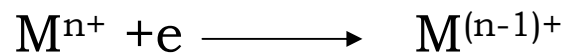
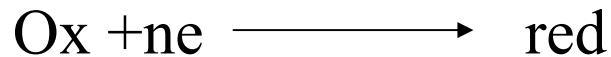


Ηλεκτροχημεία

Κυκλική Βολταμετρία



E° = Δυναμικό ημιαντίδρασης όταν
 $[M^{n+}] = [M^{(n-1)+}]$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln [ox]/[red]$$

Κυκλική Βολταμετρία

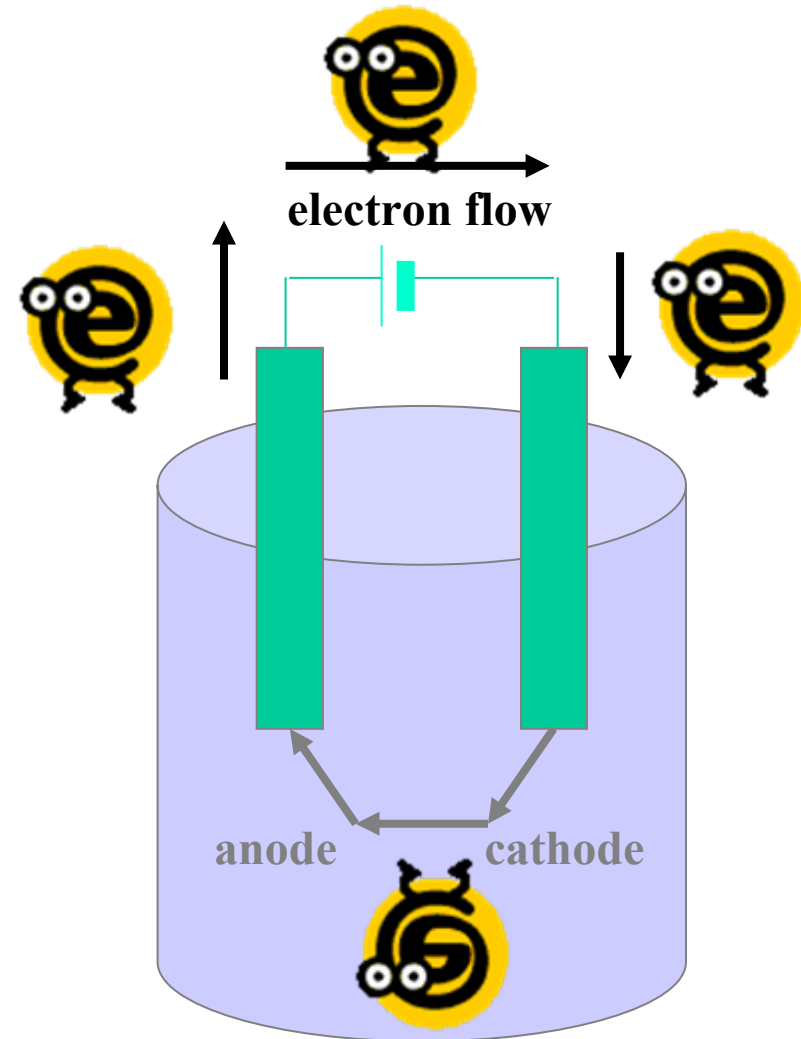
- ✓ Παρέχει πληροφορίες για μία οξειδωτική ή αναγωγική διαδικασία
- ✓ Επιτρέπει την κατανόηση περίπλοκων δράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στη βιοχημεία και στη χημεία μακρομορίων
- ✓ Επιτρέπει τη ταυτόχρονη ανίχνευση του αρχικού και αυτού που δημιουργείται στην αντίδραση «in situ» επιβεβαιώνοντας την απουσία χημικής αντίδρασης συζευγμένης με μεταφορά e (παρουσία της θα έδινε λανθασμένες τιμές $E_{1/2}$)

Ηλεκτροχημική κυψελίδα

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, στη κάθοδο ελευθερώνονται ηλεκτρόνια και πραγματοποιείται η αναγωγή.

Στο θετικό ηλεκτρόδιο, την άνοδο εναποτίθενται τα ηλεκτρόνια και η οξείδωση λαμβάνει χώρα.

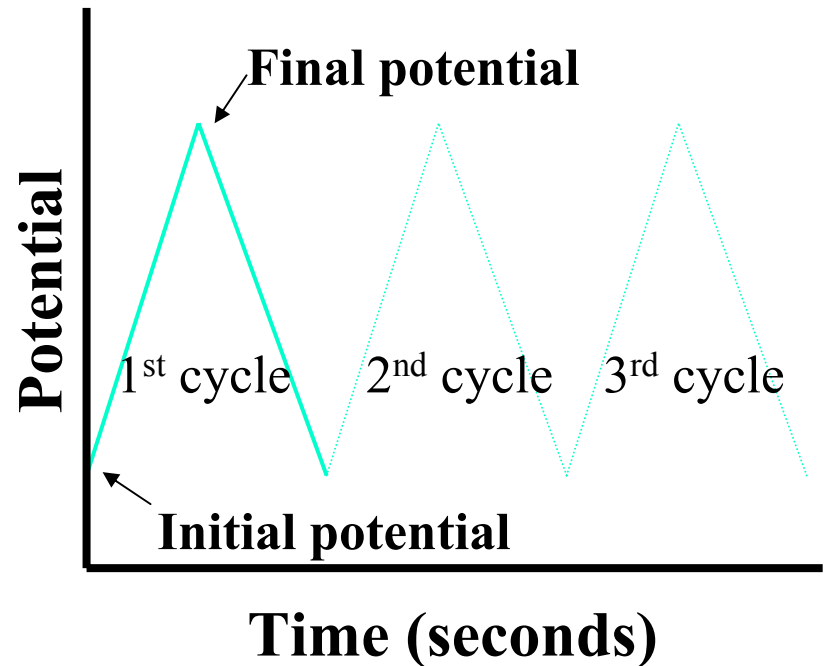
Στη CV, το ρεύμα στο κύκλωμα μετριέται ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Το δυναμικό μεταβάλλεται από μία αρχική τιμή σε μία τελική και επιστρέφει στην αρχική του τιμή (κύκλος)



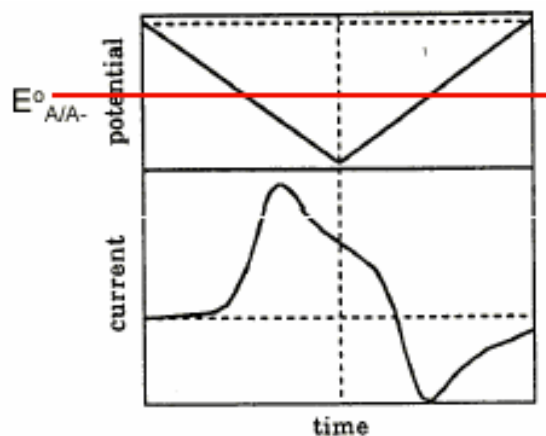
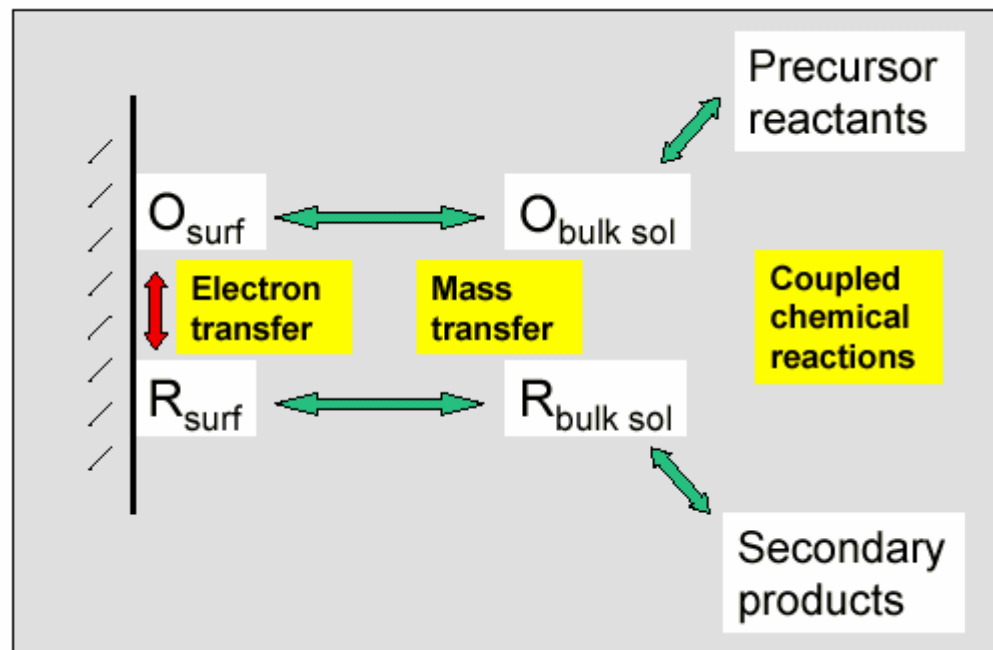
Πως δημιουργείται ένα C-V

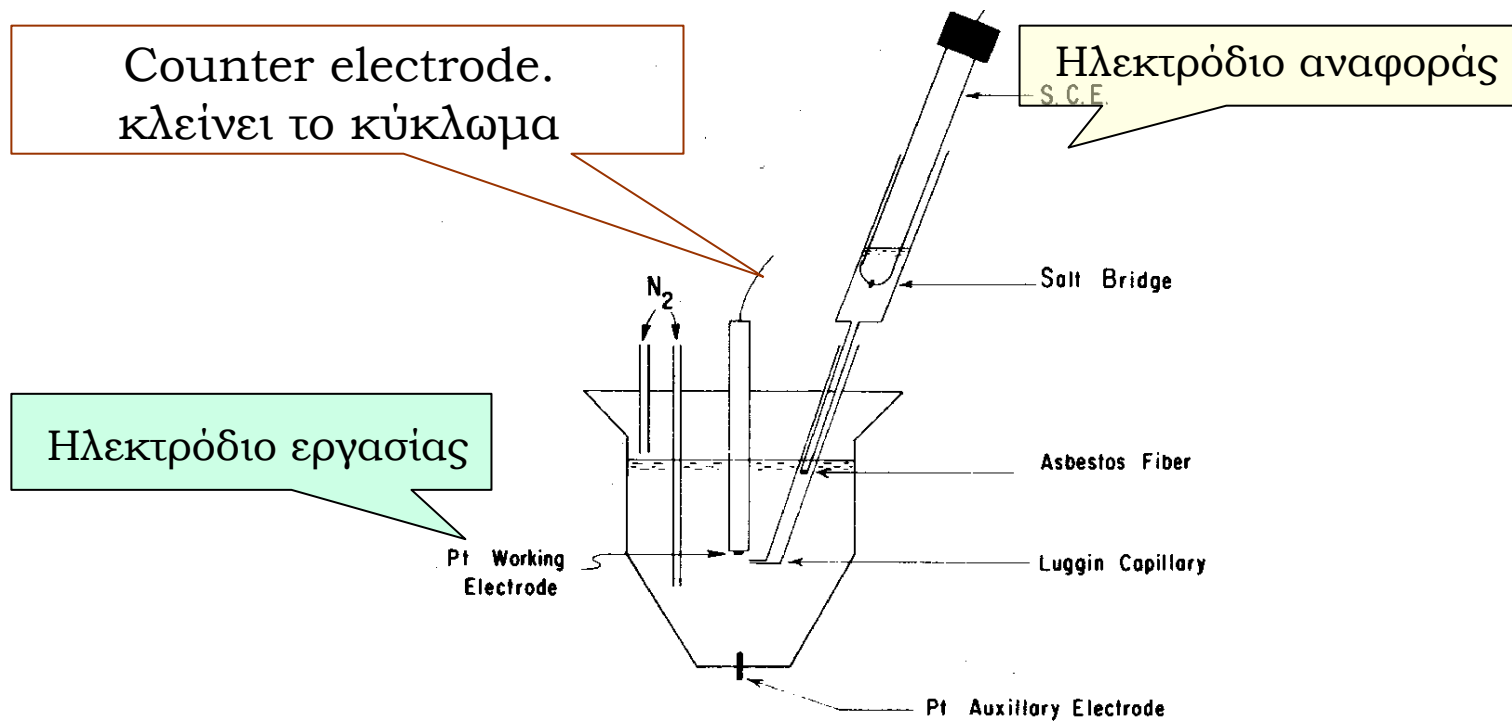
- Το σύστημα ξεκινάει με ένα αρχικό δυναμικό στο οποίο δεν λαμβάνει χώρα καμία redox διαδικασία
- Σε μία τιμή δυναμικού στη διάρκεια της σάρωσης το ηλεκτροενεργό συστατικό αρχίζει να ανάγεται
- Μετά την αναστροφή της φοράς σάρωσης του δυναμικού η αντίστροφη διαδικασία, η οξείδωση λαμβάνει χώρα

The Cycling Potential



Το ηλεκτρόδιο εργασίας: από Pt, Au, Ag
Λαμβάνει χώρα η redox διαδικασία



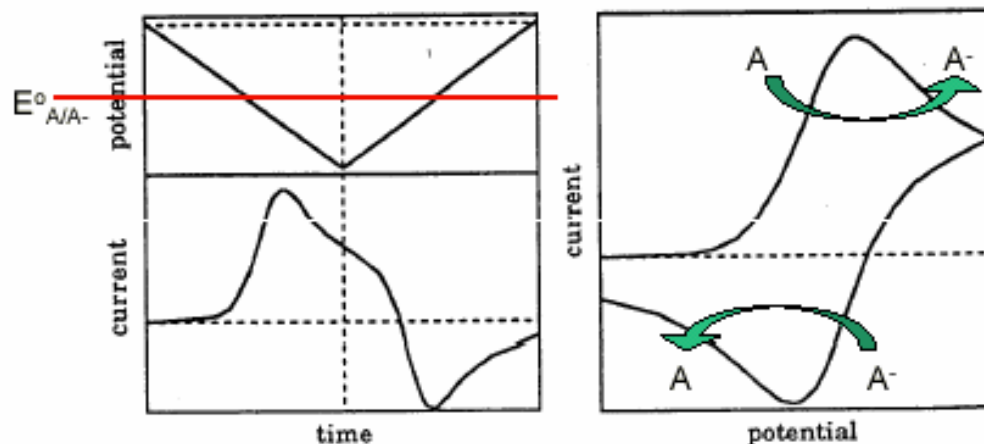


Το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από αρχική τιμή δυναμικού σε μία ανώτατη επιθυμητή και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά στην αρχική του τιμή. Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στη κοινή επιφάνεια πραγματοποιείται με **διάχυση** ή μετανάστευση. Η μετανάστευση εμποδίζεται από τη χρήση “φέρον ηλεκτρολύτη” ο οποίος καταστεί το διάλυμα καλό ιονικό αγωγό

ΜΕΤΑΝΑΪΣΤΕΥΣΗ: κίνηση ενός φορτισμένου σώματος με την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου

ΔΙΑΧΥΣΗ: κίνηση ενός σωματιδίου με την επίδραση ενός διαβαθμισμένου χημικού δυναμικού

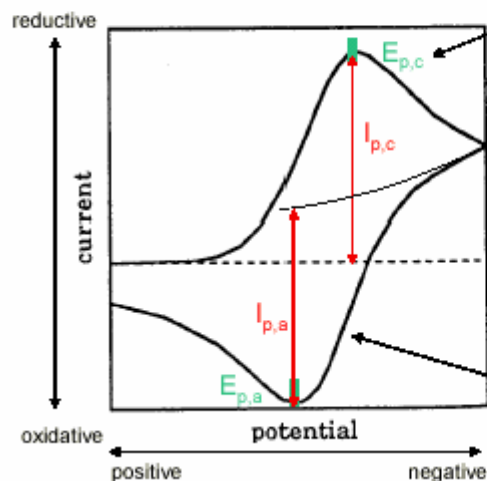
Consider a negative-going scan to reduce A to A⁻...



Adapted from P. H. Rieger, "Electrochemistry", Chapman & Hall, NY, 1994.

Cyclic Voltammetry

Some critical attributes of CV waves:



$E_{p,c}$ = cathodic peak potential

$I_{p,c}$ = cathodic peak current

For a reversible cyclic voltammogram:

$$E^\circ \approx \left(\frac{E_{p,c} + E_{p,a}}{2} \right)$$

$$\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} \approx 1.0$$

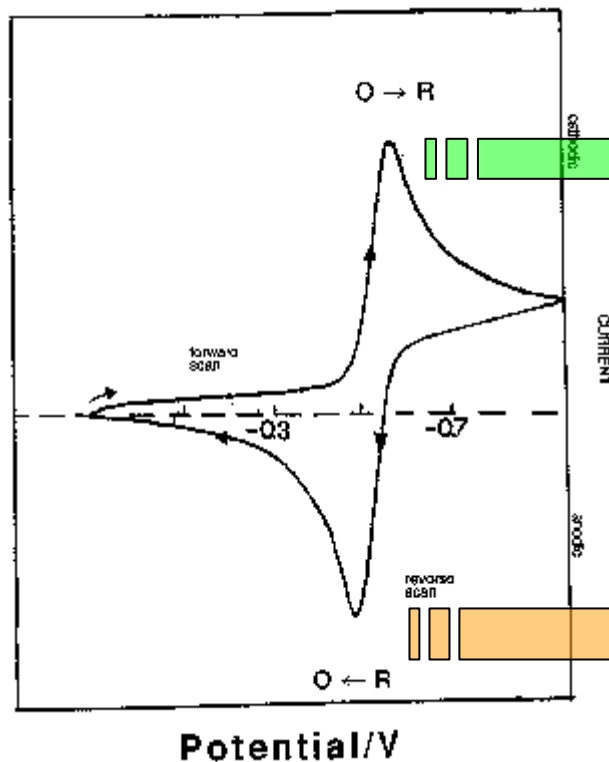
$$\Delta E_{pk} = |E_{p,c} - E_{p,a}| \approx 2.3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \approx \frac{59}{n} \text{ mV at } 298\text{K}$$

$E_{p,a}$ = anodic peak potential

$I_{p,a}$ = anodic peak current

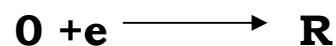
ΟΡΟΙ	ΟΡΙΣΜΟΣ
Switching potentials	Το αρχικό και τελικό δυναμικό σάρωσης
E_{pc}	Το δυναμικό όπου το ρεύμα είναι μέγιστο. (cathodic peak potential)
i_{pc}	Η υψηλότερη τιμή ρεύματος
E_{pa}	Το δυναμικό όπου το ρεύμα είναι ελάχιστο. (anodic peak potential.)
i_{pa}	

Αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική δράση $O + ne \longleftrightarrow R$



E_{pc} : καθοδικό δυναμικό

I_{pc} : καθοδικό ρεύμα



E_{pa} : ανοδικό δυναμικό

I_{pa} : ανοδικό ρεύμα



Η αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι αρκετά γρήγορη έτσι ώστε τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα είναι σε ισορροπία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αλλάζει με τον χρόνο.

$$i_{pc}/i_{pa} = 1$$

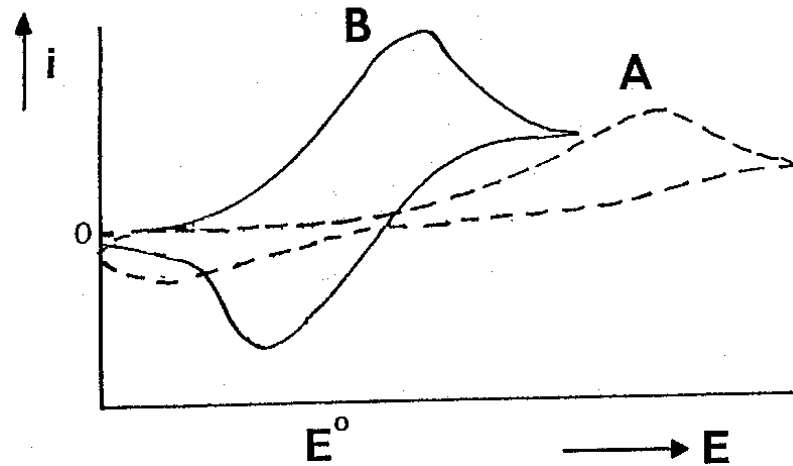
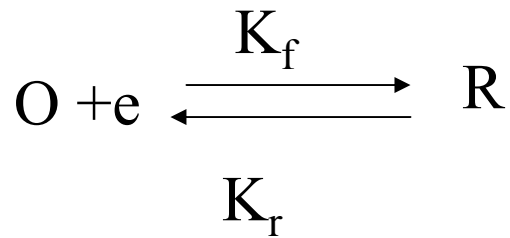
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV} \quad \text{ή} \quad E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{0.059}{n} V$$

$$E^0 = E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

Στην διεργασία αυτή το ρεύμα επηρεάζεται μόνο από την μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης που αποτελεί και το πιο αργό στάδιο, και όχι από μηχανική μεταφορά ή ηλεκτροστατικές έλξεις.

Για διεργασία ελεγχόμενη από φαινόμενα διάχυσης ισχύει

$I_{pc}/n^{1/2}$ σταθερό , n= ταχύτητα σάρωσης



A: Μη αντιστρεπτή δράση: Η μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο είναι αργή και εξαρτάται από το δυναμικό, έτσι παρατηρείται μόνο μία κορυφή. Το ρεύμα καθορίζεται από την ταχύτητα της διεργασίας μεταφοράς φορτίου (“charge transfer control”), έτσι εάν

$K_f \gg K_r$ παρατηρούμε μία ανοδική κορυφή

$K_f \ll K_r$ παρατηρούμε μία καθοδική κορυφή

Μη αντιστρεπτή δράση

$$E_p = E^o - \frac{RT}{an_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^o}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{an_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

a συντελεστής διάχυσης

na ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην μεταφορά φορτίου

k^o ετερογενής σταθερά ταχύτητας

F σταθερά Faraday (96,487 coulombs)

v η ταχύτητα σάρωσης (“scan rate”)

T η θερμοκρασία (σε K)

R η παγκόσμια σταθερά αερίων (8314KJ-1mol-1)

D συντελεστής διάχυσης (cm² s⁻¹)

B: Ημιαντιστρεπτή δράση K_f , K_r της ίδιας τάξης μεγέθους

☑ Η ένταση του ρεύματος επηρεάζεται τόσο από μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης όσο και από μεταφορά φορτίου

☑ Το σχήμα του κυκλικού βολταμογραφήματος είναι ανάλογο του παράγοντα $ko/\sqrt{(paD)}$ (όπου $a=nFv/RT$).

◈ Με αύξηση του η συνολική διαδικασία προσεγγίζει αυτήν της αντιστρεπτής.

◈ Για μικρές τιμές $ko/\sqrt{(paD)}$ (δηλαδή μεγάλες ταχύτητες σάρωσης) το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά μίας μη αντιστρεπτής δράσης.

Ηλεκτροχημεία πορφυρινών

Βιολογικές redox αντιδράσεις



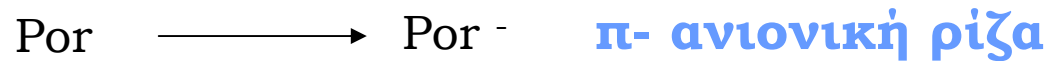
Κυτοχρωμική οξειδάση (0.82 V)

Κυτόχρωμα c (0,26V)

Σε μή υδατικά διαλύματα ο πορφυρινικός δακτύλιος οξειδώνεται αντιστρεπτά σε δύο στάδια

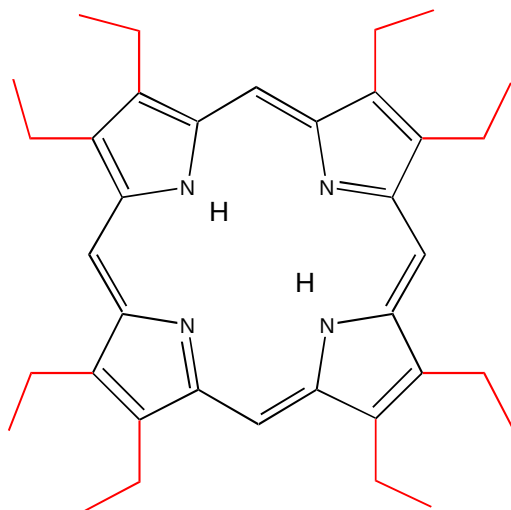


Ανάγεται σε δύο στάδια

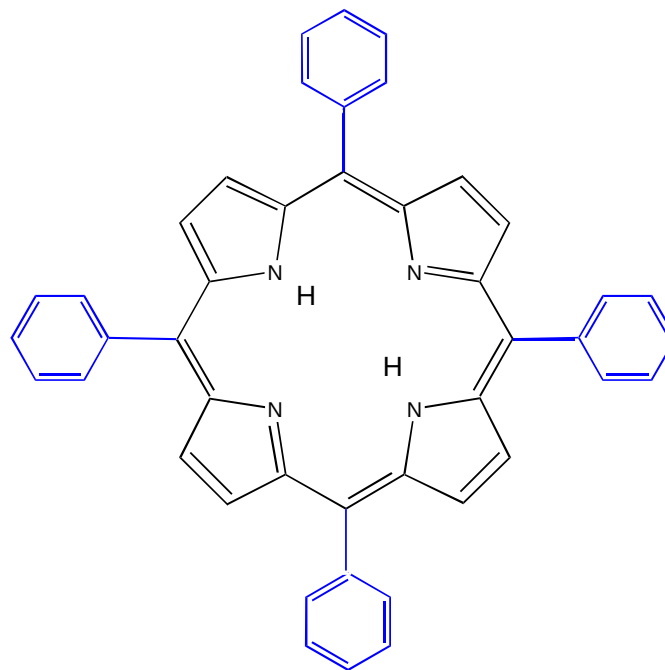


	1 st ox	2 nd ox
OEP	0,81	1,30
TPP	0,97	1,12
OEPH₂²⁺	1,65	

	1 st red	2 nd red
OEP	-1,46	-1,86
TPP	-1,08	-1,52
TPP²⁻	-1,7	



OEP



TPP

PorH₂

- ✧ Πορφυρίνες υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας οξειδώνονται εύκολα και ανάγονται δύσκολα
- ✧ Εισαγωγή υποκαταστατών που διαταράσσουν την επιπεδότητα του πορφυρινικού δακτυλίου τείνουν να ευνοούν την αναγωγή και να εμποδίζουν την οξείδωση.

PorM

- ✧ Οξειδώνεται/ανάγεται τόσο το M όσο και ο δακτύλιος
- ✧ Η $\Delta\epsilon_{\text{redox}}$ για την 1^η οξείδωση και την 1^η αναγωγή ενός e είναι $2,25 \pm 0,15$ V (θεωρητική τιμή 2,17), ανεξάρτητα από τις ενδιάμεσες αλλαγές στις οξειδωτικές καταστάσεις του κεντρικού ιόντος

✧ Η διαφορά μεταξύ του πρώτου e και της προσθήκης ή αφαίρεσης του δεύτερου ακολουθεί σε ένα διάστημα της τάξης των 0,3 V

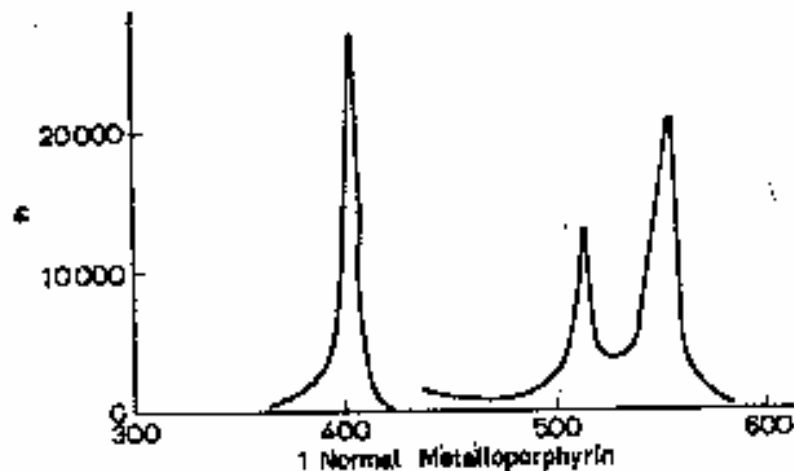
✧ Κύρια επίδραση του δακτυλίου στο κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι να σταθεροποιεί σχετικά υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις (οταν περιέχουν υποκαταστάτες δότες e)

✧ Οι $\text{Por}(\text{M})$ οξειδώνονται ή ανάγονται σε στάδια ενός e που διαχωρίζονται περισσότερο από 100 mV

✧ Στην οξείδωση PorM^{II} συνήθως σχηματίζεται π-κατιονική ρίζα (οξείδωση στο δακτύλιο) ή στο κεντρικό μέταλλο (+2 σε +3)

✧ Όταν οι ηλεκτροχημικές δράσεις είναι αντιστρεπτές εμφανίζονται ισοσβεστικά σημεία στα φάσματα UV-Vis σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις

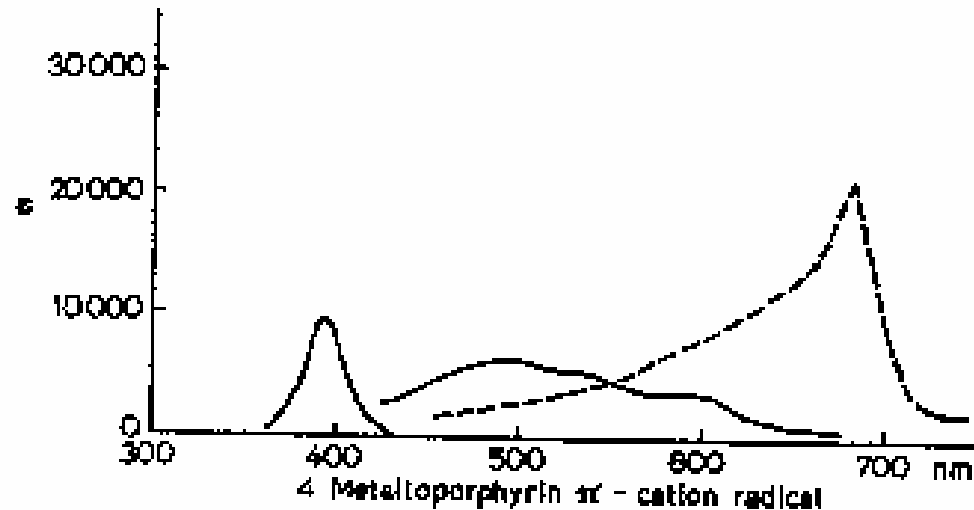
“Normal” πορφυρίνες (Το M αλλάζει οξειδωτική κατάσταση)



Το φάσμα UV δεν αλλάζει, αποτελούμενο από μία έντονη , οξεία Soret και ταινίες ορατού

Εξαίρεση: τα διανιόντα σε απρωτικούς διαλύτες που εμφανίζουν όμοιο φάσμα

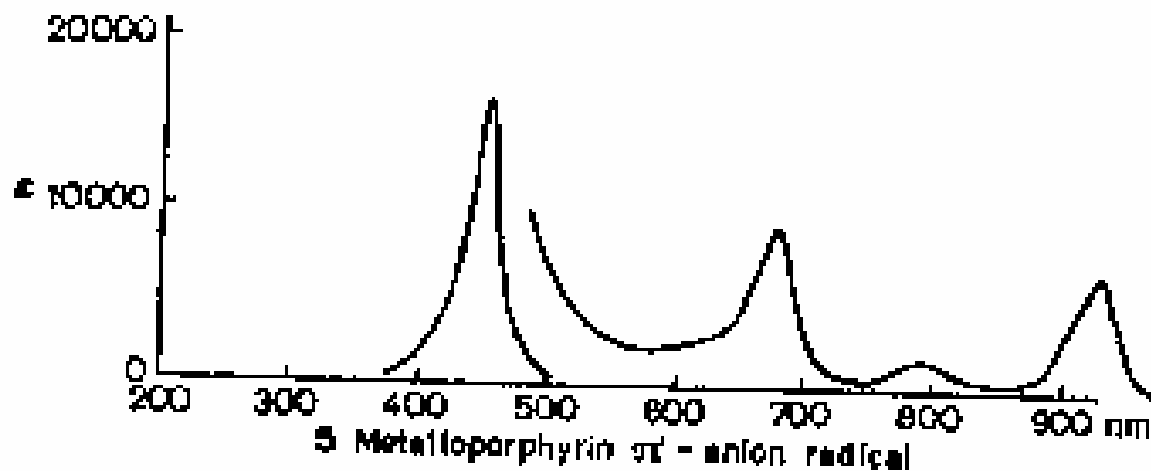
“π-κατιονική ρίζα” (προϊόν οξείδωσης ενός e του δακτυλίου)



J.-H. Fuhrhop. *Struct. Bond.*, **1974**, 18, 1

Μία ευρεία ταινία που καλύπτει την περιοχή ορατού-near IR. Η ταινία εξαρτάται από τον διαλύτη και αποδίδεται στην αλλαγή στη συμμετρία των τροχιακών που περιέχει το “electron hole” ή στη παραμόρφωση του δακτυλίου

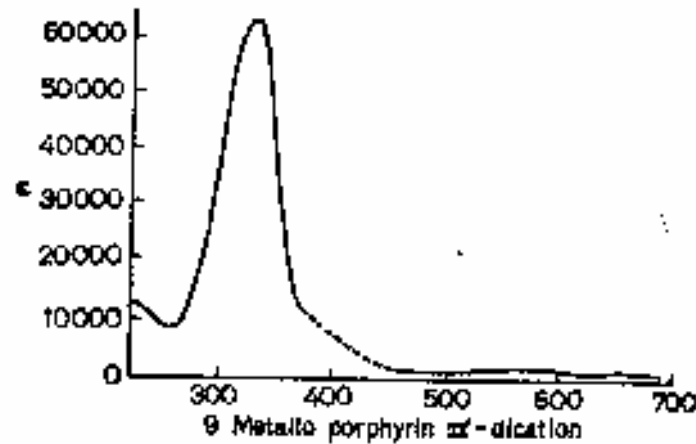
“π-ανιονική ρίζα” (προϊόν αναγωγής ενός ε του δακτυλίου)



J.-H. Fuhrhop. *Struct. Bond.*, **1974**, 18, 1

Ευρεία Soret , ισχυρή ταινία απορρόφησης πάνω από τα 800 nm

“π-δικατιόν ”

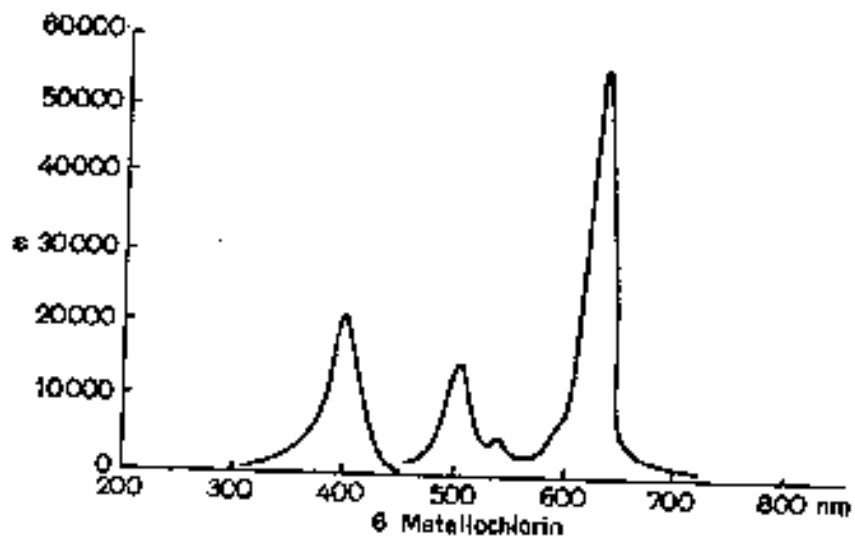


J.-H. Fuhrhop. *Struct. Bond.*, **1974**, 18, 1

Ομοιο με το φάσμα της π-κατιονικής ρίζας.

Διαφορές: Η Soret έχει μετατοπιστεί σε $\lambda < 350$ nm και η ένταση της έχει μειωθεί

“π-διανιόν ”



Μία έντονη α-ταινία και μία Soret χαμηλής έντασης

	6	7	5	4
CH ₂ Cl ₂	-1,20	-1,55	1,02	
DMF	-1,05	-1,43		
pyridine	-1,13	-1,49		

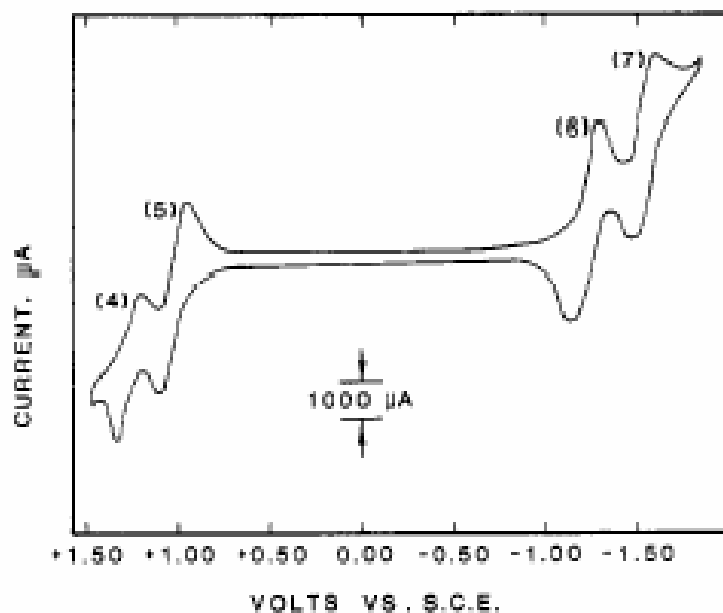


Figure 1. Cyclic voltammogram of 2.6×10^{-3} M H₂TPP in CH₂Cl₂, 0.1 M TBAP; scan rate, 0.05 v/s.

(Por)M^{III}X

Por:OEP, TPP

M=Tl

Kadish K.M., Inorg.Chem., **1987**,
26, 2459

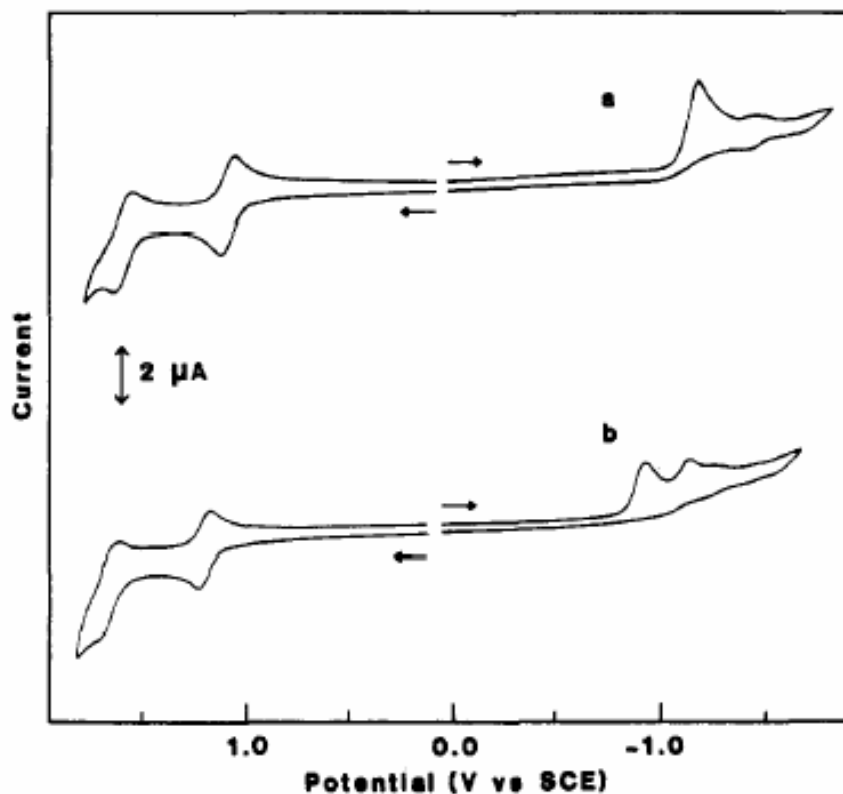


Figure 1. Cyclic voltammograms of (a) (OEP)TlCl and (b) (TPP)TlCl in CH₂Cl₂ containing 0.1 M (TBA)PF₆ (scan rate 100 mV/s).

Table VI. Half-Wave Potentials (V vs. SCE) of (P)TlCl and (P)Tl(R) in CH₂Cl₂ Containing 0.1 M (TBA)PF₆ (Scan Rate 100 mV/s)

porphyrin, P	axial ligand, R	oxidn		redn	
		2nd	1st	1st	2nd
OEP	Cl ⁻	1.51	1.03	-1.19 ^a	
	C ₆ F ₅	1.35	0.88	-1.42	
	C ₆ F ₄ H	1.36	0.86	-1.43	
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	1.23	0.76	-1.49	
	C ₆ H ₅	1.23	0.76	-1.49	
	CH ₃	1.14	0.71	-1.52 ^b	
TPP	Cl ⁻	1.60	1.15	-0.91 ^a	
	C ₆ F ₅	1.44	0.98	-1.17	-1.58 ^b
	C ₆ F ₄ H	1.45	0.97	-1.19	-1.60 ^b
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	1.37	0.85	-1.25	-1.66 ^b
	C ₆ H ₅	1.40	0.88	-1.23	-1.64 ^b
	CH ₃	1.29	0.81	-1.27	-1.69 ^b

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{0.059}{n}V$$

Οξείδωση : $E_{pa} - E_{pc} = 60 \pm 5 \text{ mV}$

$$i_p / u^{1/2} = 1$$

$$E_p - E_{p/2} = 60 \pm 5 \text{ mV}$$

Diffusion controlled
one-electron transfer

$$E^1_{ox} - E^2_{ox} = 0,45 \text{ V} \text{ ή } E^1_{ox} - E^2_{ox} = 0,48 \text{ V}$$

Σχηματισμός π-κατιονικής ρίζας και δικατιόντος

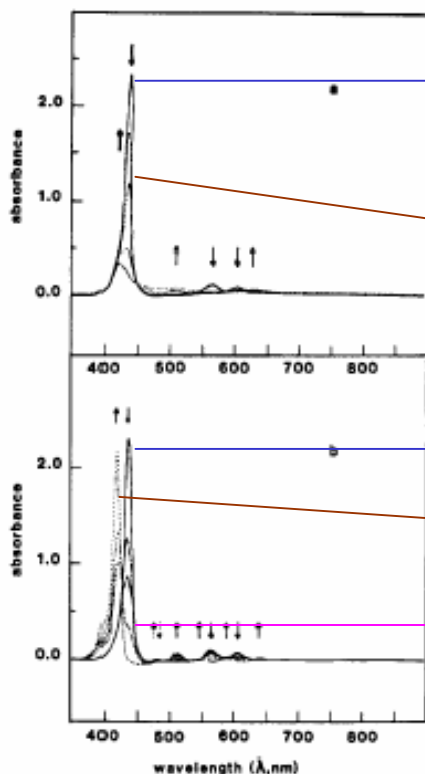


Figure 2. Time-resolved electronic absorption spectra taken during (a) oxidation of $(\text{TPP})\text{TiCl}$ and (b) reduction of $(\text{TPP})\text{TiCl}$ in PhCN containing $0.3 \text{ M } (\text{TBA})\text{PF}_6$. The initial spectra are represented by a solid line while the intermediate and final spectra are represented by dashed lines.

436 nm $\{(\text{TPP})\text{TiCl}\}$

Οξείδωση

421 nm $\{[(\text{TPP})\text{TiCl}]^+\cdot\}$

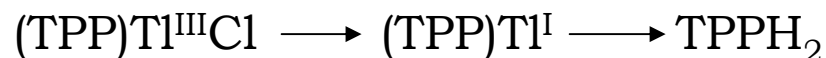
436 nm $\{(\text{TPP})\text{TiCl}\}$

Αναγωγή

418 nm τελικό

480 nm ενδιάμεσο

$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} = 1.8$ προσθήκη $2 e$



Μη αντιστρεπτή διαδικασία, γρήγορη χημική αντίδραση
που ακολουθεί τη μεταφορά e



Por:OEP, TPP

M=In

Kadish K.M., Inorg.Chem., **1985**,
24, 2139

X=CH₃

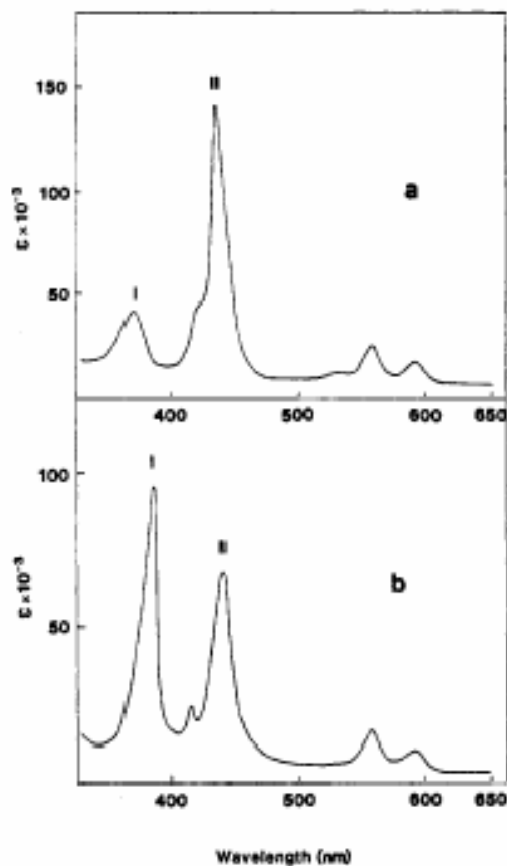


Figure 2. Electronic absorption spectra of (a) (OEP)In(CH₃)₃ and (b) (OEP)In(C(CH₃)₃)₃ in C₆H₆.

X=C(CH₃)₃

Kadish et al.

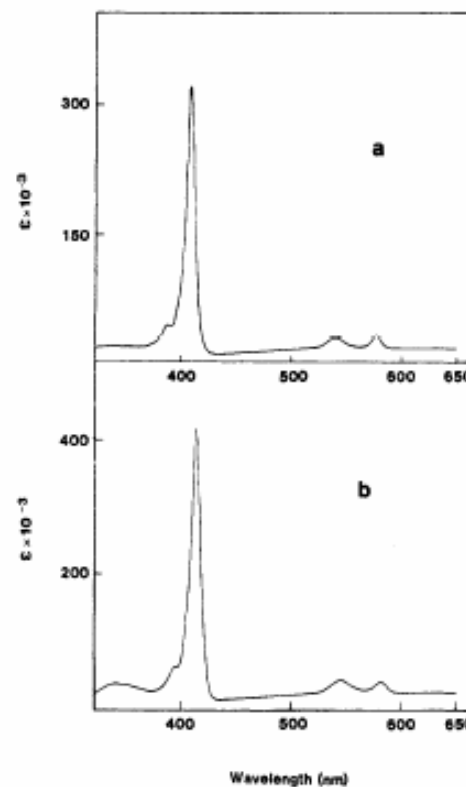


Figure 1. Electronic absorption spectra of (a) (OEP)InCl and (b) (OEP)In(C₂C₆H₅)₃ in C₆H₆.

X=Cl

X=CH₃

X=Cl, ClO₄, ιονικής φύσης δεσμός

Η R ομάδα προκαλεί σχάσιμο της Soret ταινίας σε 2 άλλες ,
μία υπεριώδικα μετατοπισμένη και μία βαθυχρωμικά

In:4d¹⁰ , In-C (σ-δοτικός δεσμός) Η R ομάδα δίνει τα e στα
5p_z.

Band I : 5p_z $\longrightarrow$ e_g(π*)

Band II: π $\longrightarrow$ π*

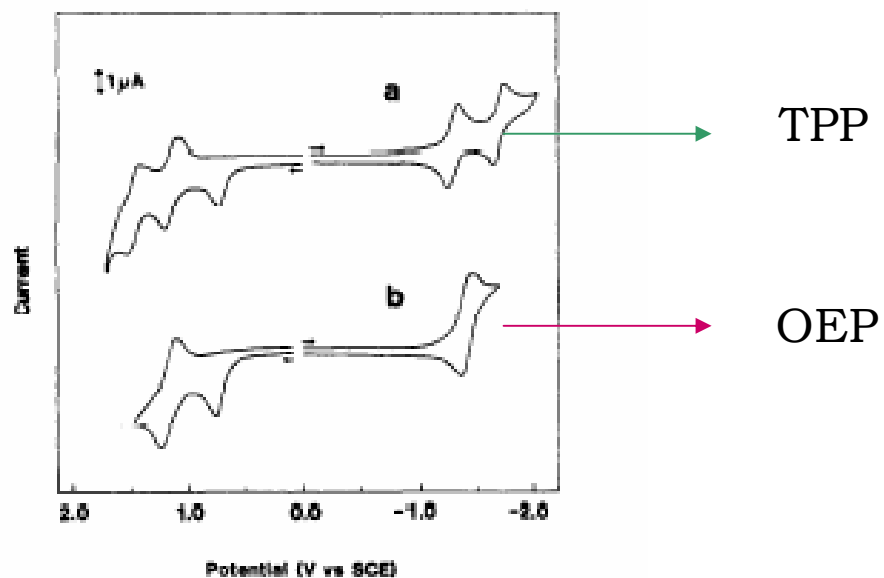


Figure 3. Cyclic voltammograms of (a) (TPP)In(CH₃)₃ and (b) (OEP)In(CH₃)₃ in CH₂Cl₂ (0.1 M (TBA)PF₆) [scan rate 100 mV/s].

TPP

R	1 st ox	2 nd ox	3 rd ox	1 st red	2 nd red
C(CH ₃) ₃	0,64	1,20	1,52	-1,27	-1.71
C ₂ H ₅	0,83	1,20	1,50	-1,25	-1,66
CH ₃	0,88	1,19	1,53	-1,24	-1.64
C ₂ H ₂ Ph	0,92	1,19	1,53	-1,24	-1.64
Ph	0,94	1,44	-	-1,22	-1.62

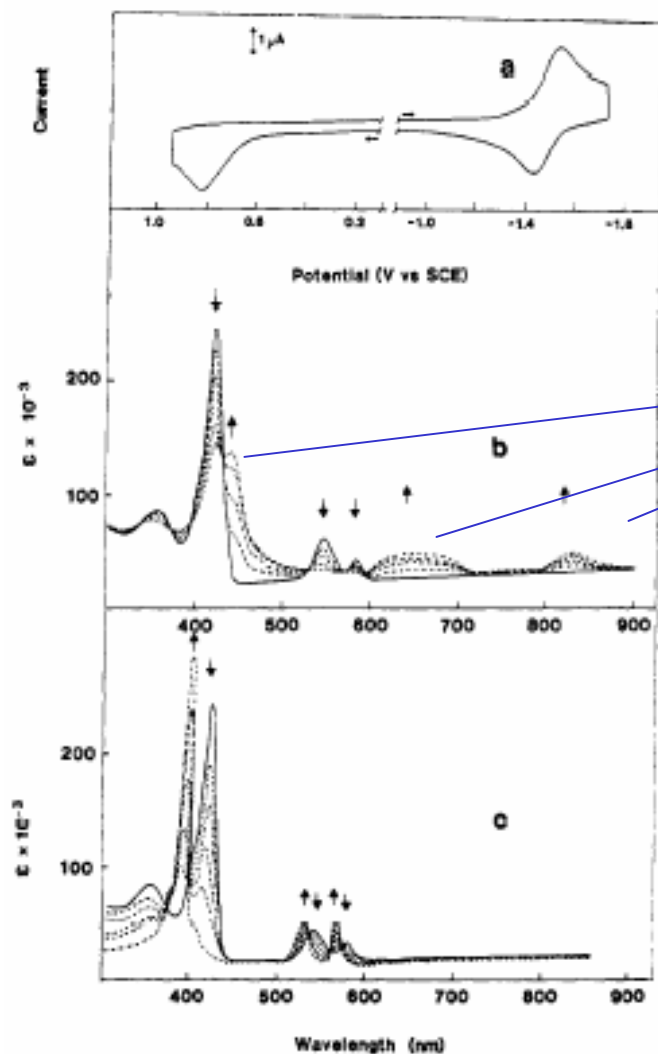
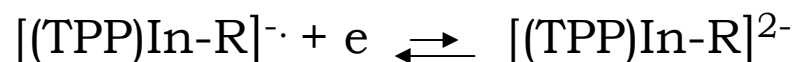
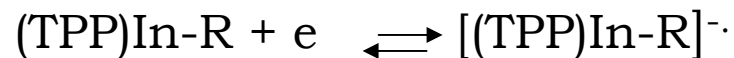
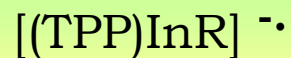


Figure 4. (a) Thin-layer cyclic voltammograms of (TPP)In(CH₃)₃ in PhCN in 0.3 M (TBA)PF₆ at a platinum electrode [scan rate 4 mV/s]. (b) Time-resolved electronic absorption spectra taken during reduction of (TPP)In(CH₃)₃ in PhCN (0.3 M (TBA)PF₆). (c) Time-resolved electronic absorption spectra taken during oxidation of (TPP)In(CH₃)₃ in PhCN (0.3 M (TBA)PF₆). The initial species in (b) and (c) are represented by a solid line.



Σχάση δεσμού
In-C

Αντιστρεπτές 1st ox-1st red για R=Ph,
PhC₂H₅

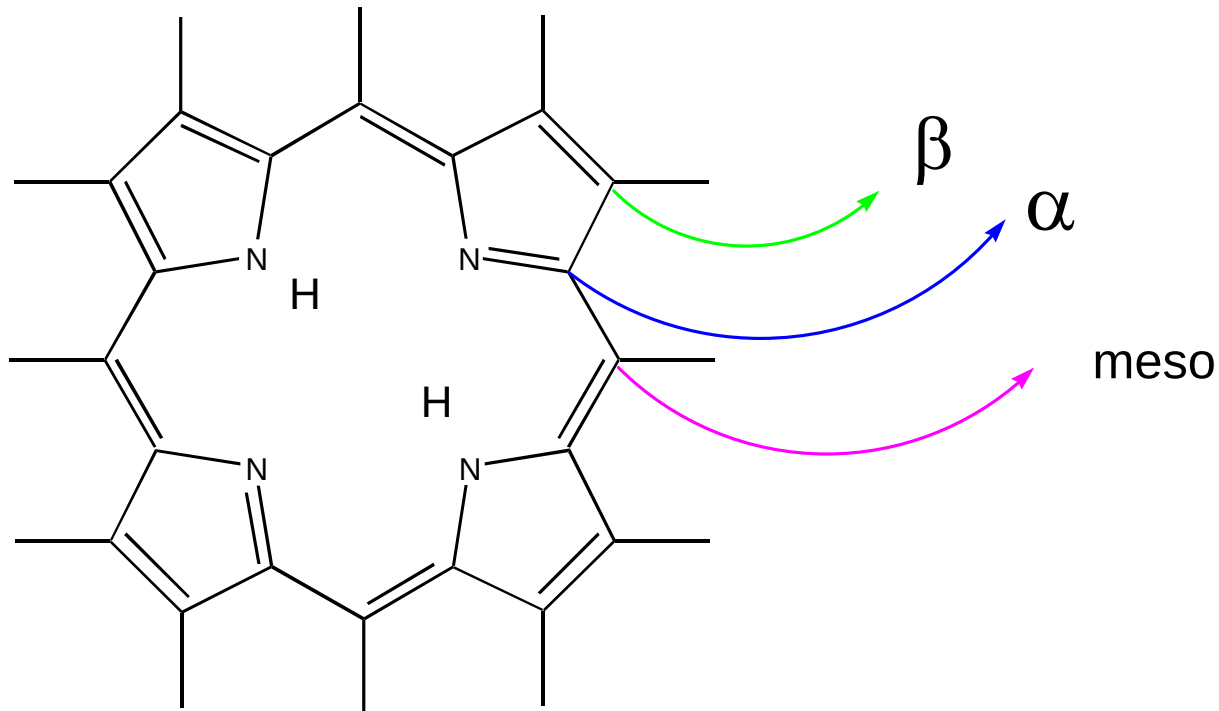
Η ηλεκτροχημική αναγωγή των **σ-δεσμικών** μεταλλοπορφυρινών **(Por)M-C** πραγματοποιείται σε στάδια ενός ή δύο ηλεκτρονίων ανάλογα με τον διαλύτη , τη πορφυρίνη και τη φύση της R ομάδας. Σχεδόν όλες οι αναγωγές είναι αντιστρεπτές και πραγματοποιούνται σε πιο αρνητικά δυναμικά σε σχέση με τις (Por)M-X , X=αλογόνο

Κάθε (Por)M-C υπόκειται μία αντιστρεπτή οξείδωση ενός e η οποία ακολουθείται από γρήγορη χημική δράση σχασίματος του δεσμού M-C



Οι περιφερειακοί υποκαταστάτες οδηγούν στο σχηματισμό μη-επίπεδων πορφυρινών επηρεάζοντας τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους και τα οπτικά χαρακτηριστικά τους (;;;)

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ!!! γιατί αποτελεί το κλειδί για πολλές καταλυτικές αντιδράσεις στη φύση (καταλάσεις, περοξειδάσεις, P450,)και στις βιομηχανικές εφαρμογές. Η παρασκευή πορφυρινών με σχεδιασμένα redox δυναμικά προσφέρει τη δυνατότητα σχεδιασμού νέων καταλυτών



Οι δύο πιο σύνηθες κρυσταλλικές διαμορφώσεις

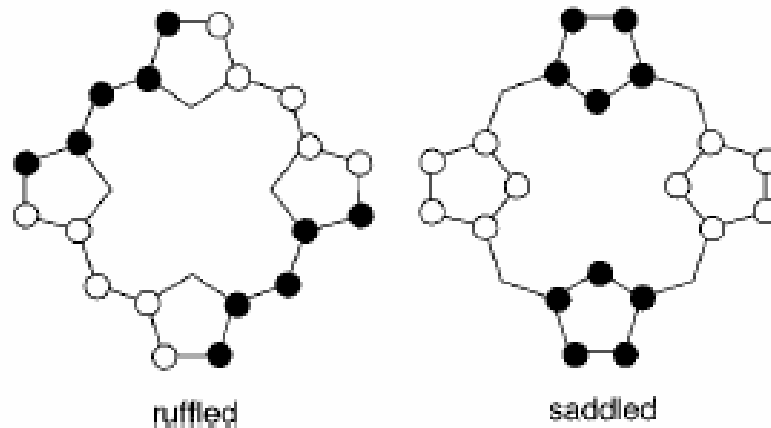


Figure 1. Schematic depiction of ruffled and saddled conformations. The filled and open circles indicate displacements on opposite sides of the mean plane of the porphyrin.

Saddle: κυρίως οι C_β είναι εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου

Ruffled: οι C_{meso} είναι εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου

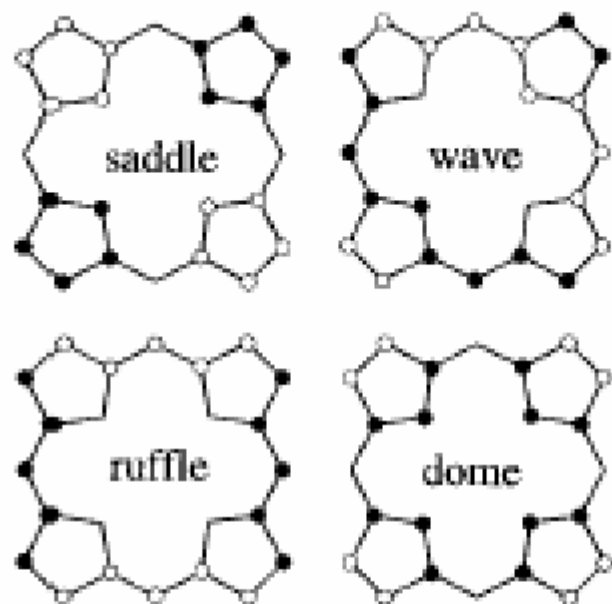
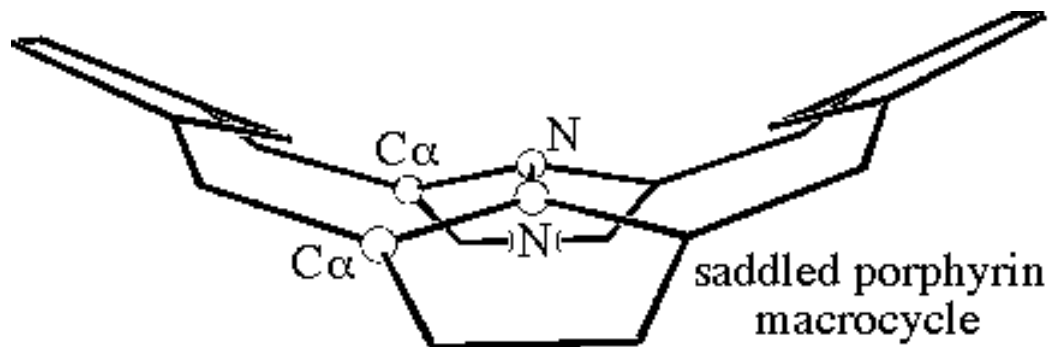
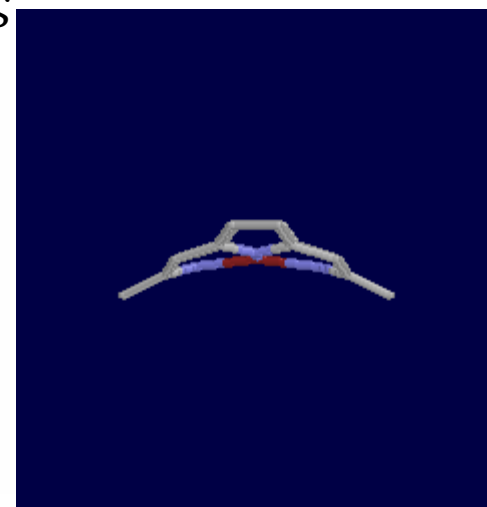
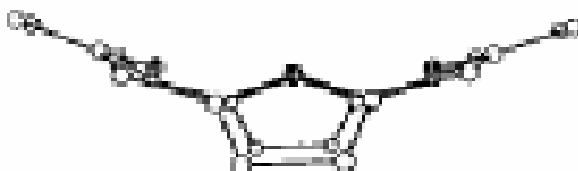
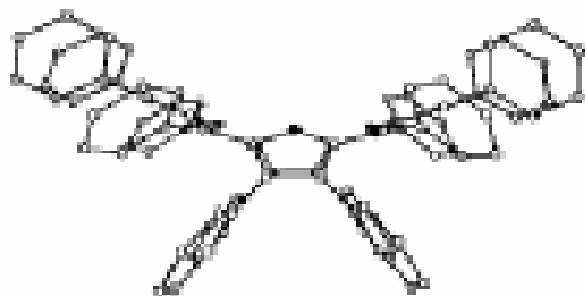


Figure 1. The four symmetrical nonplanar distortions commonly encountered for porphyrins which correspond with the lowest energy normal vibrational modes of the porphyrin macrocycle.⁶ Filled circles correspond to atoms above the least-squares plane (calculated for the 24 atoms of the porphyrin core), and open circles represent atoms below the plane; atoms not circled are in the plane.

saddle



Οι C_β του ίδιου πυροολίου είναι προς την ίδιο μέρος του πορφυρινικού επιπέδου



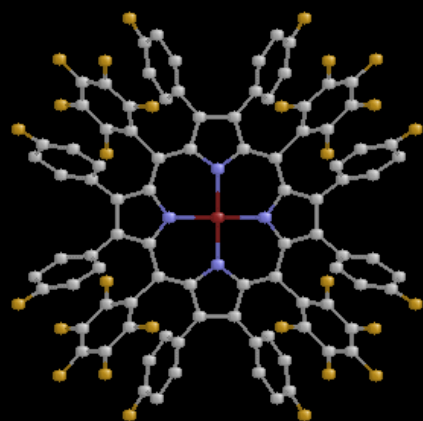
$R_1 = C_6H_5$ $R = C_6H_5$, $M = H_2$,

C_β = μετακίνηση κατά $0,485 \text{ \AA}$ από το επίπεδο

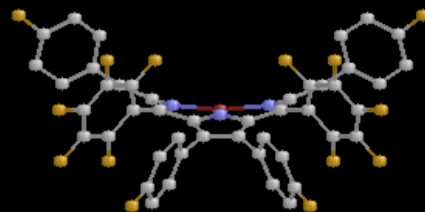
Τα πυρρόλια έχουν γωνία κλίσης ως προς το επίπεδο

Εναλλακτικά $18,0^\circ$ και $33,6^\circ$

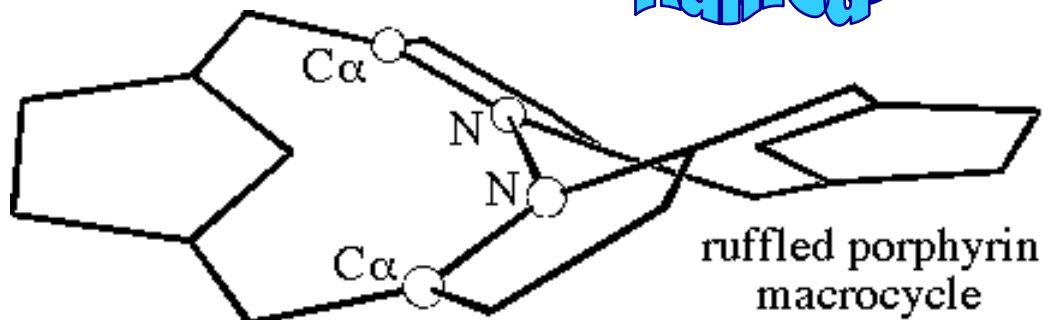
Απόσταση $Ni-N = 1,909 \text{ \AA}$



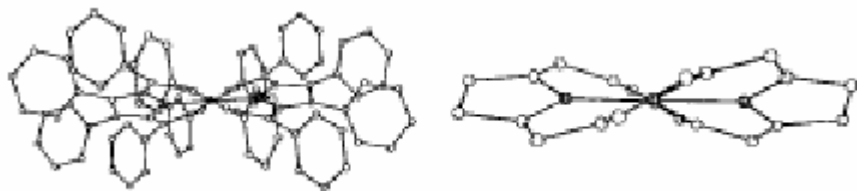
Ni(II) F₂₈DPP



Ruffled



Οι C_β του ίδιου πυρρολίου είναι σε αντίθετα μέρη(πάνω-κάτω) ως προς το πορφυρινικό επίπεδο

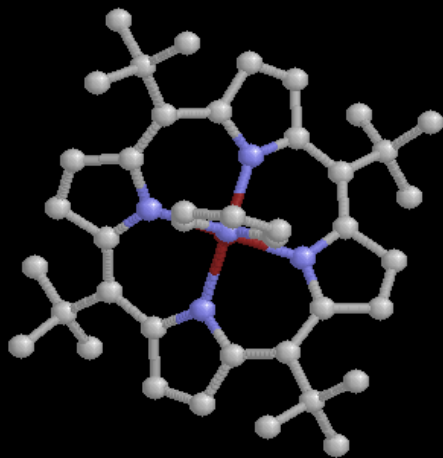


$R_1=C_6H_5$ $R=C_6H_5$, $M=Ni$,

C_{meso} =μετακίνηση κατά $0,855 \text{ \AA}$ από το επίπεδο

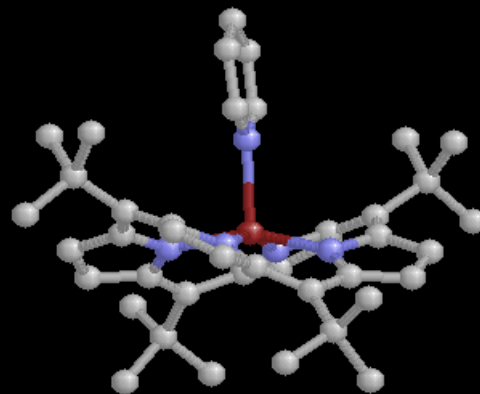
Τα πυρρόλια έχουν γωνία στρέψης $22,81^\circ$ ως προς το επίπεδο

Απόσταση $Ni-N=1,909 \text{ \AA}$



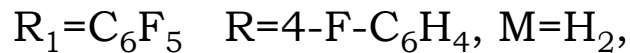
**Pyridyl-(5,10,15,20-tetra-
t-butylporphyrinato)-
zinc(ii)**

M.O.Senge, T.Ema,
K.M.Smith,
J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,
733, **1995**



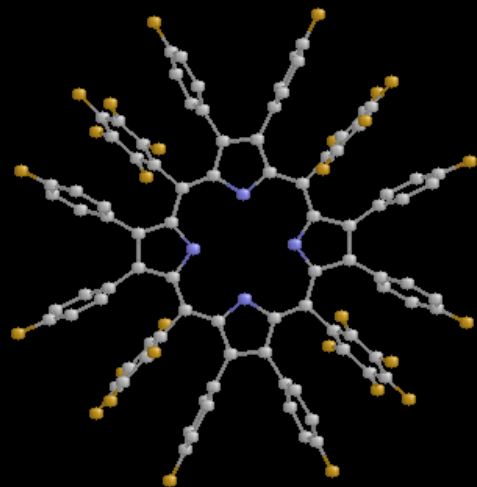


Δύο αντιδιαμετρικά πυρρόλια κατευθύνονται εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου. Ένα θα έχει τους C_a πάνω και τους C_β κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου ενώ το αντίθετο παρατηρείται στο αντιδιαμετρικό του πυρρόλιο. Στο έτερο ζεύγος πυρρολίων καθ' ένα θα έχει ένα C_β πάνω και ένα C_β κάτω από το επίπεδο



Ένα ζεύγος αντιδιαμετρικών πυρρολίων έχουν γωνία κλίσης πάνω και κάτω από το επίπεδο $9,12^\circ$ ενώ το άλλο αντιδιαμετρικό ζευγάρι κατά $7,5^\circ$

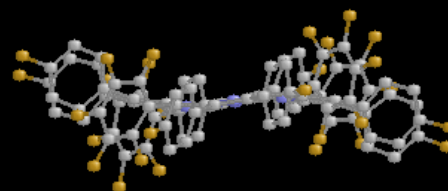
C_β = μετατόπιση κατά $0,244 \text{ \AA}$ από το επίπεδο



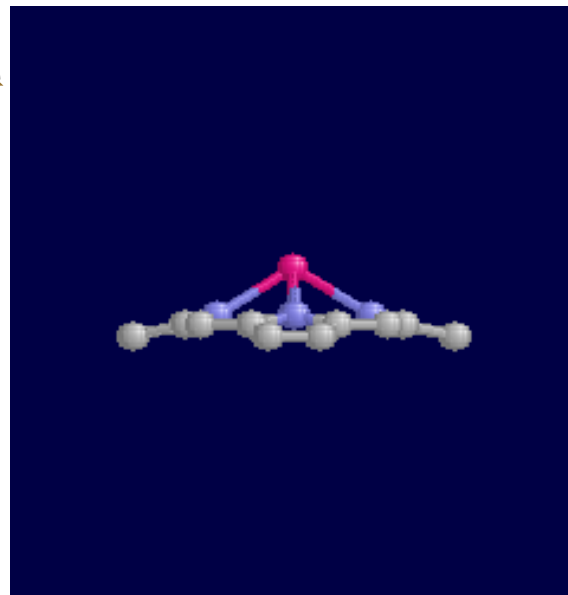
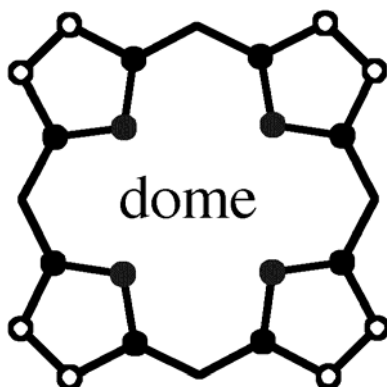
Άξονας Z

$\text{H}_2\text{F}_{28}\text{DPP}$

Άξονας Y



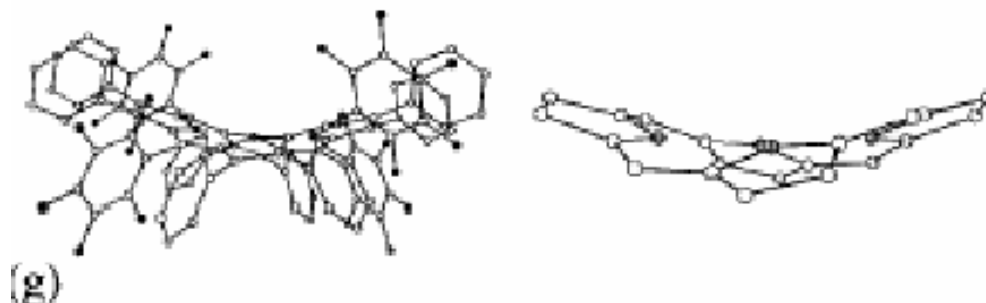
domed



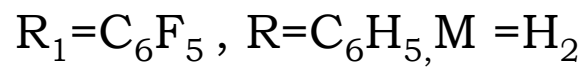
όλοι οι β-άνθρακες είναι σε μία πλευρά του πορφυρινικού επιπέδου
οι meso άνθρακες είναι στο επίπεδο

οι α-C και τα N είναι πάνω από το επίπεδο

Η δομή αυτή παρατηρείται όταν η πορφυρίνη είναι συνεμένη με ένα
μεγάλο μεταλλικό κέντρο

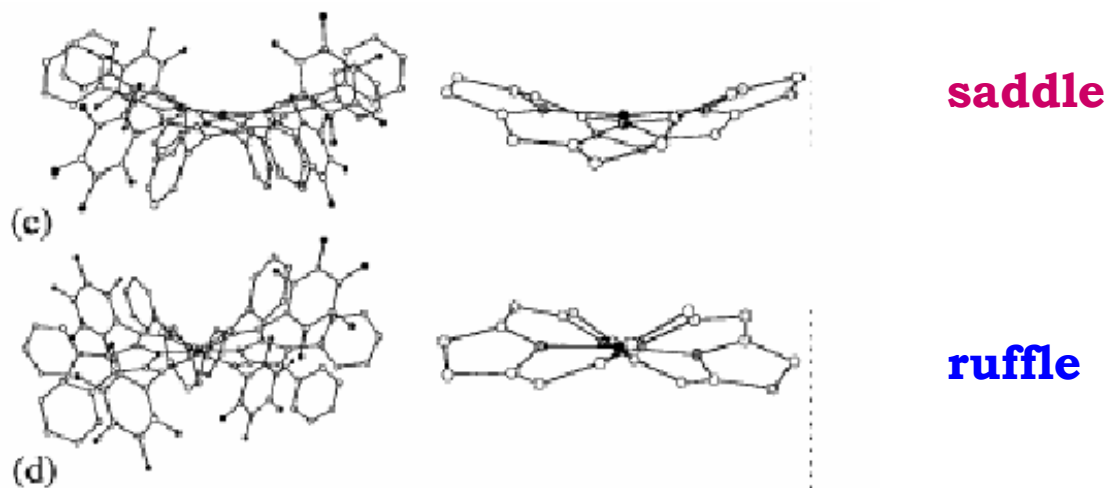


Συνδιασμός **saddle** και **ruffle**



c) $C_\beta = 0,838 \text{ \AA}$ απόκλιση από το επίπεδο

Γωνία στρέψης των πυρολλίων $21,13^\circ$



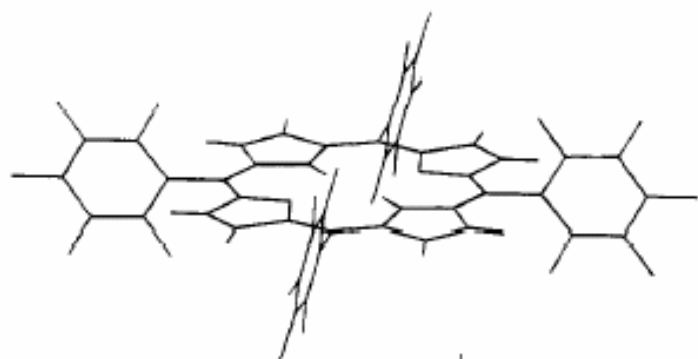
$R_1 = C_6F_5$, $R = C_6H_5$, $M = Ni$ έχουμε 2 κρυσταλλικές δομές

c) $C_\beta = 0,926 \text{ \AA}$ απόκλιση από το επίπεδο

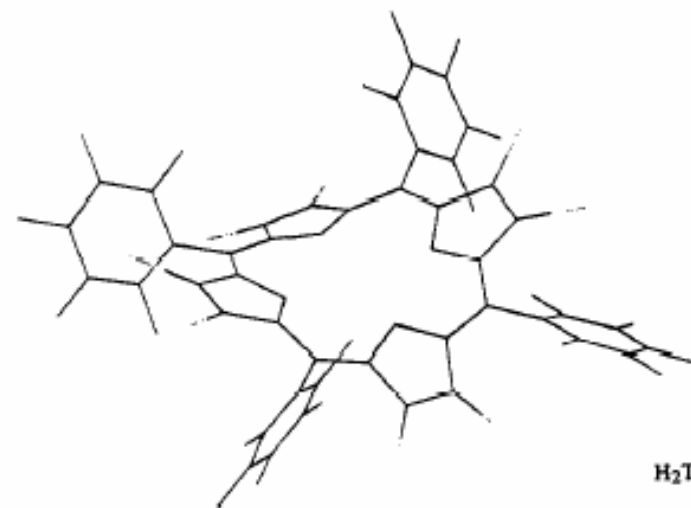
Γωνία κλίσης των πυρολλίων $22,40^\circ$ $Ni-N = 1,916 \text{ \AA}$

d) $C_{meso} = 0,859 \text{ \AA}$ μετατόπιση από το επίπεδο

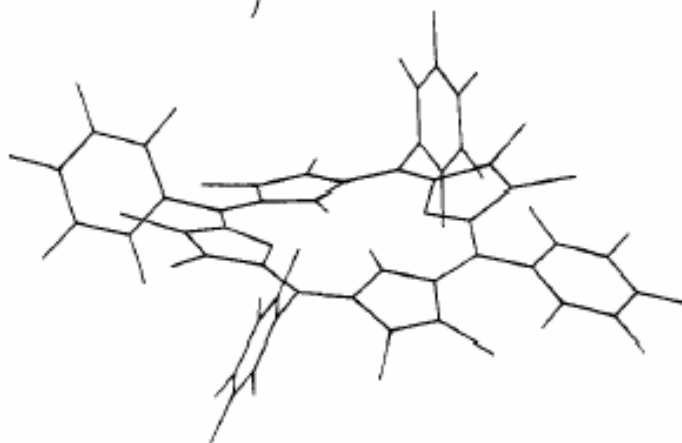
Γωνία στροφής των πυρολλίων $30,98^\circ$, $Ni-N = 1,892 \text{ \AA}$



H₂TFPP



H₂TFPPBr₈



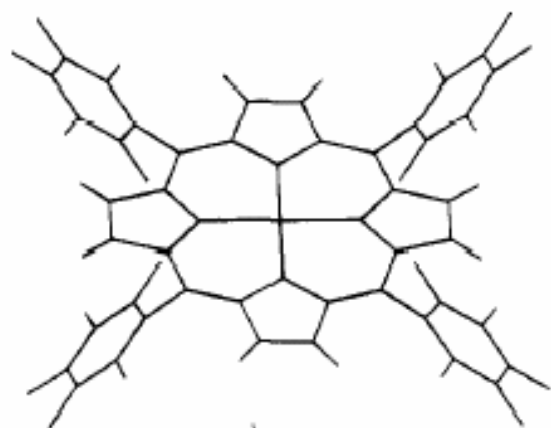
H₂TFPPCl₈

Saddle

$C_{\beta}=0,62 \text{ \AA}$ απόκλιση από το επίπεδο

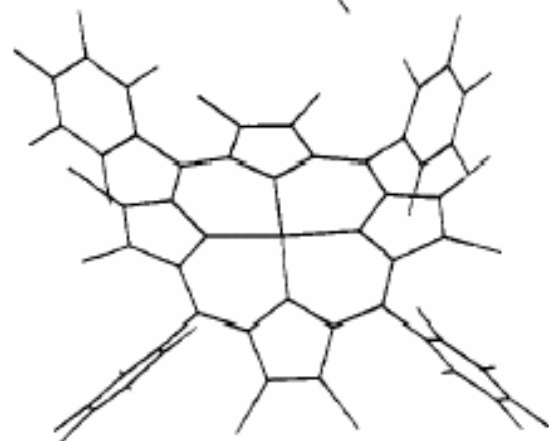
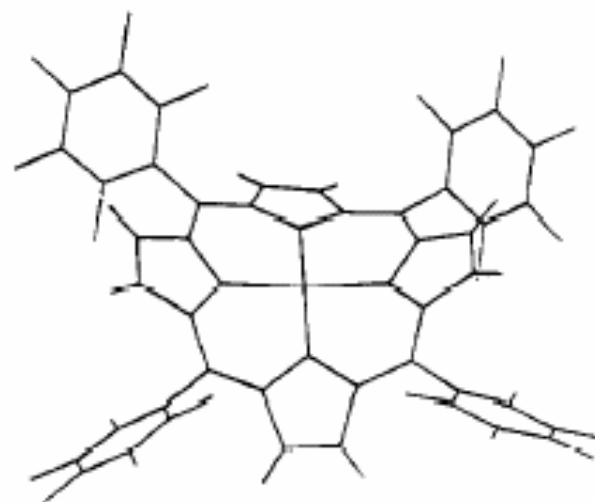
Saddle

$C_{\beta}=0,62 \text{ \AA}$ απόκλιση από το επίπεδο



CuTFPP

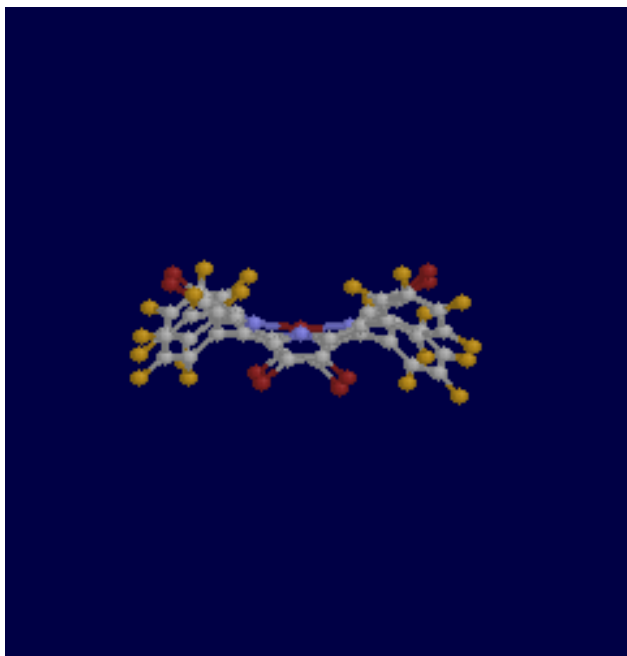
CuTFPPBr₈



CuTi

Table 4. Average Deviation (Å) of Atoms from Least-Squares Plane

	H ₂ TFPPCl ₈	ZnTFPPCl ₈	H ₂ TFPPBr ₈	H ₂ TFPP	ZnTFPP	CuTFPP
N	0.088	0.10	0.076	0.00	0.00	0.00
C _m	0.023	0.13	0.091	0.039	0.040	0.026
C _β	0.625	0.79, 0.68	0.903	0.071	0.074	0.051
Cl1 (Br1)	1.06	1.17	1.59			
Cl2 (Br2)	1.06	1.48	1.85			



Ni(II)Br₈F₂₀TPP (2r) saddled

Μήκος δεσμού Ni-N 1.90 Å

Μέση απόκλιση 0.62 Å

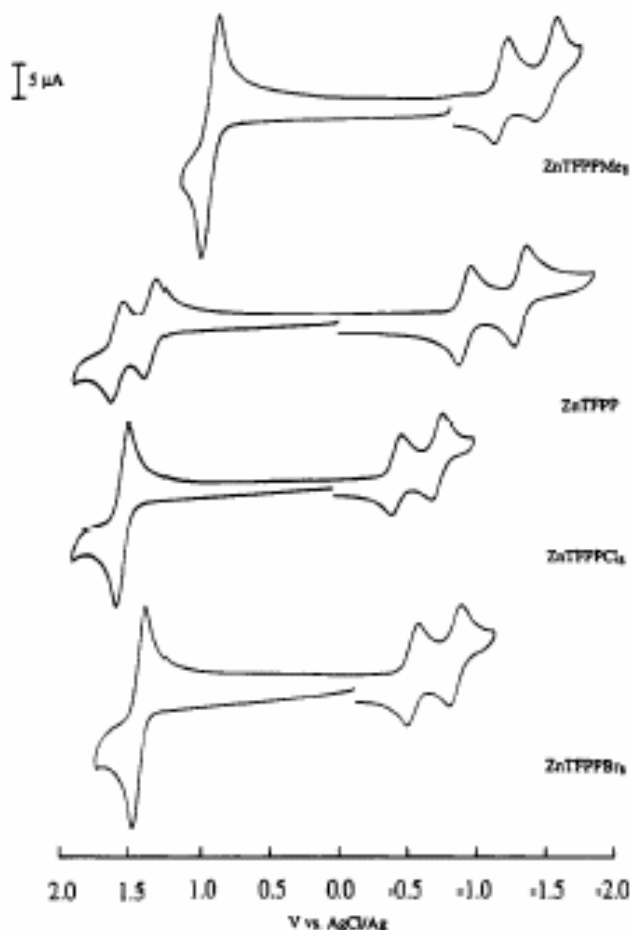


Figure 1. Cyclic voltammograms of ZnTTPP and ZnTTPPX (X = Me, Cl, Br) in 0.1 M (TBA)PF₆/CH₂Cl₂ (100 mV/s scan rate).

Table 1. Reduction Potentials of Zinc(II) Porphyrins^a

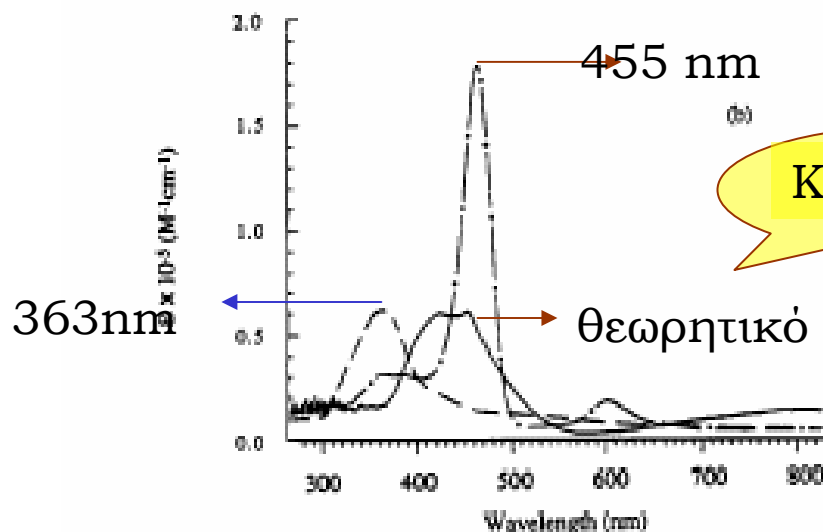
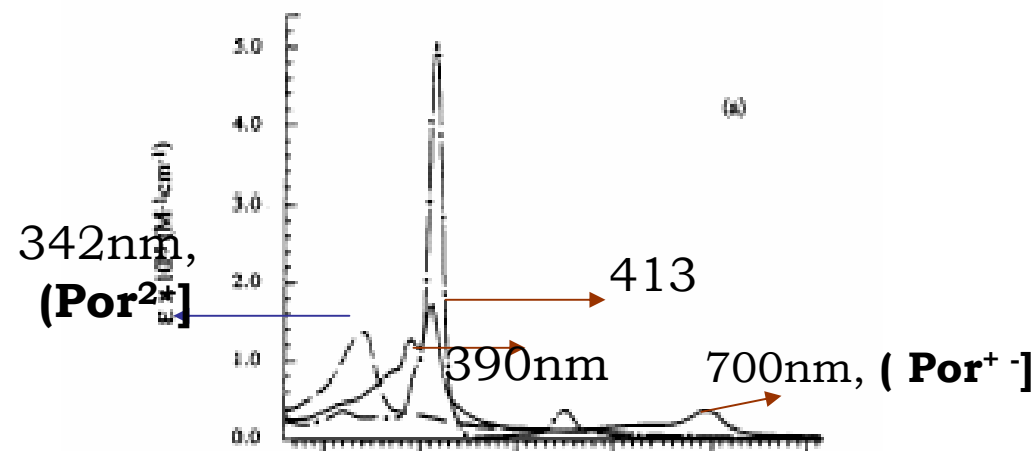
porphyrin	$E^{o'}_{2+/0}$	$E^{o'}_{2+/+}$	$E^{o'}_{+/0}$	$E^{o'}_{0/-}$	$E^{o'}_{-2/-}$
ZnTPP ^b		1.16	0.80	-1.33	-1.66
ZnTTPP		1.58	1.37	-0.95	-1.37
ZnTTPPBr ₈	1.55	1.53 ^c	1.57 ^c	-0.48	-0.76
ZnTTPPCl ₈	1.60	1.57 ^c	1.63 ^c	-0.47	-0.75
ZnTTPPMe ₈	0.98	0.99 ^c	0.97 ^c	-1.14	1.52 ^d

^a V vs. Ag/AgCl in 1.0 M KCl; $E^{o'}_{Fc^{+/0}} = 0.48$ V; 0.1 M (TBA)PF₆/CH₂Cl₂. ^b Potentials are in good agreement with literature values.¹

^c Calculated from the respective K_{disp} and $E^{o'}_{2+/0}$ values, and the expressions $\ln K_{disp} = nF(E^{o'}_{+/0} - E^{o'}_{2+/+})/RT$ and $E^{o'}_{2+/0} = (E^{o'}_{+/0} + E^{o'}_{2+/+})/2$. ^d E_{pc} .

Η εισαγωγή **αλογόνων** προκαλεί πιο εύκολη αναγωγή και την οξείδωση σε ένα στάδιο 2 e

Η εισαγωγή **Me** προκαλεί πιο εύκολη οξείδωση και δύσκολη αναγωγή



Ισοσβεστικά σημεία ;;;
 Στη μέση της ηλεκτρόλυσης έχουμε στα
 455 nm max Abs;;;



Figure 3. (a) Electronic spectra of ZnTFPP (---), ZnTFPP⁺ (—), and ZnTFPP²⁺ (- - -) in 0.1 M (TBA)PF₆/CH₂Cl₂. (b) Electronic spectra of ZnTFPPBr₈ (---), ZnTFPPBr₈⁺ (—), and ZnTFPPBr₈²⁺ (- - -) in 0.1 M (TBA)PF₆/CH₂Cl₂. The spectrum of ZnTFPPBr₈⁺ was extracted from the measured value of K_{dis} .²⁶

Οξειδώσεις στο δακτύλιο, σχηματισμός
 π-κατιονικής ρίζας και δικατιόντος

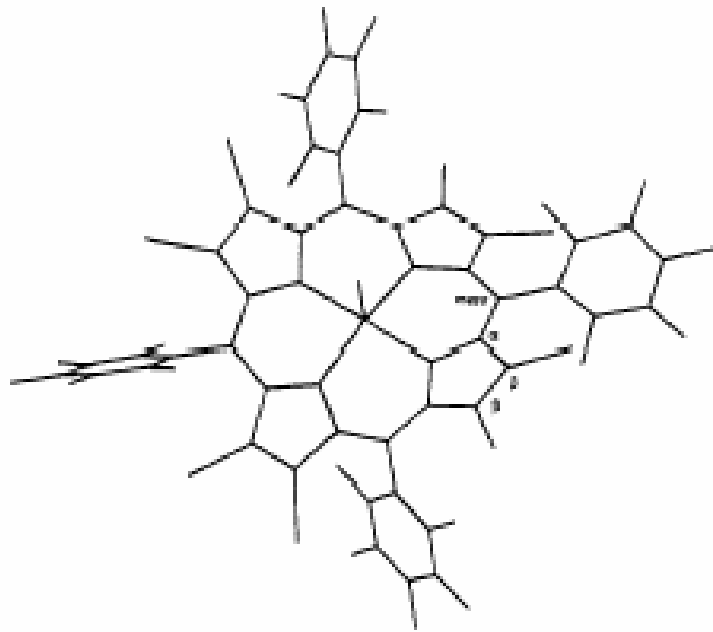


Figure 5. View of the structure of ZnTFPPBr₈, including an axially coordinated oxygen from a solvent molecule (Br atoms are at the β -positions).¹²

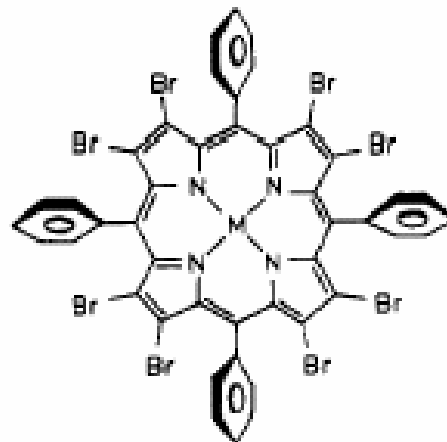
Απόκλιση $C_\beta = \pm 0,971 \text{ \AA}$ (saddling)
 $C_{\text{meso}} = \pm 0,021 \text{ \AA}$ (ruffling)
 Αλλαγή συμμετρίας από D_{4h} σε D_2

Η εισαγωγή $X=\text{Cl}$, Br σταθεροποιούν τα HOMO και LUMO στην ίδιο περίπου μέγεθος

Η στρέβλωση του δακτυλίου από το επίπεδο σταθεροποιεί τα HOMO περισσότερο από τα LUMO

ZnTFPP, επίπεδη

ZnTFPPBr₈ μη επίπεδη , ανάγεται κατά 0,48 V πιο εύκολα



M = 2H, VO(IV), Co(III), Ni(II), Cu(II)

Ag(II), Zn(II), Pd(II), Pt(II)

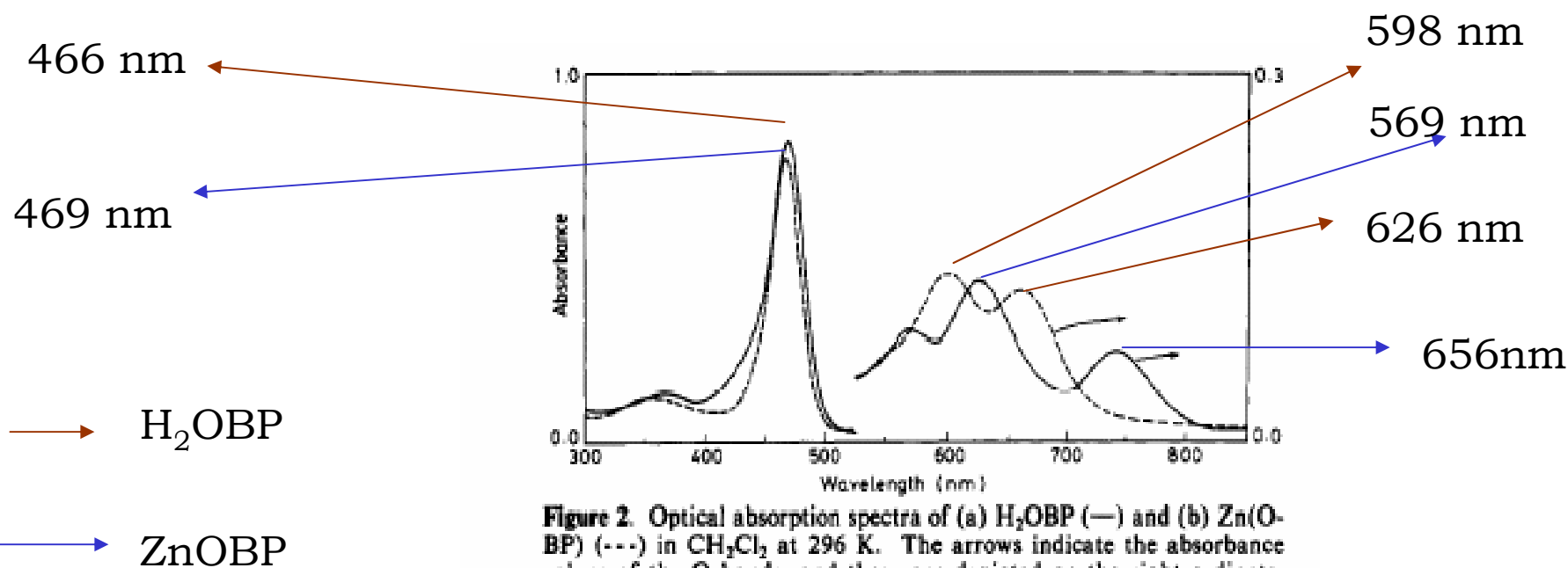


Figure 2. Optical absorption spectra of (a) H₂OBP (—) and (b) Zn(OBP) (---) in CH₂Cl₂ at 296 K. The arrows indicate the absorbance values of the Q bands, and these are depicted on the right ordinate.

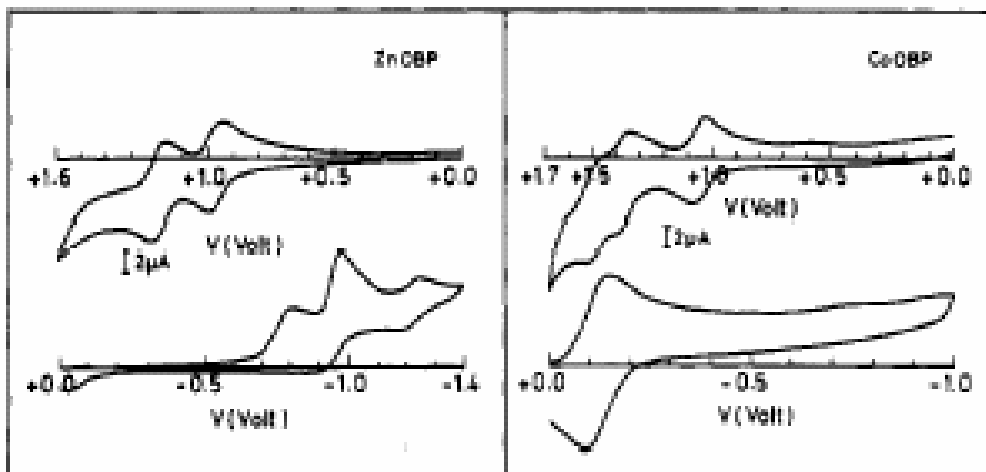


Figure 7. Cyclic voltammograms of Zn(OBP) and Co(OBP) in dichloromethane containing 0.1 M TBAP at 296 K. The concentration of the solution employed is 1 mM.

Por	$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$	Metal redox data		$E_{1/2}^I$	$E_{1/2}^{II}$
H ₂ OBP	1,08	1,70			-0,56	-0,92
Co(OBP)	1,37	1,51	1,08 Co ^{II} ⇌ Co ^{III} -0,12 Co ^{II} ⇌ Co ^I		-0,59	-0,85
Zn(OBP)	0,96	1,19			-0,93	-1,22

CH ₂ Cl ₂	1,02	-1,20	-1,55	
---------------------------------	------	-------	-------	--

H₂TPP

Τόσο η οξείδωση όσο και η αναγωγή της OBP πραγματοποιούνται σε περισσότερο θετικά δυναμικά σε σχέση με την TPP.(κατά 550 mV στην αναγωγή και κατά 300 mV στην οξείδωση)

Τα ηλεκτρονιοελκτικά Br καταστούν την πορφυρίνη πιο εύκολα να αναχθεί και πιο δύσκολο να οξειδωθεί

Η διαφορά μεταξύ $\Delta E = E_1^{\text{ox}} - E_1^{\text{red}}$ αντιστοιχεί στη διαφορά HOMO-LUMO

Διάγραμμα συσχέτισης των δυναμικών ox-red τους υποκαταστάτες των πυρολλίων (Hammett παράμετροι)

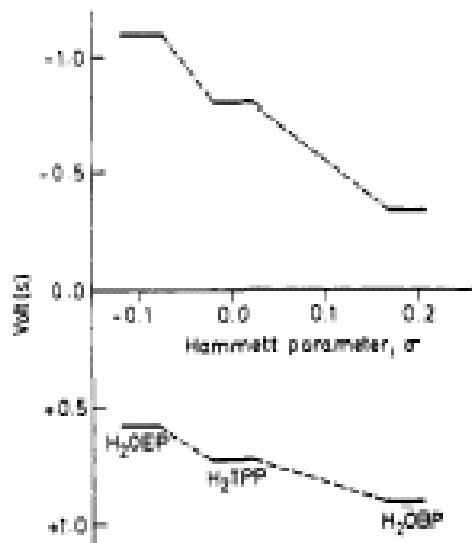


Figure 9. First ring oxidation and reduction potentials (versus SHE) of the different substituted free-base porphyrins plotted against the Hammett parameters (σ) of the substituents. Octaethylporphyrin (H_2OEP), meso-tetraphenylporphyrin (H_2TPP) and octabromoporphyrin (H_2OBP) are compared.

Τα Br(με-I) προκαλούν στα πυρρόλια μειωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τα C_2H_5 (με+I)προκαλώντας ανάλογες μετατοπίσεις στα δυναμικά ox-red

**Διάγραμμα συσχέτισης της ΔE ox-red
και της ενέργειας των Q ταινιών σε M(OBP)**

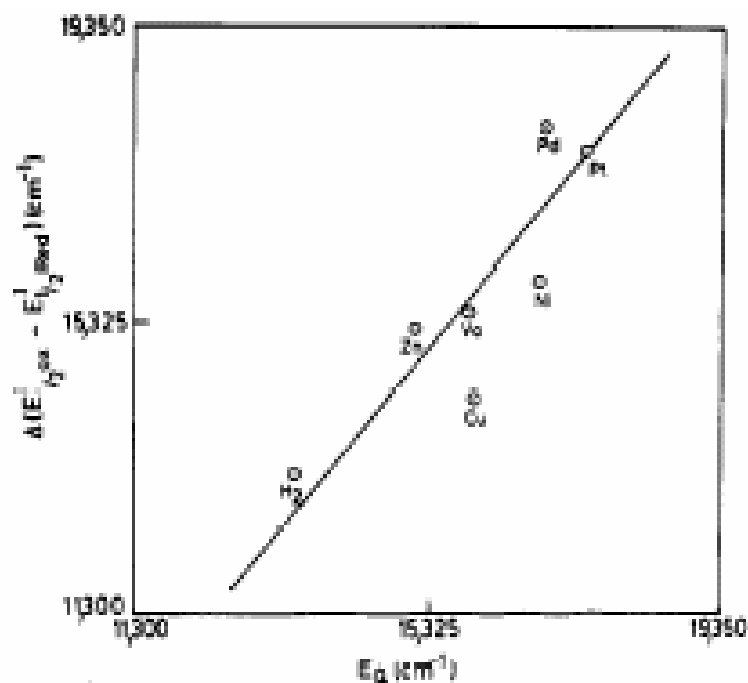


Figure 10. Plot of energy separation between the first ring oxidation and reduction potentials of the different M(OBP)s versus the energy of longest wavelength band of the metalloctabromoporphyrin derivatives.

Η γραμμική συσχέτιση υποδηλώνει τη εξάρτηση με το μέταλλο μέσω αλληλεπιδράσεων των τροχιακών του M με τροχικά της πορφυρίνη

Διάγραμμα συσχέτισης της E^{1ox} και E^{1red} και της ηλεκτροαρνητικότητας του M

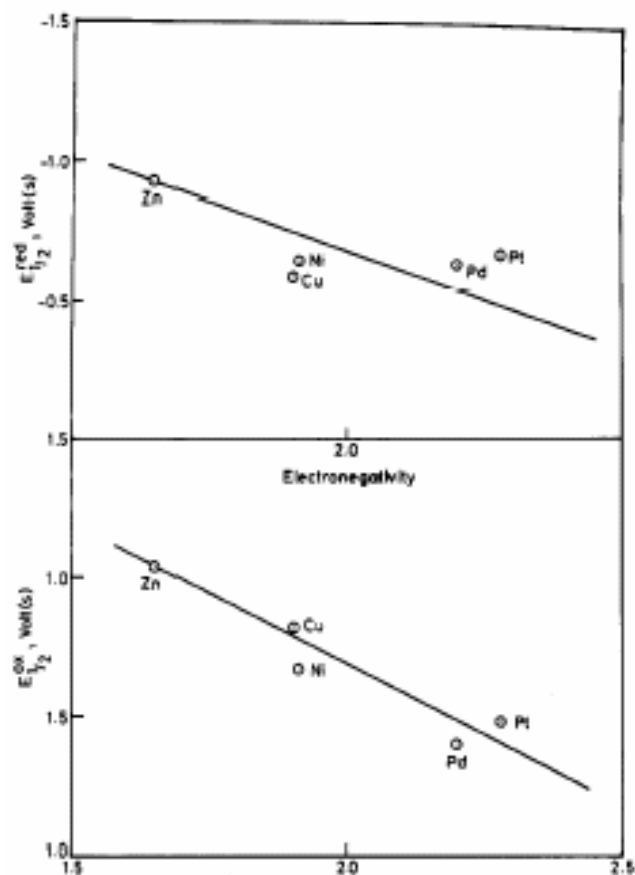


Figure 11. Plot of the first ring oxidation and reduction potentials of the various M(OBP)s versus the electronegativity of the central metal ions. Pauling's electronegativity values of the metal ions are taken.

Οξείδωση M(OBP)



Η σειρά ακολουθεί την αύξηση της
βασικότητας των κεντρικών N

Συμπεράσματα

Η κυκλική βολταμετρία είναι ένα μέσο ελέγχου της μετακίνησης των HOMO τροχιακών των πορφυρινών.

Οι μη επίπεδες πορφυρίνες οξειδώνονται πιο εύκολα αντανακλώντας την αποσταθεροποίηση των HOMO , ενώ η αναγωγή επηρεάζεται λιγότερο σε συμφωνία με θεωρητικές μελέτες ότι τα LUMO δεν είναι τόσο ευαίσθητα σε παραμορφώσεις του δακτυλίου

Η σύνθεση πορφυρινών με “προσχεδιασμένη” μη επίπεδη διαμόρφωση είναι είναι ένα νέο πεδίο , λόγω των αλλαγών σε redox δυναμικά (καθώς και σε οπτικές, μαγνητικές και σε ιδιότητες των διεγερμένων καταστάσεων).

Επίσης είναι ένα εργαλείο μελέτης in vitro των σκελετικών διαμορφώσεων που παρατηρούνται σε κρυσταλλικές δομές πρωτεϊνικών συμπλόκων που αποτελούνται από πορφυρινικά χρωμοφόρα και προσθετικές ομάδες