



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Μετάθεση photo-Fries διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών
παραγώγων και φλουορενυλοπυριτικών συστημάτων**

Φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη

ΜΑΡΙΑ ΑΡΑΒΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Μετάθεση photo-Fries διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών
παραγώγων και φλουορενυλοπυριτικών συστημάτων**

Φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη

ΜΑΡΙΑ ΑΡΑΒΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

«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.: 758^Α/ 07-07-2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Σίσκος Μιχαήλ

Μέλη:

Ζαρκάδης Αντώνιος

Πιστόλης Γεώργιος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 763^Α/ 27-11-2009

Θέμα: «Μετάθεση *photo-Fries* διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών παραγώγων και φλουορενυλοπυριτικών συστημάτων: *Φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη*»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 875^Α/ 24-01-2014

1. Σίσκος Μιχαήλ
2. Ζαρκάδης Αντώνιος
3. Πιστόλης Γεώργιος
4. Γεροθανάσης Ιωάννης
5. Κοσμίδης Κωνσταντίνος
6. Μιχαηλίδης Άδωνης
7. Παπαγιάννης Δημήτριος

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα 10» στις 05-09-2014

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Λέκκα Μαρία-Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος



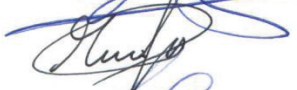


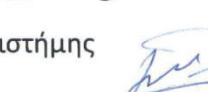

Ελένη Αδαμαντίου

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της κ. **Μαρίας Αράβια**, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων στις **5 Σεπτεμβρίου 2014** ημέρα **Παρασκευή** όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της Διδακτορικής Διατριβής με τίτλο:

**«Μετάθεση Photo-Fries Διχρωμοφορικών
Βεζυλοπυριτικών Παραγώγων και
Φλουορενυλοπυριτικών Συστημάτων
Φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη»**

Η επιτροπή έκρινε...*ομόφωνα*.....με τον βαθμό *90/100*.....¹⁰.....ότι η εργασία είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης.

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

- (1) **Μ. Σίσκος**, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων) 
- (2) **Α. Ζαρκάδης**, Αναπλ. Καθηγητής (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής) 
- (3) **Γ. Πιστόλης**, Ερευνητής Α ,ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής) 
- (4) **Ι. Γεροθανάσης**, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων 
- (5) **Κ. Κοσμίδης**, Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων 
- (6) **Α. Μιχαηλίδης**, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων 
- (7) **Δ. Παπαγιάννης**, Επ. Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών , Παν/μιο Ιωαννίνων 

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της διατριβής μου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μιχάλη Σίσκο, για την πολύτιμη γνώση και εμπειρία που μου προσφέρει σε κάθε μου βήμα, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και αρωγή του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Αντώνη Ζαρκάδη, για το ενδιαφέρον που έδειξε και τη βοήθεια που μου προσέφερε κάθε φορά που του ζητήθηκε. Επιπλέον, τον κ. Γιώργο Πιστόλη, Ερευνητή Α του τομέα Φυσικοχημείας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», τόσο για τη συμμετοχή του στη τριμελή συμβουλευτική επιτροπή, όσο και για την εργαστηριακή του συνεισφορά.

Πρέπει ακόμη να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους μου για την πειραματική βοήθεια, αλλά κυρίως για τη γενικότερη υπομονή και αλληλεγγύη που επέδειξαν κατά τη διάρκεια της κοινής μας πορείας. Ιδιαίτερα, ευχαριστώ τους συναδέλφους υποψηφίους διδάκτορες Ασβό Ξενοφόντα και Υψηλάντη Κωνσταντίνο για την άψογη συνεργασία μας εντός και εκτός εργαστηρίου, αλλά και τους Αυλωνίτη Σταμάτη, Πλουμιστό Αλέξανδρο και Κουλούσια Άκη για την τεχνική υποστήριξη που μου παρείχαν όποτε τους ζητήθηκε. Επίσης, δε θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένειά μου, η συνεχής στήριξη της οποίας, υλική και ψυχολογική, μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ περαιτέρω με το αντικείμενο που μου αρέσει. Ευχαριστώ για την κατανόηση.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και το Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy, Leipzig (τους Καθηγητές O. Brede και R. Hermann) για την παροχή των μέσων χάρη στα οποία μπόρεσα να ολοκληρώσω αυτή τη διατριβή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1	Πρόλογος.....	7
1.2	Σκοπός.....	11

II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1	Θεμελιώδεις αρχές φωτοχημείας.....	19
2.2	Φως και ύλη.....	22
2.3	Φύση της διέγερσης.....	26
2.4	Φωτονιακή (κβαντική) απόδοση	34
2.5	(Διαμοριακή) Μεταφορά ενέργειας διέγερσης	36
2.5.1	Μηχανισμός Förster	38
2.5.2	Μηχανισμός Dexter	40
2.6	Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας	41
2.6.1	Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπιδράσεων στο χώρο (through space interaction).....	42
2.6.2	Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπίδρασης των σ δεσμών του μορίου (through bond interaction)	45
2.7	Μέτρηση της δραστηρότητας των S_1 και T_1	47
2.8	Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων.....	48
2.9	Φαινόμενο βαρέος ατόμου	54
2.10	Η μετάθεση photo-Fries	56
2.10.1	Μηχανισμός της μετάθεσης photo-Fries	57
2.10.2	Επίδραση των υποκαταστατών	59
2.10.3	Η μετάθεση photo-Fries οργανοπυριτικών ενώσεων	60
2.11	Το μηχανιστικό μοντέλο των κωνικών τομών (conical intersection).....	62
2.11.1	Το πέρασμα μέσα από μια κωνική τομή	64

2.11.2	Η περίπτωση του βενζυλοσιλανίου	65
2.12	Χρωμοφόρα συστήματα	66
2.13	Παλμική φωτόλυση με laser	69
2.14	Παλμική ραδιόλυση.....	75
2.15	Μέθοδοι υπολογισμού του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) ενδιάμεσων προϊόντων	77
2.15.1	Ακτινομετρία	77
2.15.2	Χρωματομετρικός προσδιορισμός (colorimetric titration)	80
2.15.3	Συμπίεση βασικής κατάστασης (singlet depletion)	83
2.16	Φασματοσκοπία φθορισμού	86
2.16.1	Θεωρητική προσέγγιση	86
2.16.2	Κινητική του φαινομένου	88
2.16.3	Χαρακτηριστικά στοιχεία φθορισμού	92
2.16.4	Οργανολογία μέτρησης φθορισμού	93

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1	Σύνθεση των ενώσεων.....	95
	<u>Βενζυλοπυριτικά παράγωγα</u>	95
	<u>Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα</u>	96
3.2	Φωτοχημεία των ενώσεων.....	99
3.2.1	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1b	101
3.2.2	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2b	108
3.2.3	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3b	113
3.2.4	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των βενζυλοπυριτικών παραγώγων	118
3.2.5	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1f	129
3.2.6	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2f	136
3.2.7	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3f	144
3.2.8	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 4f	148
3.2.9	Φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη της ένωσης 5f	158
3.2.10	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων ...	168
3.3	Θεωρητική μελέτη των ενώσεων	181
	<u>Βενζυλοπυριτικά παράγωγα</u>	184
	<u>Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα</u>	219
3.4	Συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	241
	<u>Βενζυλοπυριτικά παράγωγα</u>	241
	<u>Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα</u>	256
	Επίλογος	266

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

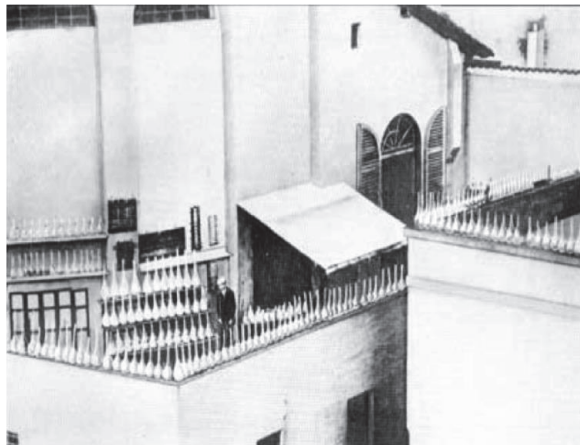
4.1	Συσκευές και όργανα.....	269
4.2	Σύνθεση ενώσεων.....	271
4.3	Φωτοχημική μελέτη των ενώσεων	275
	<i>Φθορισμομετρία.....</i>	<i>276</i>
	<i>Μέτρηση χρόνων ζωής φθορισμού.....</i>	<i>278</i>
	<i>Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας (cyclic voltametry).....</i>	<i>278</i>
	<i>Πειράματα φωτοβόλησης και steady state μελέτη με φασματοσκοπία UV/Vis</i>	<i>280</i>
	<i>Πειράματα χρωματομετρικού προσδιορισμού ε_{CHT} με φασματοσκοπία UV/Vis</i>	<i>283</i>
	<i>Φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser</i>	<i>288</i>
	<i>Πειράματα παλμικής φωτόλυσης με χρήση αποσβέστη.....</i>	<i>300</i>
	<i>Πειράματα προσδιορισμού κβαντικής απόδοσης τριπλής με περιλένιο</i>	<i>304</i>
	<i>Πειράματα ακτινομετρίας με παλμική φωτόλυση</i>	<i>306</i>
	<i>Πειράματα παλμικής ραδιόλυσης</i>	<i>327</i>
	<i>Πειράματα παλμικής ραδιόλυσης με χρήση αποσβέστη</i>	<i>331</i>
	ABSTRACT	339
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	345
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	359-371

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ

«... Όπου η βλάστηση είναι πλούσια, η φωτοχημεία μπορεί να αφηθεί στα φυτά και με ορθολογική καλλιέργεια η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιομηχανικούς σκοπούς. Στα εδάφη των ερήμων, απρόσφορα για οποιοδήποτε είδος καλλιέργειας, η φωτοχημεία θα θέσει τεχνητά την ηλιακή ενέργεια σε πρακτικές εφαρμογές. Στις άγονες περιοχές θα

ξεπηδήσουν βιομηχανικές αποικίες χωρίς καπνό και φουγάρα. Δάση από γυάλινους σωλήνες θα επεκταθούν πέρα από τις πεδιάδες και γυάλινα κτίρια θα αναγερθούν παντού. Μέσα σ' αυτά θα λαμβάνουν χώρα οι φωτοχημικές διαδικασίες οι οποίες μέχρι τώρα αποτελούν το επτασφράγιστο μυστικό των φυτών, που πρόκειται όμως να κατακτηθεί από την ανθρώπινη βιομηχανία, η οποία θα



Εικόνα 1: ο Ciamician στη βεράντα του εργαστηρίου του στη Μπολόνια, όπου εξέθετε τα διαλύματά του στο φως του ήλιου προς αντίδραση

γνωρίζει πως να τις χρησιμοποιήσει ώστε να αποφέρουν καρπούς σε ακόμη μεγαλύτερη αφθονία συγκριτικά με τη φύση, για την οποία δεν υπάρχει καμία βιασύνη σε αντίθεση με το ανθρώπινο είδος. Κι αν σε ένα μακρινό μέλλον τα αποθέματα σε άνθρακα εξαντληθούν, τότε ο πολιτισμός και η ζωή που δε θα ελέγχονται πλέον απ' αυτόν, θα συνεχίσουν να υπάρχουν για όσο διάστημα λάμπει ο ήλιος. Αν τον μαύρο και νευρικό πολιτισμό μας που έχει ως βάση του τον άνθρακα ακολουθήσει ένας πιο ήρεμος πολιτισμός που θα στηρίζεται στην αξιοποίηση της

ηλιακής ενέργειας, κάτι τέτοιο κάθε άλλο παρά επιβλαβές μπορεί να θεωρηθεί για την ανθρώπινη ευτυχία και πρόοδο...».

Giacomo Luigi Ciamician

Νέα Υόρκη 1912

Διεθνές Συνέδριο Εφαρμοσμένης Χημείας

Διανύουμε τον εικοστό πρώτο αιώνα, την εποχή των τεχνολογικών αλμάτων και της ενεργειακής πρόκλησης και παρόλη την ασύγκριτα εξελισσόμενη τεχνολογική υποστήριξη, το όραμα του πρωτοπόρου φωτοχημικού¹ αποδεικνύεται διαχρονικό και αναγκαίο. Η συγκέντρωση του κόσμου στα μεγάλα αστικά κέντρα, η ένταση των δραστηριοτήτων, τα μέσα μεταφοράς και γενικότερα ο σύγχρονος ολοένα και πιο απαιτητικός τρόπος ζωής οδήγησαν στην αύξηση των ενεργειακών αναγκών. Είναι αρκετά εύκολο να κατανοήσουμε τι σημαίνει αύξηση της ενέργειας που καταναλώνεται αν αναλογιστούμε ότι το 1929 ο πληθυσμός της γης ήταν 2 δισεκατομμύρια άνθρωποι και κάθε ένας, κατά μέσο όρο, δαπανούσε ενέργεια 12 ανθρώπων της προβιομηχανικής εποχής, ενώ το 2020 ο πληθυσμός της γης αναμένεται να είναι 9 δισεκατομμύρια περίπου και κάθε άνθρωπος θα καταναλώνει ενέργεια 43 προβιομηχανικών ανθρώπων.

Το 1973, όταν εκδηλώθηκε η πρώτη ενεργειακή κρίση, διαπιστώνεται η άμεση σχέση της ενεργειακής πολιτικής και της εθνικής ανεξαρτησίας μιας χώρας και συνειδητοποιείται το γενικότερο πρόβλημα του εξαντλήσιμου των ενεργειακών αποθεμάτων. Κατά την περίοδο αυτή εξαγγέλλονται για πρώτη φορά προγράμματα εξοικονόμησης ενέργειας και αναζητούνται εναλλακτικές πηγές στη θέση των ορυκτών καυσίμων. Φτάνοντας στις αρχές του 21^{ου} αιώνα η ασφάλεια της ενεργειακής τροφοδοσίας, η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και η αειφόρος ανάπτυξη αποκτούν πρωταρχική σημασία. Η αποκωδικοποίηση της μηχανιστικής πορείας πολλών φωτοχημικών διεργασιών ώστε να αντιγραφούν αρχικά σε εργαστηριακή και έπειτα σε βιομηχανική κλίμακα, με στόχο την απάμβλυνση του ενεργειακού προβλήματος προσεγγίζεται ολοένα και περισσότερο από την επιστημονική κοινότητα.²⁻⁶

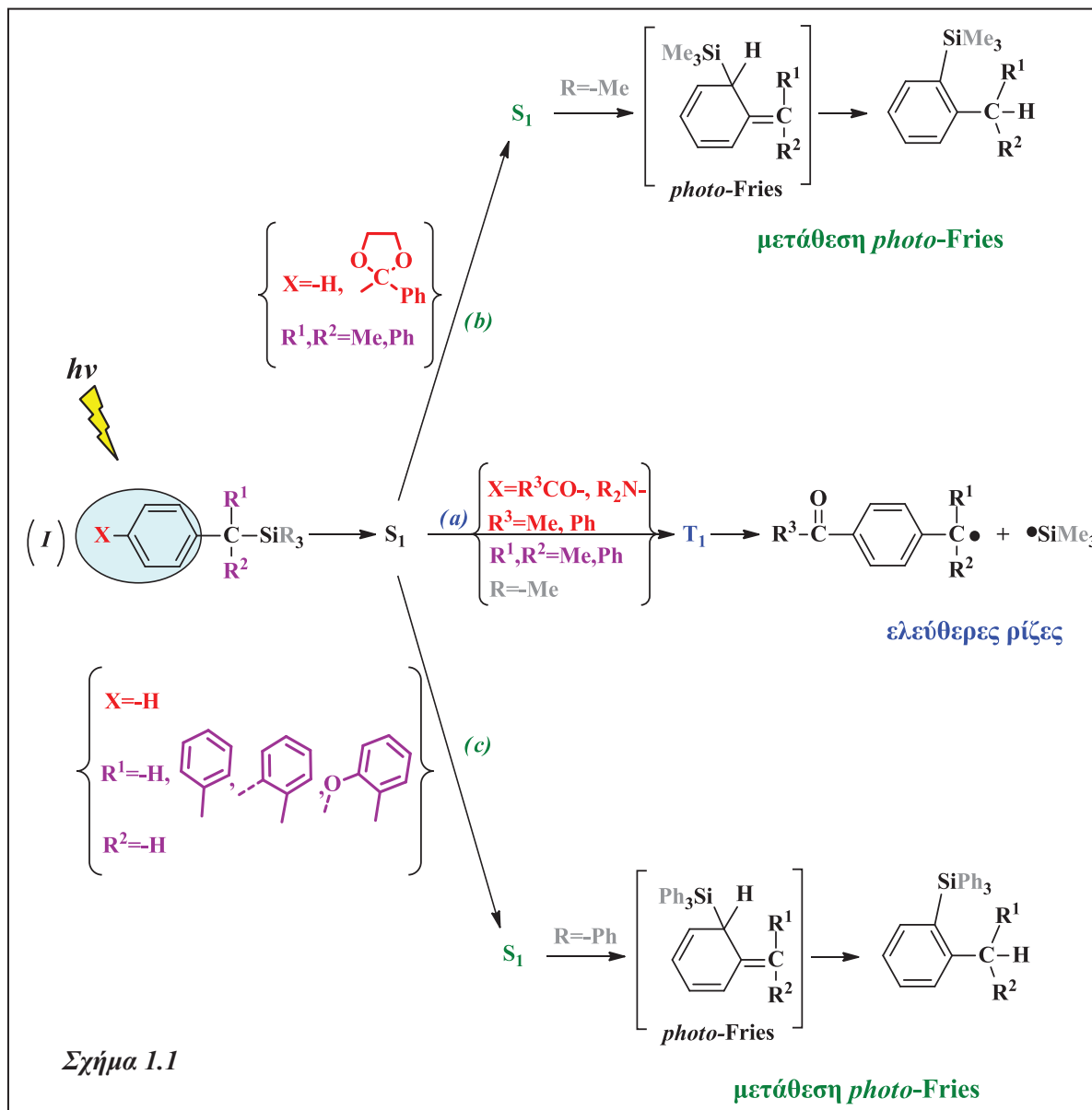
Η ηλιακή ενέργεια που δέχεται η γη ετησίως με τη μορφή ακτινοβολίας υπερεπαρκεί ώστε να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου. Η συνολική ηλιακή ενέργεια που απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τους ωκεανούς και τις γήινες

εκτάσεις είναι περίπου 3.850.000 exajoules (EJ) ετησίως. Η ηλιακή ενέργεια που δέχεται η γη σε μία ώρα είναι περισσότερη από αυτή που χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε ένα έτος, με τη φωτοσύνθεση να συλλαμβάνει περίπου 3.000 EJ ετησίως βιομάζας.^{3c} Το ποσό της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στην επιφάνεια του πλανήτη είναι τόσο μεγάλο που σε ένα χρόνο είναι περίπου διπλάσιο από όσο θα μπορούσε ποτέ να ληφθεί από το σύνολο των μη-ανανεώσιμων πόρων της γης: του άνθρακα, του πετρελαίου, του φυσικού αερίου, σε συνδυασμό με το εξορυσσόμενο ουράνιο.

Η προσέγγιση ζητημάτων όπως η εκτόνωση της ενεργειακής κρίσης, τόσο σε τεχνικό όσο και σε επιστημονικό επίπεδο, απαιτεί αρχικά την κατανόηση του τρόπου αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη και έπειτα των φαινομένων μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων, που κατέχουν κεντρικό ρόλο σε φωτοχημικές διαδικασίες. Με αέναο αρωγό την τεχνολογία και τις ατέρμονες εφαρμογές της, η γνώση μας πάνω σε τέτοιου είδους διεργασίες συνεχώς διευρύνεται, πλησιάζοντας όλο και πιο κοντά στην αποπεράτωση πολύπλοκων εγχειρημάτων, όπως η τεχνητή φωτοσύνθεση και στην ανάπτυξη εφαρμοσμένων λύσεων σε τομείς όπως η φωτοδυναμική θεραπεία^{7a}, ο φωτοπολυμερισμός^{7b-d}, η φωτοαποικοδόμηση ρυπών, η παραγωγή νέων υλικών, η μελέτη βιολογικών συστημάτων, η φωτοκατάλυση, τα φωτοχρωμικά υλικά^{7e}, η φωτοπροστασία^{7f}.

Είτε πρόκειται για το περιεχόμενο των γυάλινων φιαλιδίων στις βεράντες του εργαστηρίου του Ciamician (εικόνα 1), είτε πρόκειται για το εσωτερικό κυψελίδας χαλαζία σε παλμικό laser της τάξεως των fempto-δευτερολέπτων, το βασικό μοντέλο φωτοχημικών συστημάτων περιλαμβάνει τη χρωμοφόρα ομάδα, η οποία λειτουργεί ως «αντένα-συλλέκτης» της φωτεινής ενέργειας και καθορίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται και τον χημικό δεσμό που υφίσταται χημική μεταβολή και αποτελεί το κέντρο ενεργοποίησης του συστήματος. Η ισχύς αυτού του δεσμού, η φύση του χρωμοφόρου συστήματος, καθώς και η μεταξύ τους απόσταση σε ένα μόριο, αποτελούν τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φωτοχημικών φαινομένων. Η συνεισφορά στοιχείων στην αποσαφήνιση των παραγόντων που οριοθετούν τη συμπεριφορά του συστήματος χρωμοφόρο-ευπαθής δεσμός, αποτελεί το γενικότερο πλαίσιο μέσα στο οποίο κινείται, μεταξύ άλλων αυτή η εργασία.

Σε μια προσπάθεια να αποδοθεί η κεντρική ιδέα αυτής της διατριβής, παρατίθενται σχηματικά τα αποτελέσματα διδακτορικών διατριβών και μεταπτυχιακών εργασιών συναδέλφων⁸, τα συμπεράσματα και οι προβληματισμοί των οποίων αποτελούν το αφετηριακό της πλαίσιο (σχήμα 1.1).



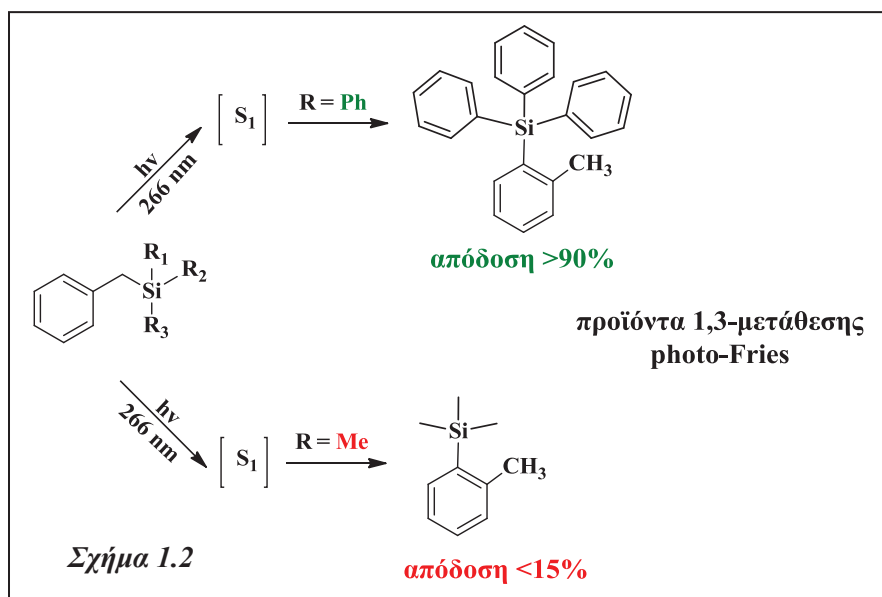
Βενζυλοπυριτικές ενώσεις τύπου (I) διεγερόμενες στην απλή κατάσταση δρουν ανάλογα με τη χρωμοφόρο ομάδα που φέρεται ως συλλέκτης ενέργειας, η οποία διοχετεύεται στη διάσπαση του ασθενέστερου δεσμού C-Si (σχήμα 1.1). Στην περίπτωση των βενζοϋλο-, ακετυλο- ή και αμινο- υποκαταστατών (στην ουσία των χρωμοφόρων της βενζοφαινόνης, της ακετοφαινόνης και της ανιλίνης), πραγματοποιείται ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si, προς σχηματισμό των

αντίστοιχων ριζών μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης (a). Αντίθετα, στην περίπτωση του υδρο-υποκαταστάτη, δηλαδή του βενζολικού χρωμοφόρου, λαμβάνει χώρα διαμεσολάβηση της απλής κατάστασης, η οποία οδηγεί κυρίως σε μεταθέσεις τύπου *photo-fries*, μετανάστευση δηλαδή της SiMe₃ ομάδας στην *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου (b). Η τελευταία αντίδραση παρατηρήθηκε επίσης κατά τη φωτοχημική μελέτη του 9-τριμεθυλοσιλυλο-ξανθενίου^{8e}, καθώς και μιας σειράς ακεταλών^{8g} (b). Ανάλογη πορεία ακολουθείται και στην περίπτωση των τριφαινυλοπυριτικών παραγώγων του βενζολίου, του φλουορενίου και του ξανθενίου^{8h} (c).

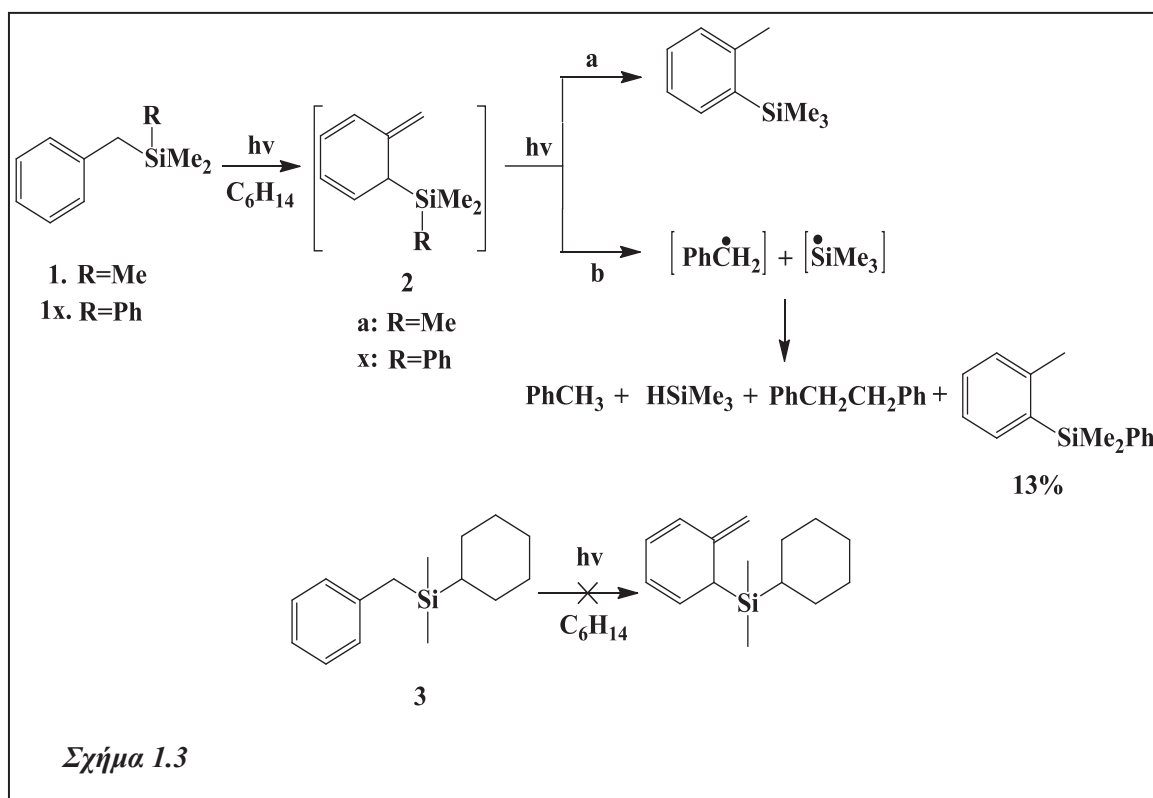
1.2 ΣΚΟΠΟΣ

Κατά τη διάρκεια της ΜΔΕ^{8h} μελετήθηκε μια σειρά τριφαινυλο-πυριτικών παραγώγων του βενζολίου, του φλουορενίου και του ξανθενίου, ως προς τη φωτοχημική τους συμπεριφορά. Από τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή «γεννήθηκαν» περαιτέρω προβληματισμοί, τους οποίους θα προσπαθήσουμε να προσεγγίσουμε στην παρούσα διατριβή με την κατάλληλη επιλογή, σύνθεση και φωτοχημική μελέτη παρόμοιων ενώσεων-συστημάτων.

Πιο συγκεκριμένα, στο σύνολό τους τα τριφαινυλο-πυριτικά παράγωγα παρουσίασαν σαφώς μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ως προς τη φωτοδιάσπαση του κεντρικού δεσμού C-Si, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τριαλκυλο-πυριτικές ενώσεις. Ως παράδειγμα λαμβάνεται η φωτοχημική μελέτη του βενζυλο-τριφαινυλο-πυριτίου^{8h} έναντι του βενζυλο-τριμεθυλο-πυριτίου^{8g} τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται σχηματικά παρακάτω (σχήμα 1.2). Για το μεν πρώτο μόριο η κβαντική απόδοση σε *photo-Fries* προϊόντα υπολογίστηκε μεγαλύτερη από **90%**, ενώ στην περίπτωση του τριμεθυλο-πυριτικού παραγώγου, μία ένωση που έχει μελετηθεί από διάφορες ομάδες (εκτενής αναφορά στη σελίδα 166), η ίδια απόδοση βρέθηκε μικρότερη από **15%**.



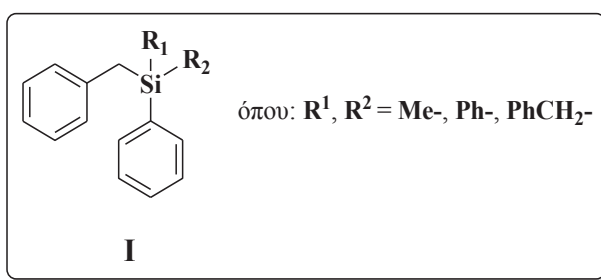
Με αφετηρία λοιπόν τα αποτελέσματα αυτά και σε συνδυασμό με την ανασκόπηση της έρευνας των Leigh et al.⁹ για το βενζυλοδιμεθυλοφαινυλοπυρίτιο (**1x**), καθώς και της διδακτορικής διατριβής του Γκριτζάπη^{8g} για το βενζυλοδιμεθυλοκυκλοεξυλοπυρίτιο (**3**), διαπιστώνεται ο ρόλος της επέκτασης του «συστήματος υποδοχής» φωτονίων και από τις δύο πλευρές του ευπαθούς δεσμού, στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της *photo-Fries* μετάθεσης (σχήμα 1.3).



Δημιουργείται έτσι ένας προβληματισμός γύρω από τα αίτια της αυξημένης δραστικότητας σε ενώσεις που διαθέτουν στο μόριό τους περισσότερα του ενός χρωμοφόρα. Σύμφωνα με τον Leigh, η άμεση φωτόλυση διαλυμάτων βενζυλοπυριτίων οδήγησε στο σχηματισμό των κυκλοεξατριενικών ενδιάμεσων **2** με αναλογία κβαντικών αποδόσεων $\Phi_{2x}/\Phi_{2a} \sim 1.3$. Η δευτερογενής φωτόλυση των παραγώγων αυτών (ανταγωνιστικών των πρόδρομων ενώσεων ως προς την απορρόφηση φωτονίων) είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό των περισσότερων από τα προϊόντα της φωτόλυσης που ανιχνεύτηκαν χρωματογραφικά. Οι δύο πρόδρομες ενώσεις αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα διαφορετικών συστημάτων, ένα στο οποίο μοναδικό χρωμοφόρο στο μόριο είναι το φαινύλιο (**1**) και ένα στο οποίο ο ρόλος του κυρίαρχου χρωμοφόρου μοιράζεται ανάμεσα στο φαινύλιο και σε μια φαινυλομάδα συνδεδεμένη στο άτομο του πυριτίου (**1x**). Επιπλέον, για την περίπτωση του μορίου **1x**, οι Καναδοί ερευνητές εικάζουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ των δύο αρωματικών τμημάτων στη χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην αποδυνάμωση του δεσμού C-Si.

Έτσι, η διευκρίνιση των παραγόντων που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της φωτομετάθεσης, όπως ο αριθμός και το είδος των χρωμοφόρων ομάδων, καθώς και η ισχύς του ευπαθούς δεσμού C-Si, αποτελεί τη βασική επιδίωξη της ενασχόλησης της παρούσας εργασίας με τέτοιου είδους μόρια.

Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε προς μελέτη μια σειρά βενζυλο-πυριτικών ενώσεων, γενικού τύπου **I**, όπου ομάδες, χρωμοφόρες και μη, όπως η φαινυλο, η μεθυλο και η βενζυλο, χρησιμοποιούνται διαδοχικά ως υποκαταστάτες του πυριτίου, προκαλώντας ταυτόχρονα και

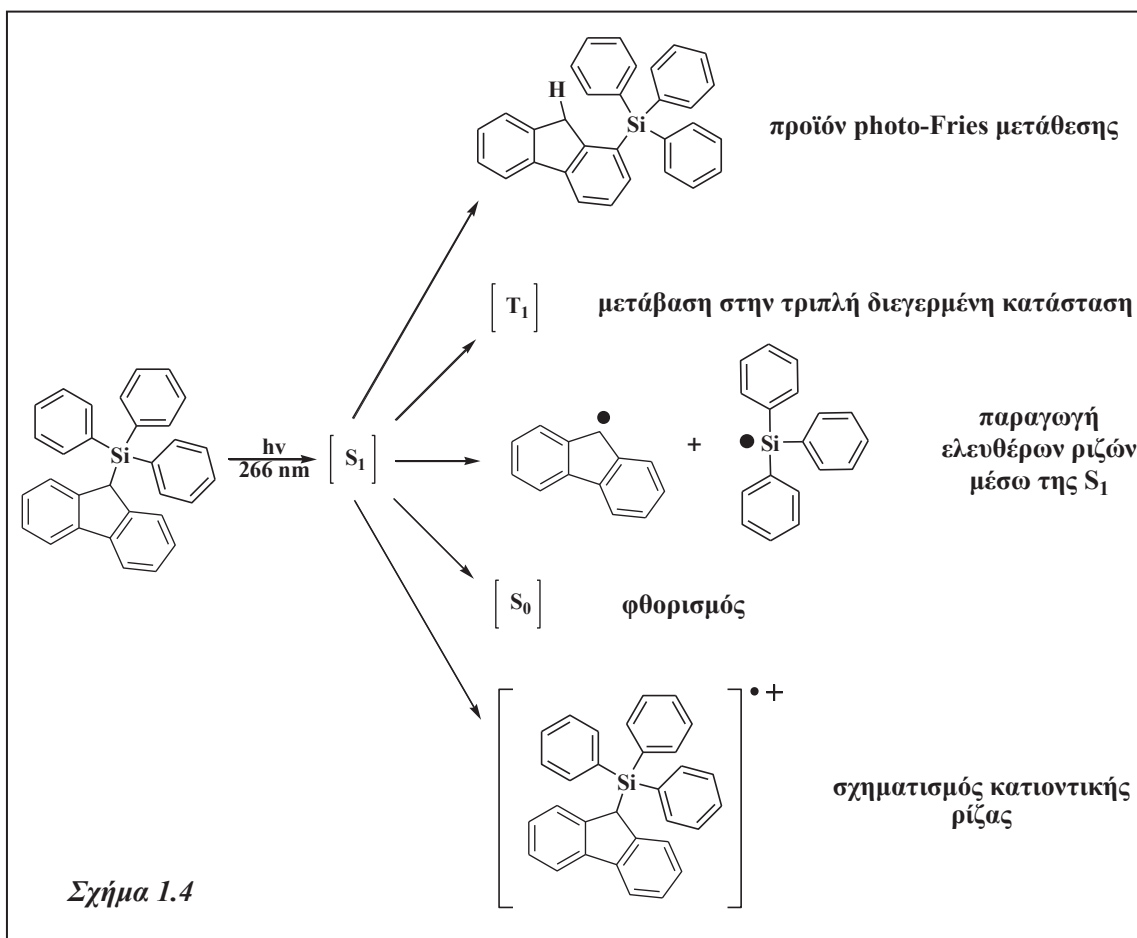


διαφοροποίηση του δεσμού C-Si, ως προς την ισχύ του. Απώτερος σκοπός της επιλογής των συγκεκριμένων βενζυλοσιλανίων είναι η συγκομιδή στοιχείων σχετικά με τη δυνατότητα ένταξης τους στο γενικότερο μηχανιστικό σχήμα, που προτείνεται από τις θεωρητικές μελέτες του Βάρρα⁸ⁱ ($\text{PhCH}_2\text{SiH}_3$) αρχικά και έπειτα από τις αντίστοιχες πειραματικές του Γκριτζάπη^{8g} ($\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$), επί της φωτοχημείας της ομόλογης

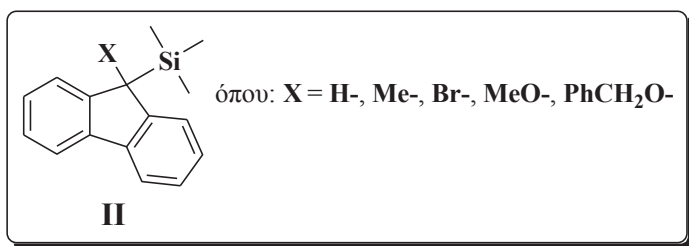
σειράς των βενζυλοσιλανίων εισάγοντας την έννοια της κωνικής τομής (conical intersection).

Η απόπειρα αυτή πραγματοποιείται με τη **φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη** των μορίων, εστιάζοντας κυρίως στη διαφορετικότητά τους σε σχέση με τα μέχρι τώρα εξεταζόμενα μόρια της ίδιας σειράς, συσχετιζόμενη κυρίως με την ταυτόχρονη παρουσία δύο χρωμοφώρων στο ίδιο σύστημα.

Ωστόσο, επιστρέφοντας και πάλι στα αποτελέσματα της μελέτης των τριφαινυλοπυριτικών μορίων, η μεταξύ τους διαφοροποίηση έγκειται στην αυξημένη κβαντική απόδοση των επιμέρους προϊόντων *photo-Fries* (>80%) τόσο συνολικά, όσο και σε σχέση με το σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Οι ενώσεις που φέρουν ως χρωμοφόρο το **βενζόλιο** ή το **ξανθένιο**, οδηγούν σχεδόν αποκλειστικά προς σχηματισμό *photo-Fries* προϊόντων, ενώ αυτές στις οποίες το χρωμοφόρο σύστημα είναι το **φλουορένιο** παρουσιάζουν μια πιο «πλούσια» **φωτοχημεία** (π. χ. τριπλές καταστάσεις, φωτοϊονισμοί) οδηγούμενες κατά ένα μικρό ποσοστό και σε παραγωγή ριζών (σχήμα 1.4).



Έτσι μια δευτερη σειρά μορίων που επιλέχθηκε προς μελέτη από τα παραπάνω, είναι



τα φλουορενυλο-πυριτικά παράγωγα, απαλλαγμένα όμως από το επιπλέον χρωμοφόρο του φαινυλίου. Αφορμή για το σχεδιασμό

του συστήματος με γενικό τύπο **II** στάθηκε, αφενός όπως προαναφέρθηκε η πληθώρα των φωτοχημικών πορειών που ανοίγονται μετά τη διέγερση τέτοιου είδους ενώσεων και αφετέρου, η διερεύνηση του ρόλου του χρωμοφόρου του φλουορενίου στη συμπεριφορά αυτή.

Επιπροσθέτως, προηγούμενες μελέτες συναδέλφων σε παρόμοιου τύπου συστήματα έδειξαν ότι η ισχύς του δεσμού και η αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασής του συνδέονται με μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση, σε μόρια που φέρουν το ίδιο χρωμοφόρο και τον ίδιο υπό διάσπαση δεσμό. Μια τέτοια δυνατότητα συσχέτισης θα κατασττούσε εφικτή την πρόβλεψη ιδιοτήτων ενός μορίου στη διεγερμένη του κατάσταση με γνώση και μόνο ιδιοτήτων της βασικής του κατάστασης^{8c,8f}. Αν αναλογιστεί κανείς τη δυσκολία του πειραματικού προσδιορισμού της απόδοσης της πρωτογενούς διάσπασης ενός δεσμού, καθώς απαιτεί πολύπλοκη οργανολογία και γνώση των τιμών του συντελεστή μοριακής απορρόφησης των βραχύβιων δραστικών ενδιάμεσων που είναι συνήθως αδύνατη, μπορεί να αντιληφθεί την πολυτιμότητα ενός τέτοιου συνδυασμού και μάλιστα σε μόρια των οποίων η διέγερση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων διεγερμένων καταστάσεων. Στα πλαίσια αυτής της λογικής, επιλέχθηκαν και συντέθηκαν οι φλουορενυλικές ενώσεις-μοντέλα της μορφής **II**. Με την εισαγωγή κατάλληλων υποκαταστατών X στην 9-θέση του φλουορενίου επιτεύχθηκε η διαφοροποίηση με συστηματικό τρόπο της Ενθαλπίας Ομολυτικής Διάσπασης (BDE) του κεντρικού δεσμού C-Si, διατηρώντας σταθερό το φλουορενυλικό χρωμοφόρο σύστημα.

Συνοψίζοντας λοιπόν, οι βασικοί άξονες γύρω από τους οποίους ξεδιπλώνεται η παρούσα διατριβή, με γνώμονα τα μοριακά μοντέλα **I** και **II**, αφορούν:

- *τη συσχέτιση του είδους της χρωμοφόρου ομάδας με τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές πορείες που ακολουθεί το μόριο (με τη μελέτη των συστημάτων τύπου I και II)*
- *την επίδραση της συνύπαρξης πολλών χρωμοφόρων ομάδων στη φωτοχημεία των μορίων (με τη μελέτη των συστημάτων I)*
- *το ρόλο της ισχύος του δεσμού στην απόδοση της 1,3-σιγματροπικής μετάθεσης (photo-Fries) (με τη μελέτη των συστημάτων I και II)*
- *τη σύνδεση μεταξύ της ποσοτικής αποτίμησης της φωτομετάθεσης (διεγερμένη κατάσταση) και της ισχύος του κεντρικού δεσμού C-Si (βασική κατάσταση) (με τη μελέτη των συστημάτων II).*

Όλα τα ζητήματα και οι προβληματισμοί που αναφέρθηκαν προσεγγίζονται στη συνέχεια, πέραν της σύνθεσης, με τη φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη των εξεταζόμενων μορίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπίες υπέρυθρου/ορατού (UV/Vis) και φθορισμού, για τη διερεύνηση των φωτοφυσικών διεργασιών και οι τεχνικές της παλμικής φωτόλυσης laser (ns-LFP) και της παλμικής ραδιόλυσης (PR), για την ανίχνευση των βραχύβιων δραστικών ενδιάμεσων (διεγερμένες καταστάσεις, ρίζες, κατιοντικές ρίζες κ. α.) που σχηματίζονται κατά τη φωτοδιάσπαση.

Ως επιπρόσθετο εργαλείο, χρησιμοποιείται η θεωρητική μελέτη ορισμένων από τα παραπάνω μόρια, μέσω DFT και TD-DFT κβαντομηχανικών υπολογισμών με μια σειρά από βάσεις (B3LYP/6-31G+d, LanL2DZ and M062X/6-31G+d), τόσο της βασικής όσο και των διεγερμένων καταστάσεων (απλής και τριπλής), η οποία δρα επικουρικά με την πειραματική μελέτη στη διερεύνηση των ζητημάτων-στόχων που τίθενται παραπάνω.

Η διατριβή περιλαμβάνει τέσσερα κεφάλαια:

- I. Εισαγωγή**
- II. Θεωρητικό Υπόβαθρο**, που περιλαμβάνει τη θεωρητική πλαισίωση της εργασίας
- III. Αποτελέσματα-Συζήτηση**, όπου παρατίθενται και αναλύονται τα αποτελέσματα και τα τελικά συμπεράσματα

IV. Πειραματική Διαδικασία, στο οποίο περιγράφεται η μεθοδολογία των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Επίσης στο τέλος παρατίθεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την πλαισίωση της διατριβής.

II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

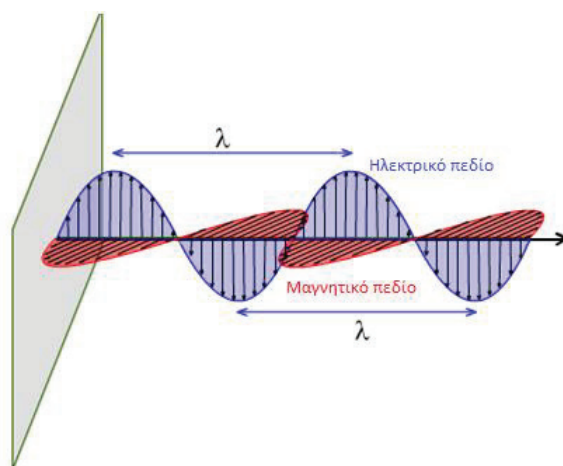
2.1 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ¹⁰

Ως φωτοχημεία ορίζεται η μελέτη των φυσικών διεργασιών ή χημικών μεταβολών που συμβαίνουν στα μόρια όταν απορροφήσουν ακτινοβολία της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο I (*Εισαγωγή*), οι πρώτοι ερευνητές μελετούσαν την επίδραση του φωτός σε χημικά συστήματα εκθέτοντας τα αντιδρώντα στο ηλιακό φως για διάφορες χρονικές περιόδους, με στόχο τη διασαφήνιση των μεταβολών που λάμβαναν χώρα. Όπως είναι γνωστό όμως, το φως του ήλιου περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα ακτινοβολίας, με την περιοχή του ορατού να απαρτίζεται από την ιώδη, μπλε, πράσινη, κίτρινη, πορτοκαλί και κόκκινη ακτινοβολία. Ωστόσο, καμία προσπάθεια δεν είχε πραγματοποιηθεί από τους πρώτους φωτοχημικούς (ελλείπει τεχνολογίας) ώστε να επιλεγεί μια συγκεκριμένη περιοχή του ηλιακού φάσματος που θα διοχετευόταν στα συστήματα που μελετούσαν. Στις μέρες μας, τα πειράματα φωτοχημείας είναι περισσότερο ελεγχόμενα και οι ερευνητές έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν λάμπες που εκπέμπουν μεμονωμένες περιοχές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Το ορατό φως και η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελούν παραδείγματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να περιγραφεί ξεχωριστά από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και προς την κατεύθυνση της διάδοσης (*σχήμα 2.1*). Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδίδεται στο χώρο με τη μορφή κύματος και υπακούει στην εξίσωση:

$$c = \nu \times \lambda \quad (\text{eq 2.1})$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/sec), ν η συχνότητα και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.



Σχήμα 2.1: Κυματική αναπαράσταση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Αυτή η κυματική περιγραφή του φωτός συμπληρώνεται από τη σωματιδιακή περιγραφή, κατά την οποία η ακτινοβολία εξετάζεται ως εκπεμπόμενη, μεταδιδόμενη και απορροφώμενη με τη μορφή ακέραιων μονάδων (φωτόνια), των οποίων η ενέργεια (E) είναι ευθέως ανάλογη της συχνότητας (ν) του ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή.

$$E = h\nu \quad (\text{eq 2.2})$$

Αν το ποσό της ακτινοβολίας που προσφέρεται σε ένα μόριο, είναι τόσης ενέργειας όση και η διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής και μιας υψηλότερης ενεργειακά ηλεκτρονιακής κατάστασης (ΔE), τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται **διεγερμένη** και για την οργανική φωτοχημεία αντιστοιχεί στην μεταφορά ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO), σε κάποιο αντιδεσμικό συνήθως μοριακό τροχιακό (LUMO). Θα μπορούσε έτσι να ειπωθεί ότι η διεγερμένη κατάσταση αποτελεί το «ηλεκτρονιακό ισομερές» της βασικής κατάστασης ενός μορίου.

Προλογίζοντας επί της φωτοχημείας, δεν θα μπορούσε να παραληφθεί μια σύντομη αναφορά σε δύο εμπειρικούς νόμους που σχετίζονται με την απορρόφηση ακτινοβολίας. Ο πρώτος, γνωστός ως νόμος των Grotthus-Draper, δηλώνει ότι μόνο η **απορροφώμενη** ακτινοβολία από ένα μόριο μπορεί να έχει επίδραση πάνω του, προκαλώντας χημικές μεταβολές. Κάτι τέτοιο είναι προφανές σε επίπεδο μορίου: αν το μόριο δεν απορροφήσει το κατάλληλο ποσό φωτονιακής ενέργειας, τότε καμιά ηλεκτρονιακή διεγερμένη κατάσταση δεν μπορεί να παραχθεί και καμιά φωτοχημική

μεταβολή δεν μπορεί να λάβει χώρα. Ο δεύτερος νόμος της φωτοχημείας, που διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον Stark (1908) κι αργότερα από τον Einstein (1912), στη σύγχρονη ορολογία αναδιατυπώνεται ως εξής: *η κυριότερη φωτοχημική δράση περιλαμβάνει απορρόφηση ενός μόνο φωτονίου από ένα μόριο*. Ο νόμος αυτός ισχύει για μια μεγάλη πλειοψηφία διεργασιών, χωρίς να έχει όμως καθολική εφαρμογή. Εξαιρέσεις προκύπτουν αργότερα, όταν χρησιμοποιούνται πολύ δυνατές πηγές φωτός, όπως τα lasers και η πιθανότητα της ταυτόχρονης ή επακόλουθης απορρόφησης δύο ή περισσότερων φωτονίων από το ίδιο μόριο δεν είναι πλέον αμελητέα.

Οι δύο αυτοί νόμοι συνδέουν την διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου με την ενέργεια του φωτονίου που απορροφάται:

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \Delta E(kcal/mol) = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda(nm)} \quad (eq\ 2.3)$$

όπου: ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης

h η σταθερά του Plank

c η ταχύτητα του φωτός

λ το μήκος κύματος των φωτονίων

Με τη χρήση της παραπάνω σχέσης είναι δυνατό να γίνει μία 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.

Περιοχή	Μήκος κύματος (nm)	Ενέργεια φωτονίου (kcal/mol)
Υπεριώδους	200	142.9
	300	95.3
	400	71.4
Ιώδους	450	63.5
Μπλέ	500	57.1

Πράσινου	570	49.9
Κίτρινου	590	48.5
Πορτοκαλί	620	45.9
Κόκκινου	750	38.0

Πίνακας 2.1: Ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στις περιοχές υπεριώδους και ορατού

Για παράδειγμα, αν μια ένωση απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 300 nm η ενέργεια που λαμβάνει είναι 95,3 kcal/mol (πίνακας 2.1). Η ενέργεια αυτή είναι, θεωρητικά τουλάχιστον, ικανή να διασπάσει το δεσμό C-C στο αιθάνιο ($\Delta H=88$ kcal/mol), όχι όμως και για τη διάσπαση του δεσμού C-H του μεθανίου ($\Delta H=104$ kcal/mol). Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι όταν ένα μόριο απορροφά ενέργεια στην περιοχή υπεριώδους-ορατού, η διεγερμένη κατάσταση που παράγεται διαθέτει ενεργειακό περιεχόμενο της τάξεως των ενεργειών διάστασης των οργανικών μορίων και για το λόγο αυτό η περιοχή αυτή καθίσταται τόσο σημαντική.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι συγκεκριμένοι μόνο δεσμοί μπορούν να σπάσουν ή να σχηματιστούν κατά την πορεία των φωτοχημικών αντιδράσεων, καθώς η ηλεκτρονική διέγερση εντοπίζεται σε συγκεκριμένα μέρη των μορίων. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται χρωμοφόρο σύστημα ή ομάδα. Επιπλέον, η απορρόφηση ενέργειας από ένα μόριο δεν συνεπάγεται απαραίτητα χημική μετατροπή, μιας και η ενέργεια διέγερσης μπορεί να χαθεί μέσω διεργασιών όπως ο φθορισμός, ο φωσφορισμός ή με μοριακές συγκρούσεις.

2.2 ΦΩΣ & ΥΛΗ

Διαπιστώθηκε στις αρχές του αιώνα ότι μόνο το φως που απορροφάται από ένα χημικό είδος μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στα μόρια. Αυτό θα μπορούσε εύκολα να εξηγηθεί με την έλευση της κβαντικής θεωρίας. Όταν ένα μόριο απορροφά φως, μόνο εκείνα τα φωτόνια (μήκη κύματος) που διαθέτουν την κατάλληλη ενέργεια είναι σε θέση να προκαλέσουν διέγερση του μορίου. Έτσι, η αλληλεπίδραση του φωτός με ένα μοριακό σύστημα είναι γενικά μια αλληλεπίδραση μεταξύ ενός φωτονίου κι ενός μορίου:



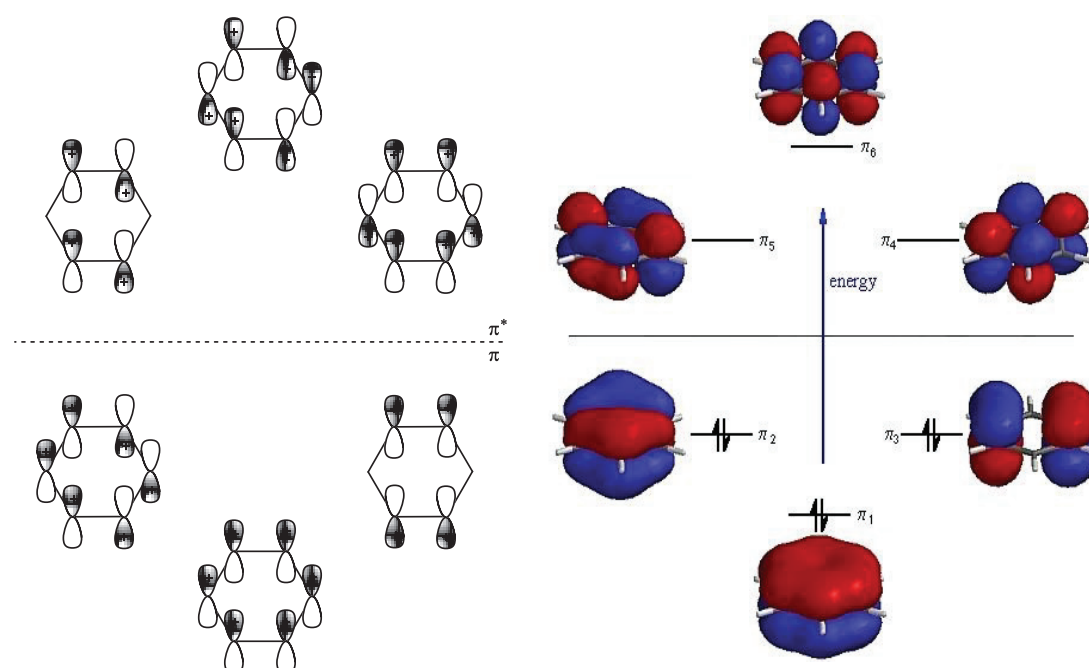
Ένα μόριο το οποίο έχει απορροφήσει ένα φωτόνιο διεγείρεται (γίνεται ενεργειακά πλούσιο) και το είδος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται προκαλεί διάφορα είδη διέγερσης εντός του μορίου (πίνακας 2.2).

Τύπος	Μήκος κύματος	Ενέργεια (kJ/mol)	Μετάβαση
Μικροκύματα	33-0.33 cm	0.0004-0.04	Περιστροφή βαρέων μορίων
Far IR	0.33-0.0033 cm	0.004-4	Περιστροφή ελαφρών μορίων και δόνηση βαρέων ατόμων
IR	33-3.3 μm	4-40	Δονήσεις
Near IR	3300-1000 nm	40-120	Δόνηση ελαφρών ατόμων και μικρές ηλεκτρονικές μεταβάσεις
Ορατό	1000-360 nm	120-330	Ηλεκτρονικές μεταβάσεις χαμηλής ενέργειας (π. χ. $d \rightarrow d$, $\pi \rightarrow \pi^*$, μεταφορά φορτίου)
UV	360-200 nm	330-600	Ηλεκτρονικές μεταβάσεις υψηλότερης ενέργειας (π. χ. μεταφορά φορτίου)
Far UV	200-150 nm	600-800	Ηλεκτρονικές μεταβάσεις διάσπασης δεσμού

Πίνακας 2.2: Σχέση μεταξύ της ενέργειας φωτός που απορροφάται και των μοριακών μεταβάσεων.

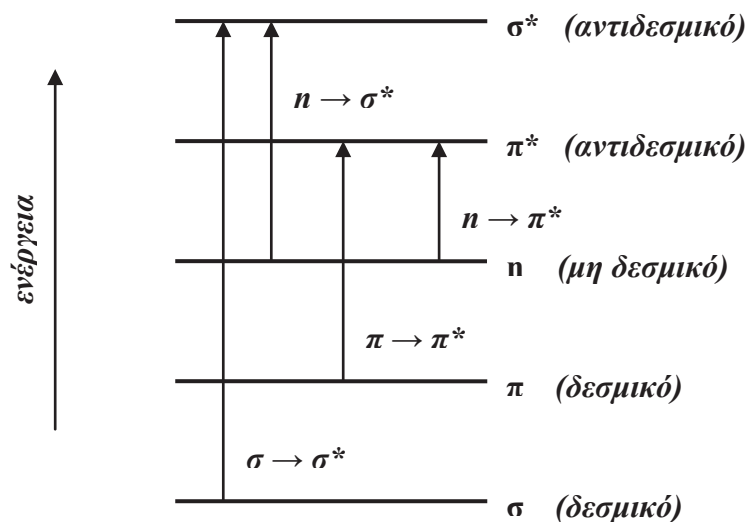
Η απορρόφηση ακτινοβολίας με μήκη κύματος στην περιοχή του φωτοχημικού ενδιαφέροντος (near IR, ορατού και υπεριώδους) παράγει ηλεκτρονικές διεγέρσεις. Ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων μία από τις πολλές πιθανές διεγερμένες καταστάσεις μπορεί να είναι προσβάσιμη. Κάθε μία από αυτές τις καταστάσεις έχει ξεχωριστή χημεία, η οποία μπορεί να είναι πολύ διαφορετική από εκείνη της βασικής κατάστασης. Έτσι οι φωτοχημικές αντιδράσεις συχνά παράγουν προϊόντα τα οποία είναι διαφορετικά ή δεν είναι προσβάσιμα από τις θερμικές αντιδράσεις των συστημάτων βασικής κατάστασης.

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας από ένα μόριο έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβασή του σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Κατά την ηλεκτρονική διέγερση, η μετάπτωση που υφίσταται το ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται από τα τροχιακά που συμμετέχουν (σ , π και n). Στην περίπτωση του βενζολίου για παράδειγμα, το οποίο μελετάται εκτενώς στην παρούσα διατριβή, υπάρχουν έξι μοριακά τροχιακά σχηματιζόμενα από την αλληλεπικάλυψη των έξι $2p$ ατομικών τροχιακών (σχήμα 2.2). Έτσι, το UV φάσμα του βενζολίου (συζητείται αναλυτικά στην §2.12) παρουσιάζει τρεις ζώνες απορρόφησης, καθεμιά από τις οποίες αντιστοιχεί στη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από ένα εκ των π δεσμικών τροχιακών σε ένα εκ των π^* αντιδεσμικών τροχιακών του.



Σχήμα 2.2: Αναπαράσταση των προσεγγιστικών διαμορφώσεων των π και π^* τροχιακών του βενζολίου

Η ενέργεια που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάπτωση είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του τροχιακού από το οποίο προέρχεται το ηλεκτρόνιο και του τροχιακού στο οποίο προωθείται. Οι σχετικές ενέργειες των διαφορετικών τύπων μοριακών τροχιακών παρατίθενται στο *σχήμα 2.3*.



Σχήμα 2.3: Ενεργειακές στάθμες μοριακών τροχιακών και πιθανές μεταβάσεις μεταξύ αυτών

Είναι εμφανές ότι για ένα μόριο στο οποίο συμμετέχουν σ , n και π τροχιακά, η μετάπτωση χαμηλότερης ενέργειας είναι η $n \rightarrow \pi^*$ (π. χ. στις καρβονυλικές ενώσεις). Ωστόσο σε μόρια που διαθέτουν υψηλό βαθμό συντονισμού, τα π τροχιακά δύναται να τοποθετούνται ενεργειακά υψηλότερα από τα n τροχιακά, με αποτέλεσμα η $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάβαση να απαιτεί τη χαμηλότερη ενέργεια.

Στα περισσότερα οργανικά μόρια η ηλεκτρονική διαμόρφωση της θεμελιώδους κατάστασης έχει ηλεκτρόνια ανά ζεύγη, τα οποία διαθέτουν αντίθετο spin (συμβολίζονται ως $\uparrow\downarrow$), όπως απαιτείται από την απαγορευτική αρχή του Pauli. Σε μια φωτοχημική διέγερση ένα από τα ηλεκτρόνια προωθείται σε ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας και μπορεί να υιοθετήσει μία από τις εξής δύο διαμορφώσεις: μπορεί να διατηρεί το αντίθετο από του πρώην εταίρου του spin ($\uparrow\downarrow$) ή μπορεί να συμβεί αναστροφή του spin και ως εκ τούτου και τα δύο ηλεκτρόνια να αποκτήσουν την ίδια στροφορμή ($\uparrow\uparrow$ είτε $\downarrow\downarrow$). Η πρώτη ηλεκτρονική διαμόρφωση, στην οποία όλα τα ηλεκτρόνια είναι σε ζεύγη στα τροχιακά, άρα το άθροισμα S ισούται με μηδέν κι επομένως η πολλαπλότητα της κατάστασης: $2S + 1$, με ένα, ονομάζεται απλή (S) κατάσταση. Στη δεύτερη περίπτωση, η πολλαπλότητα της κατάστασης θα είναι τρία.

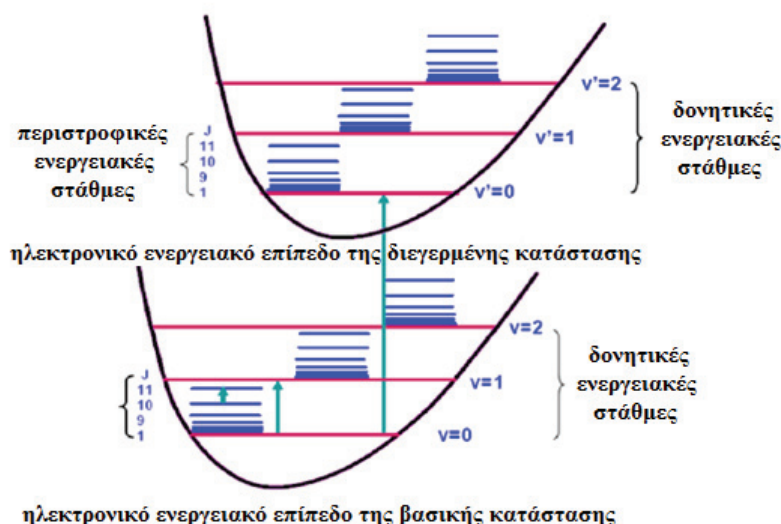
Επομένως, ένα μόριο με δύο μονήρη ηλεκτρόνια λέμε πως βρίσκεται στην τριπλή (T) κατάσταση.

Τα μόρια έχουν ελάχιστη ηλεκτρονιακή ενέργεια όταν βρίσκονται στην βασική κατάσταση, κι όταν αυτή είναι η απλή τότε συμβολίζεται με S_0 . Η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO: highest occupied molecular orbital) στην αρχική κατάσταση στο χαμηλότερο μη κατηλλειμένο μοριακό τροχιακό (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) θα απαιτήσει την ελάχιστη πρόσληψη ενέργειας ως συνέπεια της μεταβολής της ηλεκτρονικής διαμόρφωσης. Η προκύπτουσα κατάσταση, που μπορεί να είναι είτε απλή είτε τριπλή, αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση και συμβολίζεται με S_1 ή T_1 . Σύμφωνα με τους κανόνες του Hund, οι απλές καταστάσεις είναι αμετάβλητα υψηλότερης ενέργειας από τις αντίστοιχες τριπλές καταστάσεις, εξαιτίας της μεγαλύτερης απόθησης μεταξύ των ηλεκτρονίων στην απλή κατάσταση. Διεγερμένες καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας από τις S_1 και T_1 καταστάσεις μπορεί να σχηματιστούν διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από το HOMO τροχιακό είτε στο LUMO τροχιακό είτε σε ένα άλλο υψηλότερης ενέργειας. Οι υψηλότερης ενέργειας απλές και τριπλές διεγερμένες καταστάσεις συμβολίζονται ως $S_2, S_3 \dots, T_2, T_3 \dots$, κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

2.3 Η ΦΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

Όταν συζητάμε για τη φύση των ηλεκτρονικών καταστάσεων, είναι σημαντικό να διακρίνουμε τους όρους ηλεκτρονική κατάσταση και ηλεκτρονικό τροχιακό. Ένα τροχιακό ορίζεται ως ένα ογκώδες στοιχείο μέσα στο οποίο υπάρχει μεγάλη πιθανότητα (99,9%) εύρεσης ενός ηλεκτρονίου. Υπολογίζεται από μια κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου και θεωρείται ανεξάρτητο από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια στο μόριο. Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις, από την άλλη πλευρά, αφορούν τις ιδιότητες όλων των ηλεκτρονίων σε όλα τα τροχιακά. Με άλλα λόγια, η κυματοσυνάρτηση μιας ηλεκτρονικής κατάστασης είναι ένας συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων καθενός από τα ηλεκτρόνια σε κάθε ένα εκ των τροχιακών του μορίου.

Μια επιπρόσθετη διάκριση που θεωρείται αναγκαία, είναι αυτή μεταξύ μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης και μιας μεταβατικής κατάστασης. Σε γενικές γραμμές μια μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί σε μια δονητικά διεγερμένη βασική κατάσταση (βασική κατάσταση σε τεταμένη διαμόρφωση), η οποία, όπως και οι διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις, δεν επιτρέπεται να περιέχει περίσσεια δονητική ενέργεια, εξακολουθεί όμως να έχει πολύ υψηλότερη ενέργεια από τη βασική κατάσταση. Στην πραγματικότητα, ένα μόριο σε διεγερμένη κατάσταση είναι προτιμότερο να θεωρείται ως μία νέα οντότητα. Μια διεγερμένη κατάσταση θα έχει μια εντελώς διαφορετική ηλεκτρονική κατανομή από τη βασική κατάσταση, μια διαφορετική γεωμετρία και είναι περισσότερο από πιθανό ότι θα υποβληθεί σε χημική αντίδραση αρκετά διαφορετική από εκείνες της βασικής κατάστασης.

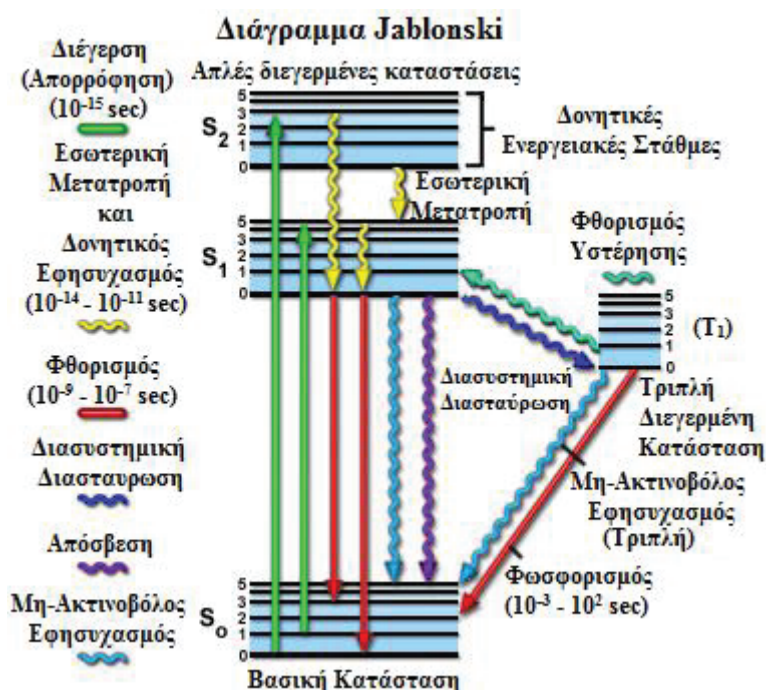


Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση της σχετικής ταξινόμησης των ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων

Σε μια πρώτη προσέγγιση, κάθε μία από τις ηλεκτρονικές καταστάσεις (βασική ή διεγερμένη) διαθέτει έναν αριθμό δονητικών επιπέδων πάνω από αυτή (σχήμα 2.4). Οι δονητικές αυτές στάθμες προκύπτουν επειδή ένα μόριο σε μια δεδομένη ηλεκτρονική κατάσταση μπορεί να απορροφήσει μικρές ποσότητες ενέργειας που αντιστοιχούν σε διάφορες αλλαγές ταλάντωσης, διατηρώντας την ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση. Ένα άλλο σημαντικό γεγονός που πρέπει να σημειωθεί είναι ο βαθμός επικάλυψης μεταξύ των δονητικών επιπέδων των διεγερμένων καταστάσεων, όπως της S_2 με της S_1 , ή της T_1 με της S_1 .

Οι διεγερμένες καταστάσεις απλές ή τριπλές υπάρχουν σε ένα μόριο όσα και τα αντιδεσμικά τροχιακά και χαρακτηρίζονται ως S_1, S_2 ή T_1, T_2 κλπ αντίστοιχα. Προκειμένου για πολυατομικά μόρια 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)¹¹, χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο που προέρχεται από τη κατάσταση S_2 ^{10a}.

Η απορρόφηση της ενέργειας εμφανίζεται μεταξύ των στενά απεχόντων ενεργειακών δονητικών και περιστροφικών επιπέδων των διεγερμένων καταστάσεων σε διαφορετικά μοριακά τροχιακά. Τα διάφορα επίπεδα της ενέργειας που εμπλέκονται στην απορρόφηση και την εκπομπή του φωτός παρουσιάζονται κλασικά από το ενεργειακό διάγραμμα Jablonski, που πήρε το όνομά του από τον Πολωνό φυσικό καθηγητή Alexander Jablonski (σχήμα 2.5). Μέσω του διαγράμματος αυτού διερευνάται ο τρόπος με τον οποίο τα ηλεκτρόνια σε ένα κοινό χρωμοφόρο διεγείρονται από τη θεμελιώδη, σε υψηλότερες ενεργειακά ηλεκτρονικές καταστάσεις, καθώς και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την χαλάρωση του διεγερμένου μορίου, με εκπομπή φωτονίων ή άλλους μηχανισμούς, ώστε να επιστρέψουν τελικά στο μηδενικό ενεργειακό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου.



Σχήμα 2.5: Ενεργειακό Διάγραμμα Jablonski

Όπως θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει, δεν υπάρχει βέλος που να περιγράφει την απευθείας μετάβαση από τη βασική S_0 στην τριπλή κατάσταση T_1 . Αυτού του είδους οι μεταβάσεις, που συνοδεύονται από αλλαγή της πολλαπλότητας της κατάστασης, θεωρούνται «απαγορευμένες» και, συνεπώς, εξαιρετικά απίθανες. Μια καλή ένδειξη αποτελεί το γεγονός ότι οι διαδικασίες απλής-τριπλής κατάστασης έχουν μια πιθανότητα να συμβούν περίπου της τάξης του 10^{-6} των αντίστοιχων απλής-απλής ή τριπλής-τριπλής κατάστασης διαδικασιών.

Περιγραφή του διαγράμματος: Ένα τυπικό διάγραμμα Jablonski απεικονίζει την απλή βασική κατάσταση (S_0), εκτός από την πρώτη (S_1) και τη δεύτερη (S_2) απλή διεγερμένη κατάσταση, ως μία συστάδα οριζόντιων γραμμών. Οι χοντρές γραμμές αντιπροσωπεύουν τα ηλεκτρονικά επίπεδα ενέργειας, ενώ οι λεπτότερες γραμμές δηλώνουν τις διάφορες δονητικές ενεργειακές καταστάσεις (οι περιστροφικές ενεργειακές καταστάσεις δεν λαμβάνονται υπόψη). Οι μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων απεικονίζονται με ευθεία ή κυματοειδή βέλη, ανάλογα με το αν η μετάβαση συνδέεται με την απορρόφηση ή την εκπομπή ενός φωτονίου (ευθύ βέλος) ή προκύπτει από μια μοριακή εσωτερική μετατροπή ή μη-ακτινοβολούσα διαδικασία χαλάρωσης (κυματιστό βέλος). Τα κατακόρυφα ανοδικά βέλη χρησιμοποιούνται για να δείξουν την στιγμιαία φύση των διαδικασιών διέγερσης, ενώ τα κυματιστά βέλη υποδεικνύουν τα περιστατικά εκείνα που συμβαίνουν σε ένα πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Τοποθετημένα στα δεξιά των απλών καταστάσεων είναι τα δονητικά ενεργειακά επίπεδα της διεγερμένης τριπλής (T_1) κατάστασης. Όταν το ηλεκτρόνιο φθάνει σε ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο μιας διεγερμένης κατάστασης, θα χαλαρώσει αργά στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Από αυτό το επίπεδο, το ηλεκτρόνιο θα συμπεριφερθεί ανάλογα με τη διαδικασία που θα «επιλέξει». Οι κατά προσέγγιση διάρκειες ζωής των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων εμφανίζονται στο *σχήμα 2.5*.

Απορρόφηση & διέγερση: Η απορρόφηση του φωτός συμβαίνει ταχύτατα (περίπου ένα femtosecond, χρόνος που απαιτείται ώστε το φωτόνιο να ταξιδέψει σε ένα ενιαίο μήκος κύματος) σε διακριτές ποσότητες, τα ονομαζόμενα κβάντα και αντιστοιχεί σε διέγερση του χρωμοφόρου από την θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη

κατάσταση. Ομοίως, η εκπομπή ενός φωτονίου μέσω φθορισμού ή φωσφορισμού μετρίεται επίσης σε κβάντα. Ο νόμος του Planck ($E = h\nu = hc / \lambda$) υπαγορεύει ότι η ενέργεια ακτινοβολίας ενός φωτονίου που απορροφάται είναι ευθέως ανάλογη προς τη συχνότητα και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος, πράγμα που σημαίνει ότι μικρότερα μήκη κύματος διαθέτουν μεγαλύτερα κβάντα ενέργειας. Η απορρόφηση ενέργειας ενός φωτονίου από ένα χρωμοφόρο, η οποία συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης του φορέα ταλάντωσης ηλεκτρικού πεδίου του κύματος φωτός με τα φορτία (ηλεκτρόνια) σε ένα μόριο, μπορεί να συμβεί μόνο με προσπίπτουσα ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος, γνωστές ως ζώνες απορρόφησης. Εάν το απορροφημένο φωτόνιο περιέχει περισσότερη ενέργεια από αυτή που απαιτείται για μια απλή ηλεκτρονική μετάβαση, τότε η περίσσεια ενέργεια συνήθως μετατρέπεται σε δονητική και περιστροφική ενέργεια. Ωστόσο, εάν μια σύγκρουση λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός μορίου και ενός φωτονίου που έχει ανεπαρκή ενέργεια ώστε να προωθήσει μια μετάβαση, τότε δε λαμβάνει χώρα απορρόφηση. Η φασματική ευρεία ζώνη απορρόφησης προκύπτει από τη στενή απόσταση μεταξύ των δονητικών ενεργειακών επιπέδων σε συνδυασμό με την θερμική κίνηση, επιτρέποντας μια σειρά από ενέργειες φωτονίων να προκαλέσει μια συγκεκριμένη μετάβαση. Επειδή η διέγερση ενός μορίου με απορρόφηση εμφανίζεται κανονικά, χωρίς καμία αλλαγή στο spin του ζεύγους ηλεκτρονίων, η διεγερμένη κατάσταση είναι επίσης μια απλή.

Με υπεριώδες ή ορατό φως, τα κοινά χρωμοφόρα συνήθως διεγείρονται σε υψηλότερες δονητικές στάθμες της πρώτης (S_1) ή της δεύτερης (S_2) απλής ενεργειακής κατάστασης. Μία από τις μεταβάσεις απορρόφησης (ή διέγερσης) που παρουσιάζονται στο *σχήμα 2.5* (αριστερή πλευρά πράσινο βέλος) πραγματοποιείται από το χαμηλότερο δονητικό ενεργειακό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης σε ένα υψηλότερο δονητικό επίπεδο στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση (μια μετάβαση που συμβολίζεται ως $S_0=0 \rightarrow S_2=3$). Μια δεύτερη μετάβαση διέγερσης απεικονίζεται από το δεύτερο δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης στο υψηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης (υποδηλούμενο ως $S_0=1 \rightarrow S_1=5$). Σε ένα τυπικό χρωμοφόρο, ακτινοβολία ενός ευρέος φάσματος μήκους κύματος δύναται να δημιουργήσει μια ολόκληρη σειρά επιτρεπτών μεταβάσεων, ώστε να εποικιστούν διάφορες δονητικές ενεργειακές στάθμες των διεγερμένων καταστάσεων. Ορισμένες από αυτές τις μεταβάσεις διαθέτουν πολύ υψηλότερο βαθμό πιθανότητας

από τις υπόλοιπες, και συνδυαζόμενες αποτελούν το φάσμα απορρόφησης του μορίου. Να σημειωθεί εδώ ότι, για τα περισσότερα χρωμοφόρα, τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης είναι διακριτά, αλλά συχνά αλληλεπικαλύπτονται και μερικές φορές γίνονται δυσδιάκριτα. Σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. φλουορεσκεΐνη) τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης εμφανίζονται σαφώς διαχωρισμένα.

Μια οργανική ένωση λοιπόν, μπορεί να διεγερθεί σε περισσότερες από μία ηλεκτρονιακές καταστάσεις με τη χρήση ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος. Όλες οι μεταβάσεις δε συμβαίνουν με την ίδια ευκολία και η πιθανότητα να συμβεί κάποια χαρακτηρίζεται από το *συντελεστή μοριακής απόσβεσης* ϵ .

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

$$A = \epsilon \times C \times l \quad (\text{eq 2.4})$$

όπου: A η απορρόφηση της ένωσης

ϵ ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης

C η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης

l το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο

Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης μπορεί να συνδέσει τη μοριακή ηλεκτρονική φασματοσκοπία με την κβαντική μηχανική. Η ολοκλήρωσή του σε μια περιοχή μήκους κύματος (εκφρασμένη σε κυματαριθμούς $\tilde{\nu}$) σχετίζεται με μια θεωρητική ποσότητα ονομαζόμενη ως ισχύς ταλαντωτή (oscillator strength) f .

$$f = 4.319 \times 10^{-10} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon d\tilde{\nu} \quad (\text{eq 2.5})$$

Η ισχύς ταλαντωτή παίρνει τιμές από μηδέν ως ένα και προσδιορίζει την ευκολία με την οποία γίνεται μια μετάβαση. Μια διέγερση με μικρό συντελεστή απόσβεσης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται «απαγορευμένη», σε αντίθεση με μια διέγερση με μεγάλο συντελεστή απόσβεσης που ονομάζεται «επιτρεπτή».

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 την

συμμετρία των δύο καταστάσεων. Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα να συμβούν π.χ. $S_0 \rightarrow S_1$ ή $T_2 \rightarrow T_1$. Από την άλλη μεριά, όσες οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα π.χ. $S_1 \rightarrow T_1$. Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει βαρύ άτομο (μεγάλο ατομικό αριθμό) όπως το I, ή παραμαγνητικό άτομο όπως το O. Στις περιπτώσεις αυτές εμφανίζονται μεταβάσεις που θεωρούνται απαγορευμένες.

Κατά την ηλεκτρονική διέγερση, η αρχή Frank-Condon ορίζει ότι επειδή η ταχύτητα διέγερσης (της τάξης των sub-femtosecond) είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας περιστροφής των πυρήνων (της τάξης των picosecond), αυτή λαμβάνει χώρα χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του μορίου, με τους πυρήνες «παγωμένους» σε σχέση με την κίνηση των ηλεκτρονίων, έτσι που τελικά η διεγερμένη κατάσταση είναι απλά ένα «ηλεκτρονιακό ισομερές» της βασικής. Η αρχή Frank - Condon ορίζει και τη δονητική στάθμη που καταλαμβάνεται κατά τη διέγερση.

Διεργασίες αποδιέγερσης: Αμέσως μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου, πολλές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα με ποικίλες πιθανότητες, αλλά η πιο πιθανή είναι η χαλάρωση στη χαμηλότερη δονητική ενεργειακή στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (S_1) = 0, *σχήμα 2.5*). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως εσωτερική μετατροπή, ή δονητικός εφησυχασμός, ή χαλάρωση (απώλεια ενέργειας απουσία εκπομπής φωτός) και γενικά διαρκεί ένα picosecond ή και λιγότερο. Επειδή ένας σημαντικός αριθμός κύκλων δόνησης λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των διεγερμένων καταστάσεων, τα μόρια υφίστανται σχεδόν πάντα, πλήρη δονητική χαλάρωση κατά το χρόνο ζωής της διέγερσής τους. Η περίσσεια δονητική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία απορροφάται από τα γειτονικά μόρια του διαλύτη κατά την σύγκρουσή τους με το διεγερμένο χρωμοφόρο.

Ένα διεγερμένο μόριο υπάρχει στη χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση (S_1) για περιόδους της τάξης των nanoseconds πριν από την τελική χαλάρωση στη βασική κατάσταση. Εάν η χαλάρωση από αυτή την μακρόβια κατάσταση συνοδεύεται από εκπομπή ενός φωτονίου, η μέθοδος είναι τυπικά γνωστή ως φθορισμός. Οι κοντινές δονητικές ενεργειακές στάθμες της βασικής κατάστασης, όταν συνδυαστούν με την κανονική θερμική κίνηση, παράγουν ένα ευρύ φάσμα ενέργειας φωτονίων κατά τη

διάρκεια της εκπομπής. Ως αποτέλεσμα, ο φθορισμός παρατηρείται κανονικά ως ένταση εκπομπής επί μία ζώνη μηκών κύματος και όχι ως μια απότομη γραμμή.

Αρκετές άλλες οδοί χαλάρωσης που έχουν διαφορετικούς βαθμούς πιθανότητας ανταγωνίζονται τη διαδικασία της εκπομπής φθορισμού. Η διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση μπορεί να αποδιεγερθεί μέσω μη-ακτινοβολούσας διεργασίας, ως θερμότητα (απεικονίζεται από το κυανό κυματιστό βέλος στο *σχήμα 2.5*), το διεγερμένο χρωμοφόρο μπορεί να συγκρουστεί με ένα άλλο μόριο ώστε να μεταφέρει ενέργεια μέσω ενός δεύτερου τύπου μη-ακτινοβολούσας διαδικασίας (για παράδειγμα, απόσβεση, όπως υποδεικνύεται από το πορφυρό κυματιστό βέλος στο *σχήμα 2.5*), ή ένα φαινόμενο γνωστό ως διασυστημική διασταύρωση στη χαμηλότερη διεγερμένη τριπλή κατάσταση μπορεί να λάβει χώρα (το μπλε κυματιστό βέλος στο *σχήμα 2.5*). Η τελευταία αυτή περίπτωση είναι σχετικά σπάνια, αλλά, τελικά, οδηγεί είτε σε εκπομπή ενός φωτονίου μέσω φωσφορισμού ή σε μετάβαση πίσω στην διεγερμένη απλή κατάσταση από όπου παράγεται φθορισμός υστέρησης. Οι μεταβάσεις από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση στην απλή βασική κατάσταση είναι απαγορευμένες, έχοντας ως αποτέλεσμα οι σταθερές ρυθμού εκπομπής από την τριπλή κατάσταση να είναι αρκετών τάξεων μεγέθους χαμηλότερες από εκείνες του φθορισμού.

Αμφότερες οι μεταπτώσεις της τριπλής κατάστασης παρουσιάζονται διαγραμματικά στην δεξιά πλευρά του ενεργειακού προφίλ Jablonski (*σχήμα 2.5*). Η χαμηλή πιθανότητα διασυστηματικής διασταύρωσης προκύπτει από το γεγονός ότι τα μόρια πρέπει πρώτα να υποστούν μετατροπή του spin για την παραγωγή ασύζευκτων ηλεκτρονίων, μία δυσμενής διαδικασία. Η βασική σημασία της τριπλής κατάστασης είναι ο υψηλός βαθμός της χημικής δραστηριότητας που παρουσιάζεται από μόρια σε αυτή την κατάσταση, η οποία συχνά οδηγεί σε «φωτοαποχρωματισμό» και παραγωγή ελευθέρων ριζών. Σε βιολογικά δείγματα, το διαλυμένο οξυγόνο είναι ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο απόσβεσης για χρωμοφόρα διεγείρομενα στην τριπλή κατάσταση. Το μόριο του οξυγόνου στη βασική κατάσταση, η οποία είναι συνήθως η τριπλή, μπορεί να διεγερθεί σε μία δραστική απλή κατάσταση, οδηγώντας σε αντιδράσεις που αποχρωματίζουν το φθοροφόρο ή εμφανίζουν μια φωτοτοξική επίδραση σε ζωντανά κύτταρα. Χρωμοφόρα στην τριπλή κατάσταση μπορούν επίσης να αντιδράσουν άμεσα με άλλα βιολογικά μόρια, οδηγώντας συχνά σε απενεργοποίηση και των δύο ειδών. Μόρια που περιέχουν βαρέα άτομα, όπως τα

αλογόνα και πολλά μέταλλα μεταπτώσεως, συχνά διευκολύνουν την διασυστημική διασταύρωση και φωσφορίζουν.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το φάσμα εκπομπής ενός χρωμοφόρου είναι τυπικά ένα κατοπτρικό είδωλο του φάσματος απορρόφησης της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_1$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρονική διέγερση δεν μεταβάλλει σημαντικά τη γεωμετρία του πυρήνα και η απόσταση των δονητικών επιπέδων της διεγερμένης κατάστασης είναι παρόμοια με εκείνη της βασικής κατάστασης. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι τα φάσματα εκπομπής φθορισμού που καταγράφονται με ένα φασματοφωτόμετρο συχνά εμφανίζουν παρόμοιες, αλλά αντίστροφες, δονητικές δομές με εκείνες που παρατηρούνται στα φάσματα απορρόφησης.

Από τις παραπάνω διαδικασίες αποδιέγερσης των διεγερμένων καταστάσεων αυτές που έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα για το χρωμοφόρο του βενζολίου είναι ο φθορισμός και η διασυστημική διασταύρωση $S_1 \rightarrow T_1$. Η εσωτερική μετατροπή $S_1 \rightarrow S_0$ είναι συνήθως αμελητέα λόγω της μεγάλης διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων διεγερμένης και βασικής. Η αποδιέγερση της S_1 μέσω διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$ είναι πιο αποδοτική σε βάρος του φθορισμού όσο πιο κοντά είναι ενεργειακά η S_1 και η T_1 . Το ίδιο ισχύει και για τη διασυστημική διασταύρωση $T_1 \rightarrow S_0$, δηλαδή σε μόρια που υπάρχει δονητική στάθμη της βασικής κατάστασης που βρίσκεται ενεργειακά κοντά στην τριπλή κατάσταση T_1 , η $T_1 \rightarrow S_0$ ευνοείται. Ο χρόνος ζωής της κάθε διεγερμένης κατάστασης εξαρτάται από τις ταχύτητες των πορειών που την αποδιηγείρουν. Για παράδειγμα, αν υποθεθεί ότι η T_1 ενός μορίου αποδιηγείται μόνο με τη διασυστημική διασταύρωση $T_1 \rightarrow S_0$ (που είναι απαγορευμένη), ο χρόνος ζωής της θα είναι μεγάλος.

2.4 ΦΩΤΟΝΙΑΚΗ (ΚΒΑΝΤΙΚΗ) ΑΠΟΔΟΣΗ

Οι κβαντικές αποδόσεις μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες χαλάρωσης των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων, όπως τα ποσοστά ακτινοβόλων και μη-ακτινοβόλων διαδικασιών. Επιπλέον, μπορούν να βρουν εφαρμογές στον προσδιορισμό των χημικών δομών και της καθαρότητας ενός δείγματος^{11b}. Η κβαντική απόδοση εκπομπής μπορεί να οριστεί ως το κλάσμα των

μορίων που εκπέμπει ένα φωτόνιο μετά την άμεση διέγερση από μία πηγή φωτός^{11c}. Έτσι, η κβαντική απόδοση εκπομπής είναι επίσης ένα μέτρο της σχετικής πιθανότητας της ακτινοβολούσας χαλάρωσης των ηλεκτρονικά διεγερμένων μορίων. Γενικά, το ποσοστό κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κάθε διεργασία αποδιέγερσης εκφράζεται με την *κβαντική ή φωτονιακή απόδοση* (Φ_X) της συγκεκριμένης διεργασίας:

$$\Phi_X = \frac{\text{αριθμός μορίων που υποβάλλονται στη διεργασία (X)}}{\text{ολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (\text{eq 2.6})$$

Η διαφορική μορφή της κβαντικής απόδοσης είναι:

$$\Phi = \frac{d[x]/dt}{n} \quad (\text{eq 2.7})$$

Όπου:

$d[x]/dt$ το ποσοστό μεταβολής της μετρήσιμης ποσότητας (X)

n ο αριθμός των φωτονίων (mol ή einstein) που απορροφήθηκαν στη μονάδα του χρόνου.

Μια εναλλακτική έκφραση της παραπάνω σχέσης είναι η εξής:

$$\Phi = \frac{k_i}{\sum k_i} \quad (\text{eq 2.8})$$

Με k_i συμβολίζεται η σταθερά ταχύτητας της συγκεκριμένης μεταβολής (X) και με $\sum k_i$ το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας όλων των διεργασιών αποδιέγερσης του μορίου.

Το σύνολο των επιμέρους κβαντικών αποδόσεων πρέπει να είναι ίσο με την μονάδα. Η Φ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε φωτοφυσικές διεργασίες, είτε σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

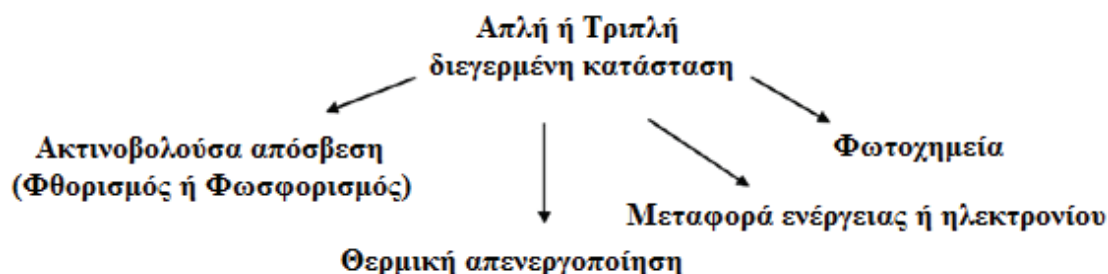
Οι κβαντικές αποδόσεις ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό, από πολύ αναποτελεσματικά φωτόνια (10^{-6}), μέχρι φωτόνια που είναι πολύ αποτελεσματικά (10^6). Τιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα ($\Phi > 1$) υποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα αλυσιδωτές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει για παράδειγμα σε έναν πολυμερισμό.

Συχνά γίνεται διάκριση μεταξύ της πρωτογενούς κβαντικής απόδοσης, που εστιάζει μόνο στην πρώτη αντίδραση (εδώ η κβαντική απόδοση δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 1) και της δευτερογενούς κβαντικής απόδοσης, που εστιάζει επί του συνολικού αριθμού των μορίων που σχηματίζονται μέσω δευτερευουσών αντιδράσεων και στην περίπτωση αυτή η κβαντική απόδοση μπορεί να είναι υψηλή.

2.5 (ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΗ) ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ^{12a,12b}

Οι δια- και ενδο-μοριακές αλληλεπιδράσεις διεγερμένων καταστάσεων αναφέρονται στη μεταφορά ενέργειας ή και στη μεταφορά ηλεκτρονίων που δραστηριοποιούνται στις διεγερμένες καταστάσεις των διαφόρων συστημάτων, δυαδικών ή πολυχρωμοφορικών. Προϊόντα τέτοιων διεργασιών δύναται να είναι excimer (διεγερμένο διμερές), διμερή ή ολιγομερή, που σχηματίζονται μόνο στις διεγερμένες καταστάσεις.

Ανάμεσα στις πιθανές οδούς απενεργοποίησης (χαλάρωσης) μιας διεγερμένης κατάστασης (απλής ή τριπλής), που συνοψίζονται στο *σχήμα 2.6*, συζητείται η μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίου.

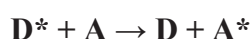


Σχήμα 2.6: Διάφοροι οδοί χαλάρωσης μιας διεγερμένης κατάστασης

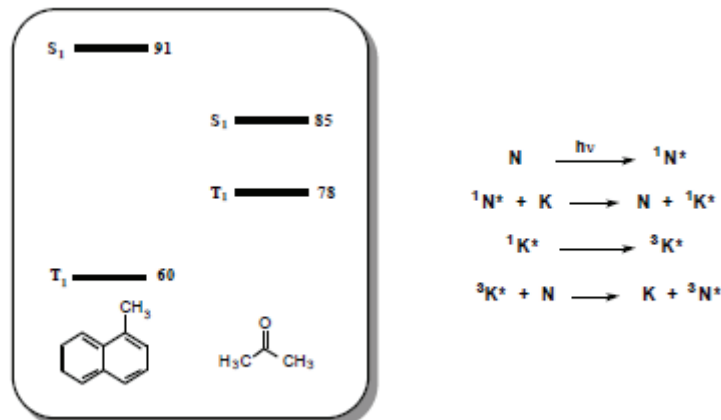
Μεταφορά ενέργειας διέγερσης από τον δότη στον δέκτη πραγματοποιείται όταν ένα μόριο δέκτης ενέργειας τοποθετείται πλησίον του διεγερμένου μορίου δότη ενέργειας. Μετά τη μεταφορά της ενέργειας, ο δότης μεταπίπτει στην βασική του κατάσταση και ο δέκτης σχηματίζει μία από τις διεγερμένες του καταστάσεις. Μια φωτο-επαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου μπορεί να ξεκινήσει μετά τη φωτοδιέγερση, όταν ένα διεγερμένο μονήρες ηλεκτρόνιο στο LUMO τροχιακό του δότη ηλεκτρονίων

μεταφέρεται στο κενό μοριακό τροχιακό (LUMO) του δέκτη. Οι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

Παρουσία ενός μορίου χαμηλότερης ενεργειακά διεγερμένης κατάστασης (δέκτης, **A**), το διεγερμένο μόριο ενός δότη (**D***) μπορεί να αποδιεγερθεί μέσω μιας διεργασίας γνωστής ως μεταφορά ενέργειας, η οποία παριστάνεται από την ακόλουθη αλληλουχία διεργασιών:



Μια τέτοια αντίδραση μεταξύ των **D*** και **A** χαρακτηρίζεται ως **απόσβεση (quenching)** για το μόριο **D** ή **ευαισθητοποίηση (sensitisation)** όταν αναφέρεται στο μόριο **A**. Έτσι, είναι δυνατό να προκύψει έμμεσα μια διεγερμένη κατάσταση, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των ολεφινών, όπου η διασυστημική διασταύρωση **S**→**T** είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απ' ευθείας δημιουργία της τριπλής κατάστασης, παρά μόνο με τη βοήθεια ευαισθητοποίησης.



Σχήμα 2.7: Αριστερά παρουσιάζονται οι κατά προσέγγιση ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων S_1 και T_1 των δύο μορίων. Δεξιά αναπαρίσταται η διαδικασία της διασυστημικής διασταύρωσης του ναφθαλενίου, ως απόρροια της ανταλλαγής ενέργειας του συστήματος 1-μεθυλο-ναφθαλένιο - ακετόνη.

Για να λάβει χώρα μεταφορά ενέργειας, θα πρέπει το ενεργειακό επίπεδο της διεγερμένης κατάστασης του **D*** να είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο του **A*** και η χρονική κλίμακα της διαδικασίας μεταφοράς ενέργειας να είναι γρηγορότερη της

διάρκειας ζωής του D^* . Δύο πιθανοί τύποι μεταφοράς ενέργειας είναι γνωστές, η ακτινοβολούσα και η μη-ακτινοβολούσα (μη ακτινοβόλος) μεταφορά ενέργειας.

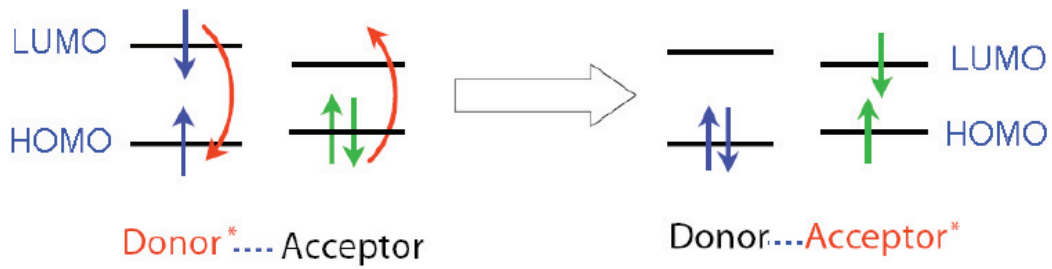
Ακτινοβολούσα μεταφορά συμβαίνει όταν η επιπλέον ενέργεια του D^* εκπέμπεται με τη μορφή φωταύγειας και η ίδια ακτινοβολία απορροφάται από τον δέκτη (A).



Για να είναι αποτελεσματική μια τέτοια διαδικασία, επιβάλλεται τα μήκη κύματος όπου εκπέμπει το D^* να επικαλύπτονται με εκείνα στα οποία απορροφά το A. Αυτός ο τύπος αλληλεπίδρασης λειτουργεί ακόμη και όταν η απόσταση μεταξύ του δότη και του δέκτη είναι μεγάλη (100 Å). Ωστόσο, αυτή η ακτινοβολούσα διαδικασία είναι αναποτελεσματική, επειδή η φωταύγεια είναι μία τρισδιάστατη διαδικασία, όπου μόνο ένα μικρό κλάσμα του εκπεμπόμενου φωτός μπορεί να προσληφθεί από τον δέκτη (A).

Ο δεύτερος τύπος, η μη- ακτινοβόλος μεταφορά ενέργειας, είναι πιο αποτελεσματική. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν αυτό το είδος της μεταφοράς ενέργειας: οι μηχανισμοί *Förster* και *Dexter*.

2.5.1 Μηχανισμός Förster: Ο μηχανισμός Förster είναι επίσης γνωστός ως μηχανισμός Coulomb ή επαγόμενη αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου. Αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Förster^{12c,12d}. Εδώ, η ταινία εκπομπής ενός μορίου (δότης) επικαλύπτεται από τη ζώνη απορρόφησης του άλλου μορίου (δέκτης). Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί ταχεία μεταφορά ενέργειας χωρίς εκπομπή φωτονίου. Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει «μετανάστευση» της ενέργειας συντονισμού σύζευξης των ηλεκτρικών διπόλων από ένα διεγερμένο μόριο (δότης) σε ένα μόριο δέκτη. Με βάση τη φύση των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του δότη και του δέκτη, η διαδικασία αυτή μπορεί να υφίσταται σε μεγάλες αποστάσεις (30 έως 100 Å). Αυτού του είδους ο μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας απεικονίζεται παρακάτω (σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Μηχανισμός δράσης μεταφοράς ενέργειας σύμφωνα με τον Förster

Στο σχήμα 2.8, ένα ηλεκτρόνιο του διεγερμένου δότη τοποθετημένο στο LUMO τροχιακό μεταπίπτει στο HOMO και η απελευθερούμενη ενέργεια μεταφέρεται στο δέκτη μέσω αλληλεπιδράσεων Coulomb. Ως αποτέλεσμα, ένα ηλεκτρόνιο βρισκόμενο αρχικά στο HOMO τροχιακό του δέκτη προωθείται στο LUMO του. Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί μόνο σε απλές καταστάσεις του δότη και του δέκτη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη φύση των αλληλεπιδράσεων (διπόλου-επαγόμενου διπόλου), δεδομένου ότι μόνο μεταβάσεις με διατήρηση της πολλαπλότητας διαθέτουν μεγάλες διπολικές ροπές. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό λαμβάνοντας υπόψη τη φύση της διεγερμένης κατάστασης τόσο της απλής, όσο και της τριπλής κατάστασης. Η τριπλή κατάσταση διαθέτει δομή διρρίζας, έτσι ώστε να είναι λιγότερο πολική, καθιστώντας δύσκολη την αλληλεπίδραση μεταξύ μεγάλων αποστάσεων (π.χ. μηχανισμός Förster).

Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας (k_{ET}) σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό μπορεί να υπολογισθεί από την εξίσωση 2.9:

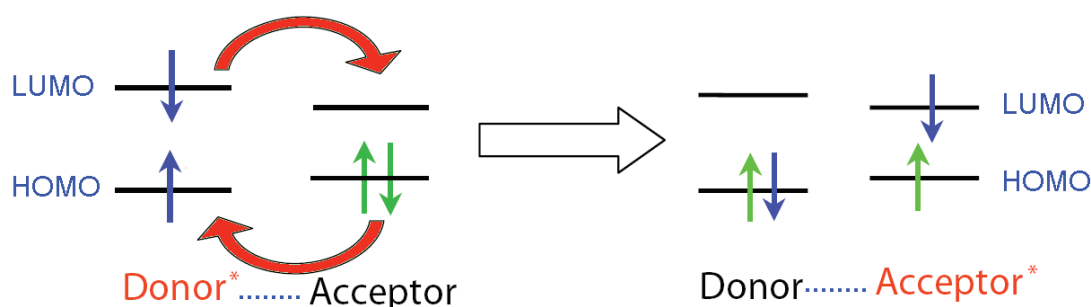
$$k_{ET} = k_D R_F^6 \left(\frac{I}{R} \right)^6 \quad (eq\ 2.9)$$

όπου k_D είναι η σταθερά ρυθμού εκπομπής του δότη, R είναι η απόσταση μεταξύ των χρωμοφώρων, και το R_F είναι η ακτίνα Förster, η οποία μπορεί να οριστεί ως η απόσταση (μεταξύ του δότη και του δέκτη), στην οποία το 50% της διεγερμένης κατάστασης αποσβάνει με μεταφορά ενέργειας. Ή αλλιώς η απόσταση, στην οποία η μεταφορά ενέργειας έχει την ίδια σταθερά ρυθμού όπως η απόσβεση της διεγερμένης κατάστασης μέσω ακτινοβόλων και μη-ακτινοβόλων καναλιών ($k_{ET} = k_r + k_{nr}$). Το

R_F υπολογίζεται από την επικάλυψη του φάσματος εκπομπής της διεγερμένης κατάστασης του δότη (D^*) και το φάσμα απορρόφησης του δέκτη (A)^{12e}.

2.5.2 Μηχανισμός Dexter: Ο μηχανισμός Dexter είναι μια μη-ακτινοβολούσα διαδικασία μεταφοράς ενέργειας, η οποία περιλαμβάνει μια διπλή ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του δότη και του δέκτη, όπως φαίνεται στο *σχήμα 2.9*^{12f}. Παρά το γεγονός ότι σε αυτόν τον μηχανισμό συμμετέχει διπλή ανταλλαγή ηλεκτρονίων, ωστόσο δε διαμορφώνεται κατάσταση διαχωρισμένων φορτίων.

Ο μηχανισμός *Dexter* μπορεί να θεωρηθεί ως μια σήραγγα ηλεκτρονίων, μέσα από την οποία ένα ηλεκτρόνιο από το LUMO τροχιακό του δότη κινείται προς το LUMO του δέκτη, ενώ ταυτόχρονα ένα ηλεκτρόνιο από το HOMO τροχιακό του δέκτη κινείται προς το HOMO του δότη. Σε αυτόν το μηχανισμό, είναι δυνατό να εφαρμοστούν και τα δύο είδη μεταφοράς ενέργειας, απλής-απλής και τριπλής-τριπλής. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το μηχανισμό Förster, ο οποίος λειτουργεί μόνο στις απλές καταστάσεις.



Σχήμα 2.9: Μηχανισμός δράσης μεταφοράς ενέργειας σύμφωνα με τον μηχανισμό Dexter

Για να λειτουργήσει αυτή η διπλή διαδικασία ανταλλαγής ηλεκτρονίων θα πρέπει να υπάρχει μια επικάλυψη μεταξύ των μοριακών τροχιακών του διεγερμένου δότη και των μοριακών τροχιακών του αποδέκτη. Για μια διμοριακή διαδικασία, απαιτούνται επίσης διαμοριακές συγκρούσεις. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει μικρό εύρος αλληλεπιδράσεων (~6 έως 20 Å, ίσως και λιγότερο). Καθώς στηρίζεται στο πέρασμα μέσω σήραγγας, αυτό εξασθενεί εκθετικά με τη διαμοριακή απόσταση μεταξύ του δότη και του δέκτη^{12g}. Η σταθερά ταχύτητας μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση (eq 2.10):

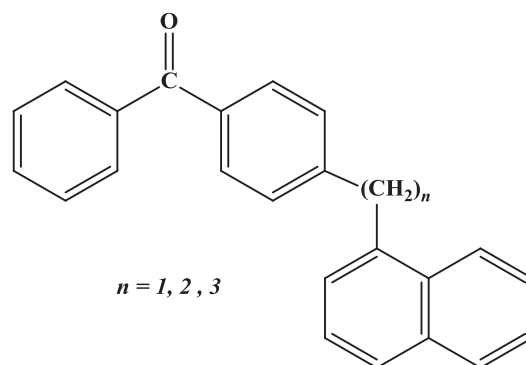
$$k_{ET} = \frac{2\pi}{h} V_0^2 J_D \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{L}\right) \quad (\text{eq 2.10})$$

όπου R_{DA} είναι η απόσταση μεταξύ του δότη και του δέκτη, J_D είναι το ολοκλήρωμα της φασματικής αλληλεπικάλυψης μεταξύ του δότη και του δέκτη, το L είναι η αποτελεσματική ακτίνα Bohr των τροχιακών μεταξύ των οποίων μεταφέρεται το ηλεκτρόνιο, h είναι η σταθερά του Planck και V_0 είναι το στοιχείο πλέγματος της ηλεκτρονικής σύζευξης μεταξύ του δότη και του δέκτη στην απόσταση επαφής.

Συγκρίνοντας τους δύο μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας, ο μηχανισμός Förster περιλαμβάνει μόνο αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, ενώ ο μηχανισμός Dexter λειτουργεί μέσω ηλεκτρονίων σήραγγας. Μία επιπλέον διαφορά έγκειται στο εύρος των αλληλεπιδράσεων. Ενώ ο μηχανισμός Förster περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις μεγαλύτερου εύρους (έως ~30-100 Å), ο μηχανισμός Dexter επικεντρώνεται σε μικρότερου εύρους (από ~6 έως και 20 Å) αλληλεπιδράσεις εξαιτίας της αναγκαιότητας αλληλεπικάλυψης των τροχιακών. Επιπρόσθετα, ο μηχανισμός Förster χρησιμοποιείται για να περιγράψει αλληλεπιδράσεις μεταξύ απλών καταστάσεων, ενώ ο μηχανισμός Dexter μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή και των δύο ειδών αλληλεπιδράσεων απλής-απλής και τριπλής-τριπλής. Ως εκ τούτου, για τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ απλής-απλής κατάστασης, είναι δυνατοί αμφότεροι οι μηχανισμοί.

2.6 ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Πρόκειται για ένα φαινόμενο που διαδραματίζει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο σε πολυχρωμοφορικά συστήματα που υπάρχουν στη φύση^{13,14} και χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία^{4,13b,15}. Η ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας λαμβάνει χώρα ανάμεσα σε μια χρωμοφόρο ομάδα, η οποία απορροφά την ακτινοβολία διεγερόμενη (**αντένα**) και μια δεύτερη που δεν απορροφά άμεσα ακτινοβολία αλλά δέχεται την ενέργεια από την αντένα. Αυτή η δεύτερη ομάδα-δέκτης δύναται να είναι οποιοσδήποτε δεσμός στο μόριο που δεν συνδέεται συζυγιακά με το χρωμοφόρο σύστημα. Κλασικό παράδειγμα αποτελούν μόρια όπως αυτό που απεικονίζεται ακολούθως:¹⁶



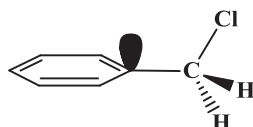
Σχήμα 2.10

Το φάσμα απορρόφησης ενός μορίου αυτού του τύπου αποτελεί ουσιαστικά τη σύνθεση των φασμάτων απορρόφησης της 4-μεθυλο-βενζοφαινόνης και του 1-μεθυλο-ναφθαλενίου. Η απορρόφηση ακτινοβολίας της χαμηλότερης ενεργειακής ζώνης του φάσματος του «σύνθετου» μορίου, έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια διέγερσης να είναι αρχικά εντοπισμένη στο χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης $-C=O$. Σ' αυτή την περίπτωση η S_1 διεγερμένη κατάσταση του μορίου έχει χαρακτήρα $(n, \pi^*)^1$. Η διασυστημική διασταύρωση στην αντίστοιχη τριπλή $(n, \pi^*)^3$ κατάσταση πραγματοποιείται ταχύτατα, ακολουθούμενη από την ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας στην τριπλή κατάσταση $(\pi, \pi^*)^3$ του ναφθαλενίου. Η εκπομπή φωσφορισμού, χαρακτηριστικό μιας $(\pi, \pi^*)^3$ κατάστασης προέρχεται από την τριπλή κατάσταση του ναφθαλενίου.

2.6.1 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπιδράσεων στο χώρο (through space interaction).¹⁷ Ο μηχανισμός *αλληλεπίδρασης δίπολων* και ο μηχανισμός *ανταλλαγής* εφαρμόζονται και στην περίπτωση της ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας, συνοδευόμενοι από τις προϋποθέσεις (σχετικά με τις αποστάσεις) που τέθηκαν παραπάνω.

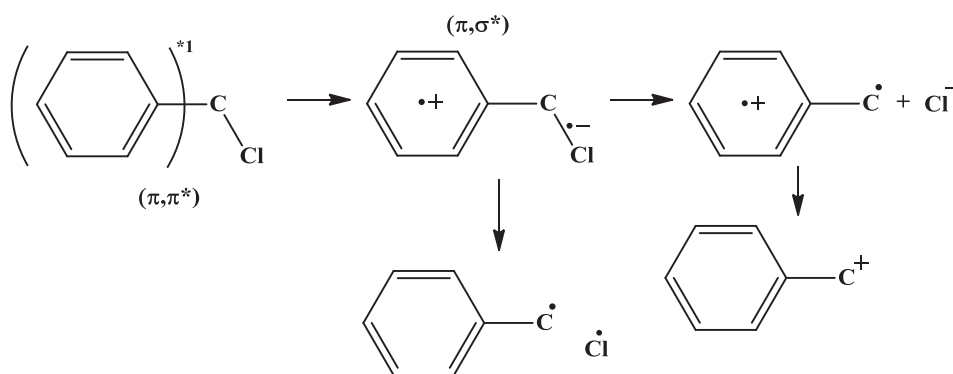
Η ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας στις περισσότερες περιπτώσεις μορίων που έχουν μελετηθεί περιλαμβάνει διέγερση ενός αρωματικού συστήματος αρχικά στην απλή π, π^* κατάσταση, μεταφορά της αποκτηθείσας ενέργειας σε ένα απομακρυσμένο από το χρωμοφόρο σ δεσμό και τελικά σχηματισμό της σ, σ^*

διεγερμένης απλής ή τριπλής κατάστασης. Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η ενεργειακή μεταφορά σχετίζεται με την αλληλεπικάλυψη των τροχιακών του σ δεσμού με τα τροχιακά του χρωμοφόρου (through space interaction). Ένα πρώτο παράδειγμα μορίου, το οποίο υφίσταται ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μέσω κατάλληλης διαμόρφωσής του στο χώρο είναι το ακόλουθο:



Σχήμα 2.11

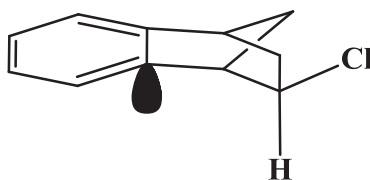
Το βενζυλοχλωρίδιο ^{18b} του σχήματος 2.11 διεγείρεται στην $(\pi, \pi^*)^1$ κατάσταση του αρωματικού δακτυλίου, από την οποία στη συνέχεια σχηματίζεται η $(\sigma, \sigma^*)^1$ κατάσταση του δεσμού C-Cl, οδηγώντας σε ομολυτική και ετερολυτική διάσπαση του δεσμού. Το ενεργειακά χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό (LUMO) αποτελεί μια σύνθεση των π^* και σ^* , άμεσα συνδεόμενη με τον βαθμό της αλληλεπικάλυψης. Όταν τα π^* και σ^* αλληλεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό στο χώρο, τότε η ενέργεια του LUMO τροχιακού εμφανίζεται μειωμένη, με αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη μεταφορά ενέργειας από τη διεγερμένη π, π^* κατάσταση του αρωματικού δακτυλίου στην σ, σ^* του δεσμού C-Cl. Μία εναλλακτική μηχανιστική εκδοχή της ευαισθητοποίησης του σ δεσμού C-Cl, αποτελεί η μεταφορά ηλεκτρονίου (electron transfer) από τη μία κατάσταση στην άλλη, η οποία απεικονίζεται παρακάτω (σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12

Ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το π^* του αρωματικού δακτυλίου (διέγερση στην $(\pi, \pi^*)^1$ κατάσταση) στο σ^* του C-Cl, οδηγώντας στο σχηματισμό μιας π, σ^* κατάστασης, από όπου ανοίγονται δύο πιθανές πορείες: είτε σύγχρονη *syn* μετάθεση είτε διάσπαση σε κατιονική δίρριζα (hot ion) και ανιόν χλωρίου. Η κατιονική δίρριζα υπόκειται μεταφορά ηλεκτρονίου οδηγώντας στο σχηματισμό του κανονικού βενζυλικού κατιόντος (relaxed cation). Το κατιόν αυτό, μαζί με τη βενζυλική ρίζα διαμορφώνουν τα τελικά προϊόντα της φωτοδιάσπασης. Το παράδειγμα του βενζυλοχλωριδίου, καθώς και ανάλογων περιπτώσεων, μελετήθηκαν από τον Cristol¹⁹, από τον οποίο προτάθηκε και ο μηχανισμός μεταφοράς e^- . Η ευαισθητοποίηση ενός χρωμοφόρου μέσω μεταφοράς είτε ενέργειας είτε ηλεκτρονίου, είναι αλληλένδετη με τη γεωμετρία των διεγερμένων καταστάσεων και ως εκ τούτου, γίνεται λόγος για μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας μέσω αλληλεπίδρασης στο χώρο (through space interaction).^{20c}

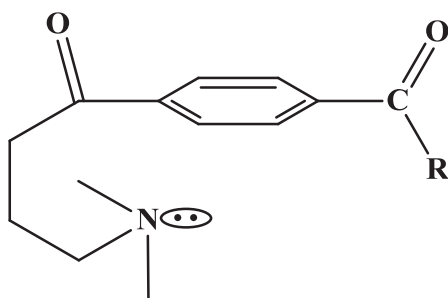
Το exo-2-βενζονορβονενυλοχλωρίδιο (exo-2-BNB) του σχήματος 2.13 αποτελεί ένα δεύτερο παράδειγμα ευαισθητοποίησης ενός σ δεσμού και συγκεκριμένα ενός δεσμού C-Cl σε β -θέση ως προς το χρωμοφόρο σύστημα.



Σχήμα 2.13

Στην περίπτωση αυτή, η απόσταση ανάμεσα στα τροχιακά του σ δεσμού C-Cl και του χρωμοφόρου του αρωματικού δακτυλίου είναι σχετικά μεγάλη. Θεωρητικοί υπολογισμοί ωστόσο δείχνουν και εδώ π^*/σ^* αλληλεπικάλυψη, με τη διάσπαση να είναι ανάλογη του βαθμού επικάλυψης. Στο *endo*-2-BNB ο βαθμός επικάλυψης π^*/σ^* είναι μικρότερος, έχοντας ως αντίκτυπο το μικρότερο βαθμό διάσπασης του δεσμού C-Cl. Οι ενώσεις αυτές εξετάστηκαν μεταξύ άλλων φωτοχημικά από τον H. Morrison, με σκοπό την διερεύνηση του μηχανισμού της ευαισθητοποίησης ενός χρωμοφόρου^{18,19,21,22}. Σχετικά με το συγκεκριμένο μόριο, ο H. Morrison^{18a} προτείνει το μηχανισμό μεταφοράς e^- (Cristol), προσθέτοντας τη διαμεσολάβηση της κατιονικής δίρριζας (hot ion) που συζητήθηκε παραπάνω.

Υπάρχουν παραδείγματα ευαισθητοποίησης μιας ομάδας, ακόμη κι όταν η απόστασή της από το δεύτερο αλληλεπιδρών μέρος περιλαμβάνει περισσότερους του ενός ή δύο ομοιοπολικούς δεσμούς. Και στην περίπτωση αυτή, το μόριο αποκτά την καταλληλότερη διαμόρφωση στο χώρο ώστε τα δύο αλληλεπιδρώντα μέρη να έρθουν όσο το δυνατό πλησιέστερα για την επίτευξη της μεταφοράς ενέργειας. Η αμινοκαρβόνυλο ένωση του σχήματος 2.14 συνιστά ένα ακόμα χαρακτηριστικό παράδειγμα ευαισθητοποίησης μέσω του χώρου.



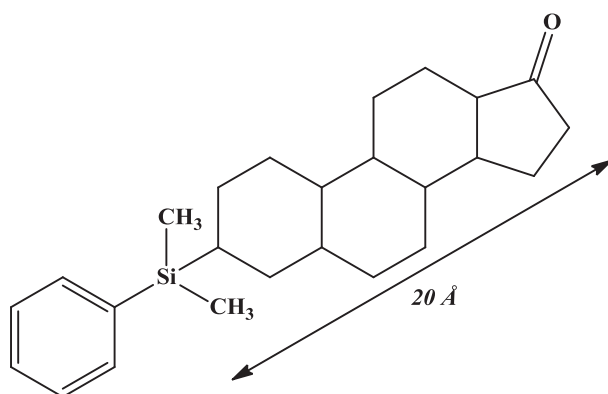
Σχήμα 2.14

Η αποδιέγερση της καρβονυλομάδας μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου από το ζεύγος ηλεκτρονίων του n_N είναι αποτελεσματική όταν η T_1 είναι π, π^* , δηλαδή όταν $R=Me$. Στην περίπτωση που η T_1 είναι n, π^* η απόσβεση δεν ευνοείται. Η αποτελεσματικότητα της απόσβεσης της καρβονυλομάδας Όταν η διεγερμένη κατάσταση έχει π, π^* χαρακτήρα, τότε λαμβάνει χώρα αλληλεπικάλυψη στο χώρο του ημικατελιημένου π τροχιακού και του μη δεσμικού τροχιακού n_N του αζώτου που βρίσκεται κάτω από τον αρωματικό δακτύλιο. Για τον ίδιο λόγο δεν ευνοείται και η επικάλυψη των $n_{CO} - n_N$. Ο μηχανισμός της απόσβεσης μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου είναι ο ίδιος με το μηχανισμό της αντίδρασης της διεγερμένης καρβονυλομάδας με αμίνες.

2.6.2 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπίδρασης των σ δεσμών του μορίου (through bond interaction). Υπάρχουν περιπτώσεις μορίων, τα οποία, παρόλο που η απόσταση μεταξύ των δύο χρωμοφώρων είναι μεγαλύτερη των 10 Å, ωστόσο παρουσιάζουν μία ιδιαίτερα αποτελεσματική ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας. Η μηχανιστική ερμηνεία της διαδικασίας μεταφοράς ενέργειας σε ανάλογα συστήματα (που δεν πληρούν τις προϋποθέσεις οποιουδήποτε άλλου μηχανισμού), επιβάλλει την εδραίωση ενός επιπλέον μοντέλου, το οποίο βασίζεται σε

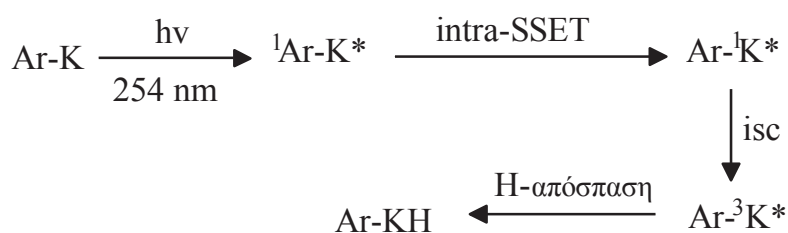
συνεχείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών ή γενικά κοντινών σ δεσμών που χωρίζουν τα δύο χρωμοφόρα (through bond interaction).

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας που ερμηνεύεται με τον παραπάνω μηχανισμό αποτελεί το στεροειδές του σχήματος 2.15²³. Στο συγκεκριμένο μόριο, ανάμεσα στα δύο χρωμοφόρα παρεμβάλλεται ένας άκαμπτος σκελετός ατόμων C (sp^3), ώστε να είναι αδύνατη η προσέγγιση των τροχιακών τους με αλληλεπιδράσεις μέσω χώρου, καθιστώντας έτσι μετρήσιμη και τη μεταξύ τους απόσταση.



Σχήμα 2.15

Ακτινοβολώντας στα 266 nm, προκαλείται η διέγερση $(\pi, \pi^*)^1$ του χρωμοφόρου της φαινυλοδιμεθυλοσιλομάδας (PhMe_2Si), η οποία ευαισθητοποιεί με τη σειρά της την καρβονυλομάδα (K) στην $(n, \pi^*)^3$ μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας στην $(n, \pi^*)^1$ κατάσταση (*intra-SSET*).



Σχήμα 2.16

Η μηχανιστική διαδικασία που θεωρείται ότι πραγματοποιείται κατά τη μεταφορά ενέργειας από το χρωμοφόρο του βενζολίου στο χρωμοφόρο της καρβονυλομάδας, ερμηνεύεται μέσω διαδοχικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σ δεσμών (TBI,

through bond interaction) του άκαμπτου σκελετού, το μέγεθος των οποίων είναι αντιστρόφως ανάλογο του συνόλου των δεσμών που μεσολαβούν. Το γεγονός ότι το αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης είναι η απόσπαση Η από το διαλύτη και ο σχηματισμός της αντίστοιχης αλκοόλης, επιβεβαιώνει τη διαδικασία διέγερσης της καρβονυλομάδας. Ο μηχανισμός αυτού του είδους, δηλαδή της έμμεσης ευαισθητοποίησης ενός χρωμοφόρου μέσω μεταφοράς ενέργειας είτε απ' ευθείας, είτε με μεταφορά ηλεκτρονίου διαμέσου αλληλεπίδρασης σ δεσμών, καθώς και οι παράγοντες που τον καθορίζουν, διερευνώνται με τη μελέτη ανάλογου τύπου μορίων²⁰.

Ανακεφαλαιώνοντας σύμφωνα με τα μέχρι στιγμής δεδομένα η ευαισθητοποίηση ενός χρωμοφόρου γίνεται με δύο μηχανισμούς. Με αλληλεπίδραση στο χώρο των τροχιακών των καταστάσεων που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας (through space interaction) και με αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δεσμών που χωρίζουν τα δύο χρωμοφόρα (through bond interaction). Ο πρώτος μηχανισμός έχει δύο επιμέρους μορφές. Στην πρώτη, η ενέργεια μεταφέρεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων των χρωμοφόρων και στη δεύτερη μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων των χρωμοφόρων.

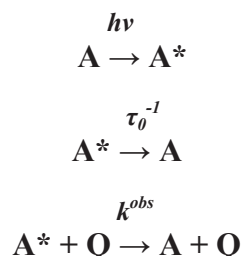
2.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ S_1 ΚΑΙ T_1 ²⁴

Η απόσβεση της πρώτης απλής ή τριπλής διεγερμένης κατάστασης μιας ένωσης Α από ένα μόριο δέκτη (Q) σε διάλυμα, ακολουθεί την κλασική σχέση Stern-Volmer:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_Q[Q] \quad (\text{eq 2.11})$$

όπου k_Q καλείται σταθερά απόσβεσης, Φ είναι η φωτονιακή απόδοση της αποδιέγερσης για συγκέντρωση αποσβέστη [Q] και Φ_0 είναι η τιμή της απουσία αποσβέστη. Οι κβαντικές αυτές αποδόσεις αποδιέγερσης της S_1 (π.χ. φθορισμός) ή της T_1 (π.χ. φωσφορισμός) συναρτήσει της συγκέντρωσης του Q υπολογίζονται πειραματικά.

Η εξίσωση Stern-Volmer προβλέπει μια γραμμική εξάρτηση του όρου Φ_0/Φ από τη συγκέντρωση του αποσβέστη. Το μέγεθος της σταθεράς απόσβεσης καθορίζεται από τις πιθανές ανταγωνιστικές διαδικασίες του φθορισμού (ή φωσφορισμού) και της απόσβεσης.



όπου τ_0 είναι ο χρόνος ζωής φθορισμού, αν πρόκειται για την S_1 , ή φωσφορισμού εάν πρόκειται για την T_1 διεγερμένη κατάσταση και k^{obs} η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης απόσβεσης. Χρησιμοποιώντας το γεγονός ότι το Φ είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του A , προκύπτει:

$$k_Q = k^{obs} \tau_0 \quad (eq\ 2.12)$$

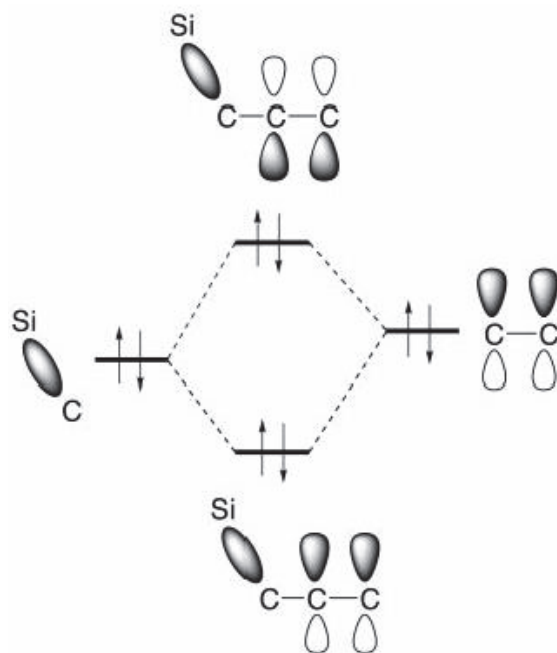
Η γραφική παράσταση του (Φ_0/Φ) συναρτήσει της $[Q]$ δίνει ως τετμημένη τη μονάδα και ως κλίση το γινόμενο $k^{obs} \tau_0$, το οποίο πιο απλά είναι ο λόγος k_Q/k_d όπου k_d η σταθερά ταχύτητας της αποδιέγερσης ($k_d = 1/\tau_0$). Στην περίπτωση που η εξίσωση Stern-Volmer δεν παριστά ευθεία, τότε η απόσβεση που εξετάζεται, αφορά περισσότερες από μία διεγερμένες καταστάσεις.

2.8 ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ^{25,26}

Τις εκτενέστερα εξεταζόμενες φωτοχημικά οργανοπυριτικές ενώσεις αποτελούν οι α-σιλυλο-κετόνες ($R_3Si-COPh$), οι οποίες βρέθηκε ότι διαθέτουν ιδιότητες που δεν παρουσιάζουν οι αντίστοιχες κετόνες με άνθρακα στη θέση του πυριτίου ($R_3C-COPh$), όπως για παράδειγμα το κίτρινο χρώμα τους. Η μελέτη τους με φασματοσκοπία UV, ανέδειξε τη χαρακτηριστική για τις ενώσεις αυτές απορρόφηση μεταξύ των 400 και 420 nm, που αποδόθηκε σε μια n,π^* τύπου διέγερση, η οποία στις ανάλογες κετόνες με άνθρακα εμφανίζεται περίπου στα 320 με 330 nm. Η αντικατάσταση λοιπόν του ατόμου του άνθρακα από αυτό του πυριτίου σε τέτοιου

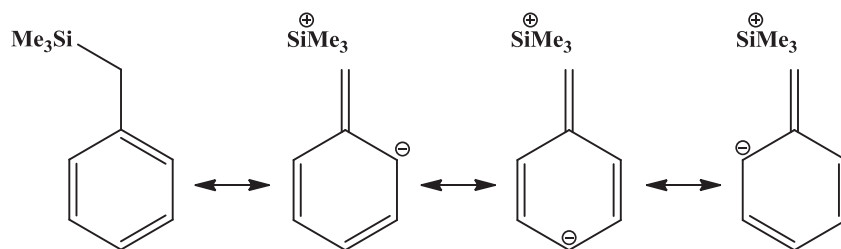
είδους συστήματα, προκαλεί μια βαθυχρωμική μετατόπιση της απορρόφησης της n,π^* διέγερσης κατά 70 nm περίπου, η οποία ευθύνεται και για το χρώμα που εμφανίζουν οι ενώσεις αυτές. Εξετάζοντας την απορρόφηση που οφείλεται στην π,π^* διέγερση, διαπιστώθηκε ότι δε διαφοροποιείται σημαντικά από την αντίστοιχη απορρόφηση των ομόλογων ενώσεων του άνθρακα, εμφανιζόμενη περίπου στα 260 nm . Η παρουσία του πυριτίου λοιπόν φαίνεται να επηρεάζει κυρίως την κατάσταση του n τροχιακού στο μόριο, οδηγώντας σε μείωση της διαφοράς ενέργειας μεταξύ n και π^* τροχιακού $\Delta E_{(n,\pi^*)}$. Η αρχική εξήγηση της παρατηρούμενης βαθυχρωμίας στις ενώσεις αυτές, που συμπεριλαμβάνει τη συμμετοχή των d τροχιακών του πυριτίου, δεν θεωρείται πλέον τόσο σημαντική^{27b,c,d}.

Ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο των οργανομεταλλικών ενώσεων του πυριτίου και συγκεκριμένα των β -πυριτυλο-ενώσεων, είναι το β -φαινόμενο πυριτίου (**β -silicon effect**)²⁸. Το σ τροχιακό ενός δεσμού C-Si είναι ενεργειακά υψηλότερο σε σύγκριση με το σ τροχιακό ενός δεσμού C-H ή C-C, ενώ η ενεργειακή αντιστοιχία του σ τροχιακού του C-Si με το π τροχιακό ενός διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα, είναι καλύτερη από εκείνη του δεσμού C-H ή C-C. Ως εκ τούτου, σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ του σ τροχιακού του C-Si με το γειτονικό π τροχιακό επιτυγχάνεται σε αλλυλοσιλάνια (σχήμα 2.17) και βενζυλοσιλάνια^{29a-d}. Αυτή η αλληλεπίδραση παράγει δύο νέα μοριακά τροχιακά. Το δεσμικό τροχιακό που παράγεται από αυτή την αλληλεπίδραση, τοποθετείται ενεργειακά χαμηλότερα από τα δύο αρχικά τροχιακά^{29e,29f}. Το αντιδεσμικό τροχιακό που προκύπτει, από την άλλη μεριά, διαθέτει υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα αντίστοιχα αρχικά. Δεδομένου ότι τα τροχιακά που αλληλεπιδρούν είναι αμφότερα πλήρη, τα δύο νέα τροχιακά θα πρέπει επίσης να είναι συμπληρωμένα και το τροχιακό υψηλότερης ενέργειας γίνεται HOMO. Συνεπώς, η αλληλεπίδραση μεταξύ του σ τροχιακού του δεσμού C-Si και του π τροχιακού του C=C προκαλεί σημαντική αύξηση του επιπέδου του HOMO, η οποία με τη σειρά της ευνοεί φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το μέγεθος μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη γωνία στρέψης του δεσμού Si-C-C=C. Όπως έχει βρεθεί, το ενεργειακό επίπεδο του HOMO είναι μέγιστο όταν η γωνία στρέψης γίνει 90° , δηλαδή όταν το σ τροχιακό του C-Si και το π τροχιακό του C=C βρεθούν στο ίδιο επίπεδο.



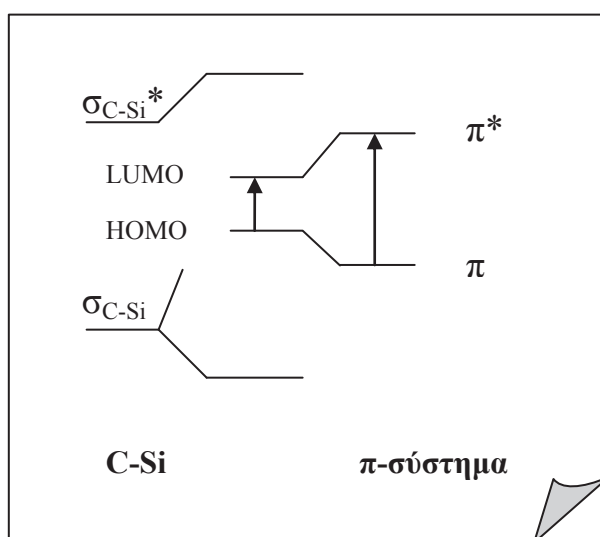
Σχήμα 2.17: Ενερειακό διάγραμμα της αλληλεπίδρασης του σ τροχιακού του δεσμού C-Si και του π τροχιακού του δεσμού C=C στο αλλυλοσιλάνιο

Ανάλογου τύπου αλληλεπιδράσεις (**β -silicon effect**) λαμβάνουν χώρα και στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων. Ο δεσμός C-Si παρουσιάζει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του C, εξαιτίας της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το σ τροχιακό του δεσμού C-Si να διαθέτει αυξημένο χαρακτήρα τροχιακού-C και κατά συνέπεια η επικάλυψή του με το ημικατελιμημένο π τροχιακό του C_{ipso} να είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη του ομόλογου δεσμού C-C. Λόγω αυτής της επικάλυψης, δημιουργείται ένα ποσοστό π -δεσμού μεταξύ του βενζυλικού C και του C_{ipso} , προκαλώντας ταυτόχρονα και την εξασθένιση του δεσμού C-Si. Μία επιπλέον απόρροια αυτής της αυξημένης σ - π επικάλυψης, αποτελεί η εμφάνιση του υπερσυζυγιακού φαινομένου σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την περίπτωση ενός δεσμού C-H ή C-C και κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη σταθεροποίηση της π, π^* κατάστασης. Το φαινόμενο αυτό αναδεικνύεται και με τις παρακάτω δομές συντονισμού, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα ένα σιλυλο-παράγωγο του βενζολίου.



Σχήμα 2.18: Δομές συντονισμού του τριμεθυλο-βενζυλοσιλανίου

Αργότερα, η μέριση της **EA** (Electron Affinity) οργανοπυριτικών ενώσεων ανέδειξε ενεργειακά χαμηλά σ_{C-Si}^* τροχιακά, τα οποία δύνανται να αλληλεπιδρούν με τα π^* τροχιακά του αρωματικού δακτυλίου, μειώνοντας έτσι σημαντικά την ενέργειά του^{27b,c,d} (σχήμα 2.19).

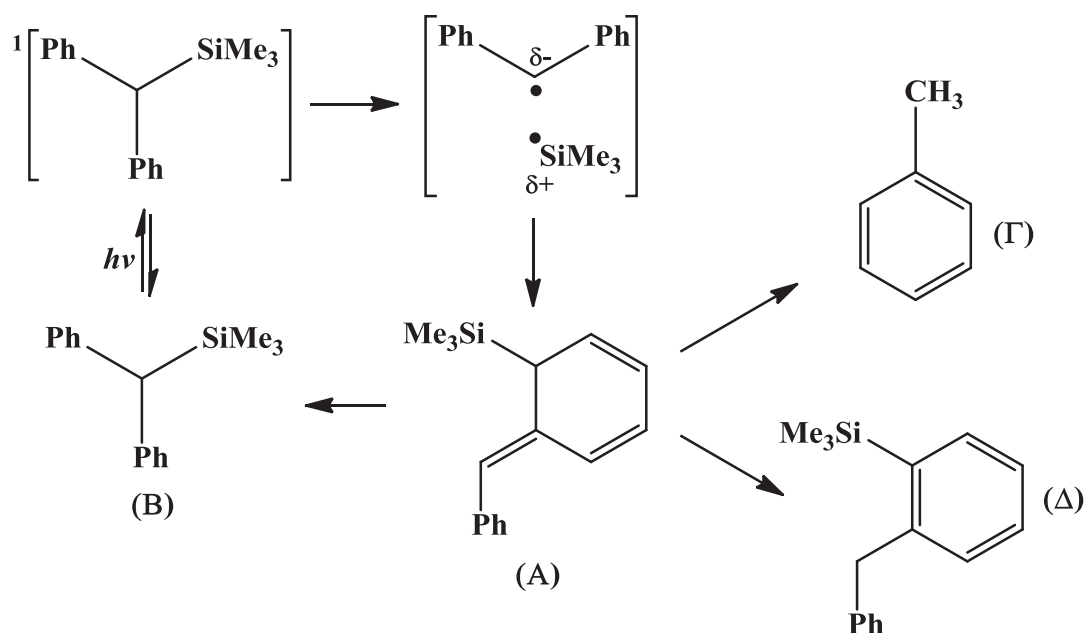


Σχήμα 2.19

Ανάμεσα στις οργανομεταλλικές ενώσεις του πυριτίου, τα βενζυλοπυριτικά παράγωγα ($R-C_6H_4-CR^1R^2-SiX_3$) φαίνεται να έλκουν το ερευνητικό ενδιαφέρον κατά τις τελευταίες δεκαετίες, εξαιτίας της δυνατότητάς τους να υφίστανται φωτοχημικές αντιδράσεις, όπως είναι η ομόλυση του δεσμού C-Si, ή η 1,3-σιγματροπική μετάθεση της πυριτυλο-ομάδας^{30a,b,c}. Το εκτενέστερα εξεταζόμενο βενζυλοπυριτικό σύστημα αποτελεί το μόριο του $PhCH_2SiMe_3$. Αρχικές μελέτες^{25e} της ένωσης σε υαλώδη κατάσταση μήτρας (matrix, 77 K), τη χαρακτήρισαν *ανενεργή* σε φωτοχημικές διεργασίες. Ενώ (νωρίτερα), οι *Kira et al.*^{25f} είχαν διαπιστώσει τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si σε μικρά αλλά ανιχνεύσιμα ποσοστά.

Ο *Hiratsuka* και οι συνεργάτες του^{30b}, μελετώντας μετέπειτα τη φωτοχημική συμπεριφορά του $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ με μια σειρά πειραματικών και θεωρητικών ερευνών, υποστήριξαν ότι το μόριο υφίσταται φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si διεγερόμενο στην πρώτη απλή (S_1) ή τριπλή (T_1) κατάσταση με σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης προέκυψε, κατά κάποιο τρόπο, εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (στους 77 K) από τη φύση του διαλύτη. Οι Ιάπωνες ερευνητές λοιπόν, υποστήριξαν ότι σε πυρηνόφιλο διαλύτη (MeOH), το μόριο διεγείρεται στην S_1 , από όπου μεταβαίνει σε μια «διαίτερη» απλή διεγερμένη κατάσταση ($X\text{-state}$). Η κατάσταση αυτή, που θεωρείται πιθανή μόνο για τις αντίστοιχες πυριτικές ενώσεις, οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια στην παραγωγή της βενζυλικής ρίζας (PhCH_2^\bullet). Αντίθετα, η ίδια ένωση σε μη-πολικό διαλύτη (3MP) μεταβαίνει στην T_1 διεγερμένη κατάσταση, από όπου απορροφώντας κι ένα δεύτερο φωτόνιο παράγει την κατιονική ρίζα του μητρικού μορίου, καθώς και την α -τριμεθυλοπυριτυλο-βενζυλική ρίζα ($\text{PhC}^\bullet\text{HSiMe}_3$).

Εν συνεχεία κι ενώ το βασικό βενζυλοπυριτικό σύστημα ($\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$) χαρακτηρίζεται ως φωτοχημικά αδρανές, η μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ ^{30a} (σε θερμοκρασία δωματίου) καταδεικνύει ως κυρίαρχη φωτοχημική πορεία του μορίου την 1,3-μετάθεση της SiMe_3 ομάδας, μέσω διέγερσης στην S_1 κατάσταση. Δημιουργείται έτσι ένα σταθερό κυκλοεξατριενικού τύπου ενδιάμεσο (A), η διαμεσολάβηση του οποίου ανιχνεύθηκε με παλμική φωτόλυση με laser, ενώ η ανάλυση προϊόντων χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των Γ και Δ όπως φαίνεται στο *σχήμα 2.20*. Σύμφωνα με τους *Leigh et.al*^{30c}, ανάλογη φωτοχημική συμπεριφορά υιοθετείται και από μια σειρά βενζυλοδισιλανίων.



Σχήμα 2.20: Φωτοχημική πορεία της ένωσης $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ σε MeOH

Επιπλέον, οι *Dinnocenzo et al.*^{31a}, καθώς και οι *Baciocchi et al.*^{31b}, εξετάζουν βενζυλοπυριτικές ενώσεις ($\text{ArCH}_2\text{SiMe}_3$) ως προς την ικανότητά τους να υφίστανται φωτοϊονισμό. Το συμπέρασμα που προκύπτει από τις μελέτες αυτές είναι ότι παρουσία ενός πυρηνόφιλου διαλύτη, όπως το MeCN , η κατιοντική ρίζα που παράγεται με απόσπαση ηλεκτρονίου από το μόριο, υπόκειται σε διάσπαση του δεσμού C-Si παράγοντας τη βενζυλική ρίζα, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Επειδή καθοριστικό ρόλο σ' αυτή τη διεργασία παίζουν τα μόρια του περιβάλλοντος μέσου, η ενέργεια ιονισμού στην υγρή φάση είναι σημαντικά διαφορετική απ' αυτή στην αέρια φάση. Σε πολικούς διαλύτες και ειδικά σε υδατικά διαλύματα, η ενέργεια φωτοϊονισμού (IP_{liq}) είναι ουσιαστικά χαμηλότερη από αυτή στην αέρια φάση (IP_{gas}) λόγω σταθεροποίησης του ζεύγους κατιόντος-ηλεκτρονίου. Ο φωτοϊονισμός συναγωνίζεται το φθορισμό, την εσωτερική μετατροπή (ic) και την διασυστημική διασταύρωση (isc). Αποτελεί χαρακτηριστικό των ενώσεων με χαμηλό δυναμικό ιονισμού, ενώ επίσης παρατηρείται και στις αμίνες με σχετικά υψηλά δυναμικά ιονισμού.

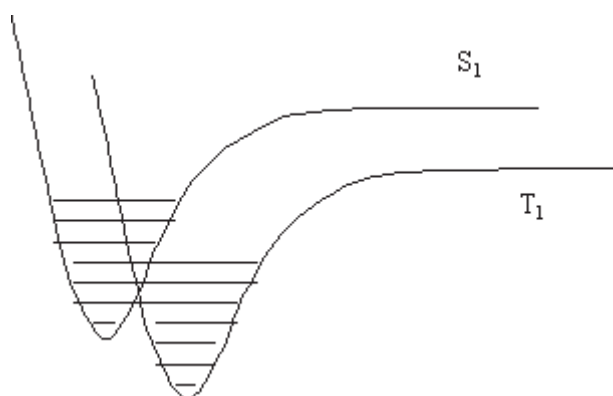
Η ενέργεια ιονισμού (IP_{liq}) ορίζεται από τη σχέση:

$$IP_{liq} = IP_{gas} - P_+ - V_0$$

όπου IP_{gas} η ενέργεια ιονισμού στην αέρια κατάσταση, P_+ η ενέργεια σταθεροποίησης του κατιόντος από τον διαλύτη και V_0 η ενέργεια επιδιαλύτωσης του ηλεκτρονίου.

2.9 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΒΑΡΕΟΣ ΑΤΟΜΟΥ^{10a,32}

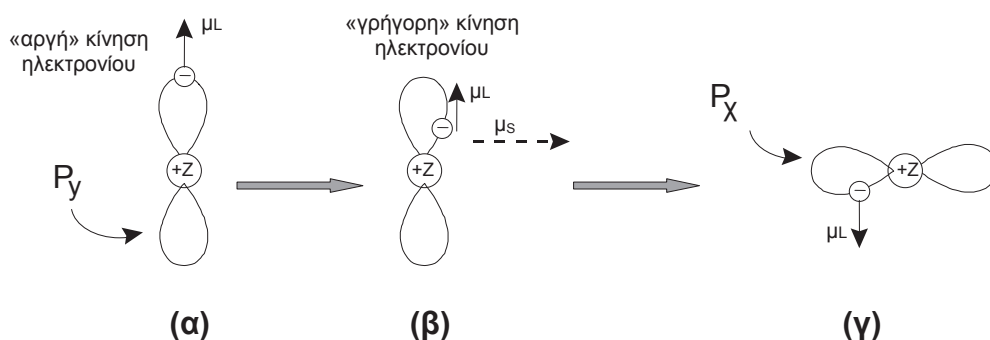
Η διασυστημική διασταύρωση είναι ο μόνος μηχανισμός μέσω του οποίου το μόριο μετακινείται μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας. Η διάσχιση αυτή εξαρτάται από την σύζευξη spin-τροχιάς. Εάν η σύζευξη spin-τροχιάς είναι ισχυρή, η περιστροφική και η τροχιακή γωνιακή ορμή αλληλεπιδρούν και οι ηλεκτρονικές καταστάσεις δεν μπορούν πλέον να χαρακτηρίζονται ως καθαρές απλές ή τριπλές. Η αλληλεπίδραση συνδέει τα «συστατικά» περιστροφή και τροχιακό, έτσι ώστε ένα ποσοστό τριπλής κατάστασης να αναμιγνύεται με την απλή. Δεδομένου ότι αυτές οι καταστάσεις δεν είναι πλέον καθαρές ως προς την πολλαπλότητα του spin, οι κανόνες επιλογής που καθορίζουν την επιτρεπτότητα μιας διέγερσης, παύουν να ισχύουν και το μόριο κινείται ελεύθερα μεταξύ των καταστάσεων αυτών. Η σύζευξη spin-τροχιάς συνήθως απεικονίζεται ως μια διασταύρωση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας (σχήμα 2.21) και αναλύεται προσεγγιστικά παρακάτω.



Σχήμα 2.21: «Ανάμειξη» διεγερμένων καταστάσεων

Σύμφωνα με μια απλοποιημένη προοπτική, ένα ηλεκτρόνιο κινούμενο σε ένα \mathbf{p}_y τροχιακό επηρεάζεται από δύο μαγνητικά πεδία που καλύπτουν το χώρο στον οποίο

κινείται το ηλεκτρόνιο. Προκύπτουν έτσι δύο μαγνητικές ροπές, μια λόγω spin, μ_s και μια λόγω τροχιάς, μ_L , που παριστάνονται με ανύσματα όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

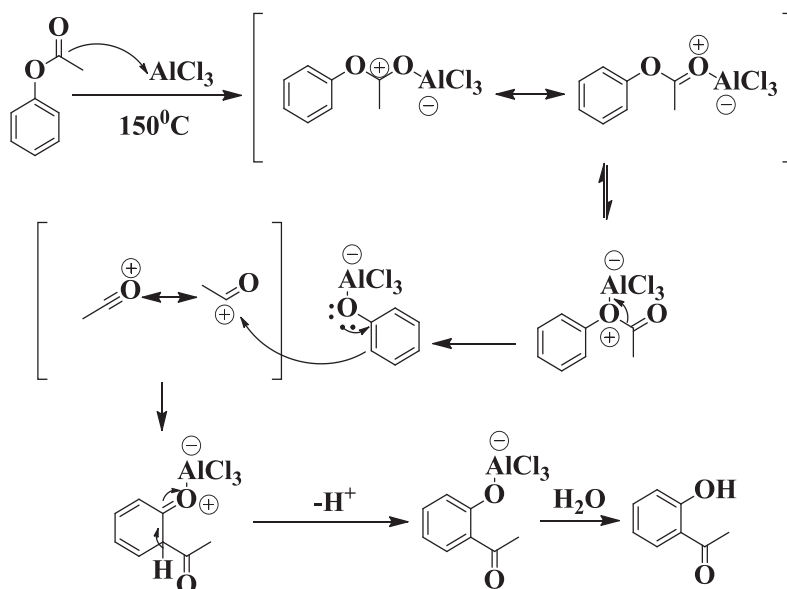


Σχήμα 2.22

Η ταχύτητα με την οποία κινείται το ηλεκτρόνιο είναι ανάλογη της ισχύος του μαγνητικού πεδίου. Όταν το ηλεκτρόνιο κινείται στις «κορυφές» των λοβών του τροχιακού p_y , τότε η ταχύτητά του είναι η ελάχιστη [σχήμα 2.22 (α)], ενώ όταν προσεγγίζει τον πυρήνα, η ταχύτητά του γίνεται μέγιστη (πλησιάζει την ταχύτητα του φωτός), ώστε να αποφευχθεί η ένωση μ' αυτόν, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ισχύς του μαγνητικού πεδίου [σχήμα 2.22 (β)]. Όταν η τελευταία αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της, η ροπή στρέψης που ασκείται στο ηλεκτρόνιο δύναται να αλλάξει τη φορά περιστροφής του και συνεπώς την φορά της ροπής spin μ_s . Ταυτόχρονα όμως επιβάλλεται μεταβολή και της τροχιακής ροπής μ_L , ώστε η συνολική ροπή του συστήματος να παραμείνει σταθερή. Ως εκ τούτου, το ηλεκτρόνιο αναγκάζεται να κινηθεί σε ένα άλλο τροχιακό, όπως το p_x , μεταβάλλοντας την τροχιακή ροπή από L_y σε L_x [σχήμα 2.22 (γ)]. Η πιθανότητα ενός τέτοιου φαινομένου αυξάνεται παρουσία βαρέος ατόμου στο μόριο (άτομο με μεγάλο ατομικό αριθμό Z), καθώς το μέγεθος του πυρήνα επηρεάζει άμεσα την επιτάχυνση του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια, το μαγνητικό πεδίο που ευθύνεται για τη ροπή στρέψης, η οποία με τη σειρά της προκαλεί μεταβολή του spin του ηλεκτρονίου.

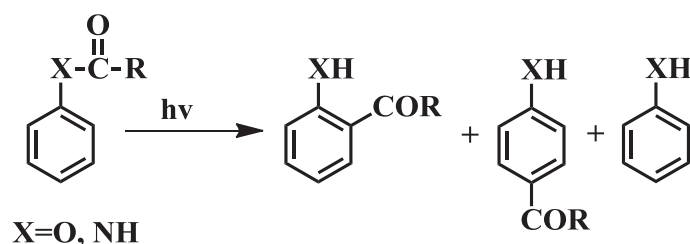
2.10 Η ΜΕΤΑΘΕΣΗ PHOTO-FRIES^{33,34}

Ανάμεσα στις πιο αξιοσημείωτες αντιδράσεις των βενζυλοπυριτικών ενώσεων τοποθετείται η 1,3-σιγματροπική μετάθεση της $-SiR_3$ ομάδας, μία αντίδραση η οποία έχει επικρατήσει ως *photo-Fries* μετάθεση. Πρόκειται για το φωτοχημικό ανάλογο της κλασσικής αναδιάταξης Fries της βασικής κατάστασης. Η μετάθεση *Fries* αφορά το μετασχηματισμό ενός φαινυλεστέρα προς μια υδροξυ-αρυλοκετόνη με κατάλυση μέσω οξέων κατά Lewis και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μια ενδομοριακή αντίδραση *Friedel-Crafts* (σχήμα 2.23).



Σχήμα 2.23: Μηχανισμός μετάθεσης Fries

Η φωτοχημική μετάθεση Fries (*photo-Fries*), η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Anderson & Reese^{34a} το 1960, περιλαμβάνει το σχηματισμό ίδιων προϊόντων με τη θερμική αντίδραση φαινυλεστέρα, αλλά πραγματοποιείται μέσω διαφορετικού μηχανισμού. Ως παράδειγμα χρησιμοποιείται ο φωτοχημικός μετασχηματισμός του οξικού φαινυλεστέρα σε *ortho*- και *para*- υδροξυ-ακετοφαινόνη (σχήμα 2.24), ωστόσο η αντίδραση αυτή έχει εφαρμοστεί σε πολλά συστήματα, όπως εστέρες καρβαμικού οξέος έχει επεκταθεί σε πολλά συστήματα, όπως εστέρες καρβοξυλικών οξέων, εστέρες καρβαμικού οξέος, καρβοξαμίδια, σουλφανιλαμίδια κ.ά.

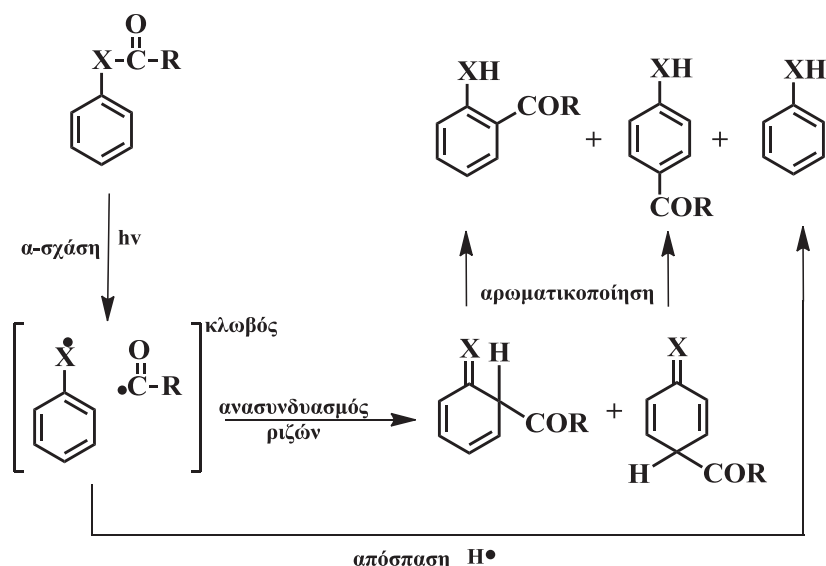


Σχήμα 2.24: Μετάθεση *photo-Fries*

2.10.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ PHOTO-FRIES

Η επικρατέστερη, έως πρόσφατα, μηχανιστική πορεία της φωτομετάθεσης Fries (σχήμα 2.25) θεωρείται ότι περιλαμβάνει ομόλυση του δεσμού του καρβονυλικού άνθρακα με το οξυγόνο μέσω απλής διεγερμένης κατάστασης^{34b}. Έτσι, προκύπτει εντός του κλωβού του διαλύτη (*cage*) ένα ζεύγος ριζών [RC*(O) + *OR], η επαναδιευθέτηση των οποίων οδηγεί σε προϊόντα ακυλομετάθεσης, ενώ η απόσπαση H από την αρυλοξυ-ρίζα καταλήγει στο σχηματισμό της φαινόλης που αποτελεί και το συνηθέστερο παραπροϊόν της αντίδρασης.

Η ανίχνευση της φαινυλοξυρίζας (PhO•) με φασματοσκοπία Raman κατά τη φωτόλυση του οξικού φαινυλέστερα^{34c}, η παγίδευση της ακετυλο ρίζας (MeC=O•) με 2-μεθυλο-νιτροζοπροπάνιο^{34d}, καθώς και η μέτρηση του κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (¹⁸O στο φαινολικό οξυγόνο, ¹⁴C στον α-άνθρακα και ¹⁴C στον ο-άνθρακα) κατά τη *photo-Fries* μετάθεση του *p*-μεθοξυφαινυλοξικού εστέρα^{34e}, αποτελούν ενδείξεις που συναινούν στη μεσολάβηση του μηχανιστικού αυτού μοντέλου.



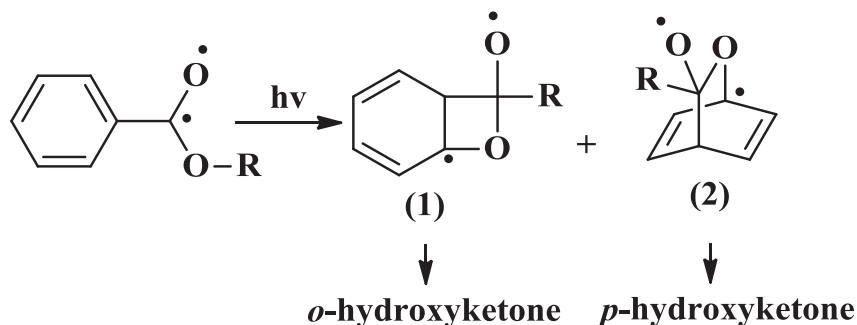
Σχήμα 2.25: Μηχανισμός μετάθεσης *photo-Fries* μέσω κλωβού του διαλύτη

Σύμφωνα με τους Miranda et al.^{34f,g}, η φωτοβόληση των *ortho*- και *para*-ακετοξυακετοφαινονών δεν οδηγεί στο σχηματισμό φωτοπροϊόντων, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες κυκλικές ακετάλες, από την ακτινοβόληση των οποίων προκύπτουν προϊόντα μετάθεσης *photo-Fries*. Την αδράνεια αυτή των αρωματικών κετονών αποδίδουν στην ταχύτατη διασυστημική διασταύρωση (i.s.c.) προς την τριπλή τους κατάσταση (T_1), με αποτέλεσμα την «αποπληθυσμοποίηση» της απλής διεγερμένης κατάστασης, απουσία της οποίας δεν παρατηρείται *photo-Fries* αντίδραση.

Το μηχανιστικό σχήμα της *photo-Fries* αντίδρασης (σχήμα 2.25), σύμφωνα με το οποίο τα προϊόντα της μετάθεσης προκύπτουν μέσω επαναδιευθέτησης των σχηματιζόμενων ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη, ενισχύεται από τις μελέτες των Frank, Rabinowitch, Noyes και Tyler³⁵. Με βάση λοιπόν τις υποδείξεις τους (eq 2.13) για συστήματα διαφορετικά από αυτά που μελετούνται στην παρούσα διατριβή, οι ρίζες που παράγονται μετά την ομόλυση κι εφόσον η μοριακή ακτίνα παραμένει σχεδόν ίδια, αυτές που διαθέτουν αυξημένη μάζα οδηγούν σε ευνοϊκότερη διαφυγή από τον κλωβό και σε σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Ενώ οι ελαφρύτερες ρίζες παραμένουν περισσότερο εντός του κλωβού, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη πιθανότητα ανασυνδυασμού τους προς σχηματισμό *photo-Fries* προϊόντων.

$$\frac{k_{diffusion}}{k_{combination}} \propto \frac{\sqrt{m}}{r^2} \quad (eq\ 2.13)$$

Οι Anderson και Reese^{34a} έχουν προτείνει ένα διαφορετικό μηχανισμό που περιλαμβάνει τη δημιουργία κυκλικών ενδιάμεσων (σχήμα 2.26), με γνώμονα την ενδομοριακή φύση της αντίδρασης.



Σχήμα 2.26

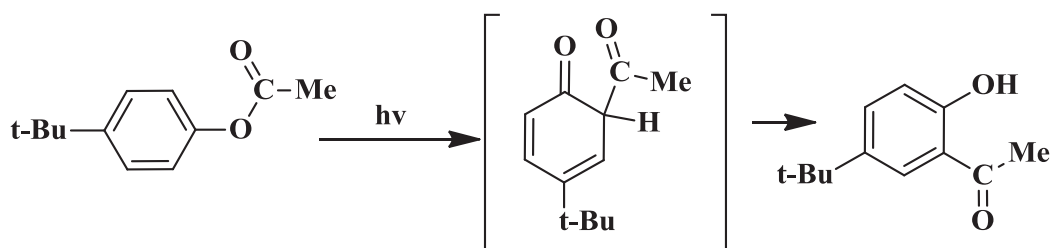
Ο σχηματισμός του *ortho*-ενδιάμεσου (1) οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου και απώλεια της αρωματικότητας, ελαττώνοντας έτσι την πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης. Αντίθετα, στο *para*-ενδιάμεσο (2) οι άνθρακες τοποθετούνται εκτός του επιπέδου του αρωματικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται επέκταση του δακτυλίου. Τα προτεινόμενα ενδιάμεσα όμως είναι ιδιαίτερα εξεζητημένα, εξαιτίας των μεγάλων γωνιακών τάσεων (strain) που παρουσιάζουν.

Μία εναλλακτική μηχανιστική πορεία^{36a} της *photo*-Fries μετάθεσης περιλαμβάνει ομολυτική διάσπαση του καρβονυλικού-αιθερικού οξυγόνου του εστέρα, με μετάθεση υποκαταστατών ή διαχωρισμό. Αρχικά, ο εστέρας απορροφά ένα φωτόνιο διασπώμενος σε ρίζες εντός του κλωβού του διαλύτη, ο ανασυνδυασμός των οποίων οδηγεί στο σχηματισμό είτε της αρχικής ένωσης, είτε των προϊόντων μετάθεσης ή και των δύο. Οι φαινολορίζες που διαχέονται του κλωβού δύναται να αποσπάσουν ένα άτομο υδρογόνου από το διαλύτη ή/και από άλλες πηγές, σχηματίζοντας φαινόλες.

2.10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Η παρουσία διάφορων αλκυλο-ομάδων στην *ortho*- ή *para*- θέση του αρωματικού δακτυλίου των εστέρων, εμποδίζει τη μετάθεση σε αυτές τις θέσεις. Ακτινοβολώντας,

για παράδειγμα, τον *para*-(*t*-βουτυλο)-φαινυλικό μεθυλεστέρα προκύπτει η *ortho*-υδροξυκετόνη ως μοναδικό προϊόν^{36b,36c,36d}.



Σχήμα 2.27

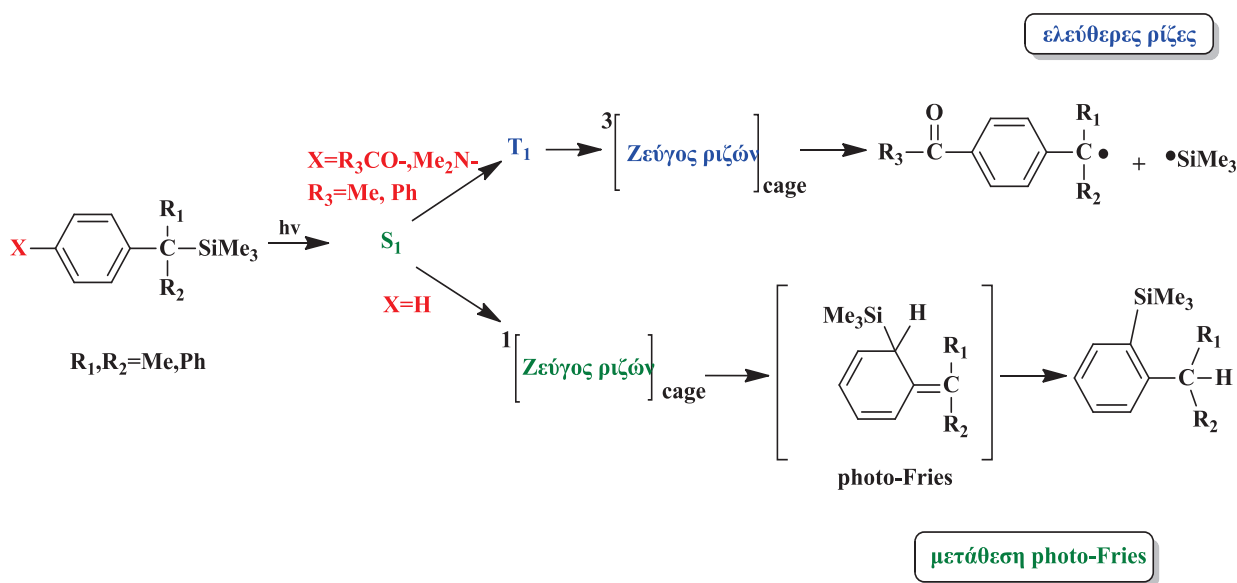
Η *photo*-Fries αναδιάταξη του *para*-(*t*-βουτυλο)-φαινυλικού μεθυλεστέρα, διαλυμένου σε κυκλοεξάνιο, διερευνήθηκε με φασματοσκοπία απορρόφησης με παλμικό laser της τάξεως των *femtoseconds*. Οι φασματικές αλλαγές μεταφοράς χαρακτηρίστηκαν στην ορατή και υπεριώδη φασματική περιοχή και επέτρεψαν για πρώτη φορά τη χρονική επίλυση των πρωτογενών σταδίων της αντίδρασης. Με τον τρόπο αυτό βρέθηκε ότι η φωτοπαραγόμενη ομολυτική διάσπαση του δεσμού CO εμφανίζεται μέσα σε 2 ps, ενώ ο geminate ανασυνδυασμός του παραγόμενου ζεύγους ριζών προς το σχηματισμό του ενδιάμεσου της υποκατεστημένης κυκλοεξαδιενόνης διαρκεί 13 ps. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποστηρίζουν ένα μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο η αρχική αντίδραση προχωρά από τη βασική $\pi\pi^*$ διεγερμένη κατάσταση, μέσω ενός φράγματος, σε μια $\pi\sigma^*$ διασπαστική κατάσταση.^{36e}

2.10.3 Η ΜΕΤΑΘΕΣΗ PHOTO-FRIES ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ^{8,30,37}

Η φωτοβόληση αρωματικών οργανοπυριτικών συστημάτων οδηγεί στην ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si, η οποία πραγματοποιείται μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης (S_1). Στο στάδιο αυτό, το μόριο δύναται να παρουσιάσει δυο διαφορετικές φωτοχημικές συμπεριφορές, ανάλογα με τη φύση της πολλαπλότητας της διεγερμένης κατάστασης που μεσολαβεί. Όπως παρίσταται σχηματικά, το είδος του υποκαταστάτη -X και κατά συνέπεια, το χρωμοφόρο φαίνεται να είναι υπεύθυνο για την επικρατέστερη πορεία που θα ακολουθήσει η φωτοχημική αντίδραση (σχήμα 2.28).

Έτσι, αν η διαμεσολαβούσα διεγερμένη κατάσταση είναι η απλή (S_1), τότε ευνοείται ο ανασυνδυασμός των geminate ελεύθερων ζευγών ριζών, ο οποίος λαμβάνει χώρα εντός του κλωβού του διαλύτη, παράγοντας *photo-Fries* προϊόντα.

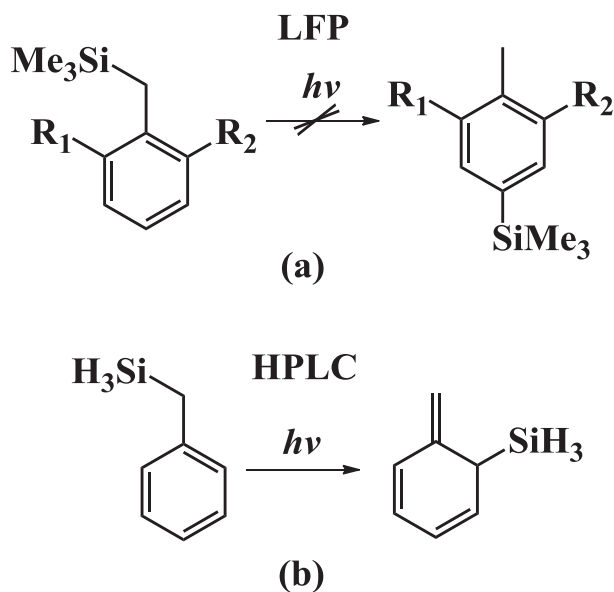
Εναλλακτικά, η πορεία της αντίδρασης μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης (T_1) ενισχύει το σχηματισμό προϊόντων ελευθέρων ριζών, δίνοντας τριπλά ζεύγη ριζών και τελικά ελεύθερες ρίζες. Γεγονός που φαίνεται να είναι αποτέλεσμα ελεύθερης διάχυσης, μιας και στην περίπτωση αυτή ο ανασχηματισμός τους είναι δυσκολότερος, λόγω της πολλαπλότητας του spin.



Σχήμα 2.28: Η φωτοχημική πορεία των βενζυλοσιλανίων και η εξάρτηση αυτής από τον υποκαταστάτη X

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί η αρκετά παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά όταν $X=R_3CO$ και $X=Me_2N$ σε αντίθεση με την ισχυρή απόκλιση των ιδιοτήτων τους στη βασική κατάσταση (Hammett σ_p σταθερών).

Θα πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, η τοποεκλεκτικότητα που παρουσιάζει η φωτομετάθεση Fries στην περίπτωση των βενζυλοπυριτικών ενώσεων. Ο Γκριτζάπης^{8g} μπλοκάροντας τις *ortho*-θέσεις του τριμεθυλοσιλυλο βενζυλικού παραγώγου, δεν παρατηρεί σχηματισμό του *para*-φωτοπροϊόντος με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης με laser (σχήμα 2.29(a)). Προς ενίσχυση του παραπάνω, ο Μπίκας^{8j} φωτοβολώντας το τριϋδρο βενζυλοσιλάνιο ανιχνεύει, με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας (HPLC), μόνο το *ortho*-κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (σχήμα 2.29(b)).



Σχήμα 2.29

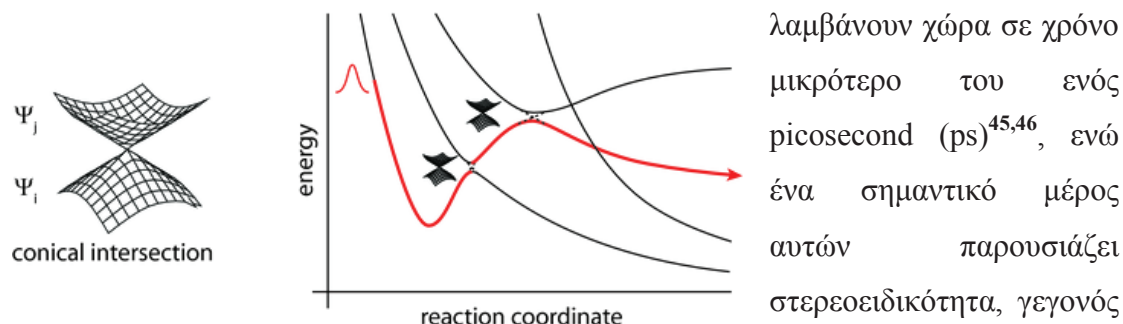
2.11 ΤΟ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ ΚΩΝΙΚΩΝ ΤΟΜΩΝ (CONICAL INTERSECTION)

Στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer και με την επίλυση της ηλεκτρονικής εξίσωσης Schrödinger, διαμορφώνονται οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surfaces- PESs). Σχεδιάζοντας την ενέργεια ενός μορίου E συναρτήσει του συνόλου των γεωμετρικών μεταβλητών του \mathbf{R} (όπως μήκη δεσμών, γωνίες, κλπ), προκύπτει μια επιφάνεια χώρου διαστάσεως \mathbf{F} , όπου η ενέργεια κατέχει το ρόλο μιας επιπλέον διάστασης, σχηματίζεται δηλαδή μια υπερεπιφάνεια διαστάσεως $\mathbf{F}+1$. Στην περίπτωση πολυατομικού μη-γραμμικού μορίου, αποτελούμενο από N άτομα, θα ισχύει: $F=3N-6$. Ωστόσο, στην οργανική χημεία το ενδιαφέρον στρέφεται κυρίως στη βασική και στις πρώτες διεγερμένες καταστάσεις (S_0, S_1, S_2, T_1).

Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την εξελικτική πορεία μιας αντίδρασης. Σχεδιάζοντας την ενέργεια E_i συναρτήσει του μήκους ενός δεσμού για παράδειγμα, το προκύπτον γράφημα ονομάζεται καμπύλη δυναμικής ενέργειας. Καθώς ο ατομικός πυρήνας κινείται, παρατηρείται η τροχιά του ως σημείο πάνω στην επιφάνεια $E(\mathbf{R})$. Τέτοιου είδους διαγράμματα, στα οποία συσχετίζονται

τροχιακά με ενεργειακές καταστάσεις, έχουν αναφερθεί στο παρελθόν³⁸⁻⁴⁴ κατά την τυποποίηση μηχανισμών θερμικών και φωτοχημικών αντιδράσεων.

Εστιάζοντας στο πεδίο της φωτοχημείας, ήταν γνωστό ότι τέτοιου τύπου αντιδράσεις



λαμβάνουν χώρα σε χρόνο μικρότερο του ενός picosecond (ps)^{45,46}, ενώ ένα σημαντικό μέρος αυτών παρουσιάζει στερεοειδικότητα, γεγονός

που συνεπάγεται σύγχρονη μηχανιστική πορεία. Επιπλέον, απευκταίες διασταυρώσεις ενεργειακών καταστάσεων αποτελούν την εκκίνηση επιστροφής ενός ηλεκτρονιακά διεγερμένου μορίου προς τη βασική του κατάσταση, μια διαδικασία προτεινόμενη από τους Van der Lugt και Oosteroff για φωτοχημικές αντιδράσεις. Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στην εμφάνιση του μηχανιστικού μοντέλου των διασταυρώσεων ή τμήσεων ενεργειακών καταστάσεων σε πολλά μοριακά συστήματα και της μεγιστοποίησης στο σημείο διασταύρωσης της πιθανότητας μετάβασης από μια διεγερμένη κατάσταση σε μια άλλη ή στη βασική.

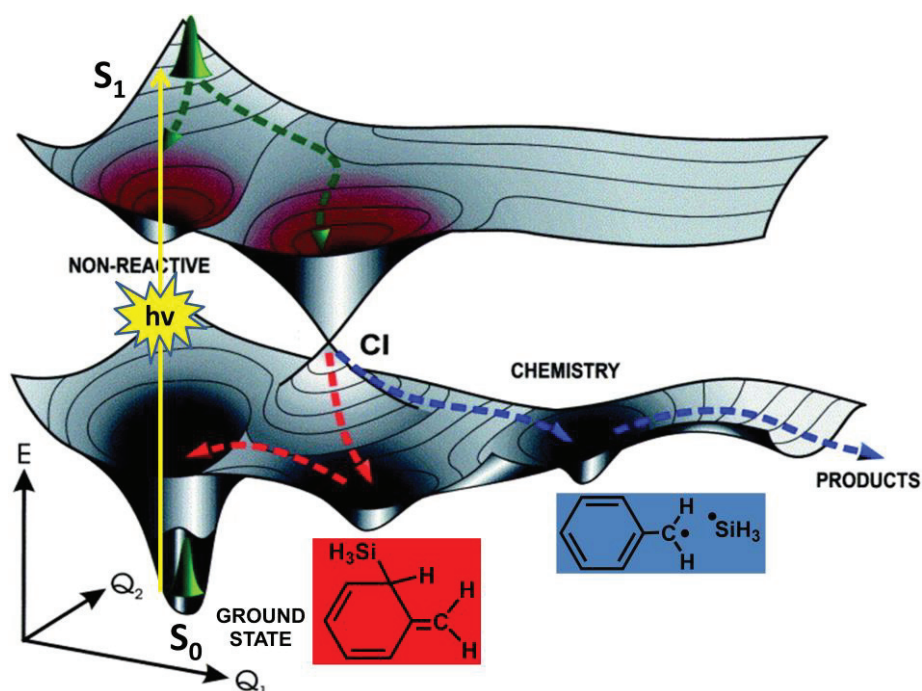
Το σχήμα περιμετρικά του σημείου τομής δύο επιφανειών δυναμικής ενέργειας περιγράφεται ως ένας διπλός κώνος και τέτοιου είδους διασταυρώσεις είναι γνωστές σήμερα ως «κωνικές τομές» (conical intersections). Ο σχηματισμός ενός σημείου κωνικής τομής είναι συνυφασμένος με την ύπαρξη μη-αδιαβατικών φωτοφυσικών και φωτοχημικών φαινομένων⁴⁷⁻⁴⁹. Καθώς οι δύο επιφάνειες δυναμικής ενέργειας (PESs) πλησιάζουν η μία στην άλλη, η ταχύτητα μιας μη-αδιαβατικής πορείας επηρεάζεται από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο PESs. Οι κωνικές τομές, ως πραγματικές διασταυρώσεις δύο (ή και περισσότερων) επιφανειών, επιταχύνουν τέτοιες μη-αδιαβατικού τύπου μεταπτώσεις.

2.11.1 ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΜΙΑΣ ΚΩΝΙΚΗΣ ΤΟΜΗΣ

Έστω ότι ένα μόριο απορροφώντας ένα φωτόνιο μεταβαίνει από τη βασική (S_0) στην πρώτη απλή διεγερμένη (S_1) κατάσταση. Το μόριο, εξαιτίας των δονητικών κινήσεων που προκαλούνται από την αρχική του διέγερση, δύναται να προσεγγίσει τον άμεσα γειτνιάζοντα χώρο του κώνου της S_1 επιφάνειας. Εισερχόμενο στην περιοχή του άνω κώνου υφίσταται μια σύντομη περίοδο «σύγχυσης», καθώς η προσέγγιση Born-Oppenheimer αρχίζει να γίνεται ανεπαρκής. Στην περιοχή αυτή της κωνικής τομής ο ρυθμός μεταβολής της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης Ψ_e συναρτήσει του R είναι πολύ μεγάλος, ενώ τα ηλεκτρόνια δεν «προλαβαίνουν» να αναπροσαρμόσουν τις κινήσεις τους ώστε να ανταποκριθούν στις αξιώσεις της μεταβαλλόμενης γεωμετρίας των πυρήνων. Στη γεωμετρία της κωνικής τομής R_{CI} συμβαίνει αμοιβαία ανταλλαγή της φύσης των δύο επιφανειών και η ταχύτητα μεταβολής της Ψ_e στο σημείο αυτό τείνει στο άπειρο. Απόρροια αυτού είναι τα ηλεκτρόνια να μη διαθέτουν χρόνο να προσαρμόσουν την κίνησή τους. Εντός της φωτοχημικής χοάνης η μοριακή δομή «ζει» για μερικά femtoseconds (fs). Η πρόβλεψη της μελλοντικής συμπεριφοράς του μορίου απαιτεί όχι μόνο το μόριο να έχει φτάσει στη γεωμετρία της κωνικής τομής στην επιφάνεια S_1 , αλλά τον καθορισμό της κατεύθυνσης από την οποία έφτασε στο σημείο CI. Στο εσωτερικό της περιοχής αυτής το μόριο δε έχει τη δυνατότητα της θερμικής εξισορρόπησης στη διεγερμένη κατάσταση και εντός μερικών fs μεταβαίνει σε ένα από τα ελάχιστα της επιφάνειας S_0 . Γίνεται αντιληπτό λοιπόν, ότι το χωνίο της άνω επιφάνειας «ρουφάει» μόρια και στη συνέχεια τα επιστρέφει ή τα προωθεί στην κάτω επιφάνεια, διαδικασία που δύναται να συμβεί και αντίστροφα από την S_0 στην S_1 επιφάνεια εξίσου ισοδύναμα, αρκεί τα μόρια στη βασική κατάσταση να διαθέτουν επαρκή ενέργεια. Στο σημείο CI οι δύο επιφάνειες επικοινωνούν μέσω ειδικών διαταραχών, όπως είναι οι περιστροφικές κινήσεις και παρατηρείται «απώλεια μνήμης» του μορίου σε ότι αφορά την αρχική κατεύθυνση άφιξής του στο συγκεκριμένο σημείο.

2.11.2 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΒΕΝΖΥΛΟΣΙΛΑΝΙΟΥ

Ο Π. Βάρρας στη διδακτορική του διατριβή⁸ⁱ ασχολήθηκε μεταξύ άλλων με τη μελέτη της πρότυπης αρωματικής οργανοπυριτικής ένωσης βενζυλοσιλάνιο ($\text{PhCH}_2\text{-SiH}_3$) στις διεγερμένες καταστάσεις T_1 και S_1 . Κάνοντας χρήση των κβαντομηχανικών μεθόδων CASSCF και CASPT2, διαπιστώθηκε η διάσπαση του



Σχήμα 2.30

μορίου μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης (T_1) προς ελεύθερες ρίζες ($\text{PhCH}_2^\bullet + \bullet\text{SiH}_3$). Η φωτοχημεία όμως της ένωσης αυτής αποδείχθηκε πλούσια και στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 , με σημαντικότερη πορεία αυτή της φωτομετάθεσης, προς το σχηματισμό του photo-Fries προϊόντος. Η διεξοδική διερεύνηση της υπερεπιφάνειας της S_1 υπέδειξε ότι η 1,3-μετάθεση της $-\text{SiH}_3$ ομάδας σε *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου, λαμβάνει χώρα μέσω κωνικής τομής (CI), όρος ο οποίος συνιστά ένα ερμηνευτικό μοντέλο, αναδεικνυόμενο από τη μοντέρνα θεωρητική και πειραματική έρευνα στο πεδίο της φωτοχημείας. Ωστόσο, η επεξήγηση του σχηματισμού του photo-Fries προϊόντος, μέσω επαναδιευθέτησης των σχηματιζόμενων ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη δε θα μπορούσε να αποκλειστεί.

2.12 ΧΡΩΜΟΦΟΡΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

(A) **BENZOLIO**^{10a,b}: Το βενζόλιο απορροφά σε τρεις περιοχές του υπεριώδους και συγκεκριμένα παρουσιάζει μέγιστα στα 184 ($\log\epsilon=4,78$), 203 (3,87) και 256 (2,3) nm, που αποδίδονται στις πιθανές $\pi\pi^*$ μεταβάσεις. Η ακτινοβολήση του βενζολίου στα 260 nm διεγείρει το μόριο στην S_1 κατάσταση που είναι $(\pi,\pi^*)^1$ με $E_S=110$ kcal/mol. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 του βενζολίου χαρακτηρίζεται επίσης ως (π,π^*) διαθέτοντας ενέργεια $E_T=85$ kcal/mol.^{10b}

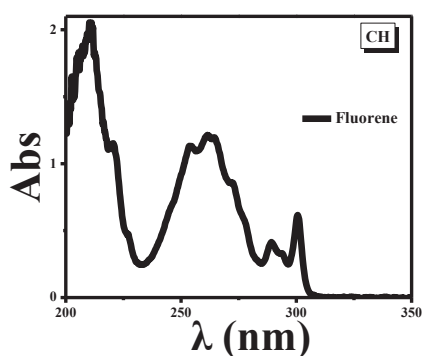
Εξαιτίας της απουσίας ατόμου με μεγάλο ατομικό αριθμό στο μόριο του βενζολίου το φαινόμενο σύζευξης spin-τροχιάς (spin-orbit coupling) δε λαμβάνει χώρα στην περίπτωση αυτή, με αποτέλεσμα η διαδικασία της διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$ να είναι απαγορευμένη και ως εκ τούτου πραγματοποιείται με μικρή ταχύτητα και κβαντική απόδοση ($\Phi_{isc}=0,25$)^{10b}. Συνεπώς, η αποδιέγερση της S_1 κατάστασης στη θεμελιώδη S_0 γίνεται μέσω φθορισμού με $\Phi_F=0,29$ ^{10a} ή με εσωτερική μετατροπή (ic) $S_1 \rightarrow S_0$. Η T_1 $(\pi,\pi^*)^3$ που σχηματίζεται με μειωμένη απόδοση όπως αναφέρθηκε, αποσβαίνει μέσω φωσφορισμού (εφόσον δεν υπάρχει άλλη πορεία αποδιέγερσης) με ταχύτητα περίπου $k_p=160$ ms⁻¹ και άρα διαθέτει χρόνο ζωής $\tau(T_1) \sim 6$ sec.

(B) **ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ**: Στην περίπτωση του τολουολίου, η ύπαρξη της μεθυλομάδας προκαλεί μία ελαφριά μετατόπιση του φάσματος απορρόφησής του προς το ορατό (S_1 : $\lambda_{max}=262$ nm, $E_S=109,2$ kcal/mol, T_1 : $\lambda_{max}=345$ nm, $E_T=82,8$ kcal/mol) λόγω σταθεροποίησης της π,π^* κατάστασης. Η διαδικασία της διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$ λαμβάνει χώρα με απόδοση σχεδόν διπλάσια της αντίστοιχης του βενζολίου ($\Phi_{isc}=0,53-0,45$).³² Η αυξημένη πιθανότητα της διεργασίας αυτής (isc) στο τολουόλιο αποδίδεται στο ότι οι δύο καταστάσεις, S_1 και T_1 , τοποθετούνται ενεργειακά πλησιέστερα η μία στην άλλη.

(Γ) **ΦΛΟΥΟΡΕΝΙΟ**⁵⁰: Η τοπολογία του χρωμοφόρου του φλουορενίου τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάστασή του, σχετίζεται άμεσα με τα πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα της φωτοφυσικής και φωτοχημικής μελέτης του μορίου. Εφόσον τα π -ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα σε όλο το συζευγμένο σύστημα,

μεταβάσεις που περιλαμβάνουν π-ηλεκτρόνια είναι ευαίσθητες σε αλλαγές στη γεωμετρία του συστήματος. Ο φθορισμός παράγεται από π-π* μεταβάσεις από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης σε οποιαδήποτε από τις πολλαπλές δονητικές στάθμες της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης και το φάσμα απορρόφησης μεγάλου μήκους κύματος παράγεται από μεταβάσεις από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης σε διάφορες δονητικές στάθμες της πρώτης ή κάποιας ανώτερης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. Έτσι λοιπόν οι ιδιαιτερότητες του φθορισμού και οι διεργασίες απορρόφησης μεγάλου μήκους κύματος καθορίζονται από τις ιδιαιτερότητες αυτών των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων.

Το φάσμα του φλουορενίου σε επτάνιο^{51,52} (ομοίως με το αντίστοιχο σε κυκλοεξάνιο,



ακόλουθο φάσμα), δείχνει δύο συστήματα κορυφών περίπου στα 300 nm και 260 nm και ένα τρίτο σύστημα που αρχίζει στα 230 nm, οι σχετικές εντάσεις των οποίων αυξάνουν, αυξανόμενης της ενέργειας. Πολυάριθμες αναφορές έχουν δημοσιευτεί, πολλές φορές αντικρουόμενες, σχετικά με τη

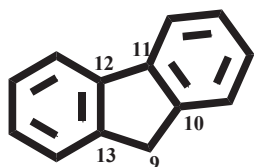
χαμηλότερη ενέργεια των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων⁵¹⁻⁵⁷. Η πολικότητα των μεταβάσεων που εμπλέκονται στα δύο χαμηλότερα συστήματα κορυφών έχουν επίσης προσδιοριστεί πειραματικά με φασματοσκοπία κρυστάλλων χαμηλής θερμοκρασίας και φθορισμού^{51a,52b}, γραμμικό διχρωϊσμό (*film*)^{51c} και πολωσιμομετρία^{52a}.

Το σύστημα απορροφήσεων χαμηλότερης ενέργειας προέρχεται από δύο πιθανές σχεδόν εκφυλισμένες π-π* μεταβάσεις πολωμένες κάθετα η μία ως προς την άλλη. Και οι δύο αυτές μεταβάσεις, με βάση τη σύνθεση των κυματοσυναρτήσεων και τις πολύ χαμηλές δυνάμεις ταλαντωτή μπορούν να συσχετισθούν με την ¹L_b (α) μπάντα του βενζολίου, παρόλο που στο φλουορένιο μετατοπίζεται ενεργειακά χαμηλότερα εξαιτίας του εκτεταμένου π-συστήματος και παρουσιάζει αρκετές διαμορφώσεις διαφορετικής βαρύτητας κατά την ¹A₁→¹B₂ μετάβαση. Η ισχυρή ζώνη απορρόφησης που παρατηρείται στα 259.9 nm και υπολογίζεται στα 256.7 nm προκύπτει κατά κύριο λόγο από την HOMO→LUMO μετάβαση και χαρακτηρίζεται όπως το π-

συγκρότημα του βενζολίου. Μολονότι υπάρχουν παρόμοια χαρακτηριστικά στις ζώνες των δύο ενώσεων, η ζώνη του φλουορενίου είναι πολύ ισχυρότερη ($f=0.43$ έναντι 0.10) και πλατύτερη της π -ζώνης του ελεύθερου μορίου του βενζολίου. Λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των τροχιακών που εμπλέκονται, τα οποία εμφανίζουν μέγιστους συντελεστές στο εσωτερικό των δύο δακτυλίων έτσι ώστε να περιλαμβάνουν τα π -τροχιακά του κυκλοπενταδιενικού δακτυλίου, η παραπάνω μάλιστα φαίνεται να έχει ταυτόχρονα βενζολικό και βουταδιενικό χαρακτήρα.

Το τρίτο σύστημα ζωνών απορρόφησης που ξεκινά στα 230 nm, περιλαμβάνει μια ευρεία μάλιστα στα 205 και 209 nm (5.93 και 6.05 eV) και αρκετούς ώμους στην πλευρά χαμηλής ενέργειας. Τουλάχιστον τέσσερις π - π^* μεταβάσεις, δύο από τις οποίες είναι πολύ ασθενείς και δύο πολύ ισχυρές, προβλέπονται σε αυτή την περιοχή του φάσματος. Η βενζυλική τους φύση συνιστά ότι η συγκεκριμένη μάλιστα προέρχεται από τις εκφυλισμένες ζώνες των δύο φαινυλικών δακτυλίων.

Το μόριο του φλουορενίου μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται από δύο μόρια βενζολίου, διαφέρει όμως από το διφαινύλιο στο ότι ο σχηματισμός του πενταμελούς δακτυλίου προσδίδει μια επίπεδη γεωμετρία και το π -σύστημα είναι μεγαλύτερο εξαιτίας της συμμετοχής της μεθυλενικής ($-\text{CH}_2-$) ομάδας στη σύζευξη. Ως εκ τούτου θα περίμενε κανείς να συναντήσει μοριακά τροχιακά που να συνδέονται με τα



αντίστοιχα του ελεύθερου βενζολίου και του κυκλοπενταδιενίου. Η ανάλυση των υπολογιζόμενων, από τους Buemi et al.⁵⁰, μοριακών τροχιακών έδειξε ότι τα μετωπικά μοριακά τροχιακά (frontier MO's) προκύπτουν από τα e_{1g}

μοριακά τροχιακά των δύο δακτυλίων. Ειδικότερα δύο από αυτά βρέθηκαν σχεδόν αμετάβλητα στα 8.95 και 9.26 eV, ενώ τα υπόλοιπα αναμιγνύονται για να δώσουν το HOMO (8.18 eV) μοριακό τροχιακό. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα HOMO και LUMO τροχιακά δεν εμφανίζουν τους χαρακτηριστικούς κόμβους των e_{1g} βενζυλικών μοριακών τροχιακών και ότι οι μεγαλύτεροι συντελεστές τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε ένα βουταδιενικού τύπου μοριακό τροχιακό να αναμένεται στον κεντρικό ανθρακικό σκελετό ($\text{C}_{13}\text{C}_{12}\text{C}_{11}\text{C}_{10}$).

Οι κβαντικές αποδόσεις της τριπλής κατάστασης και του φθορισμού δίνονται $\Phi_1=0,22$ και $\Phi_f=0,68$ σε n -εξάνιο^{58,59}.

Στον πίνακα που ακολουθεί, συνοψίζονται τα κυριότερα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των παραπάνω χρωμοφώρων:

Χρωμοφόρο	$\lambda_{S(max)}$	E_S	$\lambda_{T(max)}$	E_T	Φ_{isc}	Φ_f
	(nm)	(kcal/mol)	(nm)	(kcal/mol)		
Βενζόλιο	260	110.0	-	85.0	0.25	0.29
Τολουόλιο	262	109.2	345	82.8	0.53	-
Φλουορένιο	300	94.8	380	67.4	0.22	0.68

Πίνακας 2.3: Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά των χρωμοφώρων του βενζολίου, του τολουολίου και του φλουορενίου.

2.13 ΠΑΛΜΙΚΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ LASER^{60,61,62}

Η κλασική ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία είναι μια πολύτιμη τεχνική με ευρύτατο πεδίο εφαρμογής σε διάφορους τομείς. Η δυνατότητα παρακολούθησης των φαινομένων που σχετίζονται με τη φύση των δεσμών και γενικότερα με τη συγκρότηση των μορίων, καθώς και των αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον τους, αλλά και η εναρμόνιση της θεωρητικής γνώσης με την πειραματική παρατήρηση, αποτελούν μερικά μόνο από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής. Η ιδιορρυθμία όμως της φωτοχημείας ανάγεται στο γεγονός ότι οι εξεταζόμενες διεργασίες είναι ιδιαίτερα βραχύβιες και λαμβάνουν χώρα σε χρόνο, χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερο από αυτόν που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος. Ωστόσο, η ανάπτυξη φασματοσκοπικών μεθόδων χρονικής ανάλυσης (time resolved) εισήγαγε τη διάσταση του χρόνου στην κλασική ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία και έδωσε τη δυνατότητα της άμεσης παρακολούθησης των βραχύβιων ενδιάμεσων, καθιστώντας την ως ένα εργαλείο απαραίτητο για κάθε φωτοχημικό.

Η τεχνική της παλμικής φωτόλυσης αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40 (Norrish και Porter 1949)⁶³. Αρχικά, ως πηγές ακτινοβολίας 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, Linqvist 1966), μειώνοντας το εύρος του παλμού στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων (10^{-9} s)⁶⁴, ενώ αργότερα η παλμική φωτόλυση με laser της τάξης των πικοδευτερολέπτων (10^{-12} s) και των φεμπτοδευτερολέπτων (10^{-15} s) προσέφερε τη δυνατότητα παρατήρησης της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας διάσπασης του χημικού δεσμού!⁶⁵

Η τεχνική της παλμικής φωτόλυσης με laser (LFP) αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για τη μελέτη με απευθείας μετρήσεις των αντιδράσεων των μεταβατικών ειδών όπως ρίζες, διεγερμένες καταστάσεις ή ιόντα, σε χημικά και βιολογικά συστήματα. Βρίσκοντας ευρεία εφαρμογή στη χημική έρευνα, η παλμική φωτόλυση με laser χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στον τομέα των μηχανισμών βιοανόργανων αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα, σε μελέτες σχετικά με τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε κυτοχρώματα ή τη σύνδεση της αίμης με υποκαταστάτες που περιέχουν πρωτεΐνες. Πιο εξωτικές εφαρμογές που αφορούν την τεχνική αυτή έχουν πρόσφατα συμπεριλάβει μελέτες σχετικά με τις αλλαγές στη διαμόρφωση των λειτουργικών πρωτεϊνών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της δράσης τους.

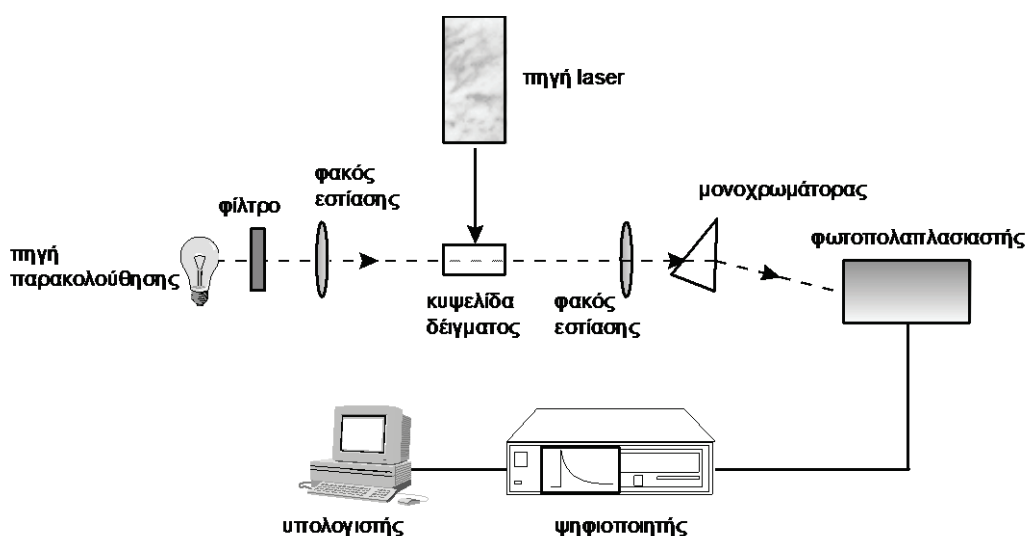
Η χρήση ενός λείζερ με σκοπό τη διέγερση ενός δείγματος προσδίδει στην τεχνική την ιδιαιτερότητα της διέγερσης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (μονοχρωματικός παλμός), προκαλώντας στο υπόστρωμα γνωστή διέγερση. Η παραγωγή παλμών χρονικής διάρκειας της τάξης των ns (ή ps ή fs), καθώς και η υψηλή επαναληψιμότητα της εξόδου παλμικού φωτός από την πηγή αναλύσεως, επιτρέπει τη λήψη φασμάτων που αφορούν φαινόμενα ανάλογης χρονικής διάρκειας.

Η έννοια της παλμικής φωτόλυσης είναι πολύ απλή. Ένας βραχύς παλμός φωτός χρησιμοποιείται για να αλληλεπιδράσει με ένα δείγμα, το οποίο τοποθετείται στην οπτική διαδρομή του φασματόμετρου. Το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης μπορεί να είναι είτε η απορρόφηση ενός ενδιάμεσου ή μια διαδικασία εκπομπής. Οι αλλαγές στο σήμα του ανιχνευτή, που λαμβάνουν χώρα μετά τη διέγερση με laser μπορεί να οφείλονται σε μία ποικιλία διεργασιών, όπως η ηλεκτρονική διέγερση παράγοντας μια τριπλή κατάσταση, η διάσπαση ενός μορίου παράγοντας ρίζες, η μεταφορά ηλεκτρονίων, η μοριακή αναδιάταξη κλπ.

Η αλληλεπίδραση του laser με το δείγμα συχνά οδηγεί σε μη αναστρέψιμες αλλαγές και αυτό επιβάλλει την αντικατάσταση του δείγματος για κάθε επιμέρους μέτρηση (συχνά χρησιμοποιείται μια διάταξη συνεχούς ροής του δείγματος για την επίτευξη

αυτού του στόχου). Επιπλέον, πολλές μετρήσεις απαιτείται να πραγματοποιούνται απουσία οξυγόνου και επομένως τα δείγματα πρέπει είτε να απαερώνονται με τη χρήση της κλασικής μεθόδου freeze-rump-thaw ή με τη διαβίβαση ενός αδρανούς αερίου. Ωστόσο, ορισμένες διεργασίες είναι αναστρέψιμες, όπως το κλασικό πείραμα που περιλαμβάνει την φωτόλυση της καρβοξυαίμης, όπου το πράσινο φως (532nm, Nd: YAG 2η αρμονική) χρησιμοποιείται για να εκτοπίσει το μονοξείδιο του άνθρακα επιτρέποντας τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του προϊόντος προσθήκης με το μόριο της αίμης.⁶⁶

Διάταξη: Μια τυπική συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser περιλαμβάνει την πηγή παρακολούθησης, τα φίλτρα, τους φακούς, την κυψελίδα του δείγματος, την πηγή laser, το σύστημα ανίχνευσης, που αποτελείται από τον μονοχρωμάτορα και τον φωτοπολλαπλασιαστή, τον ψηφιοποιητή και τον υπολογιστή καταγραφέα (σχήμα 2.30).



Σχήμα 2.31: Τυπική συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser

- **Πηγή παρακολούθησης:** Μια λυχνία ελέγχου χρησιμοποιείται για να παρέχει φως ώστε να διεγείρει το δείγμα κατά τη διάρκεια της εκπομπής του laser. Συνήθως πρόκειται για μια λυχνία Xe (xenon arc lamp) με ισχύ 150-1000 W και εστιακού μήκους μερικών δεκάδων εκατοστών. Η έξοδος του φωτός περιορίζεται από ένα ρυθμιζόμενο άνοιγμα (shutter), που ελευθερώνει την

φωτεινή ακτινοβολία μόνο κατά τη διάρκεια της μέτρησης ώστε να αποφευχθεί η φωτόλυση του δείγματος από την πηγή παρακολούθησης και επικεντρώνεται στην κυψελίδα του δείγματος από ένα φακό εστιακού μήκους μερικών εκατοστών. Το φως που εξέρχεται από την κυψελίδα εστιάζεται από ένα δεύτερο φακό ανάλογου εστιακού μήκους στο μονοχρωμάτορα και στη συνέχεια εντός του φωτοπολλαπλασιαστή.

- **Κυψελίδα δείγματος:** Το δείγμα φωτοβολείται στο εσωτερικό κυψελίδας χαλαζία υψηλής ποιότητας. Προσμίξεις στην επιφάνειά της θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα στην ποιότητα του φάσματος εξαιτίας πιθανής σκέδασης.
- **Πηγή ακτινοβολίας laser:** Η πηγή laser εκπέμπει μονοχρωματικούς παλμούς μικρής διάρκειας και ενέργειας της τάξης των mJ. Στον πίνακα που ακολουθεί συγκεντρώνονται οι βασικότερες πηγές laser.

laser	λ (nm)	πλάτος παλμού	τυπική ενέργεια παλμού (nJ/παλμό)
1) Eximer ArF	193	20 ns	20
2) Eximer KrF	248	20 ns	100
3) Eximer XeCl	308	20 ns	50
4) Mode locked solid state	-	1000-1 ps	-
5) Passively mode locked dye laser	-	λιγότερο από ps	-

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά παραδείγματα lasers

- **Σύστημα ανίχνευσης:** Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από ένα μονοχρωμάτορα και ένα φωτοπολλαπλασιαστή. Ο μονοχρωμάτορας αναλύει το φως στα συστατικά του και επιτρέπει μόνο στο επιθυμητό μήκος κύματος να περάσει. Το φως εισέρχεται στη συσκευή μέσω μιας σχισμής εισόδου ώστε να αποκλείεται το φως του περιβάλλοντος. Η εισερχόμενη δέσμη φωτός ανακλάται στο εσωτερικό της συσκευής πάνω σε ένα κυρτό κάτοπτρο, διαθλάται και επιστρέφει σε ένα άλλο καμπυλωτό κάτοπτρο που εστιάζει σε κάθε μήκος κύματος του φωτός συνθέτοντας ένα γραμμικό φάσμα. Αυτό το φάσμα κατευθύνεται σε μια σχισμή εξόδου, έτσι ώστε μόνο ένα μήκος

κύματος να μπορεί να διαφύγει. Με την περιστροφή της πλακέτας περίθλασης, επιλέγεται το απαιτούμενο μήκος κύματος που αφήνεται να εξέλθει. Το επιλεγμένο μήκος κύματος στέλνεται στον φωτοπολλαπλασιαστή που ενισχύει το σήμα και το μετατρέπει σε ηλεκτρικό. Ο φωτοπολλαπλασιαστής χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της έντασης του φωτός σε ένα αναλογικό σήμα τάσης, το οποίο στη συνέχεια μετακυλιέται στον παλμογράφο και στη γεννήτρια υψηλής τάσης, η οποία αυξάνει αναλογικά την ενίσχυση που προκαλείται από τον φωτοπολλαπλασιαστή.

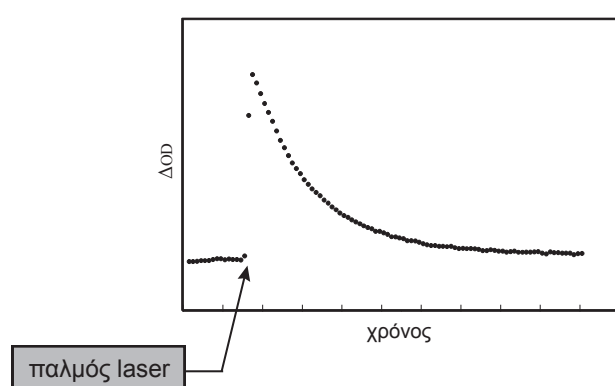
Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές *οπτικοί πολυκαναλικοί αναλυτές* (Optical Multichannel Analyzers), οι οποίοι διαθέτουν έναν αριθμό ανεξάρτητων ανιχνευτών σε διάφορα μήκη κύματος και συλλαμβάνουν με ένα μόνο παλμό του laser όλο το φάσμα που μελετάται.

- **Ψηφιοποιητής:** Ο ρόλος του ψηφιοποιητή σχετίζεται με τη μετατροπή του ηλεκτρικού αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, ενώ η ποιότητά του επιδρά σημαντικά στην ποιότητα της μέτρησης.
- **Υπολογιστής καταγραφέας:** Η καταγραφή και η επεξεργασία ενός φάσματος πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικών υπολογιστών, η ισχύς των οποίων έχει βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ολοένα και καλύτερα λογισμικά για αυτό το σκοπό.

Περιγραφή της τεχνικής: Δύο ξεχωριστές διαδρομές ακολουθούνται από το φως σε ένα δεδομένο πείραμα, όπως φαίνεται στο *σχήμα 2.31*. Το λευκό φως εκπέμπεται από μια λάμπα παρακολούθησης και αρχικά μπλοκάρεται από ένα διάφραγμα ικανό να ανοίγει εντός μικρών χρονικών διαστημάτων. Όταν το κλείστρο ανοίγει μέσω λογισμικού, το φως αφήνεται να ταξιδέψει μέσα από μια σειρά φακών και φίλτρων προς το δείγμα. Αυτό βρίσκεται εντός της κυψελίδας και συνδέεται με σύστημα συνεχούς ροής ώστε να εξασφαλιστεί ότι κάθε παλμός laser διεγείρει μια «φρέσκια» ποσότητα διαλύματος. Ο φακός εστιάζει το φως σε ένα σημείο στο εσωτερικό του δείγματος. Παράλληλα, ένας παλμός του laser «χτυπάει» το δείγμα στο ίδιο σημείο (υπό γωνία πρόσπτωσης συνήθως 90° ως προς τη δέσμη παρακολούθησης). Ο παλμός του laser παράγει μια υψηλή συγκέντρωση μορίων διεγερμένης κατάστασης, η οποία επιφέρει μεταβολή στην απορρόφηση του δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί από τον φωτοπολλαπλασιαστή. Στο σημείο αυτό, το φως που δεν απορροφάται από την

ένωση διαχωρίζεται μέσω μονοχρωμάτορα και κατευθύνεται στον φωτοπολλαπλασιαστή, ο οποίος παράγει ένα σήμα αναλογικής τάσης, ανάλογο της έντασης του φωτός που εξέρχεται από το μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια, ο μονοχρωμάτορας οδηγείται σε άλλο μήκος κύματος όπου καταγράφει ξανά τη μεταβολή της απορρόφησης με το χρόνο.

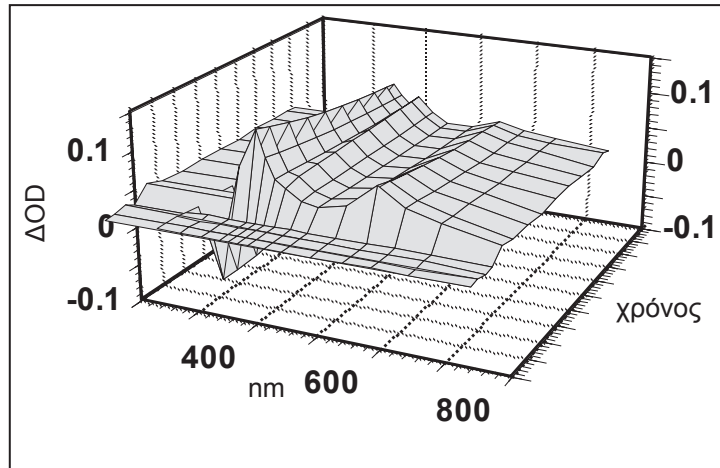
Το φάσμα του ενδιαμέσου που μελετάται προκύπτει από τη σύνθεση όλων των σημάτων, το καθένα εκ των οποίων αποτυπώνει την κινητική εξέλιξη του φαινομένου, δηλαδή τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου συναρτήσει του χρόνου, στην περιοχή ενδιαφέροντος (ακόλουθο σχήμα).



Το ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης περιλαμβάνει την περίοδο πριν (αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό. Ο κατακόρυφος άξονας παριστάνει τη μεταβολή της οπτικής πυκνότητας (ΔOD), η οποία προκύπτει από τη διαίρεση της

απορρόφησης με το μήκος της κυψελίδας σε εκατοστά δηλαδή εκφράζει την απορρόφηση ανά εκατοστό. Μετά τον παλμό του laser η συγκέντρωση του βραχύβιου ενδιαμέσου συνεχώς μειώνεται, έως το τέλος του σήματος όπου η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί.

Εκτός της κινητικής μελέτης των φωτοχημικών φαινομένων, μια άλλη εφαρμογή της τεχνικής της παλμικής φωτόλυσης με laser αποτελεί η τρισδιάστατη φασματοσκοπία των ενδιαμέσων προϊόντων (σχήμα 2.32).



Σχήμα 2.32: Τρισδιάστατο φάσμα ενδιάμεσου προϊόντος

Παρόλο που το τρισδιάστατο φάσμα είναι αρκετά εντυπωσιακό, ωστόσο για τη φωτοχημική μελέτη μιας ένωσης χρησιμοποιούνται διδιάστατες παραστάσεις όπου τα UV-Vis φάσματα των ενδιάμεσων απεικονίζονται στο ίδιο διάγραμμα για διάφορες χρονικές στιγμές.

Μία επιπλέον εφαρμογή της τεχνικής αποτελεί η κινητική μελέτη με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας, η οποία στηρίζεται στη σχέση Arrhenius:

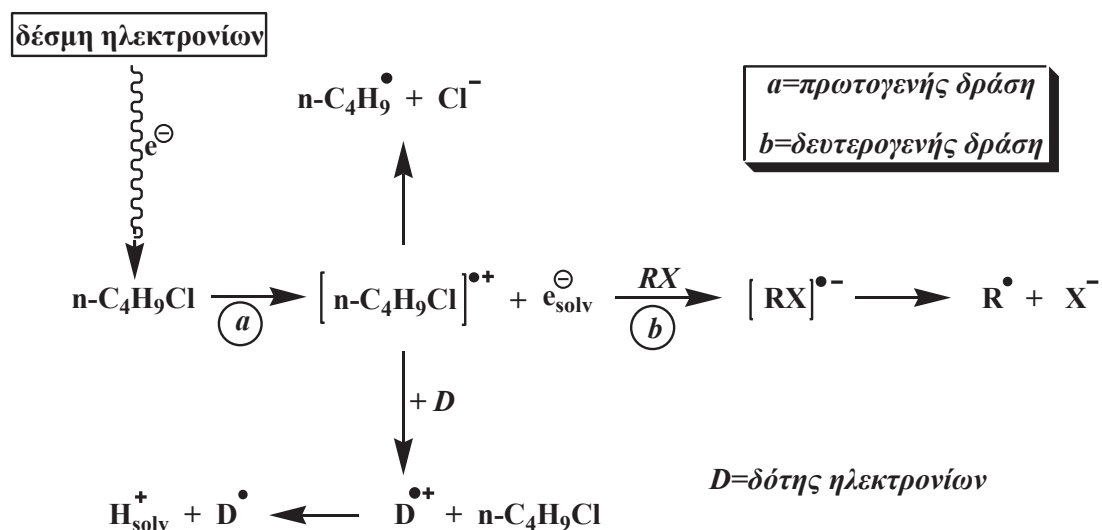
$$k_{\text{exp}} = A \times \varepsilon^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{eq (2.14)}$$

Από τη γραφική παράσταση $\ln(k_{\text{exp}})=f(1/T)$ υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης για φαινόμενα στα οποία ισχύει η εξίσωση (2.14). Ακόμα, πειράματα κινητικής με μεταβολή της πίεσης μπορούν να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο εξοπλισμό, από τα οποία δύναται να προκύψουν διάφορα θερμοδυναμικά μεγέθη.

2.14 ΠΑΛΜΙΚΗ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ (PULSE RADIOLYSIS)⁶⁷

Η παλμική ραδιόλυση είναι μια τεχνική μελέτης ταχύτατων διαδικασιών σε διάλυμα, η οποία παρόλο που αναπτύχθηκε είκοσι χρόνια αργότερα από την παλμική φωτόλυση, παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή. Πρόκειται ουσιαστικά για το υψηλής ενέργειας αναλόγο της παλμικής φωτόλυσης και παρέχει μια νέα εικόνα της χημείας των διεγερμένων καταστάσεων, ιόντων και ελεύθερων ριζών. Οι αρχικές

συνέπειες της απορρόφησης της ιονίζουσας ακτινοβολίας είναι ωστόσο εντελώς διαφορετικές από εκείνες που προκύπτουν κατά την απορρόφηση του φως (250-800 nm). Και αυτό επειδή απλώς στην περίπτωση της απορρόφησης φωτός (όπως στην παλμική φωτόλυση), η ενέργεια απορροφάται από την διαλυμένη ουσία, ενώ, τουλάχιστον για αραιά διαλύματα, η ιονίζουσα ακτινοβολία που σχετίζεται με την τεχνική της παλμικής ραδιόλυσης απορροφάται από τον διαλύτη. Μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως 3-10 MeV) και μικρής χρονικής διάρκειας αποτελεί την πηγή της «διεγείρουσας δράσης». Η δέσμη αυτή, προσπίπτουσα στο δείγμα προκαλεί διεργασίες, των οποίων η χρονική εξέλιξη παρακολουθείται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Ως πηγές του παλμού χρησιμοποιούνται συνήθως γραμμικοί επιταχυντές ή επιταχυντές Van de Graaff ή Febetron. Τα φυσικά μεγέθη που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι: το πλάτος του παλμού (η διάρκειά του), η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια (σε MeV) και η «δόση» δηλαδή η ποσότητα των ηλεκτρονίων σε έναν παλμό. Τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι πρωτογενή και δευτερογενή. Για παράδειγμα με την ακτινοβόληση ενός διαλύματος n-BuCl (σχήμα 2.33) τα «θερμά» ηλεκτρόνια αντιδρούν με τον διαλύτη αποσπώντας ένα ηλεκτρόνιο (πρωτογενής δράση).



Σχήμα 2.33: Παλμική ραδιόλυση του n-βουτυλοχλωριδίου

Το ηλεκτρόνιο που προκύπτει χαρακτηρίζεται «ψυχρό», δεν έχει δηλαδή μεγάλη κινητική ενέργεια, όμως είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και μπορεί να προκαλέσει

δευτερογενή φαινόμενα, όπως για παράδειγμα την παραγωγή μιας ανιοντικής ρίζας στην περίπτωση παρουσίας ενός αλκυλαλογονιδίου (RX). Επιπλέον, η μητρική κατιοντική ρίζα του διαλύτη παρουσία ενός δότη ηλεκτρονίων δύναται να προκαλέσει τον ιονισμό του, μία συμπεριφορά γνωστή ως μεταφορά ελεύθερου ηλεκτρονίου (FET).⁶⁸

2.15 ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (ϵ) ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθούν οι τρεις διαφορετικές πειραματικές μέθοδοι, που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (*photo-Fries* ενδιάμεσο) καθεμιάς από τις ενώσεις που μελετώνται.

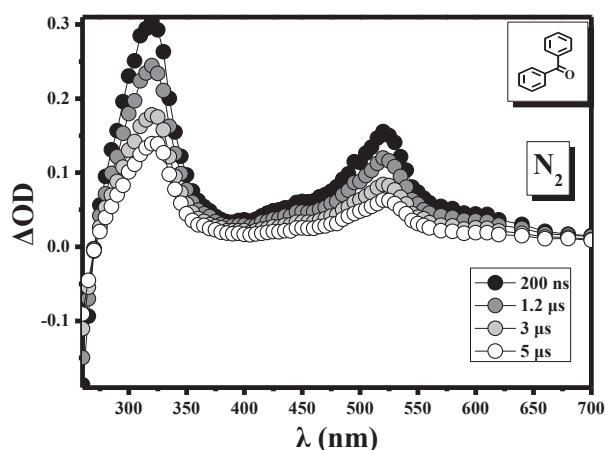
2.15.1 ΑΚΤΙΝΟΜΕΤΡΙΑ

Η κβαντική απόδοση μιας αντίδρασης υπολογίζεται από το λόγο του συνόλου των moles του σχηματιζόμενου προϊόντος προς το σύνολο των moles των φωτονίων που απορροφήθηκαν από την αρχική ένωση (παράγραφος 2.4). Μια ένωση X με άγνωστη φωτονιακή απόδοση θα έχει:

$$\Phi_X = \frac{C_X}{I_{\text{abs}}} \quad (\text{eq 2.15})$$

Οι όροι του παραπάνω κλάσματος υπολογίζονται ξεχωριστά: για τη συγκέντρωση (C_X) του προϊόντος χρησιμοποιείται ο νόμος του Beer ($A = \epsilon_X C_X d$), (όπου d , το πάχος της κυψελίδας), ενώ τα φωτόνια που απορροφούνται (I_{abs}) υπολογίζονται από την απορρόφηση της αρχικής ένωσης $A_{\text{αρχ}}$ στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A_{\text{αρχ}} = \log(I_0/I)$, όπου I_0 τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα και I τα φωτόνια που διέρχονται). Η συγκέντρωση των φωτονίων είναι δύσκολο να υπολογιστεί άμεσα και απαιτεί ειδική οργανολογία. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η μέθοδος της ακτινομετρίας, η οποία έγκειται στη σύγκριση της αντίδρασης της ένωσης X με μια αντίδραση γνωστής φωτονιακής απόδοσης.

Ένα παράδειγμα ακτινόμετρου, που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή, είναι η βενζοφαινόνη και συγκεκριμένα η παραγωγή της πρώτης τριπλής της διεγερμένης κατάστασης. Το διάλυμα βενζοφαινόνης, ακτινοβολούμενο, π.χ. σε ακετονιτρίλιο, παράγει τριπλή κατάσταση στα 525 nm (σχήμα 2.34) με κβαντική απόδοση $\Phi_{BPTI}=I^{27a}$.



Σχήμα 2.34: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης της βενζοφαινόνης σε διαλύτη MeCN, όπου διακρίνουμε την απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 με λ_{max} στα 310 και 525 nm

Στο σημείο αυτό γίνεται μια σύντομη αναφορά στη φωτοχημική συμπεριφορά της βενζοφαινόνης, συνοψίζοντας τα βασικότερα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά της ^{10a} στον πίνακα 2.5.

	Διαλύτης	λ_{max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Διεγερμένη κατάσταση	τ (s)
S_1	C_6H_{12}	350	100	$n\pi^*$	$\sim 10^{-11}$
	MeOH	330	180	$n\pi^*$	
S_2	C_6H_{12}	250	10000	$\pi\pi^*$	
	MeOH	252	18600	$\pi\pi^*$	
T_1	C_6H_{12}	530	7220	$n\pi^*$	$\sim 10^{-3}$
	MeCN	525	6250	$n\pi^*$	$\sim 6 \times 10^{-3}$
Κετυλική ρίζα	C_6H_{12}	540	3220		

Πίνακας 2.5: Φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά διεγερμένων καταστάσεων της βενζοφαινόνης

Χρησιμοποιώντας λοιπόν το νόμο του Beer, η συγκέντρωση του προϊόντος της αντίδρασης εκφράζεται ως $C_X = OD_X/\epsilon_X$ και έτσι η φωτονιακή της απόδοση υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\Phi_X = \frac{C_X}{I_{abs}} = \frac{OD_X}{I_{abs} \times \epsilon_X} \quad (eq\ 2.16)$$

όπου OD_X η οπτική πυκνότητα της ένωσης X και ϵ_X ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της. Εάν ως ακτινόμετρο ληφθεί η παραγωγή της τριπλής κατάστασης της βενζοφαινόνης σε διάλυμα MeCN θα ισχύει επίσης

$$\Phi_{BPT1} = \frac{C_{BPT1}}{I_{abs}} = \frac{OD_{BPT1}}{I_{abs} \times \epsilon_{BPT1}} \quad (eq\ 2.17)$$

όπου C_{BPT1} η συγκέντρωση της τριπλής που παράγεται κατά την ακτινοβόληση του διαλύματος βενζοφαινόνης. Το διάλυμα του ακτινομέτρου επιβάλλεται να έχει την ίδια οπτική πυκνότητα με το διάλυμα της ένωσης που εξετάζεται, ώστε να είναι ίση η ακτινοβολία που απορροφούν. Εάν λοιπόν το πείραμα του ακτινομέτρου πραγματοποιείται σε παρόμοιες συνθήκες με το πείραμα της ένωσης X , τότε απορροφάται ίσος αριθμός φωτονίων. Έτσι, διαιρώντας κατά μέλη τις δύο παραπάνω σχέσεις η ποσότητα I_{abs} απαλείφεται, οπότε προκύπτει:

$$\Phi_X = \frac{OD_X \times \epsilon_{BPT1}}{OD_{BPT1} \times \epsilon_X} \times \Phi_{BPT1} \quad (eq\ 2.18)$$

Εάν οι οπτικές πυκνότητες OD_X και OD_{BPT1} αντικατασταθούν αντίστοιχα από τις κλίσεις (m)^{27a} των παραστάσεων $OD=m \times (Dosis)$, όπου ($Dosis$) είναι η ισχύς της ακτινοβολίας laser σε αυθαίρετες μονάδες, η παραπάνω σχέση διαφοροποιείται αποκτώντας μεγαλύτερη ακρίβεια. Για να συμβεί αυτό, απαιτείται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι μετρήσεις του άγνωστου δείγματος και του ακτινομέτρου να είναι ακριβώς οι ίδιες και συγκεκριμένα ίδια οπτική πυκνότητα στο μήκος κύματος της ακτινοβόλησης, ίδια κυψελίδα και ίδια περιοχή ισχύος της ακτινοβολίας laser. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξίσωση:

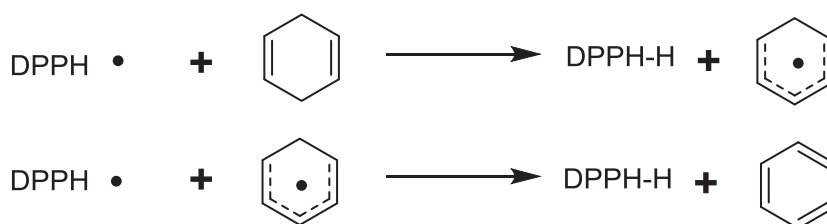
$$\Phi_X = \frac{m_X \times \epsilon_{\text{BPTI}}}{m_{\text{BPTI}} \times \epsilon_X} \times \Phi_{\text{BPTI}} \quad (\text{eq 2.19})$$

Συνεπώς, ο προσδιορισμός της κλίσης m_X της μεταβολής του OD του προϊόντος ως προς την ισχύ του laser τόσο για την υπό εξέταση αντίδραση, όσο και για μια αντίδραση με γνωστή φωτονιακή απόδοση (πχ. BP $m_{\text{TI}(\text{MeCN})}^{59,69}$), οδηγεί στον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της υπό μελέτη αντίδρασης ή εναλλακτικά του συντελεστή μοριακής απορρόφησης του ενδιαμέσου ϵ_X .

2.15.2 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ (COLORIMETRIC TITRATION)

Η 1,1-διφαινυλο-2-πικριλο-υδραζύλο ρίζα (**DPPH•**) θεωρείται ιδιαίτερα σταθερή ένωση, χαρακτηριστικού χρώματος (βιολετί), η οποία απορροφά στα 518 nm. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Blois *et al.*^{70b} το 1958 ως αντιοξειδωτικό πρότυπο.

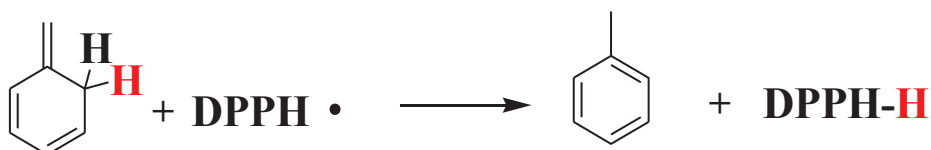
Η παρουσία ενός αλκενίου (π.χ. 1,4-κυκλοεξαδιένιο^{70a}) σε διάλυμα της ένωσης αυτής οδηγεί στην εύκολη απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το την ρίζα **DPPH•** (σχήμα 2.35), μετατρέποντάς τη στην ανηγμένη της μορφή.



Σχήμα 2.35: Αντίδραση της **DPPH•** ρίζας με το 1,4-κυκλοεξαδιένιο

Η αναγωγή αυτή συνοδεύεται από σταδιακή μείωση του βιολετί χρώματος του διαλύματος και μείωση της απορρόφησης στα 518 nm.

Ο Prior^{70c} και οι συνεργάτες του κατάφεραν, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή να προσδιορίσουν το συντελεστή μοριακής απορρόφησης του 5-μεθυλενο-κυκλοεξα-1,3-διενίου, μιας ένωσης παρόμοιας μ' αυτές που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Θεωρώντας ποσοτική την αντίδραση του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries ενδιάμεσου (CHT) με την **DPPH•** ρίζα, επιχειρείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης και κατ' επέκταση των συντελεστών μοριακής απορρόφησης ϵ_{CHT} των διαφόρων κυκλοεξατριενικών ενδιάμεσων (σχήμα 2.36).



Σχήμα 2.36: Αντίδραση της **DPPH•** ρίζας με ένα κυκλοεξατριενικού τύπου ενδιάμεσο

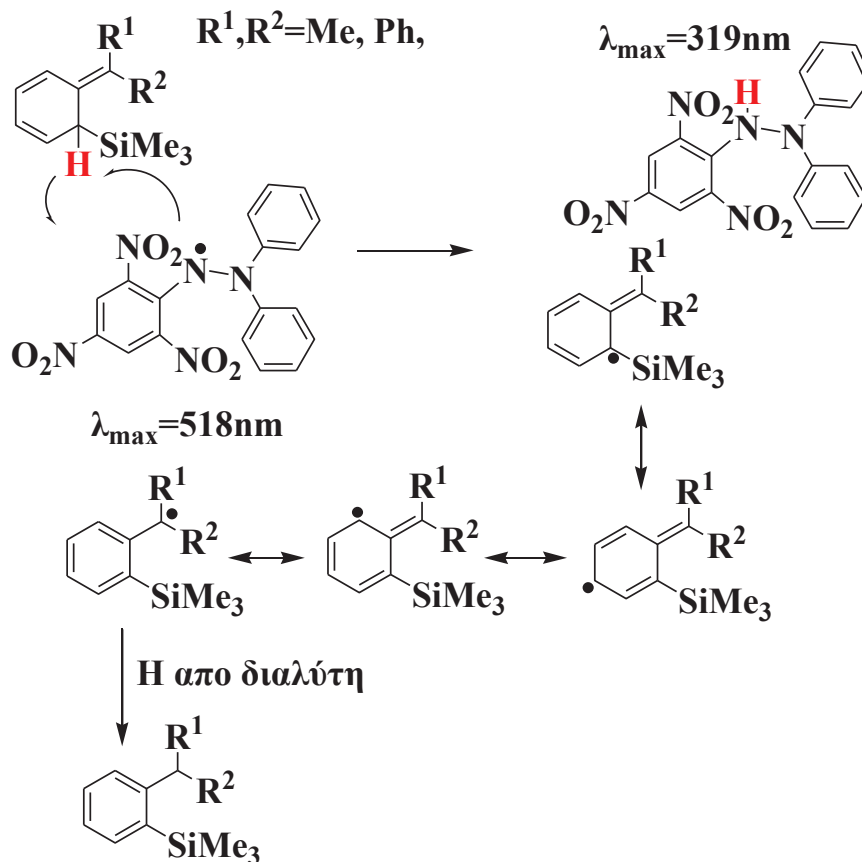
Η αντίδραση αυτή θεωρείται στοιχειομετρική, οπότε θα ισχύει:

$$\frac{\Delta\text{OD}_{512\text{nm}}}{\epsilon_{\text{DPPH}}} = \frac{\Delta\text{OD}_{\text{CHT}}}{\epsilon_{\text{CHT}}} \quad (\text{eq 2.20})$$

Μετρώντας τις διαφορές στην οπτική πυκνότητα της **DPPH•** στα 512 nm (ΔOD_{512}) και του *photo*-Fries ενδιάμεσου ($\Delta\text{OD}_{\text{CHT}}$) στο αντίστοιχο μήκος κύματος και γνωρίζοντας το συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας της **DPPH•** (ϵ_{DPPH}), είναι εύκολο να υπολογιστεί το ϵ_{CHT} με χρήση της παραπάνω σχέσης.

Λαμβάνοντας ως υπόδειγμα την αντίδραση της **DPPH•** με το 1,4-κυκλοεξαδιένιο, η μηχανιστική πορεία που ακολουθείται κατά την απόσπαση υδρογόνου από το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο παρουσιάζεται στο σχήμα 2.37. Η αντίδραση αυτή συνοδεύεται από την πτώση του σήματος (στο UV φάσμα) στα 518 nm και στα 410 nm, που αντιστοιχούν στα λ_{max} της απορρόφησης της **DPPH•** και του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου αντίστοιχα. Η κυκλοεξατριενική ρίζα που σχηματίζεται εκ νέου, σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού. Ανοίγονται έτσι, δύο πιθανές πορείες αντίδρασης: η μία σχετίζεται με την απόσπαση πρωτονίου από το διαλύτη, η οποία καταλήγει σε επανασηματισμό του αρωματικού συστήματος, ενώ η

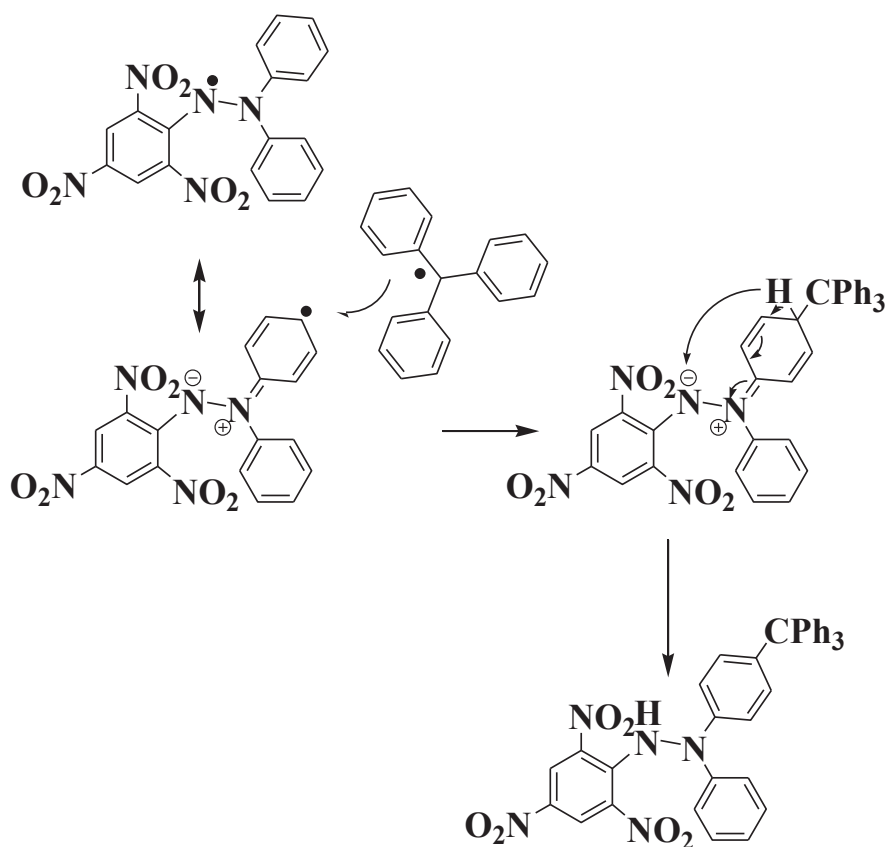
δεύτερη αφορά στην αντίδραση της σχηματιζόμενης ρίζας με το O₂ του αέρα, οδηγώντας στη δημιουργία διάφορων προϊόντων.



Σχήμα 2.37: Μηχανισμός αντίδρασης της *DPPH*• και του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου (*CHT*)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^{70d} ρίζες, όπως η $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$, αντιδρούν με την *DPPH*•. Το κέντρο αυτής της αντίδρασης φαίνεται να είναι η *para*-θέση του φαινυλίου (σχήμα 2.38) κι όχι το β -άζωτο της *DPPH*•, γεγονός που αποδίδεται στο μέγεθος αυτών των ριζών, που δεν επιτρέπει την προσέγγιση αυτής της θέσης από την ογκώδη τριφαινυλο-ρίζα. Η αντίδραση συνοδεύεται από την αρωματικοποίηση του προϊόντος.

Με σκοπό να αποφευχθούν τέτοιου είδους αντιδράσεις της *DPPH*• με πιθανώς σχηματιζόμενες ρίζες κατά τη φωτοβόληση των υπό μελέτη ενώσεων, τα πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας των *photo*-Fries ενδιαμέσων με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιούνται υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Οι βενζυλικές ρίζες αντιδρούν ταχύτατα με το O₂ ($k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ στην περίπτωση της $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$), ενώ η αντίδραση του σχήματος 2.38 είναι ιδιαίτερα αργή, γεγονός που επιτρέπει την αποφυγή σφαλμάτων κατά τη μέτρηση.



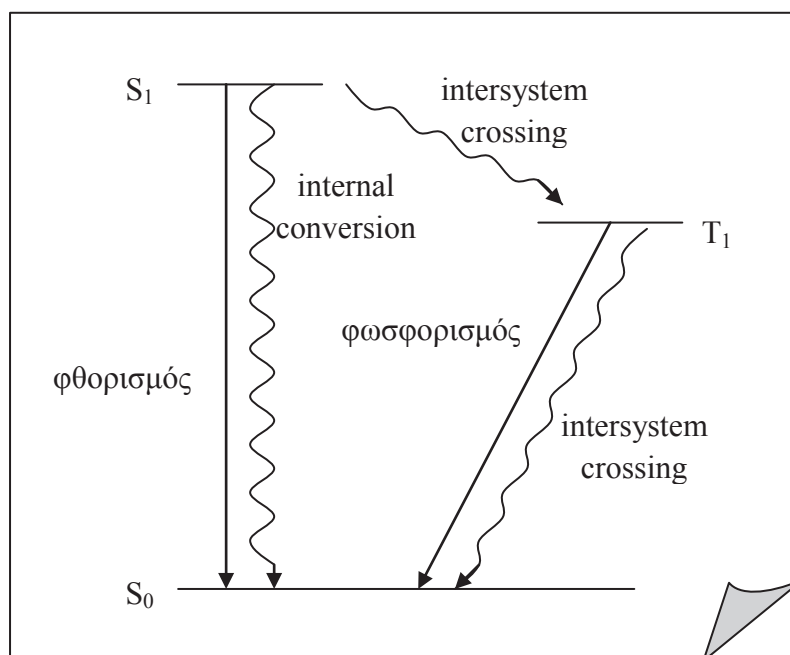
Σχήμα 2.38: Αντίδραση DPPH• με την Ph₃C• ρίζα.

2.15.3 ΣΥΜΠΛΗΞΗ ΒΑΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (SINGLET DEPLETION)

Η απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγεί τα μόρια σε ανώτερες στάθμες διεγερμένων καταστάσεων, τα οποία ταχύτατα μεταπίπτουν στα μηδενικά επίπεδα των S₁ και T₁ καταστάσεων. Αν τα διεγερμένα μόρια δε συμμετέχουν σε κάποια χημική αντίδραση, τότε όλα θα επιστρέψουν αμετάβλητα στην θεμελιώδη τους κατάσταση και η κβαντική απόδοση του επανασηματισμού της θα είναι ίση με τη μονάδα. Αυτό θα μπορούσε να εκφραστεί ως:

$$\Phi = \frac{\text{αριθμός μορίων που έχουν επιστρέψει στη βασική κατάσταση}}{\text{αριθμός μορίων της βασικής κατάστασης που αρχικά διεγέρθηκαν}} = 1.00$$

Οι διεργασίες μέσω των οποίων τα μόρια, με αφετηρία το μηδενικό επίπεδο της S_1 , μπορούν να επιστρέψουν στη βασική κατάσταση, συνοψίζονται στο *σχήμα 2.39*.



Σχήμα 2.39: Διεργασίες ενδομοριακής αποδιέγερσης προερχόμενες από τις S_1 και T_1 καταστάσεις

Καθεμία από τις διεργασίες αυτές έχει κβαντική απόδοση:

$$\Phi_{\text{διεργ.}} = \frac{\text{αριθμός μορίων που αποδιεγέρθηκαν μέσω αυτής της διεργασίας}}{\text{αριθμός μορίων της βασικής κατάστασης που αρχικά διεγέρθηκαν}}$$

Μια εναλλακτική μορφή του παραπάνω τύπου είναι η εξής:

$$\Phi_{\text{διεργ.}} = \frac{\text{ποσοστό διεργασίας}}{\text{ποσοστό απορρόφησης ακτινοβολίας}}$$

Εάν δεν υφίσταται καμία φωτοχημική αντίδραση και καμία ενεργειακή απώλεια από τις διεγερμένες καταστάσεις μέσω διαμοριακής απόσβεσης, τότε το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων των διεργασιών αποδιέγερσης που προέρχονται από την S_1 θα ισούται με τη μονάδα:

$$\Phi_f + \Phi_{ic} + \Phi_{isc}^{(S_1 \rightarrow T_1)} = 1.00 \quad (eq\ 2.21)$$

Όταν ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, όλα τα μόρια που πέρασαν στην T_1 κατάσταση θα αποδιεγερθούν καταλήγοντας στην S_0 είτε μέσω φωσφορισμού, είτε μέσω διασυστημικής διασταύρωσης. Οπότε:

$$\Phi_{isc}^{(S_1 \rightarrow T_1)} = \Phi_p + \Phi_{isc}^{(T_1 \rightarrow S_0)} \quad (eq\ 2.22)$$

όπου: Φ_f , Φ_{ic} , Φ_{isc} και Φ_p είναι οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, εσωτερικής μετατροπής (internal conversion), διασυστημικής διασταύρωσης (intersystem crossing) και φωσφορισμού αντίστοιχα. Ο βαθμός στον οποίο, καθεμία από τις διαδικασίες αυτές συμβάλλει στην επιστροφή των μορίων στη βασική τους κατάσταση ποικίλει για διάφορα μοριακά συστήματα.

Η μέθοδος προσδιορισμού στηρίζεται στην υπόθεση ότι τα παραγόμενα κατά τη φωτοβόληση προϊόντα των υπό μελέτη ενώσεων είναι μόνο οι ρίζες που διαφεύγουν του κλωβού του διαλύτη και το *photo*-Fries ενδιάμεσο (**CHT** ή **pF**). Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι στα συστήματα που μελετώνται (βενζυλοσιλάνια), η πολύ μικρή κβαντική απόδοση του φθορισμού συνεπάγεται μια πολύ γρήγορη μετατροπή της S_1 διεγερμένης κατάστασης προς το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (**CHT**). Μια τέτοια πολύ γρήγορη μετατροπή (της τάξης των *femtoseconds*) έχει ήδη μετρηθεί στο μόριο του **Ph₃C-SiMe₃**³⁷.

Σε ένα φάσμα παλμικής φωτόλυσης η αρνητική απορρόφηση σε χαμηλά μήκη κύματος αντιστοιχεί στην απορρόφηση της μητρικής ένωσης. (Βασική προϋπόθεση της συγκεκριμένης μεθοδολογίας είναι να μην εμφανίζουν απορρόφηση τα μετρούμενα ενδιάμεσα στην περιοχή της αρνητικής απορρόφησης.)

Ο τύπος που θα χρησιμοποιηθεί στη συγκεκριμένη μεθοδολογία είναι ο εξής:

$$\frac{\Delta OD_{\text{negative}}}{\Delta OD_{\text{CHT}}} = \frac{\epsilon_{\text{μητρικής}}}{\epsilon_{\text{CHT}}} \times \Phi_{\text{photo-fries}} \quad (eq\ 2.23)$$

2.16 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

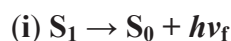
2.16.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Στην πλειοψηφία τους τα οργανικά μόρια κατά την αποδιέγερσή τους διέρχονται από την S_1 , κατάσταση η οποία αποτελεί καθοριστικό «κόμβο» για τη φωτοχημεία των ενώσεων. Από την απλή διεγερμένη κατάσταση το μόριο, εφόσον δε συμμετέχει σε κάποια χημική αντίδραση, έχει διάφορες επιλογές αποδιέγερσης (§2.3: *Διάγραμμα Jablonski*): είτε μέσω διασυστημικής διασταύρωσης προς μία τριπλή κατάσταση (T_n), είτε απευθείας με εκπομπή ακτινοβολίας προς την S_0 , ή ακόμη και θερμικά προς τη θεμελιώδη κατάσταση. Από τις παραπάνω «οδούς» η ακτινοβολούσα αποδιέγερση καλείται φθορισμός (G.G.Stokes, 1852) και αφορά καταστάσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής άνευ μεταβολής της γεωμετρίας των πυρήνων (αρχή Franck-Condon). Η μετάβαση αυτή πραγματοποιείται μεταξύ καταστάσεων της ίδιας πολλαπλότητας, χωρίς να μεταβάλλεται δηλαδή το spin του ηλεκτρονίου.

Ένα μόριο μπορεί να επιδείξει δύο είδη φθορισμού^{71,72}: α) **τον άμεσο** (prompt) και β) **το φθορισμό υστέρησης** (delayed fluorescence), ανάλογα με τη χρονική περίοδο κατά την οποία εκπέμπεται και το μηχανισμό μέσω του οποίου προκύπτει. Ο άμεσος φθορισμός συνήθως εκπέμπεται σε χρόνο συνήθως μικρότερο των 10^{-6} s, μετά την απόσβεση της διεγείρουσας ακτινοβολίας και προκύπτει από την S_1 κατάσταση των μορίων, που παράγεται αρχικά κατά τη διεγερση, επιστρέφοντας στη θεμελιώδη κατάσταση. Ο φθορισμός υστέρησης συνήθως εκπέμπεται σε χρόνο μεγαλύτερο συγκριτικά με τον άμεσο φθορισμό (τυπικά $>10^{-3}$ s) και προκύπτει από την ακτινοβολούσα μετατροπή μορίων της S_1 κατάστασης προς τη βασική κατάσταση, τα οποία σχηματίζονται με «αντίδραση» των T_1 καταστάσεων των αντίστοιχων μορίων. Δεδομένου ότι ο φθορισμός υστέρησης εξαρτάται από τη μετατροπή των T_1 καταστάσεων στην S_1 κατάσταση, αυτό το είδος του φθορισμού μπορεί να εκπέμπεται σε όλη τη διάρκεια ζωής της T_1 κατάστασης του υπό μελέτη μορίου.

α) Ο άμεσος φθορισμός δύναται να προκύψει με ακτινοβολούσα εκπομπή, είτε από **(i)** την S_1 κατάσταση ενός μορίου, είτε **(ii)** από ένα ενδιάμεσο (**excimer**) το οποίο σχηματίζεται μέσω αλληλεπίδρασης της S_1 διεγερμένης κατάστασης ενός μορίου με

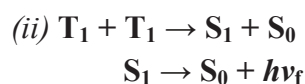
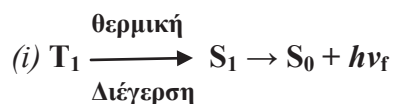
τη βασική του κατάσταση (S_0). Ο όρος excimer χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ένα είδος διεγερμένου διμερούς. Οι δύο διαδικασίες μέσω των οποίων προκύπτει ο άμεσος φθορισμός είναι οι ακόλουθες:



excimer

Η εκπομπή φθορισμού μέσω του διμερούς $(S_1S_0)^*$ μπορεί να διαφέρει από την αντίστοιχη μέσω της «ελεύθερης» S_1 διεγερμένης κατάστασης του μορίου, ενώ η παρουσία τέτοιου είδους διμερών μπορεί μερικές φορές να ανιχνευθεί με την καταγραφή του φάσματος φθορισμού διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων. Όσο λοιπόν αυξάνει η συγκέντρωση των μορίων στην S_0 , τόσο ενισχύεται η πιθανότητα εμφάνισης του μηχανισμού (ii) σε σχέση με εκείνη της διαδικασίας (i) και εφόσον παρατηρηθεί διαφορά στο φάσμα φθορισμού μεταξύ μικρής και μεγάλης συγκέντρωσης του μορίου στη βασική κατάσταση, τότε είναι πιθανή η παρουσία διεγερμένων διμερών (excimers) στο σύστημα. Τα εν λόγω διμερή έχουν ανιχνευθεί σε διαλύματα που περιέχουν πυρένιο, όπου για αραιά διαλύματα ($\sim 10^{-6}$ M) ο φθορισμός είναι μωβ και παρουσιάζει δομημένο φάσμα, ενώ για πιο πυκνά διαλύματα ($\sim 10^{-3}$ M) ο φθορισμός είναι μπλε και το φάσμα του μη δομημένο.

β) Η πρώτη απλή διεγερμένη (S_1) κατάσταση ενός μορίου από την οποία προκύπτει ο φθορισμός υστέρησης μπορεί να σχηματιστεί είτε μέσω (i) θερμικής διέγερσης της T_1 κατάστασης του μορίου, είτε μέσω (ii) σύγκρουσης δύο τριπλών διεγερμένων καταστάσεων.



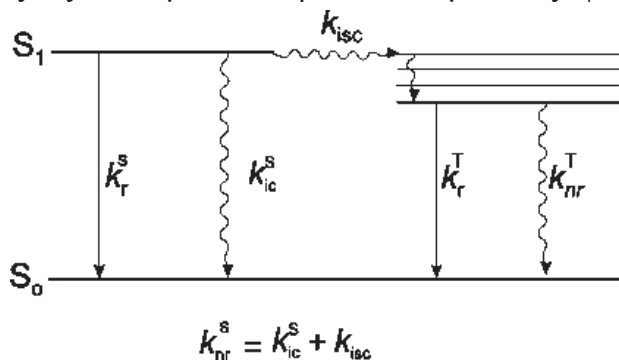
Η αντίστροφη διασυστημική διασταύρωση $T_1 \rightarrow S_1$ κατά τον μηχανισμό (i), μπορεί να συμβεί με την προϋπόθεση ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των S_1 και T_1 καταστάσεων είναι μικρή και ο χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης είναι αρκετά μεγάλος. Αυτό οδηγεί σε εκπομπή ίδιας φασματικής κατανομής με τον

κανονικό φθορισμό αλλά με μεγαλύτερη σταθερά απόσβεσης, διότι τα μόρια παραμένουν στην τριπλή κατάσταση πριν από την εκπομπή από την απλή κατάσταση S_1 . Αυτό το είδος φθορισμού όπως προαναφέρθηκε ενεργοποιείται θερμικά και κατά συνέπεια η αποτελεσματικότητά του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για το λόγο αυτό καλείται και θερμικά ενεργοποιούμενος (thermally activated delayed fluorescence) ή ακόμη και E-τύπου φθορισμός υστέρησης (E-type delayed fluorescence) διότι παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο μόριο της εοσίνης. Συνήθως, δεν εμφανίζεται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, εξαιτίας της σχετικά μεγάλης ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των S_1 και T_1 καταστάσεων. Αντιθέτως, ο φθορισμός υστέρησης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην περίπτωση των φουλερενίων.

Στην περίπτωση του μηχανισμού (ii), το καθοριστικό στάδιο αποτελεί η εκμηδένιση τριπλής-τριπλής (T-T annihilation), όπου η σύγκρουση μεταξύ δύο μορίων διεγερμένων στην τριπλή τους κατάσταση οδηγεί σε ανακατανομή των ενεργειών τους, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας τρίτης κατάστασης, ενεργειακά υψηλότερης σε σύγκριση με καθεμιά από τις δύο αρχικές. Η ενέργεια αυτή κρίνεται ικανή ώστε το μόριο από τη μία να προαχθεί στην S_1 και από την άλλη να αποδιεγερθεί στη θεμελιώδη του κατάσταση. Η παραγόμενη με αυτό τον τρόπο απλή κατάσταση είναι υπεύθυνη για αυτό το είδος φθορισμού, που συναντάται και με τον όρο P-τύπου φθορισμός υστέρησης (P-type delayed fluorescence), διότι παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε κρυστάλλους πυρενίου.

2.16.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ^{10,73}

Ας εξετάσουμε ένα αραιό διάλυμα ενός φθορίζοντος είδους A του οποίου η



συγκέντρωση συμβολίζεται ως $[A]$ (mol/L). Ένας πολύ σύντομος παλμός σε χρόνο μηδέν φέρνει ένα ορισμένο αριθμό μορίων A στην S_1 διεγερμένη κατάσταση με απορρόφηση των φωτονίων. Τα διεγερμένα αυτά μόρια,

επιστρέφουν στη συνέχεια στην S_0 είτε με εκπομπή ακτινοβολίας, είτε μέσω μη

ακτινοβολούσας διεργασίας, ή ακόμη και υφιστάμενα διασυστημική διασταύρωση. Όπως και στην κλασική χημική κινητική, ο ρυθμός εξαφάνισης των διεγερμένων μορίων εκφράζεται με την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (\text{eq 2.24})$$

Ολοκληρώνοντας αυτή την εξίσωση προκύπτει η χρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης των διεγερμένων μορίων $[{}^1A^*]$. Έστω $[{}^1A^*]_0$ η συγκέντρωση των διεγερμένων μορίων σε χρόνο μηδέν, που προκύπτει από διέγερση με παλμικό φως. Από την ολοκλήρωση προκύπτει:

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (\text{eq 2.25})$$

Όπου τ_S ο χρόνος ζωής της S_1 διεγερμένης κατάστασης, που δίνεται από τη σχέση:

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (\text{eq 2.26})$$

Η ένταση φθορισμού ορίζεται ως το ποσό των φωτονίων (mol ή ισοδύναμα einstein=mol φωτονίων) που εκπέμπονται ανά μονάδα χρόνου (s) και ανά μονάδα όγκου του διαλύματος (L) σύμφωνα με την αντίδραση:

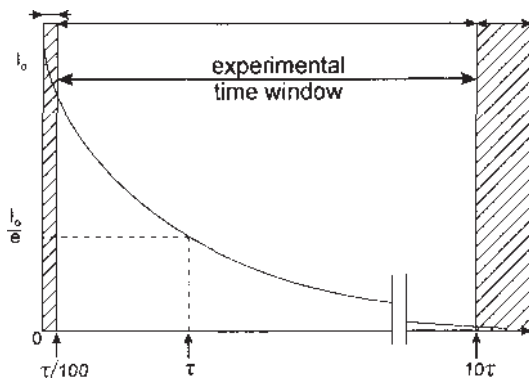


Η ένταση του φθορισμού i_F σε χρόνο t μετά τη διέγερση από φως μικρού παλμού σε σχεδόν μηδενικό χρόνο, είναι ανάλογη ανά πάσα στιγμή, της στιγμιαίας συγκέντρωσης των διεγερμένων μορίων $[{}^1A^*]$ και της σταθεράς του ρυθμού ακτινοβολούσας αποδιέγερσης k_r^S :

$$i_F(t) = k_r^S [{}^1A^*] = k_r^S [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (\text{eq 2.27})$$

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι σε κάθε πρακτική μέτρηση της έντασης φθορισμού, η μετρούμενη ποσότητα είναι ανάλογη της i_F , με συντελεστή αναλογίας εξαρτώμενο από τις συνθήκες του οργάνου. Η μετρούμενη ένταση φθορισμού συμβολίζεται ως I_F

και η αριθμητική του τιμή λαμβάνεται σε αυθαίρετη κλίμακα, ανάλογα με τις πειραματικές ρυθμίσεις.



Ο χρόνος απόσβεσης φθορισμού τ_s αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός φθορίζοντος μορίου, διότι καθορίζει το χρονικό παράθυρο παρατήρησης των δυναμικών φαινομένων. Ο χρόνος ζωής τ_s αποτελεί

τον παρατηρούμενο και μετρήσιμο χρόνο της απλής διεγερμένης κατάστασης και είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση των μοριακών ειδών να μειωθεί στο $1/e$ της αρχικής της τιμής.

Αν θεωρηθεί ότι η εκπομπή φθορισμού είναι ο μοναδικός τρόπος αποδιέγερσης της S_1 προς την S_0 , τότε πρόκειται για τον **ακτινοβόλο** ή **φυσικό χρόνο ζωής** τ_r ή τ^0 ,

$$\tau^0 = \frac{1}{k_r^S} = \frac{1}{k_f} \quad (\text{eq 2.28})$$

ο οποίος μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί από τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού χρησιμοποιώντας τη σχέση Strickler-Berg^{61a}:

$$\begin{aligned} \tau^0 &= \frac{8\pi \times 230 c_0 n^2}{N_a} \frac{\int F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F}{\int \bar{\nu}_F^3 F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}_A) d\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_A} = \\ &= 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F}{\int \bar{\nu}_F^3 F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}_A) d\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_A} \end{aligned} \quad (\text{eq 2.29})$$

Όπου, τ^0 είναι ο φυσικός χρόνος ζωής της ακτινοβολίας, n είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, ν είναι ο κυματάρηθος και $F(\nu)$ περιγράφει τη φασματική κατανομή της εκπομπής σε φωτόνια ανά διάστημα μήκους κύματος, ν_F και ν_A αντιστοιχούν στα πειραματικά όρια των ζωνών απορρόφησης και εκπομπής (S_0 - S_1 μεταβάσεις) και ε είναι ο συντελεστής απόσβεσης.

Δεδομένου ότι η κβαντική απόδοση φθορισμού Φ_F είναι το ποσοστό των διεγερμένων μορίων που επιστρέφουν στη βασική κατάσταση S_0 με εκπομπή φωτονίων φθορισμού, προκύπτει:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (\text{eq 2.30})$$

σχέση που συνδέει την κβαντική απόδοση φθορισμού με τον χρόνο ζωής του. Χρησιμοποιώντας τον φυσικό χρόνο ζωής, όπως ορίστηκε παραπάνω, η κβαντική απόδοση φθορισμού μπορεί να γραφεί και ως:

$$\Phi_F = \frac{\tau_S}{\tau^0} \quad (\text{eq 2.31})$$

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί ο φυσικός χρόνος ζωής, με πειραματικές μετρήσεις του παρατηρούμενου χρόνου ζωής φθορισμού και της κβαντικής του απόδοσης.

Μετά από μια εξωτερική διαταραχή, η κβαντική απόδοση φθορισμού μπορεί να παραμείνει ανάλογη της διάρκειας ζωής της διεγερμένης κατάστασης, π.χ. στην περίπτωση της δυναμικής απόσβεσης, διακύμανσης της θερμοκρασίας, κλπ. Ωστόσο, μια τέτοια αναλογία δεν μπορεί να είναι έγκυρη εάν τρόποι αποδιέγερσης (διαφορετικοί από εκείνους που περιγράφονται ανωτέρω) προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις με άλλα μόρια. Μια τυπική περίπτωση όπου η κβαντική απόδοση φθορισμού επηρεάζεται χωρίς καμία αλλαγή στον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι ο σχηματισμός ενός συμπλόκου βασικής κατάστασης που είναι μη φθορίζον (στατική απόσβεση).

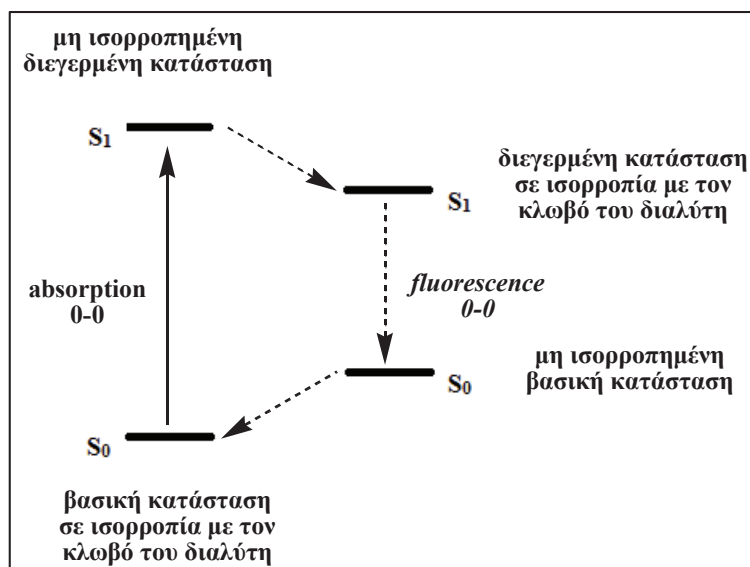
Είναι γνωστό ότι το οξυγόνο αποσβένει το φθορισμό (και τον φωσφορισμό), αλλά η επίδρασή του επί των κβαντικών αποδόσεων και των χρόνων ζωής εξαρτάται έντονα από τη φύση της ένωσης και του μέσου. Η απόσβεση με οξυγόνο είναι μια διαδικασία σύγκρουσης και ως εκ τούτου είναι ελεγχόμενη με διάχυση. Κατά συνέπεια, οι ενώσεις μακράς διάρκειας ζωής, όπως το ναφθαλένιο και το πυρένιο, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην παρουσία οξυγόνου. Επιπλέον, η απόσβεση οξυγόνου είναι λιγότερο αποτελεσματική σε μέσα υψηλού ιξώδους. Η απόσβεση με οξυγόνο μπορεί να αποφευχθεί με διοχέτευση φυσαλίδων αζώτου ή αργού στο διάλυμα. Ωστόσο, η πιο

αποτελεσματική μέθοδος (που χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στη μελέτη φωσφορισμού) είναι η freeze-pump-thaw.

2.16.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Η **μετατόπιση Stokes** (Stokes shift) είναι η απόκλιση μεταξύ του μέγιστου μήκους κύματος της πρώτης μπάντας απορρόφησης και του αντίστοιχου μέγιστου του φάσματος φθορισμού. Εναλλακτικά, πρόκειται για τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας φωτονίων εκπομπής και της ανάλογης των φωτονίων απορρόφησης, η οποία φαίνεται να υπερτερεί της πρώτης. Το φαινόμενο αυτό, που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1852 από τον G.G. Stokes, διαμορφώνεται κυρίως για δύο λόγους. Αρχικά, όταν το μόριο διεγείρεται από τη μηδενική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης σε ένα ανώτερο δονητικό επίπεδο της S_1 διεγερμένης κατάστασης, πριν αποδιεγερθεί στην S_0 και φθορίσει, υπόκειται στη διεργασία της εσωτερικής μετατροπής (ic), μετάβαση δηλαδή στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_1 . Μια διαδικασία που είναι πολύ γρηγορότερη ($\tau_{ic} \sim 10^{-12}$ s) του φθορισμού ($\tau_F \sim 10^{-9}$ s) κι έτσι προκύπτει ενεργειακή απώλεια μεταξύ απορρόφησης και φθορισμού. Ο δεύτερος λόγος εμφάνισης της μετατόπισης Stokes είναι η αποδιέγερση των μορίων σε υψηλότερες δονητικές στάθμες της βασικής κατάστασης και για τον ίδιο λόγο υπεισέρχεται απώλεια ενέργειας. Ακριβώς λόγω των γρήγορων αποδιεγέρσεων που προαναφέρθηκαν, τα φάσματα εκπομπής φθορισμού είναι **ανεξάρτητα του μήκους κύματος διέγερσης**.

Εάν οι δονητικές στάθμες της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης απέχουν το ίδιο, τότε το φάσμα εκπομπής θα είναι κατοπτρικό του φάσματος απορρόφησης ως προς την $0 \rightarrow 0$ μετάβαση (αέρια φάση). Στην περίπτωση των διαλυμάτων όμως παρατηρείται διαχωρισμός στις παραπάνω μεταβάσεις. Ο διαχωρισμός αυτός αποτελεί συνέπεια της αρχής Franck-Condon και εξαρτάται από το διαλύτη και τη θερμοκρασία. Τα μόρια του διαλύτη που περιβάλλουν το μόριο στις δύο καταστάσεις, βασική και διεγερμένη, δύναται να διαφέρουν αριθμητικά εξαιτίας της αλλαγής τόσο στη διπολική ροπή όσο και στη γεωμετρία που λαμβάνει χώρα κατά τη διέγερση.



Εάν λοιπόν η S_1 έχει διαφορετική ισορροπία επιδιαλύτωσης από την S_0 , τότε λαμβάνει χώρα αναπροσανατολισμός του κλωβού του διαλύτη μετά τη διέγερση, ώστε να διαμορφωθεί η πιο σταθερή κατάσταση ισορροπίας της S_1 . Η εκπομπή φθορισμού από αυτή την τελευταία κατάσταση οδηγεί προς μια λιγότερο σταθεροποιημένη βασική κατάσταση, υψηλότερης ενέργειας από την αρχική ισορροπημένη S_0 . Έτσι, η ενέργεια μετάβασης $0 \rightarrow 0$ φθορισμού εμφανίζεται μικρότερη της αρχικής $0 \rightarrow 0$ μετάβασης απορρόφησης.

2.16.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Ένα τυπικό φθορισμόμετρο αποτελείται από την πηγή εκπομπής ακτινοβολίας, η οποία διέρχεται μέσα από τον μονοχρωμάτορα διέγερσης, όπου και ρυθμίζεται το μήκος κύματος διέγερσης του μορίου. Η ακτινοβολία αυτή απορροφάται από τα μόρια του δείγματος καθώς διαπερνά την κυψελίδα (quartz), αναγκάζοντάς τα να διεγερθούν και στη συνέχεια να εκπέμψουν φθορισμό. Η προκύπτουσα ακτινοβολία εκπέμπεται υπό διαφορετική γωνία από την αντίστοιχη της ακτίνας διέγερσης, ώστε να μειωθεί η παρεμβολή του διασπειρόμενου διεγείροντος φωτός και εισέρχεται σε έναν δεύτερο μονοχρωμάτορα (εκπομπής). Οι δύο μονοχρωμάτορες χρησιμεύουν στη λήψη δύο ειδών φασμάτων. Ο πρώτος (excitation) ρυθμίζεται ώστε να ληφθεί το φάσμα εκπομπής φθορισμού και ο δεύτερος (emission) για τη λήψη του φάσματος διέγερσης φθορισμού. Το τελευταίο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα

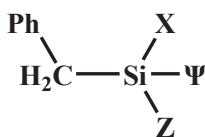
απορρόφησης του μορίου, υπερτερεί όμως ως προς την ευαισθησία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το σήμα φθορισμού καταγράφεται άμεσα και μπορεί να ενισχυθεί, ενώ το σήμα απορρόφησης προκύπτει από τη διαφορά έντασης μεταξύ προσπίπτουσας και διερχόμενης εκ του δείγματος ακτινοβολίας.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

BENZΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Η «οικογένεια» των βενζυλοπυριτικών παραγώγων που εξετάζονται φωτοχημικά στη παρούσα διατριβή έχουν συντεθεί από προηγούμενα μέλη της ερευνητικής ομάδας. Ωστόσο η επιλογή των συγκεκριμένων μορίων πραγματοποιήθηκε με γνώμονα τους στόχους που τέθηκαν στο πρώτο κεφάλαιο. Έτσι επιλέχθηκε μία σειρά ενώσεων στις οποίες εξασφαλίστηκε η ύπαρξη ενός δεσμού C-Si γειτονικού σε τουλάχιστον δύο χρωμοφόρα συστήματα. Η διαφοροποίηση στην ταυτότητα και τον αριθμό των υποκαταστατών του πυριτίου αποδίδει στον βενζυλικό αυτό δεσμό μεταβαλλόμενη ισχύ και στο μόριο που προκύπτει ξεχωριστές φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες. Τα υποκατεστημένα βενζυλοπυρίτια που επιλέχθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

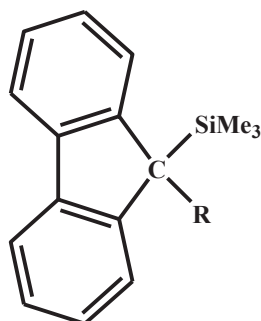


Ένωση	X	Ψ	Z
1x	Me	Me	Ph
1b	Me	Ph	Ph
2b	Bz	Ph	Ph
3b	Bz	Bz	Ph

Πίνακας 3.1: Το **Bz** συμβολίζει τον υποκαταστάτη PhCH₂-

ΦΛΟΥΟΡΕΝΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Από τα φλουορενυλικά παράγωγα που μελετούνται το 9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (1f) και το 9-βρωμο,9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (5f), συντιθέμενα από συναδέλφους σε προηγούμενες εργασίες, χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των υπόλοιπων μορίων της ομόλογης σειράς, με άξονα τους αρχικούς πάντα στόχους της διατριβής αυτής. Η εισαγωγή διαφόρων υποκαταστατών στην 9-θέση του φλουορενίου, το οποίο αποτελεί και το μοναδικό χρωμοφόρο των ενώσεων του παρακάτω πίνακα, προκαλεί διαφοροποίηση τόσο στην ισχύ του δεσμού C₉-Si (βενζυλικού τύπου δεσμός) όσο και στη φωτοχημική συμπεριφορά των μορίων που προκύπτουν.

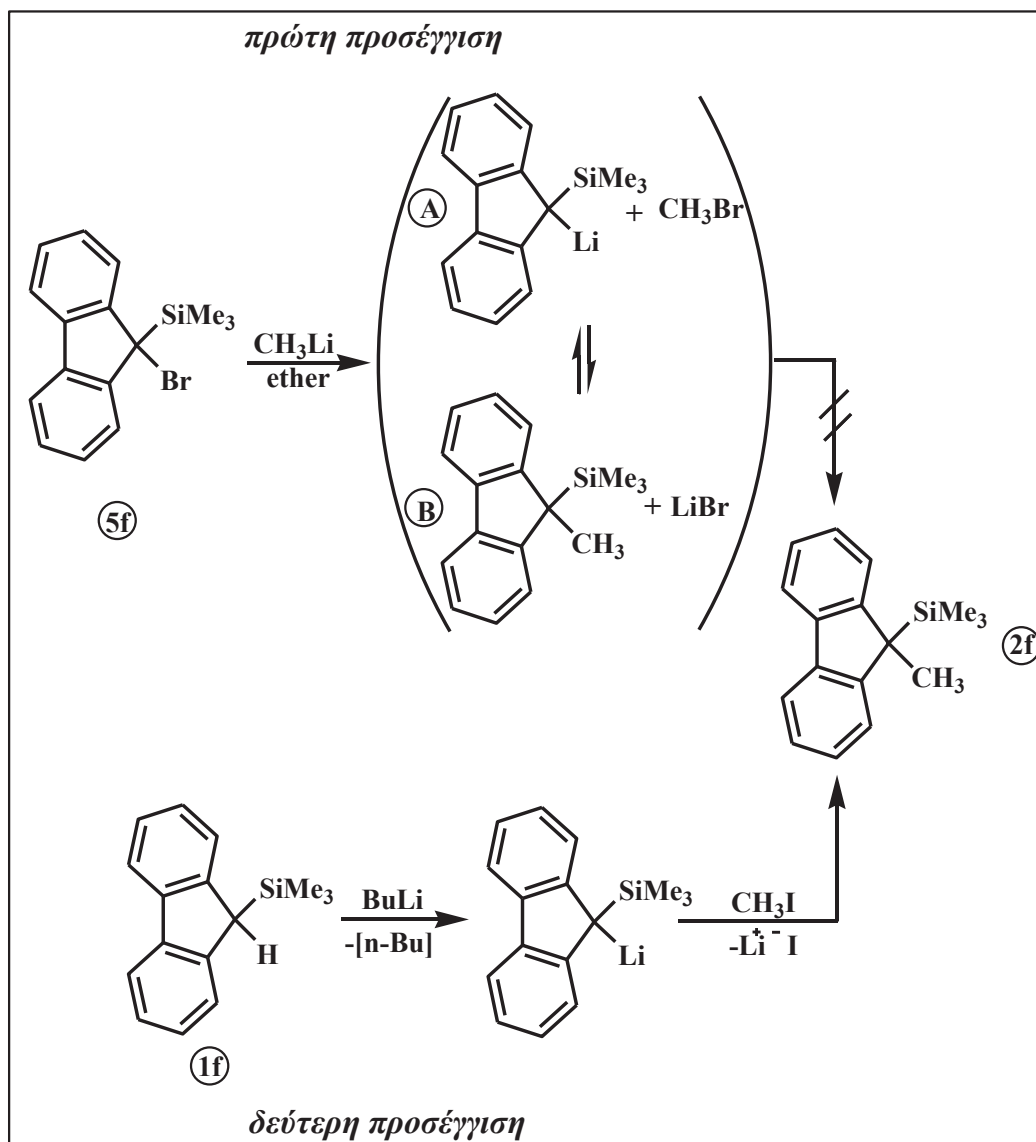


Ένωση	R
1f	H
2f	Me
3f	MeO
4f	PhCH ₂ O
5f	Br

Πίνακας 3.2: Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα

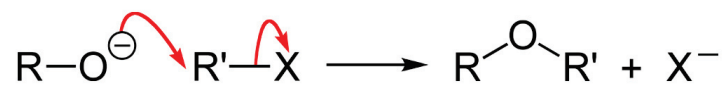
Μια πρώτη απόπειρα σύνθεσης της ένωσης 9-μεθυλο,9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (2f) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το αντίστοιχο αλογονοπαράγωγο (5f) και μεθυλολίθιο, προς σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος (σχήμα 3.1). Από την αντίδραση αυτή όμως προέκυψε μίγμα προϊόντων Α και Β, με το ζητούμενο (Β) να εμφανίζεται σε ίχνη.

Για να αποφευχθούν τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα της πρώτης προσέγγισης της 2f, η συνθετική πορεία παραλλάσσεται. Με αφετηρία την ένωση 9-υδρο,9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (1f) πραγματοποιείται αρχικά προσθήκη βουτυλολιθίου εκλύοντας βουτάνιο και σε ένα δεύτερο στάδιο το άλας λιθίου αντιδρά με μεθυλοϊωδίδιο δίνοντας το επιθυμητό προϊόν 2f. Και η δεύτερη αυτή προσέγγιση απεικονίζεται στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί.



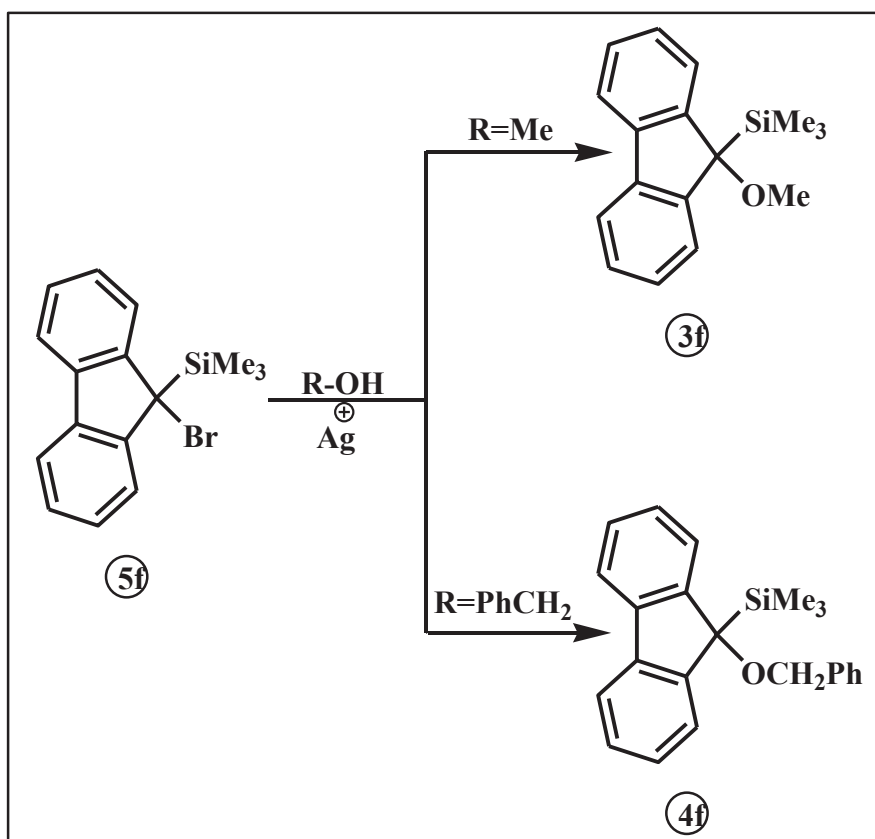
Σχήμα 3.1

Για την παρασκευή των αιθέρων 4f και 5f χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία του σχήματος 3.2. Πρόκειται ουσιαστικά για μια παραλλαγή της αντίδρασης Williamson, μια κλασική αντίδραση της οργανικής χημείας για τη σύνθεση συμμετρικών και ασύμμετρων αιθέρων, η οποία τυπικά περιλαμβάνει την αντίδραση ενός ιόντος αλκοξειδίου με ένα πρωτοταγές, κατά προτίμηση αλκυλαλογονίδιο, μέσω S_N2 μηχανισμού.



Αντίδραση Williamson

Στην περίπτωση της εναλλακτικής οδού (σχήμα 3.2) ως βάση χρησιμοποιείται το βρωμίδιο 5f, η αποχωρούσα ομάδα του οποίου συντονίζεται με το ιόν αργύρου, με στόχο τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης του βρωμίου.



Σχήμα 3.2

3.2 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Τα πειράματα φωτοχημείας σχεδιάζονται σε δύο στάδια: το πρώτο έχει να κάνει με την ακτινοβόληση των αντιδρώντων, ενώ το δεύτερο αφορά την ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Στην πραγματικότητα, η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται εδώ είναι η ίδια μ' αυτή που εφαρμόζεται στις θερμικές αντιδράσεις, με τη διαφορά ότι στη φωτοχημεία η ενέργεια προσφέρεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και θεωρείται, για λόγους τυποποίησης κι ως αντιδραστήριο.

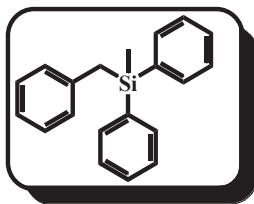
Το πρώτο μέρος του πειράματος περιλαμβάνει αρχικά την καταγραφή του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους/ορατού της υπό μελέτη ένωσης, ώστε να εξασφαλιστεί η αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια της ένωσης. Στη συνέχεια επιλέγεται, μεταξύ των περιοχών του φάσματος στις οποίες υπάρχει απορρόφηση φωτός, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί (ώστε να έχει διεγείρουσα δράση), καθώς και το επιθυμητό είδος διέγερσης. Έπειτα, απαιτείται η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη (εφόσον πρόκειται για διάλυμα) ώστε να επιτρέπεται η διέλευση του φωτός. Ένας επιπλέον λόγος που καθιστά την επιλογή του διαλύτη ιδιαίτερα σημαντική, είναι το γεγονός ότι τα ενδιάμεσα που προκύπτουν από τις φωτοχημικές πορείες είναι ιδιαίτερα δραστικά και η συμπεριφορά τους επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον τους. Συνεπώς ο διαλύτης θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες. Επιπρόσθετα, εφόσον πρόκειται για διάλυμα, σημαντικό ρόλο παίζει η συγκέντρωση της εξεταζόμενης ένωσης σε αυτό. Σε αραιά διαλύματα η απορρόφηση υπολογίζεται από το νόμο των Lambert-Beer. Για ένα διάλυμα οπτικής πυκνότητας 1 ($OD=A/cm$), το φως διανύει 1 cm και απορροφάται το 90% των φωτονίων. Στην περίπτωση πολύ πυκνού διαλύματος ($OD \gg 1$), το φως «περιορίζεται» σε ένα λεπτό στρώμα διαλύματος, με αποτέλεσμα να ευνοούνται αντιδράσεις μεταξύ διεγερμένων μορίων, οδηγώντας πιθανώς σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Επίσης, μεγάλη σημασία φαίνεται να έχουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται ένα πείραμα φωτοχημείας, όπως είναι η σύσταση των αερίων που περιβάλλουν την ένωση ή η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Σε ορισμένα πειράματα απαιτείται η χρήση αδρανούς αερίου, καθώς το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αποτελεί μια πολύ ενεργή ένωση, ενώ η θερμοκρασία καθορίζει φαινόμενα κινητικής φύσης.

Στο δεύτερο μέρος του πειράματος, το οποίο περιλαμβάνει την ανίχνευση και την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων, χρησιμοποιούνται κλασικές μέθοδοι χημείας προσαρμοσμένες στην ιδιαίτερη φύση των φωτοχημικών φαινομένων.

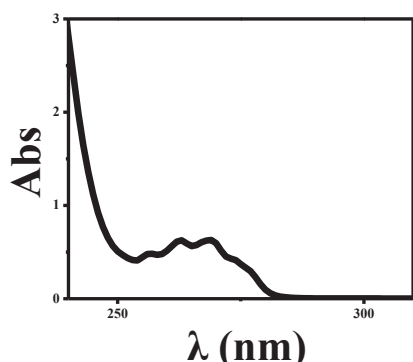
Η ανίχνευση των τελικών προϊόντων πραγματοποιείται με τις συνηθισμένες αναλυτικές τεχνικές, όπως είναι η χρωματογραφία, ή με φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως φασματοσκοπία μάζας, NMR, IR, UV-Vis. Στην περίπτωση παραγωγής ρίζας, χρησιμοποιείται φασματοσκοπία ESR για την ανίχνευσή της. Για να συμβεί αυτό, επιβάλλεται η ρίζα να είναι αρκετά σταθερή ώστε να μην αντιδρά ταχύτερα από ότι παράγεται. Η ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων γίνεται με παγίδευση, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο αντιδραστήριο ανάλογα με το προϊόν που προσδιορίζεται (ανιόν, κατιόν, ρίζα, κτλ.), διότι η διάρκεια ζωής και η δραστηκότητά τους δεν επιτρέπουν την τυπική αναλυτική διαδικασία. Ένα παράδειγμα τέτοιου είδους αντιδραστηρίου είναι το οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες παράγοντας υπεροξειδία που μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν.

Η άμεση παρατήρηση των ενδιάμεσων μπορεί να γίνει με φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως UV/Vis, IR, ESR, laser flash photolysis, pulse radiolysis και άλλες, ικανές να καταγράφουν ταχύτατα τη συγκέντρωσή τους, δίνοντας τη δυνατότητα παρακολούθησης της κινητικής εξέλιξης των φαινομένων. Η μέθοδος παλμικής φωτόλυσης με laser, για την οποία έχει γίνει ειδική αναφορά στο θεωρητικό μέρος, αποτελεί πλέον τη βασικότερη τεχνική ανίχνευσης των ενδιάμεσων προϊόντων μιας φωτοχημικής αντίδρασης, καθώς η ευαισθησία της, η μεγάλη διακριτική της ικανότητα, το μεγάλο εύρος εφαρμογής της και η τυποποίησή της, την καθιστούν πανίσχυρο εργαλείο για κάθε φωτοχημικό.

3.2.1 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1b



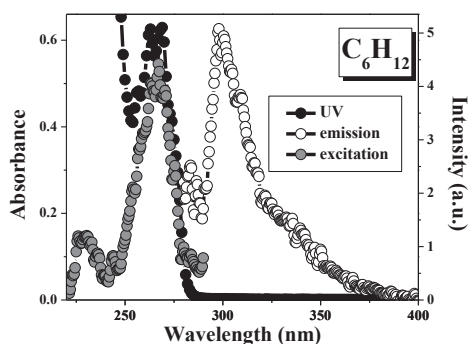
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 1b απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 269 nm σε C_6H_{12} (268 nm σε MeCN). Η απορρόφηση



αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S_1 (π, π^*). Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του τολουολίου, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση στο χρωμοφόρο του τολουολίου με την διφαινυλο-μεθυλο-πυριτυλ-ομάδα φαίνεται να μεταβάλλει την

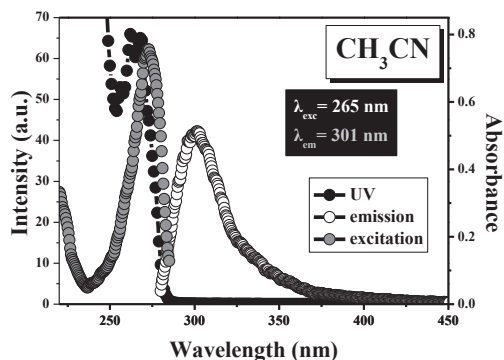
ενέργεια της κατάστασης S_1 (π, π^*), αφού η μετατόπισή της κατά 7 nm στο φάσμα της 1b αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 2.8 kcal/mol σε σύγκριση με το τολουόλιο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ στα 269 nm έχει τιμή $922 M^{-1}cm^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο, είναι δηλαδή σχεδόν πενταπλάσιος απ' αυτόν του τολουολίου ($200 M^{-1}cm^{-1}$) στο μέγιστό του (262 nm), ενώ σε MeCN ισχύει $\epsilon=912 M^{-1}cm^{-1}$.

Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 1b διεγερόμενη στα 265 nm, εκπέμπει φθορισμό ιδιαίτερα μειωμένης έντασης τόσο σε κυκλοεξάνιο, όσο και σε



ακετονιτρίλιο με $\lambda_{max}= 300$ nm και 302 nm αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 1b σε διαλύτη C_6H_{12} βρέθηκε ίση με 0.04, ενώ σε MeCN υπολογίστηκε 0.02. Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε κυκλοεξάνιο ισούται με 2.88 ns και σε ακετονιτρίλιο 0.81 ns.

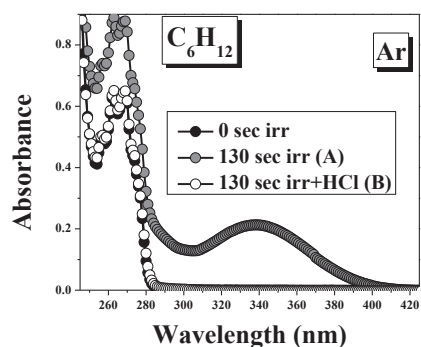
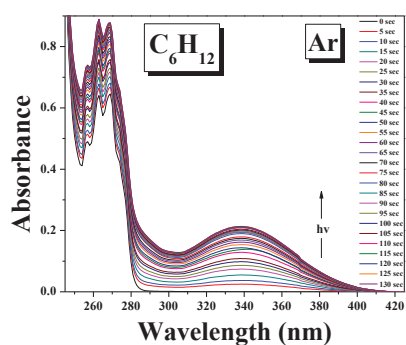
Στον μη-πολικό διαλύτη παρατηρείται η ισοϋψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Η μετάβαση σε πολικό διαλύτη ωστόσο, συνοδεύεται από μείωση του



σήματος εκπομπής φθορισμού σε σύγκριση με το αντίστοιχο διέγερσης φθορισμού. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται αφενός ταύτιση στη μορφή των φασμάτων (εξαιρούμενης της σχάσης που παρατηρείται στις κορυφές των απορροφήσεων στο UV)

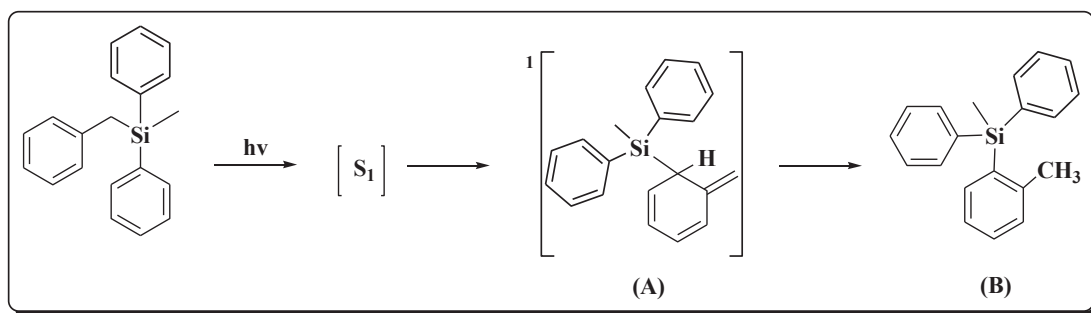
και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις.

Φωτοβόλση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **1b** σε C_6H_{12} φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-



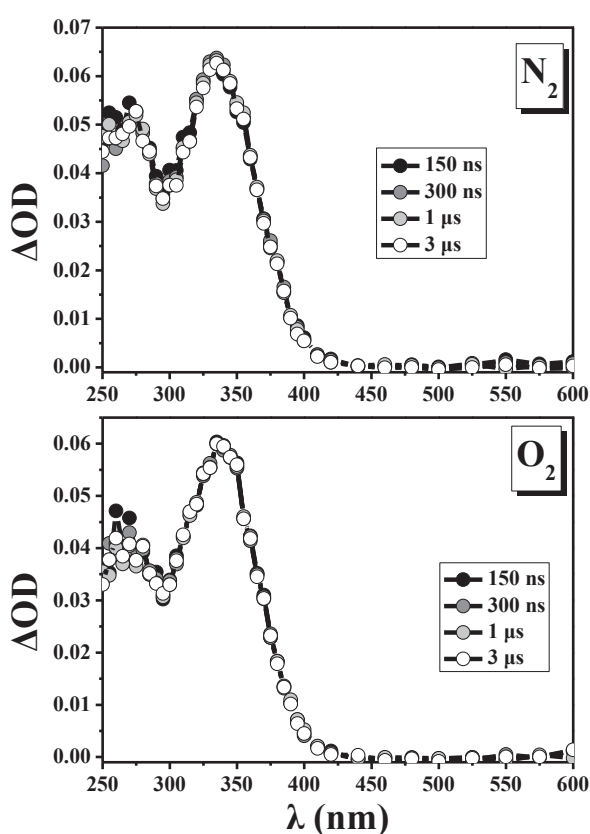
ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (300-420 nm) με $\lambda_{max} \sim 340 \text{ nm}$ η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλσης (από 0 έως 130 sec/5 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ο σχηματισμός παρόμοιων ενδιαμέσων έχει μελετηθεί με UV, NMR, παλμική φωτόλυση laser και GC-MS για βενζυλοσιλάνια^{30a,30b}, δισιλάνια⁷⁴, και κυκλικά πυριτυλο-παραγωγά^{30c} μέχρι τώρα, κυρίως σε απαερωμένα διαλύματα. Έτσι η εμφάνιση της ευρείας κορυφής που παρατηρήθηκε σε

φωτοβολημένα διαλύματα πυριτυλο-παραγών στην περιοχή 300–450 nm αποδόθηκε στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (**A**).



Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιάμεσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της αντίδρασης *αρωματικοποίησης* που είναι χαρακτηριστική για τέτοιου είδους ενώσεις⁷⁵ και του σχηματισμού του προϊόντος **B**.

Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **1b** σε MeCN (υπό



ατμόσφαιρα N₂) με laser 266 nm (πείραμα 1p) το φάσμα που καταγράφεται 150 ns μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-450 nm) με $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ nm (ίδια με την απορρόφηση που εμφανίζεται και στο φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος της ένωσης), καθώς και μια μικρότερης έντασης απορρόφηση στα 270 nm και έναν μικρό ώμο στα 315 nm. Η απορρόφηση αυτή μεταβάλλεται κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό με το χρόνο

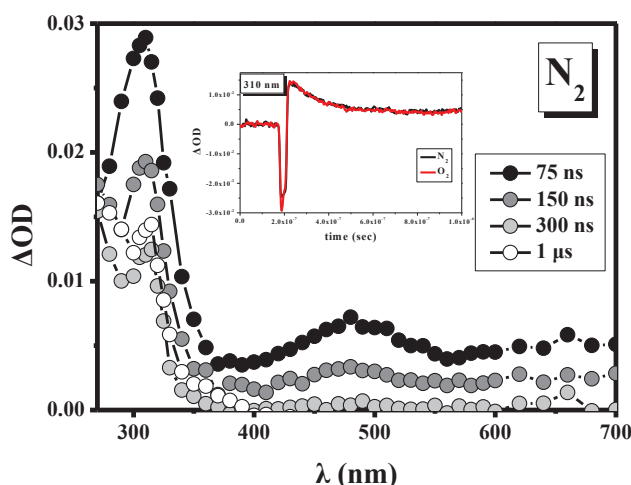
και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στη διφαινυλοπυριτική ή ακόμη και στη βενζυλική ρίζα, οι οποίες προκύπτουν από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si της ένωσης **1b** και απορροφούν στην ευρύτερη περιοχή των 250-400 nm. Όπως φαίνεται όμως και στο διπλανό σχήμα, η μεταβολή αυτή είναι σχεδόν ανεπαίσθητη και ως εκ

τούτου, μπορούμε να μιλάμε για ένα μοναδικό ενδιάμεσο που απορροφά στα 270 και 335 nm. Μετά από 3 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-420 nm παραμένει, ενώ η οξύτερη κορυφή στα 335 nm δείχνει την παρουσία ενός σταθερού μεταβατικού προϊόντος, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A**. Επιπλέον, **δεν** παρατηρήθηκε κάποια απορρόφηση στα 520 nm που θα μπορούσε να αποδοθεί σε προϊόν φωτοϊονισμού (κατιοντική ρίζα).

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (πείραμα 2p) η ευρεία απορρόφηση στα 300-420 nm μένει ανεπηρέαστη από το χρόνο, επιβεβαιώνοντας την ταυτότητα του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries προϊόντος με λ_{\max} στα 335 nm. Επιπλέον, η απορρόφηση στα 270 nm που συνοδεύεται από ένα μικρό ώμο στα 315 nm, αντιδρά ταχύτατα με το οξυγόνο αφήνοντας το αποτύπωμα του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries ενδιάμεσου. Με σκοπό να αποσαφηνιστεί ο χαρακτήρας των προϊόντων που απορροφούν στα παραπάνω μήκη κύματος και εικάζεται ότι αντιστοιχούν σε ριζικού τύπου ενδιάμεσα, χρησιμοποιείται η τεχνική της παλμικής ραδιόλυσης.

Επίσης, από πειράματα όπου καταγράφεται η ΔOD συναρτήσει της έντασης του παλμού (πείραμα 1a), φαίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής του ενδιάμεσου **A** είναι **μονοφωτονική**, όπως άλλωστε έχει διαπιστωθεί και από τους *Hiratsuka et al.*^{30a} για αναλόγου τύπου ενδιάμεσα.

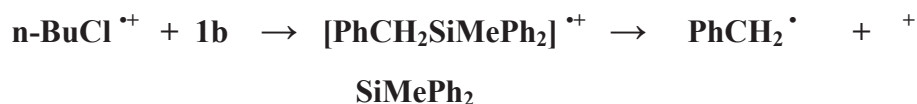
Παλμική ραδιόλυση Κατά την παλμική ραδιόλυση της **1b** σε n-BuCl υπό



ατμόσφαιρα N_2 (πείραμα 3pr) το φάσμα που καταγράφεται εμφανίζει απορροφήσεις με λ_{\max} στα **310 nm**, **480 nm** και μια ευρεία απορρόφηση περίπου στα **660 nm**. Είναι γνωστό ότι το φάσμα απορρόφησης της

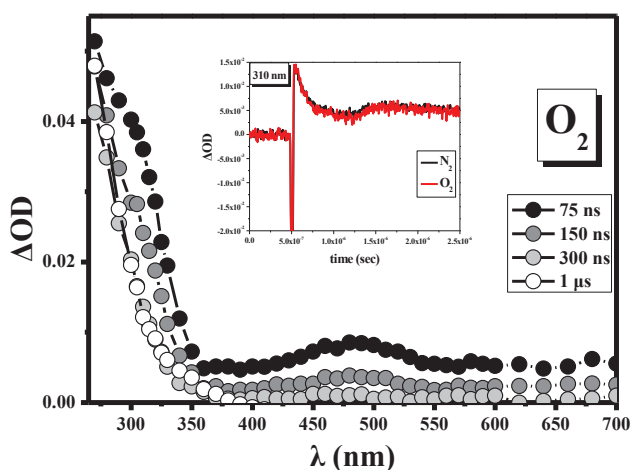
κατιοντικής ρίζας του διαλύτη έχει μια ευρεία κορυφή στα 500 nm, η οποία στο συγκεκριμένο φάσμα εμφανίζεται στα 480 nm λόγω υπέρθεσής της με τις απορροφήσεις άλλων ενδιάμεσων, όπως η κατιοντική ρίζα της **1b**. Ενώ το φάσμα της βενζυλικής ρίζας $PhCH_2^{\bullet}$ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^{30a,30b,76} παρουσιάζει μια

έντονη κορυφή στα 258 nm και μια μπάντα τριών κορυφών με λ_{\max} 316 nm. Έτσι, η κορυφή που παρατηρούμε στα 310 nm πρέπει να αποδοθεί στην υπέρθεση των απορροφήσεων των δυο ενδιάμεσων.



Η σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης στα 310 nm είναι $k_{\text{obs}} = 6.30 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, ενώ σε αργότερα χρονικά παράθυρα βρέθηκε $k_{\text{obs}} = 1.66 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 1 μs μετά τον παλμό, η απορρόφηση στα 480 nm, καθώς κι αυτή στα 660 nm έχει εξαφανιστεί και οι κορυφές του φάσματος παρουσιάζουν λ_{\max} στα **270 nm** και **315 nm** και μία μικρής έντασης κορυφή στα **430 nm**. Σε γρήγορους χρόνους λοιπόν παρατηρούμε το φάσμα της κατιονικής ρίζας (**310 nm**, **480 nm**) επικαλυπτόμενο με αυτό της βενζυλικής ρίζας (**270 nm**, **315 nm**) ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους η κατιονική ρίζα καταστρέφεται και μένει η βενζυλική ρίζα.

Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα O_2 (πείραμα 4pr), το ενδιάμεσο του οποίου το φάσμα απορρόφησης καταγράφουμε, είναι η υπέρθεση των κατιοντικών ριζών του διαλύτη και της ένωσης 1b, πρακτικώς

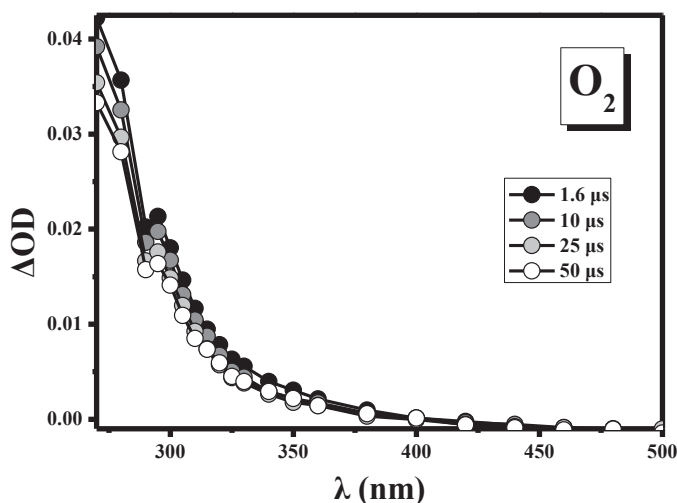
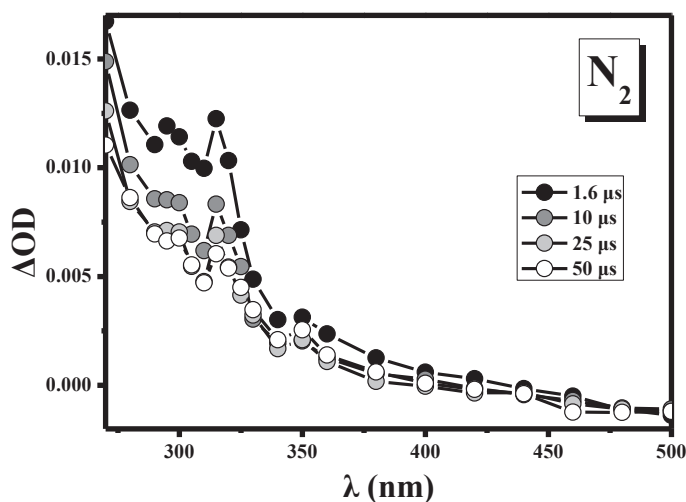


ανεπηρέαστες από το O_2 σε αντίθεση με τη βενζυλική ρίζα που σε ατμόσφαιρα O_2 καταστρέφεται πάρα πολύ γρήγορα. Στο φάσμα παρατηρείται μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα **480 nm**, που αποδίδεται στην

κατιοντική ρίζα του n-BuCl, ένας όμως περίπου στα **310 nm** ($k_{\text{obs}} = 8.27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), καθώς και δύο μικρότερης έντασης απορροφήσεις στα 580 και 680 nm, που πιθανώς αντιστοιχούν στην κατιοντική ρίζα της υπό μελέτη ένωσης. Παρατηρώντας το ένθετο στο φάσμα οξυγόνου κινητικό προφίλ στα 310 nm, επισημαίνεται ότι σε μεγαλύτερους χρόνους την καταστροφή της κατιοντικής ρίζας ακολουθεί ο σχηματισμός ενός άλλου ενδιάμεσου. Για να αποσαφηνιστεί η ταυτότητα των

προϊόντων που απορροφούν στην περιοχή 300-500 nm, λαμβάνονται τα ίδια φάσματα σε μεγαλύτερους χρόνους.

Όταν το ίδιο διάλυμα υποβληθεί στην ίδια διαδικασία σε μεγαλύτερα όμως χρονικά παράθυρα, το φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται απαλλαγμένο από την κατιοντική

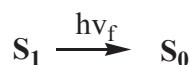


ρίζα του διαλύτη, η οποία 1.6 μs μετά τον παλμό έχει καταστραφεί. Έτσι, οι μόνες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα παλμικής ραδιόλυσης της 1b υπό άζωτο, παρουσιάζουν λ_{max}

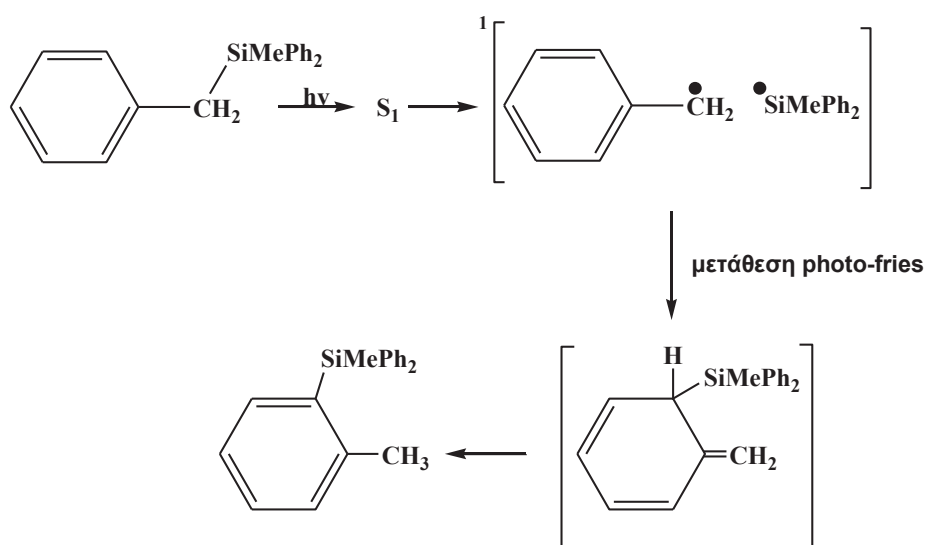
στα 295, 315 και 350 nm. Το σήμα στα 295 nm αποδίδεται στην κατιοντική ρίζα της 1b καθώς παραμένει, ακόμη κι όταν το πείραμα πραγματοποιηθεί σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Αντίθετα, οι απορροφήσεις στα 315 και 350 nm θα μπορούσαν να αποδοθούν σε κάποιο ριζικού τύπου ενδιάμεσο (πιθανότατα στην $\text{PhCH}_2\cdot$, μετατοπισμένη λόγω παράθεσης), μιας κι απουσιάζουν από το φάσμα της 1b σε οξυγόνο.

Συμπεράσματα: Κάνοντας έναν απολογισμό των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών που υφίσταται η 1b ένωση μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω πορείες:



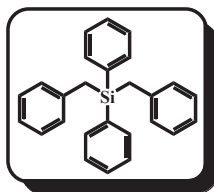
φθορισμός κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό το οποίο εμπεριέχεται στα όρια του σφάλματος



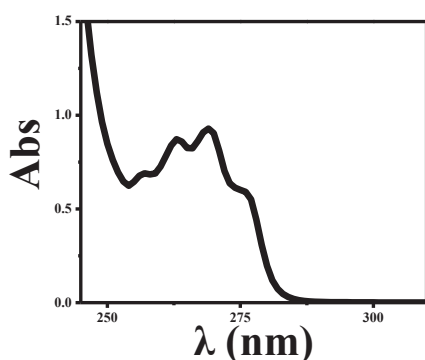
σχεδόν αποκλειστική φωτοχημική πορεία μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης
(όπως συζητείται στις παραγράφους 3.2.4 και 3.4)

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας που πραγματοποιήθηκαν (πείραμα 1a), στα οποία διαπιστώθηκε ότι οι κλίσεις των ευθειών που παριστούν τη ΔOD συναρτήσει της έντασης του laser σε ατμόσφαιρα αζώτου και οξυγόνου, είναι σχεδόν ταυτόσημες. Αλλά και με τα πειράματα φθορισμομετρίας, όπου φαίνεται ότι η ένωση 1b εκπέμπει ελάχιστα φθορισμό (0.02), δείχνοντας ότι η κύρια, ή σχεδόν αποκλειστική φωτοχημική της πορεία είναι ο σχηματισμός του προϊόντος μετάθεσης.

3.2.2 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2b



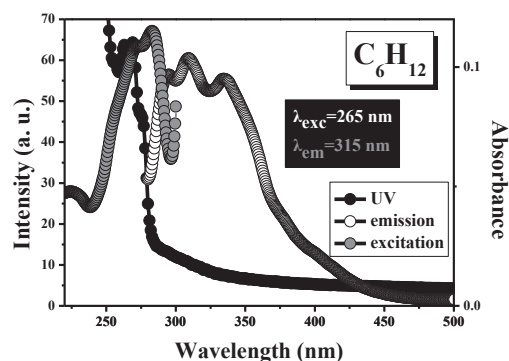
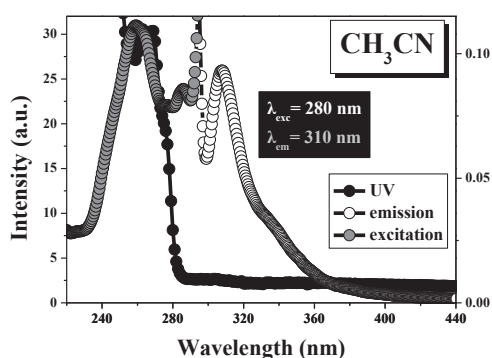
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 2b απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 269 nm σε C₆H₁₂ (269 nm σε MeCN). Η απορρόφηση



αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*). Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του τολουολίου, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση στο χρωμοφόρο του τολουολίου με την βενζυλο-διφαινυλο-πυριτυλο-ομάδα φαίνεται να μεταβάλλει την

ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η ερυθρή μετατόπιση κατά 7 nm στο φάσμα της 2b αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 2.8 kcal/mol σε σύγκριση με το τολουόλιο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 269 nm έχει τιμή 1398 M⁻¹cm⁻¹ σε κυκλοεξάνιο, είναι δηλαδή επταπλάσιος απ' αυτόν του τολουολίου (200 M⁻¹cm⁻¹) στο μέγιστό του (262 nm), ενώ σε MeCN ισχύει ε=1529 M⁻¹cm⁻¹.

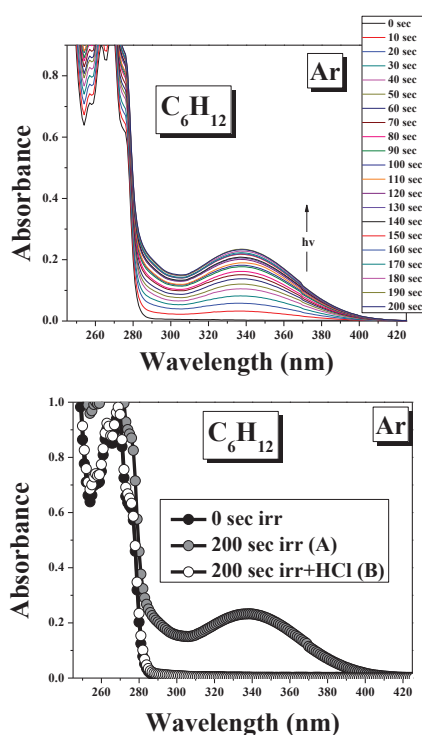
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 2b διεγερόμενη στα 265 nm,



εκπέμπει πολύ μικρής έντασης φθορισμό τόσο σε ακετονιτρίλιο, όσο και σε κυκλοεξάνιο. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό

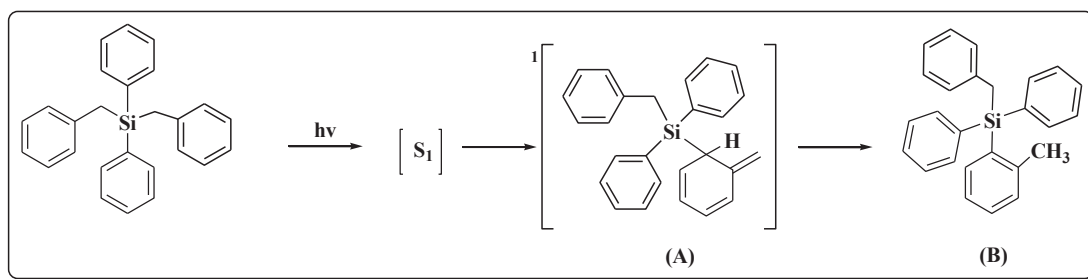
μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 2b σε διαλύτη C₆H₁₂ βρέθηκε ίση με 0.02, ενώ σε MeCN βρέθηκε μικρότερη από 0.01. Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε κυκλοεξάνιο ισούται με 0.63 ns και σε ακετονιτρίλιο 0.32 ns. Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισοϋψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση αφενός στη μορφή των φασμάτων και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις.

Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 2b σε C₆H₁₂ φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (300-420 nm)

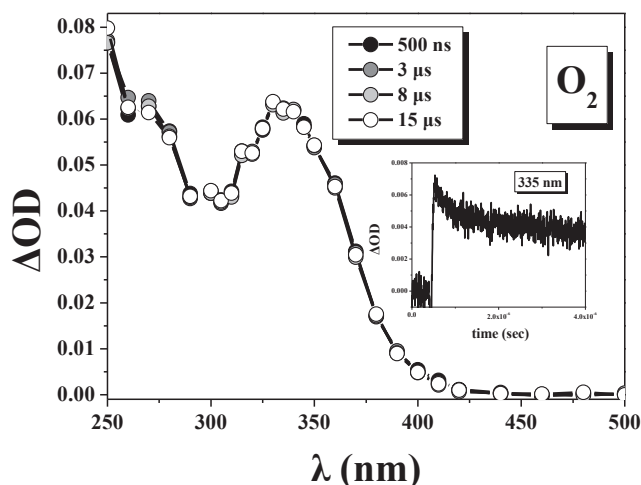
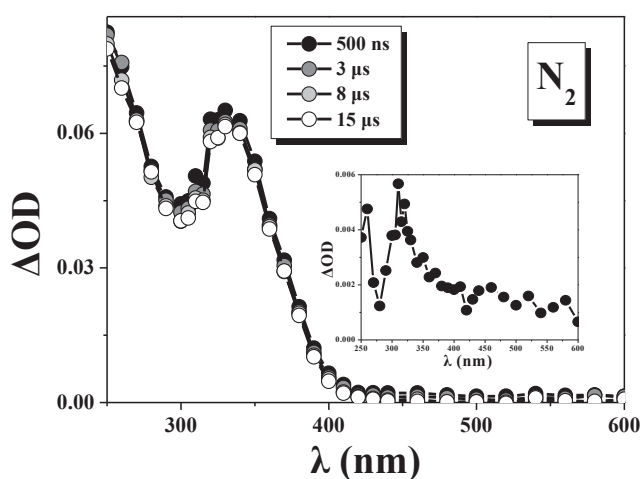


με $\lambda_{\max} \sim 340 \text{ nm}$ η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (από 0 έως 200 sec/10 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιαμέσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της αντίδρασης *αρωματικοποίησης* που είναι χαρακτηριστική για τέτοιου είδους ενώσεις και του σχηματισμού του προϊόντος **B**.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και κατά τη φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της ένωσης 2b σε MeCN.



Παλμική φωτόλυση laser Κατά την παλμική φωτόλυση της **2b** σε MeCN (υπό ατμόσφαιρα N₂) με laser 266 nm (πείραμα 3p) το φάσμα που καταγράφεται 500 ns μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (300-420 nm) με λ_{max}



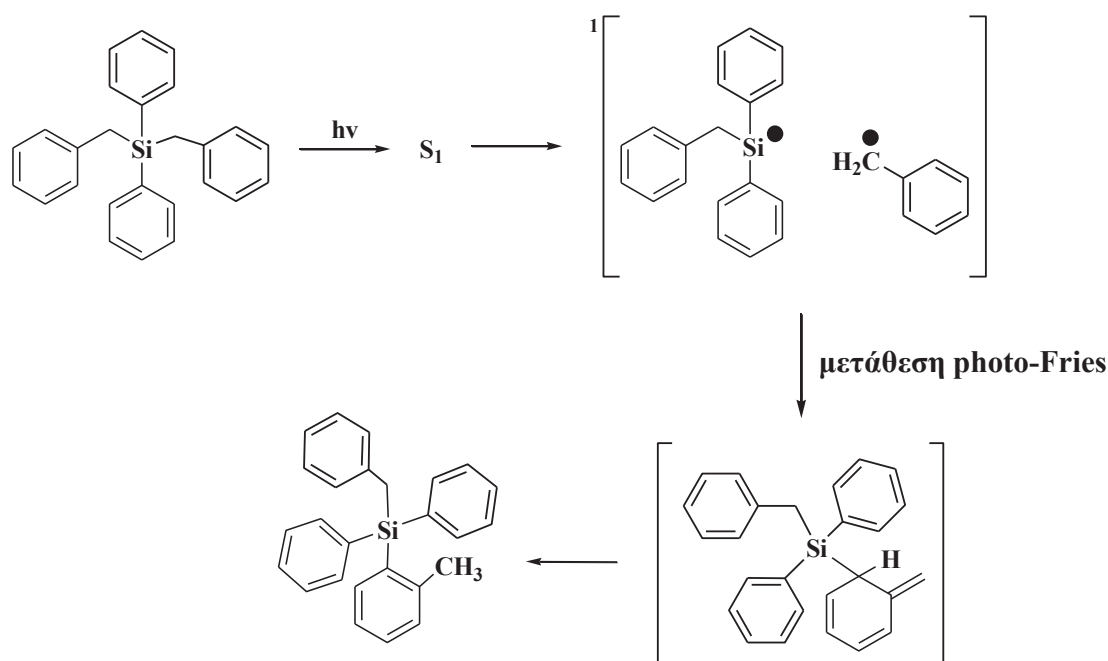
~330 nm (ίδια με την απορρόφηση που εμφανίζεται και στο φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος της ένωσης), καθώς και μια μικρότερης έντασης απορρόφηση-ώμος στα 315 nm. Η απορρόφηση αυτή μεταβάλλεται κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό με το χρόνο και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στη βενζυλοδιφαινυλοπυριτική ή ακόμη και στη βενζυλική ρίζα, οι οποίες προκύπτουν από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si της ένωσης **2b** και απορροφούν στην ευρύτερη περιοχή των 250-400 nm (ένθετο φάσματος υπό άζωτο: το φάσμα απορρόφησης της βενζυλικής ρίζας, όπως προκύπτει από την αφαίρεση των φασμάτων που αντιστοιχούν σε χρόνους 15 μs και 500 ns). Μετά από 15 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-420nm παραμένει, ενώ η οξύτερη κορυφή στα 330 nm δείχνει την παρουσία ενός σταθερού μεταβατικού προϊόντος, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A**.

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (πείραμα 4p) η ευρεία απορρόφηση στα 300-420 nm μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από το χρόνο, επιβεβαιώνοντας την ταυτότητα του κυκλοεξατριενικού *photo-Fries* προϊόντος με λ_{\max} στα 335 nm. Επιπλέον, η απορρόφηση στα 270 nm που συνοδεύεται από ένα μικρό ώμο στα 315 nm, αντιδρά ταχύτατα με το οξυγόνο αφήνοντας το αποτύπωμα του ίδιου ενδιάμεσου. Το ένθετο κινητικό προφίλ στο φάσμα της 2b σε O₂, παριστά την απορρόφηση στα 335 nm. Επίσης, από πειράματα όπου καταγράφεται η ΔOD συναρτήσει της έντασης του παλμού (πείραμα 2a), φαίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής του ενδιάμεσου A είναι **μονοφωτονική**.

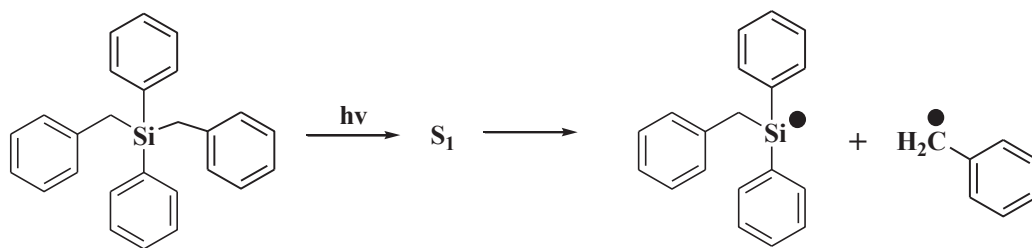
Συμπεράσματα: Κάνοντας έναν απολογισμό των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών που υφίσταται η 2b ένωση μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω πορείες:



φθορισμός κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό το οποίο εμπεριέχεται στα όρια του σφάλματος



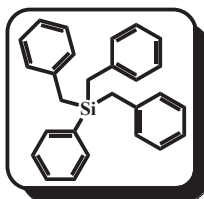
σχεδόν αποκλειστική φωτοχημική πορεία μέσω της S₁ διεγερμένης κατάστασης (όπως συζητείται στις παραγράφους 3.2.4 και 3.4)



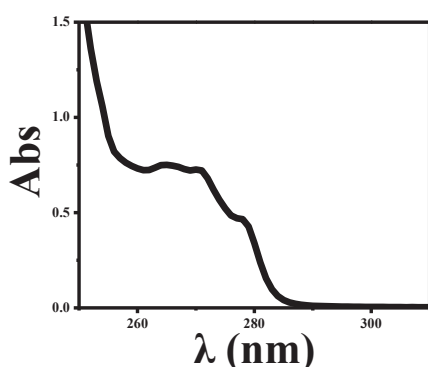
παραγωγή ριζών μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό που εμπεριέχεται στα όρια του σφάλματος

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας που πραγματοποιήθηκαν (πείραμα 2a), στα οποία διαπιστώθηκε ότι οι κλίσεις των ευθειών που παριστούν τη ΔOD συναρτήσει της έντασης του laser σε ατμόσφαιρα αζώτου και οξυγόνου, είναι σχεδόν ταυτόσημες. Αλλά και με τα πειράματα φθορισμομετρίας, όπου φαίνεται ότι η ένωση 2b εκπέμπει ελάχιστα φθορισμό (0.02), δείχνοντας ότι η κύρια, ή σχεδόν αποκλειστική φωτοχημική της πορεία είναι ο σχηματισμός του προϊόντος μετάθεσης.

3.2.3 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3b



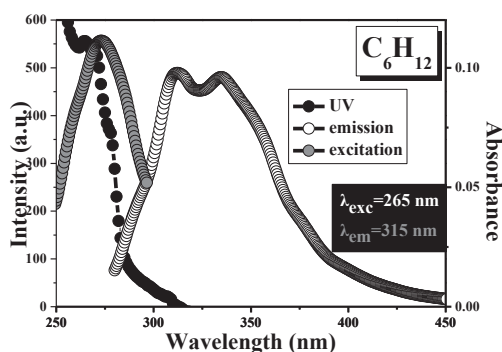
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 3b απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 265 nm σε C₆H₁₂ (265 nm σε MeCN). Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*). Το φάσμα της ένωσης παρουσιάζει



αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του τολουολίου, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση στο χρωμοφόρο του τολουολίου με την τριβενζυλο-πυριτυλο-ομάδα φαίνεται να μεταβάλλει την ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η ερυθρή μετατόπιση κατά 3 nm στο φάσμα της 3b

αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 1.2 kcal/mol σε σύγκριση με το τολουόλιο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 265 nm έχει τιμή 970 M⁻¹cm⁻¹ σε κυκλοεξάνιο, είναι δηλαδή σχεδόν πενταπλάσιος απ' αυτόν του τολουολίου (200 M⁻¹cm⁻¹) στο μέγιστό του (262 nm), ενώ σε MeCN ισχύει ε=1027 M⁻¹cm⁻¹.

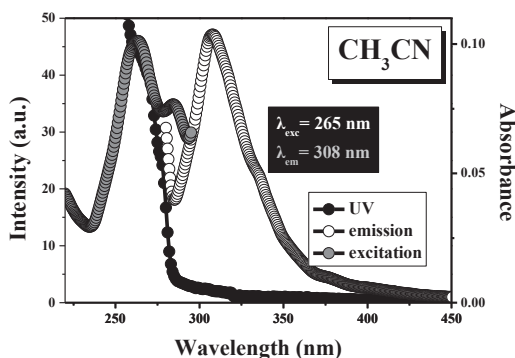
Φάσμα διέγερσης/εκπομπής φθορισμού: Η ένωση τριβενζυλο-φαινυλο-πυρίτιο (3b) διεγείρομενη στα 265 nm, εκπέμπει φθορισμό σε διαλύτη κυκλοεξάνιο με λ_{max}=



312 nm και 335 nm. Σε ακετονιτρίλιο η ταινία εκπομπής φθορισμού περιλαμβάνει μία μόνο κορυφή στα 307 nm, της οποίας η ένταση φαίνεται να αντιστοιχεί σχεδόν στο 1/10 της έντασης της αντίστοιχης κορυφής σε μη-πολικό διαλύτη. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο

(πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 3b σε διαλύτη C₆H₁₂

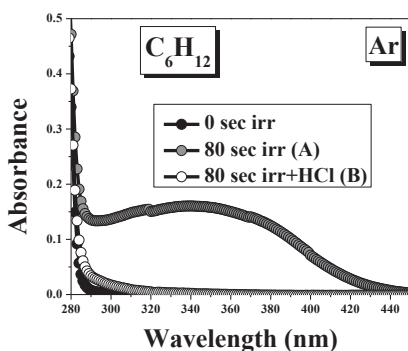
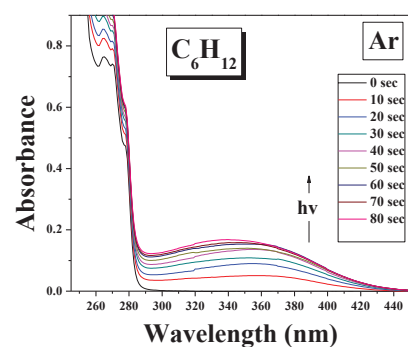
βρέθηκε ίση με 0.22, ενώ σε MeCN υπολογίστηκε 0.01. Η μείωση αυτή στην



κβαντική απόδοση φθορισμού κατά το πέρασμα από μη-πολικό σε πολικό περιβάλλον θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση της σταθεράς ταχύτητας μη-ακτινοβόλων διεργασιών αποδιέγερσης από την S_1 κατάσταση⁷⁷. Επίσης κατά την ίδια μετάβαση παρατηρείται η

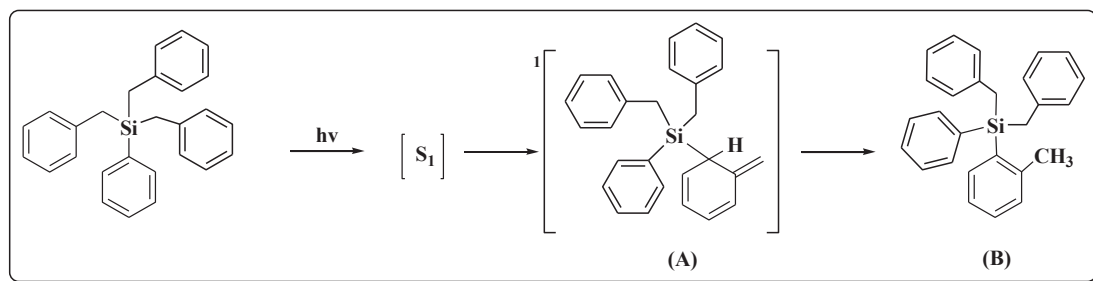
υποχρωμική μετατόπιση των μεγίστων των φασμάτων φθορισμού, γεγονός που εξηγείται από τη μειωμένη πολικότητα της S_1 διεγερμένης κατάστασης. Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε κυκλοεξάνιο ισούται με 6.25 ns και σε ακετονιτρίλιο 0.30 ns. Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισουΨής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας.

Φωτοβόλση και μελέτη με UV/Vis: Απαρωμένο διάλυμα της ένωσης **3b** σε C_6H_{12}

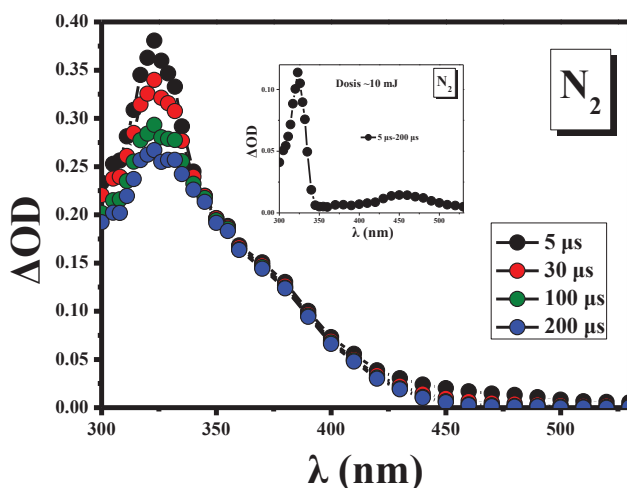


φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθείται, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (290-450 nm) με $\lambda_{max} \sim 340$ nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλσης (από 0 έως 80 sec/10 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo*-Fries 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιαμέσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της

αντίδρασης *αρωματικοποίησης* και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και κατά τη φωτοβόληση *απαρωμένου* διαλύματος της ένωσης **3b** σε MeCN.



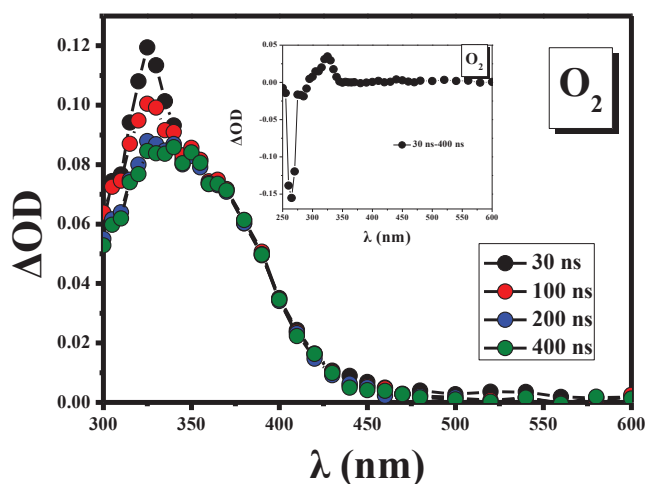
Παλμική φωτόλυση laser Κατά την παλμική φωτόλυση της **3b** σε C₆H₁₂ (υπό ατμόσφαιρα N₂) με laser 266 nm (*πείραμα 5p*) το φάσμα που καταγράφεται σε χρόνο



5 μs μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (**300-450 nm**) με $\lambda_{\max} \sim 323 \text{ nm}$, η οποία αποσβάνει με το χρόνο με $k_{\text{obs}} = 1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ αφήνοντας το ίχνος του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της **3b**

(όπως αυτό εμφανίζεται στο φάσμα απορρόφησης μετά τη φωτοβόληση της μητρικής ένωσης), καθώς και μια μικρότερης έντασης απορρόφηση-ώμος στα 450 nm. Οι απορροφήσεις αυτές, οι οποίες *μεταβάλλονται* με το χρόνο, θα μπορούσαν να αποδοθούν στη διβενζυλοφαινυλο-πυριτική ή ακόμη και στη βενζυλική ρίζα, οι οποίες προκύπτουν από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si της ένωσης **3b** και απορροφούν στην ευρύτερη περιοχή των 300-500 nm (ένθετο φάσματος υπό άζωτο: το φάσμα απορρόφησης της βενζυλικής ρίζας, όπως προκύπτει από την αφαίρεση των φασμάτων που αντιστοιχούν σε χρόνους 5 μs και 200 μs). Μετά από 200 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-450 nm παραμένει, ενώ η οξύτερη κορυφή στα 330 nm δείχνει την παρουσία ενός σταθερού μεταβατικού προϊόντος, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A**.

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (πείραμα *br*), το φάσμα έχει ληφθεί σε ταχύτερα χρονικά παράθυρα, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση στα 265 nm, εξαιτίας του φθορισμού της μητρικής ένωσης στην περιοχή αυτή. Η ευρεία απορρόφηση στα 300-450 nm αποσβαίνει ταχύτατα με το οξυγόνο με $k_{\text{obs}}=1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, αφήνοντας το αποτύπωμα του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries προϊόντος με λ_{max} στα 340 nm. Το ένθετο κινητικό προφίλ στο φάσμα της 3b σε O_2 , παριστά την απορρόφηση στα 325 nm, όπως προκύπτει από την αφαίρεση των φασμάτων



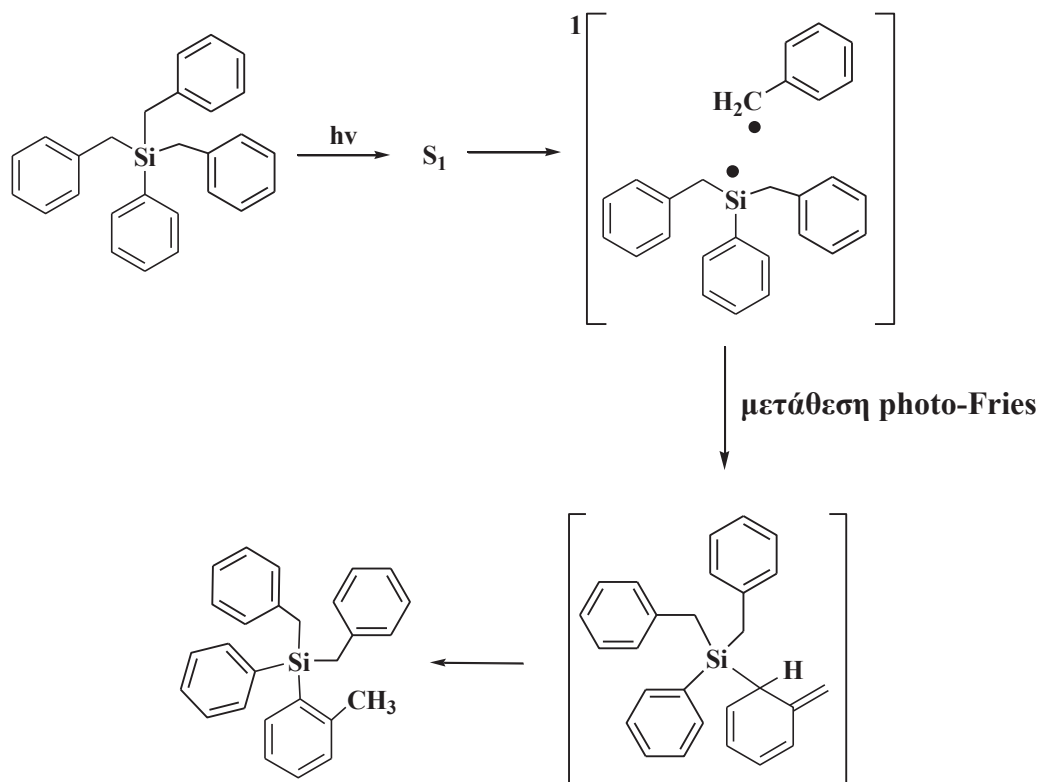
παλμικής φωτόλυσης σε χρονικά παράθυρα των 30-400 ns. Εικάζεται ότι η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στη βενζυλική ρίζα όπως προκύπτει από την ομολυτική διάσπαση της 3b, η οποία δεν έχει προλάβει να αντιδράσει

με το οξυγόνο. Επίσης, από πειράματα όπου καταγράφεται η ΔOD συναρτήσε της έντασης του παλμού (πειραματικό μέρος), φαίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής του ενδιάμεσου A είναι **μονοφωτονική**.

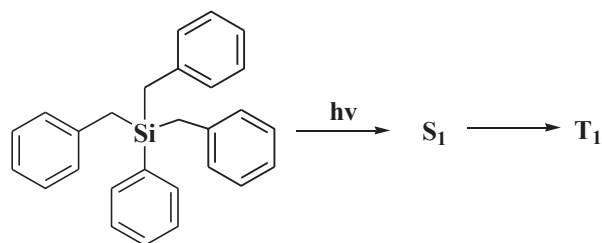
Συμπεράσματα: Κάνοντας έναν απολογισμό των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών που υφίσταται η 3b ένωση μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω πορείες:



φθορισμός



σχεδόν αποκλειστική φωτοχημική πορεία μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης
(όπως συζητείται στις παραγράφους 3.2.4 και 3.4)



παραγωγή τριπλής T_1 μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης, κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό που εμπεριέχεται στα όρια του σφάλματος

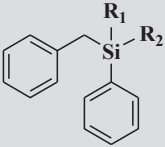
Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας (πείραμα 3a) που πραγματοποιήθηκαν, στα οποία διαπιστώθηκε ότι οι κλίσεις των ευθειών που παριστούν τη ΔOD συναρτήσει της έντασης του laser σε ατμόσφαιρα αζώτου και οξυγόνου, διαφέρουν ελάχιστα. Αλλά και με τα πειράματα φθορισμομετρίας, όπου φαίνεται ότι η ένωση 3b εκπέμπει φθορισμό κατά ένα ποσοστό 22%, δείχνοντας ως βασική φωτοχημική της πορεία τον σχηματισμό του προϊόντος φωτομετάθεσης.

3.2.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των βενζυλοπυριτικών παραγώγων

Η παράγραφος αυτή αποτελεί κατά κάποιον τρόπο μία σύνοψη της πειραματικής μελέτης της συγκεκριμένης ομάδας μορίων, καθώς περιλαμβάνει πίνακες με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα φωτοφυσικής και φωτοχημείας των ενώσεων, που περιγράφονται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Με στόχο την πλαισίωση των ερωτημάτων που τίθενται στην εισαγωγή και τα οποία αφορούν τη συγκεκριμένη ομάδα μορίων, οι ίδιοι πίνακες περιέχουν αντίστοιχα συγκριτικά αποτελέσματα παρόμοιων ενώσεων της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων

Στα πλαίσια της φωτοφυσικής μελέτης, το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού καθεμιάς από τις παραπάνω ενώσεις αποτυπώνει την επίδραση του φωτός πάνω στους χημικούς δεσμούς. Όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος, ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ αποτελεί το κύριο πειραματικό μέγεθος με το οποίο μια διέγερση εκφράζει την επιτρεπτότητά της. Μεταβολές στη δομή μιας ένωσης έχουν ως αποτέλεσμα αλλαγή στο UV φάσμα της και μάλιστα όταν σχετίζονται με το χρωμοφόρο σύστημα. Συγκρίνοντας για παράδειγμα τα φάσματα απορρόφησης των απλών μορίων του αιθενίου και του δομικά «διμερούς» του 1,3-βουταδιενίου, διαπιστώνεται μια ποσοτική μεταβολή (διπλάσιο ϵ_{\max} του δεύτερου έναντι του πρώτου), που συνδέεται με τον διπλάσιο αριθμό π-δεσμών στο βουταδιένιο, αλλά και μια ποιοτική μεταβολή (βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 40 nm στο UV του βουταδιενίου) που μεταφράζεται ως διαφορά ενέργειας κατά 30 kcal/mol μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων των δύο μορίων. Ωστόσο οι π-δεσμοί της ίδιας ένωσης βρίσκονται σε συζυγία, γεγονός που τους αναγκάζει να συμπεριφέρονται ως ένα ενιαίο χρωμοφόρο σύστημα κι όχι ως απλό άθροισμα των ανεξάρτητων στοιχείων του.

Ο πίνακας 3.3 περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τις τιμές των λ_{\max} και ϵ_{\max} των ενώσεων 1b-3b και 2x. Από τα στοιχεία αυτά είναι σαφές ότι η μέγιστη απορρόφηση, που αφορά τη διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*), έχει ένα εύρος τιμών μεταξύ 265 και 269 nm για όλες τις ενώσεις που αντιστοιχεί σε διακύμανση της ενέργειας διέγερσης κατά μόλις ~3 kcal/mol.

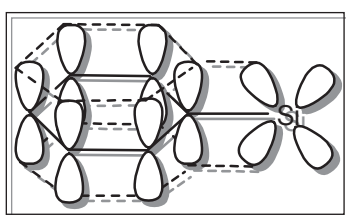
		ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			
					
(R ₁ =) (R ₂ =)	Ένωση	Διαλύτης	λ _{max} nm	ε _{max} M ⁻¹ cm ⁻¹	E _S ^{exp} kcal/mol
(-Me) (-Ph)	1b	MeCN	268	912	100.7
		C ₆ H ₁₂	269	922	101.1
(-Ph) (-H ₂ CPh)	2b	MeCN	269	1529	97.3
		C ₆ H ₁₂	269	1398	98.6
(-H ₂ CPh) (-H ₂ CPh)	3b	MeCN	265	1027	96.3
		C ₆ H ₁₂	265	970	96.3
(-Ph) (-Ph)	2x	MeCN	265	1900	98.3
		C ₆ H ₁₂	265	1350	98.3
		MeOH	263	1100	100.4
Ph ₄ Si ⁷⁸		ROH	265	1800	-
PhSiMe ₃ ⁷⁸		ROH	264	300	-
PhCH ₂ SiMe ₃ ⁷⁸		ROH	267	430	-

Πίνακας 3.3: Φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης UV: μέγιστα μήκη κύματος, λ_{max}, συντελεστές απορροφητικότητας, ε και ενέργειες (0-0) μετάβασης στην S₁ διεγερμένη κατάσταση, E_S, των υπό μελέτη ενώσεων

Οι J. Nagy et al.⁷⁸, ερευνώντας τις απορροφήσεις των μορίων τριμεθυλο φαινυλο σιλάνιο και τριμεθυλο βενζυλο σιλάνιο σε αλκοολικά διαλύματα, απέδωσαν τη μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση που παρατηρείται στο UV, στην αύξηση του υπερσυζυγιακού φαινομένου στο βενζυλο παράγωγο. Αιτία στην οποία αποδίδεται

και η ταυτόχρονη αύξηση της διπολικής ροπής, $\mu_{\text{PhSiMe}_3}=0.44$ έναντι $\mu_{\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3}=0.55$. Όπως ήδη έχει εκτεθεί στο θεωρητικό μέρος, η ομάδα $-\text{SiMe}_3$ 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 αλληλεπιδρά με το π -σύστημα (σ - π συζυγία). Αντίθετα το ενεργειακό επίπεδο του π^* τροχιακού φαίνεται να επηρεάζεται πολύ λιγότερο με συνέπεια να μειώνεται συνολικά η ενέργεια της π, π^* διέγερσης, διαδικασία που καταχρηστικά περιγράφεται ως «σταθεροποίηση» της αντίστοιχης διεγερμένης κατάστασης.

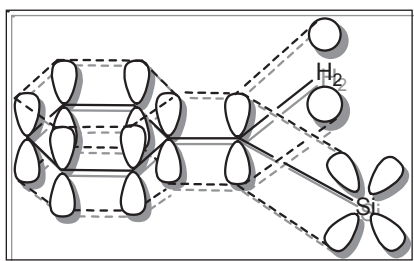
Στην περίπτωση του φαινυλοσιλανίου, τα εκφυλισμένα επίπεδα του βενζολίου διαίρουνται εκ νέου και εξαιτίας του $+I$ επαγωγικού φαινομένου, δύο εξ' αυτών τοποθετούνται ενεργειακά υψηλότερα. Την ίδια στιγμή τα κενά d-τροχιακά του Si κάνουν δυνατή επίσης την εμφάνιση του φαινομένου της μεσομέρειας. Εξαιτίας του αξιωσημείωτου $-M$ συζυγιακού φαινομένου τα ενεργειακά επίπεδα μετακινούνται προς τα κάτω, ενώ το υψηλότερο από τα αρχικώς εκφυλισμένα μειώνεται κατά μια



απόσταση μεγαλύτερη σε σχέση με το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Έτσι, μεταξύ των δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών εισέρχεται ένα καινούργιο κενό ενεργειακό επίπεδο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας βαθυχρωμικής αλλαγής στο φάσμα απορρόφησης. Όπως

είναι γνωστό, η εμφάνιση του φαινομένου της μεσομέρειας μπορεί να εξηγηθεί από την επικάλυψη των nd_{π} -τροχιακών του ατόμου του Si με τα $2p_{\pi}$ -τροχιακά του ατόμου του C, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα, με αναφορά στο δεσμό φαινύλιο-πυρίτιο.

Περνώντας στο βενζυλοσιλάνιο, η παρουσία της μεθυλενικής ομάδας ($-\text{CH}_2-$)

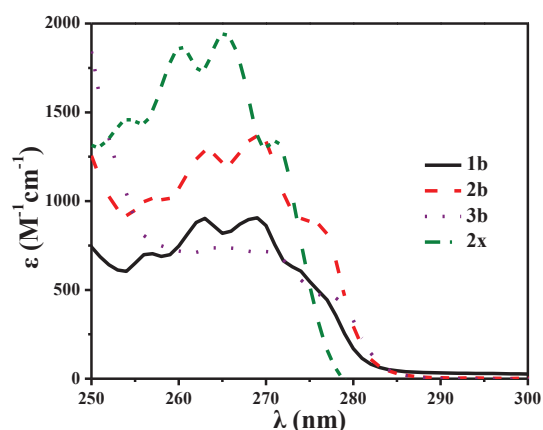


προκαλεί, εκτός από το $+I$ επαγωγικό και υπερσυζυγιακό ($+M_h$) φαινόμενο και μάλιστα και προς τις δύο κατευθύνσεις: με το ετεροάτομο και με τον αρωματικό δακτύλιο. Έτσι, εξαιτίας της υπερσυζυγίας, τα ηλεκτρόνια αναπτύσσουν ένα π -σύστημα εννέα κέντρων στο τριμεθυλο βενζυλο πυρίτιο (διπλανό σχήμα) σε

σύγκριση με το επτά-κέντρων π -σύστημα του τριμεθυλο φαινυλο-πυριτίου. Επιπλέον, το επαγωγικό και το υπερσυζυγιακό φαινόμενο, δρώντας σχεδόν ταυτόσημα προκαλούν μια έντονη βαθυχρωμική αλλαγή, οδηγώντας ταυτόχρονα και σε αύξηση της διπολικής ροπής.

Στις υπό μελέτη ενώσεις ωστόσο, οι οποίες περιλαμβάνουν και τα δύο χρωμοφόρα, παρατηρείται ότι η διαδοχική αύξηση των βενζυλο-υποκαταστατών του Si δεν επιφέρει την αναμενόμενη (εξαιτίας της επίδρασης και των τριών φαινομένων, +I, -M, +M_h, στο σύστημα) βαθυχρωμική μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης των 1b και 2b, ή 3b και 2x. Ανάλογη εμφανίζεται η συμπεριφορά του τετραφαινυλοσιλανίου που δείχνει μέγιστη απορρόφηση στο ίδιο μήκος κύματος με το τριμεθυλοφαινυλοσιλάνιο. Η ερευνητική ομάδα του Nagy, στην ίδια εργασία, προσπαθώντας να εξηγήσει τα αποτελέσματα αυτά, προτείνει ότι πιθανώς η σύζευξη δεν εκτείνεται και στις τέσσερις φαινυλομάδες, αλλά το κάθε ένα συνδέεται συζυγικά με ένα ξεχωριστό, κενό d-τροχιακό. Έτσι το τετραφαινυλοσιλάνιο θα μπορούσε να θεωρηθεί διαιρεμένο σε φαινυλοσιλυλο ομάδες, πρακτικά ανεξάρτητες η μία από την άλλη. Τα φαινύλια συμπεριφέρονται ως ανεξάρτητα χρωμοφόρα και στην περίπτωση της τριάδας των ενώσεων τολουόλιο (PhCH₃), διφαινυλομεθάνιο (Ph₂CH₂) και τριφαινυλομεθάνιο (Ph₃CH), ενώ και η ισχύς του ταλαντωτή μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά μεταξύ τους: $f_{\text{PhCH}_3}=2.3$, $f_{\text{Ph}_2\text{CH}_2}=5.2$, $f_{\text{Ph}_3\text{CH}}=7.2$. Πειράματα φωτοχημείας πολυμερών επέδειξαν παρόμοια ανεξαρτησία και των καρβονυλο χρωμοφόρων⁷⁹.

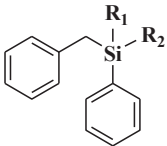
Ο μέγιστος συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας σχετίζεται με τον αριθμό των χρωμοφόρων που φέρει το μόριο. Ωστόσο από τις παραπάνω τιμές των συντελεστών



μοριακής απορροφητικότητας ϵ , εικάζεται ότι ο αριθμός των φαινυλίων που φέρει το άτομο του πυριτίου επηρεάζει κατά μια έννοια ποσοτικά την επιτρεπτότητα των $S_0 \rightarrow S_n$ μεταβάσεων των διχρωμοφορικών συστημάτων (σχεδόν διπλάσιο το ϵ της 2b και τριπλάσιο το ϵ της 2x, από το αντίστοιχο της ένωσης 3b). Από τον ίδιο

πίνακα, συγκρίνοντας το ϵ της ένωσης 1b με το ϵ της 2b και στη συνέχεια με αυτό της 2x, θα μπορούσε να παρατηρήσει κανείς ότι ενδυναμώνεται ο ρόλος του φαινυλοπυριτικού συστήματος, όπως ήταν αναμενόμενο, ως προς την επιτρεπτότητα των διεγέρσεων από την S_0 . Ωστόσο η χαμηλότερη ενέργεια μετάβασης (E_{0-0}) στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 μεταξύ των μορίων, απαιτείται από αυτό με τα περισσότερα βενζυλο-χρωμοφόρα πάνω στο άτομο του πυριτίου.

Συνεχίζοντας με τη φωτοφυσική μελέτη των διχρωμοφορικών ενώσεων, διαπιστώνεται (πίνακας χ) η μηδενική σχεδόν απόδοση φθορισμού των ενώσεων 1b και 2b τόσο σε πολικό, όσο και σε μη πολικό διαλύτη. Αντίστοιχη εμφανίζεται η Φ_{fl} του μορίου της 3b σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ενώ σε μη-πολικό διαλύτη (C_6H_{12}) η τιμή της γίνεται εικοσαπλάσια.

		ΕΚΠΟΜΠΗ			
					
$(R_1=)$ $(R_2=)$	Ένωση	Διαλύτης	λ_{max} nm	$\Phi_{fluorescence}$	τ_{fl}^{73} ns
(-Me) (-Ph)	1b	MeCN	302	0.02	0.81
		C_6H_{12}	300/332	0.04	2.88
(-Ph) (-H ₂ CPh)	2b	MeCN	308	<0.01	0.32
		C_6H_{12}	310/335	0.02	0.63
(-H ₂ CPh) (-H ₂ CPh)	3b	MeCN	306	0.01	0.30
		C_6H_{12}	313/335	0.22	6.25

Πίνακας 3.4: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού: μέγιστα μήκη κύματος, λ_{max} , κβαντικές αποδόσεις, Φ_{fl} και χρόνοι ζωής, τ_{fl} , φθορισμού

Οι αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με τα μόρια της διαλυμένης ουσίας προκαλούν σημαντικές μεταβολές στις φωτοφυσικές της ιδιότητες, όπως μετατοπίσεις στα φάσματα φθορισμού, αύξηση της εκπομπής ή ακόμη και απόσβεση του φαινομένου^{80a}. Οι μετατοπίσεις στα φάσματα αποδίδονται σε ηλεκτρονιακή ανακατανομή, που ερμηνεύεται ως μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διέγερση^{80b-80d,80f}. Ενώ, κατά τη μετάβαση από ένα μη-πολικό σε έναν πολικό διαλύτη η κβαντική απόδοση φθορισμού, της ανιλίνης για παράδειγμα, μειώνεται σημαντικά, γεγονός που αποδίδεται^{80e} στην αύξηση της σταθεράς ταχύτητας, k_{nr} , μη-ακτινοβόλων διεργασιών. Ο G. Köhler^{80a} υποστηρίζει ότι η διασυστημική διασταύρωση αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μειωμένη

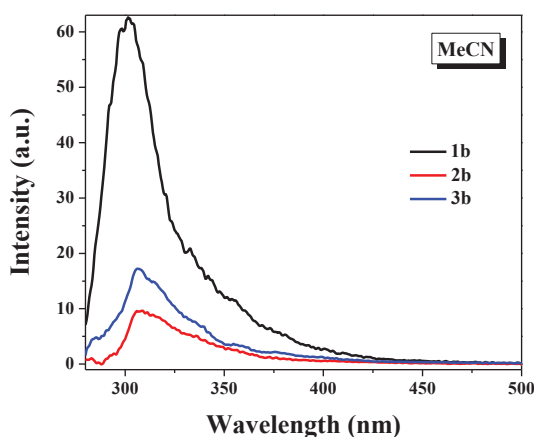
απόδοση του φθορισμού. Με τον ίδιο σχεδόν ρυθμό μειώνεται και ο χρόνος ζωής του φθορισμού, έτσι ώστε η σταθερά ταχύτητας k_{fl} να παραμένει σχεδόν σταθερή, ανεξάρτητη από το διαλύτη. Το σενάριο αυτό θα μπορούσε να προταθεί και στην περίπτωση του τριβενζυλο φαινυλο σιλανίου (3b), δεδομένου ότι είναι και η μόνη ένωση από την τριάδα των βενζυλοσιλανίων που μελετούνται, η οποία παράγει έστω και σε πολύ μικρό ποσοστό τριπλή κατάσταση (πειράματα απόσβεσης τριπλής με LFP) και μάλιστα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

Οι φυσικοί χρόνοι ζωής φθορισμού τ_0 , έχουν υπολογιστεί θεωρητικά με την εφαρμογή της εξίσωσης των Strickler-Berg⁷³

$$\frac{1}{\tau_0} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \nu_f^3 \rangle^{-1} \theta \int \frac{\varepsilon(\nu) d(\nu)}{\nu}$$

όπου: $\theta = 9n/(n^2 + 2)^2$ (παράγοντας Lorentz-Lorenz), n = δείκτης διάθλασης του διαλύτη, ν = συχνότητα σε cm^{-1} , και $\varepsilon(\nu)$ = μοριακός συντελεστής απόσβεσης.


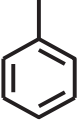
Όσον αφορά τα λ_{max} φθορισμού των διχρωμοφορικών ενώσεων εμφανίζουν



αντιστοιχία με το φάσμα φθορισμού του τολουολίου ως προς τη θέση των μεγίστων (στα 301 nm), έναντι του βενζολίου το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία σε χαμηλότερα μήκη κύματος (287 nm). Ωστόσο στα φάσματα φθορισμού (διπλανό σχήμα) παρατηρείται ερυθρή μετατόπιση

τόσο σε πολικό όσο και σε μη πολικό διαλύτη, φαινόμενο που έχει αναλυθεί σε προηγούμενες παραγράφους

Προχωρώντας τη συζήτηση με άξονα τα διχρωμοφορικά συστήματα, κρίνεται αναγκαία η αντιπαράθεση βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά με τις φωτοφυσικές ιδιότητες του κάθε χρωμοφόρου ξεχωριστά (πίνακας 3.5), δηλαδή του βενζολίου και του τολουολίου, προκειμένου να προσεγγιστεί το ζήτημα της επίδρασης των δύο συστημάτων στη φωτοφυσική των παραπάνω μορίων.

Χρωμοφόρο	E_S (kcal/mol)	τ_S (ns)	Φ_{fl}	E_T (kcal/mol)	Φ_{isc}
Βενζόλιο 	109.63 ^{n81f} 109.63 ^{p81a}	34 ^{n81g} 28 ^{p81g}	0.06 ^{n81g} 0.04 ^{p81g}	84.31 ^{n81c} 84.31 ^{p81c}	0.25 ^{n81d} 0.15 ^{p81h}
Τολουόλιο 	106.29 ^{n81f}	34 ^{n81e} 35 ^{p81j}	0.14 ^{n81k} 0.13 ^{p81i}	82.64 ^{n81b} 82.88 ^{p81c}	0.53 ^{n81d}

Πίνακας 3.5: Φωτοφυσικές ιδιότητες του βενζολίου και του τολουολίου σε πολικό^p και μη-πολικό διαλύτηⁿ

Οι Frank H. Quina και Felix A. Carroll^{82a} υποστηρίζουν ότι η θεμελιώδης κατάσταση του βενζολίου έχει συμμετρία $^1A_{1g}$, ενώ η πρώτη απλή διεγερμένη είναι $^1B_{2u}$. Η $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ μετάβαση εμφανίζεται απαγορευμένη και αντλεί την έντασή της από την επιτρεπόμενη $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ μετάβαση μέσω της $^1B_{2u} \rightarrow ^1E_{1u}$ δονητικής ζεύξης. Η 0-0 μάλιστα κάνει αισθητή την παρουσία της σε διάλυμα, οφειλόμενη σε μεγάλο βαθμό στις αλληλεπιδράσεις διαλύτη-διαλυμένης ουσίας, οι οποίες προσδίδουν ένα μικτό με την $^1E_{1u}$ χαρακτήρα στην S_1 κατάσταση, αλλά είναι αρκετά αδύναμη^{82b,82c,82d}.

Σύμφωνα με τον J. Petruska⁸³, η μεθυλο-υποκατάσταση του πυρήνα του βενζολίου ενέχει δύο επιπτώσεις στην $S_0 \rightarrow S_1$ μετάβαση. Η πρώτη είναι η ενίσχυση της δονητικής σύζευξης $^1B_{2u} \rightarrow ^1E_{1u}$, με αποτέλεσμα μια γενική αύξηση της δονητικής έντασης της $S_0 \rightarrow S_1$ διέγερσης. Η δεύτερη σχετίζεται κυρίως με δεύτερης τάξης επαγωγικές διαταραχές που ευθύνονται για το μικτό χαρακτήρα $^1E_{1u}$ της S_1 κατάστασης. Δημιουργείται έτσι μια νέα επιτρεπόμενη ή ηλεκτρονιακή ένταση η οποία κατέχει μια εξέχουσα 0-0 μάλιστα στην απορρόφηση. Ακριβώς στον αυξημένο μικτό χαρακτήρα που διαθέτει η S_1 του τολουολίου, σε σύγκριση με το βενζόλιο αποδίδεται και η αυξημένη Φ_{fl} του πρώτου.

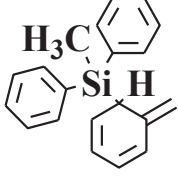
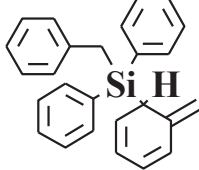
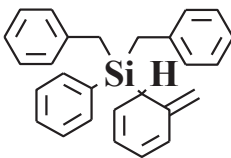
Οι χρόνοι ζωής και οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των βενζυλοσιλανίων που μελετούνται εμφανίζονται ιδιαίτερα μειωμένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των δύο χρωμοφόρων, όπως ήταν αναμενόμενο, χωρίς όμως να είναι δυνατή η εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος σχετικά με το ρόλο του κυρίαρχου χρωμοφόρου στη φωτοφυσική των συστημάτων αυτών, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Ωστόσο από τον παραπάνω πίνακα το τολουόλιο εμφανίζεται ενεργειακά πιο προσιτό, έναντι του βενζολίου ως προς την S_1 διεγερμένη κατάσταση, μια παρατήρηση που ισχύει και για την T_1 . Παρόλα αυτά η φωτοχημική μελέτη των

διχρωμοφορικών μορίων που εξετάζονται με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης (LFP), συνάγει στην απουσία της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 από τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων που διαθέτουν ένα (1b) και δύο (2b) τολουόλια αντίστοιχα ως υποκαταστάτες του Si, ενώ ανιχνεύεται σε ελάχιστο ποσοστό (εντός των ορίων του σφάλματος) στο φάσμα της 3b που διαθέτει τρία τολουόλια. Ανάλογη είναι η απόδοση σχηματισμού ριζών με την ίδια τεχνική, προφανώς μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης των μορίων 1b και 2b, προϊόντα τα οποία απουσιάζουν όμως από το φάσμα της 3b. Τα αποτελέσματα της φωτοχημικής αυτής μελέτης συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

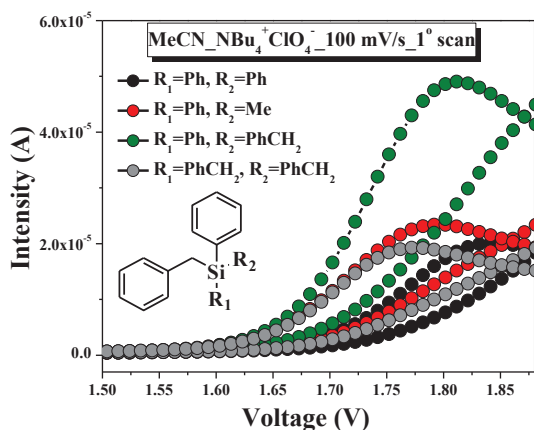
Ένωση	ϵ_{CHT} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ϵ_{T} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Φ_{CHT}	Φ_{rad}	Φ_{isc}	Φ_{fl}
1b	3120	-	0.90	$\ll 0.08$	-	0.02
2b	4474	-	0.90	$\ll 0.09$	-	0.01
3b	3568	1552	0.76	-	0.02	0.22

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων

Ο τελευταίος πίνακας αυτής της παραγράφου (πίνακας 3.7) περιλαμβάνει τα αποτελέσματα του υπολογισμού των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας των υπό μελέτη μορίων, με δύο πειραματικές μεθόδους: την ακτινομετρία με τη βοήθεια της παλμικής φωτόλυσης με laser (LFP) και τον χρωματομετρικό προσδιορισμό (DPPH•) με steady state φασματοσκοπία UV-Vis (αναλυτική περιγραφή μεθόδων στο πειραματικό μέρος).

Ενδιάμεσο <i>photo-Fries</i>	Τεχνική	Διαλύτης			
		MeCN		C ₆ H ₁₂	
		λ_{\max} (nm)	ϵ_{CHT} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	ϵ_{CHT} (M ⁻¹ cm ⁻¹)
 1b	DPPH•	338	2649	338	3481
	LFP	335	3120	-	-
 2b	DPPH•	338	3314	337	3848
	LFP	337	4470	-	-
 3b	DPPH•	326	3805	347	3568
	LFP	-	-	347	-

Πίνακας 3.7: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεθόδου χρωματομετρικού προσδιορισμού (DPPH•) και της ακτινομετρίας με παλμική φωτόλυση laser (LFP), των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας ϵ_{CHT} των κυκλοεξατριενικών *photo-Fries* ενδιάμεσων (Μ.Δ.Ε)

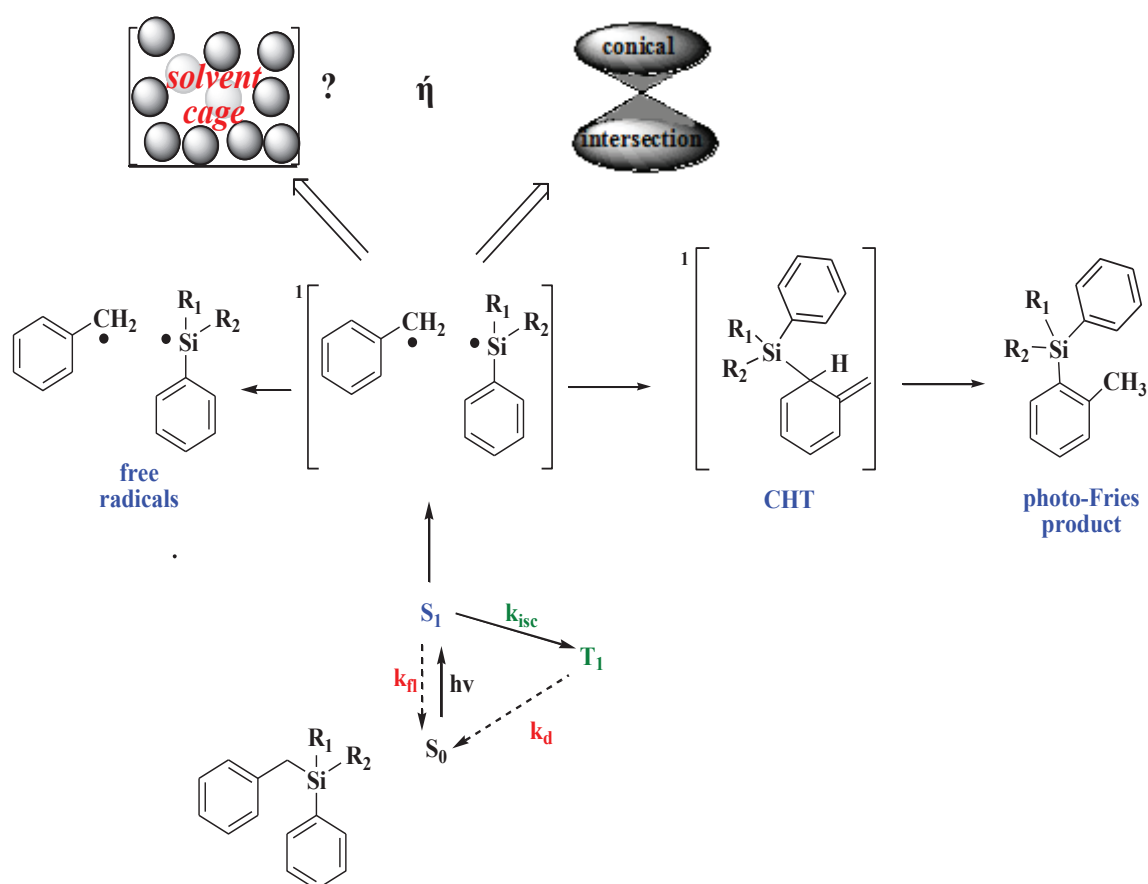


(πειραματικό μέρος). Το δυναμικό οξείδωσης της 3b βρέθηκε 1.77 V, ενώ ανάλογες εμφανίζονται οι αντίστοιχες τιμές για την 1b (1.79 V) και τη 2b (1.81 V), χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας Pt και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag⁺/AgCl 3M KCl.

Το απόσταγμα της πειραματικής μελέτης της σειράς των διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών παραγώγων θα μπορούσε να αποτυπωθεί σχηματικά στη γενικευμένη φωτοχημική πορεία που έπεται, με τις πορείες αποδιέγερσης της S₁

Επιπλέον, να σημειωθεί ότι στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser του τριβενζυλοφαινυλοπυριτίου σε ακετονιτρίλιο, απουσιάζει επίσης και η απορρόφηση της κατιοντικής ρίζας [3b]⁺, γεγονός που επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας (CV)

μέσω διασυστημικής διασταύρωσης στην T_1 και σχηματισμού ριζών μέσω της S_1 , όπου παρατηρούνται, να θεωρούνται αμελητέας αποτελεσματικότητας. Ανάλογη λαμβάνεται και η απόδοση αποδιέγερσης μέσω φθορισμού για την τριάδα των ενώσεων που εξετάζονται σε πολικό και μη πολικό διαλύτη, με εξαίρεση την 3b σε διάλυμα ακετονιτριλίου. Ως κυρίαρχη φωτοχημική πορεία παραμένει σε κάθε περίπτωση η 1, 3-μετάθεση *photo*-Fries μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης των μορίων.

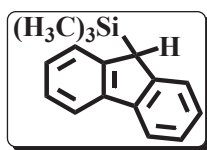


Σχήμα 3.3: Προτεινόμενη σχηματική αναπαράσταση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των βενζυλοπυριτικών παραγώγων 1b-3b μετά τη φωτοβόλησή τους με laser στα 266 nm

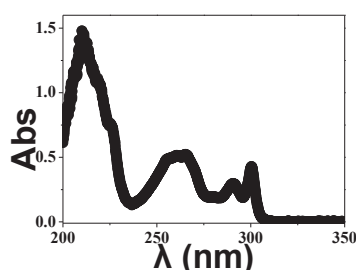
Μετά τη συλλογή και συζήτηση των πειραματικών δεδομένων, θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι μια θεωρητική προσέγγιση των παραπάνω ενώσεων με στόχο τη συλλογή στοιχείων σχετικά με την πιθανή ενέργεια και γεωμετρία τους κατά τη μετάβαση από τη θεμελιώδη στην S_1 και T_1 διεγερμένη κατάσταση, θα ήταν δυνατό

να συνεισφέρει στην επεξήγηση του ρόλου του χρωμοφόρου και συγκεκριμένα από τη σκοπιά του ενεργειακού εποικισμού της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης. Η ίδια μελέτη θα μπορούσε ίσως να συμβάλει και στην ερμηνεία των δύο μηχανιστικών εκδοχών που επικρατούν τα τελευταία χρόνια, *φαινόμενο κλωβού διαλύτη* (solvent cage) έναντι *κωνικής τομής* (conical intersection).

3.2.5 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1f



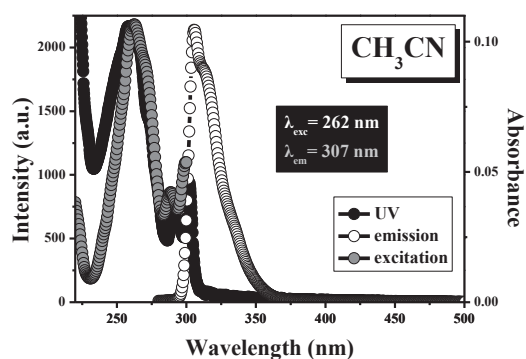
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 1f απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 300 nm σε C₆H₁₂ (299 nm σε MeCN). Η απορρόφηση



αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*). Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του φλουορενίου. Η υποκατάσταση στο μόριο του φλουορενίου με την τριμεθυλοπυριτική ομάδα φαίνεται να μην επηρεάζει την ενέργεια της

κατάστασης S₁ (π,π*), αφού και οι δυο ενώσεις παρουσιάζουν μέγιστο μήκος κύματος στα 300 nm. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 300 nm έχει τιμή 12960 M⁻¹cm⁻¹ (ε=10950 M⁻¹cm⁻¹ σε MeCN) και βρίσκεται σε αναλογία με αυτόν του φλουορενίου (11000 M⁻¹cm⁻¹) στο μέγιστό του (300 nm).

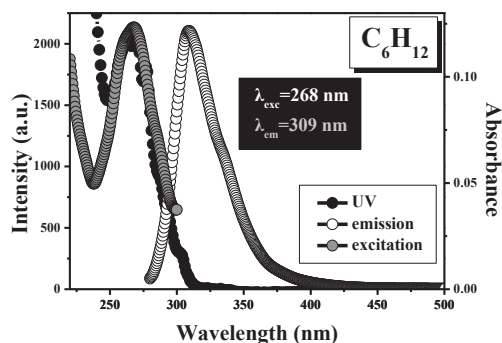
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 1f διεγερόμενη στα 265 nm,



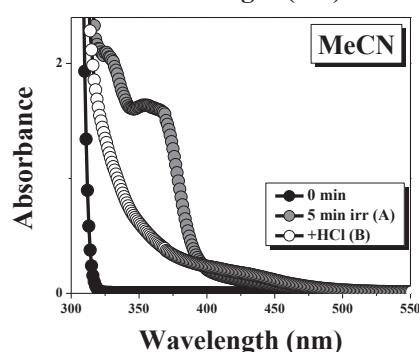
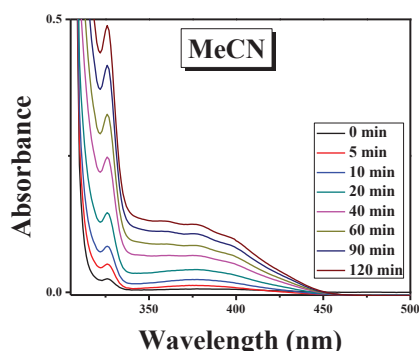
εκπέμπει φθορισμό τόσο σε ακετονιτρίλιο, όσο και σε κυκλοεξάνιο με λ_{max}= 306 nm και 309 nm αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 1f σε διαλύτη MeCN βρέθηκε ίση με 0.69, ενώ σε

C₆H₁₂ υπολογίστηκε 0.39. Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε ακετονιτρίλιο ισούται με 1.46 ns και σε κυκλοεξάνιο 0.48 ns. Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισοϋψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση αφενός στη μορφή των φασμάτων και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις πολικότητας. Γεγονός το οποίο θα μπορούσε να ερμηνευθεί με την

παραδοχή ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των διεγερόμενων στην S_1 , ή σε κάποια υψηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση μορίων, επιστρέφουν στη βασική κατάσταση μέσω της ίδιας πορείας. Η ένωση **1f** παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό κβαντικής



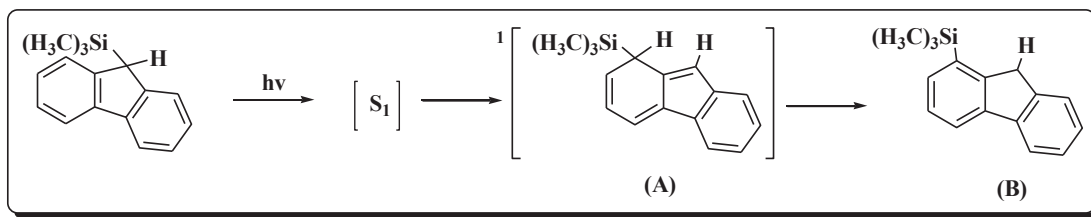
απόδοσης φθορισμού (0.65 σε MeCN) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα παράγωγα της σειράς των φλουορενυλο-πυριτικών ενώσεων που μελετώνται. Και μάλιστα σε τέτοιο βαθμό που θα μπορούσε να συγκριθεί με την αντίστοιχη απόδοση του φλουορενίου (0.68 σε πολικό και μη πολικό διαλύτη). Ίσως το γεγονός αυτό αποτελεί άλλη μία ένδειξη ότι η εισαγωγή της τριμεθυλο-πυριτυλο-ομάδας στην 9-θέση του χρωμοφόρου του φλουορενίου δεν επηρεάζει τις φωτοφυσικές ιδιότητες του μορίου.



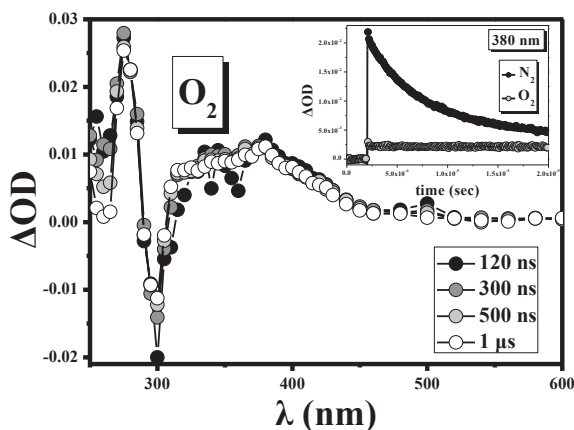
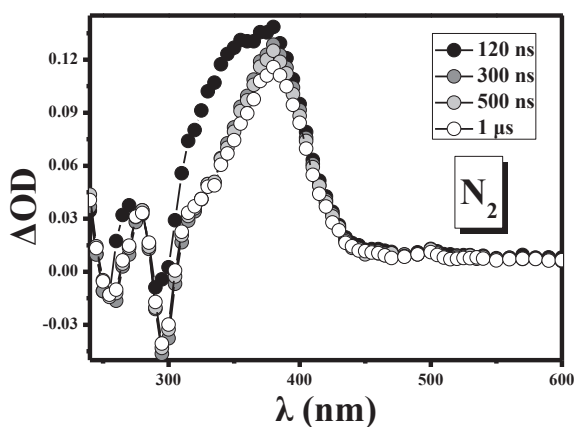
ενδιάμεσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της αντίδρασης *αρωματικοποίησης* που είναι χαρακτηριστική για τέτοιου είδους ενώσεις και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και κατά τη φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της ένωσης **1f** σε C_6H_{12} .

Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis:

Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **1f** σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (*πειραματικό μέρος*) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (310-450 nm) με $\lambda_{max} \sim 325, 355$ και 375 nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (από 0 έως 120 min/5 min). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ενδεικτικό του σχηματισμού του

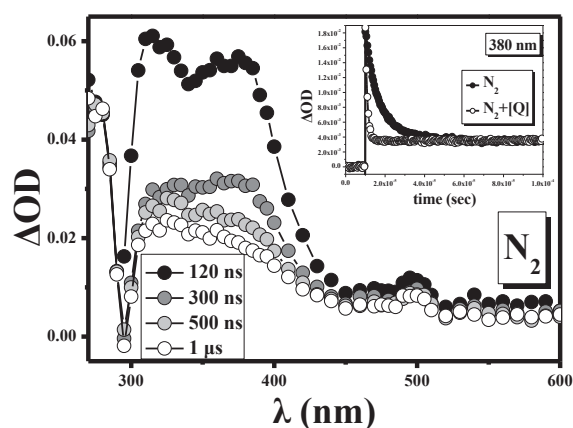


Παλμική φωτόλυση laser Κατά την παλμική φωτόλυση της **1f** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N_2 με laser 266 nm (πείραμα 7p) το φάσμα που καταγράφεται 120 ns



μετά τον παλμό εμφανίζει μια χαμηλής έντασης κορυφή στα **280 nm**, που μεταβάλλεται ελάχιστα με το χρόνο και μεταβαίνει απότομα σε μια αρνητική απορρόφηση στα **300 nm**, πιθανώς οφειλόμενη στο φθορισμό της μητρικής ένωσης της **1f**. Ακολουθεί μια μεγαλύτερης έντασης ευρεία απορρόφηση που εκτείνεται από τα 310 έως τα 450 nm με $\lambda_{\max}=380$ nm. Η απορρόφηση αυτή μεταβάλλεται κατά ένα μικρό ποσοστό με το χρόνο και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην τριπλή

διεγερμένη κατάσταση T_1 της **1f**, δεδομένης της ταχύτατης καταστροφής της σε συνθήκες οξυγόνου όπως απεικονίζεται στο ένθετο κινητικό προφίλ στα 380 nm του αντίστοιχου φάσματος. Η επιβεβαίωση της παραπάνω αντιστοίχισης έρχεται με τη λήψη φάσματος παλμικής φωτόλυσης σε ακετονιτρίλιο υπό άζωτο, παρουσία αποσβέστη τριπλής (πείραμα 9p). Παρατηρείται η ταχύτατη αντίδραση της T_1 με το φερροκένιο με σταθερά ταχύτητας απόσβεσης στα 380 nm $k_q=2.09 \times 10^9$ s⁻¹ και $k_0=1.05 \times 10^5$ s⁻¹. Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της τριπλής κατάστασης της **1f**, πραγματοποιήθηκε πείραμα σχετικής ακτινομετρίας με περιλένιο



(πειραματικό μέρος), από το οποίο προέκυψε $\Phi_T \sim 0.24$ σε MeCN. Ο συνδυασμός του αποτελέσματος αυτής της μεθόδου με την αντίστοιχη στην οποία ως ακτινόμετρο χρησιμοποιείται η βενζοφαινόνη (πείραμα 4a), οδηγεί στον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής

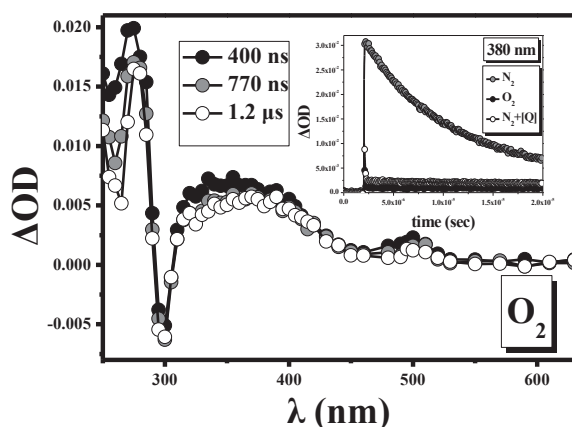
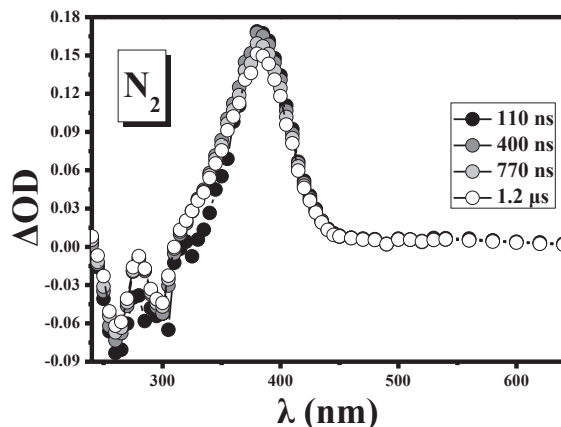
απορροφητικότητας της τριπλής T_1 της 1f, $\epsilon_T = 28175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Επιστρέφοντας στη σύγκριση των φασμάτων που ελήφθησαν υπό συνθήκες αζώτου και οξυγόνου σε ακετονιτρίλιο, παρατηρείται η εμφάνιση της 9-φλουορενυλικής ρίζας στα 500 nm. Η κορυφή αυτή παρουσιάζεται ευκρινέστερη στα φάσματα υπό O₂ και παρουσία φερροκενίου σε σύγκριση με αυτό υπό N₂. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην ισχυρή και ευρεία απορρόφηση της τριπλής κατάστασης, η οποία στο φάσμα παλμικής φωτόλυσης σε άζωτο φαίνεται ως το κύριο, ίσως και μοναδικό φωτοχημικό κανάλι μέσα στο οποίο «ρέει» η 1f μετά τη διέγερσή της στην S₁ κατάσταση. Η έντονη αυτή απορρόφηση επικαλύπτει την κατά πολύ ασθενέστερη κορυφή που αποδίδεται στη φλουορενυλική ρίζα, ενώ στα φάσματα απόσβεσης της T₁ είτε με φερροκενίο είτε με οξυγόνο η παρουσία της ρίζας εμφανίζεται πιο επιβλητική.

Επιπλέον, σε ατμόσφαιρα O₂ μετά από χρόνο 1 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 310-450 nm απαλλαγμένη από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση της υπό μελέτη ένωσης παραμένει, ενώ οι οξύτερες κορυφές στα 335 και 385 nm δείχνουν την παρουσία ενός σταθερού ενδιάμεσου, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό *photo-Fries* προϊόν **A** της 1f και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου. Με τη μέθοδο χρωματομετρικού προσδιορισμού με DPPH• (πείραμα 4d), υπολογίζεται ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου σε MeCN $\epsilon_{\text{CHT}} = 2700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 326 nm και $\epsilon_{\text{CHT}} = 678 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 374 nm. Με σκοπό να μελετηθεί λεπτομερέστερα ο χαρακτήρας των διάφορων προϊόντων που φαίνεται ότι απορροφούν στην

παραπάνω περιοχή μήκους κύματος, η υπό μελέτη ένωση ακτινοβολείται με laser 266 nm σε μη-πολικό διαλύτη (C_6H_{12}).

Στο φάσμα υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε κυκλοεξάνιο (πείραμα 10p) εμφανίζεται μια

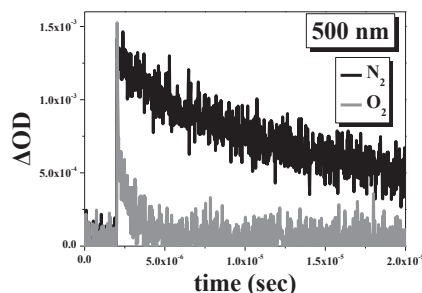


ήδη καταστραφεί. Η προσθήκη φερροκενίου ως αποσβέστη τριπλής στο διάλυμα πιστοποιεί την ταυτότητα της απορρόφησης στα 380 nm, όπως παρουσιάζεται στο ένθετο κινητικό προφίλ του φάσματος σε O_2 . Σε χρόνο 1.2 μs το φάσμα απορρόφησης μετά την απόσβεση της T_1 εμφανίζει μια ευρεία μπάντα στα 310-450 nm με $\lambda_{max} = 380$ nm, που αποδίδεται στο ιδιαίτερα σταθερό με το χρόνο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο

A και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου της 1f. Επιπλέον, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου διακρίνεται και η παρουσία μιας ασθενούς κορυφής στα 500 nm, η οποία σε αδρανείς συνθήκες επικαλύπτεται από την απορρόφηση της τριπλής κατάστασης της 1f και οφείλεται στην 9-

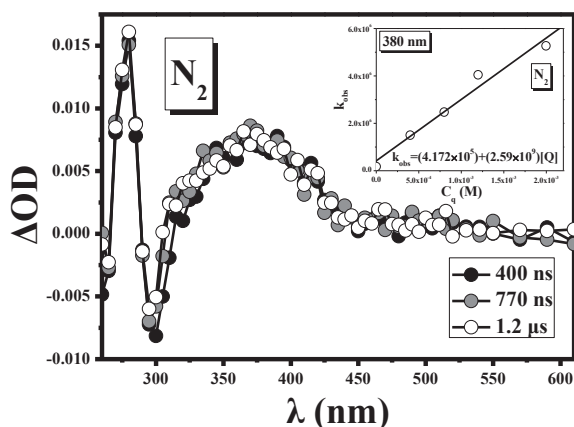
ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 310-450 nm με $\lambda_{max} = 380$ nm, η οποία φαίνεται να ελαττώνεται ελάχιστα με το χρόνο με σταθερά ταχύτητας $k_{obs} = 1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και αποδίδεται στο φάσμα της τριπλής διεγερμένης

κατάστασης T_1 της ένωσης 9-τριμεθυλοπυριτυλοφλουορένιο. Η μορφή του φάσματος σε συνθήκες οξυγόνου (πείραμα 11p) ενισχύει την υπόθεση της παρουσίας της T_1 στα 380 nm, καθώς σε χρόνο 400 ns μετά τον παλμό του laser έχει



φλουορενυλική ρίζα, όπως φαίνεται και στο παραπάνω κινητικό προφίλ υπό N₂ και O₂.

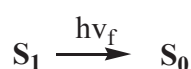
Η υπόθεση εμφάνισης της τριπλής κατάστασης της ένωσης 1f επιβεβαιώνεται με το φάσμα που προκύπτει από την προσθήκη αποσβέστη τριπλής στο διάλυμα κυκλοεξανίου (πείραμα 12p). Η T₁ λοιπόν, που απορροφά στα 380 nm, φαίνεται να



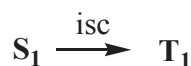
αντιδρά με το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο με σταθερά ταχύτητας $k_0=4.17 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και $k_q=2.59 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, όπως φαίνεται στο ένθετο του διπλανού φάσματος. Με χρήση της μεθόδου κένωσης της απλής κατάστασης (singlet depletion), ο συντελεστής μοριακής

απορροφητικότητας της τριπλής της 1f σε C₆H₁₂ υπολογίστηκε $\epsilon_T=32178 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ η τιμή της αντίστοιχης κβαντικής απόδοσης με τη μέθοδο ακτινομετρίας με βενζοφαιρόνη (πείραμα 5a) βρέθηκε $\Phi_T=0.16$ στα 380 nm.

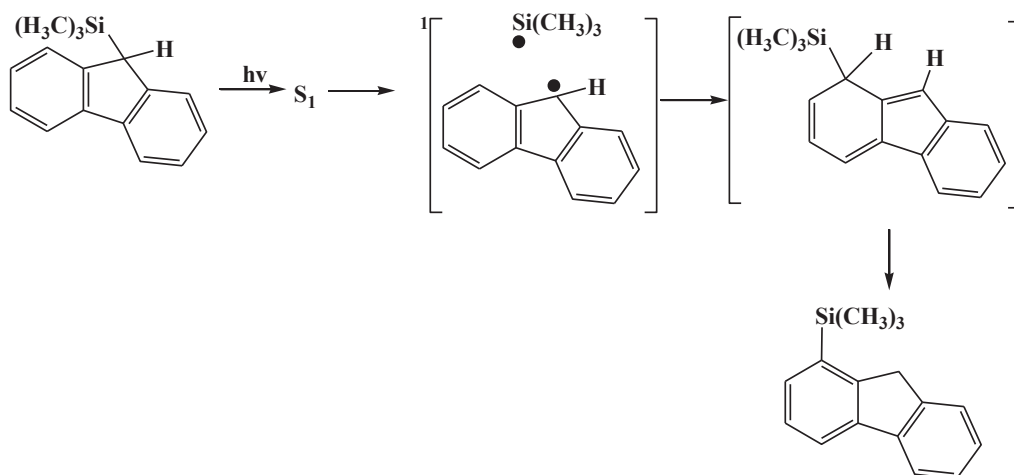
Συμπεράσματα: Κάνοντας έναν απολογισμό των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών που υφίσταται η 1f ένωση μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω πορείες:



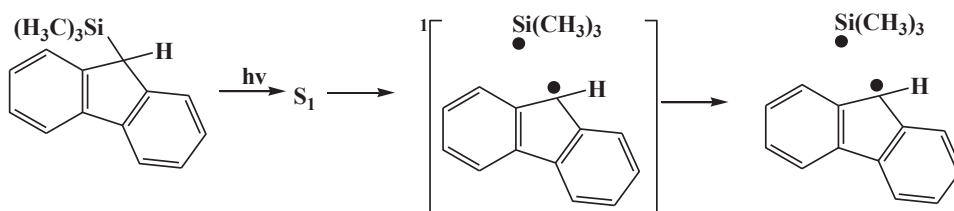
φθορισμός κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό που μοιάζει να είναι η κύρια πορεία αποδιέγερσης της S₁



διασυστημική διασταύρωση στην T₁ διεγερμένη κατάσταση ως δευτερεύουσα φωτοχημική πορεία



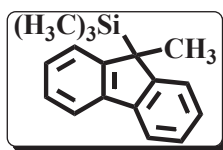
1,3-φωτομετάθεση Fries μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης



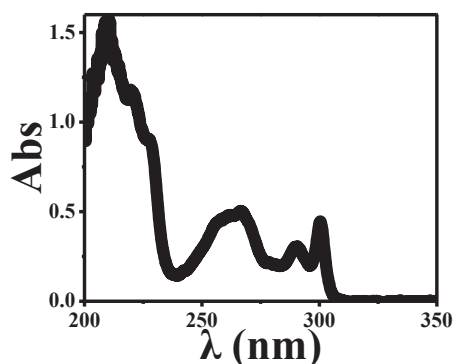
σχηματισμός ελευθέρων ριζών μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης σε ποσοστό που συμπεριλαμβάνεται στα όρια του σφάλματος

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας που πραγματοποιήθηκαν (πειράματα 4a, 5a), στα οποία διαπιστώθηκε ότι οι κλίσεις των ευθειών στα 380 nm, που παριστούν τη ΔOD συναρτήσει της έντασης του laser σε ατμόσφαιρα αζώτου και οξυγόνου, διαφέρουν σημαντικά. Αλλά και με τα πειράματα φθορισμομετρίας, όπου φαίνεται ότι η εκπομπή φθορισμού αποτελεί την κύρια φωτοχημική πορεία της ένωσης 1f, με το σχηματισμό του προϊόντος φωτομετάθεσης να υστερεί εμφανώς. Μία επιπρόσθετη παρατήρηση που αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό είναι η απουσία απορρόφησης της κατιοντικής ρίζας της 1f στα παραπάνω φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser 266 nm. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και ηλεκτροχημικά, μετρώντας το δυναμικό οξειδώσεως του μορίου με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας (παράγραφος 3.2.10).

3.2.6 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2f



Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 2f απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 304 nm (301 nm σε C₆H₁₂). Η απορρόφηση αυτή

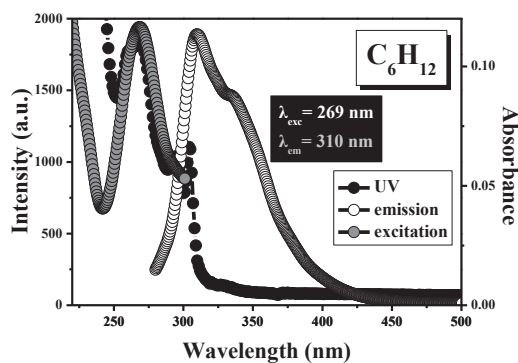


προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*).

Το φάσμα της ένωσης έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του 9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουρενίου, με μια μικρή μετατόπιση προς το ορατό. Η υποκατάσταση στο μόριο του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου του 9-H με μια μεθυλομάδα φαίνεται να μεταβάλλει

την ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η μετατόπισή της κατά 5 nm στο φάσμα της 2f αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 1.6 kcal/mol σε σύγκριση τόσο με το φλουορένιο, όσο και με το 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορένιο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 304 nm έχει τιμή 9540 M⁻¹cm⁻¹ σε MeCN (ε=11640 M⁻¹cm⁻¹ σε C₆H₁₂), έχει δηλαδή σχεδόν την ίδια τιμή με αυτόν του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου (10950 M⁻¹cm⁻¹) στο μέγιστό του (299 nm).

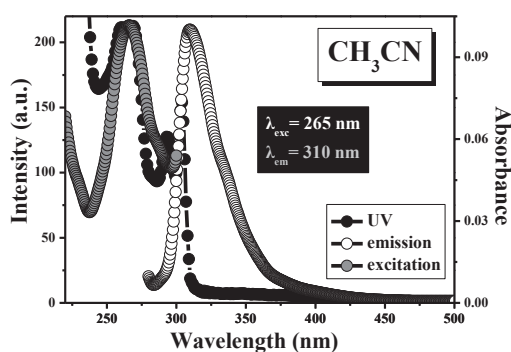
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 2f διεγερόμενη στα 269 nm, εκπέμπει φθορισμό σε κυκλοεξάνιο δίνοντας μια ευρεία μπάνα με λ_{max}= 310 nm και



μια μικρότερης έντασης κορυφή τύπου «ώμος» στα 336 nm. Σε ακετονιτρίλιο η ίδια ένωση εκπέμπει φθορισμό μειωμένης έντασης, σε σύγκριση με τον μη-πολικό διαλύτη, ωστόσο η κύρια κορυφή του φάσματος εμφανίζεται στα ίδιο μήκος κύματος. Η διαφορά μεταξύ των φασμάτων

εκπομπής φθορισμού στους δύο διαλύτες έγκειται και στην απουσία της κορυφής-ώμος στα 336 nm σε MeCN. Χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία με αυτή που

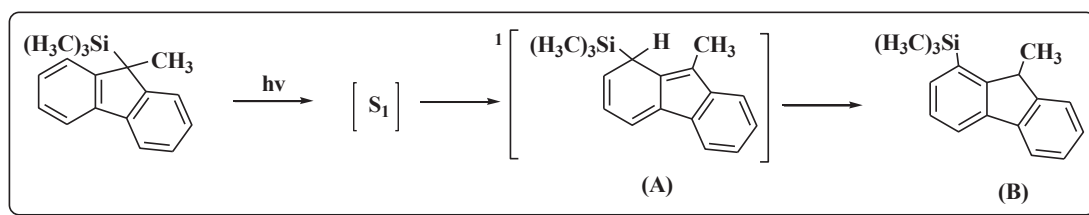
εφαρμόστηκε στην περίπτωση της πρώτης εξεταζόμενης ένωσης, η κβαντική απόδοση φθορισμού της 2f σε C₆H₁₂ βρέθηκε ίση με 0.17, ενώ σε ακετονιτρίλιο



υπολογίστηκε 0.03. Η μετάβαση σε πολικό διαλύτη συνοδεύεται από μια μείωση της κβαντικής απόδοσης φθορισμού. Το γεγονός αυτό ο Köhler στην περίπτωση των ανιλινών, το αποδίδει στην αύξηση της σταθεράς ταχύτητας των μη-ακτινοβόλων διεργασιών k_{nr} που λαμβάνουν χώρα

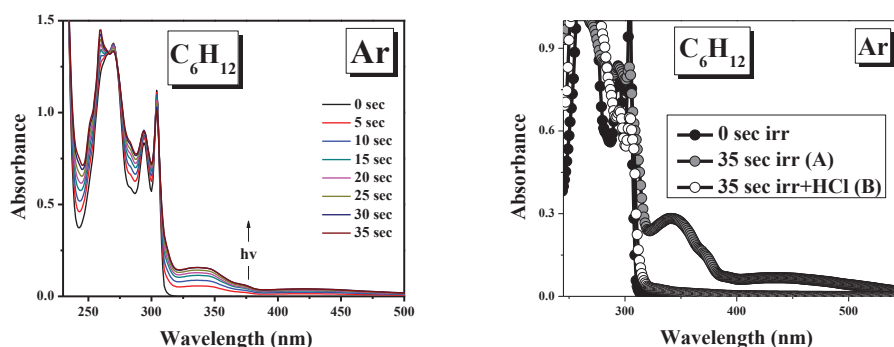
από την S₁ διεγερμένη κατάσταση, καθώς και αυτή της διασυστημικής διασταύρωσης k_{isc} . Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε ακετονιτρίλιο υπολογίστηκε 0.13 ns και σε κυκλοεξάνιο 0.62 ns, αποτελέσματα που φαίνεται να συμφωνούν με τα παραπάνω. Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισουψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας, γεγονός που μαρτυρεί πιθανώς την αποδιέγερση του μορίου από την S₁ ή κάποια υψηλότερη διεγερμένη απλή κατάσταση. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης UV και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση αφενός στη μορφή των φασμάτων και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις διαλυτών. Μια παρατήρηση που θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως πιθανή αποδιέγερση του μεγαλύτερου ποσοστού των μορίων που έχουν διεγερθεί στην S₁ ή κάποια υψηλότερη S_n κατάσταση, χωρίς τη μεσολάβηση κάποιας άλλης πορείας, όπως θα μπορούσε να είναι για παράδειγμα η μετάβαση στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση μέσω διασυστημικής διασταύρωσης.

Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 2f σε C₆H₁₂ φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-



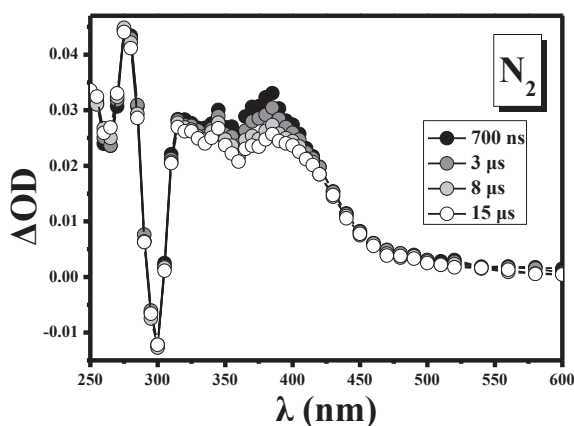
ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (310-550 nm) με $\lambda_{max} \sim 337$ και 421 nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο

φωτοβόλησης (από 0 έως 35 sec/5 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται



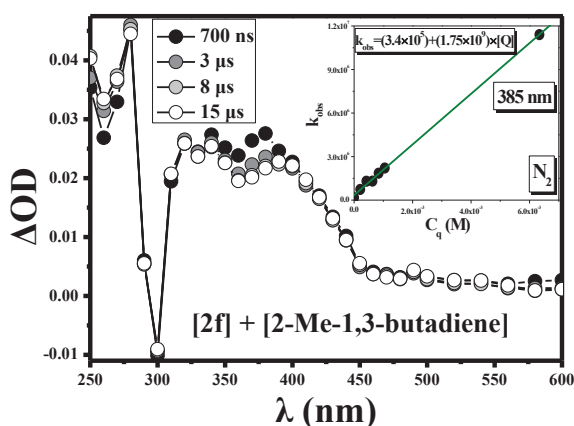
μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιάμεσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της αντίδρασης *αρωματικοποίησης* που είναι χαρακτηριστική για τέτοιου είδους ενώσεις και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και κατά τη φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της ένωσης **2f** σε MeCN.

Παλμική φωτόλυση laser Κατά την παλμική φωτόλυση της **2f** σε MeCN υπό



ατμόσφαιρα N_2 με laser 266 nm (*πείραμα 13p*) το φάσμα που καταγράφεται 700 ns μετά τον παλμό εμφανίζει μια ταινία απορροφήσεων, η οποία περιλαμβάνει μια οξεία κορυφή στα 275 nm, που μεταβάλλεται ελάχιστα με το χρόνο και μεταβαίνει απότομα σε μια αρνητική απορρόφηση στα 300

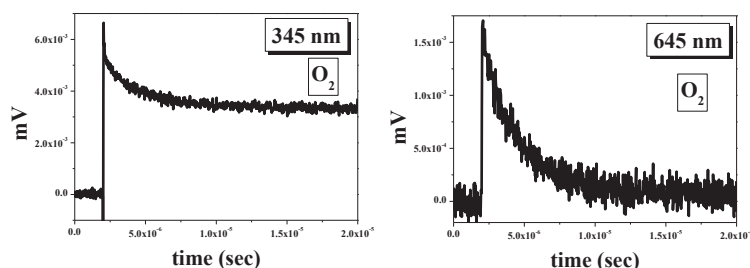
nm, πιθανώς οφειλόμενη στο φθορισμό της μητρικής ένωσης. Ακολουθεί μια μικρότερης έντασης ευρεία απορρόφηση από τα 305 έως τα 550 nm με $\lambda_{max}=385$ nm. Η απορρόφηση αυτή *μεταβάλλεται* κατά ένα μικρό ποσοστό με το χρόνο και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση **T₁** της **2f**, που όπως και η τριπλή κατάσταση της **1f** απορροφά στα 385 nm. Η επιβεβαίωση της παραπάνω αντιστοίχισης έρχεται με τη λήψη φάσματος παλμικής φωτόλυσης σε ακετονιτρίλιο



υπό άζωτο, παρουσία αποσβέστη τριπλής (πείραμα 15p). Παρατηρείται η ταχύτερη αντίδραση της T_1 με το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένο με σταθερά ταχύτητας απόσβεσης στα 385 nm $k_q=1.75 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ και $k_0=3.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Για τον υπολογισμό της κβαντικής

απόδοσης της τριπλής κατάστασης της 2f, πραγματοποιήθηκε πείραμα σχετικής ακτινομετρίας με περιλένιο (πειραματικό μέρος), από το οποίο προέκυψε $\Phi_T \sim 0.03$ σε MeCN, ποσοστό που θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στα όρια του σφάλματος. Ο συνδυασμός του αποτελέσματος αυτής της μεθόδου με την αντίστοιχη όπου ως ακτινόμετρο χρησιμοποιείται η βενζοφαιρόνη, οδηγεί στον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας της τριπλής T_1 της 2f, $\epsilon_T=26400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Στην ίδια περιοχή του φάσματος εμφανίζεται μία επίσης χαμηλής έντασης απορρόφηση στα 345 nm, η οποία δύναται να αποδοθεί σε προϊόν υπέρθεσης των

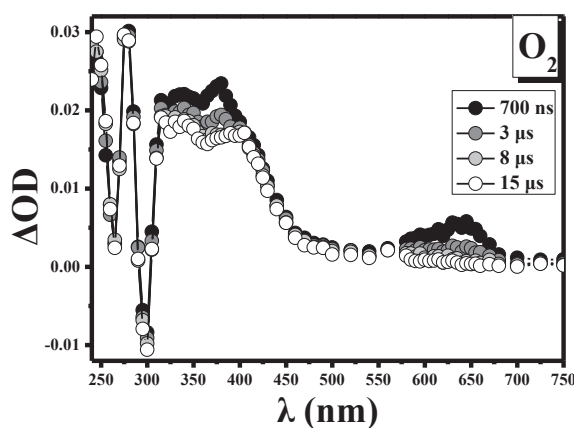


φασμάτων της T_1 και του προϊόντος φωτοϊονισμού της ένωσης 2f με κορυφές στα 345 και 635 nm, όπως φαίνεται στο

φάσμα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου που ακολουθεί, ανταποκρινόμενη στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Karakostas *et. al.*⁸⁴ η κατιοντική ρίζα της 1f, παραγόμενη με την τεχνική της παλμικής ραδιόλυσης σε n-BuCl, απορροφά στα 355 και 635 nm. Μετά από 15 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 305-550 nm παραμένει, ενώ οι οξύτερες κορυφές στα 345 και 385 nm δείχνουν την παρουσία ενός σταθερού μεταβατικού προϊόντος, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A.

Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (ακόλουθο διάγραμμα) η ευρεία απορρόφηση στα 305-550 nm με $\lambda_{\text{max}}=345$ και 385 nm, καθώς και η απορρόφηση στα 635 nm απαλλαγμένες

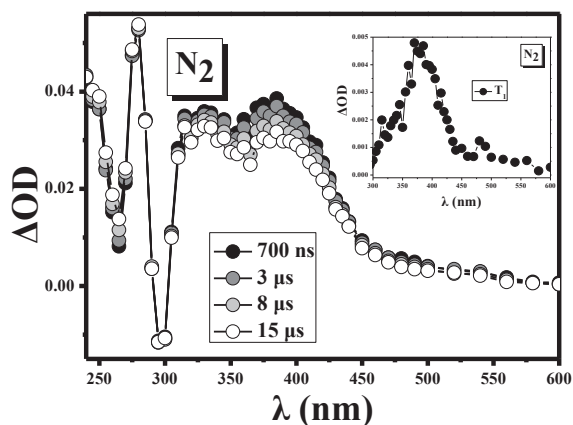
από την παρουσία τριπλών καταστάσεων, αποσβαίνουν με την ίδια σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=5,00 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, επιβεβαιώνοντας την ταυτότητα της κατιοντικής ρίζας της 2f (πείραμα 14p). Το χρονικό παράθυρο των 15 μs μετά τον παλμό του laser, αποκαλύπτει την απορρόφηση του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries προϊόντος στην περιοχή 260-500 nm με λ_{max} στα 345 και 385 nm, «διακοπτόμενο» από το αρνητικό σήμα που αντιστοιχεί στο φθορισμό της 2f στα 300 nm. Με τη μέθοδο κένωσης της απλής κατάστασης (singlet depletion), υπολογίζεται ο συντελεστής μοριακής



απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου $\epsilon_{\text{CHT}}=6700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 340 nm και $\epsilon_{\text{CHT}}=6160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 380 nm. Με σκοπό να μελετηθεί λεπτομερέστερα ο χαρακτήρας των διάφορων προϊόντων που φαίνεται ότι απορροφούν στην παραπάνω

περιοχή μήκους κύματος, η υπό μελέτη ένωση ακτινοβολείται με laser 266 nm σε μη-πολικό διαλύτη (C_6H_{12}), στον οποίο αποκλείεται το φαινόμενο του φωτοϊονισμού.

Στο φάσμα υπό ατμόσφαιρα αζώτου σε κυκλοεξάνιο (πείραμα 16p) εμφανίζεται μια

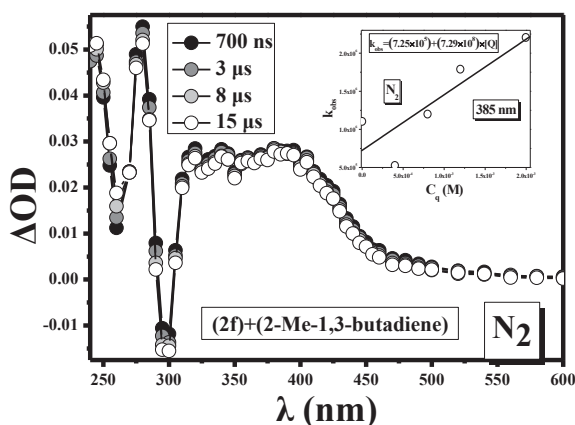


ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-450 nm απαλλαγμένη από την απορρόφηση της κατιοντικής ρίζας. Σ' αυτήν περιλαμβάνεται ένα μικρό ποσοστό τριπλής με $\lambda_{\text{max}}=385 \text{ nm}$, η οποία φαίνεται να αποσβαίνει αποκαλύπτοντας το σταθερό κυκλοεξατριενικό

παράγωγο της ένωσης 2f που προκύπτει από την 1,3-μετάθεση της SiMe_3 ομάδας. Στο ένθετο παρουσιάζεται το φάσμα της T_1 όπως προκύπτει από την αφαίρεση των φασμάτων που αντιστοιχούν στα χρονικά παράθυρα των 700 ns και 8 μs . Το φάσμα αυτό παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το αντίστοιχο της τριπλής διεγερμένης

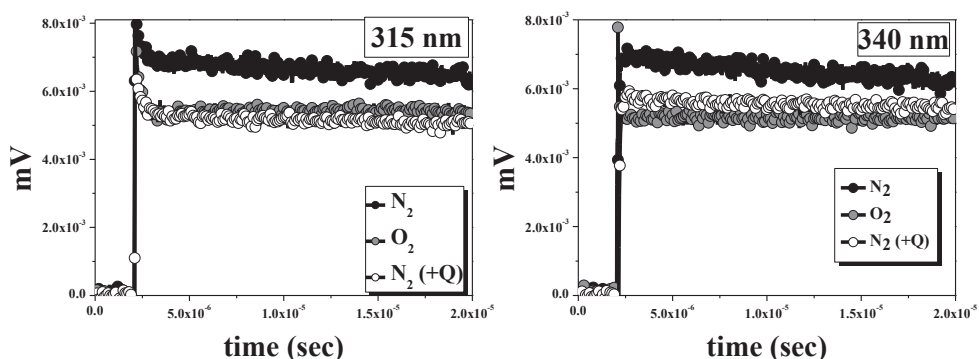
κατάστασης T_1 της ένωσης 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορένιο (αδημοσίευτα αποτελέσματα). Με χρήση της μεθόδου κένωσης της απλής κατάστασης (singlet depletion), ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της τριπλής στα **385 nm** σε C_6H_{12} υπολογίστηκε $\epsilon_T=21447 M^{-1}cm^{-1}$, ενώ η τιμή του αντίστοιχου συντελεστή για το *photo*-Fries ενδιάμεσο με την ίδια μέθοδο, βρέθηκε $\epsilon_{CHT}=8026 M^{-1}cm^{-1}$ στα **340 nm** και $\epsilon_{CHT}=8093 M^{-1}cm^{-1}$ στα **385 nm**.

Η υπόθεση εμφάνισης της τριπλής κατάστασης της ένωσης 2f στα 385 nm επιβεβαιώνεται (πείραμα 18p)



με το φάσμα που προκύπτει από την προσθήκη αποσβέστη τριπλής στο διάλυμα κυκλοεξανίου υπό άζωτο (διπλανό σχήμα). Η απορρόφηση στα 385 nm που αποδίδεται στην T_1 αντιδρά με το 2-μεθυλο-1,3-

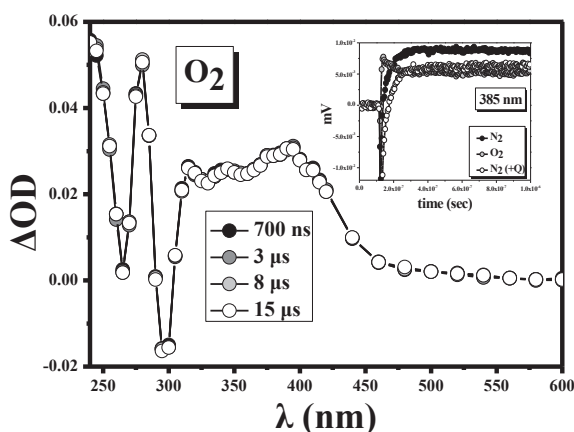
βουταδιένιο με σταθερά ταχύτητας $k_0=7.25 \times 10^5 s^{-1}$ και $k_q=7.28 \times 10^8 s^{-1}$, όπως φαίνεται στο ένθετο του διπλανού φάσματος (πείραμα 4q). Ενώ και οι απορροφήσεις



στα 315 και 340 nm φαίνεται να επηρεάζονται τόσο από το οξυγόνο, όσο κι από τον αποσβέστη τριπλής, γεγονός που μαρτυρούν τα παραπάνω κινητικά προφίλ. Επιπρόσθετα, κάνοντας χρήση της μεθόδου ακτινομετρίας με πρότυπο τη βενζοφαιρόνη, υπολογίστηκε η κβαντική απόδοση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 2f σε κυκλοεξάνιο $\Phi_T=0.014$. Όσον αφορά το παραπάνω φάσμα παρουσία αποσβέστη υπό άζωτο, δε θα μπορούσε να παραληφθεί η παρατήρηση ότι η μείωση της απορρόφησης από τα 700 ns στα 15 μs εκτείνεται σε ολόκληρη την κορυφή που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο, γεγονός που θα μπορούσε

να ερμηνευθεί ως πιθανή καταστροφή ενός πολύ μικρού μέρους της απλής κατάστασης S_1 του μορίου της 2f.

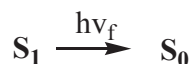
Το φάσμα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (πείραμα 17p) επιβεβαιώνει την ταυτότητα των



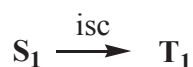
ενδιαμέσων. Σε χρόνο 700 ns η τριπλή κατάσταση της ένωσης 2f με λ_{\max} στα 385 nm έχει ήδη καταστραφεί, ενώ το φάσμα που αποτυπώνεται μετά από 15 μs αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το

φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου. Επίσης και στο φάσμα αυτό εμφανίζεται το αρνητικό σήμα στα 300 nm, λόγω φθορισμού της μητρικής ένωσης. Στο ένθετο αυτού του φάσματος παρουσιάζεται το κινητικό προφίλ στα 385 nm σε συνθήκες αζώτου, οξυγόνου και αζώτου παρουσία 2- μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.

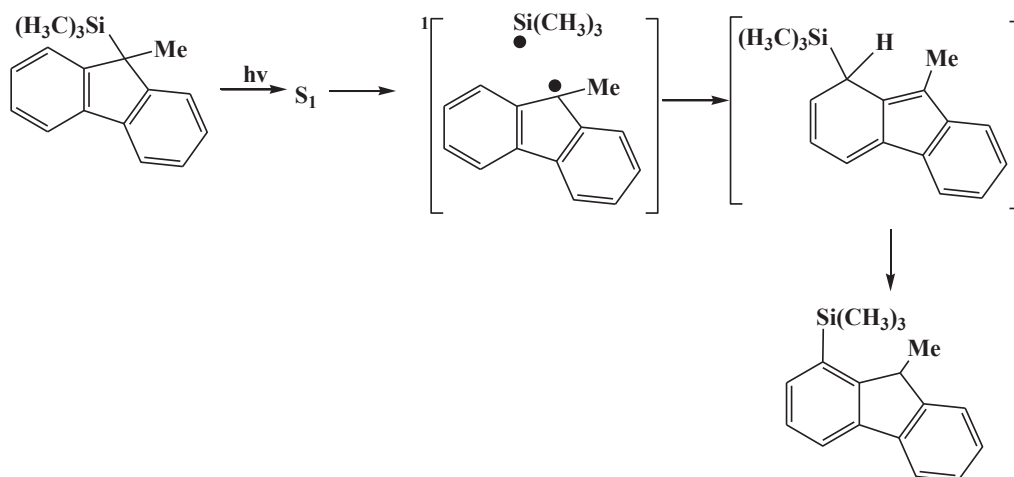
Συμπεράσματα: Συνοψίζοντας τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοβόληση της 2f, επισημαίνονται οι παρακάτω πορείες:



φθορισμός κατά ένα μικρό ποσοστό

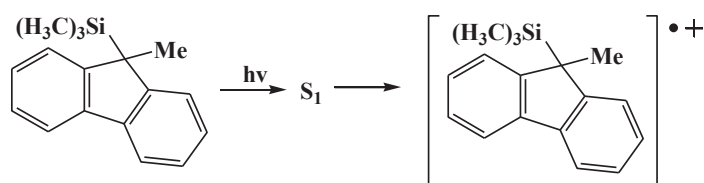


διασυστημική διασταύρωση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση σε ποσοστό που μπορεί να συμπεριληφθεί στα όρια του σφάλματος



1,3-φωτομετάθεση Fries μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης ως κύρια φωτοχημική πορεία του μορίου (όπως συζητείται αναλυτικά στις παραγράφους 3.2.10 και 3.4

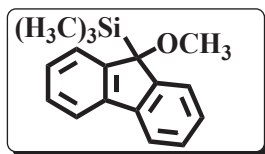
Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα)



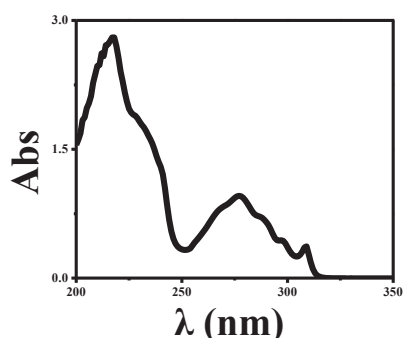
σχηματισμός κατιοντικής ρίζας της 2f σε ποσοστό που συμπεριλαμβάνεται στα όρια του σφάλματος

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας που πραγματοποιήθηκαν (πειράματα 6g, 7q), αλλά και με τα πειράματα φθορισμομετρίας, όπου φαίνεται ότι η εκπομπή φθορισμού της ένωσης 2f, με το σχηματισμό του προϊόντος φωτομετάθεσης να υστερεί εμφανώς. Μία επιπρόσθετη παρατήρηση που αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό είναι η παρουσία της κατιοντικής ρίζας της 2f στα παραπάνω φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser 266 nm, γεγονός που επιβεβαιώνεται και ηλεκτροχημικά, με το δυναμικό οξειδώσεως του μορίου να εμφανίζεται στα 1.81V στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας (παράγραφος 3.2.10).

3.2.7 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3f



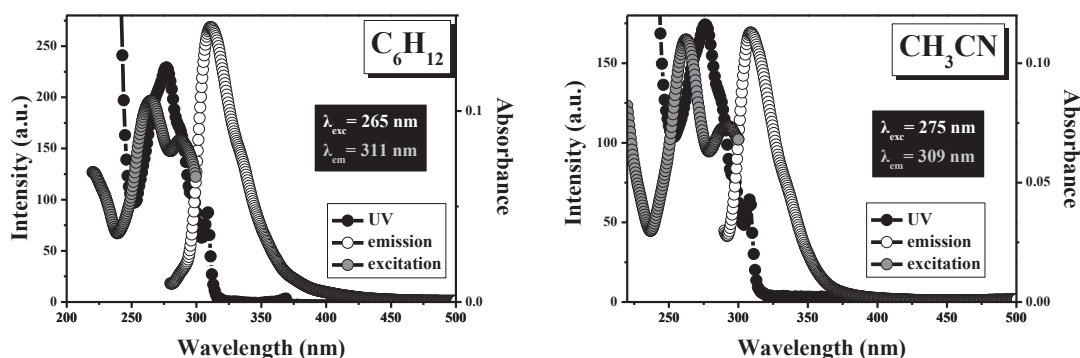
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 3f απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 309 nm σε C₆H₁₂ (308 nm σε MeCN). Η απορρόφηση



αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*). Το φάσμα της ένωσης παρουσιάζει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου, με μια μετατόπιση προς το ορατό κατά 9 nm. Η υποκατάσταση στο μόριο του 9-

τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου με την μεθοξυ-ομάδα φαίνεται να μεταβάλλει την ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η μετατόπισή της κατά 6 nm στο φάσμα της 3f αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 2.8 kcal/mol σε σύγκριση με το 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 309 nm έχει τιμή 8007 M⁻¹cm⁻¹ σε κυκλοεξάνιο, ενώ σε MeCN ισχύει ε=7075 M⁻¹cm⁻¹.

Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 3f διεγερόμενη στα 265 nm,

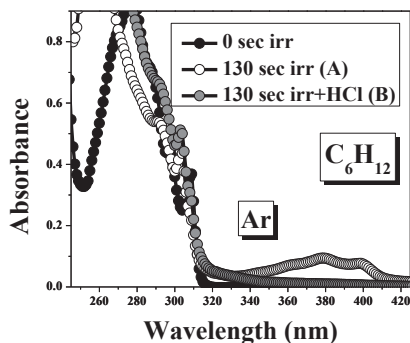
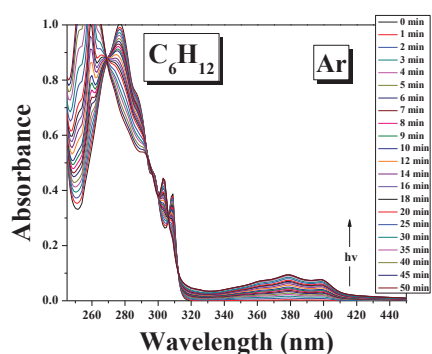


εκπέμπει μειωμένης έντασης φθορισμό τόσο σε κυκλοεξάνιο, όσο και σε ακετονιτρίλιο με λ_{max}= 312 nm και 314 nm αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 3f σε

διαλύτη C₆H₁₂ βρέθηκε ίση με 0.05, ενώ σε MeCN υπολογίστηκε 0.04. Οι χρόνοι ζωής φθορισμού βρέθηκαν 0.12 ns και 0.15 ns αντίστοιχα.

Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισοϋψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση στη μορφή των φασμάτων.

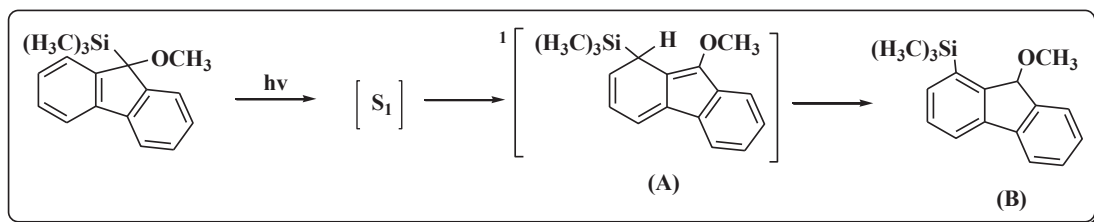
Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **3f** σε C₆H₁₂ φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-



ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (315-450 nm) με $\lambda_{\max} \sim 378$ και 399 nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (από 0 έως 50 min/1,2,5 min).

Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ο σχηματισμός παρόμοιων ενδιάμεσων έχει μελετηθεί με UV, NMR, παλμική φωτόλυση laser και GC-MS για ανάλογου τύπου ενώσεις σε απαερωμένα διαλύματα. Έτσι η εμφάνιση της ευρείας κορυφής που παρατηρήθηκε σε

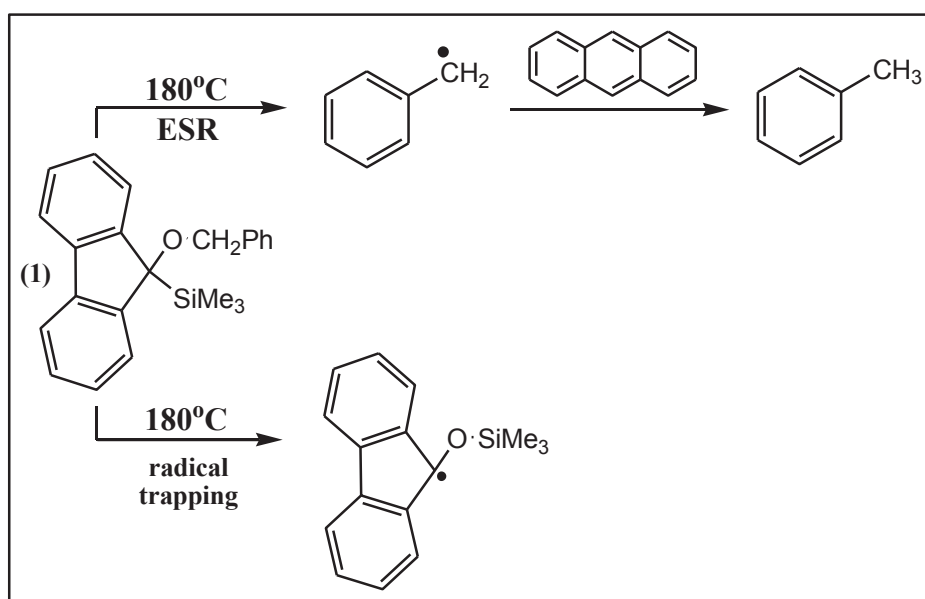
φωτοβολημένα διαλύματα πυρίτυλο-παραγώνων στην περιοχή 300–450 nm αποδόθηκε στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο. Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιάμεσου **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της χαρακτηριστικής



αντίδρασης *αρωματικοποίησης* και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει η εξεταζόμενη ένωση στον πολικό διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Η προσθήκη λοιπόν της μεθοξυ-ομάδας στην 9-θέση του χρωμοφόρου του φλουορενίου, από τη steady state μελέτη της 3f, φαίνεται να κατευθύνει το μόριο στην παραγωγή του *photo-Fries* ενδιάμεσου, υπόθεση η οποία στηρίζεται στην παρουσία του προϊόντος τόσο σε απαερωμένα διαλύματα, όσο και υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου. Το εν λόγω προϊόν, όπως έχει αναλυθεί παραπάνω, είναι το αποτέλεσμα της 1,3-σιγματροπικής μετάθεσης της SiMe₃ ομάδας στην *ortho*-θέση του φλουορενίου. Ανατρέχοντας ωστόσο στη βιβλιογραφία που αφορά τέτοιου είδους ενώσεις, διαπιστώνεται ότι ανάλογα δομικά μόρια οδηγούνται θερμολυτικά και φωτολυτικά σε διαφορετικά από τα αναμενόμενα προϊόντα.

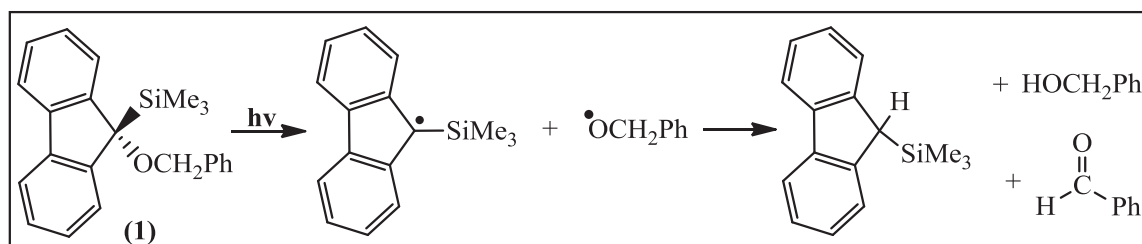
Ο Reetz και οι συνεργάτες του^{85a} επιτυγχάνουν την ομολυτική σχάση του δεσμού C₁₇-O με θέρμανση του μορίου (1) στους 180° C, ανιχνεύοντας τα ριζικού τύπου ενδιάμεσα που προκύπτουν με τεχνικές όπως φασματοσκοπία ESR, ή πειράματα παγίδευσης ριζών.



Σχήμα 3.4

Η ίδια ομάδα των Γερμανών ερευνητών, σε μια προσπάθεια ανίχνευσης των προϊόντων συμμετοχής γειτονικής ομάδας (anchimeric effects), προβαίνουν στη φωτόλυση της ένωσης (1) χρησιμοποιώντας λαμπτήρα Hg υψηλής πίεσης και φίλτρα Pyrex. Τα αποτελέσματα όμως και αυτού του πειράματος έδειξαν ότι η απορρόφηση

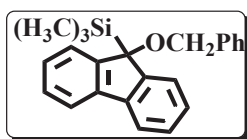
ενέργειας φωτός από το χρωμοφόρο του φλουορενίου «ρέει» κατά προτίμηση προς τον α-τοποθετημένο σ-δεσμό C₉-O, αντί του αναμενόμενου για την παρούσα διατριβή δεσμού C₉-Si, προκαλώντας έτσι την κανονική διάσπαση του αιθέρα (σχήμα 3.5). Ωστόσο, στις ανωτέρω μελέτες χρησιμοποιούνται πολύ υψηλής συγκέντρωσης διαλύματα, γεγονός που καθιστά τα αποτελέσματα αυτά επισφαλή κατά μια έννοια, ως προς τη φωτοχημεία των ενώσεων (ανίχνευση ενδιάμεσων πολύ χαμηλής κβαντικής απόδοσης, όπως ριζικού τύπου ενδιάμεσα).



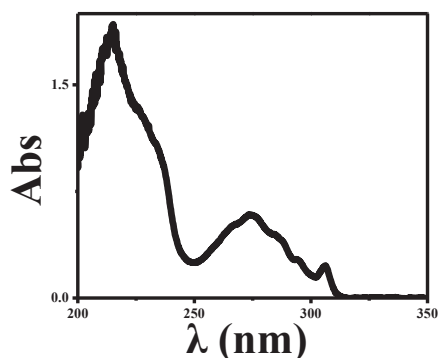
Σχήμα 3.5

Η προοπτική μιας ανάλογης συμπεριφοράς για τους αιθέρες που μελετούνται στην παρούσα διατριβή, «επέβαλε» κατά κάποιο τρόπο την σύνθεση και φωτοχημική μελέτη της ένωσης (1) που ακολουθεί. Η εφαρμογή λοιπόν τεχνικών όπως η παλμική φωτόλυση με laser ή η παλμική ραδιόλυση επιλέγονται στην περίπτωση του 9,9-OCH₂Ph,SiMe₃-φλουορενίου, με δυνατότητα αναγωγής των αποτελεσμάτων και για το μόριο της 3f, θεωρώντας τις δύο ενώσεις δομικά παρόμοιες και ανάλογης φωτοχημικής συμπεριφοράς. (Στη μελέτη που έπεται, η ένωση (1) συμβολίζεται ως (4f)).

3.2.8 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 4f



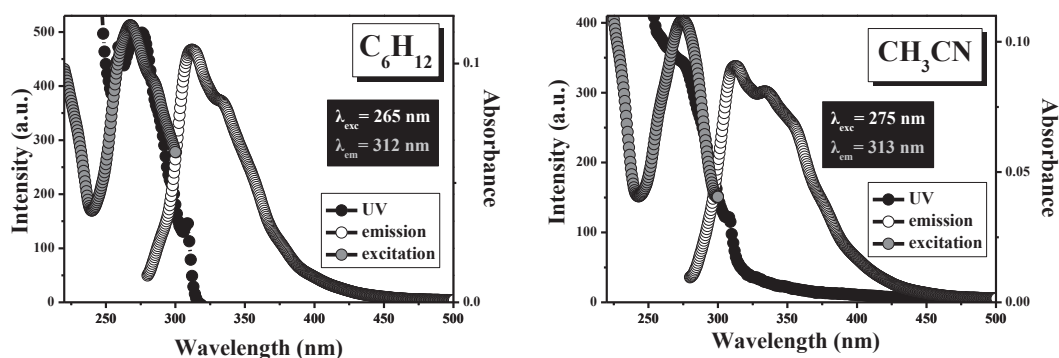
Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 4f απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 306 nm σε C₆H₁₂ (307 nm σε MeCN). Η απορρόφηση



αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*). Το φάσμα της ένωσης παρουσιάζει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου, με μια μετατόπιση προς το ορατό κατά 6 nm. Η υποκατάσταση στο μόριο του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου με την

βενζυλοξυ-ομάδα φαίνεται να μεταβάλλει την ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η μετατόπισή της κατά 6 nm στο φάσμα της 4f αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 1.9 kcal/mol σε σύγκριση με το 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρένιο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ε στα 306 nm έχει τιμή 4255 M⁻¹cm⁻¹ σε κυκλοεξάνιο, ενώ σε MeCN ισχύει ε=2178 M⁻¹cm⁻¹.

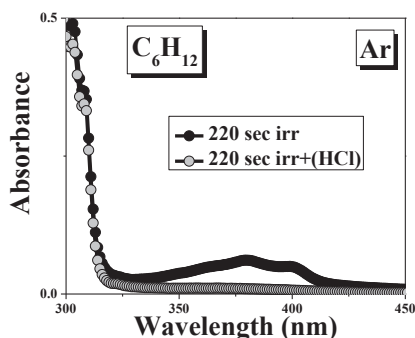
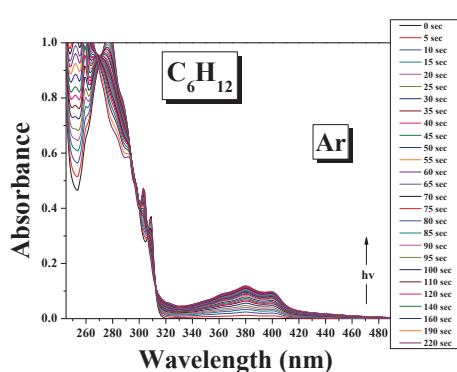
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 4f διεγερόμενη στα 265 nm,



εκπέμπει φθορισμό τόσο σε κυκλοεξάνιο, όσο και σε ακετονιτρίλιο εμφανίζοντας μία κορυφή με λ_{max}= 313 και 335 nm (sh). Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 4f σε διαλύτη C₆H₁₂ βρέθηκε ίση με 0.14, ενώ σε MeCN υπολογίστηκε 0.11. Ο χρόνος ζωής φθορισμού σε κυκλοεξάνιο ισούται με 0.54 ns και σε ακετονιτρίλιο 0.48 ns.

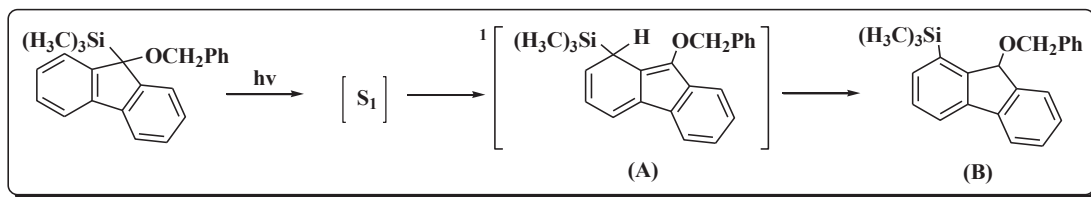
Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισοϋψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση αφενός στη μορφή των φασμάτων και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις.

Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **4f** σε C_6H_{12} φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (315-500 nm)

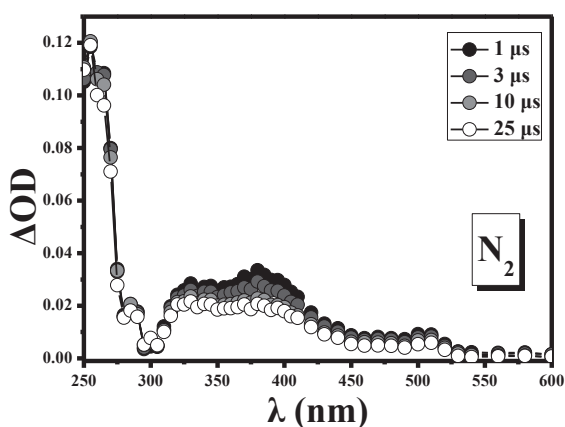


με $\lambda_{max} \sim 379$ και 399 nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (από 0 έως 220 sec/5,10 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo-Fries* 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Έτσι η εμφάνιση της ευρείας κορυφής που παρατηρήθηκε σε φωτοβολημένα διαλύματα πυρίτυλο-παραγώγων στην περιοχή 300–450 nm αποδόθηκε στο αντίστοιχο ενδιάμεσο. Ενδεικτικό του σχηματισμού του προϊόντος **A** είναι το γεγονός της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την

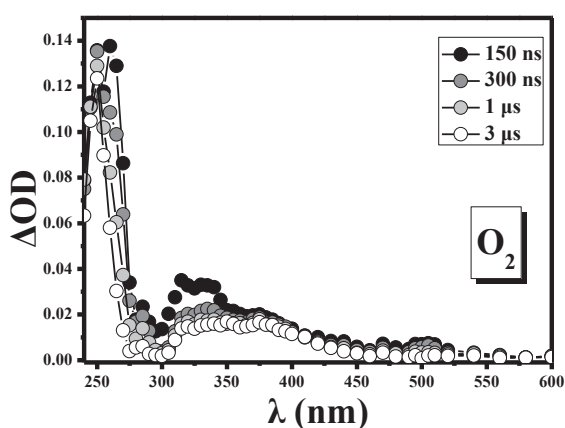
προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) λόγω της αντίδρασης *αρωματικοποίησης* και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Η υπό μελέτη ένωση παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά και στον πολικό διαλύτη ακετονιτρίλιο.



Παλμική φωτόλυση laser: Κατά την παλμική φωτόλυση της **4f** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N₂ με laser 266 nm (*πείραμα 19p*) το φάσμα που καταγράφεται 1 μs μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα **255 nm**, που μεταβαίνει σε ένα χαμηλότερης έντασης ώμο στα **285 nm** και καταλήγει σε μια ευρεία μπάνα που

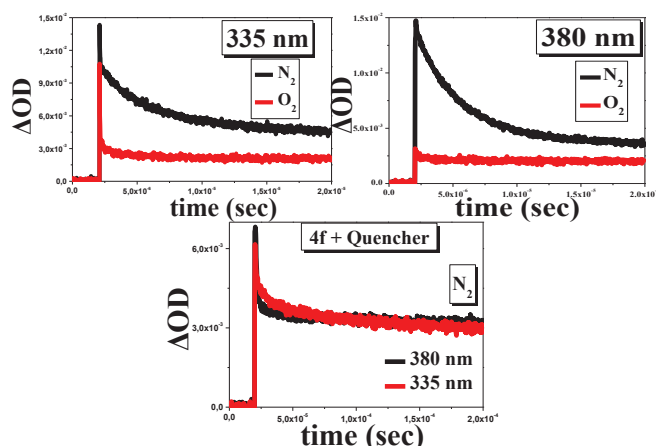


εκτείνεται από τα 300 έως τα 550 nm με $\lambda_{\max}=330$ nm και **380 nm**. Η απορρόφηση αυτή θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁ της 4f, δεδομένης της καταστροφής της σε συνθήκες οξυγόνου όπως απεικονίζεται στο αντίστοιχο φάσμα. Η μείωση του σήματος αυτού αποκαλύπτει την απορρόφηση του σταθερού κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 4f στην ίδια περιοχή μήκους κύματος. Στα 510 nm καταγράφεται



κορυφή χαμηλής έντασης που αποδίδεται στην 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα παραγόμενη από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si, η οποία είναι πιθανό να εμφανίζει σήμα και στα 330 nm (φάσμα παλμικής ραδιόλυσης). Η επιβεβαίωση της ταυτότητας των παραπάνω ενδιάμεσων έρχεται με τη λήψη φάσματος παλμικής φωτόλυσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (*πείραμα 20p*). Παρατηρείται η ταχύτατη αντίδραση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης της 4f στα 330 και 380 nm με το O₂ με την ίδια σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=6.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Επίσης με τον ίδιο ρυθμό

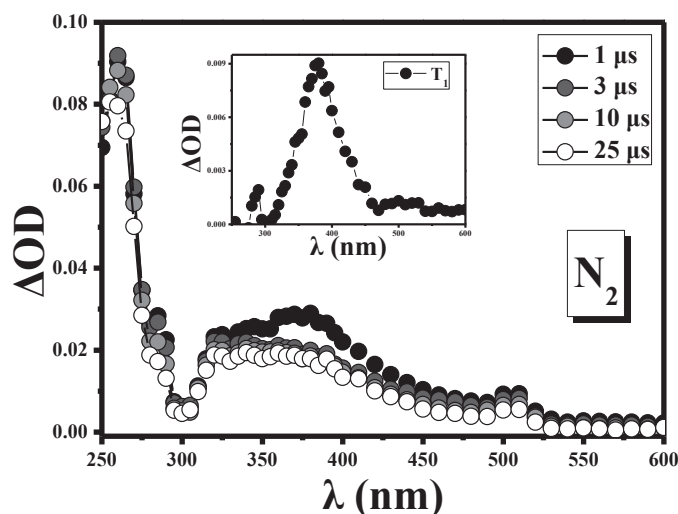
αποσβαίνουν και παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm και $k_{\text{obs}}=2.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm (ενδεικτικά κινητικά



προφίλ σε N_2 , O_2 και παρουσία αποσβέστη τριπλής). Επιπλέον, σε ατμόσφαιρα O_2 μετά από χρόνο 15 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-550 nm απαλλαγμένη από το φάσμα της T_1 , με λ_{max} στα 330 και 380 nm δείχνουν την παρουσία ενός σταθερού

ενδιάμεσου, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό *photo-Fries* προϊόν A της 4f και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου.

Στο ένθετο του φάσματος παρουσία του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου υπό άζωτο (πείραμα 21p), παρατίθεται το φάσμα απορρόφησης της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 4f, όπως προκύπτει από την αφαίρεση των αντίστοιχων



φασμάτων σε χρόνους 1 και 3 μs .

Επιπλέον, στο ίδιο φάσμα

παρατηρείται η απορρόφηση της

9-βενζυλοξυ-

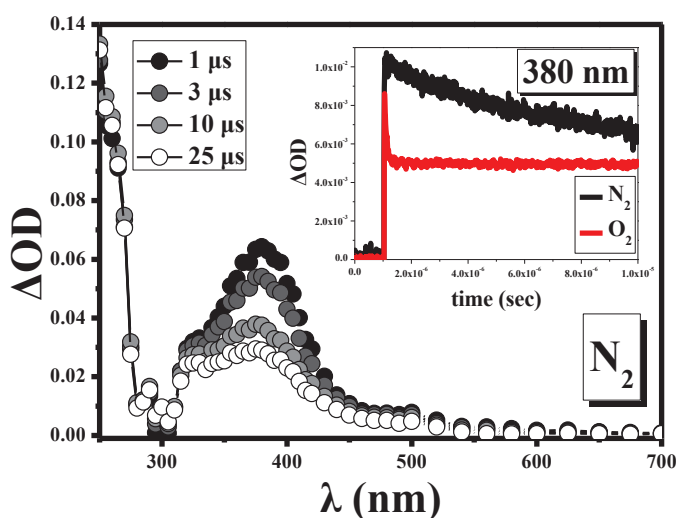
φλουορενυλικής ρίζας στα 510 nm,

η οποία μειώνεται με $k_{\text{obs}}=2,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

, σταθερά ταχύτητας παρόμοια με αυτή με την οποία αποσβαίνει και η κορυφή στα 285 nm $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Μετά την καταστροφή της T_1 αποτυπώνεται κι εδώ η απορρόφηση του σταθερού με το χρόνο *photo-Fries* προϊόντος της 4f με $\lambda_{\text{max}}=330$ nm και 380 nm. Με τη μέθοδο χρωματομετρικού προσδιορισμού με DPPH• (πείραμα 7d), υπολογίζεται ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού

ενδιαμέσου σε MeCN $\epsilon_{\text{CHT}}=4146 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 325 nm και $\epsilon_{\text{CHT}}=3852 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 374 nm. Με σκοπό τον ακριβέστερο προσδιορισμό της ταυτότητας των προϊόντων που απορροφούν στην περιοχή μήκους κύματος που εξετάζεται, η υπό μελέτη ένωση ακτινοβολείται με laser 266 nm σε μη-πολικό διαλύτη (C_6H_{12}).

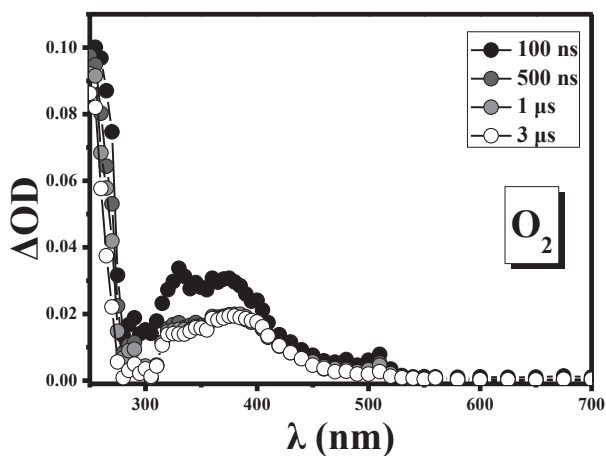
Στο φάσμα υπό άζωτο σε κυκλοεξάνιο (πείραμα 22p) εμφανίζεται μια οξεία κορυφή στα 380 nm, η οποία φαίνεται να ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και αποδίδεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της 5f, ακολουθούμενη από τη



χαρακτηριστική απορρόφηση της 9-βενζυλοξυφλουορενυλικής ρίζας στα 500 nm, η οποία φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Μετά από 25 μs το φάσμα που καταγράφεται, απαλλαγμένο από

την απορρόφηση της τριπλής, περιλαμβάνει εκτός από κάποια εναπομείναντα ίχνη ριζών στα 330 και 510 nm, τη χαρακτηριστική απορρόφηση του σταθερού με το χρόνο κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries ενδιαμέσου προϊόντος της 4f με $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ nm}$. Στο ένθετο του φάσματος υπό N_2 παρατίθενται τα κινητικά προφίλ της απορρόφησης στα 380 nm σε άζωτο και οξυγόνο.

Η μορφή του φάσματος σε συνθήκες οξυγόνου, που ακολουθεί, δίνει μια πιο

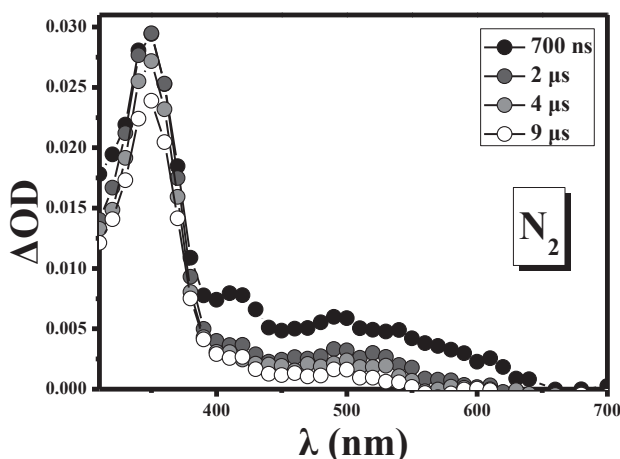


κατασταλαγμένη άποψη σχετικά με την ταυτότητα των ενδιάμεσων προϊόντων της ένωσης 4f που εμφανίζονται μετά τη διέγερσή της με παλμούς laser στα 266 nm (πείραμα 23p). 100 ns μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστα

μήκη κύματος 330, 380 και 510 nm που προέρχεται από τη απορρόφηση της 9-βενζοϋλοξυ-φλουορενυλικής ρίζας. Στα 380 nm καταγράφεται σε γρήγορο χρονικό παράθυρο η μείωση της κορυφή της ρίζας $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ η απορρόφηση στα 330 nm ελαττώνεται με $k_{\text{obs}}=1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 15 μs η ευρεία μπάντα στα 305-500 nm με $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ nm}$ παραμένει, συνθέτοντας το φάσμα απορρόφησης του ιδιαίτερα σταθερού με το χρόνο κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου A, το οποίο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου της 4f.

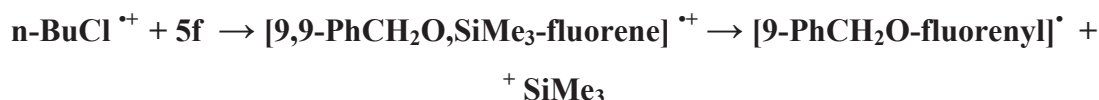
Με χρήση της μεθόδου χρωματομετρικού προσδιορισμού με DPPH• (πείραμα 7d), ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 4f σε C_6H_{12} υπολογίστηκε $\epsilon_{\text{CHT}}=5306 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 380 nm.

Παλμική ραδιόλυση: Κατά την παλμική ραδιόλυση της 4f σε n-BuCl υπό



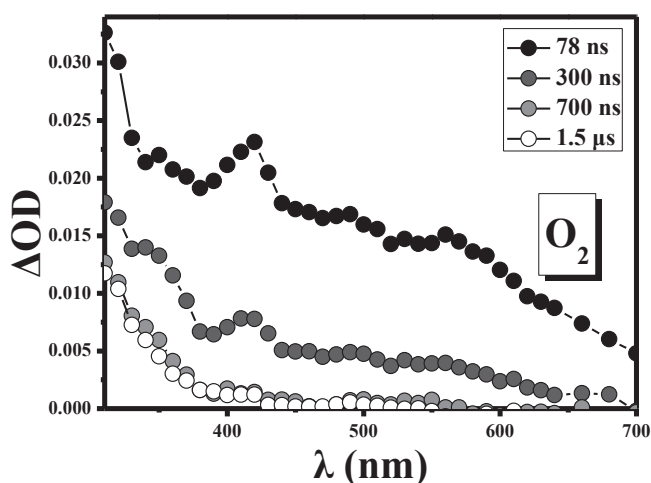
ατμόσφαιρα N_2 (πείραμα 5pr) το φάσμα που καταγράφεται 700 ns μετά τον παλμό, εμφανίζει απορροφήσεις με λ_{max} στα 350 nm, 420 nm και μια ευρεία απορρόφηση περίπου στα 490 nm, οι οποίες θα μπορούσαν να αποδοθούν

στην υπέρθεση των φασμάτων των κατιοντικών ριζών της 4f και του διαλύτη:



Σε χρόνο 9 μs μετά τον παλμό, καταγράφεται η σταθερή με το χρόνο απορρόφηση που αποδίδεται την 9-βενζυλοξυ-9-φλουορενυλική ρίζα, με $\lambda_{\text{max}}=350, 420$ (sh) και 500 nm, απαλλαγμένη από το σήμα που οφείλεται στην κατιοντική ρίζα του διαλύτη και της 4f.

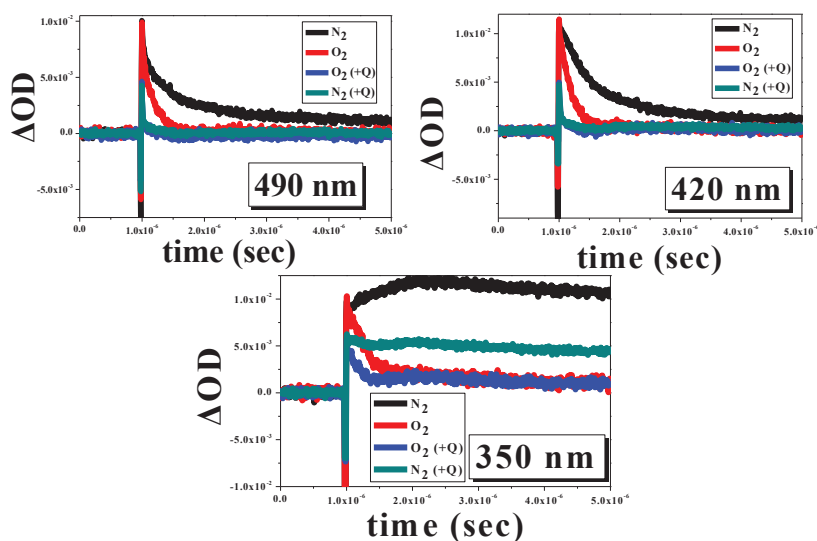
Σε μια προσπάθεια «διαλεύκανσης» της φύσης των παραπάνω ενδιάμεσων, το πείραμα



επαναλαμβάνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα O_2 (πείραμα *opr*). Το ενδιάμεσο του οποίου το φάσμα απορρόφησης καταγράφεται σε χρόνο 78 ns μετά τον παλμό

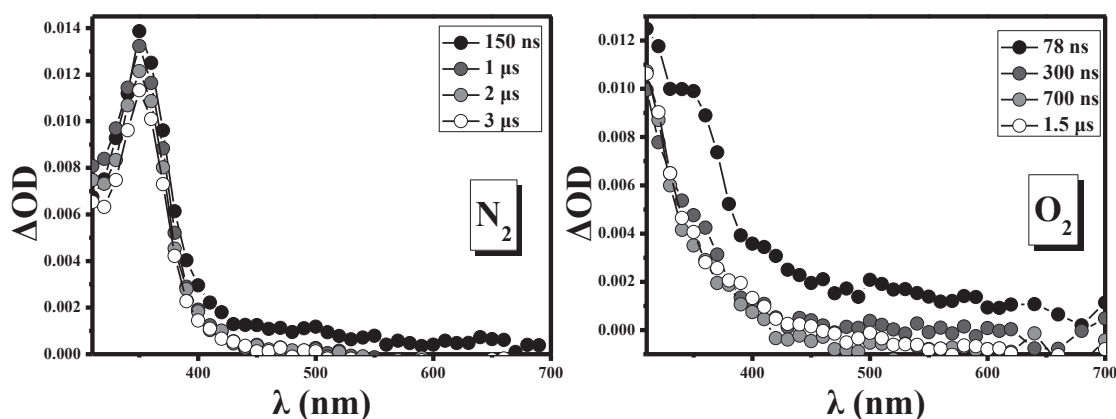
του laser, είναι κι εδώ η υπέρθεση των κατιοντικών ριζών του διαλύτη (480-520 nm) και της ένωσης 4f (350, 420 και 560 nm), πρακτικώς ανεπηρέαστες από το O_2 . Σε χρόνο 1.5 μs η

απορρόφηση στα 350 nm, που σε ατμόσφαιρα αζώτου στο αντίστοιχο χρονικό παράθυρο αποτελούσε την κύρια κορυφή του φάσματος και αποδόθηκε στην 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα φαίνεται να αντιδρά με το οξυγόνο.



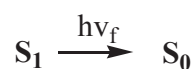
Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά των ενδιάμεσων ριζικής φύσης, επισημαίνεται ευκρινέστερα στα κινητικά προφίλ των αντίστοιχων απορροφήσεων σε συνθήκες N₂ και O₂ απουσία και παρουσία αποσβέστη κατιοντικής ρίζας. Παρατηρείται ότι στα 350 nm τα κινητικά προφίλ σε άζωτο και οξυγόνο δείχνουν τη δημιουργία και την καταστροφή του ενδιάμεσου αντίστοιχα, ενώ η προσθήκη [(n-Bu)₄N]⁺Cl⁻ ως αποσβέστη κατιοντικής ρίζας επιφέρει μείωση του σήματος σε αδρανείς και μη συνθήκες. Στα 490 nm γίνεται αντιληπτή η απόσβεση του κινητικού σήματος από το οξυγόνο, απουσία του αποσβέστη κατιοντικής, ενώ παρουσία του η απόσβεση αυτή γίνεται λιγότερο εμφανής, γεγονός που μαρτυρεί την απορρόφηση της φλουορενυλικού τύπου ρίζας στη συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος⁸⁴, ταυτόχρονα με την κατιοντική ρίζα του διαλύτη (n-BuCl). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στα 420 nm, όπου απορροφούν η 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα και η κατιοντική ρίζα της 4f.

Στα φάσματα παλμικής ραδιόλυσης παρουσία χλωριούχου βουτυλαμμωνίου

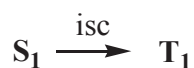


(πειράματα 7q, 8q) είναι ευκρινής η ταχύτατη καταστροφή των κατιοντικών ριζών υπό άζωτο, με εναπομένονσα την απορρόφηση της 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλικής ρίζας στα 350, 420 (sh) και 500 nm, η οποία κι αυτή με τη σειρά της αντιδρά με το οξυγόνο, όπως φαίνεται στο αντίστοιχο φάσμα.

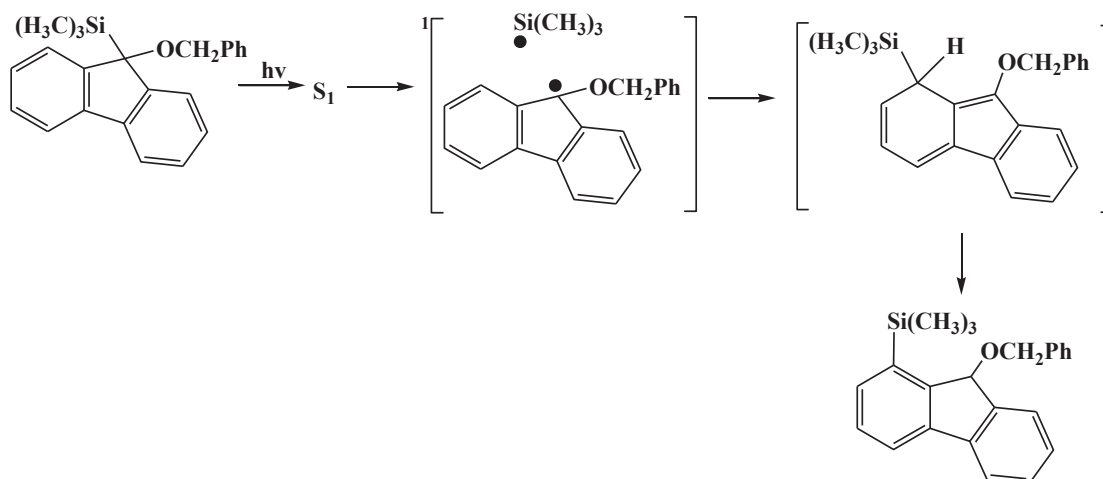
Συμπεράσματα: Συνοψίζοντας τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοβόληση της 4f, επισημαίνονται οι παρακάτω πορείες:



φθορισμός κατά ένα μικρό ποσοστό

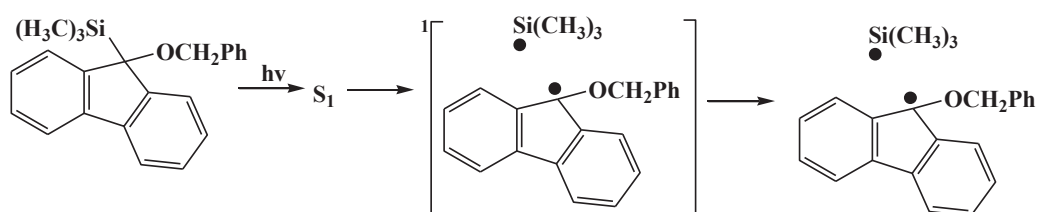


διασυστημική διασταύρωση στην T_1 διεγερμένη κατάσταση



1,3-φωτομετάθεση Fries μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης ως κύρια φωτοχημική πορεία του μορίου (όπως συζητείται αναλυτικά στις παραγράφους 3.2.10 και 3.4

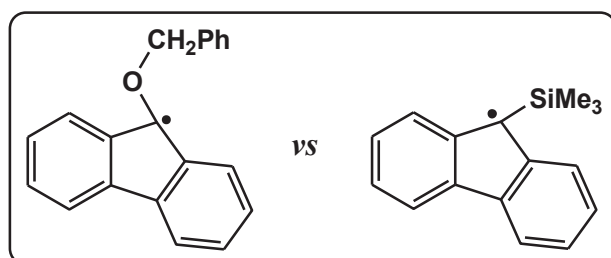
Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα)



σχηματισμός ριζών μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης πιθανώς σε ποσοστό που περιλαμβάνεται στα όρια του σφάλματος

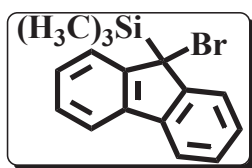
Κλείνοντας τη φωτοχημική μελέτη του αιθέρα που συμπεριλαμβάνεται στις εξεταζόμενες ενώσεις, κρίνεται απαραίτητος ο σχολιασμός και η σύγκριση των

παραπάνω αποτελεσμάτων με τα συμπεράσματα της μελέτης της ίδιας ένωσης από τους Schwarz et al.^{85b}. Όπως υποστηρίζουν, η αναδιάταξη που λαμβάνει χώρα μετά τη φωτοβόληση της 4f αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μιας αγγιμερικά επιταχυνόμενης ομόλυσης που αφορά δεσμούς τριών κέντρων στη μεταβατική κατάσταση και μετανάστευση της γειτονικής ομάδας στο ριζικό κέντρο αντίδρασης. Η ερμηνεία που δίνεται σχετικά με το ρυθμό συντονισμού μεταξύ της ομάδας αυτής που διαθέτει κενά τροχιακά κι ενός ετεροατόμου που κατέχει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, σχετίζεται με τη δημιουργία ενός νέου ισχυρότερου δεσμού και τη σταθεροποίηση μέσω συζυγιακών φαινομένων των δύο ριζικών θραυσμάτων που προκύπτουν.



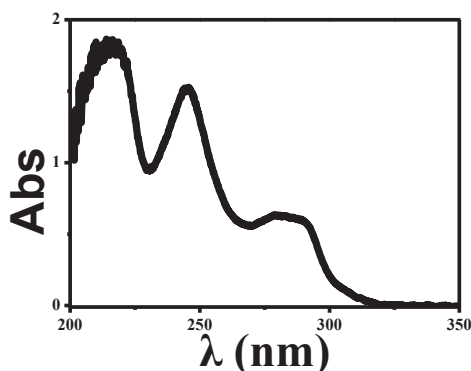
Αντιπαραθέτοντας ωστόσο τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής, επισημαίνεται ότι τα πειράματα φωτοβόλησης steady state επιβεβαιώνουν την παρουσία του σταθερού κυκλοεξατριενικού *photo-Fries* ενδιάμεσου, συμπεριλαμβανομένης της αντίδρασης αρωματικοποίησής του από ίχνη οξέος, τόσο για το μόριο της 3f, όσο και για την 4f. Μία επιπλέον ένδειξη της ομόλυσης του δεσμού C₉-Si κι όχι του C₉-O όπως υποστηρίζεται από την ερευνητική ομάδα του Reetz, αποτελεί η ανίχνευση της απορρόφησης που αποδίδεται στην φλουορενυλικού τύπου ρίζα στα 500 nm, ίχνος το οποίο επιβεβαιώνεται και με την τεχνική της παλμικής ραδιόλυσης.

3.2.9 Φωτοφυσική & φωτοχημική μελέτη της ένωσης 5f



Πριν παρατεθεί η εκτεταμένη μελέτη της ένωσης 5f, θα θεωρούνταν παράλειψη να μην επισημανθεί ότι η ένωση αυτή δεν συμπεριλαμβανόταν αρχικά στη σειρά των φλουορενυλικών παραγώγων που προορίζονταν να πλαισιώσουν τους στόχους της παρούσας διατριβής. Ο ρόλος του συγκεκριμένου μορίου εξαρχής, ήταν η παλμική του φωτόλυση και ραδιόλυση, με στόχο την παραγωγή της 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενυλικής ρίζας, όπως στην περίπτωση του «συγγενούς» μορίου του 9,9-βρωμο,τριμεθυλοπυριτυλο-ξανθενίου^{8e}. Ωστόσο, η «περιέργεια» σχετικά με τη συμπεριφορά που επιδεικνύει σε παρόμοιες, με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα μόρια, πειραματικές συνθήκες, οδήγησε στην αναλυτική μελέτη της, δίνοντας ίσως ένα έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση της φωτοχημείας παρόμοιων 9-αλογονοφλουορενυλικών συστημάτων.

Φάσμα απορρόφησης UV: Η ένωση 5f απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία

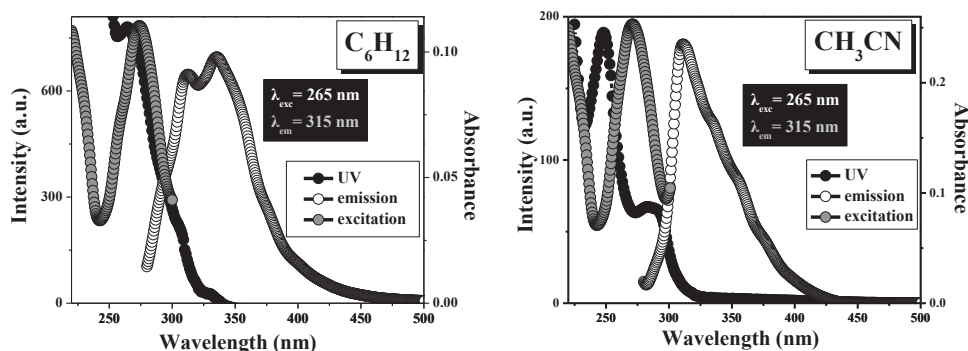


απορρόφησης με μέγιστο στα 283 nm σε C₆H₁₂ (284 nm σε MeCN). Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από τη διέγερση στην S₁ (π,π*) κατάσταση, ενώ παρατηρείται και μία ασθενέστερη απορρόφηση-ώμος στα 292 nm που θα μπορούσε να αποδοθεί στην S₁ (n,π*) διέγερση. Το φάσμα της ένωσης

παρουσιάζει διαφορές τόσο στις θέσεις όσο και στις εντάσεις των απορροφήσεων συγκριτικά με τις υπόλοιπες τριμεθυλο-πυριτικές ενώσεις που μελετώνται. Φαίνεται πως η παρουσία του αλογόνου αλλάζει τη μορφή του φάσματος απορρόφησης δίνοντας ένα μικτό χαρακτήρα nπ* και ππ* διεγέρσεων στις μεταβάσεις του μορίου. Επιπλέον, η υποκατάσταση του 9-H στο μόριο του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενίου με ένα άτομο βρωμίου επιφέρει μεταβολή στην ενέργεια της κατάστασης S₁ (π,π*), αφού η μετατόπιση της κατά 17 nm στο φάσμα της 5f αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της ενέργειας κατά 5.7 kcal/mol σε σύγκριση με το 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορένιο.

Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ στα 283 nm έχει τιμή $10253 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon=10807 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ σε MeCN), έχει δηλαδή σχεδόν την ίδια τιμή με αυτόν του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουρενίου ($12960 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) στο μέγιστό του (300 nm).

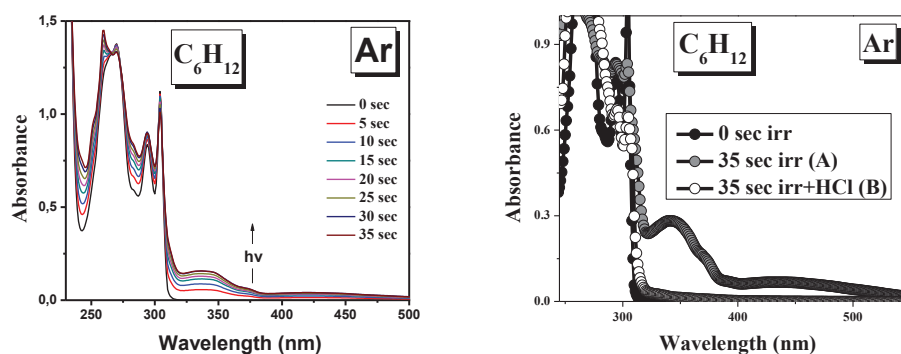
Φάσμα εκπομπής/διέγερσης φθορισμού: Η ένωση 5f διεγερόμενη στα 265 nm,



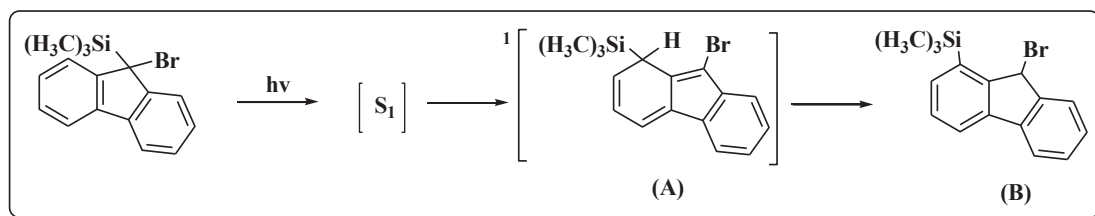
εκπέμπει φθορισμό με $\lambda_{\text{max}}=312$ και 335 nm σε κυκλοεξάνιο και $\lambda_{\text{max}}=312 \text{ nm}$ σε ακετονιτρίλιο. Χρησιμοποιώντας ως πρότυπη ουσία το φλουορένιο (πειραματικό μέρος), η κβαντική απόδοση φθορισμού της 3f σε διαλύτη C_6H_{12} βρέθηκε ίση με 0.30, ενώ σε MeCN υπολογίστηκε 0.13. Ο χρόνος ζωής φθορισμού της 5f σε κυκλοεξάνιο υπολογίστηκε 1.62 ns, ενώ σε ακετονιτρίλιο βρέθηκε ίσος με 0.47 ns. Η παρατηρούμενη μείωση στην κβαντική απόδοση και στον χρόνο ζωής φθορισμού κατά τη μετάβαση από μη-πολικό σε πολικό διαλύτη ερμηνεύεται όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, με την πιθανή αύξηση της σταθεράς ταχύτητας k_{nr} μη-ακτινοβόλων διεργασιών αποπληθυσμοποίησης της S_1 κατάστασης. Και στους δύο διαλύτες διαπιστώνεται η ισοψής συνύπαρξη των κορυφών που αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης φθορισμού παρατηρείται ταύτιση αφενός στη μορφή των φασμάτων και αφετέρου στα μήκη κύματος των μεγίστων απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις.

Φωτοβόληση και μελέτη με UV/Vis: Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 5f σε C_6H_{12} φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (πειραματικό μέρος) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (310-550 nm) με $\lambda_{\text{max}} \sim 337$ και 421 nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης (από 0 έως 35 sec/5 sec). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A που παράγεται μέσω μιας τύπου *photo*-Fries 1,3-πυριτυλο-μετάθεσης. Ενδεικτικό του σχηματισμού του ενδιάμεσου A είναι το γεγονός

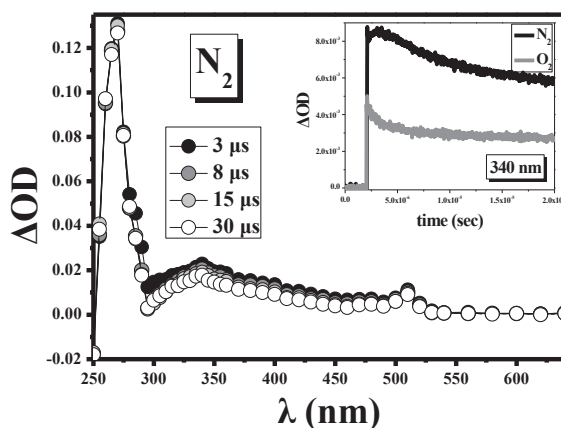
της εξαφάνισης της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) και του σχηματισμού του προϊόντος **B**. Αντίστοιχη συμπεριφορά



παρουσιάζεται και κατά τη φωτοβόληση απαερωμένου διαλύματος της ένωσης **5f** σε MeCN.



Παλμική φωτόλυση laser Κατά την παλμική φωτόλυση της **5f** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N₂ με laser 266 nm (πείραμα 24p) το φάσμα που καταγράφεται 3 μs μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα **270 nm**, που μεταβάλλεται ελάχιστα με το χρόνο με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και καταλήγει σε μια μικρότερης έντασης ευρεία απορρόφηση που εκτείνεται από τα 300 έως τα 550 nm με $\lambda_{\text{max}}=340$

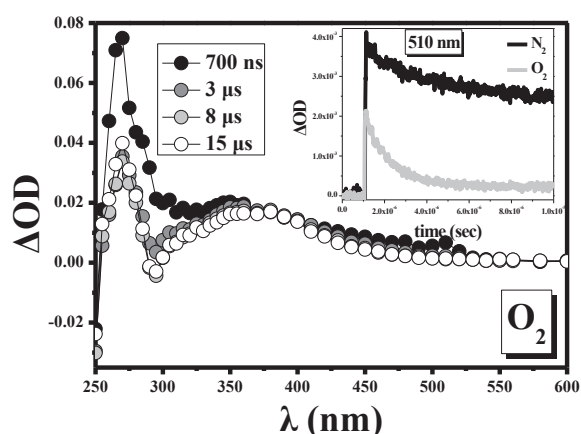


nm. Η απορρόφηση αυτή μεταβάλλεται με $k_{\text{obs}}=4.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην 9-βρωμοφλουορενυλική ρίζα παραγόμενη από την ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si της **5f**, δεδομένης της καταστροφής της σε συνθήκες οξυγόνου

όπως απεικονίζεται στο ένθετο κινητικό προφίλ στα 340 nm του αντίστοιχου

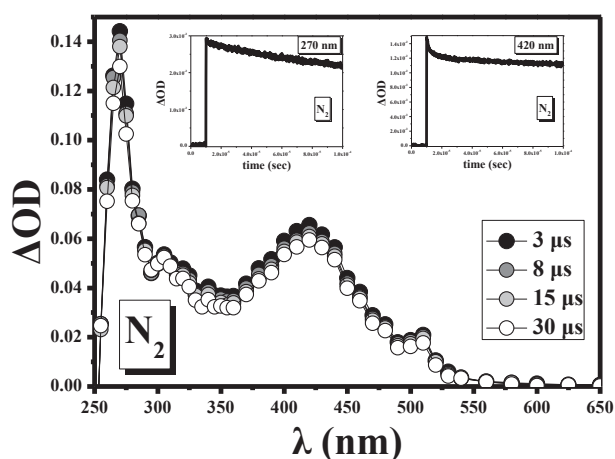
φάσματος. Με το πέρας της καταστροφής της ρίζας αποκαλύπτεται η απορρόφηση του σταθερού κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 5f στην ίδια περιοχή μήκους κύματος. Η επιβεβαίωση της ταυτότητας των παραπάνω ενδιάμεσων έρχεται με τη λήψη φάσματος παλμικής φωτόλυσης σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (πείραμα 25p). Παρατηρείται η ταχύτατη αντίδραση της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας με το οξυγόνο με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=8.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm και $k_{obs}=8.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 510 nm (ένθετο κινητικό προφίλ στο φάσμα O₂). Επιπλέον, σε ατμόσφαιρα O₂ μετά από χρόνο 15 μs η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-550 nm απαλλαγμένη από το φάσμα της παραγόμενης ρίζας,

με λ_{max} στα 270, 340 και 380 nm δείχνουν την παρουσία ενός σταθερού ενδιάμεσου, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό *photo-Fries* προϊόν A της 5f και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου. Με τη



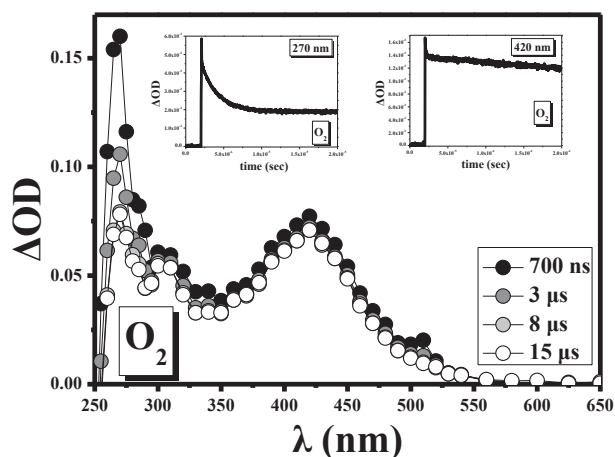
μέθοδο χρωματομετρικού προσδιορισμού με DPPH•, υπολογίζεται ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου σε MeCN $\epsilon_{CHT}=4533 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 325 nm και $\epsilon_{CHT}=1147 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 382 nm. Με σκοπό τον ακριβέστερο προσδιορισμό της ταυτότητας των προϊόντων που απορροφούν στην περιοχή μήκους κύματος που εξετάζεται, η υπό μελέτη ένωση ακτινοβολείται με laser 266 nm σε μη-πολικό διαλύτη (C₆H₁₂).

Στο φάσμα υπό άζωτο σε κυκλοεξάνιο (πείραμα 26p) εμφανίζεται μια οξεία κορυφή



στα 270 nm, η οποία φαίνεται να ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ακολουθούμενη από μια ευρεία ασθενέστερη μάντα που εκτείνεται από τα 295-550 nm με $\lambda_{max}=420 \text{ nm}$. Στην ίδια μάντα περιλαμβάνονται μία απορρόφηση-ώμος στα

305 nm και η χαρακτηριστική απορρόφηση της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας, η οποία φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Στο ένθετο του φάσματος υπό N_2 παρατίθενται τα κινητικά προφίλ των απορροφήσεων στα 270 και 420 nm. Η μορφή του φάσματος σε συνθήκες οξυγόνου (που ακολουθεί) δίνει μια πιο κατασταλαγμένη άποψη σχετικά με την ταυτότητα των ενδιάμεσων προϊόντων της ένωσης 5f που εμφανίζονται μετά τη διέγερσή της με παλμούς laser στα 266 nm (πείραμα 27p). 700 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας στα 270, 320 και 510 nm, η οποία αντιδρά ταχέως με το O_2 με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 15 μs το φάσμα απορρόφησης μετά



την απόσβεση της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας, η οξεία κορυφή στα 270 nm έχει μειωθεί στο μισό της έντασής της, ενώ η ευρεία μπάντα στα 295-550 nm με $\lambda_{\text{max}}=420 \text{ nm}$ παραμένει, συνθέτοντας το φάσμα απορρόφησης του ιδιαίτερα σταθερού με το

χρόνο κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου **A**, το οποίο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος του μορίου της 5f. Στο ένθετο του φάσματος υπό O_2 παρουσιάζονται τα κινητικά προφίλ των απορροφήσεων στα 270 και 420 nm.

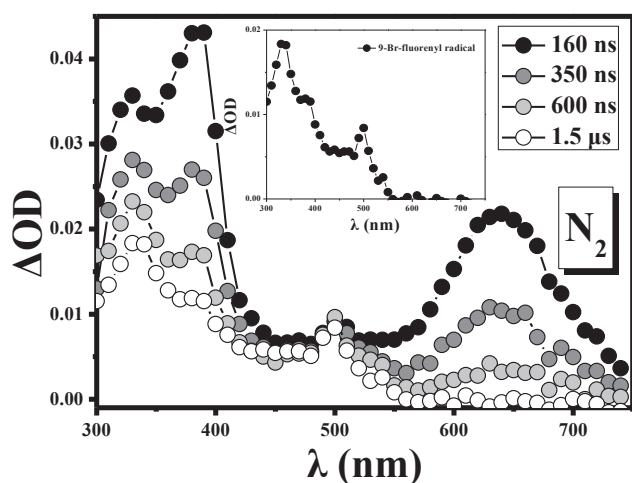
Με χρήση της μεθόδου χρωματομετρικού προσδιορισμού με DPPH• (πείραμα 8d), ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 5f σε C_6H_{12} υπολογίστηκε $\epsilon_{\text{CHT}}=3931 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ η τιμή της αντίστοιχης κβαντικής απόδοσης με τη μέθοδο ακτινομετρίας με βενζοφαιρόνη βρέθηκε $\Phi_{\text{CHT}}=0.605$ στα 420 nm.

Παλμική ραδιόλυση Κατά την παλμική ραδιόλυση της 5f σε n-BuCl υπό ατμόσφαιρα N_2 (πείραμα 9pr) το φάσμα που καταγράφεται 160 ns μετά τον παλμό, εμφανίζει απορροφήσεις με λ_{max} στα **330 nm**, **380 nm** και μια ευρεία απορρόφηση

περίπου στα 640 nm, οι οποίες ελαττώνονται με το χρόνο με παρόμοιες σταθερές ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm, $k_{\text{obs}}=4,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 640 nm και $k_{\text{obs}}=2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm και θα μπορούσαν να αποδοθούν στην καταστροφή της κατιοντικής ρίζας της 5f:



Σε χρόνο 1.5 μs μετά τον παλμό, καταγράφεται η σταθερή με το χρόνο απορρόφηση

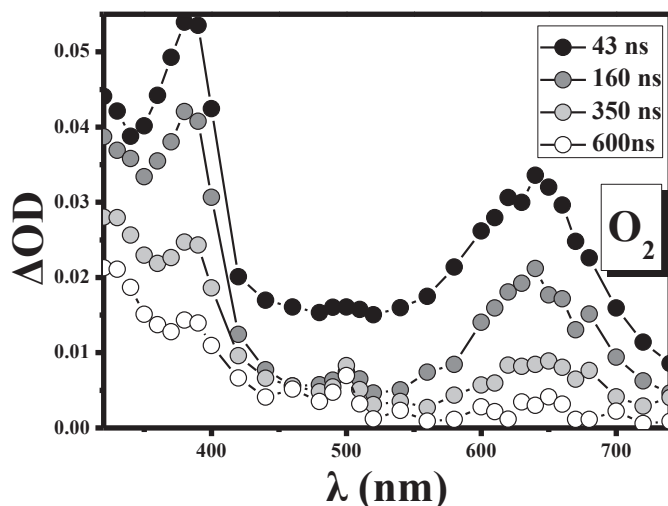


που αποδίδεται την

9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα, με $\lambda_{\text{max}}=500 \text{ nm}$, απαλλαγμένη από το σήμα που οφείλεται στην κατιοντική ρίζα του διαλύτη και της 5f. Στο ένθετο του φάσματος παλμικής

ραδιόλυσης υπό άζωτο, παρατίθεται το φάσμα της παραπάνω φλουορενυλικής ρίζας.

Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα O₂



(πείραμα 10pr), το

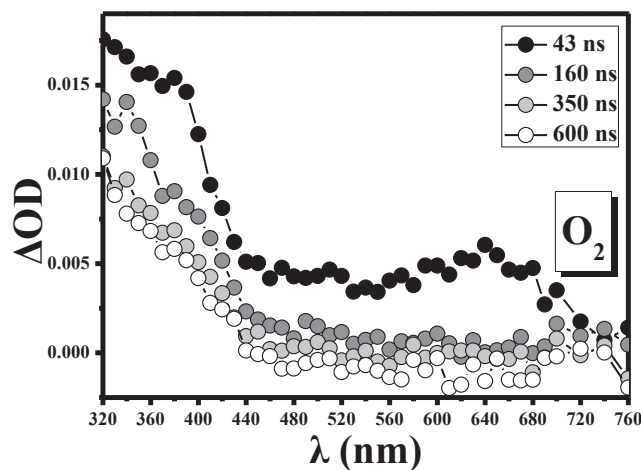
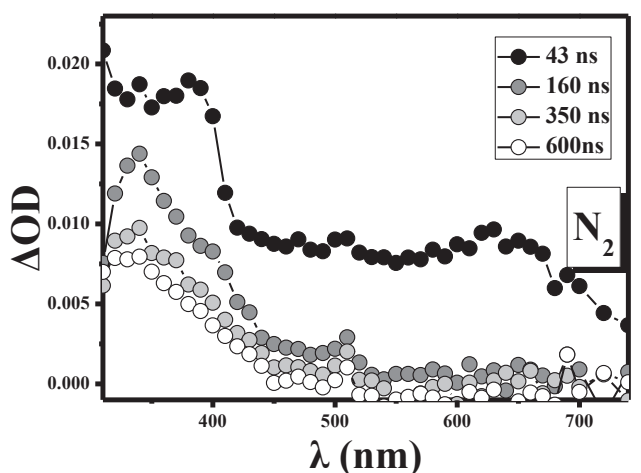
ενδιάμεσο του οποίου το φάσμα απορρόφησης καταγράφεται σε

χρόνο 43 ns μετά τον παλμό του laser, είναι η υπέρθεση των κατιοντικών ριζών του διαλύτη (480-

520 nm) και της ένωσης 5f (330, 380 και 640 nm), πρακτικώς ανεπηρέαστες από το O₂ σε αντίθεση με την 9-βρωμο-φλουορενυλική ρίζα που φαίνεται να αντιδρά με το οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή δεν φαίνεται να ολοκληρώνεται στο παραπάνω φάσμα

εξαιτίας της λήψης του σε μικρά χρονικά παράθυρα. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά των ενδιάμεσων ριζικής φύσης, επισημαίνεται ευκρινέστερα στα κινητικά προφίλ των αντίστοιχων απορροφήσεων που ακολουθούν σε συνθήκες N₂ και O₂ απουσία και παρουσία αποσβέστη κατιοντικής ρίζας. Παρατηρείται ότι στα 640 nm τα κινητικά προφίλ σε άζωτο και οξυγόνο είναι πανομοιότυπα, ενώ το σήμα φαίνεται να μηδενίζεται με την προσθήκη [(n-Bu)₄N]⁺Cl⁻ ως αποσβέστη κατιοντικής ρίζας. Αντίθετα στα 500 nm γίνεται αντιληπτή η απόσβεση του κινητικού σήματος από το οξυγόνο, τόσο απουσία όσο και παρουσία του αποσβέστη, γεγονός που μαρτυρεί την απορρόφηση της φλουορενυλικού τύπου ρίζας στη συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος, ταυτόχρονα με την κατιοντική ρίζα του διαλύτη (n-BuCl). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στα 330 και 380 nm, όπου απορροφούν η 9-βρωμο-φλουορενυλική ρίζα και η κατιοντική ρίζα της 5f.

Οι παραπάνω απορροφήσεις παρουσία του χλωριούχου τετραβουτυλαμμωνίου σε



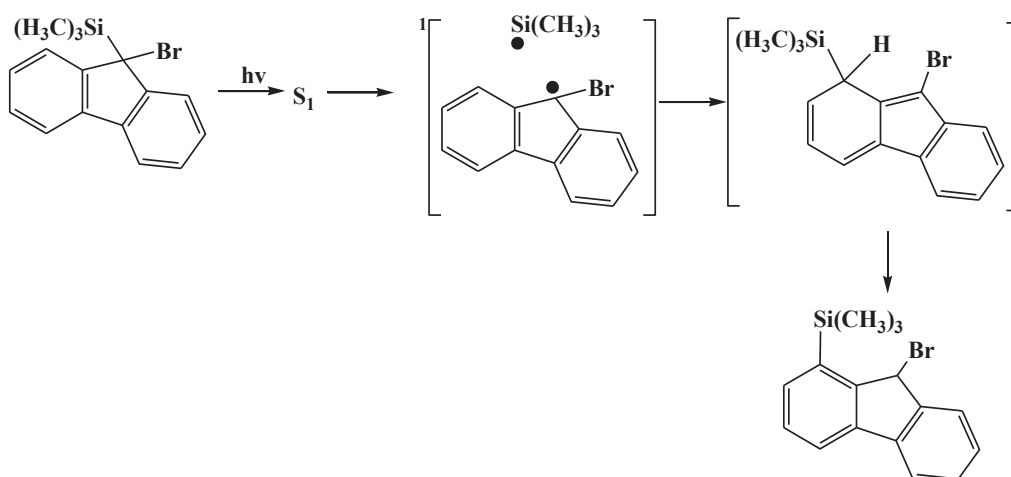
αδρανείς (πείραμα 10pr) και μη (πείραμα 11pr) συνθήκες, συνθέτουν τα ακόλουθα φάσματα παλμικής ραδιόλυσης της 5f. Στα 43 ns μετά τον παλμό οι κατιοντικές ρίζες της 5f και του διαλύτη που εμφανίζονται υπό N₂ αντιδρούν ταχύτατα με τον αποσβέστη, ενώ μετά το πέρας 600 ns η κορυφή στα 640 nm έχει σχεδόν μηδενιστεί, με τα μόνα σήματα στο φάσμα απορρόφησης να εμφανίζονται στα 340 και 510 nm. Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου,

οι απορροφήσεις αυτές που προκύπτουν μετά την αντίδραση των κατιοντικών ριζών με τον αποσβέστη, αντιδρούν με τη σειρά τους με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα μετά από 600 ns να εμφανίζεται μόνο μια πολύ ασθενούς έντασης ευρεία μπάντα στα 320-440 nm.

Συμπεράσματα: Συνοψίζοντας τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοβόληση της 5f, επισημαίνονται οι παρακάτω πορείες:

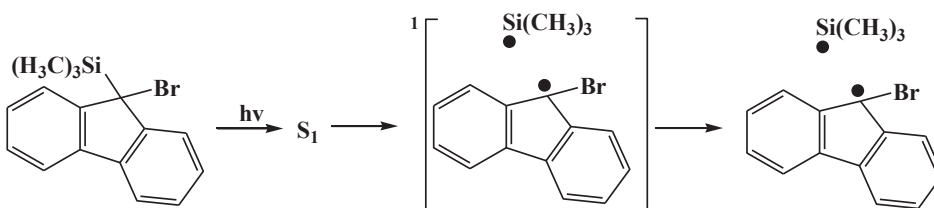


φθορισμός κατά ένα ποσοστό



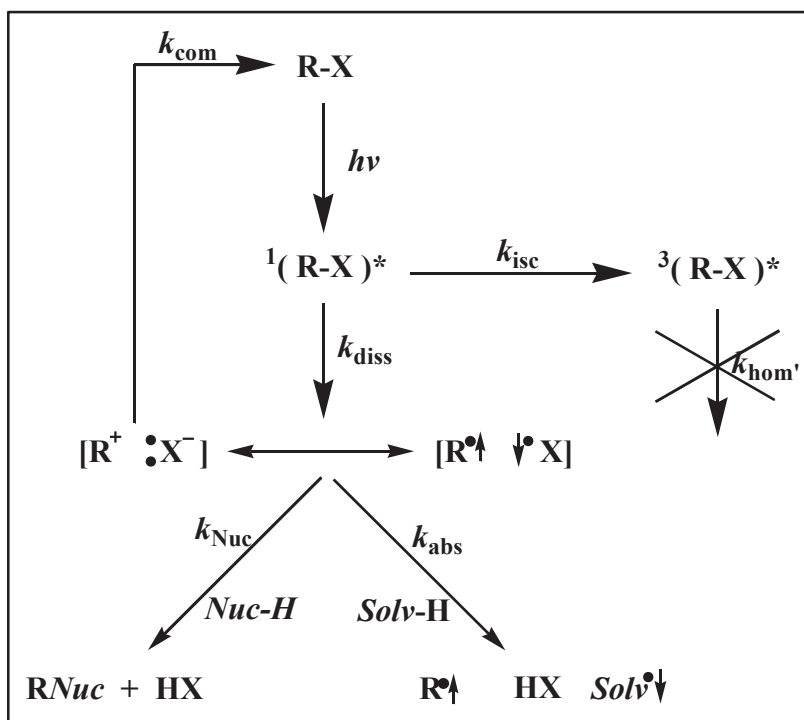
1,3-φωτομετάθεση Fries μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης ως κύρια φωτοχημική πορεία του μορίου (όπως συζητείται αναλυτικά στις παραγράφους 3.2.10 και 3.4

Φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα)



σηματισμός ριζών μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης σε ποσοστό που πιθανότατα συμπεριλαμβάνεται στα όρια του σφάλματος

Οι McGowan και Hilinski⁸⁶ χρησιμοποίησαν φασματοσκοπίες ηλεκτρονιακής απορρόφησης και φθορισμού προκειμένου να μελετήσουν σε χρονική κλίμακα picο-δευτερολέπτων, τον ανταγωνισμό μεταξύ της διασυστημικής διασταύρωσης και της ομόλυσης του δεσμού άνθρακα-αλογόνου ως αποτέλεσμα της διέγερσης στα 266 nm των μορίων του 9-χλωροφλουορενίου και του 9-βρωμοφλουορενίου σε διάλυμα κυκλοεξανίου. Το σχήμα που ακολουθεί συνοψίζει τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας.



Σχήμα 3.6

Η steady state φασματοσκοπία φθορισμού έδωσε κβαντικές αποδόσεις που υπολογίστηκαν σε σχέση με την απόδοση του φλουορενίου ($\phi_f = 0.68$, όπως και στην παρούσα εργασία) και βρέθηκαν 0.031 και 0.023 για το 9-Cl- και το 9-Br-φλουορένιο αντίστοιχα. Η διέγερση των δύο μορίων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση απορροφήσεων που αποδίδονται στην 9-φλουορενυλο ρίζα και στην T_1 διεγερμένη κατάσταση των 9-αλογονοφλουορενίων. Ομόλυση του δεσμού C-X δεν πραγματοποιείται μέσω της T_1 κατάστασης των παραγώγων αυτών, για χρόνους μεγαλύτερους των 20 ns, ενώ τα κανάλια αποδιέγερσης της S_1 κατάστασής τους είναι

η διασυστημική διασταύρωση και η ομόλυση του δεσμού. Ωστόσο η ταχύτητα της μετάβασης $S_1 \rightarrow T_1$ υπολογίζεται μεγαλύτερη στο 9-βρωμοφλουορένιο [$\tau_{isc} \leq 20$ ps, $k_{isc} \geq 5.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$] σε σχέση με το 9-χλωροφλουορένιο [$\tau_{isc} \approx 40$ ps, $k_{isc} \approx 2.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$], έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή μικρότερου ποσοστού 9-φλουορενυλικής ρίζας μέσω ομόλυσης δεσμού από την S_1 διεγερμένη κατάσταση, παρόλο που ο δεσμός C-Br είναι πιο ασθενής από το δεσμό C-Cl.

Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω αποτελέσματα της μελέτης του 9-βρωμοφλουορενίου στην προσομοίωση της φωτοχημικής συμπεριφοράς της εξεταζόμενης ένωσης 5f, θα μπορούσε να σχολιαστεί αρχικά η παρατήρηση σχετικά με την αυξημένη απόδοση φθορισμού, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην εισαγωγή της τριμεθυλοσιλυλο-ομάδας στην 9-θέση του 9-βρωμοφλουορενίου. Επιπλέον, η T_1 διεγερμένη κατάσταση της 5f δεν ανιχνεύεται στα φάσματα απορρόφησης με παλμική φωτόλυση, γεγονός εναρμονιζόμενο με την πολύ μεγάλη ταχύτητα διασυστημικής διασταύρωσης (k_{isc}) και τον αντίστοιχο πολύ μικρό χρόνο ζωής της T_1 του 9-βρωμοφλουορενίου. Επιπρόσθετα, προϊόντα ομόλυσης της T_1 δεν παρατηρούνται σε καμία από τις δύο ενώσεις, ενώ η παραγωγή της 9-φλουορενυλικής ρίζας σε πολύ μικρό ποσοστό από την ομόλυση του δεσμού C-Br μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης απουσία της SiMe_3 ομάδας, θα μπορούσε να εντείνει την εικασία της ομολυτικής διάσπασης του δεσμού C-Si έναντι του δεσμού C-Br στο μόριο της 5f. Έτσι, το σταθερό ενδιάμεσο που ανιχνεύεται πειραματικά στην παρούσα διατριβή και προκύπτει από την S_1 διεγερμένη κατάσταση του 9,9-Br, SiMe_3 -φλουορενίου, θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί ευκολότερα στο προϊόν της 1,3-μετάθεσης της SiMe_3 ομάδας, παρά σε προϊόντα μετάθεσης του βρωμίου, παρόλο που ο δεσμός C-Br αναμένεται ασθενέστερος του αντίστοιχου C-Si (εκτενής αναφορά στην ενότητα *Συζήτηση αποτελεσμάτων: φλουορενυλικά παράγωγα*).

3.2.10 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων

Η συγκέντρωση των αποτελεσμάτων της πειραματικής μελέτης της ομάδας των φλουορενυλικών συστημάτων που πραγματοποιείται στην παράγραφο αυτή, αποσκοπεί στην προσέγγιση των ζητημάτων που αφορούν τη συγκεκριμένη ομάδα μορίων και έχουν τεθεί στην αρχή της διατριβής. Τα ερωτήματα αυτά εντάσσονται μεν στο γενικότερο πλαίσιο κατανόησης και επεξήγησης των παραγόντων που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της φωτομετάθεσης Fries σε βενζυλοπυριτικού τύπου παράγωγα, πιο συγκεκριμένα όμως σχετίζονται με τη μελέτη του φλουορενίου ως χρωμοφόρου και την περισσότερο στοχευμένη διερεύνηση του ρόλου της ισχύος του υπό διάσπαση δεσμού C-Si, στα υπό μελέτη συστήματα. Αυτός άλλωστε, είναι και ο ρόλος της εισαγωγής επιλεγμένων υποκαταστατών στη θέση 9' του φλουορενίου.

Ξεκινώντας από τη φωτοφυσική μελέτη των παραπάνω ενώσεων, τα αποτελέσματά της συνομίζονται στον πίνακα που ακολουθεί, ο οποίος περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά στοιχεία της απορρόφησης ακτινοβολίας σε πολικό (ακετονιτρίλιο) και μη πολικό (κυκλοεξάνιο) διαλύτη.

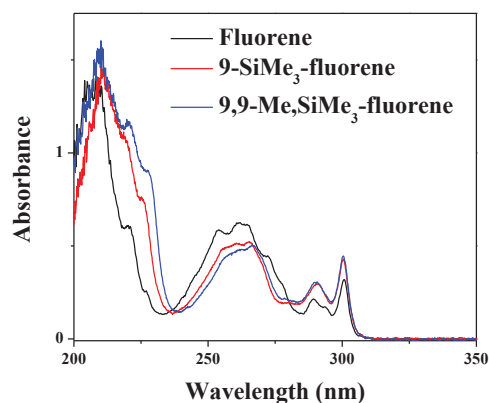
		ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			
(X=)	Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} nm	ϵ_{\max}^{-1} M ⁻¹ cm ⁻¹	$E_S^{0-0 \text{ exp}}$ kcal/mol
(-H)	1f	MeCN	299	10950	95.5
		C ₆ H ₁₂	300	12960	97.4
(-Me)	2f	MeCN	304	9540	95.3
		C ₆ H ₁₂	301	11640	96.9
(-OMe)	3f	MeCN	308	7080	95.5
		C ₆ H ₁₂	309	8010	95.5

(-OCH ₂ Ph)	4f	MeCN	307	2180	96.1
		C ₆ H ₁₂	306	4260	95.2
(-Br)	5f	MeCN	284	10810	95.3
		C ₆ H ₁₂	283	10250	97.3

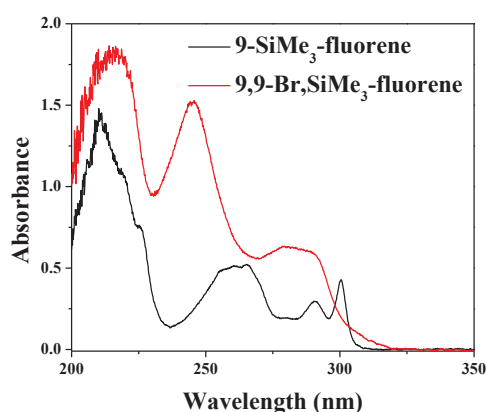
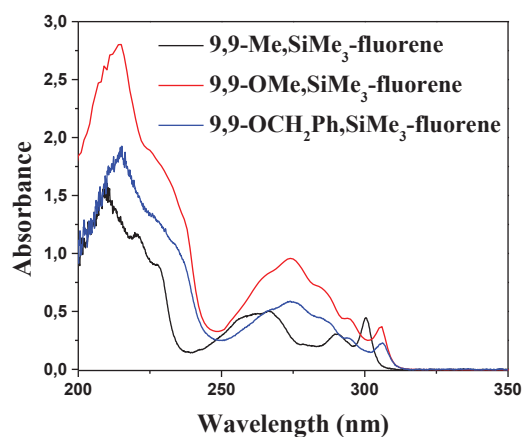
Πίνακας 3.8: Φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης UV: μέγιστα μήκη κύματος, λ_{max} , συντελεστές απορροφητικότητας, ϵ και ενέργειες (0-0) μετάβασης στην S_1 διεγερμένη κατάσταση, E_s , των υπό μελέτη ενώσεων

Από τα φάσματα απορρόφησης UV των ενώσεων 1f-5f, παρατηρείται ότι όλες εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης γύρω από τα 265 και 300 nm, φασματοσκοπικές ιδιότητες των χαμηλότερων διεγερμένων καταστάσεων του χρωμοφόρου του φλουορενίου. Εξαιρέση αποτελεί το μόριο της 5f, η οποία παρουσιάζει μία επιπλέον κορυφή κοντά στα 250 nm, με τις δύο παραπάνω μπάντες να εμφανίζονται ως μία στα 285 nm περίπου. Με αφετηρία τις παρατηρήσεις αυτές, οι χαμηλότερες διεγερμένες καταστάσεις της φλουορενυλομάδας, θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως οι «τοπικά» διεγερμένες καταστάσεις των υπό μελέτη ενώσεων 1f-5f, συμπέρασμα το οποίο υποστηρίζεται πλήρως και από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, που δείχνουν τη διέγερση εντοπισμένη πάνω στο π-σύστημα της φλουορενυλικής ομάδας.

Όπως συζητήθηκε και στις παραγράφους που αφορούν τη φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη καθεμιάς από τις παραπάνω ενώσεις, η εισαγωγή της τριμεθυλοπυριτικής ομάδας στην 9-θέση του φλουορενίου, δε μεταβάλλει σημαντικά το φάσμα απορρόφησης της 1f, ενώ και η υποκατάσταση του 9-H του φλουορενίου από ένα μεθύλιο προκαλεί μία μικρή βαθυχρωμική μεταβολή στην κορυφή των 265 nm, αφήνοντας ανεπηρέαστες τις υπόλοιπες απορροφήσεις που πλησιάζουν τα 290 και 300 nm στο φάσμα UV της 2f, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Στη



συνέχεια, συγκρίνοντας τα UV φάσματα των εξεταζόμενων αιθέρων της σειράς των



φλουορενυλικών παραγώγων 3f και 4f με το αντίστοιχο φάσμα της 2f, διαπιστώνεται μία βαθυχρωμική μετατόπιση όλων των απορροφήσεων, με την κορυφή στα 300 nm να εμφανίζεται μειωμένη ως προς την έντασή της, σε αντίθεση με τις χαμηλότερου μήκους κύματος απορροφήσεις.

Καθοριστικό ρόλο στη σύγκριση αυτή φαίνεται να παίζει η παρουσία του οξυγόνου, εισάγοντας πιθανόν κάποιες ππ* μεταβάσεις στη διέγερση του συστήματος του χρωμοφόρου προκαλώντας έτσι μια μικρή ερυθρή μετατόπιση ολόκληρου

του φάσματος στην περίπτωση και των δύο αιθέρων 3f και 4f. Αντιπαραθέτοντας έπειτα τις ταινίες απορρόφησης των μορίων 1f και 5f, διαπιστώνεται η ελάττωση της έντασης του 300 nm συστήματος και η εμφάνιση μιας καινούργιας μπάνας κοντά στα 250 nm που συνδέεται με μεταβάσεις που περιλαμβάνουν το αλογόνο, ενώ όλες οι κορυφές είναι λιγότερο δονητικά δομημένες, σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα των υπόλοιπων φλουορενυλικών συστημάτων που μελετούνται.

Συνεχίζοντας με τις φωτοφυσικές ιδιότητες των μορίων, η μελέτη τους με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού επιβάλλει ένα σχολιασμό σχετικά με τα χαρακτηριστικά φθορισμού του χρωμοφόρου του φλουορενίου, καθώς και την πιθανή γεωμετρία του τόσο στη βασική S_0 , όσο και στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 , δεδομένου ότι η παράμετρος αυτή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Σύμφωνα με τους Nijegorodon και Downey⁸⁷ το μόριο του φλουορενίου ανήκει στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} και θεωρείται επίπεδο και άκαμπτο,

καθιστώντας αδύνατη την περιστροφή της ομάδας-υποκαταστάτη στην 9-θέση εξαιτίας του μοριακού σκελετού.

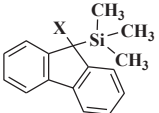
Οι McGowan και Hillinski⁸⁶ υποστηρίζουν ότι το φάσμα φθορισμού του φλουορενίου παρουσιάζει μέγιστα στα 303 και 314 nm σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, ενώ οι Horrocks και Brown⁸⁸ αναφέρουν μία ισχυρή κορυφή στα 302 nm. Διάφορες περιγραφές^{89a,89b,89c} του ίδιου φάσματος (σε διάλυμα) κάνουν λόγο για δύο ή και περισσότερες ασθενέστερες κορυφές σε χαμηλότερες συχνότητες. Ωστόσο, υπάρχουν αντίθετες αναφορές^{89d,89e}, σύμφωνα με τις οποίες η κορυφή στα 302 nm είτε απουσιάζει, είτε είναι εξαιρετικά ασθενής με διαφορές στις δομικές λεπτομέρειες χαμηλότερων συχνοτήτων. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων, οι δομικές αυτές λεπτομέρειες παρατηρήθηκαν εντονότερες, με αποτέλεσμα οι Horrocks et al. να αποδίδουν την προέλευσή τους σε πιθανές ακαθαρσίες, μια εικασία την οποία επιβεβαίωσαν με αέρια χρωματογραφία. Τα χρωματογραφικά καθαρά δείγματα παρουσίασαν μια ενιαία, ελαφρώς ασύμμετρη μπάντα στα 315 nm σε ένα ευρύ φάσμα συγκέντρωσης. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μία νέα χαρακτηριστική κορυφή γίνεται εμφανής στα 370 nm, η οποία, δυνάμει της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, αποδίδεται στο σχηματισμό του excimer. Ο Berlman αναφέρει σχηματισμό του excimer στα 375 nm περίπου για το καθαρό διβενζοφουράνιο, μια γνωστή⁹⁰ «ακαθαρσία» του φλουορενίου με έντονο φθορισμό στα 303 nm. Ο σχηματισμός excimer από το φλουορένιο τεκμηριώνει άλλα στοιχεία σχετικά με το φλουορένιο, όπως η επιπεδότητα του μοριακού σκελετού στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση. Το πιο αποκαλυπτικό ίσως στοιχείο⁹¹ είναι η πολύ υψηλή οξύτητα που σχετίζεται με αυτή την κατάσταση. Μια τέτοια συμπεριφορά θα μπορούσε να εξηγηθεί ίσως από μια γεωμετρία στενά συνδεδεμένη με εκείνη του ανιόντος που παράγεται από την αφαίρεση ενός πρωτονίου από την 9-θέση του μορίου. Το ανιόν είναι απόλυτα επίπεδο, με το 9-υδρογόνο να βρίσκεται στο ισημερινό επίπεδο. Προτείνεται επομένως (από τους Horrocks και Brown) ότι το διεγερμένο ουδέτερο μόριο του φλουορενίου έχει ένα από τα 9-H σε ισημερινή και το άλλο σε αξονική θέση και χαλαρά δεσμευμένο.

Οι κβαντικές αποδόσεις φθορισμού των ενώσεων που μελετούνται στην παρούσα διατριβή υπολογίστηκαν με τη χρήση της Φ_f του φλουορενίου (0.68). Μια τιμή $\Phi_f = 0.80$ για διάλυμα κυκλοεξανίου στους 25° C αναφέρεται στη βιβλιογραφία από τον Berlman^{92a,92b}, θεωρώντας την κβαντική απόδοση φθορισμού του 9,10-

διφαινυλανθρακενίου ίση με τη μονάδα. Η παραδοχή αυτή έχει αμφισβητηθεί^{92c}, ενώ μεταγενέστερες έρευνες^{92d,92e} εξέθεσαν τη μέση τιμή της κβαντικής απόδοσης φθορισμού του 9,10-διφαινυλανθρακενίου σε κυκλοεξάνιο ίση με 0.925, μειώνοντας αντίστοιχα και την τιμή της Φ_f του φλουορενίου από 0.80 σε 0.74. Τέλος, η διέγερση στα 266 nm απαερωμένου διαλύματος φλουορενίου σε n-εξάνιο στους 293 K^{92f}, έδωσε τη χρησιμοποιούμενη και σε αυτή την εργασία $\Phi_f = 0.68$.

Η συχνά αναγραφόμενη τιμή των 10 ns που αποδίδεται στο χρόνο απόσβεσης φθορισμού του φλουορενίου, αναφέρεται στη μέθοδο freeze-pump-thaw απαερωμένου διαλύματος κυκλοεξανίου στους 25° C^{92a}, ενώ η τιμή του $\tau_f = 7.5$ ns αναφέρεται^{93a} στη διέγερση στα 265 nm με την ίδια μέθοδο σε διαλύτη n-εξάνιο στους 293 K. Για ένα εξισορροπημένο με αέρα δείγμα φλουορενίου σε εξάνιο, η διέγερση με laser αζώτου στα 337 nm, όπου το φλουορένιο παρουσιάζει μια εξαιρετικά χαμηλή μοριακή απορροφητικότητα, ο χρόνος απόσβεσης του προκαλούμενου φθορισμού υπολογίζεται στα 3.8 ± 0.1 ns^{93b}. Ενώ, χρονικά συσχετιζόμενες μονοφωτονικές μετρήσεις αποδίδουν χρόνο φθορισμού $\tau_f = 3.36$ ns στο εξισορροπημένο με αέρα διάλυμα φλουορενίου σε κυκλοεξάνιο και σε θερμοκρασία δωματίου^{93c}. Ο χρόνος ζωής φθορισμού των 5.8 ns του φλουορενίου που καταγράφεται από την ομάδα των McGowan- Hilinski, αποτελεί μια ικανοποιητικά συγκρίσιμη τιμή με τον χρόνο απόσβεσης των 5.1 ns που συνδέεται με την απορρόφηση την αποδιδόμενη σε $S_n \leftarrow S_1$ μεταβάσεις του συστήματος, όπως προκύπτει από τα φάσματα απορρόφησης των ενδιάμεσων. Μια συμφωνία, η οποία συνηγορεί στην απόδοση της προαναφερθείσας απορρόφησης ενδιάμεσου, στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 του φλουορενίου.

Ακολούθως, ο πίνακας που έπεται περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά φθορισμού των ενώσεων 1f-5f, που προσδιορίστηκαν σε δύο διαλύτες: ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο.



ΕΚΠΟΜΠΗ

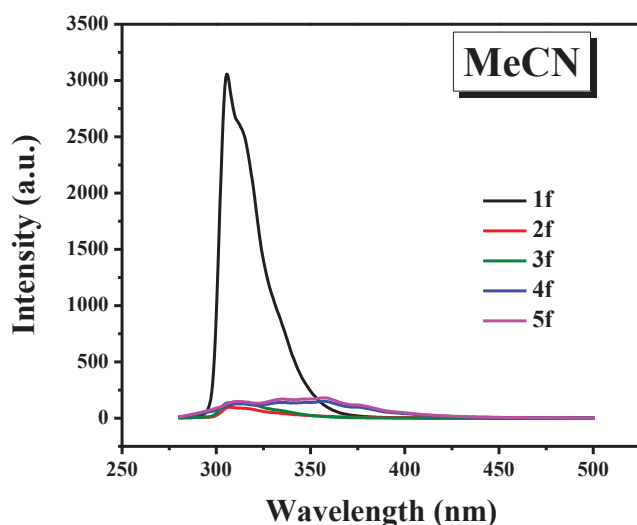
(X=)	Ένωση	Διαλύτης	λ _{max} nm	Φ _{fluorescence}	τ _{fl} ns
(-H)	1f	MeCN	306	0.65	1.74 ^a 1.84
		C ₆ H ₁₂	309	0.28	0.61 ^a
(-Me)	2f	MeCN	309	0.02	0.13 ^a 0.49
		C ₆ H ₁₂	310/336	0.10	0.62 ^a
(-OMe)	3f	MeCN	309	0.04	0.15 ^a 154ps (28%) 800ps (41%) 2.1 (31%)
		C ₆ H ₁₂	312	0.05	0.12 ^a
(-OCH ₂ Ph)	4f	MeCN	313/335	0.11	0.59 ^a -
		C ₆ H ₁₂	311	0.14	0.54 ^a
(-Br)	5f	MeCN	315	0.13	0.47 ^a -
		C ₆ H ₁₂	313/336	0.30	1.62 ^a

^aStrickler-Berg

Πίνακας 3.9: Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού: μέγιστα μήκη κύματος, λ_{max}, κβαντικές αποδόσεις, Φ_{fl} και χρόνοι ζωής, τ_{fl}, φθορισμού

Τα φάσματα φθορισμού των παραγώγων πυριτίου 1f έως 5f δείχνουν μια σημαντική εξάρτηση από την πολικότητα του διαλύτη, με το μέγιστο εκπομπής να μετατοπίζεται για παράδειγμα από 309 nm σε ακετονιτρίλιο έως 336 nm σε κυκλοεξάνιο για την 2f, αυξάνοντας τις μετατοπίσεις Stokes. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε σύγκρουση με

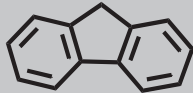
την ανεξαρτησία από το διαλύτη των φασμάτων απορρόφησης των ενώσεων αυτών, αλλά και με την έλλειψη ευαισθησίας τόσο των φασμάτων απορρόφησης, όσο και



εκπομπής στην περίπτωση του φλουορενίου. Αυτή η επίδραση του διαλύτη επί της εκπομπής φθορισμού σχετίζεται με την διπολική αναδιάταξη του κλωβού του διαλύτη στη διεγερμένη κατάσταση του μορίου και είναι

χαρακτηριστική για μόρια που υποβάλλονται σε μια αλλαγή της διπολικής ροπής τους κατά την ηλεκτρονική διέγερση. Στον έλεγχο της ορθότητας ενός τέτοιου σχολιασμού θα συνεπικουρούσε μια θεωρητική μελέτη των ενώσεων με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Ένα τελευταίο σχόλιο αξίζει η παρατηρούμενη δραστική μείωση των κβαντικών αποδόσεων φθορισμού ($\Phi_f = 0.68$ για το φλουορένιο, 0.65 για το 9-SiMe₃-φλουορένιο και 0.02 για το 9,9-Me₂SiMe₃-φλουορένιο), ειδικά με την υποκατάσταση του 9-H της 1f και της διάρκειας ζωής φθορισμού ($\tau_f = 10$ ns για το φλουορένιο, 1.84 ns για το 9-SiMe₃-φλουορένιο) που παρατηρείται κατά την εισαγωγή της ομάδας SiMe₃ στο χαρακτηριστικό φλουορενυλικό σύστημα. Αυτό είναι ενδεικτικό της αυξημένης φωτοδραστηρικότητας των μορίων 1f έως 5f και αποτελεί ένα από τα αντικείμενα που απασχολούν την παρούσα εργασία.

Παραθέτοντας τις φωτοφυσικές ιδιότητες του χρωμοφόρου του φλουορενίου από βιβλιογραφικά δεδομένα⁹⁴, γίνεται εύκολα αντιληπτός ο ρόλος του στη γενικότερη φωτοχημεία των συστημάτων που μελετούνται.

Χρωμοφόρο	E _S (kcal/mol)	τ _S (ns)	Φ _f	E _T (kcal/mol)	τ _T (ns)	Φ _{isc}
 Φλουορένιο	94.82 ^{n94f}	10 ^{n94g}	0.68 ^{n94h}	67.35 ^{n94a}	150 ^{n94d}	0.22 ^{n94e}
	94.82 ^{p94g}	-	0.68 ^{p94c}	67.83 ^{p94g}	-	0.32 ^{p94b}

Η εισαγωγή της τριμεθυλοπυριτικής ομάδας στην 9-θέση του συστήματος (ένωση 1f), φαίνεται να διατηρεί τις αποδόσεις φθορισμού και διασυστημικής διασταύρωσης του φλουορενίου σχεδόν ως έχουν σε πολικό διαλύτη (μικρή ελάττωση), υιοθετώντας κατά μία έννοια το διάγραμμα Jablonski του συγκεκριμένου χρωμοφόρου. Αντίθετα η επιπλέον αντικατάσταση του 9'-H του 9-SiMe₃-φλουορενίου με μια μεθυλομάδα προκαλεί μία τελείως διαφορετική φωτοχημική συμπεριφορά, προβάλλοντας ως κύρια πορεία τη μετάθεση *photo*-Fries, μειώνοντας ταυτόχρονα, τις αποδόσεις των δύο προαναφερθέντων διαδικασιών αποδιέγερσης της S₁ κατάστασης (Φ_f και Φ_{isc}) σε πολύ μικρά ποσοστά (πίνακας 3.10). Τα αποτελέσματα αυτά, που αφορούν τη διαφορετικότητα που παρουσιάζουν τα μόρια των 1f και 2f ως προς το σχηματισμό του *photo*-Fries κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου, είναι εμφανή και με φασματοσκοπία απορρόφησης steady-state φωτοβολημένων διαλυμάτων.

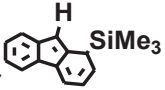
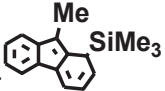
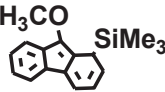
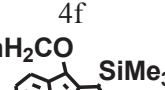
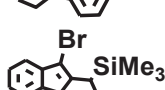
Ένωση	ϵ_{CHT} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	ϵ_{T} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Φ_{CHT}	Φ_{isc}	Φ_{fl}
1f	6420	28175	0.11	0.24	0.65
2f	7363	23925	0.80	0.01	0.02
3f	-	-	-	-	0.04
4f	5306	2350	0.42	0.29	0.11
5f	2635	-	0.40	-	0.13

Πίνακας 3.10: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της φωτοχημείας των φλουορενυλοσιλανίων

Όσον αφορά τον βενζυλαιθέρα 4f, η φωτοχημική του μελέτη δίνει μία ποικιλία προϊόντων, με κυρίαρχο το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο, ενώ σημαντική φαίνεται να

είναι και η πορεία της διασυστημικής διασταύρωσης. Η κβαντική απόδοση φθορισμού εμφανίζεται παρόμοια με την αντίστοιχη του αλογονο-παραγώγου 5f, του οποίου η τριπλή κατάσταση T_1 δεν ανιχνεύεται με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης με laser. Ίσως να επικαλύπτεται από την έντονη απορρόφηση του *photo-Fries* ενδιαμέσου, το οποίο αποτελεί και το δεσπόζον προϊόν φωτοχημείας της 5f.

Όπως και στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων, έτσι και στα φλουορενυλοσιλάνια γίνεται μία απόπειρα «ποσοτικής» αποτίμησης της φωτομετάθεσης Fries με δύο διαφορετικές πειραματικές μεθόδους: τον χρωματομετρικό προσδιορισμό (με DPPH•) με steady state φασματοσκοπία UV-Vis και την ακτινομετρία με τη βοήθεια της παλμικής φωτόλυσης με laser (LFP) (αναλυτική περιγραφή μεθόδων στο πειραματικό μέρος). Τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας συνοψίζονται παρακάτω και αφορούν τους συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των κυκλοεξατριενικών ενδιαμέσων και τις κβαντικές αποδόσεις των διεργασιών μέσω των οποίων παράγονται.

Ενδιάμεσο <i>photo-Fries</i>	Τεχνική	Διαλύτης			
		MeCN		C ₆ H ₁₂	
		λ_{\max} (nm)	ϵ_{CHT} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	ϵ_{CHT} (M ⁻¹ cm ⁻¹)
 1f	DPPH•	310,326,374	4102,2706,678	310,321,372	3294,2132,1637
	LFP	380	6420	380	670
	SD	380	($\epsilon_1=28175$)	380	($\epsilon_1=32180$)
 2f	DPPH•	327,377	4668,1637	342,449	5121,1287
	LFP	380	1340	380	2125
	SD	380	($\epsilon_1=26400$)	380	($\epsilon_1=26085$)
 3f	DPPH•	377,396	4474,3680	351,377,398	3445,3143,2647
	4f				
 4f	DPPH•	325,374	4146,3852	380,399	5306,3721
	LFP	380	($\Phi_{\text{CHT}}=0.23$)	380	($\Phi_{\text{CHT}}=0.40$)
 5f	DPPH•	311,325,382	5652,4533,1147	309,322,383	3920,4058,1774
	LFP	340	($\Phi_{\text{CHT}}=0.40$)	420	($\Phi_{\text{CHT}}=0.61$)

Πίνακας 3.11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας ϵ_{CHT} και των κβαντικών αποδόσεων Φ_{CHT} των κυκλοεξατριενικών *photo-Fries* ενδιαμέσων, με τη μέθοδο χρωματομετρικού προσδιορισμού (DPPH•) και ακτινομετρίας με παλμική φωτόλυση laser (LFP)

Ωστόσο, το χρωμοφόρο του φλουορενίου διαθέτει σταθερά ταχύτητας μετάβασης από την S_1 στην T_1 σχεδόν εννιά φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης σταθεράς του

τολουολίου ($k_{isc}^{fl} \gg k_{isc}^{tol}$), με αποτέλεσμα την ανίχνευση της τριπλής κατάστασης στη σειρά των φλουορένυλο-παραγώγων, σε αντίθεση με τα βενζυλοπυριτικά συστήματα. Έτσι, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές πειραματικές μέθοδοι: η κένωση της απλής κατάστασης (singlet depletion) και η μεταφορά ενέργειας τριπλής μέσω περιλενίου, με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης με laser (LFP) (αναλυτική περιγραφή μεθόδων στο πειραματικό μέρος), με στόχο τον προσδιορισμό των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας και των κβαντικών αποδόσεων των τριπλών διεγερμένων καταστάσεων. Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών, σε όσα από τα υπό μελέτη φλουορενυλικά συστήματα ήταν δυνατό να εφαρμοστούν, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Ένωση	Τεχνική	Διαλύτης			
		MeCN		C ₆ H ₁₂	
		λ_{max} (nm)	ϵ_T (M ⁻¹ cm ⁻¹) Φ_T (%)	λ_{max} (nm)	ϵ_T (M ⁻¹ cm ⁻¹) Φ_T (%)
1f	SD	380	28175	380	32180
	ET	380	24.0	380	35.4
2f	SD	380	26400	380	26085
	ET	380	2.8	380	1.2

Πίνακας 3.12: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας ϵ_T και των κβαντικών αποδόσεων τριπλής Φ_T των ενώσεων, με τη μέθοδο κένωσης της απλής κατάστασης (Singlet Depletion) και μεταφοράς ενέργειας τριπλής μέσω περιλενίου (Energy Transfer)

Από τα 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενυλικά συστήματα που μελετήθηκαν, αξίζει να

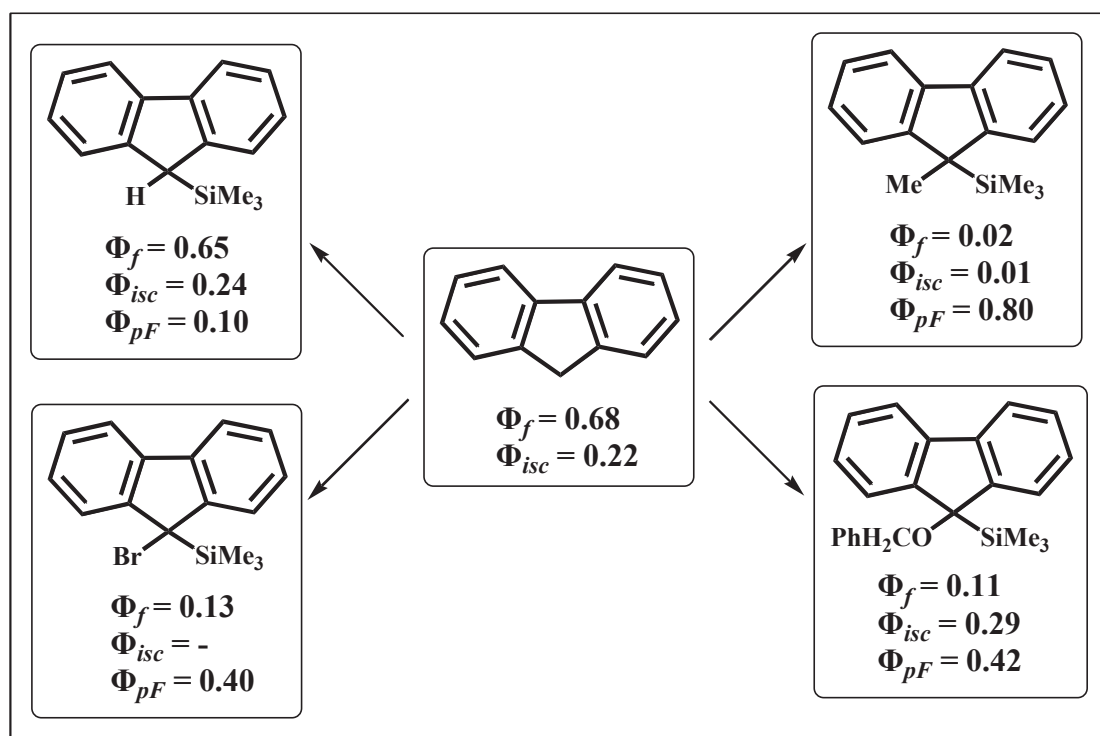
ένωση	E (V)
9-SiMe ₃ -fluorene (1f)	1.80/1.55
9,9-Me,SiMe ₃ -fluorene (2f)	1.81/1.49
9,9-MeO,SiMe ₃ -fluorene (3f)	1.52
9,9-PhCH ₂ O,SiMe ₃ -fluorene (4f)	1.63
9,9-Br,SiMe ₃ -fluorene (5f)	1.74
9-SiPh ₃ -fluorene	1.81

σημειωθεί ότι μόνο το 9-μεθυλο παράγωγο (2f) εμφανίζει στα φάσματα απορρόφησης παλμικής φωτόλυσης με laser (σε πολικό διαλύτη), κορυφή αποδιδόμενη στην **κατιοντική του ρίζα**. Αντίστοιχη συμπεριφορά επιδεικνύει το 9-τριφαινυλοπυριτυλο-φλουορένιο σε

ακετονιτρίλιο, κατά τη φωτοβόλησή του με παλμικό laser, μια παρατήρηση^{8h} η οποία επέβαλλε την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου της κυκλικής βολταμετρίας, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας Pt σε διαλύματα ακετονιτρίλιου των

εξεταζόμενων μορίων, με 0.1M N(n-Bu)₄⁺ClO₄⁻ στο ρόλο του βοηθητικού ηλεκτρολύτη (100mV/sec), ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag⁺/AgCl 3M KCl. Οι *Dinnocenzo et al.*⁹⁵, σε μια προσπάθεια να μετρήσουν τη δραστικότητα των κατιοντικών ριζών μιας σειράς φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων, χρησιμοποίησαν παρόμοιες συνθήκες σε πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, υπολογίζοντας το δυναμικό οξείδωσης της 1f στα 1.60 V.

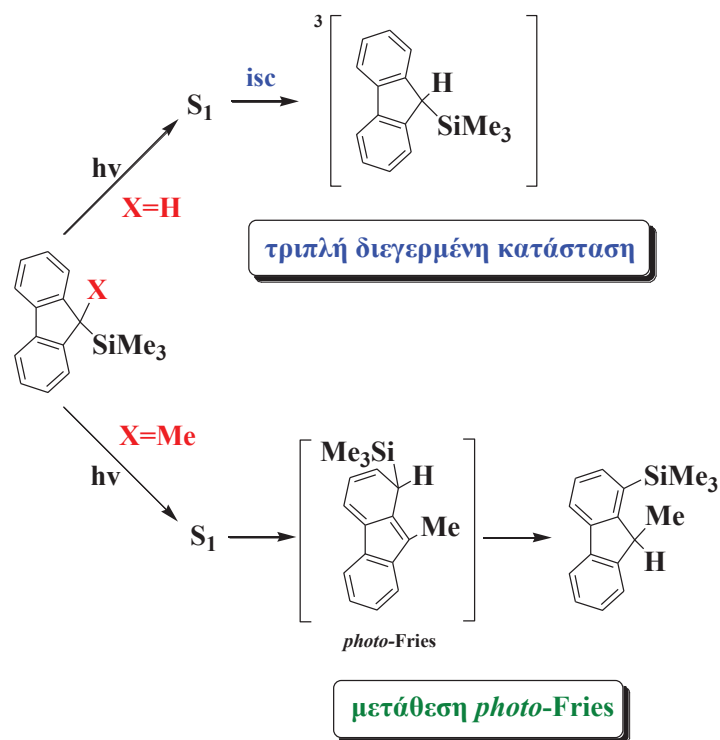
Ανακεφαλαιώνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα της φωτοφυσικής και φωτοχημικής μελέτης των 9-τριμεθυλοπυριτικών φλουορενίων 1f-5f, προκύπτει αρχικά ότι όλα τα μόρια συμμορφώνονται με τις ιδιότητες του φλουορενίου ως χρωμοφόρου, προσαρμόζοντας τες όμως στις ιδιαιτερότητες του κάθε συστήματος.



Σχήμα 3.7

Η συμπύκνωση των συμπερασμάτων αυτών στο σχήμα που προηγείται, καθιστά έκδηλη τη αλληλοσύνδεση των καναλιών αποδιέγερσης της S₁ κατάστασης των μορίων (φθορισμός, διασυστημική διασταύρωση με την T₁), με τη φωτομετάθεση Fries, που λαμβάνει χώρα μέσω της ίδιας διεγερμένης κατάστασης. Φαίνεται λοιπόν ότι οι παραπάνω πορείες μοιάζουν να ανταγωνίζονται η μία την άλλη, ανάλογα με την ομάδα η οποία προστίθεται ως δεύτερος υποκαταστάτης στην 9-θέση του χρωμοφόρου του φλουορενίου.

Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση μεταξύ των μορίων που μελετούνται, παρατηρείται στις ενώσεις 1f και 2f, όπως απεικονίζεται παρακάτω (σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8: Δεσπόζουσα φωτοχημική πορεία, ανάλογα με τον 9'-υποκαταστάτη του φλουορενίου

Διερευνώντας τα αίτια μιας τόσο διαφορετικής κβαντικής απόδοσης σε προϊόντα μετάθεσης, τριπλής κατάστασης και φθορισμού μεταξύ των δύο συστημάτων, αναδύονται ερωτήματα σχετικά με το ρόλο της μεθυλομάδας στη δρομολόγηση των συγκεκριμένων φωτοπροϊόντων. Θα μπορούσε λοιπόν, η παρουσία του μεθυλίου να επιφέρει την αναμενόμενη ενεργειακή μείωση στην 2f, ή μήπως πρόκειται για αλλαγή στη γεωμετρία του μορίου; Η εισαγωγή ενός τέτοιου υποκαταστάτη, θα μπορούσε να προκαλέσει την αποδυνάμωση του κεντρικού δεσμού C-Si σε τέτοιο βαθμό, ώστε να διευκολύνει την ομόλυση του δεσμού και την επαναδιευθέτηση των σχηματιζόμενων ριζών προς το photo-Fries προϊόν; Ή μήπως τίθεται θέμα ανταγωνιστικότητας από άποψη ενεργειακής προσέγγισης της πρώτης απλής S₁ ή ακόμη και της τριπλής T₁ διεγερμένης κατάστασης μεταξύ των δύο μορίων; Μία θεωρητική μελέτη λοιπόν μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών θα μπορούσε ίσως να χρησιμοποιηθεί επικουρικά στην προσπάθεια να απαντηθούν ερωτήματα όπως αυτά που διατυπώνονται

παραπάνω, με στόχο την αποσαφήνιση της διαφοροποίησης ως προς την αποδοτικότητα των δύο φλουορενυλικών συστημάτων σε προϊόντα φωτομετάθεσης.

3.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Βασικό εργαλείο για τη διεξαγωγή της θεωρητικής μελέτης των ενώσεων στη δεδομένη διατριβή, αποτελεί η χρήση του θεωρητικού επιπέδου DFT. Η Θεωρία Συναρτησιακών της Πυκνότητας (DFT) σχετίζεται με βασικές ηλεκτρονικές καταστάσεις και παρέχοντας τη δυνατότητα της απευθείας χρήσεως της ηλεκτρονιακής πυκνότητας P , στη θέση της κυματοσυνάρτησης πολλών ηλεκτρονίων⁹⁶. Οι Kohn-Hohenberg στο θεώρημά τους υποστηρίζουν ότι η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης δύναται να ορισθεί ακριβώς και μόνο με βάση την P , όταν η πυκνότητα είναι ακριβώς ίση με την πραγματική ηλεκτρονική πυκνότητα. Τότε η ενέργεια αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο. Οι εξισώσεις που αποδεικνύουν το θεώρημα αυτό και οι οποίες υπερτερούν των αντίστοιχων Hartree-Fock (HF) λόγω της συσχέτισης των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν, δόθηκαν από τους Kohn και Sham.

Οι συναρτησιακές (functionals) της DFT, που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, διανέμουν κατά μία έννοια την ηλεκτρονική ενέργεια σε διάφορες συνιστώσες, που υπολογίζονται ξεχωριστά. Πρόκειται για συνιστώσες όπως η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων πυρήνα και οι απώσεις μεταξύ των πυρήνων (δυναμική ενέργεια), οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων (άπωση Coulomb) και η ενέργεια συσχέτισης-ανταλλαγής των ηλεκτρονίων, που περιλαμβάνει τις υπόλοιπες αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Η τελευταία συνιστώσα αφορά στην ενέργεια ανταλλαγής, προερχόμενη από την αντισυμμετρία της κυματοσυνάρτησης και στη δυναμική συσχέτιση, εξαιτίας των κινήσεων των επιμέρους ηλεκτρονίων, αναφέρεται δηλαδή και στην ηλεκτρονική πυκνότητα των δύο τύπων spin, P_α και P_β . Διαιρείται σε δύο μέρη: αυτό της ανταλλαγής, $E_{xc}(P)$ και αυτό της συσχέτισης, $E_c(P)$, τα οποία εάν είναι συνάρτηση μόνο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας P , τότε πρόκειται για τις τοπικές συναρτησιακές. Στην περίπτωση που εκτός από την πυκνότητα είναι συνάρτηση και της κλίσης της, τότε γίνεται λόγος για τις διορθωμένες ως προς την κλίση συναρτησιακές.

Μία ιδιαίτερα γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή αποτελεί η B3LYP του Becke⁹⁷.

$$E^{xc} = E^{LD} + co(E^{HF} - E^{LD}) + cx\Delta E^{B88} + E^{VWN} + cc(E^{LYP} - E^{VWN})$$

Στον τύπο αυτό ο Becke χρησιμοποιεί μια σειρά από διαφορετικές συναρτησιακές, καθώς επίσης και τρεις παραμέτρους. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων, που προσδιορίστηκαν από τον ίδιο και βρέθηκαν $co = 0.20$, $cx = 0.72$ και $cc = 0.81$, χρησιμοποιούνται επιτυχώς από διαφορετικές συναρτησιακές, γεγονός που επιβεβαιώνει τον Becke ως προς την ορθότητα της επιλογής αυτού του μίγματος των όρων ανταλλαγής της HF και της DFT.

Ο όρος $E_{xc}(P)$ των εξισώσεων της DFT δεν υπολογίζεται με αναλυτικό τρόπο, αλλά με αριθμητική ολοκλήρωση, η οποία χρησιμοποιεί ένα πλέγμα σημείων του χώρου που καθορίζεται από έναν αριθμό ακτινικών φλοιών γύρω από το κάθε άτομο και έναν αριθμό σημείων ολοκλήρωσης πάνω στον κάθε φλοιό. Τα πλέγματα, με τη σειρά τους, διακρίνονται σε ομοιόμορφα, στην περίπτωση που περιέχουν τον ίδιο αριθμό σημείων στον κάθε φλοιό και σε περιορισμένα, όταν διαθέτουν μειωμένο αριθμό σημείων στους κεντρικούς φλοιούς του ατόμου και αυξημένο στους εξωτερικούς. Στους υπολογισμούς τύπου DFT μάλιστα, είναι αναγκαίος ο έλεγχος του αποτελέσματος εξαιτίας της πιθανής εμφάνισης του σφάλματος της περιστροφικής εσωαπόκλισης (rotational invariance), στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται σταθερές τιμές για το πλέγμα. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να οδηγήσει σε διαφορετική τιμή της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας του μορίου, με αλλαγή και μόνο του προσανατολισμού του. Οι Kohn και Sham απέδειξαν ότι οι υπολογισμοί τύπου DFT πρέπει να εκτελούνται μέσω μιας μεθόδου αυτοσυνέπειας ανάλογης της Self Consistent Field, SCF. Ωστόσο πολλά από τα στοιχεία της ποιοτικής δομικής χημείας προκύπτουν αβίαστα με βάση τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας, όπως η σκληρότητα κατά Pearson, οι δείκτες δραστηρότητας του Fukui και η ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling.

Χρησιμοποιώντας ως οδηγό λοιπόν την DFT και τις συναρτησιακές της, τα καταλληλότερα αποτελέσματα φαίνεται να προσφέρει η M06-2X. Πρόκειται για την απλή συναρτησιακή των Truhlar και Zhao⁹⁸, η οποία ανήκει στην κατηγορία των αυτόνομων συναρτησιακών που αποτελεί μέρος των αντίστοιχων υβριδικών. Η M06-2X είναι κατάλληλη για τον ακριβή υπολογισμό ενεργειακών τιμών, συμπεριλαμβανομένων μορίων που διαθέτουν δεσμούς υδρογόνου. Συγκεκριμένα, η M06-2X, σχεδιάστηκε για να καταγράφει τη βασική εξάρτηση της ενέργειας

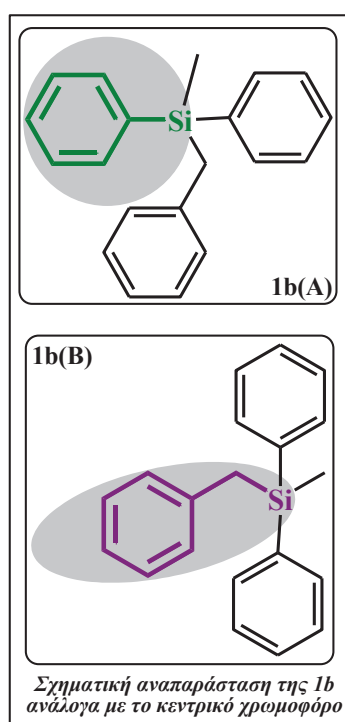
συσχέτισης-ανταλλαγής ως προς την τοπική πυκνότητα spin, την κλίση της και την πυκνότητα spin κινητικής ενέργειας. Είναι κατασκευασμένη δηλαδή, όπως και όλες οι μετα-υβριδικές generalized gradient approximations (GGA) DFT συναρτησιακές, με εμπειρική τοποθέτηση των παραμέτρων της, αλλά παραμετροποιείται ώστε να ικανοποιεί περιορισμούς σχετικά με την ομοιομορφία ηλεκτρονίων σε αέρια φάση και να αποδίδει τα μέγιστα στη μελέτη της χημείας των κύριων ομάδων και των μετάλλων μετάπτωσης.

Συγκριτικά με άλλες συναρτησιακές, συμπεριλαμβανομένης της B3LYP, η M06-2X σημειώνει συναρτησιακά την καλύτερη συνολική επίδοση στο συνδυασμό θερμοχημείας κύριων ομάδων, θερμοχημικής κινητικής και οργανομεταλλικών, ανοργανομεταλλικών, βιολογικών και μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον θεωρείται εξαιρετικά χρήσιμη στην απόδοση προβλεπόμενων γεωμετριών και συχνοτήτων δόνησης. Εμφανίζεται λοιπόν, ως η πλέον κατάλληλη συναρτησιακή σε πολλές εφαρμογές της χημείας, ειδικά για προσομοιώσεις συστημάτων μετρίου και μεγάλου μεγέθους (όπως στην περίπτωση των μορίων που μελετούνται).

BENZΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

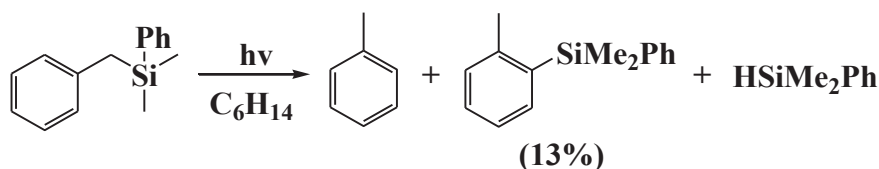
Εξετάζοντας προσεχτικά τη σχηματική απεικόνιση των υπό μελέτη συστημάτων, γίνεται εύκολα αντιληπτή η συνύπαρξη δύο κεντρικών σκελετικών δομών στο κάθε μόριο, η κάθε μία από τις οποίες περιλαμβάνει και τη βασική χρωμοφόρο ομάδα. Ως παράδειγμα λαμβάνεται η ένωση 1b, η οποία αποτελεί και τη δομικά απλούστερη της «οικογένειας» των ενώσεων που μελετώνται. Εάν λοιπόν στην ένωση αυτή ως κεντρικό χρωμοφόρο σύστημα θεωρηθεί η φαινυλο-σιλανο ομάδα (1b(A)), τότε το μόριο αναμένεται να επιδεικνύει παραπλήσια φωτοχημεία με το παρόμοιο αν και απλούστερο δομικά **τριϋδρο-φαινυλο πυρίτιο**, η ακτινοβολήση του οποίου βρέθηκε ότι οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου σιλυλενίου ($:\text{SiH}_2$)⁹⁹.

Στην περίπτωση που η ένωση 1b προβάλλει ως κυρίαρχο χρωμοφόρο σύστημα τη



βενζυλο-σιλανο ομάδα (1b(B)), ταυτόσημο με το χρωμοφόρο της πρότυπης ένωσης $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ (3x), τότε προβλέπεται και ανάλογη φωτοχημική συμπεριφορά για το υπό μελέτη μόριο. Η ένωση 3x (βενζυλο-τριμεθυλοσιλάνιο), όπως αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος, απασχόλησε διάφορες ερευνητικές ομάδες. Οι Ito et al.^{100a} αρχικά χαρακτήρισαν το μόριο ως φωτοχημικά αδρανές, ενώ αργότερα η ομάδα του Kira^{100b} απέδωσε μια μικρή αλλά ανιχνεύσιμη τιμή στην αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si της 3x. Ο Hiratsuka και οι συνεργάτες του μάλιστα πρότειναν την πραγματοποίηση της εν λόγω διάσπασης από την S_1 ή την T_1 διεγερμένη κατάσταση με σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών $\text{PhCH}_2\cdot$ και

$\cdot\text{SiMe}_3$ (0.7%). Κι ενώ η 3x μοιάζει φωτοχημικά σχεδόν σταθερή, η προσθήκη μιας φαινυλομάδας στο άτομο του πυριτίου φαίνεται να αλλάζει τη φωτοχημική αυτή αδράνεια. Το διαμορφωμένο με αυτόν τον τρόπο μόριο της 1x, εξεταζόμενο από τον Leigh και τους συναδέλφους του⁹ (μεταξύ άλλων σιλα-κυκλοβουτυλο παραγώγων¹⁰¹), εμφανίζεται αρκετά αποτελεσματικό ως προς το σχηματισμό του *photo*-Fries προϊόντος κατά τη φωτόλυσή του σε διάλυμα n-εξανίου:



Επιπλέον, σε αντιπαράθεση με τις παραπάνω προβλέψεις για το μόριο της 1b [PhCH₂SiMePh₂], τα πειραματικά αποτελέσματα φανερώνουν ότι στην περίπτωση αυτή επικρατεί το φωτοχημικό κανάλι της *photo*-Fries μετάθεσης και μάλιστα σε ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό απόδοσης (~90%). Χαρακτηριστικό επίσης, είναι το παράδειγμα της ένωσης **2x** (PhCH₂SiPh₃), κατά τη φωτόλυση της οποίας δεν λαμβάνει χώρα ομόλυση του δεσμού C-Si, αλλά σχεδόν αποκλειστικά 1,3 μετάθεση της SiPh₃ ομάδας και μάλιστα με απόδοση πολύ κοντά στη μονάδα. Ανάλογη εμφανίζεται και η φωτοχημική συμπεριφορά των πολυχρωμοφορικών συστημάτων 2b [(PhCH₂)₂SiPh₂] και 3b [(PhCH₂)₃SiPh] με το σχηματισμό των αντίστοιχων προϊόντων *photo*-Fries να αποτελεί σχεδόν μονόδρομο για τις ενώσεις αυτές.

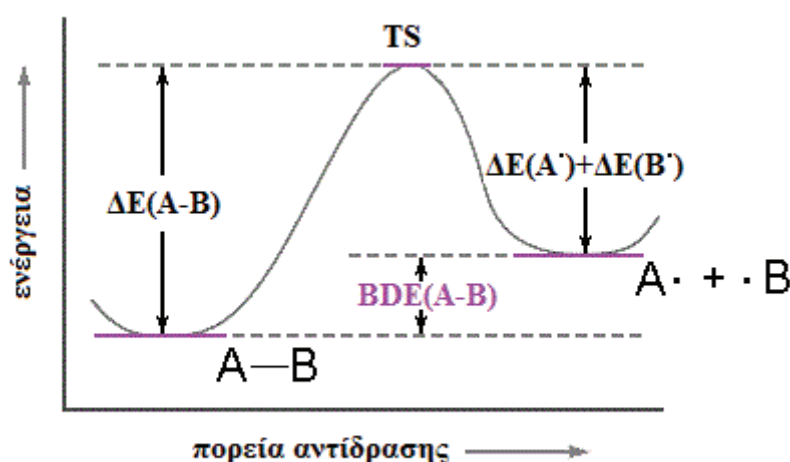
Παρατηρείται λοιπόν ότι τα βενζυλοπυριτικά παράγωγα παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία ως προς τη φωτοχημική τους συμπεριφορά, η οποία είναι δύσκολο να εξηγηθεί και να ομαδοποιηθεί κατά μία έννοια, με βάση και μόνο τον αριθμό και το είδος του χρωμοφόρου και μάλιστα όταν πρόκειται για το βενζόλιο και το τολουόλιο, συστήματα με παρόμοιες φωτοφυσικές και φωτοχημικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό απαιτείται μια πιο λεπτομερής προσέγγιση όλων των παραγόντων που θα μπορούσαν να καθορίσουν τη φωτοχημεία των συστημάτων που μελετούνται. Οι Michl και Koutecky¹⁰² κάνουν λόγο για τρεις βασικούς παράγοντες που συμβάλλουν θετικά στη διάσπαση ενός σ_{x-y} δεσμού σε μόρια που διαθέτουν π-χρωμοφόρο σύστημα: ο σχετικά ασθενής σ δεσμός, η υψηλή (εντοπισμένη) π-ενέργεια διέγερσης και η «κατεύθυνση» της διέγερσης προς την τριπλή ηλεκτρονική κατάσταση (³ππ* ή T₁).

➤ *Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (BDE)*

Στο σημείο αυτό απαιτείται ο υπολογισμός της ενέργειας ομολυτικής διάστασης (BDE) του δεσμού C-Si, η οποία δύναται να προσδιοριστεί είτε θεωρητικά, είτε πειραματικά. Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για αυτόν το σκοπό θεωρούνται ακριβέστερες των θεωρητικών, αν και δε μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε περίπτωση. Ο υπολογισμός της BDE ενός δεσμού είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί θεωρητικά μέσω των ενεργειών σχηματισμού (ΔΕ) αντιδρώντων

και προϊόντων, μια μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται και στην παρούσα διατριβή και περιγράφεται παρακάτω.

Έστω η πορεία της ομόλυσης ενός δεσμού A-B, όπως αποδίδεται στο ακόλουθο ενεργειακό διάγραμμα. Η μέγιστη τιμή ενέργειας αντιστοιχεί στην μεταβατική κατάσταση του μορίου (TS), ενώ η ομόλυση του αντιδρώντος A-B οδηγεί στη δημιουργία των αντίστοιχων θραυσμάτων A• και B• (δεξιά της TS). Όπως λοιπόν υποδεικνύει το *σχήμα 3.9*, η ενέργεια διάστασης του δεσμού A-B δύναται να προκύψει από τη διαφορά των ενεργειών σχηματισμού προϊόντων-αντιδρώντων.



Σχήμα 3.9

Βασική προϋπόθεση της χρήσης αυτής της μεθόδου αποτελεί η γνώση των τιμών όλων των ΔE.

$$\text{BDE(A-B)} = \Delta\text{E(A}\bullet) + \Delta\text{E(B}\bullet) - \Delta\text{E(A-B)}$$

Ως παράδειγμα θα μπορούσε να αναφερθεί ο υπολογισμός της BDE του δεσμού C-Si στην ένωση PhCH₂-SiMe₂Ph (*DFT/B3LYP/6-31G+(d)*). Ισχύει:

$$\text{BDE(C-Si)} = \Delta\text{E(PhH}_2\text{C}\bullet) + \Delta\text{E(PhMe}_2\text{Si}\bullet) - \Delta\text{E(PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Ph)}$$

Με αντικατάσταση των τιμών:

$$\Delta\text{E(PhH}_2\text{C}\bullet) = -270.805492 \text{ h}$$

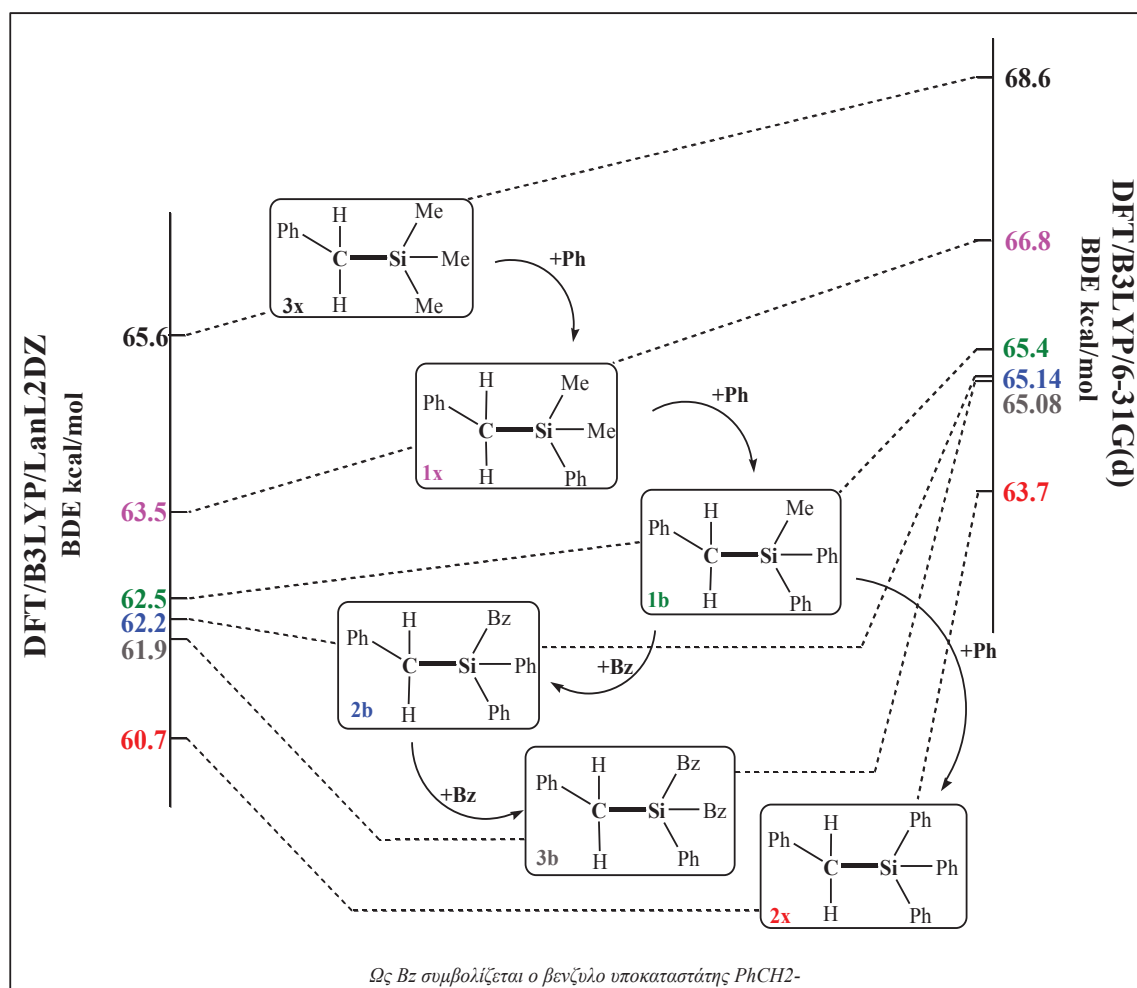
$$\Delta\text{E(PhMe}_2\text{Si}\bullet) = -600.785069 \text{ h}$$

$$\Delta\text{E(PhCH}_2\text{-SiMe}_2\text{Ph)} = -871.694123 \text{ h}$$

Προκύπτει: BDE(C-Si) = 0.103562 hartree/particle, ή **BDE(C-Si) ≈ 65.0 kcal/mol**

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται για τον υπολογισμό της BDE των υπόλοιπων εξεταζόμενων μορίων. Οι ΔΕ των ενώσεων 1b, 2b και 1x και των θραυσμάτων τους υπολογίστηκαν με τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory/DFT) χρησιμοποιώντας την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και τη μικτού τύπου (αυτόνομη) συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X). Ως σύνολο βάσης χρησιμοποιήθηκε το 6-31G(d) και για τις δύο μεθόδους, ενώ για την πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον τα σύνολα βάσης LanL2DZ και 6-31G+(d).

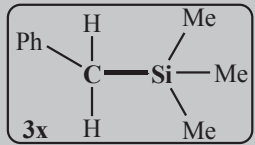
Η μέθοδος DFT/B3LYP/LanL2DZ επιλέγεται ως σχηματική αναφορά της συσχέτισης των υποκαταστατών του πυριτίου με την ισχύ του κεντρικού δεσμού C-Si (σχήμα 3.10). Στο ίδιο σχήμα καταγράφονται και οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT/B3LYP/6-31G(d), για λόγους σύγκρισης και μόνο. Η έντονη γραμματοσειρά χρησιμοποιείται για το συμβολισμό του υπό διάσπαση δεσμού.

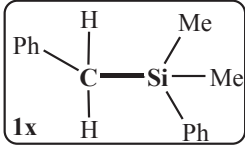
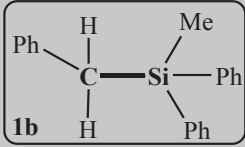
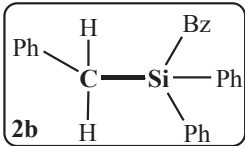
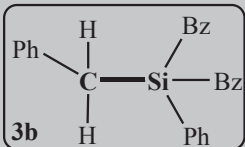
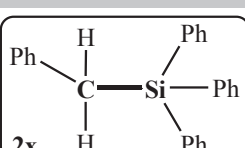


Σχήμα 3.10

Λαμβάνοντας ως ένωση αναφοράς την 1x, που διαθέτει την μεγαλύτερη ενέργεια διάστασης δεσμού (*DFT/B3LYP/LanL2DZ*) από την «οικογένεια» των μορίων που μελετούνται, φαίνεται ότι η εισαγωγή ενός Ph στη θέση ενός Me πάνω στο πυρίτιο προκαλεί τη μείωση της BDE της ένωσης 1b που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο κατά 1 kcal/mol. Με παρόμοιο τρόπο από την 1b η αντικατάσταση μιας επιπλέον μεθυλομάδας από μία βενζυλομάδα έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση στην ένωση 2b, η οποία συνοδεύεται από μια πτώση στην ενέργεια του δεσμού C-Si της τάξης των μόλις 0.3 kcal/mol. Ανάλογη εμφανίζεται και η μείωση που προκαλεί η εισαγωγή μιας βενζυλομάδας στη θέση ενός φαινυλίου στην 2b, εξασφαλίζοντας μία τιμή στην $BDE_{C-Si} = 61.9$ kcal/mol για το σχηματιζόμενο τριβενζυλο φαινυλο πυρίτιο (3b). Στο σημείο αυτό θα μπορούσε να γίνει μια αναφορά στο μόριο του βενζυλο-τριφαινυλο πυριτίου (2x), το οποίο θα μπορούσε να πει κανείς ότι «χτίζεται» αντικαθιστώντας είτε τη μεθυλομάδα της 1b, είτε τη βενζυλομάδα της 2b με ένα φαινύλιο στο άτομο του πυριτίου, προσφέροντας στην προκύπτουσα ένωση μια επιπλέον εξασθένιση του κεντρικού δεσμού κατά 1.8 και 1.5 kcal/mol αντίστοιχα. Παρατηρείται λοιπόν ότι, ξεκινώντας από την ένωση 3x (βενζυλο-τριμεθυλο πυρίτιο) η διαδοχική προσθήκη μιας φαινυλομάδας στο Si στη θέση ενός μεθυλίου επιφέρει εξασθένιση του δεσμού C-Si, ενώ η αντίστοιχη παρουσία του βενζυλο-υποκαταστάτη στην ίδια θέση (ένωση 2b), ή ακόμη και στη θέση ενός φαινυλίου του πυριτίου (ένωση 3b), φαίνεται να προκαλεί μικρότερης κλίμακας αποδυνάμωση. Ανάλογη είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των μορίων με τη μέθοδο *DFT/B3LYP/6-31G(d)*.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω προσδιορισμών των βενζυλοπυριτικών παραγώγων από τις διάφορες θεωρητικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

ΕΝΩΣΗ	BDE (kcal/mol)			
	B3LYP			M062X
	LanL2DZ	6-31G+(d)	6-31G(d)	6-31G(d)
	65.6	66.70 (66.98)	68.6 (68.90)	80.1

 1x	63.5	65.0	66.8 (66.90)	78.65 (78.50)
 1b	62.5	63.9	65.4 (65.60)	79.1 (79.33)
 2b	62.2	63.14 (63.26)	65.14 (65.33)	79.34 (79.67)
 3b	61.90 (62.07)		65.08 (64.71)	78.68 (78.89)
 2x	60.7	61.8 (61.85)	63.7 (63.75)	77.84 (78.03)

Οι τιμές εντός παρενθέσεων αφορούν την ενθαλπία διάσπασης δεσμού (BDH)

Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα DFT υπολογισμών των BDE και BDH των βενζυλοπυριτικών παραγώγων

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται διαφορά στα αποτελέσματα των BDE των μορίων με τις δύο διαφορετικές μεθόδους που εφαρμόζονται. Για παράδειγμα, για την ένωση 1x οι τιμές της ισχύος του δεσμού C-Si που προσδιορίστηκαν με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke, κυμαίνονται από 63.5 kcal/mol με χρήση του συνόλου βάσης LanL2DZ, έως 66.8 kcal/mol με το 6-31G(d). Η αντίστοιχη τιμή που υπολογίστηκε με το ίδιο σύνολο βάσης (6-31G(d)), αλλά με τη μικτού τύπου αυτόνομη συναρτησιακή των Truhlar και Zhao, βρέθηκε αυξημένη κατά 12 kcal/mol περίπου. Επιπλέον παρατηρείται ότι η διαδοχική προσθήκη φαινυλίων ως υποκαταστάτες του πυριτίου επιφέρει αντίστοιχη μείωση της BDE, όπως ήταν αναμενόμενο, κατά 1.5-1.8 kcal/mol περίπου με χρήση της μεθόδου DFT/B3LYP/6-31G(d). Οι αντίστοιχες τιμές της εφαρμογής της DFT/M062X/6-31G(d) φαίνεται να παρεκκλίνουν της αλληπάλληλης αυτής μείωσης της ισχύος του δεσμού C-Si στα προκύψαντα μόρια. Ωστόσο από τις δύο αυτές μεθόδους, ακριβέστερη θα μπορούσε

να θεωρηθεί η μικτού τύπου αυτόνομη συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X), εξαιτίας της μεγαλύτερης συνάφειάς της με τις πειραματικές τιμές ($BDE(3x)^{exp} = 82.5 \text{ kcal/mol}$). Η χρήση και αυτής της μεθόδου όμως φανερώνει τη μικρή απόκλιση στις τιμές της ισχύος του δεσμού C-Si της τάξης των 1.45 kcal/mol μεταβαίνοντας για παράδειγμα από την 3x στην 1x ή των 0.81 kcal/mol από την 1x στην 2x. Όσον αφορά το μόριο Bz_3SiPh (3b) η ενέργεια του δεσμού C-Si κυμαίνεται μεταξύ των ορίων των τιμών που θέτουν τα 2b και 2x «συγγενή» του συστήματα. Φαίνεται λοιπόν ότι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού άνθρακα-πυριτίου μεταξύ των παραπάνω μορίων δε μεταβάλλεται σημαντικά, ταυτόχρονα όμως καθένα από αυτά παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική φωτοχημεία. Μια τόσο μικρή μείωση της ισχύος του δεσμού C-Si από την ένωση 3x στην 1x κατά 1.45 kcal/mol δε δικαιολογεί μια τόσο μεγάλη διαφορά στη φωτοχημική συμπεριφορά των δύο ενώσεων. Και στην περίπτωση της μετάβασης από την ένωση 1x στην 2x, η πτώση της ισχύος του δεσμού κατά 1.26 kcal/mol δεν φαντάζει ικανή ώστε να επιβάλει ως μοναδική πορεία αυτή της φωτομετάθεσης Fries στο συγκεκριμένο μόριο.

Όλα τα παραπάνω στοιχεία συγκλίνουν στην παρατήρηση ότι οι βενζυλοπυριτικές ενώσεις που φέρουν φαινύλια στο άτομο του πυριτίου κατέχουν και την χαμηλότερη ενέργεια διάσπασης δεσμού (BDE_{C-Si}) ανάμεσα σ' αυτά που μελετώνται, ενώ ταυτόχρονα οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν φωτοχημεία Fries και μάλιστα σε αποδόσεις ιδιαίτερα αυξημένες. Όπως έχει ήδη επισημανθεί όμως, η διαφορά στην ισχύ του δεσμού είναι τόσο μικρή που δεν επαρκεί ώστε να ενισχύσει την άνωθεν παρατήρηση. Ο πρώτος λοιπόν από τους παράγοντες που αναφέρει ο Michl φαίνεται να «ολισθαίνει» στην περίπτωση των ενώσεων που φέρουν ταυτόχρονα δύο χρωμοφόρα. Με τον τρόπο αυτό τίθεται ως επόμενος στόχος μελέτης ο ρόλος του χρωμοφόρου και μάλιστα στη συγκεκριμένη περίπτωση των δύο χρωμοφόρων.

➤ *Κεντρικό Χρωμοφόρο Σύστημα*

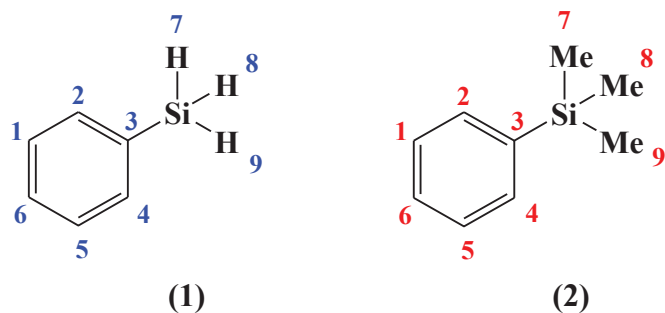
Στο σημείο αυτό λοιπόν το ερώτημα που καλείται να απαντηθεί είναι ποια από τις δύο κεντρικές σκελετικές δομές μεταξύ των (1b(A)) και (1b(B)) «επιλέγει» το μόριο ως βασικό χρωμοφόρο για τη διάσπαση του δεσμού C-Si και τη μετέπειτα φωτοχημική του δράση. Ουσιαστικά δηλαδή επιβάλλεται η διερεύνηση μιας γενικής μηχανιστικής πορείας η οποία ακολουθείται κατά τη διέγερση της ομάδας των

πολυχρωμοφορικών βενζυλοσιλανίων που μελετούνται. Για να προσεγγιστεί επαρκώς ένα τέτοιο ζήτημα απαιτείται η λεπτομερής θεωρητική διερεύνηση της βασικής και πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης των εν λόγω μορίων, διαδικασία ιδιαίτερα πολύπλοκη και απαιτητική εξαιτίας του όγκου των υποκαταστατών, που καθιστά τη μελέτη των παραπάνω μορίων με τη διατιθέμενη έως τώρα υπολογιστική δύναμη, σχεδόν απαγορευτική. Ωστόσο η μελέτη των S_1 καταστάσεων κρίνεται αναγκαία, αφενός μεν διότι η εποίκησή τους είναι αυτή που μεσολαβεί για το σχηματισμό των *photo-Fries* ενδιάμεσων, αφετέρου δε για λόγους επαλήθευσης και γεωμετρικά των πειραματικών δεδομένων, τα οποία αναφέρουν την ενέργεια απλής του βενζυλικού χρωμοφόρου χαμηλότερη κατά 2 kcal/mol σε σύγκριση με την ενέργεια της S_1 του φαινυλικού χρωμοφόρου. Βάσει αυτής της λογικής επιλέγονται δομικά απλούστερα μονοχρωμοφορικά μόρια με σκοπό την υπολογιστική μελέτη των S_0 και S_1 καταστάσεών τους, τα αποτελέσματα των οποίων θα μπορούσαν να συνθέσουν μια προσεγγιστική οπτική της επιλογής και δράσης του κεντρικού χρωμοφόρου για τα περισσότερα πολύπλοκα εξεταζόμενα μόρια. Τον παραπάνω ρόλο λοιπόν καλούνται να παίξουν το τριϋδρο-φαινυλο πυρίτιο (**PhSiH₃**), το τριμεθυλο-φαινυλο πυρίτιο (**PhSiMe₃**) και το τριμεθυλο-βενζυλο πυρίτιο (**PhCH₂SiMe₃**).

↳ *Βασική (S_0) και Πρώτη Απλή Διεγερμένη Κατάσταση (S_1) του φαινυλοσιλανο χρωμοφόρου*

Για τη θεωρητική μελέτη με τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT-TD) που ακολουθεί χρησιμοποιήθηκε η υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31G+(d) για όλες τις φασματικές καταστάσεις των υπό εξέταση μορίων. Οι πίνακες που παρατίθενται στην παρούσα παράγραφο αφορούν επιλεγμένες γεωμετρικές παραμέτρους, όπως αποστάσεις δεσμών μεταξύ των ατόμων (r σε Å), ανοίγματα επίπεδων και δίδρων γωνιών (θ και ϕ αντίστοιχα σε $^\circ$), καθώς και ηλεκτρικά φορτία των ατόμων κατά Mulliken (q σε e).

Ο τύπος των μελετηθέντων ενώσεων τριϋδρο-φαινυλο πυρίτιο (1) και τριμεθυλο-φαινυλο πυρίτιο (2) δίνεται σχηματικά παρακάτω:



(1) γενική δομή των ενώσεων και χρησιμοποιούμενη αρίθμηση

Στον πίνακα που ακολουθεί αποδίδεται αριθμητικά η γεωμετρία των ενώσεων (1) και (2), όπου είναι εμφανές μεταξύ άλλων ότι η τετραεδρικότητα του άνθρακα C3 διατηρείται και στην περίπτωση του υποκατεστημένου παραγώγου (2) στη θεμελιώδη του κατάσταση.

Ένωση	Κατάσταση	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3Si}	θ_{C2C3Si}	$\Phi_{C1C2C3Si}$
PhSiH ₃	S ₀	1.39 8	1.40 8	1.40 8	1.39 8	1.39 8	1.39 8	1.88 2	121.05 8	- 178.690
	S ₁	1.42 9	1.43 9	1.43 9	1.42 9	1.42 2	1.42 2	1.86 2	121.68 5	- 172.550
PhSiMe ₃	S ₀	1.39 8	1.40 9	1.40 9	1.39 8	1.39 8	1.39 7	1.89 8	121.42 9	- 178.255
	S ₁	1.42 9	1.44 1	1.44 1	1.42 9	1.42 2	1.42 2	1.87 8	121.84 8	- 171.774

Πίνακας 3.14: Γεωμετρικές παράμετροι των μορίων (1) και (2). Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες ($\theta, \varphi/^\circ$) {B3LYP/6-31G+(d)}

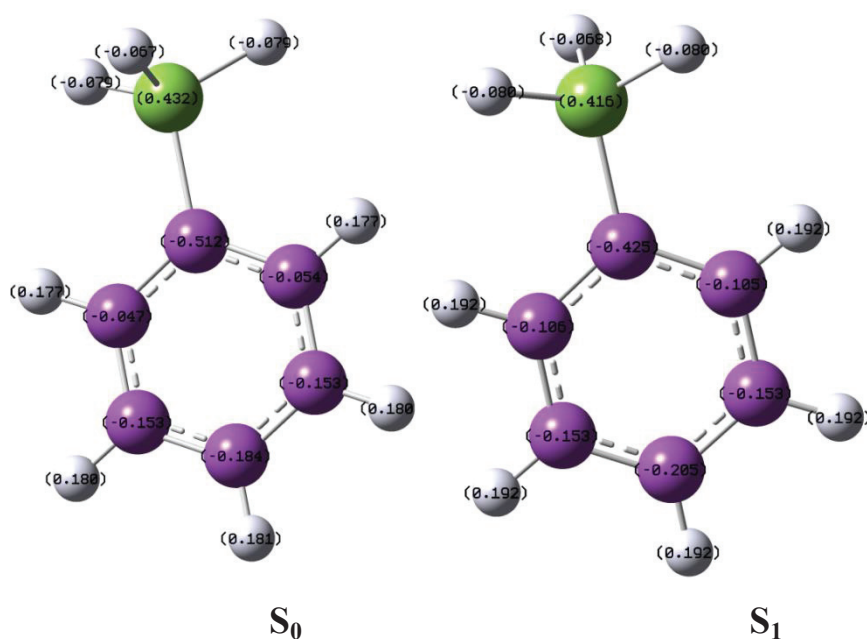
Τα στοιχεία του πίνακα 3.14 συνηγορούν στην επιμήκυνση του δεσμού C-Si με την υποκατάσταση των υδρογόνων στο άτομο του πυριτίου με μεθύλια. Μια μικρότερης έκτασης αύξηση παρατηρείται και στο μήκος του δεσμού C2-C3, ενώ ο δεσμός C1-C2 μοιάζει να μένει αμετάβλητος. Ακριβώς η ίδια τάση διαπιστώνεται και για την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση, ελαφρά επιμήκυνση δηλαδή των δεσμών C3-Si και C2-C3. Αξίζει ακόμη να αναφερθεί η μικρή αύξηση της επίπεδης γωνίας θ_{C2C3Si} (κατά 0.371°) και η ταυτόχρονη μείωση της διεδρης γωνίας $\varphi_{C1C2C3Si}$ κατά 0.435° .

Ένωση	Κατάσταση	q_{Si}	q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	$q_{H8/C8}$	$q_{H9/C9}$	$q_{H10/C10}$
PhSiH ₃	S ₀	0.432	-0.153	-0.047	-0.512	-0.079	-0.079	-0.067
	S ₁	0.416	-0.153	-0.105	-0.425	-0.080	-0.080	-0.068
PhSiMe ₃	S ₀	1.285	-0.376	0.068	-0.573	-0.956	-0.909	-0.957
	S ₁	1.243	-0.423	0.071	-0.532	-0.945	-0.897	-0.944

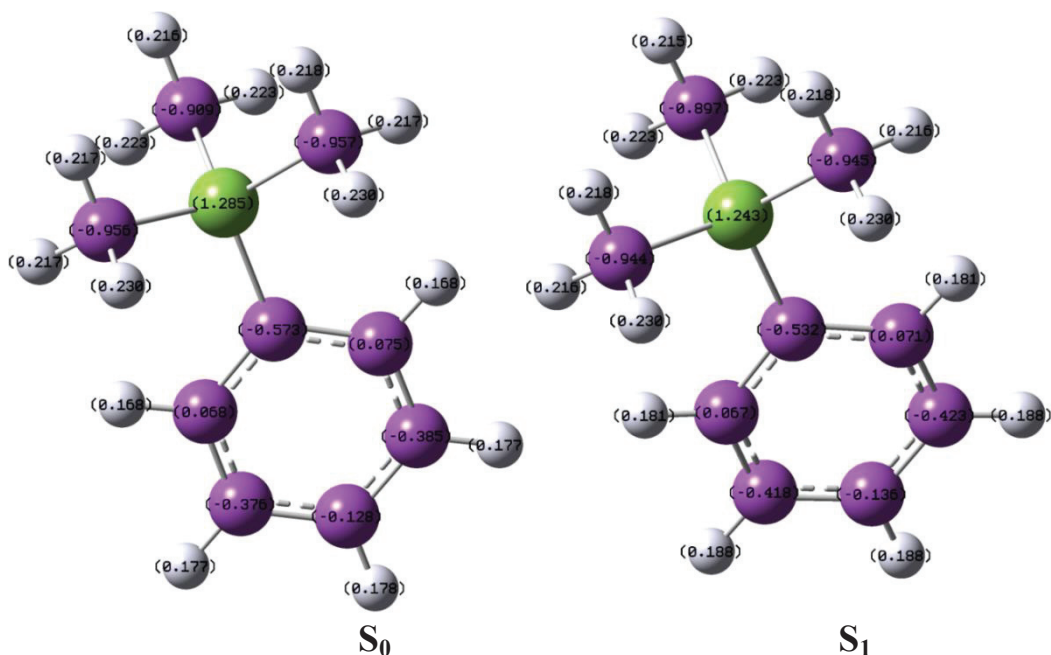
Πίνακας 3.15: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e)

Μεταβαίνοντας στα αποτελέσματα του δεύτερου πίνακα σημειώνεται ότι ο δεσμός C-Si είναι αρκετά πολωμένος και στις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις, με την εν λόγω πολικότητα να αυξάνεται με τη μεθυλο-υποκατάσταση. Το ηλεκτρικό φορτίο του ατόμου του πυριτίου εμφανίζει την πιο αξιοσημείωτη μεταβολή κατά τη διαδικασία αυτή. Η παρουσία των μεθυλίων στο άτομο του πυριτίου επιφέρει αύξηση του θετικού του φορτίου, ελάττωση δηλαδή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο Si, τόσο στη βασική όσο και στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση του μορίου (2). Μια πολύ μικρότερης κλίμακας αύξηση του αρνητικού φορτίου του ατόμου C3 παρατηρείται με την εισαγωγή των τριών μεθυλομάδων στο άτομο του πυριτίου και στις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_0 και S_1 .

Η γεωμετρία και οι προαναφερόμενες μεταβολές μπορούν να γίνουν πιο κατανοητές κατά την απεικόνιση των Mulliken φορτίων πάνω σε όλα τα άτομα των δύο ενώσεων στην S_0 και S_1 κατάσταση (σχήμα 3.11).



Mulliken φορτία του τριϋδρο-φαινυλο-πυριτίου (1) στις S_0 και S_1 καταστάσεις



Mulliken φορτία του τριμεθυλο-φαινυλο-πυριτίου (2) στις S_0 και S_1 καταστάσεις
Σχήμα 3.11

Ο ρόλος του μεθυλο-υποκαταστάτη στο άτομο του Si

Επιβεβαιώνεται λοιπόν και στην περίπτωση αυτή ο ρόλος της αλκυλο-υποκατάστασης και συγκεκριμένα το –I επαγωγικό φαινόμενο του μεθυλίου, που δρα έλκοντας ηλεκτρόνια και προκαλεί την αποδυνάμωση του δεσμού άνθρακα-πυριτίου (ως προς την ισχύ του).

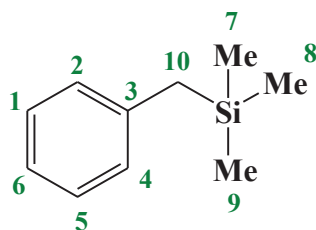
Ο ρόλος του φαινυλο-υποκαταστάτη στο άτομο του Si

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 1 διαπιστώνεται τόσο για το τριϋδρο-φαινυλο πυρίτιο, όσο και για το τριμεθυλο-φαινυλο πυρίτιο ότι η μετάβαση από τη θεμελιώδη στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση, δε συνεπάγεται ταυτόχρονη αύξηση του μήκους του ευπαθούς δεσμού C-Si, όπως θα ήταν αναμενόμενο. Σύμφωνα με τη θεωρία του χημικού δεσμού, όσο περισσότερο εξασθενίζει ένας δεσμός (μικρότερη ισχύ), τόσο περισσότερο αυξάνεται το μήκος του. Αντίθετα η διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ και στα δύο εξεταζόμενα μόρια επισύρει μείωση του μήκους του δεσμού C-Si, μια παρατήρηση η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει μία ένδειξη της μη ενεργού συμμετοχής του χρωμοφόρου του φαινυλίου στη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si. Ταυτόχρονα, κατά τη μετάβαση αυτή σημειώνεται επιμήκυνση όλων σχεδόν των δεσμών του αρωματικού δακτυλίου. Επιπλέον, η διέδρος γωνία μεταξύ των δύο επιπέδων που ορίζονται από τα άτομα C1C2C3 και C2C3Si ελαττώνεται κατά 6°

περίπου, ενώ συγχρόνως επέρχεται μικρή αύξηση της επίπεδης γωνίας θ_{C2C3Si} κατά 0.5° περίπου. Θα μπορούσε λοιπόν να πει κανείς ότι στην S_1 διεγερμένη κατάσταση σημειώνεται ένα είδος «διόγκωσης» του αρωματικού συστήματος των μορίων (1) και (2) που μελετώνται.

↳ Βασική (S_0) και Πρώτη Απλή Διεγερμένη Κατάσταση (S_1) του βενζυλοσιλανο χρωμοφόρου

Στη συνέχεια της θεωρητικής αυτής μελέτης λαμβάνει χώρα η ενασχόληση με την πρότυπη ένωση (3).



(3)

γενική δομή της ένωσης και χρησιμοποιούμενη αρίθμηση

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα βασικότερα στοιχεία της μοριακής γεωμετρίας του βενζυλο-τριμεθυλο πυριτίου στις καταστάσεις S_0 και S_1 . Από τα αποτελέσματα αυτά η μοριακή γεωμετρία δε φαίνεται να αλλάζει αισθητά, ως προς τη δομή και το σχήμα δηλαδή, κατά τη διέγερση του μορίου από τη βασική στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση.

Ένωση	Κατάσταση	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C10}
PhCH ₂ SiMe ₃	S_0	1.397	1.406	1.406	1.397	1.398	1.398	1.510
	S_1	1.428	1.434	1.434	1.428	1.419	1.419	1.469
		r_{C10Si}	r_{C7Si}	r_{C8Si}	r_{C9Si}	$\theta_{C3C10Si}$	$\varphi_{C1C2C3C10}$	$\varphi_{C2C3C10Si}$
	S_0	1.920	1.894	1.897	1.894	115.215	178.492	-89.446
S_1	1.967	1.889	1.894	1.888	114.269	178.579	-89.257	

Πίνακας 3.16: Γεωμετρικές παράμετροι του μορίου (3). Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες (θ , $\varphi/^\circ$) {TD-DFT/B3LYP/6-31G+(d)}

Η διεδρος γωνία που αφορά τα άτομα C2, C3, C10, Si μεταβάλλεται μόλις κατά 0.2° περίπου, από την S_0 στην S_1 κατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις είναι σχεδόν ίση

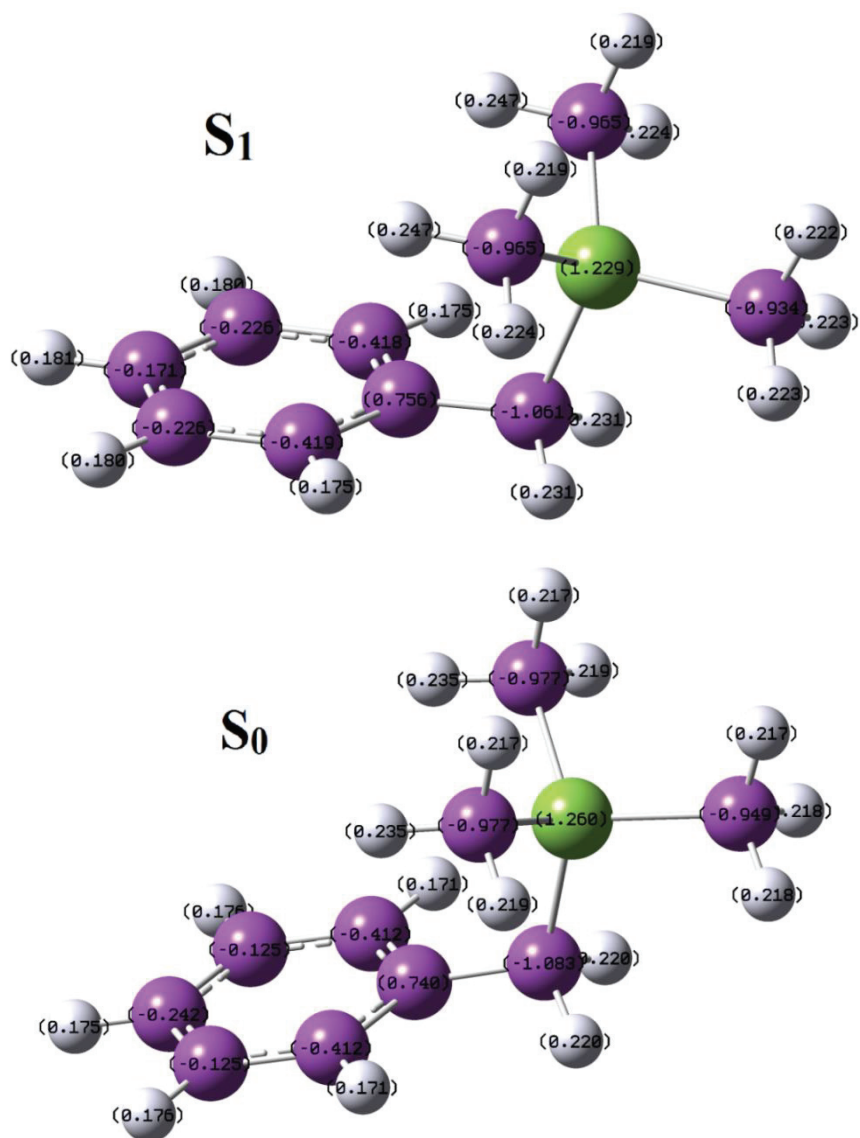
με 90°. Όλα τα μήκη που αφορούν τους δεσμούς μεταξύ των ανθρακατόμων αυξάνονται, εκτός του C3-C10 το μήκος του οποίου μειώνεται από 1.510 σε 1.469 Å. Ανάλογη μεταβολή παρατηρείται στο δεσμό μεταξύ των ατόμων C10 και Si, ο οποίος επιμηκώνεται κατά 0.047 Å. Στην S₀→S₁ μετάβαση οφείλεται η μείωση της γωνίας θ_{C3C10Si} κατά 1° περίπου, ενώ η απόκλιση από τη συνεπιπεδότητα (180-φ_{C1C2C3C10}) είναι σχεδόν ίδια και στις δύο καταστάσεις.

Συμπερασματικά, κατά τη διέγερση από τη θεμελιώδη στην S₁ κατάστασή της η ένωση (3) φαίνεται να διατηρεί το επίπεδο συμμετρικό σύστημα, «διογκωμένο» όμως όσον αφορά στα μήκη των δεσμών του δακτυλίου, με ταυτόχρονη χαλάρωση του δεσμού C10-Si. Ο πίνακας 3.17 περιλαμβάνει όλες τις τιμές των φορτίων των ατόμων του βενζυλο-τριμεθυλο πυριτίου.

Ένωση	Κατάσταση	q _{C1}	q _{C2}	q _{C3}	q _{C4}	q _{C5}	q _{C6}
PhC(CH ₃) ₃ SiMe ₃	S ₀	-0.125	-0.412	0.740	-0.412	-0.125	-0.242
	S ₁	-0.226	-0.418	0.756	-0.419	-0.226	-0.171
		q _{C10}	q _{Si}	q _{C7}	q _{C8}	q _{C9}	
	S ₀	-1.083	1.260	-0.977	-0.947	-0.977	
	S ₁	-1.061	1.229	-0.965	-0.934	-0.965	

Πίνακας 3.17: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e)

Τα αποτελέσματα του πίνακα αυτού φανερώνουν την αύξηση του αρνητικού φορτίου στα άτομα του δακτυλίου C1, C2, C4 και C5, καθώς και στο άτομο του πυριτίου (αύξηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Η ταυτόχρονη μείωση του αρνητικού φορτίου του ανθρακατόμου C10 αποκαλύπτει την ελάττωση στην πολικότητα του δεσμού C10-Si στην S₁ διεγερμένη κατάσταση. Για λόγους καλύτερης κατανόησης αλλά και σύγκρισης ακολουθεί σχήμα με τα Mulliken φορτία των ατόμων των ενώσεων (2) και (3) στις S₀ και S₁ καταστάσεις.



Σχήμα 3.12: Mulliken φορτία του βενζυλο-τριμεθυλο -πυριτίου (3) στις S_0 και S_1 καταστάσεις

Μια επιπρόσθετη και πιθανόν περισσότερο διασαφηνιστική εικόνα, ως προς το ρόλο των δύο χρωμοφώρων (φαίνυλο- έναντι βένζυλο-), προσφέρεται από υπολογισμούς σχετικά με τις ενέργειες των διάφορων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των υπό εξέταση ενώσεων (2) και (3), τα αποτελέσματα των οποίων δρουν επικουρικά της γεωμετρικής διερεύνησης των μορίων.

Οι ενεργειακές διαφορές ανάμεσα στις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_0 και S_1 για τα δύο εξεταζόμενα μόρια, καθώς και οι αντίστοιχες ενέργειες καταγράφονται στον πίνακα 3.18. Να σημειωθεί εδώ ότι όλοι οι υπολογισμοί που αναφέρονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και το σύνολο βάσης 6-31G+(d). Η μονάδα ενέργειας που χρησιμοποιείται είναι το Hartree (h), ενώ οι ενεργειακές διαφορές εκφράζονται σε kcal/mol (1

$h=627.5095$ kcal/mol). Τα σύμβολα E^0 και E^e αποδίδονται στην ηλεκτρονική ενέργεια της εκάστου κατάστασης συμπεριλαμβανομένης και μη της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου (ZPE) αντίστοιχα, ενώ η αναπαράσταση $\Delta(S_1-S_0)$ αφορά την αδιαβατική ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης.

Ένωση	Κατάσταση	Ενέργεια		Ενεργειακή διαφορά	
		E^e	E^0	$\Delta(S_1-S_0)^e$	$\Delta(S_1-S_0)^0$
PhSiMe ₃	S ₀	-640.938955	-640.736678	118.05	114.43
	S ₁	-640.750832	-640.554326		
PhCH ₂ SiMe ₃	S ₀	-680.256301	-680.026398	114.53	110.54
	S ₁	-680.073792	-679.850244		

Πίνακας 3.18: Ενέργειες (σε h) και ενεργειακές διαφορές (σε kcal/mol) για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των ενώσεων (2) και (3)

Συγκρίνοντας την ενεργειακή διαφορά S_1-S_0 των δύο μορίων διαπιστώνεται ότι το μικρότερο ποσό ενέργειας απαιτείται από το βενζυλο-τριμεθυλο πυρίτιο ώστε να μεταβεί στην S_1 διεγερμένη κατάστασή του. Στην περίπτωση του τριμεθυλο-φαινυλο πυρίτιου απαιτείται ένα επιπλέον ποσό ενέργειας 3.89 kcal/mol για την αντίστοιχη μετάβαση. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα το ίδιο ποσό ενέργειας υπολογίζεται περίπου στα 2 kcal/mol. Επιπρόσθετα όσον αφορά το μόριο του βενζυλο-τριμεθυλο πυρίτιου, η απλή του κατάσταση εξεταζόμενη από την ομάδα του Hiratsuka παρουσιάζεται ενεργειακά χαμηλότερη κατά 6 kcal/mol, ενώ η αντίστοιχη πειραματική τιμή εμφανίζεται ελαττωμένη κατά 4 kcal/mol περίπου σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής.

Σημείωση: Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν εξ' αυτών αναφέρονται σε δεδομένα που αφορούν την αέρια φάση των μορίων και αντανακλούν την εσωτερική ηλεκτρονική φύση των υποκαταστατών.

Μετά την ολοκλήρωση του ελέγχου των παραπάνω μονοχρωμοφορικών μορίων, τη σκυτάλη σε αυτή την υπολογιστική από γεωμετρικής και ενεργειακής σκοπιάς μελέτη των S_0 και S_1 καταστάσεων, λαμβάνει το δομικά απλούστερο από τα διχρωμοφορικά συστήματα που εξετάζονται βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυρίτιο (1x). Με τον τρόπο αυτόν επιχειρείται μια σύγκριση της προκύψασας γεωμετρίας της 1x στην απλή της κατάσταση με τα γεωμετρικά αποτελέσματα των S_1 καταστάσεων των πρότυπων

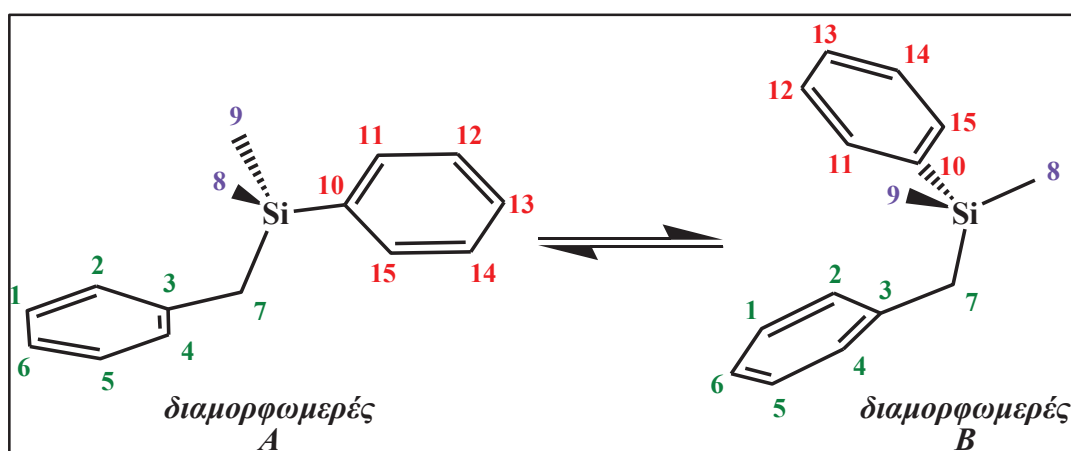
μορίων 2 και 3 που μελετήθηκαν άνωθεν, ώστε να διαπιστωθεί η συμμετοχή ποιου από τα δύο χρωμοφόρα συμβάλλει αποτελεσματικά στη μετέπειτα κυρίαρχη φωτοχημική της πορεία, δηλαδή την 1,3 μετανάστευση της διμεθυλο-φαινυλο-πυριτυλομάδας στην *ortho*-θέση του αρωματικού δακτυλίου.

↳ *Βασική (S_0) και Πρώτη Απλή Διεγερμένη Κατάσταση (S_1) του βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου*

Αρχικά για συγκριτικούς λόγους με τις ενώσεις 2 και 3, η μελέτη του μορίου πραγματοποιήθηκε με την χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (TD-DFT) και την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) με σύνολο βάσης το 6-31G+(d), εμφανίζοντας όμως την S_1 διεγερμένη κατάσταση του μορίου ελαφρώς διασπαστική. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά το απλούστερο συναρτησιακό σύνολο 6-31G(d). Παρόλο που η εφαρμογή και αυτού του συνόλου παρουσιάζει το μόριο στην S_1 κατάστασή του να «αγγίζει» τη διάσπαση, ωστόσο η TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) αποτελεί μια επαρκώς ακριβή μέθοδο για τη διεξοδική διερεύνηση από ενεργειακής σκοπιάς της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας δεν είναι τόσο ακριβής όσο μια μέθοδος υψηλού βαθμού συσχέτισης, όπως η CASPT2 ή η CC3, αποτελεί όμως μια αρκετά οικονομική από άποψη υπολογιστικής ισχύος, μέθοδο ώστε να εφαρμόζεται σε μεγάλα μόρια, όπως στην παρούσα περίπτωση. Επιπλέον, αναζητώντας καλύτερα αποτελέσματα με την ίδια μέθοδο όσον αφορά τη γεωμετρία και την ενέργεια της απλής κατάστασης της 1x, εφαρμόστηκε και η αυτόνομη απλή συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X) με συναρτησιακό σύνολο βάσης το 6-31+G(d,p). Η μέθοδος αυτή παρόλο που «τοποθετεί» την υπό μελέτη ουσία ενεργειακά υψηλότερα, παρουσιάζει ωστόσο την ίδια γεωμετρία συγκριτικά με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke.

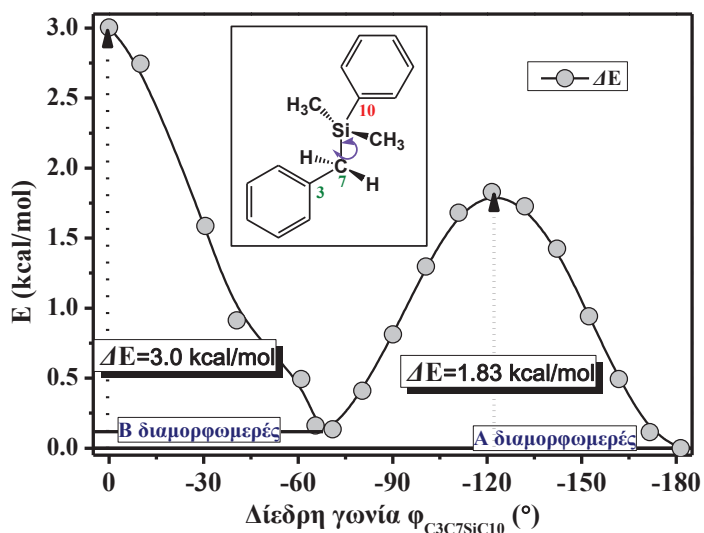
Η θεωρητική μελέτη του μορίου του βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου (1x) ξεκινάει με τη διερεύνηση αρχικά της βασικής του κατάστασης S_0 με την απλούστερη συγκριτικά B3LYP και σύνολο βάσης το 6-31G(d). Διαπιστώνεται η ύπαρξη δύο διαφορετικών διαμορφώσεων A και B της ένωσης που αντιστοιχούν στα ενεργειακά ελάχιστα της θεμελιώδους της κατάστασης, με το σχηματισμό του δεύτερου

διαμορφωμερούς να οφείλεται στη δυνατότητα περιστροφής του βενζυλικού σ-δεσμού.



Σχήμα 3.13

Η περιστροφή αυτή δε γίνεται ανεμπόδιστα άλλα για να οδηγηθεί η αρχική δομή Α στη δομή του διαμορφωμερούς Β επιβάλλεται να υπερπηδηθεί ένα ορισμένο μικρό **ενεργειακό φράγμα**, της τάξης των 1.83 kcal/mol (DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)), έτσι ώστε τα δύο φαινύλια να βρεθούν ομόρροπα το ένα ως προς το άλλο.



Σχήμα 3.14

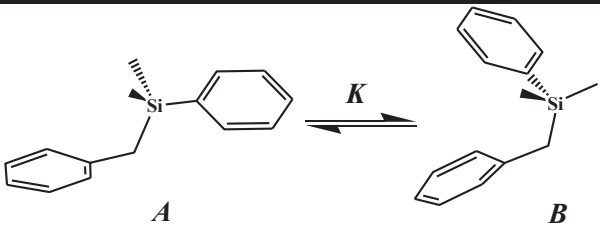
Ενώ, εάν τα δύο φαινύλια εξαναγκαστούν να περάσουν το ένα πάνω από το άλλο, τότε η ενέργεια ανεβαίνει στα 3 kcal/mol. Το γεγονός αυτό αποκλείει και την πιθανότητα της αποκλειστικής παρουσίας κάποιου σταθεροποιημένου ισομερούς μέσω αλληλεπίδρασης των π-π τροχιακών των φαινυλίων στη θεμελιώδη κατάσταση

του μορίου, γεγονός το οποίο επικαλείται και ο Leigh για τα αυξημένα παρατηρούμενα ποσοστά του προϊόντος μετάθεσης της 1x, έναντι του κλασσικού μορίου του βενζυλο τριμεθυλοπυριτίου.

Η κινητική σταθερότητα ενός διαμορφομερούς εξαρτάται (σε μια δεδομένη θερμοκρασία) από το ύψος των δύο φραγμάτων δυναμικού που το περιβάλλουν και κάνουν δυνατή την ύπαρξή του. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φράγματα αυτά (torsional barriers) έχουν ύψος που κυμαίνεται μεταξύ ελάχιστου και 45-50 kJ/mol. Η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης E_a που απαιτείται για την υπερπήδησή τους είναι προσιτή στη συνήθη θερμοκρασία μέσω της θερμικής κίνησης των μορίων, και συνεπώς τα διαμορφομερή που ορίζονται από αυτά τα φράγματα **αλληλομετατρέπονται ταχύτατα** ήδη σε θερμοκρασία δωματίου και συνεπώς βρίσκονται σε κατάσταση **θερμοδυναμικής ισορροπίας**.

Επομένως οι διάφορες επιμέρους μορφές-διατάξεις, θα έχουν διαφορετική εσωτερική ενέργεια. Επειδή όμως η κινητική ενέργεια των μορίων λόγω θερμικής κίνησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια περιστροφής, αυτές οι διατάξεις δεν είναι κατά κανόνα απομονώσιμες στη συνηθισμένη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση των διαμορφωμερών A και B που εξετάζονται, η μεταξύ τους ενέργεια ΔG στη βασική τους κατάσταση υπολογίστηκε με τις δύο βάσεις που προαναφέρθηκαν και βρέθηκε: $\Delta G_{S_0}=0.157$ kcal/mol [B3LYP/6-31G(d)] και $\Delta G_{S_0}=0.480$ kcal/mol [M062X/6-31+G(d,p)]. Οι τιμές αυτές της ενέργειας μπορούν να χαρακτηριστούν πολύ μικρές και συνεπώς στην θερμοκρασία περιβάλλοντος στη θεμελιώδη S_0 κατάσταση υπάρχουν σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann και τα δύο διαμορφομερή και μάλιστα σε αναλογία περίπου 60-40% και 70-30% του A έναντι του B για τις δύο εφαρμοζόμενες μεθόδους αντίστοιχα (πίνακας 3.19). Ωστόσο, μεταβαίνοντας στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση παρατηρείται μια σημαντική ανατροπή στην πληθυσμοποίηση (population) της S_1 κατάστασης από τα διεγερμένα πλέον διαμορφομερή A και B. Η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταξύ των δύο δομών υπολογίστηκε $\Delta G_{S_1}= -3.089$ kcal/mol (και $\Delta E^e_{S_1}= -4.186$ kcal/mol) με τη μέθοδο B3LYP/6-31G(d), ενώ η αντίστοιχη διαφορά στην ηλεκτρονιακή ενέργεια βρέθηκε $\Delta E^e_{S_1}= -1.200$ kcal/mol με τη μέθοδο M062X/6-31+G(d,p), τιμές οι οποίες αντιστοιχούν σε αναλογία ~99-1% και ~83-17% υπέρ του B διεγερμένου διαμορφομερούς.

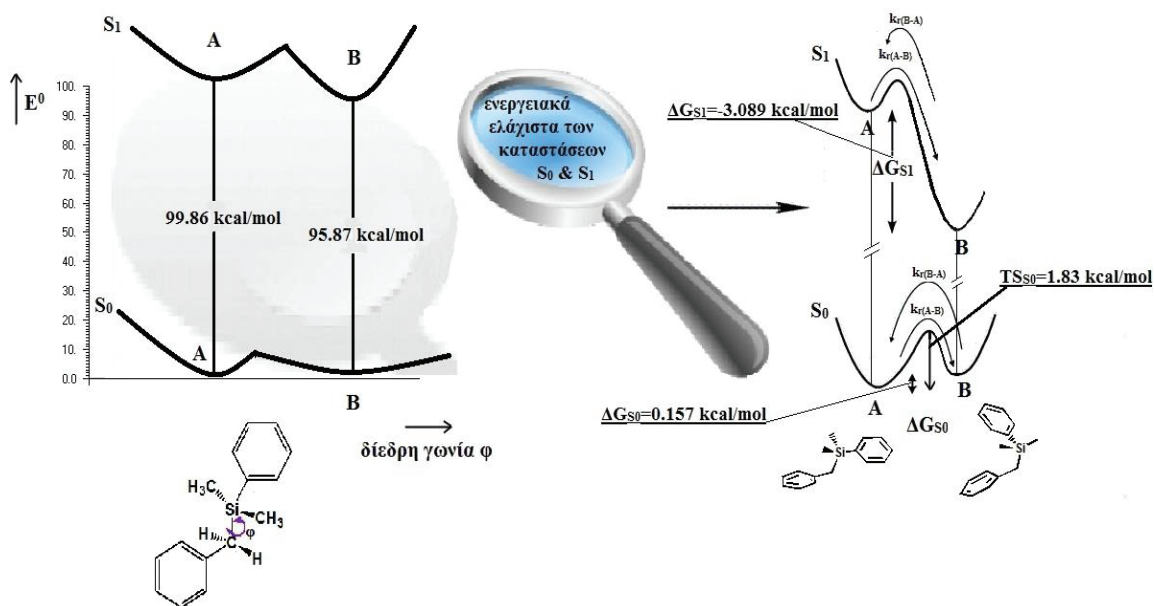


- $K = [B] / [A]$
- $\Delta G^0 = -1.36 \log K$
(kcal/mol)

Μέθοδος	Κατάσταση	ΔG ⁰ (kcal/mol)	K	B (%)	A (%)
DFT/B3LYP/6-31G(d)		0.157	0.767	~40	~60
	S ₀	-3.089			
TD-DFT/B3LYP/6-31G(d)	S ₁	(ΔE _e = - 4.186)	186.776	~99	~1
DFT/M062X/6-31+G(d,p)	S ₀	0.480	0.444	~30	~70
TD-DFT/M062X/6-31+G(d,p)	*S ₁	(ΔE _e = - 1.200)	-	(~83)	(~17)

Πίνακας 3.19: Ελεύθερη ενέργεια (ΔG^0), σταθερά ισορροπίας (K) και % αναλογίες των δομών A και B της ένωσης 1x στη βασική S_0 και την S_1 διεγερμένη κατάσταση, με τη χρήση δύο διαφορετικών βάσεων [B3LYP/6-31G(d) και M062X/6-31+G(d,p)]. *Οι τιμές εντός παρενθέσεων αφορούν προσεγγιστικά αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί με βάση τη διαφορά στην ηλεκτρονιακή ενέργεια της S_1 (ΔE_e)

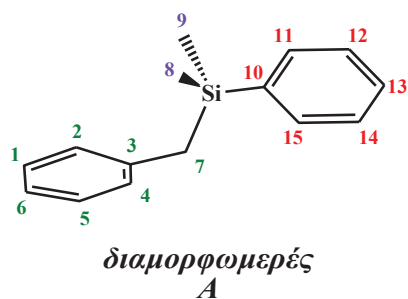
Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι στη βασική κατάσταση S_0 του μορίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συνυπάρχουν σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann και τα δύο διαμορφωμερή **A** (~60%) και **B** (~40%). Στη συνέχεια, υπολογίζοντας την ενέργεια της S_1 των δύο δομών, αυτό που προκύπτει είναι ότι η απλή του λιγότερου σταθερού (στη βασική κατάσταση) διαμορφωμερούς, είναι ενεργειακά σταθερότερη, άρα και πιο εποικισμένη (**A** (~1%) και **B** (~99%)), εφόσον βέβαια το μόριο διαθέτει αρκετό χρόνο ώστε να υποστεί ισομερίωση. Τα συμπεράσματα αυτά σχετικά με την πληθυσμοποίηση των ενεργειακών ελαχίστων των S_0 και S_1 καταστάσεων των διαμορφώσεων A και B του μορίου 1x (εξαγόμενα με τη μέθοδο DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)), συνοψίζονται κατά κάποια έννοια στο σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15

Οι διαφορές στην ηλεκτρονιακή ενέργεια μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης που υπολογίζονται με την ίδια μέθοδο παρατίθενται αναλυτικότερα παρακάτω και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της βάσης M062X/6-31+G(d,p).

Στους πίνακες που ακολουθούν περιλαμβάνονται τα βασικότερα στοιχεία της μοριακής γεωμετρίας των διαμορφώσεων A και B του βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου (1x) στις καταστάσεις S_0 και S_1 . Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται έχουν προκύψει με την χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (TD-DFT) και την εφαρμογή αρχικά της προαναφερθείσας υβριδικής τριπαραμετρικής συναρτησιακής του Becke (B3LYP) με σύνολο βάσης το 6-31G(d).

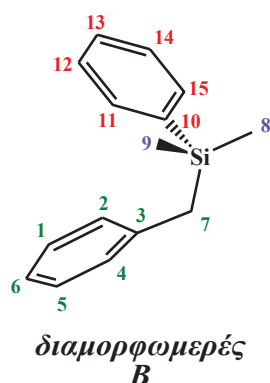


PhCH ₂ SiMe ₂ Ph (A)	r _{C1C2}	r _{C2C3}	r _{C3C4}	r _{C4C5}	r _{C5C6}	r _{C6C1}	r _{C3C7}	r _{C7Si}	
	S ₀	1.395	1.404	1.404	1.395	1.396	1.396	1.509	1.919
	S ₁	1.379	1.436	1.435	1.378	1.409	1.408	1.421	2.142
	r _{C10Si}	r _{C10C11}	r _{C11C12}	r _{C12C13}	r _{C13C14}	r _{C14C15}	r _{C15C10}	r _{C8Si}	
	S ₀	1.894	1.407	1.397	1.395	1.397	1.395	1.408	1.893
	S ₁	1.793	1.461	1.375	1.423	1.421	1.375	1.459	1.902
	r _{C9Si}	θ _{C3C7Si}	θ _{C11C10Si}	θ _{C7SiC10}	φ _{C12C11C10Si}	φ _{C5C4C3C7}	φ _{C4C3C7Si}	φ _{C3C7SiC10}	
	S ₀	1.891	114.603	122.136	107.760	-179.397	178.690	-89.608	178.632
	S ₁	1.889	114.991	117.052	102.708	162.643	179.841	-92.250	-170.494

Πίνακας 3.20: Γεωμετρικές παράμετροι του διαμορφωμερούς A του μορίου (1x). Μήκη δεσμών (r/Å), γωνίες (θ, φ/°) {DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)}

Κατά τη μετάβαση από τη βασική στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις στα μήκη των δεσμών των ανθρακατόμων τόσο του βενζυλοπυριτικού όσο και του φαινυλοπυριτικού χρωμοφόρου. Σύμφωνα με τον πίνακα 3.19, οι σημαντικότερες μειώσεις αφορούν τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων C10-Si κατά 0.100 Å περίπου και C3-C7 κατά ~0.090 Å, ενώ η μεγαλύτερη επιμήκυνση καταγράφεται στο δεσμό C7-Si (~0.220 Å).

Σχεδόν ταυτόσημα εμφανίζονται τα μήκη των αντίστοιχων δεσμών του διαμορφωμερούς B, οι τιμές των οποίων παρατίθενται στον πίνακα 3.21 που ακολουθεί.



		r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C7}	r_{C7Si}	
PhCH₂SiMe₂Ph (B)	S ₀	1.395	1.404	1.404	1.396	1.396	1.396	1.509	1.919	
	S ₁	1.380	1.443	1.438	1.374	1.416	1.405	1.420	2.149	
			r_{C10Si}	r_{C10C11}	r_{C11C12}	r_{C12C13}	r_{C13C14}	r_{C14C15}	r_{C15C10}	r_{C8Si}
	S ₀	1.893	1.407	1.396	1.395	1.396	1.396	1.408	1.891	
	S ₁	1.794	1.448	1.374	1.429	1.412	1.381	1.462	1.897	
			r_{C9Si}	θ_{C3C7Si}	$\theta_{C11C10Si}$	$\theta_{C7SiC10}$	$\varphi_{C12C11C10Si}$	$\varphi_{C5C4C3C7}$	$\varphi_{C4C3C7Si}$	$\varphi_{C3C7SiC10}$
	S ₀	1.896	114.960	121.710	110.092	-179.023	178.966	-94.028	-65.564	
	S ₁	1.888	105.048	122.390	108.112	174.272	178.762	-102.549	-66.332	

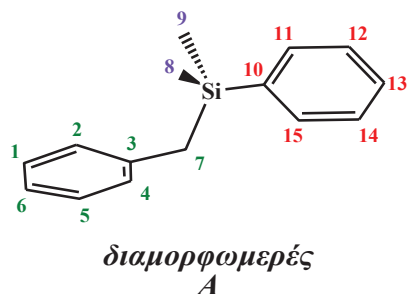
Πίνακας 3.21: Γεωμετρικές παράμετροι του διαμορφωμένου B του μορίου (1x). Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες ($\theta, \varphi/^\circ$) {DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)}

Οι πιο αξιοσημείωτες ωστόσο διαφορές μεταξύ των δύο αυτών δομών τόσο στη θεμελιώδη, όσο και στην απλή διεγερμένη S₁ κατάσταση έγκεινται στα ανοίγματα των γωνιών τους. Πιο συγκεκριμένα στο A διαμορφωμένες η επίπεδη γωνία που σχηματίζουν τα άτομα C11, C10 και Si φαίνεται να μειώνεται από τις 122.136° στις 117.052°, ενώ αντίστοιχη ελάττωση (κατά 5°) παρατηρείται και στο μέτρο της γωνίας μεταξύ των ατόμων C7, Si, C10, η οποία στην S₁ κατάσταση της A δομής ισούται με 102.708°. Η μείωση που καταγράφεται για την ίδια γωνία στο διαμορφωμένες B ανέρχεται μόλις στις 2° περίπου, με ταυτόχρονη μικρή αύξηση της $\theta_{C11C10Si}$ κατά 0.7° περίπου.

Όσον αφορά τις διέδρες γωνίες, στη βασική κατάσταση η διαφορετικότητα ανάμεσα στις δύο διαμορφώσεις έγκειται στη γωνία μεταξύ των επιπέδων που ορίζουν τα άτομα C3, C7, Si και C7, Si, C10. Στο A διαμορφωμένες η γωνία $\varphi_{C3C7SiC10} = -178.632^\circ$ παρουσιάζει μια μείωση της τάξης των 8° περίπου κατά τη μετάβαση του μορίου στην S₁, ενώ στο B διαμορφωμένες η ίδια γωνία $\varphi_{C3C7SiC10} = -65.564^\circ$ αυξάνεται κατά μόλις 0.8°. Χαρακτηριστική είναι επίσης στη βασική κατάσταση της δομής B του μορίου η απομάκρυνση από την καθετότητα του δεσμού C7-Si ως προς τον δακτύλιο του βενζυλικού χρωμοφόρου, σε σύγκριση με την A διαμόρφωση στην ίδια κατάσταση.

Οι πίνακες 3.22 και 3.23 περιλαμβάνουν όλες τις τιμές των φορτίων των ανθρακατόμων και του πυριτίου των διαμορφωμένων A και B αντίστοιχα της ένωσης

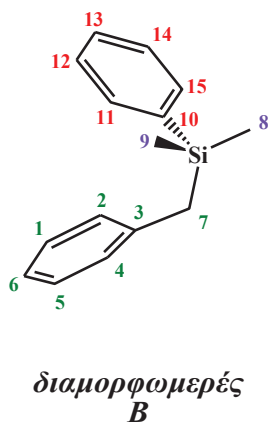
βενζυλο-διμεθυλο-φαινυλο πυρίτιο (1x) στη βασική και την S₁ διεγερμένη κατάσταση.



Ένωση	Κατάσταση	q _{C1}	q _{C2}	q _{C3}	q _{C4}	q _{C5}	q _{C6}	q _{C7}	q _{Si}	
PhCH ₂ SiMe ₂ Ph (A)	S ₀	-0.128	-0.182	0.174	-0.182	-0.128	-0.135	-0.572	0.691	
	S ₁	-0.125	-0.189	0.236	-0.191	-0.124	-0.149	-0.622	0.650	
			q _{C8}	q _{C9}	q _{C10}	q _{C11}	q _{C12}	q _{C13}	q _{C14}	q _{C15}
	S ₀	-0.666	-0.672	-0.036	-0.183	-0.119	-0.134	-0.122	-0.176	
	S ₁	-0.650	-0.663	-0.048	-0.173	-0.118	-0.130	-0.119	-0.163	

Πίνακας 3.22: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (*q/e*) του στροφομερούς A της 1x {DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)}

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρείται η αύξηση του ηλεκτρικού φορτίου στα άτομα του πυριτίου και του ανθρακατόμου C7, φανερώνοντας την πολύ μικρή αύξηση της πολικότητας του δεσμού C7-Si κατά τη μετάβαση από την S₀ στην S₁ διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ipso άνθρακα C3 μειώνεται σημαντικά κατά τη διέγερση εμφανίζοντας έτσι αυξημένη την πολικότητα του δεσμού C3-C7, ενώ ο ipso άνθρακας C10 παρουσιάζει ελαφρώς αυξημένο αρνητικό φορτίο.



Ένωση	Κατάσταση	q _{C1}	q _{C2}	q _{C3}	q _{C4}	q _{C5}	q _{C6}	q _{C7}	q _{Si}
PhCH ₂ SiMe ₂ Ph (B)	S ₀	-0.130	-0.176	0.210	-0.184	-0.129	-0.135	-0.567	0.689
	S ₁	-0.128	-0.187	0.173	-0.188	-0.124	-0.151	-0.598	0.643
		q _{C8}	q _{C9}	q _{C10}	q _{C11}	q _{C12}	q _{C13}	q _{C14}	q _{C15}
	S ₀	-0.665	-0.672	-0.038	-0.174	-0.120	-0.134	-0.122	-0.180
	S ₁	-0.644	-0.663	-0.033	-0.160	-0.122	-0.130	-0.124	-0.165

Πίνακας 3.23: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e) του στροφομερούς B της 1x {DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)}

Παρόμοια εμφανίζονται τα φορτία των ατόμων του διαμορφωμερούς B.

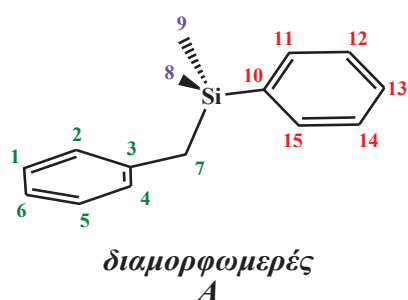
Ο υπολογισμός της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων S₀ και S₁ της ένωσης 1x επικουρεί τη γεωμετρική προσέγγιση και όπως αναφέρθηκε και προωύτερα, η εφαρμογή της υβριδικής τριπαραμετρικής συναρτησιακής του Becke (B3LYP) και του συνόλου βάσης 6-31G(d) εμφανίζει την απλή διεγερμένη κατάσταση του υπό μελέτη μορίου επικοισμένη κατά 99% περίπου από το διεγερμένο διαμορφωμερές B, η δομή του οποίου φαίνεται να πλησιάζει περισσότερο τη γεωμετρία του *photo*-Fries ενδιάμεσου, συμπέρασμα που προκύπτει από τη διαδικασία relax-scan του δεσμού C-Si στην S₁ κατάσταση. Οι τιμές της αδιαβατικής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης συμπεριλαμβανομένης [$\Delta E^0_{(S_1-S_0)}$] και μη [$\Delta E^e_{(S_1-S_0)}$] της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου (ZPE) για τα δύο διαμορφωμερή A και B εμφανίζονται παρακάτω (πίνακας 3.24).

Διαμόρφωση	Κατάσταση	Ενέργεια		Ενεργειακή διαφορά	
		E ^e	E ⁰	$\Delta(S_1-S_0)^e$	$\Delta(S_1-S_0)^0$
A	S ₀	-871.973511	-871.688614	103.05	99.86
	S ₁	-871.809290	-871.529471		
B	S ₀	-871.973250	-871.688365	98.70	95.87
	S ₁	-871.815961	-871.535584		

Πίνακας 3.24: Ενέργειες (σε h) και ενεργειακές διαφορές (σε kcal/mol) για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των δομών (A) και (B) της ένωσης 1x {DFT-TD/B3LYP/6-31G(d)}

Η χρήση της υβριδικής τριπαραμετρικής του Becke επιβεβαιώνει και ενεργειακά τη συμμετοχή του B διαμορφωμερούς (~4 kcal/mol χαμηλότερα από την S₁ του A) στο σχηματισμό του *photo*-Fries ενδιάμεσου μέσω της S₁ διεγερμένης κατάστασης. Ωστόσο με το συναρτησιακό σύνολο 6-31G(d) φαίνεται να λαμβάνονται χαμηλότερες τιμές όσον αφορά τις παραπάνω ενέργειες σε σύγκριση με το αντίστοιχο 6-31G+(d), έτσι ώστε να μην είναι δυνατή εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος σχετικά με τον ανταγωνισμό των δύο ομάδων, βενζυλοπυριτικής έναντι φαινυλοπυριτικής, για τον κεντρικό ρόλο του χρωμοφόρου συστήματος στο υπό μελέτη διχρωμοφορικό σύστημα. Όλα αυτά βέβαια, αφορούν την ενεργειακή προσέγγιση του ζητήματος, διότι *γεωμετρικά* η χρήση της μεθόδου TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) δείχνει τη *επίδραση και των δύο χρωμοφόρων στη διάσπαση του κεντρικού δεσμού μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης*.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (TD-DFT) και την εφαρμογή της αυτόνομης απλής συναρτησιακής των Truhlar και Zhao (M062X) με συναρτησιακό σύνολο βάσης το 6-31+G(d,p) και αφορούν τη διερεύνηση της θεμελιώδους S₀ και της διεγερμένης S₁ κατάστασης ως προς τη γεωμετρία και την ενέργειά τους. Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα βασικότερα στοιχεία της μοριακής γεωμετρίας των διαμορφώσεων A και B του βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου (1x) στις καταστάσεις αυτές.



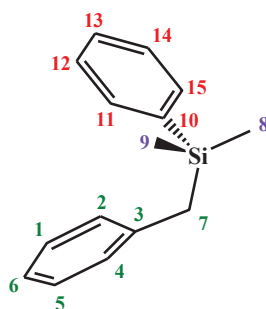
	Γ_{C1C2}	Γ_{C2C3}	Γ_{C3C4}	Γ_{C4C5}	Γ_{C5C6}	Γ_{C6C1}	Γ_{C3C7}	Γ_{C7Si}
PhCH₂SiMe₂Ph	S ₀	1.393	1.401	1.401	1.393	1.394	1.394	1.503
	S ₁	1.422	1.430	1.430	1.422	1.418	1.417	1.464
	Γ_{C10Si}	Γ_{C10C11}	Γ_{C11C12}	Γ_{C12C13}	Γ_{C13C14}	Γ_{C14C15}	Γ_{C15C10}	Γ_{C8Si}
S ₀	1.885	1.402	1.395	1.393	1.395	1.393	1.404	1.879

S ₁	1.881	1.403	1.394	1.394	1.395	1.393	1.404	1.875
	r _{C9Si}	θ _{C3C7Si}	θ _{C11C10Si}	θ _{C7SiC10}	φ _{C12C11C10Si}	φ _{C5C4C3C7}	φ _{C4C3C7Si}	φ _{C3C7SiC10}
S ₀	1.881	111.672	122.104	108.016	-179.426	177.498	-87.976	-179.778
S ₁	1.875	110.089	121.613	105.696	-178.762	176.403	-88.816	-179.645

Πίνακας 3.25: Γεωμετρικές παράμετροι του διαμορφωμερούς A του μορίου (1x). Μήκη δεσμών (r/Å), γωνίες (θ, φ/°) {TD/M062X/6-31G+(d,p)}

Παρατηρείται (πίνακας 3.25) ότι τα μήκη των δεσμών άνθρακα-άνθρακα που ανήκουν στον αρωματικό δακτύλιο του βενζυλο χρωμοφόρου (πράσινο χρώμα) αυξάνονται (κατά περίπου 0.020-0.030 Å), εξαιρουμένου του C3-C7 το μήκος του οποίου μειώνεται από 1.503 σε 1.464 Å. Σχεδόν ανεπαίσθητη είναι η μεταβολή των δεσμών ανάμεσα στα άτομα άνθρακα των μεθυλομάδων και του πυριτίου, ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων C7 και Si παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιμήκυνση δεσμού του συστήματος κατά 0.042 Å. Όσον αφορά τους δεσμούς μεταξύ των ανθρακατόμων του φαινυλο χρωμοφόρου (κόκκινο χρώμα), τα μήκη τους δεν φαίνεται να επηρεάζονται από τη διέγερση στην απλή κατάσταση. Τόσο η μείωση της γωνίας θ_{C3C7Si} κατά 1.5° περίπου, όσο και η αύξηση της απόκλισης από τη συνεπιπεδότητα (180°-φ_{C5C4C3C7}) κατά 1° περίπου αποδίδονται στην S₀→S₁ μετάβαση. Η διεδρος γωνία που αφορά τα άτομα C4, C3, C7, Si αυξάνεται σχεδόν κατά 0.9° από την S₀ στην S₁ κατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις πλησιάζει την καθετότητα. Την πιο αξιοσημείωτη μεταβολή μεταξύ των γωνιών, παρουσιάζει αυτή που σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων C7, Si, C10, η οποία μειώνεται κατά 2.5° περίπου, κατά την παραπάνω διέγερση.

Ελάχιστες διαφορές παρατηρούνται σε σύγκριση με το διαμορφωμερές B όσον αφορά τα μήκη των δεσμών και τα μέτρα των γωνιών, με εξαίρεση τις διεδρες γωνίες φ_{C4C3C7Si} και φ_{C3C7SiC10}, χαρακτηριστικά στα οποία οφείλεται και η διαφοροποίηση και των δύο δομών εξ αρχής.



διαμορφωμερές
B

	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C5}	r_{C5C6}	r_{C6C1}	r_{C3C7}	r_{C7Si}	
PhCH ₂ SiMe ₂ Ph	S ₀	1.393	1.400	1.401	1.394	1.394	1.394	1.503	1.906
	S ₁	1.420	1.429	1.431	1.419	1.417	1.418	1.462	1.952
		r_{C10Si}	r_{C10C11}	r_{C11C12}	r_{C12C13}	r_{C13C14}	r_{C14C15}	r_{C15C10}	r_{C8Si}
	S ₀	1.883	1.402	1.395	1.393	1.395	1.393	1.405	1.881
	S ₁	1.874	1.402	1.396	1.392	1.397	1.392	1.405	1.877
		r_{C9Si}	θ_{C3C7Si}	$\theta_{C11C10S}$	$\theta_{C7SiC10}$	$\Phi_{C12C11C10S}$	$\Phi_{C5C4C3C}$	$\Phi_{C4C3C7S}$	$\Phi_{C3C7SiC1}$
	S ₀	1.882	111.758	121.764	109.044	179.088	176.200	-83.404	-54.019
	S ₁	1.880	109.633	121.460	109.045	179.864	174.152	-81.336	-50.122

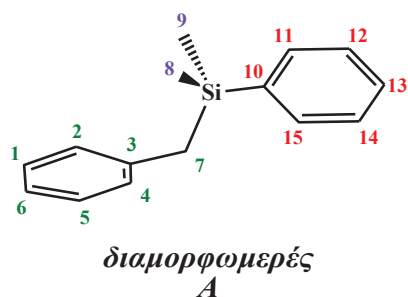
Πίνακας 3.26: Γεωμετρικές παράμετροι του διαμορφωμερούς B του μορίου (1x). Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες ($\theta, \varphi/^\circ$) {TD/M062X/6-31G+(d,p)}

Η διέδρος γωνία που αφορά τα άτομα C4, C3, C7, Si μειώνεται σχεδόν κατά 2° από την S₀ στην S₁ κατάσταση. Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται απομακρυσμένη από την καθετότητα, σε σχέση με την αντίστοιχη γωνία του A στροφομερούς. Την πιο αξιοσημείωτη μεταβολή παρουσιάζει η διέδρος γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των επιπέδων που ορίζουν τα άτομα C3, C7, Si και C7, Si, C10, η οποία μειώνεται κατά 4.1° περίπου, κατά την παραπάνω διέγερση.

Συμπερασματικά, κατά τη διέγερση από τη θεμελιώδη στην S₁ κατάστασή της η ένωση (1x) δεν φαίνεται να αλλάζει αισθητά ως προς τη γεωμετρία της, είτε με τη μορφή της δομής A, είτε στην περίπτωση του διαμορφωμερούς B. Ωστόσο εμφανίζεται «διογκωμένη» όσον αφορά τα μήκη των δεσμών του δακτυλίου του

βενζυλο χρωμοφόρου, με ταυτόχρονη χαλάρωση του δεσμού C7-Si, ενώ το φαίνυλο χρωμοφόρο μοιάζει σχεδόν ανεπηρέαστο.

Οι πίνακες 3.27 και 3.28 που ακολουθούν περιλαμβάνουν όλες τις τιμές των φορτίων των ανθρακατόμων και του πυριτίου των διαμορφωμερών A και B αντίστοιχα της ένωσης βενζυλο-διμεθυλο-φαινυλο πυρίτιο (1x) στη βασική και την S₁ διεγερμένη κατάσταση.



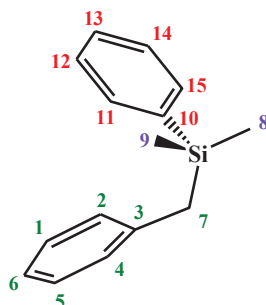
Ένωση	Κατάσταση	q _{C1}	q _{C2}	q _{C3}	q _{C4}	q _{C5}	q _{C6}	q _{C7}	q _{Si}
PhCH ₂ SiMe ₂ Ph	S ₀	0.022	-0.190	0.177	-0.474	0.165	-0.213	-0.541	0.393
	S ₁	0.047	-0.226	0.257	-0.369	0.087	-0.212	-0.525	0.279
		q _{C8}	q _{C9}	q _{C10}	q _{C11}	q _{C12}	q _{C13}	q _{C14}	q _{C15}
	S ₀	-0.692	-0.597	-0.656	-0.061	-0.309	-0.156	0.120	0.091
	S ₁	-0.664	-0.621	-0.792	0.128	-0.280	-0.099	-0.100	0.166

Πίνακας 3.27: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e) του στροφομερούς A της 1x {TD/M062X/6-31G+(d,p)}

Από τον παραπάνω πίνακα καθίσταται σαφής η αύξηση ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο του πυριτίου. Η ταυτόχρονη μείωση του αρνητικού φορτίου του βενζυλικού άνθρακα C7 αποκαλύπτει την ελάττωση στην πολικότητα του δεσμού C7-Si στην S₁ διεγερμένη κατάσταση, ενώ η αύξηση του αρνητικού φορτίου στο ipso ανθρακάτομο C10 του φαίνυλικού δακτυλίου μαρτυρά σταθερότητα στην πολικότητα του δεσμού C10-Si.

Στην περίπτωση του διαμορφωμερούς B (πίνακας 3.28) τα φορτία των περισσότερων ατόμων εμφανίζονται αυξημένα. Για παράδειγμα, το θετικό φορτίο του πυριτίου παρουσιάζεται διπλάσιο σε σύγκριση με το A διαμορφωμερές και στις δύο καταστάσεις, ενώ ταυτόχρονα ο C7 δείχνει μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από την A στη B δομή. Κατά τη διεγερση S₀→S₁ της B διαμόρφωσης το αρνητικό φορτίο

του ανθρακατόμου C7 αυξάνεται και σε συνδυασμό με την αύξηση του θετικού φορτίου του πυριτίου, καθιστούν τον δεσμό C-Si περισσότερο πολωμένο.



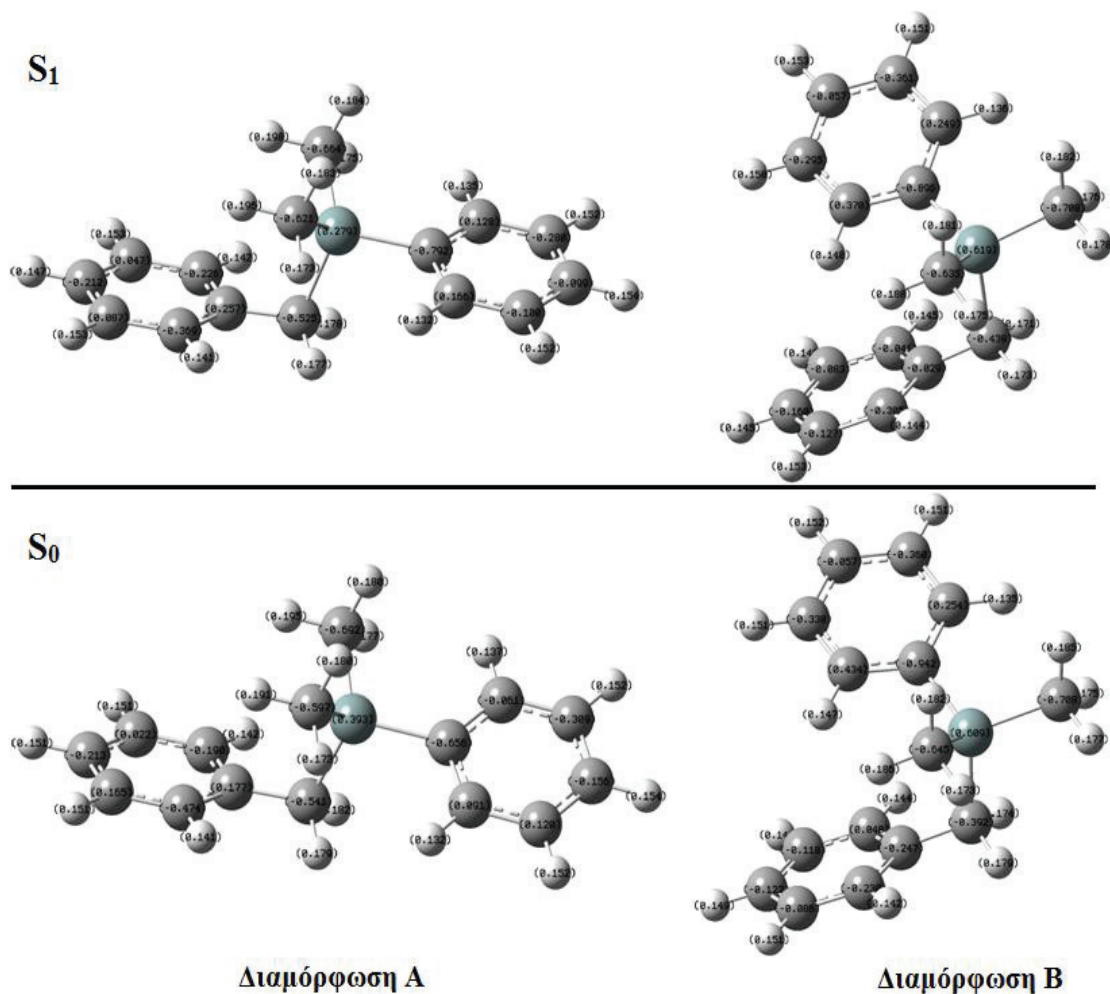
διαμορφωμερές
B

Ένωση	Κατάσταση	q_{C1}	q_{C2}	q_{C3}	q_{C4}	q_{C5}	q_{C6}	q_{C7}	q_{Si}
PhCH ₂ SiMe ₂ Ph	S ₀	-0.118	0.048	-0.247	-0.230	-0.086	-0.122	-0.392	0.609
	S ₁	-0.083	-0.041	-0.029	-0.305	-0.127	-0.160	-0.438	0.619
		q_{C8}	q_{C9}	q_{C10}	q_{C11}	q_{C12}	q_{C13}	q_{C14}	q_{C15}
	S ₀	-0.645	-0.708	-0.942	0.254	-0.360	-0.057	-0.338	0.434
	S ₁	-0.635	-0.708	-0.896	0.249	-0.361	-0.057	-0.295	0.370

Πίνακας 3.28: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e) του στροφομερούς B της 1x {TD/M062X/6-31G+(d,p)}

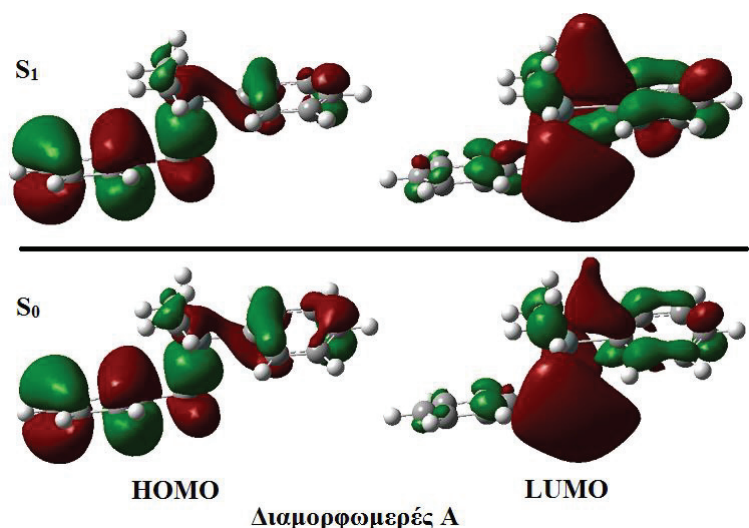
Κατά την ίδια μετάβαση φαίνεται να μειώνεται το αρνητικό φορτίο του ατόμου C10 του φαινυλο-χρωμοφόρου, ελαττώνοντας την πολικότητα του δεσμού C10-Si στην S₁ κατάσταση της B δομής. Συγκριτικά με την A δομή και στην περίπτωση του C10 η ηλεκτρονιακή του πυκνότητα εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη και στις δύο καταστάσεις.

Για λόγους καλύτερης κατανόησης αλλά και σύγκρισης της γεωμετρίας των S₀ και S₁ ακολουθεί σχήμα (3.16) με τα Mulliken φορτία των ατόμων των δύο δομών A και B της ένωσης (1x) στις δύο καταστάσεις.



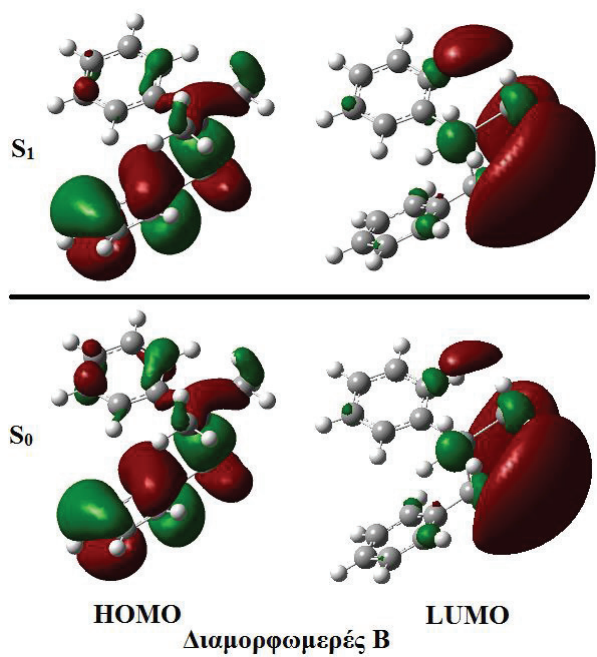
Σχήμα 3.16: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e) και γεωμετρία των διαμορφωμερών A και B στις S_0 και S_1 καταστάσεις του μορίου $1x \{TD/M062X/6-31G+(d,p)\}$

Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών των δύο διαμορφωμερών A και B της ένωσης βενζυλο-διμεθυλο φαινυλο πυρίτιο στις δύο εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Τα HOMO τροχιακά της A διαμόρφωσης του μορίου εντοπίζονται πάνω στον βενζολικό δακτύλιο τόσο στη βασική όσο και στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση, φανερώνοντας ότι κατά τη διέγερση λαμβάνει χώρα ο ηλεκτρονιακός εποικισμός του βενζυλο-χρωμοφόρου σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με το χρωμοφόρο του φαινυλίου. Ομοίως τα LUMO τροχιακά της δομής A εμφανίζονται ελάχιστα διαφοροποιημένα στις δύο καταστάσεις.



Σχήμα 3.17: HOMO και LUMO τροχιακά των S_0 και S_1 καταστάσεων της διαμόρφωσης Α του βενζύλο-διμεθυλο-φαινυλο πυριτίου (1x)

Και στην περίπτωση όμως, που ο σ δεσμός C₇-Si περιστραφεί έτσι ώστε να προκύψει το διαμορφωμερές Β, το ρόλο του κεντρικού χρωμοφόρου φαίνεται να κατέχει η βενζυλοπυριτική ομάδα.



Σχήμα 3.18: HOMO και LUMO τροχιακά των S_0 και S_1 καταστάσεων της διαμόρφωσης Β του βενζύλο-διμεθυλο-φαινυλο πυριτίου (1x)

Κατά τη διέγερση μάλιστα στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση το HOMO τροχιακό της διαμόρφωσης Β του μορίου εμφανίζει τον δακτύλιο του φαινυλικού χρωμοφόρου σχεδόν απογυμνωμένο, γεγονός που ενισχύει την άποψη περί αδράνειάς του κατά τη διέγερση του μορίου στην S_1 .

Ο υπολογισμός της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων S_0 και S_1 της ένωσης 1x με την αυτόνομη απλή συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X) και το σύνολο βάσης 6-31+G(d, p) ενισχύει την άποψη περί ευκολότερου (ταχύτερου) επικοισμού του βενζολικού χρωμοφόρου έναντι του φαινυλικού, κατά την $S_0 \rightarrow S_1$ διέγερση (πίνακας 3.29). Η αδιαβατική ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης [$\Delta E^e_{(S_1-S_0)}$] μη συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας δόνησης μηδενικού σημείου (ZPE) υπολογίζεται στα 119.17 kcal/mol για τη διαμόρφωση A και στα 118.82 kcal/mol για τη B, με την αυτόνομη απλή συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X) και το σύνολο βάσης 6-31+G(d, p). Τιμές οι οποίες παρουσιάζονται ιδιαίτερα αυξημένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και το σύνολο βάσης 6-31G(d) (κατά περίπου 16 kcal/mol για το διαμορφωμένες A και 20 kcal/mol για το B).

Διαμόρφωση	Κατάσταση	Ενέργεια	Ενεργειακή διαφορά
		E^e	$\Delta(S_1-S_0)^e$
A	S_0	-871.702520	119.17
	S_1	-871.512605	
B	S_0	-871.703864	118.82
	S_1	-871.514518	

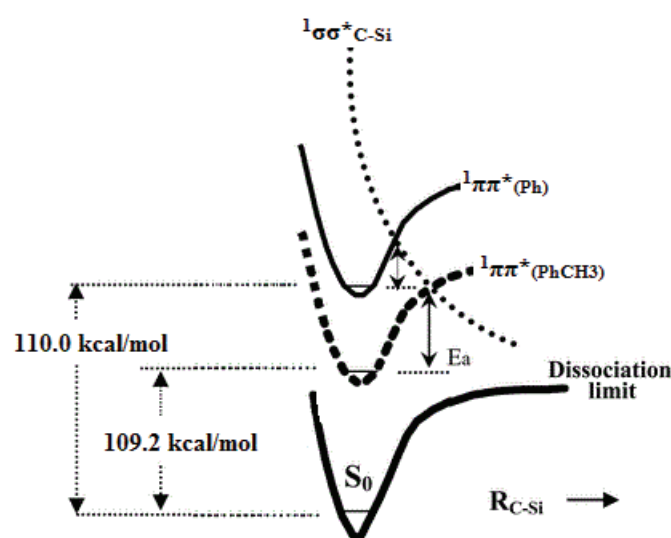
Πίνακας 3.29: Ενέργειες (σε h) και ενεργειακές διαφορές (σε kcal/mol) για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των δομών (A) και (B) της ένωσης 1x {TD/M062X/6-31G+(d,p)}

Έχοντας λοιπόν ως αναφορά τη διαφορετικότητα της φωτοχημικής συμπεριφοράς (Fries) στα εξεταζόμενα μόρια που φέρουν ταυτόχρονα δύο χρωμοφόρα και επειδή η μετάθεση είναι υπόθεση της απλής κατάστασης S_1 , η θεωρητική μελέτη αυτού του κεφαλαίου εστιάστηκε στη γεωμετρική και ενεργειακή διερεύνηση της απλής κατάστασης των επιμέρους χρωμοφόρων, καθώς και του δομικά απλούστερου διχρωμοφορικού συστήματος βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου (1x). Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής δύναται να ειπωθεί ότι το ρόλο του **κεντρικού χρωμοφόρου συστήματος** στα διχρωμοφορικά μόρια που εξετάζονται καλείται να παίξει ο **βενζυλοπυριτικός σκελετός** των ενώσεων έναντι του φαινυλοπυριτικού τόσο από ενεργειακής όσο και από γεωμετρικής σκοπιάς. Επιβεβαιώνεται με τον τρόπο αυτό ο δεύτερος παράγοντας της θεωρητικής ανάλυσης του Michl σχετικά με

την εντοπισμένη π-ενέργεια διέγερσης στο χρωμοφόρο του τολουολίου, ενώ ακολουθεί η εξέταση του τελευταίου κατά σειρά επιλογής από τους παραπάνω παράγοντες που επηρεάζουν τη διάσπαση του δεσμού C-Si και αφορά την τριπλή διεγερμένη κατάσταση των μορίων.

➤ *Ενέργεια Τριπλής Διεγερμένης Κατάστασης*

Η ομόλυτική διάσπαση του σ δεσμού C-Si στα υπό μελέτη διχρωμοφορικά βενζυλοπυριτικά παράγωγα, προέρχεται από τη διέγερση του σ δεσμού στην $(\sigma\sigma^*)^1$ κατάσταση που σημειωτέον δεν έχει ενεργειακό ελάχιστο (*dissociative state*). Θα πρέπει συνεπώς η «πληθυσμοποίηση» της $(\sigma\sigma^*)^1$ να οφείλεται στη μετάβαση του μορίου σε αυτή την κατάσταση, προερχόμενη από την S_1 , αφού η μετάβαση $S_1 \rightarrow (\sigma\sigma^*)^1$ είναι επιτρεπτή λόγω διατήρησης της πολλαπλότητας του spin και συνδέει την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση του αρωματικού δακτυλίου με το δεσμό C-Si. Η



κατάσταση αυτή του χρωμοφόρου θα μπορούσε να θεωρηθεί προσεγγιστικά σαν «τοπικά διεγερμένη» κατάσταση (*locally excited*).

Για το θέμα αυτό ο Michl αναφέρει ότι σημαντική συνεισφορά στην ενεργοποίηση του σ δεσμού είναι η διέγερση να γίνεται απευθείας από την

τριπλή κατάσταση, ή να είναι αποτελεσματική η διασυστημική διασταύρωση $S_1 \rightarrow T_1$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ομόλυση του δεσμού C-Si είναι το αποτέλεσμα μιας πορείας που αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο είναι η μετάβαση από την απλή κατάσταση S_1 του χρωμοφόρου στην τριπλή T_1 και το δεύτερο η μετάβαση από την T_1 του χρωμοφόρου στην τριπλή κατάσταση $(\sigma\sigma^*)^3$ του δεσμού C-Si. Συνεπώς η κβαντική απόδοση της ομόλυσης θα είναι το γινόμενο των επιμέρους κβαντικών

αποδόσεων των δύο μεταβάσεων. Θα είναι δηλαδή $\Phi_{ολ} = \Phi(S_1 \rightarrow T_1) \times \Phi(T_1 \rightarrow {}^3\sigma, \sigma^*)$. Στην περίπτωση των ενώσεων με χρωμοφόρο την καρβονυλομάδα, η απόδοση της διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$ αναμένεται να είναι $\Phi_{isc} \sim 1$ αφού π.χ. τα *p*-αλκυλο-παράγωγα της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης εμφανίζουν $\Phi_{isc} \sim 1^{42}$, αλλά και από το γεγονός ότι ο Γ. Περδικομάτης^{8c} στη διδακτορική του διατριβή μελετώντας τέτοιου τύπου καρβονυλικά συστήματα, υπολόγισε την απόδοση της ομόλυσης του δεσμού C-Si από την T_1 στην ένωση **PhCOC₆H₄C(Ph)₂SiMe₃**, $\Phi_{hom} \sim 0.9$. Για παράγωγα της βενζοφαινόνης έχει πραγματοποιηθεί μια θεωρητική μελέτη από τους Budyka et al. με τη μέθοδο PM3^{103a}, όπου συσχετίζεται η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si με την ενθαλπία αντίδρασης διάσπασης του από την τριπλή διεγερμένη κατάσταση ΔH_r . Παρόμοιες σχέσεις με αυτές προφανώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντίδραση φωτοδιάσπασης οποιασδήποτε ομόλογης σειράς ενώσεων που έχουν το ίδιο τοπικό χρωμοφόρο και τον ίδιο υπό διάσπαση δεσμό. Μια άλλη προσπάθεια για την εξαγωγή παρόμοιων σχέσεων, για παράγωγα βενζοφαινόνης, έχει πραγματοποιηθεί και από τον B. Γεωργακίλα^{8b} στη διδακτορική του διατριβή, ενώ αντίστοιχη μελέτη έχει γίνει και με παράγωγα της ανιλίνης^{103b} (διάσπαση δεσμού C-N), ζήτημα με το οποίο ασχολήθηκε και η E. Πάγγα^{8f} στη δική της διατριβή.

Έτσι η συνολική απόδοση της ομόλυσης φαίνεται να επηρεάζεται μόνο από την απόδοση της μετάβασης $T_1 \rightarrow {}^3\sigma, \sigma^*$. Στην περίπτωση των ενώσεων που μελετούνται στην παρούσα εργασία, το ρόλο του χρωμοφόρου μοιράζονται δύο ομάδες: αυτή του υποκατεστημένου τολουολίου και η φαινυλομάδα, των οποίων η απόδοση της διασυστημικής διασταύρωσης (**isc**) $S_1 \rightarrow T_1$ είναι ίση με **0.5** και **0.25** αντίστοιχα, με αποτέλεσμα η συνολική απόδοση της ομόλυσης να αναμένεται μειωμένη. Ανακύπτει λοιπόν ένας λόγος που ευνοεί την ομόλυση του δεσμού C-Si και την ταυτόχρονη παρατήρηση ριζών στις καρβονυλο-ενώσεις. Είναι ο ρόλος της καρβονυλομάδας στην μεγιστοποίηση της κβαντικής απόδοσης της διασυστημικής διασταύρωσης $S_1 \rightarrow T_1$.

Βενζόλιο	Τολουόλιο	Βενζοφαινόνη
$E_T : 85 \text{ kcal/mol}$	$E_T : 83 \text{ kcal/mol}$	$E_T : 68 \text{ kcal/mol}$
$\Phi_{isc} : 0.25$	$\Phi_{isc} : 0.53$	$\Phi_{isc} : 1$
$k_{isc} : \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_{isc} : \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$	$k_{isc} : \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$
$\tau_T : 6\text{s}$	$\tau_T : 3\mu\text{s}$	$\tau_T : 4\mu\text{s}$

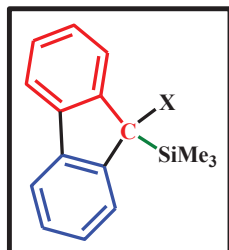
Πίνακας 3.30: Ιδιότητες της T_1 διεγερμένης κατάστασης των τριών χρωμοφόρων

Η εποίκηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στα υπό μελέτη βενζυλο-πυριτικά παράγωγα 1b, 2b και 3b, θα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών. Ωστόσο, τόσο η παλμική φωτόλυση, όσο και τα πειράματα απόσβεσης της τριπλής κατάστασης με την ίδια τεχνική, επιβεβαιώνουν την **απουσία** της T_1 καθώς και οποιουδήποτε τύπου **ριζικού ενδιάμεσου** στα φάσματα απορρόφησης των διχρωμοφορικών αυτών συστημάτων. Ως ενίσχυση στα πειραματικά αυτά δεδομένα λειτουργεί η μελέτη της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του απλούστερου δομικά μορίου **1x** με DFT υπολογισμούς, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζουν την T_1 ως **διασπαστική** στο υπό μελέτη σύστημα (συζητείται στην επόμενη παράγραφο 3.4).

Όλα τα παραπάνω στοιχεία συνηγορούν επομένως, υπέρ της ολίστησης της θεωρητικής ανάλυσης του Michl σχετικά με τη διαμεσολάβηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στην ομόλυση του βενζυλοπυριτικού δεσμού στα εξεταζόμενα μόρια. Παρόλα αυτά στην ίδια ανάλυση αναφέρεται ότι εάν το μόριο διεγερθεί στην απλή κατάσταση, τότε ο δεσμός σ πρέπει να είναι πολωμένος και ο διαλύτης να επιδιαλυτώνει καλά τα ιόντα. Έτσι λοιπόν, **η διάσπαση του δεσμού C-Si στα διχρωμοφορικά αυτά συστήματα φαίνεται να χωρεί μέσω της μετάβασης του κεντρικού χρωμοφόρου τους στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1 , με τις π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων στις S_0 και S_1 καταστάσεις να παίζουν έναν ιδιαίτερο, αλλά όχι καθοριστικό ρόλο στην ευνοϊκή προς την 1,3-μετάθεση *photo-Fries*, συμπεριφορά τους.**

ΦΛΟΥΟΡΕΝΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Η θεωρητική μελέτη μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών καθίσταται απαραίτητη



και στην περίπτωση των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων, εγκύπτοντας στους παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοχημική συμπεριφορά των εν λόγω μορίων. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν ομοιότητες και διαφορές ως προς βασικά δομικά τους χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τα βενζυλοπυριτικά παράγωγα που μελετήθηκαν παραπάνω. Παρόλο που η ομάδα

και αυτών των μορίων περιλαμβάνει τις δομικές μονάδες **τολουόλιο** και **βενζόλιο**, όπως και στα βενζυλοσιλάνια, ωστόσο η γεφύρωση των δύο αρωματικών δακτυλίων σε δύο σημεία, συνθέτει ένα και μόνο χρωμοφόρο σύστημα, αυτό του φλουορενίου. Δεν πρόκειται λοιπόν για διχρωμοφορικά συστήματα, αλλά για μόρια τα οποία διαθέτουν **ένα** απομονωμένο (local) **χρωμοφόρο**, το οποίο φέρει τα δικά του ιδιαίτερα φωτοφυσικά και φωτοχημικά χαρακτηριστικά.

Ανατρέχοντας για ακόμη μία φορά στη θεωρητική μελέτη του Michl και των συνεργατών του, ο κύριος στόχος αυτής της παραγράφου είναι να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά που ευνοούν τη διάσπαση ενός σ_{X-Y} δεσμού σε μόρια που διαθέτουν π -χρωμοφόρο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, τα φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα 1f-5f σχεδιάστηκαν με γνώμονα τις γενικές απαιτήσεις της προαναφερθείσας θεωρητικής μελέτης, έτσι ώστε η φωτοδιάσπασή τους να είναι εφικτή και παρατηρήσιμη. Όπως αναφέρεται εκτενώς στο θεωρητικό μέρος, το φλουορένιο περιέχει δύο βενζολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται γραμμικά (και όχι υπό γωνία) με έναν πενταμελή δακτύλιο, παρέχοντας μια υψηλή αλληλεπικάλυψη π -τροχιακών, συγκροτώντας έτσι ένα εκτεταμένο π -σύστημα. Ο σ δεσμός μεταξύ **άνθρακα-πυριτίου** μπορεί να θεωρηθεί βενζυλικός σε σχέση με το χρωμοφόρο, ενώ προσανατολίζεται όσο το δυνατό κάθετα στο επίπεδο του φλουορενίου (δίδρη γωνία μεταξύ σ -δεσμού και φλουορενίου στην 1f: $\varphi_{C1C10C9Si} = 59.1^\circ$ από κρυσταλλογραφικά δεδομένα¹⁰⁴ και 64.9° από την παρούσα θεωρητική μελέτη), έτσι ώστε να επικαλύπτεται έντονα με τα π τροχιακά του στη διεγερμένη κατάσταση. Η ισχύς του δεσμού C-Si, η οποία επιχειρείται να επηρεαστεί από την προσθήκη κατάλληλων υποκαταστατών στην 9-θέση του φλουορενίου, η υψηλή (εντοπισμένη) π -ενέργεια διέγερσης και ο ενδεχόμενος προσανατολισμός της προς την τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση ($^3\pi\pi^*$ ή

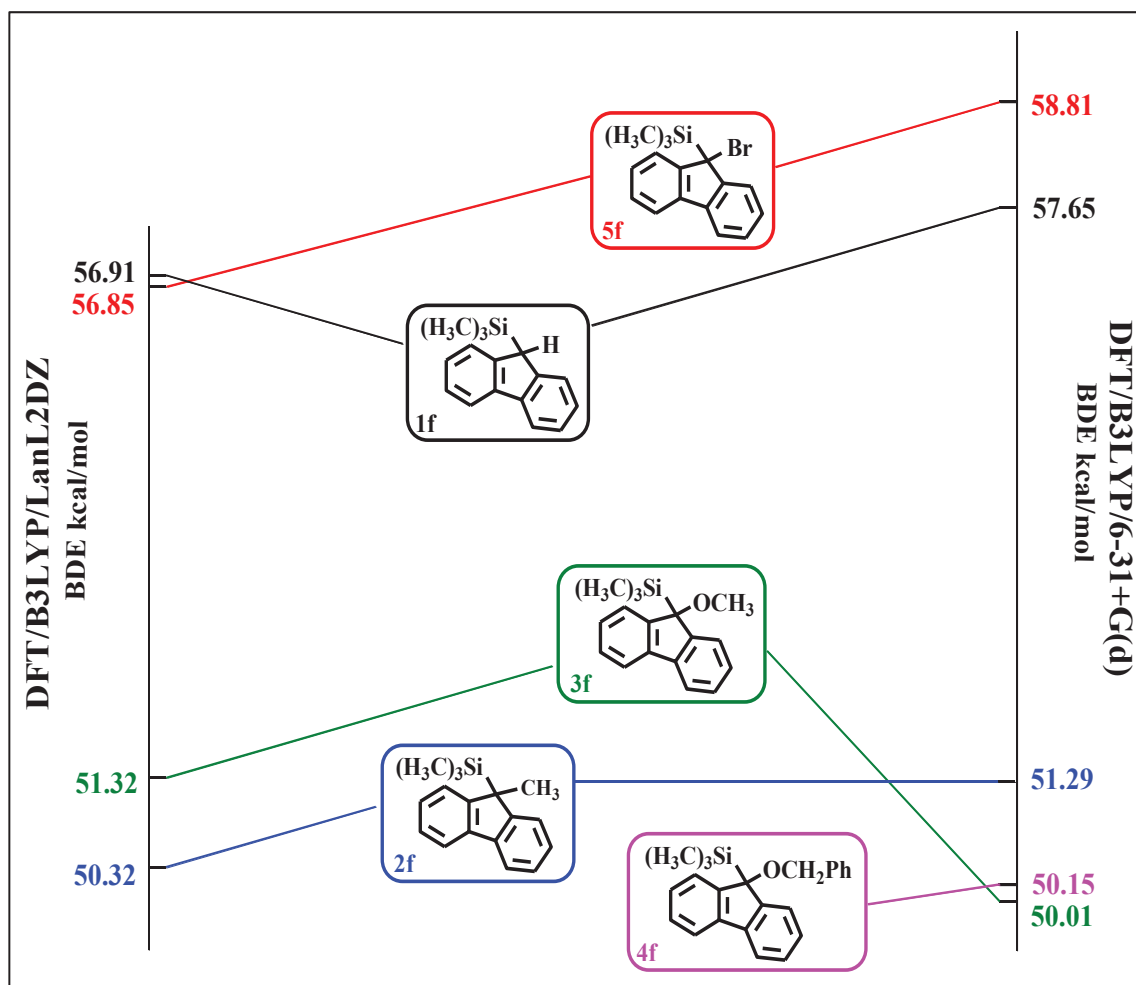
T₁), αποτελούν τους παράγοντες που εξετάζονται αναλυτικά κατά τη θεωρητική μελέτη των φλουορενυλικών παραγώγων.

➤ **Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (BDE)**

Ο υπολογισμός της ενέργειας ομολυτικής διάστασης (BDE) του δεσμού C-Si πραγματοποιείται θεωρητικά μέσω των ενεργειών σχηματισμού (ΔΕ) αντιδρώντων και προϊόντων, μέθοδος που περιγράφεται αναλυτικά παραπάνω (θεωρητική μελέτη βενζυλοσιλανίων) και χρησιμοποιείται και στην περίπτωση των φλουορενυλοπυριτικών συστημάτων.

Οι ΔΕ των ενώσεων 1f-5f και των θραυσμάτων τους υπολογίστηκαν με τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory/DFT) χρησιμοποιώντας την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP), ενώ ως σύνολα βάσης χρησιμοποιήθηκαν τα LanL2DZ και 6-31+G(d). Η μέθοδος DFT/B3LYP/LanL2DZ επιλέγεται ως σχηματική αναφορά της συσχέτισης των υποκαταστατών του άνθρακα 9 του φλουορενίου με την ισχύ του υπό διάσπαση δεσμού C₉-Si (σχήμα 3.19). Στο ίδιο σχήμα καταγράφονται και οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT/B3LYP/6-31+G(d), για λόγους παραλληλισμού των δύο συνόλων.

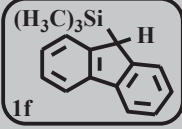
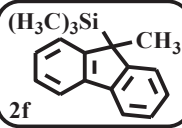
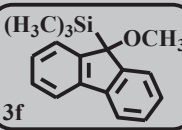
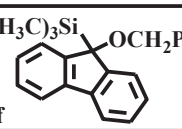
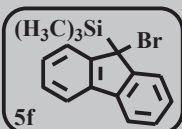
Η επισκόπηση λοιπόν της συγκριτικής απεικόνισης των υπολογιζόμενων ενεργειών διάσπασης δεσμού καθεμιάς από τις εξεταζόμενες ενώσεις, οδηγεί στην παρατήρηση ότι με την εφαρμογή των δύο συνόλων (LanL2DZ και 6-31+G(d)) στην υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα BDE_{C-Si}, όπως και στην περίπτωση των βενζυλοπυριτικών παραγώγων. Συγκεκριμένα, οι ενέργειες δεσμού άνθρακα-πυριτίου των ενώσεων 1f, 2f και 5f εμφανίζονται αυξημένες κατά μόλις 0.74, 0.97 και 1.96 kcal/mol αντίστοιχα με τη μέθοδο DFT/B3LYP/6-31+G(d), ενώ για την 3f η αντίστοιχη τιμή μειώνεται κατά 1.31 kcal/mol, σε σχέση με την DFT/B3LYP/LanL2DZ.



Σχήμα 3.19

Εξετάζοντας στη συνέχεια την κάθε μέθοδο ξεχωριστά για το σύνολο των μορίων που μελετούνται, διαπιστώνεται ότι, με αφηρησία το 9-SiMe₃-φλουορένιο (1f), η υποκατάσταση του 9-H με ένα μεθύλιο (2f) μειώνει την ενέργεια του υπό διάσπαση δεσμού κατά 6.59 kcal/mol (B3LYP/LanL2DZ), ή κατά 6.36 kcal/mol (B3LYP/6-31+G(d)). Η εισαγωγή μιας μεθοξυ-ομάδας στην ίδια θέση του φλουορενίου (3f) επιφέρει ελάττωση της BDE κατά 5.59 (LanL2DZ) και 7.64 kcal/mol (6-31+G(d)), ενώ η βενζυλοξυ-ομάδα προκαλεί ανάλογα αποτελέσματα στο μόριο της 4f (μείωση κατά 7.5 kcal/mol). Ωστόσο, στην περίπτωση της ένωσης 5f, όπου ένα άτομο βρωμίου αντικαθιστά το υδρογόνο στην 9-θέση του φλουορενίου, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si υπολογίζεται σχεδόν ίδια με αυτή της 1f (B3LYP/LanL2DZ), ή ελάχιστα αυξημένη (κατά 1.16 kcal/mol) με τη μέθοδο B3LYP/6-31+G(d). Ο πίνακας 3.31 που ακολουθεί εμπεριέχει τις τιμές των ενεργειών που απαιτούνται για την ομολυτική διάσπαση του δεσμού C₉-Si στα υπό μελέτη

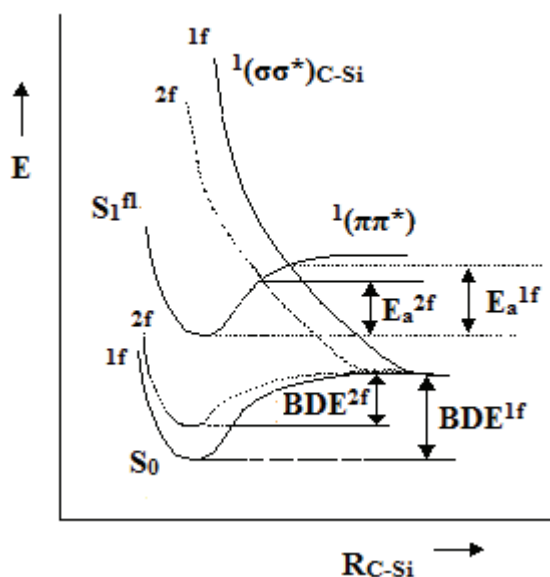
μόρια 1f-5f και υπολογίστηκαν με τις προαναφερθείσες μεθόδους, καθώς και τις αντίστοιχες ενθαλπίες διάσπασης δεσμού.

ΕΝΩΣΗ	BDE (kcal/mol)		BDH (kcal/mol)	
	DFT/B3LYP			
	LanL2DZ	6-31G+(d)	LanL2DZ	6-31G+(d)
 1f	56.91	57.65	57.50	58.24
 2f	50.32	51.29	50.91	51.88
 3f	51.32	50.01	51.91	50.60
 4f		50.15		50.74
 5f	56.85	58.81	57.44	59.40

Πίνακας 3.31: Τα αποτελέσματα των θεωρητικών DFT υπολογισμών των BDE και BDH των φλουορενυλοπυρριτικών παραγώγων

Σε αντίθεση λοιπόν με τα βενζυλοπυρριτικά διχρωμοφορικά συστήματα που μελετήθηκαν παραπάνω, τα τριμεθυλοπυρριτικά παράγωγα του φλουορενίου παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς την ενέργεια διάσπασης του κεντρικού δεσμού. Θα μπορούσε όμως μια τέτοια διαφοροποίηση στην ισχύ του δεσμού άνθρακα-πυρριτίου να επηρεάσει τη φωτοχημική συμπεριφορά των υπό εξέταση ενώσεων;

Συνδυάζοντας τα παραπάνω θεωρητικά αποτελέσματα με αυτά που προκύπτουν από τη φωτοχημική μελέτη που έχει προηγηθεί, προκύπτει ότι τα μόρια με τον ασθενέστερο δεσμό C-Si (9,9-Me₂SiMe₃-φλουορένιο, 2f) προτάσσουν ως κύρια



πορεία την 1,3-μετάθεση της SiMe₃ ομάδας στην *ortho*-θέση του φλουορενίου, ενώ η αυξημένη ισχύς του δεσμού στο μόριο, για παράδειγμα της 1f (9-SiMe₃-φλουορένιο) συνοδεύεται από μετάβαση μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (isc) από την S₁ στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση των μορίων. Στο διπλανό προσεγγιστικό σχήμα, όπου παρίσταται το διάγραμμα

δυναμικής ενέργειας (E) συναρτήσεως του μήκους του δεσμού C-Si (R), απεικονίζονται οι αλληλεπιδρούσες απλές διεγερμένες καταστάσεις των ενώσεων 1f και 2f. Για τέτοιου είδους μόρια με εκτεταμένο χρωμοφόρο σύστημα π-ηλεκτρονίων, το φασματοσκοπικό ελάχιστο της απλής κατάστασης, στην οποία φαίνεται να λαμβάνει χώρα η διέγερση, συμβολίζεται με την απεικόνιση ¹ππ*. Από την άλλη πλευρά, η κατάσταση στην οποία πραγματοποιείται η διάσπαση παρίσταται από την απεικόνιση ¹σσ*. Όταν τα τροχιακά της ¹σσ* αλληλεπιδρούν με τα τροχιακά της S₁ διεγερμένης κατάστασης, αποφεύγεται φευγαλέα η διασταύρωση των δύο δυναμικών ενεργειακών επιφανειών και το ενεργειακό φράγμα της τελευταίας ελαττώνεται. Όσο πιο ασθενής λοιπόν είναι ο σ δεσμός, τόσο πιο χαμηλά τοποθετείται η μεταβατική κατάσταση που προκύπτει από τη διασταύρωση της S₁ διεγερμένης κατάστασης του χρωμοφόρου με την απωστική απλή ¹σσ* κατάσταση του δεσμού C-Si, με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα (E_a) που πρέπει να υπερπηδηθεί, να μειώνεται. Με τον τρόπο αυτό ευνοείται η μετάβαση ¹ππ*→¹σσ*, οπότε και η ομολυτική σχέση του δεσμού άνθρακα-πυριτίου.

Να επισημανθεί εδώ ότι (και πάλι) για λόγους έλλειψης κατάλληλης υπολογιστικής ισχύος, η θεωρητική μελέτη όλων των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων δεν είναι δυνατή και για το λόγο αυτό η εξέταση εστιάζεται στα λιγότερο «ογκώδη» μόρια 1f και 2f προς πλήρη θεωρητική μελέτη. Για τα συστήματα αυτά επιλέγεται επιπλέον και η εφαρμογή της μικτού τύπου αυτόνομης συναρτησιακής των Truhlar και Zhao (M062X) με σύνολο βάσης το 6-31+G(d,p) με στόχο τη βελτίωση των

αποτελεσμάτων, λόγω του γεγονότος ότι η χρησιμοποίηση της συγκεκριμένης βάσης αναπαριστά ακριβέστερα τα θερμοχημικά δεδομένα των μορίων. Η ενθαλπία διάσπασης του δεσμού C-Si υπολογίζεται στα 73.60 kcal/mol για την ένωση 9-SiMe₃-φλουορένιο (1f) και στα 70.45 kcal/mol για το 9,9-Me₂SiMe₃-φλουορένιο (2f), τιμές που πιθανότατα βρίσκονται πιο κοντά στις αντίστοιχες πειραματικές, κρίνοντας από το μόριο του φλουορενίου (BDE^{exp}=82.0±2 kcal/mol, BDE^{M062X/6-31+G(d,p)}=82.85 kcal/mol). Επιβεβαιώνεται λοιπόν, με τρεις θεωρητικές μεθόδους, η μείωση της ισχύος του δεσμού C₉-Si με την εισαγωγή της μεθυλομάδας στον C₉ του φλουορενίου.

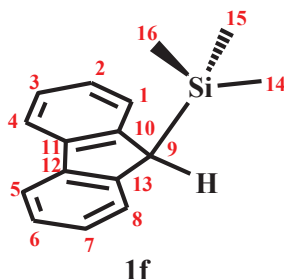
Στο σημείο αυτό όμως και με βάση το παραπάνω σχήμα, θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί εάν η πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου του φλουορενίου είναι η ίδια και στις δύο ενώσεις 1f και 2f. Η εισαγωγή δηλαδή του μεθυλοϋποκαταστάτη στην 9-θέση του π-συστήματος ασκεί επιρροή αποκλειστικά και μόνο στη βασική κατάσταση S₀ των μορίων 1f και 2f (και κατ' επέκταση και στα υπόλοιπα υπό μελέτη συστήματα 3f-5f), ή μήπως επιφέρει επιπτώσεις στην ενέργεια ή/και στη γεωμετρία της S₁ διεγερμένης κατάστασης των μορίων;

➤ **Κεντρικό Χρωμοφόρο Σύστημα**

Με σκοπό να διερευνηθεί το ζήτημα της ενεργειακής προσέγγισης της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης των μορίων 1f και 2f, καθώς η S₁ κατάσταση είναι αυτή που μεσολαβεί για το σχηματισμό των *photo*-Fries ενδιάμεσων, πραγματοποιείται η πλήρης σάρωση των δύο αυτών καταστάσεων, διαδικασία ιδιαίτερα πολύπλοκη και απαιτητική με τη διατιθέμενη έως τώρα υπολογιστική δύναμη. Ταυτόχρονα, επιχειρείται η αναζήτηση μιας γενικής μηχανιστικής πορείας, στην οποία φαίνεται να «υπακούει» η ομάδα των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων που μελετούνται μετά τη διέγερσή τους, μέσω της λεπτομερούς θεωρητικής διερεύνησης της βασικής και πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης των εν λόγω μορίων. Η θεωρητική μελέτη με χρήση της χρονικά εξαρτώμενης θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT-TD) που ακολουθεί, πραγματοποιήθηκε με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και το συναρτησιακό σύνολο βάσης 6-31G+(d) για όλες τις φασματικές καταστάσεις των δύο υπό εξέταση μορίων.

↪ Βασική (S_0) και Πρώτη Απλή Διεγερμένη Κατάσταση (S_1) του 9-SiMe₃-φλουορενίου (1f)

Ο τύπος της αρχικά εξεταζόμενης ένωσης δίνεται σχηματικά παρακάτω, ώστε να διαγράφεται η γενική δομή και η χρησιμοποιούμενη αρίθμηση του μορίου:



Οι πίνακες που παρατίθενται και σε αυτή την παράγραφο αφορούν επιλεγμένες γεωμετρικές παραμέτρους, όπως αποστάσεις δεσμών μεταξύ των ατόμων (r σε Å), ανοίγματα επίπεδων και δίδρων γωνιών (θ και φ αντίστοιχα σε $^\circ$), καθώς και ηλεκτρικά φορτία των ατόμων κατά Mulliken (q σε e) της θεμελιώδους S_0 και της διεγερμένης S_1 κατάστασης της ένωσης 1f.

	r_{C10C1}	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C11}	r_{C11C10}	r_{C11C12}	r_{C12C13}
S_0	1.396	1.400	1.402	1.397	1.399	1.414	1.465	1.414
S_1	1.383	1.421	1.417	1.386	1.441	1.454	1.405	1.454
	r_{C13C9}	r_{C13C8}	r_{C7C8}	r_{C6C7}	r_{C5C6}	r_{C5C12}	r_{C9C10}	r_{C9Si}
S_0	1.516	1.396	1.400	1.402	1.397	1.399	1.516	1.941
S_1	1.513	1.383	1.421	1.417	1.386	1.441	1.513	1.950
	r_{C9H}	r_{C14Si}	r_{C15Si}	r_{C16Si}	$\theta_{C10C9Si}$	θ_{C10C9H}	$\theta_{C16SiC9}$	$\theta_{C1C10C9}$
S_0	1.100	1.896	1.896	1.890	112.336	111.86 0	109.67 9	129.985
S_1	1.099	1.894	1.894	1.888	111.667	112.88 4	109.52 7	130.553
	$\varphi_{C1C10C9Si}$	$\varphi_{C8C13C9}$ Si	$\varphi_{C9C13C8}$ C7	$\varphi_{C9C10C1}$ C2	$\varphi_{C3C4C11}$ C12	φ_{HC9C1} 3C8	φ_{HC9C10} C1	$\varphi_{C4C11C1}$ 2C5
S_0	64.8 83	-64.851	179.228	-179.356	- 176.434	54.576	- 54.561	-0.090
S_1	72.9 52	-73.269	177.281	- 177.058	- 172.209	45.770	- 46.008	-0.120

Πίνακας 3.32: Γεωμετρικές παράμετροι του μορίου (1f). Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες (θ , $\varphi/^\circ$) {DFT-TD/B3LYP/6-31+G(d)}

Παρατηρώντας τα μήκη των δεσμών που καταγράφονται παραπάνω, εντοπίζονται μικρές αυξομειώσεις κατά τη μετάβαση του μορίου από τη βασική S_0 στην S_1 διεγερμένη κατάσταση, με το μεγαλύτερο δεσμό (1.941 Å) μεταξύ των ατόμων C_9 και Si να αυξάνει μόλις κατά 0.009 Å, ενώ τη μεγαλύτερη μείωση στο σύστημα που μελετάται κατέχει ο δεσμός $C_{11}-C_{12}$ (0.060 Å). Να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι το μήκος του δεσμού C_9-Si έχει μετρηθεί κρυσταλλογραφικά 1.914 Å¹⁰⁴. Η επιπεδότητα του χρωμοφόρου επιβεβαιώνεται τόσο στη θεμελιώδη ($\varphi_{C_4C_{11}C_{12}C_5} = -0.090^\circ$), όσο και στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση ($\varphi_{C_4C_{11}C_{12}C_5} = 0.120^\circ$). Ωστόσο, η διεδρη γωνία που σχηματίζει το Si με το επίπεδο του φλουορενίου αυξάνεται κατά 8° περίπου κατά τη μετάβαση $S_0 \rightarrow S_1$, προσδίδοντας έτσι στην τριμεθυλοπυριτυλομάδα μια περισσότερο κάθετη ως προς το χρωμοφόρο θέση ($\varphi_{C_{10}C_9Si} \sim 73^\circ$), γεγονός που επιτρέπει μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη των τροχιακών των δύο ομάδων. Η επιβεβαίωση αυτής της παρατήρησης αναπαρίσταται σχηματικά παρακάτω, όπου η σύγκριση των LUMO τροχιακών των S_0 και S_1 καταστάσεων της 1f καταδεικνύει την ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση του κεντρικού δεσμού με τη χαρακτηριστική ομάδα του φλουορενίου.

Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει όλες τις τιμές των φορτίων των ανθρακατόμων και του πυριτίου της ένωσης 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορένιο (1f) στη βασική S_0 και την S_1 διεγερμένη κατάσταση.

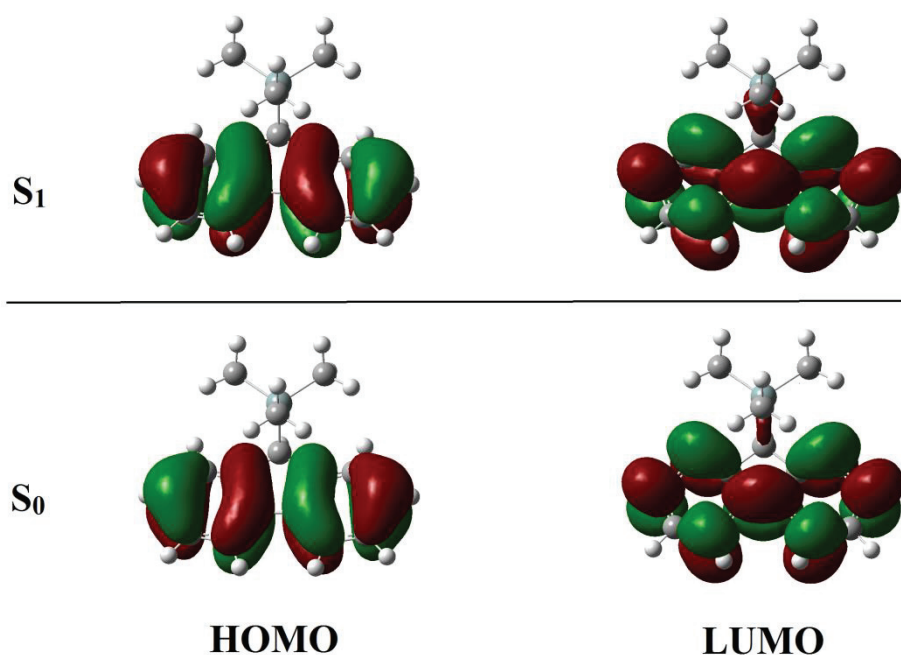
Ένωση	$q_{C_{10}}$	q_{C_1}	q_{C_2}	q_{C_3}	q_{C_4}	$q_{C_{11}}$	$q_{C_{12}}$	$q_{C_{13}}$	q_{C_9}	
9-SiMe₃-fluorene	S_0	0.214	-0.116	-0.114	-0.254	-0.465	-0.190	0.225	-0.444	-0.638
	S_1	-0.629	0.427	-0.122	-0.285	-0.212	-0.292	-0.280	-0.648	0.132
		q_{Si}	q_{C_8}	q_{C_7}	q_{C_6}	q_{C_5}	$q_{C_{14}}$	$q_{C_{15}}$	$q_{C_{16}}$	q_{H_9}
	S_0	1.258	0.348	-0.145	-0.232	-0.250	-0.978	-0.975	-0.948	0.239
	S_1	1.283	0.449	-0.128	-0.276	-0.219	-0.972	-0.973	-0.975	0.234

Πίνακας 3.33: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (q/e) της 1f {DFT/B3LYP/6-31+G(d)}

Από τον παραπάνω πίνακα καθίσταται σαφής η μείωση της πολικότητας του δεσμού C_9-Si , καθώς το φορτίο του C_9 μεταβάλλεται από -0.638 σε 0.132 e, με το θετικό φορτίο του ατόμου του Si από την άλλη να ελαττώνεται ελάχιστα (1.258 e) κατά τη διέγερση του μορίου στην S_1 κατάσταση. Παρόμοια με τον βενζυλικό άνθρακα συμπεριφορά επιδεικνύει ο C_1 , το φορτίο του οποίου μετατρέπεται από -0.116 σε

0.427 e κατά την $S_0 \rightarrow S_1$ μετάβαση, ενώ αντίθετα το φορτίο του γειτονικού του ατόμου C_{10} μεταβάλλεται από 0.214 σε -0.629 e, αποτελώντας την πιο αξιοπρόσεκτη αλλαγή φορτίου μεταξύ των ανθρακατόμων του συστήματος.

Ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών της ένωσης 9-SiMe₃-φλουορενίου στις δύο εξεταζόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις.



Σχήμα 3.20: HOMO και LUMO τροχιακά των S_0 και S_1 καταστάσεων του 9-τριμεθυλοσιλυλοφλουορενίου (1f)

Τα HOMO τροχιακά του μορίου εντοπίζονται πάνω στο π-χρωμοφόρο σύστημα τόσο στη βασική όσο και στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση. Τα LUMO τροχιακά της 1f ωστόσο, φανερώνουν τη συμμετοχή του δεσμού C_9-Si στις ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται, ιδιαίτερα στην S_1 κατάσταση (αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα).

Πριν γίνει αναφορά στην ενεργειακή εκτίμηση της $S_0 \rightarrow S_1$ μετάβασης της ένωσης 1f, αξίζει να σχολιαστεί η διαμόρφωση «πεταλούδας» που προβλέπεται για τις δύο καταστάσεις του μορίου. Το περιστρεφόμενο τμήμα του πραγματοποιεί μια συνδυαστική κίνηση κλίσης-συστροφής (tilt-twist), που μοιάζει περισσότερο με τη δομή και την κίνηση σώματος και πτερυγίων πεταλούδας, παρά με μια καθαρή περιστροφή⁹³. Αυτή η διάπλαση «πεταλούδας» που υιοθετείται από το μόριο της 1f, αποτελεί κοινό χαρακτηριστικό του φλουορενίου και των παραγώγων του⁹⁴ και σχετίζεται με τη διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων των βενζολικών δακτυλίων. Η εν

λόγω γωνία υπολογίζεται στις 177.1° με τη θεωρητική μέθοδο DFT/B3LYP/6-31+G(d) και βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής μελέτης της 1f, η οποία προσδίδει στην ίδια γωνία την τιμή των 175.3°¹⁰⁴. Η αντίστοιχη πειραματική τιμή για το μόριο του φλουορενίου⁹⁵ έχει βρεθεί 179.1°, ενώ το στερικά βεβαρυμμένο δις(9-τριμεθυλοσιλλυλο)φλουορένιο⁹⁶ επιδεικνύει μια ισχυρά τεταμένη γωνία 166.6°.

Ο υπολογισμός της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων S_0 και S_1 της ένωσης 1f πραγματοποιείται με την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) και το σύνολο βάσης 6-31+G(d) (πίνακας 3.34). Η αδιαβατική ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης [$\Delta E^e_{(S_1-S_0)}$] υπολογίζεται στα 98.79 kcal/mol για την υπό μελέτη ένωση.

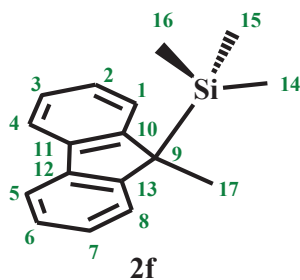
Ένωση	Κατάσταση	Ενέργεια	Ενεργειακή διαφορά
		<i>hartree</i>	<i>kcal/mol</i>
		E^e	$\Delta(S_1-S_0)^e$
1f	S_0	-910.11948318	98.79
	S_1	-909.96203538	

Πίνακας 3.34: Ενέργειες (σε *h*) και ενεργειακές διαφορές (σε *kcal/mol*) για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις της ένωσης 1f {TD-DFT/B3LYP/6-31+G(d)}

Τέλος, παρατηρείται μία μικρή αύξηση στη διπολική ροπή του μορίου κατά την $S_0 \rightarrow S_1$ διέγερσή του, από $\mu^{S_0} = 0.9937 D$ σε $\mu^{S_1} = 1.1815 D$, γεγονός που θα μπορούσε να αιτιολογήσει ορισμένες από τις φωτοφυσικές ιδιότητές του (συζητείται αναλυτικότερα στην επόμενη ενότητα). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι, η αντίστοιχη τιμή που υπολογίζεται με την ίδια θεωρητική μέθοδο και αφορά τη θεμελιώδη κατάσταση του φλουορενίου S_0 ισούται με $\mu^{S_0} = 0.685 D$, ενώ η πειραματική τιμή του ίδιου μεγέθους σε διάλυμα βενζολίου έχει βρεθεί $\mu^{exp} = 0.62 D$ ⁹⁷. Διαπιστώνεται με τον τρόπο αυτό η αύξηση της διπολικής ροπής που επέρχεται με την εισαγωγή της τριμεθυλο-πυριτυλομάδας στην 9-θέση του χρωμοφόρου.

↳ Βασική (S_0) και Πρώτη Απλή Διεγερμένη Κατάσταση (S_1) του 9,9-Me,SiMe₃-φλουορενίου (2f)

Η μελέτη του μορίου της 2f πραγματοποιείται επίσης με την χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (TD-DFT) και την υβριδική τριπαραμετρική συναρτησιακή του Becke (B3LYP) με σύνολο βάσης το 6-31+G(d). Στο σχήμα που ακολουθεί παρίσταται η δομή της υπό εξέταση ένωσης και η αρίθμηση των ατόμων της, όπως χρησιμοποιείται στους παρακάτω πίνακες.



Οι γεωμετρικές παράμετροι της δομής του μορίου 9,9-μεθυλο, τριμεθυλοπυριτυλοφλουορένιο συνοψίζονται στον πίνακα 3.35, ο οποίος περιλαμβάνει τα μήκη των δεσμών και τα ανοίγματα των γωνιών που επιλέχθηκαν κατά τη μελέτη της ένωσης 1f, για λόγους σύγκρισης των δύο μορίων.

	r_{C10C1}	r_{C1C2}	r_{C2C3}	r_{C3C4}	r_{C4C11}	r_{C11C10}	r_{C11C12}	r_{C12C13}
S_0	1.396	1.400	1.402	1.397	1.399	1.414	1.464	1.414
S_1	1.383	1.418	1.421	1.383	1.440	1.459	1.402	1.459
	r_{C13C9}	r_{C13C8}	r_{C7C8}	r_{C6C7}	r_{C5C6}	r_{C5C12}	r_{C9C10}	r_{C9Si}
S_0	1.520	1.396	1.400	1.402	1.397	1.399	1.520	1.958
S_1	1.519	1.383	1.418	1.421	1.383	1.440	1.519	1.966
	r_{C9C1}	r_{C14Si}	r_{C15Si}	r_{C16Si}	$\theta_{C10C9Si}$	$\theta_{C10C9C17}$	$\theta_{C16SiC9}$	$\theta_{C1C10C9}$
S_0	1.546	1.898	1.898	1.891	108.579	113.398	109.920	129.615
S_1	1.545	1.897	1.897	1.890	108.473	113.979	109.591	130.031
	$\phi_{C1C10C9Si}$	$\phi_{C8C13C9Si}$	$\phi_{C9C13C8C7}$	$\phi_{C9C10C1C2}$	$\phi_{C3C4C11C12}$	$\phi_{C17C9C1C3C8}$	$\phi_{C17C9C1C0C1}$	$\phi_{C4C11C1C2C5}$
S_0	71.39 6	-71.394	179.11 4	-179.356	-176.410	52.244	-52.243	0.000
S_1	77.89 5	-77.894	177.494	-177.494	-172.444	45.446	-45.444	0.000

Πίνακας 3.35: Γεωμετρικές παράμετροι του μορίου 2f. Μήκη δεσμών ($r/\text{\AA}$), γωνίες ($\theta, \phi/^\circ$) {TD/B3LYP/6-31+G(d)}

Ξεκινώντας από τα μήκη των δεσμών της ένωσης που μελετάται στις δύο καταστάσεις διαπιστώνεται, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση της 1f, μια μικρή αύξηση των δεσμών των δακτυλίων, με σημαντικότερη αυτή της τάξης των 0.041 Å μεταξύ των C₄-C₁₁ ή C₁₂-C₅. Εξαιρούνται οι δεσμοί C₁₀-C₁ ή C₁₃-C₈ και ο C₁₁-C₁₂ ο οποίος παρουσιάζει μείωση κατά 0.062 Å. Οι υπόλοιποι δεσμοί που δεν ανήκουν στους βενζολικούς δακτυλίους παραμένουν σχεδόν σταθεροί ως προς το μήκος τους, με τον κεντρικό δεσμό μεταξύ των ατόμων C₉ και Si να αυξάνεται από τα 1.958 Å μόλις στα 1.966 Å. Η εισαγωγή του μεθυλίου στη θεμελιώδη κατάσταση S₀ πραγματοποιείται υπό γωνία 113.398° ως προς τα άτομα C₁₀ και C₉ ($\theta_{C_{10}C_9C_{17}}$) και -52.243° ως προς το επίπεδο του φλουορενίου ($\phi_{C_{17}C_9C_{10}C_1}$). Μετά τη διέγερση του μορίου στην S₁ κατάσταση η επίπεδη αυτή γωνία αυξάνεται μόλις κατά 0.5°, ενώ η διεδρη μειώνεται κατά 7° περίπου. Όσον αφορά την τριμεθυλοπυριτυλο- ομάδα, δύναται να ειπωθεί ότι κατά τη διέγερση του μορίου στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S₁ πλησιάζει περισσότερο στην καθετότητα, με τη γωνία που σχηματίζει το πυρίτιο με το επίπεδο του χρωμοφόρου ($\phi_{C_{11}C_{10}C_9Si} = 77.895^\circ$) να αυξάνεται κατά 6.5° περίπου από την βασική κατάσταση S₀.

Συμπερασματικά, κατά τη διέγερση από τη θεμελιώδη στην S₁ κατάστασή της η ένωση 2f δεν φαίνεται να αλλάζει αισθητά ως προς τη γεωμετρία της, ωστόσο εμφανίζεται, κατά μία έννοια «διογκωμένη» όσον αφορά τα μήκη των δεσμών των δακτυλίων, με μια ελάχιστη χαλάρωση του δεσμού C₉-Si.

Στον πίνακα 3.36 δίνονται τα φορτία κατά Mulliken του έκαστου ατόμου του μορίου της 2f:

Ένωση	q _{C10}	q _{C1}	q _{C2}	q _{C3}	q _{C4}	q _{C11}	q _{C12}	q _{C13}	q _{C9}	
9,9-Me ₃ SiMe ₃ -fluorene	S ₀	-0.081	-0.039	-0.187	-0.379	-0.040	0.014	0.014	-0.081	-0.801
	S ₁	-0.004	-0.051	-0.185	-0.345	-0.085	0.048	0.048	-0.004	-1.022
		q _{Si}	q _{C8}	q _{C7}	q _{C6}	q _{C5}	q _{C14}	q _{C15}	q _{C16}	q _{C17}
	S ₀	1.374	-0.039	-0.187	-0.379	-0.040	-0.953	-0.953	-0.968	-0.462
S ₁	1.381	-0.051	-0.185	-0.345	-0.085	-0.943	-0.943	-0.976	-0.450	

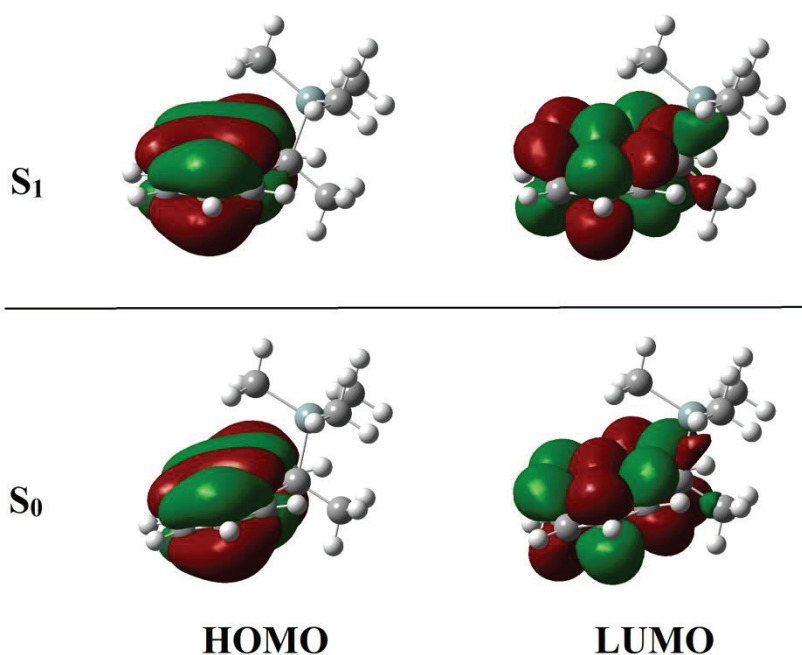
Πίνακας 3.36: Ηλεκτρικά φορτία Mulliken (*q/e*) της 2f {DFT/B3LYP/6-31+G(d)}

Τα φορτία λοιπόν, που εντοπίζει η θεωρητική μέθοδος B3LYP/6-31+G(d) στα άτομα των δύο δακτυλίων της 2f εμφανίζουν μικρές αυξομειώσεις κατά τη μετάβαση από

την S_0 στην S_1 κατάσταση, με πιο αξιοσημείωτη μεταβολή αυτή των ανθράκων που γεφυρώνουν τους δακτυλίους, C_{11} και C_{12} , από $+0.014$ e σε -0.048 e. Ο κεντρικός άνθρακας C_9 αυξάνει το αρνητικό του φορτίο κατά 0.021 e κατά την ίδια μετάβαση, ενώ το άτομο του πυριτίου διατηρεί σχεδόν το θετικό του φορτίο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η πολικότητα του δεσμού C_9 -Si.

Η διαμόρφωση «πεταλούδας» παρατηρείται και στο μόριο της ένωσης 2f, βασισμένη στην 9-θέση του φλουορενίου καθώς και στη γεφύρωση των ανθρακατόμων των δύο αρωματικών δακτυλίων.

Τα HOMO και LUMO μοριακά τροχιακά της ένωσης 9,9-Me₂SiMe₃-φλουορενίου στις δύο εξεταζόμενες ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_0 και S_1 παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα (3.21), στο οποίο φαίνεται η αλληλεπίδραση των τροχιακών του π-συστήματος με του δεσμού C_9 -Si στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση.



Σχήμα 3.21: HOMO και LUMO τροχιακά των S_0 και S_1 καταστάσεων του 9,9-μεθυλο,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορενίου (2f)

Με την εφαρμογή της ίδιας θεωρητικής μεθόδου (B3LYP/6-31+G(d)) πραγματοποιείται και ο υπολογισμός της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων S_0 και S_1 της ένωσης 2f (πίνακας 3.37).

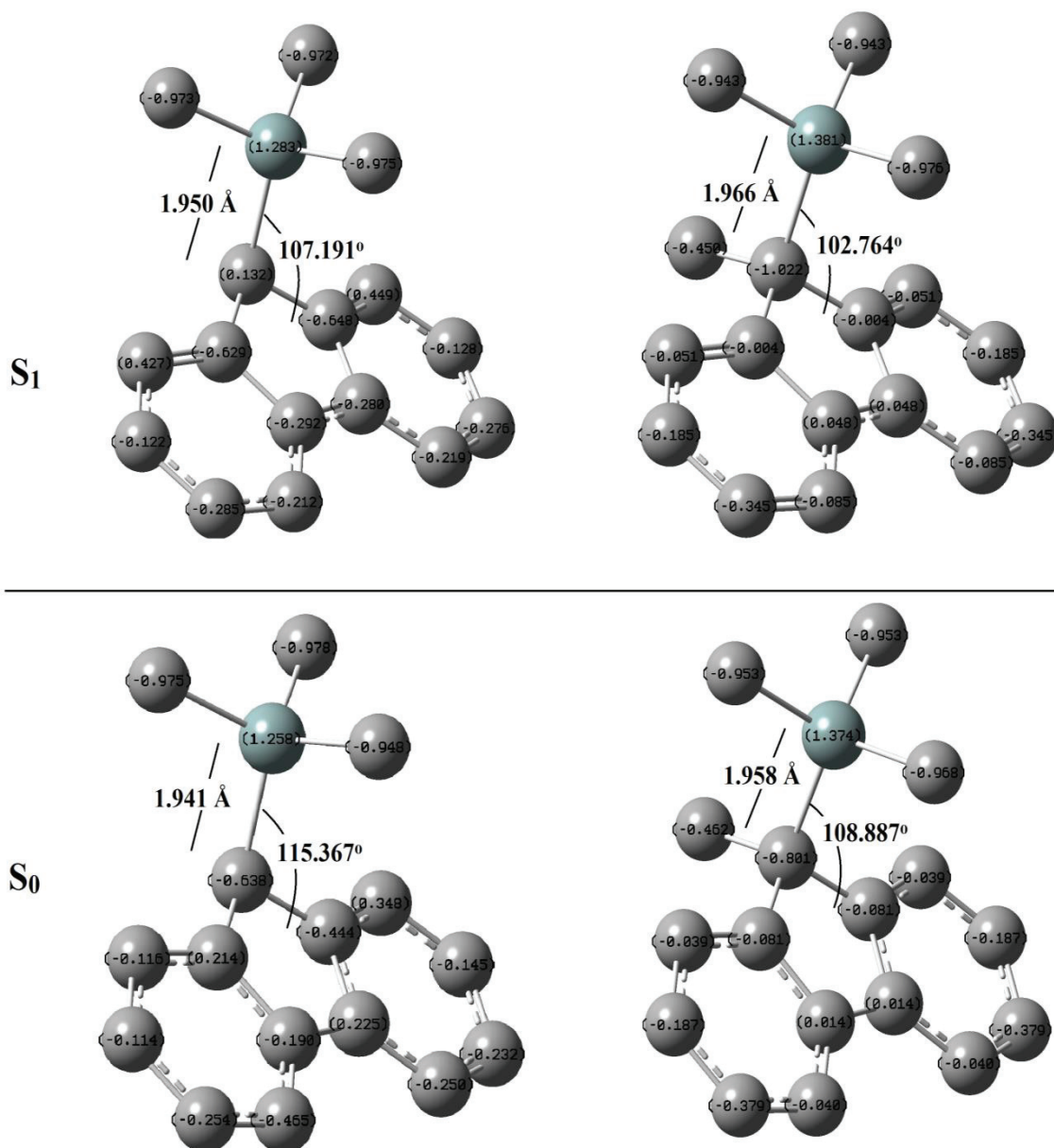
Ένωση	Κατάσταση	Ενέργεια	Ενεργειακή διαφορά
		<i>hartree</i>	<i>kcal/mol</i>
		E^e	$\Delta(S_1-S_0)^e$
2f	S ₀	-949.43097898	98.09
	S ₁	-949.27466136	

Πίνακας 3.37: Ενέργειες (σε *h*) και ενεργειακές διαφορές (σε *kcal/mol*) για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις της ένωσης 2f {TD-DFT/B3LYP/6-31+G(d)}

Η αδιαβατική ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης [$\Delta E^e_{(S_1-S_0)}$] υπολογίζεται στα 98.09 kcal/mol για την υπό μελέτη ένωση.

Όσον αφορά τη διπολική ροπή της ένωσης 2f, υπολογίζεται στα 0.8178 Debye για τη βασική κατάσταση και στα 1.0012 Debye για την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Συγκρίνοντας τις παραπάνω τιμές με τις αντίστοιχες της ένωσης 1f, διαπιστώνεται μια μικρή ελάττωση της διπολικής ροπής και στις δύο καταστάσεις S₀ και S₁, που αποδίδεται στην υποκατάσταση του 9-H του φλουορενίου από μια μεθυλομάδα και στο ρόλο του υπερσυζυγιακού φαινομένου που τη συνοδεύει.

Με γνώμονα λοιπόν τη διαφορετικότητα της φωτοχημείας των εξεταζόμενων μορίων που φέρουν το ίδιο χρωμοφόρο και για το λόγο ότι η μετάθεση *photo-Fries* λαμβάνει χώρα στην απλή κατάσταση S₁, η θεωρητική μελέτη αυτού του κεφαλαίου εστιάστηκε στη γεωμετρική και ενεργειακή διερεύνηση της απλής κατάστασης των δομικά απλούστερων μεταξύ των εξεταζόμενων μορίων, 1f και 2f. Αντιπαραθέτοντας στο σχήμα 3.22 τις κατ' επιλογή βασικότερες γεωμετρικές παραμέτρους των καταστάσεων S₀ και S₁, όπως προκύπτουν από τη



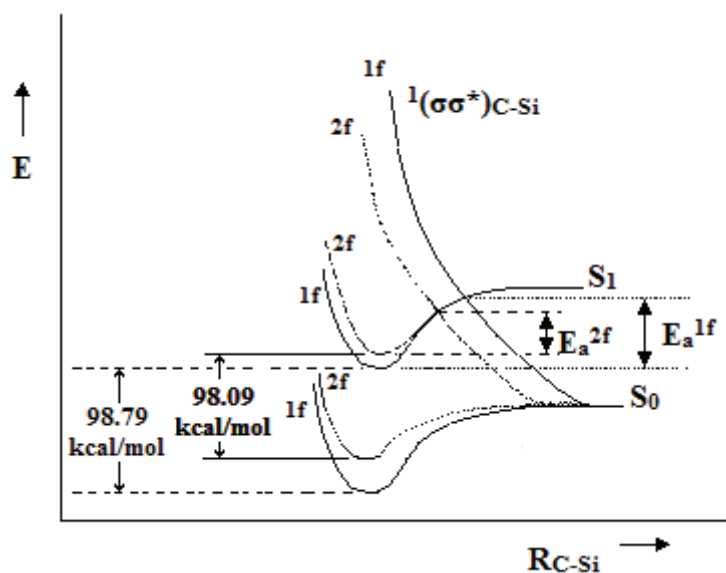
Ηλεκτρικά φορτία Mulliken και βασικές γεωμετρικές παράμετροι των μορίων 1f και 2f στις S₀ και S₁ καταστάσεις {DFT/B3LYP/6-31+G(d)}

Σχήμα 3.22

σύγκριση των αποτελεσμάτων της παραπάνω μελέτης (DFT/B3LYP/6-31+G(d)) των δύο μορίων, διαπιστώνεται ότι με την εισαγωγή της μεθυλομάδας στην 9-θέση του 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενυλικού υποστρώματος προκαλείται μια μικρή επιμήκυνση του υπό διάσπαση δεσμού C₉-Si της τάξης των 0.016-0.017 Å. Ταυτόχρονα ο ίδιος δεσμός στο μόριο της 1f εμφανίζεται να μειώνει την πολικότητά του κατά την S₀→S₁ διέγερση, ενώ στο μόριο της 2f η διέγερση αυτή οδηγεί σε έναν ισχυρότερα πολωμένο δεσμό ανάμεσα στον C₉ και το Si. Όσον αφορά τη θέση του σε σχέση με το χρωμοφόρο του φλουορενίου, παρατηρείται ότι η διεδρη γωνία μεταξύ

του επιπέδου που ορίζουν οι άνθρακες C₁₂, C₁₃, C₉ και του ατόμου του Si ελαττώνεται κατά ~6.5° από την S₀ της 1f στην S₀ της 2f και κατά ~4.4° από την S₁ της 1f στην αντίστοιχη διεγερμένη κατάσταση της 2f.

Από ενεργειακής σκοπιάς, οι δύο ενώσεις δεν φαίνεται να διαφέρουν σημαντικά,



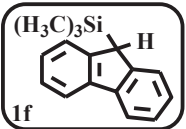
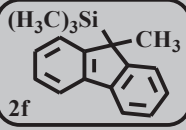
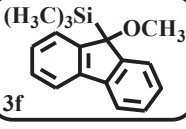
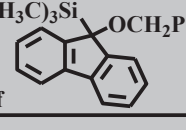
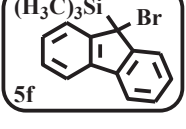
καθώς το μόριο της 1f απαιτεί μόλις 0.7 kcal/mol περισσότερη ενέργεια από την 2f ώστε να προσεγγίσει την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση. Στο σημείο αυτό λοιπόν εύλογα αναδύεται ο παρακάτω προβληματισμός: μια τόσο μικρή διαφορά στην

εντοπισμένη π-ενέργεια διέγερσης στο χρωμοφόρο του φλουορενίου μεταξύ των δύο μορίων, έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει μία τόσο μεγάλη διαφορετικότητα στη φωτοχημική τους συμπεριφορά;

➤ Ενέργεια Τριπλής Διεγερμένης Κατάστασης

Από τα συμπεράσματα που εξάγονται από την έως τώρα προσέγγιση των παραγόντων που θα μπορούσαν να επιδράσουν στη φωτοχημεία των μελετηθέντων συστημάτων, προκύπτει ότι η υποκατάσταση του 9-H του φλουορενίου από μία Me-ομάδα δεν φαίνεται να επηρεάζει την «ταυτότητα» του τοπικού χρωμοφόρου σε σημαντικό βαθμό, τόσο γεωμετρικά όσο και ενεργειακά. Έτσι, στην τελευταία παράγραφο αυτής της μελέτης πραγματοποιείται η εξέταση του τελευταίου κατά σειρά επιλογής από τους παραπάνω παράγοντες της θεωρητικής ανάλυσης του Michl που επηρεάζουν τη διάσπαση του δεσμού C-Si και αφορά την τριπλή διεγερμένη κατάσταση των μορίων. Όπως αναλύθηκε στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων, σημαντική συνεισφορά στην ενεργοποίηση του σ δεσμού είναι η διέγερση να γίνεται απευθείας από την τριπλή κατάσταση, ή να είναι αποτελεσματική η διασυστημική διασταύρωση S₁→T₁. Η ομόλυση λοιπόν του δεσμού C-Si είναι το αποτέλεσμα μιας πορείας που περιλαμβάνει τη μετάβαση από την απλή διεγερμένη κατάσταση S₁ του χρωμοφόρου στην τριπλή του (T₁) και μέσω αυτής στην τριπλή κατάσταση ($\sigma\sigma^*$)³ του δεσμού C-

Si. Κι εφόσον η ομάδα των μορίων που μελετούνται διαθέτουν κοινό χρωμοφόρο, η συνολική απόδοση της ομόλυσης της κάθε ένωσης φαίνεται να επηρεάζεται μόνο από την απόδοση της μετάβασης $T_1 \rightarrow {}^3\sigma\sigma^*$. Οι ενθαλπίες διάσπασης δεσμού μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης (ΔH_T) των ενώσεων 1f-5f, που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους DFT/B3LYP/LanL2DZ και DFT/B3LYP/6-31+G(d), παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

ΕΝΩΣΗ	ΔH_T (kcal/mol)	
	DFT/B3LYP/LanL2DZ	DFT/B3LYP/6-31G+(d)
	67.07	66.51
	66.68	66.11
	65.02	64.76
		64.74
	-	-

Πίνακας 3.38: Τα αποτελέσματα της θεωρητικής DFT μελέτης της ΔH_T των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων

Παρατηρείται λοιπόν ότι οι ενθαλπίες διάσπασης δεσμού μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των παραπάνω μορίων εμφανίζονται αυξημένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες BDHs', ενώ οι τιμές των ΔH_T που προκύπτουν με τις δύο υπολογιστικές μεθόδους διαφέρουν κατά ~ 0.5 kcal/mol. Συγκεκριμένα, η 1f απαιτεί ~ 8 kcal/mol (DFT/B3LYP/6-31+G(d)) περισσότερο, ώστε να επιτευχθεί διάσπαση μέσω της τριπλής κατάστασης έναντι της απλής, ενώ για τις ενώσεις 2f-4f η διαφορά μεταξύ ΔH_T και BDH υπολογίζεται στα 14 kcal/mol περίπου. Το μόριο της 5f

εμφανίζει την τριπλή διεγερμένη κατάσταση ως διασπαστική, τόσο με τη μέθοδο DFT/B3LYP/LanL2DZ, όσο και με την DFT/B3LYP/6-31+G(d). Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται αντιληπτή η ενεργειακή «προτίμηση» των φλουορενυλικών παραγώγων στη διάσπαση του κεντρικού δεσμού C₉-Si μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης, S₁→¹σσ*. Πώς θα μπορούσε να δικαιολογηθεί όμως η παρουσία της T₁ στα φάσματα απορρόφησης της παλμικής φωτόλυσης με laser των υπό μελέτη ενώσεων και μάλιστα σε σημαντικές αποδόσεις;

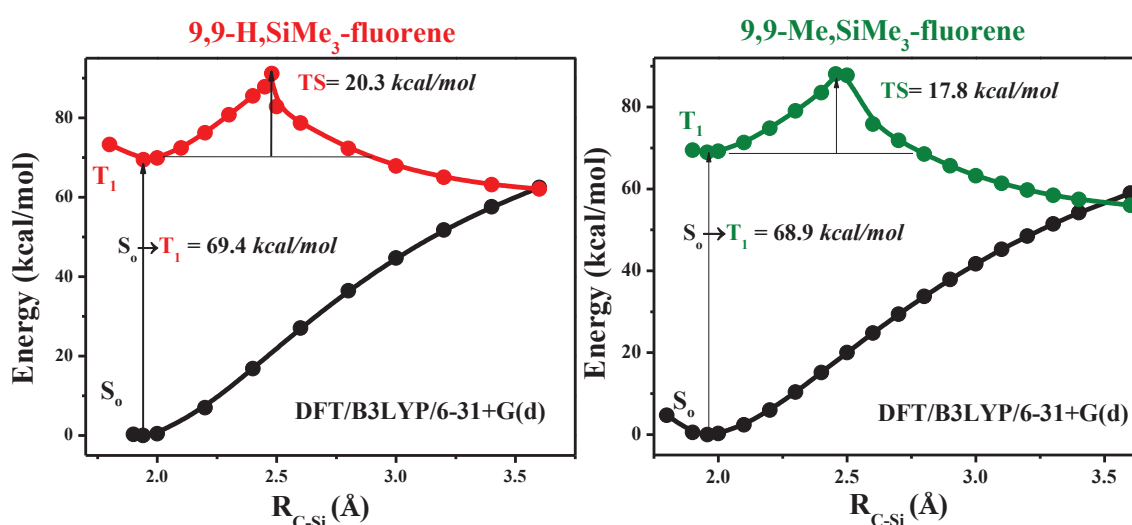
Ο ρόλος του χρωμοφόρου στη σειρά των ενώσεων που εξετάζονται ανήκει στο φλουορένιο, του οποίου η απόδοση της διασυστημικής διασταύρωσης (isc) S₁→T₁ είναι ίση με **0.22**, τιμή σχεδόν ίδια με αυτή της Φ_{isc} του βενζολίου και σχεδόν μισή από αυτή του τολουολίου. Στη σειρά των διχρωμοφορικών συστημάτων βενζολίου-τολουολίου ωστόσο, που μελετήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, δεν ανιχνεύεται διαμεσολάβηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης στην ομόλυση του βενζυλοπυριτικού δεσμού.

Φλουορένιο	Βενζόλιο	Τολουόλιο
E _T : 67.5 kcal/mol	E _T : 85 kcal/mol	E _T : 83 kcal/mol
Φ _{isc} : 0.22	Φ _{isc} : 0.25	Φ _{isc} : 0.53
k _{isc} : ~8.7×10 ⁶ s ⁻¹	k _{isc} : ~10 ⁶ s ⁻¹	k _{isc} : ~10 ⁶ s ⁻¹
τ _T : 150 μs	τ _T : 6 s	τ _T : 3 μs

Πίνακας 3.39: Ιδιότητες της T₁ διεγερμένης κατάστασης των τριών χρωμοφόρων

Αντίθετα, στην περίπτωση των φλουορενυλο-πυριτικών παραγώγων η T₁ διεγερμένη κατάσταση κάνει την εμφάνισή της, παρόλο που το φλουορένιο διαθέτει ενέργεια τριπλής μικρότερη της αντίστοιχης των παραπάνω χρωμοφόρων (πίνακας 3.39). Η απάντηση πιθανότατα συνάπτεται με τη σταθερά ταχύτητας μετάβασης από την S₁ στην T₁ διεγερμένη κατάσταση του χρωμοφόρου του φλουορενίου (k_{isc}), η τιμή της οποίας υπερσχύει κατά 8.7 φορές περίπου της k_{isc} του βενζολίου ή του τολουολίου. Η μέγιστη απόδοση τριπλής μεταξύ των υπό μελέτη μορίων εντοπίζεται στο 9,9-PhCH₂O,SiMe₃-φλουορένιο (4f) και υπολογίζεται Φ_T = 0.29 με τη μέθοδο της παλμικής φωτόλυσης με laser, ενώ στο μόριο του 9-βρωμο-παραγώγου (5f) η ίδια

πειραματική μέθοδος επιβεβαιώνει την απουσία της T_1 , ενισχύοντας τα αποτελέσματα της παραπάνω θεωρητικής μελέτης. Μεταξύ των μορίων 1f και 2f, η διαφορά στην αποτελεσματικότητα της διασυστημικής διασταύρωσης είναι επίσης ευκρινής ($\Phi_T = 0.24$ για την 1f και $\Phi_T = 0.03$ για την 2f), παρέχοντας έτσι πρόσφορο έδαφος για μια αναλυτικότερη διερεύνηση της μετάβασης $S_0 \rightarrow T_1$ στα συστήματα αυτά. Τα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζουν τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας των καταστάσεων S_0 και T_1 των μορίων 1f και 2f, όπως προκύπτουν από τα αποτελέσματα της θεωρητικής τους μελέτης με την μέθοδο κβαντομηχανικών υπολογισμών DFT/B3LYP/6-31+G(d).



Σχήμα 3.23: Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονικών καταστάσεων S_0 και T_1 των ενώσεων 1f και 2f

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των δύο μορίων (σχήμα 3.23), γίνεται σαφές ότι η ενέργεια, συμπεριλαμβανομένης της τιμής μηδενικού σημείου (ZPE), που απαιτείται για την προσέγγιση της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης από τα δύο συστήματα διαφέρει μόλις κατά 0.5 kcal/mol. Ωστόσο, το ενεργειακό φράγμα της T_1 που πρέπει να υπερκεραστεί από το μόριο της 1f υπολογίζεται κατά 2.5 kcal/mol υψηλότερο από το αντίστοιχο φράγμα της 2f, παρατήρηση η οποία θα μπορούσε να συσχετιστεί πιθανότατα με το χρόνο ζωής της T_1 της πρώτης έναντι της δεύτερης.

Επιχειρώντας τη γενίκευση των παραπάνω αποτελεσμάτων της θεωρητικής διερεύνησης των δύο μορίων για όλη τη σειρά των φλουορενυλικών παραγώγων που μελετούνται στη διατριβή αυτή (με εξαίρεση το 9,9-Br,SiMe₃-φλουορένιο, 5f), θα μπορούσε να γίνει αποδεκτό ότι το ενεργειακό φράγμα της T_1 διεγερμένης κατάστασης των συστημάτων αυτών (15-20 kcal/mol) υπερτερεί κατά πολύ του


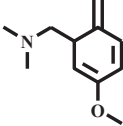
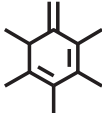
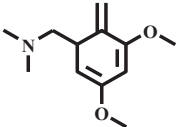
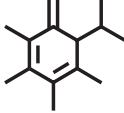
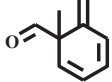
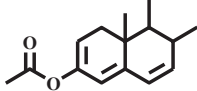
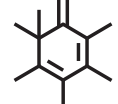
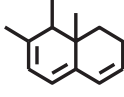
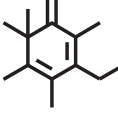
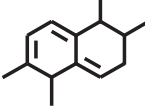
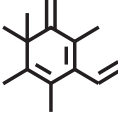
αντίστοιχου φράγματος της σειράς των διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών παραγώγων (T_1 διασπαστική). Μια τέτοια αποδοχή είναι δυνατό να εξηγήσει τη φωτοχημεία μέσω της τριπλής κατάστασης των εν λόγω μορίων (πορεία η οποία δεν ανιχνεύεται στην περίπτωση των βενζυλοσιλανίων) και την ταυτόχρονη απουσία των ριζικού τύπου ενδιάμεσων στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων 1f-5f, λόγω του σχετικά υψηλού ενεργειακού φράγματος διάσπασης του δεσμού C-Si στην τριπλή κατάσταση.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της παραπάνω θεωρητικής μελέτης, η οποία εστιάζει στα φλουορενυλικά παράγωγα 1f-5f, τα συμπεράσματα που συνάγονται διαμορφώνουν το «περιβάλλον» εν μέσω του οποίου πραγματοποιείται η διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-Si και η μετέπειτα φωτοχημική συμπεριφορά των εξεταζόμενων συστημάτων. Η ενέργεια του δεσμού (BDE) εκλαμβάνεται ως ο βασικότερος από τους παράγοντες που αναφέρονται στη θεωρητική ανάλυση του Michl και των συνεργατών του και επηρεάζουν, μέσω της διέγερσης των μορίων στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση τους, τη διάστασή του. Η εισαγωγή των διάφορων υποκαταστατών στην 9-θέση του φλουορενίου, φαίνεται να μην επιδρά σημαντικά στην ενέργεια της S_1 κατάστασης των προκυψάντων χρωμοφόρων, παρόλο που διαμορφώνει τη γεωμετρία των μορίων στην κατάσταση αυτή, με τέτοιο τρόπο (π. χ. επιπεδότητα μορίων, αύξηση διπολικής ροπής), ώστε να επενεργεί στις φωτοφυσικές τους ιδιότητες (μείωση των κβαντικών αποδόσεων και χρόνων ζωής φθορισμού, μετατοπίσεις-Stokes, εξάρτηση φασμάτων φθορισμού από τον διαλύτη). Η ανίχνευση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των μορίων με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης, ενισχύεται και θεωρητικά, χωρίς ωστόσο η διέγερση να πραγματοποιείται απευθείας στην T_1 , ή η ομόλυση να πραγματοποιείται μέσω αυτής (υψηλό ενεργειακό φράγμα), με αποτέλεσμα να μην εντοπίζεται σχηματισμός ριζών μέσω της T_1 διεγερμένης κατάστασης.

Η θεωρητική μελέτη των φλουορενυλικών συστημάτων που περιλαμβάνονται στη διατριβή, ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό των συντελεστών μοριακής απορροφητικότητας ϵ των ενδιάμεσων *photo-Fries* προϊόντων. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για το σκοπό αυτό έγκειται στον υπολογισμό του θεωρητικού μεγέθους της ισχύος του ταλαντωτή f (oscillator strength), το οποίο συνδέεται με το πειραματικό μέγεθος του συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ με τη σχέση:

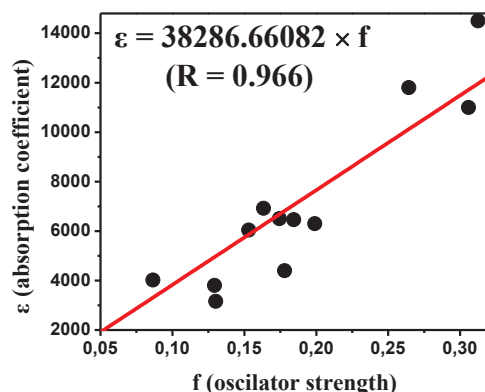
$$f = 4.319 \times 10^{-10} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu$$

Αρχικά, υπολογίζεται το f για μια σειρά γνωστών ενώσεων που έχουν κυκλοεξατριενική δομή, παρόμοια με αυτή των ενδιάμεσων *photo*-Fries. Η κβαντομηχανική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των f όλων των μορίων είναι η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory/DFT), χρησιμοποιώντας τη μικτού τύπου αυτόνομη συναρτησιακή των Truhlar και Zhao (M062X) με σύνολο βάσης το 6-31+G(d,p). Οι πειραματικές τιμές των συντελεστών μοριακής απορρόφησης ϵ^{exp} των ενώσεων που περιλαμβάνονται στον πίνακα 3.40 είναι γνωστοί από τη βιβλιογραφία¹¹⁸.

Ένωση	f	ϵ^{exp}	Ένωση	f	ϵ^{exp}
	0.178	4400		0.1293	3802
	0.199	6300		0.0865	4020
	0.153	6040		0.1744	6500
	0.3124	14500		0.1633	6920
	0.2644	11800		0.1843	6460
	0.1301	3162		0.3058	11000

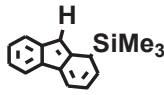
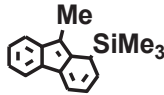
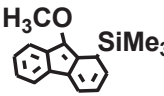
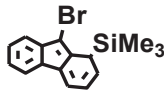
Πίνακας 3.40: Δύναμη ταλαντωτή (f) και ϵ κυκλοεξατριενικών συστημάτων

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 3.24 και η συσχέτιση μεταξύ των μεγεθών f και ϵ .



Σχήμα 3.24: Διάγραμμα ϵ σε συνάρτηση με το f των ενώσεων του πίνακα 3.37

Ο υπολογισμός των f των φλουορενυλικών συστημάτων $1f_{pF}$ - $5f_{pF}$ πραγματοποιείται με την ίδια μέθοδο (DFT/M062X/6-31+G(d,p)), ενώ τα αντίστοιχα ϵ_{pF} προσδιορίζονται μέσω της σχέσης που προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι τιμές των f , λ_{max} και ϵ_{pF} των αντίστοιχων τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενυλικών παραγώγων που εξετάζονται.

κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο	λ_{max} (nm)	f	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
 1f-pF	322.20/417.20	0.1665/0.1051	6375/4024
 2f-pF	318.31/418.55	0.1460/0.1047	5590/4009
 3f-pF	314.49/424.31	0.1252/0.1157	4793/4430
 5f-pF	318.31/421.14	0.1391/0.1126	5326/4311

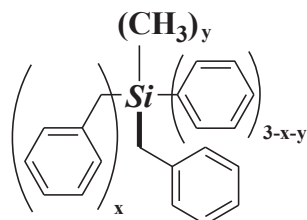
Πίνακας 3.41: Τιμές ισχύος του ταλαντωτή f (*oscillator Strength*), λ_{max} και ϵ_{pF} των τριενίων όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο DFT/M062X/6-31+G(d,p)

Να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι στα παραπάνω αποτελέσματα δεν περιλαμβάνονται αυτά που αφορούν το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο του μορίου της 4f (9,9-PhCH₂O,SiMe₃-φλουορένιο), εξαιτίας της έλλειψης κατάλληλης υπολογιστικής ισχύος για την εφαρμογή της θεωρητικής μεθόδου σε τόσο ογκώδη μόρια.

3.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

BENZΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Επεξεργαζόμενοι τα αποτελέσματα της μελέτης της «οικογένειας» μορίων **1b**, **2b**, **3b**, είναι εμφανές ότι οι ενώσεις αυτές μαζί με τις **1x**, **2x**, **3x**



φέρουν έναν κεντρικό βενζυλικό δεσμό C-Si, ο οποίος αποτελεί και τον ασθενέστερο έκαστου μοριακού συστήματος. Ως δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό στοιχείο οι παραπάνω ενώσεις διαθέτουν περισσότερες από μία χρωμοφόρες ομάδες (βενζόλιο και τολουόλιο) στο μόριο

τους και μάλιστα ως υποκαταστάτες του πυριτίου παρουσιάζουν αριθμητική (ποσοτική) εξάρτηση μεταξύ τους. Αυτό συνεπάγεται ότι καθένα από τα χρωμοφόρα συστήματα κληροδοτεί πιθανώς κάποιες από τις φωτοφυσικές και φωτοχημικές του ιδιότητες στα εξεταζόμενα μόρια. Η ποιοτική και ποσοτική αυτή επίδραση του κάθε χρωμοφόρου στην εκκίνηση της φωτοχημικής διάσπασης ενός δεσμού άνθρακα-πυριτίου αποτελούν ένα από τα ζητήματα που καλείται να προσεγγίσει η παρούσα διατριβή χρησιμοποιώντας ως πρότυπα τα παραπάνω βενζυλοπυριτικά παράγωγα, σε μια προσπάθεια να προσεγγιστεί η μηχανιστική πορεία της φωτοχημείας τους.

Με στόχο τη διερεύνηση των παραγόντων εκείνων στους οποίους θα μπορούσε να αποδοθεί η φωτοχημική συμπεριφορά των υπό μελέτη διχρωμοφορικών συστημάτων, η συγκομιδή βιβλιογραφικών δεδομένων που αφορά στη φωτοχημεία ενώσεων οι οποίες στο μόριό τους εμπεριέχουν ένα από τα δύο χρωμοφόρα συστήματα που εξετάζονται, συνδυάζεται με τα αποτελέσματα της θεωρητικής, φωτοφυσικής και φωτοχημικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή. Ξεκινώντας λοιπόν από το μόριο του εκτενώς μελετημένου³⁰ βενζυλο τριμεθυλοπυριτίου (3x) και την περιορισμένη απόδοση ομόλυσής του προς σχηματισμό ριζών, παρατηρείται ότι η διαδοχική εισαγωγή φαινυλίων ως υποκαταστάτες στο άτομο του Si, εισάγει και μια νέα φωτοχημική πορεία για τα προκύπτοντα με αυτόν τον τρόπο μόρια, η αποτελεσματικότητα της οποίας φαίνεται να αυξάνει σταδιακά με την αύξηση των συγκεκριμένων υποκαταστατών στο πυρίτιο. Πρόκειται για την 1,3-μετάθεση *photo*-Fries και το χαρακτηριστικό κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο προϊόν της, η παρουσία του οποίου κατά τη φωτόλυση της ένωσης βενζυλο διμεθυλο

φαινυλο πυρίτιο⁹ (1x) αγγίζει το 13%. Ενώ, η επιπλέον υποκατάσταση των μεθυλίων του Si από φαινύλια μοιάζει να εκτοξεύει την απόδοση αυτή στα ύψη (>90%), με το βενζυλο διφαινυλο μεθυλο πυρίτιο (1b) και το βενζυλο τριφαινυλο πυρίτιο (2x) να προβάλλουν την εν λόγω αντίδραση ως κυρίαρχη φωτοχημική πορεία μετά τη φωτοβόλησή τους. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα υπό μελέτη συστήματα, διβενζυλο διφαινυλο πυρίτιο (2b) και τριβενζυλο φαινυλο πυρίτιο (3b), σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παλμικής φωτόλυσης με laser 266 nm. Έτσι, φαινομενικά η αύξηση του αριθμού των φαινυλομάδων στο άτομο του πυριτίου αυξάνει την αποτελεσματικότητα των βενζυλοπυριτικών συστημάτων ως προς την *photo-Fries* μετάθεση. Εύλογα λοιπόν προκύπτει ένας προβληματισμός γύρω από το ρόλο του φαινυλίου στη συμπεριφορά αυτή, διοχετεύοντας συγκεκριμένα ερωτήματα σχετικά με τις ιδιότητες του αρωματικού αυτού συστήματος, στην αναζήτηση ενός ενδεχόμενου μηχανιστικού προτύπου, στο οποίο να υπακούν και τα εξεταζόμενα βενζυλοπυριτικά συστήματα. Αρχικά λοιπόν αναδύεται το εξής ερώτημα: ***θα μπορούσε ο όγκος των υποκαταστατών του Si να αποτελεί το αναγκαίο κριτήριο της φωτοχημικής επιλεκτικότητας που επιδεικνύουν τα παραπάνω συστήματα, ενισχύοντας έτσι την πιθανότητα μηχανισμού μέσω φαινομένου cage;***

Όπως αναλύθηκε και στο θεωρητικό μέρος, η *photo-Fries* αντίδραση ταλανίζεται μηχανιστικά ανάμεσα στον επανασυνδυασμό των εγκλωβισμένων εντός του κλωβού του διαλύτη ριζών, μέσω της S₁ διεγερμένης κατάστασης (*cage*) και τον ταχύτατο σχηματισμό πολλαπλών φωτοπροϊόντων, μέσω κωνικής τομής των δυναμικών υπερεπιφανειών των S₀ και S₁ καταστάσεων (*conical intersection*). Οι ογκώδεις υποκαταστάτες του πυριτίου συνεπώς, θα αναμενόταν να οδηγούν το σύστημα προς υψηλές αποδόσεις σχηματισμού προϊόντων φωτομετάθεσης, ανεξαρτήτως παρουσίας π-ηλεκτρονίων στο δακτύλιο. Λόγω του μεγέθους τους οι προερχόμενες από την απλή διεγερμένη κατάσταση ρίζες παραμένουν «παγιδευμένες» στον κλωβό οδηγούμενες αναγκαστικά σε επαναδιάταξη, επαληθεύοντας με τον τρόπο αυτό τον μηχανισμό δύο σταδίων. Η μελέτη του βενζυλο διμεθυλο κυκλοεξυλο πυριτίου, μεταξύ άλλων βενζυλοπυριτικών παραγώγων με ογκώδεις ομάδες (ουρές) προσκολλημένες στο πυρίτιο, από τον Π. Γκριτζάπη στη διδακτορική του διατριβή^{8g}, αποδίδει στην ένωση παρόμοια συμπεριφορά με το βενζυλο τριμεθυλο σιλάνιο (3x), δηλαδή ομολυτική σχάση του δεσμού C-Si προς σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών με μικρή όμως απόδοση. Αντιπαραθέτοντας τη μελέτη του βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυριτίου (1x),

από τον Καναδό Leigh και τους συνεργάτες του⁹, αναδεικνύεται μεν η σημασία των π-ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου στην επιλογή του Fries φωτοχημικού καναλιού, αποδυναμώνεται δε ταυτόχρονα το σενάριο περί μηχανισμού μέσω δύο σταδίων εντός του κλωβού του διαλύτη (φαινόμενο cage). ***Με ποιον τρόπο κατ' ακολουθία, το π-σύστημα του φαινυλίου επενεργεί στην αποτελεσματικότητα της φωτομετάθεσης Fries; Είναι θέμα επίδρασης σε ιδιότητες της βασικής κατάστασης S_0 , όπως η ενέργεια διάσπασης δεσμού;***

Το ενδιαφέρον της διατριβής εστιάζεται κυρίως στις καταστάσεις εκείνες των μορίων οι οποίες εμπλέκονται στη φωτοχημική αυτή πορεία. Είναι γνωστό (θεωρητικό μέρος) ότι η *photo*-Fries αντίδραση χωρεί, μετά τη διέγερση του μορίου από τη βασική του κατάσταση S_0 , μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης προς σχηματισμό του χαρακτηριστικού κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου προϊόντος. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα από την φωτοχημική μελέτη με την τεχνική της παλμικής φωτόλυσης δείχνουν σχεδόν πλήρη απουσία της τριπλής κατάστασης T_1 των μορίων, ενώ η DFT θεωρητική τους μελέτη εμφανίζει την ίδια κατάσταση διασπαστική. Για τους λόγους αυτούς οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί εστιάζονται κυρίως στις δύο αυτές καταστάσεις των μορίων, S_0 και S_1 .

Έτσι, ξεκινώντας από τη θεμελιώδη κατάσταση S_0 των βενζυλοπυριτικών παραγώγων που μελετούνται, μία ιδιότητά της που θα μπορούσε να επηρεάσει τη φωτοχημεία τους και εξετάζεται με τη χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών στην παρούσα διατριβή, είναι ***η ισχύς του υπό διάσπαση κεντρικού δεσμού C-Si***. Η εισαγωγή πολλών διαφορετικών χρωμοφόρων στα μόρια αυτά δεν είχε εξαρχής ως κύριο σκοπό την εξασθένηση του υπό διάσπαση δεσμού. Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερα με την αλλαγή του βασικού σκελετού του συστήματος. Είναι όμως αδύνατον να αγνοηθεί η επίδραση που έχει η παρουσία τριών ή τεσσάρων αρωματικών δακτυλίων σε καθεμιά από τις εξεταζόμενες ενώσεις. Η θεωρητική μελέτη των προαναφερθέντων μορίων για τον υπολογισμό της BDE του κεντρικού δεσμού άνθρακα-πυριτίου, χρησιμοποιώντας μάλιστα δύο διαφορετικές συναρτησιακές βάσεις και τρία σύνολα δεδομένων, μια διαδικασία ιδιαίτερα απαιτητική και χρονοβόρα, έδειξε ότι η διαδοχική προσθήκη φαινυλίων στο άτομο του πυριτίου προκαλεί ανάλογα σταδιακή εξασθένηση του δεσμού αυτού. Παράλληλα όμως στα ίδια μόρια εντοπίζονται πειραματικά (UV steady-state, laser

flash photolysis) και οι υψηλότερες αποδόσεις σχηματισμού προϊόντων φωτομετάθεσης.

Ένωση	BDE/BDH (kcal/mol)		Φ_{Fries}
	B3LYP/6-31G(d)	M062X/6-31G(d)	
BzSiMePh₂ (1b)	65.40/65.60	79.10/79.33	~0.80
Bz₂SiPh₂ (2b)	65.14/65.33	79.34/79.67	>0.90
Bz₃SiPh (3b)	65.08/64.71	78.68/78.89	>0.90
BzSiMe₂Ph (1x)	66.80/66.90	78.65/78.50	0.13
BzSiPh₃ (2x)	63.70/63.75	77.84/78.03	>0.95
BzSiMe₂C₆H₁₁ (1x')	67.93/68.14	78.68/78.69	-
BzSiMe₃ (3x)	68.60/68.90	80.10	-

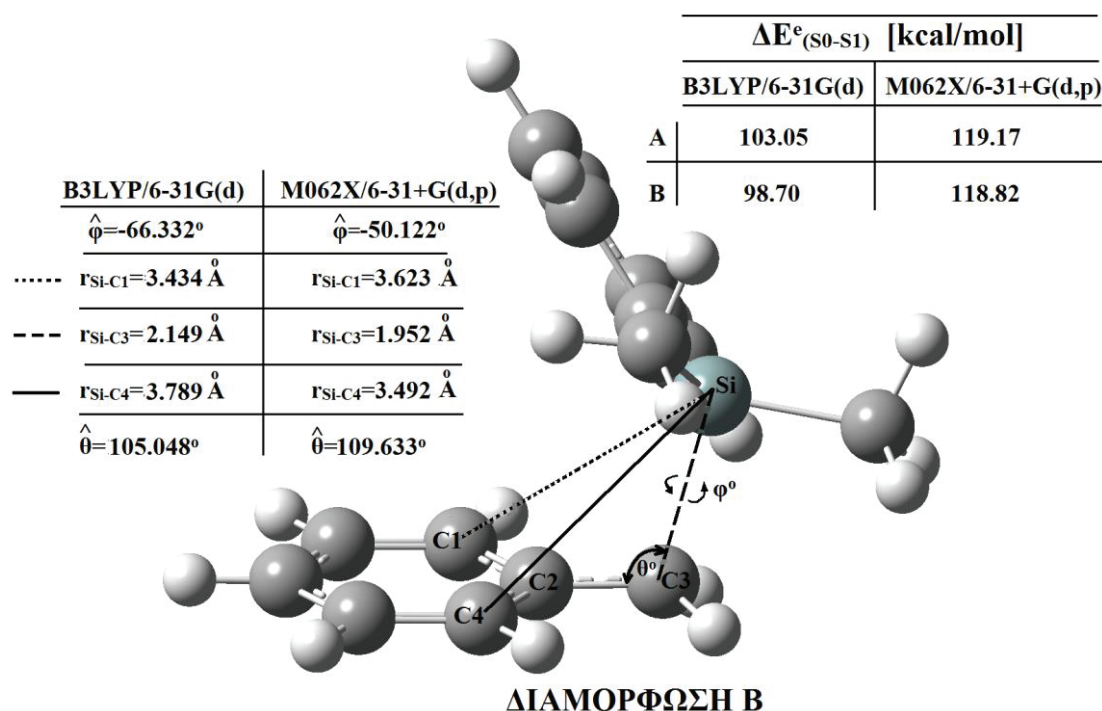
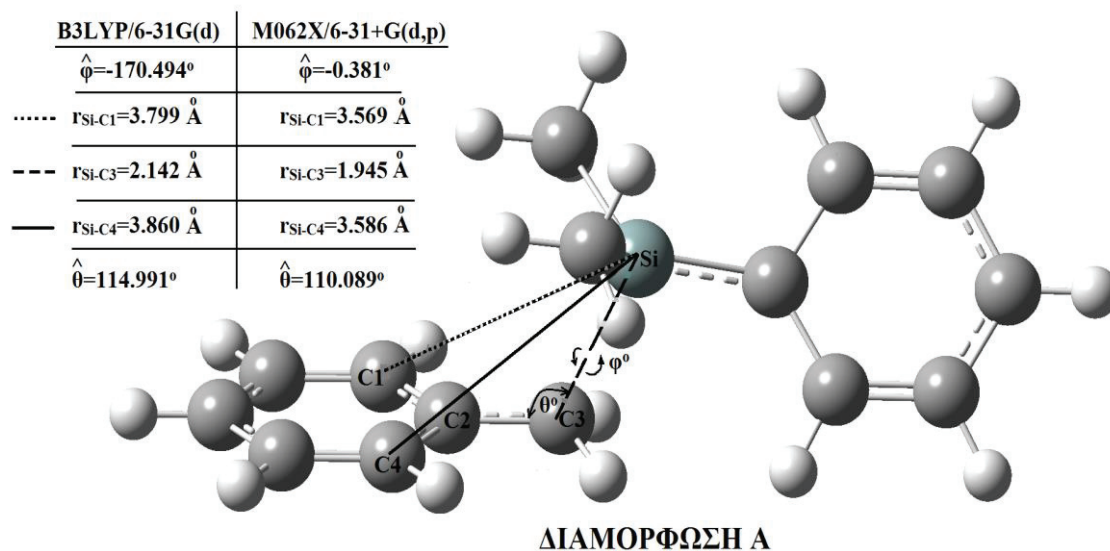
Πίνακας 3.42: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της θεωρητικής (BDE και BDH) και πειραματικής ($\Phi_{\text{photo-Fries}}$) των βενζυλοσιλανίων

Στον παραπάνω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης σχετικά με την ενέργεια/ενθαλπία διάσπασης του δεσμού C-Si και της φωτοχημικής μελέτης των μορίων σχετικά με την απόδοση της *photo-Fries* αντίδρασης. Η συσχέτιση των δύο μεγεθών, όπως έχει ήδη αναφερθεί για παρόμοια βενζυλικού τύπου συστήματα, είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί στην περίπτωση της συγκεκριμένης σειράς μορίων, καθώς η πλησιέστερη στις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της BDE μέθοδος (M062X) φαίνεται να παρεκκλίνει εκείνης της συμπεριφοράς των βενζυλοπυριτικών παραγώγων, η οποία επιβάλλει ελάττωση της ενέργειας του ευπαθούς δεσμού συνοδευόμενη από την προσθήκη φαινυλίων απευθείας στο άτομο του Si και ταυτόχρονη αύξηση της *photo-Fries* απόδοσης. Επιπροσθέτως, οι ενεργειακές αυτές διαφορές είναι τόσο μικρές που δεν θα μπορούσαν να θεωρηθούν ικανές για μία τόσο μεγάλη διαφοροποίηση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των μορίων **(1x')**→**(1x)**→**(1b)**→**(2b)**→**(3b)**→**(2x)** (αύξουσα σειρά Ph στο άτομο του Si από 0 σε 3/φωτονιακής απόδοσης Fries από 0 σε ~1, με τη μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των **(2x)** και **(2b)** να κυμαίνεται στα 1.50 kcal/mol). Δικαιολογημένα

λοιπόν, θα μπορούσε να τεθεί το ερώτημα: *μήπως η παρουσία των δύο χρωμοφόρων (βενζυλικού και φαινυλικού) και μια πιθανή π-π αλληλεπίδραση μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, δεδομένης της δυνατότητας περιστροφής του σ δεσμού C-Si, είναι υπεύθυνες για μια τέτοια αλλαγή στα ποσοστά σχηματισμού του προϊόντος μετάθεσης;*

Η ταυτόχρονη παρουσία δύο τουλάχιστον χρωμοφόρων, βενζυλικού και φαινυλικού, πάνω στο άτομο του πυριτίου θα μπορούσε να ευθύνεται για την πιθανή αλληλεπίδραση των π-π τροχιακών των δακτυλίων στη βασική και την απλή διεγερμένη κατάσταση των μορίων, στην περίπτωση στροφής του κεντρικού δεσμού. Πρόκειται για μια πιθανή εξήγηση που χρησιμοποιεί ο Leigh⁹ (κυρίως ως ιδέα και χωρίς να έχει κάποιο ουσιαστικό επιχείρημα πειραματικό ή θεωρητικό), προκειμένου να ερμηνεύσει τη διαφορετική φωτοχημεία των βενζυλοσιλανο κυκλοβουτανίων που μελετά. Επισημαίνει λοιπόν ότι μόρια τα οποία φέρουν φαινυλο υποκαταστάτη στο άτομο του Si έχουν στη διάθεσή τους μία πιθανή διαμόρφωση που επιτρέπει σ' ένα βαθμό την π-επικάλυψη μεταξύ των βενζυλο και φαινυλο δακτυλίων, οδηγώντας σε προτιμησιακή αποδυνάμωση του εξωκυκλικού δεσμού Si-C, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταφοράς φορτίου μεταξύ των δύο τμημάτων στη χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση. Το ενδεχόμενο αυτό στα υπό μελέτη συστήματα, εξετάζεται με την χρονικά εξαρτώμενη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (TD-DFT), μελετώντας την καμπύλη δυναμικής ενέργειας αρχικά της S₀ και έπειτα της S₁ κατάστασης της πρότυπης διχρωμοφορικής ένωσης 1x (βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυρίτιο) και χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές συναρτησιακές (την υβριδική τριπαραμετρική του Becke, B3LYP και την αυτόνομη των Truhlar και Zhao, M062X). Τα αποτελέσματα της λεπτομερούς αυτής ανάλυσης καταδεικνύουν μεν μια σχετική επίδραση της θέσης των αρωματικών δακτυλίων του ενός ως προς τον άλλο στη δυναμική υπερεπιφάνεια της S₀, ανίκανη ωστόσο να συμβάλει σημαντικά στην επακόλουθη φωτοχημεία. Βρέθηκε λοιπόν ότι τα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των διάφορων διαμορφωμένων, είναι αρκετά μικρά (παράγραφος 3.3), ενώ από ενεργειακής άποψης αποκλείεται η πιθανότητα ύπαρξης κάποιου σταθεροποιημένου ισομερούς, μέσω της π-π αλληλεπίδρασης των τροχιακών των δακτυλίων στη βασική κατάσταση του μορίου. Η «σάρωση» όμως της S₁ διεγερμένης κατάστασης του ίδιου μορίου (1x) που έπεται, παρουσιάζει την κατάσταση αυτή πιο προσιτή ενεργειακά από το στροφομερές (B), που προκύπτει όταν οι δύο δακτύλιοι βρεθούν προς την ίδια κατεύθυνση,

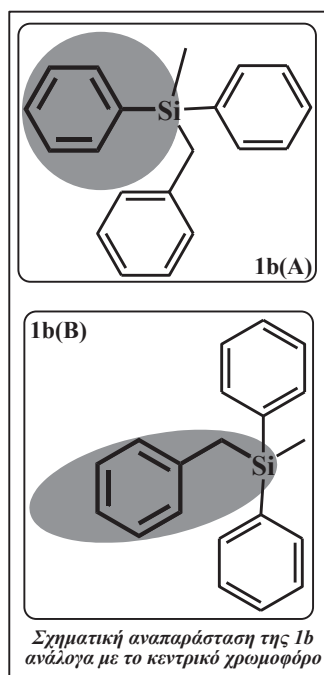
διαμορφώνοντας τον εοικισμό (population) της S_1 σε 99:1 υπέρ του B (από 35:65 υπέρ του A στην S_0). Φαίνεται λοιπόν ότι στη πρώτη διεγερμένη κατάσταση, σε κάποιο βαθμό, υπάρχει μια έστω και μικρή π-π αλληλεπίδραση μειώνοντας, στην περίπτωση του (B) διαμορφωμερούς, την ενέργειά του κατά ~ 3 kcal/mol.



Σχήμα 3.25: Γεωμετρίες & ενέργειες (TD-DFT) των δύο διαμορφώσεων της ένωσης 1x στην S_1 διεγερμένη κατάσταση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης, η γεωμετρία της διαμόρφωσης αυτής φαίνεται να συγκλίνει περισσότερο στη σταθερότερη δομή του *photo-Fries*

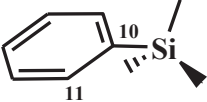
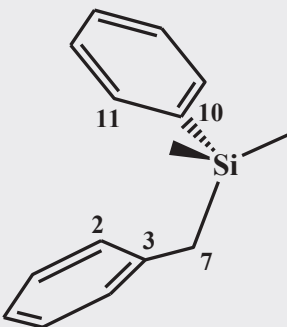
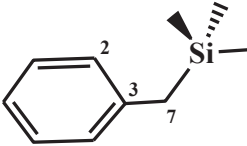
ενδιαμέσου σε σύγκριση με την αντίστοιχη A, όπως φαίνεται στο *σχήμα 3.25*, καθώς οι *ortho*-θέσεις του βενζυλικού δακτυλίου εμφανίζονται πλησιέστερα στο πυρίτιο στην περίπτωση του B. Δεν θα μπορούσαν να παραληφθούν στο σημείο αυτό τα συμπεράσματα των Π. Γκριτζάπη^{8g} και Β. Μπίκα^{8j} σχετικά με την *ortho* τοποεκλεκτικότητα της *photo*-Fries αντίδρασης στα βενζυλοσιλάνια. Ο μεν πρώτος, μπλοκάροντας τις *ortho*-θέσεις μιας σειράς βενζυλοπυριτικών παραγώγων δεν παρατηρεί *photo*-Fries ενδιάμεσο, ενώ ο δεύτερος σε μια απόπειρα διαχωρισμού των φωτοπροϊόντων της $BzSiH_3$ με φασματοσκοπία HPLC, δεν αναφέρει καμία ένδειξη σχηματισμού του *para*-ενδιαμέσου. Ανάλογη λοιπόν της 1x αναμένεται να είναι και η συμπεριφορά των υπόλοιπων διχρωμοφορικών συστημάτων, παρόλο που η απαιτούμενη υπολογιστική ισχύς για τη διεξοδική μελέτη των S_0 και S_1 καταστάσεων τόσο μεγάλων μορίων την καθιστά απαγορευτική. Επισημαίνεται για άλλη μια φορά



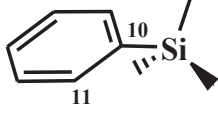
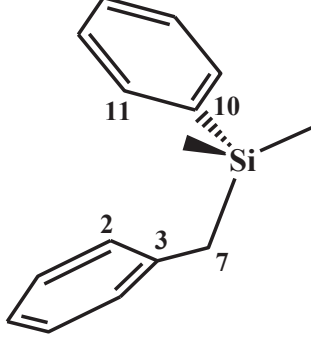
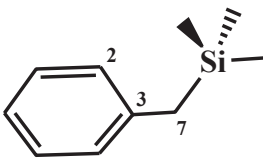
το μειονέκτημα της TD-DFT έναντι μιας υψηλού βαθμού συσχέτισης μεθόδου CASPT2, το οποίο έγκειται στο πολύ μικρό ενεργειακό φράγμα (της τάξης των 0.5 kcal/mol) που οδηγεί στην κωνική τομή των δύο δυναμικών υπερεπιφανειών, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η «σύλληψη» του κρίσιμου σημείου της CI του υπό μελέτη μορίου με την, κατά τα άλλα ικανοποιητικής ακρίβειας, εφαρμοζόμενη μέθοδο. Εξετάζοντας με τον τρόπο αυτό τις ιδιότητες του φαινυλικού δακτυλίου (όγκος, επίδραση στην BDE, αλληλεπιδράσεις π-συστήματος) στο ρόλο του υποκαταστάτη του Si, εικάζεται ότι σε τέτοιου είδους συστήματα όπως τα εξεταζόμενα, δεν είναι το φαινύλιο καθ' αυτό που ευθύνεται για τη Fries φωτοχημεία τους, αλλά η κατά μία

έννοια διαδραστικότητά του με το δεύτερο υπάρχον στο μόριο π-σύστημα. Αναδεικνύεται με τον τρόπο αυτό η εξαρχής εντοπισμένη ιδιαιτερότητα των υπό μελέτη μορίων, που έγκειται στην παράσταση δύο χρωμοφόρων στο σύστημα (διπλανό σχήμα: 1b(A) και 1b(B)). **Εύσχημα όμως αναφέρεται στο σημείο αυτό, το ερώτημα που τίθεται και στην εισαγωγή της διατριβής και αφορά στο ρόλο του καθενός, βενζυλοπυριτικού και φαινυλοπυριτικού, στη φωτοφυσική και φωτοχημεία των διχρωμοφορικών συστημάτων.**

Έτσι, η θεωρητική έρευνα εστιάζεται στην «απομόνωση» και μελέτη καθενός από τα δύο χρωμοφόρα ξεχωριστά, στη βασική S_0 και στην πρώτη απλή διεγερμένη S_1 κατάσταση, με DFT υπολογισμούς (πίνακες 3.43 & 3.44). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αντίστοιχα της μελέτης των διχρωμοφορικών 1x και 1b συστημάτων, οδηγούν στη διαπίστωση της υπεροχής της σημασίας του βενζυλοπυριτικού συστήματος στην ενεργοποίηση του κεντρικού δεσμού C-Si, μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασης S_1 και τη μετέπειτα φωτοχημική τους πορεία, από γεωμετρικής και ενεργειακής σκοπιάς.

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ (r, Å/θ, °/φ, °)							
Χρωμοφόρο		r_{C10Si}	r_{C10C1} 1	$\theta_{C11C10Si}$	$\Phi_{C3C7SiC1}$ 0	Ένωση 1x(B)	
	S_0	1.898	1.408	121.429	-		
	S_1	1.878	1.441	121.848	-		
		1.893 / 1.883	1.407/ 1.402	121.710 / 121.764	-65.564/ -54.019		S_0
		1.794 / 1.874	1.448/ 1.402	122.390 / 121.460	-66.332/ -50.122		S_1
	Χρωμοφόρο		r_{C7Si}	r_{C3C7}	θ_{C3C7Si}		$\Phi_{C2C3C7Si}$
		1.919 / 1.906	1.509/ 1.503	114.960 / 111.758	-94.028/ -83.404		S_0
		2.149 / 1.952	1.420/ 1.462	105.048 / 109.633	- 102.549/ -81.336		S_1
	S_0	1.920	1.510	115.215	-89.446		
	S_1	1.967	1.469	114.269	-89.257		

Πίνακας 3.43: Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι της S_0 και S_1 διεγερμένης κατάστασης των χρωμοφόρων υπολογισμένες με τη μέθοδο DFT/B3LYP/6-31G+(d) και της 1x με DFT/B3LYP/6-31G(d) και DFT/M062X/6-31+G(d,p)

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ $S_0 \rightarrow S_1$ (kcal/mol)						
Χρωμοφόρο	ΔE^0	ΔE^e	ΔE^{exp}	Ένωση 1x(B)	ΔE^0	ΔE^e
	114.43	118.05	108.8		95.87	98.70 118.82*
	110.54	114.53	104.2			

Πίνακας 3.44: Πειραματικές (ΔE^{exp}) και θεωρητικές τιμές ηλεκτρονιακής ενέργειας συμπεριλαμβανομένου του μηδενικού σημείου (ΔE^0) και μη (ΔE^e), μετάβασης στην S_1 διεγερμένη κατάσταση των μορίων με τη μέθοδο DFT/B3LYP/6-31G+(d) [**DFT/M062X/6-31+G(d,p)*]

Να σημειωθεί ξανά, ότι η εφαρμογή της υβριδικής τριπαραμετρικής συναρτησιακής του Becke (B3LYP) στη διερεύνηση της S_0 και S_1 κατάστασης του διχρωμοφορικού μορίου 1x, δείχνει ότι ο ρόλος του κεντρικού χρωμοφόρου μοιράζεται ανάμεσα στα δύο αρωματικά συστήματα. Εναλλακτικά η εφαρμογή της αυτόνομης συναρτησιακής των Truhlar και Zhao (M062X) αποδίδει με μια σαφέστερη γεωμετρική και ενεργειακή προσέγγιση αυτό το ρόλο στο βενζυλοπυριτικό χρωμοφόρο.

Οι ενέργειες που υπολογίζονται με την παραπάνω κβαντομηχανική μέθοδο [M062X/6-31G(d)], φαίνεται να συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές που προκύπτουν από το crossing point των φασμάτων εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) ακτινοβολίας κατά τη φωτοφυσική μελέτη των μορίων, όπως φαίνεται παρακάτω. Στον πίνακα 3.45 αντιπαρατίθενται από τη βιβλιογραφία αντίστοιχες τιμές της ενέργειας απλής κατάστασης ανάλογων δομικά βενζυλοπυριτικών μορίων.

Ένωση	ΔE_s [exp] (kcal/mol)	ΔE_s [theor] (kcal/mol)
BzSiMePh₂ (1b)	100.7	97.19 ^{B3LYP}
Bz₂SiPh₂ (2b)	97.3	-
Bz₃SiPh (3b)	96.3	-
BzSiMe₂Ph (1x)	-	98.70 ^{B3LYP} 118.82 ^{M062X}
BzSiPh₃ (2x)	98.3	-
BzSiMe₃ (3x)	104.2	114.53 ^{B3LYP}
BzCMe₃	110.4	
PhSiMe₃	108.8	118.05 ^{B3LYP}
PhCMe₃	107.8	
PhCH₃	107.2 109.2	106.29
Ph-H	110.0	109.63

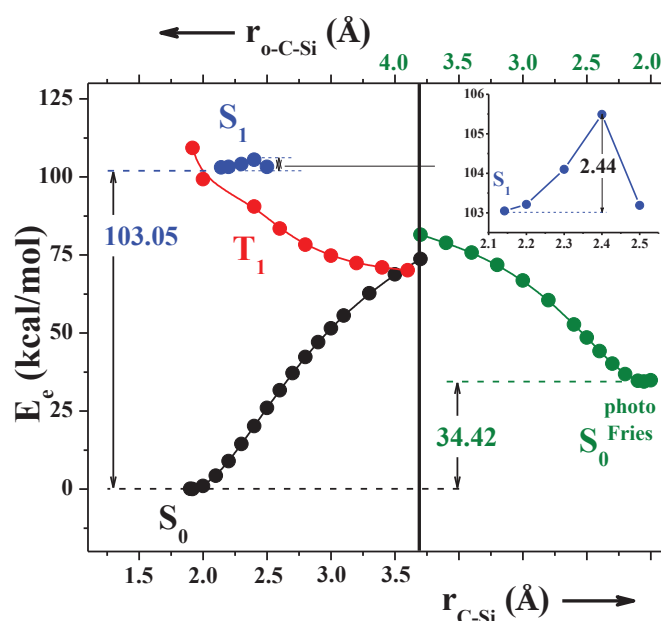
Πίνακας 3.45: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές της S_1 κατάστασης των βενζυλοσιλανίων

Λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρητική ανάλυση του Michl σχετικά με τη διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-Si, η διερεύνηση όλων εκείνων των παραγόντων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την απόδοση της φωτομετάθεσης των βενζυλο φαινυλο πυριτικών συστημάτων που μελετούνται, οδηγείται στην ενίσχυση του ρόλου του χρωμοφόρου και μάλιστα από την οπτική της ενέργειας που απαιτείται ώστε να εποικιστεί η πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση. Το αρωματικό σύστημα που φαίνεται (από τα πειραματικά αποτελέσματα της φωτοφυσικής μελέτης) να απαιτεί τη χαμηλότερη ενέργεια μετάβασης στην απλή κατάσταση, από όπου προκύπτει φωτοχημεία Fries, είναι το βενζυλοσιλάνιο έναντι του φαινυλοσιλανίου.

Στο σημείο αυτό γίνεται λόγος για το μηχανιστικό ερμηνευτικό μοντέλο μέσω κωνικών τομών (CI), που πρότεινε ο Π. Βάρρας στη διδακτορική του διατριβή (2010) και ενστερνίζεται και ο Π. Γκριτζάπης στη δική του (2014), σχετικά με τη φωτοχημεία της ομόλογης σειράς των βενζυλοσιλανίων, στο οποίο φαίνεται να εντάσσονται και τα διχρωμοφορικά βενζυλοπυριτικά παράγωγα που μελετούνται στην παρούσα διατριβή. Διεγείροντας με laser στα 266 nm τα μόρια από τη βασική S_0 μεταβαίνουν στην S_1 διεγερμένη κατάσταση, από όπου ανιχνεύονται τρία ανταγωνιστικά κανάλια πιθανής φωτοχημικής δράσης τους, αυτό του φθορισμού (fl),

της διασυστημικής διασταύρωσης (isc) και της σχετικά νεοεισαγόμενης έννοιας της κωνικής τομής (CI).

Η υιοθέτηση μιας παρόμοιας συμπεριφοράς για τα συστήματα που εξετάζονται επιβάλλει την κατασκευή του ενεργειακού διαγράμματος διάσπασης του δεσμού C-Si του, καλά μελετημένου με DFT κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, μορίου της 1x. Οι ενέργειες του βένζυλο-διμεθυλο-φαινυλο-πυριτίου (1x) στις διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις και οι διαφορές τους παρατίθενται στο παρακάτω συγκριτικό ενεργειακό διάγραμμα (σχήμα 3.26), στο οποίο περιλαμβάνεται και η καμπύλη δυναμικής ενέργειας της S_0 κατάστασης του *photo-Fries* προϊόντος της 1x περιστρεφόμενη γύρω από τον άξονα των ενεργειών. Να σημειωθεί εδώ ότι όλοι οι υπολογισμοί που αναφέρονται παρακάτω έγιναν με τη μέθοδο DFT/B3LYP και το σύνολο βάσης 6-31G(d). Οι ενέργειες και οι ενεργειακές διαφορές εκφράζονται σε kcal/mol (1 h = 627.5095 kcal/mol).

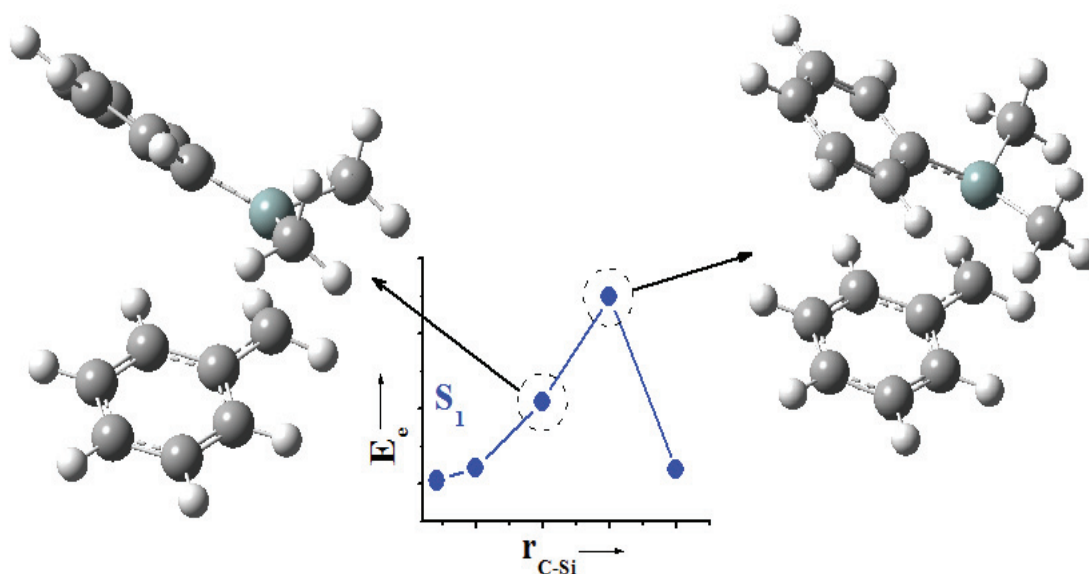


Σχήμα 3.26 : Καμπύλες δυναμικής ενέργειας στις τρεις ηλεκτρονικές καταστάσεις για την διάσπαση του δεσμού C-Si στο *βενζυλο διμεθυλο φαινυλο πυρίτιο (1x)* με τις αντίστοιχες ενεργειακές διαφορές τους. Στο ένθετο παρατίθεται σε μεγέθυνση η καμπύλη της S_1

Στο παραπάνω ενεργειακό διάγραμμα, η τριπλή διεγερμένη κατάσταση της 1x παρουσιάζεται διασπαστική και θα μπορούσε να προσομοιαστεί με την $^1\sigma^*$ κατάσταση του δεσμού C-Si (συζητείται εκτενώς στην παράγραφο 3.3). Επιπλέον, στο ίδιο διάγραμμα, το πολύ μικρό φράγμα της S_1 κατάστασης ενισχύει την

πιθανότητα μηχανισμού μέσω κωνικής τομής, καθώς αποδίδει στο μόριο πολύ μεγάλη ταχύτητα πρόσβασης στην CI και κατά συνέπεια, δεδομένης της «αστραπιαίας» διάβασης μέσα από αυτή (της τάξης των fs), πολύ μεγάλη ταχύτητα σχηματισμού των τελικών φωτοπροϊόντων. Οι μετέπειτα αποδόσεις των προϊόντων που προκύπτουν από την CI, εξαρτώνται σχεδόν αποκλειστικά από την ίδια τη δομή της (παράγραφος 2.11).

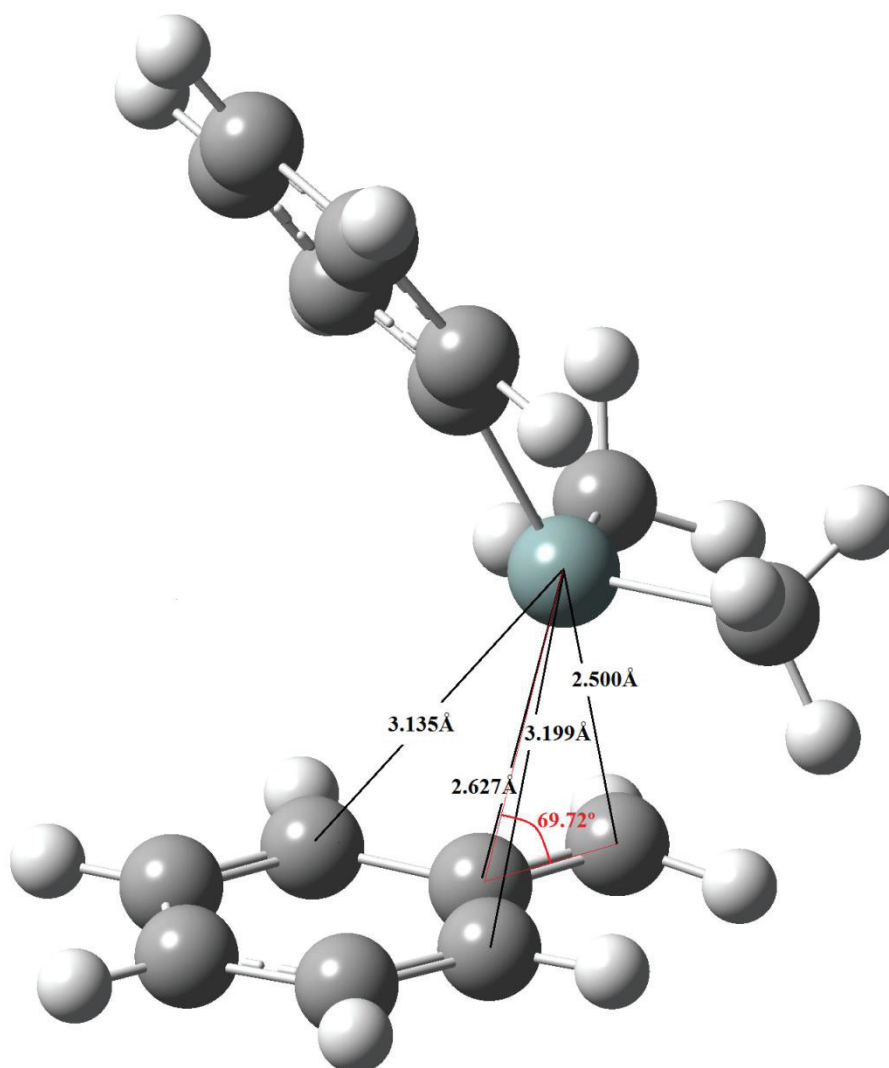
Παρόλο που οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο TD-DFT δεν ενδείκνυνται για την εύρεση κωνικών τομών, ωστόσο η εφαρμογή της στη «σάρωση» της S_1 διεγερμένης κατάστασης του μορίου 1x, έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό πέντε μόνο σημείων στην καμπύλη της δυναμικής της ενέργειας. Στο επόμενο σχήμα απεικονίζονται τα στιγμιότυπα με τις δομές της ένωσης 1x στα μήκη του δεσμού C-Si 2.3 και 2.4 Å, ξεκινώντας από το ενεργειακό ελάχιστο της S_1 διεγερμένης κατάστασης.



Σχήμα 3.27

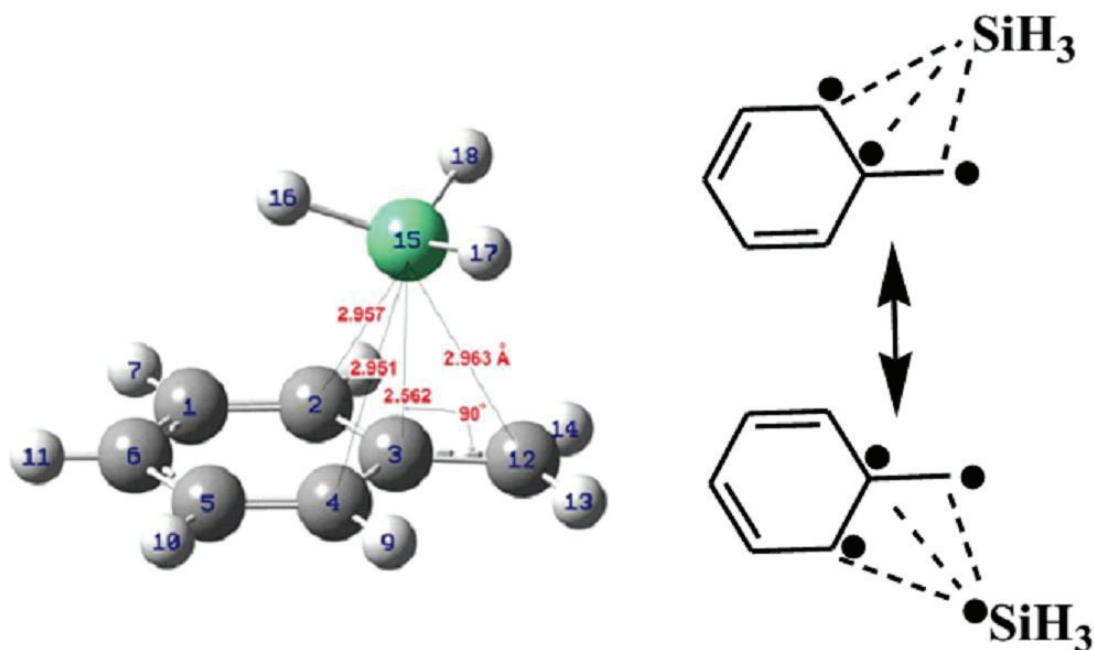
Η διαμόρφωση του μορίου στα 2.4 Å (TS της S_1) φανερώνει σε κάποιο βαθμό την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο αρωματικών δακτυλίων, καθώς καμπυλώνει αλλά δε συγκλίνει ώστε να αποφύγει τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις. Το μετά από την απόσταση αυτή σημείο της καμπύλης της S_1 (σχήμα 3.28) πλησιάζει πολύ στο να

συγκλίνει σε μια πιθανή κωνική τομή (CI), προς το σχηματισμό του *photo*-Fries προϊόντος.



Σχήμα 3.28: Διαμόρφωση της *1x* στο σημείο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας της S_1 κατάστασής της, που φαίνεται να συγκλίνει με μια πιθανή CI

Η δομή του μορίου της *1x* στα 2.5 Å της απόστασης του δεσμού C-Si προσομοιάζει ιδιαίτερα με την κωνική τομή του βενζυλο τριϋδρο σιλανίου (σχήμα 3.29) που υπολογίζει ο Π. Βάρρας⁸ⁱ με τη μέθοδο CASPT2/CASSCF, καθώς και ο Π. Γκριτζάπης^{8g}, ασχολούμενος με την ομόλογη τριμεθυλο ένωση.



Σχήμα 3.29: S_0/S_1 κωνική τομή (CI) επιφανειών δυναμικής ενέργειας για το βένζυλο τριϋδροσιλάνιο

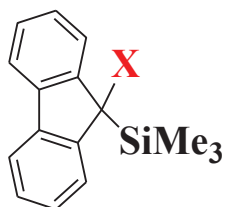
Ο Βάρρας, προκειμένου να περιγράψει τη φύση της CI, αποδίδει έναν τετραριζοειδή χαρακτήρα στις δομές συντονισμού της ένωσης που μελετά, προσεγγίζοντας το μηχανιστικό μοντέλο των κωνικών τομών με όρους που χρησιμοποιεί η κλασσική χημεία. Οι διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στη δομή της 1x (σχήμα 3.28), που εξετάζεται στην παρούσα διατριβή (DFT/B3LYP/6-31G(d)) και της CI του σχήματος 3.29 (CAS(8,8)/6-31G(d)), αποδίδονται στις διαφορετικές υπολογιστικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τους. Παρόλα αυτά, τολμώντας μια σύγκριση μεταξύ των δύο δομών, φαίνεται ότι η υποκατάσταση των τριών υδρογόνων του Si από μεθυλομάδες προκαλεί μια επιμήκυνση της τάξης των 0.1 Å, σύμφωνα με τον Γκριτζάπη^{8g}, ενώ η περεταίρω υποκατάσταση ενός μεθυλίου με ένα φαινύλιο (περίπτωση 1x) συνοδεύεται από μια επιπλέον απομάκρυνση κατά ~0.14 Å, με το Si όμως, να εμφανίζεται απομακρυσμένο κατά ~20° από την καθετότητά του με τον *ipso*-δεσμό.

Αξιολογώντας τα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα αυτής της διατριβής, προκύπτει ότι οι πολύ μικρές αποδόσεις φθορισμού, της τάξης του 1 και 2 % (τιμές που εμπεριέχονται στα όρια του σφάλματος), καθώς και η βραχυβιότητα του φαινομένου και για τις τρεις ενώσεις 1b, 2b, 3b (αδυναμία μέτρησης του χρόνου ζωής

του φθορισμού), σε συνδυασμό με την απουσία έστω και ίχνους τριπλής κατάστασης T_1 στα φάσματα απορρόφησης LFP, καθιστούν την ταχύτητα προς την κωνική τομή k_{CI} μέγιστη. Κι εφόσον οι πορείες του φθορισμού k_f και της διασυστημικής διασταύρωσης k_{isc} αποτελούν και τις μόνες ανταγωνιστικές της κωνικής τομής k_{CI} , πορείες αποδιέγερσης της S_1 , το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει το κάθε μόριο ώστε να εισέλθει σ' αυτή αναμένεται ιδιαίτερα χαμηλό, μια υπόθεση που επιβεβαιώνεται θεωρητικά με **DFT** υπολογισμούς (**2.44 kcal/mol**), επιβάλλοντας ταυτόχρονα στην S_1 διεγερμένη κατάσταση εξαιρετικά μικρό χρόνο ζωής (τ_S). Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι, εξαιτίας της αρχής ενεργειακού χάσματος (energy gap-law), η άμεση εσωτερική μετατροπή k_{ic} από την S_1 κατάσταση στην S_0 θεωρείται ατέρμονη διαδικασία και δε λαμβάνεται υπόψη. Επιπλέον, ελλείψει ανίχνευσης ενδιάμεσων ριζικού τύπου με φασματοσκοπία LFP και PR, η σχεδόν μονόδρομη φωτοχημική πορεία των διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών ενώσεων προς σχηματισμό του *photo*-Fries ενδιάμεσου προϊόντος δύναται να ερμηνευθεί χωρίς να απαιτείται απαραίτητα η παρεμβολή του φαινομένου του κλωβού του διαλύτη (solvent cage).

ΦΛΟΥΟΡΕΝΥΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

Η διερεύνηση της φωτοχημικής συμπεριφοράς της ομάδας αυτών των συστημάτων δρομολογήθηκε (αναδρομή στην εισαγωγή) αρχικά στα πλαίσια της μελέτης του φλουορενίου στο ρόλο του χρωμοφόρου, με αφορμή την πλούσια φωτοχημεία που



φαίνεται να κληροδοτεί σε παρόμοιου τύπου συστήματα^{8h}.

Επιπρόσθετα, με στόχο τη συμβολή στην αποσαφήνιση των παραγόντων που καθορίζουν τη συμπεριφορά του συστήματος χρωμοφόρο-ευπαθής δεσμός και έχοντας ως αναφορά το φωτοχημικό σύστημα του φλουορενίου, πραγματοποιήθηκε μία

απόπειρα «ελέγχου» της απόδοσης σχηματισμού του κυκλοεξατριενικού *photo*-Fries ενδιάμεσου σε τέτοιου είδους υποστρώματα. Έτσι, ο παράγοντας που επιλέχθηκε ως μεταβλητή σε αυτή την «οικογένεια» μορίων είναι η ισχύς του δεσμού C-Si, η εξασθένιση του οποίου επιδιώκεται με την εισαγωγή κατάλληλων υποκαταστατών στη θέση 9 του φλουορενυλικού δακτυλίου, διατηρώντας την SiMe₃ ομάδα ως έχει ($X=H, Me, OMe, OCH_2Ph, Br$).

Σε αντίθεση με τη σειρά των βενζυλοσιλανίων που μελετήθηκαν στο πρώτο μέρος της διατριβής, τα φλουορενυλοπυριτικά παράγωγα διαθέτουν ως μοναδικό χρωμοφόρο σύστημα αυτό του φλουορενίου. Όπως αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος, πρόκειται για ένα εκτεταμένο π-σύστημα, το φάσμα απορρόφησης του οποίου παρουσιάζει μέγιστα στα 300 και 290 nm, που συνθέτουν ένα σύστημα το οποίο είναι πολωμένο στον επιμήκη άξονα, όπως και η ταινία απορρόφησης κοντά στα 260 nm, ενώ η κορυφή στα 220 nm χαρακτηρίζεται ως πολωμένη στον βραχύ άξονα, ομοίως με το ασθενές σύστημα απορρόφησης που εμφανίζεται κοντά στα 273 nm¹¹⁰. Όσον αφορά στα χαρακτηριστικά φθορισμού του φλουορενίου, η συμμετρία αντικειμένου-ειδώλου και η αντιστοιχία των 0-0 μεταβάσεων των φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού απεικονίζουν ότι η φύση της μετάβασης είναι ππ* και ότι οι καταστάσεις διέγερσης και εκπομπής είναι οι ίδιες, σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία (αναφορά στην παράγραφο 3.2.10). Τα φάσματα απορρόφησης που καταγράφουν οι McGowan-Hilinski⁸⁶ μετά από την απευθείας διέγερση του φλουορενίου στα 266 nm σε κυκλοεξάνιο, με παλμούς laser των 25 ps, εμφανίζουν την χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης των S₁→S_n μεταβάσεων του χρωμοφόρου στα 430-790 nm, με λ_{max}≈700 nm σε μη πολικό διαλύτη κυκλοεξάνιο. Η εν λόγω απορρόφηση αποσβαίνει με μια σταθερά χρόνου των 5.1 ns, τιμή η οποία φαίνεται να συμφωνεί με τον

παρατηρούμενο χρόνο απόσβεσης φθορισμού¹¹¹. Η παραγωγή της χαμηλότερης τριπλής διεγερμένης κατάστασης του φλουορενίου ($E_{T1}=67$ kcal/mol^{112a}, 68 kcal/mol^{112b,112c}) έχει πραγματοποιηθεί με όρους μεταφοράς τριπλής ενέργειας από το μόριο της βενζοφαινόνης ($E_{T1}=69$ kcal/mol¹¹³) διεγερόμενο στα 355 nm. Η κορυφή που αποδίδεται στην T-T απορρόφηση του χρωμοφόρου του φλουορενίου εμφανίζεται στα 415-600 nm μετά τη διέγερση της βενζοφαινόνης, η οποία μεταφέρει τριπλή διεγερμένη ενέργεια στο φλουορένιο, καθώς και σε παράγωγα αυτού¹¹⁴. Οι Font-Sanchis et al.¹¹⁵ μελετώντας το δι-tert-βουτυλ-υπεροξειδίο με παλμική φωτόλυση με laser στα 355 nm παρουσία φλουορενίου, παράγουν την φλουορενυλική ρίζα στα 500 nm, η οποία, σε αντίθεση με την 9-CN-, την 9-Ph-¹¹⁶, ή την 9-COOMe-φλουορενυλική ρίζα που δεν επηρεάζονται από το οξυγόνο, αποσβαίνει με σταθερά ταχύτητας $k = 6.2 \times 10^6$ M⁻¹ s⁻¹ υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Έτσι, η φωτοφυσική και φωτοχημική μελέτη καθεμιάς από τις εξεταζόμενες ενώσεις, που φέρουν το φλουορένιο ως χρωμοφόρο και μελετήθηκαν με παλμική φωτόλυση laser (LFP), παλμική ραδιόλυση, φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού και απορρόφησης UV/Vis στην παρούσα διατριβή, δείχνει κατά κάποιον τρόπο τη «διοχέτευση» των παραπάνω ιδιοτήτων του φλουορενίου στα συστήματα αυτά, με σημαντικές ωστόσο διαφοροποιήσεις.

Με στόχο την προσέγγιση των παραμέτρων που σχετίζονται με την επιλογή του κυρίαρχου φωτοχημικού καναλιού που «πορεύεται» καθένα από τα φλουορενυλικά συστήματα, η συζήτηση εστιάζεται κυρίως γύρω από τη φωτοχημική συμπεριφορά των μορίων 1f και 2f, τα οποία παρουσιάζουν τις πιο αξιόλογες διαφορές ως προς τις κβαντικές αποδόσεις σε φωτοπροϊόντα, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα.

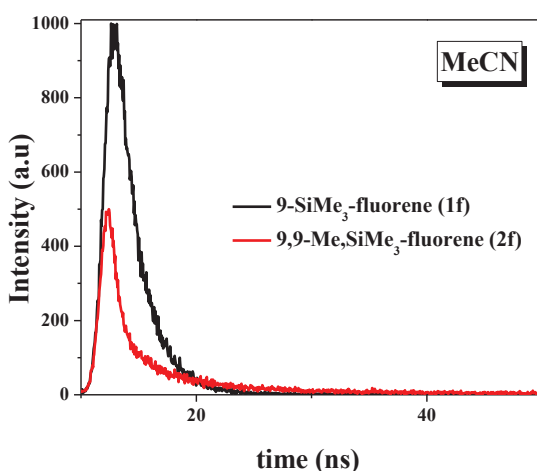
Αρχικά, η εισαγωγή της τριμεθυλοσιλυλομάδας στην 9-θέση του χρωμοφόρου, προκαλεί μια μικρή «ερυθρή» μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης του φλουορενίου, αφήνοντας ωστόσο ανεπηρέαστη την περιοχή απορρόφησης των 300 nm και μια επίσης μικρή μείωση στην κβαντική απόδοση ($\Phi_f = 0.65$) και στο χρόνο ζωής ($\tau_f = 1.84$ ns) του φθορισμού του. Τα φαινόμενα αυτά γίνονται εντονότερα με την επιπλέον υποκατάσταση του δεύτερου υδρογόνου της 9-θέσης του φλουορενίου από μία μεθυλομάδα (ένωση 2f). Η μεθυλοϋποκατάσταση επιφέρει μια επιπρόσθετη μικρή ερυθρή μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού της 1f, όπως είναι αναμενόμενο, καθώς η -CH₃ ομάδα αποτελεί δότη ηλεκτρονίων και η

αλληλεπίδρασή της με το αρωματικό σύστημα φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στην S_1 διεγερμένη κατάσταση του μορίου, από ότι στη θεμελιώδη του κατάσταση S_0 . Το μέγεθος αυτής της μετατόπισης επηρεάζεται προφανώς, από το γεγονός ότι η εισαγωγή του υποκαταστάτη δεν πραγματοποιείται απευθείας πάνω στο π -σύστημα, αλλά σε βενζυλική ως προς αυτό θέση. Στο βαθμό που εμπλέκεται η γεωμετρία των υπό μελέτη μορίων στη διαφορετικότητα των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων, TD-DFT υπολογισμοί προβλέπουν τη χαρακτηριστική για το φλουορένιο διαμόρφωση «πεταλούδας», με τις πτυσσόμενες γωνίες μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της $1f$ να αγγίζουν τις 177.1° (175.3° ¹¹⁷) για την S_0 και τις 174.8° για την S_1 κατάσταση. Η παρατηρούμενη βαθυχρωμική μετατόπιση, θεωρείται επακόλουθο μιας αποτελεσματικής υπερσυζυγιακής αλληλεπίδρασης μεταξύ του σ -μοριακού τροχιακού του δεσμού C-Si και του π -μοριακού τροχιακού του αρωματικού συστήματος (β -φαινόμενο πυριτίου), καθώς και μιας πιθανής συνεισφοράς του +I επαγωγικού φαινομένου της $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ομάδας (σταθερές Hammett: $\sigma_m = -0.16$, $\sigma_p = -0.21$)¹¹⁷. Συγκρινόμενο με το μόριο του $\text{Ph}_2\text{CH-SiMe}_3$, το πυριτυλο-φλουορένιο $1f$

επιτρέπει προφανώς μια πιο αποτελεσματική

υπερσυζυγιακή

αλληλεπίδραση του κεντρικού δεσμού με το π -σύστημα, εξαιτίας της γεφύρωσης των αρωματικών δακτυλίων και της μεθυλενικής γέφυρας, προσδίδοντας στο μόριο έναν επίπεδο και άκαμπτο μοριακό σκελετό. Οι DFT υπολογισμοί

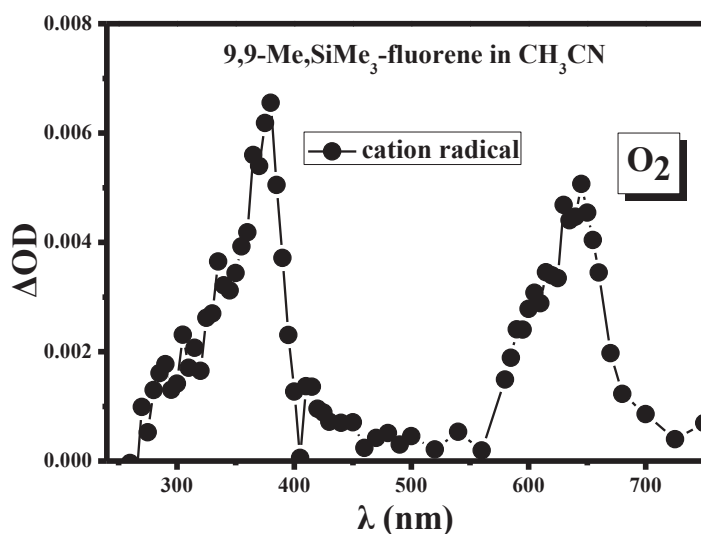


προβλέπουν μια σχεδόν ιδανική, για την προαναφερόμενη αλληλεπίδραση, στοίχιση του δεσμού C-Si ως προς το αρωματικό σύστημα της $1f$ (73°) και της $2f$ (78°) στην S_1 διεγερμένη κατάσταση. Η κβαντική απόδοση φθορισμού της $2f$ μειώνεται δραματικά ($\Phi_f^{2f}=0.02$) σε σύγκριση με την αντίστοιχη απόδοση της $1f$ ($\Phi_f^{1f}=0.65$), μια μεταβολή που αποτυπώνεται με την ελάττωση της διάρκειας ζωής φθορισμού του μορίου της $2f$ ($\tau_f^{2f}=0.49$ ns), σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή $\tau_f^{1f}=1.84$ ns για την $1f$. Αυτός ο χρόνος ζωής που συνδέεται με την πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση των μορίων, θα μπορούσε να εξηγήσει την επίσης αυξημένη κβαντική απόδοση σε προϊόντα

φωτομετάθεσης του 9-μεθυλο-9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενίου ($\Phi_{\text{pF}}^{2\text{f}}=0.80$), λόγω του αναμενόμενου μικρότερου ενεργειακού φράγματος της απλής κατάστασης (E_a^{S1}) προς την «πιθανολογούμενη» κωνική τομή (CI), που με την σειρά της οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως του προϊόντος μετάθεσης, δευτερευόντως στη βασική και πιθανώς, σε ελάχιστο ποσοστό ομόλυσης προς σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών. Επιπλέον, εφόσον η *photo-Fries* μετάθεση αποτελεί μια ανταγωνιστική ως προς τη διασυστημική διασταύρωση, αντίδραση, η τιμή της κβαντικής απόδοσης της T_1 διεγερμένης κατάστασης του μορίου της 2f ($\Phi_{\text{T}}^{2\text{f}}=0.01$), επαληθεύει την παραπάνω υπόθεση. Μια επιπρόσθετη ενίσχυση αποτελεί η σύγκριση των πειραματικών αυτών τιμών με τις αντίστοιχες της ένωσης 1f ($\Phi_{\text{pF}}^{1\text{f}}=0.11$ και $\Phi_{\text{T}}^{1\text{f}}=0.24$). Έτσι, με τη σειρά της η αυξημένη κβαντική απόδοση τριπλής διεγερμένης κατάστασης του μορίου της 1f, αποδίδεται πιθανότατα στην μικρότερη κβαντική απόδοση σε προϊόντα μετάθεσης *photo-Fries*.

Από τη σύγκριση της φωτοχημείας των μορίων 1f και 2f, δε θα μπορούσε να παραλειφθεί μια μικρή, έστω, αναφορά στο σχηματισμό της κατιοντικής ρίζας των ενώσεων. Η διαδικασία αυτή ενεργοποίησης του δεσμού C-Si (φωτοϊονισμός) δε δύναται να προσφέρει κάποια τιμή υψηλής κβαντικής απόδοσης, λόγω προφανώς του διφωτονικού της χαρακτήρα, ωστόσο οποιαδήποτε πορεία παραγωγής κατιοντικών ριζών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Μητρικές κατιοντικές ρίζες ιονίζουν σχεδόν όλες τις διαλυμένες ουσίες μέσω αντιδράσεων ελεγχόμενης διάχυσης, μια συμπεριφορά που έχει επικρατήσει ως ελεύθερη μεταφορά ηλεκτρονίων (free electron transfer/FET)¹²⁰, ενώ η πιο διαδεδομένη μέθοδος οξειδωτικής διάσπασης δεσμών είναι η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων (photoinduced electron transfer/PET)¹²¹. Η ανταγωνιστική αντίστροφη διαδικασία (back electron transfer) είναι εφικτή κάτω από τις ίδιες συνθήκες, εκτός κι αν η παραγωγή των κατιοντικών ριζών πραγματοποιείται σε πολικούς διαλύτες μέσω φωτοϊονισμού, όπου λόγω της ταχείας επιδιάλυψης του ηλεκτρονίου, η αντίστροφη αυτή πορεία μηδενίζεται. Το δυναμικό ιονισμού του υποστρώματος και η φύση του διαλύτη αποτελούν τους βασικότερους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο φωτοϊονισμός. Για να είναι λοιπόν εφικτό ένα τέτοιο φαινόμενο σε διάλυμα, είναι αναγκαίο το άθροισμα της ενέργειας των φωτονίων που απορροφούνται και της ενέργειας σταθεροποίησης των παραγώγων (καρβοκατιόν και ηλεκτρόνιο) από το διαλύτη, να υπερβαίνει το δυναμικό ιονισμού του υποστρώματος στην αέρια φάση. Το φωτόνιο με μήκος

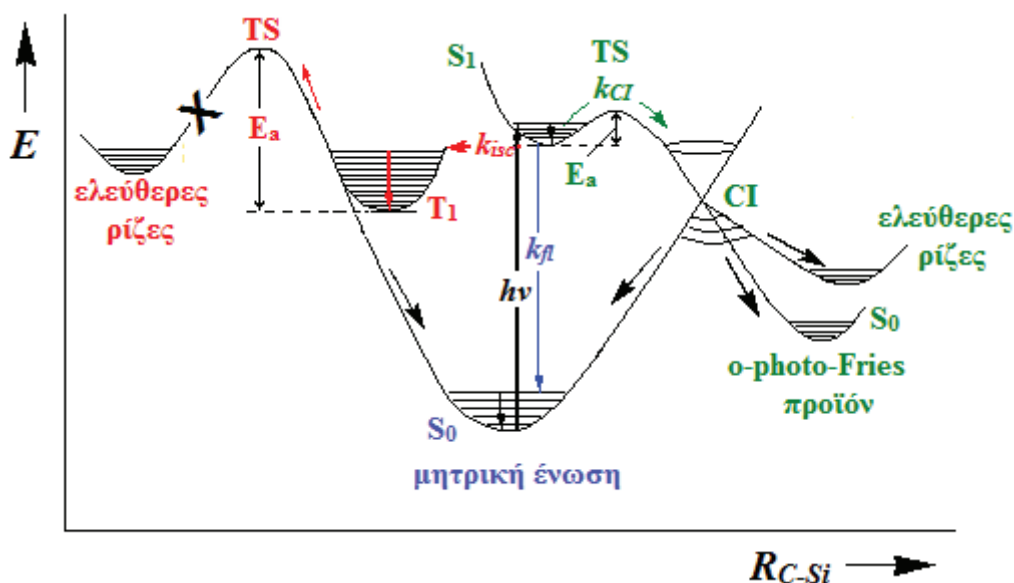
κύματος 266 nm έχει ενέργεια 4.66 eV, ενώ το δυναμικό ιονισμού του φλουορενίου



(στο ρόλο του προτύπου) είναι 7.93 eV σε αέρια φάση⁶³. Η απορρόφηση ενός φωτονίου από το μόριο οδηγεί στην S₁ διεγερμένη κατάσταση, από όπου απαιτείται η

απορρόφηση κι ενός δεύτερου φωτονίου ώστε να επιτευχθεί ο ιονισμός του, διεργασία στην οποία συμβάλει η σταθεροποίηση που προσφέρει ο διαλύτης (έως 2.5 eV)¹²² στο δίπολο καρβοκατιόν-ηλεκτρόνιο, μέσω ενός μηχανισμού που είναι γνωστός ως dipole induced dipole stabilization. Σύμφωνα με τον Καρακώστα και τους συνεργάτες του, η εισαγωγή της SiMe₃ ομάδας στην 9-θέση του φλουορενίου, μειώνει το δυναμικό ιονισμού του κατά ~0.6 eV (DFT/B3LYP/6-31G(d))⁸⁴, όπως αναμένεται λόγω του β-φαινομένου του πυριτίου. Επιπλέον, η ίδια μελέτη έδειξε ότι ο μοριακός σκελετός του φλουορενίου περιορίζει σημαντικά την κίνηση της SiMe₃ ομάδας, εκμηδενίζοντας οποιαδήποτε θετική, προς διάσπαση της κατιοντικής ρίζας της 1f (παραγόμενης με την τεχνική της παλμικής ραδιόλυσης), επιρροή. Ωστόσο, στα φάσματα απορρόφησης ns-LFP (266 nm), δεν αποτυπώνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στην 1f⁺⁺ (345 και 635 nm). Αντίθετα, η επιπρόσθετη υποκατάσταση του 9-H του 9-SiMe₃-φλουορενίου με ένα μεθύλιο, φαίνεται να ευνοεί το σχηματισμό της 2f⁺⁺, παρατήρηση που επιβεβαιώνεται (εκτός της φασματοσκοπίας ns-LFP) με πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, τα αποτελέσματα της οποίας εμφανίζουν μειωμένο το δυναμικό οξειδωσης της 2f σε σύγκριση με την 1f. Και στην περίπτωση του μεθυλο-φλουορενίου, η διάσπαση της κατιοντικής ρίζας προς σχηματισμό της φλουορενυλικής ρίζας και του τριμεθυλοπυριτικού κατιόντος, είναι μια διαδικασία που δεν παρατηρείται.

Συνδυάζοντας λοιπόν τη φωτοφυσική μελέτη των ενώσεων με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και τη φωτοχημική μελέτη-αποτίμηση με βιβλιογραφικά δεδομένα, για την αναζήτηση μιας πιθανής μηχανιστικής πορείας της φωτοχημικής συμπεριφοράς των υπό μελέτη φλουορενυλικών συστημάτων, διαμορφώνεται ένα προσεγγιστικό μοντέλο δράσης των μορίων μετά τη διέγερσή τους στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση (σχήμα 3.30), το οποίο δεν περιλαμβάνει απαραίτητα σχηματισμό προϊόντων μέσω αναδιάταξης ριζών εντός του κλωβού του διαλύτη (φαινόμενο cage). Στην ασήμαντη (εντός των ορίων του σφάλματος) ή ακόμη και μηδαμινή παραγωγή ριζικών ενδιάμεσων που παρατηρείται στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser, οφείλεται η παραδοχή της μη συμμετοχής του φαινομένου cage στο μηχανισμό φωτοχημείας των φλουορενυλικών παραγώγων και ο σχηματισμός των *photo-Fries* ενδιάμεσων μέσω της νεοεισερχόμενης έννοιας της κωνικής τομής (conical intersection).



Σχήμα 3.30

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω λοιπόν, το σύστημα, διεγερόμενο στην S_1 κατάσταση, έχει να επιλέξει ανάμεσα σε τρεις ανταγωνιστικές πορείες αποδιέγερσης: το φθορισμό, τη διασυστημική διασταύρωση και την είσοδο εντός της κωνικής τομής, από όπου είτε προκύπτει ταχύτατα το προϊόν μετάθεσης Fries, είτε το μόριο επιστρέφει στη βασική του κατάσταση S_0 , ή οδηγείται ομολυτικά προς σχηματισμό ριζών. Από τη σύγκριση όμως, των αποδόσεων των παραπάνω φωτοπροϊόντων, εύλογα αναδύεται ο εξής προβληματισμός: *Ποιοί είναι οι παράγοντες εκείνοι που*

επηρεάζουν την ανταγωνιστικότητα των καναλιών απόσβεσης της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης των μορίων, μεταβάλλοντας τόσο έντονα την απόδοση καθενός από τα φωτοχημικά αυτά κανάλια;

Οι συνιστώσες που θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στη φωτοχημική συμπεριφορά των φλουορενυλο-πυριτικών συστημάτων, αφορούν τις καταστάσεις εκείνες που εμπλέκονται μετά τη διέγερση των μορίων. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζονται (με κβαντομηχανικούς DFT υπολογισμούς) η ισχύς του σ-δεσμού C-Si, η ενέργεια και η γεωμετρία των S₀ και S₁ καταστάσεων, καθώς και η τριπλή διεγερμένη κατάσταση T₁ των μορίων. Η θεωρητική αυτή μελέτη ανέδειξε ως σημαντικότερο τον παράγοντα της ισχύος του υπό διάσπαση δεσμού άνθρακα-πυριτίου, μια ιδιότητα της βασικής κατάστασης των μορίων, η οποία επηρεάζει ανάλογα και το ρόλο (από ενεργειακής κυρίως σκοπιάς) των διεγερμένων καταστάσεων S₁ και T₁, στη λίστα των απαιτήσεων για την ομόλυση των ενώσεων και τη μετέπειτα φωτοχημεία τους^{8c,8f}. Ο πίνακας 3.46, περιλαμβάνει τις τιμές της ενέργειας ομολυτικής διάσπασης, BDE, του δεσμού C-Si (θεωρητικά αποτελέσματα), καθώς και τις αντίστοιχες αποδόσεις σε προϊόντα *photo-Fries* (πειραματικά αποτελέσματα).

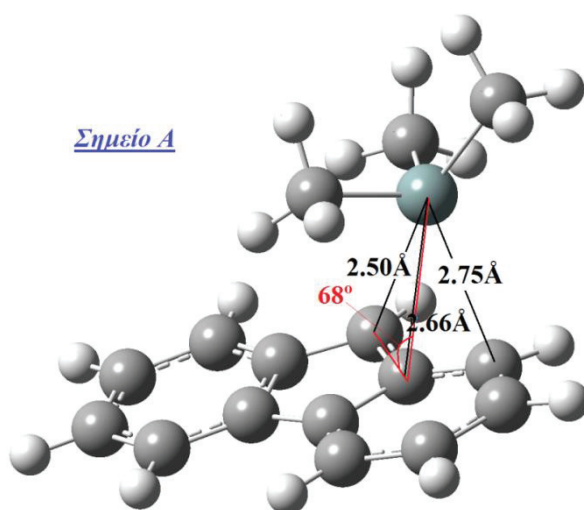
Ένωση	BDE/BDH (kcal/mol) (DFT/B3LYP)		Φ _{Fries}
	LanL2DZ	6-31+G(d)	
9-SiMe₃-fluorene (1f)	56.91/57.50	57.65/58.24	0.10
9,9-Me,SiMe₃-fluorene (2f)	50.32/50.91	51.29/51.88	0.80
9,9-MeO,SiMe₃-fluorene (3f)	51.32/51.91	50.01/50.60	-
9,9-PhCH₂O,SiMe₃-fluorene (4f)	-	50.15/50.74	0.42
9,9-Br,SiMe₃-fluorene (5f)	56.85/57.44	58.81/59.40	0.40

Πίνακας 3.46: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της θεωρητικής (BDE και BDH) και πειραματικής (Φ_{photo-Fries}) μελέτης των φλουορενυλοσιλανίων

Επιβεβαιώνεται λοιπόν, θεωρητικά, η πλήρωση των προδιαγραφών που τέθηκαν αρχικά για την επιλογή, σύνθεση και μελέτη της σειράς των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων (1f-5f) που μελετούνται σε αυτή τη διατριβή, με βασικότερη την εξασθένιση του δεσμού C-Si με την εισαγωγή των κατάλληλων υποκαταστατών στην

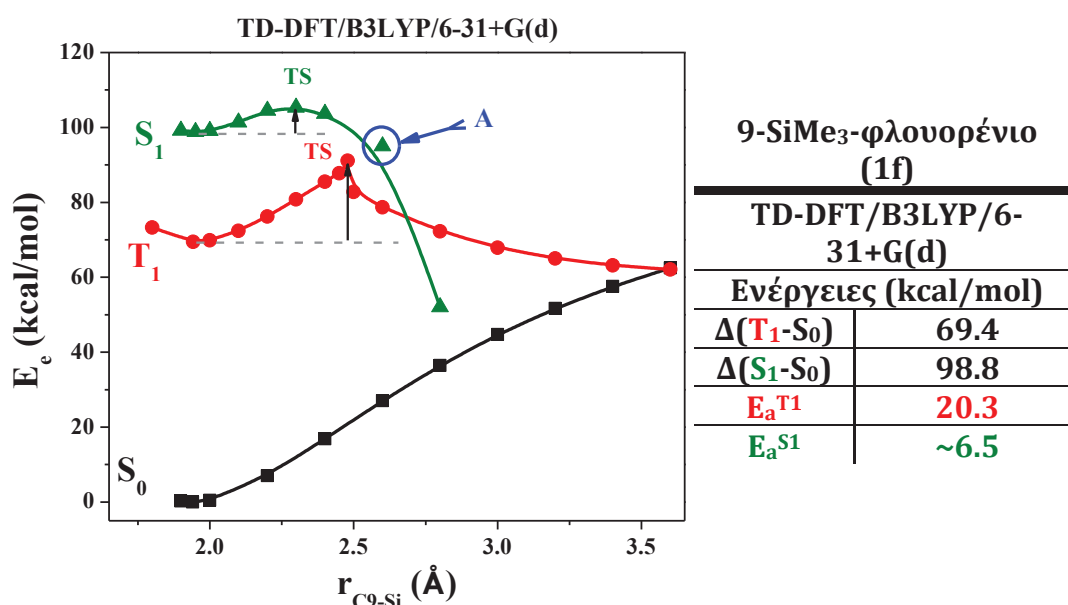
9-θέση του χρωμοφόρου. Οι κβαντικές αποδόσεις σε προϊόντα *photo*-Fries παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις, χωρίς ωστόσο να υπακούν, στο σύνολό τους, σε κάποια συνθήκη συσχέτισης με την ισχύ του δεσμού. Ο αιθέρας 4f και το βρωμίδιο 5f για παράδειγμα, μετά τη διέγερσή τους με laser στα 266 nm, εμφανίζουν απόδοση σε προϊόντα μετάθεσης ~40%, ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν τη μικρότερη και μεγαλύτερη τιμή ενθαλπίας διάσπασης δεσμού αντίστοιχα, μεταξύ των ενώσεων 1f-5f. Η «μη αρμόζουσα» αυτή συμπεριφορά του βρωμιδίου, η οποία έχει συζητηθεί εκτενώς κατά τη φωτοχημική του μελέτη, θα μπορούσε ίσως να αποτελέσει αφορμή για τη μετέπειτα μελέτη της ανταγωνιστικότητας μεταξύ της μετάθεσης μιας αλογονομάδας έναντι μιας πυριτυλομάδας σε παρόμοιου τύπου συστήματα.

Όσον αφορά όμως τα μόρια των ενώσεων 1f και 2f, η εξασθένιση του δεσμού C-Si κατά ~6.5 kcal/mol προκαλεί αύξηση της απόδοσης *photo*-Fries κατά ~70%. Έτσι, το ενδιαφέρον της θεωρητικής μελέτης (DFT/B3LYP/6-31+G(d)) εστιάζεται στη αποτύπωση των καμπυλών δυναμικής ενέργειας των καταστάσεων (S_0 , S_1 , T_1) που, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, συμμετέχουν στο φωτοχημικό μηχανιστικό σχήμα των μορίων 1f και 2f. Όπως έχει ήδη επισημανθεί (*συζήτηση βενζυλοπυριτικών παραγώγων*), η υπολογιστική μέθοδος TD-DFT δεν αποτελεί το κατάλληλο εργαλείο για τον προσδιορισμό των κωνικών τομών (CI)¹¹⁹, με αποτέλεσμα η διάσπαση μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης της 1f να εμφανίζεται στο παρακάτω διάγραμμα συμμετρικά αδύνατη, αν και ενεργειακά επιτρεπόμενη. Το σημείο A (σχήμα 3.31) στα 2.5 Å της καμπύλης δυναμικής ενέργειας της S_1 του μορίου 1f μοιάζει να συγκλίνει σε CI.



Σχήμα 3.31

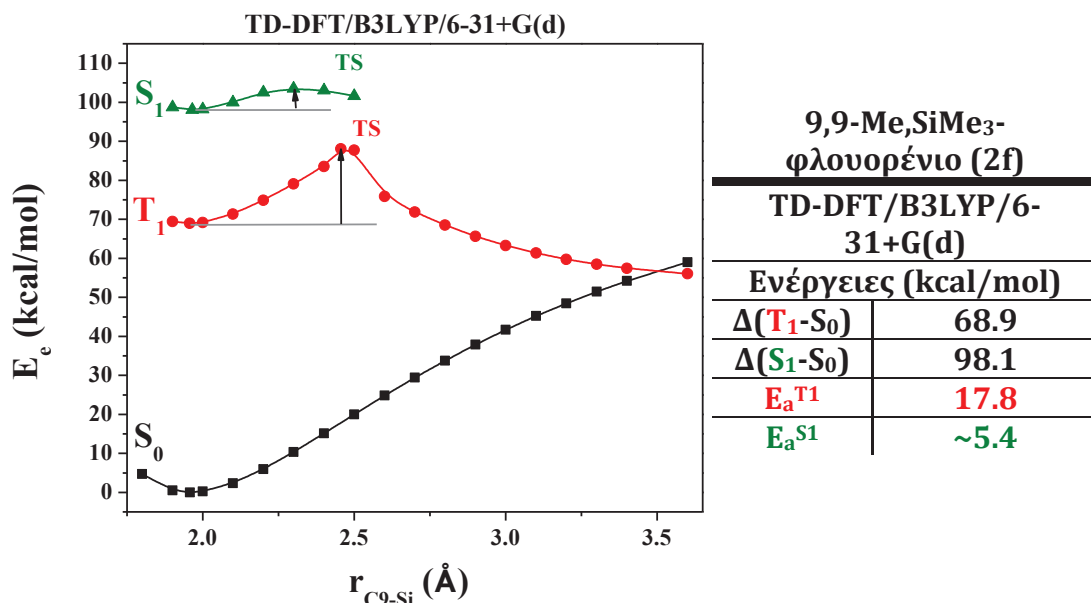
Ο ενεργειακός χάρτης των διασπάσεων (σχήμα 3.32) της ένωσης 1f δείχνει ότι η διάσπαση από την T_1 φαίνεται να είναι ενεργειακά και συμμετρικά επιτρεπόμενη. Ωστόσο το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερπηδηθεί, ώστε να προκύψουν ρίζες μέσω της τριπλής κατάστασης υπολογίζεται στα 20.3 kcal/mol, τιμή σχεδόν τριπλάσια της E_a της S_1 (6.52 kcal/mol).



Σχήμα 3.32: Καμπύλες δυναμικής ενέργειας στις τρεις ηλεκτρονικές καταστάσεις για την διάσπαση του δεσμού C₉-Si στο **9-SiMe₃-φλουορένιο (1f)** και πίνακας με τις αντίστοιχες τιμές ενέργειας

Το γεγονός αυτό, (έχει συζητηθεί κατά τη θεωρητική μελέτη των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων), θα μπορούσε να δικαιολογήσει την απουσία ριζών προερχόμενων από την T_1 διεγερμένη κατάσταση, μια παρατήρηση η οποία πραγματοποιήθηκε με χρήση πειραματικών μεθόδων της παλμικής φωτόλυσης (LFP). Η τιμή αυτή της E_a της T_1 θα μπορούσε επίσης να συσχετιστεί με το χρόνο ζωής της, κρίνοντας από τη διάρκεια ζωής της τριπλής του φλουορενίου ($\tau_T = 150 \mu s$).

Ανάλογο με αυτό της 1f, εμφανίζεται και το ενεργειακό διάγραμμα των τριών ηλεκτρονιακών καταστάσεων του μορίου της 2f (σχήμα 3.33).



Σχήμα 3.33 : Καμπύλες δυναμικής ενέργειας στις τρεις ηλεκτρονικές καταστάσεις για την διάσπαση του δεσμού C₉-Si στο **9,9-Me₃SiMe₃-φλουορενίο (2f)** και πίνακας με τις αντίστοιχες τιμές ενέργειας

Οι ενέργειες των καταστάσεων S₁ και T₁ δε φαίνεται να μεταβάλλονται σημαντικά με την εισαγωγή της -CH₃ ομάδας στο 9-τριμεθυλοπυριτυλο-φλουορενυλικό σύστημα. Η διαφορά όμως μεταξύ των ενεργειακών φραγμάτων των S₁ καταστάσεων (E_a^{S1}) των δύο μορίων, δίνει μια πιο σαφή εικόνα σχετικά με το μηχανιστικό μοντέλο της φωτοχημείας τους. Η ελάττωση της ισχύος του δεσμού C₉-Si της 2f κατά **6.5 kcal/mol**, συνοδεύεται από μείωση του ενεργειακού φράγματος της S₁ κατάστασης κατά **1.08 kcal/mol**, κατευθυνόμενη προς την κωνική τομή (CI). Ακόμη όμως και μια τόσο μικρή μείωση της E_a προκαλεί **αύξηση** της ταχύτητας εισαγωγής στην CI, ($k_{CI}^{2f}=1.63 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) **κατά 27 φορές**, σε σύγκριση με την αντίστοιχη ταχύτητα k_{CI}^{1f} ($5.98 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) του μορίου της 1f. Συνακόλουθα, η αξιοσημείωτη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των κβαντικών αποδόσεων των φωτοχημικών πορειών που ακολουθούνται από τα δύο μόρια, θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορετική ταχύτητα με την οποία το καθένα εισέρει εντός της CI.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η απόπειρα συμπύκνωσης των συμπερασμάτων αυτής της διατριβής σε μία μόνο σελίδα ενέχει ίσως τον κίνδυνο της παράλειψης λεπτομερειών, σημαντικών για το συνολικό της αποτέλεσμα. Ωστόσο, η σχηματοποίηση των συναγομένων θα μπορούσε να αποδώσει το νόημα της συγκεκριμένης εργασίας με λακωνικότητα και σαφήνεια.

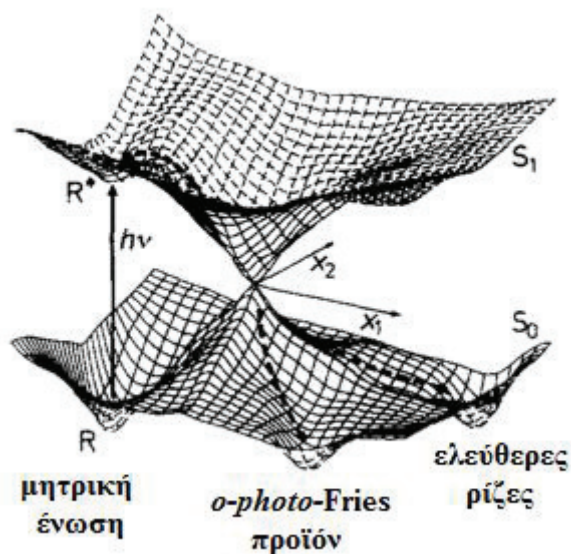
Συνδυάζοντας λοιπόν, τα δεδομένα που προκύπτουν από τη φωτοφυσική, φωτοχημική και θεωρητική μελέτη των ενώσεων, με αυτά που εξάγονται από τη βιβλιογραφική έρευνα, διαμορφώνονται τα ακόλουθα:

Κατά την ακτινοβόληση της σειράς των διχρωμοφορικών βενζυλοπυριτικών συστημάτων **1b-3b** διαπιστώνεται η μετάθεση *photo-Fries* προϊόντων, μέσω της S_1 διεγερμένης κατάστασης. Η ποσοτική αποτίμηση της φωτομετάθεσης των εν λόγω μορίων, την καθιστά ως κυρίαρχη οδό αποδιέγερσης της S_1 (~80-90%) κατάσταση. Η φωτοχημική αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στην επιλεκτική διέγερση του βενζυλικού χρωμοφόρου (τοπικό χρωμοφόρο), έναντι του φαινυλικού.

Στην περίπτωση των φλουορενυλοπυριτικών παραγώγων **1f-5f**, το μοναδικό χρωμοφόρο του *φλουορενίου* αποτελεί την *αφετηρία* των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών στις οποίες υπόκεινται. Η αποτελεσματικότητα της φωτομετάθεσης Fries εξαρτάται από την ισχύ του ασθενέστερου βενζυλικού δεσμού C_9-S_1 , μια ιδιότητα της βασικής κατάστασης των συστημάτων αυτών, η οποία φαίνεται να καθορίζει τη δεσπίζουσα πορεία απόσβεσης της S_1 . Για το μόριο με τον ισχυρότερο δεσμό (1f), τελικός αποδέκτης της ενέργειας διέγερσής του αποδεικνύεται η τριπλή του κατάσταση T_1 , μέσω της διασυστημικής διασταύρωσης από την S_1 , ενώ η εξασθένιση αυτού του δεσμού (2f) θέτει τη δημιουργία των *photo-Fries* προϊόντων από την S_1 κατάσταση των μορίων, ως υπερισχύουσα φωτοχημική διαδικασία.

Ο σημαντικότερος παράγοντας, που επηρεάζει την απόδοση (δραστηκότητα) των εξεταζόμενων συστημάτων (βενζυλο- και φλουορενυλο-πυριτικών παραγώγων) σε photo-Fries προϊόντα, αποτελεί το ενεργειακό φράγμα της S_1 διεγερμένης κατάστασης, το ύψος του οποίου φαίνεται να καθορίζει και την ταχύτητα εισαγωγής των μορίων (k_{CI}) εντός της κωνικής τομής. Μέσω αυτής (σχήμα 3.34)

«ανοίγονται» ταυτόχρονα τρία τουλάχιστον πιθανά φωτοχημικά κανάλια: ο σχηματισμός των προϊόντων φωτομετάθεσης, η δυνατότητα επανασχηματισμού της μητρικής ένωσης και η ομόλυση των μορίων προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Έτσι, το μηχανιστικό σχήμα με το οποίο φαίνεται να εναρμονίζονται και οι δύο ομάδες των μορίων που μελετούνται σ' αυτή τη διατριβή, αποτελεί το μοντέλο των κωνικών τομών (CI) και μάλιστα χωρίς την αναγκαία συμμετοχή του επικρατέστερου, έως πρότινος μηχανισμού μέσω του κλωβού του διαλύτη (cage).



Σχήμα 3.34

IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

a. Οργανολογία

Η λήψη των φασμάτων ^1H και ^{13}C NMR πραγματοποιήθηκε σε φασματογράφο Brücker AVANCE 400 και Brücker AVANCE 250. Ο προσδιορισμός των σημείων τήξεως έγινε σε συσκευή Büchi 510.

Η λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-VIS/SPECORD 205 analytikjena, με κυψελίδες από χαλαζία πάχους 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας για UV. Για τη λήψη των φασμάτων εκπομπής φθορισμού χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο Perkin-Elmer LS-55. Η φωτοβολήση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε στα 254nm με λυχνία υψηλής πίεσης Hg Phillips CS 150 W και Osram HQL 400 W στους 20°C.

Τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης και παλμικής ραδιόλυσης έγιναν στο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του πανεπιστημίου της Λειψίας, στη Γερμανία (συνεργασία με τον Καθ. Ο. 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. Τα διαλύματα των υπό εξέταση ενώσεων ακτινοβολήθηκαν σε ρέον σύστημα (κυψελίδα quartz 0.3 cm x 0.3 cm). Η ανίχνευση των ενδιάμεσων 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 παλμογράφος 500MHz (DSA 602A, Tektronix). Για την παλμική ραδιόλυση χρησιμοποιήθηκε επιταχυντής ηλεκτρονίων Van de Graaff

3MeV. Τα διαλύματα των υπό εξέταση ενώσεων τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία (20x10 mm suprasil quartz cell). Το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής είναι ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται κατά την παλμική φωτόλυση.

Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με χρήση του οργάνου 797 VA Computrace Ω Metrohm, το οποίο έφερε ηλεκτρόδιο πλατίνας (για τη μέτρηση δυναμικών οξειδωσης) ως ηλεκτρόδιο εργασίας και ηλεκτρόδιο αργύρου ($\text{Ag}^+/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Οι μετρήσεις των υπό μελέτη ενώσεων έλαβαν χώρα υπό ατμόσφαιρα αζώτου, στους 25° C και σε διάλυμα MeCN συγκέντρωσης 1 mM, παρουσία υπερχλωρικού τετραβουτυλαμμωνίου ($\text{NBu}_4^+\text{ClO}_4^-$) συγκέντρωσης 0.1 M ως ηλεκτρολύτη. Η ταχύτητα σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε κυμαίνεται από 1 έως 500 mV/sec.

Οι αρχικές ενώσεις και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τις εταιρείες Fluka, Aldrich και καθαρίστηκαν με απόσταξη ή ανακρυστάλλωση. Οι διαλύτες διατηρούνται μετά την απόσταξη υπό αργό.

b. Προετοιμασία συσκευής για αντίδραση υπό αδρανείς συνθήκες.

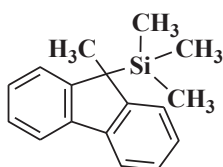
Κάθε αντίδραση που απαιτεί αδρανείς συνθήκες για να πραγματοποιηθεί, πριν από την προσθήκη των αντιδραστηρίων επιβάλλει μια διαδικασία απαέρωσης της συσκευής που θα χρησιμοποιηθεί, όπως περιγράφεται παρακάτω:

- α) Κένωση της συσκευής με αντλία ελαίου,
- β) Θέρμανση της συσκευής με λύχνο,
- γ) Πλήρωση με αργό (99,99 %).

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από τη συσκευή της υπάρχουσας υγρασίας και του οξυγόνου.

4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

9,9-μεθυλο,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (2f)



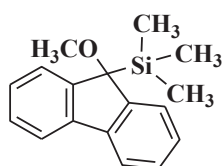
1s Στην αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 5 ml απόλυτου τετραϋδροφουρανίου στο οποίο διαλύθηκαν 150 mg 9-τριμεθυλοσιλυλο-φλουορενίου. Στο διάλυμα προστέθηκε στάγδην 1 ml βουτυλολιθίου σε θερμοκρασία 0 °C (με τη βοήθεια παγόλουτρου) και στη συνέχεια 150 μl ιωδομεθανίου. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με επαναροή σε ατμόσφαιρα αργού για 5 ώρες περίπου. Το τέλος της αντίδρασης διαπιστώθηκε με χρωματογραφία TLC (silica gel 60 σε 3/1 πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Ακολούθησε υδρόλυση του μίγματος που προέκυψε και ξήρανση της οργανικής στοιβάδας με προσθήκη θειϊκού μαγνησίου. Ο διαλύτης εξατμίστηκε με τον περιστροφικό εξατμιστήρα. Το καφεκίτρινο ελαιώδες υπόλειμμα κρυσταλλώθηκε με τη βοήθεια αιθανόλης και ψύξης στους 4 °C και ανακρυσταλλώθηκε με μίγμα αιθανόλης/n-εξανίου (2/1) δίνοντας κρυστάλλους με λευκό χρώμα. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 23.77 mg (~40%) με σ.τ. 127-128 °C (126-128°C).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_H(ppm): -0,23 (9H, -Si(CH₃)₃, s), 1,69 (3H, 9-CH₃, s), 7,31-7,34 (4H_{αρωμ.},m), 7,42-7,45 (2H_{αρωμ.},m), 7,81-7,84 (2H_{αρωμ.},m).

¹³C-NMR(CDCl₃) δ_C(ppm): -3,95 (-Si(CH₃)₃), 17,93 (C-Si), 44,27 (9-CH₃), 119,91, 123,24, 125,49, 126,24, 139,80, 150,98.

MS C₁₇H₂₁Si: 253.1406 (θεωρ. 253.1407)

9,9-μεθοξυ,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (3f)



2s Σε 1.5 ml μεθανόλης διαλύθηκαν 0.5 g οξικού αργύρου και 0.5 g 9,9-βρωμο,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορενίου. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες περίπου στους 85 °C. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία TLC (silica gel 60 σε 3/1 πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml διαιθυλαιθέρα και ακολούθησε διήθηση. Το διήθημα εκπλύθηκε τρεις φορές με 15 ml νερού, εκχυλίστηκε με σκοπό το διαχωρισμό των

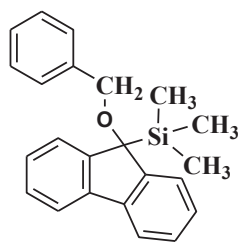
ανόργανων αλάτων, ξηράθηκε με άνυδρο θειϊκό νάτριο και διηθήθηκε. Ο διαιθυλαιθέρας εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα αφήνοντας υποκίτρινο ελαιώδες υπόλειμμα, στο οποίο προστέθηκαν 4 ml αιθανόλης και μερικές σταγόνες νερού ώστε να πέσουν κρύσταλλοι. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 350 mg (~70%) σε λευκούς κρυστάλλους με σ.τ. 97-99 °C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: -0,15 (9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, s), 2,92 (3H, 9- OCH_3 , s), 7,30-7,39 (4 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m), 7,47-7,50 (2 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m), 7,73-7,75 (2 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: -4,29($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52,77(9- OCH_3), 77,64(C-Si), 120,16, 124,42, 126,53, 127,30, 139,79, 145,32.

MS $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{SiO}$: 269.1357 (θεωρ. 269.1356)

9,9-βενζυλοξυ,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (4f)



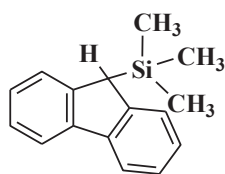
3s Σε 1.5 ml βενζυλικής αλκοόλης διαλύθηκαν 0.5 g οξικού αργύρου και 0.5 g 9,9-βρωμο,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορενίου. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες περίπου στους 85 °C. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθήθηκε με χρωματογραφία TLC (silica gel 60 σε 3/1 πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml διαιθυλαιθέρα και ακολούθησε διήθηση. Το διήθημα εκπλύθηκε τρεις φορές με 15 ml νερού, εκχυλίστηκε με σκοπό το διαχωρισμό των ανόργανων αλάτων, ξηράθηκε με άνυδρο θειϊκό νάτριο και διηθήθηκε. Ο διαιθυλαιθέρας εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα αφήνοντας καφεκίτρινο ελαιώδες υπόλειμμα, στο οποίο προστέθηκαν 4 ml αιθανόλης και μερικές σταγόνες νερού ώστε να πέσουν κρύσταλλοι. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 273 mg (~55%) σε λευκούς κρυστάλλους με σ.τ. 97-99 °C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: -0,22 (9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, s), 3,90 (2H, 9- OCH_2Ph , s), 7,24-7,35 (4 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m), 7,52-7,55 (2 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m), 7,77-7,80 (2 $\text{H}_{\text{αρωμ.}}$, m).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: -4,21($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 66,75(9- OCH_2Ph), 86,79(C-Si), 120,21, 124,43, 126,63, 127,13, 127,16, 127,37, 128,23, 139,60, 139,95, 145,54.

MS $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{SiONa}$: 367.1497 (θεωρ. 367.1489).

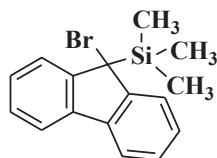
9- τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (1f)



4s Η σύνθεση της ένωσης αυτής έχει πραγματοποιηθεί από προηγούμενα μέλη της ομάδας φωτοχημείας. Η ανακρυστάλλωσή της πραγματοποιήθηκε με αιθανόλη, ενώ για την εκ νέου ταυτοποίησή της χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: -0,08 (9H, -Si(CH₃)₃, s), 3,98 (1H, 9-H, s), 7,30-7,41 (4H_{αρωμ.}, m), 7,56-7,59 (2H_{αρωμ.}, m), 7,91-7,94 (2H_{αρωμ.}, m).

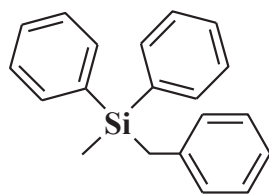
9,9-βρωμο,τριμεθυλοσιλυλο-φλουορένιο (5f)



5s Η σύνθεση της ένωσης αυτής έχει πραγματοποιηθεί από προηγούμενα μέλη της ομάδας φωτοχημείας. Η ανακρυστάλλωσή της πραγματοποιήθηκε με αιθανόλη, ενώ για την εκ νέου ταυτοποίησή της χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: -0,20 (9H, -Si(CH₃)₃, s), 7,19-7,23 (4H_{αρωμ.}, m), 7,42-7,45 (2H_{αρωμ.}, m), 7,62-7,65 (2H_{αρωμ.}, m).

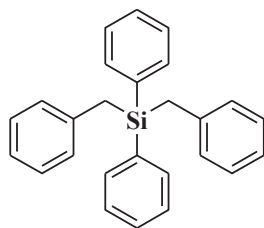
Βενζυλο-διφαινυλο-μεθυλο-πυρίτιο (1b)



6s Η σύνθεση της ένωσης αυτής έχει πραγματοποιηθεί από προηγούμενα μέλη της ομάδας φωτοχημείας. Η ανακρυστάλλωσή της πραγματοποιήθηκε με αιθανόλη, ενώ για την εκ νέου ταυτοποίησή της χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: -0,62 (3H, SiCH₃, s), 2,77 (2H, PhCH₂, s), 7,01-7,28 (5H, PhCH, m), 7,45-7,62 (10H, Ph₂Si, m).

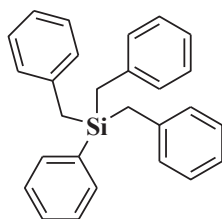
Διβενζυλο-διφαινυλο-πυρίτιο (2b)



7s Η σύνθεση της ένωσης αυτής έχει πραγματοποιηθεί από προηγούμενα μέλη της ομάδας φωτοχημείας. Η ανακρυστάλλωσή της πραγματοποιήθηκε με αιθανόλη, ενώ για την εκ νέου ταυτοποίησή της χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 2,61 (4H, $-(\text{PhCH}_2)_2$, s), 6,80-7,11 (10H_{αρωμ.}, $(-\text{CH}_2\text{Ph})_2$, m), 7,28-7,41 (10H_{αρωμ.}, $-\text{SiPh}_2$, m).

Τριβενζυλο-φαινυλο-πυρίτιο (3b)



8s Η σύνθεση της ένωσης αυτής έχει πραγματοποιηθεί από προηγούμενα μέλη της ομάδας φωτοχημείας. Η ανακρυστάλλωσή της πραγματοποιήθηκε με αιθανόλη, ενώ για την εκ νέου ταυτοποίησή της χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 2,16 (6H, $-(\text{PhCH}_2)_3$, s), 6,68-7,02 (15H_{αρωμ.}, $(-\text{CH}_2\text{Ph})_3$, m), 7,04-7,24(5H_{αρωμ.}, $-\text{SiPh}$, m).

4.3 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ένωση	διαλύτης	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} M ⁻¹ cm ⁻¹	ϵ (266 nm) M ⁻¹ cm ⁻¹
1b	MeCN	262/268	912	842
	C ₆ H ₁₂	263/269	922	845
2b	MeCN	269	1529	1414
	C ₆ H ₁₂	269	1398	1240
3b	MeCN	265	1027	1024
	C ₆ H ₁₂	265	970	965
1f	MeCN	299	10950	18069
	C ₆ H ₁₂	300	12960	26394
2f	MeCN	304	9540	12269
	C ₆ H ₁₂	301	11640	13137
3f	MeCN	308	7075	13737
	C ₆ H ₁₂	309	8007	16581
4f	MeCN	307	2178	10250
	C ₆ H ₁₂	306	4255	9323
5f	MeCN	284	10807	10623
	C ₆ H ₁₂	283	10253	9225

Πίνακας 4.1: Φάσματα απορρόφησης ακτινοβολίας των ενώσεων

Ένωση	διαλύτης	λ_{\max} nm	$\Phi_{\text{fluorescence}}$	E_s kcal/mol
1b	MeCN	302	0.02	100.7
	C ₆ H ₁₂	300/332	0.04	101.1
2b	MeCN	308	<0.01	97.3
	C ₆ H ₁₂	310/335	0.02	98.6
3b	MeCN	306	0.01	96.3
	C ₆ H ₁₂	313/335	0.22	96.3
1f	MeCN	306	0.65	95.5
	C ₆ H ₁₂	309	0.28	97.4
2f	MeCN	309	0.02	95.3
	C ₆ H ₁₂	310/336	0.10	96.9
3f	MeCN	309	0.04	95.5
	C ₆ H ₁₂	312	0.05	95.5
4f	MeCN	313/335	0.11	96.1
	C ₆ H ₁₂	311	0.14	95.2
5f	MeCN	315	0.13	95.3
	C ₆ H ₁₂	313/336	0.30	97.3

Πίνακας 4.2: Φάσματα εκπομπής ακτινοβολίας των ενώσεων

Φθορισμομετρία

Στον πίνακα 4.2 παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μελέτη του φθορισμού των φλουορενυλο (1f-5f) και βενζυλο (1b-3b) πυριτικών παραγώγων. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξάνιο και ακετονιτρίλιο. Η λήψη φασμάτων εκπομπής και διέγερσης φθορισμού πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, κάτω από αδρανείς συνθήκες, ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα απόσβεσης φθορισμού από το μοριακό οξυγόνο και στους δύο διαλύτες. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων ήταν $1,0 \times 10^{-5}$ M.

Για τη μέτρηση του χρόνου ζωής φθορισμού τ_F των υπό εξέταση ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν απαερωμένα διαλύματα οπτικής πυκνότητας $OD_{265\text{nm}} \sim 0.1$, σε διαλύτες ακετονιτρίλιο και κυκλοεξάνιο, ενώ η διέγερση έγινε σε μήκος κύματος 265 nm. Η κβαντική απόδοση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ως ουσία αναφοράς το φλουορένιο, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία φθορίζει σε ποσοστό 68% τόσο σε πολικό, όσο και σε μη πολικό διαλύτη.

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων των ενώσεων (Φ_F) προκύπτει από το λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται μέσω φθορισμού (I_F), προς την ακτινοβολία που απορροφά αρχικά η ένωση ($I_{0\lambda}$).

Διαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις, όπως προκύπτουν για την πρότυπη και την υπό μελέτη ουσία, έχουμε:

$$\frac{\Phi_F^{\text{ref}}}{\Phi_F^x} = \frac{\frac{I_F^{\text{ref}}}{I_{\text{ολ}}^{\text{ref}}}}{\frac{I_F^x}{I_{\text{ολ}}^x}} = \frac{\frac{I_F^{\text{ref}}}{I_{\text{ολ}}^{\text{ref}}}}{\frac{I_F^x}{I_{\text{ολ}}^{\text{ref}} \times \Delta}} = \frac{I_F^{\text{ref}} \times \Delta}{I_F^x}$$

όπου Δ είναι ο συντελεστής διόρθωσης ώστε να εξισωθούν τα ποσά της απορροφούμενης ακτινοβολίας που δέχονται η πρότυπη και η εξεταζόμενη ένωση. Ο συντελεστής αυτός ισούται με το λόγο της οπτικής πυκνότητας της υπό μελέτη ένωσης (OD^x) προς την οπτική πυκνότητα της ένωσης αναφοράς (OD^{ref}). Επομένως, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$\frac{\Phi_F^{\text{ref}}}{\Phi_F^x} = \frac{I_F^{\text{ref}} \times OD^x}{I_F^x \times OD^{\text{ref}}}$$

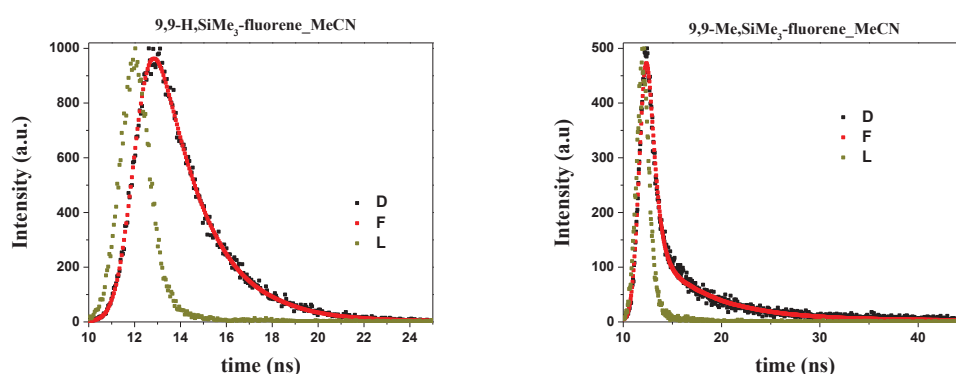
Τα I^x και I^{ref} προσδιορίζονται από τα φάσματα φθορισμού των ενώσεων και αντιστοιχούν στα εμβαδά των επιφανειών που περικλείονται μεταξύ της καμπύλης των φασμάτων και του άξονα του μήκους κύματος. Η καμπύλη του φάσματος φθορισμού διορθώνεται μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος, διότι η ευαισθησία του ανιχνευτή δεν είναι ίδια σε όλα τα μήκη κύματος. Οπότε:

$$\Phi_F^x = \Phi_F^{\text{ref}} \times \frac{\text{Εμβαδόν}_x \times OD_{\text{ref}}}{\text{Εμβαδόν}_{\text{ref}} \times OD_x} \times \left(\frac{n_x}{n_{\text{ref}}} \right)^2$$

όπου Φ_F^{ref} η κβαντική απόδοση φθορισμού της ένωσης αναφοράς, Εμβαδόν_x και $\text{Εμβαδόν}_{\text{ref}}$ τα ορισμένα ολοκληρώματα των φασμάτων φθορισμού της υπό μελέτη ουσίας και της ουσίας αναφοράς αντίστοιχα, OD_x και OD_{ref} οι απορροφήσεις των διαλυμάτων της υπό εξέταση ένωσης και της ένωσης αναφοράς αντίστοιχως στο μήκος κύματος που μετρείται η κβαντική απόδοση και n_x , n_{ref} οι δείκτες διάθλασης των διαλυτών που χρησιμοποιούνται για την υπό μελέτη ουσία και την ουσία αναφοράς αντίστοιχα.

Μέτρηση χρόνων ζωής φθορισμού

Οι χρόνοι ζωής φθορισμού τ_f των ενώσεων 1f-5f μετρήθηκαν σε μη απαερωμένα διαλύματα ακετονιτριλίου συγκέντρωσης 10^{-4} M και κυψελίδα φθορισμού 1 mm. Η διέγερση πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 265 nm σε θερμοκρασία δωματίου. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο Perkin Elmer LS50B Luminescence. Ακολουθούν ενδεικτικά τα κινητικά προφίλ φθορισμού των ενώσεων 1f και 2f.



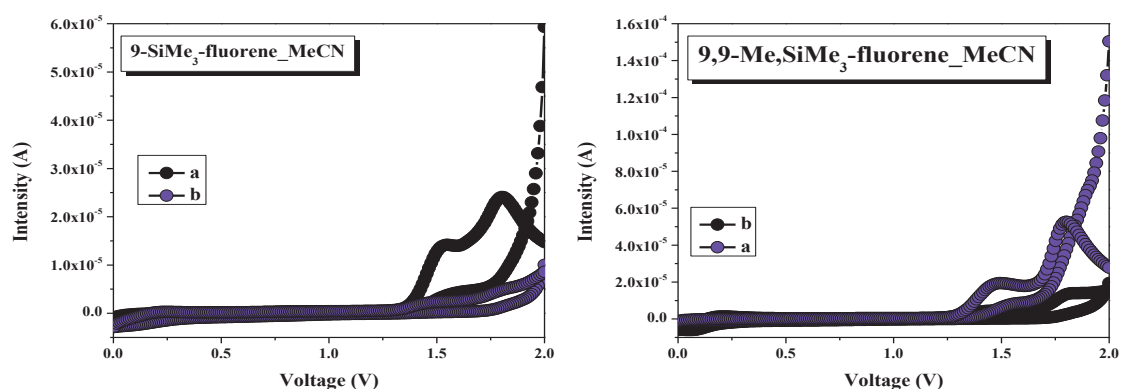
Στα παραπάνω γραφήματα, οι συμβολισμοί D και F αφορούν τα σήματα της κάθε μέτρησης και το fitting σε καθεμιά από αυτές αντίστοιχα, ενώ το L αντιστοιχεί στο σήμα της λάμπας.

Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας (cyclic voltametry)

Ανάμεσα στις ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία κατέχει εξέχουσα θέση στη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο σε σταθερά ηλεκτρόδια, π.χ. υγρό μέταλλο (κρεμασμένη σταγόνα Hg), έλασμα ή σύρμα μετάλλου, ίνες άνθρακα, κ.α., όσο και σε περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια. Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση (cyclic linear sweep voltametry), εκτός του ότι λαμβάνεται γρήγορα, έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρεται για μια πρώτη μελέτη μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης παρέχοντας τόσο ποιοτικά όσο και ημι-ποσοτικά χαρακτηριστικά. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι παρόλο που η κυκλική

βολταμετρία δεν ανήκει στις αναλυτικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, παρόλα αυτά αποτελεί μια διαγνωστική μέθοδο για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στην παρούσα εργασία, η πειραματική αυτή τεχνική χρησιμοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό του δυναμικού οξείδωσης των υπό μελέτη ενώσεων.

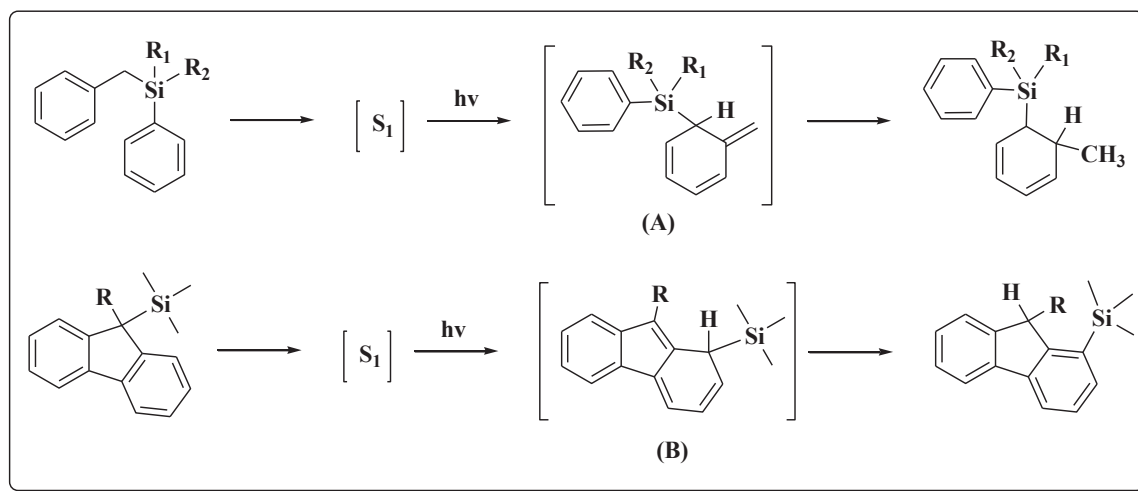
Τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά με τη βοήθεια της Κυκλικής Βολταμετρίας σε ηλεκτροχημικό κελί, κατασκευασμένο από PVC, χωρητικότητας 50 ml. Το κελί ήταν τύπου δύο ηλεκτροδίων και η εφαρμογή των δυναμικών ήταν εφικτή μέσω ενός ποτενσιοστάτη 797 VA Computrace μοντέλου Ω-Metrohm, ο χειρισμός του οποίου πραγματοποιείται ηλεκτρονικά μέσω υπολογιστή. Εντός του κελιού τοποθετήθηκαν το ηλεκτρόδιο εργασίας, που αποτελείται από σύρμα λευκόχρυσου Pt κι ηλεκτρόδιο καλομέλανος ($\text{Ag}^+/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3M) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διάφορους ρυθμούς σάρωσης, σταθερό εύρος δυναμικού (0 έως 2 V) και σταθερή θερμοκρασία. Ο χρησιμοποιούμενος ρυθμός σάρωσης ήταν 100 mV/s. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον καθορισμό του βολταμετρικού φορτίου. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, σε απαερωμένα με άζωτο διαλύματα



MeCN των εξεταζόμενων ενώσεων, χρησιμοποιώντας διάλυμα NBu_4ClO_4 0.1M ως ηλεκτρολύτη. Ενδεικτικά παρατίθενται τα βολταμετρογραφήματα των 1f και 2f.

Πειράματα φωτοβόλησης και steady state μελέτη με φασματοσκοπία UV/Vis

Κατά τη φωτοβόληση μη-απαερωμένων διαλυμάτων σε MeCN και C₆H₁₂ με λάμπα 254 nm των βενζυλοπυριτικών (**1-3b**) και φλουορενυλοπυριτικών (**1-5f**) παραγώγων με OD²⁵⁴ ~1, παρακολουθείται με φασματοσκοπία UV/Vis η δημιουργία του σταθερού κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (**A**) και (**B**) αντίστοιχα:



1i Φωτοβολώντας μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 1b σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ με λάμπα 254 nm για 150 sec και 130 sec αντίστοιχα, παρακολουθείται με στατική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού η δημιουργία μιας ευρείας και έντονης απορρόφησης στην περιοχή 300-450 nm με $\lambda_{\max} \approx 336$ nm σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 338$ σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη όμως ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

2i Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 2b σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ φωτοβολούνται με λάμπα 254 nm για 180 sec και 200 sec αντίστοιχα. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV/Vis παρακολουθείται η δημιουργία μιας έντονης ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 285-420 nm με $\lambda_{\max} \approx 338$ nm σε ακετονιτρίλιο και

$\lambda_{\max} \approx 337 \text{ nm}$ σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

3i Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 3b σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ φωτοβολούνται με λάμπα 254 nm για 120 sec και 80 sec αντίστοιχα. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV/Vis παρακολουθείται η δημιουργία μιας έντονης ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 280-450 nm με $\lambda_{\max} \approx 326 \text{ nm}$ σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 347 \text{ nm}$ σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

4i Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 1f σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ φωτοβολούνται με λάμπα 254 nm για διάφορους χρόνους. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV/Vis παρακολουθείται η δημιουργία μιας ασθενούς αλλά ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 305-450nm με $\lambda_{\max} \approx 326 \text{ nm}$ σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 323 \text{ nm}$ (sh) και **369 nm** σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση και αποτυπώνεται ευκρινέστερα στα φάσματα της διαφοράς πριν και μετά την φωτοβόληση των διαλυμάτων. Με την προσθήκη όμως ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματικοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

5i Φωτοβολώντας μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 2f σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ με λάμπα 254 nm για 60 sec και 35 sec αντίστοιχα, παρακολουθείται με στατική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού η δημιουργία μιας ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 320-500 nm με $\lambda_{\max} \approx 328$ nm (sh) και **383 nm** σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 336$ nm (sh) και **420 nm** σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη όμως ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

6i Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 3f σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ φωτοβολούνται με λάμπα 254 nm για 1 min και 50 min αντίστοιχα. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV/Vis παρακολουθείται η δημιουργία μιας ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 310-500 nm με $\lambda_{\max} \approx 376$ nm σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 351$ nm (sh) και **377 nm** σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

7i Φωτοβολώντας μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 4f σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ με λάμπα 254 nm για 60 sec και 220 sec αντίστοιχα, παρακολουθείται με στατική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού η δημιουργία μιας ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 315-500 nm με $\lambda_{\max} \approx 377$ nm σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 380$ σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση. Με την προσθήκη όμως ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση

χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

8i Μη απαερωμένα διαλύματα της ένωσης 5f σε διαλύτες MeCN και C₆H₁₂ φωτοβολούνται με λάμπα 254 nm για 15 min και 9 min αντίστοιχα. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV/Vis παρακολουθείται η δημιουργία μιας ασθενούς αλλά ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 305-450nm με $\lambda_{\max} \approx 324 \text{ nm}$ σε ακετονιτρίλιο και $\lambda_{\max} \approx 323 \text{ nm}$ σε κυκλοεξάνιο, η ένταση της οποίας αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης, μέχρι ενός χρονικού σημείου, όπου σταδιακά η απορρόφηση τείνει να παραμείνει στάσιμη. Εικάζεται ότι στον συγκεκριμένο χρόνο αρχίζει και η διάσπαση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (CHT), στο οποίο αποδίδεται η παραπάνω απορρόφηση και αποτυπώνεται ευκρινέστερα στα φάσματα της διαφοράς πριν και μετά την φωτοβόληση των διαλυμάτων. Με την προσθήκη όμως ίχνους οξέος (HCl) η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω αρωματοποίησης του κυκλοεξατριενικού παραγώγου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή σχετικά με την ύπαρξη του ενδιάμεσου.

Πειράματα χρωματομετρικού προσδιορισμού ε_{CHT} με φασματοσκοπία UV/Vis

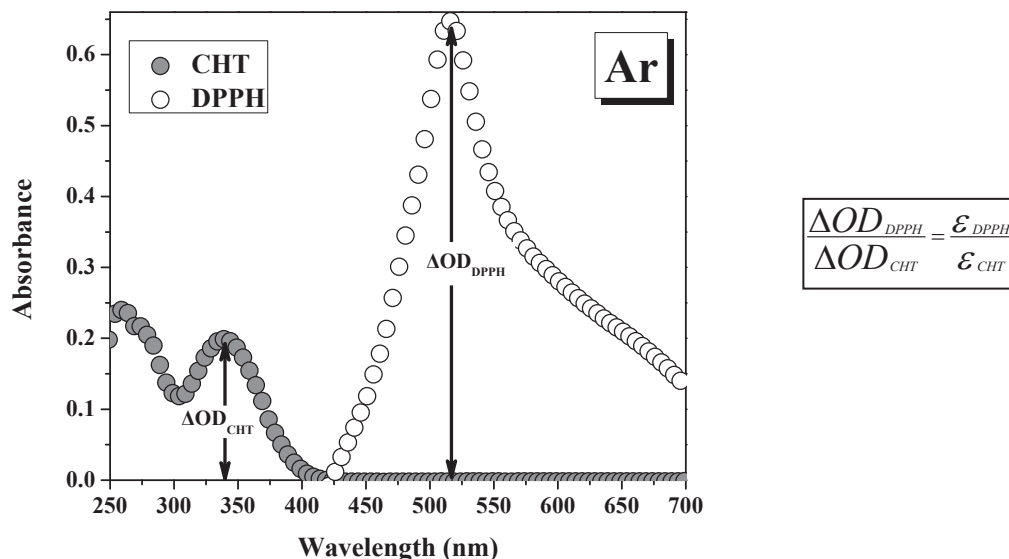
Καθαρισμός αντιδραστηρίου: Η DPPH• καθαρίστηκε χρησιμοποιώντας στήλη χρωματογραφίας (Al₂O₃, ουδέτερης ενεργότητας IV) με διαλύτη έκλουσης Et₂O και στη συνέχεια ανακρυστάλλωση σε Et₂O/CHCl₃ με αναλογία 1:1.

Η διαδικασία μέτρησης του συντελεστή μοριακής απορρόφησης των κυκλοεξατριενικών ενδιάμεσων (CHT) με DPPH• περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Απαερωμένο διάλυμα (με διαβίβαση αργού) της εκάστοτε ένωσης σε MeCN ή C₆H₁₂ με OD²⁵⁴ ≈ 1 ακτινοβολείται με λάμπα 254 nm και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του αντίστοιχου photo-Fries ενδιάμεσου.
- Αμέσως προστίθεται πυκνό διάλυμα DPPH• και παρατηρείται η πτώση της απορρόφησης του στα 512 nm με φασματοσκοπία UV.
- Καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης διαλύματος DPPH• ίδιας συγκέντρωσης με αυτή που προκύπτει από την προσθήκη του στο διάλυμα του CHT.

Από τον λόγο των απορροφήσεων στα maximum απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου και της DPPH• προσδιορίζουμε τον συντελεστή

μοριακής απορρόφησης ϵ_{CHT} θεωρώντας την αντίδραση του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου με την DPPH• ποσοτική.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση και εφαρμοζόμενη ισοδυναμία της μεθοδολογίας χρωματομετρικού προσδιορισμού των ϵ_{CHT}

1d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1b ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 150 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιαμέσου στα 336 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT}1\text{b}} = 2649 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 336 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη **C₆H₁₂**. Το διάλυμα της ένωσης 1b φωτοβολείται για 130 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{\text{CHT}1\text{b}} = 3481 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 338 nm.

2d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 2b ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 180 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιαμέσου στα 338 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται

να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT2b}} = 3314 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 338 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη C_6H_{12} . Το διάλυμα της ένωσης 2b φωτοβολείται για 180 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{\text{CHT2b}} = 3848 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 337 nm.

3d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 3b ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 50 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου στα 326 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT3b}} = 3805 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 326 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη C_6H_{12} . Το διάλυμα της ένωσης 3b φωτοβολείται για 80 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{\text{CHT3b}} = 3568 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 347 nm.

4d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1f ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 30 min και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου με μέγιστα στα 310, 326 και 374 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT1f}} = 4102 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 310 nm, $\epsilon_{\text{CHT1f}} = 2706 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 326 nm και $\epsilon_{\text{CHT1f}} = 678 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 374 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη C_6H_{12} . Το διάλυμα της ένωσης 1f φωτοβολείται για 70 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{CHT1f} = 3294 M^{-1}cm^{-1}$ στα 310 nm, $\epsilon_{CHT1f} = 2132 M^{-1}cm^{-1}$ στα 321 nm και $\epsilon_{CHT1f} = 1637 M^{-1}cm^{-1}$ στα 372 nm.

5d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 2f ($OD^{254} \approx 1$) σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 60 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου στα 327 και 377 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{CHT2f} = 4668 M^{-1}cm^{-1}$ στα 327 nm και $\epsilon_{CHT2f} = 1637 M^{-1}cm^{-1}$ στα 377 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη C_6H_{12} . Το διάλυμα της ένωσης 2f φωτοβολείται για 20 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{CHT2f} = 5121 M^{-1}cm^{-1}$ στα 342 nm και $\epsilon_{CHT2f} = 1287 M^{-1}cm^{-1}$ στα 449 nm.

6d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 3f ($OD^{254} \approx 1$) σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 60 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου στα με $\lambda_{max} = 377$ και 396 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{CHT3f} = 4474 M^{-1}cm^{-1}$ στα 377 nm και $\epsilon_{CHT3f} = 3680 M^{-1}cm^{-1}$ στα 396 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη C_6H_{12} . Το διάλυμα της ένωσης 3f φωτοβολείται για 60 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{CHT3f} = 3445 M^{-1}cm^{-1}$

$^1\text{cm}^{-1}$ στα 351 nm και $\epsilon_{\text{CHT3f}} = 3143 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 377 nm και $\epsilon_{\text{CHT3f}} = 2647 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 398 nm.

7d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 4f ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 60 sec και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου στα 325 και 374 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT4f}} = 4146 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 325 nm και $\epsilon_{\text{CHT4f}} = 3852 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 374 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη **C₆H₁₂**. Το διάλυμα της ένωσης 4f φωτοβολείται για 220 sec, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{\text{CHT4f}} = 5306 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 380 nm και $\epsilon_{\text{CHT4f}} = 3721 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 399 nm.

8d Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 5f ($\text{OD}^{254} \approx 1$) σε **MeCN** φωτοβολείται με λάμπα 254 nm για 15 min και καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης του photo-Fries ενδιάμεσου στα 311, 325 και 382 nm. Διάλυμα DPPH• προστίθεται αμέσως και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει. Μόλις η απορρόφηση στα 521 nm σταθεροποιηθεί, χρόνος στον οποίο ολοκληρώνεται και η αντίδραση, καταγράφεται το φάσμα UV. Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH• απουσία του κυκλοεξατριενικού παραγώγου. Το πείραμα επαναλαμβάνεται τρεις φορές και υπολογίζεται η μέση τιμή του $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 5652 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 311 nm, $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 4533 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 325 nm και $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 1147 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 382 nm.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιείται σε διαλύτη **C₆H₁₂**. Το διάλυμα της ένωσης 5f φωτοβολείται για 9 min, ενώ η απορρόφηση της DPPH• παρατηρείται στα 515 nm. Η μέση τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης υπολογίζεται $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 3920 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 309 nm, $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 4058 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 322 nm και $\epsilon_{\text{CHT5f}} = 1774 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 383 nm.

Φάσματα παλμικής φωτόλυσης με laser

Η μελέτη της κινητικής εξέλιξης των φωτοχημικών φαινομένων αποκαλύπτει διεργασίες που συνήθως ακολουθούν κινητική πρώτης ή και δεύτερης τάξης. Ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης πρώτης τάξης με βάση τα πειραματικά δεδομένα είναι εύκολος. Η χρονική εξέλιξη δίνεται από τον τύπο:

$$C = C_0 \exp(-k t)$$

όπου C η συγκέντρωση, C_0 η αρχική συγκέντρωση, k η σταθερά ταχύτητας και t ο χρόνος. Όπως είναι φανερό η k δεν εξαρτάται από τις μονάδες στις οποίες εκφράζεται η συγκέντρωση. Με ανάλογη ευκολία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας σε μία αντίδραση ψευδοπρώτου βαθμού.

Στις αντιδράσεις δεύτερης τάξης, όταν υπάρχει ένα αντιδρών ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$$1/C = 1/C_0 + k t$$

όπως φαίνεται η τιμή της σταθεράς k εξαρτάται και από τις μονάδες στις οποίες εκφράζεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος. Η συγκέντρωση είναι δύσκολο να υπολογιστεί με ακρίβεια σε περιπτώσεις που εμφανίζονται βραχύβια ενδιάμεσα των οποίων ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης ϵ δεν είναι γνωστός. Μεγαλύτερα προβλήματα εμφανίζονται στην περίπτωση αντιδράσεων δεύτερης τάξης με δύο αντιδρώντα.

Στην ανάλυση των παρακάτω φασμάτων, στις περιπτώσεις κινητικής δεύτερης τάξης θα αποδίδονται προσεγγιστικά με μια σταθερά ταχύτητας που θα αντιστοιχεί σε αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να γίνει για μικρά χρονικά διαστήματα και παρέχει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Έτσι οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας δίνονται σε s^{-1} .

1p Διάλυμα της ένωσης 1b σε MeCN συγκέντρωσης $6,16 \times 10^{-4}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266} = 0,60$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 40 ns. Μετά τον παλμό και σε χρόνο 150 ns καταγράφεται ευρεία απορρόφηση στα 250-450 nm η οποία φαίνεται να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από το χρόνο και αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικού τύπου ενδιάμεσο της 1b με μέγιστα στα 275 και 335 nm. Η απορρόφηση αυτή, που φθίνει με

$k_{\text{obs}}=3,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ με κινητική πρώτης τάξης, παραμένει ακόμη και μετά από χρόνο 3 μs .

2p Διάλυμα της ένωσης 1b σε MeCN συγκέντρωσης $6,16 \times 10^{-4} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{266}=0,60 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 40 ns. Ήδη από τα 150 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση του σταθερού photo-Fries ενδιάμεσου της ένωσης 1b με $\lambda_{\text{max}}=335 \text{ nm}$, η οποία φαίνεται ότι παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο. Στο φάσμα απορρόφησης της ένωσης παρατηρείται επίσης μια μικρή κορυφή στα 275 nm που αναλογεί κι αυτή στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της 1b, απαλλαγμένη από τυχόν απορροφήσεις ριζικών ενδιάμεσων που αντιδρούν με το O_2 με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

3p Διάλυμα της ένωσης 2b σε MeCN συγκέντρωσης $2,60 \times 10^{-4} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,30 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3-4 mJ και η διάρκειά του 40 ns. Μετά τον παλμό και σε χρόνο 500 ns καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 με μέγιστο στα 330 nm. Η απορρόφηση της τριπλής φθίνει με $k_{\text{obs}}=1,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ με κινητική πρώτης τάξης. Μετά από 3 μs καταγράφεται η απορρόφηση από το κυκλοεξατριενικού τύπου ενδιάμεσο με $\lambda_{\text{max}}=330 \text{ nm}$ η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται πολύ πιο αργά.

4p Διάλυμα της ένωσης 2b σε MeCN συγκέντρωσης $2,60 \times 10^{-4} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{266}=0,30 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3-4 mJ και η διάρκειά του 40 ns. Ήδη από τα 500 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση του σταθερού photo-Fries ενδιάμεσου της ένωσης 2b με $\lambda_{\text{max}}=330 \text{ nm}$ και ένας μικρότερης έντασης ώμος στα 315 nm, η οποία φαίνεται ότι παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο. Στο φάσμα απορρόφησης της 2b παρατηρείται επίσης μια μικρή κορυφή στα 270 nm οφειλόμενη κι αυτή στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο που σε αδρανείς συνθήκες επικαλυπτόταν από την απορρόφηση κάποιου είδους ρίζας, πιθανότατα της βενζυλικής. Το ριζικού τύπου ενδιάμεσο αντιδρά με το O_2 με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ στα 270 nm.

5p Διάλυμα της ένωσης 3b σε κυκλοεξάνιο σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,30$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 8-9 mJ και η διάρκειά του 400 ns. Στα 5 μs μετά τον παλμό του laser καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης 3b με μέγιστο λ_{max} στα 325 nm. Η τριπλή μειώνεται με κινητική πρώτης τάξης. Έτσι μετράται στα 325 nm $k_{obs}=1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Μετά από χρόνο 200 μs η τριπλή έχει σχεδόν εξαφανιστεί και ανιχνεύεται η παρουσία του photo-Fries ενδιάμεσου με μέγιστο στα 325 nm του οποίου η απορρόφηση είναι αρκετά σταθερή στο χρόνο.

6p Διάλυμα της ένωσης 3b σε κυκλοεξάνιο, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,30$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 8-9 mJ και η διάρκειά του 1 ns. Σε χρόνο 30 ns μετά τον παλμό καταγράφεται έντονη απορρόφηση με μέγιστο στα 325 nm η οποία αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 της ένωσης 3b. Το σήμα της τριπλής φθίνει με σταθερά ταχύτητας στα 325 nm $k_{obs}=1,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 400 ns μετά από τον παλμό η τριπλή έχει εξαφανιστεί πλήρως αποκαλύπτοντας το σήμα απορρόφησης του σταθερού κυκλοεξατριενικού photo-Fries ενδιάμεσου της 3b που παρουσιάζει μέγιστο στα 340 nm.

7p Διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN συγκέντρωσης $3,81 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,53$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 2,4 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 1f με $\lambda_{max}=380 \text{ nm}$. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=295 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 1f και οφείλεται στην διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης («bleaching» ή «αποχρωματισμός»). Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της τριπλής στα 380 nm υπολογίζεται $k_{obs}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, ενώ η ταχύτητα «επαναφοράς» της 1f στα 295 nm είναι $k_{obs}=1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Μετά από 120 ns η ευρεία κορυφή με maximum στα 380 nm γίνεται οξύτερη, εξαιτίας της αποδιέγερσης μέσω φθορισμού της μητρικής στα 315 nm.

8p Διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN συγκέντρωσης $3,81 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,53$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 2,4 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό το φάσμα

απορρόφησης που καταγράφεται παρουσιάζει μία κορυφή στα 275 nm, όπως και στο αντίστοιχο φάσμα υπό συνθήκες αζώτου, αρνητικό σήμα με λ_{\min} στα 300 nm οφειλόμενο στην διέγερση μέρους της ένωσης 1f (αποχρωματισμός), καθώς και μια πλατιά κορυφή από τα 300-450 nm με $\lambda_{\max}=380$ nm, η οποία αποδίδεται στο αποτύπωμα του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου photo-Fries της 1f απουσία της τριπλής λόγω της αντίδρασής της με το οξυγόνο. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου υπολογίζεται στα 275 nm $k_{\text{obs}}=7,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και στα 380 nm $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, ενώ παρατηρείται και μια μικρή κορυφή στα 500 nm που φαίνεται να αντιδρά με το O_2 με ταχύτητα $k_{\text{obs}}=2,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και αντιστοιχεί στην φλουορενυλική ρίζα.

9p Διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN με την προσθήκη $1,02 \times 10^{-3}$ M φερροκενίου και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,35$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 8 mJ και η διάρκειά του 400 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο στα 315 nm και στα 380 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 1f. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{\min} στα 295 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται με το φερροκένιο και η αρνητική απορρόφηση στα 295 nm επανέρχεται. Όταν η τριπλή εξαφανιστεί τελείως τότε καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο προϊόν photo-Fries της 1f με μέγιστο στα 330 και 380 nm.

10p Διάλυμα της ένωσης 1f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,31 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,50$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 2-3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 1f με $\lambda_{\max}=380$ nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=265$ και 300 nm που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 1f και οφείλεται στην διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της τριπλής στα 380 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, ενώ η ταχύτητα «επαναφοράς» της 1f στα 265 nm είναι $k_{\text{obs}}=1,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ και στα 300 nm $k_{\text{obs}}=4,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

11p Διάλυμα της ένωσης 1f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,31 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,50$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 2-3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με $\lambda_{max}=280$ nm και μια ευρεία ασθενής μπάντα στα 300-450 nm που αντιστοιχεί στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο προϊόν photo-Fries της ένωσης 1f. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{min} στα 300 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η απορρόφηση στα 280 nm μειώνεται στο οξυγόνο με $k_{obs}=2,0 \times 10^6$ s⁻¹. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην τριπλή T₁ στα 380 nm, η παραγωγή της οποίας σε ατμόσφαιρα οξυγόνου έχει μικρή απόδοση, φθίνει γρήγορα με τον ίδιο σχεδόν ρυθμό με τον οποίο επιστρέφει η αρνητική απορρόφηση στα 300 nm $k_{obs}=2,6 \times 10^7$ s⁻¹ αποκαλύπτοντας το ασθενές αποτύπωμα του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου προϊόντος photo-Fries της 1f.

12p Διάλυμα της ένωσης 1f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,31 \times 10^{-5}$ M με την προσθήκη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου $9,98 \times 10^{-1}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,50$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο προϊόν photo-Fries της ένωσης 1f με $\lambda_{max}=380$ nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=300$ nm που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 1f και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η T₁ αποσβαίνει ταχύτατα σε χρόνο μικρότερο των 400 ns δίνοντας τη θέση της στο σταθερό ενδιάμεσο προϊόν, έτσι ώστε σε χρόνο 1.2 μs μετά τον παλμό του laser η απορρόφησης του να είναι η μόνη που εμφανίζεται στο φάσμα. Η πτώση της απορρόφησης της γίνεται με $k_{obs}=3,4 \times 10^7$ s⁻¹ στα 380 nm και κινητική πρώτης τάξης.

13p Διάλυμα της ένωσης 2f σε MeCN συγκέντρωσης $3,29 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,49$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 20 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται οξεία κορυφή στα 275 nm καθώς και μια ασθενέστερη ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των 300 nm ως 450 nm με λ_{max} στα 315, 345 και 375 nm. Το έντονο σήμα στα 275 nm φθίνει πολύ γρήγορα με $k_{obs}=6,8 \times 10^7$ s⁻¹. Με ταχύτητα

ίδιας τάξης μειώνονται και οι μικρότερης έντασης κορυφές στην περιοχή των 300-450 nm, στα 315 nm με $k_{\text{obs}}=3,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, στα 345 nm με $k_{\text{obs}}=7,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και στα 375 nm με $k_{\text{obs}}=4,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Η εκτενής αυτή απορρόφηση αποτελεί υπέρθεση των φασμάτων διαφόρων ενδιάμεσων, όπως είναι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 , το κυκλοεξατριενικού τύπου photo-Fries ενδιάμεσο και η κατιοντική ρίζα της 2f ως προϊόν φωτοϊονισμού. Η απορρόφηση με $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ nm}$ μειώνεται με κινητική πρώτης τάξης. Εμφανίζεται επίσης αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο λ_{min} στα 300 nm που αντιστοιχεί στην διέγερση μέρους της αρχικής ένωσης (αποχρωματισμός). Η αρνητική απορρόφηση επανέρχεται με κινητική πρώτης τάξης και $k_{\text{obs}}=2,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 300 nm.

14p Διάλυμα της ένωσης 2f σε MeCN συγκέντρωσης $3,29 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,49 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται οξεία κορυφή στα 275 nm, μια απορρόφηση σε μήκη κύματος 300-450 nm με μέγιστα στα 315, 340 και 380 nm, καθώς και ένα σήμα στα 645 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\text{min}}=300 \text{ nm}$ (αποχρωματισμός) που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της 2f και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης. Το μέγιστο στα 380 nm και η κορυφή στα 645 nm που μειώνονται με τον ίδιο ρυθμό $k_{\text{obs}}=5,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ αντιστοιχούν στην κατιοντική ρίζα της 2f η οποία δεν αντιδρά με οξυγόνο. Ο όμως στα 315 nm αντιδρά με διαφορετικό ρυθμό $k_{\text{obs}}=8,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ στα 340 nm παρατηρείται μείωση της δεύτερης και ευκρινέστερης κορυφής με $k_{\text{obs}}=6,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Μετά από χρόνο 15 μs το σταθερότερο κυκλοεξατριενικού τύπου ενδιάμεσο photo-Fries προϊόν της 2f είναι το μόνο ενδιάμεσο που καταγράφεται στο φάσμα απορρόφησης της 2f απαλλαγμένο από το φάσμα απορρόφησης της τριπλής της T_1 . Η αρνητική απορρόφηση στα 300 nm επανέρχεται με $k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

15p Διάλυμα της ένωσης 2f σε MeCN συγκέντρωσης $3,34 \times 10^{-5} \text{ M}$ με την προσθήκη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου $6,34 \times 10^{-3} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,55 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3-4 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 2f με $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ nm}$. Ακόμα εμφανίζεται

αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=300$ nm που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 2f και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η T_1 φθίνει με $k_{\text{obs}}=4,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm. Μετά από χρόνο 15 μs απομένει η απορρόφηση της κατιοντικής ρίζας με μέγιστο λ_{\max} στα 380 nm, ενώ στην ευρύτερη περιοχή των 300-450 nm περιλαμβάνεται και το φάσμα απορρόφησης του ενδιάμεσου photo-Fries προϊόντος της 2f απαλλαγμένο απ' αυτό της τριπλής διεγερμένης κατάστασής της T_1 στα 380 nm.

16p Διάλυμα της ένωσης 2f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,47 \times 10^{-5}$ M, σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,50$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3 mJ και η διάρκειά του 200 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται έντονη απορρόφηση στα 280 nm και μια εκτεταμένη ασθενέστερη κορυφή με μέγιστα λ_{\max} στα 340 nm και 385 nm. Ακόμα καταγράφεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=295$ nm. Το θετικό σήμα είναι η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 2f το οποίο φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm και με $k_{\text{obs}}=1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 385 nm επιδεικνύοντας κινητική πρώτης τάξης. Η ταχύτητα «επαναφοράς» της 2f στα 295 nm είναι $k_{\text{obs}}=1,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και επίσης πρώτης τάξης. Σε χρόνο 15 μs από τον παλμό η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης έχει μειωθεί αρκετά ώστε να αποκαλυφθεί το αποτύπωμα του σταθερότερου κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 2f με $\lambda_{\max}=340$ nm και 380 nm της οποίας η μεταβολή στην απορρόφηση γίνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό.

17p Διάλυμα της ένωσης 2f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,47 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{266}=0,50$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα με $\lambda_{\max}=340$ nm και 385 nm που αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο προϊόν της photo-Fries αντίδρασης της 2f το οποίο δεν επηρεάζεται από την παρουσία του οξυγόνου, εν αντιθέσει με την τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης της οποίας το σήμα απουσιάζει εξ ολοκλήρου από το φάσμα απορρόφησης της 2f. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=295$ nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της μητρικής και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η απορρόφηση στα 385 nm μειώνεται με σταθερά $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

¹, ενώ η σταθερά ταχύτητας στα 340 nm μετράται $k_{\text{obs}}=6,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ακόμη, η «επαναφορά» της ένωσης 2f στα 295 nm γίνεται με παρόμοια ταχύτητα $k_{\text{obs}}=6,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

18p Διάλυμα της ένωσης 2f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $3,47 \times 10^{-5} \text{ M}$ με την προσθήκη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,50 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 2-3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 2f με $\lambda_{\text{max}}=340$ και 385 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\text{min}}=295 \text{ nm}$ που επανέρχεται με $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 2f και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η T_1 φθίνει με $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 385 nm. Μετά από χρόνο 15 μs απομένει η απορρόφηση του κυκλοεξατριενικού photo-Fries ενδιάμεσου της 2f με μέγιστο λ_{max} στα 385 nm και μικρότερη κορυφή στα 340 nm η οποία φθίνει με κινητική πρώτης τάξης με $k_{\text{obs}}=1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

19p Διάλυμα της ένωσης 4f σε MeCN συγκέντρωσης $4,43 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,48 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3-4 mJ και η διάρκειά του 100 ns. Μόλις 1 μs μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή των 300 nm ως 450 nm με λ_{max} στα 380 nm και δευτερεύον μέγιστο στα 330 nm. Εμφανίζεται επίσης έντονη οξεία απορρόφηση με μέγιστο στα 285 nm, η οποία μεταβάλλεται αργά με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Στη συνέχεια παρατηρείται η αντίδραση στην περιοχή της δευτερεύουσας κορυφής, που αποδίδεται πιθανώς σε κάποιο ριζικού τύπου ενδιάμεσο με $k_{\text{obs}}=1,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm (ίσως στην τριμεθυλοπυριτική ρίζα). Η κύρια απορρόφηση αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 της 4f και φθίνει με κινητική πρώτης τάξης και $k_{\text{obs}}=3,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm. Η ασθενής απορρόφηση στα 505 nm ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και αποδίδεται στην 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα.

20p Διάλυμα της ένωσης 4f σε MeCN συγκέντρωσης $4,75 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{266}=0,5 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4 mJ και η διάρκειά του 10 ns. Αμέσως μετά τον παλμό

παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή των 300 nm ως 450 nm με λ_{\max} στα 335 nm και δευτερεύον μέγιστο στα 380 nm. Εμφανίζεται επίσης έντονη απορρόφηση με $\lambda_{\max}=285$ nm που μετατοπίζεται με το χρόνο και φθίνει με $k_{\text{obs}}=1,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Η κορυφή με μέγιστο στα 335nm ανήκει στην τριμεθυλοπυριτική ρίζα και φθίνει στο οξυγόνο με $k_{\text{obs}}=6,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 335 nm. Η δεύτερη κορυφή στα 380 nm αν και μειώνεται με την ίδια σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=6,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, ωστόσο αποδίδεται στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 4f. Η 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο με $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 505 nm, σταθερά ταχύτητας παρόμοια με την αντίστοιχη που παρουσιάζει η απορρόφηση στα 285 nm.

21p Διάλυμα της ένωσης 4f σε MeCN συγκέντρωσης $4,43 \times 10^{-5}$ M με την προσθήκη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου συγκέντρωσης $3,87 \times 10^{-3}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,48$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 40 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 4f με $\lambda_{\max}=340$ και 380 nm. Ακόμα εμφανίζεται απορρόφηση με $\lambda_{\max}=285$ nm που μειώνεται με $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Με παρόμοια σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ μειώνεται η απορρόφηση της 9-βενζοϋλοξυ-φλουορενυλικής ρίζας με μέγιστο λ_{\max} στα 500 nm. Η T_1 φθίνει με $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm, σταθερά ταχύτητας όμοια με αυτή με την οποία αποσβαίνει η απορρόφηση που καταγράφεται στα 340 nm και ανήκει στην τριπλή $k_{\text{obs}}=2,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 25 μs αποτυπώνεται επίσης το φάσμα του σταθερού κυκλοεξατριενικού τύπου photo-Fries ενδιάμεσου της 4f στην περιοχή των 300-450 nm με $\lambda_{\max}=340$ nm.

22p Διάλυμα της ένωσης 4f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $5,20 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,54$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 100 ns. Σε χρόνο 1 μs μετά τον παλμό παρατηρείται ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των 300 έως 450 nm με μέγιστο σε μήκος κύματος 380 nm που αποσβαίνει με κινητική πρώτης τάξης ($k_{\text{obs}}=1,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) και αναλογεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της εξεταζόμενης ένωσης. Παρατηρείται επίσης, ένας μικρότερης έντασης «ώμος» στα 330 nm που μειώνεται με $k_{\text{obs}}=8,9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ και θα μπορούσε να αποδοθεί σε κάποιο ριζικού τύπου ενδιάμεσο, όπως π. χ. στην τριμεθυλοπυριτική ρίζα ή ακόμη και στη δευτερεύουσα απορρόφηση

της τριπλής. Ακόμη, στα 510 nm κάνει την εμφάνισή της η 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλική ρίζα, η οποία φθίνει με ρυθμό $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Μετά από 25 μs το φάσμα που καταγράφεται, απαλλαγμένο από την απορρόφηση της τριπλής, περιλαμβάνει εκτός από κάποια εναπομείναντα ίχνη ριζών στα 330 και 510 nm, τη χαρακτηριστική απορρόφηση του σταθερού με το χρόνο κυκλοεξατριενικού photo-Fries ενδιάμεσου προϊόντος της 4f με $\lambda_{\text{max}}=380 \text{ nm}$.

23p Διάλυμα της ένωσης 4f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $5,20 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{266}=0,54 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 10 ns. Σε χρόνο 100 ns μετά από τον παλμό του laser παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο σε μήκος κύματος 330 nm που προέρχεται από την τριμεθυλοπυριτική ρίζα που επικαλύπτεται με την \mathbf{T}_1 . Η απορρόφηση μειώνεται με $k_{\text{obs}}=1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm. Στα 380 nm καταγράφεται η ευρεία κορυφή της \mathbf{T}_1 που μειώνεται με $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Ακόμα καταγράφεται η αντίδραση της 9-βενζυλοξυ-φλουορενυλικής ρίζας με το οξυγόνο σε μήκος κύματος 510 nm που φθίνει με $k_{\text{obs}}=5,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 3 μs από τον παλμό καταγράφεται η απορρόφηση μόνο του σταθερού με το χρόνο κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου photo-Fries προϊόντος της 4f που παρουσιάζει μέγιστο στα 380 nm.

24p Διάλυμα της ένωσης 5f σε MeCN συγκέντρωσης $5,57 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,48 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 100 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται έντονη απορρόφηση με $\lambda_{\text{max}}=270 \text{ nm}$, η οποία φθίνει με ρυθμό $k_{\text{obs}}=4,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και μια πολύ πιο ασθενής αλλά εκτενής κορυφή από τα 295 έως τα 400 nm με λ_{max} στα 340 nm. Στην περιοχή αυτή απορροφούν το κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της 5f και πιθανώς κάποια ριζικού τύπου ενδιάμεσα. Επίσης, στα 510 nm καταγράφεται σήμα οφειλόμενο στην παρουσία της φλουορενυλικής ρίζας πιθανότατα προερχόμενη από την απλή κατάσταση \mathbf{S}_1 της 5f, μετατοπισμένη κατά 10 nm ενδεχομένως εξαιτίας της παρουσίας του βρωμίου. Στα 340 nm καταγράφεται μείωση του σήματος με $k_{\text{obs}}=4,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ η φλουορενυλική ρίζα αποσβαίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 510 nm.

25p Διάλυμα της ένωσης 5f σε MeCN συγκέντρωσης $5,57 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,48$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση κάποιου είδους ενδιάμεσου, ριζικού χαρακτήρα, με $\lambda_{\max}=330$ nm που ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=8,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, παραχωρώντας τη θέση της στο σταθερό κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο της 5f, το οποίο απορροφά στην περιοχή των 300-400 nm. Το σήμα της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας που καταγράφεται στα 510 nm ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας που μετράται $k_{\text{obs}}=8,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Στο μήκος κύματος των 270 nm καταγράφεται μια οξεία κορυφή, η οποία φαίνεται να αντιδρά με το οξυγόνο με ταχύτητα $k_{\text{obs}}=1,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και αποδίδεται στο ίδιο ριζικό ενδιάμεσο της 5f.

26p Διάλυμα της ένωσης 5f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $1,04 \times 10^{-4}$ M και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,58$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 100 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση στα 270 nm που αποσβαίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Ακόμα παρατηρείται η ασθενής απορρόφηση της 9-βρωμο-φλουορενυλικής ρίζας στα 510 nm προερχόμενη από την απλή διεγερμένη S_1 κατάσταση της 5f, η οποία φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Ριζικού τύπου ενδιάμεσο εικάζεται ότι κάνει την εμφάνισή του στα 420 nm, ενώ μειώνεται με κινητική πρώτης τάξης με σταθερά ταχύτητας που μετράται $k_{\text{obs}}=3,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, έτσι ώστε μετά το πέρας 30 μs να αποτυπώνεται μόνο το φάσμα του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου της 5f. Επίσης στα 300 nm, όπου παρατηρείται ένας ασθενής ώμος, η k_{obs} είναι $6,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και στα 340 nm $6,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

27p Διάλυμα της ένωσης 5f σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης $1,04 \times 10^{-4}$ M, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{266}=0,58$ /cm ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται έντονη απορρόφηση με μέγιστο στα 270 nm η οποία αντιστοιχεί σε ριζικού τύπου ενδιάμεσο της ένωσης 5f και ελαττώνεται με ρυθμό $k_{\text{obs}}=5,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, τέτοιοι ώστε μετά από χρόνο 15 μs να έχει μειωθεί στο μισό της αρχικής της έντασης. Ακόμα παρατηρείται μία πιο εκτενής κορυφή από τα 350 nm έως τα 500 nm με μέγιστο στα 420 nm, σήμα το οποίο προέρχεται από την απορρόφηση του photo-

Fries ενδιάμεσου της 5f που παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή. Το σήμα αυτού του σταθερού προϊόντος απομένει μετά από 3 μs , αφού στα 420 nm κάποια ρίζα της 5f φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και στα 338 nm, με $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Επιπλέον, οι μικρότερης έντασης απορροφήσεις στα 300 nm και 510 nm που εικάζεται ότι αντιστοιχούν στην 9-βρωμο-φλουορενυλική ρίζα, φθίνουν με παρόμοιες σταθερές ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και $k_{\text{obs}}=4,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα.

28p Διάλυμα της βενζοφαινόνης σε MeCN συγκέντρωσης $7,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,5 / \text{cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 4-5 mJ και η διάρκειά του 10 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης με μέγιστα λ_{max} στα 320 nm και στα 520 nm. Ακόμα παρατηρείται ένας μικρότερης έντασης ώμος στην περιοχή των 445 nm προερχόμενη κι αυτή από την τριπλή T_1 της βενζοφαινόνης, η οποία μειώνεται με κινητική πρώτης τάξης. Έτσι μετράται στα 320 nm $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ όσο και στα 445 nm. Επίσης στα 520 nm η k_{obs} είναι $3,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

29p Διάλυμα περιλενίου σε MeCN συγκέντρωσης $9,74 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $\text{OD}_{266}=0,5 / \text{cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 5-6 mJ και η διάρκειά του 10 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση με μέγιστα λ_{max} στα 315 nm και στα 540 nm, καθώς κι ένας μικρότερης έντασης ώμος στα 565 nm. Ακόμα παρατηρείται αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 405 nm και 430 nm προερχόμενη από την διέγερση μέρους του περιλενίου (αποχρωματισμός). Η κορυφή τόσο στα 315 nm όσο και στα 565 nm μειώνονται με την ίδια σταθερά ταχύτητας που μετράται $k_{\text{obs}}=3,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Επίσης στα 540 nm η $k_{\text{obs}}=7,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, τιμή σχεδόν διπλάσια σε σχέση με τις προαναφερθείσες απορροφήσεις. Η ταχύτητα «επαναφοράς» του περιλενίου στα 405 nm είναι $k_{\text{obs}}=3,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και στα 430 nm είναι $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

30p Διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN με την προσθήκη διαλύματος περιλενίου και σε ατμόσφαιρα αζώτου με συνολική $\text{OD}_{266}=0,50 / \text{cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο στα 390 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή

κατάσταση T_1 της ένωσης 1f. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{\min} στα 300 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται με το περιλένιο με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και η αρνητική απορρόφηση στα 300 nm σχεδόν επανέρχεται με $k_{\text{obs}}=6,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Όταν η τριπλή της 1f εξαφανιστεί τελείως τότε καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή T_1 του περιλενίου με μέγιστα στα 455 και 485 nm, οι οποίες σχηματίζονται με την ίδια σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=7,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Επιπλέον, στα 430 nm καταγράφεται το ισοσβεστικό σημείο του φάσματος απορρόφησης των δύο ενώσεων, όπου η τριπλή κατάσταση της μίας απορροφάται από την τριπλή της άλλης ενεργοποιώντας την.

31p Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με την προσθήκη διαλύματος περιλενίου και σε ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,5 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 266 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 3-4 mJ και η διάρκειά του 10 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο στα 320 και στα 540 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της βενζοφαινόνης. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{\min} στα 430 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής του περιλενίου. Η τριπλή της βενζοφαινόνης μειώνεται με το περιλένιο με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=8,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 320 nm και $k_{\text{obs}}=1,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm και η αρνητική απορρόφηση στα 430 nm επανέρχεται με την ίδια σταθερά ταχύτητας. Καθώς η τριπλή της βενζοφαινόνης εξαφανίζεται, καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή T_1 του περιλενίου με μέγιστα στα 420, 460 και 490 nm. Οι σταθερές ταχύτητας με τις οποίες σχηματίζονται συγκλίνουν στην τιμή $k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Τα μήκη κύματος στα οποία απορροφούν τα παραπάνω ενδιάμεσα προϊόντα παρουσιάζουν μικρές μετατοπίσεις εξαιτίας της υπέρθεσης των φασμάτων απορρόφησης των δύο ενώσεων.

Πειράματα παλμικής φωτόλυσης με χρήση αποσβέστη

Αν η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση της τριπλής κατάστασης μιας ένωσης είναι k_0 (στην k_0 περιλαμβάνονται όλες οι επιμέρους αντιδράσεις πρώτης ή

ψευδοπρώτης τάξης της τριπλής) και k_q είναι η σταθερά για την αντίδραση με έναν αποσβέστη τότε η παρατηρούμενη ταχύτητα k_{obs} θα είναι το άθροισμα:

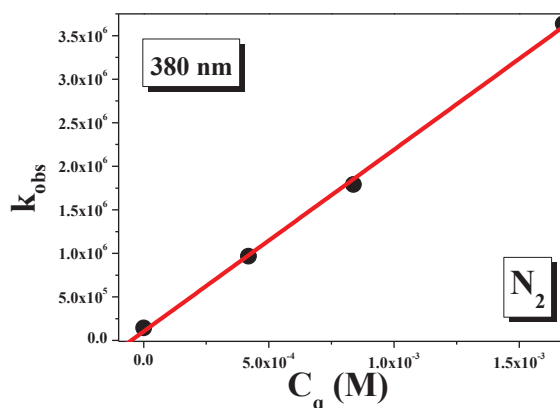
$$k_{obs} = k_0 + k_q[Q]$$

όπου $[Q]$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη. Η παράσταση της μεταβολής της k_{obs} με τη συγκέντρωση του αποσβέστη έχει για κλίση τη σταθερά k_q και για τετμημένη τη σταθερά ταχύτητας χωρίς τον αποσβέστη k_0 .

Στα πειράματα που έγιναν, η πορεία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την παρασκευή διαλυμάτων MeCN ή C₆H₁₂ κατάλληλης συγκέντρωσης, την απαέρωσή τους με τη χρήση ρεύματος αζώτου και την εισαγωγή σταδιακά ποσοτήτων του αποσβέστη. Ακολουθεί η ακτινοβολήση του δείγματος και η καταγραφή της κινητικής εξέλιξης των φαινομένων σε συγκεκριμένο μήκος κύματος:

1q Σε διάλυμα της ένωσης 1f συγκέντρωσης $C=3,47 \times 10^{-5}$ M σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,49$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	$1,44 \times 10^5$
$4,19 \times 10^{-4}$	$9,67 \times 10^5$
$8,38 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^6$
$1,68 \times 10^{-3}$	$3,63 \times 10^6$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 1,045 \times 10^5$$

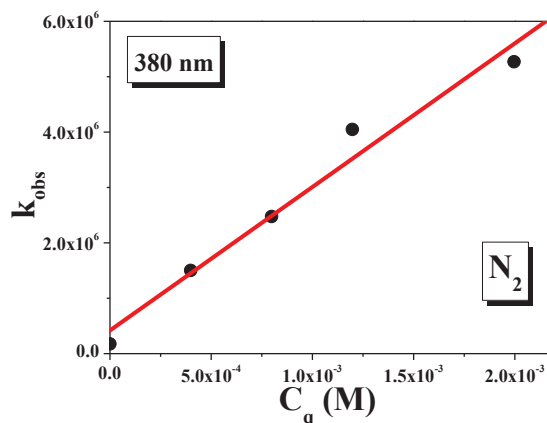
$$k_q = 2,087 \times 10^9 \text{ (R=0,998)}$$

στα 380 nm

2q Σε διάλυμα της ένωσης 1f συγκέντρωσης $C=3,31 \times 10^{-5}$ M σε κυκλοεξάνιο κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,50$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-

βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

[Q] mol/l	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$
0	$1,75 \times 10^5$
$3,99 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^6$
$7,98 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^6$
$1,20 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^6$
$2,00 \times 10^{-3}$	$5,27 \times 10^6$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

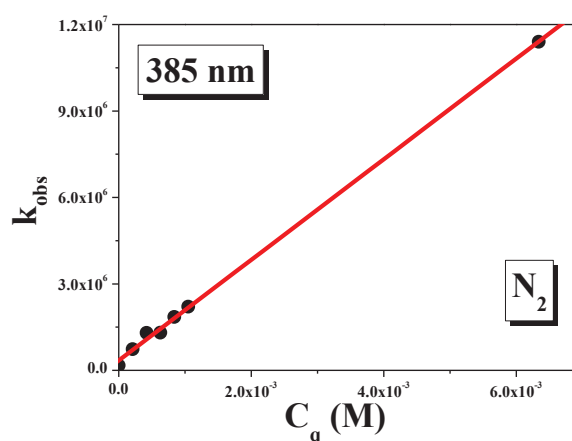
$$k_0 = 4,172 \times 10^5$$

$$k_q = 2,592 \times 10^9 \text{ (R=0,996)}$$

στα 380 nm

3q Σε διάλυμα της ένωσης 2f συγκέντρωσης $C=3,32 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε ακετονιτρίλιο κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,49 \text{ /cm}$ προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

[Q] mol/l	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$
0	$1,67 \times 10^5$
$2,10 \times 10^{-4}$	$7,35 \times 10^5$
$4,20 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^6$
$6,30 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^6$
$8,40 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^6$
$1,05 \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^6$
$6,34 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^7$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

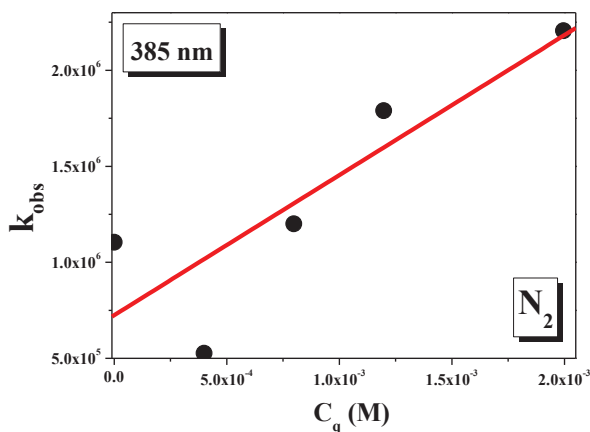
$$k_0 = 3,40 \times 10^5$$

$$k_q = 1,75 \times 10^9 \text{ (R=0,999)}$$

στα 385 nm

4q Σε διάλυμα της ένωσης 2f συγκέντρωσης $C=3,47 \times 10^{-5}$ M σε κυκλοεξάνιο κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,50$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμεθύλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμεθύλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	$1,10 \times 10^6$
$3,99 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^5$
$7,98 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^6$
$1,20 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^6$
$2,00 \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^6$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

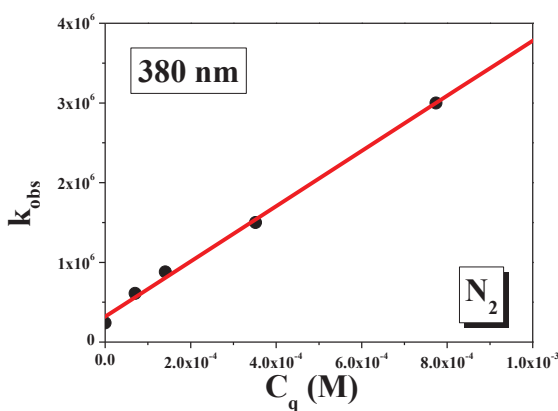
$$k_0 = 7,25 \times 10^5$$

$$k_q = 7,29 \times 10^8 \text{ (R=0,997)}$$

στα 385 nm

5q Σε διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $C=3,47 \times 10^{-5}$ M σε κυκλοεξάνιο κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με $OD_{266}=0,50$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμεθύλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμεθύλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	$2,40 \times 10^5$
$7,04 \times 10^{-5}$	$6,10 \times 10^5$
$1,41 \times 10^{-4}$	$8,80 \times 10^5$
$3,52 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^6$
$7,74 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^6$
$1,55 \times 10^{-3}$	$8,80 \times 10^6$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 3,20 \times 10^5$$

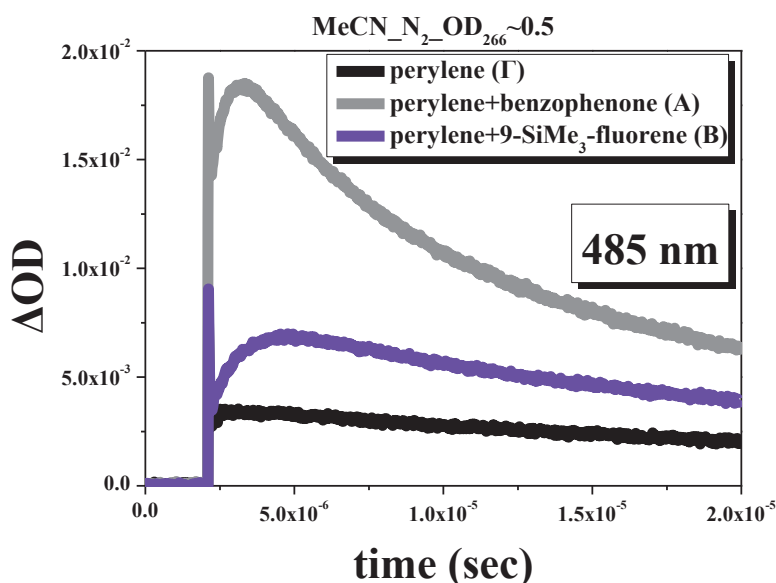
$$k_q = 3,46 \times 10^9 \text{ (R=0,989)}$$

στα 380 nm

Πειράματα προσδιορισμού κβαντικής απόδοσης τριπλής με περιλένιο

Η φωτονιακή απόδοση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης της ένωσης 1f υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία που αναλύθηκε στο θεωρητικό τμήμα του συγγράμματος. Σαν πρότυπο ακτινόμετρο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα βενζοφαινόνης σε ακετονιτρίλιο, της οποίας η παραγωγή τριπλής κατάστασης είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία με τιμές $\Phi_{\text{T1}}=1$ και $\epsilon_{\text{BPT1}}=6.25 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ στα 525 nm και διάλυμα ναφθαλενίου σε κυκλοεξάνιο με $\Phi_{\text{T1}}=0.75$ και $\epsilon_{\text{BPT1}}=1.32 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ στα 425 nm.

Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $\text{OD}_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με laser 266 nm πλάτους παλμού 20 ns. Προστίθεται διάλυμα περιλενίου σε MeCN συγκέντρωσης $C=1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Καταγράφεται η απορρόφηση στα 485 nm της τριπλής σε συνάρτηση με το χρόνο (κινητικό προφίλ A). Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN ίδιας οπτικής πυκνότητας. Μετά την προσθήκη του διαλύματος περιλενίου, λαμβάνεται το κινητικό προφίλ B στα 485 nm. Η μέτρηση Γ περιλαμβάνει το κινητικό αποτύπωμα στο ίδιο μήκος κύματος διαλύματος περιλενίου συγκέντρωσης $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ που ακτινοβολείται με laser 266 nm πλάτους παλμού 20 ns σε ατμόσφαιρα αζώτου. Οι μετρήσεις A, B και Γ αποτελούν το μέσο όρο μιας σειράς τιμών που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές έντασης του laser και απεικονίζονται στα γραφήματα που ακολουθούν:



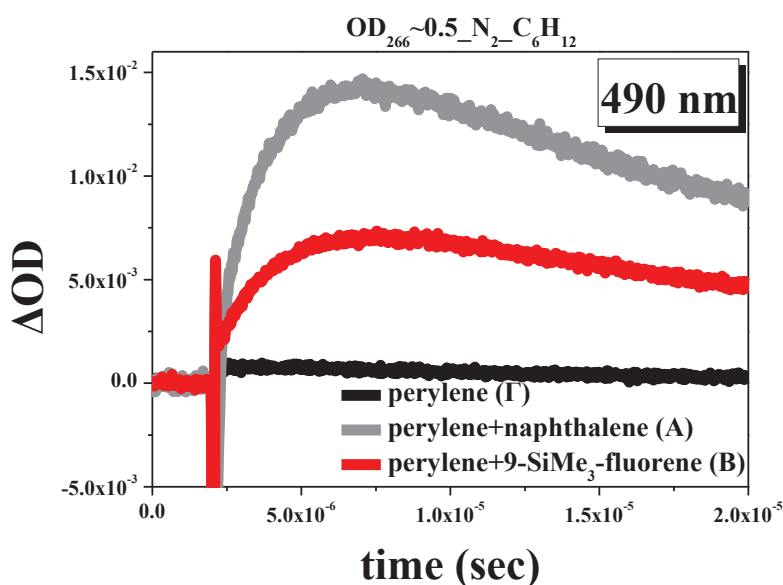
Η φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 1f σε ακετονιτρίλιο, υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{\Phi_{T_1}^{1f}}{\Phi_{T_1}^{BP}} = \frac{OD_{485nm}^{1f}(B) - OD_{485nm}^P(\Gamma)}{OD_{485nm}^{BP}(A) - OD_{485nm}^P(\Gamma)} \Rightarrow \Phi_{T_1}^{1f} = \Phi_{T_1}^{BP} \times \frac{\Delta OD_{485nm}^{1f+P}}{\Delta OD_{485nm}^{BP+P}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Phi_{T_1}^{1f} = 1 \times \frac{3,714 \times 10^{-3}}{1,522 \times 10^{-2}} = 0,244$$

$$\Phi_T = 24.4 \%$$

Διάλυμα ναφθαλενίου σε C₆H₁₂ με OD₂₆₆ = 0,50 cm⁻¹ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με laser 266 nm πλάτους παλμού 20 ns. Αμέσως προστίθεται διάλυμα περιλενίου σε C₆H₁₂ συγκέντρωσης C=2.5 mM. Καταγράφεται η απορρόφηση στα 490 nm της τριπλής σε συνάρτηση με το χρόνο (κινητικό προφίλ A). Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN ίδιας οπτικής πυκνότητας. Μετά την προσθήκη του διαλύματος περιλενίου, λαμβάνεται το κινητικό προφίλ B στα 490 nm. Η μέτρηση Γ περιλαμβάνει το κινητικό αποτύπωμα στο ίδιο μήκος κύματος διαλύματος περιλενίου συγκέντρωσης 2.5 mM που ακτινοβολείται με laser 266 nm πλάτους παλμού 20 ns σε ατμόσφαιρα αζώτου. Οι μετρήσεις A, B και Γ αποτελούν το μέσο όρο μιας σειράς τιμών που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές έντασης του laser και απεικονίζονται στα γραφήματα που ακολουθούν:



Η φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 1f σε κυκλοεξάνιο, υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{\Phi_{T_1}^{1f}}{\Phi_{T_1}^N} = \frac{OD_{490nm}^{1f}(B) - OD_{490nm}^P(\Gamma)}{OD_{490nm}^N(A) - OD_{490nm}^P(\Gamma)} \Rightarrow \Phi_{T_1}^{1f} = \Phi_{T_1}^N \times \frac{\Delta OD_{490nm}^{1f+P}}{\Delta OD_{490nm}^{N+P}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Phi_{T_1}^{1f} = 0,75 \times \frac{6,588 \times 10^{-3}}{1,394 \times 10^{-2}} = 0,3544$$

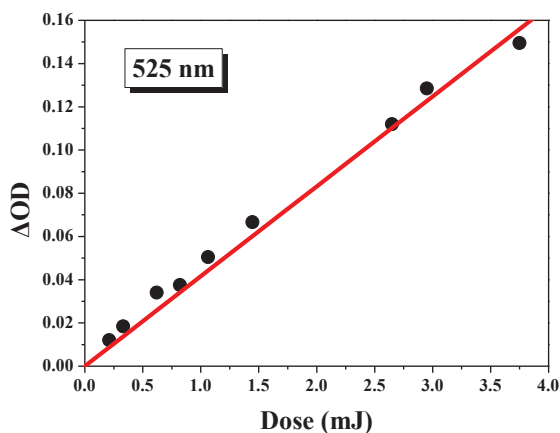
$$\Phi_T = 35.44 \%$$

Πειράματα ακτινομετρίας με παλμική φωτόλυση

Η φωτονιακή απόδοση μιας σειράς ενώσεων υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία που αναλύθηκε στο θεωρητικό τμήμα του συγγράμματος. Σαν πρότυπο ακτινόμετρο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο και ακετονιτρίλιο, της οποίας η παραγωγή τριπλής κατάστασης είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία με τιμές $\Phi_{T_1} = 1$ και $\epsilon_{BPT_1} = 6.25 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ στα 525 nm σε ακετονιτρίλιο και $\Phi_{T_1} = 1$ και $\epsilon_{BPT_1} = 7.22 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ στα 530 nm σε κυκλοεξάνιο. Τα γραφήματα που ακολουθούν είναι της μορφής $\Delta OD = m_i \times (\text{Dose})$, όπου m_i παριστά την κλίση της κάθε ευθείας.

1a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $OD_{266} = 0,60 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

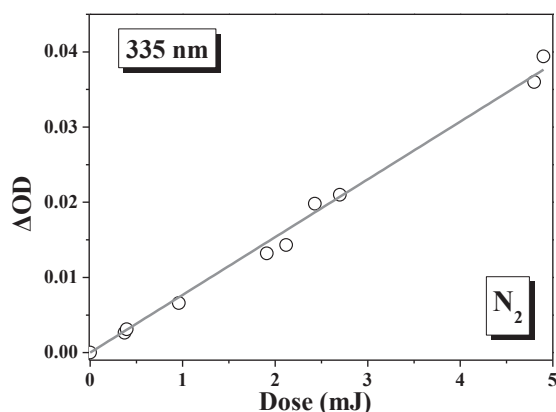
Dosis (mJ)	ΔOD
3.75	0.1495
1.4467	0.06665
0.6205	0.034
0.21	0.012
0.8204	0.03755
2.95	0.1285
2.65	0.112
1.0628	0.05045
0.3315	0.0184



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT_1} = 1,370 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 1b με $OD_{266} = 0,60 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 1b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

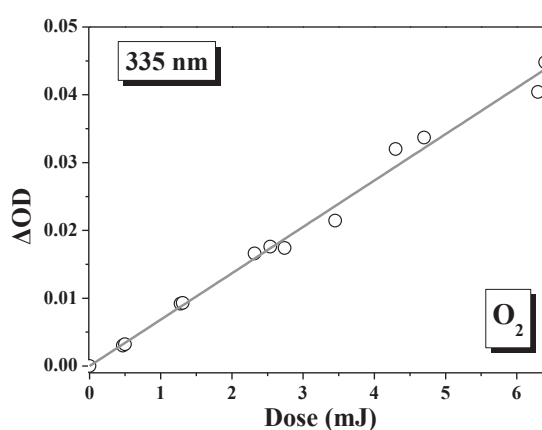
Dosis (mJ)	ΔOD
0	0
0.374	0.00264
0.396	0.0031
0.96	0.0066
1.91	0.0132
2.12	0.0143
2.43	0.0198
2.7	0.021
4.8	0.036
4.9	0.0394



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 7,680 \times 10^{-3}$ ($R=0,997$).

Διάλυμα της ένωσης 1b σε MeCN με $OD_{266} = 0,60 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του photo-Fries προϊόντος της 1b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
0	0
0.468	0.003
0.5	0.0032
1.28	0.0092
1.31	0.0093
2.32	0.0166
2.538	0.0176
2.74	0.0174
3.45	0.02145
4.3	0.032
4.7	0.0337
6.3	0.0404
6.4	0.0448



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 6,840 \times 10^{-3}$ ($R=0,996$).

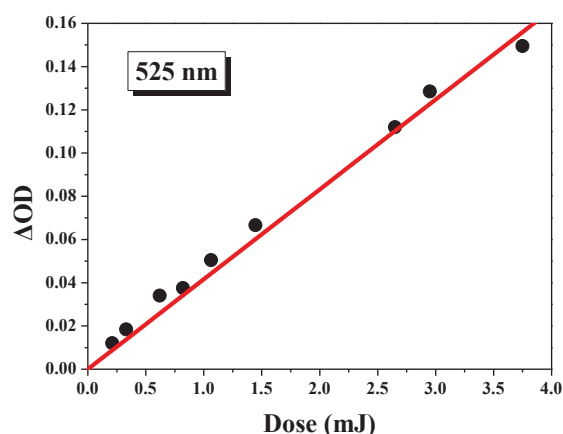
Θεωρώντας τη φωτονιακή απόδοση του photo-Fries ενδιάμεσου της 1b ίση με ένα, υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας στα 335 nm :

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \Phi_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.00684}{0.0137 \times 1} \times 1 = 3120$$

$$\varepsilon_{\text{CHT}} = 3120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

2a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $\text{OD}_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

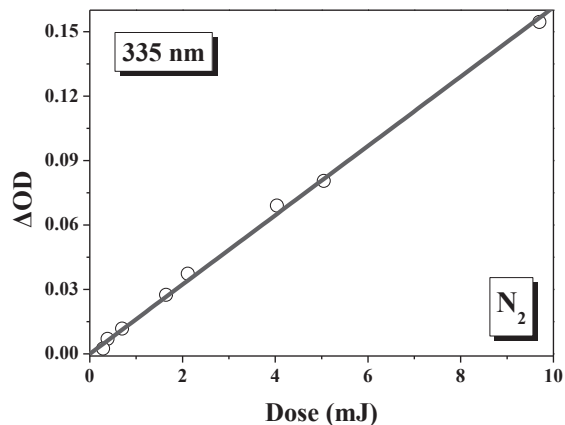
Dosis (mJ)	ΔOD
3.75	0.1495
1.4467	0.06665
0.6205	0.034
0.21	0.012
0.8204	0.03755
2.95	0.1285
2.65	0.112
1.0628	0.05045
0.3315	0.0184



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT_1} = 2,146 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 2b με $\text{OD}_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 2b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

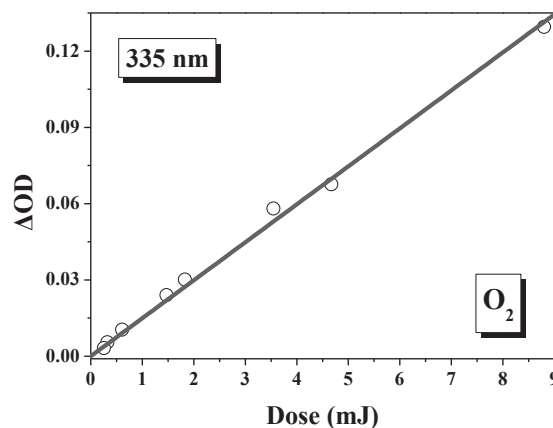
Dosis (mJ)	ΔOD
9.7	0.1545
5.049	0.08045
4.0385	0.06905
2.11437	0.03735
1.645	0.0275
0.6984	0.0117
0.38297	0.007
0.28634	0.00244



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,713 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της ένωσης 2b σε MeCN με $OD_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του photo-Fries προϊόντος της 2b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

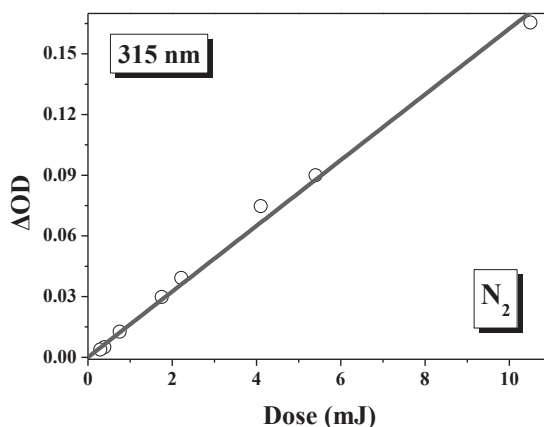
Dosis (mJ)	ΔOD
8.8	0.1295
4.671	0.0676
3.5465	0.05805
1.82655	0.0301
1.47	0.024
0.6084	0.01049
0.32465	0.00545
0.25682	0.00317



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,639 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της 2b με $OD_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 315 nm της 2b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

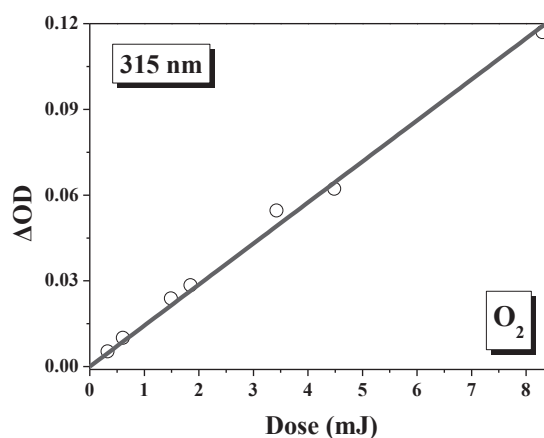
Dosis (mJ)	ΔOD
10.5	0.1655
5.4	0.08995
4.1	0.0747
2.214	0.03925
1.75	0.0298
0.756	0.01265
0.3888	0.005
0.29225	0.00381



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,625 \times 10^{-2}$ ($R=0,997$).

Διάλυμα της ένωσης 2b σε MeCN με $OD_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 315 nm της 2b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
8.3	0.117
4.482	0.06225
3.4235	0.0546
1.84869	0.02845
1.4875	0.02385
0.6084	0.01009
0.32659	0.0053



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,435 \times 10^{-2}$ ($R=0,997$).

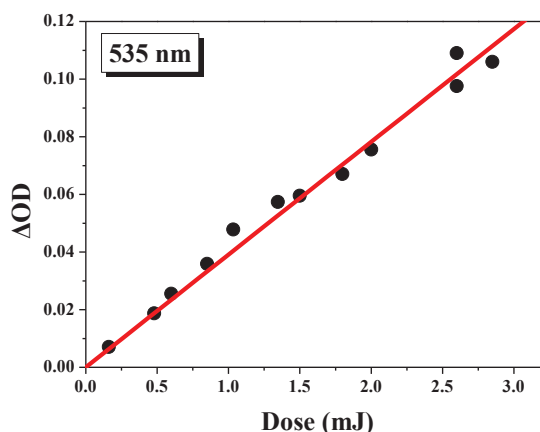
Θεωρώντας τη φωτονιακή απόδοση του photo-Fries ενδιάμεσου της 2b ίση με ένα, υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας στα 335 nm:

$$\epsilon_x = \frac{\mathcal{E}_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \Phi_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.01639}{0.02146 \times 1} \times 1 = 4474$$

$$\epsilon_{\text{CHT}} = 4474 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

3a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο με $\text{OD}_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 535 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

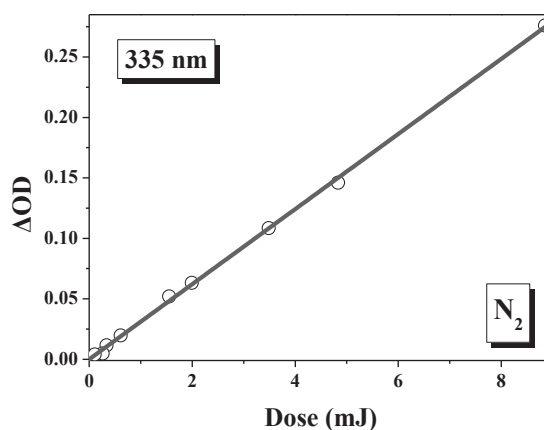
Dosis (mJ)	ΔOD
2.6	0.109
1.49875	0.05955
1.0335	0.0478
0.4788	0.01875
0.162	0.00709
0.5985	0.0255
1.3455	0.05735
1.7985	0.06705
0.8502	0.0359
2.85	0.106
2.6	0.09755
2	0.07555



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{\text{BPT1}} = 7,287 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της 3b με $\text{OD}_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο, στο οποίο προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 3b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

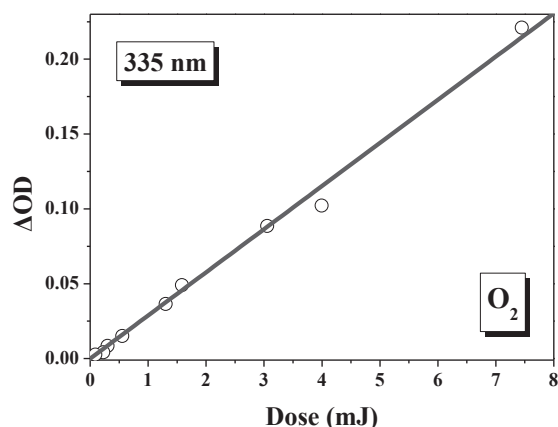
Dosis (mJ)	ΔOD
8.85	0.276
4.833	0.146
3.485	0.1085
1.9926	0.06325
1.5517	0.05197
0.612	0.01975
0.3402	0.01145
0.26273	0.00481
0.10773	0.00398



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 3,106 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της ένωσης 3b σε κυκλοεξάνιο, στο οποίο προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου, με $OD_{266} = 0,30 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 335 nm του σταθερού photo-Fries ενδιάμεσου της 3b σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
7.45	0.221
3.996	0.1022
3.0545	0.08855
1.58301	0.04905
1.30375	0.0364
0.5544	0.01505
0.30132	0.00852
0.2273	0.00416
0.09072	0.00258



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 2,725 \times 10^{-2}$ ($R=0,996$).

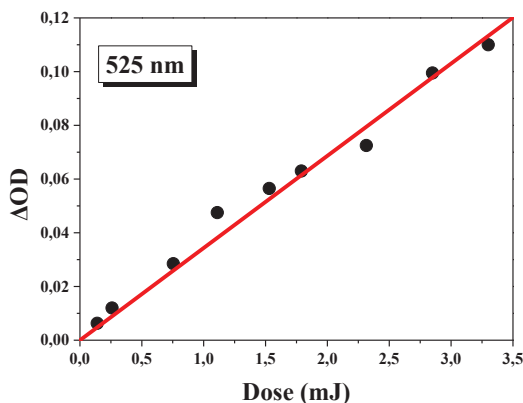
Η φωτονιακή απόδοση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 3b με δεδομένο το ϵ του (μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού) στα 335 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \epsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{7220 \times 0.02725}{0.07287 \times 3568} \times 1 = 0.7567$$

$$\Phi_{\text{CHT}} = 75.7 \%$$

4a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

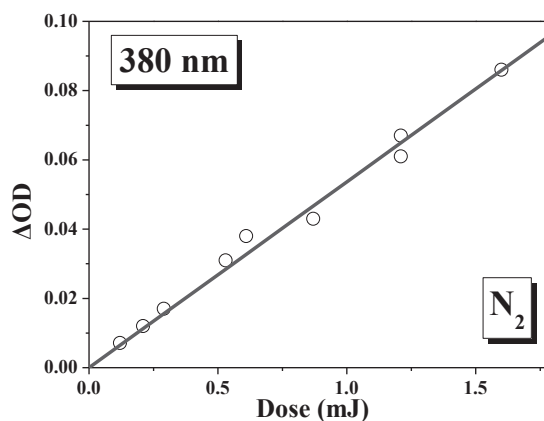
Dosis (mJ)	ΔOD
2.315	0.0725
1.79	0.063
0.755	0.0285
0.26	0.012
0.14	0.0063
3.3	0.11
1.53	0.0565
1.11	0.0475
2.85	0.0995



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT1} = 4,076 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 1f με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 1f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

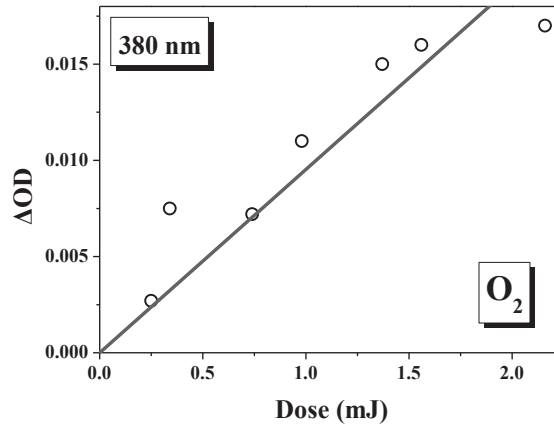
Dosis (mJ)	ΔOD
1.21	0.067
0.53	0.031
0.21	0.012
0.12	0.0071
1.6	0.086
0.87	0.043
0.61	0.038
0.29	0.017
1.21	0.061



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 5,366 \times 10^{-2}$ ($R=0,995$).

Διάλυμα της ένωσης 1f σε MeCN με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής κατάστασης της 1f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
1.56	0.016
2.16	0.017
0.74	0.0072
0.25	0.0027
0.98	0.011
0.34	0.0075
1.37	0.015



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 9,530 \times 10^{-3}$ ($R=0,988$).

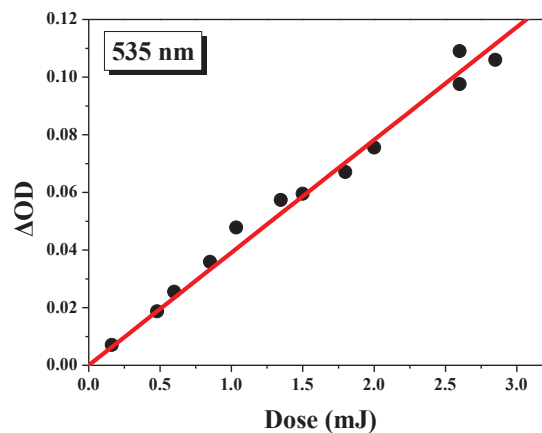
Θεωρώντας γνωστή τη φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 1f (μέθοδος περιλενίου), υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας στα 380 nm :

$$\epsilon_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \Phi_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.04413}{0.04076 \times 0.24} \times 1 = 28175$$

$$\epsilon_T = 28175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

5a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 535 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

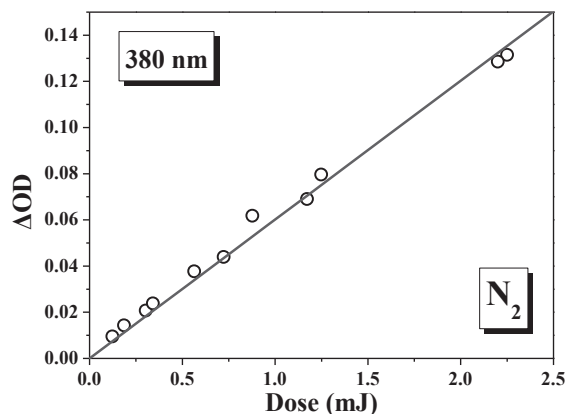
Dosis (mJ)	ΔOD
2.6	0.109
1.49875	0.05955
1.0335	0.0478
0.4788	0.01875
0.162	0.00709
0.5985	0.0255
1.3455	0.05735
1.7985	0.06705
0.8502	0.0359
2.85	0.106
2.6	0.09755
2	0.07555



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT_1} = 3,912 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της 1f με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 1f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

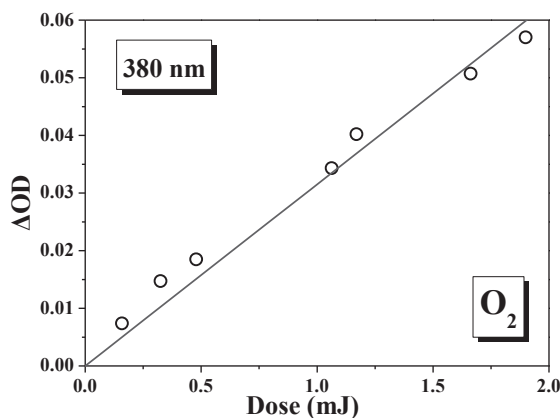
Dosis (mJ)	ΔOD
1.248	0.0796
0.5643	0.0377
0.186	0.0143
0.7227	0.0439
0.3029	0.0207
2.25	0.1315
1.1718	0.069
0.8775	0.0618
0.342	0.0238
0.123	0.00952
2.2	0.1285



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 6,014 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της ένωσης 1f σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής κατάστασης της 1f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
1.6623	0.0507
1.17	0.0402
0.4788	0.0185
0.159	0.00739
1.9	0.057
1.0628	0.0343
0.3249	0.0147



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 3,151 \times 10^{-2}$ ($R=0,997$).

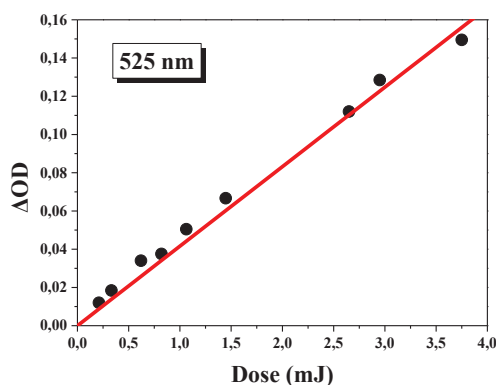
Η φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 1f με δεδομένο το ϵ της (μέθοδος singlet depletion) στα 380 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \epsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{7220 \times 0.02863}{0.03912 \times 32178} \times 1 = 0.1642$$

$$\Phi_T = 16.4 \%$$

6a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

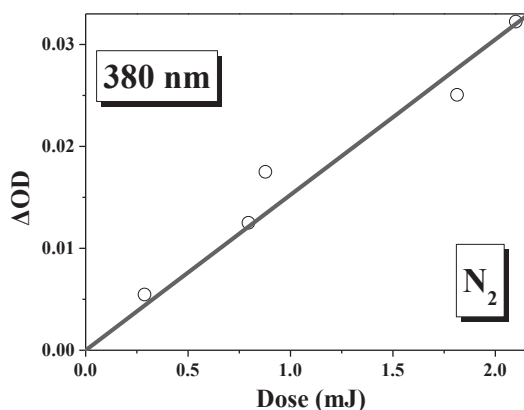
Dosis (mJ)	ΔOD
3.75	0.1495
1.4467	0.06665
0.6205	0.034
0.21	0.012
0.8204	0.03755
2.95	0.1285
2.65	0.112
1.0628	0.05045
0.3315	0.0184



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT_1} = 4,076 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 2f με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 2f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

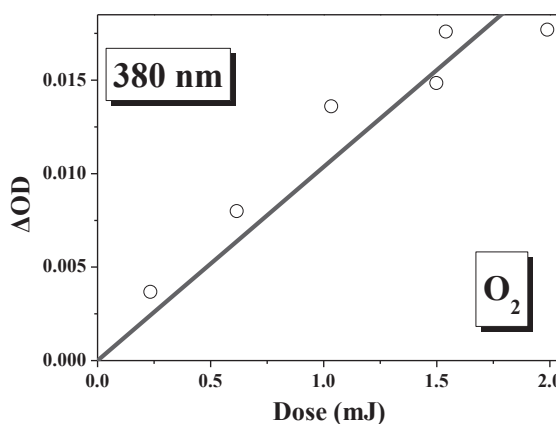
Dosis (mJ)	ΔOD
1.8135	0.02505
0.79515	0.0125
0.288	0.00547
2.1	0.03225
0.8775	0.0175



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,525 \times 10^{-2}$ ($R=0,981$).

Διάλυμα της ένωσης 2f σε MeCN με $OD_{266} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής κατάστασης της 2f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
1.98925	0.0177
1.5405	0.0176
0.6156	0.00799
0.234	0.00368
1.49875	0.01485
1.0335	0.0136



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,036 \times 10^{-2}$ ($R=0,995$).

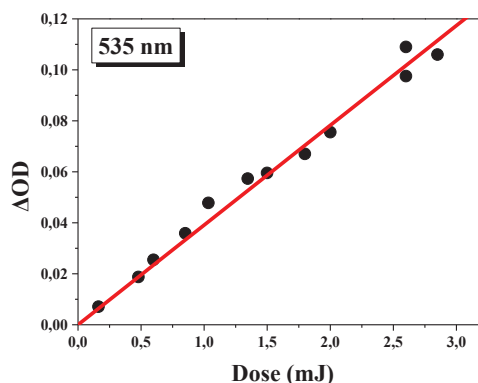
Θεωρώντας γνωστή τη φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 2f (μέθοδος περιλενίου), υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας στα 380 nm:

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \Phi_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.00489}{0.04076 \times 0.0284} \times 1 = 26402$$

$$\varepsilon_T = 26402 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

7a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 535 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

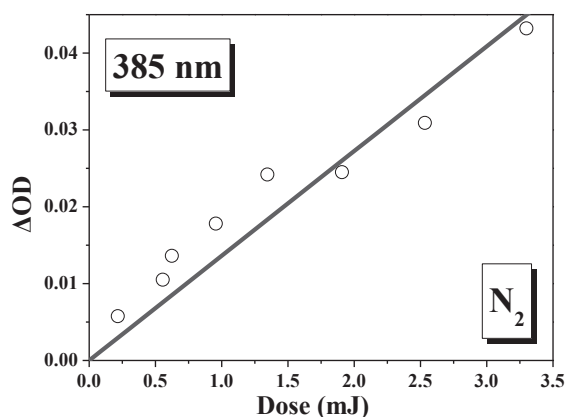
Dosis (mJ)	ΔOD
2.6	0.109
1.49875	0.05955
1.0335	0.0478
0.4788	0.01875
0.162	0.00709
0.5985	0.0255
1.3455	0.05735
1.7985	0.06705
0.8502	0.0359
2.85	0.106
2.6	0.09755
2	0.07555



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT1} = 3,912 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της 2f με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 385 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 1f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
0.216	0.00576
0.55575	0.0105
0.62415	0.0136
0.9555	0.0178
1.3455	0.0242
1.9075	0.0245
2.53425	0.0309
3.3	0.0432

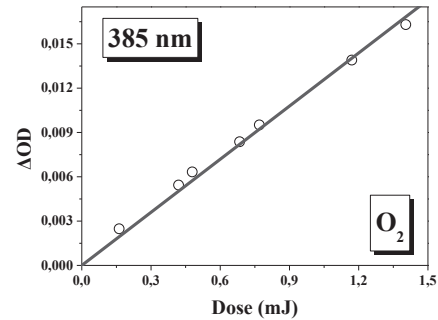


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,363 \times 10^{-2}$ ($R=0,996$).

Διάλυμα της ένωσης 2f σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η

απορρόφηση στα 385 nm της τριπλής κατάστασης της 2f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
1.17	0.0139
0.4788	0.00633
0.162	0.002481.9
1.404	0.0163
0.684	0.00837
0.7695	0.00951
0.4194	0.00544



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,198 \times 10^{-2}$ (R=0,999).

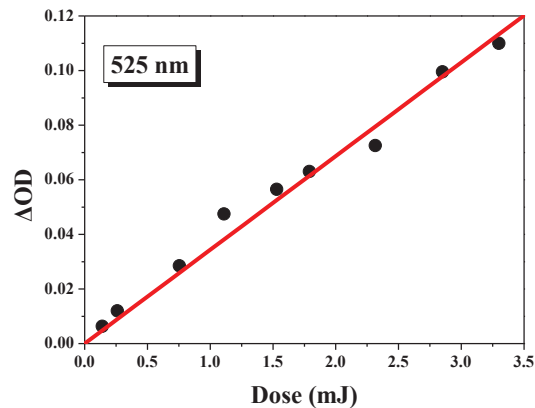
Η φωτονιακή απόδοση της τριπλής της 2f με δεδομένο το ϵ της (μέθοδος singlet depletion) στα 385 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \epsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{7220 \times 0.00165}{0.03912 \times 26085} \times 1 = 0.012$$

$$\Phi_T = 1.2 \%$$

8a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $OD_{266} = 0,48 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

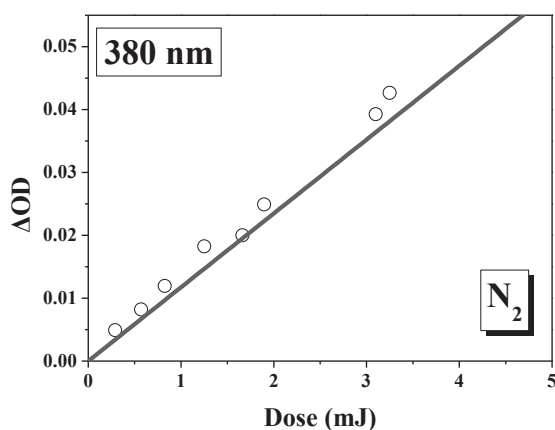
Dosis (mJ)	ΔOD
2.315	0.0725
1.79	0.063
0.755	0.0285
0.26	0.012
0.14	0.0063
3.3	0.11
1.53	0.0565
1.11	0.0475
2.85	0.0995



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT_1} = 3,433 \times 10^{-2}$ (R=0,999).

Διάλυμα της 4f με $OD_{266} = 0,48 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 4f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

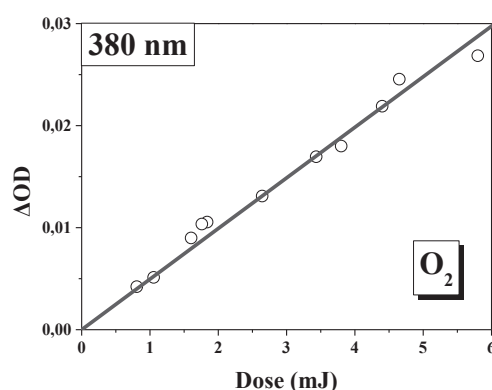
Dosis (mJ)	ΔOD
1.8964	0.0249
0.8245	0.01195
0.291	0.00491
3.1	0.03925
1.6623	0.02
1.2512	0.01825
0.5695	0.00821
3.25	0.04265



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,174 \times 10^{-2}$ ($R=0,992$).

Διάλυμα της ένωσης 4f σε MeCN με $OD_{266} = 0,48 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της τριπλής κατάστασης της 4f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
4.65	0.02455
2.6433	0.0131
1.8377	0.01055
0.8075	0.00422
5.8	0.02685
3.4335	0.01695
1.054	0.00513
3.8	0.018
4.4	0.0219
1.7595	0.01035
1.6031	0.00899



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 4,96 \times 10^{-3}$ ($R=0,992$).

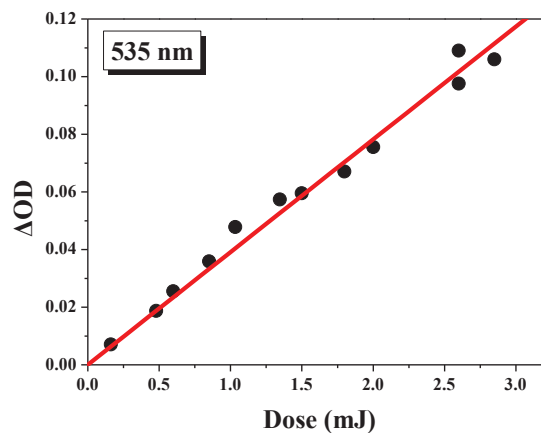
Η φωτονιακή απόδοση του photo-Fries ενδιάμεσου της 4f με δεδομένο το ϵ του (μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού) στα 380 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\varepsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \varepsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.00496}{0.03433 \times 3852} \times 1 = 0.2344$$

$$\Phi_{\text{CHT}} = 23.4 \%$$

9a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο με $\text{OD}_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 535 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

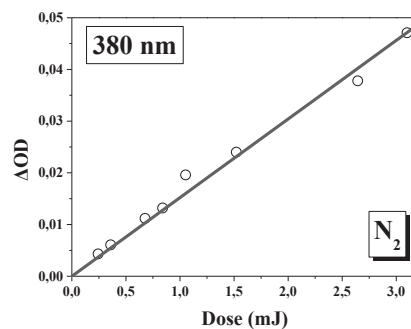
Dosis (mJ)	ΔOD
2.6	0.109
1.49875	0.05955
1.0335	0.0478
0.4788	0.01875
0.162	0.00709
0.5985	0.0255
1.3455	0.05735
1.7985	0.0359
2.85	0.106
2.6	0.09755
2	0.07555



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT1} = 3,912 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 4f με $\text{OD}_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου της 4f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

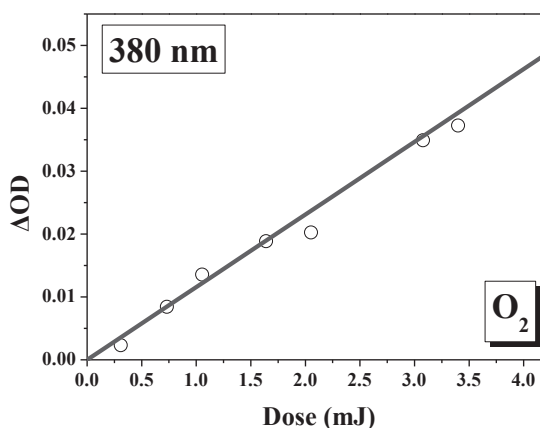
Dosis (mJ)	ΔOD
1.521	0.024
0.6769	0.0112
0.243	0.00432
0.3588	0.00607
0.8396	0.0132
3.1	0.0471
2.6433	0.0378
1.0521	0.0196



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,521 \times 10^{-2}$ ($R=0,996$).

Διάλυμα της ένωσης 4f σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm του photo-Fries ενδιάμεσου της 4f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
3.4	0.03725
2.052	0.02025
1.64	0.01885
0.73075	0.00843
0.3096	0.0023
3.078	0.0349
1.0545	0.01355



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,156 \times 10^{-2}$ ($R=0,994$).

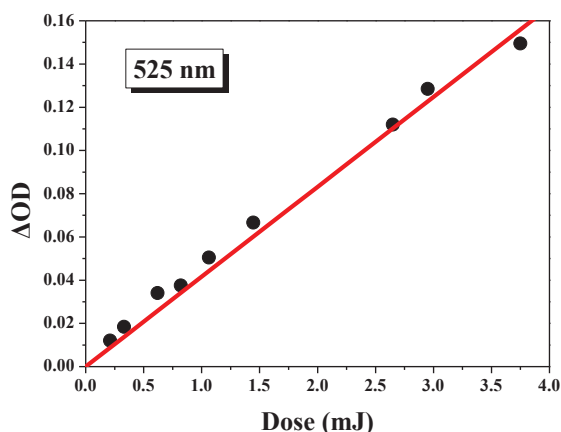
Η φωτονιακή απόδοση του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου της 4f με δεδομένο το ϵ του (μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού) στα 380 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \epsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{7220 \times 0.01156}{0.03912 \times 5306} \times 1 = 0.4021$$

$$\Phi_{\text{CHT}} = 40.2 \%$$

10a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 525 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

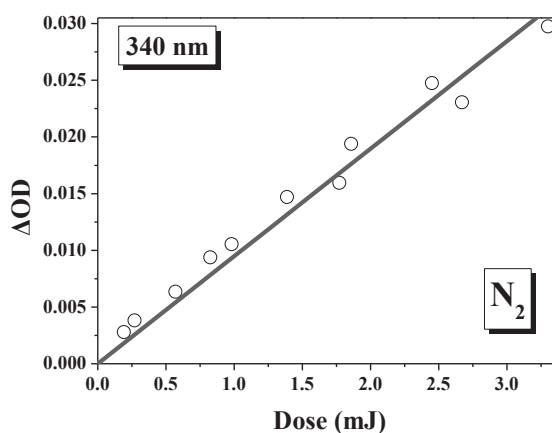
Dosis (mJ)	ΔOD
3.75	0.1495
1.4467	0.06665
0.6205	0.034
0.21	0.012
0.8204	0.03755
2.95	0.1285
2.65	0.112
1.0628	0.05045
0.3315	0.0184



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT1} = 4,159 \times 10^{-2}$ ($R=0,999$).

Διάλυμα της 5f με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 340 nm της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

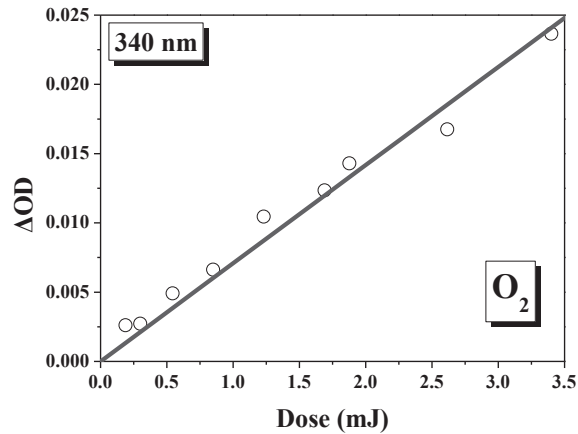
Dosis (mJ)	ΔOD
3.3	0.02975
1.77125	0.01595
1.38805	0.0147
0.5695	0.00636
0.192	0.00279
2.45	0.02475
0.981	0.01055
2.6705	0.02305
1.85725	0.0194
0.8245	0.00937
0.27	0.00381



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 9,49 \times 10^{-3}$ ($R=0,992$).

Διάλυμα της ένωσης 5f σε MeCN με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 340 nm της τριπλής κατάστασης της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
2.616	0.01675
1.8768	0.0143
0.85	0.00662
0.3	0.00272
3.4	0.02365
1.6895	0.01235
1.23165	0.01045
0.544	0.00492
0.189	0.00261



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 7,08 \times 10^{-3}$ ($R=0,994$).

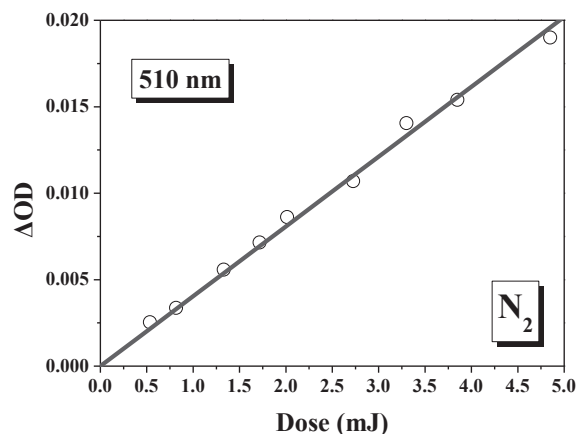
Η φωτονιακή απόδοση του photo-Fries ενδιάμεσου της 5f με δεδομένο το ϵ του (μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού) στα 340 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\epsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \epsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{6250 \times 0.00708}{0.04159 \times 2635} \times 1 = 0.404$$

$$\Phi_{\text{CHT}} = 40.4 \%$$

Διάλυμα της 5f με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε MeCN σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 510 nm της 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

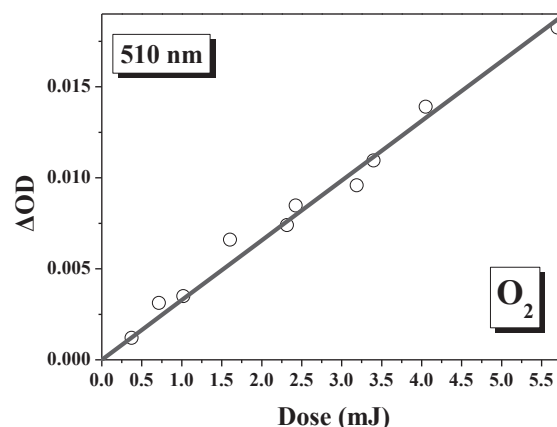
Dosis (mJ)	ΔOD
4.85	0.019
2.725	0.0107
2.01365	0.00861
0.816	0.00337
3.85	0.0154
3.3	0.01405
1.71675	0.00715
1.3294	0.00558
0.5355	0.002547



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 4,04 \times 10^{-3}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της ένωσης 5f σε MeCN με $OD_{266} = 0,50 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 510 nm της 9-βρωμο-9-φλουορενυλικής ρίζας της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

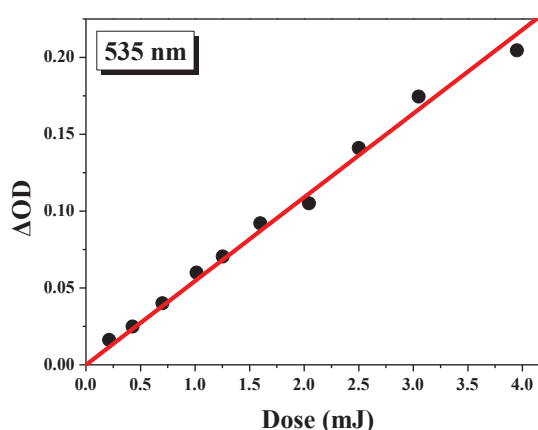
Dosis (mJ)	ΔOD
4.05	0.0139
2.31625	0.0074
1.6031	0.0066
0.714	0.00312
5.7	0.01825
3.18825	0.00958
2.4242	0.00848
1.02	0.0035
0.372	0.00121
3.4	0.01095



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 3,28 \times 10^{-3}$ ($R=0,993$).

11a Διάλυμα βενζοφαινόνης σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,58 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 535 nm της τριπλής σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

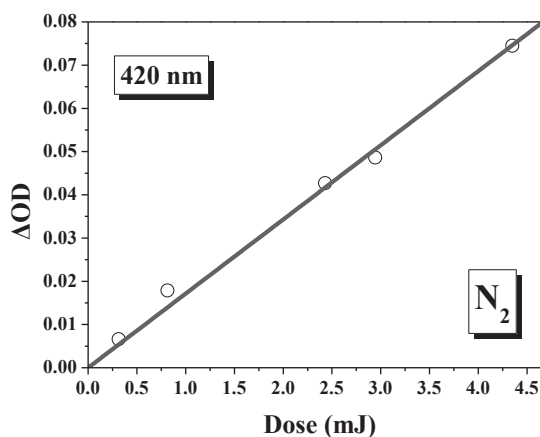
Dosis (mJ)	ΔOD
3.95	0.2045
2.0435	0.105
1.599	0.092
0.7011	0.04
0.213	0.0162
3.05	0.1745
2.5	0.141
1.2535	0.0704
1.014	0.06
0.4275	0.0249



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_{BPT1} = 5,267 \times 10^{-2}$ ($R=0,997$).

Διάλυμα της 5f με $OD_{266} = 0,58 \text{ cm}^{-1}$ σε κυκλοεξάνιο σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 420 nm του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

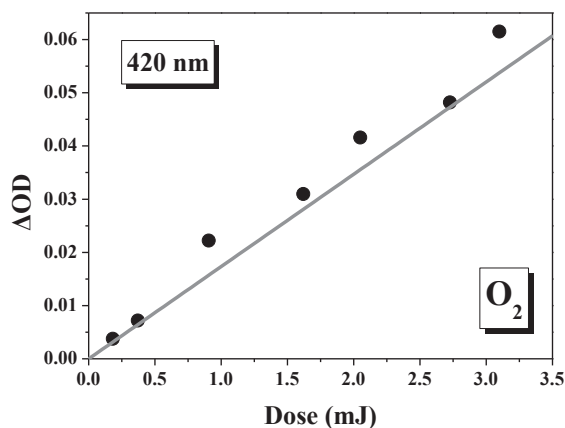
Dosis (mJ)	ΔOD
4.35	0.0745
2.43	0.0427
0.814	0.01785
0.3132	0.00659
2.943	0.0486



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,766 \times 10^{-2}$ ($R=0,986$).

Διάλυμα της ένωσης 5f σε κυκλοεξάνιο με $OD_{266} = 0,58 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους παλμού 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 420 nm του photo-Fries ενδιαμέσου της 5f σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD
2.727	0.0482
2.05	0.0416
0.9065	0.0222
0.3708	0.0072
0.18274	0.00376
3.1	0.0615
1.62	0.03095



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,734 \times 10^{-2}$ ($R=0,981$).

Η φωτονιακή απόδοση του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου της 5f με δεδομένο το ϵ του (μέθοδος χρωματομετρικού προσδιορισμού) στα 420 nm, υπολογίζεται ως εξής:

$$\Phi_x = \frac{\varepsilon_{BPT_1} \times m_x}{m_{BPT_1} \times \varepsilon_x} \times \Phi_{BPT_1} = \frac{7220 \times 0.01734}{0.05267 \times 3931} \times 1 = 0.605$$

$\Phi_{\text{CHT}} = 60.5 \%$

Φάσματα παλμικής ραδιόλυσης

Τα πειράματα παλμικής ραδιόλυσης πραγματοποιήθηκαν με στόχο την αναπαραγωγή των φασμάτων των ριζικού τύπου ενδιάμεσων με μια επιπλέον μέθοδο, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στην ταυτοποίηση των φασμάτων που καταγράφηκαν με τη μέθοδο της παλμικής φωτόλυσης με laser.

1pr Διάλυμα της ένωσης 4b συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Μόλις 75 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 310 nm το οποίο μειώνεται με κινητική πρώτης τάξης και $k_{\text{obs}} = 5,21 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, καθώς και μια δευτερεύουσα κορυφή στα 460 nm, η οποία αποσβαίνει ταχύτερα με $k_{\text{obs}} = 3,78 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και αποδίδεται πιθανώς στον διαλύτη. Σε χρόνο 1 μs καταγράφεται η απορρόφηση που παραμένει σαφώς ελαττωμένη, με $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ από την κατιοντική ρίζα της 1b.

2pr Διάλυμα της ένωσης 4b συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Σε χρόνο 1,6 μs μετά τον παλμό έχει εξαφανιστεί η κορυφή στα 310 nm με $k_{\text{obs}} = 8,23 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Παρόλο που το χρονικό παράθυρο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί μεγάλο για την καταγραφή κάποιου είδους ριζικού, ωστόσο το σήμα στα 310 nm είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην βενζυλική ρίζα.

3pr Διάλυμα της ένωσης 1b συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Μόλις 75 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 310 nm το οποίο μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}} = 7,25 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, καθώς και μια δευτερεύουσα κορυφή στα 480 nm. Σε χρόνο 1 μs καταγράφεται η απορρόφηση

που αποδίδεται στη βενζυλική ρίζα, με $\lambda_{\max}=310$ nm, ενώ το σήμα στα 480 nm που πιθανώς οφείλεται στο διαλύτη, έχει μηδενιστεί.

4pr Διάλυμα της ένωσης 1b συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Μόλις 75 ns μετά τον παλμό στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται ένας ώμος στα 310 nm ο οποίος μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=8,27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, καθώς και μια κορυφή στα 480 nm. Σε χρόνο 1 μs η βενζυλική ρίζα με $\lambda_{\max}=310$ nm έχει αντιδράσει με το οξυγόνο, ενώ το σήμα στα 480 nm που πιθανώς οφείλεται στο διαλύτη, έχει μηδενιστεί.

5pr Διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 20 ns. Σε χρόνο 700 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 350 nm, το οποίο φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Μια μικρότερης έντασης κορυφή στα 410 nm που καταγράφεται στον ίδιο χρόνο αποδίδεται στην κατιοντική ρίζα της 4f, μειώνεται ταχύτερα με $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Με παρόμοια σταθερά ταχύτητας, $k_{\text{obs}}=2,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ελαττώνεται και η ευρεία απορρόφηση στα 450-650 nm με $\lambda_{\max}=500$ nm, αναπαριστώντας την καταστροφή της κατιοντικής ρίζας του διαλύτη. Σε χρόνο 9 μs καταγράφεται η σταθερή με το χρόνο απορρόφηση στα 350 nm.

6pr Διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Μόλις 78 ns μετά τον παλμό η απορρόφηση στα 350 nm εμφανίζεται ως ώμος μικρότερης έντασης και θα μπορούσε να αποδοθεί σε ριζικού τύπου ενδιάμεσα, αφού φαίνεται να αντιδρά με το οξυγόνο με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=4,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και μετά από 1,5 μs εξαφανίζεται. Την ίδια πορεία δείχνει να ακολουθεί η κατιοντική ρίζα της 4f με $\lambda_{\max}=410$ nm και του διαλύτη στα 500 nm, οι οποίες μειώνονται με $k_{\text{obs}}=6,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και $k_{\text{obs}}=6,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Παρατηρείται η απουσία απορρόφησης της 9-βενζυλοξυ-9-φλουορενυλικής ρίζας μετά την απόσβεση της κατιοντικής ρίζας, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής της με το οξυγόνο.

7pr Σε διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl προστίθεται διάλυμα $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$ συγκέντρωσης $4,0 \times 10^{-3}$ M. Το διάλυμα που προκύπτει ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Στα 150 ns μετά τον παλμό οι κατιοντικές ρίζες τόσο της ένωσης 4f όσο και του διαλύτη έχουν αντιδράσει με τον αποσβέστη σε $\lambda_{\text{max}}=410$ nm και 500 nm αντίστοιχα, με αποτέλεσμα οι απορροφήσεις τους να μην παρατηρούνται στο φάσμα. Μετά το πέρας 3 μs η κορυφή που παραμένει στα 350 nm, θα μπορούσε να αποδοθεί σε διάφορα ριζικού χαρακτήρα ενδιάμεσα. Επιπλέον, ένα ίχνος απορρόφησης (στα όρια του σφάλματος) στα 510 nm που φθίνει με $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, αντιστοιχεί στην 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα.

8pr Σε διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl προστίθεται διάλυμα $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$ συγκέντρωσης $4,0 \times 10^{-3}$ M. Το διάλυμα που προκύπτει ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Στα 78 ns μετά τον παλμό η κατιοντική ρίζα της 4f αντιδρά με τον αποσβέστη, ενώ οι ρίζες που παράγονται αντιδρούν ταχύτατα με το οξυγόνο. Έτσι, στα 350 nm η απόσβεση γίνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=5,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, ενώ στα 500 nm η 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα ελαττώνεται με $k_{\text{obs}}=8,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

9pr Διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα αζώτου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 5 ns. Σε χρόνο 160 ns μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 380 nm, μια δευτερεύουσα κορυφή στα 330 nm, καθώς και μια έντονη απορρόφηση στα 640 nm. Και οι τρεις κορυφές, οι οποίες ελαττώνονται με το χρόνο με σταθερές ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm, $k_{\text{obs}}=4,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 640 nm και $k_{\text{obs}}=2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm, αποδίδονται στην καταστροφή της κατιοντικής ρίζας της 5f. Σε χρόνο 1,5 μs καταγράφεται η σταθερή με το χρόνο απορρόφηση που αποδίδεται την 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα, με $\lambda_{\text{max}}=500$ nm, απαλλαγμένη από το σήμα που οφείλεται στο διαλύτη.

10pr Διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Η ένταση του παλμού

ήταν 10 krad και η διάρκειά του 1 ns. Μόλις 43 ns μετά τον παλμό στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται έντονη απορρόφηση στα 380 nm, η οποία μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και μια δευτερεύουσα κορυφή στα 640 nm, που μειώνεται με $k_{\text{obs}}=4,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Μετά από χρόνο 160 ns η κατιοντική ρίζα του διαλύτη με $\lambda_{\text{max}}=500 \text{ nm}$ έχει καταστραφεί, αποκαλύπτοντας την 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα. Ενώ σε χρόνο 350 ns φαίνεται να έχει σχηματιστεί κορυφή στα 330 nm, η οποία φθίνει με $k_{\text{obs}}=2,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ και στο συγκεκριμένο χρόνο αποτελεί την κύρια απορρόφηση του φάσματος.

11pr Σε διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ σε n-BuCl προστίθεται διάλυμα $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$ συγκέντρωσης $4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Το διάλυμα που προκύπτει ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 1 ns. Στα 43 ns μετά τον παλμό η κατιοντική ρίζα της 5f αντιδρά ταχύτατα με τον αποσβέστη με $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm, $4,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 640 nm και $3,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm. Μετά το πέρας 600 ns η κορυφή στα 640 nm έχει μηδενιστεί, ενώ τα μόνα σήματα στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζονται στα 340 nm και στα 510 nm, που αποδίδονται στην 9-βρωμο-9-φλουορενυλική ρίζα.

12pr Σε διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ σε n-BuCl προστίθεται διάλυμα $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$ συγκέντρωσης $4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Το διάλυμα που προκύπτει ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Η ένταση του παλμού ήταν 10 krad και η διάρκειά του 1 ns. Στα 43 ns μετά τον παλμό η κατιοντική ρίζα της 5f αντιδρά ταχύτατα με τον αποσβέστη με $k_{\text{obs}}=5,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm, $2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 380 nm και $4,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 640 nm. Τα ριζικού τύπου ενδιάμεσα που προκύπτουν μετά την αντίδραση της κατιοντικής, αντιδρούν με τη σειρά τους με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα μετά από 600 ns να εμφανίζεται μόνο μια πολύ ασθενούς έντασης ευρεία μπάντα στα 320-440 nm.

Πειράματα παλμικής ραδιόλυσης με χρήση αποσβέστη

Αν η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση της κατιοντικής ρίζας μιας ένωσης είναι k_0 και k_q είναι η σταθερά για την αντίδραση με έναν αποσβέστη τότε η παρατηρούμενη ταχύτητα k_{obs} θα είναι το άθροισμα:

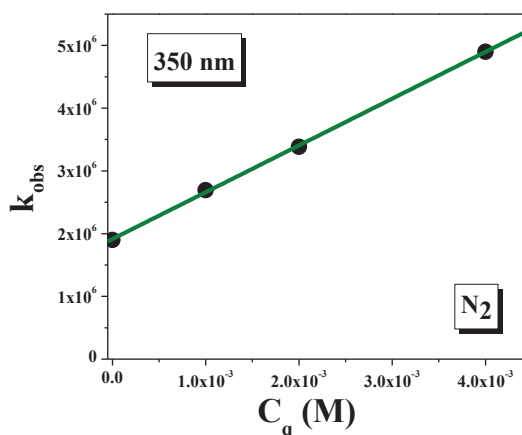
$$k_{obs} = k_0 + k_q[Q]$$

όπου $[Q]$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη. Η παράσταση της μεταβολής της k_{obs} με τη συγκέντρωση του αποσβέστη έχει για κλίση τη σταθερά k_q και για τετμημένη τη σταθερά ταχύτητας χωρίς τον αποσβέστη k_0 .

Στα πειράματα που έγιναν η πορεία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την παρασκευή διαλυμάτων n-BuCl κατάλληλης συγκέντρωσης, την απαέρωσή τους με τη χρήση ρεύματος αζώτου ή οξυγόνου και την εισαγωγή σταδιακά ποσοτήτων του $[Bu_4N]^+Cl^-$ ως αποσβέστη. Ακολουθεί η ακτινοβόληση του δείγματος και η καταγραφή της κινητικής εξέλιξης των φαινομένων σε συγκεκριμένο μήκος κύματος:

1qr Σε διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $C=1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου προστέθηκε διάλυμα τετραβουτυλαμμωνιακού χλωριδίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις $[Bu_4N]^+Cl^-$. Οι τιμές που καταγράφηκαν για κάθε κορυφή, παρουσιάζονται στους πίνακες και τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν:

$[Q]$ mol/l	k_{obs} s ⁻¹
0	1.900E6
1E-3	2.693E6
0.002	3.385E6
0.004	4.900E6

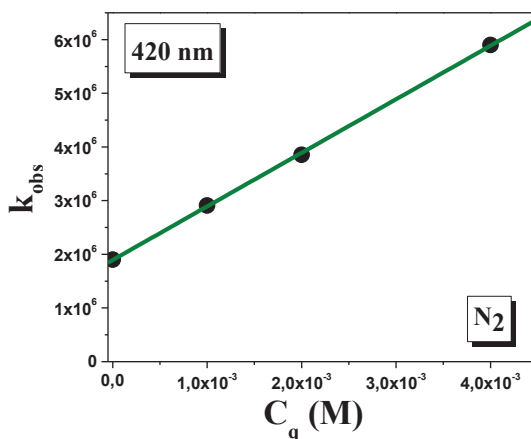


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 1,914 \times 10^6$$

$$k_q = 7,459 \times 10^8 \text{ (R=0,999) στα } 350 \text{ nm}$$

$[Q]$ mol/l	k_{obs} s ⁻¹
0	1.900E6
1E-3	2.910E6
0.002	3.855E6
0.004	5.900E6



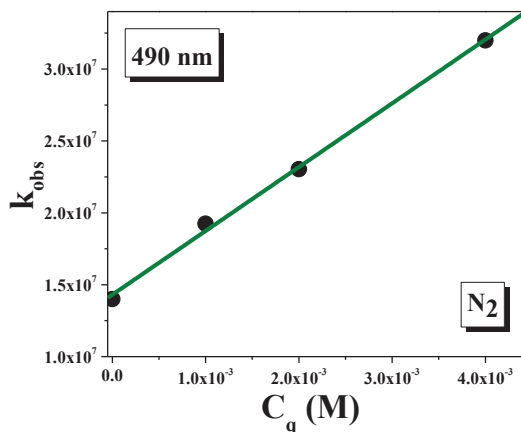
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 1,895 \times 10^6$$

$$k_q = 9,979 \times 10^8 \text{ (R=0,999)}$$

στα 420 nm

$[Q]$ mol/l	k_{obs} s ⁻¹
0	1.400E7
0.001	1.925E7
0.002	2.304E7
0.004	3.200E7



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

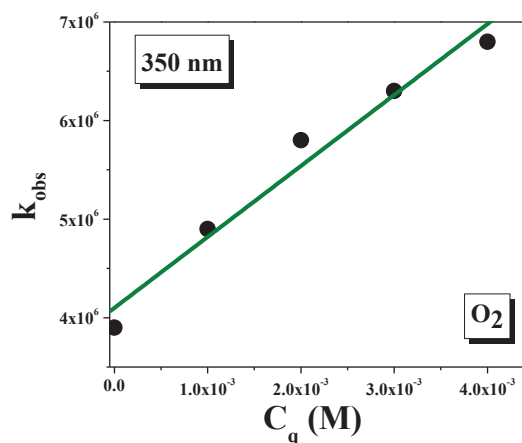
$$k_0 = 1,431 \times 10^7$$

$$k_q = 4,437 \times 10^9 \text{ (R=0,997)}$$

στα 490 nm

2qr Σε διάλυμα της ένωσης 4f συγκέντρωσης $C=1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου προστέθηκε διάλυμα τετραβουτυλαμμωνιακού χλωριδίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις $[Bu_4N]^+Cl^-$. Οι τιμές που καταγράφηκαν για κάθε κορυφή, παρουσιάζονται στους πίνακες και τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν:

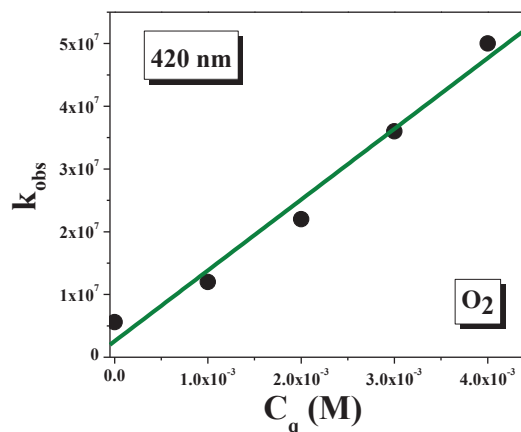
[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	3.9E6
1E-3	4.9E6
0.002	5.8E6
0.003	6.3E6
0.004	6.8E6



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 4,100 \times 10^6 \quad k_q = 7,200 \times 10^8 \text{ (R=0,963)} \quad \text{στα } 350 \text{ nm}$$

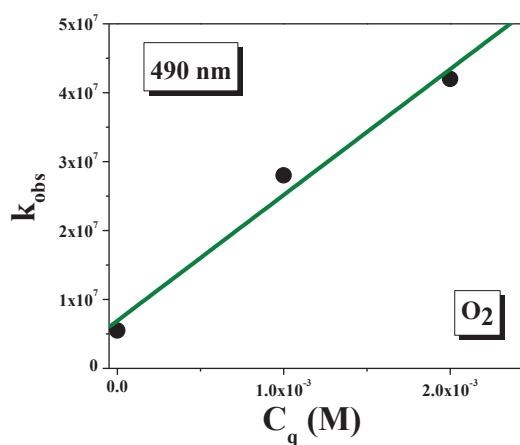
[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	5.6E6
1E-3	1.2E7
0.002	2.2E7
0.003	3.6E7
0.004	5.0E7



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 2,560 \times 10^6 \quad k_q = 1,128 \times 10^{10} \text{ (R=0,971)} \quad \text{στα } 420 \text{ nm}$$

[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	5.5E6
0.001	2.8E7
0.002	4.2E7

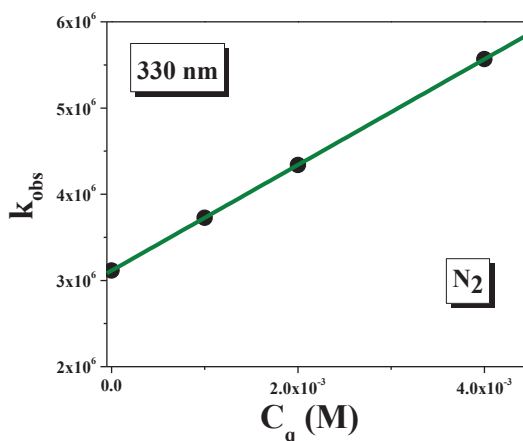


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 6,917 \times 10^6 \quad k_q = 1,825 \times 10^{10} \text{ (R=0,964)} \quad \text{στα } 490 \text{ nm}$$

3qr Σε διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $C=1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου προστέθηκε διάλυμα τετραβουτυλαμμωνιακού χλωριδίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις $[Bu_4N]^+Cl^-$. Οι τιμές που καταγράφηκαν για κάθε κορυφή, παρουσιάζονται στους πίνακες και τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν:

[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	3.115E6
1E-3	3.727E6
2E-3	4.338E6
4E-3	5.567E6

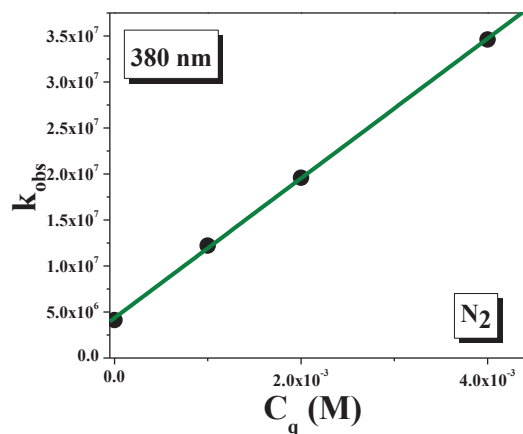


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 3,114 \times 10^6$$

$$k_q = 6,130 \times 10^8 \text{ (R=1) στα } 330 \text{ nm}$$

[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	4.12E6
1E-3	1.221E7
2E-3	1.959E7
4E-3	3.462E7

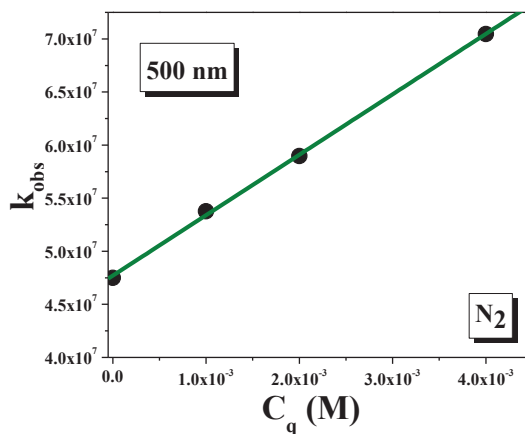


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 4,350 \times 10^6$$

$$k_q = 7,591 \times 10^9 \text{ (R=0,999) στα } 380 \text{ nm}$$

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	4.75E7
1E-3	5.376E7
0.002	5.896E7
0.004	7.045E7



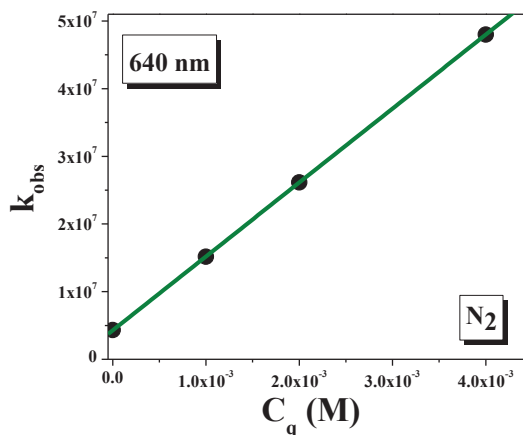
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 4,771 \times 10^7$$

$$k_q = 5,692 \times 10^9 \text{ (R=0,999)}$$

στα 500 nm

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	4.312E6
1E-3	1.515E7
0.002	2.613E7
0.004	4.800E7



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

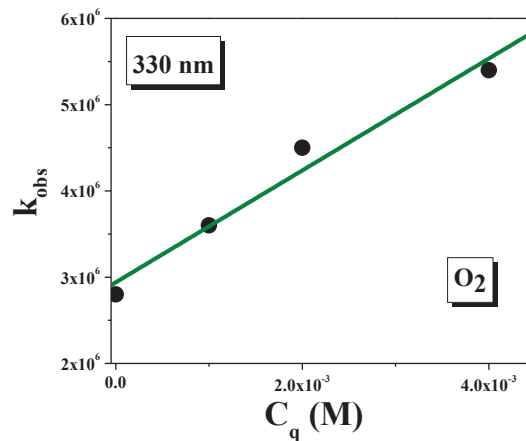
$$k_0 = 4,273 \times 10^6$$

$$k_q = 1,093 \times 10^{10} \text{ (R=1)}$$

στα 640 nm

4qr Σε διάλυμα της ένωσης 5f συγκέντρωσης $C=1,0 \times 10^{-3}$ M σε n-BuCl κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου προστέθηκε διάλυμα τετραβουτυλαμμωνιακού χλωριδίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$. Οι τιμές που καταγράφηκαν για κάθε κορυφή, παρουσιάζονται στους πίνακες και τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν:

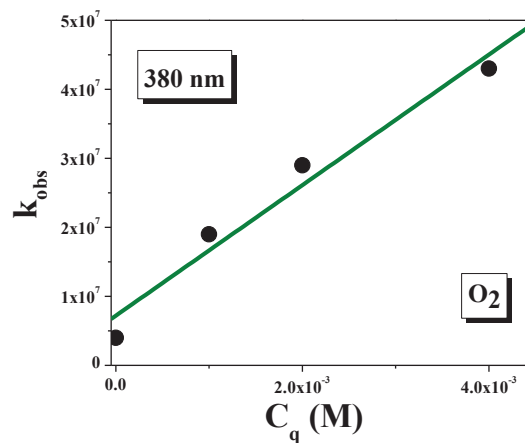
[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	2.8E6
1E-3	3.6E6
0.002	4.5E6
0.004	5.4E6



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 2,940 \times 10^6 \quad k_q = 6,486 \times 10^8 \text{ (R=0,958)} \quad \text{στα } 330 \text{ nm}$$

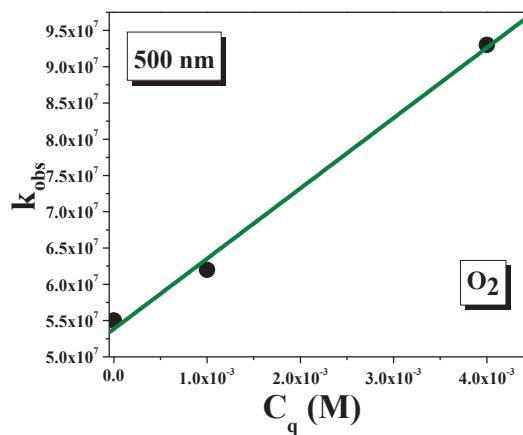
[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	4.0E6
1E-3	1.9E7
0.002	2.9E7
0.004	4.3E7



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 7,200 \times 10^6 \quad k_q = 9,457 \times 10^9 \text{ (R=0,948)} \quad \text{στα } 380 \text{ nm}$$

[Q] mol/l	$k_{obs} s^{-1}$
0	5.5E7
0.001	6.2E7
0.004	9.3E7

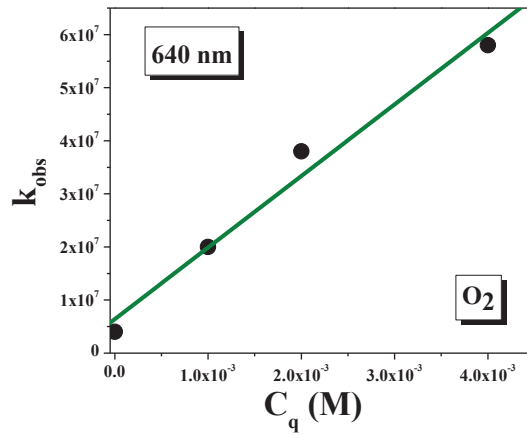


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 5,385 \times 10^7$$

$$k_q = 9,692 \times 10^9 \text{ (R=0,991) στα } 500 \text{ nm}$$

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$
0	4.000E6
1E-3	2.000E7
0.002	3.800E7
0.004	5.800E7



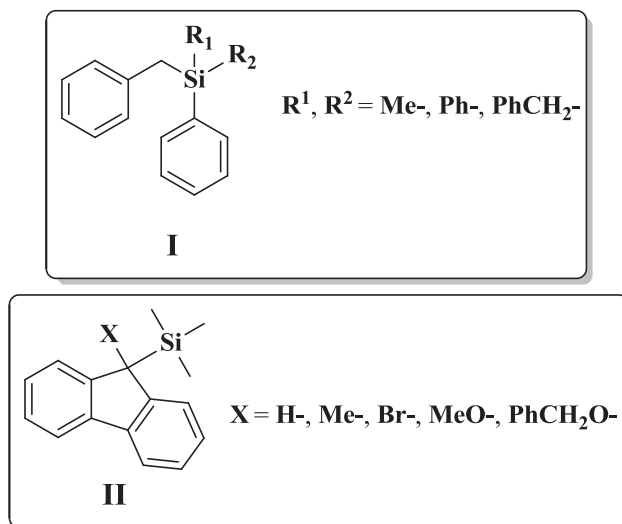
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 6,400 \times 10^6$$

$$k_q = 1,349 \times 10^{10} \text{ (R=0,970) στα } 640 \text{ nm}$$

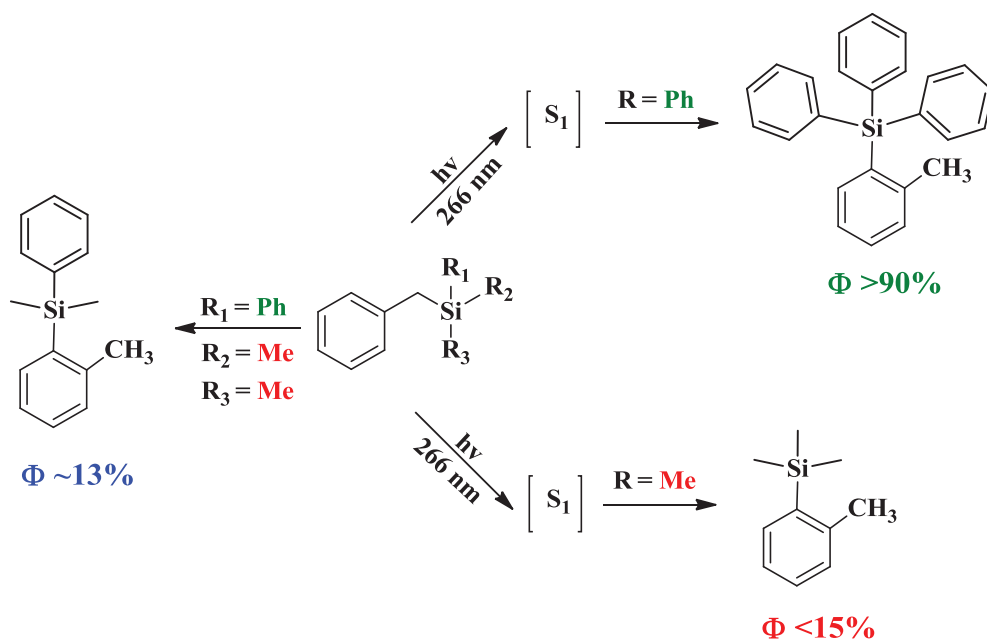
ABSTRACT

The main subject of this thesis is the photophysical and photochemical study of type I benzyl-silanes derivatives and of type II fluorenyl-silanes (*scheme 1*):



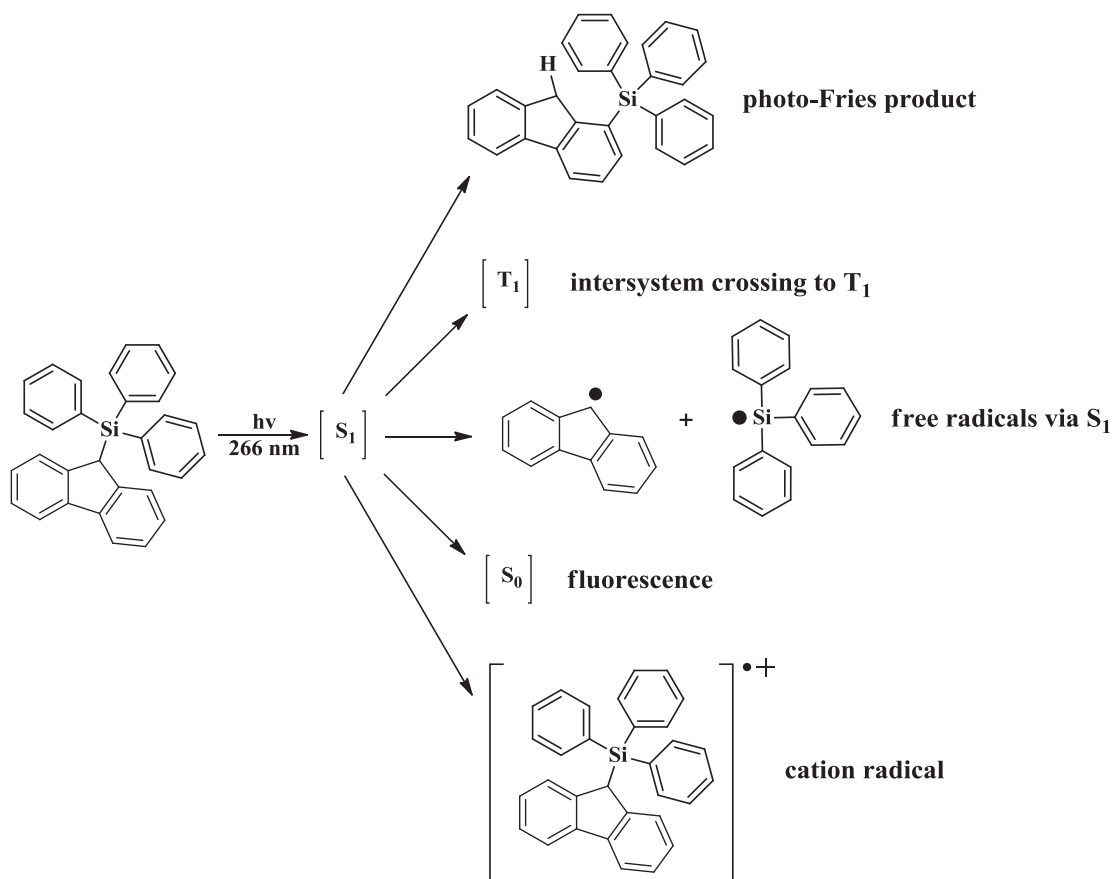
Scheme 1

The reason for selecting type I benzyl-silanes derivatives originated from results of earlier studies of homologous compounds (*scheme 2*), which exhibit differences in the efficiency to form the photo-Fries metathesis product. The different efficiencies in turn, could be attributed to the existence of at least two different kind of chromophores which are present in each molecule, a hypothesis that has already been formulated by Leigh et al. for similar systems of cyclosilanes.



Scheme 2

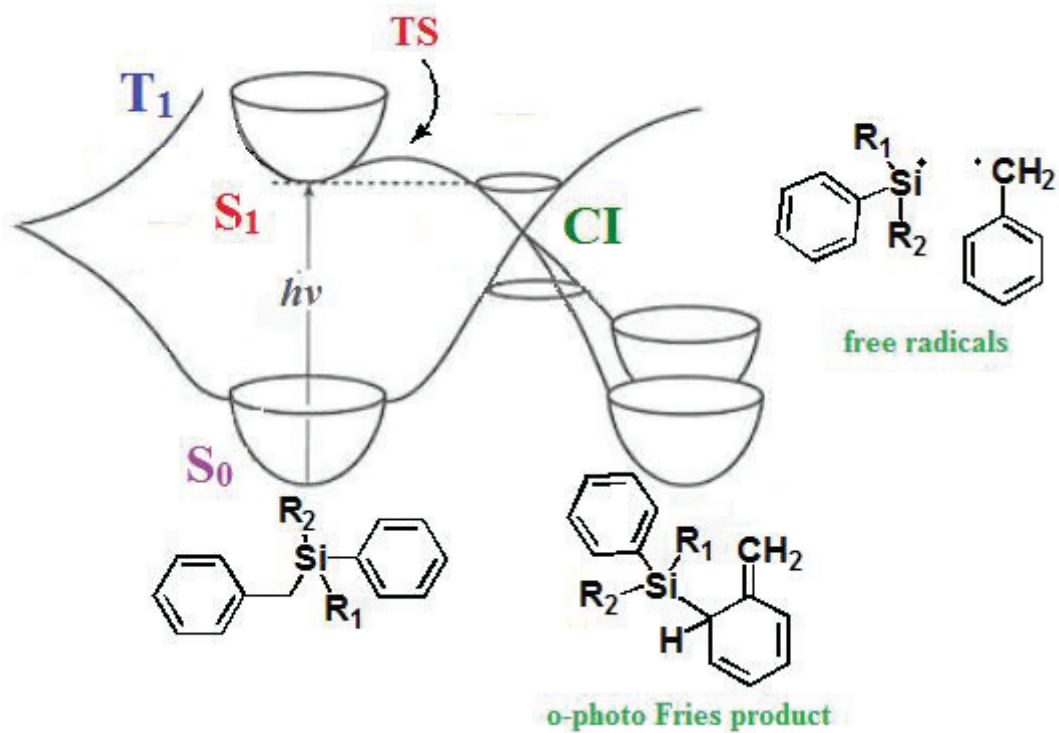
The synthesis and study of the type II compounds, aims to explore the fluorene as a chromophore, because of the “rich” photochemistry exhibited by such molecules (*scheme 3*).



Scheme 3

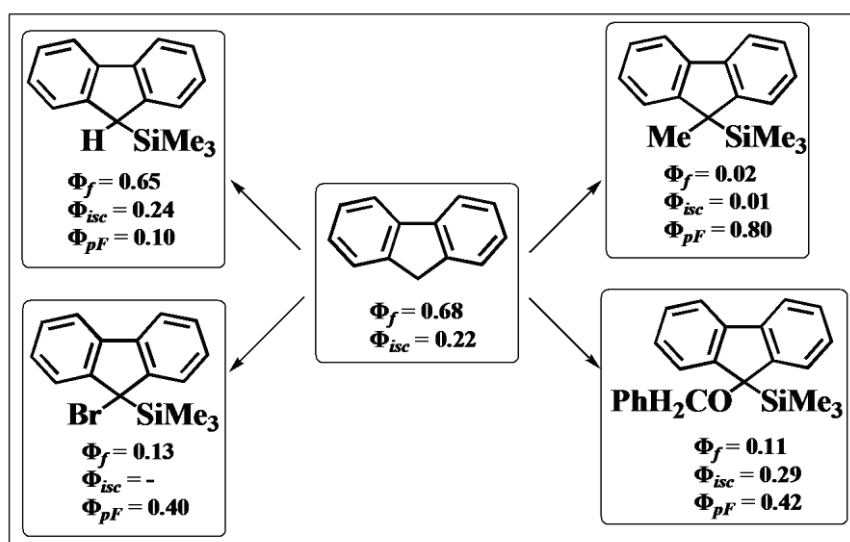
Moreover, the introduction of suitable substituents X at the 9-position of the fluorenyl, seeks to differentiate systematically the enthalpy of homolytic cleavage (BDE) of the central bond C-Si, maintaining the fluorenyl chromophore system stable. Therefore the correlation between the quantitative efficiency of Fries photometathesis (*excited state property*) in relation with the strength of the central bond C-Si (*ground state property*) has been pursued.

The irradiation of the series of *multi*-chromophore benzyl-silanes **1b-3b** leads to the formation of photo-Fries rearrangement products via the S_1 excited state (*scheme 4*). The quantitative assessment of the photometathesis of these molecules makes it the dominant decay pathway of their S_1 state (~ 80-90%). This photochemical behavior is attributed (*by additional contribution of theoretical DFT calculations*) to the selective stimulation of the benzyl chromophore (*local chromophore*) and not the phenyl one.



Scheme 4

In the case of fluorenyl-silanes **1f-5f**, the unique chromophore of fluorene is the moiety which constitutes the starting point of their photophysical and photochemical processes (*scheme 5*).

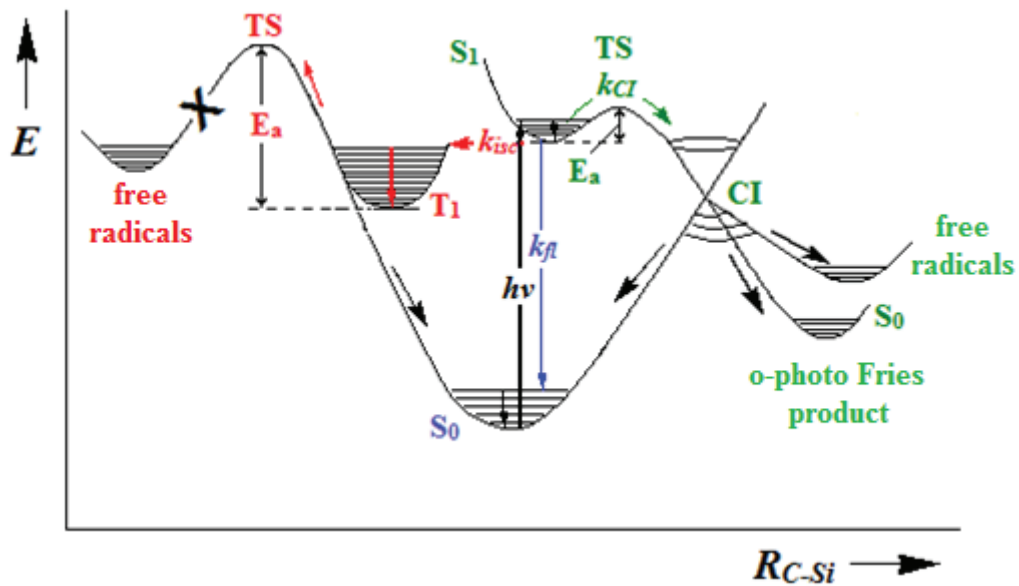


Scheme 5

The effectiveness of Fries photometathesis of the type II compounds depends on the strength of the weaker benzyl bond C₉-Si (*DFT calculations*), a property of the ground state of these systems, which seems to determine the dominant quenching path of S₁ state. For the molecule with the stronger bond (**1f**), the ultimate recipient of the excitation energy is demonstrated being the triplet excited state T₁ through intersystem crossing from S₁. Although, a small amount of Fries product is also detected. Whereas, the weakness of C₉-Si bond (**2f**) (*caused by the introduction of the methyl group in 9-position*) sets the creation of photo-Fries products from the S₁ excited state of the molecules as the predominated photochemical process.

The most critical factor that affects the reactivity of the systems (*benzyl and fluorenyl-silane derivatives*) in the formation photo-Fries products is the energy barrier of the S₁ excited state. The amount of this barrier seems to determine the velocity (k_{CI}) with which the molecules entering into the conical intersection. Through this mechanism, are “opened” simultaneously at least three possible photochemical channels: (i) *the formation of photometathesis products*, (ii) *the possibility of reconfiguration of the parent compound* and (ii) *the homolysis of the bond C-Si to the formation of free radicals*. Thus, the mechanistic scheme with which seems to be harmonized the photochemical behavior of both groups of molecules studied in this thesis (*scheme 6*), is the model of the conical intersections (CI). The mechanistic scheme which

describes the formation of the Fries product, as a rearrangement product of the radicals' combination into the solvent cage, seems to be not followed.



Scheme 6

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. a)** G. Ciamician, “*The Photochemistry of the Future*”, *Science*, **1912**, 36, 385, **b)** M. Pfau, N. D. Heindel, “*Giacomo Ciamician, Chimiste de grand Talent et Pionnier de la Photochimie*”, *Annales de Chimie*, **1965**, 10 (XIII), 187, **c)** Wm. McPherson, G. Ciamician. 1857-1922, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 44 (Proc.), 101, **d)** A. Albin, M. Fagnoni, “*Green Chemistry and Photochemistry Were Born at the same Time*”, *Green Chemistry*, **2004**, 6, 1.
- 2. a)** H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlenker, R. Weitz, *Angew. Chem.* **1976**, 91, 696, **b)** J. R. Bolton, “*Solar power and Fuels*”, Acad. Press N. York **1976**, **c)** M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 369, **d)** H. D. Roth *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1193-1207, **e)** M. S. Wrighton, *Chem & Eng. News*, **1979**, 57, 29, **f)** G. Calzaferri, L. Foss, W. Soahni, *Chem. uns. Zeit*, **1987**, 21, 161.
- 3. a)** J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 101, **1989**, 879, **b)** R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849, **c)** D. O. Hall, *Febs Letters* 64, **1976**, 6-16, **d)** M. Kaneko, A. Yamada, “*Metal containing polymeric systems*” Plenum Pr., **1985**, N.Y, **e)** J. Barber, B. Andersson, *Nature*, **1994**, 370, 31-34, **f)** W. Kuhlbrandt, *Nature*, 374, **1995**, 497, 517-521.
- 4. a)** M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 279-286, **b)** D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198-205, **c)** G. Renger, *Chem. uns. Zeit*, **1994**, 28, 118-130.
- 5. a)** A. Barwish, A. Gorman, R. Leyland, P. Smith, M. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 29-47, **b)** M. S. Wrighton, *Chemical and Engineering* **1979**, 29-47 **c)** L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **1988**, 6521, **d)** E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *J. Chem. Commun.* **1994**, 1445, **e)** A. M. Helms, R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 358-361.
- 6. a)** H. B. Gray, A. W. Mauerick, *Science*, **1981**, 214, 1201-1205, **b)** J. R. Bolton, *Science*, **1978**, 202, 705-710, **c)** P. Esser, B. Pohlmann, H. D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2009-23, **d)** A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 141-145, **e)** M. A. Fox, “*Technical Applications of Photochemistry*”, H. Bottcher (Ed.), Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, p. 252 Leipzig, **1991**, **f)** D. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, E.

- Vrachnou, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **1992**, 68, 375, **g)** B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 431, **h)** W. Ruttiger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1.
- 7. a)** D. Phillips, “*Mechanisms of photosensitisation in photodynamic therapy*”, XVIIIth International Conference on Photochemistry, Warsaw, Aug **1997**, PL 6, **b)** S. N. Gupta, L. Thijs, D. C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science* (Polymer Chemistry edition) Vol 19, **1961**, 855-868, **c)** S. N. Gupta, I. Gupta, D. C. Neckers, *J. Polym. Sci.*, (Polymer Chemistry edition) **1981**, 19, 103, **d)** A. V. Eltsov, “*Organic Photochromes*” Consultants Bureau (Plenum Press), N.Y, **1990**, **e)** S. N. Gupta, I. Gupta, D. C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science* (Polymer Chemistry ed. **1961**, 19, 103-114, **f)** N. S. Allen, “*Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*”, Elsevier Applied Science, London, **1989**.
- 8. a)** Δ. Τάσης, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2001**, **b)** Β. Γεωργακίλας, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **1998**, **c)** Γ. Πεردικομάτης, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2004**, **d)** Π. Γκριτζάπης, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2007**, **e)** Α. Τριανταφύλλου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**, **f)** Ε. Ραγγά, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2010**, **g)** Π. Γκριτζάπης, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2014**, **h)** Μ. Αράβια, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2009**, **i)** Π. Βάρρας, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2010**, **j)** Β. Μπίκας, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, υπό συγγραφή.
- 9.** W. J. Leigh, T. R. Owens, *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1459–1468.
- 10. a)** N. J. Turro, “*Modern Molecular Photochemistry*”, Benjamin-Cummings Publishing Co, Inc. **1978**, **b)** C. H. J. Wells, “*Introduction to Molecular Photochemistry*”, Chapman & Hall Ltd, G. Britain, **1972**, **c)** Α.Ι. Μαρούλης “*Οργανική Φωτοχημεία*”, Σημειώσεις, Θεσ/νίκη, **1991**, **d)** W. Ruttiger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1.
- 11. a)** M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.*, 9, **1950**, 14, **b)** A. Khan, S. Muller, S. Hecht, *Chem. Commun.*, **2005**, 584, **c)** J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.

- 12. a)** R. V. Bensunsson, E. J. Land, T. G. Truscott, “*Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine*”, Oxford Univ. press, Oxford, **1993**, p. 40, **b)** S. M. Aly, C. E. Carraher, Jr. and P. D. Harvey, “*Introduction to Photophysics and Photochemistry*”, **c)** T. H. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55, **d)** T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7, **e)** B. Valeur, “*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*”, Wiley-VCH GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), **2002**, **f)** D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836, **g)** A. Mistra, P. Kumar, M. Kalalasanan, S. Chandra, *Semicond. Sci. Technol.*, **2006**, 21, R35.
- 13. a)** D.O. Hall, *Febs Letters* **1976**, 64, 6-16, **b)** M. Kaneko, A. Yamada, “*Metal containing polymeric systems*”, Plenum Pr., **1985**, N.Y, **c)** R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849, J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 101, **1989**, 879.
- 14. a)** J. Barber, B. Andersson, *Nature*, Vol. 370, **1994**, 31-34, **b)** W. Kuhlbrandt, *Nature*, Vol. 374, **1995**, 497, 517-521.
- 15. a)** M. S. Wrighton, *Chemical and Engineering* **1979**, 29-47, **b)** H. B. Gray, A. W. Mauerick, *Science*, **1981**, 214, 1201-1205, **c)** J. R. Bolton, *Science*, **1978**, 202, 705-710, **d)** P. Esser, B. Pohlmann, H. D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2009-23, **e)** A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 141-145, **f)** M. A. Fox, “*Technical Applications of Photochemistry*”, H. Bottcher (Ed.), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, p. 252, Leipzig, **1991**, **g)** D. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, E. Vrachnou, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, 68, 375, **h)** B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 431, **i)** W. Ruttiger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1.
- 16. a)** D. O. Cowan, A. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, **1970**, 2153-2155, **b)** H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 87:4, **1965**, 932, **c)** H. Morrison, *Acc. Chem. Res.*, 12, **1979**, 384.
- 17.** P. J. Wagner, G. M. El Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 8325-8326.
- 18. a)** H. Morrison, *Reviews of Chemical Intermediates*, 8, **1987**, 125-145, **b)** S. J. Cristol, T. H. Bindel, *Org. Photochem.*, 6, **1984**, 321.
- 19.** S. J. Cristol, T. H. Bindel, D. Hoffmann, E. O. Aeling, *J. Org. Chem.*, 49, **1984**, 2368-75.

- 20. a)** M. A. Fox, W. B. Jones, Jr., D. M. Watkins, *Chem. and Engin. News*, **1993**, 38- 48 (special report), **b)** S. Speiser, *Chem. Rev.* **96**, **1996**, 1953-76, **c)** G. L. Closs, J. R. Miller, Vol. 240, *Science*, **1996**, 440, **d)** H. Morisson, *Pure Appl. Chem.*, **1996**.
- 21.** P. J. Wagner, B. P. Giri, H. W. Frerking, Jr., J. DeFrancesco, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 8325-8326.
- 22.** B. D. Maxwell, J. J. Nash, H. A. Morrison, M. L. Faltcetta, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 7914-7920.
- 23.** Zheg. Zhi. Wu, H. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 4119-4128.
- 24. a)** N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.* **5**, **1972**, 92-101, **b)** J. B. Birks in "Photochemistry of Aromatic Molecules" J. Wiley, N. York, **1970**.
- 25. a)** A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V Schwartz, C. M. Warner, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, **1960**, 5102-5105, **b)** A. G. Brook, R. Kivisikk, G. E. Le Grow, *Can. Chem.*, **43**, **1965**, 1174-1183, **c)** H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, **1968**, 885-887, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, **1969**, 355, **d)** S. Chimichi, C. Mealli, *J. Mol. Str.* **271**, **1992**, 133-148, **e)** P. B. Valkovich, T. J. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* **39**, **1974**, 3543, **f)** M. Kira, H. Yoshida, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc. Chem.107*, **1985**, **g)** H. G. Kuivila, P. L. Maxfield, *J. Organomet. Chem.*, **10**, **1967**, 41-45.
- 26. a)** M.G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **95**, **1995**, 1527-1588, **b)** A.G. Brook, "The chemistry of Organic Silicon Compounds", J. Wiley & Sons Ltd, **1989**, **c)** V. Jancovicova, D. Manacova, D. Bakos, L. Lapcik, *Chem. Listy* **1991**, 337.
- 27. a)** Y. Naguib, C. Steel, S. G. Cohen, M. A. Young, *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**, 3033-3036, **b)** J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**, 6564, **c)** M. Murakami, Y. Miyamoto, Y. Ito, *Angew. Chem. Intr. Ed.*, **2001**, **40**, 189-190, **d)** M. A. Brook, 'Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry' Wiley, NY, **2000**, pp 27-38.
- 28. a)** J. R. Hwu, P. S. Furth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, **111**, 8834, **b)** H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, **91**, 355-361, **c)** Shizhong Zhang, Xian-Man Zhang, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 602-606, **d)** I. M. T Davidson, T. J. Barton, K. J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, A. Revis, G. C. Paul, *Organometallics*, **1987**, **6**, 644, **e)** S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 1496, **f)** J. B. Lambert, G.

- Wang, R. B. Finzel, D. H Tamamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838 **g)** J. B. Lambert, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 1990.
- 29. a)** H. Bock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1627, **b)** J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6544, **c)** T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 5715, **d)** R. S. Brown, D. F. Eaton, A. Hosomi, T. G. Traylor, J. M. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *66*, 249, **e)** I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**, **f)** T. A. Alberight, J. K. Burdett and M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- 30. a)** H. Hiratsuka, S. Kobayasi, T. Minegishi, M. Hara, T. Okutsu, Sh. Murakami, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 9174-9183, **b)** H. Hiratsuka, Y. Kadokura, H. Chida, M. Tanaka, S. Kobayashi, T. Okutsu, M. Oba, K. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3035-3041, **c)** W. J. Leigh, T. R. Owens, *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 1459-1468, **d)** E. W. G. Diau, C. Kotting, T. I. Solling, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *3*, 57-78, **e)** H. Hiratsuka, H. Horiuchi, T. Kudo, T. Minegish, A. Yonemoto, N. Kusakari, T. Okutsu, N. Kamiyama, S. Murakami, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4817-4827.
- 31. a)** K. P. Dockery, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1876-1883, **b)** E. Baciocchi, M. Bietti, O. Lanzalunga, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 243-251.
- 32.** G. Porter, P. Suppan, *Trans Faraday Soc.*, *61*, **1965**, 1664-1673.
- 33.** M. A. Miranda, "CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology", **1995**, W. M. Horspool, P. Song, NY.
- 34. a)** J. C. Anderson, C. B. Reese, *Proc. Chem. Soc.*, London, **1960**, *217*, **b)** Shizhong Zhang, Xian-Man Zhang, F.G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 602-606, **c)** S. M. Beck, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, **1982**, 1805, **d)** I. Rosental, M. M. Mosoba, P. Riesz, *Can. J. Chem.*, *60*, **1982**, 1486, **e)** H. J. Shine, W. Subotkowski, *J. Org. Chem.*, *52*, **1987**, 3815, **f)** H. Garcia, R. Martinez-Utrilla, M. A. Miranda, *Tetrahedron*, *41*, **1985**, 3131-3134, **g)** H. Garcia, M. A. Miranda, J. Primo, *J. Chem. Res. (S)*, **1986**, 100-101.
- 35. a)** J. Franck, E. Rabinowitsch, *Trans. Far. Soc.*, **1934**, *30*, 120-130, **b)** B. S. Rabinowitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23* (12), 2439-2440, **c)** R.

- M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77 (8), 2042-2045, **d)** E. Schutte, T. J. R. Weakley, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (34), 10319-10326.
- 36. a)** Ninomiya, T. Naito, "*Photochemical Synthesis*", 3, **1989**, 23-30, **b)** V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. S. Triantafyllou, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, *Tetrahedron*, **2002**, 58 (12), 2441-2447, **c)** C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100 (1), 43-57, **d)** B. Bennetau, J. Dunogues, **1993**, 1993 (03), 171-176, **e)** S. Lochbrunner, M. Zissler, J. Piel, E. Riedle, *J. Chem. Phys.* **120**, **2004**, 11634-11639.
- 37.** A. K. Zarkadis, V. Georgakilas, G. P. Perdikomatis, A. Trifonov, G. G. Gurzadyan, S. Skoulika, M. G. Siskos, "*Photochemical and Photobiology Science*", 4, **2005**, 469-480.
- 38.** H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, **1965**, 2045.
- 39.** T. H Lowry, K. S Richardson, "*Mechanism and theory in organic chemistry*", Harper and Row, **1976**.
- 40.** R. B. Woodward, R. Hoffmann, "*The conservation of orbital symmetry*", AP, **1970**.
- 41.** A. J. Stone, "*Theories of Organic Reactions, Theoretical chemistry—special periodical reports*", V.3, Chemical Society.
- 42.** N. D Epiotis, "*Theory of organic reactions*", Springer-Verlag, **1978**.
- 43.** T. L Gilchrist, R. C. Storr, "*Organic reactions and orbital symmetry*", CUP, 2nd ed., **1979**.
- 44.** L. Salem, "*The molecular orbital theory of conjugated systems*", Benjamin, **1966**.
- 45.** F. C De Shryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Ed.), *Femtochemistry*, Wiley-VCH, **2001**.
- 46.** Zewail A. H, *Pure Appl. Chem.*, 72, **2000**, 2219.
- 47.** J. Michl, V. B Koutecký, "*Electronic Aspects of Organic Photochemistry*", Wiley, **1990**.
- 48.** M. Klessinger, J. Michl, "*Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*", VCH, **1995**.
- 49.** N. J Turro, "*Modern molecular photochemistry*", Benjamin-Cummings, **1978**.
- 50.** G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino, *J. Mol. Struct.*, 89, **1982**, 43-45

51. a) A. Bree, R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, 51, **1969**, 903, b) UV Atlas of Organic Compounds, Butterworths, London, 1967, Vol. III, c) J. Sagin, A. Yogeve, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, **1977**, 6961.
52. a) T. Yoshinaga, H. Hiratsuka, Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, **1978**; 996, 50 **1977**, 2548, b) M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, **1976**, 3382.
53. C. A. Pinkham, S. C. Wait Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 27, **1968**, 326.
54. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 19, **1951**, 101.
55. F. Momicchioli, A. Rastelli, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 1353.
56. R. L. Hummel, K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.*, 66, **1962**, 2334.
57. M. Baiwir, M. Lomba, *Bull. Soc. R. Sci. Liege*, 41, **1972**, 531.
58. W. Heinzelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Let.*, 4, **1969**, 20-24.
59. S. C. Murov, I. Carmichael, G. C. Hug, in *Handbook of Photochemistry*, M. Decker, N. Y. **1993**.
60. J. C. Scaiano, "*Handbook of Organic Photochemistry*", **1989**, CRC Press Inc. Florida USA.
61. a) R. Bonneau, I. Carmichael, G. L. Hug, *Pure & Appl. Chem.*, 63:2, **1991**, 289-99, b) S. J. Strickler, R. A. Berg., *J. Chem. Phys.*, 37, **1962**, 814.
62. a) R. A. McClelland, V. M. Kanagasabathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 111:8, **1989**, 2930, b) G. L. Hug, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. U.S., Natl. Bur. Stand.* 69, **1981**, 6, c) J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *J. Phys. Chem.* 68, **1964**, 247 - 255, d) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 6919.
63. R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, 164, **1949**, 658.
64. a) W. F. Kosonocky, S. E. Harrison, R. Stander, *J. Chem. Phys.*, 43, **1965**, 831-833, b) L. Lindqvist, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 263, **1966**, 852-854.
65. A. H. Zewail, *Science*, 242, **1988**, 1645-1653.
66. "*Flash Photolysis Experimental Manual*", Applied Photophysics, Ltd., London, England.
67. a) J. W. Boag, R. E. Steel, *British Empire Cancer Campaign Report*, 38: Part II, **1960**, 251-252, b) J. P. Keene, *Nature*, 188, **1960**, 843-844, c) M. S. Matheson, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, 32, **1960**, 1870-1871, d) R. L. McCarthy, A. McLachlan, *Trans. Faraday. Soc.*, 56, **1960**, 1187-1200.

68. a) O. Brede, R. Mehnert, W. Naumann, *Chem. Phys.*, **1987**, 115, 279, b) R. Mehnert, O. Brede, W. Naumann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 525.
69. a) “*UV Atlas of Organic Compounds*”, Verlag Chemie, Weinheim: Butterworths, London **1971**, b) S. K. Ghoshal, S. K. Sarkar, G. S. Kastha, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, **1981**, 3556-3561, c) D. R. Kearns, W. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, **1966**, 5087-5097, d) E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **20**, **1952**, 829, e) M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, **1**, **1968**, 8-16, f) P. M. Rentzepis, *Science*, **169**, **1970**, 239, g) H. Lutz, E. Breheret, L. Lindqvist, *J. Phys. Chem.*, **77**, **1973**, 1758-1762, h) R. Bensasson, J. C. Gramain, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **76**, **1980**, 1801.
70. a) L. Valgimigli, K. U. Ingold, J. Lustryk, *J. Org. Chem.*, **61**, **1996**, 7947-7950, b) M. S. Blois, *Nature*, **181**, **1958**, 1199-2000, c) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. G. Green, *J. Org. Chem.* **43**, **1978**, 526-528, d) R. H. Poirier, E. J. Kahler, F. Benington, *J. Org. Chem.*, **1952**, 1437-1445.
71. a) Y. P. Sun, D. F. Sears, J. Saltier, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 706, b) H. Shimamori, H. Vegaito, K. Hondo, *J. Phys. Chem.*, **95**, **1991**, 7664.
72. a) C. A. Parker, *Adv. Photochem.*, **2**, **1964**, 305, b) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Proc. Roy. Soc.*, **A269**, **1962**, 574.
73. A. Gilbert, J. Baggott, “*Essentials of Modern Photochemistry*”, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.
74. H. Shizuka, K. Okazaki, M. Sumitani, Kyoshihara, *Chem. Phys. Let.*, **1985**, **113**, 89-92.
75. a) N. I. Tzerpos, A. K. Zarkadis, R. P. Kreher, L. Repas, M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1995**, 755, b) T. Morita, Y. Okomoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Let.*, **1980**, **21**, 835-838, c) K. R. Kopecky, M. P. Lau, *J. Org. Chem.*, **1978**, **43**, 525-526.
76. R. F. C. Clarige, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1983**, **87**, 1960.
77. a) C. L. Braun, S. Kato, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, **39**, **1963**, 1645, b) J. B. Birks, J. C. Conte, G. Walker, *J. Phys. B.*, **1**, **1968**, 934, c) C. W. Lawson, F. Hirayama, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, **51**, **1969**, 1590, d) G. Köhler, N. Getoff, *Chem. Phys. Letters*, **26**, **1974**, 525, e) G. Köhler, N. Getoff, *J. C. S. Faraday I*, **72**, **1976**, 2101, f) G. Köhler, C. Rosicky, N. Getoff, “*Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*”, ed. B. Pullmann, N. Goldblum (Reidl,

- Dordrecht), 1977, p. 303, **g)** G. Köhler, N. Getoff, *J. C. S. Faraday I*, 76, 1980, 1576-1584.
- 78.** J. Nagy, J. Reffy, A. Kuzsmann-Borbely, K. Palossy-Becker, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 7, 393-404.
- 79.** **a)** M. V. Encinas, K. Funabashi, J. C. Scaiano, *Macromolecules*, 12, 1979, 1167, **b)** J. C. Scaiano, J. C. Selwyd, *Macromolecules*, 14, 1981, 1723, **c)** P. K. Das, J. C. Scaiano, *Macromolecules*, 14, 1981, 693.
- 80.** **a)** G. Köhler, *J. Photochem.*, 38, 1987, 217-238, **b)** W. Liptay, E. C. Lim, "Excited States", Vol. 1, Academic Press, New York, 1973, p. 129, **c)** M. Nicol, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 8, 1974, 183, **d)** B. Koutec, *Collect. Czech. Commun.*, 43, 1978, 2368, **e)** G. Perichet, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem.*, 13, 1980, 67, **f)** L. Bilot, A. Kawski, *Z. Naturforsch*, 179, 1962, 621.
- 81.** **a)** E. Clar, *Spectrochim. Acta*, 1950, 4, 116-121, **b)** Y. Kanda, R. Shimada, *Spectrochim. Acta* 1961, 17, 279-285, **c)** S. L. Murov, *Ph.D., Thesis*, Univ. Chicago, Chicago, IL, 1967, 227, **d)** K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, 1969, 23, 2815-2829, **e)** I. B. Berlman, "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Second ed., 1971, 473, **f)** R. B. Cundall, L. C. Pereira, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1972, 68, 1152-1163, **g)** R. B. Cundall, L. C. Pereira, *Chem. Phys. Lett.* 1973, 18, 371-374, **h)** J. Tournon, M. Abu-Elgheit, P. Avouris, M. A. El-Bayoumi, *Chem. Phys. Lett.* 1974, 28, 430-432, **i)** L. C. Pereira, I. C. Ferreira, M. P. F. Thomaz, *Chem. Phys. Lett.* 1976, 43, 157-161, **j)** H. Shizuka, Y. Ueki, T. Iizuka, N. Kanamaru, *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 3327-3333.
- 82.** **a)** Frank H. Quina, Felix A. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 98:1, 1976, **b)** M. Koyanagi, *J. Mol. Spectrosc.*, 25, 1968, 273, **c)** J. W. Eastman, S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, 1438, **d)** C. W. Lawson, F. Hirayama, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, 1590.
- 83.** J. Petruska, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, 1120.
- 84.** N. Karakostas, S. Naumov, M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, R. Hermann, O. Brede, *J. Phys. Chem. A.*, 109, 2005, 11679-11686.
- 85.** **a)** M. T. Reetz, M. Kliment, N. Greif, *Chem. Ber.*, 111, 1978, 1083-1094, **b)** H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz, G. Holzmann, *Org. Mass Spectr.*, 11, 1976, 989-994.

86. W. M. McGowan, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9019-9025.
87. N. I. Nijegorodov, W. S. Downey, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 5639-5643.
88. D. L. Horrocks, W. G. Brown, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *2*, 117-119.
89. a) I. B. Berlman, "*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*", Academic Press, New York. **1965**, b) M. Nakamizo, Y. Kanda, *Spectrochim. Acta*, **1963**, *19*, 1235, c) D. W. Ellis, B. S. Solomon, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 3497, d) O. Dann, P. Nickel, *Ann. Chem.*, **1963**, *667*, 101, e) I. H. Munro, T. D. S. Hamilton, J. P. Ray, G. F. Moore, *Phys. Letters*, **1966**, *20*, 386.
90. a) P. J. Wheatley, "*The Determination of Molecular Structures*", Clarendon Press, Oxford, **1968**, p 80, b) R. M. Hockstrasser, *Can. J. Phys.*, **1961**, *39*, 459.
91. E. Vander Donckt, J. Nasielski, P. Thiry, *Chem. Commun.*, **1969**, 1249.
92. a) I. B. Berlman, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 5616-5621, b) I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd ed.; Academic Press: New York, **1971**, c) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience: New York, **1970**, d) S. R. Meech, D. Phillips, *J. Photochem.*, **1983**, *23*, 193-217, e) A. Maciejewski, R. P. Steer, *J. Photochem.*, **1986**, *35*, 59-69, f) T. F. Palmer, S. S. Parmar, *J. Photochem.* **1985**, *31*, 273-288.
93. a) E. D. Cehelnik, R. B. Cundall, J. R. Lockwood, T. F. Palmer, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 1369-1376, b) G. L. Walden, J. D. Winefordner, *Spectrosc. Lett.* **1980**, *13*, 793-801, c) S. Dellonte, V. Raffaelli, F. Barigelletti, *Gazz. Chim. Ital.* **1984**, *114*, 375-378.
94. a) V. V. Trusov, P. A. Teplyakov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **1964**, *16*, 27-30, b) A. R. Horrocks, F. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1968**, *306*, 257-273, c) W. R. Dawson, M. W. Windsor, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251-3260, d) W. Heinzelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Lett.*, **1969**, *4*, 20-24, e) J. M. Bonnier, P. Jardon, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **1970**, *67*, 577-579, f) H. H. Perkampus, I. Sandeman, C. J. Timmons, "*DMS UV Atlas of Organic Compounds*", Verlag Chemie, Weinheim, Butterworths, London, England, 1966-1971, Vol. I-V, g) D. D. Morgan, D. Warshawsky, T. Atkinson, *Photochem. Photobiol.*, **1977**, *25*, 31-38.

95. H. J. P. de Lijser, D. W. Snelgrove, J. P. Dinnocenzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 9698-9699.
96. Ε. Γ. Μπακάλμπασης, Υπολογιστική Κβαντική Χημεία, Θεσσαλονίκη, (2001), «Θεωρία και Πρακτική των Υπολογισμών του Τύπου *Ab Initio* και *DFT*».
97. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, **1993**, 5648-52, "Density-Functional thermochemistry III The role of exact exchange".
98. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 120, **2008**, 215–241.
99. a) C. K. Teh, J. Sipior, M. Fink, M. Sulkes, *Chem. Phys. Lett.*, 158, **1989**, 5, 351-355, b) J. G. Phillis, *Chem. Phys. Lett.*, 169, **1990**, 5, 460-462, c) A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano, I. Hargittai, *J. Organomet. Chem.*, 536-537, **1997**, 309-318.
100. a) P. B. Valkovich, T. J. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 3543, b) M. Kira, H. Yoshida, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7767.
101. a) W. J. Leigh, C. J. Bradaric, G. W. Sluggett, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1993**, 5332-5333, b) W. J. Leigh, R. Boukherroub, C. J. Bradaric, C. C. Cserti, J. M. Schmeisser, *Can. J. Chem.*, 77, **1999**, 1136-1147.
102. a) J. Michl, V. Koutecky, "Electronic Aspects of Organic Photochemistry" J. Wiley & Sons Inc. **1990**, p. 190, 292-297, b) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1993**, 1803-1806, c) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, H. Tachikawa, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 587-590, d) J. Michl, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 127.
103. a) M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. K. Zarkadis *J. Mol. Structure (Theochem)*, **2004**, 668, 1-11, b) M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. K. Zarkadis, *J. Mol. Structure (Theochem)*, **2002**, 594, 113-125.
104. J. S. Overby, R. T. Woofter, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, R. D. Sommer, *J. Chem. Crystall.*, 33, **2003**, 357-364.
105. a) K. Sakurai, M. Fuji, *J. Polym.*, 32, **2000**, 676, b) M. Kasha, H.R. Rawls, M.A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, 11, **1965**, 371.
106. a) G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, B. A. Siggelkow, E. V. Avtomonov, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, J. Lorberth, *Z. Naturforsch, B: Chem. Sci.*, 53, **1998**, 1247, b) A. Rengstl, U. Schuber, *Chem. Ber.*, 113, **1980**, 278.
107. V. K. Belsky, V. E. Zavodnik, V. M. Vozzhennikov, *Acta Crystallogr.*, C40, **1984**, 1210.

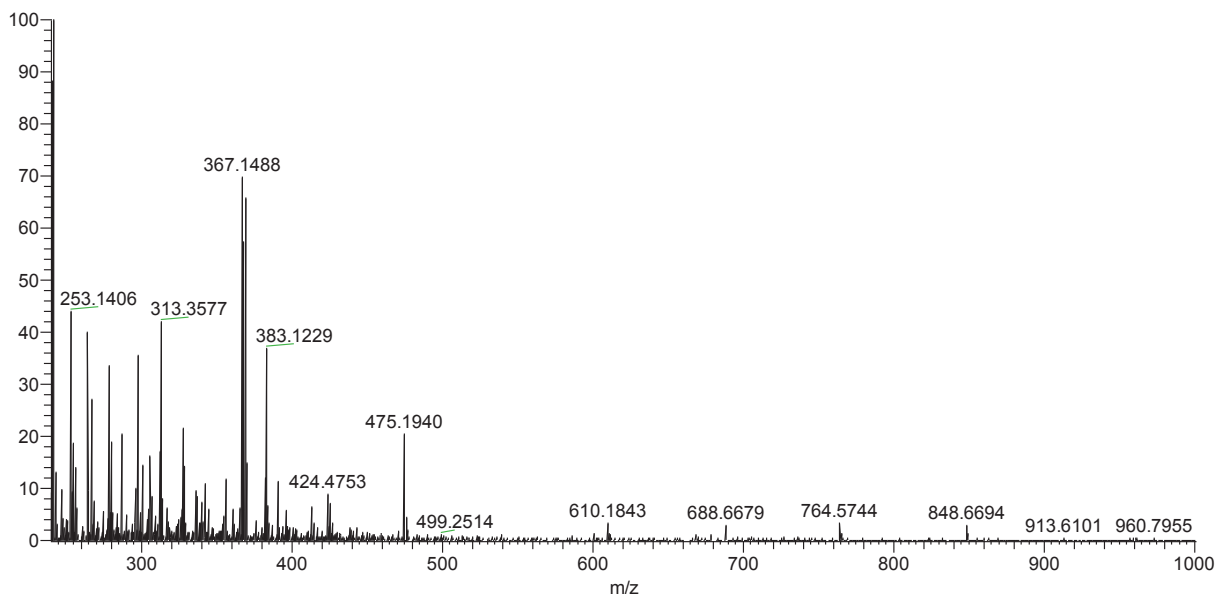
108. S. Y. Knjazhanski, G. Moreno, G. Cadenas, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, *Tetrahedron*, **55**, **1999**, 1639.
109. A. L. MacClellan, “*Tables of Experimental Dipole Moments Vol 2*”, Rahara Enterprises, El Cerrito, CA **1974**.
110. A. Bree, R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1969, 903-912.
111. a) I. B. Berlman, *J. Chem. Phys.*, **52**, **1970**, 5616-5621, b) G. L. Walden, J. D. Winefordner, *Spectrosc. Lett.*, **13**, **1980**, 793- 801.
112. a) V. V. Trusov, P. A. Teplyakov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **16**, **1964**, 27-30, b) Y. Kanda, R. Shimada, K. Hanada, S. Kajigaeshi, *Spectrochim. Acta*, **17**, **1961**, 1268-1274, c) J. B. Birks, “*Photophysics of Aromatic Molecules*”, Wiley-Inter-Science: New York, **1970**.
113. S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, “*Handbook of Photochemistry*”, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1993**.
114. a) S. L. Mecklenburg, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 5471 - 5472, b) E. Gaillard, M. A. Fox, P. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 2180-2 186, c) I. B. Berlman, “*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*”, 2nd ed.; Academic Press: New York, **1971**, d) S. Dellonte, V. Raffaelli, F. Barigelletti, *Gazz. Chim. Ital.*, **114**, **1984**, 375-378, e) G. L. Walden, J. D. Winefordner, *Spectrosc. Lett.*, **13**, **1980**, 793-801, f) D. P. Craig, I. G. Ross, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1589-1606, g) G. Porter, M. W. Windsor, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **1958**, A245, 238, h) W. Heinzelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, **1969**, 20-24, i) M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Y. B. Sheck, V. I. Gerko, *Spectrochim. Acta*, **27A**, **1971**, 329-341, j) A. Bree, R. Zwarich, *J. Chem. Phys.*, **51**, **1969**, 903-912, k) T. G. Pavlopoulos, *Spectrochim. Acta*, **42A**, **1986**, 1307-1310.
115. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, K. S. Focsaneanu, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.*, **2002**, 1576-1577.
116. M. G. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, S. K. Garas, *J. Org. Chem.* **63**, **1998**, 3251.
117. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.* **91**, **1991**, 165–195.
118. a) W.A. Pryor, W.D. Graham, J.G. Green, *J. Org. Chem.* **43**, **1978**, 526-528, b) H. Brune, P. Lach, G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, **118**, **1985**, 2671-2680, c) H.A. Brune, U. Guenther, P. Lach, R. Sihler, *Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem. Org. Chem.* **40**, **1985**, 833-838, d) H. H. Jaffé, M. Orchin, “*Theory and*

- Applications of Ultraviolet Spectroscopy*”, Wiley, NY, **1964**, 200, **e)** Askani, Rainer, Wieduwilt, Manfred, *Liebigs Am. Chem. GE*, **6**, **1986**, 1098-1103, **f)** S. Huenig, P. Schilling, *Chem. Ber*; GE, **108**, **1975**, 3355-3379.
- 119.** C. G. Triandafillou, S. Matsika, *J. Phys. Chem. A*, **117**, **2013**, 12165-12174.
- 120.** O. Brede, G. R. Mahalaxmi, S. Naumov, W. Naumann, R. Hermann, *J. Phys. Chem. A*, **105**, **2001**, 105, 3757.
- 121.** a) R. A. McClelland, V.M. Kanagasabathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 2930.
- 122.** M. von Raumer, P. Suppan, P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **105**, **1997**, 21-28.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

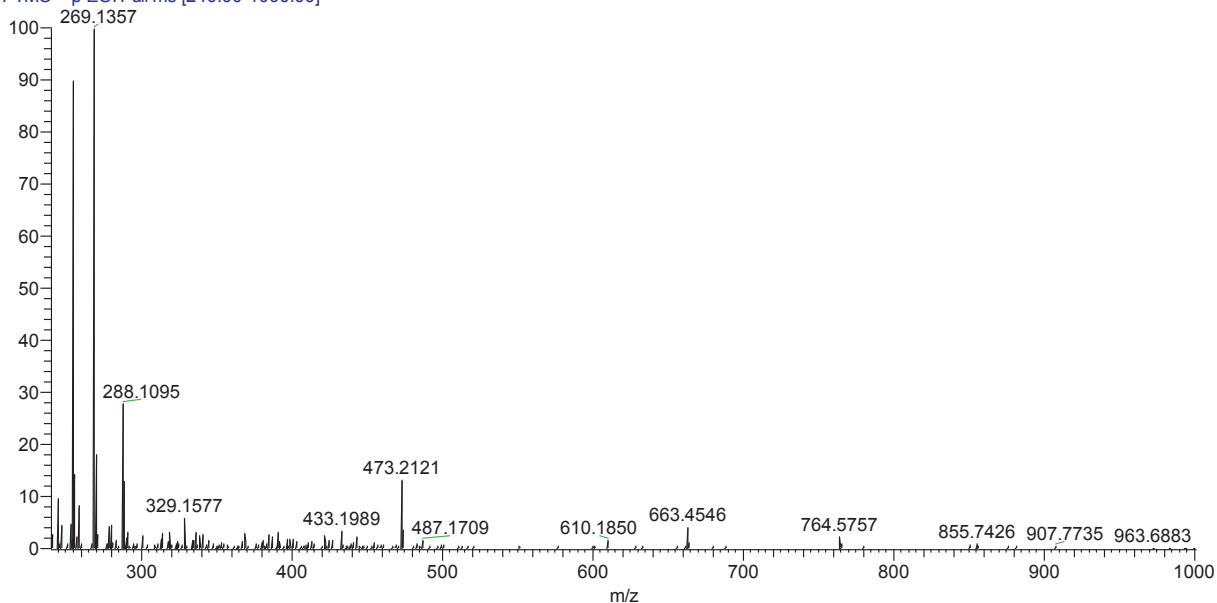
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (ORBITRAP-LC-MS)

Me_fluorene_11_3_13_noFH+_130311110618 #25-26 RT: 0.67-0.70 AV: 2 NL: 1.25E6
T: FTMS + p ESI Full ms [240.00-1000.00]



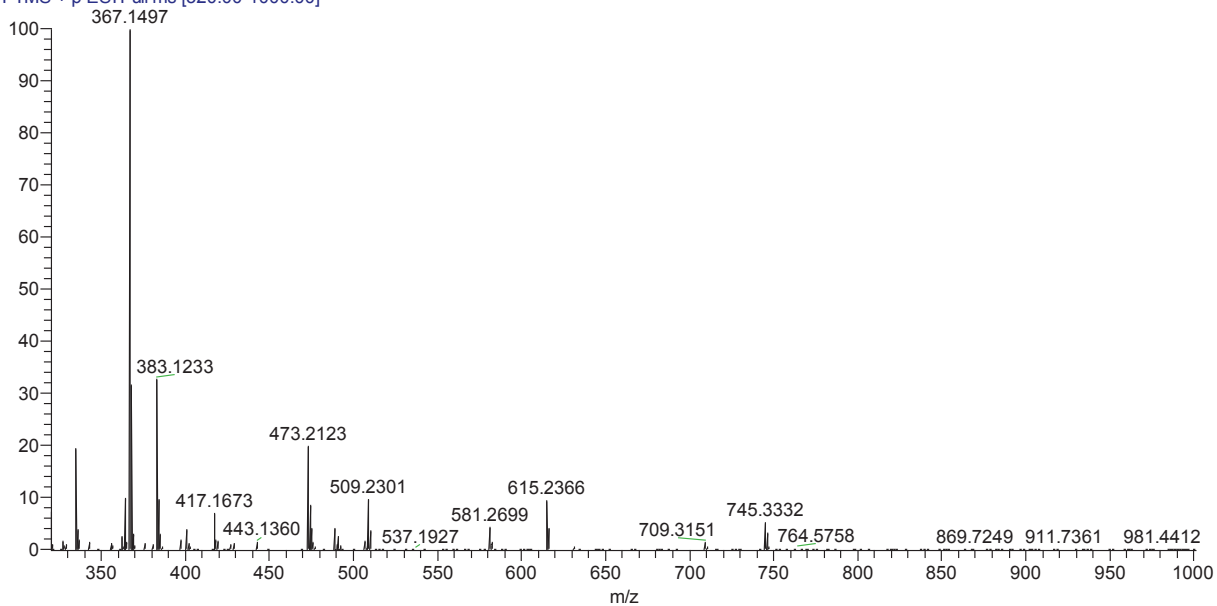
9,9-Me,SiMe₃-fluorene (2f)

MeO_fluorene_11_3_13_130308112909 #34-54 RT: 0.96-1.54 AV: 21 NL: 5.42E6
T: FTMS + p ESI Full ms [240.00-1000.00]



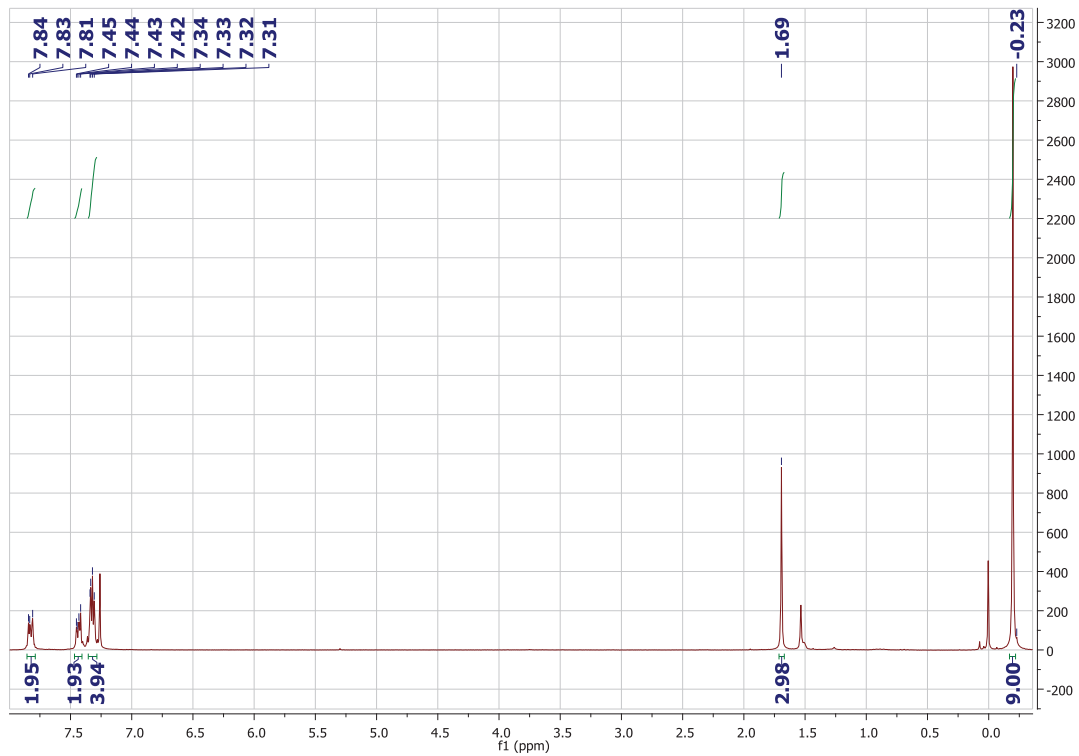
9,9-OMe,SiMe₃-fluorene (3f)

PhCH2O_fluorene_11_3_13_130308112909 #28-34 RT: 0.82-0.98 AV: 7 NL: 2.31E7
T: FTMS + p ESI Full ms [320.00-1000.00]

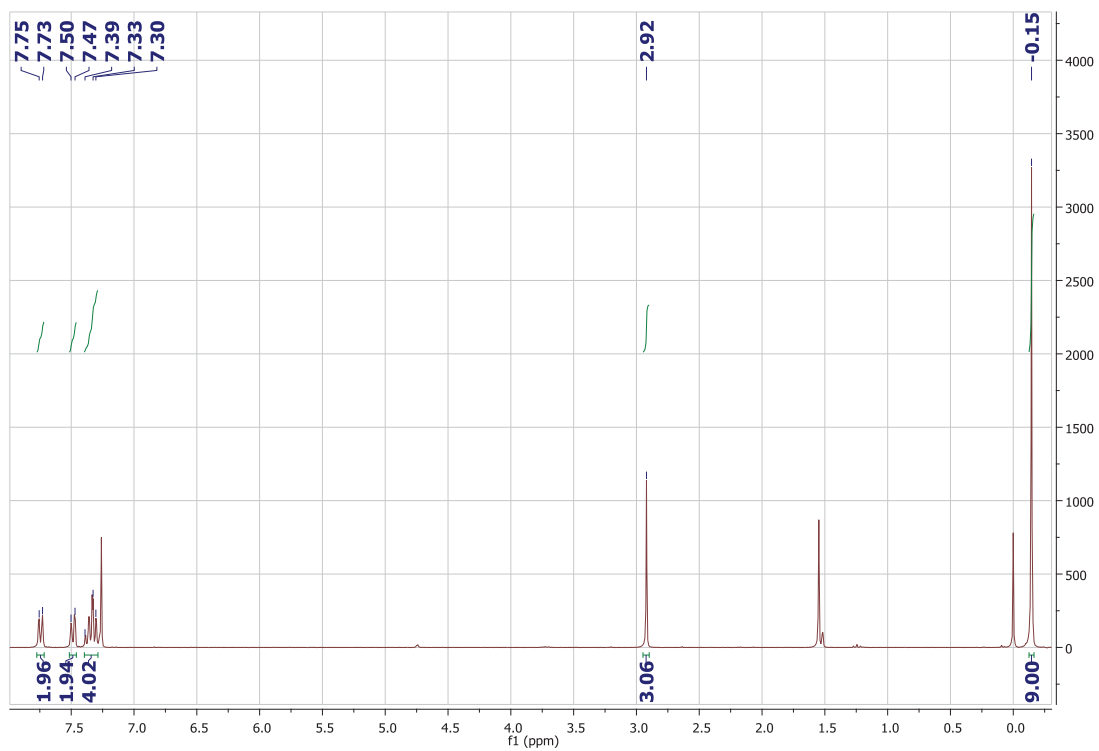


9,9-OCH₂Ph,SiMe₃-fluorene (4f)

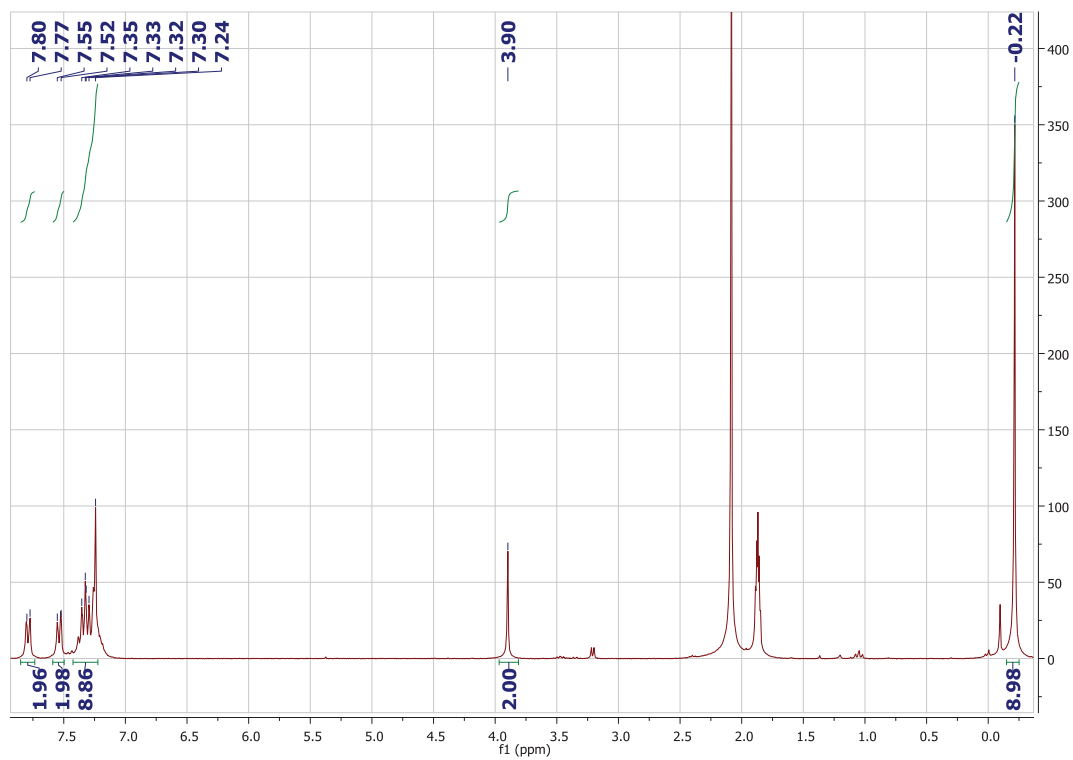
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ¹H-NMR



9,9-Me,SiMe₃-fluorene (2f)

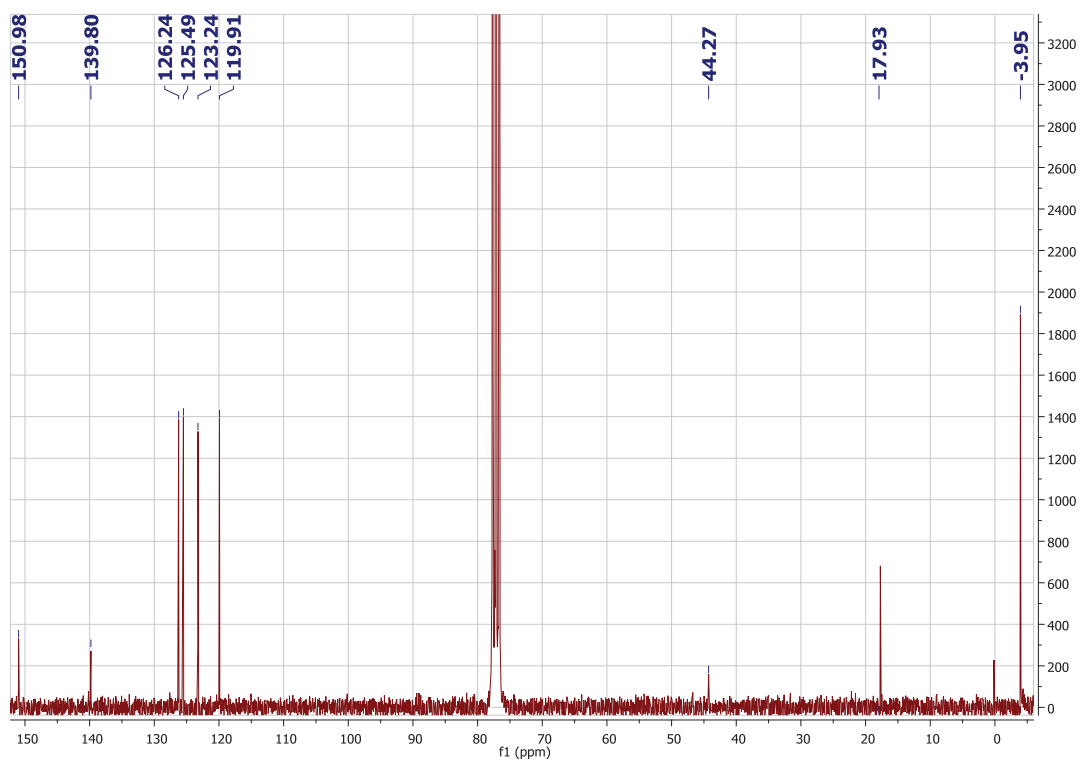


9,9-OMe,SiMe₃-fluorene (3f)

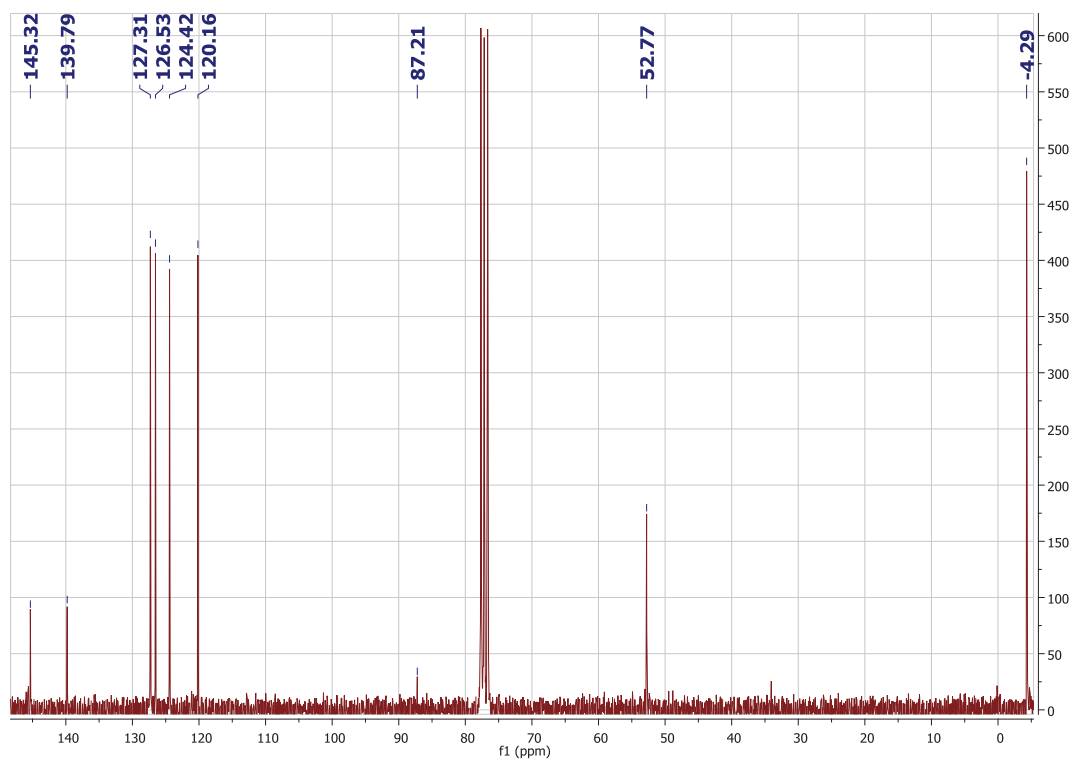


9,9-OCH₂Ph,SiMe₃-fluorene (4f)

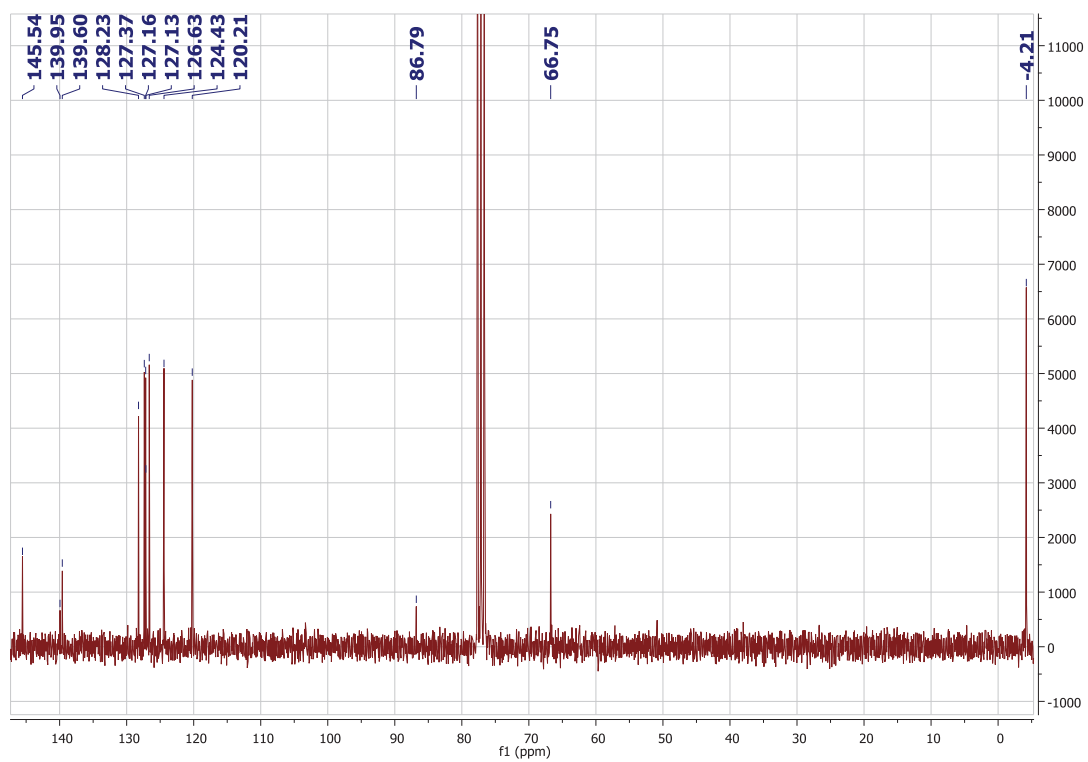
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ $^{13}\text{C-NMR}$



9,9-Me₃SiMe₃-fluorene (2f)

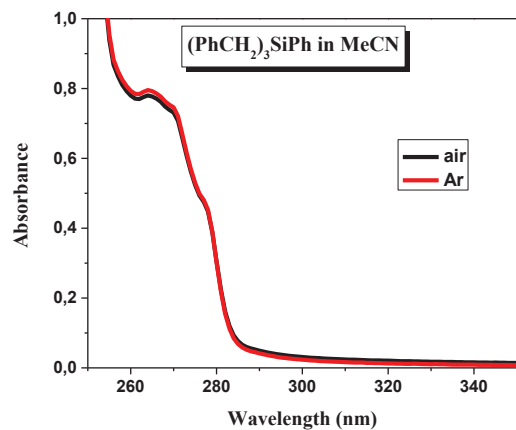
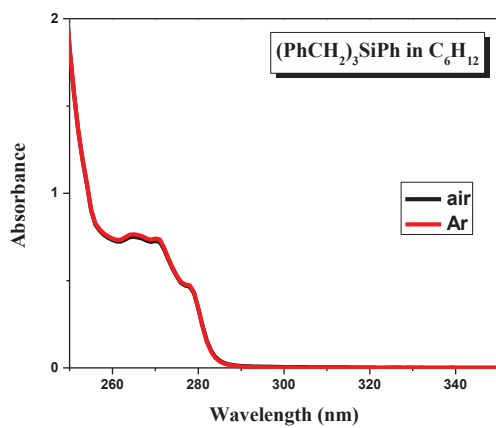
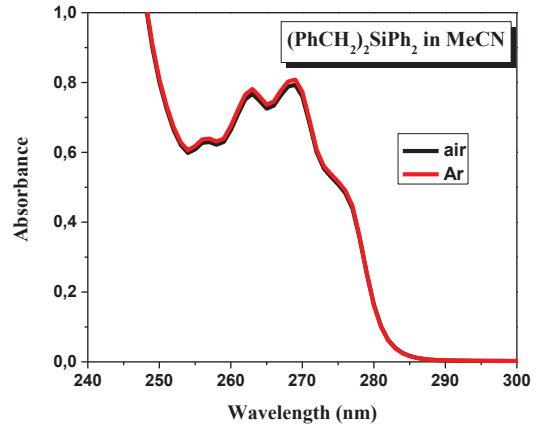
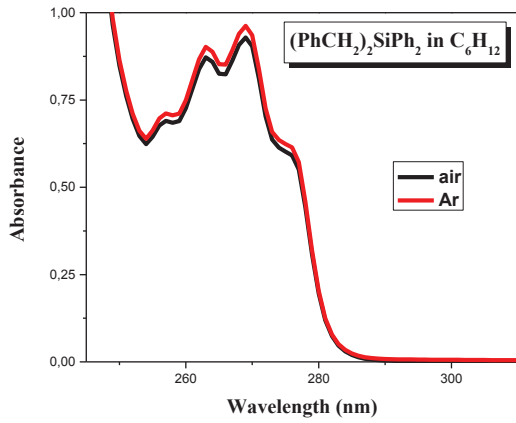
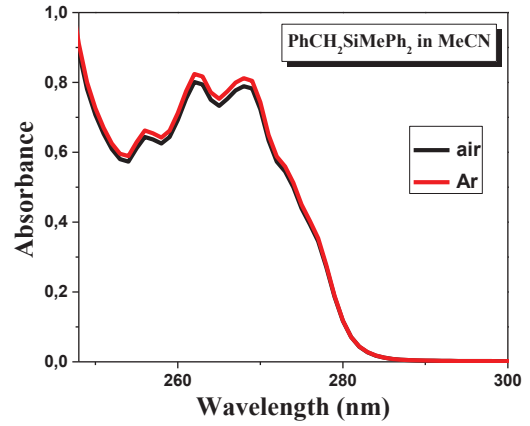
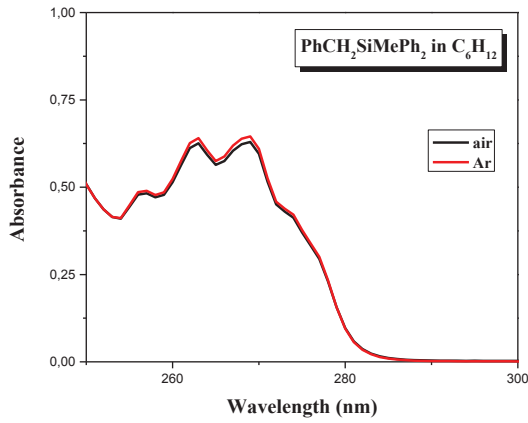


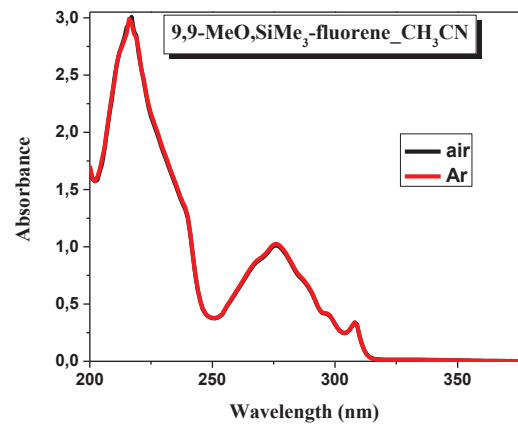
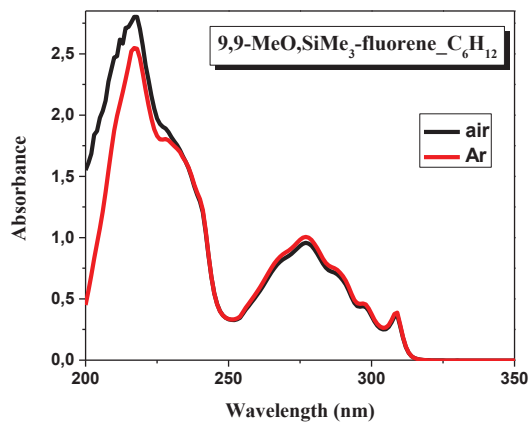
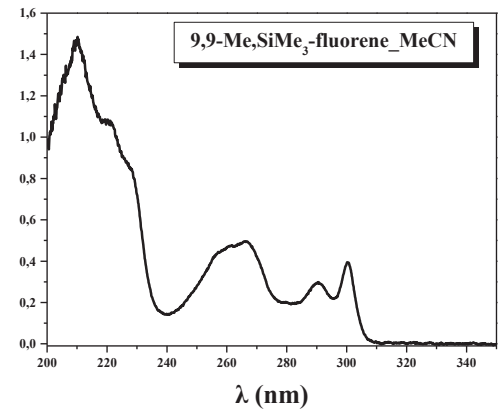
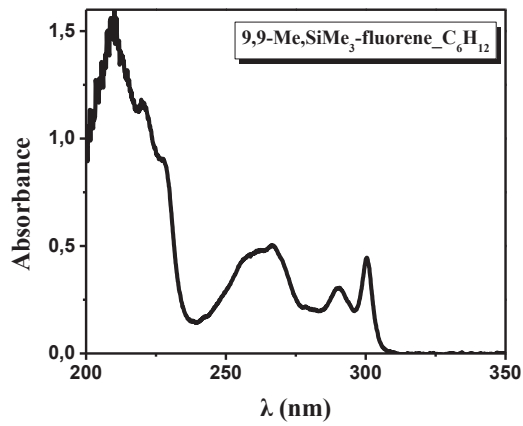
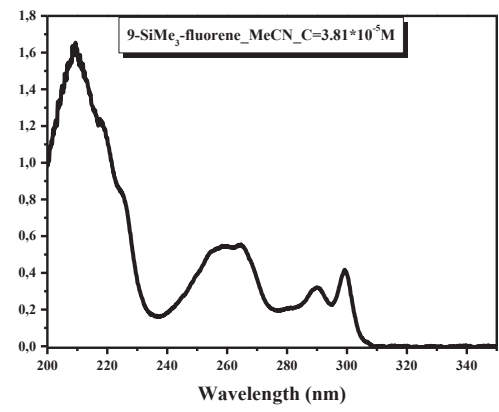
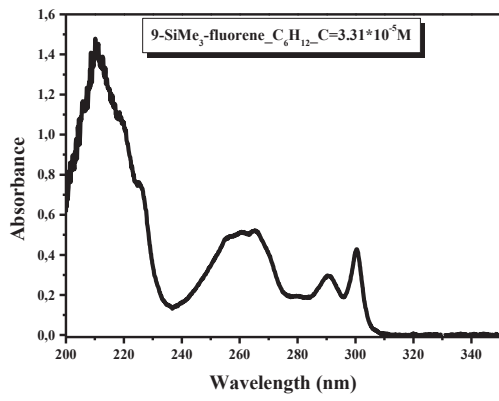
9,9-OMe₃SiMe₃-fluorene (3f)

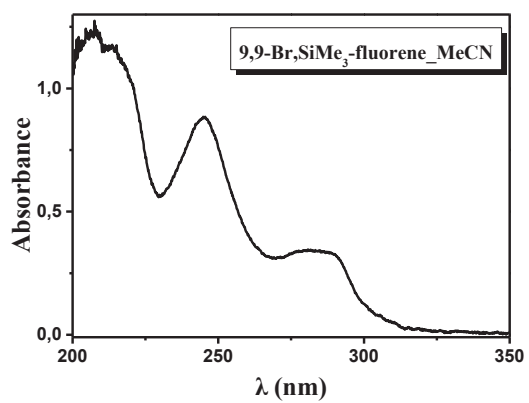
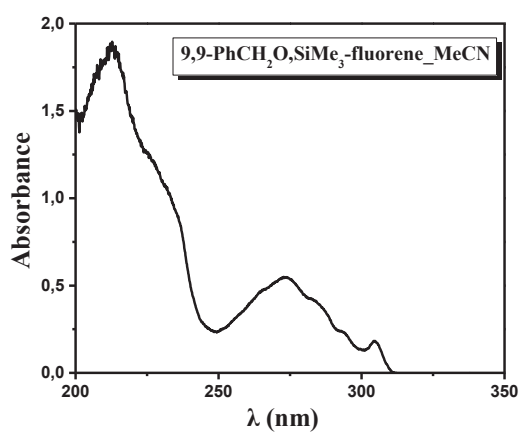
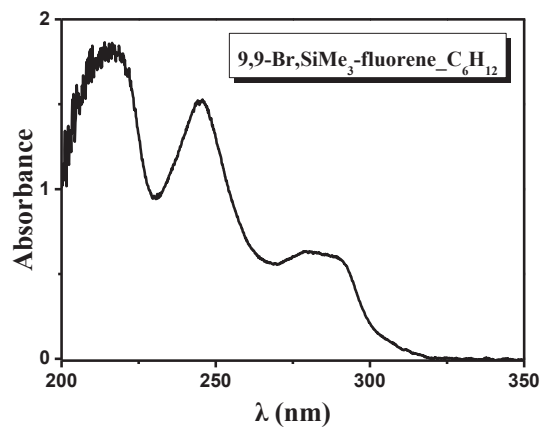
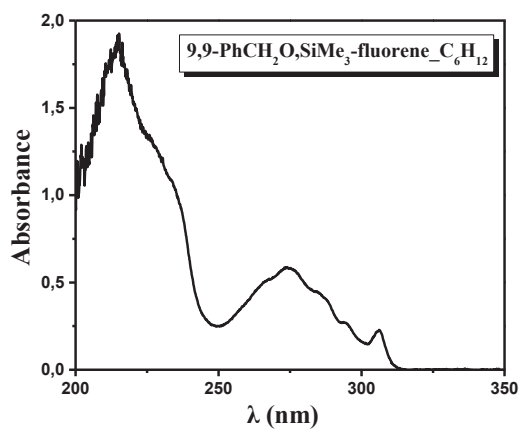


9,9-OCH₂Ph,SiMe₃-fluorene (4f)

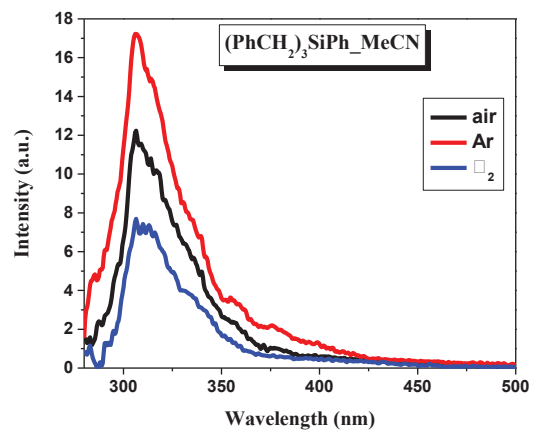
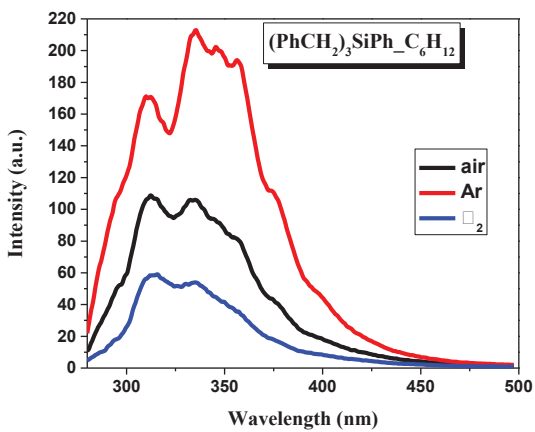
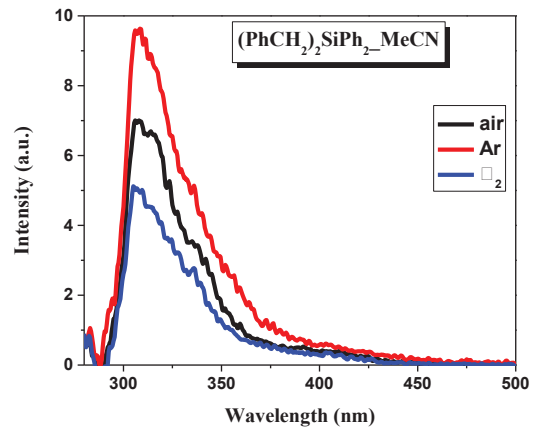
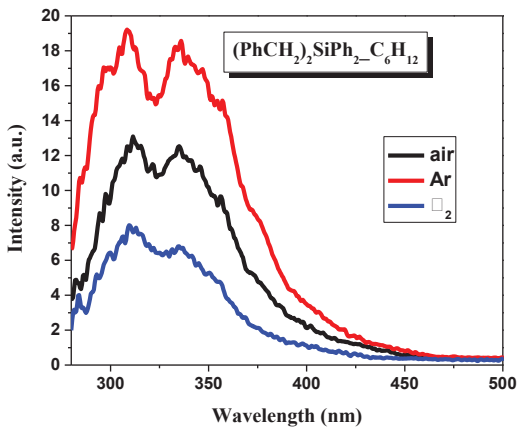
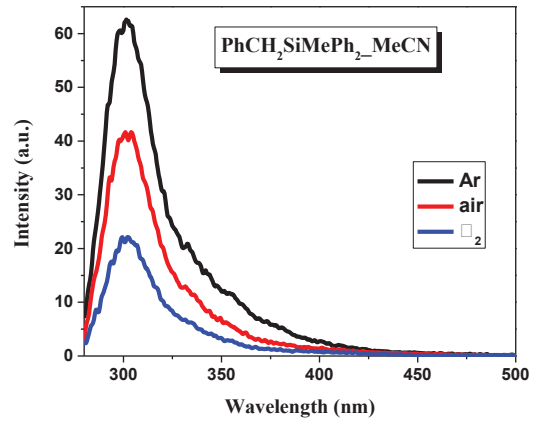
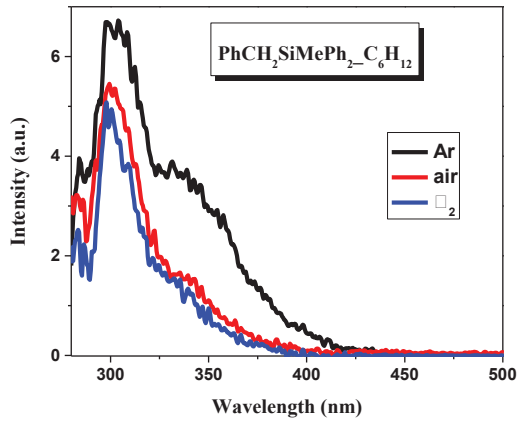
Φασματοσκοπία UV/Vis

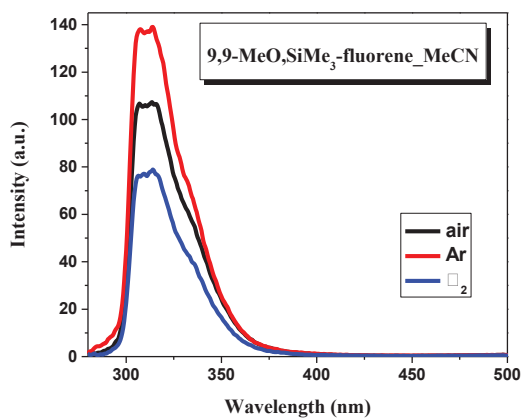
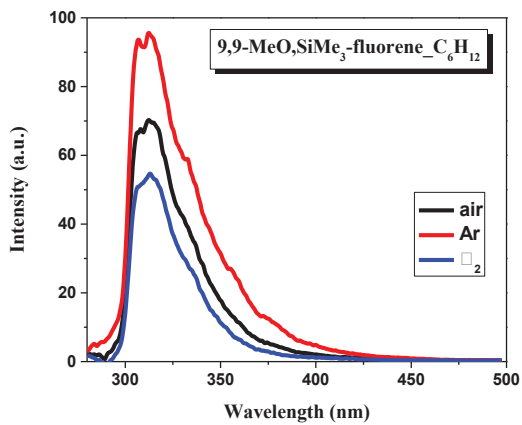
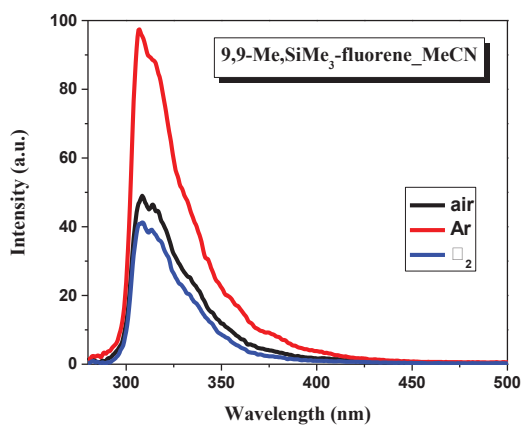
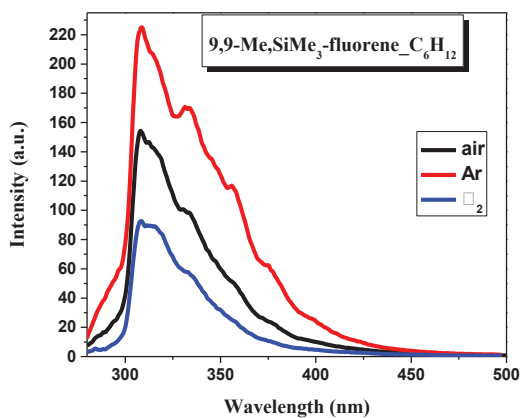
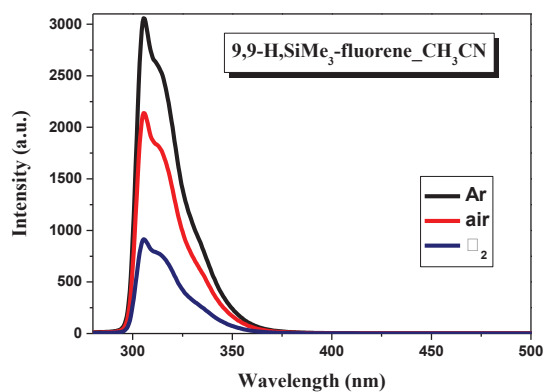
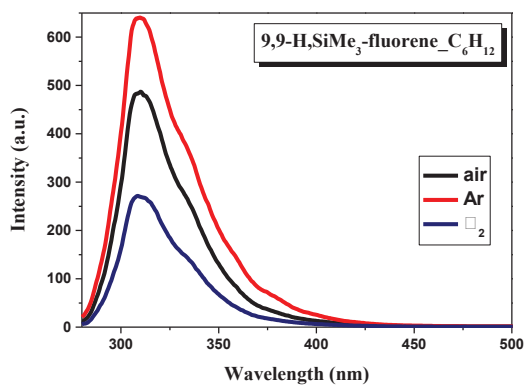


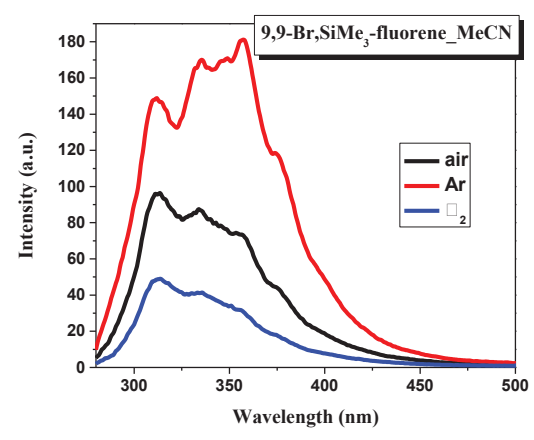
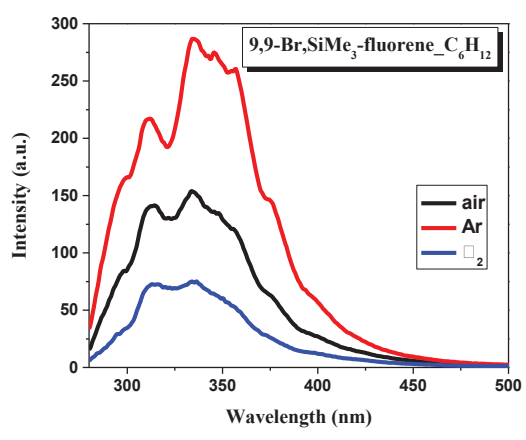
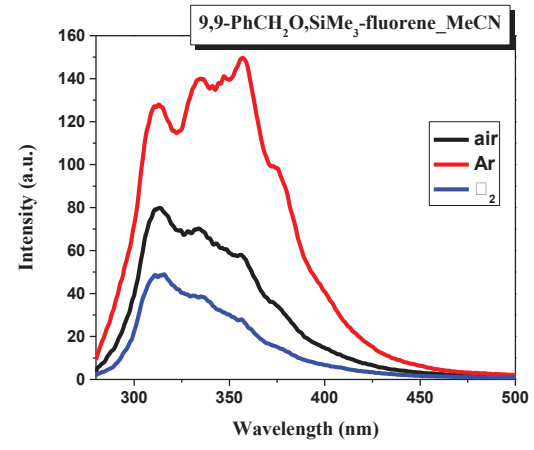
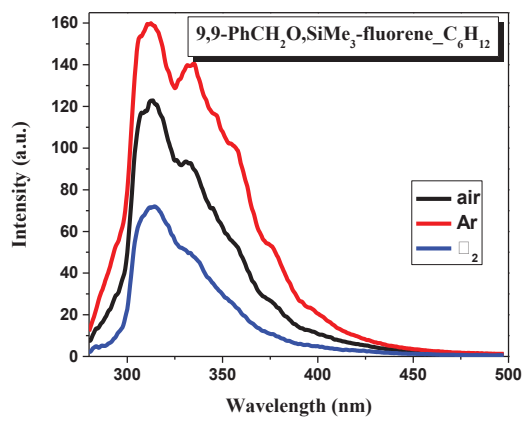




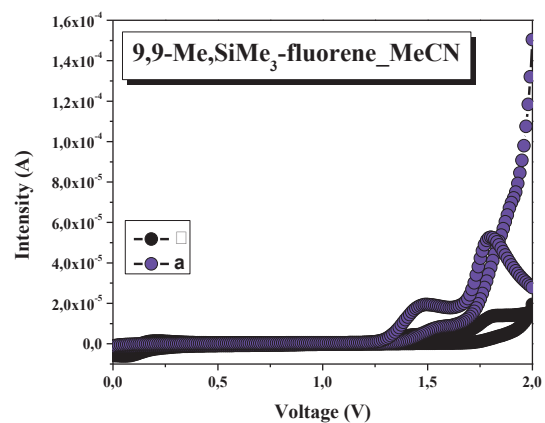
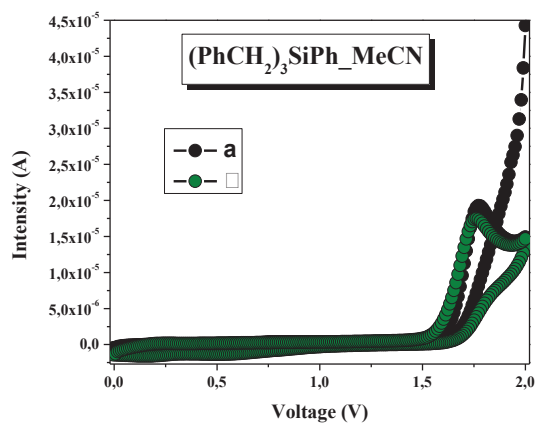
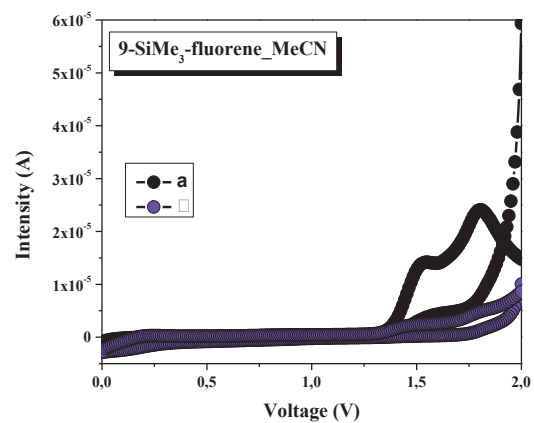
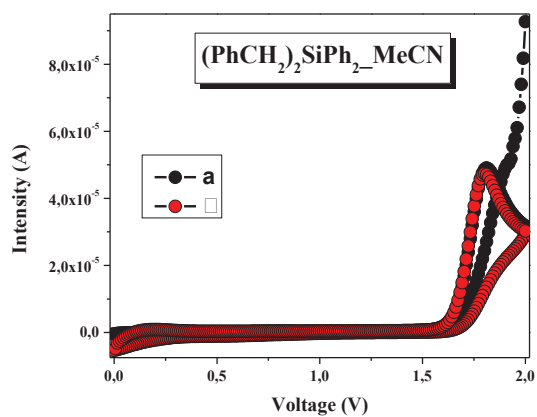
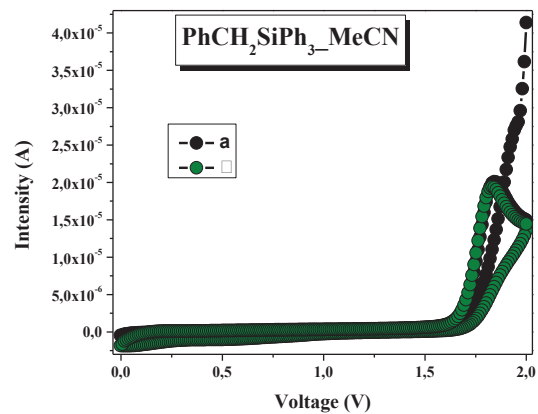
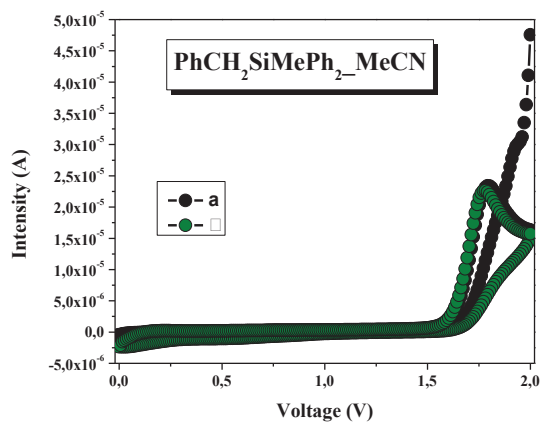
Φασματοσκοπία Φθορισμού

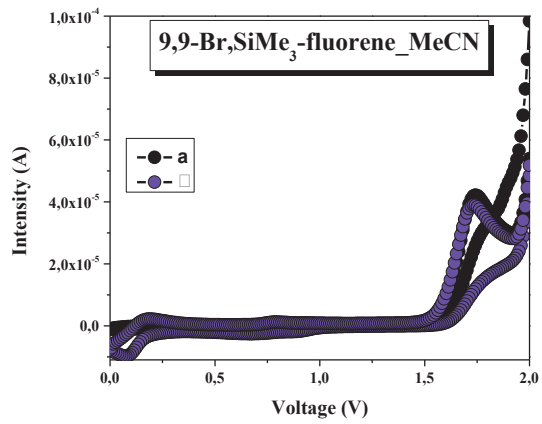
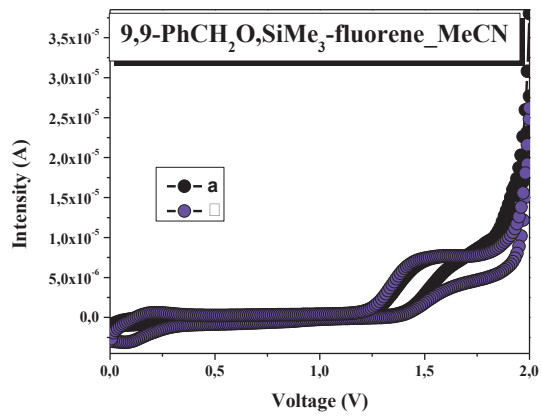
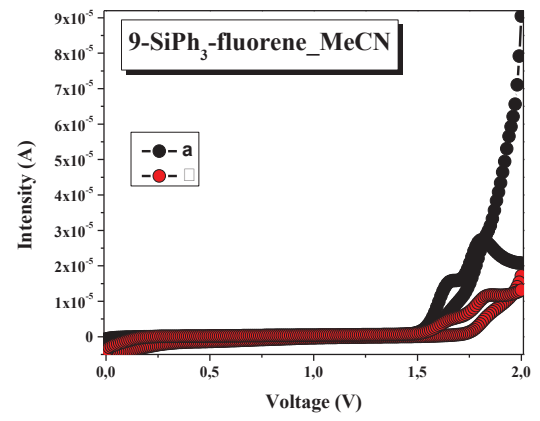
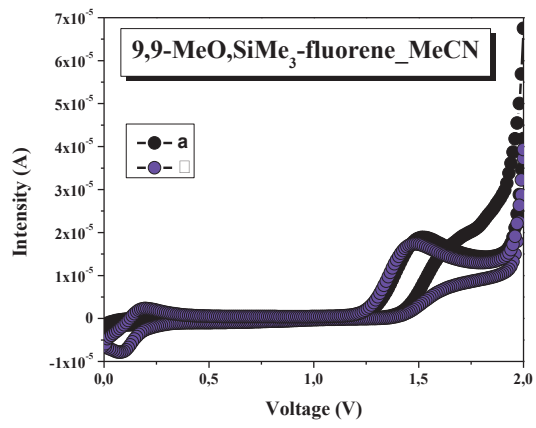




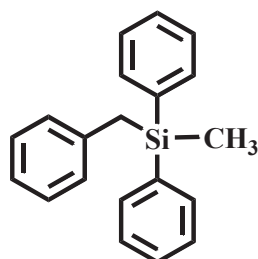


Κυκλική Βολταμετρία

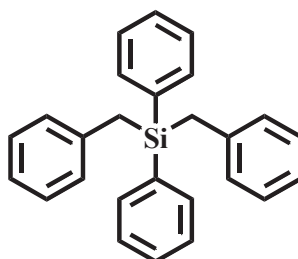




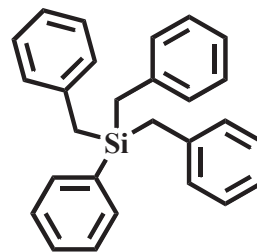
ΕΝΩΣΕΙΣ



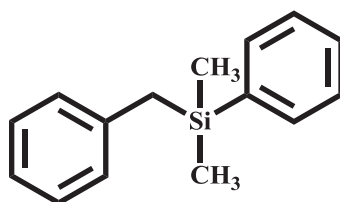
1b



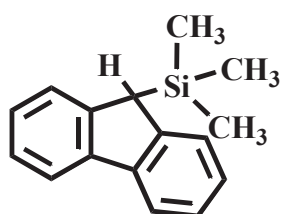
2b



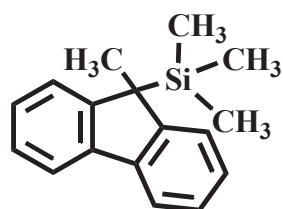
3b



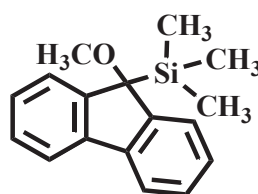
1x



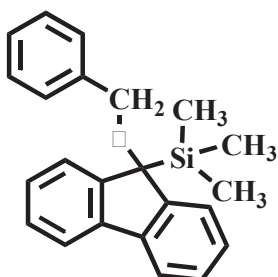
1f



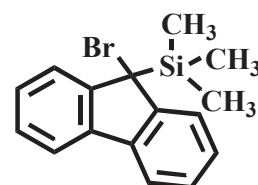
2f



3f



4f



5f