

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

133

**Φωτοδιάσπαση έναντι Μετάθεσης Photo-Fries.  
Η περίπτωση των βενζυλοσιλανίων**

*Σύνθεση, δομή και μελέτη με φασματοσκοπία UV/Vis, παλμικής φωτόλυσης  
Laser και παλμικής ραδιόλυσης, p-βενζόυλο, p-ακέτυλο και βένζυλο παραγώγων*

**ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Π. ΠΕΡΔΙΚΟΜΑΤΗ**  
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Π. ΠΕΡΔΙΚΟΜΑΤΗ  
ΧΗΜΙΚΟΥ

## Φωτοδιάσπαση έναντι Μετάθεσης Photo-Fries. Η περίπτωση των βενζυλοσιλανίων

*Σύνθεση, δομή και μελέτη με φασματοσκοπία UV/Vis, παλμικής φωτόλυσης Laser και παλμικής ραδιόλυσης, p-βενζόϋλο, p-ακέτυλο και βένζυλο παραγώγων*

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

### ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επικ. Καθηγητής	Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης	(Παν. Ιωαννίνων)	Επιβλέπων Καθηγητής
Επικ. Καθηγητής	Μιχαήλ Γ. Σίσκος	(Παν. Ιωαννίνων)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Επικ. Καθηγήτρια	Σταυρούλα Σκούλικα	(Παν. Ιωαννίνων)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής	Ιωάννης Γεροθανάσης	(Παν. Ιωαννίνων)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής	Νικόλαος Ευμοιρίδης	(Παν. Ιωαννίνων)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής	Παναγιώτης Λιανός	(Παν. Πατρών)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Αναπλ. Καθηγητής	Ιωάννης Φίλης	(Παν. Ιωαννίνων)	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής

ΙΩΑΝΝΙΝΑ (2004)






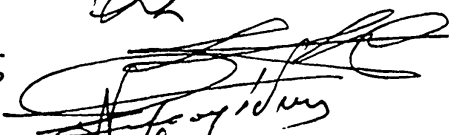
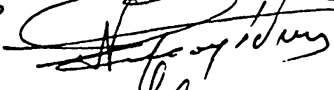

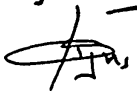
# ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΔΙΔ. ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ Κ. ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ ΠΕΡΔΙΚΟΜΑΤΗ

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του **Γεράσιμου Περδικομάτη**, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την 18 Φεβρουαρίου 2004, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο:

**« Φωτοδιάσπαση έναντι Μετάθεσης Φώτο-Fries. Η Περίπτωση των Βενζυλοσιλανίων »**

Η επιτροπή έκρινε **ομόφωνα** ότι η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της Επιστήμης

## ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Επικ. Καθηγητής	Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης (Επιβλέπων)	
Επικ. Καθηγητής	Μιχαήλ Γ. Σίσκος	
Επικ. Καθηγήτρια	Σταυρούλα Σκούλικα	
Καθηγητής	Ιωάννης Γεροθανάσης	
Καθηγητής	Νικόλαος Ευμοιρίδης	
Καθηγητής	Παναγιώτης Λιανός	
Αναπλ. Καθηγητής	Ιωάννης Φίλης	



## Οι κακοί έμποροι

Κύριε, άνθρωποι απλοί  
πουλούσαμε υφάσματα,  
(κι η ψυχή μας  
ήταν το ύφασμα που δεν τ' αγόρασε κανείς).  
Την τιμή δεν κανονίζαμε απ' την ούγια  
η πήχη και τα ρούπια ήταν σωστά  
τα ρετάλια δεν τα δώσαμε μισοτιμής ποτέ:  
η αμαρτία μας.

Είχαμε μόνο ποιότηταςπραμάτεια.  
Έφτανε στη ζωή μας μια στενή γωνιά  
-πιάνουν στη γή μας λίγο τόπο τα πολύτιμα-.  
Τώρα με την ίδια πήχη που μετρήσαμε  
μέτρησέ μας δε μεγαλώσαμε το εμπορικό μας.  
Κύριε, σταθήκαμε έμποροι κακοί!

Δημήτρης Αντωνίου  
(Μπέιρα Μοζαμβίκης 1906)



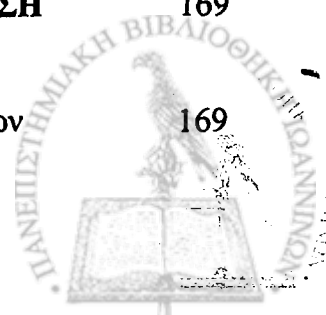


# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<b>Πρόλογος</b>	1
<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	3
1.1	Σκοπός της Εργασίας	7
<b>2</b>	<b>Θεωρητικό μέρος</b>	11
2.1	Εισαγωγή στη φωτοχημεία	11
2.2	Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	13
2.3	Διάγραμμα Jablonski	14
2.4	Κβαντική απόδοση	18
2.5	Μεταφορά ενέργειας διέγερσης	18
2.6	Διεγερμένες καταστάσεις του καρβονυλικού χρωμοφόρου	19
2.7	Διέγερση της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης	20
2.8	Η θέση των $T_1$ , $T_2$ και η διασυστημική διασταύρωση (isc) $S_1 \rightarrow T_1$	25
2.9	Para-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες και ακετοφαινόνες	26
2.10	Διασυστημική διασταύρωση $S_1$ , $T_1$ και σύζευξη spin-τροχιάς	31
2.11	Κινητική της αποδιέγερσης των $S_1$ και $T_1$	31
2.12	Το βενζόλιο σαν χρωμοφόρο σύστημα	32
2.13	Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων	33
2.14	Φωτοχημικές αντιδράσεις	37
2.14α	Ανάλυση της α-ομολυτικής διάσπασης Norrish τύπου I	38
2.14β	Ανάλυση της Η-απόσπασης από καρβονυλικές ενώσεις	39
2.14γ	Αντίδραση Photo-Fries	44
2.15	Παλμική φωτόλυση laser- παλμική ραδιόλυση	47
2.15α	Παλμική φωτόλυση laser	47
2.15β	Παλμική ραδιόλυση	52
<b>3</b>	<b>Αποτελέσματα – Συζήτηση</b>	55
	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	55
3.1	Σύνθεση υποκατεστημένων αρυλομεθυλοσιλανίων	55



3.2	Παρατηρήσεις στην αντίδραση Friedel-Crafts	59
	<b>ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ</b>	60
3.3	Φωτοχημική μελέτη παραγώγων της βενζοφαινόνης	61
3.4	Φωτοχημική μελέτη παραγώγων ακετοφαινόνης	90
3.5	Φωτοχημική μελέτη παραγώγων βενζυλοσιλανίου	102
	<b>ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	121
3.6	Ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης	121
3.7	Η ομόλυση και η ενέργεια ομολυτικής διάσπασης του δεσμού C-Si	127
3.8	Ο ρόλος της καρβονυλομάδας	138
3.9	Σύγκριση παραγώγων βενζοφαινόνης και ακετοφαινόνης	143
	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	147
	<b>ΕΠΙΛΟΓΟΣ</b>	149
<b>4</b>	<b>Πειραματικό Μέρος</b>	151
	<b>ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ</b>	151
	<b>ΣΥΝΘΕΣΗ</b>	153
4.1	Σύνθεση των αρχικών σιλυλοενώσεων	153
4.2	Σύνθεση των βενζόυλο και ακέτυλο-παραγώγων των σιλυλοενώσεων	155
4.3	Γενική μέθοδος σύνθεσης μη-σιλυλιομένων παραγώγων της βενζοφαινόνης	159
4.4	Γενική μέθοδος σύνθεσης βρωμιδίων	161
4.5	Σύνθεση ακεταλών	163
	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ</b>	165
4.6	Φάσματα απορρόφησης των υπό μελέτη ενώσεων	165
	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ</b>	169
4.7	Ανάλυση προϊόντων με GC-MS φωτοβολημένων διαλυμάτων	169



	παραγώγων βενζοφαινόνης και ακετοφαινόνης	
4.8	Πειράματα φωτοβόλησης των βενζυλοσιλανίων με φασματοσκοπία UV και NMR	172
	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER</b>	174
4.9	Πειράματα με παράγωγα βενζοφαινόνης	174
4.10	Πειράματα με παράγωγα ακετοφαινόνης	189
4.11	Πειράματα με παράγωγα του βενζυλοσιλανίου	196
	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ</b>	203
4.12	Πειράματα με παράγωγα του βενζυλοσιλανίου	203
4.13	Πειράματα με παράγωγα της βενζοφαινόνης	205
4.14	Πειράματα με παράγωγα ακετοφαινόνης	208
4.15	<b>ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X</b>	210
4.16	<b>ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΟΜΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ (BDE) ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ C-Si</b>	214
	<b>Abstract</b>	219
	<b>Παράρτημα – UV φάσματα</b>	223
	<b>Παράρτημα – φάσματα παλμικής φωτόλυση laser</b>	226
	<b>Παράρτημα – φάσματα παλμικής ραδιόλυσης</b>	229
5	<b>Βιβλιογραφία</b>	233



171	...	...
172	...	...
173	...	...
174	...	...
175	...	...
176	...	...
177	...	...
178	...	...
179	...	...
180	...	...
181	...	...
182	...	...
183	...	...
184	...	...
185	...	...
186	...	...
187	...	...
188	...	...
189	...	...
190	...	...
191	...	...
192	...	...
193	...	...
194	...	...
195	...	...
196	...	...
197	...	...
198	...	...
199	...	...
200	...	...
201	...	...
202	...	...
203	...	...
204	...	...
205	...	...
206	...	...
207	...	...
208	...	...
209	...	...
210	...	...
211	...	...
212	...	...
213	...	...
214	...	...
215	...	...
216	...	...
217	...	...
218	...	...
219	...	...
220	...	...
221	...	...
222	...	...
223	...	...
224	...	...
225	...	...
226	...	...
227	...	...
228	...	...
229	...	...
230	...	...
231	...	...
232	...	...
233	...	...
234	...	...
235	...	...
236	...	...
237	...	...
238	...	...
239	...	...
240	...	...
241	...	...
242	...	...
243	...	...
244	...	...
245	...	...
246	...	...
247	...	...
248	...	...
249	...	...
250	...	...



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ολοκληρώνοντας τις σπουδές μου στο τμήμα χημείας του πανεπιστημίου Ιωαννίνων (1993-1998) συνέχισα, στο ίδιο τμήμα και τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, στα πλαίσια των οποίων εκπονήθηκε και η παρούσα διδακτορική διατριβή. Η καθοδήγηση της διατριβής έγινε από τριμελή συμβουλευτική επιτροπή αποτελούμενη από τον Α. Ζαρκάδη, Επίκουρο Καθηγητή ως επιβλέποντα και τους Μ. Σίσκο και Σ. Σκούλικα, επίσης Επίκουρους Καθηγητές, ως μέλη.

Σημαντικό μέρος της ερευνητικής μου δουλειάς, που αφορά στις φασματοσκοπικές τεχνικές παλμικής φωτόλυσης και ραδιόλυσης, έγινε στο Max-Planck Institut für Strahlenchemie στο Mülheim της Γερμανίας (συνεργασία με τον Καθ. S. Steenken) και στο Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy του πανεπιστημίου της Λειψίας στη Γερμανίας (συνεργασία με τον Καθ. O. Brede).

Σημαντικό μέρος της σύνθεσης που περιγράφεται στην παρούσα διατριβή έχει δημοσιευθεί (V.Georgakilas, G.P.Perdikomatis, A.S.Triantafyllou, M.G.Siskos, A.K.Zarkadis, *Tetrahedron*, 58, 2002, 2441-2447), όπως επίσης έχει δημοσιευτεί και μέρος των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την συνεργασία μας με τον καθ.Ο.Brede (O.Brede, R.Hermann, S.Naumov, G.Perdikomatis, A.K.Zarkadis, M.Siskos, *Chem.Phys.Lett.*, 2003, 376, 370-375). Τμήματα της διατριβής μου έχουν παρουσιαστεί και σε δύο συνέδρια του πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (4<sup>ο</sup> Συνέδριο Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και 5<sup>ο</sup> Συνέδριο Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας και τον Τομέα Οργανικής και Βιοχημείας που μου έδωσαν τη δυνατότητα να υλοποιήσω την εργασία αυτή. Επίσης ευχαριστώ τον Dr. H. Hillgärtner (University of Dortmund, Γερμανία) για τα φάσματα HRMS, τον Dr. J. Reynisson (Πανεπιστήμιο Λειψίας, Γερμανία) για DFT θεωρητικούς υπολογισμούς, όπως και τον συνάδελφο Β.Σακκά (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για τα φάσματα GC-MS.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους: Β.Κοσμά (όπου στα πλαίσια του προχωρημένου εργαστηρίου οργανικής σύνθεσης των προπτυχιακών της σπουδών με βοήθησε στη σύνθεση των ακεταλών που παρουσιάζω εδώ), Ε.Ράγγα, Α.Τριανταφύλλου, Δ.Τάση, Ν.Καρακώστα (του οποίου η βοήθεια, ιδιαίτερος κατά τη συγγραφή της διατριβής μου, ήταν καταλυτική) και κυρίως τρυς συναδέλφους και φίλους Μ.Ξανθοπούλου, Λ.Παπαθανάση και Γ.Ρώτα στους οποίους ποικιλοτρόπως στηρίχθηκα για να φέρω εις πέρας αυτή τη διατριβή.





# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι από το φως προκαλούμενες αντιδράσεις (φωτοχημικές αντιδράσεις) είναι πολύ προγενέστερες στον πλανήτη μας ακόμη κι απ' την ίδια τη ζωή. Η φωτοχημεία με 'ανεξάντλητη' και 'αέναη' πηγή φωτός τον ήλιο, πρέπει κυριολεκτικά να ξεκίνησε με το που η 'σκόνη' κατέκατσε μετά την φάση προσαύξησης (accretion phase) της Γης. Η ατμόσφαιρα του πλανήτη (που τότε πρέπει να ήταν 'ελεύθερη' οξυγόνου και πλούσια σε υδρογονάνθρακες, νερό και CO<sub>2</sub>) ήταν εκτεθειμένη στην ακτινοβολία του 'νεαρού' ακόμη Ήλιου. Το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής πιθανολογείται ότι ήταν αρκετά διαφορετικό από σήμερα, με την ένταση του υπεριώδους να είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερη <sup>1α</sup>.

Οι φωτοχημικές διεργασίες και η φωτοχημεία γενικότερα είναι, λοιπόν, σύμφυτες με τη ζωή πάνω στον πλανήτη. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης, για παράδειγμα, 'εκμεταλλεύεται' την ηλιακή ενέργεια, παράγοντας υδρογονάνθρακες και O<sub>2</sub>, από το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας.

CO<sub>2</sub>

+

H<sub>2</sub>OΟργανική  
Υλη

+

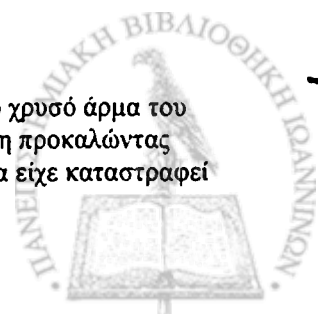
O<sub>2</sub>

Οι χημικές μεταβολές των αερίων της ατμόσφαιρας (π.χ. όζον) που προκαλούνται από το φως έχουν σαν συνέπεια τη συνεχή διατήρηση (μέχρι της παρεμβάσεως του...πολιτισμού) ενός προστατευτικού για την ανάπτυξη της ζωής περιβάλλοντος. Ακόμη περισσότερο η δημιουργία σύνθετων οργανικών μορίων, πρόδρομων των ζωντανών οργανισμών, από τα απλούστερα στοιχεία, όπως επίσης και η εξάπλωση της ίδιας της ζωής είναι στενά συνδεδεμένα με φωτοχημικές διαδικασίες. Μια από τις σημαντικότερες αισθήσεις του ανθρώπου και πολλών άλλων ζωντανών οργανισμών, η όραση, διέπεται και εξαρτάται απόλυτα από φωτοχημικές αντιδράσεις.

Πως όμως οι επιστήμονες συνέλαβαν πρώτη φορά την ιδέα ότι η αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη δεν προκαλεί μόνο φυσικά φαινόμενα (αντανάκλαση, διάθλαση κτλ) αλλά και χημικές μεταβολές; Μερικές παρατηρήσεις που 'αποκάλυψαν' αυτή την επίδραση του φωτός ήταν: ο αποχρωματισμός (bleaching effect) που χρησίμευε στην παραγωγή νήματος ή αποφεύγονταν για τα χρωματιστά νήματα, η συντήρηση ελαιογραφιών, η παραγωγή δηλητηριωδών προϊόντων στην μύρα. Εκτός από αυτές τις 'πρακτικές' παρατηρήσεις, τριών ειδών αλλαγές έπαιξαν ρόλο στην προσέλευση του ενδιαφέροντος των εργαστηριακών χημικών, βοηθώντας τους να ανακαλύψουν την 'χημική' επίδραση του φωτός: χρωματικές αλλαγές, είτε παροδικές (φωτοχρωμισμός) είτε μόνιμες, παραγωγή φυσαλίδων αερίου σε υγρό, καθίζηση ενός φωτοπροϊόντος, που είναι λιγότερο διαλυτό από την πρόδρομη ουσία<sup>1α</sup>.

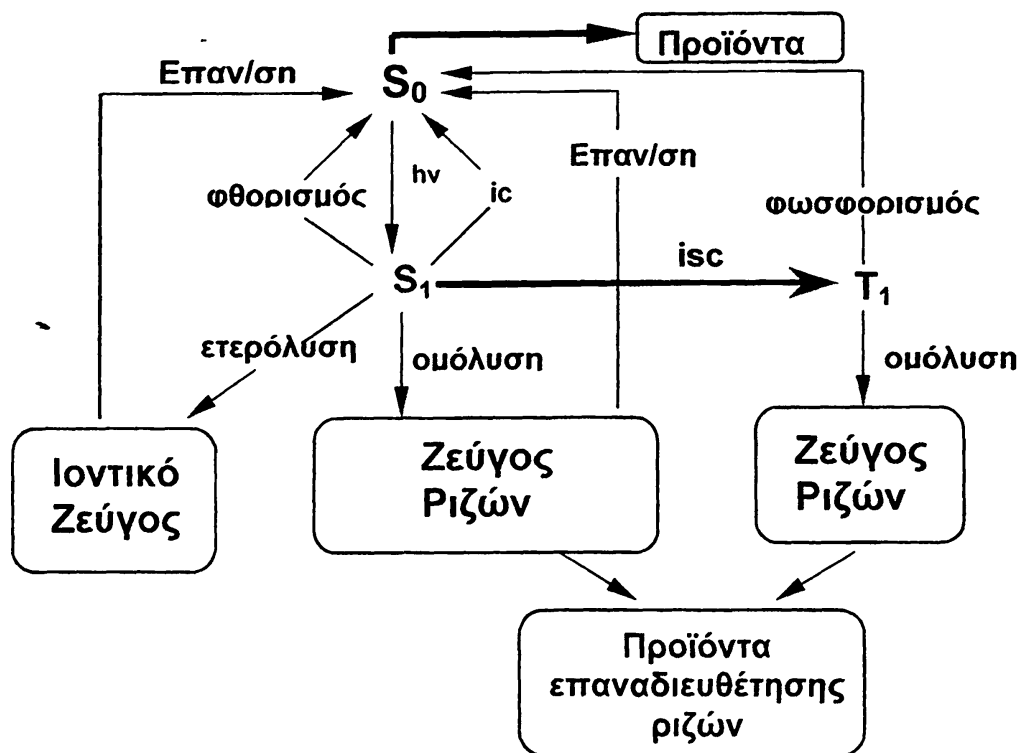
Ο τρόπος που η Φύση χρησιμοποιεί το φως, εδώ και δεκαετίες έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Η φωτοσύνθεση σήμερα βέβαια μοιάζει να μην είναι ο ιδανικότερος τρόπος (από άποψη απόδοσης) για να χρησιμοποιήσουμε την ηλιακή ενέργεια. Ωστόσο η κατανόηση του μηχανισμού της<sup>1-4</sup> φαίνεται να βοηθά στα προβλήματα μετατροπής και αποθήκευσης της 'καθαρής' ενέργειας που παρέχει ο ήλιος. Η ελπίδα 'εκμετάλλευσης' του φωτός, ακόμη κι αν καθημερινά μας φέρνει αντιμέτωπους με δυσκολίες και απογοητεύσεις που θυμίζουν το μύθο του Φαέθοντα\*, αποτελεί μέρος της ελπίδας για ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

\* Ο Φαέθων, γιος του Ήλιου και της νύμφης Κλημίνης, προσπάθησε να οδηγήσει το χρυσό άρμα του πατέρα του. Τα άλογα όμως του άρματος αφήνιασαν και το άρμα γκρεμίστηκε στη γη προκαλώντας καταστροφές, αφού ο Φαέθοντας δεν μπόρεσε να το συγκρατήσει. Όλο το σύμπαν θα είχε καταστραφεί αν ο Δίας δεν είχε σκοτώσει έγκαιρα το Φαέθοντα με ένα κεραυνό.





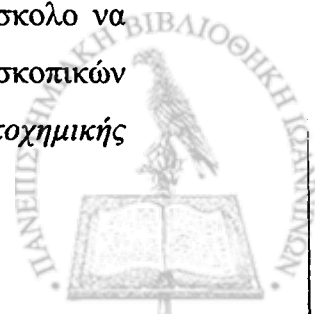
Οι σημαντικότερες από τις δυσκολίες αυτές, κατά τη φωτοχημική μελέτη ενός συστήματος, είναι συνέπεια της πληθώρας των πορειών που 'ανοίγονται' από τη στιγμή που το μητρικό μόριο διεγερθεί, λόγω της φωτοβόλησης, σε ανώτερες, ενεργειακά, ηλεκτρονιακές καταστάσεις.



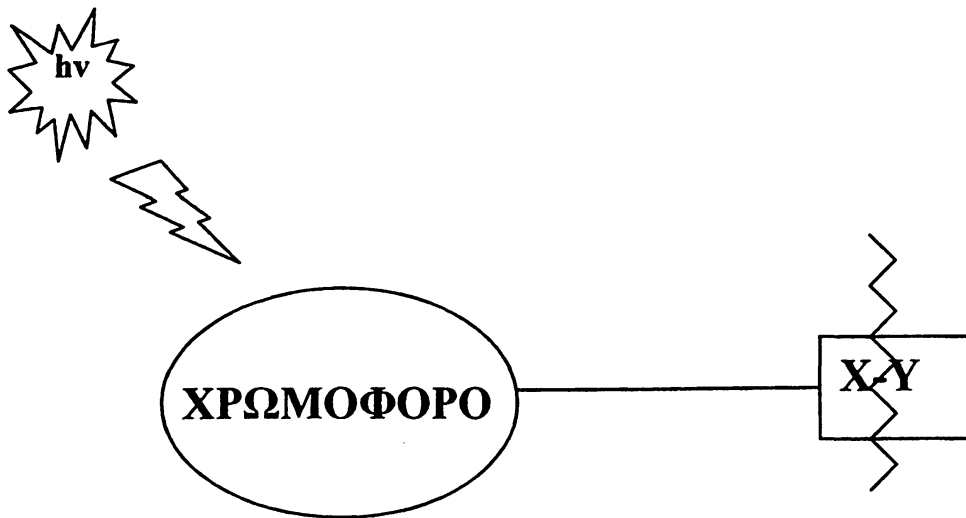
Σχήμα 1.1

Σε αντίθεση με μια 'κλασική' θερμική χημική αντίδραση, όπου τα προϊόντα δημιουργούνται μέσω της βασικής κατάστασης ( $S_0$ ), σε μια φωτοχημική αντίδραση οι καταστάσεις μέσω των οποίων μπορεί να λάβει χώρα η δημιουργία των προϊόντων είναι, συνήθως, η πρώτη απλή ( $S_1$ ) ή η πρώτη τριπλή ( $T_1$ ) διεγερμένη κατάσταση. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1 οι δυνατότητες (φωτοχημικές ή φωτοφυσικές) που δίνονται στο σύστημα από και πέρα είναι πολλές και είναι συνήθως δύσκολο να διευκρινίσει κανείς την ακριβή πορεία που αυτό έχει ακολουθήσει.

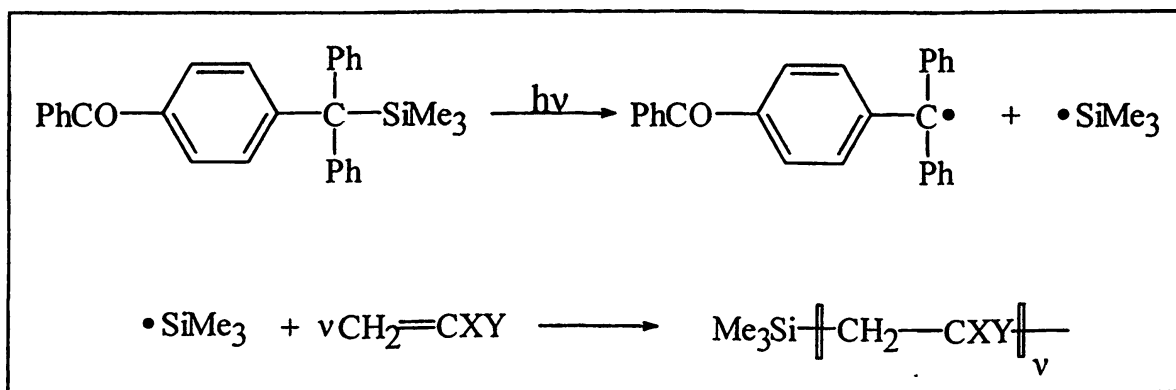
Το αν η διεγερμένη κατάσταση που έχει μεσολαβήσει είναι η απλή ή η τριπλή, το αν έχει λάβει χώρα η ομόλυση κάποιου δεσμού (με συνέπεια την παραγωγή ελευθέρων ριζών) ή όχι, είναι ερωτήματα που συχνά είναι δύσκολο να απαντηθούν με ακρίβεια, παρόλη την τεράστια πρόοδο των φασματοσκοπικών τεχνικών. Έτσι η δυνατότητα πρόβλεψης των τελικών προϊόντων μιας φωτοχημικής



αντίδρασης, πολλές φορές μοιάζει με άπιαστο όνειρο. Μια από τις περιπτώσεις που θα μας απασχολήσουν και στην συγκεκριμένη εργασία είναι η φωτοδιάσπαση ενός χημικού δεσμού:



Η φωτοχημική ενεργοποίηση ενός χημικού δεσμού βρίσκει εφαρμογές σε πολλές περιπτώσεις όπως στη φωτοδιάσπαση πολυμερών, τη φωτοπροστασία υλικών<sup>5ε</sup>, στους φωτοεκκινητές πολυμερισμού (βλ. Σχήμα 1.2)<sup>5,7</sup>, στη φωτοδυναμική θεραπεία<sup>5ζ</sup> και σε φωτοχρωμικά συστήματα<sup>5α</sup>. Είναι προφανές λοιπόν ότι η δυνατότητα πρόβλεψης της αποτελεσματικότητας της διάσπασης ενός δεσμού ανάγεται σ' ένα λίαν κεντρικό ζήτημα της φωτοχημείας αλλά και της χημείας γενικότερα.



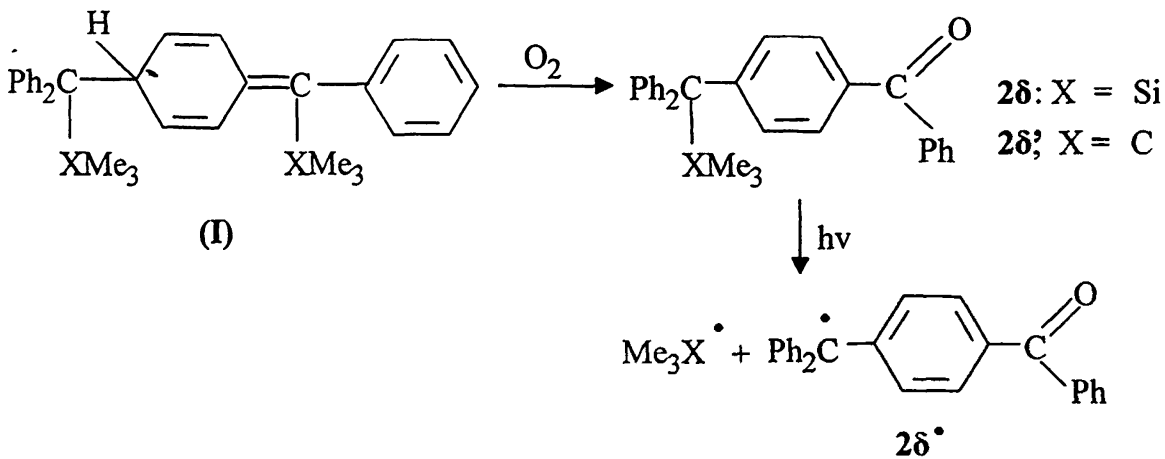
Σχήμα 1.2



### 1.1 Σκοπός της εργασίας

Στο γενικό πλαίσιο των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω, εντάσσεται και το περιεχόμενο της παρούσας διατριβής, στηριζόμενη στα συμπεράσματα και τους προβληματισμούς των αντίστοιχων μελετών των συναδέλφων Β.Γεωργακίλα<sup>7δ</sup> και Δ.Τάση<sup>7α</sup>.

Συγκεκριμένα μελετάται η φωτοχημική ενεργοποίηση ενός δεσμού C-Si που έχει σαν χρωμοφόρο μια απομακρυσμένη καρβονυλική ομάδα (MeCO-, PhCO-). Η αφορμή για την επιλογή του δεσμού C-Si ήταν η φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης **2δ** που προέκυψε από την αυτοοξειδωση του διμερούς **I** (βλ. Σχήμα 1.3)<sup>6</sup>



Σχήμα 1.3

Στην ένωση **2δ** υπάρχει η χρωμοφόρος καρβονυλική ομάδα, που απορροφά ενέργεια στο υπεριώδες φάσμα της ακτινοβολίας. Το σύστημα διεγείρεται και μέσω της τριπλής διεγερμένης κατάστασης, ο ευπαθής δεσμός C-Si που δέχεται την επίδραση της ενέργειας αυτής, υφίσταται ομόλυση. Η φωτοχημική συμπεριφορά της ένωσης αυτής ήταν ιδιαίτερος ενδιαφέρουσα στο βαθμό που η απόδοση της ομόλυσης βρέθηκε να είναι 90%<sup>7δ</sup> ενώ οι ρίζες SiMe<sub>3</sub><sup>•</sup> που παράγονται κατά την ομόλυση αυτή χρησιμοποιήθηκαν από τον Δ.Τάση ως φωτοεκκινητές πολυμερισμού (βλ. Σχήμα 1.2)<sup>7α-γ</sup>. Η συμπεριφορά αυτή καθίσταται ακόμη πιο ενδιαφέρουσα όταν η μελέτη της ομόλογης ένωσης **2δ'** (στην οποία το Si έχει αντικατασταθεί με C) έδειξε μειωμένη ικανότητα διάσπασης (μόλις 17%).

Στην προσπάθειά μας να ερευνήσουμε περαιτέρω τη φωτοχημεία παρόμοιων ενώσεων-συστημάτων, βρεθήκαμε αντιμέτωποι με σημαντικά προβλήματα. Το σημαντικότερο από αυτά είναι δυσκολία ταυτοποίησης των διαφόρων ενδιάμεσων



(διηγεργμένες καταστάσεις, ριζικά ενδιάμεσα) που εμπλέκονται στη διαδικασία αυτή. Συνέπεια του προβλήματος αυτού ήταν η αδυναμία προσδιορισμού της απόδοσης της ομόλυσης, πολλές φορές ακόμη της διαπίστωσης του αν αυτή λαμβάνει χώρα. Σε αρκετά όμως ικανοποιητικό βαθμό, βρέθηκαν διέξοδοι που επέτρεψαν τελικά την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τη φωτοχημική πορεία τέτοιων συστημάτων.

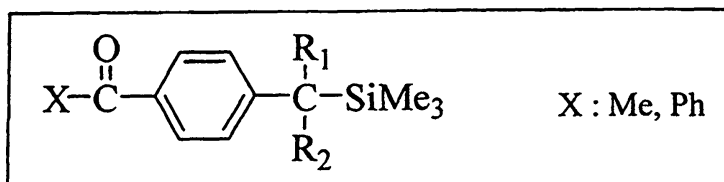
Ο άξονας γύρω απ' τον οποίο εξελίσσεται η παρούσα διατριβή μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω ερωτήματα:

**α) Υπάρχει συσχέτιση της ενέργειας διάσπασης του δεσμού (BDE) με την αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης;**

Εξετάζεται ο ρόλος της ισχύος του δεσμού (*ιδιότητα της 'βασικής κατάστασης'*) στην αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασής του (*ιδιότητα της 'διηγεργμένης κατάστασης'*). Από μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα από την ομάδα μας<sup>7δ, 8</sup> φαίνεται ότι μεταξύ της ισχύος του δεσμού και της αποτελεσματικότητας της ομόλυσης του (φωτοδιάσπαση) υπάρχει μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση (σε ενώσεις με το ίδιο χρωμοφόρο και τον ίδιο υπό διάσπαση δεσμό). Μια τέτοια δυνατότητα συσχέτισης, θα καταστούσε εφικτή την πρόβλεψη ιδιοτήτων ενός μορίου στη διηγεργμένη του κατάσταση με τη γνώση και μόνο ιδιοτήτων του στη βασική κατάσταση (στην προκειμένη περίπτωση την ισχύ του υπό διάσπαση δεσμού). Η δυνατότητα αυτή είναι πολύ σημαντική στο βαθμό που η διέγερση ενός μορίου έχει σαν συνέπεια τη δημιουργία διαφόρων διηγεργμένων καταστάσεων, από τις οποίες μπορούν να προκύψουν πολλά δραστικά ενδιάμεσα, γεγονός που συνθέτει ένα 'περιβάλλον' ιδιαιτέρως δύσβατο για 'προβλέψεις'. Επίσης έτσι μπορεί να ξεπεραστεί και η ανάγκη *μέτρησης* της αποτελεσματικότητας της πρωτογενούς διάσπασης ενός δεσμού. Μια τέτοια μέτρηση απαιτεί γνώση των τιμών του μοριακού συντελεστή απορρόφησης των ριζών που προκύπτουν, τιμές που συνήθως όμως δεν είναι γνωστές.

Γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκε να συντεθούν και να μελετηθούν ενώσεις στις οποίες ο δεσμός C-Si διαφοροποιείται ως προς την ισχύ του. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτες στο βενζυλικό άνθρακα **Ph, Me, H** καταλήγοντας σε ενώσεις του γενικού τύπου:

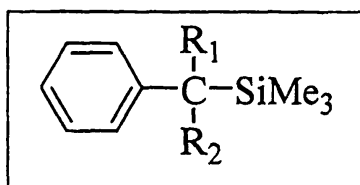




Η ελάττωση της στερεικής φόρτισης αλλά και η μείωση της σταθερότητας των προκύπτοντων ελευθέρων ριζών συντελούν στη σταδιακή αύξηση της ισχύος του δεσμού C-Si.

**β) Μπορεί το καρβονυλικό χρωμοφόρο να καθορίσει τη φωτοχημική πορεία του συστήματος;**

Το ζήτημα που τίθεται είναι το ποια θα ήταν η φωτοχημική πορεία του συστήματος στην περίπτωση που 'απουσιάζει' το καρβονυλικό χρωμοφόρο. Έτσι επιλέξαμε να μελετήσουμε τα αντίστοιχα βενζυλοσιλάνια **1a-δ** στα οποία έχει απαλειφθεί το καρβονυλικό χρωμοφόρο και έχουν ως χρωμοφόρο τον αρωματικό δακτύλιο.

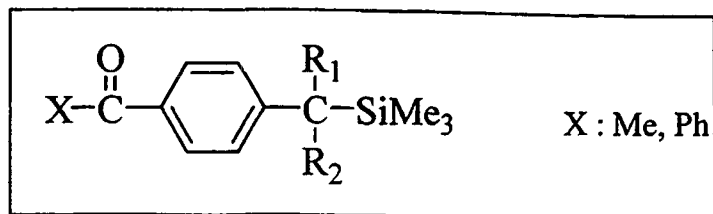


Τα συμπεράσματα αυτή της μελέτης φιλοδοξούν να βοηθήσουν στη δυνατότητα πρόβλεψης των τελικών προϊόντων μιας φωτοχημικής αντίδρασης στην προκειμένη περίπτωση σε σχέση με την επιλογή της χρωμοφόρου ομάδας του συστήματος.

**γ) Σύγκριση παραγώγων βενζοφαινόνης και ακετοφαινόνης.**

Προκειμένου να μελετήσουμε κατ' αντιπαράθεση παράγωγα της ακετοφαινόνης και της βενζοφαινόνης, που και τα δύο έχουν το καρβονυλικό χρωμοφόρο, συνθέσαμε και μελετήσαμε τις ενώσεις με γενικό τύπο:





Επιδίωξή μας είναι η διοχέτευση μεγαλύτερης ενέργειας στον ευπαθή δεσμό C-Si (λόγω του ότι η ακετοφαινόνη έχει κατά 5 kcal/mol μεγαλύτερη ενέργεια τριπλής διηγευμένης κατάστασης από την βενζοφαινόνη).

Οι παραπάνω προβληματισμοί και ερωτήματα προσεγγίζονται στην παρούσα διατριβή με τη βοήθεια (πέραν της σύνθεσης) της παλμικής φωτόλυσης laser (ns-LFP) και της παλμικής ραδιόλυσης (PR), με φασματοσκοπική μελέτη UV-Vis και NMR, και με ανάλυση προϊόντων.

Η διατριβή περιλαμβάνει τη θεωρητική πλαισίωση στο **Κεφάλαιο 2**, την έκθεση και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων όπως και την παράθεση κάποιων βασικών συμπερασμάτων στο **Κεφάλαιο 3** και τέλος στο **Κεφάλαιο 4** παρατίθενται αναλυτικά τα πειράματα που διεξήχθησαν. Επίσης στο τέλος παρατίθεται μια περίληψη στα Αγγλικά (Abstract) και παραρτήματα με φάσματα UV, παλμικής φωτόλυσης laser και παλμικής ραδιόλυσης.



## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Εισαγωγή στη φωτοχημεία <sup>11</sup>

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



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

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

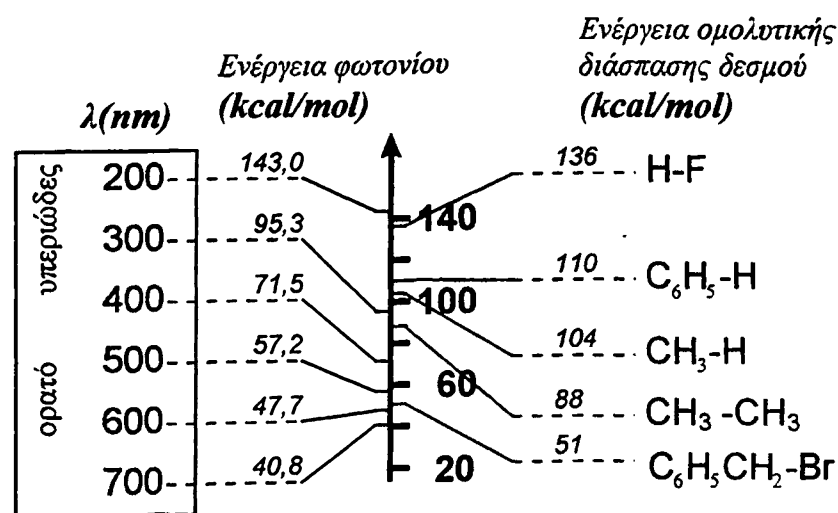
όπου:  $\Delta E$  η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης

$h$  η σταθερά του Plank

$c$  η ταχύτητα του φωτός

$\lambda$  το μήκος κύματος των φωτονίων

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



Σχήμα 2.1

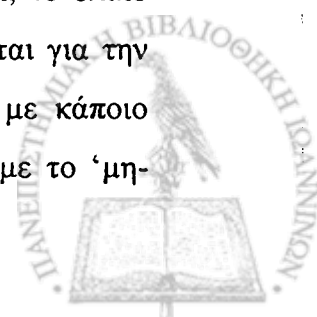




Για παράδειγμα αν μια ένωση απορροφά ακτινοβολία μήκους κύματος 300 nm η ενέργεια που λαμβάνει είναι 95.3 kcal/mol. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.1 η ενέργεια αυτή είναι, στη θεωρία τουλάχιστον, αρκετή για να διασπάσει το δεσμό C-Br στο βενζυλοβρωμίδιο ( $\Delta H = 51$  kcal/mol), όχι όμως και για τη διάσπαση του δεσμού C-H του βενζολίου ( $\Delta H = 110$  kcal/mol). Γίνεται επίσης κατανοητό ότι η διάσπαση των βασικότερων (για την οργανική χημεία) δεσμών απαιτεί ενέργεια ανάλογου μεγέθους με αυτή που διαθέτει το φως της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Αυτός είναι και ο λόγος που καθιστά την περιοχή αυτή τόσο σημαντική. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται **χρωμοφόρο σύστημα** ή ομάδα.

## 2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

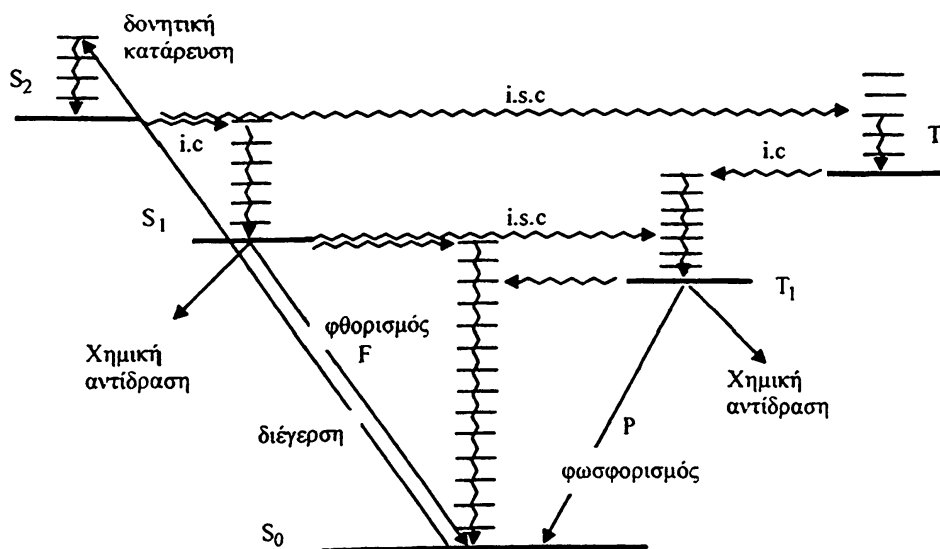
Η πλήρης κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Η κβαντική μηχανική αποτελεί αναμφισβήτητα το ιδανικό εργαλείο για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της συμπεριφοράς των διεγερμένων μορίων, παρότι η πλήρης λύση των εξισώσεων Schrödinger για οργανικά μόρια δεν είναι δυνατή σήμερα. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο έχει μια θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται στροφορμή του spin με τον κβαντικό αριθμό του spin να παίρνει τιμή  $+\frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$ . Σαν συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli σε κάθε τροχιακό τα ηλεκτρόνια διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα  $+\frac{1}{2}$  (συμβολίζεται  $\uparrow$ ) και το άλλο  $-\frac{1}{2}$  (συμβολίζεται  $\downarrow$ ). Η ολική στροφορμή του spin (συμβολίζεται S) σε ένα μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου και ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα μόριο (η πολλαπλότητά του) είναι  $2S+1$ . Αν όλα τα spin σε ένα μόριο είναι αντιπαράλληλα (η συνηθέστερη περίπτωση για τη βασική κατάσταση ενός οργανικού μορίου) τότε θα ισχύει  $S=0$  και η κατάσταση θα έχει πολλαπλότητα 1. Τέτοιες ηλεκτρονιακές καταστάσεις ονομάζονται **απλές (singlet)**. Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή τότε συμβολίζεται  $S_0$ . Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με την κατάλληλη ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μια στοιβάδα ενεργειακά υψηλότερη. Όταν κατά τη μετάβαση δεν υπάρχει αλλαγή του spin, το ολικό spin διατηρείται στο μηδέν και η κατάσταση είναι απλή (singlet). Αν πρόκειται για την χαμηλότερη ενεργειακά απλή διεγερμένη κατάσταση συμβολίζεται  $S_1$ . Εάν με κάποιο τρόπο αλλάξει το spin του διεγερμένου ηλεκτρονίου και βρεθεί παράλληλο με το 'μη-



διεγερμένο', τότε η κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή του spin 1, πολλαπλότητα 3 και ονομάζεται **τριπλή (triplet)**. Στην περίπτωση που η κατάσταση αυτή είναι η ενεργειακά χαμηλότερη τριπλή θα συμβολίζεται  $T_1$ .

### 2.3 Διάγραμμα Jablonski.

Σε μια πρώτη προσέγγιση, διεγερμένες καταστάσεις απλές ή τριπλές υπάρχουν σε ένα μόριο όσες 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 η  $T_1$  θεωρούνται ως οι μόνες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στις φωτοφυσικές (φθορισμός, φωσφορισμός) ή φωτοχημικές διεργασίες σε διάλυμα (*κανόνας του Kasha*), χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο που προέρχεται από τη κατάσταση  $S_2$ . Οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου περιγράφονται σχηματικά στο διάγραμμα Jablonski (βλ. Σχήμα 2.2). Οι διεργασίες που περιλαμβάνουν απορρόφηση ή εκπομπή φωτός παριστάνονται με ευθεία βέλη ενώ οι μεταπτώσεις που δεν περιλαμβάνουν ακτινοβολία παριστάνονται με κυματιστά βέλη



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα Jablonski



### Περιγραφή του διαγράμματος.

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

Ο συντελεστής  $\epsilon$  προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της ένωσης σύμφωνα με τον **Νόμο Lambert - Beer**

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

όπου:  $A$  η απορρόφηση της ένωσης

$\epsilon$  ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης

$c$  η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης

$d$  το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο

Μια διέγερση με μικρό συντελεστή απορρόφησης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται 'απαγορευμένη', σε αντίθεση με διέγερση με μεγάλο συντελεστή απορρόφησης που ονομάζεται 'επιτρεπτή'. Το μέγεθος του  $\epsilon$ , δηλαδή η 'επιτρεπτότητα' μιας διέγερσης, συνδέεται και με το *χρόνο ζωής (lifetime)*  $\tau$  της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει και είναι μεγέθη αντίστροφα. Δηλαδή μια επιτρεπτή διέγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής γιατί και η αντίστροφη διεργασία είναι επίσης επιτρεπτή. Για διεγερμένες καταστάσεις που αποδιηγείρονται μέσω εκπομπής ακτινοβολίας ισχύει κατά προσέγγιση η παρακάτω σχέση

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

όπου  $\epsilon_{\max}$  είναι ο συντελεστής απόσβεσης στο μέγιστο της απορρόφησης

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

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

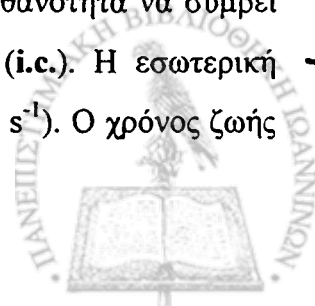


Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα να λάβουν χώρα. π.χ  $S_0 \rightarrow S_1$  ή  $T_2 \rightarrow T_1$ . Όσες οδηγούν σε αλλαγή της πολλαπλότητας έχουν μικρή πιθανότητα π.χ.  $S_1 \rightarrow T_1$ . Ο κανόνας παύει να ισχύει όταν στο μόριο υπάρχει βαρύ άτομο (μεγάλο ατομικό αριθμό) όπως το  $I_2$  ή παραμαγνητικό όπως το  $O_2$ . Στις περιπτώσεις αυτές εμφανίζονται μεταβάσεις που θεωρούνται απαγορευμένες.

Κάθε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση αποτελείται από επιμέρους στάθμες που διαφέρουν σε δονητική ενέργεια και ονομάζονται *δονητικές στάθμες*. Το ίδιο ισχύει και για τη βασική κατάσταση αλλά μια ένωση υπό κανονικές συνθήκες θεωρείται ότι έχει όλα τα μόρια του στη χαμηλότερη δυνατή δονητική στάθμη. Κατά την ηλεκτρονική διέγερση, η *αρχή Frank-Condon* ορίζει ότι επειδή η ταχύτητα διέγερσης (της τάξης femtosecond) είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας δόνησης των πυρήνων (της τάξης 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 τρόπον τινά 'ηλεκτρονιακό ισομερές' της βασικής. Η αρχή Frank-Condon ορίζει και τη δονητική στάθμη που καταλαμβάνεται κατά τη διέγερση.

**2ο στάδιο: Διεργασίες αποδιέγερσης.** Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα κάθε μόριο μπορεί να διεγερθεί σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη απλής S (το πιο πιθανό) ή τριπλής T κατάστασης (απαγορευμένη μετάβαση αλλά όχι απίθανη). Για λόγους ευκολίας στο διάγραμμα που περιγράφεται παρουσιάζεται η διέγερση ενός μορίου στην  $S_2$  και οι πιθανοί τρόποι αποδιέγερσης. Το πρώτο στάδιο αποδιέγερσης είναι η μετάβαση του μορίου στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της  $S_2$ , μια διεργασία που ονομάζεται *δονητική κατάρρευση (vibrational cascade)* και αποβάλλεται στο περιβάλλον ενέργεια με τη μορφή θερμότητας.

Από την  $S_2$  το μόριο μπορεί να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της  $S_1$  (δονητική στάθμη με ενέργεια ίση με αυτή της  $S_2$ ), διεργασία που ονομάζεται *εσωτερική μετατροπή (internal conversion, i.c.)*, ή σε ισοενεργειακή στάθμη τριπλής κατάστασης με διεργασία που ονομάζεται *διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, i.s.c.)*. Η δεύτερη διεργασία όμως είναι 'απαγορευμένη', έχει δηλαδή μικρή πιθανότητα να συμβεί και έτσι συνήθως προτιμάται η οδός της εσωτερικής μετατροπής (i.c.). Η εσωτερική μετατροπή μεταξύ των απλών καταστάσεων είναι ταχύτερη ( $10^{11}-10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Ο χρόνος ζωής



κάθε διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της ταχύτητας αποδιέγερσης. Έτσι ο χρόνος ζωής της  $S_2$  είναι της τάξης των  $10^{-11}$  με  $10^{-13}$  sec.

Από την  $S_1$  το μόριο έχει τουλάχιστον τέσσερις τρόπους δράσης α) να αντιδράσει χημικά, β) να μεταβεί σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της  $S_0$  με εσωτερική μετατροπή, γ) να μεταπέσει στη βασική κατάσταση  $S_0$  αποβάλλοντας ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας, διεργασία που ονομάζεται *φθορισμός* (fluorescence, **F**) και δ) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη τριπλής κατάστασης μέσω *διασυστημικής διασταύρωσης* (i.s.c). Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι η  $T_1$  (που είναι η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη τριπλή κατάσταση) ή μια υψηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση.

Από την  $T_1$  το μόριο μπορεί α) να χάσει την ενέργεια του εμπλεκόμενο σε χημική αντίδραση β) να μεταπέσει στη βασική κατάσταση  $S_0$  αποβάλλοντας ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας με διεργασία που ονομάζεται *φωσφορισμός* (phosphorescence, **P**) και γ) να μεταβεί σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη της  $S_0$  με διασυστημική διασταύρωση και από αυτή να μεταπέσει στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της  $S_0$  αποβάλλοντας θερμότητα.

Από τις παραπάνω διαδικασίες αποδιέγερσης των διεγερμένων καταστάσεων αυτές που έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα για το χρωμοφόρο της καρβονυλομάδας είναι ο φθορισμός, η διασυστημική διασταύρωση  $S_1 \rightarrow T_1$ , ο φωσφορισμός και οι αντιδράσεις από την τριπλή  $T_1$  κατάσταση. Η εσωτερική μετατροπή  $S_1 \rightarrow S_0$  είναι συνήθως αμελητέα λόγω της μεγάλης διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων διεγερμένης και βασικής (*energy gap low*). 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 αποδιεγείρουν. Για παράδειγμα αν υποθεθεί ότι η  $T_1$  ενός μορίου αποδιεγείρεται μόνο με τη διασυστημική διασταύρωση  $T_1 \rightarrow S_0$  (που είναι απαγορευμένη) ο χρόνος ζωής της θα είναι μεγάλος.



## 2.4 Κβαντική απόδοση.

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

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

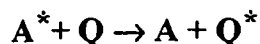
Μια άλλη μορφή της σχέσης που περιγράφει την κβαντική απόδοση είναι η παρακάτω (2.4β) όπου  $k_X$  είναι η σταθερά ταχύτητας της συγκεκριμένης μεταβολής και  $\Sigma k_i$  το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας όλων των διαδικασιών αποδιέγερσης του μορίου.

$$\Phi_X = \frac{k_X}{\Sigma k_i} \quad (2.4\beta)$$

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

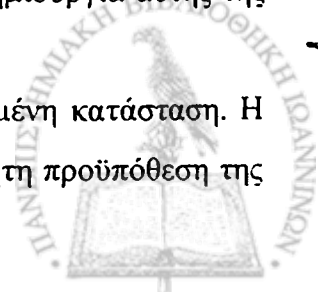
## 2.5 Μεταφορά ενέργειας διέγερσης (απόσβεση, ευαισθητοποίηση).

Η ενέργεια ενός διεγερμένου μορίου ( $A^*$ ) είναι δυνατό να μεταφερθεί σε ένα άλλο μόριο Q διεγείροντάς το, ενώ το ίδιο αποδιεγείρεται. Η αντίδραση μεταξύ  $A^*$  και Q ονομάζεται *απόσβεση (quenching)* για την ένωση A ή *ευαισθητοποίηση (sensitization)* όταν αναφέρεται στην ένωση Q.

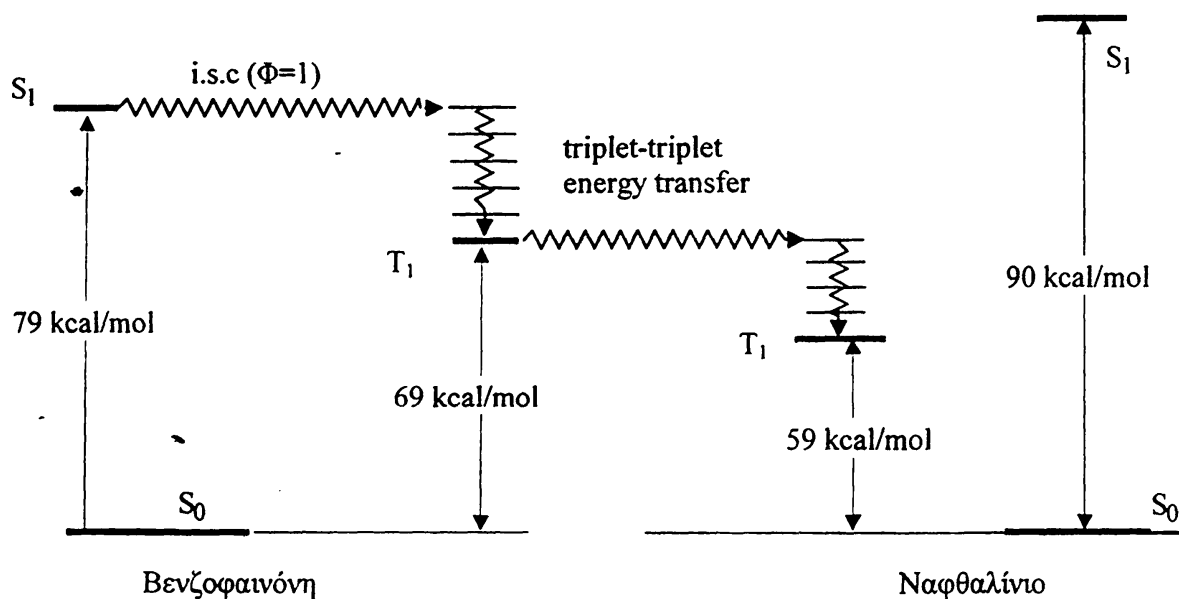


Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να δημιουργηθεί μια διεγερμένη κατάσταση με έμμεσο τρόπο, όπως για παράδειγμα στις ολεφίνες όπου η διασυστημική διασταύρωση  $S \rightarrow T$  είναι αμελητέα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απ' ευθείας δημιουργία αυτής της τριπλής κατάστασης παρά μόνο με τη βοήθεια ευαισθητοποίησης.

Η απόσβεση είναι χαρακτηριστική αντίδραση για κάθε διεγερμένη κατάσταση. Η ένωση Q που δέχεται την ενέργεια ονομάζεται *αποσβέστης*. Απαραίτητη προϋπόθεση της



απόσβεσης είναι η ύπαρξη στην ένωση Q δονητικής στάθμης διεγερμένης κατάστασης με ενέργεια ίση με αυτή της κατάστασης που πρόκειται να αποσβεστεί. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η απόσβεση της  $T_1$  της βενζοφαινόνης από το ναφθαλίνο που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:

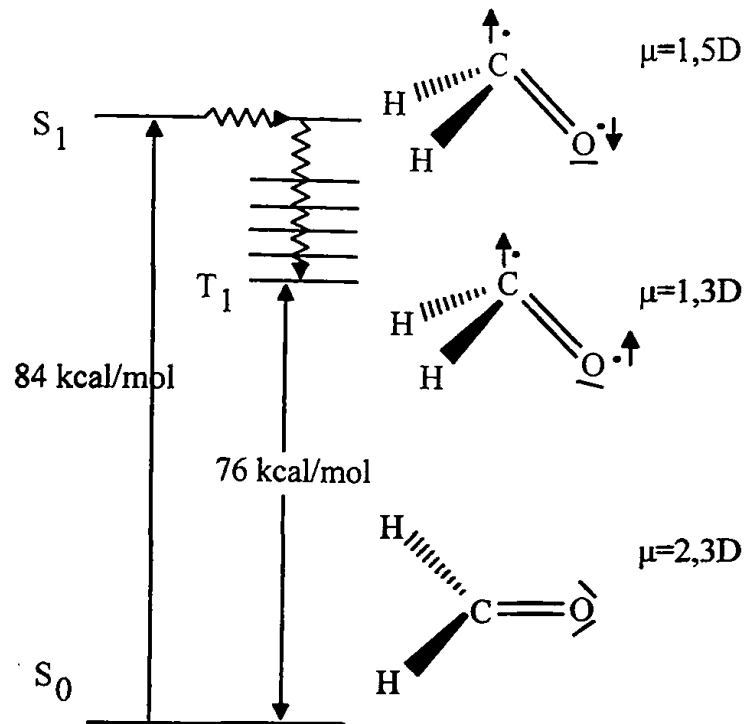


Σχήμα 2.3: Απόσβεση της  $T_1$  της βενζοφαινόνης από το ναφθαλίνο

## 2.6 Διεγερμένες καταστάσεις του καρβονυλικού χρωμοφόρου.<sup>12</sup>

Η βαθύτερα μελετημένη καρβονυλική ένωση είναι το απλό μόριο της φορμαλδεύδης (βλ. Σχήμα 2.4)<sup>12α</sup>. Ο λόγος είναι ότι οι διεγερμένες καταστάσεις στη φορμαλδεύδη έχουν αρκετό χρόνο ζωής ώστε να αναλυθούν φασματοσκοπικά. Το μόριο της φορμαλδεύδης στην  $S_1(n,\pi^*)$  έχει 84 kcal/mol ενέργεια, ο δεσμός C=O έχει μήκος που πλησιάζει σε αυτό του απλού δεσμού (1,32Å) και η μορφή του μορίου είναι πυραμιδική σε αντίθεση με την επίπεδη μορφή του μορίου στη βασική κατάσταση. Η γωνία μεταξύ του επιπέδου που ορίζεται από τα HHC και του άξονα του δεσμού C=O είναι 20°. Επίσης στην  $S_1$  το μόριο έχει μειωμένη διπολική ροπή 1,5D, έναντι 2,3D στη βασική κατάσταση. Στην  $T_1(n,\pi^*)$  η ενέργεια του μορίου είναι 76 kcal/mol, ο δεσμός C=O παραμένει επιμήκης (1,31 Å), η μορφή του μορίου πυραμιδική (η γωνία μεταξύ του επιπέδου που ορίζεται από τα HHC και του άξονα του δεσμού C=O είναι 35°) και τέλος η διπολική ροπή του μορίου είναι 1,3D.





Σχήμα 2.4: Η φορμαλδεϋδη στις  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  καταστάσεις.

Σε μεγαλύτερα μόρια οι διεγερμένες καταστάσεις είναι πιο δραστικές και ο μικρός χρόνος ζωής τους δεν επιτρέπει την απ' ευθείας φασματοσκοπική μελέτη των διεγερμένων καταστάσεων. Έτσι απαιτείται ο συνδυασμός φασματοσκοπικών και χημικών δεδομένων για να μελετηθεί η μορφή των διεγερμένων καταστάσεων μεγαλύτερων μορίων.

## 2.7 Διέγερση της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης.

Το μόριο της βενζοφαινόνης, όπως και αυτό της ακετοφαινόνης, επεκτείνοντας αυτά που παραπάνω περιγράψαμε για τη φορμαλδεϋδη, έχουν δύο δυνατότητες διέγερσης. Ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων με τα οποία ακτινοβολούνται προκύπτουν οι  $\pi, \pi^*$  ή  $n, \pi^*$  (απλές  $S_n$  ή τριπλές  $T_n$ ) διεγερμένες καταστάσεις. Συγκεκριμένα μπορεί να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα  $n$  μη δεσμικό τροχιακό του καρβονυλίου στο  $\pi^*$  αντιδεσμικό τροχιακό του δεσμού  $C=O$  ή από ένα  $\pi$  δεσμικό τροχιακό του μορίου σε ένα  $\pi^*$  τροχιακό.

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους της βενζοφαινόνης σε μεθανόλη εμφανίζει μια έντονη απορρόφηση με  $\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$  με  $\epsilon = 18600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$  με  $\epsilon = 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  σε κυκλοεξάνιο<sup>11α</sup>) η οποία αποδίδεται στη διέγερση  $S_0 \rightarrow S_2$  (στη συνέχεια, για



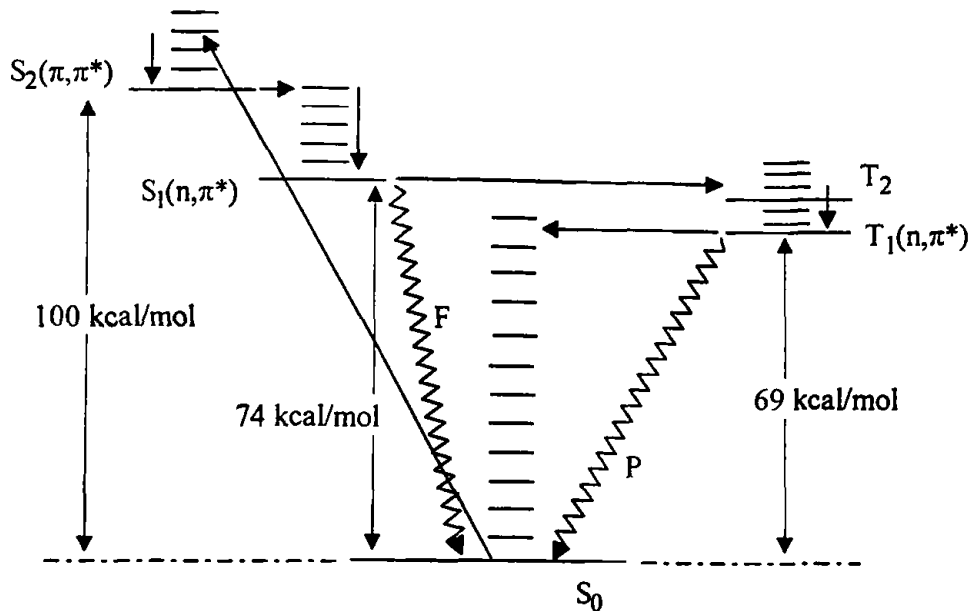
λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως  $S_2$ ) που είναι μια  $\pi, \pi^*$  διέγερση και όπως φαίνεται από την τιμή του  $\epsilon$  είναι και η πιο πιθανή. Εμφανίζει επίσης μια ασθενή με  $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$  και  $\epsilon = 180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$  με  $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  σε κυκλοεξάνιο<sup>11α</sup>) η οποία αποδίδεται στην  $S_0 \rightarrow S_1$  διέγερση (στη συνέχεια, για λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως  $S_1$ ) που είναι μια 'απαγορευμένη'  $n, \pi^*$  διέγερση.

Αντίστοιχα το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους της ακετοφαινόνης σε αιθανόλη εμφανίζει δύο έντονες απορροφήσεις με  $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$  και  $\epsilon = 12600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  και  $\lambda_{\max} = 279 \text{ nm}$  και  $\epsilon = 1050 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις διεγερμένες καταστάσεις  $S_3$  και  $S_2^{13β}$  που είναι  $\pi, \pi^*$  διεγέρσεις. Εμφανίζεται επίσης και μια ασθενής απορρόφηση με  $\lambda_{\max} = 318 \text{ nm}$  και  $\epsilon = 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στην  $S_1 (n, \pi^*)$  διέγερση.<sup>13α</sup>

Μια ακόμη χρήσιμη πληροφορία του φάσματος απορρόφησης είναι ότι (όπως φαίνεται από τα μήκη κύματος) η ενέργεια που απορροφάται κατά τη διέγερση στην  $S_2$  είναι 113.5 kcal/mol για την βενζοφαινόνη και 102.5 kcal/mol για την ακετοφαινόνη. Η ενέργεια της  $S_1$  της βενζοφαινόνης είναι 86.7 kcal/mol ενώ της ακετοφαινόνης είναι 89.9 kcal/mol. Το πλάτος του φάσματος οφείλεται στο γεγονός ότι η διέγερση γίνεται σε διάφορες δονητικές στάθμες της  $S_2$  κατάστασης όπου για την ενέργεια της καθεμιάς απαιτείται και διαφορετικό μήκος κύματος. Το μήκος κύματος με τη μεγαλύτερη απορρόφηση δείχνει την πιο πιθανή μετάβαση που είναι για τη βενζοφαινόνη μια δονητική στάθμη της  $S_2$ . Η διέγερση σε τριπλή κατάσταση από τη βασική έχει ακόμη πιο μικρό  $\epsilon$  και θεωρείται αμελητέα.

Έτσι με ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία συμβαίνει κυρίως διέγερση του μορίου σε δονητικές στάθμες της  $S_2(\pi, \pi^*)$  κατάστασης και λιγότερο σε δονητικές στάθμες της  $S_1(n, \pi^*)$ . Ο χαρακτήρας κάθε διεγερμένης κατάστασης της βενζοφαινόνης και οι αντίστοιχες ενέργειες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:<sup>11α</sup>



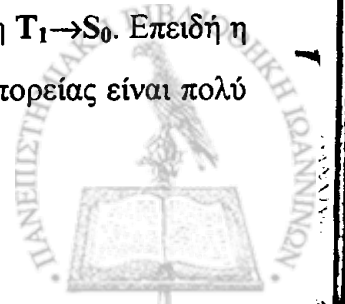


Σχήμα 2.5: Διάγραμμα Jablonski της βενζοφαινόνης

Το μόριο της βενζοφαινόνης αφού διεγερθεί στην  $S_2(\pi, \pi^*)$  που είναι η πιο ευνοϊκή διεγερμένη κατάσταση ( $\epsilon=18600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) μεταβαίνει ταχύτατα ( $k_{ic}\sim 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ) στην  $S_1(n, \pi^*)$  μέσω εσωτερικής μετατροπής (ic) και δονητικής κατάρρευσης όπως ορίστηκαν παραπάνω (χρόνος ζωής  $\tau(S_2) \sim 10^{-12} \text{ sec}$ ).

Η αποδιέγερση της  $S_1$  γίνεται με διασυστημική διασταύρωση (isc) στην τριπλή κατάσταση με ταχύτητα  $k_{isc} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . (Ο *El-Sayed*<sup>15b</sup> έχει υπολογίσει την τιμή αυτή και για τις δύο ενώσεις,  $k_{isc} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ενώ ο *Retzepis* για την βενζοφαινόνη έχει υπολογίσει  $k_{isc} = 1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) Η κβαντική απόδοση της  $S_1 \rightarrow T_1$  είναι  $\Phi_{ics} \approx 1$ <sup>15a</sup> αν και θεωρητικά απαγορευμένη λόγω μεταβολής στην πολλαπλότητα του spin. Η υψηλή απόδοση οφείλεται στο φαινόμενο που είναι γνωστό σαν σύζευξη spin-τροχιάς (**spin-orbit coupling**) και περιγράφεται παρακάτω. Ο χρόνος ζωής της  $S_1(n, \pi^*)$  είναι, όπως καθορίζεται από την ταχύτητα αποδιέγερσης, επίσης πολύ μικρός,  $\tau \sim 10^{-11} \text{ sec}$  (για την βενζοφαινόνη μετρήθηκε πρόσφατα από τον *Mataga* και τους συνεργάτες του 9 ps με femtosecond laser photolysis)<sup>14</sup>. Η αποδιέγερση της  $S_1$  με φθορισμό γίνεται με πολύ μικρή κβαντική απόδοση ( $\Phi_F < 10^{-5}$ ).

Η χαμηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση<sup>15a,b</sup> της βενζοφαινόνης (BP) και της ακετοφαινόνης (AP) είναι η διέγερση  $^3n, \pi^*$  ( $E_{T}^{BP} = 69 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_{T}^{AP} = 74 \text{ kcal/mol}$ ). Η  $T_1$  αποδιεγείρεται στην  $S_0$  με φωσφορισμό ή με διασυστημική διασταύρωση  $T_1 \rightarrow S_0$ . Επειδή η  $T_1 \rightarrow S_0$  είναι απαγορευμένη μετάβαση, η αποδιέγερση μέσω αυτής της πορείας είναι πολύ



αργή και κατά συνέπεια η  $T_1$  έχει σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής ώστε να εμπλακεί σε χημικές διεργασίες αντιδράσεις.

Σε θερμοκρασία  $77^\circ\text{K}$  η ταχύτητα αποδιέγερσης με φωσφορισμό<sup>15α</sup> είναι  $k_p \sim 165 \text{ s}^{-1}$  με κβαντική απόδοση  $\Phi_p \approx 0,9$  για την βενζοφαινόνη και  $k_p \sim 200 \text{ s}^{-1}$  κβαντική απόδοση  $\Phi_p \approx 0,7$  για την ακετοφαινόνη. Επειδή η εκπομπή ακτινοβολίας με φωσφορισμό της  $T_1$  διαρκεί όσο υπάρχει η  $T_1$ , ο χρόνος ζωής (lifetime) της  $T_1$  ταυτίζεται με το χρόνο ζωής του φωσφορισμού, που είναι ίσος με  $1/k_{\text{phos}}$ . Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η αποδιέγερση της  $T_1$  είναι πολύ πιο ταχεία, λόγω αντιδράσεων που οφείλονται στις συγκρούσεις των μορίων και ο χρόνος ζωής της ανάλογα πιο μικρός. Για την βενζοφαινόνη παραδείγματος χάριν βρέθηκε  $\tau_T = 4 \text{ ms}^{15β}$  (ή  $10 \text{ ms}$  σε  $25^\circ\text{C}$  σύμφωνα με τον Turro<sup>11α</sup>), σε σύγκριση με το χρόνο ζωής σε  $77^\circ\text{K}$  που έχει υπολογιστεί σε  $\tau_T = 6 \text{ ms}$ . Για το μόριο της ακετοφαινόνης στους  $77^\circ\text{K}$  η αντίστοιχη τιμή είναι  $\tau_T = 5 \text{ ms}^{15α}$

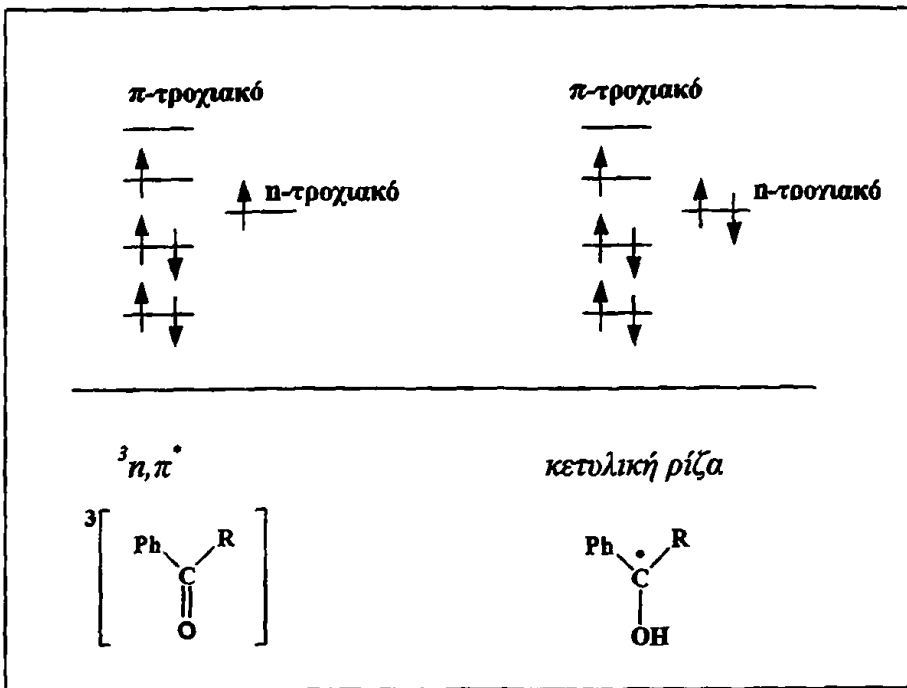
		Ακετοφαινόνη				Βενζοφαινόνη			
		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Χαρακτήρας της διηγερμένης κατάστασης	$\tau$ (s)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Χαρακτήρας της διηγερμένης κατάστασης	$\tau$ (s)
$S_1$	n	318	60	$n\pi^*$		350	100	$n\pi^*$	$\sim 10^{-11}$
	p					330	180	$n\pi^*$	
$S_2$	n	279	1050	$\pi\pi^*$		252	18600	$\pi\pi^*$	
	p					250	10000	$\pi\pi^*$	
$S_3$	n	242	12600	$\pi\pi^*$					
	p								
$T_1$	n	450	<2000	$n\pi^*$	$2 \times 10^{-3}$	530	7220	$n\pi^*$	$\sim 10^{-3}$
	p	330	7160	$n\pi^*/\pi\pi^*$	$5 \times 10^{-3}$	525	6250	$n\pi^*$	$6 \times 10^{-3}$
ολική	n	$\sim 450$	<1000			540	3220		

Πίνακας 2-1: Σύνοψη των βασικότερων φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών των ενώσεων  
(n: μη-πολικός δ/της π.χ. κυκλοεξάνιο, p: πολικός δ/της π.χ. MeOH, EtOH, MeCN)<sup>11α, 13, 15, 10α, 58α</sup>

Επίσης θεωρούμε ότι αξίζει να σημειώσουμε, κλείνοντας αυτήν την παράγραφο, την ομοιότητα που παρουσιάζει η  $^3n\pi^*$  της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης με τις αντίστοιχες κετυλικές ρίζες αλλά και με τις αλκόξυ-ρίζες.

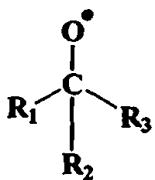
Η ομοιότητά τους με τις αντίστοιχες κετυλικές ρίζες έχει διαπιστωθεί με την σύγκριση των φασμάτων απορροφήσεώς τους<sup>10</sup> (βλ. Πίνακα 2-1) και μπορεί να εξηγηθεί βάση του παρακάτω σχήματος:



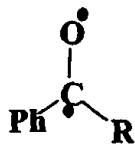


Το μόριο στην  $^3\pi^*$  κατάσταση διαθέτει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στο  $\pi$ -τροχιακό το οποίο εντοπίζεται στο άτομο του οξυγόνου. Θεωρώντας ότι το ηλεκτρόνιο αυτό συμμετέχει, μαζί με το  $1s$  ηλεκτρόνιο του ατόμου υδρογόνου, στον σχηματισμό του δεσμού O-H (στην κετυλική ρίζα), αυτό έχει σαν συνέπεια η  $\pi$ -ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της κετυλικής ρίζας να είναι ίδια, σε πρώτη προσέγγιση, με αυτή της  $^3\pi, \pi^*$  όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα.<sup>10β</sup>

Επίσης σημαντικές ομοιότητες παρουσιάζουν οι  $^3\pi, \pi^*$  και με τις αλκόξυ-ρίζες, όπως έχει προκύψει από σύγκριση της δραστηρότητάς τους ως προς την απόσπαση υδρογόνου και την  $\alpha$ -διάσπαση, αλλά όπως έχει επίσης βρεθεί και από το ESR φάσμα της τριπλής<sup>11α,33</sup> (βλ. Σελ. 27 'διριζική' δομή II)



αλκόξυ-ρίζα

 $^3(n, \pi^*)$ 

## 2.8 Η θέση των $T_1, T_2$ και η διασυστημική διασταύρωση (isc) $S_1 \rightarrow T_1$ <sup>15β, 17, 18, 19</sup>

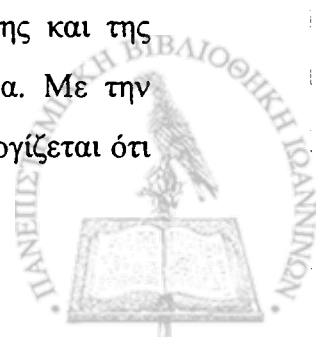
Τα αρχικά πειραματικά δεδομένα για την διασυστημική διασταύρωση μεταξύ της  $S_1$  και της τριπλής διηγεμένης κατάστασης προήλθαν από τον *El-Sayed* (με ODMR, optical detected magnetic resonance) και έδειχναν ότι η διασυστημική διασταύρωση (i.s.c) συμβαίνει μεταξύ  $S_1$  και  $T_1$ .

Αργότερα υπολογίστηκε θεωρητικά ότι η ταχύτητα διασυστημικής διασταύρωσης  $S_1 \rightarrow T_1$  (i.s.c) αναμένεται να είναι πολύ μικρότερη ( $10^7 \text{ sec}^{-1}$ ) από αυτή που μετρήθηκε πειραματικά ( $10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ). Για να εξηγηθεί αυτή η διαφορά προτάθηκε ότι η διασυστημική διασταύρωση ευνοείται από το φαινόμενο της σύζευξης στροφορμής του ηλεκτρονίου και τροχιακού (spin-orbit coupling) όταν η i.s.c γίνεται μεταξύ  $^1n, \pi^*$  και  $^3\pi, \pi^*$  (κανόνας *El-Sayed*). Για να συμβεί αυτό θα πρέπει η  $T_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) να βρίσκεται ενεργειακά μεταξύ της  $T_1$  και της  $S_1$  (βλ. Σχήμα 2.5) όπως θεώρησαν ότι όντως ισχύει για την ακετοφαινόνη οι *Kearns* και *Case* <sup>15β</sup>.

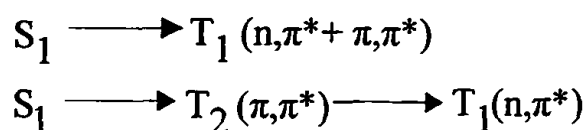
Όταν η  $T_2(\pi, \pi^*)$  και η  $T_1(n, \pi^*)$  βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά, θεωρείται ότι υπάρχει δονητική ανάμειξη των πληθυσμών των δύο καταστάσεων, λόγω του ότι μια δονητική στάθμη της  $T_1$  θα είναι ισοενεργειακή με κάποια δονητική στάθμη της  $T_2$ . Συγκεκριμένα η κυματοσυνάρτηση της  $T_1$ ,  $\Psi(T_1)$  είναι γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των δύο καταστάσεων  $\psi(\pi, \pi^*)$  και  $\psi(n, \pi^*)$  με συντελεστές ανάμειξης  $a$  και  $b$  που εξαρτώνται από παράγοντες όπως την διαφορά ενέργειας των δύο καταστάσεων (ο βαθμός ανάμειξης είναι αντίστροφα ανάλογος με το τετράγωνο της διαφοράς ενέργειας) και τη συμμετρία των καταστάσεων. Έτσι σε κάποιο βαθμό οι περισσότερες κετόνες στην κατάσταση  $T_1$  μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν κάποιο χαρακτήρα ( $\pi, \pi^*$ ) και κάποιο χαρακτήρα ( $n, \pi^*$ )

$$\Psi(T_1) = a \cdot \psi(\pi, \pi^*) + b \cdot \psi(n, \pi^*) \quad (2.5)$$

Στη συνέχεια αυτή η άποψη αμφισβητήθηκε, σε ένα βαθμό, λόγω του γεγονότος ότι πειραματικά δεν είχαν βρεθεί στοιχεία που να δείχνουν την ύπαρξη κατάστασης  $T_2$  κοντά στην  $T_1$ . Έτσι προτάθηκε ότι η διεγερμένη κατάσταση  $T_1$  της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης είναι  $n, \pi^*$  αλλά έχει σε μικρό ποσοστό και  $\pi, \pi^*$  χαρακτήρα. Με την υπόθεση αυτή είναι σύμφωνα και τα πειράματα με ODMR από τα οποία υπολογίζεται ότι



όντως η  $T_1$  της βενζοφαινόνης έχει περίπου 12% χαρακτήρα  $\pi, \pi^*$ . Έτσι χωρίς να έχει επικρατήσει μία από τις δύο εκδοχές, φαίνεται ότι υπάρχουν δύο πιθανοί μηχανισμοί για την διασυστημική διασταύρωση  $S_1 \rightarrow T_1$  και περιγράφονται με το παρακάτω σχήμα.



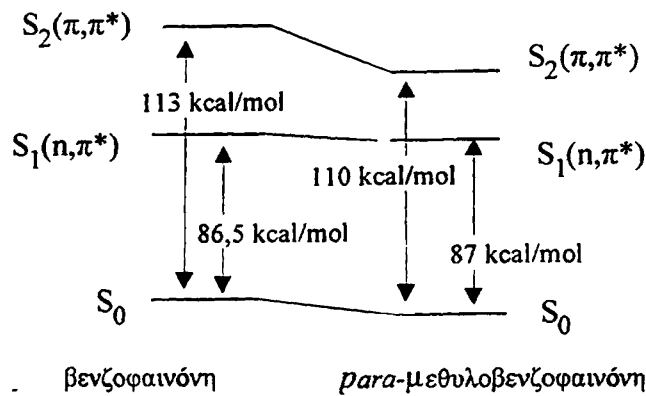
**Σχήμα 2.6:** Πιθανοί μηχανισμοί διασυστημικής διασταύρωσης

Μια άλλη προσέγγιση για το πρόβλημα της θέσης της  $T_2$  δίνεται από τους *Wagner et al.*<sup>18a</sup> σύμφωνα με την οποία, οι δύο διηγευμένες καταστάσεις βρίσκονται πληθυσμιακά σε θερμική ισορροπία, δηλαδή η κατανομή των πληθυσμών τους υπακούει στο νόμο του **Boltzman** και επίσης υπάρχει συγχρόνως δονητική ανάμειξη μεταξύ τους. Το πιο φαινόμενο από τα δύο υπερισχύει κάθε φορά εξαρτάται από την ενεργειακή απόσταση των δύο καταστάσεων  $T_1$  και  $T_2$ . Έτσι όταν οι δύο καταστάσεις είναι κοντά ( $\Delta E < 5 \text{ kcal/mol}$ ), υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό δονητική ανάμειξη των δύο καταστάσεων, ενώ όταν οι δύο καταστάσεις διαφέρουν ενεργειακά πάνω από 5 kcal/mol υπάρχει μόνο θερμική ισορροπία των πληθυσμών τους. Η υπόθεση αυτή αναφέρεται πιο αναλυτικά παρακάτω στην περιγραφή των χημικών αντιδράσεων της  $T_1$  (βλ. §2.14βi).

## 2.9 *Para*-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες και ακετοφαινόνες.<sup>18, 20</sup>

Η εισαγωγή ενός υποκαταστάτη στην *para*-θέση της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης είναι δυνατό να επιφέρει διαφοροποιήσεις τόσο στη βασική όσο και στις διηγευμένες καταστάσεις του μορίου. Υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, συζυγιακά ή επαγωγικά (όπως Me, MeO), σταθεροποιούν σε μεγάλο βαθμό τις διηγευμένες καταστάσεις ( $\pi, \pi^*$ ), λιγότερο δε τις ( $n, \pi^*$ ) και τη βασική κατάσταση ( $S_0$ ). Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η μείωση της ενέργειας της  $S_2 (\pi, \pi^*)$  και η μικρή αύξηση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης  $S_1 (n, \pi^*)$  σε σχέση με τη βασική, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα συγκρίνοντας τη βενζοφαινόνη και την *para*-μεθυλοβενζοφαινόνη.

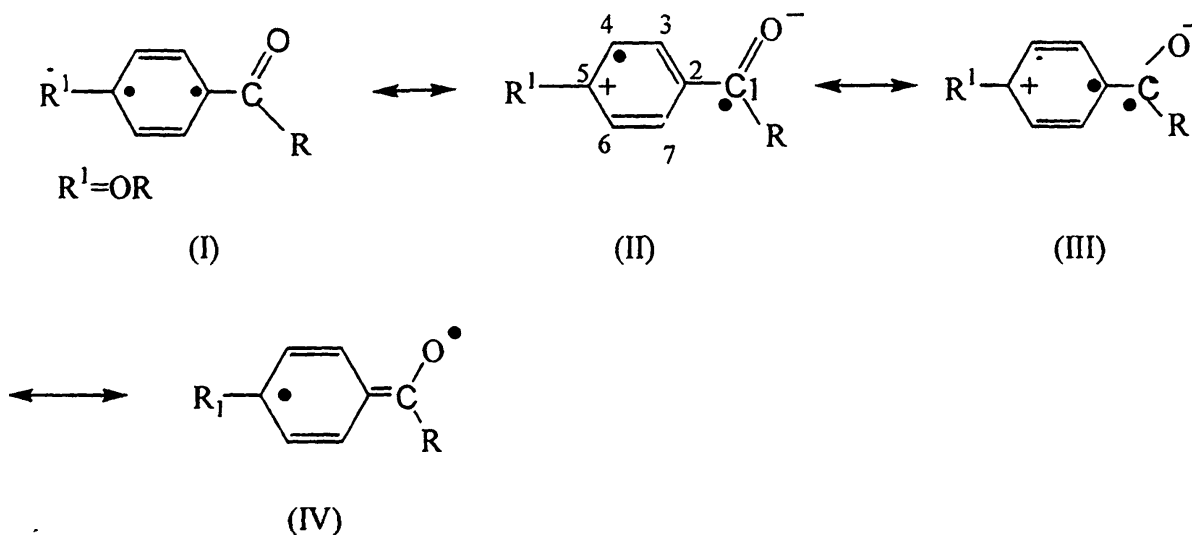




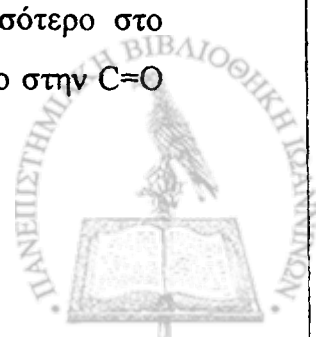
Σχήμα 2.7

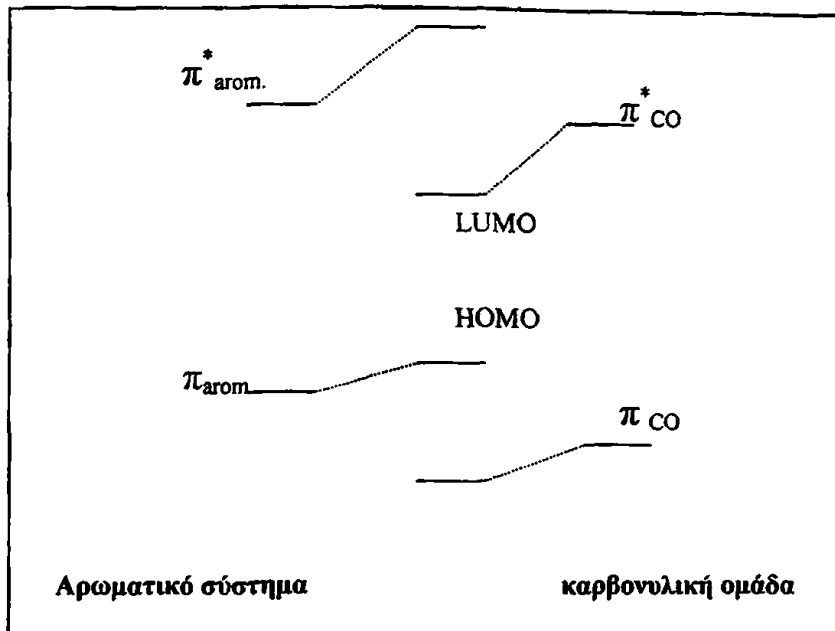
Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζεται φασματοσκοπικά στην μετατόπιση, προς μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος  $\lambda$  της απορρόφησης που οφείλεται στην διέγερση  $S_2(\pi, \pi^*)$  (βαθυχρωμία) και προς ελαφρά μικρότερες τιμές  $\lambda$  της απορρόφησης που οφείλεται στην διέγερση  $S_1(n, \pi^*)$  (υψιχρωμία).

Η σταθεροποίηση της  $(\pi, \pi^*)$  από υποκαταστάτες με +M, +I (δότες) ερμηνεύεται ως εξής: η διεγερμένη κατάσταση  $(\pi, \pi^*)$  περιγράφεται μεταξύ άλλων και από τις παρακάτω δομές συντονισμού<sup>18α</sup>



Το μονήρες ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό του  $C_5$  σταθεροποιείται *συζυγικά* από ομάδες με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων όπως θα συνέβαινε και σε μια ελεύθερη ρίζα. Με την  $(\pi, \pi^*)$  διέγερση ένα ηλεκτρόνιο από το  $\pi$  τροχιακό μεταβαίνει στο  $\pi^*$  καθιστώντας το αρωματικό σύστημα 'φτωχότερο' σε ηλεκτρονιακή πυκνότητα (δομές II, III). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το  $\pi$  τροχιακό μπορεί να θεωρηθεί ότι 'ανήκει' περισσότερο στο αρωματικό σύστημα, σε αντίθεση με το  $\pi^*$  τροχιακό που 'ανήκει' περισσότερο στην C=O ομάδα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα<sup>18η</sup>

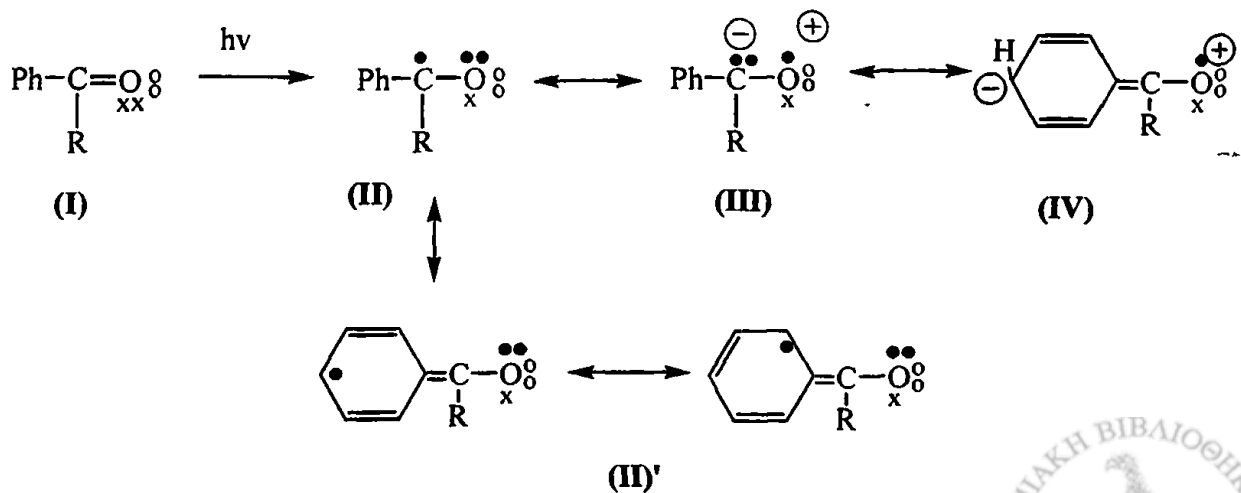




Σχήμα 2.8

Το αποτέλεσμα είναι στην  $(\pi, \pi^*)$  διεγερμένη κατάσταση το αρωματικό σύστημα να παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων και να σταθεροποιείται επομένως επαγωγικά από δότες ηλεκτρονίων.

Η κατάσταση  ${}^1n, \pi^*$  επηρεάζεται λιγότερο (βλ. σελ. 123) συζυγικά από υποκαταστάτες αλλά επαγωγικά (+I) αποσταθεροποιείται σε σχέση με τη βασική κατάσταση, αφού εδώ το αρωματικό σύστημα είναι περισσότερο πλούσιο σε ηλεκτρόνια με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από το  $n$  τροχιακό του οξυγόνου σε  $\pi^*$  που απεντοπίζεται πλέον και στους αρωματικούς άνθρακες όπως περιγράφεται και με τις παρακάτω δομές συντονισμού με συμβολισμό Zimmerman.<sup>18c</sup>

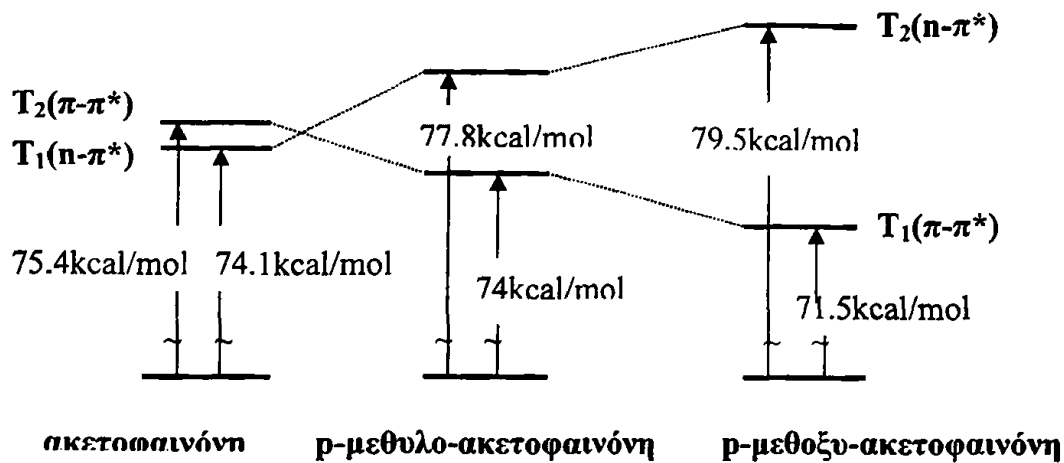




Η παρουσία ηλεκτρονιοδοτικών υποκαταστατών επιδρά με ανάλογο τρόπο και στην ενέργεια των τριπλών διηγεργμένων καταστάσεων. Η μείωση της ενέργειας της  $T_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) επεκτείνει την ανάμιξη της με την  $T_1$  (σύμφωνα με τους *Wagner, Zimmerman*),<sup>18</sup> ή αλλιώς αυξάνει το ποσοστό του χαρακτήρα  $\pi, \pi^*$  της  $T_1$  (σύμφωνα με τον *Turro*).<sup>11a</sup> Παρόμοια επίδραση στην ενέργεια της τριπλής έχουν και οι πολικοί διαλύτες όπως οι αλκοόλες και το νερό<sup>21</sup>. Η σταθεροποίηση της διεγερμένης κατάστασης  $T_2(\pi, \pi^*)$  της βενζοφαινόνης αν και μειώνει σημαντικά την ενέργεια της, γενικά δεν αντιστρέφει τη σειρά εμφάνισης των  $\pi, \pi^*$  και  $n, \pi^*$ <sup>22</sup> (βλ. Σχήμα 2.7). Πρόσφατα όμως ο *Scaiano* και οι συνεργάτες του<sup>23</sup> διαπίστωσαν, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της παλμικής φωτόλυσης και του φωσφορισμού, ότι η αντιστροφή αυτή μπορεί να συμβεί σε υδατικό διάλυμα της *p*-MeO βενζοφαινόνης η οποία εμφανίζει  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ). Σε λιγότερο πολικούς διαλύτες παρατηρείται μια έντονη ανάμιξη των δυο καταστάσεων χωρίς όμως να μπορούμε να μιλήσουμε για αντιστροφή των  $T_1$  και  $T_2$ . Η έντονη αυτή ανάμιξη των δύο τριπλών μπορούμε να πούμε ότι εμφανίζεται όταν η ενεργειακή τους διαφορά είναι μικρότερη από 8 kJ/mol (στο ακετονιτρίλιο η ενεργειακή διαφορά των δύο τριπλών της *p*-μεθόξυ-βενζοφαινόνης είναι περίπου 8 kJ/mol). Επίσης καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η εμφάνιση απορροφήσεων στις περιοχές 459 και 690 nm στο φάσμα της τριπλής πρέπει να αποδίδεται στο, σε σημαντικό βαθμό, ( $\pi, \pi^*$ ) χαρακτήρα της κατάστασης αυτής.

Για την ακετοφαινόνη αντίθετα, η εισαγωγή στην *para* θέση ενός ηλεκτρονιοδοτικού υποκαταστάτη έχει συχνά σαν συνέπεια την αντιστροφή των  $^3\pi\pi^*$  και  $^3n\pi^*$  καταστάσεων, καθιστώντας την χαμηλότερη τριπλή  $T_1$  μία  $\pi\pi^*$  διέγερση<sup>10a, 15β, 18a, 24</sup> όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, χωρίς αυτό να ακολουθείται και με αντιστροφή των απλών διηγεργμένων, όπου η  $S_1$  παραμένει ( $\pi\pi^*$ )<sup>18a</sup>. Το γεγονός ότι στα παράγωγα της ακετοφαινόνης η αντιστροφή αυτή συμβαίνει 'ευκολότερα' και γι' αυτό ήταν διαπιστωμένη πολύ νωρίτερα, οφείλεται στο ότι οι  $T_1, T_2$  της ίδιας της ακετοφαινόνης έχουν πολύ μικρή ενεργειακή διαφορά. Έτσι η επίδραση ενός ηλεκτρονιοδοτικού υποκαταστάτη (όπως και ενός πολικού διαλύτη) είναι περισσότερο καθοριστική.





Σχήμα 2.9: Επίδραση ηλεκτρονιοδοτικών υποκαταστατών στις  $T_1$  και  $T_2$  της ακετοφαινόνης

Αυτό που πρέπει να γίνει σαφές από τα παραπάνω είναι η δυσκολία με την οποία μπορεί κανείς να αποφανθεί για τη φύση της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης ενός παραγώγου βενζοφαινόνης ή ακετοφαινόνης.

Τέλος, να τονίσουμε ότι λόγω διαφορετικού ποσοστού χαρακτήρα ‘μεταφοράς φορτίου’ (Charge Transfer CT) μιας απλής διηγεργμένης κατάστασης σε σχέση με την αντίστοιχη τριπλή, είναι πιθανό η επίδραση ενός υποκαταστάτη να μην είναι ακριβώς ίδια στις δύο καταστάσεις.<sup>18a</sup>

Ιδιότητα	$n-\pi^*$	$\pi-\pi^*$
$\epsilon_{\max} (S_0 \rightarrow S_1)$	$< 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$> 1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
επίδραση από την πολικότητα του διαλύτη στο φάσμα απορρόφησης της ( $S_0 \rightarrow S_1$ )	Μετατόπιση προς μικρότερα $\lambda$ εξαφάνιση της ‘λεπτής υφής’ κατά την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη	Μετατόπιση προς μεγαλύτερα $\lambda$ η ‘λεπτή υφή’ δεν επηρεάζεται κατά την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη
Φθορισμός	$\tau_F > 10^{-6} \text{ s}$ $\Phi_F < 0.001$	$\tau_F \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ s}$ $\Phi_F \sim 0.5 - 0.05$
Φωσφορισμός	$\tau_P \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}$ $\Phi_P \sim 0.5 - 0.05$	$\tau_P \sim 0.1 - 100 \text{ s}$ $\Phi_P \sim 0.5 - 0.05$
$\lambda_{\max}$ στο φάσμα T-T σε παράγωγα της BP	$\sim 315 \text{ nm}, \sim 520 \text{ nm}$	$\sim 350 \text{ nm}, \sim 440 \text{ nm}$ $\sim 545 \text{ nm}, \sim 675 \text{ nm}$
$\lambda_{\max}$ στο φάσμα T-T σε παράγωγα της AP	$\sim 320 \text{ nm}, \sim 410 \text{ nm}, \sim 450 \text{ nm}$	$\sim 350 \text{ nm}$
Απόδοση απόσπασης -H	$\Phi_H^{n\pi^*} > \Phi_H^{\pi\pi^*}$	

Πίνακας 2-2: Εμπειρικά κριτήρια για τον χαρακτήρα των διηγεργμένων καταστάσεων <sup>10a, 11, 23</sup>



## 2.10 Διάσυστημική διασταύρωση $S_1, T_1$ και σύζευξη spin-τροχιάς.<sup>11α</sup>

Η διασυστημική διασταύρωση μεταξύ  $S_1$  και  $T_1$  γίνεται με μεγάλη ταχύτητα αν και πρόκειται για 'απαγορευμένη' διεργασία. Στην κατάσταση  $^1n, \pi^*$  η καρβονυλομάδα έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό τροχιακό στο οξυγόνο. Αυτό το τροχιακό μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι στο επίπεδο του μορίου και είναι το τροχιακό  $p_x$ . Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ αυτού και του ημισυμπληρωμένου τροχιακού  $p_y$  του οξυγόνου που συμμετέχει στον  $\pi$  δεσμό (κάθετο στο επίπεδο του μορίου) είναι μικρή. Λόγω αυτής της μικρής ενεργειακής διαφοράς, η πιθανότητα μετάβασης του ηλεκτρονίου από το  $p_y$  στο  $p_x$  είναι μεγάλη. Με την μετάβαση μεταβάλλεται η τροχιακή γωνιακή ροπή  $l$  του ηλεκτρονίου. Για να παραμείνει σταθερή η συνολική γωνιακή ροπή, η μετάβαση θα πρέπει να συνοδευτεί από αλλαγή στο spin. Έτσι προκύπτει η κατάσταση  $^3\pi, \pi^*$ . Από εκεί με εσωτερική μετατροπή (i.c.) προκύπτει η κατάσταση  $^3n, \pi^*$ . Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η εξήγηση της μεγάλης πιθανότητας της μετάβασης  $S_1 \rightarrow T_1$  με το φαινόμενο σύζευξης spin-τροχιακού απαιτεί την διαμεσολάβηση της  $^3\pi, \pi^*$  κατάστασης (κανόνας *EI Sayed*).

## 2.11 Κινητική της αποδιέγερσης των $S_1$ και $T_1$ .<sup>12α</sup>

Η  $S_1$  και η  $T_1$  όπως περιγράφηκε παραπάνω είναι δυνατό να αποδιεγερθούν με μεταφορά της ενέργειας τους στην απλή ή τριπλή κατάσταση άλλου μορίου που σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται 'αποσβέστης'  $Q$ . Πειραματικά αν μετρηθεί η κβαντική απόδοση μιας πορείας αποδιέγερσης της  $S_1$  (π.χ. φθορισμός) ή της  $T_1$  (π.χ. φωσφορισμός) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του αποσβέστη  $Q$  εξάγεται η παρακάτω εξίσωση που ονομάζεται *εξίσωση Stern-Volmer*:

$$\Phi_0/\Phi = 1 + k_q[Q]\tau \quad (2.6)$$

όπου  $\Phi_0$  είναι η κβαντική απόδοση της αποδιέγερσης απουσία  $Q$

$\Phi$  η κβαντική απόδοση παρουσία αποσβέστη  $Q$ .



Η  $k_q$  είναι η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης και  $\tau$  ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης ( $\Phi_0/\Phi$  έναντι  $[Q]$ ) δίνει τετμημένη μονάδα και κλίση το γινόμενο  $k_q \cdot \tau$ , το οποίο πιο απλά είναι ο λόγος  $k_q/k_d$  όπου  $k_d$  η σταθερά ταχύτητας της αποδιέγερσης ( $k_d = 1/\tau$ ). Αν η εξίσωση Stern-Volmer δεν είναι ευθεία, η απόσβεση ή η αποδιέγερση που εξετάζεται, αφορά περισσότερες από μια διεγερμένες καταστάσεις.

## 2.12 Το βενζόλιο σαν χρωμοφόρο σύστημα.<sup>11</sup>

Το φάσμα απορρόφησης του βενζολίου παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση σε τρεις περιοχές του υπεριώδους. Συγκεκριμένα ισχυρές μπάντες απορρόφησης στα 184 ( $\log \epsilon = 4,78$ ), 203 (3,87), 256 (2,3) nm, εκφράζουν τις πιθανές μεταβάσεις από τα δεσμικά  $\pi$  τροχιακά του στα αντίστοιχα αντιδεσμικά  $\pi^*$ . Με ακτινοβολήση του βενζολίου στα 260 nm διεγείρεται στην  $S_1$  κατάσταση που είναι  ${}^1\pi, \pi^*$  με  $E_S = 110$  kcal/mol. Η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση του βενζολίου είναι  ${}^3\pi, \pi^*$  με  $E_T = 85$  kcal/mol.<sup>11β</sup>

Η διασυστημική διασταύρωση  $S_1 \rightarrow T_1$  εδώ είναι απαγορευμένη (δεν συμβαίνει σύζευξη spin-τροχιάς (**spin-orbit coupling**) λόγω απουσίας ατόμου με μεγάλο ατομικό αριθμό) και κατά συνέπεια γίνεται με μικρή ταχύτητα και κβαντική απόδοση ( $\Phi_{isc} = 0,25$ )<sup>11β</sup>. Έτσι ένα μεγάλο μέρος της  $S_1$  αποδιεγείρεται στην  $S_0$  με φθορισμό ( $\Phi = 0,29$ )<sup>11α</sup> ή με εσωτερική μετατροπή (ic)  $S_1 \rightarrow S_0$ . Η  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) που σχηματίζεται με μειωμένη απόδοση όπως αναφέρθηκε, αποδιεγείρεται με φωσφορισμό (όταν δεν υπάρχει άλλη πορεία αποδιέγερσης) με σταθερά ταχύτητας (στους 77 °K)  $k_p = 0.165$  s<sup>-1</sup> και ο χρόνος ζωής της  $T_1$  ανάλογα είναι  $\tau(T_1) \sim 6$  sec.<sup>17</sup>

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους του τολουολίου είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς το ορατό ( $S_1$ ,  $\lambda_{max} = 269$  nm,  $E_S = 106$  kcal/mol,  $T_1$ ,  $\lambda_{max} = 345$  nm,  $E_T = 82,8$  kcal/mol) λόγω σταθεροποίησης της  $\pi, \pi^*$  κατάστασης επαγωγικά μέσω της μεθυλομάδας. Η διασυστημική διασταύρωση  $S_1 \rightarrow T_1$  έχει απόδοση μεγαλύτερη απ' ότι στο βενζόλιο ( $\Phi_{isc} = 0,53-0,45$ )<sup>25,17</sup>. Η αυξημένη πιθανότητα της διασταύρωσης (isc) στο τολουόλιο σε σχέση με το βενζόλιο οφείλεται στο ότι στο τολουόλιο οι  $S_1$  και  $T_1$  είναι πιο κοντά ενεργειακά.



Πίνακας 2-3: Διαφορές καρβονυλικού και βενζολικού χρωμοφόρου<sup>15α</sup>

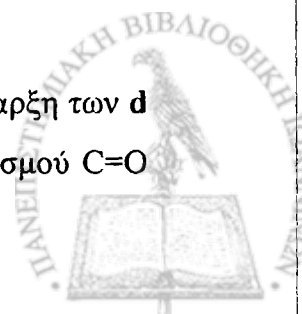
Βενζοφαινόνη	Τολουόλιο
$E_T : 69 \text{ kcal/mol}$	$E_T : 83 \text{ kcal/mol}$
$\Phi_{isc} : 1$	$\Phi_{isc} : 0.53$
$k_{isc} : \sim 10^{11} \text{ s}^{-1} [11a]$	$k_{isc} : \sim 10^6 \text{ s}^{-1} [26]$
$\tau_T : 6.9 \text{ } \mu\text{s}$	$\tau_T : 3 \text{ } \mu\text{s} [17]$

### 2.13 Φωτοχημεία οργανοπυριτικών ενώσεων<sup>29,30</sup>

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του πυριτίου που έχουν μελετηθεί εκτενώς σχετικά με την φωτοχημεία τους, είναι οι α-σιλυλο-κετόνες ( $R_3Si-COPh$ ). Η μελέτη τους αναφέρεται στις ιδιότητες των ενώσεων αυτών με βάση τα φάσματα απορρόφησης UV. Το ενδιαφέρον για τις α-σιλυλο κετόνες δημιουργήθηκε από το μη αναμενόμενο κίτρινο χρώμα που είχαν όταν συντέθηκαν πρώτη φορά, όπως π.χ. το βενζοϋλοτριφαινυλοσιλάνιο ( $Ph_3Si-COPh$ ). Την ιδιότητα αυτή δεν είχε καμία ανάλογη κετόνη με άνθρακα στη θέση του πυριτίου ( $R_3C-COPh$ ). Στη συνέχεια η μελέτη των φασμάτων υπεριώδους αυτών των ενώσεων έδειξε ότι υπάρχει μια απορρόφηση μεταξύ των 400 και 420 nm που είναι χαρακτηριστική για αυτές τις ενώσεις και αντιστοιχεί στην απορρόφηση που στις ανάλογες κετόνες με άνθρακα εμφανίζεται περίπου στα 320 με 330 nm και οφείλεται όπως είναι γνωστό σε μια  $n, \pi^*$  διέγερση.

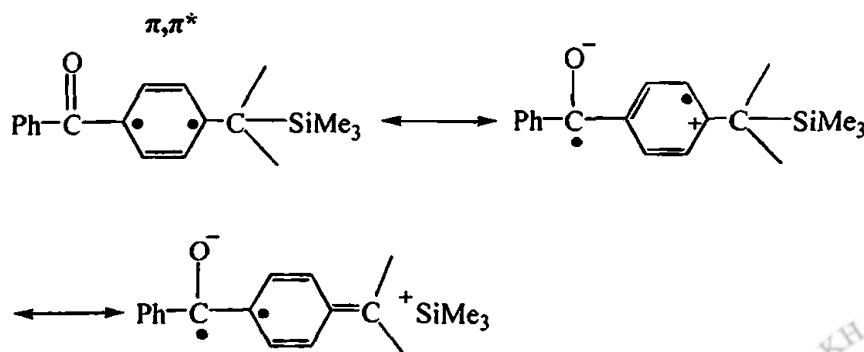
Η παρουσία του πυριτίου συνεπώς στη θέση του άνθρακα συντελεί σε μια βαθυχρωμική μετατόπιση της απορρόφησης της  $n, \pi^*$  διέγερσης κατά 70 nm περίπου. Η μετατόπιση αυτή είναι υπεύθυνη και για το χρώμα που εμφανίζουν οι ενώσεις αυτές. Αντιθέτως η απορρόφηση που οφείλεται στην  $\pi, \pi^*$  διέγερση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

Η εξήγηση που δόθηκε αρχικά<sup>29 α,β</sup> για το φαινόμενο αυτό ήταν ότι η ύπαρξη των  $d$  τροχιακών του πυριτίου δημιουργεί ένα είδος δεσμού με το  $p$  τροχιακό του δεσμού  $C=O$

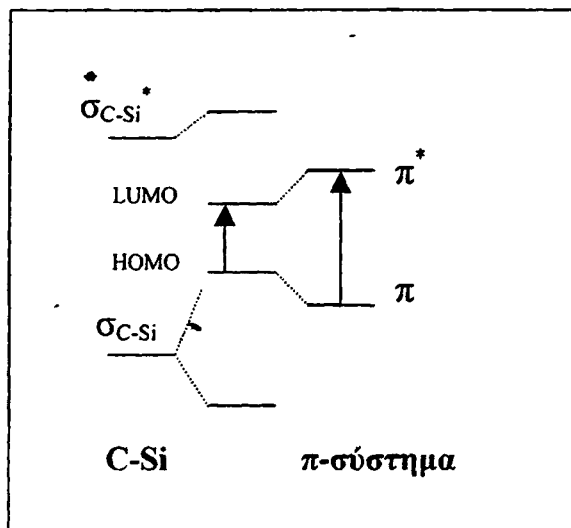


και σχηματίζεται με τον τρόπο αυτό ένα είδος υπερ-χρωμοφόρου συστήματος (**super chromophore**) που έχει τα γνωστά αποτελέσματα (βαθυχρωμία). Αργότερα δόθηκε μια διαφορετική εκδοχή<sup>29γ</sup> σύμφωνα με την οποία η ιδιότητα αυτή των σιλυλο-κετονών οφείλεται στο ισχυρό επαγωγικό +I φαινόμενο της σιλυλο ομάδας ( $R_3Si$ ) που αυξάνει την ενέργεια όλων των τροχιακών, αλλά πολύ περισσότερο του  $n$  μη-δεσμικού τροχιακού του πλέον ηλεκτραρνητικού στοιχείου, του οξυγόνου. Απ' την άλλη η πιθανότητα απεντοπισμού ηλεκτρονίων σε κενά  $d$  τροχιακά του πυριτίου μειώνει την ενέργεια των τροχιακών κυρίως των διηγεμένων λόγω του ότι είναι πιο κοντά ενεργειακά με τα τροχιακά του πυριτίου ( $3d$ ). Το συνολικό αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ  $n$  και  $\pi^*$  τροχιακών (σε σχέση με τις αντίστοιχες κετόνες του άνθρακα αντί πυρίτιο) και έτσι να παρατηρείται η βαθυχρωμική μετατόπιση της  $n, \pi^*$  διέγερσης.

Ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο που παρουσιάζουν οι οργανοπυριτικές ενώσεις και συγκεκριμένα οι β-σίλυλο ενώσεις, είναι το β-φαινόμενο πυριτίου ( **$\beta$ -silicon effect**)<sup>27,28</sup>. Σε ένα δεσμό C-Si η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι αυξημένη στην περιοχή του C λόγω της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητας των C και Si, και για το λόγο αυτό το  $\sigma$ -τροχιακό του C-Si δεσμού έχει χαρακτήρα περισσότερο C-τροχιακού, συνεπώς η επικάλυψη του  $\sigma$  τροχιακού του δεσμού C-Si με το ημικατηλλημένο  $\pi$  τροχιακό στον  $C_{ipso}$  είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη όταν ο δεσμός είναι C-H ή C-C. Η επικάλυψη δημιουργεί ένα ποσοστό  $\pi$ -δεσμού μεταξύ  $C_{\betaενζυλικός}-C_{ipso}$  και ταυτόχρονα επιφέρει εξασθένιση του δεσμού C-Si. Η αυξημένη  $\sigma$ - $\pi$  επικάλυψη έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση του υπερσυζυγιακού φαινομένου σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από την περίπτωση ενός δεσμού C-H ή C-C και σαν συνέπεια την μεγαλύτερη σταθεροποίηση της  $\pi, \pi^*$  κατάστασης όπως φαίνεται και στις παρακάτω δομές συντονισμού με παράδειγμα ένα σίλυλο παράγωγο της βενζοφαινόνης:



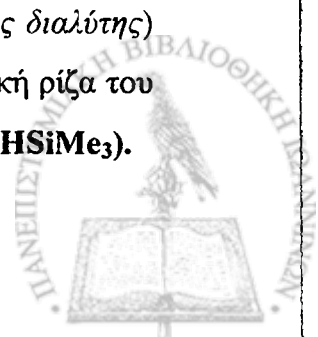
Τελευταία, μετρώντας την ΕΑ (Electron Affinity) οργανοπυριτικών ενώσεων βρέθηκε ότι διαθέτουν ενεργειακά χαμηλά  $\sigma_{C-Si}^*$  τροχιακά, έτσι που να μπορούν να αλληλεπιδρούν με  $\pi^*$  τροχιακά του αρωματικού δακτυλίου με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της ενέργειάς του<sup>36 β-δ</sup>, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η σημασία των d-τροχιακών του Si φαίνεται να μην θεωρείται πλέον τόσο σημαντική.<sup>36β-δ</sup>



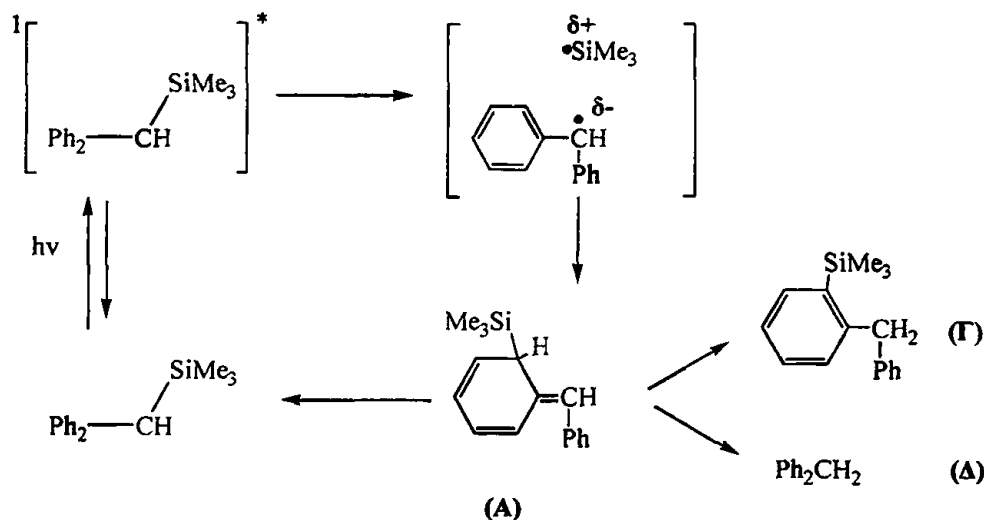
Σχήμα 2.10

Το βασικό βενζυλικό σύστημα  $PhCH_2SiMe_3$  φαίνεται να είναι σχετικά ανενεργό σε φωτοχημικές διεργασίες και μέχρι πρότινος μόνο κάποιες μελέτες σε υαλώδη κατάσταση μήτρας (matrix, 77 °K) είχαν γίνει<sup>29 ε.στ.</sup> Τα τελευταία χρόνια όμως τα βένζυλο-σιλάνια φαίνεται να ξανατραβούν το ενδιαφέρον των ερευνητών όπου αντιδράσεις **ομόλυσης του δεσμού C-Si** όπως επίσης και η **1,3 μετάθεση** (βλ. §2.14γ) της σιλυλο-ομάδας φαίνεται να είναι ενδιαφέρουσες φωτοχημικές αντιδράσεις τις οποίες μπορούν να δώσουν τέτοιου είδους ενώσεις<sup>31α-γ</sup>.

Οι Hiratsuka et.al.<sup>31β</sup> μελετώντας το  $PhCH_2SiMe_3$  διαπίστωσαν μια εξάρτηση της φωτοχημείας των βενζυλοσιλανίων (στους 77 °K) από τη φύση του διαλύτη. Υποστηρίζουν (και με θεωρητικούς υπολογισμούς) ότι στην MeOH (πυρηνόφιλος διαλύτης) το μόριο διεγερμένο στην  $S_1$  κατάσταση μεταβαίνει σε μια 'ιδιαιτέρη' απλή διεγερμένη κατάσταση (που ονομάζουν μάλιστα *X-state* και τη θεωρούν πιθανή μόνο για αντίστοιχες σίλυλο-ενώσεις) μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα η διάσπαση του δεσμού C-Si και κατά συνέπεια η παραγωγή της βενζυλικής ρίζας. Αντίθετα, η ίδια ένωση σε 3MP (μη-πολικός διαλύτης) διεγερμένη στην  $T_1$  απορροφά κι ένα δεύτερο φωτόνιο παράγοντας την κατιονική ρίζα του μητρικού μορίου όπως επίσης και την α-τριμεθυλοσιλυλο-βενζυλική ρίζα ( $PhC^+HSiMe_3$ ).

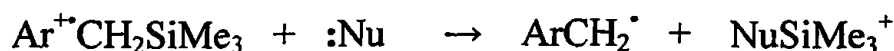


Αργότερα,<sup>31α</sup> μελετώντας την  $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$  (σε θερμοκρασία δωματίου) διαπιστώθηκε ότι η βασική φωτοχημική πορεία που ακολουθεί το σύστημα οδηγεί, μέσω της απλής διηγευμένης κατάστασης, στην 1,3-μετάθεση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας, <sup>\*</sup> οπότε δημιουργείται ένα πολύ σταθερό κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο (A) (βλ. Σχήμα 2.11), τη διαμεσολάβηση του οποίου 'ανίχνευσαν' με παλμική φωτόλυση laser και ανάλυση προϊόντων (Γ και Δ), πορεία που δεν φαίνεται να ακολουθεί το  $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ . Παρόμοια συμπεριφορά διαπίστωσαν και οι *Leigh et.al.* στα βενζυλοσιλάνια που μελετούν.



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

Επίσης μια σημαντική αντίδραση των βενζυλοσιλανίων είναι ο φωτοϊονισμός. Ο *Dinnocenzo* κι οι συνεργάτες του<sup>68α</sup>, όπως επίσης βέβαια και οι *Baclocchi et.al.*<sup>68β</sup>, έχουν μελετήσει την πορεία αυτή των βενζυλοσιλανίων ( $\text{ArCH}_2\text{SiMe}_3$ ) καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η παραγόμενη κατιονική ρίζα, παρουσία ενός πυρηνόφιλου διαλύτη όπως το  $\text{MeCN}$ , υφίσταται διάσπαση του δεσμού C-Si παράγοντας την βενζυλική ρίζα όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:





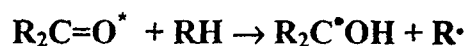
## 2.14 Φωτοχημικές αντιδράσεις

Οι διεγερμένες καταστάσεις των μορίων είναι πολύ δραστικές και έχουν την τάση να αντιδρούν με άλλα μόρια ή να υφίστανται εσωτερικές ανακατατάξεις των δεσμών τους. Τα προϊόντα των φωτοχημικών αντιδράσεων συχνά διαφέρουν από αυτά των θερμικών αντιδράσεων και υπάρχουν πολλά παραδείγματα φωτοχημικών προϊόντων τα οποία δεν μπορούν να συντεθούν με κανένα άλλο τρόπο. Λόγω της πληθώρας των αντιδράσεων που έχουν μελετηθεί δεν είναι δυνατό να απαριθμηθούν ή να περιγραφούν όλες, παρά μόνο οι κυριότερες και αυτές που θα μας απασχολήσουν στη συνέχεια:

α) *Διάσπαση του α-δεσμού* ως προς την καρβonyλομάδα η οποία είναι γνωστή σαν αντίδραση τύπου **Norish I**.

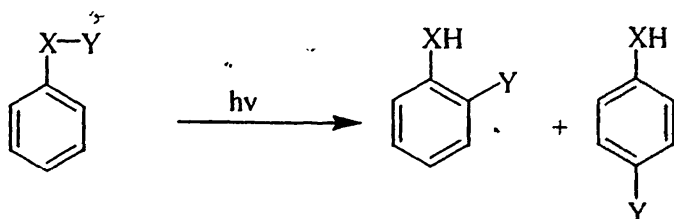


β) *Φωτοαναγωγή* της καρβonyλο ομάδας



Η διεγερμένη καρβonyλο-ένωση αποσπά από την ένωση RH ένα άτομο υδρογόνου H, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σε πρώτη φάση δύο ριζών της υδροξυμεθυλικής και της ρίζας R $\cdot$ . Τα τελικά προϊόντα της φωτοαναγωγής σχηματίζονται με συνδυασμό των ριζών μεταξύ τους. Η αναγωγή μπορεί να γίνει και με ενδομοριακή απόσπαση υδρογόνου η οποία είναι γνωστή σαν αντίδραση τύπου **Norish II**.

γ) *Αντίδραση μετάθεσης photo-Fries*



X: O, NH, NR

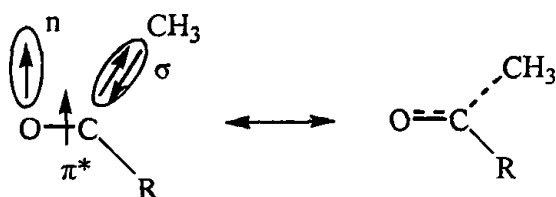
Y: COR, COOR, CONHR, SO<sub>2</sub>R etc



Πιο αναλυτικά, οι βασικές αυτές αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

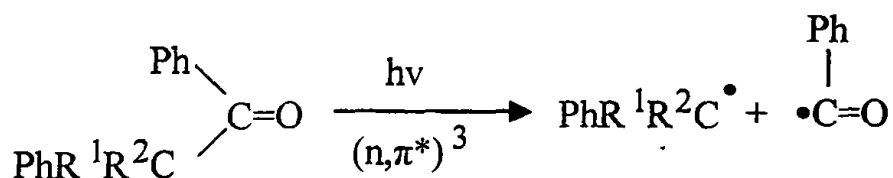
### 2.14α Ανάλυση της α-ομολυτικής διάσπασης Norrish τύπου I.<sup>11</sup>

Η α-διάσπαση των κετονών είναι μια από τις βασικές αντιδράσεις των στη διεγερμένη κατάσταση. Το σ δεσμικό τροχιακό του α-δεσμού είναι στο ίδιο επίπεδο και σχεδόν παράλληλο με το διαθέσιμο ημικατελημμένο στη διεγερμένη κατάσταση n-τροχιακό του οξυγόνου της καρβονυλομάδας και υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης (overlapping). Η επικάλυψη αυτή δημιουργεί εν μέρει π-δεσμό μεταξύ του καρβονυλικού C και του C της CH<sub>3</sub> με συνέπεια να εξασθενεί ο α-δεσμός:



Σχήμα 2.12

Η εξασθένιση αυτή έχει σαν συνέπεια την διευκόλυνση της ομόλυσης του α- δεσμού. Για να προκύψει όμως η ομόλυση θα πρέπει η ενέργεια του δεσμού να είναι μικρότερη από την ενέργεια της τριπλής κατάστασης του χρωμοφόρου. Έτσι βασικό ρόλο στην α-απόσπαση παίζει και η ισχύς του δεσμού στη βασική κατάσταση:<sup>11α</sup>



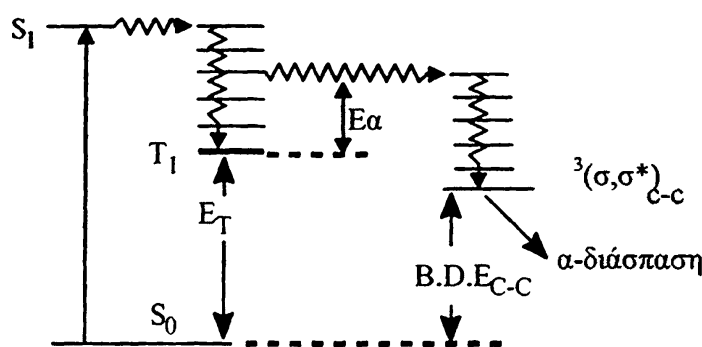
$$\text{R}^1 : \text{H} \quad \text{R}^2 : \text{H} \quad k = 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{R}^1 : \text{H} \quad \text{R}^2 : \text{Me} \quad k = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{R}^1 : \text{Me} \quad \text{R}^2 : \text{Me} \quad k = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$



Η  $\alpha$ -διάσπαση εκκινεί από την κατάσταση  ${}^3\sigma, \sigma^*$  του μορίου που προκύπτει με διέγερση του  $\alpha$ -δεσμού. Για να συμβεί η διάσπαση θα πρέπει από τη διεγερμένη κατάσταση  $T_1 (n, \pi^*)$  του καρβονυλικού χρωμοφόρου να 'εποικιστεί' η απωστική  ${}^3\sigma, \sigma^*$  του υπό διάσπαση δεσμού C-C. Έτσι από δονητική στάθμη της  $T_1 (n, \pi^*)$ , που είναι ισοενεργειακή με δονητική στάθμη της κατάστασης  ${}^3\sigma, \sigma^*$  του δεσμού C-C που ομολύεται, το μόριο μεταβαίνει στη διεγερμένη κατάσταση  ${}^3\sigma, \sigma^*$  απ' όπου οδηγείται σε ομόλυση. Η μετάβαση  $T_1 \rightarrow {}^3\sigma, \sigma^*$  είναι μια εσωτερική μετατροπή (i.c.) και είναι επιτρεπτή διαδικασία όσον αφορά τη διατήρηση της πολλαπλότητας του spin. Ωστόσο χρειάζεται μια επιπλέον ενέργεια (ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ ), προκειμένου να καταληφθεί η δονητική στάθμη από την οποία γίνεται η εσωτερική μετατροπή όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



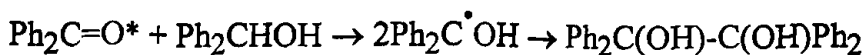
Σχήμα 2.13

Ο παραπάνω μηχανισμός, που αμφισβητήθηκε τελευταία, επιβεβαιώθηκε πρόσφατα από τον Zewail και τους συνεργάτες του<sup>31δ</sup> με τη χρήση των περίφημων πλέων φεμτοχημικών τεχνικών (*femtochemistry*).

### 2.14β Ανάλυση της απόσπασης υδρογόνου από καρβονυλικές ενώσεις.<sup>32</sup>

Η απόσπαση υδρογόνου είναι μια από τις καλύτερα μελετημένες φωτοχημικές αντιδράσεις με σημαντική προσφορά στην κατανόηση των φωτοχημικών φαινομένων. Στην γενική της μορφή απαιτεί την ύπαρξη μιας διεγερμένης καρβονυλικής ένωσης και έναν κατάλληλο δότη υδρογόνου ο οποίος μπορεί να είναι και η ίδια η ένωση (ενδομοριακή αντίδραση). Ένα απλό παράδειγμα είναι η αναγωγή της βενζοφαινόνης παρουσία διφαινυλομεθανόλης, όπου σχηματίζεται μόνο μία ελεύθερη ρίζα (κετυλική ρίζα) και ένα τελικό προϊόν (πινακόλη).





Η φωτοαναγωγή όπως και οι περισσότερες αντιδράσεις των κετονών λαμβάνει χώρα κυρίως από την κατάσταση  $T_1$  της κετόνης λόγω της 'ταχύτατης' διασυστημικής διασταύρωσης και του ικανοποιητικού χρόνου ζωής της. Η απόδοση της απόσπασης υδρογόνου εξαρτάται από:

- i) τη φύση της  $T_1$  τριπλής κατάστασης
- ii) την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H από όπου προέρχεται το H
- iii) την πολικότητα του διαλύτη
- iv) τη δομή της καρβονυλικής ένωσης (όταν πρόκειται για ενδομοριακή απόσπαση).

### i) Η φύση της $T_1$ .

Όταν η διεγερμένη κατάσταση  $T_1$  είναι  $n, \pi^*$  ένα ηλεκτρόνιο έχει μεταφερθεί από ένα μη δεσμικό τροχιακό  $n$  του οξυγόνου σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό  $\pi^*$  που εντοπίζεται στο δεσμό οξυγόνου-άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι το οξυγόνο σε αυτή την περίπτωση γίνεται έντονα ηλεκτρόνιοφιλο (έλλειμμα ηλεκτρονίων) ή αλλιώς έχει το χαρακτήρα αλκόξυ-ρίζας (βλ. §2.7, σελ.23) με αποτέλεσμα να ευνοείται η απόσπαση υδρογόνου:

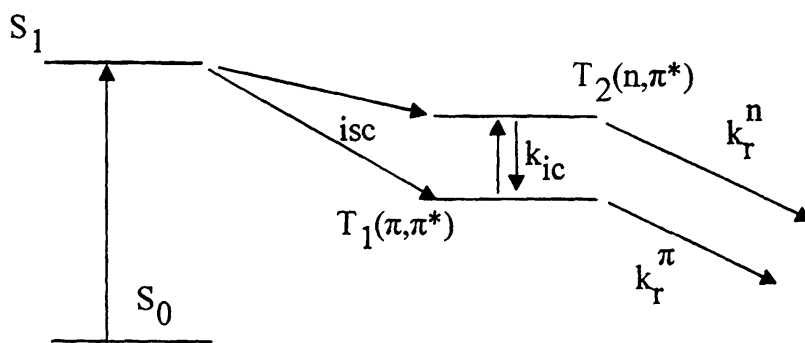


έναντι άλλης αντίδρασης ή φωτοφυσικής διαδικασίας αποδιέγερσης της  $T_1$  κατάστασης.

Όταν η  $T_1$  είναι  $\pi, \pi^*$ , κατά τη διέγερση συμβαίνει μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το  $\pi$  αρωματικό σύστημα στο τροχιακό  $\pi^*$  του δεσμού C=O. Το  $\pi^*$  τροχιακό βρίσκεται πιο κοντά στο οξυγόνο λόγω της αυξημένης ηλεκτραρνητικότητας του O σε σχέση με τον C με αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού φορτίου στο οξυγόνο<sup>18</sup> (βλ. σελ.26, δομές II, III). Για το λόγο αυτό όταν η  $T_1$  έχει χαρακτήρα καθαρά  $\pi, \pi^*$  η απόσπαση υδρογόνου δεν ευνοείται<sup>11β,34</sup>, παρά μόνο όταν το υδρογόνο είναι ιδιαίτερα εύκολα αποσπάσιμο. Για παράδειγμα το υδρογόνο του υδριδίου του κασσιτέρου της ένωσης  $(t\text{-Bu})_3\text{Sn-H}$ , αποσπάται από τις περισσότερες κετόνες που έχουν ακόμη και  $\pi, \pi^*$  τριπλή κατάσταση  $T_1$ . Συνέπεια όμως της δονητικής ανάμειξης (βλ. §2.8) των καταστάσεων είναι να έχει η  $T_1(\pi, \pi^*)$  και ένα ποσοστό ( $n, \pi^*$ ) χαρακτήρα, όπως ήδη έχει περιγραφεί, που θεωρείται τελικά υπεύθυνο για την απόσπαση υδρογόνου σε αυτή την περίπτωση<sup>18, 32a</sup>. Όσο η

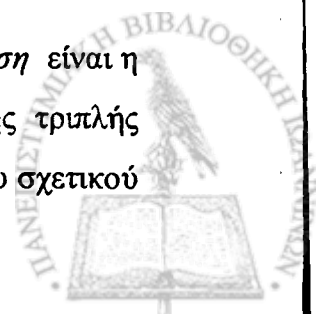
διαφορά ενέργειας των  $T_1$  και  $T_2$  αυξάνει, το ποσοστό της δονητικής ανάμειξης των καταστάσεων μειώνεται με συνέπεια να μειώνεται και η ταχύτητα  $H$ -απόσπασης  $k_r^\pi$  της  $T_1$  (βλ. Σχήμα 2.14).

Το ζήτημα μπορεί όμως να αντιμετωπιστεί και με την 'υπόθεση' ότι οι δύο καταστάσεις βρίσκονται σε θερμική ισορροπία όπως έχει ήδη περιγραφεί στην § 2.8. Έτσι όταν η ταχύτητα με την οποία εξισορροπούνται θερμικά ( $k_{ic}$ ) οι δυο καταστάσεις είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα με την οποία αντιδρά η  $T_1$ , οι δύο καταστάσεις θα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία και η δραστηκότητα των κετονών θα προέρχεται εν μέρει και από τον πληθυσμό της κατάστασης  $T_2(n,\pi^*)$  ( $k_r^n$  σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης που εκκινεί από την συγκεκριμένη κατάσταση). Όταν όμως η διαφορά ενέργειας μεταξύ των 'καθαρών'  $T_1$  και  $T_2$  είναι μικρότερη από 5 kcal/mol, όπως προαναφέραμε, η δραστηκότητα της κετόνης προέρχεται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την  $T_2(n,\pi^*)$ . Έτσι στις *para* υποκατεστημένες ακετοφαινόνες, όπου όπως αναφέρθηκε παραπάνω έχουν  $T_1(\pi,\pi^*)$ , η φωτοδραστηκότητα είναι συγκρίσιμη με αυτή της ακετοφαινόνης (π.χ. στην *p*-μέθυλο-ακετοφαινόνη), είναι όμως σαφώς μειωμένη στην *p*-μεθόξυ ή τριμέθυλο ακετοφαινόνη<sup>24a</sup> όπου η προκύπτουσα αύξηση της ενεργειακής διαφοράς των  $T_1$  και  $T_2$  είναι σαφώς μεγαλύτερη.

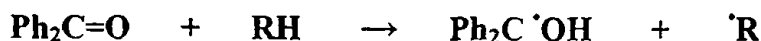


Σχήμα 2.14: Φωτοδραστηκότητα *para* υποκατεστημένων ακετοφαινονών. ( $k_r^n$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης εκκινούμενης από την  $T_2(n,\pi^*)$ ,  $k_r^\pi$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης εκκινούμενης από την  $T_1(\pi,\pi^*)$ )

ii) Ο δεσμός C-H. Ένας δεύτερος παράγοντας που ευνοεί την  $H$ -απόσπαση είναι η ομολυτική ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H. Θα πρέπει η ενέργεια της τριπλής κατάστασης  $E_T$  να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ομολυτικής διάσπασης του σχετικού



δεσμού C-H. Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ  $E_T$  και ενέργειας διάσπασης τόσο ταχύτερη ('ευκολότερη') είναι η απόσπαση.



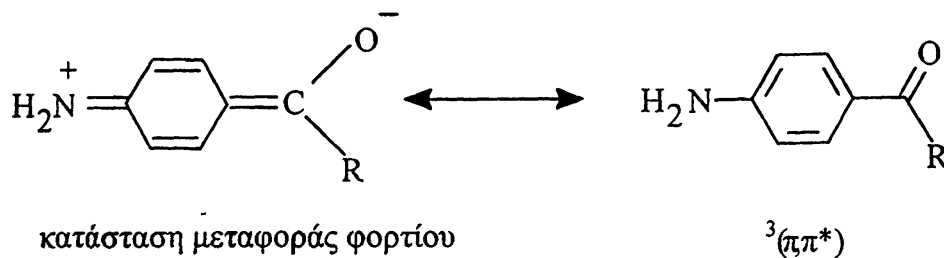
Υπόστρωμα RH		Διαλύτης	Βενζοφαινόνη	Ακετοφαινόνη
			$k_H, 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
Ακετονιτρίλιο	MeCN	Neat <sup>36a</sup>	0.00029	
		Neat <sup>32a</sup>	0.00013	
Τολουόλιο	PhCH <sub>2</sub>	MeCN	0.41	0.22
		Bz	0.5	0.12
Κυκλοεξάνιο	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	MeCN	0.75	0.34
		Neat	1.2	
Κουμόλιο	PhCMe <sub>2</sub> H	Bz	3.7	
Μεθανόλη	MeOH	Neat	0.21	
Ισοπροπανόλη	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	Neat	1.9	2.13
		Bz		1.2
Φαινόλη	PhOH	Bz	1300	
Τριαιθυλαμίνη	Et <sub>3</sub> N	Bz	3000	1900

Πίνακας 2-4: Σταθερές ταχύτητας απόσπασης υδρογόνου  $k_H$  της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης με διάφορα υποστρώματα RX <sup>17</sup>

iii) Ο διαλύτης. Ο διαλύτης μπορεί να επηρεάσει τη φύση της χαμηλότερης διεγερμένης κατάστασης δηλαδή αν αυτή θα είναι ( $n, \pi^*$ ) ή ( $\pi, \pi^*$ ). Έτσι η ταχύτητα της απόσπασης υδρογόνου μπορεί να διαφοροποιηθεί σημαντικά με την αλλαγή της πολικότητας του διαλύτη. Σε αρωματικές κετόνες στις οποίες οι καταστάσεις ( $n, \pi^*$ ) και ( $\pi, \pi^*$ ) βρίσκονται κοντά, η σταθεροποίηση της πολικότερης ( $\pi, \pi^*$ ) σε σχέση με τη ( $n, \pi^*$ ) είναι δυνατό να την καταστήσει χαμηλότερη ενεργειακά και να μειώσει την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Αν πάρουμε την ξανθόνη για παράδειγμα, θα δούμε ότι η αντίδραση της με ισοπροπανόλη στον μη πολικό διαλύτη CCl<sub>4</sub> είναι 500 φορές ταχύτερη από όταν χρησιμοποιείται για διαλύτης η ίδια η ισοπροπανόλη:  $1.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  έναντι  $2.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

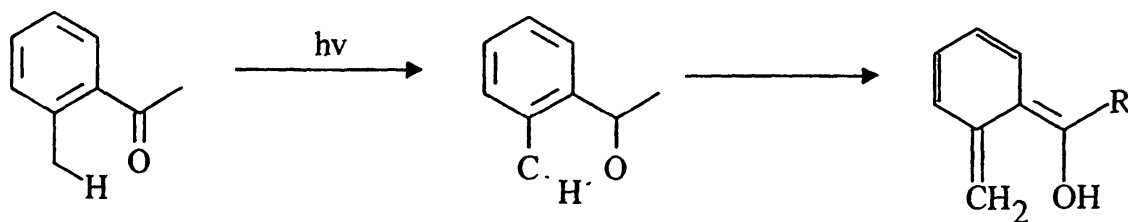
Σε κετόνες που έχουν σε *para*-θέση ομάδα με ισχυρό συζυγιακό φαινόμενο δότη, μεταφέρεται κατά τη διέγερση του μορίου φορτίο προς το οξυγόνο. Η διεγερμένη κατάσταση  ${}^3\pi, \pi^*$  που προκύπτει έχει λιγότερη ενέργεια και από την  ${}^3n, \pi^*$  και έχει χαρακτήρα κατάστασης μεταφοράς φορτίου (CT). Λόγω αυξημένης ηλεκτρονιακής

πυκνότητας στο οξυγόνο οι κετόνες αυτές δεν αποσπούν υδρογόνο. Χαρακτηριστική είναι η μορφή που έχει η *para*-αμινοβενζοφαινόνη στη διεγερμένη κατάσταση.

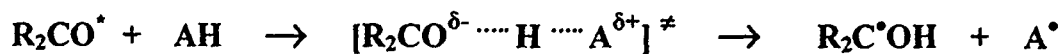


Η κατάσταση μεταφοράς φορτίου σταθεροποιείται λόγω αυξημένης πολικότητας έναντι των άλλων ( $n, \pi^*$ ,  $\pi, \pi^*$ ) καταστάσεων σε πολικούς διαλύτες, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες αποσταθεροποιείται οπότε η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση είναι  ${}^3n, \pi^*$  και τότε λαμβάνει χώρα Η-απόσπαση.

iv) Δομή της ένωσης. Η δομή της κετόνης παίζει ρόλο στην ενδομοριακή απόσπαση Η που είναι γνωστή σαν απόσπαση τύπου *Norish II*. Συγκεκριμένα η απόσπαση ευνοείται όταν η μεταβατική κατάσταση έχει μορφή εξαμελούς δακτυλίου όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.



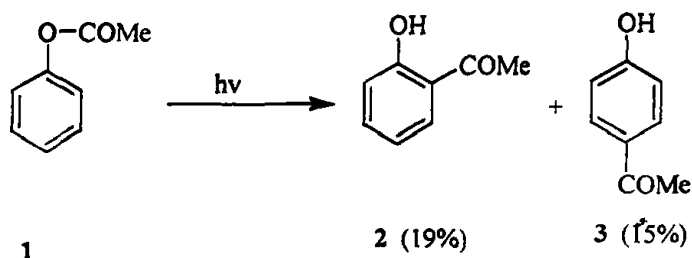
Γενικά η Η-απόσπαση μιας ένωσης ΑΗ από καρβονυλομάδα γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η μεταφορά φορτίου (charge transfer) από την καρβονυλομάδα στην ένωση ΑΗ (αναγωγή της καρβονυλομάδας), μέσω πολικής μεταβατικής κατάστασης, παρόμοιας με αυτή στην απόσπαση από αλκοξύ ρίζες<sup>33</sup>



Το ενδιάμεσο που σχηματίζεται ονομάζεται **σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου**. Από τη μεταφορά του H από το ένα μέρος του συμπλόκου στο άλλο προκύπτουν οι ανάλογες ελεύθερες ρίζες. Η έκταση του φαινομένου της μεταφοράς φορτίου είναι ανάλογη του δυναμικού αναγωγής της διεγερμένης κετόνης στην  $T_1$  ( $E_{red}^*$ ) και του δυναμικού οξείδωσης της ένωσης AH.

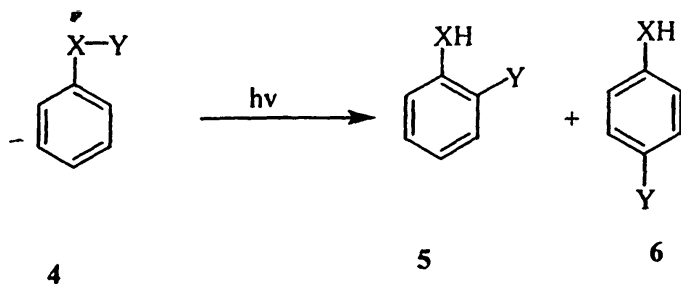
### 2.14γ Αντίδραση Photo-Fries <sup>35α</sup>

Η photo-Fries μετάθεση, ανάλογη της αντίδρασης κατάλυσης Fries (από κατά Lewis-οξέα), πρώτη φορά αναφέρθηκε από τους *Anderson* και *Reese* το 1960<sup>35β</sup>. Κλασικό παράδειγμα αυτής της αντίδρασης είναι ο φωτοχημικός μετασχηματισμός του οξικού φαινυλ-εστέρα (1) σε *o*- και *p*- υδροξυ-ακετοφαινόνη (2 και 3).



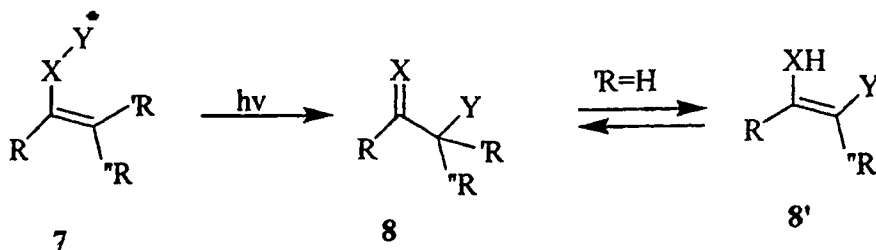
Έκτοτε, έχει σχεδιαστεί μεγάλος αριθμός παραλλαγών της αντίδρασης αυτής και η χρήση της έχει επεκταθεί σε πολλά συστήματα (4) όπως εστέρες του καρβαμικού οξέος, εστέρες καρβοξυλικών οξέων, καρβοξαμίδια, σουλφαναμίδια κ.α. Επίσης έχουν αναφερθεί και ανάλογες 1,3 μεταθέσεις στα αντίστοιχα ενολικά παράγωγα (7).





X: O, NH, NR

Y: COR, COOR, CONHR, SO<sub>2</sub>R etc

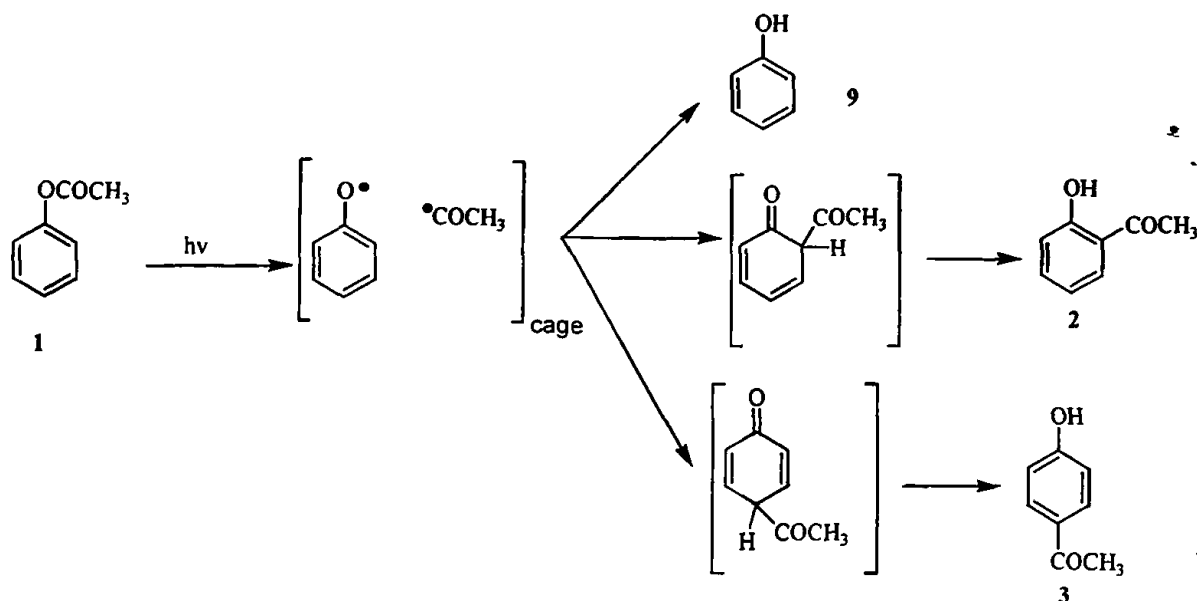


Παρακάτω θα αναλύσουμε το μηχανισμό της αντίδρασης, εξετάζοντας στην κλασική περίπτωση του οξικού φαινυλεστέρα.

### Μηχανισμός

Τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί πολλές αναφορές σε σχέση με το μηχανισμό της αντίδρασης photo-Fries. Το συμπέρασμα που έχει προκύψει (και το οποίο μέχρι σήμερα δεν έχει αμφισβητηθεί)<sup>35ζ</sup> είναι ότι πρόκειται για μια αντίδραση της απλής διηγευμένης κατάστασης που λαμβάνει χώρα μέσω ομόλυσης του δεσμού του καρβονυλικού άνθρακα με το οξυγόνο (CO---O), δίνοντας μέσα στον κλωβό του διαλύτη (*cage*) ένα ζεύγος ριζών. Η επαναδιευθέτηση των ριζών μέσα στον κλωβό, καταλήγει στα προϊόντα της ακυλομετάθεσης, ενώ η απόσπαση υδρογόνου από την αρυλόξυ ρίζα οδηγεί στο σχηματισμό της φαινόλης που είναι και το πιο συνηθισμένο παραπροϊόν.





Σχήμα 2.15

Το παραπάνω μηχανιστικό σχήμα υποστηρίζεται από τα εξής:

- i) ανίχνευση της φαινόξυ ρίζας με φασματοσκοπία Raman κατά τη φωτόλυση του οξικού φαινυλ-εστέρα<sup>35γ</sup>
- ii) παγίδευση της ακέτυλο ρίζας με 2-μεθυλ-νιτροζοπροπάνιο<sup>35δ</sup>
- iii) μέτρηση κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (<sup>18</sup>O στο φαινολικό οξυγόνο, <sup>14</sup>C στον α-άνθρακα και <sup>14</sup>C στον ορθο άνθρακα) στην photo-Fries μετάθεση του *p*-μεθοξυφαινυλ-οξικού εστέρα.<sup>35ε</sup>

Μια επιπλέον απόδειξη της διαμεσολάβησης της απλής κατάστασης στην Photo-Fries μετάθεση είναι το γεγονός ότι οι *o*- και *p*-ακετοξυακετοφαινονών είναι πρακτικά αδρανείς κατά τη φωτοβόληση. Αντίθετα ο *Miranda* και οι συνεργάτες<sup>35η,θ</sup> του έδειξαν οι αντίστοιχες κυκλικές ακετάλες δίνουν προϊόντα μετάθεσης Photo-Fries. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην ταχύτατη διασυστημική διασταύρωση (i.s.c) των αρωματικών κετονών που σαν συνέπεια έχει την 'αποπληθυσμοποίηση' της απλής διηγευμένης κατάστασης, 'απουσία' της οποίας, λοιπόν, δεν παρατηρείται Photo-Fries αντίδραση.

## 2.15 Παλμική φωτόλυση *laser* - παλμική ραδιόλυση<sup>36, 37, 38, 39</sup>

Η κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι μια πολύτιμη τεχνική, απαραίτητη για τον φωτοχημικό και με ευρύτατο πεδίο εφαρμογής. Έχει επιτρέψει την παρατήρηση φαινομένων που ανάγονται κατευθείαν στην συγκρότηση των μορίων και στη φύση των δεσμών που δημιουργούν τη στοιχειώδη αυτή υπερατομική δομή. Παραπέρα έχει δώσει τη δυνατότητα να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις των μορίων με το περιβάλλον τους. Για ένα φωτοχημικό όμως τα όρια της κλασικής ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας πηγάζουν από το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετά λαμβάνουν χώρα ταχύτατα, σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από τα λίγα δευτερόλεπτα που απαιτούνται για τη λήψη ενός φάσματος. Με τη χρησιμοποίηση εξελιγμένων πειραματικών τεχνικών το πρόβλημα αυτό παρακάμπτεται σε πολλές περιπτώσεις, όμως μόνο με την ανάπτυξη φασματοσκοπικών μεθόδων χρονικής ανάλυσης (**time resolved**) έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιαμέσων που ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς.

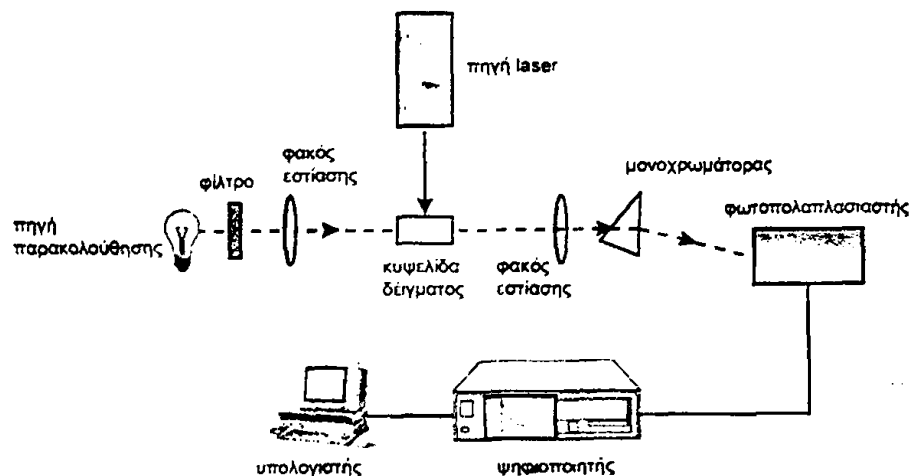
### 2.15α Παλμική φωτόλυση.

Η παλμική φωτόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40 (*Norrish* και *Porter* 1949) και συνίσταται στην λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιαμέσων που προκύπτουν από μετά την ακτινοβολία του δείγματος με έναν ισχυρό παλμό φωτεινής ενέργειας μικρής χρονικής διάρκειας. Η χρονική μεταβολή του σήματος καταγράφεται δίνοντας έτσι και την διάσταση του χρόνου στην κλασική ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Μια σημαντική απαίτηση της τεχνικής είναι ότι η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να παράγει παλμούς χρονικής διάρκειας αρκετά μικρότερης από το χρόνο ζωής του προς εξέταση φαινομένου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες εκτόνωσης με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ms και αργότερα της περιοχής των μικροδευτερολέπτων ( $10^{-6}$  s). Η μεγάλη πρόοδος όμως ήρθε με την εισαγωγή παλμικών *laser* στα τέλη της δεκαετίας του '60. Το εύρος του παλμού κατέβηκε στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων ( $10^{-9}$  s) ενώ ο παλμός τους είναι μονοχρωματικός επιτρέποντας την διέγερση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος που προκαλεί στο υπόστρωμα γνωστή διέγερση.



Η δυνατότητα που μας έδωσε αυτή η εξέλιξη είναι η παρακολούθηση του φάσματος απορρόφησης της τριπλής  $T_1 \rightarrow T_n$ . Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την **παλμική φωτόλυση laser** στην 'περιοχή' των πικοδευτερολέπτων ( $10^{-12}$  s) και των φεμτοδευτερολέπτων ( $10^{-15}$  s) προσφέροντάς τη δυνατότητα παρατήρησης ακόμη και της μεταβατικής κατάστασης κατά τη διαδικασία διάσπαση ενός χημικού δεσμού!

**Περιγραφή της συσκευής.** Τα βασικά τμήματα που αποτελούν μια τυπική συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Περιλαμβάνουν την πηγή laser, την κυψελίδα του δείγματος, τη πηγή παρακολούθησης, τους φακούς και τα φίλτρα, το σύστημα ανίχνευσης (μονοχρωμάτορας-φωτοπολλαπλασιαστής), τον ψηφιοποιητή και τον υπολογιστή καταγραφεία



**Πηγή ακτινοβολίας laser.** Η πηγή της ακτινοβολίας διέγερσης εκπέμπει μονοχρωματικούς παλμούς μικρής διάρκειας και με ενέργεια στην περιοχή των mJ. Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται οι βασικότερες πηγές laser.

Laser	$\lambda$ (nm)	Πλάτος παλμού	τυπική ενέργεια παλμού (mJ/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	



**Κυψελίδα δείγματος.** Η κυψελίδα μέσα στην οποία ακτινοβολείται το δείγμα κατασκευάζεται από χαλαζία υψηλής ποιότητας. Η ύπαρξη ελαττωμάτων στην επιφάνειά τους δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του φάσματος λόγω σκέδασής της.

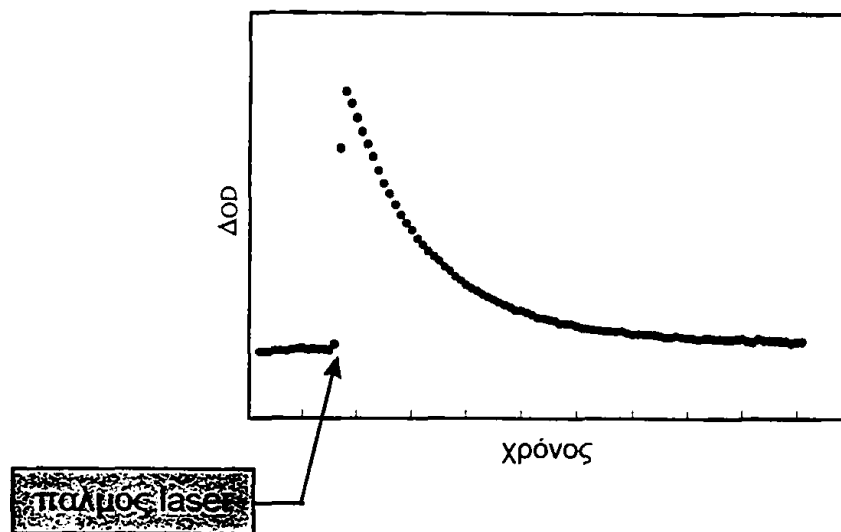
**Πηγή παρακολούθησης.** Η φωτεινή πηγή που καταγράφει τη μεταβολή είναι συνήθως μια λυχνία Xe (xenon arc lamp) με ισχύ 150-1000 W. Οι μικρότερες από αυτές λειτουργούν παλμικά δηλαδή η έντασή τους αυξάνει κατά 20 με 100 φορές για μερικά μιλιδευτερόλεπτα οπότε και λαμβάνει χώρα η μέτρηση. Συνήθως μεταξύ της πηγής παρακολούθησης και της κυψελίδας με το δείγμα παρεμβάλλεται φωτοφράκτης (shutter) που ελευθερώνει την φωτεινή ακτινοβολία μόνο κατά τη διάρκεια της μέτρησης ώστε να αποφευχθεί η φωτόλυση του δείγματος από την πηγή παρακολούθησης.

**Σύστημα ανίχνευσης** Το σήμα σε μία συσκευή παλμικής φωτόλυσης laser συλλαμβάνεται από ένα σύστημα μονοχρωμάτορα-φωτοπολλαπλασιαστή. Ο μονοχρωμάτορας αναλύει τη φωτεινή δέσμη που έχει διέλθει από την κυψελίδα και στέλνει ένα επλεγμένο μήκος κύματος στον φωτοπολλαπλασιαστή που ενισχύει το σήμα και το μετατρέπει σε ηλεκτρικό. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές οπτικοί πολυκαναλικοί αναλυτές (optical multichannel analyzers). Αυτοί έχουν έναν αριθμό ανεξάρτητων ανιχνευτών σε διάφορα μήκη κύματος και συλλαμβάνουν με έναν μόνο παλμό του laser όλο το φάσμα που μελετείται. Αντίθετα ο συνδυασμός μονοχρωμάτορα-φωτοπολλαπλασιαστή απαιτεί την μετακίνηση του μονοχρωμάτορα σε διαφορετικά μήκη κύματος και τη σύνθεση του φάσματος από τα σήματα που προκύπτουν για κάθε μήκος κύματος.

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



Έτσι σε κάθε μήκος κύματος καταγράφεται η μεταβολή της συγκέντρωσής του ενδιαμέσου με το χρόνο, δηλαδή απευθείας η κινητική εξέλιξη του φαινομένου (βλ. Σχήμα 2.16), ενώ η 'σύνθεση' των σημάτων αυτών δίνει το φάσμα του βραχύβιου ενδιαμέσου που μελετάται (βλ. Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.16: Ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser

Στο ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser του σχήματος 2.15 φαίνεται καθαρά η περίοδος πριν τον παλμό (αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό η εμφάνιση του βραχύβιου ενδιαμέσου του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς μειώνεται. Στο τέλος του σήματος η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Επίσης υπάρχει και η δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την δημιουργία ενός ενδιαμέσου του οποίου η συγκέντρωση και άρα και η απορρόφηση, συνεχώς θα αυξάνεται. Οι μονάδες στον κατακόρυφο άξονα είναι  $\Delta OD$  δηλαδή μεταβολή της οπτικής πυκνότητας. Η οπτική πυκνότητα προκύπτει από τη διαίρεση της απορρόφησης με το μήκος της κυψελίδας σε εκατοστά δηλαδή εκφράζει την απορρόφηση ανά εκατοστό, σύμφωνα με τον νόμο Lambert-Beer. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τα παραπάνω φαινόμενα, εφ' όσον αυτά είναι πρώτης τάξης, συναρτήσεσι του χρόνου δίνονται παρακάτω:

$$[OD]_t^{\text{πτώση}} = [OD]_0 \exp(-k_{\text{obs}} t)$$

$$[OD]_t^{\text{αύξηση}} = [OD]_0 [1 - (\exp(-k_{\text{obs}} t))] \quad \text{όπου: } [OD]_t: \text{ η απορρόφηση σε χρόνο } t \text{ μετά τον παλμό του laser}$$

$[OD]_0$ : η αρχική απορρόφηση, αμέσως μετά τον παλμό, στην περίπτωση που παρατηρούμε την πτώση του σήματος, ενώ αν παρακολουθούμε την αύξηση πρόκειται για την τελική απορρόφηση

$k_{\text{obs}}$ : η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος

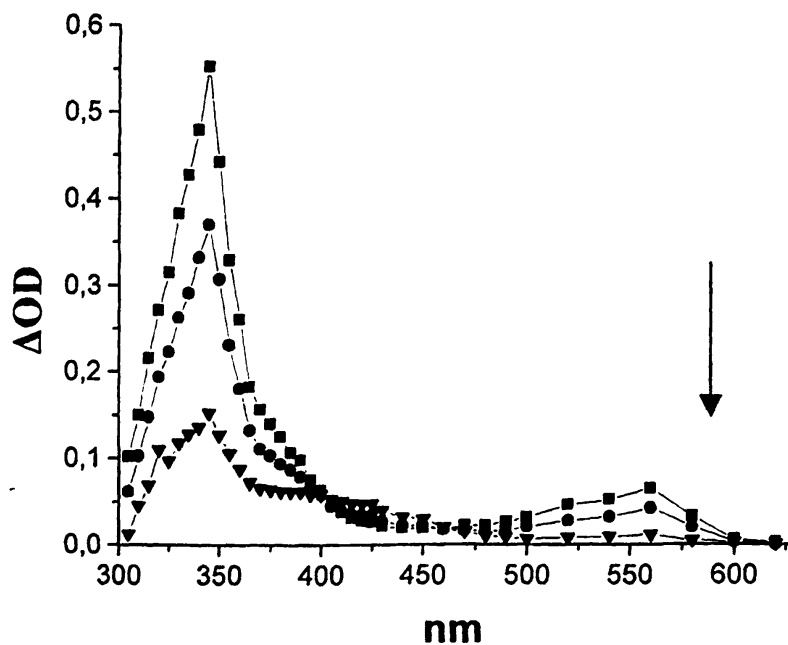


Στα σχήματα 2.16 και 2.17 παρουσιάζονται οι βασικότερες εφαρμογές της παλμικής φωτόλυσης laser: κινητική μελέτη φωτοχημικών φαινομένων και φασματοσκοπία ενδιάμεσων.

Χρήσιμη είναι επίσης η κινητική μέτρηση με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας η οποία χρησιμοποιεί την γνωστή σχέση Arrhenius:

$$k_{\text{exp}} = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.7)$$

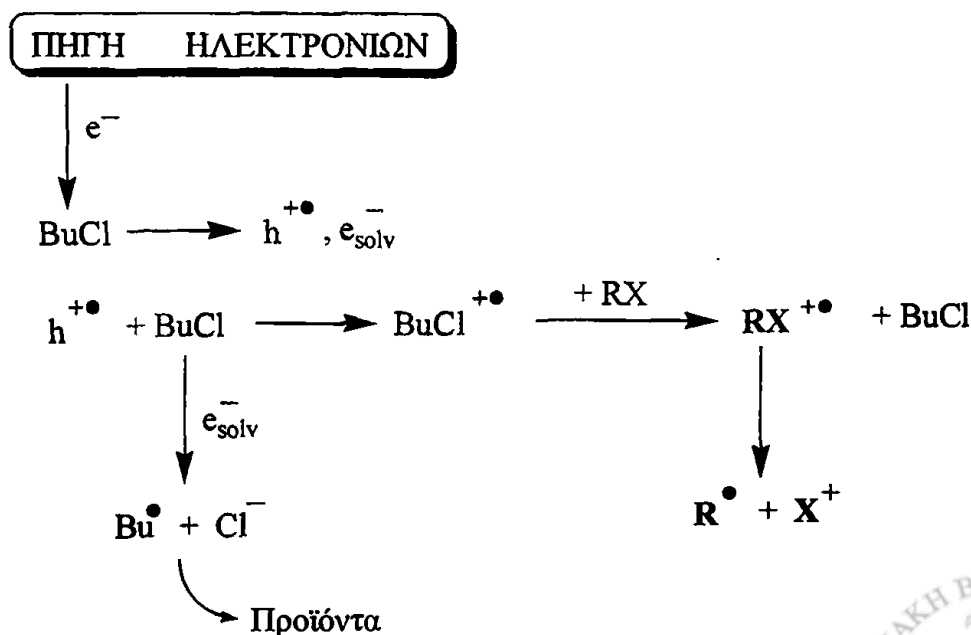
Από την γραφική παράσταση  $\ln(k_{\text{exp}}) = f(1/T)$  μπορεί να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Ακόμα, με τον κατάλληλο εξοπλισμό μπορούν να γίνουν πειράματα κινητικής με μεταβολή της πίεσης από όπου προκύπτουν ενδιαφέροντα θερμοδυναμικά μεγέθη.



Σχήμα 2.17: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης όπως καταγράφεται σε διάφορα χρονικά παράθυρα μετά τον παλμό του laser: ■ 0.12 μs, ● 1.4 μs, ▼ 25 μs.

### 2.15β Παλμική ραδιόλυση (pulse radiolysis)

Η παλμική ραδιόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε μια δεκαετία αργότερα από την παλμική φωτόλυση. Παρουσιάζει ομοιότητες με την παλμική φωτόλυση (π.χ. σύστημα ανίχνευσης) όμως η 'διεγείρουσα δράση' δεν είναι φωτεινή ακτινοβολία (*laser*) αλλά προέρχεται από μια ακτίνα ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και μικρής χρονικής διάρκειας, η οποία προσπίπτει στο δείγμα προκαλώντας χημικές πορείες των οποίων η χρονική εξέλιξη παρακολουθείται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Η πηγή του παλμού είναι συνήθως γραμμικοί επιταχυντές Van de Graffs. Στο εργαστήριο του Interdisciplinary Group Time-Resolved Spectroscopy στη Λειψία της Γερμανίας η πηγή συνίσταται από μια κεραμική μήτρα (κάθοδος) εμποτισμένη με Lanthan Boride απ' όπου σε θερμοκρασία 1600-1700 °C παράγεται νέφος ηλεκτρονίων το οποίο επιταχύνεται με 1MVolt σε ένα σύστημα πυκνωτών. Τα φυσικά μεγέθη που ενδιαφέρουν είναι: το πλάτος του παλμού (δηλαδή 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 BuCl (βλ. Σχήμα 2.18) τα ηλεκτρόνια που παράγονται απορροφώνται από μόρια διαλύτη προς παραγωγή υψηλής κινητικής ενέργειας θετικά φορτισμένες οπές ( $h^+$ ) εμφανίζονται τελικά ως  $BuCl^{+\bullet}$  (πρωτογενής δράση).<sup>39</sup>



Σχήμα 2.18





Η κατιοντική ρίζα  $BuCl^{+}$  που παρήχθη με τη ραδιόλυση του διαλύτη αντιδρά με μια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου δίνοντας την κατιοντική ρίζα  $RX^{+}$  η οποία με τη σειρά της δίνει τη ρίζα  $R^{\cdot}$  (δευτερογενή φαινόμενα).



### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Στο πρώτο μέρος των αποτελεσμάτων περιγράφεται η σύνθεση των ενώσεων **1β**, **1γ**, **2α-γ**, **3α-γ**, **2α'-γ'**, **4**, **5α-γ**, **6**, **7i**, **7ii** που μελετήθηκαν στη συνέχεια φωτοχημικά. Από αυτές τις ενώσεις για πρώτη φορά συντέθηκαν τα παράγωγα της βενζοφαινόνης **2β** και **2γ**, της ακετοφαινόνης **3β** και **3γ**<sup>40α</sup>, τα βρωμίδια **5β-γ** και **6** και οι ακετάλες **7i**, **7ii**.

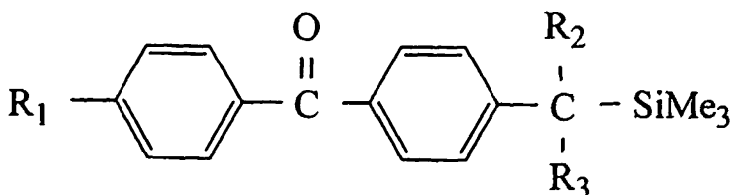
#### 3.1. Σύνθεση υποκατεστημένων αρυλομεθυλοσιλανίων.<sup>40α</sup>

Για την εισαγωγή του καρβονυλικού χρωμοφόρου (MeCO ή PhCO) σε αρυλομεθυλοσιλάνια, επιλέγεται η πλέον κλασσική μέθοδος που είναι η *αντίδραση Friedel Crafts*.<sup>41</sup>

Παρότι η Friedel Crafts είναι μια πολύ γνωστή αντίδραση για τη δημιουργία δεσμού C-C<sup>42</sup> και πλήθος καταλυτών έχουν αναπτυχθεί για αυτό το σκοπό<sup>43</sup> λίγα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σχετικά με αρυλομεθυλικά υποστρώματα<sup>44ε, 45</sup>

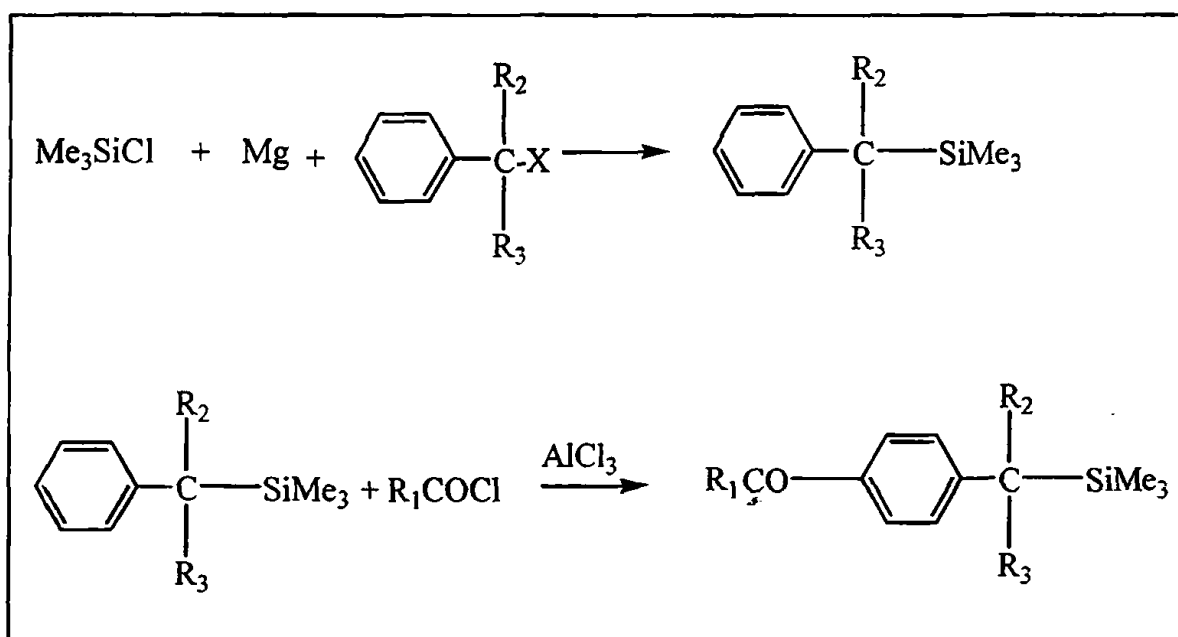
Πίνακας 3-1

	2α	2β	2γ	3 <sup>α</sup>	3β	3γ
R <sup>1</sup>	Ph	Ph	Ph	Me	Me	Me
R <sup>2</sup>	H	Me	Me	H	Me	Me
R <sup>3</sup>	H	H	Me	H	H	Me



Έτσι περιγράφεται η Friedel Crafts βενζοϋλίωση και ακετυλίωση βενζυλοσιλανίων με στόχο την σύνθεση των ενώσεων 2α-γ, 3α-γ που έχουν αναφερθεί ήδη στην εισαγωγή. Οι ενώσεις 2α-γ και 3α-γ, περιγράφονται στον πίνακα 3-1.

Βασικός στόχος ήταν η σύνθεση των ενώσεων 2β, 2γ, 3β, 3γ που δεν ήταν γνωστές από τη βιβλιογραφία. Η σύνθεση τους περιλαμβάνει αρχικά την εισαγωγή της ομάδας SiMe<sub>3</sub> σε ένα αρυλομεθάνιο με in situ αντίδραση Grignard του αντίστοιχου αρυλαλογονιδίου<sup>46</sup> με τριμέθυλο σίλυλο χλωρίδιο που επετεύχθη με απόδοση περίπου 70 % (βλ. Συνθέσεις 1β, 1γ). Στη συνέχεια η εισαγωγή της καρβonyλομάδας (RC=O) έγινε με τη χρήση της Friedel-Crafts ακυλίωσης<sup>44</sup> χρησιμοποιώντας ως ακυλιωτικό μέσο PhCOCl ή MeCOCl και τον κλασσικό καταλύτη (οξύ κατά Lewis) AlCl<sub>3</sub> (βλ. Σχήμα 3.1).



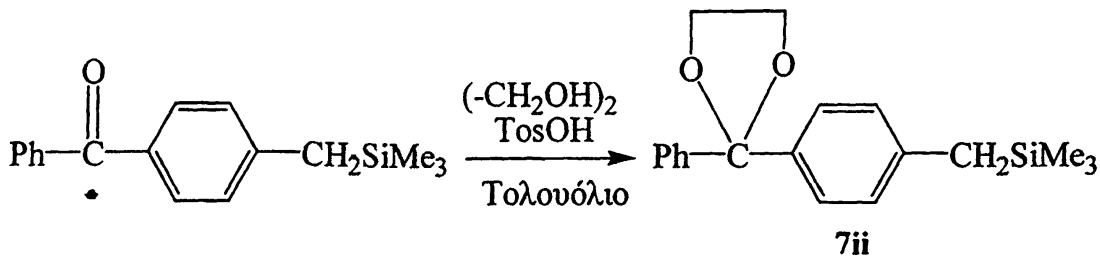
Ένωση	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	Απόδοση (%)
2β	Ph	H	Me	Br	67
2γ	Ph	Me	Me	Br	45
3β	Me	H	Me	Cl	63
3γ	Me	Me	Me	Cl	60

Σχήμα 3.1

Η απόδοση στη σύνθεση των παραπάνω ενώσεων κυμάνθηκε μεταξύ 45-67% (βλ. πειραματικό μέρος §4.2). Η σύνθεση των 2α και 3α ήταν γνωστή από τη βιβλιογραφία<sup>44ε, 45</sup> και η απόδοσή τους ήταν αντίστοιχα 80% και 70%.

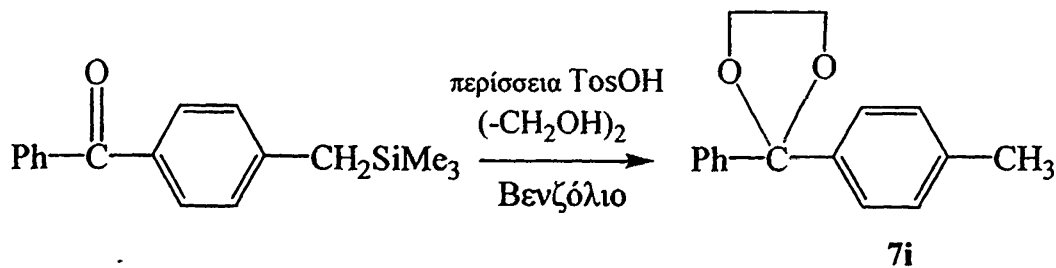


Από τη σύλλο βενζοφαινόνη 2α συντέθηκε και η ένωση 7ii με απόδοση 61% (βλ. πειραματικό μέρος §4.5) χρησιμοποιώντας αιθυλενογλυκόλη  $(-\text{CH}_2\text{OH})_2$  και τολουολοσουλφονικό οξύ ως καταλύτη<sup>47</sup>.

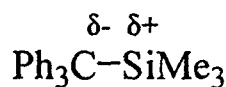


### Αντίδραση 3-1

Στην προσπάθεια σύνθεσης της ένωσης 7ii, όταν χρησιμοποιήσαμε μεγάλη περίσσεια τολουοσουλφονικού οξέος και μεγάλο χρόνο θέρμανσης του μίγματος της αντίδρασης, απομονώσαμε την ένωση 7i, λόγω του ότι το προϊόν υπέστη αποσιλυλίωση, έσπασε δηλαδή ο ευπαθής<sup>48</sup>, ιδιαίτερως σε όξινες συνθήκες, δεσμός C-Si. Παρομοίως, ο Β.Γεωργακίλας



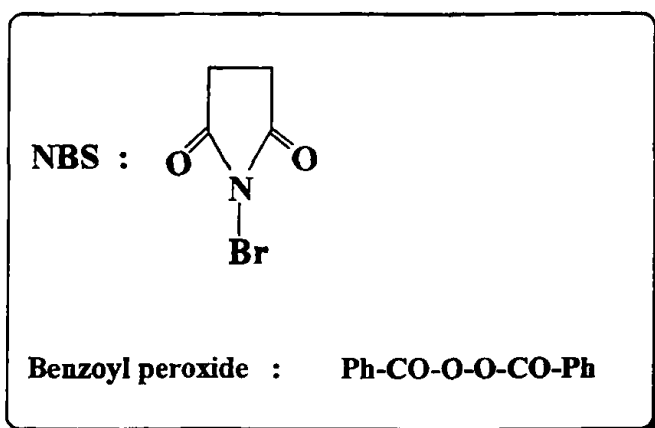
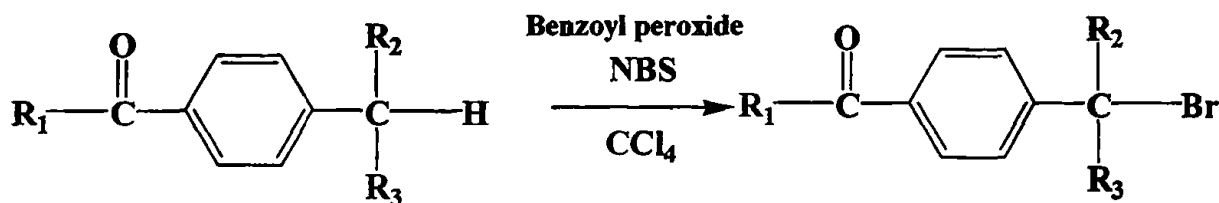
στη διατριβή του<sup>76</sup> μελετώντας την επίδραση του (οξέος κατά Lewis)  $\text{AlCl}_3$  στην ένωση  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{SiMe}_3$  (1δ) διαπίστωσε την αποσιλυλίωση της ένωσης προς  $\text{Ph}_3\text{CH}$ . Λαμβάνοντας υπ' όψιν μας την πόλωση του δεσμού C-Si π.χ:



είναι προφανές ότι ένα οξύ κατά Lewis, λόγω του ηλεκρόφιλου χαρακτήρα του, έχει την τάση να προσβάλλει το βενζυλικό δεσμό C-Si, γεγονός που εξηγεί την αποσιλυλίωση της ένωσης<sup>40α,48</sup>.



Από τα άλκυλο παράγωγα της ακετοφαινόνης 3α'-γ' και την *p*-αίθυλοβενζοφαινόνη (η οποία, όπως και τα νεοπέντυλο (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>) και ισοπρότυλο (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>H) παράγωγά της, συντέθηκε όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία<sup>49</sup> έγινε μια πρώτη προσπάθεια σύνθεσης των αντίστοιχων βρωμιδίων (βλ. πειραματικό μέρος § 4.4) σύμφωνα με τη μέθοδο των *Wittig* και *Felletchin*<sup>50, 51</sup> με προσθήκη *N*-βρωμοσουκινιμιδίου (NBS). (βλ. Σχήμα 3.2)

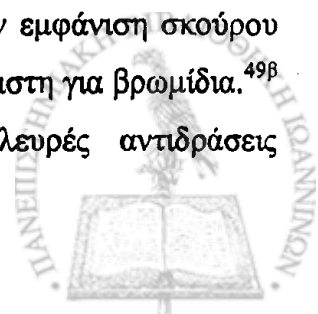


Βρωμίδιο	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
5α	Me	H	H
5β	Me	H	Me
5γ	Me	Me	Me
6	Ph	H	Me

Σχήμα 3.2

Η σύνθεση αλλά ακόμη και η φύλαξη των βρωμιδίων αυτών αποδείχθηκε ότι εμφανίζουν ιδιαίτερα προβλήματα. Οι αποδόσεις της σύνθεσής τους είναι αρκετά μικρές και ακόμη και κατά τη φύλαξή τους σε χαμηλή θερμοκρασία και υπό ατμόσφαιρα Ar σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα αποσυντέθηκαν, γεγονός που διαπιστώθηκε με την εμφάνιση σκούρου πορτοκαλί έως και μαύρου χρώματος διαδικασία που δεν είναι ασυνήθιστη για βρωμίδια.<sup>49β</sup>

Οι μικρές αποδόσεις μπορεί να οφείλονται τόσο σε παράπλευρές αντιδράσεις



(αφυδραλογένωση, διβρωμίωση)<sup>52</sup> όσο και στην σταδιακή αποσύνθεση των προϊόντων κατά την διαδικασία καθαρισμού τους.

### 3.2 Παρατηρήσεις στην αντίδραση Friedel-Crafts

Η σύνθεση των ενώσεων **2α-γ** και **3α-γ** όπως αναφέρθηκε παραπάνω περιλαμβάνει την Friedel-Crafts ακυλίωση ενός βενζυλοσιλανίου του οποίου ο αρωματικός δακτύλιος είναι ενεργοποιημένος λόγω της ύπαρξης του υποκαταστάτη C-SiMe<sub>3</sub>. Είναι γνωστό ότι η ομάδα (Me<sub>3</sub>Si)H<sub>2</sub>C- ασκεί ισχυρό +I επαγωγικό και +M συζυγιακό φαινόμενο ( $\sigma_p = -0.21$ )<sup>53, 27β, 28α, 62</sup> και έτσι ευνοείται η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση στον αρωματικό δακτύλιο. Οι ενώσεις αυτές περιέχουν όμως και ένα ιδιαίτερα ευπαθή δεσμό C-Si. Ο καταλύτης AlCl<sub>3</sub> που χρησιμοποιείται στην Friedel-Crafts αντίδραση, όπως είδαμε και προηγουμένως, προκαλεί την διάσπαση του δεσμού C-Si<sup>40</sup> και κατά συνέπεια μειώνει την απόδοση της σύνθεσης των **2α-γ** και **3α-γ**. Από τα περιεχόμενα του πίνακα 3.2<sup>40α</sup> φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση μείωσης της απόδοσης κατά τη μείωση της ενέργειας του δεσμού C-Si.

Βενζυλοσιλάνια	Προϊόν	Απόδοση (%)
PhCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	80
Ph <sub>2</sub> CHSiMe <sub>3</sub>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHPhSiMe <sub>3</sub>	66
PhCHMeSiMe <sub>3</sub>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	67
PhCMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	45
PhCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	70
Ph <sub>2</sub> CHSiMe <sub>3</sub>	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHPhSiMe <sub>3</sub>	70
PhCHMeSiMe <sub>3</sub>	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	63
PhCMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	60
Ph <sub>3</sub> C-SiMe <sub>3</sub>	Ph <sub>3</sub> CH	100

Πίνακας 3-2

Η τάση αυτή μεγιστοποιείται στην περίπτωση της ένωσης Ph<sub>3</sub>CSiMe<sub>3</sub> (για την ένωση αυτή όπως και για τις ενώσεις PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHPhSiMe<sub>3</sub> και MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHPhSiMe<sub>3</sub> (βλ. Διδ. Διατριβή Β.Γεωργακίλα)<sup>7β</sup> όπου το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης του είναι το προϊόν αποσιλυλίωσης Ph<sub>3</sub>CH.



## ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Για να σχεδιαστεί ένα φωτοχημικό πείραμα θα πρέπει πρώτα να καταγραφεί το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους - ορατού της ένωσης ώστε να επιλεγεί το μήκος κύματος φωτοβολήσης. Η επιλογή του μήκους κύματος στοχεύει στην επίτευξη της επιθυμητής διέγερσης. Επίσης πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος διαλύτης ο οποίος δεν θα πρέπει, κατά το δυνατόν, να απορροφά στην περιοχή που θα γίνει η φωτοβολήση. Ο διαλύτης πρέπει να είναι αδρανής ως προς τα ιδιαιτέρως δραστικά ενδιάμεσα που είναι δυνατόν να παραχθούν κατά την διέγερση της ένωσης. Τέλος οι φυσικοχημικές ιδιότητες του (όπως π.χ η πολικότητα) πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν στο βαθμό που μπορούν να επηρεάσουν την πορεία της αντίδρασης. Όπως συμβαίνει με τους διαλύτες έτσι και το κάθε είδους γυάλινο σκεύος που μεσολαβεί μεταξύ της πηγής και του διαλύματος (φίλτρα, φακοί εστίασης, φιάλη της αντίδρασης) απορροφά, έχοντας ένα συγκεκριμένο φάσμα απορρόφησης που πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη. Τέλος θα πρέπει να γίνει προσεκτικός έλεγχος της σύστασης της ατμόσφαιρας κάτω από την οποία θα γίνει η ακτινοβολήση, δεδομένου ότι το οξυγόνο είναι μια πολύ δραστική ένωση, η οποία πιθανώς να χρειαστεί να αποκλειστεί με τη χρήση κάποιου αδρανούς αερίου ( $Ar$ ,  $N_2$ ).

Επίσης σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό ενός πειράματος φωτοχημείας παίζει η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης της ένωσης που ακτινοβολείται καθώς και η χρονική διάρκεια του πειράματος. Για να αποφευχθούν διαμοριακές αντιδράσεις μεταξύ διηγεμένων μορίων της μητρικής ένωσης (ιδίως σε ακτινοβολίες laser υψηλών ενεργειών) ή μεταξύ διηγεμένου μορίου της μητρικής ένωσης και άλλου στη βασική κατάσταση (μη διηγεμένου), θα πρέπει να διατηρείται η συγκέντρωση του ακτινοβολούμενου διαλύματος χαμηλή. Έτσι αποφεύγεται η δημιουργία τοπικά υψηλών συγκεντρώσεων διηγεμένων και μη μορίων (λαμβάνεται υπόψη ο νόμος *Lambert - Beer*). Δύο βασικοί παράμετροι εδώ είναι ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης  $\epsilon$  και η συγκέντρωση  $C$ . Συνήθως χρησιμοποιούμε διαλύματα με  $OD \approx 1$ , ( $C = 0,1 - 1 \text{ mM}$ ). Επίσης οι χρόνοι ακτινοβολήσης πρέπει να είναι τέτοιοι που να αποφεύγεται ο σχηματισμός δευτερευόντων προϊόντων (~ 10% συνολική μετατροπή μητρικής ένωσης).

Στη συνέχεια, η ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων της αντίδρασης γίνεται με δύο κυρίως μεθοδολογίες.

α) Η εξεταζόμενη ένωση ακτινοβολείται συνεχώς, μέχρις ότου φανεί (έλεγχος π.χ με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας ή αέριο χρωματογραφία) ότι σχηματίζονται τα τελικά



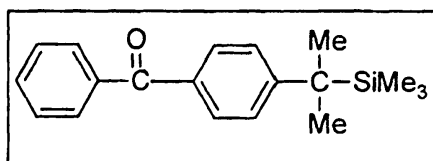
προϊόντα της αντίδρασης που ταυτοποιούνται με τις συνήθεις αναλυτικές και φασματοσκοπικές τεχνικές όπως, GC-MS, NMR, UV κλπ..

β) Ο πιο σημαντικός ίσως άμεσος τρόπος ανίχνευσης βραχύβιων ενδιάμεσων προϊόντων (διηγεμένες καταστάσεις, ρίζες κλπ) είναι η παλμική φωτόλυση laser (laser flash photolysis: βλ. §2.15α). Η ένωση ακτινοβολείται με παλμική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και με φασματοσκοπία UV γίνεται η ανίχνευση των προϊόντων σε χρονικά διαστήματα της τάξης των psec. Στη χρονική αυτή κλίμακα είναι δυνατό εκτός από ελεύθερες ρίζες σαν ενδιάμεσα, να ανιχνευτούν και οι υπεύθυνες για τη χημική μεταβολή διηγεμένες καταστάσεις της χρωμοφόρου ομάδας. Από την καταγραφή της φύσης των ενδιάμεσων προϊόντων και την κινητική εξέλιξη των παρατηρούμενων φαινομένων, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τη φωτοχημική συμπεριφορά της εξεταζόμενης ένωσης.

Στη συνέχεια ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση της φωτοχημικής μελέτης κάθε ένωσης.

### 3.3 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΗΣ ΒΕΝΖΟΦΑΙΝΟΝΗΣ

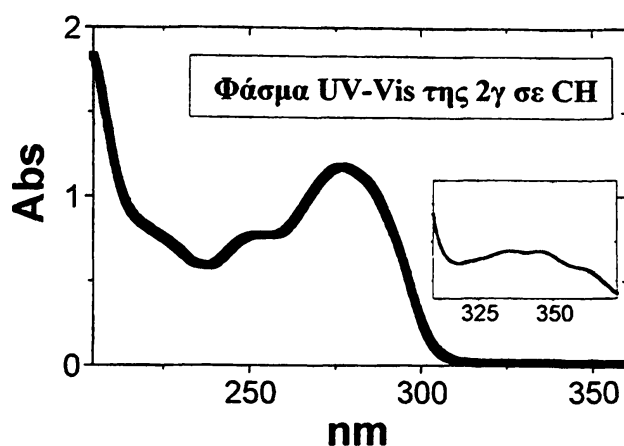
#### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2γ



**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης παρουσιάζει  $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$  σε MeOH με  $\log \epsilon = 4.20$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\max} = 283 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.26$  και σε κυκλοεξάνιο (CH) σε  $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.16$ ) Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην διέγερση  $S_0 \rightarrow S_2$  (για λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση), ενδεικτική η βαθυχρωμική μετατόπιση, με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$ . Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο με  $\lambda_{\max} = 345 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 2.24$  οφείλεται στην διέγερση  $S_0 \rightarrow S_1$  (για λόγους ευκολίας θα αναφέρεται ως  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση), ενδεικτική η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις.







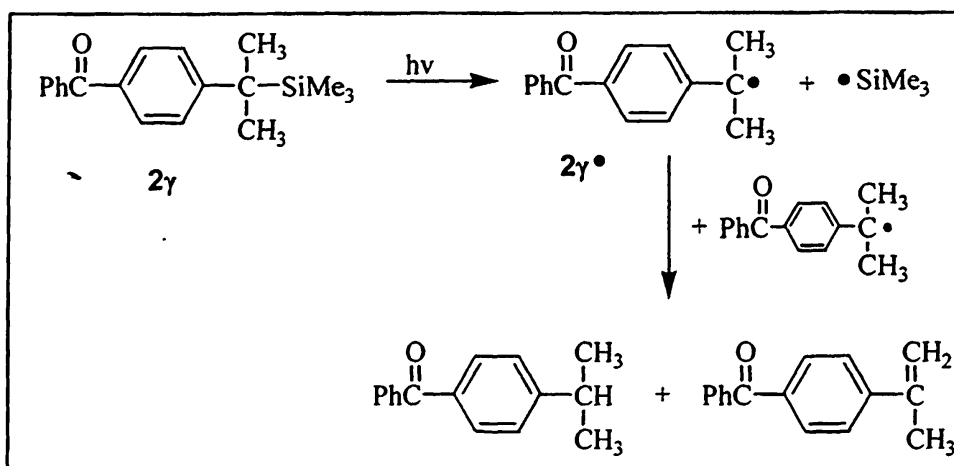
Η απόδοση των απορροφήσεων στις αντίστοιχες διεγέρσεις γίνεται με βάση το φάσμα της βενζοφαινόνης (βλ. σελ. 19) και με την υπόθεση ότι ο υποκαταστάτης  $\text{SiMe}_3(\text{Me})_2\text{C}-$  δεν μεταβάλλει ριζικά τη σχετική θέση των απλών διεγερμένων καταστάσεων. Στηριζόμενοι στην ίδια υπόθεση εξηγούμε και τα φάσματα των υπολοίπων παραγώγων της βενζοφαινόνης.

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων $2\gamma$ , $2\gamma'$						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	$n, \pi^*$			$\pi, \pi^*$		
	<i>MeOH</i>	<i>MeCN</i>	<i>CH</i>	<i>MeOH</i>	<i>MeCN</i>	<i>CH</i>
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$ ( $2\gamma$ )			345	286	283	277
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{H}$ ( $2\gamma'$ )	328	337	345	259	257	253

Σε σχέση με την ισοπρότυλοβενζοφαινόνη  $2\gamma'$  (όπου στη θέση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας έχουμε υδρογόνο) ή την ίδια την βενζοφαινόνη ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ), η  $2\gamma$  απορρόφα πολύ περισσότερο προς το ορατό. Συγκεκριμένα ενώ η ισοπρότυλοβενζοφαινόνη ( $2\gamma'$ ) εμφανίζει  $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$  (σε κυκλοεξάνιο) η  $2\gamma$  παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$  (24 nm βαθυχρωμική μετατόπιση), γεγονός που μεταφράζεται σε κατά  $\sim 8.5 \text{ kcal/mol}$  σταθεροποίηση της  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ), δηλαδή στη μείωση της ενέργειας της διεγερσης  $S_0 \rightarrow S_2$  της  $2\gamma$  σε σχέση με αυτή της  $2\gamma'$ . Αντίθετα η απορρόφηση που αποδίδεται στην  $S_1$  ( $n\pi^*$ ) διεγερση εμφανίζει και στις δύο ενώσεις  $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ , οπότε δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την αντικατάσταση του υδρογόνου με τη  $\text{SiMe}_3$  ομάδα. Η σύγκριση αυτή αντικατοπτρίζει την επίδραση που έχει η  $\text{SiMe}_3$  ομάδα στην *para*-θέση της βενζοφαινόνης, όπως περιγράφεται

αναλυτικότερα και στην §3.6. Γενικότερα για την επίδραση των ηλεκτρονιοδοτικών υποκαταστατών έχουμε συζητήσει ήδη στο Θεωρητικό μέρος §2.9.

**Φωτοβόληση και ανάλυση προϊόντων.** Απαερομένο διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN ( $10^{-3}M$ ) ακτινοβολείται υπό ανάδευση, με λάμπα Osram 400W σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (βλ. §4.7 Πείραμα 1). Τα κύρια προϊόντα της φωτόλυσης που ανιχνεύονται με GC-MS είναι τα  $PhCOC_6H_4C(Me)_2H$  και  $PhCOC_6H_4C(Me)=CH_2$ . Η πορεία που μπορεί να εξηγήσει την εμφάνιση των ενώσεων αυτών περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:



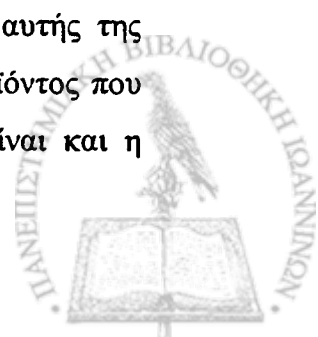
Σχήμα 3.3

Η παραπάνω πορεία προϋποθέτει την ομόλυση του δεσμού C-Si και το σχηματισμό των αντίστοιχων ελεύθερων ριζών. Έτσι οι βενζυλικού τύπου ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους αποσπώντας η μία εξ αυτών ένα μεθυλικό υδρογόνο της άλλης (*disproportionation*) μετατρέπόμενες στα ανάλογα αλκάνια και αλκένια αντιστοίχως όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα.

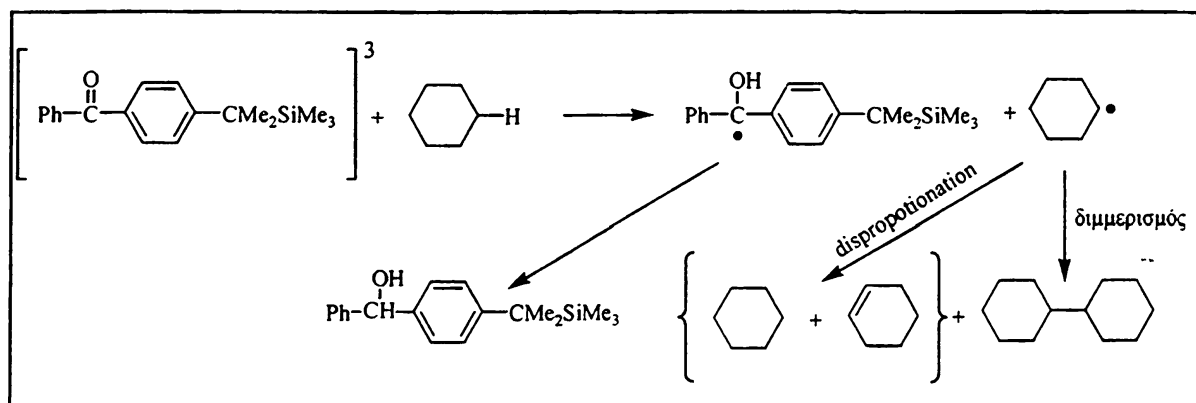
Η  $Me_3Si\cdot$  είναι μια πολύ ασταθής ρίζα που αντιδρά σε ένα διάλυμα με ταχύτητα διάχυσης. Ο όρος 'αντίδραση της ρίζας' μπορεί να αντικατασταθεί με τον όρο 'καταστροφή της ρίζας' όπου είναι πιο εμφανές έτσι το αποτέλεσμα της αντίδρασης. Μια ρίζα  $Me_3Si\cdot$  σε διάλυμα έχει τις εξής δυνατότητες καταστροφής:

α) Να διμεριστεί σχηματίζοντας το εξαμεθυλοσλααιθάνιο. Η ταχύτητα διμερισμού έχει προσδιοριστεί για την υγρή φάση σε  $k_{dim} = 2 \times 10^{12} M^{-1} s^{-1}$  σε θερμοκρασία 298K<sup>54,55</sup>.

β) Να αποσπάσει υδρογόνο από γειτονική ρίζα (*disproportionation*) και να μετατραπεί σε τριμέθυλοσλαάνιο και 2-μεθυλο-2-συλαπροπένιο<sup>56</sup>. Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης είναι όμως πολύ μικρή ( $k_{disp} = 10^7 s^{-1}$ ) λόγω της αστάθειας του προϊόντος που περιέχει τον ιδιαίτερα ασθενή δεσμό C=Si. Για τον ίδιο λόγο πολύ μικρή είναι και η ταχύτητα αντίδρασής της με τη βενζυλικού τύπου ρίζα.



γ) Να αποσπάσει υδρογόνο από τα μόρια του διαλύτη. Στην περίπτωση του MeCN όμως αυτό είναι αρκετά απίθανο. Η σταθερά ταχύτητας απόσπασης δευτερίου από MeCN-d<sub>3</sub> εκτιμάται ότι είναι πολύ μικρότερη από  $7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>57</sup> Παρ' όλα αυτά λόγω της πληθώρας μορίων διαλύτη που περιβάλλουν τη ρίζα, η αντίδραση αυτή δεν μπορεί να αποκλειστεί. Κανένα προϊόν καταστροφής της ρίζας αυτής όμως δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθεί στο φάσμα GC-MS πιθανώς λόγω της μεγάλης τους πτητικότητας.



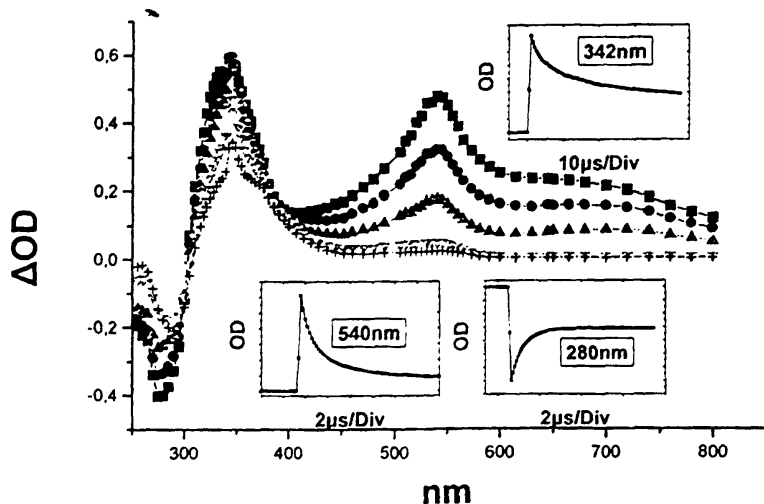
Σχήμα 3.4

Όταν η φωτοβόληση επαναλαμβάνεται υπό τις ίδιες συνθήκες σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, τότε το κύριο προϊόν που ανιχνεύεται είναι το δικυκλοεξάνιο (βλ. Σχήμα 3.4). Η παραγωγή του δικυκλοεξανίου αποτελεί μια σαφή ένδειξη διαμεσολάβησης της τριπλής διηγευμένης κατάστασης. Η βενζοφαιρόνη, όπως και τα παράγωγά της, όταν διεγείρονται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση έχουν την δυνατότητα να φωτοανάγονται, όπως ήδη έχουμε περιγράψει και στο Θεωρητικό μέρος (§ 2.14β), αποσπώντας υδρογόνο, στην προκειμένη περίπτωση από τον διαλύτη που είναι το κυκλοεξάνιο. Η σταθερά απόσπασης υδρογόνου από το κυκλοεξάνιο (CH) για την βενζοφαιρόνη ( $\text{PhC}=\text{O}$ ) είναι<sup>17</sup>  $k = 7.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Η τιμή αυτή μας δείχνει ότι η συγκεκριμένη αντίδραση δεν είναι ιδιαίτερος γρήγορη. Το γεγονός όμως ότι η ένωση που προσφέρει το προς απόσπαση υδρογόνο είναι ο διαλύτης, του οποίου τα μόρια βρίσκονται προφανώς σε πληθώρα στο διάλυμα ( $C_{\text{CH}} = 9.25 \text{ M}$ ), καθιστούν τη συγκεκριμένη διαδικασία την κύρια πορεία αποδιέγερσης της τριπλής διηγευμένης κατάστασης. Έτσι δυο ρίζες κυκλοεξανίου διμερίζονται παράγοντας το δικυκλοεξάνιο.

Επίσης τα παραπάνω είναι και μια σαφής ένδειξη ότι η παραγωγή των ριζών γίνεται μέσω της τριπλής διηγευμένης κατάστασης, εφ' όσον η απόσβεση της τελευταίας από το κυκλοεξάνιο συνοδεύεται από το γεγονός ότι δεν παρατηρούμε προϊόντα επαναδιευθέτησης

των βενζυλικού τύπου ριζών, όπως συνέβη όταν το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε MeCN. Τα υπόλοιπα προϊόντα που αναμένονταν βάση της παραπάνω πορείας δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθούν.

**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **2γ** με laser 248 nm υπό αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) (βλ. §4.9 Πείραμα 10a) το φάσμα UV που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό του laser αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση της αρχικής ένωσης με  $\lambda_{\max}$ : **333 nm, 540 nm** και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι τα 800 nm). Το φάσμα αυτό μοιάζει ιδιαίτερος με το φάσμα της τριπλής της ίδιας της βενζοφαινόνης **Ph<sub>2</sub>C=O** που πρώτος κατέγραψε ο G.Porter ( $\lambda_{\max}$  : **320 nm και 520 nm**).<sup>58</sup>



Σχήμα 3.5: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης **PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>** σε MeCN (σε ατμόσφαιρα Ar) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■0.52 μs, ●0.9 μs, ▲1.9 μs, ▼32 μs, +76 μs) και τα κινητικά προφίλ στα 280 nm, 345 nm και 540 nm.

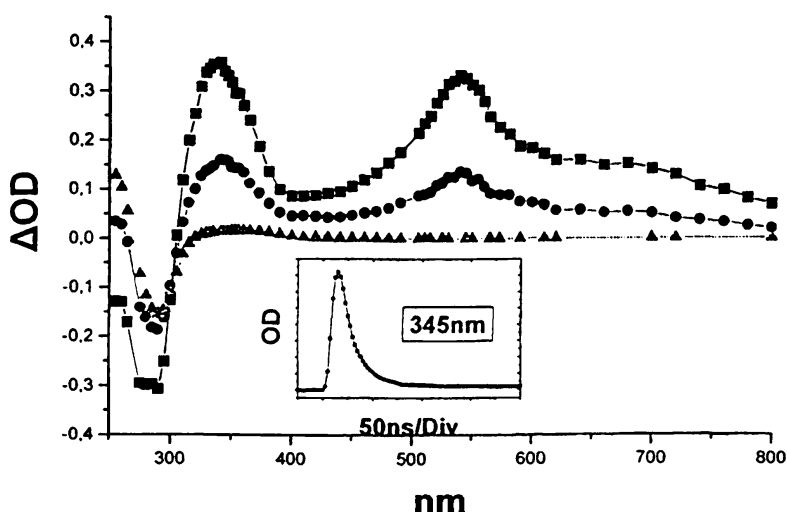
Η σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής στα **333 nm** είναι  $k_{\text{obs}} = 1.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  και στα **540 nm** είναι  $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Στοιχεία που μας οδηγούν να αποδώσουμε το φάσμα αυτό στην τριπλή κατάσταση της **2γ** εξάγονται και από τα πειράματα που έγιναν σε ατμόσφαιρα οξυγόνου αλλά και παρουσία αποσβέστη τριπλής: πραγματοποιώντας τη φωτοβόληση σε ατμόσφαιρα **O<sub>2</sub>** (βλ. Σχήμα 3.6) η σταθερά ταχύτητας μείωσης του σήματος στα **540 nm** είναι  $k_{\text{obs}} = 3.32 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου υπολογίζεται (βάση της σχέσης:  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{O}_2} \times [\text{O}_2]$ , ( $k_0 \ll k_{\text{O}_2}$ ) διαιρώντας με τη συγκέντρωση του **O<sub>2</sub>** στο MeCN  $[\text{O}_2] = 9.1 \text{ mM}$ )<sup>15a</sup> η  $k_{\text{O}_2} = 3.65 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και στα **340 nm** είναι  $k_{\text{obs}} = 3.19 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 3.50 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με την αντίστοιχη της βενζοφαινόνης (**Ph<sub>2</sub>C=O**) για την οποία  $k_{\text{O}_2} = 2.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>15a</sup>.



Από τα πειράματα που έγιναν παρουσία φερροκενίου (σε ατμόσφαιρα Ar) ως αποσβέστη τριπλής υπολογίστηκε βάση της σχέσης:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_q [Q] \quad (\text{όπου } [Q] \text{ η συγκέντρωση του αποσβέστη})$$

η σταθερά απόσβεσης στα 600 nm  $k_q = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (τιμή που είναι πρακτικώς ίδια με την αντίστοιχη της βενζοφαινόνης  $k_q = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>15a</sup>) και η  $k_0 = 1.69 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (βλ. §4.9 Πείραμα 10δ). Επίσης όταν σαν αποσβέστης τριπλής χρησιμοποιήθηκε το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (με laser 266 nm, σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>) η σταθερά απόσβεσης της τριπλής στα 335 nm υπολογίστηκε,  $k_q = 6.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (για την PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> η αντίστοιχη τιμή που υπολόγισε ο B.Γεωργακίλας είναι  $k_q \sim 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>76</sup> και η  $k_0 = 4.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (βλ. §4.9 Πείραμα 10κ).

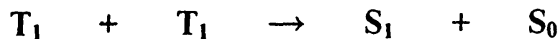


Σχήμα 3.6: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> σε MeCN (σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■0.12μs, ●0.15μs, ▲3μs) και το κινητικό προφίλ στα 345nm.

Η σταθερά πτώσης της τριπλής υπολογίστηκε και από πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού (η τιμή  $k_0$  που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο είναι 'απαλλαγμένη' από την επίδραση διμοριακών πορειών απόσβεσης όπως η T-T annihilation)  $k_0 = 1.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau = 5.1 \mu\text{s}$  (βλ. §4.9 Πείραμα 10β).

Η πολύ μεγάλη ισχύς της ακτινοβολίας του παλμού έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλής συγκέντρωσης διηγεργμένων στην T<sub>1</sub> μορίων για μικρό χρονικό διάστημα. Η μεγάλη συγκέντρωση διηγεργμένων στην T<sub>1</sub> μορίων έχει σαν αποτέλεσμα την αποδιέγερση τους μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται εκμηδένιση της τριπλής κατάστασης (T-T annihilation)<sup>11a</sup>. Κατά την διαδικασία αυτή παράγεται ένα μόριο στην S<sub>1</sub>

και ένα δεύτερο στη βασική κατάσταση  $S_0$ . Το αποτέλεσμα είναι να παρατηρείται το φαινόμενο του ύστερου φθορισμού (p-type delayed fluorescence)<sup>11α, 16γ-ε</sup>.



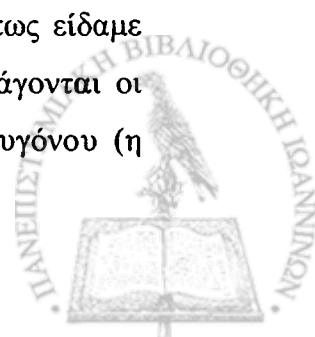
Η εκμηδένιση της τριπλής σαν τρόπος αποδιέγερσής της είναι ασήμαντη στις άλλες περιπτώσεις που η ακτινοβόληση γίνεται με συμβατικές πηγές φωτός (μικρότερη ένταση), γιατί δεν παράγεται υψηλή συγκέντρωση διηγεργμένων στην  $T_1$  μορίων.

Επίσης καταγράφοντας το ΔOD στα 540 nm συναρτήσει της έντασης του laser (βλ. §4.9 Πείραμα 10γ), διαπιστώνουμε ότι η παραγωγή της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης είναι **μονοφωτονική διαδικασία**. Στο ίδιο πείραμα υπολογίσαμε, με ακτινόμετρο ναφθαλένιο και τον συντελεστή απορρόφησης της τριπλής στα 540 nm  $\epsilon = 12279 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα καταγράφεται και μια αρνητική απορρόφηση στα **280 nm** που οφείλεται στον **'αποχρωματισμό'** (bleaching) της αρχικής ένωσης. Η σταθερά ταχύτητας επανασχηματισμού του σήματος είναι  $k_{\text{obs}}^{280} = 1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Σημαντικό είναι να παρατηρήσουμε ότι η τιμή αυτή είναι πρακτικά ίδια με την  $k_{\text{obs}}$  της πτώσης της απορρόφησης της τριπλής στα 540 nm. Η ταύτιση αυτή οφείλεται στο ότι το φαινόμενο του αποχρωματισμού δεν είναι τίποτε άλλο παρά η μείωση της συγκέντρωσης της μητρικής ένωσης λόγω της διέγερσής της στην τριπλή κατάσταση. Τα διηγεργμένα μόρια, που δεν οδηγούν στο σχηματισμό ριζών, αποδιεγείρονται (μέσω φωσφορισμού, διασυστημικής διασταύρωσης κτλ.) επανασχηματίζοντας τη μητρική ένωση (στη βασική δηλαδή κατάσταση).



Καθώς η τριπλή καταστρέφεται το φάσμα που παραμένει (32  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό) αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα  $2\gamma'$  ( $\lambda_{\text{max}}$ : **344 nm** και μια ασθενή και ευρεία κορυφή περίπου στα **540 nm**) η παραγωγή της οποίας, όπως είδαμε, διαπιστώθηκε και από την ανάλυση προϊόντων με GC-MS. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι το φάσμα αυτό δεν καταγράφεται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ , πράγμα αναμενόμενο αφού **i)** το οξυγόνο όπως είδαμε αποσβένει ταχύτατα την τριπλή διηγεργμένη κατάσταση μέσω της οποίας παράγονται οι ρίζες και **ii)** οι ίδιες οι ρίζες καταστρέφονται επίσης ταχύτατα παρουσία οξυγόνου (η



σταθερά αντίδρασης π.χ. της βενζυλικής ρίζας ( $\text{PhCH}_2^\cdot$ ) με το  $\text{O}_2$  είναι  $k_{\text{O}_2} = 3.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  σε  $\text{MeCN}$ )<sup>54δ</sup>.

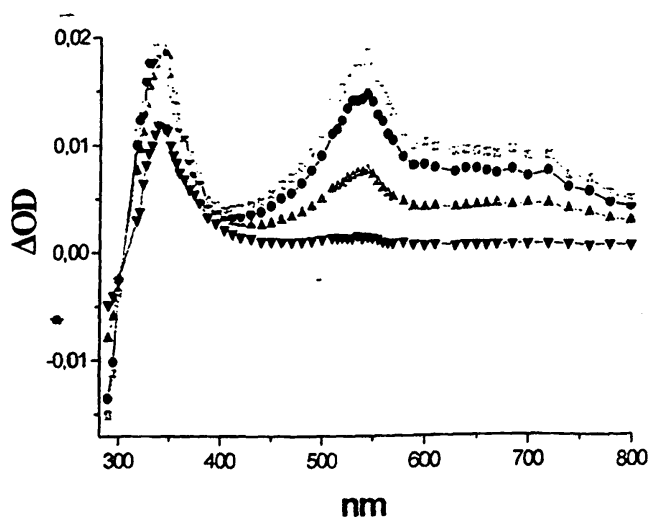
Το φάσμα της βενζυλικού τύπου ρίζας αναπαράγεται και ανεξάρτητα με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης, (βλ. παρακάτω) εμφανίζοντας, σε διαλύτη  $n\text{-BuCl}$ , όμοιες απορροφήσεις με  $\lambda_{\text{max}}$  στα **340 nm** και **540 nm**.

Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης, όπως είδαμε και προηγουμένως, στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 333 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Η σημαντική διαφορά στις δύο τιμές οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη των φασμάτων της τριπλής διηγεργμένης και της ρίζας. Έτσι ενώ η τριπλή καταστρέφεται αρκετά γρήγορα, την ίδια στιγμή παράγεται η ρίζα, ενώ μετά από λίγο αρχίζει να καταστρέφεται και αυτή με πολύ μικρότερο όμως ρυθμό. Πρέπει επίσης να λάβουμε υπ' όψιν μας ότι η ένταση της απορρόφησης της ρίζας στα 333 nm είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στα 540 nm (φαίνεται και από το φάσμα της, όπως αυτό αναπαράγεται με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης βλ. Σχήμα 3.9) με συνέπεια η  $k_{\text{obs}}$  που καταγράφεται στα 540 nm να αποδίδει σχεδόν μόνο τον ρυθμό καταστροφής της τριπλής κατάστασης, ενώ στα 333 nm είναι συνισταμένη περισσότερων φαινομένων. Η κατάσταση φαίνεται όμως να ξεκαθαρίζει σε ένα από τα πειράματα που έγιναν με χρήση *laser 308 nm*.

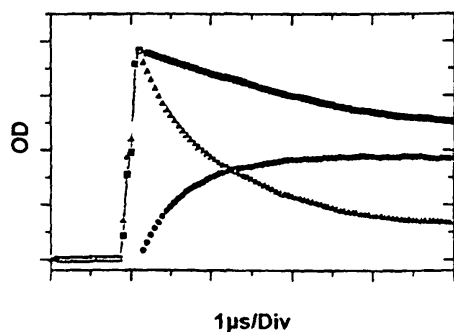
Όταν η φωτοβόληση της ένωσης γίνεται υπό τις ίδιες συνθήκες με *308 nm laser* (βλ. §4.9 Πείραμα 10ε) η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 545 nm (που αποδίδει το ρυθμό εξαφάνισης της τριπλής) είναι  $k_{\text{obs}} = 7.08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 333 nm είναι  $1.60 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Υποθέτοντας ότι η παραγωγή της ρίζας λαμβάνει χώρα μέσω της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης, τότε θα έπρεπε αν αφαιρέσουμε το κινητικό που περιγράφει την πτώση της τριπλής στα 545 nm από αυτό στα 333 nm (όπου επικαλύπτονται τα φάσματα των δύο ενδιαμέσων), να αποκαλύπτεται το κινητικό που περιγράφει την αύξηση της ρίζας. Μάλιστα εφ' όσον η ρίζα προκύπτει από την τριπλή, θα περίμενε κανείς η σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής να είναι ίση με τη σταθερά ταχύτητας παραγωγής της ρίζας. Όντως, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8, το κινητικό που προκύπτει από την αφαίρεση αυτή περιγράφει μια αύξηση (παραγωγή της ρίζας) με σταθερά ταχύτητας που υπολογίστηκε  $k_{\text{hom}}^{\text{obs}} = 7.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  τιμή που όντως είναι πρακτικώς ίδια με την σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής στα 540 nm ( $k_{\text{obs}} = 7.08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ).





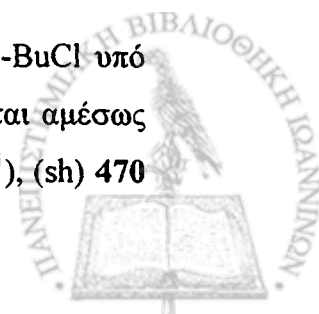
Σχήμα 3.7: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε  $\text{MeCN}$  (ατμόσφαιρα  $\text{Ar}$ ), χρησιμοποιώντας laser 308 nm. (■) 0.55  $\mu\text{s}$ , (●) 0.9  $\mu\text{s}$ , (▼) 19.2  $\mu\text{s}$ , (▲) 48  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό).



Σχήμα 3.8: Κινητικά προφίλ στα 333 nm (■) και 545 nm (▲) κατά τη φωτοβόληση της  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  με 308 nm laser σε  $\text{MeCN}$  (ατμόσφαιρα  $\text{Ar}$ ). Με το σύμβολο (●) καταγράφεται η διαφορά που προκύπτει από την αφαίρεση του δεύτερου (▲) πολλαπλασιασμένου με 1.268 από το πρώτο (■).

Η ρίζα  $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$  που παράγεται στο διάλυμα ταυτόχρονα με την  $2\gamma^\cdot$  έχει μικρό συντελεστή μοριακής απορρόφησης  $\epsilon$  και το φάσμα της υπερκαλύπτεται από το φάσμα της  $2\gamma^\cdot$ , σε περιοχές όμως μακριά από αυτές που κάναμε τις κινητικές μετρήσεις. Συγκεκριμένα αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>59</sup> ότι η  $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$  απορροφά στην αέρια φάση σε  $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$  με  $\epsilon = 7200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  και μια παρόμοια ρίζα, η  $\cdot\text{Et}_3\text{Si}^\cdot$ , απορροφά σε διάλυμα σε  $\lambda_{\text{max}} < 320 \text{ nm}$  με  $\epsilon_{308} = 1100 \pm 600 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

**Ήλεκτρική Ραδιόλυση** Κατά την παλμική ραδιόλυση της ένωσης  $2\gamma$  σε  $n\text{-BuCl}$  υπό αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (βλ. §4.13 Πείραμα 27) το φάσμα UV που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό παρουσιάζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\text{max}} : 410 \text{ nm}$  ( $k_{\text{obs}} = 8.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), (sh) 470



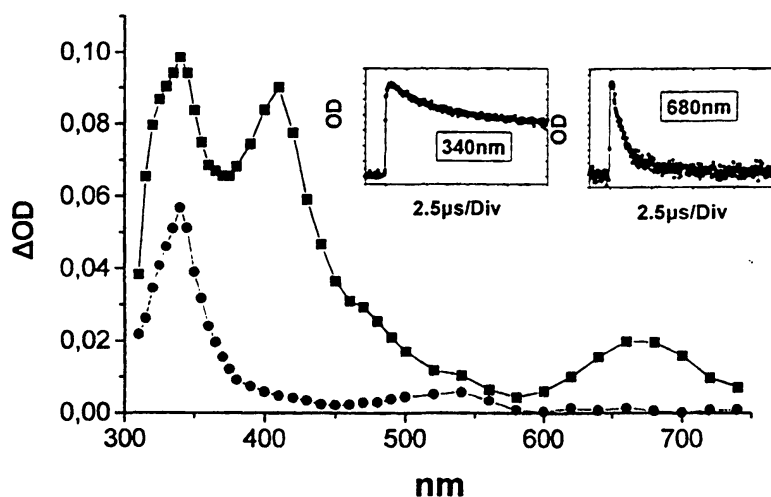


nm και 660 nm ( $k_{\text{obs}} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται σε ένα αρκετά ασταθές ενδιάμεσο. Οι απορροφήσεις αυτές εμφανίζονται και όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ .

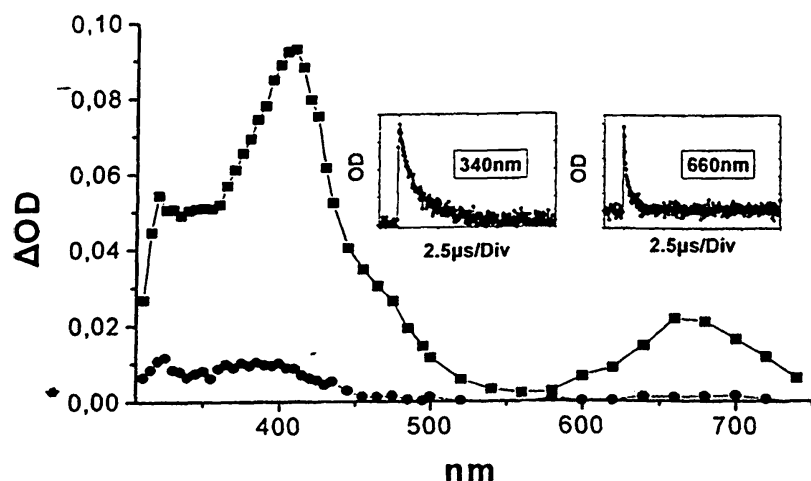
Επίσης εμφανίζεται και ένα ενδιάμεσο με μεγαλύτερο χρόνο ζωής που εμφανίζει μια απορρόφηση με  $\lambda_{\text{max}}$  340 nm ( $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων του ασταθέστερου ενδιάμεσου, οπότε και αποκαλύπτεται κι άλλη μία, ευρεία απορρόφηση με  $\lambda_{\text{max}} \sim 540 \text{ nm}$  ( $k_{\text{obs}} = 2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ). Οι απορροφήσεις αυτές δεν παρατηρούνται όταν το πείραμα γίνεται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ .



Βάση των παραπάνω παρατηρήσεων και σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία<sup>39γ, 60</sup> το πρώτο και ασταθέστερο ενδιάμεσο αποδίδεται στην κατιονική ρίζα, ενώ το σταθερότερο στη βενζυλικού τύπου ρίζα (βλ. Θεωρητικό Μέρος §2.15β).



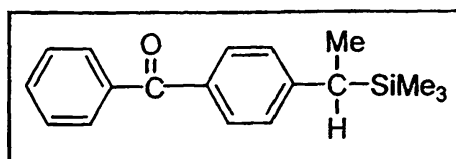
Σχήμα 3.9: Φάσμα Παλμικής Ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ( $\text{BuCl}$ ) ■1.9  $\mu\text{s}$  και ●21.3  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.



Σχήμα 3.10: Φάσμα Παλμικής Ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  ( $\text{BuCl}$ ) ■ 1.9  $\mu\text{s}$  και ● 7.6  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.

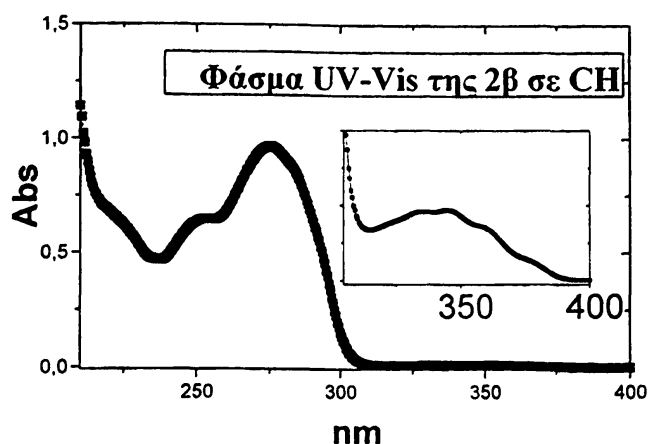
Βλέπουμε λοιπόν ότι το φάσμα της βενζυλικής ρίζας όπως καταγράφεται με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης (βλ. Σχήμα 3.9) είναι παρόμοιο με αυτό που αποδόθηκε στη ίδια ρίζα στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser (βλ. Σχήματα 3.5, 3.7)

#### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2β



**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 2β παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$  σε  $\text{MeOH}$  με  $\log \epsilon = 4.22$  (σε  $\text{MeCN}$  εμφανίζεται σε  $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.3$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.14$ ) Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην  $^1\text{S}_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερσή (ενδεικτική προς τούτο η βαθυχρωμική μετατόπιση, με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$ ).





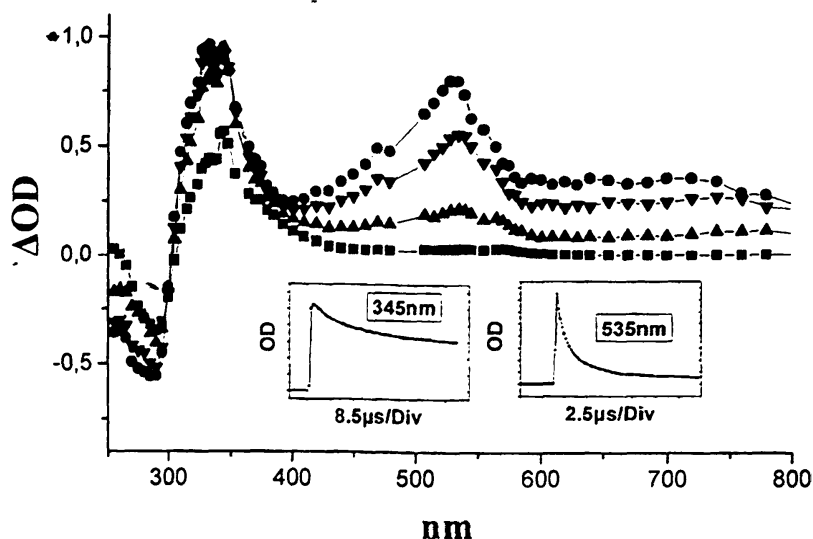
Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο (στους πολικότερους διαλύτες MeCN και MeOH η απορρόφηση αυτή δεν διακρίνεται) με  $\lambda_{\max} = 345 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 2.14$  αποδίδεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική γι' αυτό είναι η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις).

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων 2β, 2β'						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	$n, \pi^*$			$\pi, \pi^*$		
	MeOH	MeCN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH	MeCN	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeSiMe<sub>3</sub> (2β)</b>			345	284	282	275
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Me (2β')</b>	329	337	346	260	258	253

Σε σύγκριση με την *p*-αιθυλοβενζοφαινόνη (2β') (που έχει υδρογόνο στη θέση της SiMe<sub>3</sub>) ενώ η απορρόφηση της 2β για την  $S_2$  παρουσιάζει κατά 23.3 nm μετατόπιση προς το ορατό (δηλαδή σταθεροποίηση κατά 9.2 kcal/mol), η  $S_1$  παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη (βλ. §3.6).

**Παλμική φωτόλυση laser** Κατά την παλμική φωτόλυση της 2β σε MeCN με laser 248 nm υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (βλ. §4.9 Πείραμα 11α) το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό αποδίδεται στην τριπλή διηγεργμένη κατάσταση. Το φάσμα αυτό παρουσιάζει  $\lambda_{\max}$  στα 333 nm, 535 nm και μία ευρεία απορρόφηση που εκτείνεται μέχρι τα 800 nm και είναι παρόμοιο με αυτό της 2γ. Επίσης μπορεί κανείς να

διακρίνει και ένα μικρό ώμο στα 470 nm για τον οποίο θα μιλήσουμε αναλυτικότερα μελετώντας το φάσμα της ένωσης 2a. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 535 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 8.43 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 333 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.39 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Όπως και για την 2γ, η διαφορά των δύο τιμών δικαιολογείται αν σκεφτούμε ότι στην περιοχή των 340 nm απορροφάει έντονα και η παραγόμενη βενζυλικού τύπου ρίζα.

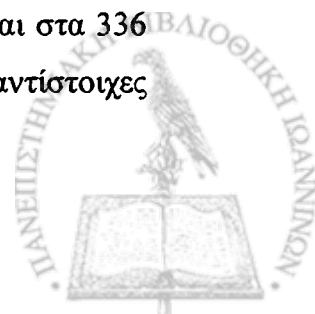


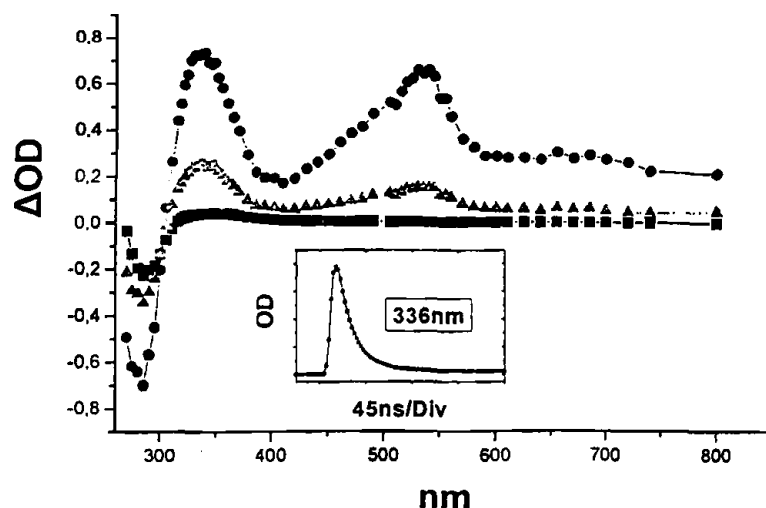
Σχήμα 3.11: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε  $\text{MeCN}$  (σε ατμόσφαιρα  $\text{Ar}$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό ( $\bullet 0.9 \mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown 1.6 \mu\text{s}$ ,  $\blacktriangle 19 \mu\text{s}$ ,  $\blacksquare 76 \mu\text{s}$ ) και τα κινητικά προφίλ στα 345 nm και 535 nm.

Όντως σε μεγαλύτερους χρόνους (76  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό) καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης της βενζυλικού τύπου ρίζας με  $\lambda_{\text{max}}$ : 345 nm και μια ασθενή και ευρεία κορυφή στα ~540 nm παρόμοιο με το φάσμα που αναπαράγεται και ανεξάρτητα με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης (βλ. παρακάτω:  $\lambda_{\text{max}}$  340 nm και μια ευρεία απορρόφηση περίπου στα 540 nm)



Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου καταγράφεται μόνο το φάσμα που αποδίδεται στην τριπλή και όχι το αντίστοιχο της ρίζας, γεγονός που επιβεβαιώνει την ερμηνεία του φάσματος που καταγράφηκε σε  $\text{Ar}$ . Η ταχύτητα μείωσης του σήματος στα 530 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.46 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 3.80 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , και στα 336 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 2.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 3.18 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$  τιμές συμφωνούν με τις αντίστοιχες για την 2γ όπως είδαμε προηγουμένως.





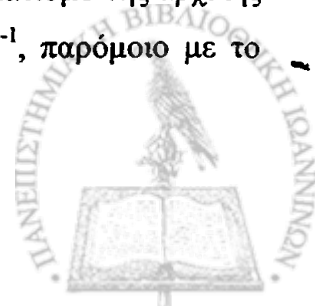
Σχήμα 3.12: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε  $\text{MeCN}$  (σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό ( $\bullet$  0.13  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown$  0.17  $\mu\text{s}$ ,  $\blacksquare$  9.5  $\mu\text{s}$ ) και το κινητικό προφίλ στα 336 nm.

Ενδεικτικές επίσης για φάσμα τριπλής κατάστασης παραγώγου της βενζοφαινόνης, είναι και οι τιμές των σταθερών ταχύτητας πτώσης του σήματος παρουσία διαφόρων αποσβεστών τριπλής. Έτσι από τα πειράματα με φεροκένιο (βλ. §4.9 Πείραμα 11δ) η σταθερά απόσβεσης υπολογίστηκε  $k_q = 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ η  $k_0 = 1.52 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Η σταθερά απόσβεσης της τριπλής χρησιμοποιώντας ως αποσβέστη 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (με 266 nm laser σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  βλ. §4.9 Πείραμα 11ζ) υπολογίστηκε  $k_q = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ η  $k_0 = 3.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές των σταθερών απόσβεσης είναι παρόμοιες μ' αυτές της βενζοφαινόνης, όπως είδαμε και μελετώντας τη 2γ.

Με πειράματα μεταβλητής έντασης παλμού του laser (βλ. §4.9 Πείραμα 11β) η σταθερά πτώσης της τριπλής υπολογίστηκε  $k_0 = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau = 10 \mu\text{s}$ .

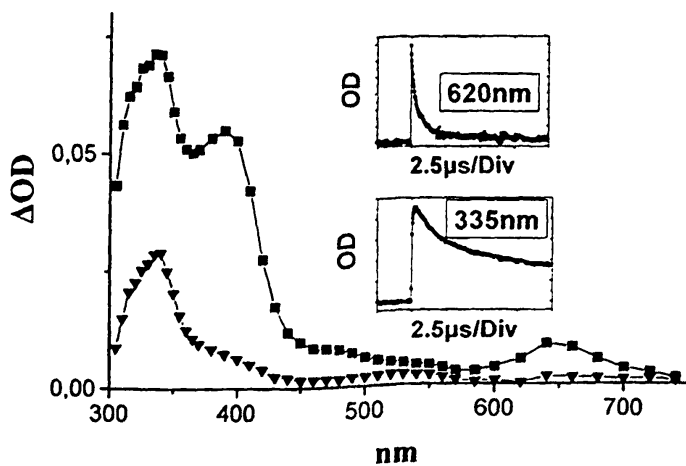
Τέλος, σε πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού και παρακολουθώντας το  $\Delta\text{OD}$  στα 535 nm (βλ. §4.9 Πείραμα 11γ), διαπιστώνουμε ότι η διαδικασία σχηματισμού της τριπλής διηγερμένης κατάστασης είναι **μονοφωτονική**. Επίσης στο ίδιο πείραμα υπολογίσαμε, με ακτινόμετρο ναφθαλένιο, το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής στα 535 nm  $\epsilon = 9348 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Επίσης παρατηρείται και μια αρνητική απορρόφηση στα 285 nm (282 nm είναι το  $\lambda_{\text{max}}$  στο UV φάσμα της ένωσης σε  $\text{MeCN}$ ) που οφείλεται στον αποχρωματισμό της αρχικής ένωσης, με ρυθμό επανασηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 7.23 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , παρόμοιο με το ρυθμό πτώσης της τριπλής στα 535 nm.

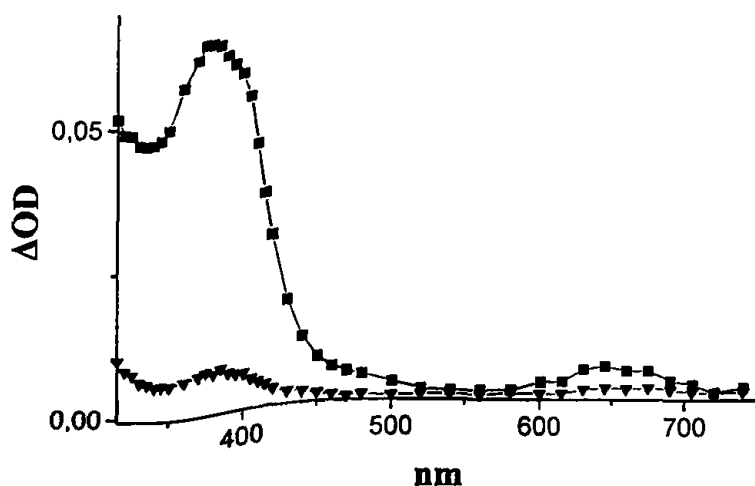


**Παλμική ραδιόλυση** Κατά την παλμική ραδιόλυση της ένωσης **2β** σε n-BuCl (σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>) (βλ. §4.13 Πείραμα 28) το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : **390 nm** ( $k_{\text{obs}} = 5.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), (Sh: ώμος) **460 nm** και **640 nm** ( $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 19  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα **340 nm** ( $k_{\text{obs}} = 3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας οπότε κι εμφανίζεται και μια ασθενής, ευρεία απορρόφηση, στην περιοχή **450-600 nm**. Οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα, ενισχύοντας την απόδοση του αντίστοιχου φάσματος παλμικής φωτόλυσης laser (βλ. Σχήμα 3.11) στην ίδια ρίζα. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι, σε αντίθεση με τις απορροφήσεις που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα, οι απορροφήσεις της ρίζας δεν καταγράφονται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>.

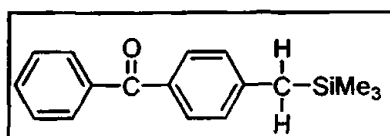


Σχήμα 3.13: Φάσμα παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε n-BuCl (σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>) ■ 1.6  $\mu\text{s}$ , ▼ 19  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό και τα κινητικά προφίλ στα 335 nm και 620 nm.



Σχήμα 3.14: Φάσμα παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε  $n\text{-BuCl}$  (σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ ) ■ 1.4  $\mu\text{s}$ , ▼ 19  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.

### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2a

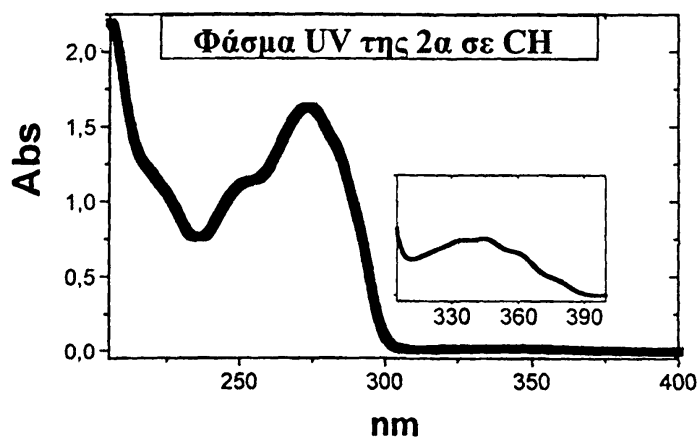


**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 2a παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ nm}$  σε  $\text{MeOH}$  με  $\log \epsilon = 4.25$  (σε  $\text{MeCN}$  εμφανίζεται σε  $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.21$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.29$ ) Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική προς τούτο η βαθυχρωμική μετατόπιση, με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$ ).

Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο με  $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 2.35$  (σε  $\text{MeCN}$  εμφανίζεται ένας ώμος με  $\lambda_{\text{max}} \sim 335 \text{ nm}$ ) αποδίδεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική γι' αυτό είναι η υψιχρωμική μετατόπιση και η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις).



Η απορρόφηση που αποδίδεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση της **2a** είναι μετατοπισμένη προς το ορατό, τόσο ως προς την *p*-μέθυλοβενζοφαινόνη στην οποία έχουμε υδρογόνο αντί για  $\text{SiMe}_3$  (κατά 22.2 nm δηλαδή 8.9 kcal/mol σταθεροποίηση της  $S_2$ ), όσο και ως προς την **2a'** (*p*-νεοπέντυλοβενζοφαινόνη) όπου έχουμε C στη θέση του Si (κατά 19.2 nm δηλαδή 7.6 kcal/mol σταθεροποίηση της  $S_2$ )

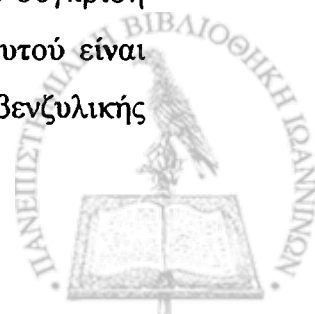


Αντίθετα η απορρόφηση που αποδίδεται στην  $S_1$  διέγερση είναι ίδια και για τις τρεις ενώσεις γεγονός που δείχνει ότι η  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) δεν επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας (βλ. §3.6).

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων <b>2a</b> , <b>2a'</b>						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	$n, \pi^*$			$\pi, \pi^*$		
	MeOH	MeCN	CH	MeOH	MeCN	CH
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (2a)</b>		(Sh)335	345	283	279	274
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (2a')</b>	327	337	345	262	261	255

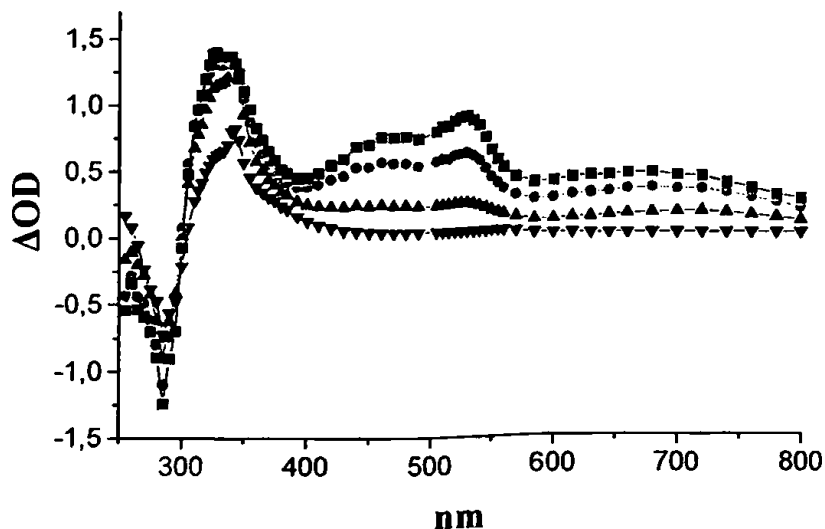
(sh: ώμος)

**Φωτοβόλση και ανάλυση προϊόντων** Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **2a** σε MeCN ( $10^{-3}\text{M}$ ) φωτοβολείται υπό ανάδευση, με λάμπα Osram 400W σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (βλ. §4.7 Πείραμα 2) για 15 min. Η κύρια κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα GC-MS αποδίδεται στην ένωση **PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>** όπως προκύπτει και από σύγκριση με το φάσμα πρότυπου διαλύματος της ένωσης. Η εμφάνιση του προϊόντος αυτού είναι ενδεικτική της ομόλυσης του δεσμού C-Si και του σχηματισμού της αντίστοιχης βενζυλικής ρίζας **2a'**.





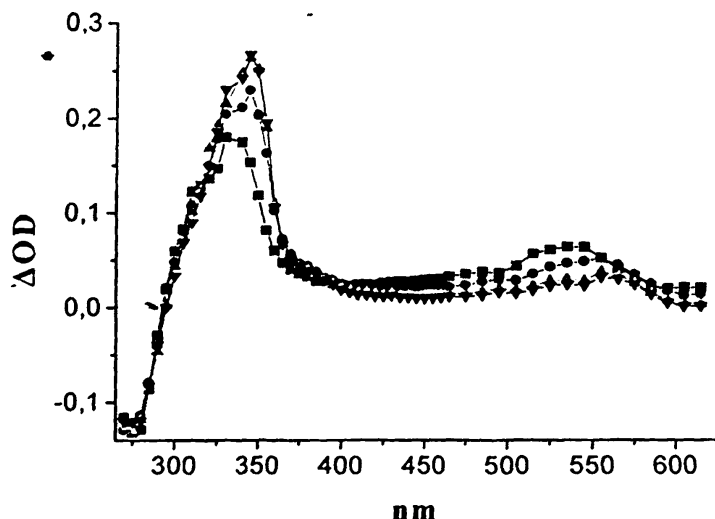
**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση της **2a** (laser 248 nm, βλ. §4.9 Πείραμα 12α) σε ατμόσφαιρα Ar, καταγράφεται αρχικά το φάσμα της τριπλής κατάσταση που παρουσιάζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : 325 nm, 460 nm, 530 nm, και μια ευρεία απορρόφηση με  $\lambda_{\max} \sim 660$  nm όπως ήταν ήδη γνωστό από τη διατριβή του B.Γεωργακίλα<sup>76</sup>



Σχήμα 3.15α: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα Ar (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.28  $\mu\text{s}$ , ● 0.40  $\mu\text{s}$ , ▲ 2  $\mu\text{s}$ , ▼ 12  $\mu\text{s}$ )

Οι επιπλέον απορροφήσεις στα 460 nm και η ευρεία απορρόφηση στα 660 nm δεν είναι ασυνήθιστες για *para*-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες (με ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες) σε πολικούς διαλύτες. Ο P.K.Das και οι συνεργάτες του<sup>58b</sup> αναφέρουν για την *p*-μεθοξυβενζοφαινόνη ότι σε διαλύτη  $\text{H}_2\text{O-MeCN}$  (1:9) το φάσμα της τριπλής παρουσιάζει  $\lambda_{\max}$ : 335 nm, 450 nm, 520 nm, 680 nm. Πρόσφατα όμως από το Scaiano και του συνεργάτες του<sup>23</sup> διαπιστώθηκε (και ο P.K.Das είχε ακροθιγώς αποτολμήσει μια προς αυτή την κατεύθυνση ανάλυση των δεδομένων του) ότι η *p*-μεθοξυβενζοφαινόνη (σε υδατικό διάλυμα) παρουσιάζει αναστροφή των  $T_1$  και  $T_2$  δίνοντας έτσι  $\pi, \pi^*$  χαρακτήρα στην  $T_1$ , όπως έχει ήδη αναλυθεί και στο Θεωρητικό μέρος §2.9. Υπάρχουν επίσης και περιπτώσεις (πχ. σε λιγότερο πολικούς δ/τες όπως το MeCN) στις οποίες το φάσμα που καταγράφεται οφείλεται στην 'τριπλή κατάσταση' που κατά κάποιο τρόπο αποτελεί το αποτέλεσμα της ανάμιξης των δύο τριπλών ( $^3\pi, \pi^*$  και  $^3n, \pi^*$ ) χωρίς να μπορεί κανείς εύκολα να διακρίνει ποια από τις δύο είναι η πρώτη διηγευμένη. Σε σχέση με τις επιπλέον κορυφές στα  $\sim 450$  nm και  $\sim 660$  nm ο Scaiano και οι συνεργάτες του καταλήγουν ότι είναι χαρακτηριστικές μιας  $T_1$  κατάστασης, που σε μεγάλο βαθμό εμφανίζει  $\pi, \pi^*$  χαρακτήρα. Έτσι, φαίνεται ότι το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό πρέπει πιθανώς να

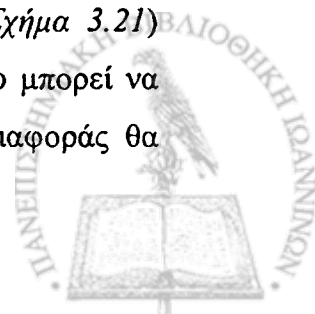
αποδοθεί στην ανάμιξη των  $T_1$  και  $T_2$ . Αξίζει επίσης να τονίσουμε ότι όταν το φάσμα λαμβάνεται σε λιγότερο πολικό διαλύτη (κυκλοεξάνιο: βλ §4.9 Πείραμα 12ε) το φάσμα της τριπλής όπως καταγράφεται 0.14  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό (laser 266 nm) παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}}$ : 330 nm και 535 nm, όπως φαίνεται και στο παρακάτω φάσμα (Σχήμα 3.15β), που είναι χαρακτηριστικό για  ${}^3\pi,\pi^*$ :



Σχήμα 3.15β: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser (266 nm) της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (Κυκλοεξάνιο) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■0.14 $\mu\text{s}$ , ●0.28 $\mu\text{s}$ , ▲0.71 $\mu\text{s}$ , ▼1.5 $\mu\text{s}$ )

Οι κύριες διαφορές των φασμάτων στους δύο διαλύτες που μας οδηγούν στα παραπάνω συμπεράσματα όσον αφορά στη φύση της τριπλής (βλ. Θεωρητικό μέρος §2.7, 2.9) είναι η εξαφάνιση της απορρόφησης στα 460 nm, όπως επίσης και η κατά  $\sim 5$  nm μετατόπιση προς το ορατό των απορροφήσεων στα 325 nm και 530 nm στο κυκλοεξάνιο. Επίσης χαρακτηριστικό των φασμάτων στους δύο διαλύτες, έτσι όπως τα αναλύσαμε, είναι ότι η σχετική ένταση των κορυφών 325 nm : 530 nm (MeCN) είναι  $\sim 3 : 1$  ενώ 330 nm : 535 nm (κυκλοεξάνιο) είναι 1.5 : 1.<sup>23, 58β</sup>

Εδώ να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση της 2α η εμφάνιση αυτών των επιπλέον κορυφών στο MeCN, που μαρτυρούν σημαντικό  $\pi,\pi^*$  χαρακτήρα της τριπλής, μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας αφού οι τριπλές ανάλογων ενώσεων χωρίς την ομάδα αυτή π.χ. *p*-μεθυλοβενζοφαινόνη με  $\lambda_{\text{max}}$ : 315, 525 nm σε  $\text{H}_2\text{O-MeCN}$  /1:9,<sup>58β</sup> όπως και 2α'  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$  με  $\lambda_{\text{max}}$ : 330 nm, 525 nm σε MeCN (βλ. Σχήμα 3.21) εμφανίζουν φάσματα 'κλασικά' για χρωμοφόρο  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  (στην 2α' μόλις που μπορεί να διακρίνει κανείς ένα ώμο στην περιοχή των 400 nm). Η αιτία αυτής της διαφοράς θα

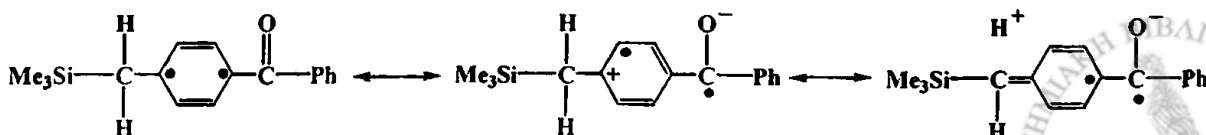


μπορούσε σε ένα βαθμό να αποδοθεί<sup>61</sup> στην σχετικά μεγαλύτερη ηλεκτρονιοδοτική ικανότητα της  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  ομάδας σε σχέση με την  $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$  ή την  $-\text{Me}$  (βλ. τιμές  $\sigma_p$  στον πίνακα 3-3). Να σημειώσουμε πάντως ότι η επίδραση των ηλεκτρονιοδοτικών υποκαταστατών στην ενέργεια της τριπλής, που συνέπειά της έχει την αντιστροφή των  $T_1$ ,  $T_2$ , εμφανίζει συχνά σημαντικές διαφορές από την σχετική τους επίδραση στην βασική κατάσταση<sup>18a, 63</sup>, δεν έχει επιτευχθεί δηλαδή η 'μεταφορά' των τιμών  $\sigma$ -Hammett σε διεγερμένες καταστάσεις.

Υποκαταστάτης	$\sigma_m$	$\sigma_p$	F	R	$\sigma^{\bullet 81}$
Me	-0.07	-0.17	0.01	-0.18	0.015
Et	-0.07	-0.15	0.00	-0.15	0.012
Iso-Pr	-0.04	-0.15	0.04	-0.19	0.009
t-Bu	-0.10	-0.20	-0.02	-0.18	0.008
MeO	0.12	-0.27	0.29	-0.56	0.018
SiMe <sub>3</sub>	-0.04	-0.07	0.01	-0.08	0.017
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	-0.16	-0.21	-0.09	-0.12	
CH <sub>2</sub> C(Me) <sub>3</sub>	-0.05	-0.17	0.03	-0.14	

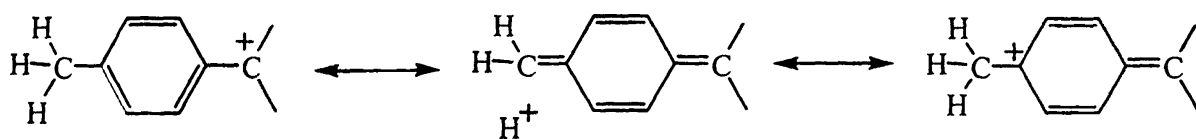
Πίνακας 3-3 Τιμές  $\sigma$ -Hammett διαφόρων υποκαταστατών<sup>62</sup>

Εντύπωση όμως προκαλεί και το γεγονός ότι στα άλλα σίλυλο παράγωγα της βενζοφαινόνης **2β**, **2γ**, δεν εμφανίζονται διακριτές αυτές οι 'επιπλέον' απορροφήσεις (στην **2β** όπως είδαμε μόλις που μπορεί να διακρίνει κανείς έναν ώμο στα 470 nm), γεγονός που αποδίδεται στον πιο 'καθαρό'  $^3\pi, \pi^*$  χαρακτήρα της τριπλής των ενώσεων αυτών. Από τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε ότι δεν είναι εύκολο να εξηγήσουμε τις διαφοροποιήσεις στα φάσματα των τριπλών των παραγώγων της βενζοφαινόνης στηριζόμενοι μόνο στις τιμές  $\sigma$  των διαφόρων υποκαταστατών (Me, Et, iso-Pr...) αφού αυτοί δεν φαίνεται να ακολουθούν μια συγκεκριμένη 'τάση'. Η αιτία για την διαφοροποίηση αυτή θα μπορούσε να αναζητηθεί στη ύπαρξη επιπλέον δομών υπερσυνζυγίας στην ένωση **2α**, λόγω των δύο βενζυλικών υδρογόνων της, που μ' αυτόν τον τρόπο σταθεροποιούν την  $^3\pi, \pi^*$  κατάσταση:



Αυτό όμως δεν φαίνεται να δικαιολογείται σε ικανοποιητικό βαθμό από τις τιμές του πίνακα 3-3.

Να σημειώσουμε εδώ ότι η ηλεκτρονιοδοτική ικανότητα της  $CR_2SiMe_3$  ομάδας μειώνεται όσο i) οι υποκαταστάτες R μέσω  $-I$  έλκουν ηλεκτρόνια και ii) λόγω στερικών παραγόντων η ιδανική διαμόρφωση (που αντιστοιχεί σε κάθετη διεύθυνση του δεσμού C-Si ως προς το επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου) δυσχεραίνεται, εξασθενώντας έτσι την αποτελεσματικότητα του β-φαινομένου Si (βλ. Θεωρητικό μέρος §2.13). Παρόμοιο πρόβλημα είχε παρατηρηθεί π.χ. στη σολβόλυση *para* υποκατεστημένων βενζύδρυλοχλωριδίων<sup>61δ</sup> όπου η αύξηση της δραστηριότητας περιγράφεται από τη σειρά  $CH_3 > C_2H_5 > CH(CH_3)_2 > C(CH_3)_3$ , δηλαδή αντίθετα από τη σειρά του επαγωγικού φαινομένου των αντίστοιχων υποκαταστατών και αποδόθηκε αρχικά στο υπερσυζυγιακό φαινόμενο:



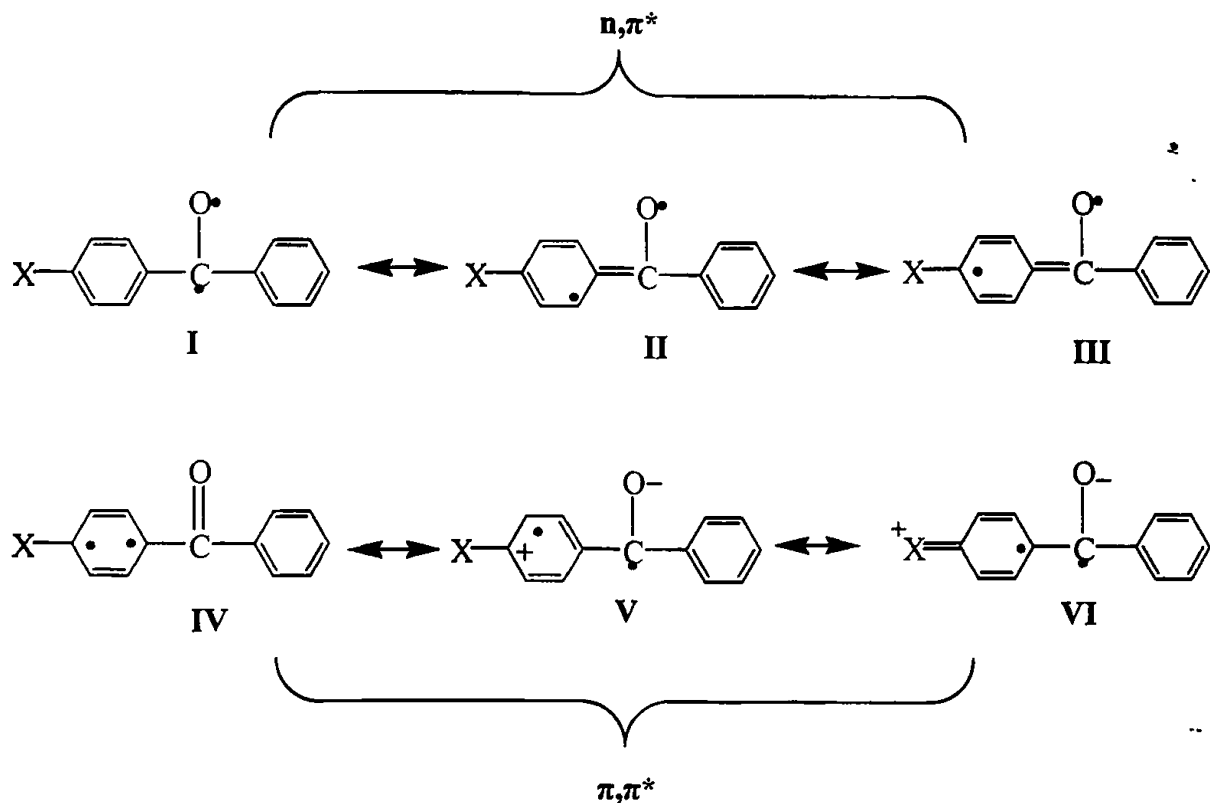
Οι O.Exner και S.Bohm<sup>61γ</sup> όμως, επισήμαναν το γεγονός ότι σε αντίστοιχες αντιδράσεις στην αέρια φάση, όπως η πρωτονίωση υποκατεστημένων βενζαλδευδών:



δεν παρατηρείται αυτή η 'αντίστροφη' επίδραση των υποκαταστατών όπως ορίζεται από το υπερσυζυγιακό φαινόμενο. Έτσι, με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών, έλαβαν υπ' όψη τους έναν επιπλέον παράγοντα, που ήταν οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις, λόγω των άλκυλο υποκαταστατών R, στην επιδιалύτωση των μορίων.

Στη δική μας περίπτωση η πιθανή αυτή στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλείται από τους άλκυλο υποκαταστάτες στο βενζυλικό άνθρακα (π.χ. στις ενώσεις 2β, 2γ) μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην ενέργεια των τριπλών διηγεμένων καταστάσεων και κατά συνέπεια στο βαθμό ανάμιξης της  $^3n,\pi^*$  με την  $^3\pi,\pi^*$ .





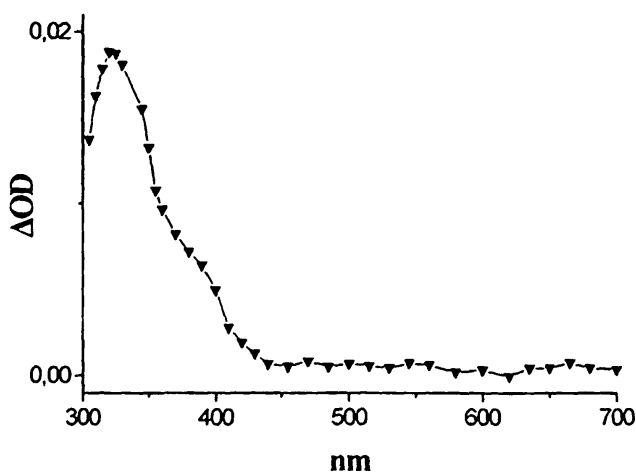
Οι δομές συντονισμού I-III μπορούμε να θεωρήσουμε ότι περιγράφουν καλύτερα μια  ${}^3n,\pi^*$  κατάσταση. Μια  ${}^3\pi,\pi^*$  κατάσταση περιγράφεται από τις δομές IV και V αλλά και σε ένα βαθμό και από τις δομές II και III. Η δομή V σταθεροποιείται επιπλέον και άρα συμμετέχει ακόμη περισσότερο στην περιγραφή αυτή, όταν ο υποκαταστάτης X είναι ηλεκτρονιοδοτικός οπότε έχουμε επιπλέον τη δομή VI. Σ' αυτή τη δομή συντονισμού (που έχει χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου) μπορούμε να καταλάβουμε καλύτερα τη 'σταθεροποιητική' επίδραση ενός πολικού διαλύτη όπως είναι το MeCN<sup>61β</sup>. Συνέπεια της σταθεροποιητικής αυτής επίδρασης είναι η σταθεροποίηση της  ${}^3\pi,\pi^*$  κατάστασης. Έτσι στο φάσμα της 2α, στην οποία οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις της επιδιαλύτωσης είναι σαφώς μικρότερες απ' ότι στις 2β, 2γ, παρατηρούμε τις περισσότερο σαφείς ενδείξεις για  $\pi,\pi^*$  χαρακτήρα της τριπλής.

Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 530 nm και 660 nm είναι  $k_{obs} = 3.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 344 nm είναι  $k_{obs} = 1.25 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Το γεγονός ότι οι απορροφήσεις στα 460, 660 nm ανήκουν στην τριπλή κατάσταση διαφαίνεται και από πειράματα απόσβεσης που έχουν γίνει στο παρελθόν από τον Β.Γεωργακίλα<sup>76</sup>, όπου οι τιμές των  $k_q$  και  $k_0$  (απόσβεση με 2,3 διμεθυλο-βουταδιένιο) είναι παραπλήσιες για τα 478, 530, 680 nm ( $k_0$ :  $3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $2.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $3.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  και  $k_q$ :  $4.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $5.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  αντίστοιχα). Από καινούρια πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού (βλ. §4.9 Πείραμα

12β) υπολογίστηκε στα 530 nm  $k_0 = 8.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής που είναι  $\tau_T = 11 \text{ μs}$ .

Από πειράματα καταγραφής του  $\Delta OD$  στα 540 nm συναρτήση της έντασης του laser (βλ. §4.9 Πείραμα 12γ), διαπιστώνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής κατάστασης είναι **μονοφωτονική**. Επίσης από το ίδιο πείραμα, με ακτινόμετρο ναφθαλένιο, υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής στα 540 nm  $\epsilon = 8834 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

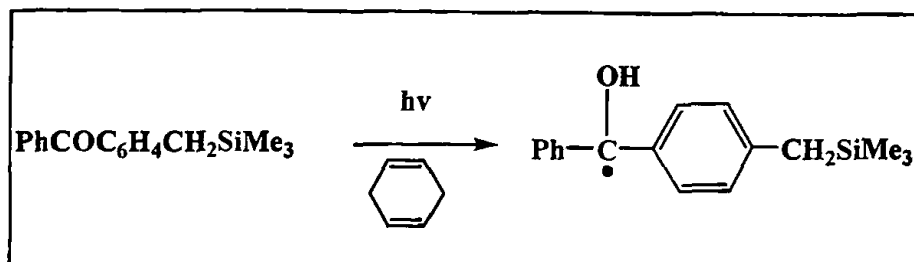
Στη συνέχεια, 12 μs μετά τον παλμό παρατηρείται ένα κατά πάσα πιθανότητα ριζικό ενδιάμεσο που εμφανίζει μια κορυφή με  $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$  και μια ασθενή και ευρεία απορρόφηση στα 550 nm περίπου, που δεν παρατηρούνται όταν το πείραμα γίνεται σε  $O_2$  (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.3). Το ριζικό αυτό ενδιάμεσο δεν μπορεί να αποδοθεί στην βενζυλική ρίζα αφού από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η τελευταία παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}}$  μεταξύ 320 και 330 nm. Η παραγωγή της ρίζας έχει γίνει με παλμική ραδιόλυση της ένωσης  $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  (320 nm σε THF) από τον *Β.Γεωργακίλα*<sup>7δ</sup>, φωτολυτικά από  $\text{PhCO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2(\text{NBu}_3)^{64}$  (320 nm σε βενζόλιο (1% κ.ο. σε MeCN), 330 nm σε MeCN)). Εμείς αναπαράγαμε το φάσμα της με παλμική ραδιόλυση της ίδιας της **2a** σε n-BuCl (325 nm βλ. Σχήμα 3.16) (βλ. §4.13 Πείραμα 29)



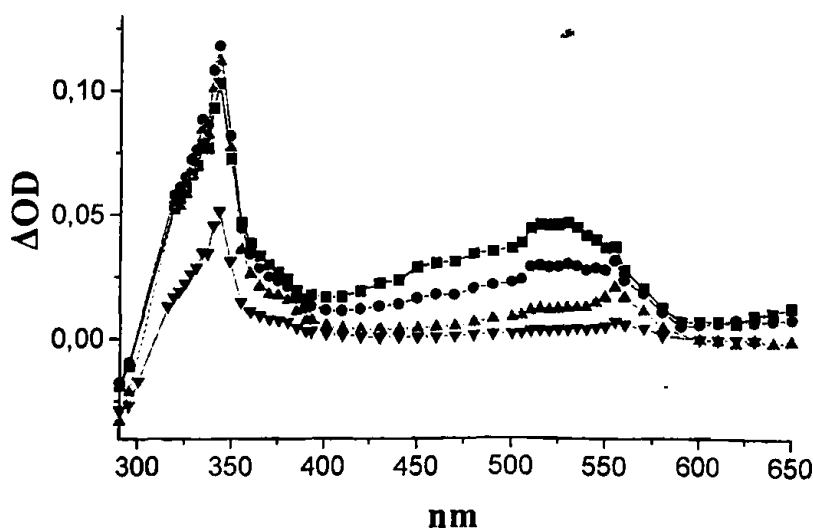
Σχήμα 3.16: Το φάσμα της ρίζας **2a** όπως καταγράφεται 17 μs μετά τον παλμό. Από την Παλμική Ραδιόλυση της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $N_2$  (n-BuCl)

Αν λάβουμε υπ' όψιν όμως ότι η ενέργεια του δεσμού C-Si για την  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  έχει υπολογιστεί<sup>7δ</sup> BDE ~ 75 kcal/mol και η ενέργεια της τριπλής είναι  $E_T \sim 69 \text{ kcal/mol}$ , τότε φαίνεται λογικό ότι η ομόλυση του δεσμού αυτού δεν ευνοείται. Άρα αναμένουμε η συνεισφορά του φάσματος της βενζυλικής ρίζας στο φάσμα παλμικής φωτόλυσης να είναι πιθανώς πάρα πολύ μικρή.



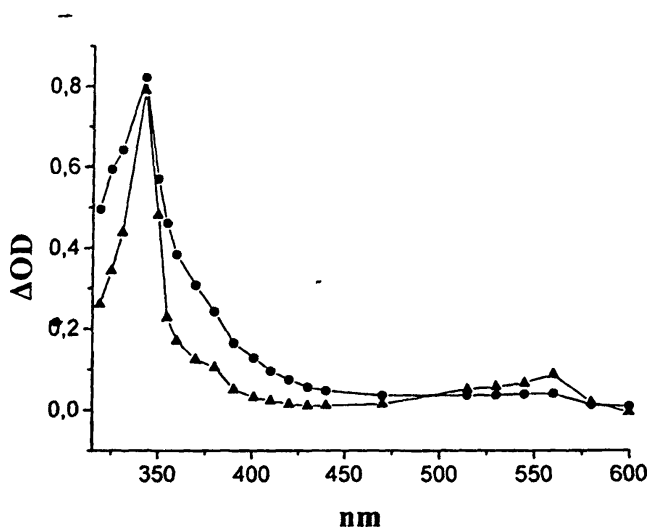


Η απάντηση όμως στην ταυτοποίηση αυτού του φάσματος φαίνεται να δίνεται από το πείραμα παλμικής φωτόλυσης παρουσία κυκλοεξαδιενίου (308 nm laser βλ. §4.9 Πείραμα 12δ) ως αποσβέστη τριπλής όπου καταγράφουμε το φάσμα της κετυλικής ρίζας. Η απόσβεση της τριπλής από το κυκλοεξαδιένιο, οφείλεται στην ύπαρξη ευκόλως αποσπάσιμων, από την τριπλή, υδρογόνων. (βλ. Θεωρητικό μέρος 2.14β, Πίνακας 2-4) Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό οφείλεται στην υπέρθεση των φασμάτων της τριπλής και της κετυλικής (βλ. Σχήμα 3.17). Το φάσμα που καταγράφεται όμως 14 μs μετά τον παλμό αποδίδεται μόνο στην κετυλική ρίζα ( $\lambda_{\text{max}}$ : 343 nm, 555 nm). Το φάσμα αυτό μοιάζει πολύ με αυτό που καταγράφεται σε ατμόσφαιρα Ar 12 μs μετά τον παλμό. Τα φάσματα αυτά αντιπαρατίθενται παρακάτω στο Σχήμα 3.18.



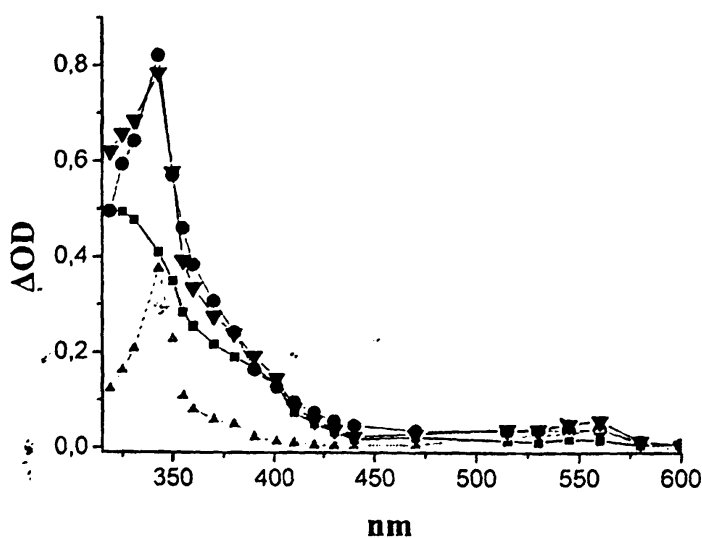
Σχήμα 3.17: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα Ar (MeCN) παρουσία κυκλοεξαδιενίου, σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.29 μs, ● 0.37 μs, ▲ 14.4 μs, ▼ 57 μs)

Συγκρίνοντας λοιπόν τα δύο φάσματα βλέπουμε ότι υπάρχουν και κάποιες λεπτές αλλά ουσιαστικές διαφορές :



Σχήμα 3.18: Σύγκριση φάσματος κετυλικής ρίζας (▲) με το φάσμα που καταγράφεται 9  $\mu$ s μετά τον παλμό σε ατμόσφαιρα Ar (●)

Η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας στα 343 nm είναι πολύ οξεία και στα 555 nm έχει μια ασθενή αλλά διακριτή κορυφή σε αντίθεση με το φάσμα που καταγράφεται σε ατμόσφαιρα Ar όπου την απορρόφηση στα  $\sim$ 550 nm θα την περιγράφαμε μάλλον σαν ώμο. Όταν όμως στο φάσμα της κετυλικής ρίζας 'προσθέσουμε' και το φάσμα της βενζυλικής ρίζας (βλ. Σχήμα 3.19), όπως αυτό καταγράφεται με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης 17  $\mu$ s μετά τον παλμό, τότε το φάσμα που προκύπτει προσομοιάζει πολύ καλύτερα το φάσμα που καταγράφεται σε ατμόσφαιρα Ar (βλ. Σχήμα 3.15α).



Σχήμα 3.19: Σύγκριση του φάσματος που προκύπτει από την άθροιση (▼) των φασμάτων της βενζυλικής ρίζας (■) και της κετυλικής ρίζας (▲) με το φάσμα που καταγράφεται 12  $\mu$ s μετά τον παλμό σε ατμόσφαιρα Ar (●)

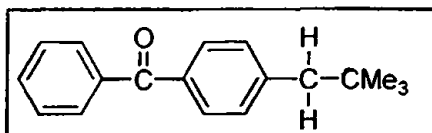


Να σημειώσουμε ότι ο συντελεστής απορρόφησης της κετυλικής ρίζας στα 343 nm αναμένεται να είναι <sup>58a</sup> περίπου ίδιος με αυτόν της *p*-βενζόυλο-βενζυλικής ρίζας (**2a'**) που στα 324 nm σε THF έχει μετρηθεί από τον N.Καρακώστα  $\epsilon = 20450$  <sup>40β</sup>.

Να πούμε επίσης ότι η παραγωγή της κετυλικής ρίζας λαμβάνει χώρα μέσω απόσπασης υδρογόνου μορίων του διαλύτη από μόρια διηγευμένα στην τριπλή κατάσταση. Όταν όμως ο διαλύτης (δότης υδρογόνου) είναι το MeCN τότε η αντίδραση είναι πάρα πολύ αργή ( $k_r = 130 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>32a</sup>. Προφανώς όμως λόγω του ότι τα μόρια του διαλύτη βρίσκονται σε πληθώρα ( $C = 19.05\text{M}$ ), η αντίδραση αυτή μπορεί να παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην αποδιέγερση της τριπλής παράγοντας την κετυλική ρίζα (απόδοση  $\sim 2\%$ )<sup>40β</sup>.

Έτσι λοιπόν καταλήγουμε να αποδώσουμε το φάσμα αυτό στην υπέρθεση των φασμάτων της βενζυλικής (όπως προέκυψε και από την ανάλυση προϊόντων) και της κετυλικής ρίζας.

#### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **2a'**

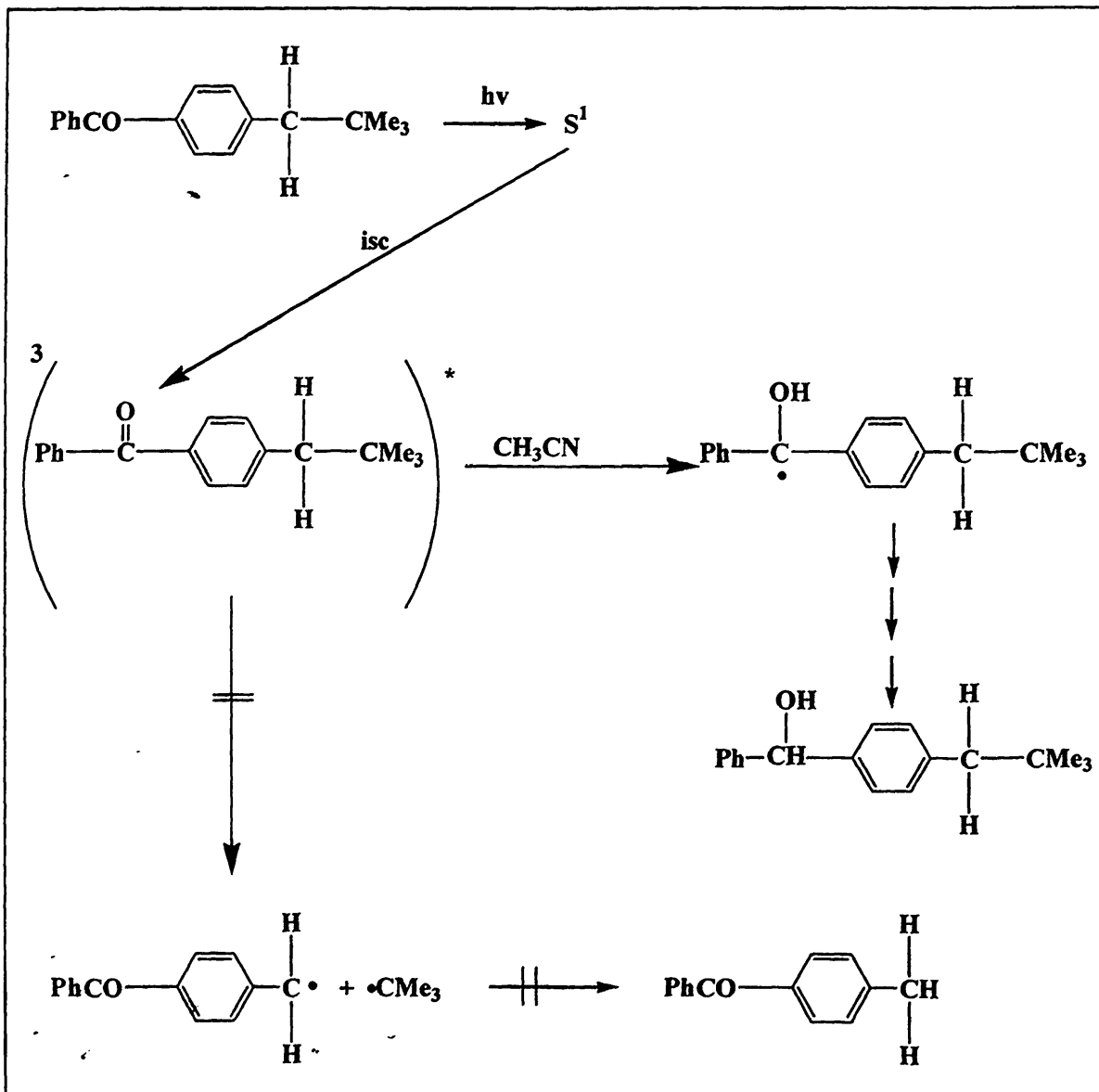


**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης **2a'** παρουσιάζει  $\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$  σε MeOH με  $\log \epsilon = 4.29$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\max} = 261 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.28$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.3$ ). Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική η βαθυχρωμική μετατόπιση, με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$ ). Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο με  $\lambda_{\max} = 345 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 2.22$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\max} = 337 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.30$  και σε MeOH σε  $\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.42$ ) αποδίδεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική υπιχρωμική μετατόπιση και η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις).

**Φωτοβόλση και ανάλυση προϊόντων** Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **2a'** φωτοβολείται με λάμπα Osram 400W σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (βλ. §4.7 Πείραμα 3). Ακόμη και μετά από 20 λεπτά φωτοβόλσης δεν φαίνεται να εμφανίζεται κορυφή στο GC-

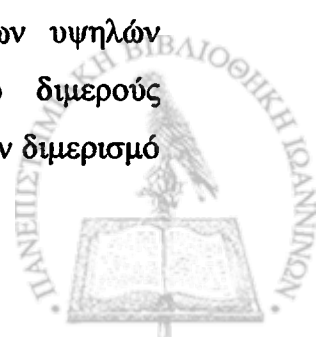
MS φάσμα που θα μπορούσε να αποδοθεί στην ένωση  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , που θα ήταν το προϊόν επαναδιευθέτησης της βενζυλικής ρίζας. Προφανώς λοιπόν μπορεί κανείς να υποστηρίξει πως κατά την φωτοβόλυση της 2α' δεν λαμβάνει χώρα ομόλυση του δεσμού C-Si.

Αντίθετα η κυριότερη από τις κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχεί στην ένωση  $\text{PhCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$  όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης.



Σχήμα 3.20

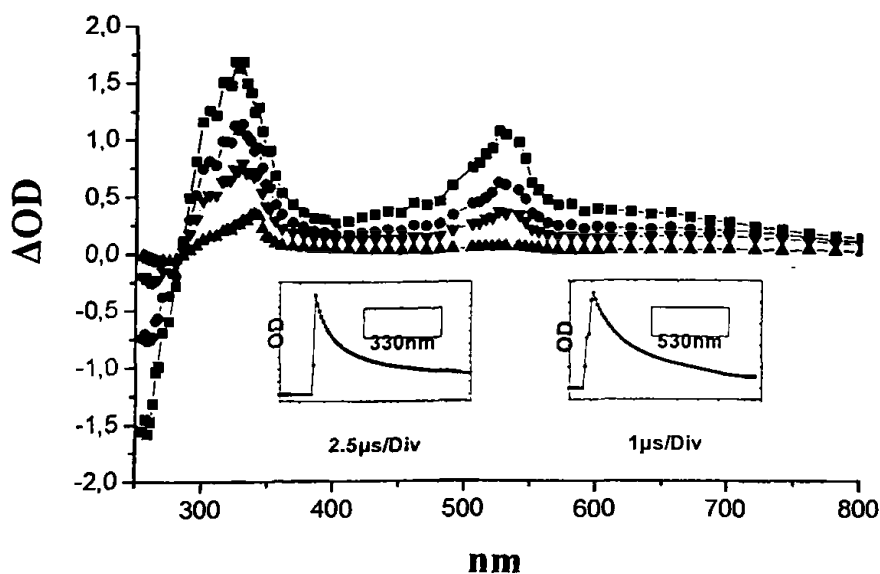
Η ένωση αυτή προφανώς προέκυψε από τη διάσπαση (λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στον αέριο χρωματογράφο GC) του διμερούς  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})(\text{Ph}))_2$ . Η ένωση αυτή με τη σειρά της προέκυψε από τον διμερισμό



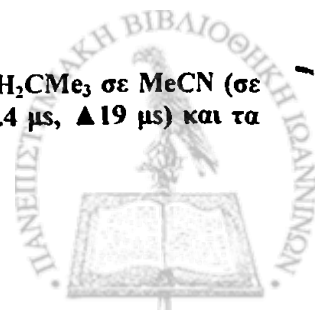
της αντίστοιχης κετυλικής ρίζας που παρήχθη μέσω απόσπασης υδρογόνου του διαλύτη (βλ. αντίστοιχα για την 2α), από μόρια στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση

**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της 2α' σε MeCN υπό ατμόσφαιρα Ar (βλ. §4.9 Πείραμα 13α) με laser 248 nm, το UV φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.3 μs) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : 330 nm, 525 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι τα ~ 800 nm.

Οι σταθερές ταχύτητας αποδιέγερσης της τριπλής είναι πρακτικώς ίδιες στα 330 nm και στα 525 nm,  $k_{\text{obs}} \sim 8.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Το γεγονός αυτό συνηγορεί υπέρ της υπόθεσης στην οποία καταλήξαμε και με την ανάλυση προϊόντων, ότι κατά τη φωτοβόληση της 2α' δεν λαμβάνει χώρα φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si. Κάτι τέτοιο, όπως ήδη έχουμε δει μελετώντας τις προηγούμενες ενώσεις, θα είχε σαν συνέπεια σημαντική διαφορά των σταθερών ταχύτητας πτώσης του σήματος στην περιοχή των 330 nm (όπου απορροφάει και η παραγόμενη ρίζα) και των 530 nm. Ενδεικτική επίσης του γεγονότος αυτού είναι και οι σχετικά μικρές τιμές των σταθερών ταχύτητας  $k$  της 2α' σε σχέση με τις αντίστοιχες π.χ. της 2γ (η σταθερά ταχύτητας της 2γ στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποδιέγερση της τριπλής της 2α' δεν 'επιταχύνεται' από φωτοχημικές αντιδράσεις όπως η ομόλυση του δεσμού C-Si, ή η απόσπαση υδρογόνου, που όπως εξηγήσαμε και πριν είναι ούτως ή άλλως πολύ αργή διαδικασία.



Σχήμα 3.21: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$  σε MeCN (σε ατμόσφαιρα Ar) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό ( $\blacksquare$  0.3 μs,  $\bullet$  0.95 μs,  $\blacktriangledown$  6.4 μs,  $\blacktriangle$  19 μs) και τα κινητικά προφίλ στα 330 nm και 530 nm.



Οι σταθερά ταχύτητας καταστροφής της τριπλής όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται στις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα  $O_2$  είναι  $k_{obs} = 2.4 \times 10^7 s^{-1}$  δηλαδή  $k_{O_2} = 2.6 \times 10^9 s^{-1}$ , τιμή χαρακτηριστική για την τριπλή του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης ( $Ph_2C=O$ ).

Σε πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού (βλ. §4.9 Πείραμα 13β) στα 525 nm η σταθερά αποδιέγερσης της τριπλής βρίσκεται  $k_0 = 4.81 \times 10^4 s^{-1}$ , απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 21 \mu s$ .

Καταγράφοντας την  $\Delta OD$  στα 525 nm συναρτήση της έντασης του laser (βλ. §4.9 Πείραμα 13γ) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής διηγεμένης κατάστασης είναι **μονοφωτονική**. Από το ίδιο πείραμα υπολογίζουμε τον συντελεστή απορρόφησης της τριπλής της **2α'** στα 525 nm  $\epsilon = 13428 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ .

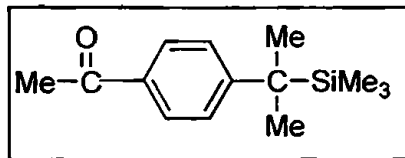
19  $\mu s$  μετά τον παλμό και αφού το φάσμα της τριπλής έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί, φαίνεται μια ασθενής απορρόφηση με  $\lambda_{max} = 340 nm$  που μπορεί ίσως να αποδοθεί σε κάποιο ριζικό ενδιάμεσο, συμπέρασμα στο οποίο οδηγούμαστε από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται στο πείραμα παρουσία  $O_2$  (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.4). Το ριζικό αυτό ενδιάμεσο πιθανότατα είναι η κετυλική ρίζα, όπως προέκυψε και από την ανάλυση προϊόντων, η οποία παρήχθη και ανεξάρτητα σε πείραμα παρουσία κυκλοεξαδιενίου (βλ. §4.9 Πείραμα 13δ) και εμφανίζει μια οξεία κορυφή με  $\lambda_{max} = 340 nm$  και μια μικρότερη περίπου στα 550 nm. Να σημειώσουμε επίσης ότι, η βενζυλική ρίζα που θα μπορούσε θεωρητικά να παραχθεί από την ομόλυση του δεσμού C-C, όπως αναφέραμε και στην ανάλυση του φάσματος της **2α**, παρουσιάζει  $\lambda_{max}$  στα 320 nm και επιπλέον δεν παρατηρήθηκαν, όπως προαναφέραμε και στην ανάλυση προϊόντων με GC-MS τα αναμενόμενα προϊόντα επαναδιευθέτησης βενζυλικής ρίζας.

Έτσι, από την παραπάνω ανάλυση, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η ένωση **2γ'** είναι, πρακτικώς, φωτοχημικά αδρανής σε σύγκριση με τα σύλλο παράγωγα **2α-2γ**.

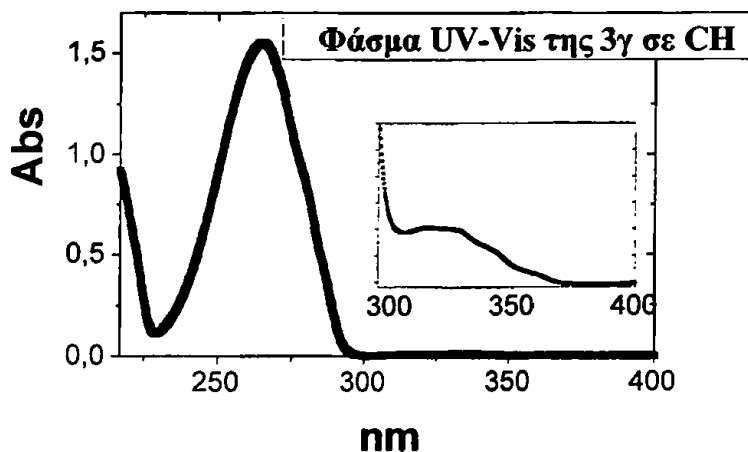


## 3.4 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΚΕΤΟΦΑΙΝΟΝΗΣ

Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3γ



**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης 3γ παρουσιάζει απορρόφηση με  $\lambda_{\max} = 271 \text{ nm}$  σε MeOH με  $\log \epsilon = 4.17$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.23$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.26$ ) Η απορρόφηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική για  $\pi, \pi^*$  διέγερση η βαθυχρωμική μετατόπιση, με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$ ). Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο με  $\lambda_{\max} = 315 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 1.99$  οφείλεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένη διέγερση).



Το φάσμα αυτό είναι χαρακτηριστικό<sup>65</sup> για *para*-υποκατεστημένες ακετοφαινόνες (με ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες). Αν συγκρίνουμε το φάσμα τους με αυτό της ακετοφαινόνης (MeCOPh), το οποίο ήδη αναλύσαμε στο Θεωρητικό μέρος (§2.7 σελ.19), βλέπουμε ότι η απορρόφηση που αποδώσαμε π.χ. για την 3γ στην  $S_2$  διέγερση (271 nm) πρέπει να νοείται σαν αλληλεπικάλυψη των  $S_2$  και  $S_3$ , που στην περίπτωση της ακετοφαινόνης αποδίδονται οι απορροφήσεις στα 242 nm και 279 nm αντίστοιχα.<sup>65</sup>

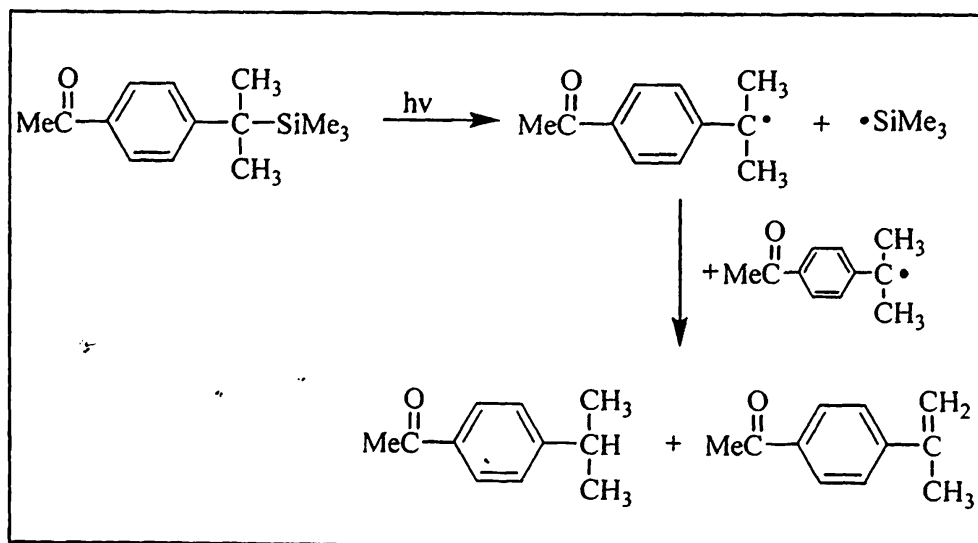
Σε σύγκριση με την *p*-ισοπροπυλοακετοφαινόνη (3γ'), όπου η SiMe<sub>3</sub> ομάδα έχει αντικατασταθεί με υδρογόνο, η  $S_1$  απορρόφηση της 3γ είναι ελαφρώς μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος κατά 5 nm, (δηλαδή παρατηρείται αποσταθεροποίηση κατά 1.4

kcal/mol ενώ η  $S_2$  είναι μετατοπισμένη προς το ορατό κατά 17.6 nm, δηλαδή παρατηρείται σταθεροποίηση κατά 7.5 kcal/mol. (Οι έννοιες σταθεροποίηση και αποσταθεροποίηση πρέπει να νοούνται ως μείωση και αύξηση των αντίστοιχων ενεργειών διέγερσης  $S_0 \rightarrow S_2$  και  $S_0 \rightarrow S_1$  στις δύο υπό σύγκριση ενώσεις). Η σύγκριση αυτή είναι ενδεικτική για το ρόλο της  $\text{Me}_3\text{Si}$ - ομάδας στην παρα θέση της ακετοφαινόνης όπως θα συζητηθεί αναλυτικότερα στην §3.16.

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων 3γ, 3γ'						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	π,π*			π,π*		
	MeOH	MeCN	CH	MeOH	MeCN	CH
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$ (3γ)			315	271	269	265
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{H}$ (3γ')		314	320	254	250	248

**Φωτοβόληση και ανάλυση προϊόντων** Απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 3γ φωτοβολείται με λάμπα Osram 400W σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5 min (βλ. §4.7 Πείραμα 4). Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν με GC-MS είναι τα  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{H}$  (όπως διαπιστώνεται και με σύγκριση πρότυπου διαλύματος της ένωσης) και  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ .

Η πορεία που εξηγεί την εμφάνιση αυτών των προϊόντων είναι αντίστοιχη μ' αυτή που περιγράφηκε για την ένωση 2γ και φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

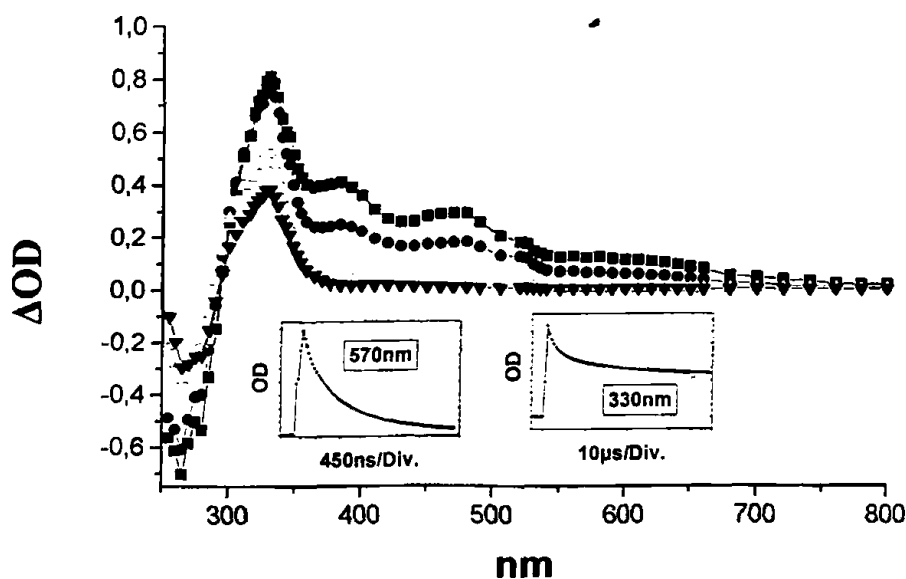
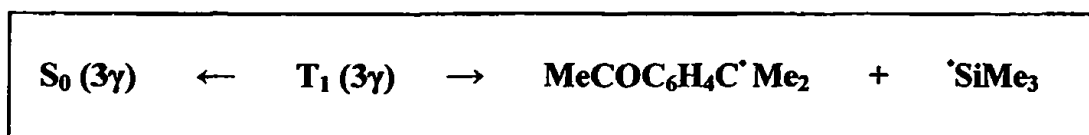


Σχήμα 3.22



Όταν όμως η φωτοβόλση λαμβάνει χώρα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στο φάσμα GC-MS ανιχνεύεται μόνο δικυκλοεξάνιο και όχι τα προϊόντα επαναδιευθέτησης της βενζυλικού τύπου ρίζας που ανιχνεύθηκαν στο πείραμα σε MeCN. Αυτό είναι μια σαφής ένδειξη του ότι ο σχηματισμός των ριζών λαμβάνει χώρα από την τριπλή διηγευμένη κατάσταση, η οποία όμως αποσβένεται από το κυκλοεξάνιο, όπως ήδη είδαμε και μελετώντας την ένωση 2γ.

**Παλμική φωτόλυση laser** Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης 3γ σε MeCN υπό αδρανή ατμόσφαιρα (βλ. §4.10 Πείραμα 15α) με laser 248 nm, το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$  : 330 nm, 383 nm, 480 nm και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι τα 700 nm περίπου (βλ. Σχήμα 3.23). Το φάσμα αυτό μοιάζει με το φάσμα της τριπλής διηγευμένης κατάστασης της ακετοφαινόνης<sup>10α</sup> (βλ. Θεωρητικό μέρος Πίνακας 2-2, σελ.29) και αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση της 3γ.

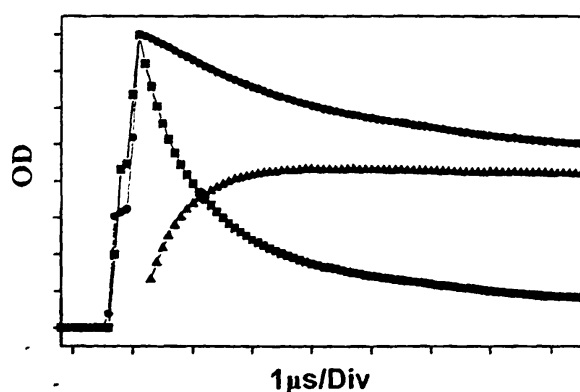


Σχήμα 3.23: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα Ar (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser ( $\blacksquare$  0.27  $\mu\text{s}$ ,  $\bullet$  0.61  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangle$  25.6  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown$  76  $\mu\text{s}$ ) και τα κινητικά προφίλ στα 330 nm, 570 nm.



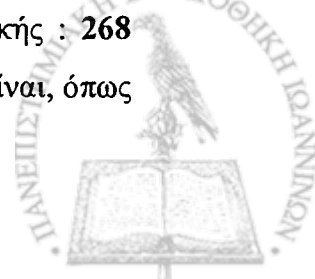
Η αποβρόφηση που 'αποκαλύπτεται' μετά την πτώση της απορρόφησης της τριπλής και παρουσιάζει  $\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$  αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα διότι εξαφανίζεται σε  $\text{O}_2$  και μοιάζει με το φάσμα της ρίζας όπως αυτό αναπαράγεται με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης (βλ. §4.14 Πείραμα 30 και στο Παράρτημα φάσμα Π.9) που παρουσιάζει  $\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$ .

Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα  $570 \text{ nm}$  είναι  $k_{\text{obs}} = 1.69 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , και στα  $384 \text{ nm}$  είναι  $k_{\text{obs}} = 1.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , όπου περιγράφουν την καταστροφή της τριπλής, ενώ στα  $330 \text{ nm}$  είναι  $k_{\text{obs}} = 2.67 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Η  $k_{\text{obs}}$  στα  $330 \text{ nm}$  είναι πολύ μικρότερη, απ' ό τι στα δυο άλλα μήκη κύματος, λόγω της υπέρθεσης σ' αυτή την περιοχή του φάσματος της τριπλής με αυτό της παραγόμενης ρίζας. Όπως ήδη είδαμε και στη μελέτη της  $2\gamma$ , αυτό σημαίνει πως αν αφαιρέσουμε το κινητικό προφίλ π.χ. στα  $384 \text{ nm}$  από αυτό στα  $330 \text{ nm}$  τότε λογικά πρέπει να 'αποκαλυφθεί' το κινητικό που θα 'περιγράψει' την αύξηση της απορρόφησης της παραγόμενης ρίζας. Αυτό όντως συμβαίνει, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, και μάλιστα η σταθερά ταχύτητας αύξησης του σήματος, δηλαδή η σταθερά ταχύτητας παραγωγής της ρίζας, που υπολογίζεται είναι  $k(\uparrow) \sim 1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , τιμή που είναι πρακτικά ίδια με τη σταθερά πτώσης της τριπλής. Αυτό άλλωστε ήταν αναμενόμενο αφού, όπως υποστηρίζουμε, η παραγωγή των ριζών λαμβάνει χώρα μέσω της τριπλής διηγεμένης κατάστασης.



Σχήμα : Αφαιρώντας το κινητικό προφίλ στα  $384 \text{ nm}$  (■) από αυτό στα  $330 \text{ nm}$  (●) προκύπτει το κινητικό προφίλ αύξησης της απορρόφησης της ρίζας (▲)

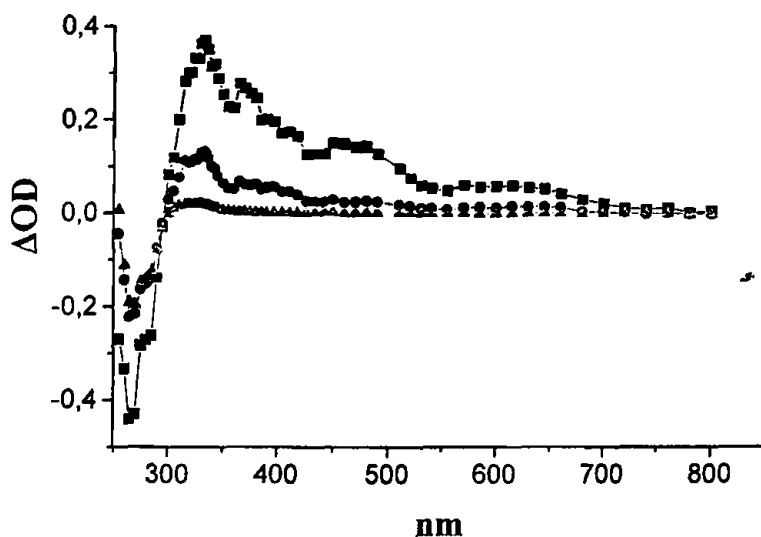
Τέλος, στο φάσμα εμφανίζεται και μια αρνητική απορρόφηση στα  $265 \text{ nm}$  που οφείλεται στον 'αποχρωματισμό' (bleaching) της μητρικής ένωσης ( $\lambda_{\max}$  μητρικής :  $268 \text{ nm}$ ) με σταθερά ταχύτητας επανασχηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  που είναι, όπως ήταν αναμενόμενο, παρόμοια με την σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής.





Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η φωτοβόλση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα  $O_2$ , καταγράφεται μόνο το φάσμα της τριπλής. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 470 nm είναι  $k_{obs} = 4.70 \times 10^7 s^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 5.16 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ , στα 385 nm είναι  $k_{obs} = 4.59 \times 10^7 s^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 5.04 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$  και στα 330 nm είναι  $k_{obs} = 3.49 \times 10^7 s^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 3.83 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ , τιμές πολύ κοντά σε αυτήν της σταθεράς απόσβεσης από το  $O_2$  της ακετοφαινόνης ( $k_{O_2} = 3.7 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ ).<sup>15α</sup>

Το γεγονός ότι η  $k_{O_2}$  στα 330 nm είναι ελαφρώς μικρότερη απ' ότι στις άλλες περιοχές μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό υπεροξειδικών ριζών που σχηματίζονται κατά την αντίδραση των βενζυλικών ριζών, που σε κάποιο βαθμό 'πρόλαβαν' να σχηματιστούν πριν αποσβεστεί πλήρως η τριπλή, με το  $O_2$ :

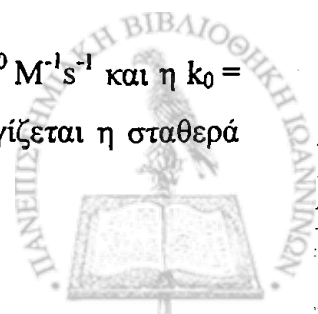


Σχήμα 3.24: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $O_2$  (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser ( $\blacksquare 0.13 \mu s$ ,  $\bullet 0.17 \mu s$ ,  $\blacktriangle 9.5 \mu s$ )

Στο πείραμα 15δ (§4.10) όπου γίνεται φωτοβόλση παρουσία φεροκενίου, ως αποσβέστη τριπλής, υπολογίζεται από την σχέση:

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

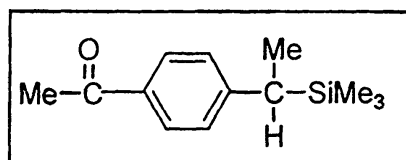
η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης της τριπλής στα 470 nm  $k_q = 1.83 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$  και η  $k_0 = 1.06 \times 10^6 s^{-1}$ . Από το πείραμα 15β με μεταβλητή ένταση παλμού υπολογίζεται η σταθερά



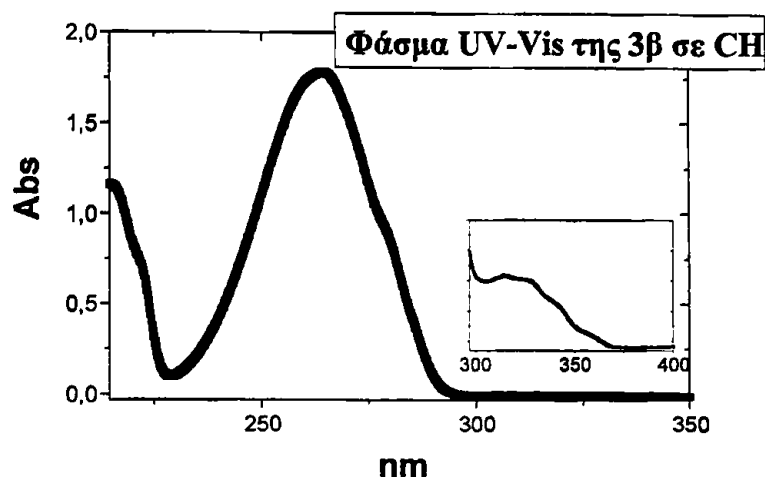
πτώσης της τριπλής στα 470 nm (απαλλαγμένη από την επίδραση της T-T annihilation)  $k_0 = 7.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 13 \text{ } \mu\text{s}$ .

Από το πείραμα 15γ (§4.10) όπου καταγράφουμε το ΔOD στα 470 nm συναρτήση της έντασης του παλμού καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή της τριπλής διηγευμένης κατάστασης είναι **μονοφωτονική διαδικασία**. Στο ίδιο πείραμα, με ακτινόμετρο ναφθαλένιο, υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής στα 470 nm  $\epsilon = 5671 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

#### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3β



**Φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της **3β** παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$  σε MeOH με  $\log \epsilon = 4.20$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.19$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 4.31$ ) Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση, με την ίδια λογική που αναπτύχθηκε και στην μελέτη του φάσματος UV της **3γ**. Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$  και  $\log \epsilon = 1.99$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.20$ ) οφείλεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική η ύψοχρωμική μετατόπιση, με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις).

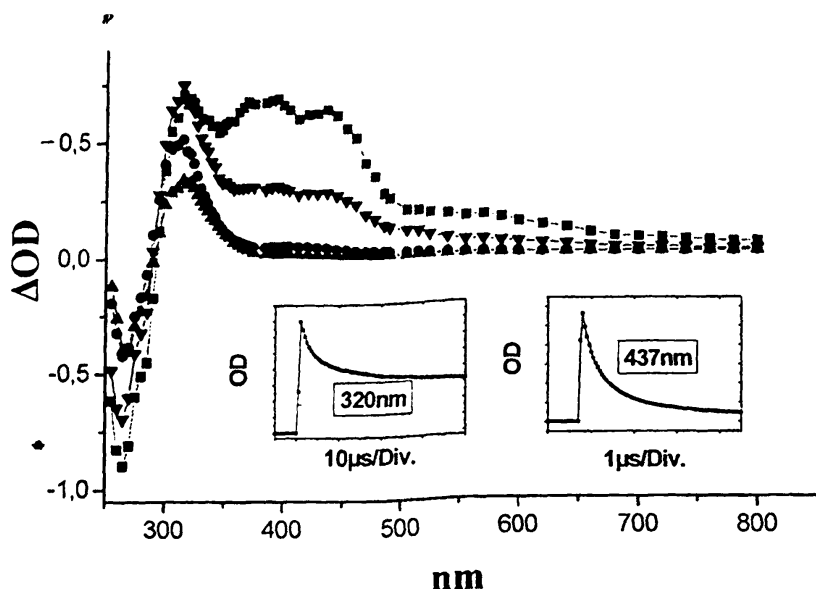


Η απορρόφηση που αποδίδεται στην  $S_2$  διέγερση, σε σύγκριση με την *p*-αιθυλακετοφαινόνη ( $3\beta'$ ) (στην οποία στη θέση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας έχουμε υδρογόνο), στην  $3\beta$  εμφανίζεται μετατοπισμένη προς το ορατό, για λόγους που εξηγούνται στο θεωρητικό μέρος §2.9 και παρακάτω §3.6, κατά 17 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 7.3 kcal/mol) ενώ η  $S_1$  εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη προς μικρότερα μήκη κύματος κατά 5 nm (δηλαδή αποσταθεροποιημένη κατά 1.4 kcal/mol).

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων $3\beta$ , $3\beta'$						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	$n, \pi^*$			$n, \pi^*$		
	MeOH	MeCN	CH	MeOH	MeCN	CH
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$ ( $3\beta$ )		313	315	270	267	264
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Me}$ ( $3\beta'$ )		311	320	252	250	248

**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης  $3\beta$  σε MeCN, υπό αδρανή ατμόσφαιρα με laser 248 nm (βλ. §4.10 Πείραμα 16α) το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\text{max}}$ : 320 nm, 370 nm, 395 nm, 437 nm και μια ευρεία κορυφή που φτάνει περίπου μέχρι τα 700 nm (βλ. Σχήμα 3.25) το οποίο μοιάζει αρκετά με το φάσμα της τριπλής της  $3\gamma$  κι έτσι αποδίδεται στην τριπλή διηγεμένη της  $3\beta$ .





Σχήμα 3.25: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα Ar (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser ( $\blacksquare$  0.27  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown$  0.98  $\mu\text{s}$ ,  $\bullet$  26.5  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown$  76  $\mu\text{s}$ ) και τα κινητικά προφίλ στα 320 nm, 437 nm.

Το φάσμα που 'αποκαλύπτεται' μετά την πτώση της τριπλής αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα  $3\beta^\bullet$



και εμφανίζει απορρόφηση με  $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ . Η απορρόφηση αυτή δεν εμφανίζεται σε  $\text{O}_2$  (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.5) και παρουσιάζει  $\lambda_{\text{max}}$  όμοιο με το φάσμα της ρίζας ( $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ) που αναπαράγεται ανεξάρτητα με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης (βλ. §4.14 Πείραμα 31 και στο Παράρτημα, φάσμα Π.8)

Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 437 nm, που είναι ενδεικτική της ταχύτητας αποδιέγερσης της τριπλής, είναι  $k_{\text{obs}} = 1.50 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , στα 380 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  και στα 320 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.98 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Να σημειώσουμε, για άλλη μια φορά, ότι η μικρότερη τιμή της σταθεράς ταχύτητας στα 320 nm, σε σύγκριση με αυτές στα 380 και 437 nm, οφείλεται στην απορρόφηση της παραγόμενης ρίζας στην περιοχή αυτή.

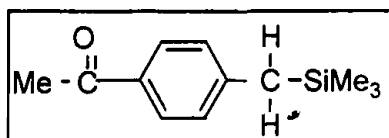
Επίσης στο φάσμα καταγράφεται και μια αρνητική απορρόφηση στα 265 nm, που οφείλεται στον αποχρωματισμό της μητρικής ένωσης ( $\lambda_{\text{max}}$  μητρικής: 267 nm), με σταθερά ταχύτητας επανασχηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  που όπως αναμένεται είναι ίδια με την σταθερά πτώσης της τριπλής.



Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα  $O_2$  η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 440 nm είναι  $k_{obs} = 4.78 \times 10^7 s^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 5.25 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  και στα 320 nm είναι  $k_{obs} = 3.59 \times 10^7 s^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 3.94 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  τιμές που όπως είπαμε και στην ανάλυση του φάσματος της 3γ είναι χαρακτηριστικές για το χρωμοφόρο της ακετοφαινόνης.

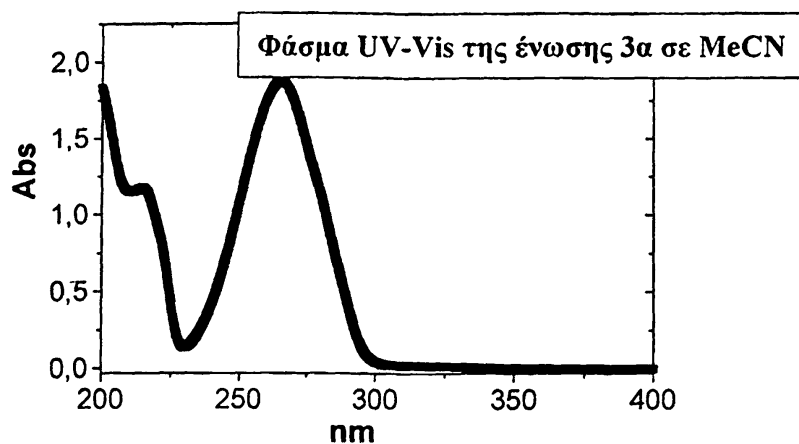
Από το πείραμα 16γ (βλ. §4.10) που γίνεται παρουσία φεροκενίου ως αποσβέστη τριπλής υπολογίζεται στα 437 nm η σταθερά απόσβεσης της τριπλής  $k_q = 1.42 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  και η σταθερά πτώσης της τριπλής  $k_0 = 1.59 \times 10^6 s^{-1}$ . Η σταθερά πτώσης της τριπλής (απαλλαγμένη από την επίδραση της T-T annihilation) υπολογίζεται από το πείραμα 16β με μεταβλητή ένταση παλμού  $k_0 = 4.8 \times 10^4 s^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 21 \mu s$ .

### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3α



**Φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της 3α παρουσιάζει  $\lambda_{max} = 268$  nm σε MeOH με  $\log \epsilon = 4.32$  (σε MeCN εμφανίζεται σε  $\lambda_{max} = 265$  nm με  $\log \epsilon = 4.34$  και σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{max} = 263$  nm με  $\log \epsilon = 4.34$ ) Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση, όπως περιγράψαμε και στην μελέτη της 3γ. Η απορρόφηση που εμφανίζεται σε κυκλοεξάνιο σε  $\lambda_{max} = 315$  nm και  $\log \epsilon = 2.02$  (σε MeCN εμφανίζεται όμως σε  $\lambda_{max} \sim 312$  nm με  $\log \epsilon = 2.26$ ) οφείλεται στην  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) διέγερση (ενδεικτική η υψοχρωμική μετατόπιση, με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη και η τιμή του  $\epsilon$  για απαγορευμένες διεγέρσεις).





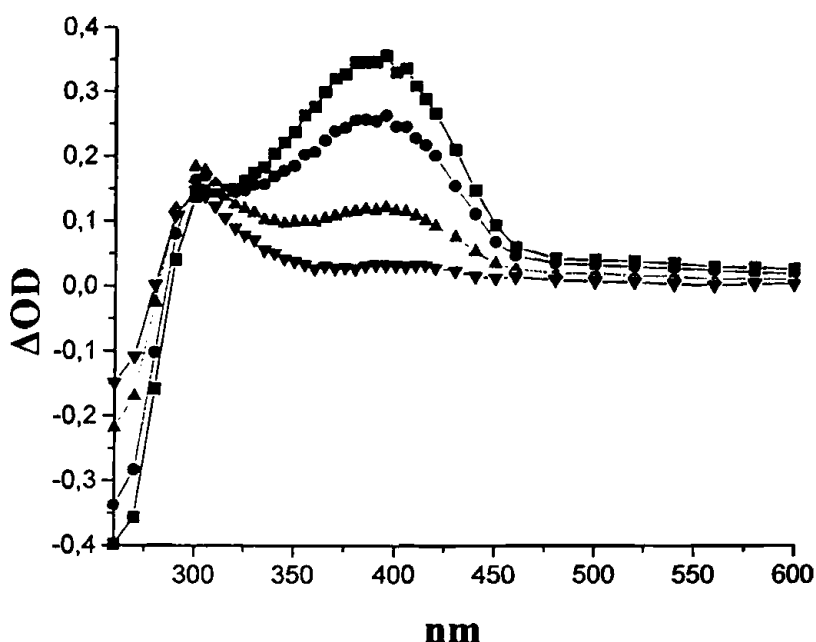
Η απορρόφηση που αποδίδεται στην  $S_2$  διέγερση, σε σύγκριση με την *p*-μεθυλακετοφαινόνη (όπου η  $\text{SiMe}_3$  ομάδα έχει αντικατασταθεί από υδρογόνο), στην **3a** εμφανίζεται μετατοπισμένη προς το ορατό κατά **16 nm** (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά **6.9 kcal/mol**) ενώ η  $S_1$  εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη προς μικρότερα μήκη κύματος κατά **5 nm** (δηλαδή αποσταθεροποιημένη κατά **1.4 kcal/mol**). Στην §3.6 θα ακολουθήσει εκτενέστερη ανάλυση.

Απορροφήσεις στο φάσμα UV-Vis των ενώσεων 3a, 3a'						
	$S_0 \rightarrow S_1$ (nm)			$S_0 \rightarrow S_2$ (nm)		
	$n, \pi^*$			$\pi, \pi^*$		
	MeOH	MeCN	CH	MeOH	MeCN	CH
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (3a)		(Sh.)312	315	268	265	263
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (3a')		314	320	252	249	247

**Φωτοβόληση και ανάλυση προϊόντων** Απαερωμένο διάλυμα της **3a** σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα Osram 400W σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 min (βλ. §4.7 Πείραμα 6). Το κύριο προϊόν που ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία GC-MS είναι η ένωση  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος, με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης, η οποία είναι προϊόν επαναδιευθέτησης της βενζυλικής ρίζας **3a'**.



**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση της ένωσης **3a** σε ατμόσφαιρα  $N_2$  με laser 266 nm (βλ. §4.10 Πείραμα 17α) το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια απορρόφηση με  $\lambda_{\max} \sim 390$  nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος  $k_{\text{obs}} = 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Το φάσμα αυτό δεν μοιάζει με το φάσμα της τριπλής της ακετοφαινόνης ούτε με τα φάσματα των τριπλών των άλλων δυο  $\text{SiMe}_3$  παραγώγων που ήδη μελετήσαμε (**3β**, **3γ**).

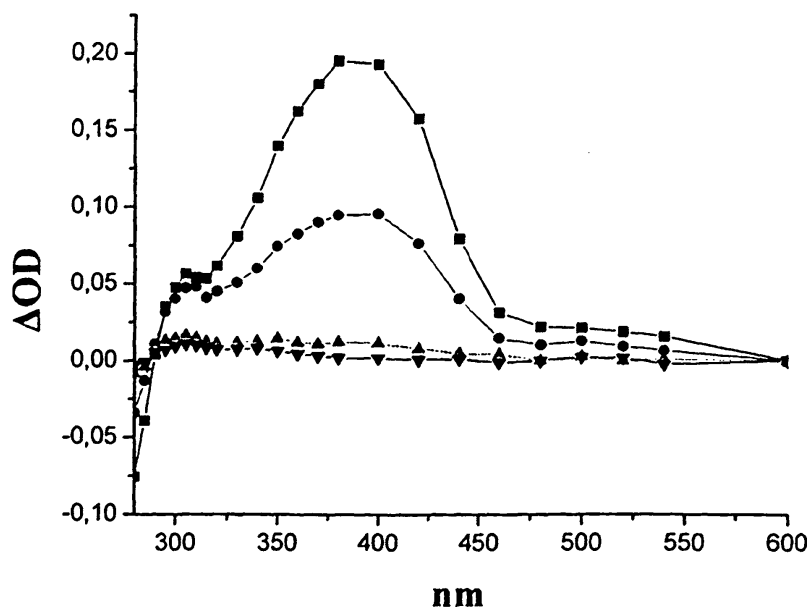


Σχήμα 3.26: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε  $\text{MeCN}$  (σε ατμόσφαιρα  $N_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 0.39  $\mu\text{s}$ , ● 1.24  $\mu\text{s}$ , ▲ 4.4  $\mu\text{s}$ , ▼ 15  $\mu\text{s}$ )

Μπορεί όμως να αποδοθεί στην τριπλή διηγεμένη κατάσταση της **3a**, εφόσον μοιάζει με το φάσμα της τριπλής των παραγώγων της ακετοφαινόνης που σε πολικδύς διαλύτες έχουν  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ), όπως έχουμε περιγράψει ήδη στο Θεωρητικό μέρος (βλ. §2.9). Αξίζει να τονίσουμε το γεγονός ότι η απορρόφηση αυτή στα  $\sim 390$  nm εμφανίζει βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με αντίστοιχα παράγωγα που εμφανίζουν επίσης  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) τα οποία συνήθως παρουσιάζουν  $\lambda_{\max} \sim 350$  nm (βλ. §2.9 Πίνακας 2-2). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η τριπλή διηγεμένη κατάσταση της **3a** φαίνεται να είναι ιδιαίτερος 'χαμηλής ενέργειας' σε σύγκριση με άλλα *para* υποκατεστημένα παράγωγα της ακετοφαινόνης. Η υπόθεση ότι το φάσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στη τριπλή διηγεμένη κατάσταση της **3a** ενισχύεται και από το πείραμα σε ατμόσφαιρα  $O_2$  (βλ. σχήμα 3.27), όπου η σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος στα 390 nm είναι  $k = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  δηλαδή  $k_{O_2} = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  τιμή παρόμοια με την αντίστοιχη για την τριπλή της ακετοφαινόνης ( $k_{O_2} = 3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>15α</sup>, όπως και από το πείραμα (βλ. §4.10 Πείραμα 17δ), παρουσία

φεροκενίου, ως αποσβέστη τριπλής, (με laser 248 nm) όπου υπολογίστηκε η σταθερά ταχύτητας απόσβεσης  $k_q = 1.48 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Επίσης από πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού υπολογίστηκε (απαλλαγμένη από την επίδραση της T-T annihilation) η σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος στα 390 nm (βλ. §4.10 Πείραμα 17β)  $k_0 = 4.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 23 \text{ μs}$ . Επίσης ενδεικτικό είναι ότι η σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού του σήματος στα 260 nm (το  $\lambda_{max}$  στο φάσμα απορρόφησης της 3a σε MeCN είναι στα 265 nm) είναι  $k \sim 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  που είναι πρακτικώς ίδια με την πτώση στα 390 nm. Το γεγονός ότι η τριπλή της 3a είναι  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) εξηγείται με την λογική που αναπτύξαμε και για την 2a.

Από το πείραμα 17γ (§4.10) όπου καταγράφουμε τη  $\Delta OD$  ως συνάρτηση της έντασης του παλμού, διαπιστώνουμε ότι η παραγωγή της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης στα 390 nm είναι **μονοφωτονική διαδικασία**. Στο ίδιο πείραμα επίσης, με ακτινόμετρο ναφθαλένιο, υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής στα 390 nm  $\epsilon = 14373 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

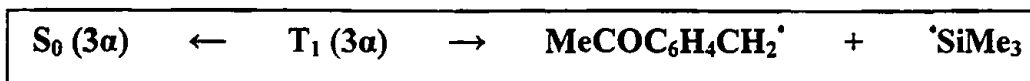


Σχήμα 3.27: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε MeCN (σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό ( $\blacksquare$  22.7 ns,  $\bullet$  36.5 ns,  $\blacktriangle$  86.1 ns,  $\blacktriangledown$  0.2  $\mu\text{s}$ )





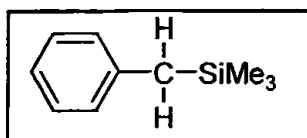
Το φάσμα που καταγράφεται μετά την καταστροφή της τριπλής (~15 μs μετά τον παλμό) εμφανίζει  $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$  και αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα **3a**:



σε συμφωνία με το φάσμα παλμικής ραδιόλυσης ( $\lambda_{\max} = 305 \text{ nm}$  βλ. Παράρτημα φάσμα Π.7 και §4.14 Πείραμα 32) και την ανάλυση προϊόντων. Ενδεικτικό είναι και το γεγονός ότι το φάσμα αυτό δεν καταγράφεται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  (βλ. Σχήμα 3.27)

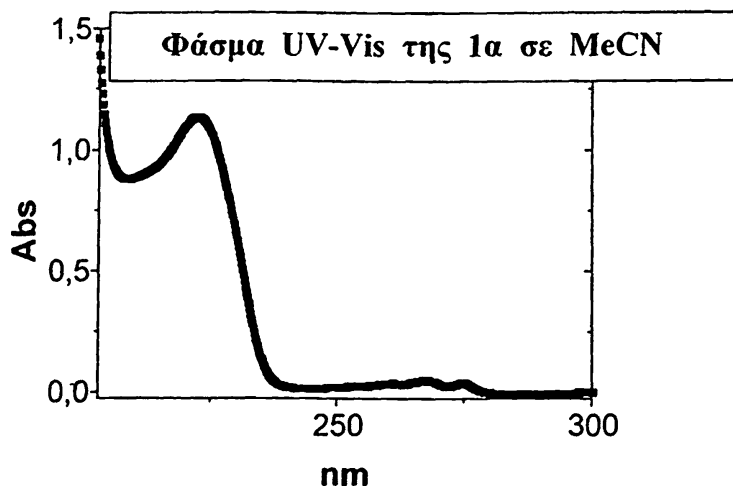
### 3.5 Φωτοχημική μελέτη παραγώγων βενζυλοσιλανίου

#### Φωτοχημική μελέτη της ένωσης **1a**



Το φάσμα απορρόφησης της ένωσης Το φάσμα απορρόφησης της **1a** σε MeOH (το ίδιο είναι και σε MeCN και σε κυκλοεξάνιο) παρουσιάζει  $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.13$  που αποδίδεται στην  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) και  $\lambda_{\max} = 222 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 3.8$  που αποδίδεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία<sup>31β, 66</sup>. (Για εκτενέστερη παράθεση των δεδομένων βλ. §4.6). Σε σύγκριση τόσο με το τολουόλιο όσο και με το νεοπεντυλοβενζόλιο ( $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ ) (στο οποίο το Si έχει αντικατασταθεί με C) το φάσμα της **1a** είναι μετατοπισμένο προς το ορατό.





Έτσι σε σύγκριση με το με το νεοπεντυλοβενζόλιο<sup>66</sup> η  $S_1$  της **1a** είναι μετατοπισμένη κατά **9 nm** (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά **3.7 kcal/mol**) ενώ η  $S_2$  κατά **11 nm** (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά **6.7 kcal/mol**). Σε σύγκριση με το τολουόλιο<sup>13α</sup> οι αντίστοιχες σταθεροποιήσεις είναι **2.4 kcal/mol** για την  $S_1$  και **8.7 kcal/mol** για την  $S_2$ .

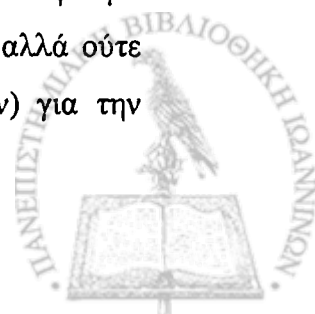
Από τα παραπάνω στοιχεία αναδεικνύεται η επίδραση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας (για εκτενέστερη ανάλυση βλ. παρακάτω §3.6).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι απορροφήσεις των φασμάτων UV των βενζυλοσιλανίων (**1α-1γ**) σε σύγκριση με αυτές του τολουολίου και του νεοπέντυλοβενζολίου ( $\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$ )

	Ένωση	$S_1$	$S_2$
	$\text{PhCH}_3$	262	208
	$\text{PhCH}_2\text{CMe}_3$	259	211
<b>1α</b>	$\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	268	222
<b>1β</b>	$\text{PhCHMeSiMe}_3$	267	223
<b>1γ</b>	$\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$	265	225

Πίνακας 3-4: Απορροφήσεις στο φάσμα UV ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm) των βενζυλοσιλανίων (**1**), του τολουολίου και του νεοπεντυλοβενζολίου.

**Φωτοβόληση και μελέτη με UV και NMR.** Μετά τη φωτοβόληση διαλύματος της **1a** σε MeCN (με λάμπα 254 nm) μέχρι και ~30 min δεν βρέθηκαν ενδείξεις ούτε στο φάσμα UV (δημιουργία έντονης και ευρείας απορρόφησης στην περιοχή των 340 nm) αλλά ούτε και στο NMR (εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των ολεφινικών υδρογόνων) για την

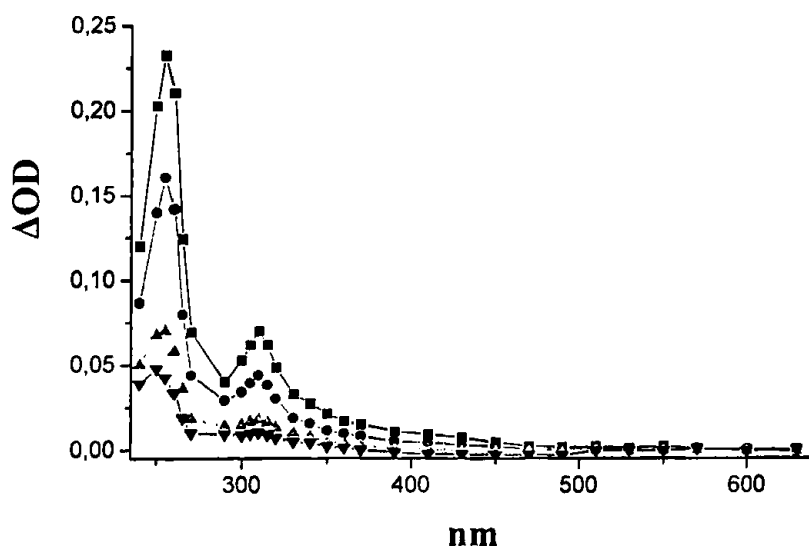


εμφάνιση του πιθανού προϊόντος της 1,3 μετάθεσης (βλ. Θεωρητικό μέρος 2.14γ) της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας<sup>31</sup>, διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω για τα υπόλοιπα βενζυλοσιλάνια.

**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση της 1α με laser 266 nm υπό ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (βλ. §4.11 Πείραμα 18) το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (βλ. Σχήμα 3.28), εμφανίζει  $\lambda_{\text{max}}$  στα 255 nm και 310 nm (με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης  $k_{\text{obs}} = 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  και  $k_{\text{obs}} = 5.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  αντίστοιχα) και μια ευρεία απορρόφηση που φτάνει μέχρι περίπου τα 600 nm ( $k_{\text{obs}}^{410} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ).

Οι απορροφήσεις στα 255 nm και 310 nm, όπως είναι ήδη γνωστό και από τη βιβλιογραφία,<sup>31α,β, 67</sup> αποδίδονται στο φάσμα της βενζυλικής ρίζας όπως επιβεβαιώθηκε και από εμάς με ανεξάρτητη παραγωγή του φάσματος της ρίζας με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης  $\lambda_{\text{max}}$ : 260 nm, 314 nm (βλ. παρακάτω). Το γεγονός ότι η σταθερά πτώσης του σήματος στα 410 nm είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό τι στα 310 nm (όπου όπως είδαμε απορροφά η ρίζα) συμβαδίζει με το γεγονός ότι στην περιοχή 300-450 nm παρουσιάζεται, όπως αναφέρει ο *Hiratsuka*<sup>31α,β</sup> και η απορρόφηση της τριπλής του βενζυλοσιλανίου, της οποίας τη σταθερά ταχύτητας (απαλλαγμένη από την T-T εκμηδένιση) στα 380 nm υπολογίζει  $k_0 = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Όλες οι απορροφήσεις χάνονται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ . Η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης στα 410 nm  $k_{\text{O}_2} = 3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



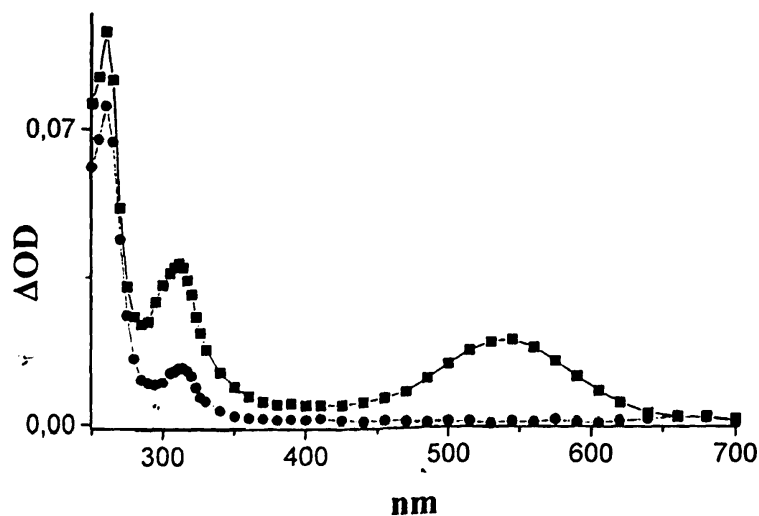
Σχήμα 3.28: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.9  $\mu\text{s}$ , ● 2.9  $\mu\text{s}$ , ▲ 7.4  $\mu\text{s}$ , ▼ 20  $\mu\text{s}$ )



**Παλμική ραδιόλυση** Κατά την παλμική ραδιόλυση της **1a** σε n-BuCl υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (βλ. §4.12 Πείραμα 21) το φάσμα που καταγράφεται εμφανίζει απορροφήσεις με λ<sub>max</sub> στα **260 nm, 310 nm** και μια ευρεία απορρόφηση περίπου στα **540 nm**. Από τη βιβλιογραφία<sup>31β, 68</sup> είναι γνωστό ότι το φάσμα απορρόφησης της κατιονικής ρίζας του PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> έχει δύο ευρείες κορυφές στα 300 nm και 540 nm ενώ το φάσμα της βενζυλικής ρίζας PhCH<sub>2</sub><sup>•</sup> έχει μια έντονη κορυφή στα 258 nm και μια μπάντα τριών κορυφών με λ<sub>max</sub> 316 nm<sup>31α,β, 67</sup>. Έτσι, η κορυφή που παρατηρούμε στα 310 nm πρέπει να αποδοθεί στην υπέρθεση των απορροφήσεων των δυο ενδιάμεσων.



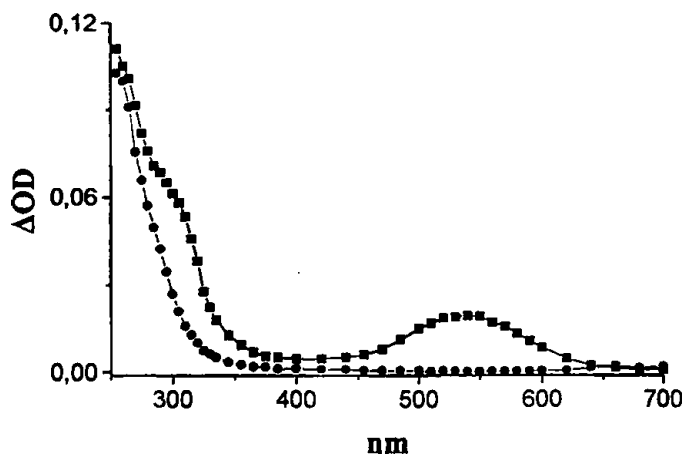
Οι σταθερές ταχύτητας της πτώσης των απορροφήσεων είναι στα 310 nm  $k_{\text{obs}} = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  (σε αργότερα χρονικά παράθυρα είναι  $k_{\text{obs}} = 3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), στα 540 nm  $k_{\text{obs}} = 4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  (προσθέτοντας Et<sub>3</sub>N σαν αποσβέστη κατιονικών ριζών η σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). 2.1 μs μετά τον παλμό, η απορρόφηση στα 540 nm έχει εξαφανιστεί και οι κορυφές του φάσματος παρουσιάζουν λ<sub>max</sub> στα **260 nm** και **314 nm**. Σε γρήγορους χρόνους λοιπόν παρατηρούμε το φάσμα της κατιονικής ρίζας (**300 nm, 540 nm**) επικαλυπτόμενο με αυτό της βενζυλικής ρίζας (**260 nm, 314 nm**) ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους η κατιονική ρίζα καταστρέφεται και μένει η βενζυλική ρίζα.



Σχήμα 3.29: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (n-BuCl) ■ 0.3 μs και ● 2.1 μs μετά τον παλμό

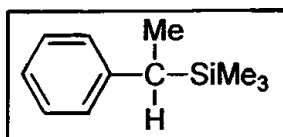


Όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα  $O_2$ , το ενδιάμεσο του οποίου το φάσμα απορρόφησης καταγράφουμε, είναι η κατιοντική ρίζα, πρακτικώς ανεπηρέαστη από το  $O_2$  σε αντίθεση με τη βενζυλική ρίζα που σε ατμόσφαιρα  $O_2$  καταστρέφεται πάρα πολύ γρήγορα. Στο φάσμα παρατηρείται μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα  $540 \text{ nm}$  ( $k_{\text{obs}} = 6.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) και ένας ώμος περίπου στα  $300 \text{ nm}$  ( $k_{\text{obs}} = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ).



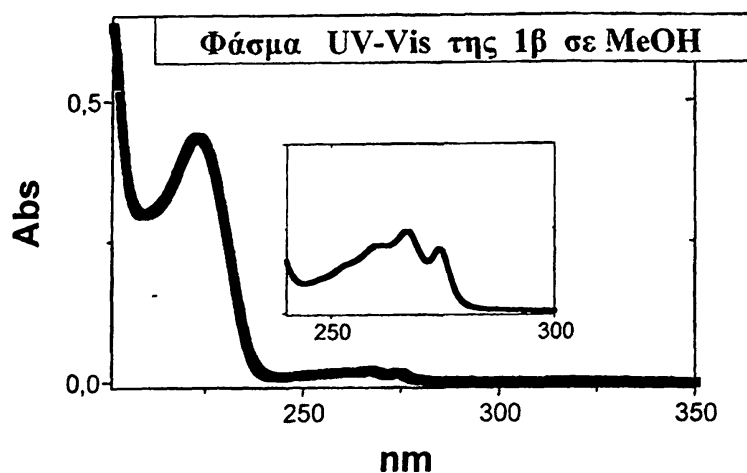
Σχήμα 3.30: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $PhCH_2SiMe_3$  σε ατμόσφαιρα  $O_2$  ( $n\text{-BuCl}$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■0.2  $\mu\text{s}$ , ●1.9  $\mu\text{s}$ )

### Φωτοχημική μελέτη της $1\beta$



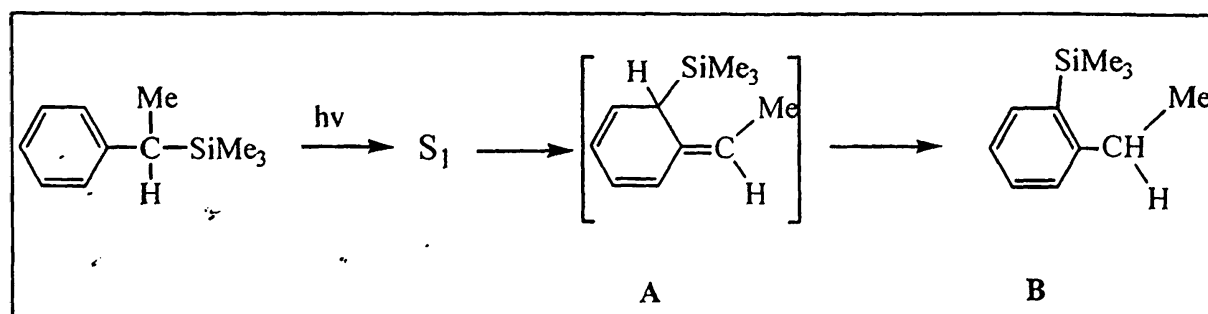
**Φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της  $1\beta$  σε  $MeOH$  (το ίδιο είναι και σε  $MeCN$  και σε κυκλοεξάνιο) παρουσιάζει μια κορυφή με  $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.38$  που αποδίδεται στην  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) και μια κορυφή με  $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 3.74$  που αποδίδεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) σε συμφωνία με την ανάλυση που ήδη έγινε για το φάσμα της  $1\alpha$ ..





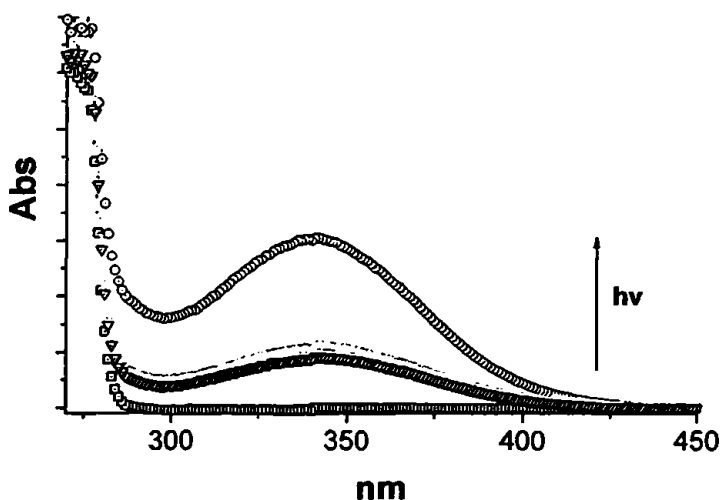
Έτσι σε σύγκριση με το με το νεοπέντυλοβενζόλιο (βλ. Πίνακα 3-4) η  $S_1$  της **1β** είναι μετατοπισμένη κατά **8 nm** (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά **3.3 kcal/mol**) ενώ η  $S_2$  κατά **12 nm** (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά **7.3 kcal/mol**).

**Φωτοβόληση και μελέτη UV.** Μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **1β** σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm. Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (βλ. §4.8 Πείραμα 7) τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (330-350 nm) με  $\lambda_{max} \sim 340$  nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται και παρακάτω στο Σχήμα 3.32, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης. Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** που παράγεται μέσω μιας τύπου Photo-Fries 1,3 σίλλυλο-μετάθεση (βλ. Σχήμα 3.31).



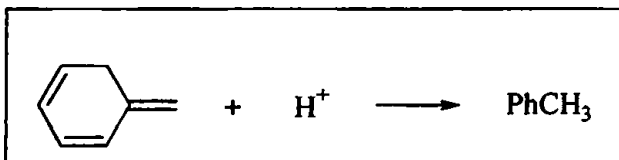
Σχήμα 3.31: Τύπου photo-Fries 1,3 σίλλυλο μετάθεση της ένωσης **1β**

Ο σχηματισμός παρόμοιων ενδιάμεσων έχει μελετηθεί με UV, NMR, παλμική φωτόλυση laser και GC-MS για βενζυλοσιλάνια <sup>31αβ</sup>, δισιλάνια<sup>69</sup>, και κυκλικά σίυλο παράγωγα<sup>31γ</sup> μέχρι τώρα όμως κυρίως σε απαερωμένα διαλύματα (βλ. §2.13 σελ.34). Έτσι η εμφάνιση της ευρείας κορυφής που παρατηρήθηκε σε φωτοβολημένα διαλύματα σίυλο παραγών στην περιοχή 300 – 400 nm αποδόθηκε στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο.

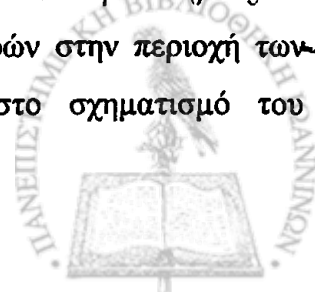


Σχήμα 3.32: Φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης PhCHMeSiMe<sub>3</sub> (μη-απαερωμένο διάλυμα σε MeCN) σε διάφορους χρόνους φωτοβόλησης (■ 0 min, ▼ 2 min ▲ 3 min, ◆ 15 min)

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<sup>70</sup>:



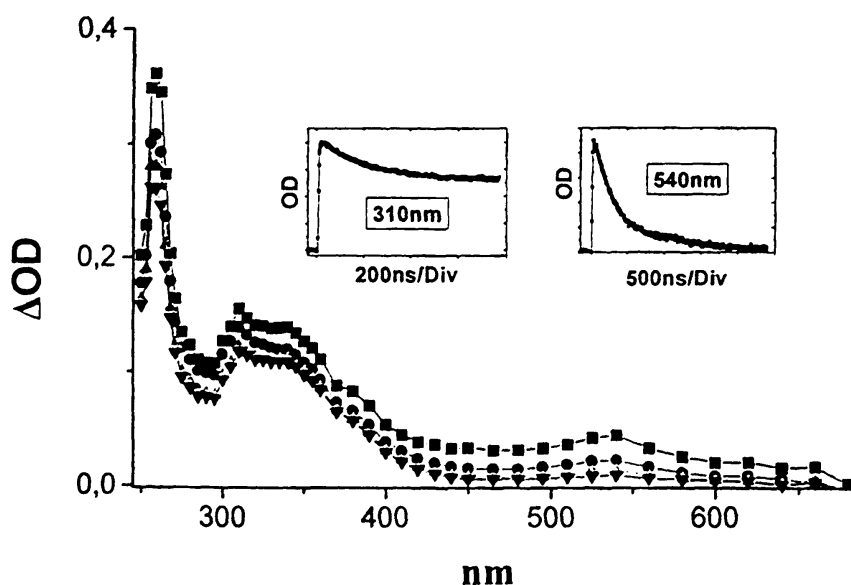
**Φωτοβόληση και μελέτη με NMR.** Κατά τη φωτοβόληση μη-απαερωμένου διαλύματος της ένωσης 1β σε CD<sub>3</sub>CN (παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται σε κυκλοεξάνιο) με λάμπα 254 nm για 25 min περίπου (βλ. §4.8 Πείραμα 7) παρατηρούμε, στο φάσμα NMR, την εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων ( $\delta = 4.8-6.3$  ppm) που αποδίδονται στο σχηματισμό του



κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου A. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται μετά την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl).

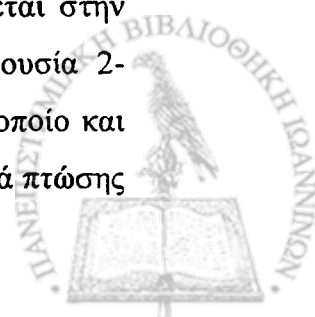
Επιπλέον εμφανίζονται και βενζυλικά υδρογόνα που θα μπορούσαν να αποδοθούν στην ένωση B.

**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση διαλύματος της ένωσης **1β** σε MeCN υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> με laser 266nm (βλ. §4.11 Πείραμα 19a) το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό του laser παρουσιάζει κορυφές με  $\lambda_{\max}$  260 nm, 310 nm, μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 330-350 nm με  $\lambda_{\max} \sim 335$  nm (ίδια με την απορρόφηση που εμφανίζεται και στο φάσμα steady state UV φωτοβολημένου διαλύματος της ένωσης που φαίνεται στο σχήμα 3.32) και μια πιο ασθενή και ευρεία απορρόφηση με  $\lambda_{\max} = 540$  nm.



Σχήμα 3.33: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης PhCHMeSiMe<sub>3</sub> σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.24 μs, ● 0.74 μs, ▲ 1.2 μs, ▼ 1.7 μs) και τα κινητικά προφίλ στα 310 nm και 540 nm.

Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Όταν το πείραμα γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> η απορρόφηση αυτή δεν εμφανίζεται, ενώ σε γρήγορα χρονικά παράθυρα καταγράφεται η σταθερά μείωσης της απορρόφησης στα 430 nm  $k_{\text{obs}} = 1.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Από το γεγονός αυτό και σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία<sup>31a, 71a</sup>, η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στην τριπλή διηγεμένη κατάσταση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το πείραμα παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου ως αποσβέστη τριπλής (βλ. §4.11 Πείραμα 19δ) από το οποίο και υπολογίζεται η σταθερά απόσβεσης στα 540 nm  $k_q = 8.49 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και η σταθερά πτώσης

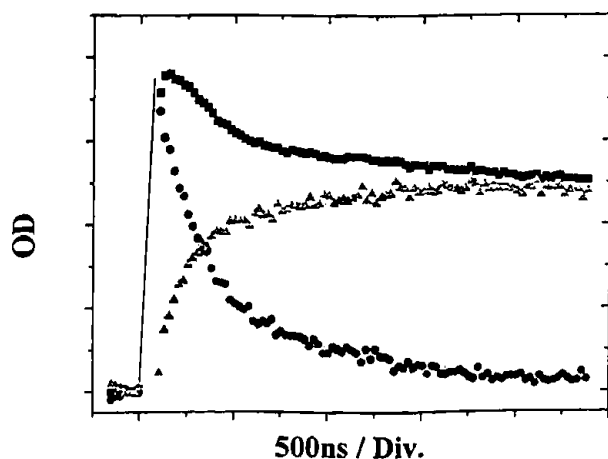
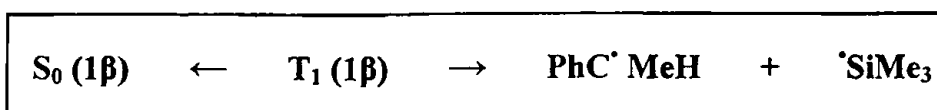




της τριπλής  $k_0 = 2.08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Η σταθερά πτώσης της τριπλής (απαλλαγμένη από την επίδραση της T-T annihilation) υπολογίζεται από το πείραμα 19β με μεταβλητή ένταση παλμού  $k_0 = 3.50 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (τιμή παρόμοια με αυτή που όπως ήδη είδαμε υπολόγισε ο Hiratsuka για το  $\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$ ) απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 2.8 \text{ }\mu\text{s}$ .

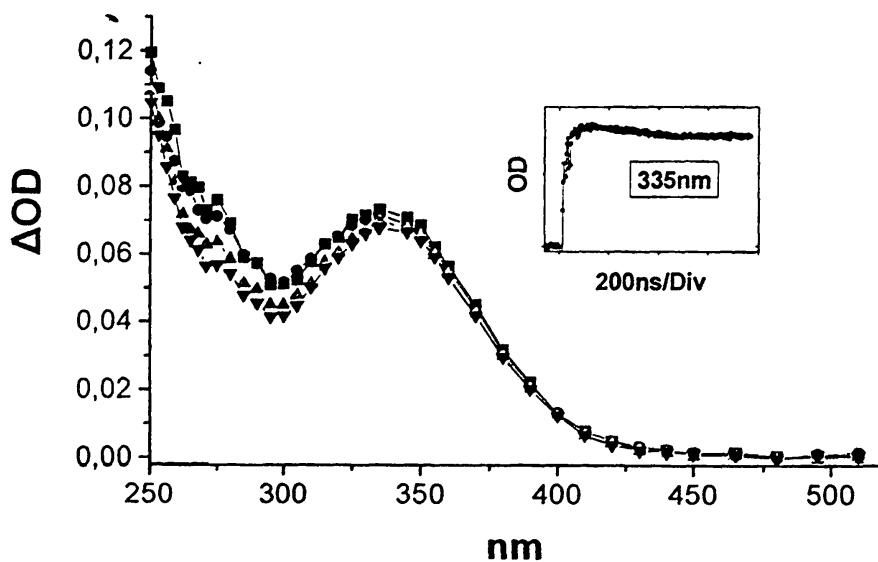
Οι απορροφήσεις στα 260 nm και 310 nm αποδίδονται, όπως και για τη 1α στην βενζυλικού τύπου ρίζα 1β<sup>\*</sup> σε συμφωνία με το φάσμα της ρίζας που αναπαράγεται και με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυσης  $\lambda_{\text{max}}$  : 260 nm και 315 nm (βλ. §4.12 Πείραμα 22 και Παράρτημα, φάσμα Π.10). Να σημειώσουμε ότι οι κορυφές στα 260 nm και 310 nm δεν παρατηρούνται όταν το πείραμα γίνεται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ .

Από τη βιβλιογραφία<sup>31a</sup> είναι γνωστό ότι η απορρόφηση της τριπλής παρόμοιων μορίων ( $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$ ) ξεκινά από τα 300 nm περίπου. Στα 310 nm λοιπόν παρατηρούμε την μείωση της απορρόφησης της τριπλής ενώ ταυτόχρονα πρέπει να αυξάνεται και απορρόφηση της παραγόμενης ρίζας. Όντως αν από το κινητικό προφίλ στα 310 nm αφαιρέσουμε το κινητικό προφίλ στα 540 nm (όπου παρακολουθούμε την πτώση της τριπλής) 'αποκαλύπτεται' ένα κινητικό που περιγράφει την αύξηση της απορρόφησης της ρίζας (βλ. Σχήμα 3.34) με  $k_{\text{obs}}(\uparrow) = 1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι ίδια με την αντίστοιχη σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής, όπως αυτή καταγράφεται στα 540 nm γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η παραγωγή της ρίζας λαμβάνει χώρα μέσω της τριπλής διηγερωμένης κατάστασης:



Σχήμα 3.34: Κινητικό προφίλ που περιγράφει την αύξηση της απορρόφησης της ρίζας (▲) όπως προκύπτει από την αφαίρεση του κινητικού στα 540 nm (●) από το κινητικό στα 310 nm (■)

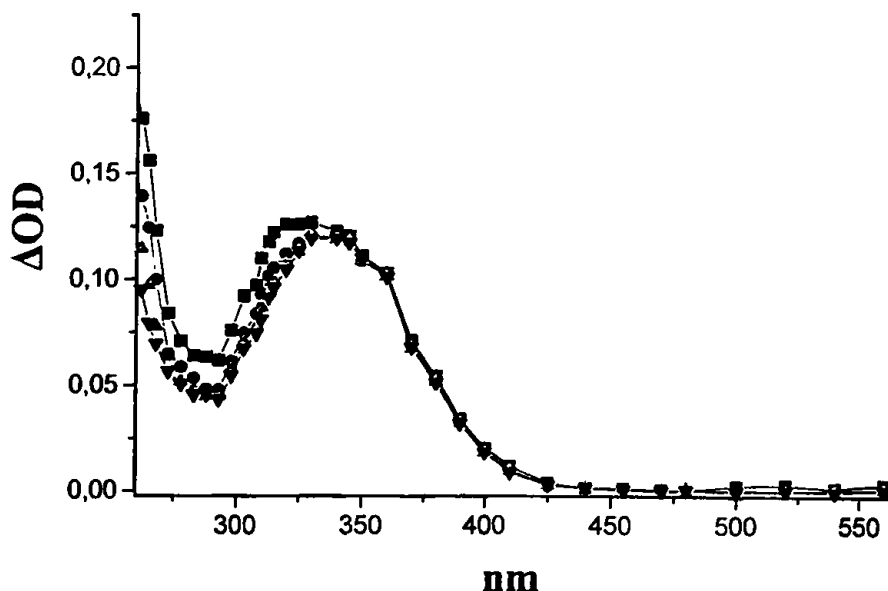
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 330-350 nm, που σε συμφωνία με τη μελέτη UV αλλά και τη βιβλιογραφία<sup>31</sup> αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A (βλ. Σχήμα 3.31), παρουσιάζεται ακόμη και σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>. Παρακολουθώντας την απορρόφηση στα 335 nm (σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>, βλ. Σχήμα 3.35) διαπιστώνουμε ότι ο σχηματισμός του ενδιαμέσου αυτού φαίνεται να λαμβάνει χώρα ‘μέσα στον παλμό’ δηλαδή σε χρόνους της τάξης των 3 ns. Η ταχύτητα (σε σύγκριση με την πτώση της τριπλής), αυτή παραγωγή του ενδιαμέσου, μας οδηγεί στο συμπέρασμα, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία<sup>31γ</sup>, ότι ο σχηματισμός του δεν λαμβάνει χώρα μέσω της τριπλής, αλλά μάλλον μέσω της απλής διηγευμένης κατάστασης όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο για μια τύπου Photo-Fries μετάθεση (βλ. §2.14γ).



Σχήμα 3.35: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης PhCHMeSiMe<sub>3</sub> O<sub>2</sub> (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.24 μs, ● 0.61 μs, ▲ 0.93 μs, ▼ 1.68 μs) και το κινητικό προφίλ στα 335 nm.

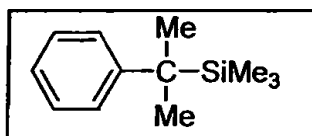
Ενδεικτικό είναι ότι η ευρεία αυτή απορρόφηση καταγράφεται και στο φάσμα παρουσία αποσβέστη τριπλής (βλ. §4.11 Πείραμα 19γ) ενώ αντίθετα, η συνεισφορά της απορρόφησης της ρίζας στα 310 nm στην παρατηρούμενη απορρόφηση είναι αμελητέα. Μόνο στο γρήγορο χρονικό παράθυρο των 0.62 μs το μικρό, προφανώς, ποσοστό της που πρόλαβε να παραχθεί από την τριπλή πριν αυτή αποσβεστεί πλήρως, προκαλεί μια μικρή διεύρυνση της απορρόφησης (βλ. Σχήμα 3.36).





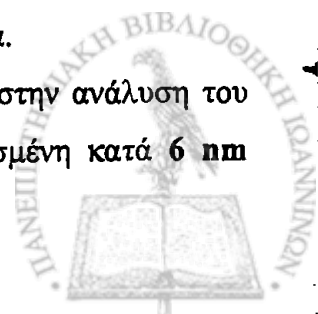
Σχήμα 3.36: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης PhCHMeSiMe<sub>3</sub> παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (MeCN, N<sub>2</sub>) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 0.62 μs, ● 3.1 μs, ▲ 8.8 μs, ▼ 17.4 μs)

### Φωτοχημική μελέτη της 1γ

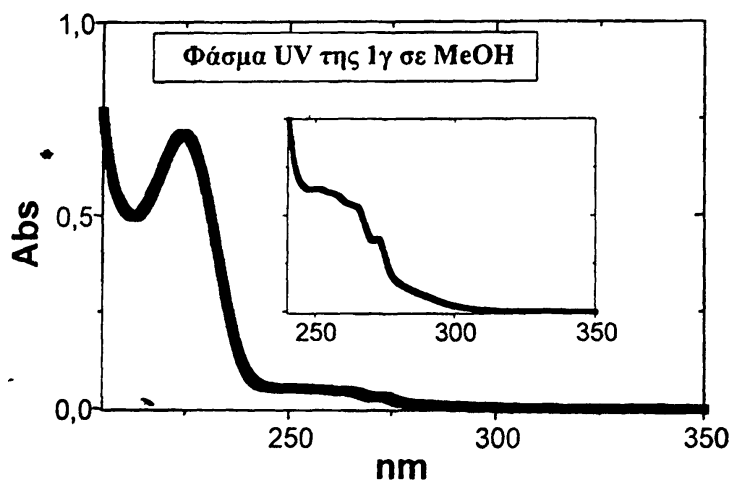


**Το φάσμα απορρόφησης UV** Το φάσμα απορρόφησης της 1γ σε MeOH (το ίδιο είναι και σε MeCN και σε κυκλοεξάνιο) παρουσιάζει ώμο (Sh) με  $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 2.81$  που αποδίδεται στην  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) και μια κορυφή με  $\lambda_{\max} = 225 \text{ nm}$  με  $\log \epsilon = 3.95$  που αποδίδεται στην  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) σε συμφωνία με την ανάλυση του φάσματος 1α.

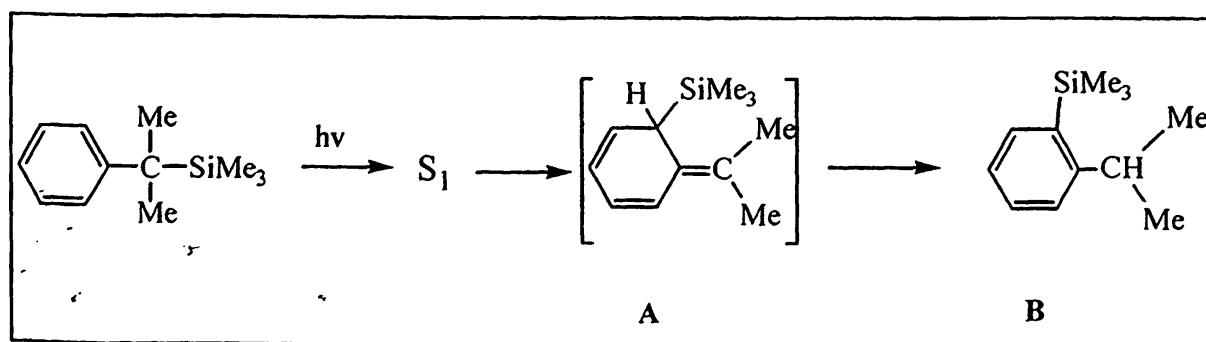
Σε σύγκριση με το με το νεοπέντυλοβενζόλιο (βλ. Πίνακα 3-4 στην ανάλυση του φάσματος UV της 1α) η απορρόφηση της  $S_1$  της 1γ είναι μετατοπισμένη κατά 6 nm



(δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 2.5 kcal/mol) ενώ της  $S_2$  κατά 14 nm (δηλαδή σταθεροποιημένη κατά 8.4 kcal/mol). Για την εξήγηση της επίδρασης αυτής της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας βλ. §3.6.



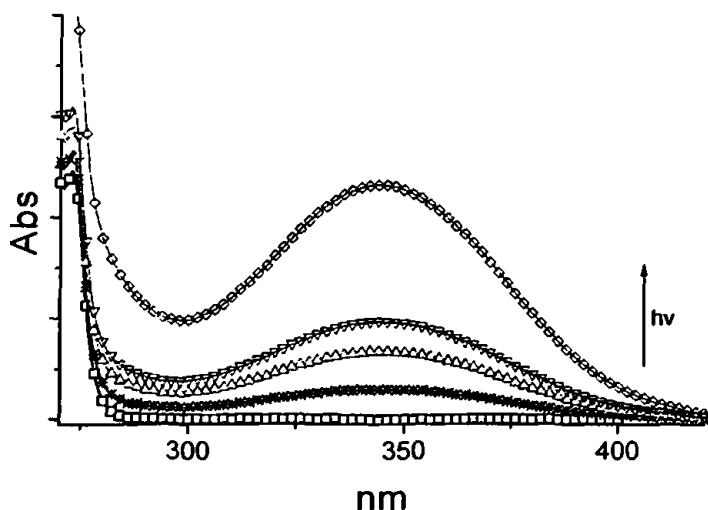
**Φωτοβόληση και μελέτη με UV.** Μη απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **1γ** σε MeCN φωτοβολείται με λάμπα 254 nm (βλ. §4.8 Πείραμα 8). Παρακολουθούμε, με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης (330-350 nm) με  $\lambda_{\text{max}} \sim 345$  nm η ένταση της οποίας, όπως φαίνεται και παρακάτω στο Σχήμα 3.38, αυξάνει με το χρόνο φωτοβόλησης. Η απορρόφηση αυτή, όπως και στη **1β** αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** (βλ. Σχήμα 3.37).



Σχήμα 3.37: Τύπου Photo-Fries μετάθεση για την ένωση **1γ**

Όπως και στην **1β** έτσι κι εδώ παρατηρήθηκε εξαφάνιση της ευρείας αυτής απορρόφησης στο φάσμα UV με την προσθήκη ίχνους οξέος ( $\text{HCl}$ ) γεγονός που ενισχύει την υπόθεση για το σχηματισμό του ενδιαμέσου **A**.





Σχήμα 3.38: Φάσμα υπεριώδους-ορατού κατά τη φωτοβόληση της ένωσης  $\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$  (μη-απαερωμένο διάλυμα σε  $\text{MeCN}$ ) ( $\blacksquare$  0 min,  $*$  1 min,  $\blacktriangle$  1.5 min,  $\blacktriangledown$  2 min,  $\blacklozenge$  12 min)

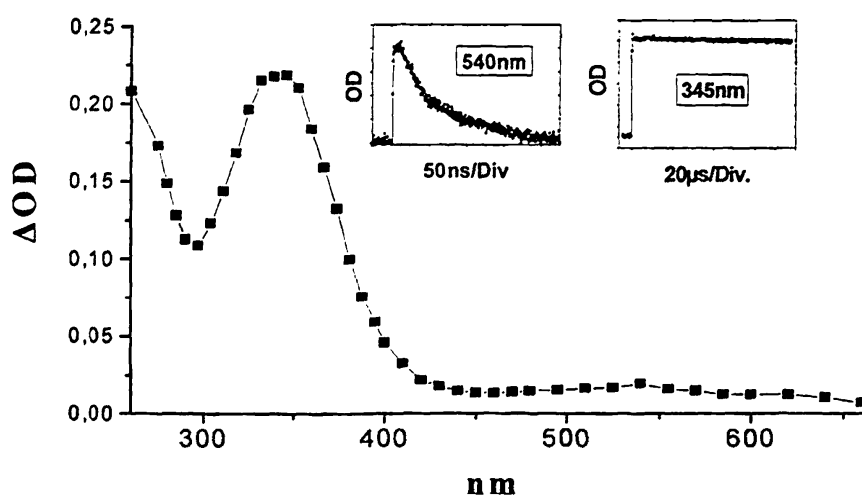
**Φωτοβόληση και μελέτη με NMR.** Κατά τη φωτοβόληση μη-απαερωμένου διαλύματος της ένωσης **1γ** σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  (παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται σε κυκλοεξάνιο) με λάμπα 254 nm για 25 min περίπου (βλ. §4.8. Πείραμα 8) παρατηρούμε, στο φάσμα NMR, την εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων ( $\delta = 5\text{-}6.4$  ppm) που αποδίδονται στο σχηματισμό της ένωσης **A**. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται μετά την προσθήκη ίχνους οξέος ( $\text{HCl}$ ).

Επιπλέον εμφανίζονται και μεθυλικά υδρογόνα που θα μπορούσαν να αποδοθούν στην ένωση **B**.

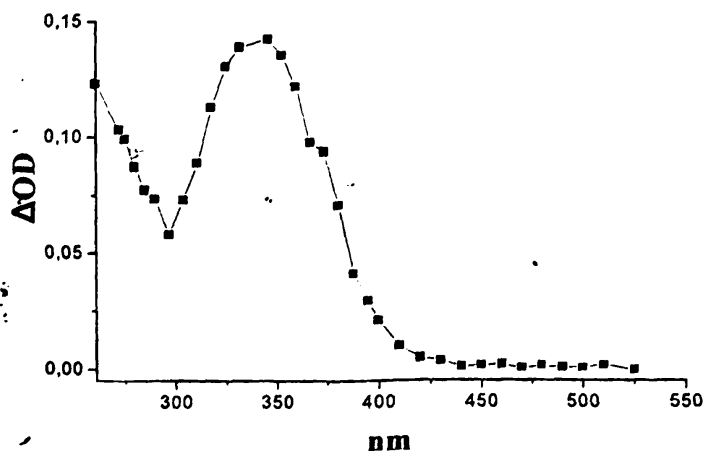
**Παλμική φωτόλυση laser.** Κατά την παλμική φωτόλυση της **1γ** σε  $\text{MeCN}$  (υπό ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ ) με laser 266 nm (βλ. §4.11 Πείραμα 20α) το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζει μια έντονη και ευρεία απορρόφηση (330-350 nm) με  $\lambda_{\text{max}} \sim 340$  nm (ίδια με την απορρόφηση που εμφανίζεται και στο φάσμα UV φωτοβολημένου διαλύματος της ένωσης). Η απορρόφηση αυτή είναι *αμετάβλητη* με το χρόνο ακόμη και μετά από 200  $\mu\text{s}$  (μένει ανεπηρέαστη και σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  βλ. Σχήμα 3.40) και αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** (βλ. Σχήμα 3.37). Παρακολουθώντας το φάσμα σε γρήγορους χρόνους διαπιστώνεται ότι η απορρόφηση του κυκλοεξατριενικού ενδιαμέσου **A** εμφανίζεται σε χρόνους συγκρίσιμους με την διάρκεια του παλμού του laser ( $\sim 3$  ns). Το γεγονός ότι η παραγωγή του ενδιαμέσου αυτού είναι λοιπόν τόσο γρήγορη μας οδηγεί στο συμπέρασμα, όπως και για την **1β**, ότι δεν παράγεται

από την τριπλή αλλά μάλλον από την απλή διηγευμένη κατάσταση. Επίσης από πειράματα όπου καταγράφεται η  $\Delta OD$  συναρτήση της έντασης του παλμού (βλ §4.11 Πείραμα 20β) φαίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής του ενδιάμεσου A είναι μονοφωτονική, όπως άλλωστε έχει διαπιστωθεί και από τους *Hiratsuka et al.*<sup>31a</sup>

Επίσης παρατηρείται και μια ασθενής και ευρεία απορρόφηση με  $\lambda_{\max} \sim 540 \text{ nm}$  με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης  $k_{\text{obs}} = 1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  που, όπως και στην 1β, αποδίδεται στην τριπλή. Ενδεικτικό αυτού<sup>31a</sup> είναι το γεγονός ότι η απορρόφηση αυτή δεν εμφανίζεται όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται υπό τις ίδιες συνθήκες σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  ενώ σε γρήγορα χρονικά παράθυρα η σταθερά πτώσης του σήματος στα 440 nm  $k_{\text{obs}} = 1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (διαιρώντας με την συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  στο διάλυμα που για το MeCN είναι 9.1mM) δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$



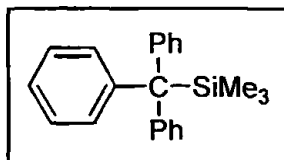
Σχήμα 3.39: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (MeCN)  $\blacksquare$  0.22  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό του laser και τα κινητικά προφίλ στα 345 nm και 540 nm.



Σχήμα 3.40: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  (MeCN)  $\blacksquare$  0.22  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό του laser.



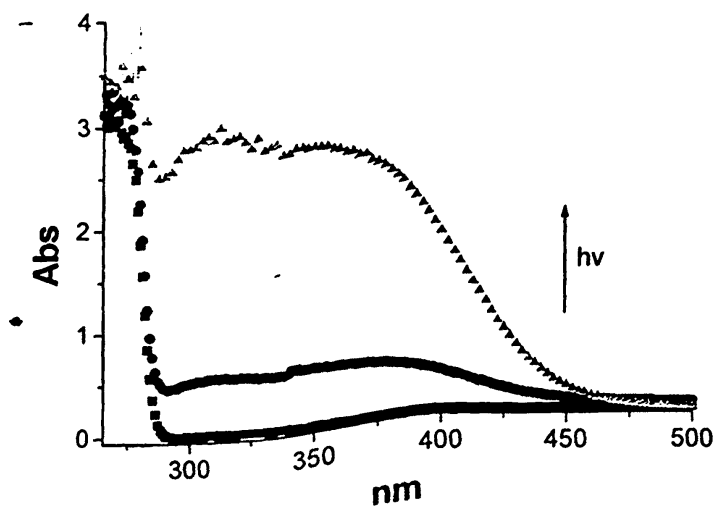
## Φωτοχημική μελέτη της 1δ

Φωτοβόληση και μελέτη με UV και NMR.

Η ένωση 1δ έχει εκτενώς μελετηθεί στη διδακτορική διατριβή του Β.Γεωργακίλα<sup>76</sup>. Διάλυμα της ένωσης, σε διάφορους διαλύτες, είχε φωτοβοληθεί ( $\lambda > 290$  nm) χωρίς να ανιχνευθεί το σήμα της ρίζας  $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  στο ESR όπως θα ήταν αναμενόμενο λόγω της μεγάλης σταθερότητας της<sup>73</sup>. Ο λόγος που δεν κατέστη εφικτή η ανίχνευση της ρίζας ήταν όμως ότι η ίδια η ρίζα απορροφά σε  $\lambda > 300$  nm οπότε με τη φωτοβόληση καταστρεφόταν. Έτσι πρόσφατα ο Δ.Τάσης (αδημοσίευτα αποτελέσματα) φωτοβολώντας με  $\lambda = 254$  nm κατάφερε να καταγράψει το σήμα της ρίζας στο ESR.

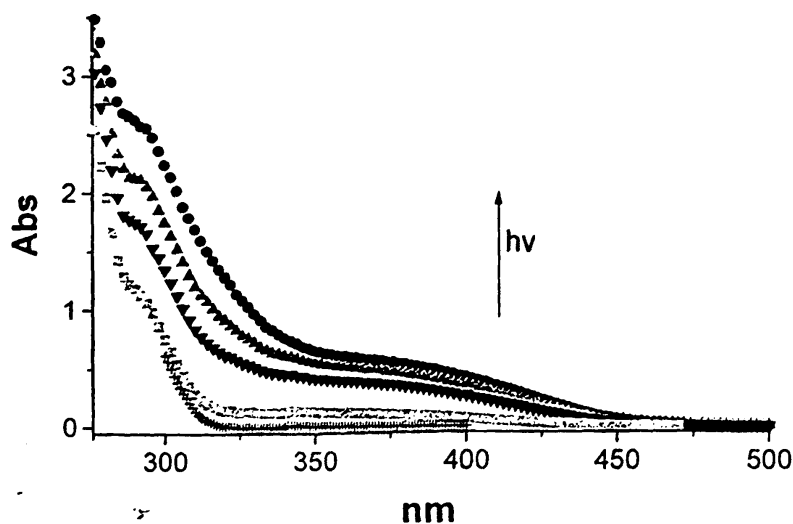
Με τη μέθοδο όμως της παλμικής φωτόλυσης laser το φάσμα που είχε καταγραφεί είχε αποδοθεί κυρίως στη ρίζα 1δ' εμφανίζοντας κορυφή με  $\lambda_{\text{max}} = 338$  nm σε συμφωνία με το φάσμα που αναπαράχθηκε από εμάς και με τη μέθοδο της παλμικής ραδιόλυση σε n-BuCl. ( $\lambda_{\text{max}} = 336$  nm βλ. παρακάτω) Το φάσμα όμως εμφανιζόταν ιδιαίτερος διευρυμένο από 300 – 500 nm γεγονός που δεν είχε καταστεί εφικτό να διευκρινιστεί που οφείλεται.

Κατά τη φωτοβόληση μη απαερωμένου διαλύματος της ένωσης σε κυκλοεξάνιο με λάμπα 254 nm (βλ. §4.8 Πείραμα 9) και καταγράφοντας για διάφορους χρόνους το φάσμα UV παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας πολύ ευρείας απορρόφησης στην περιοχή 300–450 nm.



Σχήμα 3.41: Φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης  $\text{Ph}_3\text{CSiMe}_3$  (μη-απαρωμένο διάλυμα σε κυκλοεξάνιο) σε διάφορους χρόνους φωτοβόλησης (■ 0 min, • 1 min, ▲ 4 min)

Παρόμοια απορρόφηση εμφανίστηκε κι όταν το πείραμα επαναλήφθηκε σε διαλύτη MeCN.



Σχήμα 3.42: Φάσμα υπεριώδους-ορατού της ένωσης  $\text{Ph}_3\text{CSiMe}_3$  (μη-απαρωμένο διάλυμα σε MeCN) σε διάφορους χρόνους φωτοβόλησης (+μη-φωτοβλημένο, ■ 1 min, ▼ 2 min, ▲ 3 min, • 5 min)

Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στη δημιουργία του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου που προκύπτει από την 1,3-μετάθεση της  $\text{SiMe}_3$  ομάδας όπως έχει ήδη περιγραφεί. Έτσι η ευρεία απορρόφηση που είχε παρατηρηθεί στο φάσμα παλμικής φωτόλυσης της ένωσης μπορεί να αποδοθεί σε αυτό το σταθερό ενδιάμεσο.



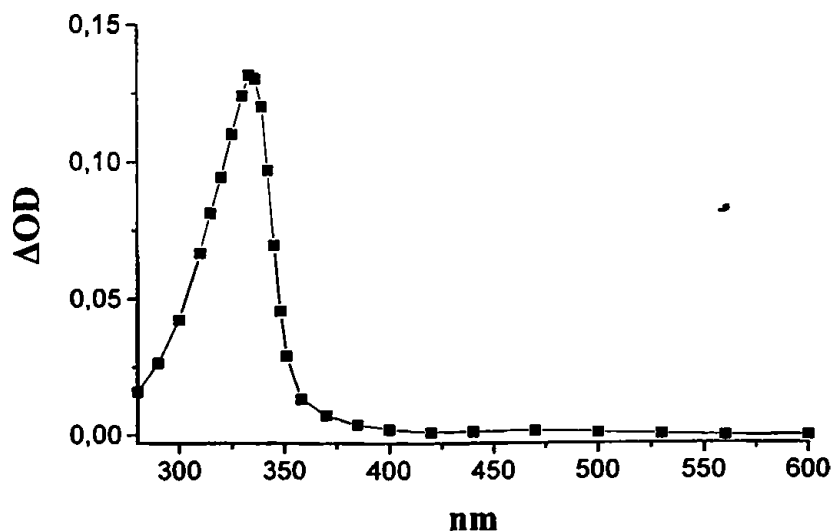


Ο σχηματισμός του ενδιάμεσου αυτού επιβεβαιώνεται και από το φάσμα NMR (βλ. §4.8 Πείραμα 9) φωτοβολημένου διαλύματος της **1δ** σε CD<sub>3</sub>CN στο οποίο εμφανίζονται απορροφήσεις στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων ( $\delta = 4.3-6.4$  ppm).

Καταλήγουμε λοιπόν ότι όπως και η ένωση **1β** (PhCHMeSiMe<sub>3</sub>), έτσι και η **1δ** κατά την φωτοβόλησή της υφίσταται ομόλυση του δεσμού C-Si αλλά και 1,3 μετάθεση της SiMe<sub>3</sub> ομάδας.

**Παλμική ραδιόλυση.** Κατά την παλμική ραδιόλυση διαλύματος της ένωσης **1δ** σε n-BuCl σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (βλ. §4.12 Πείραμα 24) το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (31.7  $\mu$ s) εμφανίζει απορρόφηση με  $\lambda_{\max}$ : 336 nm ( $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδεται στην τριφαινυλομεθυλική ρίζα.

Όταν η ακτινοβόληση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η σταθερά πτώσης του σήματος είναι  $k_{\text{obs}} = 4.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  τιμή πολύ κοντά σε αυτή που σε MeCN μέτρησε και Β.Γεωργακίλας ( $k_{\text{obs}} = 5.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ )<sup>7δ</sup>.



Σχήμα 3.43: Το φάσμα της Ph<sub>3</sub>C• όπως αυτό καταγράφεται από την Παλμική Ραδιόλυση της ένωσης Ph<sub>3</sub>CSiMe<sub>3</sub> σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> (n-BuCl) ■ 31.7  $\mu$ s μετά τον παλμό.



Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι απορροφήσεις των ριζικών ενδιάμεσων για μερικές από τις ενώσεις 1-3 όπως καταγράφηκαν με τις μεθόδους παλμικής φωτόλυσης laser και παλμικής ραδιόλυσης.

Πίνακας 3-5: Απορροφήσεις ριζικών ενδιάμεσων. (Υπογραμμισμένες είναι οι πιο έντονες κορυφές  
br: ευρεία απορρόφηση, sh: ώμος, w: ασθενείς απορροφήσεις.)

Ένωση	LFP	PR	
	Βενζυλικού τύπου ρίζα (nm)	Βενζυλικού τύπου ρίζα (nm)	Κατιονική ρίζα (nm)
$\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	<u>255</u>	<u>260</u>	310
	310	314	540(br)
$\text{PhHMeSiMe}_3$	<u>260</u>	<u>260</u>	-
	310	315	-
$\text{PhMe}_2\text{SiMe}_3$	-	<u>265</u>	-
	-	305	-
	-	320	-
	-	~380(w, br)	-
$\text{Ph}_3\text{CSiMe}_3$	338 <sup>7b</sup>	336	-
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	-	325	<u>380</u>
	-	-	470(sh) 620(br)
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$	-	-	<u>320</u> 510(br)
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	<u>345</u>	<u>340</u>	<u>390</u>
	540(w)	~540(br)	460(sh) 640(br)
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	<u>345</u>	<u>340</u>	<u>410</u>
	540(w)	540(br)	470(sh) 660(br)
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	315	310	<u>390</u>
	-	-	620(br)
$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	327	320	<u>400</u>
	-	-	640(br)



Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι χρόνοι ζωής της τριπλής διηγευμένης κατάστασης ( $\tau_T$ ,  $\mu\text{s}$ ) των παραγώγων της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης όπως υπολογίστηκαν από τα πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού

Πίνακας 3-6: Χρόνοι ζωής της τριπλής διηγευμένης κατάστασης ( $\tau_T$ ,  $\mu\text{s}$ ) των παραγώγων της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης

	Ένωση	$\tau_T$
2 $\gamma$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	5
2 $\beta$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	10
2 $\alpha$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	11
2 $\alpha'$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$	21
3 $\gamma$	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	13
3 $\beta$	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	21
3 $\alpha$	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	23



**ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**  
**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### 3.6 Ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης

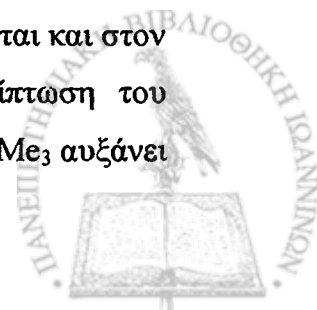
Από την ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης ενός συστήματος αντλούμε χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση και το ενεργειακό περιεχόμενο των διηγεμένων καταστάσεων αλλά και για το ρόλο των διαφόρων υποκαταστατών που υπάρχουν στο σύστημα στηριζόμενοι στην ανάλυση που έχει γίνει στο Θεωρητικό μέρος (βλ. §2.9 σελ. 25).

#### Βενζυλοσιλάνια

Πίνακας 3-7: Επίδραση των υποκαταστατών X στο UV φάσμα των παραγώγων του βενζολίου Ph-X

Ένωση	X	Σταθεροποίηση της $S_1(\pi, \pi^*)$ kcal/mol (έναντι του <u>1α</u> )	Σταθεροποίηση της $S_2(\pi, \pi^*)$ kcal/mol (έναντι του <u>1α</u> )
(Νεοπεντυλοβενζόλιο) <b>1α'</b>	-CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	-	-
<b>1α</b>	-CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	3.7	6.7
<b>1β</b>	-CHMeSiMe <sub>3</sub>	3.3	7.3
<b>1γ</b>	-C(Me) <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	2.5	8.4
<b>4</b> <sup>76</sup>	-C(Ph) <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		13.3

Η υποκατάσταση στο βενζολικό δακτύλιο με τις SiMe<sub>3</sub>-άλκυλο ομάδες οδηγεί σε μία βαθυχρωμική μετατόπιση (βλ. Πίνακα 3-4 στην ανάλυση του UV της **1α**) τόσο την  $S_2(\pi, \pi^*)$  όσο και την  $S_1(\pi, \pi^*)$ . Το γεγονός αυτό φανερώνει μια μείωση της ενέργειας της  $\pi, \pi^*$  διέγερσης στα βενζυλοσιλάνια σε σχέση με το νεοπέντυλοβενζόλιο όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα. Το φαινόμενο αυτό έχει ήδη αναλυθεί για την περίπτωση του PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>66,74-76</sup>. Όπως ήδη έχει εκτεθεί στην §2.13 (σελ 32), η ομάδα CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> αυξάνει



ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου  $\pi$  μοριακού τροχιακού του αρωματικού συστήματος λόγω του +I επαγωγικού της φαινομένου και λόγω του +M υπερσυζυγιακού της φαινομένου αλληλεπιδρά με το  $\pi$ -σύστημα ( $\sigma$ - $\pi$  συζυγία). Αντίθετα το ενεργειακό επίπεδο του  $\pi^*$  τροχιακού φαίνεται να επηρεάζεται πολύ λιγότερο<sup>76</sup> με συνέπεια να μειώνεται συνολικά η ενέργεια της  $\pi, \pi^*$  διέγερσης, διαδικασία που καταχρηστικά περιγράφουμε ως 'σταθεροποίηση' της αντίστοιχης διηγερμένης κατάστασης.

### Παράγωγα βενζοφαινόνης

Από τα φάσματα απορρόφησης των υποκατεστημένων βενζοφαιονών **2α-γ** και **2α'-γ'** είναι εμφανές ότι η προσθήκη ακυλο-τριμέθυλο-σίλυλο υποκαταστατών στην *para* θέση προκαλεί βαθυχρωμική μετατόπιση στην απορρόφηση της  $S_2(\pi, \pi^*)$  διηγερμένης κατάστασης. Η βαθυχρωμική μετατόπιση όπως είναι γνωστό, οφείλεται στην ελάττωση της ενεργειακής διαφοράς  $S_0, S_2$  που για ευκολία αναφέρεται ως 'σταθεροποίηση' της  $S_2$ . Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται αναλυτικά, η σταθεροποίηση που επιφέρει ο κάθε υποκαταστάτης και η μετατόπιση στην απορρόφηση της διέγερσης  $S_2(\pi, \pi^*)$ .

Πίνακας 3-8: Επίδραση των υποκαταστατών X στο UV φάσμα των παραγώγων της βενζοφαινόνης 4-X-PhCOPh

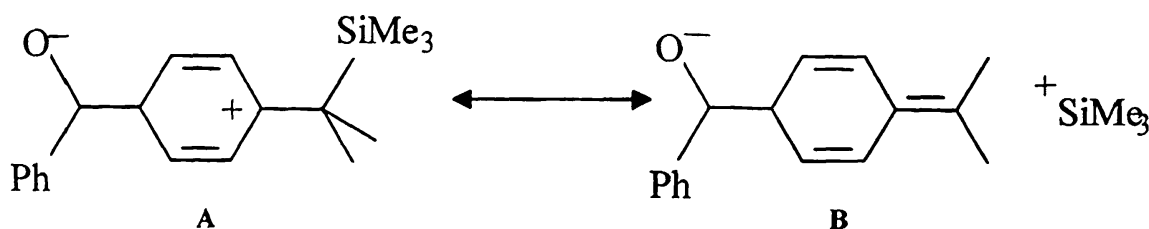
	X	Βαθυχρωμική μετατόπιση (nm) της $S_2(\pi, \pi^*)$ έναντι της βενζοφαινόνης	Σταθεροποίηση της $S_2(\pi, \pi^*)$ kcal/mol έναντι της βενζοφαινόνης
	CH <sub>3</sub> -	5	2.2
<b>2α'</b>	(Me <sub>3</sub> C)CH <sub>2</sub> -	7.5	3.3
<b>2α</b>	(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub> -	27.5	11.2
<b>2β'</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	5.5	2.4
<b>2β</b>	(Me <sub>3</sub> Si)CHMe-	28.5	11.6
<b>2γ'</b>	Me <sub>2</sub> CH-	5	2.2
<b>2γ</b>	(Me <sub>3</sub> Si)CMe <sub>2</sub> -	30.5	12.3

Η εισαγωγή μιας μεθυλομάδας στην *para* θέση της βενζοφαινόνης σταθεροποιεί ελαφρά την  $S_2(\pi, \pi^*)$  κατάσταση (κατά 2.2 kcal/mol) ως προς την  $S_0$ , δηλαδή παρατηρείται μείωση της ενέργειας  $S_0 \rightarrow S_2$  σε σχέση με την αντίστοιχη στη βενζοφαινόνη. Παρόμοια σταθεροποίηση προκαλούν οι αίθυλο και ισοπρόπυλο ομάδες. Όπως έχει εκτεθεί και στο Θεωρητικό μέρος (βλ. §2.9, Σχ. 2.7, 2.8) η επίδραση της μεθυλομάδας οφείλεται κυρίως στο

επαγωγικό της φαινόμενο και εν μέρει στο υπερσυζυγιακό φαινόμενο των υδρογόνων της. Στην  $\pi, \pi^*$  διηυερμένη κατάσταση ο άνθρακας του καρβονυλίου μιας βενζοφαινόνης παρουσιάζεται 'πλούσιος' σε ηλεκτρόνια, σε αντίθεση με τον αρωματικό δακτύλιο, πολύ περισσότερο απ' ότi στη βασική κατάσταση, με συνέπεια ένας δότης ηλεκτρονίων στην *para*-θέση της βενζοφαινόνης να σταθεροποιεί επαγωγικά και υπερσυζυγιακά περισσότερο την  $S_2 (\pi, \pi^*)$  από τη βασική κατάσταση μειώνοντας δηλαδή την ενεργειακή διαφορά  $\pi, \pi^*$ .

Συγκρίνοντας στη συνέχεια την επίδραση των υποκαταστατών της βενζοφαινόνης στην **2a** ((Me<sub>3</sub>Si)CH<sub>2</sub>-) και στην **2a'** ((Me<sub>3</sub>C)CH<sub>2</sub>-) και την σταθεροποίηση που αυτοί επιφέρουν στην ( $\pi, \pi^*$ ) διέγερση (11.2 και 3.3 kcal/mol αντίστοιχα) φαίνεται ότι η ύπαρξη του πυριτίου στη θέση του άνθρακα προκαλεί ιδιαίτερα μεγάλη σταθεροποίηση της  $S_2(\pi, \pi^*)$  κατάστασης. Η ερμηνεία του φαινομένου θα μπορούσε ανάλογα να βασιστεί στο επαγωγικό και στο υπερσυζυγιακό φαινόμενο του υποκαταστάτη. Το Si ως πιο ηλεκτροθετικό από το C επιβάλλει αυξημένο επαγωγικό φαινόμενο +I στον υποκαταστάτη CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>77a</sup>. Οι σταθερές Hammet δείχνουν τον ελαφρώς αυξημένο χαρακτήρα δότη της -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ομάδας σε σχέση με την CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (βλ. Πίνακα 3.3 σελ.78). Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο β-φαινόμενο πυριτίου που έχει ήδη αναλυθεί στο θεωρητικό μέρος (βλ. §2.13).

Ανάλογη επίδραση από το 'β-silicon effect' αναμένεται και στη βασική κατάσταση του μορίου λόγω της ύπαρξης μιας πολικής δομής συντονισμού όπως φαίνεται στο σχήμα 3.44, η οποία θα μπορούσε να σταθεροποιηθεί υπερσυζυγιακά από την ομάδα SiMe<sub>3</sub>.



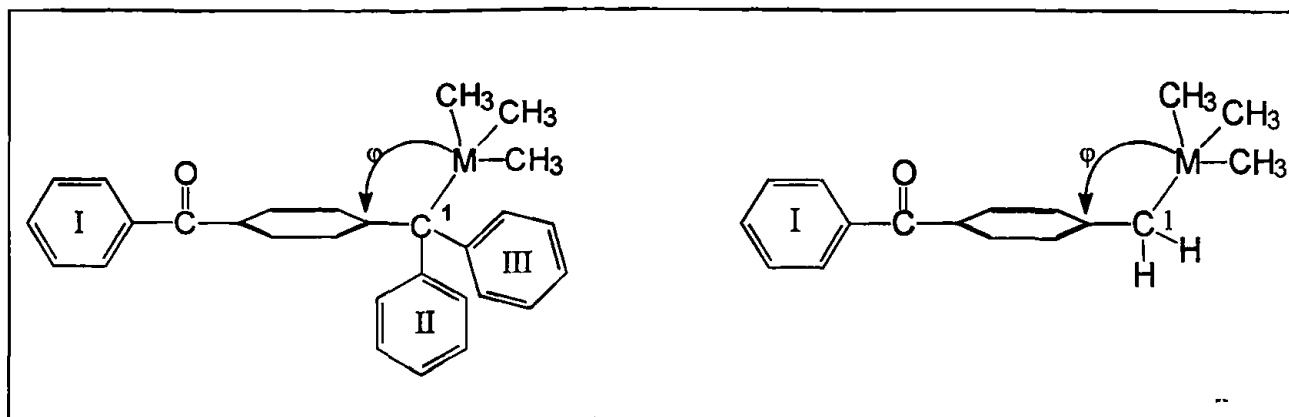
Σχήμα 3.44

Μάλιστα όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία η -SiMe<sub>3</sub> σε β-θέση σταθεροποιεί ένα καρβοκατιόν κατά 29-38 kcal/mol<sup>28γ,δ</sup>, ενώ μια ρίζα κατά 2.6-2.8 kcal/mol<sup>28β</sup>. Στη συγκεκριμένη όμως περίπτωση, η συμμετοχή της δομής που σταθεροποιείται στη βασική κατάσταση είναι πολύ μικρή και ανάλογα μικρή αναμένεται να είναι και η σταθεροποίηση της βασικής κατάστασης.

Η επίδραση του πυριτίου αναμένεται να είναι αποτελεσματική στην περίπτωση που ο δεσμός C-Si είναι κάθετος στο επίπεδο του π-συστήματος λόγω μεγιστοποίησης του



υπερσυζυγιακού φαινομένου ( $\beta$ -silicon effect). Αυτό όντως επιβεβαιώνεται από την κρυσταλλική δομή των ενώσεων **2a**, **2a'**, **2δ** και **2δ'** (βλ. πειραματικό μέρος §4.15, σελ. 208) για την βασική κατάσταση των μορίων (βλ. Πίνακα 3-9), όπως επίσης και για την τριπλή διηγερμένη κατάστασή τους όπως προκύπτει από θεωρητικούς υπολογισμούς<sup>8γ</sup>.



Σχήμα 3.45 Δομές των ενώσεων **2a**, **2a'**, **2δ** και **2δ'** (M: C ή Si)

	Ένωση	Δίεδρη M-Ph( $\phi$ )	Μήκος δεσμού (Å) C <sup>1</sup> -Ph	Μήκος δεσμού (Å) O-C
<b>2a</b>	$PhCOC_6H_4CH_2SiMe_3$	$89.06 \pm 0.57$	1.50	1.22
<b>2a'</b>	$PhCOC_6H_4CH_2CMe_3$	$85.59 \pm 0.50$	1.50	1.22
<b>2δ</b>	$PhCOC_6H_4C(Ph)_2SiMe_3$	$69.59 \pm 0.89$	1.54	1.22
<b>2δ'</b>	$PhCOC_6H_4C(Ph)_2CMe_3$	$48.63 \pm 2.27$	1.56	1.22

Πίνακας 3-9: Στοιχεία της δομής των ενώσεων **2a**, **2a'**, **2δ** και **2δ'**  
(Δίεδρη ( $\phi$ ): C<sub>ar</sub>-C<sub>ipso</sub>-C<sub>benzyl</sub>-M)

Φαίνεται λοιπόν ότι το  $\beta$ -φαινόμενο πυριτίου 'ενισχύει' την καθετότητα του δεσμού C-Si στο επίπεδο του  $\pi$ -συστήματος αφού η αντικατάσταση του Si με C έχει σαν συνέπεια την απομάκρυνση από την καθετότητα κατά  $\sim 4.4^\circ$  για την **2a'** και κατά  $\sim 41.4^\circ$  για την **2δ'**. να τονίσουμε επίσης ότι η απόκλιση (κατά  $\sim 20.4^\circ$ ) από την καθετότητα στην ένωση **2δ** προφανώς οφείλεται στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που προκαλούν οι δυο ογκώδεις φαινυλομάδες. Αυτό που επίσης όμως οφείλει να παρατηρήσει κανείς είναι πως αν η

συμμετοχή της δομής **B** (βλ. Σχήμα 3.44) ήταν σημαντική θα έπρεπε να ακολουθείται και από αύξηση του μήκους του δεσμού C-O όπως και από μείωση του μήκους του δεσμού C<sup>1</sup>-Ph στις ενώσεις που έχουν Si. Όπως φαίνεται όμως από τις τιμές του πίνακα 3.9 κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η συμμετοχή της δομής **B**, και άρα και η σταθεροποίηση της βασικής κατάστασης από το β-φαινόμενο πυριτίου φαίνεται να μην είναι τόσο σημαντική.

Αντίθετα με την S<sub>2</sub> (π,π\*), η S<sub>1</sub> (n,π\*) κατάσταση φαίνεται να μην επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την ύπαρξη του Si στον υποκαταστάτη. Η απορρόφηση που οφείλεται στην διέγερση S<sub>1</sub> (n,π\*) εμφανίζεται σε όλα τα παράγωγα της βενζοφαινόνης περίπου στα 345 nm ανεξάρτητα με το αν υπάρχει Si στον υποκαταστάτη ή όχι. Στην <sup>1</sup>n,π\* κατάσταση, όπως είδαμε και στο Θεωρητικό μέρος (βλ. §2.9 σελ.25) ο άνθρακας της καρβονυλομάδας όπως και ο αρωματικός δακτύλιος, εμφανίζονται 'πλούσιοι' σε ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα ένας δότης ηλεκτρονίων, όπως η ομάδα CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, να αποσταθεροποιεί ελαφρώς την κατάσταση αυτή, δηλαδή να παρατηρείται μια μικρή αύξηση της ενέργειας της S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> διέγερσης, σε σχέση με αυτή της βενζοφαινόνης. Αυτό άλλωστε φαίνεται από την μικρή υπηχρωμική μετατόπιση της n,π\* κατάσταση που εμφανίζεται σε όλα τα παράγωγα σε σχέση με την ίδια την βενζοφαινόνη της οποίας η απορρόφηση εμφανίζεται στα 350 nm (αποσταθεροποίηση κατά ~1 kcal/mol). Η αμελητέα επίδραση της CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ομάδας ίσως μπορεί να αποδοθεί στο ότι i) η ομάδα αυτή βρίσκεται μακριά από την C=O (άρα μικρό +I) και ii) το n τροχιακό της C=O είναι κάθετο στο π-σύστημα με συνέπεια να μην μπορεί να αλληλεπιδράσει μ' αυτό (άρα μικρό +M).

### Παράγωγα ακετοφαινόνης

Πίνακας 3-10: Επίδραση των υποκαταστατών X στο UV φάσμα των παραγώγων της ακετοφαινόνης  
p-X-PhCOMe

	X	Βαθυχρωμική μετατόπιση (nm) έναντι της ακετοφαινόνης	Σταθεροποίηση της S <sub>3</sub> (π,π*) kcal/mol (έναντι της ακετοφαινόνης)
3α'	CH <sub>3</sub> -	10	4.9
3α	(Me <sub>3</sub> Si)CH <sub>2</sub> -	26	11.9
3β'	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	11	5.3
3β	(Me <sub>3</sub> Si)CHMe-	27	12.3
3γ'	Me <sub>2</sub> CH-	11	5.3
3γ	(Me <sub>3</sub> Si)CMe <sub>2</sub> -	28	12.7



Από τα φάσματα απορρόφησης των υποκατεστημένων ακετοφαινονών 3α-γ και 3α'-γ' είναι εμφανές ότι, όπως αναλύσαμε και για τα παράγωγα των βενζοφαινονών, η υποκατάσταση στην *para* θέση προκαλεί βαθυχρωμική μετατόπιση στην απορρόφηση της ( $\pi, \pi^*$ ) διηγευμένης κατάστασης. Στα φάσματα όμως των παραγώγων της ακετοφαινόνης οι απορροφήσεις των  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ) και  $S_3$  ( $\pi, \pi^*$ ) καταστάσεων φαίνεται να 'συγχωνεύονται' σε μια ευρεία κορυφή (στην περιοχή των 265 nm για τα σίλυλο παράγωγα, όπως έχουμε ήδη δει μελετώντας τις αντίστοιχες ενώσεις (βλ. §3.4, σελ. 88) και στην περιοχή των 245 nm για τα άλκυλο παράγωγα) με το φάσμα της  $S_3$  να κυριαρχεί αφού όπως είδαμε και για την ακετοφαινόνη η απορρόφηση της  $S_3$  έχει πολύ μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης (της τάξης  $10^5$ ) από της  $S_2$  (της τάξης  $5 \times 10^2 - 10^3$ ). Έτσι στον παραπάνω πίνακα καταγράφεται η σταθεροποίηση που επιφέρει ο κάθε υποκαταστάτης και η μετατόπιση στην απορρόφηση ως προς τη  $S_3(\pi, \pi^*)$  διηγευμένη κατάσταση της ακετοφαινόνης (MeCOPh).

Βλέπουμε λοιπόν ότι οι σίλυλο υποκαταστάτες στην *para*-θέση της ακετοφαινόνης προκαλούν μια πολύ μεγαλύτερη βαθυχρωμική μετατόπιση στην απορρόφηση της  $S_3$  ( $\pi, \pi^*$ ), από αυτήν που προκαλούν οι άλκυλο υποκαταστάτες.

Στα παράγωγα της βενζοφαινόνης είδαμε ότι αντίθετα με την  $S_2$  ( $\pi, \pi^*$ ), η  $S_1(n, \pi^*)$  κατάσταση φαίνεται να μην επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την ύπαρξη του Si στον υποκαταστάτη. Αυτό το αποδώσαμε στο γεγονός ότι στην ( $n, \pi^*$ ) κατάσταση ο αρωματικός δακτύλιος εμφανίζεται πλούσιος σε ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα ένας δότης ηλεκτρονίων να αποσταθεροποιεί ελαφρώς την κατάσταση αυτή σε σχέση με τη βασική κατάσταση, δηλαδή να εμφανίζεται μια μικρή αύξηση στην ενέργεια της  $S_0 \rightarrow S_1$  διέγερσης. Είδαμε επίσης, κι έχει αναλυθεί ήδη και στο θεωρητικό μέρος §2.9 (σελ. 25), ότι αυτό φαίνεται να αντανακλάται και στην μικρή υψιχρωμική μετατόπιση (1.2 kcal/mol) της  $n, \pi^*$  κατάστασης που εμφανίζεται σε όλα τα παράγωγα της βενζοφαινόνης (τόσο δηλαδή με άλκυλο όσο και με σίλυλο υποκαταστάτες) σε σχέση με την ίδια την βενζοφαινόνη.

Στα παράγωγα της ακετοφαινόνης αντίστοιχα, αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι άλκυλο υποκαταστάτες προκαλούν μια πολύ μικρή αποσταθεροποίηση της  $n, \pi^*$  κατάστασης κατά  $\sim 0.8$  kcal/mol σε σχέση με την ακετοφαινόνη, ενώ οι σίλυλο υποκαταστάτες μια μεγαλύτερη αποσταθεροποίηση κατά 2.2 kcal/mol.

Συμπερασματικά οι ακετοφαινόνης 3α-γ παρουσιάζουν στο φάσμα UV απορροφήσεις στις περιοχές 265 nm ( $\pi, \pi^*$ ) και 315 nm ( $n, \pi^*$ ).

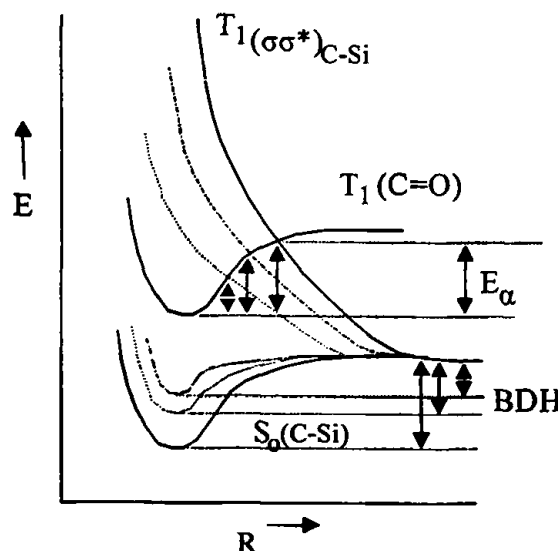


### 3.7 Η ομόλυση και η ενέργεια ομολυτικής διάστασης του δεσμού C-Si.

- Η διαφορά στη δομή των αρυλο-στυλο-ενώσεων **2a-γ** όπως και των **3a-γ** έχει σαν αποτέλεσμα την διαφοροποίηση στην ομολυτική ενέργεια διάσπασης (BDE) του δεσμού C-Si στις ενώσεις αυτές. Όπως φαίνεται παρακάτω και στους πίνακες 3-11, 3-17 όσο αυξάνει η υποκατάσταση στον βενζυλικό άνθρακα τόσο μειώνεται η ενέργεια διάσπασης του δεσμού. Τι συνέπειες όμως μπορεί να έχει το γεγονός αυτό στη φωτοχημική ενεργοποίηση του δεσμού C-Si;

Η φωτοδιάσπαση ενός σ-δεσμού (ομόλυση) κατανοείται γενικώς ως προερχόμενη από τον εποικισμό της απωστικής (*dissociative state*)  $^3\sigma, \sigma^*$ <sub>C-Si</sub> κατάστασης του ίδιου του δεσμού, όπως στην προκειμένη περίπτωση του σ δεσμού C-Si. Με την παλμική φωτόλυση και τα πειράματα απόσβεσης της τριπλής κατάστασης διαπιστώθηκε η διαμεσολάβηση της T<sub>1</sub> κατάστασης. Θα πρέπει συνεπώς η 'πληθυσμοποίηση' της  $^3\sigma, \sigma^*$  να χωρεί μέσω της T<sub>1</sub> κατάστασης. Η T<sub>1</sub> της καρβονυλομάδας μπορεί να θεωρηθεί λοιπόν σαν η 'τοπικά διηγεμένη' κατάσταση (*locally excited*)<sup>8γ</sup>. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα απορρόφησης και φωσφορισμού<sup>7δ</sup>, που είναι τυπικά φάσματα καρβονυλικού χρωμοφόρου, όπως επίσης και από θεωρητικούς υπολογισμούς<sup>8γ</sup>. Η μετάβαση αυτή T<sub>1</sub> →  $^3\sigma, \sigma^*$  είναι η μοναδική που είναι επιτρεπτή λόγω διατήρησης της πολλαπλότητας του spin και συνδέει την T<sub>1</sub> της καρβονυλομάδας, με το δεσμό C-Si. Φαίνεται λοιπόν πως είναι και το σημείο-κλειδί στη μελέτη του μηχανισμού της ενεργοποίησης του δεσμού C-Si. Σύμφωνα με τη θεωρητική ανάλυση που διατύπωσε ο Michl<sup>78α</sup>, η ισχύς ενός δεσμού, στην προκειμένη περίπτωση του C-Si, επηρεάζει την θέση της  $^3\sigma, \sigma^*$  και κατά συνέπεια όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, τη θέση της μεταβατικής κατάστασης, δηλαδή το σημείο τομής της T<sub>1</sub> με την αντιδεσμική  $^3\sigma, \sigma^*$ . Συγκεκριμένα όσο πιο ασθενής παρουσιάζεται ο σ δεσμός (C-Si) τόσο πιο χαμηλά βρίσκεται η μεταβατική κατάσταση, τόσο μικρότερη δηλαδή είναι η E<sub>a</sub> (βλ. Σχήμα 3.46). Αυτό σημαίνει ότι η  $^3\sigma, \sigma^*$  διασταυρώνεται με μία 'πλούσια' δονητική στάθμη της T<sub>1</sub> και το γεγονός αυτό ευνοεί τη μετάβαση T<sub>1</sub> →  $^3\sigma, \sigma^*$  και κατά συνέπεια την ομόλυση του δεσμού C-Si.





Σχήμα 3.46: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειών των διαπλεκόμενων καταστάσεων  $S_0$ ,  $T_1$ ,  $^3\sigma\sigma^*$

Το συμπέρασμα σχετικά με το ρόλο της ενέργειας της ομολυτικής διάστασης στην φωτοχημική ενεργοποίηση του δεσμού C-Si είναι ότι η εξασθένιση του  $\sigma$  δεσμού συμβάλει στην ελαχιστοποίηση του ενεργειακού φράγματος που υπάρχει, για την ενεργοποίηση του δεσμού C-Si, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της ομόλυσης  $\Phi_{\text{hom}}$ .

Ένα σημαντικό στοιχείο που φαίνεται να επιβεβαιώνει τα παραπάνω είναι το γεγονός ότι αν θεωρήσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  ανάλογη με την BDE (για τον υπολογισμό των BDE βλ. Πειραματικό μέρος §4.16) του δεσμού C-Si όπως περιγράφεται από τη σχέση *Evans-Polanyi-Semenov*:

$$E_a = \alpha + \beta \cdot \text{BDE}$$

τότε η σχέση *Arrhenius*:

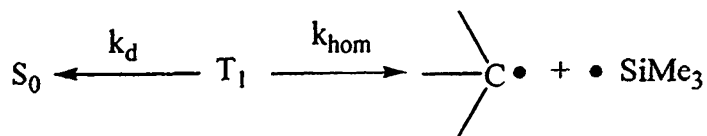
$$k_{\text{diss.}} = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

στη λογαριθμική της μορφή:

$$\ln k_{\text{diss.}} = \ln A - 0.43 \cdot E_a / RT$$

συνδέει τη σταθερά ταχύτητας της ομόλυσης με την BDE για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης 2β-2ε (βλ. Σχήμα 3.47). Στο βαθμό που οι παραπάνω ενώσεις δεχόμαστε ότι έχουν το ίδιο τοπικό χρωμοφόρο αυτό σημαίνει ότι μπορούμε να θεωρήσουμε τη σταθερά

ταχύτητας αποδιέγερσης της τριπλής  $k_d$  (μέσω φωτοφυσικών διαδικασιών όπως ο φωσφορισμός και το  $isc_{T_1 \rightarrow S_0}$ ) ίδια για όλες αυτές τις ενώσεις.



Η σχέση που συνδέει την  $k_d$  με τη σταθερά ταχύτητας της ομόλυσης  $k_{hom}$  και τη σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής  $k_0$  (όπως αυτή υπολογίστηκε στα πειράματα με μεταβλητή ένταση παλμού) είναι:

$$k_0 = k_d + k_{hom}$$

Έτσι, αν θεωρήσουμε ότι η ομόλυση είναι η κύρια πορεία αποδιέγερσης της τριπλής, δηλαδή ότι η  $k_d$  είναι αμελητέα, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $k_{hom} \sim k_0$  οπότε η εξίσωση που προκύπτει και περιγράφει τη σχέση  $\ln k_0$  και BDE για τις παραπάνω ενώσεις είναι:

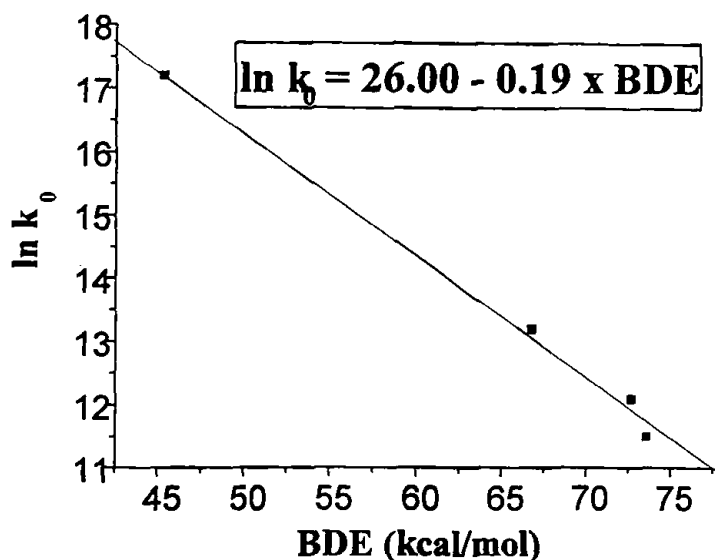
$$\ln k_0 = 26.00 - 0.19 \times \text{BDE} \quad (r = 0.997)$$

(3.1)

Πίνακας 3-11: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $k_0$  ( $s^{-1}$ ) για τις ενώσεις 2β-2ε

	Παράγωγα βενζοφαινόνης	BDE	$k_0$	$\ln k_0$
2δ	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CPh <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	45.3	$3 \times 10^7$	17.2
2ε	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHPhSiMe <sub>3</sub>	66.8	$5.7 \times 10^5$	13.2
2γ	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	72.7	$1.9 \times 10^5$	12.1
2β	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	73.6	$1 \times 10^5$	11.5





Σχήμα 3.47

Αυτή η συσχέτιση είναι σημαντική διότι προσφέρει ένα τρόπο πρόβλεψης της αποτελεσματικότητας της ομόλυσης ενός δεσμού (ιδιότητα διηγεργμένης κατάστασης) σε σχέση με την ισχύ του (ιδιότητα της βασικής κατάστασης) και μοιάζει με ανάλογες συσχετίσεις του τύπου Evans – Polanyi – Semenov που αναφέρονται όμως στην βασική κατάσταση.

Για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης του πίνακα 3-13 έγινε πρόσφατα μια θεωρητική μελέτη από τους *Budyka, Zyubina, Zarkadis* με τη μέθοδο PM3<sup>87</sup> που καταλήγει στα ίδια συμπεράσματα συσχετίζοντας την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si, με την ενθαλπία αντίδρασης διάσπασής του από την τριπλή διηγεργμένη κατάσταση  $\Delta H_r$  (βλ. Σχήμα 3.48). Η εξίσωση που περιγράφει την γραμμική σχέση των BDE και  $\Delta H_r$  είναι :

$$\Delta H_r = \text{BDE} - 58.4 \text{ (kcal/mol)} \quad (3.2)$$

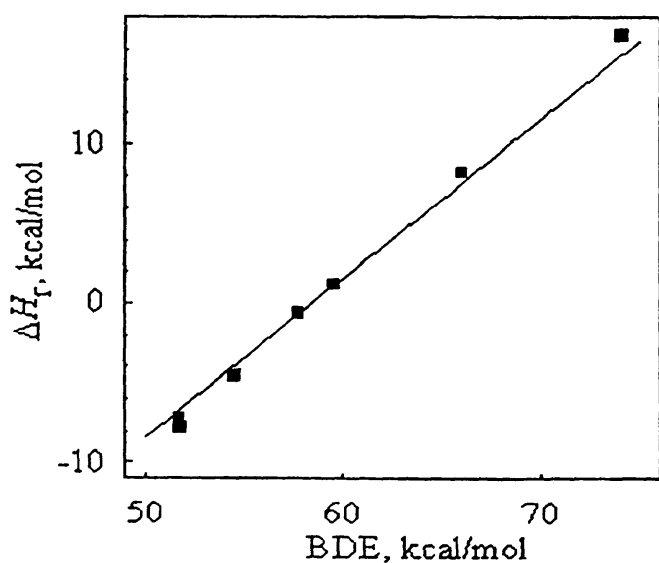
όπου 58.4 kcal/mol υπολογίστηκε ο μέσος όρος της ενέργειας της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης των παραγώγων αυτών.

Παρόμοιες συσχετίσεις έχουν γίνει και για συστήματα που φέρουν το χρωμοφόρο της ανιλίνης (PhNH-R, R = Me, CH<sub>2</sub>Ph, CHPh<sub>2</sub>, CPh<sub>3</sub>)<sup>88,89</sup>.



	Ένωση	$\Delta H_f$	BDE (PM3)	BDE
(i)	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-SiH}_3$	16.9	74.0	
2a	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$	8.3	66.0	74.8
2β	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMe-SiMe}_3$	1.2	59.6	73.6
2ε	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh-SiMe}_3$	-0.6	57.8	
2γ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{-SiMe}_3$	-4.5	54.5	72.8
(ii)	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMePh-SiMe}_3$	-7.2	51.7	
2δ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{-SiMe}_3$	-7.7	51.8	45.3

Πίνακας 3-12: Τιμές  $\Delta H_f$  και BDE (kcal/mol) όπως προέκυψαν από PM3 υπολογισμούς για τις παραπάνω ενώσεις. Για σύγκριση παρατίθενται κι οι τιμές BDE που υπολογίζονται στην § 4.16

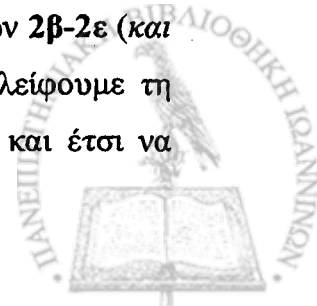


Σχήμα 3.48

Μια άλλη ανάλυση των δεδομένων μπορεί να γίνει αν στηριχτούμε στη μελέτη της ένωσης 2α' ( $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ). Είχαμε καταλήξει στο συμπέρασμα (βλ. Σελ. 87) ότι στην ένωση αυτή η αποδιέγερση της τριπλής λαμβάνει χώρα κύρια μέσω φωτοφυσικών διεργασιών. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η σταθερά πτώσης της τριπλής  $k_0$  της 2α' είναι :

$$k_0 = k_d$$

Αν θεωρήσουμε ότι οι φωτοφυσικές διεργασίες είναι ίδιες για τις 2α-ε και 2α' (δηλαδή  $k_d$  σταθερό), τότε αφαιρώντας την  $k_0$  της 2α' από την  $k_0$  των ενώσεων 2β-2ε (και βάση όλων των παραπάνω παραδοχών) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι απαλείφουμε τη συνεισφορά των φωτοφυσικών διαδικασιών στην αποδιέγερση της τριπλής και έτσι να

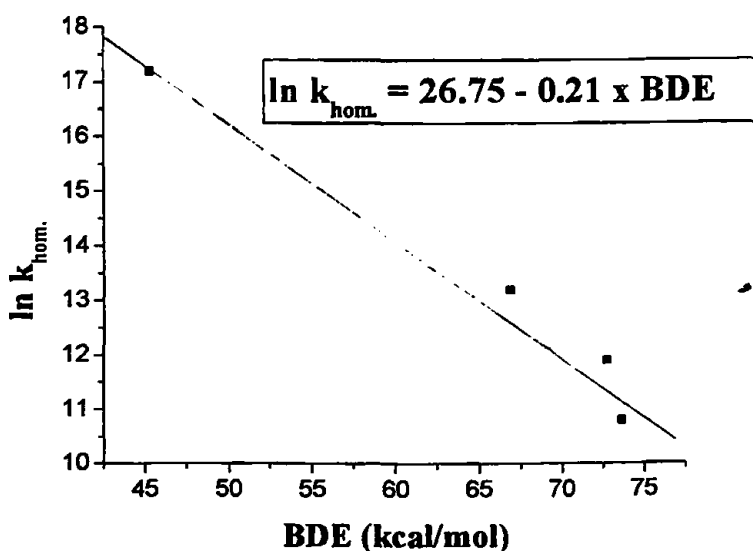


υπολογίσουμε την σταθερά ταχύτητας της ομόλυσης του δεσμού C-Si  $k_{\text{hom}}$ . Οι τιμές αυτές έχουν επίσης μια γραμμική σχέση με την BDE του δεσμού C-Si που περιγράφεται από τη σχέση

$$\ln k_{\text{hom}} = 26.75 - 0.21 \times \text{BDE} \quad (r = 0.987) \quad (3.3)$$

Πίνακας 3-13: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $k_{\text{hom}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) για τις ενώσεις 2β-2ε

	Παράγωγα βενζοφαινόνης	BDE	$k_{\text{hom}}$	$\ln k_{\text{hom}}$
2δ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{SiMe}_3$	45.3	$2.99 \times 10^7$	17.2
2ε	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHPhSiMe}_3$	66.8	$5.20 \times 10^5$	12.2
2γ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	71.2	$1.48 \times 10^5$	11.9
2β	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	72.2	$0.52 \times 10^5$	10.8



Σχήμα 3.49

Φαίνεται λοιπόν ότι και αυτή η προσέγγιση δίνει παρόμοια αποτελέσματα.

Ας δούμε τώρα συσχετίσεις που αφορούν στη κβαντική απόδοση της φωτοδιάσπασης  $\Phi_{\text{hom}}$  (ομόλυση του δεσμού C-Si), η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi_{\text{hom}} = \Phi_{\text{isc}} \times (k_{\text{hom}} / k_0)$$

όπου μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $\Phi_{\text{isc}} = 1^{11\alpha}$  όπως και στη βενζοφαινόνη και λαμβάνοντας υπ' όψιν την εξίσωση Arrhenius :

$$k_{\text{hom}} = A \exp(-E_a/RT)$$



και την εξίσωση *Evans-Polanyi* :

$$E_a = c + d \cdot \text{BDE} \quad \text{όπου } c, d \text{ σταθερές}$$

καταλήγουμε στην εξίσωση :

$$\ln [(1/\Phi_{\text{hom.}}) - 1] = a + b \cdot \text{BDE} \quad \text{όπου } a, b \text{ σταθερές}$$

η οποία συνδέει την κβαντική απόδοση της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si με την αντίστοιχη BDE.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές  $k_0$  και  $k_{\text{hom.}}$  που υπολογίσαμε πριν (βλ. πίνακες 3.11, 3.13) υπολογίζουμε τις αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις ομόλυσης  $\Phi_{\text{hom}}$  (βλ. Πίνακας 3-14) οι οποίες συνδέονται με γραμμική σχέση ( $r : 0.961$ ) με τις αντίστοιχες BDE (βλ. Σχήμα 3.50). Τη σχέση αυτή περιγράφει η εξίσωση:

$$\ln [(1/\Phi_{\text{hom.}}) - 1] = -11.1 + 0.14 \cdot \text{BDE} \quad (3.4)$$

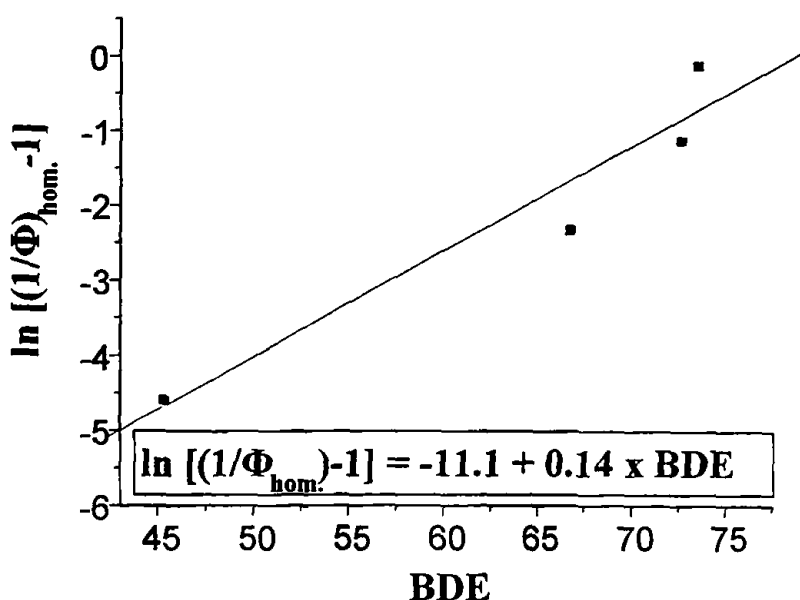
Αξίζει να σημειωθεί ότι η κβαντική απόδοση της ομόλυσης για την  $2\delta$  που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο ( $\Phi = 0.99$ ) είναι συγκρίσιμη, μέσα στο όρια του σφάλματος, με την αντίστοιχη τιμή ( $\Phi = 0.9$ ) που προσδιόρισε ο *B. Γεωργακίλας*<sup>7δ</sup> με την 'κλασική μέθοδο' της παλμικής φωτόλυσης laser. Η σύγκριση αυτή δείχνει τα όρια αξιοπιστίας του έμμεσου τρόπου με τον οποίο υπολογίσαμε τις κβαντικές αποδόσεις. Στις ενώσεις όμως που μελετάμε στην παρούσα διατριβή δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί η 'κλασική' άμεση μέθοδος προσδιορισμού την κβαντική απόδοσης της ομόλυσης γιατί αυτή προϋποθέτει i) γνώση του συντελεστή μοριακής απορρόφησης της ρίζας ( $\epsilon$ ) και κυρίως ii) η απορρόφηση της ρίζας να μην επικαλύπτεται από τις απορροφήσεις άλλων ενδιάμεσων, όπως στην προκειμένη περίπτωση συμβαίνει με την τριπλή διηγεμένη κατάσταση.

Πίνακας 3-14: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $\Phi_{\text{hom}}$  για τις ενώσεις  $2\beta-2\epsilon$

	Παράγωγα Βενζοφαινόνης	BDE	$\Phi_{\text{hom.}}$	$\ln[(1/\Phi_{\text{hom.}}) - 1]$
$2\delta$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{SiMe}_3$	45.3	0.99	-4.59
$2^{\epsilon}$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHPhSiMe}_3$	66.8	0.91	-2.31
$2\gamma$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	72.7	0.75	-1.09
$2\beta$	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	73.6	0.52	-0.08







Σχήμα 3.50

Όπως αναλύσαμε και στη συζήτηση της μελέτης των φασμάτων απορρόφησης, η ύπαρξη του Si αντί για C (όπως στη νεοπέντυλο βενζοφαινόνη) επιδρά στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του συστήματος. Έτσι η παραδοχή ότι η  $k_0$  της  $T_1$  της νεοπέντυλο βενζοφαινόνης περιγράφει τις φωτοφυσικές διεργασίες αποδιέγερσης των ενώσεων  $2\beta$ ,  $2\gamma$ ,  $2\delta$ ,  $2\epsilon$  εφ' όσον έχουν και οι πέντε ενώσεις το ίδιο τοπικό χρωμοφόρο μπορεί να θεωρηθεί ελαφρώς παρακινδυνευμένη. Έτσι αυτό το οποίο κάναμε είναι να αφαιρέσουμε από τις  $k_0$  των  $2\gamma$ - $2\epsilon$ , την σταθερά ταχύτητας της  $2\beta$  ( $k_0 = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) που περιέχει το Si στο μόριο της όπως και οι υπόλοιπες ενώσεις και άρα η παραδοχή ότι έχουν το ίδιο χρωμοφόρο μπορεί να θεωρηθεί πιο ακριβής. Η ένωση  $2\beta$ , όπως φάνηκε και από τη μέχρι τώρα ανάλυση, φαίνεται να έχει τη λιγότερο αποτελεσματική ομόλυση από τις τέσσερις αυτές ενώσεις και άρα η αφαίρεση της  $k_0$  της από των υπολοίπων, επηρεάζει κατά το ελάχιστο δυνατό στον υπολογισμό της σταθερά ταχύτητας ομόλυσης  $k_{\text{hom}}$  (και κατά συνέπεια και της κβαντικής απόδοσης της ομόλυσης). Όντως η γραμμική εξάρτηση των  $k_{\text{hom}}$ , που υπολογίστηκαν με αυτόν τον τρόπο (βλ. πίνακα 3-15), από την BDE έχει πολύ καλύτερο συντελεστή συσχέτισης ( $r = 0.997$ ). Η εξίσωση που περιγράφει τη σχέση αυτή είναι:

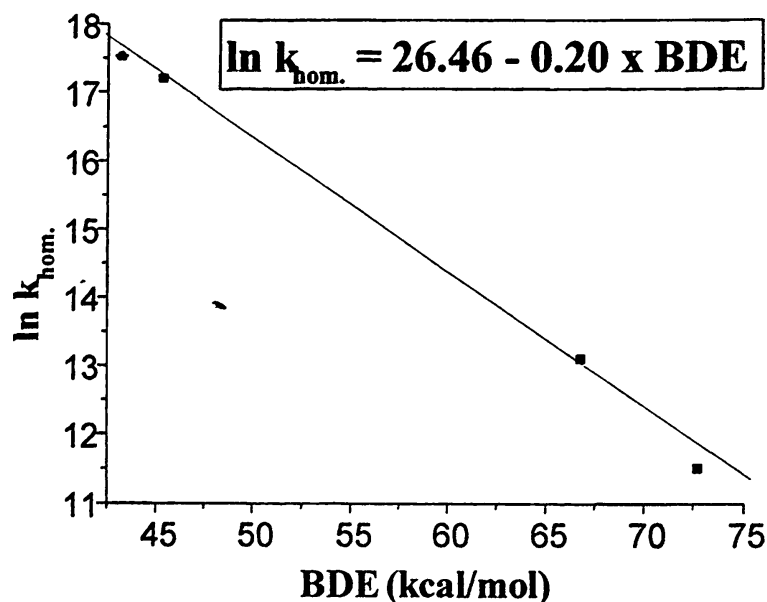
$$\ln k_{\text{hom.}} = 26.46 - 0.20 \times \text{BDE} \quad (r = 0.997) \quad (3.5)$$

που είναι ουσιαστικά ίδια με αυτές που περιγράφονται στα σχήματα 3.47 και 3.49 ( $\ln k_{\text{hom.}} = 26.75 - 0.21 \times \text{BDE}$ ) ένδειξη της αξιοπιστίας της έμμεσης αυτής μεθόδου, η οποία όντως 'αποκαλύπτει' μια συσχέτιση των  $k_{\text{hom}}$  και BDE.



Πίνακας 3-15: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $\ln k_{\text{hom}}$  για τις ενώσεις 2γ-2ε

	Ένωση	$\ln k_{\text{hom}}$	BDE
2δ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPH}_2\text{SiMe}_3$	17.2	45.3
2ε	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHPhSiMe}_3$	13.1	66.8
2γ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	11.5	72.7



Σχήμα 3.51

Βάση των  $k_{\text{hom}}$  που υπολογίστηκαν με τον τρόπο αυτό και όπως περιγράψαμε και πιο πάνω υπολογίστηκαν και οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις  $\Phi_{\text{hom}}$  (βλ. πίνακα 3.16) που όπως βρέθηκε (βλ. Σχήμα 3.52) η εξάρτηση τους από την BDE είναι πολύ καλή ( $r = 0.991$ ). Η εξίσωση που περιγράφει τη σχέση αυτή είναι:

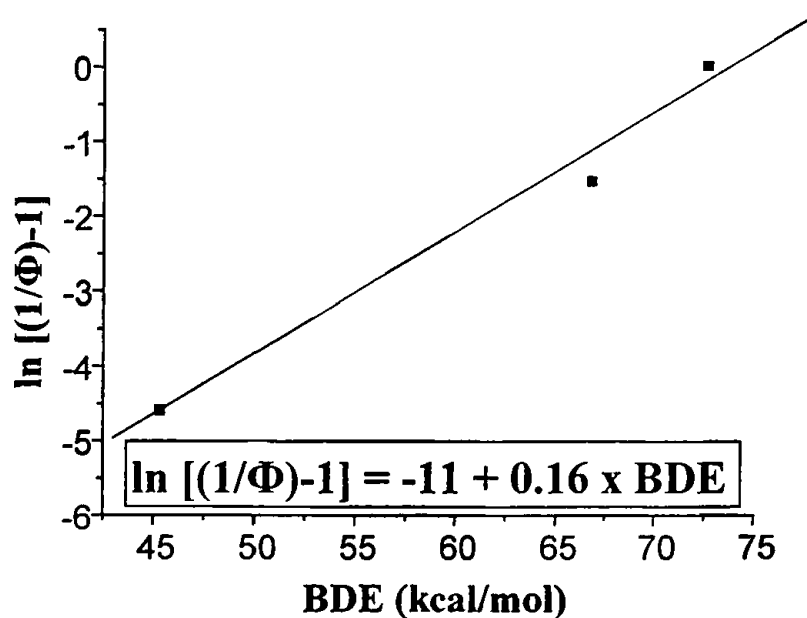
$$\ln [(1/\Phi) - 1] = -11.99 + 0.16 \times \text{BDE} \quad (r = 0.991) \quad (3.6)$$

εξίσωση πρακτικά ίδια με αυτή που περιγράφεται στο σχήμα 3.50 ( $\ln [(1/\Phi) - 1] = -11.1 + 0.14 \times \text{BDE}$ ).



Πίνακας 3-16: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $\Phi_{\text{hom}}$  για τις ενώσεις 2γ-2ε

	Ένωση	$\Phi_{\text{hom}}$	$\ln \Phi_{\text{hom}}$	BDE
2δ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{SiMe}_3$	0.99	-4.59	45.3
2ε	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHPhSiMe}_3$	0.82	-1.52	66.8
2γ	$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	0.49	0.04	72.7



Σχήμα 3.52

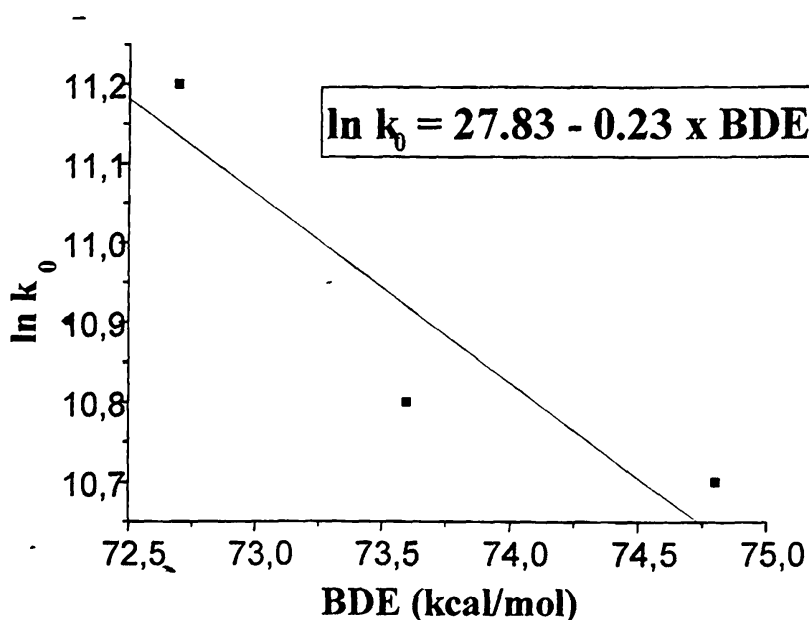
Ομοίως για τα παράγωγα της ακετοφαινόνης 3α-γ μπορεί να εξαχθεί μια σχέση αντίστοιχη με την (3.1) που περιγράφει τη γραμμική σχέση των  $\ln k_0$  και BDE:

$$\ln k_0 = 27.83 - 0.23 \times \text{BDE} \quad (r = 0.915) \quad (3.7)$$

Πίνακας 3-17: Τιμές BDE (kcal/mol) και  $k_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) για τις ενώσεις 3α-3γ

	Παράγωγα ακετοφαινόνης	BDE	$k_0$	$\ln k_0$
3α	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	74.9	$4.4 \times 10^4$	10.7
3β	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$	73.7	$4.8 \times 10^4$	10.8
3γ	$\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$	72.8	$7.6 \times 10^4$	11.2

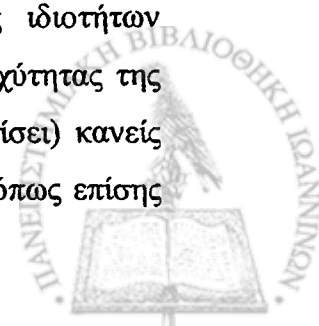




Σχήμα 3.53

Οι αρκετά καλοί συντελεστές συσχέτισης (*correlation coefficient*) των παραπάνω αναλύσεων καταδεικνύουν τη δυνατότητα συσχέτισης μιας χαρακτηριστικής ιδιότητας της βασικής κατάστασης (BDE) με ιδιότητες της τριπλής διηγεργμένης κατάστασης ( $k_0$ ,  $k_{\text{hom}}$ ,  $\Phi_{\text{hom}}$ ). Παρόμοιες σχέσεις με αυτές προφανώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντίδραση φωτοδιάσπασης οποιασδήποτε ομόλογης σειράς ενώσεων έχουν το ίδιο τοπικό χρωμοφόρο και τον ίδιο υπό διάσπαση δεσμό. Μια πρώτη προσπάθεια για την εξαγωγή παρόμοιων σχέσεων, για παράγωγα βενζοφαινόνης, είχε κάνει κι ο B. Γεωργακίλας στη διδακτορική του διατριβή<sup>76</sup> ενώ ήδη έχουμε αναφερθεί στην θεωρητική μελέτη που έγινε από τους Budyka et al<sup>8γ</sup>. Αντίστοιχη μελέτη όμως έχει γίνει και με παράγωγα της ανιλίνης<sup>8δ</sup> (διάσπαση δεσμού C-N), ζήτημα με το οποίο ασχολείται και η E. Ράγγα στη διδακτορική της διατριβή<sup>8β</sup>.

Η σημασία τέτοιων σχέσεων είναι κεφαλαιώδης, διότι μας δίνουν τη δυνατότητα να βγάλουμε συμπεράσματα για ιδιότητες διηγεργμένων καταστάσεων στηριζόμενοι σε μεγέθη που περιγράφουν ιδιότητες της βασικής κατάστασης μεγέθη τα οποία είναι αφειδώς διαθέσιμα ή ευκόλως εκτιμώμενα. Αντίθετα, οι απ' ευθείας μετρήσεις ιδιοτήτων διηγεργμένων καταστάσεων, όπως η κβαντική απόδοση  $\Phi_{\text{hom}}$  ή η σταθερά ταχύτητας της σμόλυσης  $k_{\text{hom}}$  είναι πολύ δύσκολη: δεν είναι εύκολο να βρει (ή να υπολογίσει) κανείς αξιόπιστους συντελεστές μοριακής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) των αντίστοιχων ριζών όπως επίσης



είναι πολύ συχνό το φαινόμενο να επικαλύπτεται το φάσμα της ρίζας από το φάσμα άλλων ενδιάμεσων, όπως στη δική μας περίπτωση η τριπλή διηγεργμένη κατάσταση.

Η σημασία της δυνατότητας που μας δίνουν τέτοιες σχέσεις φαίνεται αν σκεφτεί κανείς το πόσο χρήσιμη είναι η γνώση της  $\Phi_{\text{hom}}$  ή  $k_{\text{hom}}$  για μια ένωση αν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως φωτοεκκινητής πολυμερισμού ή για το σχεδιασμό υλικών.

### 3.8 Ο ρόλος της καρβονυλομάδας.

Η διαφορά των βενζυλοσιλανίων (**1α-δ**) με τα σίλυλο παράγωγα της βενζοφαινόνης (**2α-2δ**) και της ακετοφαινόνης (**3α-3γ**) είναι ότι τα βενζυλοσιλάνια έχουν σαν χρωμοφόρο τον αρωματικό δακτύλιο ενός υποκατεστημένου βενζολίου, χωρίς τη σύζευξή του με μια καρβονυλομάδα. Επίσης ο υπό ενεργοποίηση δεσμός C-Si στα βενζυλοσιλάνια μπορεί πρακτικά να θεωρηθεί της ίδιας ισχύς με τον αντίστοιχο στις ενώσεις **2α-γ** και **3α-γ** (στον πίνακα 3.18 παρατίθενται ενδεικτικά οι τιμές BDE των ενώσεων **1α-γ** και **2α-γ** όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT)<sup>88</sup>.

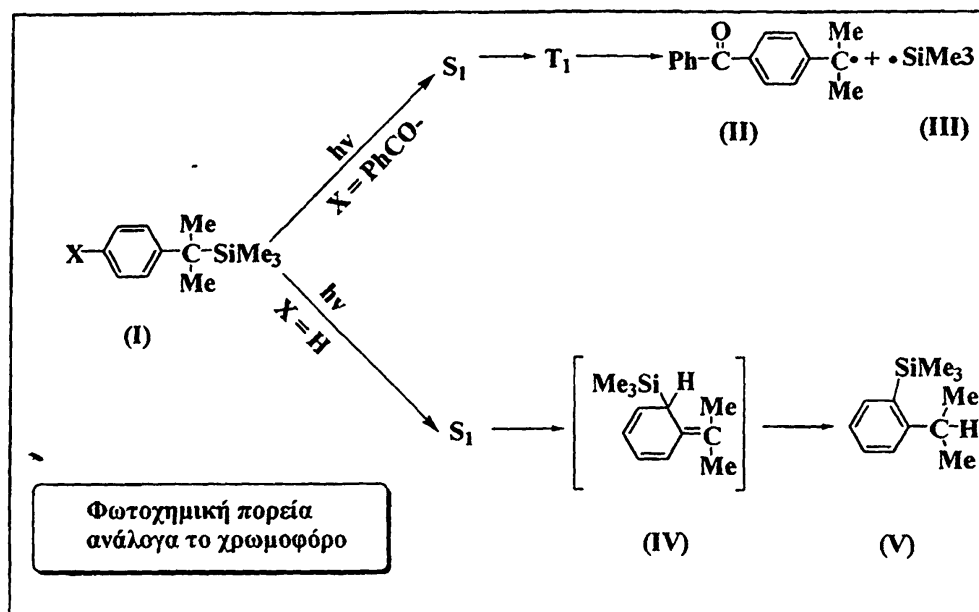
Πίνακας 3-18

	Ενώσεις	BDE / kcal mol <sup>-1</sup>
<b>1α</b>	PhCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	67.8
<b>2α</b>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	67.7
<b>1β</b>	PhCHMeSiMe <sub>3</sub>	61.7
<b>2β</b>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	61.0
<b>1γ</b>	PhC(Me) <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	55.7
<b>2γ</b>	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(Me) <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	55.1

Όπως όμως διαπίστωσε ο Β.Γεωργακίλας<sup>76</sup> η απόδοση της ομόλυσης του βενζυλοσιλανίου **1δ** ( $\Phi < 0,26$ ) είναι πολύ μικρότερη από αυτής της αντίστοιχης βενζόυλο-ένωσης PhCOCH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ( $\Phi = 0,9$ ). Μια τέτοια διαφορά δεν δικαιολογείται από την μικρή αύξηση στην ισχύ του C-Si στην ένωση **1δ** κατά ~1.4 kcal/mol. Επίσης χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της ένωσης **1γ** (PhC(Me)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), η μελέτη της οποίας συζητήθηκε αναλυτικά παραπάνω, κατά τη φωτόλυση της οποίας δεν λαμβάνει χώρα ομόλυση του δεσμού C-Si αλλά μόνο **1,3 μετάθεση της SiMe<sub>3</sub> ομάδας**, σε αντίθεση με τις

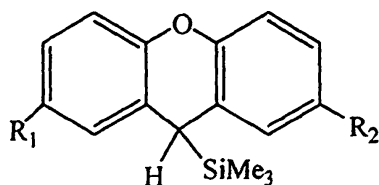


ενώσεις 2γ και 3γ όπου η κύρια φωτοχημική τους αντίδραση είναι αυτή της ομόλυση του δεσμού C-Si:



Σχήμα 3.54

Παρόμοια συμπεριφορά διαπίστωσε και ο A.Τριανταφύλλου<sup>8α</sup> μελετώντας ενώσεις του τύπου:



$R_1, R_2: H \text{ ή } PhCO$

Από τη ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης των βενζυλοσιλανίων 1α-δ και των καρβονυλικών παραγώγων 2α-γ και 3α-γ, διαπιστώσαμε βαθυχρωμική μετατόπιση, που προκαλείται από την αλληλεπίδραση  $\pi, \pi^*/\sigma, \sigma^*$  του αρωματικού δακτυλίου με το δεσμό C-Si που είναι ιδιαίτερα σημαντική. Συνεπώς και οι δύο λόγοι που υποτέθηκε ότι ευνοούν την ενεργοποίηση στις καρβόνυλο-ενώσεις υπάρχουν και στα βενζυλοσιλιάνια. Ποια είναι λοιπόν η αιτία αυτής της μεγάλης διαφοροποίησης στην αποτελεσματικότητα της ομόλυσης του δεσμού C-Si ;



Είδαμε πιο πάνω ότι η ομόλυση πρέπει να προέρχεται από την  $^3\sigma, \sigma^*$  κατάσταση του δεσμού C-Si και το ότι η μετάβαση από την  $S_1$  στην  $^3\sigma, \sigma^*$  είναι "απαγορευμένη". Αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι η σχάση του δεσμού χωρεί μέσω της  $T_1$  απ' όπου το σύστημα μεταβαίνει στην  $^3\sigma, \sigma^*$ , όπως συμβαίνει και στα παράγωγα της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης.

Η ομόλυση του δεσμού C-Si λοιπόν 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  $T_1$  στην τριπλή κατάσταση  $^3\sigma, \sigma^*$  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 όμως 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  $\Phi_{isc} \sim 1^{15a}$ , αλλά και απ' το γεγονός ότι η απόδοση της ομόλυσης του δεσμού C-Si από την  $T_1$  στην ένωση **2δ** είναι  $\Phi_{hom} \sim 0.9$ . Έτσι η συνολική απόδοση της ομόλυσης επηρεάζεται μόνο από την απόδοση της μετάβασης  $T_1 \rightarrow ^3\sigma, \sigma^*$ . Στην περίπτωση όμως που το χρωμοφόρο είναι ένα υποκατεστημένο τολουόλιο, όπως τα βενζυλοσιλάνια η απόδοση της μετάβασης (isc)  $S_1 \rightarrow T_1$  είναι περίπου 0.5 (βλ. πίνακα 3-19) με αποτέλεσμα η συνολική απόδοση της ομόλυσης να αναμένεται μειωμένη.

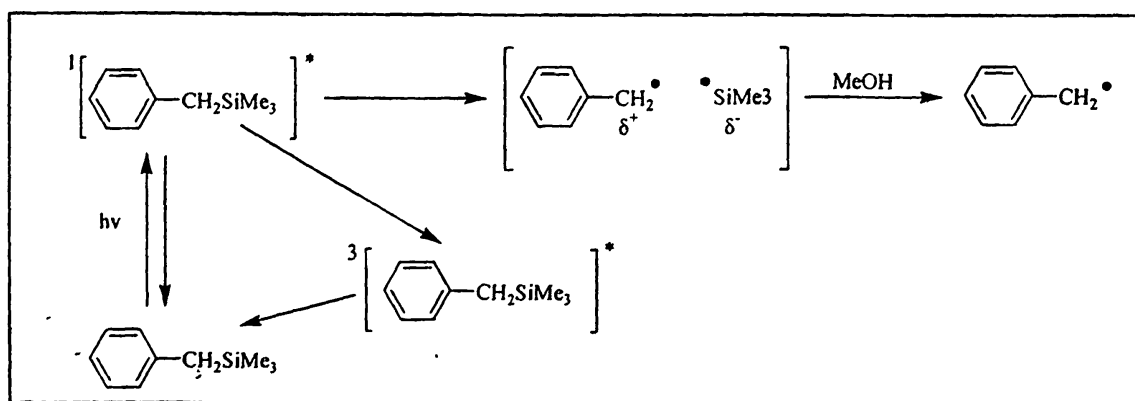
Ανακύπτει λοιπόν ένας επιπλέον λόγος που ευνοείται η ομόλυση του δεσμού C-Si στις καρβονυλο-ενώσεις. Είναι ο ρόλος της καρβονυλομάδας στην μεγιστοποίηση της κβαντικής απόδοσης της διασυστημικής διασταύρωσης  $S_1 \rightarrow T_1$ . Για το θέμα αυτό ο *Michl* αναφέρει ότι σημαντική συνεισφορά στην ενεργοποίηση του  $\sigma$  δεσμού είναι η διέγερση να γίνεται απ' ευθείας από την τριπλή κατάσταση ή να είναι αποτελεσματική η διασυστημική διασταύρωση  $S_1 \rightarrow T_1$ . Υποθέτουμε ότι η διαφορά στις BDH's δεν είναι σημαντική, παρότι η  $E_T$  είναι πιο ευνοϊκή για τα βενζυλοσιλάνια (η ενέργεια της τριπλής του τολουολίου είναι 83 kcal/mol).



Βενζοφαινόνη	Τολουόλιο
$E_T : 68 \text{ kcal/mol}$	$E_T : 83 \text{ kcal/mol}$
$\Phi_{isc} : 1$	$\Phi_{isc} : 0.53$
$k_{isc} : \sim 10^{11} \text{ s}^{-1} [11a]$	$k_{isc} : \sim 10^6 \text{ s}^{-1} [26]$
$\tau_T : 4 \mu\text{s}$	$\tau_T : 3 \mu\text{s} [17]$

Πίνακας 3-19 Διαφορές καρβονυλικού και βενζολικού χρωμοφώρου<sup>15a</sup>

Τέλος να αναφέρουμε ότι μέχρι και σήμερα δεν έχει γίνει πλήρως σαφές το ποια είναι η διηγεμένη κατάσταση μέσω της οποίας έχουμε παραγωγή ριζών στα βενζυλοσιλάνια. Ο H.Hiratsuka<sup>31a</sup> είχε προτείνει την παραγωγή ριζών μέσω της απλής διηγεμένης κατάστασης σε πυρηνόφιλους διαλύτες (βλ. Σχήμα 3.55) (από την απλή κατάσταση αναμένεται επιτρεπτή μετάβαση στην απλή  $^1\sigma, \sigma^*$  κατάσταση, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε ετερολυτική διάσπαση του δεσμού C-Si), ενώ από τα πειράματά μας, παρουσία αποσβέστη τριπλής, προέκυψαν ενδείξεις ότι διαμεσολαβεί η τριπλή διηγεμένη κατάσταση, υπόθεση που έρχεται σε συμφωνία με δεδομένα για τη φωτοδιάσπαση του αιθυλοβενζολίου<sup>71β, γ</sup>.



Σχήμα 3.55

Για την 1,3 μετάθεση της SiMe<sub>3</sub> ομάδας, η διαμεσολαβούσα διηγεμένη κατάσταση, βάση των όσων είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία<sup>31a, γ</sup> και από τα πειράματα παρουσία αποσβέστη τριπλής και οξυγόνου, υποθέτουμε πως είναι η απλή διηγεμένη κατάσταση, υπόθεση που συμφωνεί, όπως είδαμε και στην §2.14γ, με το μηχανισμό της Photo-Fries αντίδρασης.





Βλέπουμε λοιπόν ότι η φωτοχημική πορεία που μπορεί να ακολουθήσουν τα βενζυλοσιλάνια ποικίλει, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, ενώ αντίθετα η προσθήκη του καρβονυλικού χρωμοφόρου (ενώσεις: 2β-δ και 3α-γ) 'επιβάλλει' στις ενώσεις αυτές ως μονόδρομο τη φωτοδιάσπαση του δεσμού C-Si. Αυτό αποτελεί και το διαφοροποιητικό στοιχείο στη φωτοχημική συμπεριφορά των καρβόνυλο ενώσεων 2 και 3 έναντι των βενζυλοσιλανίων 1.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η διαφοροποίηση στη φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων 1:

Πίνακας 3-20: Φωτοχημική πορεία των ενώσεων 1α-1δ

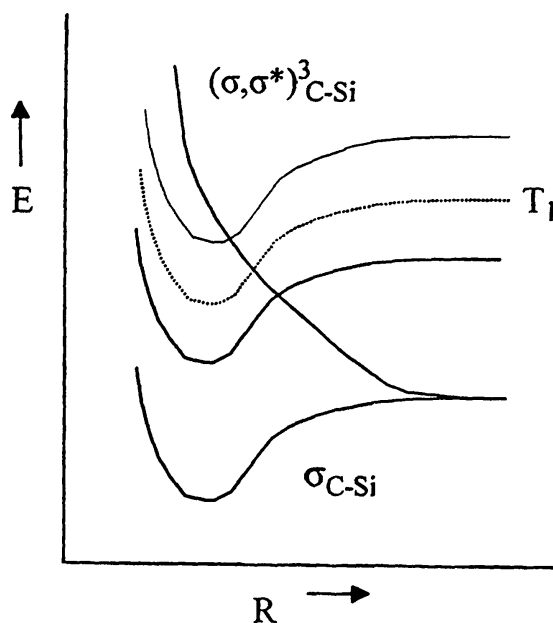
Ένωση		Ομόλυση C-Si	Τύπου Photo-Fries Μετάθεση
1α	PhCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	+	
1β	PhCHMeSiMe <sub>3</sub>	+	+
1γ	PhCMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>		+
1δ	Ph <sub>3</sub> CSiMe <sub>3</sub>	+	+



### 3.9 Σύγκριση παραγώγων βενζοφαινόνης και ακετοφαινόνης

Όταν αποφασίσαμε να μελετήσουμε το χρωμοφόρο της ακετοφαινόνης ( $E_T = 74$  kcal/mol) κατ' αντιπαράθεση με αυτό της βενζοφαινόνης ( $E_T = 69$  kcal/mol) αναμέναμε ότι μεταφέροντας στον ευπαθή δεσμό C-Si ακόμη μεγαλύτερη ενέργεια θα αυξάναμε και την απόδοση της ομόλυσης του.

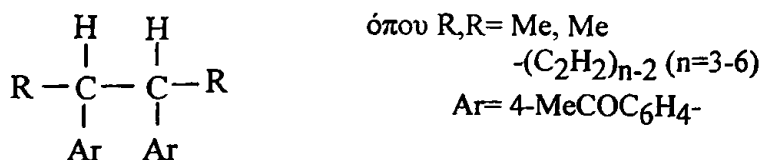
Η ενέργεια της  $T_1$  όπως φαίνεται από το διάγραμμα του Σχήματος 3.56 καθορίζει την θέση της μεταβατικής κατάστασης, όπως άλλωστε και η ισχύς του  $\sigma$  δεσμού (βλ. Σχήμα 3.46) καθορίζοντας δηλαδή, το πόσο ευνοείται η μετάβαση  $T_1 \rightarrow {}^3\sigma, \sigma^*$  από ενεργειακή άποψη. Ενώ η θέση του  $\sigma$  δεσμού ως προς το  $\pi$  σύστημα (*ortho*, *meta*, *para*), καθορίζει το κατά πόσο είναι επιτρεπτή μια τέτοια διαδικασία από τη γεωμετρία του συστήματος και ανεξάρτητα των ενεργειακών συσχετισμών.



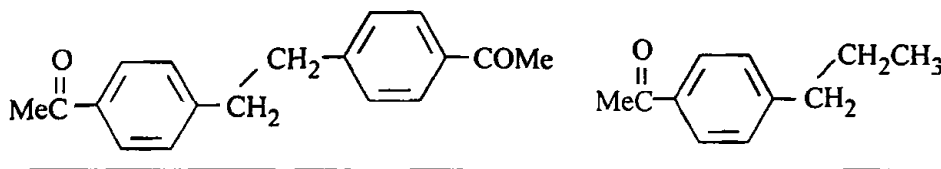
Σχήμα 3.56



Σε παρόμοια μελέτη που έγινε πρόσφατα από τους *Ichinose et.al.*<sup>78β,γ</sup> (1993) εξετάζεται η φωτοχημική συμπεριφορά ενώσεων του τύπου



καθώς και οι ενώσεις <sup>78γ</sup>



όπου παρατηρείται ομόλυση του βενζυλικού δεσμού C-C. Η κβαντική απόδοση της ομόλυσης των ενώσεων αυτών φαίνεται να είναι πολύ μικρή (0.01-0.06), συμπέρασμα στο οποίο καταλήγει κι ο *N.Καρακώστας*<sup>40β</sup> μελετώντας παρόμοια διμερή της βενζοφαινόνης, και όπως αναφέρεται θα πρέπει να επηρεάζεται από την ισχύ του δεσμού και την αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικού δακτυλίου και βενζυλικού δεσμού  ${}^3(n,\pi^*)_{\text{C}=\text{O}} \rightarrow {}^3(\sigma,\sigma^*)_{\text{C}-\text{C}}$ .

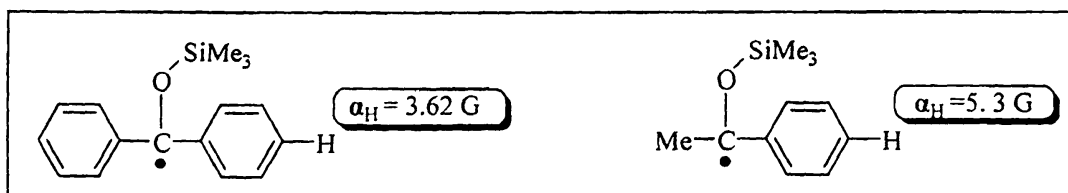
Από την μέχρι τώρα μελέτη μας, δεν φαίνεται να επιβεβαιώνεται η αναμενομένης αποδοτικότερη ομόλυση στα παράγωγα της ακετοφαινόνης. Από την σύγκριση των σταθερών πτώσης της τριπλής  $k_0$  (βλ. Πίνακες 3-11, 3-17) όπως αυτές συνοψίζονται και παρακάτω, και που όπως ήδη εξηγήσαμε είναι ενδεικτική της αποδοτικότητας της ομόλυσης στις αντίστοιχες ενώσεις, θα μπορούσε κανείς να καταλήξει ακόμη και στο αντίθετο συμπέρασμα, αφού διαπιστώνουμε ότι η  $k_0$  των παραγώγων της βενζοφαινόνης είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των παραγώγων της ακετοφαινόνης.

	Ένωση	$k_0$
2β	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	1.0x10 <sup>3</sup>
3β	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMeSiMe <sub>3</sub>	4.8x10 <sup>4</sup>
2γ	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	1.9x10 <sup>3</sup>
3γ	MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	7.6x10 <sup>4</sup>

Να θυμίσουμε βέβαια ότι η σύγκριση των σταθερών  $k_0$  μπορεί να μας βοηθήσει στην εξαγωγή σχετικά αξιόπιστων συμπερασμάτων μόνο όταν αφορά σε ενώσεις που μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν το ίδιο, στην προκειμένη περίπτωση καρβονυλικό, τοπικό χρωμοφόρο. Για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης μπορούμε σε κάποιο βαθμό να κάνουμε αυτή την παραδοχή αν λάβουμε υπ' όψιν π.χ. ότι στους 77K και τα δύο αυτά μόρια έχουν  $\tau_T \sim 5$  msec (βλ. § 2.7, σελ.22). Επίσης αξίζει να τονίσουμε ότι και για τα άλκυλο

παράγωγα  $MeCOC_6H_4CHMe_2$  και  $PhCOC_6H_4CH_2CMe_3$  η σταθερά  $k_0$  του παραγώγου της βενζοφαινόνης είναι επίσης περίπου διπλάσια από αυτή του παραγώγου της ακετοφαινόνης ( $2.3 \times 10^4 s^{-1}$  και  $4.8 \times 10^4 s^{-1}$ ), όπως τις έχουμε υπολογίσει με πειράματα μεταβλητής έντασης παλμού. Δεδομένου ότι και στα δύο αυτά άκυκλο παράγωγα η αποδιέγερση της τριπλής δεν επιταχύνεται από τη φωτοδιάσπαση (πράγμα που συμβαίνει στα σίλυλο παράγωγα), μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι σχέση αυτή του διπλασιασμού που παρατηρείται και στις  $k$  των σίλυλοπαραγώγων της ακετοφαινόνης και της βενζοφαινόνης, δεν αντανακλά κάποια σημαντική διαφορά στην αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης των ενώσεων αυτών. Η σύγκριση αυτή μένει να επαληθευθεί από πειράματα μέτρησης της κβαντικής απόδοσης της ομόλυσης στις ενώσεις 2 και 3 που μέχρι τώρα δεν καταφέραμε να κάνουμε λόγω της υπέρθεσης του φάσματος της ρίζας με αυτό της τριπλής διηγευμένης κατάστασης στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser.

Θεωρώντας ότι η ηλεκτρονιακή κατανομή στην  $T_1$  ( $n, \pi^*$ ) κατάσταση μπορεί να προσομοιαστεί από μια κετυλική ρίζα<sup>10α,β, 33, 79α</sup> (βλ. Θεωρητικό μέρος §2.7, σελ.23), χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από την μελέτη ESR των κετυλικών ριζών της βενζοφαινόνης και της ακετοφαινόνης (βλ. Σχήμα 3.57) που είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία<sup>6α, 79β</sup>.



Σχήμα 3.57

Από τις τιμές  $a_H$  και βάση της σχέσης McConnell:

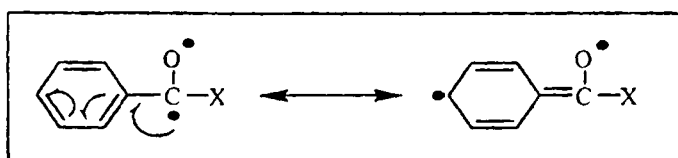
$$a_H = -Q \rho_{Cp} \quad \text{όπου:}$$

$a_H$  είναι η σταθερά σύζευξης του μονήρους ηλεκτρονίου της ρίζας με το *para*- υδρογόνο

$Q = -25.7$  είναι μια σταθερά για  $\pi$ - τύπου ρίζες<sup>79γ</sup>

$\rho$  είναι η πυκνότητα του spin στον αντίστοιχο *para*- άνθρακα

υπολογίζεται ότι η πυκνότητα spin στον *para*- άνθρακα για την κετυλική της ακετοφαινόνης είναι 20.6 %<sup>6α</sup> ενώ για την κετυλική της βενζοφαινόνης είναι 14.1 %<sup>79β</sup>.



Φαίνεται, λοιπόν, ότι στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση του μορίου της βενζοφαινόνης, η πυκνότητα spin στην *para*-θέση είναι σημαντικά μικρότερη απ' ότι στις



ακετοφαινόνης. Αυτό έχει σαν συνέπεια η υποκατάσταση στην *para*-θέση με μια  $CR_1R_2SiMe_3$  ομάδα να επιδρά πιο πολύ στο χρωμοφόρο της ακετοφαινόνης, δηλαδή αναμένεται να παρατηρείται σημαντικότερη μείωση της ενέργειας της τριπλής στα σίλυλο παράγωγά της, σε σχέση με αυτά της βενζοφαινόνης. Όπως είδαμε στην §3.6, η δυνατότητα σταθεροποίησης μιας ρίζας λόγω του β-φαινομένου Si είναι σχετικά μικρή (2,6-2,8 kcal/mol)<sup>28β</sup>.

Ένας επιπλέον παράγοντας που πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν μας είναι και η 'ευκολία' με την οποία σταθεροποιείται η  $^3\pi,\pi^*$  της ακετοφαινόνης, σε αντίθεση με αυτή της βενζοφαινόνη όπως είδαμε και στην §2.9, από ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες όπως η  $CR_1R_2SiMe_3$  ομάδα. Όπως ήδη έχουμε εξηγήσει μια τέτοιου είδους υποκατάσταση στο μόριο της ακετοφαινόνης και δη σε πολικούς διαλύτες, έχει σαν συνέπεια να αντιστρέφεται η σειρά των  $T_1$ ,  $T_2$  καθιστώντας την χαμηλότερη τριπλή μια  $\pi,\pi^*$  κατάσταση. Μελετώντας το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της 3a ( $MeCOC_6H_4CH_2SiMe_3$ ) καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι στο συγκεκριμένο παράγωγο όντως η πρώτη τριπλή διηγευμένη είναι  $\pi,\pi^*$  χαρακτήρα και μάλιστα φαίνεται να είναι αρκετά χαμηλής ενέργειας.

Όντως αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές για την ενέργεια της τριπλής διαφόρων καρβόνυλο παραγώγων που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα <sup>7δ, 15α</sup>.

Ένωση	Ενέργεια $T_1$ (kcal/mol)
<b>PhCOPh</b>	69
PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Me	69
PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	68.5
PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(Ph) <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	68
<b>MeCOPh</b>	74
MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Me	73
MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe	71
MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	69

Πίνακας 3-21

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα είναι προφανές ότι η ενέργεια της τριπλής στα παράγωγα της βενζοφαινόνης είναι σχεδόν ανεπηρέαστη από την *para*- υποκατάσταση ενώ στα παράγωγα της ακετοφαινόνης η μείωση της ενέργειας της τριπλής είναι αρκετά σημαντική, έως και 5 kcal/mol στην περίπτωση της σίλυλο υποκατάστασης. Έτσι τα σίλυλο παράγωγα της ακετοφαινόνης εμφανίζουν τριπλή ίδιας ενέργειας με αυτή των αντίστοιχων παραγώγων της βενζοφαινόνης με συνέπεια να ανατρέπεται έτσι το αρχικό ενεργειακό της πλεονέκτημα και να μην αναμένεται αποδοτικότερη ομόλυση στα παράγωγα της ακετοφαινόνης.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρακάτω θα συνοψίσουμε τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής που σε αυτό το κεφάλαιο ήδη μελετήσαμε εκτενώς:

Περιγράφηκε η σύνθεση των ενώσεων **1β**, **1γ**, **2α-γ**, **2α'-γ'**, **3α-γ** εκ των οποίων οι **2β**, **2γ**, **3β**, **3γ** για πρώτη φορά<sup>40α</sup>, με στόχο το σχεδιασμό συγκεκριμένων δομικών μεταβολών:

**2α-γ** και **3α-γ**: Στόχος είναι η σταδιακή εξασθένηση του δεσμού C-Si

**2α'-γ'** και **3α'-γ'**: αντικατάσταση της  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  ομάδας στις **2β**, **γ** και **3α-γ** με υδρογόνο και στην περίπτωση της **2α'** με την  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$  ομάδα, για να διερευνηθεί ο ρόλος του Si

**1α-δ**: απαλοιφή του καρβονυλικού χρωμοφόρου, για να μελετηθεί ο ιδιαίτερος φωτοχημικός του ρόλος

**3α-γ**: εισαγωγή του χρωμοφόρου της ακετοφαινόνης στη θέση αυτού της βενζοφαινόνης.

Η φωτοχημική μελέτη αυτών των κατηγοριών ενώσεων μας οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα που σχετίζονται και ερμηνεύουν την φωτοχημική συμπεριφορά τους :

α) Το αποτέλεσμα της διέγερσης των σιλοκαρβονυλοενώσεων **2α-γ**, **3α-γ** είναι η ενεργοποίηση και η ομόλυση του δεσμού C-Si. Αυτό διαπιστώθηκε με ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ριζών (φασματοσκοπία παλμικής φωτόλυσης laser ) και των τελικών προϊόντων της ομόλυσης (GC-MS).

β) Η  $T_1$  κατάσταση της καρβονυλομάδας είναι αυτή που διαμεσολαβεί κατά την ενεργοποίηση και ομόλυση του δεσμού C-Si. Η ύπαρξη της  $T_1$  κατάστασης διαπιστώθηκε με την άμεση ανίχνευσή της κατά την παλμική φωτόλυση και τα πειράματα απόσβεσης με φερροκένιο,  $\text{O}_2$ , 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο.

γ) Οι ενώσεις **2α-γ** και **3α-γ** περιέχουν ένα δεσμό C-Si που εξασθενεί σταδιακά από τις **α** προς τις **γ**. Στην ίδια κατεύθυνση μειώνεται και ο χρόνος ζωής της τριπλής των παραγώγων της βενζοφαινόνης (βλ. πίνακες 3-11, 3-17). Η ταχύτητα αποδιέγερσης της τριπλής μέσα από φωτοφυσικές διεργασίες (isc, ic, φωσφορισμός, βλ. §2.3, Σχήμα 2.2) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ίδια για τις ενώσεις **2α-γ** και **2α'** εφ' όσον το χρωμοφόρο τους είναι αυτό της βενζοφαινόνης (τοπικό χρωμοφόρο). Έτσι η αύξηση στην ταχύτητα πτώσης της τριπλής μπορεί να αποδοθεί στην επιτάχυνση της ομόλυσης του δεσμού C-Si όσο αυτός εξασθενεί.



Τα παραπάνω κατορθώθηκε να διατυπωθούν και σε ποσοτικές συσχετίσεις. Έτσι βρέθηκαν σχέσεις που μας επέτρεψαν για πρώτη φορά την εκτίμηση της ικανότητας φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si, στηριζόμενοι απλώς στην ισχύ που έχει ο δεσμός<sup>2</sup> στη βασική κατάσταση.

ε) Οι ενώσεις **1α-δ** έχουν σαν χρωμοφόρο ομάδα τον αρωματικό δακτύλιο, απουσιάζει δηλαδή το καρβονυλικό χρωμοφόρο. Αν και ο δεσμός C-Si σ' αυτές τις ενώσεις είναι περίπου της ίδιας ισχύος με αυτόν στα αντίστοιχα παράγωγα της βενζοφαινόνης (βλ. Πίνακα 3-18) και της ακετοφαινόνης, όμως η κύρια φωτοχημική τους πορεία δεν είναι αυτή της ομόλυσης, αλλά η μετάθεση τύπου Photo-Fries της SiMe<sub>3</sub> ομάδας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η ένωση **1δ** (Ph<sub>3</sub>CSiMe<sub>3</sub>) όπου η ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-Si είναι περίπου της ίδιας ισχύος (47 kcal/mol) με αυτόν της ένωσης PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>. Η τελευταία υφίσταται αποκλειστικά ομόλυση με πολύ μεγαλύτερη απόδοση (Φ = 0.9)<sup>76</sup> απ' ό τι η **1δ** (Φ = 0.2)<sup>76</sup> η οποία όπως είδαμε δίνει επιπλέον και την αντίδραση της 1,3 μετάθεσης της SiMe<sub>3</sub> ομάδας.

Τέλος, έγινε μια πρώτη προσπάθεια σύνθεσης των βρωμιδίων **5β,γ** και **6** για να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον σε πειράματα παλμικής ραδιόλυσης. Επίσης για πρώτη φορά συντέθηκαν οι ακετάλες **7i**, **7ii** στις οποίες έχει 'αδρανοποιηθεί' το καρβονυλικό χρωμοφόρο. Ενδιαφέρον θα έχει στο μέλλον να μελετηθούν φωτοχημικά σε σύγκριση με τις καρβόνυλο ενώσεις.



## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Με βάση την ανάλυση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ενώσεων **1α-γ**, **2α-γ**, **3α-γ** που προηγήθηκε, οδηγούμαστε σε δύο κεντρικής σημασίας συμπεράσματα:

α) Η αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο, εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού αυτού. Για πρώτη φορά γίνεται εφικτό να ποσοτικοποιηθεί αυτή η εξάρτηση μέσω των σχέσεων:

$$\ln k_0 = 26.00 - 0.19 \times \text{BDE} \quad \text{για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης}$$

$$\ln k_0 = 27.83 - 0.23 \times \text{BDE} \quad \text{για τα παράγωγα της ακετοφαινόνης.}$$

Αυτό ανοίγει το δρόμο για την εξαγωγή σχέσεων βάση των οποίων μπορούμε να συσχετίζουμε ιδιότητες των διηγεμένων καταστάσεων με ιδιότητες της βασικής κατάστασης.

β) Η επιλογή του χρωμοφόρου μπορεί σε σημαντικό βαθμό να καθορίσει την φωτοχημική πορεία ενός συστήματος. Στην παρούσα διατριβή διαπιστώσαμε ότι όταν το χρωμοφόρο είναι ο αρωματικός δακτύλιος, τότε το σύστημα μπορεί να ακολουθήσει είτε την πορεία της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si, είτε μια Photo-Fries σίλλυλο-μετάθεση. Όταν όμως το χρωμοφόρο είναι η καρβονυλική ομάδα τότε στο σύστημα 'επιβάλλεται' ως μοναδική φωτοχημική πορεία αυτή της φωτοδιάσπασης του δεσμού C-Si.





## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Τα σημεία τήξης των ενώσεων προσδιορίστηκαν σε συσκευή Buchi 510. Τα φάσματα υπεράυθρου καταγράφηκαν σε φασματογράφο Perkin-Elmer FT-IR Spectrum GX ή Perkin-Elmer 783 B. Για τα φάσματα  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ -NMR χρησιμοποιήθηκαν φασματογράφοι Bruker AMX 400 ή AC-250. Για την ταυτοποίηση των δειγμάτων με GC-MS χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος HP 5890 με ανιχνευτή φασματογράφου μάζας HP 5890 ή GC-MS Shimadzu QP-5000. Οι στοιχειακές αναλύσεις έγιναν με αναλυτή Perkin-Elmer 2400 CHN ή Carlo Erba 1106 και για υγρά δείγματα LECO, CHNS-932.

Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV-VIS/NIR JASCO V570, κυψελίδες από χαλαζία πάχους 1 και 0.2 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας για UV.

Τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης έγιναν στο Max-Planck Institut für Strahlenchemie στο Mülheim της Γερμανίας (συνεργασία με τον Καθ. S. Steenken).

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε, πηγή ακτινοβολίας laser Lambda Physik EMG 150 E για 308 nm ( $\text{XeCl}^*$ ) και excimer laser Lambda Physik EMG 103 MSC για 248 nm ( $\text{KrF}^*$ ). Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης, ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (Suprasil quartz cell) με 20 ns παλμό (0.3-100 mJ). Για την μετατροπή του φάσματος απορρόφησης των ενδιάμεσων σε ψηφιακό σήμα χρησιμοποιήθηκε υπολογιστής DEC LCI 11/73+ με καταγραφέα Tektronix 7612 και 7912.

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

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε πηγή ακτινοβολίας (τέταρτη αρμονική: 266 nm) Quanta Ray GCR-11 Nd: YAG laser (Spectra-Physics Lasers). Το πλάτος του παλμού είναι 3 ns με ενέργεια  $\sim 10$  mJ. Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης ακτινοβολήθηκε 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), μονοχρώματα Spectra Pro-275

(Acton Research Corporation), φωτοπολλαπλασιαστή R955 (Hamamatsu Photonics) και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένα οσillosκόπιο 500MHz (DSA 602A, Tektronix).

Για την παλμική ραδιόλυση χρησιμοποιήθηκε υψηλής ενέργειας παλμός ηλεκτρονίων (1MeV, διάρκεια παλμού 16 ns) που παρήχθη από επιταχυντή ELIT (Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Ρωσία)

Η ανίχνευση των ενδιάμεσων έγινε με την τεχνική της οπτικής απορρόφησης, με παλμική λάμπα Ξένου (XBO 900, Osram), μονοχρωμάτορα Spectra Pro-500 (Acton Research Corporation), φωτοπολλαπλασιαστή IP28 (Hamamatsu Photonics) και για την ψηφιοποίηση του σήματος χρησιμοποιήθηκε ένα οσillosκόπιο TDS 640, Tektronix.



## ΣΥΝΘΕΣΗ

### Προετοιμασία συσκευής για αντίδραση υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε κάθε αντίδραση όπου απαιτούνται αδρανείς συνθήκες, προηγείται η διαδικασία απαέρωσης της συσκευής όπως περιγράφεται παρακάτω:

α) Εκκένωση 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 απομακρύνεται από τη συσκευή η υπάρχουσα υγρασία και το οξυγόνο. 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.

### 4.1 Σύνθεση των αρχικών σιλυλοενώσεων

#### Σύνθεση κουμόλης και κουμυλο-χλωριδίου<sup>49β</sup>

**Παρασκευή του αντιδραστηρίου Grignard.** 0.5 mol ριτισμάτων Mg καλύπτονται με 50 ml απόλυτου Et<sub>2</sub>O και κατεργάζονται με το 1/20 των 0.5 mol του βρωμο-βενζολίου υπό ανάδευση. Μετά την έναρξη της αντίδρασης, η οποία βεβαιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, το υπόλοιπο βρωμο-βενζόλιο, διαλυμένο σε 125 ml απόλυτου Et<sub>2</sub>O, προστίθεται στάγδην με ρυθμό τέτοιο ώστε να γίνεται ελαφρύ βρασμός με επαναρροή. Προς το τέλος της αντίδρασης το μίγμα θερμαίνεται σε υδατόλουτρο (~30 min) μέχρις ότου διαλυθεί σχεδόν όλο το μαγνήσιο.

**Αντίδραση του Grignard με κετόνη.** 0.4 mol της κετόνης σε απόλυτο Et<sub>2</sub>O προστίθενται στάγδην στο διάλυμα του αντιδραστηρίου Grignard. Μετά το πέρας της προσθήκης, το μίγμα θερμαίνεται για 2 ώρες, μετά ψύχεται, υδρολύεται και επεξεργάζεται με υδ. διάλυμα 50 % NH<sub>4</sub>Cl. Εκχειλίζεται με Et<sub>2</sub>O και αφού ξηρανθεί με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> εκδιώκεται ο διαλύτης και η ουσία καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση από πετρελαϊκό αιθέρα..



**Αντίδραση της αλκοόλης με SOCl<sub>2</sub>.** Σε διάλυμα της αλκοόλης σε εξάνιο προστίθεται στάγδην SOCl<sub>2</sub> διατηρώντας την θερμοκρασία 0-5<sup>0</sup>C. Μετά το πέρας της προσθήκης αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα. Την επόμενη μέρα εκδιώκεται ο διαλύτης και το χλωρίδιο καθαρίζεται με απόσταξη (~65<sup>0</sup>C / 2Torr) φυλάσσεται σε αμπούλα υπό Ar στο ψυγείο.

Οι ενώσεις **1β**, **1γ** συντέθηκαν σύμφωνα με τη γενική μέθοδο που αναφέρεται από τους *Coughlin et al.*<sup>46</sup>:

Σε διάλυμα Me<sub>3</sub>ClSi, Mg σε απόλυτο THF (σε ατμόσφαιρα αργού) προστίθεται στάγδην διάλυμα της αρχικής ένωσης (PhCH(Me)Br, PhC(Me)<sub>2</sub>Cl) σε απόλυτο THF ώστε να γίνεται ελαφρύς βρασμός με επαναροή. Όταν τελειώσει η προσθήκη του αντιδραστήριου, το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή για 2 περίπου ώρες επιπλέον.

Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί, αποχύνεται σε παγόνερο, και εκχειλίζεται με πετρελαϊκό αιθέρα. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3 x 20 ml), με κορεσμένο διάλυμα NaCl (3 x 20 ml) και με νερό (3 x 20 ml) και ξηραίνεται με MgSO<sub>4</sub>. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξάτμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με απόσταξη υπό κενό.

**1β) (1-φαινυλο-αιθυλο)τριμεθυλοσιλάνιο PhCHMeSiMe<sub>3</sub>:**<sup>46β</sup>

Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε όπως περιγράφηκε στη γενική μέθοδο από α-φαινυλέθυλο βρωμίδιο (10.15 ml, 0.08 mol), Me<sub>3</sub>SiCl (8.7 g, 0.08 mol) και Mg (1.92 g, 0.08 mol) σε 110 ml abs. THF υπό ατμόσφαιρα αργού. 10.13 g (71%) της ένωσης **1β** απομονώθηκαν ως άχρωμο υγρό.

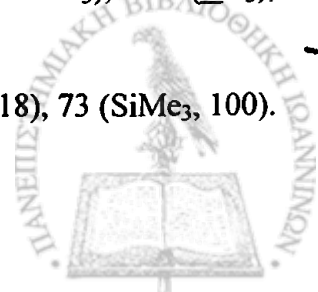
ΣΤ 88-90 °C/15 Torr, (lit. 98-100 °C/15 Torr)

IR ν<sub>max</sub> (neat) 3082, 3061, 3024, 2957, 2871, 1602, 1495, 1450, 1248, 836 (C-Si), 771, 749, 699 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.06-7.28 (5H, m, Ar-H), 2.22 (1H, q, J 7.6 Hz, CH), 1.39 (3H, d, J 7.6 Hz, CH<sub>3</sub>), -0.02 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 145.9, 127.9, 126.0, 124.2, (C<sub>arom</sub>), 29.7 (CH-SiMe<sub>3</sub>), 14.9 (CH<sub>3</sub>), -4.3 (SiMe<sub>3</sub>)

GC-MS m/z (%): 178 (M<sup>+</sup>, 25), 135 (46), 121 (12), 105 (M<sup>+</sup>-SiMe<sub>3</sub>, 21), 77 (18), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100).



**1γ) (2-φαινυλοπροπ-2-υλο) τριμεθυλοσιλάνιο PhCMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>:<sup>46γ</sup>**

Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στη γενικό μέθοδο από 2-φαινυλισοπρόπυλο χλωρίδιο (14.6 g, 0.09 mol), Me<sub>3</sub>SiCl (7.6 g, 0.07 mol) και Mg (1.68 g, 0.07 mol) σε 70 ml abs.

THF υπό ατμόσφαιρα αργού. 9.16g (68%) της ένωσης απομονώθηκαν ως άχρωμο υγρό

ΣΤ. 85-87 °C/15 Torr, (lit. 220-221 °C)

IR  $\nu_{\max}$  (neat) 3087, 3057, 3033, 2961, 2865, 1600, 1494, 1248, 837 (C-Si), 777, 756, 698 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.08-7.41 (5H, m, Ar-H), 1.41 (6H, s, CH<sub>3</sub>), -0.04 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>)

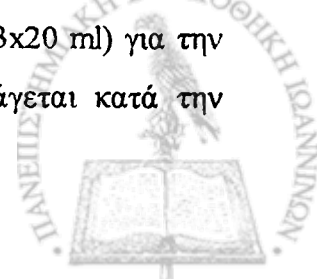
<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 148.9, 127.7, 126.1, 124.0 (C<sub>arom</sub>), 26.9 (C-SiMe<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>), -4.1 (SiMe<sub>3</sub>)

GC-MS  $m/z$  (%): 192 (M<sup>+</sup>, 48), 135 (39), 121 (12), 118 (PhC(Me)=CH<sub>2</sub>, 70), 103 (17), 91 (77), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100).

**4.2 Σύνθεση των βενζόυλο και ακέτυλο-παραγώγων των σιλυλοενώσεων****Γενική μέθοδος ακυλίωσης**

Σε διάλυμα σιλυλοένωσης (16.6 mmol) σε απόλυτο CS<sub>2</sub> (20 ml), υπό ατμόσφαιρα αργού, προστίθεται περίσσεια προσφάτως απεσταχθέντος καρβονυλοχλωριδίου (PhCOCl ή MeCOCl) (34.2 mmol). Το διάλυμα ψύχεται στους 0 έως 5°C και προστίθεται σταδιακά η κατάλληλη ποσότητα κωνιοποιημένου καταλύτη AlCl<sub>3</sub> (16.7 mmol) υπό ισχυρή ανάδευση. Η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλή ως το τέλος της αντίδρασης. Ο έλεγχος της πορείας της αντίδρασης γίνεται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC, SiO<sub>2</sub>, μίγμα έκλυσης πετρελαϊκός αιθέρας / οξικός αιθυλεστέρας : 18/2). Η αντίδραση διακόπτεται όταν διαπιστωθεί ότι η αρχική σιλυλοένωση έχει καταναλωθεί.

Κατά τη διάρκεια της προσθήκης του καταλύτη το χρώμα του διαλύματος γίνεται σταδιακά έως και βαθύ κόκκινο και παρατηρείται έκλυση αερίου υδροχλωρίου. Αφού διακοπεί η αντίδραση το μίγμα αποχύνεται σε παγόνερο και τα οργανικά συστατικά εκχειλίζονται με διχλωρομεθανιο. Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3x20 ml) με κορεσμένο διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> (3x20 ml) για την αποβάκρυνση της περίσσειας του ακυλοχλωριδίου (και του οξέος που παράγεται κατά την



υδρόλυση του τελευταίου) και ξηραίνεται με  $MgSO_4$ . Μετά την απομάκρυνση του ξηραντικού με διήθηση και των διαλυτών με εξάτμιση, απομένει οργανικό υπόλειμμα με κύριο συστατικό το επιθυμητό προϊόν. Ο καθαρισμός του προϊόντος γίνεται με χρωματογραφία στήλης ή ανακρυστάλλωση.

**2α) 4-[(Τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]βενζοφαινόνη.  $PhCO-C_6H_4-CH_2SiMe_3$ .**<sup>45</sup>

Για τη σύνθεση της ένωσης **2α** χρησιμοποιήθηκαν, διάλυμα 5.0 g (30.6 mmol)  $PhCH_2SiMe_3$  σε 20 ml απόλυτο  $CS_2$ , 3.7 ml (31.6 mmol)  $PhCOCl$  και 4.2 g (31.6 mmol)  $AlCl_3$ . Η αντίδραση γίνεται όπως περιγράφεται στη γενική μέθοδο και τελειώνει σε 2 περίπου ώρες. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών απομονώνεται ακάθαρτο προϊόν το οποίο καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη. Το καθαρό προϊόν είναι 6.6 g (80.3%) με ΣΤ : 66-67°C.

LR (KBr),  $\nu_{max}(cm^{-1})$ : 1645 (C=O).

$^1H-NMR(CCl_4)$ ,  $\delta_H(ppm)$ : 7.06 –7.77(m, 9H<sub>αρωμ.</sub>), 2.18 (s, 2H,  $CH_2$ ), 0.01 (s, 9H,  $SiMe_3$ ).

**2β) 4-[1-(τριμεθυλοσιλυλο)-1-αιθυλο]βενζοφαινόνη  $Ph-CO-C_6H_4-CH(Me)SiMe_3$**

Η ένωση **2β** παρασκευάστηκε από 2.6g (14.7mmol)  $PhCH(Me)SiMe_3$  σε 10 ml  $CS_2$ , 1.8ml (15.3 mmol) βενζοϋλοχλωριδίου ( $PhCOCl$ ) και 2.04 g (15.3 mmol) καταλύτη  $AlCl_3$  σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2.5 ώρες. Απομονώνονται 3.0 g (Απόδοση 67%) καθαρού άχρωμου υγρού με χρωματογραφία στήλης (silica gel 60) με διαλύτη έκλουσης πετρελαϊκό αιθέρα / οξικό αιθυλεστέρα : 10 / 1.

**Στοιχειακή Ανάλυση** [Πειραματικό: C, 76.32; H, 7.86.  $C_{18}H_{22}OSi$  θεωρητικό C, 76.54; H, 7.85 %]

IR  $\nu_{max}$  (neat) 3061, 3028, 2957, 2872, 1656 (C=O), 1602, 1281, 1249, 857, 838 (C-Si)  $cm^{-1}$

$^1H-NMR$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) 7.12-7.79 (9H, m, Ar-H), 2.28 (1H, q,  $J$  7.4 Hz, CH), 1.39 (3H, d,  $J$  7.4 Hz,  $CH_3$ ), -0.04 (9H, s,  $SiMe_3$ )

$^{13}C-NMR$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ) 196.4( $\underline{C=O}$ ), 152.0(q), 138.2(q), 133.6(q), 132.7, 130.2, 129.8, 128.1, 126.7 [ $\underline{C_{arom}}$ ], 30.6 ( $\underline{C-SiMe_3}$ ), 14.5 ( $\underline{CH_3}$ ), -3.4 ( $\underline{SiMe_3}$ )

GC-MS  $m/z$  (%): 282 ( $M^+$ , 26.9), 267 ( $M^+-Me$ , 3.0), 105 ( $PhCO$ , 11.7), 77 ( $Ph$ , 22.4), 73 ( $SiMe_3$ , 100)

HRMS (EI):  $M^+$ , πειραματικό 282.1432.  $C_{18}H_{22}OSi$  θεωρητικό 282.1439.



**2γ) 4-[2-(τριμεθυλοσιλυλο)-2-πρόπυλο]βενζοφαινόνη Ph-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**

Η ένωση **2γ** παρασκευάστηκε από 2.67 g (14 mmol) PhC(Me)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> σε 30 ml CS<sub>2</sub>, 2.5ml (21 mmol) βενζοϋλοχλωριδίου (PhCOCl) και 2 g (15 mmol) καταλύτη AlCl<sub>3</sub> σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2.5 ώρες. Απομονώνονται 2.2 g (Απόδοση 45%) καθαρού προϊόντος με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη (λευκοί κρύσταλλοι).

ΣΤ: 80-82°C

Στοιχειακή Ανάλυση [πειραματικό: C, 77.06; H, 8.21. C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>OSi θεωρητικό C, 77.03; H, 8.17 %]

IR  $\nu_{\max}$  (KBr) 3081, 3032, 2958, 2870, 1652 (C=O), 1600, 1281, 1252, 847 (C-Si) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{H}}$ : 7.28-7.80 (9H, m, Ar-H), 1.41 (6H, s, CH<sub>3</sub>), -0.07 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_{\text{C}}$ : 196.4 (C=O), 154.9, 138.2, 131.9, 129.9, 129.8, 128.1, 125.9, 125.8 (C<sub>arom</sub>), 28.3 (C-SiMe<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>3</sub>), -4.2 (SiMe<sub>3</sub>)

GC-MS  $m/z$  (%): 296 (M<sup>+</sup>, 26.6), 281 (M<sup>+</sup>-Me, 20.0), 105 (PhCO, 11.6), 77(Ph, 18.3), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100).

**3α) 4-[(Τριμεθυλοσιλυλο)μεθυλο]ακετοφαινόνη Me-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>**

Η ένωση **3α** παρασκευάστηκε από 5.0 g (30.6 mmol) PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> σε 20 ml CS<sub>2</sub>, 2.3ml (32.2 mmol) ακετυλοχλωριδίου (MeCOCl) και 4.3 g (32.2 mmol) καταλύτη AlCl<sub>3</sub> σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2.5 ώρες. Απομονώνονται 2.38 g (απόδοση 70%) καθαρού προϊόντος (λευκοί κρύσταλλοι) με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη.

ΣΤ 44-45 °C, (lit. 39-40.5 °C)<sup>44ε, 45α, β</sup>

IR  $\nu_{\max}$  (KBr) 3028, 2958, 2895, 1676 (C=O), 1602, 1270, 1248, 853 (C-Si) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.81-7.83 (2H, d, *J* 8.2 Hz, Ar-H), 7.05-7.07 (2H, d, *J* 8.1 Hz, Ar-H), 2.56 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.17 (2H, s, CH<sub>2</sub>), -0.07 (9H, s, SiMe<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 197.7(C=O), 147.2, 133.4, 128.4, 127.9 (C<sub>arom</sub>), 27.9 (CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>), 26.3 (CH<sub>3</sub>CO), -2.0 (SiMe<sub>3</sub>); GC-MS  $m/z$  (%): 206 (M<sup>+</sup>, 35), 191 (M<sup>+</sup>-Me, 9), 115 (3), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100) :



3β) 4-[1-(τριμεθυλοσίλυλο)-1-αίθυλο]ακετοφαινόνη  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{SiMe}_3$

Η ένωση 3β παρασκευάστηκε από 3.9 g (22 mmol)  $\text{PhCH}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  σε 20 ml  $\text{CS}_2$ , 1.87ml (24 mmol) ακετυλοχλωριδίου ( $\text{MeCOCl}$ ) και 3.1 g (23 mmol) καταλύτη  $\text{AlCl}_3$  σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Απομονώνονται 2.3 g καθαρού προϊόντος με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη. (απόδοση 63%)

ΣΤ: θερμοκρασία περιβάλλοντος

Στοιχειακή Ανάλυση [Πειραματικό: C, 70.88; H, 9.27.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OSi}$  θεωρητικό C, 70.85; H, 9.15 %]

IR  $\nu_{\text{max}}$  (neat) 3031, 3001, 2957, 2900, 2873, 1682 (C=O), 1603, 1270, 1249, 850 (C-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.86 (2H, d,  $J$  8.2 Hz, Ar-H), 7.11 (2H, d,  $J$  8.2 Hz, Ar-H), 2.56 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.28 (1H, q,  $J$  7.4 Hz, CH), 1.38 (3H, d,  $J$  7.4 Hz,  $\text{CH}_3$ ), -0.05 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 197.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 152.5, 133.7, 128.2, 126.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 30.7( $\text{CH-SiMe}_3$ ), 26.3 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ), -3.4 ( $\text{SiMe}_3$ )

GC-MS  $m/z$  (%): 220 ( $\text{M}^+$ , 23), 177 ( $\text{M}^+-\text{MeCO}$ , 3), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100)

HRMS (EI):  $\text{M}^+$ , πειραματικό 220.1281.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OSi}$  θεωρητικό 220.1283.

3γ) 4-[2-(τριμεθυλοσίλυλο)-2-πρόπυλο]ακετοφαινόνη  $\text{Me-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{Me})_2\text{SiMe}_3$

Η ένωση 3γ παρασκευάστηκε από 2.7 g (13.9 mmol)  $\text{PhC}(\text{Me})_2\text{SiMe}_3$  σε 20 ml  $\text{CS}_2$ , 1.7ml (23.9 mmol) ακετυλοχλωριδίου ( $\text{MeCOCl}$ ) και 1.85 g (14.1 mmol) καταλύτη  $\text{AlCl}_3$  σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Απομονώνονται 2.33 g (60%) καθαρού προϊόντος (λευκοί κρύσταλλοι) με χρωματογραφία στήλης (silica gel 60) με διαλύτη έκλουσης πετρελαϊκό αιθέρα / οξικό αιθυλεστέρα : 10 / 1.

ΣΤ: 44-46 °C

Στοιχειακή Ανάλυση [Πειραματικό: C, 71.73; H, 9.50.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OSi}$  θεωρητικό C, 71.74; H, 9.47 %]

IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3061, 3044, 2960, 2869, 1681 (C=O), 1602, 1273, 1247, 838 (C-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.87 (2H, d,  $J$  8.2 Hz, Ar-H), 7.26 (2H, d,  $J$  8.2 Hz, Ar-H), 2.56 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.38 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ), -0.08 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 197.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 155.4, 133.2, 127.8, 126.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 28.3 ( $\text{C-SiMe}_3$ ), 26.3 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 23.7 ( $\text{CH}_3$ ), -4.3 ( $\text{SiMe}_3$ )

GC-MS  $m/z$  (%): 234 ( $\text{M}^+$ , 16.6), 219 ( $\text{M}^+-\text{Me}$ , 1.5), 177 ( $\text{M}^+-\text{MeCO}$ , 3.3), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).





### 4.3 Γενική μέθοδος σύνθεσης μη-σιλυλιωμένων παραγώγων της βενζοφαινόνης<sup>49</sup>

Σε διάλυμα (0.047 mol)  $\text{AlCl}_3$  σε 20 ml  $\text{CS}_2$  προσθέτουμε (υπό ανάδευση και διατηρώντας τη θερμοκρασία  $0-5^\circ\text{C}$ ) στάγδην (0.043 mol)  $\text{PhCOCl}$ . Μετά προσθέτουμε στάγδην το κατάλληλο παράγωγο του τολουολίου (0.041 mol) με τέτοιο ρυθμό ώστε να διατηρούμε τη θερμοκρασία κάτω από τους  $20^\circ\text{C}$ . Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για  $\sim 1\text{h}$  και μετά το αφήνουμε overnight. Υδρολύουμε σε παγόνερο, και εκχειλίζουμε με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η οργανική φάση εκπλένεται με νερό (3 x 20 ml), με κορεσμένο διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$  (3 x 20 ml) και με νερό (3 x 20 ml) και ξηραίνεται με  $\text{MgSO}_4$ . Μετά την εξάτμιση των διαλυτών σε περιστροφικό εξατμιστήρα απομονώνεται η επιθυμητή ένωση, η οποία καθαρίζεται με ανακρυστάλλωση ή αποστάζω υπό κενό.

#### 2α') p-νεοπεντυλο-βενζοφαινόνη $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$

Η ένωση 2α' παρασκευάστηκε από 5ml (0.043 mol)  $\text{PhCOCl}$  σε 20ml  $\text{CS}_2$ , 7ml (0.041 mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$  και 6.3 g (0.047 mol) καταλύτη  $\text{AlCl}_3$  σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Απομονώνονται 6.3 g καθαρού προϊόντος (λευκοί κρύσταλλοι) με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη. (Απόδοση 61 %)

Σ.Τ.  $83-84^\circ\text{C}$  (στη βιβλιογραφία περιγράφεται σαν υγρό με *b.p.*  $146^\circ\text{C} / 0.4\text{mm}$ )<sup>49a</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 0.94$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.58 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.44-7.81 (m, 9H, Ar-H);

#### 2β') 4-αιθυλο-βενζοφαινόνη $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$

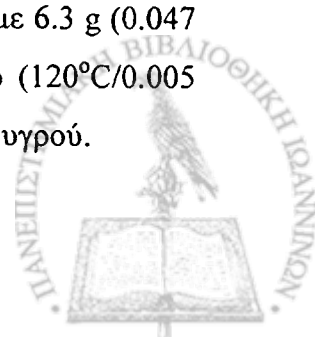
Η ένωση 2β' παρασκευάστηκε από 5 ml (0.043 mol)  $\text{PhCOCl}$  σε 20 ml  $\text{CS}_2$ , 5 ml (0.041 mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$  και 6.2 g (0.046 mol) καταλύτη  $\text{AlCl}_3$  σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Απομονώνεται 3.9 g καθαρού προϊόντος (λευκοί κρύσταλλοι) με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη. (Απόδοση 65 %)

Σ.Τ.  $30-31^\circ\text{C}$  (στη βιβλιογραφία περιγράφεται σαν υγρό με *b.p.*  $118^\circ\text{C} / 1\text{mm}$ )<sup>49a</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.28$  (t, 3H,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (q, 2H,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 7.25-7.77 (m, 9H; Ar-H)

#### 2γ') 4-ισοπροπυλο-βενζοφαινόνη $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})_2$

Σε διάλυμα 5 ml (0.043 mol)  $\text{PhCOCl}$  σε 35 ml (0.25 mol)  $\text{PhCH}(\text{Me})_2$  προσθέτουμε 6.3 g (0.047 mol)  $\text{AlCl}_3$ . Θερμαίνουμε με επαναρρόη για περίπου 4h. Με απόσταξη υπό κενό ( $120^\circ\text{C}/0.005\text{Torr}$ ) (*lit* : *b.p.*  $152^\circ\text{C} / 0.9\text{mm}$ )<sup>49a</sup> απομονώνονται 5.8 g (Απόδοση 59%) υποκίτρινου υγρού.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 1.44$  (d, 6H,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (sep, 1H,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}$ ), 7.53-8.03 (m, 9H, Ar-H)

4) Σύνθεση της 4-νεοπεντυλοβενζυδροΐλης  $\text{PhCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$

Προστίθενται σταδιακά 0.4 g (10 mmol)  $\text{NaBH}_4$  σε διάλυμα 2 g (8 mmol)  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$  σε 20ml  $\text{MeOH}$ . Μετά το πέρας της προσθήκης αναδεύουμε για 20 min. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη υδρολύουμε με 40ml νερού και εκχυλίζουμε με (3x10ml)  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ξηραίνουμε τις αιθερικές στοιβάδες με  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  διώχνουμε τον διαλύτη και ανακρυσταλλώνουμε το υπόλειμμα από εξάνιο παραλαμβάνοντας 1.68 g (απόδοση 83.5%) καθαρού προϊόντος **4** με τη μορφή λευκών κρυστάλλων.

ΣΤ:  $82-84^\circ\text{C}$  (lit.  $83.5-84^\circ\text{C}^{49a}$ )

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3310$  (OH)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz):  $\delta(\text{ppm}) = 0.91$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 1H, OH), 2.49 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.84 (s, 1H,  $\text{C}(\text{OH})\text{H}$ ), 7.27-7.51 (m, 9H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta(\text{ppm}) = 29.13, 31.52, 49.64, 75.94, 125.7, 126.28, 127.22, 128.21, 130.36, 138.95, 140.98, 143.71$

GC-MS  $m/z$  (%): 254 ( $\text{M}^+$ , 6.8), 196 (16), 180 (56.8), 105 (45.5), 91 (23), 77 (Ph, 27), 57 (100)



#### 4.4 Γενική μέθοδος σύνθεσης βρωμιδίων<sup>50α</sup>

Σε διάλυμα της αρχικής ένωσης (3α'-γ' και 2β') σε προσφάτως απεσταγμένο CCl<sub>4</sub> προστίθεται NBS (το οποίο διατηρείται στον ξυραντήρα υπό κενό) και ίχνη βενζοϋλοπεροξειδίου. Το μίγμα θερμαίνεται με επαναρροή (~70°C) έως ότου καταναλωθεί η αρχική ένωση (έλεγχος με TLC). Μετά το τέλος της αντίδρασης (διάρκειας περίπου 1h) το μίγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια απομακρύνεται το ηλεκτριμίδιο με διήθηση και ο διαλύτης με εξάτμιση. Ο καθαρισμός γίνεται με ανακρυστάλλωση ή Dry Flash Χρωματογραφία.

##### 5α) 4-(βρωμομεθυλο) ακετοφαινόνη      MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br

Η ένωση 5α παρασκευάστηκε από 3ml (22 mmol) MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> σε 12 ml CCl<sub>4</sub>, 4.1 g (23 mmol) NBS και ίχνη καταλύτη βενζοϋλοπεροξειδίου σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 1h. Απομονώνονται με ανακρυστάλλωση σε Et<sub>2</sub>O / Εξάνιο 1.3g προϊόντος, με τη μορφή λευκών κρυστάλλων. (απόδοση 28.5%)

ΣΤ: 35-38°C (lit. 34-35°C)<sup>50δ</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz): δ = 2.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 4.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 7.45 (d, 2H, J=8.3 Hz, Ar-H), 7.91 (d, 2H, J=8.3 Hz, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 197.75, 142.68, 136.65, 129.14, 128.71, 128.61, 32.11, 26.66

##### 5β) 4-(α-βρωμοαιθυλο) ακετοφαινόνη      MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHBrCH<sub>3</sub>

Η ένωση 5β παρασκευάστηκε από 3ml (20 mmol) MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> σε 12 ml CCl<sub>4</sub>, 3.4g (21 mmol) NBS και ίχνη καταλύτη βενζοϋλοπεροξειδίου σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 1h. Απομονώνεται 1.5 g (απόδοση 30%) προϊόντος ως υποκίτρινο υγρό με Dry Flash με διαλύτη έκλουσης εξάνιο και εξάνιο / οξικό αιθυλεστέρα : 5 / 1

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz): δ = 2.03 (d, 3H, J=6.9Hz CH<sub>3</sub>), 5.18 (q, 1H, J=6.9Hz, CHBr), 7.50 (d, 2H, J=8.3 Hz, Ar-H), 7.91 (d, 2H, J=8.3 Hz, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62 MHz): δ= 27.3, 48.52, 127.74, 129.46, 137.56, 148.81, 198.03 (C=O)



5γ) 4-(βρωμο-ισοπροπυλο) ακετοφαινόνη  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{Br}$

Η ένωση 5γ παρασκευάστηκε από 3 ml (18 mmol)  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  σε 12 ml  $\text{CCl}_4$ , 3g (19 mmol) NBS και ίχνη καταλύτη βενζοϋλοπεροξειδίου σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 2h. Απομονώνεται με ανακρυστάλλωση από  $\text{Et}_2\text{O}$  0.32 g (απόδοση 5.5 %) προϊόντος με την μορφή άσπρων κρυστάλλων. Κατά την προσπάθεια λήψης του σημείου τήξης, αλλά ακόμη κατά την φύλαξή της σε χαμηλή θερμοκρασία, η ουσία διασπάται αποκτώντας ένα βαθύ πορτοκαλί ως σκούρο καστανό χρώμα.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz):  $\delta = 2.19$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 7.58 (d, 2H,  $J=8.3$  Hz, Ar-H), 7.91 (d, 2H,  $J=8.3$  Hz, Ar-H)

6) 4-(α-βρωμοαιθυλο) βενζοφαινόνη  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$

Η ένωση 6 παρασκευάστηκε από 1.4g (6.6 mmol)  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$  σε 7 ml  $\text{CCl}_4$ , 1.1g (6.8 mmol) NBS και ίχνη καταλύτη βενζοϋλοπεροξειδίου σύμφωνα με τη γενική μέθοδο. Η αντίδραση περατώθηκε σε περίπου 1h. Απομονώνεται με ανακρυστάλλωση σε εξάνιο /  $\text{Et}_2\text{O}$  1 g (απόδοση 51.5 %) προϊόντος με την μορφή λευκών κρυστάλλων. Κατά την προσπάθεια λήψης του σημείου τήξης η ένωση διασπάται. Ακόμη και κατά τη φύλαξή της σε χαμηλή θερμοκρασία καταστρέφεται παρουσιάζοντας ένα βαθύ καστανό χρώμα

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz):  $\delta = 2.07$  (d, 3H,  $J=6.9$ Hz  $\text{CH}_3$ ), 5.23 (q, 1H,  $J=6.9$ Hz,  $\text{CHBr}$ ), 7.26-7.88 (m, 9H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 196.2, 147.34, 137.29, 132.45, 130.43, 129.94, 128.27, 128.25, 126.74, 48.02, 26.57



#### 4.5 Σύνθεση ακεταλών

##### 7i) 4-(2-φαινυλο-1,3-διοξολαν-2-υλ)τολουόλιο $\text{PhC}(-\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Σε διάλυμα 2gr ένωσης **2a** (7.45 mmol) σε 50 ml απόλυτο βενζόλιο προστίθεται περίσσεια 2.66 ml αιθυλενογλυκόλης (47.89 mmol) και 0.31 gr τολουολοσουλφονικό οξύ, (1.64mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή σε συσκευή Dean-Stark και συγχρόνως απομακρύνεται το νερό που παράγεται στην αντίδραση. Η αντίδραση διαρκεί ~160 ώρες. Το τελικό μίγμα αφού ψυχθεί ρυθμίζεται σε αλκαλικό pH με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , διηθούμε, και διώχνουμε το διαλύτη. Στο ελαιώδες υπόλειμμα προστίθεται απόλυτη αιθανόλη και το διάλυμα ψύχεται (διατήρηση σε ψυγείο) έως ότου κρυσταλλωθεί το προϊόν. Με ανακρυστάλλωση από αιθανόλη αποδίδονται 1.07 g (απόδοση 60 %) σε μορφή λευκών κρυστάλλων.

Λαμβάνεται φάσμα **IR** και διαπιστώνεται η εξαφάνιση της δόνησης της καρβονυλικής ομάδας στο τελικό προϊόν .

**Σ.Τ.** ~ 35°C (*lit.* 40-41)<sup>47e</sup>

**IR** : Εξαφάνιση της δόνησης τάσης στα 1645  $\text{cm}^{-1}$

**<sup>1</sup>H -NMR** (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz ):  $\delta$  (ppm) = 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.07 ( s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.13-7.54 (m, 9H, Ar-H)

##### 7ii)α-τριμέθυλοσίλλυλο-4-(2-φαινυλο-1,3-διοξολαν-2-υλ)τολουόλιο $\text{PhC}(-\text{OCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Σε διάλυμα 0.67 gr ένωσης **2a** (2.52 mmol) σε 40 ml απόλυτο τολουόλιο προστίθεται περίσσεια 0.9 ml αιθυλενογλυκόλης (16.20 mmol) και 0.09 gr τολουολοσουλφονικό οξύ, (0.46mmol). Το μίγμα θερμαίνεται με επαναροή σε συσκευή Dean-Stark και συγχρόνως απομακρύνεται το νερό που παράγεται στην αντίδραση. Η αντίδραση διαρκεί 48 ώρες. Το τελικό μίγμα αφού ψυχθεί ρυθμίζεται σε αλκαλικό pH με την προσθήκη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , διηθούμε, και διώχνουμε το διαλύτη. Στο ελαιώδες υπόλειμμα προστίθεται απόλυτη αιθανόλη και το διάλυμα ψύχεται (διατήρηση σε ψυγείο) έως ότου κρυσταλλωθεί το προϊόν ανακρυστάλλωση από αιθανόλη αποδίδονται 0.47 g (απόδοση 61 %) λευκών κρυστάλλων.



Σ.Τ.: 47-49<sup>0</sup>C

IR : εξαφάνιση της δόνησης της καρβονυλομάδας στα 1645 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H- NMR: ( CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) : δ(ppm) = -0.03 ( s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 2.04 ( s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.04 ( d, 4H, J : 7.17, CH<sub>2</sub> ), 7.25-7.52 ( m, 9H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 62 MHz): δ(ppm) = -1.76, 25.91, 64.88, 126.03, 126.21, 126.26, 127.64, 127.85, 128.00, 138.35, 140.45, 143.14



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ

### 4.6 Φάσματα απορρόφησης των υπό μελέτη ενώσεων

Τα φάσματα των ενώσεων ελήφθησαν σε διαλύτες: κυκλοεξάνιο, ακετονιτρίλιο και μεθανόλη. Η επιλογή των διαλυτών αποσκοπεί στη αποσαφήνιση της φύσης των διηγεργμένων καταστάσεων ( $n, \pi^*$  ή  $\pi, \pi^*$ ). Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μια διηγεργμένη κατάσταση και έτσι μπορούμε από την παρατηρούμενη υψιχρωμική ή βαθυχρωμική μετατόπιση μιας κορυφής από διαλύτη σε διαλύτη να ταυτοποιήσουμε την φύση των καταστάσεων.

Και στους τρεις χρησιμοποιούμενους διαλύτες η διαλυτότητα των ενώσεων ήταν ικανοποιητική. Το ακετονιτρίλιο είναι ο διαλύτης στον οποίο έγιναν ως επί των πλείστων τα περισσότερα πειράματα φωτοχημείας.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της μελέτης με φασματοσκοπία UV.



Πίνακας 4-1: Απορροφήσεις ( $\lambda_{\max}$ , nm) και οι αντίστοιχοι λογάριθμοι των συντελεστών απορρόφησης  $\log \epsilon$  των ενώσεων σε διαλύτες μεθανόλη (MeOH), ακετονιτρίλιο (MeCN) και κυκλοεξάνιο (CH)

	$\lambda_{1\max}$ (nm) (ππ <sup>*</sup> )	$\log \epsilon_1$	$\lambda_{2\max}$ (nm) (nπ <sup>*</sup> )	$\log \epsilon_2$	$\lambda_{3\max}$ (nm)	$\log \epsilon_3$	$\lambda_{4\max}$ (nm)	$\log \epsilon_4$
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></b>								
MeOH	283	4.25			222(sh)	4.03	258(sh)	4.07
MeCN	279	4.21	335(sh)	2.51	222(sh)	4.00	256(sh)	4.01
CH	274	4.29	345	2.35	220(sh)	4.09	255(sh)	4.14
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>								
MeOH	259	4.31	328	2.4				
MeCN	257	4.22	337	2.23				
CH	253	4.22	345	2.1				
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub></i>								
MeOH	262	4.29	327	2.42				
MeCN	261	4.28	337	2.30				
CH	255	4.3	345	2.22				
<i>PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></i>								
MeOH	222	3.77		2.42	268	2.13		
MeCN	222	3.79		2.30	268	2.18		
CH	223	3.85		2.22	267	2.27		
<i>PhC(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></i>								
MeCN	232	4.05			262	3.12		
CH	230	4.12			262	3.04		
<i>PhC(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>								
MeCN	220 (sh)	4.1			257	2.86		
CH	220	3.9			257	2.65		
<b>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(Me)SiMe<sub>3</sub></b>								
MeOH	284				221(sh)		253(sh)	
MeCN	282				220(sh)		252(sh)	*
CH	275	†	345		219(sh)		252(sh)	





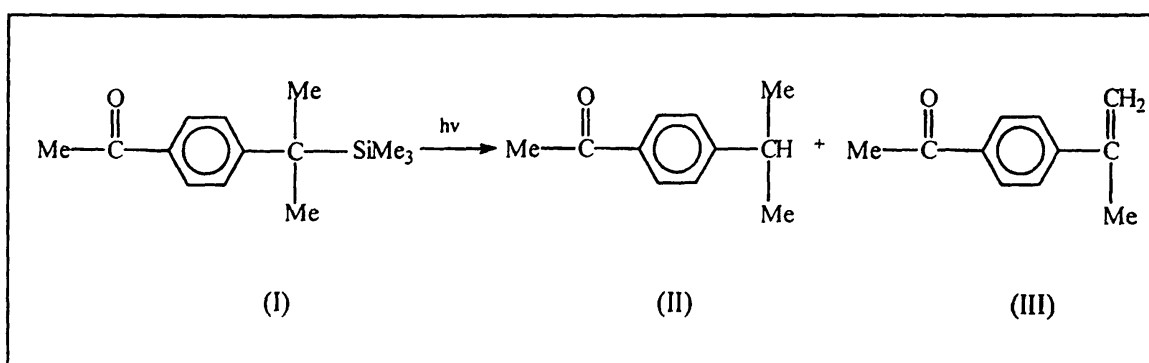


# ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ ΜΕ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.

## 4.7 Ανάλυση προϊόντων με GC-MS φωτοβολημένων διαλυμάτων παραγώγων βενζοφαινόνης και ακετοφαινόνης

### ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Κατά τη φωτοβόληση απαερωμένων (με διαβίβαση αερίου Αργού) διαλυμάτων των ενώσεων 2 και 3 (συγκέντρωσης  $\sim 10^{-3}$  M) με λάμπα Osram 400W (χωρίς το γυαλί), τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν με GC-MS ήταν τα αλκάνια (II) και τα αλκένια (III) των αρχικών ενώσεών π.χ για την ένωση 3γ:

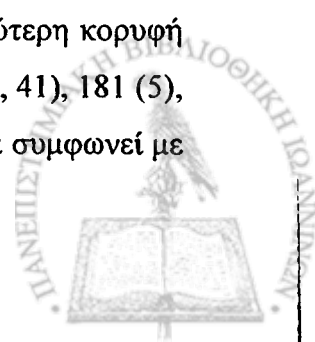


Σχήμα 4.1

που είναι τα προϊόντα επαναδιευθέτησης της βενζυλικού τύπου ρίζας η οποία προκύπτει με την ομόλυση του δεσμού C-Si.

### Πείραμα 1. $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{SiMe}_3$

Μετά από 2 λεπτά φωτοβόλησης διαλύματος της ένωσης 2γ σε MeCN σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, εμφανίστηκαν στο φάσμα GC-MS τρεις επιπλέον, της αρχικής, κορυφές. Η πρώτη (Rt:31.9) από αυτές αντιστοιχεί στην ένωση  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{H}$  όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος (GC-MS m/z (%): 224 ( $\text{M}^+$ , 52), 209 (39), 147 ( $\text{M}^+ - \text{Ph}$ , 100), 105 (PhCO, 86), 91 (27), 77 (Ph, 100), 51 (51)) με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης. Η δεύτερη κορυφή (Rt:33.5) αποδίδεται στην ένωση  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$  (GC-MS m/z (%): 222 ( $\text{M}^+$ , 41), 181 (5), 145 ( $\text{M}^+ - \text{Ph}$ , 100), 115 (29), 105 (41), 91 (20), 77 (Ph, 54), 51 (39)) υπόθεση η οποία συμφωνεί με



τα αποτελέσματα της τράπεζας δεδομένων (NIST Library). Εμφανίζεται και μια μικρότερη κορυφή (Rt:30.2) που μένει αδιευκρίνιστη (GC-MS m/z (%): 223 ( $M^+$ , 5), 149(100), 104 (8), 57 (51))

Όταν η φωτοβόλση (2min) λαμβάνει χώρα σε δ/τη κυκλοεξάνιο, τότε η βασική κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα GC-MS (Rt:16.5) αποδίδεται στο ( $C_6H_5-C_6H_5$ ) δικυκλοεξάνιο (GC-MS m/z (%): 166 ( $M^+$ , 8), 82 (98), 67 (60), 55 (100)) ενώ δεν παρατηρούνται κορυφές που να μπορούν να αποδοθούν σε προϊόντα επαναδιευθέτησης της βενζυλικής ρίζας, σαν αυτά που ανιχνεύθηκαν όταν η φωτοβόλση έγινε σε MeCN.

### Πείραμα 2. $PhCOC_6H_4CH_2SiMe_3$

Μετά από 15 min περίπου φωτοβόλση διαλύματος της ένωσης **2a** σε MeCN η κύρια κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα GC-MS (Rt: 28.0) αποδίδεται στην ένωση  $PhCOC_6H_4CH_3$  (GC-MS m/z (%): 196 ( $M^+$ , 29), 181 ( $M^+ - CH_3$ , 7), 119 ( $M^+ - Ph$ , 100), 105 (32), 91 (34), 77 (Ph, 32), 65 (28), 51 (27)) όπως προκύπτει και από σύγκριση με το φάσμα πρότυπου διαλύματος της ένωσης.

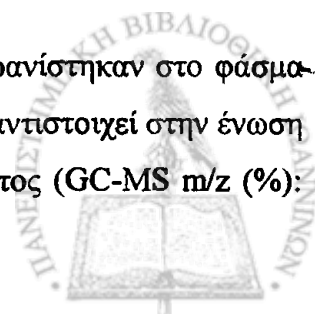
### Πείραμα 3. $PhCOC_6H_4CH_2CMe_3$

Μετά από 20 λεπτά φωτοβόλσης διαλύματος της ένωσης **2a'** σε MeCN, εμφανίστηκαν στο φάσμα GC-MS τρεις επιπλέον της μητρικής κορυφές. Η κυριότερη από αυτές εμφανίζεται σε Rt:35.6 και αντιστοιχεί στην ένωση  $PhCH(OH)C_6H_4CH_2CMe_3$  όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος (GC-MS m/z (%): 254 ( $M^+$ , 7), 196 (16), 180 (57), 105 (43), 91 (25), 77 (Ph, 27), 57 (*t*-Bu, 100) με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης. Δεν φαίνεται πουθενά να εμφανίζεται κορυφή που θα μπορούσε να αποδοθεί στην ένωση  $PhCOC_6H_4CH_3$ . Οι υπόλοιπες μικρότερες κορυφές είναι αδιευκρίνιστες.

Όταν η φωτοβόλση (2min) λαμβάνει χώρα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, τότε η κύρια κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα (Rt:16.5) αντιστοιχεί στο ( $C_6H_5-C_6H_5$ ) δικυκλοεξάνιο (GC-MS m/z (%): 166 ( $M^+$ , 8), 82 (98), 67 (60), 55 (100)).

### Πείραμα 4. $MeCOC_6H_4C(Me)_2SiMe_3$

Μετά από 5 λεπτά φωτοβόλσης διαλύματος της **3γ** σε MeCN, εμφανίστηκαν στο φάσμα GC-MS τρεις επιπλέον της αρχικής κορυφές. Η πρώτη από αυτές (Rt:17.7) αντιστοιχεί στην ένωση  $MeCOC_6H_4C(Me)_2H$  όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος (GC-MS m/z (%):



162 ( $M^+$ , 18), 147 ( $M^+ - Me$ , 100), 119 ( $M^+ - MeCO$ , 11), 91 (21), 77 (11), 51 (18)) με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης. Η δεύτερη κορυφή (Rt:19.1), αποδίδεται στην ένωση  $MeCOC_6H_4C(Me)=CH_2$  (GC-MS m/z (%): 160 ( $M^+$ , 32), 145 ( $M^+ - Me$ , 100), 115 (46), 91 (21), 51 (20)) υπόθεση η οποία συμφωνεί με τα αποτελέσματα της τράπεζας δεδομένων (NIST Library). Εμφανίζεται και μια, μικρότερη, κορυφή (Rt:27.1) που μένει αδιευκρίνιστη (GC-MS m/z (%): 203 ( $M^+$ , 27), 162 (100), 147 (89), 119 (66), 91 (64), 51 (25)).

Όταν όμως η φωτοβόληση λαμβάνει χώρα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο η κύρια κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα GC-MS αποδίδεται στο δικυκλοεξάνιο (GC-MS m/z (%): 166 ( $M^+$ , 8), 82 (98), 67 (60), 55 (100)) ενώ δεν παρατηρούνται κορυφές που να μπορούν να αποδοθούν σε προϊόντα επαναδιευθέτησης της βενζυλικού τύπου ρίζας, σαν αυτά που ανιχνεύθηκαν όταν η φωτοβόληση έγινε σε MeCN.

#### Πείραμα 5. $MeCOC_6H_4CHMeSiMe_3$

Μετά από 2 min φωτοβόλησης διαλύματος της **3β** σε κυκλοεξάνιο, σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, η κύρια κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα GC-MS αποδίδεται στο δικυκλοεξάνιο (GC-MS m/z (%): 166 ( $M^+$ , 8), 82 (98), 67 (60), 55 (100)).

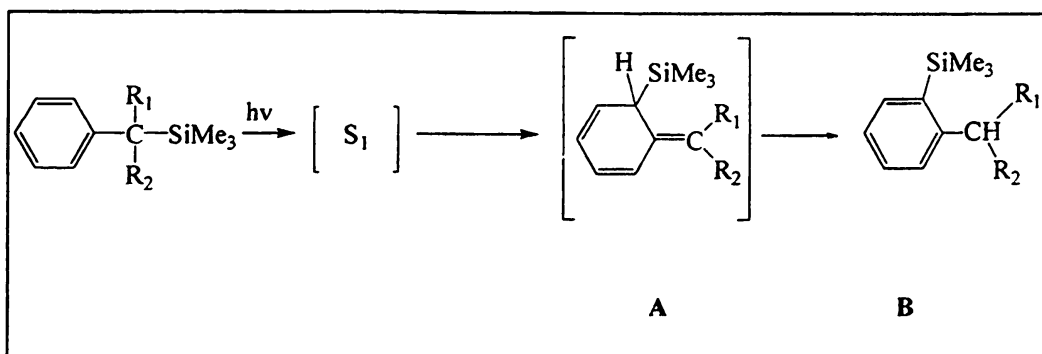
#### Πείραμα 6. $MeCOC_6H_4CH_2SiMe_3$

Μετά από 2 min φωτοβόλησης διαλύματος της ένωσης **3α** σε MeCN εμφανίστηκαν στο φάσμα GC-MS δυο νέες κορυφές, έκτος δηλαδή από αυτή της ένωσης **3α**. Η πρώτη (Rt:12.9) από αυτές αντιστοιχεί στην ένωση  $MeCOC_6H_4CH_3$  όπως διαπιστώνεται και με τη σύγκριση του φάσματος (GC-MS m/z (%): 134 ( $M^+$ , 23), 119 ( $M^+ - Me$ , 100), 91 (84), 65 (39), 51 (16)) με αυτό πρότυπου διαλύματος της ένωσης. Η δεύτερη κορυφή (Rt:20.7) μένει αδιευκρίνιστη (GC-MS m/z (%): 206 ( $M^+$ , 2), 118 (96), 91 (11), 73 (100)).



#### 4.8 Πειράματα φωτοβόλησης των βενζυλοσιλανίων με φασματοσκοπία UV και NMR

Κατά τη φωτοβόληση μη-απαερωμένων διαλυμάτων σε MeCN με λάμπα 254nm των βενζυλοσιλανίων (**1β-1δ**) σε MeCN (ή CD<sub>3</sub>CN) (OD<sup>254</sup>~1) παρακολουθείται με τις φασματοσκοπικές μεθόδους UV και NMR η δημιουργία του σταθερού κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (**A**):



Σχήμα 4.2

#### Πείραμα 7. PhCHMeSiMe<sub>3</sub>

Φωτοβολώντας μη-απαερωμένο διάλυμα της ένωσης **1β** μέχρι και για 15 min καταγράφουμε το φάσμα UV σε διάφορους χρόνους φωτοβόλησης παρακολουθώντας την δημιουργία μιας ευρείας κορυφής με  $\lambda_{\max} \sim 340$  nm η οποία αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό τύπου ενδιάμεσο. Με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl) όμως η ευρεία απορρόφηση χάνεται λόγω μετατροπή της (**A**) στην (**B**), γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεσή μας για την ύπαρξη του ενδιάμεσου (**A**).<sup>70</sup>

Φωτοβολώντας διάλυμα της ένωσης, υπό τις ίδιες συνθήκες, για 25 min, καταγράφουμε το φάσμα NMR. Κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων  $\delta = 4.82, 5.16, 5.88, 6.26$  ppm όπως επίσης και μια κορυφή στα 1.54 ppm (αλλυλικό υδρογόνο) αποδίδονται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο **A** (εξαφανίζονται με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl)). Επίσης εμφανίζεται και μία πολλαπλή κορυφή στα 2.58 ppm, που με την προσθήκη του οξέος φαίνεται να μεγαλώνει και μπορεί να αποδοθεί στα βενζυλικά υδρογόνα της **B**.



### Πείραμα 8. $\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$

Φωτοβολώντας μη-απαερωμένο διάλυμα της ένωσης 1γ μέχρι και για 15 min παρακολουθούμε, με στατική φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού σε διάφορους χρόνους, τη δημιουργία μίας ευρείας απορρόφησης με  $\lambda_{\text{max}} \sim 345\text{nm}$ . Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A και εξαφανίζεται, όπως ήταν αναμενόμενο, με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl).

Φωτοβολώντας μη-απαερωμένο διάλυμα της ένωσης σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  για  $\sim 25\text{min}$  καταγράφουμε το φάσμα NMR. Κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων  $\delta = 4.98, 5.1, 5.38, 6.43 \text{ ppm}$  όπως επίσης και μια απορρόφηση που παρουσιάζεται στα  $1.24 \text{ ppm}$  (αλλυλικό υδρογόνο) αποδίδονται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A (εξαφανίζονται με την προσθήκη ίχνους οξέος (HCl)). Επίσης εμφανίζεται και μία πολλαπλή κορυφή στα  $2.90 \text{ ppm}$ , που με την προσθήκη του οξέος φαίνεται να μεγαλώνει και μπορεί να αποδοθεί στο βενζυλικό υδρογόνο της B.

### Πείραμα 9. $\text{Ph}_3\text{CSiMe}_3$

Διάλυμα της ένωσης 1δ σε MeCN φωτοβολείται για 1, 2, 3, 5 min και καταγράφουμε το φάσμα UV στο οποίο φαίνεται να δημιουργείται μια ευρεία κορυφή στα 320-400nm. Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στο σταθερό κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο A. Με την προσθήκη ίχνους οξέος η ευρεία απορρόφηση στα  $\sim 350 \text{ nm}$  χάνεται.

Διάλυμα της ένωσης σε κυκλοεξάνιο ( $\text{OD}^{254} \sim 2$ ) φωτοβολήθηκε για 1, 3, 7 min. Παρακολουθώντας την πορεία της αντίδρασης με UV διαπιστώνουμε και σε αυτή την περίπτωση, την δημιουργία μιας ευρείας κορυφής στα 300-450 nm.

Επαναλαμβάνοντας τη φωτοβολήση σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  παίρνουμε NMR στο οποίο βλέπουμε την εμφάνιση κορυφών στην περιοχή των βινυλικών υδρογόνων  $\delta = 4.3, 5.9, 6.4 \text{ ppm}$  οι οποίες αποδίδονται επίσης στο ενδιάμεσο A.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ LASER

### 4.9 Πειράματα με παράγωγα βενζοφαινόνης

#### Πείραμα 10. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 2γ ( $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$ )

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και  $\text{O}_2$  (Δόση laser<sup>248 nm</sup> ~ 49 mJ)

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $\text{OD}^{248} = 0.98$  ( $1.1 \times 10^{-4}$  M) ακτινοβολείται σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) με laser 248 nm. Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό του laser (0.52  $\mu\text{s}$ ) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση της αρχικής ένωσης ( $\lambda_{\text{max}}$ : **333 nm, 540 nm** και μια ευρεία απορρόφηση μέχρι τα **800 nm**). Καθώς η τριπλή καταστρέφεται το φάσμα που παραμένει (32  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα ( $\lambda_{\text{max}}$ : **344 nm**, και μια ασθενή και ευρεία απορρόφηση στα **540 nm** περίπου). Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 344 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Επίσης καταγράφεται και μια αρνητική απορρόφηση στα **280 nm** που οφείλεται στον αποχρωματισμό (*bleaching*) της μητρικής ένωσης (φάσμα απορρόφησης της μητρικής  $\lambda_{\text{max}}$ : 283 nm) με σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολήση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  καταγράφεται μόνο το φάσμα της τριπλής διηγευμένης κατάστασης. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.32 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου υπολογίζεται (βάση της σχέσης:  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2]$ , ( $k_0 \ll k_{\text{O}_2}$ ) διαιρώντας με τη συγκέντρωση του  $\text{O}_2$  στο MeCN  $[\text{O}_2] = 9.1 \text{ mM}$ )<sup>15a</sup> η  $k_{\text{O}_2} = 3.65 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 340 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.19 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 3.50 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

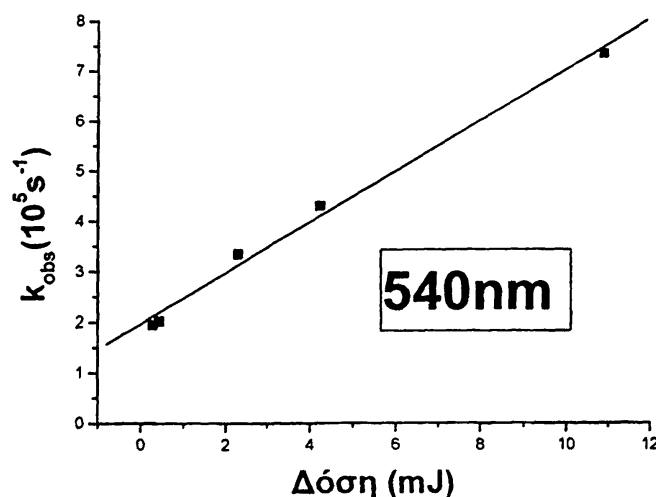
β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $\text{OD}^{248} = 1.1$  ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η  $k_{\text{obs}}$  σε  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.





Δόση (mJ/pulse)	$k_{\text{obs}} 10^5 \text{s}^{-1}$ (540 nm)
10.91	7.32
4.24	4.29
2.29	3.34
0.42	2.02
0.28	1.95



Αν θεωρήσουμε την  $[T]$  ανάλογη με τη δόση του laser τότε η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_{T-T}[T]$  και μας δίνει τη σταθερά αποδιέγερσης  $k_0$  χωρίς τη διμοριακή T-T annihilation καθώς και την ένδειξη για το αν υπάρχει διμοριακή διαδικασία απόσβεσης T-T annihilation. Έτσι η εξίσωσή μας είναι  $k_{\text{obs}} = 1.96 \times 10^5 + 5.01 \times 10^4 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.996$ ). Άρα  $k_0 = 1.96 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 5.1 \mu\text{s}$

γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

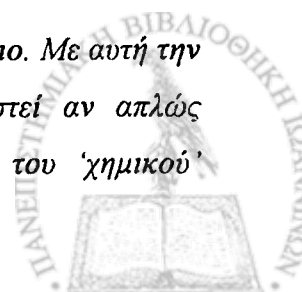
Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $\text{OD}^{248} = 1.1$  ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta\text{OD}$ ) σε  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $\text{OD} = 0.0762 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.994$ ), άρα  $\Delta\text{OD}_{2\gamma}^{540} = 0.0762$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο (N) και βάση της σχέσης<sup>58α</sup>

$$\Phi_{2\gamma} = (\Delta\text{OD}_{2\gamma}^{540} / \Delta\text{OD}_N^{415}) \cdot (\epsilon_{TN}^{415} / \epsilon_{T2\gamma}^{540}) \cdot \Phi_N,$$

θεωρώντας το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής καίεστασης του ναφθαλενίου στα 415 nm  $\epsilon_{TN}^{415} = 24500$ , την κβαντική απόδοση του  $\text{isc}_{(S \rightarrow T)}$   $\Phi_N = 0.75^{58α}$ , την αντίστοιχη κβαντική απόδοση της  $2\gamma$   $\Phi_{2\gamma} = 1$  και υπολογίζοντας το  $\Delta\text{OD}_N^{415} = 0.114$  υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής της  $2\gamma$  στα 540 nm  $\epsilon_{T2\gamma}^{540} = 12279 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

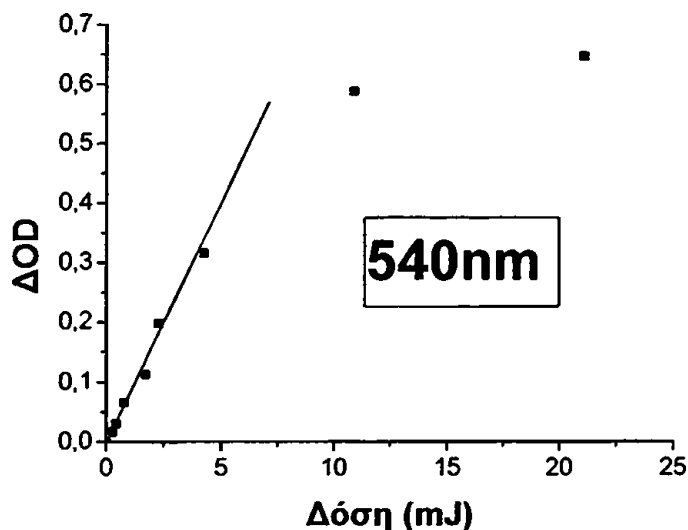
Σε μια φωτοχημική αντίδραση το φως μπορεί να εκληφθεί ως ένα αντιδραστήριο. Με αυτή την έννοια η συμβολή του στη στοιχειομετρία της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί αν απλώς θεωρήσουμε την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας ανάλογη της συγκέντρωσης του 'χημικού'



αντιδραστηρίου. Έτσι αν η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της έντασης του laser είναι ευθεία τότε συμπεραίνουμε ότι φωτοχημική αντίδραση που μελετάμε είναι μονοφωτονική δηλαδή σ' αυτή συμμετέχει ένα μόνο φωτόνιο.

Άρα από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι μονοφωτονική.

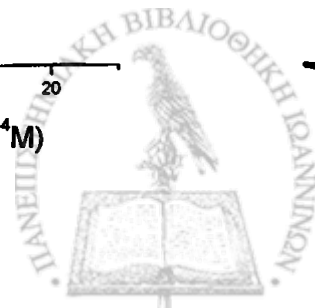
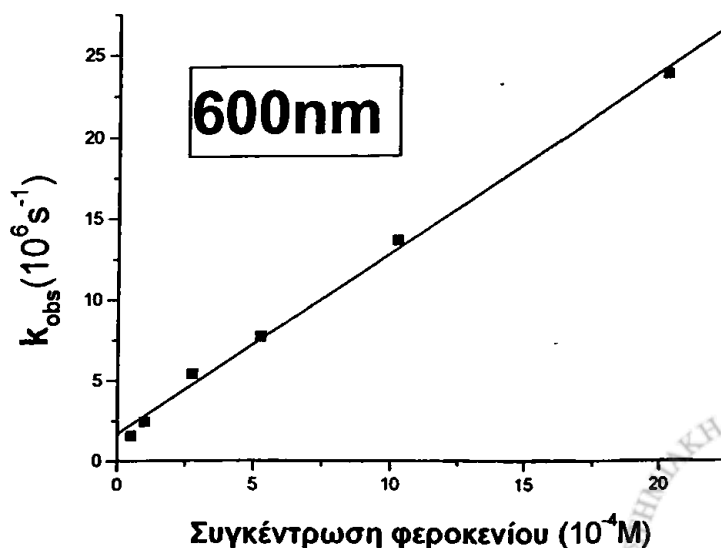
Δόση (mJ/pulse)	$\Delta OD$ (540nm)
0.28	0.017
0.42	0.031
0.78	0.066
1.71	0.114
2.29	0.198
4.24	0.316
10.91	0.588
21.12	0.648



#### δ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN (υπό αργό) με  $OD^{248} = 0.7$  ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 248 nm και καταγράφεται για κάθε [Φερροκενίου] η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 600$  nm.

Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-4}M$ )	$k_{obs}(\times 10^6)$ (600 nm)
0.5	1.59
1	2.45
2.75	5.42
5.25	7.70
10.25	13.60
20.25	23.80



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \times [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.998$ ), άρα  $k_q = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k_0 = 1.69 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.59 \mu\text{s}$

ε) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και  $O_2$  με laser 308 nm. (Δόση laser<sup>308 nm</sup> ~ 67 mJ)

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $OD^{308} = 0.7$  ( $1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) ακτινοβολείται με laser 308 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.55 μs) αποδίδεται στην τριπλή ( $\lambda_{\text{max}}$ : 333 nm, 545 nm) ενώ αυτό που παραμένει μετά την πτώση της τριπλής (48 ms μετά τον παλμό του laser) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα ( $\lambda_{\text{max}}$ : 340 nm και μία μικρή κορυφή στα 540 nm περίπου). Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 545 nm είναι  $7.08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Στα 340 nm η σταθερά ταχύτητας μείωσης του σήματος είναι  $k_{\text{obs}} = 5.51 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 333 nm, όπως καταγράφεται σε γρήγορους χρόνους, είναι  $1.60 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

Όταν στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα  $O_2$  καταγράφεται μόνο το φάσμα της τριπλής διηγευμένης. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 545 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.54 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 3.89 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 335 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{O_2} = 3.85 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

ζ) Πείραμα παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου. (Δόση laser<sup>308 nm</sup> ~ 70 mJ)

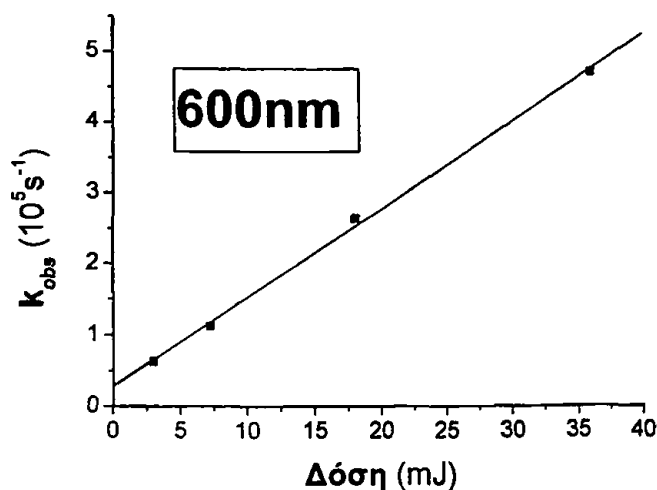
Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $OD^{308} = 0.83$  ακτινοβολείται με laser 308 nm παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου (200 μl/20 ml). Το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην κετυλική ρίζα ( $\lambda_{\text{max}}$ : 344 nm, 555 nm). Η ταχύτητα μείωσης στα 540 nm είναι  $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  (σε αργότερο χρονικό κανάλι  $k^{540} = 9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) ενώ στα 344 nm είναι  $1.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Επίσης, σε γρήγορους χρόνους, παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης στα 344 nm με σταθερά ταχύτητας  $2.68 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

η) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN με  $OD^{308} = 0.7$  ( $1.79 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) ακτινοβολείται με laser 308 nm και καταγράφεται η  $k_{\text{obs}}$  σε  $\lambda_{\text{max}}$ : 600 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.



Δόση (mJ/pulse)	$k_{obs}(10^5 s^{-1})$ 600 nm
36	4.72
18	2.64
7.2	1.13
2.95	0.63



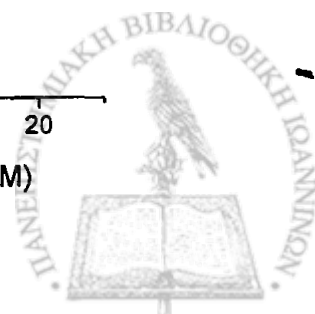
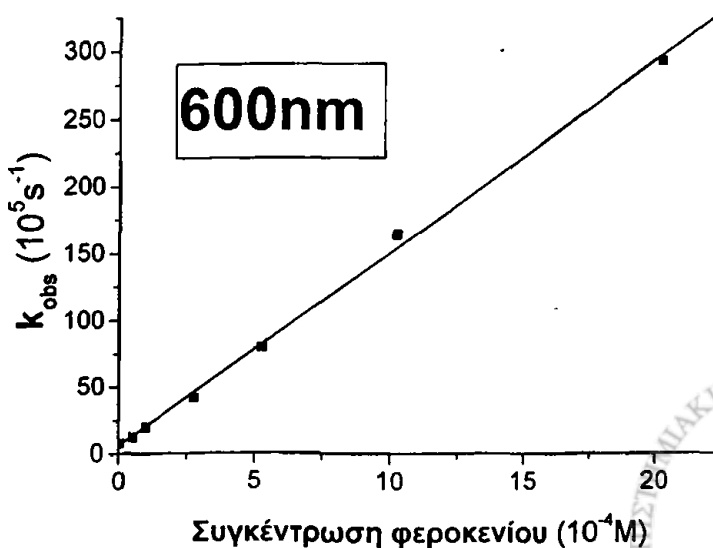
Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = 2.82 \times 10^4 + 1.24 \times 10^4 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.999$ ). Άρα  $k_0 = 2.82 \times 10^4 s^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 35.5 \mu s$

θ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε MeCN (υπό αργό) με  $OD_{308} = 0.7$  ( $1.79 \times 10^{-4} M$ ) ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 308 nm και καταγράφεται για κάθε [Φερροκενίου] η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 600 nm$ .

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = k_0 + k_q [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $k_q = 1.43 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  και  $k_0 = 5.7 \times 10^5 s^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 1.7 \mu s$

Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-4} M$ )	$k_{obs}(10^5 s^{-1})$ 600 nm
0	7.79
0.5	12.6
1	19.6
2.75	41.9
5.25	79.2
10.25	163
20.25	292



ι) Πείραμα σε ατμόσφαιρα  $N_2$  (δόση laser  $^{266\text{ nm}} \sim 3\text{ mJ}$ )

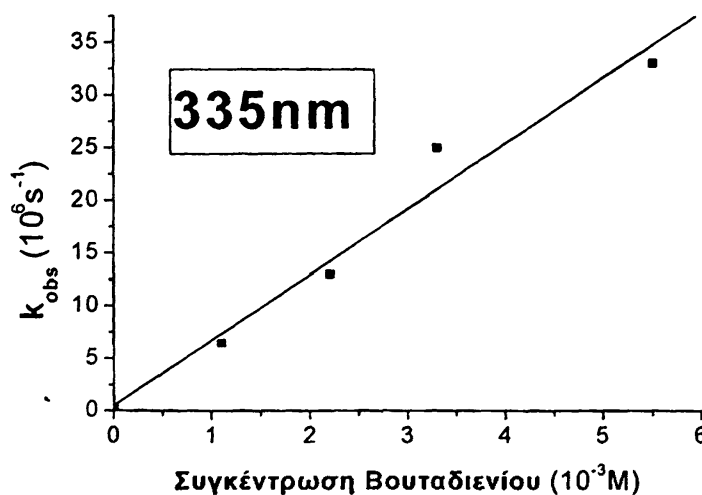
Διάλυμα της ένωσης **2γ** σε MeCN ( $5.7 \times 10^{-4}\text{ M}$ ), φωτοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Το φάσμα απορρόφησης (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.1) που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (5.5  $\mu\text{s}$ ) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση της ένωσης ( $\lambda_{\text{max}}$ : **335 nm, 535 nm**). Σε μεγαλύτερους χρόνους (35  $\mu\text{s}$ ) το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα. ( $\lambda_{\text{max}}$ : **345 nm**). Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 340 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1 \times 10^5\text{ s}^{-1}$  ενώ στα 535 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 4 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ .

Επίσης στα **280 nm** καταγράφεται αρνητική απορρόφηση, η οποία οφείλεται στον 'αποχρωματισμό' (bleaching) της μητρικής ένωσης (Φάσμα απορρόφησης της μητρικής  $\lambda_{\text{max}}$ : 283 nm) με σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού της απορρόφησης  $k_{\text{obs}} = 2.5 \times 10^5\text{ s}^{-1}$

κ) Πείραμα με μεταβλητή συγκέντρωση 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου

Στο υπό φωτοβόληση διάλυμα της ένωσης **2γ** σε MeCN ( $5.7 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) προσθέτουμε διάφορες συγκεντρώσεις 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου [Q] ως αποσβέστη τριπλής, με σκοπό τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας απόσβεσης  $k_q$ . Στον τύπο  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \cdot [Q]$  μεταβάλλοντας την [Q] και καταγράφοντας την παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης  $k_{\text{obs}}$  υπολογίζουμε, σαν κλίση της ευθείας, την  $k_q$  και σαν τεταγμένη επί την αρχή, τη σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής χωρίς αποσβέστη  $k_0$ .  $k_0 = 4.9 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ ,  $k_q = 6.2 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$

Συγκέντρωση αποσβέστη ( $10^{-3}\text{ M}$ )	$k_{\text{obs}}\ 10^5\text{ s}^{-1}$ 335 nm
0	0.3
1.1	6.5
2.2	13
3.3	25
5.5	33



### Πείραμα 11. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 2β (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeSiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>248 nm</sup> 34 mJ)

Διάλυμα της ένωσης **2β** σε MeCN με OD<sub>248</sub> = 1.08 (1.31x10<sup>-4</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα το οποίο καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.9 μs) αποδίδεται στην τριπλή διηγερωμένη κατάσταση (λ<sub>max</sub>: 333 nm, 535 nm και μία ευρεία απορρόφηση 600-800 nm). Σε μεγαλύτερους χρόνους (76 μs μετά τον παλμό) και αφού έχουν εξαφανιστεί οι απορροφήσεις της τριπλής, καταγράφεται το φάσμα απορρόφησης της βενζυλικής ρίζας (λ<sub>max</sub>: 345 nm και μια μικρή κορυφή στα 540 nm περίπου).

Επίσης παρατηρείται και μια αρνητική απορρόφηση στα 285 nm που οφείλεται στον αποχρωματισμό της μητρικής ένωσης (φάσμα μητρικής λ<sub>max</sub> = 282 nm) και ο ρυθμός επανασηματισμού του σήματος είναι k<sub>obs</sub> = 7.23x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 535 nm είναι 8.43x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. Στα 345 nm η σταθερά ταχύτητας είναι 7.23x10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> ενώ στα 333 nm η σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος είναι k<sub>obs</sub> = 1.39x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>.

Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβόληση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> καταγράφεται μόνο το φάσμα της τριπλής διηγερωμένης. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 530 nm είναι k<sub>obs</sub> = 3.46x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 3.80x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, στα 336 nm είναι k<sub>obs</sub> = 2.9x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 3.18x10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>. Στα 285 nm η σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού είναι k<sub>obs</sub> = 4.58x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> δηλαδή k<sub>O2</sub> = 5.03x10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>

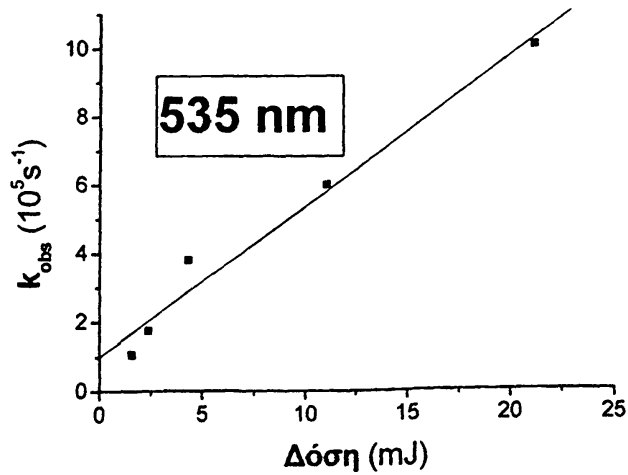
β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης **2β** σε MeCN με OD<sub>248</sub> = 1.08 (1.31x10<sup>-4</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 535 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής k<sub>obs</sub> = 1.0x10<sup>5</sup> + 4.3x10<sup>4</sup> x (Δόση) (r = 0.992). Άρα k<sub>0</sub> = 1x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι τ<sub>T</sub> = 10 μs.



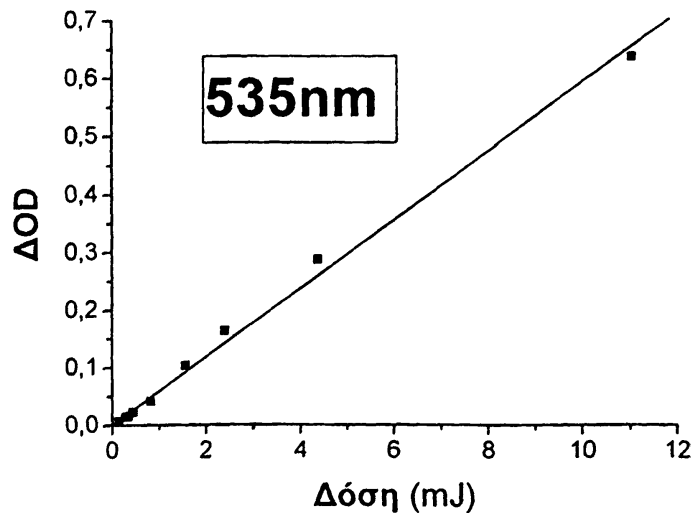
Δόση (mJ/pulse)	$k_{\text{obs}} 10^5 \text{s}^{-1}$ 535 nm
21.9	12.5
11.04	6.1
4.37	3.80
2.40	1.70
1.55	1.07



γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

Διάλυμα της ένωσης 2β σε MeCN με  $\text{OD}_{248} = 1.08$  ( $1.31 \times 10^{-4}$  M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta\text{OD}$ ) σε  $\lambda_{\text{ma}} = 535$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	$\Delta\text{OD}$ (535 nm)
11.04	0.635
4.37	0.287
2.40	0.164
0.81	0.042
0.44	0.023
0.34	0.016
0.29	0.015
0.14	0.008



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $\text{OD} = 0.058 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.997$ ), άρα  $\Delta\text{OD}_{2\beta}^{535} = 0.058$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο (N) και βάση της σχέσης όπως έχουμε ήδη δει για την ένωση 2γ

$$\Phi_{2\beta} = (\Delta\text{OD}_{2\beta}^{535} / \Delta\text{OD}_N^{415}) \cdot (\epsilon_{\text{TN}}^{415} / \epsilon_{\text{T}2\beta}^{535}) \cdot \Phi_N$$



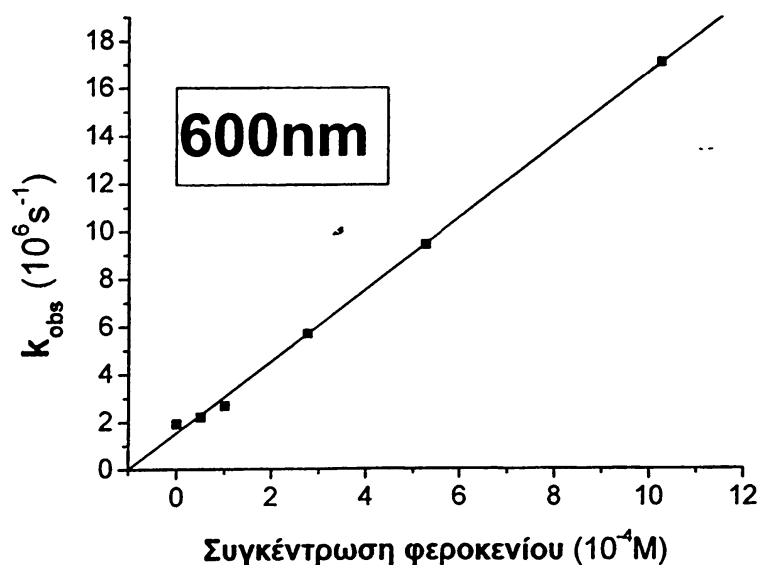
θεωρώντας το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής του ναφθαλενίου (N) στα 415 nm  $\epsilon_{TN}^{415} = 24500$ , τη κβαντική απόδοση του  $isc_{(S \rightarrow T)}$   $\Phi_N = 0.75^{58a}$ , την αντίστοιχη κβαντική απόδοση της 2β  $\Phi_{2\beta} = 1$  και μετρώντας το  $\Delta OD_N^{415} = 0.114$  υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της 2β στα 535 nm  $\epsilon_{T2\beta}^{535} = 9348 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι **μονοφωτονική**.

δ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης 2β σε MeCN (υπό αργό) με  $OD_{248} = 0.8$  ( $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 248 nm και καταγράφεται για κάθε [Φερροκενίου] η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 600 \text{ nm}$ .

Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-4} \text{ M}$ )	$k_{\text{obs}} (10^6 \text{ s}^{-1})$ (600 nm)
0	1.92
0.5	2.20
1.00	2.69
2.75	5.70
5.25	9.45
10.25	17.1



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \times [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $k_q = 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k_0 = 1.52 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.66 \mu\text{s}$

ε) Πείραμα σε ατμόσφαιρα  $N_2$  και  $O_2$  με laser 266 nm (Δόση laser  $^{266 \text{ nm}} 3 \text{ mJ}$ )

Διάλυμα της ένωσης 2β σε MeCN με  $OD^{266} = 0.84$ , ακτινοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Το φάσμα (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.2) το οποίο καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (1.9  $\mu\text{s}$ ) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση ( $\lambda_{\text{max}}$ : 340 nm, 530 nm και μια



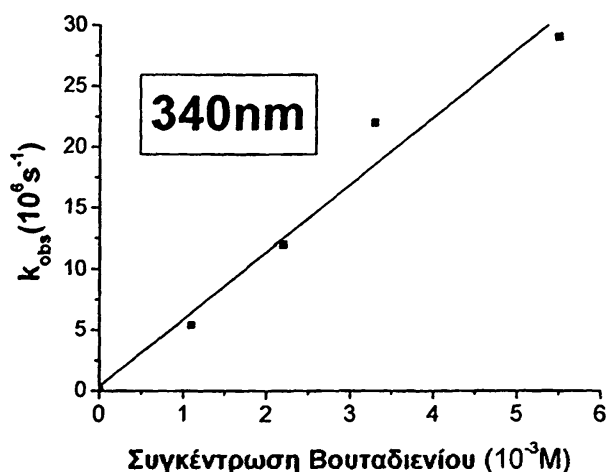
ευρεία κορυφή πάνω από τα 600 nm) ενώ το φάσμα το οποίο παραμένει και σε μεγαλύτερους χρόνους (19  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα ( $\lambda_{\text{max}}$ : 340 nm). Επίσης παρατηρείται και μία αρνητική απορρόφηση στα 285 nm, που οφείλεται στον αποχρωματισμό της μητρικής ένωσης (φάσμα μητρικής  $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$ ) και ο ρυθμός αύξησής της είναι  $k_{\text{obs}} = 1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Η σταθερά ταχύτητας μείωσης του σήματος στα 340 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 5.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  και στα 530 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 2.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

ζ) Πείραμα με μεταβλητή συγκέντρωση 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.

Διάλυμα της ένωσης 2β σε MeCN φωτοβολείται με laser 266 nm παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου ως αποσβέστη τριπλής.

Βάση του τύπου  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \cdot [Q]$  μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του αποσβέστη [Q] και καταγράφοντας την παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 340 nm,  $k_{\text{obs}}$  υπολογίζουμε σαν κλίση της ευθείας ( $r: 0.985$ ) την σταθερά απόσβεσης  $k_q = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και σαν τεταγμένη επί την αρχή τη σταθερά ταχύτητας πτώσης της τριπλής χωρίς αποσβέστη  $k_0 = 3.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.28 \mu\text{s}$ .

Συγκέντρωση αποσβέστη ( $10^{-3} \text{ M}$ )	$k_{\text{obs}}$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) 340
0	0.06
1.1	5.4
2.2	12
3.3	22
5.5	29



## Πείραμα 12. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 2a (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>248 nm</sup> 57 mJ)

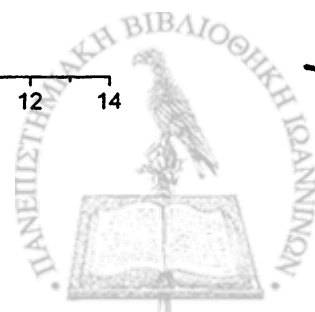
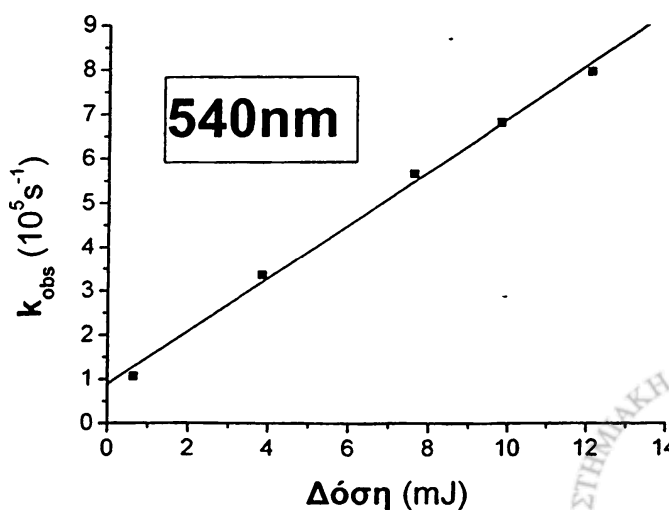
Διάλυμα της ένωσης 2a σε MeCN με OD<sup>248</sup> = 1.24 (1.2x10<sup>-4</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.28 μs) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση (λ<sub>max</sub>: 325 nm, 460 nm, 530 nm, και μια ευρεία κορυφή ~660 nm). Το φάσμα που μένει μετά την πτώση της τριπλής (λ<sub>max</sub>: 344 nm και μια ασθενή απορρόφηση στα 550 nm περίπου) μπορεί να αποδοθεί στην υπέρθεση των φασμάτων της βενζυλικής ρίζας 2a και της κετυλικής ρίζας του μητρικού μορίου (βλ. Αποτελέσματα συζήτηση §3.3). Επίσης παρατηρείται και μια αρνητική απορρόφηση στα 285 nm που οφείλεται στον αποχρωματισμό της αρχικής ένωσης (φάσμα μητρικής λ<sub>max</sub> = 279 nm) και αυξάνεται με σταθερά ταχύτητας k<sub>obs</sub> = 8.49x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 341 nm, είναι k<sub>obs</sub> = 1.25x10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> και στα 530 nm είναι k<sub>obs</sub> = 3.8x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>.

Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολήση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην τριπλή. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 530 nm είναι k<sub>obs</sub> = 3.42x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 3.76x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, στα 328 nm είναι k<sub>obs</sub> = 2.31x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 2.54x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Στα 285 nm ο ρυθμός επανασηματισμού είναι k<sub>obs</sub> = 3.75x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> δηλαδή k<sub>O2</sub> = 4.12x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 2a σε MeCN με OD<sub>248</sub> = 1.24 ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 540 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	k <sub>obs</sub> (10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> ) 540 nm
12.1	7.95
9.80	6.8
7.62	5.65
3.84	3.36
3.67	2.30
0.64	1.07



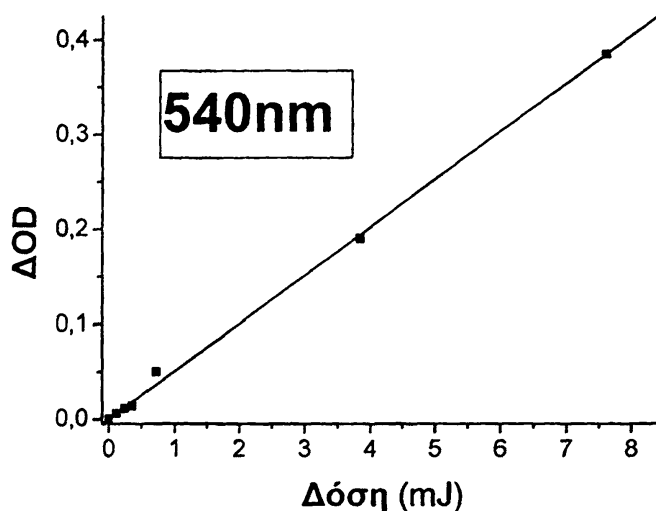
Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = 8.90 \times 10^4 + 5.99 \times 10^4 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.997$ ).

Άρα  $k_0 = 8.90 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 11 \text{ ns}$

γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

Διάλυμα της ένωσης **2a** σε MeCN με  $\text{OD}^{248} = 1.24$  ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta\text{OD}$ ) σε  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	$\Delta\text{OD}$ (540 nm)
0	0
0.119	0.0062
0.239	0.0111
0.347	0.014
0.712	0.050
3.84	0.19
7.62	0.384



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $\text{OD} = 0.050 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $\Delta\text{OD}_{2a}^{540} = 0.050$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο (N) και βάση της σχέσης

$$\Phi_{2a} = (\Delta\text{OD}_{2a}^{540} / \Delta\text{OD}_N^{415}) (\epsilon_{TN}^{415} / \epsilon_{T2a}^{540}) \Phi_N,$$

θεωρώντας το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής του ναφθαλενίου (N) στα 415 nm  $\epsilon_{TN}^{415} = 24500$ , τη κβαντική απόδοση του  $\text{isc}_{(S \rightarrow T)}$   $\Phi_N = 0.75^{58a}$ , την αντίστοιχη κβαντική απόδοση της **2a**  $\Phi_{2a} = 1$  και μετρώντας το  $\Delta\text{OD}_N^{415} = 0.104$  υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής κατάστασης στα 540 nm **2a**  $\epsilon_{T2a}^{540} = 8834 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta\text{OD}$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία, συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι **μονοφωτονική**.



δ) Πείραμα παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου. (Δόση laser<sup>308 nm</sup> ~ 71 mJ)

Διάλυμα της ένωσης **2a** σε MeCN με OD<sup>308</sup> = 1.06 ακτινοβολείται με laser 308 nm παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου (100μl/20ml). Το φάσμα το οποίο καταγράφεται (14.4 μs μετά τον παλμό) αποδίδεται στην κετυλική ρίζα ( $\lambda_{\max}$ : **343 nm, 555 nm**).

ε) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> σε διαλύτη κυκλοεξάνιο (Δόση laser<sup>266 nm</sup> 3 mJ)

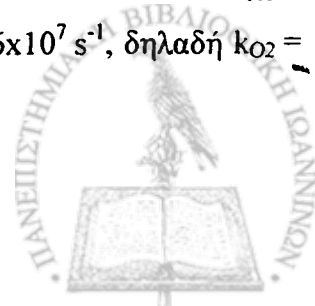
Διάλυμα της ένωσης **2a** σε κυκλοεξάνιο (2.1x10<sup>-5</sup> M) ακτινοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Το φάσμα που καταγράφεται 0.14 μs μετά τον παλμό ( $\lambda_{\max}$  : **330 nm, 535 nm**) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση ( $k_{\text{obs}}^{540 \text{ nm}} = 3.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). 1.5 μs μετά τον παλμό καταγράφεται το φάσμα ενός διαφορετικού ενδιαμέσου ( $\lambda_{\max}$  : **344 nm, 555 nm**) που, σε συμφωνία με το πείραμα παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου, φαίνεται να είναι η κετυλική ρίζα.

### Πείραμα 13. Παλμική φωτόλυση της ένωσης **2a'** (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>248 nm</sup> ~ 52 mJ)

Διάλυμα της ένωσης **2a'** σε MeCN με OD<sup>248</sup> = 1.2 (9.3x10<sup>-5</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.3 μs) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση ( $\lambda_{\max}$ : **330 nm, 525 nm** και μία ευρεία κορυφή **600-800 nm**). Μετά την πτώση του σήματος της τριπλής (19 μs μετά τον παλμό) παραμένει μία απορρόφηση στα **340 nm** που ίσως θα μπορούσε να αποδοθεί στην κετυλική ρίζα του μητρικού μορίου ( $\lambda_{\max}$  από πείραμα παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου : **338 nm, 550 nm**). Επίσης παρατηρούμε και μια αρνητική κορυφή στα **260 nm** που οφείλεται στον αποχρωματισμό της αρχικής ένωσης ( $\lambda_{\max}$  μητρικής: **261 nm**) και έχει σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 6.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 530 nm  $k_{\text{obs}} = 8.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  και στα 330 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 8.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

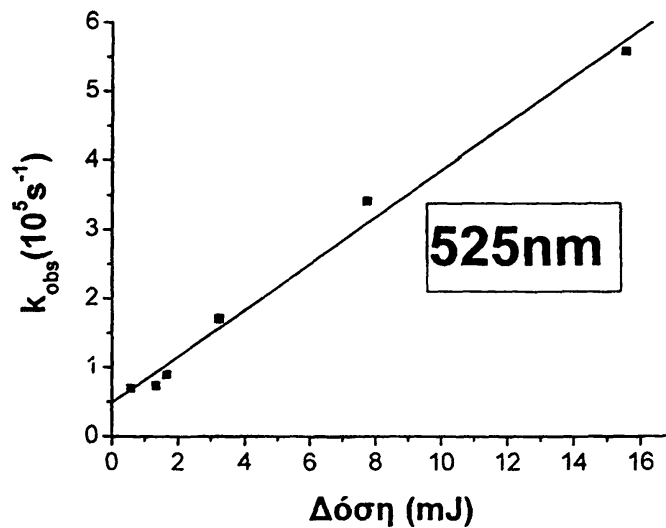
Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολήση πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>, το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην τριπλή ( $\lambda_{\max}$ : **325 nm, 530 nm** και μία ευρεία απορρόφηση **600-800 nm**). Αδιευκρίνιστη παραμένει η απορρόφηση του ενδιαμέσου που εμφανίζεται 2.4 μs μετά τον παλμό στα 300 nm που μετά από λίγο εξαφανίζεται. Η ταχύτητα μείωσης στα 530 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 2.41 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 2.65 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ στα 333 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 2.36 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 2.59 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης **2α'** σε MeCN με  $OD^{248} = 1.2$  ( $9.3 \times 10^{-5}$  M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η  $k_{obs}$  σε  $\lambda_{max} = 525$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	$k_{obs}$ ( $10^5 s^{-1}$ ) 525 nm
15.60	5.58
7.77	3.42
3.22	1.71
1.66	0.90
1.33	0.74
0.57	0.70



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = 4.81 \times 10^4 + 3.37 \times 10^4 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.995$ ).

Άρα  $k_0 = 4.81 \times 10^4 s^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 21$   $\mu s$

γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

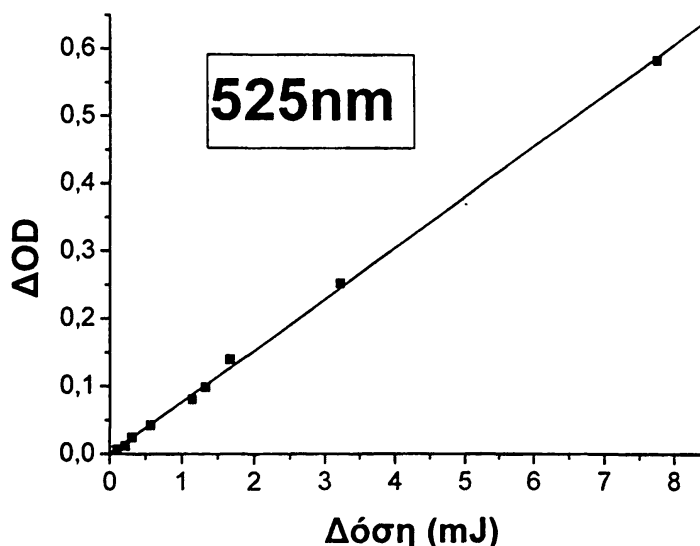
Διάλυμα της ένωσης **2α'** σε MeCN με  $OD^{248} = 1.2$  ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta OD$ ) σε  $\lambda_{max} = 525$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $OD = 0.076 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $\Delta OD_{2\alpha'}^{525} = 0.076$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο και όπως περιγράψαμε ήδη και για τις προηγούμενες ενώσεις, μετρώντας το  $\Delta OD_N^{415} = 0.104$  υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής της **2α'** στα 525 nm  $\epsilon_{T2\alpha'}^{525} = 13428 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ .

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι **μονοφωτονική**.



Δόση ( mJ/pulse)	ΔOD (525 nm)
0	0
0.101	0.007
0.214	0.012
0.314	0.025
0.568	0.043
1.140	0.081
1.330	0.099
1.660	0.140
3.220	0.253
7.770	0.587



δ) Πείραμα παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου. (Δόση laser<sup>308 nm</sup> 61 mJ)

Διάλυμα της ένωσης 2α' σε MeCN με OD<sup>308</sup> = 0.85 ακτινοβολείται με laser 308 nm παρουσία 1,4 κυκλοεξαδιενίου (100μl/20ml). Καταγράφεται το φάσμα της κετυλικής ρίζας της 2α' με λ<sub>max</sub>: 338 nm, 550 nm.

#### Πείραμα 14. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 2ε (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHPhSiMe<sub>3</sub>)

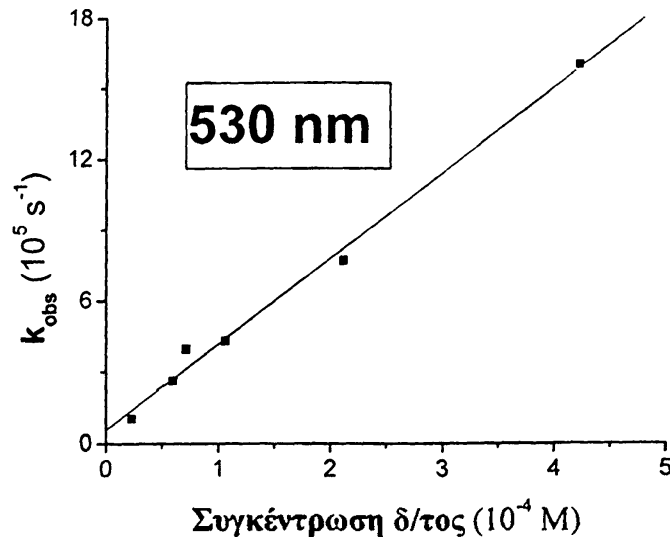
α) Πείραμα με μεταβλητή συγκέντρωση αρχικού διαλύματος.

Διάλυμα της ένωσης 2ε σε MeCN διαφόρων συγκεντρώσεων ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 530 nm σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του διαλύματος.

Αν θεωρήσουμε την [T] ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος τότε η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής k<sub>obs</sub> = k<sub>0</sub> + k<sub>T-T</sub>[T] και μας δίνει τη σταθερά αποδιέγερσης k<sub>0</sub> χωρίς τη διμοριακή T-T annihilation. Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής k<sub>obs</sub> = 5.73x10<sup>5</sup> + 3.61x10<sup>9</sup> x [C] (r = 0.997). Άρα k<sub>0</sub> = 5.73x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι τ<sub>T</sub> = 1.75 μs



Συγκέντρωση Διαλύματος ( $10^{-4}$ M)	$k_{\text{obs}}$ ( $10^5$ s $^{-1}$ ) 530 nm
0.23	1.06
0.59	2.63
0.71	3.97
1.06	4.30
2.12	7.70
4.24	16.00



#### 4.10 Πειράματα με παράγωγα ακετοφαινόνης

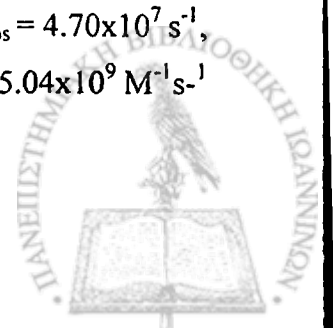
##### Πείραμα 15. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 3γ (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>248 nm</sup> = 48 mJ)

Διάλυμα της ένωσης 3γ σε MeCN με OD<sup>248</sup> = 0.95 ( $1.73 \times 10^{-4}$  M) ακτινοβολείται με laser 248 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα που προκύπτει αμέσως μετά τον παλμό αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση ( $\lambda_{\text{max}}$ : 330 nm, 383 nm, 480 nm και μια ευρεία απορρόφηση μέχρι τα 700 nm). Η απορρόφηση που παραμένει μετά την εξαφάνιση της τριπλής (25 μs μετά τον παλμό) στα 327 nm (δεν εμφανίζεται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα 3γ $\cdot$ .

Επίσης εμφανίζεται και μια αρνητική απορρόφηση στα 265 nm που οφείλεται στον αποχρωματισμό της μητρικής ένωσης ( $\lambda_{\text{max}}$  μητρικής : 268 nm) με σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού του σήματος  $k_{\text{obs}} = 9 \times 10^5$  s $^{-1}$ . Η σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης στα 570 nm είναι  $1.69 \times 10^6$  s $^{-1}$ , στα 384 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 1.07 \times 10^6$  s $^{-1}$  και στα 330 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 2.67 \times 10^5$  s $^{-1}$ .

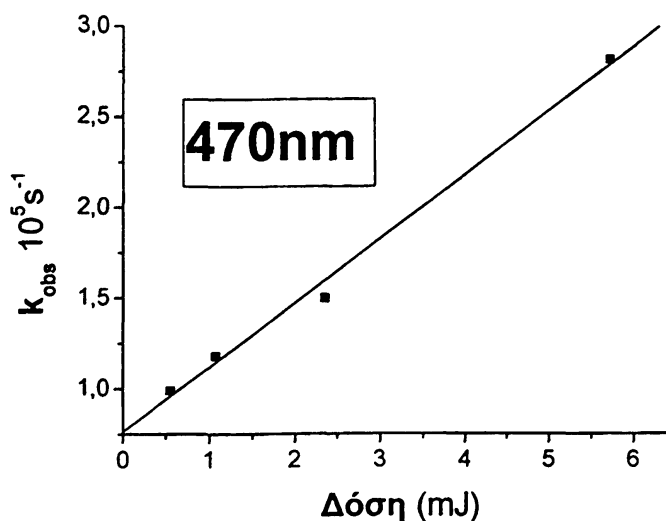
Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> το φάσμα που καταγράφεται είναι αυτό της τριπλής με ταχύτητα μείωσης στα 470 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 4.70 \times 10^7$  s $^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 5.16 \times 10^9$  M $^{-1}$ s $^{-1}$ . Στα 385 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 4.59 \times 10^7$  s $^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 5.04 \times 10^9$  M $^{-1}$ s $^{-1}$  και στα 330 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 3.49 \times 10^7$  s $^{-1}$ , δηλαδή  $k_{\text{O}_2} = 3.83 \times 10^9$  M $^{-1}$ s $^{-1}$ .



β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 3γ σε MeCN με  $OD_{248} = 0.95$  ( $1.7 \times 10^{-4}$  M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η  $k_{obs}$  σε  $\lambda_{max} = 470$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	$k_{obs}$ ( $10^5 s^{-1}$ ) 470 nm
0.55	0.99
1.07	1.18
2.35	1.5
5.73	2.82



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = 7.6 \times 10^4 + 3.5 \times 10^4 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.997$ ). Άρα  $k_0 = 7.6 \times 10^4 s^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 13$  μs

γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

Διάλυμα της ένωσης 3γ σε MeCN με  $OD_{248} = 0.95$  ( $1.7 \times 10^{-4}$  M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta OD$ ) σε  $\lambda_{max} = 470$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

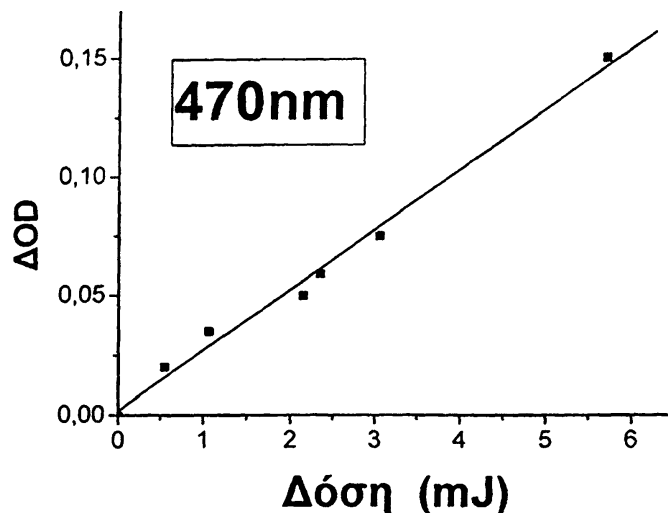
Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $OD = 0.025 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.995$ ), άρα  $\Delta OD_{3\gamma}^{470} = 0.025$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο (N) και με τη μέθοδο που περιγράψαμε ήδη για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης, μετράμε το  $\Delta OD_N^{415} = 0.081$  και υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής της 3γ στα 470 nm  $\epsilon_{T3\gamma}^{470} = 5671 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι **μονοφωτονική**.





Δόση ( mJ/pulse)	ΔOD (470 nm)
0	0
0.55	0.020
1.07	0.035
2.15	0.050
2.35	0.059
3.06	0.075
5.73	0.15

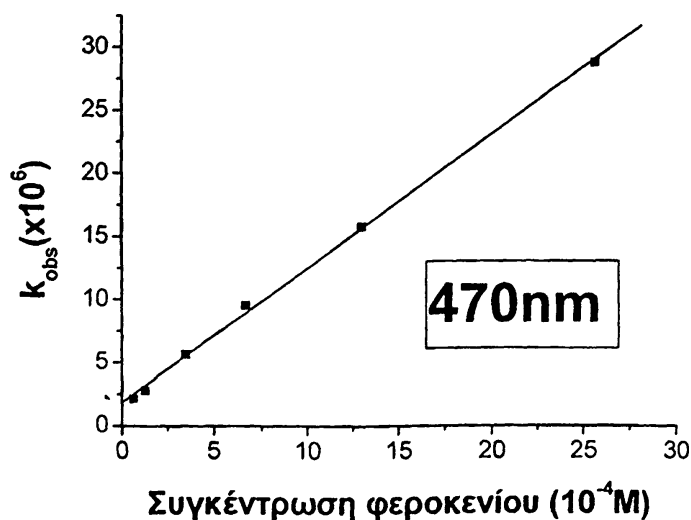


δ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης 3γ σε MeCN (υπό αργό) με  $OD_{248} = 0.95$  ( $1.73 \times 10^{-4} M$ ) ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 248 nm και καταγράφεται για κάθε [Φερροκενίου] η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 470$  nm.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = k_0 + k_q \times [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $k_q = 1.83 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  και  $k_0 = 1.06 \times 10^6 s^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.94$   $\mu s$

Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-4} M$ )	$k_{obs}(10^6 s^{-1})$ 470 nm
0.63	2.17
1.27	2.83
3.48	5.64
6.64	9.52
12.97	15.80
25.63	28.80



### Πείραμα 16. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 3β (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeSiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα Ar και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>248 nm</sup> 45 mJ)

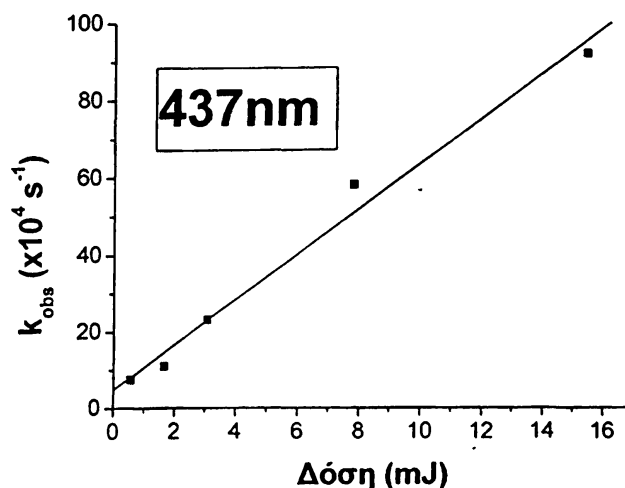
Διάλυμα της ένωσης 3β σε MeCN με OD<sup>248</sup> = 1.23 (1.79x10<sup>-4</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm σε ατμόσφαιρα Ar. Το φάσμα το οποίο καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.27 μs μετά τον παλμό) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση (λ<sub>max</sub>: 320 nm, 370 nm, 395 nm, 437 nm και μια ευρεία κορυφή 500-700 nm). Το φάσμα που καταγράφεται μετά την πτώση της τριπλής (29 μs μετά τον παλμό) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα (λ<sub>max</sub>: 315 nm). Επίσης στο φάσμα καταγράφεται και μια αρνητική απορρόφηση στα 265 nm, που οφείλεται στον αποχρωματισμό της μητρικής ένωσης (λ<sub>max</sub> μητρικής: 267 nm), με σταθερά ταχύτητας επανασηματισμού του σήματος k<sub>obs</sub> = 1.2x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 437 nm είναι k<sub>obs</sub> = 1.50x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>, στα 380 nm η σταθερά ταχύτητας είναι k<sub>obs</sub> = 1.3x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> και στα 320 nm είναι k<sub>obs</sub> = 1.98x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. ..

Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>, το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην τριπλή. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 440 nm είναι k<sub>obs</sub> = 4.78x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 5.25x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, στα 320 nm είναι k<sub>obs</sub> = 3.59x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>, δηλαδή k<sub>O2</sub> = 3.94x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

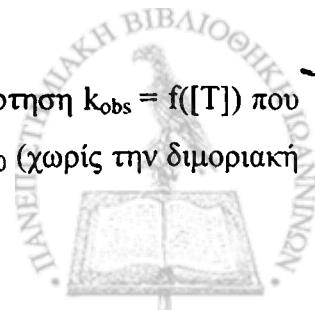
β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 3β σε MeCN με OD<sub>248</sub> = 1.23 (1.79x10<sup>-4</sup> M) ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 437 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	k <sub>obs</sub> 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> 437 nm
15.45	92
7.83	58.1
3.08	23
1.65	11
0.56	7.5



Αν θεωρήσουμε την [T] ανάλογη με τη δόση του laser, τότε η συνάρτηση k<sub>obs</sub> = f([T]) που θα έχει τη μορφή k<sub>obs</sub> = k<sub>0</sub> + k<sub>T-T</sub>[T], μας δίνει την σταθερά αποδιέγερσης k<sub>0</sub> (χωρίς την διμοριακή



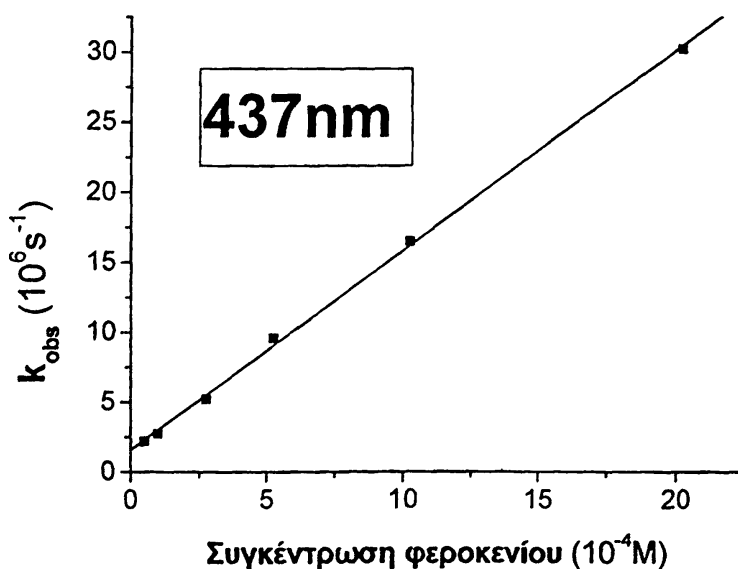
T-T annihilation) ως τετμημένη. Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = 4.8 \times 10^4 + 5.8 \times 10^4 \times$  (Δόση) ( $r = 0.992$ ). Άρα  $k_0 = 4.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 21 \text{ μs}$

γ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης **3β** σε MeCN (υπό αργό) με  $OD_{248} = 1.23$  ( $1.79 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 248 nm και καταγράφεται για κάθε [Φερροκενίου] η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 437 \text{ nm}$ .

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \times [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $k_q = 1.42 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k_0 = 1.59 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.63 \text{ μs}$

Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-4} \text{ M}$ )	$k_{\text{obs}} 10^6 \text{ s}^{-1}$ 437 nm
0.50	2.22
1.00	2.78
2.75	5.22
5.25	9.61
10.25	16.50
20.25	30.20



### Πείραμα 17. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 3a (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>. (Δόση laser<sup>266 nm</sup> 3 mJ)

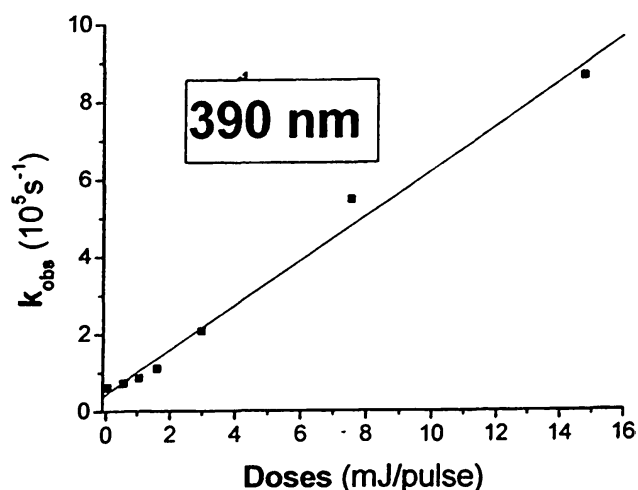
Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN με OD<sup>266</sup> = 0.94 ακτινοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Το φάσμα το οποίο καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.39 μs μετά τον παλμό) αποδίδεται στην τριπλή διηγευμένη κατάσταση (λ<sub>max</sub>: 390 nm) με σταθερά ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης k<sub>obs</sub> = 4.1x10<sup>5</sup>s<sup>-1</sup>. Το φάσμα που καταγράφεται μετά την 'καταστροφή' της τριπλής (15 μs μετά τον παλμό) αποδίδεται στην βενζυλική ρίζα (λ<sub>max</sub>: 305 nm).

Όταν, στις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub>, το φάσμα που καταγράφεται αποδίδεται στην τριπλή. Η σταθερά ταχύτητας μείωσης στα 390 nm είναι k<sub>obs</sub> = 5x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> δηλαδή k<sub>O2</sub> = 5.5x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN με OD<sub>248</sub> = 1.13 ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 390 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ/pulse)	k <sub>obs</sub> 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> 390 nm
14.76	8.66
7.53	5.48
2.95	2.07
1.6	1.11
1.06	0.86
0.55	0.73
0.05	0.62



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής k<sub>obs</sub> = 4.4x10<sup>4</sup> + 5.77x10<sup>4</sup> x (Δόση) (r = 0.995).

Άρα k<sub>0</sub> = 4.4x10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>, απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι τ<sub>T</sub> = 23 μs



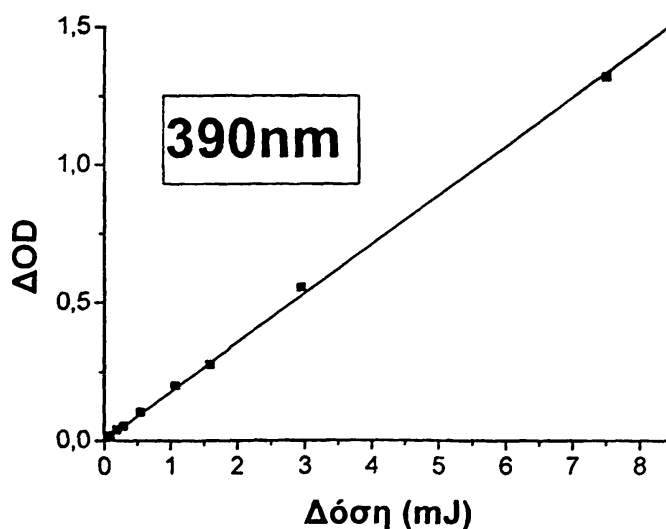
γ) Υπολογισμός του  $\epsilon$  της τριπλής.

Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN με  $OD_{248} = 1.13$  ακτινοβολείται με laser 248 nm και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta OD$ ) σε  $\lambda_{max} = 390$  nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $OD = 0.0078 + 0.176 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.999$ ), άρα  $\Delta OD_{3a}^{470} = 0.176$ . Χρησιμοποιώντας σαν ακτινόμετρο ναφθαλένιο (N) και βάση της μεθόδου που περιγράψαμε για τα παράγωγα της βενζοφαινόνης, μετρώντας το  $\Delta OD_N^{415} = 0.225$  υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης της τριπλής κατάστασης της 3a στα 390 nm  $\epsilon_{T3a}^{390} = 14373 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Από το γεγονός ότι η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήση της δόσης του laser είναι ευθεία συμπεραίνουμε ότι η διαδικασία παραγωγής της τριπλής είναι **μονοφωτονική**.

Δόση (mJ/pulse)	$\Delta OD$ (390 nm)
7.5	1.320
2.95	0.555
1.59	0.277
1.07	0.202
0.55	0.104
0.29	0.053
0.19	0.040
0.09	0.019

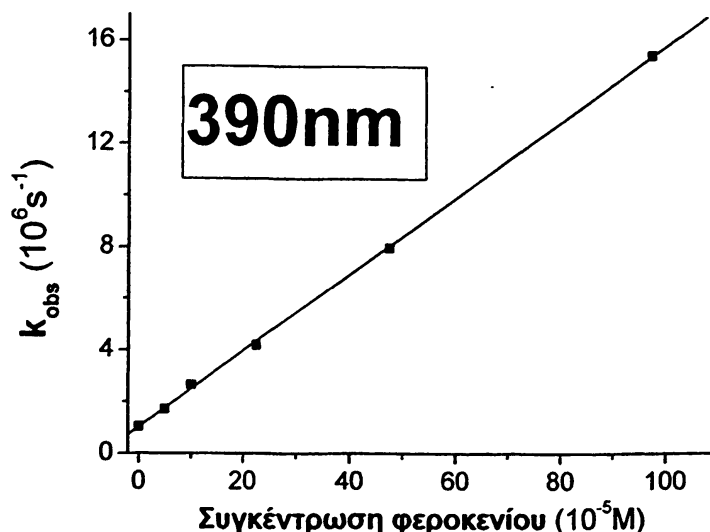


δ) Πείραμα παρουσία φερροκενίου.

Διάλυμα της ένωσης 3a σε MeCN (υπό αργό) με  $OD_{248} = 1.13$  ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος φερροκενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 248 nm και καταγράφεται για κάθε συγκέντρωση φερροκενίου η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης σε  $\lambda = 390$  nm.



Συγκέντρωση φερροκενίου ( $10^{-5}M$ )	$k_{obs} 10^6 s^{-1}$ 390 nm
0	1.042
5	1.720
10	2.660
22.5	4.197
47.5	7.980
97.5	15.500



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{obs} = k_0 + k_q \times [\text{φερροκενίου}]$  ( $r = 0.999$ ). άρα  $k_q = 1.48 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  και  $k_0 = 1.01 \times 10^6 s^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.99 \mu s$

#### 4.11 Πειράματα με παράγωγα του βενζυλοσιλανίου

##### Πείραμα 18. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 1a ( $PhCH_2SiMe_3$ )

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα  $N_2$  και  $O_2$  (Δόση laser<sup>266 nm</sup> 10 mJ) Διάλυμα της ένωσης 1a με  $OD^{266} = 0.6$  ( $1.7 \times 10^{-3} M$ ) σε MeCN φωτοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.9  $\mu s$ ), αποδίδεται κυρίως στην απορρόφηση της βενζυλικής ρίζας ( $\lambda_{max} : 255 \text{ nm}, 310 \text{ nm}$ ). Επίσης παρατηρείται και μία ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 300-450 nm που αποδίδεται στην τριπλή διηγεργμένη κατάσταση της μητρικής ένωσης. Οι σταθερές ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης είναι αντιστοίχως  $k_{obs}^{255} = 4.1 \times 10^5 s^{-1}$ ,  $k_{obs}^{310} = 5.3 \times 10^5 s^{-1}$ ,  $k_{obs}^{410} = 1 \times 10^6 s^{-1}$ .

Όλες οι απορροφήσεις χάνονται σε ατμόσφαιρα  $O_2$  ( $k_{O_2}^{410} = 3.1 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ )



### Πείραμα 19. Παλμική φωτόλυση της ένωσης 1β (PhCHMeSiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> (Δόση laser<sup>266 nm</sup> 10 mJ)

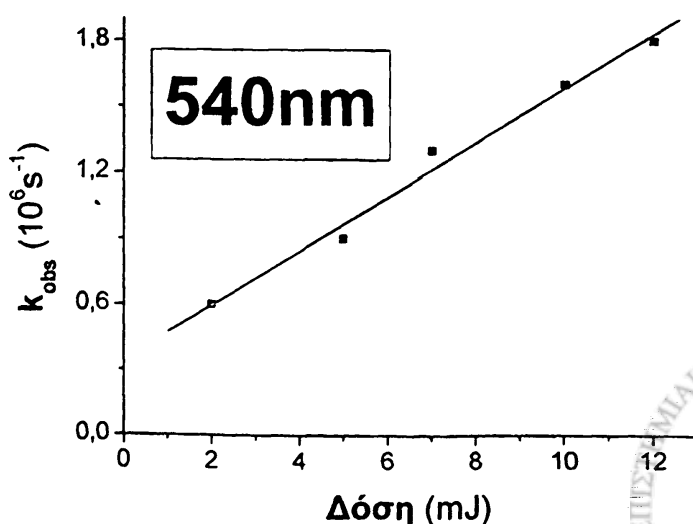
Διάλυμα της ένωσης 1β σε MeCN με OD<sup>266</sup> = 0.9 (1.9x10<sup>-3</sup> M) φωτοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Το φάσμα απορρόφησης που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό του laser (0.24 μs) είναι αποτέλεσμα της υπέρθεσης των φασμάτων διαφόρων ενδιάμεσων και παρουσιάζει κορυφές με λ<sub>max</sub> στα 260 nm, 310 nm που αποδίδονται στη βενζυλική ρίζα, μία ευρεία απορρόφηση στα 330-350 nm που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο που προκύπτει από την 1,3 μετάθεση της SiMe<sub>3</sub> ομάδας (βλ. Αποτελέσματα συζήτηση §3.5) και μία ευρεία απορρόφηση στα 540 nm περίπου που αποδίδεται σε απορρόφηση T-T. Δίνονται ενδεικτικά μερικές σταθερές ταχύτητας μείωσης της απορρόφησης: k<sub>obs</sub><sup>260</sup> = 9x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, k<sub>obs</sub><sup>540</sup> = 1.7x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>. Στα 370 nm παρατηρούμε αύξηση της απορρόφησης με σταθερά ταχύτητας k<sub>obs</sub> = 2x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>

Όταν, υπό τις ίδιες συνθήκες, η φωτοβόληση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> το φάσμα που καταγράφεται παρουσιάζει μια ευρεία απορρόφηση με λ<sub>max</sub> στα 355 nm, ιδιαιτέρως σταθερή με το χρόνο, που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο. Η σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος στα 430 nm, που ταυτίζεται με την ταχύτητα απόσβεσης της τριπλής διηγεμένης κατάστασης από το O<sub>2</sub>, είναι k<sub>obs</sub> = 1.8x10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup> όπου διαιρώντας με τη συγκέντρωση του O<sub>2</sub> στο MeCN ([O<sub>2</sub>] = 9.1mM) έχουμε k<sub>O2</sub> = 1.98x10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

β) Πείραμα με μεταβλητή ένταση παλμού.

Διάλυμα της ένωσης 1β σε MeCN με OD<sub>266</sub> = 1.13 ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> με laser 266 nm και καταγράφεται η k<sub>obs</sub> σε λ<sub>max</sub> = 540 nm σε συνάρτηση με την ισχύ της ακτινοβολίας.

Δόση (mJ)	k <sub>obs</sub> (10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) 540 nm
12	1.8
10	1.6
7	1.3
5	0.9
2	0.6



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = 3.50 \times 10^5 + 1.23 \times 10^5 \times (\text{Δόση})$  ( $r = 0.995$ ). Άρα  $k_0 = 3.50 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , απ' όπου προκύπτει ότι ο χρόνος ζωής της τριπλής είναι  $\tau_T = 2.8 \text{ μs}$

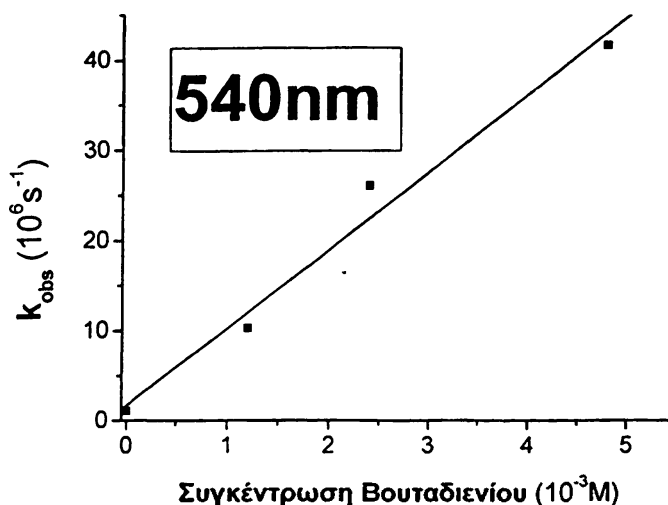
γ) Πείραμα παρουσία 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.

Διάλυμα της ένωσης **1β** σε MeCN με  $\text{OD}^{266} = 0.9$  ( $1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) φωτοβολείται παρουσία 40μl 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου ( $9.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ως αποσβέστη τριπλής. Οι απορροφήσεις που καταγράφονται αμέσως μετά τον παλμό (0.62 μs) παρουσιάζουν μέγιστα στα **255 nm** ( $k_{\text{obs}} = 3.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή **310-340 nm**. Η τελευταία αυτή κορυφή είναι πολύ ευρεία και μάλλον οφείλεται στην υπέρθεση των απορροφήσεων της βενζυλικής ρίζας (~315 nm) και του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (~335 nm). 3.1 μs μετά τον παλμό η απορρόφηση αυτή δίνει τη θέση της σε μία λιγότερο ευρεία κορυφή στα **~335 nm** που αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο. Η κορυφή που εμφανιζόταν στα **540 nm** στο φάσμα σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  και αποδόθηκε στην τριπλή, έχει εξαφανιστεί.

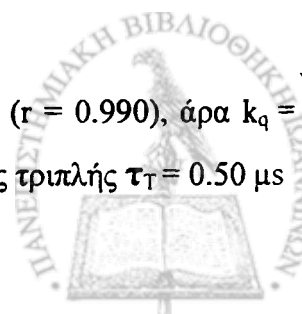
δ) Ακτινοβολήση παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου.

Διάλυμα της ένωσης **1β** σε MeCN (σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ ) με  $\text{OD}^{266} = 0.9$  ακτινοβολείται, παρουσία διαλύματος 2-μέθυλο-1,3-βουταδιενίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με laser 266 nm και καταγράφεται για κάθε συγκέντρωση αποσβέστη η παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης στα 540 nm.

Συγκέντρωση Βουταδιενίου ( $10^{-3} \text{ M}$ )	$k_{\text{obs}}$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) 540 nm
0	1.6
1.2	10.3
2.4	26
4.8	41.6



Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \times [\text{βουταδιενίου}]$  ( $r = 0.990$ ), άρα  $k_q = 8.49 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k_0 = 2.08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  απ' όπου υπολογίζεται ο χρόνος ζωής της τριπλής  $\tau_T = 0.50 \text{ μs}$



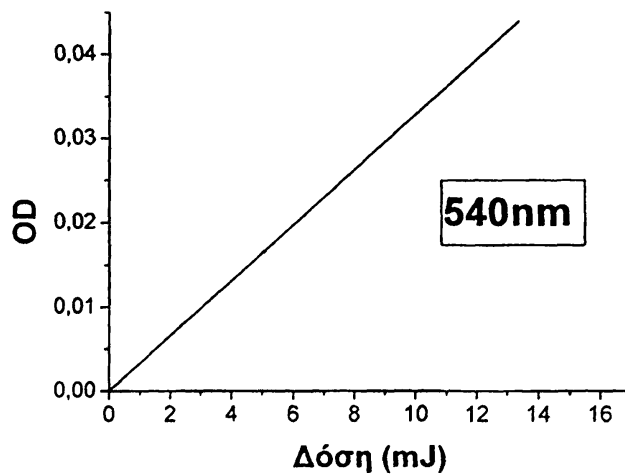


### ε) Πείραμα φωτονικότητας

Όπως έχουμε ήδη εξηγήσει αν η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήσει της έντασης του laser είναι ευθεία τότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι φωτοχημική αντίδραση που μελετάμε είναι μονοφωτονική, δηλαδή συμμετέχει ένα μόνο φωτόνιο.

Έτσι διάλυμα της ένωσης **1β** σε MeCN με  $OD^{266} = 0.9$  φωτοβολείται με laser 266nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Για διάφορες τιμές έντασης (δόση) του laser καταγράφεται η τιμή του  $\Delta OD$ . Η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήσει της δόσης είναι ευθεία ( $R:0.999$ ) που σημαίνει ότι η παραγωγή της τριπλής (που απορροφά στα 540 nm) είναι μονοφωτονική διαδικασία.

Δόση (mJ)	$\Delta OD$
15	0.04
12	0.04
10	0.034
7	0.022
5	0.015
2	0.004



### Πείραμα 20. Παλμική φωτόλυση της ένωσης **1γ** ( $PhCMe_2SiMe_3$ )

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα  $N_2$  και  $O_2$  (Δόση laser<sup>266 nm</sup> 10 mJ)

Διάλυμα της ένωσης **1γ** σε MeCN συγκέντρωσης  $1.4 \times 10^{-3} M$  ( $OD^{266} = 0.8$ ) φωτοβολείται με laser 266 nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται μια ευρεία απορρόφηση (330-350 nm) με  $\lambda_{max} \sim 340$  nm που είναι αμετάβλητη με το χρόνο ακόμη και μετά από 200 μs και αποδίδεται στο κυκλοεξατριενικό ενδιάμεσο. Η σταθερά ταχύτητας σχηματισμού του σήματος στα 380 nm είναι  $k_{obs} = 8 \times 10^7 s^{-1}$ . Επίσης παρατηρείται ευρεία απορρόφηση με  $\lambda_{max} \sim 540$  nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης  $k_{obs} = 1.5 \times 10^6 sec^{-1}$  που αποδίδεται στην τριπλή.

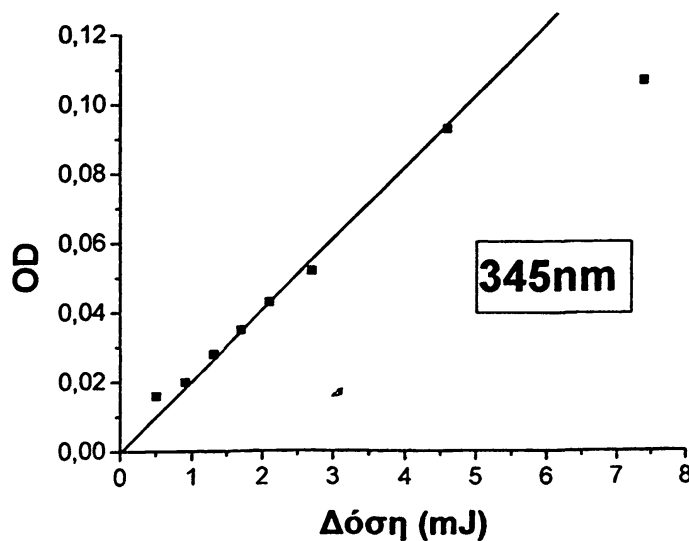
Όταν, υπό τις ίδιες συνθήκες, η ακτινοβολία λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα  $O_2$  αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται η ευρεία κορυφή (330-350 nm) με  $\lambda_{max} \sim 340$  nm. Στα 440 nm η σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης, που ταυτίζεται με την ταχύτητα απόσβεσης της τριπλής

διηγεμένης κατάστασης από το  $O_2$ , είναι  $k_{obs} = 1.4 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$  (διαιρώντας με την συγκέντρωση του  $O_2$  στο MeCN : 9.1 mM)  $k_{O_2} = 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

### β) Πείραμα φωτονικότητας

Έτσι διάλυμα της ένωσης 1γ σε MeCN με  $OD^{266} = 0.95$  φωτοβολείται με laser 266nm σε ατμόσφαιρα  $N_2$ . Για διάφορες τιμές έντασης (δόση) του laser καταγράφεται η τιμή του  $\Delta OD$ . Η γραφική παράσταση της  $\Delta OD$  συναρτήσει της δόσης είναι ευθεία ( $R:0.996$ ) που σημαίνει ότι η παραγωγή του κυκλοεξατριενικού ενδιάμεσου (που απορροφά στα 345 nm) είναι μονοφωτονική διαδικασία.

Δόση (mJ)	$\Delta OD$
0.5	0.016
0.9	0.02
1.3	0.028
1.7	0.035
2.1	0.043
2.7	0.058
4.6	0.093
7.4	0.107



Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι τιμές του μοριακού συντελεστή απορρόφησης ( $\epsilon$ ) των τριπλών διηγεργμένων καταστάσεων κάποιων από τις ενώσεις 2, 3

Ένωση	$\epsilon$	Μήκος κύματος (nm)
PhCOPh <sup>15a</sup>	6 250	525
2a	8 834	540
2a'	13 428	525
2β	9 348	535
2γ	12 279	540
MeCOPh <sup>15a</sup>	7 160	330
3a	14 373	390
3γ	5 671	470

Πίνακας 4-2: Τιμές μοριακού συντελεστή απορρόφησης ( $\epsilon$ ,  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) των τριπλών διηγεργμένων καταστάσεων των ενώσεων 2, 3.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΑΛΜΙΚΗΣ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗΣ

Τα πειράματα παλμικής ραδιόλυσης έγιναν με κύριο σκοπό την αναπαραγωγή του φάσματος των ριζών με μια επιπλέον μέθοδο προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση των φασμάτων που καταγράφηκαν με τη μέθοδο της παλμικής φωτόλυσης laser.

### 4.12 Πειράματα με παράγωγα του βενζυλοσιλανίου

#### Πείραμα 21. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 1a (PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 1a σε n-BuCl ( $1.9 \times 10^{-3}$  M) ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Τα ενδιάμεσα που σχηματίζονται 0.3 μs μετά τον παλμό, έχουν φάσμα απορρόφησης με μέγιστα στα 260 nm, 310 nm ( $k_{\text{obs}}^{310} = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) και μια ευρεία απορρόφηση περίπου στα 540 nm ( $k_{\text{obs}}^{540} = 4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το φάσμα απορρόφησης της κατιονικής ρίζας<sup>80β</sup> του PhCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> έχει δύο ευρείες κορυφές στα 300 nm και 540 nm ενώ αυτό της βενζυλικής ρίζας<sup>31αβ, 67</sup> PhCH<sub>2</sub><sup>•</sup> έχει κορυφές στα 260 nm, 304 nm, 318 nm. Έτσι, η κορυφή που παρατηρούμε στα 310 nm προκύπτει πιθανώς από αλληλοεπικάλυψη των απορροφήσεων των δυο ενδιάμεσων. Σε αργότερους όμως χρόνους (2.1 μs μετά τον παλμό) η απορρόφηση στα 540 nm έχει εξαφανιστεί, και οι κορυφές του φάσματος έχουν μέγιστα στα 260 nm και 314 nm. Σε γρήγορους χρόνους λοιπόν παρατηρούμε το φάσμα της κατιονικής ρίζας (300 nm, 540 nm) επικαλυπτόμενο με αυτό της βενζυλικής ρίζας (260 nm, 314 nm) ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους η κατιονική ρίζα καταστρέφεται και μένει αυτό της βενζυλικής ρίζας.

Όταν η φωτοβόληση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρα O<sub>2</sub> το ενδιάμεσο του οποίου το φάσμα απορρόφησης καταγράφουμε, είναι η κατιοντική ρίζα. Στο φάσμα παρατηρείται μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 540 nm ( $k_{\text{obs}} = 6.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) και ένας ώμος περίπου στα 300 nm ( $k_{\text{obs}} = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ).

Προσθέτοντας 10 μl Et<sub>3</sub>N, που είναι αποτελεσματικός αποσβέστης κατιονικών ριζών, η σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης στα 540 nm είναι  $k_{\text{obs}} = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .



**Πείραμα 22. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 1β (PhCHMeSiMe<sub>3</sub>)**

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 1β σε n-BuCl (1.3x10<sup>-3</sup> M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Οι απορροφήσεις (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.10) που φαίνονται αμέσως μετά τον παλμό (0.6 μs) έχουν λ<sub>max</sub> στα 260 nm (k<sub>obs</sub> = 3x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>) και 315 nm (k<sub>obs</sub> = 5x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>) και αποδίδονται στην βενζυλο-αιθυλική ρίζα .

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> δεν παρατηρείται καμία κορυφή.

**Πείραμα 23. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 1γ (PhCMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)**

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 1γ σε n-BuCl (1.2x10<sup>-3</sup> M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Οι απορροφήσεις (βλ. Παράρτημα, φάσμα Π.11) που φαίνονται αμέσως μετά τον παλμό (2.6μs) έχουν λ<sub>max</sub> στα 265nm, 305nm και 320nm με σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος περίπου k<sub>obs</sub>=3x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup> και αποδίδονται στην κουμυλική ρίζα.

**Πείραμα 24. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 1δ (PhCPh<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)**

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 1δ σε n-BuCl (1.1x10<sup>-3</sup> M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (31.7 μs) εμφανίζει απορρόφηση με λ<sub>max</sub>: 336 nm (k<sub>obs</sub> = 2x10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>) που αποδίδεται στην τριφαινυλομεθυλική ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η σταθερά πτώσης του σήματος είναι k<sub>obs</sub> = 4.3x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>.



#### 4.13 Πειράματα με παράγωγα βενζοφαινόνης

##### Πείραμα 25. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 2δ ( $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{SiMe}_3$ )

###### α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα $\text{N}_2$ και $\text{O}_2$ .

Διάλυμα της ένωσης 2δ σε n-BuCl ( $2 \times 10^{-3}$  M) σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (1.34  $\mu\text{s}$ ) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\text{max}}$ : **385 nm** ( $k_{\text{obs}} = 2.96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), **520 nm** ( $k_{\text{obs}} = 9.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 750-950 nm με  $\lambda_{\text{max}} \sim$  **820 nm** ( $7.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 16  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζονται και κορυφές στα **355 nm** ( $k_{\text{obs}} = 1.15 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), **385 nm** (σε αργότερα χρονικά παράθυρα η σταθερά ταχύτητας πτώσης του σήματος είναι  $k_{\text{obs}} = 1.23 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), **530 nm** και **580 nm** ( $k_{\text{obs}} = 4.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) οι οποίες παραμένουν και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας και αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα (δεν εμφανίζονται σε  $\text{O}_2$ ), σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα δεδομένα <sup>7δ</sup>.

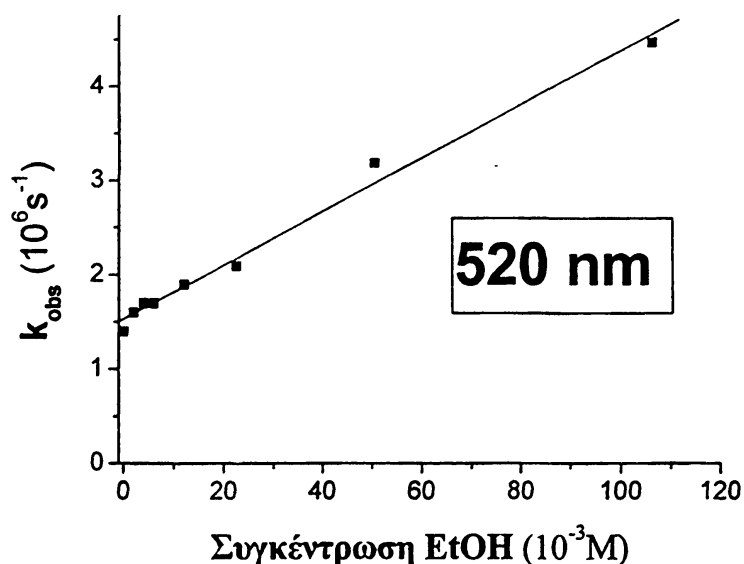
Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά  $\text{O}_2$  οι απορροφήσεις που αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζονται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.

###### β) Πείραμα με μεταβλητή συγκέντρωση EtOH.

Σε διάλυμα της ένωσης 2δ σε n-BuCl ( $2 \times 10^{-3}$  M) προσθέτουμε διάφορες συγκεντρώσεις EtOH ως αποσβέστη κατιονικών ριζών, με σκοπό τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας απόσβεσης  $k_q$ . Στον τύπο  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_q \cdot [\text{EtOH}]$  μεταβάλλοντας την  $[\text{EtOH}]$  και καταγράφοντας την παρατηρούμενη ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης  $k_{\text{obs}}$  υπολογίζουμε, σαν κλίση της ευθείας ( $r = 0.995$ ), την  $k_q = 2.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και σαν τεταγμένη επί την αρχή, τη σταθερά ταχύτητας πτώσης της απορρόφησης της κατιονικής ρίζας χωρίς αποσβέστη  $k_0 = 1.53 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .



Συγκέντρωση EtOH ( $10^{-3}$ M)	$k_{\text{obs}}$ ( $10^6 \text{s}^{-1}$ )
0	1.4
2	1.6
4	1.7
6	1.7
12	1.9
22.5	2.1
50.5	2.3
106.5	4.5



### Πείραμα 26. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 2ε ( $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHPhSiMe}_3$ )

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  και  $\text{O}_2$ .

Διάλυμα της ένωσης 2ε σε n-BuCl ( $7 \times 10^{-4}$  M) σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (2.4  $\mu\text{s}$ ) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\text{max}}$ : (Sh.) 378 nm, 520 nm ( $k_{\text{obs}} = 8.6 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ) και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 700-850 nm με  $\lambda_{\text{max}} \sim 750 \text{ nm}$  ( $6.4 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 66  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζονται και μια κορυφή στα 345 nm ( $k_{\text{obs}} = 1 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας και αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά  $\text{O}_2$  η απορρόφηση στα 345 nm που αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζεται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.



### Πείραμα 27. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 2γ (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 2γ σε n-BuCl ( $2.2 \times 10^{-3}$  M) ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / Pulse) υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (1.9 μs) παρουσιάζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : **410 nm** ( $k_{\text{obs}} = 8.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), (sh) **470 nm** και **660 nm** ( $k_{\text{obs}} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα της μητρικής ένωσης και εξαφανίζονται μετά από 21.3 μs.

Επίσης εμφανίζεται και μια κορυφή στα **340 nm** ( $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής, οπότε και εμφανίζεται κι άλλη μία, ευρεία, απορρόφηση με  $\lambda_{\max} \sim$  **540 nm** ( $k_{\text{obs}} = 2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ). Οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> οι απορροφήσεις που αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζονται ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.

### Πείραμα 28. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 2β (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeSiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 2β σε n-BuCl ( $1.2 \times 10^{-3}$  M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (1.6 μs) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : **390 nm** ( $k_{\text{obs}} = 5.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), (Sh) **460 nm** και **640 nm** ( $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 19 μs μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα **340 nm** ( $k_{\text{obs}} = 3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας οπότε κι εμφανίζεται και μια, ευρεία, απορρόφηση στην περιοχή **450-600 nm**. Οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> οι απορροφήσεις που αποδίδονται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζονται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.





### Πείραμα 29. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 2a (PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 2a σε n-BuCl ( $1.2 \times 10^{-3}$  M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.9 μs) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : **380 nm** ( $k_{\text{obs}} = 6.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), (Sh) **470 nm** και μια ευρεία και ασθενή απορρόφηση με  $\lambda_{\max} \sim$  **620 nm** ( $7.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 17 μs μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα **325 nm** ( $k_{\text{obs}} = 3.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας και αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η απορρόφηση που αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζεται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.

#### 4.14 Πειράματα με παράγωγα ακετοφαινόνης

### Πείραμα 30. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 3γ (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 3γ σε n-BuCl ( $2 \times 10^{-3}$  M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (1.34 μs) εμφανίζει απορροφήσεις με  $\lambda_{\max}$ : **400 nm** ( $k_{\text{obs}} = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 600-680 nm με  $\lambda_{\max} \sim$  **640 nm** ( $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 34 μs μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα **320 nm** ( $k_{\text{obs}} = 1.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας και αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η απορρόφηση που αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζεται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.



### Πείραμα 31. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 3β (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeSiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 3β σε n-BuCl (2x10<sup>-3</sup> M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (2 μs) εμφανίζει απορροφήσεις με λ<sub>max</sub>: 390 nm (k<sub>obs</sub> = 1.1x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>) και μια ευρεία απορρόφηση στην περιοχή 600-650 nm με λ<sub>max</sub> ~ 620 nm (1.2x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>) που αποδίδονται στην κατιονική ρίζα και εξαφανίζονται 33 μs μετά τον παλμό.

Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα 310 nm (k<sub>obs</sub> = 1.85x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>) η οποία παραμένει και μετά την εξαφάνιση των απορροφήσεων της κατιονικής ρίζας και αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η απορρόφηση που αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζεται, ενώ εμφανίζονται οι απορροφήσεις της κατιονικής ρίζας.

### Πείραμα 32. Παλμική ραδιόλυσης της ένωσης 3α (MeCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)

α) Πείραμα σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

Διάλυμα της ένωσης 3α σε n-BuCl (8x10<sup>-3</sup> M) σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων (10 krad / pulse). Το φάσμα που καταγράφεται αμέσως μετά τον παλμό (0.41 μs) εμφανίζει απορρόφηση με λ<sub>max</sub>: 350 nm (k<sub>obs</sub> = 2.3x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>) που αποδίδεται στην κατιονική ρίζα.

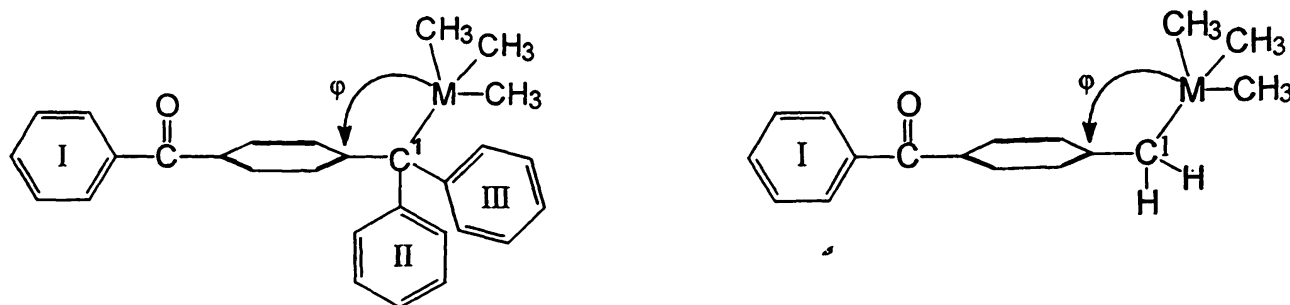
Επίσης παρουσιάζεται και μία κορυφή στα 305 nm (k<sub>obs</sub> = 2.9x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>) η οποία κυριαρχεί καθώς η απορρόφηση της κατιοντικής εξαφανίζεται και αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα.

Όταν η ακτινοβολήση γίνεται, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε ατμόσφαιρά O<sub>2</sub> η απορρόφηση που αποδίδεται στην βενζυλικού τύπου ρίζα δεν εμφανίζεται, ενώ εμφανίζεται η απορρόφηση της κατιονικής ρίζας.



## 4.15 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Για να μελετήσουμε τη γεωμετρία των ενώσεων καρβόνυλο-ενώσεων και το ρόλο του πυριτίου στη διαμόρφωση της βασικής κατάστασης, επιλέξαμε ενδεικτικά τις ενώσεις **2α**, **2α'**, **2δ** και **2δ'**. Οι ενώσεις  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$  κρυσταλλώθηκαν από αιθανόλη και οι  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C(Ph)}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C(Ph)}_2\text{CMe}_3$  από μίγμα ακετονιτριλίου / αιθέρα με αργή εξάτμιση. Επίσης κρυσταλλώθηκε από αιθανόλη και μελετήθηκε η γεωμετρία της ένωσης **1δ** ( $\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$ ) που είναι παρόμοια με την **2δ** χωρίς όμως το καρβονυλικό χρωμοφόρο. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα δεδομένα που προέκυψαν από την κρυσταλλογραφική ανάλυση ακτίνων Χ.



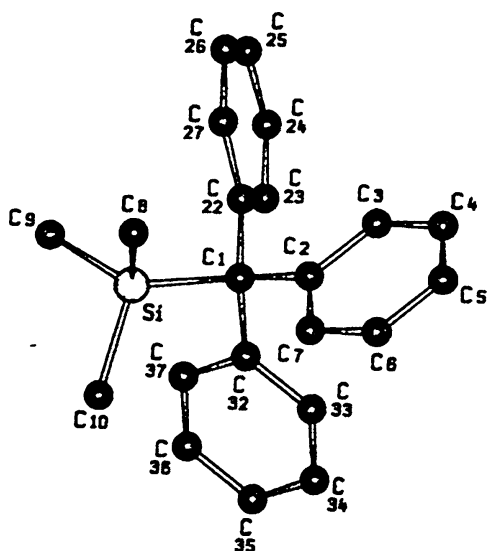
(όπου M: C ή Si)

Πίνακας 4-3: Χαρακτηριστικές γωνίες των ενώσεων **2α**, **2α'**, **2δ**, **2δ'**, **1δ**

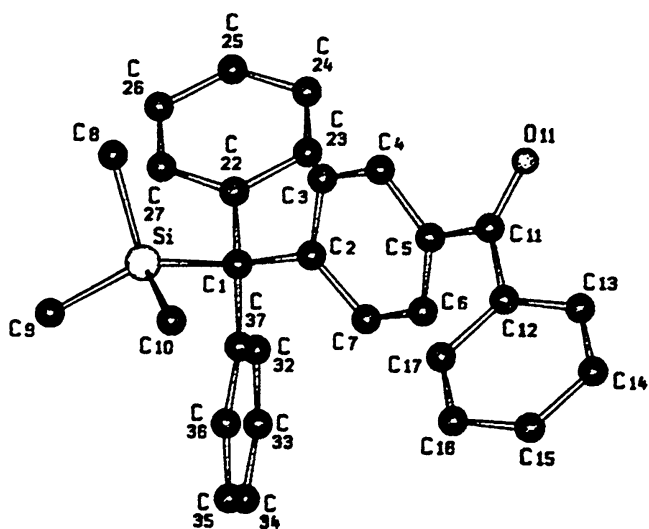
Ένωση	Δίεδρη (°) M-Ph(φ)	Δίεδρη (°) M-Ph(II)	Δίεδρη (°) M-Ph(III)	Δίεδρη (°) O-Ph	Δίεδρη (°) O-Ph(I)
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	$89.1 \pm 0.6$			$24.9 \pm 0.9$	$38 \pm 2$
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$	$85.6 \pm 0.5$			$23 \pm 2$	$33 \pm 1$
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C(Ph)}_2\text{SiMe}_3$	$69.6 \pm 0.9$	$43.1 \pm 0.6$	$39 \pm 3$	$35.5 \pm 0.5$	$32 \pm 2$
$\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{C(Ph)}_2\text{CMe}_3$	$49 \pm 2$	$39 \pm 3$	$65.6 \pm 0.1$	$30 \pm 3$	$26.2 \pm 0.8$
$\text{Ph}_3\text{C-SiMe}_3$	$43.38 \pm 1.83$	$51 \pm 1$	$52.5 \pm 0.4$		

Οι διεδρες γωνίες που αναφέρονται ορίζονται ως εξής:  $\text{C}_{arom}-\text{C}_{ipso}-\text{C}_{benz}-\text{M}$  και  $\text{O}-\text{C}_{co}-\text{C}_{ipso}-\text{C}_{arom}$ . Η τιμή τους υπολογίζεται π.χ. για την διεδρη M-Ph (φ), ως ο μέσος όρος της διεδρης  $\text{Si}-\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$  και της παραπληρωματικής γωνίας της διεδρης  $\text{Si}-\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^7$  (βλ. Σχήμα 4.3).

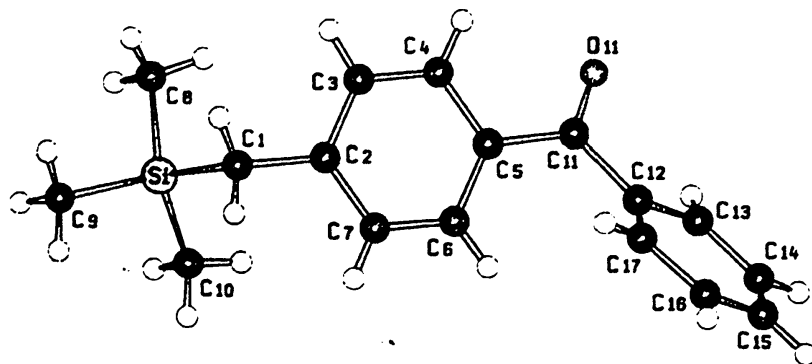




18



26



2a

Σχήμα 4.3: Μοριακή δομή των ενώσεων 18, 26, 2a

Πίνακας 4-4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών των ενώσεων 2α, 2α', 2δ, 2δ', 1δ

Ένωση	Μήκος δεσμού (Å) M-C <sup>1</sup>	Μήκος δεσμού (Å) C <sup>1</sup> -Ph	Μήκος δεσμού (Å) O-C
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></i>	1.886(2)	1.502(3)	1.216(3)
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub></i>	1.543(2)	1.499(2)	1.222(2)
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></i>	1.979(6)	1.535(7)	1.225(8)
<i>PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub></i>	1.630(3)	1.556(3)	1.224(3)
<i>Ph<sub>3</sub>C-SiMe<sub>3</sub></i>	1.965(2)	1.536(3)	

Πίνακας 4-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 2α και 2α'.

Ένωση	2α	2α'
Εμπειρικός τύπος	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O Si	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O
Μοριακό βάρος	268.42	252.34
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	P21/c	P21/c
Διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας (Å, deg)	a=11.698(1) b=11.754(1) c=12.606(1) β=114.94(1)	a=9.235(1) b=13.154(1) c=12.302(1) β=97.36(1)
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1571.7(2)	1482.1(2)
Z, Πυκνότητα (g cm <sup>-3</sup> )	4, 1.134	4, 1.131
Αριθμός αναλάσεων / ανεξάρτητες ανακλάσεις	2885 / 2744 [R(int)=0.0345]	2734 / 2567 [R(int)=0.0185]
GOF	1.023	1.061
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0.0421 wR2=0.1012	R1=0.0391 wR2=0.0920
R(όλα τα δεδομένα)	R1=0.0681 wR2=0.1145	R1=0.0537 wR2=0.1010
Μέγιστη εναπομείνουσα κορυφή / οπή (e Å <sup>-3</sup> )	0.188 / -0.166	0.114 / -0.124



Πίνακας 4-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων 2δ, 2δ' και 1δ.

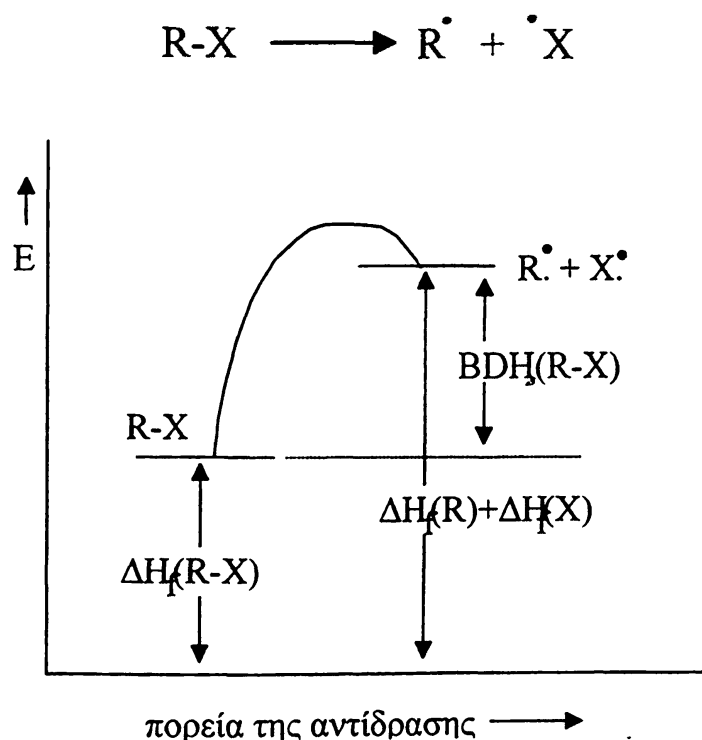
Ένωση	2δ	2δ'	1δ
Εμπειρικός τύπος	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O Si	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Si
Μοριακό βάρος	420.60	404.52	316.50
Θερμοκρασία (Κ)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	Pna21	P-1	C2/c
Διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας (Å, deg)	a=17.088(2) b=10.053(3) c=13.654(2)	a=9.651(1) b=10.021(1) c=12.755(1) α=79.89(1) β=70.81(1) γ=73.32(1)	a=15.986(2) b=12.999(1) c=18.745(2)  β=107.35(1)
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	2345.6(8)	1111.5(2)	3718.0(7)
Z, Πυκνότητα (g cm <sup>-3</sup> )	4, 1.191	2, 1.209	8, 1.131
Αριθμός αναλάσεων / ανεξάρτητες ανακλάσεις	2512 / 2352 [R(int)=0.0485]	4140 / 3884 [R(int)=0.0256]	3395 / 3269 [R(int)=0.0178]
GOF	1.047	1.016	0.992
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0.0576 wR2=0.1378	R1=0.0501 wR2=0.1129	R1=0.0490 wR2=0.1170
R(όλα τα δεδομένα)	R1=0.0962 wR2=0.1652	R1=0.0897 wR2=0.1359	R1=0.0817 wR2=0.1355
Μέγιστη εναπομείνασα κορυφή / σπή (e Å <sup>-3</sup> )	0.225 / -0.245	0.158 / -0.159	0.219 / -0.196



#### 4.16 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΟΜΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ (Bond Dissociation Enthalpy) ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ C-Si. [30,

41, 55, 80-87]

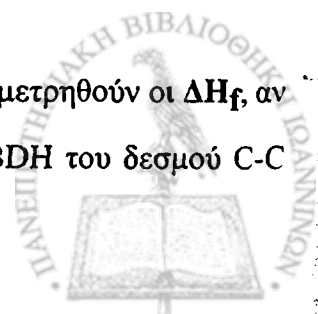
Η ενέργεια ομολυτικής διάστασης ενός δεσμού (BDH) είναι η ενέργεια που απαιτείται για την ομολυτική διάστασή του. Για να υπολογιστεί η ενέργεια ενός δεσμού υπάρχουν διάφορες θεωρητικές<sup>80α, 85β</sup> και πειραματικές μέθοδοι.<sup>30α, 41, 80β, 82, 87</sup> Γενικά μία πειραματική μέθοδος είναι πιο ακριβής αλλά δεν είναι πάντα εφικτή. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα απεικονίζει τους ενεργειακούς συσχετισμούς :



A. Μια πειραματική μέθοδος είναι ο υπολογισμός της BDH από τις τιμές των ενθαλπών σχηματισμού ( $\Delta H_f$ ) της αρχικής ένωσης και των προϊόντων της ομόλυσης. Έτσι για μία ένωση R-X ισχύει η παρακάτω σχέση<sup>80α</sup>.

$$\Delta H_f(\text{RX}) = \Delta H_f(\text{R}) + \Delta H_f(\text{X}) - \text{BDH}$$

Για να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση για τον υπολογισμό της BDH θα πρέπει να μετρηθούν οι  $\Delta H_f$ , αν δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Σαν παράδειγμα για τον υπολογισμό της BDH του δεσμού C-C



της ένωσης 1,1,1 τριφαινυλοαιθάνιο ( $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), όπως περιγράφεται από τον Β.Γεωργακίλα<sup>7δ</sup>, θα έχουμε: -

$$\Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3) = \Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}^\bullet) + \Delta H_f(\text{CH}_3^\bullet) - \text{BDH}(\text{C}-\text{C})$$

όπου

$$\Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3) = 61 \text{ kcal/mol}^{82}$$

$$\Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}^\bullet) = 87,6 \text{ kcal/mol}^{83\alpha}$$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3^\bullet) = 34,4 \text{ kcal/mol}^{85\alpha}$$

Αντικαθιστώντας στη σχέση τις γνωστές τιμές των  $\Delta H_f$  η  $\text{BDH}(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3) = 61 \text{ kcal/mol}$ .

Όπως αναφέρθηκε και πριν η μέθοδος αυτή προϋποθέτει πειραματικά δεδομένα θερμοχημικά που δεν είναι πάντα διαθέσιμα και κυρίως για νέες ενώσεις.

**Β.** Μια πιο απλή μέθοδος, λιγότερο ακριβής αλλά ικανοποιητική για ποιοτικά συμπεράσματα, είναι ο υπολογισμός της BDH με βάση γνωστή ενέργεια δεσμού σε ένα ανάλογο μόριο, επιφέροντας δε τροποποιήσεις ανάλογες με τα επιπλέον δομικά χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης ένωσης. Για παράδειγμα ο υπολογισμός της  $\text{BDH}(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3)$  μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας την  $\text{BDH}(\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_3)$  που είναι  $82 \text{ kcal/mol}^{80\alpha}$ . Η  $\text{BDH}(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3)$  θα είναι μικρότερη λόγω της σταθεροποίησης που προσφέρουν τα φαινύλια στην μία από τις δύο ρίζες που προκύπτουν καθώς και της αποσταθεροποίησης λόγω στερικής φόρτισης στο δεσμό C-C της  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3$ . Η ενέργεια σταθεροποίησης λόγω συντονισμού (RSE resonance stabilization energy) έχει υπολογιστεί για την  $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  ομάδα σε σχέση με την  $\text{Me}_3\text{C}$  σε  $19 \text{ kcal/mol}^{84\beta}$ , άρα η BDH του  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3$  θα είναι  $82-19 = 63 \text{ kcal/mol}$ , χωρίς όμως να λαμβάνεται υπόψη η στερική φόρτιση στο δεσμό C-C του  $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3$ . Η RSE λόγω της προσθήκης Me-ομάδων στο βενζυλικό άνθρακα στις ενώσεις **2β,γ** και **3β,γ**, υπολογίζεται από την διαφορά της BDE του δεσμού C-C των  $\text{PhCHMe}-\text{CH}_3$  ( $74.6 \text{ kcal/mol}$ ) και  $\text{PhCMe}_2-\text{CH}_3$  ( $73.7 \text{ kcal/mol}$ ) με την BDE της  $\text{PhCH}_2-\text{CH}_3$  ( $75.8 \text{ kcal/mol}$ ).





## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ BDHs ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ 2β, 2γ, 3α-γ

Ο υπολογισμός των BDHs των ενώσεων που μελετώνται στην εργασία δεν ήταν δυνατό να γίνει με την πρώτη μέθοδο γιατί δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία οι τιμές  $\Delta H_f$  των ενώσεων κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη μέθοδος.

### Υπολογισμός της BDH(C-Si) της ένωσης (2β) $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$

Η BDH(C-Si) της 2β υπολογίζεται με βάση την BDH (C-Si) της ένωσης 2α ( $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) που είναι  $74.8 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ )<sup>7δ</sup>, αφαιρώντας την  $\text{RSE}(\text{PhCHMe-}) = 1.2 \text{ kcal/mol}$  (σε σχέση με την  $\text{PhCH}_2\text{-}$ )<sup>85β</sup> σε  $73.6 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ ). Η διαφορά στη στερική φόρτιση κατά την αντικατάσταση ενός υδρογόνου με ένα Me θεωρούμε ότι είναι αμελητέα.

### Υπολογισμός της BDH (C-Si) της ένωσης 2γ $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$

Για τον υπολογισμό της BDH(C-Si) της 2γ πέρνουμε σαν βάση την BDH (C-Si) της ένωσης 2α που είναι  $74.8 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ ), αφαιρώντας την  $\text{RSE}(\text{PhCMe}_2\text{-}) = 2.1 \text{ kcal/mol}$  (σε σχέση με την  $\text{PhCH}_2\text{-}$ )<sup>85β</sup> σε  $72.7 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ ). Η διαφορά στη στερική φόρτιση κατά την αντικατάσταση ενός υδρογόνου με δύο Me θεωρούμε ότι είναι αμελητέα.

### Υπολογισμός της BDH (C-Si) της ένωσης 3α $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Για τον υπολογισμό της BDH(C-Si) της 3α πέρνουμε σαν βάση την BDH (C-Si) της ένωσης 2α που είναι  $74.8 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ ), προσθέτοντας την  $\text{RSE}(\text{MeCO-}) = 0.1 \text{ kcal/mol}$  (σε σχέση με την  $\text{PhCO-}$ )<sup>81</sup> σε  $74.9 \text{ kcal/mol}$  ( $\pm 1 \text{ kcal/mol}$ ).



## Υπολογισμός της BDH(C-Si) της ένωσης 3β



Η BDH(C-Si) της 3β υπολογίζεται με βάση την BDH (C-Si) της ένωσης 3α ( $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) που είναι 74.9 kcal/mol ( $\pm 1$  kcal/mol), αφαιρώντας την  $\text{RSE}(\text{PhCHMe-}) = 1.2$  kcal/mol (σε σχέση με την  $\text{PhCH}_2^-$ )<sup>85β</sup> σε 73.7 kcal/mol ( $\pm 1$  kcal/mol). Η διαφορά στη στερική φόρτιση κατά την αντικατάσταση ενός υδρογόνου με ένα Me θεωρούμε ότι είναι αμελητέα.

## Υπολογισμός της BDH (C-Si) της ένωσης 3γ



Για τον υπολογισμό της BDH(C-Si) της 3γ παίρνουμε σαν βάση την BDH (C-Si) της ένωσης 3α που είναι 74.9 kcal/mol ( $\pm 1$  kcal/mol), αφαιρώντας την  $\text{RSE}(\text{PhCMe}_2-) = 2.1$  kcal/mol (σε σχέση με την  $\text{PhCH}_2^-$ )<sup>85β</sup> σε 72.8 kcal/mol ( $\pm 1$  kcal/mol). Η διαφορά στη στερική φόρτιση κατά την αντικατάσταση ενός υδρογόνου με δύο Me θεωρούμε ότι είναι αμελητέα.





## ABSTRACT

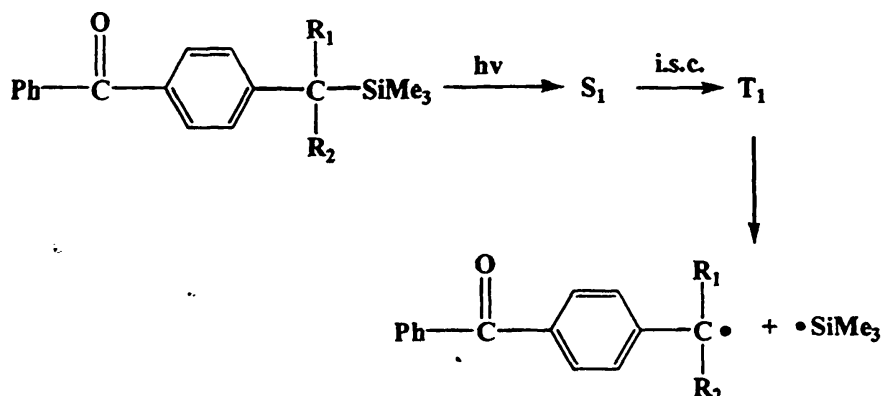
In this work three main groups of compounds were synthesised and studied:

- 1: Derivatives of benzylsilane ( $\text{Ph-CR}^1\text{R}^2\text{-SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, H; H, Me; Me, Me; Ph, Ph}$ )
- 2: Benzylsilanes bearing the benzophenone chromophore: ( $\text{Ph-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CR}^1\text{R}^2\text{SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, H; H, Me; Me, Me; Ph, Ph}$  etc)
- 3:  $\bullet$ Benzylsilanes bearing the acetophenone chromophore: ( $\text{Me-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CR}^1\text{R}^2\text{SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, H; H, Me; Me, Me}$ ).

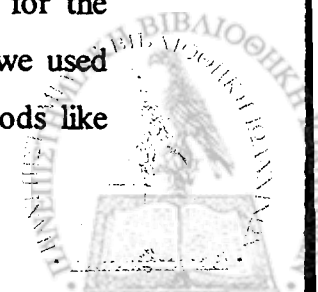
The core purpose of this study is to clarify the photodissociation process of the C-Si bond and especially to find out which is the role of the chromophore group in the photochemical route. The two questions that this work seeks to answer are:

- i) Is it possible that the choice of the chromophore group may determine the fate of a photochemical system?
- ii) Is there any correlation between the Bond Dissociation Energy (BDE) and the effectiveness of the photodissociation?

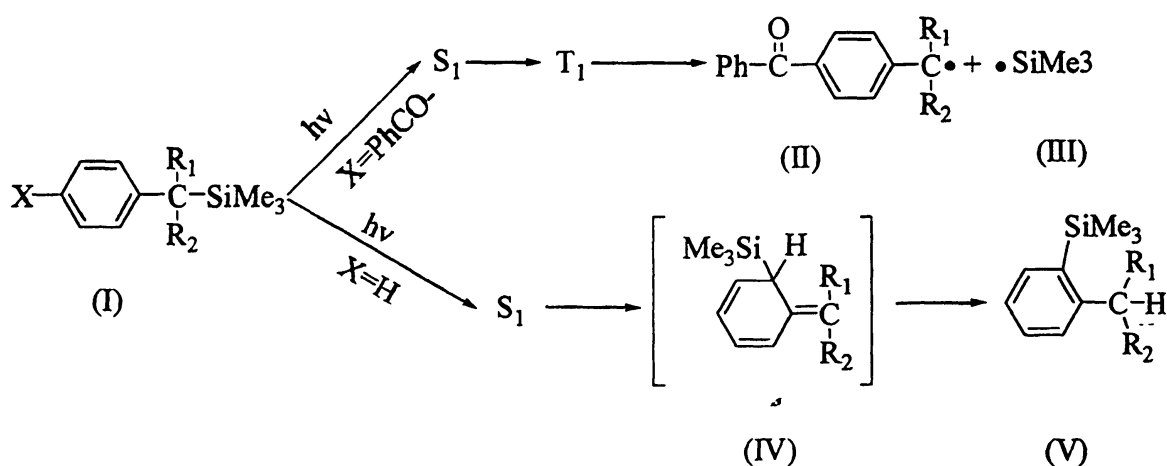
We already are aware from *Dr. V. Georgakilas'* study that compounds of the general form  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CR}_1\text{R}_2\text{SiMe}_3$  (2) usually undergo photodissociation of the C-Si bond:



Our study confirms that for the compounds of this category and also for the compounds of the general form  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CR}_1\text{R}_2\text{SiMe}_3$  (3). In this study we used GC-MS spectroscopy for product analysis and transient spectroscopic methods like Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis.

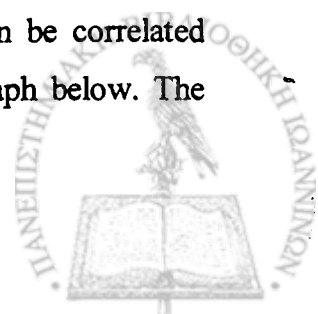


Besides that, we studied derivatives of benzylosilane (1,  $\text{PhCR}_1\text{R}_2\text{SiMe}_3$ ) where the carbonyl chromophore is absent. We studied these compounds (1) with Laser Flash Photolysis, Pulse Radiolysis and product analysis with steady state UV and NMR spectroscopy. Comparing and contrasting our results we observe an *essential differentiation of the photochemical behavior* of compounds (1) in comparison with the carbonyl compounds (2) and (3): the *presence* of the carbonyl chromophore leads, via the  $T_1$  excited state, to the homolysis of the C-Si bond, producing the radicals (II) and (III), while on the contrary the *removal* of the carbonyl chromophore (compounds 1) suggests as the dominant pathway not the homolysis reaction but the 1,3 migration of the  $\text{Me}_3\text{Si}$ -group. The migration reaction occurs via the  $S_1$  excited state of the benzene chromophore (*Photo-Fries type reaction*) and results the reactive intermediate (IV):

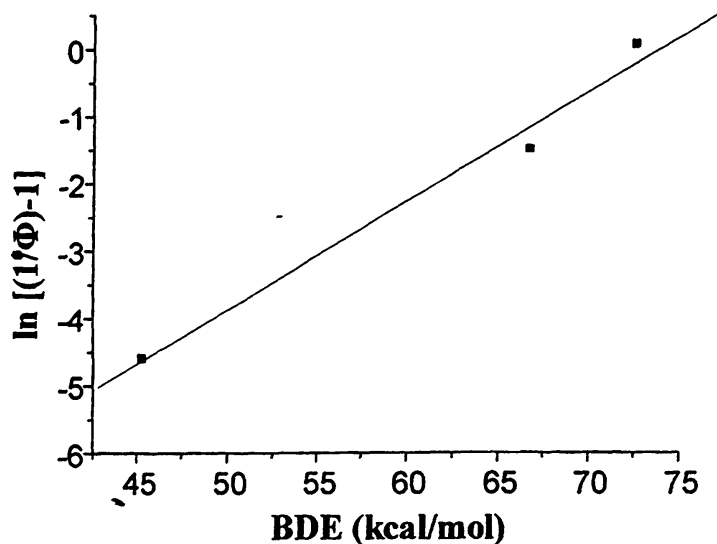


$\text{R}^1, \text{R}^2 : \text{H, Me, Ph}$

We also find out, by Laser Flash Photolysis kinetic studies, that while the BDE of the C-Si bond at the carbonyl compounds 2 and 3 decreases (by changing the substituents at the benzylic carbon from H to Ph), the rate of the triplet decay, which reflects the rate of the C-Si bond photodissociation increases. This fact enables one to conclude that the quantum yield of the photodissociation ( $\Phi_{\text{hom}}$ ) can be correlated with the BDE, as shown for the compounds of Table 1, by the graph below. The equation that describes this correlation is:



$$\ln [(1/\Phi) - 1] = -11.99 + 0.16 \times \text{BDE}$$



	Compound	$\Phi_{\text{hom.}}$	$\ln \Phi_{\text{hom.}}$	BDE
2 $\delta$	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CPh <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	0.99	-4.59	45.3
2 $\epsilon$	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHPhSiMe <sub>3</sub>	0.82	-1.52	66.8
2 $\gamma$	PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CMe <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	0.49	0.04	72.7

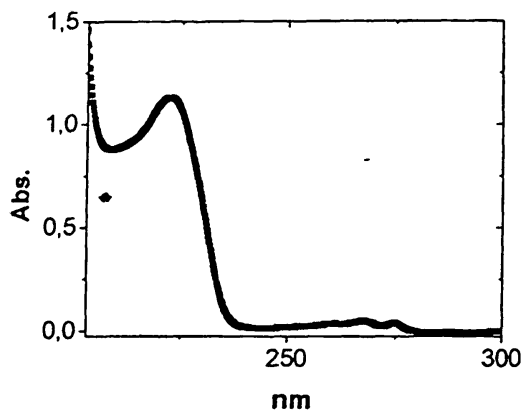
Table 1: Quantum yield of the C-Si bond photodissociation ( $\Phi_{\text{hom}}$ ) and the corresponding BDE (kcal/mol)

So we can finally answer the two questions raised above:

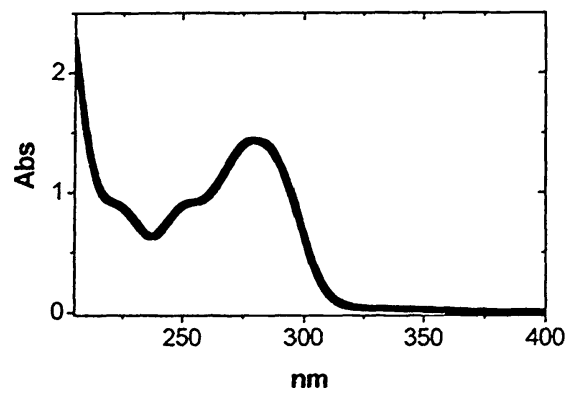
- i) The choice of the chromophore group of a molecular system may determine, in a great extent, the fate of its photochemical behavior: The intervention of the triplet state, imposed through the carbonyl chromophore, leads to the homolysis.
- ii) We can correlate excited state properties, like the quantum yield of the photodissociation, with ground state properties of a molecule, like the BDE.



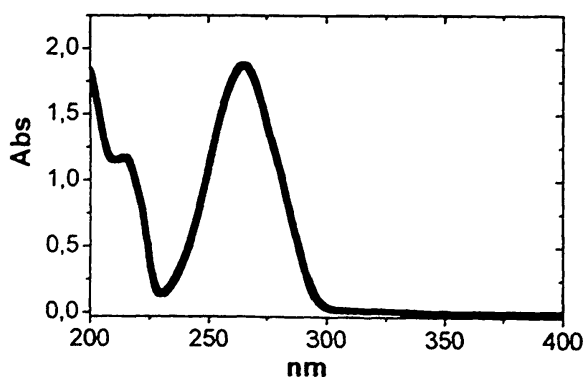
# Παράρτημα – UV φάσματα



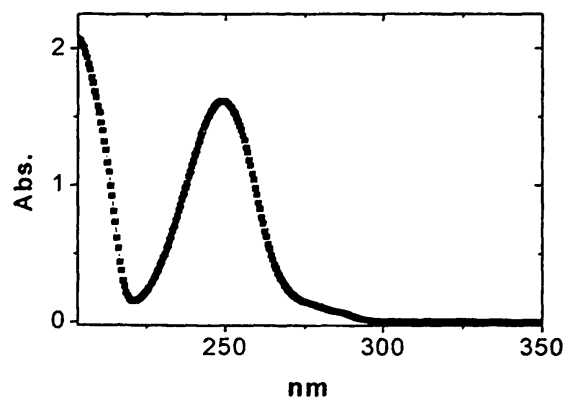
1α (MeCN)



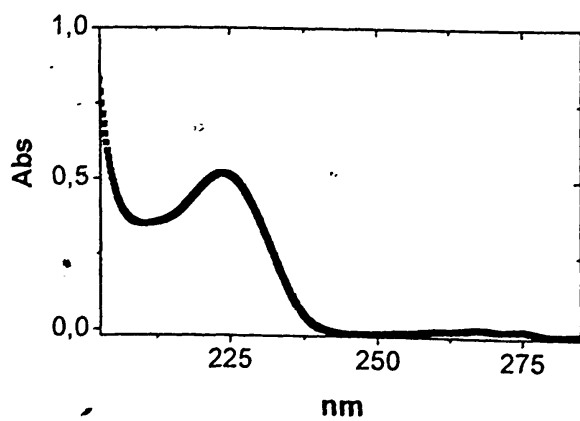
2α (MeCN)



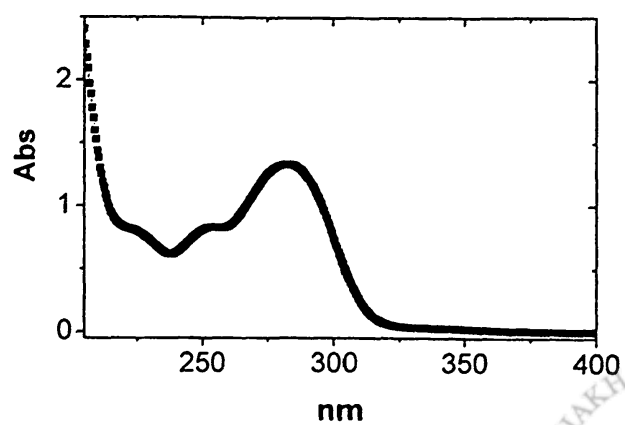
3α (MeCN)



3α' (MeCN)

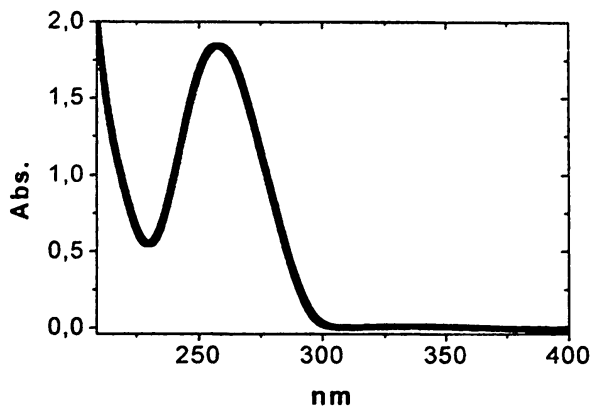
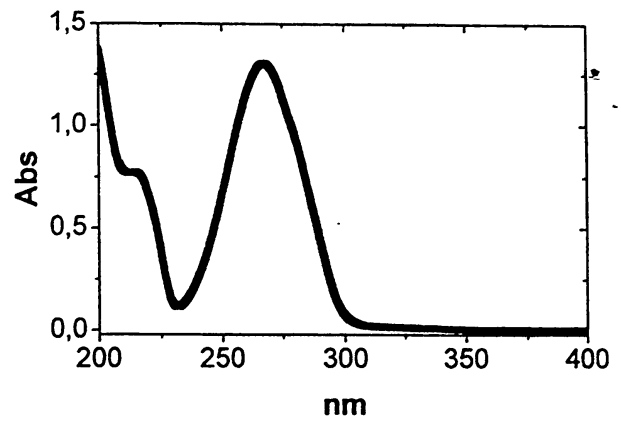
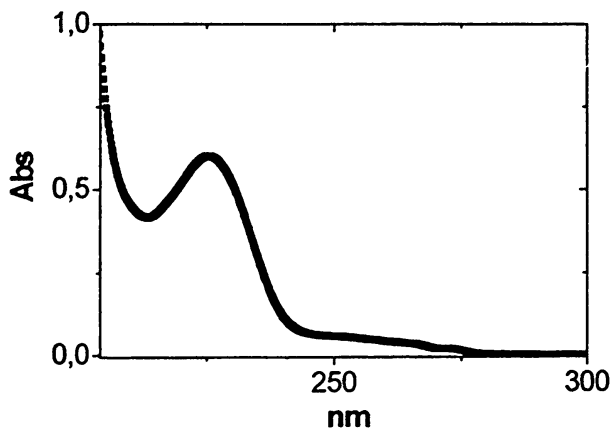
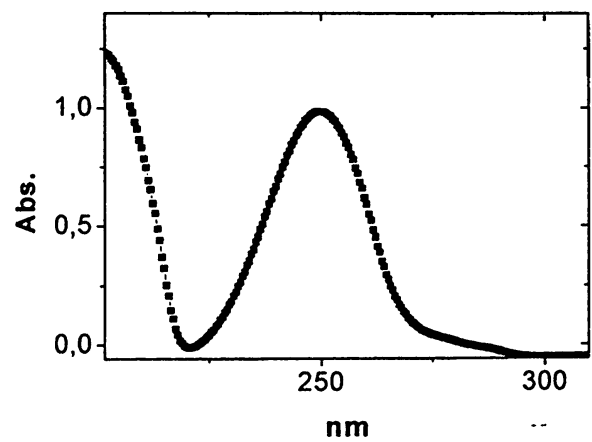
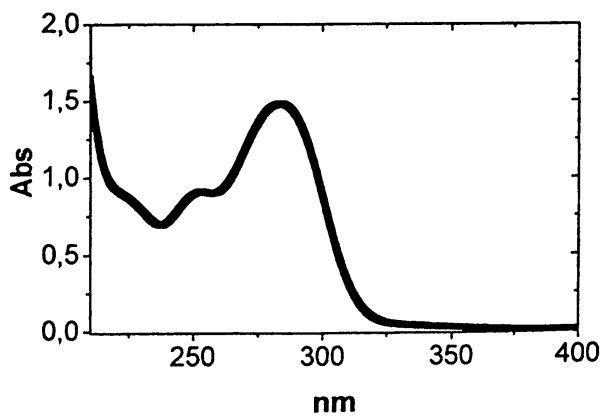
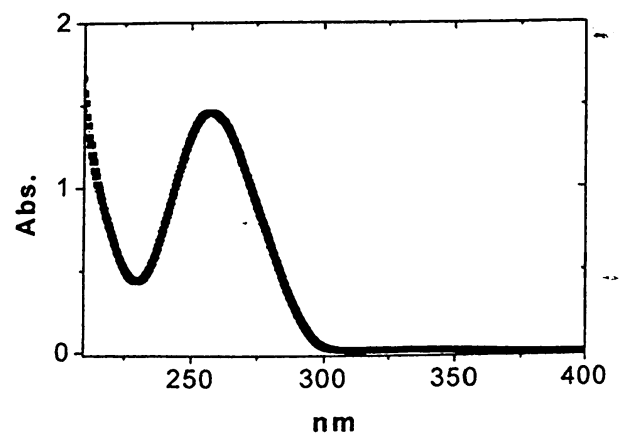


1β (MeCN)

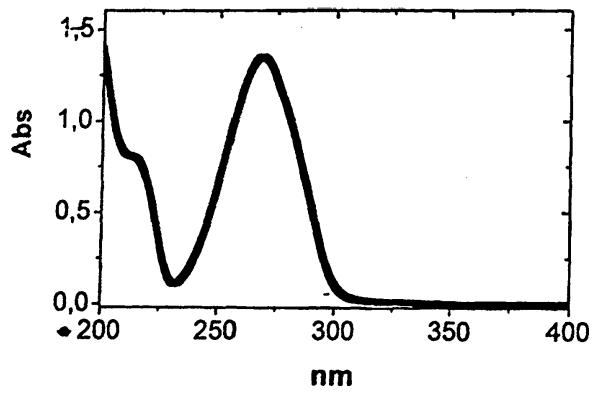


2β (MeCN)

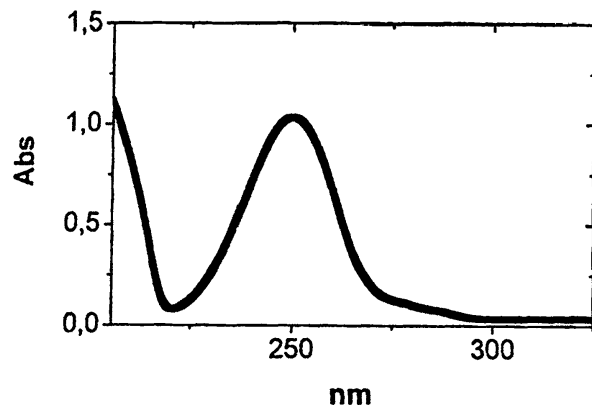


 $2\beta'$  (MeCN) $3\beta$  (MeCN) $1\gamma$  (MeCN) $3\beta'$  (MeCN) $2\gamma$  (MeCN) $2\gamma'$  (MeCN)



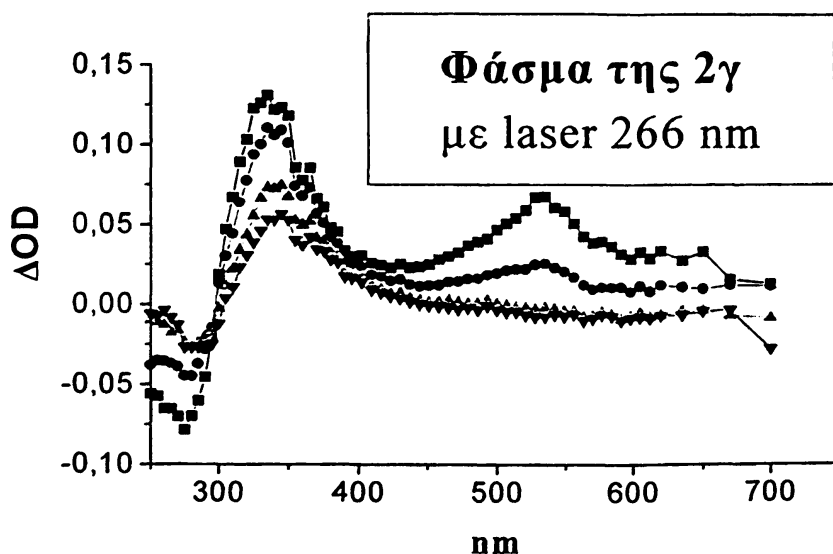


3γ (MeCN)

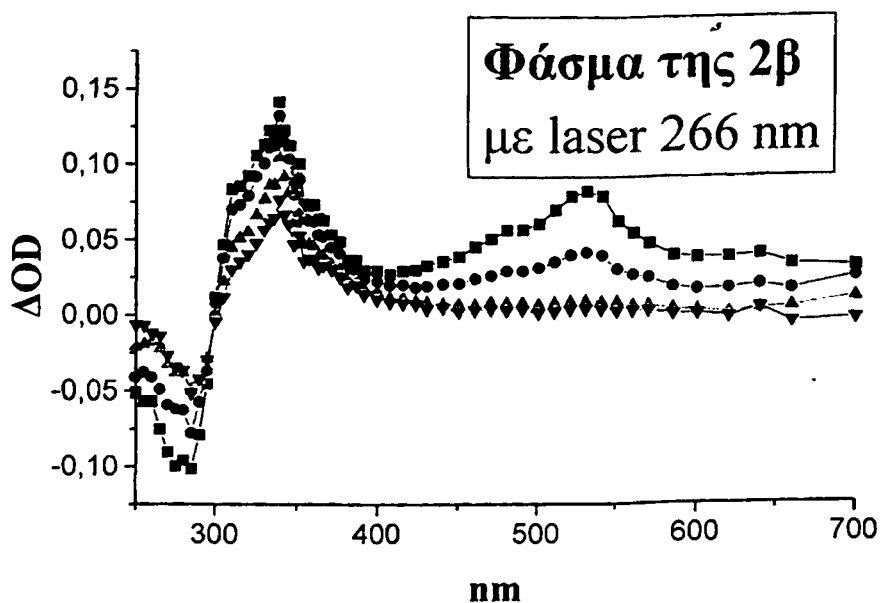


3γ' (MeCN)

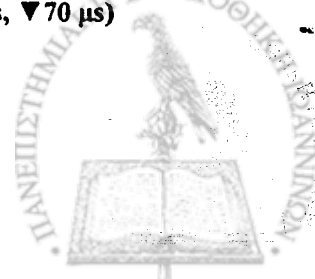
## Παράρτημα – Φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser

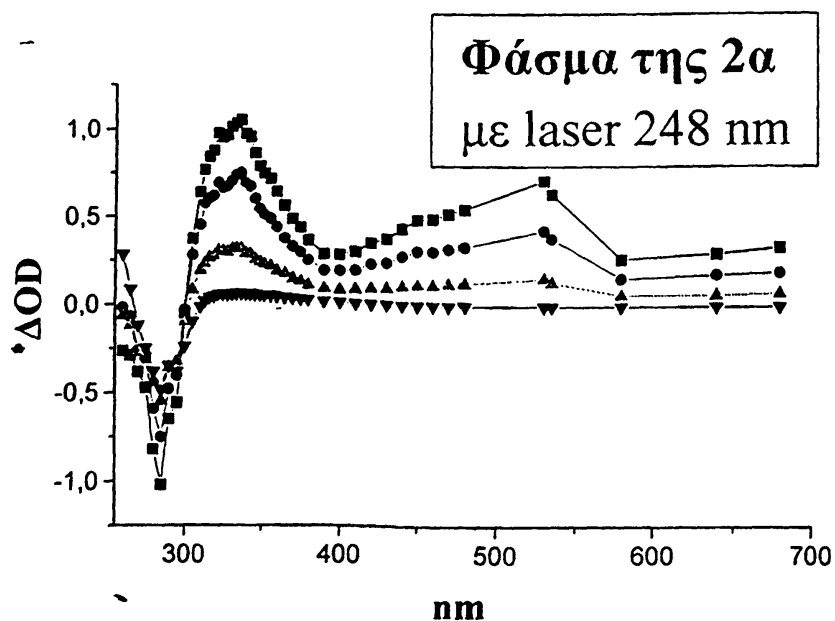


Π.1: Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (MeCN) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser (■ 5.5  $\mu\text{s}$ , ● 9.1  $\mu\text{s}$ , ▲ 35  $\mu\text{s}$ , ▼ 88  $\mu\text{s}$ )

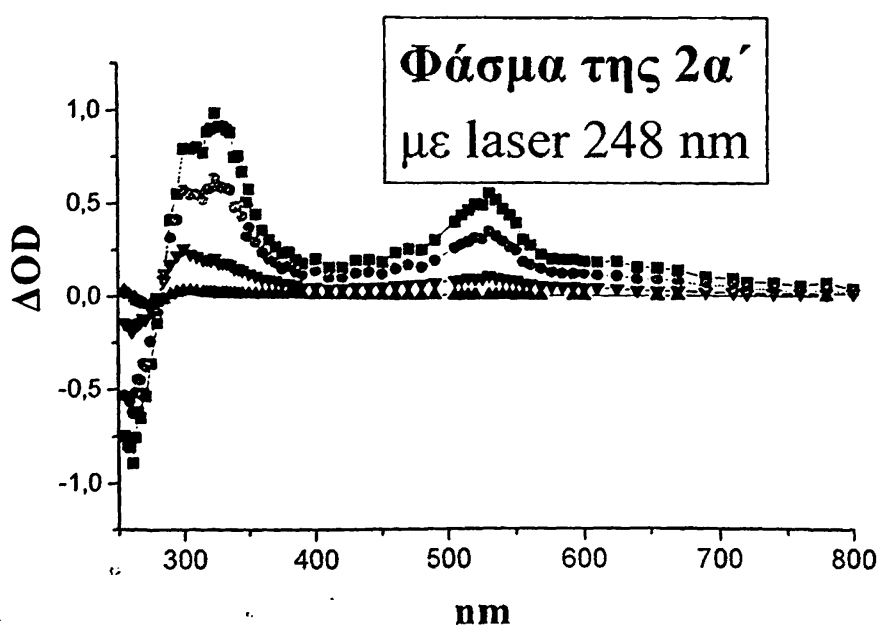


Π.2: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε MeCN (σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 1.9  $\mu\text{s}$ , ● 5.2  $\mu\text{s}$ , ▲ 19  $\mu\text{s}$ , ▼ 70  $\mu\text{s}$ )



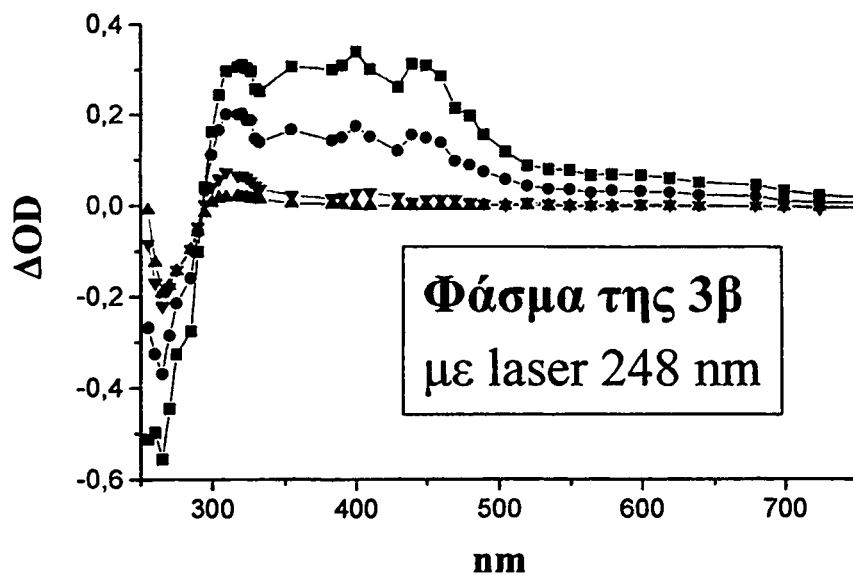


Π.3: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε MeCN (σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 0.13  $\mu\text{s}$ , ● 0.20  $\mu\text{s}$ , ▲ 2.4  $\mu\text{s}$ , ▼ 9.5  $\mu\text{s}$ )



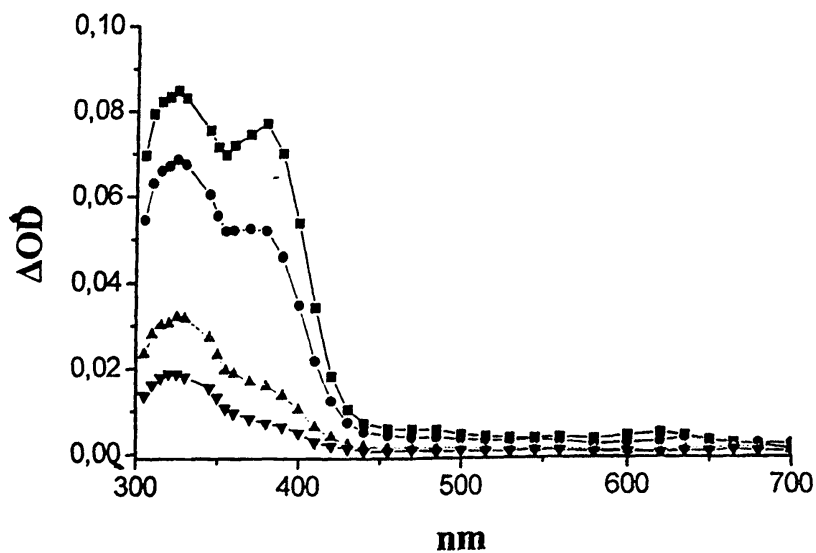
Π.4: Φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CMe}_3$  σε MeCN (σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 0.15  $\mu\text{s}$ , ● 0.19  $\mu\text{s}$ , ▼ 2.4  $\mu\text{s}$ , ▲ 9.5  $\mu\text{s}$ )



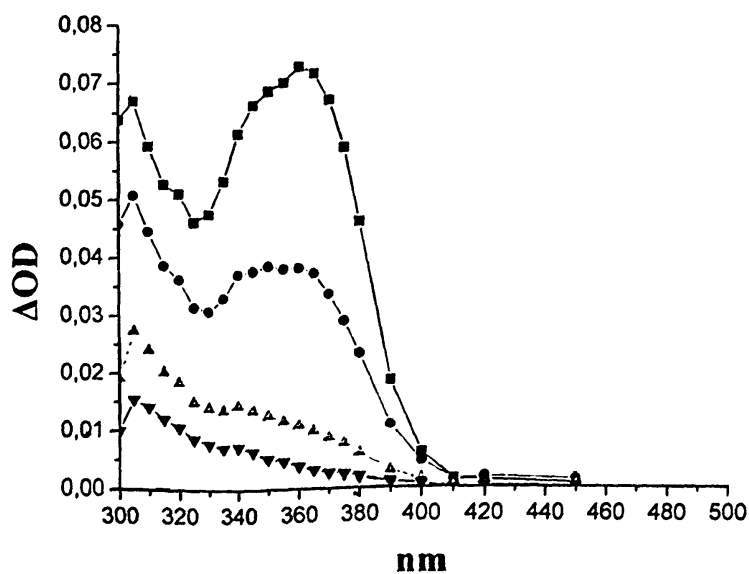


**Π.5:** Φάσμα Παλμικής Φωτόλυσης Laser της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{O}_2$  ( $\text{MeCN}$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser ( $\blacksquare$  0.13  $\mu\text{s}$ ,  $\bullet$  0.27  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangledown$  3.7  $\mu\text{s}$ ,  $\blacktriangle$  9.5  $\mu\text{s}$ )

## Παράρτημα – Φάσματα Παλμικής Ραδιόλυσης

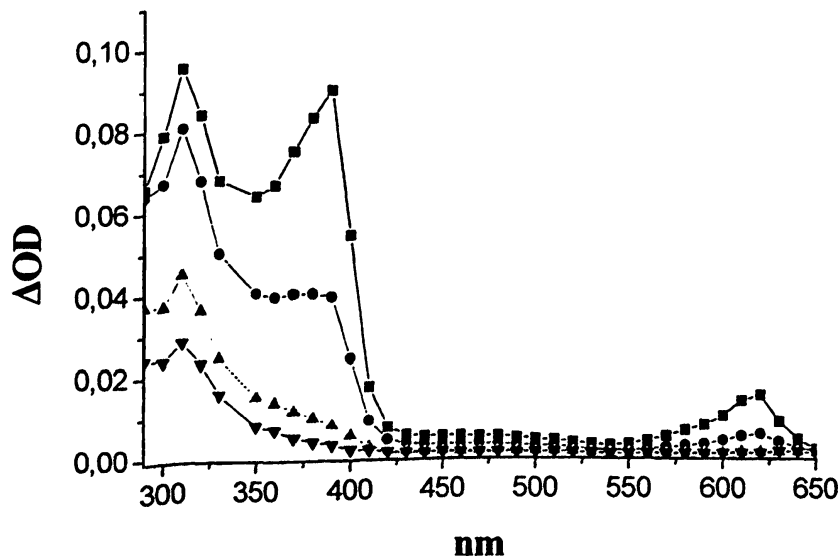


Π.6: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (BuCl) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 0.68  $\mu\text{s}$ , ● 1.6  $\mu\text{s}$ , ▲ 7.7  $\mu\text{s}$ , ▼ 17  $\mu\text{s}$ )

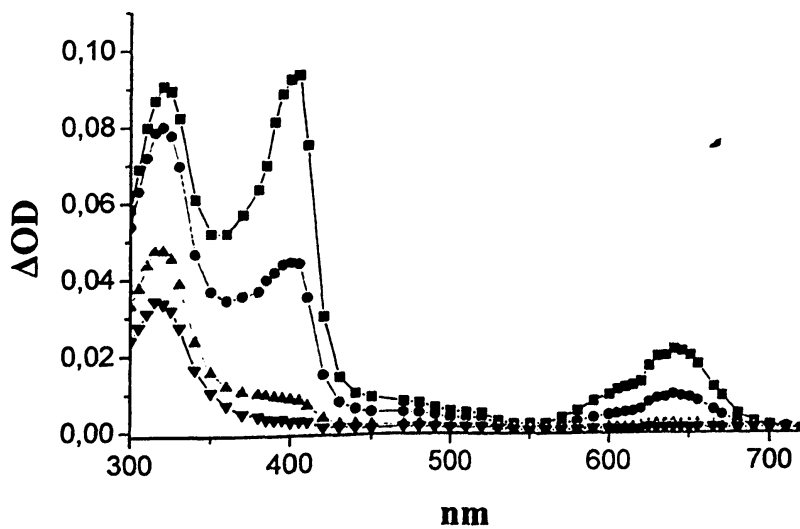


Π.7: Φάσμα παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  σε BuCl (σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 1.35  $\mu\text{s}$ , ● 3.48  $\mu\text{s}$ , ▲ 12.7  $\mu\text{s}$ , ▼ 35.8  $\mu\text{s}$ )

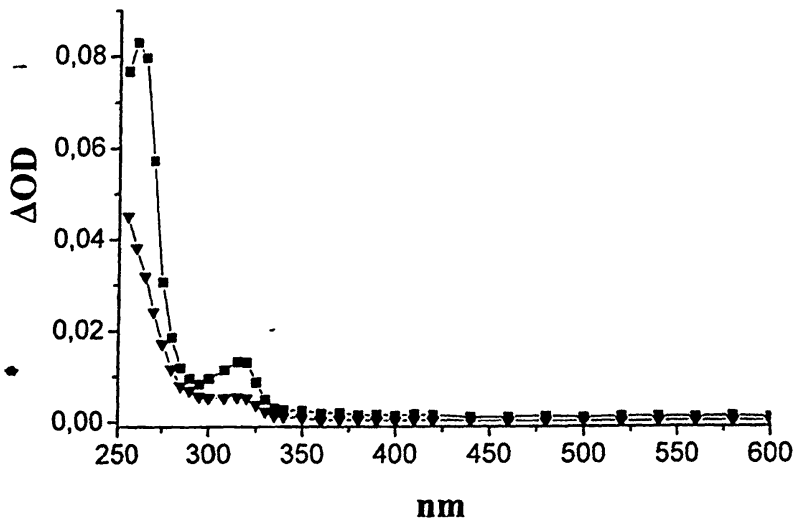




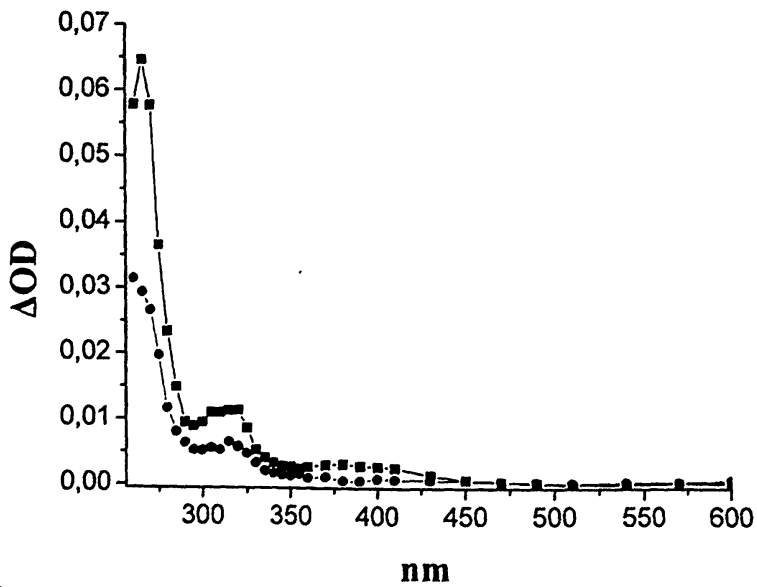
Π.8: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CHMeSiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ( $\text{BuCl}$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 1.98  $\mu\text{s}$ , ● 3.76  $\mu\text{s}$ , ▲ 13.1  $\mu\text{s}$ , ▼ 32.9  $\mu\text{s}$ )



Π.9: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{MeCOC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ( $\text{BuCl}$ ) σε διάφορους χρόνους μετά τον παλμό (■ 1.35  $\mu\text{s}$ , ● 2.9  $\mu\text{s}$ , ▲ 13.3  $\mu\text{s}$ , ▼ 34  $\mu\text{s}$ )



Π.10: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCHMeSiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (BuCl)  
 ■ 5.05  $\mu\text{s}$  και ▼ 19.8  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό



Π.11: Φάσμα Παλμικής ραδιόλυσης της ένωσης  $\text{PhCMe}_2\text{SiMe}_3$  σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  (BuCl)  
 ■ 2.57  $\mu\text{s}$  και ● 19.9  $\mu\text{s}$  μετά τον παλμό



## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. α) H.D. Roth *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 1193-1207, β) J.R. Bolton " *Solar power and Fuels*" Acad. Press N.York 1976, γ) G. Calzaferri, L. Foss, W. Soahni, *Chem. uns. Zeit*, 1987, 21, 161 δ) M.S. Wrighton, *Chem & Eng. News*, 1979, 57, 29, ε) H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlenker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 1976, 91, 696, ζ) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 369.
2. α) D.O. Hall, *Febs Letters* 1976, 64, 6-16, β) M. Kaneko, A. Yamada, " *Metal containing polymeric systems*" Plenum Pr., 1985, N.Y, γ) R. Huber, *Angew. Chem.* 1989, 101, 849, J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 101, 1989, 879 δ) J. Barber, B. Andersson, *Nature*, Vol 1994, 370, 31-34, ε) W. Kuhlbrandt, *Nature*, Vol. 374, 1995, 497, 517-521
3. α) M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25, 279-286, β) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 198-205, γ) G. Renger, *Chem. uns. Zeit*, 1994, 28, 118-130
4. α) M.S.Wrighton, *Chemical and Engineering* 1979, 29-47, β) H.B. Gray, A.W. Mauerick, *Science*, 1981, 214, 1201-1205, γ) J.R.Bolton, *Science*, 1978, 202, 705-710, δ) P. Esser, B. Pohlmann, H.D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2009-23, ε) A.J. Bard, M.A. Fox, *Acc. Chem. Res*, 1995, 28, 141-145, ζ) M.A. Fox in *Technical Applications of Photochemistry*, H. Bottcher (Ed.), Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, σελ. 252 Λευκία 1991, η) D. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, E. Vrachnou, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 1992, 68, 375, θ) B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 431, ι) W. Ruttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.* 1997, 97, 1.





5. α) S.N. Gupta, I. Gupta, D.C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science* (Polymer Chemistry ed. **1961**, *19*, 103-114, β) S.N. Gupta, L. Thijs, D.C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science* (Polymer Chemistry edition) Vol **19**, **1961**, 855-868, γ) S.N. Gupta, I. Gupta, D.C. Neckers, *J. Polym. Sci.*, (Polymer Chemistry edition) **1981**, *19*, 103, δ) A.V. Eltsov "Organic Photochromes" Consultants Bureau (Plenum Press), N.Y, **1990**, ε) N.S. Allen, "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier Applied Science, London, **1989**, ζ) D. Phillips, "Mechanisms of photosensitisation in photodynamic therapy", XVIII<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry, Warsaw, Aug **1997**, PL 6
6. α) A.K. Zarkadis, Dissertation, University of Dortmund (Γερμανία), **1981**, β) H. Hillgaertner, W. Neumann, W. Schulten, A.K. Zarkadis, *J.Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 197-211.
7. α) Δ. Τάσης, Διδακτορική διατριβή, Πανεπ/μιο Ιωαννίνων, **2001**. β) Δ. Τάσης, Μ.Γ. Σίσκος, Α.Κ. Ζαρκάδης, 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Πάτρα, Νοε **1997**, γ) D.A.Tasis, M.G.Siskos, A.K.Zarkadis, *Macromol.Chem.Phys.*, **1998**, *199*, 1981-1987, δ) Διδακτορική διατριβή Β.Γεωργακίλα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **1998**,
8. α) Α.Τριανταφύλλου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, **2003**, β) Ε.Ράγγα, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, υπό συγγραφή, γ) M.F. Budyka, T.S. Zyubina, A.K. Zarkadis *J.Mol.Structure (Theochem)* in press, **2004**, δ) M.F. Budyka, T.S. Zyubina, A.K. Zarkadis, *J.Mol.Structure (Theochem)*, **2002**, *594*, 113-125
9. J.F.Leffer, J.W. Mingus, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *93*, 7005.
10. α) H.Lutz, E.Breheret, L.Lindqvist. *J.Phys.Chem.*, **1973**, *77*, 1758-1762, β) H.Tsubomura, N.Yamamoto, S.Tanaka, *Chem.Phys.Lett.*, **1967**, *1*, 309-310
11. α) N.J. Turro in "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin-Cummings Publishing Co, Inc. **1978**, β) C.H.J. Wells in "Introduction to Molecular Photochemistry", Chapman & Hall Ltd, G. Britain, **1972**, γ) Α.Ι. Μαρούλης "Οργανική Φωτοχημεία", Σημειώσεις, Θεσ/νίκη, **1991**.
12. α) N.J. Turro, J.C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc.Chem.Res.* **1972**, *5*, 92-101, β) J.B. Birks in "Photochemistry of aromatic molecules" J. Wiley, N. York, **1970**.
13. α) UV atlas of Organic Compounds, Verlag Chemie, Weinheim : Butterworths, London **1971**, β) S.K.Ghoshal, S.K.Sarkar, G.S.Kastha, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1981**, *54*, 3556-3561
14. H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 8060



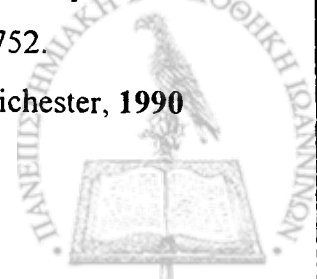
15. α) S.C. Murov, I. Carmichael, G.C. Hug, in *Handbook of Photochemistry*, M. Decker, N.Y. 1993, β) D.R. Kearns, W.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5087-5097, γ) E.H. Gilmore, G.E. Gibson, D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 829, διορθωση, *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 339, δ) M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 1968, 1, 8-16, ε) P.M. Rentzepis, *Science*, 1970, 169, 239.
16. α) Ya-Ping Sun, D.F. Sears, Jr., J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 706-711. β) H. Shimamori, H. Vegaito, K. Hondo, *J. Phys. Chem* 1991, 95, 7664, γ) 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.
17. J.C. Scaiano, "*Handbook of Org. Photochemistry*" 1989, CRC Press Inc. Florida USA,
18. α) P.J. Wagner, A.E. Kemppainen, H.N. Schott, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5604-14, β) J. Mucha, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 5339, γ) R.M. Hochstrasser, G.W. Scott, A.H. Zewail, *Mol. Phys.* 1978, 36, 475, δ) S.J. Formosinho, L.G. Arnaut, *Adv. Photochem.*, 1991, 16, 67-117, ε) H.E. Zimmerman, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 4527, ζ) H.E. Zimmerman, *Science*, 1966, 153, 837, η) P.J. Wagner, E.J. Siebert, *J. Am. Chem. S.* 1981, 103, 7329-7335
19. S.K. Loewr, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 1966, 66, 199
20. D.A. Arnold, *Can. J. Chem.*, 58, 1980, 2537.
21. α) A.A. Lamola, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 4810, β) R.D. Rauh, P.A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2246, γ) Y.H. Li, E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, 7, 15
22. S. Dym, R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 2458
23. F. Bosca, G. Cosa, M.A. Miranda, J.C. Scaiano, *Photoch. Photob. Scien.*, 2002, 9, 704-708
24. α) N.C. Yang, D.S. McClure, S.L. Murov, J.J. Houser, R. Dsenbery, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5466-5468 β) M. Berger, E. McAlpine, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5147-5151 γ) N.C. Yang, R.L. Dusenbery, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5899 δ) P.J. Wagner, M.J. May, A. Haug, D.R. Graber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5269 ε) S. Srivastava, E. Yourd, J.P. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6173-6174.
25. G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 1664-1673
26. R.R. Hentz, R.M. Thibault, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 1105
27. α) J. R. Hwu, P.S. Furth, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8834, β) H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 355-361.



28. α) Shizhong Zhang, Xian-Man Zhang, F.G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 602-606, β) I.M.T Davidson, T.J. Barton, K.J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, A. Revis, G.C.\*Paul, *Organometallics* **1987**, *6*, 644, γ) S.G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1496, δ) J.B. Lambert, G. Wang, R.B. Finzel, D.H Tamamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838 ε) J.B. Lambert, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 1990.
29. α) A.G. Brook, M.A. Quigley, G.J.D. Peddle, N.V Schwartz, C.M. Warner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 5102-5105, β) A.G. Brook, R. Kivisikk, G.E. Le Grow, *Can. Chem.*, **1965**, *43*, 1174-1183, γ) H. Bock, H. Alt, H.Seidl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 885-887, *J.Am.Chem. Soc.* **1969**, *91*, 355, δ) S. Chimichi, C. Mealli, *J. Mol. Str.* **1992**, *271*, 133-148, ε) M. Kira, H. Yoshida, H. Sakurai, *J.Am.Chem. Soc. Chem.* **1985**, *107*, 7767, στ) P.B. Valkolits, T.J. Ito, W.P. Weber, *J.Org.Chem.* **1974**, *39*, 3543, ζ) H.G. Kuivila, P.L. Maxfield, *J.Organomet. Chem.*, **1967**, *10*, 41-45.
30. α) M.G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527-1588, β) A.G. Brook, "The chemistry of Organic Silicon Compounds" J. Wiley & Sons Ltd **1989**, γ) V. Jancovicova, D. Manacova, D. Bakos, L. Lapcik, *Chem. Listy* **1991**, 337.
31. α) H.Hiratsuka, S.Kobayasi, T.Minegishi, M.Hara, T.Okutsu, Sh.Murakami, *J.Phys.Chem.A*, **1999**, *103*, 9174-9183, β) 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  
γ) W.J.Leigh, T.R.Owens, *Can.J.Chem.*, **2000**, *78*, 1459-1468, δ) E.W.G.Diau, C.Kotting, T.I.Solling, A.H.Zewail, *Chem.Phys.Chem*, **2002**, *3*, 57-78
32. α) P. Wagner, B.S. Park, in *Organic Photochemistry*, Marcel Dekker Inc. N.Y. **1991**, *Vol.11*, σελ. 227-366, β) L. Giering, M. Berger, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 953-958, γ) A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, *59*, 2051.
33. α) C. Walling, M.J. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3361, β) C.Walling, *Pur.App.Chem.* **1964**, *36*, 69-80, γ) A. Padwa, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, *5*, 3465.
34. N.C.Yang, R.L.Dusenbery, *Mol.Photochem.*, **1969**, *1*, 159-171



35. α) M.A.Miranda, CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 1995, W.M.Horspool, P.Song, NY, β) J.C.Anderson, C.B.Reese, *Proc.Chem.Soc.London*, 1960 217, γ) S.M.Beck, L.E.Brus, *J.Am.Chem.Soc.*, 1982, 104, 1805, δ) I.Rosental, M.M.Mosoba, P.Riesz, *Can.J.Chem.*, 1982, 60, 1486 ε) H.J.Shine, W.Subotkowski, *J.Org.Chem.*, 1987, 52, 3815, ζ) Από προσωπική επικοινωνία με τον M.A.Miranda για την νέα έκδοση του Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, η) H.Garcia, R.Martinez-Utrilla, M.A.Miranda, *Tetrahedron*, 1985, 41, 3131-3134, θ) H.Garcia, M.A.Miranda, J.Primo, *J.Chem.Res.(S)*, 1986, 100-101
36. α) Y.Naguib, C.Steel, S.G.Cohen, M.A.Young, *J.Phys.Chem.*, 1987, 91, 3033-3036, β) J.C.Giordan, *J.Am.Chem.Soc.*, 1983, 105, 6564, γ) M.Murakami, Y.Miyamoto, Y.Ito, *Angew.Chem.Intr.Ed.*, 2001, 40, 189-190, δ) M.A.Brook, 'Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry' Wiley, NY, 2000, pp 27-38
37. α) R. Bonneau, I. Carmichael, G.L. Hug, *Pure & Appl. Chem.*, 1991, 63, 289-99, β) J. L. Faria, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1924-30.
38. α) R.A. Mc Clelland, V.M. Kanagasabathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2930, β) G.L. Hug, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. U.S., Natl. Bur. Stand.* 1981, 69, 6, γ) J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 247 - 255, δ) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. Mc Clelland. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 6919.
39. α) H.Mohan, R.Hermann, S.Naumov, J.P.Mittal, O.Brede, *J.Phys.Chem A*, 1998, 102, 5754-5762 β) O.Brede, J.Bos, W.Helmstreit, R.Mehnert, *Radiat.Phys.Chem.*, 1982, 19, 1, γ) O.Brede, R.Hermann, S.Naumov, G.Perdikomatis, A.Zarkadis, M.Siskos, *Chem.Phys.Lett.*, 2003, 376, 370-375
40. α) V.Georgakilas, G.P.Perdikomatis, A.S.Triantafyllou, M.G.Siskos, A.K.Zarkadis, *Tetrahedron*, 58, 2002, 2441-2447, β) Διδακτορική διατριβή Ν.Καρακώστα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, υπό συγγραφή.
41. Z.B. Alfassi in *Chemical Kinetic of Small Organic Radical*, CRC, Boca Raton, 1988.
42. α) Olah, G. A. 'Friedel-Crafts and Related Reactions', Vol. I-IV, Wiley-Interscience: New York, 1965, β) Olah, G. A. 'Friedel-Crafts Chemistry', Wiley-Interscience: New York, 1973. γ) Olah, G. A., Krishnamuri, R., Prakash, G. K. S. in 'Comprehensive Organic Synthesis', Trost, B. M. Ed., Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 3, pp 293-339. δ) Heaney, H. in 'Comprehensive Organic Synthesis', Trost, B. M. Ed., Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 2, pp 733-752. ε) Taylor, R. 'Electrophilic Aromatic Substitution', John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1990



43. **α)** Pearson, D. E., Buehler, C. A. *Synthesis*, **1972**, 533-542, **β)** Desmurs, J. R., Labrouillère, M., Le Roux, C., Gaspard, H., Laporterie, A., Dubac, J. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8871-8874, **γ)** Singh, R. P., Kamble, R. M., Chandra, K. L., Saravanan, P., Singh, V. K. *Tetrahedron*, **2001**, 241-247, **δ)** Kobayashi, S., Iwamoto, S., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4697-4700
44. **α)** G. Olah in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, J.Wiley **1963** N.Y, **β)** A. Cameron, W.J. Feast, *Synthesis*, **1992**, 735-737, **γ)** P.H. Gore in *The Friedel Crafts Acylation Reaction*, **1954**, σελ. 229-279, **δ)** N.Krati, D.Roizard, A.Bremilla, P.Locho, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, *3*, 443-447, **ε)** E.A. Chernyshev, E.N. Klynkina, A.D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* **1960**, 1601.
45. **α)** Petrov, A. D., Chernyshev, E. A., Kulish, I. A. *Doklady Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1955**, *100*, 929-932, **β)** Cherkasova, E. M., Erkomaishvili, G. S., Makovskaya, T. N., Chao Ping-Ko. *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1955**, *100*, 702-705, **γ)** Fürstner, A., Seidel, G. *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 1165-1177.
46. **α)** Coughlin, D. J, Salomon, R. G. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 3784-3790, **β)** Ryan, J., Speier, J. L. *J. Org. Chem.*, **1959**, *24*, 2052-2053, **γ)** Benkeser, R.A., Severson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 1424-1427.
47. **α)** Crimmins, DeLoach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 804, **β)** J.H. Babler, N.C. Malek, M.J. Coghlan, *J.Org.Chem.*, **1978**, *43*, 1821, **γ)** H.J. Dauben, JR., B. Loken, H.J. Ringold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 1359, **δ)** F.A.J.Meskens, *Synthesis*, **1981**, 501-522, **ε)** H.Masuhara, Y.Maeda, H.Nakajo, N.Mataga, K.Tomita, H.Tatemitsu, Y.Sakata, S.Misumi, *J.Am.Chem.Soc.*, **1981**, *103*, 634-639.
48. **α)** Eaborn, C. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *100*, 43-57, **β)** Eaborn, C., Lickiss, P. D., Taylor, A. D. *ibid.*, **1988**, *338*, C27-C30. **γ)** Benneteau, B., Dunoguès, J. *Synlett.*, **1993**, 171-176, **δ)** Brook, M. A., 'Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry' John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**, **ε)** Ishikawa, M., Iyoda, J., Ikeda, H., Kotake, K., Hashimoto, T., Kumada, M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4845-4850, **ζ)** Ehlinger, E., Magnus, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5004-5011.
49. **α)** V.J.Shiner, C.J.Verbanic, *J.Am.Chem.Soc.*, **1957**, *79*, 369-373, **β)** Organicum, Practical Handbook of Organic Chemistry: P.A.Ongley (Ed.) Pergamon Press LTD, Oxford, **1973**



50. α) H.J.Dauben, LL.McCoy, *J.Am.Chem.Soc.*, 1959, 81, 5404-5409, β) G.Wittig, G.Felletschin *LiebAnn.Chem*, 1943, 133, 555 γ) C. Eaborn, R.A. Shaw, *Organosilicon Compounds Part XII*, 1955, 1420, δ) A.M.Sarker, Y.Kaneko, A.V.Nikolaithik, D.C.Neckers, *J.Phys.Chem.A* 1998, 102, 5375-5382
51. α) C.R. Hauser, C.R. Hance, *J.Am.Chem.Soc.*, 1960, 82, 5091-5096, β) G. Wittig, G. Felletschin, *Ann.*, 1943, 133, 555, γ) C. Eaborn, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 5177-83.
52. B.Ravindranath, P.Srinivas, *Ind.J.Chem.* 1983, 22B, 592-594
53. J. Vcelak, V. Chvalovsky, *Coll, Czech. Chem. Comm.* 1972, 37, 3623-3631
54. α) P.T.Frangopd, K.M.Ingold, *J.Organomet. Chem.*, 1970, 25, β) G.S. Bodner, J.A. Gladysz, F.M. Nielsen, V.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7023, γ) J.A. Howard, J.H. Chernier, T. Yamada, *Can. J. Chem.* 1982, 60, 2566, δ) B. Maillard, K.U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5095, ε) M. Siskos, A. K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, S. Garas, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 3251-3259
55. M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1552-1556.
56. α) W.P. Neumann, W. Uzick, A. K. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 108, 3762-3770, β) Gammiel, I. Safarik, O.P. Stranz, R. Roberge, C. Sandorfy, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 378, γ) B.J. Cornett, K.Y. Choo, P.D. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 377, A.G. Brook, K.M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, 25, 1.
57. W.J.Leigh, G.W.Sluggett, *Organometallics*, 1994, 13, 269-281
58. α) R. Bensasson, J.C. Gramain, *J. Chem. Soc., Faraday 1*, 1980, 76, 1801, β) S. Baral-Tosh, S.K. Chattopadhyay, P.K. Das, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 1404, γ) S.K. Chattopadhyay, C.V. Kumar, P.K. Das, *J. Photochem.* 1985, 30, 81-91, δ) H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 8060-8065, ε) A.Beckett, G.Porter, *Trans.Faraday Soc.*, 1963, 59, 2038-2057, ζ) G.Porter, M.W.Windsor, *Proc.Royal.Chem.Soc.*, 1958, A245, 238-258
59. α) C. Chatgililoglu, K.U. Ingold, J. Lusztyk, A.S. Nazran, J.C. Scaiano, *Organometallics*, 1983, 2, 1332-35, β) N. Shimo, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Physics Letters*, 1986, 125, 303.
60. Ch.Lee, W.Yang, R.G.Parr, *Phys.Rev. B*, 1987, 37, 785
61. α) D.R.Arnold, *Advan.Photochem.*, 1968, 6, 301, β) A.C.Bhasikuttan, A.K.Singh, D.K.Palit, A.V.Sapre, J.P.Mittal, *J.Phys.Chem.A*, 1998, 102, 3470-3480, γ) O.Exner, S.Bohm, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2*, 1997, 1235-1240 δ) J.W.Baker, W.S.Nathan, *J.Chem.Soc.*, 1935, 1841 και 1844
62. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, 91, 165.



63. S.Nagakura, J.Tanaka, *J.Chem.Phys.*, **1954**, *22*, 236
64. S. Hassoon, A. Sarker, A.Y. Polykarpov, M.A.J. Rodgers, D.C. Neckers, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12386.
65. M.Byrne, N.H.Smith, *Spectrochimica Acta*, **1969**, *25A*, 313-318
66. J.Nagy, J.Reffy, A.Kuszmán-Borbely, K.Palossy-Becker, *J.Organometal.Chem.*, **1967**, *7*, 393-404
67. R.F.C.Clarige, H.Fischer, *J.Phys.Chem.* **1983**, *87*, 1960
68. α) 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, β) E.Bacocchi, M.Bietti, O.Lanzalunga, *Acc.Chem.Res.*, **2000**, *33*, 243-251
69. H.Shizuka, K.Okazaki, M.Sumitani, Kyoshihara, *Chem.Phys.Let.*, **1985**, *113*, 89-92
70. α) N.I.Tzerpos, A.K.Zarkadis, R.P.Kreher, L.Repas, M.Lehnig, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. II*, **1995**, 755, β) T.Morita, Y.Okamoto, H.Sakurai, *Tetrahedron Let.*, **1980**, *21*, 835-838, γ) K.R.Kopecky, M.P.Lau, *J.Org.Chem.*, **1978**, *43*, 525-526
71. α) M.Fujiwara, A.Yamasaki, K.Mishima, K.Toyomi, *J.Chem.Phys.*, **1998**, *109*, 1359, β) C.L.Huang, J.C.Jiang, S.H.Lin, Y.T.Lee, C.K.Ni, *J.Chem.Phys.*, **2002**, *116*, 7779, γ) C.L.Huang, J.C.Jiang, Y.T.Lee, C.K.Ni, *J.Chem.Phys.*, **2002**, *117*, 7034.
72. T.Arai, S.Tobita, H.Shizuka, *Chem.Phys.Lett.*, **1994**, *223*, 521-526
73. α) M. Gomberg, *Chem. Ber.*, **1900**, *33*, 3150, β) Min Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Research (S)*, **1990**, 131., γ) Min Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, *63*, 2731-2733., δ) Min Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Research (S)*, **1990**, 346-347., ε) Min Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Tetrahedron Let.* **1989**, *30*, 6709-6712.
74. α) H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627-1650.
75. α) Hanstein, W., Berwin, H. J., Traylor, T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 7476, β) Hartmann, G. D., Traylor, T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6147, γ) Pitt, C. G. *J. Organometal. Chem.*, **1973**, *61*, 49
76. Sakurai, H., Kira, M., Ochiai, M. *Chem. Lett.*, **1972**, 87
77. α) J.A. Bell, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 528, β) G. Porter, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *57*, 1686.



78. α) J. Michl, V. Koutecky, "Electronic Aspects of Organic Photochemistry" J. Wiley & Sons Inc. 1990, σελ. 190, 292-297. β) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, *Chem. Let.* 1993, 1803-1806, γ) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, H. Tachikawa, *Tetrahedron Let.*, 1994, 35, 587-590, δ) J. Michl, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 127,
79. α) P.J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 168 β) M. Ziebarth, W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 1765-1774, γ) J.C. Lewis, L.S. Singer, *Org. Magn. Res.*, 1984, 22, 761-763
80. α) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 246-252, β) J.P. Dinnocenzo, S. Farid, J.L. Goodman, I.R. Gould, W.P. Todd, S.L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8973-8975
81. D. Arnold, in (H.G. Viehe Ed.), NATO ASI in *Substituted Effects in Radical Chemistry* by D. Reidel Publishing 1986, 171-188
82. Cox, Pilcher in "Thermochemistry of organic and organometallic compounds" Academic Press, N. York 1970
83. α) P.S. Engel, Y. Chen, C. Wang, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 3073-3079, β) M. Szwarc, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1951, 207, 5.
84. α) 56α β) C. Ruchardt, H.D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* 1985, 130, 1-20, γ) H.D. Beckhaus, B. Dogan, J. Schaezter, S. Hellman, C. Ruchardt, *Chem. Ber.* 1990, 123, 137-144.
85. α) A.L. Castelano, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3655, β) D.F. McMillen, D.M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982, 33, 493.
86. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1229.
87. G. Leroy, D.R. Temsamani, C. Wilante, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 1994, 306, 21-39.
88. Jóhannes Reynisson, Πανεπιστήμιο Ληψείας, αδημοσίευτα αποτελέσματα





## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Επίθετο: Περδικομάτης  
Όνομα: Γεράσιμος  
Όνομα πατέρα: Παναγιώτης  
Όνομα μητέρας: Ευγενία  
Ημερ. Γέννησης: 16/4/1974  
Τόπος Γέννησης: Αθήνα

Έτος Εισαγωγής στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων: 1993

Έτος Αποφοίτησης: 1998

Έτος Εισαγωγής στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων: 1998

Έτος Απόκτησης Διδακτορικής Διατριβής: 2004

### Δημοσιεύσεις:

1. Vasilios Geogakilas, Gerasimos P. Perdikomatis, Anastasios S. Triantafyllou, Michael G. Siskos and Antonios K. Zarkadis; *Tetrahedron*, **58**, 12 (2002) 2441-2447.

2. O.Brede, R.Hermann, S.Naumov, G.Perdikomatis, A.K.Zarkadis, M.Siskos, *Chem.Phys.Lett.*, **376** (2003) 370-375

3. O.Brede, R.Hermann, S.Naumov, A.K.Zarkadis, G.P.Perdikomatis, M.G.Siskos *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004)

### Συμμετοχές σε συνέδρια:

1. Σύνθεση και φωτοχημική μελέτη παραγώγων ακετοφαινόνης και βενζοφαινόνης.

Γ.Π. Περδικομάτης, Α.Κ.Ζαρκάδης, Μ.Γ.Σίσκος, Σ.Σκούλικα, 4<sup>ο</sup> Συνέδριο Τμήματος Χημείας, Ιωάννινα 16-18 Μαΐου 2001, Abstract P19.

2. Μπορεί η επιλογή κατάλληλου χρωμοφόρου να επιβάλλει μια επιθυμητή φωτοχημική συμπεριφορά; η περίπτωση των βενζυλοσιλανίων. Γ.Π.Περδικομάτης, Α.Κ.Ζαρκάδης, Μ.Γ.Σίσκος, Ο. Brede, R. Hermann 5<sup>ο</sup> Συνέδριο Τμήματος Χημείας, Ιωάννινα 22-24 Οκτωβρίου 2002, Abstract O13

### Ερευνητική Εμπειρία:

1. Στο Max Planck Institut Für Strahlenchemie στο Mülheim, Germany.

2. Συνεργασία με Interdisciplinary Group for Time-Resolved Spectroscopy, University of Leipzig, Germany.

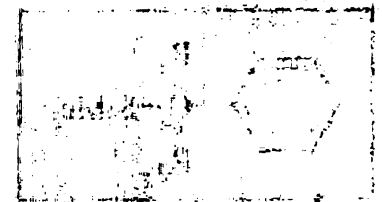
### Άλλες ερευνητικές δραστηριότητες:

Συμμετοχή από 1/2/2000 έως 31/7/2001 στο Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού (ΠΕΝΕΔ) του ΕΠΕΤ II, Υπ. 4, Μέτρο 4.1, με τίτλο: Νέα Υλικά Με Βάση Υδατοδιαλυτά Πολυμερή Ως Φορείς Βιολογικά Ενεργών Ουσιών.





ΕΙΣΑΓΩΓΗ



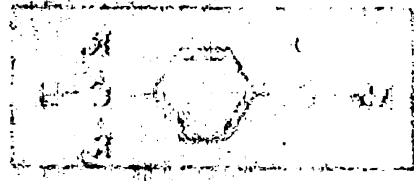
ΕΙΣΑΓΩΓΗ



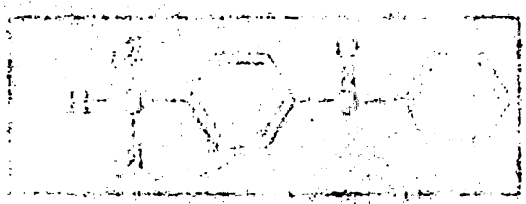
ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

