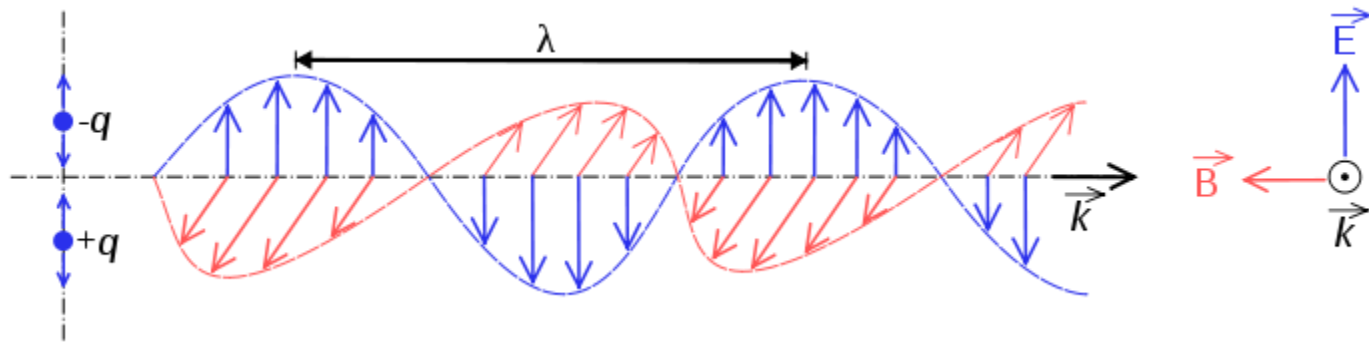


# *ΔΔΜΠΣ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»*

**Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία**

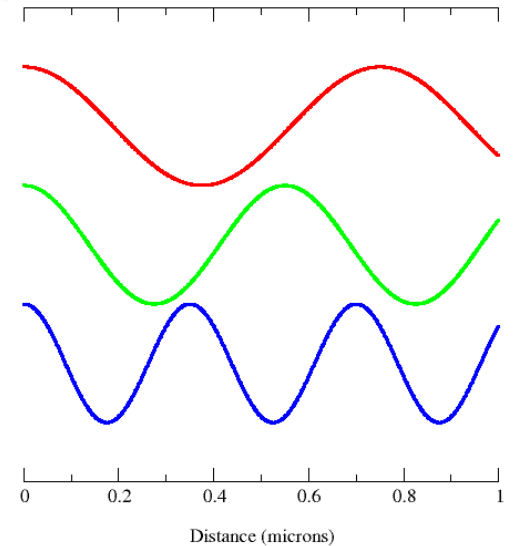
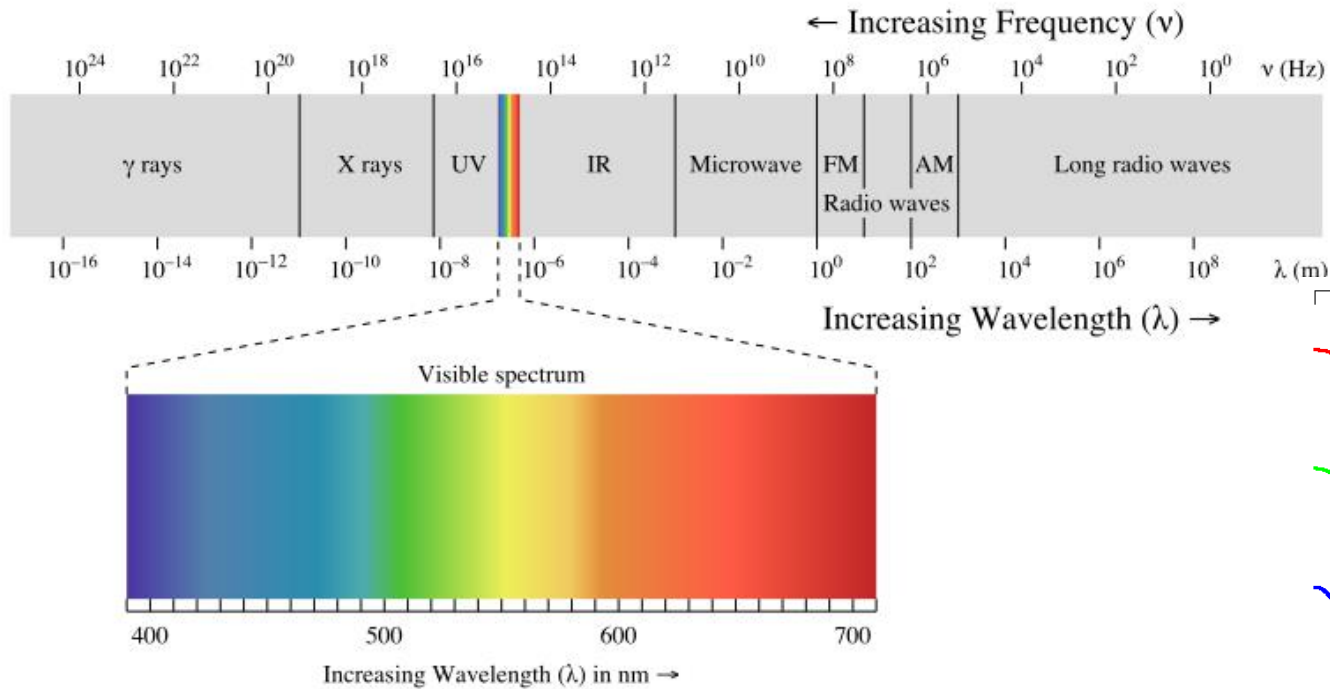
*Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία  
UV-vis, CD, Fluorescence*

Σύμφωνα με την **εξίσωση Maxwell**, ένα **ηλεκτρικό πεδίο** που εξαρτάται από το χρόνο παράγει ένα χρόνο-εξαρτώμενο **μαγνητικό πεδίο** και αντίθετα.



Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα μπορούν να θεωρηθούν ως αυτό-διαδιδόμενα ταλαντούμενα κύματα ενός ηλεκτρικού και ενός μαγνητικού πεδίου. Το σχήμα δείχνει ένα πολωμένο ηλεκτρομαγνητικό κύμα που διαδίδεται από αριστερά στα δεξιά (ηλεκτρικό πεδίο το κάθετο επίπεδο, μαγνητικό πεδίο το οριζόντιο).

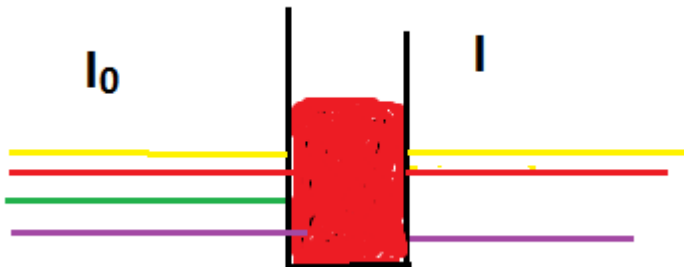
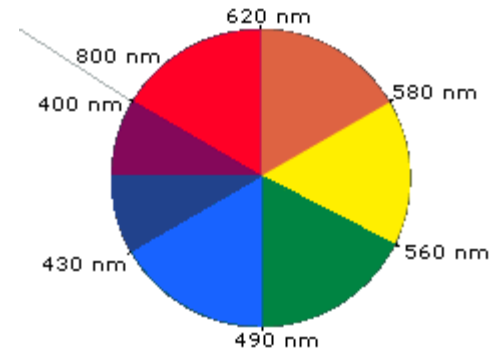
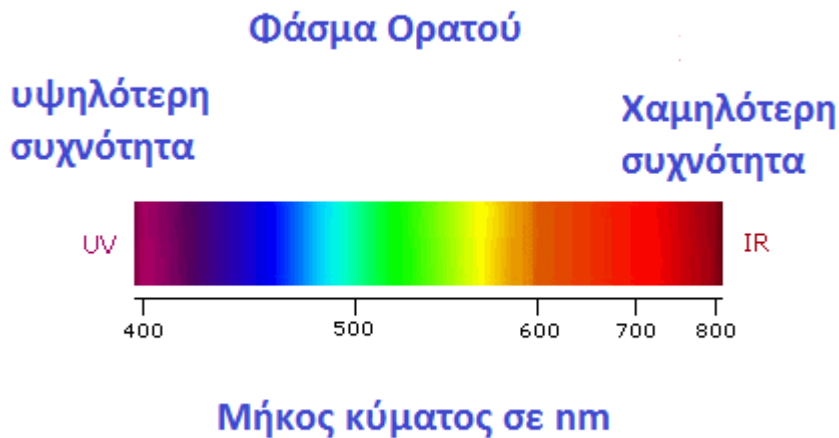
# Φάσμα Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας



Η UV-Vis φασματοσκοπία αφορά την περιοχή του υπεριώδους και ορατού φωτός (ή και NIR)

Στο σχήμα φαίνονται τα μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας 3 διαφορετικών χρωμάτων του φωτός (μπλε, πράσινο και κόκκινο).

# Που οφείλεται το χρώμα των συμπλόκων?



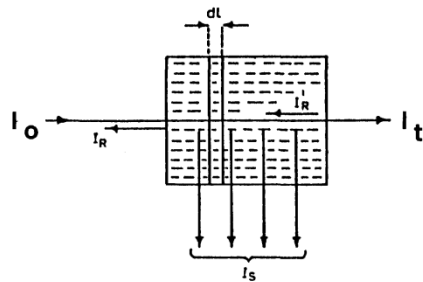
$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \text{L/mol.cm}$$

$$b = \text{cm}$$

$$C = M$$

# Νόμος Lambert-Beer

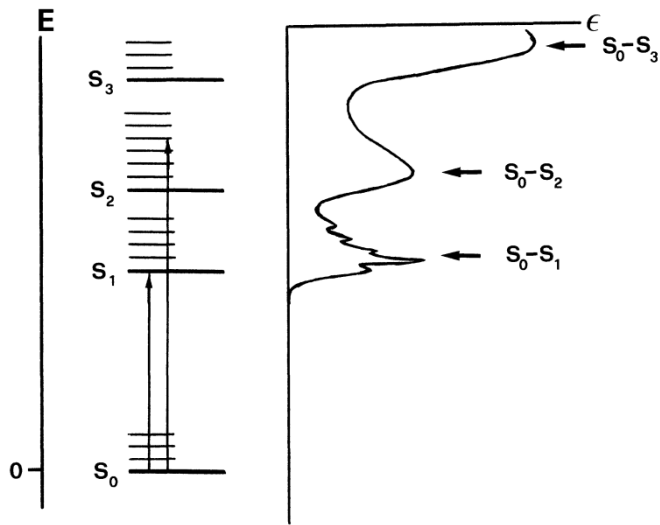


$$dI = -\rho c I dl$$

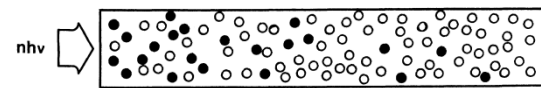
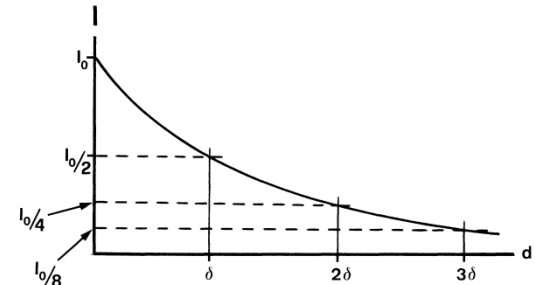
$$I_0/I_t = 10^{-A}$$

$$A = \epsilon c l$$

Δεν ανήκει σε μοναδιαίο σύστημα π.χ SI ή cgs, χρησιμοποιείται μόνο για φασματοσκοπικές μετρήσεις, μονάδες  $M^{-1}cm^{-1}$ , συνήθως  $0 < \epsilon < 10^6$



Φάσμα πολυατομικού μορίου. Οι ταινίες είναι φαρδιές λόγω δονητικών και περιστροφικών μεταπτώσεων οι οποίες επικαλύπτονται δίνοντας ένα συνεχές φάσμα



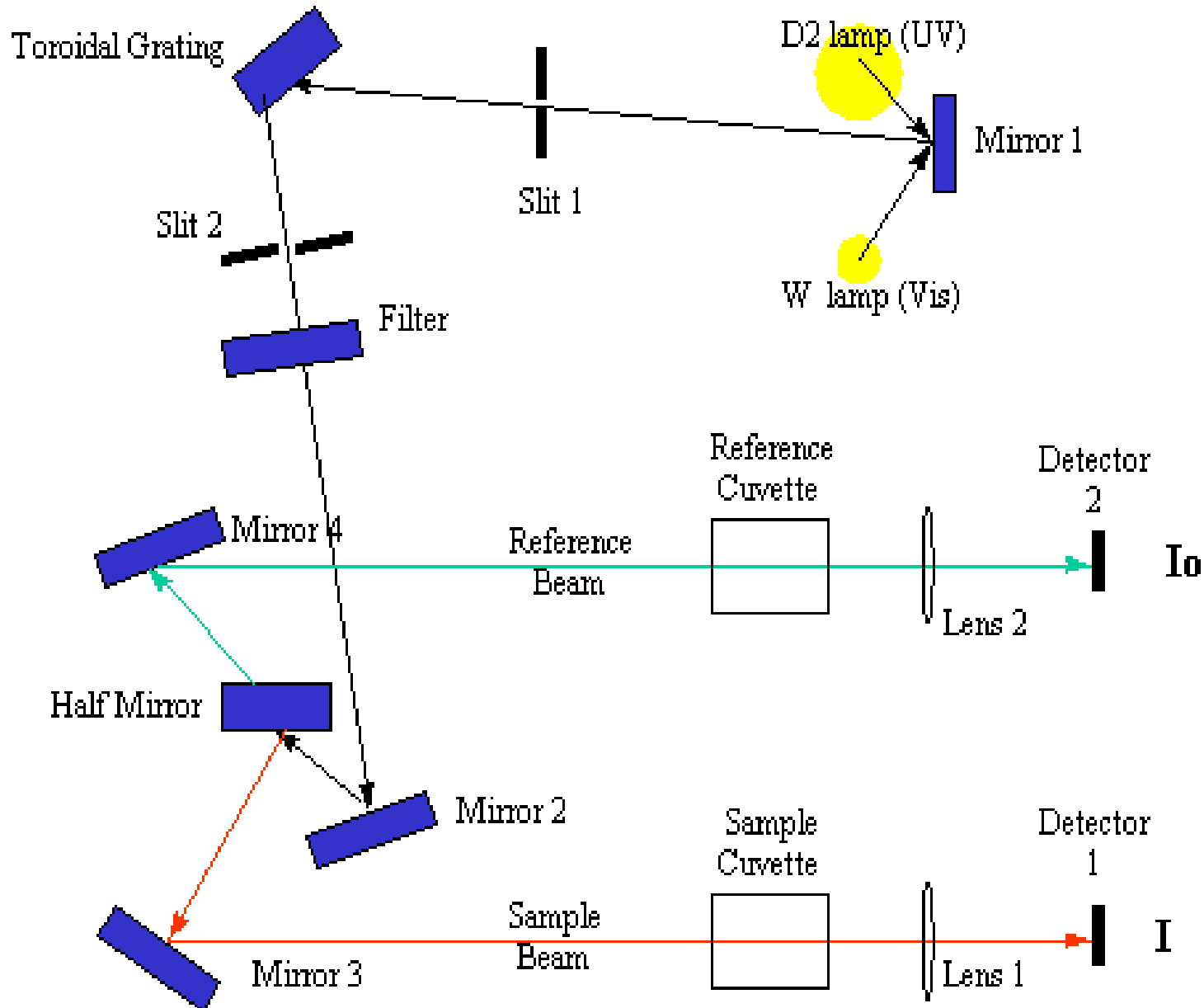
Ελάττωση της έντασης της ακτίνας φωτός κατά την απορρόφηση της από κατάλληλο υλικό

# Νόμος Lambert–Beer

## Περιορισμοί

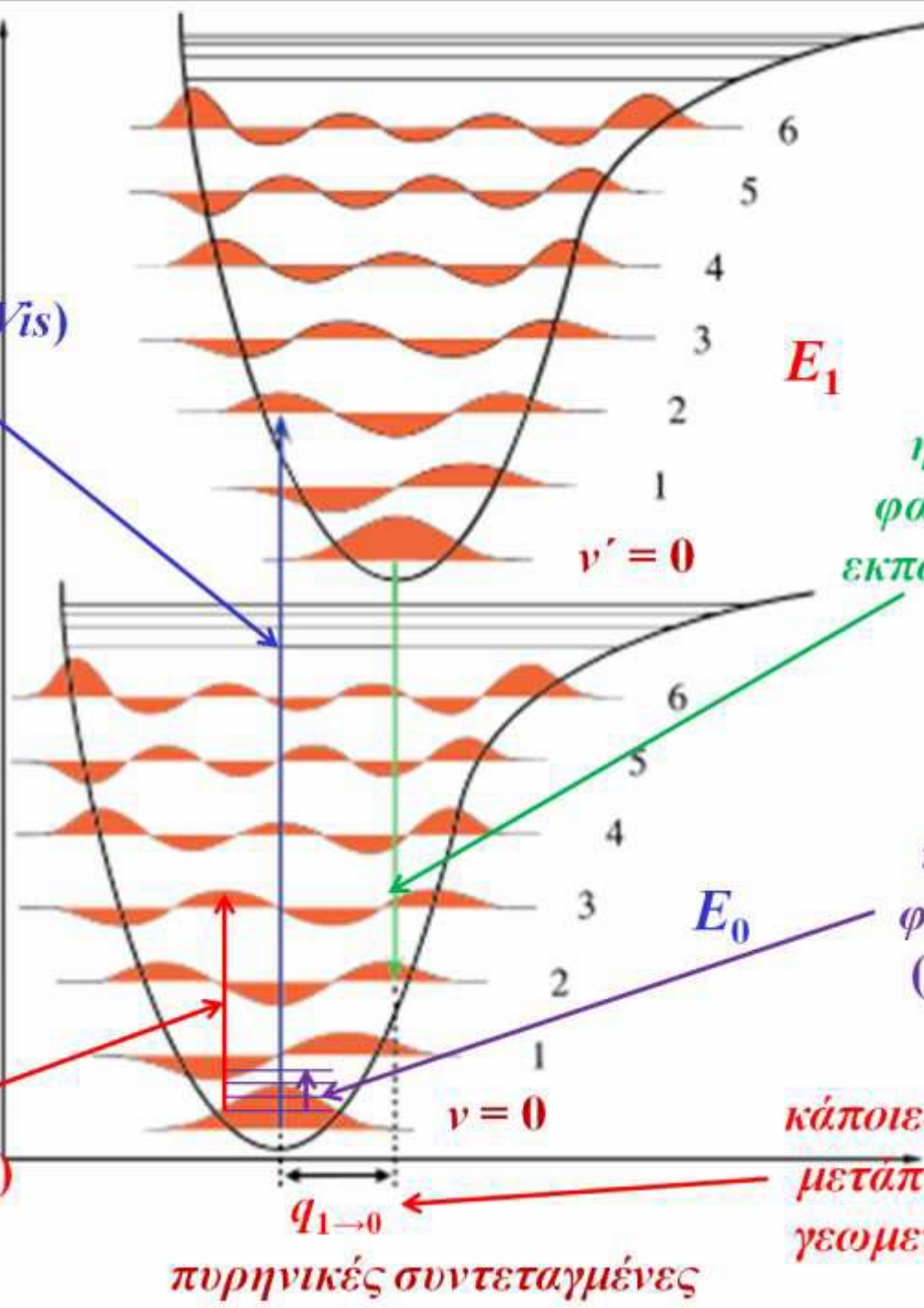
- Μονοχρωματική ακτινοβολία
- Σχετικά αραιά διαλύματα
- Απορρόφηση μόνο ενός συστατικού στο συγκεκριμένο  $\lambda$
- Διόρθωση ως προς φαινόμενα σκέδασης κλπ
- Η ακτινοβολία πρέπει να προκαλεί μόνο μεταπτώσεις μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης και να μην επηρεάζει με άλλον τρόπο τις χημικές ενώσεις
- Το δείγμα να είναι ομογενές και διαυγές

# Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης



ηλεκτρονική  
φασματοσκοπία  
απορρόφησης (UV-Vis)

Ενέργεια



ηλεκτρονική  
φασματοσκοπία  
εκπομπής (UV-Vis)

περιστροφική  
φασματοσκοπία  
(μικροκύματα)

δονητική  
φασματοσκοπία (IR)

κάποιες φορές κατά τη  
μετάπτωση αλλάζει η  
γεωμετρία του μορίου

πυρηνικές συντεταγμένες

$q_{1 \rightarrow 0}$

$\nu = 0$

$\nu' = 0$

$E_1$

$E_0$

6

5

4

3

2

1

6

5

4

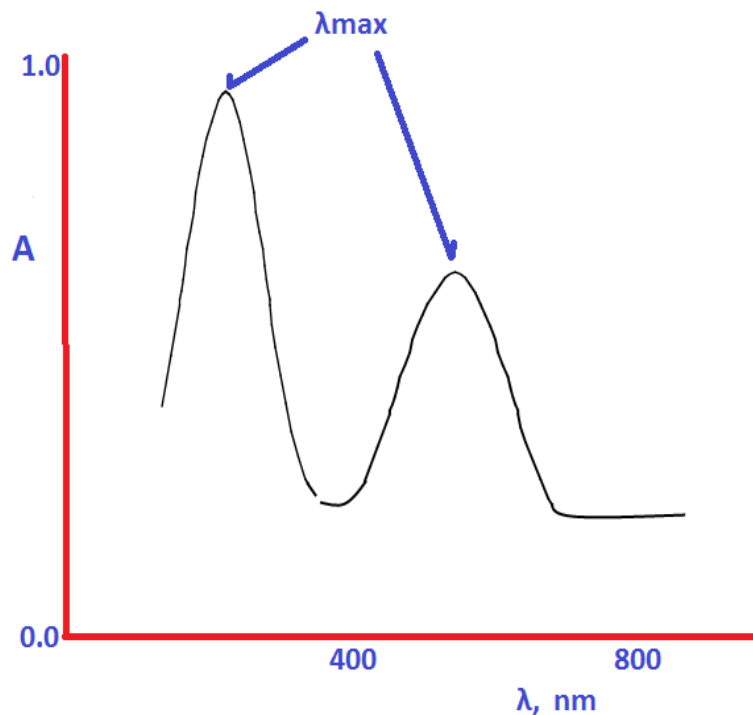
3

2

1



# Ηλεκτρονικό Φάσμα



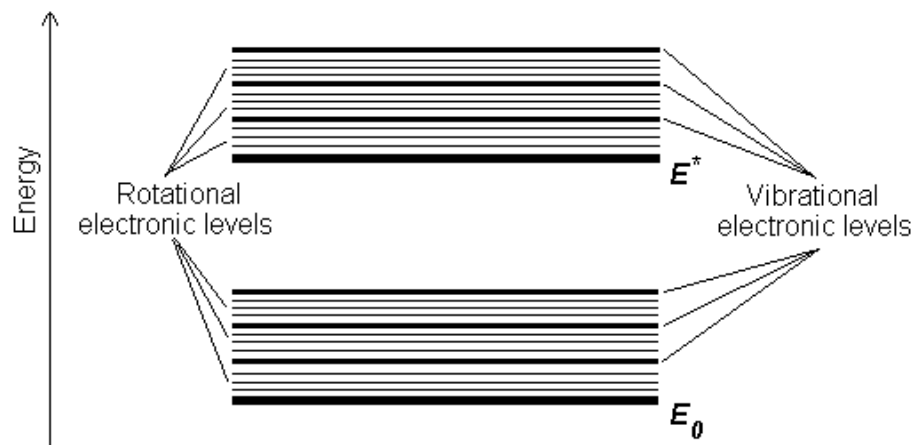
Φτιάχνετε διάλυμα ώστε  $A \leq 1$

(*Σιγουρεύουμε την γραμμικότητα της σχέσης Lambert-Beer*)

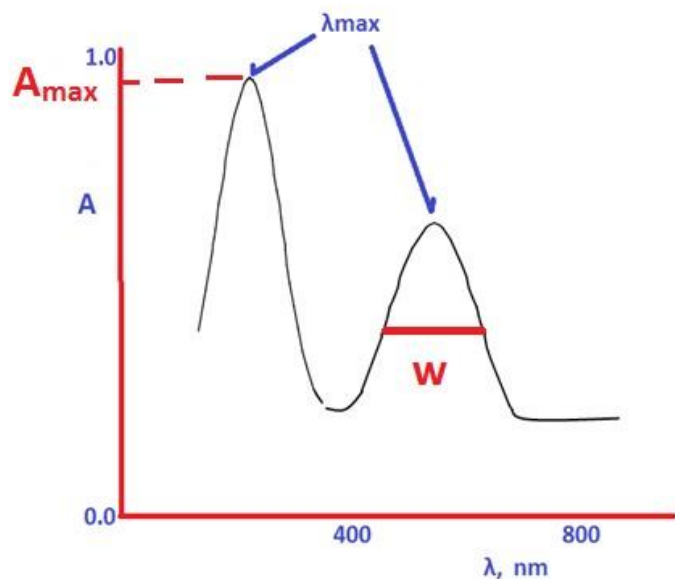
Έστω και αν χρησιμοποιείτε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης, χρησιμοποιείτε διαλύτες που είναι διαπερατοί στην UV ακτινοβολία.

Μπορείτε να υπολογίσετε την τιμή της  $\epsilon$  εάν η  $C$  (M) και  $b$  (cm) είναι γνωστά

Οι ταινίες είναι πολύ ευρύτερες από τις φωτονικές μεταπτώσεις λόγω των δονητικών επιπέδων κάθε κατάστασης που σχεδόν επικαλύπτονται.



# Ηλεκτρονικό Φάσμα



## Είδη ταινιών:

- a)  $d \rightarrow d$  ( μικρό  $\epsilon$  )
- b) μεταφορά φορτίου (μεγάλο  $\epsilon$ )
  - i) LMCT (ligand to metal charge transfer)
  - ii) MLCT
  - iii)  $\pi \rightarrow \pi^*$

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}$$

## Χαρακτηριστικά ταινιών

α)  $A_{\text{max}}$  ή  $\epsilon_{\text{max}}$

β)  $\lambda_{\text{max}}$  ή  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$

γ) το ημιεύρος ( $w$ )

δ) η ένταση της ταινίας

το εμβαδόν της φασματικής ταινίας,  $\int A(\lambda) d\lambda$  ή  $\int \epsilon(\lambda) d\lambda$  ή τα αντίστοιχα ολοκληρώματα ως προς κυματταριθμό.

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Απορρόφηση υπεριώδους ή/και ορατού φωτός από ένα μόριο του δίνει αρκετή ενέργεια ώστε να σπάσει ή να αναδιοργανώσει τους περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς. Η σχέση  $E = hc / \lambda$ , δείχνει ότι το ορατό φως (400 to 800 nm) έχει λιγότερη ενέργεια (70 to 40 kcal/mole) από ότι το φως στην υπεριώδη περιοχή (200 to 400 nm) που έχει (150 to 70 kcal/mole). Ως συνέπεια, το υπεριώδες φως είναι το πιο σύνηθες χρησιμοποιούμενο για φωτοχημικές αλλαγές. Αργότερα, και ειδικά σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα θα δούμε πως χρησιμοποιείται και το ορατό.

ΤΥΠΟΣ ΓΥΑΛΙΟΥ	Ακτινοβολία που κόβει
pyrex	< 275 nm
Corex	<260 nm
Vycor	<220 nm
Quartz	< 170 nm

■ Με προσοχή πρέπει να διαλέγεται το είδος του γυαλιού με το οποίο κατασκευάζονται οι λάμπες αλλά και οι κυψελίδες όπως φαίνεται και στον παραπάνω Πίνακα.

■ Το φως μπορεί να προέλθει από πολλές πηγές:

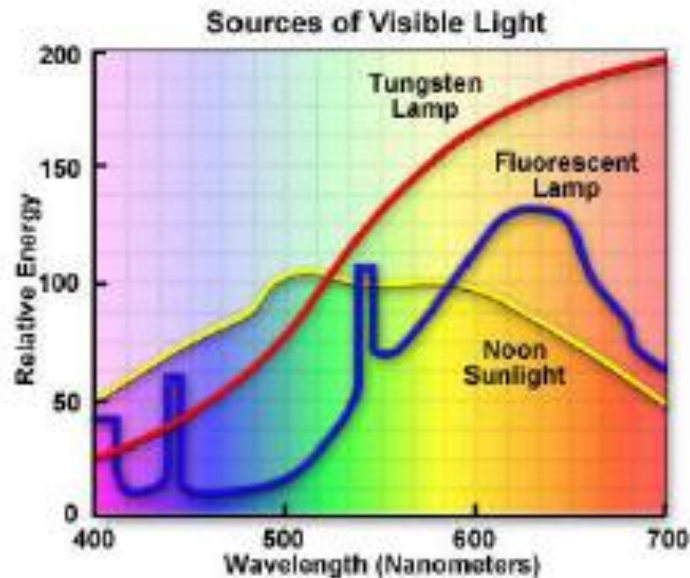
1. Τον ήλιο (ο Giacomo Ciamician, που αναφέρεται ως "ο πατέρας της Οργανικής Φωτοχημείας", χρησιμοποίησε τον ήλιο για τα πειράματά του, Πανεπιστήμιο Bologna, 1900'.
2. Λάμπες Hg [χαμηλής (185 - 255nm), μέσης (255 -1000nm) και υψηλής πίεσης 220 -1400nm ]
3. Υψηλής έντασης λάμπες και
4. Λείζερ

# Λάμπες

FIR (Far Infra Red): Nernst-Stift (οξειδία σπάνιων γαιών)  
Globar (SiC)

NIR/Vis: Λάμπες εκκένωσης αερίων (Hg, Xe, D<sub>2</sub> .. )  
Σύρματα πυρακτώσεως (CrNi, W, ...)

UV: Λάμπες εκκένωσης αερίων (Hg, Xe, D<sub>2</sub> .. )



# Οι Διαλύτες.

Αντίστοιχη μέριμνα πρέπει να ληφθεί και για την ορθή εκλογή του διαλύτη

Table 9b Ultraviolet Transmission<sup>a</sup> of Solvents

No.	Solvent	%T <sup>b</sup> 254 nm	%T 313 nm	%T 366 nm	T = 10% <sup>c</sup> at λ(nm) =
1	Acetic acid, ethyl ester	<10	99	100	255
2	Acetone	0	0	100	329
3	Acetonitrile	98	100	100	190
4	Benzene	0	94	100	280
5	Benzonitrile	0	85	100	299
6	Carbon disulfide	0	0	0	380
7	Carbon tetrachloride	0	100	100	265
8	Chloroform	80	100	100	245
9	Cyclohexane	100	100	100	205
10	Cyclohexane, methyl-	100	100	100	207
11	Dichloromethane	98	100	100	232
12	Diethyl ether	84	100	100	215
13	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	0	93	100	270
14	Dimethyl sulfoxide	0	96	100	262
15	1,4-Dioxane	64	100	100	215
16	Ethane, 1,2-dichloro	97	98	100	226
17	Ethanol	98	100	100	205
18	Heptane	100	100	100	197
19	Hexane	100	100	100	195
20	Methanol	100	100	100	205
21	2-Methylbutane	100	100	100	192
22	2-Propanol	98	100	100	205
23	Pyridine	0	88	100	305
24	Tetrahydrofuran	57	99	100	233
25	Toluene	0	90	100	285
26	2,2,4-Trimethylpentane	100	100	100	197

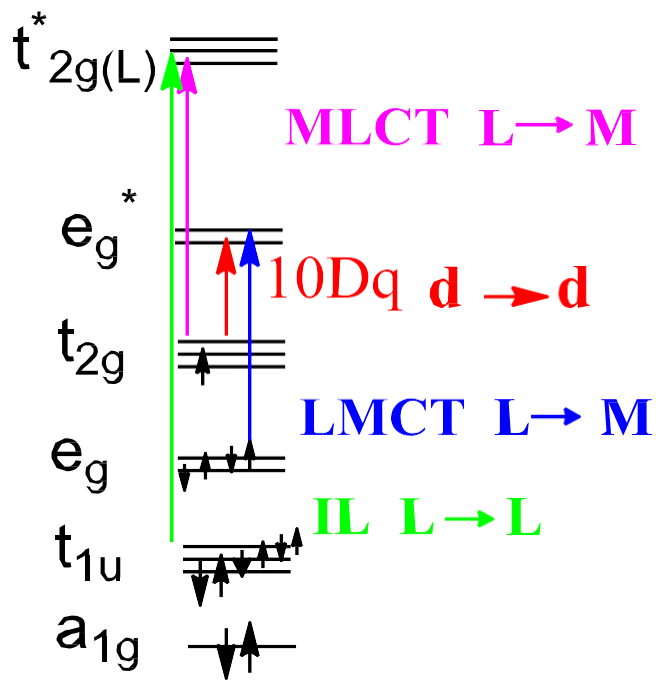
<sup>a</sup>Values taken from ref. [7102], numbers M1-M19 and 97, 98; <sup>b</sup>Transmission through 1 cm of neat solvent at indicated wavelength; <sup>c</sup>Wavelength (in nm) at which the percent transmission has dropped to 10% or where the absorption is equal to 1 (for 1 cm pathlength of neat solvent).

# ΕΙΔΗ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΝ

**MO [TiL<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**  
**Ti: 3d<sup>1</sup>**

**d → d και L → L**

$$M^{n+}_{\theta\epsilon\mu} = M^{n+}_{\delta\iota\epsilon\gamma}$$



**M → L και L → M**

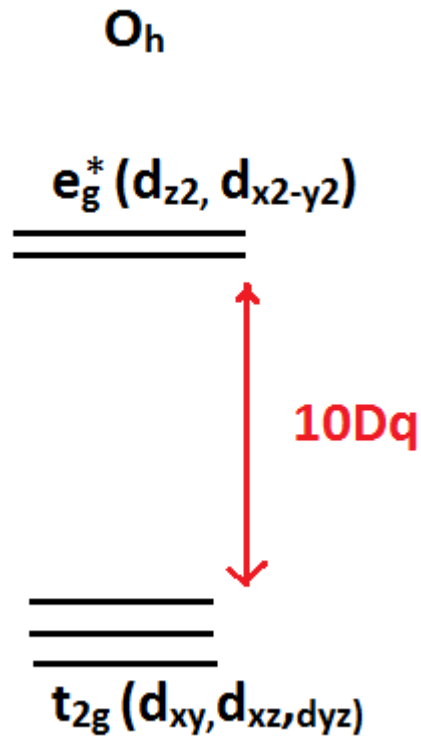
$$M^{n+}_{\theta\epsilon\mu} \neq M^{m+}_{\delta\iota\epsilon\gamma}$$

$$m = n \pm 1$$

**‘οξειδοαναγωγικό φάσμα’**

# Θα εξετάσουμε τις $d \rightarrow d$ μεταπτώσεις

- Θ.Κ.Π.



$$Dq = \frac{1}{6} \cdot \frac{Ze^2 r^4}{a^5}$$

$Ze$ =φορτίο μεταλλικού  
ιόντος  
 $r$ =μέση ακτίνα d-e  
 $a$ =η απόσταση M-L

$$10Dq = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = h \tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{10^7}{\lambda_{max}} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta T_{(Td)} = -4/9 Dq$$

# Ένταση ταινιών-Κανόνες Επιλογής

- Κανόνας spin ( $\Delta S=0$ ). Σε μια μετάπτωση το spin διατηρείται
- Κανόνας Laporte
- ✓ Επιτρέπονται μεταπτώσεις  $g \rightarrow u$  και  $u \rightarrow g$  (σε γεωμετρίες με κέντρο συμμετρίας  $O_h$   $D_{4h}$ )
- ✓  $\Delta \ell = \pm 1$ : Μη επιτρεπτές  $s \rightarrow s$ ,  $d \rightarrow d$  γιατί  $\Delta \ell = 0$

Τα  $T_d$  σύμπλοκα έχουν εντονότερα χρώματα από τα  $O_h$ , γιατί στα τελευταία οι μεταπτώσεις  $d \rightarrow d$  είναι απογορευμένες κατά Laporte (κεντροσυμμετρικά). Στα  $T_d$  η συνύπαρξη τροχιακών  $p$  του μετάλλου με συμμετρία  $t_2$  κάνει επιτρεπτή τη μετάπτωση  $d \rightarrow d$ .

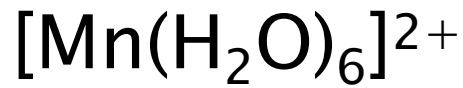


# Αναμενόμενες εντάσεις ηλεκτρονικών μεταπτώσεων

Τύπος μετάπτωσης	Παράδειγμα	Τυπικές τιμές /m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
Spin forbidden, Laporte forbidden	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	0.1
Spin allowed (octahedral complex), Laporte forbidden	[Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1 – 10
Spin allowed (tetrahedral complex), Laporte partially allowed by d-p mixing	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	50 – 150
Spin allowed, Laporte allowed e.g. charge transfer bands	[TiCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> or MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1000 – 10 <sup>6</sup>

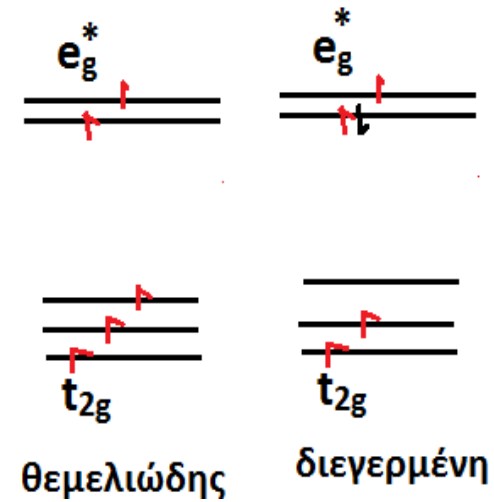
# Ορολογία μετατόπισης των απορροφήσεων

Φύση των μετατοπίσεων	Όρος
Προς μεγαλύτερα μήκη κύματος	<b>Bathochromic</b>
Προς μικρότερα μήκη κύματος	<b>Hypsochromic</b>
Προς μεγαλύτερες απορροφήσεις	<b>Hyperchromic</b>
Προς χαμηλότερες απορροφήσεις	<b>Hypochromic</b>



ασθενές ροζ χρώμα -γιατί?

- $\text{Mn}^{+2} \rightarrow d^5$  (LS ή HS?)



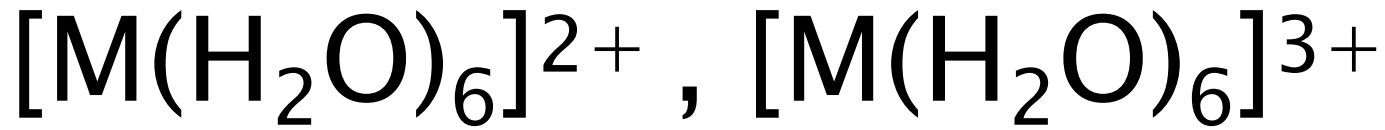
$\text{H}_2\text{O}$   $\pi$ -δότης  $\rightarrow$  L ασθενούς πεδίου  $\Rightarrow$

$\Rightarrow e_{\pi} > 0 \Rightarrow 10D_q = 3e_{\sigma} - 4e_{\pi} \rightarrow 10D_q < P$  άρα HS

$t_{2g}^3 e_g^{*2} \rightarrow t_{2g}^2 e_g^{*3} \Delta S \neq 0$  απαγορ.

$$Dq = \frac{1}{6} \cdot \frac{Ze^2 r^4}{a^5}$$

Παραβίαση και των 2 κανόνων-απαγορευμένη πολύ μικρό  $\epsilon$  ( $\sim 0.1 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )



Όλα τα υδατοσύμπλοκα είναι **HS**  
 ΕΚΤΟΣ του  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  που είναι **LS**

Όλα τα σύμπλοκα του  $Co^{3+}$  είναι **LS**  
 ΕΚΤΟΣ του  $[CoF_6]^{3-}$  που είναι **HS**

$10Dq$  ↑, z. ↑

$$Dq = \frac{1}{6} \cdot \frac{Ze^2 r^4}{a^5}$$

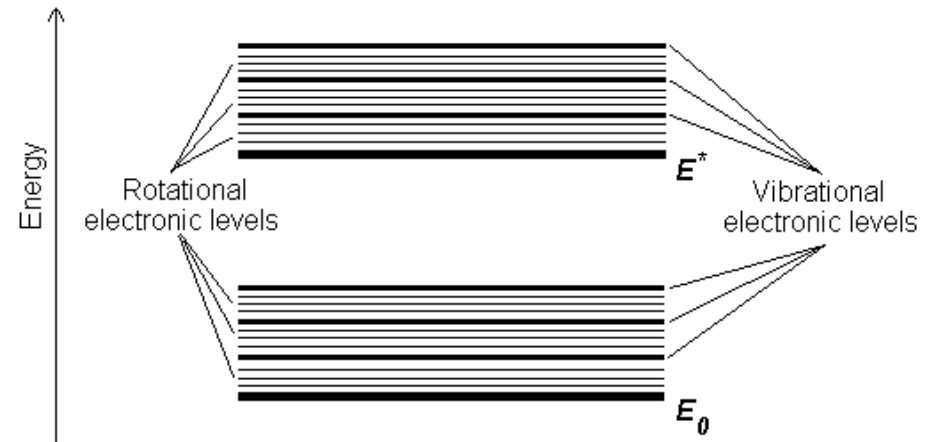
- Το  $Dq$  αυξάνει
- Για το ίδιο ζεύγος M-L με αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης του κεντρικού μετάλλου

2η και 3η σειρά Π.Π χαμηλού spin έναντι 1ης υψηλού spin

# Εύρος Ταινιών

$\Omega_h$

- Δονητικές και περιστροφικές στάθμες



- Αποκλίσεις από την κυβική συμμετρία
- Σύζευξη L-S

# Θεωρία Πεδίου Υποκαταστατών

- Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις δίνονται από τους φασματοσκοπικούς όρους.
- Για ιόν  $d^3$  ο θεμελιώδης φασματοσκοπικός όρος του ελεύθερου ιόντος είναι  $^4F$  και αντιστοιχεί σε **28** μικροκαταστάσεις. [πολ/τα  $spin=2S+1$ , πλήθος μικροκαταστάσεων  $(2S+1)(2L+1)$ ], ο διεγερμένος είναι  $^4P$  και αντιστοιχεί σε **12** μικροκαταστάσεις

# Φασματοσκοπικοί όροι

- $\pi_{L_j}$
- $L = \sum m_l$  (όσων έχουν ηλεκτρόνια)
- $\Pi = 2S + 1$  ( $S = \text{άθροισμα των spin των ηλεκτρονίων}$ )
- $J = |L - S|$  εάν η υποστοιβάδα  $d$  είναι λιγότερο από ημισυμπληρωμένη και ( $d \leq 5$ )
- $J = |L + S|$  εάν η υποστοιβάδα  $d$  είναι περισσότερο από ημισυμπληρωμένη ( $d > 5$ )

0	1	2	3	4	5
S	P	D	F	G	H

# Εύρεση Φασματοσκοπικών Όρων

$d^1$	<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100px; height: 30px;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">+2</td> <td style="text-align: center;">+1</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">-1</td> <td style="text-align: center;">-2</td> </tr> </table>	↑					+2	+1	0	-1	-2	$L = +2 = 2 = D$ $S = 2 \cdot (1/2) + 1 = 2$ $J = L - S = 2 - 1/2 = 3/2$	${}^2D_{3/2}$
↑													
+2	+1	0	-1	-2									
$d^3$	<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100px; height: 30px;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">+2</td> <td style="text-align: center;">+1</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">-1</td> <td style="text-align: center;">-2</td> </tr> </table>	↑	↑	↑			+2	+1	0	-1	-2	$L = +2 + 1 + 0 = 3 = F$ $S = 2 \cdot (3/2) + 1 = 4$ $J = L - S = 3 - 3/2 = 3/2$	${}^4F_{3/2}$
↑	↑	↑											
+2	+1	0	-1	-2									
$d^6$	<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100px; height: 30px;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">+2</td> <td style="text-align: center;">+1</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">-1</td> <td style="text-align: center;">-2</td> </tr> </table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	+2	+1	0	-1	-2	$L = +2 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2 = D$ $S = 2 \cdot 2 + 1 = 5$ $J = L + S = 2 + 2 = 4$	${}^5D_4$
↑↓	↑	↑	↑	↑									
+2	+1	0	-1	-2									



# Φασματοσκοπικοί Όροι Θεμελιώδους Κατάστασης Ελεύθερου Ιόντος

$d^n$	Φασμ. Όρος	$d^n$	Φασμ. Όρος
$d^0$	$^1S_0$	$d^{10}$	$^1S_0$
$d^1$	$^2D_{3/2}$	$d^9$	$^2D_{5/2}$
$d^2$	$^3F_2$	$d^8$	$^3F_4$
$d^3$	$^4F_{3/2}$	$d^7$	$^4F_{9/2}$
$d^4$	$^5D_0$	$d^6$	$^5D_4$
$d^5$	$^6S_{5/2}$		

$d^0, d^5, d^{10} \rightarrow \mathbf{S}$

$d^1, d^9$  και  $d^4, d^6 \rightarrow \mathbf{D}$

$^2D$

$^5D$

$d^2, d^8$  και  $d^3, d^7 \rightarrow \mathbf{F}$

$^3F$

$^4F$

# Διάσχιση ατομικών όρων σε Oh πεδίο

Ατομικός όρος	Αριθμός τροχιακών μικροκαταστάσεων	Όροι εντός του πεδίου
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1u} + T_{2g}$

Ο βαθμός εκφυλισμού διατηρείται (πενταπλός για D, επταπλός για F κλπ)

# Συμβολισμός καταστάσεων

$A_{1g}$  ή  $A_{1g}'$

## Γράμμα

- **A** απλά εκφυλισμένη-**συμμετρική** ως προς τον κύριο άξονα
- **B** απλά εκφυλισμένη-**αντισυμμετρική** ως προς τον κύριο άξονα
- **E** διπλά εκφυλισμένη
- **T** τριπλά εκφυλισμένη

## Δείκτες

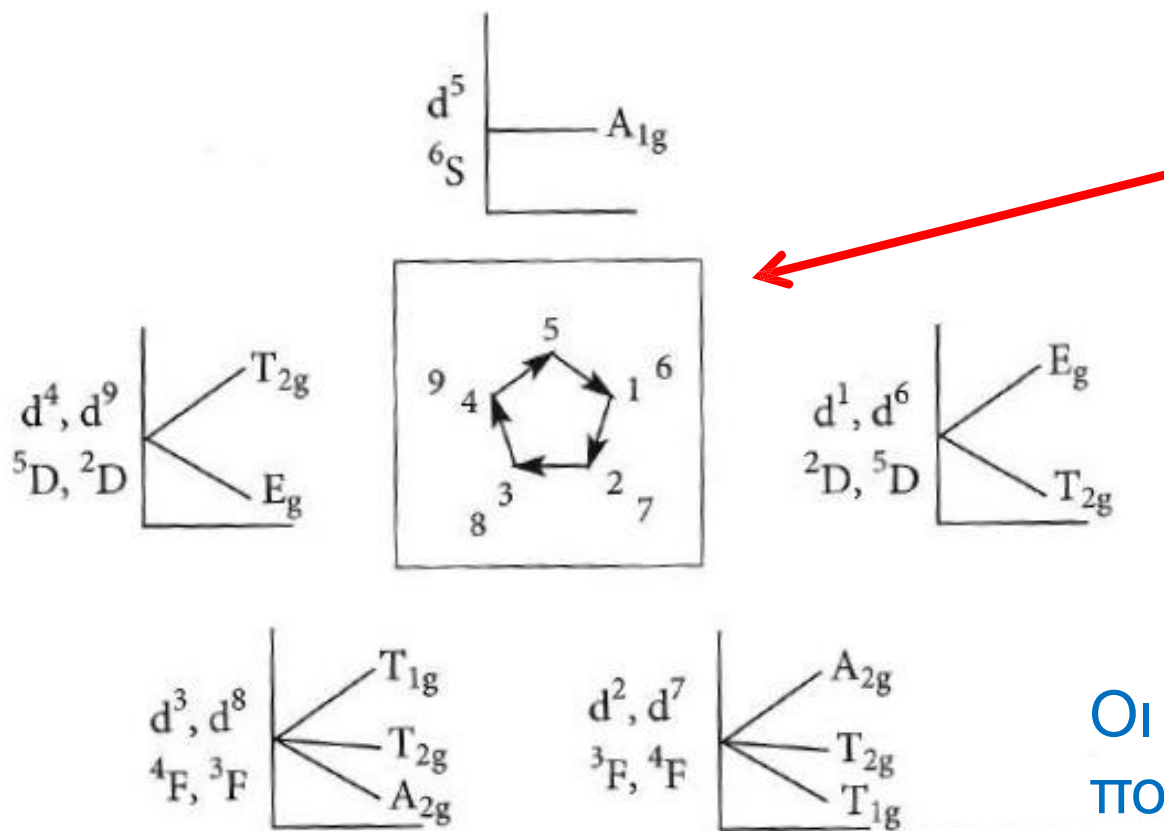
- **1** κατάσταση **συμμετρική** ως προς άξονα άλλον πλην του κυρίου(ελλείπει δευτερεύοντα άξονα συμμετρική ως προς επίπεδο  $\sigma_v$ )
- **2** κατάσταση **αντισυμμετρική** ως προς άξονα άλλον πλην του κυρίου(ελλείπει δευτερεύοντα άξονα συμμετρική ως προς επίπεδο  $\sigma_v$ )
- **g** κατάσταση **συμμετρική** ως προς κέντρο συμμετρίας (  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $O_h$ )
- **u** κατάσταση **αντισυμμετρική** ως προς κέντρο συμμετρίας (  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $O_h$ )

## Εκθέτες

**Τόνος ' :** κατάσταση **συμμετρική** ως προς οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας  $\sigma_h$

**Διπλός Τόνος '' :** κατάσταση **αντισυμμετρική** ως προς οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας  $\sigma_h$

# Σχάση των όρων σε πεδίο $O_h$ HS

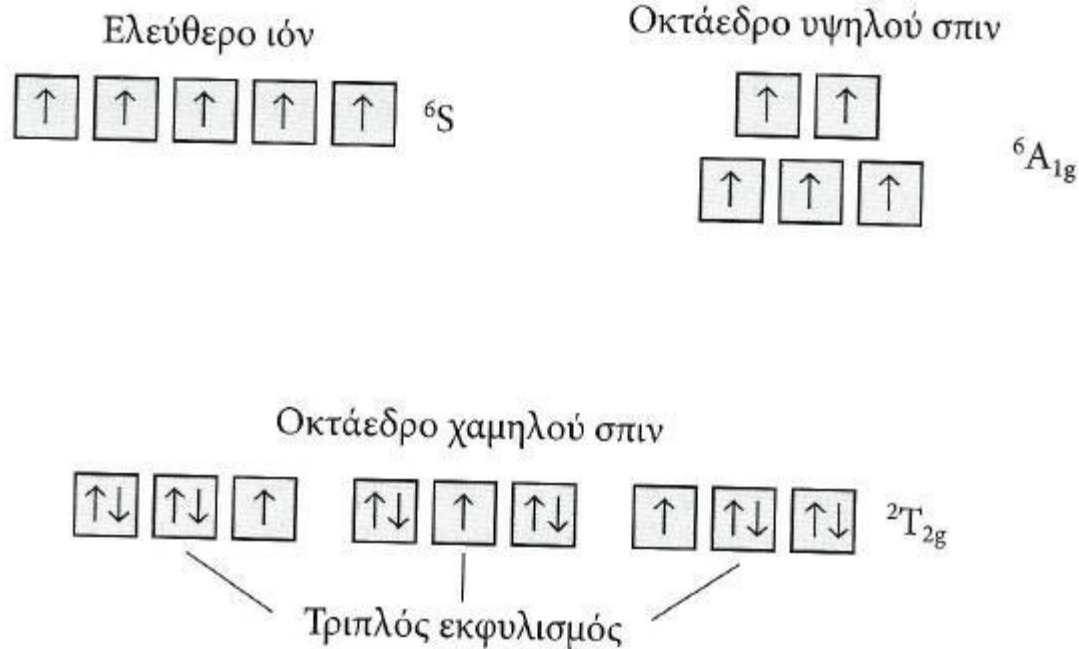


Οι διαμορφώσεις διατρέχουν τις κορυφές του πενταγώνου

Οι διαμορφώσεις που ισχύουν για  $O_h$   $d^n$  ισχύουν και για  $Td$   $d^{10-n}$

Κάτω από κάθε ηλεκτρονική διαμόρφωση παριστάνεται ο αντίστοιχος βασικός όρος, ενώ η πολλαπλότητα του όρου αυτού ακολουθεί και τους όρους που προκύπτουν από την επίδραση του πεδίου.

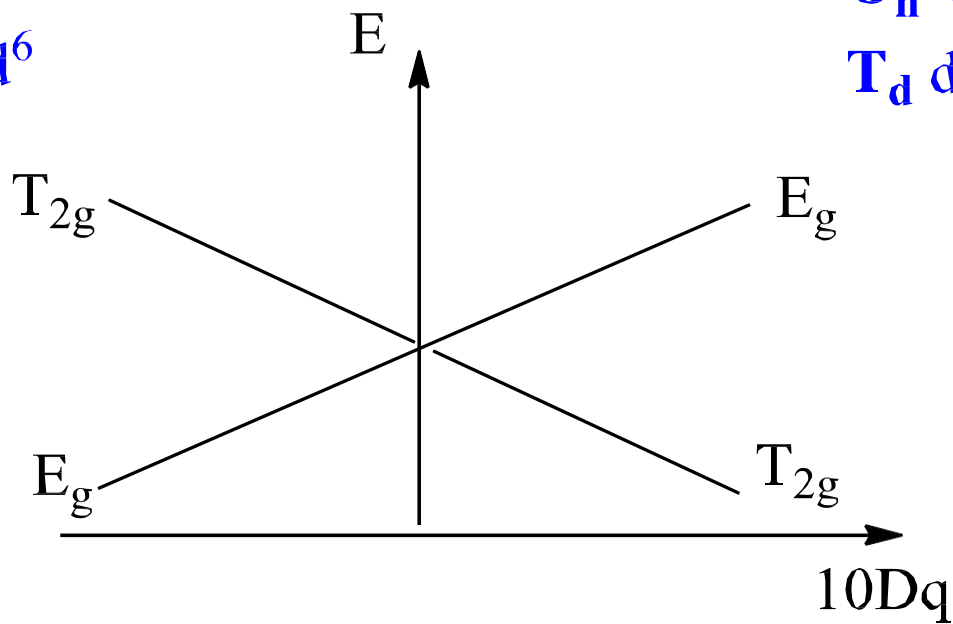
Η πολλαπλότητα των όρων είναι διαφορετική για τη θεμελιώδη κατάσταση για πεδία LS και HS

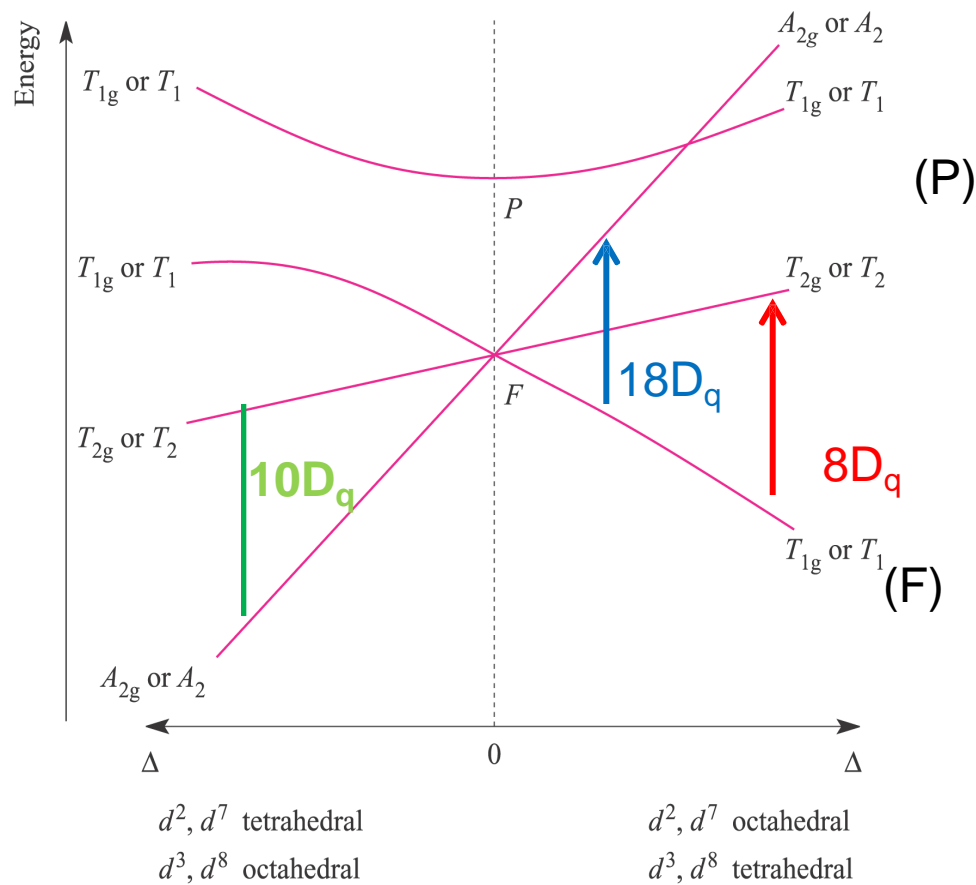


# Διάγραμμα Orgel

$O_h$   $d^4, d^9$   
 $T_d$   $d^1, d^6$

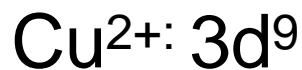
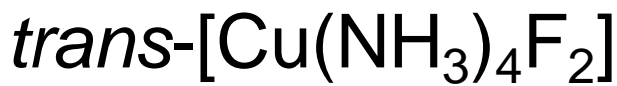
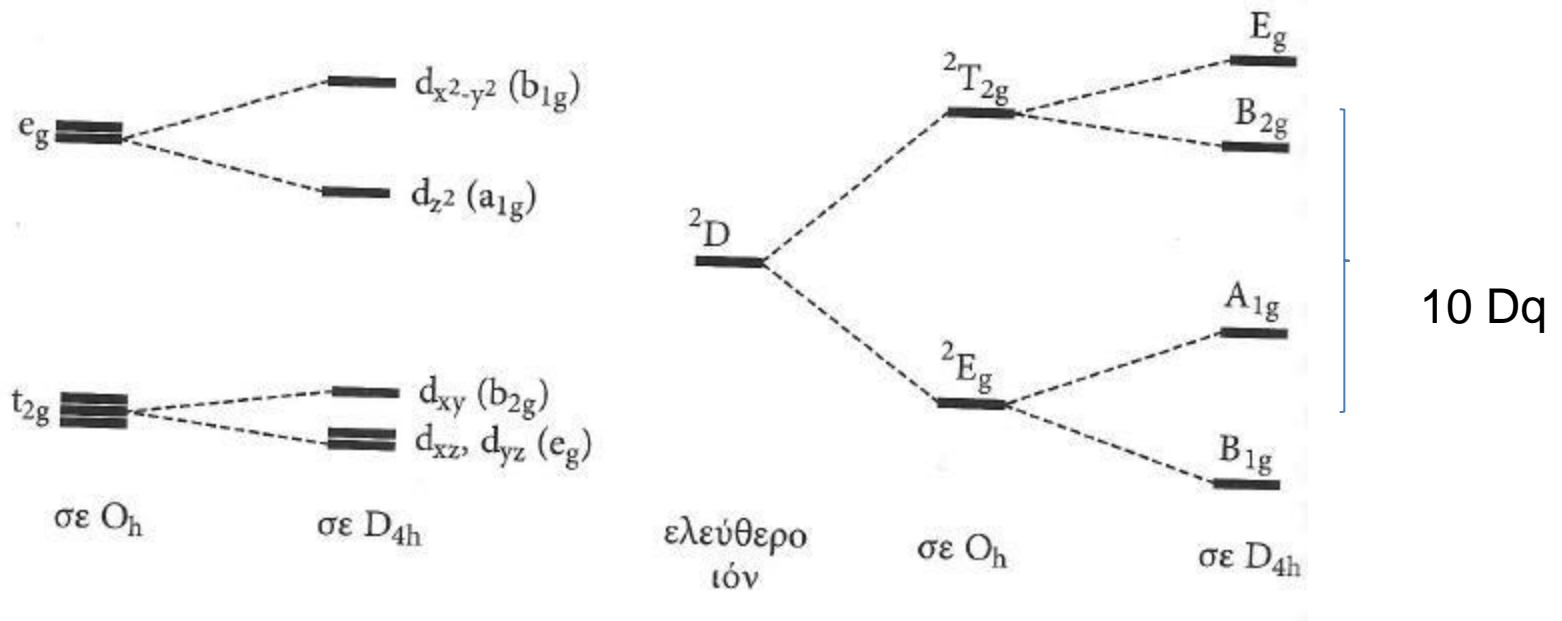
$O_h$   $d^1, d^6$   
 $T_d$   $d^4, d^9$





**Fig. 20.18** Orgel diagram for  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  and  $d^8$  ions (high-spin) in octahedral (for which  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  and  $A_{2g}$  labels are relevant) and tetrahedral ( $T_1$ ,  $T_2$  and  $A_2$  labels) fields. Multiplicities are not stated because they depend on the  $d^n$  configuration, e.g. for the octahedral  $d^2$  ion,  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  and  ${}^3A_{2g}$  labels are appropriate.

# Διαφοροποίηση E των τροχιακών και φασματοσκοπικών όρων σε $O_h$ σύμπλοκο λόγω Jahn-Teller.





# Φθορισμός (F)

**Φθορισμός:** είναι η εκπομπή φωτός από μία ουσία που έχει απορροφήσει φως ή άλλη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις το φως που εκπέμπεται έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος, μικρότερη ενέργεια, από ότι το φως που απορροφήθηκε. Είναι όμως δυνατό, όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι πολύ ισχυρή ένα ηλεκτρόνιο να απορροφήσει δύο φωτόνια. Αυτή η απορρόφηση 2 φωτονίων μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή φωτός μικρότερου μήκους κύματος από αυτό που απορροφήθηκε.

Τα πιο εντυπωσιακά παραδείγματα φθορισμού συμβαίνουν όταν η απορροφουμένη ακτινοβολία είναι στην **υπεριώδη** περιοχή (αόρατη) ενώ αυτή που εκπέμπεται στην **ορατή**.

George Gabriel Stokes ονόμασε αυτό το φαινόμενο φθορισμό το 1852. Το όνομα το πήρε από το ορυκτό **φθορίτη** (διφθορίδιο του ασβεστίου), που περιείχε ίχνη  $\text{Eu}^{2+}$  και λειτουργούσε ως φθορίζουσα ουσία εκπέμποντας **μπλε** φως.



# intersystem crossing(IC)

Μία φωτοφυσική πορεία. Μία μετάπτωση ισο-ενεργητική **χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας** μεταξύ δύο ηλεκτρονικών καταστάσεων που έχουν διαφορετική πολλαπλότητα. Συνήθως γίνεται σε ένα δονητικά διεγερμένο επίπεδο μιας χαμηλότερης ενεργειακά κατάσταση, ενώ στη συνέχεια αποδιεγείρεται στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της κατάστασης αυτής.

## Φωσφορισμός (P)

Από καθαρά φαινομενολογική άποψη περιγράφει την **φωταύγεια με μεγάλο χρόνο ζωής**.

Από την πλευρά της μηχανιστικής **φωτοχημείας** περιγράφει την **φωταύγεια** που περιλαμβάνει **αλλαγή στην πολλαπλότητα spin**, συνήθως από την τριπλή στην απλή κατάσταση ή αντίθετα.

# Χρόνοι Μεταπτώσεων Διέγερσης/Αποδιέγερσης

ΠΟΡΕΙΑ	ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ (SEC)
Απορρόφηση φωτός (Διέγερση)	$S_0 \rightarrow S_n$	ca. $10^{-15}$ (instantaneous)
Internal Conversion	$S_n \rightarrow S_1$	$10^{-14}$ to $10^{-11}$
Vibrational Relaxation	$S_n^* \rightarrow S_n$	$10^{-12}$ to $10^{-10}$
Intersystem Crossing	$S_1 \rightarrow T_1$	$10^{-11}$ to $10^{-6}$
Φθορισμός	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-9}$ to $10^{-6}$
Φωσφορισμός	$T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-3}$ to 100
Αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας	$S_1 \rightarrow S_0$ $T_1 \rightarrow S_0$	$10^{-7}$ to $10^{-5}$ $10^{-3}$ to 100

# Απλή & Τριπλή Κατάσταση

Οι διεγερμένες καταστάσεις διακρίνονται σε **απλές (singlet)** και **τριπλές (triplet)** ανάλογα με το συνολικό τους spin.

■ Τα ηλεκτρόνια στις περισσότερες μη-μεταλλικές ενώσεις είναι **ζευγαρωμένα** (αντίθετα spins ) σε δεσμικά ή μη δεσμικά τροχιακά με αποτέλεσμα η θεμελιώδης κατάσταση να είναι διαμαγνητική με καθαρό **spin =0 (closed-shell ground-electronic configuration)**.

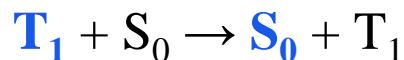
Αυτές οι καταστάσεις έχουν μόνο μία **απλή ενεργειακή** κατάσταση μέσα σε **μαγνητικό πεδίο** και ονομάζονται **ΑΠΛΕΣ**.

■ Ηλεκτρονικές καταστάσεις με 2 ηλεκτρόνια σε **διαφορετικά** τροχιακά έχουν ολικό **spin 1** ( $2 \times \frac{1}{2}$ , απαγορευτική αρχή Pauli ) και είναι **παραμαγνητικές**. Τέτοιες καταστάσεις σε **μαγνητικό πεδίο** παρουσιάζουν **τρία ενεργειακά επίπεδα** (+1, 0, -1) και ονομάζονται **ΤΡΙΠΛΕΣ (open-shell ground-electronic configuration)**.

*Το μοριακό οξυγόνο είναι μια σπάνια περίπτωση τριπλής θεμελιώδους κατάστασης (ελεύθερο στοιχείο).*

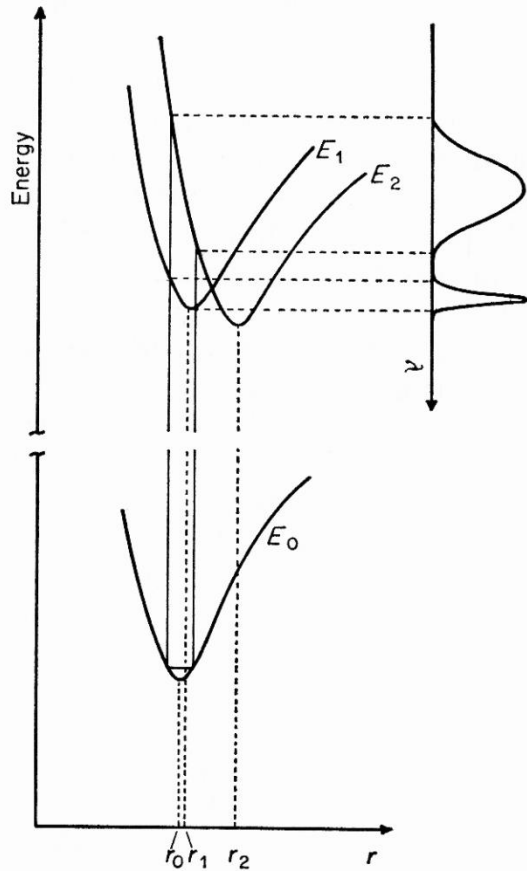
# Μηχανισμοί Μεταπτώσεων

- ✓ Η διάκριση μεταξύ απλής και τριπλής κατάστασης είναι σημαντική γιατί διέγερση με απορρόφηση ενός φωτονίου οδηγεί πάντα σε κατάσταση της ίδιας πολλαπλότητας spin, όπως απλή σε απλή ή τριπλή σε τριπλή.
- ✓ Από τη στιγμή που οι περισσότερες **θεμελιώδεις** καταστάσεις είναι **απλές** οι **διεγερμένες** που προκύπτουν θα πρέπει να είναι επίσης **απλές** (αυτό ισχύει κυρίως για τις οργανικές ουσίες).
- ✓ **Internal conversion** της διεγερμένης κατάστασης σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας της ίδιας πολ/τας γίνεται ταχέως με **απώλεια θερμικής** ενέργειας (relaxation).
- ✓ Αλλοιώς μπορεί να επιστρέψει στη θεμελιώδη με εκπομπή ενός φωτονίου, **φθορισμός**.
- ✓ Μετατροπή μιας απλής κατάστασης σε μια τριπλή χαμηλότερης ενέργειας ορίζεται ως **intersystem crossing** και είναι πιο αργή από την internal conversion.
- ✓ Αποδιέγερση από την τριπλή κατάσταση με εκπομπή φωτονίου ονομάζεται **φωσφορισμός** και είναι αρκετά αργή διαδικασία. (Οι σχετικοί χρόνοι φαίνονται στον επόμενο Πίνακα).
- ✓ Αποδιέγερση με μη εκπομπή ακτινοβολίας μπορεί να γίνει διαμοριακά (μεταφορά ενέργειας σε άλλο μόριο ή μεταφορά  $e^-$ ) και ονομάζεται **quenching** εάν αφορά την αρχική διεγερμένη κατάσταση ή **ευαισθητοποίηση** (**sensitization**) αν αφορά την νέα **διεγερμένη κατάσταση** (τελευταία γραμμή του Πίνακα).
- ✓ Η **φωτοευαισθητοποίηση** συνήθως συμβαίνει με μία αντίδραση της μορφής:



Όπου με μπλε σημειώνεται ο ευαισθητοποιητής.

# Εξάρτηση του εύρους απορρόφησης από τη φύση της διεγερμένης κατάστασης



- $E_0$  και  $E_1$  ίδια δομή (στην ισορροπία,  $r_0$ ),  $E_2$  διαφορετική  $r_1, r_2$
- Κλίση της καμπύλης δυναμικού  $E_1 <$  κλίσης  $E_2$
- $E_0 \rightarrow E_1$  στενότερη ταινία απορρόφηση από την  $E_0 \rightarrow E_2$
- Σύμφωνα με την αρχή Franck-Condon το εύρος της ταινίας απορρόφησης είναι ανάλογο της κλίσης της καμπύλης δυναμικού της διεγερμένης κατάστασης ως συνάρτηση των ενδοπυρηνικών αποστάσεων στο σημείο ισορροπίας της θεμελιώδους κατάστασης. Επιπλέον εξαρτάται από τη σταθερά δυνάμεως της διεγερμένης κατάστασης και αυξάνεται όταν μεγαλώνει η δομική διαφορά μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης στην ισορροπία.

# Μετατοπίσεις Stokes

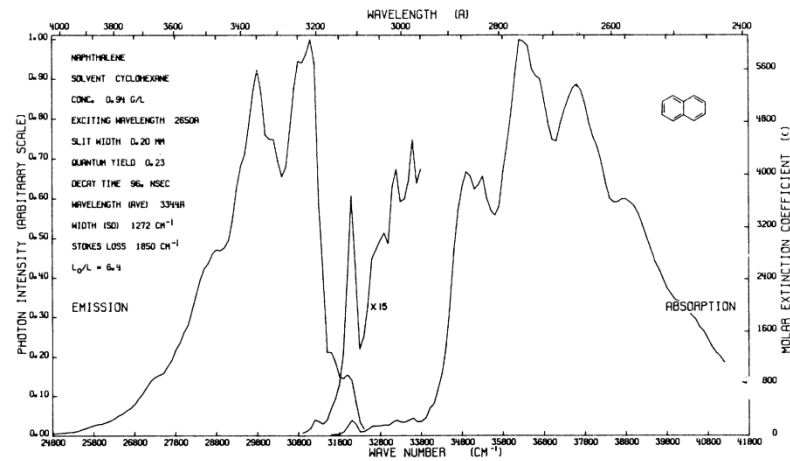
Θεωρητικά φάσμα απορρόφησης και εκπομπής θα έπρεπε να ήταν ίδια (είδωλο καθρέφτη). Πρακτικά όχι γιατί έχουμε διαφορετικά δονητικά επίπεδα

$$A: S_0(\nu_0) \rightarrow S_1(\nu_x), x \neq 0$$

$$F: S_1(\nu_0) \rightarrow S_0(\nu_x), x \neq 0$$

Στα περισσότερα φάσματα εκπομπής οι ταινίες είναι φαρδιές χωρίς δομή λόγω:

1. ύπαρξης πολλών δονητικών και περιστροφικών επιπέδων σε κάθε ενεργειακή στάθμη και
2. Λόγω του διαλύτη (και της διαλυτοποίησης) που δημιουργεί μια συνέχεια στις υπάρχουσες ενεργειακές καταστάσεις.



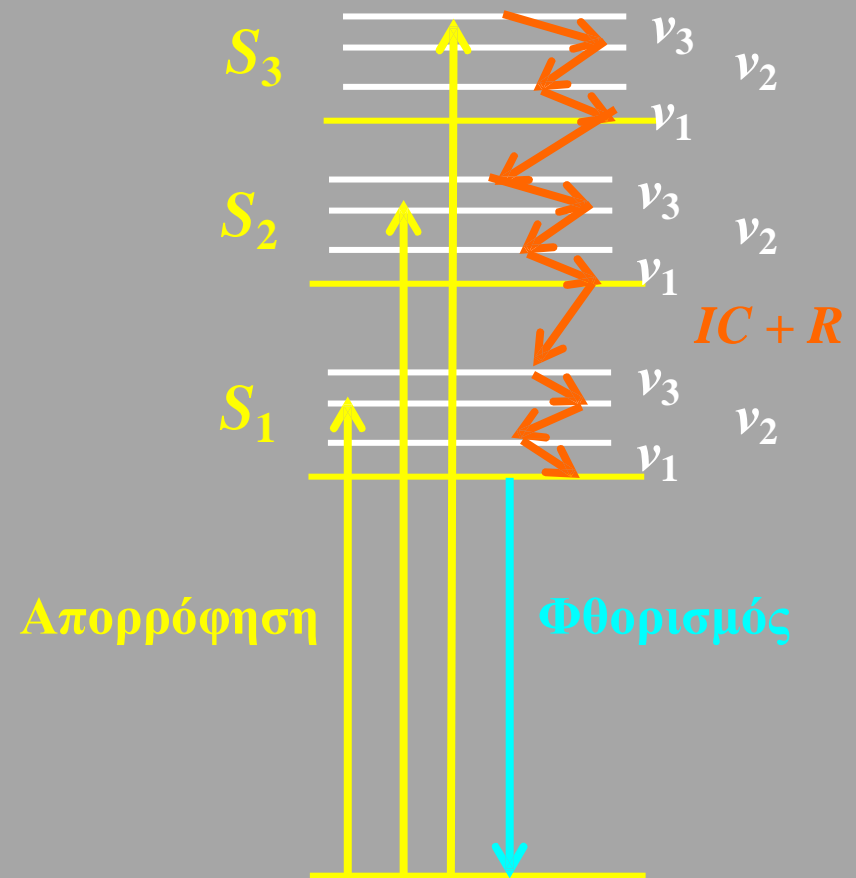
**Μετατοπίσεις Stokes:** η διαφορά μεταξύ των μεγίστων του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής.

Αύξανεται όταν υπάρχει ουσιώδης αλλαγή της μοριακής γεωμετρίας μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης, καθώς και όταν αυξάνεται η διπολική ροπή της διεγερμένης κατάστασης με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη

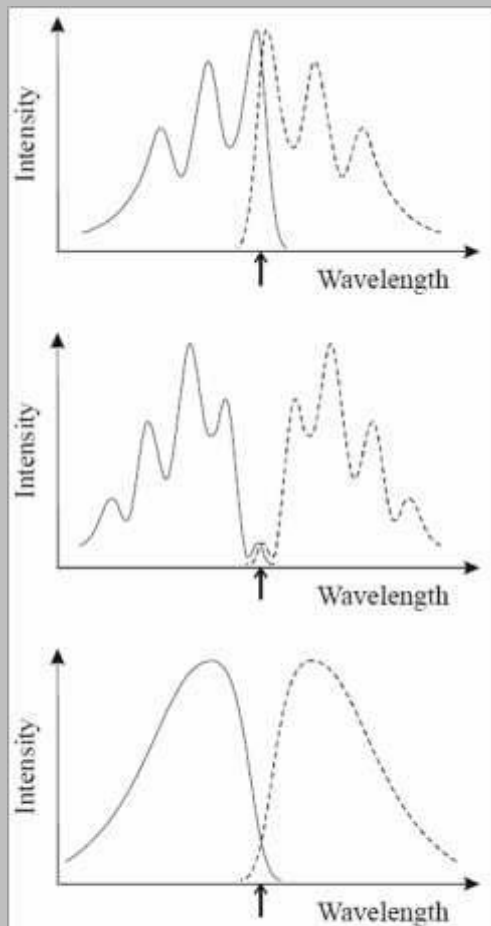


Τα φάσματα εκπομπής είναι ανεξάρτητα του μήκους κύματος στο οποίο γίνεται η διέγερση. Αυτό αποτελεί εναλλακτική διατύπωση του κανόνα του Kasha. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως κανόνας Kasha-Vavilov.

Όμως, η ένταση του φάσματος εκπομπής (φθορισμού) **εξαρτάται** από το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η διέγερση.

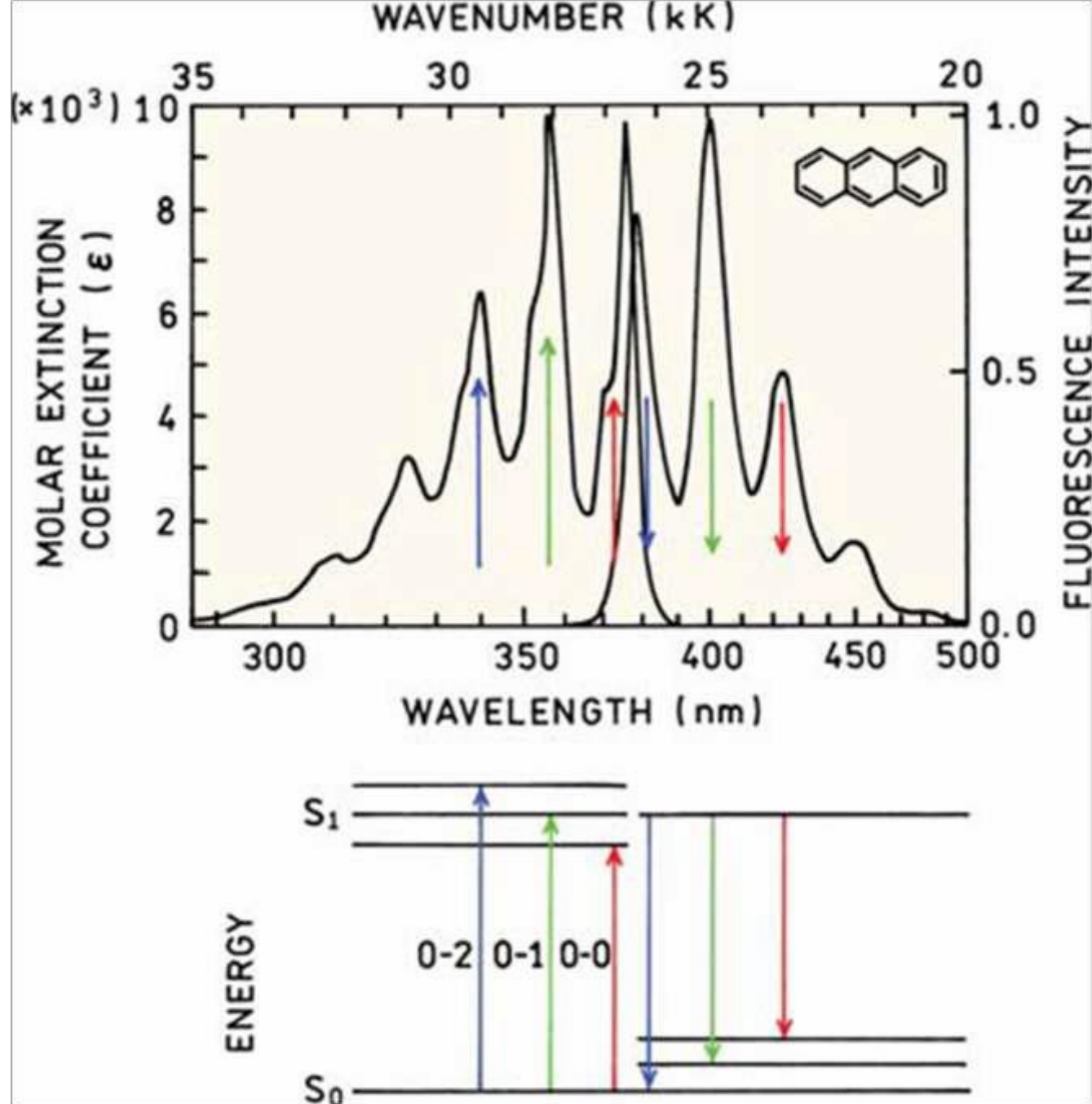


- Η ταινία εκπομπής μιας ουσίας αποτελεί συνήθως κατοπτρικό είδωλο της αντίστοιχης ταινίας απορρόφησης.



Αυτό συμβαίνει διότι συνήθως, η ενεργειακή διαφορά των χαμηλώς κείμενων δονητικών επιπέδων στις καταστάσεις  $S_0$  και  $S_1$  είναι παρόμοια.

Από την άλλη, αν οι γεωμετρίες της  $S_0$  και  $S_1$  διαφέρουν κατά πολύ δεν παρατηρείται αυτή η εικόνα.



Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer 2006.

# Διάγραμμα Jablonski

## Διαφορές Μεταξύ Οργανικών Μορίων και Συμπλόκων

### 1. Πολ/τητα spin θεμελιώδους κατάστασης

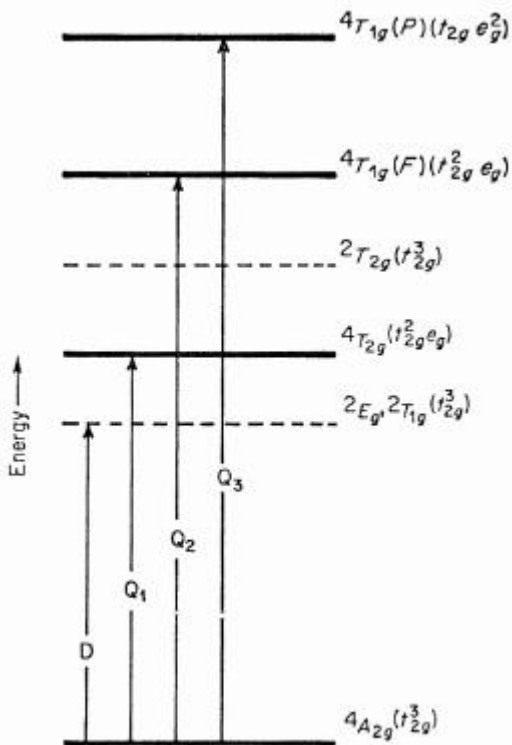
**Οργανικά μόρια:** Κλειστού-κέλυφους θεμελιώδη κατάσταση, απλή  $S_0$ . χαμηλότερη  $S_0 \rightarrow T_1$

Όταν διεγείρεται  $1e^-$  από κατειλημμένο σε ένα μη κατειλημμένο τροχιακό, απλές και τριπλές καταστάσεις συμβαίνουν σε ζεύγη ( $S_1, T_1 - S_2, T_2$  κλπ) με την τριπλή κατάσταση να βρίσκεται κατά κανόνα σε χαμηλότερη ενέργεια, εφόσον είναι μικρότερες οι ενδοηλεκτρονιακές απώσεις (μονήρη  $e^-$ , παρ/λα spin).

**Οργανικά μόρια, χαμηλότερη  $S_0 \rightarrow T_1$ , απαγορευμένη.**

**Μεταλλικά Σύμπλοκα:** ανοικτού-κέλυφους θεμελιώδη κατάσταση, πολλές φορές  $\neq$  απλή  $S_0$ , λόγω ύπαρξης εκφυλισμένων ενεργειακά τροχιακών και του κανόνα του Hund. Επί πλέον η χαμηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση δεν είναι κατά ανάγκη διαφορετικής πολλαπλότητας από την θεμελιώδη.

# Παράδειγμα: σύμπλοκα Cr(III)



${}^2E_g$  εξαρτάται από τις ενδοηλεκτρονιακές απώσεις και είναι ανεξάρτητη της ισχύος του πεδίου υποκαταστάτων → είναι η 1<sup>η</sup> διεγερμένη για σύμπλοκα **ισχυρού** πεδίου υποκαταστάτων.

${}^4T_{2g}$  εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου υποκαταστάτων → είναι η 1<sup>η</sup> διεγερμένη για σύμπλοκα **ασθενούς** πεδίου υποκαταστάτων.

## Ουσιώδης Διαφορά για την φωτοφυσική συμπεριφορά

Όταν επικρατεί η  ${}^2E_g$  η μη εκπέμπουσα ακτινοβολία αποδιέγερση είναι αργή και παρατηρείται συνήθως φωσφορισμός. ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ )

Όταν επικρατεί η  ${}^4T_{2g}$  η μη εκπέμπουσα ακτινοβολία αποδιέγερση είναι γρήγορη, εμποδίζεται ο φθορισμός και αναμένονται μεγάλες μετατοπίσεις (Stokes) από το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης. ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ )

Διάγραμμα για Cr(III), d<sup>3</sup>

Cr: [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>

## 2. Διαφορά στη σύζευξη τροχιακής στροφορμής και στροφορμής spin (spin-orbit coupling)

**Οργανικά μόρια** δεν περιέχουν ‘βαριά’ (μεγάλου Z) άτομα-με ελάχιστες εξαιρέσεις- με αποτέλεσμα να δείχνουν αμελητέο spin-orbit coupling

**Σύμπλοκα στοιχείων μεταπτώσεως** περιέχουν ‘βαριά’ (ειδικά η 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> σειρά) άτομα και δείχνουν σημαντικό spin-orbit coupling. Αποτέλεσμα οι απαγορευμένες λόγω spin απορροφήσεις στα σύμπλοκα έχουν παρόμοιες απορροφήσεις με αυτές που είναι επιτρεπτές (π.χ. σύμπλοκα Pt)

Η **διαφορά** αυτή επηρεάζει και **το χρόνο ημιζωής** των διεγερμένων καταστάσεων

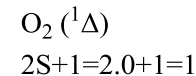
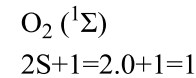
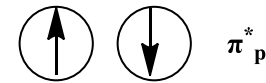
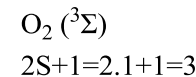
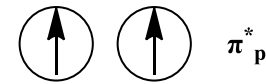
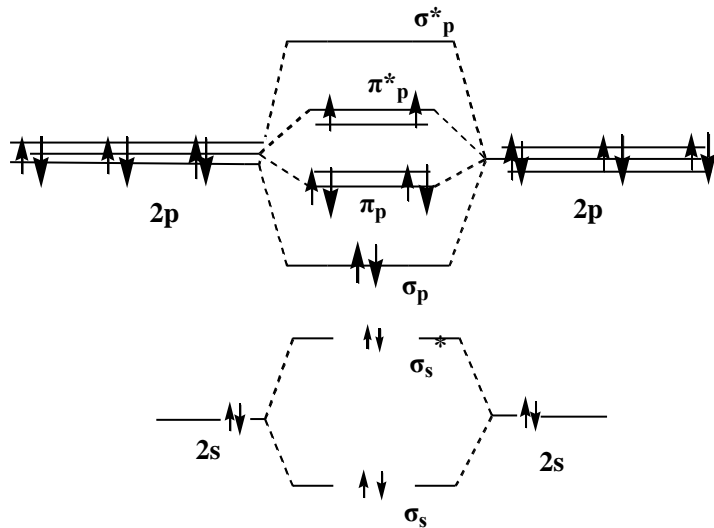
Π.χ. στους 77 K (διαμοριακή αποδιέγερση δεν μπορεί να συμβεί)

$t_{1/2}$  χαμηλότερης απαγορευμένης διεγερμένης **ναφθαλενίου**  $> 1\text{s}$

$t_{1/2}$  χαμηλότερης απαγορευμένης διεγερμένης  **$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$**   $\approx 10\mu\text{s}$

# Οξυγόνο

## Απλή και τριπλή κατάσταση

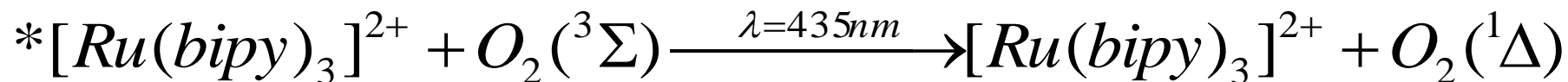


Απλοποιημένο διάγραμμα μοριακών τροχιακών διοξυγόνου.

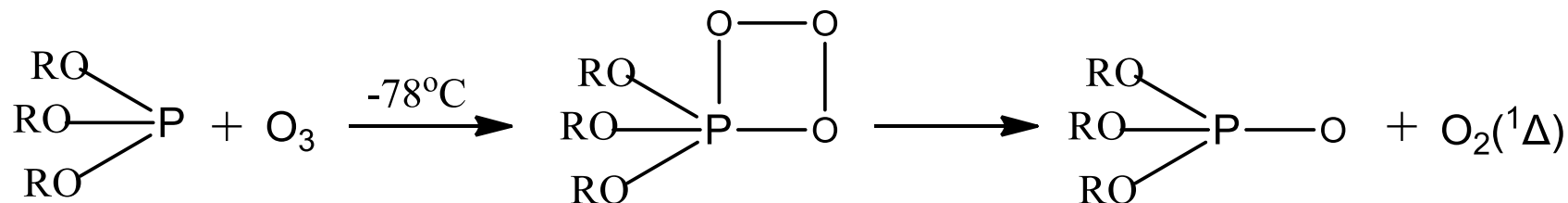
Η απλή κατάσταση  $^1\Sigma$  είναι  $155 \text{ kJ.mol}^{-1}$  υψηλότερα της βασικής τριπλής κατάστασης  $^3\Sigma$ . Υπάρχει ακόμα μια απλή κατάσταση  $^1\Delta$ , με τα δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται συζευγμένα (αντιπαράλληλα) στο ίδιο  $\pi^* p$  τροχιακό και βρίσκεται μεταξύ των δύο προηγούμενων όντας  $92 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ( $0.976 \text{ eV}$ ) υψηλότερα της βασικής. Από τις δύο απλές (διηγημένες) καταστάσεις η  $^1\Delta$  έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής, από 1s μέχρι 45min, που είναι αρκετός για να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις.

Η απλή κατάσταση  $^1\Delta$  μπορεί να παρασκευαστεί:

1. κατά την αντίδραση του  $H_2O_2$  με  $NaClO$  ή
2. με διέγερση του κοινού  $^3\Sigma$  διοξυγόνου με τη βοήθεια μορίων που απορροφούν φως καταλλήλου μήκους κύματος (φωτοευαισθητοποιητές).

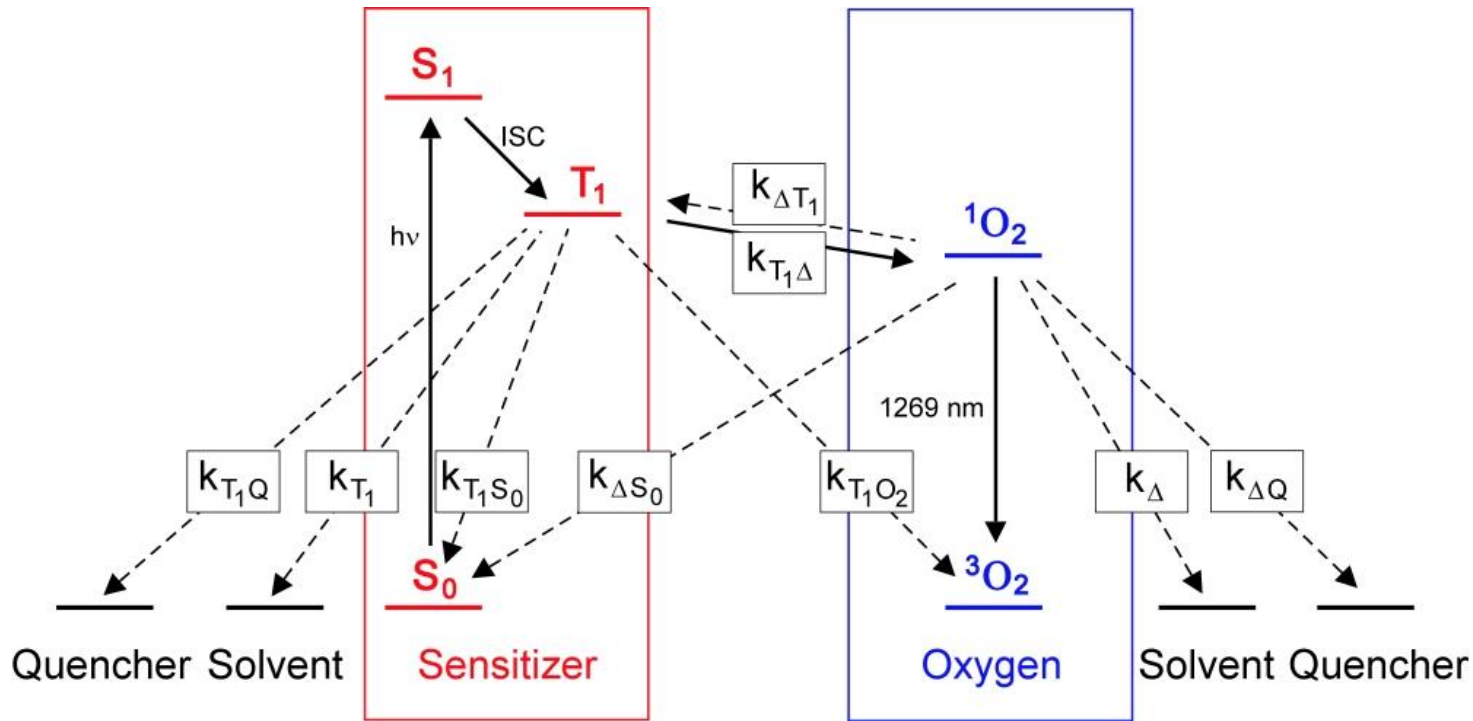


3. Άλλος ικανοποιητικός τρόπος παρασκευής  $O_2(^1\Delta)$  είναι η θερμική αποικοδόμηση ενός οζονιδίου.

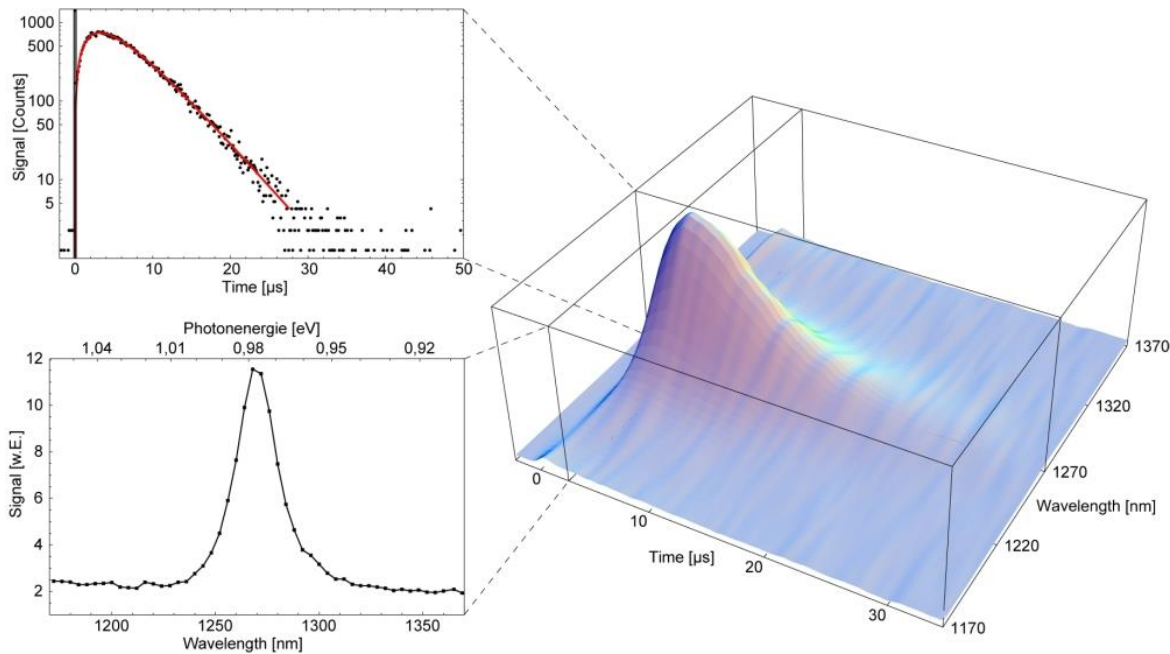




# Διάγραμμα σχηματισμού και αποδιέγερσης του $^1\text{O}_2$ .



# Φωταύγεια απλού οξυγόνου ( $^1\Delta$ )

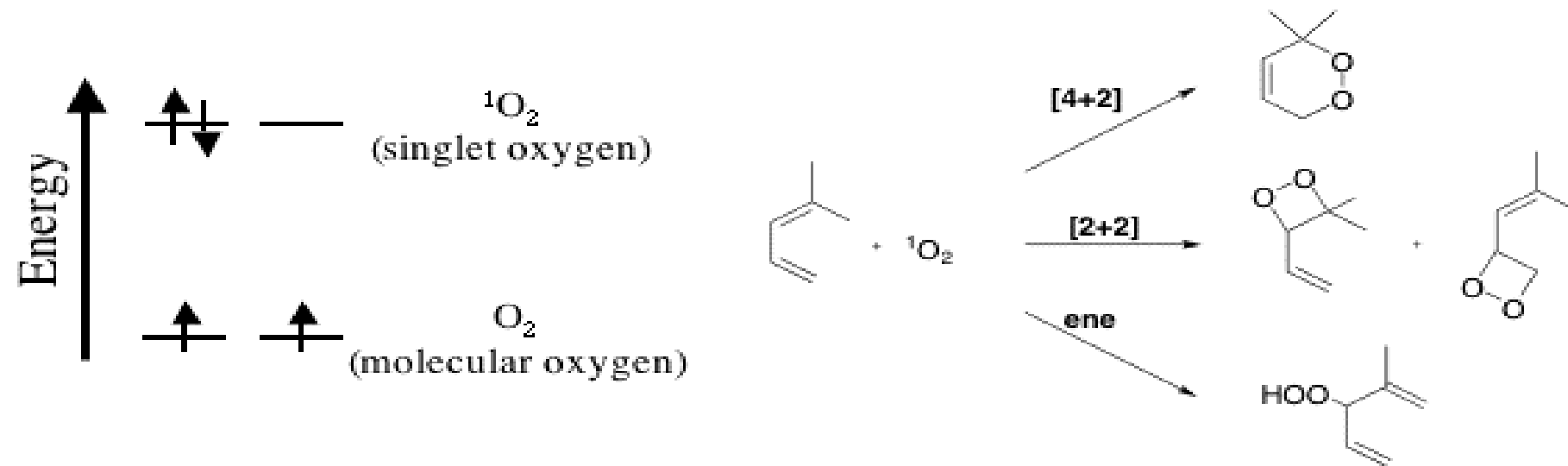


Μία αξιόπιστη και απευθείας μέθοδος για την **ανίχνευση** του απλού οξυγόνου είναι η μέτρηση της **φωταύγειας** του στα **1270 nm** (0.976eV).

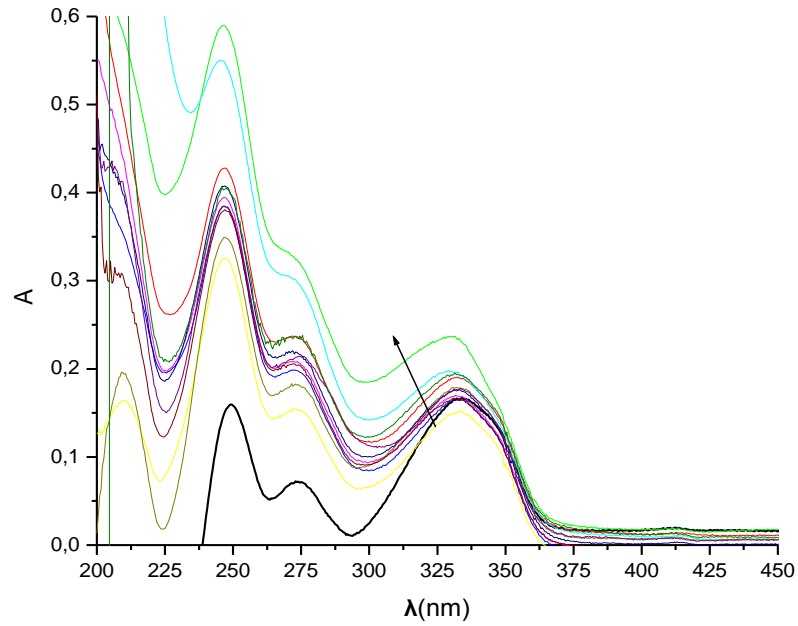
Στο σχήμα φαίνεται η φωταύγεια σε  $\lambda = 1170 - 1370 \text{ nm}$ . Το απλό  $\text{O}_2$  σχηματίσθηκε κατά την ακτινοβόληση στα 355 nm, 50  $\mu\text{M}$  μη απαερωμένου διαλύματος Riboflavin σε  $\text{H}_2\text{O}$

# Παραδείγματα Αντιδράσεων προσθήκης της Απλής Κατάστασης του Οξυγόνου

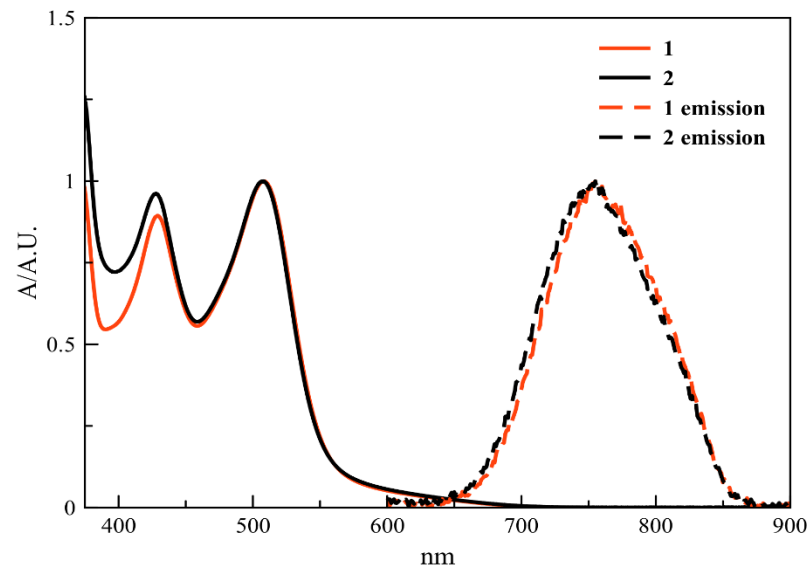
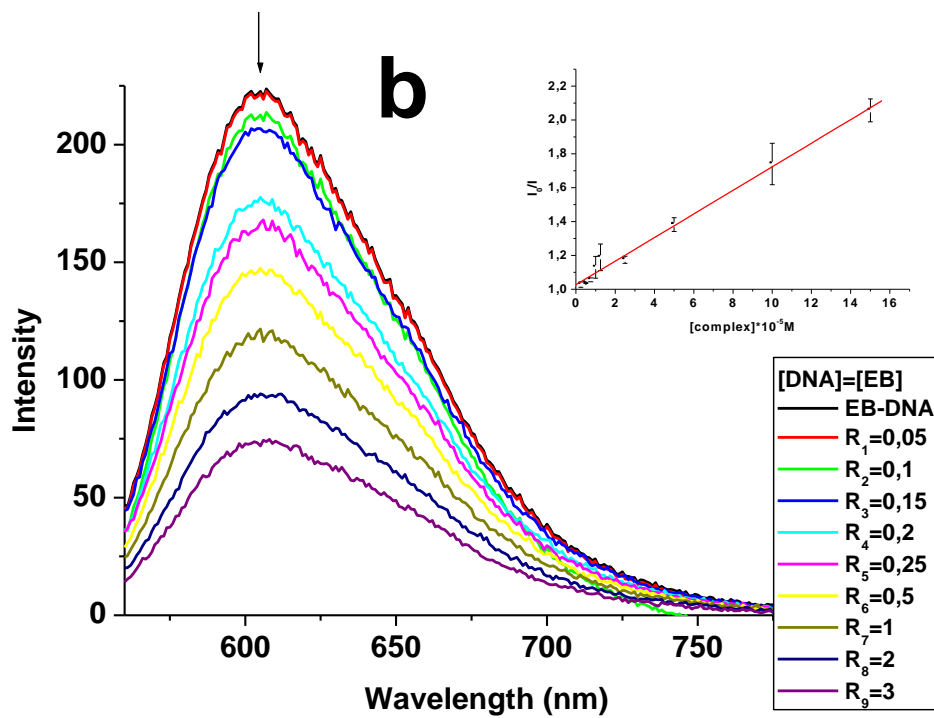
- 1,2-προσθήκη σε ολεφίνες
- 1,3-προσθήκη σε ολεφίνες, η αντίδραση 'ene'
- 1,4-προσθήκη σε ολεφίνες



# Τιτλοδότηση UV-Vis



# Φθορισμομετρία



Εξίσωση Stern-Volmer

- $$\frac{\Phi_o}{\Phi} = \frac{I_o}{I} = 1 + k_q \tau_o [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

# ΚΥΚΛΙΚΟΣ ΔΙΧΡΩΙΣΜΟΣ

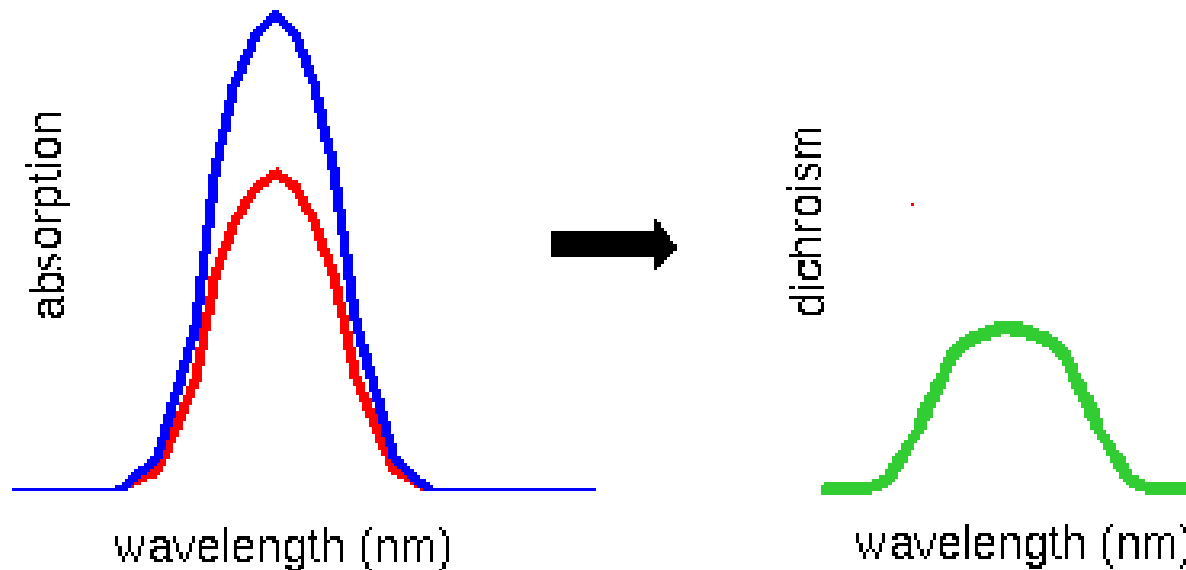
ο κυκλικός διχρωϊσμός (CD) είναι η διαφορά στην απορρόφηση του αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένου φωτός (L - CPL) και του δεξιόστροφα κυκλικά πολωμένου φως (R - CPL) και εμφανίζεται όταν ένα μόριο περιέχει μία ή περισσότερες χειρόμορφες χρωμοφόρες ομάδες (ομάδες α απορρόφησης φωτός).

**Circular dichroism** =  $\Delta A(\lambda) = A(\lambda)_{LCPL} - A(\lambda)_{RCPL}$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος

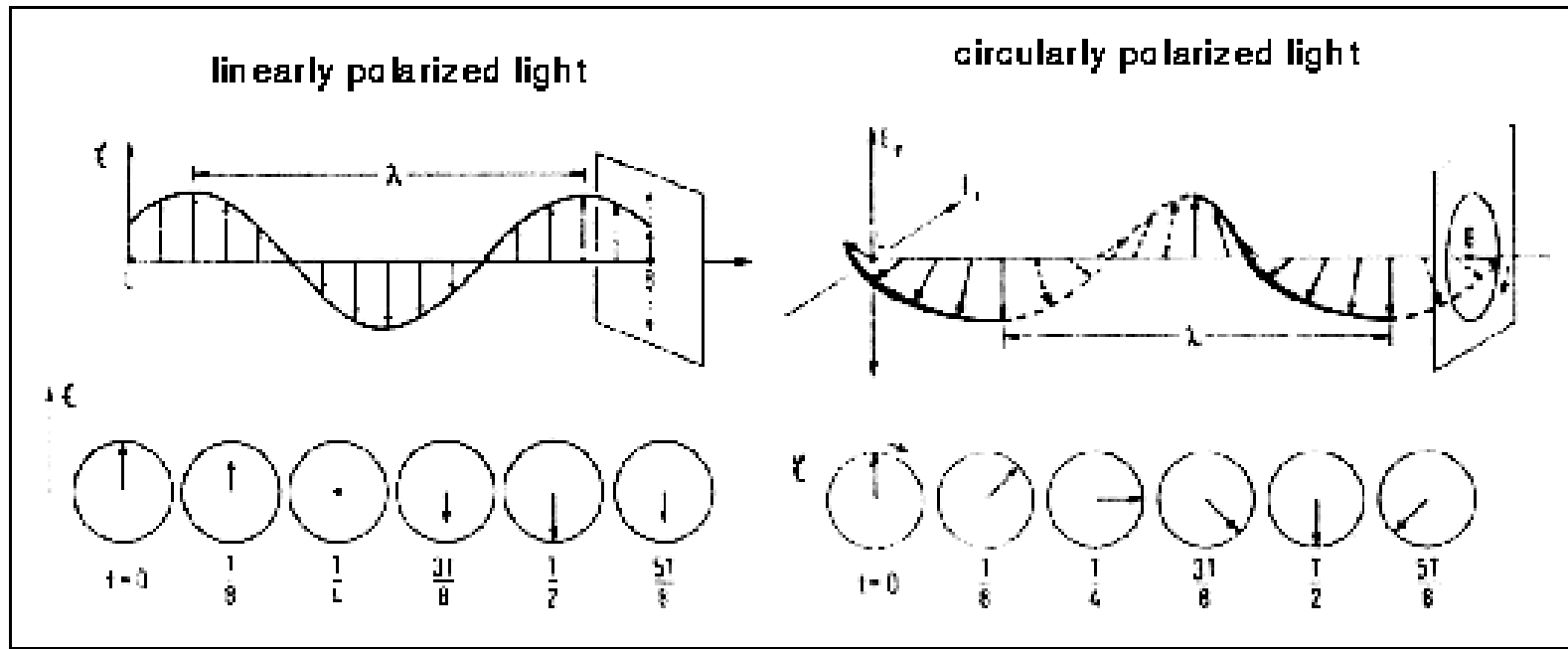
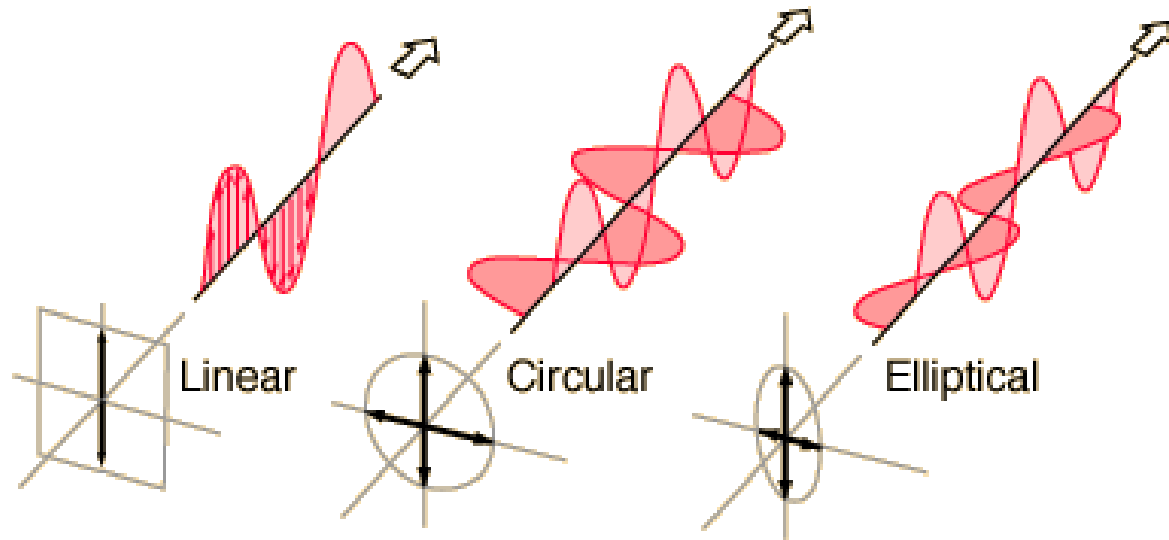
*Η φασματοσκοπία CD χρησιμοποιείται εκτενώς για τη μελέτη χειρόμορφων μορίων όλων των τύπων και μεγεθών, αλλά βρίσκει τις πιο σημαντικές εφαρμογές στη μελέτη μεγάλων βιολογικών μορίων. Μια κύρια χρήση είναι στην ανάλυση της δευτερεύουσας δομής ή διαμόρφωσης των μακρομορίων, όπως των πρωτεϊνών που η δομή τους είναι ευαίσθητη στο περιβάλλον, τη θερμοκρασία ή το pH. Το Cd μετρά πως αλλάζει η δομή με τις περιβαλλοντικές συνθήκες ή σε αλληλεπίδραση με άλλα μόρια.*

# Κυκλικός Διχρωϊσμός

Η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης του αριστερόστροφου και του δεξιόστροφου κυκλικά πολωμένου φωτός και μετριέται ως συνάρτηση του μήκους κύματος. CD μετριέται ως η ποσότητα που ονομάζεται **mean residue ellipticity**, των οποίων οι μονάδες είναι *degrees-cm<sup>2</sup>/dmol*.

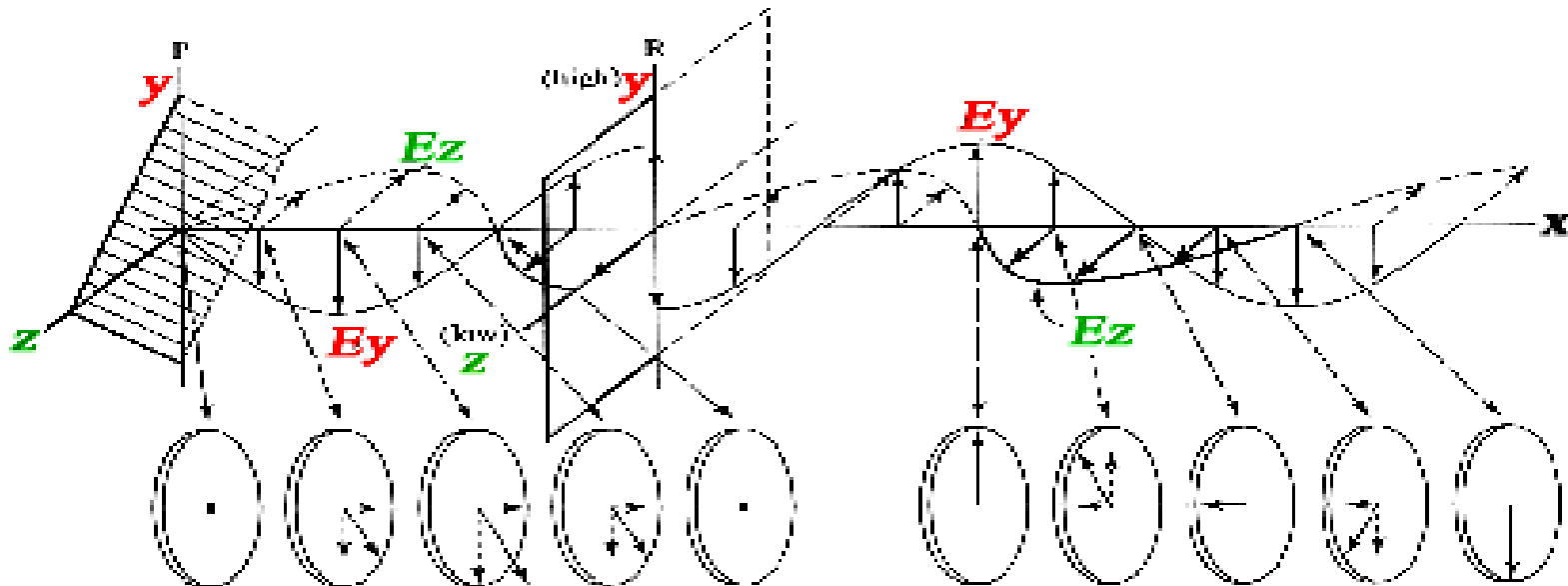
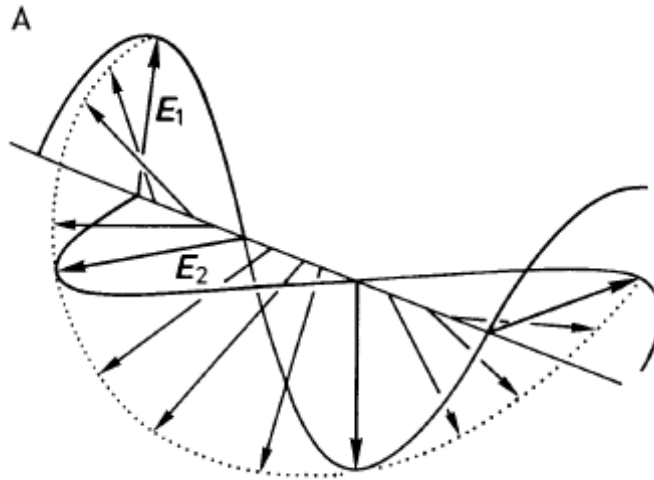


# Κυκλικός Διχρωϊσμός

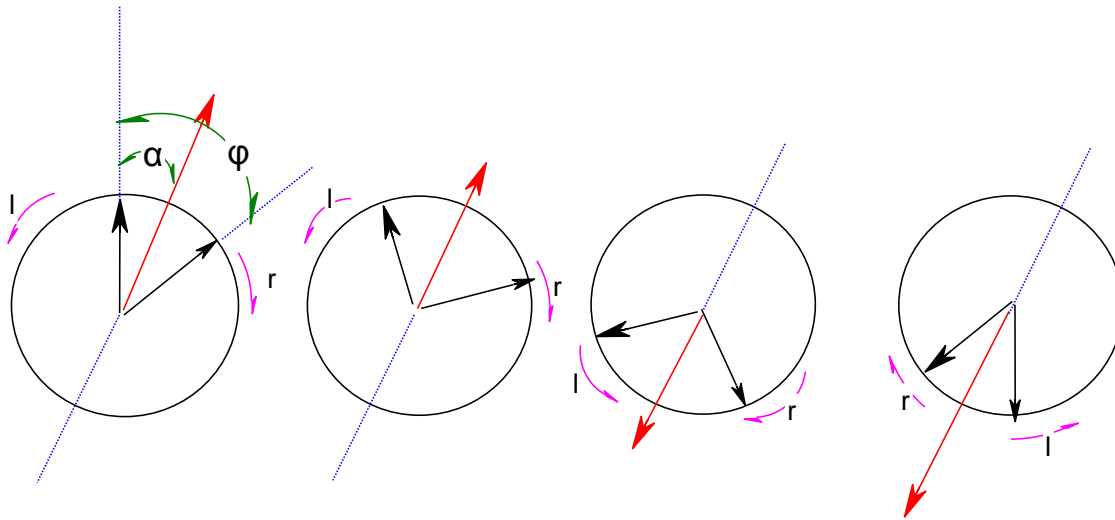




# Circular Polarized Light



# Κυκλικός Διχρωϊσμός



$$a = -\frac{1800(n_l - n_r)}{\lambda_{vac}}$$

$$\alpha = k\rho l$$

$$[\alpha] = \alpha / (l\rho)$$

$$[\alpha] = 100\alpha / (Cl)$$

$$[M] \equiv [\Phi] = [\alpha]M/100$$

$\alpha$  = γωνία στροφής σε deg (μοίρες),

$l$  = οπτική διαδρομή σε dm,

$\rho$  = πυκνότητα, σε g/cm<sup>3</sup>,

$C$  = % συγκέντρωση, σε g/cm<sup>3</sup>,

$[\alpha]$  = ειδική γωνία στροφής, σε 10<sup>-1</sup>.deg.cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,

$M$  = μοριακό βάρος,

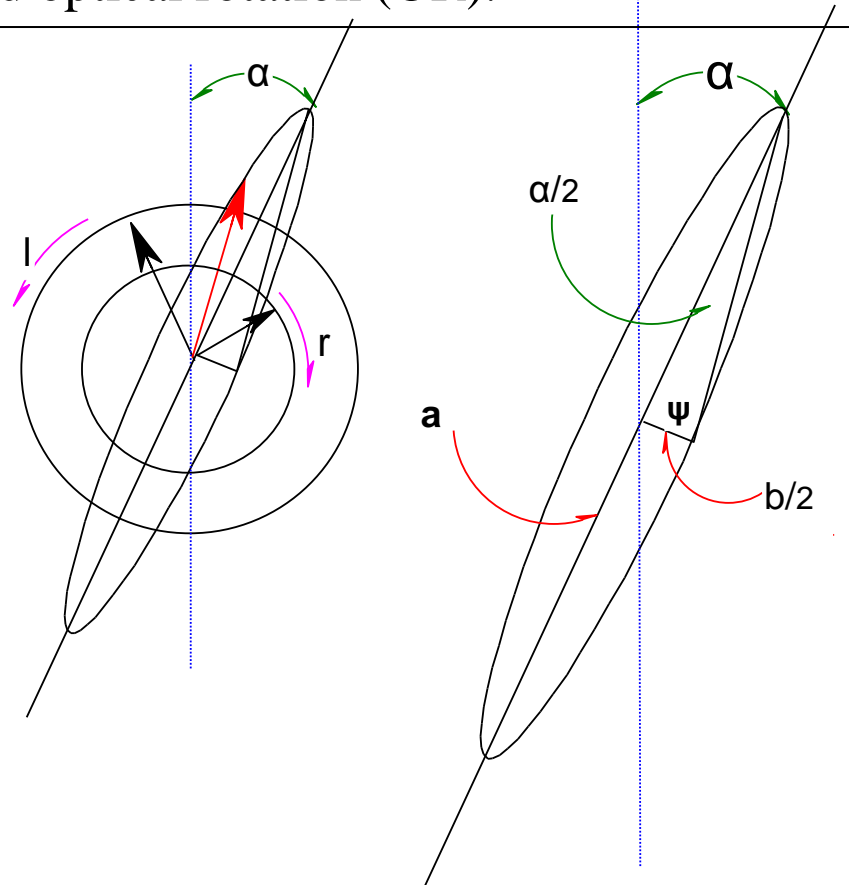
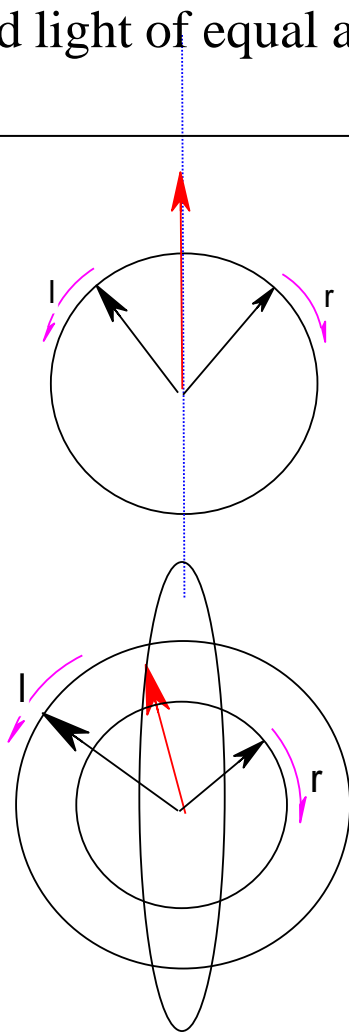
$[M], [\Phi]$  = μοριακή ειδική γωνία στροφής,

σε 10<sup>-1</sup>.deg.cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

# Κυκλικός Διχρωϊσμός

Linear polarized light can be viewed as a superposition of opposite circular polarized light of equal amplitude and phase

different absorption of the left- and right hand polarized component leads to ellipticity (CD) and optical rotation (OR).



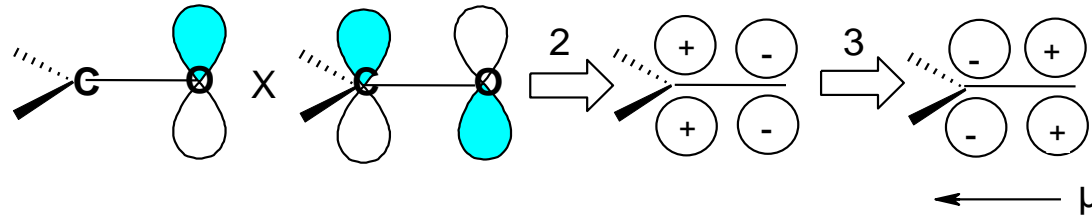
$$\psi = a/b, \quad \psi = 33\Delta A, \quad [\psi] = \psi/(\rho l) = 100\psi/(Cl)$$

$$1:100 \longrightarrow 0.57\text{deg}$$

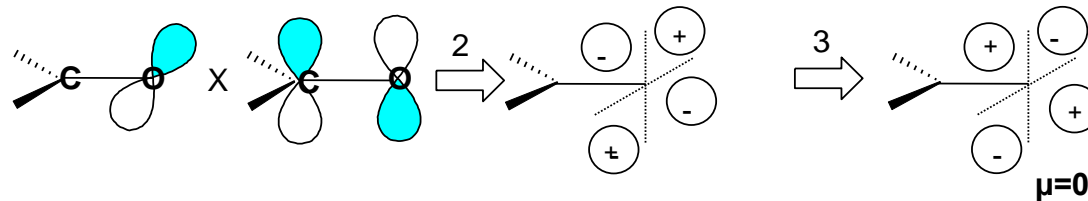
$$[\Theta] = [\psi]M/100, \quad [\Theta] = 3300\Delta\epsilon$$

# Κυκλικός Διχρωϊσμός

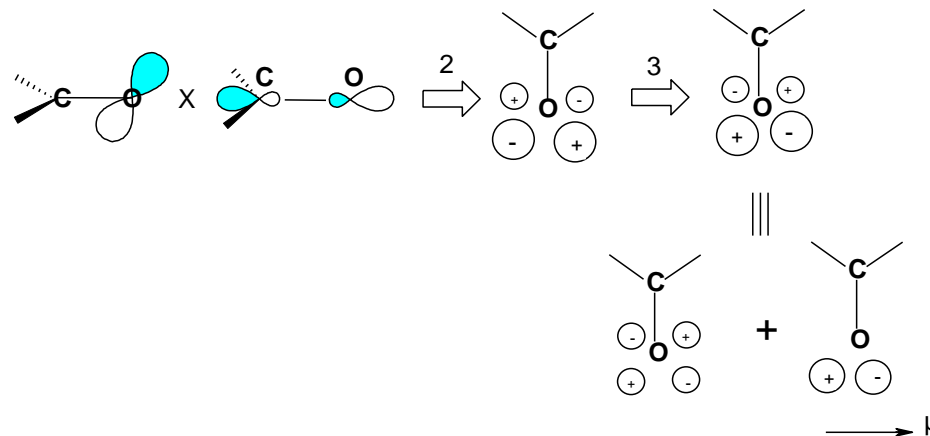
Πως καθορίζεται η ηλεκτρική διπολική ροπή της  $\pi \rightarrow \pi^*$  μετάπτωσης



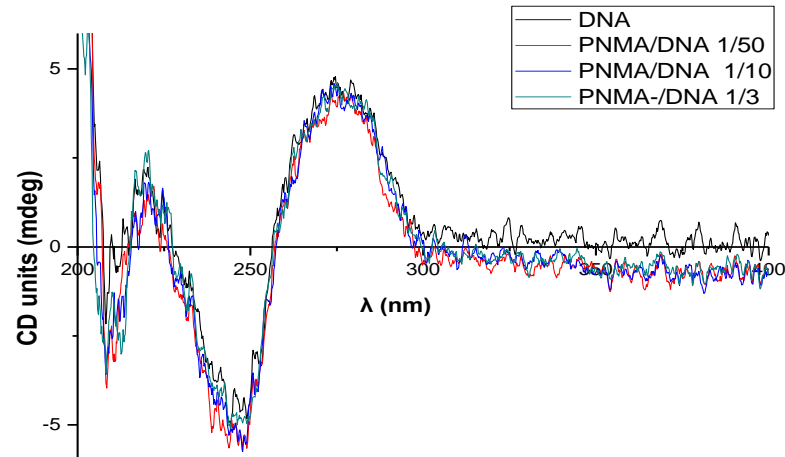
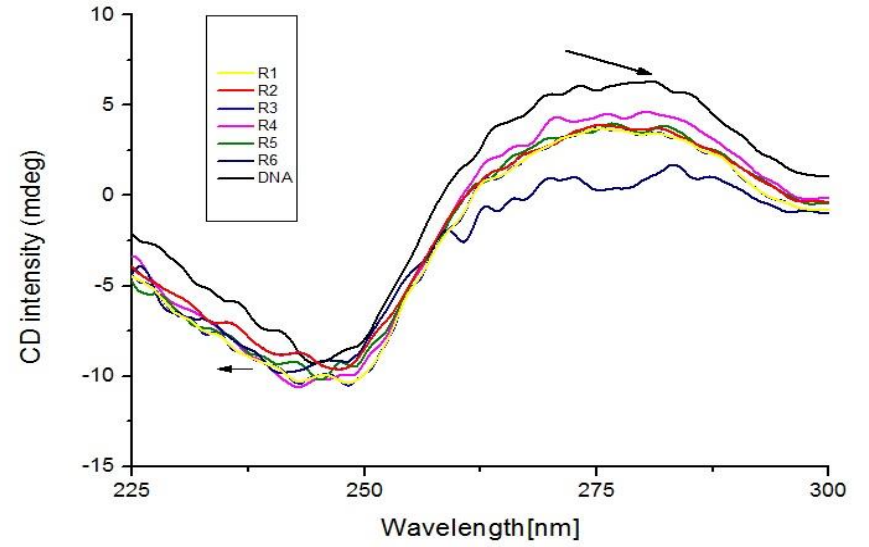
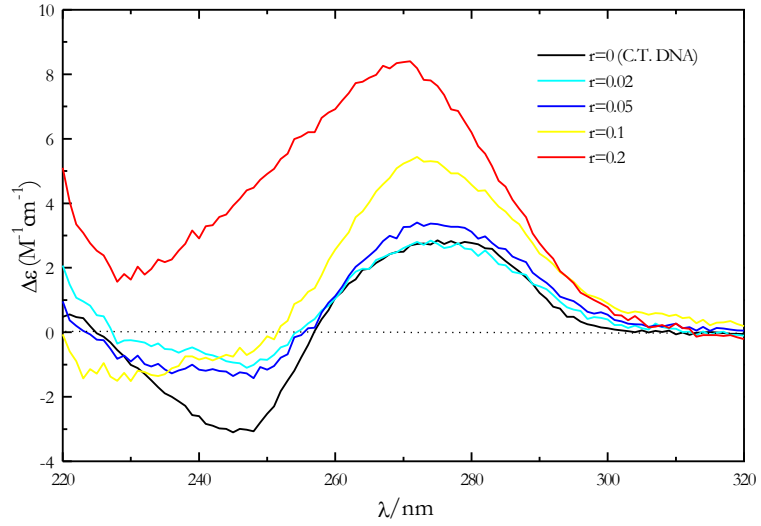
Πως καθορίζεται η ηλεκτρική διπολική ροπή της  $n \rightarrow \pi^*$  μετάπτωσης



Πως καθορίζεται η ηλεκτρική διπολική ροπή της  $n \rightarrow \sigma^*$  μετάπτωσης



# CD



# Μοριακή Συμμετρία

Μας επιτρέπει

- ❖ να προβλέψουμε αν ένα μόριο εμφανίζει χειρομορφία ή διπολική ροπή
- ❖ να προβλέψουμε ή να ερμηνεύσουμε δεδομένα της δονητικής (IR και Raman) και ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας
- ❖ (UV-Vis) μιας ένωσης.
- ❖ να κατανοήσουμε την ηλεκτρονική δομή των μορίων και συγκεκριμένα τον τρόπο με τον οποίο τα ατομικά τροχιακά των ατόμων του μορίου αλληλοεπιδρούν προς σχηματισμό των μοριακών τροχιακών και τελικά των χημικών δεσμών και
- ❖ να προβλέψουμε υπολογιστικά τη δομή των μορίων.
- ❖ να προβλέψουμε το είδος του υβριδισμού του κεντρικού ατόμου στα πλαίσια της θεωρίας σθένους-δεσμού και να
- ❖ εξαγάγουμε συμπεράσματα για τον χημικό δεσμό.
- ❖ να μελετήσουμε το μηχανισμό πολλών χημικών αντιδράσεων

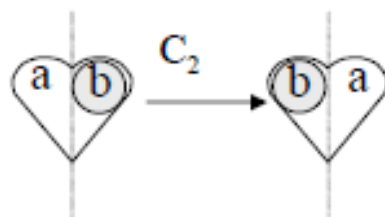
# Πράξεις Συμμετρίας

*Πράξεις Συμμετρίας:* κινήσεις του μορίου κατά τις οποίες η τελική γεωμετρία του μορίου είναι ίδια με την αρχική.

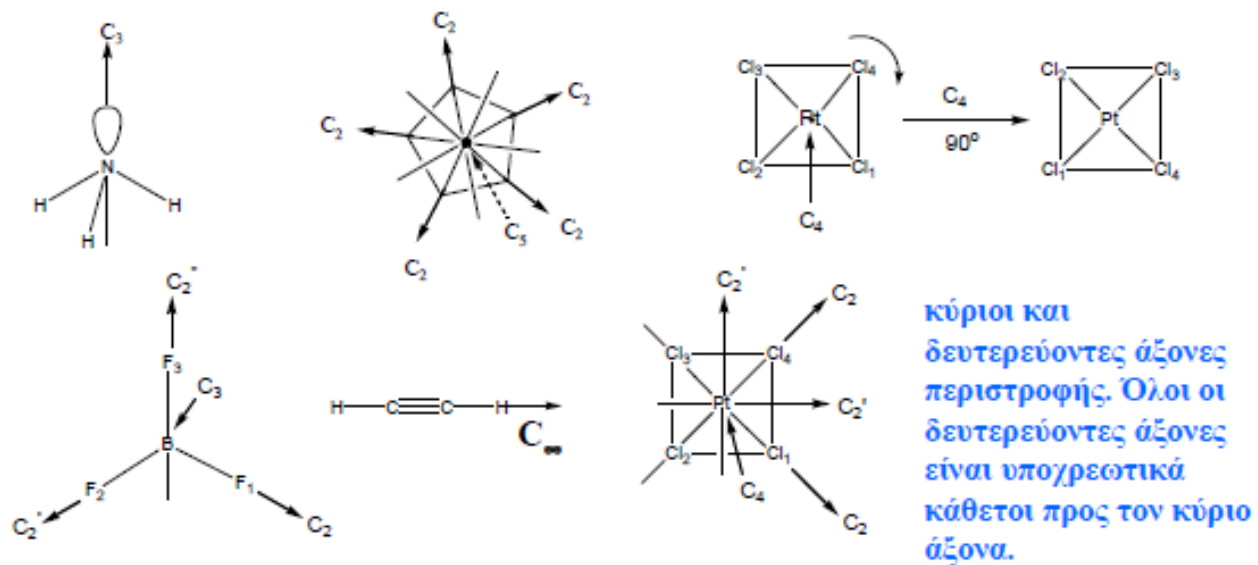
1. **Ταυτότητα E ή  $C_1$ :** καμία πράξη



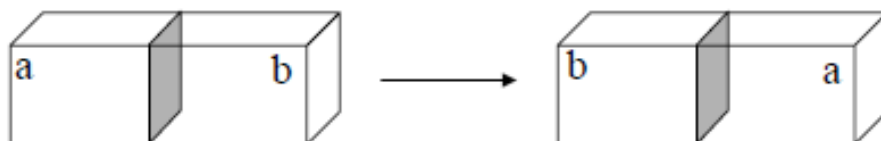
2. **Περιστροφή τάξης n,  $C_n$ :** περιστροφή ως προς άξονα κατά γωνία  $2\pi/n$



η γωνία περιστροφής είναι  $180^\circ=2\pi/2$  άρα  $n=2$

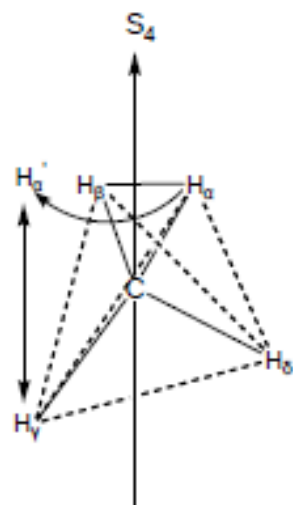
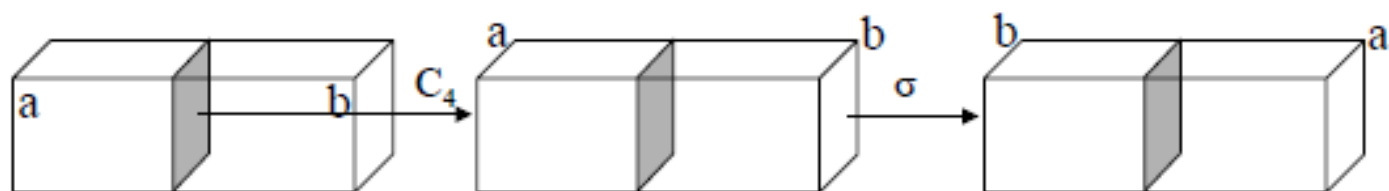


### 3. Κατοπτρισμός ως προς επίπεδο $\sigma$

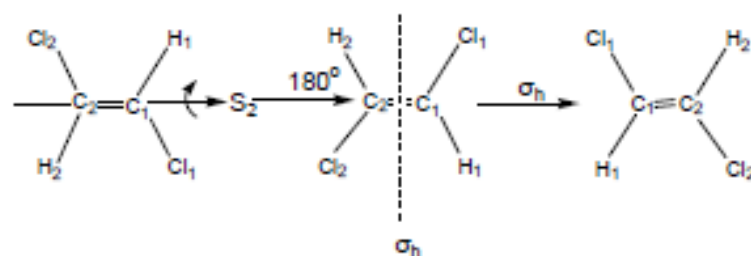


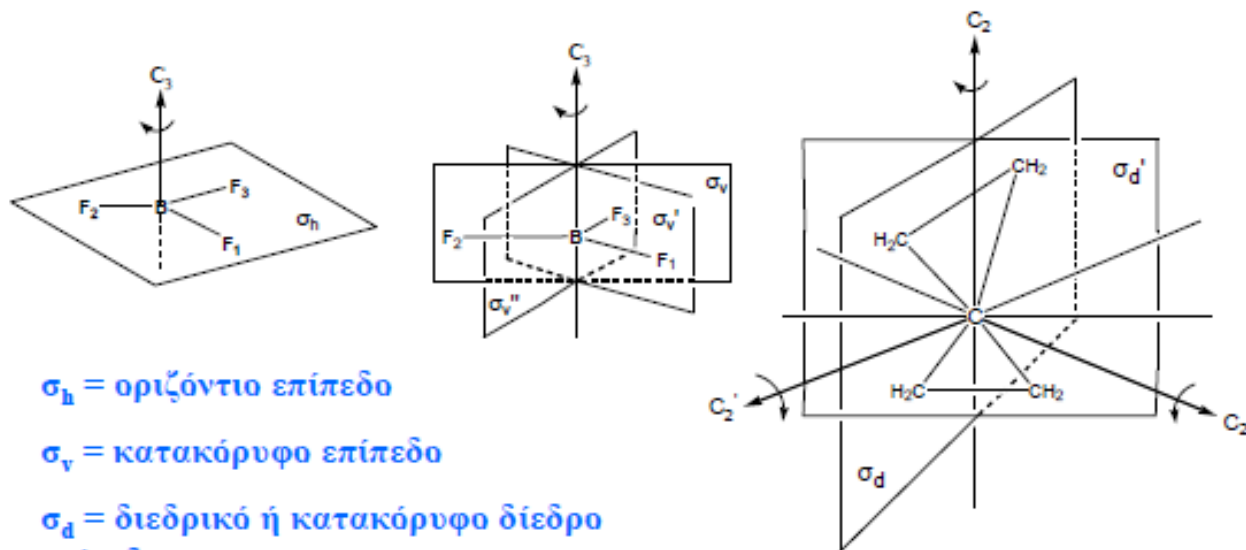


5.  $S_4$ : Άξονας στροφοκατοπτρισμού. Περιστροφή  $C_2$  που ακολουθείται από κατοπτρισμό σε επίπεδο κάθετο στον άξονα περιστροφής.

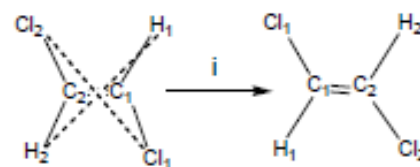
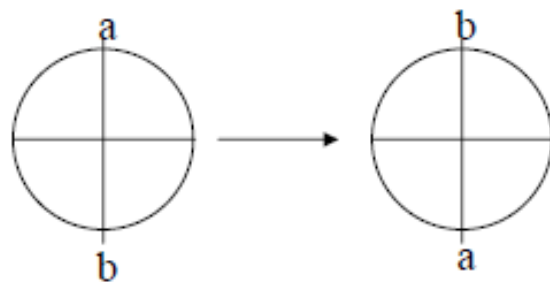


Το επίπεδο δεν είναι απαραίτητο να είναι πραγματικό στοιχείο συμμετρίας



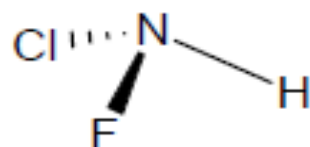


**4. Πράξη (αναστροφή) ως προς κέντρο συμμετρίας  $i$ .**



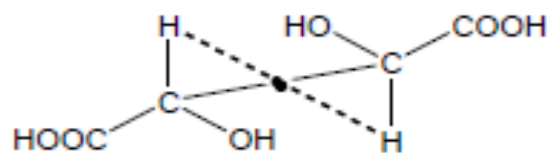
## Ομάδες σημειακής συμμετρίας (point groups)

$C_1$ : Ανήκουν μόρια με μόνη πράξη συμμετρίας την ταυτότητα  $E$



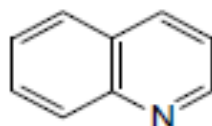
Βαθμός = 1

$C_i$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$  και  $i$  (κέντρο συμμετρίας)



Βαθμός = 2

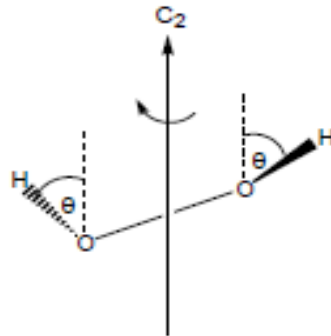
$C_s$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$  και  $\sigma_h$  (επίπεδο συμμετρίας)



Βαθμός = 2

$C_n$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$  και  $C_n$  (άξονας συμμετρίας)

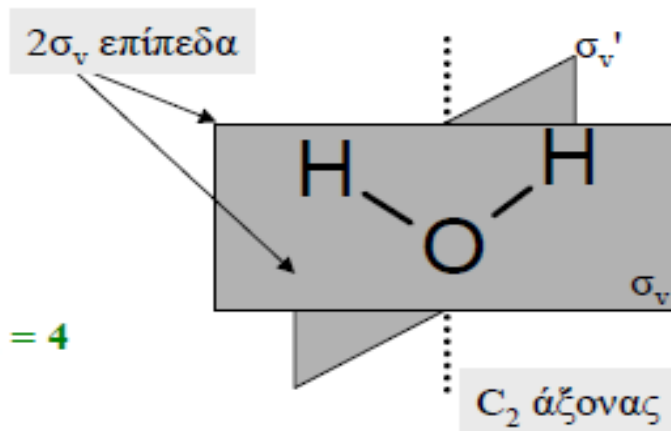
Βαθμός = 2



$C_2$

Γενικά: Βαθμός =  $n$

$C_{nv}$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$ ,  $C_n$  και  $n \sigma_v$

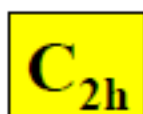
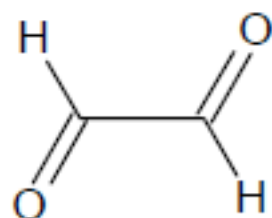


Βαθμός = 4

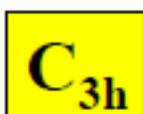
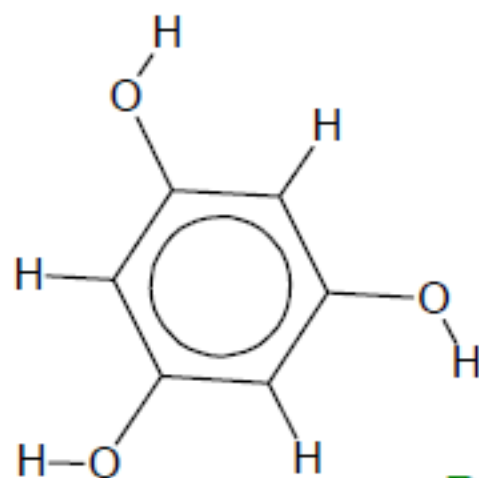
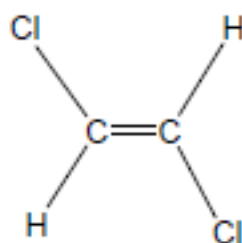
$C_{2v}$

Γενικά: Βαθμός =  $2n$

$C_{nh}$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$ ,  $C_n$  και ένα  $\sigma_h$  (οριζόντιο) δηλ. επίπεδο συμμετρίας κάθετο στον κύριο άξονα  $C_n$



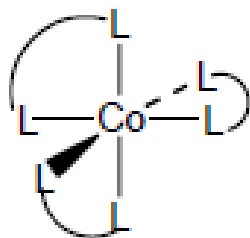
Βαθμός = 4



Βαθμός = 6

$E$ :	1
$C_n$ :	$n-1$
$\sigma_h$ :	1
$S_n = C_n * \sigma_h$ :	$n-1$
Βαθμός:	$2n$

$D_n$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$ ,  $C_n$  και  $n$   $C_2$  άξονες κάθετους στον κύριο άξονα  $C_n$



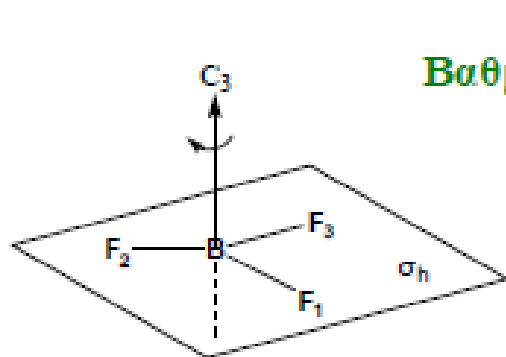
Βαθμός: 6



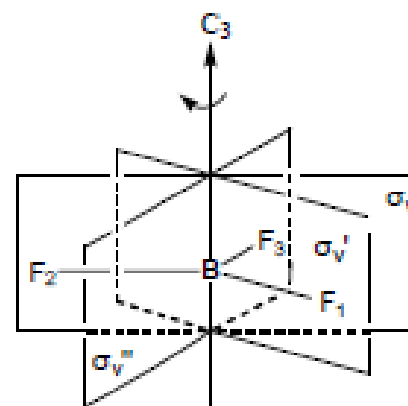
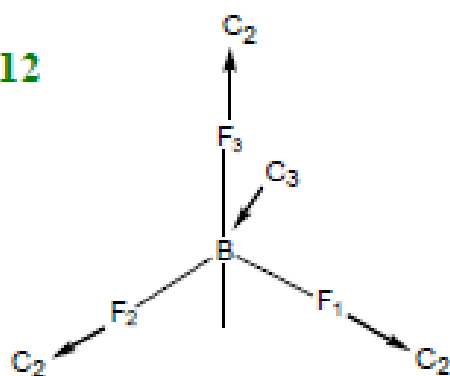
$n =$  περιττός, τότε  $n$  ισοδύναμοι άξονες.

$n =$  άρτιος, τότε  $n/2$  και  $n'/2$  ισοδύναμοι άξονες.

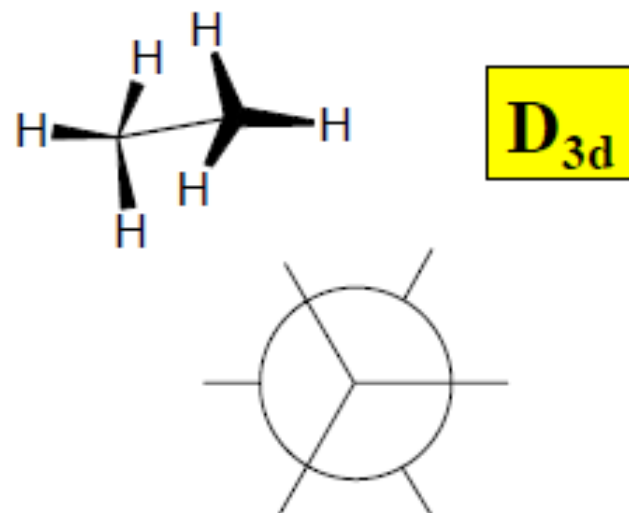
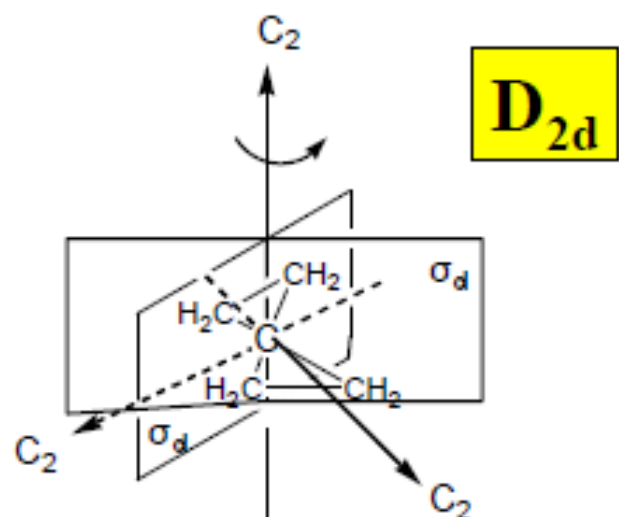
$D_{nh}$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$ ,  $C_n$ ,  $n$   $C_2$  άξονες κάθετους στον κύριο άξονα  $C_n$  και  $\sigma_h$  (οριζόντιο επίπεδο) δηλαδή επίπεδο συμμετρίας κάθετο στον κύριο άξονα  $C_n$



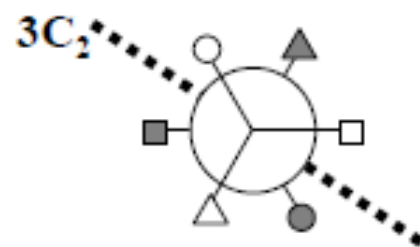
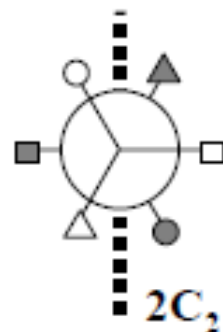
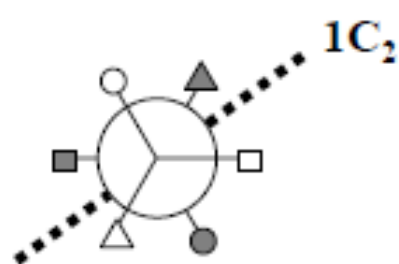
Βαθμός: 12



$D_{nd}$ : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας  $E$ ,  $C_n$ ,  $nC_2$  άξονες κάθετους στον κύριο άξονα  $C_n$  και  $n\sigma_d$  (κατακόρυφα διέδρα επίπεδα), δηλαδή επίπεδα συμμετρίας που περιέχουν τον κύριο άξονα  $C_n$



Υπάρχουν 3  $C_2$  άξονες κάθετοι στον  $C_3$  και περνούν από το μέσο του δεσμού C-C



## Ιδιαίτερες Ομάδες

$D_{\infty h}$  : Ανήκουν γραμμικά μόρια με άξονες συμμετρίας κάθετους στο δεσμό.



$C_{\infty v}$  : Όλα τα υπόλοιπα γραμμικά μόρια



$T_d$  : Ανήκουν τα τετραεδρικά μόρια



24 μέλη

5 τάξεις

$O_h$  : Ανήκουν τα οκταεδρικά μόρια

48 μέλη

10 τάξεις



$I_h$  : Ανήκουν τα εικοσαεδρικά μόρια



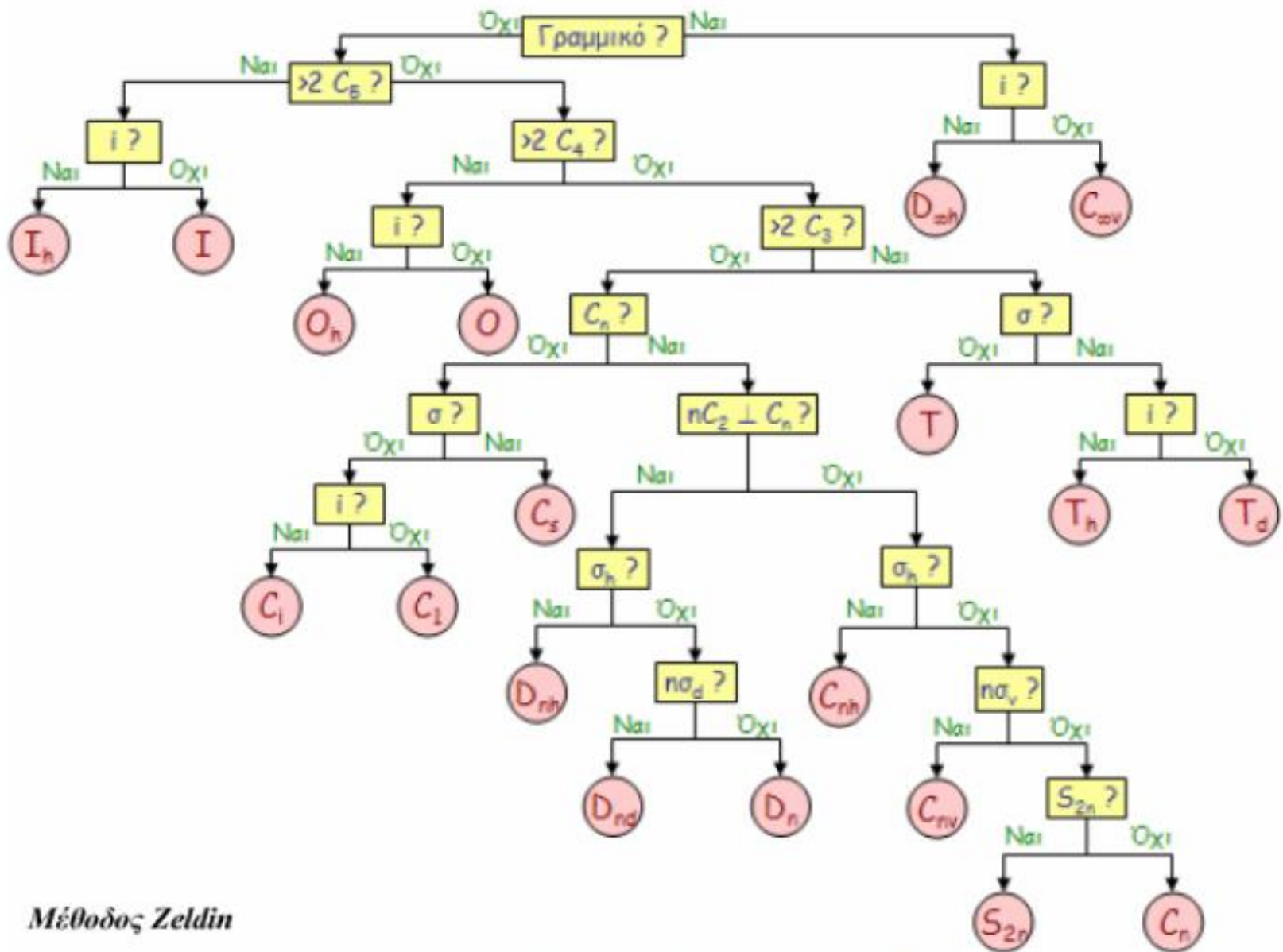
120 μέλη

10 τάξεις

$K_h$  : ανήκουν τα άτομα με σφαιρική συμμετρία







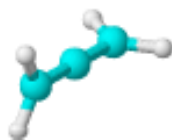
*Μέθοδος Zeldin*

Σχήμα 4.4 Λογικό διάγραμμα της μεθόδου Zeldin

# Παράδειγμα

Αλλένιο  $C_3H_4$

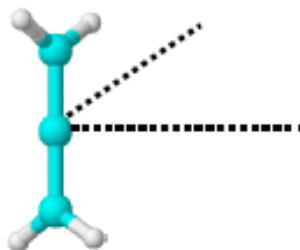
1. Ιδιαίτερη ομάδα? ΟΧΙ



2.  $C_n$  ( $n>1$ )? ΝΑΙ  $C_2$  κατά μήκος των δεσμών  $C=C=C$

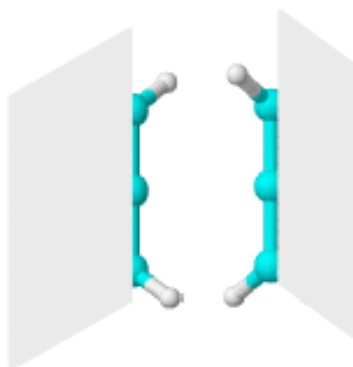


3.  $\perp C_2$ ? ΝΑΙ 2  $\perp C_2$



4.  $\sigma_h$ ? ΟΧΙ

5.  $\sigma_v$ ? ΝΑΙ 2  $\sigma_v$



Το μόριο έχει  $D_{2d}$  συμμετρία

Πορεία εύρεσης της ομάδας σημείου ενός μορίου σύμφωνα με τη μέθοδο Zeldin

Είναι το μόριο γραμμικό;

Αν το μόριο είναι γραμμικό αναζητείται κέντρο συμμετρίας,  $i$ .

Υπάρχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ ;

Αν το μόριο έχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $D_{\infty h}$ , ενώ αν δεν έχει ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_{\infty v}$ .

Αν το μόριο δεν είναι γραμμικό αναζητούνται δύο ή περισσότεροι άξονες περιστροφής  $C_5$ .

Υπάρχουν δύο ή περισσότεροι άξονες περιστροφής πέμπτης τάξης,  $C_5$ ;

Αν το μόριο έχει δύο ή περισσότερους άξονες περιστροφής  $C_5$  και έχει επίσης κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $I_h$ , ενώ αν δεν έχει κέντρο συμμετρίας, ανήκει στην ομάδα σημείου  $I$ .

Αν το μόριο δεν έχει δύο ή περισσότερους άξονες περιστροφής  $C_5$  αναζητούνται δύο ή περισσότεροι άξονες  $C_4$ .

Υπάρχουν δύο ή περισσότεροι άξονες περιστροφής τέταρτης τάξης,  $C_4$ ;

Αν το μόριο έχει δύο ή περισσότερους άξονες περιστροφής  $C_4$  και έχει επίσης κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $O_h$ , ενώ αν δεν έχει κέντρο συμμετρίας, ανήκει στην ομάδα σημείου  $O$ .

Αν το μόριο δεν έχει δύο ή περισσότερους άξονες περιστροφής  $C_4$  αναζητούνται δύο ή περισσότεροι άξονες  $C_3$ .

Υπάρχουν δύο ή περισσότεροι άξονες περιστροφής τρίτης τάξης,  $C_3$ ;

Αν το μόριο έχει περισσότερους από δύο άξονες περιστροφής  $C_3$  αναζητείται επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ .

Υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ ;

Αν το μόριο δεν έχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $T$ , ενώ αν δεν έχει επίπεδο κατοπτρισμού αναζητείται κέντρο συμμετρίας,  $i$ .

Υπάρχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ ;

Αν το μόριο έχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $T_h$ , ενώ αν δεν έχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $T_d$ .

Αν το μόριο δεν έχει δύο ή περισσότερους άξονες περιστροφής  $C_3$  αναζητείται ένας τουλάχιστον άξονας περιστροφής.

Υπάρχει ένας τουλάχιστον άξονας περιστροφής,  $C_n$ ;

Αν το μόριο δεν έχει άξονες περιστροφής αναζητείται επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ .

Υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ ;

Αν το μόριο έχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_{2v}$ , ενώ αν δεν έχει επίπεδο κατοπτρισμού αναζητείται κέντρο συμμετρίας,  $i$ .

Υπάρχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ ;

Αν το μόριο έχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_i$  ενώ αν δεν έχει κέντρο συμμετρίας,  $i$ , ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_1$ .

Αν το μόριο έχει έναν τουλάχιστον άξονα περιστροφής επιλέγεται ο άξονας με τη μεγαλύτερη τάξη (κύριος άξονας),  $C_n$ , και αναζητούνται  $n$  άξονες περιστροφής δεύτερης τάξης,  $C_2$ , κάθετοι σε αυτόν.

Υπάρχουν  $n$  άξονες περιστροφής δεύτερης τάξης,  $C_2$ , κάθετοι στον  $C_n$ ;

Αν το μόριο έχει  $n$  άξονες περιστροφής,  $C_2$ , κάθετους στον κύριο άξονα,  $C_n$ , αναζητείται επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_h$ .

Υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma_h$ ;

Αν υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_h$  το μόριο ανήκει στην ομάδα σημείου  $D_{nh}$ , ενώ αν δεν υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού αναζητείται επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_a$ .

Υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma_a$ ;

Αν υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_a$  το μόριο ανήκει στην ομάδα σημείου  $D_{nd}$ , ενώ αν δεν υπάρχει ανήκει στην ομάδα σημείου  $D_n$ .

Αν το μόριο δεν έχει  $n$  άξονες περιστροφής,  $C_2$ , κάθετους στον κύριο άξονα,  $C_n$ , αναζητείται επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_h$ .

Υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού,  $\sigma_h$ ;

Αν υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού  $\sigma_h$  το μόριο ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_{nh}$ , ενώ αν δεν υπάρχει επίπεδο κατοπτρισμού αναζητούνται  $n$  επίπεδα κατοπτρισμού  $\sigma_v$ .

Υπάρχουν  $n$  επίπεδα κατοπτρισμού  $\sigma_v$ ;

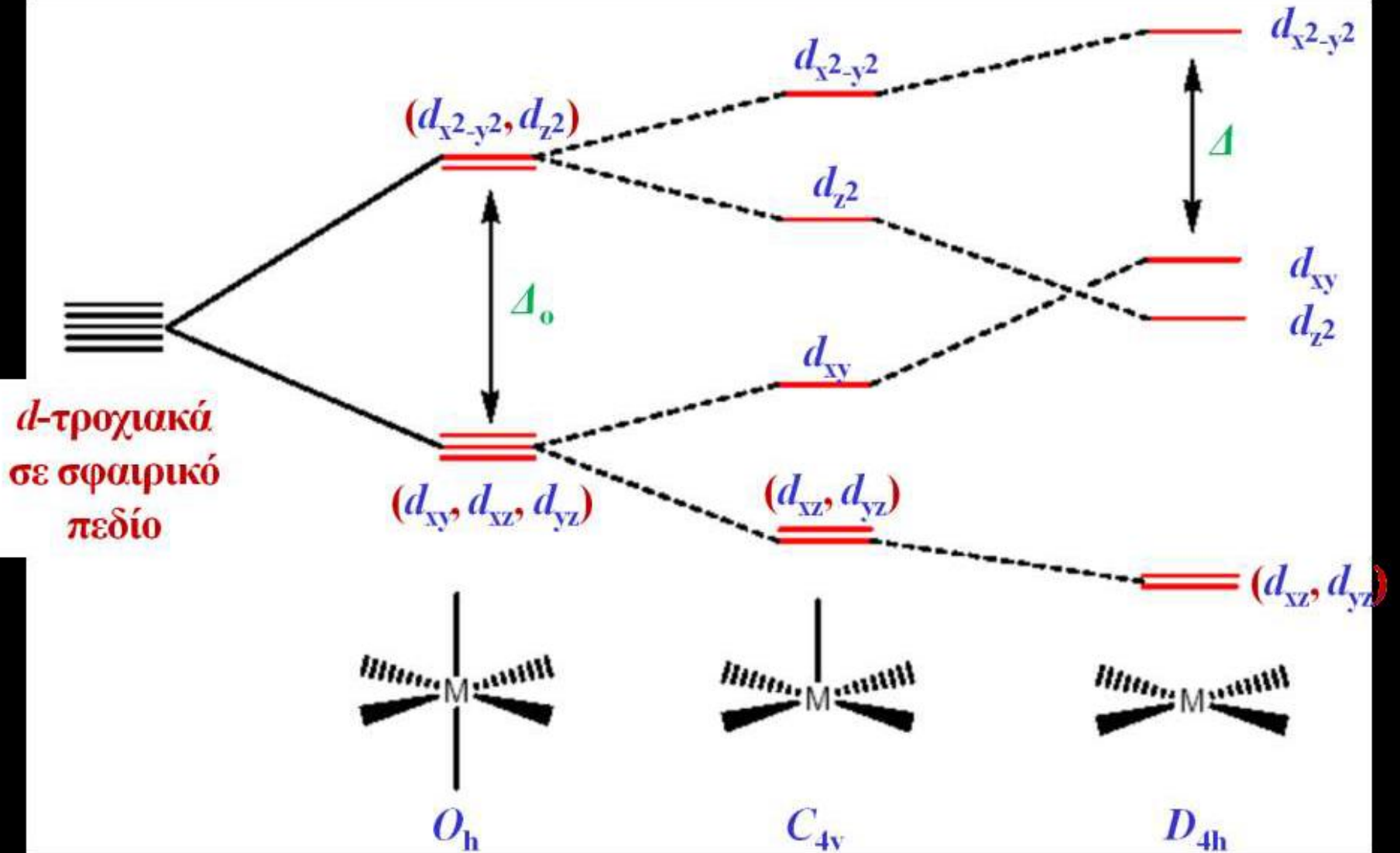
Αν υπάρχουν  $n$  επίπεδα κατοπτρισμού  $\sigma_v$  το μόριο ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_{nv}$ , ενώ αν δεν υπάρχουν αναζητείται άξονας στροφοκατοπτρισμού  $S_{2n}$ .

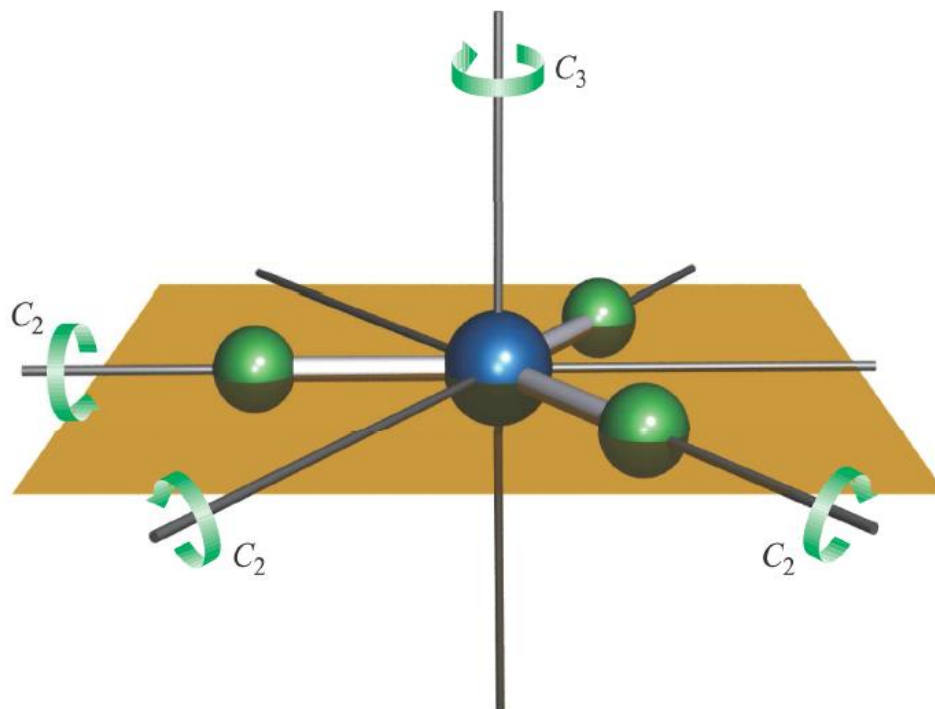
Υπάρχει άξονας στροφοκατοπτρισμού,  $S_{2n}$ ;

Αν υπάρχει άξονας στροφοκατοπτρισμού  $S_{2n}$ , το μόριο ανήκει στην ομάδα σημείου  $S_{2n}$ , ενώ αν δεν υπάρχει ανήκει στην ομάδα σημείου  $C_n$ .

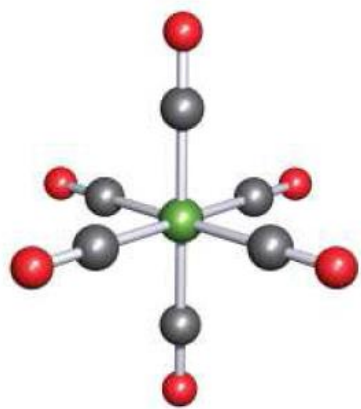


# Μοριακή Συμμετρία και UV-Vis

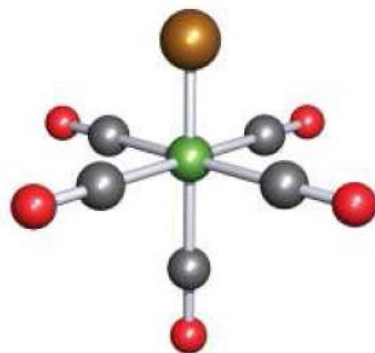




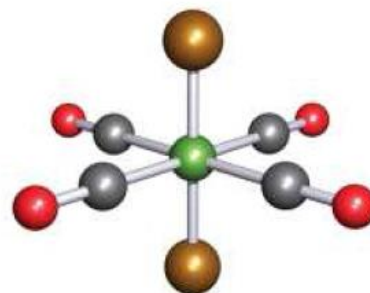
The 3-fold ( $C_3$ ) and three 2-fold ( $C_2$ ) axes of symmetry possessed by the trigonal planar  $\text{BF}_3$  molecule.



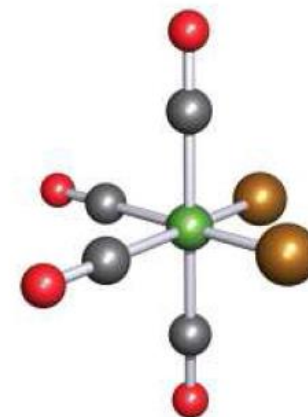
$M(CO)_6$   
 $O_h$



$M(CO)_5X$   
 $C_{4v}$



*trans*- $M(CO)_4X_2$   
 $D_{4h}$

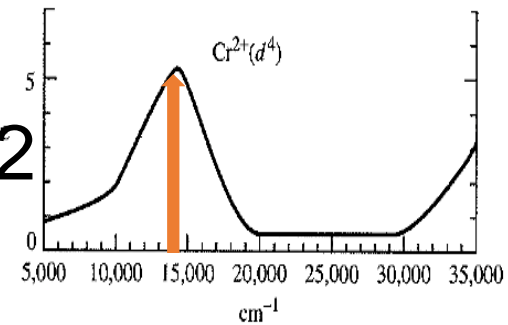


*cis*- $M(CO)_4X_2$   
 $C_{2v}$

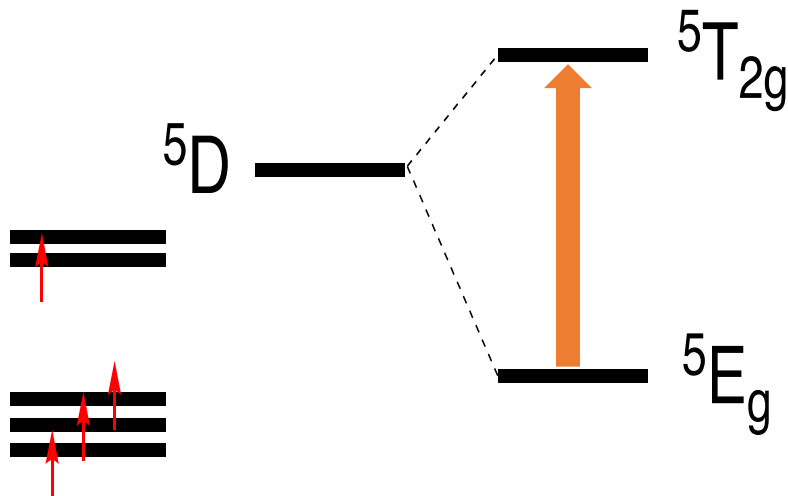
Point groups of octahedral metal carbonyl complexes



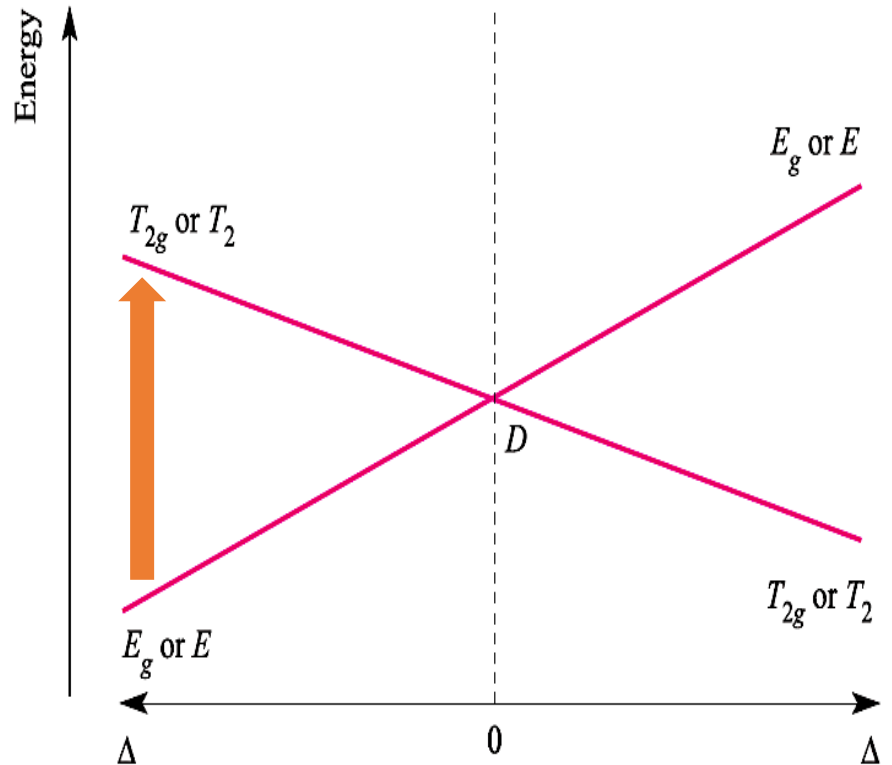
# ΑΣΚΗΣΕΙΣ



θεμελιώδης όρος: <sup>5</sup>D



αναμένουμε μια ταινία,  
 $\tilde{\nu}=10Dq$ :



$d^1, d^6$  tetrahedral

$d^4, d^9$  octahedral

$d^1, d^6$  octahedral

$d^4, d^9$  tetrahedral

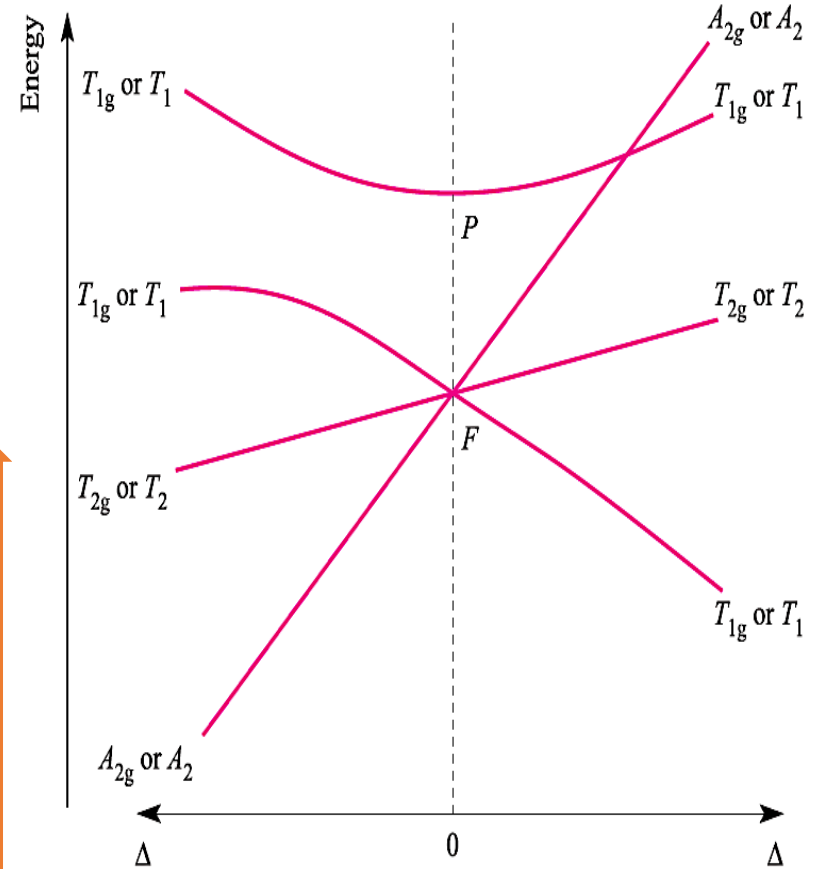
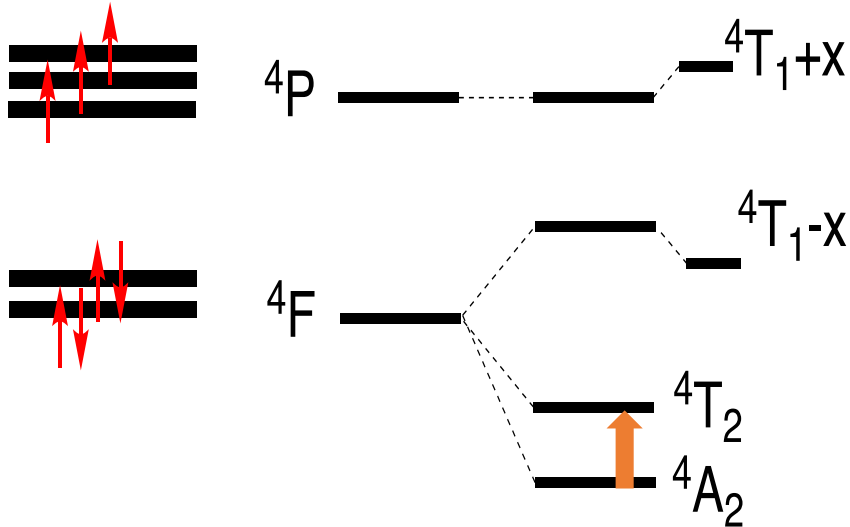
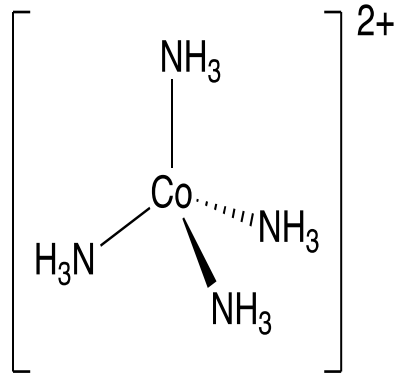


πόσες ταινίες παρατηρούνται στο ηλεκτρονικό του φάσμα? Αποδώστε κάθε μετάπτωση.



θεμελιώδης όρος: <sup>4</sup>F

(T<sub>d</sub> : υψηλού spin)



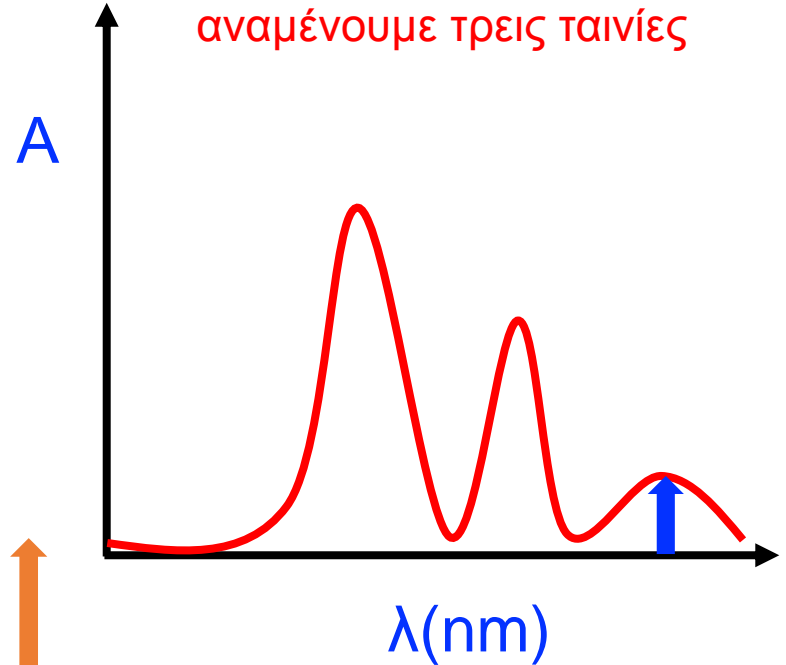
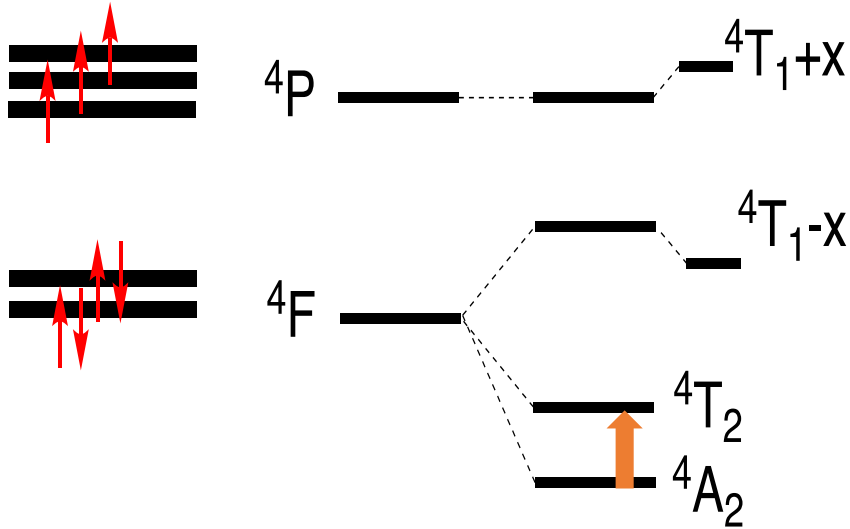
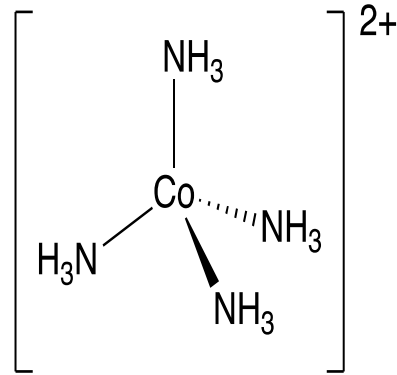
d2, d7 T<sub>d</sub>  
d3, d8 O<sub>h</sub>

d2, d7 O<sub>h</sub>  
d3, d8 T<sub>d</sub>

Co<sup>2+</sup>: [Ar]3d<sup>7</sup>

θεμελιώδης όρος:  
4F

(T<sub>d</sub> : υψηλού spin)



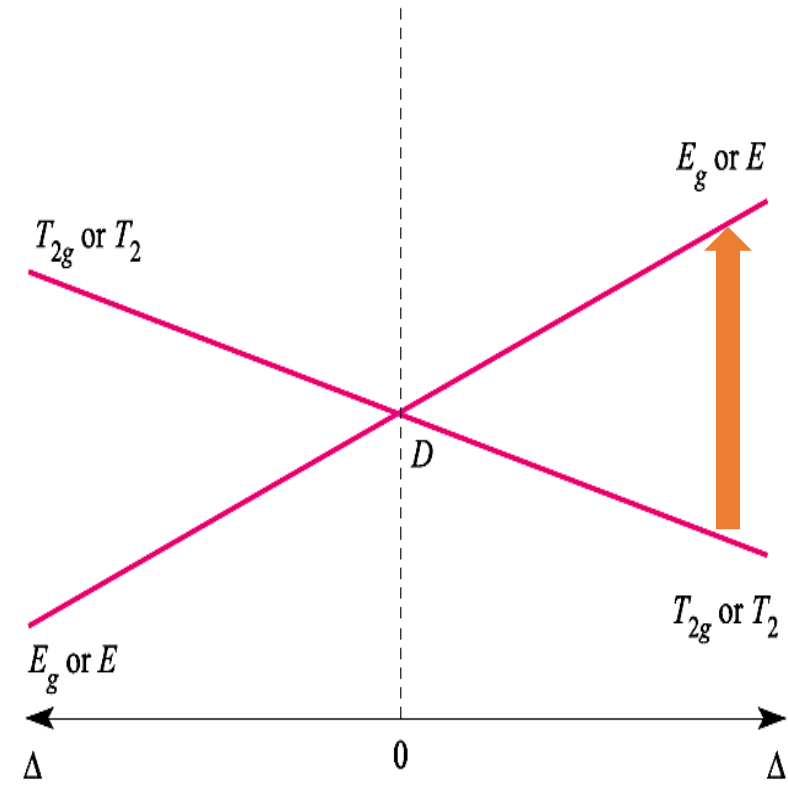
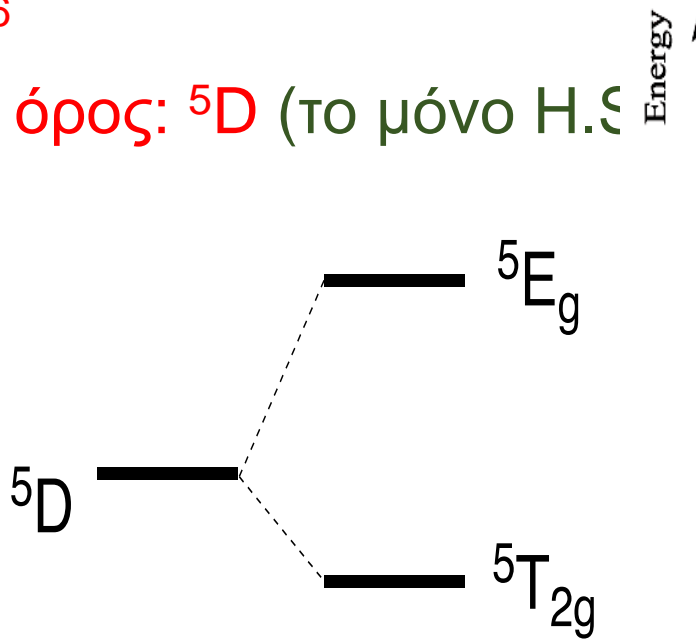
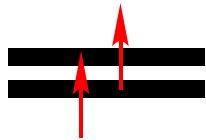
$$\Delta_t = 10Dq = 7500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_o = 9\Delta_t / 4 = 16875 \text{ cm}^{-1}$$

(ε↓, πιο ασθενές χρώμα  
απαγορ. Laporte)



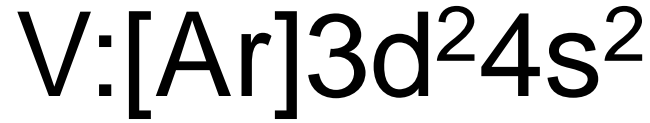
θεμελιώδης όρος:  $^5D$  (το μόνο Η.Ξ Co(III))



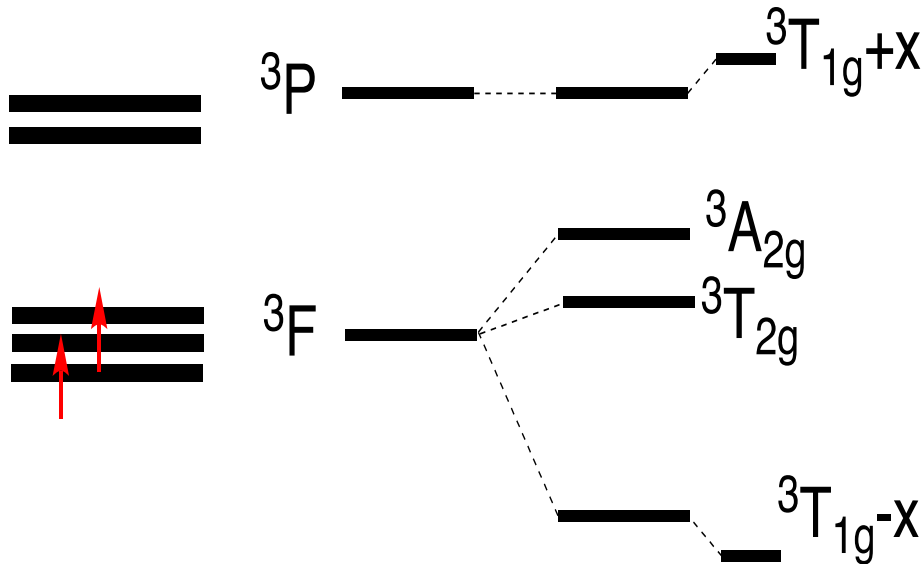
$d^1, d^6$  tetrahedral  
 $d^4, d^9$  octahedral

$d^1, d^6$  octahedral  
 $d^4, d^9$  tetrahedral

αναμένουμε μια ταινία με ενέργεια ίση με  $10Dq$



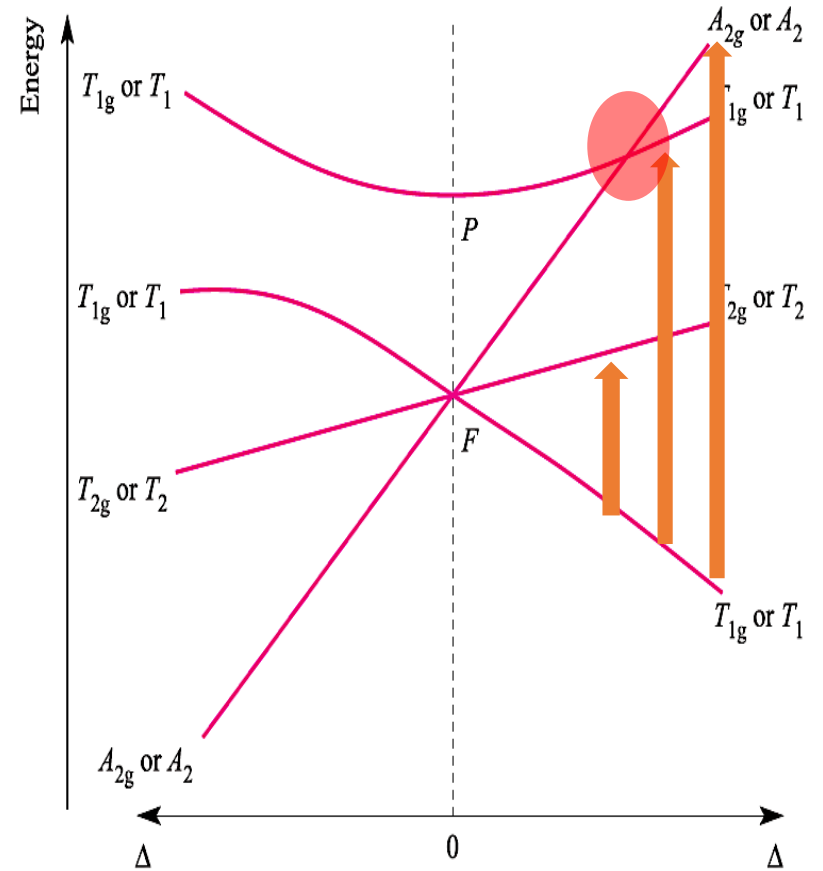
θεμελιώδης  
όρος: <sup>3</sup>F



$$\tilde{\nu}_1 = 8Dq + x \text{ (η μικρότερη)}$$

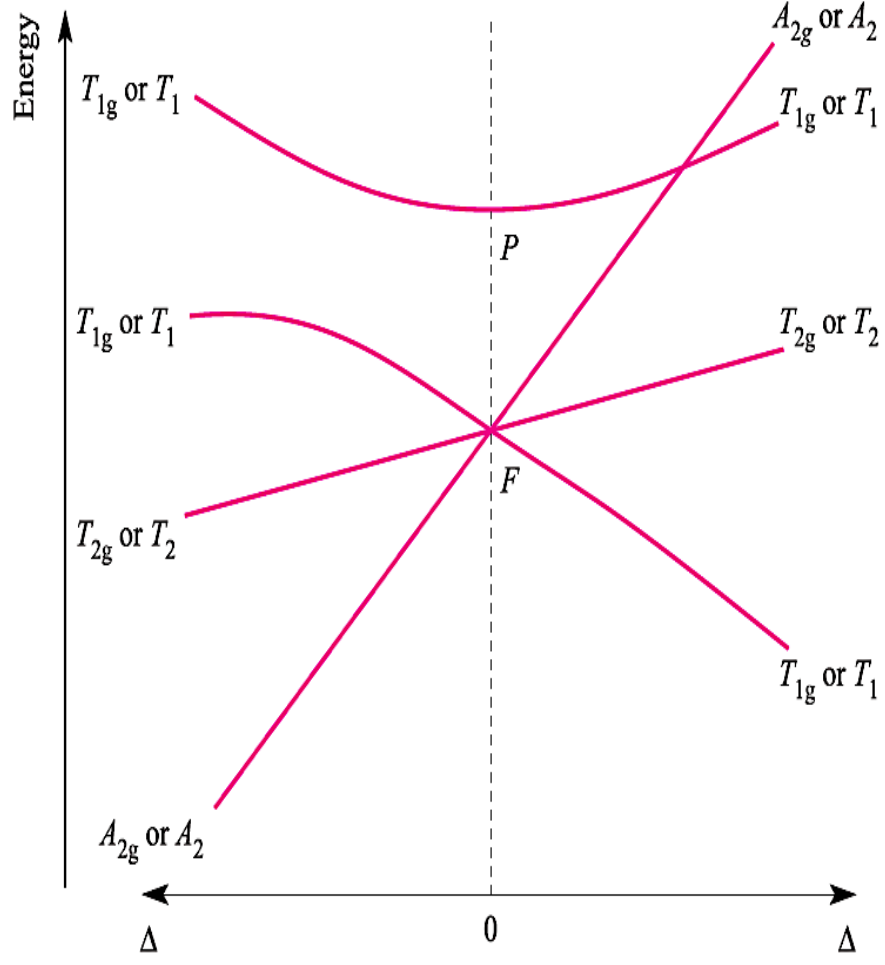
$$\tilde{\nu}_2 = 18Dq + x$$

$$\tilde{\nu}_3 = 15B' + 6Dq + 2x$$



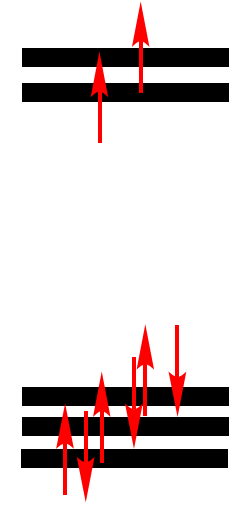
d<sub>2</sub>, d<sub>7</sub> T<sub>d</sub>  
d<sub>3</sub>, d<sub>8</sub> O<sub>h</sub>

d<sub>2</sub>, d<sub>7</sub> O<sub>h</sub>  
d<sub>3</sub>, d<sub>8</sub> T<sub>d</sub>

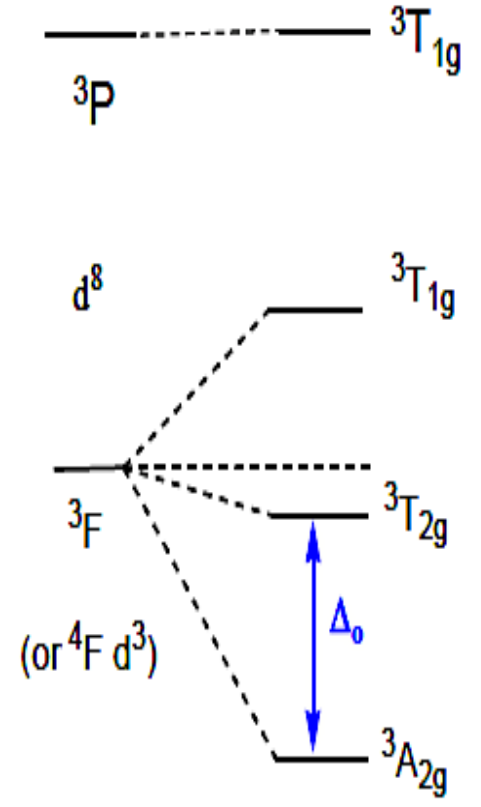


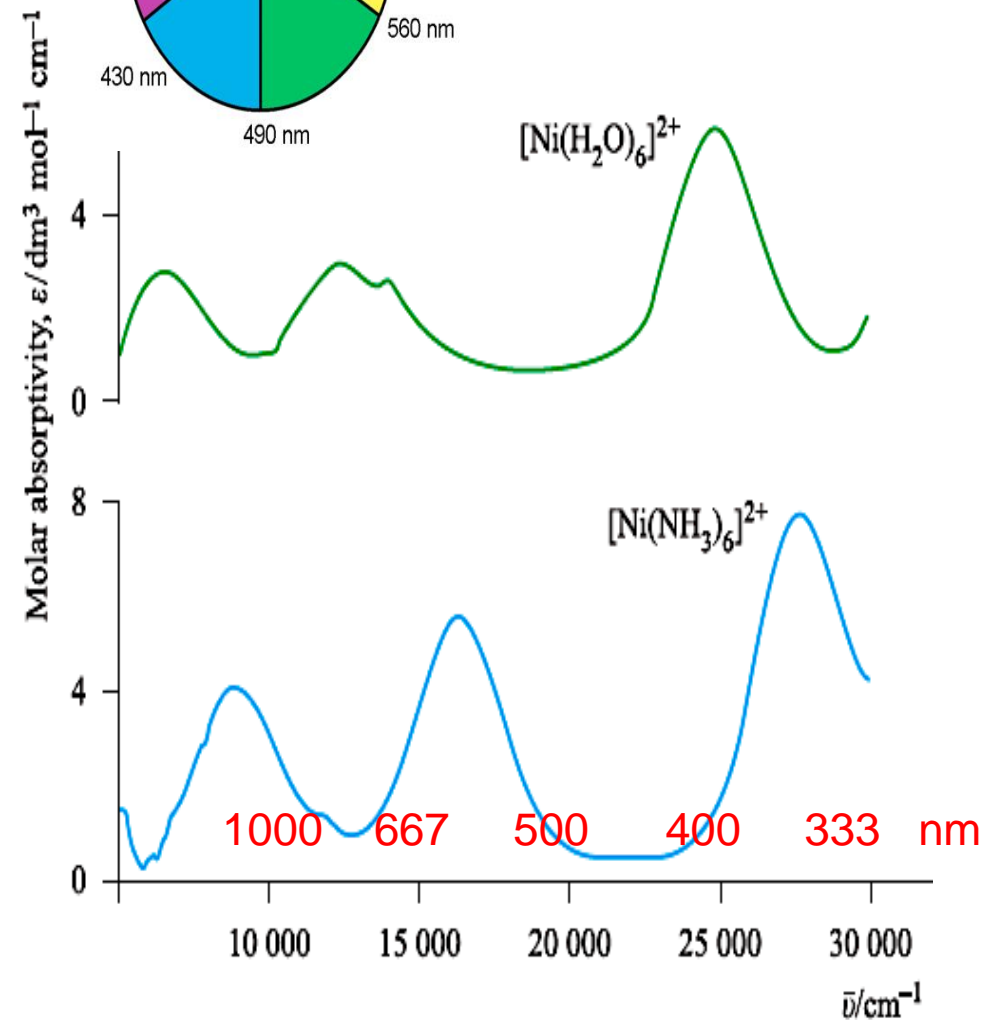
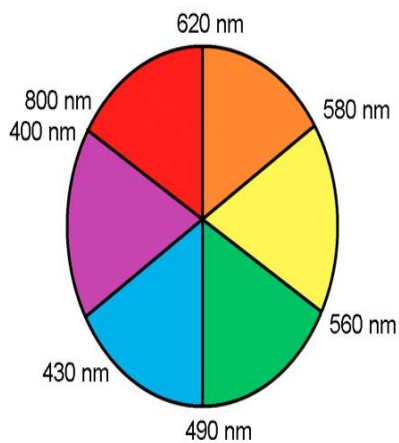
d<sub>2</sub>, d<sub>7</sub> T<sub>d</sub>  
d<sub>3</sub>, d<sub>8</sub> Oh

d<sub>2</sub>, d<sub>7</sub> Oh  
d<sub>3</sub>, d<sub>8</sub> T<sub>d</sub>

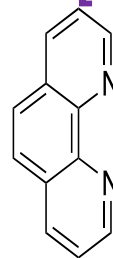
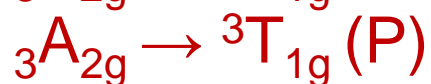
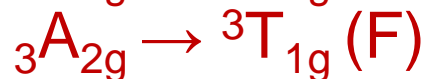


όμοια με d<sup>3</sup>





$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\text{cm}^{-1}}$$



$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  αναμένουμε να δίνει **κόκκινο** διάλυμα



- i) Ποιο από τα επόμενα σύμπλοκα αναμένετε να έχει εντονότερο χρώμα και γιατί;  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ,  $[\text{TiBr}_4]$ .
- ii)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,
- ii) Ποιο από τα επόμενα σύμπλοκα αναμένετε να απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος στην ορατή περιοχή και γιατί;  $[\text{TiBr}_4]$ ,  $[\text{TiI}_4]$

22Ti:  $[\text{Ar}]3d^24s^2$

Co : $[\text{Ar}]3d^74s^2$

[cmitsop@chem.uoa.gr](mailto:cmitsop@chem.uoa.gr)