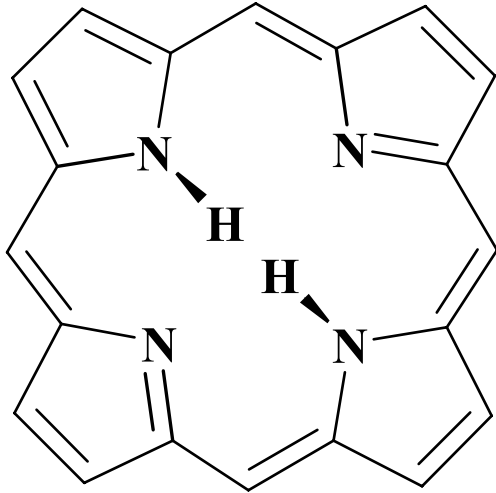


Πορφυρίνη

Ο πιο αγαπημένος μακροκυκλικός
δακτύλιος της φύσης

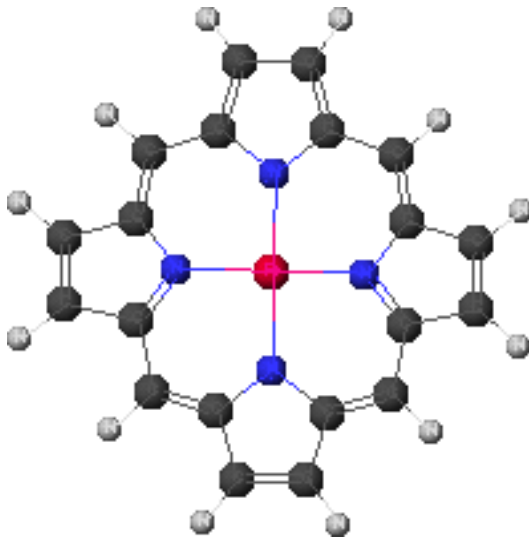


Στον άνθρωπο υπάρχουν τρεις μορφές
της πορφυρίνης

◆ Protoporphyrin (PROTO)

◆ Uroporphyrin (URO)

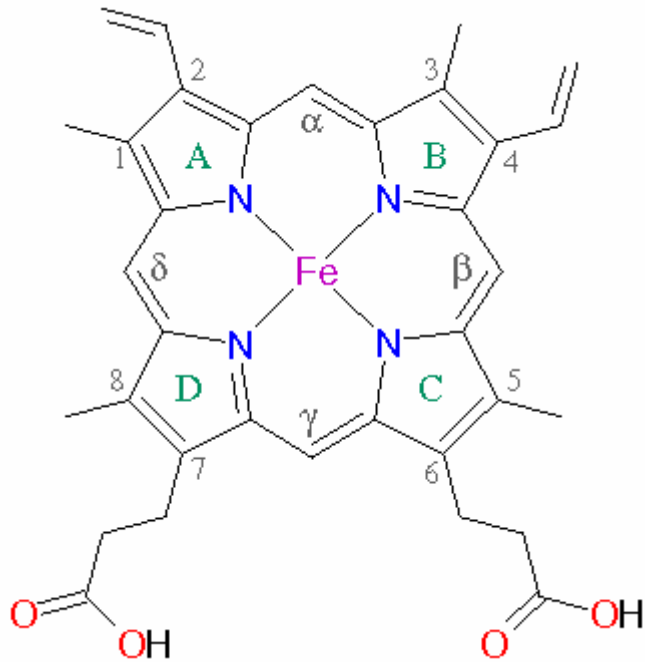
◆ Coproporphyrin (COPRO)



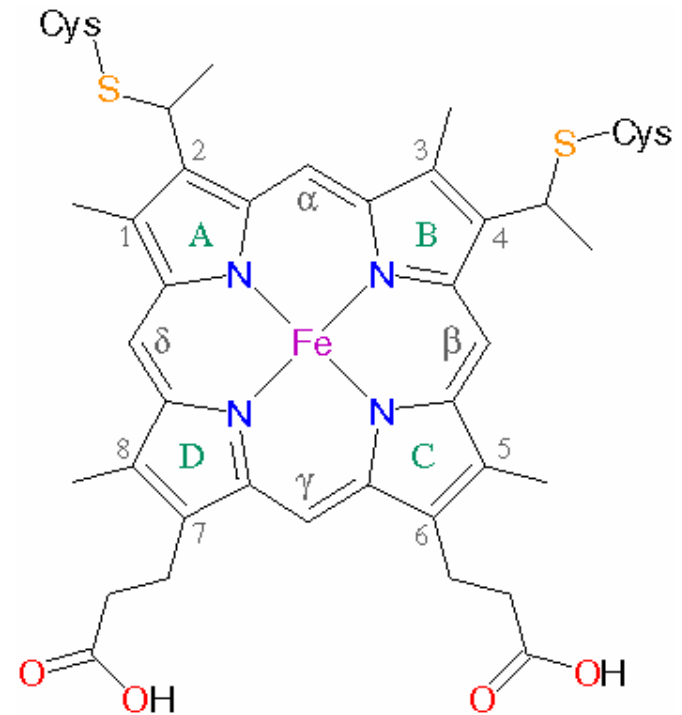
◆ Protoporphyrin (PROTO)

2 propionate / 2 vinyl / 4 methyl

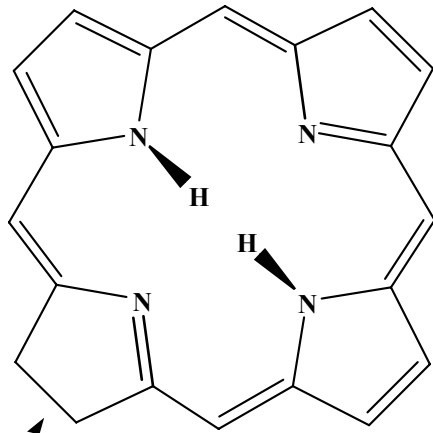
Isomers I → IX



Haem *b* [καταλάσες,
κυτοχρώμτα b, γλοβίνη,
περοξειδάσες]



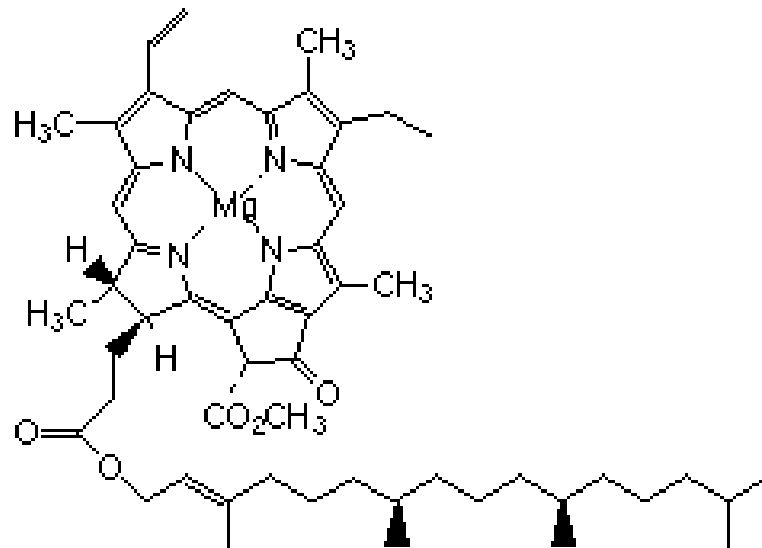
Haem *c* [κυτόχρωμα c
οξειδοαναγωγάσες]



αναγωγή

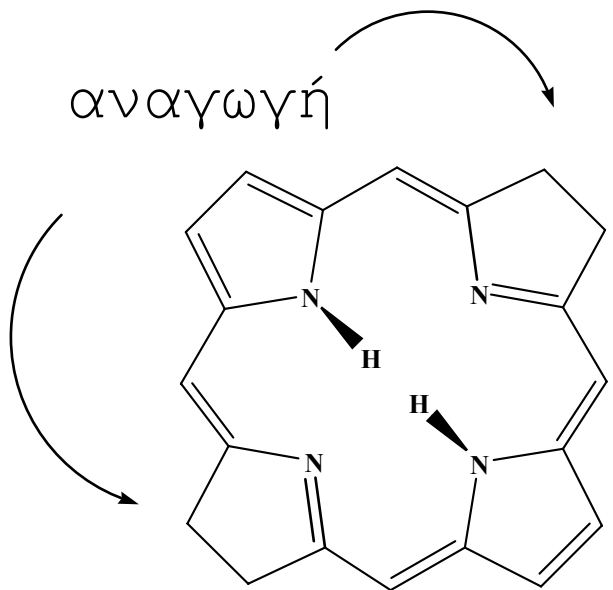
chlorin

Προέρχεται από το δακτύλιο της πορφύρινης με αναγωγή ενός πυρρολικού δακτυλίου. Βρίσκεται σε φωτοσυνθετικά κέντρα [Chl-*a*, Chl-*b*, BChl-*c*, BChl-*d* and BChl-*e*]. Ο πυρρολικός δακτύλιος D είναι ενωμένος με μια αλειφατική αλκοόλη όπως η *φυτόλη* ή *φαρνεσόλη*



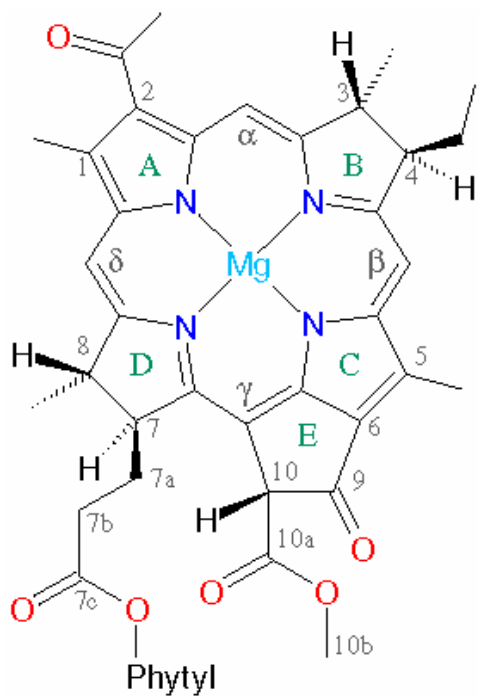
Chlorophyll *a*

αναγωγή



Bacteriochlorin

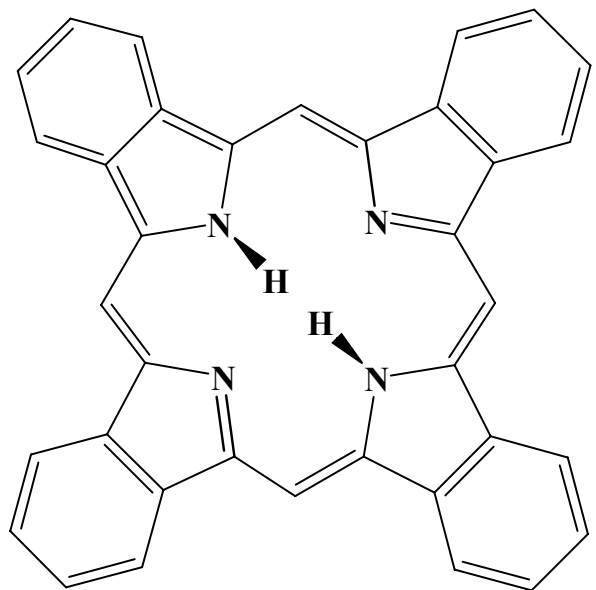
Προέρχεται από τη πορφυρίνη με
αναγωγή δύο πυρρολικών δακτυλίων



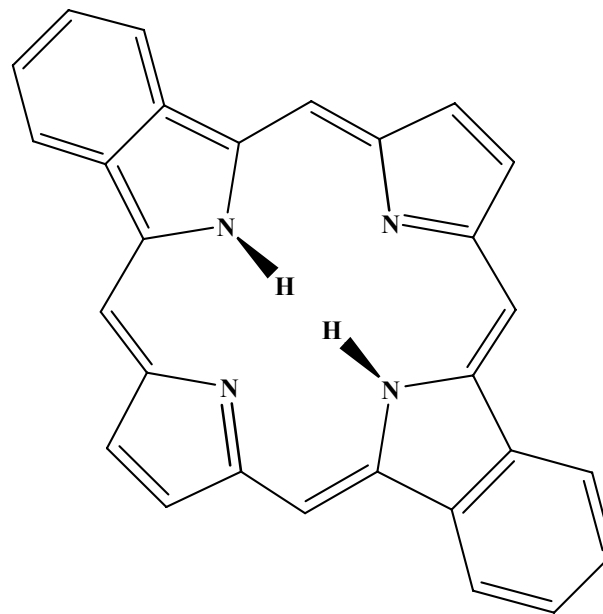
Βρίσκεται σε φωτοσυνθετικά
βακτήρια

Συνθετικές πορφυρίνες

⇒ Συμπύκνωση δακτυλίων στο πορφυρινικό σκελετό



tetrabenzoporphyrin



dibenzo[*b*, 7]porphyrin

Πως μελετάμε θεωρητικά τις απορροφήσεις των
πορφυρινικών δακτυλίων;

Four Orbital Model

M.Gouterman, *J.Phys.Chem.*, 1959, 30, 1139 (υπολογισμός Huckel)

- ❖ Περιγραφή των αρχικών και διεγερμένων καταστάσεων
βασιζόμενος στην αλληλεπίδραση διαμόρφωσης των HOMO
- ❖ Περιγραφή των τρόπων επίδρασης του Μετάλλου και των
υποκαταστατών στο δακτύλιο (ταξινόμηση των μεταλλοπορφυρινών
με βάση τα φάσματα απορρόφησης)

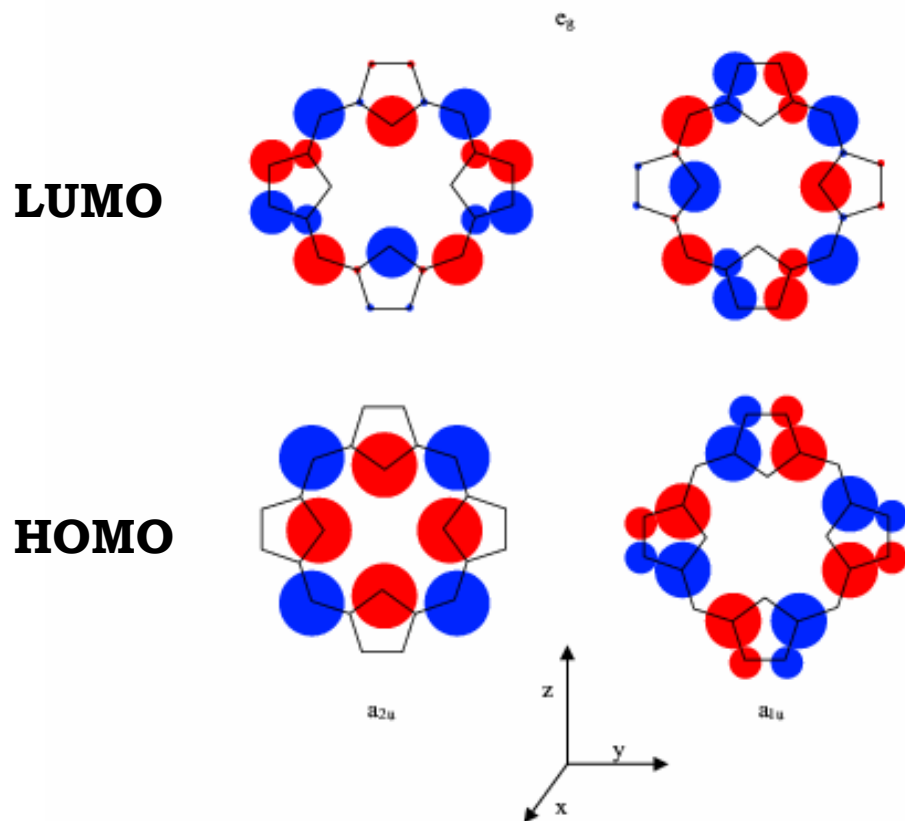
Πρώτος *ab initio* υπολογισμός: *Acc. Chem.Res.*, 1998, 31, 189

Adv. Quantum.Chem. 1982, 47, 903

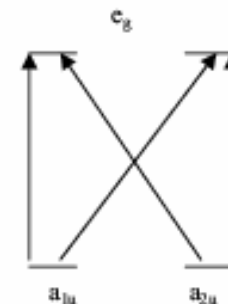
DFT υπολογισμοί σε βασική και διεγερμένη κατάσταση (ηλεκτρονιακές συναρτήσεις,
γεωμετρία μορίου, υπολογισμό δυναμικής επιφάνειας μορίου)

: *Chem.Phys.Lett.*, 1999, 256, 454

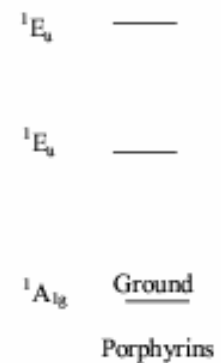
J. Porph, Pthal., 2000, 4, 380.



a) Orbitals

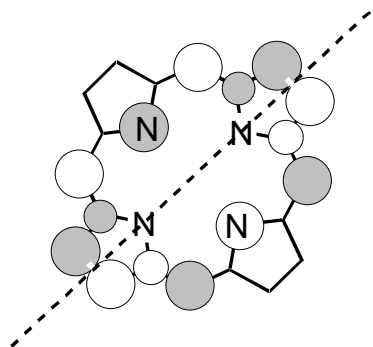


b) States

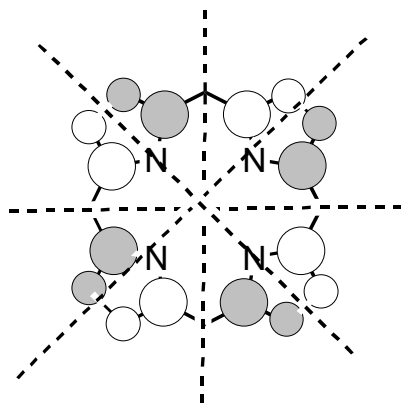
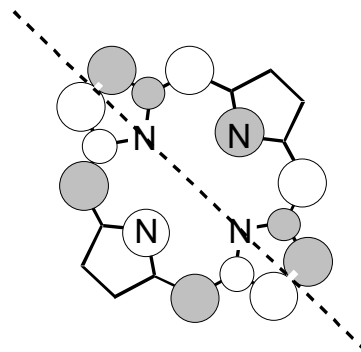


α) διάγραμμα τροχιακών για πιθανές μεταβάσεις πορφυρινών

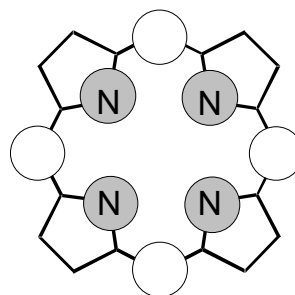
β) διάγραμμα βασικών και διεγερμένων καταστάσεων



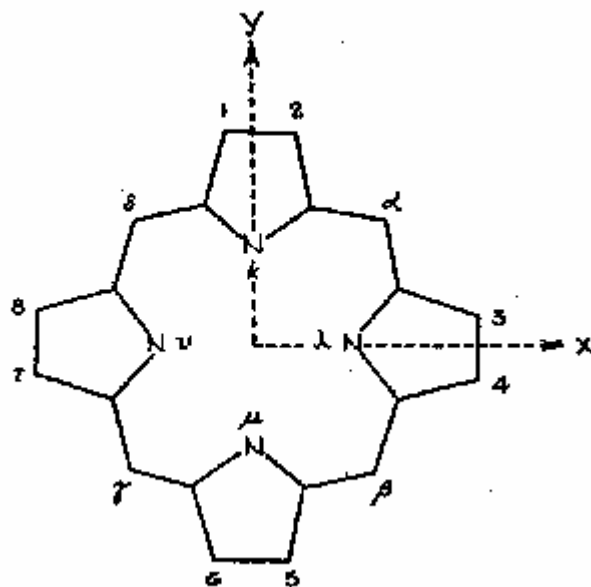
e_g



a_{1u}



a_{2u}



D_{4h} : Οι μεταβάσεις προέρχονται από καταστάσεις E_u συμμετρίας που αποτελούνται από ένα εκφυλισμένο ζεύγος καταστάσεων (ισοδυναμία διπόλων σε άξονες x, y)

Υψηλής Ενέργειας μετάβαση : **B** (E_u) [εκφυλισμένα ζεύγη καταστάσεων **B_x, B_y** .]

Χαμηλής Ενέργειας μετάβαση : **Q** (E_u) (εκφυλισμένα ζεύγη καταστάσεων **Q_x, Q_y** .)

JACS, 1968, 6577.; J.Phys.Chem., 88, 4988; Chem.Phys.Lett, 1986, 124, 53; Chem.Phys.1981, 60, 33-46

Συμπεράσματα

- Οι μεταβάσεις περιγράφονται από τις διαμορφώσεις που δημιουργούνται με τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τροχιακά a_{2u} , $a_{1u} \rightarrow e_g$
- Τα μέταλλα αλληλεπιδρούν μέσω **συζυγιακού** ή **επαγωγικού** φαινομένου με τη συνεισφορά ενός τροχιακού στο συζυγιακό π σύστημα
(αλληλεπίδραση κενών ή συμπληρωμένων d_π και p_π τροχιακών με τα κατάλληλης συμμετρίας a_{2u} και e_g)
- Περιφερειακοί υποκαταστάτες επιφέρουν διαταραχές στο συζυγιακό σύστημα

Αλληλεπίδραση M-L και L-Por

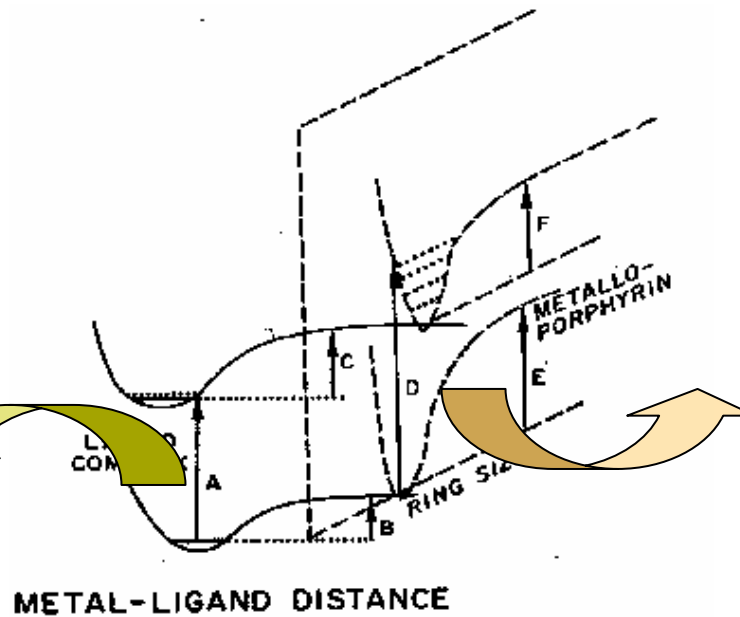
(A. H. Corwin et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 6577)

- **L-Por** : Είναι ικανή να επηρεάσει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των **B** και **Q** μεταβάσεων με τελείως διαφορετικό τρόπο
 - ▶ **B**: μετατοπίζεται σε χαμηλότερες ενέργειες(κυρίως λόγω στερεοηλεκτρονικών φαινομένων)
 - ▶ **Q**: μετατοπίζεται σε χαμηλότερες ή υψηλότερες ενέργειες

L-M Στερεοηλεκτρονική επίδραση στη ταινία Soret

A: ενέργεια μετάβασης
LM(Por)

Στη διεγερμένη κατάσταση
η απόσταση L-M είναι
μικρότερη σε σχέση με τη
βασική λόγω μικρότερων
στερικών αλληλεπιδράσεων.



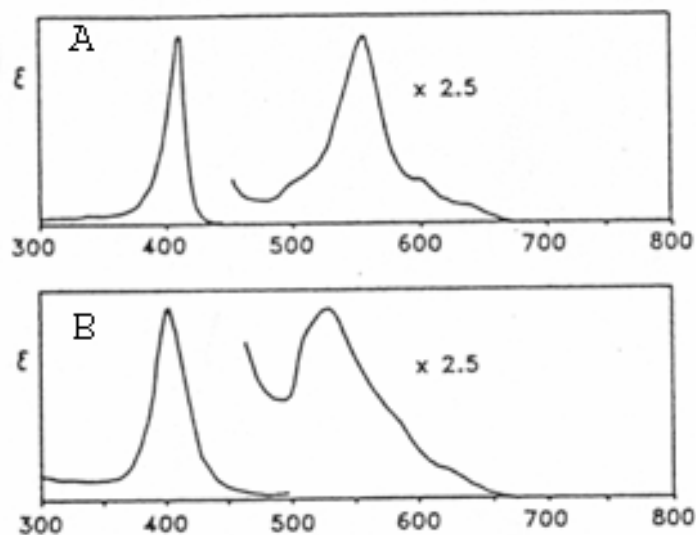
D: ενέργεια μετάβασης (Por)M

Η διεγερση ενός e από τα
HOMO στα LUMO μετατοπίζει
τη καμπύλη δυναμικής
ενέργειας σε μεγαλύτερη τιμή
ενέργειας και μειώνει την
ενέργεια διάσπασης F σε
σχέση με την αντίστοιχη E στη
βασική κατάσταση.

- Η ενέργεια μετάβασης **D** είναι μεγαλύτερη Από την **A**. Ο συνδυασμός των ενεργειακών διαφορών D , A οδηγεί στη στερεοηλεκτρονική **βαθυχρωμική** μετατόπιση (red shift) που παρατηρείται στο σχηματισμό της (Por)ML από (Por)M

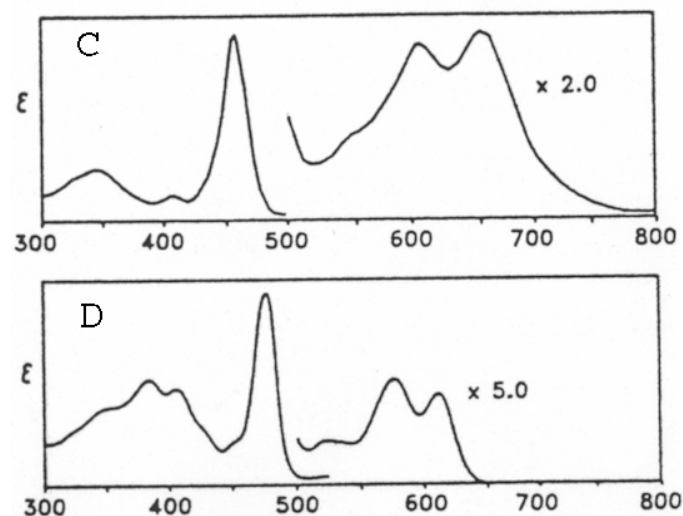
Ηλεκτρονικά φάσματα Πορφυρινών

A $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{TPP})$ “normal”



C. $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPP})$, “hyspo”

C $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{TPP})$ “p-hyper”



D. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{NO}_3$, “d-hyper”

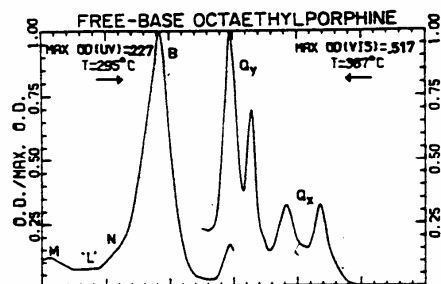
(K. S. Suslick, *New J. Chem.* **1992**, 16, 633)

1. Normal (Por)M (D_{4h})

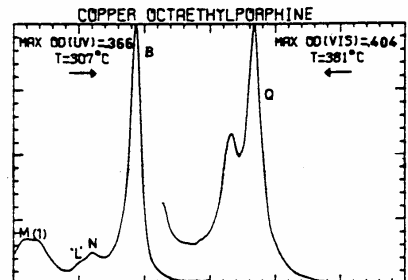
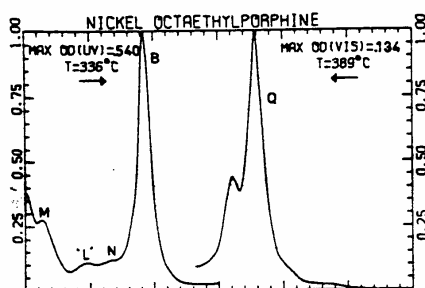
M: ομάδες 1 έως 5

οξειδωτικές καταστάσεις +1 έως +5

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^0 ή d^{10}



D_{2h}



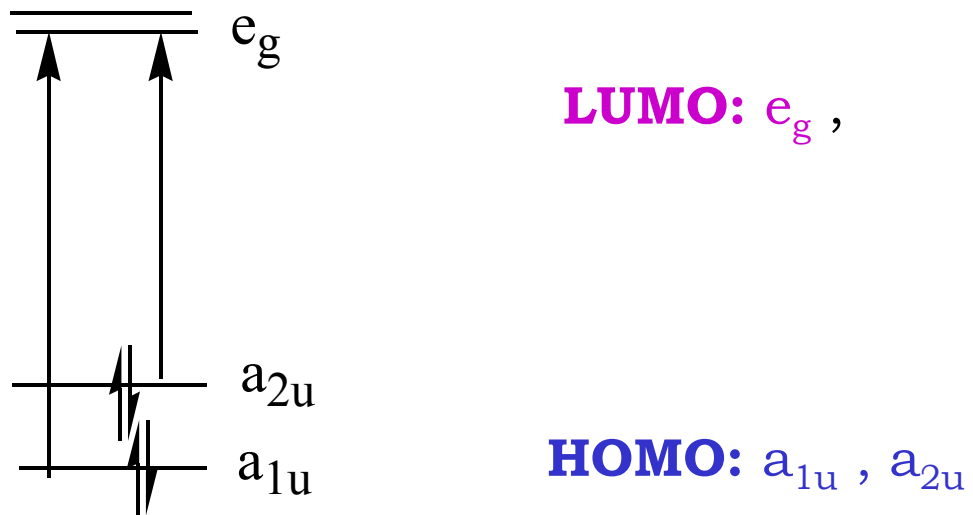
D_{4h}

Χαρακτηριστικά

Μία έντονη **B**-ταινία απορρόφησης

Μία ή δύο **Q**-ταινίες

(ενεργειακή διαφορά $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$)



H_2P : 4 ταινίες απορρόφησης μεταξύ 450-700 nm (D_{2h})

- **Q μετάβαση:** τα δίπολα μετάβασης αλληλοαναιρούνται (ασθενής απορρόφηση)
- **B μετάβαση:** γραμμικός συνδυασμός των διπόλων μετάβασης (ισχυρή απορρόφηση)
- **Μετατοπίσεις των ταινιών:** οφείλεται στην ασθενή αλληλεπίδραση του μετάλλου με τα a_{2u} , e_g τροχιακά

(Τα a_{1u} έχουν κομβικά σημεία στα πυρρολικά N και δεν επηρεάζονται από το Μέταλλο)

2. Hypso (Por)M

M: Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^6 έως d^9 (κατειλημμένα e_g ($d\pi$) τροχιακά, Pt^{II} , Pd^{II} , Ni^{II})

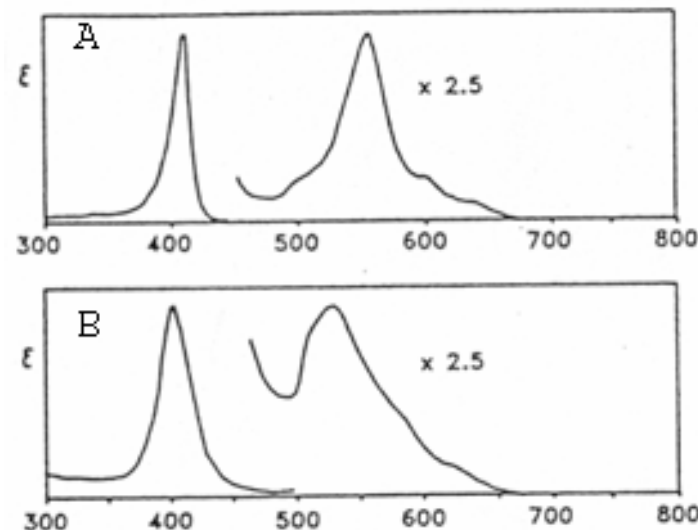
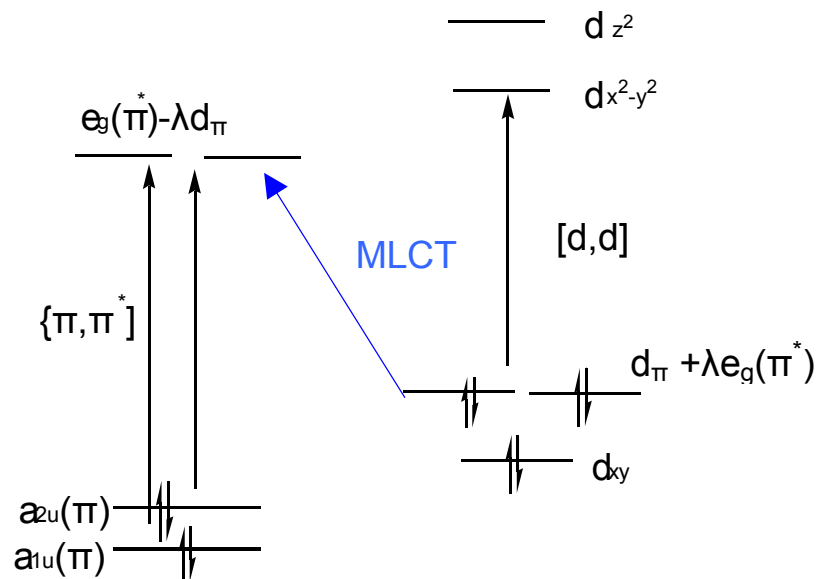
Χαρακτηριστικά

Υψιχρωμική μετατόπιση (blue shift) της Q ταινίας ($\lambda < 570$ nm)

(μίξη των e_g LUMO της πορφυρίνης με τα κατειλημμένα e_g ($d\pi$) μεταλλικά τροχιακά που οδηγεί στην αύξηση της ενέργειας των LUMO.

- Η μίξη είναι μεγαλύτερη για 4d και 5d μέταλλα.
- Σε μία συγκεκριμένη περίοδο μετάλλων η ενεργειακή διαφορά LUMO - e_g d_π αυξάνει με αύξηση των d ηλεκτρονίων οδηγώντας σε μείωση της μίξης των τροχιακών

$Co^{II} \rightarrow Ni^{II} \rightarrow Cu^{II}$ τα φάσματα έχουν μικρότερη μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος blue-shifted;;



Παράδειγμα: d^6

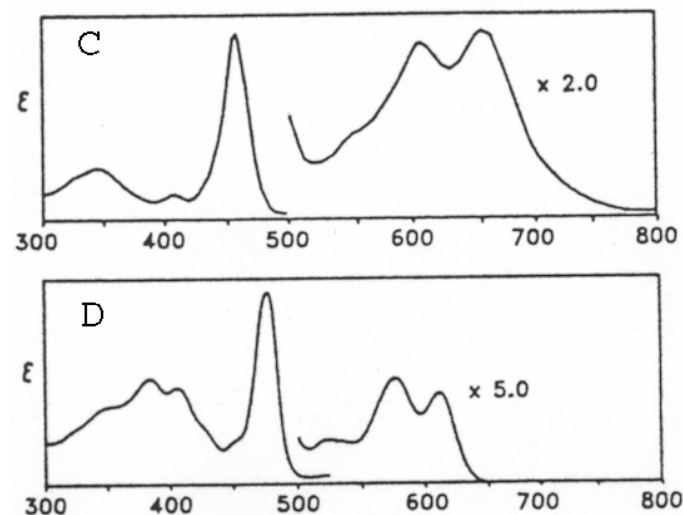
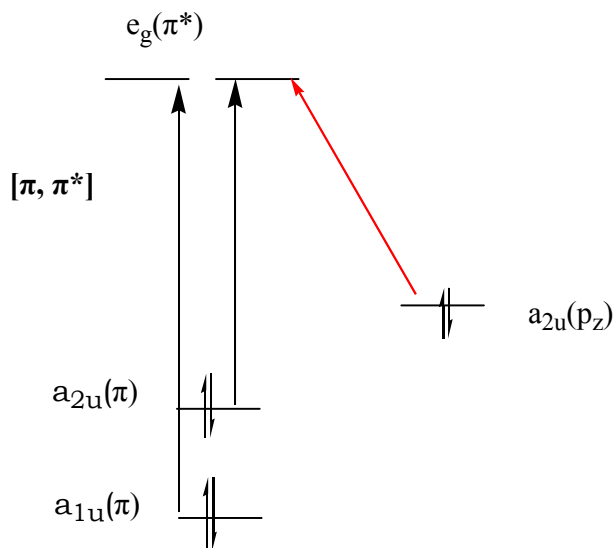
Το οπτικό φάσμα εξηγείται ποιοτικά βάσει των παρακάτω παραγόντων

1. Ενεργειακή διαφορά Δ μεταξύ των κατειλημμένων $(d_{xy})^2 (d_{\pi})^4$ και των κενών $(d_z)^2, (d_{x^2-y^2})^2$
2. Την ενέργεια για **C.T.** Μεταβάσεις από τον Μέταλλο στο δακτύλιο
 Δ (back bonding, οπισθοσύνδεση)

3. Hyper Por(M)

Χαρακτηριστικά

Περισσότερες ταινίες απορρόφησης σε σχέση με normal και hypso (κυρίως προς το μπλέ των Q ταινιών)



3a.p-type hyper.

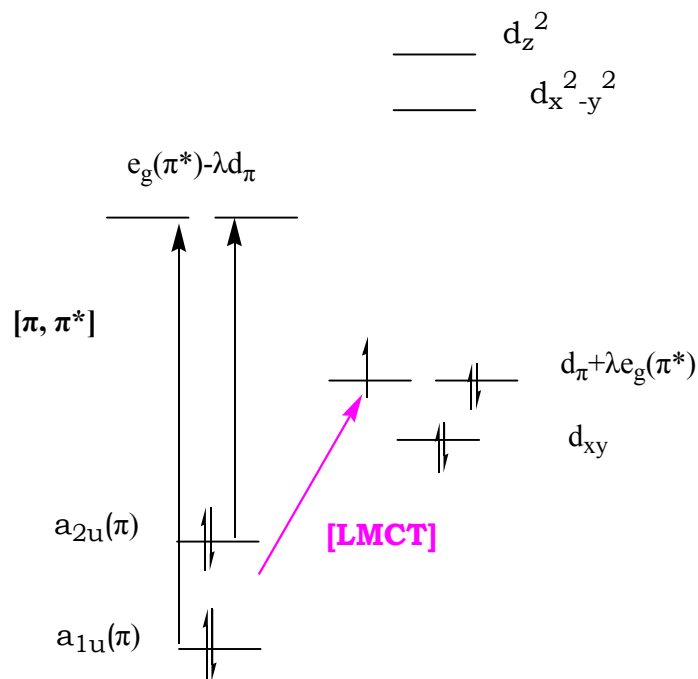
M: Sn^{II} , Pb^{II} , As^{II} , Sb^{II} , Bi^{II} (στοιχεία κυρίων ομάδων με χαμηλές οξειδωτικές καταστάσεις)

Οι επιπλέον ταινίες οφείλονται σε MLCT.

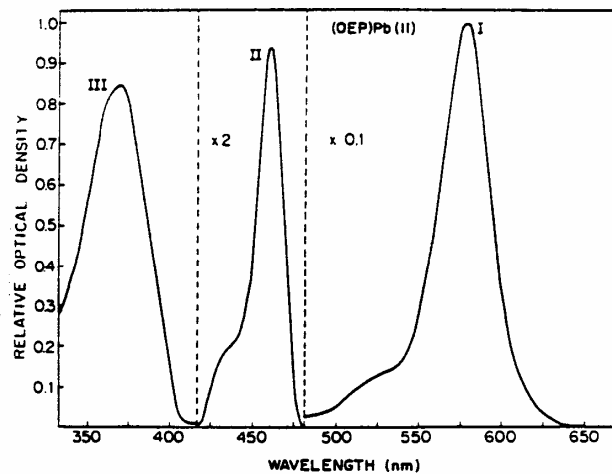


3b.d-type hyper.

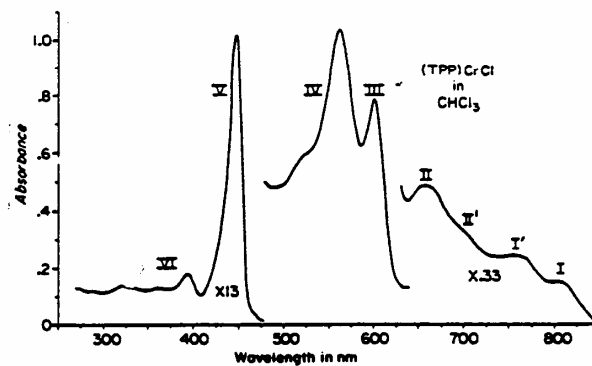
M: Fe^{III} , Mn^{III} , Mo^{V} , (d^1 έως d^6 με κενά $e_g(d_\pi)$ τροχιακά)



- Οι επιπλέον ταινίες οφείλονται σε LMCT. Οδηγεί σε αλλαγή στην οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου
- Υπάρχει επίσης μίξη των τροχιακών LUMO της πορφυρίνης με τα d_π (e_g) μεταλλικά τροχιακά, η οποία οδηγεί στη πολυπλοκότητα των φασμάτων



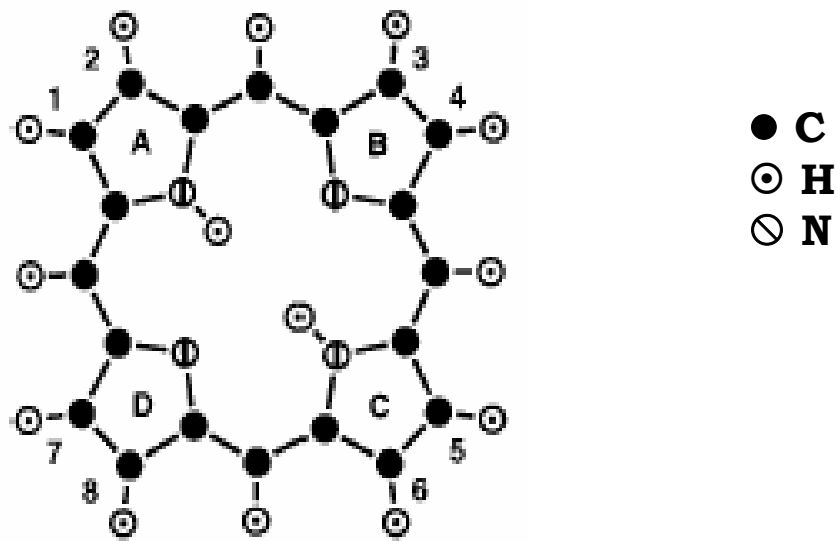
(TPP)CrCl *d-hyper*



(OEP)Pb^{II} *p-hyper*

Θεωρητικές Μελέτες

➤ E.Steiner and P.W.Fowler, *Chem.Phys.Chem.*,2002,114



Υπολογισμός **π-ηλεκτρονικής πυκνότητας** με θεωρητικούς υπολογισμούς της επίδρασης που επάγει ένα Μαγνητικό πεδίο κάθετο στο επίπεδο του μορίου

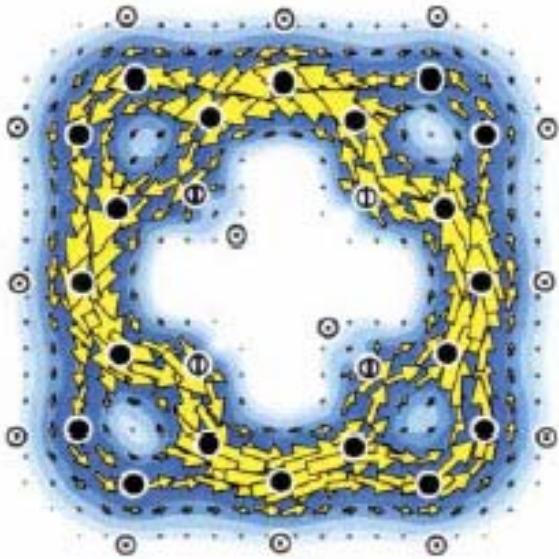
Κατανομή πυκνότητας ρεύματος δακτυλίου



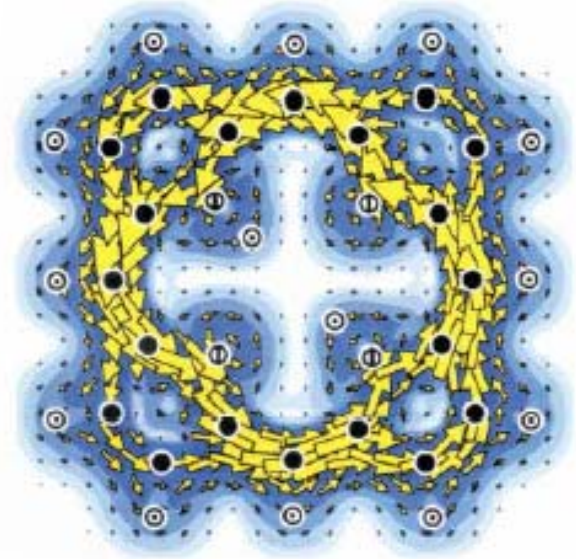
παραμαγνητικό



διαμαγνητικό



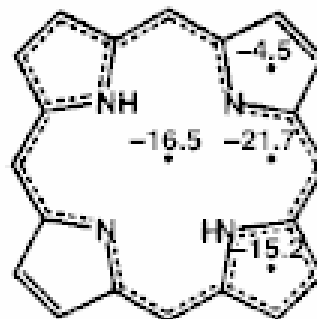
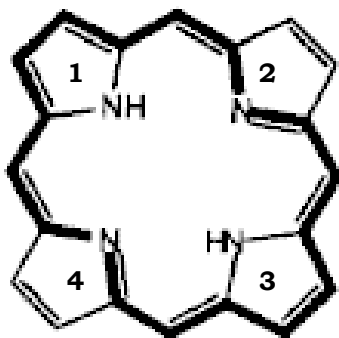
Κατανομή πυκνότητας για π
ηλεκτρόνια



Κατανομή πυκνότητας για $\sigma+\pi$
ηλεκτρόνια

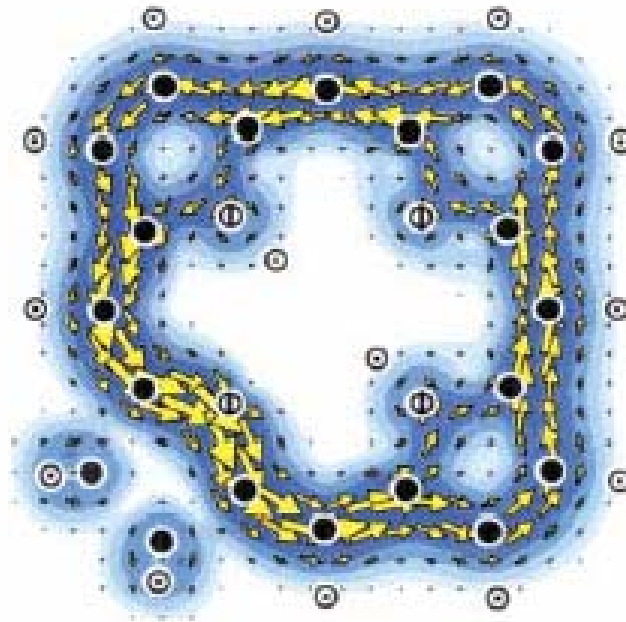
✓Ο δακτύλιος κυριαρχείται από τη διαμαγνητική συμπεριφορά των π -e που εκτείνεται πάνω από τους 24 C

✓Το ρεύμα είναι ασθενές στα πυρρόλια B και D ανταποκρινόμενο στο μοντέλο του [18] annulene



M.K.Cyranski et.al,
Angew.Chem.Int.Ed.,
1998, 37, 177

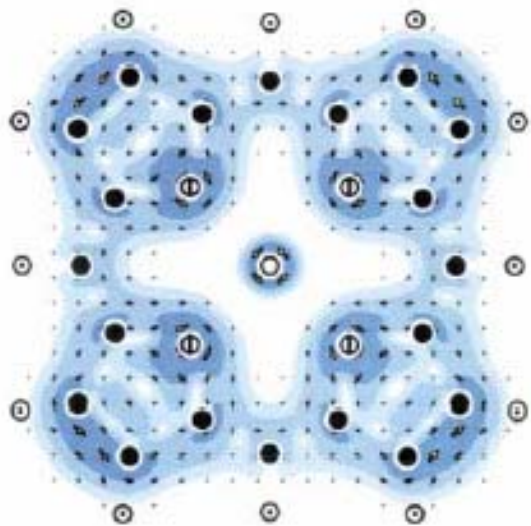
[18] annulene Οι δακτύλιοι 1 και 3 συμπεριφέρονται ως πυρρολικοί και οι 2 και 4 ως πυρρόλια διϋποκατεστημένα με μικρού μήκους εντοπισμένους διπλούς δεσμούς



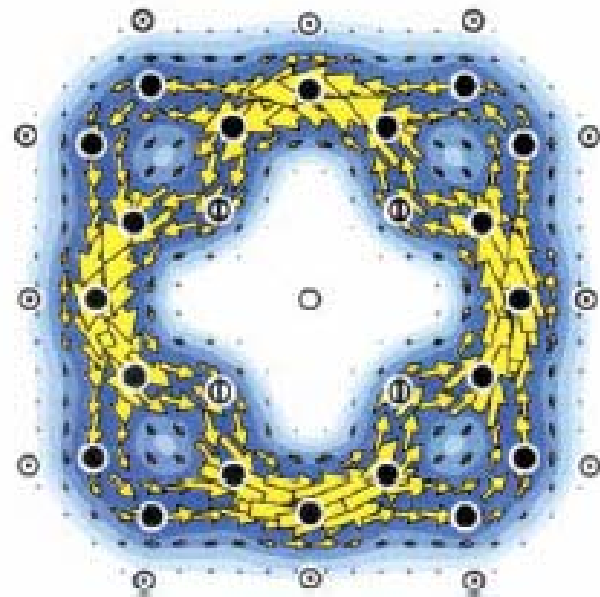
7,8 dihydroporphyrin:Μείωση του συνολικού ρεύματος, η κίνηση πραγματοποιείται μέσω των δακτυλίων D και A

Mg(Por)

α)



Συνεισφορά των 22π e των
εσωτερικών στοιβάδων

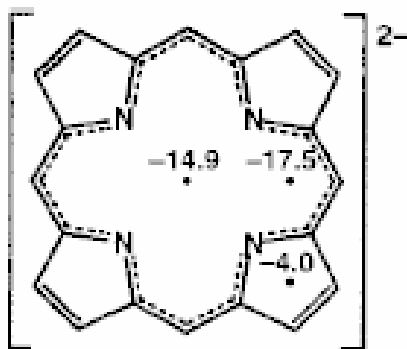


Συνεισφορά των HOMO
 $1a_{1u}$ και $4a_{2u}$

- ✓ Η π ηλεκτρονική πυκνότητα οφείλεται κυρίως στα HOMO από τα οποία προέρχονται και τα φάσματα UV-Vis.
- ✓ Υπάρχει ροή ρεύματος στους A και C όπως και στην ελεύθερη βάση

✓ Απομάκρυνση του μετάλλου (ή των H)θα οδηγούσε στη μεταφορά του φορτίου του διανιόντος **Por²⁻** με δύο τρόπους :

μέσω της απομάκρυνσης του σ-μονού ζεύγους e του N από το κέντρο της πορφυρίνης και της μετακίνησης του π φορτίου στο εσωτερικό του δακτυλίου (16-site internal cross)

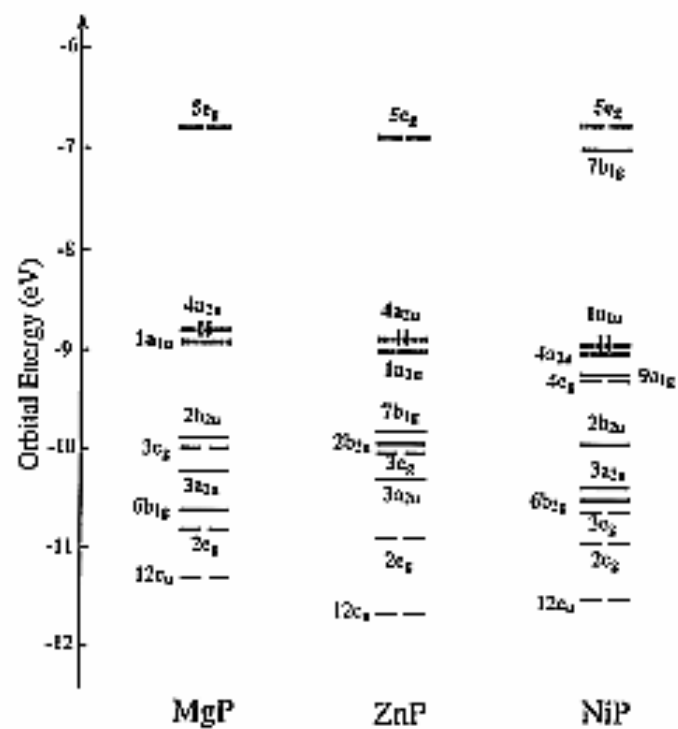


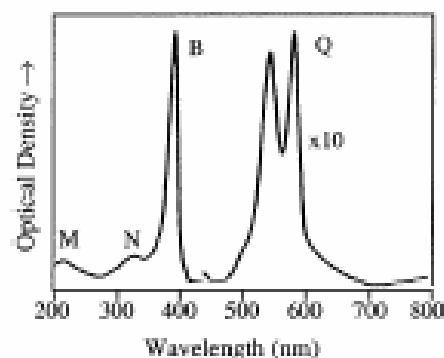
M.K.Cyranski et.al,
Angew.Chem.Int.Ed., 1998,
37, 177

4 εντοπισμένους διπλούς δεσμούς

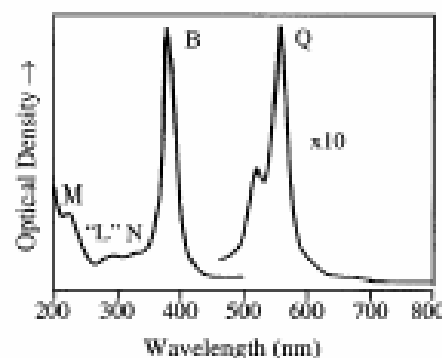
Υπολογισμός Ενεργειών (Por)M

Baerends E.J. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 5-27





a



b

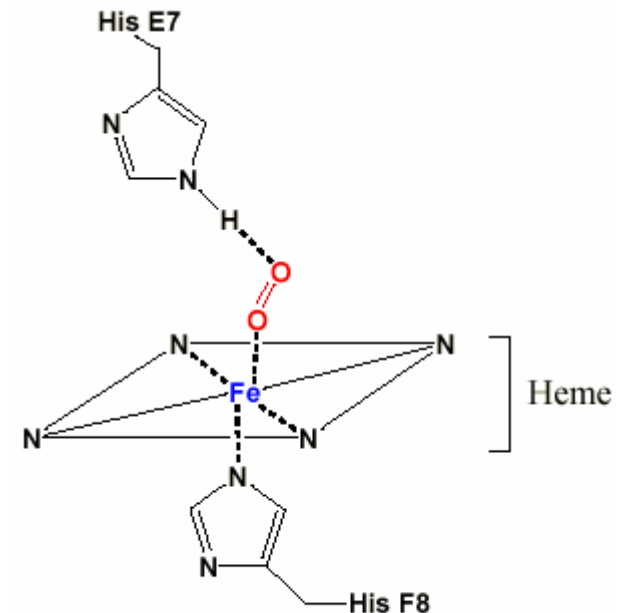
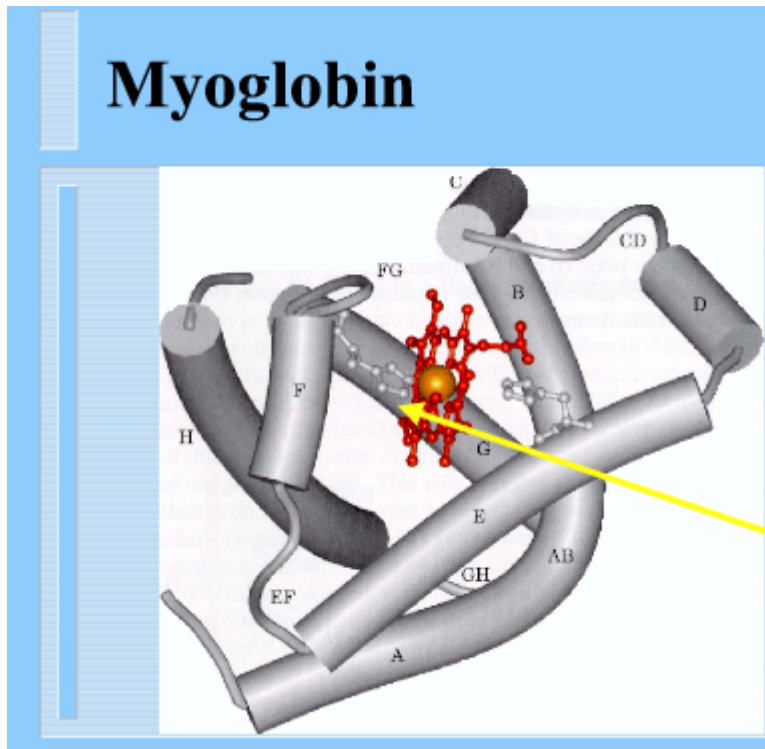
Calculated excitation energies (eV) and oscillator strengths (f) for the optically allowed 1E_u excited states of NiP compared with the experimental data ^a

State	Composition	Excitation energy	f	Assignment	Experimental	
					NiP ^b	NiOEP ^c
1^1E_u	50% ($1a_{1u} \rightarrow 5c_g$); 49% ($4a_{2u} \rightarrow 5c_g$)	2.40	0.0062	Q	2.28 (Q)	2.22 (Q)
2^1E_u	42% ($4a_{2u} \rightarrow 5c_g$); 42% ($1a_{1u} \rightarrow 5c_g$)	3.23	1.0214	B	3.11 (B)	3.22 (B)
3^1E_u	96% ($2b_{2u} \rightarrow 5c_g$)	3.45	0.0009			
4^1E_u	70% ($3a_{2u} \rightarrow 5c_g$); 29% ($4c_g \rightarrow 2b_{1u}$)	3.77	0.0294	N		3.70 (N)
5^1E_u	65% ($4c_g \rightarrow 2b_{1u}$); 26% ($3a_{2u} \rightarrow 5c_g$)	4.00	0.2526	L		4.20 (L)
6^1E_u	70% ($12c_u \rightarrow 7b_{1u}$); 9% ($4a_{2u} \rightarrow 6c_g$)	5.10	0.8960	BB ₁		5.39r (BB ₁)
7^1E_u	78% ($3c_g \rightarrow 2b_{1u}$); 8% ($1b_{1u} \rightarrow 5c_g$)	5.31	0.1690			
8^1E_u	62% ($1b_{1u} \rightarrow 5c_g$); 23% ($2c_g \rightarrow 2b_{1u}$); 11% ($3c_g \rightarrow 2b_{1u}$)	5.44	0.0001			
9^1E_u	87% ($4c_g \rightarrow 3b_{2u}$); 7% ($4a_{2u} \rightarrow 6c_g$)	5.64	0.2284	M		5.51 (M)
10^1E_u	38% ($4a_{2u} \rightarrow 6c_g$); 26% ($2c_g \rightarrow 2b_{1u}$); 22% ($1a_{1u} \rightarrow 6c_g$)	5.70	0.3228			

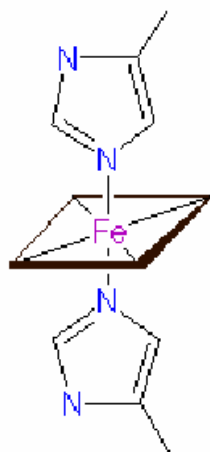
UV-Vis. Στη κινητική μελέτη πορφυρινών

Τα φάσματα απορρόφησης είναι ευαίσθητα σε μικρές αλλαγές στη δομή των πορφυρινών

Π.χ. Η σύνδεση του O_2 στο μόριο της αίμης στην αιμογλοβίνη

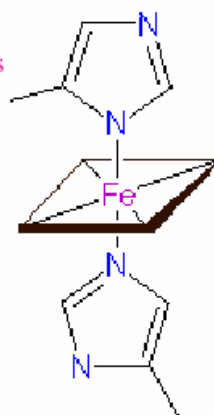


N_{ϵ} His



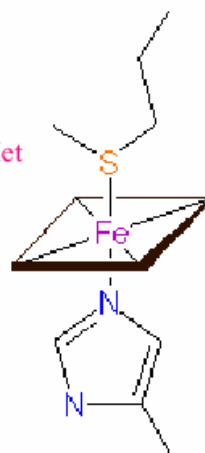
cyt b

N_{δ} His

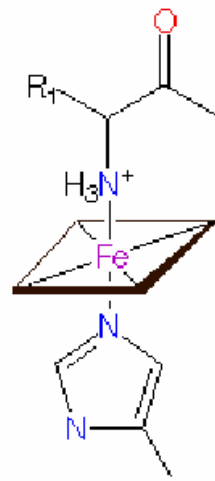


cyt c₅₅₄

S_{δ} Met

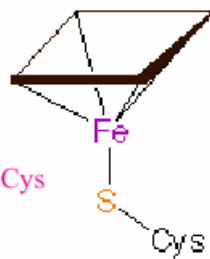


cyt c

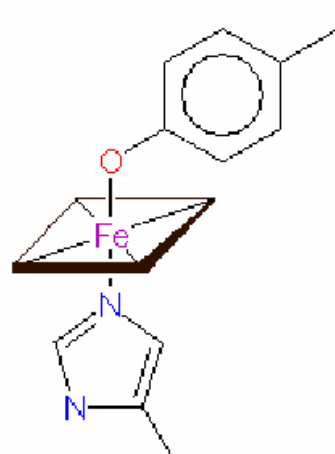


cyt f

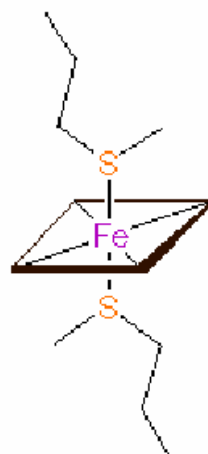
S_{γ} Cys



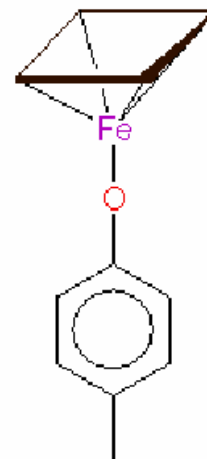
P450



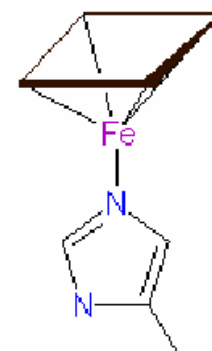
cd1 nit red



ferritin



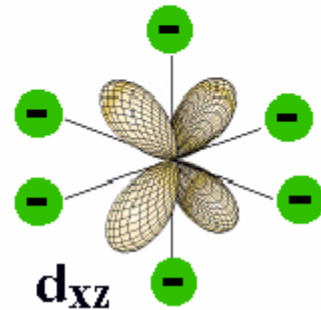
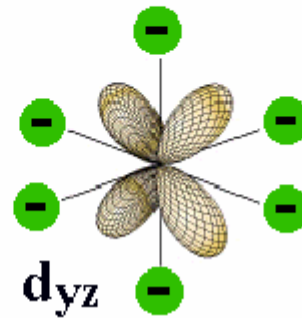
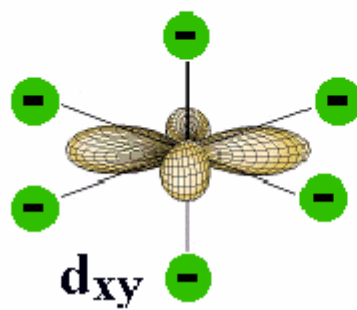
catalase



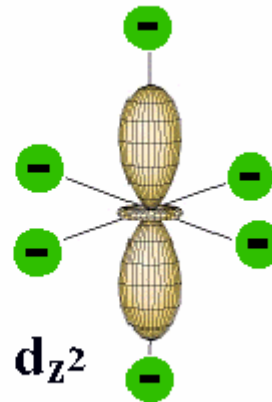
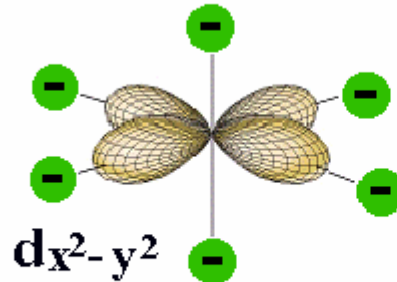
peroxidases

Spatial arrangement of the five d orbitals

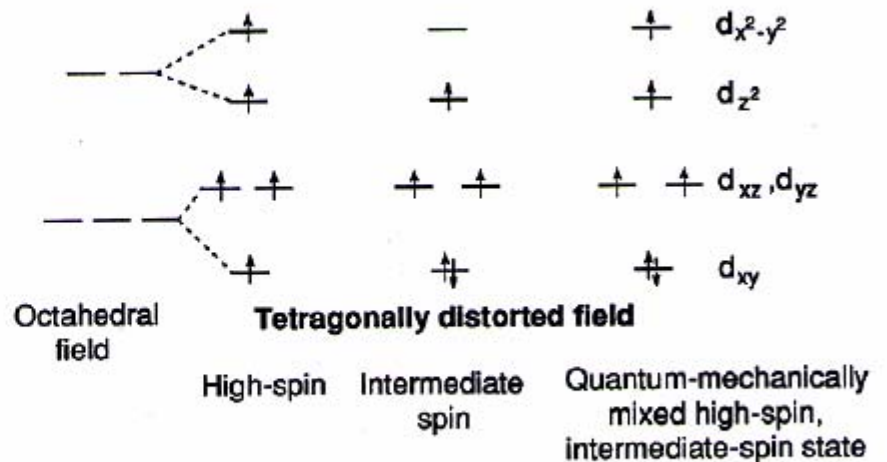
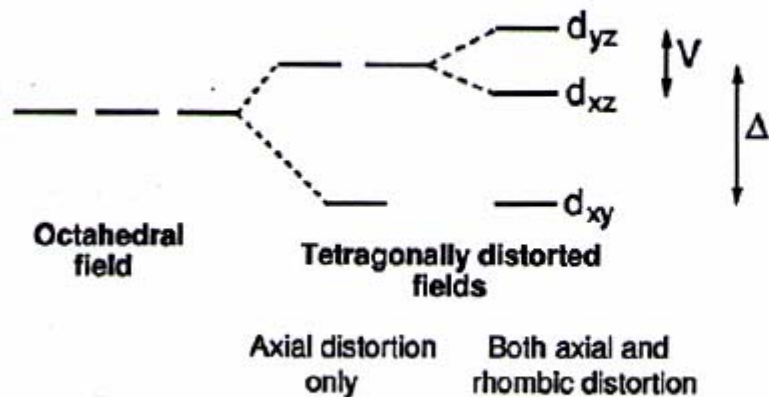
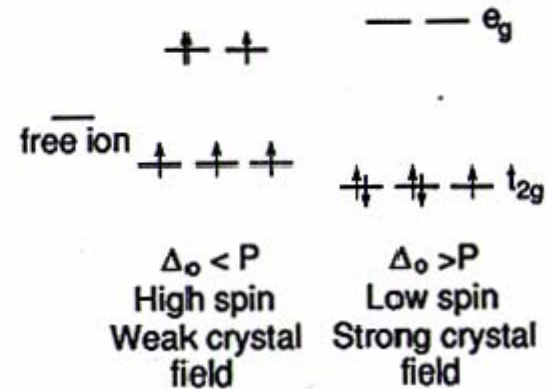
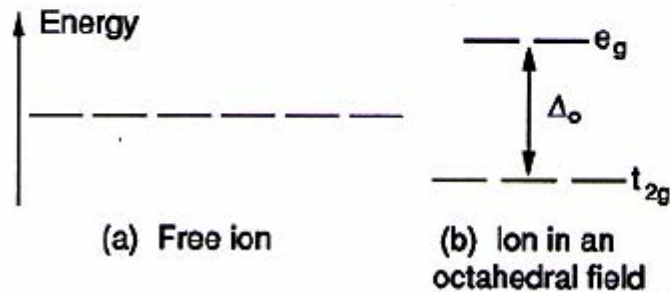
**Lower
Energy
Levels**



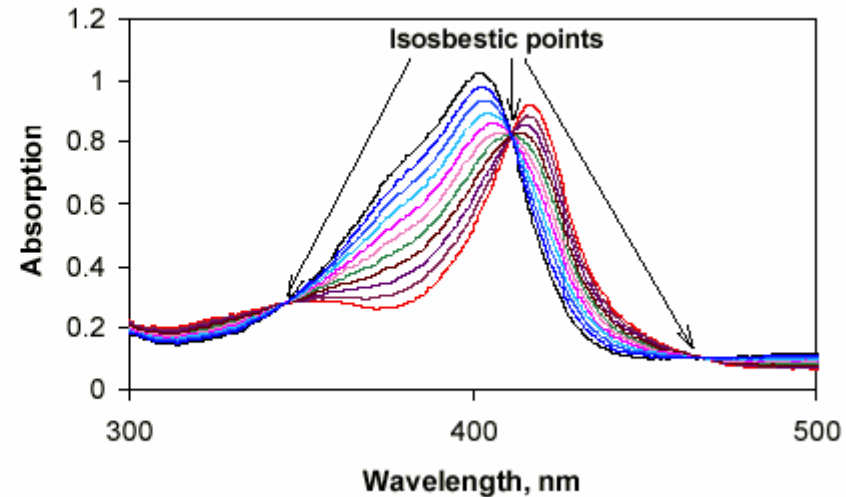
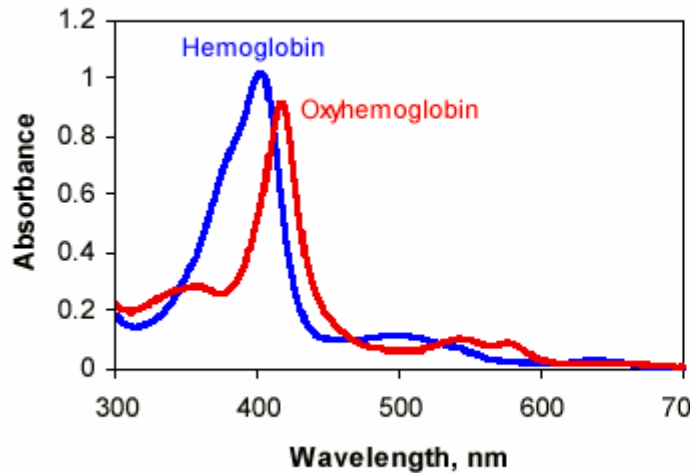
**Higher
Energy
Levels**



Heme spin state



2 ισοσβετικά σημεία;;;



Ι.Σ:Σημείο στο οποίο η συνολική απορρόφηση δεν μεταβάλλεται με το χρόνο

Οι απορροφήσεις δεξιά και αριστερά αυτού του σημείου μπορεί να μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων προϊόντων

Στο Ι.Σ. οι μοριακοί συντελεστές απόσβεσης αντιδρώντων προϊόντων είναι ίδιοι

ΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ;;; Εάν τα δύο είδη των οποίων οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται στη διάρκεια μίας αντίδρασης απορροφούν σημαντικά στη περιοχή που μας ενδιαφέρει και το άθροισμα των συγκεντρώσεων τους παραμένει σταθερό.

ΙΣΟΣΒΕΣΤΙΚΟ ΣΗΜΕΙΟ???

2 συστατικά απαιτούν 2 ισοσβετικά σημεία .

Η ύπαρξη ισοσβεστικού σημείου είναι μια καλή ένδειξη ότι ένα μόνο προϊόν σχηματίζεται από ένα αντιδρών

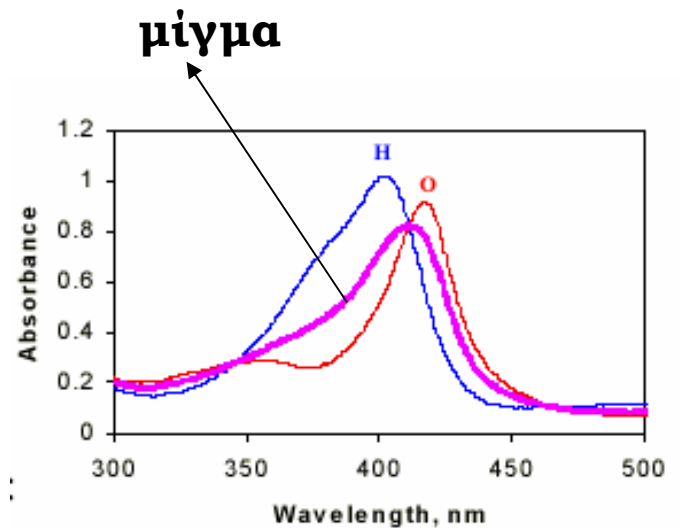
Ανάλυση μίγματος

Σε ένα μήκος κύματος λ

$$A = \varepsilon_X[X]l + \varepsilon_Y[Y]l + \varepsilon_Z[Z]l + \dots$$

$N=X, Y, Z$ άγνωστες συγκεντρώσεις
Χρειαζόμαστε N εξισώσεις
Άρα N εξισώσεις Απορρόφησης
Οι συντελεστές ε γνωστοί από
πρότυπα διαλύματα

For wavelength λ_{-1} : $|\varepsilon_1^H - \varepsilon_1^O| = \max$
 For wavelength λ_{-2} : $|\varepsilon_2^H - \varepsilon_2^O| = \max$



$$\begin{array}{l} \lambda_1 \quad A_1 = \varepsilon_1^H [H]l + \varepsilon_1^O [O]l \\ \lambda_2 \quad A_2 = \varepsilon_2^H [H]l + \varepsilon_2^O [O]l \end{array}$$

$$[O] = \frac{A_2 \varepsilon_1^H - A_1 \varepsilon_2^H}{(\varepsilon_2^O \varepsilon_1^H - \varepsilon_2^H \varepsilon_1^O)l}$$

$$[H] = \frac{A_1 \varepsilon_2^O - A_2 \varepsilon_1^O}{(\varepsilon_2^O \varepsilon_1^H - \varepsilon_2^H \varepsilon_1^O)l}$$

$\varepsilon_1^H, \varepsilon_2^H, \varepsilon_1^O, \varepsilon_2^O$: γνωστά
 Από πρότυπα διαλύματα

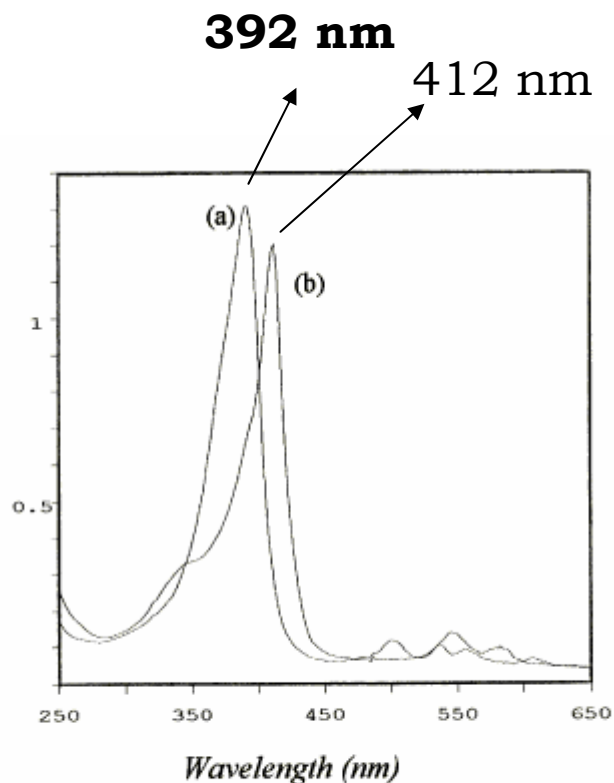


Fig. 1. Absorption spectra of (a) 8.796×10^{-6} M CPI and (b) 8.898×10^{-6} M $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI})$ at 0.24 mol l^{-1} ionic strength and pH 12 ($T = 20^\circ\text{C}$).

Πρότυπα διαλύματα

Αλλαγή στο φάσμαUV-vis στη διάρκεια αντίδρασης

Ισοσβεστικό
σημείο

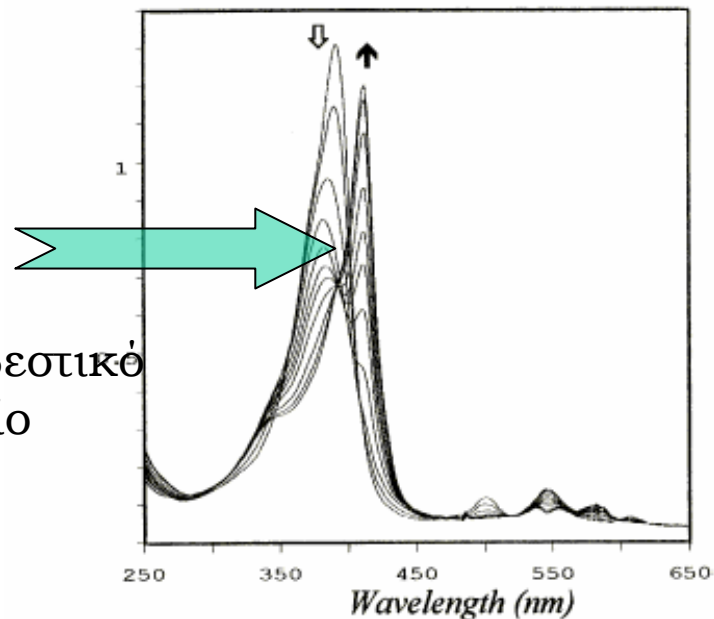
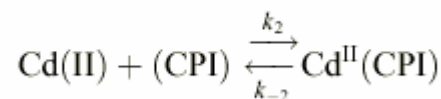


Fig. 6. Changes in the spectrum during the reaction between CPI (4.183×10^{-5} M) and $\text{Cd}(\text{II})$ (1.673×10^{-4} M).



$$d[\text{Cd}^{\text{II}}\text{CPI}]/dt = -d[\text{CPI}]/dt = k_2[\text{CPI}][\text{Cd}(\text{II})]$$

Απόσπασμα από το άρθρο

The plot of $[1/(C_M - C_L)]\ln([Cd(II)]/[CPI])$ versus t gave a good straight line, the slope of which represented the values of k_2 (C_M and C_L denoted the analytical metal and ligand concentrations). The kinetic constant for the direct reaction (1) was $k_2 = (3.351 \pm 0.033) \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and the

constant for the reverse reaction has been obtained from $k_{-2} = k_2/K_1 = 1.438 \times 10^{-5} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Measurements of reaction (1) performed from 15 to 30°C have shown an increase in the reaction rate with temperature of about 20 times per degree. Plots of $\ln k_2$ against $1/T$ at different wavelengths, allowed the determination of the activation energy E_a according to the well-known relationship:

$$\ln k_2 = \ln A - (E_a/RT).$$

The mean value of a series of five measurements was $E_a = (7.182 \pm 0.022) \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$.

Δυνατότητα
υπολογισμού
σταθερά
ισορροπίας K και
ενέργεια
ενεργοποίησης
E_a

Καταλυτική δράση του Cd^{II} στη ταχύτητα μετάλωσης της COPRO με Mn^{II}

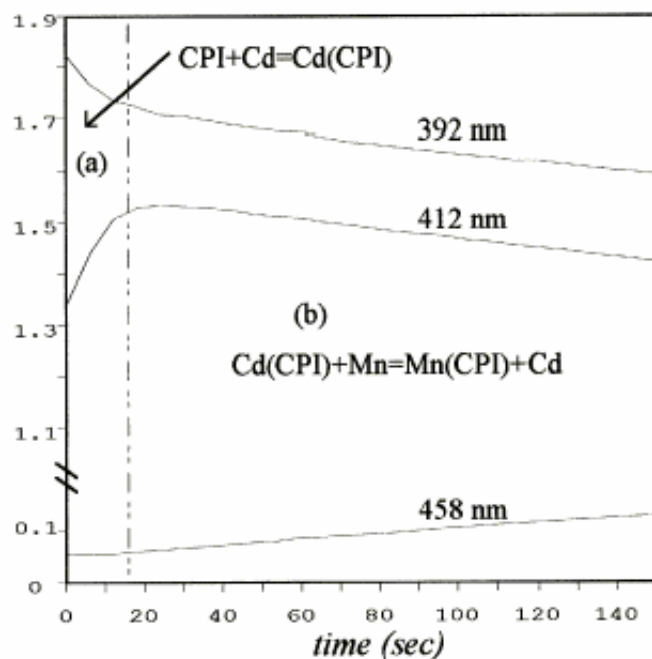


Fig. 8. Typical kinetic runs showing a two-step mechanism for the reaction of CPI with $\text{Mn}(\text{II})$ in the presence of $\text{Cd}(\text{II})$. $[\text{CPI}] = 1.55 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{Mn}(\text{II})] = 6.83 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{Cd}(\text{II})] = 8.24 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, ionic strength = 0.24 mol l^{-1} ($T = 20^\circ\text{C}$). (a) First step: $\text{CPI} + \text{Cd}(\text{II}) \rightarrow \text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI})$; (b) second step: $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI}) + \text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}(\text{CPI}) + \text{Cd}(\text{II})$.

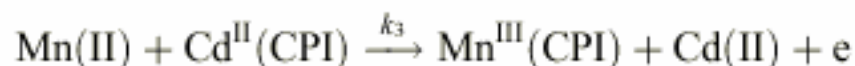
Καταγραφή των απορροφήσεων κάθε 3sec

392 nm=CPI

412nm= $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI})$

458nm= $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CPI})$

2ης τάξης κινητική



$$-d[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI})]/dt = d[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CPI})]/dt$$

$$= k_3[\text{Mn}(\text{II})][\text{Cd}^{\text{II}}(\text{CPI})]$$

$$K_3 = 2,83 \times 10^4 \text{ lt.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

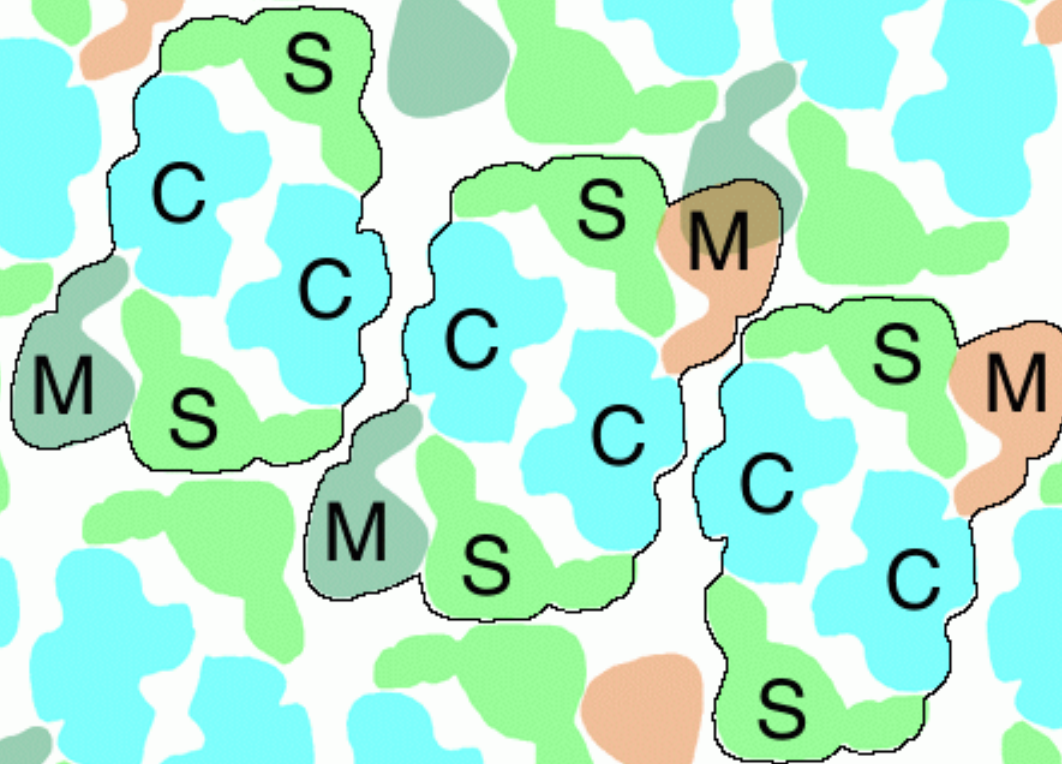
Η μη καταλυόμενη αντίδραση



$$K_2 = 15 \text{ lt.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

U.V.-Vis. Διμερών

Η μελέτη των διμερών ξεκίνησε και βασίστηκε στον τρόπο μεταφοράς ενέργειας στο μόριο της χλωροφύλλης

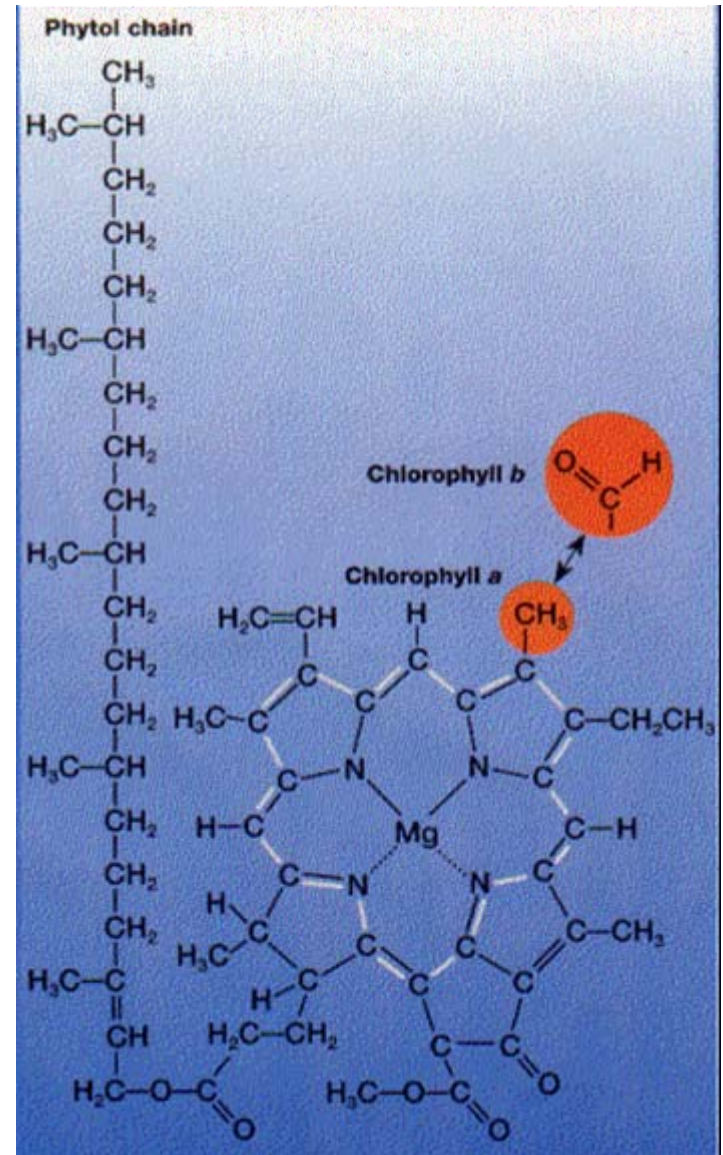


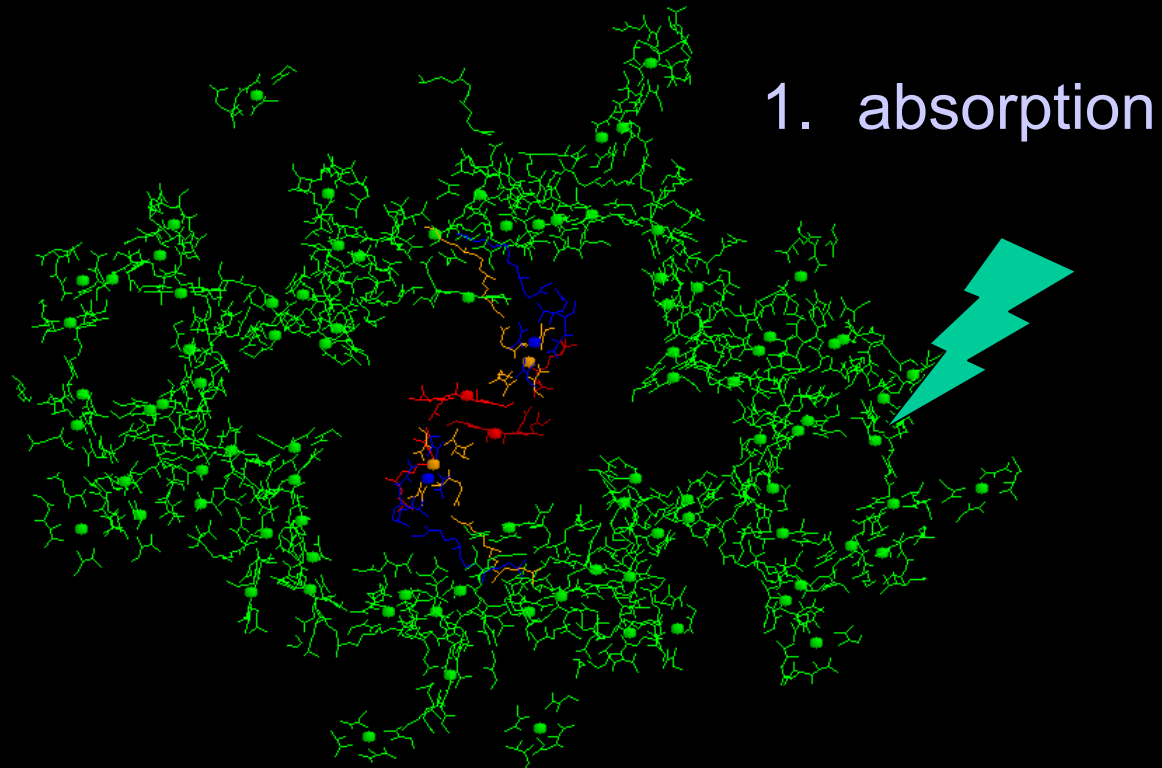
About 200 chlorophylls per photoactive pigment



Chlorophylls

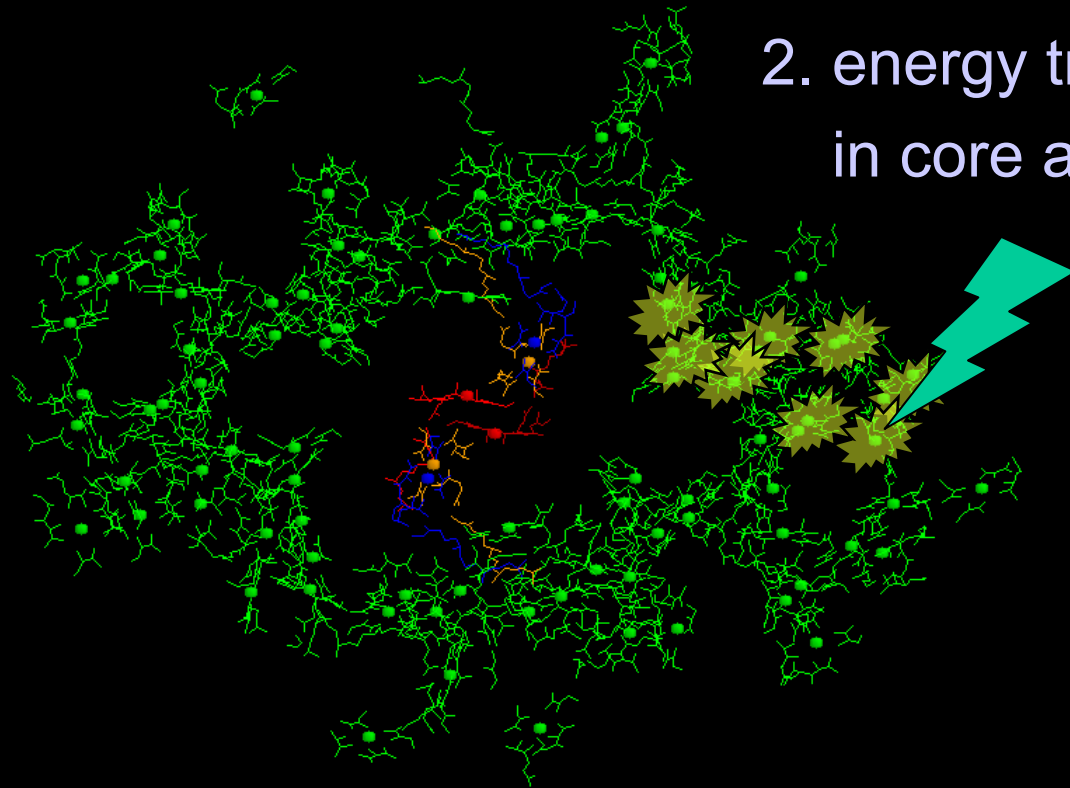
- Structure:
 - Porphyrin head
 - Hydrocarbon tail to anchor to proteins in membrane of thylakoid
 - Mg in the center
- Pigment molecules absorb photons
- Electrons are excited in the porphyrin ring
- Electrons travel through the carbon bond system of the ring



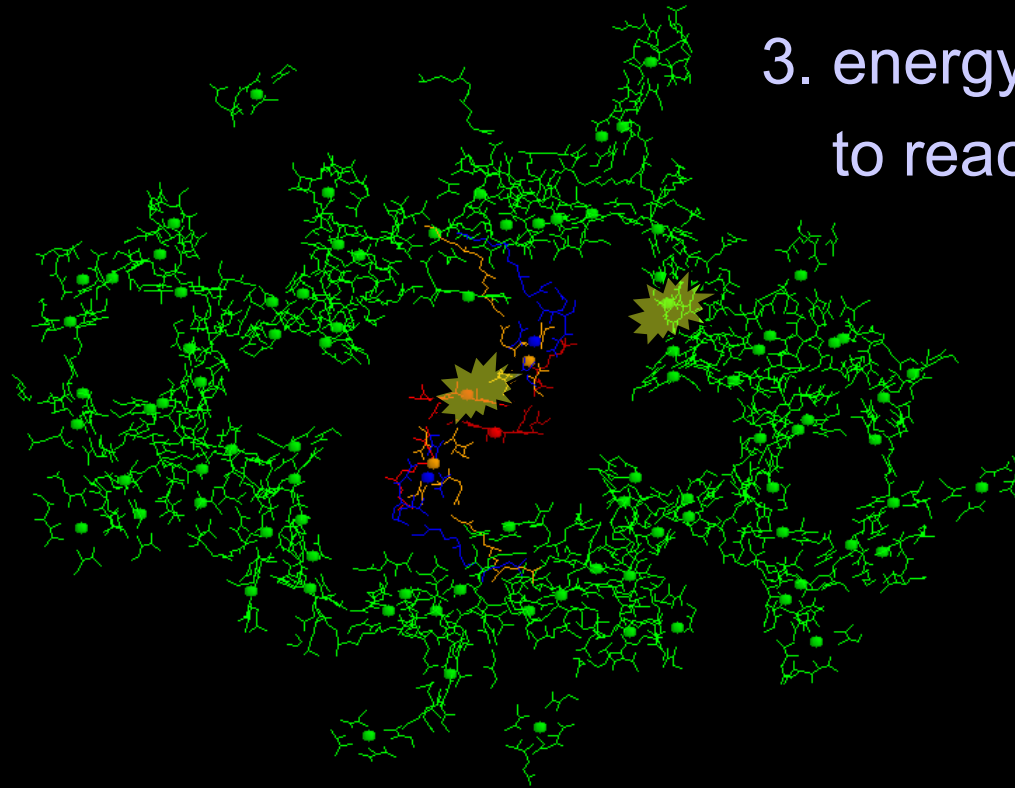


Η χλωροφύλλες δεν απορροφούν σε $500 < \lambda < 600$

Καροτενοειδή: απορροφούν φωτόνια μεγαλύτερου εύρους ενέργειας και βοηθούν στη φωτοσύνθεση απορροφώντας σε λ που η χλωροφύλλη δεν απορροφά.

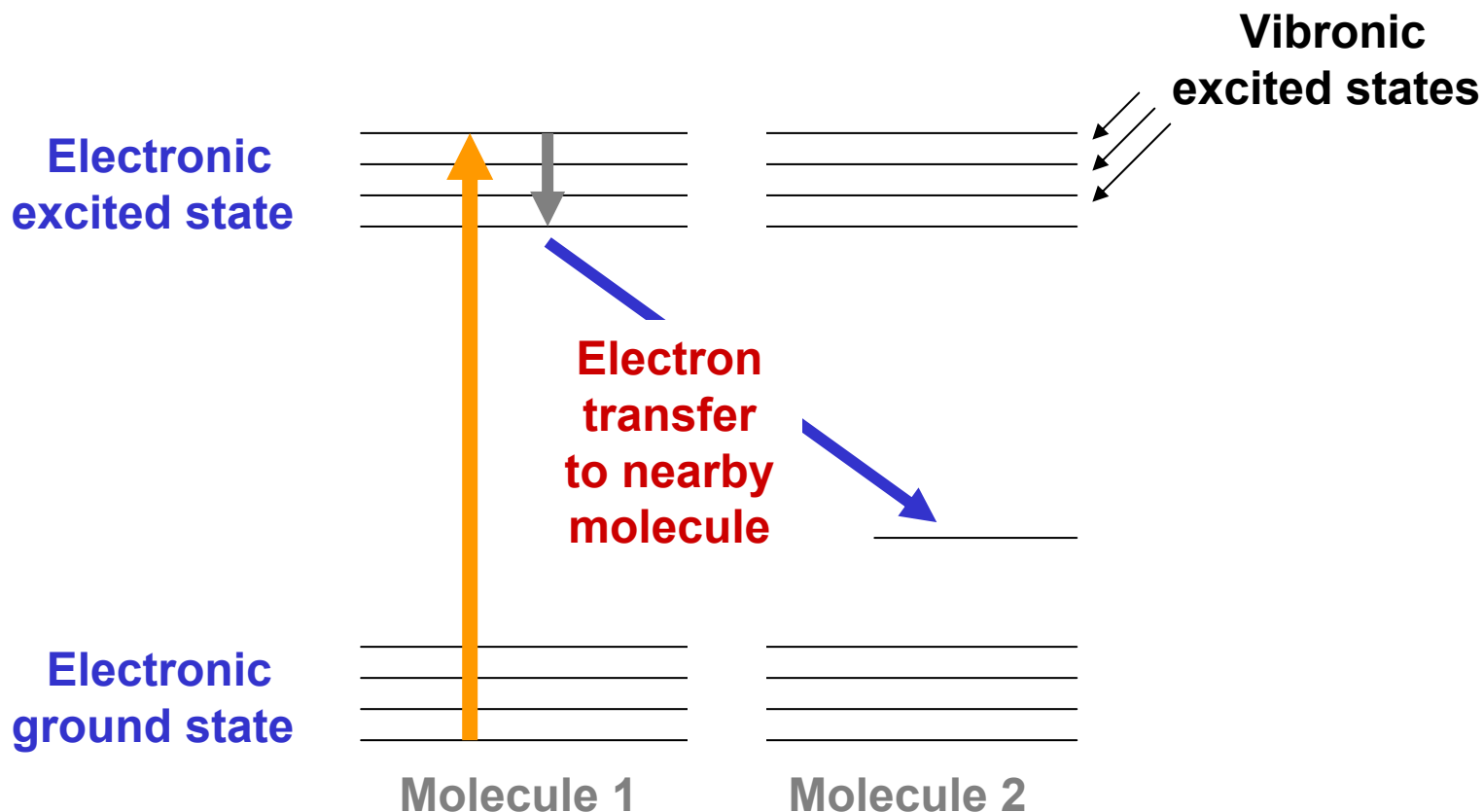


2. energy transfer
in core antenna

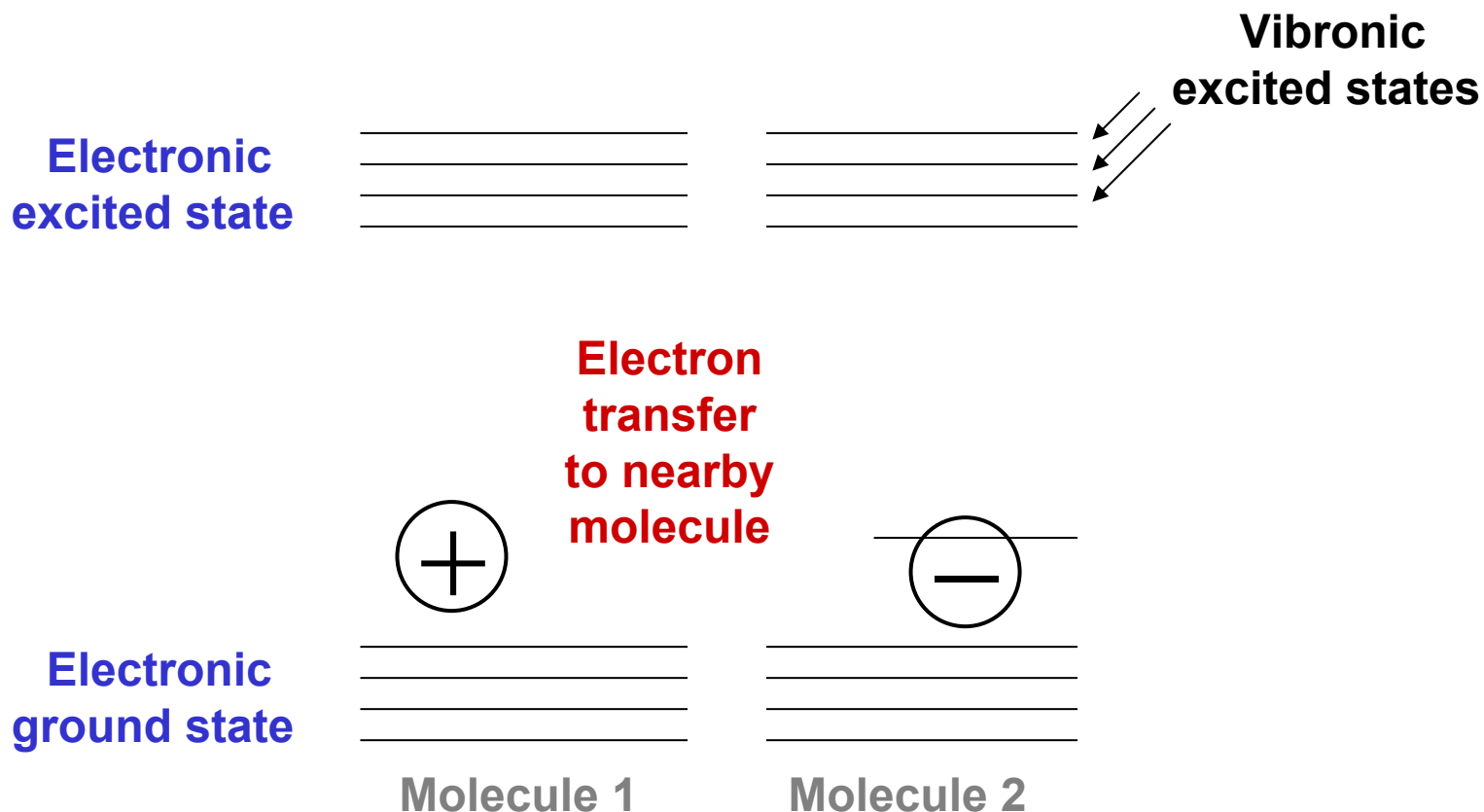


3. energy transfer
to reaction center

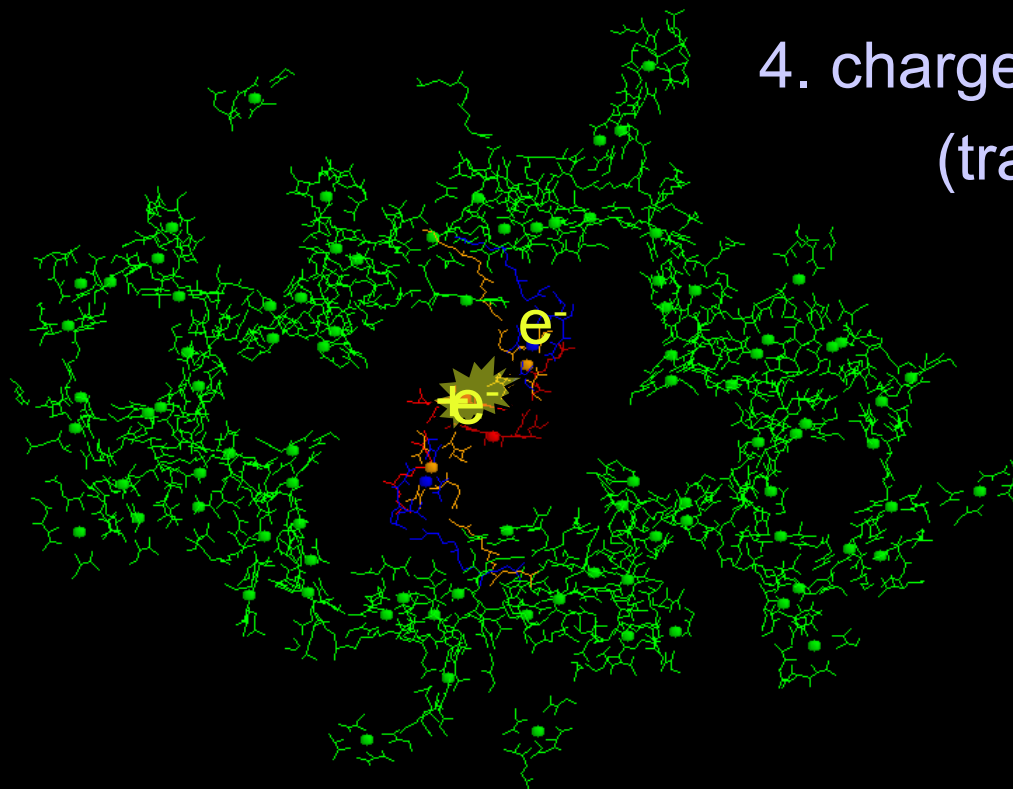
Decay of the excited state – 2e



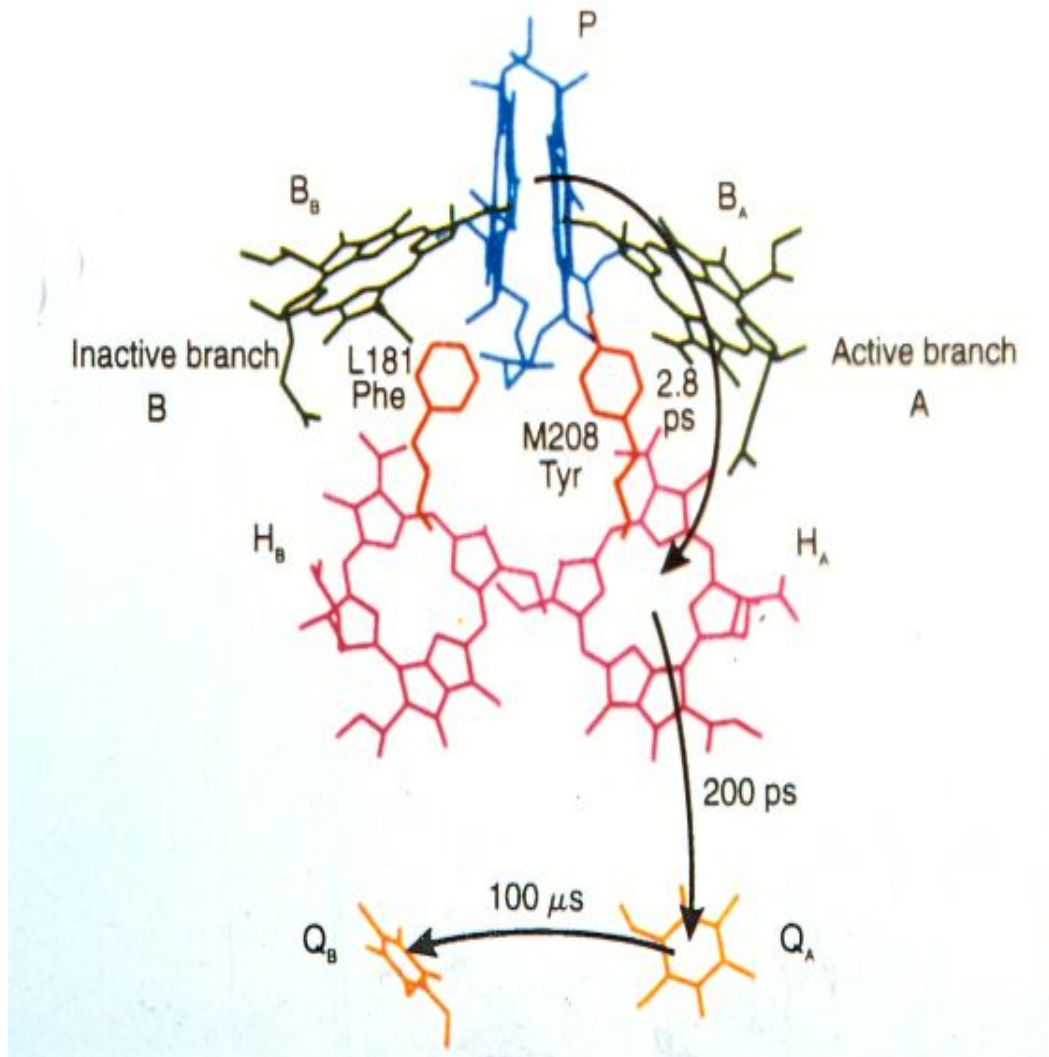
Decay of the excited state – 2e



4. charge separation (trapping)

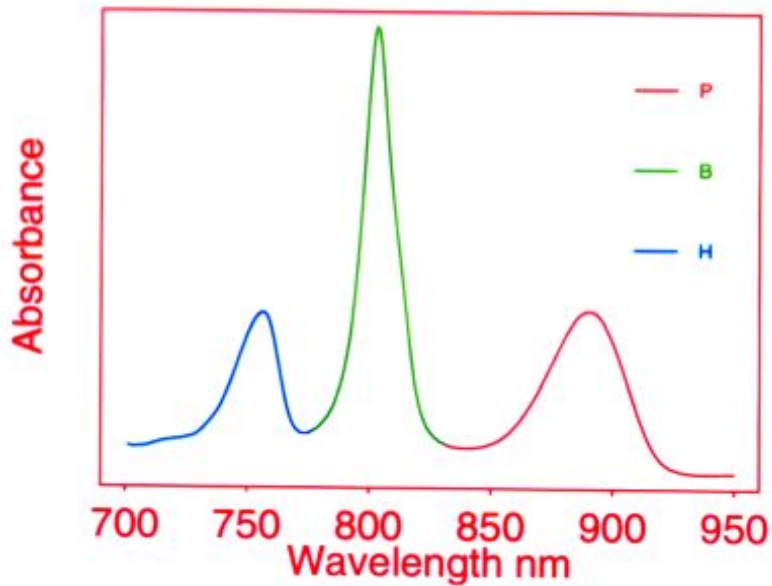


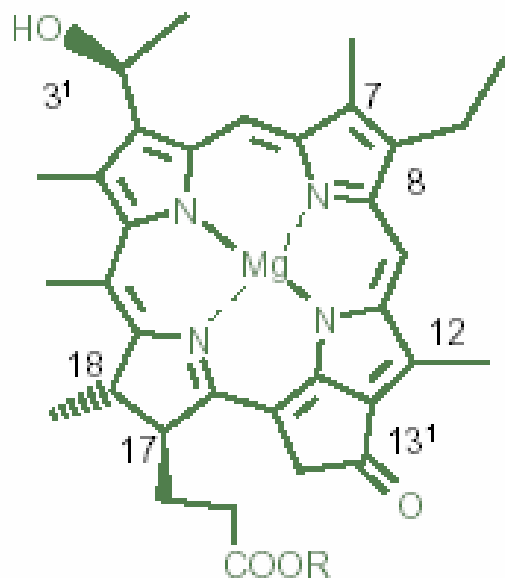
Charge separation in bacterial reaction centers



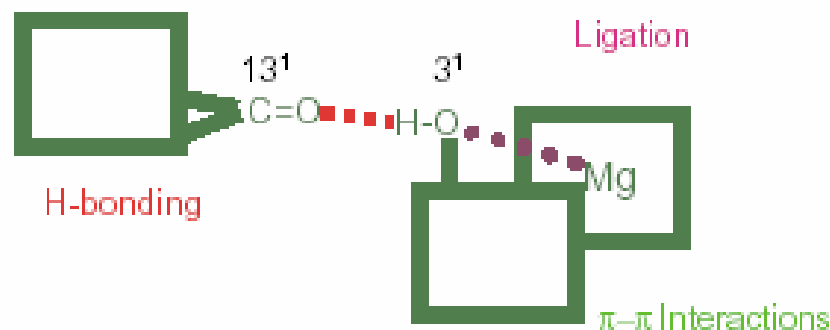
Absorption spectrum

P=special pair





3¹S-[Et,Me]BChl c
where R is a long chain



Supramolecular Interactions

Οι π - π^* διεγερμένες καταστάσεις του διμερούς προέρχονται από την ηλεκτρονική αλληλεπίδραση των δύο δακτυλίων “**exciton coupling**”

➤ blue shifted B-band

➤ MRCT, RMCT, RRCT, d-d

Μελέτη με συνθετικά μοντέλα

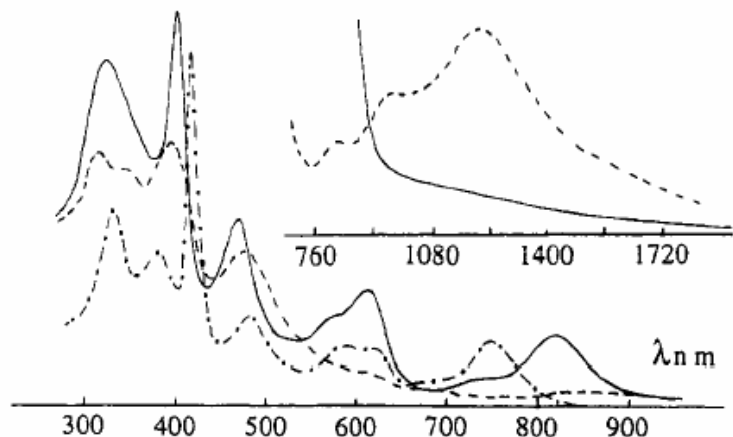


Figure 2. UV-visible and near infrared absorption spectra of (—) neutral $[\text{TPP}^2\text{-(Ce}^{\text{IV}}\text{)Pc}^2\text{-}]$ in DCM [326 nm ($92\,400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 403 (104 400), 471 (49 600), 575 (22 900), 611 (30 300), 735 (sh), 817 (18 600)], (---) $[\text{TPP}^2\text{-(Ce}^{\text{IV}}\text{)Pc}^2\text{-}]^+\text{[SbCl}_6\text{]}^-$ in DCM, and (- · - ·) $[\text{TPP}^2\text{-(Ce}^{\text{III}}\text{)Pc}^2\text{-}]^+\text{[NBu}_4\text{]}^+$ in DMF.

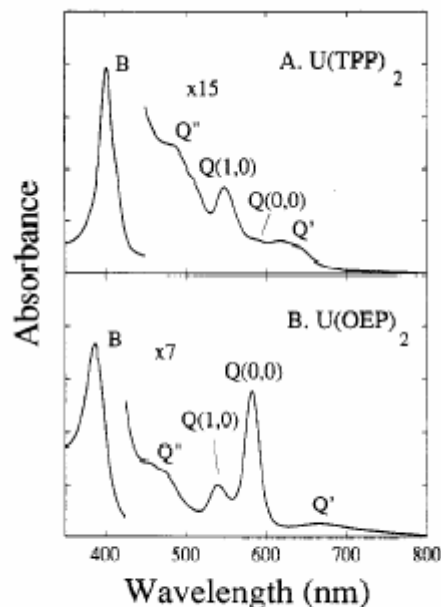


Figure 1. Electronic ground-state absorption spectra of (A) U(TPP)_2 and (B) U(OEP)_2 . The Q'' and Q' bands are characteristic features of two porphyrins in very close proximity, whereas the B and Q bands are monomer-like features.

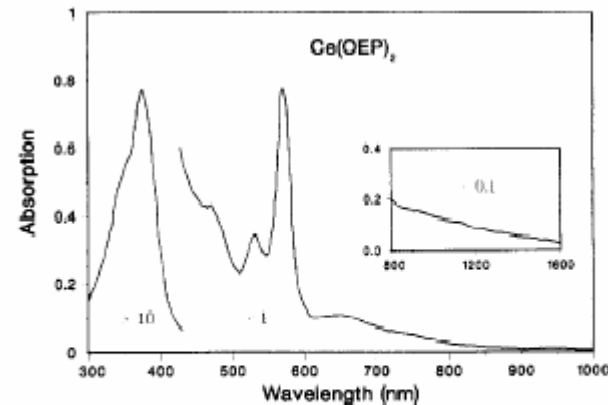


Figure 1. Ground-state absorption spectrum of Ce(OEP)_2 in CH_2Cl_2 . The inset shows the near-infrared region on an expanded scale. The magnitude of the absorption in the three regions should be multiplied by the scale factors to obtain the correct spectrum.

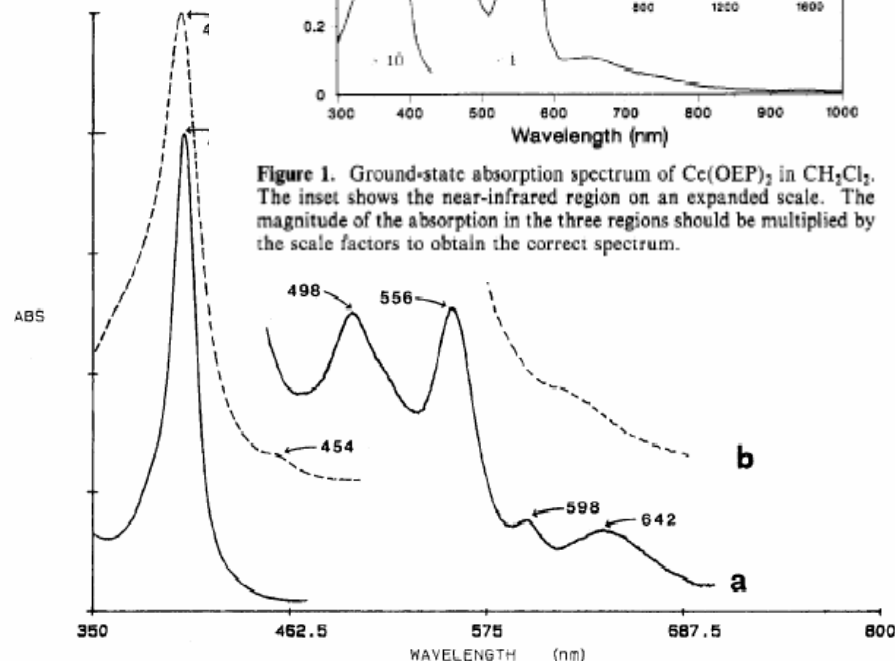


Figure 1. Absorption spectra in detail, of $\text{Sm}^{\text{III}}\text{H(oep)(tp)}$ in DMF (a) and CH_2Cl_2 (b), respectively.

J. Phys. Chem. 1993,97, 7216-7221

Exciton coupling models

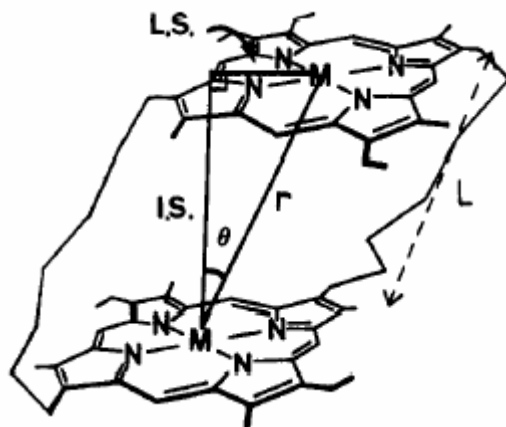
Kasha M., *Pure Appl.Chem.*, **1965**, 11, 371

Selensky R., et al., *Chemical Phys.*, **1981**, 60, 33-46

Holten D., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 409

P. Collman, et al. *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 835

J.Porph.Pthal., **2000**, 4, 398

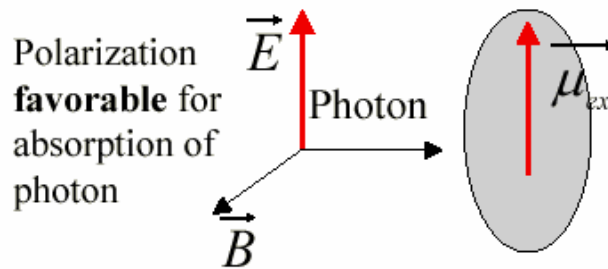


Κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της αλληλεπίδρασης

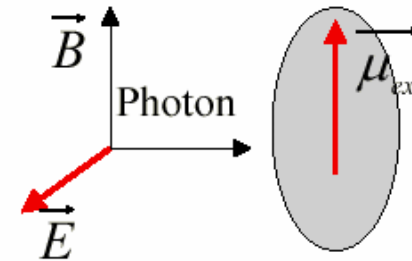
r: Απόσταση M-M

I.D: απόσταση των δύο δακτυλίων

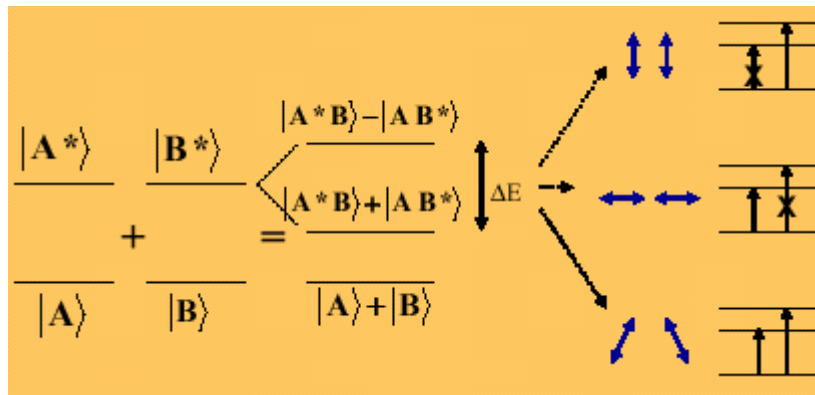
L.S. Οριζόντια μετατόπιση



Polarization **unfavorable** for absorption of photon



ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΣΕ ΚΟΝΤΙΝΗ ΑΠΟΣΤΑΣΗ



blue shift

red shift

Μεταβολή στο φάσμα απορρόφησης

blue shift

red shift

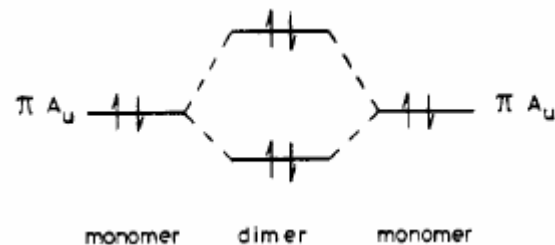
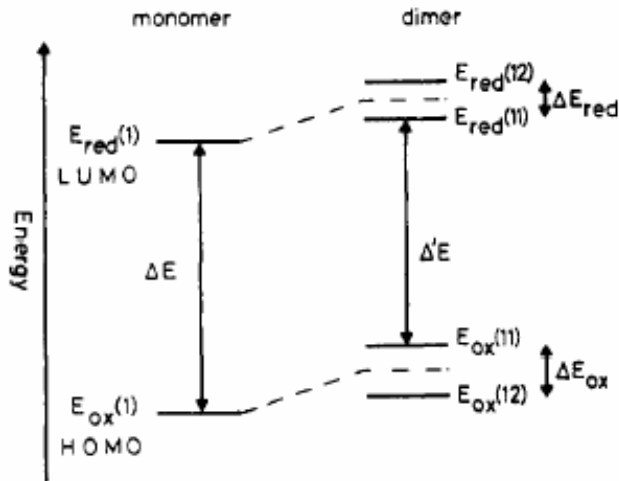
Diagram showing two molecules with dipole moments $\vec{M}$ separated by a distance R at an angle θ . The interaction energy depends on the degree of coupling.

Interaction energy

degree of coupling

$$\Delta E \propto \frac{|\vec{M}|^2}{R^3} f(\theta, \alpha)$$

Ηλεκτροχημική μελέτη της επίδρασης του σχηματισμού του διμερούς στα redox δυναμικά



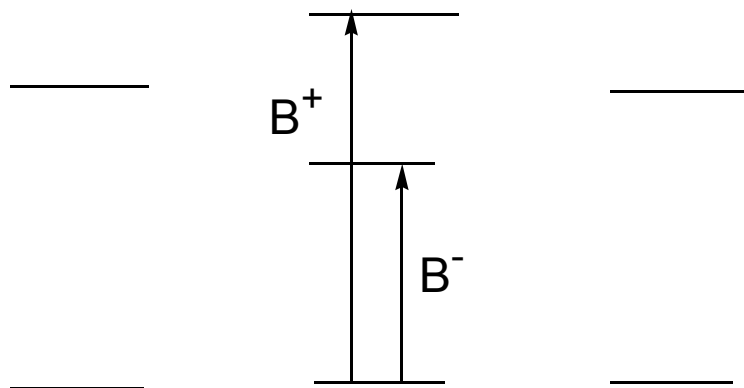
Ενεργειακό βασισμένο διάγραμμα στην ηλεκτροχημική μελέτη

Μείωση της ενεργειακής διαφοράς HOMO-LUMO

Blue shifted Soret band

RRCT: μεταφορά ενός e από ένα π -HOMO του ενός δακτυλίου σε ένα κενό π^* LUMO του άλλου δακτυλίου

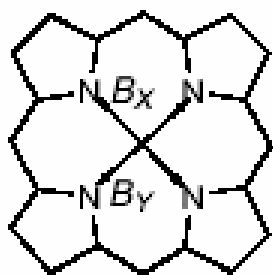
RMCT: μεταφορά φορτίου από ένα π -HOMO του ενός δακτυλίου σε ένα κενό (6s, 5d, 4f) του κεντρικού μετάλλου (συνεισφέρουν σε ευρείες near-I.R. ταινίες)



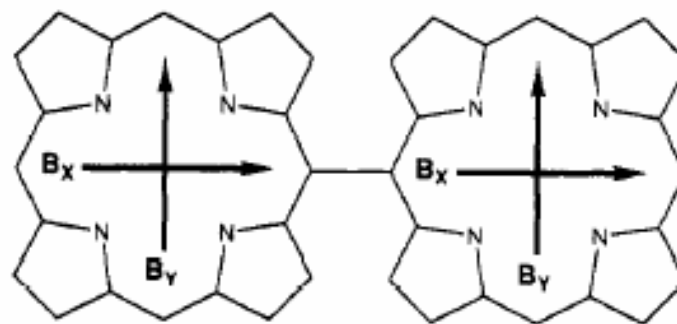
Cofacial(συν-μετωπικά διμερή) : επιτρεπτές οι B^+ Soret και Q ταινίες, B^- απαγορευμένες

Υπό σχετική γωνία: οι B^- μπορεί να γίνουν επιτρεπτές

Γραμμικά διμερή



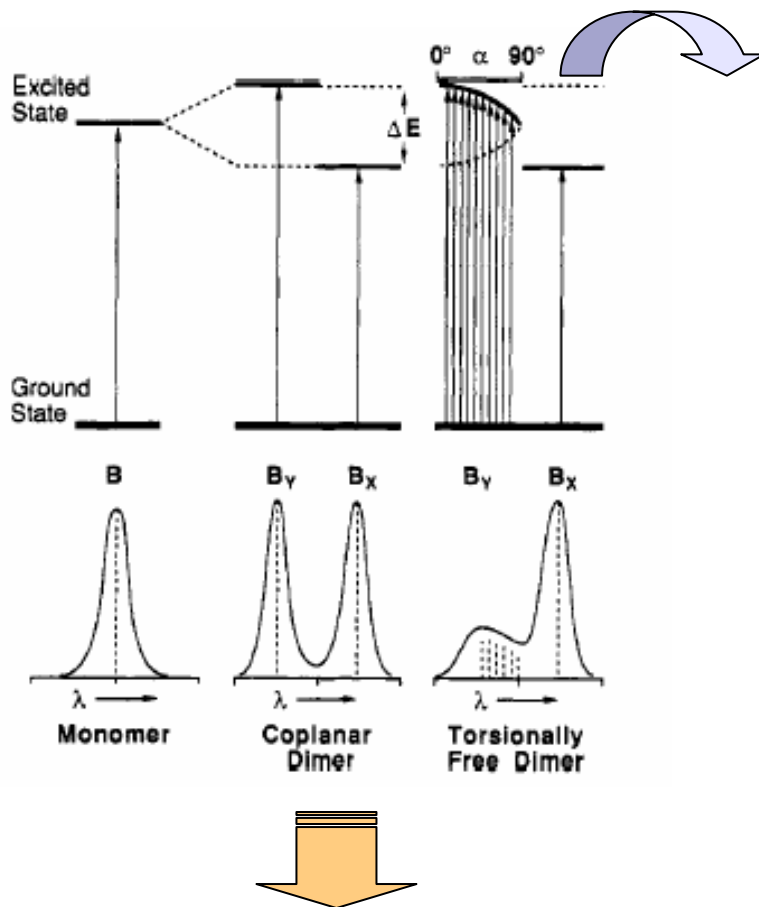
Μονομερή: B_x , B_y εκφυλισμένες



Διμερή: B_x παράλληλα, B_y στη σειρά

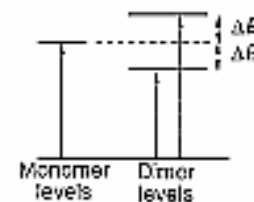
Τα δίπολα μετάβασης κάθε ζεύγους θα σχάζουν τη διεγερμένη κατάσταση

Επιτρεπτές μεταβάσεις: στην υψηλότερης ενέργειας B_y συνιστώσα και στη χαμηλότερης ενέργειας B_x συνιστώσα



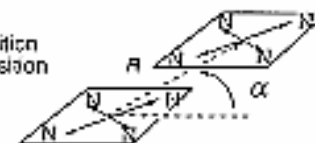
$\Delta E \propto 1/R^3$, R = απόσταση χρωμοφώρων

α : γωνία περιστροφής η οποία επηρεάζει την B_y



$$\Delta E \propto |M|^2 (\cos \theta - 3 \cos \phi_1 \cos \phi_2) R^{-3}$$

$\Delta E < 0$, red-shifted allowed transition
 $\Delta E > 0$, blue-shifted allowed transition



Blue-shifted B_y

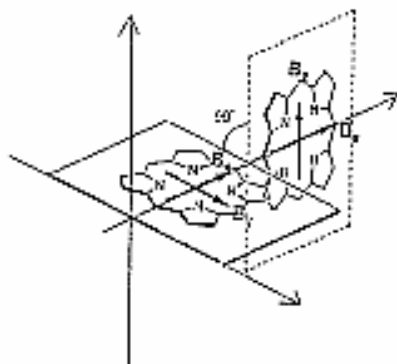
Red shifted B_x

Anderson H., *Inorg.Chem.*, **1994**, 33, 972

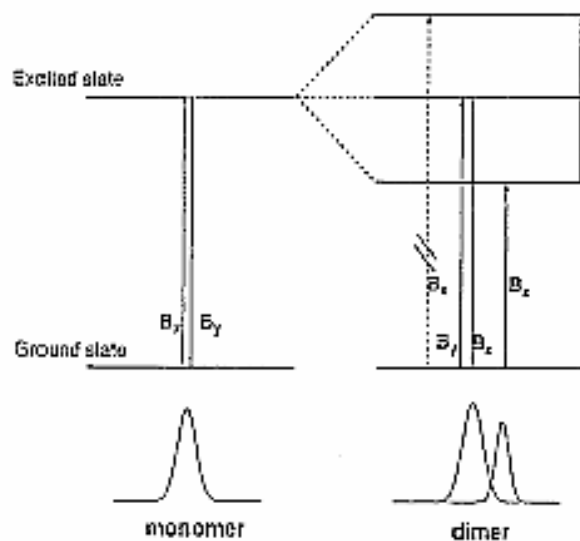
Kim Y. H. et. Al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 76

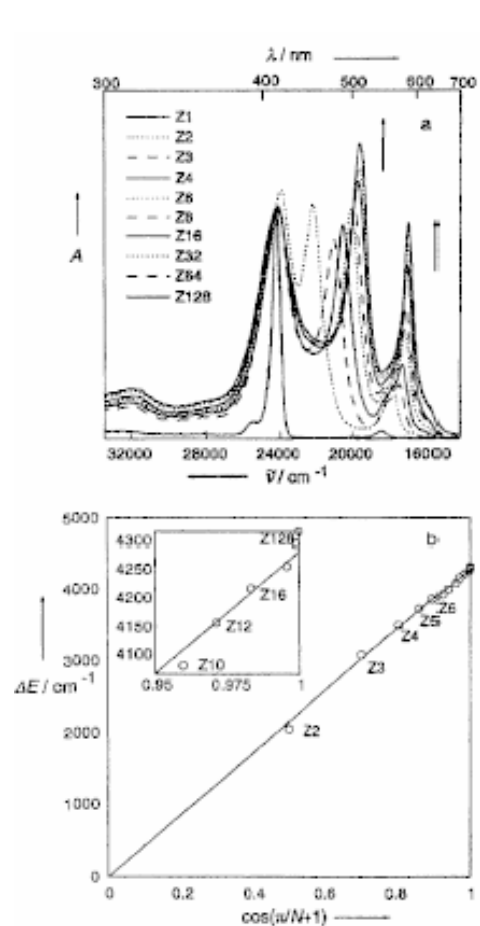
Ribo J. et al., *Chem, Eur. J.* **2001**, 7, 13

Πολυμερή

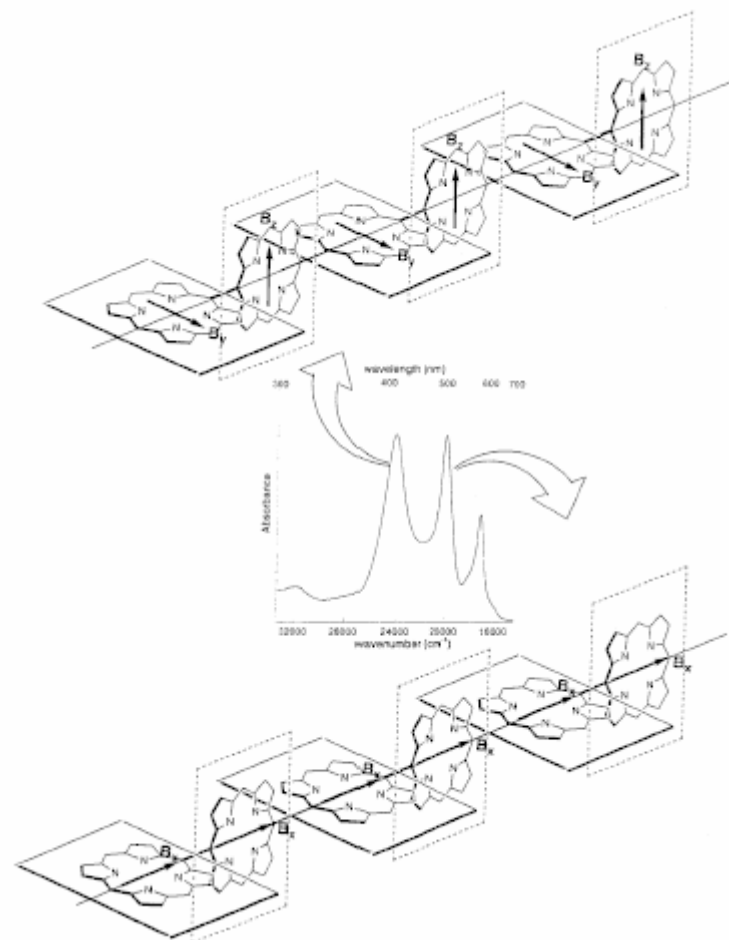


Επιτρεπτές οι μεταβάσεις στη χαμηλής ενέργειας B_x και στις B_z και B_y





Kim Y. H. et. Al., *J. Am. Chem. Soc.*,
2001, 123, 76



Εφαρμογή σαν μοριακής κλίμακας ηλεκτρονικά υλικά, οπτικά υλικά, sensors, μετροπέας ηλιακής ενέργειας.