιάζει (Σχήμα 3.49).



Σχήμα 3.49: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1d** σε ακετονιτρίλιο παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο 4 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό.

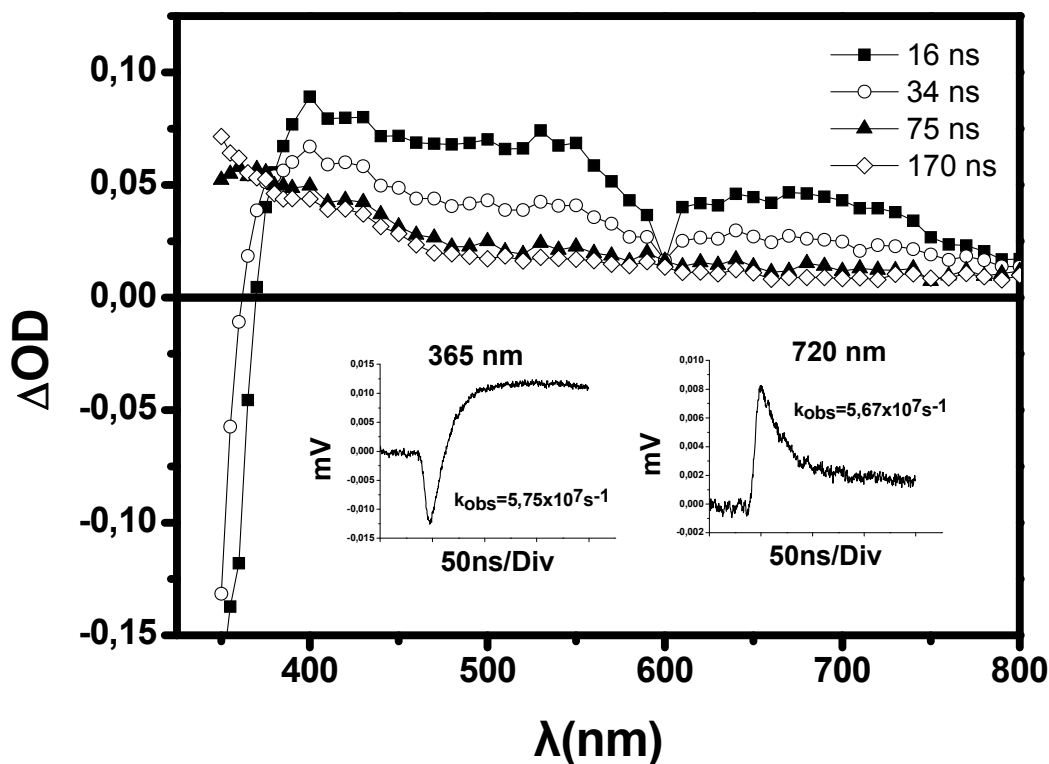
Φαίνεται παρουσία αποσβέστη να μένει κάτι στην περιοχή που περιμένουμε το *photo-Fries*, αλλά δεν μπορούμε να το επιβεβαιώσουμε, γιατί όλες οι απορροφήσεις χάνονται παρουσία οξυγόνου (Σχήμα 3.50) γεγονός που ενισχύει τον ισχυρισμό ότι έχουμε κυρίως ρίζα και τριπλή (§ 5.3.10 πείραμα 3).



Σχήμα 3.50 Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1d** σε ακετονιτρίλιο παρουσία οξυγόνου σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και στην περίπτωση της ένωσης **1d**, σε ατμόσφαιρα αζώτου, το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 350-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 400 και 670 nm (§ 5.3.10 πείραμα 4). Απορροφήσεις κάτω των 350 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 27,2 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης, η οποία εκτείνεται από 350-800 nm (Σχήμα 3.51 χρονικό

παράθυρο 170 ns). Στην περίπτωση της ένωσης **1d** το "αποσβεστικό" σημείο είναι στα 375 nm.

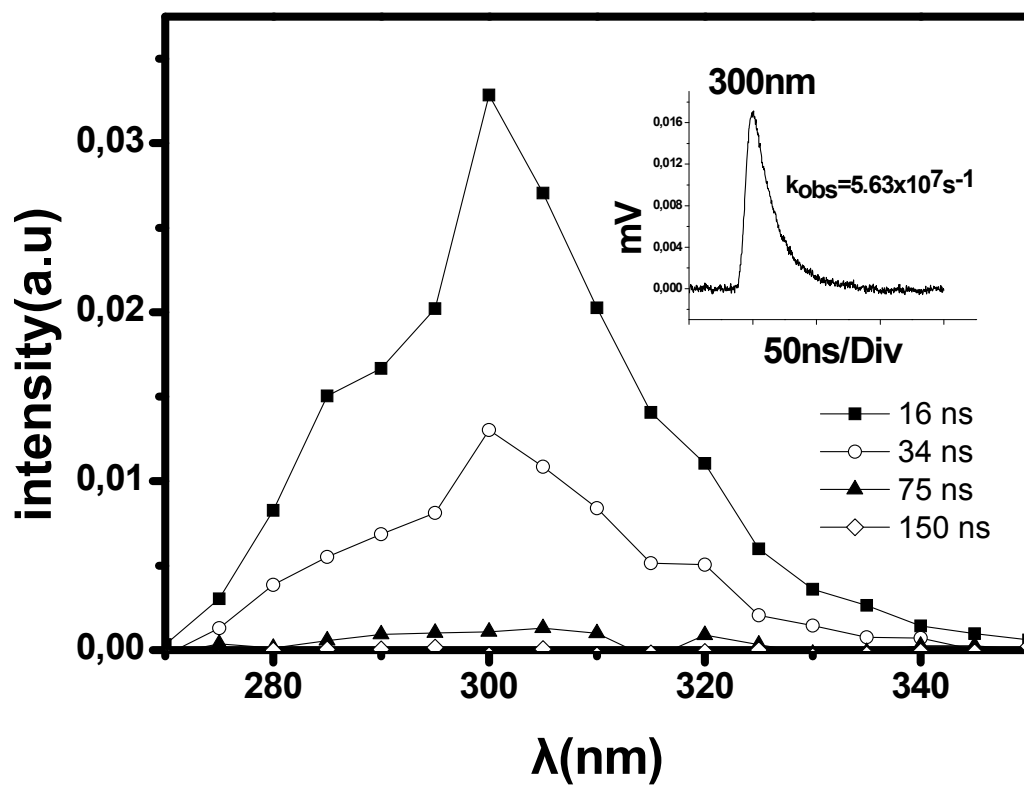


Σχήμα 3.51: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **1d** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικά προφίλ στα 365 nm, 720 nm.

Η ευρεία απορρόφηση στα 350-800 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **1d**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}} = 3.68 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 17.6 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}} = 1.52 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 5,6 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q = 1.67 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

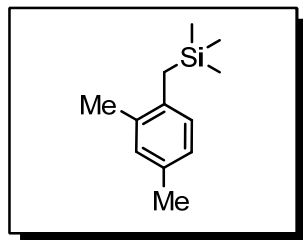
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.52) με 266 nm laser. Ο χρόνος ζωής του

φθορισμού ανέρχεται στα 17,7 ns ($k_{obs}=5.64 \times 10^7 s^{-1}$), χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (§ 5.3.10 πείραμα 1).

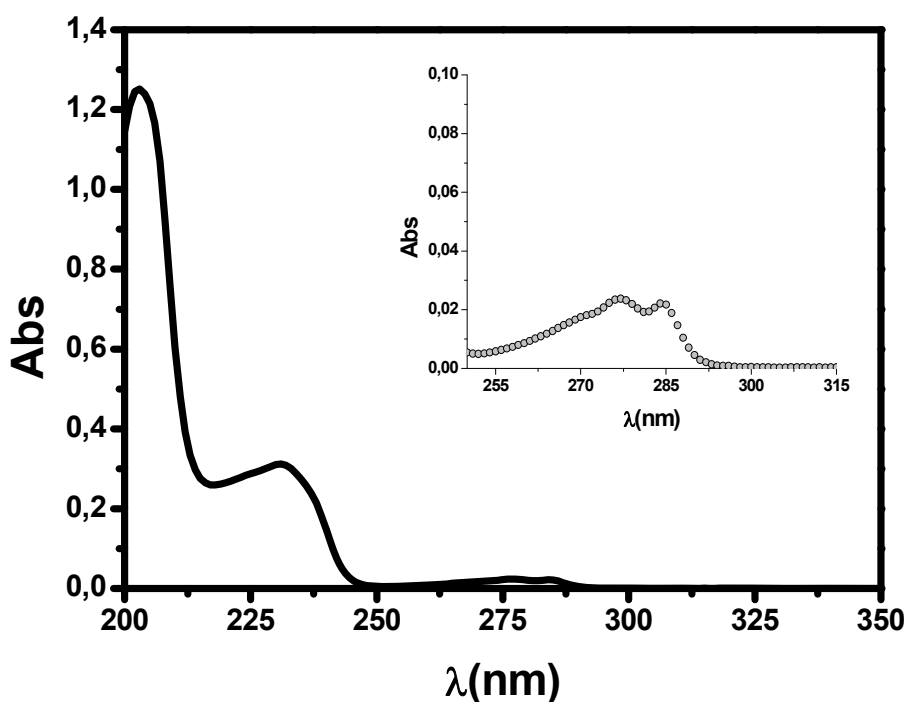


Σχήμα 3.52: Φάσμα εκπομπής διαλύματος της ένωσης **1d** σε MeCN με laser 266 nm παρουσία αζώτου.

3.5.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3a



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 3a: Το φάσμα απορρόφησης της **3a** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 277$ nm με $\log \epsilon = 2.73$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\max} = 231$ nm με $\log \epsilon = 3.87$, που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$) το φάσμα της **3a** είναι μετατοπισμένο προς το ορατό (Σχήμα 3.53).



Σχήμα 3.53: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3a** σε MeCN.

Έτσι σε σύγκριση με το με το νεοπεντυλο-βενζόλιο, η S_1 της **3a** είναι μετατοπισμένη κατά 18 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 7.2 kcal/mol), ενώ η S_2 κατά **20** nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 11.7 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο, οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι 5.9 kcal/mol για την S_1 και 13.7 kcal/mol για την S_2 . Στην περίπτωση της **3a** παρατηρούμε μεγάλη σταθεροποίηση της S_1 κατάστασης ακόμα και σε σχέση με το **PhCH₂-SiMe₃**, όπου έχουμε σταθεροποίηση κατά 3,5 kcal/mol (Πίνακας 3.4).

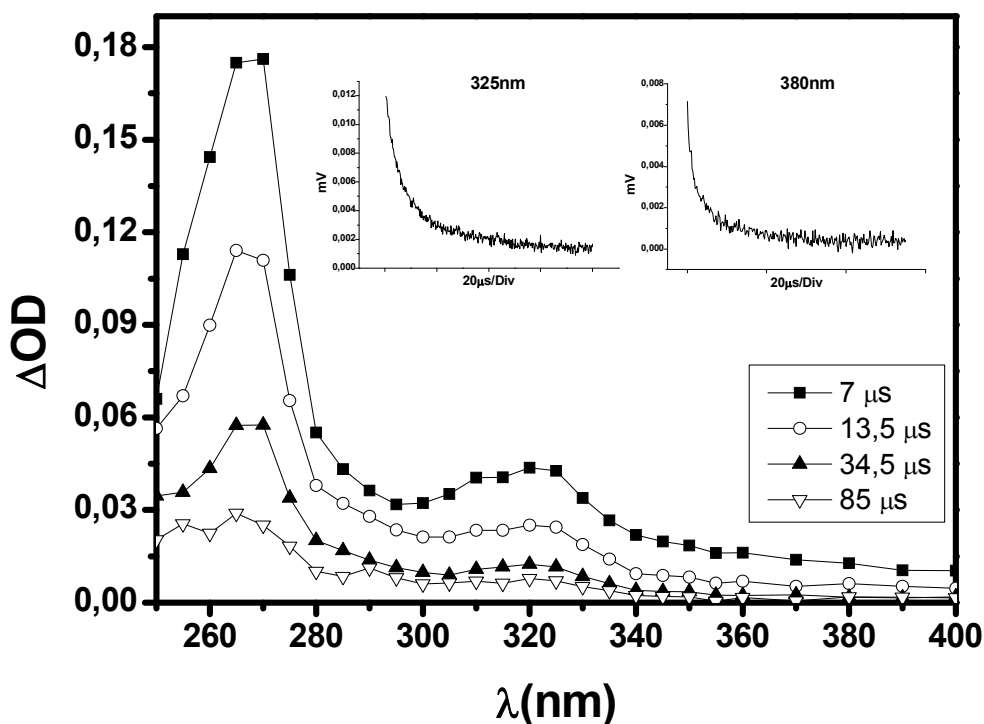
Ένωση	S_1	logε	S_2	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
3a	277	2.73	231	3.87

Πίνακας 3.4: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV (λ_{max} nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, PhCH₂-CMe₃, PhCH₂-SiMe₃ σε σχέση με την ένωση **3a**.

Στατική φωτοβόληση και μελέτη με UV: Μετά τη φωτοβόληση διαλύματος της **3a** σε MeCN με λάμπα 254 nm, όπως και στην περίπτωση των ενώσεων **1a-d** δεν βρέθηκαν ενδείξεις για την εμφάνιση πιθανού προϊόντος 1,3 μετάθεσης.

Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **3a** (OD_{266nm}=0,3) με Laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου (§5.3.11 πείραμα 2), το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται 7 μs μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα 275 nm, 325 nm και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 250 ως 550 nm. Μέρος της απορρόφησης στα 325 nm χάνεται με σταθερά ταχύτητας πτώσης όμοια με

αυτή στα 380 nm ($k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$). Σε χρόνο 85 μs μετά τον παλμό οι απορροφήσεις με λ_{max} στα 260 και 325 nm παραμένουν, ενώ η ευρεία απορρόφηση έχει εξαφανιστεί (Σχήμα 3.54).

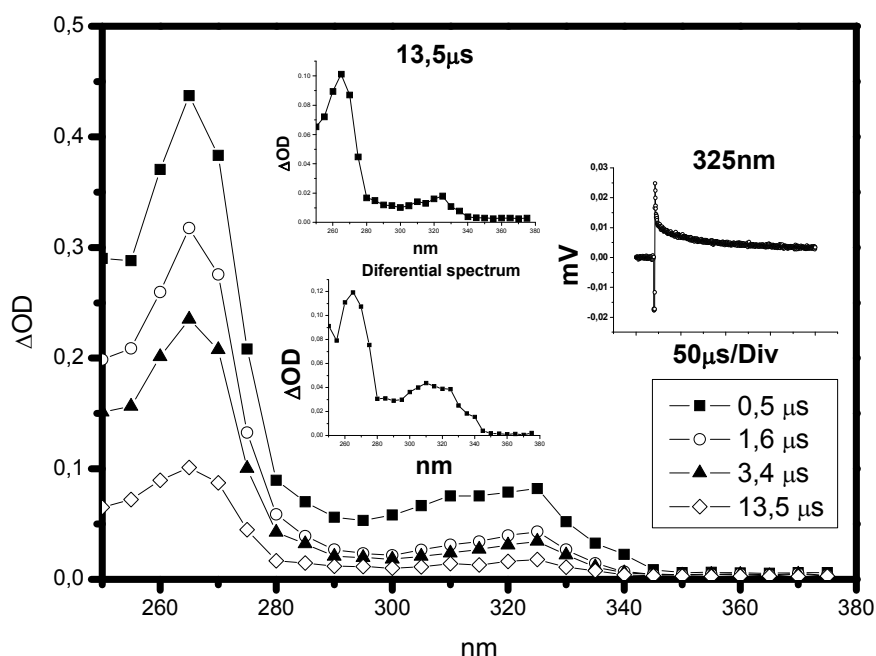


Σχήμα 3.54: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3a** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (□ 7 μs , ○ 3,0 μs , ▲ 8,0 μs , ▼ 15 μs), κινητικά προφίλ στα 325 και 380 nm.

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.57) όλες οι απορροφήσεις χάνονται, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη ριζών ή/και τριπλής διεγερμένης κατάστασης (§5.3.11 πείραμα 7).

Για την αποσαφήνιση της ύπαρξης ή όχι τριπλής κατάστασης και ελευθέρων ριζών έγινε χρήση ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής, 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και λήψη του φάσματος απορρόφησης υπό ατμόσφαιρα αζώτου (§5.3.11 πείραμα 13). Η ευρεία απορρόφηση χάθηκε εντελώς και για το λόγο αυτό αποδίδεται στη T_1-T_n ,

ενώ το φάσμα που λαμβάνεται έχει την ίδια μορφή με αυτό που απομένει ύστερα από την καταστροφή αυτής απουσία αποσβέστη (Σχήμα 3.54).

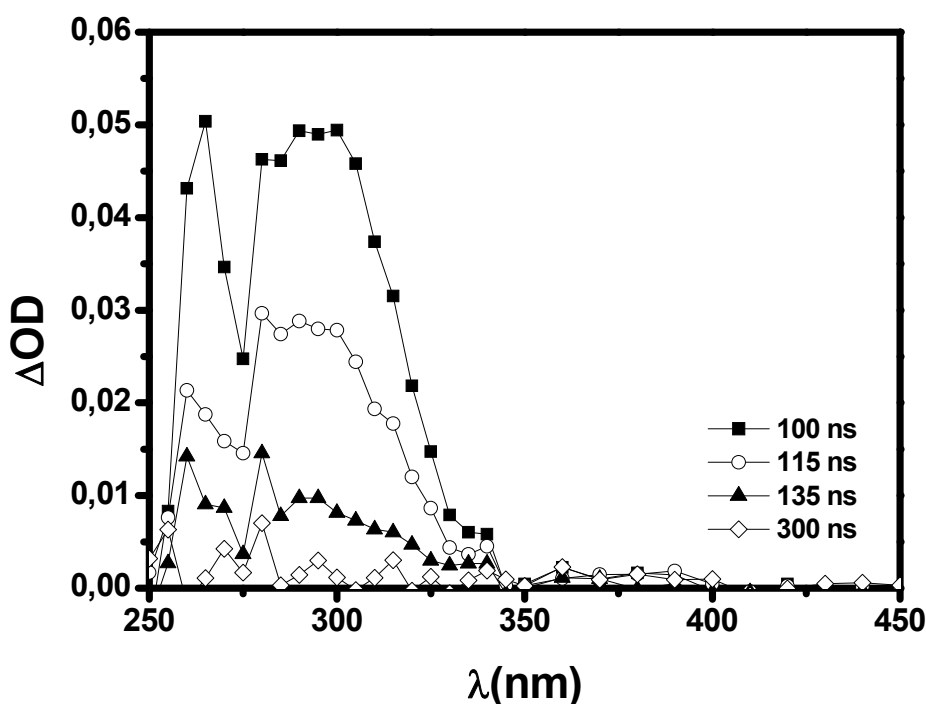


Σχήμα 3.55: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **3a** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και κινητικό προφίλ στα 325 nm, μεγέθυνση του φάσματος απορρόφησης στα 13,5 μs μετά τον παλμό και φάσμα που προκύπτει από την αφαίρεση εκείνου στα 0,5 μs και του 1,6 μs .

Επίσης παρατηρούμε την ύπαρξη της απορρόφησης στα 310-340 nm, η οποία φαίνεται να μην επηρεάζεται από την ύπαρξη του αποσβέστη, έτσι αποδίδουμε την απορρόφηση στα 315 nm (η απορρόφηση φανερώνεται από το φάσμα που προκύπτει από την αφαίρεση εκείνου στα 0,5 μs και του 1,6 μs Σχήμα 3.55) στη βενζυλική ρίζα της ένωσης **3a** όπως αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη βιβλιογραφία^[39].

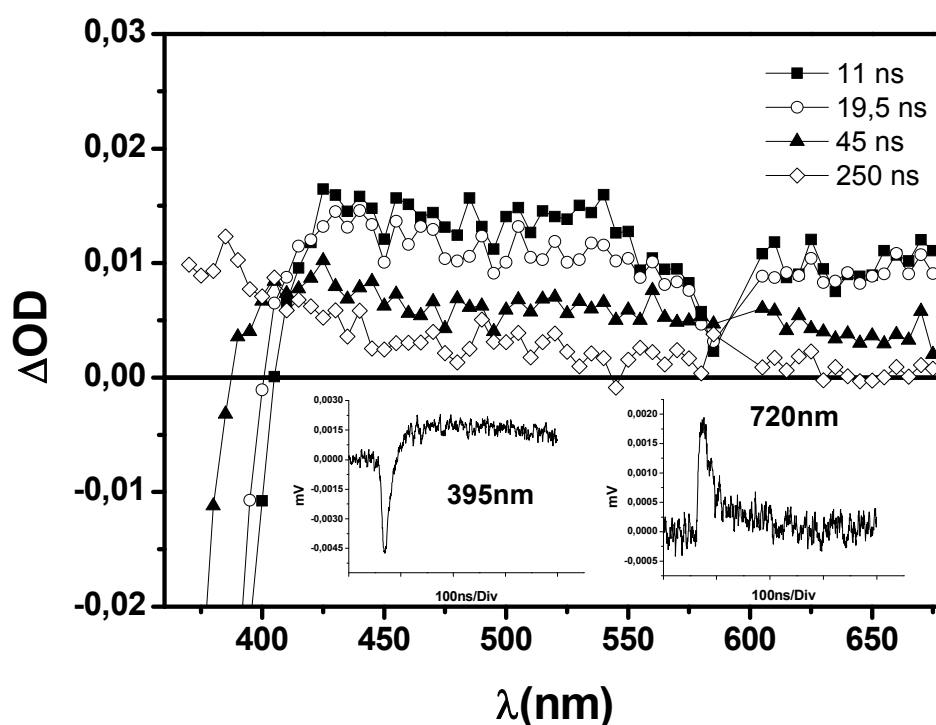
Δυστυχώς η απορρόφηση η οποία παραμένει σε μεγάλα χρονικά παράθυρα (κινητικό προφίλ στα 325 nm και μεγέθυνση του φάσματος απορρόφησης στα 13,5

μς μετά τον παλμό) δεν είναι ξεκάθαρη σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 3.57) και δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι πρόκειται για απορρόφηση που αντιστοιχεί σε *photo*-Fries ενδιάμεσο. Αυτό ίσως συμβαίνει γιατί η απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ στα 325 nm είναι πολύ ασθενείς και επιπλέον παρουσία οξυγόνου έχουμε απόσβεση (της τάξης του 30%) της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, από την οποία προκύπτει το *photo*-Fries ενδιάμεσο.



Σχήμα 3.57: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3a** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό

Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **3a** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα (πολύ κοντά στο παλμό), σε ατμόσφαιρα αζώτου (§5.3.11 πείραμα 5) το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-650 nm με $\lambda_{\max}$ στα 430 nm. Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος, το οποίο λαμβάνεται και προέρχεται από των φθορισμό της μητρικής ένωσης στην περιοχή αυτή. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 19 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm βλ. Σχήμα 3.58).

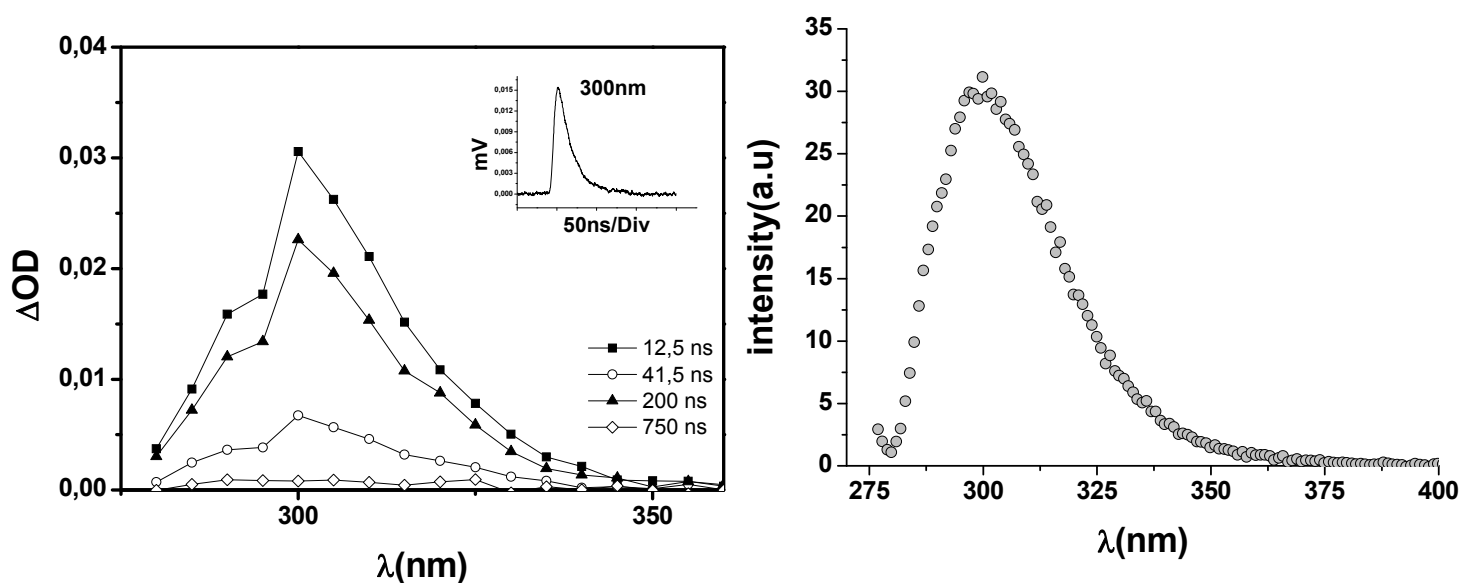


Σχήμα 3.58: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3a** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου, κινητικά προφίλ στα 395 και 720 nm.

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητική της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 430-550 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **3a**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs}=5,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 19 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{obs}=1,58 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 6,3 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1,73 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ τιμή πολύ κοντά στη *diffusion-controlled* σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25 °C).

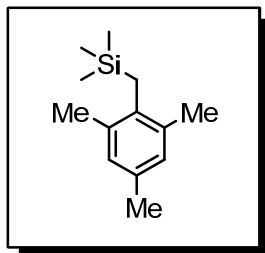
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.59) με 266 nm laser. Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή εκπομπή σε φθορισμόμετρο (§5.3.11 πείραμα 3). Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 18,6 ns (κινητικό προφίλ 300 nm), χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n .

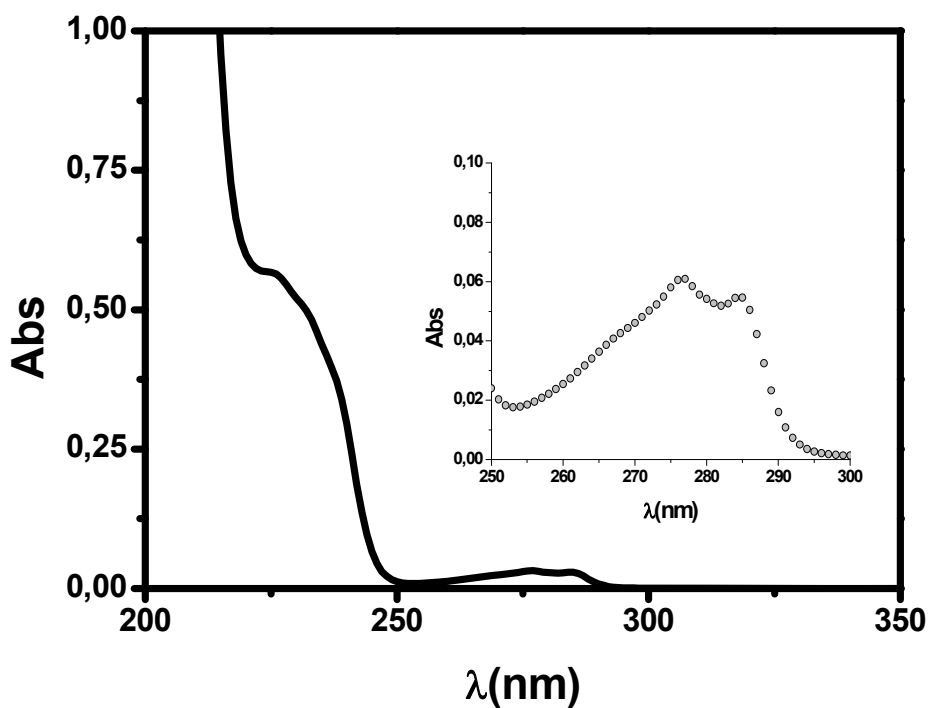


Σχήμα 3.59: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο, με 266-nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε διάφορους χρόνους (■) 12,5 ns, (Δ) 41,5 ns, (ο) 200 ns και (◇) 750 ns μετά τον παλμό (αριστερά). Φάσμα εκπομπής που προκύπτει από συνεχή διέγερση με φθορισμόμετρο (δεξιά).

3.5.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **3b**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3b:** Το φάσμα απορρόφησης της **3b** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 277$ nm με $\log \epsilon = 2.52$ που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και ώμο με $\lambda_{\max} = 225$ nm που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*) (Σχήμα 3.60).



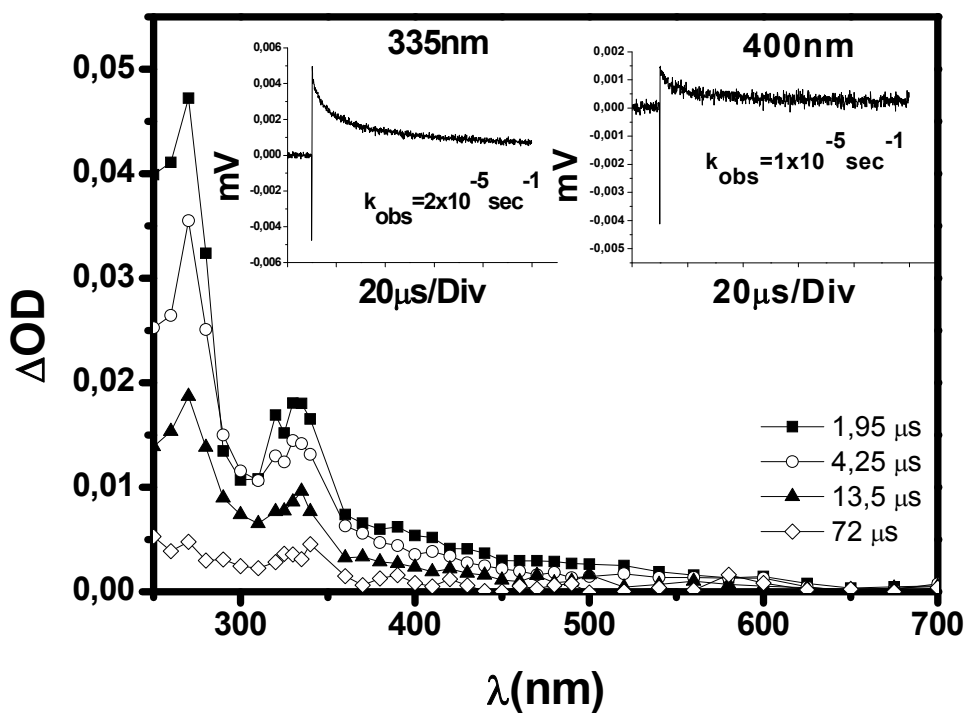
Σχήμα 3.60: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3b** σε MeCN

Όπως και στην περίπτωση των ενώσεων **3a** και **1a-d** παρατηρούμε σταθεροποίηση τόσο της S_1 , αλλά και S_2 κατάστασης, δηλαδή και εδώ έχουμε βαθυχρωμική μετατόπιση. Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$) και $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ το φάσμα της **3b** είναι μετατοπισμένο προς το ορατό. (Πίνακας 3.5).

Ένωση	S_1	logε	S_2	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
$\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	259	?	211	?
$\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	268	2.13	222	3.8
3b	277	2.52	225	-

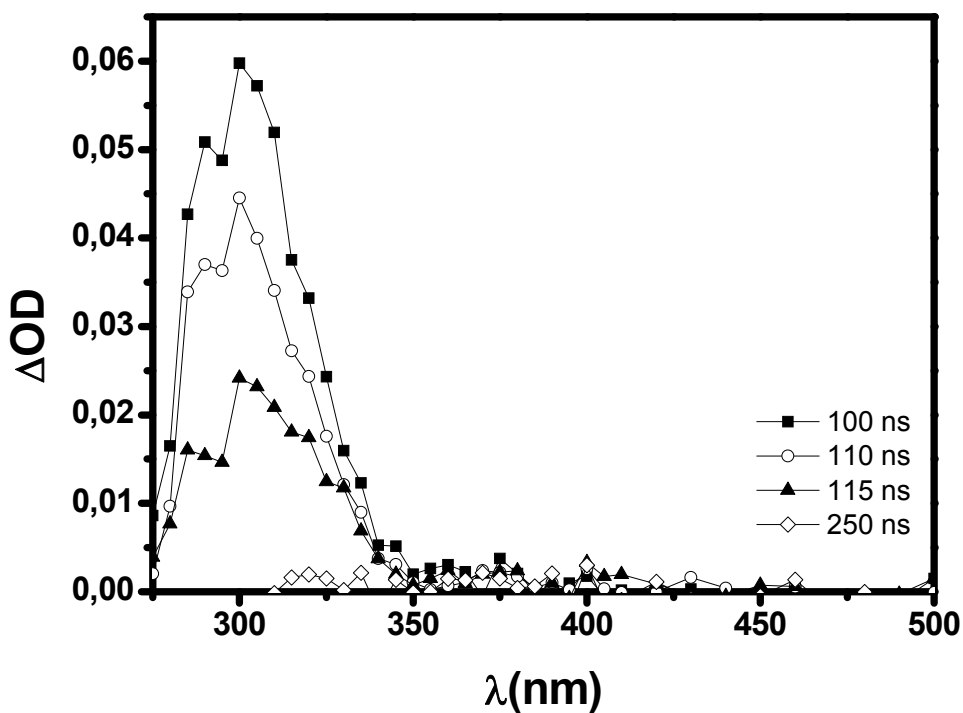
Πίνακας 3.5: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV (λ_{max} nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$, σε σχέση με την ένωση **3b**.

Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση (§5.3.12 πείραμα 1) της ένωσης **3b** ($\text{OD}_{266\text{nm}}=0,3$) με Laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται 2 μς μετά τον παλμό, εμφανίζει λ_{max} στα 270 nm, 335 nm και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 250 ως 600 nm. Μέρος της απορρόφησης στα 335 nm χάνεται με σταθερά ταχύτητας πτώσης όμοια με αυτή στα 380 nm ($k_{\text{obs}}=2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$). Σε χρόνο 72 μς μετά τον παλμό όλες σχεδόν οι απορροφήσεις έχουν εξαφανιστεί εκτός από μια πολύ ασθενή στα 335 nm (Σχήμα 3.61).



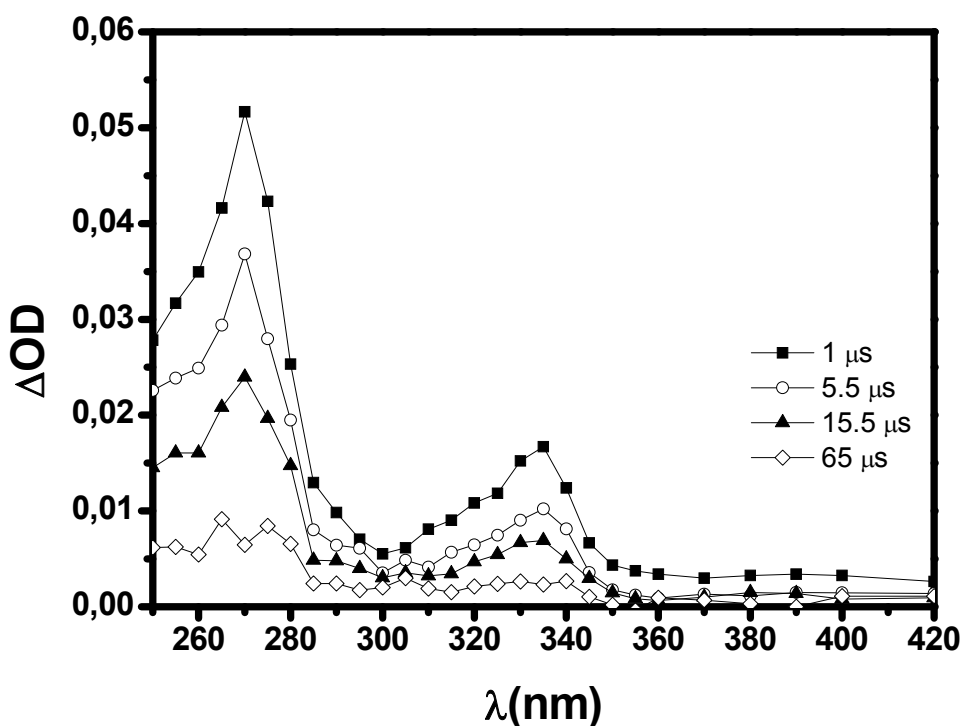
Σχήμα 3.61: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **3b** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 1.95 μs , ○ 4.25 μs , ▲ 13.5 μs , ◇ 72 μs), κινητικά προφίλ στα 335 και 400 nm.

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (§5.3.12 πείραμα 5) όλες οι απορροφήσεις χάνονται, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη ριζών ή/και τριπλής διεγερμένης κατάστασης (Σχήμα 3.62).



Σχήμα 3.62: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης *Laser* της ένωσης **3b** σε ατμόσφαιρα O_2 (*MeCN*) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του *laser*.

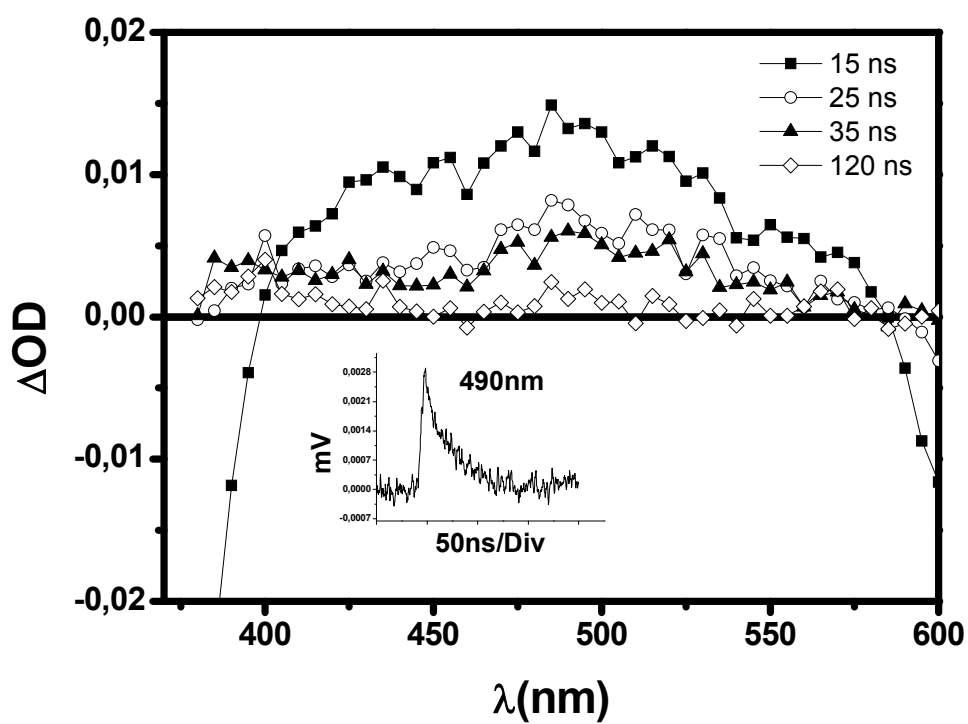
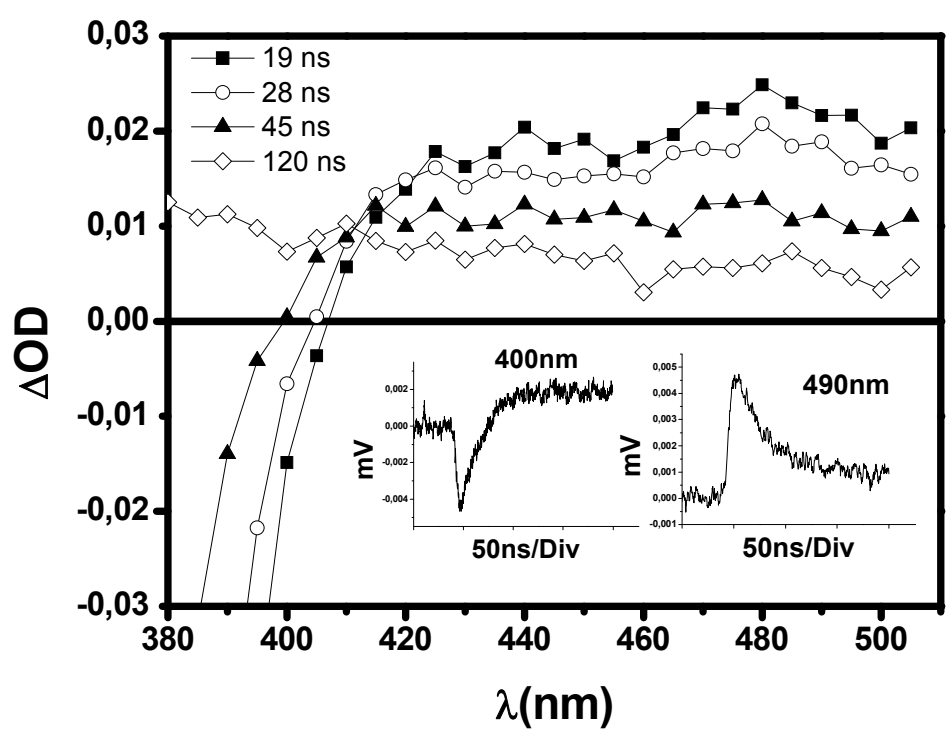
Πράγματι όταν το φάσμα απορρόφησης παρθεί παρουσία ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής, όπως το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, η ευρεία απορρόφηση χάνετε εντελώς και για το λόγο αυτό αποδίδεται στη T_1-T_n , ενώ το φάσμα που λαμβάνεται έχει την ίδια μορφή με αυτό που απομένει ύστερα από την καταστροφή αυτής απουσία αποσβέστη (Σχήμα 3.63).



Σχήμα 3.63: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **3b** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN), σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser, παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο

Η απορρόφηση στην περιοχή των 335 nm αποδίδεται στη βενζυλική ρίζα, όπως αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη βιβλιογραφία ^[39b].

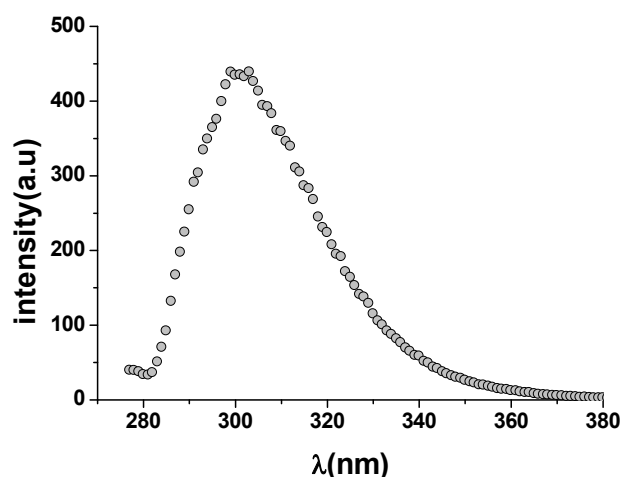
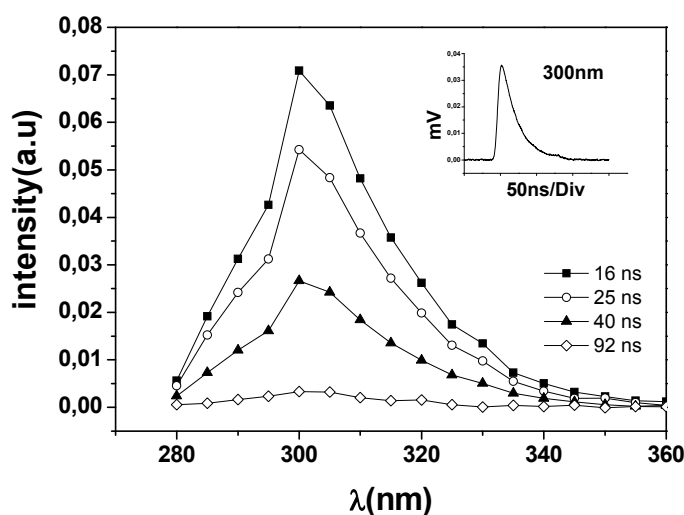
Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **3b** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα (§5.3.12 πείραμα 4,7), όπως και στην περίπτωση των ενώσεων **3a**, σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-500 nm με $\lambda_{\max}$ στα 490 nm (Σχήμα 3.64). Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος (εκπομπή μητρικής ένωσης), το οποίο λαμβάνεται καθώς επίσης και πάνω από 500 nm λόγω του έντονου φθορισμού της βενζυλικής ρίζας (διφωτονική διαδικασία)^[39a]. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 30,1 ns (σήμα πτώσης στα 490 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας ευρείας απορρόφησης η οποία εκτείνεται από 380-500 nm (Σχήμα 3.64).



Σχήμα 3.64: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3b** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου (πάνω) και υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (κάτω).

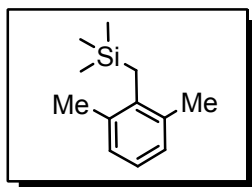
Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητική της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 430-550 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **3b**. Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n . Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **3b** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs}=3,21 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 31 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{obs}=2,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 4,2 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=4,53 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού (§5.3.12 πείραμα 2) της ένωσης (Σχήμα 3.62) με 266 nm laser. Το φάσμα που μετρήθηκε είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή excitation. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 22,7 ns (κινητικό προφίλ 300 nm), χρόνος είναι σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

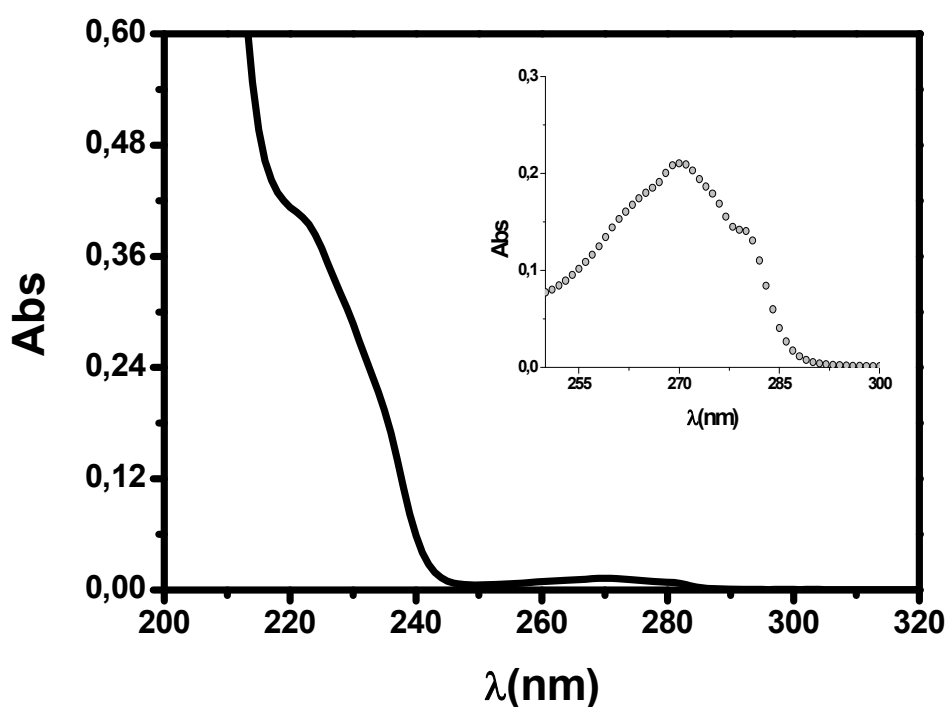


Σχήμα 3.65: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **3b** σε ακετονιτρίλιο με 266-nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου (αριστερά) και φθορισμός που προκύπτει από συνεχή διέγερση με φθορισμόμετρο (δεξιά).

3.5.7 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **3c**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3c:** Το φάσμα απορρόφησης της **3c** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 270$ nm με $\log \epsilon = 2.1$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και ώμο με $\lambda_{\max} = 220$ nm που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*) (Σχήμα 3.66).



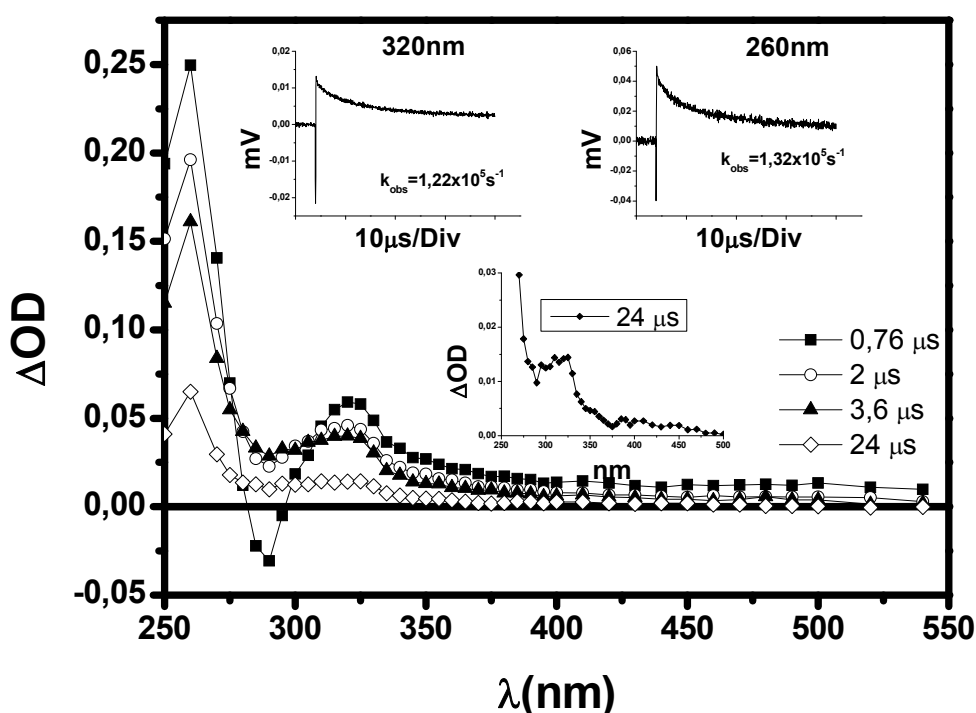
Σχήμα 3.66: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3c** σε MeCN

Σε σχέση με το τολουόλιο, αλλά και το νεοπεντυλο-βενζόλιο παρατηρούμε σταθεροποίηση της S_1 και S_2 κατάστασης κατά 3.5 και 7.5 kcal/mol αντίστοιχα, ενώ σε σχέση με το **PhCH₂-SiMe₃** δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση (Πίνακας 3.5).

Ένωση	S_1	logε	S_2	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
3c	270	2.1	220	-

Πίνακας 3.5: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV (λ_{max} nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, PhCH₂-CMe₃, PhCH₂-SiMe₃ σε σχέση με την ένωση **3c**.

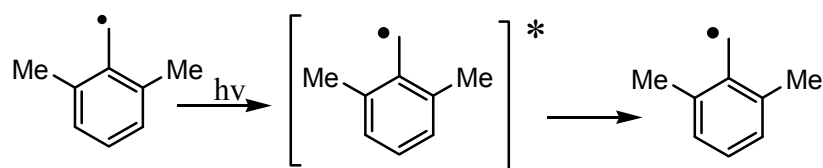
Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **3c** με laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα N₂ (§5.3.13 πείραμα 2), το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 3.67), εμφανίζει λ_{max} στα 260 nm και 320 nm (με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης k_{obs} = 1,32x10⁵ s⁻¹ και k_{obs} = 1,22x10⁵ s⁻¹ αντίστοιχα) και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι περίπου τα 600 nm (k_{obs}⁴⁰⁰ = 2,25x10⁵ s⁻¹).



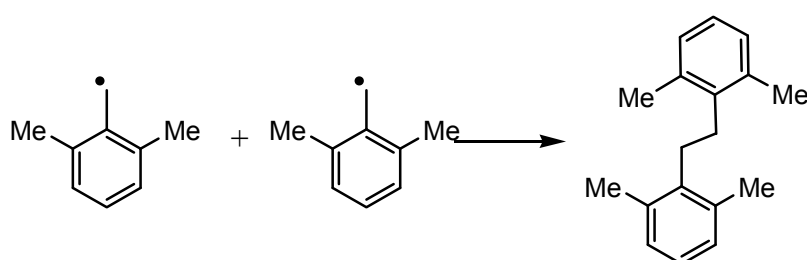
Σχήμα 3.67: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **3c** σε ατμόσφαιρα N₂ (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser, κινητικό προφίλ στα 320 nm, 260 nm και μεγέθυνση του φάσματος απορρόφησης στα 24 μs μετά τον παλμό.

Οι απορροφήσεις στα 260 nm και 320 nm, όπως είναι ήδη γνωστό και από τη βιβλιογραφία ^[39b], αποδίδονται στο φάσμα της βενζυλικής ρίζας, ενώ η ευρεία απορρόφηση αποδίδεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Μια πρώτη ερμηνεία είναι το αρνητικό σήμα που εμφανίζεται στα 290 nm ίσως να οφείλεται στον ιονισμό μέρους της βενζυλικής ρίζας που προκύπτει, η οποία διεγείρεται με ένα

δεύτερο φωτόνιο, όπως και στην περίπτωση της ένωσης **3b** και στη συνέχεια αποδιεγείρεται αναπαράγοντας την αρχική ρίζα με $k_{\text{σχημ}}=1,85 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

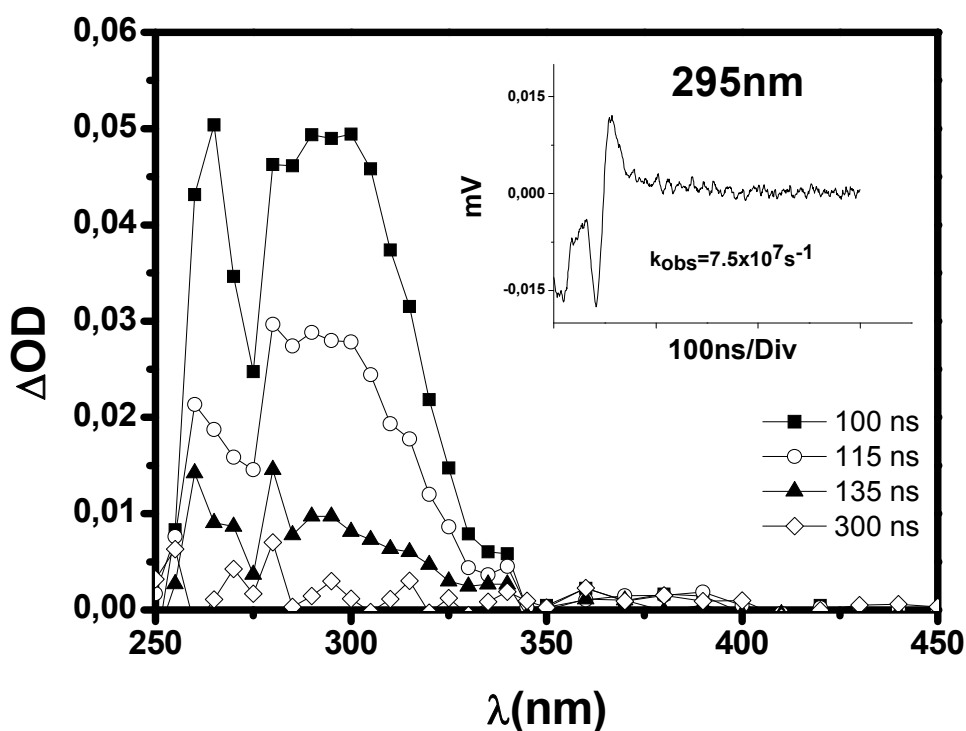


Περίπου στα 310 nm εμφανίζεται "ισοσβεστικό σημείο" (Σχήμα 3.67) το οποίο δεν συνεχίζει στα 24 μs. Μια δεύτερη ερμηνεία είναι ότι εκφράζει τον επανασχηματισμό της μητρικής ένωσης μέσω της τριπλής T_1 διεγερμένης κατάστασης αλλά αυτό θα σήμαινε αύξηση της αρνητικής απορρόφησης (290 nm Σχήμα 3.67) μέχρι ΔOD=0. Επειδή όμως το ΔOD αυξάνει και σε μεγαλύτερες τιμές ίσως σχηματίζεται το διμερές μέσω διμερισμού των ριζών το οποίο έχει περίπου το ίδιο φάσμα απορρόφησης στο UV με την μητρική ένωση.



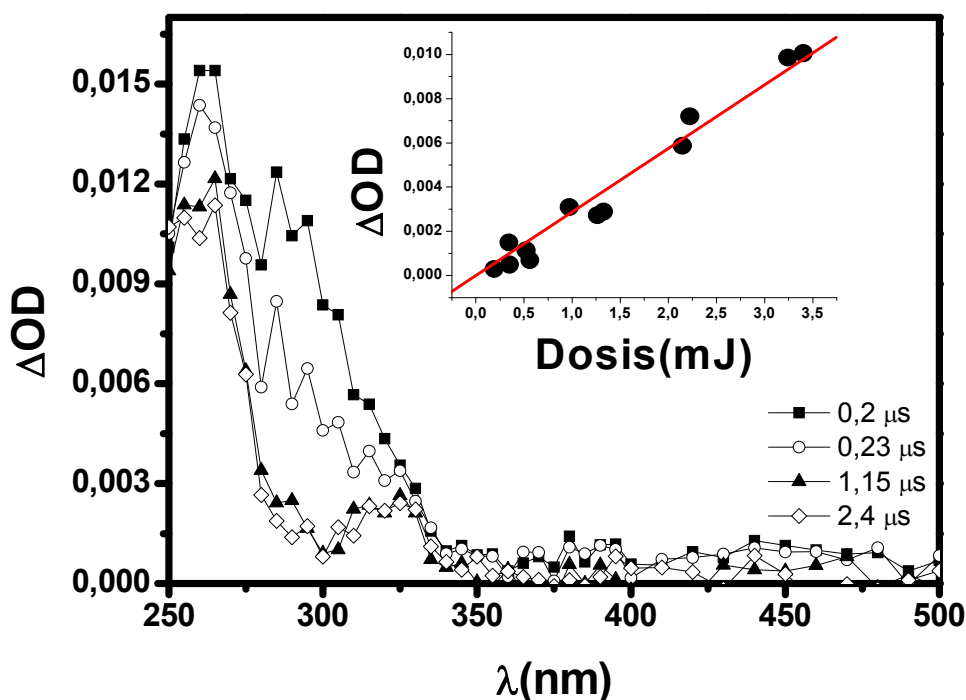
Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι σε μεγάλα χρονικά παράθυρα φαίνεται να παραμένει μια απορρόφηση με λ_{max} στα 325 nm που ίσως υποδηλώνει την ύπαρξη *photo*-Fries ενδιάμεσου, δεξ ένθετο στα 24 μs.

Όλες οι απορροφήσεις χάνονται σε ατμόσφαιρα O_2 (§5.3.13 πείραμα 4). Η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης στα 295 nm $k_{\text{O}_2} = 8,24 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 3.68). Το ότι το αρνητικό σήμα απουσιάζει παρουσία οξυγόνου στηρίζει την εκδοχή του επανασχηματισμού της μητρικής ένωσης μέσω της τριπλής, διότι με οξυγόνο η τριπλή T_1 και οι ρίζες εξαλείφονται ταχύτατα.



Σχήμα 3.68: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **3c** παρουσία οξυγόνου και κινητικό προφίλ στα 295 nm.

Όταν το φάσμα απορρόφησης παρθεί υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου, ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής, στο φάσμα που προκύπτει η ευρεία απορρόφηση έχει χαθεί. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως πράγματι η ευρεία αυτή απορρόφηση οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Οι απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ στα 325 nm εμφανίζεται και εδώ σε μεγαλύτερους χρόνους, αλλά με μικρότερη ένταση, επίσης η αρνητική απορρόφηση στα 290 nm δεν υπάρχει (Σχήμα 3.69).

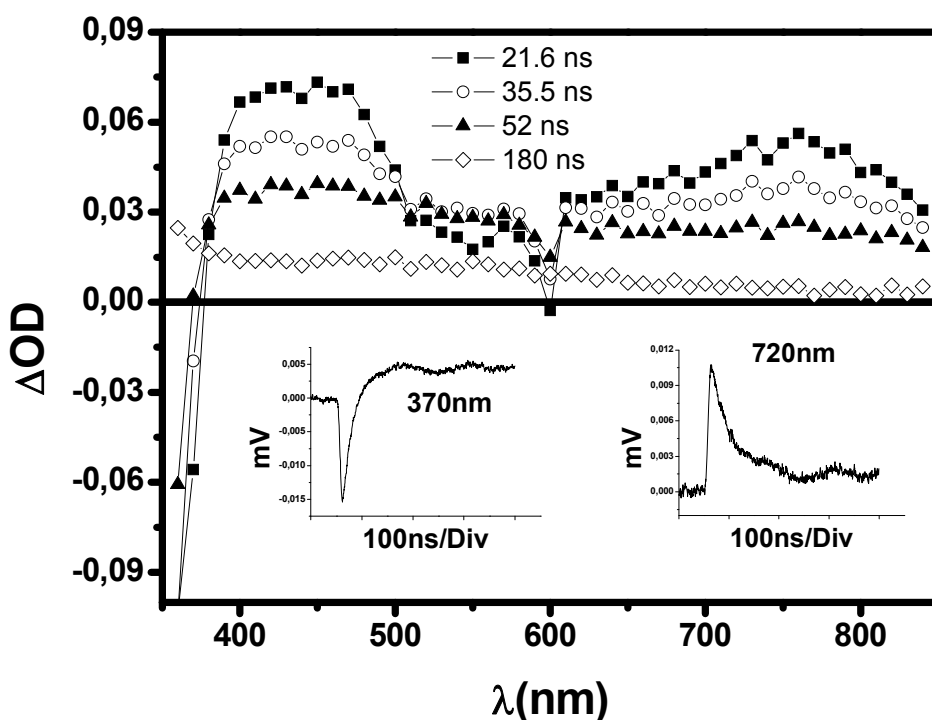


Σχήμα 3.69: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **3c** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του Laser παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, διάγραμμα φωτονικότητας στα 325 nm.

Το γεγονός της απουσίας του αρνητικού σήματος παρουσία αποσβέστη έρχεται σε αντίθεση με την υπόθεση που έγινε παραπάνω, ότι δηλαδή η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην επαναδιέγερση της βενζυλικής ρίζας από ένα δεύτερο φωτόνιο και ενισχύει την υπόθεση του επανασχηματισμού της μητρικής ένωσης μέσω της τριπλής. Επίσης η απορρόφηση με λ_{max} στα 325 nm προέρχεται από μονοφωτονική διαδικασία (§5.3.13 πείραμα 7,8) όπως αυτό προκύπτει από το διάγραμμα φωτονικότητας (ένθετο Σχήμα 3.69).

Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **3c** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα (§5.3.13 πείραμα 3) σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 400-500 nm με λ_{max} στα 450 και 750 nm (Σχήμα 3.70). Απορροφήσεις κάτω των 400 nm δεν είναι ορατές, λόγω του

αρνητικού σήματος, το οποίο λαμβάνεται από τη μητρική ένωση. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 40,3 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης, η οποία εκτείνεται από 380-500 nm (βλ. Σχήμα 3.70 χρονικό παράθυρο 180 ns και κινητικό προφίλ στα 370 nm).

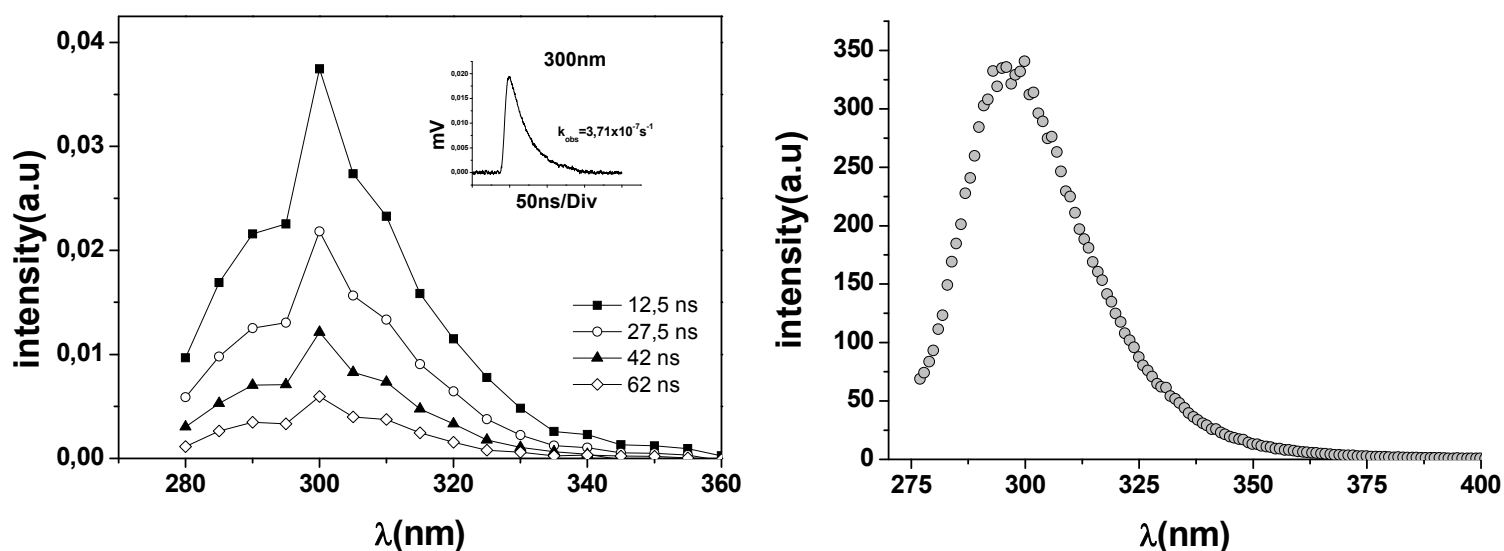


Σχήμα 3.70: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3c** σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η ευρεία απορρόφηση στα 350-850 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **3c**, ενώ η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n . Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο

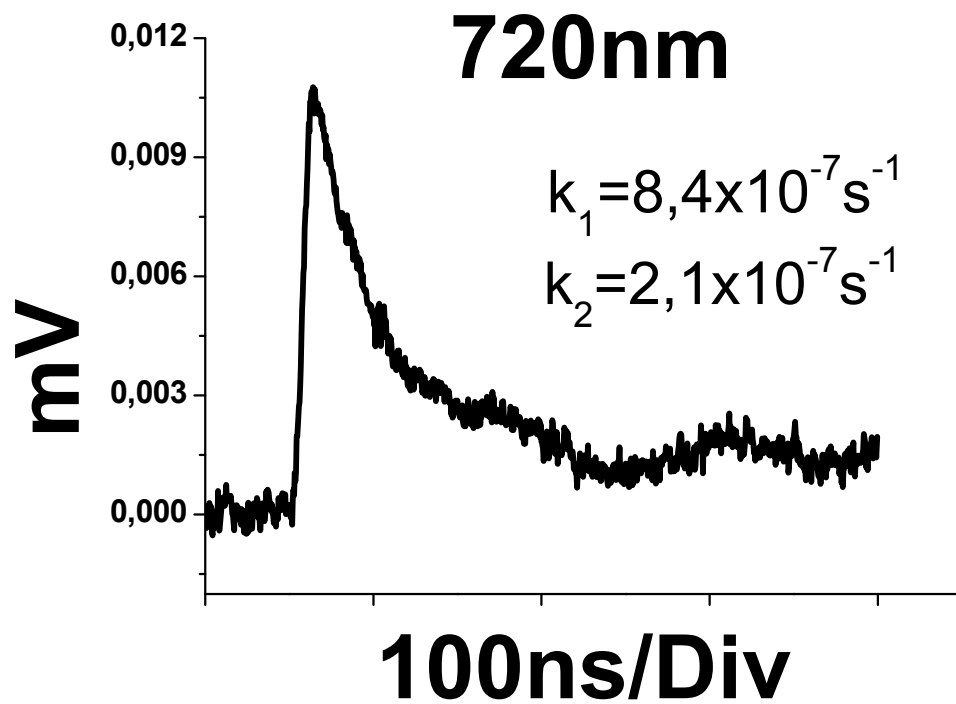
με άζωτο διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}}=2,48 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 40,3 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}}=1,42 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (χρόνος ζωής 7,02 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_{\text{o}_2}=1,56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Το περίεργο στην περίπτωση της ένωσης **3c** είναι ότι ο χρόνος ζωής του φθορισμού (§5.3.13 πείραμα 1) ανέρχεται στα 26,9 ns (κινητικό προφίλ 300 nm), χρόνος κατά πολύ μικρότερος από το χρόνο ζωής της **S₁-S_n**, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως σε ατμόσφαιρα αζώτου και ίδιος με το κινητικό αύξησης στα 370 nm ($k_{\text{obs}}=3,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου όμως ο χρόνος ζωής ανέρχεται στα 4,5 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με αυτόν της **S₁-S_n**. Αυτό ίσως να συμβαίνει επειδή μπορεί να έχουμε συνεισφορά στην απορρόφηση από τη διέγερση της βενζυλικής ρίζας το προϊόν της οποίας απορροφά στην περιοχή αυτή ^[39a] (έντονος φθορισμός σε αυτή την περιοχή) (Σχήμα 3.71).



Σχήμα 3.71: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **3c** σε ακετονιτρίλιο με 266 nm Laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε (■) 12,5 ns, (○) 27,5 ns, (▲) 42 ns and (◇) 62 ns μετά τον παλμό (αριστερά). Φάσμα εκπομπής σε φθοριμόμετρο (δεξιά).

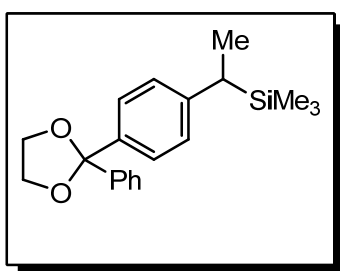
Αν πραγματοποιηθεί ανάλυση στο κινητικό προφίλ των 720 nm (βλ. Σχήμα 3.72), θεωρώντας ότι συμβαίνουν δύο διαδικασίες, τότε προκύπτουν δύο ταχύτητες μία με $k_{\text{obs}}=8,4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (καταστροφή της διεγερμένης ρίζας) και η δεύτερη με $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (καταστροφή της S_1-S_n).



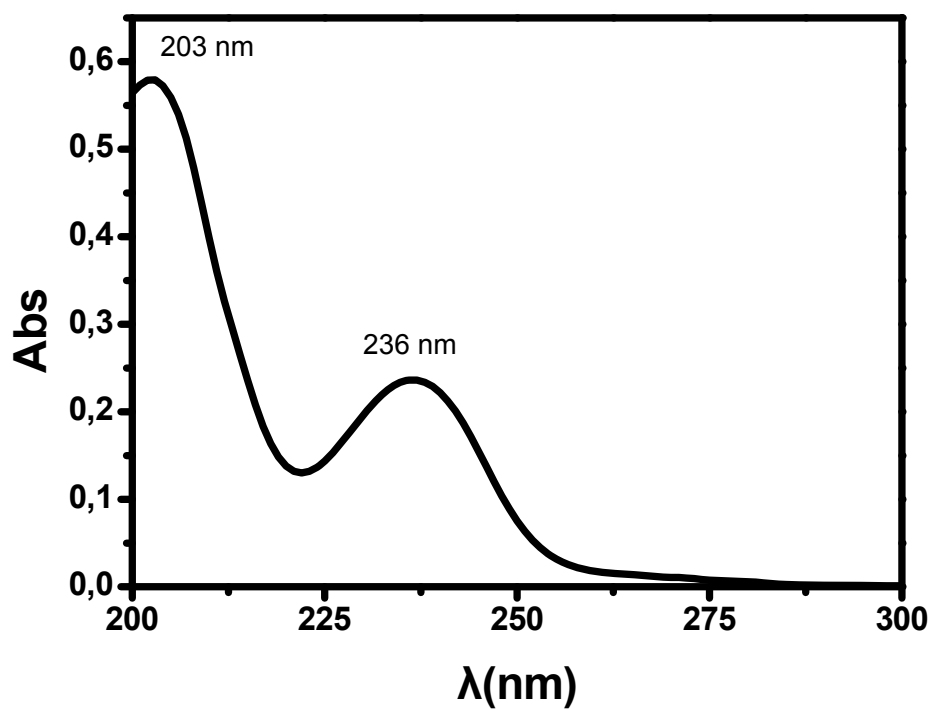
Σχήμα 3.72: Κινητικό προφίλ στα 720 nm παρουσία αζώτου.

3.6 Φωτοχημική μελέτη ακεταλών παραγώγων *p*-βενζοϋλο-βενζυλοσιλανίων

3.6.1 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **acetal1**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **acetal1:** Το φάσμα απορρόφησης της **acetal1** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 236$ nm με $\log \epsilon = 4,32$ που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και $\lambda_{\max} = 203$ nm με $\log \epsilon = 4,83$ που αποδίδεται στην S_2 (π, π^*). Επίσης παρατηρείται και μια ασθενής απορρόφηση μέχρι τα 290 nm (Σχήμα 3.69).



Σχήμα 3.69: Φάσμα UV-VIS της ένωσης **acetal1** σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (MeCN), όπου διακρίνονται τα μέγιστα των απορροφήσεων στα 236 και 203 nm.

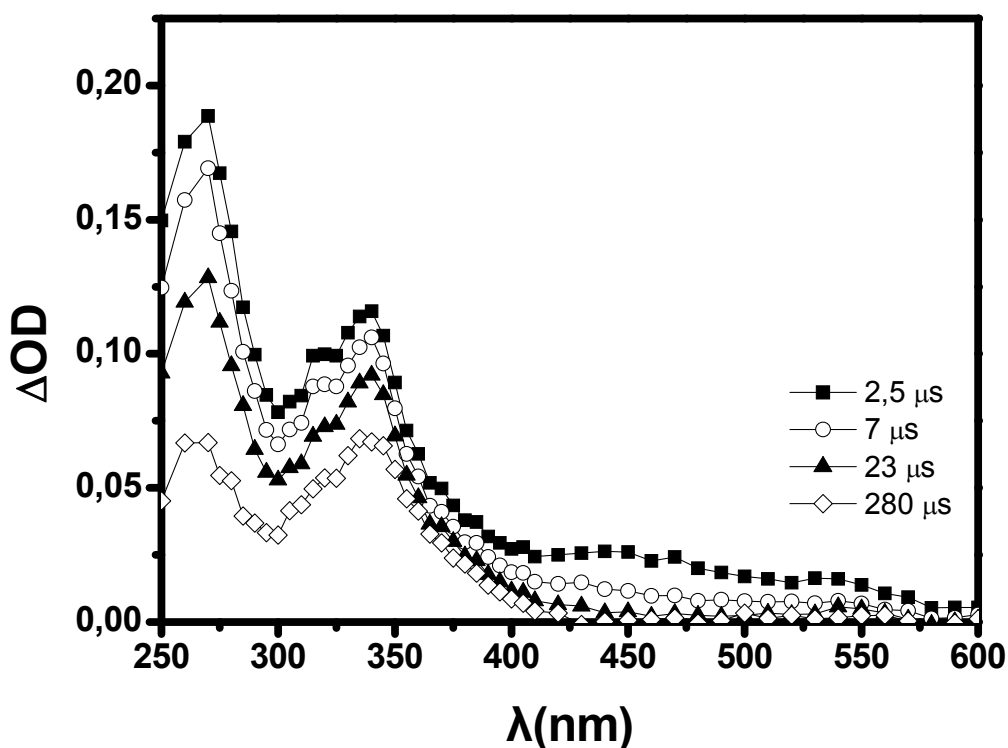
Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$) (στο οποίο το Si έχει αντικατασταθεί με C), αλλά και με τα αντίστοιχα βενζυλοσιλάνια ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και PhCHMe-SiMe_3) το φάσμα της **acetal1** είναι μετατοπισμένο προς το UV (Πίνακας 3.6).

Ένωση	S ₁	logε	S ₂	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
PhCH ₂ -CMe ₃	259		211	
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	2.13	222	3.8
PhCHMe-SiMe ₃	267	2.38	223	3.74
acetal1	236	4.32	203	4.83

Πίνακας 3.6: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV ($\lambda_{\max}$ nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, PhCH₂-CMe₃, PhCH₂-SiMe₃, PhCHMe-SiMe₃ σε σχέση με την ένωση **acetal1**.

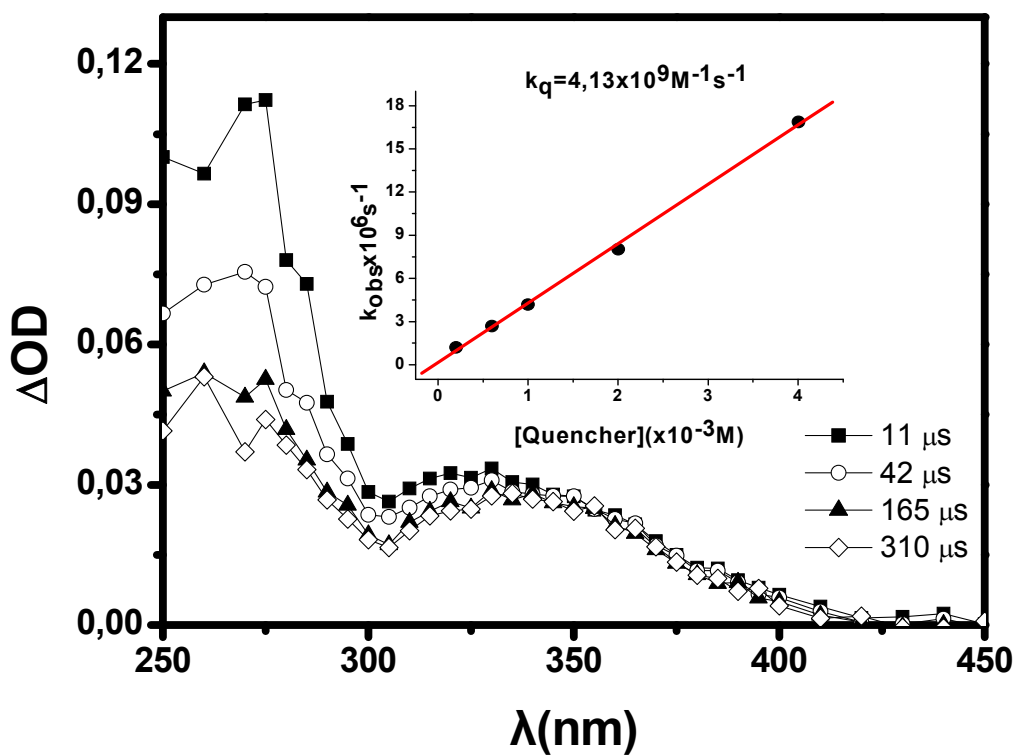
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, ενώ θα περιμέναμε βαθυχρωμική μετατόπιση λόγω της ύπαρξης της –SiMe₃ ομάδας στο μόριο, όπως συμβαίνει με τα PhCH₂-SiMe₃ και PhCHMe-SiMe₃ σε σχέση με το τολουόλιο και νεοπεντυλο-βενζόλιο, στην περίπτωση της ένωσης **acetal1** δεν παρατηρούμε αυτή τη συμπεριφορά. Αντιθέτως μάλιστα σε σχέση με το τολουόλιο παρατηρείται υψιχρωμική μετατόπιση κατά 30 nm για την **S₁**, δηλαδή έχουμε αποσταθεροποίηση της κατάστασης κατά 12 kcal/mol. Η αποσταθεροποίηση αυτή είναι σημαντική και ίσως οφείλεται στην ύπαρξη της πολικής ομάδας της ακετάλης στο μόριο.

Παλμική φωτόλυση: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal1** σε MeCN, υπό αδρανή ατμόσφαιρα (§5.3.18 πείραμα 1), με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με $\lambda_{\max}$ στα 270 nm, 320 nm, 340 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει περίπου μέχρι τα 600 nm με $\lambda_{\max}$ περίπου τα 450 nm (Σχήμα 3.70).

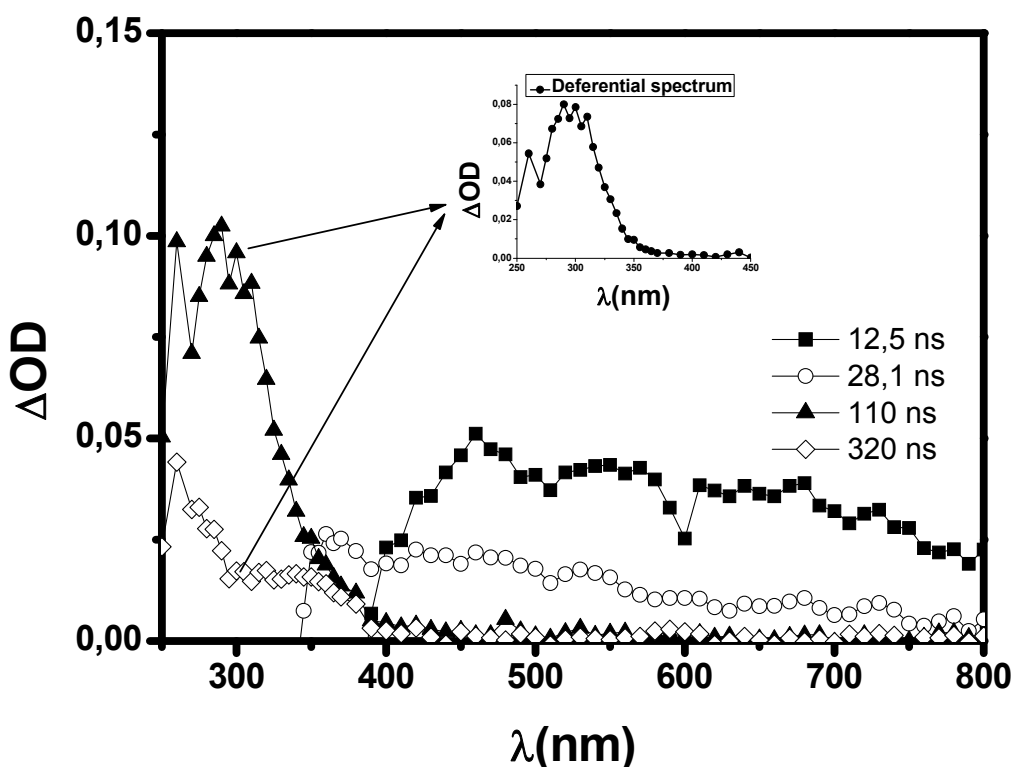


Σχήμα 3.70: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal1** σε διάλυμα MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η σταθερά πτώσης της απορρόφησης στα 450 nm είναι $k_{\text{obs}} = 2,52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Όταν επαναλάβουμε το πείραμα παρουσία ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής διεγερμένης κατάστασης όπως το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο στο φάσμα που καταγράφεται (§5.3.18 πείραμα 6) απουσιάζει η ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 450 nm, ενώ οι απορροφήσεις στα 320 και 340 nm παραμένουν. Από το γεγονός αυτό μπορούμε να αποδώσουμε την ευρεία απορρόφηση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης **acetal1**. Επίσης υπολογίζεται η σταθερά απόσβεσης στα 450 nm (§5.3.18 πείραμα 7) $k_q = 4,13 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η σταθερά πτώσης της τριπλής $k_0 = 1,52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 3.71).



Σχήμα 3.71: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal1** σε διάλυμα MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και διάγραμμα εύρεσης του k_q .

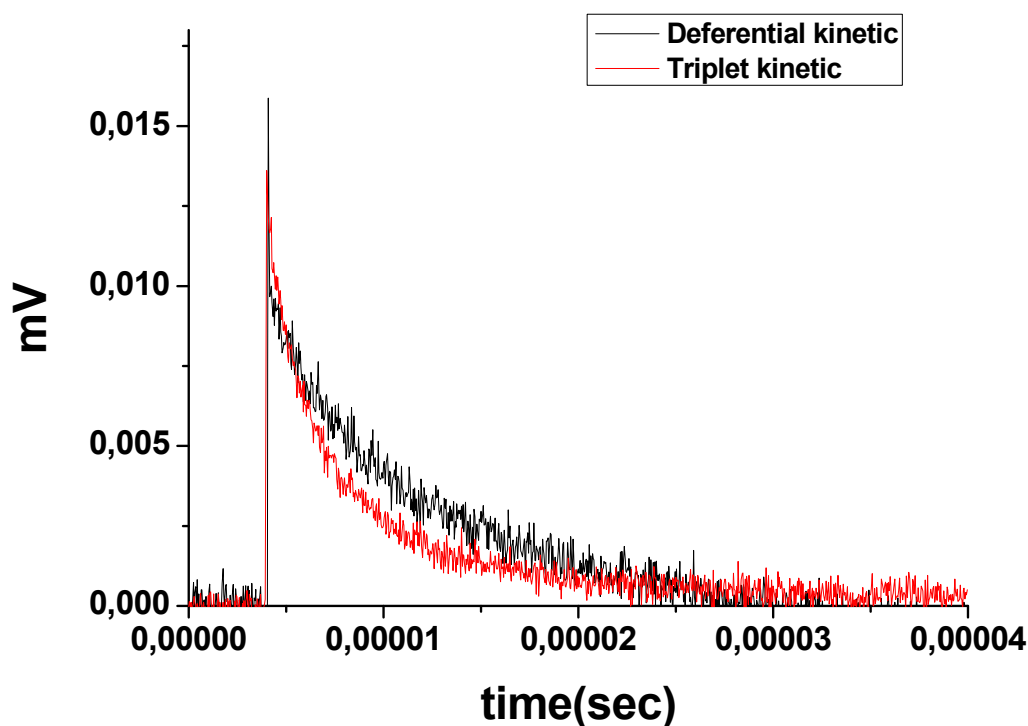


Σχήμα 3.72: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal1** σε διάλυμα MeCN παρουσία οξυγόνου.

Παρουσία οξυγόνου (§5.3.18 πείραμα 4) όλες οι απορροφήσεις χάνονται εκτός από αυτή με $\lambda_{\max}$ στα 340 nm, η οποία παραμένει και την αποδίδουμε στο κυκλοεξατριενικό *photo*-Fries ενδιάμεσο (Σχήμα 3.72). Η σταθερά πτώσης της απορρόφησης στα 320 nm είναι $k_{\text{obs}}=8,27 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, δηλαδή $k_{\text{O}_2}=9,08 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ένα πολύ μικρό μέρος της απορρόφησης με $\lambda_{\max}$ στα 320 nm που παραμένει παρουσία του αποσβέστη μπορούμε να αποδώσουμε, με επιφύλαξη, στην ύπαρξη της βενζυλική τύπου ρίζα της ένωσης **acetal1**.

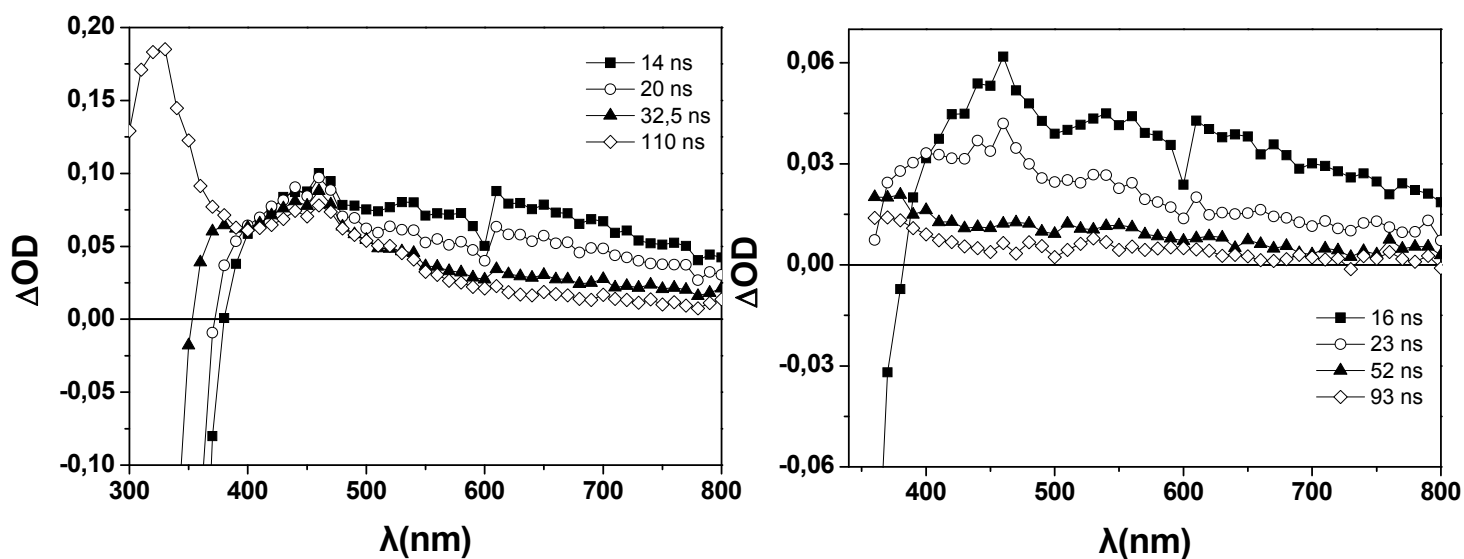
Αν λοιπόν η πολύ ασθενής απορρόφηση που παραμένει παρουσία αποσβέστη στα 320 nm είναι αποτέλεσμα της βενζυλικής ρίζας της ένωσης **acetal1** συμπεράνουμε ότι τριπλή διεγερμένη κατάσταση δεν είναι υπεύθυνη για την παραγωγή της ρίζας κατ' αναλογία και με τα άλλα βενζυλικά συστήματα που μελετήσαμε. Πράγματι αν από ένα κινητικό προφίλ στα 320 nm αφαιρέσουμε το σταθερό μέρος που οφείλεται στη χρονική σταθερότητα του κυκλοεξατριενικού

photo-Fries ενδιαμέσου, τότε το κινητικό που προκύπτει είναι πανομοιότυπο με αυτό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στα 450 nm με $k_{\text{obs}}=1.22 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, τιμή πολύ κοντά σε αυτήν που υπολογίζεται στο κινητικό της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στα 450 nm ($k_{\text{obs}}=2,52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) (Σχήμα 3.73).



Σχήμα 3.73: Σύγκριση κινητικών προφίλ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 στα 450 nm (κόκκινο) και του κινητικού προφίλ που προκύπτει από την αφαίρεση του σταθερού μέρους από ένα κινητικό στα 320 nm (μαύρο).

Όταν η λήψη του φάσματος παλμικής φωτόλυσης της **acetal1** γίνει σε μικρότερα χρονικά παράθυρα, τόσο σε ατμόσφαιρα αζώτου όσο και οξυγόνου, κατ' αναλογία και με τις προηγούμενες περιπτώσεις των παράγωγων βεζυλοσιλανίων, παρατηρούμε σε όλα τα κινητικά προφίλ $>400 \text{ nm}$, την ταχύτατη καταστροφή ενός ενδιαμέσου και το σχηματισμό ενός άλλου (Σχήμα 3.74).



Σχήμα 3.74: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal1** σε διάλυμα MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία οξυγόνου (δεξιά) και παρουσία αζώτου (αριστερά).

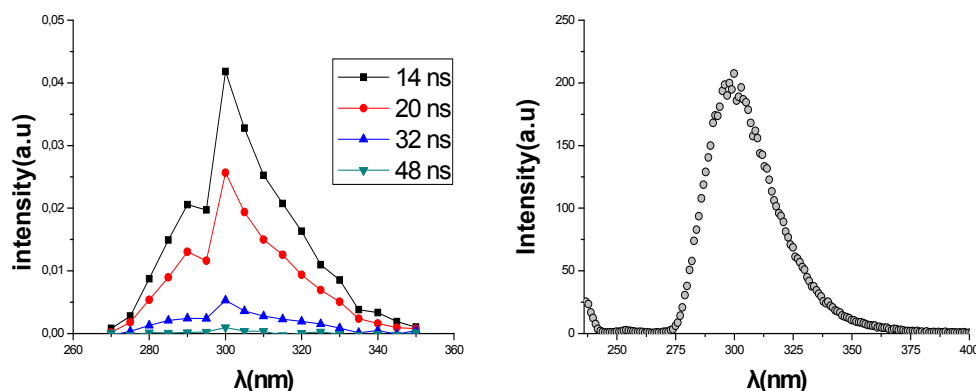
Σε ατμόσφαιρα αζώτου (§5.3.18 πείραμα 2) το φάσμα εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 450 nm. Απορροφήσεις κάτω των 300 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται. Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 11.5 ns (σήμα πτώσης στα 700 nm), ενώ η καταστροφή της συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας άλλης, η οποία εκτείνεται από 380-650 nm.

Η μορφή του φάσματος απορρόφησης παραμένει το ίδιο και σε οξυγόνο (§5.3.18 πείραμα 5). Η ευρεία απορρόφηση παρουσιάζεται στην περιοχή των 400-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 450 nm. Διαφορές παρουσιάζουν οι χρόνοι ζωής, είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με αυτούς που μετριοούνται σε άζωτο περίπου 7 ns.

Από τα παραπάνω χαρακτηριστικά και από την ανάλυση της κινητική της συμπεριφοράς η ευρεία απορρόφηση στα 400-800 nm αποδίδεται στο φάσμα της S_1-S_n διεγερμένης κατάστασης της ένωσης **acetal1**. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στους χρόνους ζωής σε άζωτο και οξυγόνο οφείλονται στην

απόσβεση της απλής διεγερμένης από το οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}}=8.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 11 ns), ενώ σε οξυγόνο $k_{\text{obs}}=1.44 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 7 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.58 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, τιμή πολύ κοντά στη diffusion-controlled σταθερά στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ στους 25 °C).

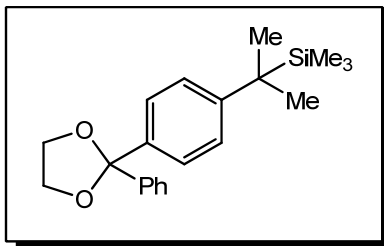
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τη μέτρηση του φάσματος φθορισμού της ένωσης (Σχήμα 3.75) με 266 nm laser (χωρίς τη χρήση αναλυτικής λάμπας). Το φάσμα που μετρήθηκε (§5.3.18 πείραμα 3) είναι πανομοιότυπο με αυτό που προκύπτει από συνεχή excitation. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού ανέρχεται στα 8.1 ns, χρόνος σχεδόν ίδιος με το χρόνο ζωής της S_1-S_n , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



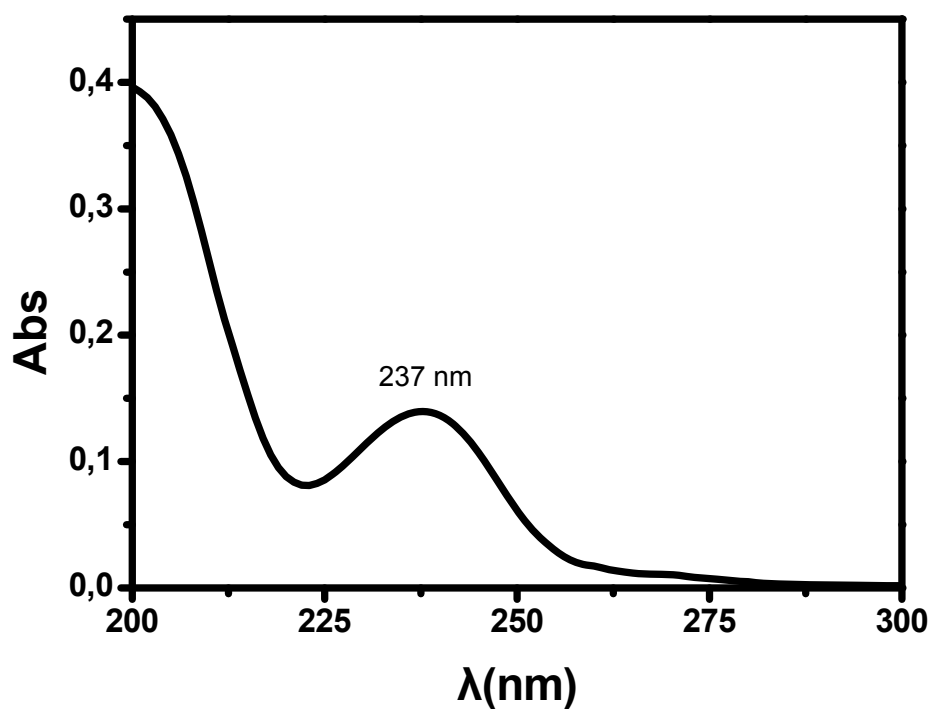
Σχήμα 3.75: Φάσμα εκπομπής παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης **acetal1** σε διάλυμα MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου και φάσμα εκπομπής υπό συνεχή excitation.

Η ευρεία απορρόφηση που σχηματίζεται σε ατμόσφαιρα αζώτου μετά την καταστροφή της S_1-S_n , η οποία απουσιάζει παρουσία οξυγόνου, αποδίδεται στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1-T_n .

3.6.2 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **acetal2**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **acetal2**: Το φάσμα απορρόφησης της **acetal2** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 237 \text{ nm}$ με $\log \epsilon = 4,41$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και ώμο μέχρι περίπου τα 290 nm (Σχήμα 3.76).



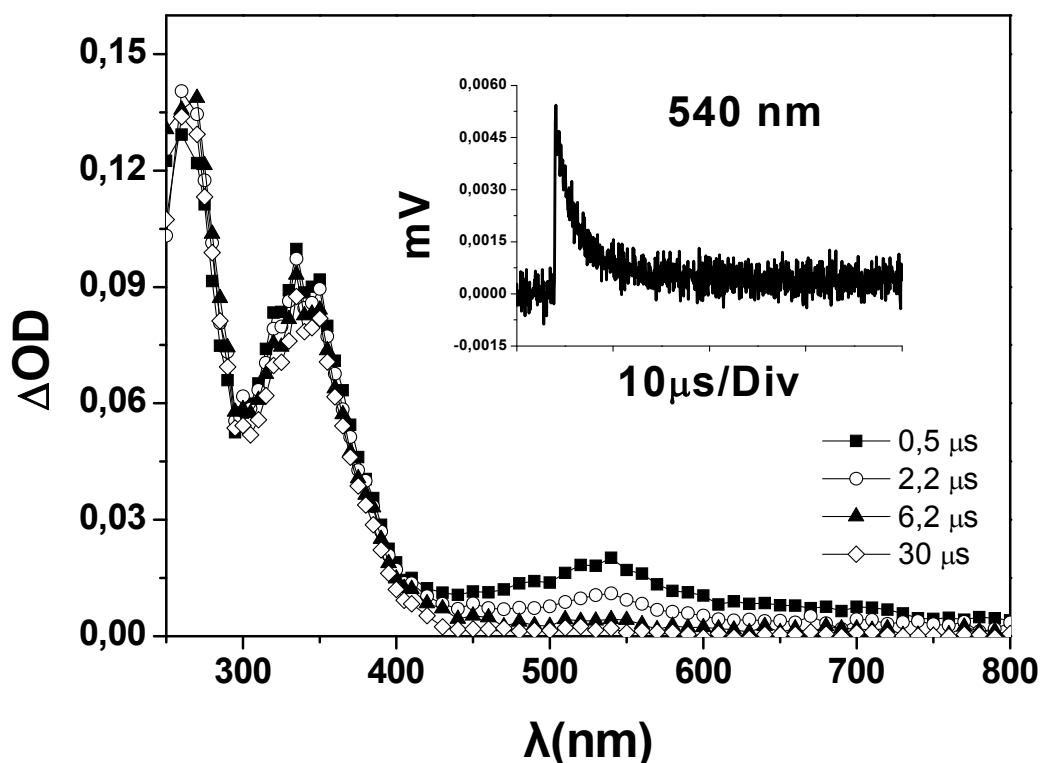
Σχήμα 3.76: Φάσμα UV-VIS της ένωσης **acetal2** σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (MeCN), όπου διακρίνονται τα μέγιστα των απορροφήσεων στα 237 nm.

Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$) (στο οποίο το **Si** έχει αντικατασταθεί με **C**), αλλά και με τα αντίστοιχα βενζυλοσιλάνια ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και $\text{PhCMe}_2\text{-SiMe}_3$) το φάσμα της **acetal2** είναι μετατοπισμένο προς μικρότερα μήκη κύματος (Πίνακας 3.7).

Ένωση	S_1	$\log \epsilon$	S_2	$\log \epsilon$
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
$\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	259		211	
$\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	268	2.13	222	3.8
$\text{PhCMe}_2\text{-SiMe}_3$	265	2.81	225	3.95
acetal2	237	4.41		

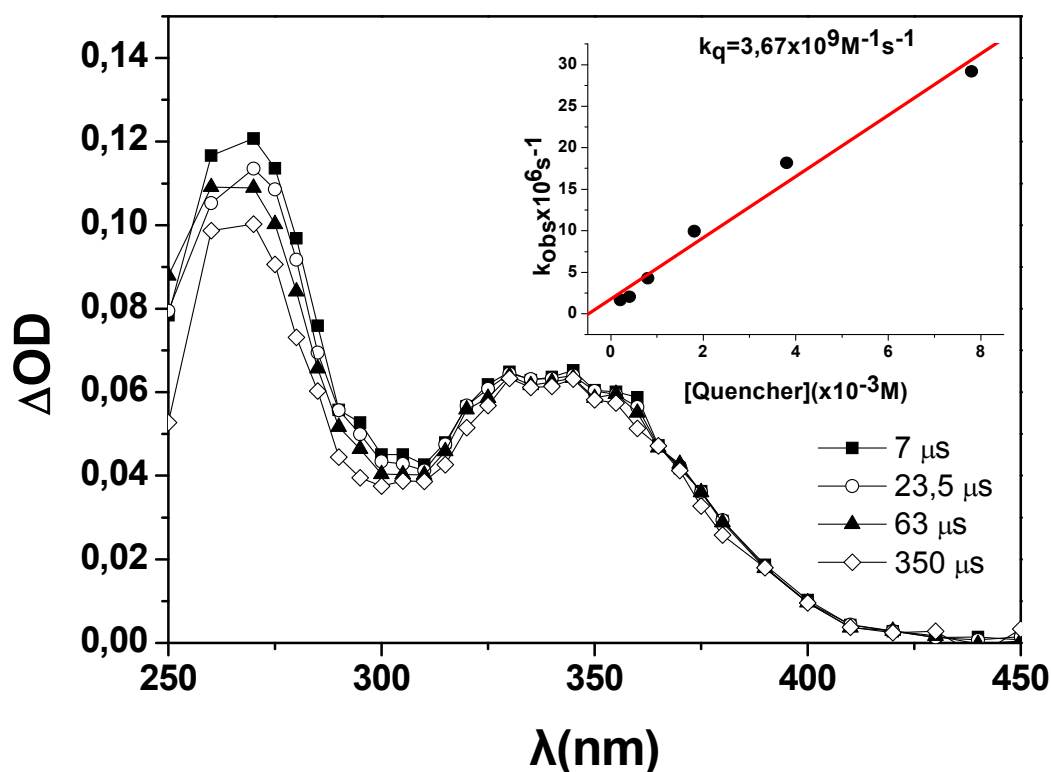
Πίνακας 3.7: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV ($\lambda_{\max}$ nm, $\log \epsilon$) των ενώσεων τολουόλιο, $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$, $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$, $\text{PhCMe}_2\text{-SiMe}_3$ σε σχέση με την ένωση **acetal2**.

Παλμική φωτόλυση: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal2** σε MeCN, υπό αδρανή ατμόσφαιρα με laser 266 nm (§5.3.19 πείραμα 1), το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με $\lambda_{\max}$ στα 270 nm, 335 nm, 350 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει περίπου μέχρι τα 800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 540 nm (Σχήμα 3.77).



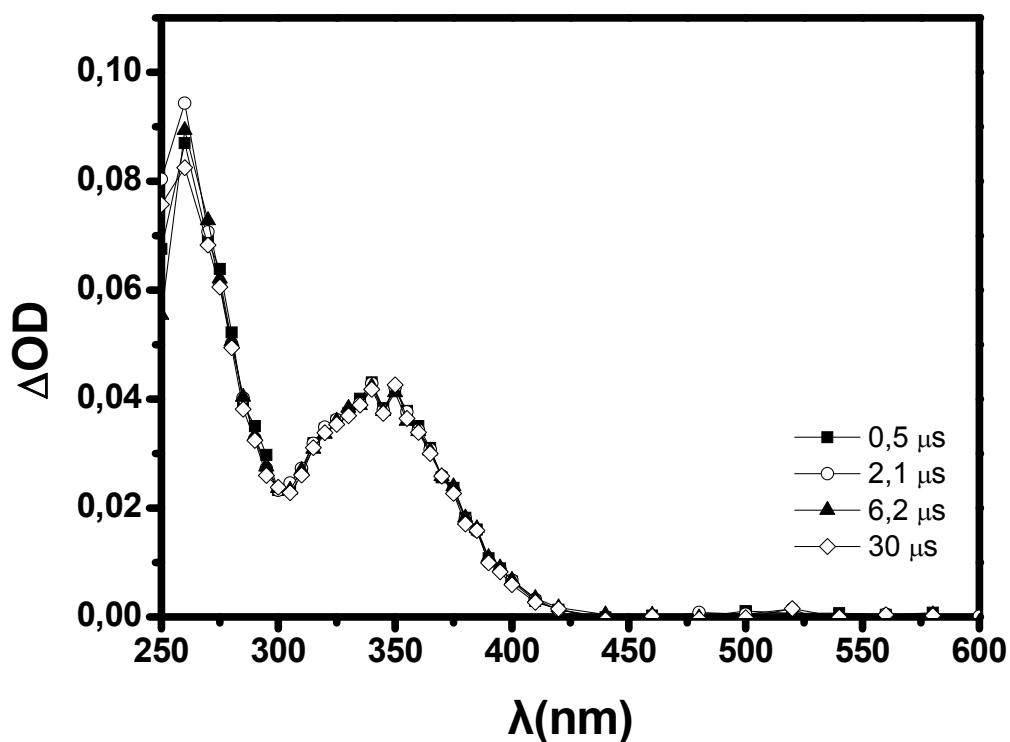
Σχήμα 3.77: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal2** σε διάλυμα MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η σταθερά πτώσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι $k_{\text{obs}}=5,36 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Όταν επαναλάβουμε το πείραμα παρουσία ενός τυπικού αποσβέστη τριπλής διεγερμένης κατάστασης όπως το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (§5.3.19 πείραμα 4) στο φάσμα που καταγράφεται απουσιάζει η ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 540 nm, ενώ η απορρόφηση στα 350 nm παραμένει. Από το γεγονός αυτό μπορούμε να αποδώσουμε την ευρεία απορρόφηση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης **acetal2**. Επίσης υπολογίζεται η σταθερά απόσβεσης (§5.3.19 πείραμα 5) στα 540 nm $k_d=3.67 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η σταθερά πτώσης της τριπλής $k_0=1.79 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 3.78).



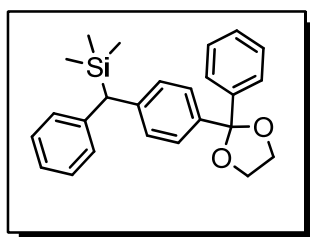
Σχήμα 3.78: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal2** σε διάλυμα MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο.

Παρουσία οξυγόνου όλες οι απορροφήσεις χάνονται εκτός από αυτή με $\lambda_{\max}$ στα 350 nm, η οποία παραμένει και την αποδίδουμε στο κυκλοεξατριενικό *photo-Fries* ενδιάμεσο (Σχήμα 3.79). Η απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ στα 335 nm ίσως οφείλεται στη βενζυλική ρίζα της ένωσης **acetal2**. Στην περίπτωση όμως αυτή όταν το φάσμα απορρόφησης πάρθηκε παρουσία του αποσβέστη θα περιμέναμε να δούμε την ίδια απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ στα 335 nm, αντίθετα παρουσία του αποσβέστη έχουμε την εξαφάνιση της κορυφής αυτής. Από το γεγονός αυτό συμπεράνουμε ότι η απορρόφηση με $\lambda_{\max}$ στα 335 nm δεν οφείλεται στη βενζυλική ρίζα της ένωσης **acetal2**, αλλά στην απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης της ένωσης.

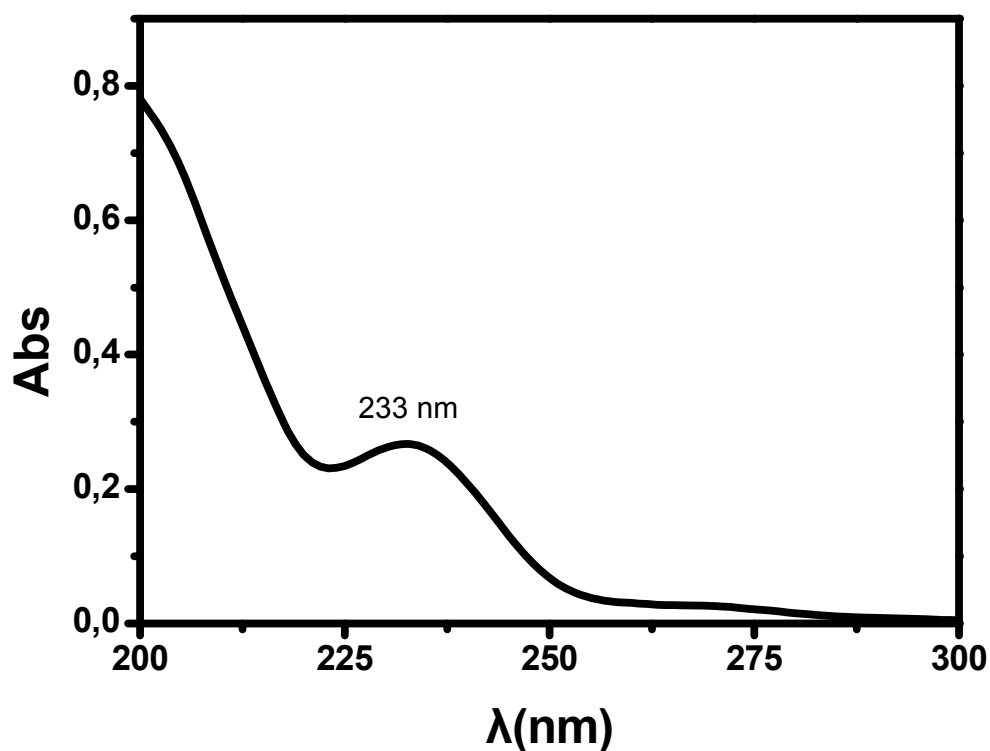


Σχήμα 3.79: Φάσμα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης *laser* της ένωσης **acetal2** σε διάλυμα MeCN υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία οξυγόνου.

3.6.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **acetal3**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **acetal3:** Το φάσμα απορρόφησης της **acetal3** σε MeCN (ίδιο είναι και σε MeOH) παρουσιάζει $\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}$ με $\log \epsilon = 4,51$, που αποδίδεται στην S_1 (π, π^*) και ώμο που εκτείνεται μέχρι τα 290 nm (Σχήμα 3.80).



Σχήμα 3.80: Φάσμα UV-VIS της ένωσης **acetal3** σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (MeCN), όπου διακρίνονται τα μέγιστα των απορροφήσεων στα 233 nm.

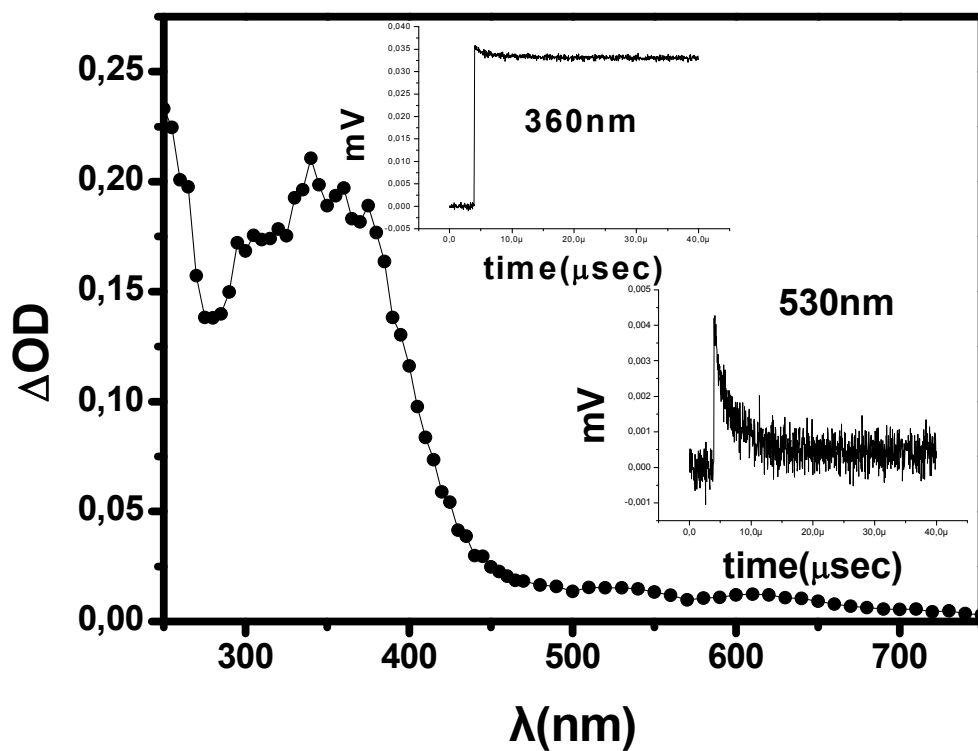
Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$) (στο οποίο το **Si** έχει αντικατασταθεί με **C**), αλλά και με τα αντίστοιχα βενζυλοσιλάνια ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$ και $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$) το φάσμα της **acetal3** όπως και της **acetal2** είναι μετατοπισμένο προς μικρότερα μήκη κύματος.

Ένωση	S ₁	logε	S ₂	logε
Τολουόλιο	262	2,41	208	3,92
$\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$	259		211	
$\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$	268	2.13	222	3.8
$\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$	?	?	?	?
Acetal3	233	4.46		

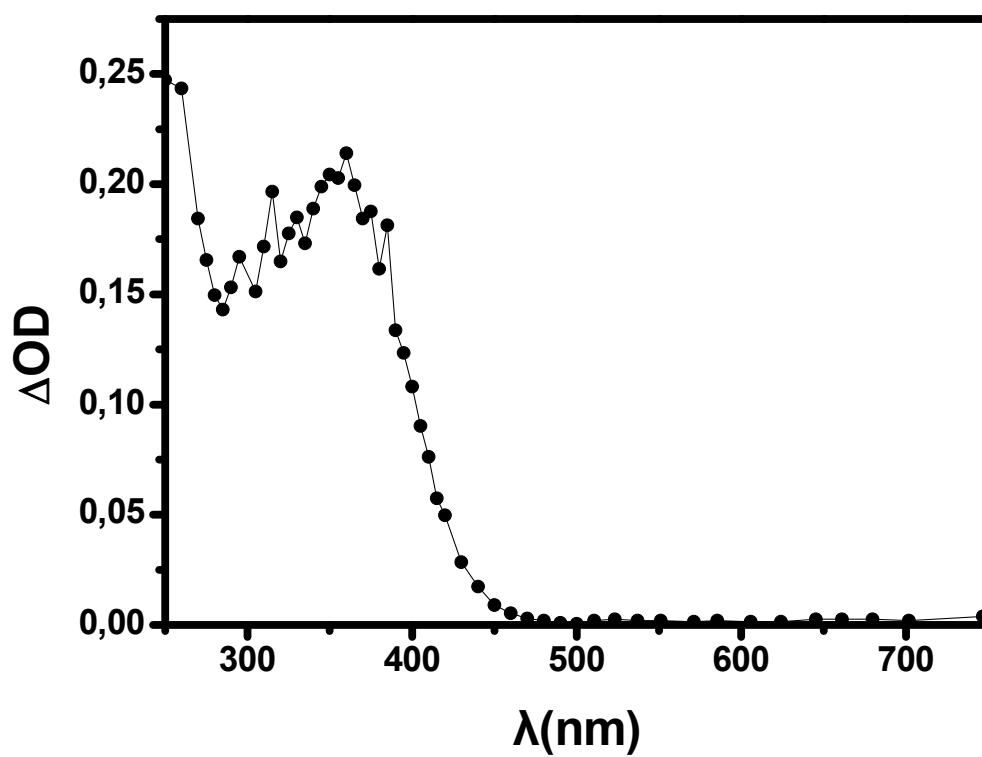
Πίνακας 3.8: Σύγκριση των απορροφήσεων στο φάσμα UV ($\lambda_{\max}$ nm, logε) των ενώσεων τολουόλιο, $PhCH_2-CMe_3$, $PhCH_2-SiMe_3$, $Ph_2CH-SiMe_3$ σε σχέση με την ένωση **acetal3**.

Παλμική φωτόλυση laser. Κατά την παλμική φωτόλυση της **acetal3** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm (§5.3.20 πείραμα 1), το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-350 nm) με $\lambda_{\max} \sim 355$ nm (Σχήμα 3.81). Η απορρόφηση αυτή είναι αμετάβλητη με το χρόνο ακόμη και μετά από 200 μs (μένει ανεπηρέαστη και σε ατμόσφαιρα O_2 βλ. Σχήμα 3.82) και αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της ένωσης **acetal3**. Παρακολουθώντας το φάσμα σε γρήγορους χρόνους διαπιστώνεται ότι η απορρόφηση του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου εμφανίζεται σε χρόνους συγκρίσιμους με τη διάρκεια του παλμού του laser (~ 3 ns). Το γεγονός ότι η παραγωγή του ενδιαμέσου αυτού είναι λοιπόν τόσο γρήγορη μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν παράγεται από την τριπλή, αλλά μάλλον από την απλή διεγερμένη κατάσταση. Επίσης από πειράματα, όπου καταγράφεται η ΔOD συναρτήσει της έντασης του παλμού, φαίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής του photo-Fries ενδιαμέσου είναι μονοφωτονική (§5.3.20 πείραμα 3).

Επιπλέον παρατηρείται και μια ασθενής και ευρεία απορρόφηση με $\lambda_{\max} \sim 535$ nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης $k_{obs} = 4,75 \times 10^5 s^{-1}$, που αποδίδεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Ενδεικτικό αυτού είναι το γεγονός ότι η απορρόφηση αυτή δεν εμφανίζεται όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται υπό τις ίδιες συνθήκες τόσο σε ατμόσφαιρα O_2 όσο και παρουσία αποσβέστη. Σε ατμόσφαιρα O_2 σε γρήγορα χρονικά παράθυρα (§5.3.20 πείραμα 2) η σταθερά πτώσης του σήματος στα 540 nm $k_{obs} = 1.96 \times 10^7 s^{-1}$ (διαιρώντας με τη συγκέντρωση του O_2 στο διάλυμα που για το MeCN είναι 9.1 mM) δηλαδή $k_{O_2} = 2,15 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$.



Σχήμα 3.81: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης ***acetal3*** σε ατμόσφαιρα N_2 (MeCN) 0.17 μs μετά τον παλμό του laser και τα κινητικά προφίλ στα 360 nm και 530 nm.



Σχήμα 3.82: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης *Laser* της ένωσης ***acetal3*** σε ατμόσφαιρα O_2 (MeCN) 0.17 μs μετά τον παλμό του *laser*.

4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

4.1 Ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης

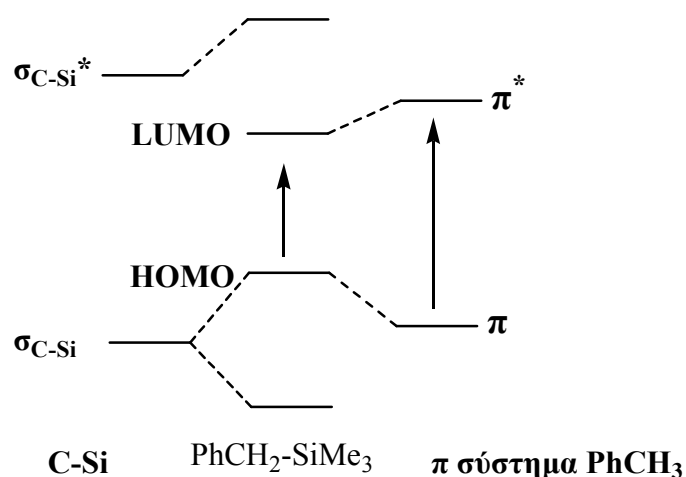
Από την ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης ενός συστήματος αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση και το ενεργειακό περιεχόμενο των διεγερμένων καταστάσεων, αλλά και για το ρόλο των διαφόρων υποκαταστατών που υπάρχουν στο σύστημα.

Πίνακας 4.1: Συνολικά αποτελέσματα λ_{max} όπως αυτά προκύπτουν από την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης UV/Vis.

Franck-Condon Ενέργειες Διέγερσης (λ_{max})				
Ένωση	S_1 (nm)	S_2 (nm)	S_1 (kcal/mol)	S_2 (kcal/mol)
Τολουόλιο	262	208	109,1	137,5
PhCH ₂ -CMe ₃	259	211	110,4	135,5
PhCH ₂ -SiMe ₃	268	222	106,7	128,8
Ph ₂ CH-SiMe ₃	-	-	-	-
PhCHMe-SiMe ₃	267	223	107,1	128,2
PhCMe ₂ -SiMe ₃	265	225	107,9	127,1
1a	270	226	105,9	126,5
1b	270	226	105,9	126,5
1c	270	226	105,9	126,5
3a	277	231	103,2	123,8
3b	277	225	103,2	127,1
3c	270	220	105,9	130,0
Acetal1	236	203	121,2	140,8
Acetal2	237	-	120,6	-
Acetal3	233	-	122,7	-

Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται συνολικά τα μέγιστα (λ_{max}) των απορροφήσεων UV/Vis και οι αντίστοιχες ενέργειες διέγερσης των ενώσεων που

μελετήθηκαν, ενώ στον Πίνακα 4.2 φαίνονται οι μετατοπίσεις των έναντι του τολουολίου **PhCH₃** και στον Πίνακα 4.3 έναντι του νεοπεντυλο-βενζολίου **PhCH₂CMe₃**· το τελευταίο είναι ανάλογο του θεμελιώδους βενζυλοσιλανίου (**PhCH₂SiMe₃**). Η υποκατάσταση στο βενζολικό δακτύλιο με τις **CH₂SiMe₃** ή/και άλκυλο ομάδες οδηγεί σε μία βαθυχρωμική μετατόπιση, τόσο της **S₂ (π,π*)**, όσο και της **S₁(π,π*)**, γεγονός που φανερώνει μειωμένες ενέργειες των **¹π,π*** απλών διεγερμένων καταστάσεων των βενζυλοσιλανίων σε σχέση με το **PhCH₃** και **PhCH₂Me₃**. Το φαινόμενο αυτό έχει ήδη αναλυθεί για την περίπτωση του **PhCH₂SiMe₃** και στο παρακάτω Σχήμα 4.1 φαίνονται σε επίπεδο θεωρίας μοριακών τροχιακών οι αντίστοιχες μετατοπίσεις των HOMO/LUMO μετωπικών τροχιακών ^[40]



Σχήμα 4.1: Αλληλεπίδραση σ με π τροχιακών στην περίπτωση των οργανοπυριτικών ενώσεων

Η **-CH₂SiMe₃** ομάδα αυξάνει την ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου **π** μοριακού τροχιακού του αρωματικού συστήματος (HOMO) λόγω του **+I** επαγωγικού της φαινομένου (τιμές Hammett: $\sigma_I = -0.16^{[41]}$) όπως επίσης και λόγω του **+M** υπερσυζυγιακού της φαινομένου (τιμές Hammett: $\sigma_R = -0.05^{[41]}, -0.13^{[41]}, -0.62^{[40b]}$) δηλαδή της αλληλεπίδρασης με το **σ-σύστημα C-Si** (**σ-π** συζυγία, β-silicon effect, βλέπε §2.6.1). Αντίθετα το ενεργειακό επίπεδο του **π*** τροχιακού (LUMO) επηρεάζεται πολύ λιγότερο^[22] με συνέπεια να μειώνεται συνολικά η ενέργεια της **π,π*** διέγερσης.

Πίνακας 4.2: Διαφοροποίηση των ενεργειών διέγερσης έναντι του Τολουολίου.

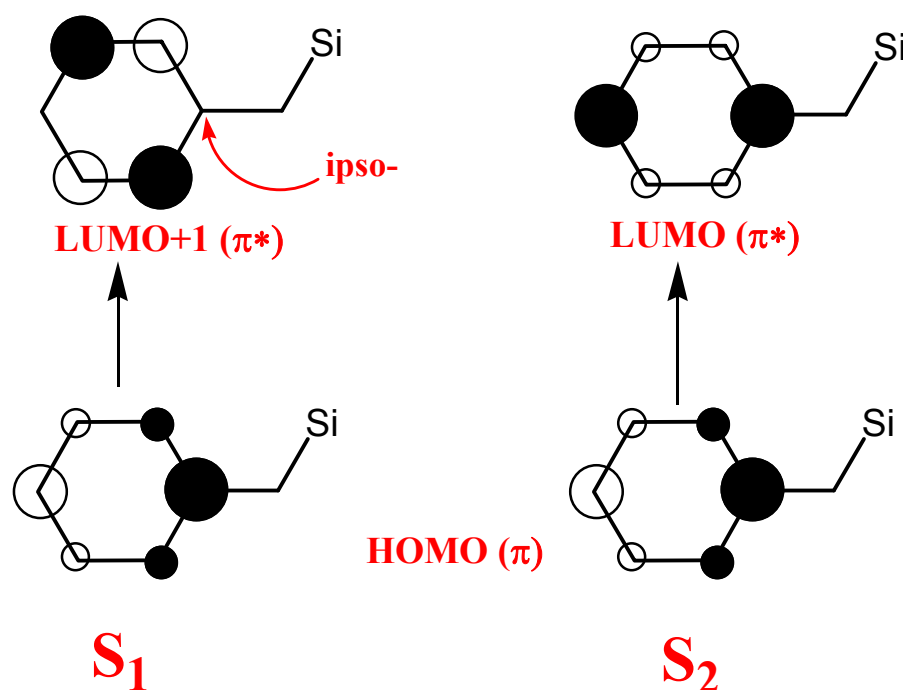
Ένωση	Σταθεροποίηση της S_1 έναντι του Τολουολίου(kcal/mol)	Σταθεροποίηση της S_2 έναντι του Τολουολίου(kcal/mol)
PhCH₂-CMe₃	-1,3	2,0
PhCH₂-SiMe₃	2,4	8,7
Ph₂CH-SiMe₃	-	-
PhCHMe-SiMe₃	2,0	9,2
PhCMe₂-SiMe₃	1,2	10,4
1a	3,2	10,9
1b	3,2	10,9
1c	3,2	10,9
3a	5,9	13,7
3b	5,9	10,4
3c	3,2	7,5
Acetal1	-12,0	-3,4
Acetal2	-11,5	-
Acetal3	-13,6	-

Πίνακας 4.3: Διαφοροποίηση των ενεργειών διέγερσης έναντι του PhCH₂CMe₃.

Ένωση	Σταθεροποίηση της S_1 έναντι του PhCH ₂ CMe ₃ (kcal/mol)	Σταθεροποίηση της S_2 έναντι του PhCH ₂ CMe ₃ (kcal/mol)
PhCH₂-SiMe₃	3,7	6,7
Ph₂CH-SiMe₃	-	-
PhCHMe-SiMe₃	3,3	7,3
PhCMe₂-SiMe₃	2,5	8,4
1a	4,5	9,0
1b	4,5	9,0
1c	4,5	9,0
3a	7,2	11,7
3b	7,2	8,4
3c	4,5	5,5
Acetal1	-10,8	-5,3
Acetal2	-10,2	-
Acetal3	-12,3	-

Υπολογισμοί **TD-DFT** (Time Dependent Density Functional Theory) που κάναμε για το σιλάνιο **PhCH₂-SiMe₃**, έδειξαν ότι για την S_1 η κυρίαρχη μετάβαση είναι μεταξύ

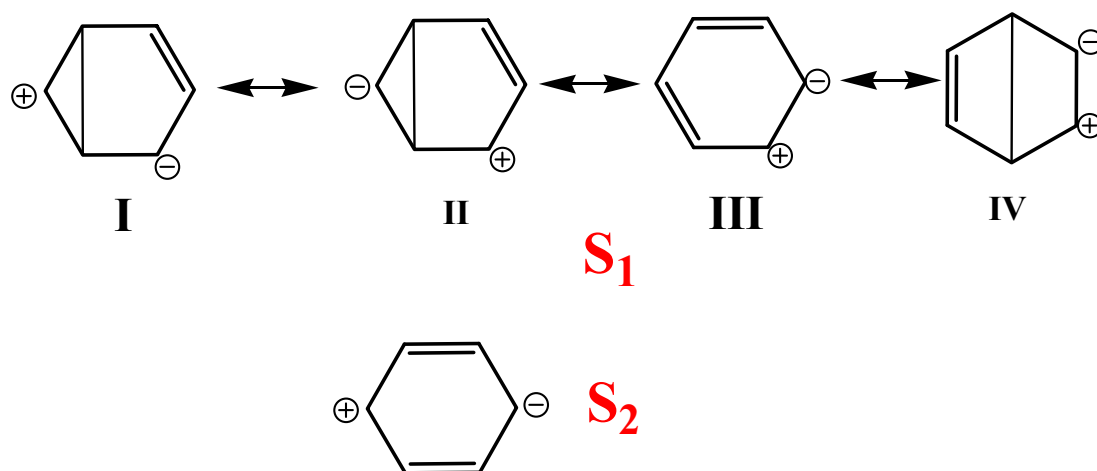
των τροχιακών $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$, ενώ για την S_2 η κυρίαρχη μετάβαση είναι μεταξύ των τροχιακών $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ (Σχήμα 4.2). Κατανοούνται έτσι οι



Σχήμα 4.2: Τα πιο σημαντικά τροχιακά που συμμετέχουν στην διαμόρφωση των S_1 και S_2 διεγερμένων καταστάσεων, όπως προκύπτουν από κβαντομηχανικό υπολογισμό TD-DFT/631G(d) της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃**.

μικρότερες τιμές βαθυχρωμικής μετατόπισης στην S_1 σε σχέση με την S_2 : η $\sigma^*-\pi^*$ υπερσυζυγία (Σχήμα 4.1) δεν είναι αποτελεσματική με το LUMO+1 τροχιακό της S_1 διότι η ηλεκτρονική πυκνότητα στον *ipso*-άνθρακα του δακτυλίου είναι μηδενική και κατά συνέπεια το π^* δεν σταθεροποιείται όπως θα ανέμενε κανείς. Αντίθετα, στις ακετάλες (**acetal1**, **2**, **3**), παρατηρείται υψιχρωμική μετατόπιση και μάλιστα μεγαλύτερη στην S_1 κατάσταση. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ποιοτικά από το γεγονός ότι η *para*-(1,3-διοξον-2-υλο) ομάδα «*para*-CH(-OCH₂CH₂O-)», έχει ισχυρό -I επαγωγικό φαινόμενο ($\sigma_I = 0.20$ ^[41] για την ομάδα -CH(OH)₂) και ανεπαίσθητο +M υπερσυζυγιακό ($\sigma_R = -0.01$ για την ομάδα -CH(OMe)₂). Έτσι ο ηλεκτρονιοελκτικός χαρακτήρας της *para*-(1,3-διοξόν-2-υλο)-ομάδας (-I επαγωγικό φαινόμενο) μειώνει τις ενέργειες όλων των τροχιακών εκτός του LUMO+1 της S_1 διότι η ηλεκτρονική

πυκνότητα στον *para*-άνθρακα του δακτυλίου είναι μηδενική και κατά συνέπεια το π^* δεν σταθεροποιείται.



Σχήμα 4.3: Σημαντικές ιοντικές δομές συντονισμού που πιστεύεται ότι συμμετέχουν στην περιγραφή των S_1 και S_2 διεγερμένων καταστάσεων βενζυλικών συστημάτων.

Παραστατικά οι συμπεριφορές αυτές μπορεί να αποδοθούν με τις ιοντικές δομές συντονισμού του Σχήματος 4.3, οι οποίες δείχνουν ότι η S_1 ^[42] σταθεροποιείται με *ortho/meta*-υποκατάσταση ενώ η S_2 ^[43] με *para*-υποκατάσταση (Franck-Condon καταστάσεις). Σε αυτό το πνεύμα αίρεται η παραδοξότητα των μετατοπίσεων των $\lambda_{\max}$ πολλών ενώσεων, όπως για παράδειγμα ότι η *meta*-νιτροανιλίνη ($\lambda_{\max}=375$ nm) απορροφά βαθυχρωμικά σε σχέση με την *para*-νιτροανιλίνη (371 nm), η δε *ortho*-νιτροανιλίνη απορροφά στα 402 nm. Η *ortho/meta*-ενεργοποίηση του αρωματικού συστήματος στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση S_1 αντικατοπτρίζεται στο γνωστό *ortho/meta*-φαινόμενο του Zimmerman^[44], και είναι σε αντιδιαστολή με τη κλασσική *ortho/para*-ενεργοποίηση της βασικής κατάστασης S_0 . Είναι όμως σε συμφωνία και με την πόλωση της S_1 (μεταβολή της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την διέγερση, polarization of electronic transition) που διέρχεται στο μέσο των δεσμών, καθώς και με αυτή της S_2 που διέρχεται μέσω των 1,4-ατόμων της^[33b]. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι τα φαινόμενα υποκαστατών στις διεγερμένες καταστάσεις είναι λίαν σύνθετα και μόνο

ποιοτικές προσεγγίσεις μπορεί να γίνουν· μία ποσοτική αποτίμηση δεν έχει επιτευχθεί ακόμη^[45].

Συγκεκριμένα στην περίπτωση μας, οι ενώσεις **1a-d** και **3a-c** σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο (**PhCH₂CMe₃**) δίνουν φάσμα απορρόφησης που είναι μετατοπισμένο προς το ορατό. Έτσι σε σύγκριση με το νεοπεντυλο-βενζόλιο, η **S₁** είναι μετατοπισμένη κατά 11 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά (7.2 kcal/mol) το ίδιο ισχύει και για τις ενώσεις **1a-c** και **3c**, ενώ η **S₂** κατά 15nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 9 kcal/mol). Σε σύγκριση με το τολουόλιο, οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι για την **S₁** και 11 kcal/mol για την **S₂**. Στην περίπτωση της **3a** παρατηρούμε μεγάλη σταθεροποίηση της **S₁** κατάστασης ακόμα και σε σχέση με το **PhCH₂-SiMe₃**, όπου έχουμε σταθεροποίηση κατά 3,5 kcal/mol.

Στην περίπτωση των ενώσεων **acetal1-3** σε σύγκριση με το τολουόλιο, με το νεοπεντυλο-βενζόλιο (**PhCH₂CMe₃**), αλλά και με τα αντίστοιχα βενζυλοσιλάνια (**PhCH₂-SiMe₃** και **PhCHMe-SiMe₃**) το φάσμα απορρόφησης των ενώσεων είναι μετατοπισμένο προς το UV. Σε σχέση με το τολουόλιο παρατηρείται υψιχρωμική μετατόπιση κατά 30 nm για την **S₁**, δηλαδή έχουμε αποσταθεροποίηση της κατάστασης κατά 12 kcal/mol (Πίνακας 4.4). Η αποσταθεροποίηση αυτή είναι σημαντική και οφείλεται στην ύπαρξη της πολικής ομάδας της ακετάλης στο μόριο γιατί όπως αναφέρθηκε εκτενώς παραπάνω η *para*-(1,3-διοξον-2-υλο) ομάδα αποσταθεροποιεί την **S₁** ενώ σταθεροποιεί την **S₂** διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μεγαλύτερη υψιχρωμική μετατόπιση στην **S₁** σε σχέση με την **S₂**.

Πίνακας 4.4: Σύγκριση των φασμάτων UV των ενώσεων acetal1-3 και $\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ με το τολουόλιο

Ένωση	Σταθεροποίηση της S_1 εναντι του Τολουολίου (kcal/mol)	Σταθεροποίηση της S_2 εναντι του Τολουολίου (kcal/mol)
$\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-2,1	7,5
Acetal1	-12,0	-3,4
Acetal2	-11,5	-
Acetal3	-13,6	-

Αντιθέτως αν συγκρίνουμε τα μόρια **acetal1-3** με την ακετάλη $\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (Πίνακας 4.5), παρατηρούμε αναλογίες που επιδεικνύουν τα βενζυλοσιλάνια **1a-d** και **3a-c** συγκρινόμενα τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλο-βενζόλιο (περιγράφηκε παραπάνω).

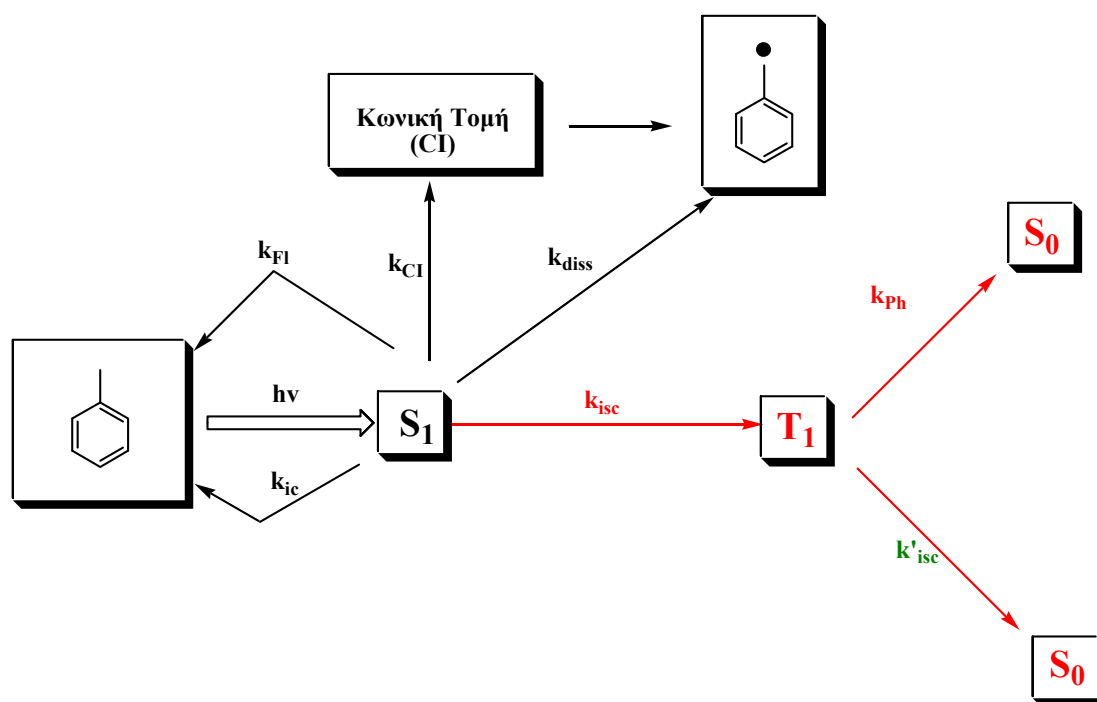
Πίνακας 4.5: Σύγκριση των φασμάτων UV των ενώσεων acetal1-3 με το $\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Ένωση	Σταθεροποίηση της S_1 εναντι του $\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (kcal/mol)	Σταθεροποίηση της S_2 εναντι του $\text{PhC}(\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (kcal/mol)
Acetal1	9,9	10,9
Acetal2	9,4	-
Acetal3	11,5	-

Γενικά τα φάσματα των τριών ακεταλών (**acetal1-3**) είναι του ίδιου τύπου ($\pi\pi^*$) με του βενζυλοσιλανίου $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ καθότι κατέχουν το ίδιο χρωμοφόρο. Άρα, με την ακεταλοποίηση θα μπορούσαμε να πούμε ότι αίρουμε τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά της βενζοφαινόνης ($n\pi^*$ μεταβάσεις) με συνέπεια τη δραστική μεταβολή της φωτοχημείας.

4.2 Φωτοχημεία Τολουολίου

Η μελέτη με παλμική φωτόλυση και φθορισμομετρία του **τολουολίου** που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2, οδηγεί στο διάγραμμα των φωτοχημικών πορειών που συνοψίζονται στο παρακάτω *Σχήμα 4.4*.



Σχήμα 4.4: Φωτοχημική πορεία του τολουολίου.

Συγκεκριμένα, το τολουόλιο ακτινοβολούμενο με φως 266 nm διεγείρεται στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 , το φάσμα της οποίας καταγράψαμε (δες το φάσμα UV/Vis στο Σχήμα 3.7) και μετρήσαμε το χρόνο ζωής της (32 ns). Αυτή έχει τις εξής δυνατότητες αποδιέγερσης:

1. Μέσω της διασυστημικής διασταύρωσης (*intersystem crossing*, *isc*) μεταβαίνει στην τριπλή T_1 διεγερμένη κατάσταση με κβαντική απόδοση $\Phi_{T1}=0.53$ ^[46], ($\Phi_{T1}=0.54$) ^[47], απ' όπου υπολογίζουμε τη σταθερά ταχύτητας k_{isc} :

$$k_{isc} = \frac{\Phi_{T1}}{\tau_f} = \frac{0.53}{32 \times 10^{-9}} = 1.66 \times 10^7 s^{-1}$$

2. Φθορίζοντας και επιστρέφοντας στη βασική S_0 κατάσταση με κβαντική απόδοση, η οποία είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία και είναι $\Phi_f=0.13$ ^[46], ($\Phi_f=0.14$) ^[47], απ' όπου προκύπτει η σταθερά ταχύτητας:

$$k_{Fl} = \frac{\Phi_{Fl}}{\tau_f} = \frac{0.13}{32 \times 10^{-9}} = 0.41 \times 10^7 s^{-1}$$

3. Επιστρέφοντας στη βασική S_0 με εσωτερική μετατροπή (*internal conversion, ic*) με κβαντική απόδοση $\Phi_{ic}=1- \Phi_{T1}- \Phi_f=0.34$ (χωρίς να ληφθεί υπόψη η διάσπαση) και σταθερά ταχύτητας k_{ic} όπως αυτή προκύπτει :

$$k_{ic} = \frac{\Phi_{ic}}{\tau_f} = \frac{0.34}{32 \times 10^{-9}} = 1.06 \times 10^7 s^{-1}$$

4. Επίσης δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την διάσπαση προς βενζυλική ρίζα με σταθερά ταχύτητας k_{diss} όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.2. Η διάσπαση αυτή πιθανότατα χωρεί μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης ή μέσω κωνικής τομής CI .

Όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων (βλ. §3.2), η επίδραση που έχει ο αποσβέστης τριπλής και συγκεκριμένα το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο σε συγκεντρώσεις, όπου έχουμε πλήρη απόσβεση της T_1 , δηλαδή συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 2,75 mM έχει ως επίπτωση την πλήρη απόσβεση της T_1 . Το ερώτημα όμως που ανακύπτει είναι ποια μείωση επιφέρει στην συγκέντρωση της S_1 ; Αυτό το απαντάει η παρακάτω Stern-Volmer ανάλυση, όπου Φ_{S_1} είναι η κβαντική απόδοση της S_1 χωρίς αποσβέστη και $\Phi^a_{S_1}$ παρουσία 2,75 mM αποσβέστη.

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1 + k_q \times t_f \times [q] = 1 + 1.7 \times 10^9 \times 32 \times 10^{-9} \times 2.75 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1.15 \Rightarrow$$

$$\Phi_{S1}^q = 0.87 \Phi_{S1}$$

$[q] = 2.75 \times 10^{-3}$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη

$k_q = 1.7 \times 10^9$ είναι η ταχύτητα απόσβεσης της S_1

$t_{Fl} = 32 \times 10^{-9}$ είναι ο χρόνος ζωής του φθορισμού

Δηλαδή σε συγκέντρωση 2,75 mM αποσβέστη, η απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 μειώνεται μόλις κατά **13%**.

Παρομοίως βρήκαμε ότι το οξυγόνο (O_2) αποσβένει την S_1 κατά 33% (βλ. § 5.3.1 πείραμα 6)

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1 + k_q \times t_f \times [q] = 1 + 1.7 \times 10^9 \times 32 \times 10^{-9} \times 9.1 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1.5 \Rightarrow$$

$$\Phi_{S1}^q = 0.67 \Phi_{S1}$$

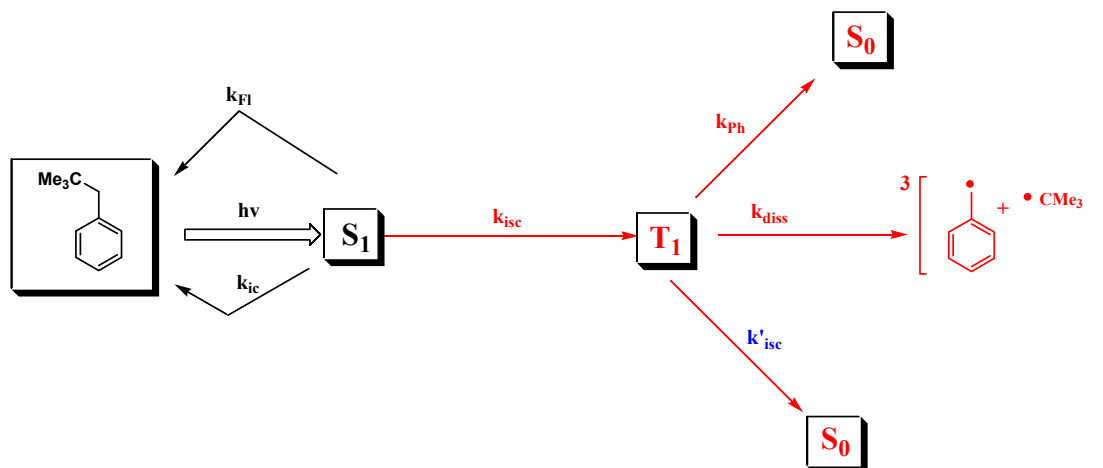
$[q] = 9.1 \times 10^{-3}$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη

$k_q = 1.7 \times 10^9$ είναι η ταχύτητα απόσβεσης της S_1

$t_{Fl} = 32 \times 10^{-9}$ είναι ο χρόνος ζωής του φθορισμού

4.3 Φωτοχημεία του $PhCH_2-CMe_3$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση φασμάτων παλμικής φωτόλυσης συνοψίζονται στο Σχήμα 4.5 όπου περιγράφεται η φωτοχημική πορεία της ένωσης **PhCH₂-CMe₃**.



Σχήμα 4.5: Φωτοχημική πορεία του **PhCH₂-CMe₃**

Η μητρική ένωση διεγερόμενη στην πρώτη απλή **S₁** διεγερμένη κατάσταση έχει τις εξής δυνατότητες αποδιέγερσης:

1. Μέσω της *διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, isc)* προς την τριπλή **T₁** διεγερμένη κατάσταση με κβαντική απόδοση **Φ_{T1}=0.22** (βλ. § 5.3.3), απ' όπου προκύπτει η σταθερά ταχύτητας:

$$k_{isc} = \frac{\Phi_{T1}}{\tau_f} = \frac{0.22}{22,3 \times 10^{-9}} = 9,87 \times 10^6 s^{-1}$$

Οι όποιες ρίζες που προκύπτουν είναι αποτέλεσμα της τριπλής διεγερμένης κατάστασης όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στη § 3.2, επειδή παρουσία αποσβέστη τριπλής **δεν** έχουμε την εμφάνιση της απορρόφησης στο λ_{max} της ρίζας

2. Φθορίζοντας και επιστρέφοντας στη βασική S_0 κατάσταση με κβαντική απόδοση $\Phi_F=0.14$ (θεωρώντας την κβαντική απόδοση του φθορισμού ίδια με αυτή του χρωμοφόρου ^[47]), απ' όπου προκύπτει η σταθερά ταχύτητας:

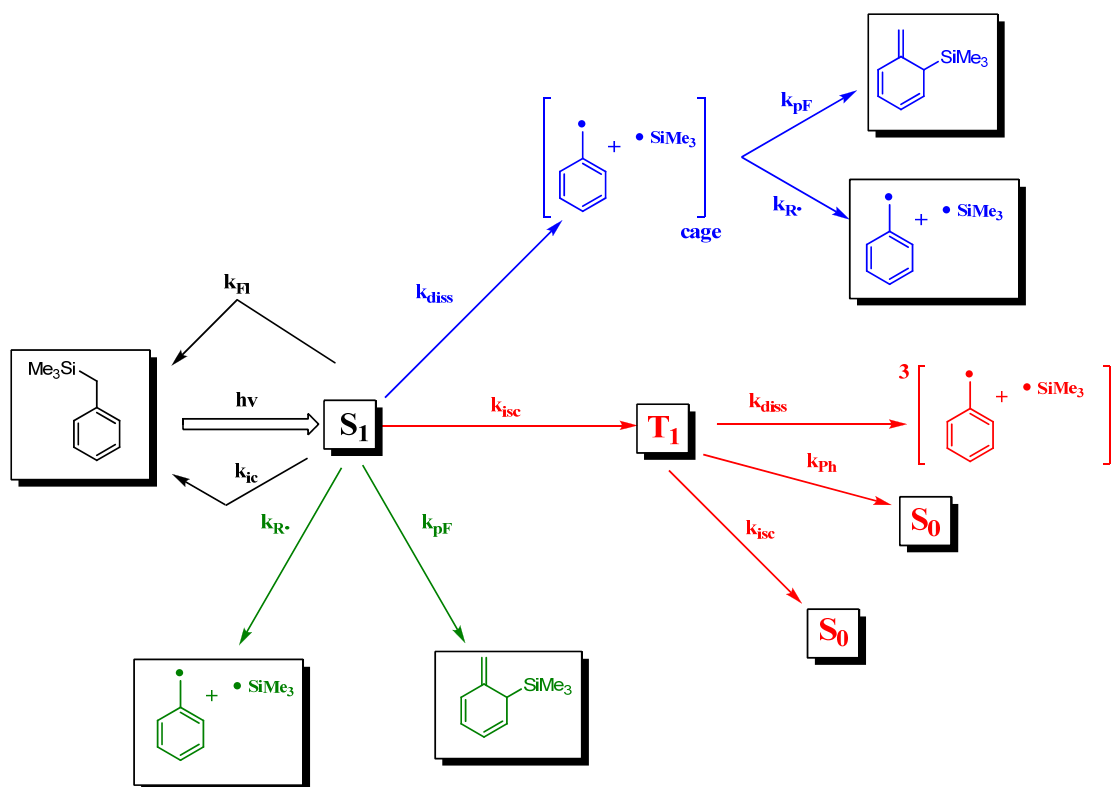
$$k_{Fl} = \frac{\Phi_f}{\tau_f} = \frac{0,14}{22,3 \times 10^{-9}} = 6,27 \times 10^6 s^{-1}$$

3. Επιστρέφοντας στη βασική S_0 με εσωτερική μετατροπή (*internal conversion, ic*) με κβαντική απόδοση $\Phi_{ic}=1- \Phi_{diss}- \Phi_{T1}- \Phi_F=0,75$ και σταθερά ταχύτητας όπως αυτή προκύπτει :

$$k_{ic} = \frac{\Phi_{ic}}{\tau_f} = \frac{0,64}{22,3 \times 10^{-9}} = 2,87 \times 10^7 s^{-1}$$

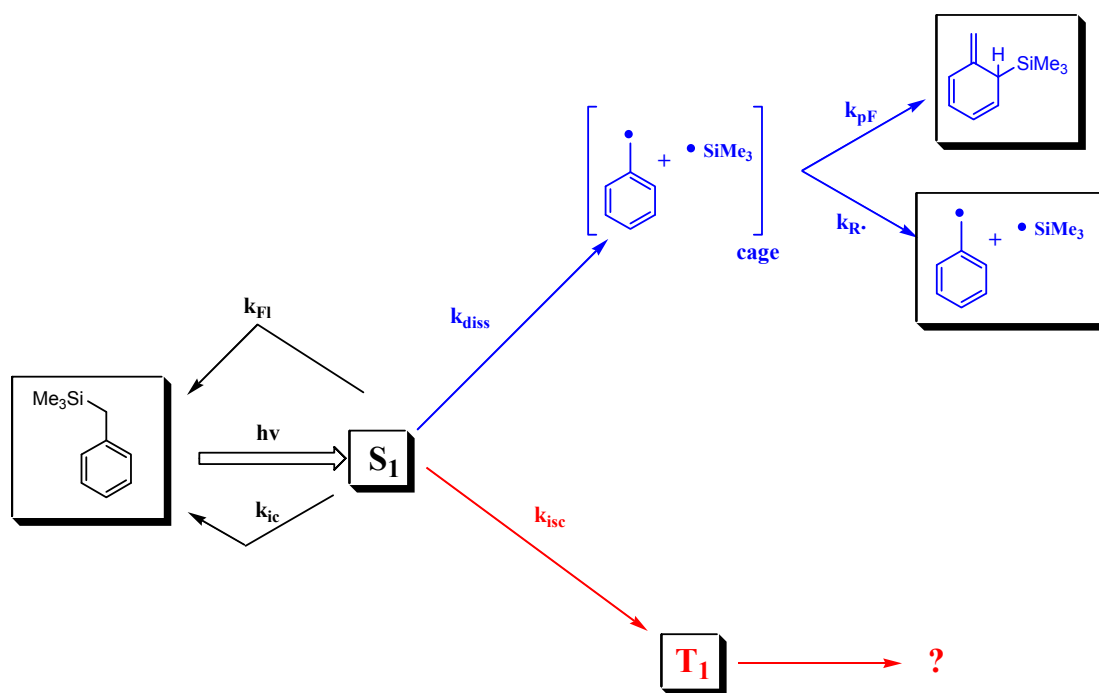
4.4 Διερεύνηση της φωτοχημικής πορείας του βενζυλοτριμεθυλοσιλανίου $PhCH_2-SiMe_3$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** οδηγούν στην παρακάτω φωτοχημική πορεία. Από τη στιγμή που η ένωση βρεθεί στην S_1 διεγερμένη κατάσταση ανοίγονται πάρα πολύ τρόποι αποδιέγερσης, οι οποίοι παρατίθενται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 4.6. Κυρίως πρέπει να διευκρινίσουμε τα ερωτήματα που αφορούν την πορεία ή πορείες που ακολουθεί ο σχηματισμός των διαπιστωμένων (δες § 2.5.5, 2.6 στο Θεωρητικό μέρος) φωτοπροϊόντων: δηλαδή, (1) των βενζυλικών ριζών ως αποτέλεσμα της φωτοδιάσπασης και (2) του κυκλοεξατριενικού **photo-Fries** προϊόντος ως αποτέλεσμα της 1,3-φωτομετάθεσης.



Σχήμα 4.6: Όλες οι πιθανές φωτοχημικές πορείες που μπορεί να συμβούν κατά τη διέγερση της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃**

Σαν πρώτη εκδοχή θα θεωρήσουμε ότι η πορεία αποδιέγερσης είναι αυτή του Σχήματος 4.7, δηλαδή όλα τα προϊόντα έχουν ως κοινή αφετηρία τη φωτοδιάσπαση του δεσμού **C-Si** στην **S₁**.



Σχήμα 4.7: Πρώτη περίπτωση φωτοχημικής πορείας της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃**

Συγκεκριμένα, εδώ η αποδιέγερση της **S₁** κατάστασης θα γινόταν μέσω της ομόλυσης του δεσμού **C-Si** εντός του κλωβού του διαλύτη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζικού ζεύγους με σταθερά ταχύτητας **k_{diss}=1.5x10⁷s⁻¹**. Η ταχύτητα **k_{diss}** υπολογίστηκε με τον εξής τρόπο:

$$k_{\text{diss}} = \frac{(\Phi_R + \Phi_{pF})}{\tau_f} = \frac{0.15 + 0.14}{19 \times 10^{-9}\text{s}} = 1.5 \times 10^7 \text{s}^{-1}$$

Ο υπολογισμός των κβαντικών αποδόσεων τόσο της ρίζας (**Φ_R**) όσο και του *photo-Fries* (**Φ_{pF}**) ενδιαμέσου υπολογίστηκαν, όπως αναφέρεται στο πειραματικό μέρος της διατριβής (βλ. § 5.3.5).

Τα ριζικά ενδιάμεσα από τον κλωβό του διαλύτη έχουν δύο δυνατότητες διαφυγής. Η μία είναι να διαφύγουν ως έχουν με μια ταχύτητα διαφυγής **k_R** και η άλλη να διαφύγουν με μια ταχύτητα **k_{pF}**. Οι ταχύτητες αυτές διαφυγής μικρών οργανικών μορίων σε συνηθισμένους διαλύτες είναι της τάξης **≥10¹⁰s⁻¹**.

Επειδή η μέθοδος μέτρησης των κβαντικών αποδόσεων της βενζυλικής ρίζας, αλλά και του *photo*-Fries ενδιάμεσου έγιναν (βλ. § 5.3.5) παρουσία τόσο αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου όσο και οξυγόνου πρέπει να διορθώσουμε τις κβαντικές αυτές αποδόσεις, γιατί η S_1 διεγερμένη κατάσταση αποσβένεται τόσο λόγω του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου όσο και του οξυγόνου.

Από την εξίσωση Stern-Volmer ότι ισχύει:

$$\frac{\Phi}{\Phi_q} = 1 + k_q \times t \times [q]$$

Όπου Φ είναι η κβαντική απόδοση χωρίς την παρουσία αποσβέστη και Φ_q είναι η κβαντική απόδοση με την παρουσία αποσβέστη, οπότε στην περίπτωση μας θα έχουμε:

$$\frac{\Phi_R}{\Phi_R^q} = 1 + k_q \times t_f \times [q] = 1 + 6.06 \times 10^8 \times 19 \times 10^{-9} \times 16.3 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_R}{\Phi_R^q} = 1.19$$

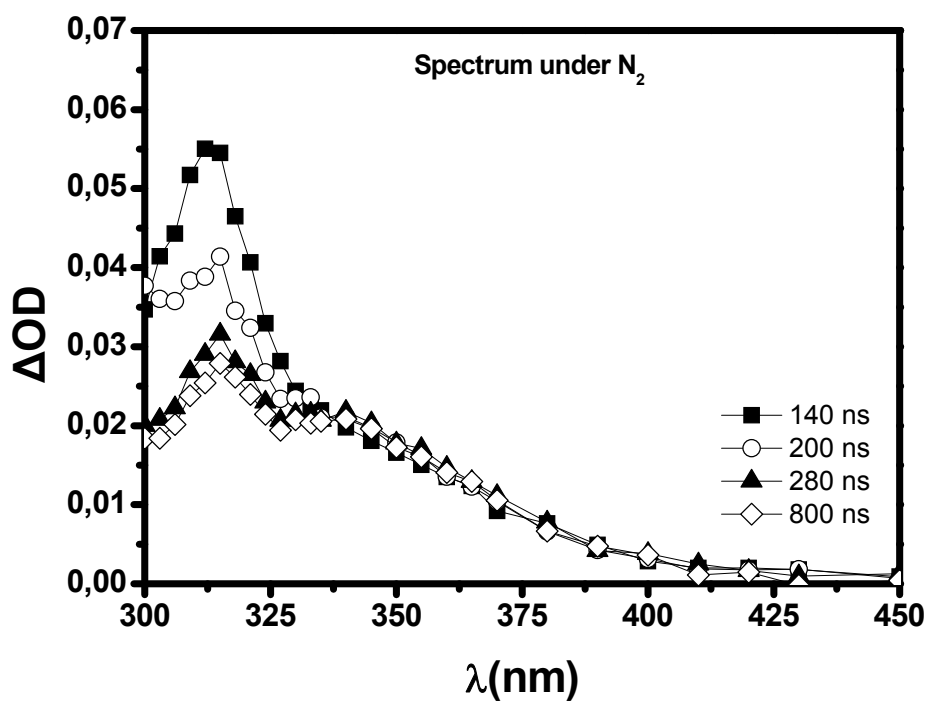
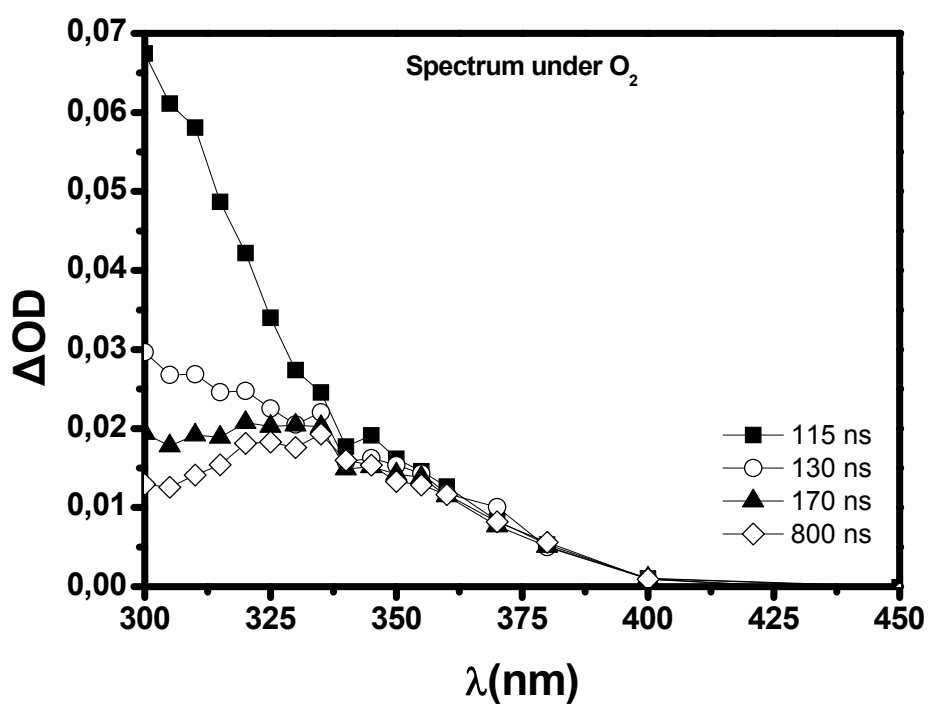
Επομένως όσον αφορά την παρουσία του αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου θα πρέπει να διορθώσουμε την κβαντική απόδοση της ρίζας κατά **1.19**. Το ίδιο ισχύει και για το *photo*-Fries ενδιάμεσο. Επειδή όμως χρησιμοποιήσαμε και οξυγόνο για τις μετρήσεις των κβαντικών αποδόσεων θα πρέπει να υπολογίσουμε τη διόρθωση εξαιτίας του οξυγόνου. Ο διορθωτικός συντελεστής για το οξυγόνο είναι **3.84** (υπολογισμένος με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω με $k_q^{O_2} = 1.64 \times 10^{10} s^{-1}$).

Οι κβαντικές αποδόσεις λοιπόν για το *photo*-Fries ενδιάμεσο και τη ρίζα, διορθωμένες, είναι $\Phi_{pF} = 0.56$ και $\Phi_R = 0.18$. Η κβαντική απόδοση της τριπλής T_1 διεγερμένης κατάστασης είναι $\Phi_{isc} = 0.36$, όπως αυτή υπολογίστηκε με περυλένιο και β-καροτένιο (βλ. § 5.3.6), ενώ η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι $\Phi_f = 0.15$. Έχουμε δηλαδή συνολική κβαντική απόδοση $\Phi_{ολ} = \Phi_{pF} + \Phi_R + \Phi_{isc} + \Phi_f = 0.56 + 0.18 + 0.36 + 0.15 = 1.25$ και χωρίς να λάβουμε υπόψη όποια μη ακτινοβολούσα

(σκοτινή) διαδικασία (ic). Τέτοια κβαντική απόδοση είναι αδύνατον να υπάρχει γεγονός που μας δείχνει ότι οι διορθωτικοί συντελεστές που χρησιμοποιήσαμε τόσο για το *photo*-Fries ενδιάμεσο όσο και τη ρίζα είναι εσφαλμένοι. Το σφάλμα αυτό ίσως να οφείλεται ίσως στο γεγονός ότι είτε η παραγωγή της ρίζας είτε του *photo*-Fries ενδιάμεσου δεν επηρεάζονται από την ύπαρξη του απόσβεση (οξυγόνο και 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο).

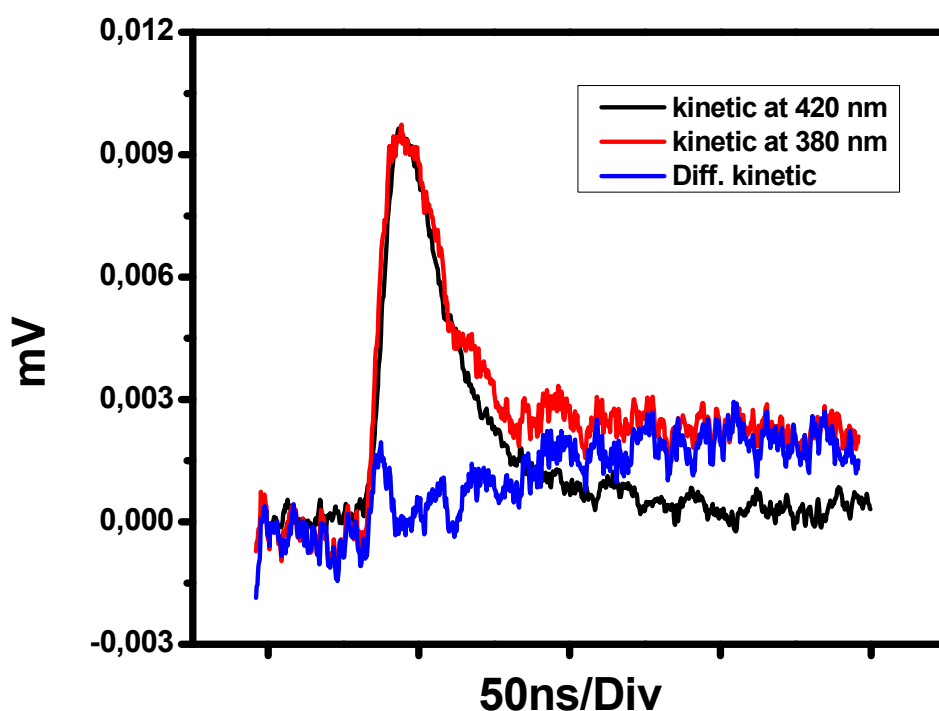
Ας υποθέσουμε λοιπόν πως το *photo*-Fries ενδιάμεσο δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη του απόσβεση, αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία παραγωγής του θα είναι ταχύτατη και πολύ πιθανόν να πρόκειται για κάποια μονομοριακή σύγχρονη αντίδραση και όχι το αποτέλεσμα επαναδιευθέτησης ριζικών ενδιάμεσων εντός του κλωβού του διαλύτη ριζικών ενδιάμεσων όπως αναφέραμε και παραπάνω (Σχήμα 4.7). Αν η παραπάνω υπόθεση είναι ορθή τότε:

- παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου ή παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου+οξυγόνου η ένταση της απορρόφησης στο $\lambda_{\max}$ του *photo*-Fries ενδιάμεσου θα ήταν η ίδια. Πράγματι όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.10 η οπτική πυκνότητα στα 330nm είναι η ίδια με $\Delta OD \approx 0.02$.



Σχήμα 4.8: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης Laser (Laser Flash Photolysis, LFP) απορρόφησης της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε ατμόσφαιρα N₂ (κάτω) και φάσμα απορρόφησης παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε ατμόσφαιρα O₂ (πάνω).

- Αν από το κινητικό προφίλ στα 420nm (μαύρο) που είναι το κινητικό πτώσης της S_1 διεγερμένης κατάστασης παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου, αφαιρέσουμε το κινητικό προφίλ στα 380 nm (κόκκινο), που είναι το σήμα πτώσης σε μήκος κύματος, όπου έχει απορρόφηση το *photo-Fries* ενδιάμεσο (επίσης παρουσία αποσβέστη), τότε το κινητικό που προκύπτει με μπλε χρώμα φανερώνει ότι το *photo-Fries* ενδιάμεσο προϋπάρχει και σχηματίζεται εντός του παλμού του *laser* ταυτόχρονα με την S_1 διεγερμένη κατάσταση. Αυτό φαίνεται καθαρά και από την έκταση του ελαφρώς αυξητικού σήματος (κινητικό με μπλε χρώμα), που αρχίζει αμέσως μετά τον παλμό του *laser* (Σχήμα 4.9). Η χρήση του αποσβέστη γίνεται για να μην έχουμε την παρεμβολή της τριπλής διεγερμένης κατάστασης που απορροφά σε όλη την περιοχή από 300-800nm. Η ταχύτητα πτώσης των κινητικών στα 420 και 380nm είναι η ίδια.



Σχήμα 4.9: Κινητικό προφίλ στα 420 nm (μαύρο), κινητικό προφίλ στα 380 nm (κόκκινο) και κινητικό προφίλ της διαφοράς των δύο (μπλε) παρουσία (16,3mM) αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.

Επίσης αν ο σχηματισμός του *photo*-Fries ενδιαμέσου ήταν αποτέλεσμα, όπως αναφέραμε της επαναδιευθέτησης των ριζών, τότε θα περιμέναμε η αύξηση του κινητικού με μπλε χρώμα να εκτείνεται σε πολύ μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες ($\times 1000$), δηλαδή σε μs που αντιστοιχεί ο χρόνος ζωής των ριζών. Στην περίπτωση αυτή δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο και η αύξηση του ενδιαμέσου είναι πολύ πιο γρήγορη.

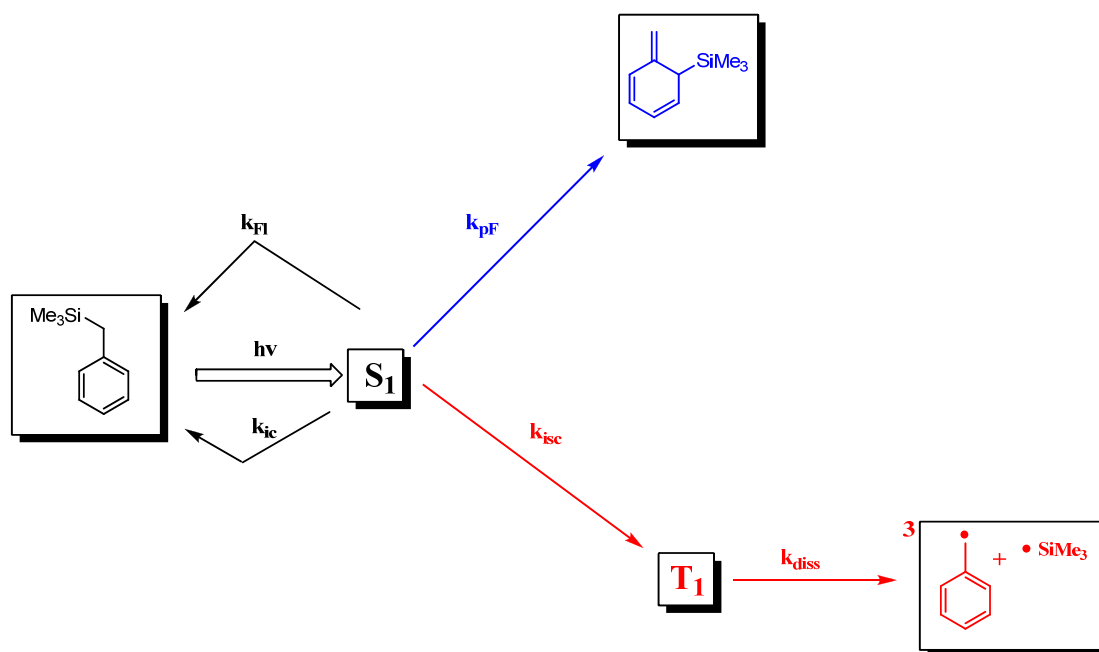
- Ένα άλλο στοιχείο που συνηγορεί στην ορθότητα της υπόθεσης μας είναι οι θεωρητικοί υπολογισμοί από το συνάδελφο Π. Βάρρα, ο οποίος στην διδακτορική του διατριβή^[13] διαπίστωσε απ' ευθείας δημιουργία του *photo*-Fries ενδιαμέσου από την S_1 διεγερμένη κατάσταση. Πρόκειται δηλαδή, σύμφωνα με το Βάρρα, για μια 1,3-φωτομετάθεση, ενός σταδίου που χωρεί μέσω κωνικής τομής (*conical intersection*)

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία παραγωγής του *photo*-Fries ενδιαμέσου είναι ανεξάρτητη από την παραγωγή των ριζικών ενδιαμέσων και ότι πρόκειται για μια σύγχρονη ταχύτατη διαδικασία της χρονικής κλίμακας ns. Αυτή μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από την παρουσία αποσβέστη ακόμα και οξυγόνου ή ακριβέστερα στο βαθμό που και η S_1 διεγερμένη κατάσταση επηρεάζεται (δες την ανάλυση της απόσβεσης που περιγράφηκε πιο πάνω).

Στο σημείο αυτό είμαστε υποχρεωμένοι να ασχοληθούμε με τα **ριζικά ενδιάμεσα** ($PhCH_2^{\bullet}$ και $^{\bullet}SiMe_3$) που παράγονται. Είναι και αυτά αποτέλεσμα της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης ή της T_1 τριπλής διεγερμένης;

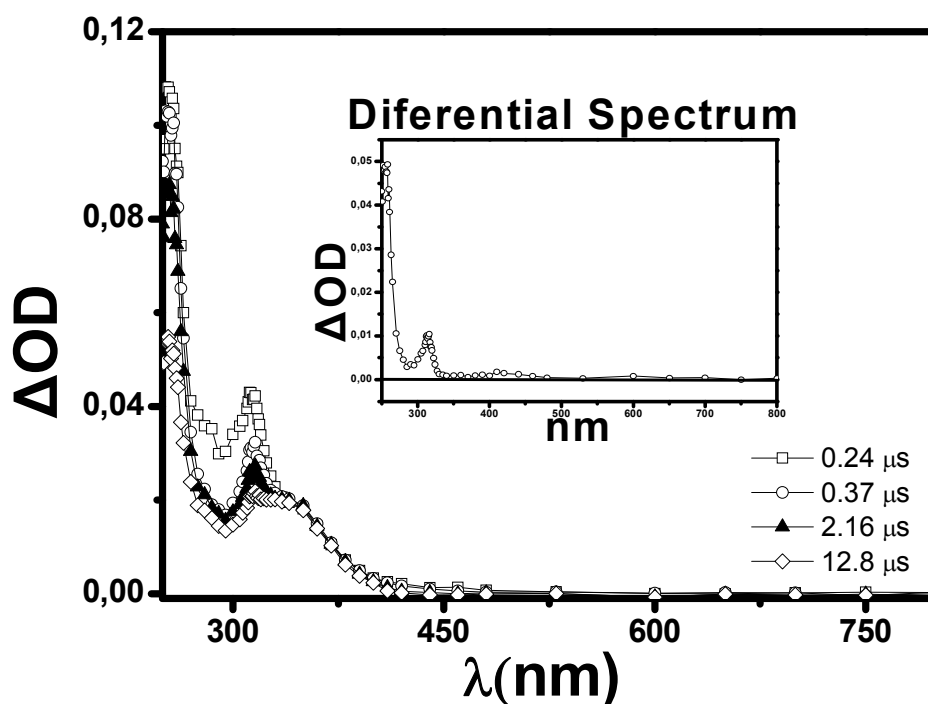
Ας θεωρήσουμε προς το παρόν ότι η πορεία αποδιέγερσης είναι αυτή που φαίνεται στο *Σχήμα 4.10*, δηλαδή ότι μετά τη διέγερση της μητρικής ένωσης στην S_1

διεγερμένη κατάσταση προκύπτει το *photo*-Fries (όπως αναφέραμε παραπάνω), και μέσω της T_1 δημιουργούνται τα ριζικά ενδιάμεσα.



Σχήμα 4.10: Υποθετικό μηχανιστικό σχήμα φωτοχημικής πορείας της ένωσης $PhCH_2SiMe_3$

Αν λοιπόν τα ριζικά ενδιάμεσα είναι αποτέλεσμα της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, τότε παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου περιμένουμε να έχουμε μείωση του φάσματος απορρόφησης της βενζυλικής ρίζας με λ_{max} στα 315 nm και μάλιστα σε μια μεγάλη συγκέντρωση (~16,3 mM) την πλήρη εξαφάνιση.



Σχήμα 4.11: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης **PhCh₂-SiMe₃** σε ατμόσφαιρα N₂ (MeCN) παρουσία αποσβέστη (16,3 mM) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser

Στο Σχήμα 4.11 φαίνεται καθαρά η ύπαρξη της βενζυλικής ρίζας στα 315 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (16,3 mM), γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την υπόθεση που κάνουμε, ότι δηλαδή η βενζυλική ρίζα είναι αποτέλεσμα της τριπλής **T₁** διεγερμένης κατάστασης.

Ριζικά ενδιάμεσα που προερχόμενα από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση μελετήθηκαν από τον Γ. Περδικομάτη^[3] και συγκεκριμένα κατά την μελέτη των *p*-βενζοϋλο υποκατεστημένων παραγώγων βενζυλοσιλανίων. Στα παράγωγα αυτά δεν εμφανίζεται ρίζα παρουσία αποσβέστη τριπλής, γεγονός που ενίσχυσε το επιχείρημα ότι τα ριζικά ενδιάμεσα προέρχονταν από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Εδώ όμως η φωτοδιάσπαση και η δημιουργία ριζών διαπιστώθηκε ότι ήταν αποτέλεσμα της **T₁**, πράγμα που επέβαλε το βενζοϋλο χρωμοφόρο.

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στη μεταπτυχιακή μου διατριβή για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων, των βραχύβιων προϊόντων της φωτοχημικής αντίδρασης των βενζυλοσιλανίων και συγκεκριμένα στον υπολογισμό των ριζικών ενδιάμεσων, προϋποθέτει την ύπαρξη τριπλής και τη χρήση αποσβέστη (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο). Αν δεχτούμε λοιπόν ότι παρόλη τη μεγάλη παρουσία αποσβέστη (16.3 mM) παραμένει ένα πάρα πολύ μικρό ποσοστό τριπλής, η οποία οδηγεί στη ρίζα, τότε η κβαντική απόδοση της ρίζας πρέπει να διορθωθεί. Ο συντελεστής διόρθωσης πρέπει να είναι **1/0.84** και οφείλεται στη διόρθωση λόγω της απόσβεσης της απλής **S₁** διεγερμένης κατάστασης, όπως υπολογίστηκε παραπάνω .

Έτσι λοιπόν έχουμε:

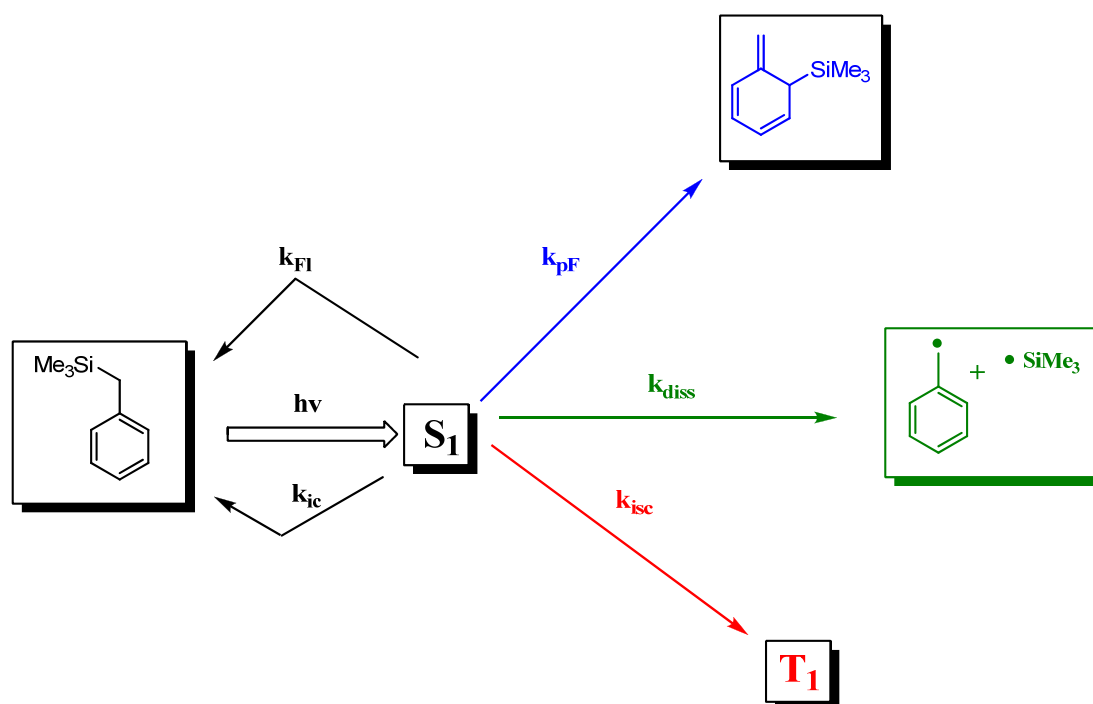
$$\frac{\Phi_R}{\Phi_R^q} = \frac{1}{0.84} \times (1 + k_q \times t_f \times [q]) = \frac{(1 + 6.5 \times 10^8 \times 6.25 \times 10^{-6} \times 16.3 \times 10^{-3})}{0.84} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_R}{\Phi_R^q} = 78.2$$

Ο διορθωτικός συντελεστής **78.2** σημαίνει ότι η κβαντική απόδοση της ρίζας είναι $\Phi_R = 78.2 \times 0.15 = \underline{\underline{11.73}}$ και ως είναι φυσικό τέτοια κβαντική απόδοση είναι αδύνατον να υπάρχει.

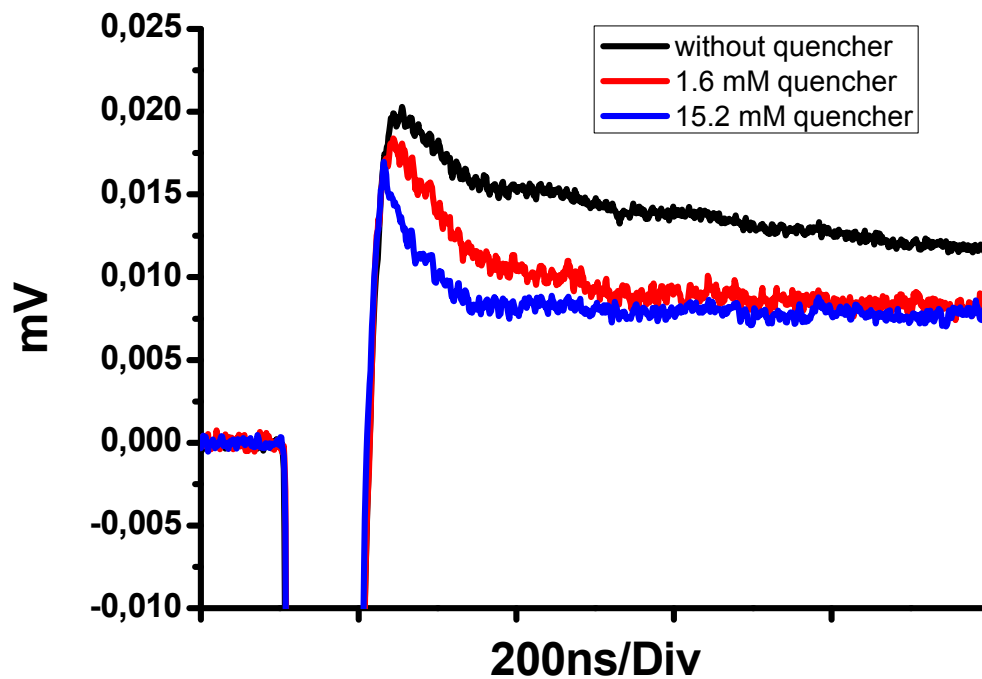
Συμπεραίνουμε λοιπόν από την παραπάνω ανάλυση ότι η βενζυλική ρίζα **δεν είναι αποτέλεσμα της τριπλής** διεγερμένης κατάστασης.

Μετά τα παραπάνω πρέπει να διαπραγματευτούμε την εκδοχή ότι η πορεία αποδιέγερσης είναι αυτή που φαίνεται στο *Σχήμα 4.12*, δηλαδή ότι η **S₁** οδηγεί όχι μόνο προς *photo-Fries* (δες παραπάνω) και τριπλή **T₁**, αλλά και απ' ευθείας στα ριζικά ενδιάμεσα:



Σχήμα 4.12: Υποθετικό σχήμα εργασίας της φωτοχημικής πορείας της ένωσης $PhCH_2-SiMe_3$

Αν λοιπόν τα ριζικά ενδιάμεσα που σχηματίζονται οφείλονται στην S_1 κατάσταση, τότε περιμένουμε στο λ_{max} της απορρόφησης της ρίζας (315 nm) να μην έχουμε σημαντική μεταβολή της οπτικής πυκνότητας παρουσία αποσβέστη τριπλής. Αν δηλαδή προσθέσουμε αποσβέστη και μετρήσουμε το ΔOD στα 315nm που είναι το λ_{max} της απορρόφησης της ρίζας, τότε θα πρέπει να μην έχουμε μεταβολή ή έστω την μείωση που αναμένεται από την όποια απόσβεση της S_1 . Η απορρόφηση όμως της τριπλής διεγερμένης κατάστασης εκτείνεται από τα 250-800 nm, επομένως με την προσθήκη αποσβέστη χάνουμε μέρος της απορρόφησης στα 315 nm (διαφορά μεταξύ των κινητικών προφίλ (Σχήμα 4.13)).



Σχήμα 4.13: Κινητικό προφίλ στα 315 nm (μαύρο) χωρίς την παρουσία αποσβέστη, με 1.6 mM συγκέντρωση αποσβέστη (κόκκινο) και με 15.2 mM (μπλε).

Πράγματι αν εξετάσουμε τα κινητικά προφίλ στα 315 nm με απουσία αποσβέστη (μαύρο), παρουσία αποσβέστη συγκέντρωσης 1.6mM (κόκκινο) και 15.2 mM (μπλε), παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αποσβέστη η απορρόφηση της βενζυλικής ρίζας παραμένει ουσιαστικά σταθερή (πλατό).

Σε συγκέντρωση αποσβέστη 15.2 mM η απόδοση (Φ_{T1}^q) τριπλής T_1 που εμφανίζεται στα φάσματα απορρόφησης είναι:

$$\frac{\Phi_{T1}}{\Phi_{T1}^q} = 1 + k_q \times t_f \times [q] = 1 + 6.5 \times 10^8 \times 6.25 \times 10^{-6} \times 15.2 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_{T1}}{\Phi_{T1}^q} = 68.15 \Rightarrow$$

$$\Phi_{T1}^q = 0.0159 \Phi_{T1}$$

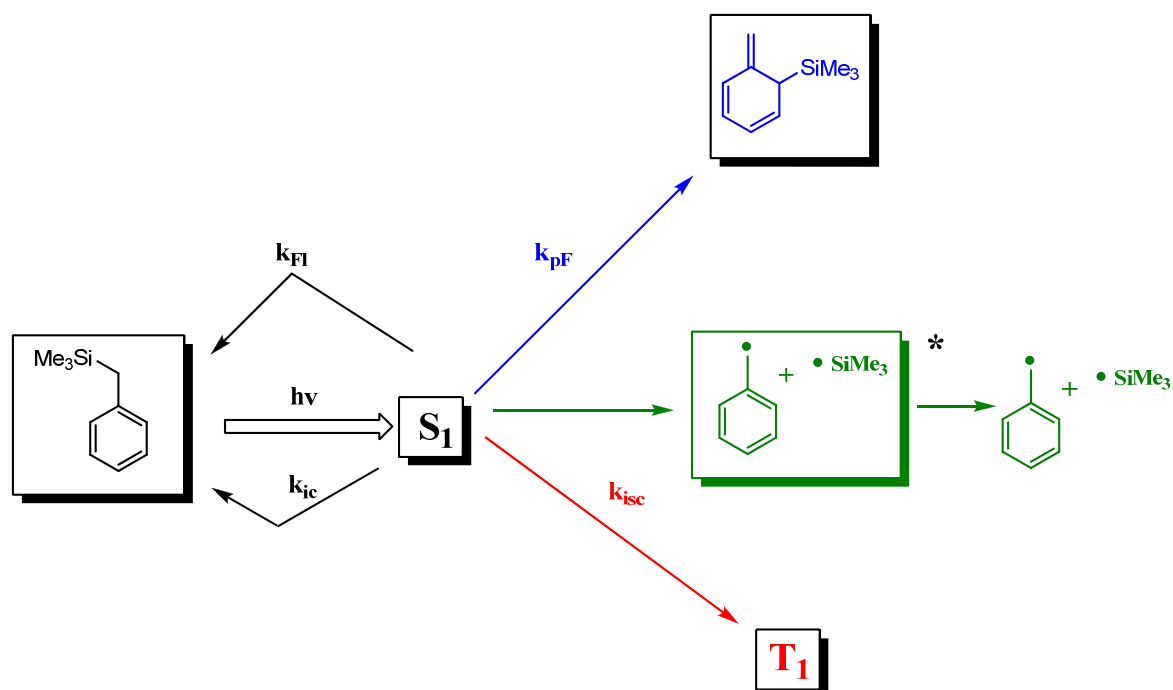
δηλαδή ουσιαστικά δεν υπάρχει απορρόφηση που να οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση σε αυτή τη συγκέντρωση αποσβέστη. Επίσης σε συγκέντρωση αποσβέστη 15.2 mM η απλή S_1 διεγερμένη κατάσταση έχει χάσει το **15%**.

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1 + k_q \times t_f \times [q] = 1 + 6.06 \times 10^8 \times 19 \times 10^{-9} \times 15.2 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\frac{\Phi_{S1}}{\Phi_{S1}^q} = 1.175 \Rightarrow$$

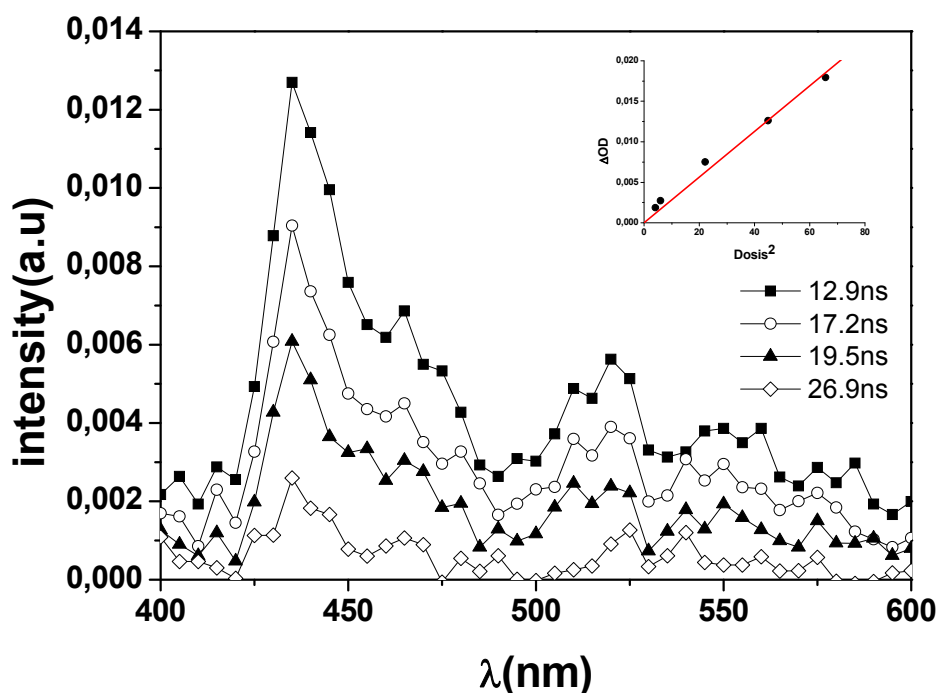
$$\Phi_{S1}^q = 0.851 \Phi_{S1}$$

Η τελευταία περίπτωση που θα εξετάσουμε (Σχήμα 4.14), αφορά μια αδιαβατική πορεία διάσπασης προς βενζυλική ρίζα διεγερμένης κατάστασης (D_1), όπως προβλέπει η διατριβή Βάρρα ^[13] και είναι σύμφωνη με την αρχή της διατήρησης της συμμετρίας των εμπλεκόμενων τροχιακών (Correlation Diagrams).



Σχήμα 4.14: Εναλλακτική φωτοχημικής πορείας της ένωσης $PhCH_2-SiMe_3$

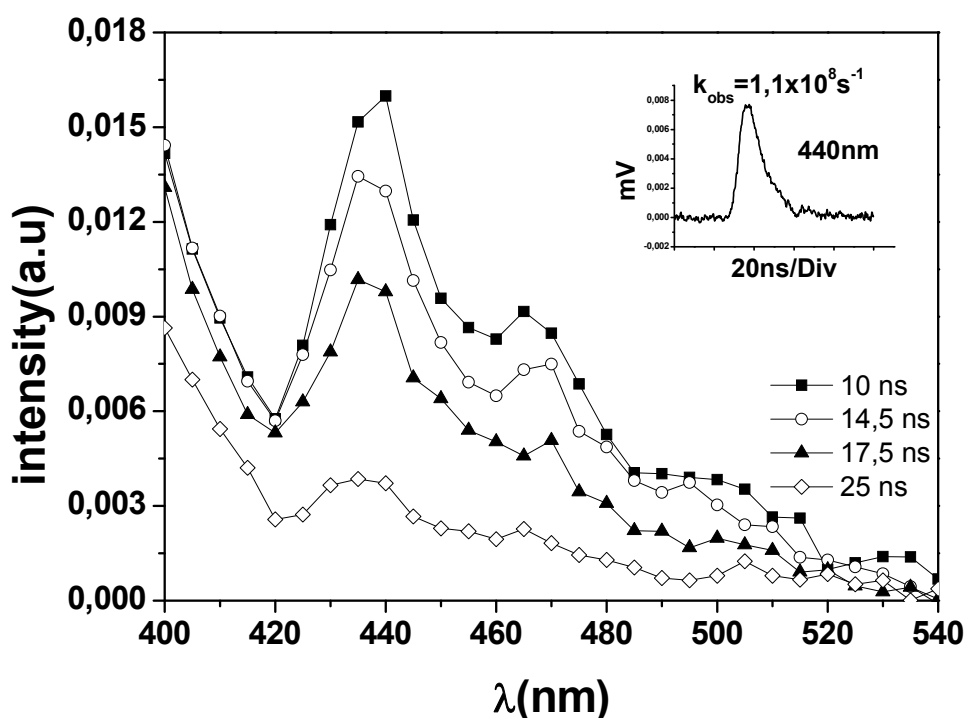
Αν τα ριζικά ενδιάμεσα ήταν αποτέλεσμα μιας ανώτερης διεγερμένης κατάστασης των ριζών, τότε θα περιμέναμε να έχουμε φθορισμό στην περιοχή που φθορίζει η βενζυλική ρίζα. Είναι γνωστό όμως από τη βιβλιογραφία^[48], πως ο φθορισμός της βενζυλο ρίζας έχει χρόνο ζωής της τάξης του 1ns, χρόνος που είναι αδύνατο να μετρήσουμε με τη συγκεκριμένη οργάνολογία που χρησιμοποιούμε (διακριτική ικανότητα της τάξης 2.5 ns). Στην περίπτωση όμως της φωτοδιάσπασης της ένωσης **Ph₃C-SiMe₃**, για την οποία γνωρίζουμε ότι το λ_{max} του φθορισμού της Ph₃C είναι στα 520nm και ο χρόνος ζωής του 8ns, μετρήσαμε το φθορισμό σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 400 nm (μέχρι 400 nm έχουμε το φθορισμό της μητρικής ένωσης) και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **Ph₃CH-SiMe₃** σε ακετονιτρίλιο με 266 nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου με μεγάλη ένταση laser (~10 mJ) σε μήκη κύματος >400nm και διάγραμμα φωτονικότητας (ΔOD συναρτήσει του τετραγώνου της δόσης του laser) .

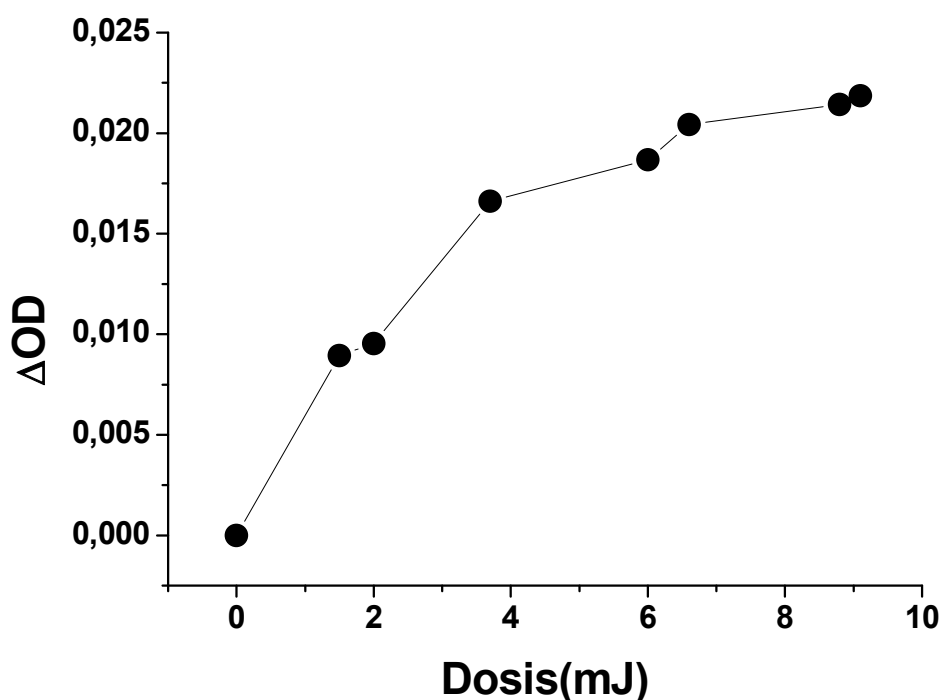
Στο Σχήμα 4.15 παρατηρούμε επίσης την ύπαρξη και μια πρώτης μπάντας με $\lambda_{\max}$ στα 440 nm. Από τα διαγράμματα φωτονικότητας στα δύο $\lambda_{\max}$ (440 και 520 nm), προκύπτει ότι ο φθορισμός είναι αποτέλεσμα διφωτονικής διαδικασίας που έρχεται σε αντίθεση με την υπόθεση που κάναμε, ότι δηλαδή τα ριζικά ενδιάμεσα προέρχονται από μια ανώτερη διεγερμένη κατάσταση. Ένα άλλο γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η υπόθεση αυτή δεν είναι ορθή είναι και η κβαντική απόδοση των φθορισμών αυτών, η οποία είναι πολύ μικρή και συγκεκριμένα υπολογίστηκε με βάση την κβαντική απόδοση του φθορισμού του τολουολίου και βρέθηκε μόλις $\Phi_f=1.12 \times 10^{-5}$ στα 520 nm. Θα περιμέναμε κβαντικές αποδόσεις τουλάχιστον ίση με την κβαντική απόδοση της $\text{Ph}_3\text{C}\bullet$ που βρήκαμε ότι είναι $\Phi_R=0.28$ (βλ § 2.7).

Η παραπάνω μελέτη έγινε και σε άλλα παράγωγα της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$, όπως για την ένωση **1b**, στην οποία αν συνεχίσουμε να καταγράφουμε το φάσμα εκπομπής της ένωσης σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm (μεγαλύτερη όμως ένταση του laser ~4 mJ), όπου ο φθορισμός της μητρικής ένωσης δεν έχει εκπομπή, καταγράφουμε το σήμα (Σχήμα 4.16):



Σχήμα 4.16: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **1b** σε ακετονιτρίλιο με 266 nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου με μεγάλη ένταση laser σε μήκη κύματος >400nm και κινητικό προφίλ στα 440 nm.

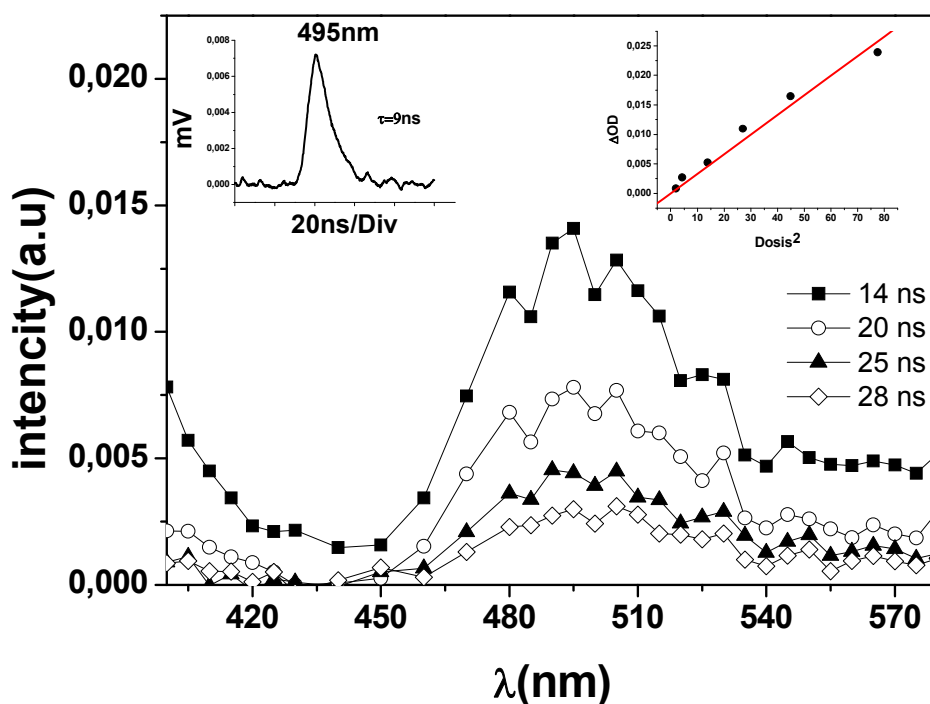
όπου έχουμε το φάσμα με $\lambda_{\max}$ στα 440 nm. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού αυτού είναι κατά δύο φορές μικρότερος από αυτόν της μητρικής ένωσης και ανέρχεται στα 9,1ns, γεγονός που φανερώνει ότι δεν πρόκειται για το φθορισμό που αντιστοιχεί στη βενζυλική ρίζα, γιατί όπως είπαμε δεν είναι δυνατόν να τον μετρήσουμε με την οργανολογία που διαθέτουμε. Επίσης η μορφή του φθορισμού είναι ίδια με αυτήν στην περίπτωση της ένωσης **Ph₃C-SiMe₃**, που φανερώνει ίσως την κοινή προέλευσή τους. Το διάγραμμα φωτονικότητας στα 440 nm δεν μας δίνει σαφή εικόνα για το αν πρόκειται για μονοφωτονική ή διφωτονική διαδικασία (Σχήμα 4.17).



Σχήμα 4.17: Διάγραμμα φωτονικότητας στα 440 nm για την ένωση **1b**

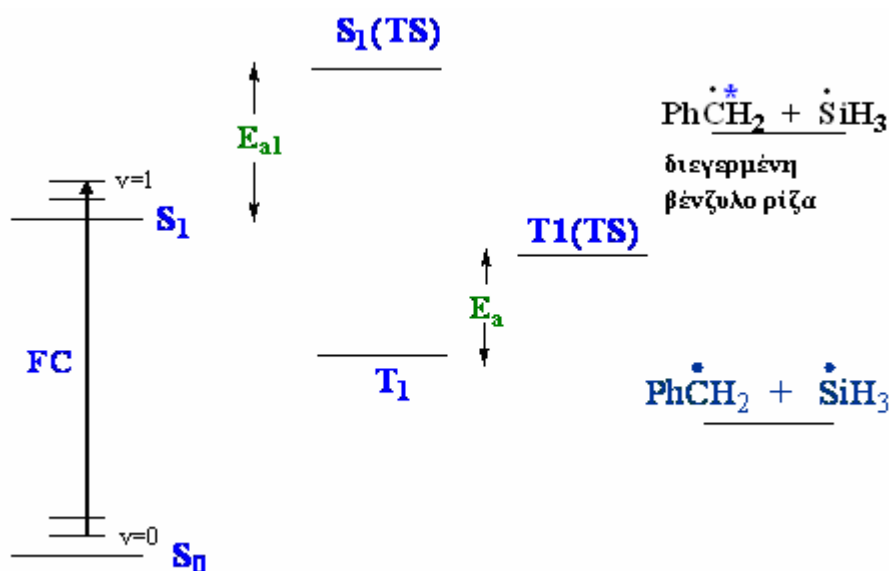
Η κβαντική απόδοση του φθορισμού αυτού υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ως αναφορά το τολουόλιο και είναι $\Phi_f=1.26 \times 10^{-4}$ στα 440 nm.

Παρόμοια αποτελέσματα είχαμε και στη περίπτωση της ένωσης **1c** καθώς και στην περίπτωση της ένωσης **PhCHMe-SiMe₃**. Ειδικότερα στην περίπτωση της ένωσης **PhCHMe-SiMe₃** (Σχήμα 4.18) είχαμε αποτελέσματα ανάλογα με την ένωση **Ph₃C-SiMe₃**, δηλαδή η διαδικασία παραγωγής του φθορισμού είναι διφωτονική και η κβαντική της απόδοση μετρήθηκε με τη χρήση τολουολίου ως αναφορά $\Phi_f=1.1 \times 10^{-4}$. Η κβαντική απόδοση της ρίζας όπως αυτή μετρήθηκε είναι $\Phi_R=0,11$.



Σχήμα 4.18: Φάσμα εκπομπής που προκύπτει μετά από φωτοβόληση διαλύματος της ένωσης **PhCHMe-SiMe₃** σε ακετονιτρίλιο με 266 nm laser, υπό ατμόσφαιρα αζώτου με μεγάλη ένταση laser σε μήκη κύματος >400nm και διάγραμμα φωτονικότητας.

Αν υποθέσουμε ότι τα ριζικά ενδιάμεσα δεν είναι αποτέλεσμα της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, αλλά μιας ανώτερης διεγερμένης κατάστασης των ριζών, τότε η ενέργεια που θα απαιτείται για τη δημιουργία των ριζών θα ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που προσφέρεται από την ακτινοβολία του laser, που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα ($266\text{nm} = 107,5 \text{ kcal/mol}$). Πράγματι ο συνάδελφος Βάρρας στη διατριβή του^[13] υπολόγισε ότι η ενέργεια που θα χρειαζόταν για τη δημιουργία της διεγερμένης βενζυλικής ρίζας από την S_1 είναι ενεργειακά αδύνατη (Σχήμα 4.19).



Σχήμα 4.19: Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών διεγερμένων καταστάσεων βενζυλοσιλανίου ($E_{FC}=113.54$, $E_{a1}=29.18$ και $E_a=14.32 \text{ kcal/mol}$).

Άρα από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεράνουμε ότι η βενζυλική ρίζα δεν είναι αποτέλεσμα μιας ανώτερης διεγερμένης κατάστασης των ριζών γιατί:

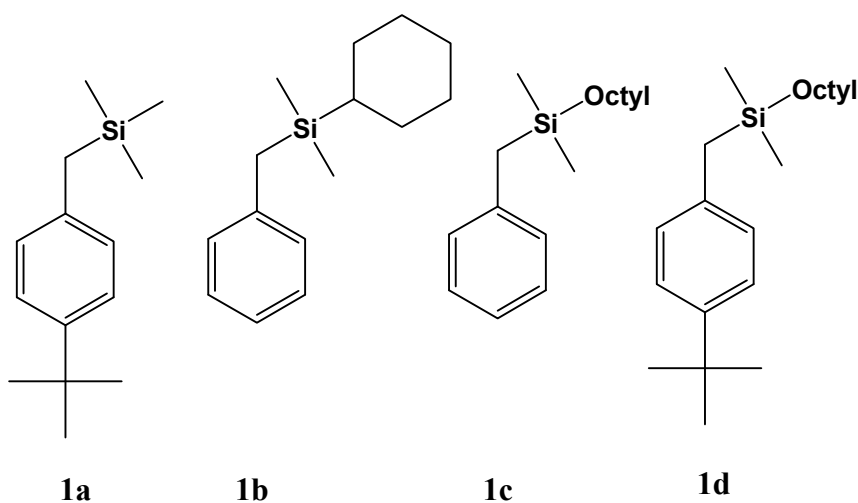
1. Η κβαντική απόδοση των φθορισμών, η οποία υπολογίστηκε με βάση το την κβαντική απόδοση του φθορισμού του τολουολίου και βρέθηκε $\Phi_f=4.2 \times 10^{-5}$ -

1.26×10^{-4} , είναι κατά πολύ μικρότερη από τις υπολογισθείσες τιμές των κβαντικών αποδόσεων των ριζών.

2. Δεν αναμένεται φθορισμός στην περίπτωση των ενώσεων που έχουμε την **PhCH₂•**, γιατί όπως αναφέρθηκε ο χρόνος ζωής του φθορισμού της είναι της τάξης των *pico*-δευτερολέπτων, επομένως μη ανιχνεύσιμη από την οργανολογία που διαθέταμε. Επιπλέον, όπως είδαμε, η πιθανή δημιουργία διεγερμένης ρίζας **PhCH₂•** αντιβαίνει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας.

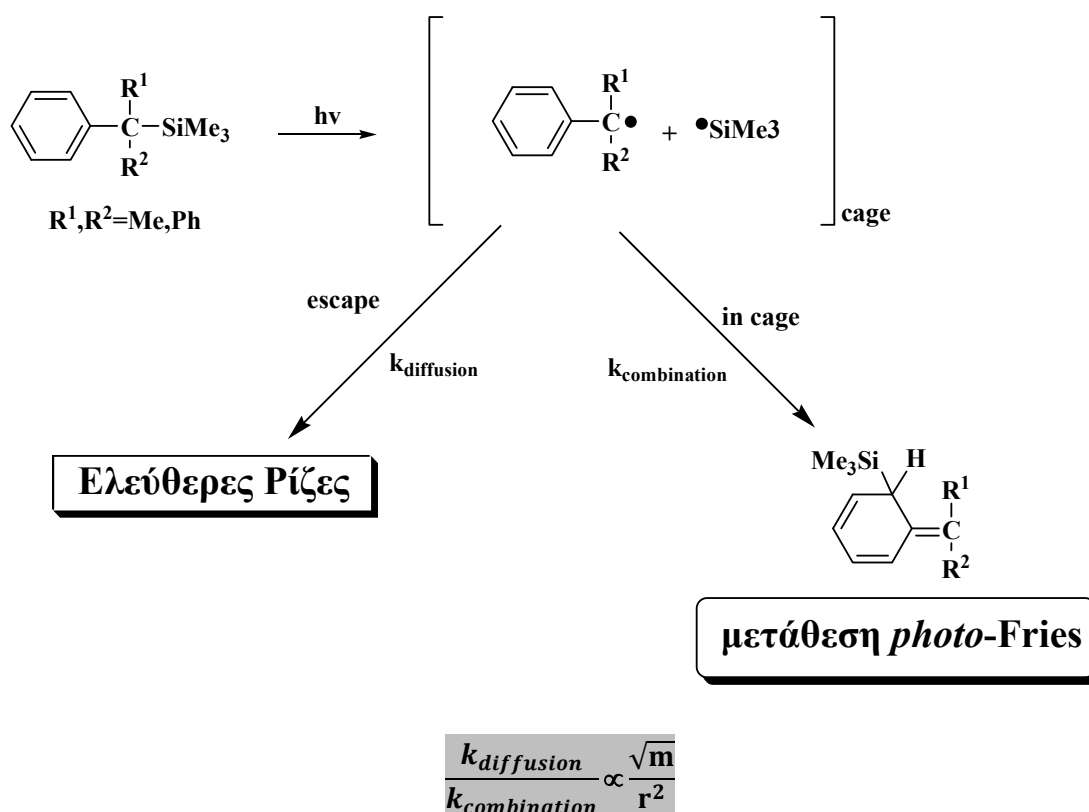
4.5 Ο ρόλος του κλωβού του διαλύτη

Σε συνέχεια της λογικής που αναπτύχθηκε κατά τη μεταπτυχιακή μου διατριβή για το ρόλο του κλωβού του διαλύτη στον καθορισμό των φωτοπροϊόντων, σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν οι ενώσεις **1a-d** (Σχήμα 4.20).



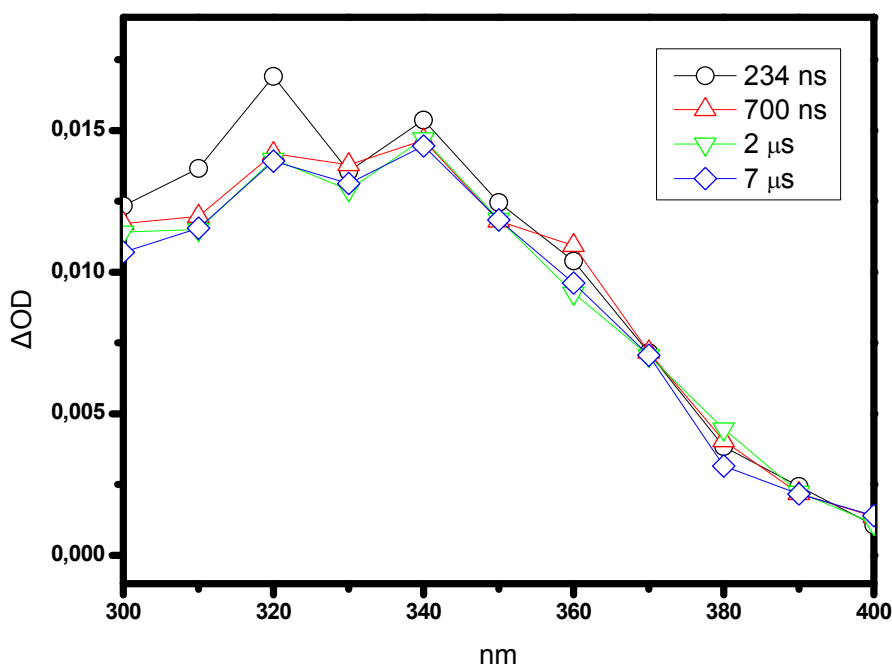
Σχήμα 4.20: Ενώσεις **1a-d**

Τότε υποθέσαμε σε συμφωνία με την κρατούσα αντίληψη για τον μηχανισμό *photo*-Fries ότι η αύξηση του μεγέθους των ριζών που προκύπτουν από τη φωτοδιάσπαση συμβάλλει στην αύξηση του ποσοστού του εντός κλωβού (*solvent-cage*) σχηματιζόμενου *photo*-Fries ενδιάμεσου (Σχήμα 4.21).



Σχήμα 4.21: Φωτοδιάσπαση βενζυλοσιλανίων και λειτουργία του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη.

Η μελέτη των παραπάνω ενώσεων που παρουσιάσαμε στην παράγραφο § 3.5 έδειξε αντίθετα, πως αυξάνοντας το μέγεθος των επιμέρους ριζών η μετατροπή προς *photo-Fries* ενδιαμέσο μειώνεται σημαντικά. Κύριο ρόλο στην αναδιάταξη ή μη των ριζών προς *photo-Fries* ενδιαμέσο φαίνεται να παίζουν στερικά κυρίως φαινόμενα. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη φωτοχημική μελέτη των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c**, όπου η μετάθεση στην *ortho* θέση δεν ευνοείται λόγω της ύπαρξης της μεθυλομάδας στη θέση αυτή. Επίσης η μελέτη της ένωσης του βενζυλοτριμεθυλοσιλανίου ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$) σε διαλύτη δωδεκάνιο (αυξημένο ιώδες), δεν έδειξε αύξηση στην απόδοση του *photo-Fries* ενδιαμέσου Σχήμα 4.22 σε σχέση με το αντίστοιχο σε MeCN.



Σχήμα 4.22: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** σε διαλύτη δωδεκάνιο παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1.3-βουταδιένιο 15,8 mM, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Επίσης είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ενώ θα περίμενε κανείς να έχει μια αύξηση στο ποσοστό της βενζυλικής ρίζας (προϊόν διαφυγής του κλωβού), αντιθέτως παρατηρούμε μείωση και μάλιστα σημαντική. Από τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της ρίζας στις ενώσεις **1b** και **1c** προκύπτει αντίστοιχα $\Phi_R=0.04$ και $\Phi_R=0.05$ (υπολογισμός αναλυτικά § 5.3.8 και 5.3.9), ενώ για την περίπτωση της ένωσης **PhCH₂-SiMe₃** υπολογίσαμε $\Phi_R=0.15$ (υπολογισμός αναλυτικά § 5.3.5).

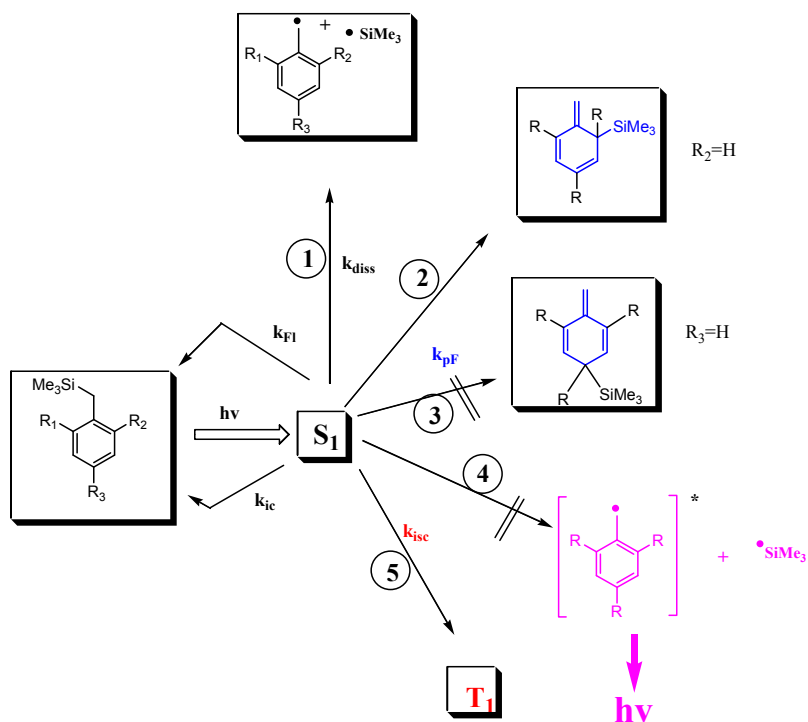
Τα παραπάνω στοιχεία έρχονται σε πλήρη αντίθεση με την καθιερωμένη λογική του μηχανισμού της *photo*-Fries μετάθεσης, που θέλει τα *photo*-Fries προϊόντα να προκύπτουν από την εντός κλωβού επανασύζευξη των ριζών. (βλ. §. 2.6). Επίσης δεν παρατηρούμε ουσιαστική διαφοροποίηση στους χρόνους ζωής του φθορισμού των ενώσεων αλλά ούτε και στην ενέργεια διάσπασης του δεσμού **C-Si** σε σχέση με την ένωση **PhCH₂-SiMe₃** που θα δικαιολογούσε την συμπεριφορά αυτή.

Πίνακας 4.6: Υπολογισθέντες τιμές ενέργειας διάσπασης δεσμού με τη μέθοδο DFT/6-31G(d).

Ένωση	Ενέργεια διάσπασης (BDE kcal/mol)	Πειραματική τιμή	Διαφορά από PhCH-SiMe ₃
Ph₂CH₂SiMe₃	68,5		-
1a	68,3	-	0,2
1b	67,7	-	0,8
1c	67,3	-	1,2
3b	64,5	-	4,0
3a	66,8	-	1,7
3c	64,9	-	3,6

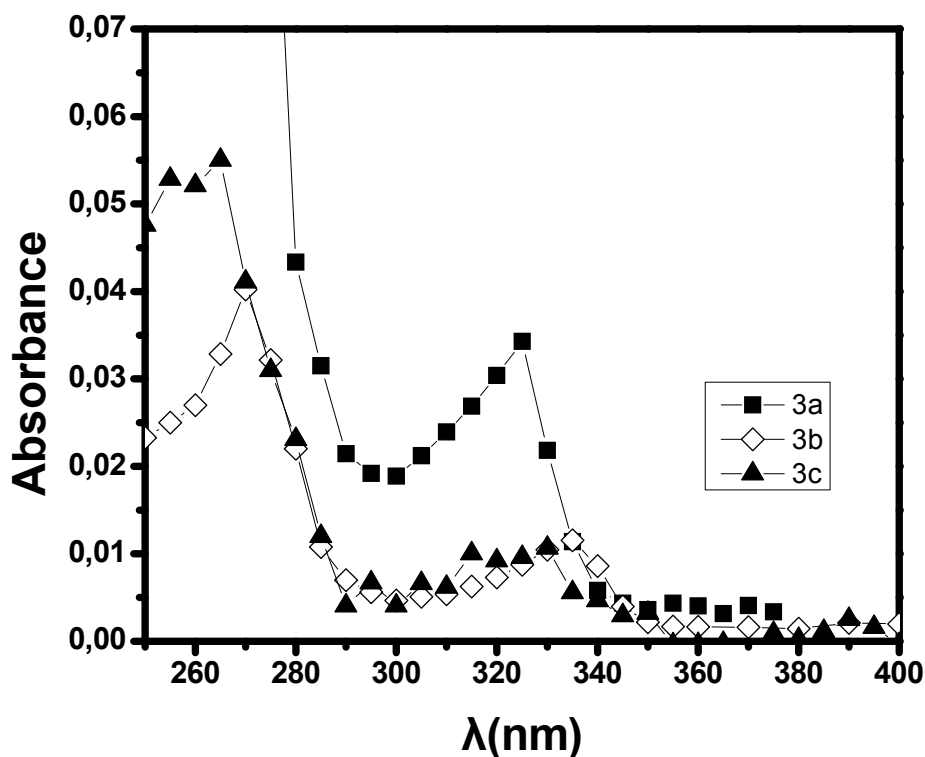
4.6 Διερεύνηση της τοποχημείας των photo-Fries ενδιαμέσων

Η φωτοχημική μελέτη των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c** έγινε για να επιβεβαιώσουμε την παραιτηθείσα τοποεκλεκτικότητα του σχηματισμού του *ortho* photo-Fries ενδιαμέσου (1,3-μετάθεση), σε αντίθεση προς την κλασσική photo-Fries αντίδραση που δίνει μίγμα προϊόντων (1,3- και 1,4-μετάθεσης). Αυτό επιχειρήθηκε «μπλοκάροντας» επιλεγμένα τις θέσεις *ortho/para* του βενζυλικού δακτυλίου, οι οποίες είναι υποψήφιες να δεχτούν τη μετατιθεμένη σιλυλομάδα. Στο Σχήμα 4.23 φαίνονται πιθανές διεργασίες και προϊόντα προς συζήτηση.



Σχήμα 4.23: Πιθανές φωτοχημικές πορείες που μπορεί να συμβούν κατά τη διέγερση των ενώσεων **3a-c**.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της ένωσης **3a** όπου υπάρχει μόνο μια διαθέσιμη θέση προς μετάθεση (*ortho*), έχουμε σχηματισμό *photo*-Fries προϊόντος, ενώ στις άλλες δύο περιπτώσεις, όπου οι *ortho*-θέσεις του βενζολικού δακτυλίου είναι κατειλημμένες, δεν παρατηρείται *photo*-Fries προϊόν ή η διάκριση είναι στα όρια της διακριτικής ικανότητας του οργάνου (Σχήμα 4.24). Αυτό δείχνει ότι 1,4-μετάθεση δεν λαβαίνει χώρα, πράγμα που στηρίζει το συμπέρασμα που είχαμε ήδη βγάλει από την ανάλυση των UV-φασμάτων (με υποστήριξη και από κβαντοχημικούς υπολογισμούς CNDO/S)



Σχήμα 4.24: Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1.3-βουταδιενίου σε χρονικό παράθυρο των 4 μ s.

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα μόνο στην ένωση **3a** υπάρχει ικανοποιητική απορρόφηση, την οποία μπορούμε να αποδώσουμε στο *photo*-Fries ενδιαμέσο ($\lambda_{\max} \sim 330\text{nm}$), ενώ στις ενώσεις **3b** και **3c** η απορρόφηση στην περιοχή αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη. Παρουσία όμως οξυγόνου όλες οι απορροφήσεις χάνονται.

Για να έχουμε πιο σαφή αποτελέσματα για την παραγωγή του *photo*-Fries ενδιαμέσου προβήκαμε στην πραγματοποίηση πειραμάτων φωτονικότητας, δυστυχώς όμως υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου όπως έχουμε ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, δεν υπάρχει ικανοποιητικό σήμα απορρόφησης με αποτέλεσμα να μην μπορούμε με ακρίβεια να μετρήσουμε την κβαντική απόδοση του *photo*-Fries ενδιαμέσου ή ακόμη και της βενζυλικής ρίζας.

Πέρα από την τοποεκλεκτικότητα ένα άλλο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που έχουν οι ενώσεις αυτές είναι ότι κατά τη διέγερση τους δίνουν έντονο φθορισμό σε μήκη κύματος 400-600 nm. Το φθορισμό αυτό αποδώσαμε στη βενζυλική ρίζα που εκπέμπει στην περιοχή αυτή και είναι σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία ^[39, 49] (Σχήμα 4.25).

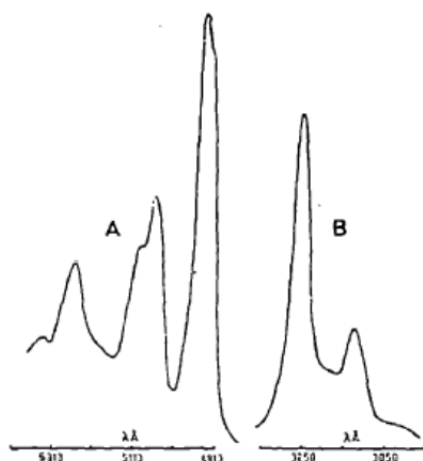
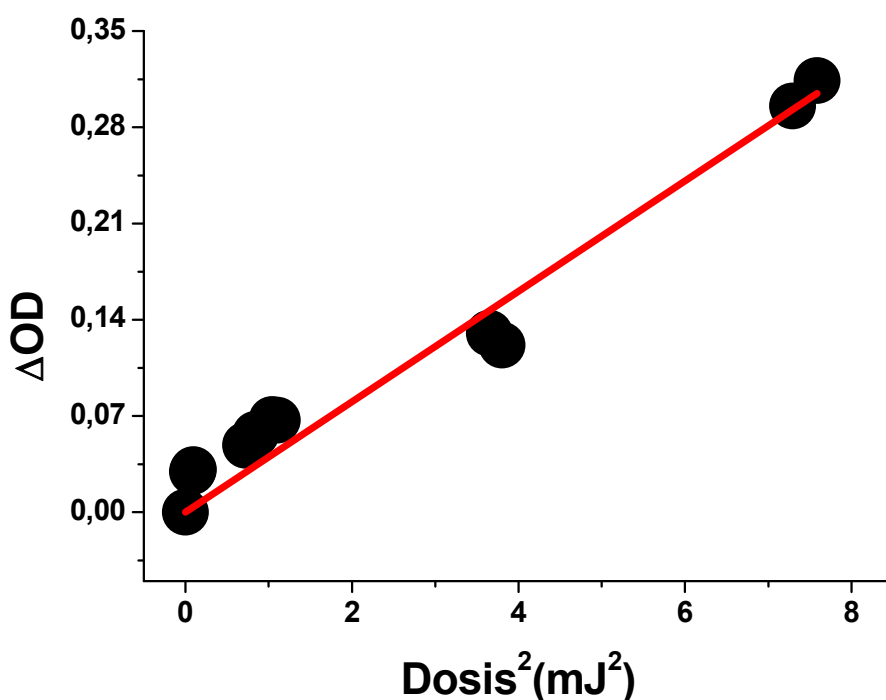


Fig. 2. Electronic spectra of 2,3- and 2,6-dimethylbenzyl radicals produced by photolysis of 1,2,3-trimethylbenzene in *n*-hexane at 77° K. A – fluorescence excited by λ 3255 Å radiation; B – excitation spectrum of the fluorescence at λ 4945 Å.

Σχήμα 4.25: Φάσμα εκπομπής των 2,3- και 2,6-διμεθυλοβενζυλικών ριζών.

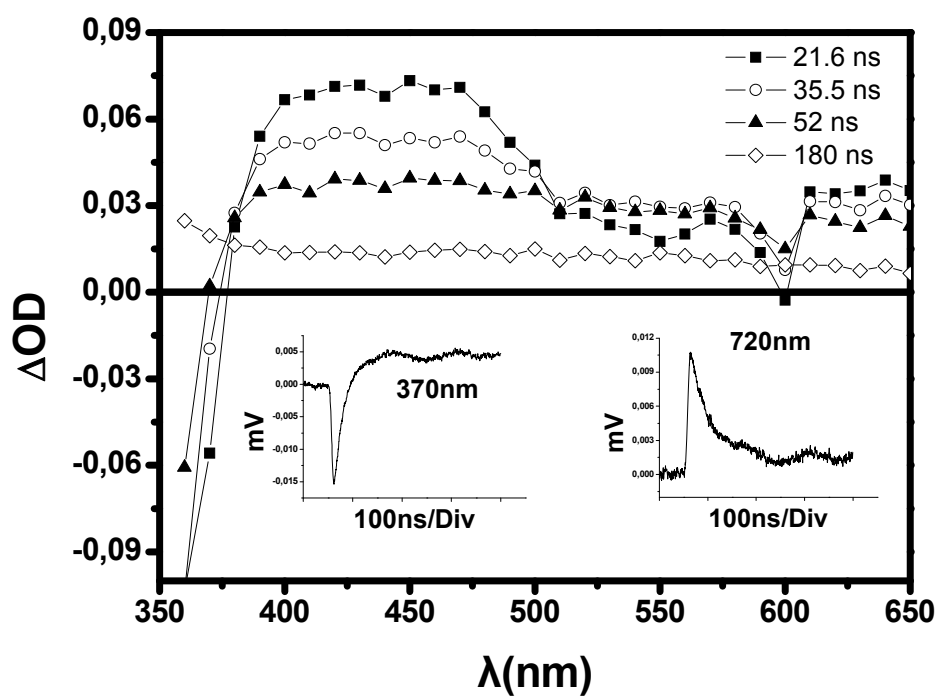
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο φθορισμός αυτός είναι αποτέλεσμα μιας διφωτονικής διαδικασίας, όπως αυτό προκύπτει από το διάγραμμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το τετράγωνο της εντάσεως του laser (Σχήμα 4.26). Γίνεται έτσι σαφές πως η δημιουργία της βενζυλικής ρίζας γίνεται εντός του παλμού του laser. Μόνον αν η ρίζα δημιουργείται εντός του παλμού μπορεί να δεχτεί και ένα δεύτερο φωτόνιο και να διεγερθεί εκ νέου με αποτέλεσμα το φθορισμό.



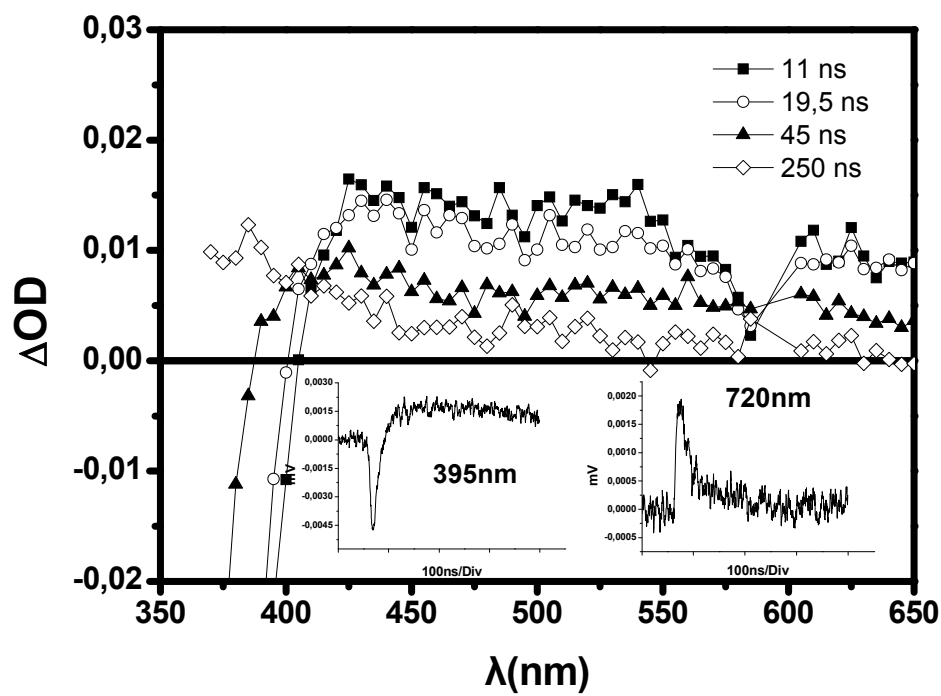
Σχήμα 4.26: Πείραμα φωτονικότητας στο φθορισμό στα 520nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Ο φθορισμός της ρίζας χάνεται υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου λόγω της ταχύτατης αντίδρασής της με το οξυγόνο.

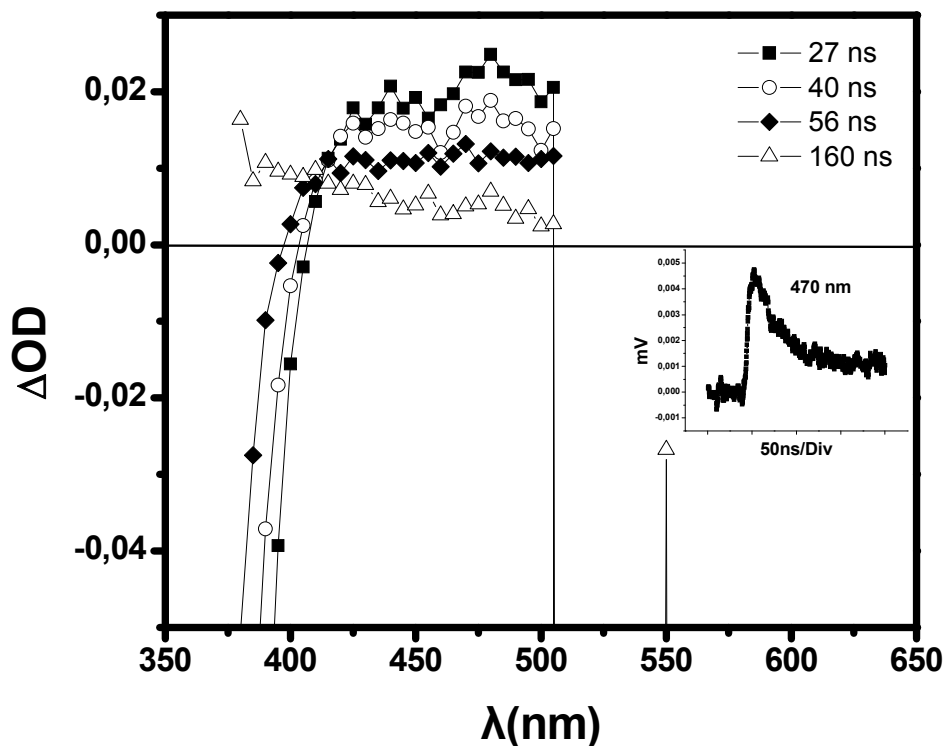
Σημαντική παρατήρηση αποτελεί όμως η αύξηση του φθορισμού των ριζών ανάλογα με την υποκατάσταση του βεζυλικού δακτυλίου. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα από τα φάσματα LPF των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c**, έχουμε αύξηση του φθορισμού ριζών στις ενώσεις **3b** και πολύ περισσότερο στην **3c**. Αυτές έχουν κατειλημμένες και τις δύο *ortho*-θέσεις και έτσι παρεμποδίζεται η μετάθεση προς *photo*-Fries προϊόν (Σχήματα 4.27-28).



Σχήμα 4.27: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3c** σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 4.27: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3a** σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, κινητικά προφίλ στα 395 και 720 nm.



Σχήμα 4.28: Φάσμα S_1-S_n απορρόφησης διαλύματος της ένωσης **3b** σε MeCN, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, κινητικά προφίλ στα 470 nm.

Υπολογίζοντας τις ενέργειες διάσπασης του δεσμού **C-Si** (Πίνακας 4.7) βλέπουμε πως οι ενώσεις **3a**, **3b**, και **3c** έχουν ενέργειες διάσπασης κοντά στην ενέργεια διάσπασης της ένωσης **PhCHMe-SiMe₃**, η οποία έχει δείξει μια λίαν αποτελεσματική *photo*-Fries μετάθεση ($\Phi_{\text{PF}}=0.17$)^[5]. Γιατί όμως να συμβαίνει αυτό; Τι είναι αυτό που ευνοεί στην περίπτωση των ενώσεων **PhCHMe-SiMe₃** την *photo*-Fries μετάθεση, ενώ στην περίπτωση των **3a**, **3b**, και **3c** όχι;

Πίνακας 4.7: Υπολογισθέντες τιμές BDE με τη μέθοδο DFTB3LYP/6-31G(d).

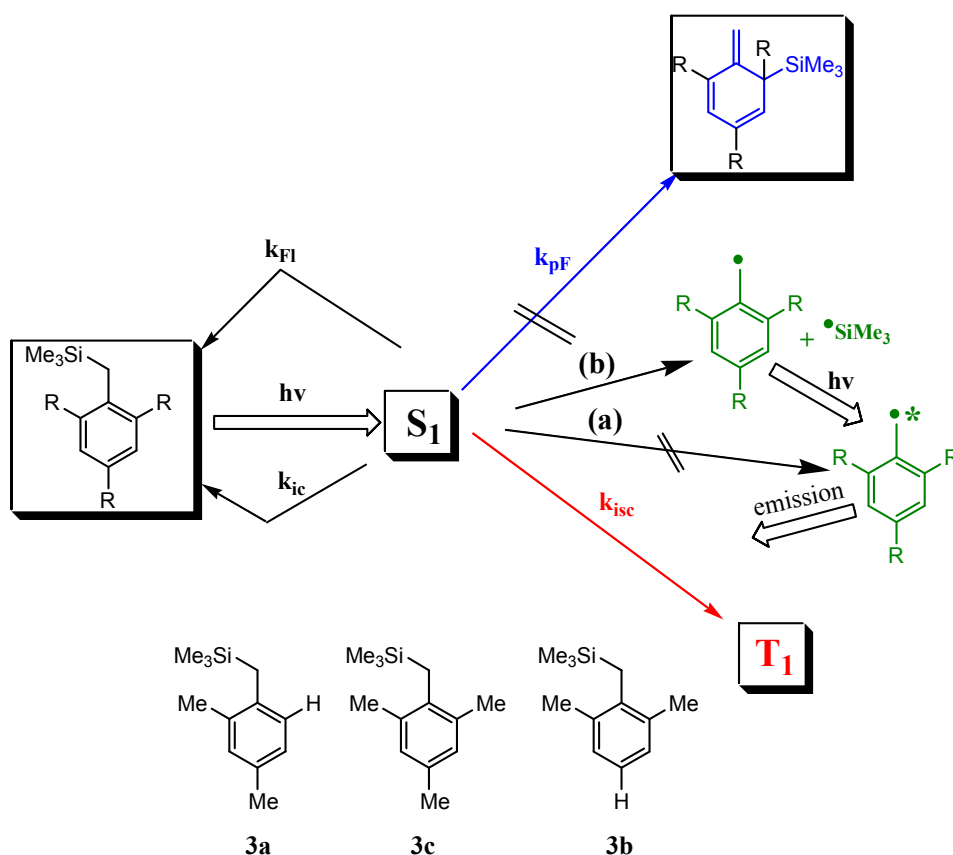
Ένωση	Ενέργεια Διάσπασης (BDE kcal/mol)	Πειραματικές Τιμές	Διαφορά από PhCH ₂ - SiMe ₃
Ph₂CH₂SiMe₃	68,5		0,0
3b	64,5	?	4,0
3a	66,8	?	1,7
3c	64,9	?	3,6
Ph₃C-SiMe₃	40,5	?	28,0
1a	68,3	?	0,2
Ph₂CH-SiMe₃	56,0	?	12,5
PhCHMe-SiMe₃	62,4	?	6,2
PhCMe₂-SiMe₃	56,8	?	11,8

Η απάντηση στα παραπάνω ερωτήματα πρέπει να βρίσκεται στην επίδραση που έχουν οι μεθυλομάδες του δακτυλίου στη φωτοχημική πορεία του συστήματος. Με την προσθήκη των μεθυλομάδων στο βενζολικό δακτύλιο επιφέρουμε σταθεροποίηση στο ριζικό σύστημα σε σχέση με τη βενζυλο ρίζα περίπου κατά 4 kcal/mol. Το γεγονός αυτό, της σταθεροποίησης της ρίζας αλλάζει τη φωτοχημική πορεία του συστήματος, αφού το κανάλι που οδηγεί στη διάσπαση γίνεται πλέον ανταγωνιστικότερο. Από τον υπολογισμό των ενεργειών διέγερσης των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c**, δεν φαίνεται να υπάρχει διαφοροποίηση όσον αφορά τις ενέργειες διέγερσης σε σχέση με την ένωση **PhCH₂-SiMe₃**, που να δικαιολογεί την τόσο διαφορετική φωτοχημική πορεία. Τα ριζικά ενδιάμεσα όμως των ενώσεων **3a**, **3b** και **3c** έχουν μικρότερες ενέργειες διέγερσης σε σχέση πάντα με την ρίζα **PhCH₂•** κατά περίπου 5 kcal/mol (Πίνακας 4.8).

Πίνακας 4.8: Ενέργειες διέγερσης που υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο TD-DFT: B3LYP/6-31G(d).

Ένωση	Ενέργεια Διέγερσης(kcal/mol)	Πειραματικές Τιμές(kcal/mol)
PhCH₂•	69,4	64
3b•	64,1	60,0
3c•	63,3	58,1
3a•	66,6	60,6
Ph₂CH₂SiMe₃	113,9	104,3
3a	110,3	-
3b	-	-
3c	-	-

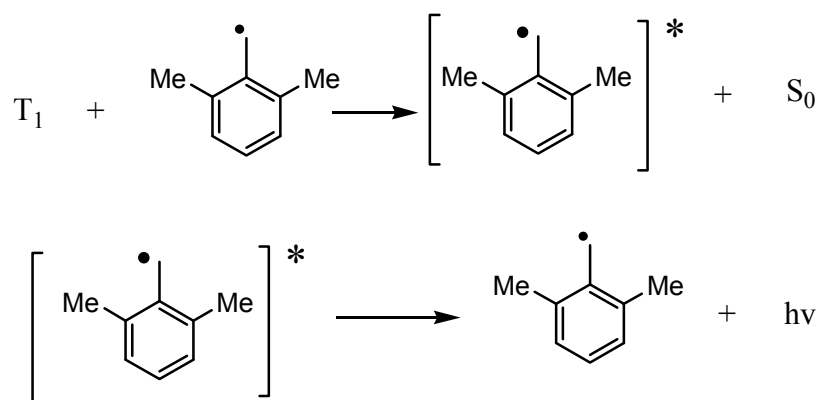
Η μείωση αυτή της ενέργειας διέγερσης σε συνδυασμό με τη μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την παραγωγή των διεγερμένων ριζών, θα μπορούσε να καταστήσει το κανάλι αυτό ανταγωνιστικότερο προς τα άλλα (Σχήμα 4.29a). Όμως και στις περιπτώσεις αυτές **3a-c**, όπως και στη θεμελιώδη ένωση **PhCH₂-SiMe₃** (§4.4), μια τέτοια δυνατότητα αντιβαίνει στο ενεργειακό ισοζύγιο: η διαθέσιμη ενέργεια του laser (266 nm = 107.5 kcal/mol), δεν επαρκεί για τη δημιουργία και την εν συνεχεία διέγερση της βενζυλικής ρίζας. Αυτό επειδή για τη διάσπαση του δεσμού C-Si απαιτούνται περίπου 65 kcal/mol και για τη διέγερση της ρίζας απαιτούνται άλλα 65 kcal/mol συνολικά δηλαδή χρειάζονται περίπου 130 kcal/mol.



Σχήμα 4.29: Επικρατέστερο μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας των ενώσεων **3a-c**.

Κατά συνέπεια, η πιθανότερη εκδοχή είναι (Σχήμα 4.29b) η δημιουργία ριζών εντός του παλμού (~4 ns) από την S_1 , με αποτέλεσμα μέσα στο χρονικό διάστημα του παλμού να έχουμε διέγερση τους με ένα δεύτερο φωτόνιο. Η χρονική επικάλυψη των δυο φαινομένων είναι εμφανής στο Σχήμα 4.30.

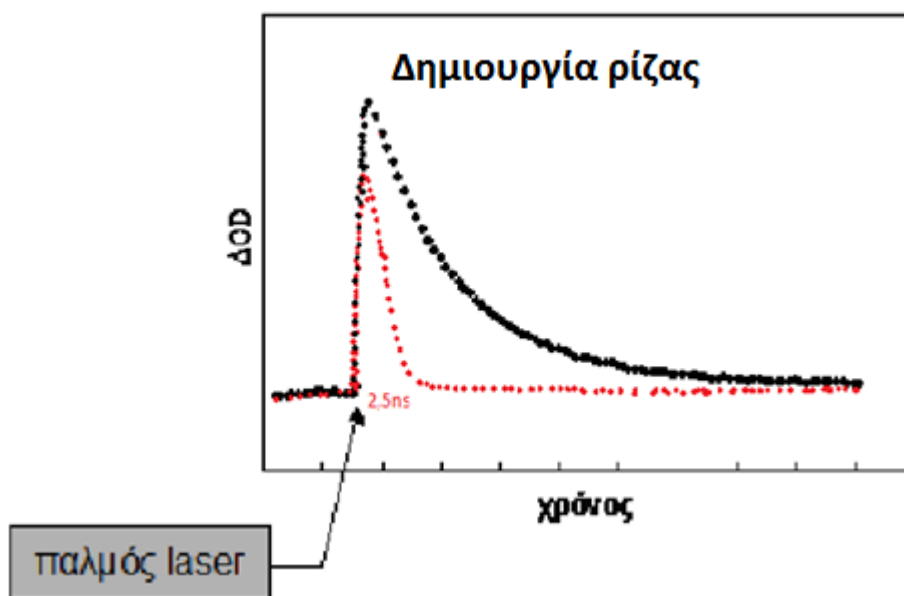
Η εκδοχή, οι διεγερμένες ρίζες να προέρχονται από μεταφορά ενέργειας από την τριπλή T_1 (μs) δεν είναι πιθανή διότι στην περίπτωση που μελετούμε έχουμε τον φθορισμό της ρίζας με χρόνος ζωής $\tau = 10,6$ ns.



Αν η δημιουργία της ρίζας εντός του παλμού είχε ως αποτέλεσμα την απόσβεση της T_1 κατάστασης και ο φθορισμός της ρίζας που καταγράφουμε σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm προερχόταν από αυτή την διαδικασία τότε παρουσία αποσβέστη σε συγκέντρωση ικανή να αποσβέσει ποσοτικά την T_1 , δεν θα περιμέναμε να έχουμε εκπομπή. Η μόνη περίπτωση που μπορεί να ισχύει το παραπάνω είναι αν η ταχύτητα quenching της τριπλής από την βενζυλική ρίζα να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της T_1 με 2-μεθυλο 1,3-βουταδιένιο που μετρήθηκε και βρέθηκε $k_q = 2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (η ταχύτητα quenching της S_1 με 2-μεθυλο 1,3-βουταδιένιο είναι $k_q = 1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Παρουσία όμως αποσβέστη καταγράφουμε φθορισμό των ριζών. Η διαφορά με την παρουσία αποσβέστη ή μη στον φθορισμό της ρίζας είναι ότι ο χρόνος ζωής του από 10,6 ns γίνεται 7,4 ns (βλ. §5.3.8 πείραμα 16). Για να έχουμε κάποια ένδειξη ότι συμβαίνει quenching της τριπλής από την βενζυλική ρίζα θα πρέπει να παρατηρούσαμε με την αύξηση της έντασης του laser πτώση της απορρόφησης της T_1 λόγω αύξησης της παραγωγής της ρίζας, δηλαδή με ένα πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού στο $\lambda_{\max}$ της βενζυλικής ρίζας θα έπρεπε να παρατηρούσαμε συνεχή αύξηση της ταχύτητας καταστροφής της ρίζας. Επίσης με την αύξηση της έντασης του laser θα παρατηρούσαμε μείωση στο $\lambda_{\max}$ της T_1 . Στην περίπτωση των ενώσεων που μελετήσαμε δεν παρατηρήσαμε τίποτα από τα παραπάνω, αντιθέτως με την αύξηση της έντασης του laser στο $\lambda_{\max}$ της T_1 παρατηρούμε αύξηση της απορρόφησης (βλ. §5.3.8 πείραμα 11).

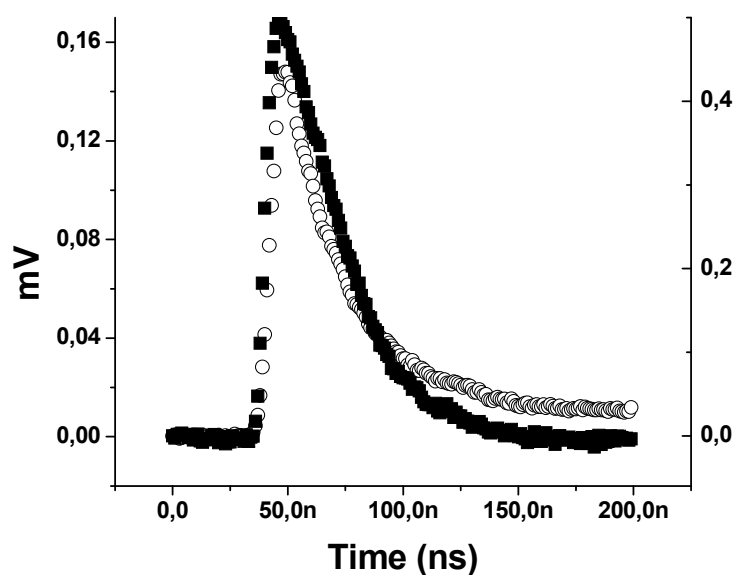
Από όλα τα παραπάνω εξάγουμε το συμπέρασμα πως ίσως να έχουμε κάποια απόσβεση της τριπλής από την βενζυλική ρίζα και για το λόγω αυτό να

παρατηρούμε τον φθορισμό σε μεγαλύτερο lifetime αλλά σε καμιά περίπτωση ο φθορισμός αυτός δεν οφείλεται σε αυτή και μόνο την διαδικασία. Οι *Fujiwara et.al.*^[50] διαπίστωσαν εντούτοις μια τέτοια περίπτωση κατά τη φωτόλυση του **Ph₂CH₂** σε επτάνιο.



Σχήμα 4.30: Χρονική σχηματική παράσταση του παλμού του laser (3-4 ns) σε σχέση με τη δημιουργία της βενζυλικής ρίζας.

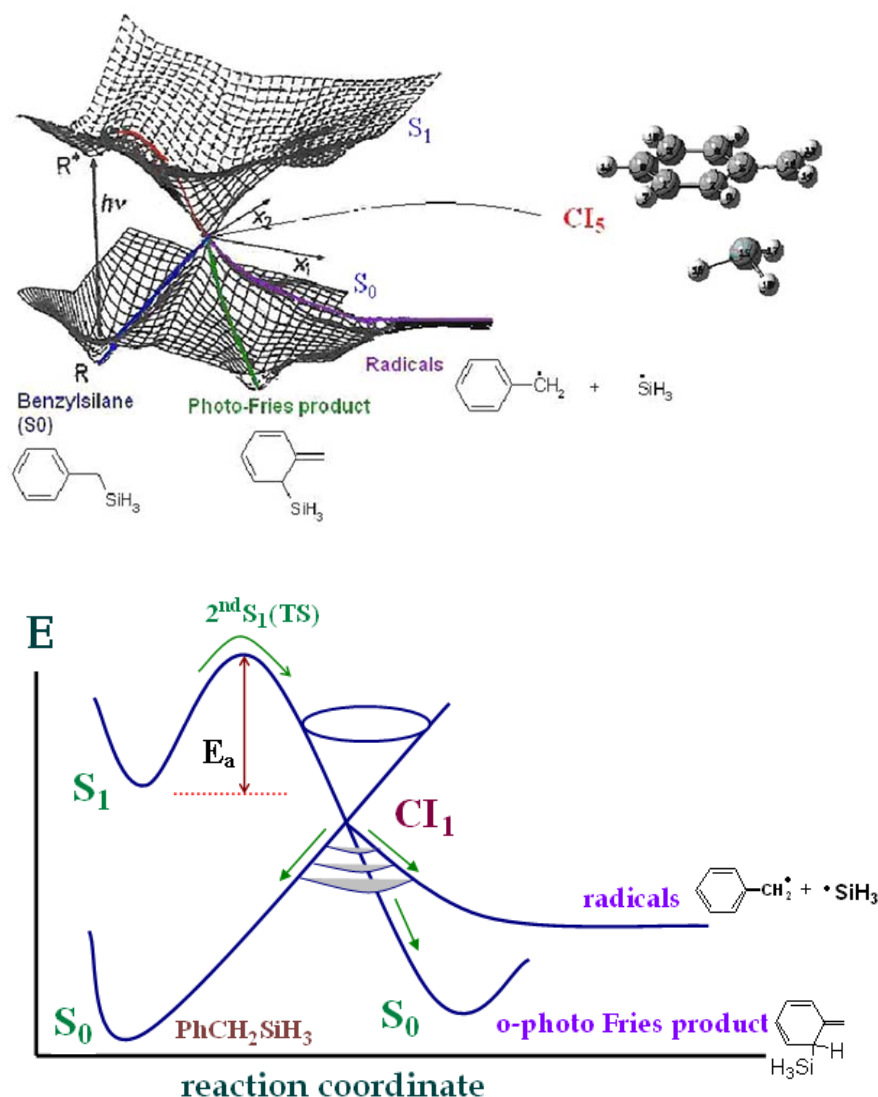
Η υπόθεση αυτή ενισχύεται επίσης από τις μετρήσεις χρόνου ζωής του φθορισμού στο $\lambda_{\max}$ (300 nm) της μητρικής ένωσης (**3a**) και στο $\lambda_{\max}$ της βενζυλικής της ρίζας ($\lambda_{\max}$ στα 520 nm), όπου έχουμε παρόμοιες τιμές. Ο φθορισμός στα 520 nm, όπου εκπέμπει η ρίζα υπό ατμόσφαιρα αζώτου, έχει χρόνο ζωής 19 ns, ενώ ο φθορισμός της μητρικής ένωσης στα 300 nm (~23 ns) (Σχήμα 4.31). Οδηγούμαστε δηλαδή στο συμπέρασμα ότι η αποδιέγερση της μητρικής ένωσης και η αποδιέγερση της βενζυλικής ρίζας έχουν ίδιας τάξης χρονοεξέλιξη, δηλαδή οι δύο διεργασίες φαίνεται να αλληλοσυνδέονται.



Σχήμα 4.31: Κινητικά προφίλ στα 520 nm (ο) και 300 nm (▪) του φθορισμού της ένωσης **3a**.

4.7 Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων

Όλα τα στοιχεία που παραθέσαμε με λεπτομέρεια στις παραγράφους 4.1-4.5 οδηγούν στην αποδοχή του μηχανιστικού μοντέλου που πρότεινε ο Βάρρας^[13] στην διατριβή του. Με *abinitio* κβαντοχημικούς υπολογισμούς (CASSCF/CASSPT2) ανέδειξε τη δυνατότητα να ερμηνευτούν τα φωτοπροϊόντα του απλούστερου βενζυλοσιλανίου **PhCH₂-SiH₃** (photo-Fries ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση) μέσω της εισαγωγής της έννοιας της **κωνικής τομής** (conical intersection, **CI**) στο μηχανισμό:

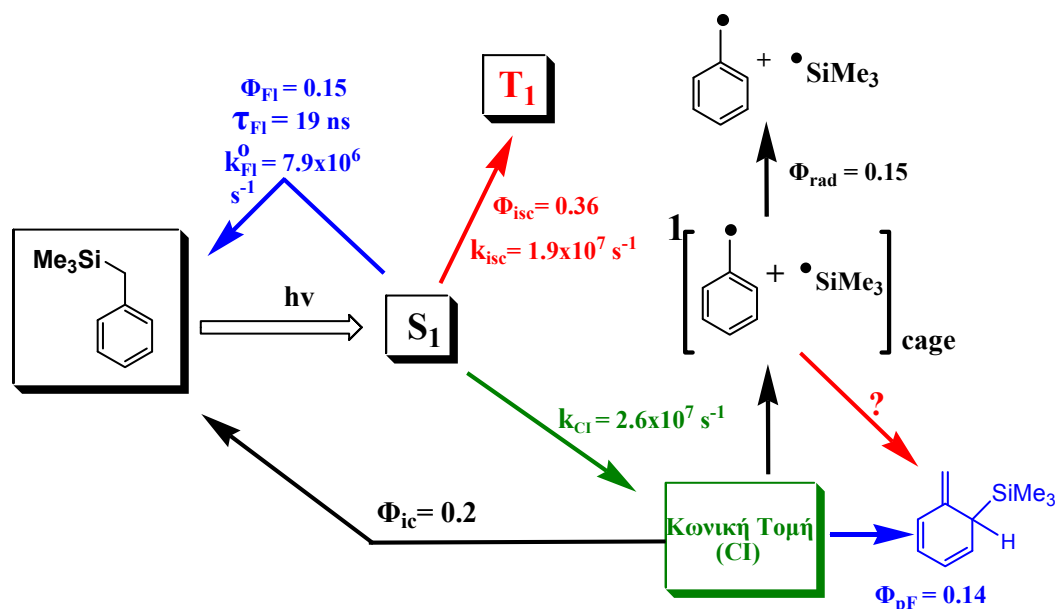


Σχήμα 4.32: Πάνω το θεωρητικό μηχανιστικό σχήμα Βάρρα της φωτοδιάσπασης του βενζυλοσιλανίου $\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$, κάτω η τομή της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης C-Si.

Μετά τη διέγερση στην S_1 το σύστημα υπερβαίνει ένα μικρό ενεργειακό φράγμα (μεταβατική κατάσταση με $E_a=8.4$ kcal/mol) και οδηγείται στη CI_1 . Σε ανταγωνισμό προς αυτό ευρίσκονται φυσικά οι κλασσικές πορείες της διασυστημικής διασταύρωσης (isc) και του φθορισμού. Τα φωτοπροϊόντα σύμφωνα με αυτό το μοντέλο προέρχονται από την CI_1 , η οποία λειτουργεί σαν μια «μεταβατική κατάσταση» που επιτρέπει όμως το σχηματισμό περισσότερων του ενός προϊόντων. Οι κλασσικές μεταβατικές καταστάσεις, ως γνωστόν, επιτρέπουν ένα. Να σημειωθεί

ότι η **CI** αποτελεί το νέο θεωρητικό ερμηνευτικό 'παράδειγμα' της μοντέρνας φωτοχημείας^[42], που επιτρέπει την μη-αδιαβατική μετάβαση (τομή) μεταξύ καταστάσεων ίδιας συμμετρίας και πολλαπλότητας (βλέπε Θεωρητικό Κεφάλαιο §2.10) ερμηνεύοντας έτσι υπερταχείες αντιδράσεις (της τάξης των fs, 10^{-15} s) που οδηγούν με σύγχρονο τρόπο στη δημιουργία πολλών προϊόντων .

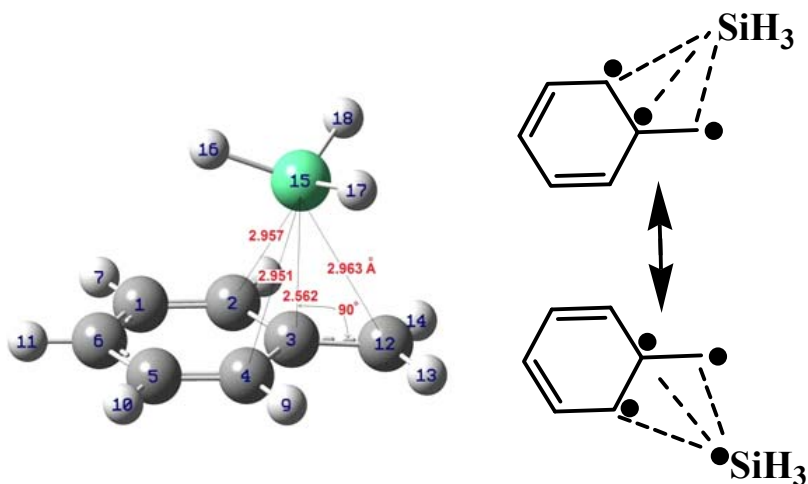
Στην περίπτωση μας, το θεωρητικό αυτό σχήμα επιτρέπει τη μή-αδιαβατική τομή της S_1 με την S_0 δημιουργώντας κανάλια στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας που οδηγούν απ' ευθείας στα φωτοπροϊόντα (*photo*-Fries ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση (δες Σχήμα.4.32 β)). Συγκεκριμένα επιτρέπει: **(1)** τη δημιουργία ριζών χωρίς να απαιτείται η μεσολάβηση διεγερμένων βενζυλικών ριζών, ή η παραβίαση της αρχής της διατήρησης της συμμετρίας των εμπλεκόμενων μετωπικών τροχιακών, **(2)** τη δημιουργία του ενδιάμεσου *photo*-Fries χωρίς την κατ' ανάγκη διαμεσολάβηση του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη (*solvent cage*) και **(3)** την επιστροφή στη μητρική ένωση, που είναι ουσιαστικά η εσωτερική μετατροπή (*internal conversion*, **ic**). Να σημειωθεί εδώ ότι η κλασσική, απ' ευθείας **ic** είναι ατελέσφορη λόγω του **κανόνα ενεργειακού χάσματος** (*energy gap-law*).



Σχήμα 4.33: Το προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας του βενζυλοσιλανίου (**FI**=φθορισμός, **isc**=διασυστημική διασταύρωση, **ic**=εσωτερική μετατροπή, **pF** = ενδιάμεσο *photo-Fries*, **cage** = κλωβός, **rad** = ρίζες).

Το απόσταγμα των πειραματικών αποτελεσμάτων που εκτέθηκαν διεξοδικά στις παραπάνω παραγράφους (§4.3-4.5) αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.33 σε αρμονία με το μηχανισμό Βάρρα^[13]. Ως εκπρόσωπο παίρνουμε το πιο καλά μελετημένο από εμάς και άλλους^[4, 7-9, 11] σιλάνιο **PhCH₂-SiMe₃**. Η διέγερση με 266 nm laser εποικίζει την **S₁** κατάσταση σχεδόν στο σημείο ισορροπίας της, και από εκεί αρχίζουν τρεις ανταγωνιστικοί δρόμοι αποδιέγερσης με σταθερές ταχύτητας $k_{FI}^0 = 0.8 \times 10^7 s^{-1}$, $k_{isc} = 1.9 \times 10^7 s^{-1}$ και $k_{CI} = 2.6 \times 10^7 s^{-1}$. Αυτές προσδίδουν ένα χρόνο ζωής 19 ns στην **S₁**. Ο χρόνος αυτός είναι εντός των ορίων ανίχνευσης (≈ 3 ns) του οργάνου της παλμικής φωτόλυσης laser (**LFP**) με αποτέλεσμα να μπορούσαμε να ανιχνεύσουμε την ίδια την πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση **S₁** (Σχήμα 3.27 § 3.3), για πρώτη φορά με *ns-LFP*. Με *ps-LFP* (Σχήμα 3.29 § 3.3) πήραμε το ίδιο φάσμα της **S₁** (με *fs-LFP* είχαμε ανιχνεύσει την **S₁** της **Ph₃C-SiMe₃**^[7]). Επιπλέον επιβεβαίωση μας έδωσε η διερεύνηση πιο απλών ενώσεων, όπως τολουόλιο (**PhCH₃**) ή το ομόλογο του άνθρακα **PhCH₂-CMe₃**, όπου επιβεβαιώθηκε η ανίχνευση της **S₁** (§4.2, 4.3). Η $k_{FI}^0 = \Phi_{FI}/\tau_{FI} = 8 \times 10^6 s^{-1}$ (radiative rate constant) είναι κοντά στην θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή $k_{FI}^0 \approx 10^4 \times \epsilon_{max} = 13.5 \times 10^6 s^{-1}$ ^[15], ενώ η τιμή του k_{isc} είναι της τάξης των $10^7 s^{-1}$ που είναι τυπικές τιμές του φαινυλικού χρωμοφόρου. Από τις σταθερές ταχύτητας προκύπτουν και τα ποσοστά (δηλ. κβαντικές αποδόσεις) του κάθε δρόμου: 15% για το φθορισμό, 36% για το **isc** και 49% για την **CI**. Η πρόσβαση της **CI** από την **S₁** περνάει όμως αναγκαστικά μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης (8.58 kcal/mol)^[51], εξηγώντας έτσι το χρόνο ζωής της **S₁** (19 ns) και την παρόμοια ταχύτητα σχηματισμού του *photo-Fries* ενδιάμεσου (Σχήμα 4.11) που μετρήθηκε με **LFP**. Το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος είναι καθοριστικό για την εξέλιξη της φωτοχημείας διότι ορίζει την ταχύτητα της διάβασης προς την **CI** και επομένως την ταχύτητα σχηματισμού των τελικών φωτοπροϊόντων (*photo-Fries* ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση), δεδομένου ότι η διάβαση από την

CI είναι ταχυστάτη (τάξης fs). Η κατανομή των φωτοπροϊόντων μετά την **CI** (*photo-Fries* ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση *Σχήμα 4.34*)



Σχήμα 4.34: Η δομή της κωνικής τομής **CI** (S_0/S_1) του $\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$ με βελτιστοποίηση σε επίπεδο CAS(8,8)/6-31G(d). Όμοιες συμμετρικές **CI** έχουν όλα τα βενζυλοσιλάνια με διαφοροποιήσεις όμως στις αποστάσεις: εισάγοντας την ομάδα **SiMe₃** έχουμε επιμήκυνση κατά 0.1 Å ($\text{PhCH}_2\text{-SiMe}_3$), ενώ εναλλακτικά εισάγοντας δύο *ortho*-ομάδες (**3c**) έχουμε επιπλέον απομάκρυνση κατά 0.02 Å. Οι τετρα-ριζοειδείς δομές συντονισμού αποτυπώνουν σε μια ποιά κλασσική γλώσσα τη φύση που προσομοιάζει η **CI**.

καθορίζεται όμως από τη δομή της ίδιας της **CI** (*Σχήμα 4.34*), την τοπολογία των δύο τεμνομένων υπερεπιφανειών και την τροχιά από την οποία προσεγγίζεται η **CI** (*Θεωρητικό § 2.10*). Πρέπει όμως να πούμε ότι το τοπίο γύρω από τη δυναμική της **CI** και το ρόλο της στην κατανομή των φωτοπροϊόντων δεν έχει ξεκαθαρίσει ακόμη και εξελίσσεται μια λίαν ενδιαφέρουσα συζήτηση^[52] που θα διαρκέσει. Οι τετρα-ριζοειδείς δομές συντονισμού (*Σχήμα 4.34*) αποτυπώνουν σε μια πιο κλασσική γλώσσα τη φύση που πολλοί πιστεύουν ότι προσομοιάζει η **CI**. Γίνεται όμως σαφές ότι ο ανταγωνισμός μεταξύ k_{CI} και k_{isc} είναι αυτό που θα καθορίσει τελικά τη συνολική φωτοφυσική/φωτοχημεία. Δεδομένου ότι η φωτοφυσική ορίζεται κυρίως από το είδος του χρωμοφόρου και αυτό παραμένει ενιαίο στις ενώσεις της

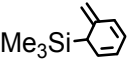
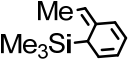
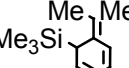
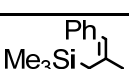
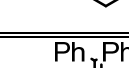
διατριβής, δεν αναμένουμε ουσιαστικές μεταβολές στις τιμές k_{isc} και k_{FI}^0 . Αυτό φαίνεται π.χ., συγκρίνοντας τις τιμές του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.9).

Πίνακας 4.9: Συνολικά αποτελέσματα όπως αυτά προκύπτουν από την ανάλυση των φασμάτων παλμικής φωτόλυσης των ενώσεων τολουόλιο, $PhCH_2-CMe_3$, $PhCH_2-SiMe_3$. Οι τιμές $k \times 10^7 s^{-1}$

Ένωση	k_{FI}	Φ_{FI}	k_{isc}	Φ_{isc}	k_{ic}	Φ_{ic}	Φ_{Rad}	k_{diss}	k_{Rad}	k_{pF}	Φ_{pF}
Toluene	<u>0.41</u>	<u>0.13</u>	<u>1.66</u>	<u>0.53</u>	<u>1.06</u>	<u>0.34</u>	—	—	—	—	—
$PhCH_2-CMe_3$	—	<u>0.14</u>	<u>0.986</u>	<u>0.22</u>	<u>2.87</u>	<u>0.64</u>	—	—	—	—	—
$PhCH_2-SiMe_3$	<u>0.8</u>	<u>0.15</u>	<u>1.6</u>	<u>0.36</u>	<u>1.6</u>	<u>0.3</u>	<u>0.15</u>	<u>1.5</u>	<u>0.8</u>	<u>0.74</u>	<u>0.14</u>

Έτσι η φωτοχημεία φαίνεται να καθορίζεται από την διαμεσολαβούσα μεταβατική κατάσταση και στη συνέχεια από την **CI**. Η εισαγωγή υποκαταστατών στα παράγωγα **1a**, **1b**, **1c** και **1d** επηρεάζουν λιγότερο ή περισσότερο το ύψος του ενεργειακού φράγματος (E_a) και επομένως τον ανταγωνισμό k_{CI}/k_{isc} . Έτσι εισάγοντας μεθυλομάδες ή φαινυλομάδες στη βενζυλική θέση έχουμε δραματική αύξηση των φωτοπροϊόντων σε βάρος των k_{isc} και k_{FI}^0 . (Πίνακας 4.10).

Πίνακας 4.10: Τιμές κβαντικών αποδόσεων όπως αυτές διαμορφώνονται ανάλογα με την υποκατάσταση στην βενζυλική θέση

Ένωση	Φ_{isc}	Φ_{FI}	Φ_{pF}	Φ_{Rad}
			0.14	0.15
	-	-	0.17	0.11
	-	-	0.28	-
	0	0	0.93	0.07
	0	0	0,72	0,28

Επίσης ο *Leigh et al.*^[9] και η *Μ. Αράβια*^[53] βρήκαν αυξημένη δημιουργία προϊόντων photo-Fries εισάγοντας φαινυλομάδες στο πυρίτιο. Η τιμή του φράγματος επηρεάζεται από την ισχύ του βενζυλικού δεσμού **C-Si**. Με εισαγωγή μεθυλομάδων/φαινυλομάδων στη βενζυλική θέση εξασθενίζει ο δεσμός, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.11^[53], και αυτό αναμένεται να συμπιέζει το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται να υπερπηδηθεί καθ' οδόν προς την **CI**. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι ακόμη και μικρή μείωση της **E_α** επιφέρει μεγάλη αύξηση στα **k_{CI}**. Για παράδειγμα αντικαθιστώντας τις τρεις μεθυλομάδες με υδρογόνα στην ένωση **PhCH₂-SiMe₃** επιφέρουμε μείωση της ισχύος του δεσμού κατά ~6 kcal/mol [B3LYP/6-31G(d)] και της **E_α** μόλις κατά 0.85 kcal/mol. Η επίπτωση όμως σε επίπεδο **k_{CI}** είναι 4 φορές αύξηση, όπως ο *Β Μπίκας*^[54] βρήκε μελετώντας το **PhCH₂-SiH₃** (πειραματική τιμή **k_{CI}** ≈ 1.1 × 10⁸ s⁻¹). Η περαιτέρω δραστική μείωση της ισχύος του δεσμού **C-Si** στα παράγωγα **Ph₂CH-SiMe₃** και **Ph₃C-SiMe₃** (κατά ~13 και 28 kcal/mol, αντίστοιχα Πίνακας 4.11) φαίνεται να εξαλείφει ολοκληρωτικά την **E_α** και με *fs-LFP* οι *Ζαρκάδης και συνεργάτες*^[51], παρατήρησαν ακαριαία εμφάνιση των φωτοπροϊόντων εντός της κλίμακας των fs, δηλαδή σχεδόν, ταυτόχρονα με την ίδια τη δημιουργία της **S₁**. Με *ps-LFP* και *fs-LFP* δεν καταγράφεται καμιά μεταβολή στο

PhCH₂-SiMe₃, διότι όπως είδαμε τα προϊόντα σχηματίζονται πολύ αργότερα, στην κλίμακα των ns.

Πίνακας 4.11: Τιμές ενέργειας διάσπασης του δεσμού C-Si όπως αυτές υπολογίστηκαν με την μέθοδο DFT/6-31G(d)

Ένωση	DFT/6-31G(d) B3LYP
PhCH ₂ -SiH ₃	65.4
PhCH ₂ -SiMe ₃	68.6
Ph ₂ CH-SiMe ₃	56.1
Ph ₃ C-SiMe ₃	40.5
Xanthene_SiMe ₃	51.9
Xanthene_Me_SiMe ₃	46.05

Στην περίπτωση της εισαγωγής μεθυλομάδων στο δακτύλιο (παράγωγα **3a-c**, §3.5.5-3.5.7), δεν έχουμε σημαντική εξασθένιση του δεσμού **C-Si** (δες Πίνακα 4.7), αλλά και η συγκρότηση της **CI** (Σχήμα 4.35) δυσχεραίνεται λόγω των στερικών απώσεων των μεθυλομάδων. Έτσι εκεί δεν βλέπουμε photo-Fries προϊόντα αλλά ευνοείται ο σχηματισμός των ριζών και της τριπλής διεγερμένης κατάστασης **T₁** όπως αναφέρθηκε αναλυτικά και παραπάνω.

προϊόν στην περίπτωση που το φαινόμενο του κλωβού θα έπαιζε σημαντικό ρόλο. *para*-Προϊόντα εμφανίζονται στην κλασσική *photo*-Fries^[6] αντίδραση του Ph-OCOMe που χωρεί μέσω ριζών. Επίσης, ο B. Μπίκας^[54] στη διατριβή του ενώ κατόρθωσε για πρώτη φορά να διαχωρίσει ένα *ortho-photo*-Fries ενδιάμεσο (αυτό του σιλανίου **Ph₂CH-SiMe₃**) με HPLC, δεν παρατήρησε δημιουργία *para-photo*-Fries (§3.4 και 4.5).

Ειδικά για την τοποχημεία της φωτομετάθεσης των βενζυλοσιλανίων (*ortho*- ή *para-photo*-Fries) συντέθηκαν και μελετήθηκαν τα ισομερή **3a-c** (Σχήμα 1.7). Βρέθηκε ότι αν μπλοκαριστούν οι δύο *ortho*-θέσεις, τότε δεν προκύπτει ενδιάμεσο *photo*-Fries (ούτε *para*-παράγωγο), ενισχύοντας έτσι τις ενδείξεις περί της *ortho*-τοποεκλεκτικότητας της μετάθεσης (§3.5.5-3.5.7 και 4.5). Η δομή της **CI** (Σχήμα 4.35), που είναι όπως είπαμε κλειδί για τη φωτοδραστικότητα των βενζυλοσιλανίων, ίσως δίνει μια ποιοτική ερμηνεία για την αδυναμία των **3a-c** να δώσουν φωτοπροϊόντα (πόσο μάλλον *ortho*-φωτοπροϊόντα): η εισαγωγή μεθυλομάδων στον δακτύλιο ή/και στο πυρίτιο απομακρύνει την **SiMe₃** από το βενζυλικό σύστημα, δυσχεραίνοντας ενδεχόμενη σύζευξη και πριμοδοτώντας αντιθέτως την διάσπαση προς σχηματισμό ριζών. Γενικά η μετάθεση μπορεί να χαρακτηριστεί και ως μία [1,3]-σιγματροπική μετάθεση, που είναι φωτοχημικά επιτρεπόμενη σύμφωνα με τους κανόνες Woodward-Hoffmann. Όμως η στερεοχημεία της μετάθεσης που μελετήθηκε στα αλλυλο-σιλάνια δεν ακολουθεί καθαρά τους κανόνες^[55] αυτούς και στην περίπτωση μας δεν είναι σε θέση η θεωρία αυτή να συμπεριλάβει όλη την έκταση της αντίδρασης (π.χ., σχηματισμό ριζών), πράγμα που αντίθετα φαίνεται να πετυχαίνει το 'παράδειγμα' της **CI**.

Τα αποτελέσματα της φωτοχημείας των ακεταλών (**acetal1-3**) ενισχύουν επίσης τον γενικό μηχανισμό. Η μετατροπή της καρβόνυλο-ομάδας σε ακετάλη λειτουργεί ως διακόπτης αλλαγής της φωτοχημικής συμπεριφοράς: από φωτοχημεία τριπλής κατάστασης **T₁** (καρβόνυλο-χρωμοφόρο) που οδηγεί αποκλειστικά σε **φωτοδιάσπαση** και ρίζες (βλ. Εισαγωγή και Θεωρητικό) αλλάζει σε φωτοχημεία απλής κατάστασης **S₁** (φαίνυλο-χρωμοφόρο) που οδηγεί σε **φωτομετάθεση** και ρίζες (§ 3.6).

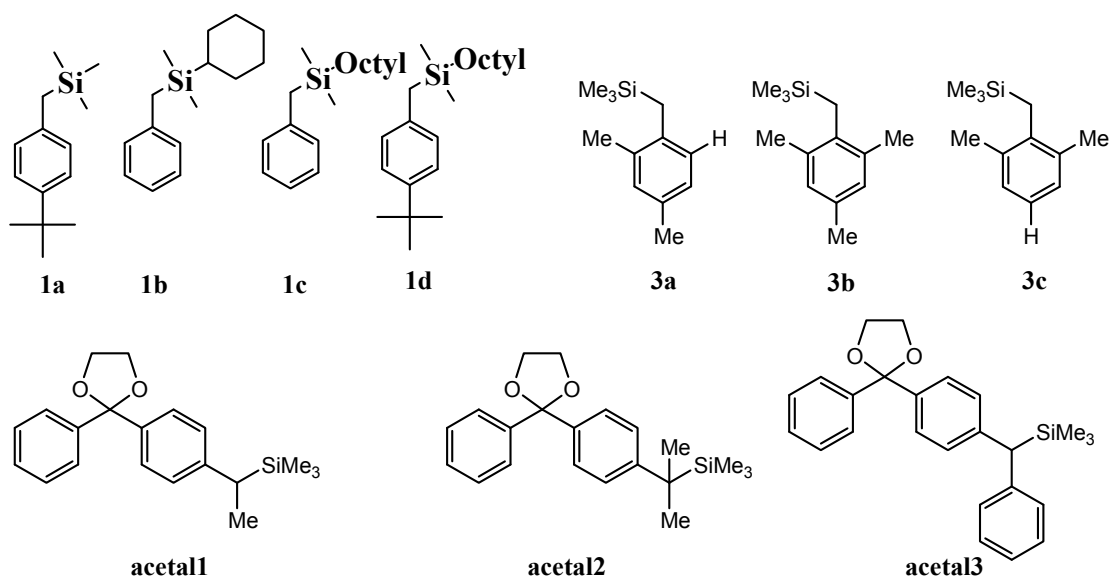
Να σημειωθεί επίσης εδώ ότι η ομόλογος ένωση του άνθρακα **PhCH₂-CMe₃** υφίσταται ασήμαντη φωτοδιάσπαση και καθόλου φωτομετάθεση· οι Budyka, Zubina, Zarkadis^[56] σε θεωρητική τους εργασία απέδωσαν τη μειωμένη φωτοδραστικότητα σε μεγάλες τιμές της E_a της διάσπασης του δεσμού **C-C** έναντι του **C-Si**. Η φωτοδιάσπαση του **C-Si** φαίνεται να ευνοείται ως συνέπεια των ενεργειακά χαμηλών σ_{C-Si}^* τροχιακών που κατέχει.

Στο τέλος, θα ήταν παράλειψη αν δεν σχολιάζαμε τις προτάσεις των Hiratsuka et al.^[8] πάνω στον ίδιο μηχανισμό που εκτέθηκαν στην Εισαγωγή. Αυτοί πρότειναν, στηριζόμενοι σε ημιεμπειρικούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς MNDO-PM3, τη διαμεσολάβηση μιας τρίτης διεγερμένης κατάστασης «*deformed excited state X*» (πέρα από τις **S₁** και **T₁**) στην προσπάθεια να ερμηνεύσουν τα αποτελέσματα τους. Αν και γενικώς συμφωνούμε με τα αποτελέσματα των (όπως για τις μετρήσεις του αθροίσματος $k_{isc}+k_{ic} = 4.0 \times 10^7 s^{-1}$ και $4.6 \times 10^7 s^{-1}$ για το **PhCH₂-SiMe₃** σε κυκλοεξάνιο και μεθανόλη, αντίστοιχα, που είναι κοντά στις δικές μας), πιστεύουμε ότι τα εκτεθέντα στη παρούσα διατριβή και η θεωρητική εργασία του Βάρρα^[13] καθιστούν την ανάγκη «επινόησης» μιας καινούργιας κατάστασης «**X**» περιττή. Στη θέση της απροσδιόριστης κατάστασης «**X**» εμείς εισάγουμε την **CI**, που είναι το καινούργιο ερμηνευτικό εργαλείο της σύγχρονης φωτοχημείας.

4.8 Γενικά Συμπεράσματα

Τα κύρια σημεία που πραγματεύεται η παρούσα διατριβή είναι:

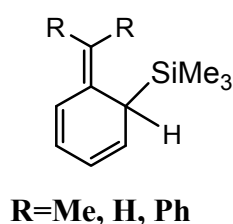
1. Η σύνθεση των ενώσεων **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **3a**, **3b**, **3c** και για πρώτη φορά των ενώσεων **acetal1**, **acetal2** και **acetal3** (§ 4.1).



Σχήμα 4.36: Ενώσεις που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

2. Η μελέτη της φωτοφυσικής/φωτοχημείας του τολουολίου (PhCH_3) και νεοπεντυλο-βενζολίου ($\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$), όπου διαπιστώθηκε αμελητέα φωτοδιάσπαση· καθώς επίσης μελετήθηκε για πρώτη φορά η επίδραση ενός τυπικού αποσβέστη όπως το 2-μεθυλο-βουταδιένιο στην απλή S_1 διεγερμένη κατάσταση σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (§ 3.2, 3.3, 4.2 και 4.3).

3. Η για πρώτη φορά ανίχνευση της δημιουργίας του *photo*-Fries ενδιάμεσου της θεμελιώδους ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$.



Σχήμα 4.37: Συντακτικός τύπος του *photo*-Fries ενδιάμεσου.

Προγενέστερες μελέτες^[8-9, 12] είχαν αποτύχει, αφήνοντας για πολλά χρόνια ένα σημαντικό κενό στην κατ' άλλα ενιαία φωτοχημεία της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων ($\text{Ar-CR}'\text{R}''\text{-SiR}_3'''$). Η αδυναμία τους να ανιχνεύσουν το ενδιάμεσο, οφείλεται στην επισκίαση του φάσματος του από αυτό της τριπλής T_1 που εμείς

«σκουπίσαμε» με προσθήκη επαρκούς ποσότητας αποσβέστη (2-μέθυλο-βουταδιένιο) (§ 3.4).

4. Το συνολικό μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (Σχήμα 4.33), όπου το νέο κρίσιμο σημείο είναι η εισαγωγή μίας κωνικής τομής (conical intersection, **CI**) προσβάσιμης από την S_1 , όπως προβλέπει η Διατριβή Βάρρα^[13]. Η πρόσβαση από την S_1 περνάει αναγκαστικά όμως μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης ($E_a \sim 8$ kcal/mol)^[13], εξηγώντας έτσι το χρόνο ζωής της S_1 (19ns) και την ταχύτητα σχηματισμού του *photo*-Fries ενδιάμεσου (Σχήμα 4.11). Το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος είναι καθοριστικό για την εξέλιξη της φωτοχημείας και της ταχύτητας σχηματισμού των τελικών φωτοπροϊόντων (*photo*-Fries ενδιάμεσο, βενζυλικές ρίζες, επιστροφή στη μητρική ένωση), ενώ η δομή της **CI** είναι καθοριστική για την κατανομή των προϊόντων (§ 4.6).

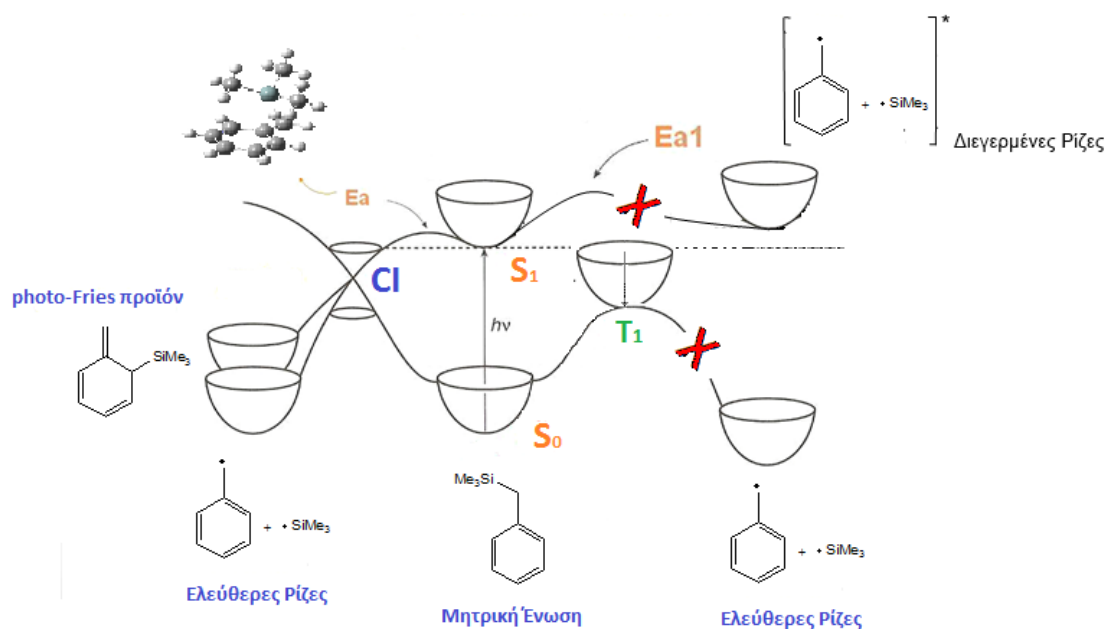
5. Τη σημασία του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη (solvent cage) στον μηχανισμό. Τα νέα στοιχεία που παραθέσαμε, και κυρίως η μελέτη των βενζυλοσιλανίων **1a-d** έδειξαν αντί ενίσχυση, μείωση του *photo*-Fries ενδιάμεσου. Αυτό μας αναγκάζει να υποβαθμίσουμε τη σημασία του φαινομένου του κλωβού που αποδίδαμε μέχρι τώρα. Όμως, θεωρητικά δεν αποκλείεται κάποια μικρή συνεισφορά, διότι: οι ρίζες ($\text{PhCH}_2^\bullet + ^\bullet\text{SiMe}_3$) που προκύπτουν από την **CI** μπορούν να ανασυνδιαστούν προς το ενδιάμεσο *photo*-Fries (§ 4.5).

6. Τη μελέτη της τοποχημείας της φωτομετάθεσης των βενζυλοσιλανίων. Ειδικά συντέθηκαν και μελετήθηκαν τα ισομερή **3a**, **3b** και **3c**. Βρέθηκε ότι αν μπλοκαριστούν οι δύο *ortho*-θέσεις δεν προκύπτει *photo*-Fries ενδιάμεσο, καταδεικνύοντας έτσι την τοποεκλεκτικότητα της μετάθεσης (§ 3.5 και 4.6).

7. Η φωτοχημεία των ακεταλών (**acetal1-3**) δείχνει ότι η μετατροπή της καρβόνυλο-ομάδας σε ακετάλη λειτουργεί ως «διακόπτης» αλλαγής της φωτοχημικής συμπεριφοράς: από φωτοχημεία τριπλής κατάστασης T_1 (καρβόνυλο-χρωμοφόρο) που οδηγεί αποκλειστικά σε **φωτοδιάσπαση** και ρίζες αλλάζει σε φωτοχημεία απλής κατάστασης S_1 (φαίνυλο-χρωμοφόρο) που οδηγεί σε **φωτομετάθεση** και ρίζες (§ 3.6).

4.9 Επίλογος

Στη διατριβή προτείνεται ένα συνολικό μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων (Σχήμα 4.37). Το νέο κρίσιμο σημείο του μηχανισμού είναι η εισαγωγή της έννοιας της κωνικής τομής (**CI**), η οποία επιτρέπει σε ένα στάδιο την ταυτόχρονη δημιουργία των προϊόντων *φωτομετάθεσης* και *φωτοδιάσπασης*, σύμφωνα με τις θεωρητικές προβλέψεις της διατριβής *Βάρρα*^[13]. Η σημασία του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη (*solvent cage*) στον μηχανισμό δεν επιβεβαιώνεται, παρότι δεν μπορεί να αποκλειστεί μικρή συνεισφορά.



Σχήμα 4.37: Συνολικό μηχανιστικό σχήμα της φωτοχημείας της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων

5. Πειραματικό μέρος

5.1 Συσκευές και όργανα

Τα πειράματα Παλμικής φωτόλυσης έγιναν στο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του πανεπιστημίου της Λειψίας, στη Γερμανίας (συνεργασία με τον Καθ. O. Brede).

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας (τέταρτη αρμονική: 266 nm) Quanta Ray GCR-11 Nd: YAG laser (Spectra-Physics Lasers). Το πλάτος του παλμού είναι 2.5 ns με ενέργεια ~ 10 mJ. Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (κυψελίδα quartz 0.3 cm x 0.3 cm). Η ανίχνευση των ενδιαμέσων έγινε με την τεχνική της οπτικής απορρόφησης, με παλμική λάμπα Ξένου (XBO 400, Osram), μονοχρωμάτορα Spectra Pro-275 (Acton Research Corporation), φωτοπολλαπλασιαστή R955 (Hamamatsu Photonics) και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένα παλμογράφος 500MHz (DSA 602A, Tektronix). Η λήψη φασμάτων πυρηνικού συντονισμού έγινε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων σε φασματογράφο Bruker AVANCE 250. Η λήψη φασμάτων μάζας έγινε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων και στο Πανεπιστήμιο του Ντόρτμουντ. Για την λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-Vis/NIR Hitachi U2001, κυψελίδες από χαλαζία πάχους 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας για UV. Η λήψη των φασμάτων εκπομπής πραγματοποιήθηκε στο πανεπιστήμιο Ιωαννίνων σε φθορισμόμετρο Cary Elise.

5.2 Σύνθεση βενζυλοσιλανίων

5.2.1 Προετοιμασία συσκευής για αντιδράσεις υπό αδρανείς συνθήκες

Όταν η αντίδραση απαιτεί αδρανείς συνθήκες η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται παρακάτω

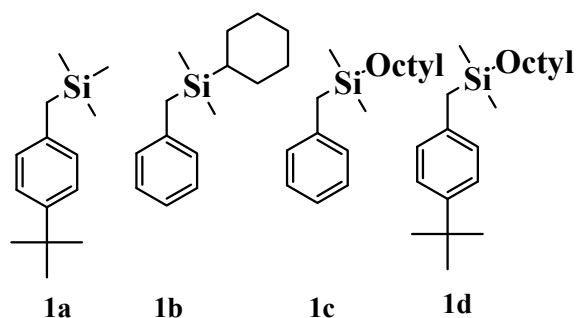
- Εκκένωση της συσκευής με αντλία ελαίου
- Θέρμανση της συσκευής με λύχνο
- Πλήρωση με αργό

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές, έτσι ώστε όλη η υγρασία και το οξυγόνο να απομακρυνθούν από τη συσκευή. Οι αρχικές ενώσεις και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι υψηλής καθαρότητας και όπου αυτό ήταν απαραίτητο καθαρίστηκαν περαιτέρω με απόσταξη ή αποκρυστάλλωση.

Ενεργοποίηση Mg για χρήση σε αντίδραση Grignard: Σκόνη Mg (40–80 mesh) ξεπλένεται τρεις φορές με Et_2O , ξηραίνεται υπό κενό και αφήνεται υπό έντονη ανάδευση για τουλάχιστον **24** ώρες.

5.2.2 Γενική μέθοδος σύνθεσης βενζυλοσιλανίων 1a-1d

Διάλυμα ενεργοποιημένου Mg σε απόλυτο THF (υπό ατμόσφαιρα αργού) ψύχεται στους 0 °C και διάλυμα της αρχικής ένωσης κατάλληλου τύπου βενζυλοαλογονιδίου (διαλυτοποιημένο σε μικρή ποσότητα απολύτου THF) προστίθεται σε μια δόση. Όταν τελειώσει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή ενώ προστίθεται στάγδην το επιθυμητό χλωροσιλάνιο προσέχοντας να μην έχουμε πολύ έντονο βρασμό. Μετά από περίπου 12 ώρες το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί. Στη συνέχεια το μίγμα αποχύνεται σε παγόνερο, και εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3 x 20 ml), με κορεσμένο διάλυμα NaCl (3 x 20 ml) και με νερό (3 x 20 ml) και ξηραίνεται με MgSO_4 . Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με απόσταξη υπό κενό ή όπου χρειαστεί με χρωματογραφία στήλης (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Τελικά προϊόντα της σύνθεσης των βενζυλοσιλανίων **1a-1d**.

Ένωση 1a:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7.27 (d, $2H_{\text{αρωμ.}}$), 6.97 (d, $2H_{\text{αρωμ.}}$), 2.10 (s, $2H$, CH_2), 1.36 (s, $9H$, *t-butyl*), 0.06 (s, $9H$, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3), δ_{C} (ppm): -1.60 (SiMe_3), 26.53 (C-SiMe_3), 34.41 (C-Me_3), 125.19, 127.93, 137.37, 146.72 ($\text{C}_{\text{αρωμ.}}$).

Ένωση 1b: Η επιθυμητή ένωση καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης εξάνιο.

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7.05-7.31 (m, $5H_{\text{αρωμ.}}$), 2.14 (s, $2H$, CH_2), 1.70 (m, $6H$, CH_2), 1.16 (m, $5H$, CH_2), -0.13 (s, $6H$, SiMe_3).

Ένωση 1c: Η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης εξάνιο.

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 6.98-7.24 (m, $5H_{\text{αρωμ.}}$), 2.09 (s, $2H$, CH_2), 1.22 (s, $12H$, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (m, $-\text{CH}_3$), 0.49 (m, $-\text{CH}_2-$), -0.06 (s, $6H$, SiMe_3).

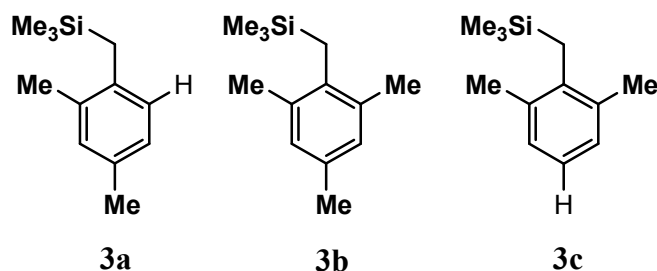
Ένωση 1d:

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7.20 (d, $2H_{\text{αρωμ.}}$), 6.91 (d, $2H_{\text{αρωμ.}}$), 2.02 (s, $2H$, CH_2), 1.25 (m, $12H$, *t-butyl*), 0.88 (m, $-\text{CH}_3$), 0.47 (m, $-\text{CH}_2-$), -0.07 (s, $6H$, SiMe_3).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): -3.38 (SiMe₃), 14.34 (-CH₃), 25.87(PhCH₂-), 33.87, 32.19, 29.55, 29.51, 23.99, 22.92, 15.00 (Si(CH₂)₇CH₃), 140.70 (q), 128.53, 128.31, 128.28, 124.03 (C_{αρωμ}).

5.2.3 Γενική μέθοδος σύνθεσης βενζυλοσιλανίων 3a, 3b και 3c

Σε διάλυμα **Me₃ClSi**, (πρόσφατα απεσταγμένο) και Mg (ενεργοποιημένο) σε απόλυτο THF (σε ατμόσφαιρα αργού), προστίθεται στάγδην διάλυμα της αρχικής ένωσης κατάλληλου τύπου βενζυλοαλογονιδίου σε απόλυτο THF, ώστε να γίνεται ελαφρύς βρασμός με επαναρροή. Όταν τελειώσει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή για 2 περίπου ώρες επιπλέον και αφήνεται να ψυχθεί. Στη συνέχεια το μίγμα αποχύνεται σε παγόνερο, και εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3 x 20 ml), με κορεσμένο διάλυμα NaCl (3 x 20 ml) και με νερό (3 x 20 ml) και ξηραίνεται με MgSO₄. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με απόσταξη υπό κενό ή όπου χρειαστεί με χρωματογραφία στήλης (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2: Τελικά προϊόντα της σύνθεσης των βενζυλοσιλανίων **3a-3c**.

Ένωση 3a:

¹H-NMR(CDCl₃), δ_H(ppm): 6.83 (m, 2H_{αρωμ}), 2.23 (s, 3H, -CH₃), 2.16 (s, 3H, -CH₃), 2.02 (s, -CH₂-), -0.0 (s, 9H, SiMe₃).

Ένωση3b:

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 6.77 (s, 2H_{αρωμ.}), 2.20 (s, 3H, -p-CH₃), 2.16 (s, 6H, o-CH₃), 2.07 (s, -CH₂-), -0.00 (s, 9H, SiMe₃).

Ένωση3c:

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 6.93 (m, 3H_{αρωμ.}), 6.91 (d, 2H_{αρωμ.}), 2.20 (s, 6H, CH₃), 2.12 (m, -CH₂-), -0.01 (s, 9H, SiMe₃).

5.2.4 Σύνθεση των αρχικών πολυμεθυλοβενζυλο χλωριδίων

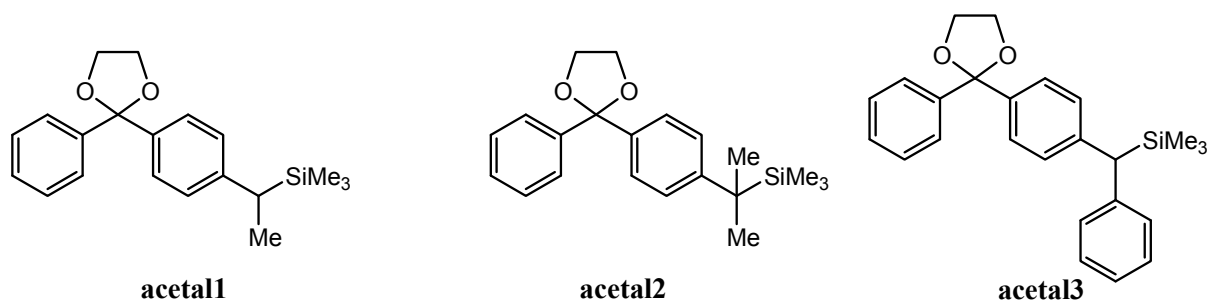
Παρασκευή των αρχικών 2,4 και 2,6-διμεθυλοβενζυλο αλκοολών: Σε διάλυμα LiAlH₄ (περίσσεια) σε απόλυτο THF προστίθεται στάγδην διάλυμα της ένωσης Me_xC₆H₃-CH₂COOH σε απόλυτο THF, ώστε να γίνεται ελαφρύς βρασμός με επαναρροή. Όταν τελειώσει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή για 24 περίπου ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί, αποχύνεται σε παγόνερο, οξυνίζεται με H₂SO₄ και εκχυλίζεται με CH₂Cl₂. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3 x 20 ml) και ξηραίνεται με MgSO₄. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση από EtOH.

Παρασκευή των αλογονιδίων: Σε κατάλληλη ποσότητα αλκοόλης προστίθεται στάγδην περίσσεια διαλύματος SOCl₂ (πρόσφατα αποσταγμένου) διατηρώντας τη θερμοκρασία 0-5⁰C και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Την επόμενη μέρα εκδιώκεται η περίσσεια του SOCl₂ στην αντλία υψηλού κενού.

Παρασκευή 2,4,6-Me₃C₆H₂-CH₂Cl: Σε κατάλληλη συσκευή προσθέτουμε 200 g (1.66 moles) μεσιτυλενίου, διαβιβάζουμε αέριο HCl και 63 ml (0.84 mole) διαλύματος φορμαλδεΐδης (37%). Το αέριο HCl διαβιβάζεται κάτω από την επιφάνεια του

μίγματος, το οποίο αναδεύεται έντονα και θερμαίνεται σε υδατόλουτρο στους 55°C για 5,5 ώρες. Στις 2,5 ώρες από την έναρξη της αντίδρασης προσθέτουμε άλλα 63 ml (0.84 mole) διαλύματος φορμαλδεΐδης (37%). Μετά το πέρας των 5,5 ωρών αφήνουμε το μίγμα να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκχυλίζουμε με βενζόλιο (3X300ml). Η οργανική φάση εκπλένεται με διάλυμα NaOH και ξυραίνεται με MgSO₄. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με απόσταξη υπό κενό (130-131°C/22mmHg). Από την απόσταξη υπό κενό προκύπτει κρυσταλλική ουσία, η οποία τήκεται στους 37°C.

5.2.5 Σύνθεση ακεταλών των βενζοϋλο παραγώγων των βενζυλοσιλανίων



Σχήμα 5.2: Τελικά προϊόντα της σύνθεσης των ακεταλών.

acetal1: Σε διάλυμα 0,4 g (1,42 mmol) της ένωσης PhCO-C₆H₆-CHMe-SiMe₃ σε 20 ml απόλυτο τολουόλιο προστίθεται περίσσεια 1 ml (18 mmol) αιθυλενογλυκόλης και 0,05 g 4-τολουολοσουλφονικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή σε συσκευή Dean-Stark και συγχρόνως απομακρύνεται το νερό που παράγεται στην αντίδραση. Η αντίδραση διαρκεί 24 ώρες. Το τελικό μίγμα, αφού ψυχθεί, εκπλένεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (2x20 ml) και συμπυκνώνεται με απομάκρυνση του τολουολίου. Στο ελαιώδες υπόλειμμα προστίθεται απόλυτη

αιθανόλη και το διάλυμα ψύχεται (διατήρηση σε κατάψυξη) έως ότου κρυσταλλωθεί το προϊόν. Με τον τρόπο αυτό απομονώνεται ποσότητα 0,28g προϊόντος (60,3 %).

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 6,92-7,50 (m, 10H_{αρωμ.}), 3,94-4,09 (m, 4H, CH₂), 1,52 (m, H, CH), 1,26-1,29 (d, 3H, CH₃), -0,12 (s, 9H, SiMe₃).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): -2,86 (SiMe₃), 15,18 (CH₃), 29,97 (CH), 65,26 (CH₂), 110,05 (C), 126,35-145,43 (C_{αρωμ.}).

MS: 327.3 m/z.

acetal2: Σε διάλυμα 0,5 g (1,69 mmol) της ένωσης **PhCO-C₆H₆-CMe₂-SiMe₃** σε 20 ml απόλυτο τολουόλιο προστίθεται περίσσεια 1 ml (18 mmol) αιθυλενογλυκόλης και 0,05 g 4-τολουολοσουλφονικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή σε συσκευή Dean-Stark και συγχρόνως απομακρύνεται το νερό που παράγεται στην αντίδραση. Η αντίδραση διαρκεί 24 ώρες. Το τελικό μίγμα, αφού ψυχθεί, εκπλύνεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (2x20 ml) και συμπυκνώνεται με απομάκρυνση του τολουολίου. Στο ελαιώδες υπόλειμμα προστίθεται απόλυτη αιθανόλη και το διάλυμα ψύχεται (διατήρηση σε κατάψυξη) έως ότου κρυσταλλωθεί το προϊόν. Με τον τρόπο αυτό απομονώνεται ποσότητα 0,32 g προϊόντος **acetal2** (55,6 %).

¹H-NMR: (CDCl₃), δ_H(ppm): 7,08-7,50 (m, 10H_{αρωμ.}), 3,94-4,09 (m, 4H, CH₂), 1,27 (s, 6H, CH₃), -0,16 (s, 9H, SiMe₃).

¹³C-NMR: (CDCl₃), δ_C(ppm): -3,64 (SiMe₃), 24,40 (CH₃), 27,38 (Si-C), 65,27 (CH₂), 110,02 (C), 126,03-149,45 (C_{αρωμ.}).

MS: 341.3 m/z.

acetal3: Σε διάλυμα 0,6 g (1,74 mmol) της ένωσης **PhCO-C₆H₆-CHPh-SiMe₃** σε 20 ml απόλυτο βενζόλιο προστίθεται περίσσεια 1ml (18 mmol) αιθυλενογλυκόλης και 0,05

g 4-τολουολοσουλφονικού οξέος. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή σε συσκευή Dean-Stark και συγχρόνως απομακρύνεται το νερό που παράγεται στην αντίδραση. Η αντίδραση διαρκεί 24 ώρες. Το τελικό μίγμα, αφού ψυχθεί, εκπλύνεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 (2x20 ml) και συμπυκνώνεται με απομάκρυνση του βενζολίου. Στο ελαιώδες υπόλειμμα προστίθεται απόλυτη αιθανόλη και το διάλυμα ψύχεται (διατήρηση σε κατάψυξη) έως ότου κρυσταλλωθεί το προϊόν. Με τον τρόπο αυτό απομονώνεται ποσότητα 0,4g προϊόντος **acetal3** (60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ_{H} (ppm): 7,07-7,48 (m, $10\text{H}_{\text{αρωμ.}}$), 3,96-4,04 (m, 4H , CH_2), 3,44(s, 1H , CH), -0,03 (s, 9H , SiMe_3).

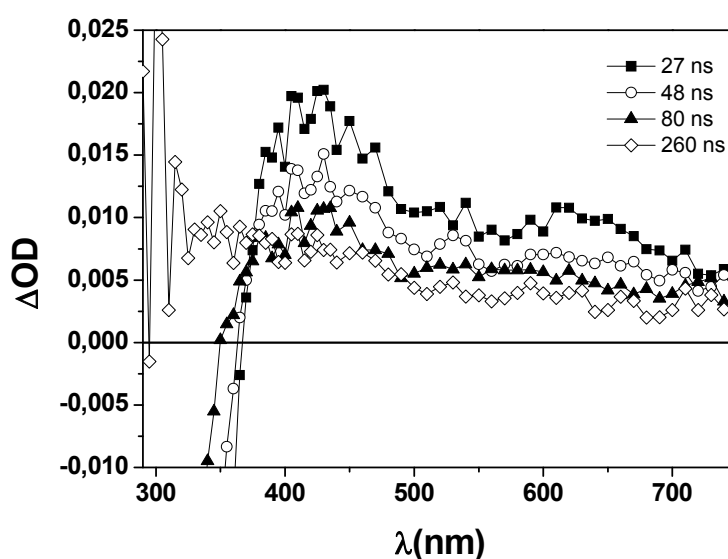
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ_{C} (ppm): -1,27(SiMe_3), 46,34(CH), 65,27(CH_2), 109,93(C), 125,55-143,29 ($\text{C}_{\text{αρωμ.}}$).

MS389.3 m/z.

5.3 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης

5.3.1 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης Τολουόλιο.

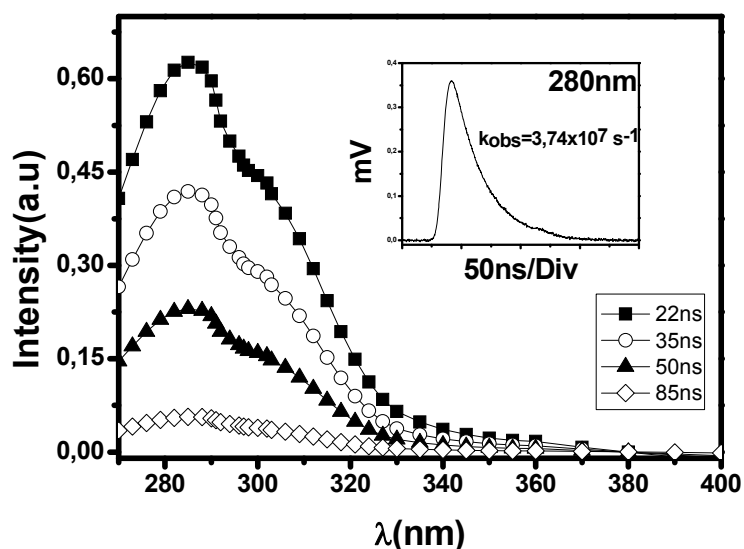
Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης του **τολουολίου** με $OD_{266}=0,75$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.3) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380nm έως τα 750nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 425nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 425nm υπολογίζεται $k_{obs} = 3.1 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 32ns$). Το αρνητικό σήμα από 290-350nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 33ns$. Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 260 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση του **Τολουολίου**.



Σχήμα 5.3: Φάσμα απορρόφησης του **Τολουολίου** υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε χρονικό παράθυρο των 440ns.

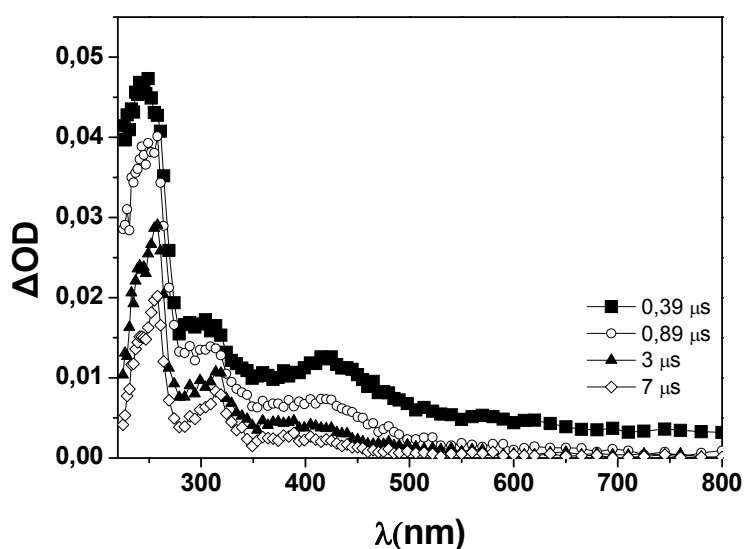
Πείραμα 2: Διάλυμα **Τολουολίου** σε MeCN 22,3 mM και με $OD_{266}=0.98$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 1mJ με τη χρήση Greyfilter και

καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 260-400 nm. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 290nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{\text{obs}} = 3,74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F = 27 \text{ ns}$ (Σχήμα 5.4).



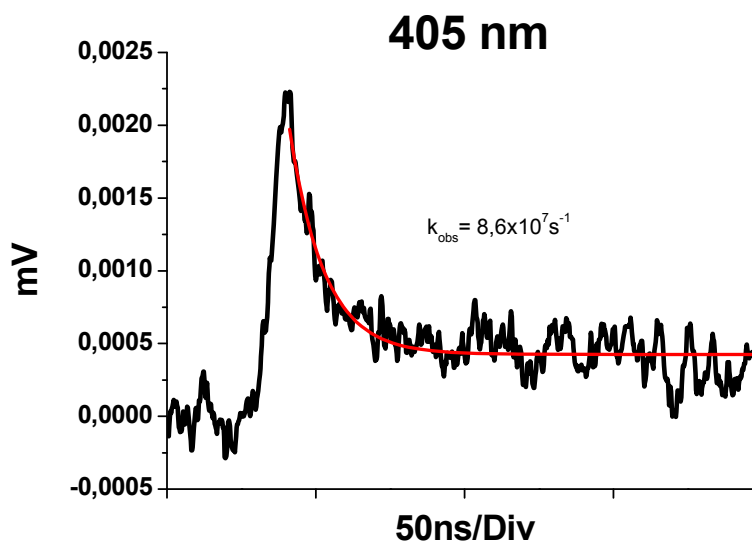
Σχήμα 5.4: Φάσμα εκπομπής σε ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικό προφίλ στα 280 nm όπου βρίσκουμε το χρόνο ζωής του φθορισμού που είναι 27ns.

Πείραμα 3: Διάλυμα **Τολουολίου** συγκέντρωσης 4.4 mM σε ακετονιτρίλιο ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 10 μs. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 5.5) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 200nm έως τα 800nm που αποδίδεται στην T_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 250nm και 420nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 420 nm υπολογίζεται $K_{\text{obs}} = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 0.8 \mu\text{s}$).



Σχήμα 5.5: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης **τολουολίου** σε χρονικό παράθυρο των 10 μs . Το διάλυμα του τολουολίου είναι 4,4 mM.

Πείραμα 4: Μέτρηση σε χρονική κλίμακα των 200 ns στο ίδιο διάλυμα **Τολουολίου** κινητικών παρουσία οξυγόνου στα 405nm για την εύρεση της ταχύτητας απόσβεσης της S_1 λόγω του οξυγόνου k_{O_2} . Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 405nm είναι $k_{obs} = 8,6 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, γνωρίζουμε πως η συγκέντρωση του οξυγόνου στο ακετονιτρίλιο είναι 9,1 mM οπότε προκύπτει η ταχύτητα απόσβεσης λόγω του οξυγόνου που είναι $k_{O_2} = 9,5 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Σχήμα 5.6).

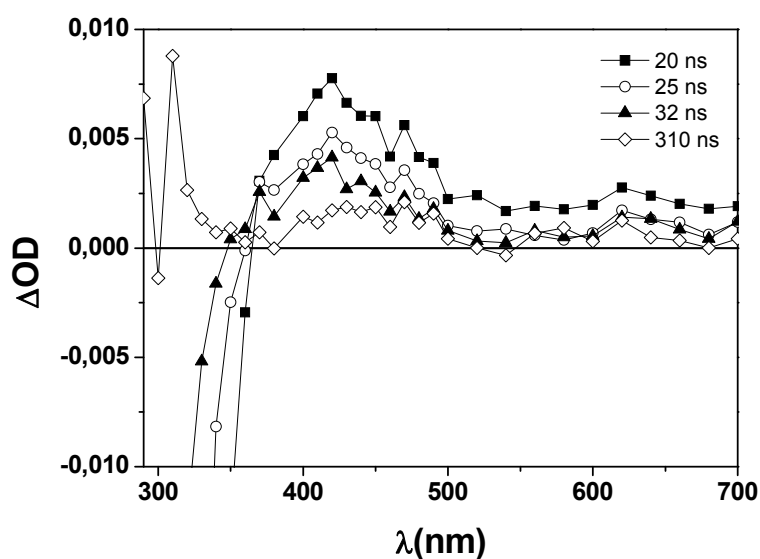


Σχήμα 5.6: Κινητικό προφίλ στα 405 nm παρουσία οξυγόνου, απ' όπου προκύπτει η ταχύτητα πτώσης της. $S_1 k_{obs} = 8,6 \times 10^7 s^{-1}$.

Πείραμα 5 : Διάλυμα της ένωσης του **τολουολίου** με $OD_{266}=1,23$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.7) που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380nm έως τα 700nm και αποδίδεται, όπως και παραπάνω, στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 425nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 425nm υπολογίζεται $k_{obs} = 10,3 \times 10^7 s^{-1}$. (τ = 9.3ns). Τόσο περίπου προβλέπεται και από τη σχέση:

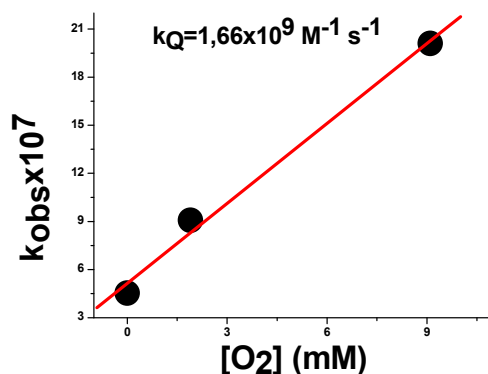
$$k_{obs} = k_0 + k_q * [O_2] = 11,7 * 10^7 s^{-1}$$

αν όπου $k_0 = 3,1 \times 10^7 s^{-1}$, $[O_2]$ στο MeCN είναι γνωστή $9,1 \times 10^{-3} M$ και $k_q = 9,5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$. Το αρνητικό σήμα από 290-350nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 5ns$. Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης σε ατμόσφαιρα αζώτου οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.



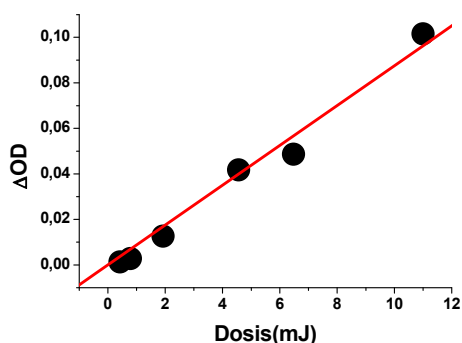
Σχήμα 5.7: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος **τολουολίου** $OD_{266}=1,23$, φάσμα σε χρονική κλίμακα 400 ns από 290-750 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Πείραμα 6 : Σε διάλυμα της ένωσης του **τολουολίου** 25mM σε MeCN διαβιβάζεται οξυγόνο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης στο $\lambda_{max}=300nm$ του φθορισμού. Η ένταση του παλμού του laser που χρησιμοποιήθηκε είναι 1,75 mJ. Από το διάγραμμα που προκύπτει (Σχήμα 5.8) υπολογίζουμε από την κλίση της ευθείας τη σταθερά απόσβεσης της S_1 λόγω του οξυγόνου $k_{O_2}=1.66 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$.



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα ταχύτητας πτώσης του φθορισμού συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξυγόνου.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης του **Τολουολίου** σε MeCN με $OD_{266}=1,23$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 425nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.9).



Dosis(mJ)	ΔOD
0,428	0,001299
0,792	0,002758
1,925	0,012634
4,565	0,041764
6,48	0,048616
11	0,10147

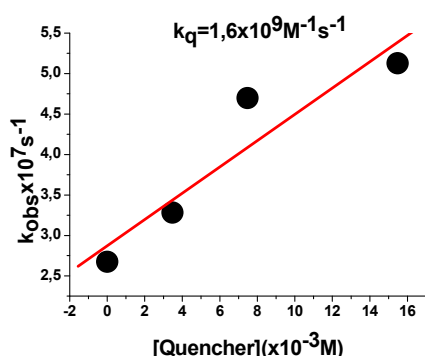
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα φωτονικότητας στα 425 nm σε διάλυμα **τολουολίου** με $OD_{266}=1,23$.

Σε μια φωτοχημική αντίδραση το φώς μπορεί να εκληφθεί ως ένα αντιδραστήριο. Με αυτή την έννοια η συμβολή του στη στοιχειομετρία της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί αν θεωρήσουμε την ένταση της ακτινοβολίας

ανάλογη της συγκέντρωσης του «χημικού» αντιδραστηρίου. Έτσι αν η γραφική παράσταση της οπτικής πυκνότητας (ΔOD) συναρτήσει της εντάσεως του laser είναι ευθεία τότε συμπεραίνουμε ότι η φωτοχημική αντίδραση που μελετούμε είναι **μονοφωτονική**.

Άρα από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της οπτικής πυκνότητας (ΔOD), συναρτήσει της εντάσεως του laser, είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της απλής S_1 είναι **μονοφωτονική**.

Πείραμα 8: Διάλυμα **τολουολίου** σε MeCN με $OD_{266}=1,23$ ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 425nm (λ_{max} της S_1 διεγερμένης κατάστασης). Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.10.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	2,675
3,48	3,282
7,48	4,698
15,48	5,127

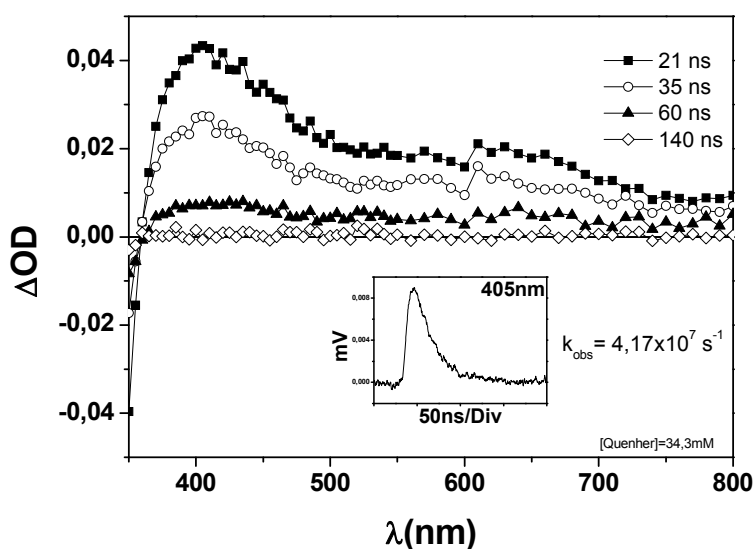
Σχήμα 5.10: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 425 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

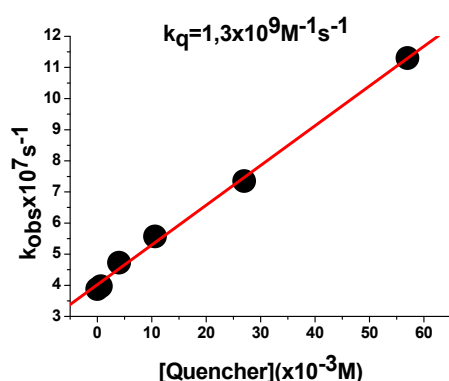
άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{S1}=34\text{ns}$.

Πείραμα 9: Διάλυμα **Τολουολίου** $OD_{266}=1,23$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 34.3 mM. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.11) που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380nm έως τα 800nm και αποδίδεται όπως και παραπάνω στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 405 nm. Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, σε ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία αποσβέστη, χάνεται γεγονός, όπως και στην περίπτωση παρουσία οξυγόνου, που επιβεβαιώνει για μία ακόμη φορά τον ισχυρισμό μας ότι οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.



Σχήμα 5.11: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος **τολουολίου** $OD_{266}=1,23$, φάσμα σε χρονική κλίμακα 400 ns από 290-800 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 34.3 mM.

Πείραμα 10: Διάλυμα **τολουολίου** σε MeCN με $OD_{266}=0,98$ συγκέντρωσης 22,3 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~1mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 280nm (λ_{max} του φθορισμού). Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.12.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	3,88
0,67	3,97
4	4,727
10,6	5,57
27	7,352
57	11,3

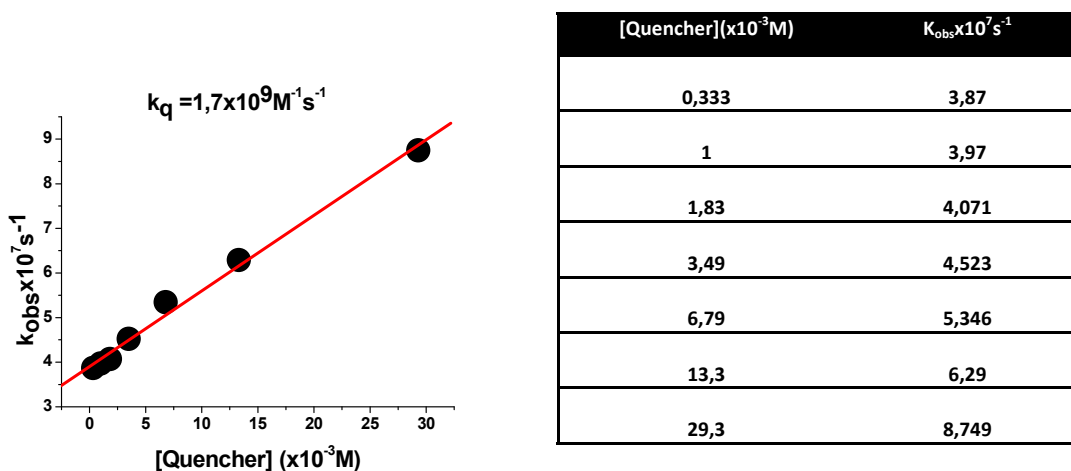
Σχήμα 5.12: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 280 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{s1} = 25 \text{ ns}$.

Πείραμα 11: Διάλυμα **τολουολίου** σε MeCN με $OD_{266} = 0,33$ συγκέντρωσης 7,4 mM (3 φορές μικρότερη από το προηγούμενο πείραμα), ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~1mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 280nm (λ_{max} του φθορισμού). Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.13.



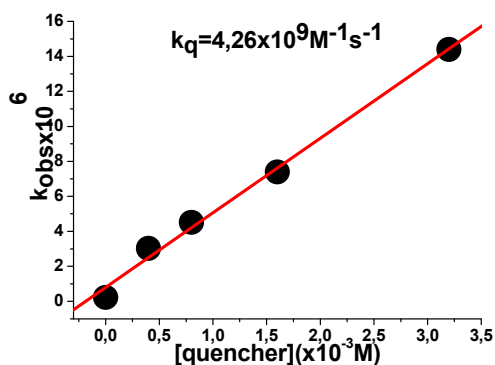
Σχήμα 5.13: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στο λ_{max} του φθορισμού σε διάλυμα τολουολίου $OD_{266}=0,33$.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 3.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{S1}=28 \text{ ns}$. Οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι πολύ κοντά σε αυτές του Πειράματος 10, δηλαδή δεν έχουμε απόσβεση της απλής S_1 , λόγω διμοριακού S-S εκφυλισμού.

Πείραμα 12: Διάλυμα **Τολουολίου** συγκέντρωσης 22.3 mM σε ακετονιτρίλιο ακτινοβολείτε με laser 266 nm και ένταση παλμού παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 450nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.14.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁶ s ⁻¹
0	0,223
0,4	3,03
0,8	4,51
1,6	7,4
3,2	14,4

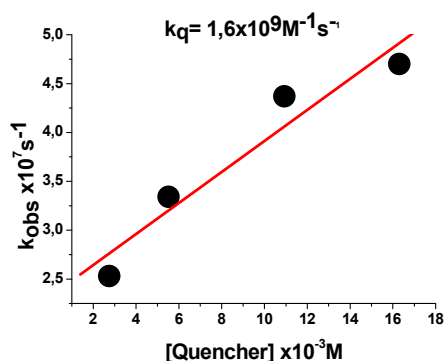
Σχήμα 5.14: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στο λ_{max} της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στα 450 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 4.26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 0.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της τριπλής $\tau_{T1} = 1.25 \text{ ns}$.

Πείραμα 13: Διάλυμα **Τολουολίου** συγκέντρωσης 6.9 mM σε ακετονιτρίλιο ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού ~7 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 625nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.15.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
2,75	2,53
5,52	3,34
10,93	4,37
16,3	4,7

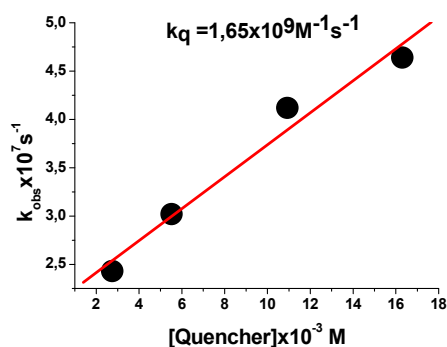
Σχήμα 5.15: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 625 nm σε διάλυμα **τολουολίου** 6,9 mM.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{s1} = 43,5 \text{ ns}$.

Πείραμα 14: Διάλυμα **Τολουολίου** συγκέντρωσης 6.9 mM σε ακετονιτρίλιο ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού ~7 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 425nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.16**.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	k _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
2,75	2,43
5,52	3,02
10,93	4,12
16,3	4,64

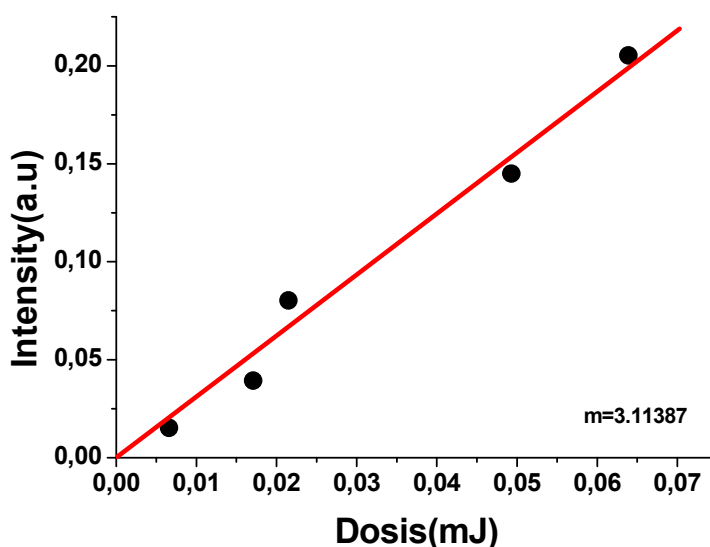
Σχήμα 5.16: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 425 nm σε διάλυμα **τολουολίου** 6,9 mM.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.65 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{s1} = 47.6 \text{ ns}$.

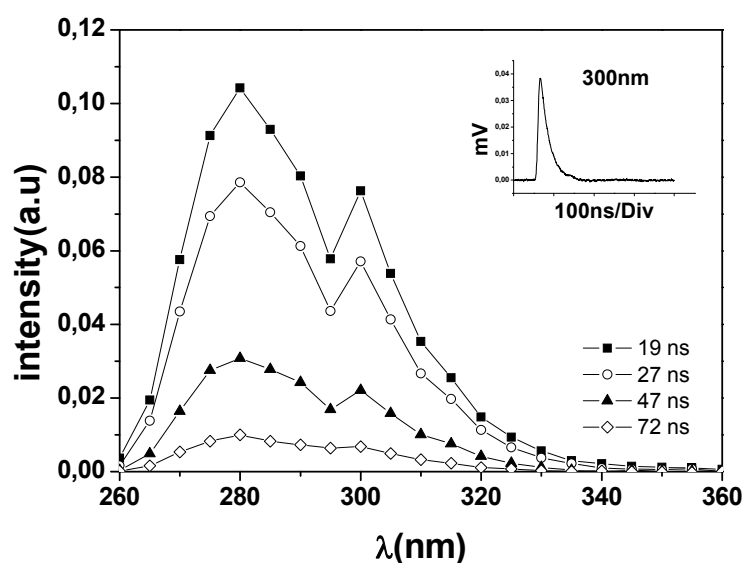
Πείραμα 15: Διάλυμα της ένωσης **τολουόλιο** σε MeCN με $OD_{266} = 0,6$ υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η ένταση της εκπομπής στα 300 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθείσα κλίση **$m_t = 3.11387$** όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.17).



Σχήμα 5.17: Διάγραμμα έντασης του φθορισμού συναρτήσει της έντασης του παλμού του laser και υπολογισμός της κλίσης (m) της της ένωσης **τολουόλιο** παρουσία ατμόσφαιρα αζώτου ($OD_{266}=0,6$).

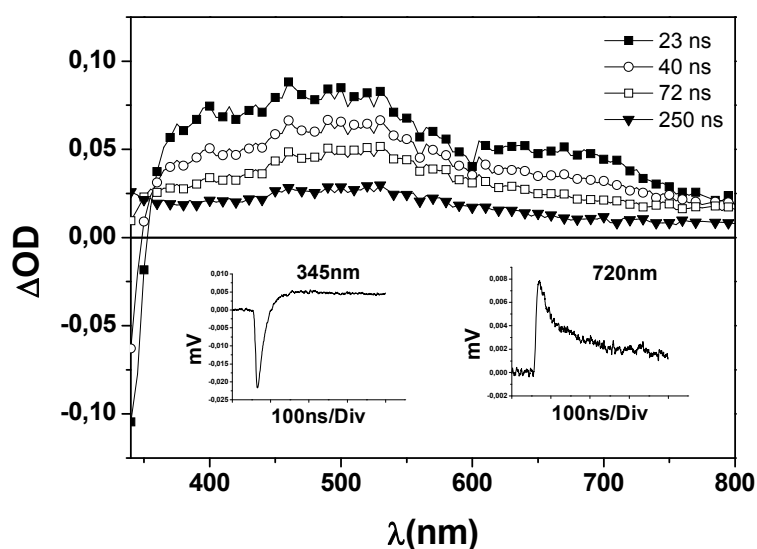
5.3.2 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{-CMe}_3$.

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,9$, ακτινοβολείται με laser 266nm, χρησιμοποιώντας Grey φίλτρα για τη μείωση της έντασης του laser και συγκεκριμένα φίλτρα 0,06 σε συνδυασμό με το 0,17, δηλαδή η ένταση της ακτινοβολίας είναι $\Delta\text{όση} = \text{Δόση}(\text{laser}) \times 0,06 \times 0,17$. Το φάσμα εκπομπής που καταγράφεται έχει $\lambda_{\text{max}} = 280\text{nm}$ και ο χρόνος ζωής (lifetime) του φθορισμού είναι 22,3ns (Σχήμα 5.18).



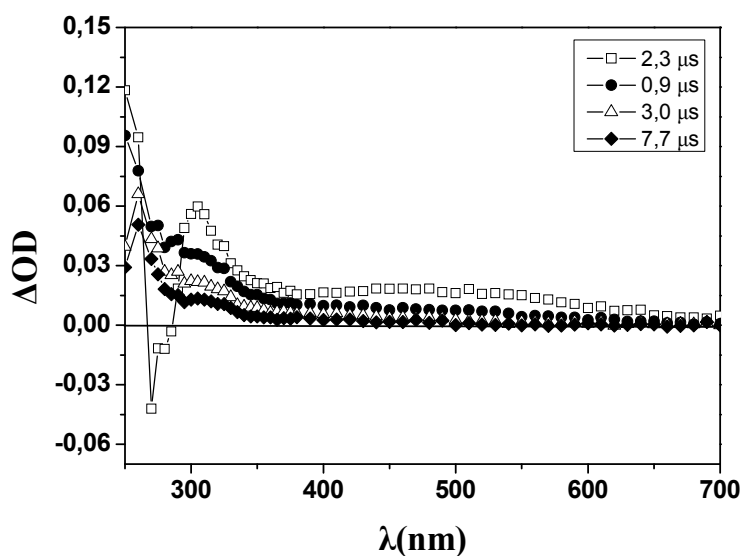
Σχήμα 5.18: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **PhCH₂CMe₃**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **PhCH₂CMe₃** με $OD_{266}=0,9$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.19) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 350nm έως τα 800nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 455nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 455nm υπολογίζεται $k_{obs} = 4.1 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 24ns$). Το αρνητικό σήμα πριν από τα 350nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 17,8ns$. Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 250 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση της ένωσης.



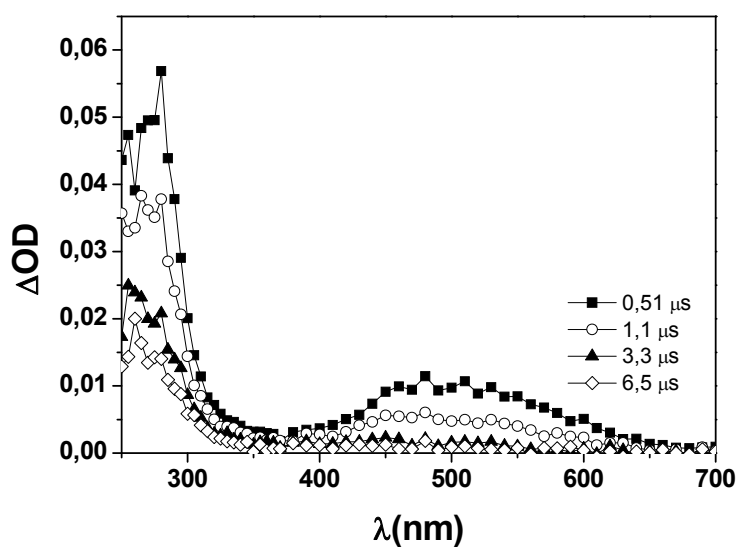
Σχήμα 5.19: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος με $OD_{266}=0,9$ σε ακετονιτρίλιο της ένωσης **PhCH₂CMe₃** σε χρονικό παράθυρο των 400 ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Κινητικά στα 345 και 720 nm.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **PhCH₂CMe₃** με $OD_{266}=0,9$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 10 μs. Το φάσμα (Σχήμα 5.20) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 305 nm και 500 nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 500 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 1.1 \times 10^6 s^{-1}$ ($\tau = 1 \mu s$), ενώ στα 305 nm έχουμε αντίστοιχα $k_{obs} = 4.5 \times 10^5 s^{-1}$ ($\tau = 22 \mu s$).



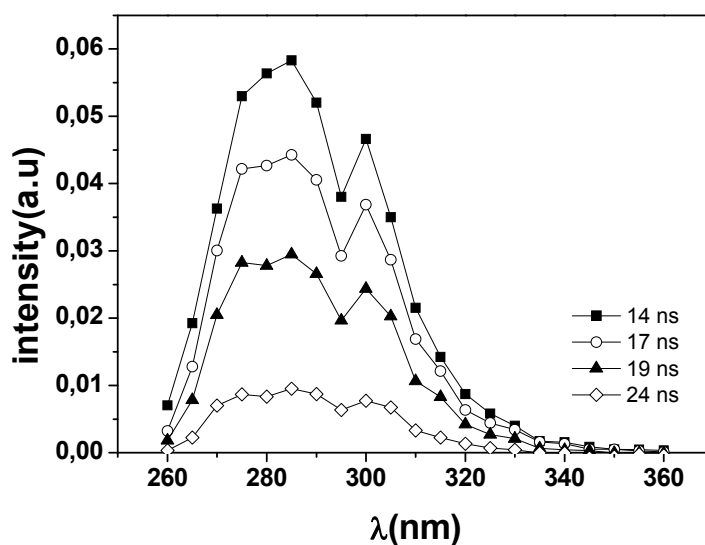
Σχήμα 5.20: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,9$ σε ακετονιτρίλιο της ένωσης $PhCH_2CMe_3$ σε χρονικό παράθυρο των 10 μs , υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης $PhCH_2CMe_3$ με $OD_{266}=0,9$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 10 μs . Το φάσμα (Σχήμα 5.21) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 280nm και 500nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 500 nm υπολογίζεται $K_{obs} = 1.8 \times 10^6 s^{-1}$ ($\tau = 0,5 \mu s$), ενώ στα 305 nm έχουμε αντίστοιχα $K_{obs} = 9.5 \times 10^5 s^{-1}$ ($\tau = 10 \mu s$).



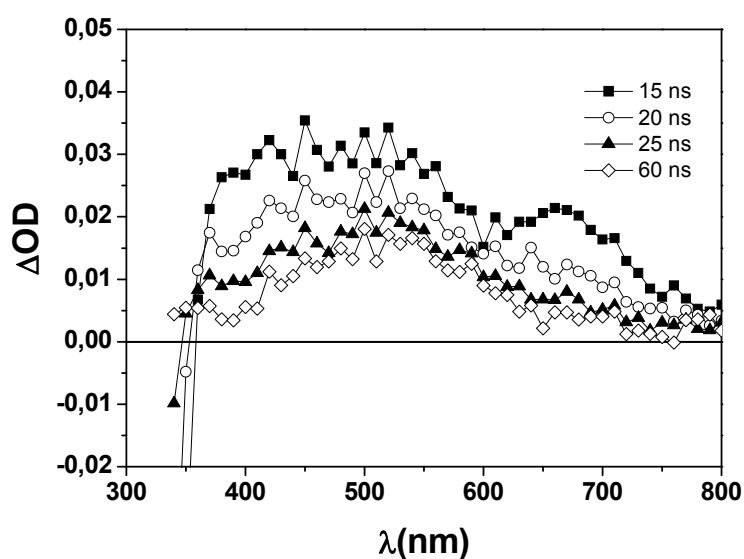
Σχήμα 5.21: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,9$ σε ακετονιτρίλιο της ένωσης $PhCH_2CMe_3$ σε χρονικό παράθυρο των 10 μs , υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης $PhCH_2CMe_3$ σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,9$, ακτινοβολείται με laser 266nm, χρησιμοποιώντας Grey φίλτρα για τη μείωση της έντασης του laser και συγκεκριμένα φίλτρα 0,06 σε συνδυασμό με το 0,17, δηλαδή η ένταση της ακτινοβολίας είναι $\Delta\phi = \Delta\phi(laser) \times 0,06 \times 0,17$. Το φάσμα εκπομπής που καταγράφεται έχει $\lambda_{max} = 285nm$ και ο χρόνος ζωής (lifetime) του φθορισμού είναι 4,4ns (Σχήμα 5.22).



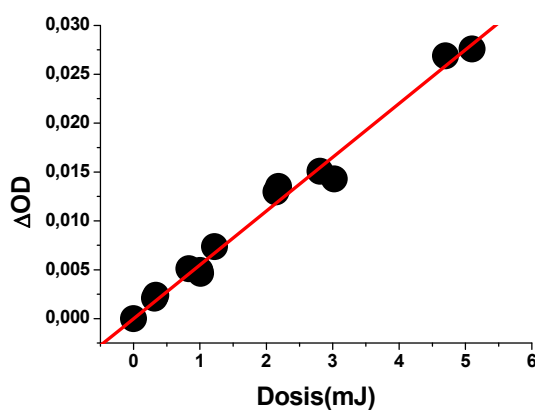
Σχήμα 5.22: Φάσμα εκπομπής παρουσία οξυγόνου διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ $\text{OD}_{266}=0,9$ σε ακετονιτρίλιο

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ με $\text{OD}_{266}=0,9$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.23) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 350nm έως τα 800nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 455nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 455nm υπολογίζεται $K_{\text{obs}}=1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 6 \text{ ns}$). Το αρνητικό σήμα πριν από τα 350nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 4,5 \text{ ns}$.



Σχήμα 5.23: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος με $OD_{266}=0,9$ σε ακετονιτρίλιο της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ σε χρονικό παράθυρο των 400 ns, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ σε MeCN με $OD_{266}=0,9$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 315 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.24).

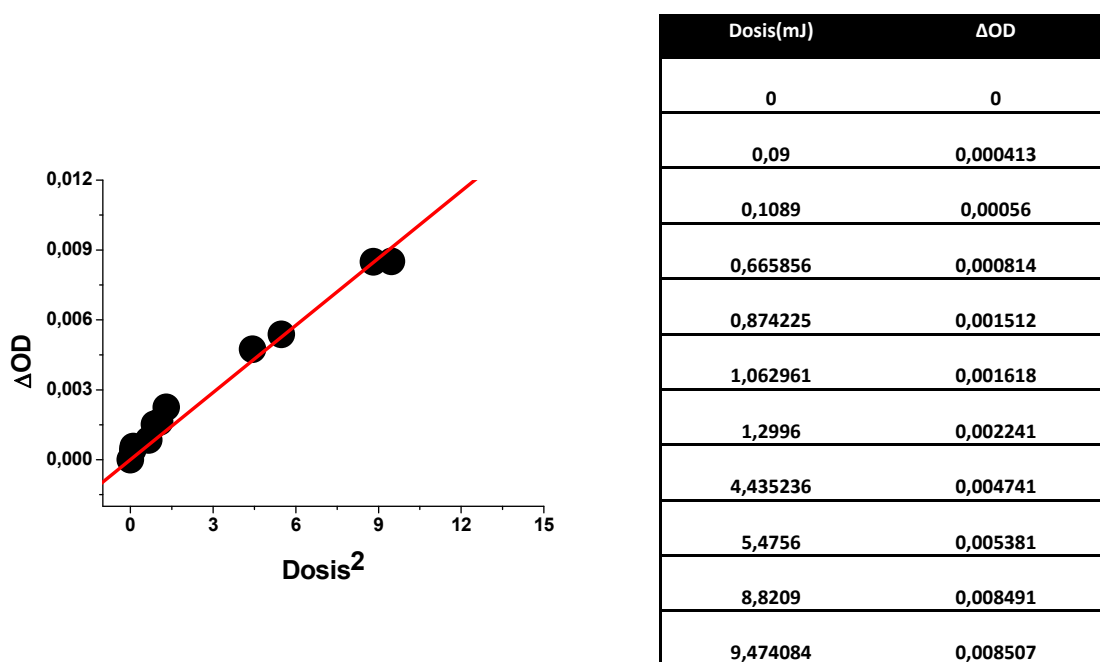


Dosis(mJ)	ΔOD
0	0
0,318	0,002082
0,336	0,002391
0,833	0,005104
1,003	0,00491
1,01	0,004628
1,22	0,007366
2,145	0,012956
2,184	0,013515
2,808	0,01507
3,024	0,014298
4,7	0,02688
5,1	0,027594

Σχήμα 5.24: Διάγραμμα φωτονικότητας στα 315 nm σε διάλυμα της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ με $\text{OD}_{266}=0,9$, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της οπτικής πυκνότητας (ΔOD) συναρτήσει της εντάσεως του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της απλής T_1 είναι μονοφωτονική.

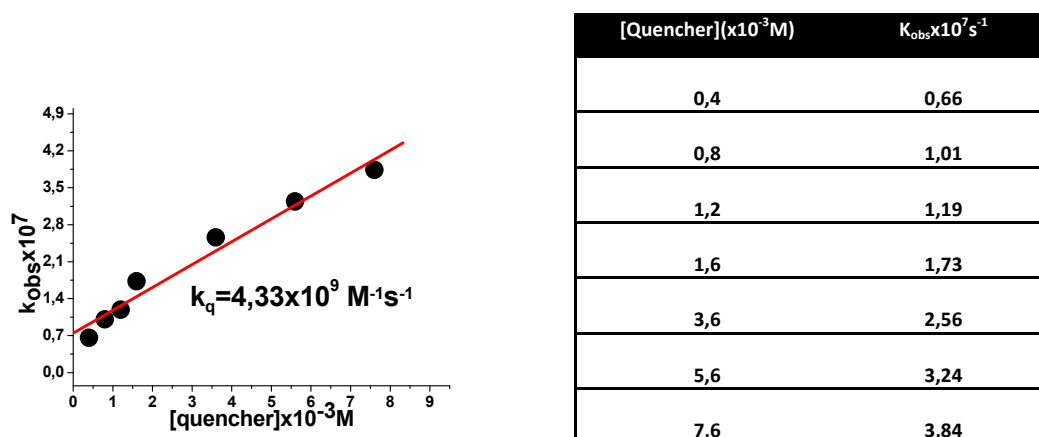
Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ σε MeCN με $\text{OD}_{266}=0,9$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 320 nm σε συνάρτηση με το τετράγωνο της ισχύς της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.25).



Σχήμα 5.25: Διάγραμμα φωτονικότητας στα 500 nm σε διάλυμα της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ με $\text{OD}_{266}=0,9$, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της οπτικής πυκνότητας (ΔOD) συναρτήσει του τετραγώνου της εντάσεως του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της απλής T_1 είναι μια διφωτονική διαδικασία.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ σε MeCN με $\text{OD}_{266}=0,9$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού ~ 7 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 625 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο Σχήμα 5.26.



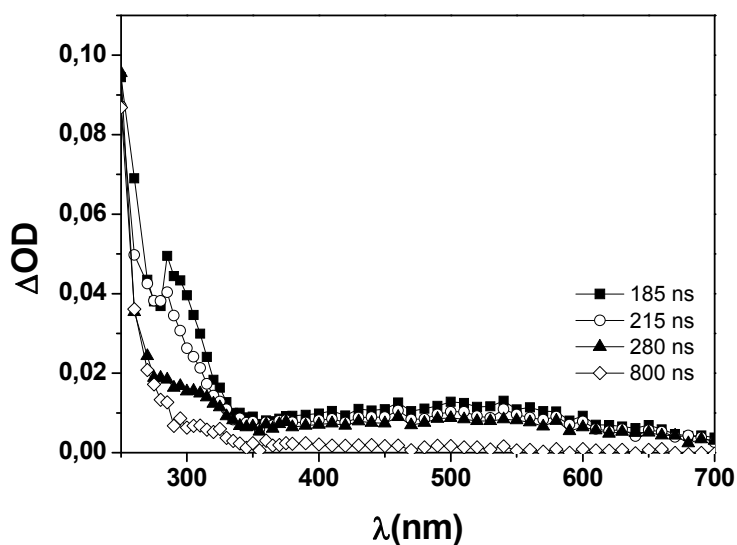
Σχήμα 5.26: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 320 nm

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 4.33 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της τριπλής $\tau_{T1} = 143 \text{ ns}$.

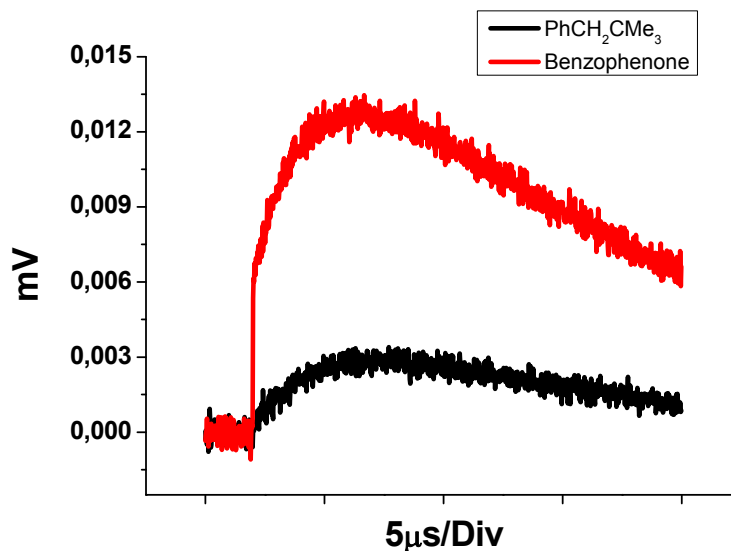
Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **PhCH₂CMe₃** με OD₂₆₆=0,9 σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 1μs παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (7,6 mM) υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα (Σχήμα 5.27) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 305nm και 500nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 500 nm υπολογίζεται $K_{obs} = 1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 68 \text{ ns}$), ενώ στα 305 nm έχουμε αντίστοιχα $K_{obs} = 1.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 53 \text{ ns}$).



Σχήμα 5.27: Φάσμα απορρόφησης παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (7,6 mM) σε διάλυμα της ένωσης με $OD_{266}=0,9$ υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

5.3.3 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης για την ένωση $PhCH_2-CMe_3$

Ο υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης έγινε με τη χρήση β-καροτενίου ως πρότυπο. Η ενέργεια της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου είναι 26 kcal/mol πολύ χαμηλότερη από αυτή της τριπλής της ένωσης $PhCH_2CMe_3$, με αποτέλεσμα αν διάλυμα του μίγματος των δυο φωτοβοληθεί με laser 266 nm να έχουμε μεταφορά ενέργειας από την τριπλή της ένωσης $PhCH_2CMe_3$ στη χαμηλότερα ενεργειακά τριπλή του β-καροτενίου (Σχήμα 5.28).

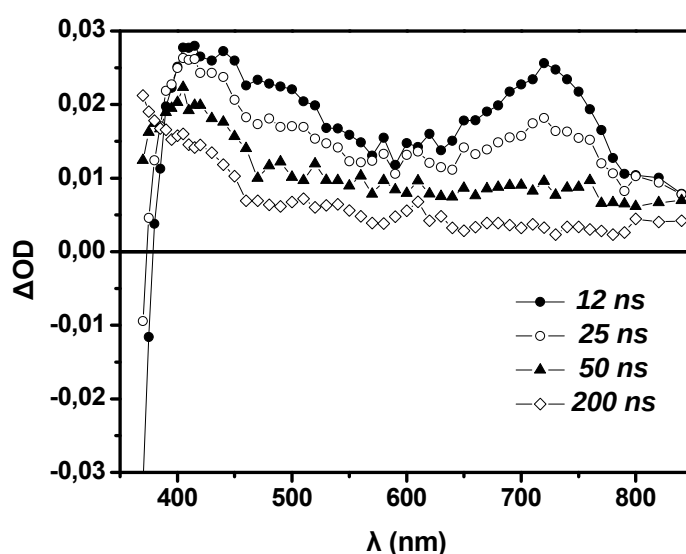


Σχήμα 5.28: Κινητικό προφίλ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου στα 530 nm που προκύπτει από τη φωτόλυση μίγματος **PhCH₂CMe₃** και β-καροτενίου σε MeCN (μαύρο), κινητικό προφίλ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου στα 530 nm, που προκύπτει από τη φωτόλυση μίγματος βενζοφαινόνης και β-καροτενίου σε MeCN (κόκκινο). Οι οπτική πυκνότητα των δύο διαλυμάτων είναι η ίδια $OD_{266}=0,6$.

Έτσι λοιπόν υπολογίζουμε για την ένωση **PhCH₂CMe₃** τη κβαντική απόδοση της τριπλής που είναι $\Phi_{isc}=0,23$. Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε, αλλά με τη χρήση περυλενίου και η κβαντική απόδοση της τριπλής για την ένωση **PhCH₂CMe₃** είναι $\Phi_{isc}=0,22$. Άρα έχουμε ως κβαντική απόδοση τριπλής για την ένωση **PhCH₂CMe₃** το μέσο όρο των τιμών που υπολογίστηκα και είναι $\Phi_{isc}=0,225$.

5.3.4 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης Βενζυλοτριμεθυλοσιλάνιο $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$

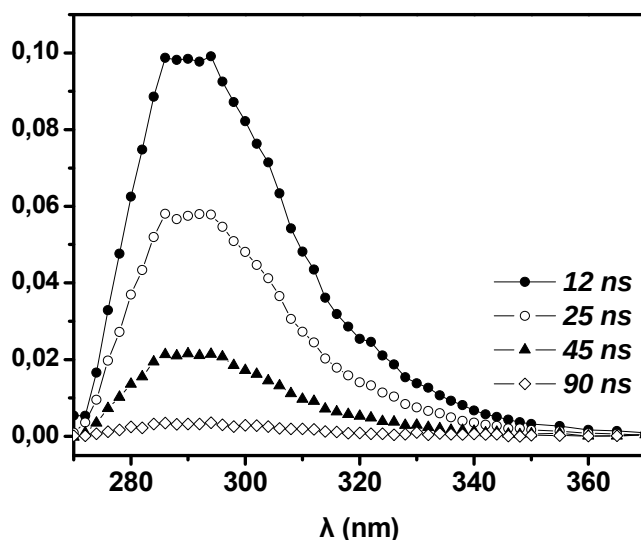
Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ με $\text{OD}_{266}=0,43$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως 5 mJ. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.29) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380nm έως τα 800nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 430nm και 730nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 720 nm υπολογίζεται $K_{\text{obs}}=3.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 26\text{ns}$). Το αρνητικό σήμα από 290-350 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, ενώ η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 200 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση της υπό εξέταση ένωσης.



Σχήμα 5.29: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ $\text{OD}_{266}=0,43$ φάσμα σε χρονική κλίμακα 400 ns από 290-750 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

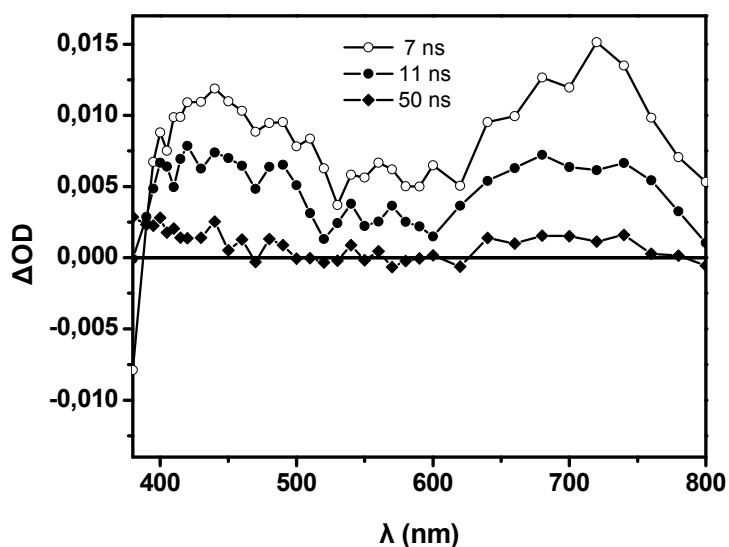
Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε MeCN 22,3 mM και με $\text{OD}_{266}=0,42$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 9,7 mJ, με τη χρήση Greyfilter 0.72% και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 250-400 nm. Το

φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 290nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{\text{obs}} = 5,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F = 19 \text{ ns}$ (Σχήμα 5.30).



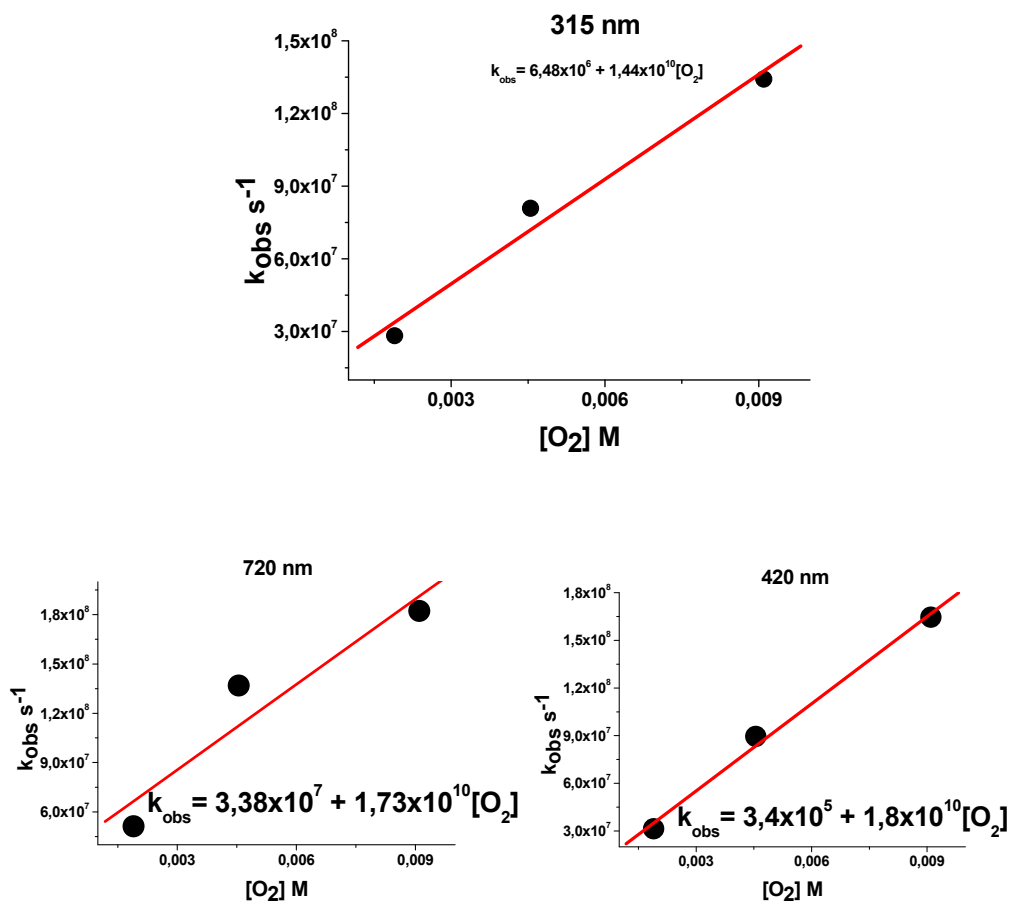
Σχήμα 5.30: Φάσμα φθορισμού σε ατμόσφαιρα αζώτου και κινητικό προφίλ στα 280 nm, όπου βρίσκουμε το χρόνο ζωής του φθορισμού που είναι 19ns.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης του **PhCH₂SiMe₃** με $OD_{266} = 0,42$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.31) που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό, παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380 nm έως τα 800 nm και αποδίδεται, όπως και παραπάνω, στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 440nm και 720nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 730 nm υπολογίζεται $K_{\text{obs}} = 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 5 \text{ ns}$). Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης σε ατμόσφαιρα αζώτου οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση.



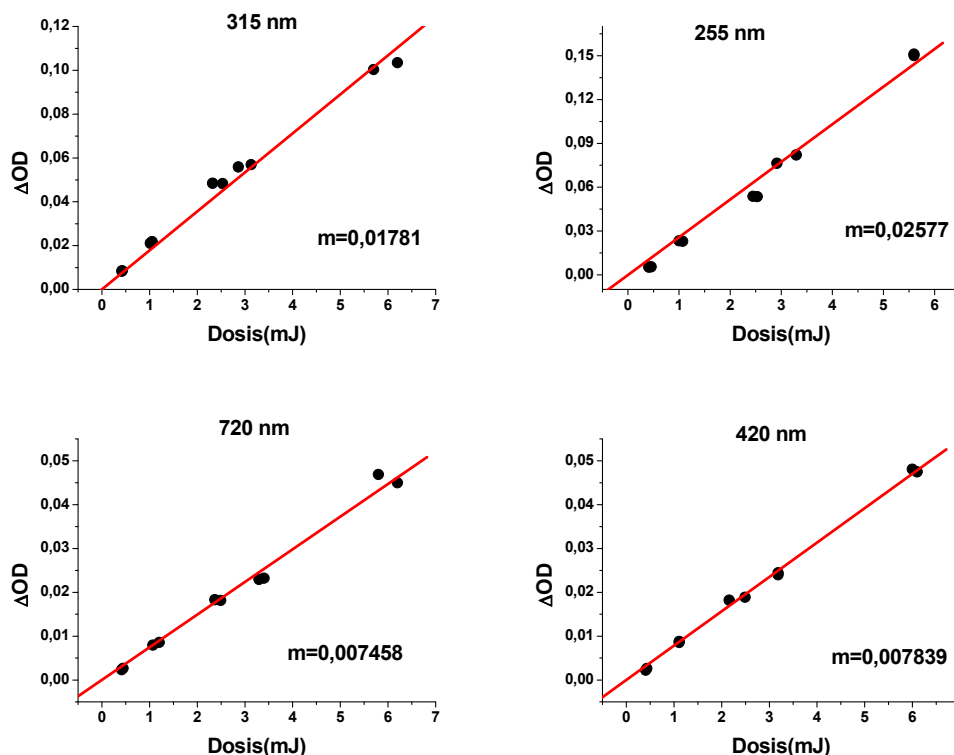
Σχήμα 5.31: Φάσμα απορρόφησης της S_1 διεγερμένης κατάστασης διαλύματος $PhCH_2SiMe_3$ $OD_{266}=0,43$ φάσμα σε χρονική κλίμακα 400 ns από 290-750 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 4: Σε διάλυμα της ένωσης του $PhCH_2SiMe_3$ 134mM σε MeCN διαβιβάζεται οξυγόνο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης στα 315, 420 και 720 nm. Η ένταση του παλμού του laser που χρησιμοποιήθηκε είναι ~5 mJ. Από το διάγραμμα που προκύπτει (Σχήμα 5.32) υπολογίζουμε από την κλίση της ευθείας τη σταθερά απόσβεσης της S_1 λόγω του οξυγόνου για τα 315 nm $k_{O_2}=1.44 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, για τα 420 nm $k_{O_2}=1.80 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ και για τα 720 nm $k_{O_2}=1.73 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$



Σχήμα 5.32: Διάγραμμα ταχύτητας πτώσης των σημάτων στα 315, 420 και 720 nm συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξυγόνου

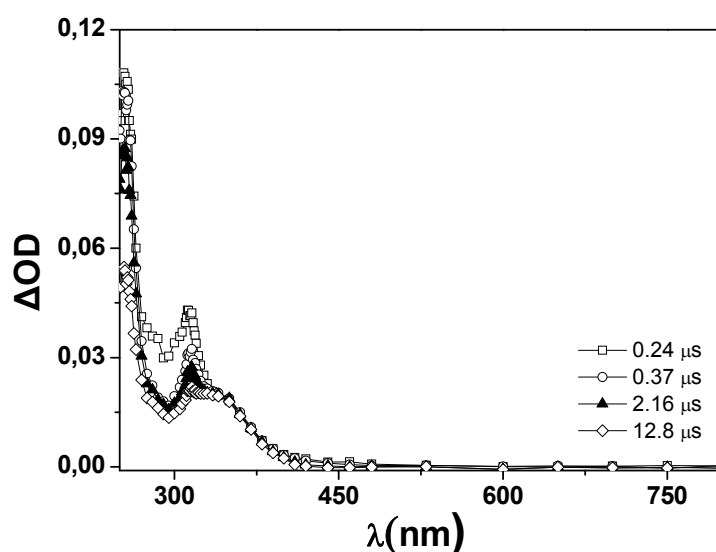
Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης του **PhCH₂SiMe₃** 134 mM σε MeCN με OD₂₆₆=0,8 ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 255, 315, 420 και 720 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.33).



Σχήμα 5.33: Διαγράμματα φωτονικότητας στα 255, 315, 420 και 720 nm σε διάλυμα της ένωσης $PhCH_2SiMe_3$ 0,134M σε ακετονιτρίλιο.

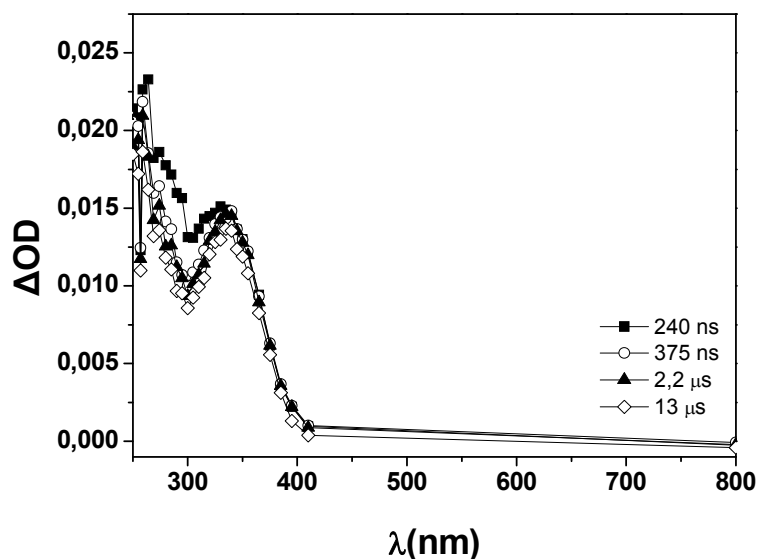
Άρα από το γεγονός ότι η γραφικές παραστάσεις της οπτικής πυκνότητας (ΔOD) συναρτήσει της εντάσεως του laser είναι ευθείες, συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής του αντίστοιχου ενδιάμεσου που μελετάμε (315 nm η βενζυλική ρίζα, 420 και 720 nm η παραγωγή της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης και στα 255 nm η παραγωγή της τριπλής T_1) είναι μονοφωτονική.

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης του $PhCH_2SiMe_3$ $OD_{266}=0.8$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 23.44 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.34) που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 255nm έως τα 450nm με λ_{max} στα 315nm που την αποδίδουμε στη βενζυλική ρίζα της ένωσης. Σε χρόνους μεγαλύτερους των 3 μs παρατηρούμε την ύπαρξη μια ευρείας απορρόφησης από τα 250-450 nm με λ_{max} στα 325nm, την οποία αποδίδουμε στο photo-Fries ενδιάμεσο της ένωσης.



Σχήμα 5.34: Φάσμα απορρόφησης παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (23,44mM) σε διάλυμα της ένωσης **PhCH₂SiMe₃** με $OD_{266}=0,8$ σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 20 μ s.

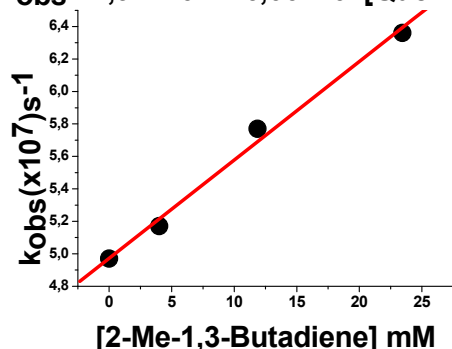
Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης του **PhCH₂SiMe₃** $OD_{266}=0.8$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 23.44 mM, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.35) που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα **255nm** έως τα **450nm** με λ_{max} στα **325nm**, η οποία είναι χρονικά σταθερή και την αποδίδουμε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης. Η απορρόφηση με λ_{max} στα **315nm** της βενζυλικής ρίζα της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου δεν παρουσιάζεται.



Σχήμα 5.35: Φάσμα απορρόφησης παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (23,44mM) σε διάλυμα της ένωσης **PhCH₂SiMe₃** με $OD_{266}=0,8$ σε ακετονιτρίλιο, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 20 μs.

Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης του **PhCH₂SiMe₃** σε MeCN με $OD_{266}=0,8$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού $2,3 \times 10^{-3}$ mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στο λmax του φθορισμού της ένωσης. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.36.

$$k_{obs} = 4,97 \times 10^7 + 6,06 \times 10^8 [\text{Quencher}]$$



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	4,97
4	5,17
11,86	5,77
23,44	6,36

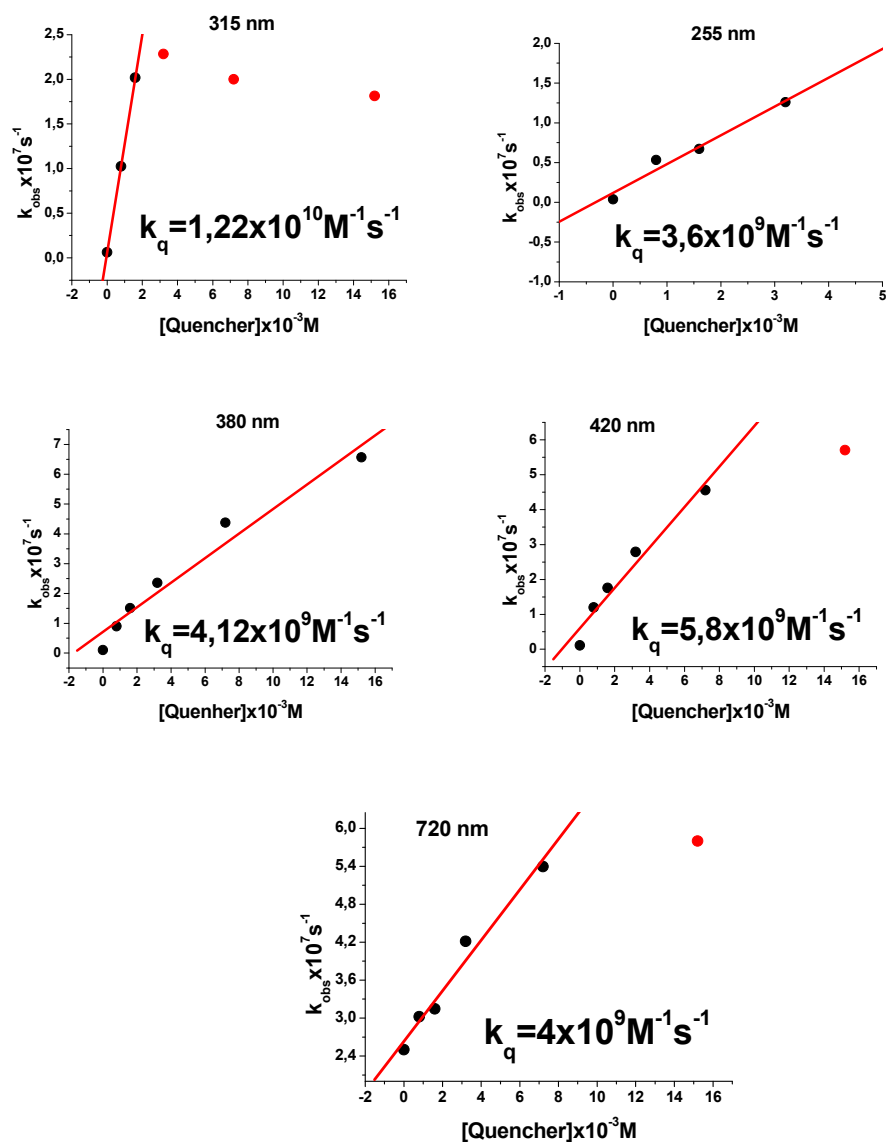
Σχήμα 5.36: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στο λ_{max} του φθορισμού.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 6.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 5.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{S1} = 20 \text{ ns}$.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ σε MeCN με $\text{OD}_{266} = 0,8$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού ~5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος απορρόφησης στα μήκη κύματος 255, 315, 380, 420 και 720 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.37.



Σχήμα 5.37: Πείραμα μέτρησης της σταθεράς απόσβεσης του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε διάλυμα της $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ 0,134 M. Οι μετρήσεις έγιναν παρακολουθώντας την κινητική εξέλιξη παρουσία αζώτου στα μήκη κύματος 255, 315, 380, 420 και 720 nm.

5.3.5 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης του photo-Fries ενδιαμέσου και της βενζυλικής ρίζας για την ένωση PhCH₂SiMe₃

Η φωτονιακή απόδοση σχηματισμού ενός προϊόντος (όπως αναφέρθηκε στη §2.8) δίνεται από τον τύπο:

$$\Phi_x = C_x / I_{abs}$$

όπου C_x η συγκέντρωση του προϊόντος X και I_{abs} ο αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν.

Η συγκέντρωση (C_x) του προϊόντος υπολογίζεται από το νόμο του Lambert Beer

$$A = \epsilon_x C_x d,$$

όπου d το πάχος της κυψελίδας.

Τα φωτόνια που απορροφώνται I_{abs} μπορούν να υπολογιστούν από την απορρόφηση της αρχικής ένωσης $A_{αρχ}$ στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A_{αρχ} = \log(I_0/I)$), όπου I_0 τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα και I τα φωτόνια που διέρχονται. Ο άμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης των φωτονίων I_{abs} είναι μία επίπονη εργασία που απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιείται η μέθοδος μέτρησης των φωτονίων με ακτινόμετρο, δηλαδή η χρήση μιας αντίδρασης γνωστής ένωσης με γνωστή φωτονιακή απόδοση:

$$\Phi_{ακτν.} = \frac{OD_{ακτν.}}{I_{abs}} \quad (4.1)$$

Το διάλυμα του ακτινόμετρου πρέπει να έχει την ίδια οπτική πυκνότητα με το διάλυμα της ένωσης που εξετάζεται, ώστε να είναι ίση η ακτινοβολία που απορροφούν ($OD_{ακτν.} = OD_x$). Ένα παράδειγμα ακτινόμετρου, το οποίο θα αναφερθεί στη συνέχεια είναι η βενζοφαινόνη, για την οποία είναι γνωστό ότι η κβαντική

απόδοση παραγωγής της τριπλής κατάστασης είναι $\Phi_{BT1}=1$ με συντελεστή μοριακής απορρόφησης στα 525 nm $\epsilon_{BT1}=6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.²¹

Έτσι λοιπόν η φωτονιακή απόδοση μιας αντίδρασης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\Phi_x = \frac{C_x}{I_{abs}} = \frac{OD_x}{I_{abs} \cdot \epsilon_x} \quad (4.2)$$

όπου $C_x=OD_x/\epsilon_x$ η συγκέντρωση του προϊόντος της αντίδρασης, όπως δίνεται από το νόμο του Lambert Beer και I_{abs} η συγκέντρωση των φωτονίων που απορροφήθηκαν. Αν ως ακτινόμετρο ληφθεί η παραγωγή της τριπλής κατάστασης της βενζοφαινόνης θα ισχύει επίσης:

$$\Phi_{BT1} = \frac{C_{BT1}}{I_{abs}} = \frac{OD_{BT1}}{I_{abs} \cdot \epsilon_{BT1}} \quad (4.3)$$

όπου C_{BT1} η συγκέντρωση της τριπλής κατάστασης που παράγεται κατά την ακτινοβολήση. Αν το πείραμα του ακτινομέτρου έχει γίνει με παρόμοιες συνθήκες με το πείραμα της ένωσης **X** τότε θα έχει απορροφηθεί ίσος αριθμός φωτονίων. Έτσι με διαίρεση κατά μέλη των (4.2) και (4.3) απαλείφεται η ποσότητα I_{abs} και προκύπτει:

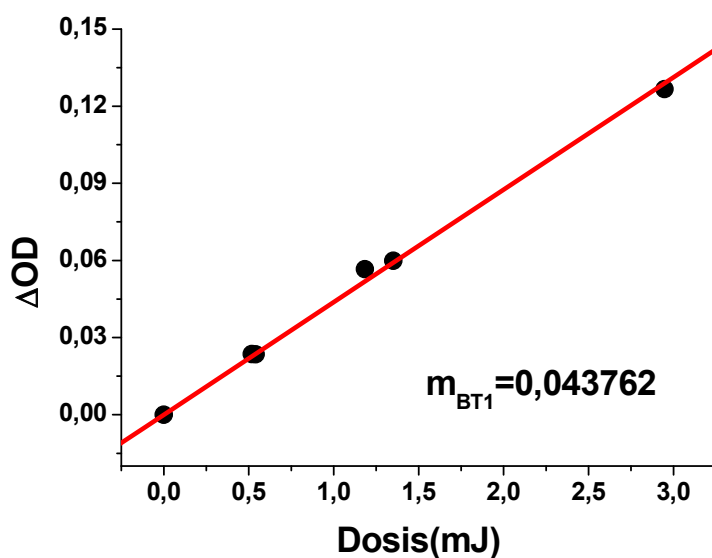
$$\Phi_x = \frac{OD_x \cdot \epsilon_{BT1}}{OD_{BT1} \cdot \epsilon_x} \cdot \Phi_{BT1} \quad (4.4)$$

Σε μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου αποδεικνύεται ότι οι OD_x και OD_{BT1} μπορούν να αντικατασταθούν για μεγαλύτερη ακρίβεια αντίστοιχα από τις κλίσεις (**m**)²¹ των παραστάσεων $OD=m \cdot (Dosis)$, όπου η δόση (Dosis) είναι η ισχύς της ακτινοβολίας laser. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για το άγνωστο δείγμα και για το ακτινόμετρο. Συγκεκριμένα πρέπει να έχουν την ίδια οπτική πυκνότητα στο μήκος κύματος της ακτινοβολήσης, την ίδια

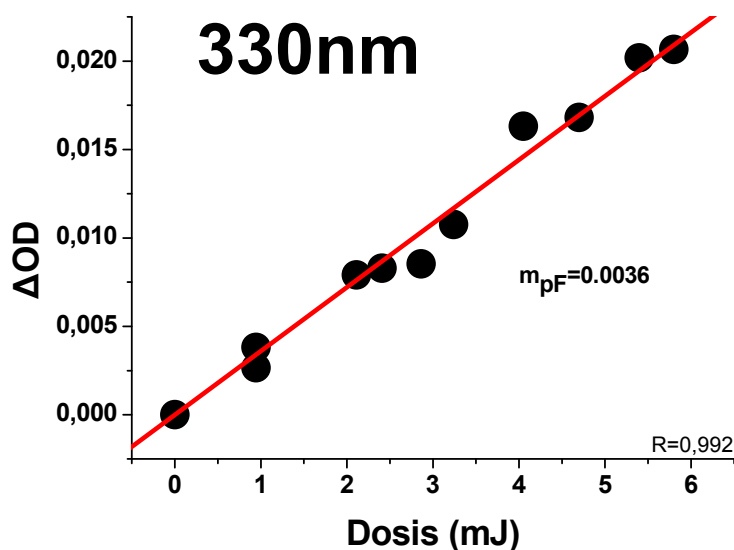
κυψελίδα και την ίδια περιοχή ισχύος της ακτινοβολίας laser. Έτσι η εξίσωση (4.4) γίνεται:

$$\Phi_x = \frac{m_x \cdot \varepsilon_{BT1}}{m_{BT1} \cdot \varepsilon_x} \cdot \Phi_{BT1} \quad (4.5)$$

Έτσι υπολογίζοντας την κλίση m_x της μεταβολής του OD του προϊόντος με την αύξηση της ισχύος του laser για την υπό εξέταση αντίδραση και για το ακτινόμετρο (πχ. τριπλή βενζοφαινόνης)⁵²⁻⁶⁰ υπολογίζεται η φωτονιακή απόδοση της υπό μελέτη αντίδρασης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση της ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ για την εύρεση της κλίσης m_{PF} του *photo*-Fries ενδιαμέσου λόγω της απορρόφησης της τριπλής κατάστασης στην περιοχή που εμφανίζεται το ενδιαμέσο, το πείραμα της φωτονικότητας γίνεται παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.



Σχήμα 5.38: Διάγραμμα $\Delta OD = m(\text{dosis})$ και υπολογισμός της κλίσης (m_{BT1}) της ευθείας για διάλυμα βενζοφαινόνης $OD_{266} = 0,8$.

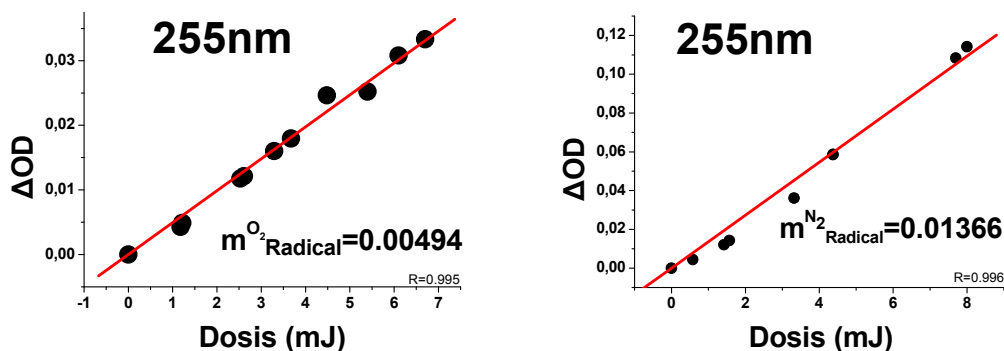


Σχήμα 5.39: Διάγραμμα $\Delta OD = m(\text{dosis})$ και υπολογισμός της κλίσης ($m_{\rho F}$) της ευθείας και του σχετικού σφάλματος (R) για το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της ένωσης $PhCH_2SiMe_3$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (15.2mM σε MeCN).

Από την κλίση $m_{\rho F}$ και θεωρώντας ότι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης $\epsilon_{\rho F} = 3931 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, όπως αυτός υπολογίστηκε με τη βοήθεια θεωρητικών μεθόδων DFT, προκύπτει η κβαντική απόδοση:

$$\Phi_{\rho F} = \frac{0.0036 \times 6500}{0.043762 \times 3931} = 0.14$$

Ο υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης της βενζυλικής ρίζας γίνεται με την ίδια περίπου μεθοδολογία. Ο υπολογισμός επιτεύχθηκε με αφαίρεση των κλίσεων m των διαγραμμάτων $\Delta OD = m(\text{dosis})$, που πάρθηκαν σε ατμόσφαιρα N_2 και O_2 παρουσία και εδώ αποσβέστη τριπλής (Σχήμα 5.40), διότι σε ατμόσφαιρα O_2 όλες οι ρίζες αντέδρασαν. Η παρουσία του αποσβέστη και στην περίπτωση αυτή αποσκοπεί στην απαλλαγή της τριπλής κατάστασης, η οποία έχει απορρόφηση στην περιοχή που εμφανίζεται η βενζυλική ρίζα.



Σχήμα 5.40: Διαγράμματα $\Delta OD = m(dosis)$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (δεξιά), αζώτου (αριστερά), παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (15.2mM σε MeCN) και υπολογισμός των κλίσεων (m) των ευθειών για την ένωση **PhCH₂SiMe₃**.

Η κλίση λοιπόν που προκύπτει για τη βενζυλική ρίζα είναι:

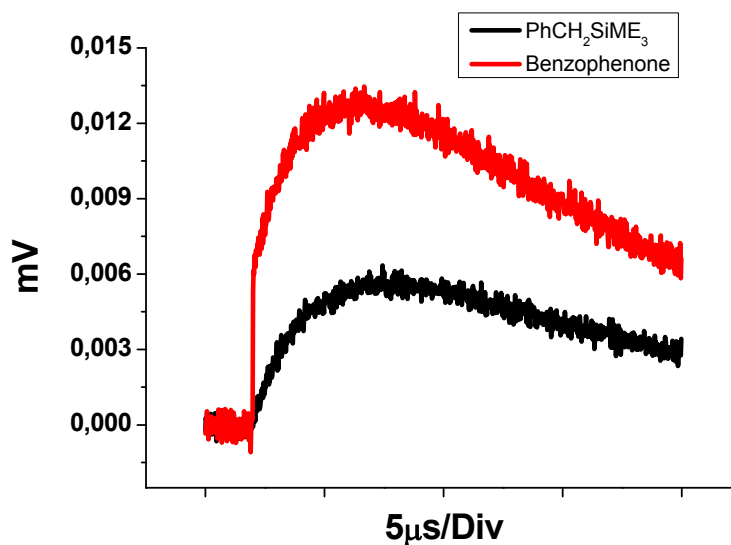
$$m_{\text{Radical}} = 0.01366 - 0.00494 = \mathbf{0.00872}$$

με τη χρήση του τύπου 4.5 και γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της ρίζας είναι $\epsilon_{\text{Radical}} = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ προκύπτει η κβαντική απόδοση:

$$\Phi_{\text{Radical}} = \frac{0.00872 \times 6500}{0.043762 \times 8800} = 0.15$$

5.3.6 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης για την ένωση **PhCH₂SiMe₃**

Ο υπολογισμός της κβαντικής απόδοσης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης έγινε με τη χρήση β-καροτενίου ως πρότυπο. Η ενέργεια της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου είναι 26 kcal/mol, πολύ χαμηλότερη από αυτή της τριπλής της ένωσης **PhCH₂SiMe₃**, με αποτέλεσμα αν διάλυμα του μίγματος των δυο φωτοβοληθεί με laser 266 nm, να έχουμε μεταφορά ενέργειας από την τριπλή της ένωσης **PhCH₂SiMe₃**, στη χαμηλότερα ενεργειακά τριπλή του β-καροτενίου (Σχήμα 5.41).



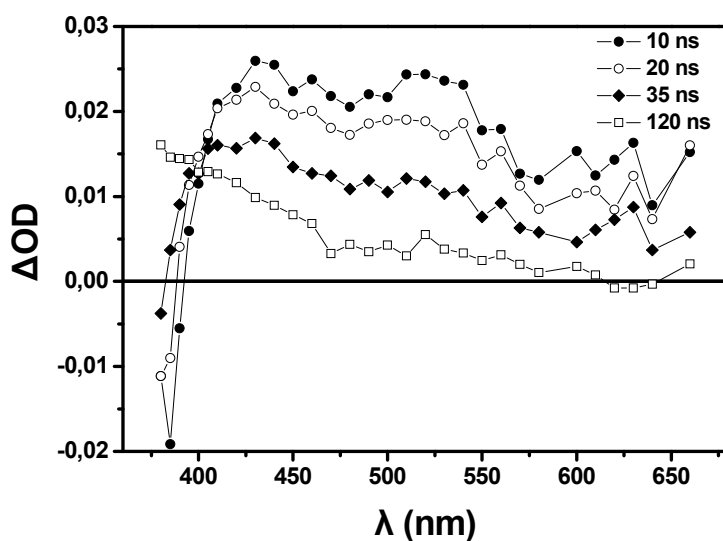
Σχήμα 5.41: Κινητικό προφίλ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου στα 530 nm που προκύπτει από τη φωτόλυση μίγματος **PhCH₂SiMe₃**, και β-καροτενίου σε MeCN (μαύρο), κινητικό προφίλ της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του β-καροτενίου στα 530 nm που προκύπτει από τη φωτόλυση μίγματος βενζοφαινόνης και β-καροτενίου σε MeCN (κόκκινο). Οι οπτική πυκνότητα των δύο διαλυμάτων είναι η ίδια $OD_{266}=0,6$.

Έτσι λοιπόν υπολογίζουμε για την ένωση **PhCH₂SiMe₃** την κβαντική απόδοση της τριπλής που είναι $\Phi_{isc}=0,39$.

Το ίδιο πείραμα αναλήφθηκε, αλλά με τη χρήση περυλενίου και η κβαντική απόδοση της τριπλής για την ένωση **PhCH₂SiMe₃** είναι $\Phi_{isc}=0,32$. Άρα έχουμε ως κβαντική απόδοση τριπλής για την ένωση **PhCH₂SiMe₃** το μέσο όρο των τιμών που υπολογίστηκα και είναι $\Phi_{isc}=0,36$.

5.3.7 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 1a

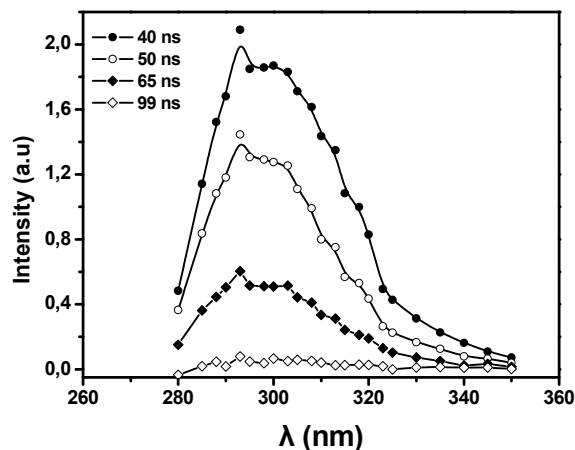
Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **1a** 0.58 mM σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.42) απεικονίζεται η S_1 διεγερμένη κατάσταση της ένωσης με $\lambda_{\max}$ στα 430 και 520nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 520 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}}=4.75 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (lifetime 21ns). Το αρνητικό σήμα που παρουσιάζεται σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 390 nm οφείλονται στο φθορισμός της ένωσης. Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 120 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση του μορίου.



Σχήμα 5.42: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1a** (0.58 mM σε MeCN), υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

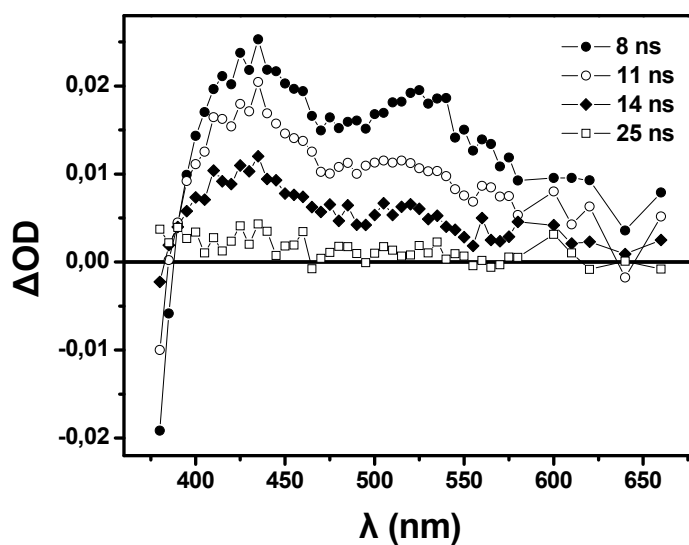
Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **1a** σε MeCN 0.58 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού >1mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-350nm (Σχήμα 5.43). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει

μέγιστο στα 290nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{\text{obs}} = 3,74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F = 27 \text{ ns}$.



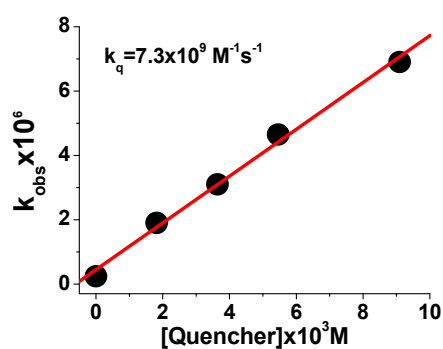
Σχήμα 5.43: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **1a** (0.58 mM σε MeCN), υπο ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **1a** 0.58 mM σε MeCN ακτινοβολείτε με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.44) που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 380nm έως τα 650nm και αποδίδεται, όπως και παραπάνω, στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 425nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 530 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}} = 1.67 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 6 \text{ ns}$). Το αρνητικό σήμα από 290-350 nm οφείλεται στο φθορισμό της ένωσης. Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης σε ατμόσφαιρα αζώτου, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, δεν υπάρχει γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό μας ότι οφείλεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου.



Σχήμα 5.44: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1a** 0.58 mM σε MeCN, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Στο φάσμα απορρόφησης απεικονίζεται η S_1 διεγερμένη κατάσταση της ένωσης.

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης **1a** 0.58 mM σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 550 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.45.



[Quencher](x10 ³ M)	$K_{obs} \times 10^6 s^{-1}$
0	0,24
1,82	1,9
3,64	3,1
5,46	4,65
9,1	6,9

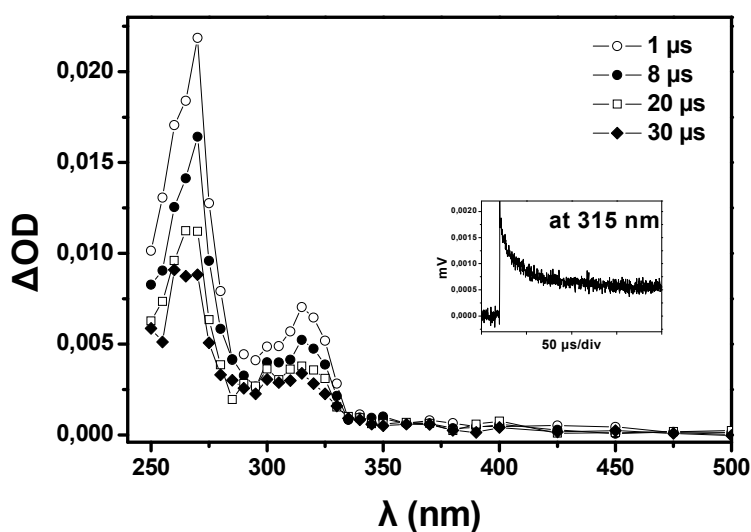
Σχήμα 5.45: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 550 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 7.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 4.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της τριπλής $\tau_{T1} = 2.2 \text{ } \mu\text{s}$.

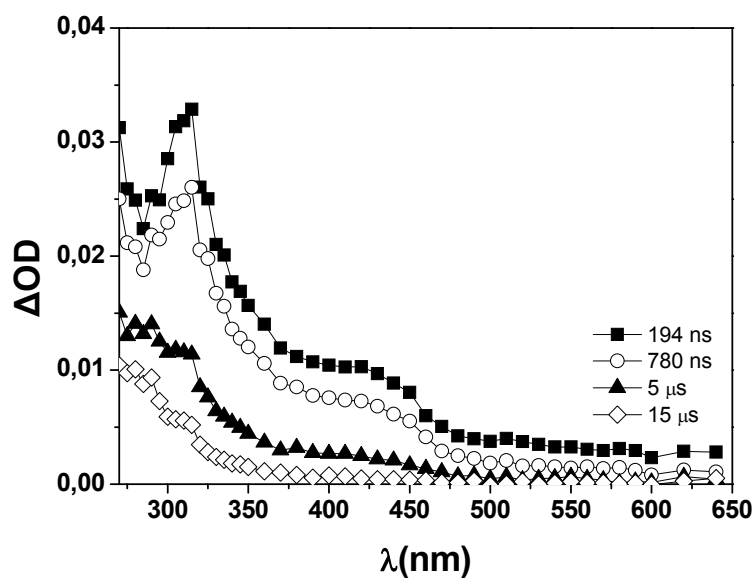
Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **1a** σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 12 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.46) που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250nm έως τα 350nm με λ_{max} στα 315nm, που την αποδίδουμε στη βενζυλική ρίζα της ένωσης. Η απορρόφηση που παραμένει μετά το πέρας των 30 μs , ίσως να οφείλεται σε στο *photo-Fries* ενδιάμεσο της ένωσης.



Σχήμα 5.46: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **1a** (0.58 mM σε MeCN), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία 12 mM αποσβέστης τριπλής 2-μεθυλο-1.3-βουταδιένιο. Ένθετο κινητικό στα 315 nm.

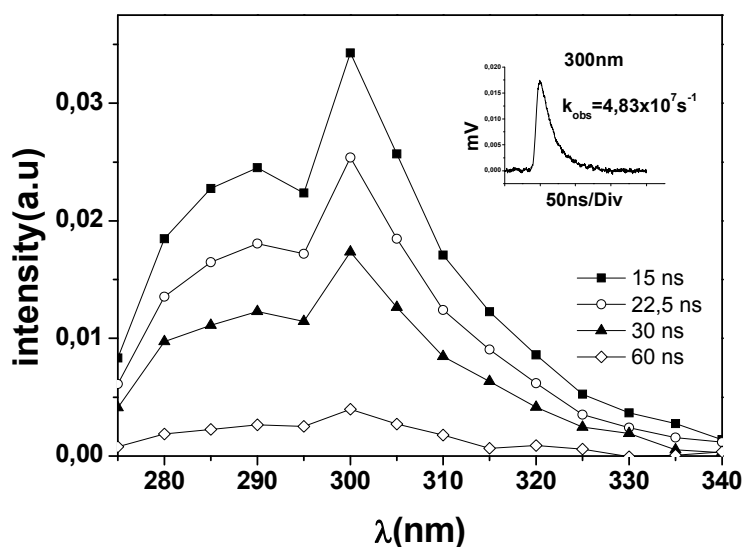
5.3.8 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση **1b**

Πείραμα 1: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1b** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-650nm) με λ_{max} στα 315nm και περίπου στα 420nm (Σχήμα 5.47). Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 150 μs έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 315 nm ακολουθεί κινητικό δευτέρας τάξης με $k_{obs}=1.4 \times 10^7 s^{-1}$.



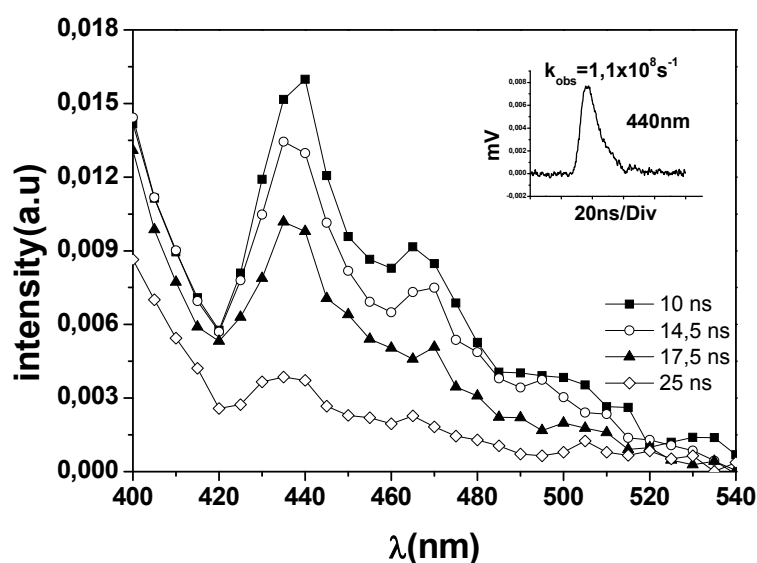
Σχήμα 5.47: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος $0,73 \text{ mM}$ $OD_{266}=0,47$ σε MeCN .

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα $270\text{-}340\text{ nm}$. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{\text{obs}} = 4.83 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F = 21 \text{ ns}$ (Σχήμα 5.48).



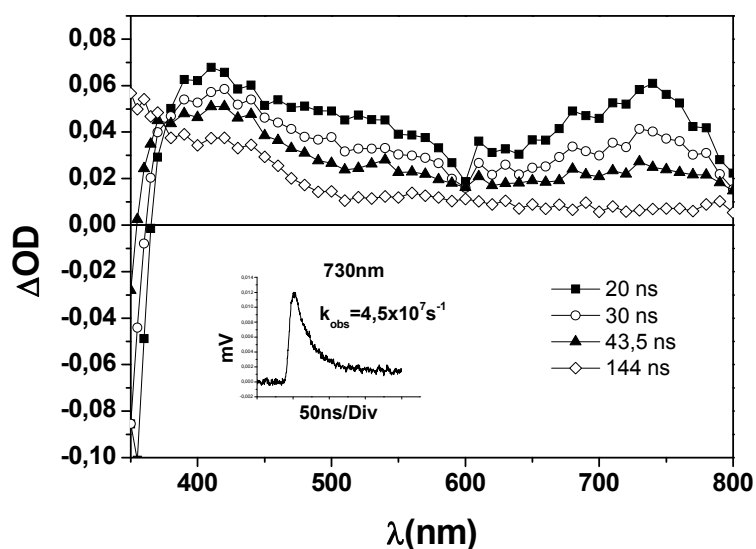
Σχήμα 5.48: Φάσμα εκπομπής υπό ατμόσφαιρα αζώτου διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=21$ ns.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 5mJ, χωρίς τη χρήση Greyfilter, και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 400-540 nm. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 440nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs}= 1.1 \times 10^8 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=9$ ns (Σχήμα 5.49).



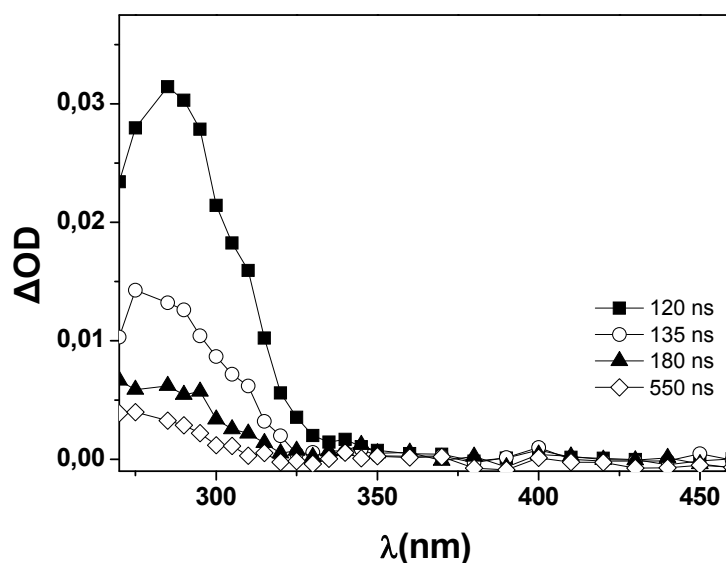
Σχήμα 5.49: Φάσμα εκπομπής, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=9ns$.

Πείραμα 4: Σε ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1b** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800nm με λ_{max} στα 420 και 750nm. Απορροφήσεις κάτω των 370nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.50). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 23,4ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs}=4.5 \times 10^7 s^{-1}$ (*lifetime* 23,4ns).



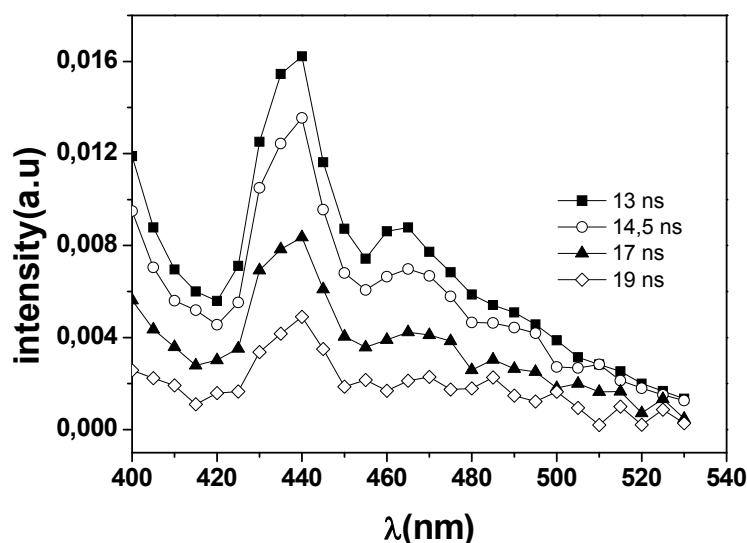
Σχήμα 5.50: Φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο 400 ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, για την καταγραφή της S_1 . Προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 στα 730 nm $\tau_{S1}=22\text{ns}$.

Πείραμα 5: Κατά την παλμική φωτόλυση της **1b** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα O_2) με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-325 nm) με λ_{max} στα 290 nm. Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 550 ns έχει σχεδόν εξαφανιστεί (Σχήμα 5.51). Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 290 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}}=8.8 \times 10^7 \text{s}^{-1}$.



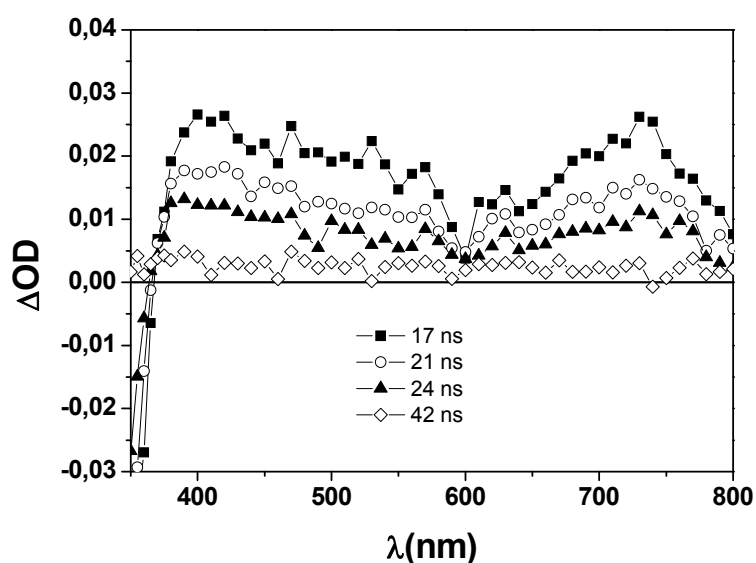
Σχήμα 5.51: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος 0,73 mM $OD_{266}=0,47$ σε MeCN.

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ συγκέντρωσης 1,55 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 5 mJ, χωρίς τη χρήση Greyfilter, και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 400-530 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 5.52). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 440 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 2.2 \times 10^8 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F = 5$ ns.



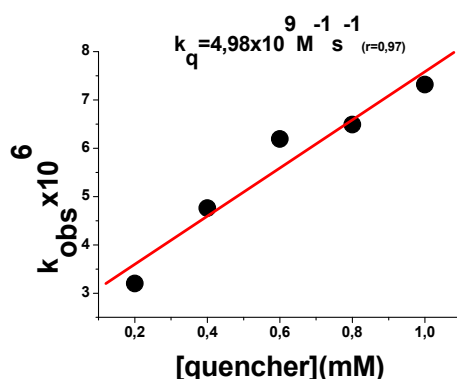
Σχήμα 5.52: Φάσμα εκπομπής, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=5ns$.

Πείραμα 7: Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1b** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με λ_{max} στα 420 και 750 nm. Απορροφήσεις κάτω των 370 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.53). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο οξυγόνο $k_{obs}=1.65 \times 10^8 s^{-1}$ (lifetime 6ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q=1.81 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, τιμή πολύ κοντά στη diffusion-controlled σταθερά, στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ στους 25°C).



Σχήμα 5.53: Φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο 400 ns, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, για την καταγραφή της S_1 . Προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 στα 730 nm $\tau_{S_1}=7ns$.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ συγκέντρωσης 1.55 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος απορρόφησης στα 450 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.54.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0,2	3,2
0,4	4,76
0,6	6,19
0,8	6,49
1	7,32

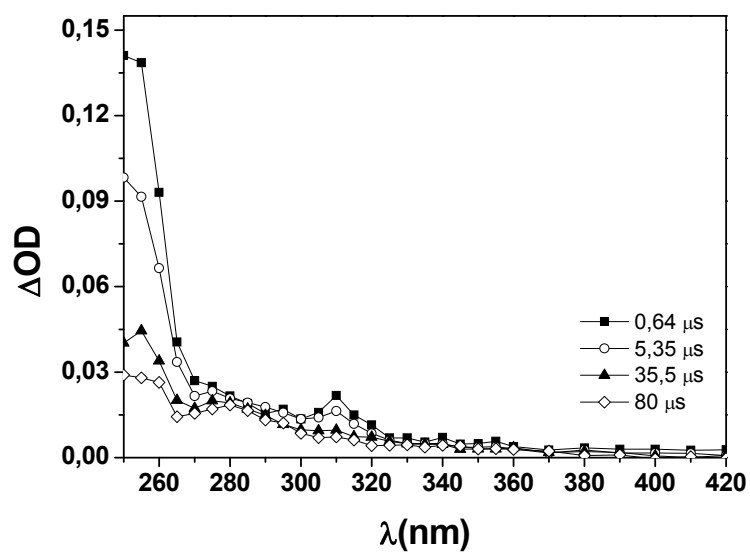
Σχήμα 5.54: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 450 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

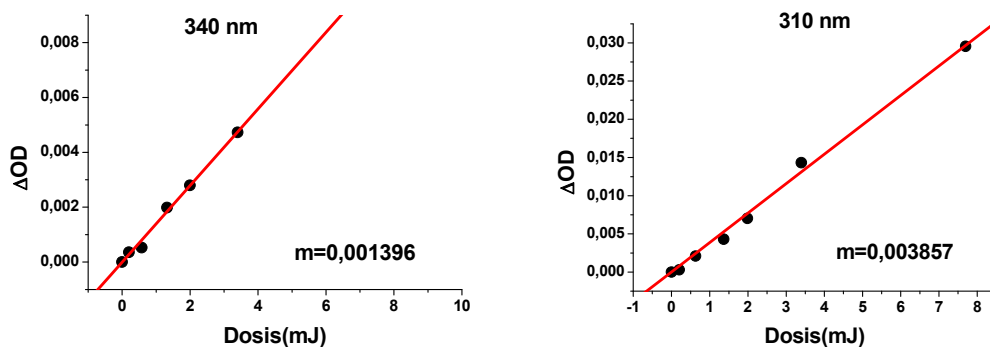
άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 4.98 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Πείραμα 8 : Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266} = 0.6$ συγκέντρωσης 1.55 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 20 mM. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 5.55) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-380nm μέγιστο στα 315 nm, ενώ όλες οι άλλες απορροφήσεις έχουν χαθεί (σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης χωρίς την παρουσία του αποσβέστη).



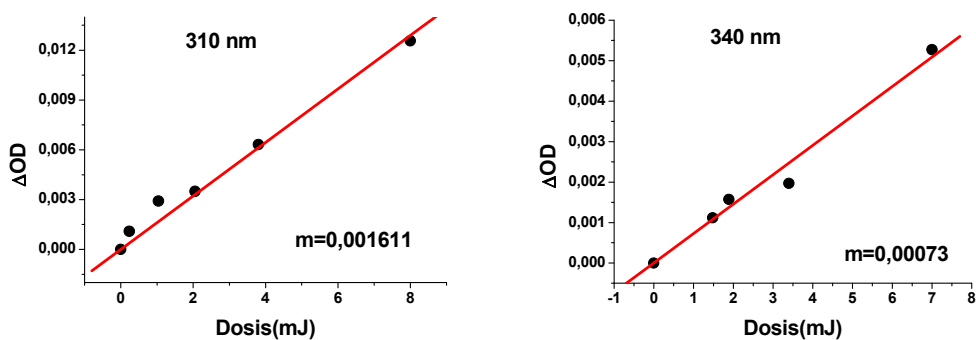
Σχήμα 5.55: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο 1,3-βουταδιένιο 10 mM.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 310 και 340 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.56).



Σχήμα 5.56: Φωτονικότητα στα 310 και 340 nm διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο 10 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 310 και 340 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.57)



Σχήμα 5.57: Φωτονικότητα στα 310 και 340 nm διαλύματος 1,55 mM $OD_{266}=0,6$ σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο 10 mM, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

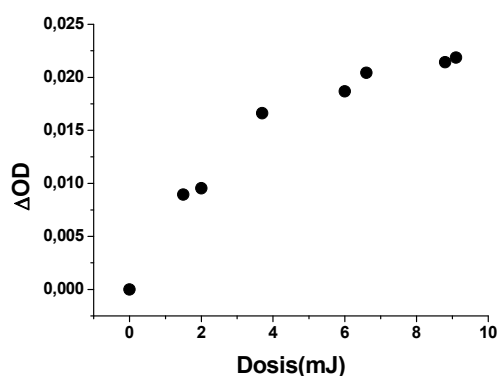
Πείραμα 11: Από τις κλίσεις των διαγραμμάτων ΔOD συναρτήσει της δόσης του laser που υπολογίστηκαν στα πειράματα 9 και 10 μπορούμε να προσδιορίσουμε την κβαντική απόδοση της βενζυλικής ρίζας. Έτσι για την ένωση **1b** έχουμε:

$$m_{\text{Radical}} = 0.003857 - 0.001611 = \mathbf{0.002246}$$

και γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της ρίζας είναι $\epsilon_{\text{Radical}} = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ προκύπτει η κβαντική απόδοση:

$$\Phi_{\text{Radical}} = \frac{0.002246 \times 6500}{0.04577 \times 8800} = 0.04$$

Πείραμα 12: Διάλυμα της ένωσης **1b** σε MeCN με $OD_{266} = 0,6$, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η ένταση της εκπομπής στα 440 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.58)

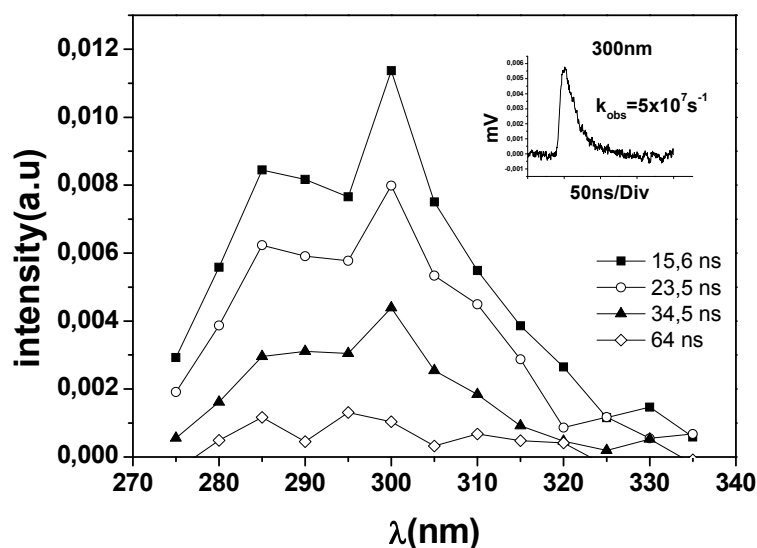


Dosis(mJ)	ΔOD
0	0
1,5	0,008947
2	0,00954
3,7	0,016617
6	0,018679
6,6	0,020435
8,8	0,021429
9,1	0,021856

Σχήμα 5.58: Φωτονικότητα στο λ_{max} του φθορισμού στα 440 nm. Δεν είναι γραμμική η συσχέτιση της δόσης με την απορρόφηση.

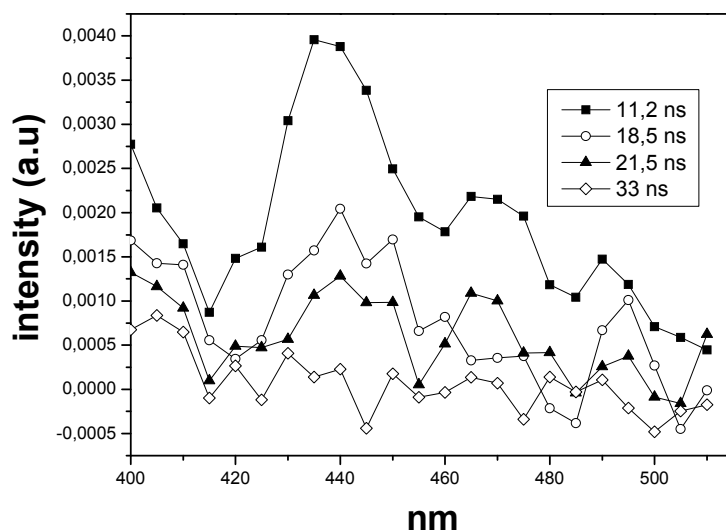
5.3.9 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 1c

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$, συγκέντρωσης 1,44 mM, ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-340 nm (Σχήμα 5.59). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 5 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=19,4$ ns.



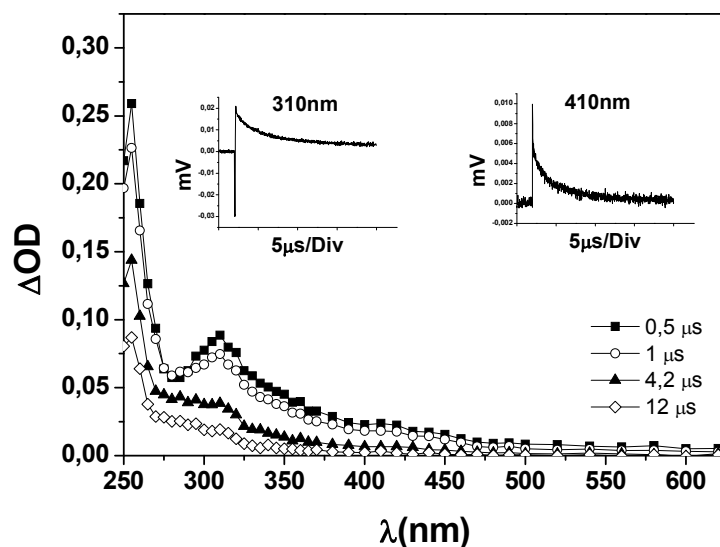
Σχήμα 5.59: Φάσμα εκπομπής 1,44 mM της ένωσης σε MeCN. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) $\tau_F=19,4$ ns.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ συγκέντρωσης 1,44 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 5 mJ χωρίς τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 400-540nm. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 435nm και ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=8,5$ ns (Σχήμα 5.60).



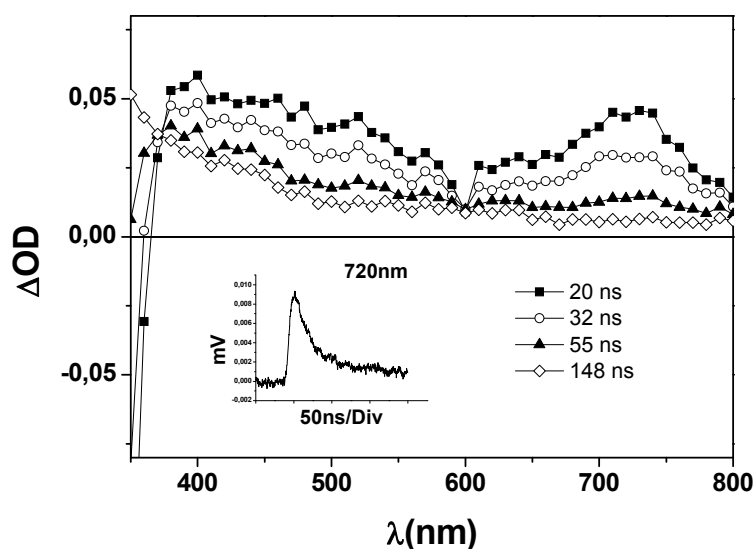
Σχήμα 5.60: Φάσμα εκπομπής 1,44 mM της ένωσης σε MeCN. Η μέτρηση γίνεται σε μήκη κύματος που δεν φθορίζει η μητρική ένωση, δηλαδή >400 nm. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) $\tau_F=8,5\text{ns}$, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 3: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1c** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-600nm) με λ_{max} στα 310nm και περίπου στα 410nm. Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 12 μs έχει σχεδόν εξαφανιστεί, ενώ αυτή με λ_{max} στα 310nm παραμένει (Σχήμα 5.61). Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 310 nm είναι $k_{\text{obs}} = 2,75 \times 10^5 \text{s}^{-1}$, ενώ στα 410 nm είναι $k_{\text{obs}} = 4,4 \times 10^5 \text{s}^{-1}$.



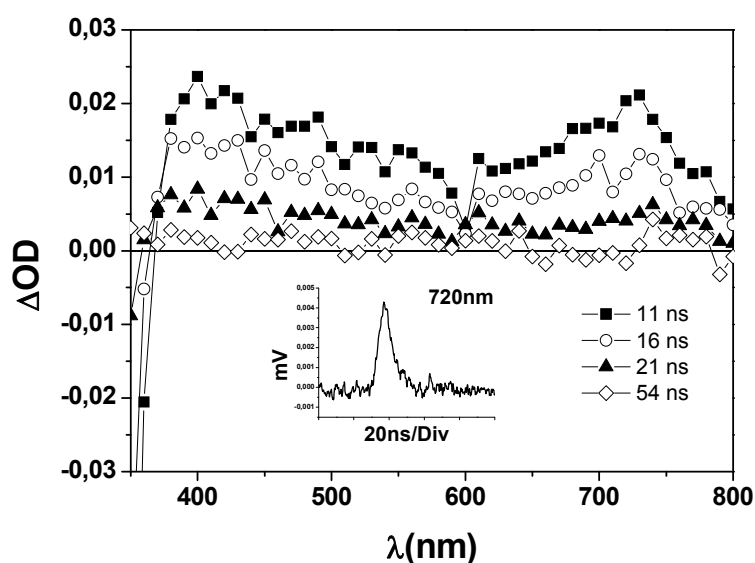
Σχήμα 5.61: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,44 mM της ένωσης σε MeCN. Οι ταχύτητες πτώσεις στα 310 και 410 nm είναι $k_{310} = 2,75 \times 10^5 s^{-1}$ και $k_{410} = 4,4 \times 10^5 s^{-1}$.

Πείραμα 4: Υπό ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1c** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με λ_{max} στα 400 και 720 nm. Απορροφήσεις κάτω των 370 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.62). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 26.5 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs} = 4.18 \times 10^7 s^{-1}$ (lifetime 23,9 ns).



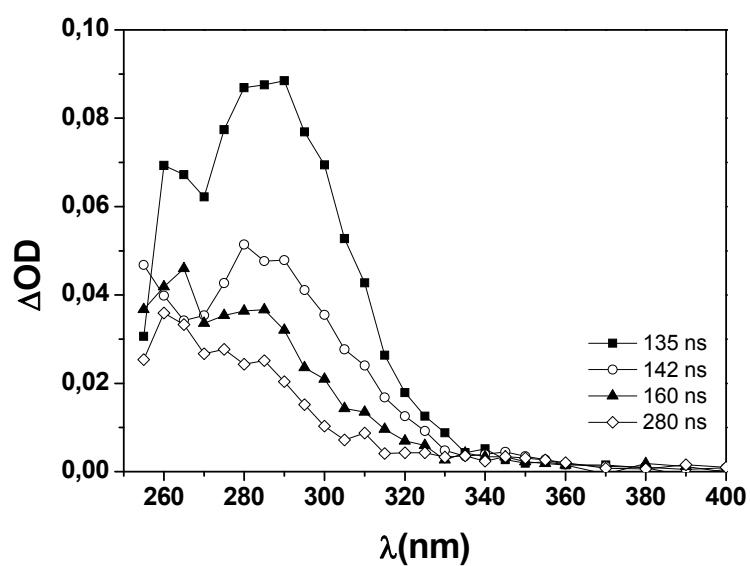
Σχήμα 5.62: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,44 mM της ένωσης σε MeCN. Η παρακολούθηση γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Από το κινητικό στα 720 nm προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 που είναι $\tau_{S1}=26,5\text{ns}$.

Πείραμα 5: Υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1c** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 360-800 nm με λ_{max} στα 400 και 720 nm. Απορροφήσεις κάτω των 370 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.63). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο οξυγόνο $k_{\text{obs}} = 1.8 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ (*lifetime* 5,6 ns). Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q = 1.9 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ τιμή ίδια με την diffusion-controlled σταθερά, στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ στους 25°C). Όλες οι απορροφήσεις χάνονται μετά το πέρας των 50 ns.



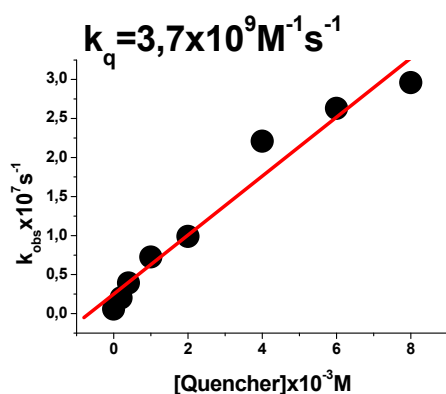
Σχήμα 5.63: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος 1,44 mM της ένωσης σε MeCN. Η παρακολούθηση γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Από το κινητικό στα 720 nm προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 που είναι $\tau_{S1}=6,5\text{ns}$.

Πείραμα 6: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1c** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα O_2), με laser 266 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-380 nm) με λ_{max} στα 290 nm. Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 50 ns έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 290 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}} = 1 \times 10^8 \text{s}^{-1}$. Επίσης παρατηρούμε ότι στο χρονικό παράθυρο των 280 ns έχουμε την παραμονή μιας πολύ ασθενούς απορρόφησης, την οποία μπορούμε να αποδώσουμε στο *photo*-Fries ενδιάμεσο της ένωσης **1c** (με μεγάλη επιφύλαξη) (Σχήμα 5.64).



Σχήμα 5.64: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος 1,44 mM της ένωσης σε MeCN.

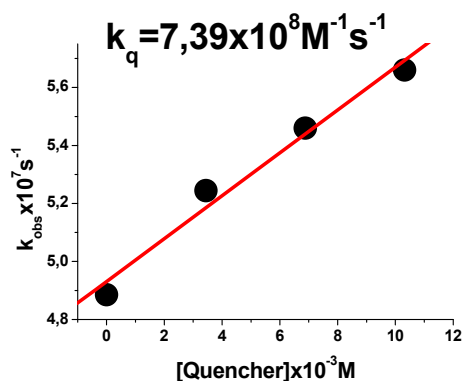
Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ συγκέντρωσης 1.44mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος απορρόφησης στα 420nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.65.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	0,0566
0,2	0,201
0,4	0,39
1	0,725
2	0,99
4	2,21
6	2,63
8	2,96

Σχήμα 5.65: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 420 nm.

Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με OD₂₆₆=0.6 συγκέντρωσης 1.44 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 300 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.66.

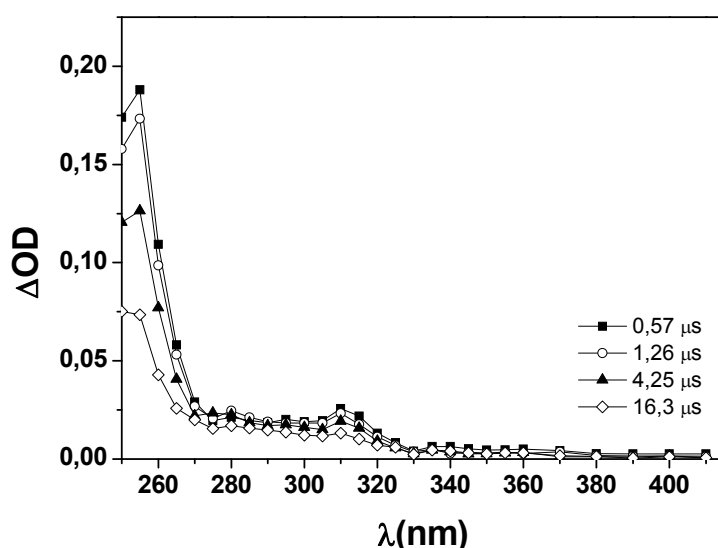


[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	4,885
3,44	5,244
6,88	5,46
10,32	5,66

Σχήμα 5.66: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 300 nm του φθορισμού.

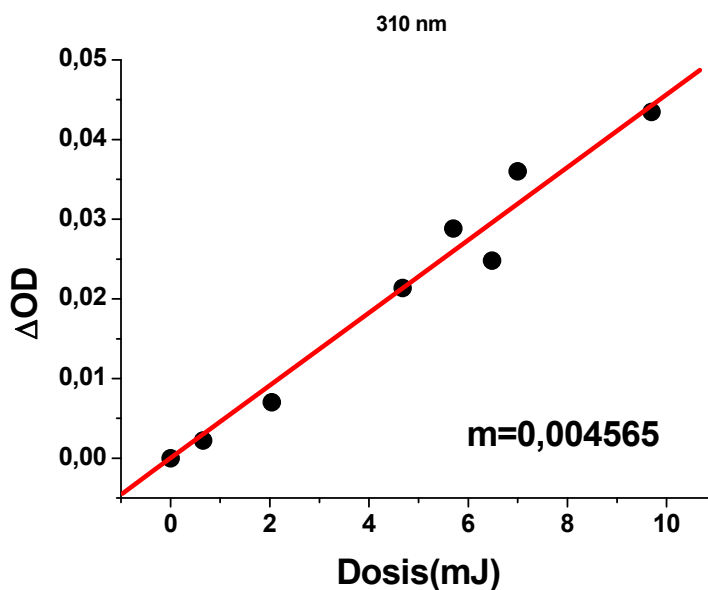
Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με OD₂₆₆=0.6 συγκέντρωσης 1.44 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-

μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 8 mM. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-380 nm μέγιστο στα 315 nm, ενώ όλες οι άλλες απορροφήσεις έχουν χαθεί (σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης χωρίς την παρουσία του αποσβέστη). Αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι παρουσία αποσβέστη φαίνεται να έχουμε σε μεγάλα χρονικά παράθυρα την παραμονή μιας απορρόφησης, η οποία είναι χρονικά αμετάβλητη. Την απορρόφηση αυτή αποδίδουμε στο *photo*-Fries ενδιάμεσο της ένωσης **1c**, αλλά με κάποια επιφύλαξη, γιατί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, όπως και αναφέρθηκε προηγουμένως, στην περιοχή αυτή η απορρόφηση που παραμένει είναι πολύ ασθενής (Σχήμα 5.67).



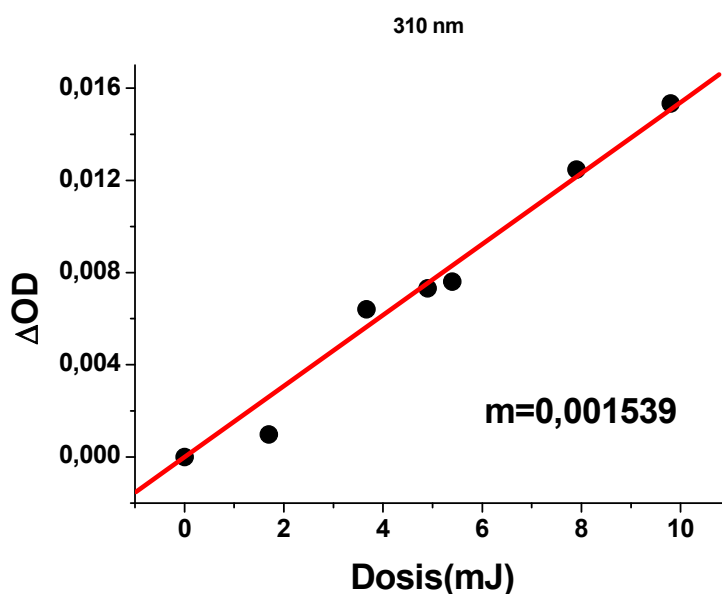
Σχήμα 5.67: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,44 mM της ένωσης σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (8 mM).

Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (8 mM), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 310 και σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.68).



Σχήμα 5.68: Φωτονικότητα στα 310 nm διαλύματος της ένωσης **1c** 1,44 mM με $OD_{266}=0,6$ σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο 8 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, απ όπου προκύπτει η κλίση m .

Πείραμα 11: Διάλυμα της ένωσης **1c** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (8 mM), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 310 και σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.69).



Σχήμα 5.69: Φωτονικότητα στα 310 nm διαλύματος της ένωσης **1c** 1,44 mM με $OD_{266}=0,6$ σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο 8 mM, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, απ όπου προκύπτει η κλίση m .

Πείραμα 12: Απο τις κλίσεις των διαγραμμάτων ΔOD συναρτήσει της δόσης του laser που υπολογίστηκαν στα πειράματα 10 και 11 μπορούμε να προσδιορίσουμε την κβαντική απόδοση της βενζυλικής ρίζας. Έτσι για την ένωση **1b** έχουμε:

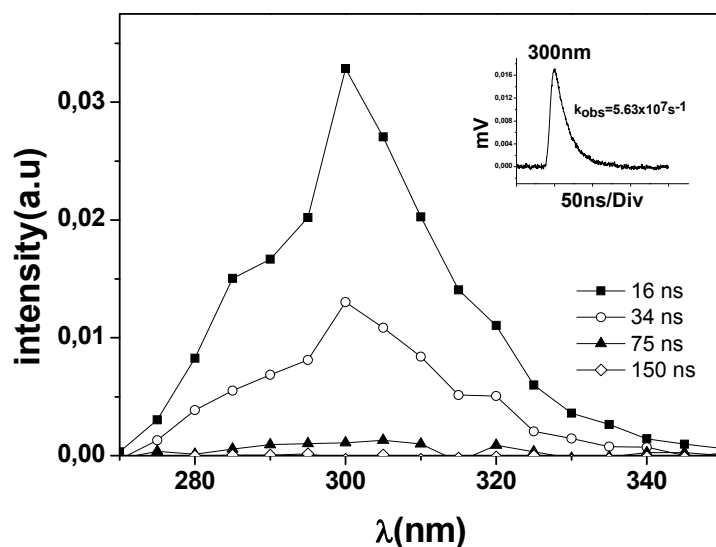
$$m_{\text{Radical}} = 0.004565 - 0.001539 = \mathbf{0.003026}$$

γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης της ρίζας είναι $\epsilon_{\text{Radical}} = 8800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ προκύπτει η κβαντική απόδοση:

$$\Phi_{\text{Radical}} = \frac{0.003026 \times 6500}{0.045277 \times 8800} = 0.05$$

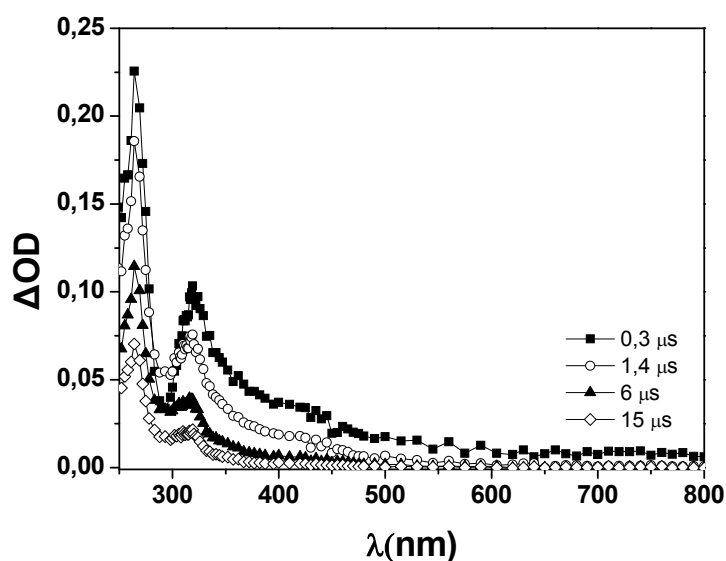
5.3.10 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1d**

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-350 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{\text{obs}} = 6.83 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_f = 17.7 \text{ ns}$ (Σχήμα 5.70).



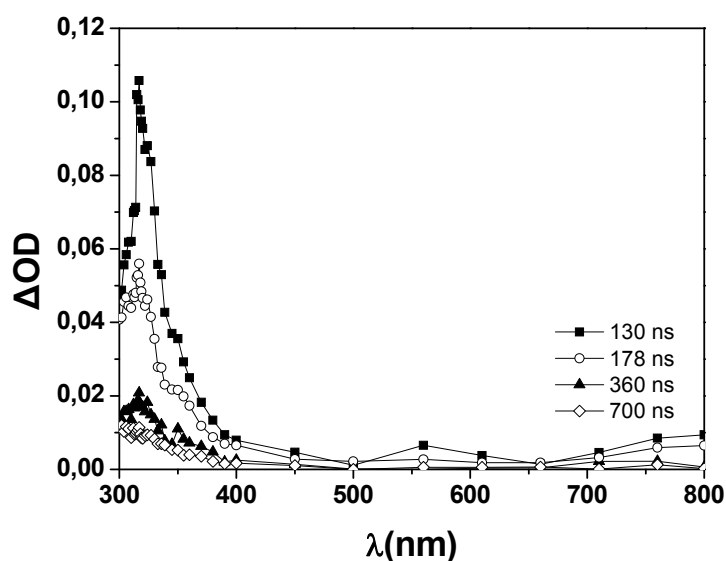
Σχήμα 5.70: Φάσμα εκπομπής της ένωσης σε MeCN ($OD_{266}=0,6$), υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) $\tau_F=17,7ns$.

Πείραμα 2: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1d** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-800nm) με λ_{max} στα 310 nm και περίπου στα 410 nm (Σχήμα 5.71). Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 12 μs έχει σχεδόν εξαφανιστεί, ενώ αυτή με λ_{max} στα 310 nm παραμένει. Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 310 nm είναι $k_{obs} = 2,15 \times 10^5 s^{-1}$, ενώ στα 410 nm είναι $k_{obs} = 4,1 \times 10^5 s^{-1}$.



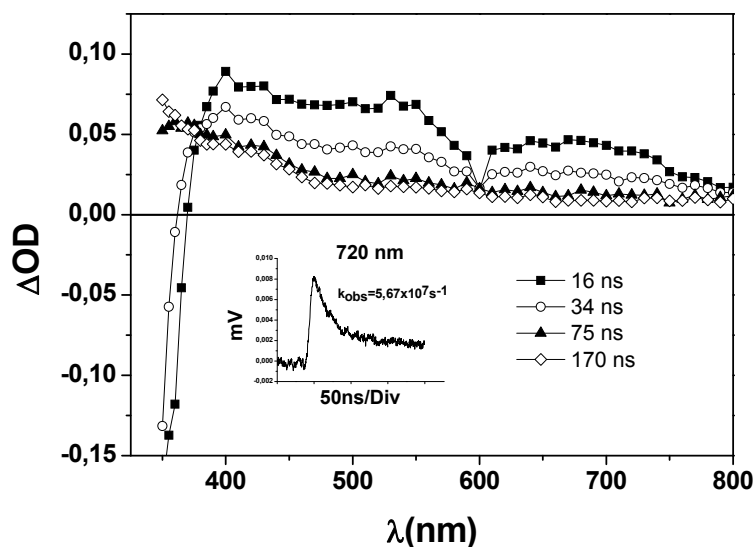
Σχήμα 5.71: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος $OD_{266}=0,6$ της ένωσης σε MeCN. Οι ταχύτητες πτώσεις στα 310 και 410 nm είναι $k_{310}=2,15 \times 10^5 s^{-1}$ και $k_{410}=4,1 \times 10^5 s^{-1}$.

Πείραμα 3: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **1d** σε MeCN (μίγμα οξυγόνου/αζώτου σε αναλογία 17/145) με laser 266 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (250-380 nm) με λ_{max} στα 317 nm (Σχήμα 5.72). Η απορρόφηση αυτή χάνετε με το χρόνο και μετά από 700 ns έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 317nm υπολογίζεται $k_{obs} = 1.8 \times 10^8 s^{-1}$.



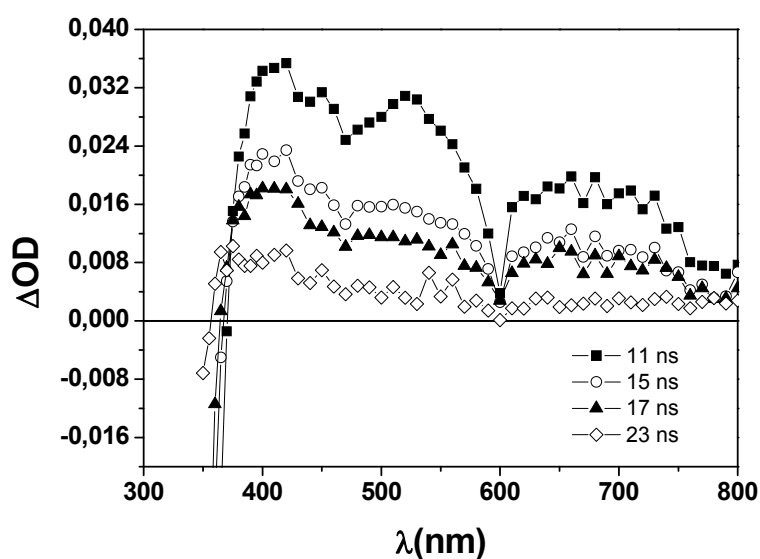
Σχήμα 5.72: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα μίγματος οξυγόνου-αζώτου(17/145), διαλύματος $OD_{266}=0,6$ της ένωσης σε MeCN.

Πείραμα 4: Υπό ατμόσφαιρα αζώτου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1d** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 350-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 400 και 670 nm. Απορροφήσεις κάτω των 350 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.73). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 27.2ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}} = 3.68 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (*lifetime* 17.6ns).



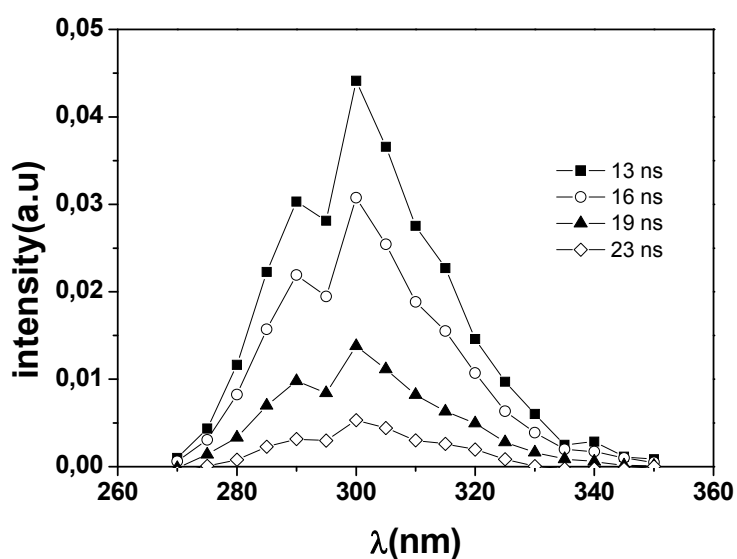
Σχήμα 5.73: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος $OD_{266}=0,6$ της ένωσης σε MeCN. Η παρακολούθηση γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Από το κινητικό στα 720 nm προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 που είναι $\tau_{S1}=18ns$.

Πείραμα 5: Υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **1d** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 350-800 nm με λ_{max} στα 405 και 670 nm. Απορροφήσεις κάτω των 350 nm δεν είναι ορατές λόγω του αρνητικού σήματος το οποίο λαμβάνεται (Σχήμα 5.74). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 6,5ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης, σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN, μετρήθηκε να είναι $k_{obs} = 1.52 \times 10^8 s^{-1}$. Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q = 1.67 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$.



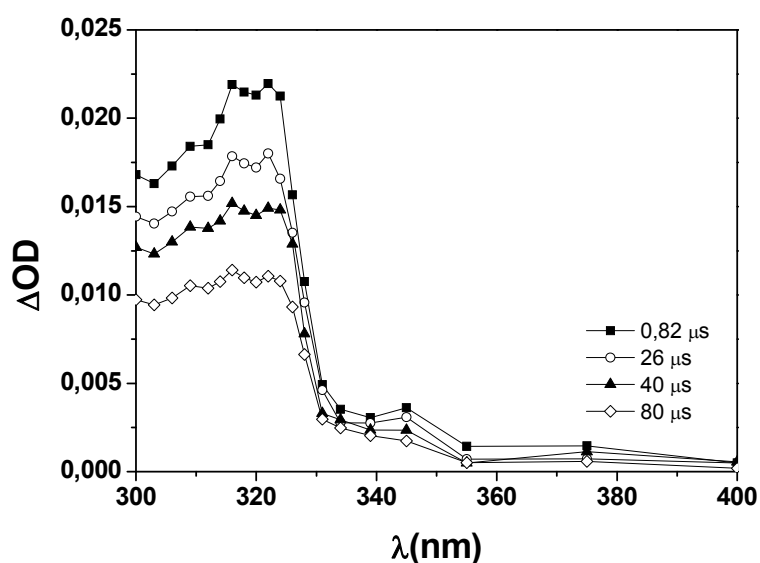
Σχήμα 5.74: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος $OD_{266}=0,6$ της ένωσης σε MeCN. Η παρακολούθηση γίνεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Από το κινητικό στα 720 nm προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 που είναι $\tau_{S1}=6,5ns$

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-350 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 6.83 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_f=17.7ns$ (Σχήμα 5.75).



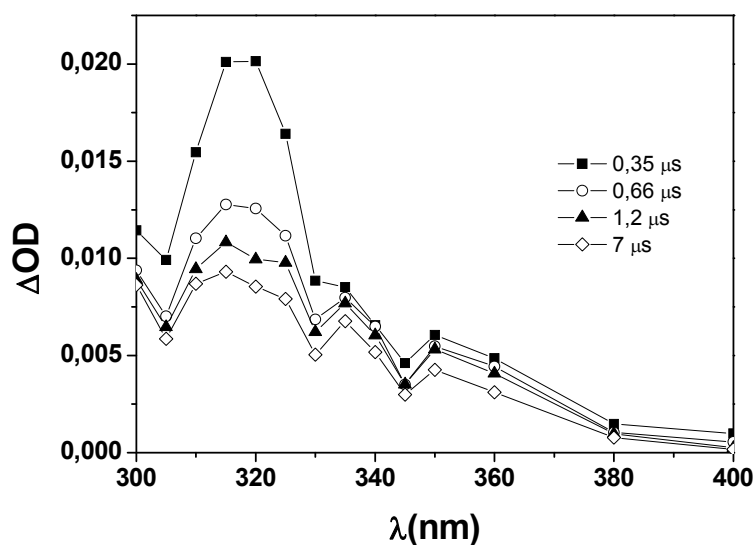
Σχήμα 5.75: Φάσμα εκπομπής της ένωσης σε MeCN ($OD_{266}=0,6$), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) $\tau_F=4,5ns$.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~ 3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 15,7 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 300-400 nm μέγιστο στα 325 και 350 nm (Σχήμα 5.76).



Σχήμα 5.76: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, διαλύματος 1,34 mM της ένωσης σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (15,7 mM).

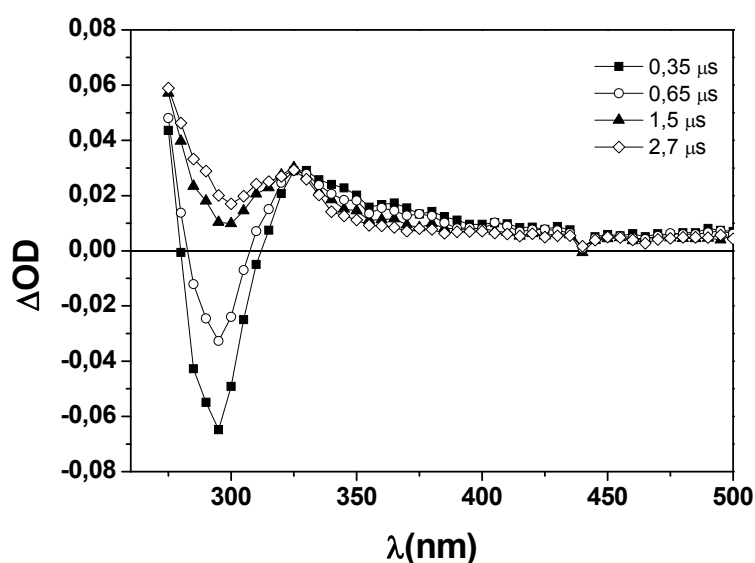
Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης **1d** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 15,7mM, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 300-400 nm μέγιστο στα 320 nm, ενώ όλες οι άλλες απορροφήσεις χάνονται σε χρόνους μεγαλύτερους από 10 μs (Σχήμα 5.77).



Σχήμα 5.77: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, διαλύματος 1,34 mM της ένωσης σε MeCN παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (15,7 mM).

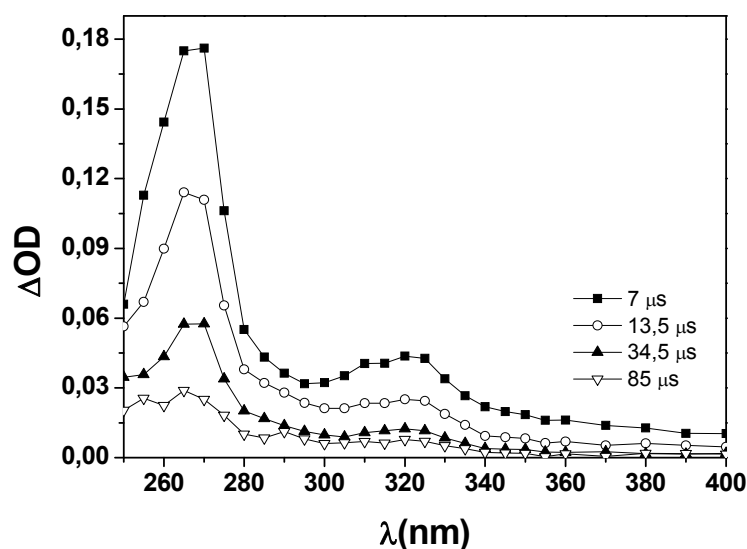
5.3.11 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 3a

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 10 μs. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 6.78) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 200 nm έως τα 500 nm και αποδίδεται στην T_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 350 nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 350 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 2.4 \times 10^7 s^{-1}$ και φαίνεται να ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης. Σε χρονικά παράθυρα μικρότερα των 650 ns παρατηρείται η ύπαρξη φθορισμού με λ_{ex} στα 290 nm με ταχύτητα επαναφοράς $k_{obs} = 1.4 \times 10^6 s^{-1}$, στην περίπτωση αυτή έχουμε κινητικό πρώτης τάξης.



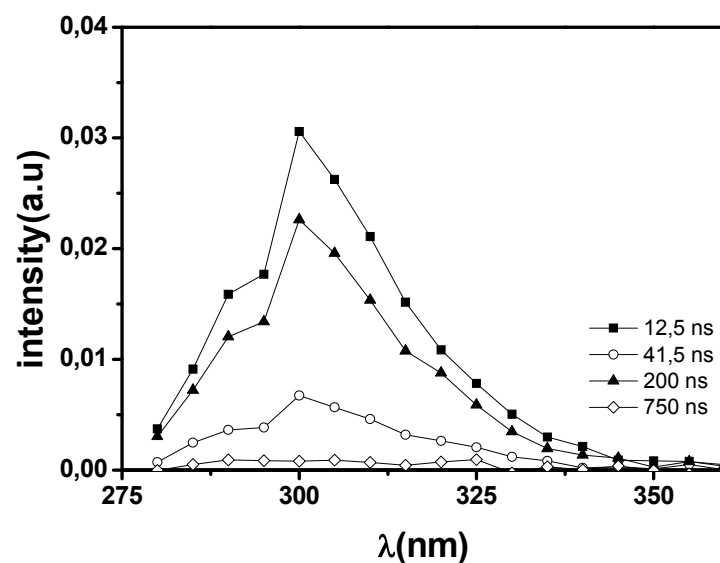
Σχήμα 5.78: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η ένταση του παλμού είναι 2,2 mJ.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως 4.5 mJ και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 200 μs. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 5.79) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 200 nm έως τα 400 nm και αποδίδεται στην T_1 διεγερμένη κατάσταση με λ_{max} στα 270 και 325 nm. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 270 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 4.0 \times 10^5 s^{-1}$ και φαίνεται να ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, ενώ στα 325 nm έχουμε $k_{obs} = 1.5 \times 10^6 s^{-1}$.



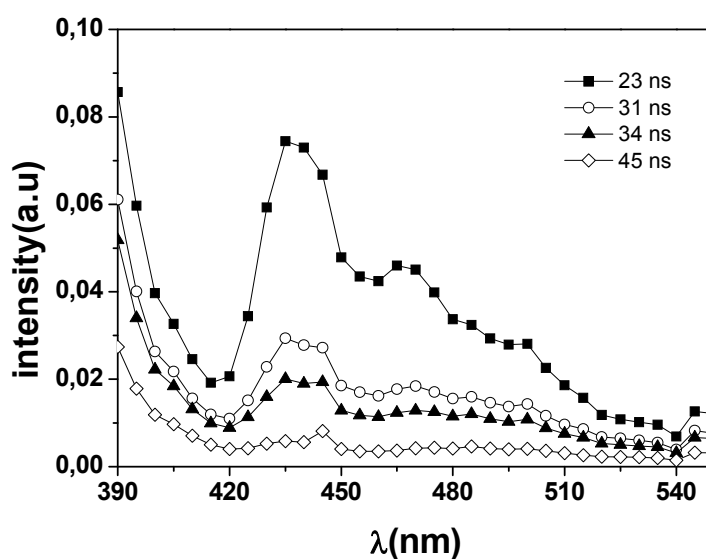
Σχήμα 5.79: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε χρονικό παράθυρο των 0.2 ms. Η δόση του laser $\approx 4,5$ mJ, $OD_{266}=0,6$.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-400 nm (Σχήμα 5.80). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 5.6 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=17$ ns.



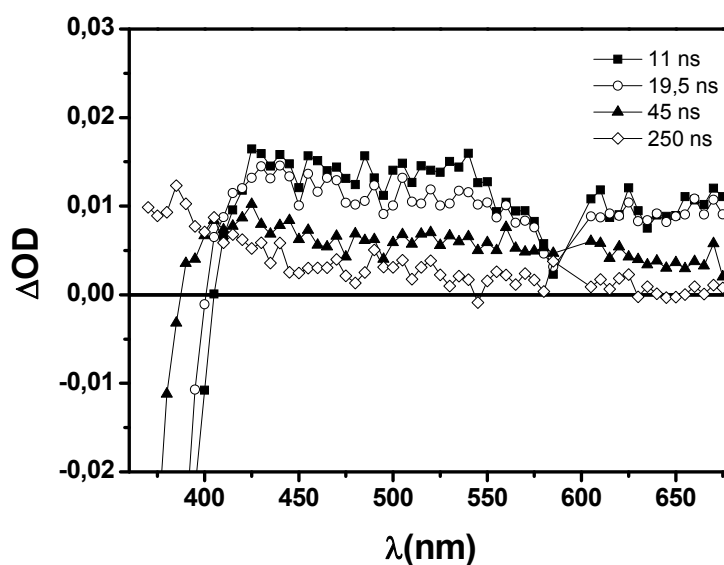
Σχήμα 5.80: Φάσμα εκπομπής σε ατμόσφαιρα αζώτου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού που είναι $\tau_F=17,5\text{ns}$.

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 2.4 mJ, με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 390-550 nm (Σχήμα 5.81). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 435 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs}=1.2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=8.7\text{ns}$.



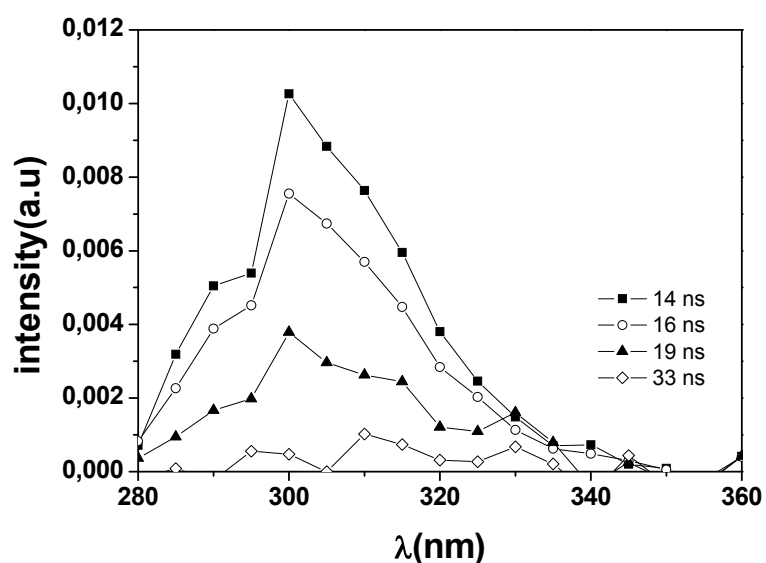
Σχήμα 5.81: Φάσμα εκπομπής διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η ένταση του παλμού είναι 2,5 mJ.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **3a** με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.82) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 420 nm έως τα 750 nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 450 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 5 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 20$ ns). Το αρνητικό σήμα από 290-350 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 17$ ns. Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 260 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση του **3a**.



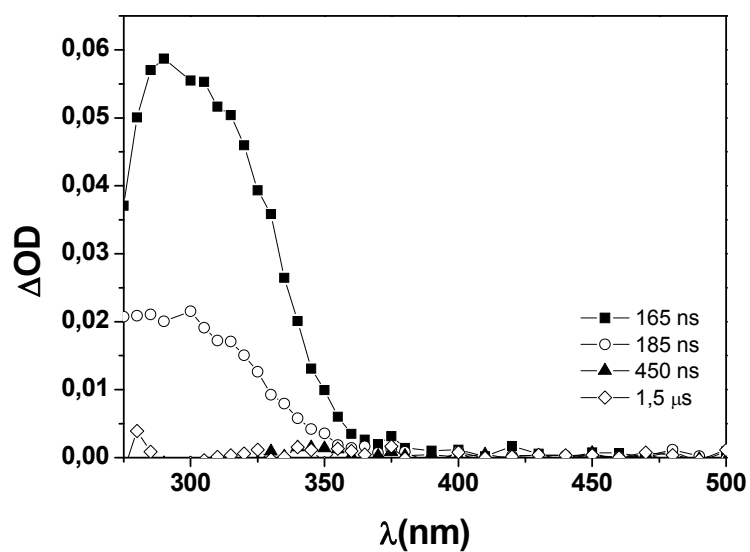
Σχήμα 5.82: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η ένταση του παλμού είναι 2,2 mJ. Χρονικό παράθυρο παρακολούθησης 400 ns για την καταγραφή του φάσματος της S_1 .

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-400 nm (Σχήμα 5.83). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 5.6 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=4.8 ns$.

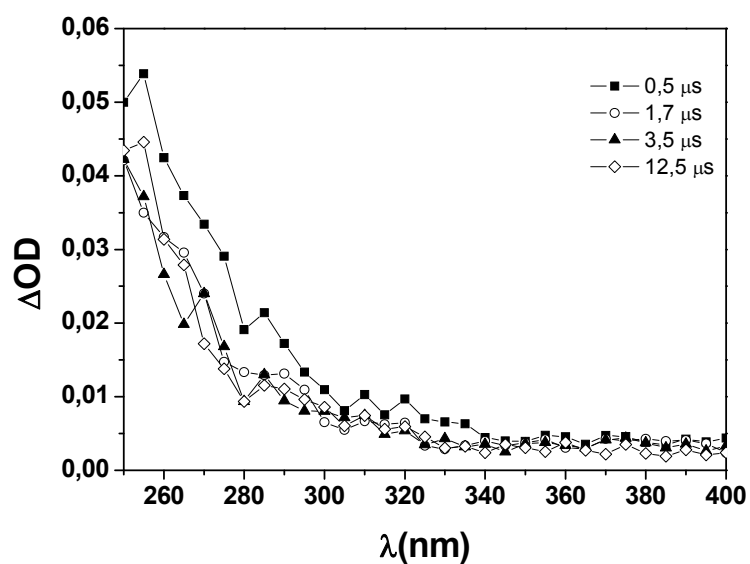


Σχήμα 5.83: Φάσμα εκπομπής σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού που είναι $\tau_F=4,8\text{ns}$.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο των 10 μs. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 5.84) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 200 nm έως τα 350 nm και αποδίδεται στην T_1 διεγερμένη κατάσταση. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου δεν φαίνεται να παραμένει καμία απορρόφηση μετά τα 2 μs (Σχήμα 5.85).

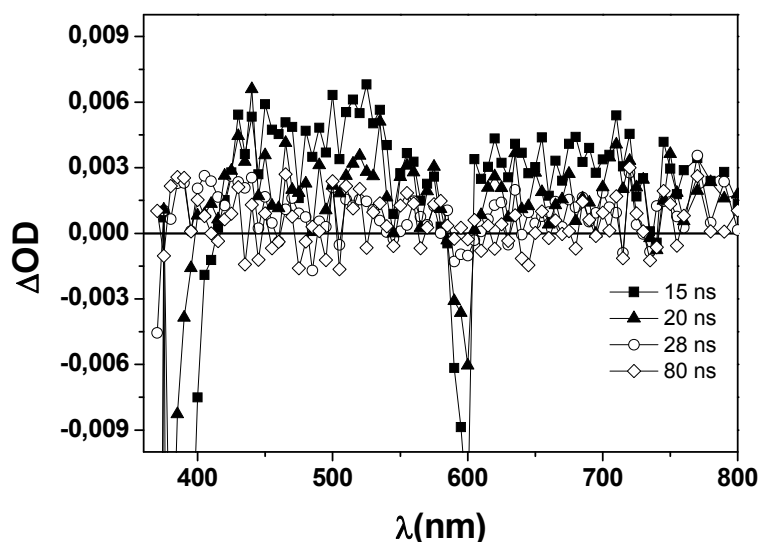


Σχήμα 5.84: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η ένταση του παλμού είναι 2,2 mJ.



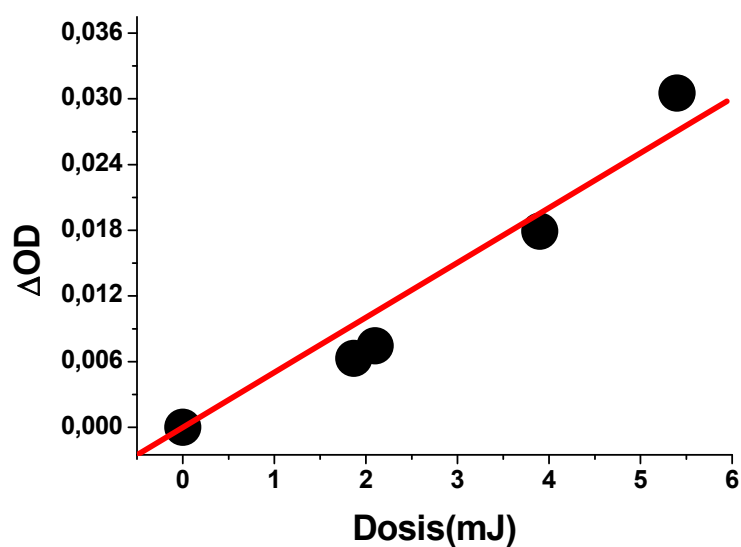
Σχήμα 5.85: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου σε χρονικό παράθυρο των 0.2 ms. Η δόση του laser $\approx 4,5$ mJ, $OD_{266}=0,6$.

Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης **3a** με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.86) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 420nm έως τα 750nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 450 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 1.6 \times 10^8 s^{-1}$ ($\tau = 6.4$ ns). Το αρνητικό σήμα από 290-350 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S_1} = 4$ ns. Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, δεν εμφανίζεται γεγονός που ισχυροποιεί τον ισχυρισμό μας ότι πρόκειται για την τριπλή διεγερμένη κατάσταση.



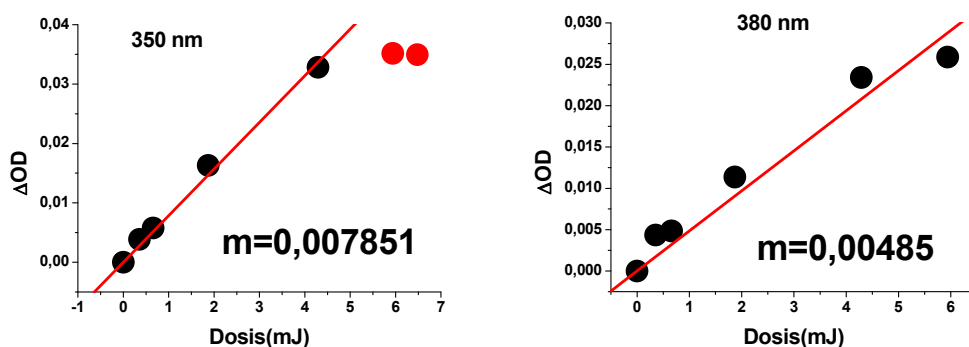
Σχήμα 5.86: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η ένταση του παλμού είναι 5,5 mJ. Χρονικό παράθυρο παρακολούθησης 400 ns για την καταγραφή του φάσματος της S_1 .

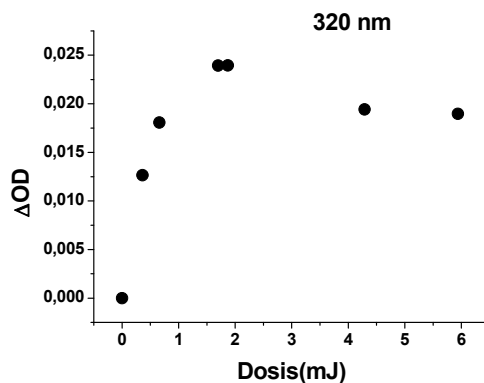
Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0,3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 450 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.87).



Σχήμα 5.87: Πείραμα φωτονικότητας της S_1 στα 450 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρονικό παράθυρο παρακολούθησης 400 ns.

Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0,3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 450 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.88).

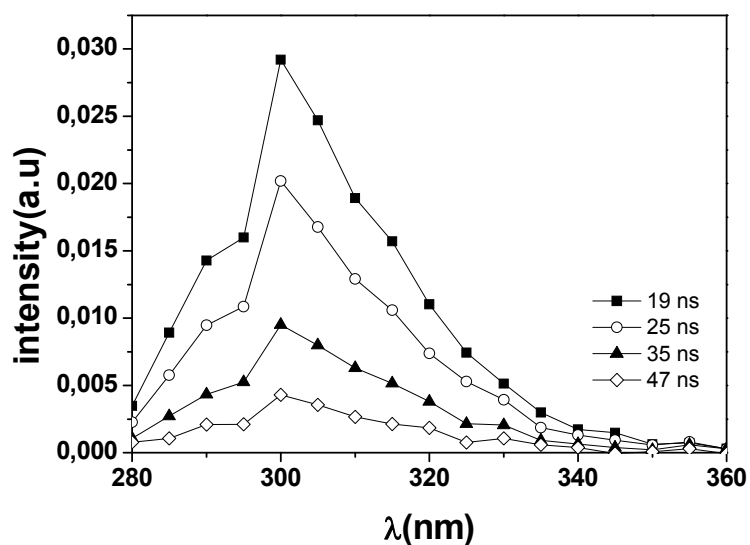




Σχήμα 5.88: Πειράματα φωτονικότητας στα 320, 350 και 380 nm σε ατμόσφαιρα αζώτου.

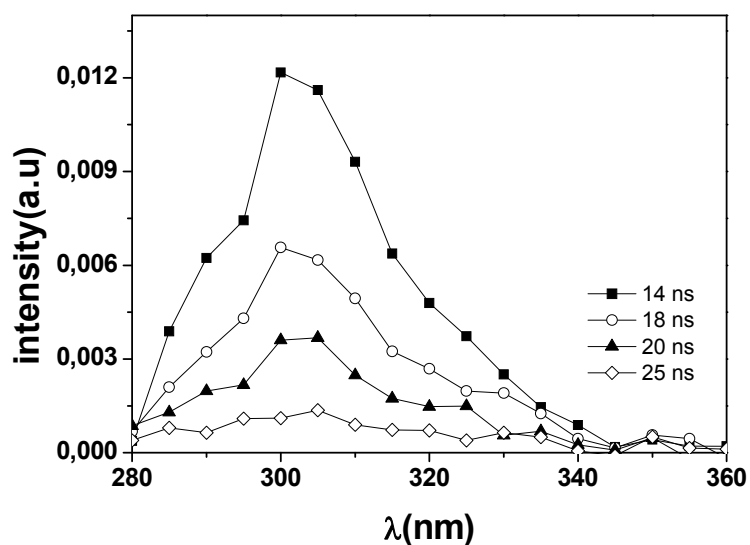
Άρα από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της οπτικής πυκνότητας (ΔOD) συναρτήσει της εντάσεως του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής των ενδιαμέσων με λ_{max} στα 350 και **380nm** είναι μονοφωτονική.

Πείραμα 11: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,3$ παρουσία 20 mM αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ακτινοβολείται με laser 266 nm χρησιμοποιώντας Grey φίλτρα για τη μείωση της έντασης του laser (Σχήμα 5.89). Το φάσμα εκπομπής που καταγράφεται έχει $\lambda_{max}=300nm$ και ο χρόνος ζωής (lifetime) του φθορισμού είναι 14.2ns, χρόνος πολύ κοντά σε αυτόν χωρίς τη χρήση αποσβέστη.



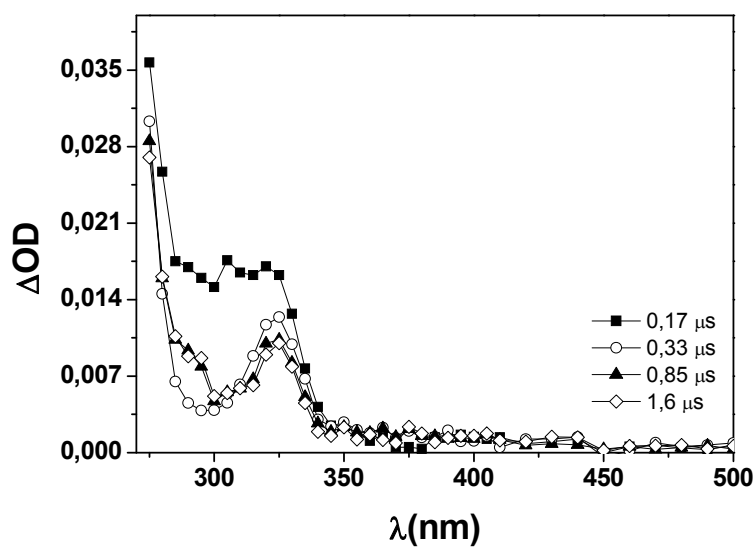
Σχήμα 5.89: Φάσμα εκπομπής παρουσία αποσβέστη τριπλής (20 mM σε MeCN) σε ατμόσφαιρα αζώτου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού που είναι $\tau_F=14.2\text{ns}$.

Πείραμα 12: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε ακετονιτρίλιο με $OD_{266}=0,3$ παρουσία 20 mM αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, ακτινοβολείται με laser 266 nm χρησιμοποιώντας Grey φίλτρα για τη μείωση της έντασης του laser. Το φάσμα εκπομπής που καταγράφεται έχει $\lambda_{\text{max}}=300\text{ nm}$ και ο χρόνος ζωής (lifetime) του φθορισμού είναι 5.2 ns, χρόνος πάρα πολύ κοντά σε αυτόν χωρίς τη χρήση quencher (Σχήμα 5.90).

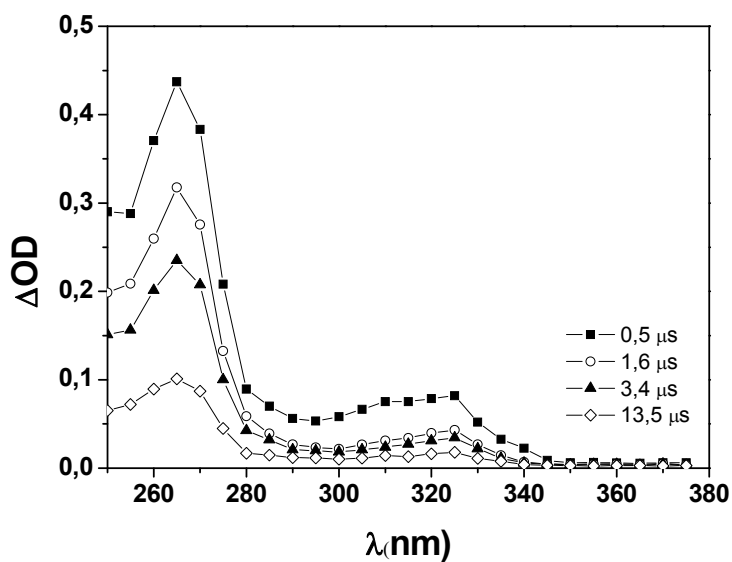


Σχήμα 5.90: Φάσμα εκπομπής παρουσία αποσβέστη τριπλής (20 mM σε MeCN) σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού που είναι $\tau_F=5.2$ ns.

Πείραμα 13: Διάλυμα της ένωσης **3a** $OD_{266}=0.3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 80 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται (Σχήμα 5.91-92) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250 nm έως τα 380 nm με λ_{max} στα 325 nm, που την αποδίδουμε στη βενζυλική ρίζα της ένωσης.

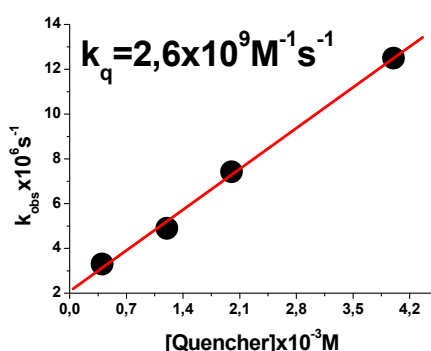


Σχήμα 5.91: Φάσμα απορρόφησης διαλύματος με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN της ένωσης **3a**, υπό ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (80 mM).



Σχήμα 5.92: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε χρονικό παράθυρο των 0.2 ns παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (10 mM). Η δόση του laser $\approx 4,5$ mJ, $OD_{266}=0,6$.

Πείραμα 14: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με OD₂₆₆=0,98 συγκέντρωσης 22,3 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~6 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος απορρόφησης στα 400 nm (απορρόφηση τριπλής). Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω (Σχήμα 5.93).



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁶ s ⁻¹
0,4	3,3
1,2	4,89
2	7,42
4	12,5

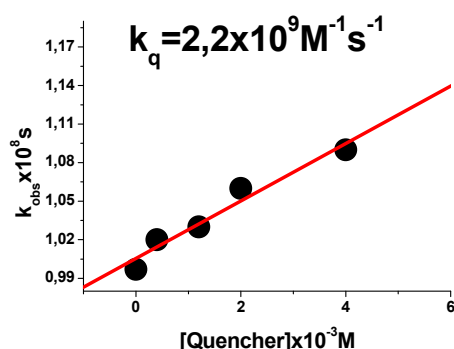
Σχήμα 5.93: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 400 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{T1} = 50 \text{ μs}$.

Πείραμα 15: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με OD₂₆₆=0,98 συγκέντρωσης 22,3 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~6 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 450 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.94.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	k _{obs} x10 ⁸ s ⁻¹
0	0,997
0,4	1,02
1,2	1,03
2	1,06
4	1,09

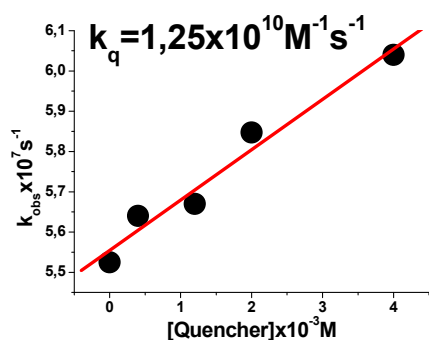
Σχήμα 5.94: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 450 nm του φθορισμού $OD_{266}=0,3$.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q=2.2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ και $k_0=1.0 \times 10^8 \text{s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{FL}=10 \text{ns}$.

Πείραμα 16: Διάλυμα της ένωσης **3a** σε MeCN με $OD_{266}=0,98$ συγκέντρωσης 22,3 mM ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~6 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 300 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.95.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	k _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	5,525
0,4	5,64
1,2	5,67
2	5,847
4	6,04

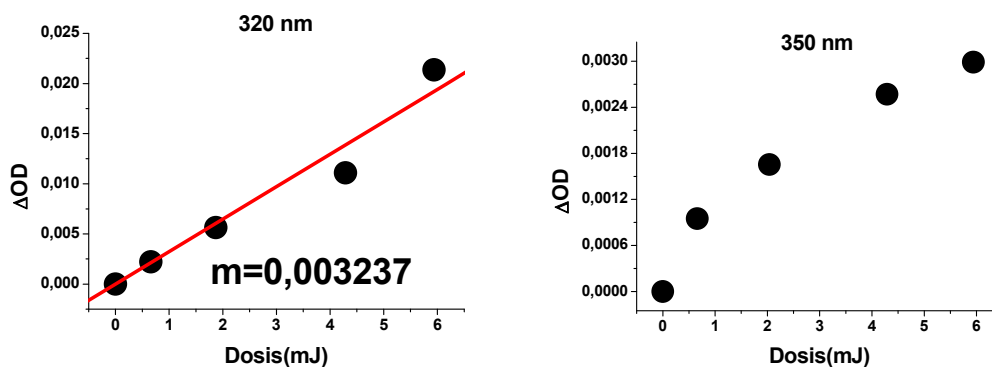
Σχήμα 5.95: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στο λ_{max} του φθορισμού.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 5.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, απ' όπου προκύπτει ο χρόνος ζωής της απλής $\tau_{FL} = 18 \text{ ns}$.

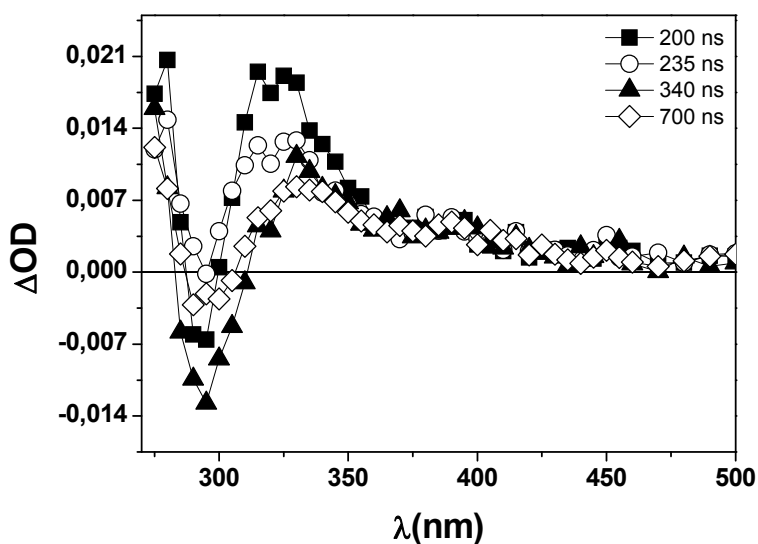
Πείραμα 17: Διάλυμα της ένωσης του **3a** σε MeCN με $OD_{266} = 0,3$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM) ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 320 και 350 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.96).



Σχήμα 5.96: Πειράματα φωτονικότητας στα 320 και 350 nm σε ατμόσφαιρα αζώτου παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20mM).

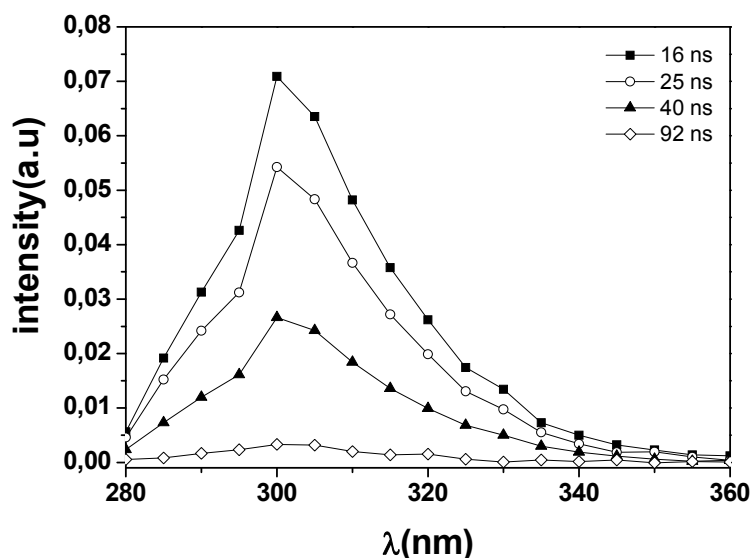
5.3.12 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **3b**

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser εντάσεως ~ 1 mJ. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται έχει μια ευρεία απορρόφηση από τα 300-500nm, η οποία καταστρέφεται με ταχύτητα $k_{obs} = 4.4 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 23$ ns) (Σχήμα 5.97).



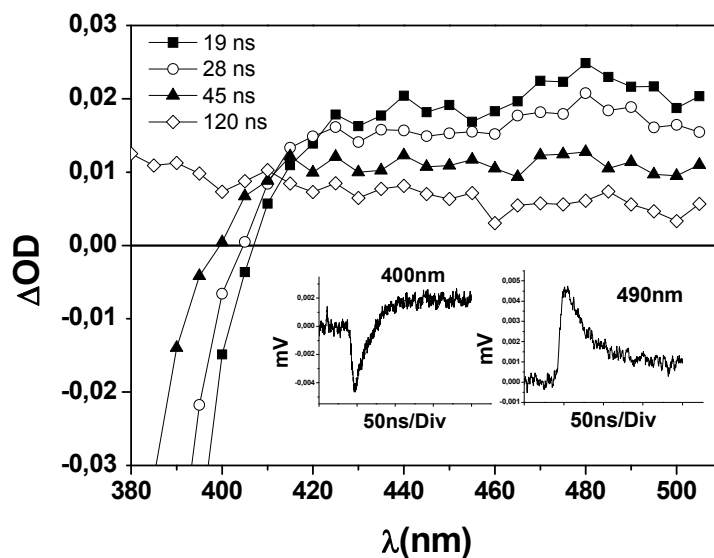
Σχήμα 5.97: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3b** ($OD_{266}=0,3$), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε χρονικό παράθυρο του 1 μs . Δόση laser ≈ 1 mJ.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-400nm (Σχήμα 5.98). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 4.4 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=23$ ns.



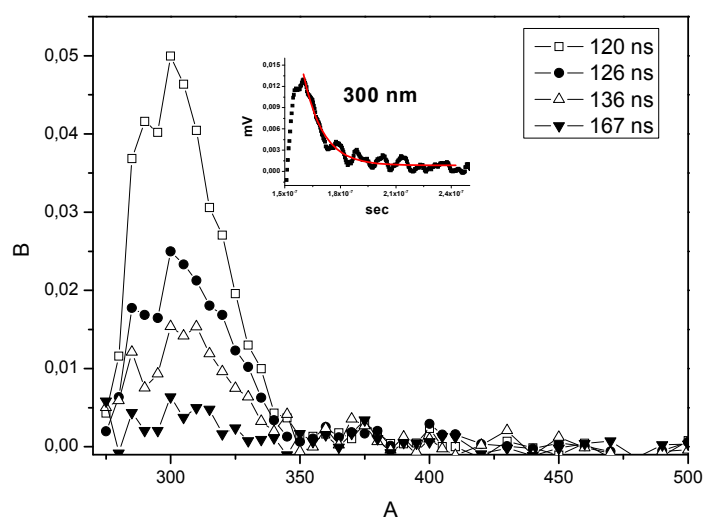
Σχήμα 5.98: Φάσμα εκπομπής σε χρονικό παράθυρο των 400 ns σε ατμόσφαιρα αζώτου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=23$ ns.

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης του **3b** με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.99) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 410 nm έως τα 500nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 490 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 3,21 \times 10^7 s^{-1}$ (lifetime 31ns). Το αρνητικό σήμα από 290-350 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 23$ ns (κινητικό στα 400 nm). Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 120ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης αποδίδεται στην τριπλή T_1 κατάσταση της **3b**. Σε μήκος κύματος μεγαλύτερα των 505 nm εμφανίζεται πολύ έντονος φθορισμός και η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης ήταν αδύνατη.



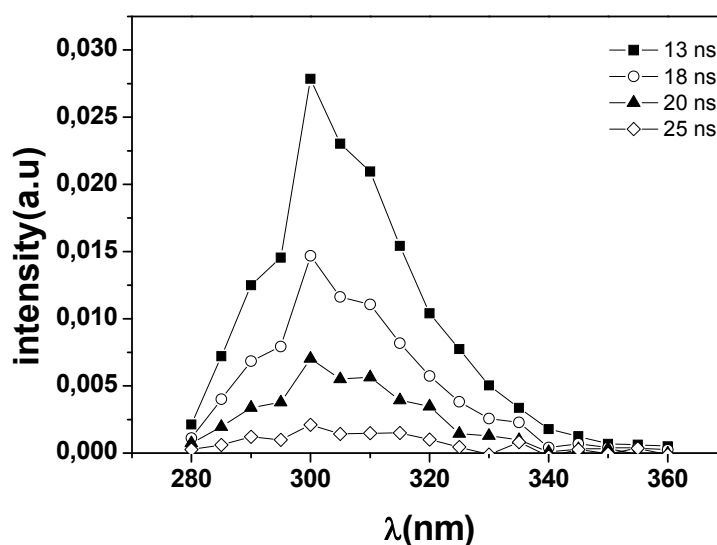
Σχήμα 5.99: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης υπό ατμόσφαιρα αζώτου και παρακολούθηση στα 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Δόση laser $\approx 3,5$ mJ. Προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 διεγερμένης που είναι $\tau_{S1}=27,5$ ns.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser εντάσεως ~ 1 mJ. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns έχει μια ευρεία απορρόφηση από τα 270-350 nm με λmax στα 300 nm και η οποία καταστρέφεται με ταχύτητα $k_{obs} = 9.5 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 10$ ns) (Σχήμα 5.100).



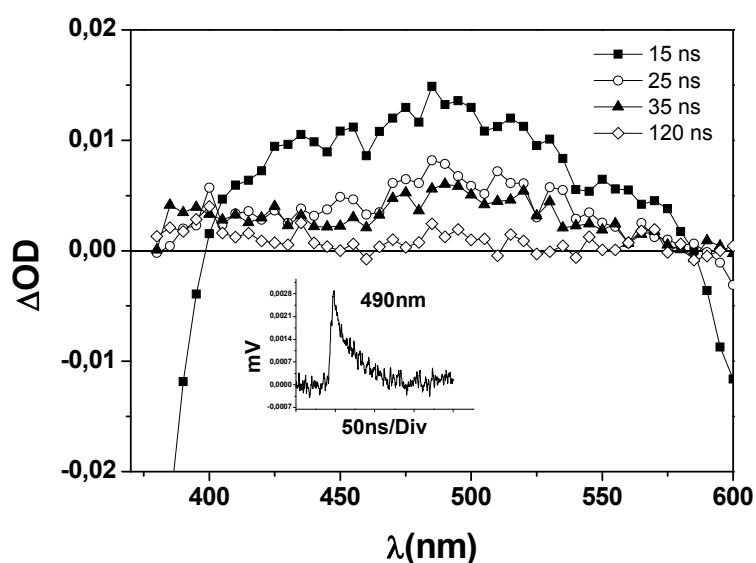
Σχήμα 5.100: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3b** ($OD_{266}=0,3$), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, σε χρονικό παράθυρο του 400 ns. Ένθετο κινητικό προφίλ στα 300 nm.

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0.3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.006 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-400 nm. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 2.4 \times 10^8 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=4.2ns$ (Σχήμα 5.101).



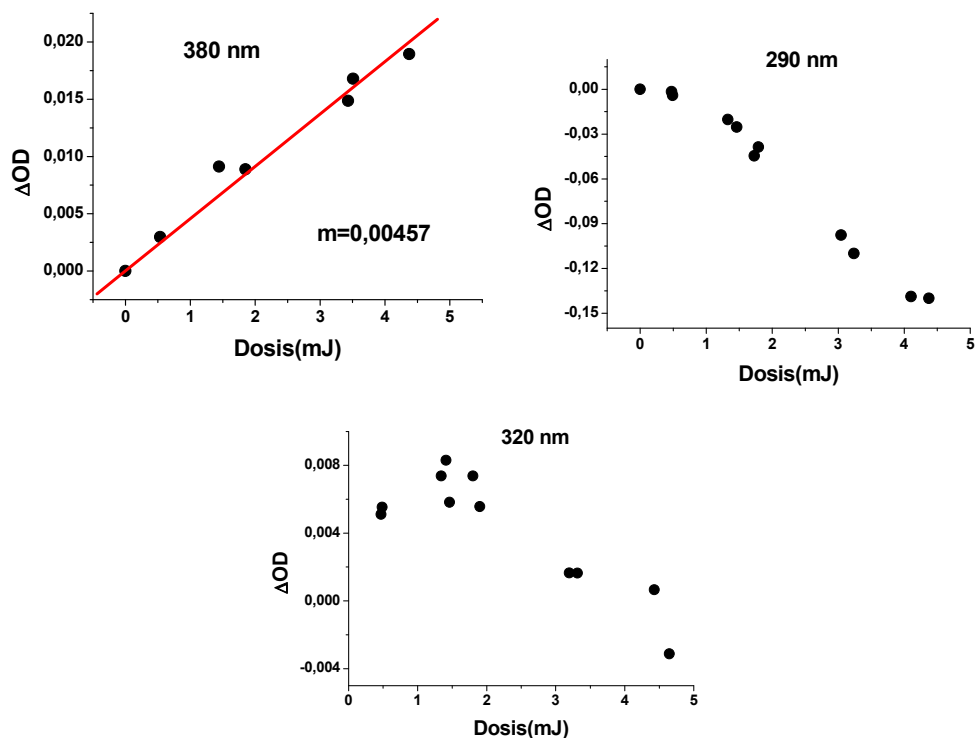
Σχήμα 5.101: Φάσμα εκπομπής σε χρονικό παράθυρο των 400 ns, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=4,2\text{ns}$.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης του **3b** με $\text{OD}_{266}=0,3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.102) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 400 nm έως τα 600 nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 490 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}} = 4,13 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (lifetime 24,2ns). Η ευρεία απορρόφηση που παρέμενε σε χρονικό παράθυρο 120 ns μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, δεν παρουσιάζεται. Επίσης ο έντονος φθορισμός που παρουσιαζόταν σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 505 nm, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, δεν υπάρχει γεγονός που παραπέμπει ότι ίσως ο φθορισμός αυτός να προέρχεται από κάποιο ενδιάμεσο, όπως διεγερμένη ρίζα.



Σχήμα 5.102: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, και παρακολούθηση στα 400 ns για την καταγραφή της S_1 . Δόση laser $\approx 3,5$ mJ. Προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 διεγερμένης που είναι $\tau_{S1}=24,2$ ns. Ένθετο κινητικό προφίλ στα 490 nm.

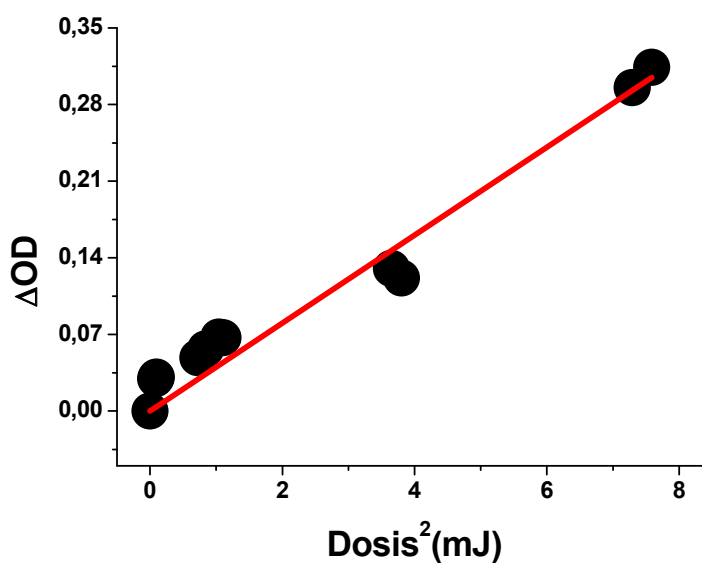
Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης του **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0,3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 320, 290 και 380 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Τα διαγράμματα που προκύπτουν φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.103).



Σχήμα 5.103: Πειράματα φωτονικότητας στα 290, 320 και 380 nm παρουσία αζώτου.

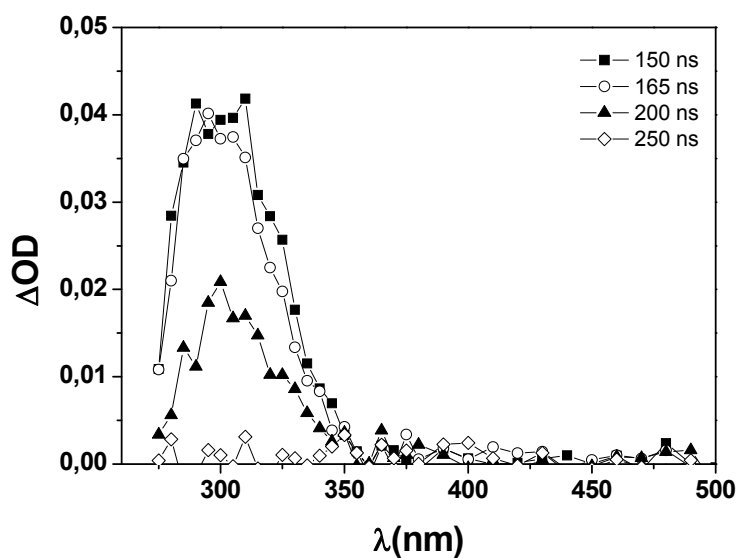
Η μοναδική περίπτωση που φαίνεται να έχουμε μονοφωτονική διαδικασία είναι στα 380 nm, όπου απορροφά η τριπλή T_1 του μορίου.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης του **3b** σε MeCN με $OD_{266}=0,3$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική ένταση της εκπομπής στα 520 nm σε συνάρτηση με την ισχύ του τετραγώνου της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.104), απ' όπου συμπεραίνουμε ότι ο φθορισμός στα 520 nm είναι αποτέλεσμα μιας διφωτονικής διαδικασίας.



Σχήμα 5.104: Πείραμα φωτονικότητας στο φθορισμό στα 520 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

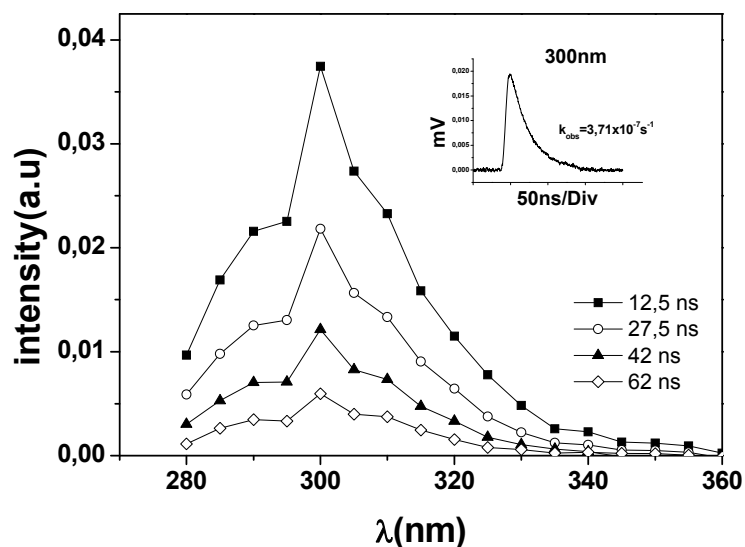
Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **3b** με $OD_{266}=0.3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου σε συγκέντρωση 20 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 5.105) που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 270 nm έως τα 350 nm με λ_{max} στα 300 nm, όπως ακριβώς και το φάσμα απορρόφησης που πάρθηκε κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 5.100). Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 300 nm είναι $k_{obs} = 2.4 \times 10^7 s^{-1}$ (lifetime 42ns).



Σχήμα 5.105: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης **3b** ($OD_{266}=0,3$), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε χρονικό παράθυρο του 400 ns παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM). Δόση laser $\approx 0,5$ mJ.

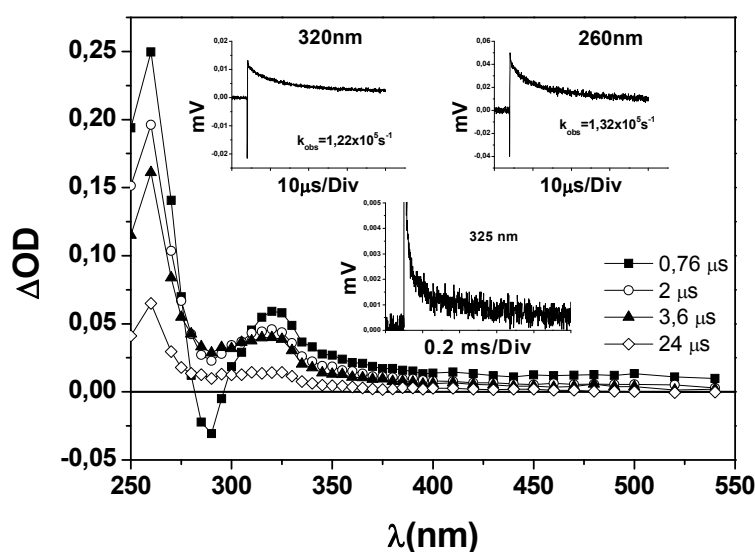
5.3.13 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης 3c

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0.1$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.01 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-360 nm (Σχήμα 5.106). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 3.8 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=26$ ns.



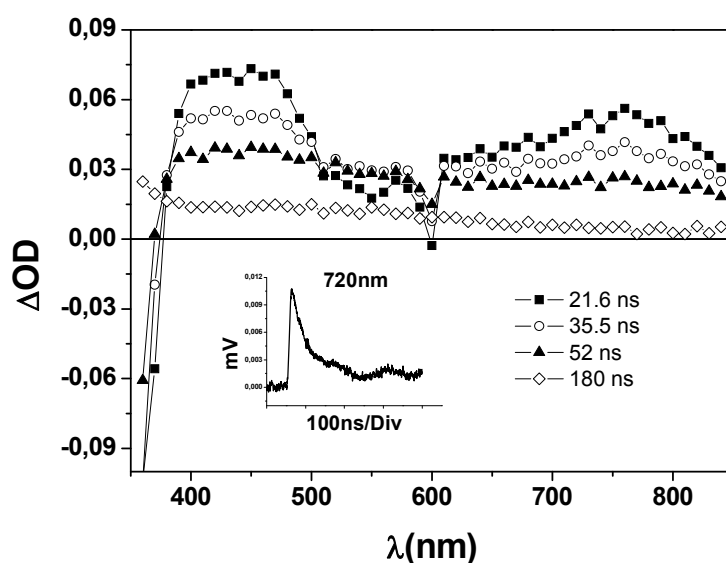
Σχήμα 5.106: Φάσμα εκπομπής σε χρονικό παράθυρο των 400 ns σε ατμόσφαιρα αζώτου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_F=26\text{ns}$. Το διάλυμα της ένωσης έχει $OD_{266}=0,1$.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 4.5 mJ. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από 250-500 nm με λmax στα 260 και 320 nm. Η ταχύτητα πτώσης του σήματος στα 260 nm είναι $k_{\text{obs}} = 1,32 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ($\tau = 7.6 \mu\text{s}$), ενώ στα 320 είναι $k_{\text{obs}} = 1,22 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ($\tau = 8.2 \mu\text{s}$). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε χρονικά παράθυρα μεγαλύτερα των 30 μs έχουμε την παραμονή, αν και ασθενή, της απορρόφησης στα 325 nm (κινητικό 325 nm), ένδειξη η οποία μας παραπέμπει σε *photo-Fries* ενδιάμεσο (Σχήμα 5.107).



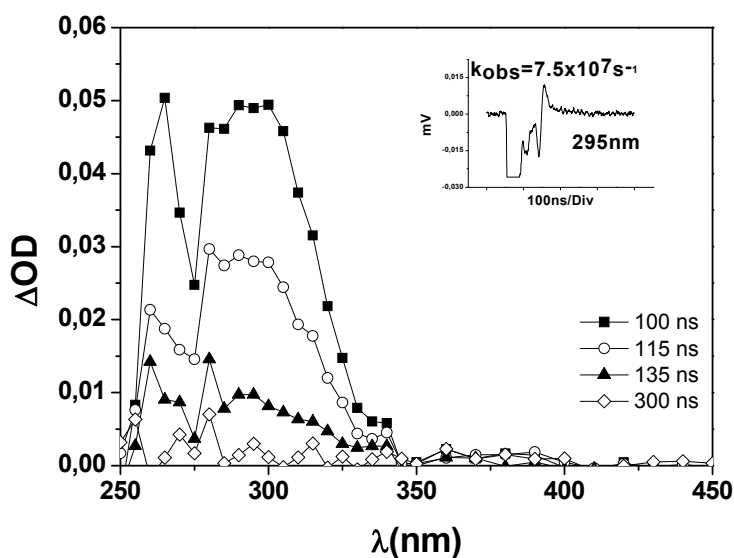
Σχήμα 5.107: Φάσμα απορρόφησης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε χρονικό παράθυρο 40 μ s. $OD_{266}=0,6$ και η δόση του laser $\approx 4,5$ mJ. Τα κινητικά προφίλ στα 260 και 320 nm είναι σχεδόν ίδια.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης του **3c** με $OD_{266}=0,3$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.108) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 390 nm έως τα 800 nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 720 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 2.5 \times 10^7 s^{-1}$ (lifetime 39 ns). Το αρνητικό σήμα από 290-380 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = 23$ ns. Η ευρεία απορρόφηση που παραμένει (χρονικό παράθυρο 180 ns) μετά το πέρας της απλής S_1 διεγερμένης κατάστασης οφείλεται ίσως στην τριπλή T_1 κατάσταση του **3c**.



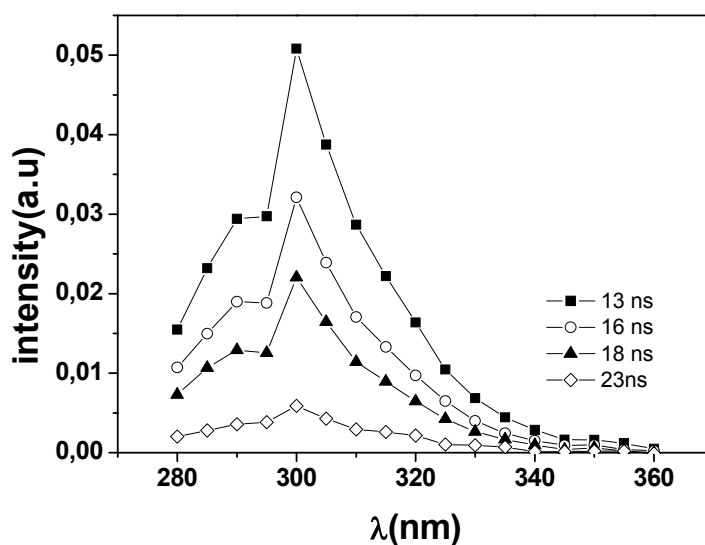
Σχήμα 5.108: Φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο 400 ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, για την καταγραφή της S_1 . Δόση laser $\approx 4,5$ mJ. Προκύπτει ο χρόνος ζωής της S_1 στα 720 nm $\tau_{S_1}=40$ ns.

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0.1$ ακτινοβολείται με laser εντάσεως ~ 2.3 mJ. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται σε χρονικό παράθυρο των 400 ns έχει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-350 nm με λ_{max} στα 295 nm, η οποία καταστρέφεται με ταχύτητα $k_{obs} = 7.5 \times 10^7 s^{-1}$ ($\tau = 13$ ns) (Σχήμα 5.109). Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι καμιά απορρόφηση δεν παραμένει μετά τα 300 ns. Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο MeCN είναι γνωστή και ίση με 9.1 mM, οπότε έχουμε $k_{O_2} = 8.2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$.



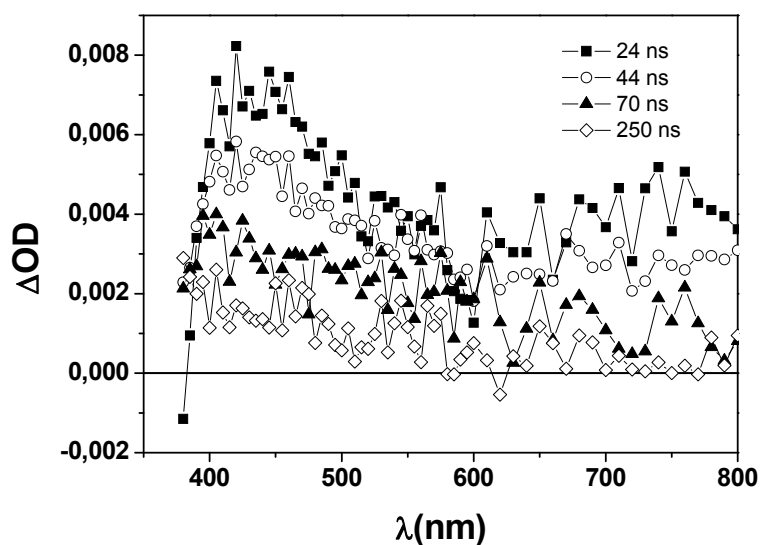
Σχήμα 5.109: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, σε χρονικό παράθυρο των 400 ns. Η δόση του laser $\approx 2,3$ mJ. $k_{obs}=7.5 \times 10^7 s^{-1}$ στα 295 nm.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0.1$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 0.01 mJ με τη χρήση Greyfilter και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 280-360 nm (Σχήμα 5.110). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 2.2 \times 10^8 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=4.3$ ns. Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο MeCN είναι γνωστή και ίση με 9.1 mM, οπότε έχουμε $k_{O_2} = 2.4 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$.



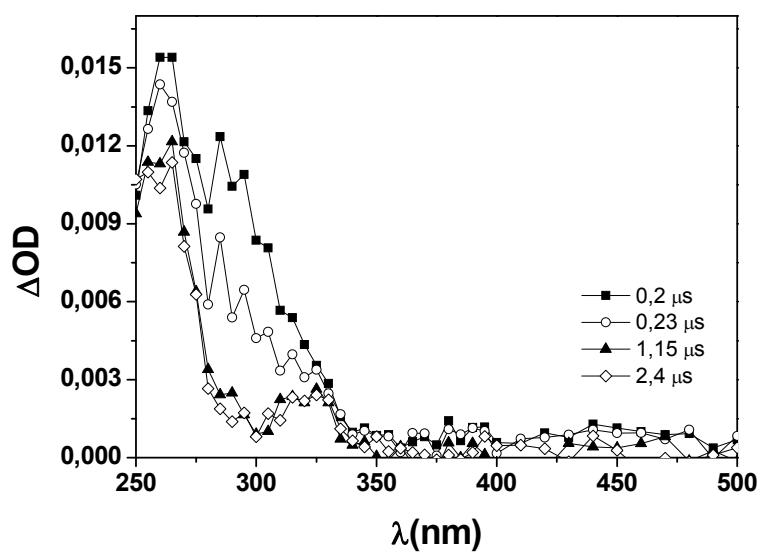
Σχήμα 5.110: Φάσμα εκπομπής σε χρονικό παράθυρο των 400 ns σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού $\tau_{FI}=4,3\text{ns}$. Το διάλυμα της ένωσης έχει $OD_{266}=0,1$.

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης του **3c** με $OD_{266}=0,1$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM). Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.111) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 400 nm έως τα 800 nm και αποδίδεται στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 720 nm υπολογίζεται $k_{obs} = 6.3 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ (lifetime 15ns). Το αρνητικό σήμα από 290-380 nm είναι ο φθορισμός της ένωσης, απ' όπου προκύπτει $\tau_{S1} = \underline{11}\text{ns}$.



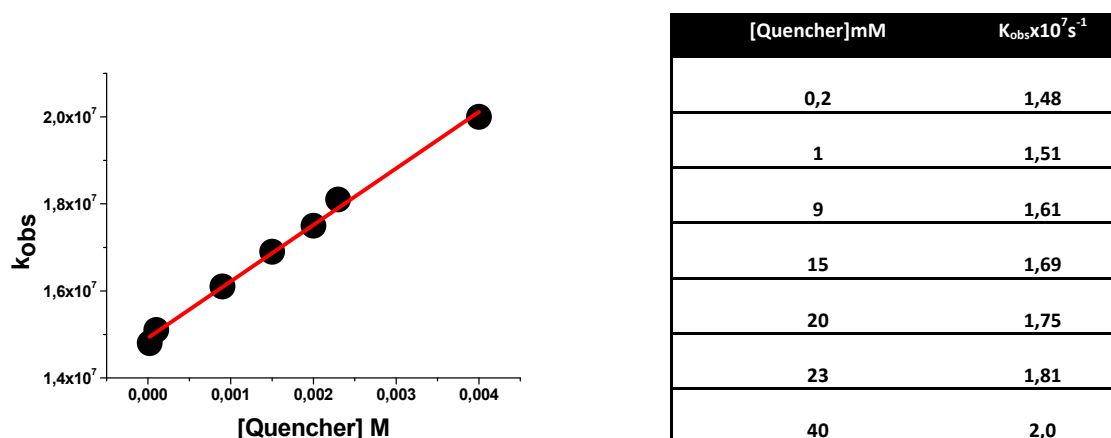
Σχήμα 5.111: Φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο 400 ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM) για την καταγραφή της S_1 . Δόση laser $\approx 2,3$ mJ.

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0.1$ ακτινοβολείται με laser 266 nm και ένταση παλμού 2.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM). Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από 250-400 nm με λ_{max} στα 260 και 320 nm (Σχήμα 5.112). Παρουσία αποσβέστη η απορρόφηση με λ_{max} στα 320 nm παραμένει αν και ασθενής, η οποία ενισχύει την υπόθεση ότι πρόκειται για *photo-Fries* ενδιάμεσο.



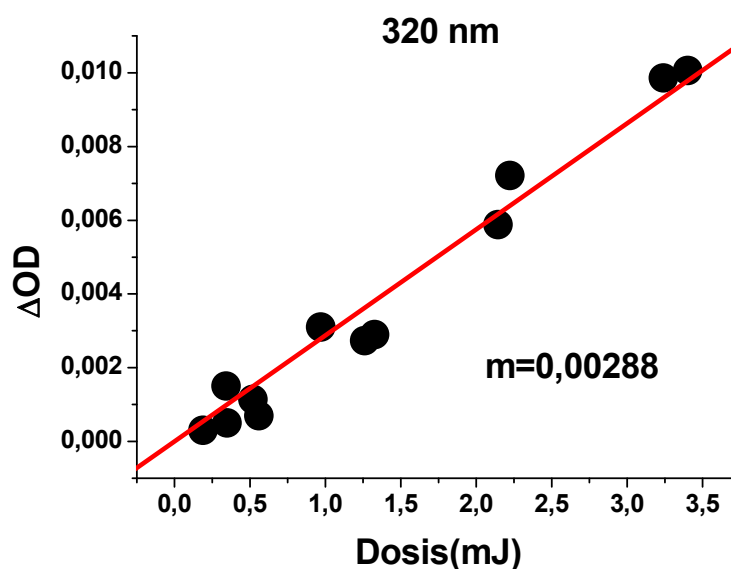
Σχήμα 5.112: Φάσμα παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM) σε ατμόσφαιρα αζώτου και παρακολούθηση σε χρονικό παράθυρο 4μs.

Πείραμα 8: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0,1$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~2,5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 290 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω (Σχήμα 5.113).



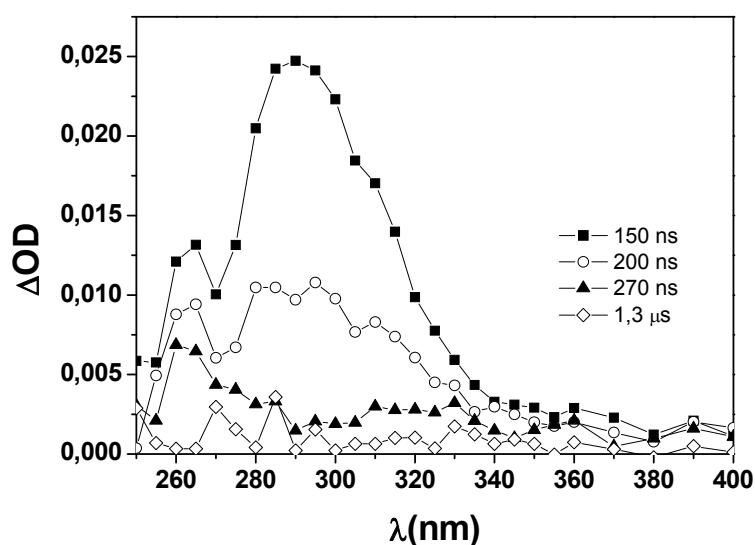
Σχήμα 5.113: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 290 nm.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης **3c** σε MeCN με $OD_{266}=0,1$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM) ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 325 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.114).



Σχήμα 5.114: Φωτονικότητα στα 325 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM) σε ατμόσφαιρα αζώτου.

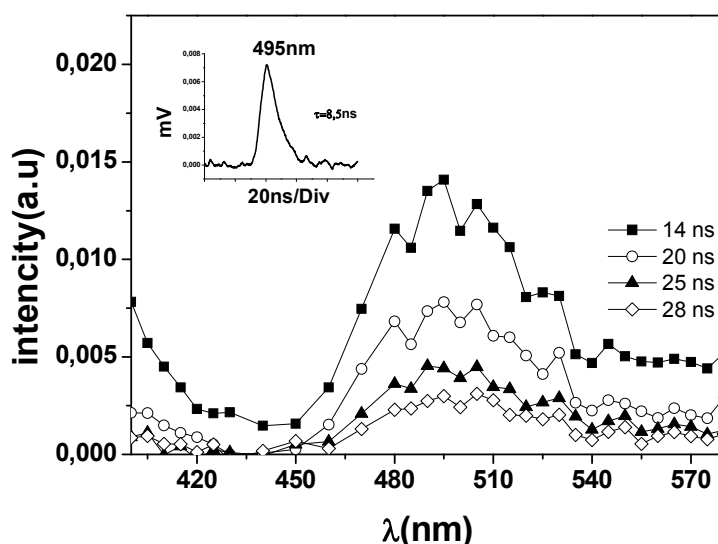
Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **3c** με $OD_{266}=0,1$ σε MeCN ακτινοβολείται με laser 266 nm παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, σε αναλογία με το οξυγόνο 2:1 (αέρας). Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (Σχήμα 5.115) παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250nm έως τα 400 nm και είναι ίδιο με το φάσμα που πάρθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.



Σχήμα 5.115: Φάσμα απορρόφησης σε χρονικό παράθυρο 2μs, υπό ατμόσφαιρα μίγματος αζώτου και οξυγόνου, σε αναλογία 2:1 παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM).

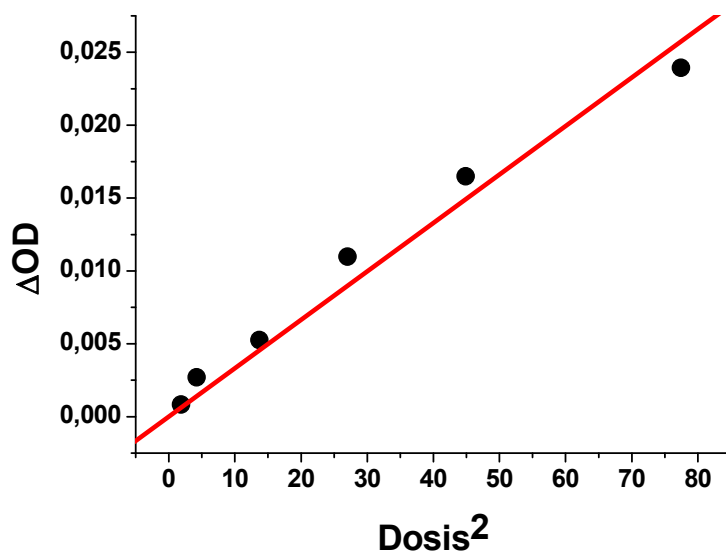
5.3.14 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης PhCHMeSiMe₃

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης PhCHMeSiMe₃ σε MeCN με OD₂₆₆=0.6 ακτινοβολείται με laser 266 nm με ένταση παλμού 5mJ και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 400-540nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 495nm και ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται τ_F=8,5 ns (Σχήμα 5.116).



Σχήμα 5.116: Φάσμα εκπομπής OD₂₆₆=0,6 της ένωσης σε MeCN. Η μέτρηση γίνεται σε μήκη κύματος που δεν φθορίζει η μητρική ένωση, δηλαδή >400 nm. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) τ_F=8,5ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

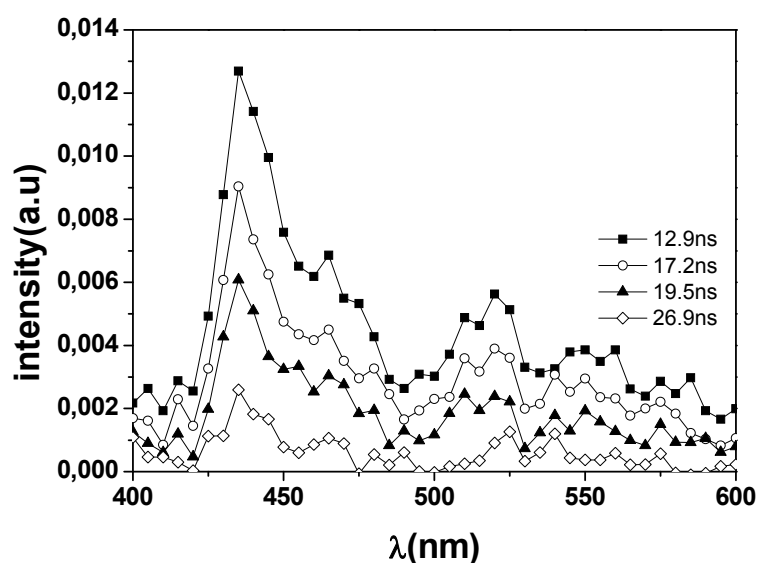
Πείραμα 2: Πείραμα φωτονικότητας στο λ_{max} του φθορισμού στα 495 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το διάγραμμα του τετραγώνου της έντασης συναρτήσει της απορρόφησης είναι ευθεία, αποδεικνύοντας, ότι η διαδικασία παραγωγής του φθορισμού είναι διφωτονική (Σχήμα 5.117).



Σχήμα 5.117: Πείραμα φωτονικότητας στο λ_{max} του φθορισμού στα 495 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

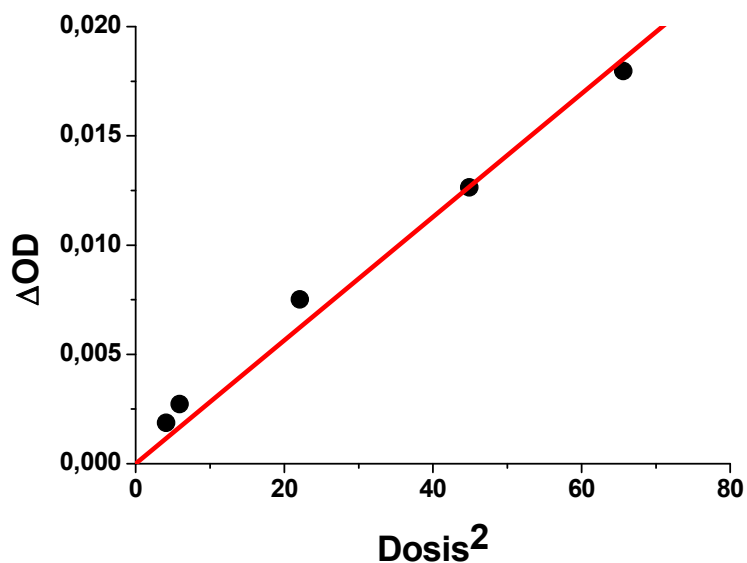
5.3.15 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης $\text{Ph}_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Πείραμα 1: Διάλυμα της ένωσης $\text{Ph}_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ σε MeCN με $\text{OD}_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm με ένταση παλμού 5 mJ και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 400-600 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 440 και 520 nm. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=8,5\text{ns}$ (Σχήμα 5.118).



Σχήμα 5.118: Φάσμα εκπομπής $OD_{266}=0,6$ της ένωσης σε MeCN. Η μέτρηση γίνεται σε μήκη κύματος που δεν φθορίζει η μητρική ένωση, δηλαδή >400 nm. Προκύπτει ο χρόνος ζωής του φθορισμού (lifetime) $\tau_F=8,5$ ns, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Πείραμα 2: Πείραμα φωτονικότητας στο $\lambda_{\max}$ του φθορισμού στα 520 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το διάγραμμα του τετραγώνου της έντασης συναρτήσει της απορρόφησης είναι ευθεία αποδεικνύοντας ότι η διαδικασία παραγωγής του φθορισμού είναι διφωτονική (Σχήμα 5.119).



Σχήμα 5.119: Πείραμα φωτονικότητας στο $\lambda_{\max}$ του φθορισμού στα 520 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

5.3.17 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης του φθορισμού που παρουσιάζεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm

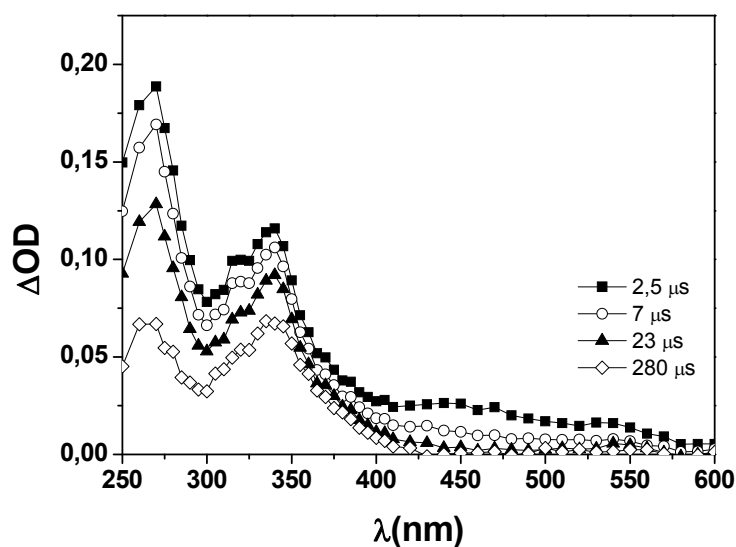
Ο υπολογισμός γίνεται με τη χρήση ως στάνταρ τολουόλιο, του οποίου η κβαντική απόδοση του φθορισμού είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία. Πραγματοποιήθηκε πείραμα φωτονικότητας στο $\lambda_{\max}$ του φθορισμού του τολουολίου και στο $\lambda_{\max}$ του φθορισμού διαλύματος, της ίδιας οπτικής πυκνότητας με αυτή του τολουολίου, της υπό εξέτασης ένωσης. Από τις κλίσεις των διαγραμμάτων φωτονικότητας (θεωρούμε ότι έχουμε μονοφωτονική διαδικασία, δηλαδή το διάγραμμα $OD=f(Dosis)$ είναι ευθεία, αν και δεν ισχύει όπως αναλύθηκε και στα αποτελέσματα) υπολογίζεται η άγνωστη κβαντική απόδοση.

Πίνακας 6.1: Υπολογισθέντες τιμές κβαντικής απόδοσης του φθορισμού που παρουσιάζεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 400 nm για τις ενώσεις **1a**, **1b**, **PhCHMe-SiMe₃** και **Ph₃C-SiMe₃**.

Ένωση	Κλίση 1	Κλίση τολουολίου	Κβαντική Απόδοση
1a	0,002804	3.11387	1.26x10⁻⁴
1b	0.000935	3.11387	4.2x10⁻⁵
PhCHMe-SiMe₃	0,002391	3.11387	1.1x10⁻⁴
Ph₃C-SiMe₃	0.00025	3.11387	1.12x10⁻⁵

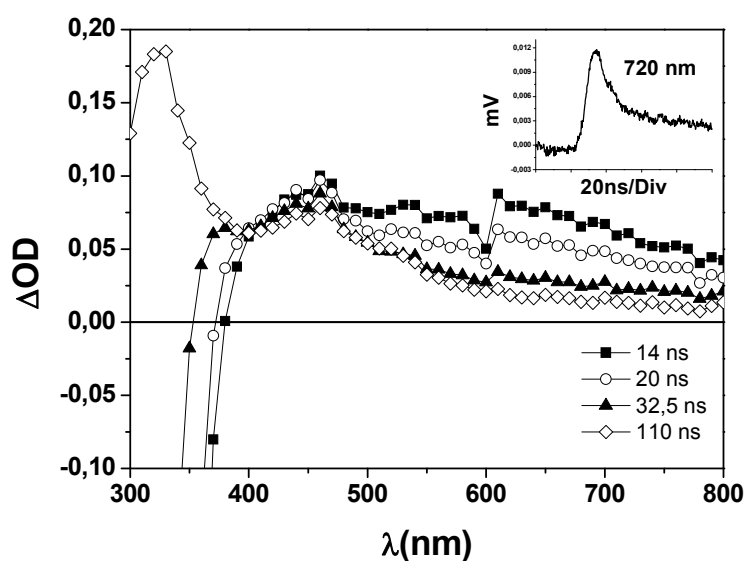
5.3.18 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **acetal1**

Πείραμα 1: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal1** σε MeCN ($OD_{266}=0,6$) υπό αδρανή ατμόσφαιρα με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με $\lambda_{\max}$ στα 270 nm, 320 nm, 340 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει περίπου μέχρι τα 600 nm με $\lambda_{\max}$ περίπου τα 450 nm (Σχήμα 5.120). Οι ταχύτητες πτώσης στα 295, 350 και 450 nm είναι $k_{295} = 3,15 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{350} = 1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ και $k_{450} = 2,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα.



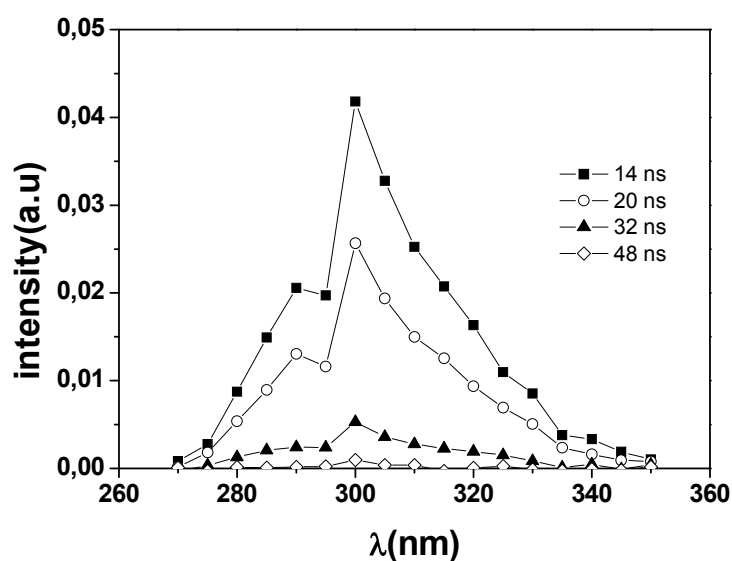
Σχήμα 5.120: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$. Οι σταθερές πτώσεις στα 295, 350 και 450 nm είναι $k_{295}=3,15 \times 10^4 s^{-1}$, $k_{350}=1,5 \times 10^4 s^{-1}$ και $k_{450}=2,3 \times 10^5 s^{-1}$ αντίστοιχα.

Πείραμα 2: Υπό ατμόσφαιρα αζώτου, το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **acetal1** εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με λ_{max} στα 450 nm (Σχήμα 5.121). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 9,5 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{obs} = 9 \times 10^7 s^{-1}$.



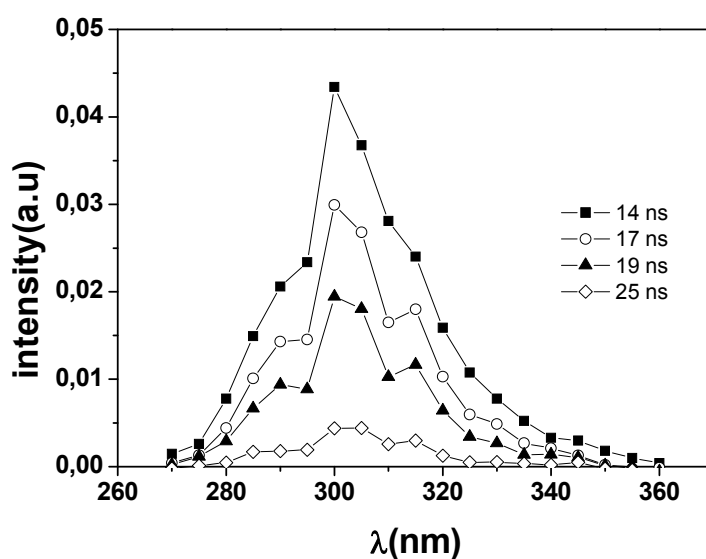
Σχήμα 5.121: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, και καταγραφή σε χρονικό παράθυρο των 400 ns. Ο χρόνος ζωής της S_1 προκύπτει από το κινητικό στα 720 nm και είναι $\tau_{S1}=9,5\text{ns}$.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-350 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 1.2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_f=8.1\text{ns}$ (Σχήμα 5.122).



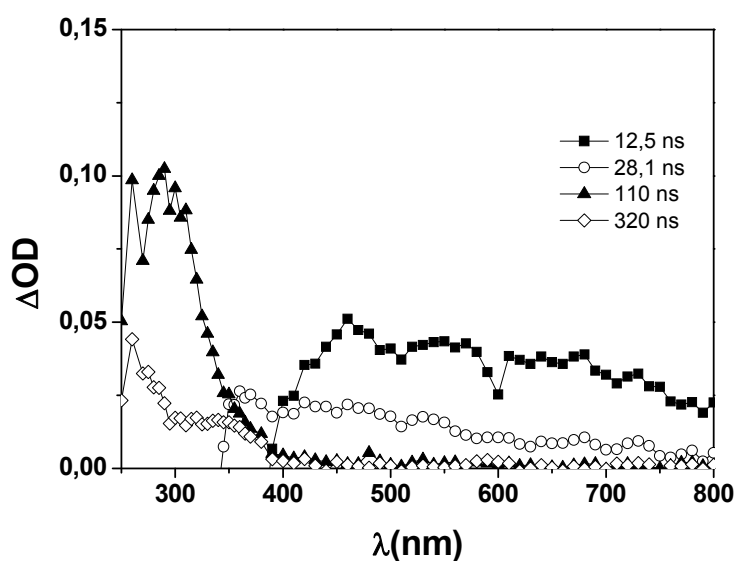
Σχήμα 5.122: Φάσμα εκπομπής της ένωσης υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού που προκύπτει είναι $\tau_F=8,1\text{ ns}$.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-350 nm, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 5.123). Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και η σταθερά ταχύτητας πτώσης είναι $k_{obs} = 2.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_F=4.4 \text{ ns}$.



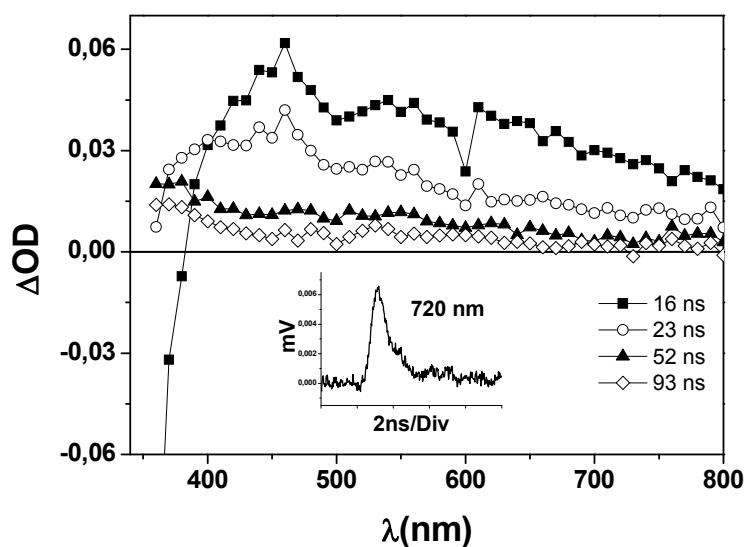
Σχήμα 5.123: Φάσμα εκπομπής της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού που προκύπτει είναι $\tau_{FI}=4,4\text{ns}$.

Πείραμα 4: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal1** σε MeCN ($OD_{266}=0,6$), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, με laser 266 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 400-800 nm, η οποία μετά από 120 ns μετατρέπεται σε μια άλλη με λ_{max} στα 270 nm. Η απορρόφηση αυτή χάνει ένα μέρος της, με αποτέλεσμα να παραμείνει μια ευρεία απορρόφηση με λ_{max} στα 340 nm και 270 nm, η οποία παραμένει σταθερή χρονικά και την αποδίδουμε στο κυκλοεξατριενικό photo-Fries ενδιάμεσο. Η σταθερά πτώσης της απορρόφησης στα 320 nm είναι $k_{\text{obs}} = 8,27 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, δηλαδή $k_{O_2} = 9,08 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Σχήμα 5.124).



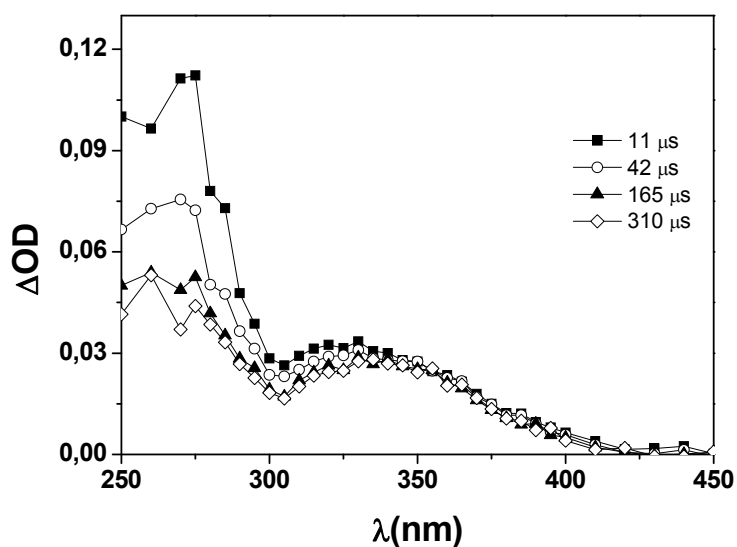
Σχήμα 5.124: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, και καταγραφή σε χρονικό παράθυρο των 400 ns.

Πείραμα 5: Υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, το φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης **acetal1**, εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 380-800 nm με $\lambda_{\max}$ στα 455 nm (Σχήμα 5.125). Ο χρόνος ζωής της ευρείας αυτής απορρόφησης ανέρχεται στα 7,1 ns (σήμα πτώσης στα 720 nm). Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη ταχύτητα πτώσης σε κορεσμένο με άζωτο διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN μετρήθηκε να είναι $k_{\text{obs}} = 1.44 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Η διαλυτότητα του οξυγόνου σε MeCN είναι 9,1 mM στους 25 °C συνεπώς υπολογίζουμε $k_q = 1.58 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμή πολύ κοντά στη diffusion-controlled σταθερά, στο συγκεκριμένο διαλύτη ($1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στους 25°C).



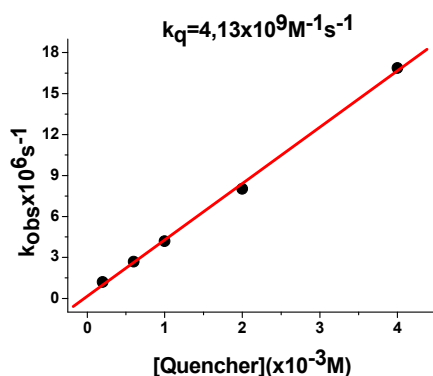
Σχήμα 5.125: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, και καταγραφή σε χρονικό παράθυρο των 200 ns. Ο χρόνος ζωής της S_1 προκύπτει από το κινητικό στα 720 nm και είναι $\tau_{S1}=7,1\text{ns}$.

Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού $\sim 3.5\text{ mJ}$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 18 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-400 nm μέγιστο στα 270 και 330 nm, ενώ όλες οι άλλες απορροφήσεις χάνονται σε χρόνους μεγαλύτερες από 310 μs (Σχήμα 5.126).



Σχήμα 5.126: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **Acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (18 mM).

Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 450 nm. Το διάγραμμα που προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.127.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0,2	1,203
0,6	2,69
1	4,19
2	8,02
4	16,87

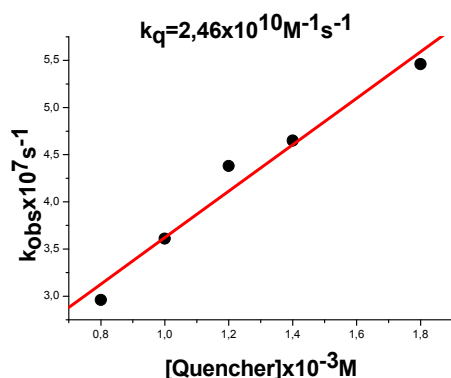
Σχήμα 5.127: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 450 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 4.13 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 1.52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Πείραμα 9: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 720 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.128.



[Quencher](x10 ⁻² M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0,8	2,96
1	3,61
1,2	4,38
1,4	4,65
1,8	5,46

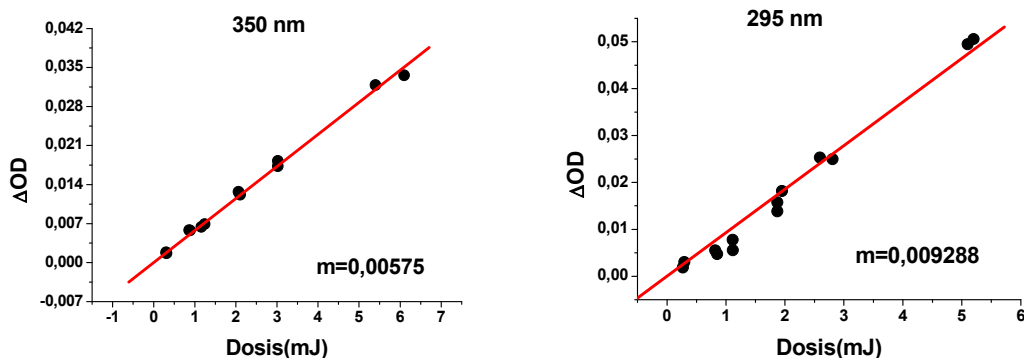
Σχήμα 5.128: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 720 nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

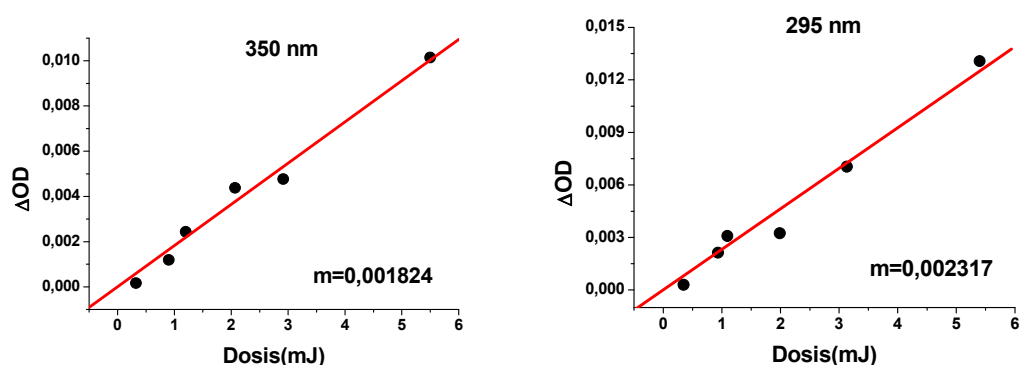
άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 2.46 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ και $k_0 = 1.15 \times 10^7 \text{s}^{-1}$.

Πείραμα 10: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με OD₂₆₆=0,6 παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (18 mM), υπό ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 350 και 295 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθέντες κλίσεις m φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.129).



Σχήμα 5.129: Πείραμα φωτονικότητας στα 295 (απορρόφηση βενζυλικής ρίζας) και 350 nm (απορρόφηση photo-Fries ενδιάμεσου), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία αποσβέστη τριπλής 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

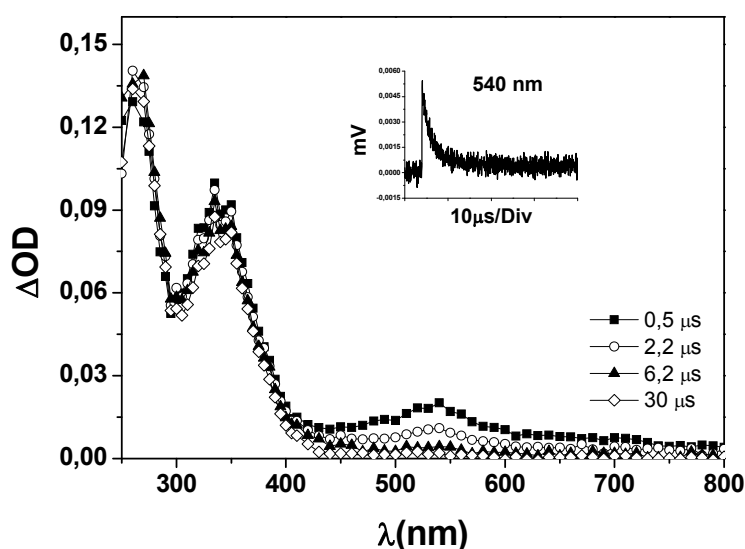
Πείραμα 11: Διάλυμα της ένωσης **acetal1** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (18 mM), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 350 και 295 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθέντες κλίσεις m φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.130).



Σχήμα 5.130: Πείραμα φωτονικότητας στα 295 (απορρόφηση βενζυλικής ρίζας) και 350 nm (απορρόφηση photo-Fries ενδιάμεσου), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, παρουσία αποσβέστη τριπλής 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

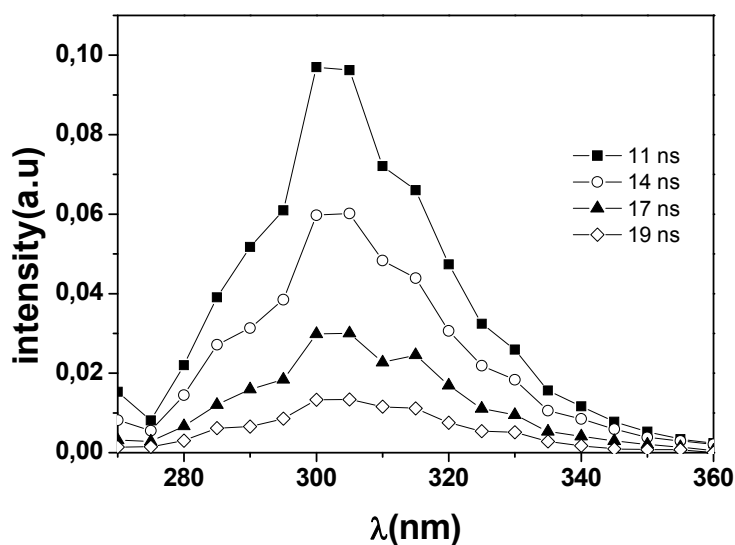
5.3.19 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση acetal2

Πείραμα 1: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal2** σε MeCN ($OD_{266}=0,6$), υπό αδρανή ατμόσφαιρα, με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με $\lambda_{\max}$ στα 270 nm, 335 nm, 350 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει περίπου μέχρι τα 600 nm με $\lambda_{\max}$ στα 540 nm. Η σταθερά πτώσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι $k_{\text{obs}} = 5,36 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Σχήμα 5.131).



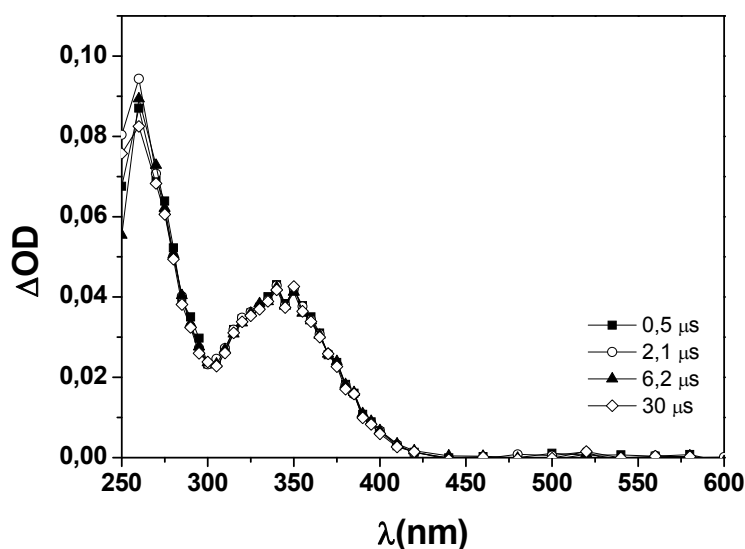
Σχήμα 5.131: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης. υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$.

Πείραμα 2: Διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται το φάσμα εκπομπής από τα 270-360 nm, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει μέγιστο στα 300 nm και ο χρόνος ζωής του φθορισμού υπολογίζεται $\tau_{\text{FI}}=3,7 \text{ ns}$ (Σχήμα 5.132).



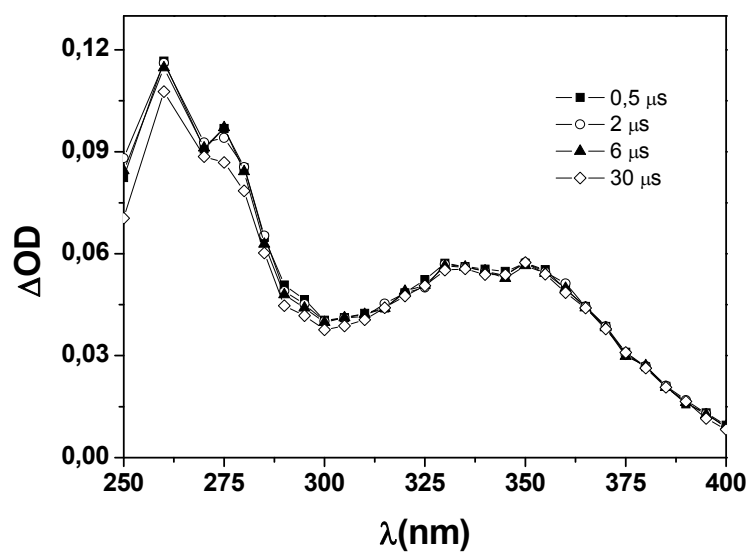
Σχήμα 5.132: Φάσμα εκπομπής της ένωσης υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού που προκύπτει είναι $\tau_F=3,7\text{ns}$.

Πείραμα 3: Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **acetal2** σε MeCN ($OD_{266}=0,6$), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με λ_{max} στα 270 nm και 350 nm. Η απορρόφηση με λ_{max} στα 540 nm που εμφανιζόταν παρουσία αζώτου εδώ δεν υπάρχει. Η απορρόφηση με λ_{max} στα 350nm αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό photo-Fries ενδιάμεσο της ένωσης (Σχήμα 5.133).

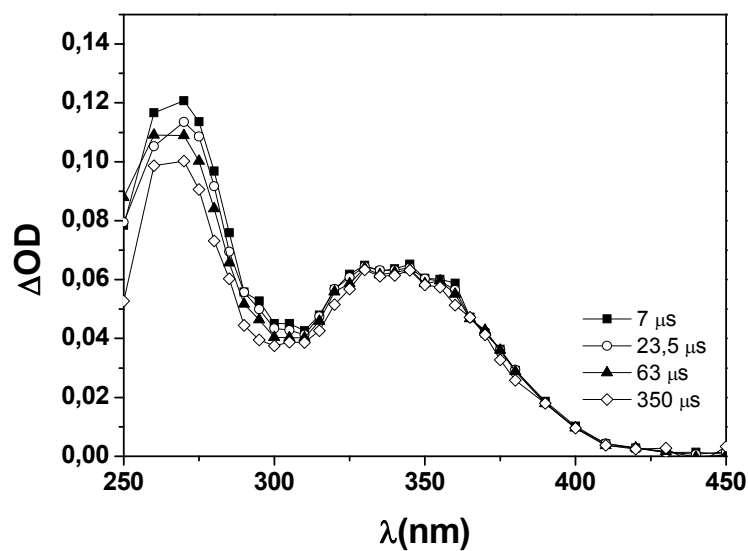


Σχήμα 5.133: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου και καταγραφή σε χρονικό παράθυρο των 40 μs .

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $\text{OD}_{266}=0.6$, ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~ 3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 20 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-400 nm μέγιστο στα 270 και 350 nm (Σχήμα 5.134). Σε χρόνους μεγαλύτερους από 400 μs όλες οι άλλες απορροφήσεις χάνονται, ενώ χάνεται και μέρος της απορρόφησης στα 270 nm (Σχήμα 5.135), γεγονός που δείχνει ότι η βενζυλική ρίζα που προκύπτει δεν είναι αποτέλεσμα μόνο της τριπλής διεγερμένης κατάστασης.



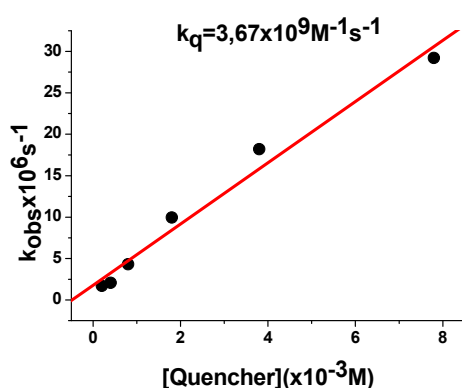
Σχήμα 5.134: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1.3-βουταδιένιο (20 mM). Καταγραφή σε χρονικό παράθυρο 40 μs .



Σχήμα 5.135: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία

αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM). Καταγραφή σε χρονικό παράθυρο 400 μ s.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με OD₂₆₆=0.6 ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 540 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 6.136.



[Quencher](x10 ⁻³ M)	K _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0,2	1,69
0,4	2,06
0,8	4,3
1,8	9,95
3,8	18,2
7,8	29,2

Σχήμα 6.136: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 540 nm.

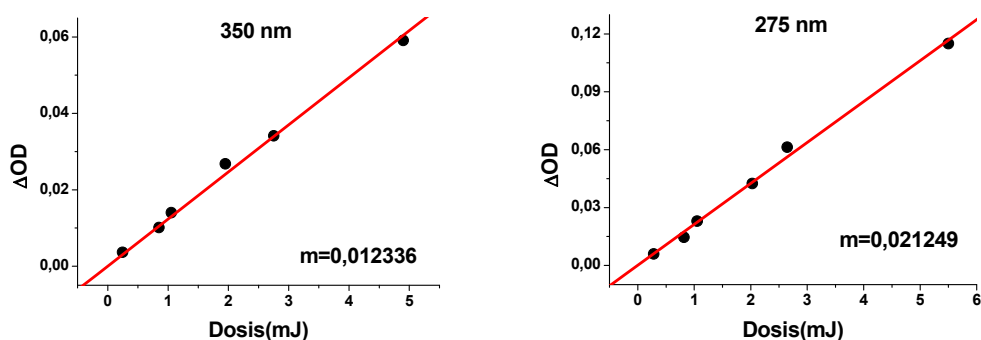
Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 3.76 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 1.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

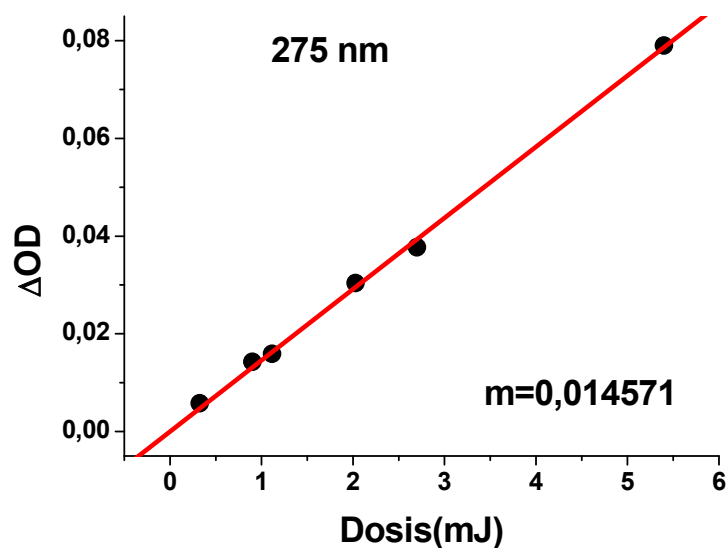
Πείραμα 6: Διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με OD₂₆₆=0,6 παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM), υπό ατμόσφαιρα αζώτου,

ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 350 και 275 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθέντες κλίσεις $\underline{m}$ φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.137).



Σχήμα 5.137: Πείραμα φωτονικότητας στα 275nm (απορρόφηση βενζυλικής ρίζας) και 350 nm (απορρόφηση photo-Fries ενδιάμεσου), υπό ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσία αποσβέστη τριπλής 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM), απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

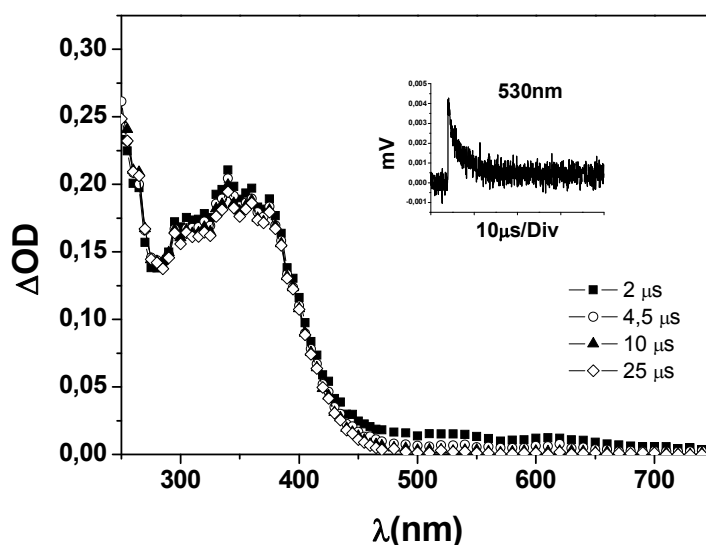
Πείραμα 7: Διάλυμα της ένωσης **acetal2** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 275 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθέντες κλίσεις $\underline{m}$ φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.138).



Σχήμα 5.138: Πείραμα φωτονικότητας στα 275nm (απορρόφηση βενζυλικής ρίζας) και υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου παρουσία αποσβέστη τριπλής 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (20 mM), απ' όπου προκύπτουν οι κλίσεις m .

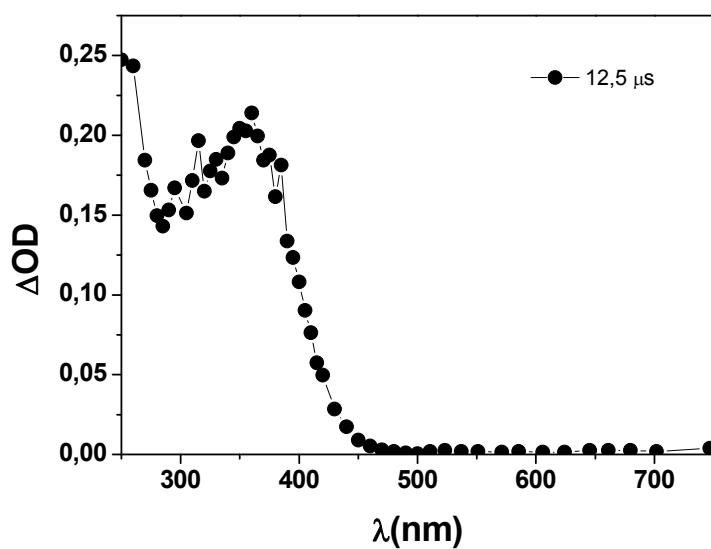
5.3.20 Πειράματα παλμικής φωτόλυσης για την ένωση **acetal3**

Πείραμα 1: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **acetal3** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N_2) με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-350 nm) με $\lambda_{\max} \sim 355$ nm. Η απορρόφηση αυτή είναι *αμετάβλητη* με το χρόνο ακόμη και μετά από 200 μs και αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της ένωσης **acetal3**. Επίσης παρατηρείται και μια ασθενής και ευρεία απορρόφηση με $\lambda_{\max} \sim 535$ nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης $k_{obs} = 4,75 \times 10^5 s^{-1}$, που αποδίδεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση (Σχήμα 5.139).

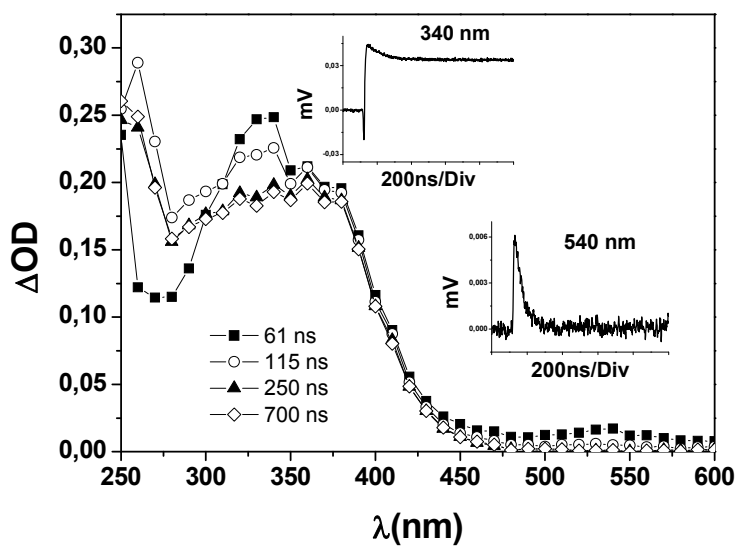


Σχήμα 5.139: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$. Οι σταθερές πτώσεις στα 540 nm είναι $k_{450}=3,8 \times 10^5 s^{-1}$.

Πείραμα 2: Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **acetal3** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα O_2) με laser 266 nm το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-350 nm) με $\lambda_{max} \sim 355$ nm (Σχήμα 5.140). Επίσης εμφανίζεται μια ασθενής απορρόφηση σε γρήγορα χρονικά παράθυρα με $\lambda_{max} \sim 340$ nm, η οποία πολύ πιθανόν να οφείλεται στη βενζυλικού τύπου ρίζα της ένωσης με σταθερά ταχύτητας πτώσης $k_{obs}=1.1 \times 10^7 s^{-1}$. Η ευρεία απορρόφηση με $\lambda_{max} \sim 535$ nm εμφανίζεται και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε μικρούς χρόνους με σταθερά ταχύτητας πτώσης $k_{obs}=2.5 \times 10^7 s^{-1}$. Σε χρόνους μεγαλύτερους από 1 μs όλες οι ασθενείς απορροφήσεις χάνονται και παραμένει μόνο η έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-350 nm) με $\lambda_{max} \sim 355$ nm, που αποδίδουμε στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της ένωσης **acetal3** (Σχήμα 5.141).



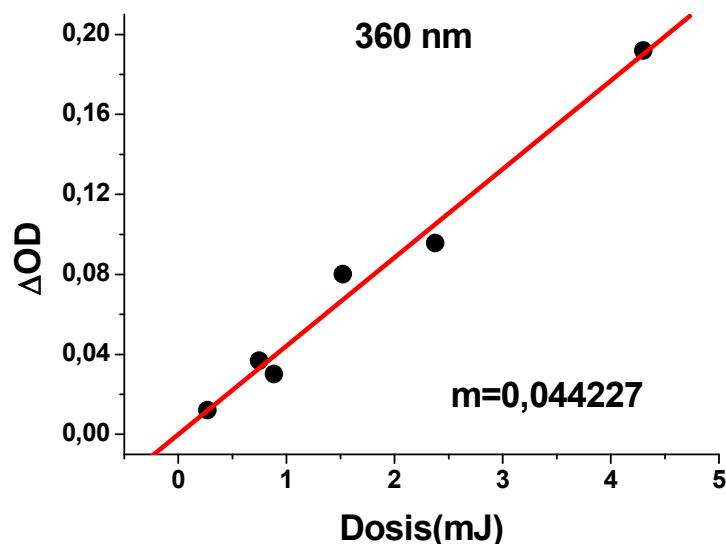
Σχήμα 5.140: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$.



Σχήμα 5.141: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$. Καταγραφή

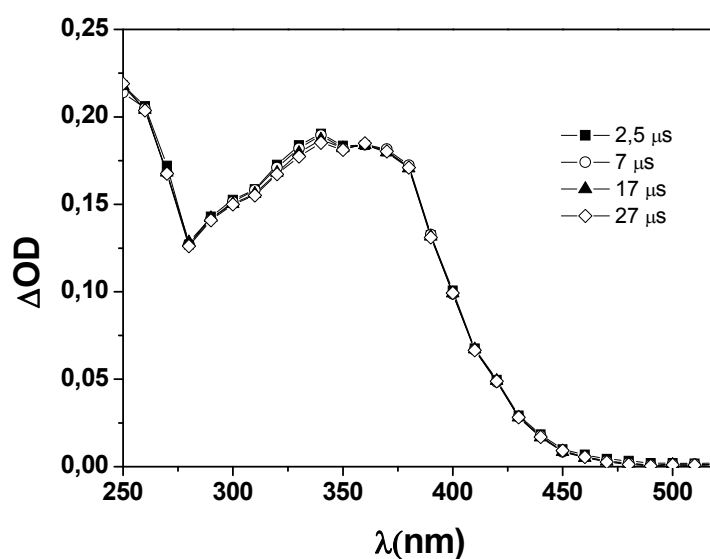
σε χρονικό παράθυρο του 1 μ s. Οι σταθερές πτώσεις στα 340 και 540 nm είναι $k_{340}=1,1 \times 10^7 s^{-1}$ και $k_{540}=2,5 \times 10^7 s^{-1}$ αντίστοιχα.

Πείραμα 3: Διάλυμα της ένωσης του **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (20 mM), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με laser 266 nm και καταγράφεται η οπτική πυκνότητα (ΔOD) στα 360 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της έντασης του laser. Το διάγραμμα που προκύπτει και οι υπολογισθέντες κλίσεις m φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 5.142).



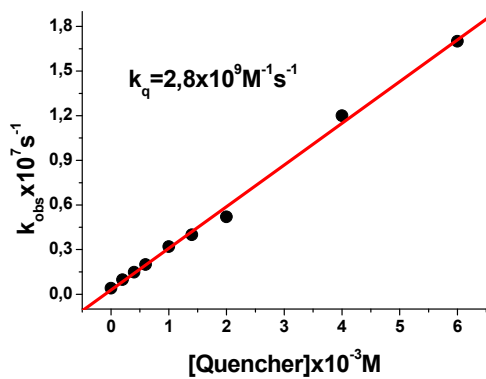
Σχήμα 5.142: Πείραμα φωτονικότητας στα 360 nm (απορρόφηση photo-Fries ενδιαμέσου), υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου, απ' όπου προκύπτουν η κλίση m .

Πείραμα 4: Διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~ 3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου 44 mM, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση από τα 250-500 nm μέγιστο στα 270 και 350 nm (Σχήμα 5.143).



Σχήμα 5.143: Φάσμα απορρόφησης της ένωσης, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0,6$ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (44 mM). Καταγραφή σε χρονικό παράθυρο 40 μs.

Πείραμα 5: Διάλυμα της ένωσης **acetal3** σε MeCN με $OD_{266}=0.6$ ακτινοβολείται με laser 266 nm εντάσεως παλμού ~3.5 mJ παρουσία αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. Για κάθε μεταβολή της συγκέντρωσης του αποσβέστη καταγράφεται η ταχύτητα πτώσης του σήματος εκπομπής στα 540 nm. Το διάγραμμα του προκύπτει φαίνεται στο παρακάτω (Σχήμα 5.144).



[Quencher](x10 ⁻³ M)	k _{obs} x10 ⁷ s ⁻¹
0	0,0403
0,2	0,098
0,4	0,148
0,6	0,2
1	0,32
1,4	0,4
2	0,52
4	1,2
6	1,7

Σχήμα 5.144: Πείραμα με χρήση μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο και παρακολούθηση της κινητικής εξέλιξης στα 540 nm.

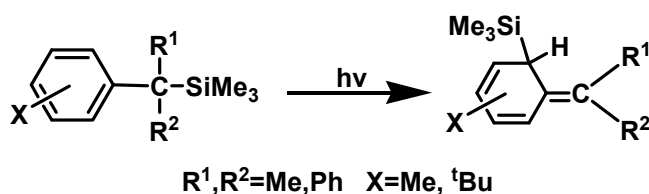
Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής:

$$k_{obs} = k_0 + k_q * [Q]$$

άρα από την εξίσωση της ευθείας έχουμε $k_q = 2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_0 = 2.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

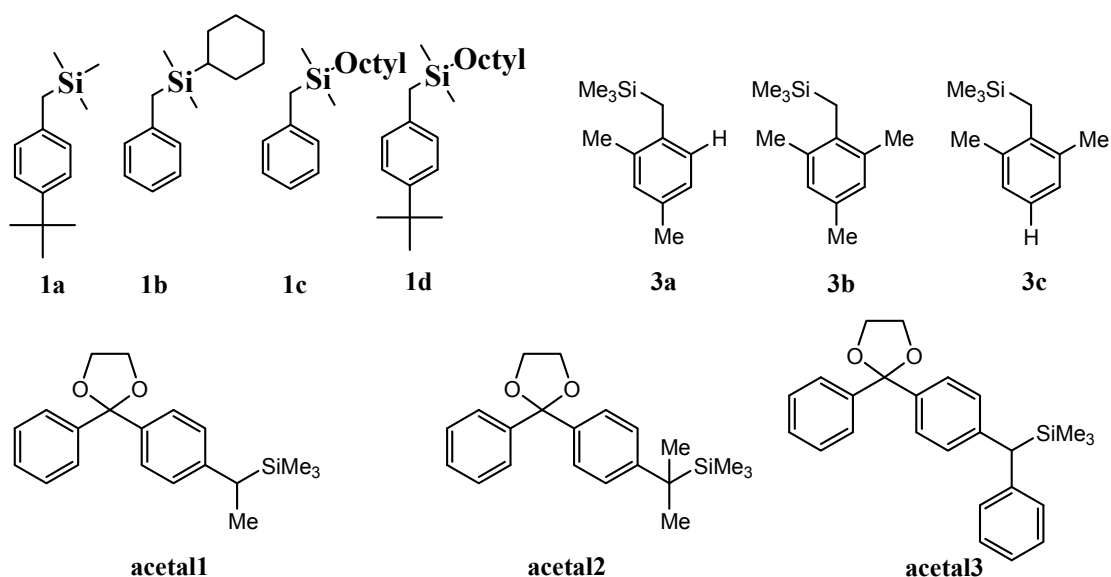
Abstract

In the present PhD thesis we describe an attempt to understand the mechanism of the *photometathesis* in aromatic organicsilicon compounds, known as *photo-Fries* rearrangement which constitutes a generalized reaction of benzylsilanes.



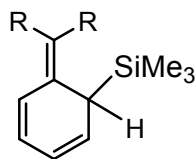
The main points discussed in this PhD thesis are:

- A.** The synthesis of compound **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **3a**, **3b**, **3c** and for first time the compounds **acetal1**, **acetal2** and **acetal3** (§ 4.1).



- B.** The photophysical/photochemical study of toluene (**PhCH₃**) and neopentylbenzene (**PhCH₂CMe₃**), which showed minimal photodissociation. Also we studied for the first time the effect of a typical quencher such as 2-methylbutadiene in the singlet *S*₁ excited state in solvent acetonitrile (§ 3.2, 3.3, 4.2 και 4.3).

- C.** The detection for the first time of the photo-Fries intermediate of the compound **PhCH₂SiMe₃**.

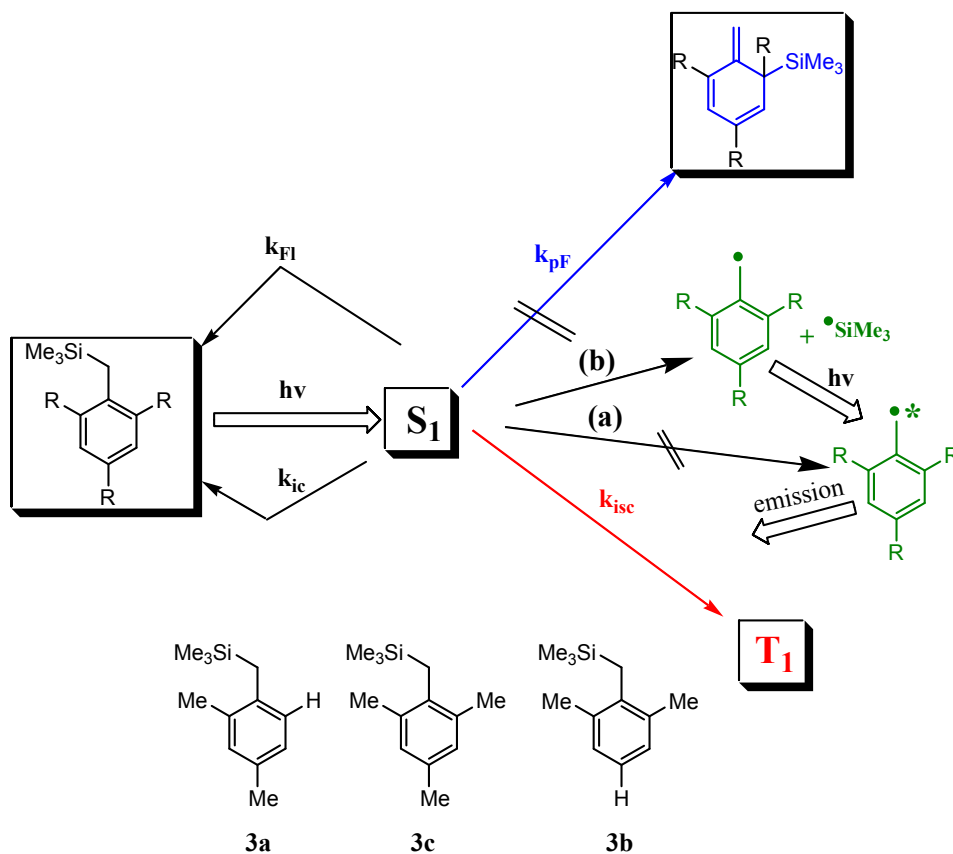


R=Me, H, Ph

Earlier studies have failed, leaving for many years an important gap in this otherwise uniform photochemistry of the homologous series of benzylsilanes. The failure of the detection of the intermediate is attributed to the overlap of its spectrum with that of T₁ triplet excited state. We have managed to overcome this difficulty with the addition of sufficient quantity of quencher (2-methyl-butadiene) (§ 3.4).

- D.** The overall mechanistic photochemistry scheme of benzylsilanes, where the critical point is the involvement of a conical intersection accessible from S₁, as proposed by Varras (PhD Thesis, University of Ioannina, 2010). The access from S₁ passed necessarily through a transition state explaining the lifetime of S₁ and the rate of formation of *photo*-Fries intermediate. The magnitude of the energy barrier is crucial for the photochemical outcome and the speed rate of formation of the final photoproducts, while the structure of CI is crucial for the product distribution (§ 4.6).

F. The study of the regiochemistry of photorearrangement of the benzylsilanes. Especially have been synthesized and studied the isomers **3a**, **3b** and **3c**. It was found that blocking both *ortho*-positions results in radical formation and absence of the *photo*-Fries intermediate (§ 3.5 και 4.6).



G. The photochemistry of the acetals shows that the conversion of carbonyl group into acetal acts like a “switch” of the photochemical behavior: from triplet T₁ photochemistry leading exclusively to photocleavage and radicals is changing into singlet S₁ photochemistry leading to photorearrangement (*photo*-Fries intermediate) and also radicals (§ 3.6).

Βιογραφικό σημείωμα

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ:

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΓΚΡΙΤΖΑΠΗΣ

Ημερομηνία Γέννησης:

11-04-1981

Οικογενειακή κατάσταση:

Έγγαμος

Μόνιμη κατοικία:

Καστανέων 7, Αλεξανδρούπολη Τ.Κ. 68100

Επικοινωνία:

6973237971

psgritzapis@gmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

1993-1999

Γυμνάσιο / Λύκειο, Μαρτίνο Φθιώτιδος

Απολυτήριο Λυκείου, Βαθμός «Άριστα» (19,2)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ

Σεπτέμβριος 1999:

Εισαγωγή στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μάρτιος 2003 – Ιούλιος 2003:

Πτυχιακή (διπλωματική) εργασία με θέμα: «**Σύνθεση Ετεροκυκλικών Ενώσεων**», Βαθμός: «Άριστα»

Ιούλιος 2004:

Απόκτηση πτυχίου Χημείας, Βαθμός «Καλώς» (6,24)

Νοέμβριος 2004 – Απρίλιος 2007:

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στις **Χημικές και Βιοχημικές Τεχνολογίες**, με κατεύθυνση στη **Χημεία Νέων Υλικών - Πολυμερών**, Βαθμός «Άριστα»

Απρίλιος 2007 – Απρίλιος 2014:

Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: «**Μηχανιστικές Μελέτες της Φωτομετάθεσης photo-Fries Αρωματικών Οργανοπυριτικών Ενώσεων**»

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ:

Φεβρουάριος 2005 – Απρίλιος 2005:

Πυθαγόρας – Υποέργο 19: «**Δενδρομερή Περιέχοντα Μακροκυκλικές Ενώσεις (αιθέρες-στέμματα, καλιξαρένια) ως δομικές μονάδες για την εκλεκτική συμπλοκοποίηση ιόντων και ριζών: Σύνθεση και εφαρμογές στη χημική κατάλυση, ως χημικά αισθητήρια και ως υποδοχείς ριζών**», Σχεδιασμός σύνθεση καθαρισμός & ταυτοποίηση δενδρομερών ενώσεων

ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ:

Οκτώβριος 2004 – Δεκέμβριος 2004	Συνεργασία με το Πανεπιστήμιο της Λειψίας στη Γερμανία, για τη διενέργεια πειραμάτων με την χρήση ultra fast φασματοσκοπίας (παλμική φωτόλυση laser και παλμική ραδιόλυση).
Ιούνιος 2008 – Άυγουστος 2008	

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΕΞΑΣΚΗΣΗ:

Ιούλιος 2003 – Αύγουστος 2003:	Δίμηνη πρακτική εξάσκηση στο Χημείο της Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ. Ενασχόληση με αναλύσεις μεταλλευμάτων, βιολογικού καθαρισμού και υδάτων.
--------------------------------	---

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Δεκέμβριος 2009 - Αύγουστος 2010	Ενασχόληση ως χημικός στα αναλυτικά εργαστήρια του ελληνικού στρατού στην ανάλυση ορυκτέλαιων και καυσίμων οχημάτων εδάφους και ελικοπτέρων.
Αύγουστος 2010 - Μάιος 2012	Ενασχόληση ως χημικός στο τμήμα ποιοτικού έλεγχου της φαρμακοβιομηχανίας PHARMATHEN INTERNATIONAL S.A
Μάιος 2012 - σήμερα	Ερευνητής στο τμήμα έρευνας της φαρμακοβιομηχανίας PHARMATHEN INTERNATIONAL S.A

ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

- ✎ Κάτοχος του First Certificate in English
- ✎ Κάτοχος ECDL Progress Certificate, στις ενότητες: Χρήση του Η/Υ και Διαχείριση Αρχείων (Using the Computer and Managing Files), Επεξεργασία Κειμένου (Word Processing), Υπολογιστικά Φύλλα (Spreadsheets), Υπηρεσίες Διαδικτύου (Information and Communication)
- ✎ Άριστες γνώσεις στους υπολογιστές, τόσο σε Software (Χρήση Διαδικτύου, διαχείριση ηλεκτρονικού ταχυδρομείου, LAN, Microsoft Windows, Microsoft Office, προγράμματα Χημείας όπως IsisDraw, ChemSketch, ChemOffice, HyperChem, WinNMR, Perkin Elmer Ft-IR Spectrum κ.α.)
- ✎ Χρήση οργάνων NMR 250/400 MHz Brüker (Topspin 1.2,1.3), Perkin Elmer FT-IR, Shimadzu FT-IR, Laser Flash Photolysis, Pulse Radiolysis, Hitachi VIS-UV, Perkin Elmer VIS-UV, Cary Elise Fluorescence, Spectroil M atomic emission system. HPLC (Shimadzu, Agilent), GC (Shimadzu)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

M.G. Siskos, A.K. Zarkadis, P.G. Gritzapis, O. Brede, R. Hermann, V.S. Melisas, G.G. Gurzadyan, A.S. Triantafyllou, V. Georgakilas, *J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry*, **2006**, 182, 17.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΜΕΤΟΧΩΝ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ – ΣΥΜΠΟΣΙΑ

- ~ 20^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Ιωάννινα, 20-25 Σεπτεμβρίου 2005, Poster με προφορική ανακοίνωση: «Η μετάθεση *photo*-Fries και ο προσδιορισμός του ε των ενδιάμεσων προϊόντων στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων»
- ~ Chromophore Selectivity in the photo-Fries and the Photodissociation Reaction of Benzylsilanes Zarkadis, A. K., Tasis, D., Siskos, M. G., Gritzapis, P., Varras, P., Brede, O., Hermann, R., Elisei, F. Photochemie Tagung, Gesellschaft Deutsche Chemiker, 10-12 October, 2008, Bielefeld (Germany)

ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ – ΗΜΕΡΙΔΕΣ

- ~ Ημερίδα του Δήμου Ιωαννιτών με θέμα: «ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ»
- ~ Ημερίδα με θέμα: «Υγιεινή και ασφάλεια στο τμήμα Χημείας»
- ~ Ημερίδα με θέμα: «Κανόνες ασφαλείας των εργαστηρίων χημείας και ολοκληρωμένη διαχείριση των εργαστηριακών αποβλήτων»
- ~ Ημερίδα με θέμα: «Κλιματικές αλλαγές, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και εναλλακτικές μορφές ενέργειας»
- ~ Ημερίδα με θέμα: «Υπογεννητικότητα: Χημική / τοξική επιβάρυνση του ανθρώπινου οργανισμού και ψυχική υγεία των ζευγαριών ως αιτίες υπογονιμότητας»
- ~ Ημερίδα με θέμα: «Ό,τι θα θέλατε, αλλά και πιθανόν δε θα θέλατε, να μάθετε για τη Χημεία της Ζωής σας»
- ~ Food safety management systems Auditor/Lead Auditor (ISO 22000:2005 Series Standards)

Βιβλιογραφία

- [1] V. Georgakilas in *Photodissociation of para-arylmethyl derivatives of benzophenone. Synthesis and study with EPR spectroscopy and pulse laser photolysis*, Vol. Ioannina, **1998**.
- [2] D. A. Tasis in *Photodissociation of Aniline- and Benzophenone-Derivatives. Application in Photopolymerizations*, Vol. Ioannina, **2001**.
- [3] G. Perdikomatis in *Photodissociation vs photo-fries type migration reaction. The case of benzylsilanes*, Vol. Ph.D Thesis Ioannina, **2004**.
- [4] M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, P. S. Gritzapis, O. Brede, R. Hermann, V. S. Melissas, G. G. Gurzadyan, A. S. Triantafyllou and V. Georgakilas, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 182, 17-27.
- [5] P. S. Gritzapis in *Ποσοτική αποτίμηση της μετάθεσης photo-Fries αρυλομεθυλοσιλανίων*, Vol. Ioannina, **2007**.
- [6] M. A. Miranda, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* **1994**, 570-578.
- [7] A. K. Zarkadis, V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. Trifonov, G. G. Gurzadyan, S. Skoulika and M. G. Siskos, *Photochemical and Photobiological Sciences* **2005**, 4, 469-480.
- [8] a) H. Hiratsuka, S. Kobayashi, T. Minegishi, M. Hara, T. Okutsu and S. Murakami, *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 9174-9183; b) H. Hiratsuka, Y. Kadokura, H. Chida, M. Tanaka, S. Kobayashi, T. Okutsu, M. Oba and K. Nishiyama, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1996**, 92, 3035-3041; c) H. Hiratsuka, H. Horiuchi, T. Kudo, T. Minegishi, A. Yonemoto, N. Kusakari, T. Okutsu, N. Kamiyama and S. Murakami, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 4817-4827.
- [9] W. J. Leigh and T. R. Owens, *Canadian Journal of Chemistry* **2000**, 78, 1459-1468.
- [10] M. Yamaji, T. Mikoshiba and S. Masuda, *Chemical Physics Letters* **2007**, 438, 229-233.
- [11] P. B. Valkovich, T. I. Ito and W. P. Weber, *The Journal of Organic Chemistry* **1974**, 39, 3543-3546.
- [12] M. Kira, H. Yoshida and H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 7767-7768.
- [13] P. C. Varras in *Computational quantum photochemistry: a mechanistic study of the photodissociation of substituted allylsilanes and the photorearrangement of benzylsilane using the CASSCF/CASPT2 Ab-initio quantum chemical methods*, Vol. Ioannina, **2010**.
- [14] a) J. Franck and E. Rabinowitsch, *Transactions of the Faraday Society* **1934**, 30, 120-130; b) B. S. Rabinovitch and F. S. Looney, *The Journal of Chemical Physics* **1955**, 23, 2439-2440; c) R. M. Noyes, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 2042-2045; d) E. Schutte, T. J. R. Weakley and D. R. Tyler, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 10319-10326.
- [15] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, Benjamin-Cummings, **1978**, p.

- [16] J. C. Scaiano, *Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press Inc., Florida USA, **1989**, p.
- [17] S. Tagawa and W. Schnabel, *Chemical Physics Letters* **1980**, *75*, 120-122.
- [18] G. Porter and P. Suppan, *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61*, 1664-1673.
- [19] a) A. G. Brook, R. Kivisikk and G. E. LeGrow, *Canadian Journal of Chemistry* **1965**, *43*, 1175-1183; b) A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz and C. M. Warner, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 5102-5106.
- [20] a) A. G. Brook, *The chemistry of Organic Silicon Compounds*, **1989**, p; b) M. G. Steinmetz, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1527-1588; c) J. R. Hwu and P. S. Furth, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8834-8841.
- [21] a) S. Zhang, X.-M. Zhang and F. G. Bordwell, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 602-606; b) I. M. T. Davidson, T. J. Barton, K. J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, A. Revis and G. C. Paul, *Organometallics* **1987**, *6*, 644-646; c) S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar and W. L. Jorgensen, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 1496-1500; d) J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel and D. H. Teramura, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7838-7845; e) J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677-2689.
- [22] H. Sakurai, M. Kira and M. Ochiai, *Chemistry Letters* **1972**, *1*, 87-90.
- [23] a) *Proceedings of the Chemical Society* **1960**, 193-232; b) S. M. Beck and L. E. Brus, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1805-1808; c) I. Rosenthal, M. M. Mossoba and P. Riesz, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *60*, 1486-1492; d) H. J. Shine and W. Subotkowski, *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 3815-3821; e) H. Garcia, R. Martinez-Utrilla and M. A. Miranda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3131-3134.
- [24] H. García, S. Iborra, M. A. Miranda and J. Primo, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2511-2517.
- [25] H. Kobsa, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 2293-2298.
- [26] K. P. Dockery, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould and W. P. Todd, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 1876-1883.
- [27] E. Baciocchi, M. Bietti and O. Lanzalunga, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 243-251.
- [28] a) O. Brede, R. Hermann, S. Naumov, G. P. Perdikomatis, A. K. Zarkadis and M. G. Siskos, *Chemical Physics Letters* **2003**, *376*, 370-375; b) O. Brede, R. Hermann, S. Naumov, A. K. Zarkadis, G. P. Perdikomatis and M. G. Siskos, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2267-2275.
- [29] a) Y. M. A. Naguib, C. Steel, S. G. Cohen and M. A. Young, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3033-3036; b) J. C. Giordan, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6544-6546; c) J. C. Giordan and J. H. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6541-6544; d) M. Murakami, Y. Miyamoto and Y. Ito, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 189-190; e) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, **2000**, p; f) R. Bonneau, I. Carmichael and G. L. Hug, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*; g) J. L. Faria and S. Steenken, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 1924-1930; h) R. A. McClelland, N. Banait and S. Steenken, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 2929-2935; i) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr and R. A. McClelland, *Journal*

- of the American Chemical Society **1990**, 112, 6918-6928; j) J. Jortner, M. Ottolenghi and G. Stein, *Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66, 2042-2045.
- [30] a) R. B. Woodward, Hoffman, R., *The conservation of orbital symmetry*, AP, **1970**, p; b) T. H. Lowry, Richardson, K. S., *Mechanism and theory in organic chemistry*, Harper and Row, **1976**, p; c) T. L. Gilchrist, Storr, R. C., *Organic reactions and orbital symmetry*, CUP, **1979**, p; d) N. D. Epiotis, *Theory of organic reactions*, Springer-Verlag, **1978**, p; e) A. J. Stone, *Theories of organic reactions, Theoretical chemistry – special periodical reports*, Chemical Society, p.
- [31] H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 2045-2046.
- [32] a) F. C. Shryver, Feyter, S., Schweitzer, G., *Femtochemistry*, Wiley-VCH, **2001**, p; b) A. H. Zewail, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72.
- [33] a) J. Michl and V. Bonacic-Koutecky, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* **1990**; b) M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* **1995**.
- [34] A. Pelter, R. Drake and M. Stewart, *Tetrahedron* **1994**, 50, 13829-13846.
- [35] a) D. J. Coughlin and R. G. Salomon, *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, 44, 3784-3790; b) K. Iida and J.-i. Yoshida, *Macromolecules* **2006**, 39, 6420-6424; c) C. J. Moore and W. Kitching, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 59, 225-230.
- [36] a) M. T. Crimmins and J. A. DeLoach, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 800-806; b) J. H. Babler, N. C. Malek and M. J. Coghlan, *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43, 1821-1823; c) H. J. Dauben, B. Löken and H. J. Ringold, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 1359-1363; d) F. A. J. Meskens, *Synthesis* **1981**, 1981, 501-522; e) H. Masuhara, Y. Maeda, H. Nakajo, N. Mataga, K. Tomita, H. Tatemitsu, Y. Sakata and S. Misumi, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 634-640.
- [37] a) V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. S. Triantafyllou, M. G. Siskos and A. K. Zarkadis, *Tetrahedron* **2002**, 58, 2441-2447; b) C. Eaborn, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, 100, 43-57; c) B. Bennetau and J. Dunogues, *Synlett* **1993**, 1993, 171-176; d) M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto and M. Kumada, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 4845-4850; e) E. Ehlinger and P. Magnus, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 5004-5011.
- [38] R. F. C. Claridge and H. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87, 1960-1967.
- [39] a) C. Branciard-Larcher, E. Migirdicyan and J. Baudet, *Chemical Physics* **1973**, 2, 95-106; b) K. Sehested, H. Corfitzen, H. C. Christensen and E. J. Hart, *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, 79, 310-315.
- [40] a) T. G. Traylor, W. G. Hanstein and H. J. Berwin, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 7476-7477; b) G. D. Hartman and T. G. Traylor, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 6147-6151; c) C. G. Pitt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 61, 49-70; d) J. Nagy, J. Réffy, A. Kuzsmann-Borbély and K. Pálossy-Becker, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 7, 393-404.
- [41] C. Hansch, A. Leo and R. W. Taft, *Chemical Reviews* **1991**, 91, 165-195.
- [42] N. J. Turro, Scaiano, J. C., *Modern Photochemistry of Organic Molecules*, University Science books, **2010**, p.

- [43] a) H. H. Jaffe, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, **1964**, p;
 b) I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci and M. A. Robb, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 673-682.
- [44] H. E. Zimmerman, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 5616-5621.
- [45] A. Mpanasiou in *Μεταπτυχιακή Διατριβή υπο συγγραφή*, Vol. Ioannina, **2013**.
- [46] S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry* **1993**.
- [47] C. M. González and J. A. Pincock, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8870-8871.
- [48] K. Tokumura, M. Udagawa, T. Ozaki and M. Itoh, *Chemical Physics Letters* **1987**, *141*, 558-563.
- [49] K. W. Haider, E. Migirdicyan, M. S. Platz, N. Soundararajan and A. Despres, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 733-738.
- [50] M. Fujiwara and A. Yamasaki, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 2525-2529.
- [51] A. Zarkadis, Varras, P.
- [52] M. Olivucci and F. Santoro, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 6322-6325.
- [53] M. Aravia in *Διδακτορική Διατριβή υπο συγγραφή*, Vol. Ioannina, **2014**.
- [54] V. Mpikas in *Μεταπτυχιακή Διατριβή υπο συγγραφή*, Vol. Ioannina, **2014**.
- [55] a) M. Kira, T. Taki and H. Sakurai, *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 5647-5648; b) M. Takahashi, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 11902-11906.
- [56] M. F. Budyka, T. S. Zyubina and A. K. Zarkadis, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2004**, *668*, 1-11.