

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000200205



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Αρ. εισ.:.....227.....2004

113

**Φωτοδιάσπαση του δεσμού άνθρακα - άνθρακα
πολυχρωμοφορικών *para* - βενζοϋλοφαίνυλο
παραγώγων του αιθανίου**

*Σύνθεση και μελέτη με παλμική φωτόλυση laser, παλμική ραδιόλυση
και φασματοκοπία φωσφορισμού*

**ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΑΡΑΚΩΣΤΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004



A

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΑΡΑΚΩΣΤΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ

**Φωτοδιάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα
πολυχρωμοφορικών *para*-βενζοϋλοφαίνυλο
παραγώγων του αιθανίου**

*Σύνθεση και μελέτη με παλμική φωτόλυση laser, παλμική ραδιόλυση και
φασματοσκοπία φωσφορισμού*

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
που εκπονήθηκε στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επίκουρος Καθηγητής Αντώνιος Κ. Ζαρκάδης – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων –
Επιβλέπων Καθηγητής
Αναπληρωτής Καθηγητής Γεώργιος Βαρβούνης - Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων –
Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Επίκουρος Καθηγητής Μιχαήλ Σίσκος – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων – Μέλος
της συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής Μιχαήλ Ορφανόπουλος – Πανεπιστήμιο Κρήτης – Μέλος της
εξεταστικής επιτροπής
Καθηγητής Τριαντάφυλλος Αλμπάνης – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων – Μέλος
της εξεταστικής επιτροπής
Καθηγητής Μάριος Κοσμάς - Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων – Μέλος της
εξεταστικής επιτροπής
Αναπληρωτής Καθηγητής Κωνσταντίνος Κοσμίδης – Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων – Μέλος της εξεταστικής επιτροπής

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004



**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΤΗΣ ΔΙΔ. ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ του κ. ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΑΡΑΚΩΣΤΑ**

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του *Νικολάου Καρακώστα*, Χημικού, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την 12 Μαρτίου 2004, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο:

*«Φωτοδιάσπαση του Δεσμού Άνθρακα-Άνθρακα
Πολυχρωμοφορικών para-Βενζόυλοφαίνυλο παραγώγων του
Αιθανίου »*

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)

Αναπλ. Καθηγητής Γεώργιος Βαρβούνης

Επικ. Καθηγητής Μιχαήλ Γ. Σίσκος

Καθηγητής Μιχαήλ Ορφανόπουλος

Καθηγητής Τριαντάφυλλος Αλμπάνης

Καθηγητής Μάριος Κοσμάς

Αναπλ. Καθηγητής Κων/νος Κοσμίδης



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα για αρχή να ευχαριστήσω τους γονείς μου στους οποίους αφιερώνω αυτή τη διατριβή. Η υποστήριξή τους μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με αυτό που μου αρέσει, έστω και αν οι ίδιοι δεν είχαν καμία σχέση με τη Χημεία ή την έρευνα. Ευχαριστώ για την κατανόηση.

Θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της διατριβής μου τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Αντώνη Ζαρκάδη που ήταν ο Δάσκαλός μου και μου μετέφερε την γνώση και την πολύτιμη εμπειρία του σε κάθε μου βήμα. Ακόμα, ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Μιχάλη Σίσκο για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έδειξε και για την βοήθεια που μου έδινε και δίνει όποτε του ζητηθεί. Επίσης, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Γιώργο Βαρβούνη ο οποίος πέρα από την συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή μου έδωσε και την εργαστηριακή του αρωγή.

Πρέπει ακόμα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου μεταπτυχιακούς (και σήμερα διδάκτορες Χημείας) Νίκο Τζέρπο, Βασίλη Γεωργακίλα, Στέλιο Γκάρα, Γιάννη Καρανάσιο, τον Λέκτορα του τμήματος Χημείας Θωμά Γιαννόπουλο, τον Θανάση Κυμπάρη και την Ελένη Ράγγα για την πειραματική βοήθεια και την αλληλεγγύη που έδειξαν.

Κλείνοντας, ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και το Max-Planck Institut für Strahlenchemie, Mülheim (τον Καθηγητή S .Steenken) για την παροχή των μέσων χάρη στα οποία μπόρεσα να ολοκληρώσω αυτή τη διατριβή.



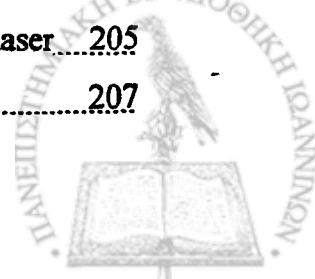
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>Σελίδα</i>
1. Εισαγωγή.....	1-5
2. Θεωρητικό μέρος.....	6-52
2.1 Βασικές αρχές φωτοχημείας. Εισαγωγή.....	6
2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις.....	8
2.3 Διάγραμμα Jablonski.....	9
2.4 Φωτονιακή (κβαντική) απόδοση.....	13
2.5 Μεταφορά ενέργειας διέγερσης (απόσβεση , ευαισθητοποίηση).....	13
2.6 Διεγερμένες καταστάσεις του καρβονυλικού χρωμοφόρου. Η περίπτωση της φορμαλδεΐδης.....	14
2.7 Διέγερση της βενζοφαινόνης.....	15
2.7.1 Η θέση των T_1 , T_2 και η διασυστημική διασταύρωση (isc) $S_1 \rightarrow T_1$	18
2.7.2 Para-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες.....	19
2.7.3 Διασυστημική διασταύρωση S_1, T_1 και σύζευξη spin-τροχιάς. Φαινόμενο βαρέως ατόμου.....	21
2.8 Μέτρηση της ταχύτητας αντίδρασης των S_1 και T_1	22
2.9 Το βενζόλιο σαν χρωμοφόρο σύστημα.....	23
2.10 Φωτοχημικές αντιδράσεις. Εισαγωγή.....	24
2.11 Η α-ομολυτική διάσπαση (Norrish τύπου I).....	25
2.12 Η απόσπαση υδρογόνου από καρβονυλικές ενώσεις.....	27
2.13 Φωτοϊονισμός.....	31
2.14 Παλμική φωτόλυση laser. Παλμική ραδιόλυση. Εισαγωγή.....	32
2.15 Παλμική φωτόλυση.....	33
2.16 Μέτρηση της φωτονιακής (κβαντικής) απόδοσης.....	39
2.17 Παλμική ραδιόλυση (pulse radiolysis).....	41
2.18. Μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας. Διαμοριακή μεταφορά ενέργειας.....	42
2.19 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας.....	45
2.20 Φασματοσκοπία ESR.Εισαγωγή.....	50



3. Αποτελέσματα και συζήτηση	53-151
3.1 Σύνθεση των ενώσεων	53
3.2 Μελέτη της φωτοχημείας των ενώσεων	60
3.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 8x	63
3.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 7x	72
3.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3x	76
3.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 5x	84
3.7 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 6x	92
3.8 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 4x	106
3.9 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 10x	120
3.10 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9x	122
3.11 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1x	125
3.12 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2x	128
3.13 Συζήτηση	130

4. Πειραματικό μέρος	152-211
4.1 Συσκευές και όργανα	152
4.2 Σύνθεση των ενώσεων	154
4.3 Φωτοχημική μελέτη των ενώσεων	160
4.3.1 Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων	160
4.3.2 Πειράματα φωτοχημείας με χρήση ESR	160
4.3.3 Φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser	162
4.3.4 Πειράματα παλμικής ραδιόλυσης	178
4.3.5 Πειράματα με χρήση αποσβέστη	179
4.3.6 Πειράματα φωτονικότητας	187
4.3.7 Πειράματα φωσφορισμού	194
4.3.8 Φωσφορισμός σε χαμηλή θερμοκρασία	197
4.3.9 Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ρίζων με παλμική ραδιόλυση	197
4.3.10 Πειράματα υπολογισμού φωτονιακής απόδοσης	199
4.3.11 Κινητική της βενζοφαινόνης με μεταβολή της έντασης του laser	205
4.3.12 Κινητική της 4x με μεταβολή της έντασης του laser	207



4.3.13 Ακτινοβόληση της ένωσης 4x με μεταβολή της έντασης του laser ..207	
4.3.14 Ακτινοβόληση της 6x και της 4x σε μεταβαλλόμενη θερμοκρασία ..208	
4.3.15 Ανάλυση προϊόντων για τις ενώσεις 5x και 6x με HPLC.....210	

5. Βιβλιογραφία.....212-220

Ι. ΠΙΝΑΚΑΣ

Το παρόν έργο αποτελείται από πέντε μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει την εισαγωγή, την παρουσίαση της μεθοδολογίας και των αποτελεσμάτων της μελέτης. Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει την ανάλυση των αποτελεσμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων. Το τρίτο μέρος περιλαμβάνει την ανάλυση των αποτελεσμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων. Το τέταρτο μέρος περιλαμβάνει την ανάλυση των αποτελεσμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων. Το πέμπτο μέρος περιλαμβάνει την ανάλυση των αποτελεσμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων.



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανάγκες του ανθρώπου σε ενέργεια ικανοποιούνται κυρίως με τις καύσιμες ύλες που έχουν σαν αφετηρία τη γλωρίδα του πλανήτη, είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω των πετροχημικών προϊόντων. Σήμερα οι παραδοσιακοί τρόποι παραγωγής ενέργειας και υλικών αμφισβητούνται ολοένα και περισσότερο εξαιτίας της ανατρεπτικής επίδρασης τους στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη, η δε πυρηνική ενέργεια εμφανίζει σοβαρά προβλήματα ασφάλειας των αντιδραστήρων και διάθεσης πυρηνικών αποβλήτων. Τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα σήμερα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η μείωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα, η ατμοσφαιρική ρύπανση, η μόλυνση του πλανήτη με τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, τα ατυχήματα σε πυρηνικά εργοστάσια με ανυπολόγιστες συνέπειες για τον άνθρωπο, έχουν σαν αφετηρία τους την ανεξέλεγκτη παραγωγή ενέργειας με τους παραδοσιακούς τρόπους και με ρυθμούς που η φύση δεν μπορεί να παρακολουθήσει. Ένα επίσης σημαντικό πρόβλημα σήμερα είναι η προβλεπόμενη εξάντληση των καυσίμων υλών στο μέλλον, γεγονός που κάνει ακόμη πιο επιτακτική την ανάγκη για αναζήτηση ανανεώσιμων και εναλλακτικών τρόπων παραγωγής ενέργειας με όσο το δυνατό λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τελευταία αναπτύχθηκαν ελπιδοφόρες



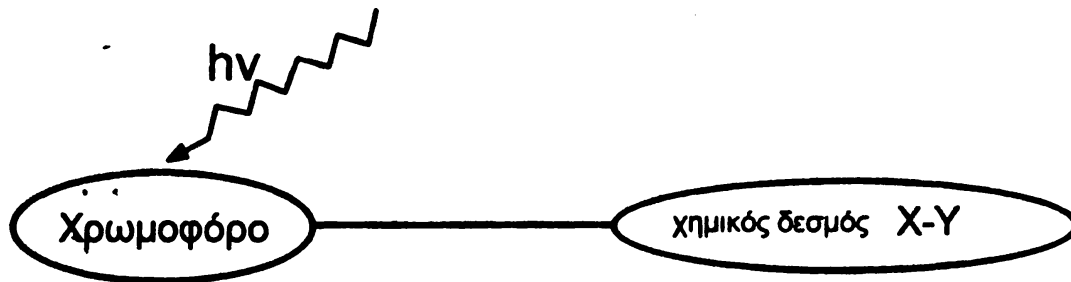
τεχνολογίες στον τομέα αυτό όπως για παράδειγμα η αιολική ενέργεια, η γεωθερμία και παλαιότερα η υδροηλεκτρική ενέργεια, που όμως αν και παράγονται χωρίς σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, έχουν μάλλον περιορισμένη εφαρμογή λόγω του ιδιόμορφου χαρακτήρα τους (απαιτήση για τοπικές συνθήκες).

Ένας αδιαμφισβήτητος σύμμαχος στην προσπάθεια του ανθρώπου να παράγει «καθαρή» ενέργεια είναι ο ήλιος. Η ηλιακή ακτινοβολία μέσω της φωτοσύνθεσης, είναι η βάση σχεδόν για κάθε μορφή ενέργειας και αποτελεί τον κύριο τροφοδότη των ζωντανών οργανισμών. Η φωτοσύνθεση είναι η φυσική διαδικασία μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική και η αποθήκευσή της. Σε μια πληθώρα τεχνικών προβλημάτων αποδεικνύεται πως η καλύτερη λύση είναι αυτή που έχει επιλέξει η φύση και ο άνθρωπος όταν ωριμάζουν οι συνθήκες ακολουθεί τον ίδιο δρόμο ενσωματώνοντας τα διδάγματα που του δίνει το μεγάλο εργαστήριο της φύσης στα δικά του κατασκευάσματα. Η γη δέχεται σε ετήσια βάση ποσό ενέργειας ίσο με 3×10^{24} Joule/έτος με τη μορφή ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ οι ανάγκες του ανθρώπου σε ενέργεια το 1970 ήταν 3×10^{20} Joule/έτος.^{2α} Η φωτοσύνθεση εκμεταλλεύεται το 0,1 % της ηλιακής ακτινοβολίας (2×10^{11} τόνοι κάθε μορφής υδατανθράκων) που αντιστοιχεί σε $3,2 \times 10^{21}$ Joule/έτος. Η σύγκριση αυτών των μεγεθών δίνει ένα μέτρο για την μέγιστη απόδοση που μπορούν να έχουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και επίσης αποδεικνύει πως η έκταση που έχουν πάρει οι ανθρώπινες δραστηριότητες βρίσκεται ήδη πολύ κοντά σε τιμές που είναι οριακές για τον πλανήτη. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως το ζήτημα της κατανόησης του τρόπου με τον οποίο η ύλη αλληλεπιδρά με το φως είναι το προαπαιτούμενο σε βασικό επίπεδο γνώσης ώστε να προσεγγιστεί το ενεργειακό πρόβλημα όχι μόνο σε τεχνικό αλλά και σε επιστημονικό επίπεδο.

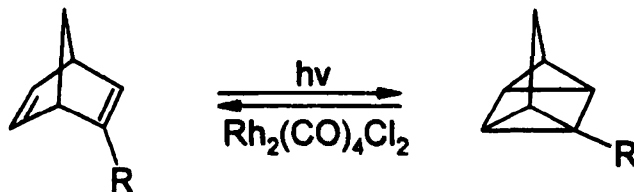
Η κατανόηση του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης αποτελεί ένα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας για τη φωτοχημεία.¹⁻⁴ Τα φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων έχουν πολύ κεντρικούς ρόλους στην διαδικασία αυτή. Όσο εμπλουτίζεται η γνώση μας πάνω σε τέτοια θέματα τόσο ανοίγονται δρόμοι για την ολοκλήρωση σύνθετων εγχειρημάτων (όπως η εξήγηση της φωτοσύνθεσης) αλλά και για την ανάπτυξη εφαρμοσμένων λύσεων που αγγίζουν τομείς όπως η παραγωγή νέων υλικών, η μελέτη βιολογικών συστημάτων, η φωτοδυναμική θεραπεία, η φωτοπροστασία, ο φωτοπολυμερισμός.⁶ Το βασικό μοντέλο σε αυτή τη περίπτωση



περιλαμβάνει μια χρωμοφόρο ομάδα και ένα χημικό δεσμό που υφίσταται συγκεκριμένες μεταβολές. Εάν ο δεσμός δεν αποτελεί τμήμα του χρωμοφόρου τότε θα πρέπει να εμπλακεί σε μηχανισμούς ενεργοποίησής του.



Ένα τέτοιο χημικό σύστημα που έχει μελετηθεί εκτεταμένα είναι η φωτοϊσομερίωση του νορβοναδιενίου σε τετρακυκλάνιο.^{4α,5} Το νορβοναδιένιο, βιομηχανικό προϊόν της Shell, απορροφώντας φωτοχημικά ενέργεια μετατρέπεται με ηλεκτροκυκλική ισομερίωση σε τετρακυκλάνιο (σε ποσοστό 100% όταν χρησιμοποιηθεί ακετοφαινόνη ως φωτοευαισθητοποιητής).

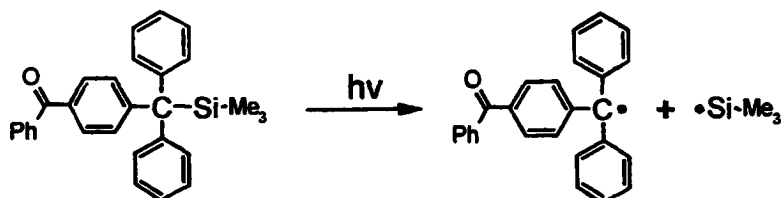


Το ενεργειακό όφελος από αυτή την αντίδραση είναι 0,9 eV (21 kcal/mol) για κάθε μόριο τετρακυκλάνιου που σχηματίζεται. Το προϊόν που σχηματίζεται είναι θερμικά σταθερό και δεν απορροφά (φωτοχημικά σταθερό) ώστε με τον κατάλληλο καταλύτη να μετατρέπεται στην αρχική ένωση απελευθερώνοντας ενέργεια με αποδοτικότητα που ξεπερνά το 15% σε ιδανικές συνθήκες.

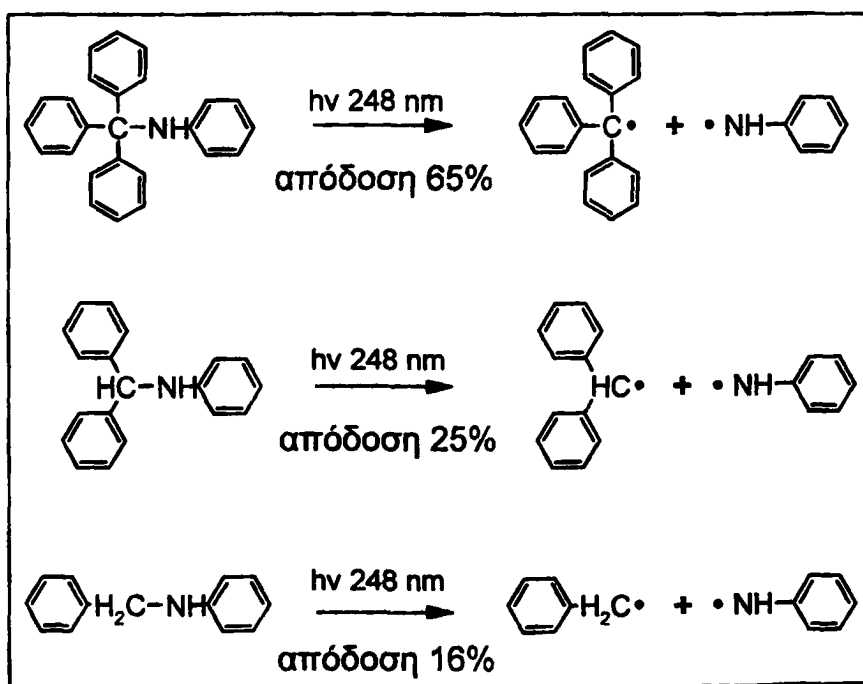
Βέβαια, στην πράξη τα πράγματα δεν είναι ιδανικά. Για παράδειγμα το νορβοναδιένιο απορροφά μόνο στο υπεριώδες σε μήκος κύματος που δεν περιέχεται στο ηλιακό φάσμα που φτάνει στη γη. Δεν είναι έτσι άμεσα εφαρμόσιμο σύστημα για την μετατροπή και αποθήκευση ηλιακής ενέργειας. Παράγοντες που έχουν σημασία και καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τέτοιων φαινομένων είναι η ισχύς του δεσμού που ενεργοποιείται, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (που απορροφάται που σχετίζεται με τη φύση του χρωμοφόρου), η απόσταση μεταξύ χρωμοφόρου και δεσμού.



Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να συνεισφέρει στοιχεία για την αποσαφήνιση των παραγόντων που καθορίζουν την συμπεριφορά του συστήματος χρωμοφόρο-ευπαθής δεσμός. Η πείρα που αποκτήθηκε κατά την μελέτη ενώσεων με χρωμοφόρο τη βενζοφαινόνη και την ύπαρξη «ευπαθούς» δεσμού μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και ενός πυριτίου^{7a-γ} (C-Si) δημιούργησε την προσδοκία για επέκταση των θετικών αποτελεσμάτων και σε ενώσεις με «ευπαθή» δεσμό άνθρακα με άνθρακα (C-C). Στη διατριβή του (Ιωάννινα 1998) ο *B. Γεωργακίλας* μελέτησε τη φωτοχημική συμπεριφορά μορίων όπως:



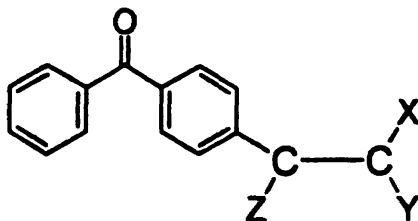
Παραπέρα, σε μόρια με «ευπαθή» δεσμό μεταξύ άνθρακα και αζώτου (C-N) η φωτοδιάσπαση είναι επίσης εφικτή και μάλιστα, ιδιαίτερα αποτελεσματική. Εκτός από τη φύση της χρωμοφόρου ομάδας και του δεσμού που διασπάται, η επίδραση της στεreoχημικής φόρτισης είναι αποφασιστικής σημασίας στην τριάδα ενώσεων που απεικονίζονται παρακάτω στο σχήμα 1.1 καθώς η αύξηση στον αριθμό των φαινυλίων αποφέρει μεγαλύτερες επί τοις εκατό αποδόσεις ομόλυσης:^{7δ,ε}



Σχήμα 1.1



Το «στέραςμα», λοιπόν, σε δεσμούς μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα (C-C) φαντάζει φυσιολογική εξέλιξη ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εισαγωγή περισσότερων του ενός χρωμοφόρων δηλαδή η επέκταση του «συστήματος υποδοχής» των φωτονίων. Ο σχεδιασμός των ενώσεων που εξυπηρετούν αυτούς τους σκοπούς περιέλαβε μόρια του τύπου:



όπου τα X, Y, Z μπορεί να είναι χρωμοφόρα ή άλλες ομάδες (φαινύλια, μεθύλια, υδρογόνα). Το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης που επιλέχτηκε είναι από τα πιο καλά μελετημένα, όμως, παρότι η βασική φωτοχημική συμπεριφορά του αποτελεί ύλη των εγχειριδίων φωτοχημείας παρουσιάζει πάντα ενδιαφέρον και προσελκύει πρωτότυπες ερευνητικές εργασίες. Τα ερωτήματα που θα επιχειρηθεί να απαντηθούν από την μελέτη των μορίων αφορούν:

- τον ρόλο της ισχύος του δεσμού στην απόδοση της φωτοενεργοποίησης,
- την επίδραση στη φωτοχημική συμπεριφορά των μορίων από την συνύπαρξη πολλών χρωμοφόρων ομάδων,
- την συσχέτιση μεταξύ του είδους της χρωμοφόρας ομάδας και των φωτοφυσικών και φωτοχημικών δρόμων που ακολουθεί το μόριο,
- πως συνδέονται οι ιδιότητες των ενώσεων στην βασική τους κατάσταση και σε διεγερμένες καταστάσεις.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ⁸

2.1 Εισαγωγή. Φωτοχημεία είναι η επιστήμη που μελετά μεταβολές 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 κατάστασης προσφερθεί σε ένα μόριο τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται *διεγερμένη* και αντιστοιχεί για την οργανική φωτοχημεία στην μεταφορά ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό σε κάποιο αντιδεσμικό συνήθως μοριακό τροχιακό. Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι εξαιρετικά βραχύβιες (στην κλίμακα χρόνου που έχουμε συνηθίσει να σκεπτόμαστε) με χρόνους ζωής της τάξης των νανοδευτερολέπτων ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) ως μιλιδευτερολέπτων ($1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$). Από χημικής άποψης, όμως, είναι ιδιαίτερα δραστικές, έτσι στο συντομότερο χρόνο ζωής τους είναι δυνατό να συμμετάσχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

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 φωτονίων από ένα μόριο σε αντίθεση με την αρχή *Stark-Einstein*. Όμως, οι δύο αυτές αρχές «δένουν» την διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου με την ενέργεια του φωτονίου ($E=h\nu$) που απορροφάται μέσω της σχέσης του Planck:

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

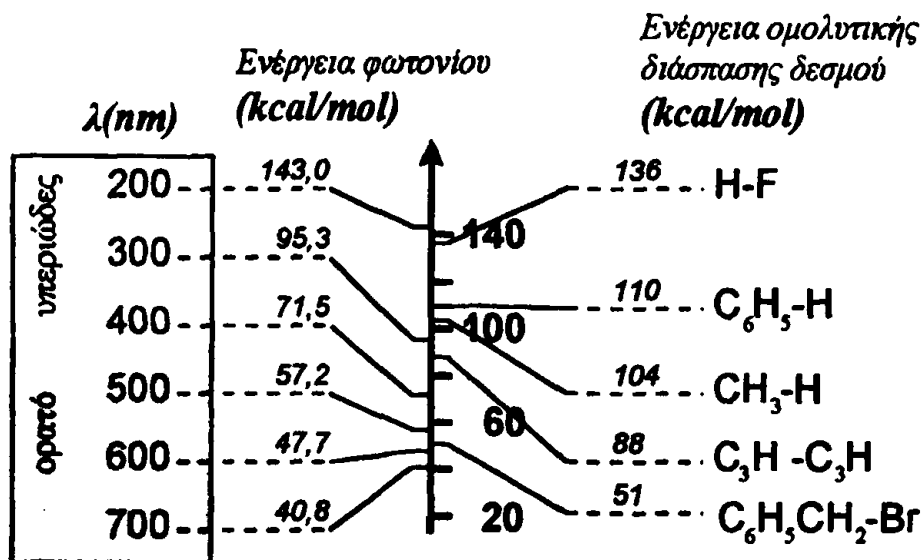
όπου: ΔE -η διαφορά ενέργειας μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης

h η σταθερά του Planck

c η ταχύτητα του φωτός

λ το μήκος κύματος των φωτονίων

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



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



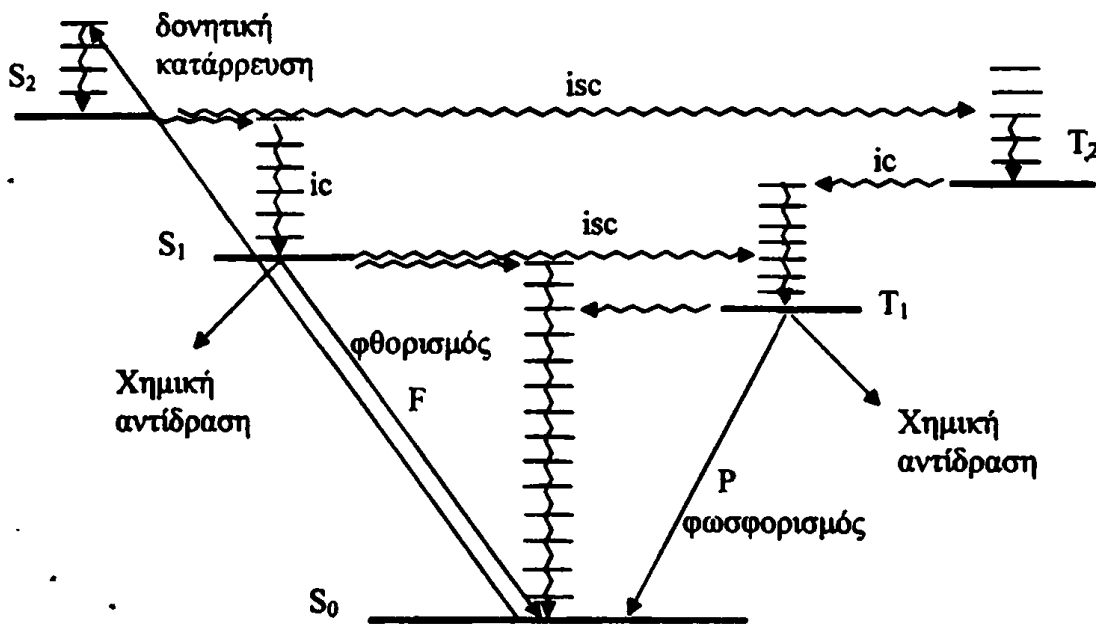
(για την οργανική χημεία) δεσμών απαιτεί ενέργεια ανάλογου μεγέθους με αυτή που διαθέτει το φως της περιοχής υπεριώδους-ορατού. Αυτός είναι και ο λόγος που καθιστά την περιοχή αυτή τόσο σημαντική. Κάθε χαρακτηριστική ομάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού φωτός ονομάζεται *χρωμοφόρο σύστημα ή ομάδα*.

2.2 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Η πλήρης κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των εμπλεκόμενων διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Η κβαντική μηχανική αποτελεί αναμφισβήτητο 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 (Βέβαια μέθοδοι όπως οι ημειμπερικοί υπολογισμοί, *ab initio* ή DFT, αποτελούν σημαντικό βοήθημα στην κατανόηση της συμπεριφοράς τους).

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 ζευγαρωμένα (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 υψηλότερη ενεργειακά. 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 αυτό που «έμεινε πίσω», τότε η διεγερμένη 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 όσα και τα αντιδεσμικά τροχιακά και χαρακτηρίζονται ως S_1, S_2 ή T_1, T_2 κλπ αντίστοιχα. Προκειμένου για πολυατομικά μόρια οι καταστάσεις S_1 και 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*)⁹; χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα ο φθορισμός που παρατηρείται στο αζουλένιο που προέρχεται από τη κατάσταση S_2 .^{8a} Οι τρόποι διέγερσης και αποδιέγερσης ενός οργανικού μορίου περιγράφονται σχηματικά στο διάγραμμα Jablonski (δες 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 ϵ .



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

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d = \log(I_0/I) \quad (2.2)$$

όπου: A η απορρόφηση της ένωσης,
 ϵ ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης,
 c η συγκέντρωση του διαλύματος της ένωσης,
 d το πάχος της κυψελίδας στο φασματοφωτόμετρο,
 I_0, I η ένταση της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας.

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

$$f = 4.319 \times 10^{-10} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon d\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

Η ισχύς ταλαντωτή παίρνει τιμές από μηδέν ως ένα και προσδιορίζει την ευκολία με την οποία γίνεται μια μετάβαση. Μια διέγερση με μικρό συντελεστή απόσβεσης έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί και ονομάζεται "*απαγορευμένη*", σε αντίθεση με διέγερση με μεγάλο συντελεστή απόσβεσης που ονομάζεται "*επιτρεπτή*". Το μέγεθος του ϵ , δηλαδή η "*επιτρεπτότητα*" μιας διέγερσης, συνδέεται και με το *χρόνο ζωής* (lifetime) τ της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει και είναι μεγέθη αντίστροφα. Δηλαδή μια επιτρεπτή διέγερση οδηγεί σε κατάσταση με μικρό χρόνο ζωής γιατί και η αντίστροφη διεργασία είναι επίσης επιτρεπτή. Για διεγερμένες καταστάσεις που αποδιεγείρονται μέσω εκπομπής ακτινοβολίας ισχύει κατά προσέγγιση η παρακάτω σχέση

$$\tau \approx 10^4 / \epsilon_{\max} \quad (2.4)$$

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

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

Τα κριτήρια που καθορίζουν την πιθανότητα κάθε διέγερσης ονομάζονται *κανόνες επιλογής* (selection rules). Οι κανόνες επιλογής είναι μια πρώτη προσέγγιση της πιθανότητάς



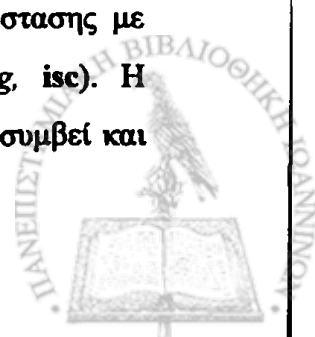
μιας μετάβασης, με βάση την πολλαπλότητα, τη γεωμετρία και την συμμετρία της βασικής κατάστασης.

Μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με ίδια πολλαπλότητα (διατήρηση του spin) είναι επιτρεπτές, έχουν με άλλα λόγια μεγάλη πιθανότητα, 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 Franck-Condon ορίζει ότι επειδή η ταχύτητα διέγερσης (της τάξης femtosecond, $\sim 10^{-15}$) είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας δόνησης των πυρήνων (της τάξης picosecond, $\sim 10^{-12}$), 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 «ηλεκτρονικό ισομερές» της βασικής. Η αρχή Franck-Condon ορίζει και τη δονητική στάθμη που «επικίττει» 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, ic), ή σε ισοενεργειακή στάθμη τριπλής κατάστασης με διεργασία που ονομάζεται *διασυστημική διασταύρωση* (intersystem crossing, isc). Η δεύτερη διεργασία όμως είναι απαγορευμένη, έχει δηλαδή μικρή πιθανότητα να συμβεί και



έτσι η αποδιέγερση γίνεται στο πρώτο στάδιο μέσω της μετάβασης $S_2 \rightarrow S_1$. Η εσωτερική μετατροπή μεταξύ των απλών καταστάσεων είναι ταχύτατη (10^{11} - 10^{13} s⁻¹). Ο χρόνος ζωής κάθε διεγερμένης κατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της ταχύτητας αποδιεγέρσης. Έτσι ο χρόνος ζωής της S_2 είναι της τάξης των 10^{-11} με 10^{-13} s.

Από την S_1 το μόριο έχει τέσσερις τρόπους δράσης α) να αντιδράσει χημικά, β) να μεταπέσει σε μια ισοενεργειακή δονητική στάθμη της S_0 με εσωτερική μετατροπή, γ) να μεταπέσει στη βασική κατάσταση S_0 αποβάλλοντας ενέργεια με μορφή ακτινοβολίας που ονομάζεται *φθορισμός* (fluorescence, F) και δ) να μεταπέσει σε ισοενεργειακή δονητική στάθμη τριπλής κατάστασης μέσω *διασυστημικής διασταύρωσης* (isc). 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 μεταβεί 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 αυτές που έχουν την μεγαλύτερη σημασία 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 law*). 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 Φωτονιακή (κβαντική) απόδοση. Όπως φαίνεται λοιπόν, ένα σύνολο διεγερμένων μορίων μίας ένωσης μπορεί να ακολουθήσει διάφορους τρόπους αποδιέγερσης. Το ποσοστό κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κάθε διεργασία αποδιέγερσης εκφράζεται με την **κβαντική ή φωτονιακή απόδοση Φ_x** (quantum yield) της συγκεκριμένης διεργασίας. Το σύνολο των επιμέρους κβαντικών αποδόσεων πρέπει να είναι ίσο με την μονάδα.

$$\phi_x = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται την συγκεκριμένη μεταβολή (X)}}{\text{ολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (2.5)$$

Εάν διαιρέσουμε τον αριθμητή και τον παρονομαστή του κλάσματος της σχέσης 2.5 με τον χρόνο που απαιτείται για αυτές τις μεταβολές θα προκύψει ένας ισοδύναμος ορισμός που θα περιέχει τις σταθερές ταχύτητας:

$$\phi_x = \frac{k_x}{\sum k_i}$$

όπου k_x η σταθερά ταχύτητας της μεταβολής που εξετάζεται και $\sum k_i$ είναι το άθροισμα των σταθερών ταχύτητας για όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα από τα διεγερμένα μόρια.

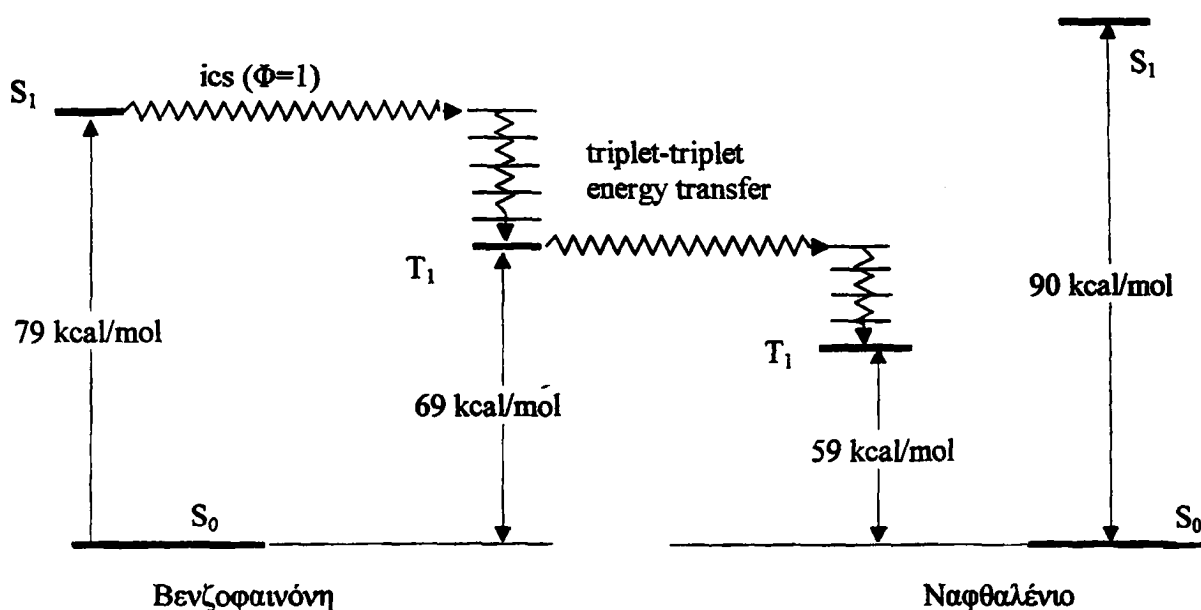
Η κβαντική απόδοση σε μια απλή φωτοχημική διεργασία μπορεί να πάρει τιμές από 0 μέχρι 1 (αλυσωτές αντιδράσεις έχουν $\Phi \gg 1$). Ο όρος κβαντική απόδοση είναι εξελληνισμένη εκδοχή του αντίστοιχου αγγλικού (διεθνούς) όρου (quantum yield), αλλά το νόημα του αποδίδεται καλύτερα αν μεταφραστεί ο τελευταίος ως "**φωτονιακή απόδοση**". Για το λόγο αυτό θα χρησιμοποιείται στη συνέχεια αυτός ο όρος.

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 (sensitisation)** 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.

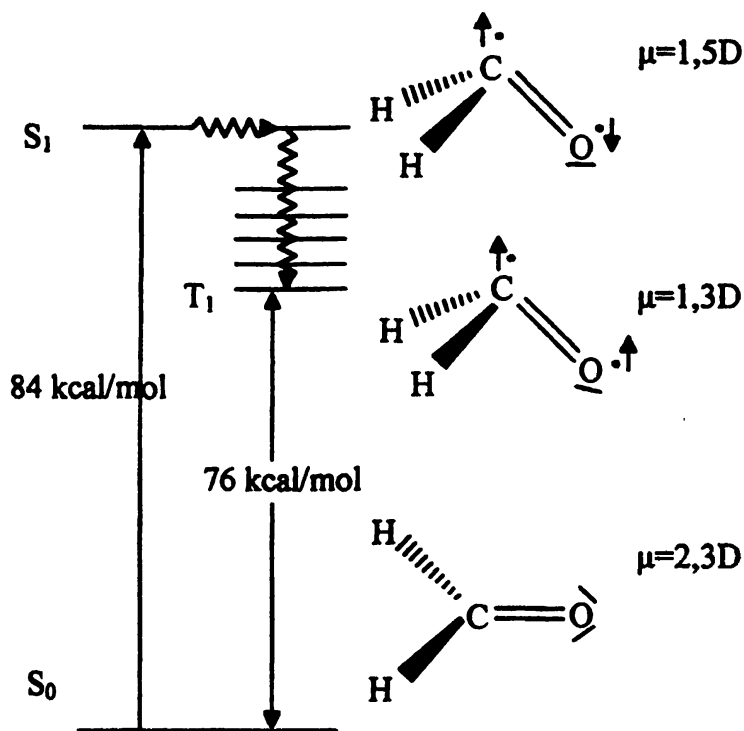
Η απόσβεση είναι χαρακτηριστική αντίδραση για κάθε διεγερμένη κατάσταση. Η ένωση Q που δέχεται την ενέργεια ονομάζεται *αποσβέστης*. Απαραίτητη προϋπόθεση της απόσβεσης είναι η ύπαρξη στην ένωση Q δονητικής στάθμης διεγερμένης κατάστασης με ενέργεια ίση με αυτή της κατάστασης που πρόκειται να αποσβεστεί. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η απόσβεση της T_1 της βενζοφαινόνης από το ναφθαλένιο που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3



Σχήμα 2.3

2.6 Διεγερμένες καταστάσεις του καρβονυλικού χρωμοφόρου. Η περίπτωση της φορμαλδεΐδης.¹⁰ Η βαθύτερα μελετημένη καρβονυλική ένωση είναι το απλό μόριο της φορμαλδεΐδης (δες σχήμα 2.4).¹⁰ Ο λόγος είναι ότι οι διεγερμένες καταστάσεις στη φορμαλδεΐδη έχουν αρκετό χρόνο ζωής ώστε να αναλυθούν φασματοσκοπικά. Το μόριο της φορμαλδεΐδης στην $S_1(n, \pi^*)$ έχει 84 kcal/mol ενέργεια, ο δεσμός $C=O$ έχει μήκος που πλησιάζει σε αυτό του απλού δεσμού (1,32 Å) και η μορφή του μορίου είναι πυραμιδική σε αντίθεση με την επιπέδη 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 1,5 D, έναντι 2,3 D 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 και τέλος η διπολική ροπή του μορίου είναι 1,3 D.



Σχήμα 2.4 Η φορμαλδεΐδη στις καταστάσεις S_0 , S_1 , T_1 .¹⁰

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. Το μόριο της βενζοφαινόνης έχει κυρίως δύο τρόπους διέγερσης την π,π^* και την n,π^* (απλές ή τριπλές), ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων που ακτινοβολείται. Συγκεκριμένα μπορεί να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα μη δεσμικό τροχιακό n του καρβονυλίου στο π^* αντιδεσμικό τροχιακό του δεσμού C=O ή από ένα π δεσμικό τροχιακό του μορίου σε ένα π^* τροχιακό.

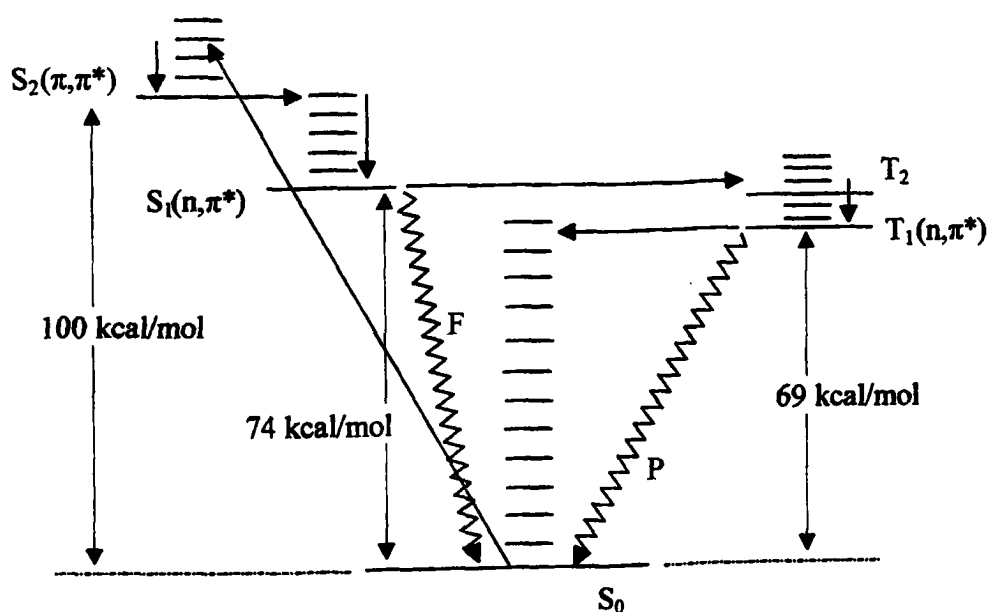
Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους της βενζοφαινόνης σε μεθανόλη εμφανίζει μια έντονη απορρόφηση με $\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$ και $\epsilon = 18600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$ με $\epsilon = 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).



¹ σε κυκλοεξάνιο)^{8α} και μια ασθενή με $\lambda_{\max} \approx 330,5 \text{ nm}$ 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)^{8α}. Η πρώτη απορρόφηση ανήκει στην διεγερμένη κατάσταση S_2 που είναι μια διέγερση π, π^* και όπως φαίνεται από την τιμή του ϵ είναι και η πιο πιθανή.

Η δεύτερη απορρόφηση ανήκει στην διεγερμένη κατάσταση S_1 που είναι η "απαγορευμένη" διέγερση n, π^* . 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 $113,5 \text{ kcal/mol}$ και για την S_1 $86,7 \text{ kcal/mol}$. Το πλάτος του φάσματος οφείλεται στο γεγονός ότι η διέγερση γίνεται σε διάφορες δονητικές στάθμες της κατάστασης S_2 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 ϵ και θεωρείται αμελητέα.

Έτσι με ακτινοβολία της βενζοφαινόνης με υπεριώδη ακτινοβολία συμβαίνει κυρίως διέγερση του μορίου σε δονητικές στάθμες της $S_2(\pi, \pi^*)$ κατάστασης, με κυριότερη αυτή με ενέργεια $113,5 \text{ kcal/mol}$, και λιγότερο σε δονητικές στάθμες της $S_1(n, \pi^*)$. Ο χαρακτήρας κάθε διεγερμένης κατάστασης της βενζοφαινόνης και οι αντίστοιχες ενέργειες φαίνονται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.^{8α}



Σχήμα 2.5



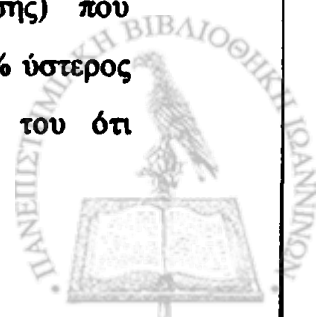
Το μόριο της βενζοφαινόνης αφού διεγερθεί στην $S_2(\pi, \pi^*)$ που είναι η πιο ευνοϊκή διεγερμένη κατάσταση ($\epsilon=18600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) μεταβαίνει ταχύτατα ($k_{ic} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) στην $S_1(\pi, \pi^*)$ μέσω εσωτερικής μετατροπής (ic) και δονητικής κατάρρευσης όπως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

Η αποδιέγερση της S_1 γίνεται με διασυστημική διασταύρωση προς την τριπλή κατάσταση T_1 . Η φωτονιακή απόδοση της μετάβασης $S_1 \rightarrow T_1$ είναι $\Phi_{ic} \approx 1$ ¹¹ 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 $S_1(\pi, \pi^*)$ καθορίζεται από την ταχύτατη αποδιέγερση και είναι πολύ μικρός, $\tau \sim 10^{-11} \text{ s}$ (μετρήθηκε πειραματικά 9,0 ps με φωτόλυση laser femtosecond-picosecond).¹² Έτσι η αποδιέγερση της S_1 με φθορισμό γίνεται με πολύ μικρή φωτονιακή απόδοση ($\Phi_F < 10^{-4}$).^{8a}

Η χαμηλότερη ενεργειακά τριπλή κατάσταση¹¹ της βενζοφαινόνης T_1 είναι η διέγερση π, π^* ($E_T = 69 \text{ kcal/mol}$). 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 αργή και κατά συνέπεια η T_1 έχει αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής ώστε να εμπλακεί σε διεργασίες χημικών αντιδράσεων.

Σε θερμοκρασία 77°K η ταχύτητα αποδιέγερσης με φωσφορισμό είναι $k_F = 170 \text{ s}^{-1}$ με φωτονιακή απόδοση $\Phi_F \approx 0,9$ ^{13,8a}. 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 $1/k_F$. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η αποδιέγερση της T_1 είναι πολύ πιο ταχεία (με $\Phi_F \approx 0,1$ λόγω αντιδράσεων που οφείλονται στις συγκρούσεις των μορίων) και ο χρόνος ζωής της ανάλογα πιο μικρός $\tau_T \approx 4 \text{ } \mu\text{s}$ ¹¹ (ή 10 μs σε 25° C σύμφωνα με τον Turro^{8a}), σε σύγκριση με το χρόνο ζωής σε 77 °K που έχει υπολογιστεί σε $\tau_T = 6 \text{ ms}$.¹⁴

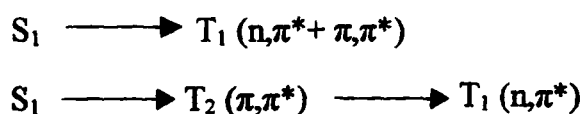
Επίσης λόγω θερμικής εξισορρόπησης των καταστάσεων T_1 και S_1 με διασυστημική διασταύρωση, ένα ποσοστό της T_1 αποδιεγείρεται μέσω επανατροφοδότησης της S_1 με διεργασία που ονομάζεται *ύστερος φθορισμός* (delayed fluorescence).¹⁵ Σε θερμοκρασία 21° C η συνολική *φωταύγεια* (εκπομπή ακτινοβολίας ανεξάρτητα προέλευσης) που παρατηρείται από την αποδιέγερση της T_1 είναι κατά 83% φωσφορισμός και 17% ύστερος φθορισμός. Η διαφοροποίηση των δύο φαινομένων είναι δύσκολη λόγω του ότι



καταγράφονται σε ίδια χρονικά πλαίσια και η διαφορά τους στο μήκος κύματος που εμφανίζονται είναι μικρή (ανάλογη της διαφοράς ενέργειας T_1, S_1). Στη βενζοφαινόνη και σε πολλά παράγωγα της (εκτός αυτών με *para*-NR₂ ομάδα) η διπολική ροπή της $T_1(n, \pi^*)$ είναι μικρότερη της βασικής (2,1 έναντι 2,98 D) σε μη πολικούς διαλύτες. Αυτός είναι και ο λόγος που σε πολικούς διαλύτες έχουμε υψοχρωμική μετατόπιση της $T(n, \pi^*)$, που είναι λιγότερο πολική σε σχέση με τη βασική.¹⁶

2.7.1 Η θέση των T_1, T_2 και η διασυστημική διασταύρωση (isc) $S_1 \rightarrow T_1$.^{17,18} Τα αρχικά πειραματικά δεδομένα για την διασυστημική διασταύρωση μεταξύ της S_1 και της τριπλής κατάστασης T προήλθαν από τον El-Sayed (με ODMR, optical detected magnetic resonance) και έδειχναν ότι η διασυστημική διασταύρωση isc συμβαίνει μεταξύ S_1 και T_1 .

Αργότερα υπολογίστηκε θεωρητικά ότι η ταχύτητα του isc της μετάβασης $S_1 \rightarrow T_1$ είναι πολύ μικρότερη (10^7 s^{-1}) από αυτή που μετρήθηκε πειραματικά (10^{10} s^{-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 isc γίνεται μεταξύ $S_1(n, \pi^*)$ και $T_2(\pi, \pi^*)$ (κανόνας *El-Sayed*). Για να συμβεί αυτό θα πρέπει η T_2 να βρίσκεται ενεργειακά μεταξύ της T_1 και της S_1 όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 2.5. Στη συνέχεια και αυτή η άποψη αμφισβητήθηκε λόγω του γεγονότος ότι πειραματικά δεν βρέθηκαν στοιχεία που να δείχνουν την ύπαρξη κατάστασης T_2 κοντά στην T_1 . Έτσι προτάθηκε ότι η διεγερμένη κατάσταση T_1 της βενζοφαινόνης είναι n, π^* αλλά έχει σε μικρό ποσοστό και π, π^* χαρακτήρα. Με την υπόθεση αυτή είναι σύμφωνα και τα πειράματα με ODMR από τα οποία υπολογίζεται ότι όντως η T_1 έχει περίπου 12% χαρακτήρα π, π^* . Έτσι χωρίς να είναι πλήρως αποδεκτή 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.

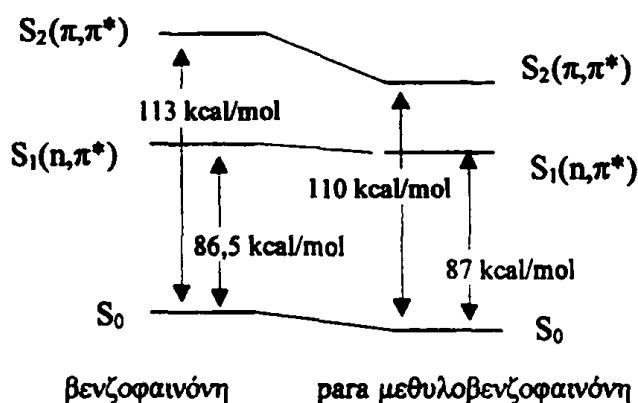


Σχήμα 2.6



Μια άλλη προσέγγιση για το πρόβλημα της θέσης της T_2 στην βενζοφαινόνη δίνεται από τον *Wagner*^{18a} *et al* σύμφωνα με την οποία, οι δύο διεγερμένες καταστάσεις βρίσκονται πληθυσμιακά σε θερμική ισορροπία 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, 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

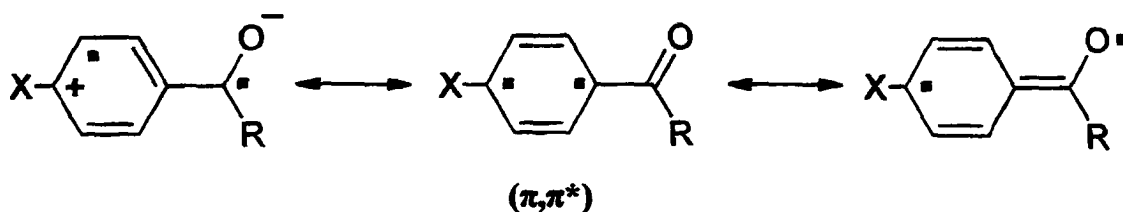
2.7.2 Para-υποκατεστημένες βενζοφαινόνες.^{18,19} Η εισαγωγή ενός υποκαταστάτη στην *para*-θέση της βενζοφαινόνης είναι δυνατό να επιφέρει διαφοροποιήσεις τόσο στη βασική όσο και στις διεγερμένες καταστάσεις του μορίου. Υποκαταστάτες δότες (όπως Me), συζυγικά ή επαγωγικά σταθεροποιούν σε μεγάλο βαθμό την διεγερμένη κατάσταση $S_2(\pi,\pi^*)$, λιγότερο δε την $S_1(n,\pi^*)$ και τη βασική κατάσταση. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η μείωση της ενέργειας της $S_2(\pi,\pi^*)$ και η μικρή αύξηση της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης $S_1(n,\pi^*)$ όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα συγκρίνοντας τη βενζοφαινόνη και την *para*-μεθυλοβενζοφαινόνη.



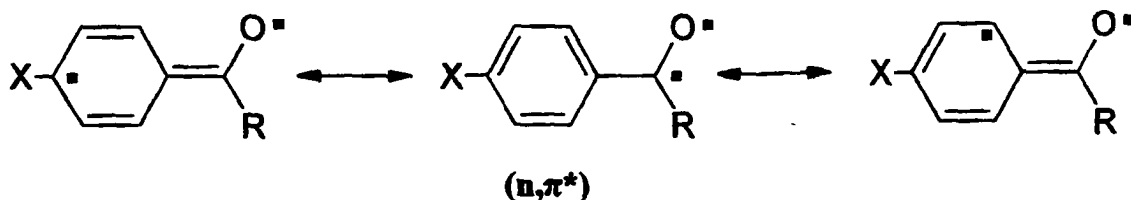
Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζεται φασματοσκοπικά στην μετατόπιση, προς μεγαλύτερες τιμές μήκους κύματος λ της απορρόφησης που οφείλεται στην διέγερση $S_2(\pi,\pi^*)$ (βαθυχρωμία) και προς ελαφρά μικρότερες τιμές λ της απορρόφησης που οφείλεται στην διέγερση $S_1(n,\pi^*)$ (υψηλχωμία).



Η σταθεροποίηση της $S(\pi, \pi^*)$ από υποκαταστάτες με $+M, +I$ (δότες) ερμηνεύεται με δύο κυρίως τρόπους. Η διεγερμένη κατάσταση (π, π^*) περιγράφεται μεταξύ άλλων και από τις παρακάτω δομές συντονισμού:¹⁸



Το μονήρες ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό του φαινυλικού δακτυλίου σταθεροποιείται συζυγικά από ομάδες με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων όπως θα συνέβαινε και σε μια ελεύθερη ρίζα. Με τη διέγερση $S(\pi, \pi^*)$ ένα ηλεκτρόνιο από το π τροχιακό μεταβαίνοντας στο π^* απομακρύνεται από το αρωματικό σύστημα. Το αποτέλεσμα είναι στην διεγερμένη κατάσταση $S(\pi, \pi^*)$ το αρωματικό σύστημα να παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων και να σταθεροποιείται επομένως επαγωγικά από δότες ηλεκτρονίων. Πάντως των δύο φαινομένων φαίνεται να υπερισχύει το συζυγικό. Η κατάσταση $S(\pi, \pi^*)$ δεν επηρεάζεται συζυγικά από υποκαταστάτες αλλά επαγωγικά ($+I$) αποσταθεροποιείται αφού εδώ ο άνθρακας της καρβonyλομάδας είναι περισσότερο πλούσιος σε ηλεκτρόνια με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από το π του οξυγόνου σε π^* που βρίσκεται πιο κοντά στον άνθρακα.¹⁸



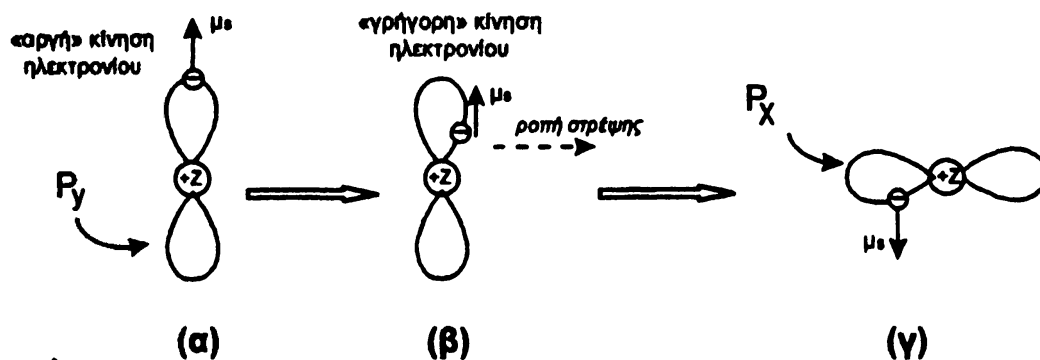
Η σταθεροποίηση της διεγερμένης κατάστασης $S_2(\pi, \pi^*)$ αν και μειώνει σημαντικά την ενέργεια της δεν αντιστρέφει, στη βενζοφαινόνη τουλάχιστον (σε αντίθεση με την ακετοφαινόνη), τη σειρά εμφάνισης των π, π^* και n, π^* (δες σχήμα 2.5). Ανάλογη σταθεροποίηση συμβαίνει και στην $T_2(\pi, \pi^*)$. Η μείωση της ενέργειας της $T_2(\pi, \pi^*)$



επεκτείνει την ανάμειξη της με την T_1 (σύμφωνα με τους *Wagner, Kemppainen*),¹⁸ ή με άλλα λόγια αυξάνει το ποσοστό του χαρακτήρα π, π^* της T_1 (σύμφωνα με τον *Turro*).^{8a}

2.7.3 Διασυστημική διασταύρωση S_1, T_1 και σύζευξη spin-τροχιάς.^{8a} Φαινόμενο βαρέως ατόμου.^{20,8a} Μόρια που περιέχουν άτομο με μεγάλο ατομικό αριθμό Z δεν υπακούουν στον κανόνα επιλογής που ορίζει ως μη επιτρεπτή μια μετάβαση όταν συνοδεύεται από αλλαγή του spin. Ένα διεγερμένο μόριο γενικά δεν περιέχει "καθαρές" καταστάσεις όσο αφορά την πολλαπλότητα του spin. Στην απλή κατάσταση για παράδειγμα υπάρχει και ένα ποσοστό τριπλής κατάστασης και αντίστροφα. Η ανάμειξη προέρχεται από τη σύζευξη spin-τροχιάς (spin orbit coupling) που αναλύεται προσεγγιστικά παρακάτω.

Ένα ηλεκτρόνιο σε p_y τροχιακό εκτελεί δύο κινήσεις: μια (θεωρούμενη για ευκολία) αυτοπεριστροφή και μια περιοδική κίνηση με κέντρο τον πυρήνα. Οι δύο αυτές κινήσεις δημιουργούν αντίστοιχα μαγνητικά πεδία τα οποία καλύπτουν το χώρο στον οποίο κινείται το ηλεκτρόνιο και έχουν σαν συνέπεια μαγνητικές ροπές που μπορούν να παρασταθούν με ανύσματα όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Μια μαγνητική ροπή μ_s λόγω spin και μια λόγω τροχιάς μ_l (τροχιακή).



Σχήμα 2.7

Η ισχύς του μαγνητικού πεδίου H_e είναι ανάλογη της ταχύτητας με την οποία κινείται το ηλεκτρόνιο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7 όταν το ηλεκτρόνιο να κινείται στην «άκρη» των λοβών του τροχιακού p_y τότε η ταχύτητά του είναι η ελάχιστη (α). Όταν αυτό πλησιάζει στον πυρήνα η ταχύτητά του αυξάνεται πολύ (πλησιάζει την ταχύτητα του φωτός), ώστε να μην ενωθεί με τον πυρήνα και κατά συνέπεια αυξάνεται και η ισχύς του μαγνητικού πεδίου (β). Όταν αυτή γίνει μέγιστη είναι πιθανό η ροπή στρέψης που ασκείται στο



ηλεκτρόνιο να καταφέρει να αλλάξει τη φορά περιστροφής του και κατά συνέπεια την φορά της γωνιακής ροπής $spin \mu_s$. Θα πρέπει όμως συγχρόνως να μεταβληθεί και η τροχιακή ροπή l ώστε η συνολική γωνιακή ροπή του συστήματος να παραμείνει αμετάβλητη. Έτσι το ηλεκτρόνιο αναγκάζεται να κινηθεί σε ένα άλλο τροχιακό π.χ. το p_x μεταβάλλοντας την τροχιακή στροφορμή από l_y σε l_x (γ). Το φαινόμενο αυτό είναι πιο πιθανό όταν στο μόριο υπάρχει «βαρύ άτομο» (άτομο με μεγάλο ατομικό αριθμό Z) το οποίο είναι προσιτό στο ηλεκτρόνιο που υπόκειται σε αλλαγή του $spin$. Το μέγεθος του πυρήνα επηρεάζει άμεσα την επιτάχυνση του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια το μαγνητικό πεδίο H_e που είναι υπεύθυνο για τη ροπή στρέψης που μεταβάλλει τελικά το $spin$ του ηλεκτρονίου.

Η διασυστημική διασταύρωση μεταξύ S_1 και T_1 γίνεται με μεγάλη ταχύτητα αν και πρόκειται για "απαγορευμένη" διεργασία. Το φαινόμενο που επηρεάζει την πιθανότητα αυτής της μετάβασης είναι παρόμοιο με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω. Στην κατάσταση $S_1(n, \pi^*)$ 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 π 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 $T(\pi, \pi^*)$. Από εκεί με εσωτερική μετατροπή (internal conversion) προκύπτει η κατάσταση $T(n, \pi^*)$. 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 τριπλής κατάστασης $T(\pi, \pi^*)$ (κανόνας *El Sayed*).

2.8 Μέτρηση της ταχύτητας αντίδρασης των S_1 και T_1 .¹⁰ Η S_1 και η T_1 όπως περιγράφηκε παραπάνω είναι δυνατό να αποδιεγερθούν με μεταφορά της ενέργειάς τους ή χημικής αντίδρασης τους με άλλο μόριο που ονομάζεται "αποσβέστης" Q . Αν μετρηθεί πειραματικά η φωτονιακή 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

$$\Phi_0/\Phi = 1 + k_q[Q] \tau \quad (2.5)$$

Στην εξίσωση Φ_0 είναι η φωτονιακή απόδοση της αποδιέγερσης απουσία Q , Φ η ίδια φωτονιακή απόδοση παρουσία αποσβέστη Q . Η k_q είναι η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης και τ ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Η γραφική παράσταση της εξίσωσης (Φ_0/Φ έναντι $[Q]$) δίνει τετμημένη μονάδα και κλίση το γινόμενο $k_q\tau$, το οποίο πω-
 * 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.

2.9 Το βενζόλιο σαν χρωμοφόρο σύστημα.^{8a,b} 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 π τροχιακά του στα αντίστοιχα αντιδεσμικά π^* . Με ακτινοβολία του βενζολίου στα 260 nm διεγείρεται στην κατάσταση S_1 που είναι (π, π^*) με $E_S=110$ kcal/mol. Η T_1 του βενζολίου είναι (π, π^*) διεγερμένη κατάσταση με $E_T=85$ kcal/mol.^{8b}

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 φωτονιακή απόδοση ($\Phi_{isc}=0,25$).^{8b} Έτσι ένα μεγάλο μέρος της S_1 αποδιεγείρεται στην S_0 με φθορισμό ($\Phi=0,29$)^{8a} ή με εσωτερική μετατροπή(ic) $S_1 \rightarrow S_0$. Η T_1 που σχηματίζεται με μειωμένη απόδοση όπως αναφέρθηκε, αποδιεγείρεται με φωσφορισμό (όταν δεν υπάρχει άλλη πορεία αποδιέγερσης) με ταχύτητα περίπου $k_p=160$ ms⁻¹ και ο χρόνος ζωής της T_1 ανάλογα είναι $\tau(T_1) \sim 6$ s.

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους του τολουολίου είναι ελαφρά μετατοπισμένο προς το ορατό (S_1 , $\lambda_{max}=269$ nm, $E_S=106$ kcal/mol, T_1 , $\lambda_{max}=345$ nm, $E_T=82,8$ kcal/mol) λόγω σταθεροποίησης της π, π^* κατάστασης επαγωγικά και συζυγιακά μέσω της μεθυλομάδας. Η



διασυστημική διασταύρωση $S_1 \rightarrow T_1$ έχει απόδοση μεγαλύτερη από ότι στο βενζόλιο ($\Phi_{isc} = 0,53-0,45$).²⁰ 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.

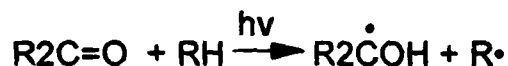
Πίνακας 1. Οι βασικές φωτοφυσικές ιδιότητες προτύπων χημικών ενώσεων.

Ενώσεις	E_S	E_T	Φ_{isc}	Φ_F	Φ_P
Βενζοφαινόνη (n, π^*)	74	69	~1	$<10^4$	0,9
Βενζόλιο (π, π^*)	110	85	0,25	0,05	0,2
Τολουόλιο (π, π^*)	106	82,8	0,53	0,14	0,14 ²¹

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

2.10 Εισαγωγή. Οι διεγερμένες καταστάσεις των μορίων είναι πολύ δραστικές και έχουν την τάση να αντιδρούν με άλλα μόρια ή να υφίστανται εσωτερικές μεταβολές 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, έτσι θα περιοριστούμε στις κυριότερες και πιο ενδιαφέρουσες, από αυτές που σχετίζονται με καρβονυλικές ενώσεις καθώς και στον φωτοϊονισμό.

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



β) Απόσπαση υδρογόνου (Φωτοαναγωγή της καρβονυλομάδας)

Η διεγερμένη καρβονυλο-ένωση αποσπά από την ένωση RH ένα άτομο υδρογόνου H, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σε πρώτη φάση δύο ριζών: της υδροξυμεθυλικής και της

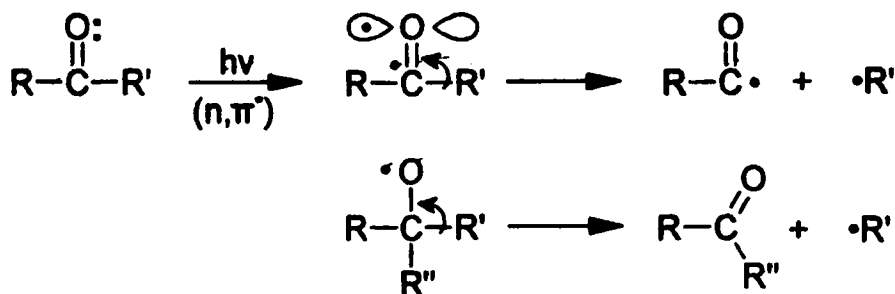


ρίζας R'. Τα τελικά προϊόντα της φωτοαναγωγής σχηματίζονται με συνδυασμό των ριζών μεταξύ τους. Η αναγωγή μπορεί να γίνει και με ενδομοριακή απόσπαση υδρογόνου η οποία είναι γνωστή σαν αντίδραση *Norrish* τύπου II.

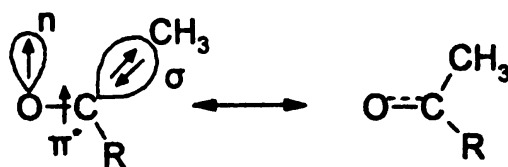
γ) *Φωτοϊονισμός*. Η απορρόφηση ενός δύο ή περισσότερων φωτονίων από ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει τον ιονισμό του.



2.11 Η α-ομολυτική διάσπαση (*Norrish* τύπου I).⁸ Η α-διάσπαση των κετονών είναι μια από τις βασικές αντιδράσεις των στη διεγερμένη κατάσταση. Η αφετηρία της διάσπασης είναι ένα ημισυμπληρωμένο π τροχιακό με συνέπεια να υπάρχει αναλογία με την διάσπαση των αλκόξυ ριζών R₃CO• που έχουν επίσης ένα ημισυμπληρωμένο τροχιακό στο άτομο του οξυγόνου. Έτσι όπως και στην περίπτωση των αλκόξυ ριζών η διάσπαση συμβαίνει στον α-δεσμό που δημιουργεί το πιο σταθερό ζεύγος ριζών.



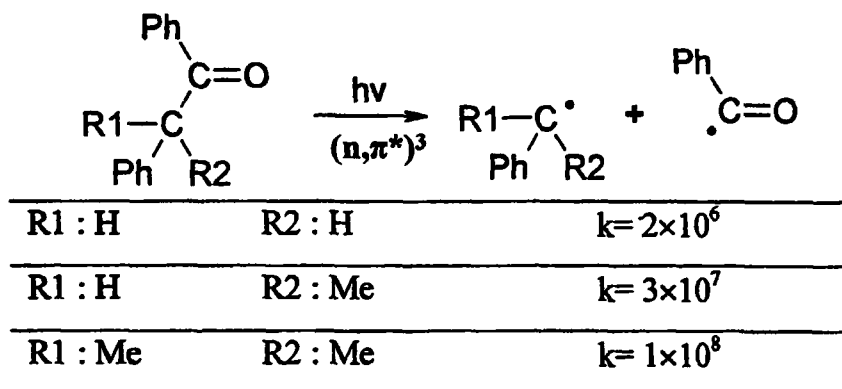
Το σ δεσμικό τροχιακό του α-δεσμού είναι στο ίδιο επίπεδο και σχεδόν παράλληλο με το διαθέσιμο ημικατελημμένο στη διεγερμένη κατάσταση π-τροχιακό του οξυγόνου της καρβonyλομάδας και υπάρχει η δυνατότητα επικάλυψης (overlapping). Η επικάλυψη αυτή δημιουργεί εν μέρει π-δεσμό μεταξύ του καρβonyλικού C και του C της CH₃ με συνέπεια να εξασθενίζει ο α-δεσμός (δες σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8

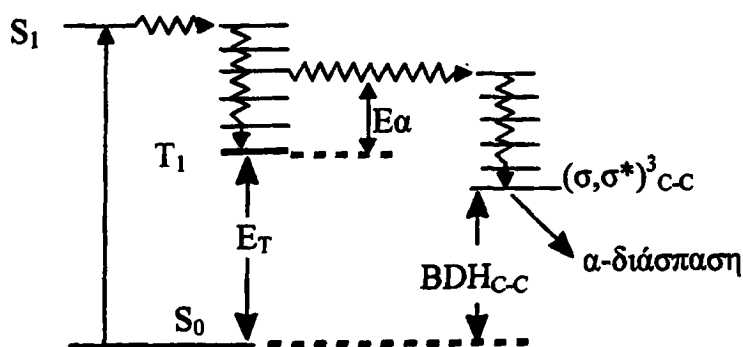


Η εξασθένιση αυτή έχει σαν συνέπεια την διευκόλυνση της ομόλυσης του α- δεσμού. Για να προκύψει όμως η ομόλυση θα πρέπει η ενέργεια του δεσμού να είναι μικρότερη από την ενέργεια της τριπλής κατάστασης του χρωμοφόρου. Έτσι βασικό ρόλο στην α-απόσπαση παίζει και η ισχύς του δεσμού στη βασική κατάσταση (δες Αντίδραση 2.1).^{8α}



Αντίδραση 2.1

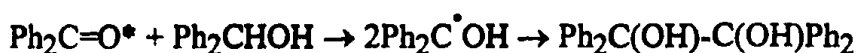
Η α-διάσπαση είναι συνέπεια της διεγερμένης κατάστασης $T(\sigma,\sigma^*)$ του μορίου που προκύπτει με διέγερση του α-δεσμού. Για να συμβεί η διάσπαση θα πρέπει από τη διεγερμένη κατάσταση $T_1(n,\pi^*)$ το μόριο να μεταβεί στην $T(\sigma,\sigma^*)$. Έτσι από δονητική στάθμη της $T_1(n,\pi^*)$, που είναι ισοενεργειακή με δονητική στάθμη της κατάστασης $T(\sigma,\sigma^*)$ του δεσμού C-C που ομολύεται, το μόριο μεταβαίνει στη διεγερμένη κατάσταση $T(\sigma,\sigma^*)$ απ' όπου οδηγείται σε ομόλυση. Η μετάβαση $T_1 \rightarrow T(\sigma,\sigma^*)$ είναι μια εσωτερική μετατροπή (internal conversion) και είναι επιτρεπτή διαδικασία όσον αφορά τη διατήρηση της πολλαπλότητας του spin. Ωστόσο χρειάζεται μια επιπλέον ενέργεια, μια ενέργεια ενεργοποίησης, προκειμένου να καταληφθεί η δονητική στάθμη από την οποία γίνεται η εσωτερική μετατροπή (δες Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9



2.12 Η απόσπαση Υδρογόνου από καρβονυλικές ενώσεις.²² 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 «γρήγορης» διασυστημικής διαστάυρωσης και του ικανοποιητικού χρόνου ζωής της. Η απόδοση της απόσπασης υδρογόνου εξαρτάται από:

- α) τη φύση της τριπλής κατάστασης T_1
- β) την ενέργεια διάστασης του δεσμού C-H από όπου προέρχεται το H
- γ) την πολικότητα του διαλύτη
- δ) τη δομή της καρβονυλικής ένωσης όταν πρόκειται για ενδομοριακή απόσπαση.

α) Η φύση της T_1 . Όταν η διεγερμένη κατάσταση T_1 είναι (π, π^*) ένα ηλεκτρόνιο έχει μεταφερθεί από ένα μη δεσμικό τροχιακό π του οξυγόνου σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό π^* που εντοπίζεται στο δεσμό οξυγόνου-άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι το οξυγόνο σε αυτή την περίπτωση γίνεται έντονα ηλεκτρόνιοφιλο (έλλειμμα ηλεκτρονίων) με αποτέλεσμα η απόσπαση υδρογόνου να ευνοείται έναντι άλλης αντίδρασης ή φωτοφυσικής αποδιέγερσης της T_1 κατάστασης. Σε πειράματα IR και φασματοσκοπίας Raman, με τεχνικές που επιτρέπουν την ανίχνευση βραχύβιων ενδιάμεσων (TRIR)²³, καταγράφηκε η δόνηση στρέψης του καρβονυλίου της βενζοφαινόνης σε $\nu_{\text{CO}}=1222 \text{ cm}^{-1}$ για την T_1 , έναντι $\nu_{\text{CO}}=1665 \text{ cm}^{-1}$ για την S_0 . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε απλό δεσμό μεταξύ C και O και φανερώνει το χαρακτήρα αλκόξυ-ρίζας²⁴ που έχει η διέγερση (π, π^*).

Όταν η T_1 είναι (π, π^*), κατά τη διέγερση συμβαίνει μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το π αρωματικό σύστημα στο τροχιακό π^* του δεσμού C=O. Το π^* τροχιακό βρίσκεται πιο



κοντά στο οξυγόνο λόγω της αυξημένης ηλεκτραρνητικότητας του Ο σε σχέση με τον C με αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού φορτίου στο οξυγόνο¹⁸. Για το λόγο αυτό όταν η T_1 έχει χαρακτήρα καθαρά (π, π^*) η απόσπαση υδρογόνου δεν ευνοείται^{8β}, και συμβαίνει όταν το Η είναι ιδιαίτερα εύκολα αποσπάσιμο. Για παράδειγμα το Η του υδριδίου του κασσιτέρου της ένωσης $(tBu)_3Sn-H$, αποσπάται από τις περισσότερες κετόνες που έχουν ακόμη και (π, π^*) τριπλή κατάσταση T_1 .

Όταν η $T_2(n, \pi^*)$ και η $T_1(\pi, \pi^*)$ 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 . Συνέπεια της *δονητικής ανάμειξης* των καταστάσεων είναι να έχει η $T_1(\pi, \pi^*)$ και ένα ποσοστό (n, π^*) χαρακτήρα που θεωρείται τελικά υπεύθυνο για την απόσπαση υδρογόνου σε αυτή την περίπτωση.^{18,22α} 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 όλες οι κετόνες στην κατάσταση T_1 μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν κάποιο χαρακτήρα (π, π^*) και κάποιο χαρακτήρα (n, π^*)

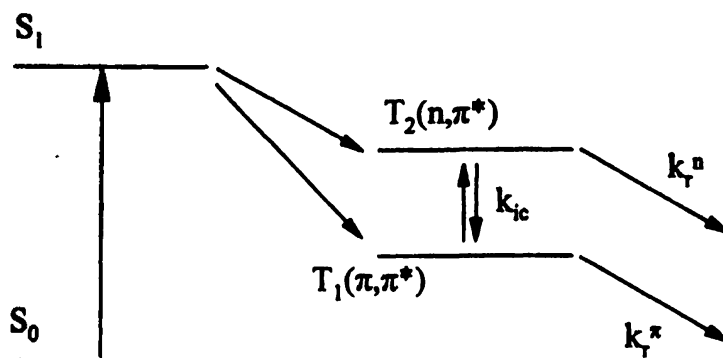
$$\Psi(T_1) = a \cdot \psi(\pi, \pi^*) + b \cdot \psi(n, \pi^*) \quad (2.6)$$

Όσο η διαφορά ενέργειας των T_1 και T_2 αυξάνει, το ποσοστό της δονητικής ανάμειξης των καταστάσεων μειώνεται (ο συντελεστής b τείνει στο μηδέν) με συνέπεια να μειώνεται και η ταχύτητα Η-απόσπασης k_r^n της T_1 (σχήμα 2.10).

Η δονητική ανάμειξη των καταστάσεων όμως δεν είναι η μόνη αιτία που εμφανίζουν δραστηριότητα απόσπασης υδρογόνου οι κετόνες με $T_1(\pi, \pi^*)$. Οι δύο καταστάσεις βρίσκονται σε *θερμική ισορροπία*, δηλαδή η κατανομή των πληθυσμών τους υπακούει στο νόμο του Boltzman. Έτσι όταν η ταχύτητα με την οποία εξισορροπούνται θερμικά (k_{1c}) είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα με την οποία αντιδρά η T_1 , οι δύο καταστάσεις θα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία και η δραστηριότητα των κετονών θα προέρχεται εν μέρει και από τον



πληθυσμό της κατάστασης $T_2(n,\pi^*)$ (k_r^n). Όταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ των «θεωρητικά καθαρών» T_1 και T_2 είναι μικρότερη από 5 kcal/mol η δραστηκότητα της κετόνης προέρχεται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την $T_2(n,\pi^*)$.



Σχήμα 2.10

β) Ο δεσμός C-H. Ένας δεύτερος παράγοντας που ευνοεί την *H*-απόσπαση είναι η ομολυτική ενέργεια διάστασης του δεσμού C-H. Θα πρέπει η ενέργεια της τριπλής κατάστασης E_T να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ομολυτικής διάστασης του σχετικού δεσμού C-H. Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ E_T και ενέργειας διάστασης τόσο ταχύτερη (ευκολότερη) είναι η απόσπαση.

Πίνακας 2. Σταθερές ταχύτητας αντιδράσεων απόσπασης υδρογόνου της βενζοφαινόνης από διάφορα υποστρώματα.^{22a}

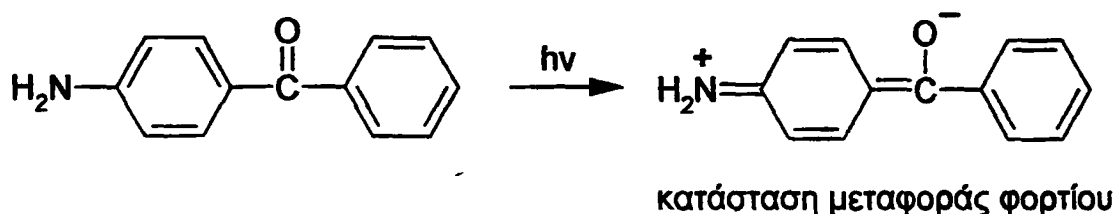
Υπόστρωμα	$k, 10^6 M^{-1}s^{-1}$	Υπόστρωμα	$k, 10^6 M^{-1}s^{-1}$
Ακετονιτρίλιο	0,00013	μεθανόλη	0,2
Κυκλοεξάνιο	0,75	ισοπροπανόλη	1,9
Τολουόλιο	0,5	φαινόλη	1300
Κουμόλιο	3,7	τριαιθυλαμίνη	3000

γ) Ο διαλύτης. Ο διαλύτης μπορεί να επηρεάσει τη φύση της χαμηλότερης διεγερμένης κατάστασης δηλαδή αν αυτή θα είναι (n,π^*) ή (π,π^*) . 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,π^*) και (π,π^*)



βρίσκονται κοντά, η σταθεροποίηση της πολικότερης (π, π^*) σε σχέση με τη (n, π^*) 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_4 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 ($2,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{85,25}.

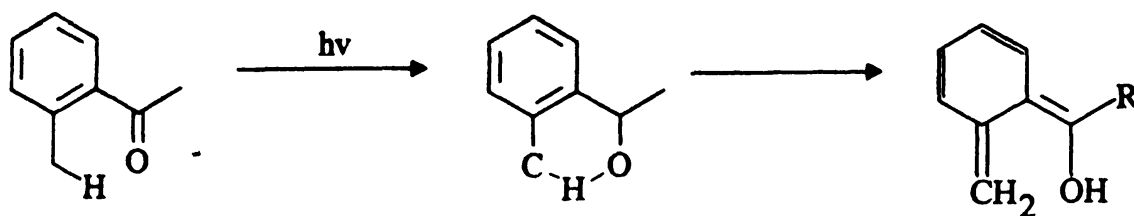
Σε κετόνες που έχουν σε *para*-θέση ομάδα με ισχυρό συζυγιακό φαινόμενο δότη (+M), μεταφέρεται κατά τη διέγερση του μορίου, φορτίο προς το οξυγόνο. Η διεγερμένη κατάσταση $T(\pi, \pi^*)$ που προκύπτει έχει λιγότερη ενέργεια και από την $T(n, \pi^*)$ και έχει χαρακτήρα **κατάστασης μεταφοράς φορτίου (CT)**. Λόγω αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο οξυγόνο οι κετόνες αυτές δεν αποσπών 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, π^* , π, π^*) καταστάσεων σε πολικούς διαλύτες, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες αποσταθεροποιείται οπότε η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση είναι (n, π^*)³ και τότε λαμβάνει χώρα H-απόσπαση.

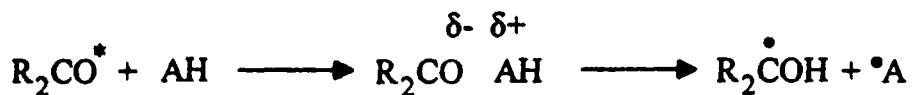
δ) Δομή της ένωσης. Η δομή της κετόνης παίζει ρόλο στην ενδομοριακή απόσπαση H που είναι γνωστή σαν απόσπαση *Norrish τύπου II*. Συγκεκριμένα η απόσπαση ευνοείται όταν η μεταβατική κατάσταση έχει μορφή εξαμελούς δακτύλιου όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.





(Αντίδραση 2.2)

Γενικά η απόσπαση υδρογόνου μιας ένωσης ΑΗ από καρβonyλομάδα γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο πρέπει να είναι η μεταφορά φορτίου (charge transfer) από την καρβonyλομάδα στην ένωση ΑΗ (αναγωγή της καρβonyλομάδας), πράγμα που ενισχύεται από το γεγονός ότι η έκταση του φαινομένου της μεταφοράς φορτίου είναι ανάλογη του δυναμικού αναγωγής της διεγερμένης κετόνης στην T_1 (E_{red}^*) και του δυναμικού ιονισμού της ένωσης ΑΗ



Το ενδιάμεσο που σχηματίζεται ονομάζεται **σύμπλοκο μεταφοράς φορτίου**. Το επόμενο στάδιο είναι η μεταφορά ενός Η από το ένα μέρος του συμπλόκου στο άλλο όπου προκύπτουν οι ανάλογες ελεύθερες ρίζες.

2.13 Φωτοϊονισμός.²⁶ Στην αέρια φάση τα μόρια ιονίζονται από φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από ~7 eV. Σε πολικούς διαλύτες ο φωτοϊονισμός λαμβάνει χώρα πιο εύκολα. Είναι δυνατό να επιτευχθεί με ενέργειες μικρότερες των 5-6 eV, (αντιστοιχεί σε φωτόνιο μήκους κύματος 250-200 nm) λόγω της σταθεροποίησης που παρέχει η ενέργεια επιδιалύτωσης στα ιοντικά παράγωγα που προκύπτουν. Ο φωτοϊονισμός μπορεί να διακριθεί σε δύο είδη. Το πρώτο είδος περιλαμβάνει μια διαμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου σαν αυτή που παρατηρείται σε ένα σύμπλοκο δότη-δέκτη όπου δέκτης είναι ο διαλύτης. Στο δεύτερο είδος ανήκει η ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου όπως στην περίπτωση του αμινοξέος τρυπτοφάνη. Ο φωτοϊονισμός της τρυπτοφάνης, της τυροσίνης και των απλούστερων μοντέλων τους του ινδολίου και της φαινόλης είναι από τις καλύτερα μελετημένες



περιπτώσεις εξαιτίας της βιολογικής τους σημασίας και ως φυσικά χρωμοφόρα με απορρόφηση στην περιοχή του UV.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για τον φωτοϊονισμό οργανικών μορίων είναι οι εξής:

1. Ο μονοφωτονικός, από μία υψηλή δονητική στάθμη (Franck-Condon) της απλής διεγερμένης κατάστασης, ή από την χαμηλότερη δονητική στάθμη (λόγω δονητικής κατάρρευσης) της απλής διεγερμένης κατάστασης.

2. Ο διφωτονικός²⁷, με το δεύτερο φωτόνιο να απορροφάται από την απλή ή τριπλή κατάσταση που προκύπτει από την διέγερση του μορίου με το πρώτο φωτόνιο (*μηχανισμός δύο βημάτων*). Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η χρήση φωτεινής ακτινοβολίας μεγάλης έντασης (MW cm^{-2} ή GW cm^{-2}) είτε η αύξηση του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης με την «παγίδευσή» της σε μήτρα (matrix) χαμηλής θερμοκρασίας.

Αξίζει να αναφερθεί και μια «εξωτική» πολυφωτονική πορεία διέγερσης μορίων. Η ταυτόχρονη απορρόφηση δύο ή περισσότερων φωτονίων από ένα μόριο (*μηχανισμός ενός βήματος*), χωρίς η συχνότητα εκτομπής της φωτεινής πηγής (laser) να αντιστοιχεί σε κάποια μετάβαση του χρωμοφόρου. Τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται με τη χρήση laser πολύ μεγάλης ισχύος (TW cm^{-2} για παλμούς ps και $\sim 10 \text{ GW cm}^{-2}$ για παλμούς ns)²⁸. Το ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι έντονο γιατί δίνει τη δυνατότητα να μελετηθούν ηλεκτρονιακές καταστάσεις που είναι «απαγορευμένες» για τη συνηθισμένη μονοφωτονική φασματοσκοπία.

ΠΑΛΜΙΚΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ LASER – ΠΑΛΜΙΚΗ ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ^{29,30,31}

2.14 **Εισαγωγή.** Η κλασική ηλεκτρονιακή 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. Ακόμα έχει ταιριάζει τη θεωρητική γνώση με τη πειραματική παρατήρηση ωθώντας έτσι ακόμα περισσότερο την θεωρία. Για ένα φωτοχημικό όμως τα όρια της



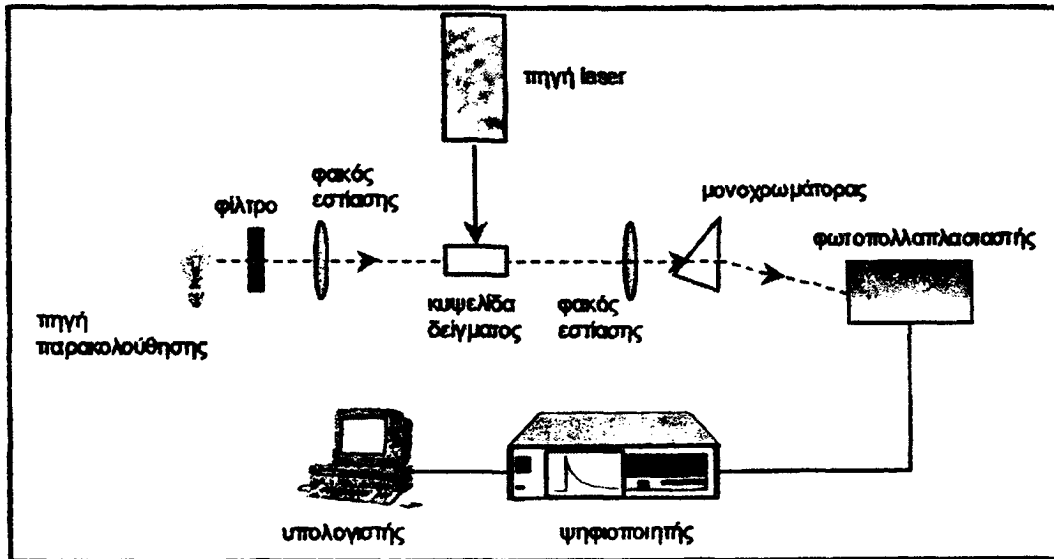
κλασικής ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας περιορίζονται από το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετά λαμβάνουν χώρα ταχύτατα, σε χρόνους χιλιάδες ή εκατομμύρια φορές μικρότερους από τα λίγα δευτερόλεπτα που απαιτούνται για τη λήψη ενός κλασικού φάσματος. (Για να δώσουμε μια χονδρική εικόνα, είναι σαν να προσπαθεί κάποιος να συλλάβει μια παράσταση χορού με μια φωτογραφική μηχανή.) Με τη χρησιμοποίηση «έξυπνων» πειραματικών τεχνικών το «μειονέκτημα» αυτό παρακάμπτεται σε πολλές περιπτώσεις, όμως μόνο με την ανάπτυξη φασματοσκοπικών μεθόδων χρονικής ανάλυσης (time resolved) έγινε εφικτή η απευθείας παρατήρηση των βραχύβιων ενδιάμεσων που ενδιαφέρουν τους φωτοχημικούς σε κλίμακα ms, μs (*Eigen, Porter, Norrish* βραβείο Nobel 1967), ns, ps και τελευταία fs (*Zewail*, βραβείο Nobel 1999).

2.15 Παλμική φωτόλυση. Η παλμική φωτόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '40 (*Norrish και Porter 1949*)³² και συνίσταται στην λήψη του φάσματος εκπομπής ή απορρόφησης των βραχύβιων ενδιάμεσων που προκύπτουν από μετά την ακτινοβόληση 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 ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία. Μια σημαντική απαίτηση της τεχνικής είναι ότι η πηγή ακτινοβολίας πρέπει να παράγει παλμούς χρονικής διάρκειας αρκετά μικρότερης από αυτή που έχει το προς εξέταση φαινόμενο. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες εκκένωσης με εύρος παλμού της τάξης των 2-3 ms και αργότερα της περιοχής των μικροδευτερολέπτων (10^{-6} s). Η μεγάλη πρόοδος όμως ήρθε με την εισαγωγή παλμικών laser στα τέλη της δεκαετίας του '60 (*Kosonocky 1965, Lindqvist 1966*). Το εύρος του παλμού κατέβηκε στην περιοχή των νανοδευτερολέπτων (10^{-9} s)³³ ενώ ο παλμός τους είναι μονοχρωματικός επιτρέποντας την διέγερση σε συγκεκριμένο μήκος κύματος που προκαλεί στο υπόστρωμα γνωστή διέγερση. Αργότερα η πρόοδος στην τεχνολογία των πηγών laser έβαλε την παλμική φωτόλυση laser στην «περιοχή» των πεκοδευτερολέπτων (10^{-12} s) και των φεμπτοδευτερολέπτων (10^{-15} s) προσφέροντάς τη δυνατότητα παρατήρησης της μεταβατικής κατάστασης και της διαδικασίας «διάσπασης» του χημικού δεσμού!³⁴

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 καταγραφέα:



Πηγή ακτινοβολίας laser. Η πηγή της ακτινοβολίας διέγερσης εκπέμπει μονοχρωματικούς παλμούς μικρής διάρκειας και με ενέργεια στην περιοχή των mJ. Στον πίνακα 3, που ακολουθεί, καταγράφονται οι βασικότερες πηγές laser που χρησιμοποιούνται για παλμική φασματοσκοπία.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά τυπικών πηγών laser

Laser	λ (nm)	πλάτος παλμού	τυπική ενέργεια παλμού
1) Eximer ArF	193	20 ns	20 mJ
2) Eximer KrF	248	20 ns	100 mJ
3) Eximer XeCl	308	20 ns	50 mJ
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 σκέδασης της ακτινοβολίας.

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 μπορεί και αυξάνει κατά 20 με 100 φορές για μερικά μιλιδευτερόλεπτα και έτσι η μέτρηση λαμβάνει χώρα με μεγάλη ένταση φωτός που εξασφαλίζει και ισχυρά σήματα. 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 επιλεγμένο 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.

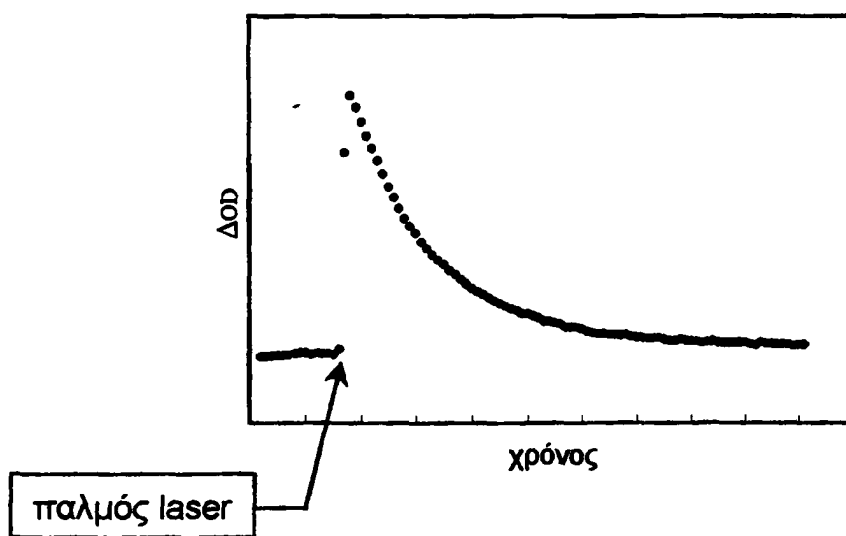
Ψηφιοποιητής Ο ψηφιοποιητής και η πηγή laser είναι τα δύο σημαντικότερα τμήματα μιας συσκευής παλμικής φωτόλυσης laser. Η αποστολή του είναι η μετατροπή του ηλεκτρικού αναλογικού σήματος σε ψηφιακό. Η ποιότητα του ψηφιοποιητή έχει μεγάλη επίδραση στην ποιότητα της μέτρησης.

Υπολογιστής καταγραφέας. Η πρόοδος των τελευταίων δεκαετιών πάνω στην ηλεκτρονική έχει σαν αποτέλεσμα οι απαιτήσεις υπολογιστικής ισχύς για την καταγραφή και επεξεργασία ενός φάσματος να ικανοποιούνται και από τυπικούς οικιακούς υπολογιστές. Το καθοριστικό λούπρον στον τομέα καταγραφής και επεξεργασίας είναι το λογισμικό που χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό.



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 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° ως προς τη δέσμη παρακολούθησης) που διεγείρει μόρια του δείγματος. Το αποτέλεσμα είναι να απορροφηθεί μέρος της δέσμης παρακολούθησης και να δημιουργηθεί μια μεταβολή την εξέλιξη της οποίας με το χρόνο καταγραφεί το σύστημα ανίχνευσης. Ακολούθως ο μονοχρωμάτορας οδηγείται σε άλλο μήκος κύματος όπου καταγράφει ξανά την μεταβολή της απορρόφησης με το χρόνο.

Η σύνθεση των «βημάτων» του μονοχρωμάτορα για την περιοχή που μας ενδιαφέρει δίνει το φάσμα του βραχύβιου ενδιαμέσου που μελετάται, ενώ κάθε ξεχωριστό «βήμα» αποτυπώνει την μεταβολή της συγκέντρωσής του ενδιαμέσου με το χρόνο, δηλαδή απευθείας την κινητική εξέλιξη του φαινομένου (δες σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11

Στο ψηφιοποιημένο σήμα παλμικής φωτόλυσης laser του σχήματος 2.11 φαίνεται καθαρά η περίοδος πριν τον παλμό (αριστερά) και αμέσως μετά τον παλμό η εμφάνιση του βραχύβιου ενδιαμέσου του οποίου η συγκέντρωση συνεχώς μειώνεται. Στο τέλος του σήματος η απορρόφηση είναι σχεδόν όση και πριν τον παλμό και το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Οι μονάδες στον κατακόρυφο άξονα είναι ΔOD δηλαδή μεταβολή της οπτικής



πυκνότητας. Η οπτική πυκνότητα προκύπτει από τη διαίρεση της απορρόφησης με το μήκος της κυψελίδας σε εκατοστά δηλαδή εκφράζει την απορρόφηση ανά εκατοστό.

Η μελέτη της κινητικής εξέλιξης των φωτοχημικών φαινομένων αποκαλύπτει διεργασίες που συνήθως ακολουθούν κινητική πρώτης ή και δεύτερης τάξης. Ο υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας μιας αντίδρασης πρώτης τάξης με βάση τα πειραματικά δεδομένα είναι εύκολος. Η χρονική εξέλιξη δίνεται από τον τύπο:

$$C = C_0 \exp(-k t)$$

όπου C η συγκέντρωση του αντιδρώντος, C_0 η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, k η σταθερά ταχύτητας και t ο χρόνος. Όπως είναι φανερό (από τη διαστατική ανάλυση) η k δεν εξαρτάται από τις μονάδες στις οποίες εκφράζεται η συγκέντρωση, έχει μάλιστα διαστάσεις αντίστροφου χρόνου.

Στις αντιδράσεις δεύτερης τάξης, του τύπου $A+A \rightarrow \Pi$, όταν δηλαδή υπάρχει ένα αντιδρών ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$$1/C = 1/C_0 + k t$$

όπως φαίνεται (ξανά από τη διαστατική ανάλυση) η τιμή της σταθεράς k εξαρτάται και από τις μονάδες στις οποίες εκφράζεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος. Η συγκέντρωση είναι δύσκολο να υπολογιστεί με ακρίβεια σε περιπτώσεις που εμφανίζονται βραχύβια ενδιάμεσα των οποίων ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης ϵ δεν είναι γνωστός.

Μεγαλύτερες δυσκολίες εμφανίζονται στην περίπτωση αντιδράσεων δεύτερης τάξης με δύο αντιδρώντα, της μορφής $A+B \rightarrow \Pi$. Τότε ισχύει η εξίσωση:

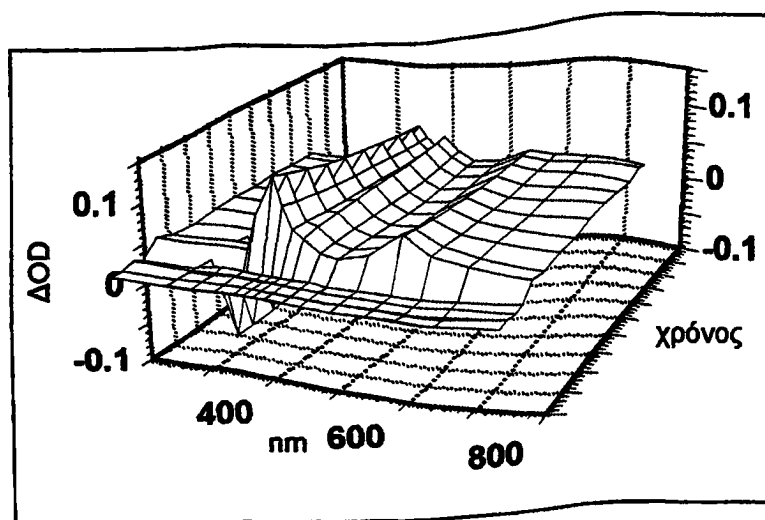
$$k t = 1/(C_A - C_B) \ln \{ C_A(C_B - C) / [(C_A - C)C_B] \}$$

όπου C_A και C_B είναι η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων και C η συγκέντρωση του προϊόντος. Μια συνηθισμένη τακτική για τον υπολογισμό της σταθεράς k είναι η χρήση πολύ μεγαλύτερων συγκεντρώσεων του ενός αντιδραστήριου. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε πως κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δεν αλλάζει η συγκέντρωση του αντιδραστήριου αυτού. Ο νόμος ταχύτητας γίνεται λοιπόν:

$$u = k \cdot A \cdot B \Rightarrow u = k' \cdot B$$

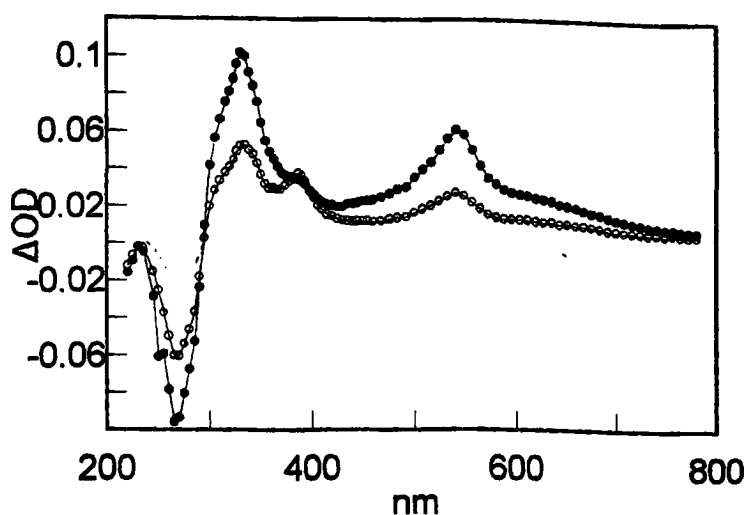
όπου $k' = k \cdot A$. Είναι προφανές πως σε αυτή τη μορφή μπορούμε να χειριστούμε την αντίδραση σα να ήταν πρώτης τάξης. Στην πραγματικότητα πρόκειται για μια αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης. Με αφετηρία την τιμή του k' μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά k .





Σχήμα 2.12

Στα σχήματα 2.12 και 2.11 παρουσιάζονται οι βασικότερες εφαρμογές της παλμικής φωτόλυσης laser: τρισδιάστατη φασματοσκοπία ενδιάμεσων και κινητική μελέτη φωτοχημικών φαινομένων. Συνήθως αντί της εντυπωσιακής αλλά λιγότερο λειτουργικής μορφής του σχήματος 2.12 χρησιμοποιούνται διδιάστατες παραστάσεις στις οποίες το φάσμα UV-Vis των ενδιάμεσων απεικονίζεται για διάφορες χρονικές στιγμές στο ίδιο διάγραμμα (δες σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13



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

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

Από την γραφική παράσταση $\ln(k_{exp}) = f(1/T)$ μπορεί να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης για φαινόμενα στα οποία ισχύει η εξίσωση 2.7. Ακόμα, τον κατάλληλο εξοπλισμό μπορούν να γίνουν πειράματα κινητικής με μεταβολή της πίεσης από όπου προκύπτουν ενδιαφέροντα θερμοδυναμικά μεγέθη.

2.16 Μέτρηση της φωτονιακής (κβαντικής) απόδοσης.^{31a} Η φωτονιακή απόδοση

μιας αντίδρασης είναι ο λόγος του συνόλου των moles του προϊόντος που σχηματίζεται προς το σύνολο των moles των φωτονίων που απορρόφησε η αρχική ένωση (δες παράγραφο 2.4). Για μια ένωση X με άγνωστη φωτονιακή απόδοση θα είναι:

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

Η συγκέντρωση (C_x) του προϊόντος υπολογίζεται από το νόμο του Beer ($A = \epsilon_x C_x d$), (όπου d , το πάχος της κυψελίδας). Τα φωτόνια που απορροφώνται I_{abs} μπορούν να υπολογιστούν από την απορρόφηση της αρχικής ένωσης $A_{αρχ}$ στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A_{αρχ} = \log(I_0/I)$, όπου I_0 τα φωτόνια που προσπίπτουν στην κυψελίδα και I τα φωτόνια που διέρχονται). Ο άμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης των φωτονίων είναι μία επίπονη εργασία που απαιτεί ειδικό εξοπλισμό. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιείται η μέθοδος μέτρησης των φωτονίων με ακτινόμετρο, δηλαδή η σύγκριση της αντίδρασης της ένωσης X με μια αντίδραση γνωστής φωτονιακής απόδοσης.

Το διάλυμα του ακτινόμετρου πρέπει να έχει την ίδια οπτική πυκνότητα με το διάλυμα της ένωσης που εξετάζεται ώστε να είναι ίση η ακτινοβολία που απορροφούν. Ένα παράδειγμα ακτινόμετρου το οποίο θα αναφερθεί στη συνέχεια είναι ο φωτοϊονισμός του ιωδιούχου καλίου KI. Το υδατικό διάλυμα KI ακτινοβολούμενο ιονίζεται ελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο (Το ηλεκτρόνιο απορροφά^{31b} στα 650 nm με συντελεστή μοριακής απορρόφησης $\epsilon_{e-(aq)} = 1,64 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

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



$$\Phi_x = \frac{C_x}{I_{abs}} = \frac{OD_x}{I_{abs} \cdot \epsilon_x} \quad (2.8)$$

όπου $C_x = OD_x / \epsilon_x$ η συγκέντρωση του προϊόντος της αντίδρασης όπως δίνεται από το νόμο του Beer και I_{abs} η συγκέντρωση των φωτονίων που απορροφήθηκαν. Αν σαν ακτινόμετρο ληφθεί ο φωτοϊονισμός του ΚΙ σε υδατικό διάλυμα θα ισχύει επίσης

$$\Phi_{e^-} = \frac{C_{e^-}}{I_{abs}} = \frac{OD_{e^-}}{I_{abs} \cdot \epsilon_{e^-}} \quad (2.9)$$

όπου C_{e^-} η συγκέντρωση του e^- που παράγεται κατά την ακτινοβολήση. Αν το πείραμα του ακτινόμετρου έχει γίνει με παρόμοιες συνθήκες με το πείραμα της ένωσης X τότε θα έχει απορροφηθεί ίσος αριθμός φωτονίων. Έτσι με διαίρεση κατά μέλη των (2.8) και (2.9) απαλείφεται η ποσότητα I_{abs} και προκύπτει :

$$\Phi_x = \frac{OD_x \cdot \epsilon_{e^-}}{OD_{e^-} \cdot \epsilon_x} \cdot \Phi_{e^-} \quad (2.10)$$

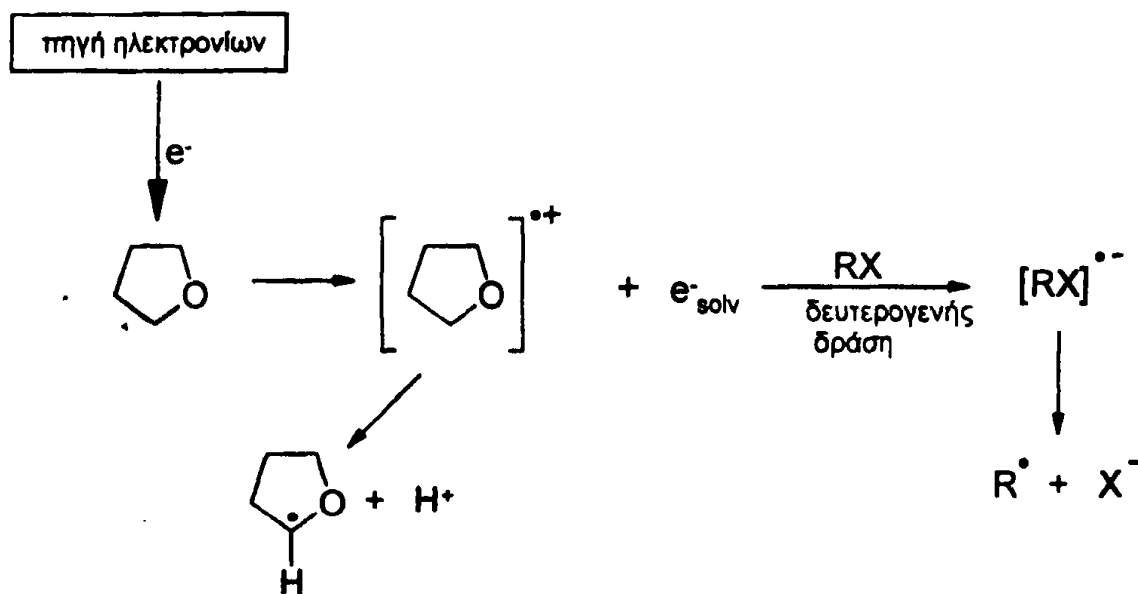
Σε μια παραλλαγή της κλασικής μεθόδου αποδεικνύεται ότι οι OD_x και OD_{e^-} μπορούν να αντικατασταθούν για μεγαλύτερη ακρίβεια αντίστοιχα από τις κλίσεις (m) των παραστάσεων $OD = m \cdot (Dosis)$, όπου η δόση (Dosis) είναι η ισχύς της ακτινοβολίας laser σε αυθαίρετες μονάδες. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται ακριβώς κάτω από τις ίδιες συνθήκες για το άγνωστο δείγμα και το ακτινόμετρο. Συγκεκριμένα πρέπει να έχουν την ίδια οπτική πυκνότητα στο μήκος κύματος της ακτινοβολήσης, την ίδια κυψελίδα και την ίδια περιοχή ισχύος της ακτινοβολίας laser. Έτσι η εξίσωση (2.10) γίνεται

$$\Phi_x = \frac{m_x \cdot \epsilon_{e^-}}{m_{e^-} \cdot \epsilon_x} \cdot \Phi_{e^-} \quad (2.11)$$



Έτσι υπολογίζοντας την κλίση m_x (της μεταβολής του OD του προϊόντος με την αύξηση της ισχύος του laser) για την υπό εξέταση αντίδραση και για μια ακόμη αντίδραση με γνωστή φωτονιακή απόδοση, όπως ο φωτοϊονισμός του KI από την οποία προκύπτει η τιμή του $m_{e^{-}(aq)}$ ^{31γ} υπολογίζεται η φωτονιακή απόδοση της υπό μελέτη αντίδρασης.

2.17 Παλμική ραδιόλυση (pulse radiolysis)³⁵ Η παλμική ραδιόλυση είναι μια τεχνική που αναπτύχθηκε μια δεκαετία αργότερα από την παλμική φωτόλυση. Παρουσιάζει ομοιότητες με την παλμική φωτόλυση. Η «διεγείρουσα δράση» προέρχεται από μια ακτίνα ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και μικρής χρονικής διάρκειας η οποία προσπίπτει στο δείγμα προκαλώντας χημικές διεργασίες των οποίων η χρονική εξέλιξη παρακολουθείται με φασματοσκοπικές μεθόδους. Η πηγή του παλμού είναι συνήθως γραμμικοί επιταχυντές η επιταχυντές Van de Graffs. Τα φυσικά μεγέθη που ενδιαφέρουν είναι: το πλάτος του παλμού (η διάρκειά του), η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια (σε MeV), και η «δόση» δηλαδή η ποσότητα των ηλεκτρονίων ανά παλμό. Τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι πρωτογενή και δευτερογενή. Για παράδειγμα με την ακτινοβολήση ενός διαλύματος THF τα «θερμά» ηλεκτρόνια αντιδρούν με τον διαλύτη αποσπώντας ένα ηλεκτρόνιο (πρωτογενής δράση).



Το ηλεκτρόνιο που προκύπτει από τον ιονισμό του διαλύτη (στο σχήμα ο διαλύτης είναι THF) δεν έχει μεγάλη κινητική ενέργεια, είναι «ψυχρό», είναι όμως ισχυρό αναγωγικό μέσο



και μπορεί να προκαλέσει δευτερογενή φαινόμενα όπως την παραγωγή μιας ανιονικής ρίζας ($RX^{\cdot-}$) στην περίπτωση που το RX είναι ένα αλκυλοαλογονίδιο.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.^{36,8α,37,38}

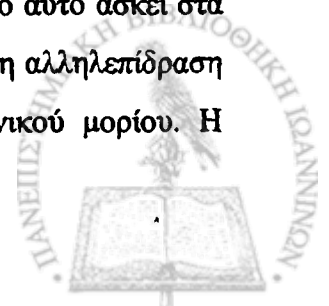
2.18 Διαμοριακή μεταφορά ενέργειας. Η διαμοριακή μεταφορά ενέργειας είναι το φαινόμενο που ευθύνεται για την απόσβεση μιας διεγερμένης κατάστασης ή την ευαισθητοποίηση ενός χρωμοφόρου συστήματος όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η μεταφορά ενέργειας από ένα μόριο-δότη D^* (donor) που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση σε ένα άλλο δέκτης A (acceptor) που βρίσκεται στη βασική ακολουθεί βασικά τρεις μηχανισμούς.

α) Μεταφορά ενέργειας με συντονισμό. Συμβαίνει όταν το φάσμα απορρόφησης του δέκτη A επικαλύπτει το φάσμα εκπομπής του δότη D^* . Το φαινόμενο είναι ανάλογο με τον κλασσικό συντονισμό ανάμεσα σε δύο μηχανικούς ταλαντωτές και δεν απαιτεί την φυσική επαφή μεταξύ των μορίων, απαιτεί όμως διατήρηση της κατάστασης spin των A και D πριν και μετά τη μεταφορά ενέργειας.

β) Μηχανισμός ανταλλαγής (exchange mechanism). Η ενέργεια μεταφέρεται κατά τη μοριακή σύγκρουση των μορίων D^* και A με ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των τροχιακών και διέπεται από τον κανόνα επιλογής του Wigner (Wigner selection rule).

γ) Μηχανισμός με εκπομπή-απορρόφηση ακτινοβολίας^{8α} (trivial). “Radiative mechanism”. Ενώ οι δύο πρώτοι μηχανισμοί χαρακτηρίζονται σαν μη ακτινοβολούσες (non-radiative) πορείες, υπάρχει και ένας τρίτος μηχανισμός όπου το μόριο A διεγείρεται απορροφώντας την ακτινοβολία που εκπέμπει το μόριο D^* κατά την αποδιέγερσή του με φωσφορισμό ή φθορισμό. Η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από το αντίστροφο του τετραγώνου της απόστασης (r^{-2}) δότη, δέκτη. Το σημαντικότερο παράδειγμα αυτού του μηχανισμού είναι η εκπομπή ακτινοβολίας από τον ήλιο και η απορρόφηση της από τη γη.

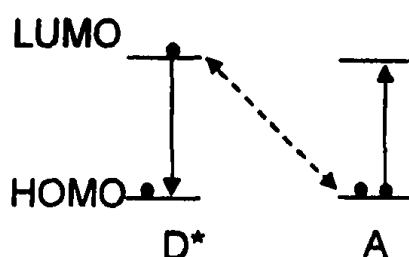
α) Περιγραφή μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας με συντονισμό.^{8α} Ένα διεγερμένο μόριο, λόγω της κίνησης του διεγερμένου ηλεκτρονίου του, δημιουργεί γύρω του ηλεκτρικό πεδίο ανάλογο με αυτό που δημιουργεί ένα ταλαντούμενο δίπολο. Το πεδίο αυτό ασκεί στα ηλεκτρόνια γειτονικών μορίων ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Αυτή η αλληλεπίδραση μέσω δυνάμεων Coulomb είναι υπεύθυνη για τη διέγερση ενός γειτονικού μορίου. Η



διέγερση με αυτό το μηχανισμό παρουσιάζει ανάλογιες με την διέγερση που συμβαίνει κατά την απορρόφηση φωτονίου:

Στην περίπτωση του δίπολου η σύζευξη συμβαίνει μεταξύ του ηλεκτρονίου του A και του ταλαντούμενου ηλεκτρονίου του D* και για να είναι δυνατός ο συντονισμός θα πρέπει $\Delta E(D^*-D) = \Delta E(A-A^*)$. Στην περίπτωση του φωτονίου ο συντονισμός συμβαίνει μεταξύ του ηλεκτρονίου του A και του ταλαντούμενου ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας.

Ο μηχανισμός αυτός είναι στην ουσία αλληλεπίδραση μεταξύ δύο διπόλων (induced dipole mechanism). Η σχηματική παράσταση του φαίνεται στο σχήμα 2.14



Σχήμα 2.14. Η διακεκομμένη γραμμή παριστά την αλληλεπίδραση λόγω δυνάμεων Coulomb και οι συνεχείς τις κινήσεις των ηλεκτρονίων κατά τη μεταφορά ενέργειας.

Η ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας με το μηχανισμό δίνεται από την παρακάτω σχέση (Förster theory)

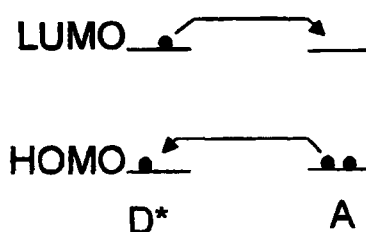
$$k_{ET} = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R^6} J(\epsilon_A) \quad 2.13$$

όπου: k σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες του πειράματος μέτρησης της ταχύτητας, κ σταθερά που εξαρτάται από τη διεύθυνση των διπόλων στο χώρο (για τυχαία διεύθυνση το $\kappa^2=2/3$), k_D^0 η σταθερά ταχύτητας αποδιέγερσης της κατάστασης D* μέσω ακτινοβόλησης, R η απόσταση μεταξύ A και D. Το J είναι ολοκλήρωμα που εξαρτάται από την επικάλυψη των φασμάτων εκπομπής του D* και απορρόφησης του A.

Από την παραπάνω σχέση έχει υπολογιστεί ότι ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης διπόλων έχει μια σημαντική ταχύτητα, είναι δηλαδή υπολογίσιμος για απόσταση μεταξύ των μορίων μέχρι και 30 Å.



β) Περιγραφή μηχανισμού ανταλλαγής (exchange mechanism). Όταν τα δύο μόρια D^* και A έρθουν σε επαφή κατά την επικάλυψη των ηλεκτρονιακών τους νεφών είναι δυνατό να συμβεί σύγχρονη ή και σε δύο στάδια ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα το διεγερμένο ηλεκτρόνιο από το ημικατελημμένο SOMO τροχιακό του δότη D^* να "μεταπηδήσει" στο αντίστοιχο κενό LUMO τροχιακό του δέκτη A και συγχρόνως ηλεκτρόνιο από το HOMO τροχιακό του A να μεταπηδήσει στο αντίστοιχο τροχιακό του D^* (δες σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15

Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μπορεί να συμβεί σε δύο στάδια αν η μεταφορά ηλεκτρονίου από το HOMO του A στο D^* είναι λιγότερο ευνοϊκή από την πρώτη μεταφορά. Τότε παρατηρείται η διαμεσολάβηση στο μηχανισμό, ζεύγους ιονικών ριζών (μιας ανιονικής $D^{\cdot-}$ και μιας κατιονικής $A^{\cdot+}$) ή ενός δεσμού μεταξύ των μορίων με τη μορφή δίριζας $D^{\cdot-}A^{\cdot+}$ ή με διαχωρισμό φορτίων (ισοηλεκτρικό ενδιάμεσο, zwitterion D^+A^-). Το ενδιάμεσο που σχηματίζεται έχει τη μορφή συμπλόκου και ονομάζεται διεγερμένο σύμπλοκο **exiplex** (excited complex).

Η ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας με αυτό το μηχανισμό δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Dexter theory):

$$k_{ET(\text{exchange})} = K \cdot J \cdot \exp(-2R/L) \quad (2.14)$$

όπου

K σταθερά για την ειδική αλληλεπίδραση των τροχιακών.

J το ολοκλήρωμα της επικάλυψης των φασμάτων εκπομπής D^* και απορρόφησης A (spectral overlap integral) χωρίς την συμμετοχή του συντελεστή ϵ του A .

R η απόσταση σε σχέση με την ακτίνα *Van der Waals* L .



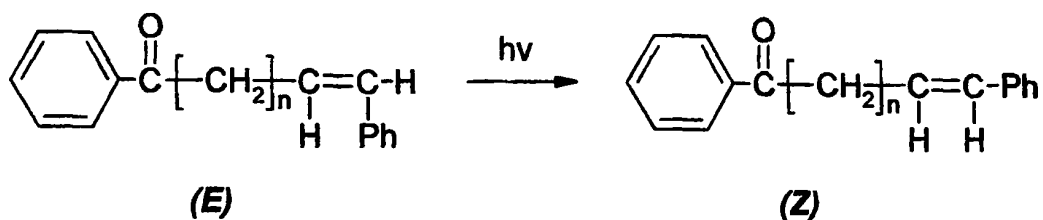
Η ταχύτητα $k_{ET(exchange)}$ είναι $10^{13} s^{-1}$ όταν τα D^* και A είναι σε επαφή και φτάνει σε $10^9 s^{-1}$ όταν η απόσταση είναι $R=5 \text{ \AA}$ ή $10^4 s^{-1}$ για $R=10 \text{ \AA}$.

Το γενικό συμπέρασμα που βγαίνει από την σύγκριση των δύο μηχανισμών είναι ότι ο μηχανισμός ανταλλαγής (exchange resonance interaction) είναι υπολογίσιμος όταν τα μόρια είναι σε απόσταση μικρότερη από 5-10 Å και δεν εξαρτάται από το χρόνο ζωής του D^* ή την απορροφητικότητα του A (ϵ_A), ενώ ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης διπόλων (coulombic interaction) είναι υπολογίσιμος σε απόσταση μέχρι και 30 Å και εξαρτάται από το χρόνο ζωής του D^* και την απορροφητικότητα του A (ϵ_A).

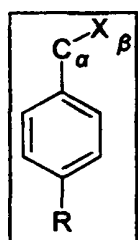
Μεταφορά ενέργειας και θερμοχημεία της πορείας. Η μεταφορά ενέργειας από ένα διεγερμένο χρωμοφόρο D^* σε ένα άλλο A είναι επιτρεπτή όταν η πορεία είναι γενικά εξώθερμη ανεξάρτητα με το μηχανισμό. Για να είναι εξώθερμη μια πορεία μεταφοράς ενέργειας θα πρέπει η ενέργεια που χρειάζεται για τη διέγερση του A να είναι μικρότερη από την ενέργεια του διεγερμένου μορίου D^* . Μια ενδόθερμη πορεία είναι μη ευνοϊκή ακόμη και αν τηρούνται όλοι οι υπόλοιποι όροι που προαναφέρθηκαν. Υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Arrhenius ότι για κάθε 1,4 kcal/mol πιο ενδόθερμη αντίδραση, η ταχύτητα μεταφοράς ενέργειας μειώνεται κατά 10 φορές. Η ταχύτητα μιας εξώθερμης πορείας μεταφοράς ενέργειας είναι ανάλογη με το πόσο εξώθερμη είναι αυτή.

2.19 Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας. Η ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω του σημαντικού ρόλου του φαινομένου σε πολυχρωμοφορικά συστήματα που απαντώνται στη φύση² και χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία.^{2b,3,4} Προϋποθέτει την ύπαρξη μιας χρωμοφόρου ομάδας η οποία απορροφά την ακτινοβολία διεγερόμενη (αντένα) και μιας δεύτερης που δεν απορροφά άμεσα ακτινοβολία αλλά δέχεται την ενέργεια από την αντένα μέσω ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας. Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας είναι στην ουσία ενδομοριακή εναισθητοποίηση ενός χρωμοφόρου. Το ρόλο της δεύτερης ομάδας-δέκτη μπορεί να παίξει οποιοσδήποτε δεσμός στο μόριο που δεν συνδέεται συζυγικά με το χρωμοφόρο σύστημα. Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι η ισομερίωση ενός αλκενίου που ο διπλός δεσμός του ενεργοποιείται από μια καρβονυλομάδα.³⁷



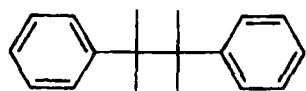
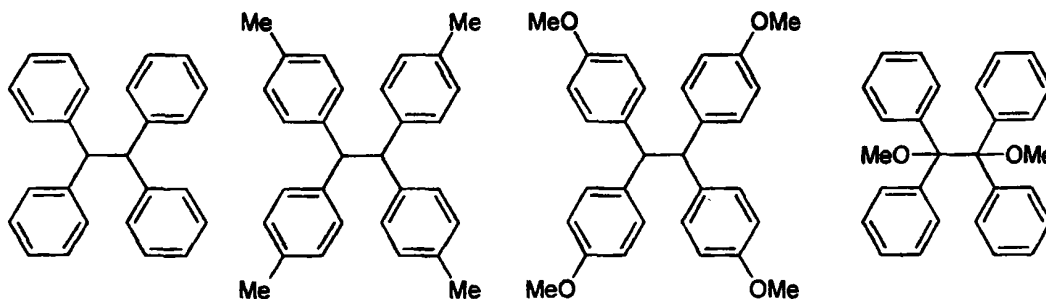


Το E ισομερές με ακτινοβολία σε $\lambda \geq 280$ nm όπου απορροφά μόνο η κετόνη ((π, π^*)¹ διεγερση της καρβonyλομάδας) μετατρέπεται σε μίγμα και των δύο ισομερών μορφών E και Z. Η ισομερίωση προέρχεται από την τριπλή κατάσταση (π, π^*)³ της ολεφίνης που προήλθε από ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας από την καρβonyλομάδα.



Ιδιαίτερο ενδιαφέρον μεταξύ των περιπτώσεων ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας παρουσιάζει αυτή που οδηγεί σε διάσπαση δεσμού που δεν ανήκει στη χρωμοφόρα ομάδα. Ο δεσμός σε θέση α - β ως προς φαινύλιο είναι ένα χρήσιμο μοντέλο εξαιτίας της σταθεροποίησης που προσφέρει σε ριζικά και ιοντικά ενδιάμεσα ο βενζυλικός άνθρακας.

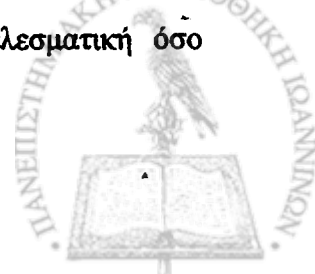
Οι *Steenken* και *Faria* ασχολήθηκαν με την σειρά υποκατεστημένων 1,1,2,2-τετραφαΐλυλοαιθανίων³⁹ που ακολουθεί καθώς και με το μόριο του 2,3-διμέθυλο-2,3-διφαινυλοβουτανίου.⁴⁰ Η διάσπαση του κεντρικού δεσμού διαπιστώνεται ότι γίνεται με δύο τρόπους: α) μονοφωτονικά και β) διφωτονικά μέσω ιονισμού της ένωσης και μεσολάβησης της κατιοντικής της ρίζας.



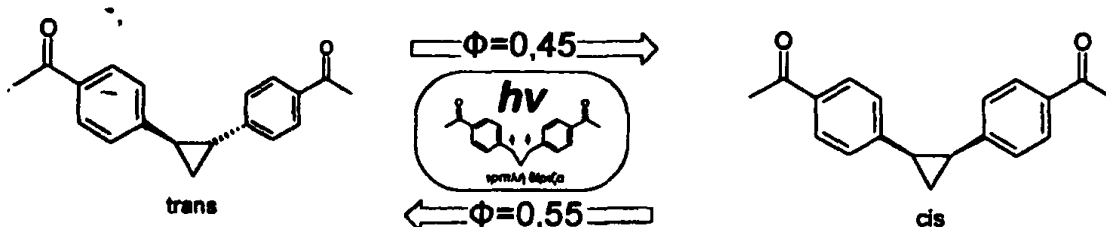
Έχει υπολογιστεί πως ο ιονισμός αρωματικών μορίων προκαλεί εξασθένηση του σ δεσμού μεταξύ των C_α - C_β ως και 20 kcal/mol^{39,41-43}. Ακολουθεί ταχύτατη διάσπαση του δεσμού και

σχηματισμός μιας ρίζας και ενός κατιόντος (διαχωρισμός spin και φορτίου).

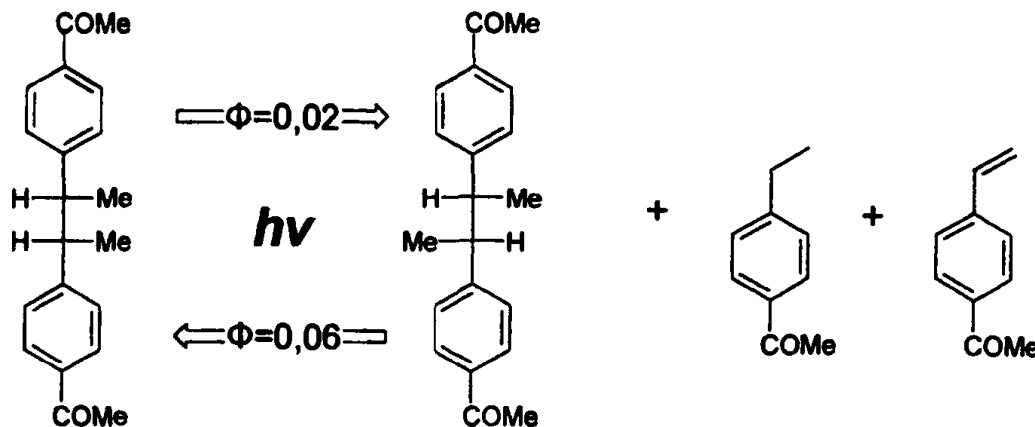
Τα συστήματα που φέρουν το χρωμοφόρο της ακετοφαινόνης έχουν μελετηθεί από τον Μίζυνο και συνεργάτες.⁴⁴ Η φωτοδιάσπαση είναι τόσο πιο αποτελεσματική όσο



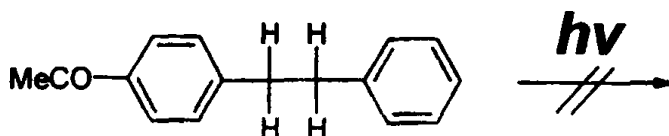
μεγαλύτερη είναι η στεreoχημική φόρτιση του δεσμού C-C. Αφετηρία της είναι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Στην περίπτωση του παραγώγου του κυκλοπροπανίου^{44a,δ} η διάσπαση είναι τόσο γρήγορη που η παρουσία οξυγόνου (κλασικού αποδιεγέρτη της τριπλής) δεν επιφέρει μεταβολή στην φωτονιακή απόδοση της cis-trans ισομερίωσης:



Η μελέτη του meso και του dl-2,3 δις(4-ακέτυλοφαίνυλο)βουτανίου δείχνει σαφή μείωση στην αποτελεσματικότητα της ισομερίωσης ($\Phi=0,02$ και $\Phi=0,06$)^{44β} που συνοδεύει την μείωση στην στεreoχημική παρεμπόδιση στο μόριο.



Σε συμφωνία με τα παραπάνω ο Mizuno αναφέρει πως η ακτινοβόληση του 1-(4-ακέτυλοφαίνυλο)-2-φαίνυλο αιθανίου δεν προκαλεί την φωτοδιάσπασή του.



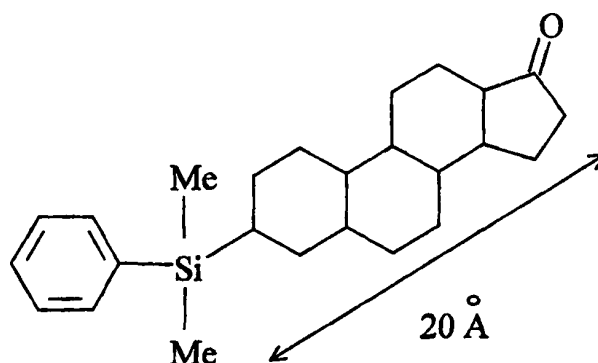
Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπιδράσεων στο χώρο (through space interaction).⁴⁵ Η μεταφορά ενέργειας μεταξύ δύο χρωμοφώρων ενός μορίου μπορεί να



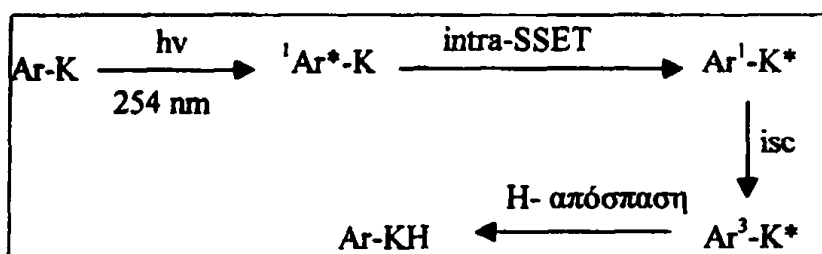
γίνει μέσω των μηχανισμών που αναφέρθηκαν στην διαμοριακή μεταφορά, το μηχανισμό αλληλεπίδρασης δίπολων και το μηχανισμό ανταλλαγής. Οι προϋποθέσεις που τέθηκαν πριν για την απόσταση ισχύουν και εδώ.

Ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας διαμέσου αλληλεπίδρασης των σ δεσμών του μορίου (through bond interaction). Η μεταφορά ενέργειας μεταξύ δύο τριπλών καταστάσεων των D^* και A είναι απαγορευμένη, δεν ευνοείται με μηχανισμό αλληλεπίδρασης διπλών, λόγω του πολύ μικρού συντελεστή ϵ της τριπλής κατάστασης του A . Επίσης ο μηχανισμός ανταλλαγής δικαιολογεί μεταφορά ενέργειας μέχρι και 10 \AA . Ωστόσο υπάρχουν παραδείγματα αποτελεσματικής ενδομοριακής μεταφοράς ενέργειας όπου τα δύο χρωμοφόρα συστήματα βρίσκονται σε απόσταση πολύ μεγαλύτερη από 10 \AA . Η ανάγκη ερμηνείας τέτοιου είδους μεταφοράς ενέργειας είχε σαν αποτέλεσμα την αναγνώριση ενός ακόμη μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας που φαίνεται ότι τον κύριο ρόλο παίζουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σ δεσμών που χωρίζουν τα δύο χρωμοφόρα (through bond interaction). Όσο αφορά το μηχανισμό πιθανότατα πρόκειται για μια σειρά από συνεχείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών ή γενικά κοντινών σ δεσμών.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η μεταφορά ενέργειας μεταξύ χρωμοφόρων που χωρίζονται με άκαμπτο σκελετό ατόμων $C (sp^3)$ ώστε να είναι αδύνατη η προσέγγιση των τροχιακών τους είτε απ' ευθείας είτε με κάποια διαμόρφωση στο χώρο και να είναι σταθερή η απόσταση των αλληλεπιδρώντων χρωμοφόρων. Παρατηρήθηκε ότι και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας και ευαισθητοποίηση του ενός χρωμοφόρου με ακτινοβολήση του δεύτερου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η φωτοχημεία του παρακάτω στεροειδούς.⁴⁶



Η ακτινοβολήση με $\lambda=266$ nm έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση (π,π^*)¹ του χρωμοφόρου της φαινυλοδιμεθυλοσιλυλομάδας (PhMe₂Si) και στη συνέχεια την ευαισθητοποίηση της καρβονυλομάδας (K) στην (π,π^*)³ με ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μέσω (π,π^*)³ κατάστασης (intermolecular singlet/singlet energy transfer, intra-SSET).



Η διέγερση της καρβονυλομάδας διαπιστώνεται από το ότι το προϊόν της ακτινοβολήσης είναι ο σχηματισμός της αντίστοιχης αλκοόλης με απόσπαση υδρογόνου από το διαλύτη. Η μεταφορά ενέργειας εδώ θεωρείται ότι γίνεται μέσω διαδοχικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σ δεσμών (TBI, **through bond interaction**) του άκαμπτου σκελετού. Το μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι αντιστρόφως ανάλογο με το σύνολο των δεσμών που μεσολαβούν. Ανάλογα παραδείγματα μεταφοράς ενέργειας μεταξύ απομακρυσμένων χρωμοφόρων έχουν αναφερθεί τελευταία στη βιβλιογραφία⁴⁷ είτε με απ' ευθείας μεταφορά ενέργειας, είτε με μεταφορά ηλεκτρονίου διαμέσου αλληλεπίδρασης σ δεσμών και είναι υπό μελέτη ο ρόλος που παίζει η απόσταση μεταξύ των δύο χρωμοφόρων καθώς και οι παράγοντες που διέπουν το μηχανισμό της έμμεσης διέγερσης (ευαισθητοποίησης) ενός χρωμοφόρου.

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



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ESR⁴⁸

2.20 Εισαγωγή. Η φασματοσκοπία ESR βασίζεται στην διέγερση των spin μονήρων ηλεκτρονίων, που βρίσκονται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο. Για το λόγο αυτό το ESR είναι η πλέον αυθεντική φασματοσκοπία μελέτης ελευθέρων ριζών.

Το ηλεκτρόνιο είναι γνωστό ότι περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του έχοντας αυτοστροφορμή (spin) $\mathbf{p}_s = \mathbf{m}_s \cdot \mathbf{h}/2\pi$ με το \mathbf{m}_s (κβαντικός αριθμός spin) να έχει τιμές +1/2 και -1/2. Η αυτοστροφορμή (spin) προσφέρει στο ηλεκτρόνιο μαγνητική ροπή της οποίας η συνιστώσα ως προς τον άξονα Z, μ_e^z , παίρνει δύο τιμές που αντιστοιχούν στις τιμές του κβαντικού αριθμού σύμφωνα με τη σχέση

$$\mu_e^z = m_s \cdot g_e \cdot \beta_e \quad (m_s = +1/2, -1/2)$$

όπου β_e η μαγνητόνη του Bohr ($e \cdot h/4\pi \cdot m \cdot c$) και g_e ένας καθαρός αριθμός που ονομάζεται παράγοντας Lande και εκφράζει τη σύζευξη μεταξύ spin και στροφορμή λόγω περιστροφής.

Παρουσία μαγνητικού πεδίου δημιουργούνται δύο ενεργειακά επίπεδα (φαινόμενο Zeeman) για τα ηλεκτρόνια που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό \mathbf{m}_s και την ένταση του πεδίου \mathbf{H} .

$$E = \mu_e^z H, \quad E_1 = -1/2 g_e \beta_e H, \quad E_2 = +1/2 g_e \beta_e H, \quad \Delta E = g_e \beta_e H$$

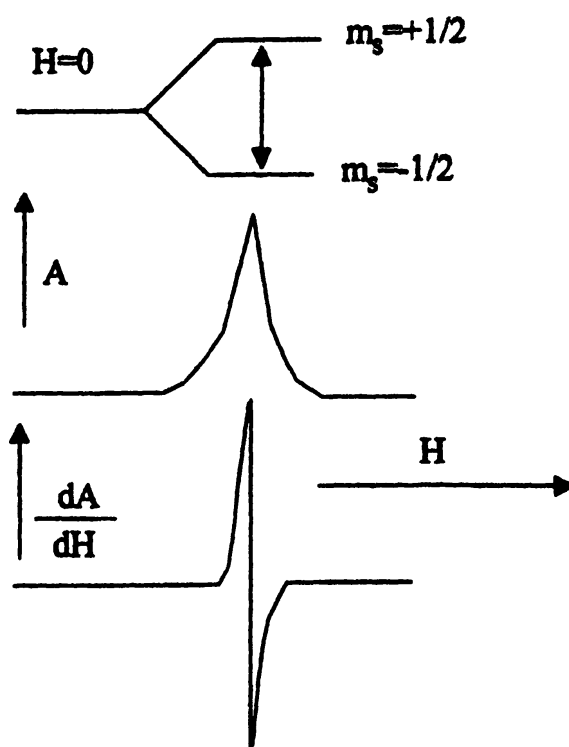
Όταν το σύστημα εκτεθεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την κατάλληλη συχνότητα συντονισμού, λαμβάνουν χώρα μεταβάσεις από το ένα ενεργειακό επίπεδο στο άλλο και η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με την διαφορά ενέργειας των επιπέδων.

$$h\nu = g_e \beta_e H$$

Για να επιτευχθεί η συχνότητα συντονισμού ειδικά στην φασματοσκοπία ESR μεταβάλλεται το πεδίο \mathbf{H} διατηρώντας τη συχνότητα σταθερή. Γενικά χρησιμοποιούνται



μικροκύματα με συχνότητα 9500 MHz, σε πεδίο 3400 G όταν το g_e είναι περίπου 2. Το σήμα καταγράφεται σαν συνάρτηση της πρώτης παραγώγου της απορρόφησης ως προς την ένταση του πεδίου, dA/dH .



Η φασματοσκοπία ESR παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της υπέρλεπτης υφής των φασματικών γραμμών. Η υπέρλεπτη υφή είναι αποτέλεσμα της σύζευξης της ηλεκτρονικής αυτοστροφορμής (spin) με την αυτοστροφορμή (spin) γειτονικών πυρήνων. Η αυτοπεριστροφή του πρωτονίου δημιουργεί ασθενές μαγνητικό πεδίο το οποίο επιδρά στο ηλεκτρόνιο κυρίως. Το ολικό μαγνητικό πεδίο είναι τότε

$$H_{ολ} = H + \alpha \cdot m_I$$

όπου α : η σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης (hyperfine coupling constant),

m_I : ο κβαντικός αριθμός του πρωτονίου ($m_I = +1/2, -1/2$)

Αντικαθιστώντας τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό, το ολικό πεδίο θα έχει δύο τιμές :

$$H_{ολ} = H + 1/2 \cdot \alpha \text{ για } m_I = +1/2$$

$$H_{ολ} = H - 1/2 \cdot \alpha \text{ για } m_I = -1/2$$



Τα μισά μόρια μιας ένωσης έχουν πρωτόνια με $m_I = +1/2$ και θα συντονίζονται με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου όταν $h\nu = g_e \beta_e (H + 1/2a)$ και τα άλλα μισά με $m_I = -1/2$ και θα συντονίζονται όταν $h\nu = g_e \beta_e (H - 1/2a)$. Έτσι αντί μιας φασματικής γραμμής εμφανίζονται δύο, που θα διαχωρίζονται από μαγνητικό πεδίο μεγέθους a (σε Gauss) σε ίσες αποστάσεις από το κέντρο που είναι η αρχική συχνότητα συντονισμού. Έτσι μια φασματική γραμμή εμφανίζει πολλαπλότητα ανάλογη με τον αριθμό των πυρήνων που συζεύγνυται με το ηλεκτρόνιο, που στις οργανικές ενώσεις είναι κυρίως πυρήνες ^1H ($m_I = \pm 1/2$), ^{14}N ($m_I = \pm 1$) και ^{13}C ($m_I = \pm 1/2$).

Τα φάσματα ESR χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση ελευθέρων ριζών (μπορούν να ανιχνεύσουν μια ρίζα σε συγκέντρωση ακόμη και της τάξεως 10^{-9} M). Επίσης με βάση τις σταθερές σύζευξης a_H συχνά είναι δυνατή και η ταυτοποίηση μιας ρίζας με ανάλυση της δομής της.



3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

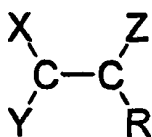
Σύμφωνα με τους στόχους της διατριβής που αναπτύχθηκαν πιο πάνω, (Εισαγωγή 1^ο κεφάλαιο) το πρώτο βήμα ήταν η σύνθεση καταλλήλων οργανικών ενώσεων. Έτσι στο πρώτο μέρος περιγράφεται η σύνθεση των ενώσεων 1x-10x που μελετήθηκαν στη συνέχεια φωτοχημικά. Από αυτές οι 1x-7x συντέθηκαν για πρώτη φορά και η σύνθεσή τους περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Σχεδιασμός της σύνθεσης των ενώσεων

Για την εισαγωγή του καρβονυλικού χρωμοφόρου (PhCO) πάνω στο αρυλικό υπόστρωμα που αποτελεί το σκελετό του μορίου επιλέχτηκε η πλέον κλασική μέθοδος που είναι η ακυλίωση **Friedel Crafts**.⁴⁹ Ο αρωματικός δακτύλιος είναι, όπως απαιτείται, αρκετά «ενεργός» για να δεχτεί το είδος αυτό της ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η μεθοδολογία του Wittig⁵⁰, στην εργασία του οποίου το αρωματικό υπόστρωμα παίζει ταυτόχρονα και το ρόλο του διαλύτη, ενώ οι ενώσεις που παρασκεύασε παρουσιάζουν μεγάλες αναλογίες με τα επιθυμητά προϊόντα. Επίσης λήφθηκε υπόψη η ανάλυση της



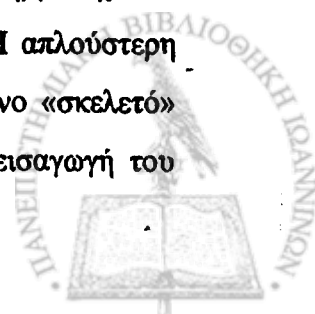
αντίδρασης **Friedel Crafts** στο διδακτορικό του *Β.Γεωργακίλα*⁵¹, κυρίως σε ότι αφορά τον διαλύτη, τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και τα προβλήματα από την συμπύκνωση *Scholl*. Έτσι συντέθηκε μια σειρά ενώσεων στις οποίες εξασφαλίστηκε ο σχηματισμός ενός δεσμού C_α-C_β, γειτονικού σε μια χρωμοφόρο ομάδα. Η διαφοροποίηση στη θέση, την ταυτότητα και τον αριθμό των υποκαταστατών δίνει στον δεσμό C_α-C_β μεταβαλλόμενη ισχύ και στο μόριο που προκύπτει ξεχωριστές φωτοχημικές ιδιότητες. Τα υποκατεστημένα αιθάνια που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1:



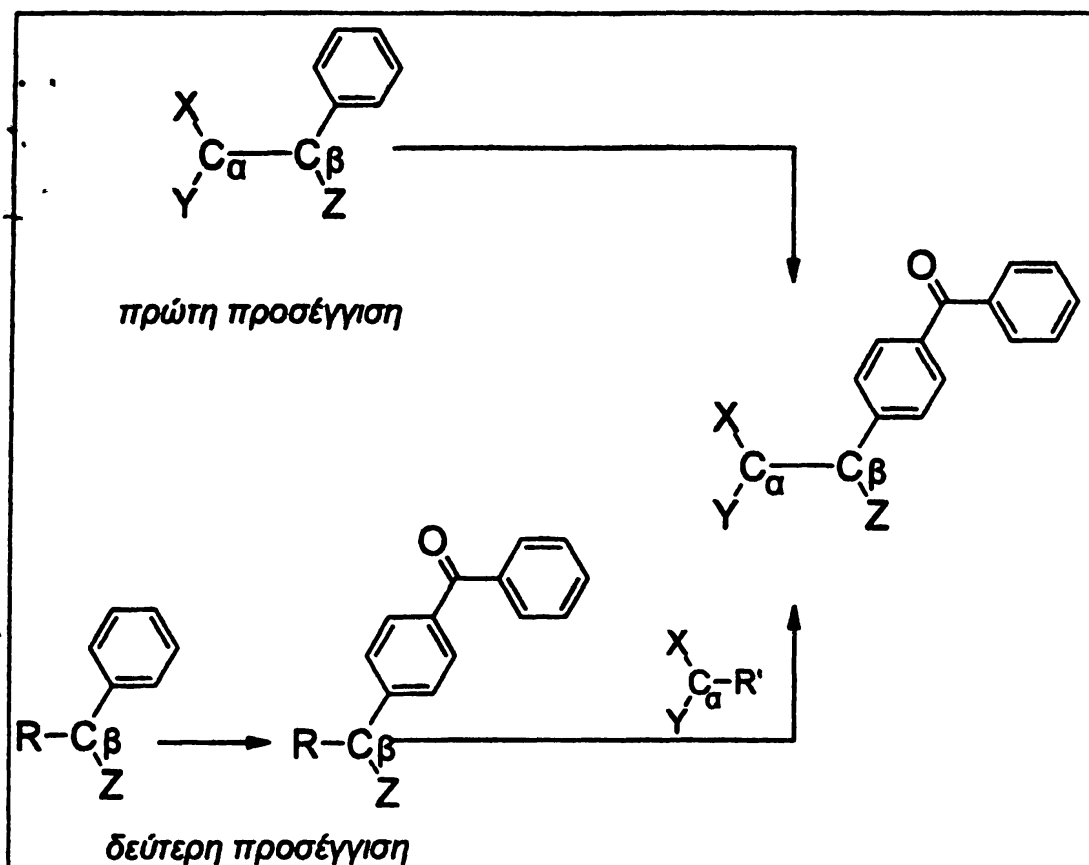
ένωση	X	Y	Z	R
3x	BP	Ph	Ph	BP
4x	BP	BP	BP	BP
5x	BP	Ph	Ph	Ph
6x	BP	BP	Ph	Ph
7x	BP	Me	BP	Me
8x	BP	H	BP	H

Πίνακας 3.1. Το **BP** συμβολίζει τον υποκαταστάτη 4-βενζοϋλοφαίνυλο

Σε πολυαρυλικά υποστρώματα η συμπύκνωση των φαινυλικών δακτυλίων (αντίδραση *Scholl*)⁵² δυσχεραίνει την απομόνωση των επιθυμητών προϊόντων. Ανάλογα με το υπόστρωμα και τις συνθήκες η αντίδραση *Scholl* μπορεί να παρεμποδίσει πλήρως την εισαγωγή του καρβονυλικού χρωμοφόρου ή να έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ενώσεων διαφορετικών από τις επιθυμητές (δες και αντίδραση 3.1 παρακάτω). Όπως αποδείχτηκε το κύριο συνθετικό δίλημμα έχει να κάνει με το στάδιο στο οποίο το χρωμοφόρο εισάγεται στο μόριο. Η απλούστερη λύση είναι η εισαγωγή του χρωμοφόρου πάνω στον ήδη σχηματισμένο «σκελετό» που περιλαμβάνει τον «ευπαθή» δεσμό C-C. Η άλλη λύση είναι η εισαγωγή του

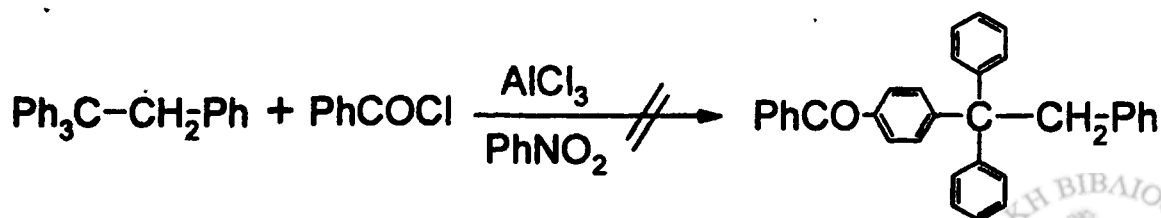


χρωμοφόρου αρχικά σε ένα τμήμα του μορίου και η δημιουργία του δεσμού C-C στη συνέχεια. Οι γενικές συνθετικές πορείες απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 3.1).



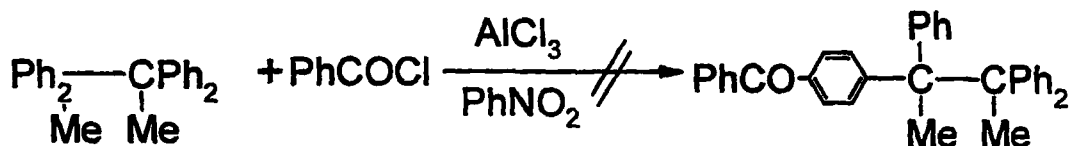
Σχήμα 3.1

Στις ενώσεις στις οποίες οι κεντρικοί άνθρακες συνδέονται με παραπάνω από ένα φαινύλιο η πρώτη προσέγγιση δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Κάτω από δραστικές συνθήκες (θέρμανση και μεγάλη συγκέντρωση καταλύτη $AlCl_3$) σχηματίστηκε ένα πλήθος από προϊόντα, τα οποία ήταν ουσιαστικά αδιάλυτα σε κάθε διαλύτη και πιθανώς ήταν το αποτέλεσμα εκτεταμένης συμπύκνωσης των αρωματικών δακτυλίων (δες τις αντιδράσεις 3.1 και 3.2):



Αντίδραση 3.1





Αντίδραση 3.2

Με τη χρήση πιο ήπιων συνθηκών διαπιστώθηκε πως όταν υπήρχαν απομονώσιμα προϊόντα αυτά ήταν προϊόντα συμπύκνωσης (πχ αντίδραση 3.3) ή μετάθεσης (πχ αντίδραση 3.4):



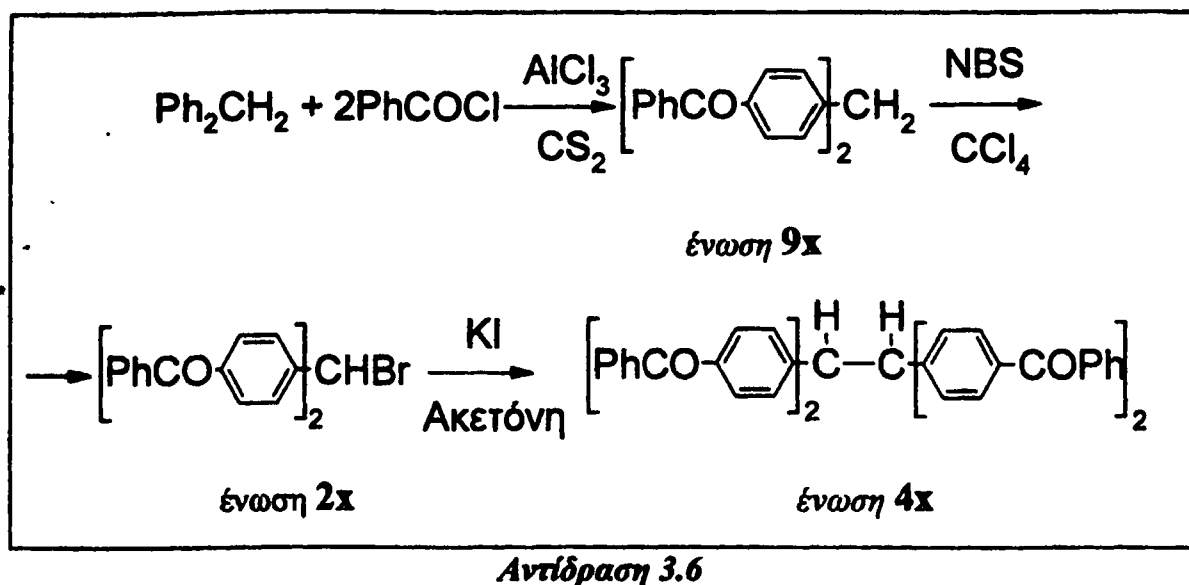
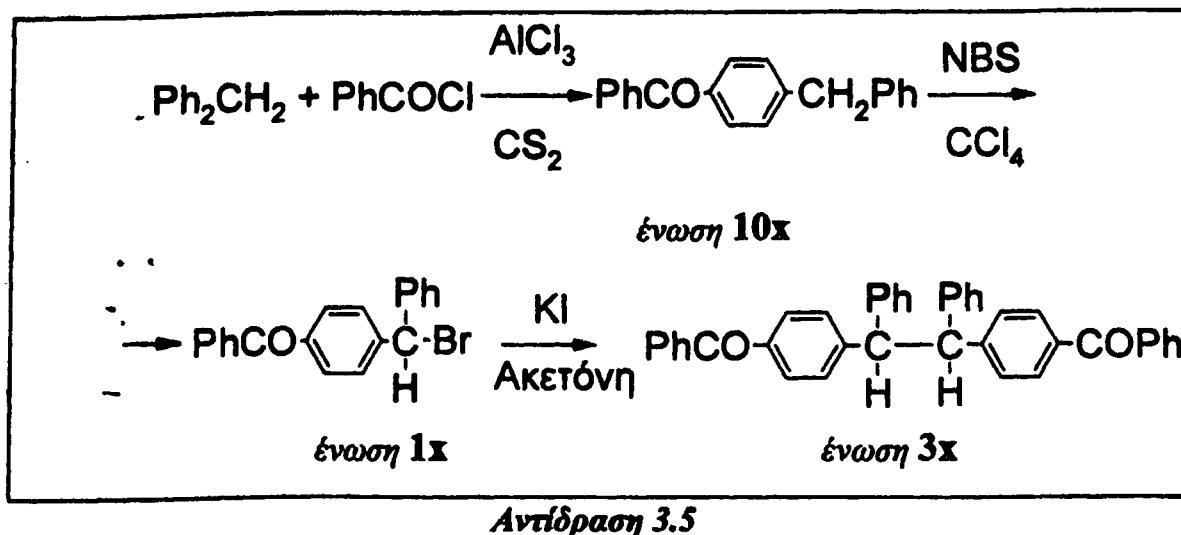
Αντίδραση 3.3



Αντίδραση 3.4

Ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως αυτά των αντιδράσεων 3.1-4 είχαν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της συνθετικής πορείας και την εισαγωγή του χρωμοφόρου σε πρώτο στάδιο, ενώ ο ευπαθής δεσμός C_α-C_β σχηματίζεται αργότερα σύμφωνα με την δεύτερη προσέγγιση του σχήματος 3.1.

Συγκεκριμένα, οι ενώσεις 3x και 4x προκύπτουν από το διφαινυλομεθάνιο στο οποίο προστίθενται μια και δύο βενζοϋλομάδες αντίστοιχα μέσω μιας αντίδρασης *Friedel Crafts*.^{49,50} Ακολουθεί βρωμίωση των ενώσεων 10x και 9x σύμφωνα με τη μέθοδο των *Wittig* και *Felletchin*⁵³ με την χρήση N-βρωμοηλεκτριμιδίου προς τα αντίστοιχα βρωμίδια 1x και 2x (δες κεφάλαιο 4 συνθέσεις 1s και 2s). Τέλος τα βρωμίδια διμερίζονται με τη χρήση ιωδιούχου καλίου σε ακετόνη (αντίδραση *Finkelstein*)⁵⁴ (δες κεφάλαιο 4 συνθέσεις 3s και 4s). Οι συνθετικές πορείες που ακολουθούνται παρατίθενται στις αντιδράσεις 3.5 και 3.6:

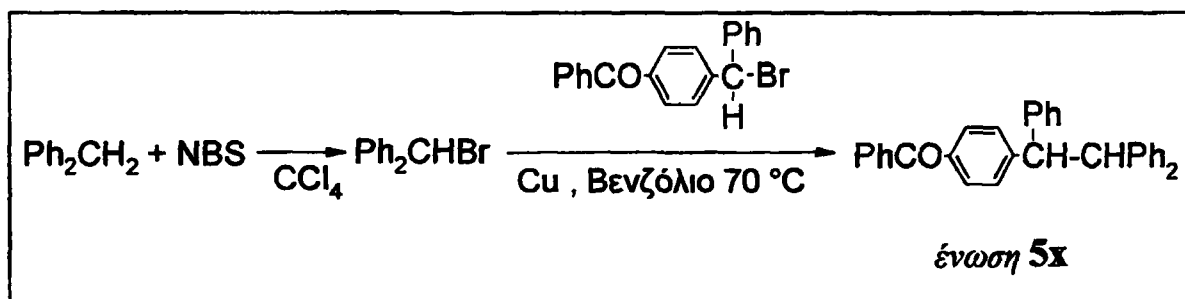


Για την παρασκευή των ενώσεων 5x και 6x χρησιμοποιήθηκε μεθοδολογία ανάλογη με αυτή για τις 3x και 4x. Όμως στο τελικό στάδιο του διμερισμού δεν ήταν δυνατή η χρήση της αντίδρασης *Finkelstein* διότι κάθε βρωμίδιο αντέδρασε μόνο με ένα όμοιό του. Οι ενώσεις 5x και 6x απαιτούν τη σύνδεση δύο διαφορετικών μονομερών. Η διαφορά στην δραστηριότητα των βρωμιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στους «σταυρωτούς» αυτούς διμερισμούς δεν επέτρεψε τον σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων. Παρατηρήθηκε αντί αυτού η εκλεκτική αντίδραση κάθε βρωμιδίου με τον εαυτό του:



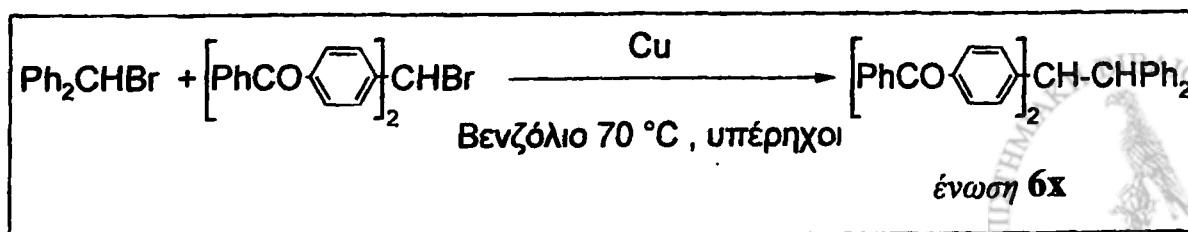
Η θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση της ακετόνης ως διαλύτη (σ.ζ. 56 °C) δεν είναι αρκετή για τον κινητικό έλεγχο της αντίδρασης και έτσι η θερμοδυναμική «αποφασίζου» την διαδοχική παραγωγή των «αμιγών» διμερών. Αν και τα δύο βρωμίδια έχουν την απαραίτητη δραστηριότητα και συμμετέχουν στην αντίδραση, η ταχύτητα με την οποία συμβαίνει αυτό είναι πολύ διαφορετική για το καθένα. Έτσι, το πιο δραστικό εξαντλείται γρήγορα, ενώ το άλλο αντιδρά πολύ πιο αργά.

Το πρόβλημα αυτό ξεπερνιέται με την αλλαγή του τρόπου σύζευξης, ώστε να ξεπεραστεί το εμπόδιο της εκλεκτικότητας των αντιδραστηρίων. Χρησιμοποιείται η μέθοδος της αναγωγικής απαλογόνωσης από χαλκό (μέθοδος **Gomberg**)⁵⁵ (δες κεφάλαιο 4, σύνθεση 5s) που εικονίζεται στην αντίδραση 3.7.



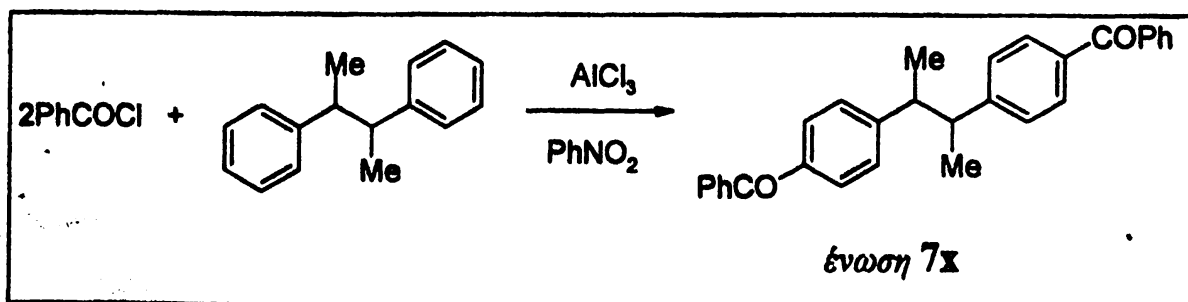
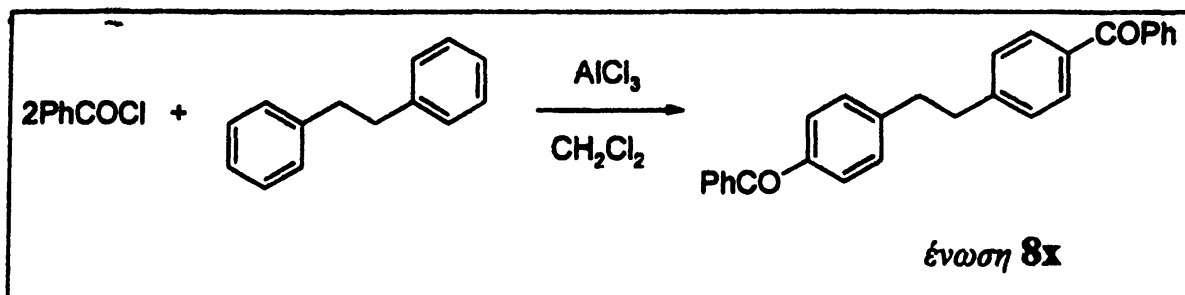
Αντίδραση 3.7

Στην περίπτωση της **6x** (δες κεφάλαιο 4, σύνθεση 6s) ήταν απαραίτητη η εκτέλεση της αντίδρασης σε λουτρό υπερήχων κάτι που φαίνεται και στην αντίδραση 3.8. Η χρήση του ήταν αναγκαία για να ξεπεραστεί η ακόμα μεγαλύτερη διαφορά δραστηριότητας που έχουν τα αντιδρώντα βρωμίδια, η οποία (όπως και στην περίπτωση της **5x** με την αντίδραση *Finkelstein*) οδηγούσε σε ανεπιθύμητους διμερισμούς των ομοίων βρωμιδίων. Οι υπέρηχοι προσφέρουν τοπική υπερθέρμανση του διαλύματος⁵⁶ και διευκολύνουν την ακόμα δυσκολότερη σύζευξη που απαιτεί η σύνθεση της **6x**



Αντίδραση 3.8

Οι ενώσεις 1,2 διφαιτυλοαιθάνιο και 2,3 διφαιτυλοβουτάνιο που είναι οι πρόδρομες ενώσεις των 7x και 8x έχουν από ένα φαινύλιο σε κάθε άνθρακα του κεντρικού δεσμού κι έτσι είναι εφικτή η σύνθεση ακολουθώντας την πρώτη προσέγγιση που περιγράφεται στο σχήμα 3.1 (δες σύνθεση 7s)⁵⁰.



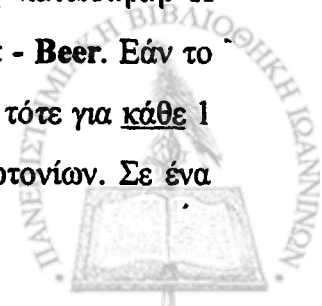
3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ένα πείραμα φωτοχημείας σχεδιάζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο αφορά την ακτινοβόληση των αντιδρώντων και το δεύτερο την αντίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων. Ουσιαστικά, η ίδια μεθοδολογία εφαρμόζεται και στις «συνήθεις» θερμικές αντιδράσεις μόνο που στη φωτοχημεία η ενέργεια προσφέρεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (η οποία τυπικά μπορεί να θεωρηθεί και ως αντιδραστήριο).

Η προετοιμασία του πρώτου μέρους του πειράματος περιλαμβάνει μια σειρά από βήματα:

- Το πρώτο είναι η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους/ορατού της ένωσης που μελετάμε, ώστε να εξασφαλιστεί ότι η αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια είναι δυνατή (κανόνας **Grotthus - Draper**). Βασιζόμενοι στις περιοχές του φάσματος στις οποίες υπάρχει απορρόφηση φωτός μπορούμε να επιλέξουμε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται (να έχει δηλαδή διεγείρουσα δράση) καθώς και το είδος της διέγερσης που θέλουμε να επιτύχουμε.
- Το δεύτερο βήμα απαιτεί την επιλογή του διαλύτη (αν υπάρχει) ο οποίος θα πρέπει να επιτρέπει την διέλευση του φωτός. Ο διαλύτης θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες γιατί τα ενδιάμεσα που προκύπτουν από τις φωτοχημικές πορείες είναι ιδιαίτερα δραστικά και η συμπεριφορά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον τους.
- Σαν τρίτο βήμα μπορούμε να θεωρήσουμε την ρύθμιση παραγόντων όπως τη σύσταση της ατμόσφαιρας (των αερίων) στην οποία γίνεται το πείραμα. Ενδέχεται να απαιτείται η χρήση αδρανούς αερίου γιατί το οξυγόνο της ατμόσφαιρας είναι μια πολύ ενεργή ένωση. Επίσης, η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση καθορίζει φαινόμενα κινητικής φύσης.

Ακόμα η συγκέντρωση της ένωσής μας πρέπει να είναι η κατάλληλη. Η απορρόφηση σε αραιά διαλύματα δίνεται από το νόμο των **Lambert - Beer**. Εάν το διάλυμα που χρησιμοποιούμε έχει οπτική πυκνότητα 1 ($OD=A/cm$), τότε για κάθε 1 cm διαδρομής που διανύει το φως θα απορροφάται το 90% των φωτονίων. Σε ένα

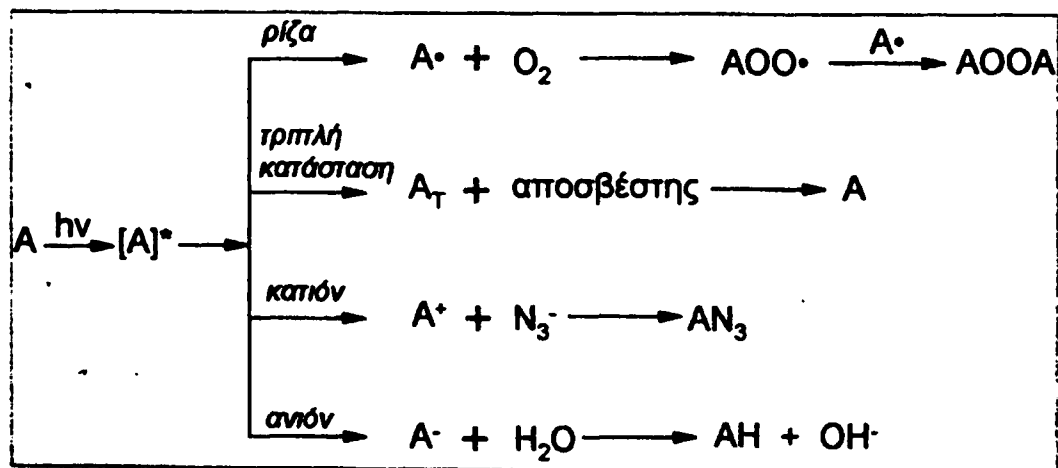


πολύ πυκνό διάλυμα ($OD \gg 1$) ουσιαστικά όλο το φως απορροφάται από ένα λεπτό στρώμα διαλύματος. Σε αυτό το στρώμα δημιουργούνται μεγάλες συγκεντρώσεις διεγερμένων μορίων, (με συνέπεια να ευνοούνται και οι αντιδράσεις μεταξύ τους) γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά συμπεράσματα.

Το δεύτερο μέρος του πειράματος, η ανίχνευση και ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων γίνεται με τις κλασικές μεθόδους της χημείας προσαρμοσμένες στην ιδιαίτερη φύση των φωτοχημικών φαινομένων.

Τα τελικά προϊόντα ανιχνεύονται με τις συνηθισμένες αναλυτικές τεχνικές όπως χρωματογραφία ή φασματοσκοπικές μεθόδους που περιλαμβάνουν τα NMR, IR, UV και φασματομετρία μαζών. Στην περίπτωση που παράγεται κάποια ρίζα τότε αυτή μπορεί να ανιχνευτεί με φασματοσκοπία ESR (δες και θεωρητικό μέρος, παράγραφο 2.20). Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ρίζα να είναι αρκετά σταθερή ώστε να μην αντιδρά ταχύτερα από όσο παράγεται, δηλαδή, να υπάρχει μια ικανή στατική συγκέντρωση της ρίζας (steady state).

Τα ενδιάμεσα προϊόντα έχουν συνήθως χρόνο ζωής και δραστηριότητα που δεν επιτρέπουν την τυπική αναλυτική διαδικασία. Ο απλούστερος από πλευράς απαιτήσεων τρόπος ανίχνευσής τους είναι μέσω της παγίδευσής τους με κάποιο κατάλληλο αντιδραστήριο ανάλογα με το αν θέλουμε να προσδιορίσουμε ένα ανιόν, ένα κατιόν, μία ρίζα κτλ. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται τα πιο συνηθισμένα ενδιάμεσα καθώς και μερικά από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια παγίδευσης-ανίχνευσης:



- Για παράδειγμα, είναι γνωστή η αντίδραση των ελευθέρων ριζών με οξυγόνο ή με άλλους παγιδευτές ριζών (spin trappers). Τα υπεροξειδία που παράγονται μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν.
- Η παρουσία της τριπλής κατάστασης μίας ένωσης μπορεί να εντοπιστεί από την ταχύτητα (καθορίζεται από την ταχύτητα διάχυσης στον συγκεκριμένο διαλύτη) αντίδραση της με οξυγόνο ή κάποιο άλλο αποσβέστη όπως διένια ή φερροκένιο.
- Τα κατιόντα αντιδρούν με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως το αζίδιο N_3^- . Ακόμα, οι διαλύτες που είναι πολικοί σταθεροποιούν (λόγω επιδιαλύτωσης) το φορτίο των ιόντων. Η χρήση απολικών διαλυτών, αντίθετα, μπορεί να παρεμποδίσει την παραγωγή ιοντικών ενδιάμεσων.
- Τα ανιόντα μπορούν να δεχτούν ένα πρωτόνιο και να δράσουν σαν βάσεις. Ακόμα, ισχύουν και για αυτά οι παρατηρήσεις που έγιναν για την επίδραση του διαλύτη στα κατιόντα.

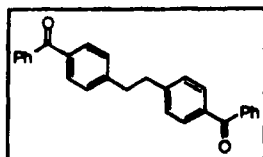
Επίσης, τα ενδιάμεσα μπορούν να παγιδευτούν σε κάποιο περιβάλλον που δεν επιτρέπει την προσέγγιση τους σε μόρια με τα οποία μπορούν να αντιδράσουν. Τέτοια είναι τα στερεά (υαλώδη) διαλύματα χαμηλής θερμοκρασίας (matrix). Δες επίσης τα πειράματα με χρήση αδαμαντανίου στο πειραματικό μέρος (esr6-8).

Η άμεση παρατήρηση των ενδιάμεσων μπορεί να γίνει με ταχείες ή υπερταχείες φασματοσκοπικές μεθόδους που καταγράφουν πολύ γρήγορα την συγκέντρωσή τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πέρα από την απλή ανίχνευση της παρουσίας των «φευγαλέων» ενδιάμεσων να παρατηρείται και η κινητική εξέλιξη των φαινομένων. Τέτοιες είναι η ανίχνευση με UV/Vis, IR, ESR, η μέθοδος CIDNP, και άλλες. Ειδική αναφορά αξίζει να γίνει στη μέθοδο της παλμικής φωτόλυσης (δες και σχετικό τμήμα του κεφαλαίου 2). Η παλμική φωτόλυση laser αποτελεί πλέον τη βασικότερη τεχνική για την ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων μιας φωτοχημικής αντίδρασης. Η ευαισθησία της, η μεγάλη διακριτική ικανότητα, η πληθώρα των περιπτώσεων στις οποίες εφαρμόζεται και η τυποποίηση της την καθιστούν πανίσχυρο εργαλείο για κάθε φωτοχημικό.

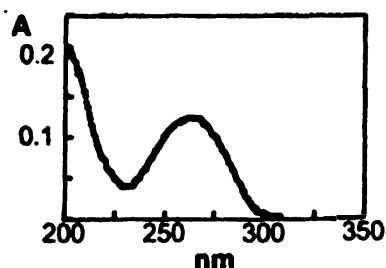
Με βάση τις πειραματικές αρχές που διατυπώθηκαν παραπάνω αναλύεται στη συνέχεια και η φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων που εξυπηρετούν τους σκοπούς αυτής της διατριβής.



3.3 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 8x



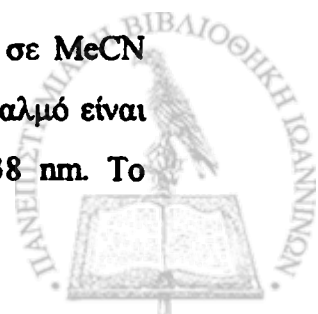
Το φάσμα απορρόφησης UV. Η ένωση 8x απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία



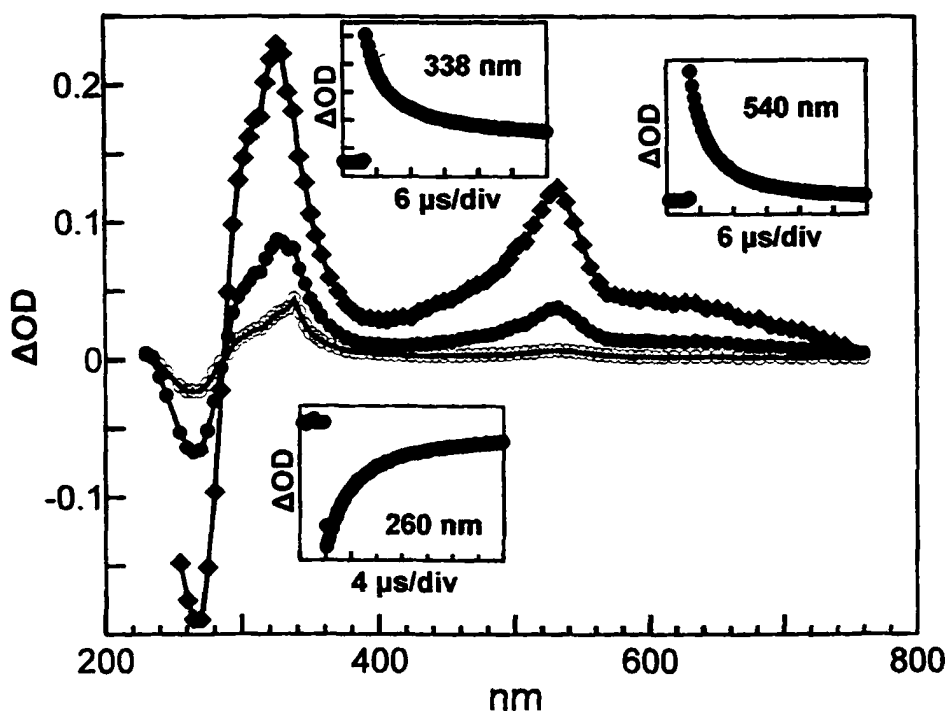
απορρόφησης με μέγιστο στα 264 nm σε MeCN (263 nm σε iPrOH). Η απορρόφηση αυτή προέρχεται από την διέγερση στην $S_2(\pi, \pi^*)$. Το φάσμα της ένωσης (όπως και τα φάσματα UV όλων των ενώσεων που μελετούνται) έχει αναλογία στις θέσεις και τις εντάσεις των απορροφήσεων με αυτό της

βενζοφαινόνης. Η υποκατάσταση του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης με αλειφατικούς άνθρακες δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την ενέργεια των καταστάσεων $S_1(\pi, \pi^*)$ και $S_2(\pi, \pi^*)$.^{18,19} Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ στα 264 nm έχει τιμή $35600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, είναι δηλαδή σχεδόν διπλάσιος από αυτόν της βενζοφαινόνης ($17000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στο μέγιστό της (250,6 nm). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη δύο ομάδων ανάλογων της βενζοφαινόνης σε κάθε μόριο της 8x. Η ομοιότητα στο φάσμα σε συνδυασμό με την «προσθετικότητα» στις απορροφήσεις αποδεικνύουν ότι δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο χρωμοφόρων στη βασική κατάσταση του μορίου. Η τιμή του ϵ είναι ενδεικτική επιτρεπτής διέγερσης όπως αναμένεται να είναι η $S_0 \rightarrow S_2$. Στην περιοχή των 350 nm αναμένεται η ύπαρξη της ταινίας απορρόφησης που αντιστοιχεί στην διέγερση $S_0 \rightarrow S_1(\pi, \pi^*)$. Η απορρόφηση αυτή είναι απαγορευμένη και σε αναλογία με τη βενζοφαινόνη περιμένουμε να έχει ϵ 100 φορές μικρότερο από αυτό της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_2$. Η περιορισμένη διαλυτότητα των ενώσεων που μελετάμε δεν επιτρέπει την παρασκευή διαλυμάτων με συγκέντρωση αρκετή για να καταγραφεί η διέγερση της 8x στην S_1 .

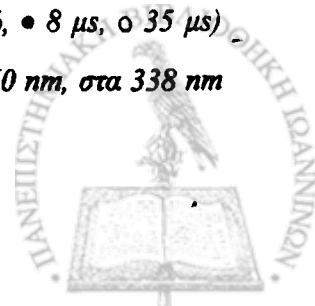
Παλμική φωτόλυση laser. Η παλμική φωτόλυση laser (248 nm) της 8x σε MeCN υπό αργό δίνει το φάσμα του σχήματος 3.2 (δες πείραμα 7p). Μετά τον παλμό είναι φανερό η παρουσία απορρόφησης με μέγιστα στα 330 nm και στα 538 nm. Το



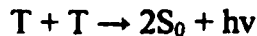
φερροκένιο, που είναι ένας χαρακτηριστικός αποσβέστης τριπλών (ενέργεια τριπλής 40,5 kcal/mol)⁵⁷, αντιδρά μαζί της με $k=9,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (δες πείραμα 12q). Η αναλογία των υψών στα μέγιστα είναι κοντά σε αυτή της τριπλής της βενζοφαινόνης δηλαδή περίπου 2/1 (δες παράγραφο 4.3.11). Η τριπλή κατάσταση μειώνεται (καταστρέφεται) με κινητική δεύτερης τάξης. Μετράται, λοιπόν, μια προσεγγιστική σταθερά ψευδοπρώτης τάξης $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Με κινητική δεύτερης τάξης ($k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) επανέρχεται και η αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 270 nm. Το ελάχιστο αυτό οφείλεται στην διέγερση της μητρικής ένωσης που απορροφά στην περιοχή αυτή, (δες και το φάσμα UV της 8x) έτσι ώστε μετά τον παλμό του laser να περνά περισσότερο φως από ότι πριν, δίνοντας την εντύπωση πως υπάρχει εκπομπή φωτός. Η διαφορά των 6 nm μεταξύ του μεγίστου του UV και του ελαχίστου της παλμικής φωτόλυσης μπορεί να εξηγηθεί από την ταυτόχρονη απορρόφηση και της τριπλής στην περιοχή των 280-300 nm (μπορούμε να το υποθέσουμε από την απότομη μείωση της απορρόφησής της) με συνέπεια να μετατοπίζεται το ελάχιστο στα 270 nm.



Σχήμα 3.2 Το φάσμα απορρόφησης των προϊόντων της παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 8x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, • 8 μs, ο 35 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα: η μεταβολή της απορρόφησης στα 260 nm, στα 338 nm και στα 540 nm.

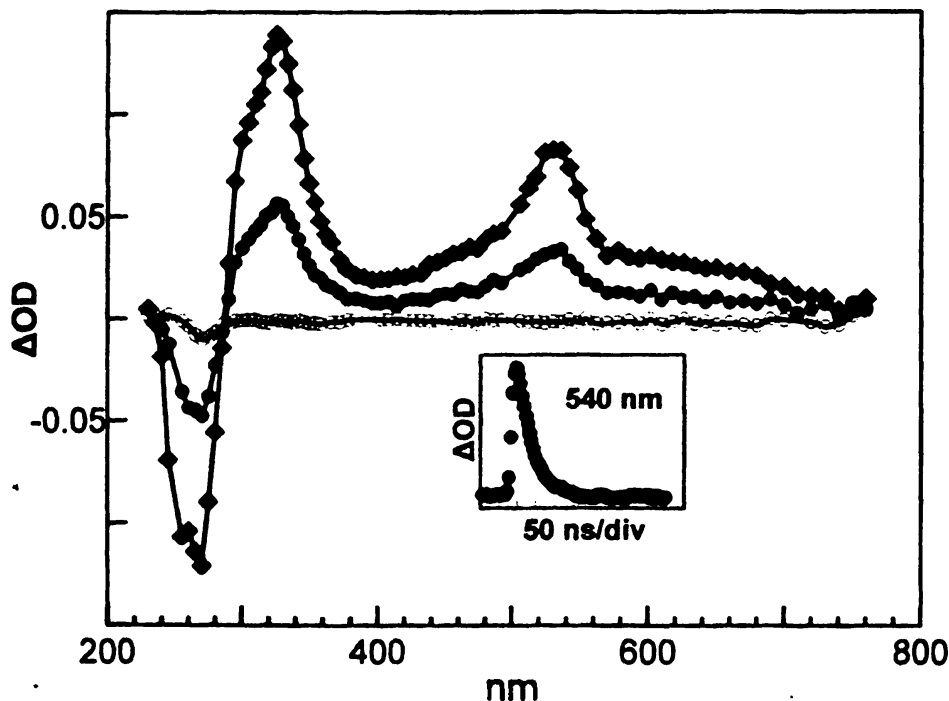


Η «επαναφορά» είναι ενδεικτική της αποδιέγερσης της ένωσης και του επανασηματισμού της βασικής κατάστασης της 8x. Το γεγονός ότι η τριπλή μειώνεται με τον ίδιο ουσιαστικά ρυθμό με τον οποίο επανέρχεται η μητρική ένωση οφείλεται στο ότι η τριπλή μετατρέπεται τελικά στην 8x κυρίως μέσω μιας πορείας γνωστής ως «T-T εκμηδένιση» (T-T annihilation)⁵⁸:



Την υπόθεση αυτή ενισχύει η παρατήρηση ισοσβεστικού σημείου στα 291 nm.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2 η μητρική ένωση «αναγεννάται» από την τριπλή σε μεγάλο βαθμό. Η παρατήρηση του φάσματος σε χρόνο 35 μs μετά τον παλμό δείχνει πως αφού το μεγαλύτερο μέρος της τριπλής έχει χαθεί καταγράφεται απορρόφηση με μέγιστο στα 338 nm. Η απορρόφηση αυτή δεν μπορεί να ερμηνευτεί με βάση την προσδοκία για ομόλυση του δεσμού C-C, παρότι από ενεργειακής άποψης είναι εφικτή. Η ομόλυση του κεντρικού δεσμού C-C θα έδινε την παραβενζοϋλοβενζυλική ρίζα η οποία παρουσιάζει μέγιστο στα 325 nm (δες πείραμα 4pr).⁵⁹

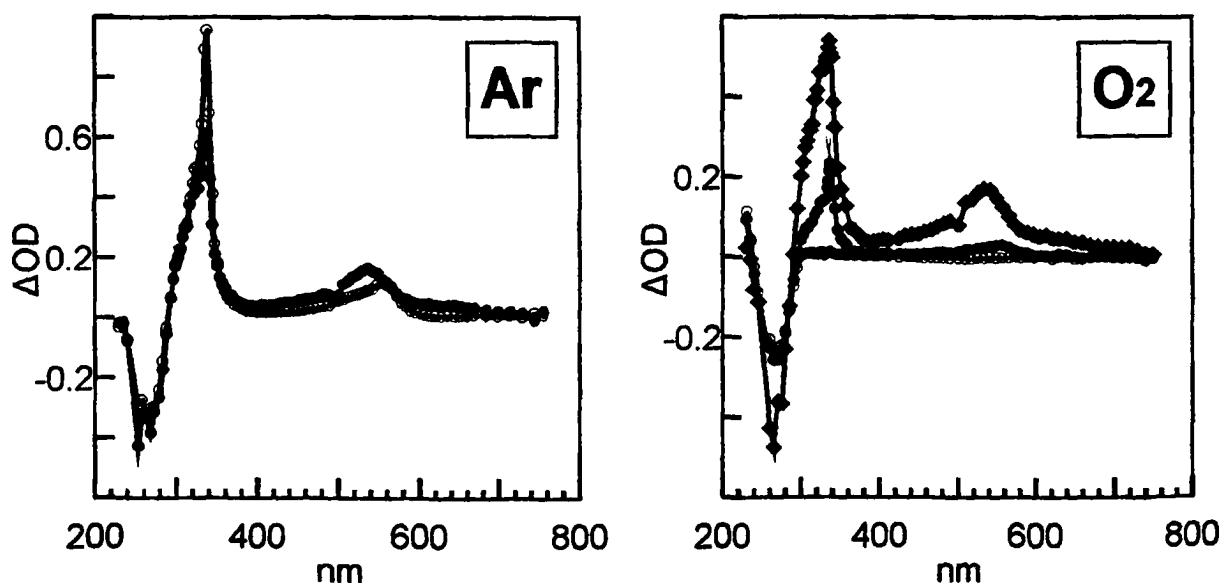
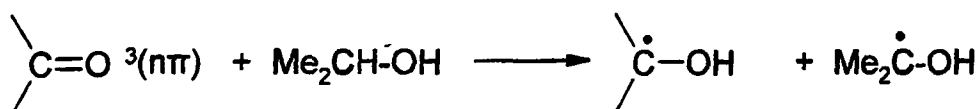


Σχήμα 3.3 Το φάσμα απορρόφησης των προϊόντων της παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 8x σε MeCN υπό O₂ σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 50 ns, ○ 150 ns) μετά τον παλμό του laser. Στο ένθετο: η μεταβολή της απορρόφησης στα 540 nm.

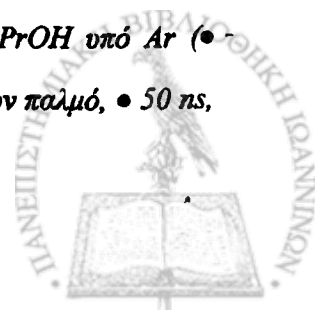


Ξέρουμε ότι οι τριπλές καταστάσεις αντιδρούν με το O_2 με ταχύτητες που προσεγγίζουν την ταχύτητα διαχύσεως.^{8a,δ,36} Στο φάσμα του σχήματος 3.3 φαίνεται η αντίδραση της τριπλής με το οξυγόνο (δες πείραμα 8p). Η αντίδραση είναι ταχύτερη με $k_{obs}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Από την σταθερά αυτή (ψευδοπρώτης τάξης) και την γνωστή συγκέντρωση του οξυγόνου (1 Atm σε MeCN) $[O_2]=9,1 \text{ mM}$ ¹³ προκύπτει η ταχύτητα αντίδρασης για την τριπλή: $k_{obs}=k_{O_2} \times [O_2] \Rightarrow k_{O_2}=3,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, αρκετά κοντά στην ταχύτητα αντίδρασης της τριπλής της βενζοφαινόνης με οξυγόνο ($k_{O_2}=2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹³. Σε χρόνο 150 ns μετά τον παλμό η τριπλή έχει εξαφανιστεί πλήρως, ενώ παρατηρείται σχεδόν πλήρης αναγέννηση της μητρικής ένωσης στα 270 nm. Σε αντίθεση με το πείραμα σε ατμόσφαιρα αργού η απορρόφηση στα 338 nm δεν καταγράφεται.

Για να εξακριβωθεί η προέλευση της απορρόφησης στα 338 nm, η ένωση 8x ακτινοβολείται με laser 248 nm σε διαλύτη ισοπροπανόλη (δες πειράματα 28p,29p). Η ισοπροπανόλη προσφέρει εύκολα αποσπασίμο υδρογόνο στην τριπλή κατάσταση της 8x (αντιδρά με την τριπλή της βενζοφαινόνης με $k=1,26 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁶⁰. Το αποτέλεσμα είναι η μετατροπή της τριπλής στην αντίστοιχη κετυλική ρίζα:



Σχήμα 3.4 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 8x σε iPrOH υπό Ar (• αμέσως μετά τον παλμό, ◦ 150 ns μετά τον παλμό) και O_2 (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 50 ns, ◓ 150 ns μετά τον παλμό του laser).



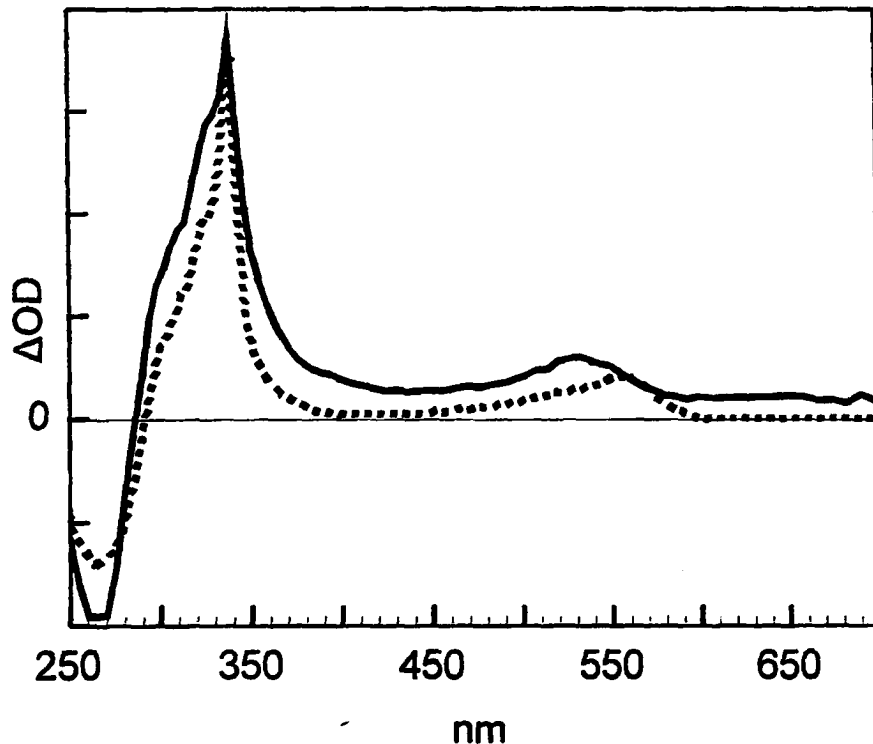
Στο σχήμα 3.4 φαίνεται πως κάτω από ατμόσφαιρα αργού η τριπλή κατάσταση της 8x (με μαύρους κύκλους στο σχήμα) δίνει γρήγορα την θέση της στην κετυλική ρίζα (ανοιχτοί κύκλοι). Ακόμα και αμέσως μετά τον παλμό η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας είναι παρούσα διότι ο σχηματισμός της τριπλής και η αντίδραση της με τον διαλύτη έχει ήδη προχωρήσει στα 20 ns που διαρκεί ο παλμός του laser. Το μέγιστο στα 338 nm προέρχεται από την κετυλική ρίζα η οποία παράγεται από την τριπλή με ταχύτητα $k_{\text{obs}}=2,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ που υπολογίστηκε υποθέτοντας κινητική πρώτης τάξης. Με παραπλήσιο ρυθμό ($k_{\text{obs}}=2,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) εξαφανίζεται η τριπλή στα 610 nm, ένα μήκος κύματος όπου η κετυλική ρίζα απορροφά ασήμαντα. Η συγκέντρωση της ισοπροπανόλης παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια του πειράματος (είναι ο διαλύτης) και έτσι μια διμοριακή αντίδραση όπως η απόσπαση υδρογόνου εμφανίζει κινητική πρώτης τάξης (δες θεωρητικό μέρος, παράγραφο 2.15). Γνωρίζοντας την σταθερά «ψευδοπρώτης» τάξης (k_{obs}) και την συγκέντρωση του αντιδραστήριου που βρίσκεται σε περίσσια [iPrOH] μπορεί να υπολογιστεί η πραγματική ταχύτητα αντίδρασης. Η σταθερά απόσβεσης της τριπλής θα είναι $k_d=k_{\text{obs}}/[iPrOH]=1,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Η βενζοφαινόνη, αντίστοιχα, αντιδρά με την ισοπροπανόλη με σταθερά ταχύτητας $k=1,26 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, δηλαδή, η τριπλή της 8x παρουσιάζει μια πολύ ανάλογη συμπεριφορά με αυτή της βενζοφαινόνης. Σαν συνέπεια της μη αντιστρεπτής αντίδρασης που συμβαίνει (μεταξύ της τριπλής της 8x και της ισοπροπανόλης) η μητρική ένωση δεν αναγεννάται και έτσι το ελάχιστο στα 265 nm παραμένει και μετά την εξαφάνιση της τριπλής.

Το φάσμα σε οξυγόνο επιβεβαιώνει την ταυτότητα των ενδιάμεσων που παρατηρούνται σε ατμόσφαιρα αργού. Η απορρόφηση της τριπλής αλληλεπικαλύπτεται με αυτή της κετυλικής ρίζας στην περιοχή των 320-340 nm όπου βρίσκονται οι κύριες κορυφές τους. Το οξυγόνο συναγωνίζεται με την ισοπροπανόλη για την αντίδραση με την τριπλή της 8x. Σαν αποτέλεσμα των πιο πάνω διαπιστώσεων στο φάσμα που προκύπτει η παρουσία και των δύο ενδιάμεσων είναι ταυτόχρονη και «φευγαλέα» με την τριπλή να είναι εμφανέστερη αρχικά και την κετυλική ρίζα αργότερα (γκρίζοι κύκλοι στο σχήμα 3.4). Η κινητική του φαινομένου στα 610 nm (καταστροφή της τριπλής) δίνει $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Στα 337 nm όπου υπάρχει ταυτόχρονα και η δημιουργία της κετυλικής ρίζας υπολογίζεται μικρότερη



σταθερά $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Τελικά μετά από 150 ns και τα δύο ενδιάμεσα έχουν αντιδράσει πλήρως με το οξυγόνο (ανοιχτοί κύκλοι στο σχήμα 3.3).

Η απεικόνιση της απορρόφησης του φάσματος της δx σε MeCN (σχήμα 3.2) για χρόνο 35 μs μαζί με το φάσμα της κετυλικής ρίζας της δx όπως προκύπτει από το σχήμα 3.4 (σε ατμόσφαιρα αργού) δίνουν το σχήμα 3.5.

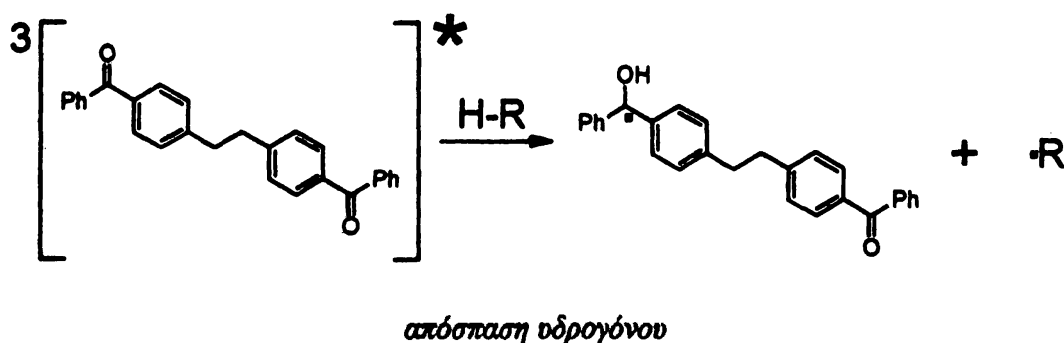
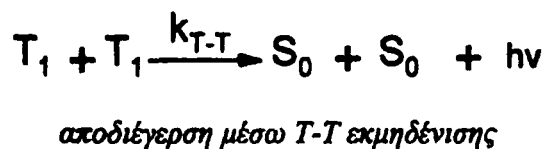
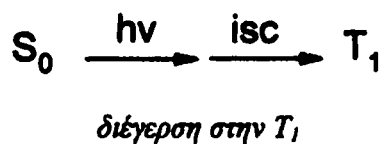


Σχήμα 3.5 Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται η κετυλική ρίζα της δx . Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται η απορρόφηση της δx σε Ar και MeCN 35 μs μετά τον παλμό (από το σχήμα 3.2).

Το αποτέλεσμα είναι αποκαλυπτικό για την φύση της απορρόφησης στα 338 nm που καταγράφεται όταν η τριπλή κατάσταση της δx έχει μειωθεί επαρκώς. Φαίνεται πως η κύρια φωτοχημική πορεία από την T_1 είναι η απόσπαση υδρογόνου και η παραγωγή της κετυλικής ρίζας. Τόσο το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζονται οι κύριες απορροφήσεις όσο και η αναλογία κυρίων και δευτερευόντων κορυφών συνηγορούν στο πιο πάνω συμπέρασμα. Ας σημειωθεί πως η τριπλή κατάσταση δεν έχει εξαφανιστεί πλήρως ούτε 35 μs μετά τον παλμό. Αποτελεί περίπου το 50% του σήματος όπως προκύπτει από υπολογισμούς στην περιοχή των 600-700 nm όπου η ρίζα έχει πολύ ασθενή απορρόφηση. Έτσι η δευτερεύουσα κορυφή της κετυλικής ρίζας στα 554 nm εμφανίζεται μετατοπισμένη γιατί απορροφά μαζί με τα «υπολείμματα» της εντονότερης απορρόφησης της τριπλής στα 538 nm. Η παρουσία

της τριπλής είναι εξάλλου υπεύθυνη και για τις διαφορές της απορρόφησης στις περιοχές δεξιά και αριστερά του μέγιστου στα 338 nm.

Συμπεράσματα. Κάνοντας έναν απολογισμό των φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών που υφίσταται η $\delta\chi$ μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω πορείες:



Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με τα πειράματα φωτονικότητας που έγιναν (δες πείραμα 6ρη) από όπου φαίνεται πως τόσο η παραγωγή της τριπλής όσο και η δημιουργία της κετυλικής ρίζας είναι μονοφωτονικές διαδικασίες.

Η παρουσία της κετυλικής ρίζας της $\delta\chi$ είναι αποτέλεσμα της πιο χαρακτηριστικής, ίσως, αντίδρασης που δίνει το διεγερμένο καρβονυλικό χρωμοφόρο, δηλαδή της απόσπασης υδρογόνου (δες και θεωρητικό μέρος, παράγραφος 2.12). Αυτό που απομένει είναι να απαντηθούν δύο βασικές ερωτήσεις που προκύπτουν:

1) Ποια είναι η απόδοση της παραγωγής της κετυλικής ρίζας;

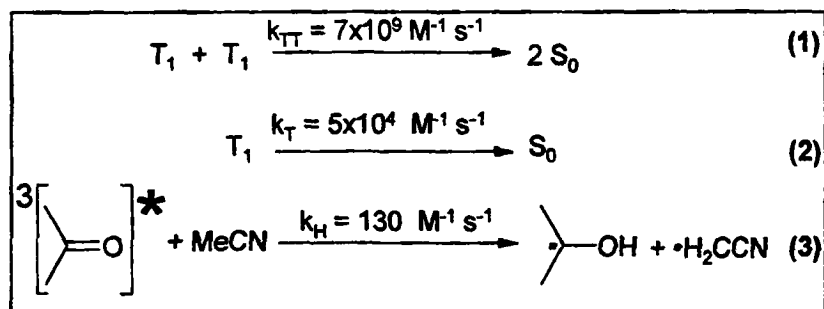
Παρατηρώντας το φάσμα σε A_T του σχήματος 3.4 φαίνεται πως στα 560 nm υπάρχει ένα ισοβεστικό σημείο, δηλαδή σε αυτό το μήκος κύματος το ϵ της τριπλής ταυτίζεται με αυτό της κετυλικής ρίζας. Επομένως συγκρίνοντας την τιμή της απορρόφησης στα 560 nm (δες σχήμα 3.2) αμέσως μετά τον παλμό και μετά από χρόνο 35 μs μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό της τριπλής που μετατράπηκε



σε ρίζα (~8%). Θεωρώντας πως η τριπλή αποτελεί περίπου το 50% του σήματος οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η μετατροπή της τριπλής της δx στην κετυλική της ρίζα συμβαίνει σε ένα ποσοστό περίπου 4%.

2) Ποια, ή ποιες ενώσεις δίνουν το υδρογόνο που αποσπά η τριπλή;

Οι τριπλές καταστάσεις των καρβονυλικών ενώσεων και κυρίως εκείνες που έχουν χαρακτήρα n, π^* μπορούν εύκολα να αποσπάσουν υδρογόνο από διαλύτες όπως η ισοπροπανόλη, ή το κυκλοεξάνιο (δες πίνακα 2, παράγραφος 2.12). Το ακετονιτρίλιο θεωρείται αδρανής διαλύτης και στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως η σταθερά απόσπασης υδρογόνου από την τριπλή της βενζοφαινόνης είναι $130 \pm 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁶¹ Η τιμή αυτή είναι 10.000 φορές μικρότερη από την σταθερά αντίδρασης της βενζοφαινόνης με ισοπροπανόλη. Όταν όμως το ακετονιτρίλιο παίζει το ρόλο του διαλύτη τότε η συγκέντρωση του (19 M) είναι αρκετά μεγάλη ώστε να το καθιστά υποψήφιο δότη υδρογόνου. Για να διερευνηθεί αυτή η πιθανότητα γίνεται μια σύγκριση μεταξύ της καμπύλης που προκύπτει πειραματικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσης της τριπλής της δx με το χρόνο, καθώς και της καμπύλης που προκύπτει από την μοντελοποίηση⁶² του ίδιου φαινομένου:

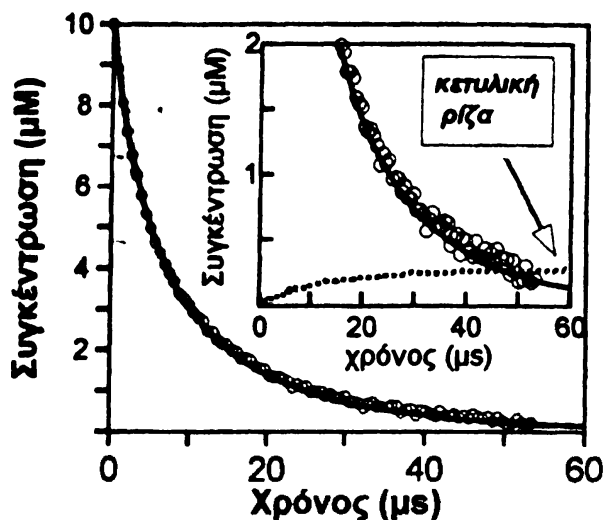


- Η αντίδραση (1) είναι η T-T εκμηδένιση που κυριαρχεί (ως αντίδραση δεύτερης τάξης) όταν χρησιμοποιείται laser για την διέγερση.
- Η αντίδραση (2) εκφράζει τους μονομοριακούς μηχανισμούς που προκαλούν την αποδιέγερση της τριπλής και συνεισφέρουν περισσότερο όταν η συγκέντρωση της τριπλής έχει μειωθεί αρκετά.
- Η αντίδραση (3) αποδίδει την απόσπαση υδρογόνου από το ακετονιτρίλιο. Θα χρησιμοποιηθεί η τιμή της σταθερά ταχύτητας $130 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ εξαιτίας της αναλογίας που παρουσιάζει η δx με τη βενζοφαινόνη.



Η αρχική συγκέντρωση της τριπλής λαμβάνεται ίση με 1×10^5 M. Αυτή αντιστοιχεί στο 20-30% της συγκέντρωσης της μητρικής ένωσης (δες πείραμα 7p).

Στην παράσταση πιο κάτω φαίνεται με τους ανοιχτούς κύκλους η πειραματική



καμπύλη, με την μαύρη συνεχόμενη γραμμή απεικονίζεται η καμπύλη μοντέλο, ενώ στο ένθετο υπάρχει επιπλέον, σε μεγέθυνση και η καμπύλη παραγωγής της κετυλικής ρίζας (διάστικτη γραμμή). Η συμφωνία με το πείραμα είναι εξαιρετική τόσο στο πρώτο τμήμα της καμπύλης (ως ~ 15 μs) όταν η ταχύτητα καθορίζεται από

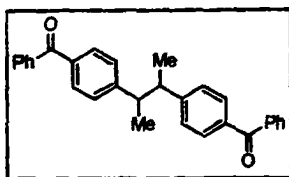
την αντίδραση (1), όσο και στο τελευταίο τμήμα (από ~ 30 μs) που καθοριστική είναι η αντίδραση (2). Κάτω από αυτές τις συνθήκες προβλέπεται ότι το 2,8% της τριπλής αποσπά υδρογόνο από τον διαλύτη για την δημιουργία κετυλικής ρίζας.

Ας αναφερθεί εδώ πως στο διάλυμα της αντίδρασης υπάρχει ένας αρκετά καλός δότης υδρογόνου (πολύ καλύτερος από το ακετονιτρίλιο), η ίδια η ένωση 8x. Διαθέτει βενζυλικά υδρογόνα τα οποία είναι εύκολα αποσπάσιμα (πχ βενζοφαινόνη + 1,2 διφαινυλοαιθάνιο $k_H = 38 \pm 6 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁶³ όμως η συγκέντρωση της είναι τόσο μικρή (της τάξης του 1×10^{-5} M) ώστε για να γίνει η αφετηρία για την μετατροπή του 4% της τριπλής κατάστασης της τριπλής σε κετυλική ρίζα θα πρέπει να αντιδρά μαζί της με σταθερά ταχύτητας περίπου $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

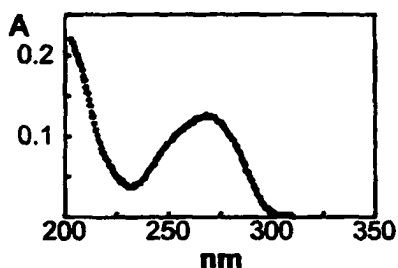
Από τη μελέτη της 8x συμπεραίνουμε ότι ο κεντρικός δεσμός C_a-C_b δεν διασπάται κατά την ακτινοβόλησή της. Έτσι ένα λογικό βήμα είναι η χρησιμοποίηση ενώσεων στις οποίες τα κεντρικά άτομα άνθρακα να συνδέονται με ασθενέστερους δεσμούς. Για αυτό, σε πρώτη φάση, εισάγονται δύο μεθυλομάδες στον μοριακό σκελετό και η ένωση που προκύπτει, η 7x, μελετάται φωτοχημικά.



3.4 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 7x



Το φάσμα απορρόφησης UV. Η ένωση 7x απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία

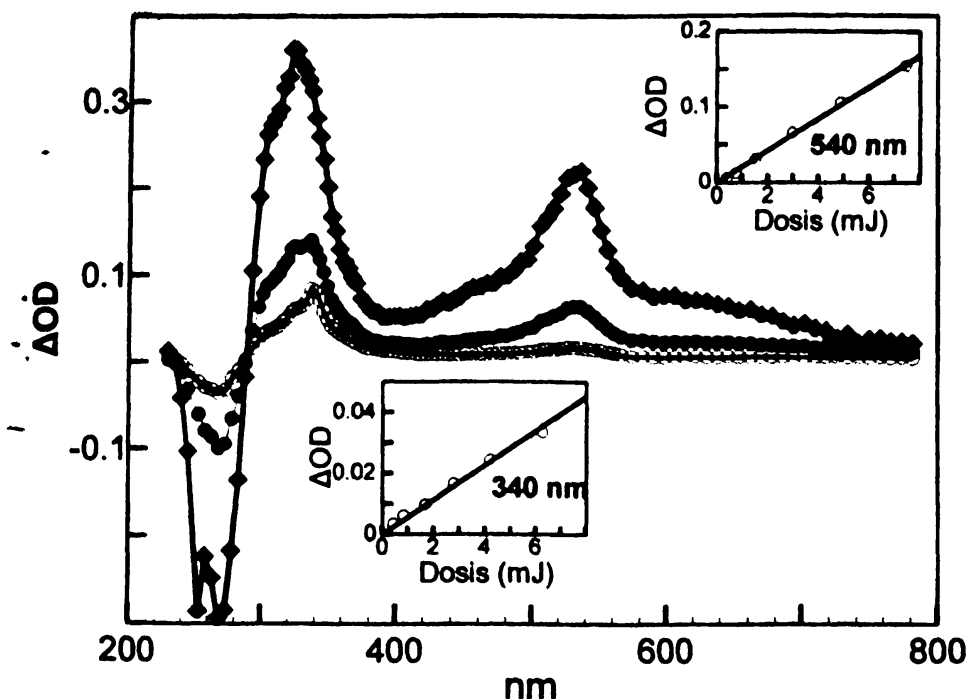


απορρόφησης με μέγιστο στα 266 nm σε MeCN. Η ελαφριά βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με την 8x (λ_{\max} 264 nm) είναι αναμενόμενη δεδομένου ότι οι επιπλέον μεθυλομάδες παρουσιάζουν θετικό επαγωγικό φαινόμενο. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ στο μέγιστο είναι 32000 M^{-1}

cm^{-1} . Η τιμή του είναι χαρακτηριστική επιτρεπτής διέγερσης και αντιστοιχεί στην μετάβαση $S_0 \rightarrow S_2$ (π, π^*). Σε σύγκριση με την βενζοφαινόνη η απορρόφηση εμφανίζεται δύο φορές εντονότερη εξαιτίας των δύο χρωμοφόρων που υπάρχουν σε κάθε μόριο, όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη ένωση 8x.

Παλμική φωτόλυση laser. Η παλμική φωτόλυση laser (248 nm) της 7x σε MeCN, υπό αργό δίνει το φάσμα του σχήματος 3.6. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης της μητρικής ένωσης, γεγονός που πιστοποιείται και από την ομοιότητα με την ένωση 8x της προηγούμενης παραγράφου καθώς και από την σταθερά αντίδρασης με φερροκένιο $k=1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁵⁷ (δες πείραμα 11q). Όπως φαίνεται και από την ένθετη παράσταση (540 nm, πείραμα 5pn) η παραγωγή της είναι μια μονοφωτονική διαδικασία. Οι κορυφές στα 325 nm (στενή) και στα 536 nm (ευρύτερη) έχουν την σχέση ύψους (2/1) που παρουσιάζει και η τριπλή της βενζοφαινόνης. Η ομοιότητα με το φάσμα της 8x είναι πρόδηλη. Την αντιστοίχιση με την απορρόφηση της T_1 για το ενδιάμεσο που εμφανίζεται μετά τον παλμό του laser ενισχύει η κινητική του (δες και πειράματα 9p, 10p). Συγκεκριμένα κάτω από αργό φθίνει με κινητική δευτέρας τάξης με $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (αναγωγή σε ψευδοπρώτης τάξης). Κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου καταστρέφεται ταχύτατα με $k=2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{O}_2]=9,1 \text{ mM}$)¹³.





Σχήμα 3.6 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 7x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 8 μs, ○ 35 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα η μεταβολή της απορρόφησης με την αλλαγή στην ισχύ του laser (φωτονικότητα).

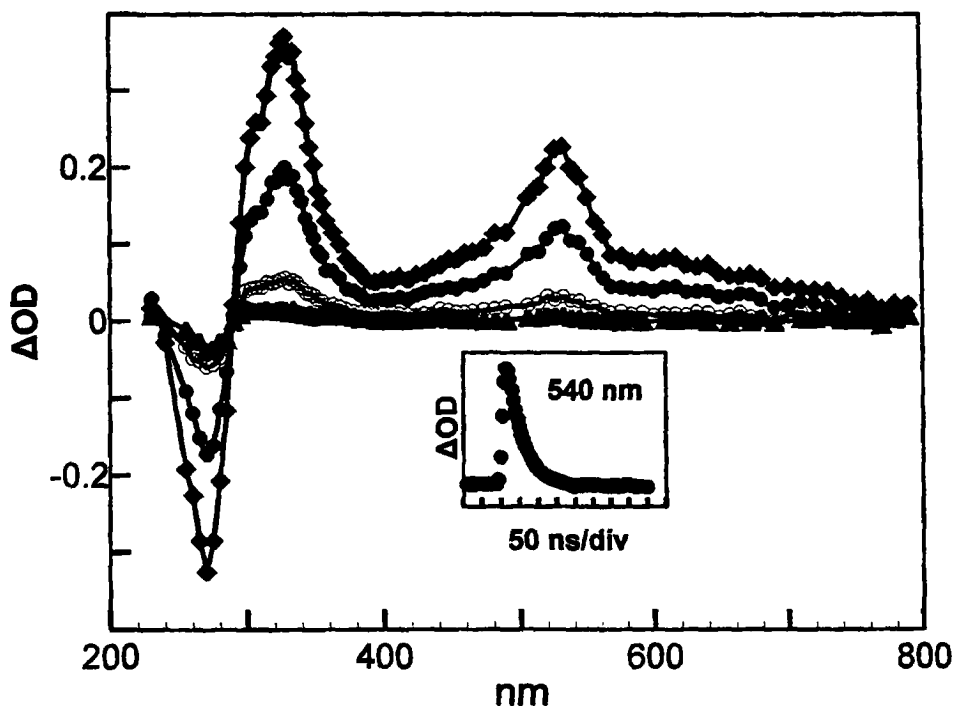
Ο κύριος δρόμος αποδιέγερσης κάτω από αργό είναι η **T-T εκμηδένιση** (T-T annihilation)^{58,86}. Αυτό είναι αναμενόμενο για μια **διμοριακή** αντίδραση και τις υψηλές συγκεντρώσεις ενδιάμεσων που παράγει το παλμικό laser. Αντίθετα η ακτινοβολία με πηγή σταθερής έντασης (λάμπες) παράγει χαμηλές συγκεντρώσεις ενδιάμεσων που μετατοπίζουν το «κύριο βάρος» της αποδιέγερσης σε **μονομοριακές** διεργασίες όπως ο φωσφορισμός (δες πειραματικό μέρος πειράματα 1fs-5fs).

Στο οξυγόνο η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα μέσω της «καταστροφής» της τριπλής λόγω παρουσίας του αερίου και η μεγάλη συγκέντρωσή του είναι καθοριστική για το κινητικό μοντέλο του φαινομένου.

Η αρνητική τιμή της απορρόφησης με ελάχιστο στα 270 nm προέρχεται από τον «αποχρωματισμό» του διαλύματος, δηλαδή την αντίδραση της 7x και την μείωση της απορρόφησής της. Η «επιστροφή» σε θετικότερες τιμές απορρόφησης γίνεται με κινητική δεύτερης τάξης, παρόμοια με αυτή της τριπλής, με $k_{obs} = 2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Η τιμή της σταθεράς k_{obs} σε συνδυασμό με το **ισοσβεστικό** σημείο στα 290 nm φανερώνουν

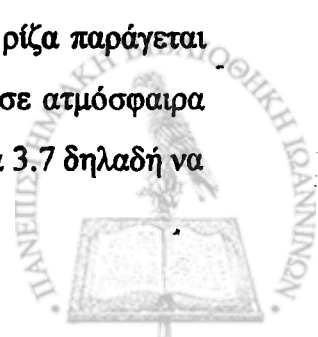


πως το μεγαλύτερο ποσοστό της διεγερμένης 7x επιστρέφει στην βασική κατάσταση.



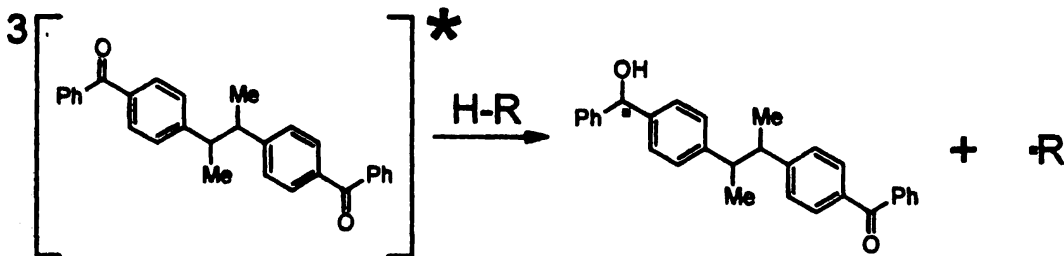
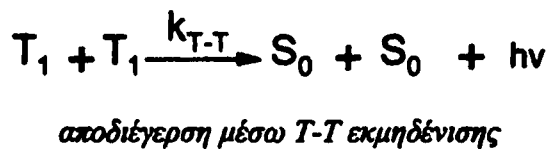
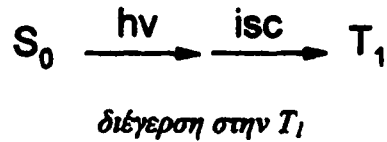
Σχήμα 3.7 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 7x σε MeCN υπό O_2 σε διάφορους χρόνους (◆ αμέσως μετά τον παλμό, ● 50 ns, ◻ 100 ns, ▲ 150 ns) μετά τον παλμό του laser. Στο ένθετο: η μεταβολή της απορρόφησης στα 540 nm.

Τι συμβαίνει λοιπόν; Είναι η ακτινοβόληση της 7x ένα καθαρά φωτοφυσικό φαινόμενο; Η απάντηση είναι πως όχι. Αν και η παρουσία της τριπλής είναι δεσπόζουσα στο φάσμα αμέσως μετά τον παλμό του laser και αποτελεί την κύρια απορρόφηση μετά από 8 μ s (σχήμα 3.6), υπάρχει μια διαφοροποίηση με την κορυφή να μετατοπίζεται στα 340 nm. Η μετατόπιση αυτή γίνεται σαφέστερη μετά από 35 μ s όταν η τριπλή έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Στο ένθετο διάγραμμα του σχήματος 3.6 φαίνεται πως η παραγωγή του ενδιάμεσου (340 nm) είναι μονοφωτονική. Η μέτρηση έχει γίνει 75 μ s μετά τον παλμό για να εξασφαλιστεί πως δεν θα υπάρχει παρεμποδιστική επικάλυψη με την τριπλή. Το μήκος κύματος του μεγίστου της απορρόφησης μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως σε αναλογία με την 8x η κετυλική ρίζα είναι το ενδιάμεσο που καταγράφεται. Πραγματικά, η κετυλική ρίζα παράγεται από την 7x μονοφωτονικά και επιπλέον αναμένεται να παρουσιάζει σε ατμόσφαιρα οξυγόνου συμπεριφορά ανάλογη με αυτή που παρατηρείται στο σχήμα 3.7 δηλαδή να



αντιδρά τόσο γρήγορα με αυτό όσο παράγεται και τελικά να μην καταγράφεται. Είναι ξεκάθαρο από το φάσμα της 7x σε οξυγόνο ότι το μόνο ενδιάμεσο που εμφανίζεται σε αυτό είναι η τριπλή η οποία έχει χρόνο ημιζωής $\tau=35$ ns.

Συμπεράσματα. Η πορεία που ακολουθεί η 7x μετά την διέγερσή της μπορεί να συνοψιστεί στις παρακάτω αντιδράσεις με βάση τα αποτελέσματα από τα πειράματα παλμικής φωτόλυσης laser:



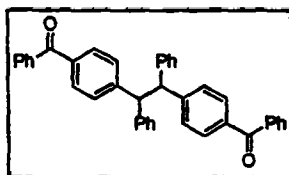
αποδιέγερση μέσω απόσπασης υδρογόνου και σχηματισμός κετολικής ρίζας

Χάρη στην εισαγωγή των δύο μεθυλίων στην 7x η ενέργεια ομολυτικής διάσπασης του κεντρικού δεσμού $C_\alpha-C_\beta$ μειώνεται κατά μια ποσότητα που υπολογίζεται γύρω στα $5.5 \text{ kcal/mol}^\circ$ σε σχέση με την 8x. Αφού αυτή η μεταβολή της δομής δεν αποδίδει ανιχνεύσιμα επίπεδα ομόλυσης του «ασθενή» δεσμού του μορίου θα προχωρήσουμε στην αντικατάσταση των μεθυλίων με φαινύλια τα οποία προσφέρουν μια επιπλέον σταθεροποίηση περίπου $10.8 \text{ kcal/mol}^\circ$. Με αυτή τη λογική γίνεται η μετάβαση σε μόρια με δομή όπως της ένωσης 3x της οποίας η φωτοχημική συμπεριφορά μελετάται στην επόμενη παράγραφο.

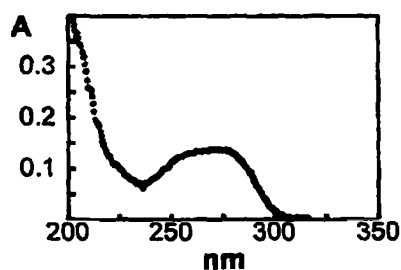
* Αναλυτικά στην παράγραφο 3.13, σχήμα 3.44.



3.5 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 3x



Το φάσμα απορρόφησης UV. Η ένωση 3x απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία με



μέγιστο στα 269 nm σε διαλύτη MeCN. Η ταινία αυτή αντιστοιχεί στην διέγερση του μορίου στην κατάσταση S_2 (π, π^*) σε αναλογία με την συμπεριφορά των υπολοίπων ενώσεων. Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ έχει μέγιστη τιμή $33100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

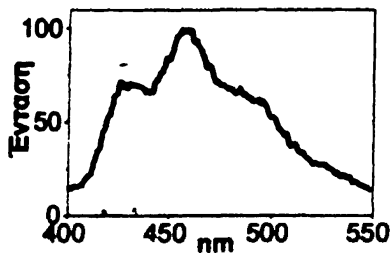
¹. Η τιμή αυτή ακολουθεί τον άτυπο κανόνα της προσθετικότητας των απορροφήσεων που διαπιστώθηκε τόσο στην περίπτωση της 7x όσο και της 8x. Δηλαδή η απορρόφησή του στο μέγιστο είναι σχεδόν διπλάσια από την απορρόφηση της βενζοφαινόνης. Τα φαινύλια που εισάγονται στο μόριο συνεισφέρουν ελάχιστα στην απορρόφηση στα 269 nm, φαίνεται όμως πως επηρεάζουν τη μορφή του φάσματος αριστερά του ελαχίστου στα 236 nm, όπου διακρίνεται ένας ασθενής «ώμος».

Είναι γνωστό ότι στην περίπτωση των PhCH_3 , Ph_2CH_2 , Ph_3CH η απορρόφηση της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_1$ των φαινυλίων εμφανίζεται στην περιοχή των 265 nm (σε διαλύτες αλειφατικούς υδρογονάνθρακες), παρουσιάζοντας μικρές τιμές ϵ ($\sim 250\text{-}800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²¹. Στην περιοχή των 210 nm, όμως, υπάρχει η ισχυρότερη απορρόφηση της $S_0 \rightarrow S_2$ με $\epsilon \sim 7400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.⁸⁸

Εδώ, μπορούμε να πούμε (σαν πρωτόστερο), πως σε όλες τις ενώσεις που μελετούνται και έχουν φαινύλια χωρίς καρβονυλικό χρωμοφόρο εμφανίζεται ένας παρόμοιος «ώμος» και ότι τα φαινύλια αυτά δε συμμετέχουν ουσιαστικά στην απορρόφηση του μεγίστου στα 269 nm. Στη βασική κατάσταση δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο καρβονυλικών χρωμοφόρων του μορίου. Παρόλα αυτά παρατηρείται μια βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 20 nm, σε σχέση με την βενζοφαινόνη, που προέρχεται από τους υποκατάστατες του μορίου.



Το φάσμα φωσφορισμού. Η εκπομπή φωσφορισμού από την 3x σε διαλύτη MeCN

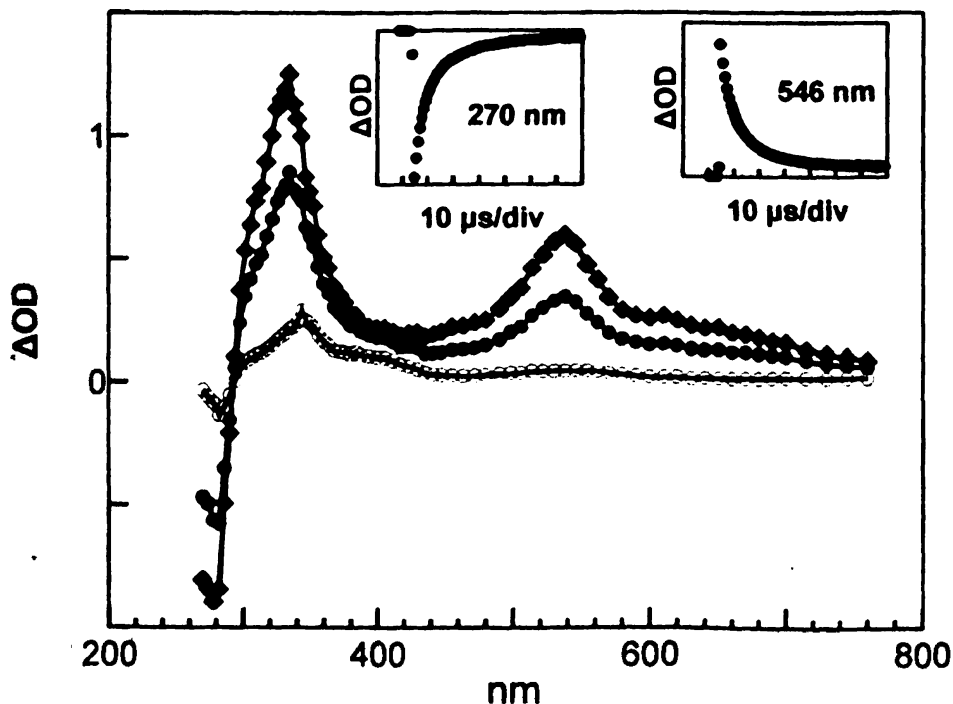


(θερμοκρασία δωματίου) παρουσιάζει δύο ευκρινή μέγιστα σε μήκη κύματος 429 nm και 457 nm. Το πρώτο αντιστοιχεί στην μετάβαση από την χαμηλότερη δονητική στάθμη της T_1 στην χαμηλότερη δονητική στάθμη της S_0 . Από αυτή τη

μετάβαση (συμβολίζεται 0-0) υπολογίζεται και η ενέργεια της T_1 που είναι **67 kcal/mol**. Η τιμή αυτή σχεδόν ταυτίζεται με εκείνη που μετρήθηκε για τη βενζοφαινόνη στον ίδιο διαλύτη. (69 kcal/mol, δεξ παράγραφο 2.7) Ομοιότητες με το φάσμα φωσφορισμού της βενζοφαινόνης υπάρχουν και στις αναλογίες των υψών των κορυφών. Το γεγονός αυτό είναι αποκαλυπτικό για την φύση της διεγερμένης κατάστασης και δικαιολογεί τις συχνές αναφορές στη βενζοφαινόνη σαν πρότυπο, σε ότι αφορά κυρίως τις φωτοφυσικές ιδιότητες των μορίων και δευτερευόντως τις φωτοχημικές.

Παλμική φωτόλυση laser. Η φωτόλυση της ένωσης 3x με laser 248 nm σε MeCN

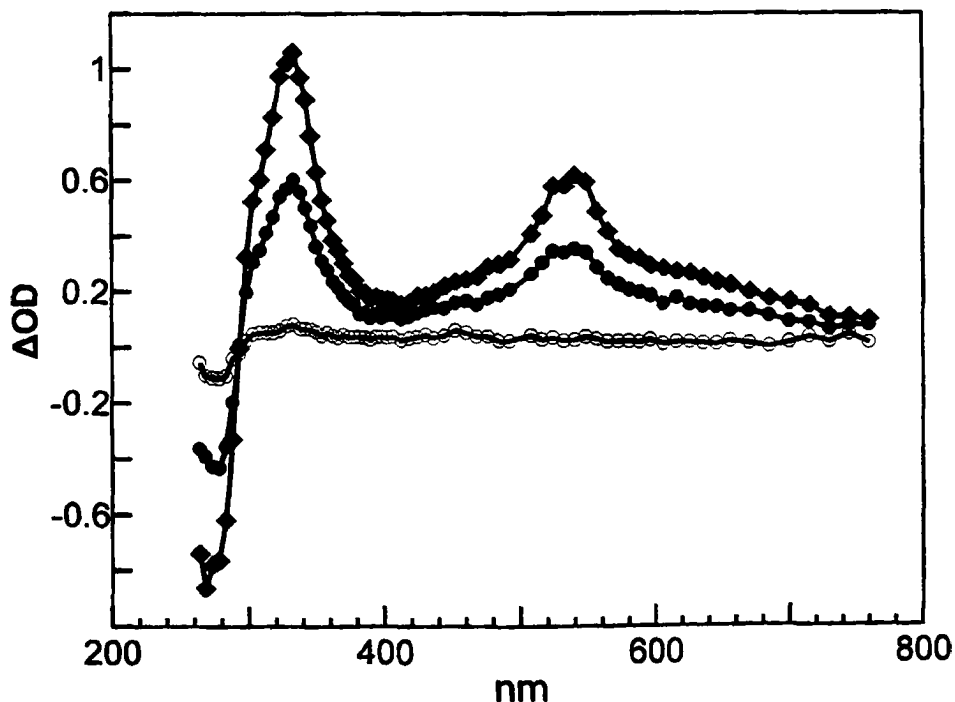
• υπό αργό δίνει το φάσμα του σχήματος 3.8 (δες πείραμα 4p).



Σχήμα 3.8 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 3x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 4 μs, ○ 65 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα: η μεταβολή της απορρόφησης στα 270 nm και στα 546 nm.



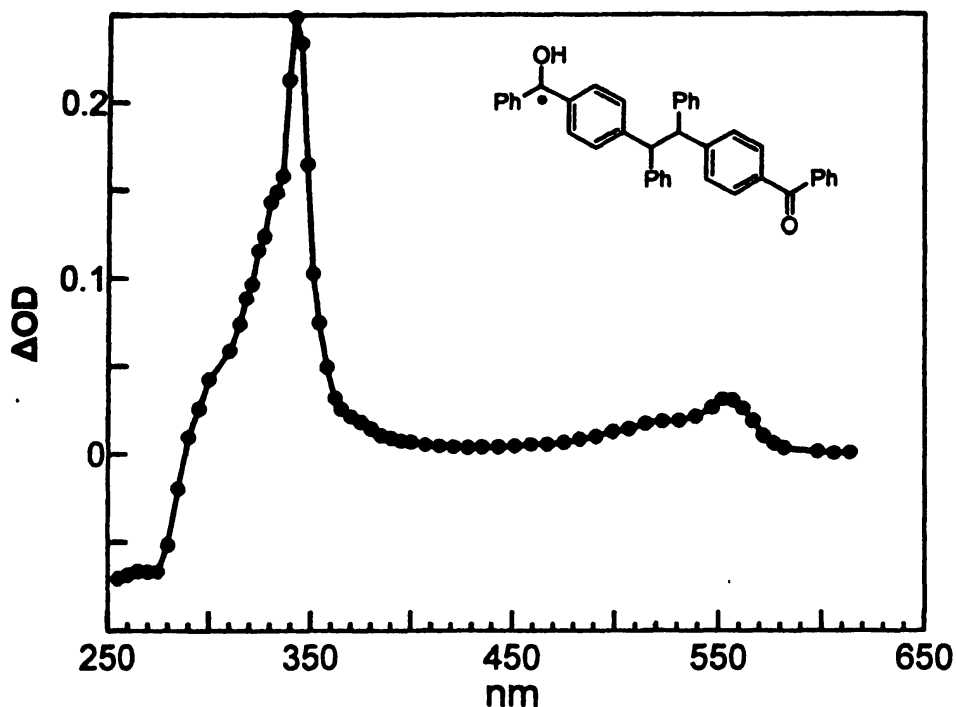
Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται απορρόφηση με μέγιστα στα 335 nm και στα 538 nm που προέρχεται από την τριπλή κατάσταση της 3π . Η διέγερση της ένωσης στην S_2 ακολουθείται από ταχύτερη εσωτερική μετατροπή στην S_1 και διασυστημική διασταύρωση στην T_1 κατά το πρότυπο της βενζοφαινόνης και των προηγούμενων ενώσεων. Ενδεικτική για την φύση της απορρόφησης είναι η ταχύτερη αντίδρασή της με το οξυγόνο ($k=2,3\times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, πείραμα 6p) στο σχήμα, η δεύτερης τάξης μείωση της σε αργό (T-T εκμηδένιση), καθώς και οι τιμές που προκύπτουν από τα πειράματα απόσβεσης με 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιένιο ($4,8\times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και φερροκένιο ($1,13\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (πειράματα 1q και 8q). Τα μόρια αυτά είναι τυπικοί αποδιεγέρτες τριπλών καταστάσεων και οι τιμές που καταγράφηκαν είναι χαρακτηριστικές για τέτοιου είδους απόσβεση.^{57,67} Σε ατμόσφαιρα Ar η τριπλή φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης που δίνει $k_{\text{obs}}=2,1\times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm. Η τιμή αυτή είναι η ίδια που μετράται και για τον «επανασχηματισμό» της 3π στα 270 nm (δες και ένθετα στο σχήμα 3.8). Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με το ισοσβεστικό σημείο στα 292 nm φανερώνουν την αλληλομετατροπή που υφίστανται η βασική κατάσταση και η τριπλή στη διάρκεια της φωτοβόλησης.



Σχήμα 3.9 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 3π σε MeCN υπό O_2 σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 50 ns, ○ 150 ns) μετά τον παλμό του laser.



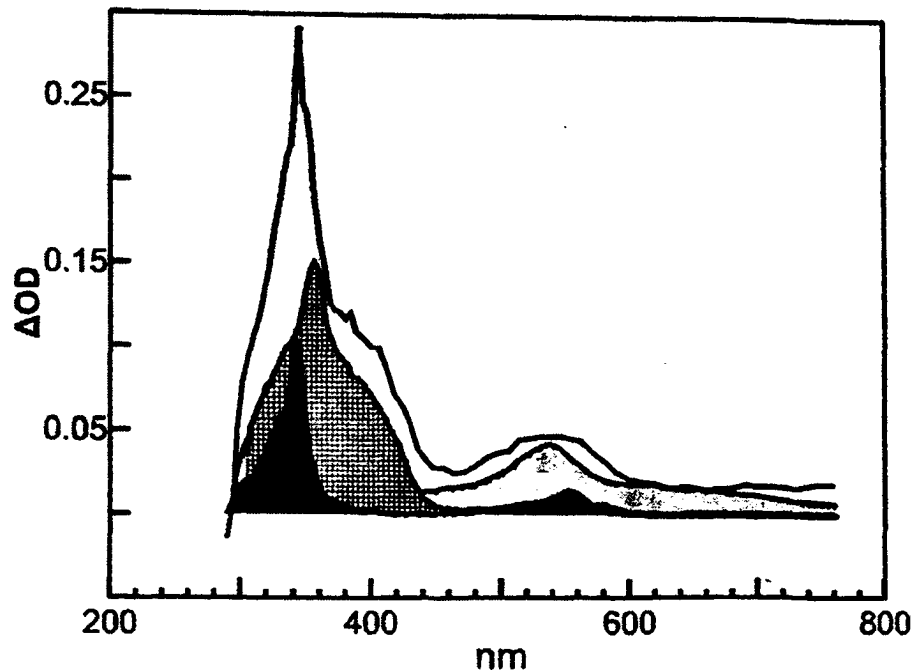
Μετά από 65 μs η τριπλή έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί. Η απορρόφηση που καταγράφεται σε αυτό το χρόνο παρουσιάζει μέγιστο στα 344 nm. Στο πείραμα 27p έχει καταγραφεί το φάσμα της κετυλικής ρίζας της 3x σε εξάνιο (δες σχήμα 3.10) η οποία έχει $\lambda_{\text{max}}=342$ nm. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα από την μελέτη των προηγούμενων ενώσεων μας οδηγεί στο να θεωρήσουμε την παρουσία της κετυλικής ρίζας πιθανότατη και στην περίπτωση της ακτινοβόλησης της 3x.



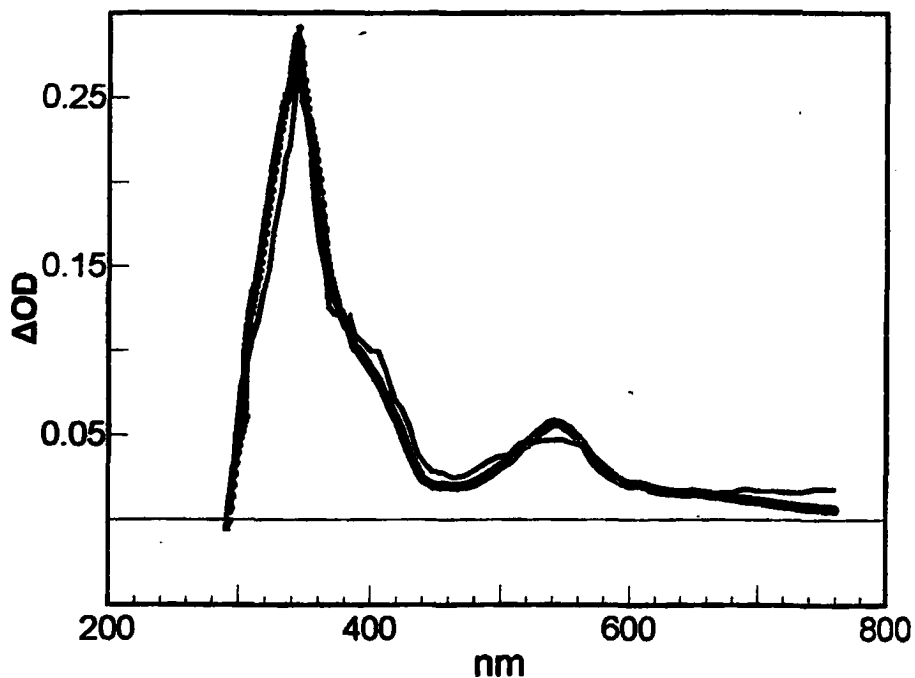
Σχήμα 3.10 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 3x σε κανονικό εξάνιο υπό Ar 10 μs μετά τον παλμό του laser. Καταγράφεται η κετυλική ρίζα της 3x.

Όμως η κετυλική ρίζα παρουσιάζει μια οξεία κορυφή, ενώ το φάσμα της 3x έχει και έναν έντονο «ώμο» που εκτείνεται και πέρα από τα 400 nm. Η θέση και η μορφή του ώμου παραπέμπουν στο φάσμα της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας⁵¹ το οποίο έχει καταγραφεί στο πείραμα 19p καθώς και με παλμική ραδιόλυση στο πείραμα 3pr. Ακόμα η απορρόφηση στην περιοχή των 540 nm είναι ευρύτερη από αυτή που αναμένεται από την κετυλική ρίζα (που έχει μέγιστο στα 552 nm), ενώ η απορρόφηση δεν «μηδενίζεται» ούτε στην περιοχή των 700 nm κάτι που συμβαίνει με την τριπλή κατάσταση της 3x.





Σχήμα 3.11 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της 3x σε MeCN υπό Ar 65 μ s μετά τον παλμό του laser. Με κάθετες γραμμές το φάσμα της (*p*-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθολικής ρίζας. Με ανοιχτό γκριζο το φάσμα της τριπλής της 3x. Με σκούρο γκριζο το φάσμα της κετυλικής ρίζας της 3x.

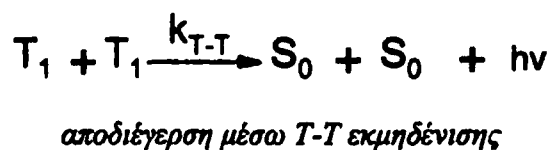
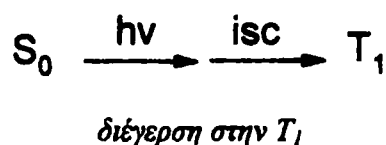


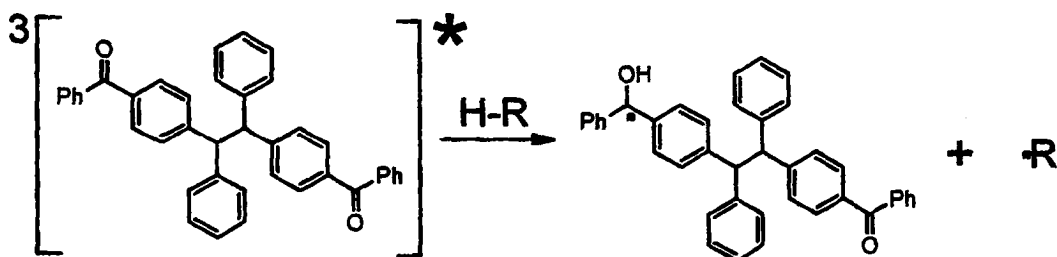
Σχήμα 3.12 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της 3x σε MeCN υπό Ar, 65 μ s μετά τον παλμό του laser. Με γκριζα γραμμή το άθροισμα των φασμάτων της (*p*-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθολικής ρίζας, της κετυλικής ρίζας και της τριπλής κατάστασης της 3x.



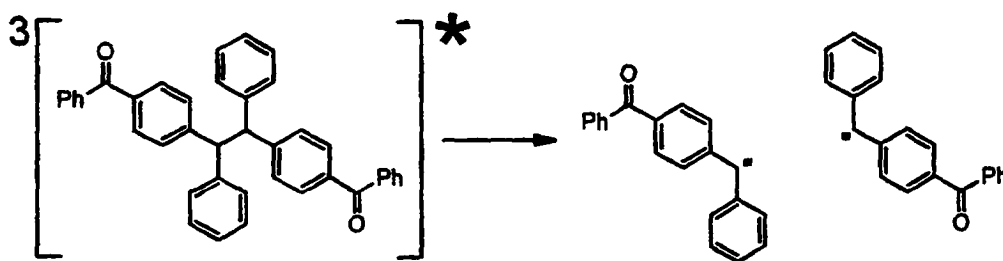
Οι παρατηρήσεις αυτές μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως το φάσμα που καταγράφεται σε χρόνο 65 μs μετά τον παλμό του laser είναι στην πραγματικότητα το άθροισμα των επιμέρους απορροφήσεων και των τριών ενδιαμέσων. Την ορθότητα αυτού του συμπεράσματος είμαστε σε θέση να την ελέγξουμε: Τα φάσματα απορρόφησης των τριών ενδιαμέσων είναι γνωστά και παριστάνονται στο σχήμα 3.11 (μαζί με αυτό της 3x σε χρόνο 65 μs μετά τον παλμό). Οι «αναλογίες» που χρησιμοποιούνται, δηλαδή το μέγεθος κάθε σήματος, είναι οι κατάλληλες για να προκύψει ένα αποτέλεσμα κοντά σε αυτό που δίνει το πείραμα. Βέβαια, πρόκειται για αναλογίες απορρόφησης των ενδιαμέσων και όχι αναλογίες συγκέντρωσης τους. Στο σχήμα 3.12 φαίνεται ότι το άθροισμα των τριών φασμάτων είναι σχεδόν ταυτόσημο με την καταγραμμένη από το πείραμα 4p απορρόφηση. Υπάρχει ταύτιση τόσο στα μήκη κύματος που εμφανίζονται οι κορυφές όσο στη γενικότερη μορφή του φάσματος. Μετά την περιοχή των 700 nm εμφανίζονται αποκλίσεις που σχετίζονται με την έντονη παρουσία θορύβου στο σήμα (κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για ασθενή σήματα και για μεγάλα μήκη κύματος όπου η ένταση του αναλυτικού φωτός είναι περιορισμένη).

Συμπεράσματα. Μετά και την παραπάνω «προσομοίωση» των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση της 3x μπορούμε να καταλήξουμε στο παρακάτω σχήμα για την φωτοχημική συμπεριφορά της.





αποδιέγερση μέσω απόσπασης υδρογόνου και σχηματισμός κετολικής ρίζας

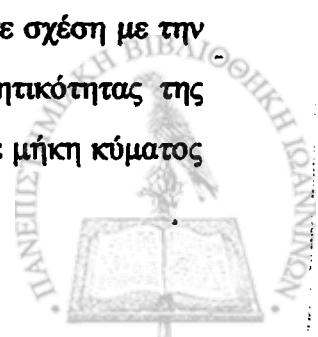


αποδιέγερση με ταυτόχρονη διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-C και σχηματισμός δύο (*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικών ριζών

Συνεπώς στην περίπτωση της ένωσης 3x έχουμε τριών ειδών πορείες αποδιέγερσης που καταγράφονται από το φάσμα παλμικής φωτόλυσης. Σε αυτές μπορούμε να προσθέσουμε και τον φωσφορισμό που διαπιστώνεται ότι είναι παρόν όπως σε κάθε ένωση που έχει το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης. Η διαφοροποίηση σε σχέση με τις προηγούμενες ενώσεις είναι η ομόλυση του κεντρικού δεσμού C_α-C_β που δεν είχε διαπιστωθεί στην περίπτωση των ενώσεων 8x και 7x. Βέβαια, υπάρχει μια διαφορά στην ενέργεια του συγκεκριμένου δεσμού, περίπου 16,3[°] και 10,8 kcal/mol[°] αντίστοιχα, που τον καθιστά ευπαθέστερο, ενώ η ενέργεια την τριπλής κατάστασης (που είναι η ενεργειακή δεξαμενή από όπου ξεκινά ουσιαστικά κάθε φωτοχημική αντίδραση της 3x) παραμένει σχεδόν αμετάβλητη.

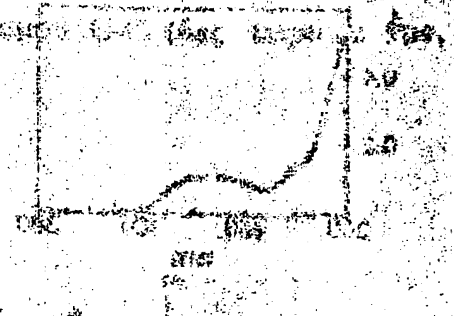
Το επόμενο βήμα στη μελέτη αυτής της οικογένειας ενώσεων είναι η 5x. Πρόκειται για μια ένωση που δεν είναι συμμετρική ως προς τον κεντρικό δεσμό C_α-C_β, έτσι τα θραύσματα που θα προκύψουν από την ενδεχόμενη διάσπαση του θα διαφέρουν μεταξύ τους και θα μπορέσουν να δώσουν πληροφορίες σε σχέση με την απόδοση της διάσπασης, αφού ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της διφαινυλομεθυλικής ρίζας είναι γνωστός και η ρίζα αυτή απορροφά σε μήκη κύματος

* Αναλυτικά στην παράγραφο 3.13, σχήμα 3.44.



όπου δεν αναμένεται να υπάρχει παρεμπόδιση της ανίχνευσης της από την παρουσία άλλων ενδιαμέσων (η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία).

... η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία.



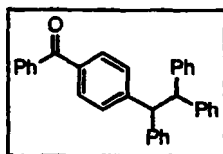
... η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία.



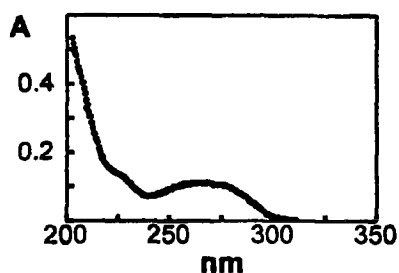
... η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία. Η παρουσία της κεντυλικής ρίζας είναι ένα πιθανό εμπόδιο για αυτή την προσδοκία.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΔΙΔΑΚΤΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ (ΙΤΥΣΣΕ)

3.6 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 5x



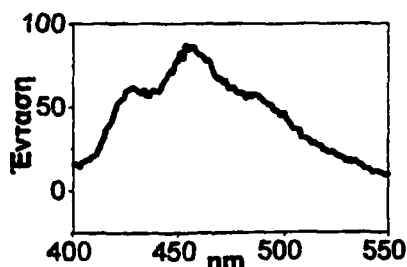
Το φάσμα απορρόφησης UV.



Η ένωση 5x απορροφά στο UV δίνοντας μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 262 nm όπου έχει συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας $16800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Η μετάβαση που αντιστοιχεί σε αυτή τη «μπάντα» είναι η $S_0 \rightarrow S_2$ (π, π^*). Η απορρόφησή της 5x στο μέγιστο είναι σχεδόν ίση με την απορρόφηση της βενζοφαινόνης ($17000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στο μέγιστό της

(250,6 nm). Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί το χρωμοφόρο είναι κοινό και στα δύο μόρια. Τα τρία φαινύλια του μορίου που δεν συνδέονται με το καρβονυλικό χρωμοφόρο είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση του «ώμου» στα 225 nm, όπως επισημάνθηκε και για την ένωση 3x στην παράγραφο 3.5. Στην περιοχή των 350 nm αναμένεται η ύπαρξη της ταινίας απορρόφησης που αντιστοιχεί στην διέγερση $S_0 \rightarrow S_1$ (n, π^*). Η απορρόφηση αυτή είναι απαγορευμένη και σε αναλογία με τη βενζοφαινόνη περιμένουμε να έχει ϵ 100 φορές μικρότερο από αυτό της μετάβασης $S_0 \rightarrow S_2$. Η περιορισμένη διαλυτότητα των ενώσεων που μελετάμε δεν επιτρέπει την παρασκευή διαλυμάτων με συγκέντρωση αρκετή για να καταγραφεί η διέγερση της 5x στην S_2 . Το φαινόμενο αυτό είναι καθοριστικό για τα «περιθώρια κινήσεων» που έχουμε σε σχέση με την εκλογή των διαλυτών και των αραιώσεων των διαλυμάτων σε όλες τις ενώσεις.

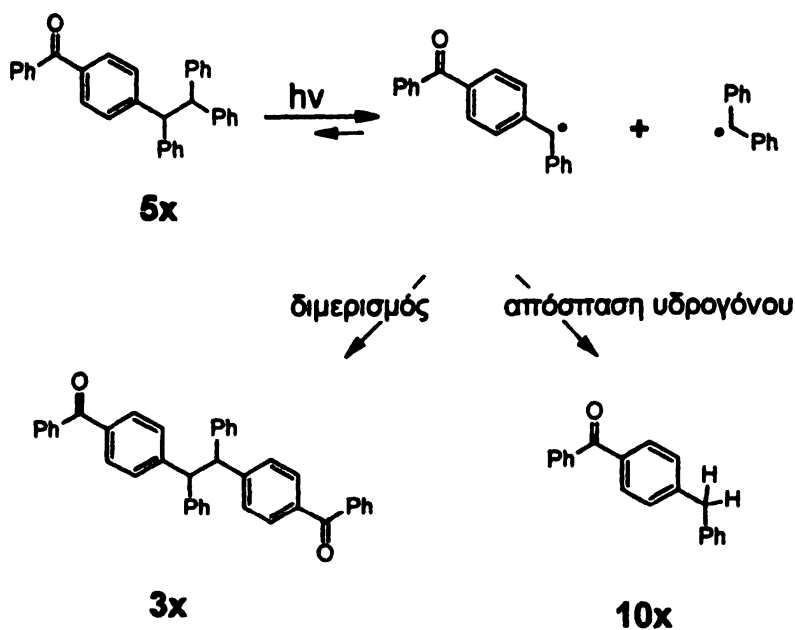
Το φάσμα φωσφορισμού.



Η εκπομπή φωσφορισμού από την 5x σε διαλύτη MeCN (θερμοκρασία δωματίου) παρουσιάζει δύο μέγιστα σε μήκος κύματος 428 nm και 456 nm. Το πρώτο μέγιστο προέρχεται από τη μετάβαση 0-0, η οποία καθορίζει την ενέργεια της κατάστασης T_1 , που

είναι **67 kcal/mol**. Η τιμή αυτή ταυτίζεται με εκείνη που μετρήθηκε στην περίπτωση της **3x**, που με τη σειρά της είναι παρόμοια με τα 69 kcal/mol της **T₁** στη βενζοφαινόνη.

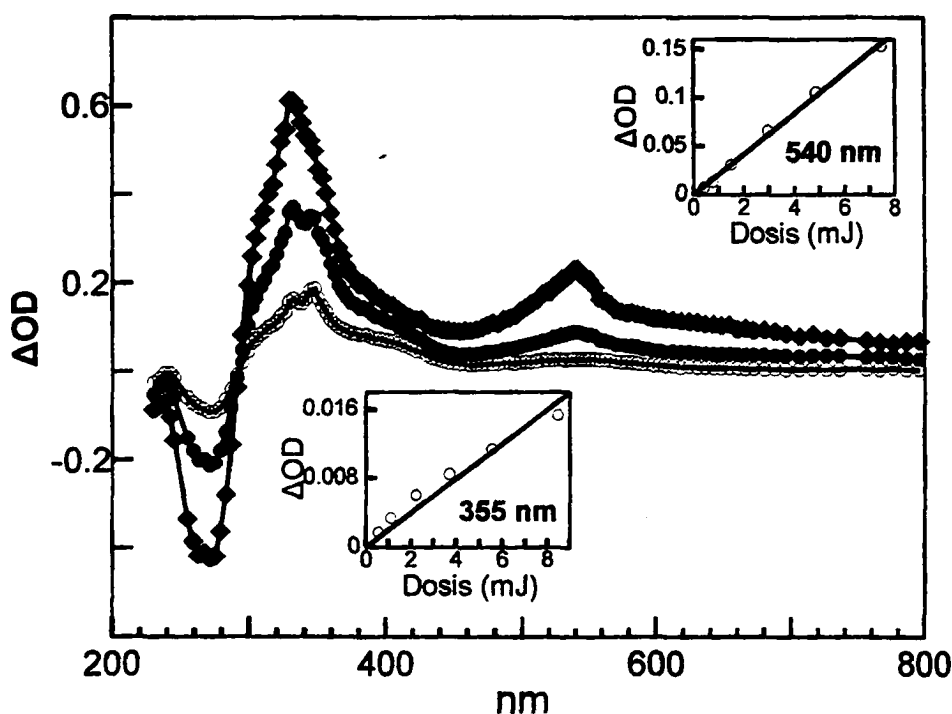
Ανάλυση προϊόντων. Η φωτοβόληση της **5x** σε MeCN υπό αργό με λυχνία χαμηλής πίεσης (254 nm) έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή της τριπλής της κατάστασης, όπως διαπιστώνεται από το φάσμα φωσφορισμού και από τη γενική συμπεριφορά των ενώσεων που έχουν το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης. Η ανάλυση προϊόντων, με την βοήθεια HPLC, της **5x** δείχνει πως τα μόρια που ανιχνεύονται είναι τα αναμενόμενα από τη διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-C (δες πείραμα 1ρα, παράγραφο 4.3.15):



Η (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα, που είναι ένα δραστικό ενδιάμεσο, έχει τρεις πιθανούς δρόμους για να αντιδράσει: α) διμερίζεται δίνοντας την ένωση **3x**, β) αντιδρά πάλι με μια διφαινυλομεθυλική ρίζα ξανασηματίζοντας την αρχική ένωση **5x** και γ) αποσπά ένα υδρογόνο από κάποιο (οποιοδήποτε) μόριο δίνοντας την **10x**. Ανάλογες δυνατότητες έχει και η διφαινυλομεθυλική ρίζα (δηλαδή διμερισμό και απόσπαση υδρογόνου), όμως η ταυτόχρονη παρακολούθησή της (στο ίδιο πείραμα και με την ίδια αναλυτική στήλη) είναι σχεδόν αδύνατη εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στην πολικότητα που παρουσιάζουν τα προϊόντα της $(\text{Ph}_2\text{CHCHPh}_2)$ σε σχέση με αυτά που έχουν την καρβόνυλο ομάδα.



Παλμική φωτόλυση laser. Η φωτόλυση της 5x σε MeCN υπό αργό με laser 248 nm και εύρος παλμού 20 ns δίνει το φάσμα που απεικονίζεται στο σχήμα 3.13 (δες πείραμα 15p). Μετά τον παλμό καταγράφεται μια πλατιά απορρόφηση με μέγιστα στα 329 nm και 541 nm που εύκολα αντιστοιχίζεται στην τριπλή κατάσταση T₁ της 5x. Ενδεικτική είναι η αντίδρασή της με χαρακτηριστικούς αποσβέστες τριπλών καταστάσεων όπως το φερροκένιο ($k=9,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, πείραμα 10q) και το 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίο ($k=3,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, πείραμα 5q). Η αναλογία με την τριπλή της βενζοφαινόνης καθώς και με τα φάσματα των ενώσεων που έχουν αναλυθεί προηγουμένως είναι επίσης εμφανής. Η απορρόφηση αυτή φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης υπό αργό με $k_{\text{obs}}=4,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (541 nm). Σε άλλα μήκη κύματος η πτώση της απορρόφησης είναι πιο αργή. Έτσι υπολογίζεται η $k_{\text{obs}}=2,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 332 nm, $2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 347 nm, $1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 356 nm, $1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 401 nm και $4,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.



Σχήμα 3.13 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 5x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ 3 μs, • 10 μs, ○ 80 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα η μεταβολή της απορρόφησης με την αλλαγή στην ισχύ του laser (φωτονικότητα).

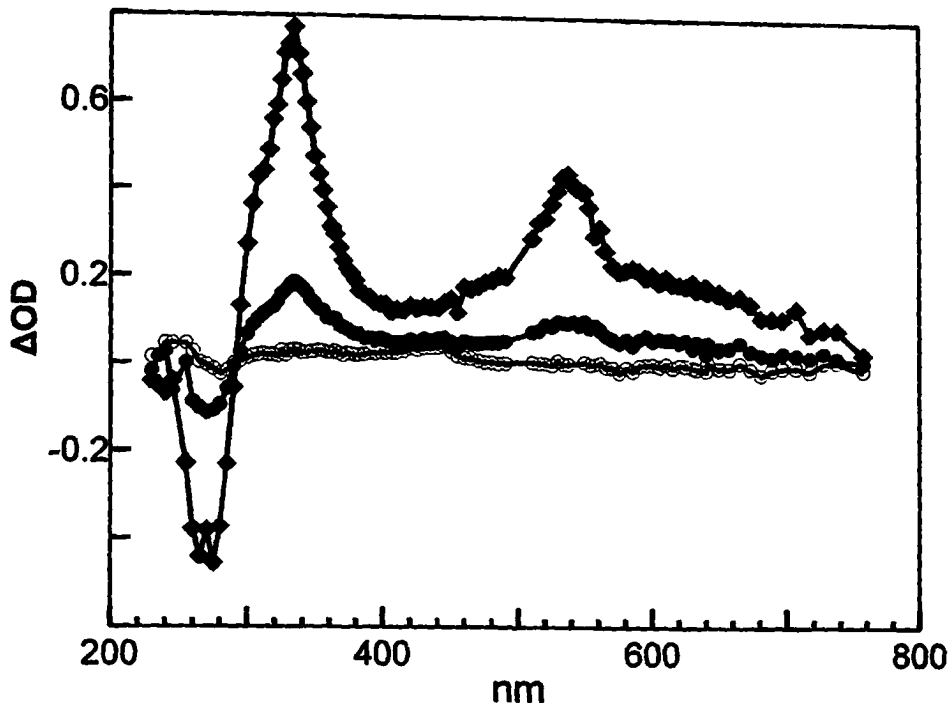
Η κινητική σε αυτά τα μήκη κύματος δεν είναι σαφής ως προς την τάξη του φαινομένου. Η εξήγηση είναι πως ταυτόχρονα με την πτώση της τριπλής



σχηματίζονται άλλες ενώσεις οι οποίες απορροφούν στην ίδια περιοχή μήκους κύματος. Η παραγωγή τους, όπως και η παραγωγή της τριπλής φαίνεται να είναι μονοφωτονική διαδικασία. Η φωτονικότητα στα 355 nm υπολογίζεται 60 μs μετά τον παλμό του laser (δες πείραμα 7pn). Ο χρόνος είναι αρκετός για την ουσιαστική εξαφάνιση της τριπλής ώστε να μην παρεμποδίζει. Σε ακτινοβολήσεις με πηγή laser, όπου παράγονται σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις της τριπλής, η T-T εκμηδένιση είναι ο κύριος δρόμος αποδιέγερσης της γεγονός που εξηγεί την κινητική δεύτερης τάξης που παρατηρείται (κυρίως στα πρώτα μικροδευτερόλεπτα μετά τον παλμό και προτού μειωθεί η συγκέντρωση της τριπλής). Ο χρόνος των 80 μs μετά τον παλμό που αντυπροσωπεύει το φάσμα με τους ανοιχτούς κύκλους στο σχήμα 3.13 μας επιτρέπει να ξεπεράσουμε το εμπόδιο από την έντονη παρουσία της τριπλής. Σε αυτό το χρόνο παρατηρείται μέγιστο στα 347 nm καθώς και μια μικρότερη κορυφή στα 332 nm. Επίσης υπάρχει ένας «ώμος» στην περιοχή των 400 nm. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι χρήσιμες για την διαπίστωση της ταυτότητας των ενδιάμεσων που είναι παρόντα στο φάσμα, γνωρίζοντας ότι:

- Στα 332 nm έχει το μέγιστό της η απορρόφηση της διφαινυλομεθυλικής ρίζας.^{7b-e, 316,65}
- Η (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα έχει μέγιστο στα 356 nm (δες προηγούμενη ένωση 3x και πειράματα 19p και 3pr). Εμφανίζει επίσης έναν έντονο «ώμο» στην περιοχή των 400 nm.
- Η κετυλική ρίζα των ενώσεων που μελετούνται έχει μέγιστο στα 342-344 nm (δες πειράματα 25p-35p). Αυτό έχει σαν συνέπεια να παρεμποδίζεται η απευθείας παρατήρηση της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Παρότι η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας της 5x δεν είναι γνωστή, ανάλογης μορφής φάσμα πρέπει να αναμένουμε και για αυτή. Η υπόθεση πως αντί για την κετυλική ρίζα της 5x μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κετυλική ρίζα της 3x για μία «προσομοίωση» του φάσματος, όπως αυτή που έγινε στην 3x, δεν μπορεί να θεωρηθεί παρακινδυνευμένη.

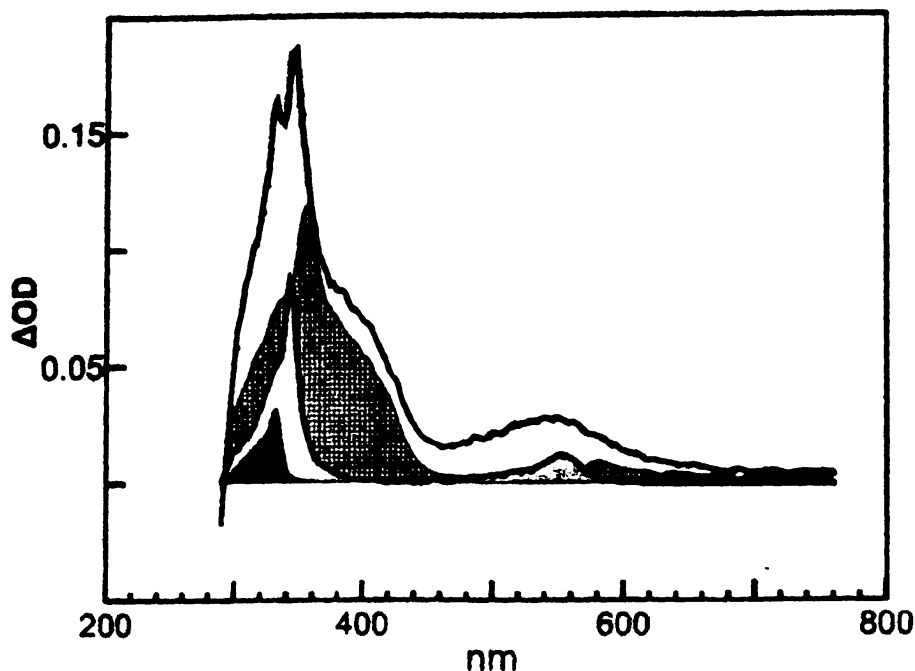




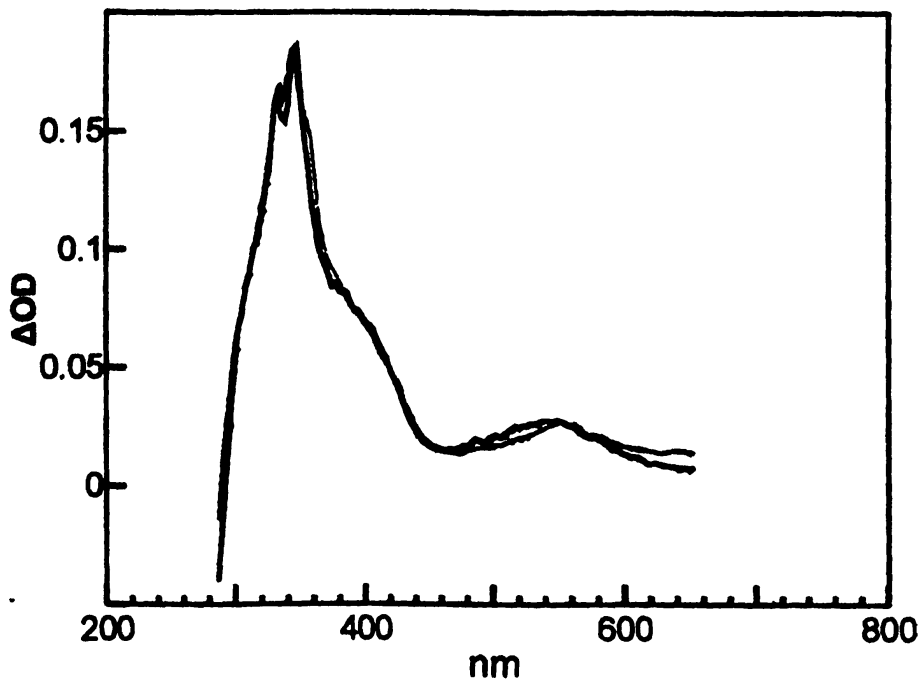
Σχήμα 3.14 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 5x σε MeCN υπό O₂ σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 35 ns, ◻ 300 ns) μετά τον παλμό του laser.

Στην περίπτωση της 5x η συνεισφορά της τριπλής είναι αμελητέα. Αντίθετα, παρόν είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο που προκαλείται από την χρήση παλμικής πηγής παρακολούθησης (δες θεωρητικό μέρος παράγραφος 2.15). Συγκεκριμένα, για να ενισχυθεί το σήμα που φτάνει στον φωτοπολλαπλασιαστή η λυχνία παρακολούθησης συνδέεται με ηλεκτρονικό σύστημα το οποίο έχει σαν κεντρικό του τμήμα έναν πυκνωτή που όταν εκφορτίζεται προκαλεί μια σύντομη αύξηση της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός. Ο παλμός που παράγεται έχει διάρκεια μερικών μs. Η ένταση του φωτός προς το τέλος του παλμού μειώνεται, κάτι που καταγράφεται σαν απορρόφηση. Το σφάλμα που προκύπτει εξαρτάται από την κλίμακα χρόνου που χρησιμοποιείται καθώς και από την ένταση της «πραγματικής» απορρόφησης. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνεται υπ' όψιν στην διαδικασία δημιουργίας της «προσομοίωσης» του φάσματος με την προσθήκη της μικρής αυτής απορρόφησης σαν μια σταθερή ποσότητα σε κάθε μήκος κύματος. Στο σχήμα 3.15 φαίνονται τα «στατικά» που έχουν περιληφθεί στην «προσομοίωση» με την αναλογία που συμμετείχαν.





Σχήμα 3.15 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της 5x σε MeCN υπό Ar 80 μ s μετά τον παλμό του laser. Με κάθετες γραμμές το φάσμα της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Με ανοιχτό γκριζο το φάσμα της κετυλικής ρίζας της 3x. Με σκούρο γκριζο το φάσμα της διφαινυλομεθυλικής ρίζας.

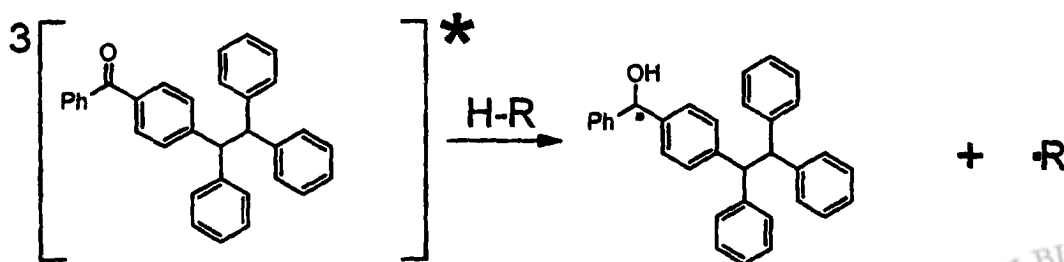
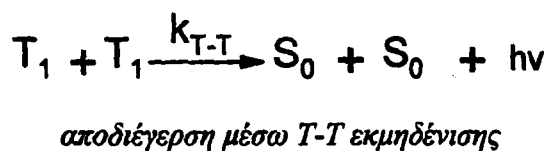
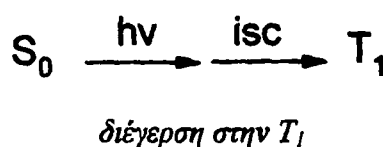


Σχήμα 3.16 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της 5x σε MeCN υπό Ar, 80 μ s μετά τον παλμό του laser. Με γκριζα γραμμή το άθροισμα των φασμάτων της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας, της κετυλικής ρίζας και της διφαινυλομεθυλικής ρίζας.

Στο σχήμα 3.16 απεικονίζεται το φάσμα που καταγράφηκε μαζί με την ανακατασκευή του από γνωστές απορροφήσεις. Όπως φαίνεται η προσέγγιση είναι τόσο ικανοποιητική ώστε στο μεγαλύτερο κομμάτι του φάσματος είναι δύσκολο να ξεχωρίσει η πειραματική καμπύλη από την προσομοίωση. Το γεγονός ότι δε χρησιμοποιήθηκε η κετυλική ρίζα της 5x δεν επηρέασε το τελικό αποτέλεσμα.

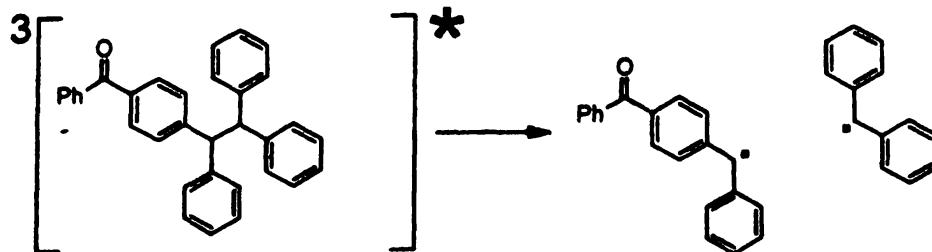
Όταν το φάσμα καταγράφεται σε οξυγόνο, όπως στο πείραμα 16p (δες σχήμα 3.14), δεν εμφανίζονται τα ενδιάμεσα που αναφέραμε. Αυτά αντιδρούν με το οξυγόνο (λόγω της ριζικής τους φύσης) με ταχύτητες μεγαλύτερες από εκείνες με τις οποίες παράγονται από την τριπλή (δες πειράματα 20p, 29p, 31p). Έτσι στο φάσμα σε οξυγόνο διαπιστώνεται μόνο η παρουσία της τριπλής η οποία φθίνει με $k=2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η τιμή αυτή ταιριάζει τόσο με αυτές που καταγράφηκαν για τις προηγούμενες ενώσεις όσο και αυτή της βενζοφαινόνης.¹³

Συμπεράσματα. Με βάση τα προηγούμενα μπορούμε να πούμε πως ο κεντρικός δεσμός C-C της 5x διασπάται σε κάποιο ποσοστό, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα απόσπαση υδρογόνου και δημιουργία της κετυλικής ρίζας. Πάντως, το κύριο «κανάλι» μέσω του οποίου αποδιεγείρεται η T_1 είναι η T-T εκμηδένιση.



αποδιέγερση μέσω απόσπασης υδρογόνου και σχηματισμός κετυλικής ρίζας





αποδιέγερση με ταυτόχρονη διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-C και σχηματισμός της διφαινυλομεθυλικής και της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας

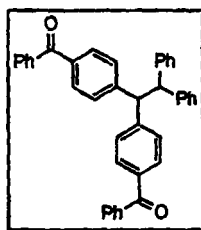
Όπως και στην περίπτωση της 3x (δες προηγούμενη παράγραφο) το φάσμα laser της 5x φανερώνει την ύπαρξη τριών διαφορετικών πορειών που ακολουθεί η τριπλή κατάσταση της ένωσης για να αποδιεγερθεί. Ο κύριος δρόμος είναι η T-T εκμηδένιση που ουσιαστικά καθορίζει τον χρόνο ζωής της τριπλής. Επιπρόσθετα εμφανίζεται η κετυλική ρίζα που είναι το προϊόν της απόσπασης ενός υδρογόνου, με πιθανότερο δότη και πάλι τον διαλύτη όπως τεκμηριώθηκε και στην παράγραφο 3.3 για την ένωση 8x.

Ο σχεδιασμός της ένωσης 5x είχε σαν αφετηρία την προσδοκία για ανίχνευση δύο διαφορετικών θραυσμάτων του μορίου και την διασταύρωση έτσι της ομόλυσης ως έναν υπαρκτό μηχανισμό στα πλαίσια της φωτοχημείας των ενώσεων που εξετάζονται. Ο στόχος αυτός επιτεύχθηκε, όμως η ασθενής συνεισφορά της διφαινυλομεθυλικής ρίζας στο φάσμα laser έχει σαν αποτέλεσμα οι ποσοτικές εκτιμήσεις για την φωτοχημεία της 5x να έχουν μεγαλύτερη αβεβαιότητα από αυτή που θα ήταν επιθυμητή. Η αναλογία των μέγιστων απορροφήσεων της διφαινυλομεθυλικής ρίζας (332 nm) και της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας (356 nm) είναι 1 προς 3,7 όπως προκύπτει από το σχήμα 3.15. Η αντίστοιχη αναλογία των συντελεστών μοριακής απορρόφησης είναι 1 προς 1,3 (ή $43800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ³¹⁶ προς $56750 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, πείραμα 2ex) κάτι που σημαίνει ότι στις συνθήκες του πειράματος 15p (ενέργεια laser 60 mJ) υπάρχει ένα έλλειμμα διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Μία πιθανή εξήγηση (που θα εξεταστεί στην επόμενη παράγραφο για την 6x) είναι ότι η διάσπαση της 5x ξεκινά και από τον φωτοϊονισμό της.

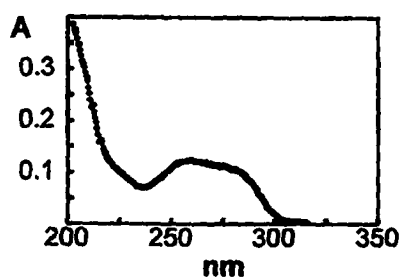
Η ένωση 6x (που μελετάται πιο κάτω) έχει ένα επιπλέον χρωμοφόρο σε σχέση με την 5x και διατηρεί την ασυμμετρία ως προς τον κεντρικό δεσμό, ενώ ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι είναι ισομερής με την 3x (δες παράγραφο 3.5).



3.7 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 6x



Το φάσμα απορρόφησης UV. Το φάσμα απορρόφησης της 6x σε MeCN



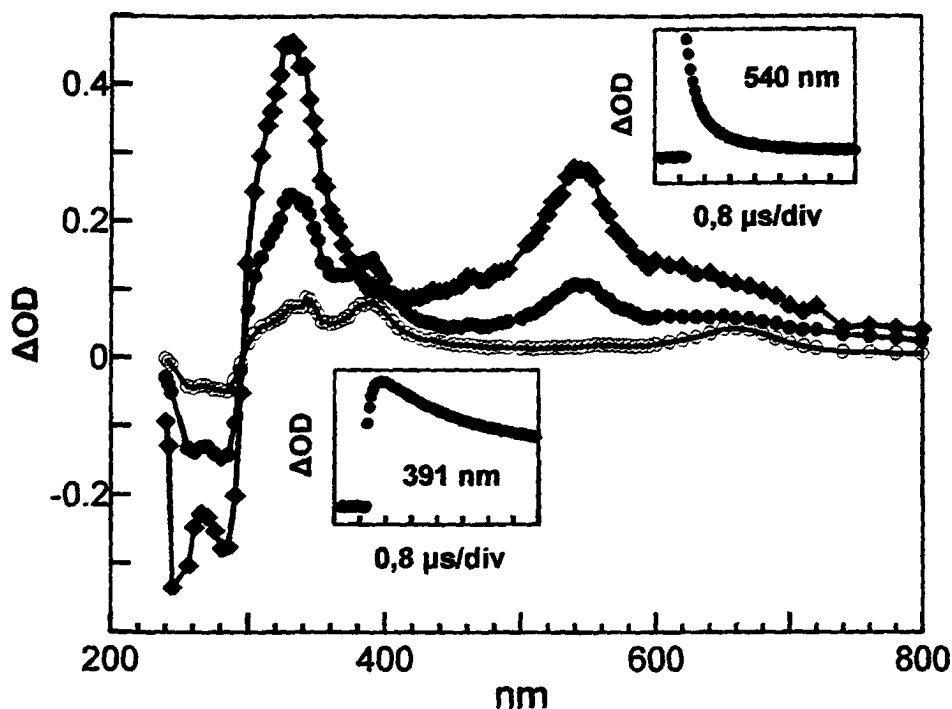
παρουσιάζει μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 259 nm. Η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην μετάβαση στην διεγερμένη κατάσταση S_2 . Ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας στο μέγιστο είναι $33900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Είναι δηλαδή διπλάσιος από αυτόν της βενζοφαινόνης. Αυτό εξηγείται από τον

αριθμό των χρωμοφόρων (δύο) που έχει το μόριο και δε ξεφεύγει από τον κανόνα της αναλογικότητας μεταξύ του αριθμού των χρωμοφόρων και της απορρόφησης στο μέγιστο. Στα 225 nm υπάρχει ο χαρακτηριστικός «ώμος» που οφείλεται στα φαινύλια εκείνα που δεν συνδέονται με καρβονύλικό χρωμόφορο. Τον έχουμε συναντήσει στις ενώσεις 3x και 5x (που ικανοποιούν την απαίτηση για «ελεύθερο» φαινύλιο), ενώ απουσιάζει από τις υπόλοιπες.

Ανάλυση προϊόντων. Η φωτοβόληση της 6x σε MeCN υπό αργό με λυχνία χαμηλής πίεσης (254 nm) έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή της τριπλής της κατάστασης. Ο κεντρικός δεσμός του μορίου είναι ένας ασθενής «βενζυλικός» δεσμός C-C και η **ανάλυση προϊόντων** με HPLC της 6x δείχνει πως αυτά προέρχονται από την ομόλυση του (δες πείραμα 2ρα, παράγραφο 4.3.15). Η δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα διμεριζόμενη δίνει την ένωση 4x, αποσπώντας ένα άτομο υδρογόνου παράγει την 9x και γ) αντιδρώντας με τη διφαινυλομεθυλική ρίζα ξαναδημιουργεί την μητρική ένωση 6x:

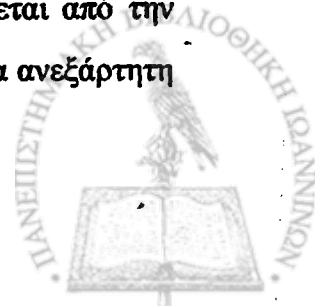


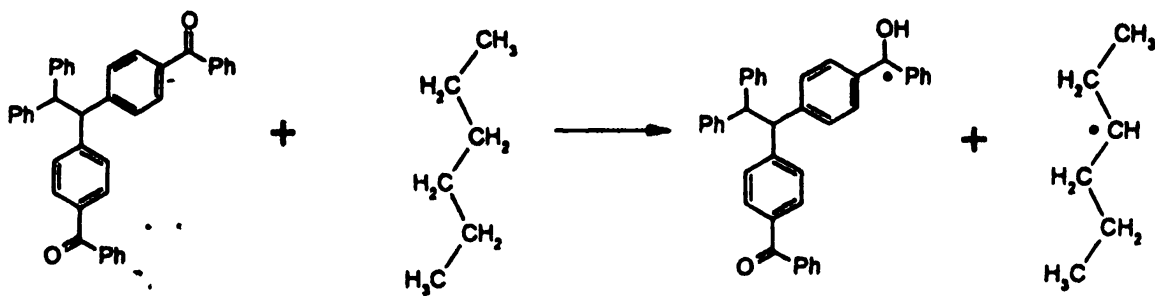
στην ένωση **6x**. Η απορρόφηση αυτή μειώνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $k=2.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (δες πείραμα **14p** και ένθετο σχήματος 3.18).



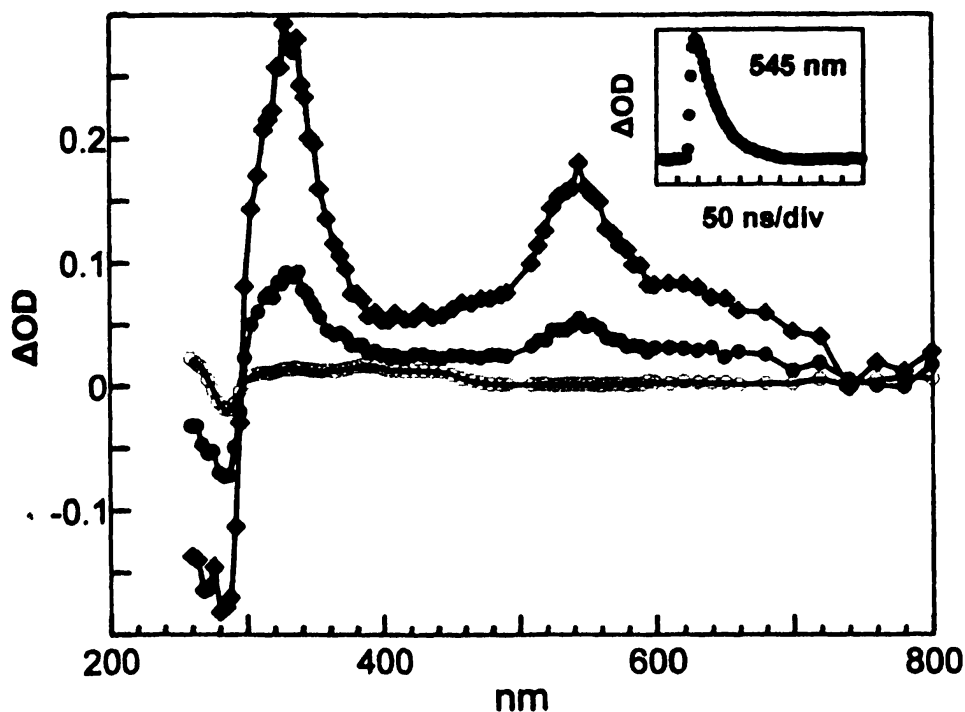
Σχήμα 3.17 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της **6x** σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (\blacklozenge 100 ns, \bullet 4 μs , \circ 60 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα: η μεταβολή της απορρόφησης στα 391 nm και στα 540 nm.

Τη φύση της απορρόφησης δηλώνουν μία σειρά από μετρήσεις όπως η σταθερά που προκύπτει από την απόσβεση της **6x** με φερροκενίου $k_q = 1,88 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (δες πείραμα **13q**)⁵⁷, καθώς και το φάσμα του σχήματος 3.19 που έχει ληφθεί παρουσία φερροκενίου (δες πείραμα **36p**). Ακόμα υπάρχει συμφωνία με όσα παρατηρήθηκαν για τις υπόλοιπες ενώσεις. Όσο ελαττώνεται η τριπλή τόσο κάνει φανερή την παρουσία της μια κορυφή στα 390 nm. Η απορρόφηση της ταυτίζεται με αυτή της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας όπως έχει καταγραφεί από πειράματα παλμικής ραδιόλυσης και παλμικής φωτόλυσης laser (δες πειράματα **21p** και **2pr**) και μειώνεται με αργό ρυθμό (στην κλίμακα χρόνου του πειράματος) με κινητική δεύτερης τάξης. Αργότερα, όταν η τριπλή έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί, σε μήκος κύματος 342 nm εμφανίζεται η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας της **6x**. Η ταυτοποίησή της γίνεται συγκρίνοντάς την με το φάσμα που λαμβάνεται από την ακτινοβολία της **6x** σε διαλύτη *n*-εξάνιο (πειράματα **25p** και **26p**), μια ανεξάρτητη μέθοδο παραγωγής της κετυλικής ρίζας:





Στην περιοχή των 330 nm υπάρχει ένα μικρό «σπάσιμο» στην απορρόφηση της κορυφής της κετυλικής ρίζας. Εκεί αναμένεται να βρίσκεται η διφαινυλομεθυλική ρίζα ($\lambda_{\text{max}}=332 \text{ nm}$)^{76-ε,318,65} η οποία αποτελεί το «λογικό συμπλήρωμα» στην εμφάνιση της της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Πράγματι, αν και καλά κρυμμένη η διφαινυλομεθυλική ρίζα είναι παρούσα. Για να αποκαλυφθεί είναι απαραίτητη μια επεξεργασία σαν αυτή που έγινε για τις ενώσεις 3x και 5x (ακολουθεί παρακάτω).

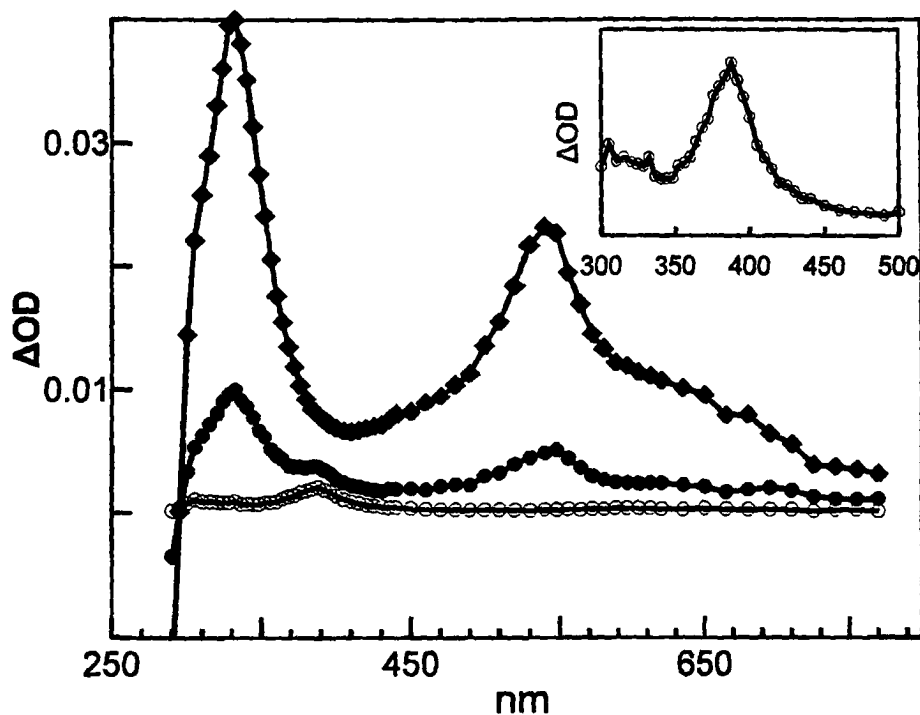


Σχήμα 3.18 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 6x σε MeCN υπό O₂ σε διάφορους χρόνους (◆ 20 ns, ● 75 ns, ○ 350 ns) μετά τον παλμό του laser. Στο ένθετο η μεταβολή της απορρόφησης στα 545 nm.

Όπως είναι αναμενόμενο, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου καταγράφεται μόνο η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης της 6x. Η ταχύτερη αντίδραση της με οξυγόνο



(χρόνος ζωής τριπλής για 1 Atm οξυγόνου $\tau=50$ ns) καθώς και το γεγονός ότι όλα τα ενδιάμεσα που εντοπίστηκαν στο φάσμα υπό αργό είναι ριζικής φύσης και αντιδρούν (με οξυγόνο) γρηγορότερα από όσο περιμένουμε να εμφανίζονται (από την τριπλή), έχει σαν αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται στο φάσμα του σχήματος 3.18.

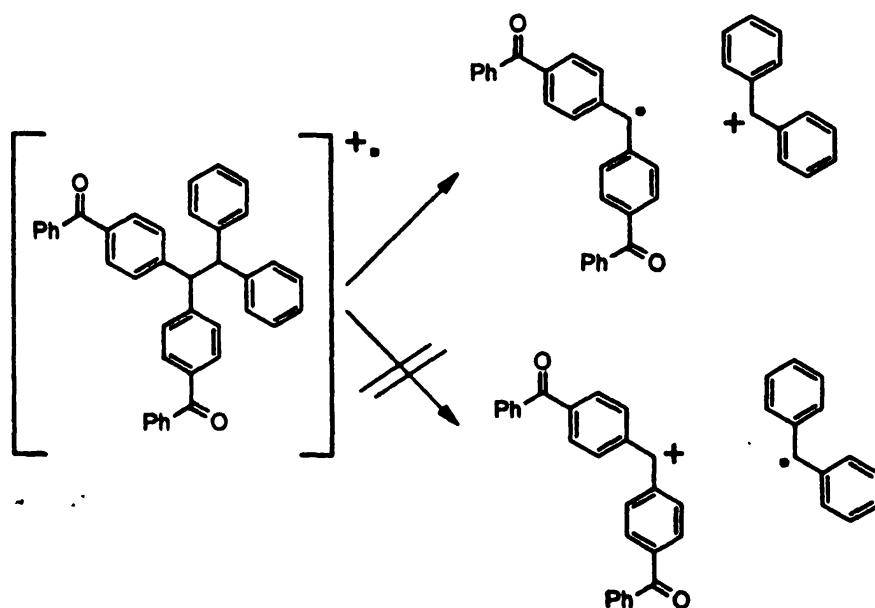


Σχήμα 3.19 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της $6x$ σε MeCN υπό Ar, παρουσία φερροκενίου $5,6 \times 10^{-5}$ M σε διάφορους χρόνους (\blacklozenge 200 ns, \bullet 1,5 μ s, \circ 15 μ s) μετά τον παλμό του laser. Στο ένθετο η απορρόφηση 15 μ s μετά τον παλμό σε μεγέθυνση.

Ταχύτατη είναι και η αντίδραση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης με φερροκενίο.⁵⁷ Ο χρόνος ζωής της για συγκέντρωση φερροκενίου $5,6 \times 10^{-5}$ M είναι 750 ns. Το φερροκενίο δεν αντιδρά με τις ρίζες που προκύπτουν από την ακτινοβόληση της $6x$ και έτσι η παρουσία τους μπορεί να καταγραφεί. Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.19, και είναι εμφανέστατο στο ένθετο διάγραμμα, όταν η T_1 έχει εξαφανιστεί η μόνη απορρόφηση που φαίνεται είναι αυτή της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Η κετυλική ρίζα καθώς και διφαινυλομεθυλική ρίζα έχουν εξαλειφθεί. Καθώς η κετυλική ρίζα παράγεται μέσω της T_1 , της οποίας ο χρόνος ζωής είναι μειωμένος λόγω της απόσβεσης παρουσία φερροκενίου, η εξάλειψή της δεν είναι δύσκολο να εξηγηθεί. Με ανάλογο σκεπτικό μπορεί να αιτιολογηθεί η απουσία της διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Αυτή η παρατήρηση είναι μια απόδειξη για το γεγονός ότι η διφαινυλομεθυλική ρίζα παράγεται μέσω της T_1 με ομόλυση του

κεντρικού δεσμού C-C της μπηρικής ένωσης 6x. Αυτό που απομένει όμως να εξηγηθεί είναι η ύπαρξη της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας, η οποία βάση της ίδιας λογικής δε θα περιμέναμε να σχηματιστεί. Προφανώς υπάρχει και δεύτερος δρόμος παραγωγής της πέρα από την ομόλυση του C-C.

Είναι γνωστό η ακτινοβόληση με laser της βενζοφαινόνης προκαλεί τον φωτοϊονισμό της ^{58b,γ}. Ο ιονισμός γίνεται κατά την διάρκεια του παλμού του laser. Η μετάβαση της διεγερμένης βενζοφαινόνης στην κατάσταση T₁ γίνεται με ταχύτητα $k \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (δες θεωρητικό μέρος παράγραφο 2.7). Αυτό έχει σαν συνέπεια η μετάβαση να ολοκληρώνεται σε λίγα psec. Έτσι, η T₁ είναι παρούσα κατά την διάρκεια του παλμού του laser, ο οποίος έχει πλάτος 20 ns. Αν και ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας της T₁ στα 248 nm δεν είναι γνωστός, δεν υπάρχει κανένας λόγος να θεωρηθεί μηδενικός (υπόθεση που χρησιμοποίησαν και οι *Supran* και *Συνεργάτες*)^{58γ}. Η απορρόφηση ενός δεύτερου φωτονίου από ένα μόριο βενζοφαινόνης προκαλεί τον ιονισμό της. Δεδομένου ότι η 6x προσεγγίζει δομικά την βενζοφαινόνη σε βαθμό που δεν αναμένεται διαφοροποίηση στο δυναμικό ιονισμού της δεν είναι παράλογο να περιμένει κανείς μια παρόμοια συμπεριφορά. Η κατιοντική ρίζα της 6x μπορεί να υποστεί λύση του κεντρικού δεσμού C-C με ακόλουθο σχηματισμό μίας ρίζας (δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας) και ενός κατιόντος (διφαινυλομεθυλικό κατιόν), όπως φαίνεται στην αντίδραση 3.9.

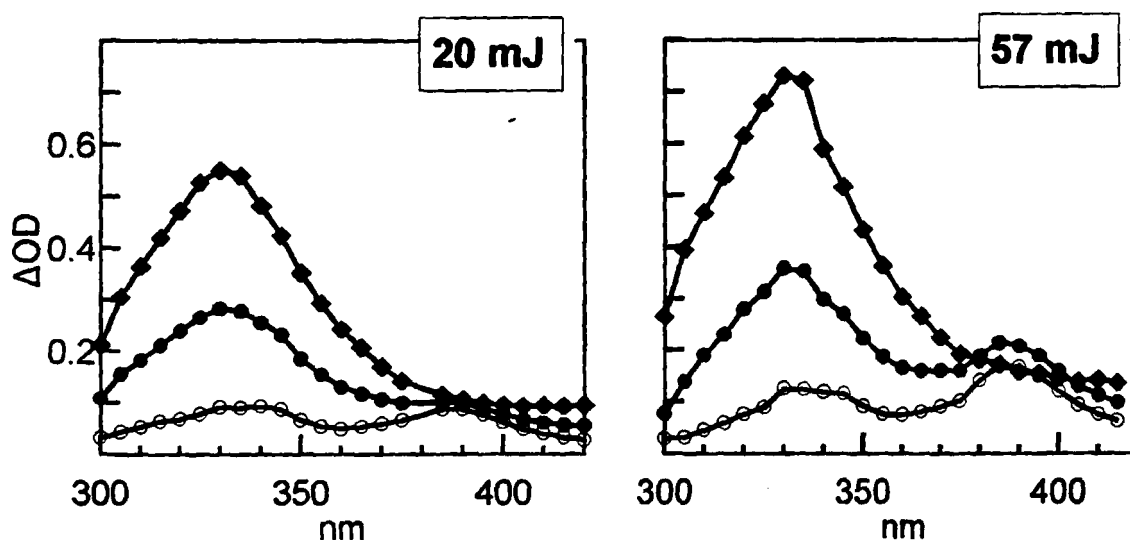


Αντίδραση 3.9



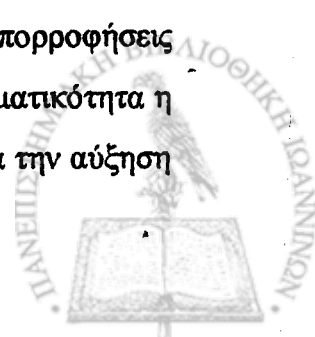
Η ιδιότητα αυτή των κατιοντικών ριζών τετραφαινυλοαιθανίων^{39,68} (καθώς και άλλων αρωματικών συστημάτων)^{43,40,41} είναι γνωστή και η διάσπαση τους σε θερμοκρασία δωματίου πολύ γρήγορη ($k \approx 2 \times 10^6$). Ο σχηματισμός του συγκεκριμένου ζεύγους ρίζας και κατιόντος είναι ο πιο ευνοϊκός διότι η παρουσία των ηλεκτρονιοελκτικών βενζοϋλοομάδων αποσταθεροποιεί το (δισ-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικό κατιόν που θα σχηματιζόταν εάν το αντίστροφο ζεύγος ρίζας κατιόντος είχε προκύψει (δες και αντίδραση 3.9). Με βάση τα παραπάνω το φάσμα του σχήματος 3.19 μπορεί να εξηγηθεί πλήρως και αυτό γιατί το διφαινυλομεθυλικό κατιόν αντιδρά με το ακετονιτρίλιο τόσο γρήγορα όσο παράγεται από την κατιοντική ρίζα της 6x ($k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ σύμφωνα με τον *Faria*)³⁹ Έτσι η μόνη απορρόφηση που καταγράφεται είναι αυτή της (δισ-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας.

Επιπλέον στήριξη για την διφωτονική διάσπαση μέσω κατιοντικής ρίζας προσφέρουν τα φάσματα του σχήματος 3.20. Η μόνη διαφορά στις πειραματικές συνθήκες μεταξύ των δύο αφορά στην ενέργεια του παλμού laser.

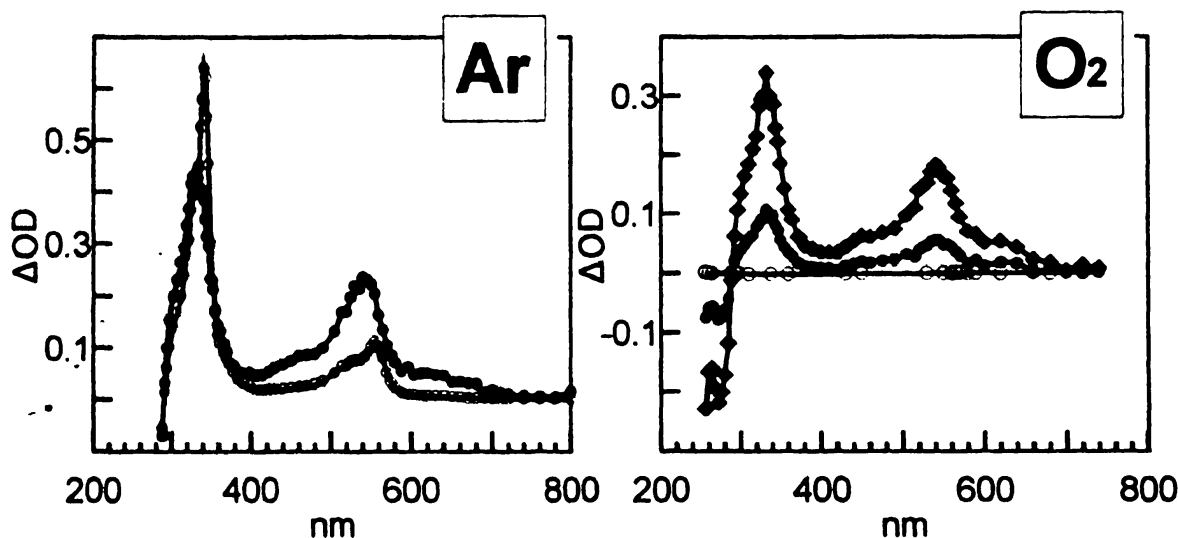


Σχήμα 3.20 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 6x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 4 μs , ○ 32 μs) μετά τον παλμό του laser. Ενέργεια παλμού: αριστερά 20 mJ, δεξιά 57 mJ.

Εάν η (δισ-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα παραγόταν αποκλειστικά μέσω της T_1 της ένωσης 6x (όπως η κετυλική της ρίζα) τότε η αναλογία στις απορροφήσεις των δύο ενδιάμεσων θα ήταν σταθερή και στα δύο φάσματα. Στην πραγματικότητα η αλλαγή στην ενέργεια του laser από 20 mJ σε 57 mJ έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση



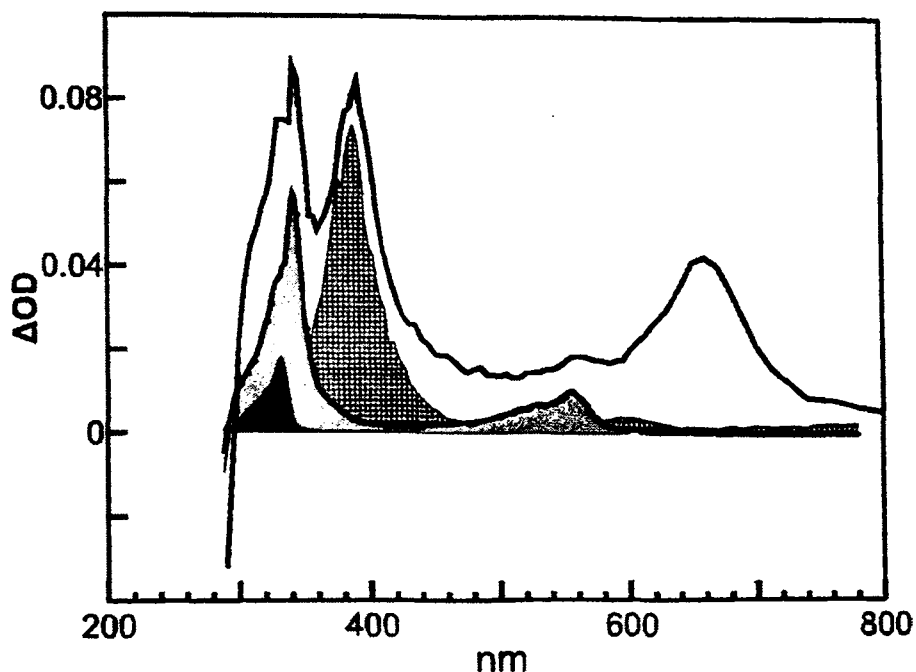
στην παραγωγή της τριπλής κατά 33%, της κετυλικής ρίζας κατά 28% και της (δισ-(*p*-βενζούλο)-δифαινυλομεθυλικής ρίζας κατά 92%. Η αναλογία απορροφήσεων μεταξύ (δισ-(*p*-βενζούλο)-δифαινυλομεθυλικής και κετυλικής ρίζας αλλάζει από 0.93 για παλμό 20 mJ σε 1.40 για παλμό 57 mJ. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι αρκετά σημαντικές και δεν αφήνουν καμία αμφιβολία για την ύπαρξη και δεύτερου μηχανισμού πέρα από την ομόλυση του κεντρικού δεσμού C-C. Στα ίδια συμπεράσματα οδηγεί και το πείραμα φωτονικότητας 4p που δείχνει ότι η μεταβολή της ισχύος του laser έχει μεγαλύτερη επίδραση εκεί που απορροφά η ρίζα (380 nm) από εκεί που απορροφά η τριπλή (540 nm).



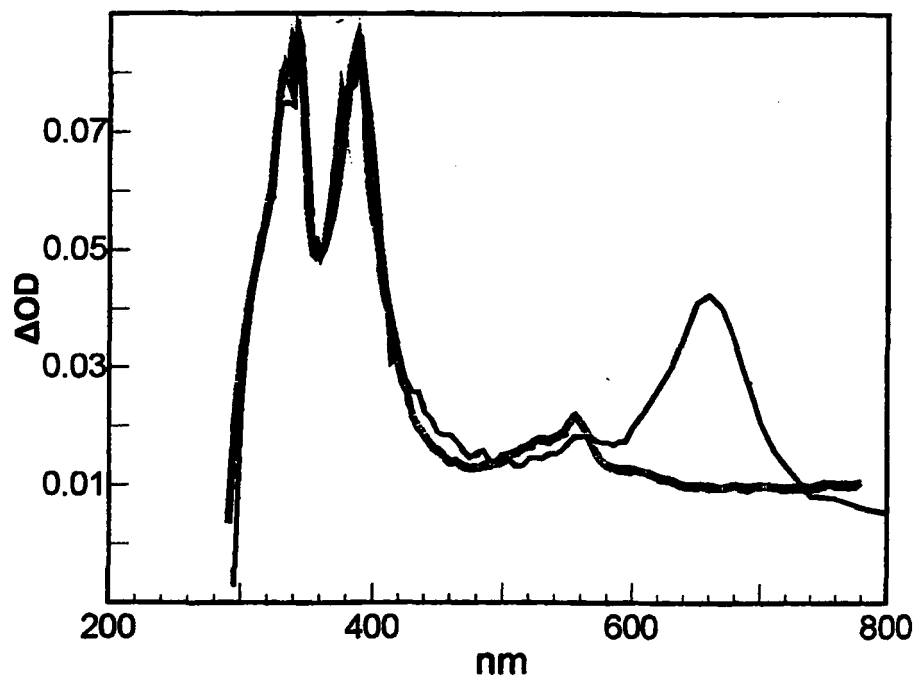
Σχήμα 3.21 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της δκ σε κανονικό εξάνιο για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Σε ατμόσφαιρα Ar: (● αμέσως μετά τον παλμό, ο 1 μs) και σε ατμόσφαιρα O₂: (◆ αμέσως μετά τον παλμό, ● 60 ns, ○ 300 ns)

Ας επιστρέψουμε τώρα στο σχήμα 3.16 και ας παρατηρήσουμε την απορρόφηση που καταγράφεται 60 μs μετά τον παλμό. Τα ενδιάμεσα που είναι παρόντα έχουν γνωστά φάσματα και αυτό μας επιτρέπει να «ανασυνθέσουμε» με ικανοποιητική πειστικότητα την μορφή της απορρόφησης στα 60 μs, όταν η T₁ έχει ουσιαστικά εξαλειφθεί. Το αποτέλεσμα φαίνεται στο σχήμα 3.22 όπου τα συστατικά του φάσματος (στις κατάλληλες αναλογίες) απεικονίζονται μαζί με το πρωτότυπο του πειράματος. Το σχήμα 3.23 δείχνει την σύγκριση του πρωτοτύπου με το άθροισμα των ενδιάμεσων που έχουν αναγνωριστεί, δηλαδή της δισ-(*p*-βενζούλο)-δифαινυλομεθυλικής ρίζας, της δифαινυλομεθυλικής ρίζας (δες πείραμα 1p) και της κετυλικής ρίζας (δες σχήμα 3.21 και πείραμα 25p, 26p).





Σχήμα 3.22 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της *bx* σε *MeCN* υπό *Ar* 60 μ s μετά τον παλμό του *laser*. Με κάθετες γραμμές το φάσμα της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθυλικής ρίζας. Με ανοιχτό γκριζο το φάσμα της κετυλικής ρίζας της *bx*. Με σκούρο γκριζο το φάσμα της διφαιτυλομεθυλικής ρίζας.



Σχήμα 3.23 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της *bx* σε *MeCN* υπό *Ar*, 60 μ s μετά τον παλμό του *laser*. Με γκριζα γραμμή το άθροισμα των φασμάτων της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθυλικής ρίζας, της κετυλικής ρίζας και της διφαιτυλομεθυλικής ρίζας.



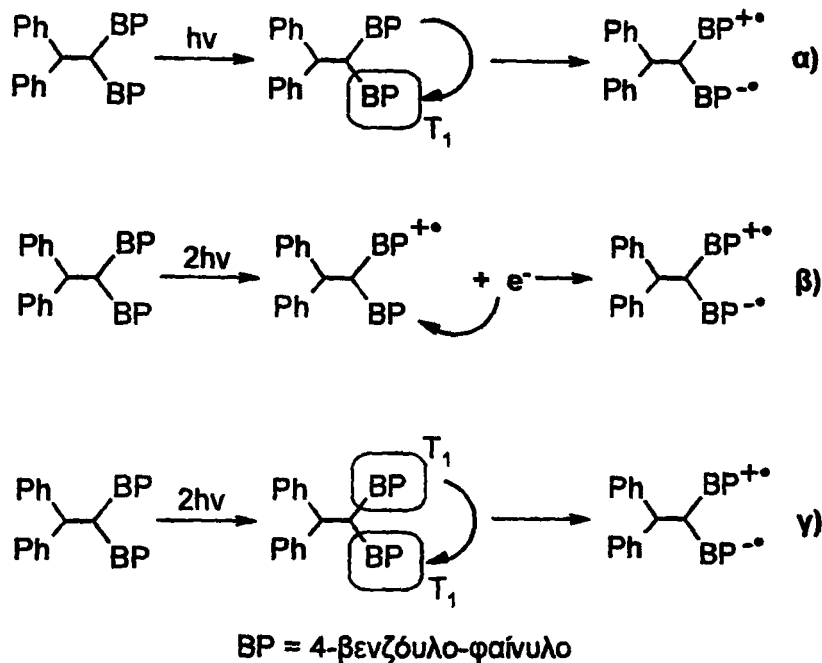
Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως λόγω της χρήσης παλμικού φωτός από την πηγή παρακολούθησης της συσκευής παλμικής φωτόλυσης laser και εξαιτίας του σχετικά μεγάλου χρόνου (60 μ s) που μεσολαβεί από την ακτινοβολία μέχρι την καταγραφή του σήματος υπάρχει μια μικρή «τεχνητή» αύξηση του σήματος (δες θεωρητικό μέρος και ανάλυση του φάσματος της 5x). Η αύξηση αυτή λαμβάνεται υπ' όψιν στην διαδικασία δημιουργίας της «προσομοίωσης» του φάσματος με την προσθήκη της κατάλληλης σταθερής ποσότητας, όπως έγινε και για την 5x.

Ακόμα, είναι εμφανής η παρουσία μιας κορυφής στην περιοχή των 600-700 nm με μέγιστο στα 660 nm, της οποίας η ταυτότητα δεν είναι γνωστή. Η απορρόφηση αυτή διαπιστώνεται πως μειώνεται (ή εξαλείφεται):

- με την προσθήκη φερροκενίου στον διαλύτη (MeCN), όπως στο σχήμα 3.19.
- με την φωτοβολία της 6x σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, όπως στο σχήμα 3.18.
- σε χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας.
- με την επιμελή ξήρανση του ακετονιτριλίου (με CaH_2 και απόσταξη).
- καθώς και με χρήση εξανίου σαν διαλύτη, όπως στο σχήμα 3.21.

Είναι πιθανό, λοιπόν, να προέρχεται από κάποιες προσμίξεις του διαλύτη. Η ύπαρξη ενός δότη ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει την αναγωγή της τριπλής κατάστασης της 6x προς την αντίστοιχη ανιοντική ρίζα. Είναι εξάλλου γνωστό (κυρίως από τις εργασίες του *Mataga* που έχει ασχοληθεί με τη μεταφορά ηλεκτρονίου στην βενζοφαινόνη)¹² πως στην περιοχή αυτή του φάσματος (600-750 nm) εμφανίζεται η ανιοντική ρίζα της βενζοφαινόνης παρουσιάζοντας μέγιστο στα 710 nm.^{12,69} Μια ενδιαφέρουσα δυνατότητα είναι η «εσωτερική» (ενδομοριακή) μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ ενός διεγερμένου χρωμοφόρου και ενός δεύτερου που βρίσκεται στην βασική ή στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Με τη χρήση μεθόδων φωτοαγωγιμότητας (photoconductivity) και εξομοίωσης κινητικών μετρήσεων οι *Supran* και *Συνεργάτες* διαπίστωσαν πως η ίδια η βενζοφαινόνη (από την S_0 ή T_1) δρα σαν αποσβέστης της τριπλής της κατάστασης μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων.^{58γ}

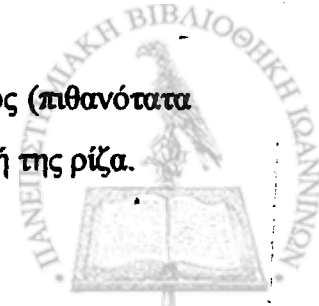




Στο παραπάνω σχήμα υπάρχουν οι τρεις διαφορετικές πορείες με τις οποίες θα μπορούσε να δικαιολογηθεί ενδομοριακός φωτοϊονισμός στην περίπτωση της 6x. Η πορεία α) αντιστοιχεί σε μονοφωτονικό φαινόμενο στο οποίο συμμετέχει ένα διεγερμένο (τοπικά) χρωμοφόρο και ένα στη βασική κατάσταση. Η β) είναι διφωτονική αντίδραση κατά την οποία το ηλεκτρόνιο αποβάλλεται από το μόριο και στη συνέχεια προσλαμβάνεται (ενδεχομένως προτού επιδιαλυτωθεί) από ένα δεύτερο χρωμοφόρο του ίδιου μορίου. Η πορεία γ) είναι διφωτονική και περιλαμβάνει την τοπική διέγερση δύο χρωμοφόρων από δύο φωτόνια. Ακολούθως ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το ένα στο άλλο. Ακόμα, η πιθανότητα εμφάνισης ενός ενδομοριακού διεγερμένου συμπλόκου (exciplex) μεταξύ δύο χρωμοφόρων βενζοφαινόνης (ως εξήγηση για την απορρόφηση στην περιοχή 600-700 nm) παρουσιάζει μια ιδιαίτερη γοητεία καθώς κάτι τέτοιο δεν έχει αναφερθεί στο παρελθόν. Είναι, αντιθέτως, γνωστή η δημιουργία ενδομοριακών συμπλόκων σε μόρια όπως το 2,2'-δινάφθυλομεθάνιο.^{64β}

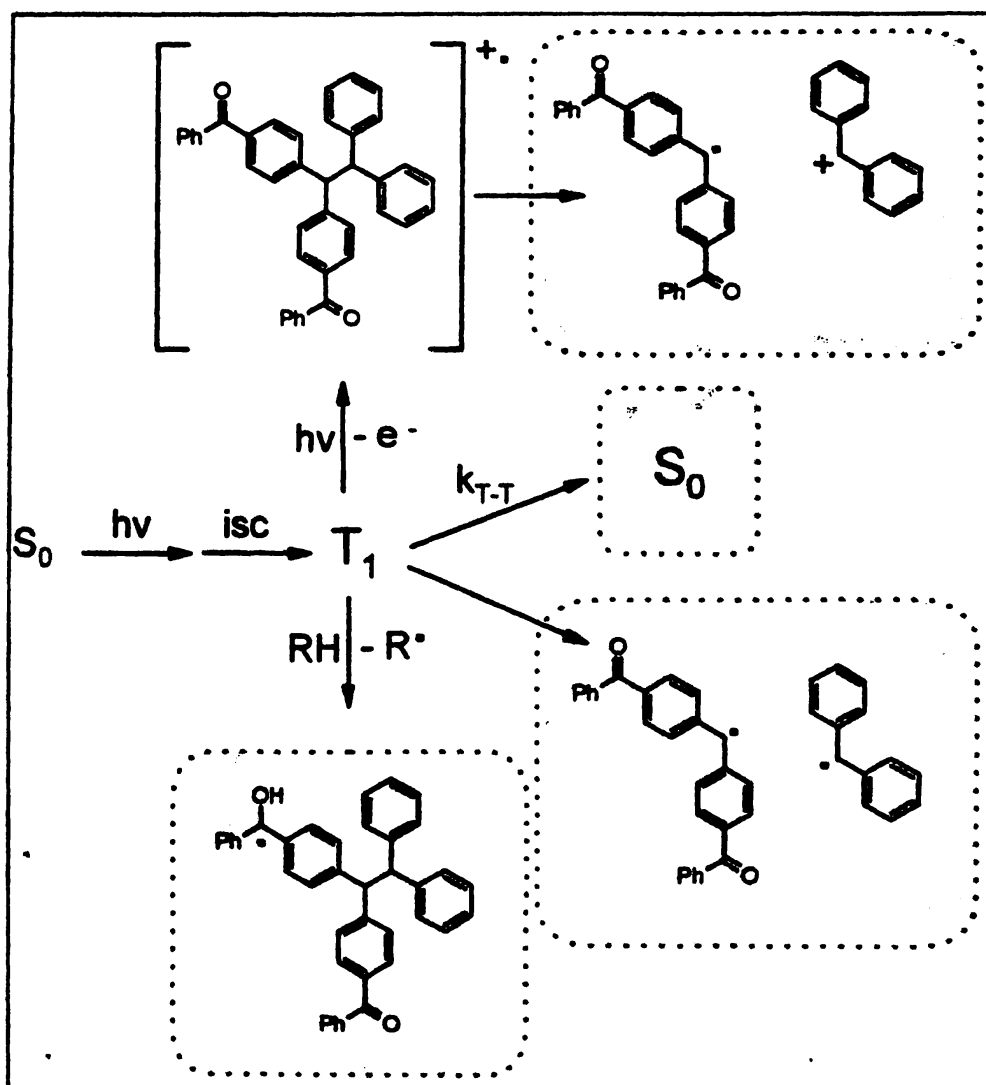
Συμπεράσματα. Από την ανάλυση των δεδομένων προκύπτει πως μετά την διέγερση της η 6x μεταβαίνει γρήγορα στην κατάσταση T_1 από όπου λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες που προκαλούν την αποδιέγερσή της:

- Η κύρια οδός είναι η T-T εκμηδένιση που καθορίζει και την μορφή της κινητικής μεταβολής της T_1 .
- Η απόσπαση ενός υδρογόνου από οποιονδήποτε δότη είναι διαθέσιμος (πιθανότατα από το διαλύτη ή και από ένα δεύτερο μόριο της 6x) δίνει την κετυλική της ρίζα.



- Ομόλυση της τριπλής κατάστασης της δx είναι δυνατή με ταυτόχρονη δημιουργία της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας, και της διφαινυλομεθυλικής ρίζας.
- Η απορρόφηση ενός δευτέρου φωτονίου από την T_1 προκαλεί τον ιονισμό της. Ακολουθεί διάσπαση του κεντρικού δεσμού C-C και παραγωγή του πιο σταθερού ζεύγους ενδιάμεσων δηλαδή της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας, και του διφαινυλομεθυλικού κατιόντος.

Οι πορείες αυτές καταγράφονται στο σχήμα 3.24 όπου παριστάνονται οι φωτοφυσικές και φωτοχημικές διεργασίες της δx.



Σχήμα 3.24 Η δέγερση και η αποδέγερση της δx. Στις γραμμοσκιασμένες περιοχές περιέχονται τα ενδιάμεσα που ανιχνεύτηκαν για κάθε μία από τις τέσσερις διεργασίες.

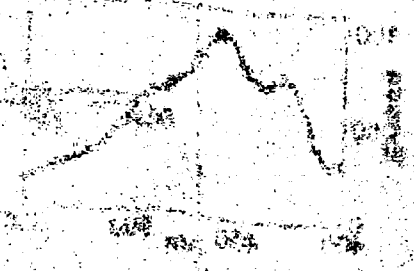
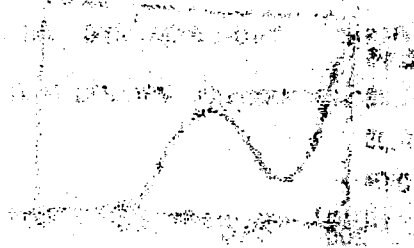
Η διαπίστωση για την ύπαρξη μηχανισμού διάσπασης της **6x** μέσω φωτοϊονισμού δημιουργεί τον εύλογο προβληματισμό για το κατά πόσο είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα ανάλογη διεργασία σε κάθε μια από τις ενώσεις που μελετήθηκαν πιο πριν. Η αλήθεια είναι πως η δομή της **6x** δεν είναι ριζικά διαφορετική από τις υπόλοιπες ενώσεις. Τα σημεία στα οποία «υπερέχει» η **6x** έναντι των προηγούμενων είναι η θέση στο φάσμα των ενδιάμεσων που προκύπτουν από την διάσπασή της (περιορισμένη αλληλεπικάλυψη) καθώς και η έλλειψη συμμετρίας στο μόριό της σε σχέση με τον κεντρικό δεσμό C-C. Τα στοιχεία αυτά διευκολύνουν την παρατήρηση της συγκεκριμένης πορείας. Σε κάθε περίπτωση ο φωτοϊονισμός και των προηγούμενων ενώσεων είναι μια πολύ ρεαλιστική υπόθεση. Στην παράγραφο 3.6 αναφέρθηκε το «έλλειμμα» σε διφαινυλομεθυλική ρίζα της **5x** και σαν μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου προτάθηκε ο φωτοϊονισμός. Η εκδοχή αυτή φαντάζει πολύ πιο πειστική μετά την ανάλυση της **6x**. Το «έλλειμμα», προφανώς, οφείλεται στην δημιουργία του διφαινυλομεθυλικού κατιόντος το οποίο αντιδρά με τον διαλύτη (MeCN) τόσο γρήγορα ($k_{\text{obs}}=2,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)³⁹ όσο παράγεται από την διάσπαση της κατιοντικής ρίζας της **5x**. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι ενώ η αναλογία συντελεστών μοριακής απορρόφησης της διφαινυλομεθυλικής ρίζας (332 nm) και της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας (356 nm) είναι 1 προς 1,3 η αντίστοιχη αναλογία απορροφήσεων είναι 1 προς 3,7. Αυτό σημαίνει πως κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες (ισχύς laser ~60 mJ) συμβαίνει φωτοϊονισμός σε ποσοστό 65%.

Δεδομένου ότι όλες οι ενώσεις έδειξαν μια σημαντική αναλογία με την βενζοφαινόνη μπορούμε να δανειστούμε κάποια χρήσιμα συμπεράσματα από την βιβλιογραφία: Ο *Elisei*^{58β} αναφέρει τον φωτοϊονισμό της βενζοφαινόνης σε υδατικό διάλυμα και ο *Supran*^{58γ} διαπιστώνει πως διαθέτει δύο διαφορετικούς δρόμους για τον ιονισμό της σε ακετονιτρίλιο, έναν μονοφωτονικό και έναν διφωτονικό. Η ενεργοποίηση του διφωτονικού μηχανισμού απαιτεί την ακτινοβολία με laser μήκους κύματος 266 nm (ή μικρότερου) μια συνθήκη που ικανοποιείται σε όλη την έκταση των φωτοχημικών πειραμάτων αυτής της διατριβής (δες και 4^ο Κεφάλαιο, πειραματικό μέρος.)

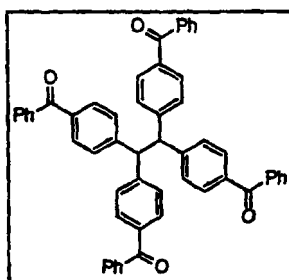
Το επόμενο βήμα είναι η μελέτη της **4x** η οποία ολοκληρώνει τη σειρά ενώσεων που περιλαμβάνει τις **3x**, **5x** και **6x**. Κάθε φαινύλιο της **4x** συνδέεται με ένα



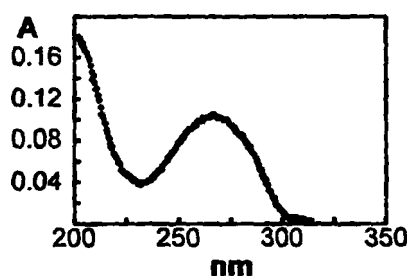
καρβονυλικό χρωμοφόρο και έτσι ο κεντρικός δεσμός C_2-C_3 είναι «κυκλωμένος» από τέσσερις «αντένες» βενζοφαινόνης. Το μόριο είναι συμμετρικό, με μικρότερη ενέργεια στον ευπαθή δεσμό από όλα τα προηγούμενα ενώ η αναμενόμενη διάσπασή του θα δώσει την δις-(p-βενζοϋλο)-διφαιλυλομεθυλική ρίζα που απορροφά σε μήκος κύματος με σχετικά μικρή παρεμπόδιση από την τριπλή του κατάσταση.



3.8 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 4x

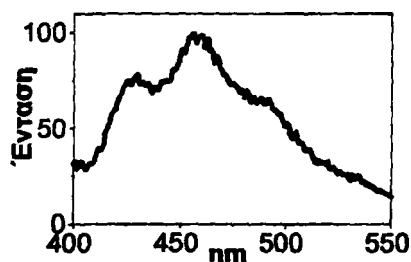


Το φάσμα απορρόφησης UV. Η ένωση 4x έχει φάσμα απορρόφησης στο UV με μέγιστο στα 266 nm. Η ταινία αυτή αντιστοιχεί στην διέγερση του μορίου στην κατάσταση S_2 (π, π^*) που είναι μια επιτρεπτή μετάβαση, όπως δηλώνει και ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ($53500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Η τιμή αυτή είναι υπερτριπλάσια εκείνης της βενζοφαινόνης ($17000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στο μέγιστό της).

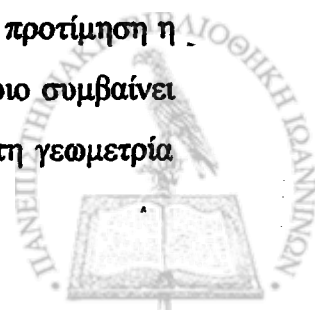


Υπάρχει λοιπόν μια σχετική συνέπεια με τον άτυπο κανόνα της προσθετικότητας των απορροφήσεων που όμως στη συγκεκριμένη ένωση φτάνει στα όριά του.

Φωσφορισμός. Η εκπομπή φωσφορισμού από την 4x σε διαλύτη MeCN (θερμοκρασία δωματίου) εμφανίζει μέγιστα σε μήκη κύματος 428 nm και 456 nm. Στα 428 nm υπάρχει η κορυφή που αντιστοιχεί στην μετάβαση 0-0 (άρα η E_T είναι 67 kcal/mol), δηλαδή στη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη ($v'=0$) της T_1 στη χαμηλότερη

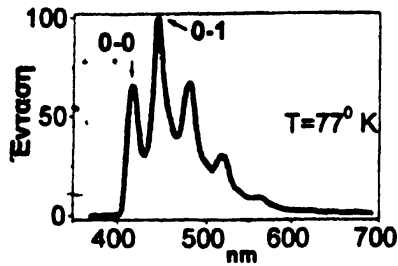


δονητική στάθμη ($v=0$) της S_0 . Μεγαλύτερη ένταση έχει η κορυφή στα 456 nm, που οφείλεται στη «πτώση» ενός ηλεκτρονίου από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη ($v=0$) της T_1 στη πρώτη δονητική στάθμη ($v=1$) της S_0 (μετάβαση 0-1). Η ένταση της κάθε μετάβασης σχετίζεται με το ποσοστό των μορίων που ακολουθούν τη συγκεκριμένη πορεία αποδιέγερσης και εκφράζει τη σχετική πιθανότητα που υπάρχει για να συμβεί. Αυτό σημαίνει πως στη συγκεκριμένη περίπτωση καταλαμβάνεται κατά προτίμηση η πρώτη δονητική στάθμη ($v=1$) έναντι της χαμηλότερης ($v=0$). Κάτι τέτοιο συμβαίνει όταν η γεωμετρία της διεγερμένης κατάστασης είναι διαφορετική από τη γεωμετρία



της βασικής, έτσι η (τύπου Frank-Condon) αποδιέγερση του μορίου οδηγεί σε υψηλές δονητικές στάθμες.

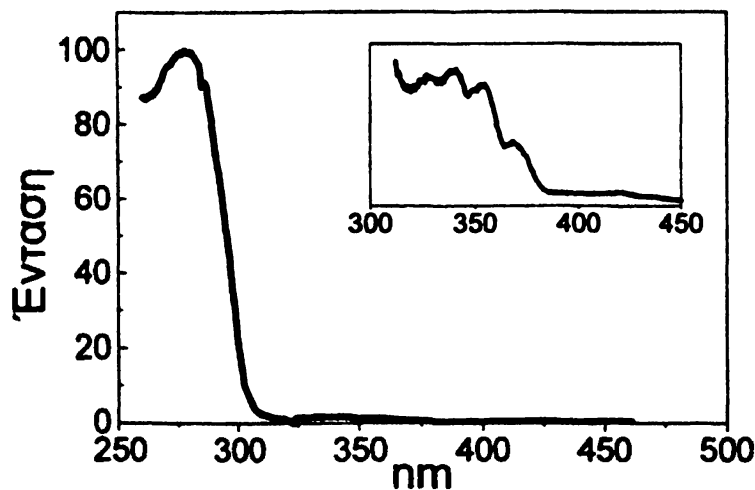
Στη θερμοκρασία των 77 K (διαλύτης EtOH) καταγράφονται εμφανέστερα οι



δονητικές στάθμες του μορίου (δες πείραμα 7fs). Η μετάβαση 0-0 βρίσκεται σε μήκος κύματος 418 nm από όπου προκύπτει η ενέργεια της T_1 που είναι 68 kcal/mol. Η έτσι και αλλιώς μικρή διαφορά του 1 kcal/mol που υπάρχει όταν η μέτρηση της E_T γίνεται σε ακετονιτρίλιο και σε

μήτρα αιθανόλης οφείλεται στην διαφορετική ενέργεια σταθεροποίησης που προσφέρει ο κάθε διαλύτης στη διεγερμένη κατάσταση των μορίων, συγκεκριμένα σταθεροποιεί περισσότερο την S_0 από την T_1 .

Το φάσμα διέγερσης φωσφορισμού (phosphorescence excitation spectrum) της 4x σε μήτρα EtOH θερμοκρασίας 77 K, που απεικονίζεται στο σχήμα 3.25 παράγεται από την καταγραφή της έντασης του φωσφορισμού όταν μεταβάλλεται το μήκος κύματος του φωτός με το οποίο διεγείρεται η ουσία (δες πείραμα 6fs).

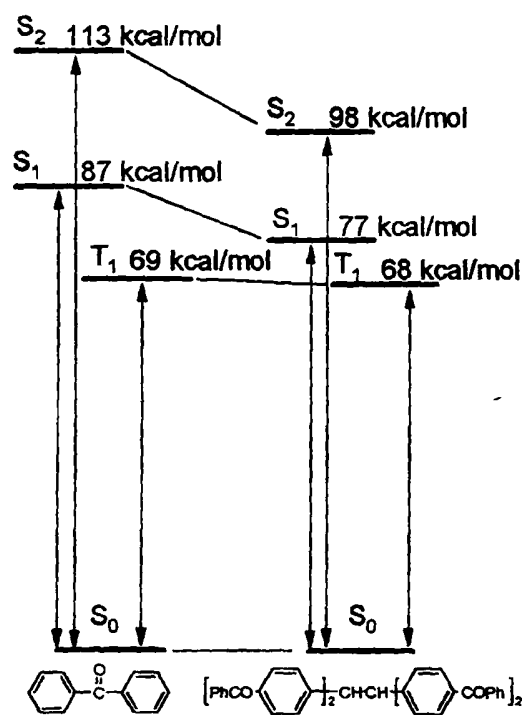


Σχήμα 3.25 Το φάσμα διέγερσης φωσφορισμού στα 482 nm της 4x σε μήτρα EtOH (77 K). Στο ένθετο η περιοχή του φάσματος από 300 nm ως 450 nm σε μεγέθυνση.

Η τριπλή που φωσφορίζει (T_1) παράγεται έμμεσα από άλλες διεγερμένες καταστάσεις (που μπορεί να έχουν και διαφορετική πολλαπλότητα), με αποτέλεσμα να μοιάζει στη μορφή με το κλασσικό φάσμα απορρόφησης. Έχει μάλιστα, έναντι του



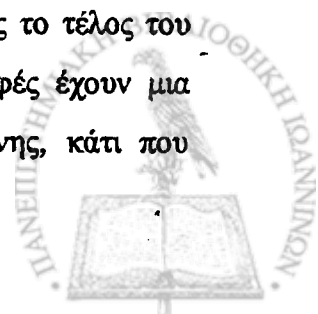
τελευταίου ένα σχετικό πλεονέκτημα: την ιδιαίτερη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την τεχνική, η οποία επιτρέπει την ανίχνευση πολύ ασθενών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων. Στο ένθετο του σχήματος 3.25 υπάρχει σε μεγέθυνση η μετάβαση $S_0 \rightarrow S_1$ που είναι «απαγορευμένη» και για αυτό δε μπορεί να ανιχνευτεί με τη κλασική φασματοσκοπία απορρόφησης (σε αυτό, βέβαια, συμβάλει και το ότι η $4x$ είναι πολύ δυσδιάλυτη και τα διαλύματα που παρασκευάζονται δεν έχουν ικανή πυκνότητα). Στα 341 nm εμφανίζει μέγιστο η $S_0 \rightarrow S_1$, ενώ από την λεπτή υφή του ένθετου υπολογίζεται η ενέργεια της S_1 (77 kcal/mol στα 370 nm). Το μέγιστο της $S_0 \rightarrow S_2$ βρίσκεται στα 278 nm και απουσία λεπτής υφής η ενέργεια της S_2 λαμβάνεται προσεγγιστικά στα 2/3 του ύψους της κορυφής (98 kcal/mol στα 292 nm).



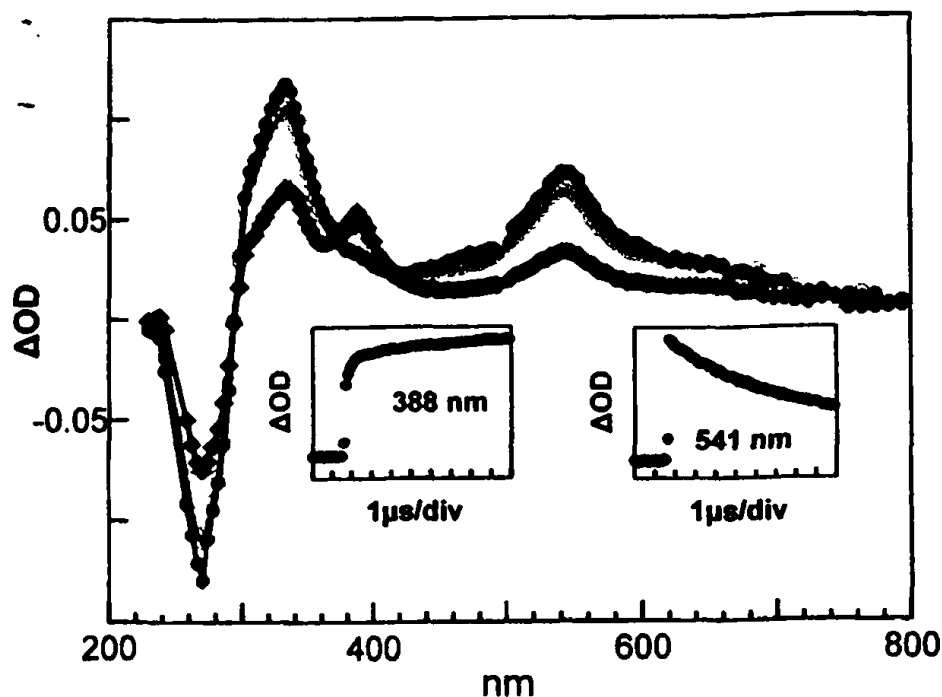
Αν ανατρέξουμε στην παράγραφο 2.7 μπορούμε να αντλήσουμε τις πληροφορίες που χρειάζονται για να κατασκευάσουμε το ενεργειακό διάγραμμα που αντιπαραβάλλει την βενζοφαινόνη και την $4x$. Το πιο χαρακτηριστικό στοιχείο που προκύπτει είναι πως ενώ υπάρχει μια απόσταση 15 kcal/mol μεταξύ των καταστάσεων S_2 , αυτή μειώνεται στα 10 kcal/mol στις S_1 και στο 1 kcal/mol στην T_1 . Η διαφοροποίηση αυτή σχετίζεται με τη φύση των αντιστοίχων καταστάσεων: Οι S_1 και T_1 είναι αποτέλεσμα διεγέρσεων n, π^*

ενώ η S_2 π, π^* . Η υποκατάσταση του μορίου της βενζοφαινόνης προκαλεί τέτοιου είδους φαινόμενα όπως αναλύεται και στην παράγραφο 2.7.2.

Παλμική φωτόλυση laser. Η φωτόλυση της ένωσης $4x$ με laser 248 nm πλάτους παλμού 20 ns σε MeCN υπό αργό δίνει το φάσμα του σχήματος 3.26 (δες πείραμα 1p). Η τριπλή κατάσταση του μορίου είναι παρούσα αμέσως μετά τον παλμό. Εμφανίζει μια χαρακτηριστική πλατιά απορρόφηση που εκτείνεται ως το τέλος του φάσματος με δύο μέγιστα στα 333 nm και στα 547 nm. Οι κορυφές έχουν μια αναλογία υψών περίπου 2/1, όπως και η τριπλή της βενζοφαινόνης, κάτι που



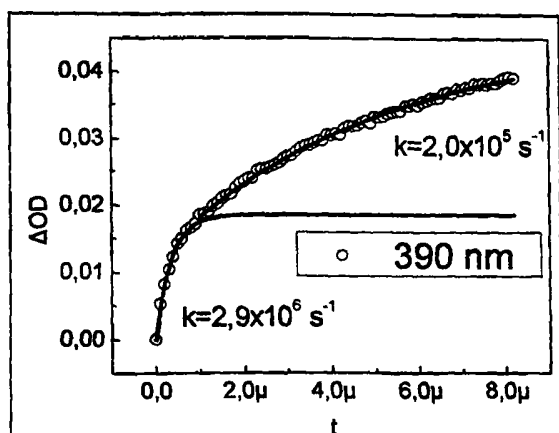
συναντήσαμε σταθερά σε όλες τις ενώσεις που μελετήθηκαν. Η απορρόφηση αυτή μειώνεται με κινητική δεύτερης τάξης που έχει $k_{\text{obs}}=1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 333 nm, και $1,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 544 nm. Με παρόμοιους ρυθμούς ($k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 265 nm) ξανασηματίζεται η μητρική ένωση κάτι που εμφανίζεται στο φάσμα σαν σήμα στην αρνητική κλίμακα της απορρόφησης.



Σχήμα 3.26 Το φάσμα καιμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 4x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (• αμέσως μετά τον παλμό, ○ 1 μs, ◆ 8 μs) μετά τον παλμό του laser. Στα ένθετα: η μεταβολή της απορρόφησης στα 388 nm και στα 541 nm.

Σε χρόνο 1 μs μετά τον παλμό παρατηρείται μια μικρή μείωση του μεγέθους της τριπλής ενώ εμφανής είναι η παρουσία μιας νέας κορυφής με μέγιστο στα 388 nm, που εμφανίζεται εκεί όπου αναμένεται η δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα. Μετά από 8 μs η τριπλή έχει υποχωρήσει στο μισό της αρχικής της τιμής, ενώ η κορυφή στα 388 nm έχει αυξηθεί ελαφρώς. Συνδυάζοντας τα παραπάνω δεδομένα με τα ένθετα του σχήματος 3.26 συμπεραίνουμε πως η παραγωγή της ρίζας ακολουθεί ταυτόχρονα δύο διαφορετικούς δρόμους. Έναν «γρήγορο» που ολοκληρώνεται στο πρώτο τμήμα του ενθέτου, γι αυτό και το φαινόμενο δεν έχει να κάνει με την τριπλή και έναν «αργό» δρόμο που συνοδεύει την πτώση της τριπλής και αντιστοιχεί στην διάσπασή της σε δύο ρίζες.

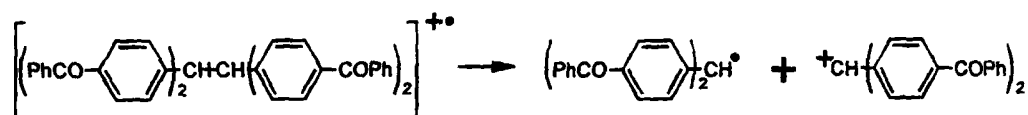




Σχήμα 3.27 Η μεταβολή στην απορρόφηση στα 390 nm όπως προκύπτει μετά την αφαίρεση της συνεισφοράς της τριπλής της 4x.

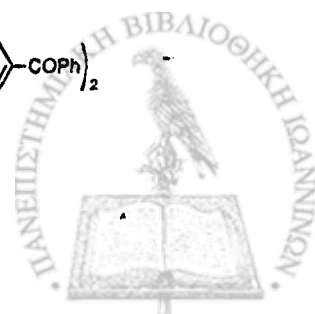
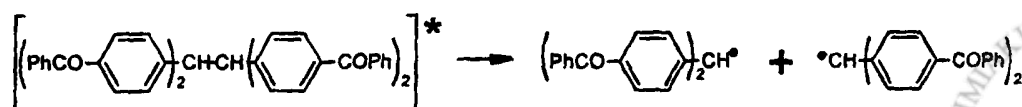
Με σκοπό την πιστοποίηση της προηγούμενης υπόθεσης, καθώς και τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας για κάθε μία από τις δύο πορείες, η συνεισφορά της τριπλής κατάστασης της 4x αφαιρέθηκε από την κινητική μεταβολή που παρουσιάζεται στα 390 nm. Για να είναι δυνατή η αφαίρεση αυτή θα πρέπει: α) να είναι γνωστό το κινητικό προφίλ της τριπλής και β) αμέσως μετά τον παλμό να είναι παρούσα στο φάσμα μόνο η τριπλή. Παρατηρώντας το σχήμα

3.26 αντιλαμβανόμαστε πως οι δύο αυτές απαιτήσεις ικανοποιούνται: Το κινητικό προφίλ της τριπλής στα 541 nm καταγράφεται στο ένθετο, ενώ το συνολικό φάσμα της 4x δείχνει πως το μόνο ενδιάμεσο που υπάρχει αρχικά είναι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Στο σχήμα 3.27 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της απορρόφησης (άρα και στην συγκέντρωση) της δις-(p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλικής ρίζας στα 390 nm. Είναι προφανές πως πρόκειται για σύνθεση δύο φαινομένων. Το πρώτο αφορά την δημιουργία της ρίζας από την κατιοντική ρίζα της 4x με σταθερά ταχύτητας $k=2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

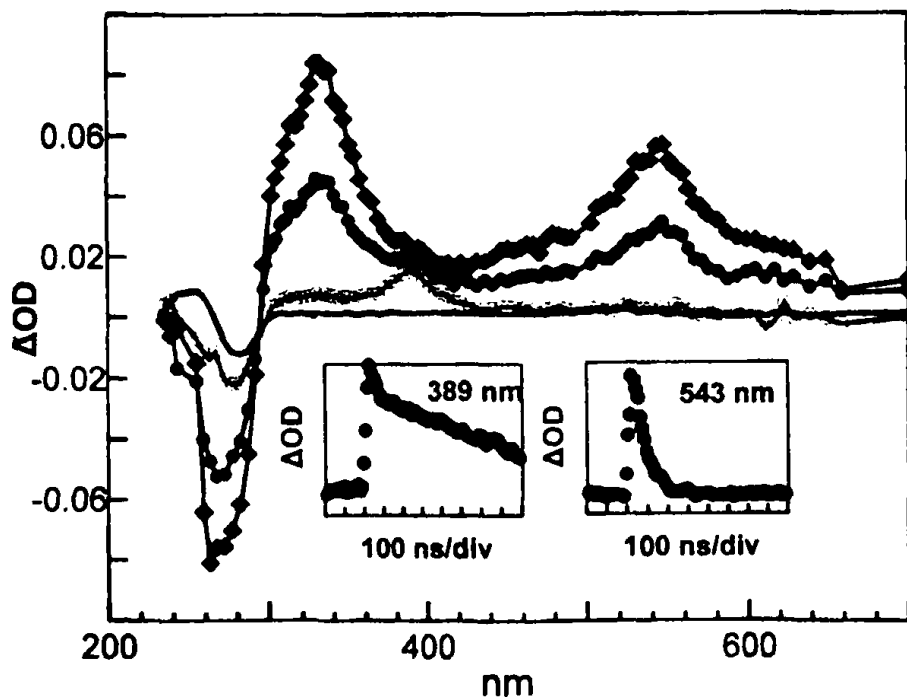


Το δις-(p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλικό κατιόν αντιδρά με τον διαλύτη γι αυτό και η παρουσία του δε γίνεται αντιληπτή. Αναμένεται μάλιστα να αντιδρά ταχύτερα από το δифαινυλομεθυλικό κατιόν ($k=2,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)³⁹ εξαιτίας της παρουσίας των βενζοϋλομάδων και της ηλεκτρονιοελκτικής τους δράσης.

Το δεύτερο φαινόμενο που εμφανίζεται είναι αυτό της ομόλυσης της τριπλής προς δύο δις-(p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλικές ρίζες ($k_{\text{obs}}=2,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$).



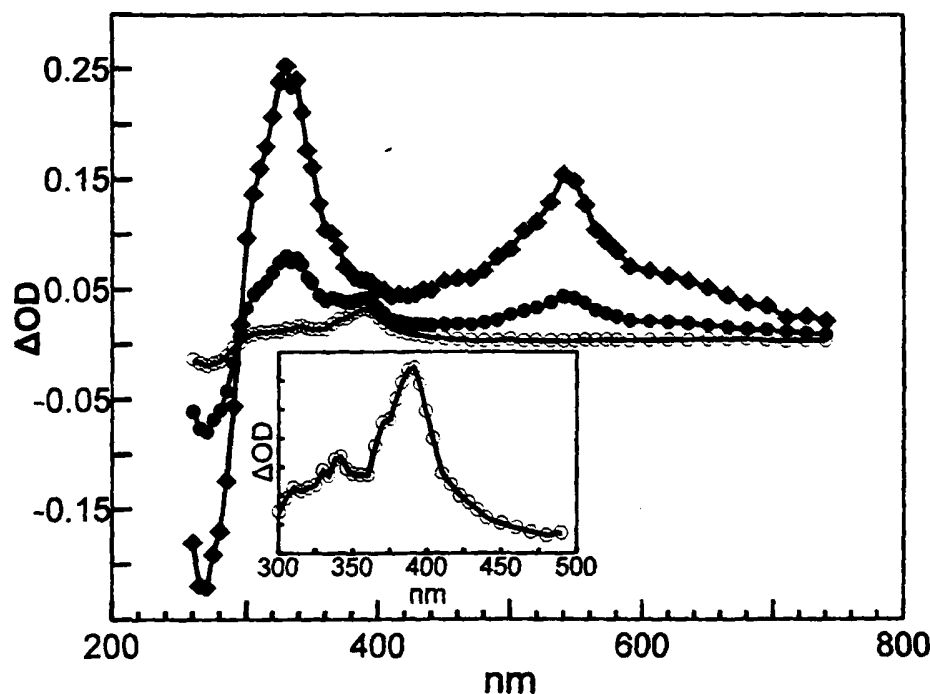
Όπως διαπιστώνεται από το σχήμα 3.27 η συνεισφορά της κάθε πορείας στο σχηματισμό της ρίζας είναι περίπου η ίδια. Αυτή η διαπίστωση, βέβαια, έχει να κάνει μόνο με το συγκεκριμένο πείραμα γιατί ο ιονισμός της 4x είναι μια διφωτονική διεργασία και η συνεισφορά της εξαρτάται από το τετράγωνο της έντασης της φωτεινής πηγής (δες πειραματικό μέρος παράγραφο 4.3.6). Σαν αποτέλεσμα του μεικτού τρόπου παραγωγής της ρίζας, στα πειράματα φωτονικότητας που έγιναν (δες πείραμα 1_{ρη}), η καμπύλη του διαγράμματος στα 380 nm (όπου απορροφά η ρίζα) παρουσιάζει μικρότερη κλίση για μεγάλες τιμές ενέργειας από ότι οι καμπύλες των 340 nm και 540 nm. Το είδος αυτό της κλίσης (με τα κύλα προς τα κάτω) οφείλεται στο φαινόμενο του κορεσμού. Ο κορεσμός παρουσιάζεται όταν η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα είναι τόσο μεγάλη ώστε τα περισσότερα μόρια της χρωμοφόρου ένωσης διεγείρονται και έτσι ο νόμος των *Lambert - Beer* παύει να ισχύει (δες θεωρητικό μέρος παράγραφος 2.3). Στην περίπτωση του διαγράμματος στα 380 nm η παράλληλη δημιουργία της ρίζας μέσω διφωτονικού δρόμου (που δίνει καμπύλη φωτονικότητας με τα κύλα προς τα πάνω) προκαλεί την εντύπωση ότι ο κορεσμός επέρχεται με πιο αργό ρυθμό (δες παρακάτω σχήμα 3.48).



Σχήμα 3.28 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 4x σε MeCN υπό O₂ σε διάφορους χρόνους (♦ αμέσως μετά τον παλμό, ● 50 ns, ○ 150 ns, μαύρη γραμμή 4 μs) μετά τον παλμό του laser.



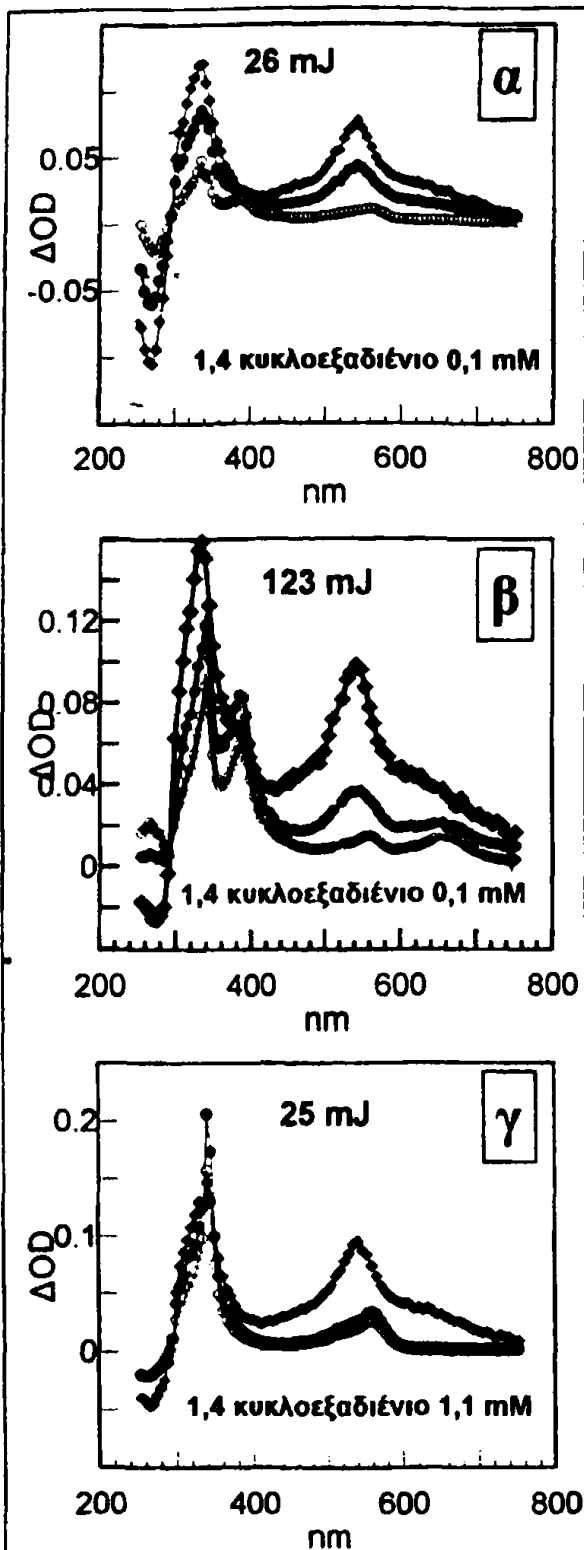
Η ακτινοβολία της 4x σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ($[O_2]=9,1 \text{ mM}$) παρουσιάζεται στο φάσμα του σχήματος 3.28. Η τριπλή κατάσταση της ένωσης είναι το μόνο ενδιάμεσο που καταγράφεται αμέσως μετά το τέλος του παλμού (δες πείραμα 2p), όπως και όταν το πείραμα εκτελείται σε ατμόσφαιρα αργού. Στη συνέχεια όμως η τριπλή αντιδρά ταχύτατα με το οξυγόνο με $k=1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Μετά από 150 ns η απορρόφησή της έχει εξαφανιστεί εντελώς ενώ στα 270 nm διαπιστώνεται η «αναγέννηση» της μητρικής ένωσης. Παρούσα είναι και μια κορυφή με μέγιστο στα 389 nm που προέρχεται από την δις-(p-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθυλική ρίζα. Παρότι αυτή αντιδρά ταχύτατα με το οξυγόνο, η γρήγορη παραγωγή της από την κατιοντική ρίζα ($k=2,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) καθώς και το μικρό ϵ της τριπλής σε αυτή την περιοχή μήκους κύματος επιτρέπουν την ανίχνευσή της. Στο αριστερό ένθετο του σχήματος 3.28 φαίνεται το κινητικό προφίλ στα 389 nm όπου η κορυφή φθίνει με σταθερά $k=2,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμή συνηθισμένη για διφαιτυλομεθυλική ρίζα.



Σχήμα 3.29 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 4x σε MeCN υπό Ar, παρουσία φερροκενίου $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε διάφορους χρόνους (♦ 100 ns, ● 2 μs, ○ 17 μs) μετά τον παλμό του laser. Στο ένθετο η απορρόφηση 17 μs μετά τον παλμό σε μεγέθυνση.

Το φερροκενίο είναι ένας αποσβέστης τριπλών διεγερμένων καταστάσεων και η προσθήκη του στο πειραματικό διάλυμα μεταβάλλει τα ποσοτικά χαρακτηριστικά

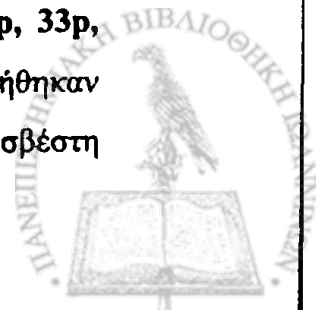




Σχήμα 3.30 Φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 4x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (♦ 70 ns, • 2 μs, ○ 30 μs) μετά τον παλμό του laser. Η ισχύς του παλμού και η συγκέντρωση του 1,4 κυκλοεξαδιενίου μεταβάλλεται.

των ενδιάμεσων που προκύπτουν από την ακτινοβόληση της 4x (δες πείραμα 35p). Ο χρόνος ζωής της τριπλής για συγκέντρωση φερροκενίου $2,5 \times 10^{-5}$ M είναι $\tau = 2,0$ μs. Το φερροκένιο δεν αντιδρά με τις ρίζες που προκύπτουν και διευκολύνει την παρατήρησή τους. Έτσι, στο ένθετο του σχήματος 3.29 υπάρχει το φάσμα 17 μs μετά τον παλμό του laser και η παρουσία της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας είναι εμφανέστατη με το μέγιστο στα 389 nm. Η παραγωγή της έχει σαν αφετηρία την κατιοντική ρίζα της 4x γιατί ο χρόνος ζωής της τριπλής έχει περιοριστεί τόσο ώστε φαινόμενα που ξεκινάνε από αυτή όπως η απόσπαση υδρογόνου και η δημιουργία της κετυλικής ρίζας να περιορίζονται αισθητά. Η μικρή «μύτη» στα 342 nm (ένθετο φάσμα στο σχήμα 3.29) είναι η συνεισφορά της κετυλικής ρίζας στο φάσμα.

Το 1,4 κυκλοεξαδιένιο μπορεί επίσης να παίζει το ρόλο του αποσβέστη της τριπλής κατάστασης της 4x. Προσφέρει εύκολα αποσπάσιμα υδρογόνα και την μετατρέπει στην αντίστοιχη κετυλική ρίζα. Σε μία σειρά πειραμάτων (δες πειράματα 32p, 33p, 34p) όπου χρησιμοποιήθηκαν μεταβαλλόμενες ποσότητες αποσβέστη

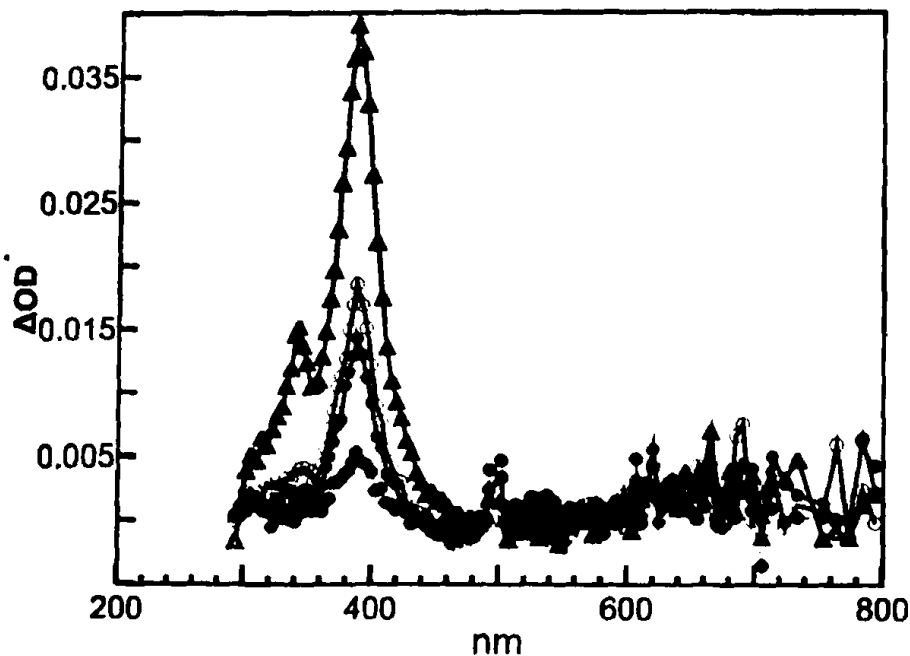


και εντάσεις του laser προέκυψαν τα φάσματα του σχήματος 3.30.

- Στο φάσμα α το 1,4 κυκλοεξαδιένιο ενισχύει την απορρόφηση της κετυλικής ρίζας (χαρακτηριστικό το μέγιστο στα 340 nm). Το σχήμα της καμπύλης δείχνει πως 70 ps μετά τον παλμό δεν έχει παραχθεί η δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα.
- Το φάσμα β καταγράφεται με τη χρήση παλμών laser υψηλής ενέργειας που προκαλούν την έντονη αύξηση στην απορρόφηση της η δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Ακόμα και στα πρώτα 70 ps η παρουσία της είναι εμφανής με τη μορφή ενός ώμου στη περιοχή των 390 nm. Στα 660 nm εμφανίζεται μια κορυφή που δεν υπήρχε στο φάσμα α . Το ενδιάμεσο αυτό δεν έχει ταυτοποιηθεί παρουσιάζει όμως αναλογίες με κορυφή που εμφανίστηκε στην μελέτη της διυποκατεστημένης ένωσης $6x$ (δες παράγραφο 3.7) και εμφανίζει διφωτονική συμπεριφορά. Οι υποθέσεις που έγιναν για την $6x$ μπορούν να μεταφερθούν και στην $4x$ αφού τα δύο μόρια παρουσιάζουν ομοιότητες στην δομή τους.
- Στο φάσμα γ η ενέργεια του παλμού παραμένει όση και στο α και η συγκέντρωση του αποσβέστη γίνεται 11 φορές μεγαλύτερη. Η παραγωγή της κετυλικής ρίζας είναι ταχύτερη και αποτελεί το μοναδικό ενδιάμεσο που ανιχνεύεται, ακόμα και 2 μ s μετά τον παλμό. Η χαρακτηριστική κορυφή της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας στα 390 nm δεν εμφανίζεται καθόλου γιατί και οι δύο αντιδράσεις παραγωγής της έχουν παρεμποδιστεί: η τριπλή διεγερμένη κατάσταση δεσμεύεται από το 1,4 κυκλοεξαδιένιο, ενώ ο φωτοϊονισμός απαιτεί μεγαλύτερη ισχύ laser για να έχει εμφανή αποτελέσματα.

Και μια δόση «μαγείας»: Καθώς ο σχηματισμός της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της $4x$ αναμένεται να είναι εξίσου γρήγορος με αυτόν της βενζοφαινόνης (~10 ps δες θεωρητικό μέρος παράγραφος 2.7) η παρουσία της μετά τον παλμό του laser είναι σχεδόν ακαριαία. Η απορρόφησή της καλύπτει ουσιαστικά όλο το φάσμα από τα 300 nm ως τα 800 nm (και ακόμα πιο πέρα) και εμποδίζει την άμεση παρατήρηση της εξέλιξης οποιασδήποτε διεργασίας (δες σχήμα 3.26).



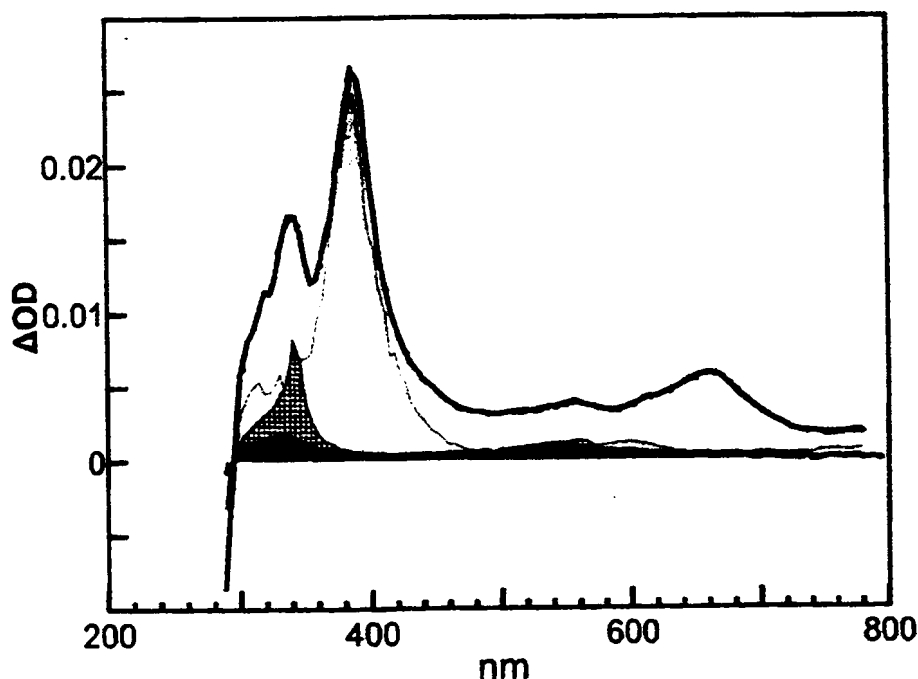


Σχήμα 3.31 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 4x σε MeCN υπό Ar σε διάφορους χρόνους (• 100 ns μετά τον παλμό, • 0,5 μs, ○ 1 μs, τρίγωνα 8 μs) μετά τον παλμό του laser. Η απορρόφηση της τριπλής έχει αφαιρεθεί σε κάθε περίπτωση.

Ακριβώς επειδή δεν υπάρχει κάποιος «μαγικός» τρόπος για να εξαφανιστεί η τριπλή και να αποκαλυφθεί η φωτοχημεία που -σχεδόν- κρύβεται από κάτω, γι' αυτό και το φάσμα στο σχήμα 3.31 είναι μια θεαματική επίδειξη των αποτελεσμάτων που προκύπτουν μετά από ιδιαίτερα επίπονη επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Για να παραχθεί το φάσμα του σχήματος 3.31 η συνεισφορά της τριπλής αφαιρέθηκε από το κινητικό προφίλ σε κάθε μήκος κύματος χωριστά, ακολουθώντας μια πορεία παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε πιο πάνω για το σχήμα 3.27. Η παραγωγή της δις-(p-βενζούλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας στα 390 nm είναι εμφανέστατη, όπως εμφανές είναι ότι η παρουσία της εντοπίζεται ήδη από τα πρώτα 100 ns. Η κετυλική ρίζα απαιτεί περίπου 1 μs για να «αναδυθεί» στα 343 nm, καθώς παράγεται με σαφώς αργότερο ρυθμό. Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της βελτίωσης που προκύπτει από την επεξεργασία στην οποία υποβλήθηκε το φάσμα στο σχήμα 3.31 ας σημειωθεί πως σαν πηγή χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του πειράματος 1p, όπως ακριβώς και στο σχήμα 3.26 δηλαδή! Και στα δύο σχήματα υπάρχει η απεικόνιση για χρόνο 8 μs μετά τον παλμό, μόνο που η παρουσία της κετυλικής ρίζας αν και αναμφίβολη στο σχήμα 3.31 μπορεί να διατυπωθεί απλώς σαν υπόθεση στο σχήμα 3.26.

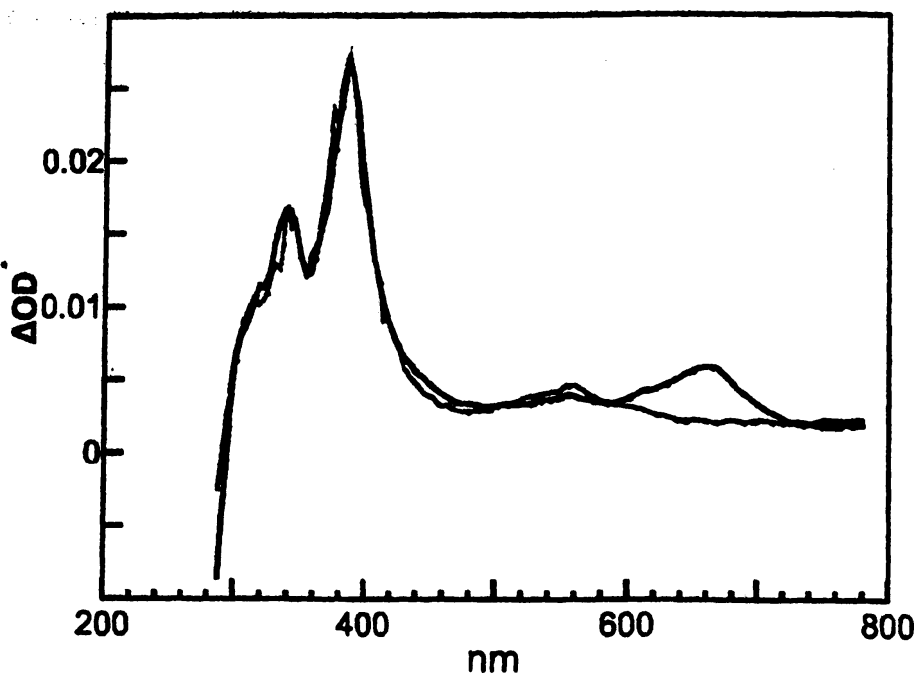


Μία πολύτιμη μέθοδος για να εκτιμηθεί η επιμέρους συμμετοχή των ενδιάμεσων που προκύπτουν από την φωτοβόληση της $4x$ (και για να επιβεβαιωθούν οι υποθέσεις που έγιναν για την ταυτότητά τους) είναι η ανακατασκευή της καμπύλης του φάσματος με τη χρήση γνωστών απορροφήσεων. Για την εξομοίωση χρησιμοποιήθηκαν η δις-(*p*-βενζούλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα (δες πείραμα 21p), η κετυλική ρίζα (δες πείραμα 34p) και η τριπλή κατάσταση της $4x$ (από πείραμα 1p). Στο σχήμα 3.32 φαίνεται το φάσμα της ένωσης σχεδιασμένο με την έντονη γραμμή χωρίς σκίαση και ταυτόχρονα οι πρότυπες απορροφήσεις των βραχύβιων ενδιάμεσων. Το μέγεθος κάθε απορρόφησης αντιπροσωπεύει την τελική συμμετοχή της στην προσομοίωση. Επιπλέον, γίνεται η μικρή διόρθωση που έχει να κάνει με την «τεχνητή» αύξηση του σήματος όταν η καταγραφή του γίνεται σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ($>20 \mu\text{s}$) μετά τον παλμό (δες θεωρητικό μέρος και ανάλυση του φάσματος της $5x$). Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στο σχήμα 3.33 δείχνουν μια τέλεια σύμπτωση σε όλο το φάσμα εκτός από την κορυφή στην περιοχή των 660 nm.



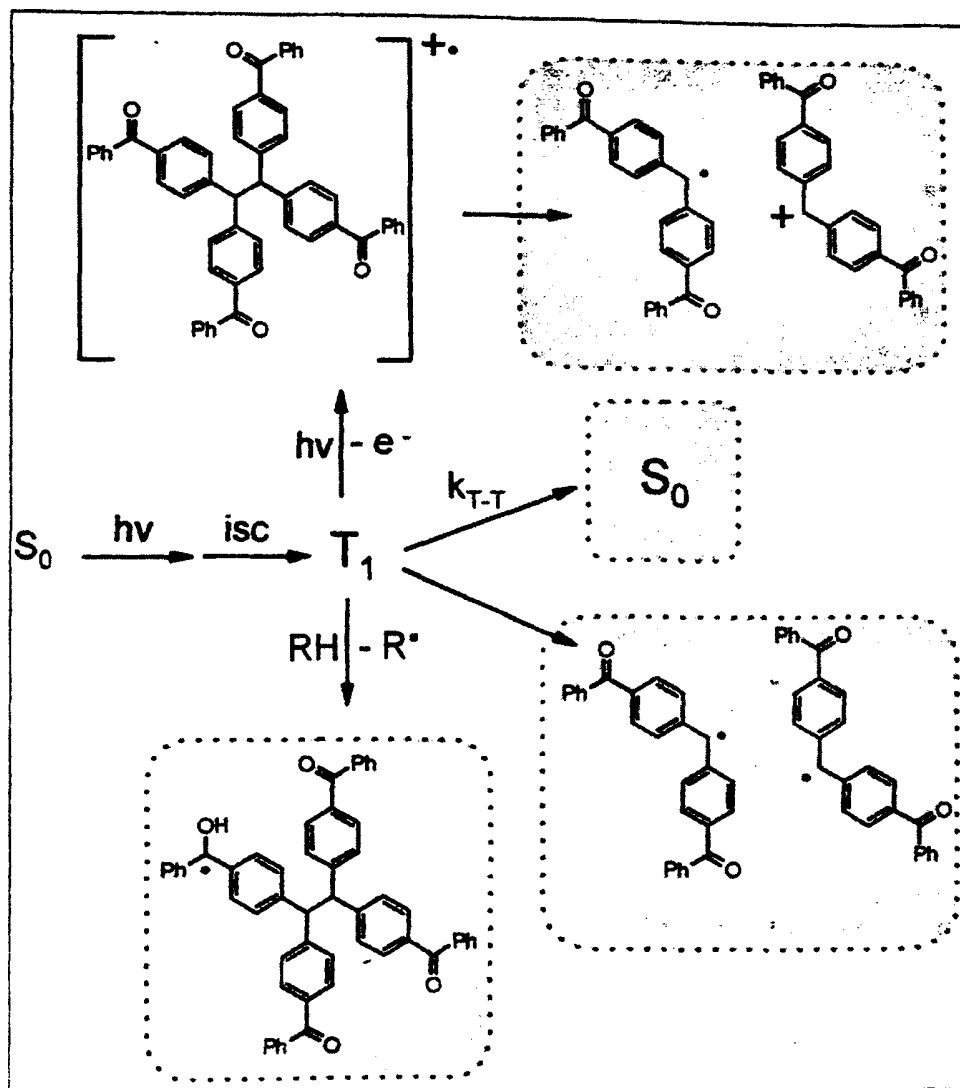
Σχήμα 3.32 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της $4x$ σε MeCN υπό Ar 60 μs μετά τον παλμό του laser. Με ανοιχτό γκριζο το φάσμα της δις-(*p*-βενζούλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Με κάθετες γραμμές το φάσμα της κετυλικής ρίζας της $4x$. Με σκούρο γκριζο το φάσμα της τριπλής κατάστασης της $4x$.





Σχήμα 3.33 Με συνεχόμενη γραμμή το φάσμα της 4x σε MeCN υπό Ar, 60 μs μετά τον παλμό του laser. Με γκριζα γραμμή το άθροισμα των φασμάτων της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινολομεθυλικής ρίζας, της κετυλικής ρίζας και της τριπλής κατάστασης.

Συμπεράσματα. Η 4x είναι το πιο ογκώδες και περισσότερο υποκατεστημένο από τα μόρια που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή. Η φωτοχημεία του δεν διαφοροποιείται από αυτή που επέδειξαν τα μόρια που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.



Σχήμα 3.34 Η διέγερση και η αποδιέγερση της 4x. Στις γραμμοσκιασμένες περιοχές περιέχονται τα ενδιάμεσα που ανιχνεύτηκαν για κάθε μία από τις τέσσερις διεργασίες.

Στο κέντρο του σχήματος 3.34 βρίσκεται η τριπλή διεγερμένη κατάσταση της 4x. Κεντρική είναι η θέση της και σε ότι αφορά τα φωτοχημικά φαινόμενα της ένωσης:

- Ο κύριος δρόμος αποδιέγερσης είναι η T-T εκμηδένιση, δηλαδή η αντίδραση μεταξύ δύο τριπλών, η οποία ευνοείται από τις υψηλές συγκεντρώσεις της T_1 που παράγονται όταν χρησιμοποιούνται laser για την διέγερση των μορίων.
- Η ομόλυση είναι επίσης δυνατή διότι ο κεντρικός δεσμός $C_\alpha-C_\beta$ είναι αρκετά ασθενής (λόγω εκτεταμένης υποκατάστασης είναι ασθενέστερος από ότι στις προηγούμενες ενώσεις, ένα ζήτημα το οποίο αναλύεται εκτεταμένα στην παράγραφο 3.13).

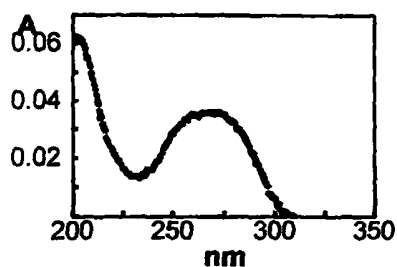
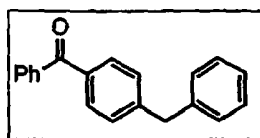


- Οι πειραματικές συνθήκες (χρήση πηγής laser, σχετικά υψηλή ένταση παλμού) καθώς και το γεγονός της ταχύτατης παραγωγής της τριπλής επιτρέπουν την απορρόφηση ενός δευτέρου φωτονίου που προκαλεί τον ιονισμό του μορίου. Η κατιοντική ρίζα που δημιουργείται διασπάται για να δώσει την δις-(p-βενζούλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και το δις-(p-βενζούλο)-διφαινυλομεθυλικό κατιόν.
- Η τριπλή κατάσταση της 4x έχει την τάση να αποσπά ένα υδρογόνο από γειτονικά μόρια. Έτσι προκύπτει η κετυλική της ρίζα. Όταν ο διαλύτης ευνοεί αυτή την πορεία η κετυλική ρίζα μπορεί να είναι το μόνο προϊόν που ανιχνεύεται (δες πείραμα 34p). Το ακετονιτρίλιο (που έπαιξε το ρόλο του διαλύτη στα περισσότερα πειράματα) είναι ένας «κακός» δότης υδρογόνου με $k \approx 130 \pm 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, όμως όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 3.3 η χρήση του μπορεί να αποφέρει μια μικρή συγκέντρωση κετυλικής ρίζας σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.
- Η χρήση αποσβεστών της τριπλής μεταβάλλει την φωτοχημεία της ένωσης, όπως φάνηκε στα σχήματα 3.29 και 3.30. Η αντίδρασή της με το φερροκένιο γίνεται με ταχύτητα $1,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (δες πείραμα 6q), ενώ με το 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίο με $5,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (δες πείραμα 2q).

Στις προηγούμενες παραγράφους μελετήθηκε ένας αριθμός ενώσεων με ενδιαφέρουσες φωτοχημικές ιδιότητες. Η μετάβαση από το ένα μόριο στο άλλο συνοδεύτηκε από μια κλιμάκωση του τρόπου μελέτης. Με την 4x κλείνει ο κύκλος των ενώσεων που διαθέτουν το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης ταυτόχρονα με τον ασθενή κεντρικό δεσμό C_α-C_β. Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται δεδομένα που αφορούν απλούστερα μόρια, τα οποία έχουν έναν συμπληρωματικό ρόλο και βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της απορρόφησης ενέργειας και της φωτοδιάσπασης απομακρυσμένων δεσμών.



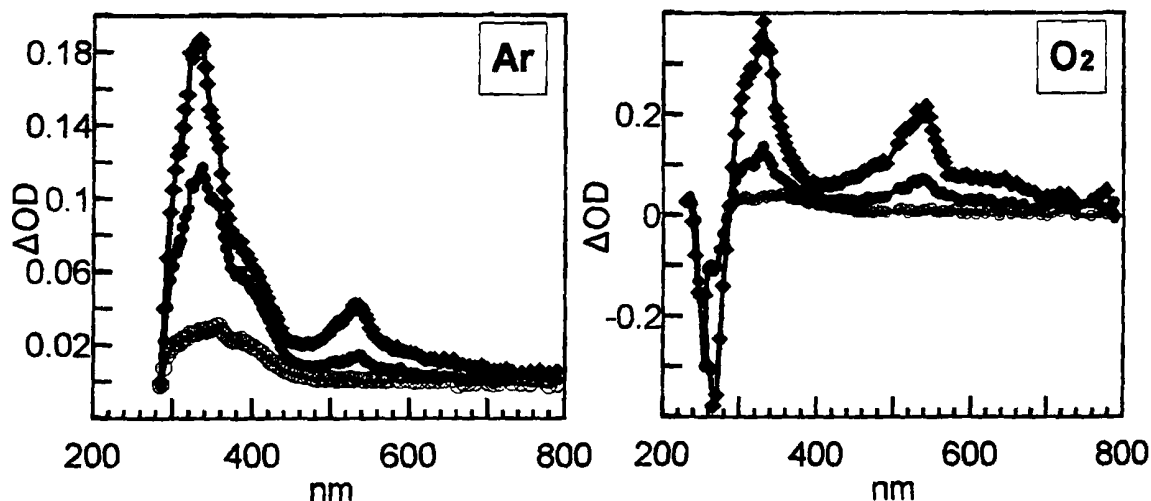
3.9 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 10x



Το (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθάνιο (10x) αποτελεί μια πρόδρομη ένωση τόσο της 3x, όσο και της 5x (δες παράγραφο 3.1, αντίδραση 3.5). Διαθέτει το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης χωρίς όμως κάποιο ιδιαίτερα ασθενή δεσμό που θα μπορούσε να παίζει

το ρόλο του αποδέκτη της φωτεινής ενέργειας και να διασπαστεί. Το μέγιστο της απορρόφησης της 10x βρίσκεται στα 259 nm και ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας ϵ έχει τιμή $23300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, δηλαδή είναι λίγο μεγαλύτερος από αυτόν της βενζοφαινόνης ($17000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στο μέγιστό της (250,6 nm).

Η ακτινοβολία με laser 248 nm (δες πειράματα 17p και 18p) έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερσή της στην κατάσταση S_2 .

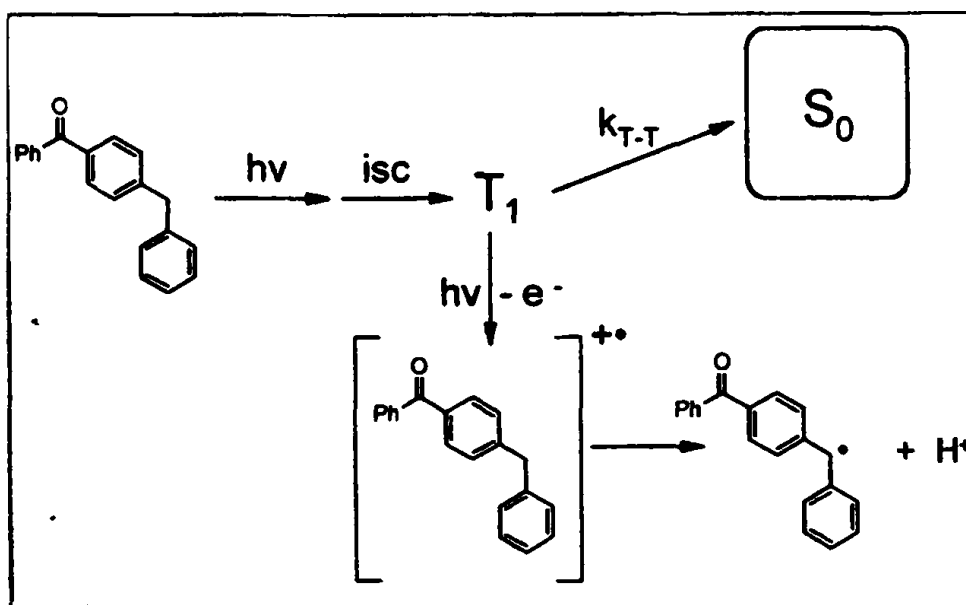


Σχήμα 3.35 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 10x σε MeCN για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Σε ατμόσφαιρα Ar: (♦ 3 μs , • 10 μs , ο 30 μs μετά τον παλμό) και σε ατμόσφαιρα O_2 : (♦ αμέσως μετά τον παλμό, • 60 ns, ο 150 ns).

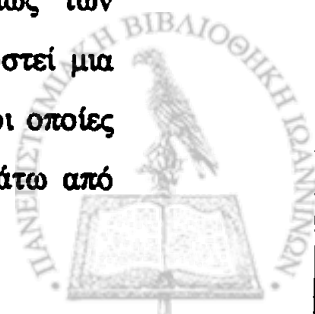
Το σήμα που καταγράφεται αμέσως μετά την ακτινοβολία έχει δύο μέγιστα σε μήκη κύματος 334 nm και 538 nm (δες σχήμα 3.35) και αντιστοιχεί στην τριπλή της



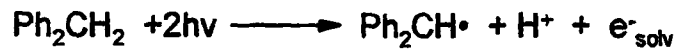
10x σε αναλογία με τις ενώσεις που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Την ταυτότητα της απορρόφησης δηλώνουν η ταχύτερη αντίδρασή της με οξυγόνο ($k=2.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, έναντι $2.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ της βενζοφαινόνης¹³), καθώς με άλλους τυπικούς αποδιεγέρτες της τριπλής (δες πειράματα 4q και 9q) όπως το 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιένιο⁵⁷ ($k=3.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και το φερροκένιο⁶⁷ ($k=1.30 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Η βασική πορεία αποδιέγερσης της τριπλής σε ατμόσφαιρα αργού είναι η T-T εκμηδένιση. Η κορυφή στα 532 nm φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης που εμφανίζει $k_{\text{obs}}=1.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Το πρώτο «χρονικό παράθυρο» που καταγράφεται στο σχήμα 3.35 υπό Ar είναι 3 μs μετά τον παλμό, όταν ένα μεγάλο ποσοστό της τριπλής έχει ήδη χαθεί. Μετά 30 μs η τριπλή έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί και το μέγιστο της απορρόφησης έχει μετατοπιστεί από τα 334 nm στα 356 nm, όπου και η (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα (της οποίας το φάσμα έχει καταγραφεί ανεξάρτητα και από το αντίστοιχο βρωμίδιο 2x στα πειράματα 21p και 2pr) παρουσιάζει την μεγαλύτερη απορρόφηση. Για να γίνει εφικτή η καταγραφή της ρίζας χρησιμοποιήθηκε παλμός laser μεγάλης ισχύος (~100 mJ) ο οποίος αναμένεται με βάση την εμπειρία από τις προηγούμενες ενώσεις να προκαλεί φωτοϊονισμό. Ακολουθεί αποπρωτονίωση της κατιοντικής ρίζας:



Η ένωση 10x προσφέρει ένα χρήσιμο μοντέλο για την μελέτη κυρίως των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης. Για να υποστεί μια χημική μεταβολή όπως ο φωτοϊονισμός απαιτούνται δραστικές συνθήκες οι οποίες «επιστρατεύτηκαν» ακριβώς γι αυτό το σκοπό: για να αποδείξουν πως κάτω από

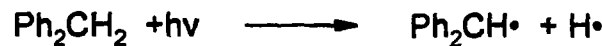


συγκεκριμένες προϋποθέσεις ο ιονισμός είναι μια κοινή ιδιότητα των μορίων που μελετούνται σε αυτή τη διατριβή. Εξάλλου, σε εργασία τους οι *Steenken* και *Συνεργάτες* διαπιστώνουν πως η παραγωγή της διφαινυλομεθυλικής ρίζας από το διφαινυλομεθάνιο με laser 248 nm είναι μια διφωτονική διεργασία με πρώτο βήμα το φωτοϊονισμό του μορίου.^{40β}



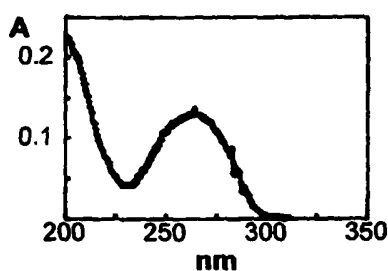
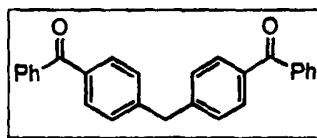
Διαλύτης: H₂O, EtOH, MeCN.

Η απευθείας (μονοφωτονική) ομόλυση του διφαινυλομεθανίου από την τριπλή του διεγερμένη κατάσταση είναι μια διαδικασία που, παρότι διαπιστώνεται πως λαμβάνει χώρα, έχει μια φωτονιακή απόδοση μόλις της τάξης του $\sim 10^{-3}$, σε μη πολικό διαλύτη.^{64α}



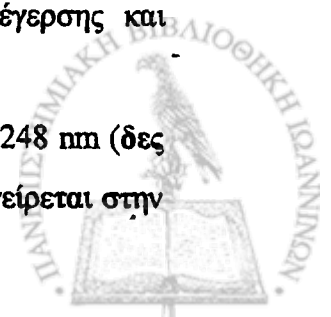
Διαλύτης: n-επτάνιο. $h\nu=266 \text{ nm}$

3.10 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 9x

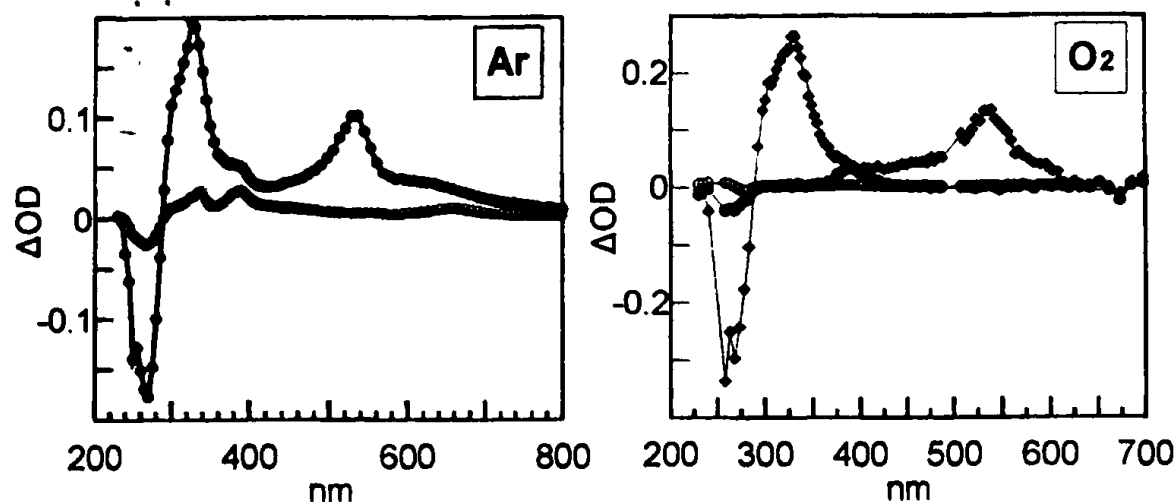


Το δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθάνιο (9x) είναι μια πρόδρομη ένωση των 4x και 6x, η μελέτη των οποίων έγινε στις παραγράφους 3.7 και 3.8. Έχει δύο χρωμοφόρα γι αυτό και ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας στο μέγιστο του σε μήκος κύματος 264 nm είναι σχεδόν διπλάσιος από αυτόν της 10x ($38800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ έναντι $23300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Η τιμή αυτή είναι χαρακτηριστική επιτρεπτής διέγερσης και αντιστοιχεί στην μετάβαση $S_0 \rightarrow S_2$.

Το φάσμα που προκύπτει από την ακτινοβόληση της 9x με laser 248 nm (δες πειράματα 11p και 12p) φαίνεται στο σχήμα 3.36. Αρχικά η ένωση διεγείρεται στην



κατάσταση S_2 και στην συνέχεια μέσω διασυστημικής διασταύρωσης (*isc*) προκύπτει η τριπλή κατάσταση T_1 στην οποία οφείλονται οι δύο κορυφές που καταγράφονται στα 330 nm και 538 nm τόσο σε ατμόσφαιρα αργού όσο και οξυγόνου.



Σχήμα 3.36 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 9x σε MeCN για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Σε ατμόσφαιρα Ar: (● 300 ns, ○ 60 μs μετά τον παλμό) και σε ατμόσφαιρα O₂: (◆ αμέσως μετά τον παλμό, ● 200 ns, ○ 1,5 μs).

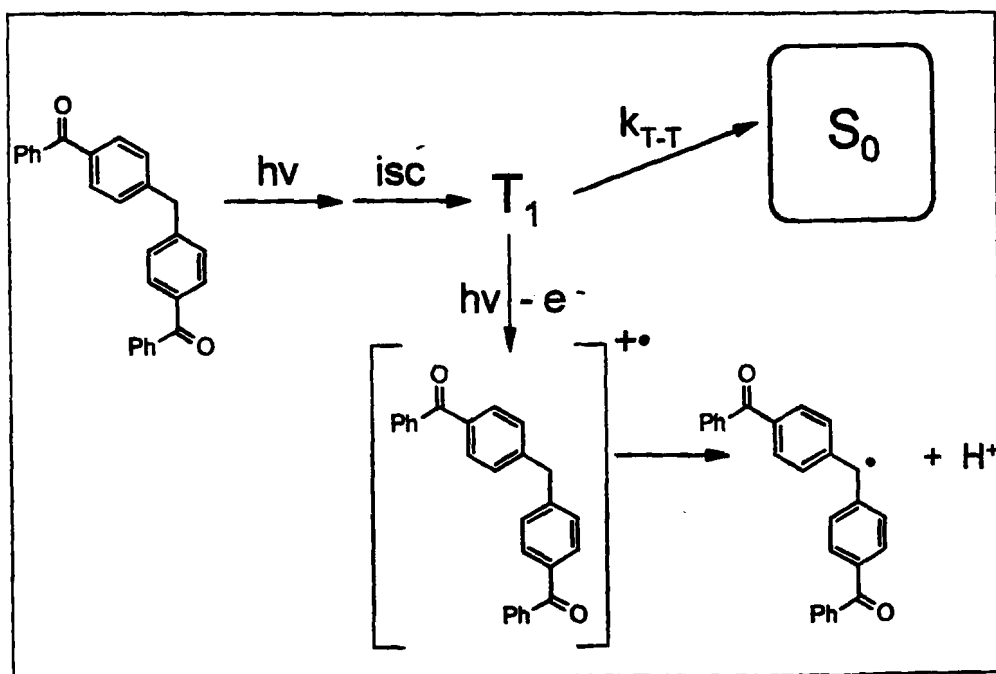
Την ταυτότητα των κορυφών πιστοποιεί η αντίδρασή τους με το οξυγόνο που παρουσιάζει $k=2,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, καθώς και με άλλους αποσβέστες της τριπλής όπως το 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιένιο ($k=3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και το φερροκένιο ($k=1,31 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (δες πειράματα 3q και 7q). Σε ατμόσφαιρα αργού η διμοριακή T-T εκμηδένιση γίνεται η κύρια πορεία αποδιέγερσης δίνοντας μια κινητική δευτέρας τάξης με χρόνο ημιζωής $\tau=4,2 \text{ μs}$.

Σε μήκος κύματος 658 nm υπάρχει η ασθενής απορρόφηση μιας ευρείας κορυφής που γίνεται αντιληπτή 60 μs μετά τον παλμό του laser. Σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται παρόμοιες ευρείες κορυφές και τα «διμερή» 4x και 6x (δες παραγράφους 3.7 και 3.8). Το κοινό στοιχείο για τις τρεις ενώσεις είναι η ύπαρξη δύο χρωμοφώρων βενζοφαινόνης στο ίδιο άτομο άνθρακα. Αν και δεν έχει ταυτοποιηθεί το ενδιάμεσο που βρίσκεται πίσω από αυτή την απορρόφηση, είναι πιθανό να προέρχεται από την ανιοντική ρίζα της 9x. Η συγκεκριμένη υπόθεση, που έγινε και τις προηγούμενες φορές που καταγράφηκε τέτοιο σήμα, αναλύθηκε εκτενώς στην παράγραφο 3.7.



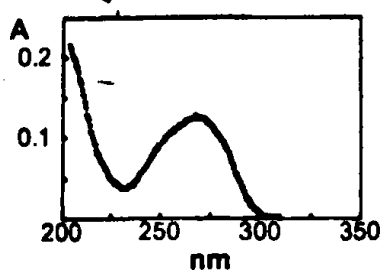
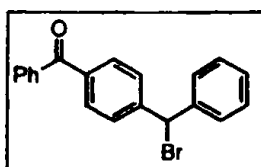
Όταν χρησιμοποιείται συμβατική πηγή φωτοβόλησης (λυχνία), όπως στην περίπτωση της μέτρησης του χρόνου φωσφορισμού (δες πείραμα 3fs) ο χρόνος ημιζωής της τριπλής ανεβαίνει στα 43 μs , γιατί η ταχύτητα της αποδιέγερσης καθορίζεται πλέον από μονομοριακές αντιδράσεις όπως ο φωσφορισμός και η διασυστημική διασταύρωση προς την κατάσταση S_0 . Ο φωτοϊονισμός της T_1 από την απορρόφηση ενός δευτέρου φωτονίου (δες πείραμα φωτονικότητας 2pn) έχει σαν αποτέλεσμα η δις-(p-βενζοΐλο)-δифαινυλομεθυλική ρίζα να εμφανίζεται ήδη στα 300 πρώτα ns μετά τον παλμό, με λ_{max} στα 388 nm τόσο σε ατμόσφαιρα αργού όσο και οξυγόνου. Η ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο με $k=3,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, σχεδόν δέκα φορές πιο αργά από όσο η αντίστοιχη τριπλή, με αποτέλεσμα 200 ns μετά την ακτινοβόληση να είναι το μόνο ενδιάμεσο που καταγράφεται στο σχήμα 3.36.

Συμπερασματικά, οι βασικές πορείες που ακολουθούνται κατά την διέγερση και την αποδιέγερση της 9x παρουσιάζονται στο σχήμα 3.37:



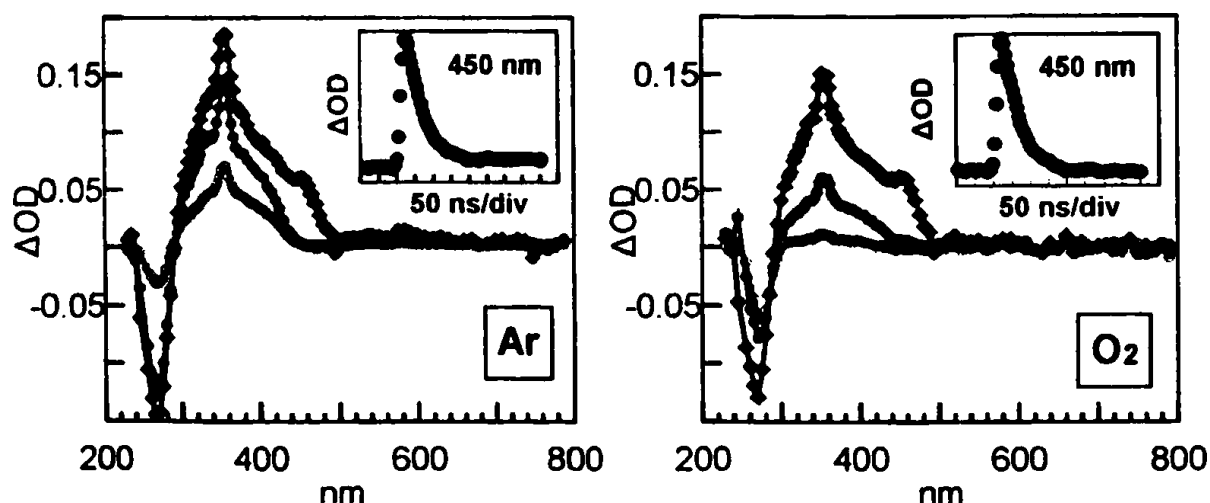
Σχήμα 3.37 Η διέγερση και η αποδιέγερση της 9x.

3.11 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 1x



Το φάσμα απορρόφησης στο UV της 4-(α-βρωμοφαινυλομεθυλο)βενζοφαινόνης (1x) σε MeCN παρουσιάζει μια ταινία απορρόφησης με μέγιστο στα 260 nm. Η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στην μετάβαση στην διεγερμένη κατάσταση S_2 . Ο

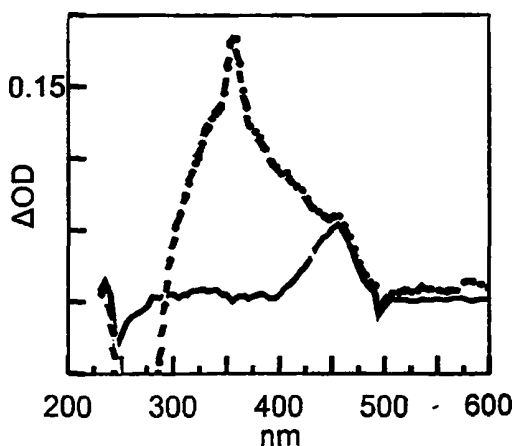
συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας στο μέγιστο είναι $20700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με την απορρόφηση της 10x (δες παράγραφο 3.9) παρότι έχει ένα επιπλέον άτομο βρωμίου. Η φωτοβόληση της ένωσης με laser 248 nm σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (δες πειράματα 19p και 20p) δίνει τα φάσματα του σχήματος 3.38. Εύκολα μπορεί κανείς να παρατηρήσει την ομοιότητα μεταξύ των φασμάτων σε ατμόσφαιρα αργού και οξυγόνου, ιδίως για χρόνο 50 ns μετά τον παλμό του laser.



Σχήμα 3.38 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 1x σε MeCN για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Σε ατμόσφαιρα Ar: (• 50 ns, 400 ns, ○ 15 μs μετά τον παλμό) και σε ατμόσφαιρα O_2 : (• 50 ns, 150 ns, ○ 400 ns μετά τον παλμό). Στα ένθετα η μεταβολή της απορρόφησης στα 450 nm.



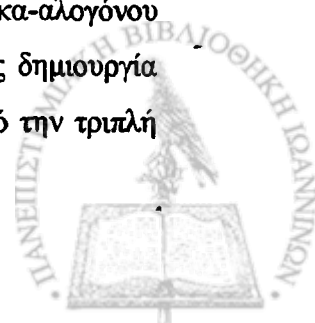
Η κορυφή με μέγιστο στα 355 nm ανήκει στην (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα της οποίας η απορρόφηση είναι γνωστή και από το φάσμα παλμικής ραδιόλυσης⁵¹ (δες και πείραμα 3pr). Υπάρχει και μια δεύτερη δυσδιάκριτη κορυφή στα 455 nm η οποία αρχικά φαίνεται σαν μια προέκταση του σήματος της ρίζας, όμως εξαφανίζεται ταχύτατα τόσο κάτω από αργό ($k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) όσο και από οξυγόνο ($k_{\text{obs}}=2,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) με ταχύτητες που ουσιαστικά ταυτίζονται. Σε χρόνο 400 ps μετά τον παλμό η κορυφή στα 450 nm έχει υποχωρήσει πλήρως και το μόνο ενδιάμεσο που υπάρχει είναι η (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα που, όπως είναι αναμενόμενο, αντιδρά με το οξυγόνο με $k=1,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Με σκοπό την «αποκάλυψη» του βραχύβιου



Σχήμα 3.39 Με διακεκομμένη γραμμή το φάσμα της **1x** υπό Ar 50 ns μετά τον παλμό. Με γκριζα γραμμή το φάσμα της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Με μαύρη γραμμή η διαφορά των δύο άλλων.

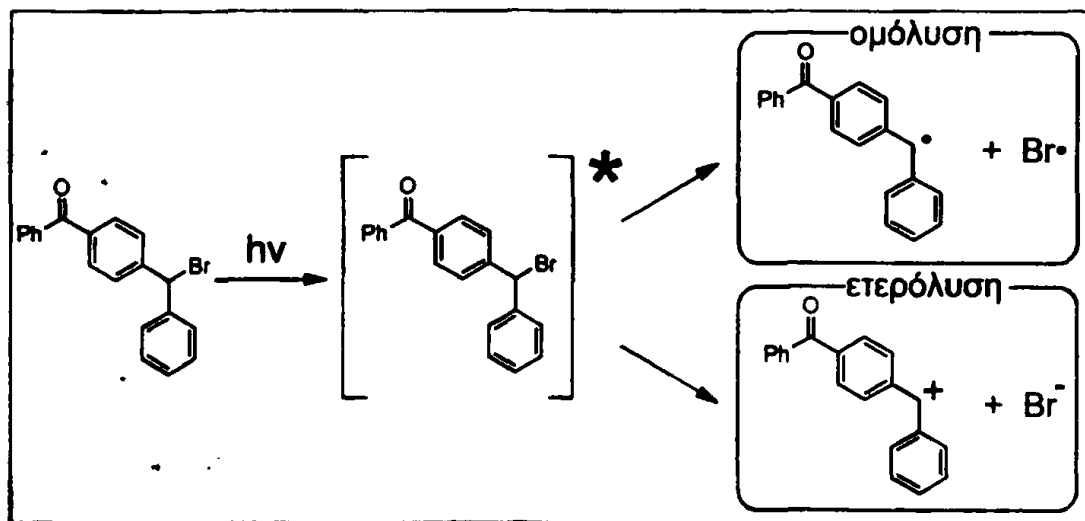
ενδιαμέσου που δίνει την κορυφή στα 455 nm αφαιρέθηκε η συνεισφορά της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας από το φάσμα της **1x** υπό Ar (που απεικονίζεται στο σχήμα 3.38) για χρόνο 50 ns. Στο σχήμα 3.39 με τη μαύρη συνεχόμενη γραμμή παρουσιάζεται η απορρόφηση όπως θα ήταν αν δεν υπήρχε η ρίζα. Μεταξύ 400 nm και 500 nm υπάρχει μια ευδιάκριτη ταινία με μέγιστο στα 455 nm. Η ταινία αυτή προέρχεται από το (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικό κατιόν που προκύπτει από την ετερόλυση του δεσμού C-Br της **1x**. Είναι γνωστό ότι η φωτόλυση

αλκυλοαλογονιδίων δίνει προϊόντα τόσο ομόλυσης όσο και ετερόλυσης του δεσμού άνθρακα αλογόνου.⁷⁰ Τα κατιόντα αντιδρούν με το ακετονιτρίλιο (που είναι ο διαλύτης), ενώ δεν επηρεάζονται από την παρουσία οξυγόνου.^{31δ} Η παρουσία της βενζοϋλο ομάδας στο μόριο της **1x** και η ηλεκτρονιοελκτική της δράση αποσταθεροποιούν το αντίστοιχο κατιόν και έτσι αυτό αντιδρά με το ακετονιτρίλιο περίπου 10 φορές πιο γρήγορα από ότι το διφαινυλομεθυλικό κατιόν ($k_{\text{obs}}=2,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)³⁹. Δεν είναι γνωστό με ακρίβεια εάν στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου εμπλέκεται κάποια απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Η απευθείας δημιουργία του κατιόντος και του ανιόντος στην απλή βασική τους κατάσταση από την τριπλή



είναι απαγορευμένη λόγω μη διατήρησης του spin, όμως όταν ο *Bartl*³¹⁸ χρησιμοποίησε ευαισθητοποιητή (δες παράγραφο 2.5) για να διεγείρει διάρυλομεθυλικά αλογονίδια κατευθείαν στην κατάσταση T_1 διαπίστωσε πως έπαιρνε προϊόντα ομόλυσης, αλλά και ετερόλυσης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε βενζυλικά συστήματα⁷¹ αλλά όχι σε τριφαινυλομεθυλικά τα οποία από την T_1 διασπώνται μόνο ομολυτικά^{72,73}. Για την εμφάνιση ετερόλυσης όταν χρησιμοποιούνται ευαισθητοποιητές της τριπλής έχουν προταθεί διάφορες εξηγήσεις: Οι *Schuster*⁷³ και *Arnold*⁷⁴ πρότειναν την διαμεσολάβηση ενός διεγερμένου συμπλόκου (exciplex) μεταξύ ευαισθητοποιητή και υποστρώματος. Ο *McKenna*⁷⁵ θεωρεί πως τόσο από την τριπλή όσο και από την απλή κατάσταση συμβαίνει αποκλειστικά ομόλυση η οποία ενδέχεται να ακολουθηθεί από μεταφορά ηλεκτρονίου στο ιοντικό ζεύγος. Στην περίπτωση της **1x** μπορούμε να διαπιστώσουμε πως δεν καταγράφεται η απορρόφηση της τριπλής όπως έγινε στις ενώσεις που μελετήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Ένας πιθανός λόγος είναι η ύπαρξη του βρωμίου και το φαινόμενο «βαρέως ατόμου» (δες παράγραφο 2.7.3), που μπορεί να εκκινήσει μια γρήγορη επιστροφή της τριπλής στη βασική κατάσταση: $T_1 \rightarrow S_0$.

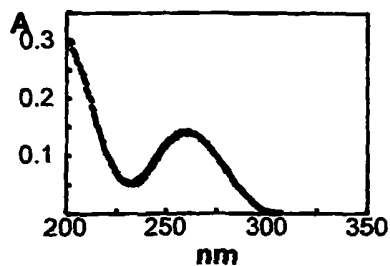
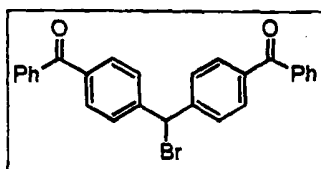
Στο σχήμα 3.40, που ακολουθεί, απεικονίζονται οι φωτοχημικές αντιδράσεις που υφίσταται η **1x** κατά την ακτινοβόλησή της.



Σχήμα 3.40 Η διεγερση και οι πορείες αποδιέγερσης της **1x**.

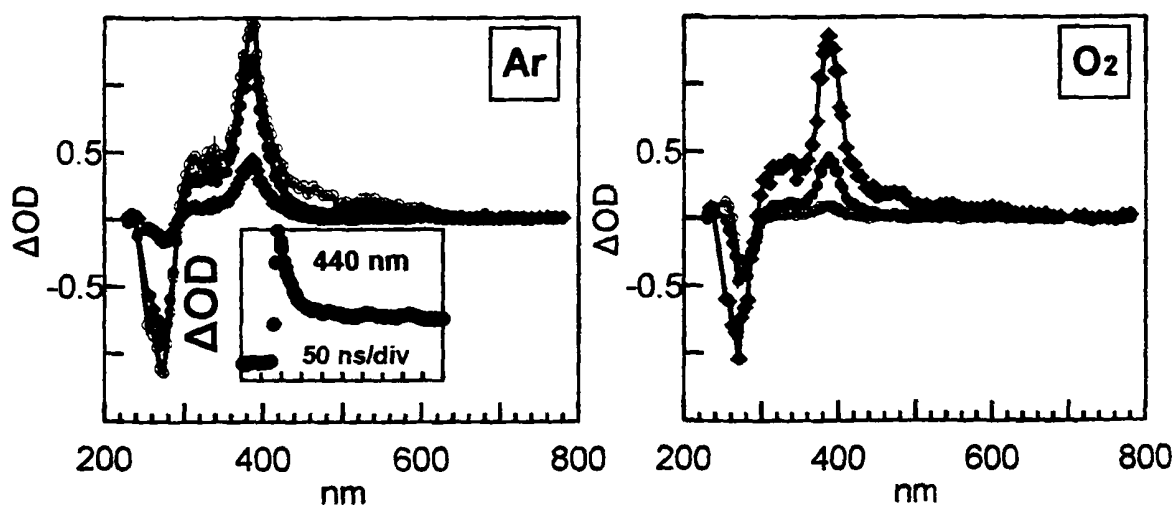


3.12 Φωτοχημική μελέτη της ένωσης 2x



Το δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλοβρωμομεθάνιο (9x) είναι μια πρόδρομη ένωση των 4x και 6x. Διαθέτει δύο καρβονυλικά χρωμοφόρα χάρη στα οποία το φάσμα UV της έχει μέγιστο με ϵ 42600 M⁻¹ cm⁻¹ στα 261 nm. Η κορυφή αυτή, που διακρίνεται στο διάγραμμα δίπλα,

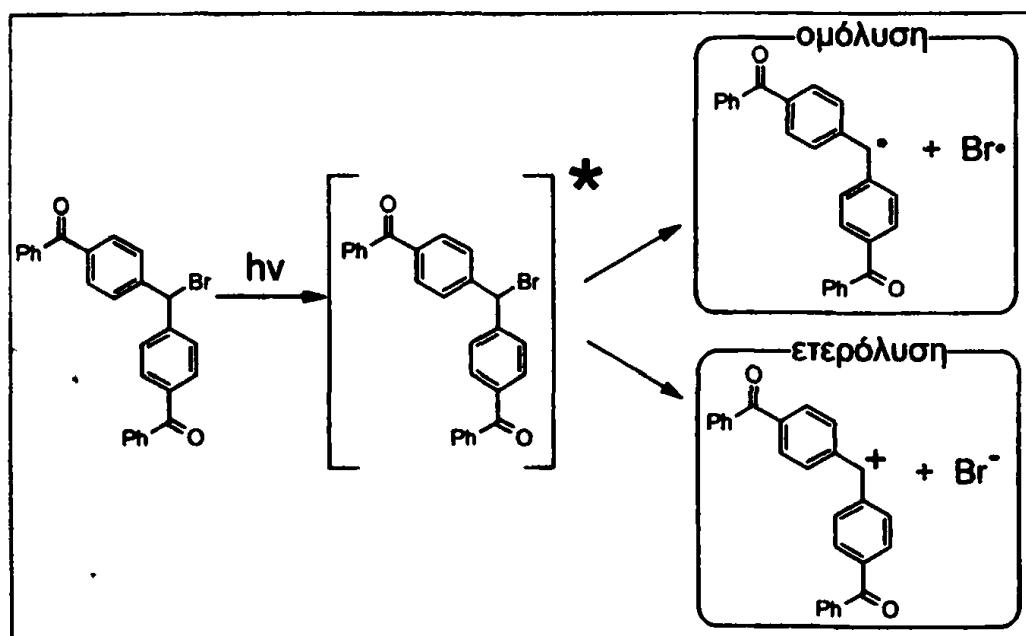
αφορά την μετάβαση S₀→S₂. Η σημασία που έχει η 2x για την μελέτη των πολυχρωμοφορικών ενώσεων που έγινε σε προηγούμενες παραγράφους βρίσκεται στο γεγονός ότι παρέχει έναν ελεγχόμενο τρόπο για την δημιουργία της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Είναι γνωστό ότι η ακτινοβόληση διαρυλοαλογονιδίων προκαλεί την διάσπαση (ομόλυση και ετερόλυση) του δεσμού άνθρακα-αλογόνου.³¹⁸ Όταν ο διαλύτης είναι ακετονιτρίλιο τότε το καρβοκατιόν που παράγεται αντιδρά με αυτόν και έτσι μετά από λίγα ns καταγράφεται μόνο το φάσμα της ρίζας που προκύπτει από την ομόλυση του μορίου (δες παράγραφο 3.11).



Σχήμα 3.41 Το φάσμα παλμικής φωτόλυσης laser (248 nm) της 2x σε MeCN για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό του laser. Σε ατμόσφαιρα Ar: (○ 50 ns, ● 800 ns, ◆ 50 μs μετά τον παλμό) και σε ατμόσφαιρα O₂: (◆ 50 ns, ● 300 ns, ○ 800 ns μετά τον παλμό). Στο ένθετο η μεταβολή της απορρόφησης στα 450 nm.



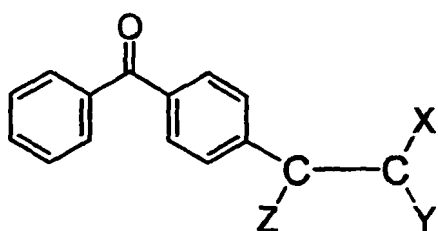
Αυτές οι φωτοχημικές ιδιότητες των αλογονιδίων χρησιμοποιήθηκαν για την καταγραφή του φάσματος της δις-(*p*-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας (δες πειράματα 21p και 22p), όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.41. Σε χρόνο 50 ns μετά τον παλμό η ένταση του σήματος είναι παρόμοια σε ατμόσφαιρα αργού και οξυγόνου, φαινόμενο ενδεικτικό της ταχύτατης παραγωγής των ενδιάμεσων, προτού το οξυγόνο προλάβει να δράσει ως αποσβέστης. Η απορρόφηση του κατιόντος διακρίνεται οριακά στην περιοχή των 440 nm χωρίς να μπορεί να υπολογιστεί το μέγιστο. Εξαιτίας της αποσταθεροποίησης που επιφέρουν οι δύο βενζοϋλομάδες στο κατιόν ο χρόνος ημιζωής του είναι μόλις 30 ns, δηλαδή πολύ κοντά στο εύρος παλμού του laser (20 ns) και άρα στα όρια των δυνατοτήτων της συσκευής. Η ρίζα κάτω από αργό είναι αρκετά σταθερή και ανιχνεύεται ακόμα και 50 μs μετά την παραγωγή της, ενώ με το οξυγόνο αντιδρά με $k=3,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η απορρόφηση της (όπως διαπιστώνεται από το πείραμα 3pn) είναι ανάλογη της ισχύος του laser στην περιοχή 0-20 mJ, δηλαδή η παραγωγή της είναι μια διαδικασία μονοφωτονική. Στο σχήμα 3.42 παριστάνονται οι πορείες διέγερσης και αποδιέγερσης της ένωσης 2x.



Σχήμα 3.42 Η διέγερση και οι πορείες αποδιέγερσης της 2x.

3.13 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ανακεφαλαιώνοντας τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους μπορούμε να πούμε ότι οι ενώσεις που μελετήθηκαν αποτελούν μια ενδιαφέρουσα «οικογένεια μορίων». Από αυτές οι 7x, 3x, 5x, 6x, 4x και 2x συντέθηκαν για πρώτη φορά. Μαζί με τις 8x, 10x, 9x και 1x μοιράζονται το χρωμοφόρο σύστημα της βενζοφαινόνης (BP) και διαθέτουν ως δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό στοιχείο έναν κεντρικό αιθανοειδή δεσμό C-C που είναι ο ασθενέστερος του μοριακού συστήματος.



Αυτό έχει σαν συνέπεια να κληρονομούν κάποιες από τις επιθυμητές ιδιότητες της βενζοφαινόνης, όπως η παραγωγή της τριπλής κατάστασης με φωτονιακή απόδοση κοντά στη μονάδα καθώς και την ενέργεια της T_1 που είναι αρκετή για να εκκινήσει την διάσπαση ενός δεσμού άνθρακα-άνθρακα (για μια λεπτομερέστερη ανάλυση δεσ θεωρητικό μέρος παράγραφος 2.7). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τα «πρότυπα» που χρησιμοποιήθηκαν (στα πλαίσια αυτής της διατριβής) για να προσεγγιστεί το καίριο ζήτημα της φωτοχημικής ενεργοποίησης δεσμών απομακρυσμένων από το χρωμοφόρο σύστημα (δες κεφάλαιο 1).

Αξίζει να σημειωθεί εδώ πως η ενεργοποίηση του κεντρικού δεσμού δεν μπόρεσε να διαπιστωθεί με την ανίχνευση ριζικών ενδιάμεσων χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ESR (σε αντίθεση με την παλμική φωτόλυση). Παρότι έγιναν πειράματα ακτινοβολήσης τόσο σε υγρό διαλύτη (δες πειράματα 1esr-4esr) όσο και σε στερεό διάλυμα (δες πειράματα 5esr-8esr) KBr και αδαμαντανίου⁸⁷ τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά. Παράγοντες που συντελούν σε αυτό είναι ο μικρός χρόνος ζωής των ριζών, η ανεπαρκής τους συγκέντρωση καθώς και η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης των μορίων που εμποδίζει την συνεχή παραγωγή ριζών. Ένα βασικό ερώτημα που προκύπτει «αυθόρμητα» από την μελέτη των μορίων αφορά την ισχύ των κεντρικών δεσμών C-C:

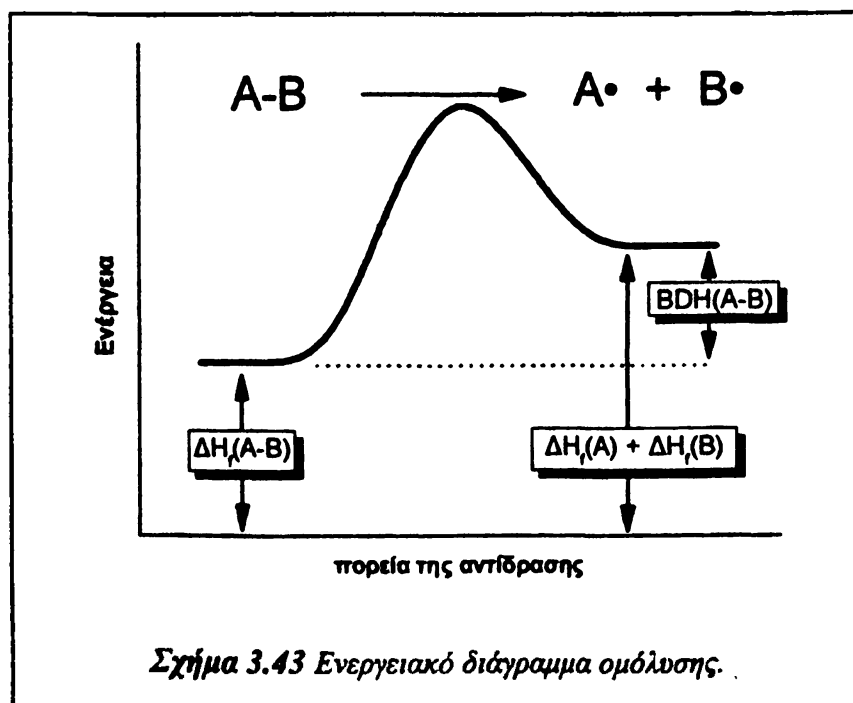
- Ποια είναι η ισχύς του κεντρικού, ασθενή δεσμού C-C των μορίων που μελετούνται και πως μεταβάλλεται αυτή καθώς αλλάζουν οι υποκαταστάτες;



Για να απαντηθεί η παραπάνω ερώτηση πρέπει να είναι γνωστή η *ενθαλπία ομοιοτικής διάστασης (BDH)* του συγκεκριμένου δεσμού. Αυτή μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες θεωρητικές⁷⁶ και πειραματικές⁷⁷⁻⁸⁰ μεθόδους. Γενικά, οι πειραματικές μέθοδοι προσφέρουν μεγαλύτερη ακρίβεια, η χρήση τους όμως δεν είναι πάντα εφικτή. Μια, απλή στη σύλληψη, μέθοδος είναι ο υπολογισμός της ενθαλπίας διάστασης ενός δεσμού με αφετηρία την *ενθαλπία σχηματισμού (ΔH_f)* των αντιδρώντων και των προϊόντων.^{76b} Για την ομόλυση της ένωσης A-B ισχύει ότι:

$$BDH(A-B) = \Delta H_f(A\cdot) + \Delta H_f(B\cdot) - \Delta H_f(A-B)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν είναι γνωστές όλες οι τιμές των ΔH_f . Στο σχήμα 3.43 φαίνεται μια ομοιοτική πορεία όπου αριστερά βρίσκονται τα αντιδρώντα και δεξιά τα προϊόντα. Την μέγιστη τιμή ενέργειας την παρουσιάζει η *μεταβατική κατάσταση*. Από την εξέταση του σχήματος είναι φανερό πως η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας σχηματισμού των προϊόντων και της ενθαλπίας σχηματισμού του αντιδρώντος ισούται με την BDH.



Σαν παράδειγμα για τον υπολογισμό της BDH του δεσμού C-C στο 1,1,1 τριφαινυλοαιθανίο ($\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3$) θα έχουμε:

$$BDH(C-C) = \Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}\cdot) + \Delta H_f(\text{H}_3\text{C}\cdot) - \Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3)$$

Γνωρίζοντας πως:

$$\Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_3) = 61 \text{ kcal/mol}^{78}$$



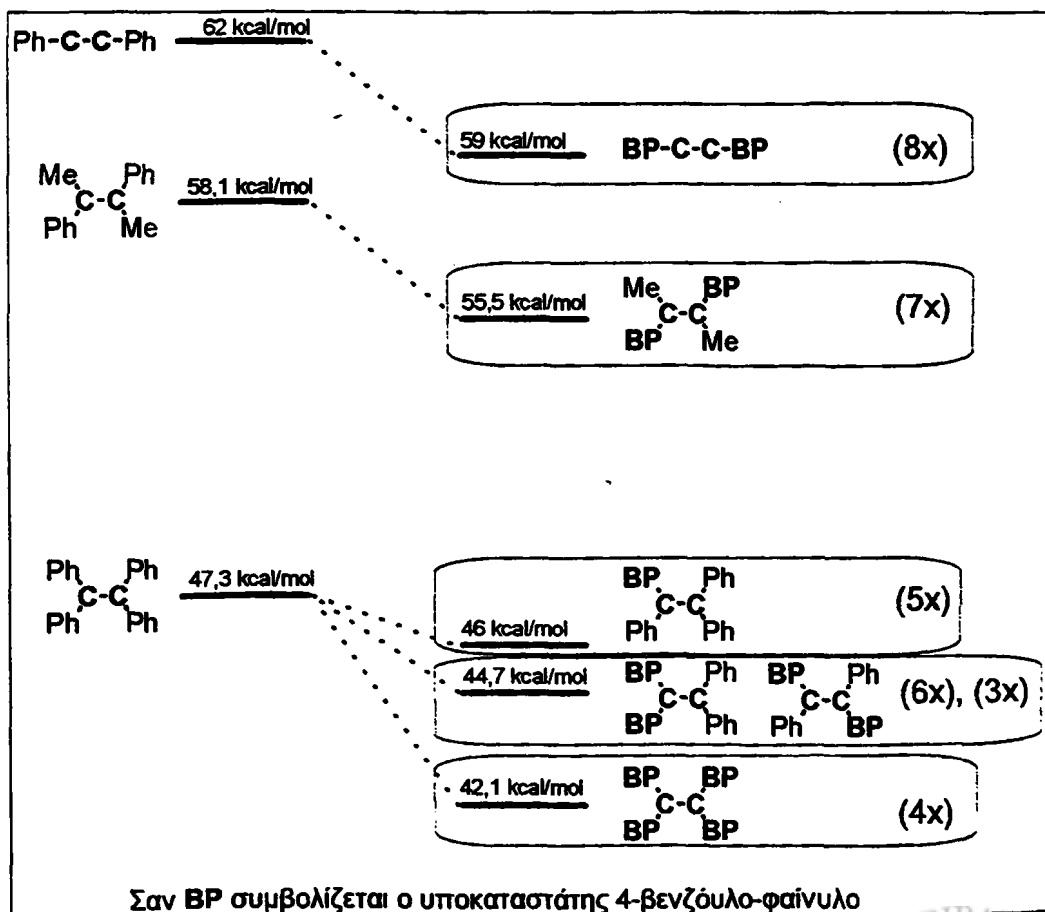
$$\Delta H_f(\text{Ph}_3\text{C}\cdot) = 87,6 \text{ kcal/mol}^{81}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{C}\cdot) = 34,4 \text{ kcal/mol}^{82}$$

Με απλή αντικατάσταση των τιμών υπολογίζεται η $\text{BDH}_{\text{C-C}} = 61 \text{ kcal/mol}$.

Στην περίπτωση των ενώσεων που μελετούνται σε αυτή την εργασία δεν μπορεί να ακολουθηθεί μια ανάλογη διαδικασία γιατί δεν είναι οι γνωστές όλες οι ενθαλπίες σχηματισμού των αντιστοιχών θραυσμάτων. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται μια προσεγγιστική μέθοδος, κατά την οποία η BDH ενός γνωστού δεσμού σε ανάλογο μόριο είναι η αφετηρία από όπου «χτίζεται» το επιθυμητό μόριο με μικρές τροποποιήσεις που το αποτέλεσμα τους είναι προβλέψιμο.

Για παράδειγμα, η **8x** προκύπτει από το 1,2 διφαινυλοαιθάνιο ($\text{BDH}_{\text{C-C}} = 62 \text{ kcal/mol}$)^{76b} με την υποκατάσταση στη θέση *para*- των φαινυλίων από δύο βενζόυλο ομάδες. Αυτό επιφέρει μια εξασθένηση του βενζυλικού δεσμού κατά **1,3 kcal/mol** για κάθε υποκατάστατη, λόγω της σταθεροποίησης που προσφέρει στην ρίζα που θα προκύψει.⁸⁵ Έτσι από τα 62 kcal/mol του 1,2 διφαινυλοαιθάνιου φτάνει κανείς σε μια τιμή $\text{BDH}_{\text{C-C}} = 62 - 2 \times 1,3 \approx 59 \text{ kcal/mol}$ στην **8x**.



Σχήμα 3.44



Ομοίως από το 2,3 διφαινυλοβουτάνιο ($BDH_{C-C}=58,1 \text{ kcal/mol}$)⁸⁴ μπορούμε να «φτιάξουμε» την 7x προσθέτοντας σε para- θέση δύο βενζούλο ομάδες που μειώνουν την ισχύ του κεντρικού βενζυλικού δεσμού κατά $2 \times 1,3 = 2,6 \text{ kcal/mol}$. Αυτό έχει σα συνέπεια η ενέργεια ομολυτικής διάσπασης της 7x να γίνει περίπου **55,5 kcal/mol**.

Από το 1,1,2,2 τετραφαινυλοαιθάνιο ($BDH_{C-C}=47,3 \text{ kcal/mol}$)⁸⁵ μπορούν να υπολογιστούν οι ενέργειες διάστασης μιας σειράς ενώσεων: Η προσθήκη μιας para-βενζούλο ομάδας δίνει την 5x και κατεβάζει την ενέργεια του δεσμού κατά 1,3 kcal/mol στα 46 kcal/mol. Για την «μετάβαση» στις 6x και 3x προστίθεται στην 5x άλλη μία βενζούλο ομάδα με αποτέλεσμα τα μόρια αυτά να έχουν $BDH_{C-C} \approx 44,7 \text{ kcal/mol}$. Η 4x έχει δύο επιπλέον υποκατεστημένα φαινύλια, κάτι που μειώνει την ενέργεια του κεντρικού δεσμού περίπου $2 \times 1,3 \text{ kcal/mol}$, στα **42,1 kcal/mol**.

Στο σχήμα 3.44 απεικονίζονται οι τρόποι υπολογισμού της ενθαλπίας διάστασης για τις ενώσεις 3x-8x. Με έντονη γραφή συμβολίζονται τα άτομα άνθρακα των οποίων ο δεσμός εξετάζεται. Το εύρος μεταξύ του ισχυρότερου (8x με 59 kcal/mol) και του ασθενέστερου (4x με 42,1 kcal/mol) δεσμού είναι περίπου 17 kcal/mol που αντιστοιχεί σε μια διαφορά 30%. Σε κάθε περίπτωση η ισχύς του δεσμού είναι μικρότερη από την ενέργεια της τριπλής κατάστασης των μορίων, αφού όπως φάνηκε από τις μετρήσεις φωσφορισμού που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αυτή ήταν 67-68 kcal/mol. Η διαπίστωση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία διότι υποδεικνύει πως η διάσπαση του δεσμού C-C με μεσολάβηση της T_1 είναι εξώθερμη και ενεργειακά εφικτή. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των ενώσεων 8x και 7x (δες παραγράφους 3.3 και 3.4) δεν καταγράφεται η απορρόφηση των ριζών που αναμένονται από την ομόλυση τους. Χρησιμοποιώντας μόρια με δομή ανάλογη της 8x και χρωμοφόρο σύστημα υψηλότερης ενέργειας (ακετοφαινόνη, $E_T=74 \text{ kcal/mol}$) ο Mizuno (δες παράγραφο 2.19) παρατήρησε, ομοίως, φωτοχημική αδράνεια στη $p\text{-CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$. Δεν συμβαίνει το ίδιο, όμως, με τις 3x-6x που δίνουν προϊόντα ομόλυσης μετά την ακτινοβόλησή τους (δες παραγράφους 3.5-3.8).

Φαίνεται, πως τα δεδομένα που υπάρχουν την βιβλιογραφία βρίσκονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις που έγιναν για τη συμπεριφορά των παραπάνω ενώσεων. Η φωτοδιάσπαση βενζυλικών «ασθενών» δεσμών συναντάται σε μια σειρά



περιπτώσεων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όπως: στη διδακτορική διατριβή του Β. Γεωργακίλα,⁵¹ στις εργασίες των Steenken και Faria,^{39,40} και σε μεγάλο βαθμό σε αποτελέσματα της δικής μας ερευνητικής ομάδας⁷. Η εισαγωγή πολλαπλών χρωμοφόρων δεν έχει σαν κύριο σκοπό την αποδυνάμωση του κεντρικού δεσμού. Αυτό επιτυγχάνεται πιο αποτελεσματικά με την αλλαγή του βασικού σκελετού του μορίου όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.44. Όμως, δεν μπορεί κανείς να αγνοήσει την επίδραση που έχει η ταυτόχρονη παρουσία τεσσάρων βενζόυλο ομάδων στην 4x, το αντίθετο μάλιστα μπορεί να το θεωρήσει αφετηρία προβληματισμού. Έτσι, γεννιέται λοιπόν το ακόλουθο ερώτημα:

- *Πως συνδέεται ο αριθμός των χρωμοφόρων σε ένα μόριο με τις ιδιότητες του στη βασική και σε διεγερμένες καταστάσεις;*

Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού για κάθε ένωση αποτυπώνει την επίδραση του φωτός πάνω στους χημικούς της δεσμούς. Όπως αναφέρεται και στη παράγραφο 2.3 του θεωρητικού μέρους το βασικό πειραματικό μέγεθος που εκφράζει την επιτρεπτότητα μιας διέγερσης είναι ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης ϵ . Η μεταβολή στη δομή μιας ένωσης (ιδιαίτερα στην περιοχή του χρωμοφόρου συστήματος) προκαλεί αλλαγές στο-UV της. Για παράδειγμα στο αιθένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) το ϵ_{max} ($1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) βρίσκεται σε μήκος κύματος 180 nm, ενώ στο «διμερές» βουταδιένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) το ϵ_{max} ($2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) είναι στα 220 nm.⁸⁶ Η μεταβολή δεν είναι μόνο ποσοτική καθώς το βουταδιένιο διαθέτει δύο π δεσμούς και έχει διπλάσιο ϵ_{max} αλλά και ποιοτική γιατί η διαφορά στο λ_{max} κατά 40 nm αντιστοιχεί σε διαφορά ενέργειας 30 kcal/mol μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων των μορίων. Η θέση των χρωμοφόρων στο βουταδιένιο είναι τέτοια (σε συζυγία) που συμπεριφέρονται σαν ένα σύστημα με ιδιότητες διαφορετικές από το απλό άθροισμα των ανεξάρτητων στοιχείων του.

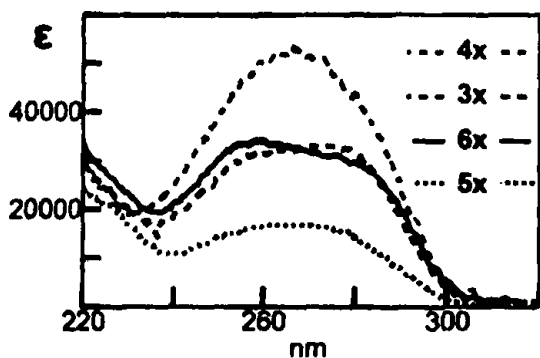
Στον πίνακα 3.2 υπάρχουν τα λ_{max} και ϵ_{max} των ενώσεων 1x-10x. Από την εξέτασή του είναι σαφές πως η μέγιστη απορρόφηση (που αφορά την διέγερση $S_0 \rightarrow S_2(\pi, \pi^*)$) βρίσκεται μέσα στην περιοχή 259-269 nm για όλες τις ενώσεις, δηλαδή η ενέργεια διέγερσης έχει μια διακύμανση μόνο ~4 kcal/mol.



Πίνακας 3.2. Φασματοσκοπικά δεδομένα από την απορρόφηση UV-ορατού

Ένωση	1x	2x	3x	4x	5x	6x	7x	8x	9x	10x
λ_{\max} (nm)	260	261	269	264	262	259	267	264	264	259
ϵ_{\max} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	20700	42600	31000	56200	16800	33900	39900	35600	38800	23300

Ο μέγιστος συντελεστής μοριακής απόσβεσης ϵ_{\max} σχετίζεται με τον αριθμό των χρωμοφόρων που φέρει το μόριο: κάθε ένα 4-βενζουλόφαινύλιο συνεισφέρει περίπου κατά $17000 M^{-1} cm^{-1}$. Αυτή η παρατήρηση έχει γίνει και στις προηγούμενες παραγράφους 3.3-3.12 όταν αναλυόταν το φάσμα UV κάθε ένωσης και οδηγεί στο



συμπέρασμα πως κάθε χρωμοφόρο είναι ανεξάρτητο και επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία των άλλων (προσθετικότητα των απορροφήσεων). Ας σημειωθεί εδώ πως για την εξαγωγή συμπερασμάτων μεγαλύτερη ακρίβεια παρέχει η χρήση της ισχύος ταλαντωτή

(oscillator strength) f αντί του ϵ_{\max} (δες θεωρητικό μέρος, παράγραφος 2.3), όμως στην πράξη (αφού δηλαδή έγιναν οι μετατροπές και οι συγκρίσεις) διαπιστώθηκε πως η χρήση είτε του ενός μεγέθους ή του άλλου δεν είχε καμία διαφορά. Στο παραπάνω σχήμα υπάρχουν ταυτόχρονα τα φάσματα τεσσάρων ενώσεων: Η 4x που έχει τέσσερα χρωμοφόρα παρουσιάζει την πιο ισχυρή απορρόφηση με $\epsilon_{\max} 56200 M^{-1} cm^{-1}$. Οι 3x και 6x έχουν από δύο χρωμοφόρα με $\epsilon_{\max} 33100 M^{-1} cm^{-1}$ και $33900 M^{-1} cm^{-1}$ αντίστοιχα. Η 5x με ένα χρωμοφόρο απορροφά σχεδόν κατά το ήμισυ ($\epsilon_{\max} 16800 M^{-1} cm^{-1}$). Για αυτή την τετράδα ενώσεων ο άτυπος κανόνας της προσθετικότητας των απορροφήσεων βρίσκει μια αρκετά καλή εφαρμογή με εξαίρεση την 4x που έχει ϵ_{\max} 3,4 φορές μεγαλύτερο της 5x. Ένα ανάλογο φαινόμενο αντιμετωπίζει κανείς όταν εξετάζει την τριάδα ενώσεων τολουόλιο ($PhCH_3$), διφαινυλομεθάνιο (Ph_2CH_2), τριφαινυλομεθάνιο (Ph_3CH).²¹ Τα φαινύλια συμπεριφέρονται σαν ανεξάρτητα χρωμοφόρα ενώ και η ισχύς ταλαντωτή μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά μεταξύ τους:

$PhCH_3, f = 2,3$	$Ph_2CH_2, f = 5,2$	$Ph_3CH, f = 7,2$
-------------------	---------------------	-------------------



Παρόμοια «ανεξαρτησία» δείχνουν και τα καρβόνυλο χρωμοφόρα σε πειράματα φωτοχημείας πολυμερών.^{64γ-ε}

Σε ότι αφορά τις διεγερμένες καταστάσεις των μορίων η παλμική φωτόλυση laser ήταν το πειραματικό εργαλείο που έδωσε τις περισσότερες πληροφορίες. Μετά την ακτινοβόλησή τους παρατηρήθηκε η παρουσία της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 σε όλες τις ενώσεις εκτός των βρωμιδίων 1x και 2x (δες παραγράφους 3.11 και 3.12). Η απορρόφηση της τριπλής αντιστοιχεί στην διέγερσή της σε ακόμα υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις και εκτείνεται ουσιαστικά σε όλο το φάσμα (~280-800 nm), ενώ παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές με αναλογία υψών περίπου 2/1. Οι θέσεις και οι εντάσεις των κορυφών έχουν σαφέστατη ομοιότητα με αυτές που δίνει η ίδια η βενζοφαινόνη σε παρόμοιες συνθήκες (δες παράγραφο 4.3.11). Στον πίνακα 3.3 καταγράφονται τα μέγιστα των απορροφήσεων για όλες τις ενώσεις (και τη βενζοφαινόνη) σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Πίνακας 3.3. Φασματοσκοπικά δεδομένα από την παλμική φωτόλυση laser

Ένωση	BP*	3x	4x	5x	6x	7x	8x	9x	10x
$\lambda_{max}^{T_1}$ (nm)	322-	338	333	329	333	325	330	330	334
$\lambda_{max}^{T_2}$ (nm)	526	546	547	541	543	536	538	538	538
$\Delta A_{max}/\Delta A_{min}^{**}$	-	-1,3	-1,0	-1,6	-1,5	-1,2	-1,2	-1,0	-1,0

*BP=βενζοφαινόνη, ** ΔA_{max} =το μέγιστο της απορρόφησης στην περιοχή ~330 nm.

Από τις δύο πρώτες σειρές του πίνακα φαίνεται πως τα δύο μέγιστα εμφανίζονται σε μία μικρή περιοχή μήκους κύματος για όλες τις ενώσεις (325-328 nm και 538-547 nm). Το γεγονός αυτό σημαίνει πως παρά τις μεγάλες διαφορές που έχουν στη δομή τους τα μόρια η ενέργεια της διέγερσης βρίσκεται εντοπισμένη στην περιοχή του χρωμοφόρου (που είναι κοινό). Ένα επιπλέον στοιχείο που συνηγορεί στην ίδια κατεύθυνση προκύπτει από την εξής παρατήρηση: Ουσιαστικά όλη η ποσότητα της μητρικής ένωσης που διεγείρεται μετατρέπεται σε τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Μπορεί, λοιπόν, κάποιος να θέσει (σχηματικά) το ερώτημα «πόση τριπλή παράγεται ανά μονάδα (μόριο) μητρικής ένωσης που διεγείρεται;». Για να μετρηθεί αυτός ο λόγος αυτός τα κατάλληλα εργαλεία είναι ο νόμος των Lambert – Beer καθώς και η γνώση της μεταβολής στην απορρόφηση που προκαλείται από το laser.

Στην τρίτη σειρά του πίνακα 3.3 υπάρχει για κάθε ένωση ο λόγος μεταξύ της μέγιστης απορρόφησης της τριπλής ΔA_{\max} (~330 nm) και της αρνητικής απορρόφησης ΔA_{\min} (στο ελάχιστό της) που εμφανίζεται στα φάσματα laser στην περιοχή των 250-270 nm λόγω της κατανάλωσης της μητρικής ένωσης («bleaching» ή «αποχρωματισμός»). Από τον νόμο των Lambert – Beer (δες παράγραφο 2.3) αναμένεται (για την περίπτωση που το πάχος της κυψελίδας (d) και η μεταβολή της συγκέντρωσης (ΔC) είναι κοινά να ισχύει για την μεταβολή της απορρόφησης (ΔA):

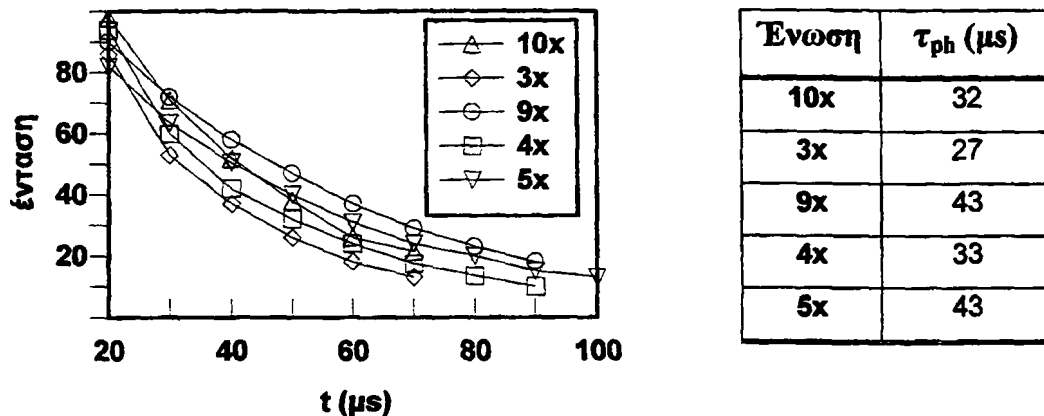
$$\frac{\Delta A_{\max}}{\Delta A_{\min}} = \frac{\epsilon_{\max} \Delta C_{\max} d}{\epsilon_{\min} \Delta C_{\min} d} \Rightarrow \frac{\Delta A_{\max}}{\Delta A_{\min}} = \frac{\epsilon_{\max}}{\epsilon_{\min}} \quad \text{εξίσωση 3.1}$$

Το αρνητικό σήμα έχει μια κατοπτρική σχέση με το φάσμα UV της κάθε ένωσης και παρότι, σύμφωνα και με τα δεδομένα του πίνακα 3.2, το ϵ_{\max} των ενώσεων 3x-10x αυξάνεται γραμμικά με τον αριθμό των χρωμοφόρων τους, τα στοιχεία του πίνακα 3.3 δείχνουν πως ο συγκεκριμένος λόγος δεν ακολουθεί τον νόμο των Lambert – Beer. Για παράδειγμα ενώ η 10x έχει ϵ_{\max} 23300 M⁻¹ cm⁻¹ (ένα χρωμοφόρο) και η 9x έχει ϵ_{\max} 38800 M⁻¹ cm⁻¹ (δύο χρωμοφόρα), ο λόγος $\Delta A_{\max}/\Delta A_{\min}$ είναι 1,0 και στις δύο περιπτώσεις. Η εξήγηση για αυτή την «ανωμαλία» είναι ότι κάθε χρωμοφόρο απορροφά το φως ανεξάρτητα και τοπικά. Αν κάποιος ήθελε να χρησιμοποιήσει την εξίσωση 3.1 θα έπρεπε να το κάνει για κάθε χρωμοφόρο ξεχωριστά.

Ο χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης επηρεάζεται από την ταχύτητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι φωτοχημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα η βενζοφαινόνη στο πείραμα της παραγράφου 4.3.11 δίνει μια τιμή χρόνου ζωής τ_{ph} ίση με 45 μs. Επίσης, στη διατριβή⁵¹ του ο B. Γεωργακίλας αναφέρει πως η ένωση p-PhCO-C₆H₄-C(tBu)Ph₂ της αντίδρασης 3.10 (που έχει το χρωμοφόρο της βενζοφαινόνης και BDH_{C-C} 38 kcal/mol) έχει χρόνο ζωής 0,4 μs. Η διαφορά της τ_{ph} κατά δύο τάξεις μεγέθους οφείλεται στην αποτελεσματική διάσπαση του μορίου από την T₁ που καθιστά την ομόλυση καθοριστική για την συνολική ταχύτητα της αποδιέγερσης. Σε μετρήσεις του χρόνου ζωής της τριπλής (μέσω του χρόνου ζωής του φωσφορισμού της) των πολυχρωμοφορικών μορίων που μελετήσαμε (δες πειράματα 1-5f, σχήμα 3.45) καταγράφηκαν τιμές που βρίσκονται



κοντύτερα στο παράδειγμα της βενζοφαινόνης, αν και οι κεντρικοί τους δεσμοί δεν απέχουν πολύ από την BDH_{C-C} των 38 kcal/mol της ένωσης του *B. Γεωργακίλα*.



Σχήμα 3.45

Η ταυτόχρονη παράσταση των πέντε καμπυλών δεν επιτρέπει την άνετη παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης, όμως για αυτό τον σκοπό προσφέρονται καλύτερα τα σχήματα της παραγράφου 4.3.7. Το σχήμα 3.45 δείχνει τις ομοιότητες μεταξύ των μετρήσεων που αφορούν τις πέντε ενώσεις και υποδεικνύει πως η ενδεχόμενη φωτοδιάσπασή τους είναι δευτερεύουσα διεργασία αποδιέγερσης αφού η συνεισφορά της δεν διαφοροποιεί τις τιμές του τ_{ph} των φασμάτων φωσφορισμού.

Όταν ο χρόνος ζωής της τριπλής μετριέται με τη χρήση laser οι τιμές που προκύπτουν είναι σαφώς μικρότερες από εκείνες που δίνει ο φωσφορισμός, διότι το laser δημιουργεί μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φωτονίων στο δείγμα και επομένως μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διεγερμένων καταστάσεων. Αυτό έχει σαν συνέπεια να ευνοούνται οι «διμοριακές αντιδράσεις» (T-T εκμηδένιση) έναντι των μονομοριακών (φωσφορισμός, διασυστημική διασταύρωση). Έτσι, ο χρόνος ζωής της τριπλής στα πειράματα 1q-13q, όπου η διέγερση γίνεται με ακτινοβολία laser υπολογίζεται ανάμεσα σε 1,5 μs και 8,5 μs . Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ τιμών k_0 (όπου, k_0 είναι μια σταθερά ψευδοπρώτης τάξης στην οποία ανάγονται όλες οι πορείες αποδιέγερσης της τριπλής όπως αναλύεται στην παράγραφο 4.3.5) που προκύπτουν για την ίδια ένωση σε διαφορετικά ζεύγη πειραμάτων όπως τα (2q, 6q), (1q, 8q), (5q, 10q), είναι επακόλουθο της κινητικής δεύτερης τάξης που ακολουθεί η μείωση της απορρόφησης της τριπλής. Μένει λοιπόν να αποσαφηνιστεί το αν είναι δυνατό κάτω από τέτοιες συνθήκες και για την συγκεκριμένη οικογένεια ενώσεων να εξαχθεί

κάποιο ποσοτικό συμπέρασμα για την αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασής τους, δηλαδή να δοθεί απάντηση στο ερώτημα:

- Για ποια από τα μόρια που μελετούνται μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση της φωτοδιάσπασης και ποια είναι η τιμή που λαμβάνει αυτή;

Για την διάσπαση ενός δεσμού ο οποίος δεν είναι μέρος του χρωμοφόρου συστήματος ενός μορίου απαιτείται η εμπλοκή κάποιου μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας. Η ομολυτική διάσπαση του σ δεσμού C-C οφείλεται στην διέγερσή του στην $^3(\sigma, \sigma^*)$ που είναι μια απωστική κατάσταση (dissociative state) χωρίς κάποιο ενεργειακό ελάχιστο. Θα πρέπει, συνεπώς, η ύπαρξη της $(\sigma, \sigma^*)^3$ να οφείλεται στη μετάβαση του μορίου σε αυτή την κατάσταση, προερχόμενο από την T_1 της καρβονυλομάδας που αποτελεί το τοπικό χρωμοφόρο όπου «συλλέγεται» η ενέργεια διέγερσης. Η μεσολάβηση της T_1 διαπιστώθηκε με μια πληθώρα πειραμάτων απόσβεσης καθώς και απευθείας από τα φάσματα laser των ενώσεων. Η μετάβαση αυτή $T_1 \rightarrow (\sigma, \sigma^*)^3$ είναι επιτρεπτή λόγω της διατήρησης της πολλαπλότητας του spin και αποτελεί το σημείο κλειδί στη μελέτη του μηχανισμού της ενεργοποίησης του δεσμού C-C. Ο Michl αναφέρει ορισμένους παράγοντες που ευνοούν τη διάσπαση ενός δεσμού σ σε μόρια τα οποία έχουν χρωμοφόρα π .⁸⁶ Συγκεκριμένα, θετική επίδραση έχουν:

- 1) Η μεγάλη ενέργεια διέγερσης του χρωμοφόρου.
- 2) Η ύπαρξη ασθενούς δεσμού σ .
- 3) Η διέγερση του μορίου απευθείας στη τριπλή κατάσταση, είτε η δημιουργία αυτής μέσω αποτελεσματικής διασυστημικής διασταύρωσης.
- 4) Εάν το μόριο διεγερθεί στην απλή κατάσταση, τότε ο δεσμός σ πρέπει να είναι πολωμένος και ο διαλύτης να επιδιαλυτώνει καλά τα ιόντα.
- 5) Ο δεσμός να είναι αλλυλικός ή βενζυλικός σε σχέση με το χρωμοφόρο.
- 6) Ο δεσμός να έχει προσανατολισμό (όσο το δυνατό) κάθετο στο επίπεδο του συστήματος π .
- 7) Η έντονη επικάλυψη των τροχιακών π του χρωμοφόρου στη διεγερμένη κατάσταση με τον δεσμό σ .

Οι προηγούμενες γενικές απαιτήσεις αποτέλεσαν την πυξίδα για το σχεδιασμό των ενώσεων που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στη διατριβή αυτή. Γι αυτόν ακριβώς το λόγο η φωτοδιάσπαση τους ήταν εφικτή και παρατηρήσιμη, παρότι περιορισμένης

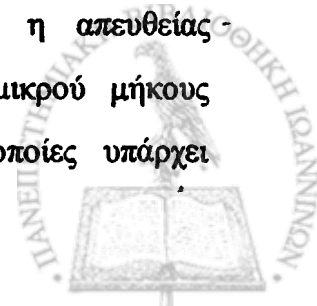


έκτασης για ασθενείς δεσμούς C-C. Εμπόδια στην ανίχνευση της διάσπασης στάθηκαν η απροσδόκητα μικρή διαλυτότητα των περισσοτέρων από αυτές (αυτών με μεγάλο μοριακό βάρος) καθώς και η δεσπόζουσα παρουσία της τριπλής κατάστασης των ενώσεων στα φάσματα παλμικής φωτόλυσης. Η απορρόφησή της T_1 εκτείνεται από τα 300 nm ως τα 800 nm (και πιο πέρα) χωρίς να μηδενίζεται πουθενά. Οποιοδήποτε φαινόμενο συμβαίνει «σκιάζεται» από την απορρόφησή της και για να αποκαλυφθεί ή να μην αγνοηθεί η ύπαρξή του απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και ορισμένες φορές ειδική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Κάτι τέτοιο έχει γίνει πολλές φορές και σχεδόν σε όλες τις παραγράφους αυτού του κεφαλαίου. Από τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν συμπεραίνεται ότι οι 8x και 7x δεν δίνουν προϊόντα ομόλυσης, σε αντίθεση με τις 1x-6x. Με σκοπό τον υπολογισμό της φωτονιακής απόδοσης (για τη μεθοδολογία δες θεωρητικό μέρος παράγραφο 2.4) πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων (δες *πειράματα 1qy-4qy*) από τα οποία προκύπτουν τα στοιχεία του παρακάτω πίνακα.

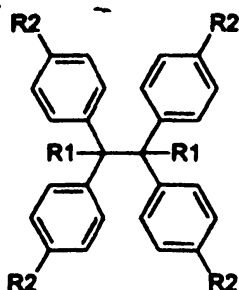
Ένωση	2x	3x	4x	5x	6x
Φωτονιακή απόδοση %	5,0	2,5	2,1	3,1	2,1
BDH _{C-C} (kcal/mol)	-	44,7	42,1	46,0	44,7

Την μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει η 2x κάτι αναμενόμενο αφού ο δεσμός που διασπάται σχηματίζεται μεταξύ ενός μορίου άνθρακα και ενός βρωμίου. Αν και είναι δύσκολο να δοθεί μια εξήγηση για το γεγονός ότι η ένωση 5x που είναι η λιγότερο υποκατεστημένη και έχει την μεγαλύτερη BDH_{C-C} (δες και σχήμα 3.44) δίνει το μεγαλύτερο ποσοστό ομόλυσης (μεταξύ των ομοειδών ενώσεων 3x-6x) ο πιθανότερος λόγος είναι πως διαθέτει τον πιο πολωμένο δεσμό C-C (λόγω της ασυμμετρίας του μορίου). Για να υπάρχει μια αίσθηση του μέτρου τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αυτά που συναντιούνται στη βιβλιογραφία για την φωτοδιάσπαση σε βενζυλικούς δεσμούς μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και ενός ετεροάτομου.

Ο δεσμός άνθρακα-άνθρακα είναι αυτός που φωτοδιασπάται με την χαμηλότερη απόδοση. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος είναι η απευθείας ενεργοποίηση του σ δεσμού με φωτόνια μεγάλης ενέργειας (μικρού μήκους κύματος). Όμως εδώ θα αναφερθούμε σε περιπτώσεις στις οποίες υπάρχει



διαχωρισμός του χρωμοφόρου και του υπό διάσπαση δεσμού για αυτό και απαιτείται η μεταφορά της ενέργειας. Οι *Steenken* και *Faria* ασχολήθηκαν με μια σειρά υποκατεστημένων 1,1,2,2,-τετραφαιλυλοαιθανίων³⁹ και το 2,3-διμέθυλο-2,3-διφαινυλοβουτάνιο⁴⁰ που αν και έφεραν διαφορετικά χρωμοφόρα είχαν συγκρίσιμες αποδόσεις-ομόλυσης με τις ενώσεις που μελετήσαμε.



Ενώσεις: υποκαταστάτες και απόδοση ομόλυσης σε THF

R1	H	H	H	OCH ₃
R2	H	CH ₃	OCH ₃	H
Φ _{ομόλυσης} (%)	4,5	3,8	2,8	19

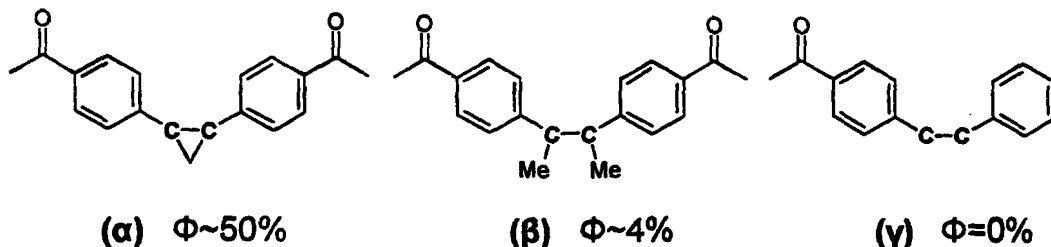


Διαλύτης	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	THF
Φ _{ομόλυσης} (%)	0,18	0,07	<0,02

Για τη φωτοδιάσπαση του βενζυλικού δεσμού στο 1,1,2,2-τετραφαινυλοαιθάνιο (δες και πειράματα 23p και 24p) ο *Faria* αναφέρει απόδοση 4,5 % με laser 248 nm σε διαλύτη THF.³⁹ Φαίνεται πως η υψηλότερη ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης (είναι η π, π^*) του 1,1,2,2-τετραφαινυλοαιθάνιου αντισταθμίζεται από τον μικρό χρόνο ζωής της. Ένα ενδιαφέρον σημείο είναι ότι η υποκατάσταση με μεθόξυ ομάδες του κεντρικού δεσμού πολλαπλασιάζει την αποτελεσματικότητα της ομόλυσης κάνοντας την περίπου 5 φορές μεγαλύτερη. Στην περίπτωση του 2,3-διμέθυλο-2,3-διφαινυλοβουτανίου είναι χαρακτηριστική η έντονη μεταβολή στην απόδοση που προκαλεί η αλλαγή του διαλύτη.

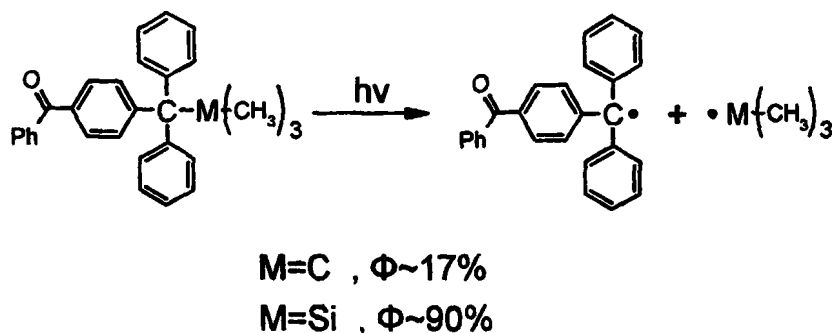
Με τη χρήση της ακετοφαινόνης ως χρωμοφόρου οι *Mizuno et al*⁴⁴ διαπίστωσαν ομόλυση που έφτασε στην υψηλή τιμή $\Phi \sim 50\%$ για το μόριο που διαθέτει τον δακτύλιο του κυκλοπροπανίου (α), αν και στη συγκεκριμένη περίπτωση τον πρώτο λόγο έχει η στερεοχημική φόρτιση του δακτυλίου (BDH_{C-C} ≈ 33 kcal/mol).^{44a,b}





Στην ίδια σειρά ενώσεων το 2,3 δις(4-ακετυλοφαινυλο) βουτάνιο, (β), έδωσε ομόλυση 4 %.^{44β} Εάν το χρωμοφόρο της (β) «αλλάξει» από ακετοφαινόνη σε βενζοφαινόνη τότε προκύπτει η οικεία ένωση 7x για την οποία όμως δεν στα πειράματά μας διαπιστώθηκε ομόλυση (δες παράγραφο 3.4). Η αλλαγή βέβαια στο χρωμοφόρο συνεπάγεται και μια μείωση στην ενέργεια διεγερμένης κατάστασης των μορίων περίπου κατά 4 kcal/mol που είναι η αιτία για την διαφοροποίηση της φωτοχημικής συμπεριφοράς τους.

Ο Β. Γεωργακίλας διαπίστωσε στη διατριβή του⁵¹ πως μόρια με το ίδιο χρωμοφόρο και δεσμούς με ανάλογη ενέργεια ($BDH_{C-C} \approx 38$ kcal/mol) έδωσαν προϊόντα ομόλυσης με φωτονιακή απόδοση ($\Phi \approx 17\%$) μετά την ακτινοβόλησή τους, σε αντίθεση με το πυριτικό ανάλογο που έχοντας παρόμοια ισχύ δεσμού άνθρακα πυριτίου παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα διάσπασης ($\Phi \approx 90\%$):



Αντίδραση 3.10

Μικρές αποδόσεις φωτοαποικοδόμησης ($\Phi = 0-2\%$) τριφαινυλομεθανίων του τύπου Ph_3C-R ($R = i-Pr, -cyclohexyl, t-Bu, Ph$) κατέγραψαν και οι Okamoto και Συνεργάτες^{66α-γ} σε φωτολύσεις στατικής φάσης. Ως κύρια προϊόντα όμως διαπίστωσαν διφαινύλιο και καρβένια:



Τέτοια ενδιάμεσα προϊόντα δεν προέκυψαν στα δικά μας πειράματα.



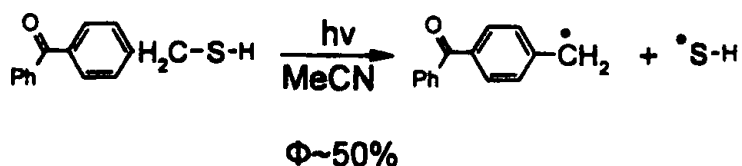
Η διάσπαση των βενζυλικών δεσμών άνθρακα-αζώτου στα ανιλινικά παράγωγα έχει αναλυθεί σε εργασίες της ομάδας μας και αποτελεί ένα εξελισσόμενο ερευνητικό πεδίο.^{76-στ} Στον πίνακα που ακολουθεί υπάρχουν ορισμένα παραδείγματα:

Ένωση (διαλύτης MeCN)	BDH _{C-N} (kcal/mol)	Φωτόλυση (%)
PhCH ₂ -NHPH ⁷⁶	52	16
Ph ₂ CH-NHPH ⁷⁶	48	26
Ph ₂ CH-NMePh ^{7στ}	46,4	39
Ph ₂ MeC-NHPH ^{7στ}	45	43
Ph ₃ C-NHPH ⁷⁶	39	65

Η απόδοση της ομόλυσης σχετίζεται με την BDH_{C-N}. Η αναφορά στα συγκεκριμένα μόρια όπου διασπώνται δεσμοί άνθρακα αζώτου έχει ιδιαίτερη αξία διότι αν και η ενθαλπία διάστασής τους είναι ανάλογου μεγέθους με τις ενώσεις που μελετούνται σε αυτή τη διατριβή οι αποδόσεις της ομόλυσης είναι αρκετά υψηλότερες. Αυτή η παρατήρηση φαίνεται να έχει γενική αξία όταν συγκρίνεται η φωτοχημική ευαισθησία των βενζυλικών συστημάτων C-C και C-N. Σε μια πρώτη ερμηνεία μπορούμε να παρατηρήσουμε πως πέρα από την διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων του δεσμού C-N (που ευνοεί την φωτοδιάσπασή του^{86,76}) σημασία έχει και το γεγονός ότι η ομόλυση λαμβάνει χώρα και από την πλούσια ενεργειακά κατάσταση S₂.^{76-στ}

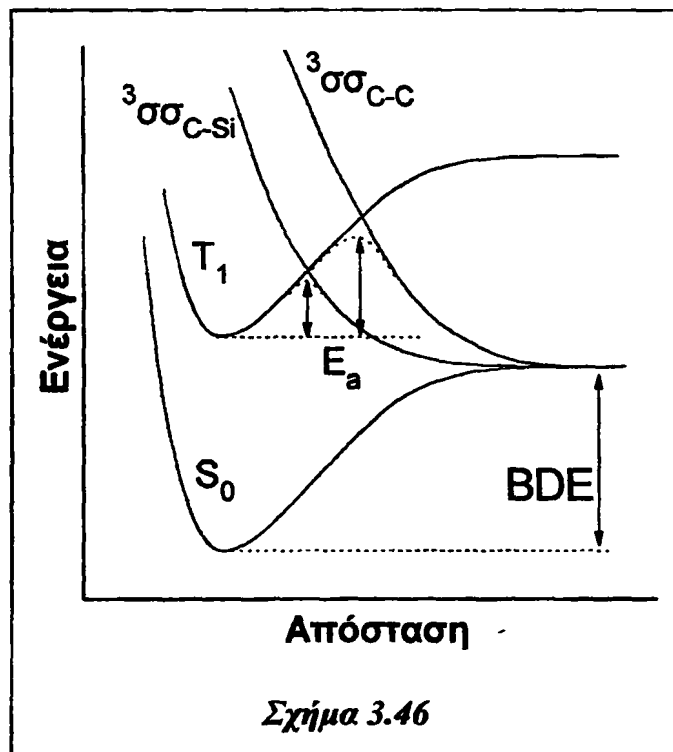
Το βρωμίδιο 2x, που μελετήθηκε στην παράγραφο 3.12, δίνει επίσης προϊόντα ομόλυσης του βενζυλικού δεσμού άνθρακα-βρωμίου με φωτονιακή απόδοση 5% δηλαδή διπλάσια από αυτή που δίνουν τα διμερή 4x και 6x με τα οποία παρουσιάζει δομικές ομοιότητες.

Ο δεσμός άνθρακα-θείου παρουσιάζει επίσης υψηλή απόδοση ομόλυσης. Η p-μεκραπτομεθυλβενζοφαινόνη φωτοδιασπάται μετά την ακτινοβολήσή της με laser 266 nm μέσω της T₁ σε ποσοστό 50%.⁹²



Το ποσοστό αυτό φαντάζει ακόμα πιο εντυπωσιακό καθώς οι Yamaji et al υπολογίζουν την ενέργεια του δεσμού C-S στα 60,9 kcal/mol⁹² μια τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη κατά 19 kcal/mol από την αντίστοιχη του δεσμού C-C στην τετραυποκατεστημένη ένωση 4x.

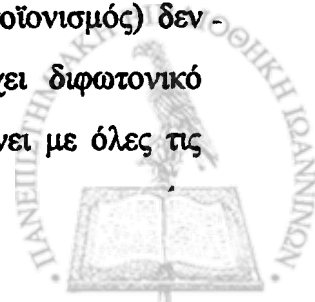
Είναι σαφές πως αν κάποιος θέλει να κάνει εκτιμήσεις για την αποτελεσματικότητα της ομόλυσης βενζυλικών δεσμών η κατάταξη με βάση την ισχύ



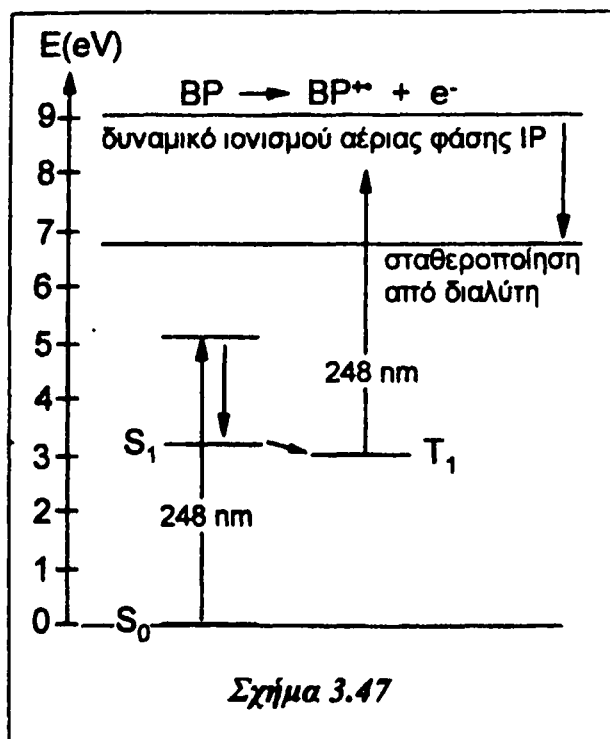
του C-X (όπου X ετεροάτομο) έχει νόημα μόνο μεταξύ ενώσεων που φέρουν το ίδιο X. Όταν αλλάζει η ταυτότητα των ατόμων που συγκροτούν τον δεσμό τότε δεν μπορεί να υπάρχει σύγκριση ακόμα και όταν α) η διεγερμένη κατάσταση (από όπου ξεκινά η ομόλυση) έχει την ίδια ενέργεια και β) η ενέργεια του δεσμού που διασπάται είναι η ίδια. Μια καλή αντίληψη του λόγου που συμβαίνει κάτι τέτοιο δίνει το σχήμα 3.46.⁹⁴

Αν και πρόκειται για ένα γενικό σχήμα μπορεί να θεωρηθεί πως αφορά το ζευγάρι μορίων της αντίδρασης 3.10. Πρόκειται για ενώσεις με παρόμοια ενέργεια διέγερσης (T_1 βενζοφαινόνης) και με «ευπαθείς» δεσμούς με πολύ κοντινό ενεργειακό περιεχόμενο. Μετά την διέγερσή τους τα μόρια καταλαμβάνουν πολύ γρήγορα και με απόδοση κοντά στην μονάδα την ενεργειακή κατάσταση T_1 . Για να συμβεί η ομόλυση θα πρέπει να μεσολαβήσει η τριπλή, μη δεσμική, απωστική κατάσταση $^3(\sigma, \sigma^*)$, η οποία όμως συναντά την T_1 σε διαφορετικό ύψος (και ενέργεια) κάθε φορά. Το ύψος αυτό είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της φωτοδιάσπασης που στην περίπτωση του δεσμού C-C είναι αρκετά μεγαλύτερο γιατί η καμπύλη της $^3\sigma_{C-C}$ έχει πιο απότομη κλίση.

Η δεύτερη διαδικασία ενεργοποίησης του δεσμού C-C (φωτοϊονισμός) δεν μπορεί να προσφέρει κάποια τιμή κβαντικής απόδοσης γιατί έχει διφωτονικό χαρακτήρα. Παρουσιάζει όμως ξεχωριστό ενδιαφέρον όπως συμβαίνει με όλες τις



πορείες που προσφέρουν την δυνατότητα παραγωγής κατιοντικών ριζών. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος οξειδωτικής διάσπασης δεσμών C-C είναι η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων (photoinduced electron transfer).^{88,89,41-43} Κάτω από αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα και η ανταγωνιστική αντίστροφη διεργασία (back electron transfer). Όταν, όμως, οι κατιοντικές ρίζες παράγονται σε πολικούς διαλύτες μέσω φωτοϊονισμού η αντίστροφη πορεία γίνεται μηδαμινή λόγω της ταχείας επιδιόρθωσης του ηλεκτρονίου. Παρά τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η μέθοδος της δημιουργίας κατιοντικών ριζών με φωτοϊονισμό έχει ως τώρα βρει περιορισμένη

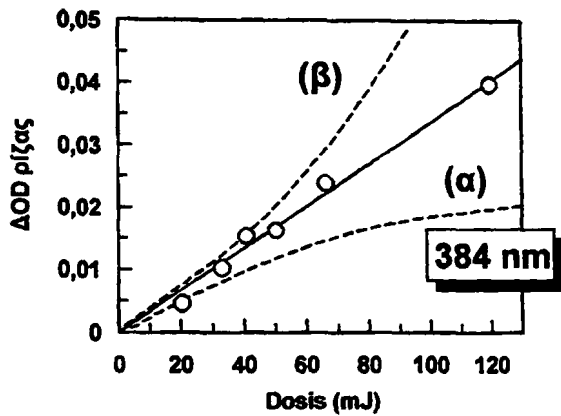


Σχήμα 3.47

εφαρμογή.^{88a,90,91} Ένας από τους λόγους είναι ότι δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί φωτοϊονισμός. Εξαρτάται από το δυναμικό ιονισμού του υποστρώματος και τη φύση του διαλύτη (δες παράγραφο 2.13). Προφανώς, για να είναι εφικτός (σε διάλυμα), θα πρέπει το άθροισμα της ενέργειας των φωτονίων και της ενέργειας σταθεροποίησης των παραγώγων (καρβοκατιόντος και ηλεκτρονίου) από τον διαλύτη να υπερβαίνει το δυναμικό ιονισμού του

υποστρώματος στην αέρια φάση (δες σχήμα 3.47). Τόσο τα άρυλομέθυλοπαράγωγα^{39,40} όσο και η βενζοφαινόνη^{58b,7} ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις. Το φωτόνιο με μήκος κύματος 248 nm έχει ενέργεια 5 eV, ενώ το δυναμικό ιονισμού της βενζοφαινόνης (που μπορεί να χρησιμεύσει σαν πρότυπο) είναι 9,05 eV.^{65γ} Η απορρόφηση ενός φωτονίου από το μόριο οδηγεί στην T₁ με ενέργεια περίπου 3 eV (μέσω δονητικής κατάρρευσης και διασυστημικής διασταύρωσης). Από εκεί με την απορρόφηση ενός δευτέρου φωτονίου το σύστημα αποκτά ενέργεια 8 eV επιπλέον της βασικής, η οποία είναι αρκετή για να προκαλέσει τον ιονισμό του. Σε αυτό συντελεί η σταθεροποίηση που προσφέρει ο διαλύτης (ως 2,5 eV)^{58γ} στο δίπολο καρβοκατιόντος-ηλεκτρονίου μέσω ενός μηχανισμού γνωστού ως "dipole induced dipole stabilization".

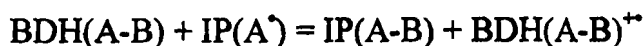




Σχήμα 3.48

Η δημιουργία της ρίζας από την κατιοντική ρίζα φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 3.27 και καταλαμβάνει το πρώτο γρήγορο τμήμα της καμπύλης. Επειδή είναι αντίδραση πρώτης τάξης η σταθερά ταχύτητάς της δεν επηρεάζεται από την ισχύ του laser, όπως αναλύεται στην παράγραφο 4.3.12 του πειραματικού μέρους. Ένα πείραμα από όπου συμπεραίνεται η διφωτονική προέλευση της κατιοντικής ρίζας είναι αυτό της παραγράφου 4.3.13. Στο σχήμα 3.48 παρίσταται η μεταβολή στην οπτική πυκνότητα που οφείλεται στην δις-(p-βενζοϋλο)-διφαιτυλομεθυλική ρίζα έναντι της ισχύος του laser. Παρότι τα πειραματικά σημεία στο γράφημα ταιριάζουν με αυτά μιας ευθείας, η συμπεριφορά που θα αναμενόταν για μονοφωτονική πορεία είναι διαφορετική. Η συνεχής αύξηση της έντασης του laser προκαλεί την εμφάνιση κορεσμού που θα έστρεφε τα κύλα προς τα κάτω (δες παράγραφο 4.3.6) όπως φαίνεται στη διάστικτη γραμμή (α). Όμως, ένα διφωτονικό φαινόμενο προκαλεί το αντίστροφο αποτέλεσμα (γιατί η απορρόφηση είναι ανάλογη του τετραγώνου της εντάσεως του φωτός) και έτσι περιγράφεται από την διάστικτη καμπύλη (β) που έχει τα κύλα προς τα πάνω. Ο συμψηφισμός των δύο αυτών αντιθέτων κλίσεων (κορεσμού και διφωτονικότητας) δίνει τελικά την εντύπωση γραμμικής σχέσης.

Η εξασθένηση που προκαλεί σε αρωματικά μόρια με αλειφατική παράπλευρη αλυσίδα η απώλεια ενός ηλεκτρονίου μπορεί να φθάσει τα 40 kcal/mol^{89,41,42}. Έτσι ο εξασθενημένος δεσμός μπορεί να διασπαστεί γρήγορα δίνοντας ένα κατιόν και μια ρίζα (διαχωρισμός spin και φορτίου). Γενικά, για την διάσπαση ενός μορίου A-B σε ένα κατιόν και μια ρίζα ισχύει:



όπου: BDH(A-B) η ενθαλπία ομολυτικής διάστασης του δεσμού A-B,

IP(A[·]) το δυναμικό ιονισμού της ρίζας A[·],

IP(A-B) το δυναμικό ιονισμού της ένωσης A-B,

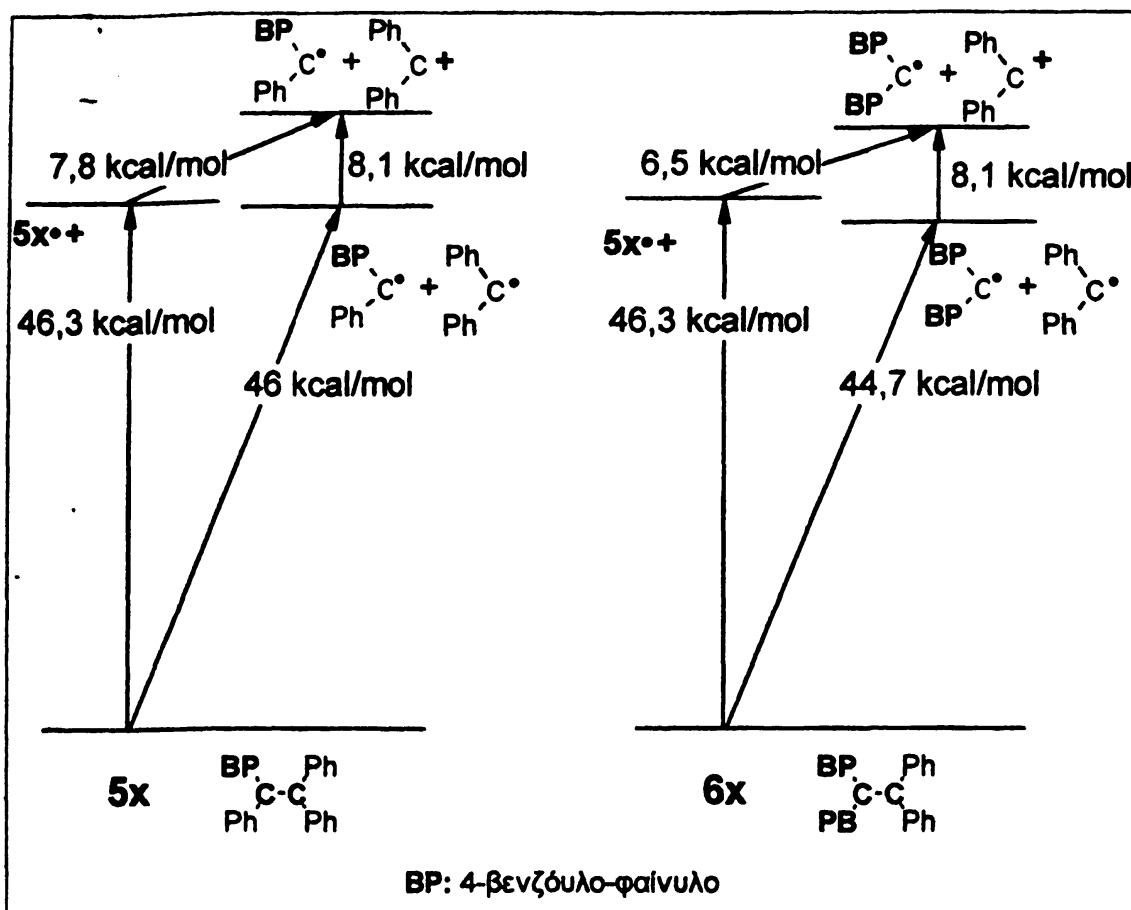
BDH(A-B)^{+·} η ενθαλπία διάστασης της κατιοντικής ρίζας (A-B)^{+·}

από την πιο πάνω εξίσωση προκύπτει πως η BDH(A-B)^{+·} θα είναι ίση με:



$$\text{BDH(A-B)}^* = \text{BDH(A-B)} + \text{IP(A)} - \text{IP(A-B)} \quad \text{εξίσωση 3.2}$$

Η εξίσωση 3.2 εκφράζει το θερμοδυναμικό αξίωμα διατήρησης της ενέργειας. Μια απεικόνιση της, που την κάνει πιο κατανοητή, είναι το σχήμα 3.49 όπου φαίνεται ο θερμοδυναμικός κύκλος μεταξύ μητρικής ένωσης και της παραγωγής της ρίζας και του κατιόντος για τις ενώσεις 5x και 6x.



Σχήμα 3.49 Ο θερμοδυναμικός κύκλος για την διάσπαση των ενώσεων 5x και 6x σε κατιόν και ρίζα.

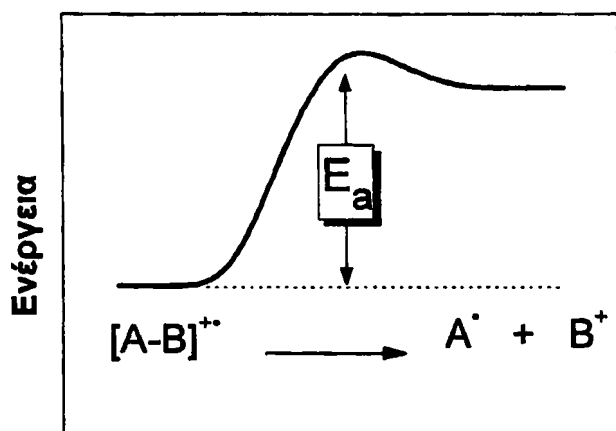
Η ενθαλπία ομολυτικής διάστασης των ενώσεων μπορεί να βρεθεί στο σχήμα 3.44, η ενέργεια ιονισμού της διφαινυλομεθυλικής ρίζας είναι 8,1 kcal/mol⁹², ενώ για την ενέργεια ιονισμού των ενώσεων χρησιμοποιείται αυτή του 1,1,2,2-τετραφαινυλοαιθανίου που είναι 46,3 kcal/mol (το δυναμικό ιονισμού της βενζοφαινόνης^{65γ} είναι λίγο μεγαλύτερο ή ίσο με αυτό του διφαινυλομεθανίου⁹⁴ (~9eV) και έτσι θεωρούμε πως τα πιο εύκολα αποσπώσιμα ηλεκτρόνια είναι αυτά που βρίσκονται πάνω στα ελεύθερα φαινύλια των ενώσεων). Με αντικατάσταση των τιμών προκύπτει:



$$\text{BDH}(5\mathbf{x})^{**} = \text{BDH}(\text{C-C}) + 8,1 - 46,3 = 7,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{BDH}(6\mathbf{x})^{**} = \text{BDH}(\text{C-C}) + 8,1 - 46,3 = 6,5 \text{ kcal/mol}$$

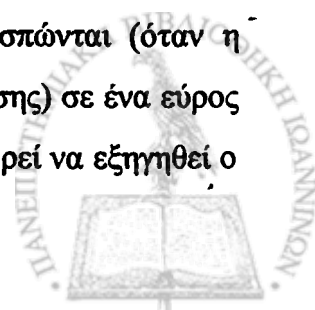
Ένα ενδιαφέρον στοιχείο που προκύπτει από τις εξισώσεις είναι πως σε αυτά τα μόρια η μεταβολή στην ενθαλπία διάστασης της κατιοντικής ρίζας ισούται με τη μεταβολή στην ενθαλπία διάστασης της αρχικής ένωσης.



Πορεία της διάσπασης

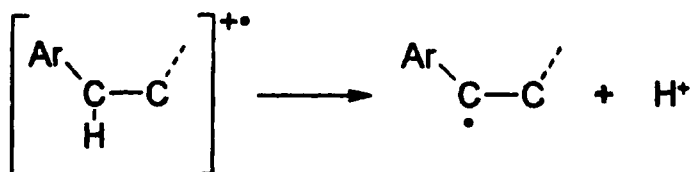
Στην περίπτωση του ζεύγους ενώσεων 4x και 6x οι πειραματικές συνθήκες ήταν ευνοϊκές (σχετικά ασθενής απορρόφηση της τριπλής στην περιοχή της ρίζας) ώστε να είναι ευδιάκριτος ο σχηματισμός της ρίζας από την κατιοντική τους ρίζα. Έτσι ήταν δυνατό με την μέτρηση της ταχύτητας «εμφάνισης» της

ρίζας σε διαφορετικές θερμοκρασίες να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης διάσπασης με βάση την κλασική σχέση του *Arrhenius*: $k = A e^{-E_a/RT}$. Από τα δεδομένα του πειράματος 4.3.14 υπολογίζονται τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για την 4x = 2 kcal/mol και για την 6x = 6,9 kcal/mol (η αντιστοιχία με την τιμή των 6,5 kcal/mol που υπολογίστηκε θεωρητικά είναι παραπάνω από ικανοποιητική!). Οι μικρές τιμές αυτές δικαιολογούνται από την εξασθένιση των κεντρικών δεσμών και βρίσκονται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η διάσπαση των κατιοντικών ριζών είναι ταχύτερη. Ο *Arnold* αναφέρει πως η ενέργεια ενεργοποίησης για την διάσπαση της κατιοντικής ρίζας του 1,1,2,2 τετραφαινυλοαιθανίου είναι 7,2 kcal/mol⁶⁸ (μια τιμή αρκετά κοντά σε αυτή που μετρήσαμε για την 6x). Μελετώντας ένα πλήθος κατιοντικών ριζών σε υποκατεστημένα τετραφαινύλο και τριφαινύλο αιθάνια διαπιστώνει πως η ενεργοποίηση του κεντρικού δεσμού C-C είναι δυνατή όταν η E_a είναι μικρότερη από 10-15 kcal/mol.^{68,42} Λιγότερο υποκατεστημένες ενώσεις όπως το 1,2 διφαινυλοαιθάνιο ($\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $E_a = 29,3$ kcal/mol) καθώς και το 1,1,2 τριφαινυλοαιθάνιο ($\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{Ph}_2$, $E_a = 16,7$ kcal/mol) δεν διασπώνται (όταν η κατιοντική τους ρίζα παράγεται μέσω φωτοχημικής ευαισθητοποίησης) σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 10-80 °C. Με βάση αυτά τα συμπεράσματα μπορεί να εξηγηθεί ο



λόγος για τον οποίο οι ενώσεις 8x και 7x, (που είναι παράγωγα του 1,2 διφαινυλοαιθανίου) δεν δίνουν προϊόντα ομόλυσης του βενζυλικού δεσμού C-C κάτω από συνθήκες οι οποίες προκαλούν την διάσπαση μέσω φωτοϊονισμού «συγγενικών» μορίων τα οποία είναι παράγωγα του 1,1,2,2 τετραφαινυλοαιθανίου. Προφανώς, η E_a για την λύση του βενζυλικού δεσμού στις κατιοντικές τους ρίζες είναι μεγαλύτερη από το κατώφλι ενέργειας που επιτρέπει μια τέτοια συμπεριφορά.

Μια, ακόμη, αντίδραση που μπορούν να δώσουν οι κατιοντικές ρίζες είναι η αποβολή ενός πρωτονίου και η δημιουργία μιας ελεύθερης ρίζας:



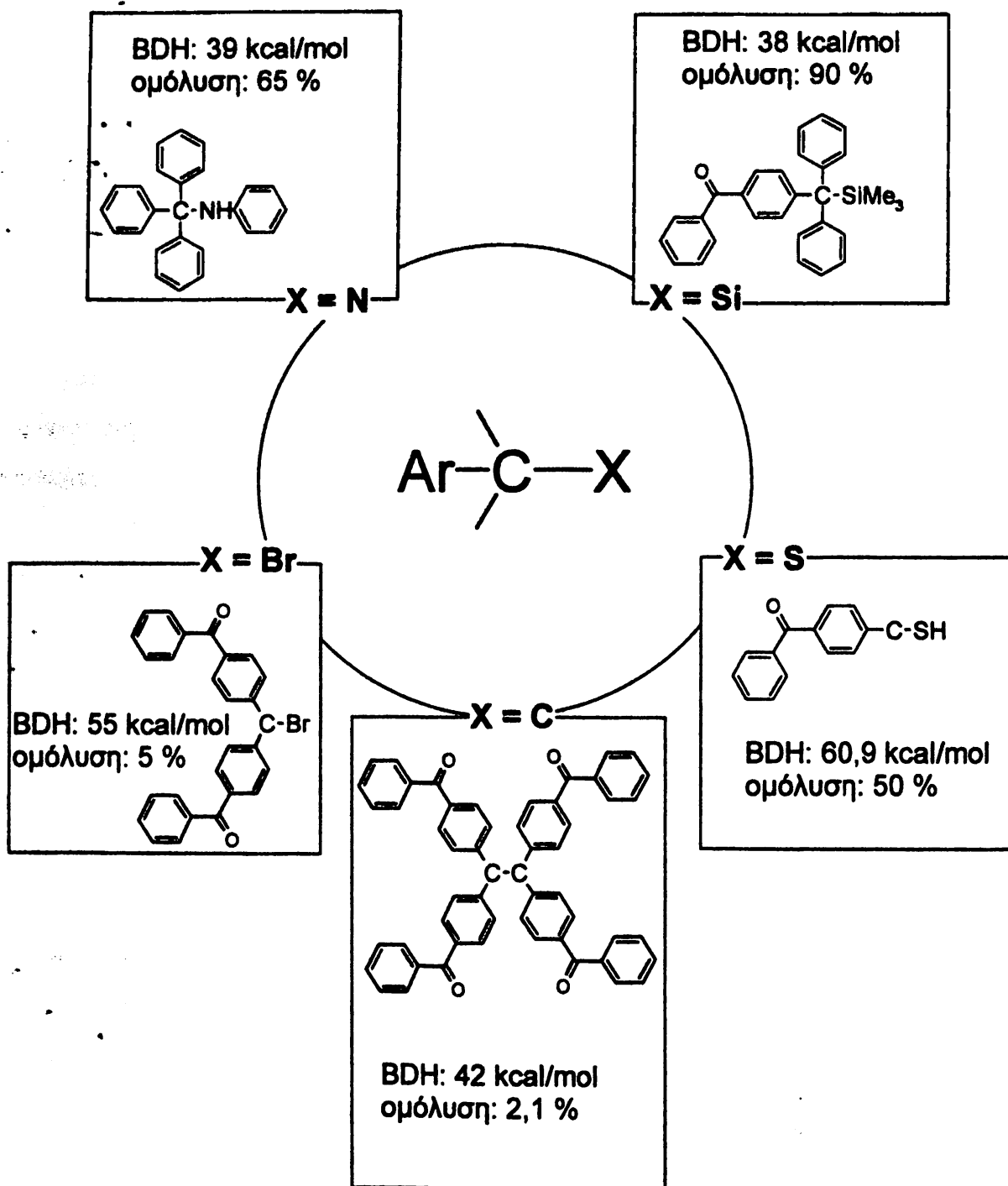
Σε πειράματα φωτοχημείας με χρήση δευτεριωμένης μεθανόλης ως διαλύτη ο *Arnold et al* βρίσκει πως ορισμένα υποστρώματα (2-φαινυλαιθυλαιθέρες, όπως $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) ενσωματώνουν δευτέριο στην βενζυλική θέση, κάτι που μαρτυρά την ανταλλαγή πρωτονίου-δευτερίου μεταξύ κατιοντικής ρίζας και διαλύτη.⁶⁸ Στην περίπτωση, όμως, της μελέτης (από την ίδια ερευνητική ομάδα) τετραφαινυλο και τριφαινυλο αιθανίων δεν γίνεται καμία αναφορά στην εμφάνιση της αποπρωτονίωσης μεταξύ των κύριων και δευτερευουσών αντιδράσεων.⁴² Παρομοίως και για τις ενώσεις που εξετάζονται στα πλαίσια αυτής της διατριβής δεν προκύπτει κάποια ένδειξη για την συμβολή μιας τέτοιας ανταγωνιστικής διάσπασης του δεσμού C-H σε σχέση με την C-C που έχει διαπιστωθεί πειραματικά. Ενεργειακά τουλάχιστον, η διάσπαση C-H θα απαιτούσε μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος ($\text{BDH}_{\text{C-H}} > \text{BDH}_{\text{C-C}}$).



Επίλογος

Προσπαθώντας, κάποιος, να συνοψίσει μια διατριβή σε λίγες γραμμές κινδυνεύει να πέσει στην παγίδα της υπεραπλούστευσης. Από την άλλη βέβαια, η κατανόηση ενός νοήματος αποδεικνύεται από την δυνατότητα να εκφραστεί αυτό λακωνικά και με σαφήνεια. Καταγράφοντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν με συνδυασμό των πειραματικών δεδομένων, της βιβλιογραφίας, καθώς και με λογική επεξεργασία μπορούμε να πούμε πως ισχύουν τα παρακάτω: Η εισαγωγή του χρωμοφόρου της βενζοφαινόνης σε ένα μόριο καθορίζει την φωτοχημεία του γιατί το χρωμοφόρο λειτουργεί τόσο σαν αντένα που συλλέγει το φως όσο και σαν πηγή ενέργειας από όπου ξεκινούν τα φωτοχημικά και φωτοφυσικά φαινόμενα. Η τριπλή κατάσταση T_1 είναι ο τελικός αποδέκτης της ενέργειας διέγερσης του μορίου η οποία είναι τοπική και εντοπισμένη ακόμα και σε πολυχρωμοφορικά συστήματα. Υπάρχουν δύο δυνατότητες φωτοδιάσπασης των μορίων που μελετήθηκαν, α) η ομολυτική διάσπαση από την T_1 με μεταφορά ενέργειας στο μη δεσμικό τροχιακό $^3\sigma_{C-C}$, και β) ο διφωτονικός ιονισμός του μητρικού μορίου σε κατιοντική ρίζα από την οποία με διάσπαση του C-C προκύπτει μία ρίζα και ένα κατιόν. Η αποτελεσματικότητα της φωτοδιάσπασης εξαρτάται από την ισχύ του «ευαίσθητου» βενζυλικού δεσμού, αφού για τα μόρια με τους ισχυρότερους δεσμούς δεν διαπιστώθηκε καθόλου διάσπαση, μονοφωτονική ή διφωτονική. Μεταξύ των βενζυλικών δεσμών του τύπου C-X (όπου X ετεροάτομο) αυτός που δείχνει την μικρότερη ευαισθησία είναι ο δεσμός C-C, χωρίς κάτι τέτοιο να συνδέεται με την ενέργειά του. Φαίνεται πως η ιδιαίτερη σταθερότητα της ανθρακικής αλυσίδας που παρατηρείται στις θερμικές αντιδράσεις βασικής κατάστασης, (κάτι που γνωρίζει ο συνθετικός χημικός) μεταφέρεται και στις φωτοχημικές αντιδράσεις διεγερμένης κατάστασης. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των τροχιακών σ και σ^* των δεσμών C-H και C-C τους καθιστούν ιδιαίτερα ανθεκτικούς σε χημικές διεργασίες.





4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

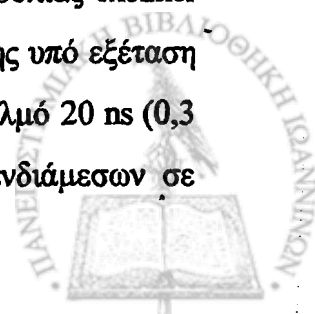
Τα σημεία τήξης των ενώσεων προσδιορίστηκαν σε συσκευή Büchi 510. Τα φάσματα υπερόθρου καταγράφηκαν σε φασματογράφο Perkin-Elmer 783 B καθώς και σε Perkin-Elmer GX (FT-IR). Για τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος Bruker AMX 400. Οι στοιχειακές αναλύσεις έγιναν με αναλυτή Perkin-Elmer 2400 CHN.

Για τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης υπεριώδους χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Lambda 15, κυψελίδες από χαλαζία πάχους 0,1 και 1 cm και διαλύτες υψηλής καθαρότητας για UV. Για τη λήψη των φασμάτων εκτομής φωσφορισμού χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο Perkin-Elmer LS-5.

Η φωτοβόληση των ενώσεων έγινε με λυχνία υψηλής πίεσης Hg Phillips CS 150 W.

Για την ανίχνευση και την καταγραφή των φασμάτων ESR των ελευθέρων ριζών χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος ESR Varian E-109.

Για την παλμική φωτόλυση χρησιμοποιήθηκε, ως πηγή ακτινοβολίας excimer laser Lambda Physik EMG 103 MSC για 248 nm (KrF*). Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης, ακτινοβολήθηκε σε ρέον σύστημα (Suprasil quartz cell) με παλμό 20 ns (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.

Για την παλμική ραδιόλυση χρησιμοποιήθηκε επιταχυντής ηλεκτρονίων Van de Graaff 3 MeV. Το διάλυμα της υπό εξέταση ένωσης τοποθετήθηκε σε κυψελίδα χαλαζία (20x10 mm suprasil quartz cell). Το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής, είναι ίδιο με αυτό της παλμικής φωτόλυσης.

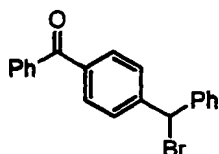
Προετοιμασία συσκευής για αντίδραση υπό αδρανείς συνθήκες.

Σε όποια αντίδραση απαιτούνται αδρανείς συνθήκες, η διαδικασία απαέρωσης της συσκευής προηγείται της προσθήκης των αντιδραστηρίων, 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.



4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

[4-(Βρωμοφαινυλομεθυλο)-φαινυλο]-φαινυλομεθανόνη (1x)

1s Στην αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 50 ml απόλυτου τετραχλωράνθρακα στον οποίο διαλύθηκαν 5,50 g (20 mmol) 4-(φαινυλομεθυλο)βενζοφαινόνης, 3,56 g (20 mmol) N-βρωμοηλεκτρίμιδιου (NBS) και 5 mg βενζοϋλοϋπεροξειδίου. Το διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε με επαναρροή σε ατμόσφαιρα αργού για 6 ώρες περίπου. Το τέλος της αντίδρασης διαπιστώθηκε με χρωματογραφία TLC (silica gel 60 σε 3/1 πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια το στερεό ηλεκτρίμιδιο απομακρύνθηκε με διήθηση σε πτυχωτό ηθμό και ο διαλύτης εξατμίστηκε με τον περιστροφικό εξατμιστήρα. Το καφεκίτρινο ελαιώδες υπόλειμμα κρυσταλλώθηκε με τη βοήθεια n-εξανίου και ψύξη στους 4 °C και ανακρυσταλλώθηκε με μίγμα n-εξανίου/CCl₄ (2/1) δίνοντας κρυστάλλους με υποκίτρινο χρώμα. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 4,78 g (68%) με σ.τ. 127-128 °C (126-128°C).

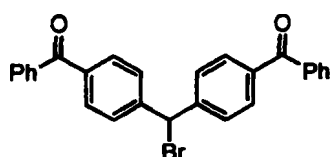
IR(KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3061 (C-H_{αρωμ.}), 1660 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 6,30(1H_{αλειφ.},s), 7,26-7,38(3H_{αρωμ.},m), 7,43-7,50(4H_{αρωμ.},m), 7,54-7,60(3H_{αρωμ.},m), 7,74-7,79(4H_{αρωμ.},m).

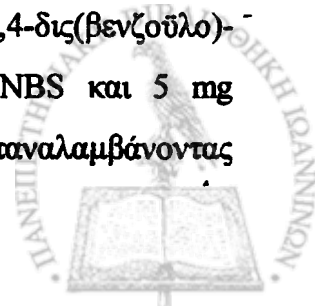
¹³C-NMR(CDCl₃) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: 54,2(C_{αλειφ.}), 128,33, 128,44, 128,62, 128,77, 129,97, 130,29, 132,48, 137,16, 137,37, 140,28, 145,33, 195,92(C=O).

Στοιχειακή ανάλυση, C₂₀H₁₅BrO (351),

C: 68,61 (θεωρ. 68,39), H: 4,33 (θεωρ. 4,30).

{4-[(4-Βενζοϋλοφαινυλο)-βρωμομεθυλο]-φαινυλο}-φαινυλομεθανόνη (2x)

2s Χρησιμοποιώντας 7,5 g (20 mmol) 4,4-δισ(βενζοϋλο)-διφαινυλομεθάνιο, 3,56 g (20 mmol) NBS και 5 mg βενζοϋλοϋπεροξειδίου σε 50 ml CCl₄ και επαναλαμβάνοντας



την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην προηγούμενη σύνθεση απομονώθηκαν, μετά από θέρμανση με επαναροή για 6h, 5,64 g (62%) του βρωμιδίου με τη μορφή ωχροκίτρινων κρυστάλλων και σ.τ. 119-120 °C.

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3047 (C-H_{αρωμ.}), 1652 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_{H} (ppm): 6,36(1H_{αλειφ.},s), 7,39(4H_{αρωμ.},t), 7,45-7,55(6H_{αρωμ.},m), 7,68-7,78(8H_{αρωμ.},d).

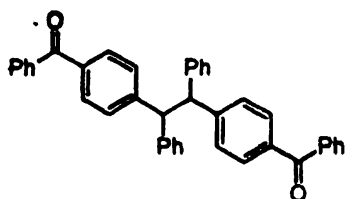
¹³C-NMR(CDCl₃) δ_{C} (ppm): 53,16(C_{αλειφ.}), 128,42, 130,04, 130,47, 130,60, 132,69, 137,29, 137,50, 144,54, 195,84(C=O).

MS 455 (M 0,28 %), 375 (M-Br 100 %), 270 (M-[PhCO]-Br 6,70 %), 165 (M-[2xPhCO]-Br 8,20 %), 105 (PhCO 48,58 %), 77 (Ph 23,56 %).

Στοιχειακή ανάλυση, C₂₇H₁₉BrO₂ (455),

C: 71,93 (θεωρ. 71,22), H: 4,35 (θεωρ. 4,21).

1,2-δι-(4-Βενζοϋλοφαινυλο)-1,2-διφαινυλοαιθάνιο (3x)



3x Σε 20 ml απόλυτης ακετόνης διαλύθηκε 1,00 g (2,8 mmol) της ένωσης 1x. Στη συνέχεια προστέθηκαν 1,33 g (8 mmol) KI και το μίγμα θερμάνθηκε με επαναροή σε ατμόσφαιρα αργού. Το χρώμα μεταβλήθηκε από ανοιχτό

κίτρινο σε καφέ ώδες κατά την πορεία της αντίδρασης η οποία παρακολουθήθηκε με χρωματογραφία TLC (silica gel 60 σε 3/1 πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Μετά από 12 ώρες προστέθηκαν 0,95 g Na₂S₂O₃ και το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι τον αποχρωματισμό του. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το στερεό υπόλοιπο εκπλύθηκε τρεις φορές με 15 ml CH₂Cl₂ με σκοπό τον διαχωρισμό των ανόργανων αλάτων. Το CH₂Cl₂ εξατμίστηκε αφήνοντας στερεό το οποίο ανακρυσταλλώθηκε με ακετονιτρίλιο. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 267 mg (35%) σε λευκούς κρυστάλλους με σ.ζ. 224-226 °C.

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3059 and 3030 (C-H_{αρωμ.}), 1647 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_{H} (ppm): 4,89 (2H_{αλειφ.},s), 7,03-7,70 (28H_{αρωμ.},m).

¹³C-NMR(CDCl₃) δ_{C} (ppm) 56,17 (C_{αλειφ.}), 126,52, 128,14, 128,36, 128,46, 128,54, 129,88, 130,27, 132,19, 135,27, 137,69, 142,06, 148,03 (C_{αρωμ.}), 196,25 (C=O).

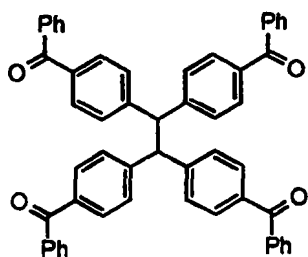
MS 542 (M 0,53 %), 271 (PhCOC₆H₄CHPh 100 %), 166 (C₆H₄CHPh 3,53 %), 105 (PhCO 27,70 %), 77 (Ph 9,08 %).



Στοιχειακή ανάλυση, C₄₀H₃₀O₂ (542),

C: 89,04 (θεωρ. 88,53), H: 5,66 (θεωρ. 5,57).

1,1,2,2-τετρα-(4-Βενζοϋλοφαινυλο) αιθάνιο (4x)



4s Σε 20 ml απόλυτης ακετόνης διαλύθηκε 1,00 g (2,2 mmol) 4,4-δισ(βενζοϋλο)-διφαινυλοβρωμομεθάνιο και προστέθηκαν 0,99 g (6 mmol) KI. Το μίγμα θερμάνθηκε με επαναροή σε ατμόσφαιρα αργού για 24 ώρες. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με TLC (silica gel 60 σε 3/1

πετρ. αιθέρα/οξικό αιθυλεστέρα). Το χρώμα του μίγματος μεταβλήθηκε από ανοιχτό κίτρινο σε καφέ ώδες. Μετά το τέλος της αντίδρασης προστέθηκαν 0,95 g (6 mmol) Na₂S₂O₃ και το μίγμα αναδεύτηκε ως την πλήρη εξουδετέρωση του χρώματος. Στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε σε 5 ml με εφαρμογή κενού 15 Torr. Με διήθηση απομακρύνθηκε το υπόλοιπο του διαλύτη μαζί με την ποσότητα της 4-(βρωμο(p-βενζοϋλοφαινυλο)μεθυλο)βενζοφαινόνης που δεν αντέδρασε. Το στερεό υπόλειμμα εκκλύθηκε με 2 ml ακετόνης και στη συνέχεια έγινε κατεργασία με θερμό CH₂Cl₂ (3×15 ml). Το προϊόν απομονώθηκε μετά από εξάτμιση του διαλύτη και ανακρυστάλλωση με ακετονιτρίλιο. Η απόδοση ήταν 335 mg (40%) λευκών κρυστάλλων με σ.τ. 254-255 °C.

IR(KBr) ν_{max}(cm⁻¹): 3055 (C-H_{αρωμ.}), 1651 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_H(ppm): 4,98 (2H_{αλειφ.},s), 7,28(8H_{αρωμ.},d), 7,40(8H_{αρωμ.},t), 7,49(4H_{αρωμ.},t), 7,58(8H_{αρωμ.},d), 7,64(8H_{αρωμ.},d).

¹³C-NMR(CDCl₃) δ_C(ppm): 55,96(C_{αλειφ.}), 128,29, 128,36, 129,93, 130,57, 132,42, 136,02, 137,47, 146,50, 196,04(C=O).

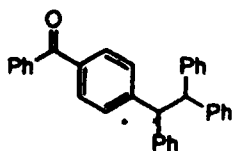
Στοιχειακή ανάλυση, C₅₄H₃₈O₄ (750),

C: 86,62 (θεωρ. 86,38), H: 5,15 (θεωρ. 5,10)

MS 750 (M 1,08 %), 748 (M-2H 6,60 %), 375 ([PhCOC₆H₄]₂CH 95,57 %), 299 (PhCOC₆H₄CHCO +H 28,16 %), 105 (PhCO 100 %), 77 (Ph 34,26 %)



1-(4-Βενζοϋλοφαινυλο)-1,2,2-τριφαινυλοαιθάνιο (5x)



5x Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 0,30 g (0,86 mmol) 4-(α-βρωμοφαινυλομεθυλο)βενζοφαινόνης και 0,22 g (0,89 mmol) διφαινυλοβρωμομεθανίου τα οποία διαλύθηκαν σε 25 ml απόλυτου βενζολίου. Προστέθηκαν 0,2 g (3,1 mmol) χαλκού σε σκόνη και το μίγμα θερμάνθηκε στους 70 °C για 16 ώρες σε ατμόσφαιρα αργού. Ο χαλκός που δεν αντέδρασε και ο CuBr απομακρύνθηκαν με διήθηση και το διήθημα συμπυκνώθηκε. Το ελαιώδες υπόλοιπο καθαρίστηκε με χρωματογραφία σε στήλη 20mm x 25 cm γεμισμένη με SiO₂ (Fluka silica gel 60) και διαλύτη έκλουσης μίγμα EtOAc/πετρελαϊκού αιθέρα 1/9 με ρυθμό ροής 10 ml/min. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 58 mg (15%) λευκών κρυστάλλων με σ.τ. 162-163 °C.

IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 3027 και 3026 (C-H_{αρωμ.}), 1651 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_H (ppm): 4,77(1H_{ωλεφ.},d), 4,86(1H_{ωλεφ.},d), 6,97-7,69(24H_{αρωμ.},m).

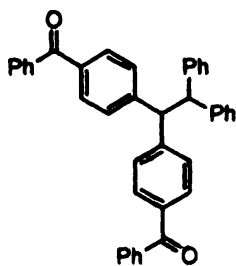
¹³C-NMR(CDCl₃) δ_C (ppm): 56,15(C_{ωλεφ.}), 56,41(C_{ωλεφ.}), 126,02, 126,12, 126,24, 128,13, 128,22, 128,44, 128,56, 129,89, 130,22, 132,13, 135,10, 137,78, 142,54, 142,98, 148,59, 196,32(C=O).

MS 438 (M 0,38 %), 271 (M-Ph₂C 20,81 %), (167 Ph₂C 100 %), 105 (PhCO 11,95 %), 77 (Ph 5,67 %)

Στοιχειακή ανάλυση, C₃₃H₂₆O (438),

C: 90,52 (θεωρ. 90,38), H: 5,85 (θεωρ. 5,98)

1,1-δι-(4-Βενζοϋλο-φαινυλο)-2,2-διφαινυλο αιθάνιο (6x)



6x Στην αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν 1,012 g (2,2 mmol) 4,4-δισ(βενζοϋλο)-διφαινυλοβρωμομεθάνιο και 0,600 g (2,4 mmol) διφαινυλοβρωμομεθανίου τα οποία διαλύθηκαν σε 40 ml απόλυτου βενζολίου. Μετά την προσθήκη 2,0 g (31 mmol) χαλκού η συσκευή τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων και θερμάνθηκε στους 70 °C κάτω από ατμόσφαιρα αργού. Η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθήθηκε με TLC. Έπειτα από 10 ώρες το μίγμα της αντίδρασης διηθήθηκε και το στερεό υπόλοιπο κατεργάστηκε με 10 ml θερμού CH₂Cl₂ το οποίο ενώθηκε με το διήθημα. Διώχνοντας το διαλύτη στον περιστροφικό εξατμιστήρα παρέμεινε ένα



ελαιώδες υπόλοιπο. Καθαρισμός του με χρωματογραφία στήλης (20mm x 25 cm) γεμισμένη με SiO₂ (Fluka silica gel 60) και διαλύτη έκλυσης μίγμα EtOAc/πετρελαϊκού αιθέρα 1/9 με ρυθμό ροής 10 ml/min έδωσε 96 mg (8 %) λευκών κρυστάλλων με σ.τ. 207-209 °C.

IR(KBr) ν_{\max} (cm⁻¹): 3058 και 3028 (C-H_{αρωμ.}), 1652 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_{H} (ppm): 4,77(1H_{αλειφ.},d), 4,90(d,1H_{αλειφ.}), 6,98(2H_{αρωμ.},t), 7,07(4H_{αρωμ.},t), 7,12(4H_{αρωμ.},d), 7,24(4H_{αρωμ.},d), 7,36(4H_{αρωμ.},t), 7,48(2H_{αρωμ.},t), 7,54(4H_{αρωμ.},d), 7,62(4H_{αρωμ.},d).

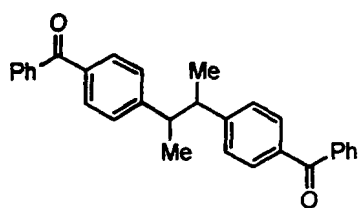
¹³C-NMR(CDCl₃) δ_{C} (ppm): 56,00(C_{αλειφ.}), 56,45(C_{αλειφ.}), 126,33, 128,21, 128,39, 128,45, 129,53, 129,93, 130,35, 132,27, 135,52, 137,68, 142,57, 147,58, 196,22(C=O).

MS 542 (M 0,27 %), 375 (M-Ph₂C 8,27 %), 167 (Ph₂C 100 %), 105 (PhCO 13,56 %), 77 (Ph 6,02 %).

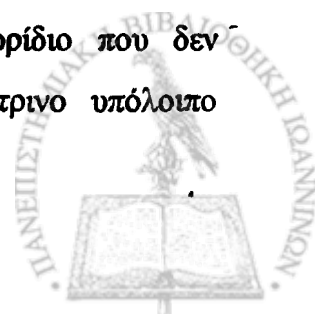
Στοιχειακή ανάλυση, C₄₀H₃₀O₂ (542),

C: 88,65 (θεωρ. 88,53), H: 5,50 (θεωρ. 5,57)

2,3-δισ-(4-Βενζοϋλο-φαινυλο)- βουτάνιο (7x)



7s Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 1,05 g (4,99 mmol) 2,3-διφαινυλοβουτανίου και 1,9 ml (16,2 mmol) βενζοϋλοχλωριδίου τα οποία διαλύθηκαν σε 20 ml νιτροβενζολίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε μια περίοδο 30 λεπτών 2,26 g (17 mmol) AlCl₃ σε μικρές ποσότητες. Το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης άλλαξε σταδιακά από κίτρινο σε κιτρινοπράσινο και στη συνέχεια σε σκούρο πράσινο ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε η έκλυση αερίου με όξινες ιδιότητες (HCl). Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρήθηκε στους 20 °C για 6 περίπου ώρες. Μετά το μίγμα της αντίδρασης αποχύθηκε σε παγωμένο υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέως 2 M και εκχυλίστηκε 3 φορές με 25 ml CH₂Cl₂. Η οργανική φάση εξουδετερώθηκε με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ και εκκλύθηκε δύο φορές με 20 ml νερού. Το διχλωρομεθάνιο απομακρύνθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το νιτροβενζόλιο καθώς και το βενζοϋλοχλωρίδιο που δεν αντέδρασε εξατμίστηκαν σε αντλία ελαίου (0,05 Torr). Το κίτρινο υπόλοιπο



ανακρυσταλλώθηκε με MeCN αποδίδοντας 709 mg (56%) λευκών κρυστάλλων με σ.τ. 127-128 °C.

IR(KBr) ν_{max} (cm^{-1}): 3062, 3046 και 3034 (C-H_{αρωμ.}), 1651 (C=O).

¹H-NMR(CDCl₃) δ_H(ppm): 6,30(1H_{αρωμ.},s), 7,26-7,38(3H_{αρωμ.},m), 7,43-7,50(4H_{αρωμ.},m), 7,54-7,60(3H,m), 7,74-7,79(4H_{αρωμ.},m).

MS 418 (M 1,44 %), 210 (PhCOC₆H₄CH₂Me 100 %), 105 (PhCO 30,48 %), 77 (Ph 16,52 %)

Στοιχειακή ανάλυση, C₃₀H₂₆O₂ (418),

C: 86,36 (θεωρ. 86,09), H: 6,33 (θεωρ. 6,26)



4.3 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.3.1 Φάσματα απορρόφησης των ενώσεων

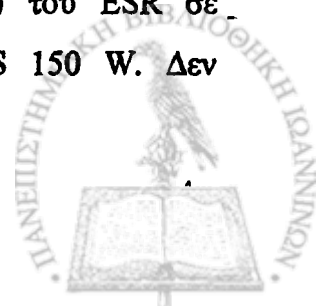
Ένωση	διαλύτης	λ_{\max} nm	ϵ_{\max} M ⁻¹ cm ⁻¹	$\epsilon_{(248 \text{ nm})}$ M ⁻¹ cm ⁻¹
10x	MeCN	259	23300	18900
9x	MeCN	264	38800	30100
1x	MeCN	260	20700	16400
2x	MeCN	261	42600	33800
5x	MeCN	262	16800	14200
3x	MeCN	269	33100	25800
6x	MeCN	259	33900	27600
4x	MeCN	264	56200	47200
8x	MeCN	264	35600	28100
7x	MeCN	267	39900	22800

4.3.2 Πειράματα φωτοχημείας με χρήση ESR

Η παρουσία ριζών σε ένα διάλυμα μπορεί να ανιχνευτεί με τη χρήση φασματοσκοπίας ESR. Για να ανιχνευτεί η μεσολάβηση ριζών πρέπει αυτές να είναι παρούσες σε συγκεντρώσεις αρκετές για την ανίχνευσή τους.

1esr Διάλυμα της **3x** συγκέντρωσης 20 mM σε βενζόλιο υπό Ar ακτινοβολείται σε σωλήνα από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιείται μια λυχνία Phillips CS 150 W. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.

2esr Διάλυμα της **4x** συγκέντρωσης 16 mM σε βενζόλιο υπό Ar ακτινοβολείται σε σωλήνα από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιείται μια λυχνία Phillips CS 150 W. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.



3esr Διάλυμα της **3x** συγκέντρωσης 19 mM σε τετραλίνη υπό Αr ακτινοβολείται σε σωλήνα από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR. Χρησιμοποιείται μια λυχνία Phillips CS 150 W. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται από 20 °C ως 200 °C. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.

4esr Διάλυμα της **3x** συγκέντρωσης 19 mM σε τετραλίνη υπό Αr ακτινοβολείται σε σωλήνα από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR. Χρησιμοποιείται μια λυχνία Phillips CS 150 W. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται από 20 °C ως 200 °C χωρίς όμως την καταγραφή σήματος ESR.

5esr Στερεό διάλυμα της **4x** σε KBr (παρασκευάζεται με κονιοποίηση της **4x** μαζί με KBr και δημιουργία παστίλιας υπό πίεση και σε ατμόσφαιρα αργού) φωτοβολήθηκε σε σωληνάκι από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR. Χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία Phillips CS 150 W. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.

6esr Στερεό διάλυμα της **4x** σε αδαμαντάνιο (παρασκευάζεται με κονιοποίηση της **4x** μαζί με αδαμαντάνιο και δημιουργία παστίλιας υπό πίεση και σε ατμόσφαιρα αργού) φωτοβολήθηκε σε σωληνάκι από χαλαζία στην υποδοχή (cavity) του ESR. Χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία Phillips CS 150 W. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.

7esr Στερεό διάλυμα της **4x** σε αδαμαντάνιο (παρασκευάζεται με κονιοποίηση της **4x** μαζί με αδαμαντάνιο και δημιουργία παστίλιας υπό πίεση και σε ατμόσφαιρα αργού) φωτοβολήθηκε με laser 308 nm (100 παλμοί \approx 10 mJ) και μεταφέρθηκε στην υποδοχή του ESR. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.

8esr Στερεό διάλυμα της **4x** σε αδαμαντάνιο (παρασκευάζεται με κονιοποίηση της **4x** μαζί με αδαμαντάνιο και δημιουργία παστίλιας υπό πίεση και σε ατμόσφαιρα αργού) ψήχθηκε σε υγρό άζωτο. Στη συνέχεια φωτοβολήθηκε με laser 308 nm (100 παλμοί \approx 10 mJ) μέσα σε δοχείο με διπλά τοιχώματα (τύπου Dewar) και μεταφέρθηκε στην υποδοχή του ESR η οποία ψυχόταν από ρεύμα ψυχρού αδρανούς αερίου. Δεν καταγράφηκε σήμα ESR.



4.3.3 Φάσματα παλμικής φωτόλυσης laser

Όπου κατά την ανάλυση των παρακάτω φασμάτων, εμφανίζεται κινητική δεύτερης τάξης αυτή θα αποδίδεται προσεγγιστικά με μια σταθερά ταχύτητας που θα αντιστοιχεί σε αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να γίνει για μικρά χρονικά διαστήματα (για μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση των μορίων) και παρέχει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Οι τιμές αυτές (k_{obs}) έχουν αξία για τις συγκεκριμένες συνθήκες κάτω από τις οποίες εκτελείται το πείραμα. Λόγο αυτής της προσαρμογής των κινητικών μετρήσεων οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας δίνονται σε s^{-1} και είναι ενδεικτικές του χρόνου ημιζωής του παρατηρούμενου ενδιάμεσου.

1p Διάλυμα της ένωσης **4x** σε MeCN συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $\text{OD}_{248}=1,15$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 60 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **4x** με $\lambda_{\text{max}}=333$ nm και 546 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\text{min}}=270$ nm που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της **4x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης («bleaching» ή «αποχρωματισμός»). Καθώς μειώνεται η απορρόφηση της τριπλής εμφανίζεται στα 389 nm απορρόφηση που αντιστοιχεί στη Δις(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα. Η ταχύτητα μείωσης της απορρόφησης της τριπλής στα 333 nm υπολογίζεται $k_{\text{obs}}=1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, στα 544 nm $k_{\text{obs}}=1,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και φαίνεται να ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης. Η ταχύτητα «επαναφοράς» της **4x** στα 265 nm είναι $k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και επίσης δεύτερης τάξης. Μετά από 80 μs η πλατιά απορρόφηση στα 544 nm έχει σχεδόν εξαφανιστεί ενώ η οξύτερη κορυφή στα 333 nm έχει μετατοπιστεί στα 342 nm γεγονός που δείχνει την παρουσία ενός νέου ενδιάμεσου. Υπάρχει ακόμα μια ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 668 nm και μια ασθενέστερη στα 564 nm.



2p Διάλυμα της ένωσης **4x** σε MeCN συγκέντρωσης $2,0 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,15$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 60 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **4x** με μέγιστη απορρόφηση λ_{max} στα 332 nm και στα 547 nm. Παρατηρείται επίσης αρνητικό σήμα με λ_{min} στα 276 nm οφειλόμενο στην διέγερση μέρους της ένωσης **4x** (αποχρωματισμός). Η μείωση στη συγκέντρωση της τριπλής γίνεται στην ατμόσφαιρα O_2 με ταχύτητα που υπολογίζεται τόσο στα 333 nm όσο και στα 544 nm $k_{obs} = 1,7 \times 10^7$ s⁻¹ σε συμφωνία με την ταχύτητα αύξησης της απορρόφησης στα 276 nm. Καθώς αντιδρά η τριπλή κατάσταση της **4x** με το O_2 εμφανίζεται η απορρόφηση της Δις(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζας με $\lambda_{max}=389$ nm η οποία μειώνεται με ταχύτητα $k_{obs}=1,8 \times 10^6$ s⁻¹.

3p Διάλυμα της ένωσης **3x** σε MeCN συγκέντρωσης $4,1 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,99$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 130 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **3x** με μέγιστη απορρόφηση λ_{max} στα 335 nm και στα 543 nm. Παρατηρείται επίσης αρνητικό σήμα με λ_{min} στα 276 nm οφειλόμενο στην διέγερση μέρους της ένωσης **3x** (αποχρωματισμός). Οι κορυφές στα 338 nm και στα 540 nm μειώνονται με κινητική δεύτερης τάξης και $k_{obs}=1,6 \times 10^5$ s⁻¹ και $k_{obs}=4,0 \times 10^5$ s⁻¹ αντίστοιχα. Σε χρόνο 10 μs μετά τον παλμό παρατηρείται η παρουσία ενδιάμεσου με μέγιστο στα 347 nm το οποίο παρουσιάζει «ώμο» που στα 444 nm μειώνεται με ταχύτητα $k_{obs}=3,3 \times 10^5$ s⁻¹ και κινητική δεύτερης τάξης.

4p Διάλυμα της ένωσης **3x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,9 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,04$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 27 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 με μέγιστα στα 338 nm και στα 546 nm καθώς και αρνητική απορρόφηση με λ_{min} 282 nm που οφείλεται στη διέγερση μέρους



της **3x** (αποχρωματισμός). Η απορρόφηση της τριπλής φθίνει με $k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 355 nm και $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm με κινητική δεύτερης τάξης. Μετά από 80 μs καταγράφεται η απορρόφηση από ενδιάμεσο με $\lambda_{\text{max}}=344 \text{ nm}$ η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται πολύ πιο αργά.

5p Διάλυμα της ένωσης **3x** σε MeCN συγκέντρωσης $4,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{248}=0,99 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 125 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης T_1 της ένωσης **3x** με $\lambda_{\text{max}}=334 \text{ nm}$ και 541 nm. Παρατηρείται επίσης αρνητικό σήμα με λ_{min} στα 281 nm οφειλόμενο στην διέγερση μέρους της ένωσης **3x** (αποχρωματισμός). Η τριπλή αντιδρά με το O_2 με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm και $k_{\text{obs}}=2,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm. Στα 444 nm καταγράφεται μείωση του σήματος με $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

6p Διάλυμα της ένωσης **3x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{248}=1,04 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 26 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης T_1 της **3x** με $\lambda_{\text{max}}=338 \text{ nm}$ και 548 nm. Στο μήκος κύματος των 283 nm καταγράφεται το ελάχιστο αρνητικής απορρόφησης λόγω διέγερσης της **3x** που απορροφά στην περιοχή. Το σήμα της T_1 ελαττώνεται με σταθερά ταχύτητας που μετράται στα 333 nm $k_{\text{obs}}=2,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, στα 355 nm $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, και $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm.

7p Διάλυμα της ένωσης **8x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αργού με $\text{OD}_{248}=0,97 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 31 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση της ένωσης **8x** με μέγιστα λ_{max} στα 330 nm και στα. 538 nm. Ακόμα παρατηρείται αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 270 nm προερχόμενη από την διέγερση μέρους της **8x**

(αποχρωματισμός). Η ταχύτητα «επαναδημιουργίας» της 8x στα 260 nm είναι $k_{obs}=2,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και επίσης δεύτερης τάξης. Η τριπλή μειώνεται με κινητική δεύτερης τάξης. Έτσι μετράται στα 326 nm $k_{obs}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ όσο και στα 338 nm. Επίσης στα 540 nm η k_{obs} είναι $2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και στα 600 nm $2,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Μετά από χρόνο 40 μs η τριπλή έχει σχεδόν εξαφανιστεί και ανιχνεύεται η παρουσία ενδιάμεσου με μέγιστο στα 338 nm του οποίου η απορρόφηση είναι αρκετά σταθερή στο χρόνο.

8p Διάλυμα της ένωσης 8x σε MeCN συγκέντρωσης $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,97 / \text{cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 30 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται έντονη απορρόφηση με μέγιστα στα 330 nm και 536 nm η οποία αντιστοιχεί στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 της ένωσης 8x. Ακόμα παρατηρείται αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 275 nm προερχόμενη από τη διέγερση της αρχικής ένωσης που παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή (φαινόμενο αποχρωματισμού). Το σήμα της τριπλής φθίνει με σταθερά ταχύτητας στα 326 nm $k_{obs}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, στα 338 nm, με $k_{obs}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ και τα 540 nm με $k_{obs}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Η αρνητική απορρόφηση στα 270 nm αυξάνει, δηλαδή παρατηρείται ανάκτηση της 8x με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Σε χρόνο 200 ns μετά από τον παλμό η τριπλή έχει εξαφανιστεί πλήρως.

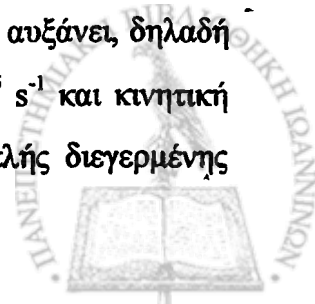
9p Διάλυμα της ένωσης 7x σε MeCN συγκέντρωσης $3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$, σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,89 / \text{cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 39 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται έντονη απορρόφηση με μέγιστα λ_{max} στα 322 nm και στα 536 nm. Ακόμα καταγράφεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=273 \text{ nm}$. Το θετικό σήμα είναι η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 της 7x το οποίο φθίνει με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 322 nm, με $k_{obs}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm και $k_{obs}=2,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 540 nm επιδεικνύοντας κινητική δεύτερης τάξης. Η ταχύτητα «επαναφοράς» της 7x στα 270 nm είναι $k_{obs}=2,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και επίσης δεύτερης τάξης. Σε χρόνο 35 μs από τον παλμό η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης



έχει μειωθεί αρκετά ώστε να φανεί κορυφή με $\lambda_{\max}=337$ nm της οποίας η μεταβολή στην απορρόφηση γίνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό.

10p Διάλυμα της ένωσης **7x** σε MeCN συγκέντρωσης $4,2 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,20$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 27 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **7x** με $\lambda_{\max}=328$ nm και 538 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=275$ nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **7x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η απορρόφηση της τριπλής μειώνεται λόγω της παρουσίας του οξυγόνου με σταθερά $k_{\text{obs}}=2,6 \times 10^7$ s⁻¹ στα 320 nm. Η ίδια σταθερά ταχύτητας μετράται και στα 340 nm όπως και στα 540 nm. Ακόμη, ο «επανασχηματισμός» της ένωσης **7x** στα 270 nm γίνεται με παρόμοια ταχύτητα $k_{\text{obs}}=2,9 \times 10^7$ s⁻¹. Μετά από χρόνο 200 ns η απορρόφηση της τριπλής έχει εξαφανιστεί.

11p Διάλυμα της ένωσης **9x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,5 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,04$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 40 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται η απορρόφηση της τριπλής κατάστασης T_1 της ένωσης **9x** με $\lambda_{\max}=330$ nm και 538 nm. Στην περιοχή των 390 nm εμφανίζεται ένας «ώμος» ο οποίος οφείλεται στην απορρόφηση της δίζ(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας η οποία είναι οριακά παρατηρήσιμη. Στα 270 nm καταγράφεται αρνητικό σήμα που αντιστοιχεί στην εξαφάνιση μέρους της αρχικής ένωσης στο μέγιστο της απορρόφησης της (αποχρωματισμός). Στη συνέχεια η τριπλή μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=1,8 \times 10^5$ s⁻¹ στα 340 nm και $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^5$ s⁻¹ στα 540 nm k_{obs} με κινητική δεύτερης τάξης. Ταυτόχρονα με την πτώση της απορρόφησης της τριπλής εμφανίζεται η δίζ(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα με μέγιστο λ_{\max} στα 390 nm και ταχύτητα σχηματισμού $k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^7$ s⁻¹. Η αρνητική απορρόφηση στα 270 nm αυξάνει, δηλαδή παρατηρείται ανάκτηση της **9x** με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=2,1 \times 10^5$ s⁻¹ και κινητική δεύτερης τάξης. Μετά από χρόνο 50 μs η απορρόφηση της τριπλής διεγερμένης



κατάστασης έχει σχεδόν εξαφανιστεί και στα 345 nm καταγράφεται η απορρόφηση από ενδιάμεσο η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται πολύ πιο αργά. Επίσης στα 666 nm υπάρχει ευρεία κορυφή. Η ρίζα στα 390 nm φθίνει με $k_{obs}=1,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

12p Διάλυμα της ένωσης **9x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,03 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 100 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **9x** με $\lambda_{max}=331 \text{ nm}$ και 540 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=268 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **9x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Το σήμα της τριπλής μειώνεται γρήγορα με $k_{obs}=2,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 327 nm και $k_{obs}=2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 530 nm. Μετά από χρόνο 250 ns καταγράφεται μόνο το σήμα της δίς-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας με λ_{max} στα 391 nm το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο με $k_{obs}=2,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

13p Διάλυμα της ένωσης **6x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,99 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 120 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **6x** με $\lambda_{max}=333 \text{ nm}$ και 545 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=282 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **6x** και οφείλεται στην διεγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η απορρόφηση της τριπλής φθίνει με $k_{obs}=2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 333 nm και $k_{obs}=3,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 535 nm με κινητική δεύτερης τάξης. Με ανάλογο ρυθμό «επανέρχεται» η αρνητική απορρόφηση. Στην περιοχή των 390 nm εμφανίζεται απορρόφηση που αυξάνει καθώς εξαφανίζεται η T_1 και αντιστοιχεί στη δίς-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα. Σε μήκος κύματος 342 nm παρατηρείται ασθενής απορρόφηση μετά την εξαφάνιση της T_1 , ενώ στα 662 nm εμφανίζεται ευρεία κορυφή



14p Διάλυμα της ένωσης **6x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,9 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,99$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 120 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **6x** με $\lambda_{max}=332$ nm και 540 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=285$ nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **6x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Στη συνέχεια το σήμα της τριπλής T_1 μειώνεται με $k_{obs}=1,92 \times 10^7$ s⁻¹ στα 332 nm και $k_{obs}=2,1 \times 10^7$ s⁻¹ στα 545 nm. Μείωση επίσης παρουσιάζει το μέγεθος της αρνητικής απορρόφησης στα 285 nm με $k_{obs}=2,34 \times 10^7$ s⁻¹. Καθώς η τριπλή εξαφανίζεται είναι δυνατή η παρατήρηση 1 μs μετά τον παλμό της απορρόφησης στα 390 nm που οφείλεται στη δίζ-(p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλική ρίζα η οποία σύντομα αντιδρά επίσης με το οξυγόνο.

15p Διάλυμα της ένωσης **5x** σε MeCN συγκέντρωσης $6,9 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,98$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 60 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα το οποίο οφείλεται στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **5x** με $\lambda_{max}=329$ nm και 541 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=271$ nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **5x** και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης (άδϊ+ϕιλιιάδέοϊϊδ). Η αρνητική απορρόφηση «επανέρχεται» με $k_{obs}=2,8 \times 10^5$ s⁻¹ στα 271 nm. Η τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 φθίνει με $k_{obs}=2,6 \times 10^5$ s⁻¹ στα 332 nm, $2,7 \times 10^5$ s⁻¹ στα 347 nm, $1,4 \times 10^5$ s⁻¹ στα 356 nm, $1,5 \times 10^5$ s⁻¹ στα 401 nm και $4,3 \times 10^5$ s⁻¹ στα 541 nm. Η κινητική που επιδεικνύει είναι δευτέρης τάξης. Όταν ή απορρόφηση της τριπλής έχει μειωθεί αρκετά είναι δυνατή η παρατήρηση απορρόφησης με μέγιστο στα 347 nm και έντονο ώμο που εκτείνεται ως τα 430 nm περίπου.

16p Διάλυμα της ένωσης **5x** σε MeCN συγκέντρωσης $6,9 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,98$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 57 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα το οποίο οφείλεται στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **5x** με $\lambda_{max}=334$ nm

και 537 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=270$ nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της 5x και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Το σήμα της τριπλής μειώνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 334 nm και $k_{\text{obs}}=1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 541 nm.

17p Διάλυμα της ένωσης 10x σε MeCN συγκέντρωσης $5,7 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,98$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 100 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα το οποίο οφείλεται στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 10x με $\lambda_{\max}=334$ nm και 538 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\min}=266$ nm (αποχρωματισμός) που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της 10x και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης. Η τριπλή φθίνει με σταθερά ταχύτητας που υπολογίζεται $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 328 nm, $k_{\text{obs}}=1,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 355 nm, $k_{\text{obs}}=1,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 385 nm και $k_{\text{obs}}=1,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 532 nm. Η κινητική που παρουσιάζεται είναι δεύτερης τάξης. Η αρνητική απορρόφηση στα 274 nm αυξάνει, δηλαδή παρατηρείται ανάκτηση της 10x με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}} 4,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ και κινητική δεύτερης τάξης. Όταν η ευρεία απορρόφηση στα 540 nm εξαφανιστεί (άρα και η τριπλή) καταγράφεται η απορρόφηση ενδιάμεσου στα 357 nm το οποίο παρουσιάζει ώμο μέχρι περίπου τα 450 nm και πιθανότατα οφείλεται στην (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα.

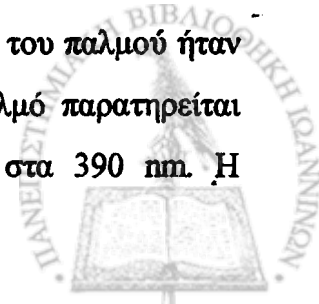
18p Διάλυμα της ένωσης 10x σε MeCN συγκέντρωσης $5,7 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,98$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 100 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα το οποίο οφείλεται στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 10x με $\lambda_{\max}=330$ nm και 534 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{\min} στα 270 nm που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της 10x και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Το σήμα της τριπλής μειώνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $k_{\text{obs}}=2,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 334 nm και $k_{\text{obs}}=2,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 534 nm.



19p Διάλυμα της ένωσης **1x** σε MeCN συγκέντρωσης $5,7 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,16$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 25 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή των 300 nm ως 500 nm με λ_{\max} στα 355 nm και δευτερεύον μέγιστο στα 455 nm. Εμφανίζεται επίσης αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 270 nm που οφείλεται στη μεγαλύτερη διαπερατότητα της περιοχής μετά τον παλμό λόγω της αντίδρασης της **1x** (αποχρωματισμός). Στη συνέχεια παρατηρείται η ταχύτερη αντίδραση στην περιοχή της δευτερεύουσας κορυφής με $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 450 nm. Η κύρια απορρόφηση αντιστοιχεί στην (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης και $k_{\text{obs}}=4,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 353 nm. Η αρνητική απορρόφηση επανέρχεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=3,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 270 nm και κινητική δεύτερης τάξης.

20p Διάλυμα της ένωσης **1x** σε MeCN συγκέντρωσης $5,7 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,16$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 25 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή των 300 nm ως 500 nm με λ_{\max} στα 355 nm και δευτερεύον μέγιστο στα 450 nm. Εμφανίζεται επίσης αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο στα 275 nm που οφείλεται στη μεγαλύτερη διαπερατότητα της περιοχής μετά τον παλμό λόγω της αντίδρασης της **1x** (αποχρωματισμός). Η κορυφή με μέγιστο στα 355 nm ανήκει στην (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και φθίνει στο οξυγόνο με $k_{\text{obs}}=9,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 355 nm. Η δεύτερη κορυφή στα 450 nm μειώνεται ταχύτερα με $k_{\text{obs}}=2,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Στα 270 nm παρατηρείται επαναφορά προς θετικότερες τιμές απορρόφησης με $k_{\text{obs}}=1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

21p Διάλυμα της ένωσης **2x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,1 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,05$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 20 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή των 350 nm ως 450 nm με λ_{\max} στα 390 nm. Η



απορρόφηση εκτείνεται ασθενέστερη ως τα 600 nm με μικρότερο μέγιστο στα 530 nm. Ο ώμος στην περιοχή 440 nm-560 nm φθίνει πολύ γρήγορα με $k_{\text{obs}}=3,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 440 nm. Ανάλογα γρήγορα μειώνεται δεύτερος ώμος στην περιοχή των 320 nm με $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Η έντονη απορρόφηση με μέγιστο στα 387 nm οφείλεται στην παραγωγή της δίζ(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Η απορρόφηση της μειώνεται με κινητική δεύτερης τάξης. Εμφανίζεται επίσης αρνητική απορρόφηση με ελάχιστο λ_{min} στα 274 nm που αντιστοιχεί στην διέγερση μέρους της αρχικής ένωσης (αποχρωματισμός). Η αρνητική απορρόφηση επανέρχεται με κινητική δεύτερης τάξης και $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 270 nm.

22p Διάλυμα της ένωσης **2x** σε MeCN συγκέντρωσης $3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $\text{OD}_{248}=1,05 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 17 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται απορρόφηση σε μήκη κύματος 300-500 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\text{min}}=270 \text{ nm}$ (αποχρωματισμός) που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **2x** και οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης. Το μέγιστο στα 387 nm αντιστοιχεί στην απορρόφηση της δίζ(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας η οποία με οξυγόνο αντιδρά με $k_{\text{obs}}=3,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 381 nm. Ο ώμος στα 298 nm αντιδρά με διαφορετικό ρυθμό και $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ στα 440 nm παρατηρείται μείωση του δεύτερου και ευκρινέστερου ώμου με $k_{\text{obs}}=2,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Μετά από χρόνο 150 ns η ρίζα είναι το μόνο ενδιάμεσο που καταγράφεται. Η αρνητική απορρόφηση στα 270 nm επανέρχεται με $k_{\text{obs}}=3,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

23p Διάλυμα 1,1,2,2-τετραφαινυλοαιθανίου σε MeCN συγκέντρωσης $1,40 \times 10^{-3} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αργού με $\text{OD}_{248}=1,02 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 145 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Σε χρόνο 220 ns μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση στα 330 nm που οφείλεται στη διφαινυλομεθυλική ρίζα και μειώνεται με κινητική δεύτερης τάξης. Επίσης εμφανίζεται μέγιστο στα 438 nm το οποίο αντιστοιχεί στην απορρόφηση του διφαινυλομεθυλικού κατιόντος και φθίνει με $k_{\text{obs}}=1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Στα 281 nm

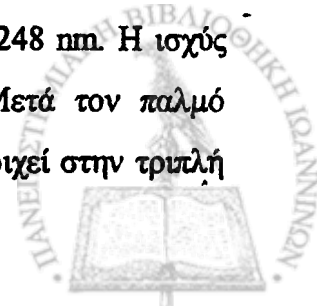


παρατηρείται αρνητική απορρόφηση προερχόμενη από τη διέγερση του τετραφαινυλοαιθανίου (αποχρωματισμός) η οποία δεν επανέρχεται πλήρως και μετά από χρόνο 10 ns, φαινόμενο ενδεικτικό μη αντιστρεπτής αντίδρασης της μητρικής ένωσης.

24p Διάλυμα 1,1,2,2-τετραφαινυλοαιθανίου σε MeCN συγκέντρωσης $1,40 \times 10^{-3}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,02$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 140 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Σε χρόνο 150 ns μετά τον παλμό παρατηρείται η απορρόφηση που αντιστοιχεί στη διφαινυλομεθυλική ρίζα με μέγιστο λ_{max} στα 328 nm η οποία φθίνει με $k_{obs}=3,5 \times 10^6$ s⁻¹. Ακόμα στα 437 nm καταγράφεται το μέγιστο της απορρόφησης του διφαινυλομεθυλικού κατιόντος που αντιδρά στο ακετονιτρίλιο με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=1,8 \times 10^6$ s⁻¹.

25p Διάλυμα της ένωσης 6x σε κανονικό εξάνιο συγκέντρωσης $4,2 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,26$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 44 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με $\lambda_{max}=333$ nm και 540 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T₁ της ένωσης 6x. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{min} στα 276 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται γρήγορα με $k_{obs}=2,5 \times 10^6$ s⁻¹ στα 440 nm και $k_{obs}=2,3 \times 10^6$ s⁻¹ στα 600 nm. Στη συνέχεια εμφανίζεται απορρόφηση με μέγιστο στα 341 nm και μικρότερη κορυφή στα 555 nm οφειλόμενη στην κετυλική ρίζα που προκύπτει από την T₁ της 6x και σχηματίζεται με $k_{obs}=1,2 \times 10^6$ s⁻¹ στα 343 nm. Η ρίζα φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης με $k_{obs}=5,6 \times 10^6$ s⁻¹ στα 331 nm.

26p Διάλυμα της ένωσης 6x σε κανονικό εξάνιο συγκέντρωσης $4,2 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,26$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 44 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με $\lambda_{max}=332$ nm και 540 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή



κατάσταση T_1 της ένωσης $6x$. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{min} στα 272 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται στο οξυγόνο με $k_{obs}=2,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 331 nm όπως και στα 545 nm. Στα 341 nm υπάρχει μικρή κορυφή που αντιστοιχεί στην κετυλική ρίζα που προκύπτει από την T_1 , η παραγωγή της οποίας σε ατμόσφαιρα οξυγόνου έχει μικρή απόδοση και η οποία φθίνει γρήγορα μαζί με την τριπλή. Η αρνητική απορρόφηση στα 273 nm επιστρέφει με $k_{obs}=2,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

27p Διάλυμα της ένωσης $3x$ σε κανονικό εξάνιο συγκέντρωσης $4,2 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,247 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 100 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με $\lambda_{max}=330 \text{ nm}$ και 540 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης $3x$. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{min} στα 275 nm που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης (αποχρωματισμός). Στην περιοχή της κορυφής της τριπλής στα 330 nm εμφανίζεται ακολούθως η απορρόφηση της αντίστοιχης κετυλικής ρίζας με λ_{max} στα 342 nm και ταχύτητα σχηματισμού με $k_{obs}=3,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm και $k_{obs}=4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ στα 342 nm. Η πτώση της απορρόφησης στα 539 nm γίνεται με $k_{obs}=1,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Τελικά και η κετυλική ρίζα φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης και $k_{obs}=1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 330 nm.

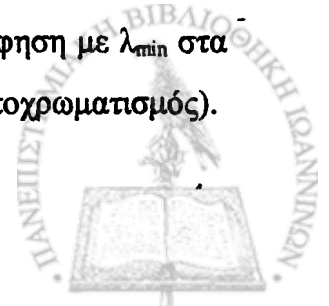
28p Διάλυμα της ένωσης $8x$ σε ισοπροπανόλη συγκέντρωσης $3,1 \times 10^{-5} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,11 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 33 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο σε μήκος κύματος 338 nm που προέρχεται από την κετυλική ρίζα η οποία προκύπτει ταχύτατα ($k_{obs}=2,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 339 nm) από την τριπλή κατάσταση T_1 της μητρικής ένωσης. Στα 536 nm καταγράφεται η ευρεία κορυφή της T_1 που μειώνεται με $k_{obs}=1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ στα 536 nm και $k_{obs}=2,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 610 nm. Μετά από χρόνο 180 ns μόνο η κετυλική ρίζα είναι παρούσα στο φάσμα με τη δευτερεύουσα κορυφή της στα 554 nm να είναι εμφανής. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=263 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στην απορρόφηση της $8x$ και



οφείλεται στη διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η απορρόφηση αυτή δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή με το χρόνο κάτι που υποδεικνύει τη μη αντιστρεπτή αντίδραση της **8x**.

29p Διάλυμα της ένωσης **8x** σε ισοπροπανόλη συγκέντρωσης $3,1 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=1,11$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 33 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο σε μήκος κύματος 337 nm που προέρχεται από την κετυλική ρίζα που επικαλύπτεται με την T_1 . Η απορρόφηση μειώνεται με $k_{obs}=1,9 \times 10^7$ s⁻¹ στα 337 nm. Στα 536 nm καταγράφεται η ευρεία κορυφή της T_1 που μειώνεται με $k_{obs}=2,7 \times 10^7$ s⁻¹ στα 536 nm (όπου υπάρχει μερική επικάλυψη με τη δευτερεύουσα κορυφή της κετυλικής ρίζας) και $k_{obs}=3,5 \times 10^5$ s⁻¹ στα 610 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=270$ nm που επανέρχεται με $k_{obs}=8,2 \times 10^5$ s⁻¹ στα 270 nm και αντιστοιχεί στην απορρόφηση της **8x** (αποχρωματισμός). Σε χρόνο 75 ns από τον παλμό καταγράφεται η απορρόφηση μόνο της κετυλικής ρίζας και έτσι διαπιστώνεται η ύπαρξη της ασθενούς απορρόφησης της στα 557 nm.

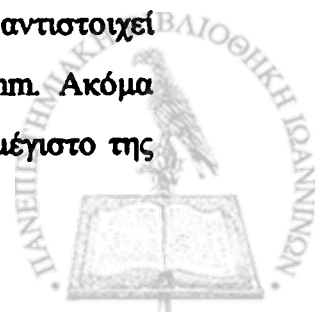
30p Κορεσμένο διάλυμα της ένωσης **4x** σε ισοπροπανόλη σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,29$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 25 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται οξεία απορρόφηση με μέγιστο λ_{max} στα 340 nm η οποία αντιστοιχεί στην απορρόφηση της κετυλικής ρίζας και η οποία σχηματίζεται με $k_{obs}=2,3 \times 10^6$ s⁻¹. Υπάρχει επικάλυψη με την απορρόφηση της τριπλής κατάστασης της **4x** η οποία παρουσιάζει ευρεία απορρόφηση. Η μείωση της ευρείας απορρόφησης που μπορεί να αποδοθεί στην T_1 γίνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{obs}=2,4 \times 10^6$ s⁻¹ στα 410 nm και $k_{obs}=2,0 \times 10^6$ s⁻¹ στα 560 nm που πλησιάζει πολύ την ταχύτητα σχηματισμού της κετυλικής ρίζας. Μετά την εξαφάνιση της τριπλής είναι δυνατή η παρατήρηση και της δευτερεύουσας κορυφής της κετυλικής ρίζας με μέγιστο στα 568 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{min} στα 260 nm που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης (αποχρωματισμός).



31p Κορεσμένο διάλυμα της ένωσης 4x σε ισοπροπανόλη σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με $OD_{248}=0,29$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 23 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται οξεία απορρόφηση με μέγιστο λ_{max} στα 340 nm η οποία αντιστοιχεί στην κετυλική ρίζα η οποία επικαλύπτεται με αυτή της τριπλής κατάστασης T_1 της 4x. Η μείωση της κορυφής στα 343 nm γίνεται με $k_{obs}=1,5 \times 10^7$ s⁻¹. Αν και καταγράφεται μείωση της απορρόφησης στα 410 nm με $k_{obs}=3 \times 10^6$ s⁻¹ το σήμα είναι πολύ θορυβώδες για να εξαχθεί από αυτό κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

32p Διάλυμα της ένωσης 4x σε MeCN συγκέντρωσης $1,7 \times 10^{-5}$ M με την προσθήκη 1,4 κυκλοβουταδιενίου $1,0 \times 10^{-4}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,65$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 26 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 4x με $\lambda_{max}=335$ nm και 542 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=270$ nm που επανέρχεται με $k_{obs}=1,6 \times 10^5$ s⁻¹, αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της 4x και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η T_1 φθίνει με $k_{obs}=1,3 \times 10^5$ s⁻¹ στα 630 nm. Μετά από χρόνο 30 μs απομένει η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας με μέγιστο λ_{max} στα 335 nm και μικρότερη κορυφή στα 560 nm η οποία φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης με $k_{obs}=9 \times 10^3$ s⁻¹ στα 340 nm. Στα 390 nm καταγράφεται το μέγιστο της απορρόφησης της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας που φθίνει με $k_{obs}=1,1 \times 10^4$ s⁻¹ στα 385 nm και κινητική δεύτερης τάξης.

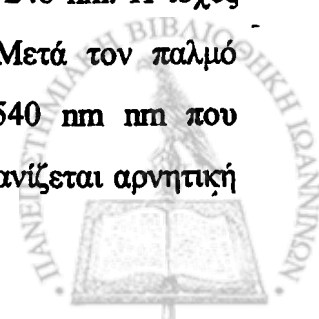
33p Διάλυμα της ένωσης 4x σε MeCN συγκέντρωσης $1,8 \times 10^{-5}$ M με την προσθήκη 1,4 κυκλοβουταδιενίου $1,0 \times 10^{-4}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,78$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 123 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 4x με $\lambda_{max}=335$ nm και 542 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{min}=275$ nm που αντιστοιχεί στο μέγιστο της



απορρόφησης της **4x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η ταχύτητα επαναφοράς της έχει σταθερά $k_{\text{obs}}=1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 270 nm. Η τριπλή φθίνει με ταχύτητα $k_{\text{obs}}=1,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 740 nm. Μετά από χρόνο 30 μs απομένει η απορρόφηση της κετυλικής ρίζας με μέγιστο λ_{max} στα 340 nm (και μικρότερη κορυφή στα 560 nm) η οποία μειώνεται με κινητική δεύτερης τάξης με $k_{\text{obs}}=1,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm. Στα 385 nm καταγράφεται το μέγιστο της απορρόφησης της δις-(p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλικής ρίζας που φθίνει με $k_{\text{obs}}=1,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ στα 385 nm και κινητική δεύτερης τάξης. Ακόμα στα 656 nm καταγράφεται ευρεία, ασθενής κορυφή.

34p Διάλυμα της ένωσης **4x** σε MeCN συγκέντρωσης $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ με την προσθήκη 1,4 κυκλοβουταδιενίου $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ και σε ατμόσφαιρα αργού με $\text{OD}_{248}=0,78 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 25 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό καταγράφεται σήμα που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **4x** με $\lambda_{\text{max}}=340 \text{ nm}$ και 542 nm. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με $\lambda_{\text{min}}=265 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της **4x** και οφείλεται στην διέγερση μέρους της ένωσης (αποχρωματισμός). Η T_1 μειώνεται με σταθερά ταχύτητας $k_{\text{obs}}=7,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 640 nm. Τη θέση της τριπλής παίρνει η κετυλική ρίζα η οποία σχηματίζεται με $k_{\text{obs}}=9,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm όπου βρίσκεται και το μέγιστό της (δεύτερη ασθενέστερη κορυφή στα 560 nm), έτσι ώστε σε χρόνο 30 μs μετά τον παλμό του laser η απορρόφησης της να είναι η μόνη που εμφανίζεται στο φάσμα. Η πτώση της απορρόφησης της γίνεται με $k_{\text{obs}}=1,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ στα 340 nm και κινητική δεύτερης τάξης.

35p Διάλυμα της ένωσης **4x** σε MeCN με την προσθήκη $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ φερροκενίου και σε ατμόσφαιρα αργού με $\text{OD}_{248}=1,06 \text{ /cm}$ ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 34 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο στα 330 nm και στα 540 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης **4x**. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική



απορρόφηση με λ_{\min} στα 270 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται με το φερροκένιο και η αρνητική απορρόφηση στα 270 nm επανέρχεται. Όταν η τριπλή εξαφανιστεί τελείως τότε καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δισ-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα με μέγιστο στα 391 nm.

36p Διάλυμα της ένωσης 6x σε MeCN συγκέντρωσης $3,2 \times 10^{-5}$ M με την προσθήκη $5,6 \times 10^{-5}$ M φερροκενίου και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 1,06$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού ήταν περίπου 30 mJ και η διάρκειά του 20 ns. Μετά τον παλμό παρατηρείται απορρόφηση με μέγιστο στα 336 nm και στα 548 nm που αντιστοιχεί στην τριπλή κατάσταση T_1 της ένωσης 6x. Ακόμα εμφανίζεται αρνητική απορρόφηση με λ_{\min} στα 285 nm (αποχρωματισμός) που οφείλεται στη διέγερση μέρους της μητρικής ένωσης. Η τριπλή μειώνεται με το φερροκένιο και η αρνητική απορρόφηση στα 285 nm επανέρχεται. Όταν η τριπλή εξαφανιστεί τελείως τότε καταγράφεται απορρόφηση που αντιστοιχεί στη δισ-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα με μέγιστο στα 390 nm.



4.3.4 Πειράματα παλμικής ραδιόλυσης

1pr Διάλυμα διφαινυλοβρωμομεθανίου συγκέντρωσης $1,5 \times 10^{-3}$ M σε THF και σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 331 nm το οποίο αυξάνει με κινητική πρώτης τάξης και $k_{\text{obs}} = 3,9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Καταγράφεται η απορρόφηση που προκύπτει από τη διφαινυλομεθυλική ρίζα.

2pr Διάλυμα της ένωσης **2x** συγκέντρωσης $1,5 \times 10^{-3}$ M σε THF και σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 388 nm το οποίο αυξάνει με κινητική πρώτης τάξης και $k_{\text{obs}} = 1,55 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Καταγράφεται η απορρόφηση που προκύπτει από τη δίζ(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα.

3pr Διάλυμα της ένωσης **1x** συγκέντρωσης $1,5 \times 10^{-3}$ M σε THF και σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 356 nm. Καταγράφεται η απορρόφηση που προκύπτει από τη (p-βενζοϋλο-φαίνυλο)-φαίνυλο-μεθυλική ρίζα.

4pr Διάλυμα (p-βενζοϋλο-φαίνυλο)-βρωμομεθανίου συγκέντρωσης $1,52 \times 10^{-3}$ M σε διαλύτη THF και σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων. Μετά τον παλμό εμφανίζεται σήμα με μέγιστο στα 325 nm. Καταγράφεται η απορρόφηση που προκύπτει από τη (p-βενζοϋλο-φαίνυλο)-μεθυλική ρίζα.



4.3.5 Πειράματα με χρήση αποσβέστη.

Αν η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση της τριπλής κατάστασης μιας ένωσης είναι k_0 (στην k_0 περιλαμβάνονται όλες οι επιμέρους αντιδράσεις πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης της τριπλής) και k_q είναι η σταθερά για την αντίδραση με έναν αποσβέστη τότε η παρατηρούμενη ταχύτητα k_{obs} θα είναι το άθροισμα:

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

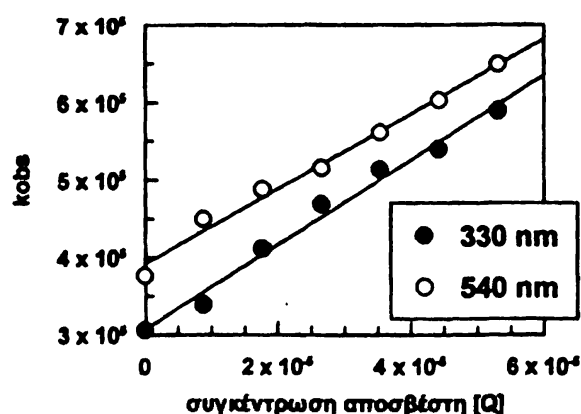
όπου $[Q]$ είναι η συγκέντρωση του αποσβέστη. Η παράσταση της μεταβολής της k_{obs} με τη συγκέντρωση του αποσβέστη έχει για κλίση τη σταθερά k_q και για τετμημένη τη σταθερά ταχύτητας χωρίς τον αποσβέστη k_0 .

Στα πειράματα που έγιναν η πορεία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε την παρασκευή διαλυμάτων MeCN κατάλληλης συγκέντρωσης, την απαέρωσή τους με τη χρήση ρεύματος αργού και την εισαγωγή σταδιακά ποσοτήτων του αποσβέστη. Ακολουθεί η ακτινοβολή του δείγματος και η καταγραφή της κινητικής εξέλιξης των φαινομένων σε συγκεκριμένο μήκος κύματος:

1q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 3x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 1,2 / \text{cm}$ προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς $\approx 50 \text{ mJ}$)

$[Q] \text{ mol/l}$	$k_{obs} \text{ s}^{-1} (330 \text{ nm})$	$k_{obs} \text{ s}^{-1} (540 \text{ nm})$
0	$3,05 \times 10^5$	$3,76 \times 10^5$
$8,85 \times 10^{-6}$	$3,39 \times 10^5$	$4,49 \times 10^5$
$1,77 \times 10^{-5}$	$4,12 \times 10^5$	$4,88 \times 10^5$
$2,66 \times 10^{-5}$	$4,69 \times 10^5$	$5,16 \times 10^5$
$3,54 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^5$	$5,61 \times 10^5$
$4,42 \times 10^{-5}$	$5,40 \times 10^5$	$6,03 \times 10^5$
$5,31 \times 10^{-5}$	$5,89 \times 10^5$	$6,49 \times 10^5$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

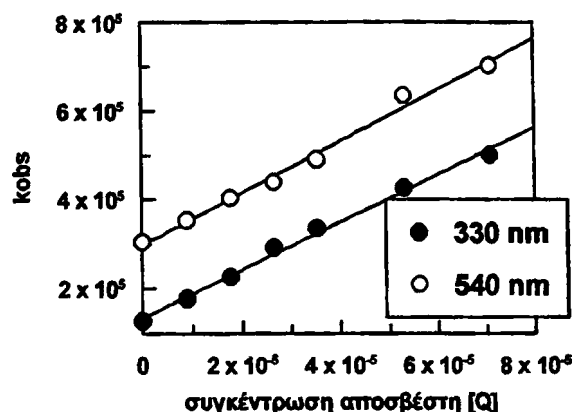
$k_0 = 3,07 \times 10^5$	$k_q = 5,47 \times 10^9 (R=0,993)$	στα 330 nm
$k_0 = 3,92 \times 10^5$	$k_q = 4,84 \times 10^9 (R=0,994)$	στα 540 nm



2α Σε ένα διάλυμα της ένωσης 4x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=0,90$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 50 mJ)

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (330 nm)	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (540 nm)
0	$1,28 \times 10^5$	$3,04 \times 10^5$
$8,85 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^5$	$3,52 \times 10^5$
$1,77 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^5$	$4,03 \times 10^5$
$2,66 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^5$	$4,38 \times 10^5$
$3,54 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^5$	$4,90 \times 10^5$
$5,31 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^5$	$6,34 \times 10^5$
$7,08 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^5$	$7,02 \times 10^5$



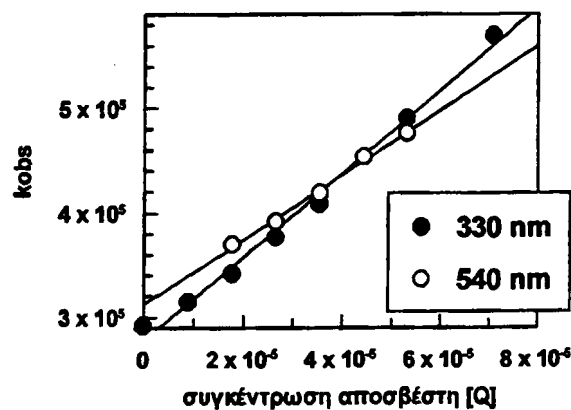
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 1,35 \times 10^5$	$k_q = 5,35 \times 10^9$ (R=0,997)	στα 330 nm
$k_0 = 2,98 \times 10^5$	$k_q = 5,83 \times 10^9$ (R=0,995)	στα 540 nm

3α Σε ένα διάλυμα της ένωσης 9x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,06$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

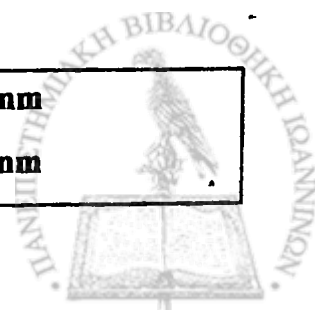
(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 50 mJ)

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (330 nm)	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (540 nm)
0	$2,92 \times 10^5$	
$8,85 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^5$	
$1,77 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^5$	$3,70 \times 10^5$
$2,66 \times 10^{-5}$	$3,77 \times 10^5$	$3,92 \times 10^5$
$3,54 \times 10^{-5}$	$4,09 \times 10^5$	$4,19 \times 10^5$
$4,42 \times 10^{-5}$		$4,54 \times 10^5$
$5,31 \times 10^{-5}$	$4,91 \times 10^5$	$4,76 \times 10^5$
$7,08 \times 10^{-5}$	$5,70 \times 10^5$	



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

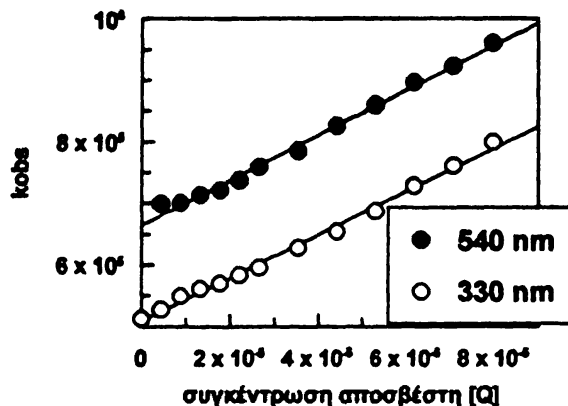
$k_0 = 2,78 \times 10^5$	$k_q = 3,99 \times 10^9$ (R=0,996)	στα 330 nm
$k_0 = 3,13 \times 10^5$	$k_q = 3,09 \times 10^9$ (R=0,997)	στα 540 nm



4q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 10x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,11$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 55 mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)	k_{obs} s ⁻¹ (330 nm)
0		$5,13 \times 10^5$
$4,43 \times 10^{-6}$	$6,99 \times 10^5$	$5,27 \times 10^5$
$8,85 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^5$	$5,49 \times 10^5$
$1,33 \times 10^{-5}$	$7,13 \times 10^5$	$5,61 \times 10^5$
$1,77 \times 10^{-5}$	$7,21 \times 10^5$	$5,70 \times 10^5$
$2,21 \times 10^{-5}$	$7,37 \times 10^5$	$5,83 \times 10^5$
$2,66 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^5$	$5,95 \times 10^5$
$3,54 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^5$	$6,27 \times 10^5$
$4,42 \times 10^{-5}$	$8,25 \times 10^5$	$6,54 \times 10^5$
$5,31 \times 10^{-5}$	$8,59 \times 10^5$	$6,87 \times 10^5$
$6,19 \times 10^{-5}$	$8,96 \times 10^5$	$7,28 \times 10^5$
$7,08 \times 10^{-5}$	$9,23 \times 10^5$	$7,61 \times 10^5$
$7,97 \times 10^{-5}$	$9,60 \times 10^5$	$7,99 \times 10^5$



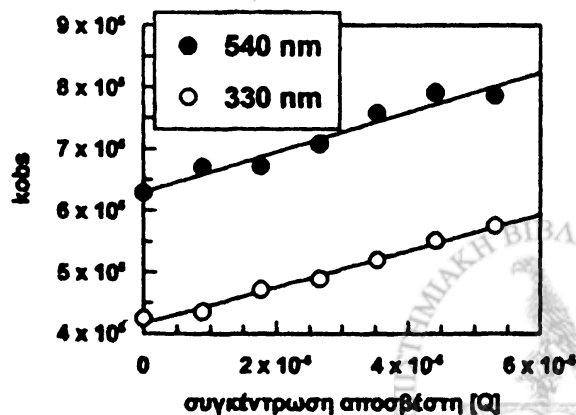
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 5,09 \times 10^5$	$k_q = 3,50 \times 10^9$ (R=0,997)	στα 330 nm
$k_0 = 6,65 \times 10^5$	$k_q = 3,75 \times 10^9$ (R=0,997)	στα 540 nm

5q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 5x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,17$ /cm προστέθηκε διάλυμα 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 50 mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)	k_{obs} s ⁻¹ (330 nm)
0	$6,28 \times 10^5$	$4,25 \times 10^5$
$8,85 \times 10^{-6}$	$6,70 \times 10^5$	$4,35 \times 10^5$
$1,77 \times 10^{-5}$	$6,72 \times 10^5$	$4,71 \times 10^5$
$2,66 \times 10^{-5}$	$7,07 \times 10^5$	$4,88 \times 10^5$
$3,54 \times 10^{-5}$	$7,57 \times 10^5$	$5,19 \times 10^5$
$4,42 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^5$	$5,51 \times 10^5$
$5,31 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^5$	$5,76 \times 10^5$



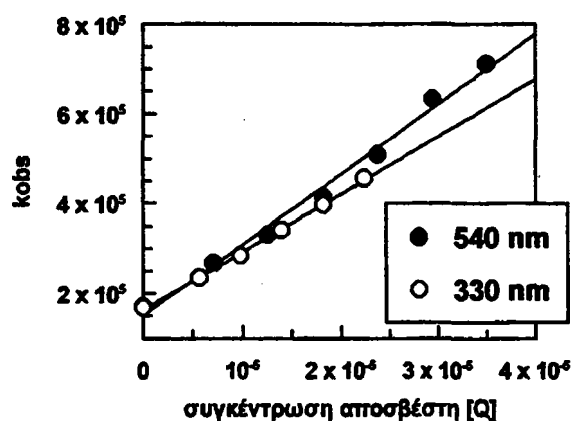
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 4,17 \times 10^5$	$k_q = 2,95 \times 10^9$ (R=0,995)	στα 330 nm
$k_0 = 6,30 \times 10^5$	$k_q = 3,25 \times 10^9$ (R=0,976)	στα 540 nm

6q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 4x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,16$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 40 mJ)

[Q] mol/l	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (540 nm)	$k_{obs} \text{ s}^{-1}$ (330 nm)
0	$1,72 \times 10^5$	$1,68 \times 10^5$
$5,60 \times 10^{-6}$		$2,35 \times 10^5$
$7,00 \times 10^{-6}$	$2,67 \times 10^5$	
$9,80 \times 10^{-6}$		$2,84 \times 10^5$
$1,26 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^5$	
$1,40 \times 10^{-5}$		$3,41 \times 10^5$
$1,82 \times 10^{-5}$	$4,14 \times 10^5$	$3,97 \times 10^5$
$2,24 \times 10^{-5}$		$4,56 \times 10^5$
$2,38 \times 10^{-5}$	$5,09 \times 10^5$	
$2,94 \times 10^{-5}$	$6,33 \times 10^5$	
$3,50 \times 10^{-5}$	$7,11 \times 10^5$	



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

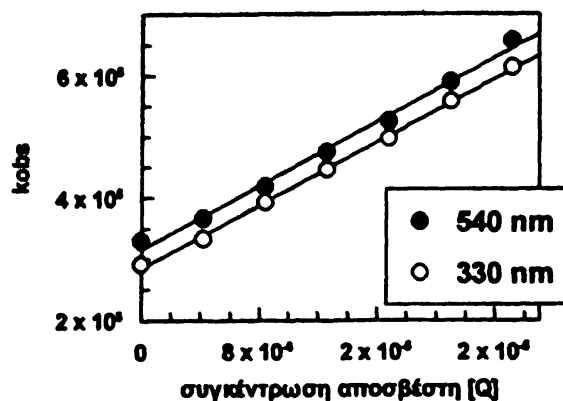
$k_0 = 1,64 \times 10^5$	$k_q = 1,29 \times 10^{10}$ (R=0,999)	στα 330 nm
$k_0 = 1,52 \times 10^5$	$k_q = 1,57 \times 10^{10}$ (R=0,995)	στα 540 nm

7q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 9x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,16$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:



(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς $\cong 40$ mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)	k_{obs} s ⁻¹ (330 nm)
0	$3,30 \times 10^5$	$2,92 \times 10^5$
$4,20 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^5$	$3,33 \times 10^5$
$8,40 \times 10^{-6}$	$4,18 \times 10^5$	$3,93 \times 10^5$
$1,26 \times 10^{-5}$	$4,75 \times 10^5$	$4,46 \times 10^5$
$1,68 \times 10^{-5}$	$5,25 \times 10^5$	$4,97 \times 10^5$
$2,10 \times 10^{-5}$	$5,89 \times 10^5$	$5,57 \times 10^5$
$2,52 \times 10^{-5}$	$6,57 \times 10^5$	$6,13 \times 10^5$



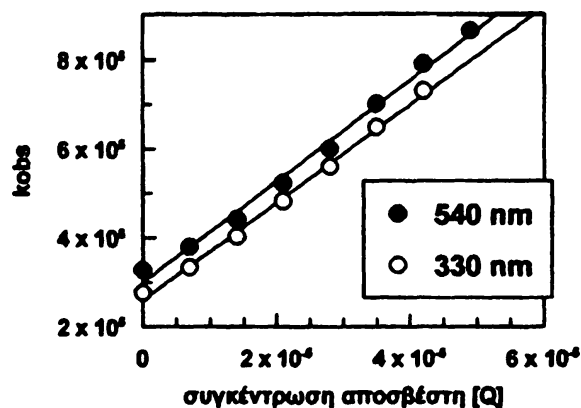
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 2,85 \times 10^5$	$k_q = 1,29 \times 10^{10}$ (R=0,999)	στα 330 nm
$k_0 = 3,15 \times 10^5$	$k_q = 1,31 \times 10^{10}$ (R=0,997)	στα 540 nm

8q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 3x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,16$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς $\cong 45$ mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)	k_{obs} s ⁻¹ (330 nm)
0	$3,27 \times 10^5$	$2,76 \times 10^5$
$7,00 \times 10^{-6}$	$3,80 \times 10^5$	$3,33 \times 10^5$
$1,40 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^5$	$4,03 \times 10^5$
$2,10 \times 10^{-5}$	$5,23 \times 10^5$	$4,82 \times 10^5$
$2,80 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^5$	$5,60 \times 10^5$
$3,50 \times 10^{-5}$	$7,01 \times 10^5$	$6,48 \times 10^5$
$4,20 \times 10^{-5}$	$7,90 \times 10^5$	$7,30 \times 10^5$
$4,90 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^5$	



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 2,60 \times 10^5$	$k_q = 1,10 \times 10^{10}$ (R=0,998)	στα 330 nm
$k_0 = 3,01 \times 10^5$	$k_q = 1,13 \times 10^{10}$ (R=0,997)	στα 540 nm

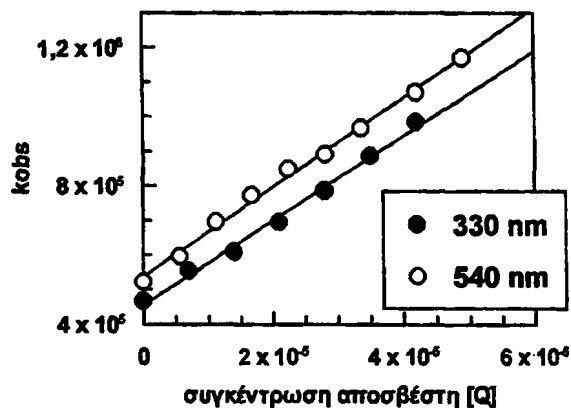
9q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 10x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,18$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για



διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς $\cong 45$ mJ)

[Q] mol/l	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$ (330 nm)	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$ (540 nm)
0	$4,67 \times 10^5$	$5,22 \times 10^5$
$5,60 \times 10^{-6}$		$5,96 \times 10^5$
$7,00 \times 10^{-6}$	$5,54 \times 10^5$	
$1,12 \times 10^{-5}$		$6,96 \times 10^5$
$1,40 \times 10^{-5}$	$6,09 \times 10^5$	
$1,68 \times 10^{-5}$		$7,73 \times 10^5$
$2,10 \times 10^{-5}$	$6,95 \times 10^5$	
$2,24 \times 10^{-5}$		$8,49 \times 10^5$
$2,80 \times 10^{-5}$	$7,85 \times 10^5$	
$3,36 \times 10^{-5}$		$9,67 \times 10^5$
$3,50 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^5$	
$4,20 \times 10^{-5}$	$9,86 \times 10^5$	$1,07 \times 10^6$
$4,90 \times 10^{-5}$		$1,17 \times 10^6$



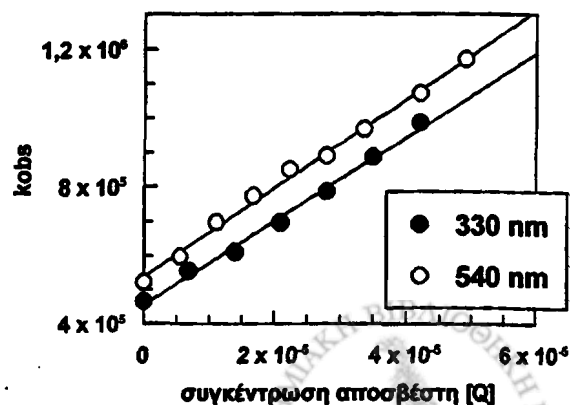
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 4,55 \times 10^5$	$k_q = 1,22 \times 10^{10}$ (R=0,997)	στα 330 nm
$k_0 = 5,37 \times 10^5$	$k_q = 1,30 \times 10^{10}$ (R=0,998)	στα 540 nm

10q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 5x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 1,17$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς $\cong 50$ mJ)

[Q] mol/l	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$ (330 nm)	$k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$ (540 nm)
0	$4,41 \times 10^5$	$5,45 \times 10^5$
$7,00 \times 10^{-6}$	$4,78 \times 10^5$	$5,98 \times 10^5$
$1,40 \times 10^{-5}$	$5,29 \times 10^5$	$6,43 \times 10^5$
$2,10 \times 10^{-5}$	$5,86 \times 10^5$	$7,00 \times 10^5$
$2,80 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^5$	$7,35 \times 10^5$
$3,50 \times 10^{-5}$	$7,45 \times 10^5$	$8,29 \times 10^5$
$4,20 \times 10^{-5}$	$8,12 \times 10^5$	$8,96 \times 10^5$
$4,90 \times 10^{-5}$		$1,02 \times 10^6$
$5,60 \times 10^{-5}$	$9,60 \times 10^5$	$1,06 \times 10^6$
$7,00 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^6$	



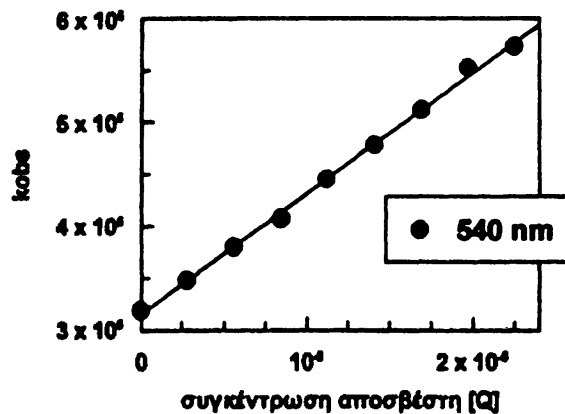
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$k_0 = 4,07 \times 10^5$	$k_q = 9,70 \times 10^9$ (R=0,997)	στα 330 nm
$k_0 = 5,17 \times 10^5$	$k_q = 9,40 \times 10^9$ (R=0,989)	στα 540 nm

11q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 7x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 1,10$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 35 mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)
0	$3,19 \times 10^5$
$2,81 \times 10^{-6}$	$3,48 \times 10^5$
$5,62 \times 10^{-6}$	$3,80 \times 10^5$
$8,43 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^5$
$1,12 \times 10^{-5}$	$4,45 \times 10^5$
$1,41 \times 10^{-5}$	$4,78 \times 10^5$
$1,69 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^5$
$1,97 \times 10^{-5}$	$5,53 \times 10^5$
$2,25 \times 10^{-5}$	$5,73 \times 10^5$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

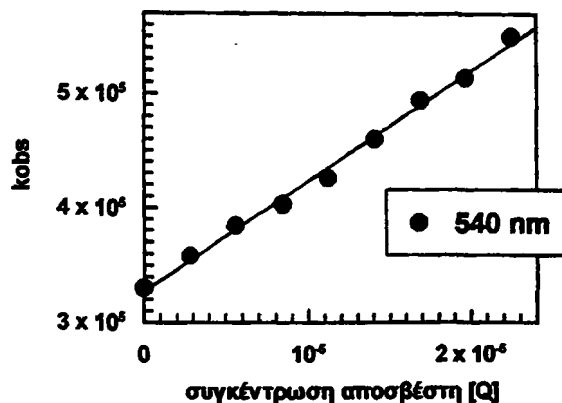
$k_0 = 3,15 \times 10^5$	$k_q = 1,17 \times 10^{10}$ (R=0,999)	στα 540 nm
--------------------------	---------------------------------------	------------

12q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 8x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 1,10$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:



(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 35 mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)
0	$3,30 \times 10^5$
$2,81 \times 10^{-6}$	$3,58 \times 10^5$
$5,62 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^5$
$8,43 \times 10^{-6}$	$4,03 \times 10^5$
$1,12 \times 10^{-5}$	$4,26 \times 10^5$
$1,41 \times 10^{-5}$	$4,60 \times 10^5$
$1,69 \times 10^{-5}$	$4,94 \times 10^5$
$1,97 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^5$
$2,25 \times 10^{-5}$	$5,50 \times 10^5$



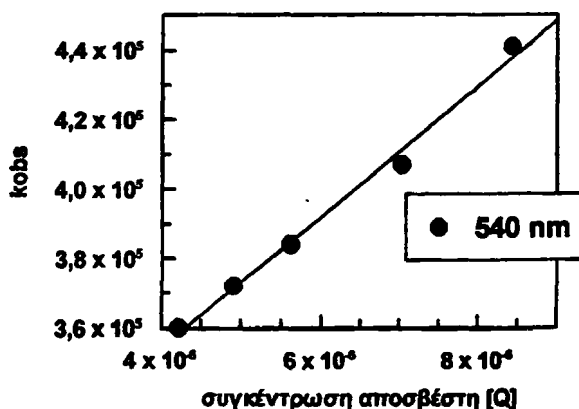
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 3,27 \times 10^5 \quad k_q = 9,64 \times 10^9 \text{ (R=0,997)} \quad \text{στα 540 nm}$$

13q Σε ένα διάλυμα της ένωσης 6x σε MeCN κάτω από ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248}=1,06$ /cm προστέθηκε διάλυμα φερροκενίου. Υπολογίστηκε η k_{obs} για διάφορες συγκεντρώσεις φερροκενίου. Οι τιμές που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα και την παράσταση που ακολουθεί:

(laser 248 nm, παλμός 20 ns, ισχύς ≈ 35 mJ)

[Q] mol/l	k_{obs} s ⁻¹ (540 nm)
$4,22 \times 10^{-6}$	$3,60 \times 10^5$
$4,92 \times 10^{-6}$	$3,72 \times 10^5$
$5,62 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^5$
$7,03 \times 10^{-6}$	$4,07 \times 10^5$
$8,43 \times 10^{-6}$	$4,41 \times 10^5$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται:

$$k_0 = 2,79 \times 10^5 \quad k_q = 1,88 \times 10^{10} \text{ (R=0,997)} \quad \text{στα 540 nm}$$



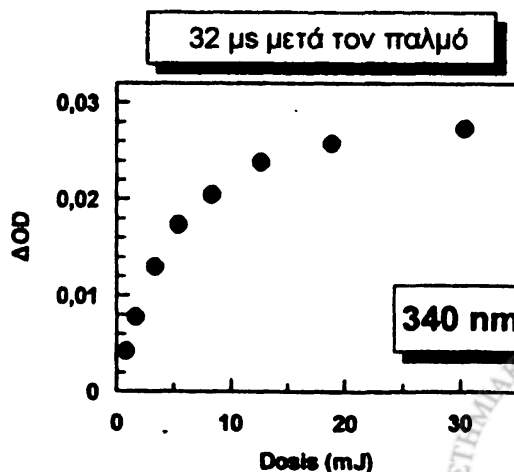
4.3.6 Πειράματα φωτονικότητας.

Σε μία φωτοχημική αντίδραση το φως είναι ένα αντιδραστήριο. Με αυτή την έννοια αποκτά ενδιαφέρον ο προσδιορισμός της «αναλογίας» με την οποία συμμετέχει στην αντίδραση. Η στοιχειομετρία του μπορεί να υπολογιστεί με την προσαρμογή της κλασσικής μεθοδολογίας, όπου τη θέση της μεταβολής της συγκέντρωσης του χημικού αντιδραστηρίου μπορεί να πάρει η μεταβολή της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας, I . Αν η γραφική παράσταση της ΔOD (μεταβολής της οπτικής πυκνότητας) των προϊόντων, καθώς αλλάζει η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας είναι ευθεία τότε συμπεραίνουμε πως ένα φωτόνιο συμμετέχει στη στοιχειώδη φωτοχημική αντίδραση ($\Delta OD = \alpha \cdot I$). Ανάλογα, όταν δύο φωτόνια συμμετέχουν στη στοιχειώδη φωτοχημική αντίδραση, θα προκύπτει ευθεία από την παράσταση της ΔOD έναντι του τετραγώνου της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας ($\Delta OD = \beta \cdot I^2$). Ας σημειωθεί εδώ πως σε ένα πείραμα φωτοχημείας είναι πιθανή η ταυτόχρονη παρουσία ανταγωνιστικών αντιδράσεων, καθεμιά με διαφορετική «στοιχειομετρία» (που για τη φωτοχημεία ονομάζεται φωτονικότητα). Τότε η σχέση μεταξύ έντασης της ακτινοβολίας και απορρόφησης των προϊόντων παίρνει μια πιο γενική μορφή που αποδίδει την ταυτόχρονη παρουσία μονοφωτονικών και διφωτονικών φαινομένων:

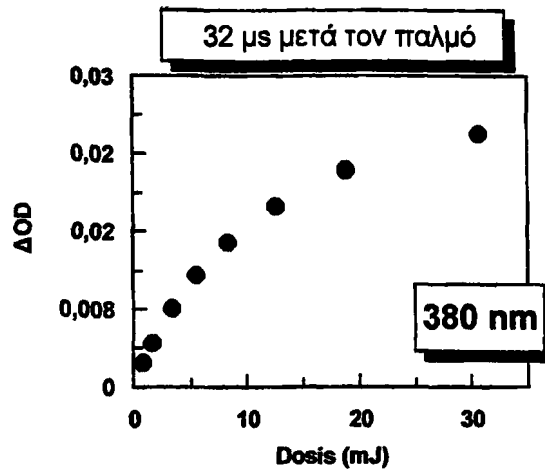
$$(\Delta OD = \alpha \cdot I + \beta \cdot I^2)$$

Ίπρη Διάλυμα της 4x σε MeCN με $OD_{248} = 0,86$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD = f(\text{Dosis})$

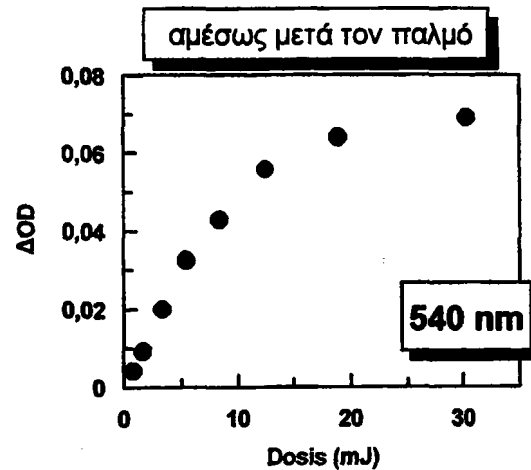
Dosis (mJ)	ΔOD (340 nm)
30,4	$2,73 \times 10^{-2}$
18,9	$2,58 \times 10^{-2}$
12,7	$2,38 \times 10^{-2}$
8,37	$2,05 \times 10^{-2}$
5,46	$1,73 \times 10^{-2}$
3,34	$1,30 \times 10^{-2}$
1,68	$7,73 \times 10^{-3}$
0,835	$4,18 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
30,8	$2,60 \times 10^{-2}$
18,9	$2,23 \times 10^{-2}$
12,7	$1,86 \times 10^{-2}$
8,32	$1,49 \times 10^{-2}$
5,52	$1,15 \times 10^{-2}$
3,35	$8,04 \times 10^{-3}$
1,66	$4,48 \times 10^{-3}$
0,841	$2,43 \times 10^{-3}$

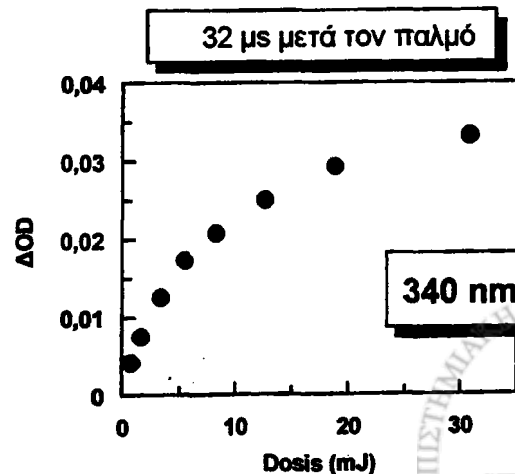


Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
30,3	$6,90 \times 10^{-2}$
18,9	$6,40 \times 10^{-2}$
12,5	$5,58 \times 10^{-2}$
8,34	$4,28 \times 10^{-2}$
5,45	$3,23 \times 10^{-2}$
3,33	$1,99 \times 10^{-2}$
1,67	$9,16 \times 10^{-3}$
0,831	$4,18 \times 10^{-3}$

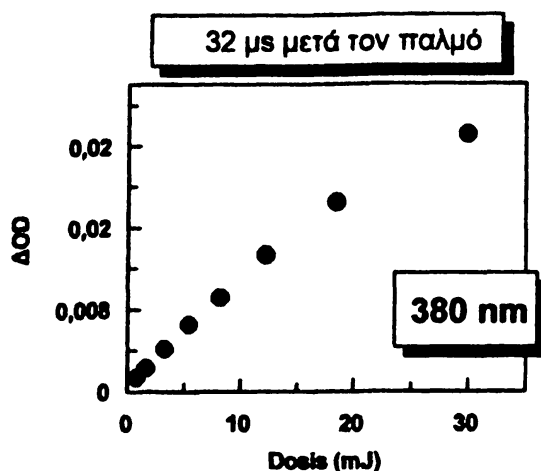


2^οη Διάλυμα της 9^α σε MeCN με $OD_{248}=0,86$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD=f(\text{Dosis})$

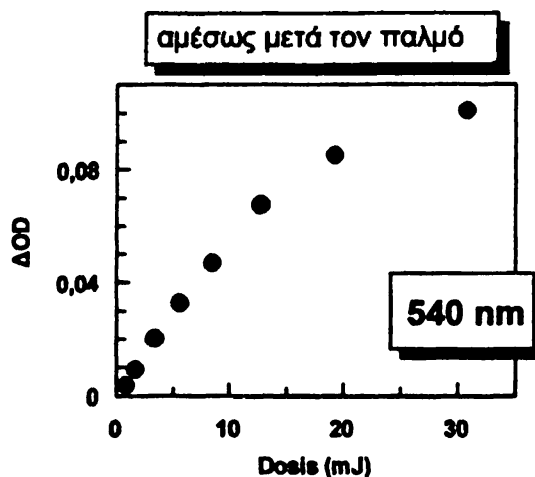
Dosis (mJ)	ΔOD (340 nm)
30,8	$3,32 \times 10^{-2}$
18,8	$2,93 \times 10^{-2}$
12,6	$2,50 \times 10^{-2}$
8,27	$2,08 \times 10^{-2}$
5,45	$1,73 \times 10^{-2}$
3,35	$1,25 \times 10^{-2}$
1,69	$7,46 \times 10^{-3}$
0,832	$4,10 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
30,0	$2,50 \times 10^{-2}$
18,5	$1,84 \times 10^{-2}$
12,3	$1,33 \times 10^{-2}$
8,22	$9,11 \times 10^{-3}$
5,44	$6,46 \times 10^{-3}$
3,28	$4,14 \times 10^{-3}$
1,65	$2,26 \times 10^{-3}$
0,816	$1,35 \times 10^{-3}$

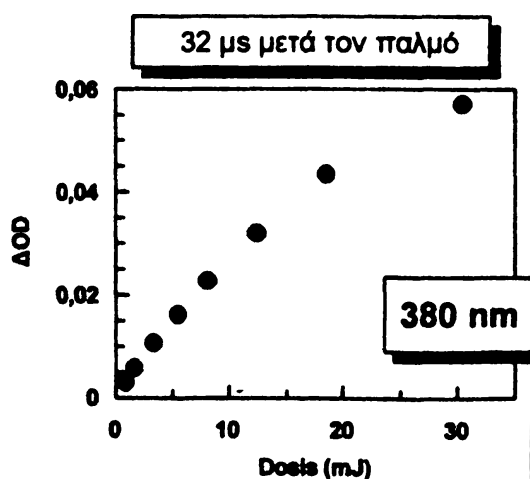


Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
30,8	$1,01 \times 10^{-1}$
19,3	$8,51 \times 10^{-2}$
12,8	$6,75 \times 10^{-2}$
8,52	$4,68 \times 10^{-2}$
5,61	$3,27 \times 10^{-2}$
3,38	$2,01 \times 10^{-2}$
1,69	$9,27 \times 10^{-3}$
0,845	$3,70 \times 10^{-3}$

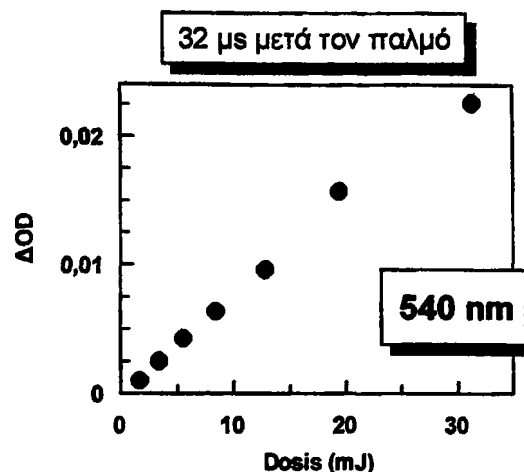


3^{ρη} Διάλυμα της 2^{ης} σε MeCN με $OD_{248}=0,86$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD=f(Dosis)$

Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
30,4	$5,70 \times 10^{-2}$
18,6	$4,34 \times 10^{-2}$
12,5	$3,20 \times 10^{-2}$
8,15	$2,27 \times 10^{-2}$
5,50	$1,62 \times 10^{-2}$
3,34	$1,06 \times 10^{-2}$
1,63	$5,75 \times 10^{-3}$
0,824	$2,95 \times 10^{-3}$

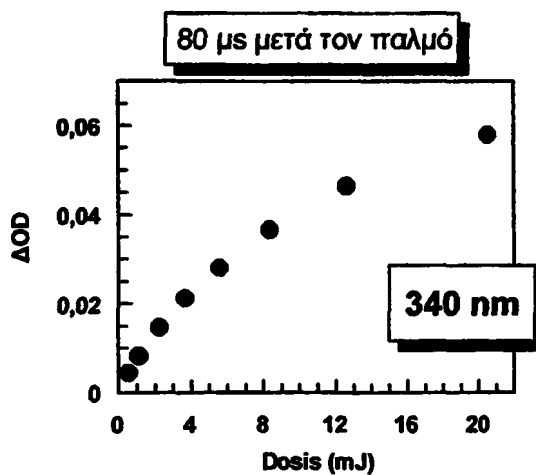


Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
31,3	$2,26 \times 10^{-2}$
19,5	$1,57 \times 10^{-2}$
12,8	$9,62 \times 10^{-3}$
8,47	$6,35 \times 10^{-3}$
5,59	$4,24 \times 10^{-3}$
3,43	$2,48 \times 10^{-3}$
1,69	$9,80 \times 10^{-4}$

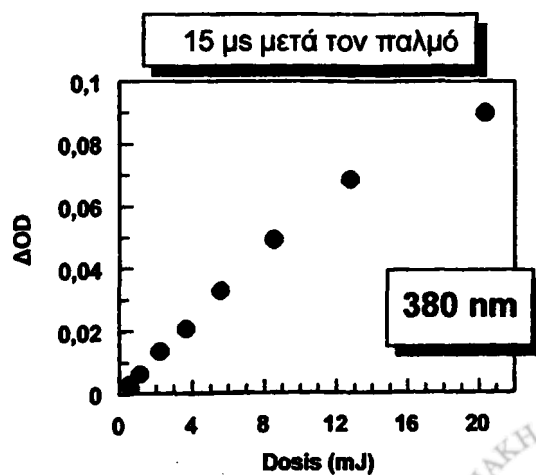


4^η Διάλυμα της 6^α σε MeCN με $OD_{248}=0,99$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD=f(\text{Dosis})$

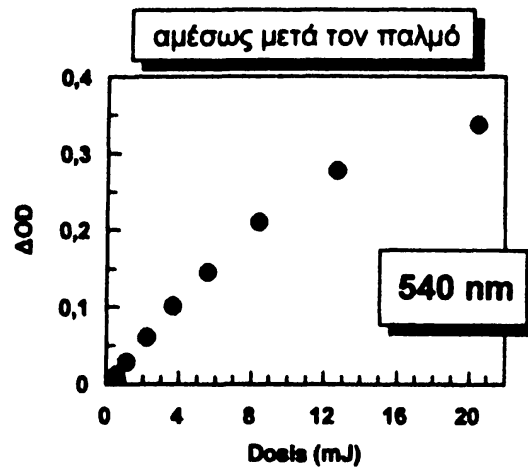
Dosis (mJ)	ΔOD (340 nm)
20,5	$5,79 \times 10^{-2}$
12,6	$4,64 \times 10^{-2}$
8,35	$3,66 \times 10^{-2}$
5,58	$2,80 \times 10^{-2}$
3,65	$2,12 \times 10^{-2}$
2,26	$1,47 \times 10^{-2}$
1,11	$8,16 \times 10^{-3}$
0,550	$4,37 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
20,3	$8,98 \times 10^{-2}$
12,8	$6,84 \times 10^{-2}$
8,53	$4,91 \times 10^{-2}$
5,61	$3,27 \times 10^{-2}$
3,69	$2,07 \times 10^{-2}$
2,25	$1,34 \times 10^{-2}$
1,12	$6,16 \times 10^{-3}$
0,547	$2,81 \times 10^{-3}$

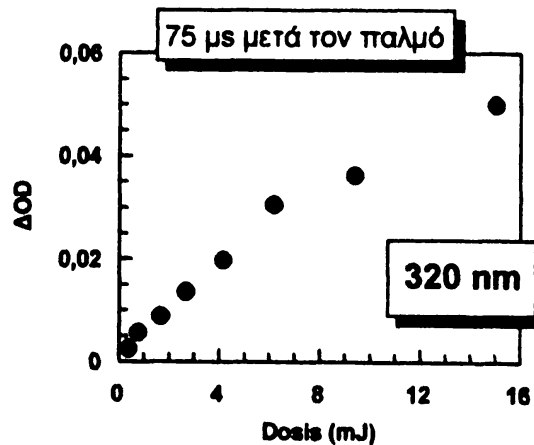


Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
20,5	$3,36 \times 10^{-1}$
12,7	$2,77 \times 10^{-1}$
8,42	$2,10 \times 10^{-1}$
5,58	$1,44 \times 10^{-1}$
3,65	$1,01 \times 10^{-1}$
2,23	$6,06 \times 10^{-2}$
1,12	$2,79 \times 10^{-2}$
0,560	$1,19 \times 10^{-2}$

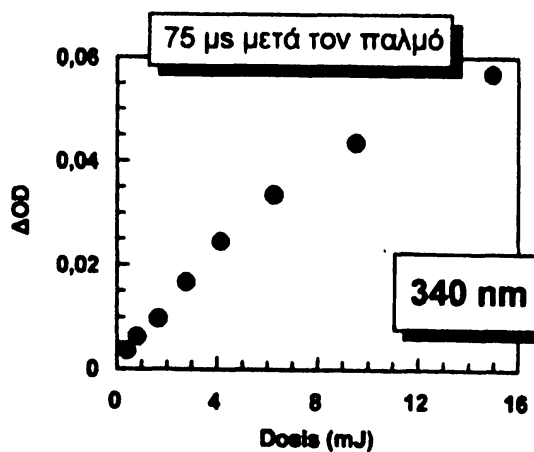


5ηη Διάλυμα της 7η σε MeCN με $OD_{248}=1,20$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD=f(Dosis)$

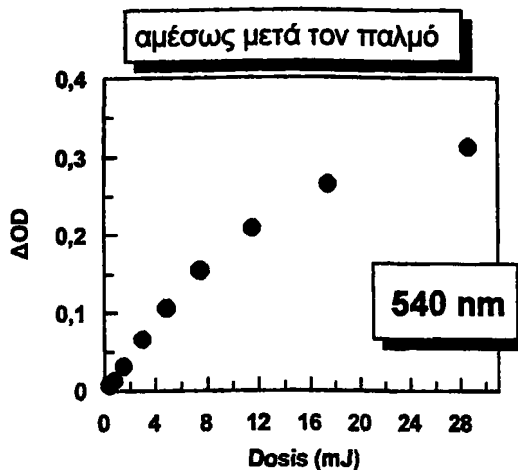
Dosis (mJ)	ΔOD (320 nm)
15,0	$4,99 \times 10^{-2}$
9,41	$3,62 \times 10^{-2}$
6,20	$3,05 \times 10^{-2}$
4,17	$1,97 \times 10^{-2}$
2,68	$1,36 \times 10^{-2}$
1,67	$8,88 \times 10^{-3}$
0,803	$5,69 \times 10^{-3}$
0,412	$2,52 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (340 nm)
15,0	$5,68 \times 10^{-2}$
9,53	$4,35 \times 10^{-2}$
6,29	$3,34 \times 10^{-2}$
4,18	$2,44 \times 10^{-2}$
2,79	$1,66 \times 10^{-2}$
1,68	$9,70 \times 10^{-3}$
0,832	$6,23 \times 10^{-3}$
0,425	$3,44 \times 10^{-3}$

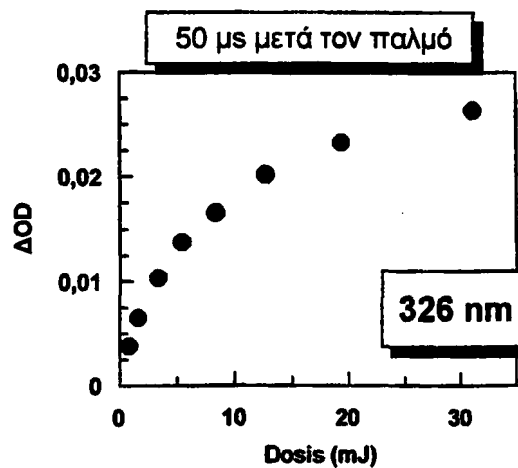


Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
28,7	$3,13 \times 10^{-1}$
17,5	$2,65 \times 10^{-1}$
11,5	$2,08 \times 10^{-1}$
7,48	$1,54 \times 10^{-1}$
4,87	$1,06 \times 10^{-1}$
2,97	$6,53 \times 10^{-2}$
1,51	$3,09 \times 10^{-2}$
0,759	$1,23 \times 10^{-2}$
0,414	$6,43 \times 10^{-3}$

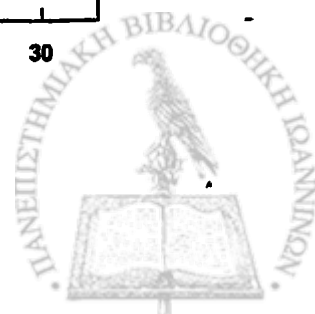
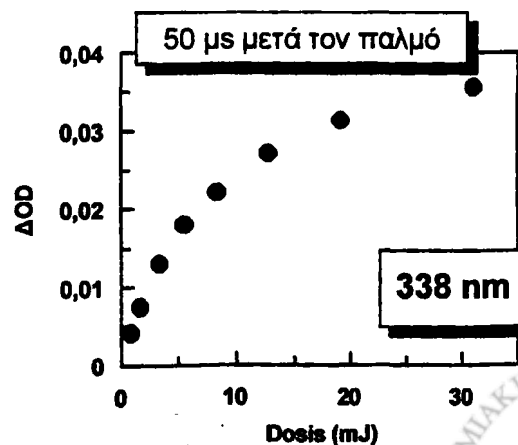


6ρη Διάλυμα της 8x σε MeCN με $OD_{248}=0,97$ ακτινοβολείται σε ατμόσφαιρα αργού με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Γίνεται η παράσταση της $\Delta OD=f(\text{Dosis})$

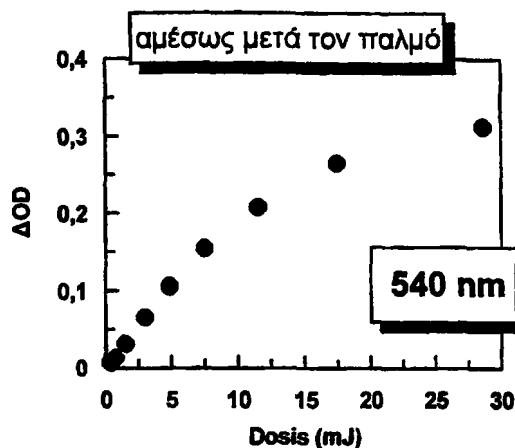
Dosis (mJ)	ΔOD (326 nm)
31,1	$2,63 \times 10^{-2}$
19,4	$2,32 \times 10^{-2}$
12,7	$2,01 \times 10^{-2}$
8,37	$1,66 \times 10^{-2}$
5,49	$1,38 \times 10^{-2}$
3,39	$1,03 \times 10^{-2}$
1,67	$6,51 \times 10^{-3}$
0,844	$3,80 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (338 nm)
31,0	$3,56 \times 10^{-2}$
19,2	$3,13 \times 10^{-2}$
12,8	$2,71 \times 10^{-2}$
8,35	$2,21 \times 10^{-2}$
5,54	$1,80 \times 10^{-2}$
3,37	$1,30 \times 10^{-2}$
1,70	$7,47 \times 10^{-3}$
0,832	$4,13 \times 10^{-3}$



Dosis (mJ)	ΔOD (540 nm)
28,7	$3,13 \times 10^{-1}$
17,5	$2,65 \times 10^{-1}$
11,5	$2,08 \times 10^{-1}$
7,48	$1,54 \times 10^{-1}$
4,87	$1,06 \times 10^{-1}$
2,97	$6,53 \times 10^{-2}$
1,51	$3,09 \times 10^{-2}$
0,759	$1,23 \times 10^{-2}$
0,414	$6,43 \times 10^{-3}$



4.3.7 Πειράματα φωσφορισμού.

Φωσφορισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Μέτρηση του χρόνου ζωής της τριπλής μέσω φωσφορισμού

Ο χρόνος ζωής της τριπλής κατάστασης μιας ένωσης μπορεί να μετρηθεί με την καταγραφή της μεταβολής του φωσφορισμού της ένωσης. Μετά τη διέγερση με ένα παλμό φωτός τα μόρια επανέρχονται στη βασική κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία. Η ένταση I της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σχετίζεται με το χρόνο εκθετικά και περιγράφεται από την εξίσωση:

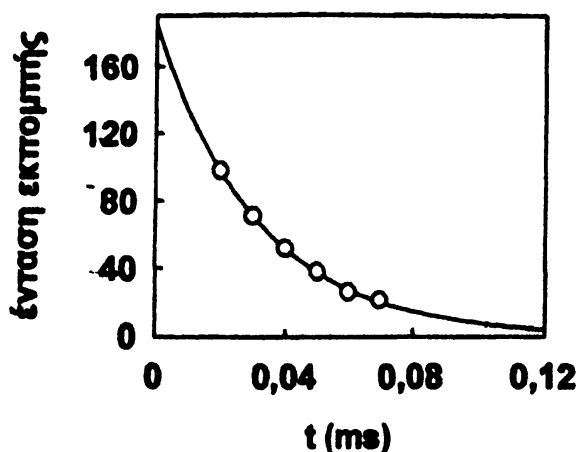
$$I = I_0 \cdot \exp(-k_p \cdot t)$$

όπου I_0 είναι η αρχική τιμή της έντασης και k_p η σταθερά ταχύτητας για τη μείωση του φωσφορισμού.

Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε διαλύτη MeCN υπό αργό και η διέγερση σε μήκος κύματος 290 nm. Τα διαλύματα είχαν $OD_{300} 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Η ένταση I αποδίδεται σε αυθαίρετες μονάδες.



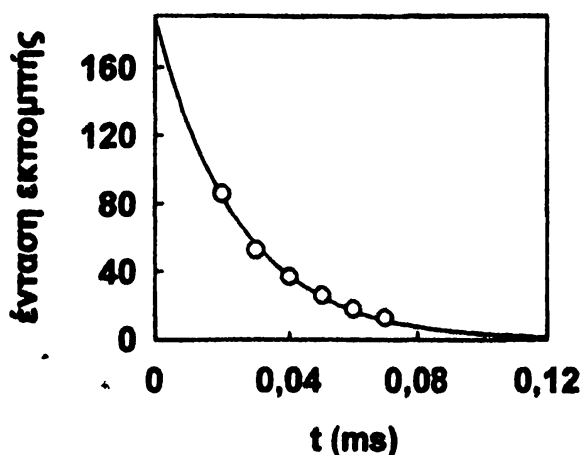
1β Φωσφορισμός της ένωσης 10x. Καταγραφή της έντασής του στα 455 nm για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό:



χρόνος (ms)	I
0,02	98
0,03	71
0,04	52
0,05	38
0,06	26
0,07	21,5

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η σταθερά $k_p = 3,1 \times 10^4$ που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής της τριπλής $\tau = 32 \mu\text{s}$.

2β Φωσφορισμός της ένωσης 3x. Καταγραφή της έντασής του στα 455 nm για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό:

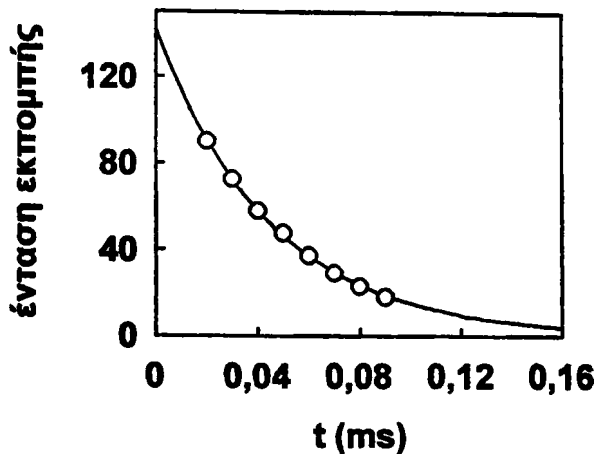


χρόνος (ms)	I
0,02	86
0,03	53
0,04	37,5
0,05	26
0,06	18,5
0,07	13

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η σταθερά $k_p = 3,7 \times 10^4$ που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής της τριπλής $\tau = 27 \mu\text{s}$.

3β Φωσφορισμός της ένωσης 9x. Καταγραφή της έντασής του στα 455 nm για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό:

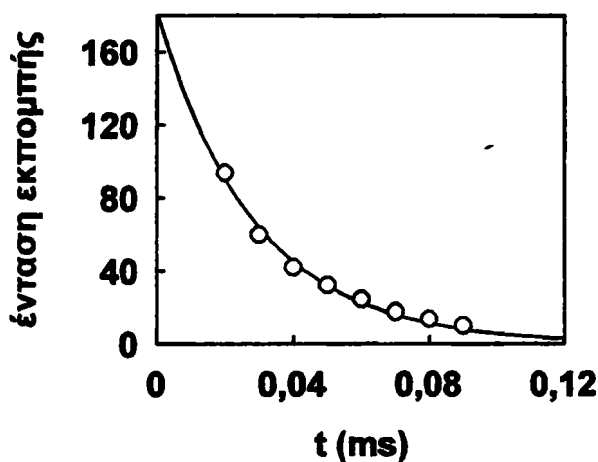




χρόνος (ms)	I
0,02	90
0,03	72,5
0,04	58
0,05	47,5
0,06	37
0,07	29
0,08	23
0,09	18

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η σταθερά $k_p = 2,3 \times 10^4$ που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής της τριπλής $\tau = 43 \mu\text{s}$.

4fs Φωσφορισμός της ένωσης **4x**. Καταγραφή της έντασής του στα 455 nm για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό:

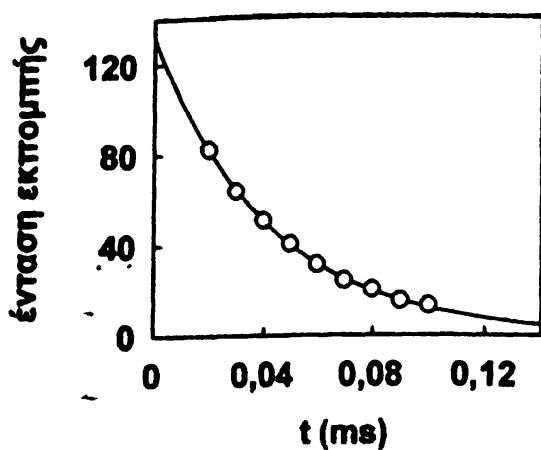


χρόνος (ms)	I
0,02	94
0,03	60
0,04	42
0,05	32
0,06	24,5
0,07	17,5
0,08	13,5
0,09	10

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η σταθερά $k_p = 3,0 \times 10^4$ που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής της τριπλής $\tau = 33 \mu\text{s}$.

5fs Φωσφορισμός της ένωσης **5x**. Καταγραφή της έντασής του στα 455 nm για διάφορους χρόνους μετά τον παλμό:





χρόνος (ms)	I
0,02	82
0,03	63,5
0,04	50,5
0,05	40
0,06	31,5
0,07	24,5
0,08	20
0,09	15
0,10	13

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η σταθερά $k_p = 2,3 \times 10^4$ που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής της τριπλής $\tau = 43 \mu\text{s}$.

4.3.8 Φωσφορισμός σε χαμηλή θερμοκρασία.

6fs Διάλυμα της ένωσης **4x** σε EtOH με $OD_{276} = 0,094 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα Ar ψύχεται σε θερμοκρασία 77 K. Στη συνέχεια καταγράφεται η ένταση της εκπομπής ακτινοβολίας στα 482 nm καθώς το διάλυμα διεγείρεται με φως το μήκος κύματος του οποίου μεταβάλλεται στην περιοχή του φάσματος από 260 nm ως 500 nm.

7fs Διάλυμα της ένωσης **4x** σε EtOH με $OD_{276} = 0,094 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα Ar ψύχεται σε θερμοκρασία 77 K. Στη συνέχεια καταγράφεται το φάσμα εκπομπής στην περιοχή 300 nm ως 700 nm, το οποίο προκύπτει από τη διέγερση στα 276 nm.

4.3.9 Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ριζών με παλμική ραδιόλυση.

Τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια της παλμικής ραδιόλυσης δημιουργούν τη δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και τη μια δεύτερη ρίζα από τα αντίστοιχα βρωμίδια. Αν δεχτούμε πως η ραδιολυτική απόδοση G, δηλαδή ο αριθμός μορίων που προκύπτουν, ανά 100 eV προσπίπτουσας ενέργειας είναι ο αυτός για τα δύο βρωμίδια τότε ο νόμος των Lambert-Beer μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον



υπολογισμό του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας της άγνωστης ρίζας. Αυτό γίνεται με βάση τη σύγκρισή του με το γνωστό συντελεστή $\epsilon_{332}=43850 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ της διφαινυλομεθυλικής ρίζας. Ο νόμος ($\Delta\text{OD} = \epsilon \cdot c$) εφαρμόζεται και στις δύο ρίζες και στη συνέχεια με διαίρεση κατά μέλη απαλείφεται η κοινή συγκέντρωση c .

1εx Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ του Δις(βενζοϋλο)-διφαινυλοβρωμομεθανίου καθώς και του διφαινυλοβρωμομεθανίου σε THF σε ατμόσφαιρα αργού. Τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν με τη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυντή Van de Graaff. Μετρήθηκαν:

$$\Delta\text{OD}_{388(\text{BP}2\text{CH}_2)} = 0,00244$$

$$\Delta\text{OD}_{332(\text{P}h_2\text{CH}_2)} = 0,00178$$

Υπολογίζεται πως για την δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα ισχύει:

$$\epsilon_{388} = \epsilon_{332} \cdot \Delta\text{OD}_{388(\text{BP}2\text{CH}_2)} / \Delta\text{OD}_{332(\text{P}h_2\text{CH}_2)} \Rightarrow \epsilon_{388} = 43850 \cdot (0,00244 / 0,00178) \Rightarrow$$

$$\epsilon_{388} = 60110 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

2εx Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ της 4-(α-βρώμοφαινυλομεθυλο)βενζοφαινόνης καθώς και του διφαινυλοβρωμομεθανίου σε THF σε ατμόσφαιρα αργού. Τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν με τη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυντή Van de Graaff. Μετρήθηκαν:

$$\Delta\text{OD}_{356(\text{B}P\text{C}P\text{h}_2\text{H})} = 0,00244$$

$$\Delta\text{OD}_{332(\text{P}h_2\text{CH}_2)} = 0,00178$$

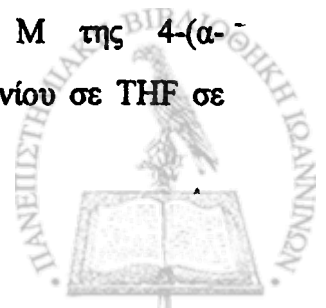
Υπολογίζεται πως για την (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα ισχύει:

$$\epsilon_{356} = \epsilon_{332} \cdot \Delta\text{OD}_{356(\text{B}P\text{P}h_2\text{CH}_2)} / \Delta\text{OD}_{332(\text{P}h_2\text{CH}_2)} \Rightarrow \epsilon_{356} = 43850 \cdot (0,00244 / 0,00188)$$

\Rightarrow

$$\epsilon_{356} = 56750 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

3εx Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ της 4-(α-βρώμομεθυλο)βενζοφαινόνης καθώς και του διφαινυλοβρωμομεθανίου σε THF σε



ατμόσφαιρα αργού. Τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν με τη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχυντή Van de Graaff. Μετρήθηκαν:

$$\Delta OD_{324(BPCH_2\bullet)} = 0,00244$$

$$\Delta OD_{332(PH_2CH_2\bullet)} = 0,00178$$

Υπολογίζεται πως για την (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα ισχύει:

$$\epsilon_{324} = \epsilon_{332} \cdot \Delta OD_{324(BPCH_2\bullet)} / \Delta OD_{332(PH_2CH_2\bullet)} \Rightarrow \epsilon_{324} = 43850 \cdot (0,00244 / 0,00188) \Rightarrow$$

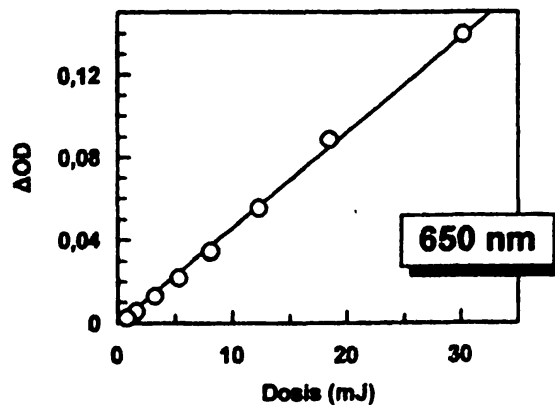
$$\epsilon_{324} = 20450 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

4.3.10 Πειράματα υπολογισμού φωτονιακής απόδοσης.

Η φωτονιακή απόδοση μιας σειράς ενώσεων υπολογίστηκε με τη μεθοδολογία που αναλύθηκε στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής. Σαν πρότυπο ακτινόμετρο χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα KI του οποίου ο φωτοϊονισμός είναι γνωστός από τη βιβλιογραφία^{24β,7} με τιμές $\Phi_e = 0,29$ και $\epsilon_e = 1,64 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ στα 650 nm.

1gγ Υδατικό διάλυμα KI με $OD_{248} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 650 nm του εφυδατωμένου ηλεκτρονίου σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD (650 nm)
30,2	$1,39 \times 10^{-1}$
18,5	$8,83 \times 10^{-2}$
12,3	$5,51 \times 10^{-2}$
8,13	$3,43 \times 10^{-2}$
5,37	$2,17 \times 10^{-2}$
3,28	$1,29 \times 10^{-2}$
1,62	$5,53 \times 10^{-3}$
0,811	$2,31 \times 10^{-3}$

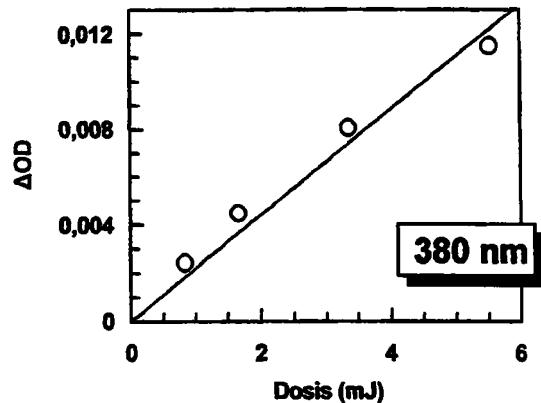


Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_e = 4,598 \times 10^{-3}$ ($R=0,999$).



Διάλυμα της 4x σε MeCN με $OD_{248} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ κάτω από ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
5,52	$1,15 \times 10^{-2}$
3,35	$8,04 \times 10^{-3}$
1,66	$4,48 \times 10^{-3}$
0,841	$2,43 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 2,477 \times 10^{-3}$ ($R=0,980$).

Η φωτονιακή απόδοση της ομόλυσης της 4x θα είναι:

$$\Phi = \Phi_e \frac{m_x \epsilon_e}{m_e \epsilon_x} = 0,29 \frac{0,0024756 \cdot 1,64 \times 10^4}{0,0045984 \cdot 60110} = 0,0426$$

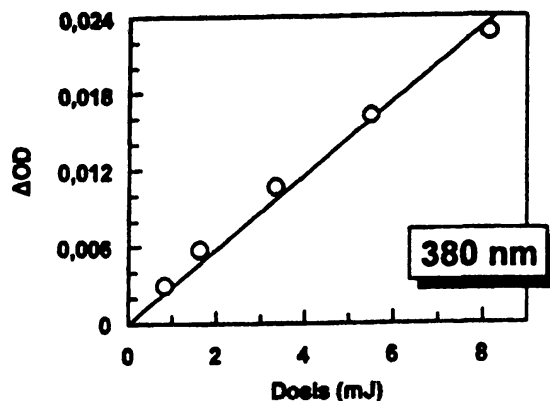
κάθε μόριο της μητρικής ένωσης δίνει δύο ρίζες επομένως η πραγματική απόδοση είναι η μισή:

$$\Phi = 2,1 \%$$

2gy Διάλυμα της 2x σε MeCN με $OD_{248} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ κάτω από ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:



Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
8,15	$2,27 \times 10^{-2}$
5,50	$1,62 \times 10^{-2}$
3,34	$1,06 \times 10^{-2}$
1,63	$5,75 \times 10^{-3}$
0,824	$2,95 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 2,8904 \times 10^{-3}$ ($R=0,994$).

Χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς ΚΙ που καταγράφηκε παραπάνω υπολογίζεται η φωτονιακή απόδοση παραγωγής της ρίζας:

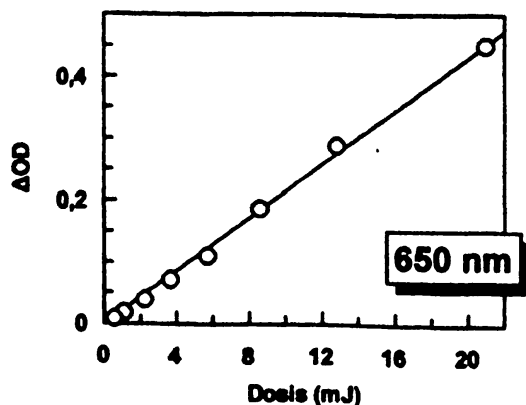
$$\Phi = \Phi_e \frac{m_x \epsilon_e}{m_e \epsilon_x} = 0,29 \frac{0,0028904 \cdot 1,64 \times 10^4}{0,0045984 \cdot 60110} = 0,0497$$

Η απόδοση της φωτόλυσης θα είναι:

$$\Phi = 5,0 \%$$

3ηγ Υδατικό διάλυμα ΚΙ με $OD_{248} = 0,99 \text{ cm}^{-1}$ κάτω από ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 650 nm του εφυδατωμένου ηλεκτρονίου σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

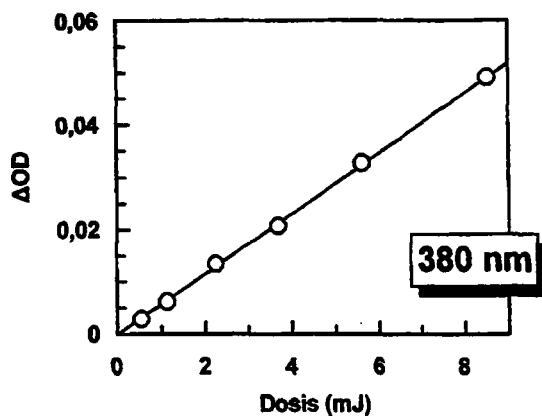
Dosis (mJ)	ΔOD (650 nm)
21,0	$4,50 \times 10^{-1}$
12,8	$2,89 \times 10^{-1}$
8,61	$1,87 \times 10^{-1}$
5,73	$1,11 \times 10^{-1}$
3,70	$7,14 \times 10^{-2}$
2,28	$3,86 \times 10^{-2}$
1,12	$1,80 \times 10^{-2}$
0,560	$7,88 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_e = 2,1545 \times 10^{-2}$ ($R=0,998$).

Διάλυμα της 6x σε MeCN με $OD_{248} = 0,99 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 380 nm της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD (380 nm)
8,53	$4,91 \times 10^{-2}$
5,61	$3,27 \times 10^{-2}$
3,69	$2,07 \times 10^{-2}$
2,25	$1,34 \times 10^{-2}$
1,12	$6,16 \times 10^{-3}$
0,547	$2,81 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 5,7599 \times 10^{-3}$ ($R=0,999$).

Η φωτονιακή απόδοση της ομόλυσης της 6x θα είναι:

$$\Phi = \Phi_e \frac{m_x \epsilon_e}{m_e \epsilon_x} = 0,29 \frac{0,0057599 \cdot 1,64 \times 10^4}{0,0021545 \cdot 60110} = 0,0211$$

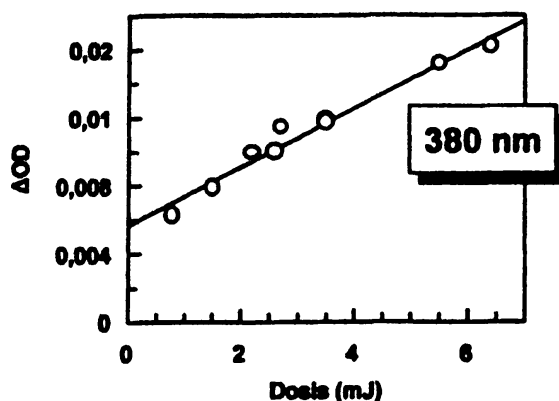
Η επί τις εκατό παραγωγή της ρίζας υπολογίζεται σε:

$$\Phi = 2,1 \%$$

4aq Διάλυμα της 3x σε MeCN με $OD_{266} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 390 nm της (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:



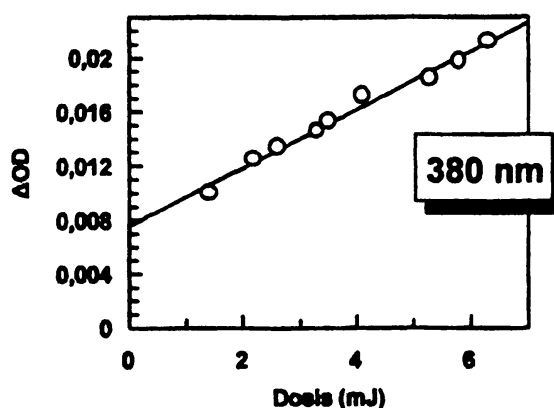
Dosis (mJ)	ΔOD (390 nm)
6,4	$1,62 \times 10^{-2}$
5,5	$1,51 \times 10^{-2}$
3,5	$1,19 \times 10^{-2}$
3,5	$1,17 \times 10^{-2}$
2,7	$1,14 \times 10^{-2}$
2,6	$1,00 \times 10^{-2}$
2,2	$9,94 \times 10^{-3}$
1,5	$7,9 \times 10^{-3}$
0,8	$6,26 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 1,72 \times 10^{-3}$ ($R=0,984$).

Διάλυμα της 5x σε MeCN με $OD_{266} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 390 nm της (p-βενζοϋλο)-δифαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD (390 nm)
6,3	$2,12 \times 10^{-2}$
5,8	$1,97 \times 10^{-2}$
5,3	$1,85 \times 10^{-2}$
4,1	$1,71 \times 10^{-2}$
3,5	$1,53 \times 10^{-2}$
3,3	$1,46 \times 10^{-2}$
2,6	$1,34 \times 10^{-2}$
2,2	$1,25 \times 10^{-2}$
1,4	$9,95 \times 10^{-3}$



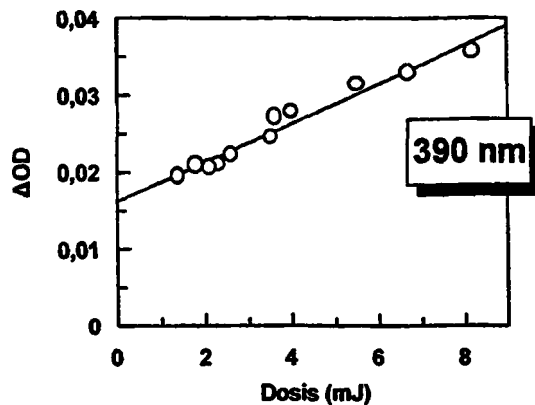
Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 2,15 \times 10^{-3}$ ($R=0,993$).

Διάλυμα της 6x σε MeCN με $OD_{266} = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 266 nm πλάτους 2 ns. Καταγράφηκε η απορρόφηση στα 390



nm της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας σε συνάρτηση με τη μεταβολή της ισχύος του laser:

Dosis (mJ)	ΔOD (390 nm)
8,2	$3,57 \times 10^{-2}$
6,7	$3,30 \times 10^{-2}$
5,5	$3,15 \times 10^{-2}$
4,0	$2,79 \times 10^{-2}$
3,6	$2,72 \times 10^{-2}$
3,5	$2,45 \times 10^{-2}$
2,6	$2,22 \times 10^{-2}$
2,3	$2,10 \times 10^{-3}$
2,1	$2,06 \times 10^{-3}$
1,8	$2,09 \times 10^{-3}$
1,4	$1,95 \times 10^{-3}$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η κλίση $m_x = 2,54 \times 10^{-3}$ ($R=0,981$).

Γνωρίζοντας την φωτονιακή απόδοση ομόλυσης της $6x$ από το πείραμα $3\alpha\gamma$ (2,1 %) μπορούν να υπολογιστούν αντίστοιχες τιμές και για τις $3x$ και $5x$. Η (p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα έχει $\epsilon_{356} = 56750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ και $\epsilon_{380} = 34350 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Από τις κλίσεις που υπολογίστηκαν πιο πάνω προκύπτει για την $3x$:

$$\Phi = \Phi_{6x} \frac{m_{3x} \epsilon_{BP2CH}}{m_{6x} \epsilon_{BPCPHH}} = 0,021 \frac{0,00172 \cdot 60110}{0,00254 \cdot 34350} = 0,025$$

Η επί τις εκατό παραγωγή της ρίζας υπολογίζεται σε:

$$\Phi = 2,5 \%$$

$$\Phi = \Phi_{6x} \frac{m_{5x} \epsilon_{BP2CH}}{m_{6x} \epsilon_{BPCPHH}} = 0,021 \frac{0,00215 \cdot 60110}{0,00254 \cdot 34350} = 0,031$$

Αντίστοιχα για την $5x$:



Η επί τις εκατό παραγωγή της ρίζας υπολογίζεται σε:

$$\Phi = 3,1 \%$$

4.3.11 Κινητική της βενζοφαινόνης με μεταβολή της έντασης του laser.

Η τριπλή κατάσταση της βενζοφαινόνης αποδιεγείρεται με διεργασίες όπως η T-T εκμηδένιση και ο φωσφορισμός. Η T-T εκμηδένιση είναι διμοριακή διεργασία και εξαρτάται από το τετράγωνο της συγκέντρωσης. Έτσι είναι πιο σημαντική σε μεγάλες συγκεντρώσεις τριπλής όπως τα πειράματα με laser. Ο φωσφορισμός είναι μονομοριακή διεργασία και είναι σημαντικότερη σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις τριπλής (συμβατική «συνεχής» ακτινοβολία). Η σταθερά ταχύτητας για την αποδιέγερση της τριπλής σε «μηδενική» ένταση (δόση) laser μπορεί να προσδιοριστεί από την προέκταση της γραφικής παράστασης της σταθεράς «καταστροφής» k_{obs} έναντι της έντασης της ακτινοβολίας.

Διάλυμα βενζοφαινόνης σε MeCN συγκέντρωσης $5,5 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα

αργου με $OD_{248} = 1,03$ /cm ακτινοβολείται

με laser 248 nm. Η ισχύς του παλμού

ήταν περίπου 35 mJ και η διάρκειά του

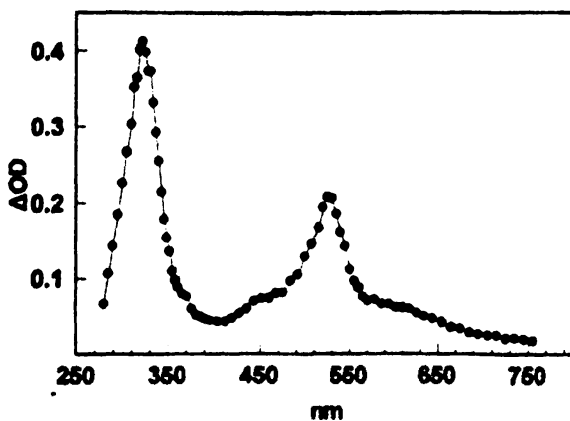
20 ns. Αμέσως μετά τον παλμό

παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή

των 300 nm ως 500 nm με λ_{max} στα 322

nm και δευτερεύον μέγιστο στα 526 nm.

Η απορρόφηση αντιστοιχεί στην τριπλή

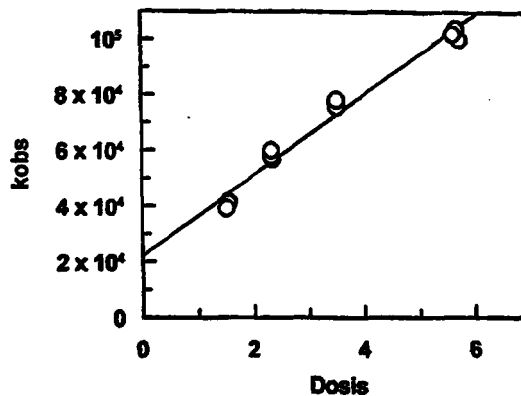


κατάσταση της βενζοφαινόνης η οποία φθίνει με κινητική δεύτερης τάξης. Μετά από 30 μ s απομένει απορρόφηση με μέγιστο στα 332 nm. Στο σχήμα αριστερά φαίνεται το φάσμα που καταγράφεται σε χρόνο 1 μ s μετά τον παλμό του laser.

Καταγράφεται, επίσης η k_{obs} της μείωσης της τριπλής στα 526 nm για διάφορες τιμές της έντασης του laser.



Dosis (mJ)	k_{obs} (526 nm)
5,76	$1,0 \times 10^5$
5,7	$1,0 \times 10^5$
5,64	$1,0 \times 10^5$
3,54	$7,7 \times 10^4$
3,54	$7,6 \times 10^4$
3,54	$7,8 \times 10^4$
2,35	$5,7 \times 10^4$
2,33	$5,7 \times 10^4$
2,33	$6,0 \times 10^4$
1,55	$4,2 \times 10^4$
1,54	$4,1 \times 10^4$
1,5	$3,9 \times 10^4$



Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται πώς για ένταση του laser ίση με μηδέν η σταθερά καταστροφής της τριπλής της βενζοφαιρόνης θα είναι

$k = 2,21 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Ο χρόνος ζωής της βενζοφαιρόνης είναι:

$$\tau = 45 \mu\text{s}$$

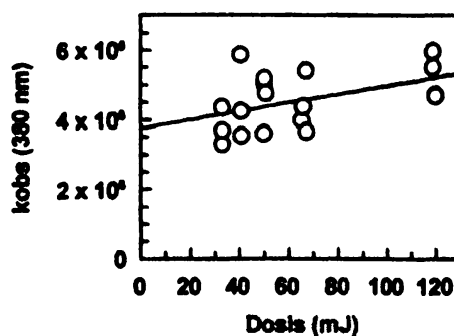
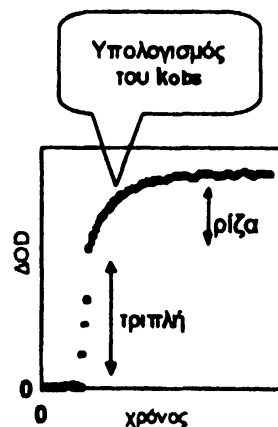


4.3.12 Κινητική της 4x με μεταβολή της έντασης του laser

Η μεταβολή της ισχύος του laser έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της συγκέντρωσης των ενδιάμεσων και στην περίπτωση αντιδράσεων δεύτερης τάξης αλλαγή και στην τιμή της σταθεράς k για την αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης που υπολογίζεται για αυτά τα φαινόμενα.

Διάλυμα της 4x συγκέντρωσης $1,8 \times 10^{-5}$ με $OD_{248} = 0,88 \text{ cm}^{-1}$ σε ατμόσφαιρα αργού ακτινοβολήθηκε με laser 248 nm πλάτους 20 ns. Καταγράφηκε η σταθερά ταχύτητας δημιουργίας της δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλικής ρίζας καθώς μεταβαλλόταν η ισχύς του laser.

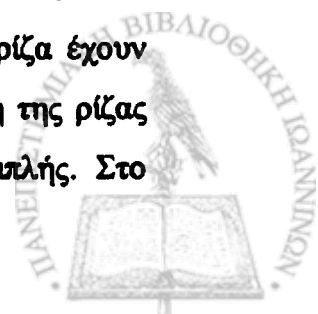
Dosis (mJ)	k_{obs} (380 nm)
120,0	$4,7 \times 10^6$
119,0	$5,5 \times 10^6$
119,0	$6,0 \times 10^6$
120,0	$4,7 \times 10^6$
65,4	$4,0 \times 10^6$
67,1	$3,7 \times 10^6$
66,0	$4,4 \times 10^6$
67,1	$5,4 \times 10^6$
50,4	$5,0 \times 10^6$
50,8	$4,7 \times 10^6$
49,9	$3,6 \times 10^6$
50,4	$5,2 \times 10^6$
40,9	$3,5 \times 10^6$
40,6	$5,9 \times 10^6$
40,9	$4,2 \times 10^6$
33,0	$3,3 \times 10^6$
33,0	$4,4 \times 10^6$
33,0	$3,7 \times 10^6$



Η ευθεία που προκύπτει από την χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων είναι απλώς ενδεικτική της μικρής (μέσα στα όρια του σφάλματος) μεταβολής της σταθεράς k .

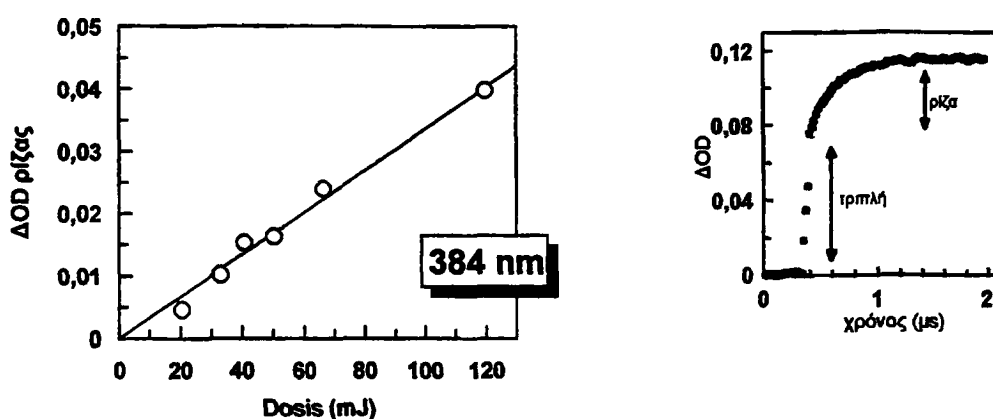
4.3.13 Ακτινοβόληση της ένωσης 4x με μεταβολή της έντασης του laser.

Η τριπλή κατάσταση της 4x και η δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα έχουν κοινή περιοχή απορρόφησης στο UV. Για να υπολογιστεί η απορρόφηση της ρίζας θα πρέπει να αφαιρεθεί από το συνολικό σήμα η συνεισφορά της τριπλής. Στο



παρακάτω σχήμα φαίνεται ότι το σήμα μετά τον παλμό που περιέχει την τριπλή και πως βαθμιαία παράγεται η ρίζα. Το ύψος από τη διακεκομμένη γραμμή μέχρι το μέγιστο της απορρόφησης αντιστοιχεί στην απορρόφηση της ρίζας.

Διάλυμα της ένωσης 4x σε MeCN συγκέντρωσης $1,8 \times 10^{-5}$ M και σε ατμόσφαιρα αργού με $OD_{248} = 0,88$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm (πλάτος παλμού 20 ns). Καταγράφεται η απορρόφηση (ΔOD) στα 384 nm και η μεταβολή της σε σχέση με την ισχύ του παλμού του laser. Η απορρόφηση μετά τον παλμό οφείλεται στην τριπλή, ενώ η απορρόφηση στο τέλος της εικόνας στην σύγχρονη παρουσία της τριπλής και της ρίζας.



Dosis (mJ)	$\Delta OD_{384 \text{ nm}}$	ΔOD τριπλής	ΔOD ρίζας
119,5	$1,16 \times 10^{-1}$	$7,58 \times 10^{-2}$	$3,97 \times 10^{-2}$
66,40	$7,86 \times 10^{-2}$	$5,47 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-2}$
50,40	$6,59 \times 10^{-2}$	$4,96 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-2}$
40,80	$6,21 \times 10^{-2}$	$4,68 \times 10^{-2}$	$1,53 \times 10^{-2}$
33,00	$5,45 \times 10^{-2}$	$4,43 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$
20,60	$4,09 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^{-2}$	$4,58 \times 10^{-2}$

4.3.14 Ακτινοβόληση της 6x και της 4x σε μεταβαλλόμενη θερμοκρασία

Η μεταβολή στην θερμοκρασία έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της ταχύτητας με την οποία λαμβάνει χώρα μία χημική αντίδραση. Η σχέση του Arrhenius περιγράφει το φαινόμενο:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

όπου k η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης, A ο παράγοντας συχνότητας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Η λογαρίθμηση της σχέσης δίνει:

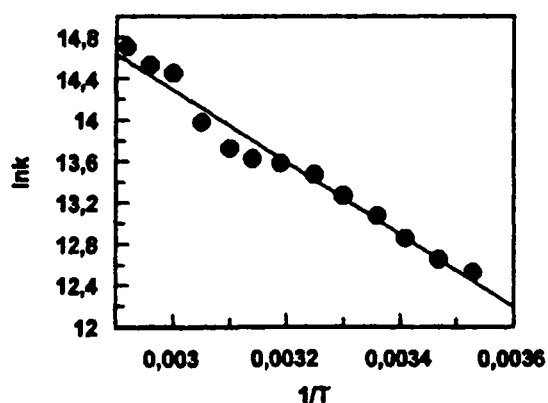
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$



Η παράσταση του $\ln k$ με τη μεταβολή του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$) είναι ευθεία της οποίας η κλίση E_a/R επιτρέπει τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_a .

Διάλυμα της 6x σε MeCN συγκέντρωσης $3,7 \times 10^{-5}$ M σε αργό με $OD_{248} = 1,01$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm (πλάτος παλμού 20 ns). Καταγράφεται η απορρόφηση στα 388 nm που αντιστοιχεί στη δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k παραγωγής της ρίζας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας:

T	1/T	k	lnk
283	0,00353	$2,8 \times 10^5$	12,52
288	0,00347	$3,3 \times 10^5$	12,65
293	0,00341	$4,2 \times 10^5$	12,85
298	0,00336	$4,0 \times 10^5$	13,07
303	0,00330	$5,3 \times 10^5$	13,26
308	0,00325	$6,9 \times 10^5$	13,47
313	0,00319	$8,7 \times 10^5$	13,58
318	0,00314	$8,2 \times 10^5$	13,62
323	0,00310	$9,5 \times 10^5$	13,73
328	0,00305	$1,2 \times 10^6$	13,98
333	0,00300	$1,8 \times 10^6$	14,45
338	0,00296	$2,2 \times 10^6$	14,53
343	0,00292	$2,6 \times 10^6$	14,70



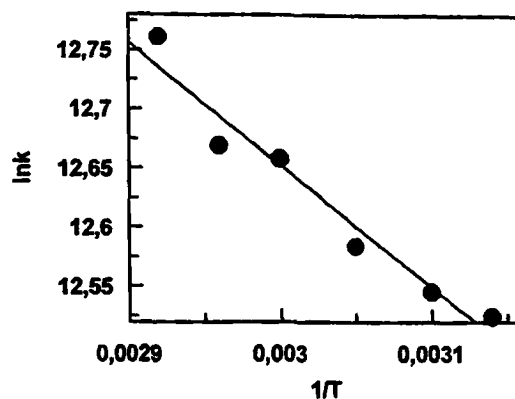
Με τη χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης:

$$E_a = 29 \text{ kJ/mol (6,9 kcal/mol)}$$

Διάλυμα της 4x σε MeCN συγκέντρωσης $2,3 \times 10^{-5}$ M σε αργό με $OD_{248} = 1,00$ /cm ακτινοβολείται με laser 248 nm (πλάτος παλμού 20 ns). Καταγράφεται η απορρόφηση στα 388 nm που αντιστοιχεί στη δις-(p-βενζοϋλο)-διφαινυλομεθυλική ρίζα και υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k παραγωγής της ρίζας για διάφορες τιμές θερμοκρασίας:



T	1/T	k	lnk
343	0,00292	$3,5 \times 10^5$	12,761
338	0,00296	$3,2 \times 10^5$	12,669
333	0,00300	$3,1 \times 10^5$	12,658
328	0,00305	$2,9 \times 10^5$	12,584
323	0,00310	$2,8 \times 10^5$	12,545
318	0,00314	$2,8 \times 10^5$	12,525



Με τη χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης:

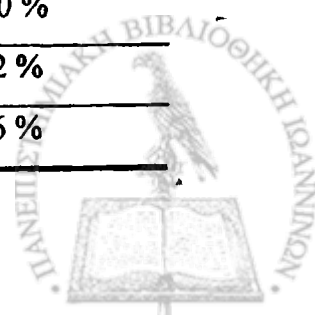
$$E_a = 9 \text{ kJ/mol (2,0 kcal/mol)}$$

4.3.15 Ανάλυση προϊόντων για τις ενώσεις 5x και 6x με HPLC

Η ανάλυση προϊόντων έγινε μετά την φωτοβόληση των ενώσεων με πηγή φωτός λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης (254 nm). Σα διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο το οποίο απαερώθηκε με τη διαβίβαση ρεύματος αδρανούς αερίου (Ar). Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης με φωτομετρική ανίχνευση UV-Vis. Η στήλη ήταν Nucleosil-5-C18 125*4.6 mm SEL 215 και ο διαλύτης έκλουσης μίγμα MeOH/H₂O 4/1 με ρυθμό ροής 0,8 ml/min.

1pa. Χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα MeCN με συγκέντρωση σε 5x, 3x, και 10x ίση με 1×10^{-4} M για να υπολογιστεί ο χρόνος κατακράτησης του αντιδρώντος και των πιθανών προϊόντων. Στη συνέχεια διάλυμα της ένωσης 5x συγκέντρωσης 5×10^{-5} M ακτινοβολήθηκε για 10 min. Το χρωματογράφημα του διαλύματος δίνει τρεις κύριες κορυφές, που αντιστοιχούν στις 5x, 3x, και 10x. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Ένωση	Πρότυπο διάλυμα. Χρόνος κατακράτησης	Ακτινοβόληση 10 min. Χρόνος κατακράτησης	Ακτινοβόληση 10 min. Ένταση κορυφών 220 nm
5x	10,165 min	10,066 min	100 %
3x	13,829 min	14,098 min	1,2 %
10x	7,580 min	7,470 min	1,6 %



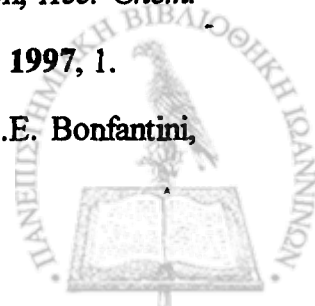
2ρα. Χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα MeCN με συγκέντρωση σε **6x**, **4x**, και **9x** ίση με 1×10^{-4} M για να υπολογιστεί ο χρόνος κατακράτησης του αντιδρώντος και των πιθανών προϊόντων. Στη συνέχεια διάλυμα της ένωσης **6x** συγκέντρωσης 5×10^{-5} M ακτινοβολήθηκε για 5 min. Το χρωματογράφημα του διαλύματος δίνει τρεις κύριες κορυφές, που αντιστοιχούν στις **6x**, **4x**, και **9x**. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Ένωση	Πρότυπο διάλυμα.	Ακτινοβολήση 5 min.	Ακτινοβολήση 5 min.
	Χρόνος κατακράτησης	Χρόνος κατακράτησης	Ένταση κορυφών 220 nm
6x	14,435 min	14,476 min	100 %
4x	21,710 min	21,879 min	0,9 %
9x	8,981 min	7,988 min	0,8 %



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

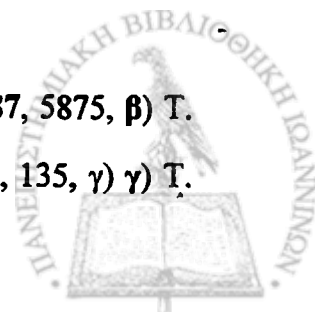
1. α) G. Calzaferri, L. Foss, W. Soahni, *Chem. uns. Zeit*, 21, 1987, 161, β) J.R. Bolton "Solar power and Fuels" Acad. Press N.York 1976, γ) H.D. Roth *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 1989, 1193-1207 δ) M.S. Wrighton, *Chem & Eng. News*, 57, 1979, 29, ε) H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlenker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91, 1976, 696, ζ) M. Calvin, *Acc. Chem. Res.* 11, 1978, 369.
2. α) D.O. Hall, *Febs Letters* 64, 1976, 6-16, β) M. Kaneko, A. Yamada, "Metal containing polymeric systems" Plenum Pr., 1985, N.Y, γ) R. Huber, *Angew. Chem.* 101, 1989, 849, J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* 101, 1989, 879 δ) J. Barber, B. Andersson, *Nature*, Vol 370, 1994, 31-34, ε) W. Kuhlbrandt, *Nature*, Vol. 374, 1995, 497, 517-521
3. α) M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 25, 1992, 279-286, β) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* 26, 1993, 198-205, γ) G. Renger, *Chem. uns. Zeit*, 28, 1994, 118-130
4. α) M.S. Wrighton, *Chemical and Engineering* 1979, 29-47, β) H.B. Gray, A.W. Mauerick, *Science*, 214, 1981, 1201-1205, γ) J.R. Bolton, *Science*, 202, 1978, 705-710, δ) P. Esser, B. Pohlmann, H.D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 1994, 2009-23, ε) A.J. Bard, M.A. Fox, *Acc. Chem. Res.* 28, 1995, 141-145, ζ) M.A. Fox in "Technical Applications of Photochemistry", H. Bottcher (Ed.), Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, σελ. 252 Λειψία 1991, η) D. Katakis, C. Mitsopoulou, J. Konstantatos, M. Lambrou, E. Vrachnou, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 68, 1992, 375, θ) B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* 17, 1984, 431, W. Ruttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.* 97, 1997, 1.
5. α) L.A. Paquette et all, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1988, 6521, β) E.E. Bonfantini,



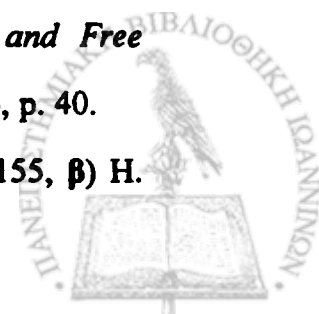
- D.L. Officer, *J. Chem. Commun.*, 1994, 1445, γ) A.M. Helms, R.A. Caldwell, 117, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 358-361, δ) Barwise A, Gorman A, Leyland R, Smith P, Rodgers M., 100, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 1814-1820
6. α) S.N. Gupta, I. Gupta, D.C. Neckers, *Journal of Polymer Chemistry Science (Polymer Chemistry ed.)* 19, 1961, 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) 19, 1981, 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", XVIIIth International Conference on Photochemistry, Warsaw, Aug 1997, PL 6
7. α) A.K. Zarkadis, Dissertation, University of Dortmund (Γερμανία), 1981, β) H. Hillgaertner, W. Neumann, W. Schulten, A.K. Zarkadis, *J. Organomet. Chem.* 201, 1980, 197-211. γ) V. Georgakilas, G. Perdikomatis, A. Triantafyllou, M. Siskos, A. Zarkadis, *Tetrahedron* 2002, 58: 12, 2441-2447 δ) M.G. Siskos, A.K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, *J. Org. Chem.*, 64, 1999, 1925-31, ε) M.G. Siskos, A.K. Zarkadis, S. Steenken, N. Karakostas, S.K. Garas, *J. Org. Chem.*, 63, 1998, 3251-9, στ) Ελένη Ράγγα, Διδακτορική διατριβή σε εξέλιξη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
8. 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. δ) A. Gilbert, J. Baggott in "Essentials of Molecular Photochemistry" Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
9. Kasha, M., *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, 14
10. N.J. Turro, J.C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M.



- Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.* 5, 1972, 92-101.
11. D.R. Cearn, W.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 88:22, 1966, 5087-5097.
 12. α) H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 96, 1992, 8060, β) H. Miyasaka, K. Morita, M. Kiri, N. Mataga, *Ultrafast Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin, 1990, Vol. VII, 498, γ) H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, N. Mataga, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 63, 1990, 3385, δ) H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, M. Kiri, N. Mataga, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 178, 1991, 504.
 13. S.C. Murov, I. Carmichael, G.C. Hug, in *Handbook of Photochemistry*, M. Decker, N.Y. 1993.
 14. E.H. Gilmore, G.E. Gibson, D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* 20, 1952, 829, δρόθωση, *J. Chem. Phys.* 23, 1955, 339.
 15. Ya-Ping Sun, D.F. Sears, Jr., J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, 706-711.
 16. H. Shimamori, H. Vegaito, K. Hondo, *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 7664.
 17. N.J. Turro *J. Am. Chem. Soc.* 1994
 18. α) P.J. Wagner, A.E. Kemppainen, H.N. Schott, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1973, 5604-14, β) J. Mucha, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* 66, 1977, 5339, γ) R.M. Hochstrasser, G.W. Scott, A.H. Zewail, *Mol. Phys.* 36, 1978, 475, δ) S.J. Formosinho, L.G. Arnaut, *Adv. Photochem.*, 16, 1991, 67-117, ε) H.E. Zimmerman, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1962, 4527, στ) H.E. Zimmerman, *Science*, 153, 1966, 837.
 19. D.R. Arnold, *Can. J. Chem.*, 58, 1980, 2537.
 20. G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, 1664-1673
 21. F. H. Watson Jr, M.A. El-Bayoumi, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, 5464.
 22. α) P. Wagner, B.S. Park, in *Organic Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc. USA 1991, 227-366, Vol 11, β) L. Giering, M. Berger, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* 96:4, 1974, 953-958, γ) A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, 2051.
 23. α) T. Tahara, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, 5875, β) T. Tahara, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, 152, 1988, 135, γ) T.



- Tahara, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, 94, 1990, 170, δ) M. Poliakoff, E. Weitz, *Adv. Organomet. Chem.*, 25, 1986, 277.
24. α) C. Walling, M.J. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1965, 3361, β) A. Padwa, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 3465.
25. J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 7747.
26. J.C. Mialocq, *J. Chem. Phys.*, 85, 1988, 31-45.
27. U. Lachish, A. Schafferman, G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 64, 1976, 4205-11.
28. α) J.L. Boulnois, *Lasers Med. Sci.*, 1, 1986, 47-66, β) J.L. Boulnois, in "Primer on laser angioplasty", (ed. R. Ginsburg, J.C. White), Futura Publishing Inc., Mount Kisco, N.Y., 1989.
29. J.C. Scaiano, "Handbook of Org. Photochemistry" 1989, CRC Press Inc. FloridaUSA.
30. R. Bonneau, I. Carmichael, G.L. Hug, *Pure & Appl. Chem.*, 63:2, 1991, 289-99.
31. α) R.A. McClelland, V.M. Kanagasabathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 111:8, 1989, 2930, β) G.L. Hug, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. U.S., Natl. Bur. Stand.* 69, 1981, 6, γ) J. Jortner, M. Ottolenghi, M. Aganari, G. Stein, *J. Phys. Chem.* 68, 1964, 247 - 255, δ) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. Mc Clelland. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 6918-28.
32. R.G.W. Norrish, G. Porter, *Nature*, 164, 1949, 658.
33. α) W.F. Kosonocky, S.E. Harrison, R. Stander, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, 831-3, β) L. Lindqvist, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 263, 1966, 852-4.
34. A.H. Zewail, *Science*, 242, 1988, 1645-53.
35. α) J.W. Boag, R.E. Steel, *British Empire Cancer Campaign Report*, 38: Part II, 1960, 251-2, β) J.P. Keene, *Nature*, 188, 1960, 843-4, γ) M.S. Matheson, L.M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, 1870-1, δ) R.L. McCarthy, A. MacLachlan, *Trans. Faraday. Soc.*, 56, 1960, 1187-200.
36. 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.
37. α) D.O. Cowan, A.A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1970, 2153-2155, β) H.

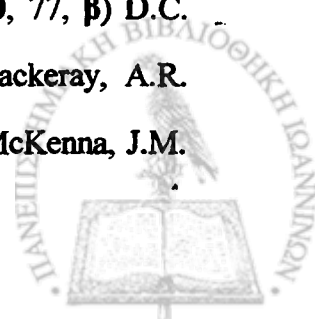


- Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 87:4, 1965, 932, γ) H. Morrison, *Acc. Chem. Res.*, 12, 1979, 384.
38. α) H. Morrison, *Reviews of Chemical Intermediates*, 8, 1987, 125-145, β) S.J. Cristol, T.H. Bindel, *Org. Photochem.* 6, 1984, 321.
39. J.L. Faria, R.A. McClelland, S. Steenken, *Chem. Eur., J.* 4:7, 1998, 1275-80.
40. α) J.L. Faria, S. Steenken, *J. Phys. Chem.*, 96, 1992, 10869-74, β) J.L. Faria, S. Steenken, *J. Phys. Chem.*, 97, 1993, 1924-30.
41. α) P. Maslak, S.L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, 8260, β) P. Maslak, J.N. Narvaez, *Angew. Chem.*, 102, 1990, 302.
42. R. Popielarz, D.R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 3068-82.
43. D.M. Camaioni, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 9475.
44. α) K. Mizuno, N. Ichinose, Y. Otsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985, 1803, β) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, *Chem. Let.* 1993, 1803-1806, γ) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, H. Tachikawa, *Tetrahedron Let.*, 35: 4, 1994, 587-590, δ) N. Ichinose, K. Mizuno, Y. Otsuji, R.A. Caldwell, A.M. Helms, *J. Org. Chem.*, 63, 1998, 3176-84.
45. P.J. Wagner, G.M. El Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 8325-8326.
46. Zheg. Zhi. Wu, H.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 4119-4128.
47. α) M.A. Fox, W.B. Jones, Jr., D.M. Watkins, *Chem. and Engin. News*, 1993, 38-48 (special report), β) S. Speiser, *Chem. Rev.* 96, 1996, 1953-76, γ) G.L. Closs, J.R. Miller, Vol. 240, *Science*, 1996, 440, δ) H. Morisson *Pure Appl. Chem.* 1996 ε) P.J. Wagner, G.M El Taliawi, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 8325-26.
48. α) N. Τζέρπος, *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1995, β) N. Αλεξάνδρου, «*Γενική Οργανική Χημεία*» Θεσ/νίκη 1985, γ) F. Gerson, "High resolution ESR Spectroscopy" Weinheim, Verlag Chemie, 1967.
49. 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.Brembilla, P.Locho, 3, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1989, 443-447, ε) E.A.

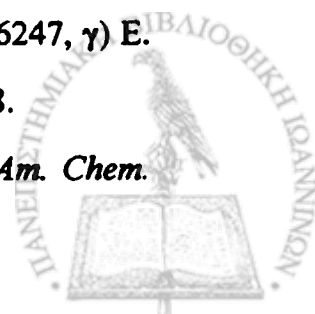
- Chernyshev, E.N. Klynkina, A.D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, ser. Khim.* N9, 1960, 1601.
50. G. Wittig, M. Leo, *Ber. Chem.*, 61B, 1928, 853.
51. Β. Γεωργακίλας, *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1998.
52. α) S. Kun Lin, C. Trapp, *J.Org.Chem.*, 53, 1988, 700-702, β) H. Wang, L.D. Kispert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1989, 1463-1469, γ) H. Wang, L.D. Kispert, *J.Org.Chem.*, 53, 1988, 5967-5969.
53. α) G. Wittig, G. Felletschin, *Ann.*, 133, 1943, 555, β) C. Eaborn, *J. Org. Chem.*, 45, 1980, 5177-83.
54. α) W.B. Smith, G.D. Branum, *Tetrahedron Let.*, 22:22, 1981, 2055-8, β) H. Finkelstein, *Ber.*, 43, 1910, 1528, γ) J.E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, 3598.
55. M. Gomberg, *Chem. Ber.*, 33, 1900, 3150.
56. α) P. Boudjouk, *J. Chem. Ed.*, 63, 1986, 427, β) C. Einhorn, J.L. Luche, *Synthesis*, 1989, 787, γ) *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 20, No 6, 1994, p. 635-79.
57. α) W.L. Dilling, *Chem. Rev.*, 69, 1969, 845, β) J.P. Guillory, C.F. Cook, D.R. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1967, 6776.
58. α) R.V. Bensasson, J.C. Gramain, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 76, 1980, 1801-10, β) F. Elisei, G. Favaro, H. Görner, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59, 1991, 243-53, γ) M. von Raumer, P. Suppan, P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 105, 1997, 21-28.
59. S. Hassoon, A. Sarker, A.Y. Polykarpov, M.A.J. Rodgers, D.C. Neckers, *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 12386.
60. α) R.F. Newton, "Photochemistry in Organic Synthesis", J.D. Coyle, Ed., The Royal Society of Chemistry, Special Publication No 57, 1986, 39, β) J.C. Scaiano, *J. Photochem.*, 2, 1973, 81.
61. Y.M.A. Naguib, C. Steel, S.G. Cohen, *J. Phys. Chem.* 91, 1987, 3033-6.
62. Chemical Kinetics Simulator, version 1.01, © IBM Co., 1996.
63. T. Yamada, L.A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 3926-9.



64. α) M. Fujiwara, A. Yamasaki, K. Mishima, K. Toyomi, *J. Chem. Phys.* 109, 1998, 1359, β) E. C. Lim, *Pure & Appl. Chem.* Vol. 65, No. 8, 1993, 1659-64, γ) M. V. Encinas, K. Funabashi, J. C. Scaiano, *Macromolecules*, 12, 1979, 1167, δ) J. C. Scaiano J. C. Selwyd, *Macromolecules*, 14, 1981, 1723, ε) P. K. Das, J. C. Scaiano, *Macromolecules*, 14, 1981, 693.
65. α) A. Bromberg, K. H. Schmidt, D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1985, 83 β) A. Bromberg, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 89, 1985, 2507, γ) G. Centineo, I. Fragala, G. Bruno, S. Spampinato, *J. Mol. Struct.*, 44, 1978, 203.
66. α) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Org. Chem.*, 55, 1990, 3821, β) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Tetrahedron Let.*, 30, 1989, 6709, γ) M. Shi, Y. Okamoto, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63, 1990, 2731.
67. α) J. Saltiel, R.M. Coates, W.G Dauben, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1966, 2745, β) J. Saltiel, R.M. Coates, W.G Dauben, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1966, 2742.
68. D.R Arnold, L.J Lamont, *Can. J. Chem.*, 67, 1989, 2119.
69. M. von Raumer, P. Suppan, *Chem. Phys. Letters*, 250, 1996, 91-4.
70. α) S.J. Cristol, T.H. Bindel, D. Hoffmann, E.O. Aeling, *J. Org. Chem.*, 49, 1984, 2368-75, β) S.J. Cristol, T.H. Bindel, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, 7287-93, γ) C. Galli, P. Gentili, A. Guarnieri, S. Kobayashi, S. Rappoport, *J. Org. Chem.*, 63, 1998, 25 9292 – 9299.
71. M.G. Geiger, N.J. Turro, W.H Waddel, *Photochem. Photobiol.*, 25, 1977, 15.
72. α) S.J. Cristol, T.H. Bindel, *Org. Photochem.* 5, 1983, 327, β) P. Wan, K. Yates, *Rev. Chem. Intermed.*, 5, 1984, 157, γ) P. Kropp, *Acc. Chem. Res.*, 17, 1984, 131.
73. G.H Slocum, G.B. Schuster, *J. Org. Chem.*, 49, 1984, 2177.
74. B. Arnold, L. Donald, A. Jürgens, J.A. Pincock, *Can. J. Chem.*, 63, 1985, 3140.
75. α) D.C. Appleton, D.C. Bull, R.S. Givens, V. Lillis, J. McKenna, J.M. McKenna, S. Thackeray, A.R. Walley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 77, β) D.C. Appleton, B. Brocklehurst, J. McKenna, J.M. McKenna, S. Thackeray, A.R. Walley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 87, γ) V. Lillis, J. McKenna, J.M.



- McKenna, M.J. Smith, P.S. Taylor, I.H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 83.
76. α) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 14, 1981, 246-252, β) D.F. McMillen, D.M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33, 1982, 493.
77. α) M.G. Steinmetz, *Chem. Rev.* 95, 1995, 1527-1588, β) J.P. Dinnocenzo, S. Farid, J.L. Goodman, I.R. Gould, W.P. Todd, S.L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 8973-8975.
78. Cox, Pilcher in "Thermochemistry of organic and organometallic compounds" Academic Press, N.York 1970.
79. Z.B. Alfassi in "Chemical Kinetic of Small Organic Radical", CRC, Boca Raton, 1988.
80. G. Leroy, D.R. Temsamani, C. Wilante, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 306, 1994, 21-39.
81. P.S. Engel, Y. Chen, C. Wang, *J. Org. Chem.* 56, 1991, 3073-3079.
82. A.L. Castelano, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 3655.
83. D. Arnold, in (H.G. Viehe Ed.), NATO ASI in *Substitued Effects in Radical Chemistry* by D. Reidel Publishing 1986, 171-188.
84. C. Rüchardt, H.D Beckhaus, *Ang. Chem. Int Ed.* 19, 1980, 429-40.
85. H.D. Beckhaus, B. Dogan, J. Schaezter, S. Hellman, C. Ruchardt, *Chem. Ber.* 123, 1990, 137-144.
86. J. Michl, V. Koutecky, "Electronic Aspects of Organic Photochemistry" J.Wiley & Sons Inc. 1990.
87. α) R.V. Lloyd, D.E. Wood, *Molecular Physics*, Vol. 20: 4, 1971, 735-46, β) T. Richerzhagen, D.H. Volman, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1971, 2062, γ) S. DiGrigorio, M. B. Yim, D.E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1973, 8455.
88. α) S. Steenken, R.A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 4967, β) I. N. Lykakis, S. Lestakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron Lett.*, 44, 2003, 6247, γ) E. Baciocchi, M. Bietti, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1997, 4078.
89. α) P. Maslak, W.H. Chapman, T.M Vallombroso, B.A. Watson, *J. Am. Chem.*



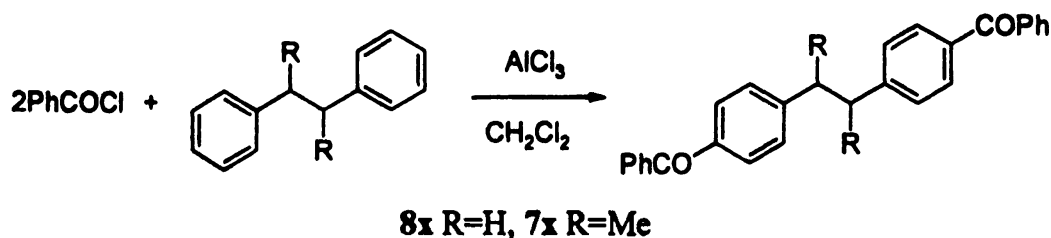
- Soc.*, 117, 1995, 12380, β) P. Maslak, *Top. Curr. Chem.* 168, 1993, 1.
90. M.O Delcourt, M.J. Rossi, *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 3233.
91. α) O. Brede, F. David, S. Steenken, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1995, 23, β)
S. Steenken, C.J. Warren, B.C. Gilbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1990,
335.
92. M. Yamaji, T. Yoshihara, T. Tachikawa, S. Tero-Kubota, S. Tobita, H. Shizuka,
B. Marciniak, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, in Press.
93. D. D. M. Wayner, D. Griller, *Adv. Free Rad. Chem.* 1, 1990, 159.
94. S. Pignataro, V. Mancini, G. Innorta, G. Distefano, *Z. Naturforsch.*, 27, 1972,
534.
95. Διασκευασμένο σχήμα από την εργασία των: M. F. Budyka, T. S. Zyubina,
Antonios K. Zarkadis, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 668, 1, 2004, 1-11.
96. D. Kali, A. Kuda, S. V. Biskutru, Z. Oevasil. V. Zabia, *Ind. J. F.*, 1988, 501.



**Photodissociation of the C-C bond
in multichromophoric *p*-benzoylphenyl
derivatives of ethane.**

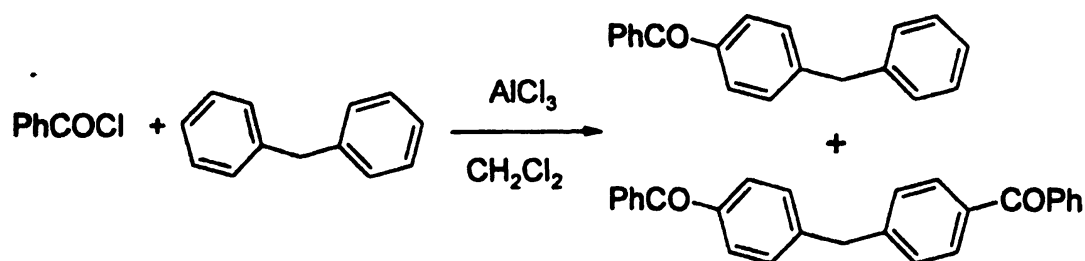
The subject of this dissertation is the synthesis and the photochemical study of multichromophoric compounds having a weak benzylic C-C bond. These compounds bear the benzophenone chromophore.

Two different synthetic approaches were used. The main synthesis dilemma was the selection of the stage in which the chromophore is introduced on the molecule. The simplest solution was the introduction of the chromophore on the already formed molecular frame that includes the weak benzylic C-C bond:



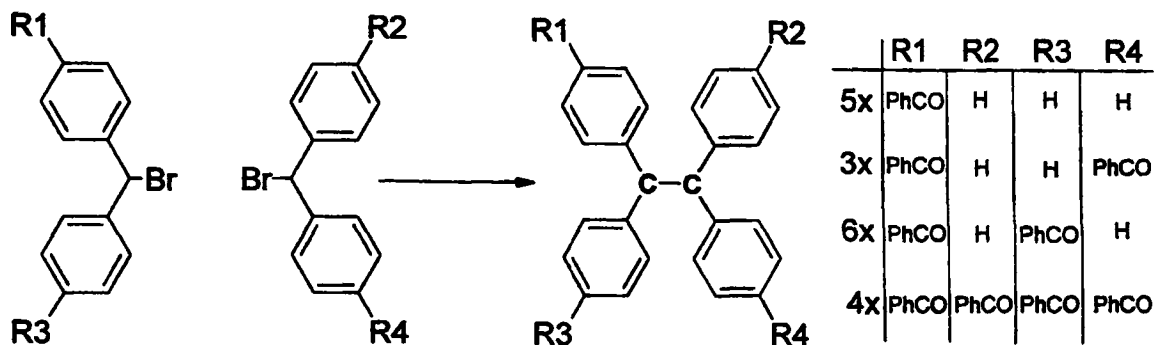
In the case of compounds having more than one phenyl group attached on each of the central carbon atoms, it was not possible to follow the same route due to extensive condensation of the phenylic rings.

The second approach was to initially bind the chromophore on a smaller part of the molecule

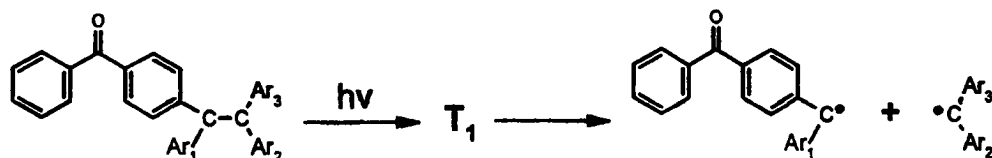


and to create the C-C bond by dimerisation (symmetric or crossed) from the corresponding bromides:

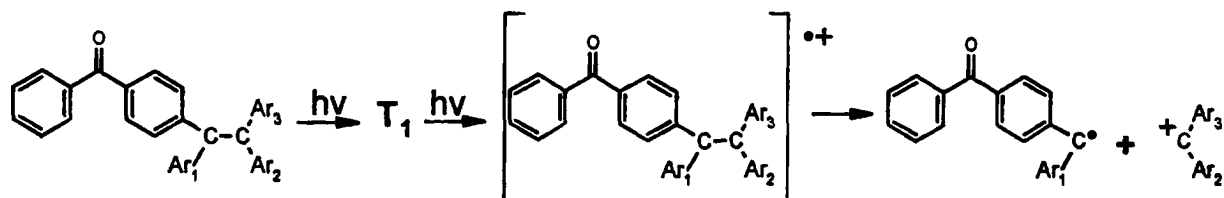




The T_1 triplet excited state of the compounds, observed from phosphorescence emission is very similar to the one originating from benzophenone. Flash photolysis experiments were carried out using 248 nm laser. There was no indication of homolysis after irradiation of compounds 7x and 8x, but their corresponding ketyl radicals were formed with a ~2% yield. The presence of ketyl radical is evident for all molecules, arising from their carbonyl groups. The weak central C-C bond of 1,1,2,2-tetraphenylethane derivatives (3x-6x) dissociates upon irradiation, producing radicals with a quantum yield ~2-3%.



These radicals were identified due to their pulse radiolysis generation from the corresponding bromides. Additionally, compounds 4x and 6x exhibit a second path for the benzylic C-C bond scission, involving the formation of a radical cation after two photon ionization.



Comparison of the photochemical behaviour of the C-C bond with other C-X benzylic ones, of similar BDH, like C-N, C-Br, C-S and C-Si reveals that they show a remarkable stability.



Σύντομο βιογραφικό σημείωμα.

Προσωπικά στοιχεία:

Όνομα: Νικόλαος
Επώνυμο : Καρακώστας
Όνομα Πατρός: Ευστάθιος
Όνομα Μητρός: Ευθαλία
Ημερομηνία Γέννησης: 8-5-1971
Τόπος Γέννησης: Αθήνα
Στρατιωτική θητεία: 2000-2002

Σπουδές:

1989: Απολυτήριο Λυκείου από το 1^ο Λύκειο Δάφνης

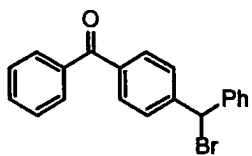
1989: Εισαγωγή στο Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

1993: Πτυχίο Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

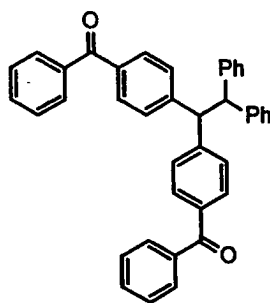
1994: Ορισμός θέματος διατριβής



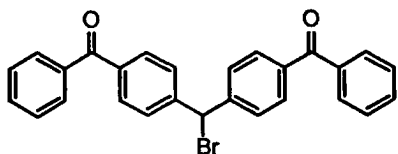
Κατάλογος Ενώσεων



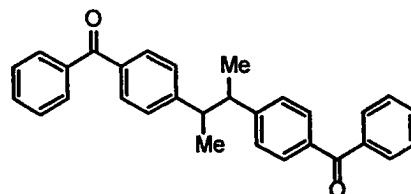
(1x)



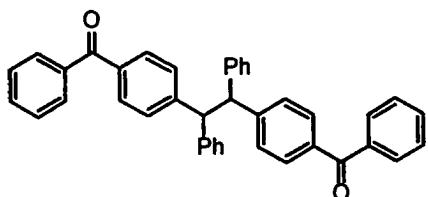
(6x)



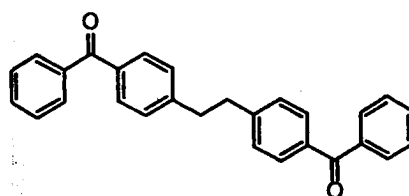
(2x)



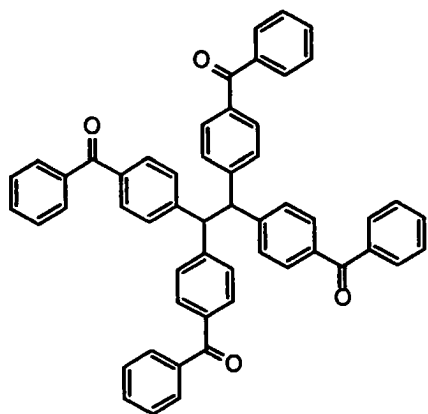
(7x)



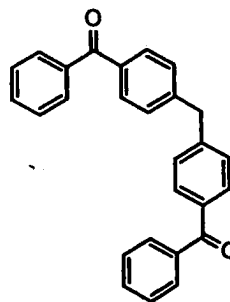
(3x)



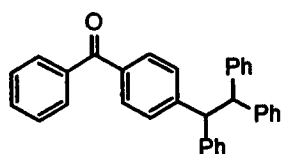
(8x)



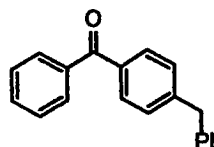
(4x)



(9x)



(5x)



(10x)

