



ΑΡΧΕΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

10. Μοριακή Γεωμετρία και Θεωρία του Χημικού Δεσμού III

Απόστολος Κ. Ρίζος

*Καθηγητής Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Κρήτης*

e-mail: rizos@chemistry.uoc.gr, rizos@iesl.forth.gr/ax.htm

Web: <http://www.chemistry.uoc.gr/biopolymers>

Γραφείο: Γ206





Αρχή

Είσοδος

Όνομα χρήστη

Κωδικός πρόσβασης

☐ Να αποθηκευτεί το
όνομα χρήστη

Είσοδος

Ξεχάσατε τον κωδικό σας;

Κύριο μενού

Νέα του ιστοχώρου

Για να εισαχθείτε στο σύστημα χρησιμοποιήστε το email και το password που διαθέτετε στην Υπηρεσία Καταλόγου (LDAP) του Πανεπιστημίου.

Οι φοιτητές που είτε δεν γνωρίζουν τα στοιχεία του λογαριασμού τους στην Υπηρεσία Καταλόγου (LDAP), είτε έχουν ξεχάσει τον κωδικό πρόσβασης, θα πρέπει να απευθύνονται στη Γραμματεία του τμήματός τους.

Τα μέλη ΔΕΠ που δεν γνωρίζουν τα στοιχεία τους στην Υπηρεσία Καταλόγου (LDAP) μπορούν να στέλνουν email στο

Κατηγορίες μαθημάτων

▼ Σύμπτυξη όλων

- ▶ Παιδαγωγικό Τμήμα Δημοτικής Εκπαίδευσης (8)
- ▶ Παιδαγωγικό Τμήμα Προσχολικής Εκπαίδευσης (7)
- ▶ Τμήμα Βιολογίας (5)
- ▶ Τμήμα Επιστήμης Υλικών (1)
- ▼ Τμήμα Επιστήμης Υπολογιστών (23)
 - ▶ Μεταπτυχιακά μαθήματα (9)
- ▶ Τμήμα Ιατρικής (40)
- ▶ Τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας (116)
- ▶ Τμήμα Κοινωνιολογίας (2)
- ▶ Τμήμα Μαθηματικών και Εφαρμοσμένων Μαθηματικών (12)
- ▶ Τμήμα Οικονομικών Επιστημών (2)
- ▶ Τμήμα Πολιτικής Επιστήμης (16)
- ▶ Τμήμα Φιλολογίας (2)
- ▶ Τμήμα Φιλοσοφικών και Κοινωνικών Σπουδών (1)
- ▶ Τμήμα Φυσικής (2)
- ▶ Τμήμα Χημείας (1)

Καλωσήρθατε στο νέο σύστημα ηλεκτρονικής μάθησης του Πανεπιστημίου Κρήτης, το οποίο συνδέεται με την υπηρεσία καταλόγου για τους λογαριασμούς των χρηστών.

Για την καλύτερη εμπειρία χρήσης χρησιμοποιήστε τα ακόλουθα προγράμματα περιήγησης: Chrome, Firefox, Opera, Internet Explorer, Safari

Η παλαιότερη έκδοση του συστήματος είναι πλέον προσβάσιμη στο <http://old-elearn.uoc.gr>.

Calendar

Οκτώβριος 2014						
Κυρ	Δευ	Τρι	Τετ	Πεμ	Παρ	Σαβ
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

Τελευταία νέα



Ερωτηματικά στη Θεωρία Δεσμού-σθένους



0 ασύζευκτα e^-

Θα έπρεπε να είναι
διαμαγνητικό

Το πείραμα δείχνει ότι το O_2 είναι παραμαγνητικό



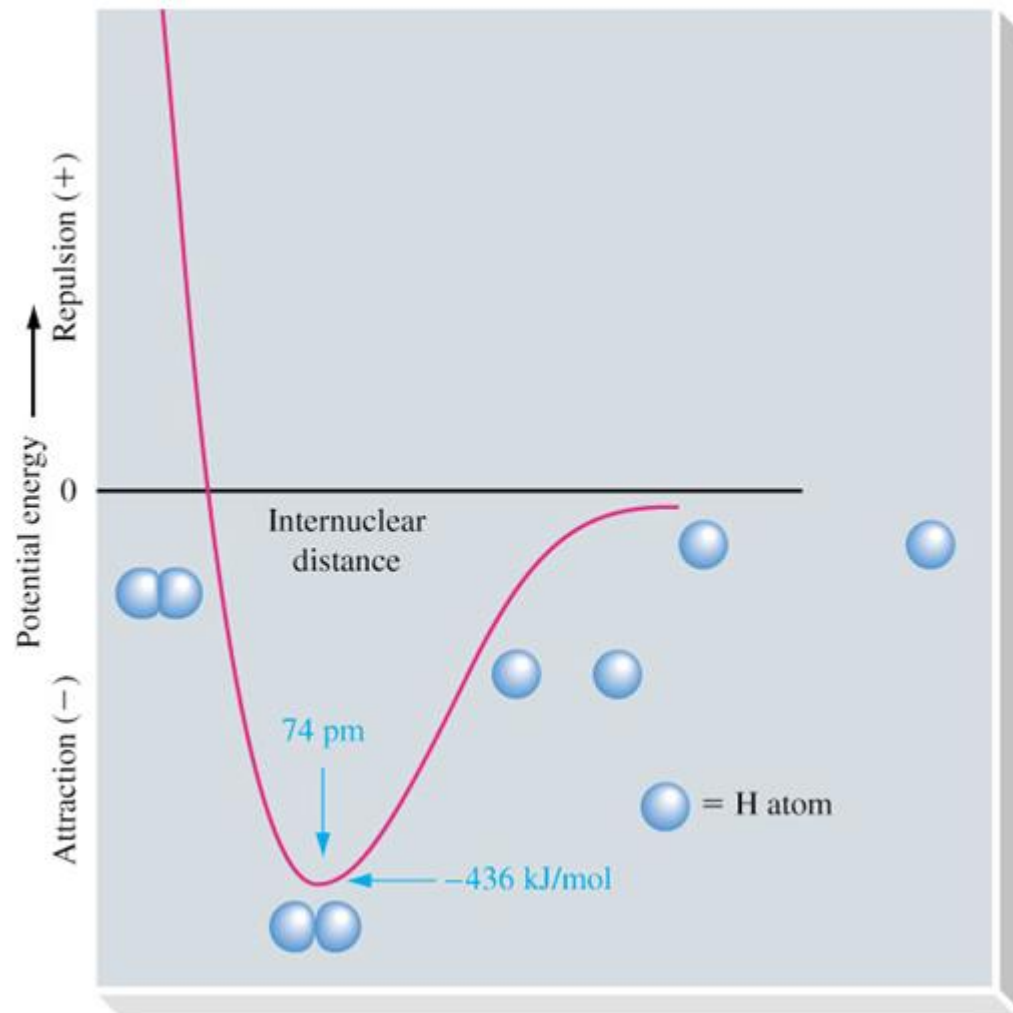
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών – δεσμοί
δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση ατομικών
τροχιακών με σχηματισμό μοριακών τροχιακών.



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



- Η **Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών** είναι μια θεωρία της ηλεκτρονικής δομής των μορίων με βάση μοριακά τροχιακά, τα οποία μπορεί να εκτείνονται σε διαφορετικά άτομα ή και σε ολόκληρο το μόριο
- Στη θεωρία αυτή, καθώς τα άτομα προσεγγίζουν το ένα το άλλο, τα τροχιακά τους επικαλύπτονται και σχηματίζουν μοριακά τροχιακά





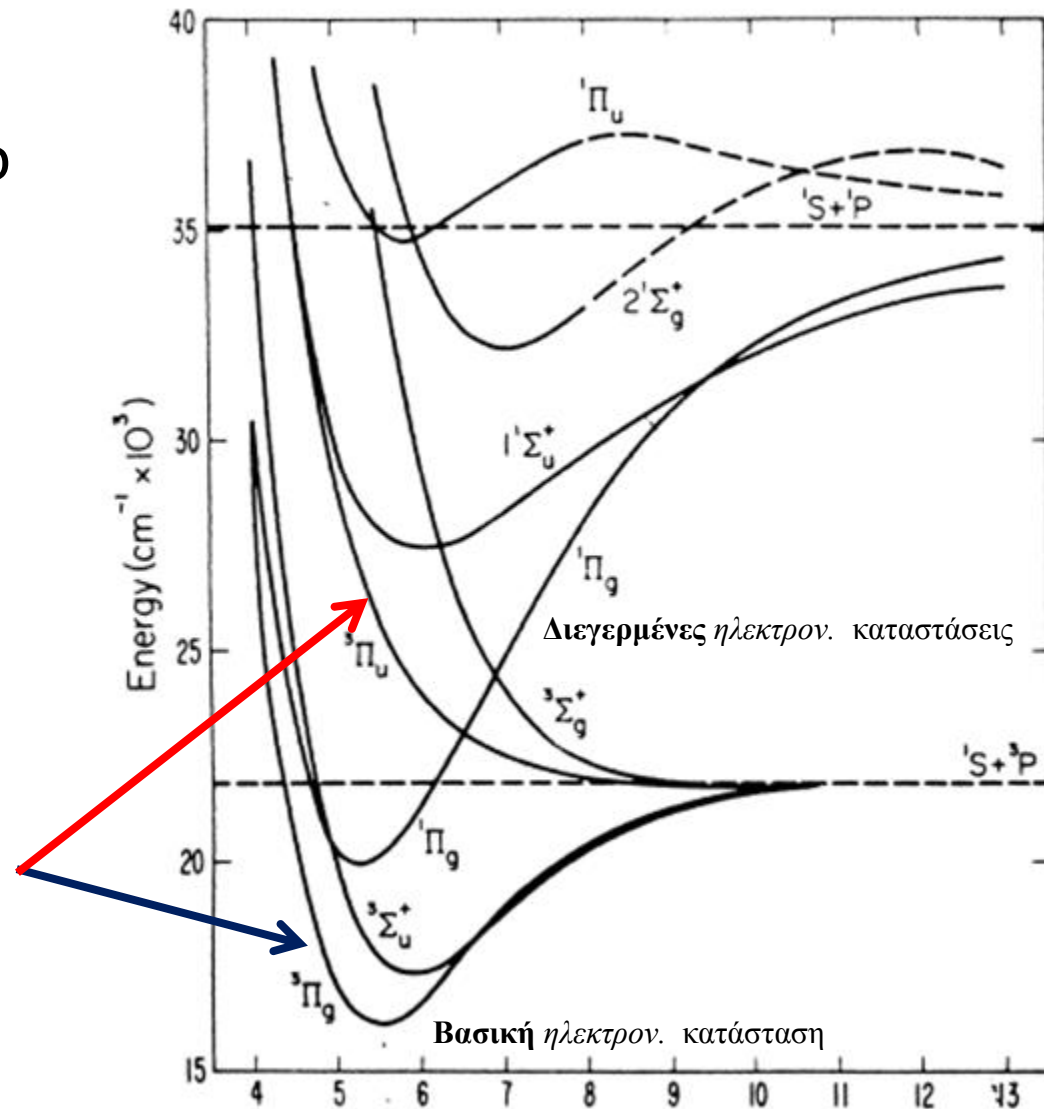
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



- Στη θεωρία αυτή, καθώς τα άτομα προσεγγίζουν το ένα το άλλο, τα τροχιακά τους επικαλύπτονται και σχηματίζουν μοριακά τροχιακά

– Μαθηματικά, το μοριακό τροχιακό είναι ένας **γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO)**

– Από τον συνδυασμό π.χ. δυο ατομικών τροχιακών θα προκύψουν δυο μοριακά τροχιακά.





Εξίσωση Schrödinger

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ne}$$

$$\mathbf{T}_n = - \sum_a^{N_n} \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2$$

Kinetic energy of nuclei

$$\mathbf{T}_e = - \sum_i^{N_e} \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2$$

Kinetic energy of electrons

$$\mathbf{V}_{nn} = \sum_a^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

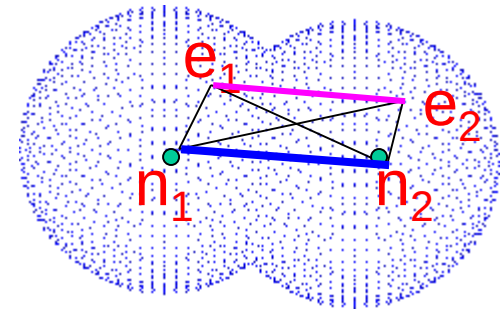
Coulombic energy between nuclei

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_i^{N_e} \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

Coulombic energy between electrons

$$\mathbf{V}_{ne} = \sum_a^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

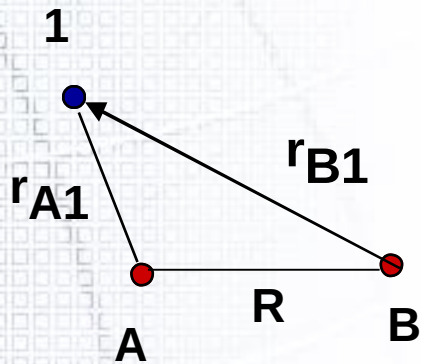
Coulombic energy between nuclei and electrons





Θεωρία Μοριακών Τροχιακών – H_2^+

The Hamiltonian for H_2^+



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{A1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{B1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου

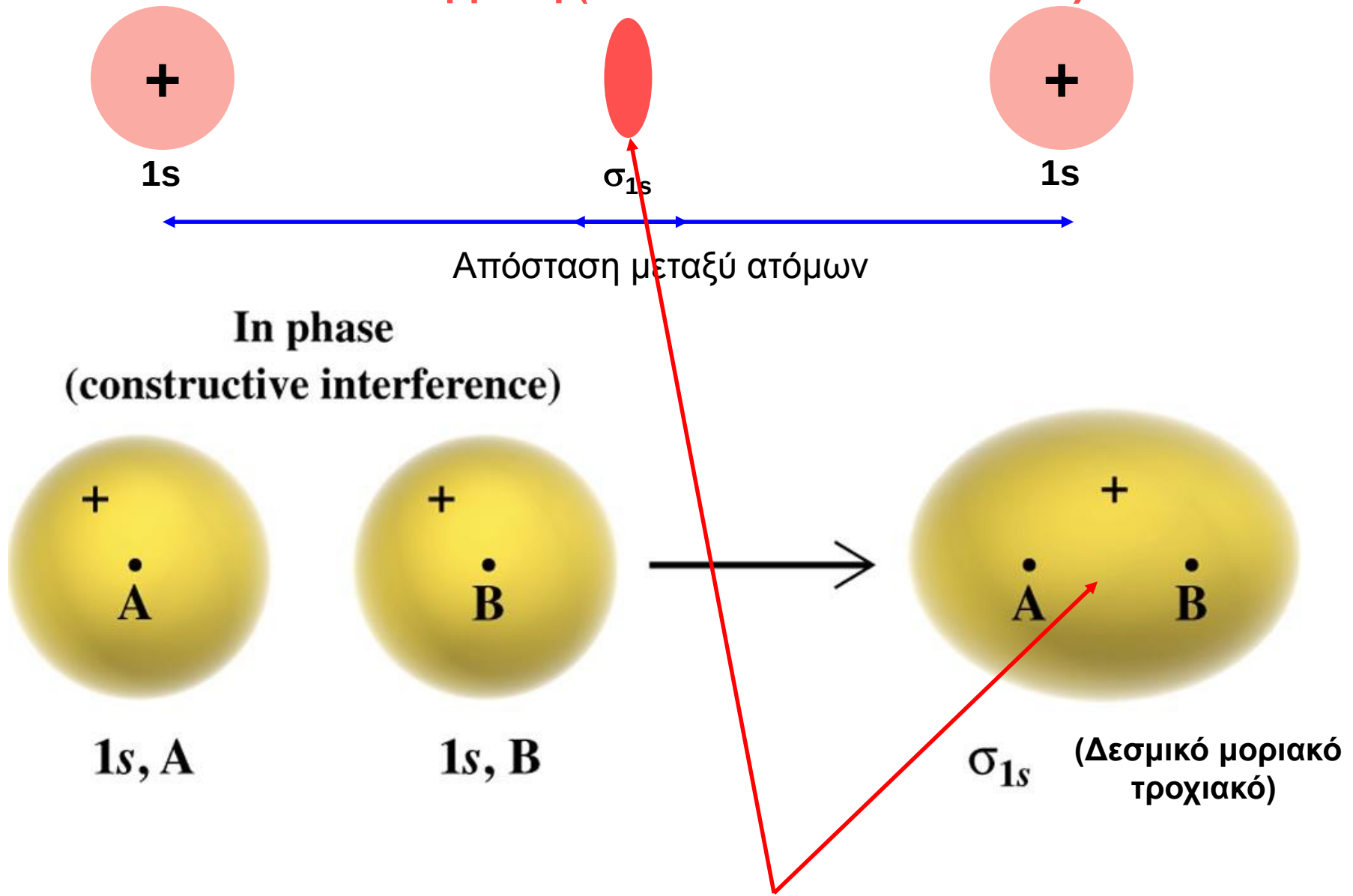
Έλξη του ηλεκτρ. 1 από το A

Έλξη του ηλεκτρ. 1 από το B

Απόσση μεταξύ του A και B

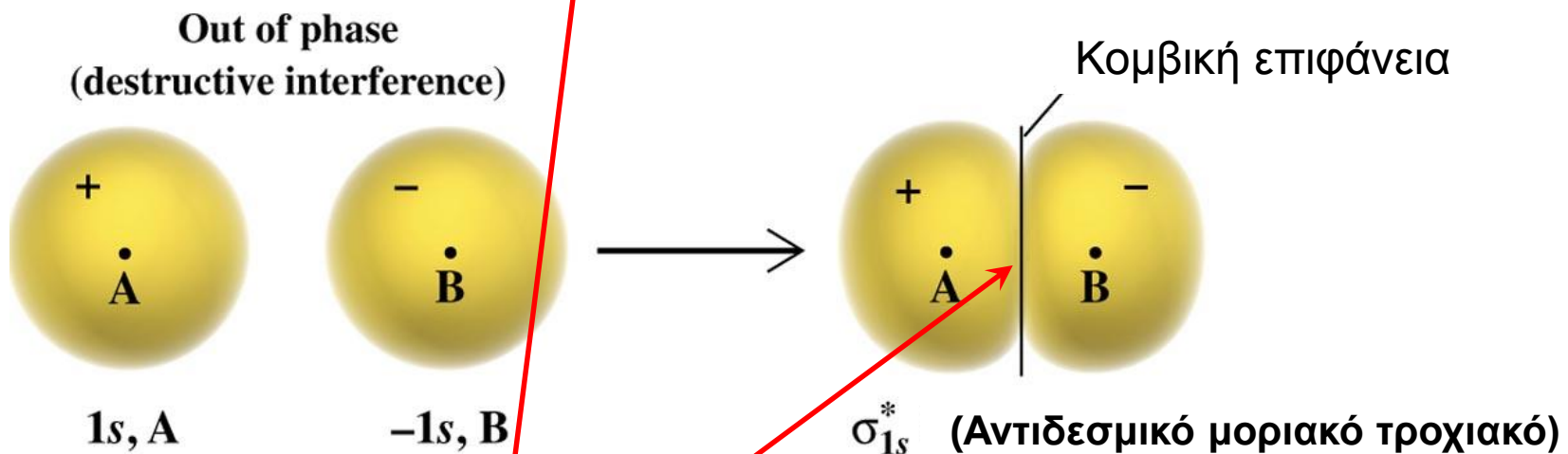
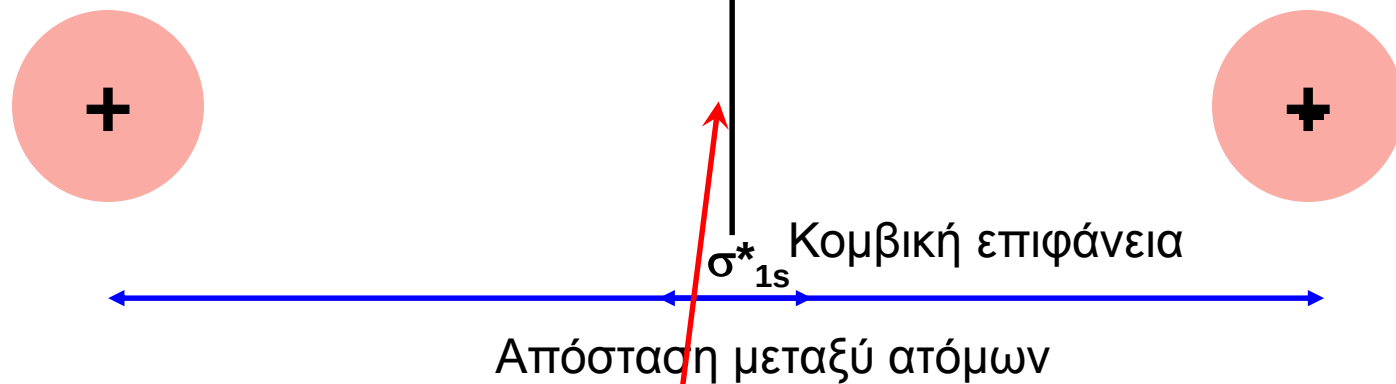
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Συμβολή (Constructive Interference)!!



Αυξημένη ηλεκτρον. πυκνότητα (μειώνει την E)

Καταστρεπτική συμβολή!!



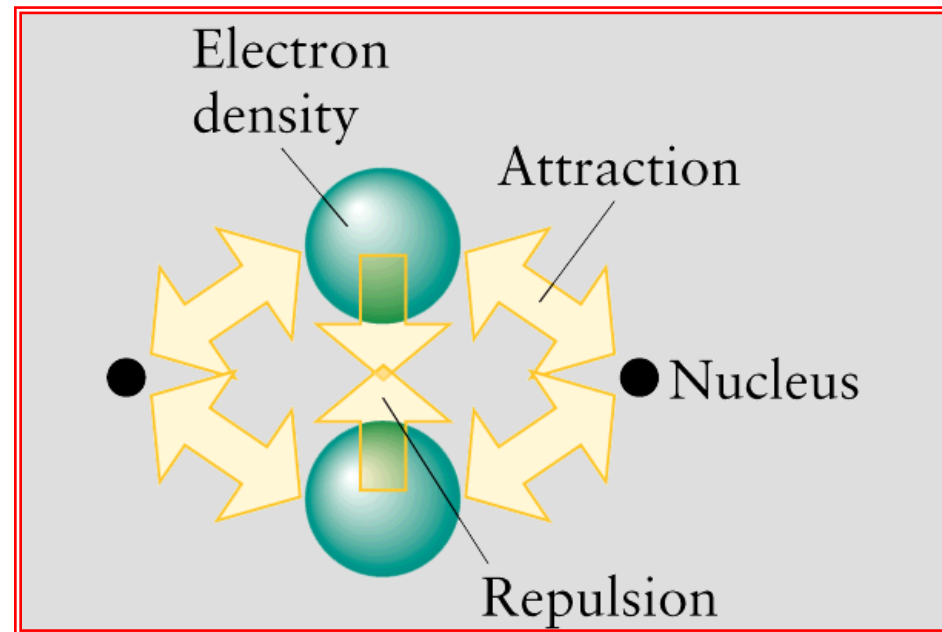
Μειωμένη ηλεκτρον. πυκνότητα



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



- Στο μοριακό τροχιακό, τα ηλεκτρόνια κατέχουν χώρο γύρω από τους δύο πυρήνες και μεταξύ των δύο πυρήνων.
- Όταν το e^- βρίσκεται μεταξύ των δύο ατόμων, το e^- έλκεται και από τους δύο πυρήνες.
 - αυτή η κατάσταση είναι πιο σταθερή σε σχέση με τα δύο ξεχωριστά άτομα

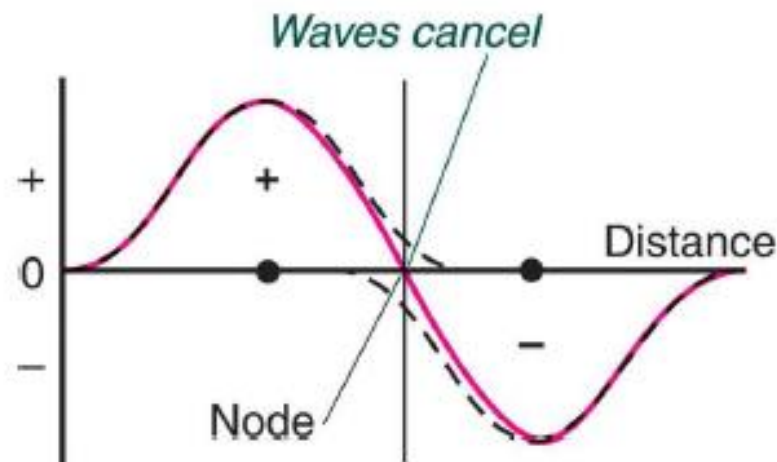
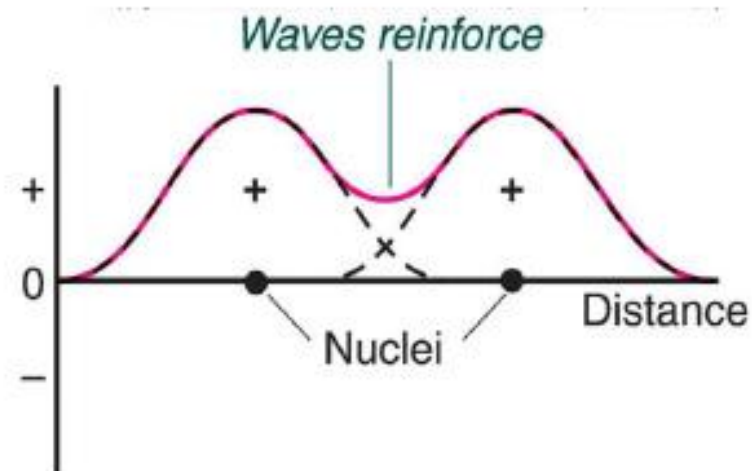




Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



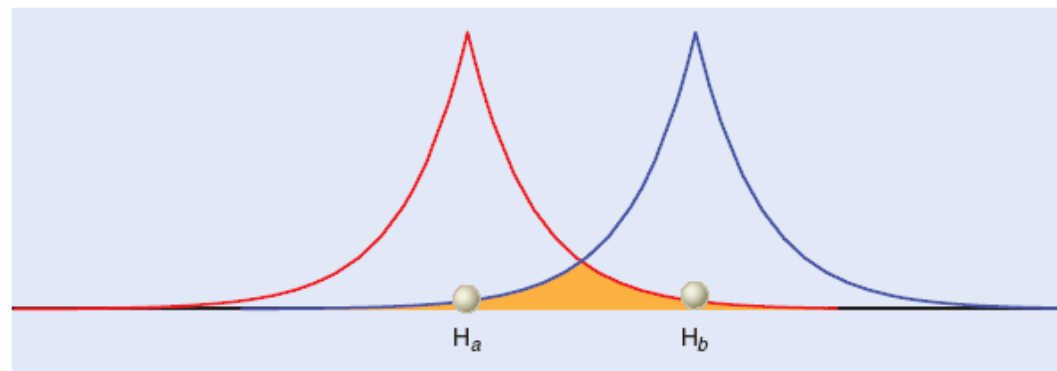
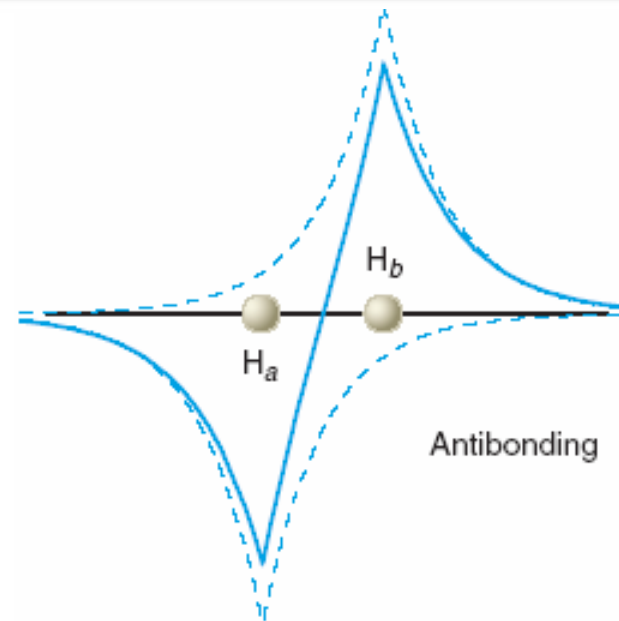
- Αν θεωρήσουμε τα ατομικά τροχιακά σαν μαθηματικές συναρτήσεις που αναπαριστούν την e^- πυκνότητα, τότε για τον σχηματισμό μοριακών τροχιακών πρέπει είτε να τα
 - προσθέσουμε
είτε να τα
 - αφαιρέσουμε





Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

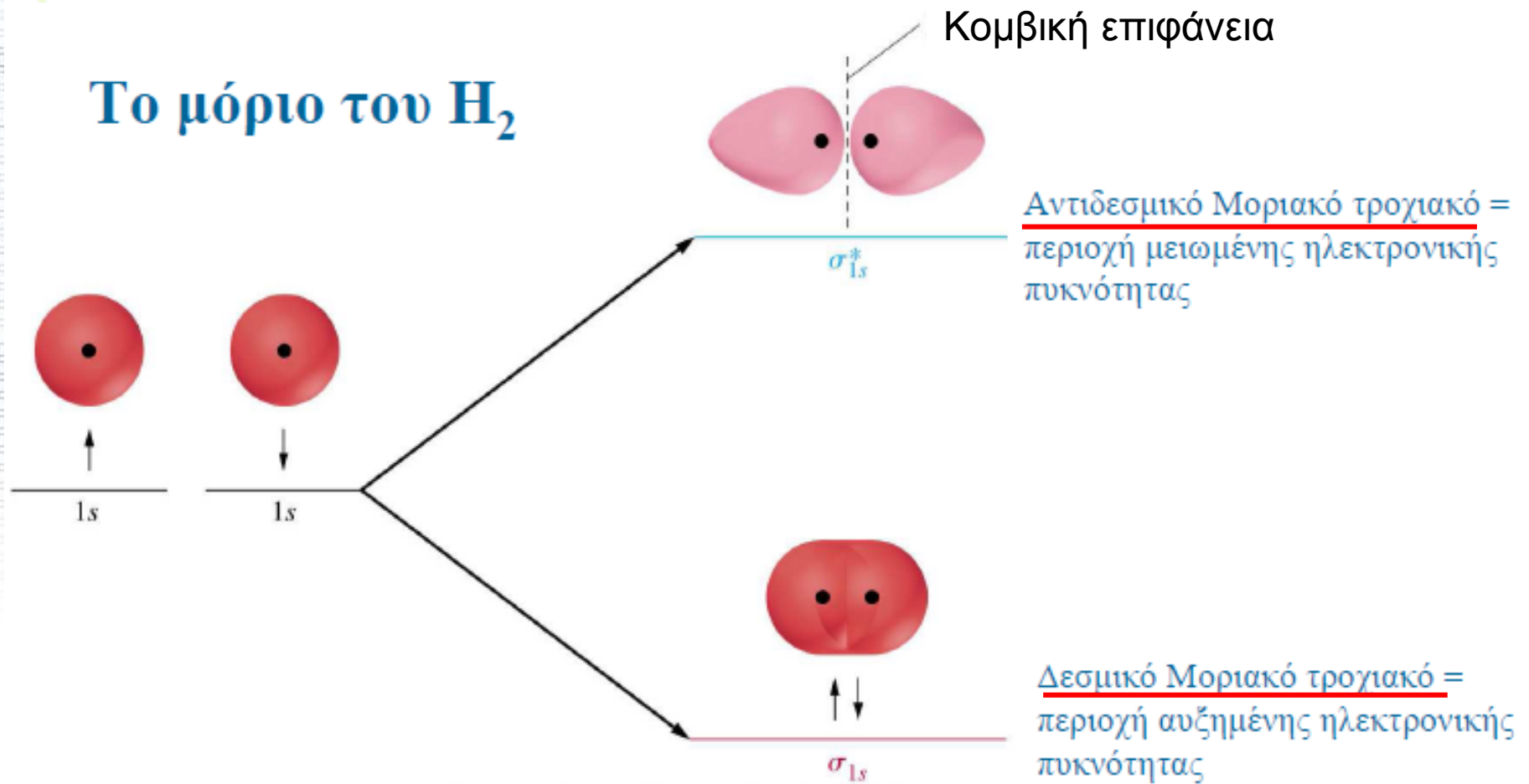
- Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ενός **δεσμικού** και ενός **μη δεσμικού (αντιδεσμικού)** ζεύγους ηλεκτρονίων;
 - Το **δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων** μοιράζεται μεταξύ δύο ατόμων
 - Το **μη δεσμικό (αντιδεσμικό) ζεύγος ηλεκτρονίων** δεν συμμετέχει σε χημικό δεσμό





Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Το μόριο του H_2





Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Τάξη Δεσμού (*Bond Order*)



- Πόσο **δεσμικός** και πόσο **αντιδεσμικός** χαρακτήρας υφίσταται κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ των δυο ατόμων
- **Η Τάξη Δεσμού (*Bond Order*)** αναφέρεται στον αριθμό των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των δυο ατόμων

$$\text{Τάξη Δεσμού} = 1/2(n_b - n_{ab})$$

– όπου

n_b = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

n_{ab} = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

- Θετική ακέραια τιμή τάξης δεσμού μας δίνει τον αριθμό των δεσμών μεταξύ των δυο ατόμων
- Τάξη Δεσμού=0 σημαίνει ότι το μόριο είναι πολύ ασταθές



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Τάξη Δεσμού (Bond Order)



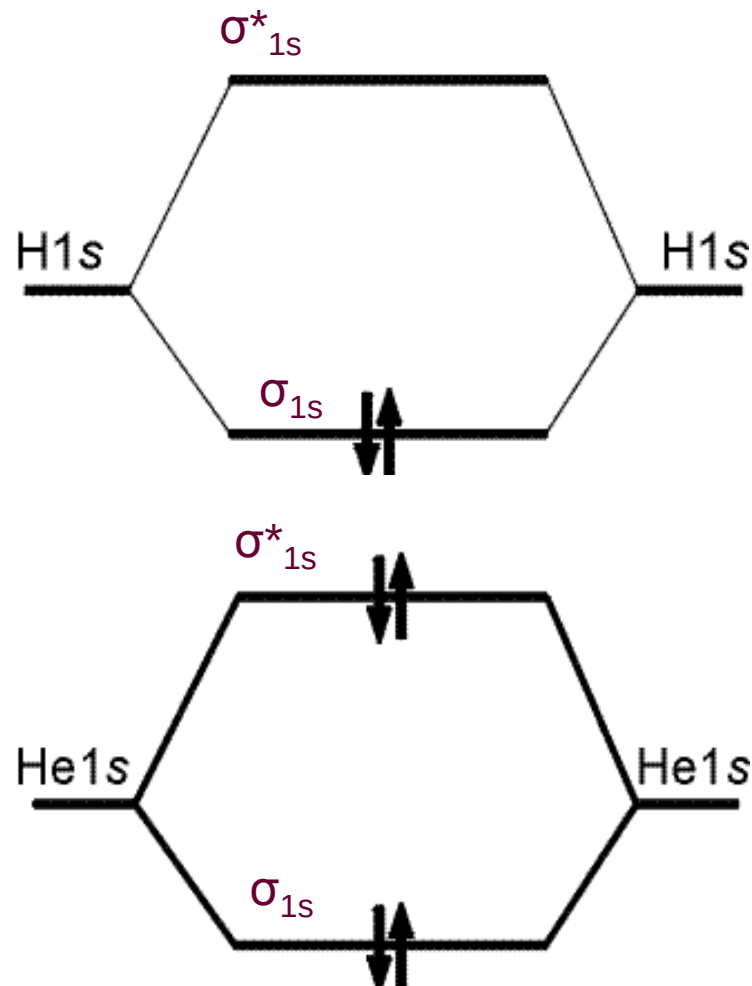
- Ας πάρουμε π.χ.

– το H_2

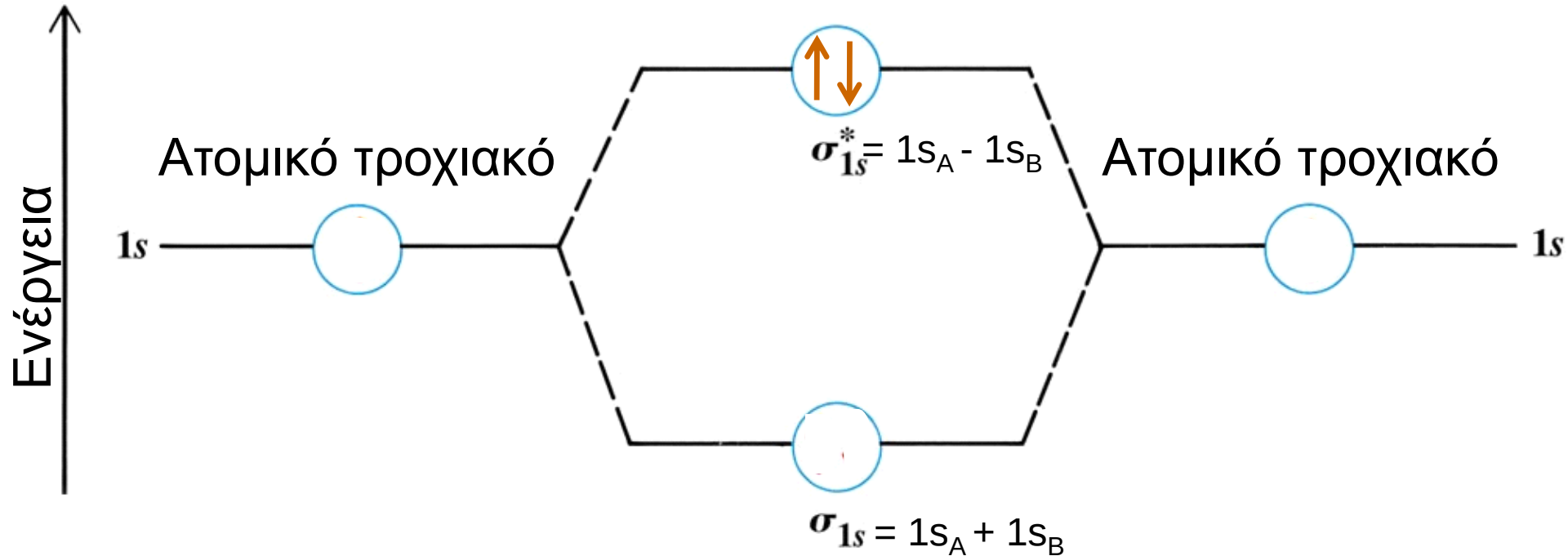
Τάξη Δεσμού = $(2-0)/2 = 1$

– το He

Τάξη Δεσμού = $(2-2)/2 = 0$



Μοριακά τροχιακά



H_2^+ Τάξη Δεσμού = $(1)/2 = \frac{1}{2}$

H_2 Τάξη Δεσμού = $(2-0)/2 = 1$

He_2^+ Τάξη Δεσμού = $(2-1) = \frac{1}{2}$

He_2 Τάξη Δεσμού = $(2-2)/2 = 0$



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Τάξη Δεσμού (Bond Order)



	Ηλεκτρ. διαμόρφωση	Τάξη δεσμού	Ενθαλπία δεσμού	Μήκος δεσμού
H_2^+	$(\sigma_{1s})^1$	$\frac{1}{2}$	255	1.06
H_2	$(\sigma_{1s})^2$	1	431	0.74
He_2^+	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$	$\frac{1}{2}$	251	1.08
He_2	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$	0		





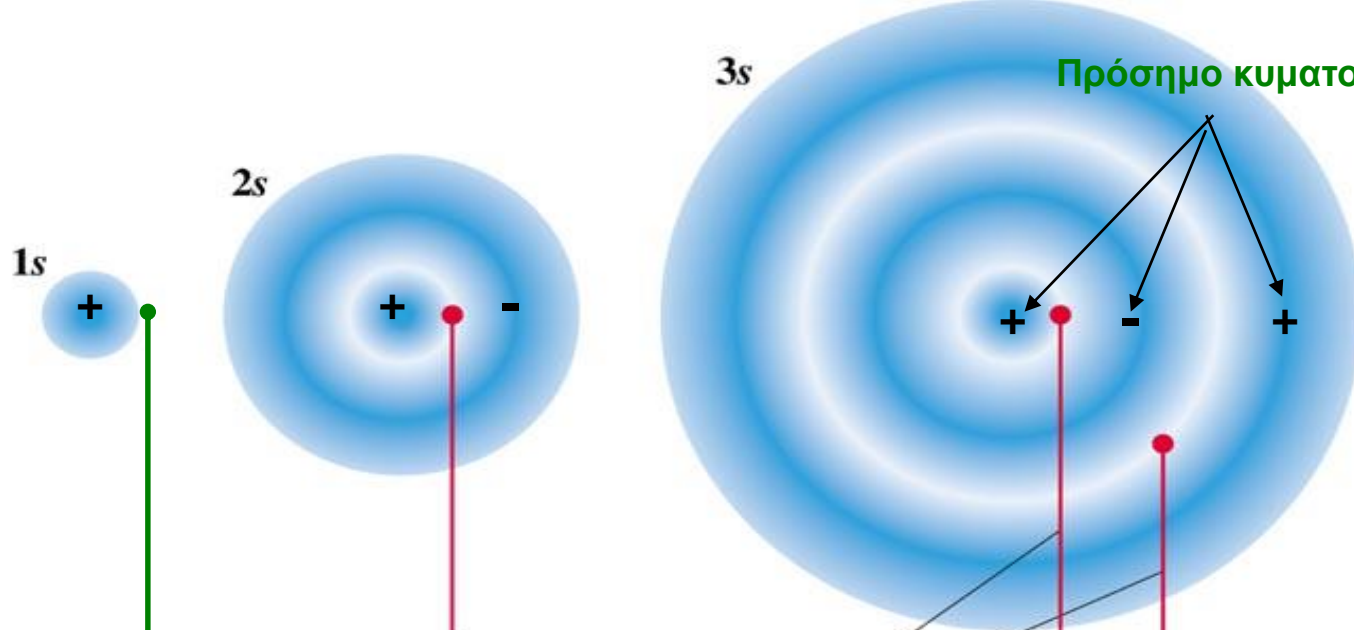
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Σύνοψη:

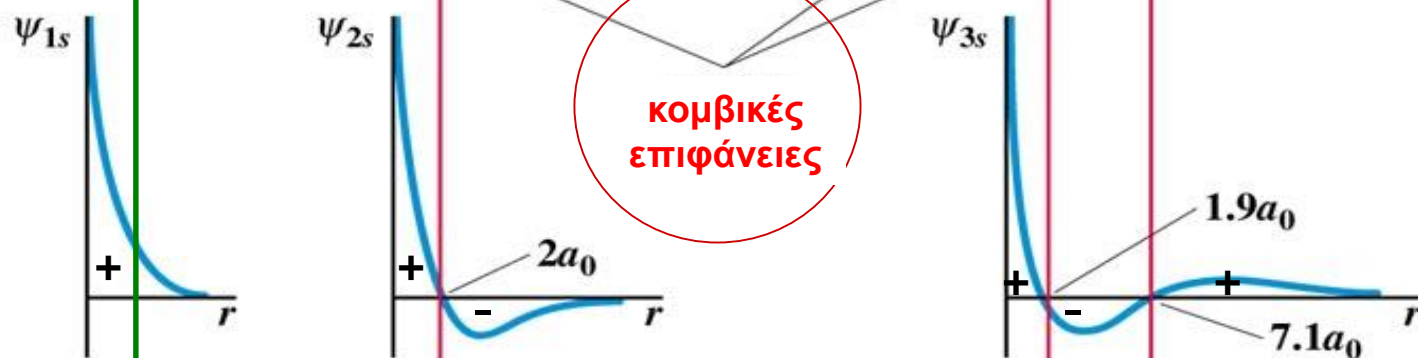
- Η Θεωρία Μοριακών Τροχιακών είναι ένας άλλος τρόπος περιγραφής του χημικού δεσμού
- Το μοριακό τροχιακό ορίζεται σαν γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
- Τα διαγράμματα μοριακών τροχιακών δείχνουν το πως παρόμοια ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά
- Ηλεκτρόνια σε δεσμικά μοριακά τροχιακά αυξάνουν τη σταθερότητα του μορίου
- Ηλεκτρόνια σε αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ελαττώνουν τη σταθερότητα του μορίου
- Η Τάξη Δεσμού (Bond Order) μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την σταθερότητα ενός μορίου

Πρόσημο κυματοσυνάρτησης Ψ

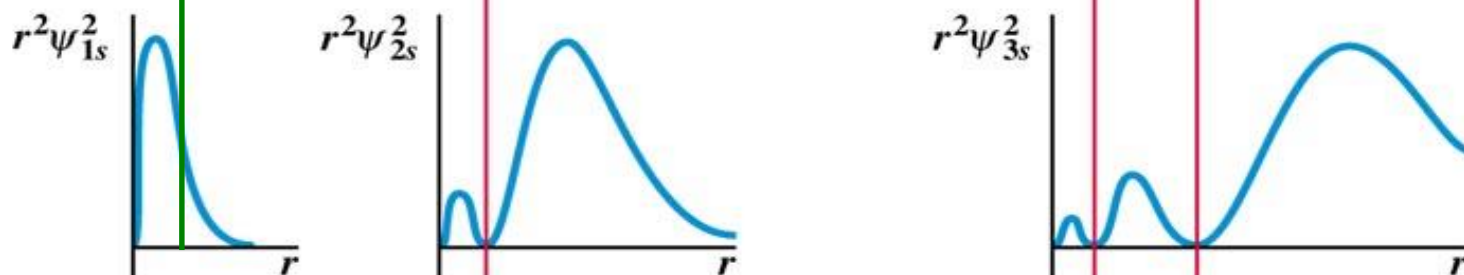
(a)



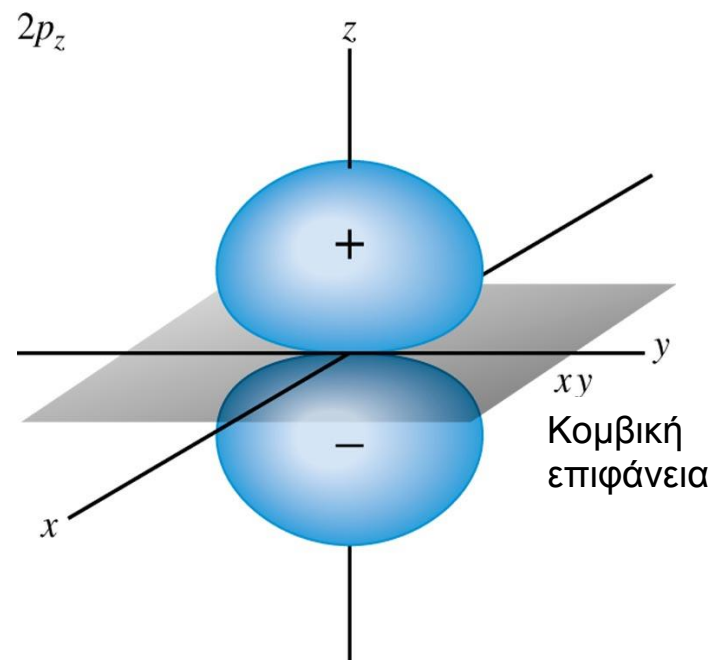
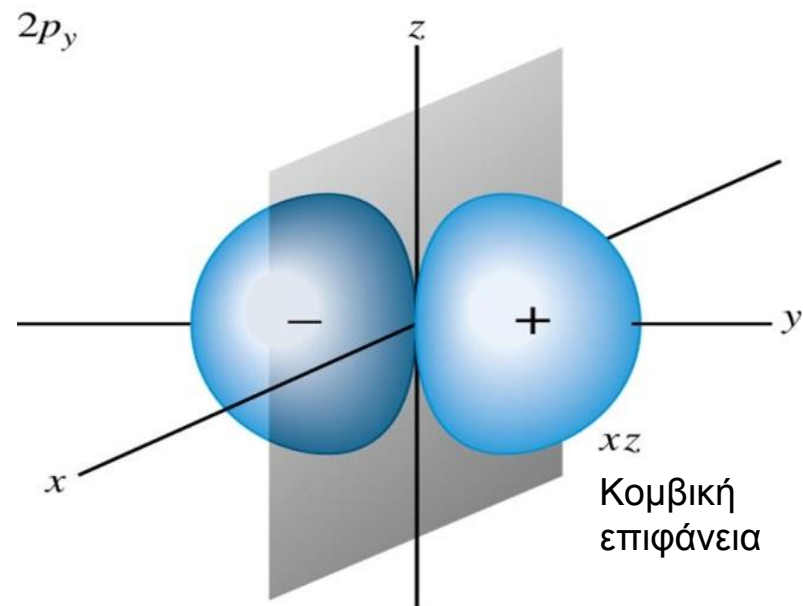
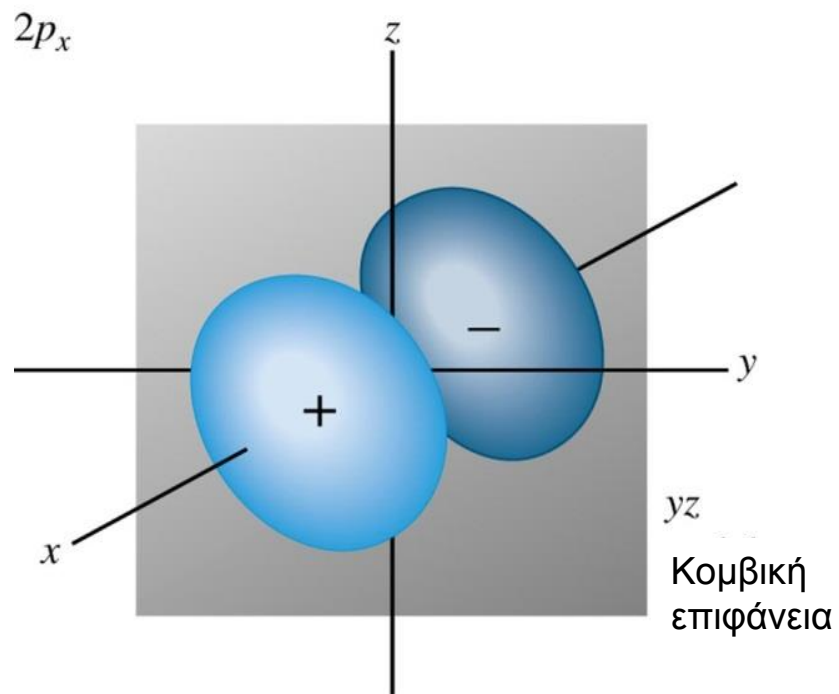
(b)



(c)



Συνάρτηση ακτινικής πιθανότητας ($4\pi r^2 \Psi^2$) = πιθανότητα να βρεθεί το e^- σε απόσταση r από τον πυρήνα

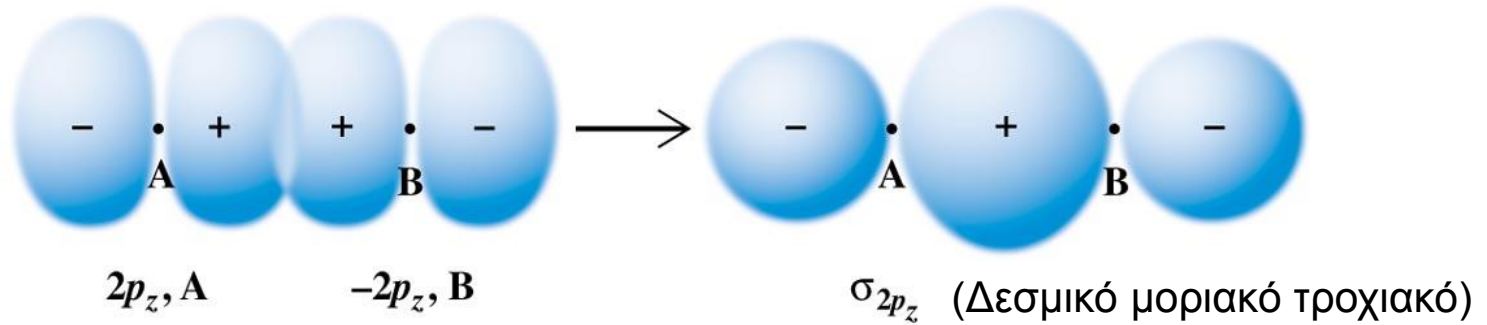


$$\ell = 1$$

$$m_\ell = 1, 0, -1$$

3 τροχιακά σε 3 διαφορετικές κατευθύνσεις

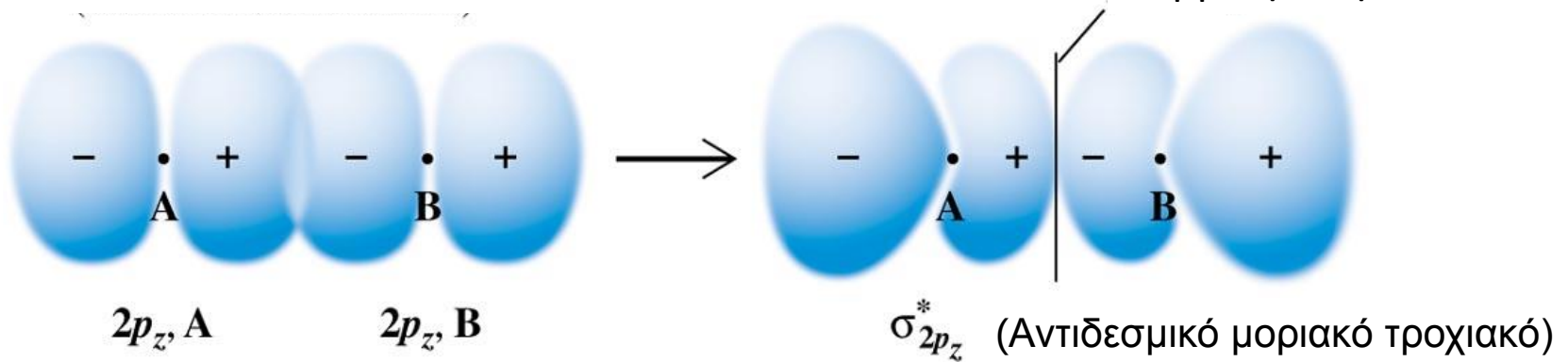
Δημιουργική συμβολή



Ατομικά τροχιακά

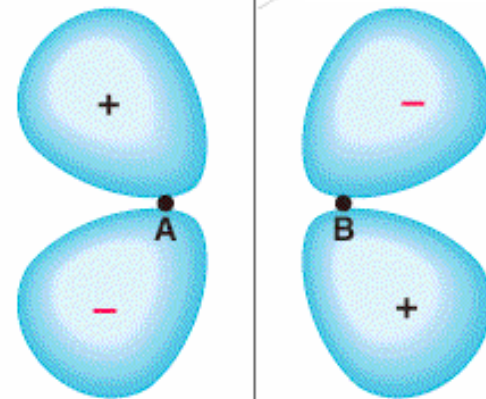
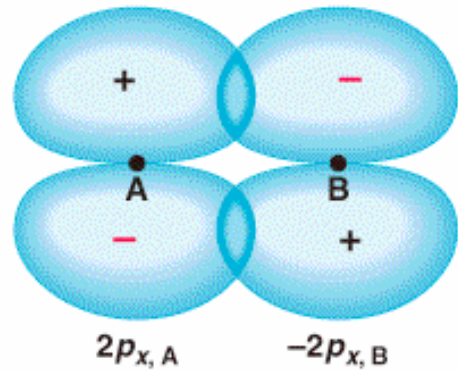
Μοριακά τροχιακά

Καταστρεπτική συμβολή

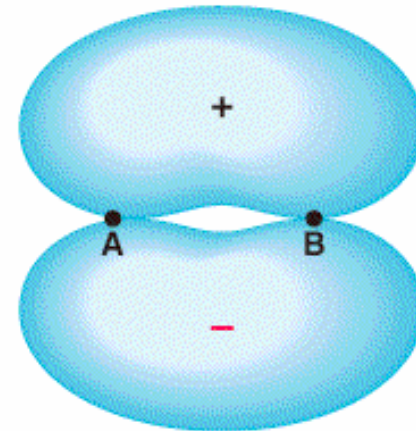
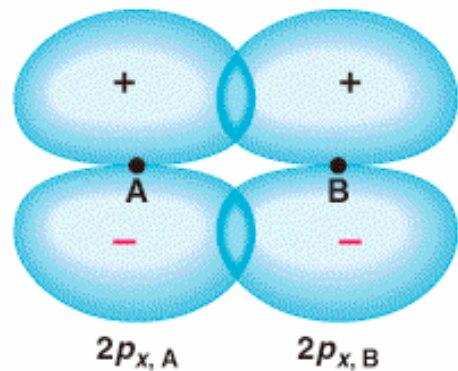




Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



(b) $\pi_{2p_x}^*$ (Αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό)



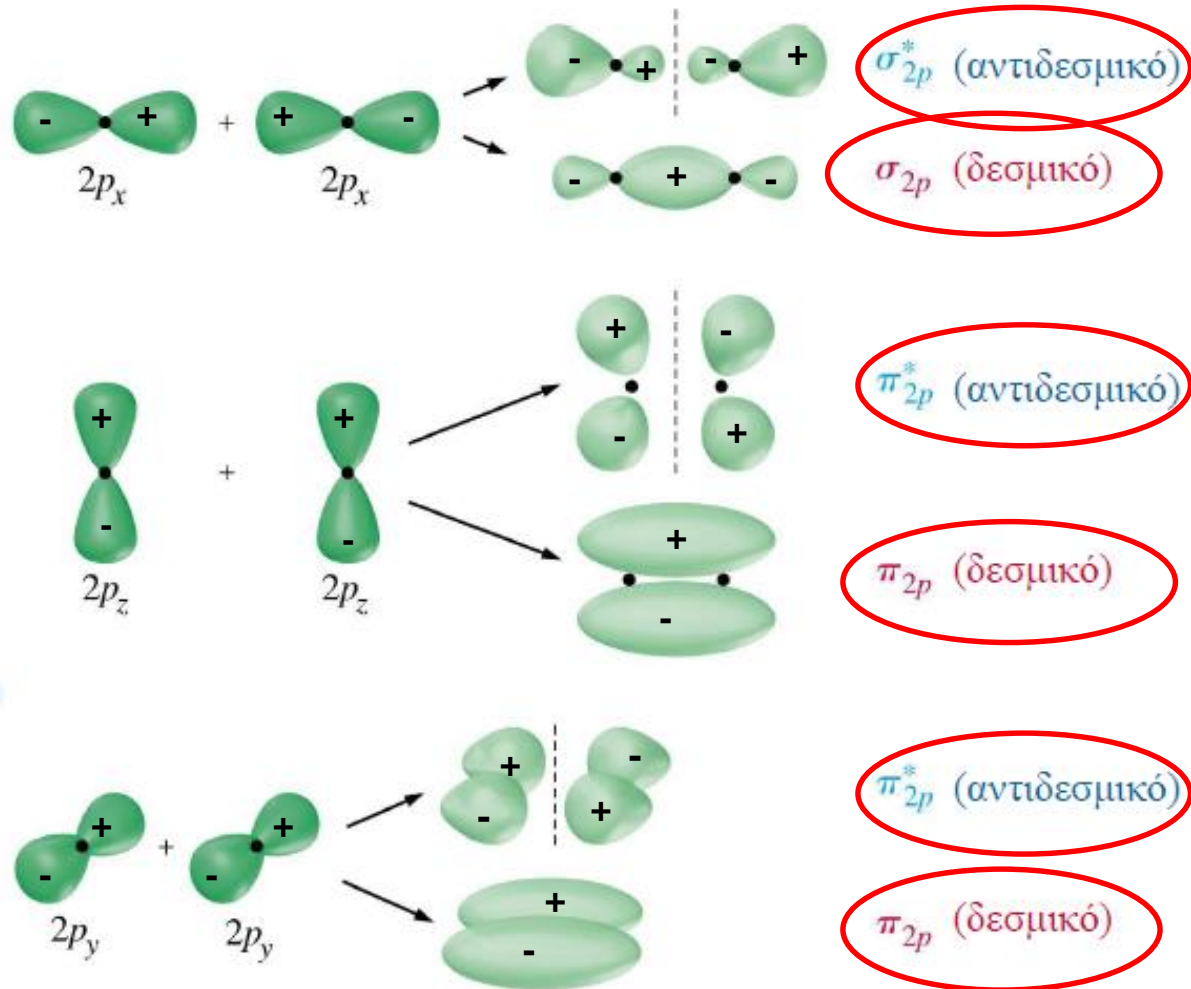
(a) π_{2p_x} (Δεσμικό μοριακό τροχιακό)

Ατομικά τροχιακά

Μοριακά τροχιακά



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

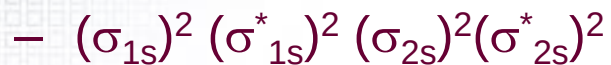




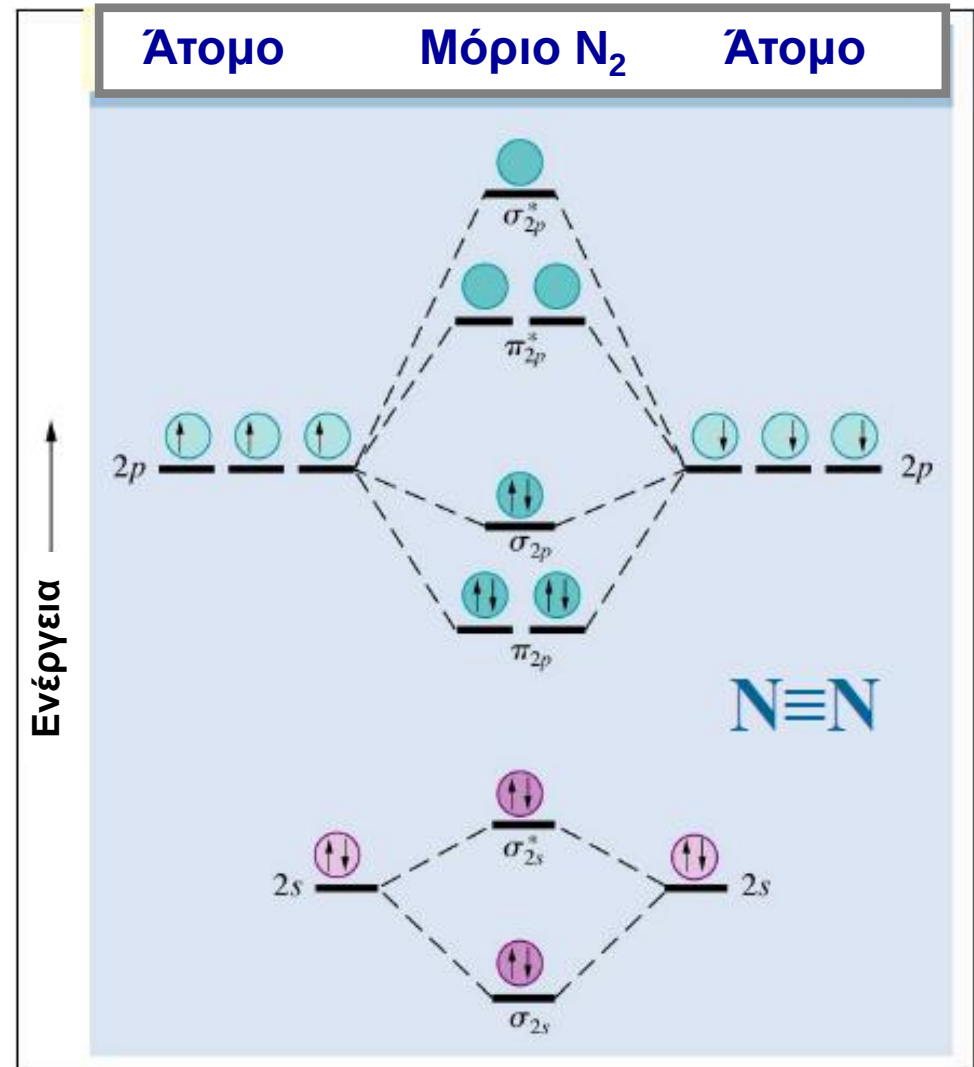
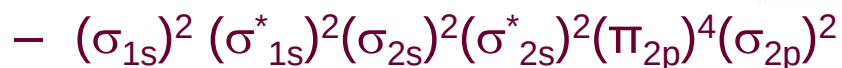
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Υπάρχει το Be_2 ;

- Για το Be_2

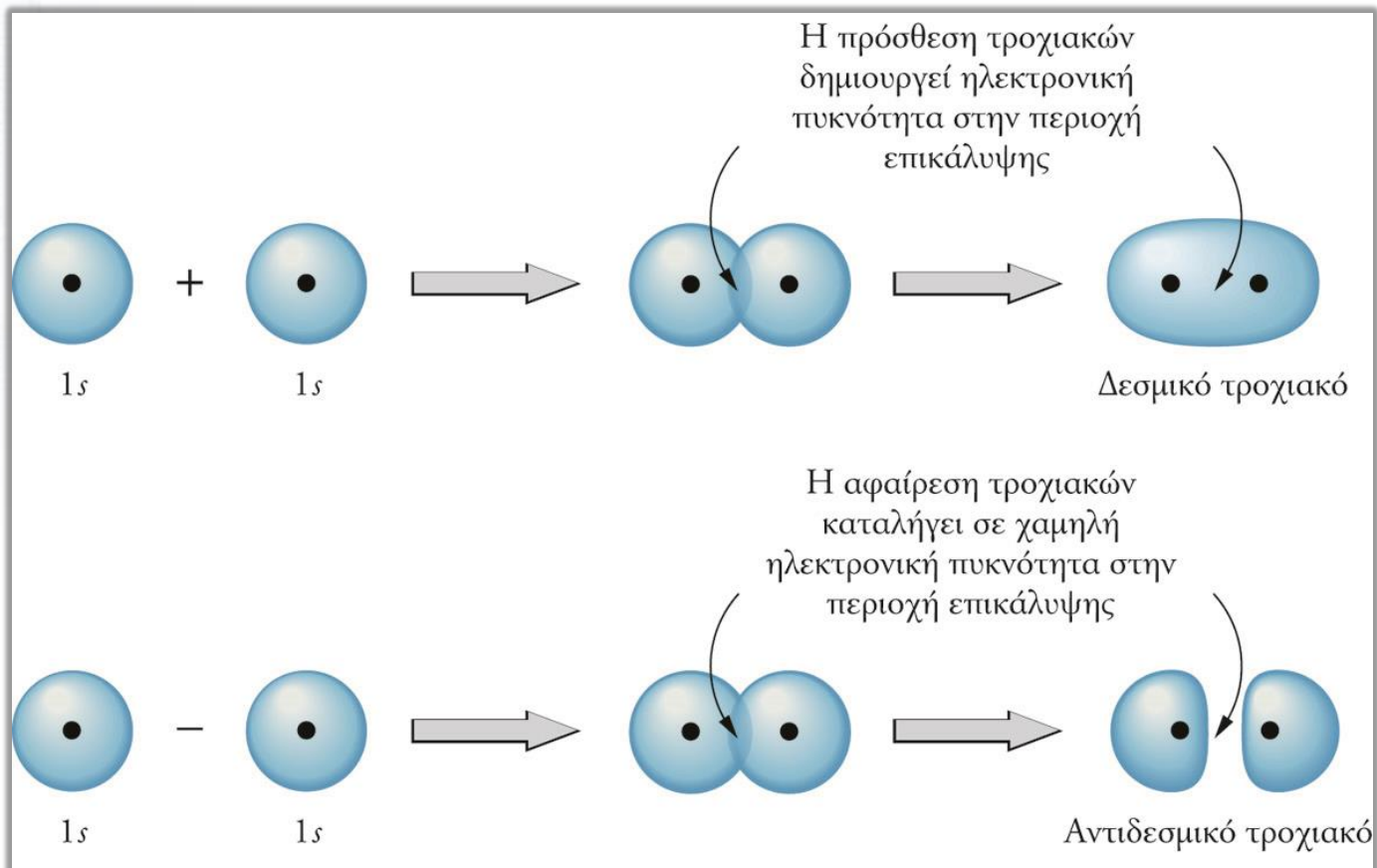
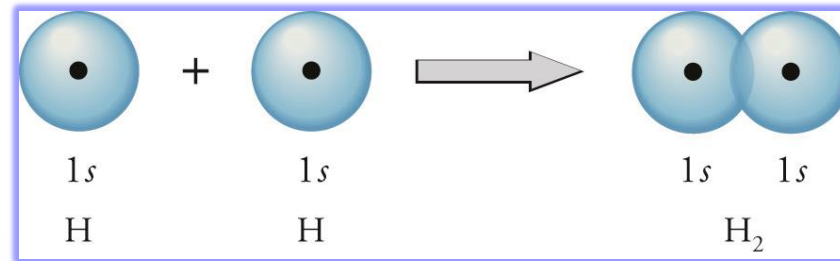


- Για το N_2



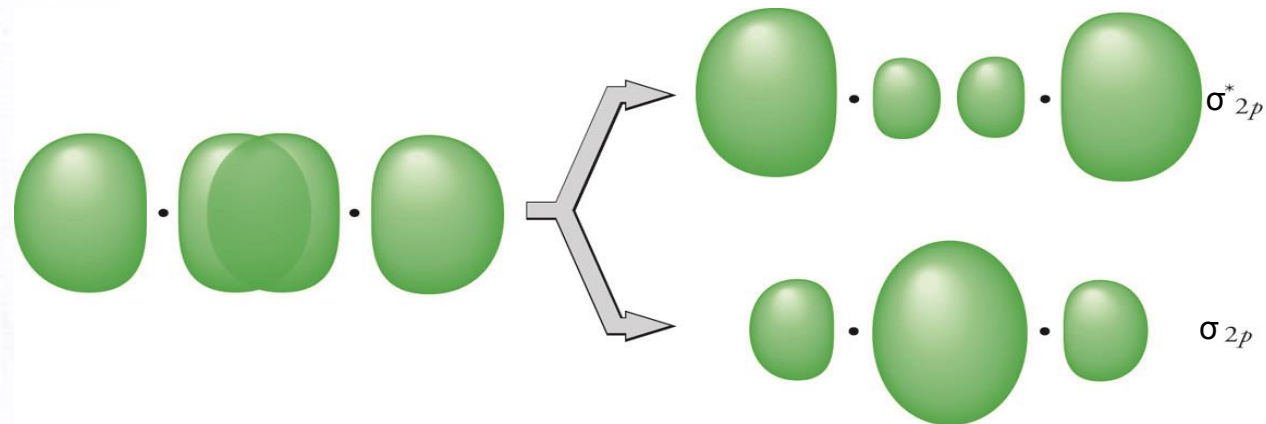


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

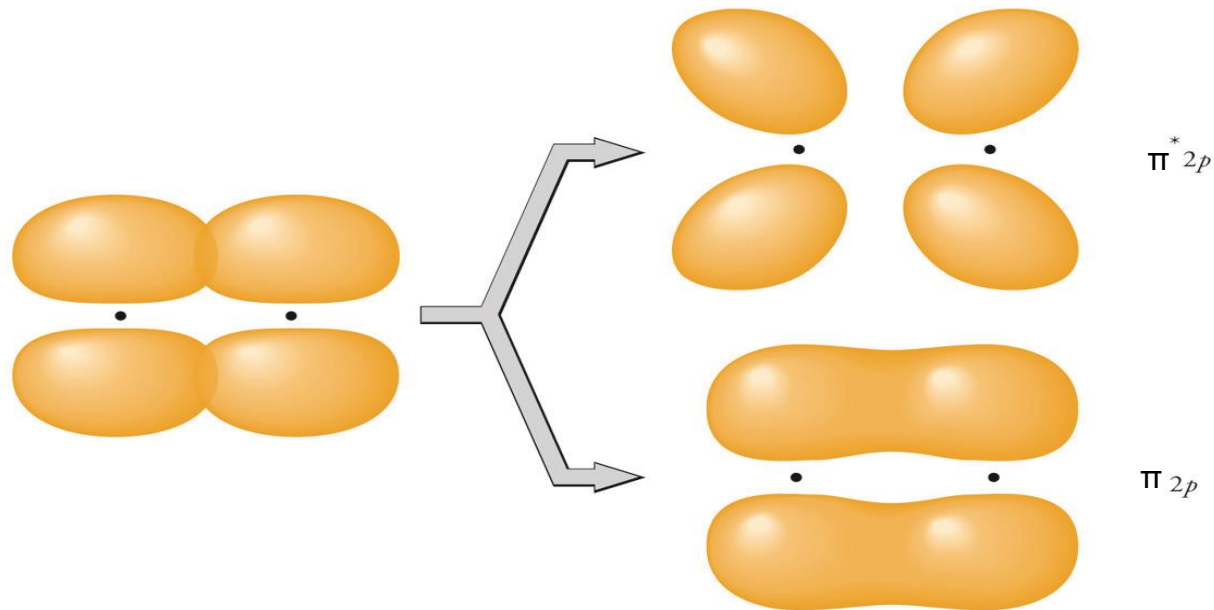




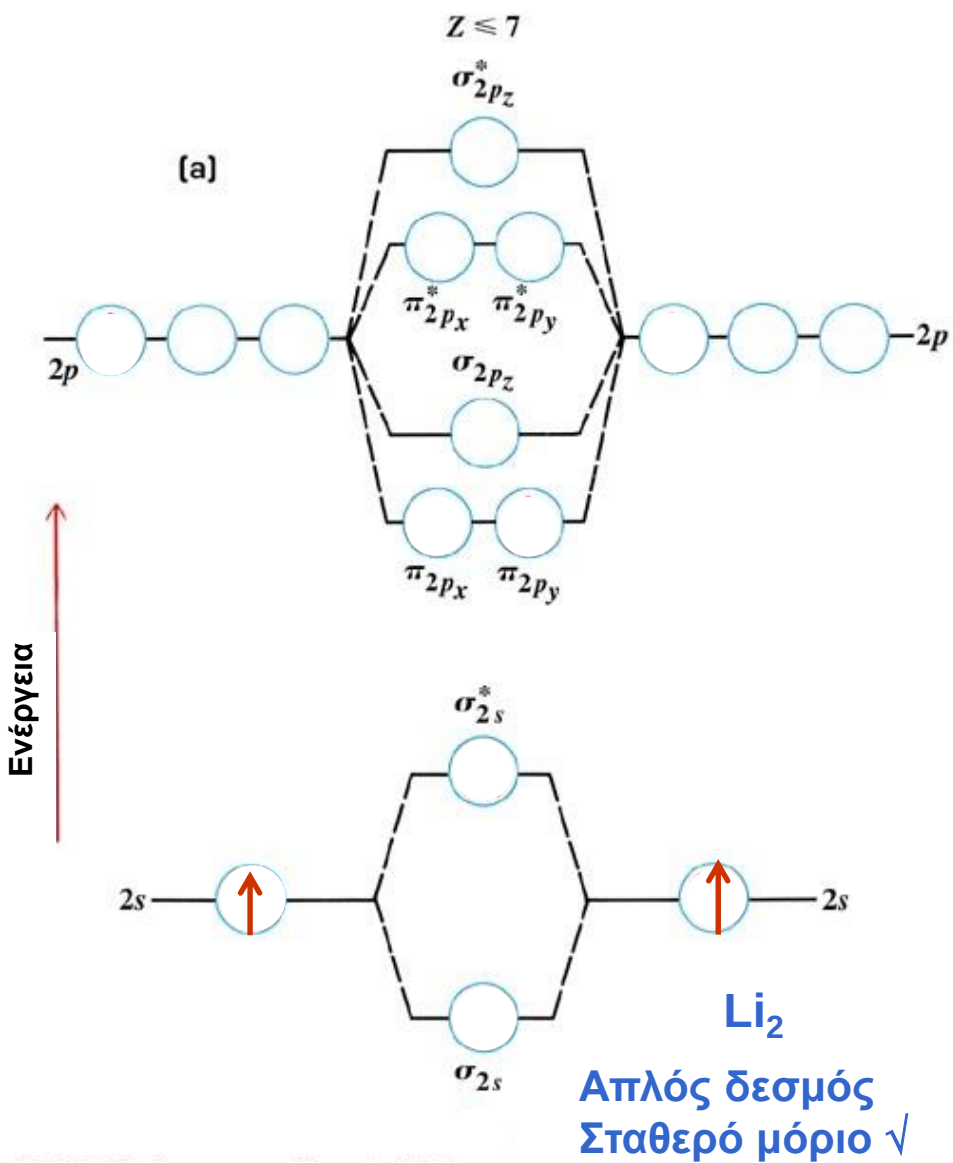
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



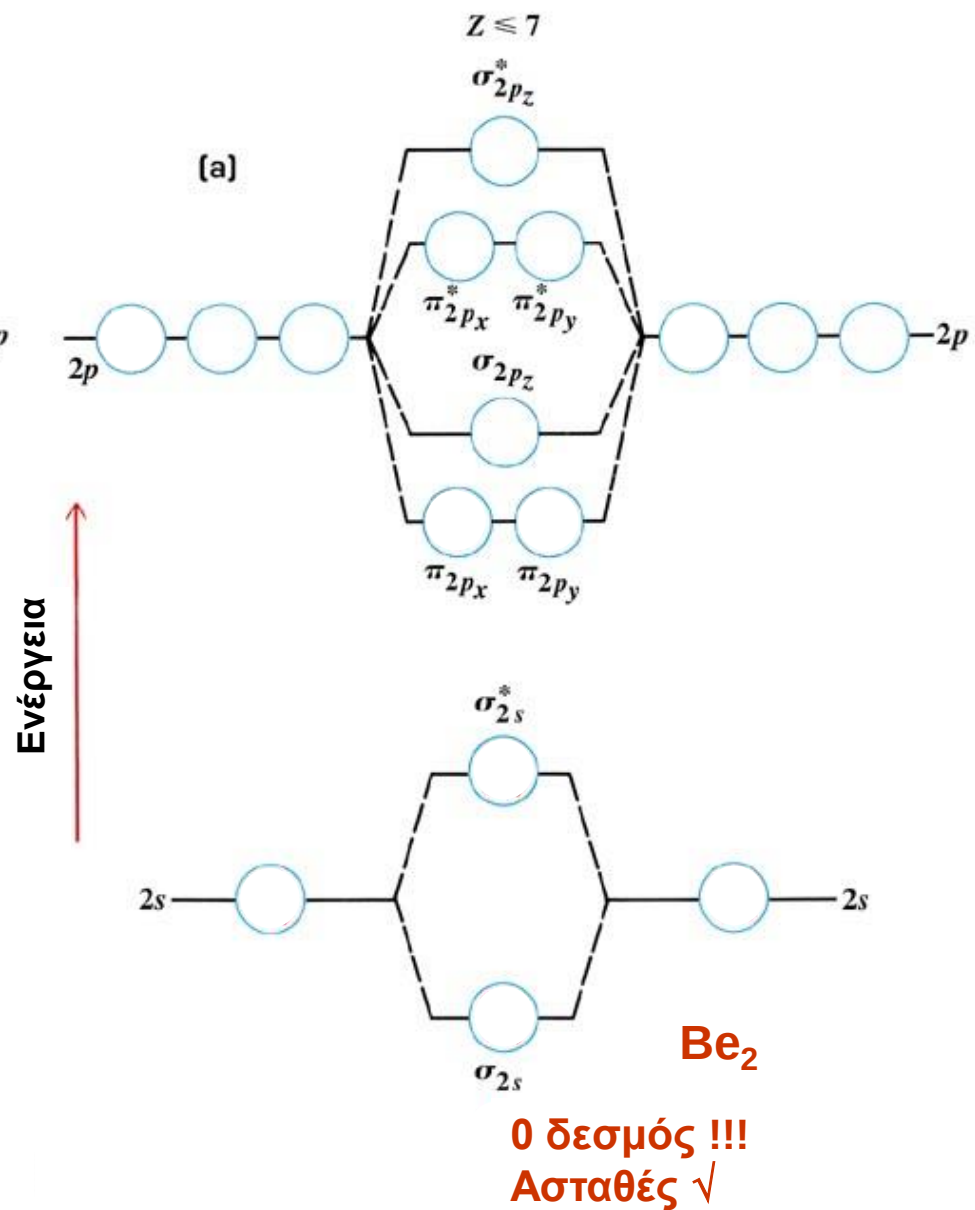
σ -δεσμός



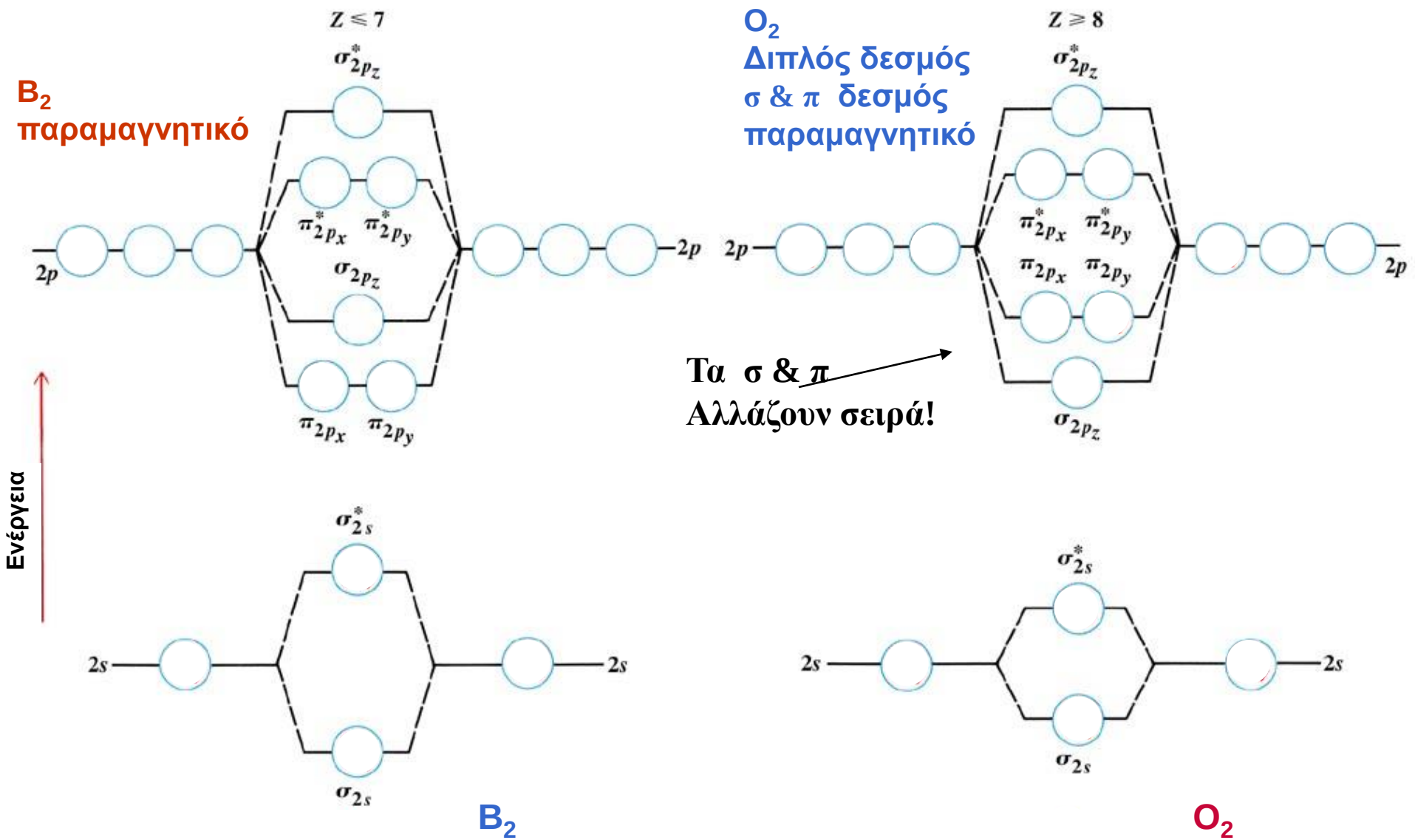
π -δεσμός



Συνολικός αριθμός e^- σθένους: $1+1=2$



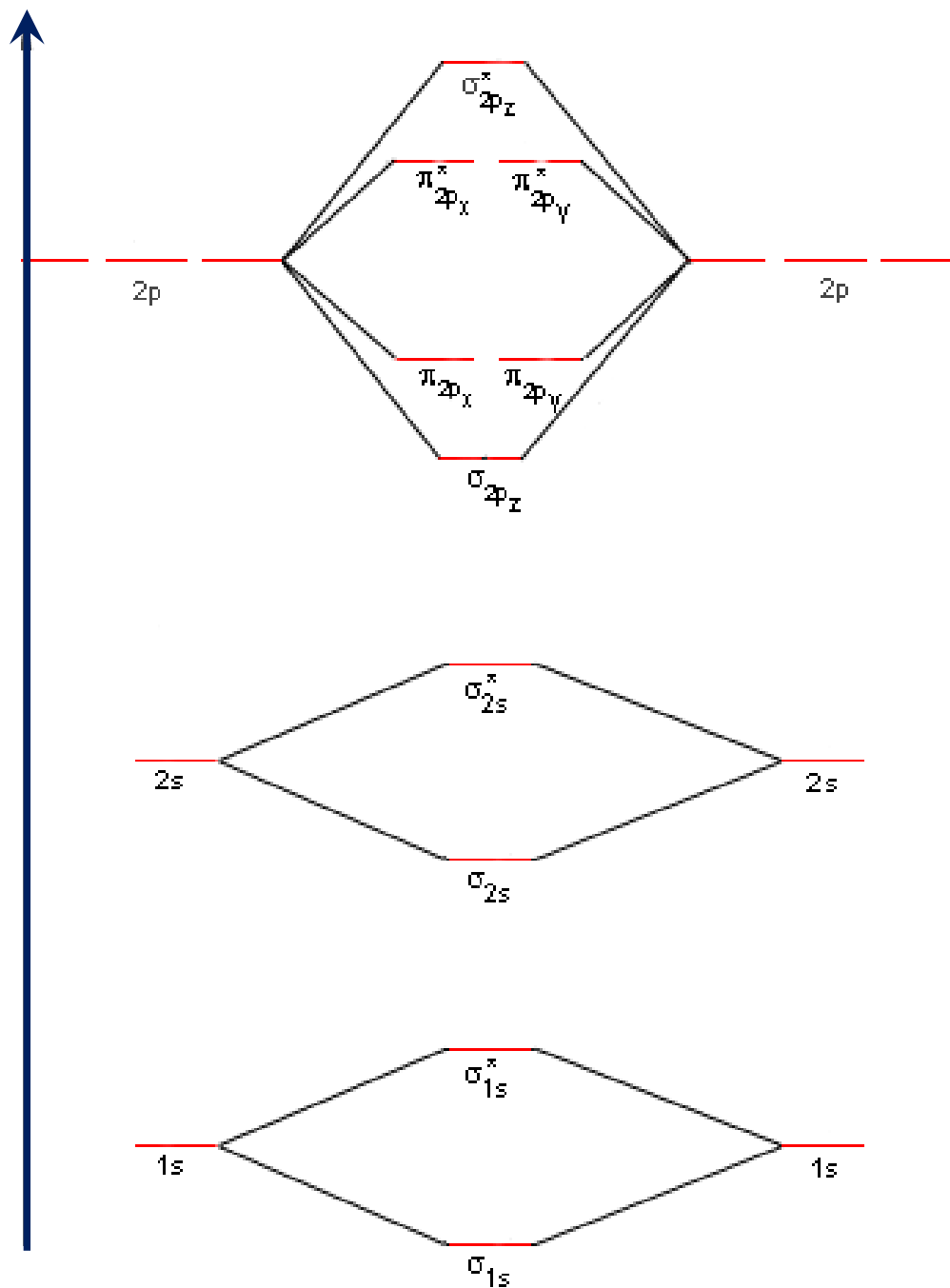
Αριθμός e^- σθένους: $2+2=4$



Συνολικός αριθμός e⁻ σθένους: 3+3=6

Συνολικός αριθμός e⁻ σθένους : 6+6=12

Ενέργεια

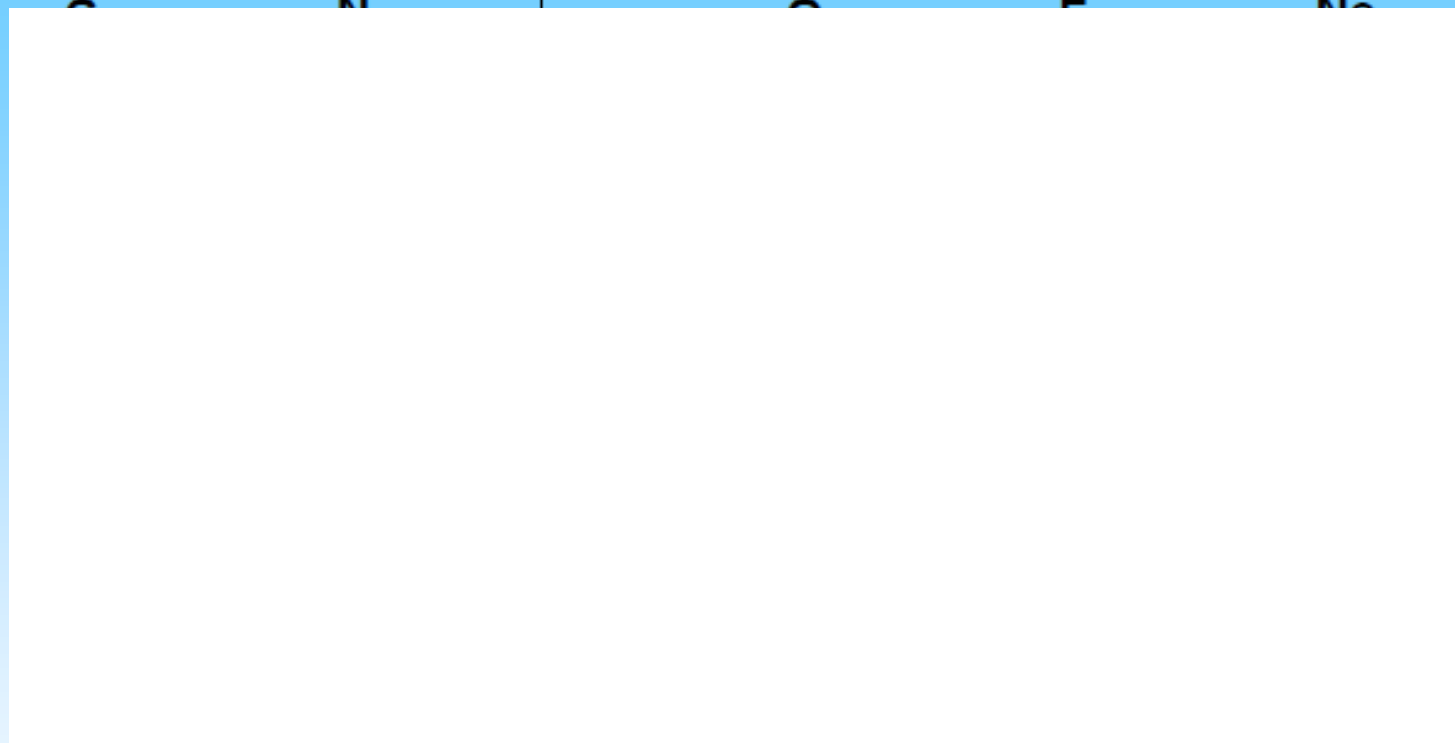
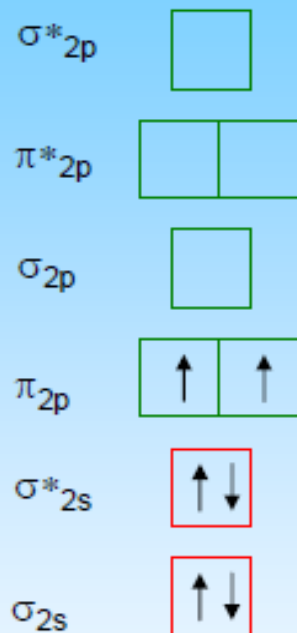


Μικρή 2s – 2p
αλληλεπίδραση
(O_2 , $F_2, \dots$)

Μεγάλη 2s – 2p αλληλεπίδραση

Μικρή 2s – 2p αλληλεπίδραση

B₂

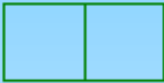
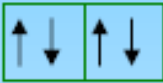
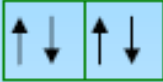
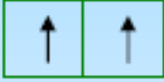
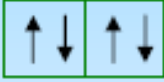


Τάξη δεσμού	1	2	3	2	1	0
Ενθαλπία δεσμού (kJ/mol)	290	620	941	495	155	----
Μήκος δεσμού (angstrom)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	----
Μαγνητική συμπεριφορά	Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	Διαμαγνητικό	Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	---

Καθώς αυξάνεται η τάξη δεσμού η ενέργεια δεσμού αυξάνεται ενώ το μήκος δεσμού μειώνεται

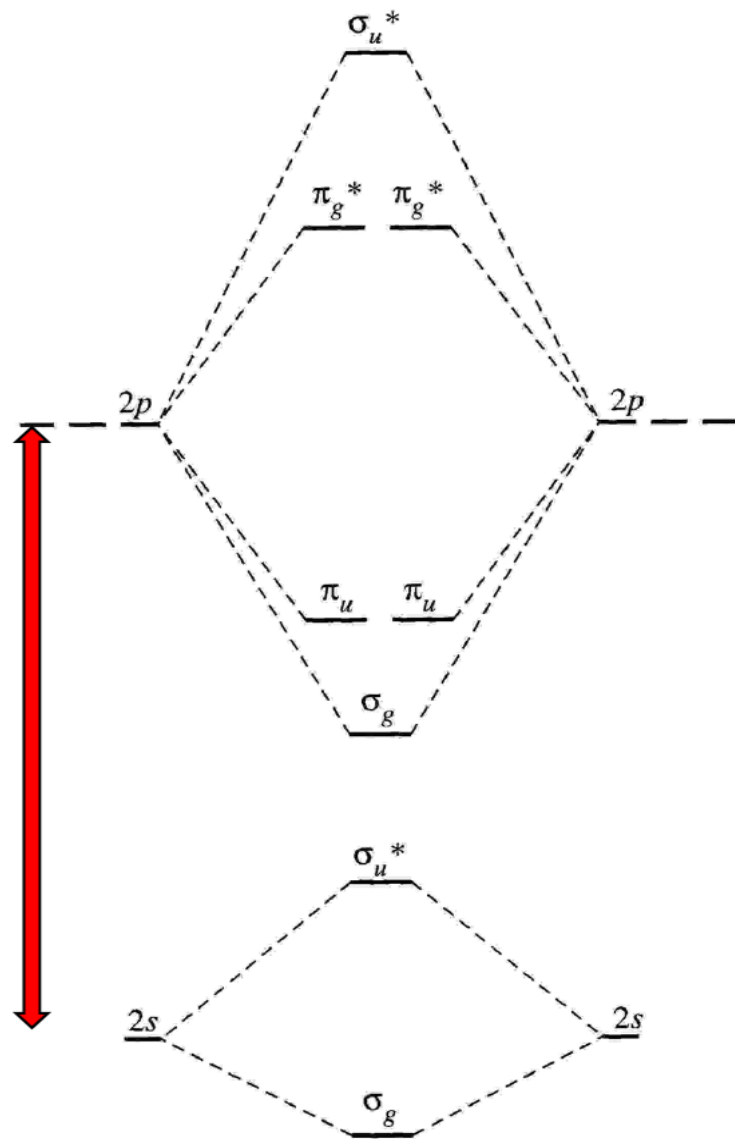
Μεγάλη 2s – 2p αλληλεπίδραση

Μικρή 2s – 2p αλληλεπίδραση

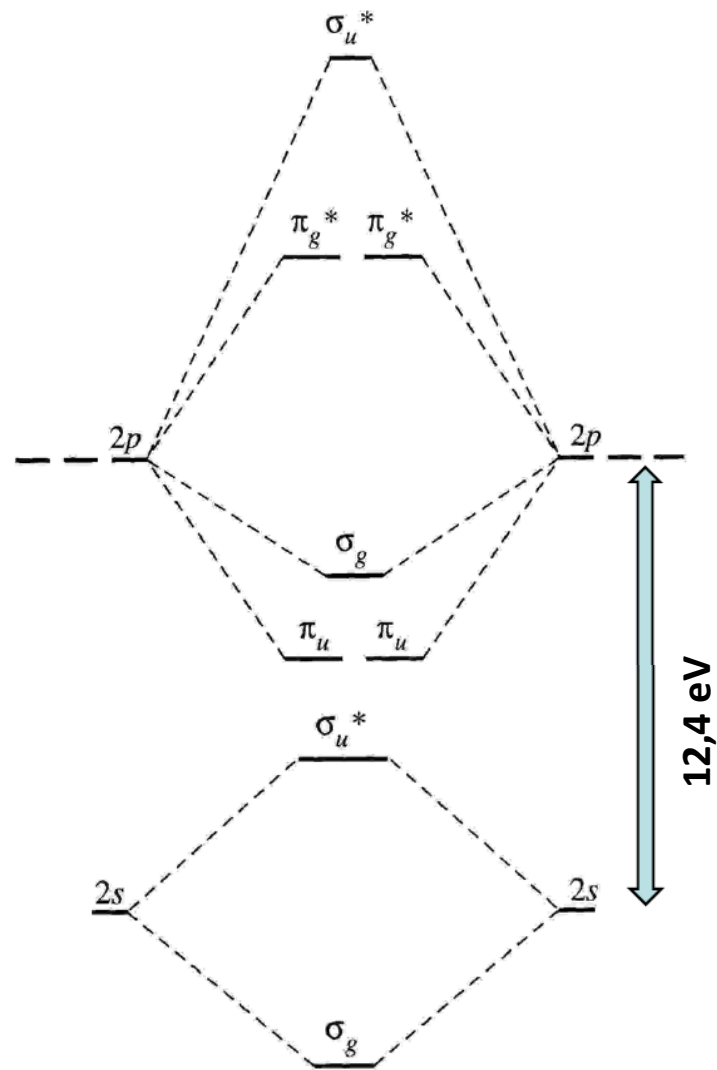
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ* _{2p}						
π* _{2p}						
σ _{2p}						
π _{2p}						
σ* _{2s}						
σ _{2s}						
Τάξη δεσμού	1	2	3	2	1	0
Ενθαλπία δεσμού (kJ/mol)	290	620	941	495	155	----
Μήκος δεσμού (angstrom)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	----
Μαγνητική συμπεριφορά	Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	Διαμαγνητικό	Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	—

Καθώς αυξάνεται η τάξη δεσμού η ενέργεια δεσμού αυξάνεται ενώ το μήκος δεσμού μειώνεται

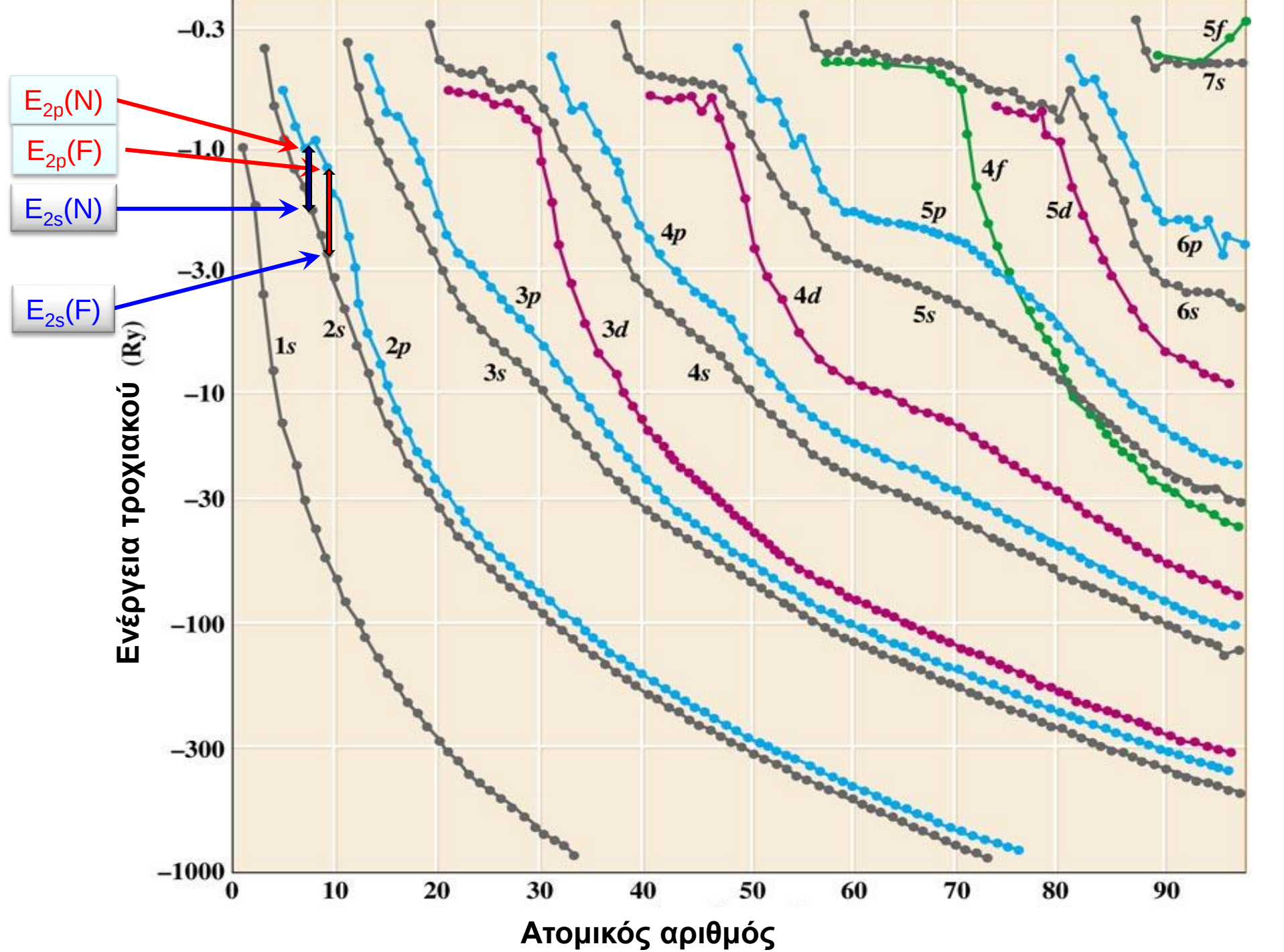
Ενέργεια



Μικρή 2s – 2p αλληλεπίδραση
(O_2 , π.χ. 21,6 eV στο F_2 ,...)



Μεγάλη 2s – 2p αλληλεπίδραση
(B_2 , C_2 , π.χ. 12,4 eV στο N_2)

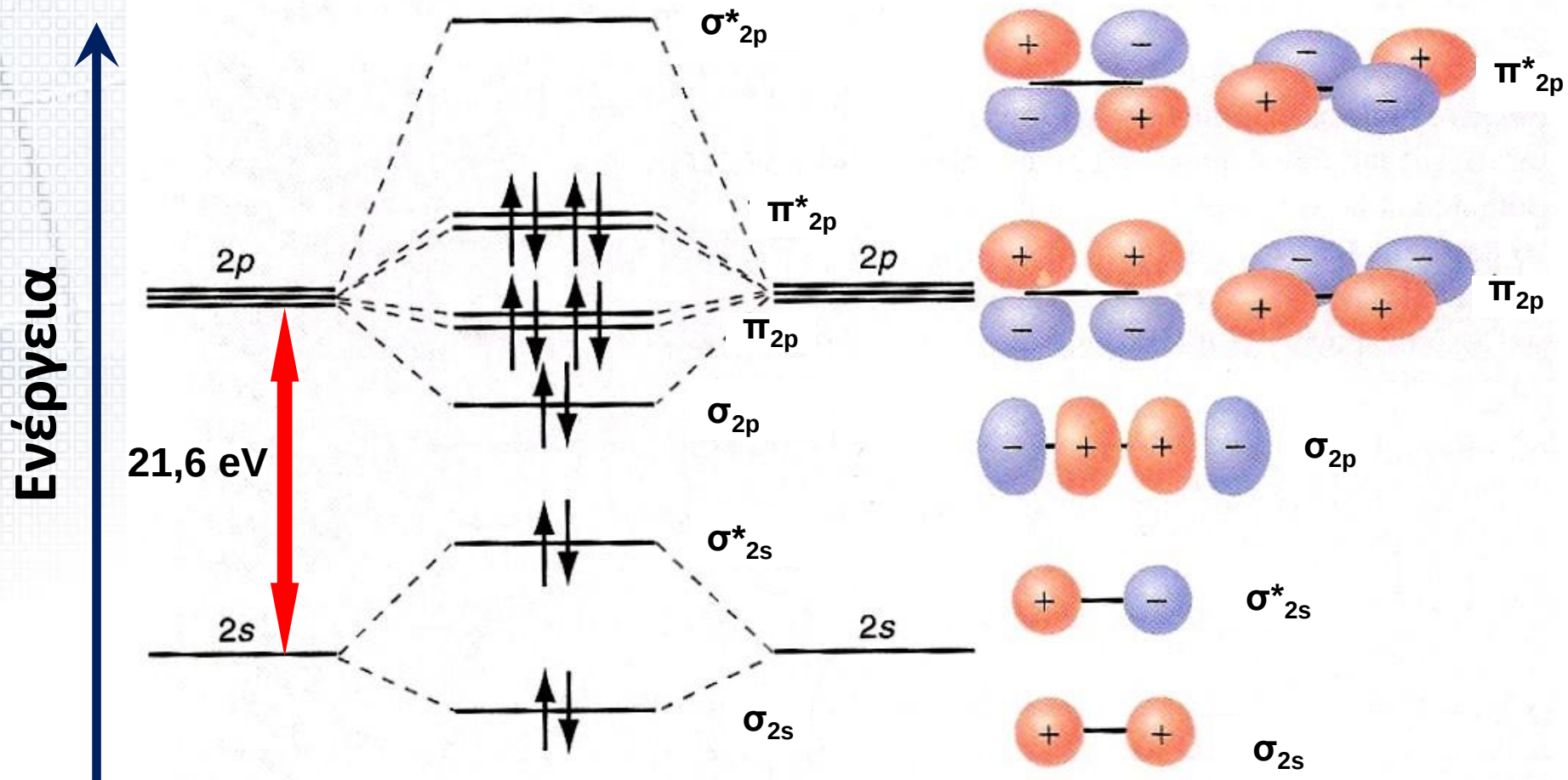




Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για τα ηλεκτρόνια σθένους του F_2

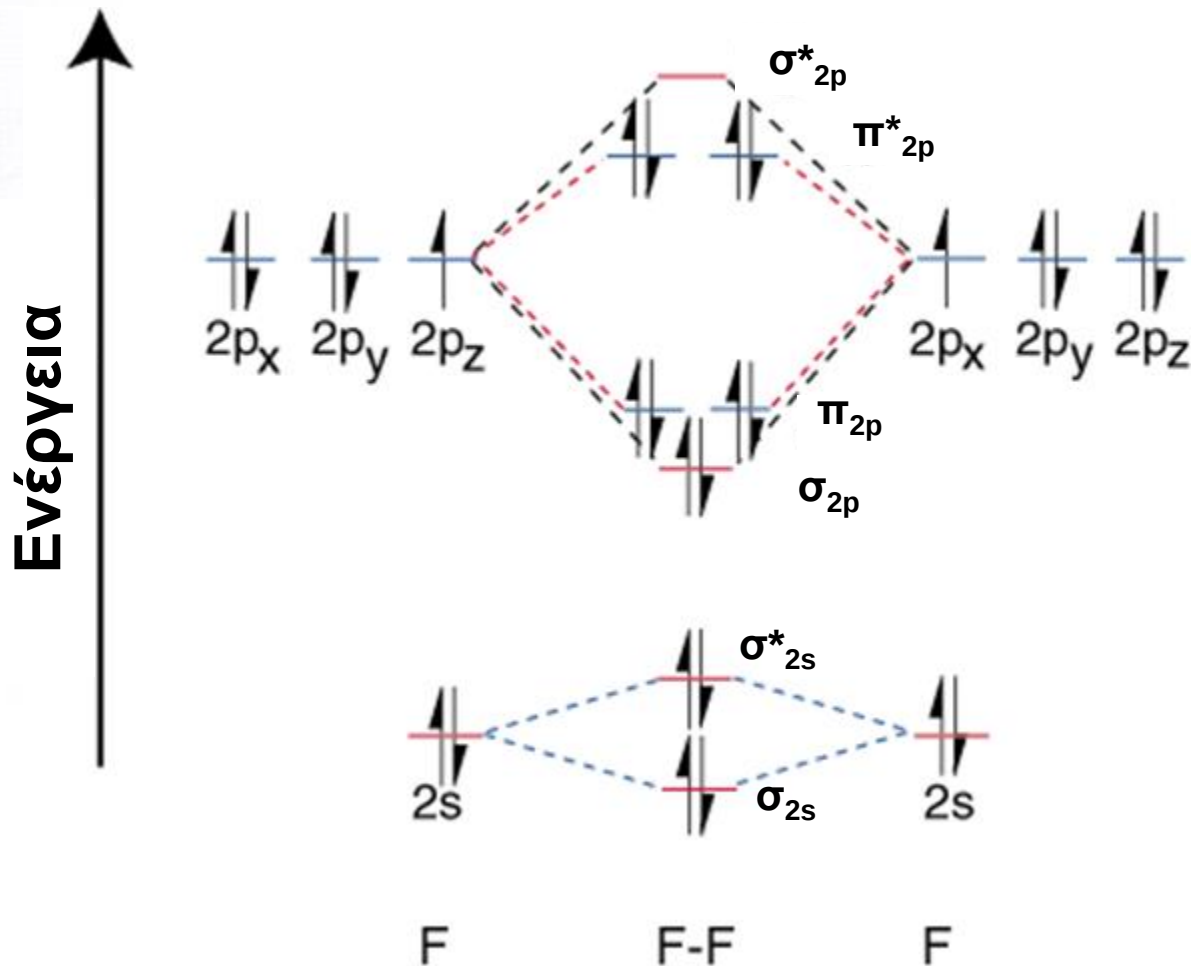


- s-p ανάμειξη αμελητέα διότι το $2s$ ατομικό τροχιακό βρίσκεται $21,6 \text{ eV}$ χαμηλότερα από τα $2p$

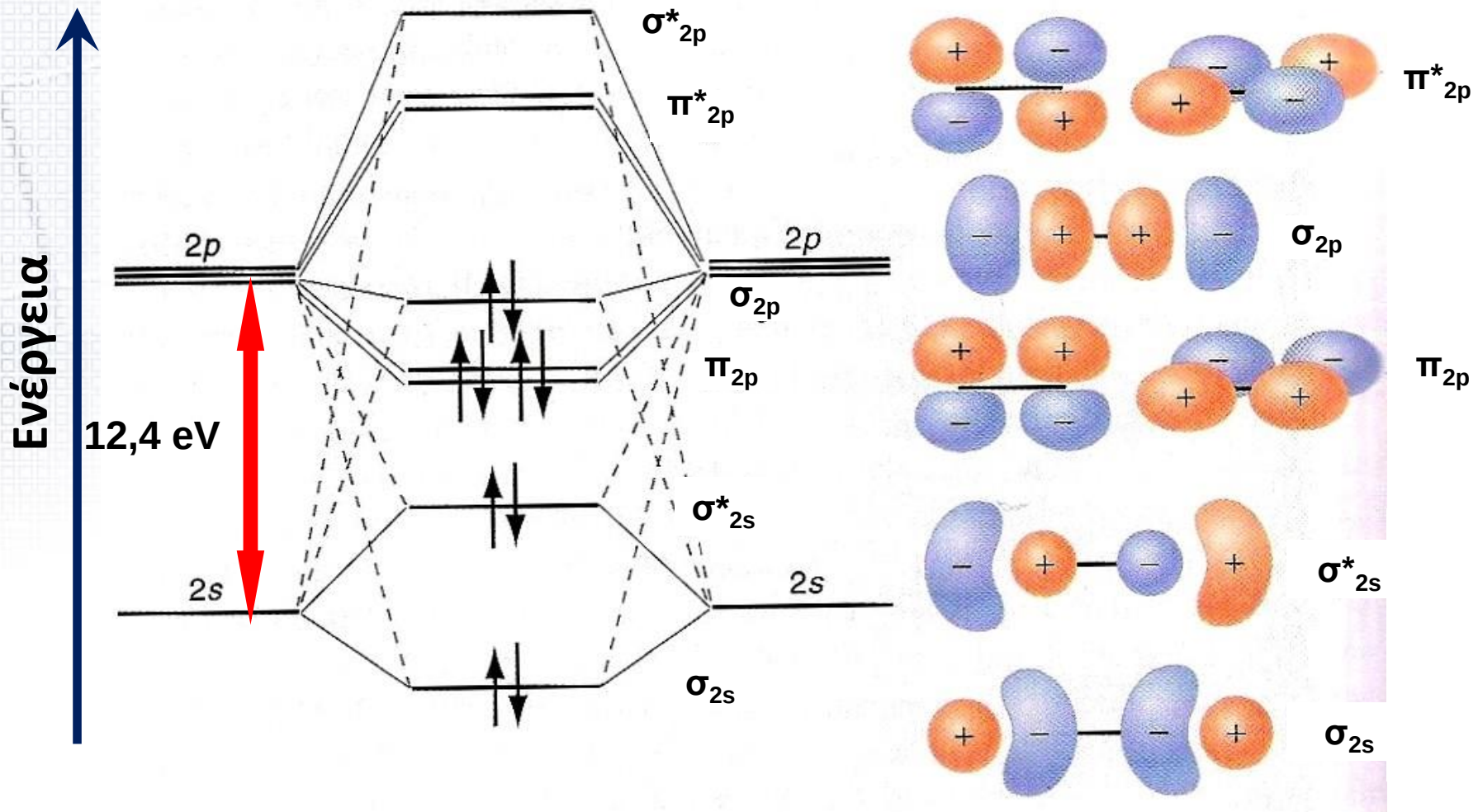


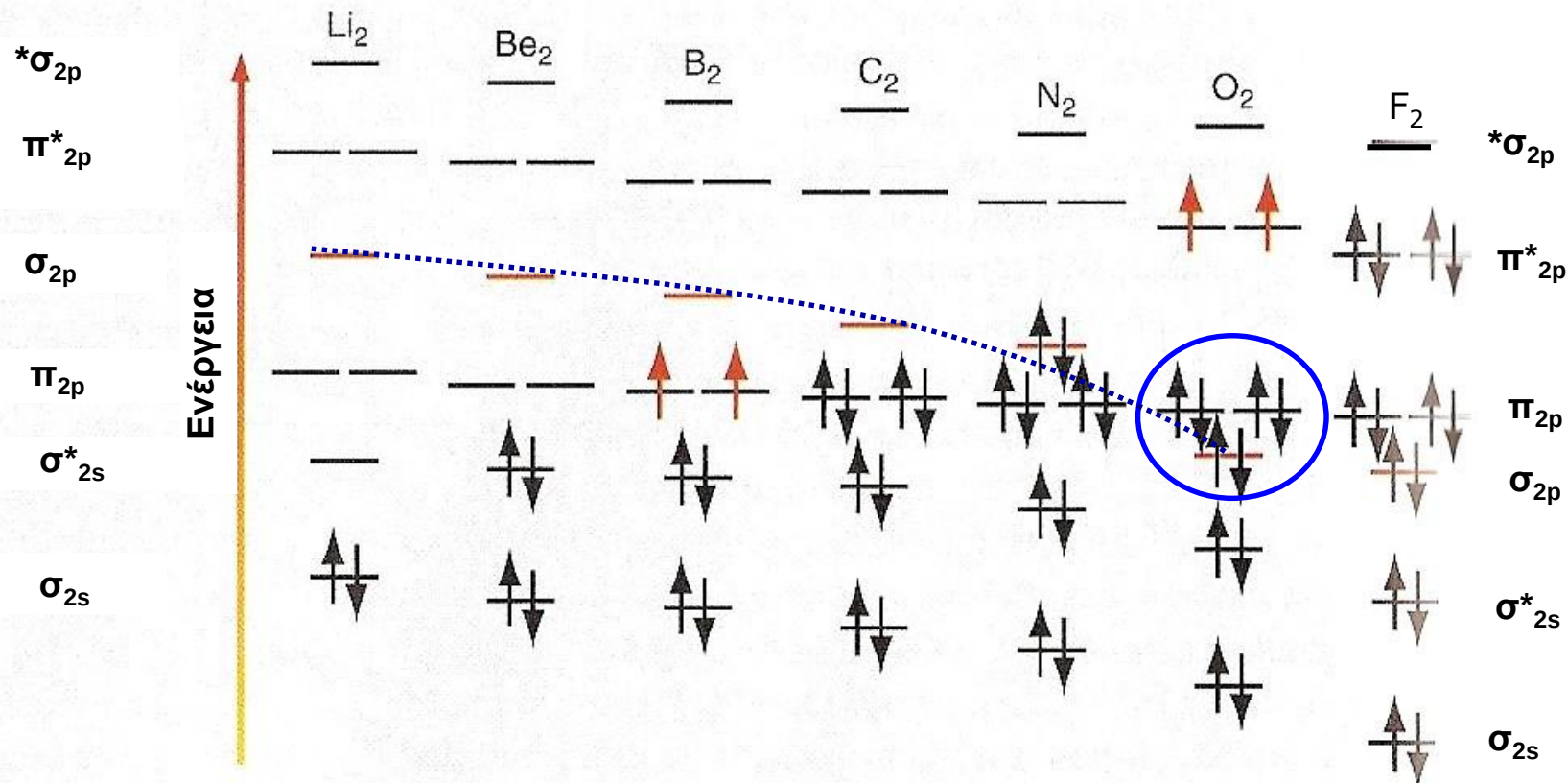


Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για τα ηλεκτρόνια σθένους του F_2



- 





- Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα 2s και 2p τροχιακά αυξάνεται (12,4 eV στο N_2 , 21,6 eV στο F_2)
 - καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. το ποσοστό ανάμιξης σταδιακά μειώνεται έως ότου η διαφορά ενέργειας θα γίνει τόσο μεγάλη (και αυτό θα συμβεί στο O_2) οπότε αλλάζει η σειρά του $\sigma_{2p}(3\sigma_g)$ και του $\pi_{2p}(1\pi_u)$.
- Η ενέργεια των μοριακών τροχιακών μειώνεται καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός



Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις με χρήση μοριακών τροχιακών

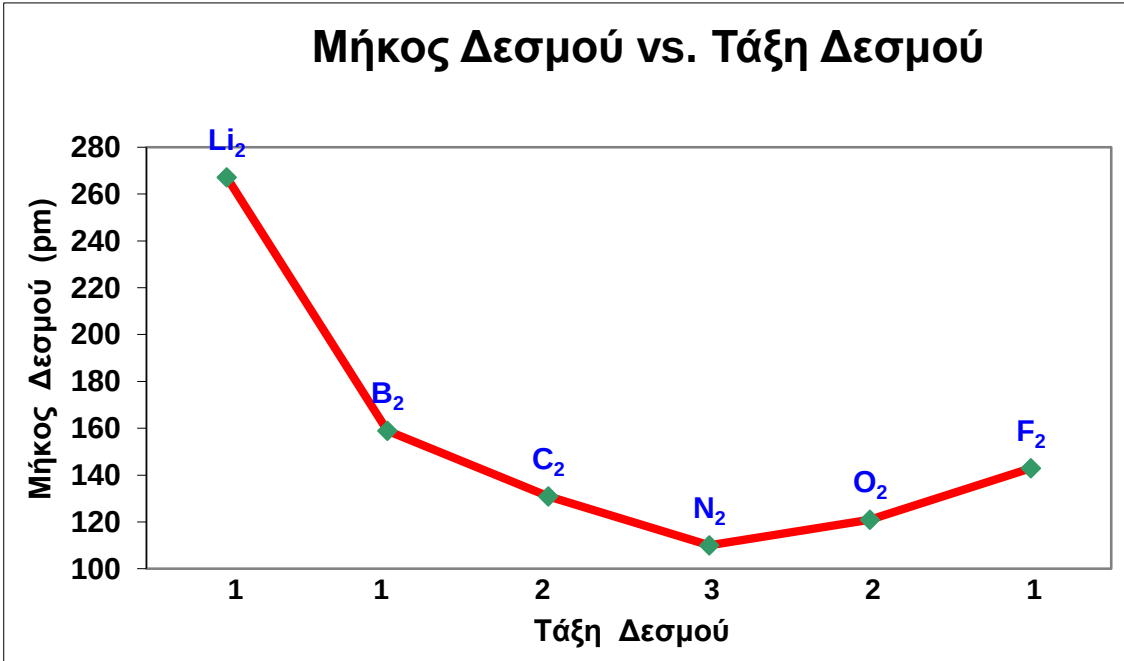
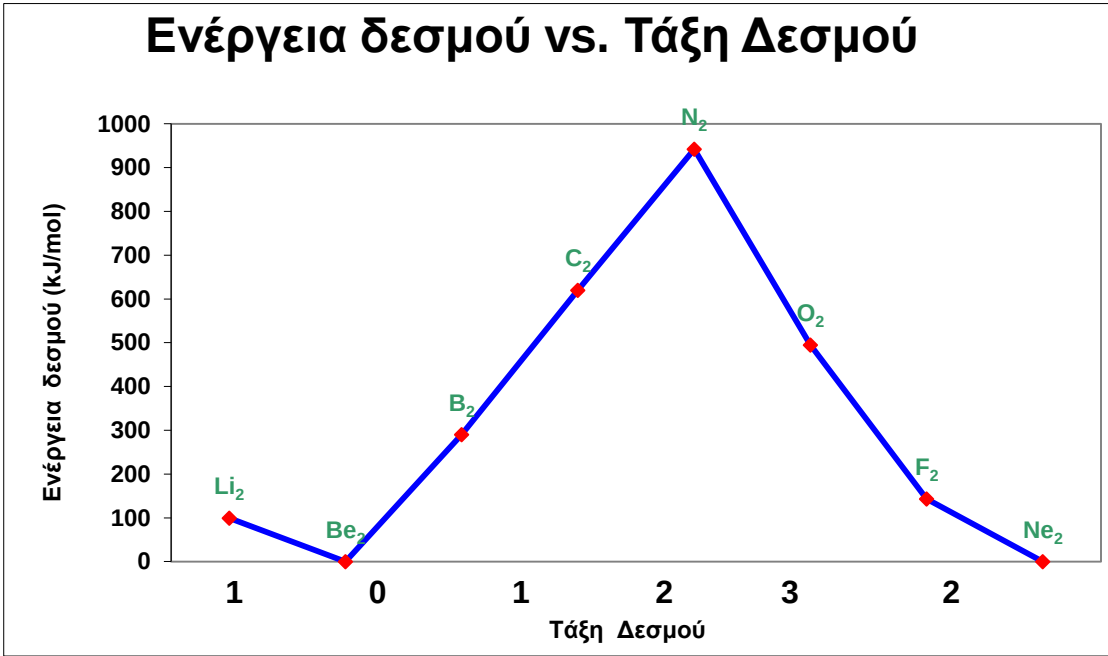


TABLE 18-2

Molecular Orbitals of Homonuclear Diatomic Molecules

Species	Number of Valence Electrons	Ground-State Valence-Electron Configuration	Bond Order	Bond Length (Å)	Bond Enthalpy (kJ mol ⁻¹)
H ₂	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	0.746	436
He ₂	4	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$	0	Not observed	
Li ₂	2	$(\sigma_{2s})^2$	1	2.67	106
Be ₂	4	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0	2.45	9
B ₂	6	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2$	1	1.59	297
C ₂	8	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4$	2	1.24	607
N ₂	10	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p_z})^2$	3	1.10	945
O ₂	12	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$	2	1.21	498
F ₂	14	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$	1	1.41	158
Ne ₂	16	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4(\sigma_{2p_z}^*)^2$	0	Not observed	

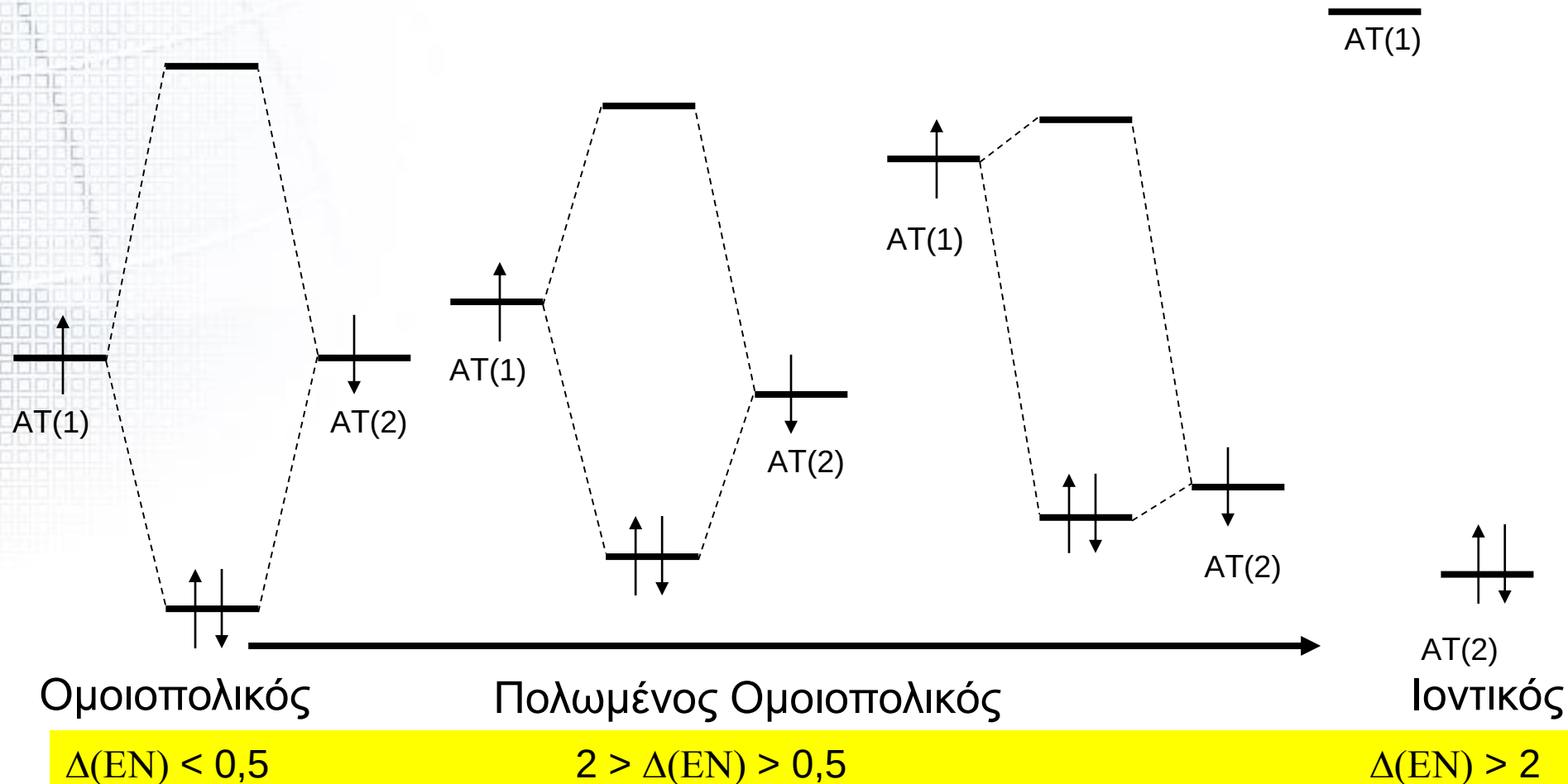
Μόριο	Τάξη Δεσμού	Ενέργεια Δεσμού (kJ/mol)	Μήκος Δεσμού (pm)
Li ₂	1	99.4	267
Be ₂	0	0	
B ₂	1	290	159
C ₂	2	620	131
N ₂	3	942	110
O ₂	2	495	121
F ₂	1	143	143
Ne ₂	0	0	





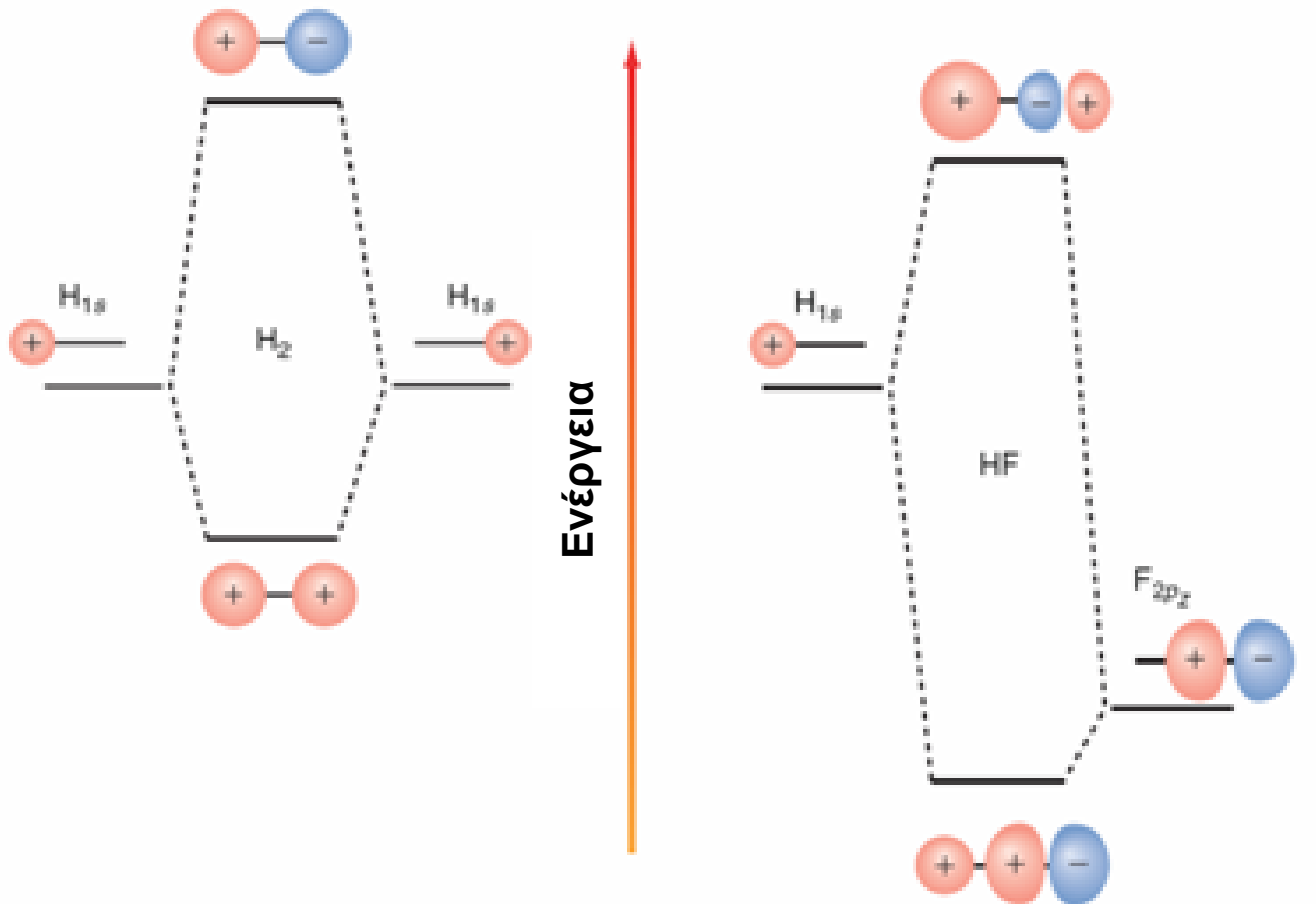
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Όσο πιο κοντά (ενεργειακά) βρίσκονται τα **ατομικά τροχιακά (ΑΤ)** κατάλληλης συμμετρίας, τόσο πιο αποτελεσματική θα είναι η αλληλεπίδραση τους με συνέπεια το σχηματισμό σταθερότερων δεσμικών μοριακών τροχιακών και ασταθέστερων αντιδεσμικών.





Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



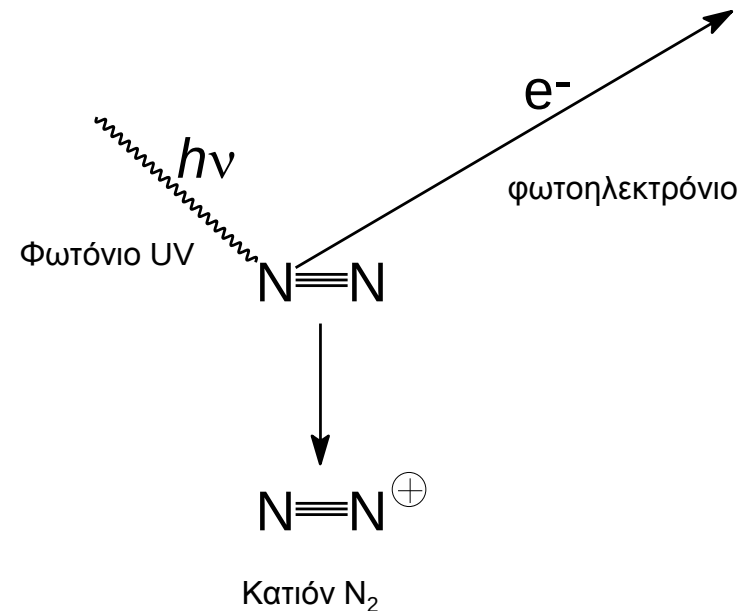


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών προσδιορίζονται με την τεχνική της **Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας**

(**Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy UV-PES**)

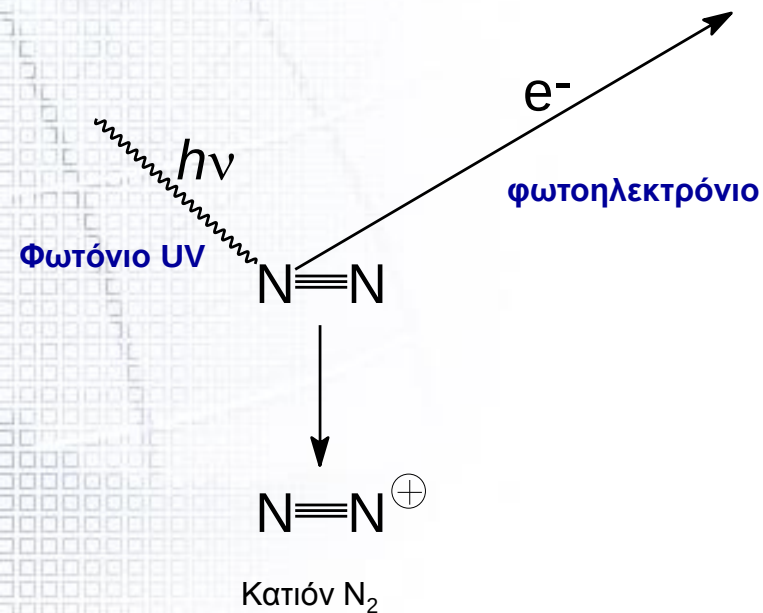
- Τα μόρια βομβαρδίζονται με UV φωτόνια υψηλής ενέργειας (21,1 eV).
- Ένα μέρος της ενέργειας (ίσο με το δυναμικό ιοντισμού / του μοριακού τροχιακού στο οποίο βρισκόταν το e) χρησιμοποιείται για να εγκαταλείψει το e το μόριο ενώ το υπόλοιπο παραμένει σαν κινητική ενέργεια E_k .
- Μετρείται η κινητική ενέργεια E_k των φωτοηλεκτρονίων έτσι ώστε να υπολογιστεί το I από την σχέση:



$$I = h\nu - E_k = 21,1 \text{ eV} - E_k$$

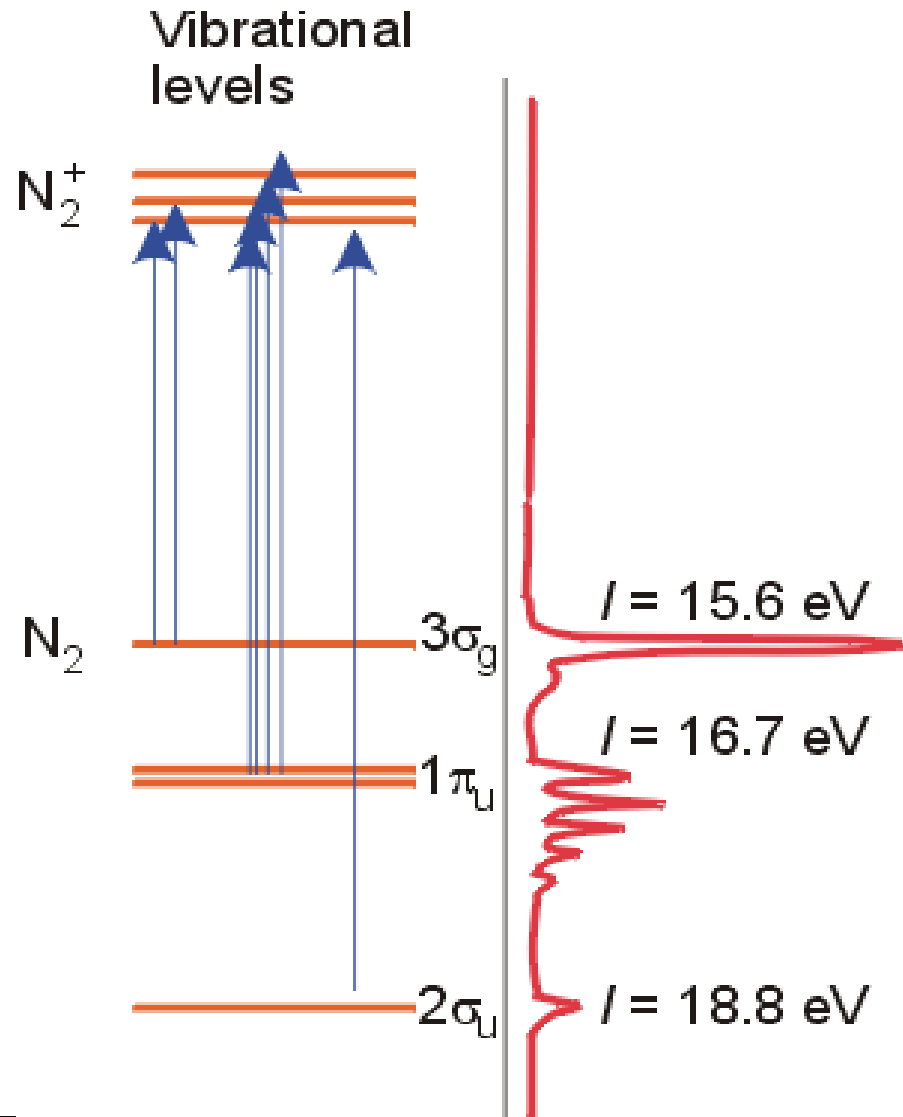


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



Η μορφή και ο αριθμός των κορυφών δίνουν πληροφορίες σχετικά με το είδος του τροχιακού από το οποίο προήλθε το φωτοηλεκτρόνιο.

UV-PES φάσμα του N_2

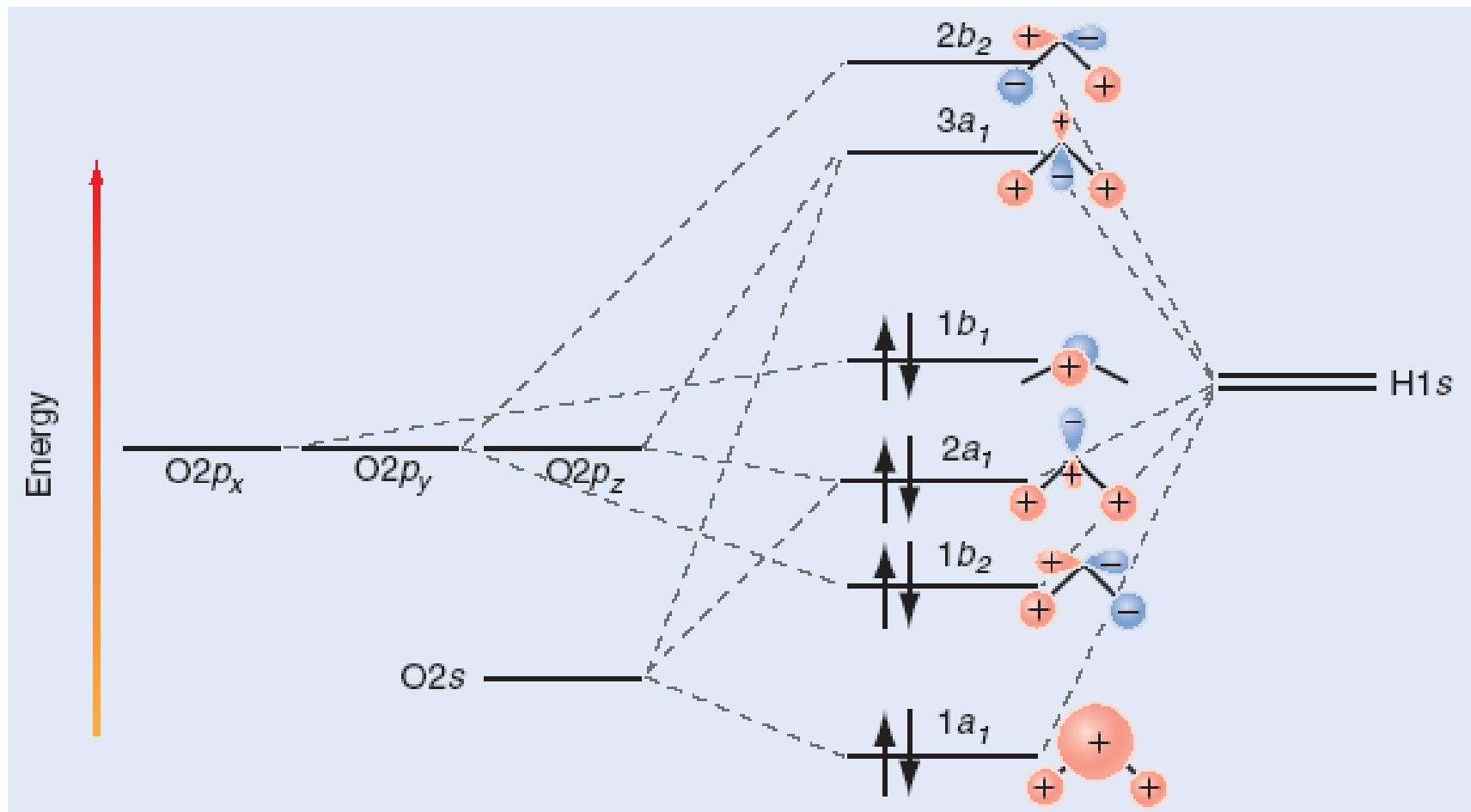




Τα μοριακά τροχιακά του H₂O

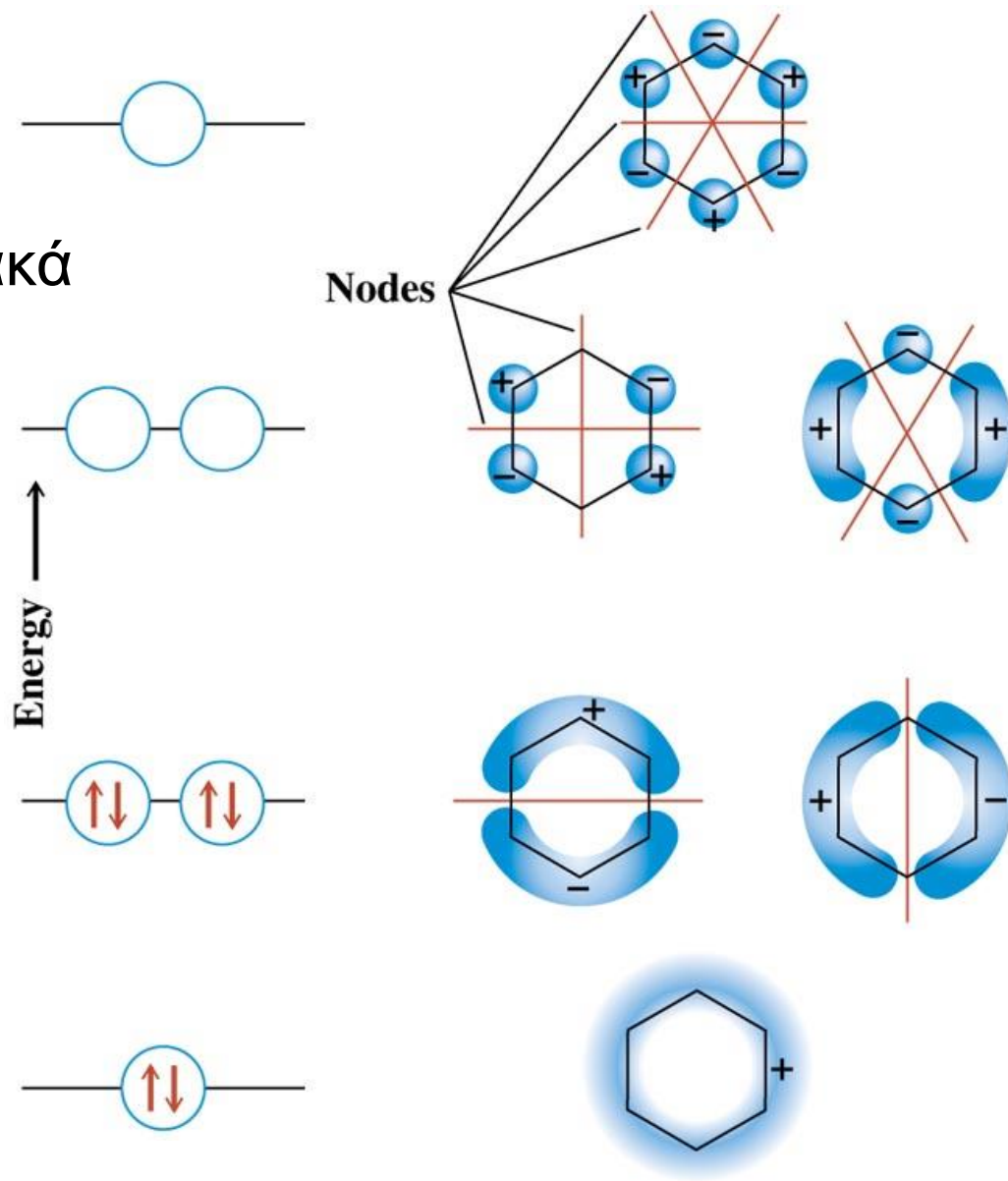
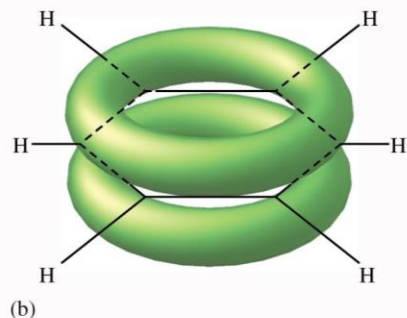
$$\sigma_j(k) = \sum_i c_{ij} \phi_i(k)$$

- **1s** για H,
- **1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z** για O

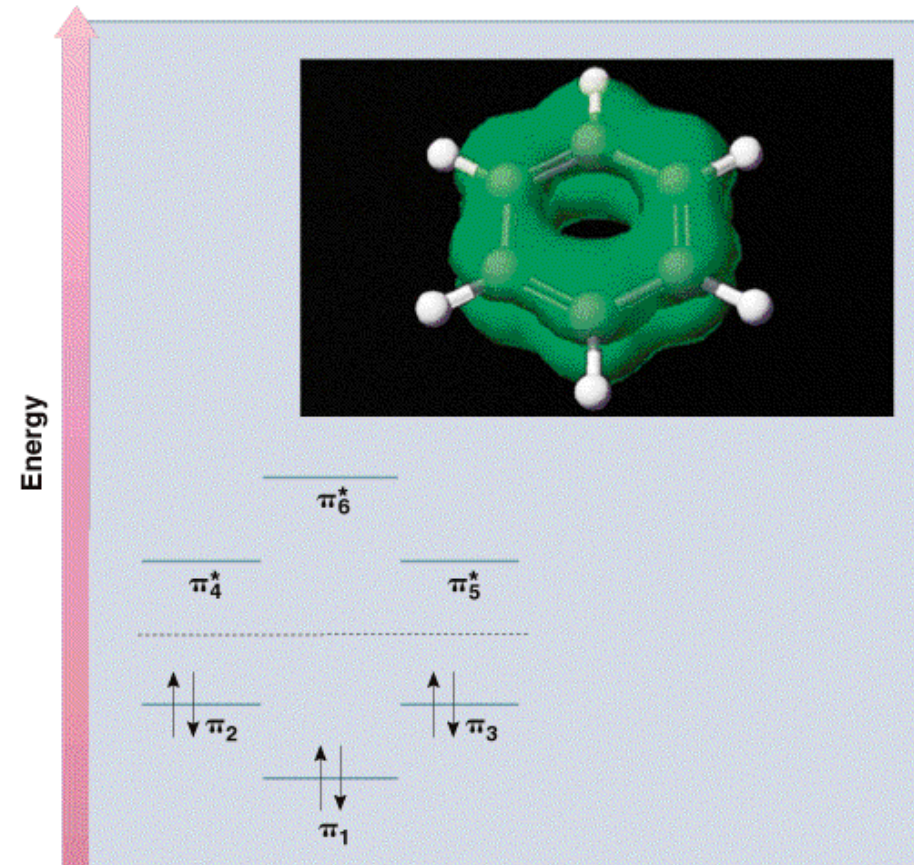
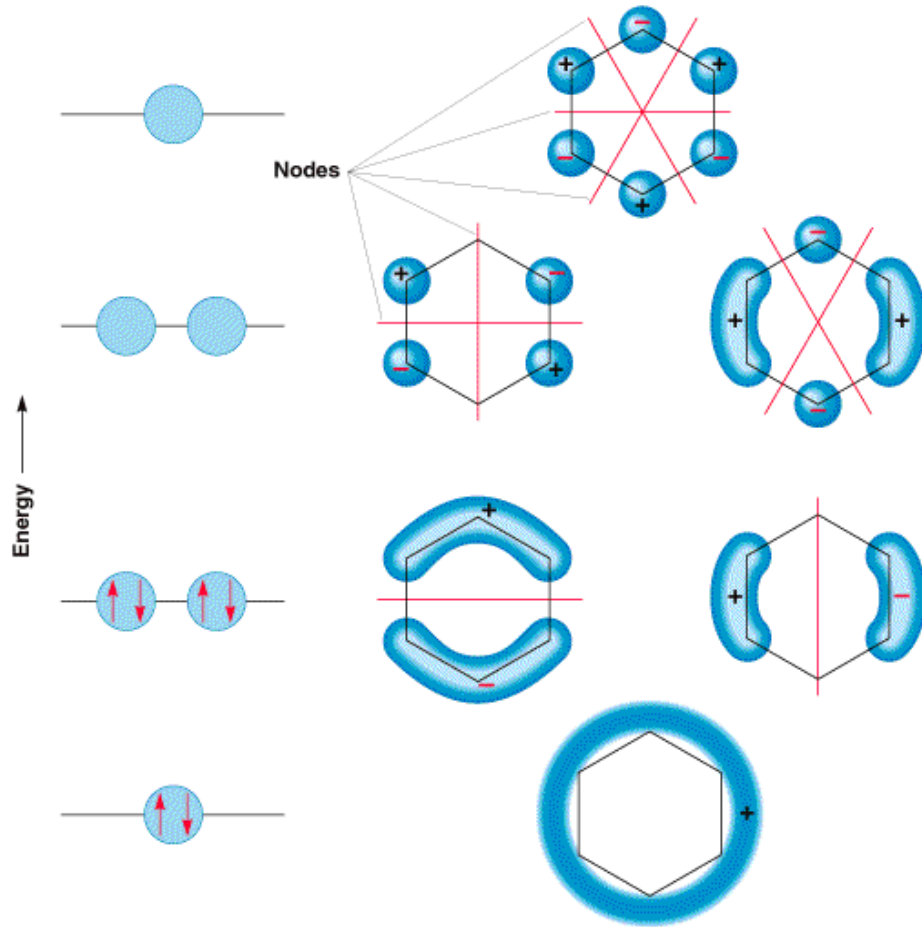


6 π μοριακά τροχιακά
από 6 p ατομικά τροχιακά

6 ηλεκτρόνια
σε π τροχιακά



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (C_6H_6)



NO

N (Z = 7)

O (Z = 8)

↑
E

2p

2p

$$E_{2p}(N) > E_{2p}(O)$$

$$\sigma_{2p}^* = C_6 N(2p_z) + C_5 O(2p_z)$$

$$\pi_{2p}^* = \begin{cases} C_4 N(2p_x) + C_3 O(2p_x) \\ C_4 N(2p_y) + C_3 O(2p_y) \end{cases}$$

$$\sigma_{2p} = C_5 N(2p_z) - C_6 O(2p_z)$$

$$C_6 > C_5$$

$$\pi_{2p} = \begin{cases} C_3 N(2p_x) + C_4 O(2p_x) \\ C_3 N(2p_y) + C_4 O(2p_y) \end{cases}$$

$$C_4 > C_3$$

$$E_{2s}(N) > E_{2s}(O)$$

2s

2s

$$\sigma_{2s}^* = C_2 N(2s) - C_1 O(2s)$$

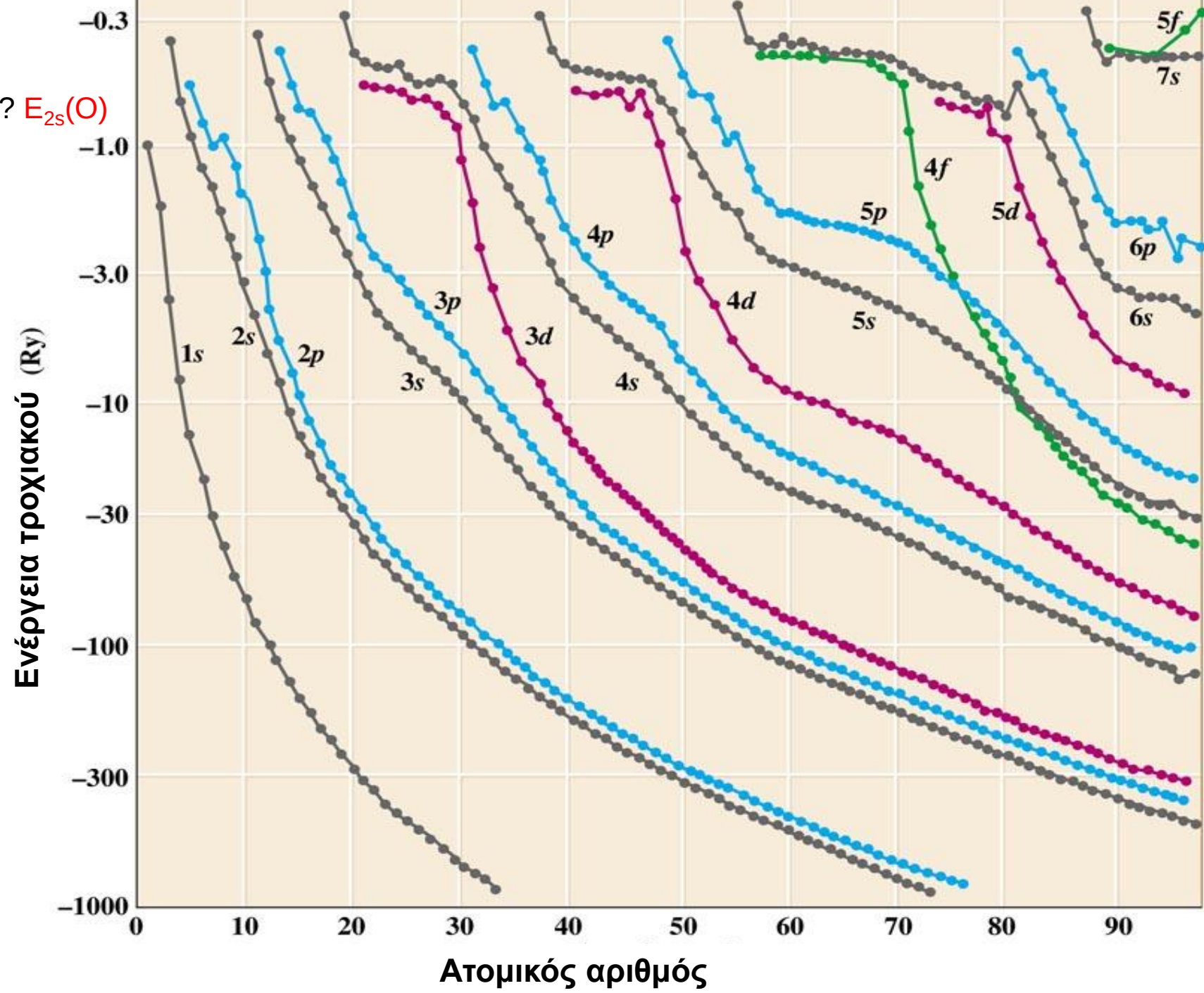
$$\sigma_{2s} = C_1 N(2s) + C_2 O(2s)$$

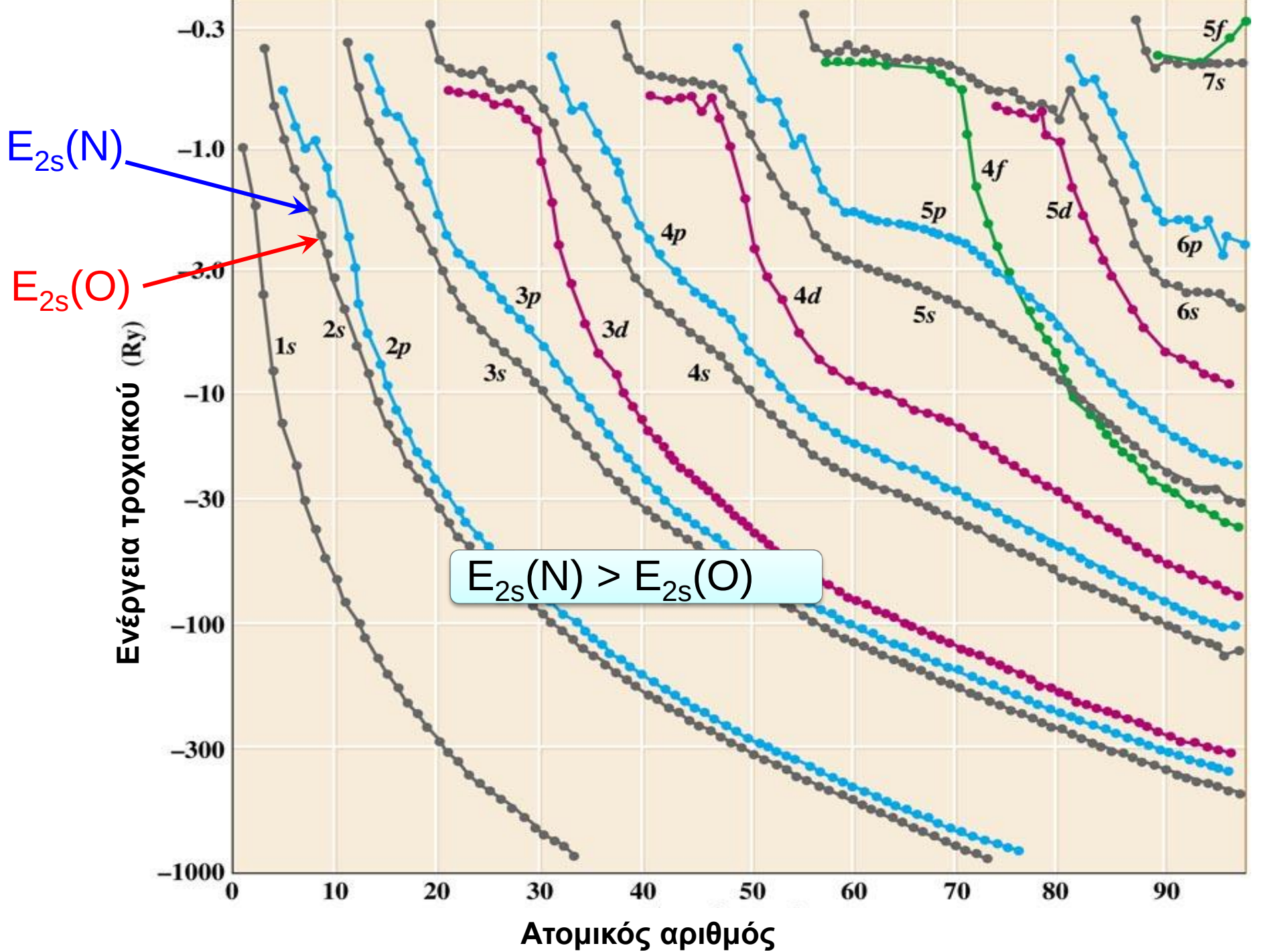
$$C_2 > C_1$$

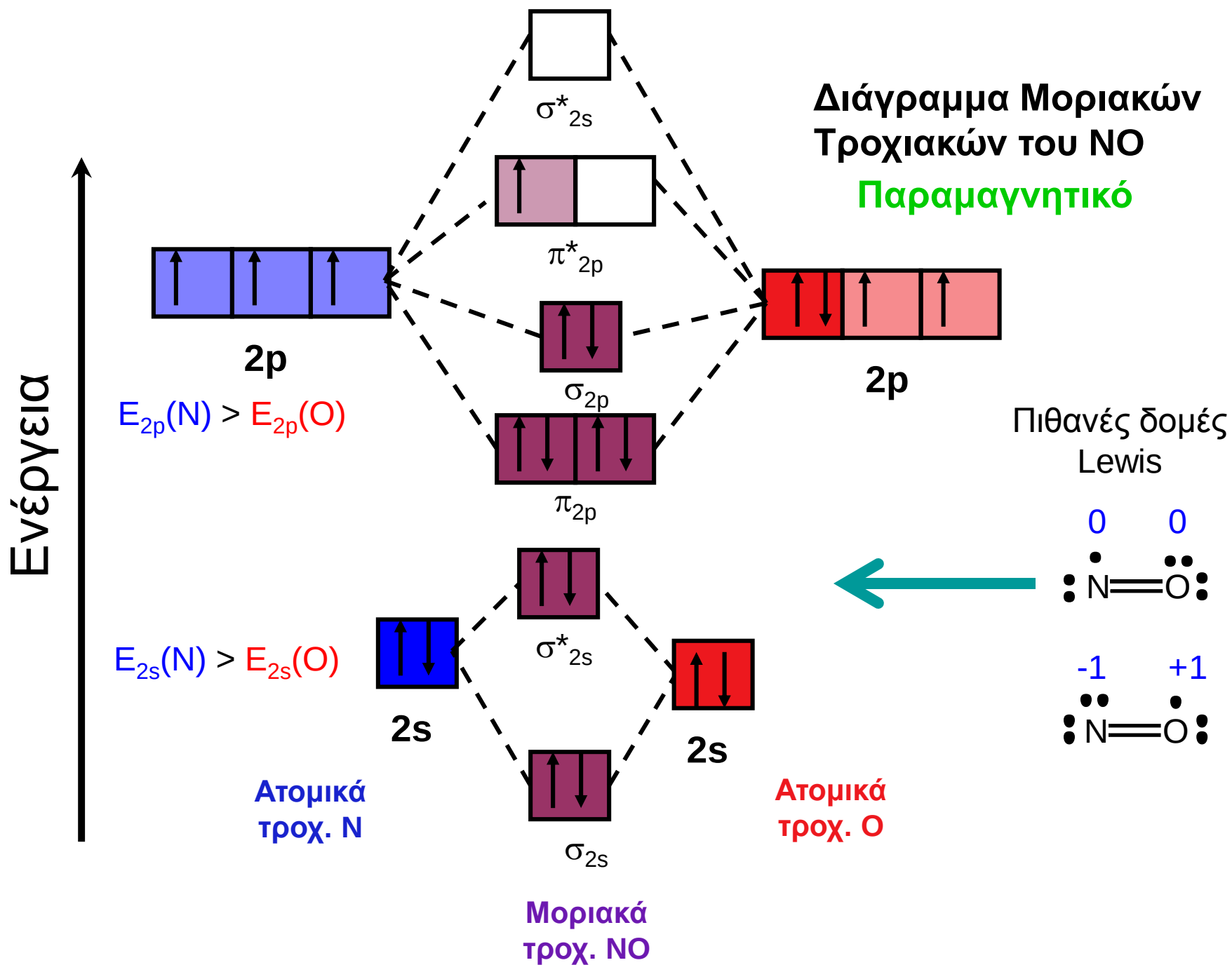
Τα αντιδесμικά μοριακά τροχιακά έχουν τον χαρακτήρα των υψηλότερης ενέργειας ατομικών τροχιακών

Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά διατηρούν τον χαρακτήρα των χαμηλότερης ενέργειας ατομικών τροχιακών

$E_{2s}(N) ? E_{2s}(O)$

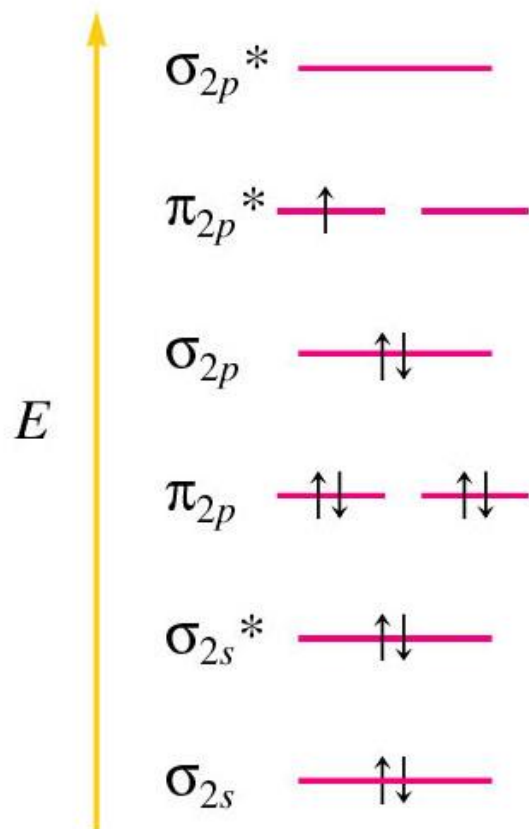




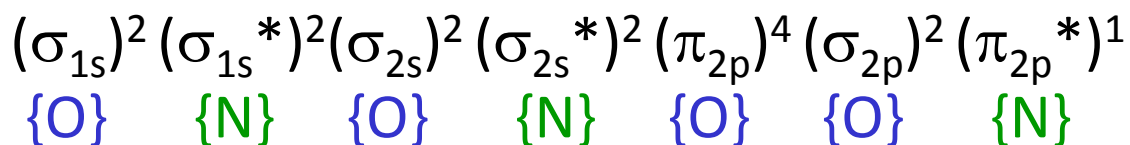




Διάγραμμα Μοριακών Τροχιακών του NO



Ηλεκτρον. διαμόρφωση του NO:



Η μεγαλύτερη e^- πυκνότητα στο O
εξηγεί την πολικότητα του μορίου



Τάξη δεσμού: 2,5

Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά διατηρούν τον χαρακτήρα των χαμηλότερης ενέργειας ατομικών τροχιακών

The cooperativity of nitric oxide hemoglobin ligand exchange in single crystals as studied by EPR^{a)}

D. C. Doetschman,^{b)} A. K. Rizos, and J. Szumowski

Department of Chemistry, The State University of New York, Binghamton, New York 13901

(Received 12 January 1984; accepted 20 April 1984)

Single crystals of human oxyhemoglobin are exposed to aqueous solutions of nitric oxide at pH 6.7 and 6 °C. The EPR spectrum of crystals at 85–100 K selected after various times of exposure to NO are recorded. The intensities of the alpha and beta subunits are determined from the *c* axis spectrum of the crystal. With NO in stoichiometric excess, crystals sampled early (3–200 min) display the EPR of molecules with NO bound to an average of two alpha and one beta subunit. The NO diffuses into the crystals with a diffusion rate constant of $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The NO binds to the last beta subunit at a rate of $5.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

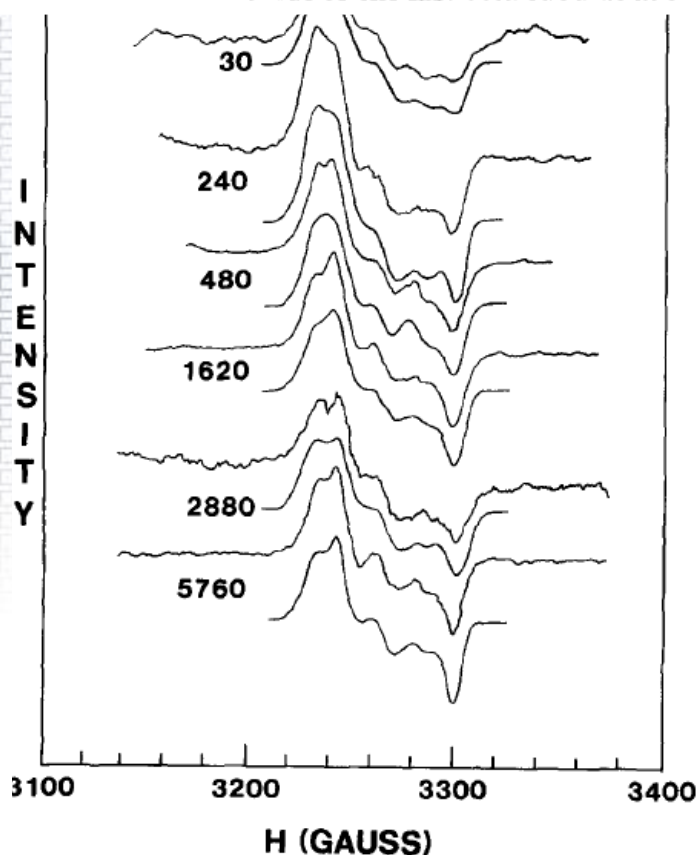


FIG. 3. The experimental and fitted single-crystal NO hemoglobin EPR



assumed for the NO generation. Since the NO solubility in water at 4 °C is around $3\text{--}4 \times 10^{-4} \text{ M}$, the sealed vials of solution with the 3.3×10^4 mol ratio are saturated in NO. The initial NO concentration is $4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ in the 6.7 mol ratio solution and it is probably also saturated.

A typical spectrum from the series with a mole ratio of 3.3×10^4 after a 72 h exposure is shown in Fig. 1. Each spectrum was fit by the derivative dI/dH of a spectrum intensity function I with respect to the field H . Equation (2) gives the expression for the derivative dI/dH .

$$dI/dH = \sum_{i=1}^3 \sum_{m_i^{\text{NO}}=-1}^1 \sum_{m_i^{\text{his}}=-1}^1 (S_i/\Delta H_i^3) [H - H_i + A_i^{\text{NO}} m_i^{\text{NO}} + A_i^{\text{his}} m_i^{\text{his}}] \times \exp \left\{ -2 \left[\frac{H - H_i + A_i^{\text{NO}} m_i^{\text{NO}} + A_i^{\text{his}} m_i^{\text{his}}}{\Delta H_i} \right]^2 \right\} \quad (2)$$



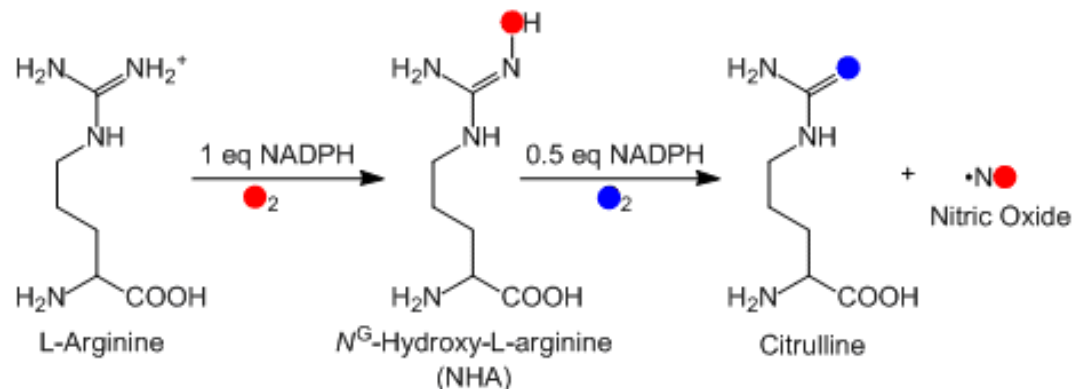
The Chemical Biology of Nitric Oxide



- **NO** is a **bioreactive free radical** that is produced in cells by nitric oxide synthase (NOS).
- **NO** plays a myriad of roles in cellular biology. It is a
 - **vasodilator** (αγγειοδιασταλτικό) (Moncada and Higgs, 1993; Waldman and Murad, 1988),
 - **neurotransmitter** (Moncada and Higgs, 1993), and versatile **signaling molecule**, mediator of intracellular pathogen destruction by phagocytes (Moncada and Higgs, 1993),
 - **redox reactant** (Beckman *et al.*, 1990).
- **NO** is also involved in
 - **gene expression** (Bogdan, 2001),
 - **platelet aggregation** (Broekman *et al.*, 1991), and
 - **male sexual function** (Ignarro *et al.*, 1990)



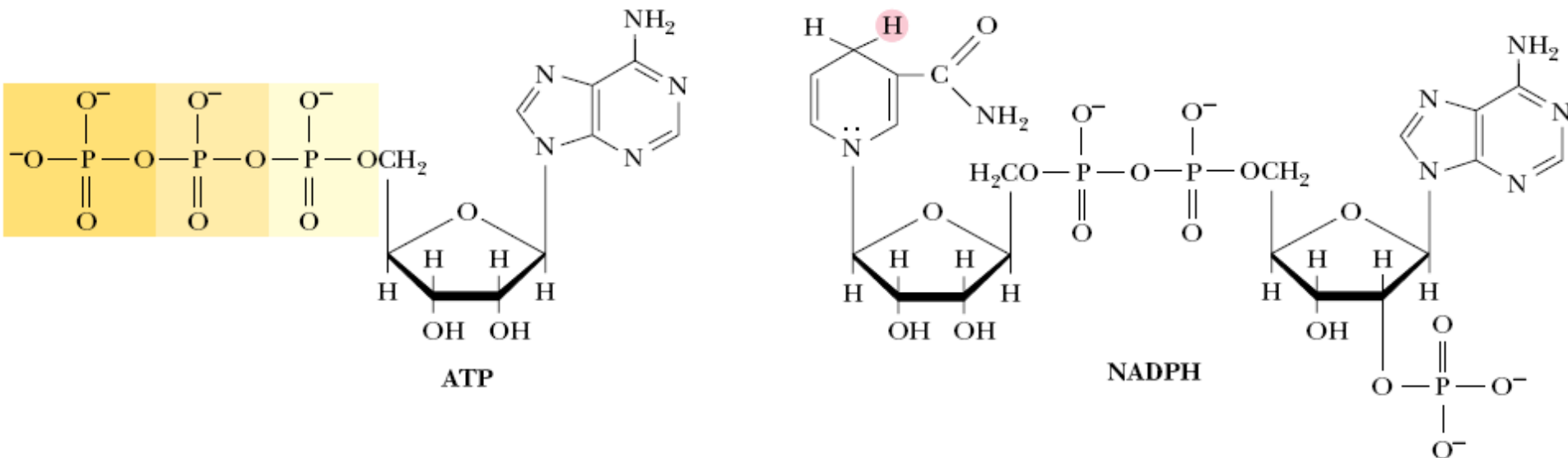
Jmol





ATP and NADPH are energized biomolecules

- They represent **chemically useful forms of stored energy**.
- They are the power sources that **drive the energy requiring activities of the cell**, including biosynthesis, movement, osmotic work against concentration gradients...



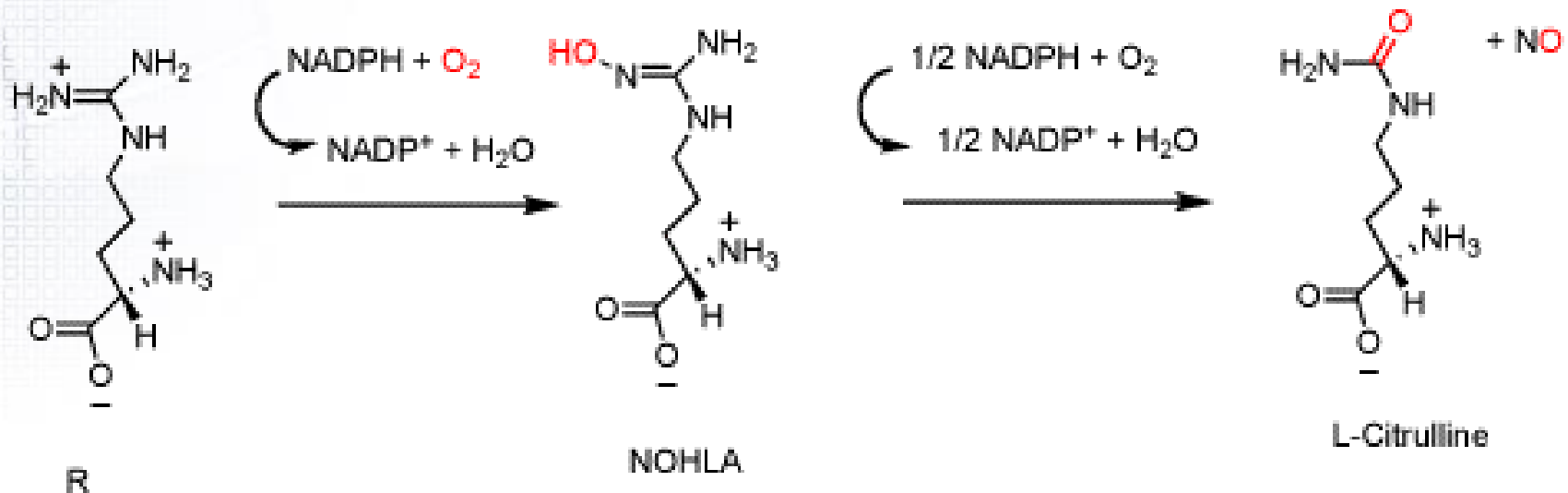
NADPH (ανηγμένη μορφή του φωσφορικού νικοτιναμίδο-αδενινο-δινουκλεοτιδίου)



The Chemical Biology of Nitric Oxide



- Nitric oxide synthase (NOS) produces nitric oxide (NO) and citrulline from arginine, molecular oxygen, and NADPH**





Nitric oxide as an antioxidant



- **NO inhibits** free radical-mediated chain propagation reactions such as **lipid peroxidation** induced by
 - H_2O_2 and **ferrous complexes**
 - **lipoxygenases** (a family of iron-containing enzymes that catalyze the oxygenation of polyunsaturated fatty acids)
 - **low-density lipoprotein (LDL) oxidation** and
 - **linoleate lipid peroxyl radicals**

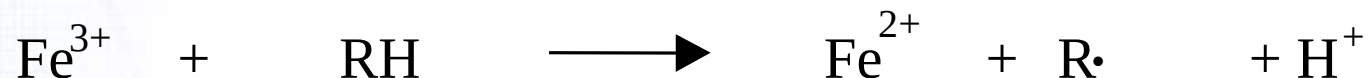


Prooxidant Activities of Transition Metals



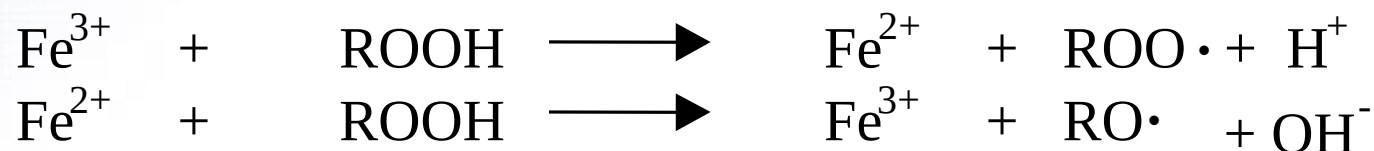
Formations of alkyl free radicals

→ by direct reaction **with fats and oils.**



Hydroperoxide decomposition

→ to form **peroxy** or **alkoxy** radical.

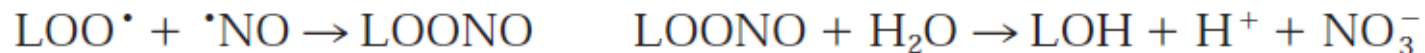




Nitric oxide as an antioxidant



- **NO reacts with $\text{LOO}^\bullet$ and $\text{LO}^\bullet$ (lipid alkoxyl radicals) and the rate constant for NO reactions with $\text{LOO}^\bullet$ is greater than with the antioxidant α -tocopherol (vitamin E) ($\text{rate}_{\text{NO}}/\text{rate}_{\text{TOH}}=20:1$).**



- **A concentration of NO of only 2 nM** would provide antioxidant protection for membrane lipids equal to that of vitamin E.
- **NO and α -tocopherol synergize to inhibit lipid peroxidation in membranes**
 - **The lipophilic solubility of NO positions it preferentially in membranes**, since many lipid-derived free radicals are generated from polyunsaturated membrane lipids.
 - **NO has also been shown to protect normal cells**
 - such as cultured heart cells, hepatocytes, intestinal epithelium, endothelial cells and fibroblasts

Nitric Oxide Inhibits Iron-Induced Lipid Peroxidation in HL-60 Cells¹

Eric E. Kelley,* Brett A. Wagner,* Garry R. Buettner,^{†‡} and C. Patrick Burns^{*,2}

**Department of Medicine, †Department of Radiology, and the ‡Electron Spin Resonance Facility, The University of Iowa College of Medicine and The University of Iowa Cancer Center, Iowa City, Iowa 52242*

Archives of Biochemistry and Biophysics

Vol. 370, No. 1, October 1, pp. 97–104, 1999

Article ID abbi.1999.1386, available online at <http://www.idealibrary.com> on



Nitric oxide ($\cdot\text{NO}$) can protect cells against the detrimental effects of reactive oxygen species. Using low-density lipoprotein as well as model systems, it has been demonstrated that $\cdot\text{NO}$ can serve as a chain-breaking antioxidant to blunt lipid peroxidation. To test the hypothesis that $\cdot\text{NO}$ can serve as a chain-breaking antioxidant in cell membranes, we examined the effect of $\cdot\text{NO}$ on iron-induced lipid peroxidation in human leukemia cells. We exposed HL-60 cells to an oxidative stress ($20\ \mu\text{M}\ \text{Fe}^{2+}$) and monitored the consumption of oxygen as a measure of lipid peroxidation. Oxygen consumption was arrested by the addition of $\cdot\text{NO}$ as a saturated aqueous solution. The duration of inhibition of oxygen consumption by $\cdot\text{NO}$ was concentration-dependent in the $0.4\text{--}1.8\ \mu\text{M}$ range. The inhibition ended upon depletion of $\cdot\text{NO}$. The addition of $\cdot\text{NO}$ prior to initiation of peroxidation delayed the onset of peroxidation; the nearer in time it was before Fe^{2+} addition, the longer the inhibition. Depletion of cellular glutathione levels by D,L-buthionine-S,R-sulfoximine prior to Fe^{2+} addition resulted in a more rapid initial rate of oxygen depletion and a shorter time for the $\cdot\text{NO}$ -induced inhibition of oxygen consumption.



NO inhibits iron-induced lipid peroxidation

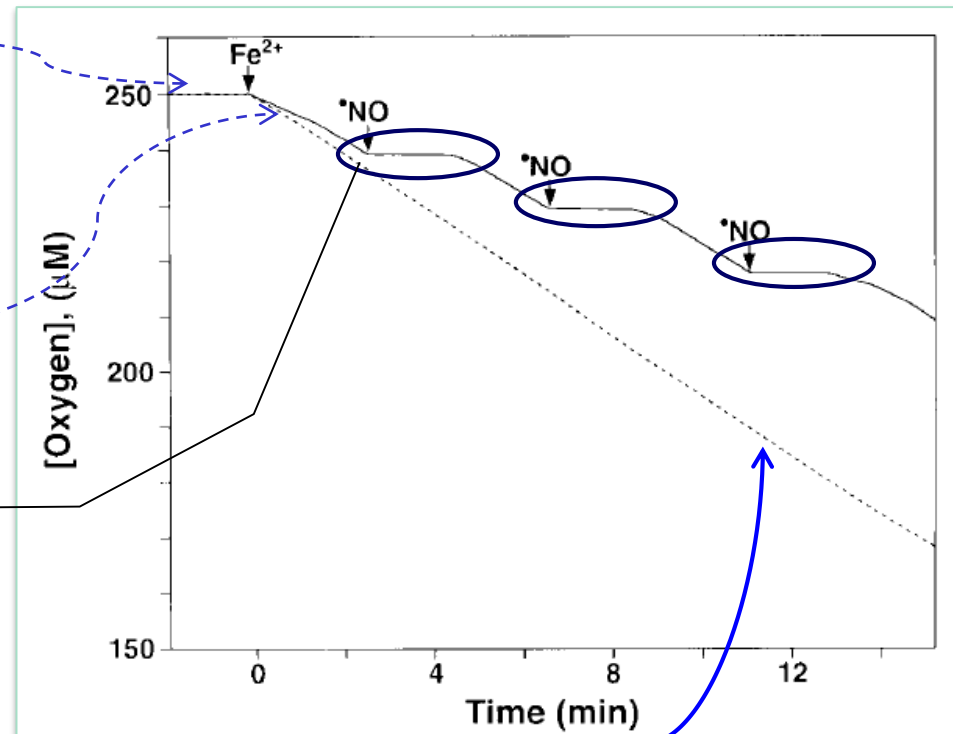
(The rate of O_2 consumption of HL-60 cells (human neoplastic cell line))

- The **background rate of oxygen uptake** of the HL-60 cell suspension before the addition of Fe^{2+} was **10 nM/s**.

- Upon the addition of 20 mM Fe^{2+} , this rate increased to **220 nM/s**.

— Fe^{2+} (20 mM) was added at the first arrow and subsequently NO (1.8 mM) was added (other arrows).

- When NO was added the O_2 consumption was inhibited for a period of a few minutes and then it resumed at near its initial rate until the reintroduction of additional NO.

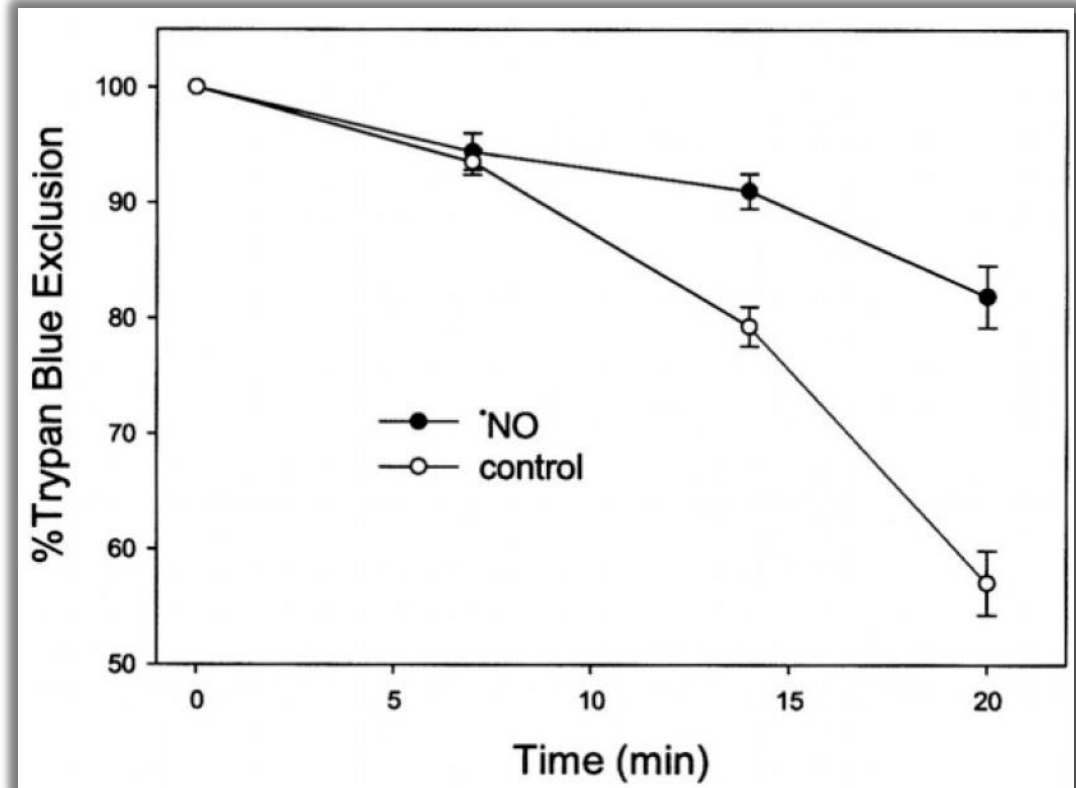


Lower dashed line is a control of HL-60 cells subjected to Fe^{2+} -induced oxidative stress in the absence of NO addition.

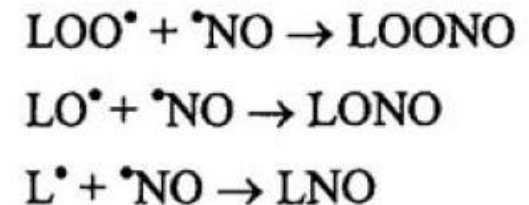


•NO protects cells from LPO-induced cell damage

- When cells are exposed to Fe^{2+} there is appreciable **loss of cell membrane integrity**.
- The addition of NO decreased cell membrane damage (leakage).



•NO interferes with lipid peroxidation
by providing alternative ways to chain termination

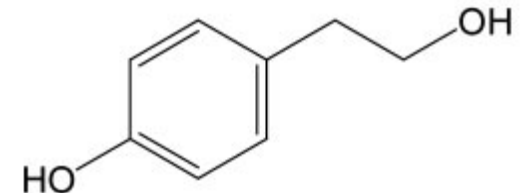


The olive oil antioxidant hydroxytyrosol efficiently protects against the oxidative stress-induced impairment of the NO[•] response of isolated rat aorta

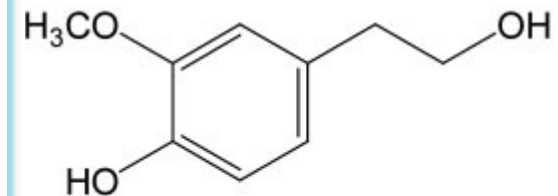
S. J. Rietjens,¹ A. Bast,¹ J. de Vente,² and G. R. M. M. Haenen¹

Departments of ¹Pharmacology and Toxicology and ²Psychiatry and Neuropsychology,
Faculty of Medicine, Maastricht University, Maastricht, The Netherlands

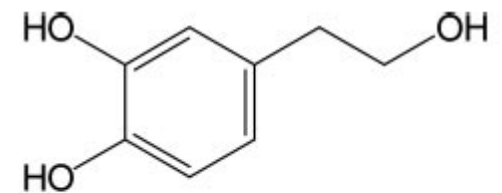
The Mediterranean diet, which is abundant in antioxidants, is associated with a relatively low incidence of coronary heart disease. Olive oil and olives, which contain the antioxidants hydroxytyrosol, oleuropein, and tyrosol, are important components of this diet. In this study, the effects of oxidative stress on the nitric oxide radical (NO[•])-mediated relaxation of rat aorta and the protection by these antioxidants were determined. Cumene hydroperoxide (CHP) was used to mimic oxidative stress induced by lipid hydroperoxides, which is mediated by the formation of hydroxyl radicals (OH[•]). CHP (300 μM) impaired the NO[•]-mediated relaxation of rat aorta by the acetylcholine receptor agonist carbachol ($P < 0.05$). This was due to a reduction in NO[•] production. A diminished NO[•]-mediated relaxation disturbs the vascular tone and leads to a rise in blood pressure, which is a well-established risk factor for coronary heart disease. Hydroxytyrosol (10 μM) efficiently protected the aorta against the CHP-induced impairment of the NO[•]-mediated relaxation ($P < 0.05$). Oleuropein, tyrosol, and homovanillic alcohol, a major metabolite of hydroxytyrosol, did not show protection. Moreover, hydroxytyrosol



tyrosol



homovanillic alcohol



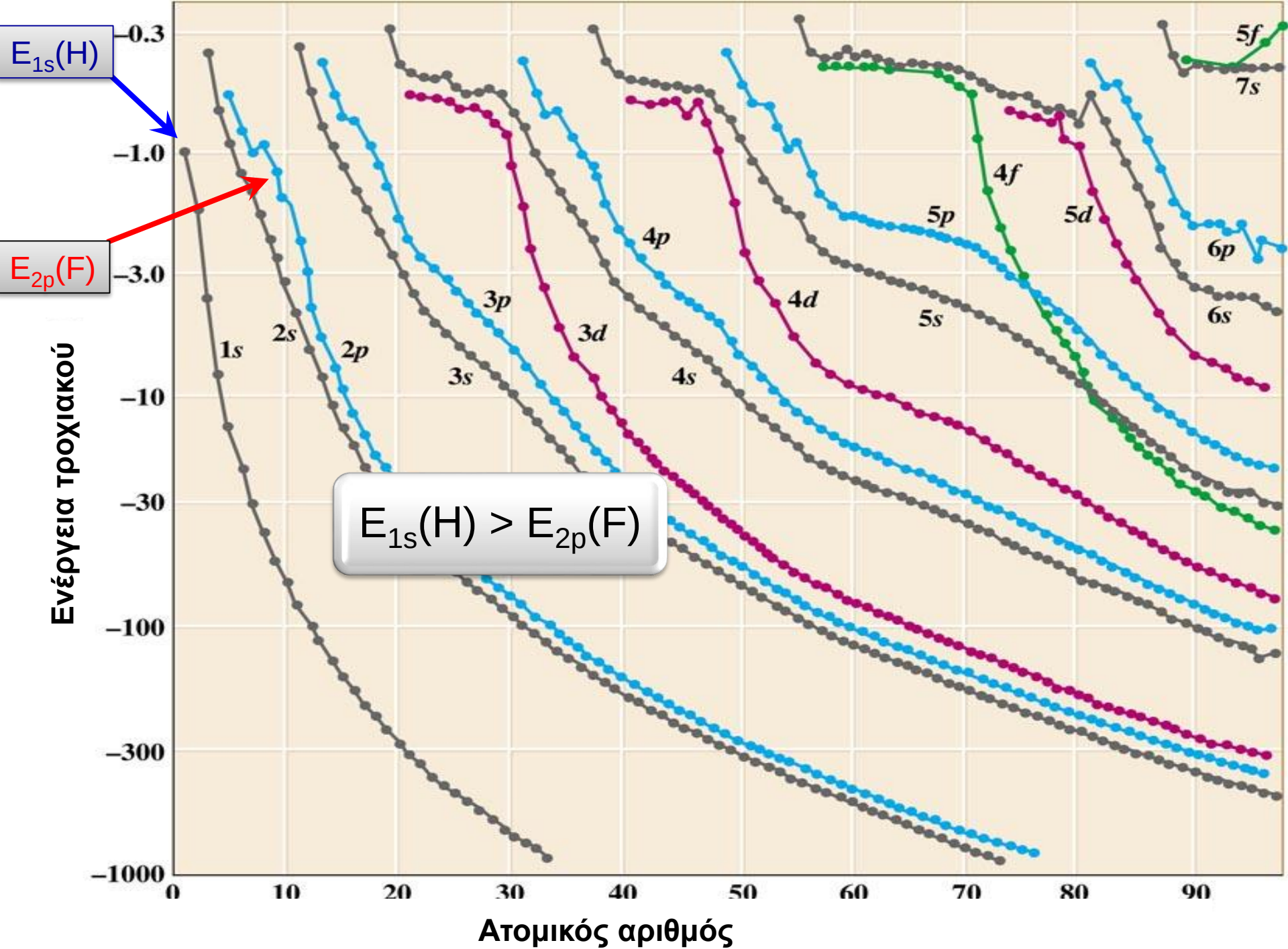
hydroxytyrosol



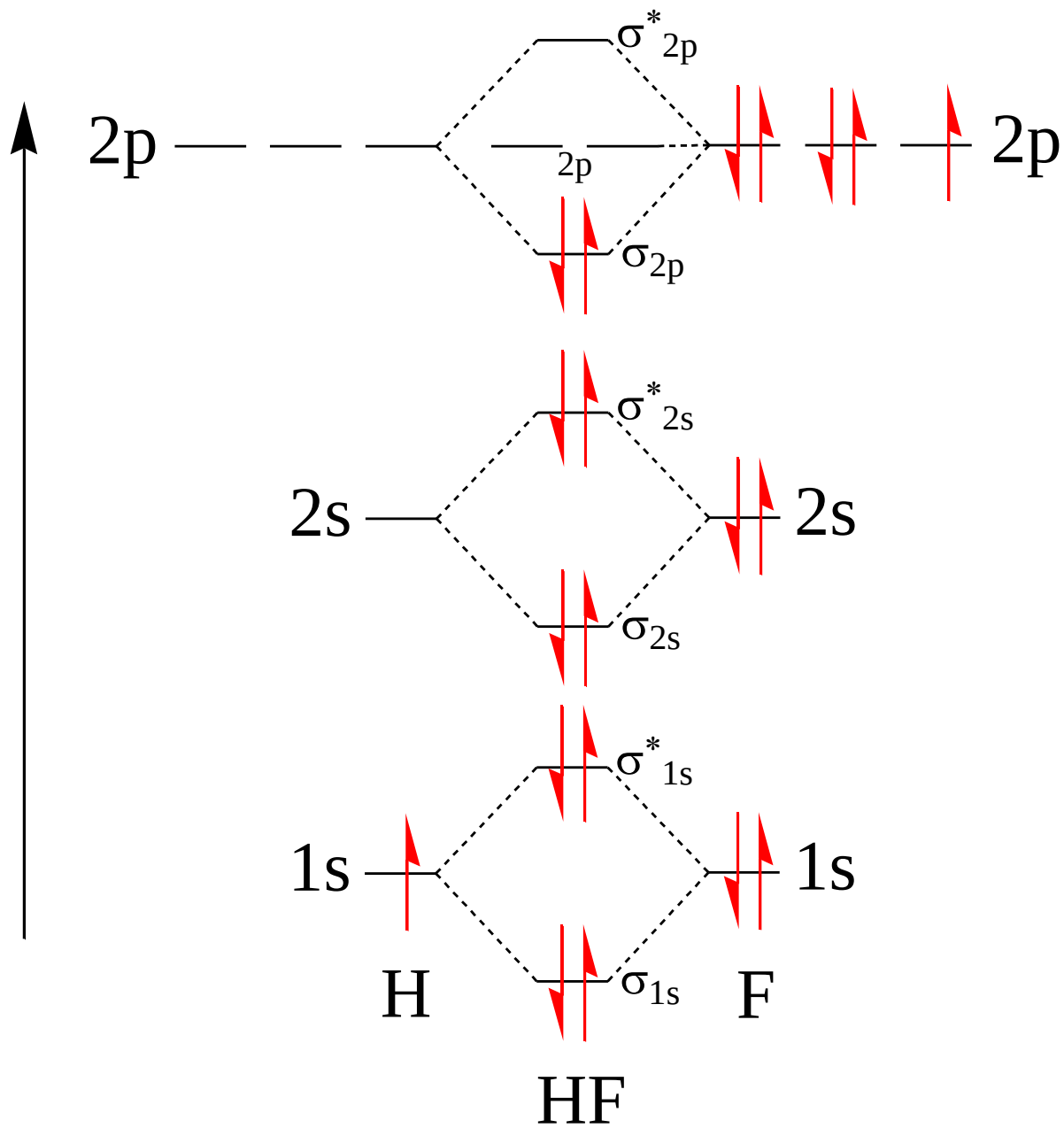
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

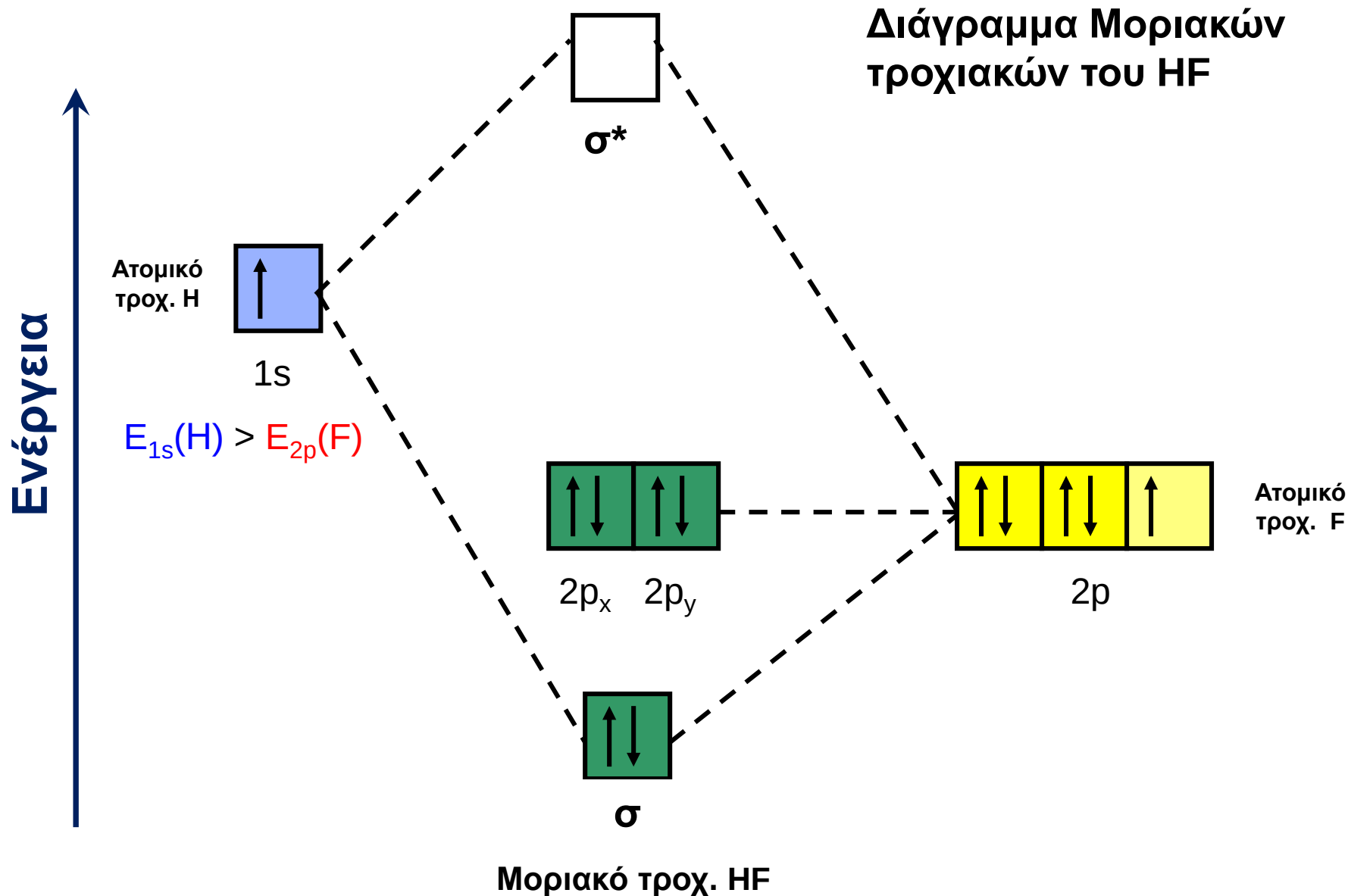


HF



Ενέργεια







Molecular Orbital Theory

- Considers all electrons in the field of all atoms constituting a polyatomic species, so that all molecular orbitals (MO's) are *multicenter*.
- The most common way to build MO's, $\psi_{MO,j}$, is by using a linear combination of all available atomic orbitals $\psi_{at,i}$ (LCAO):

$$\psi_{MO,j} = \sum_i c_{ij} \psi_{at,i}$$

- We can form two molecular orbitals for dihydrogen molecule ion H_2^+ from two hydrogen's atomic orbitals ψ_A and ψ_B :

$$\psi_g = \psi_A + \psi_B$$

$$\psi_u = \psi_A - \psi_B$$



Molecular Orbital Theory

- The probability to find an electron on the ψ_g orbital is then

$$N^2 \int \psi_g^2 dv = N^2 \left(\int \psi_A^2 dv + 2 \int \psi_A \psi_B dv + \int \psi_B^2 dv \right) = N^2 (1 + 2S + 1) = 2N^2 (1 + S)$$

where

S is the overlap integral for atomic orbitals ψ_A and ψ_B and
 N is the normalizing constant.

$S > 0$ corresponds to a bonding
and

$S = 0$ to nonbonding situations.



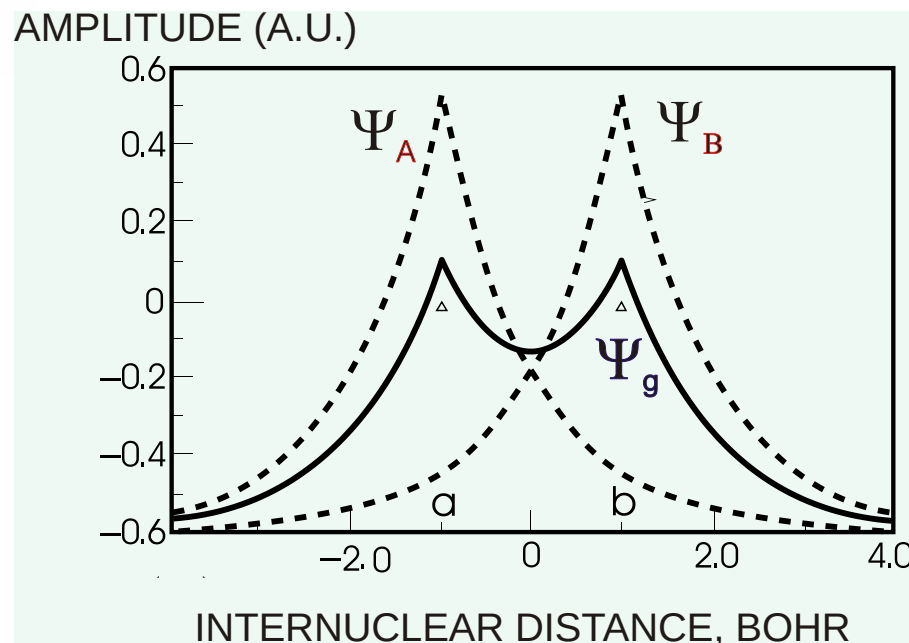
Molecular Orbital Theory. Dihydrogen molecule

- For dihydrogen molecule assuming that two electrons 1 and 2 are independent one from another (one-electron approximation), we can get:

$$\psi_g = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)]$$

$$\psi_g = [\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)] + [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)]$$

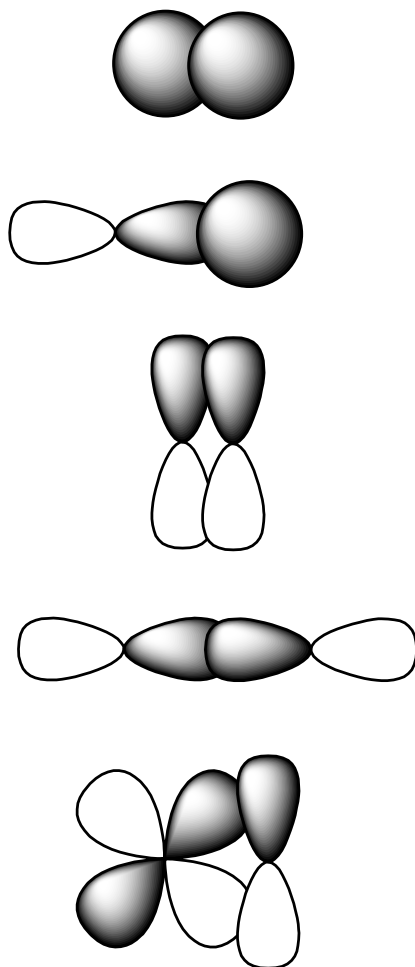
- The first term corresponds to ionic contribution and the second one to covalent contribution to the bonding (compare to VB theory).



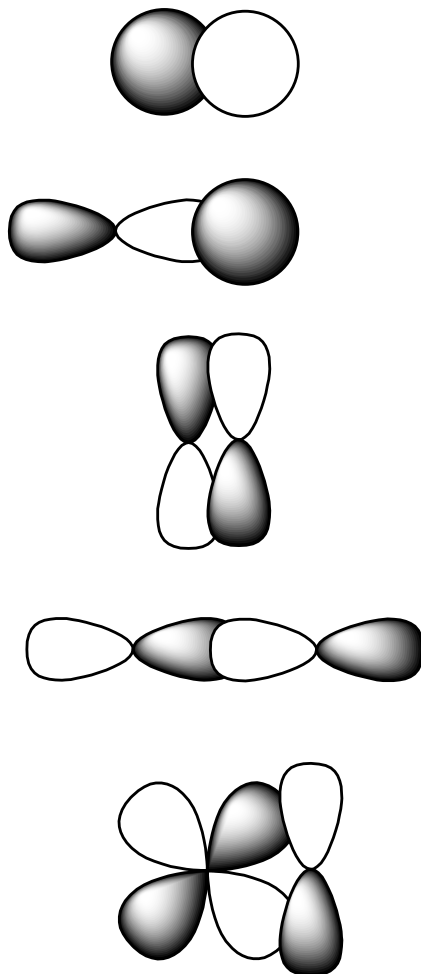
Molecular Orbital Theory - Atomic orbital overlap

- Depending on the symmetry of the overlapping orbitals, the overlap integral S may be **positive** (**bonding**), **negative** (**antibonding**) or **zero** (**non-bonding**).

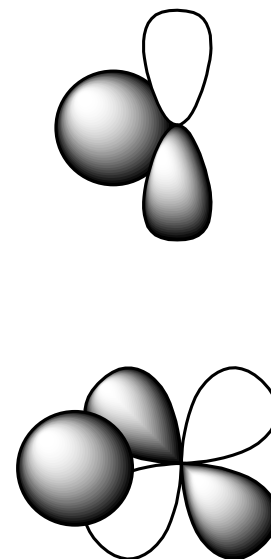
$S > 0$



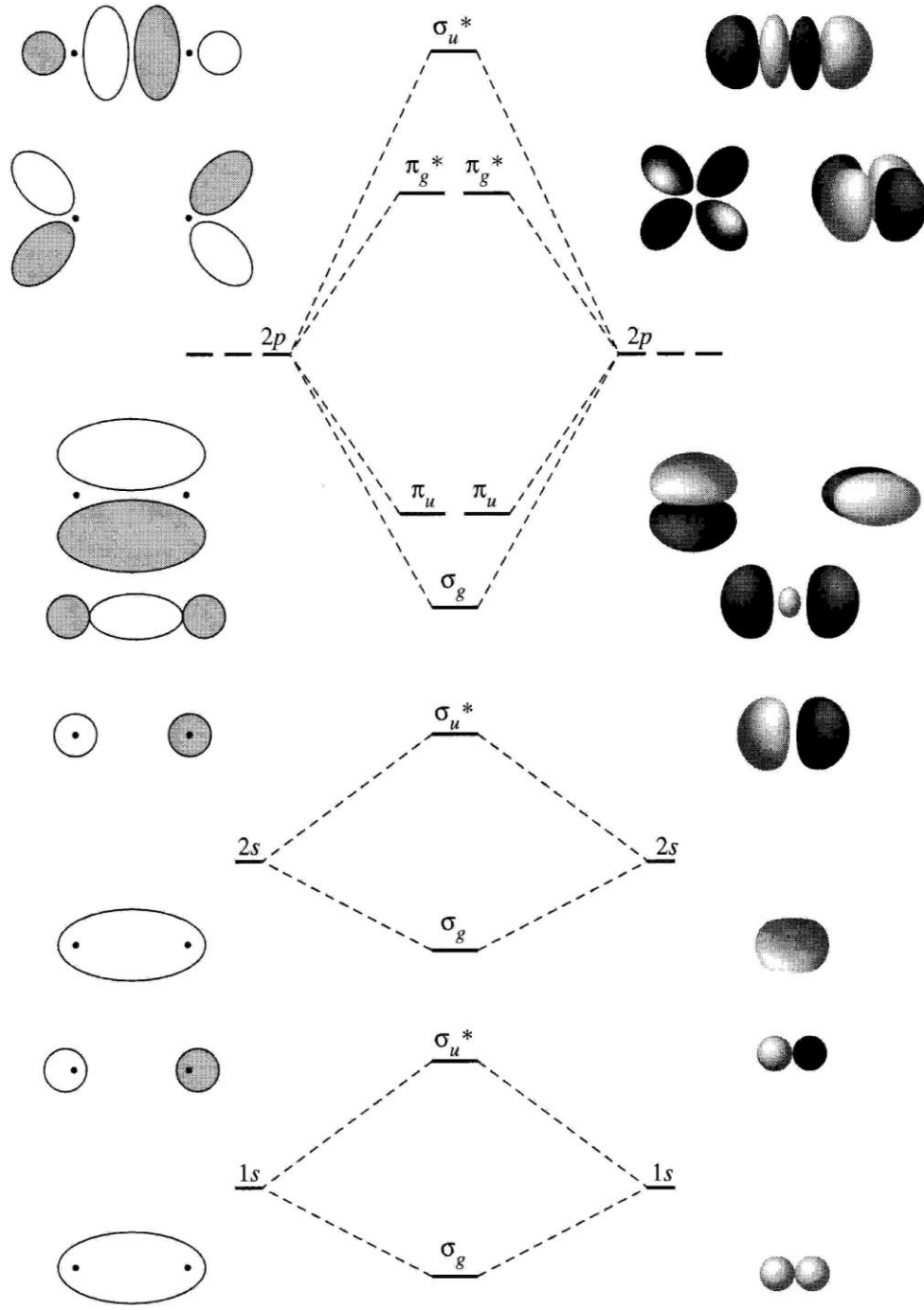
$S < 0$



$S = 0$



Ενέργεια

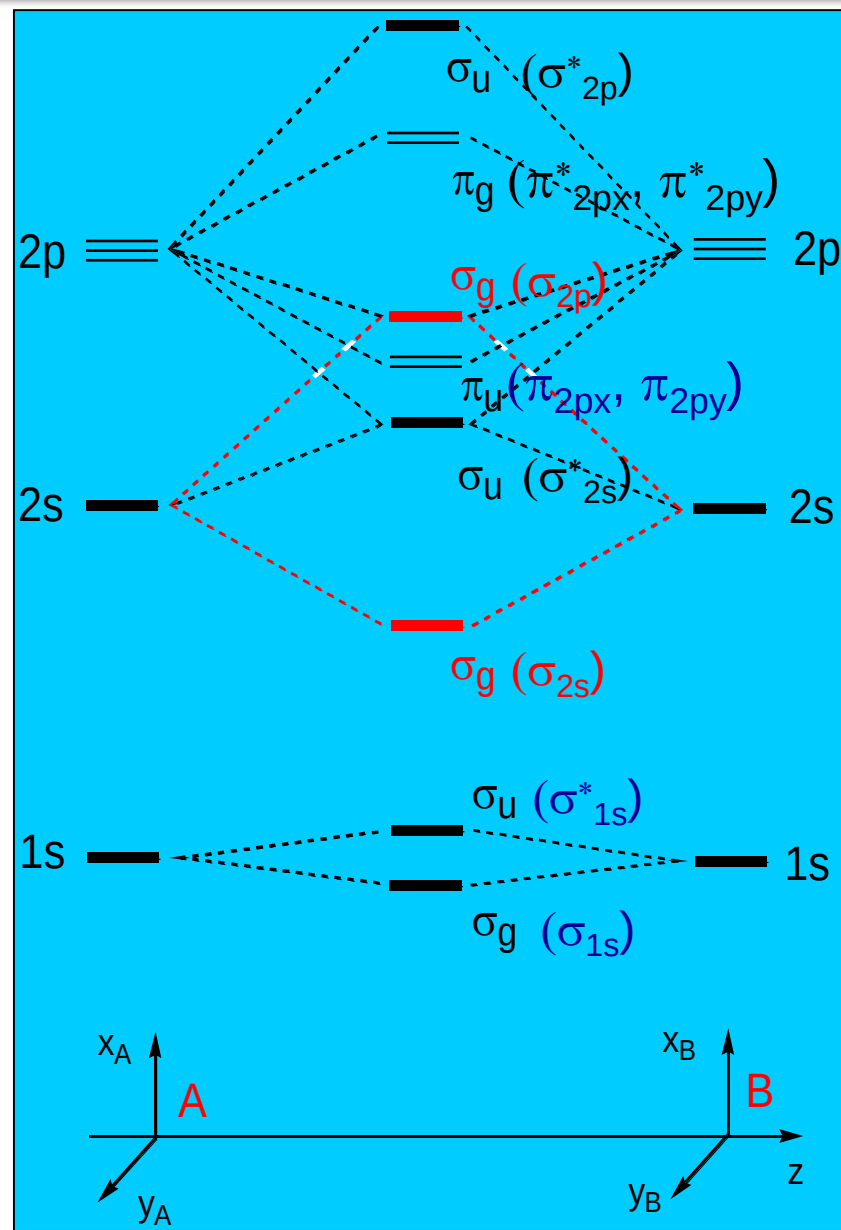




Molecular Orbital Theory: Homonuclear diatomic molecules

- Combination of $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ and $2p_z$ atomic orbitals of an atom A with orbitals of suitable symmetry belonging to an atom B (second row elements) leads to the following ten molecular orbitals:

10) $\sigma_{2p}^* = \psi_{2pA} - \psi_{2pB}$	(σ_u)
9) $\pi_{2py}^* = \psi_{2pyA} - \psi_{2pyB}$	(π_g)
8) $\pi_{2px}^* = \psi_{2pxA} - \psi_{2pxB}$	(π_g)
7) $\pi_{2py} = \psi_{2pyA} + \psi_{2pyB}$	(π_u)
6) $\pi_{2px} = \psi_{2pxA} + \psi_{2pxB}$	(π_u)
5) $\sigma_{2p} = \psi_{2pA} + \psi_{2pB}$	(σ_g)
4) $\sigma_{2s}^* = \psi_{2sA} - \psi_{2sB}$	(σ_u)
3) $\sigma_{2s} = \psi_{2sA} + \psi_{2sB}$	(σ_g)
2) $\sigma_{1s}^* = \psi_{1sA} - \psi_{1sB}$	(σ_u)
1) $\sigma_{1s} = \psi_{1sA} + \psi_{1sB}$	(σ_g)





Summary

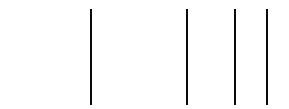
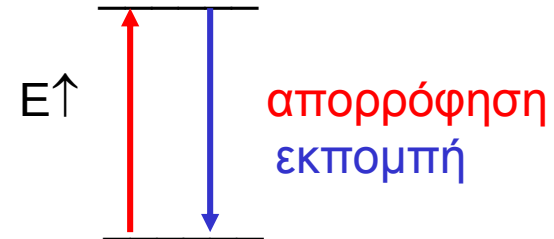
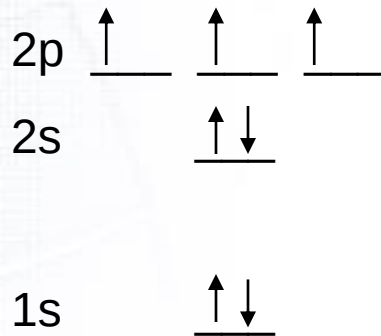
- Molecular orbital theory considers all electrons in the field of all nuclei so that all orbitals are multicenter.
- Linear combination of atomic orbitals is used usually to approximate MO's.
- Depending on the sign and the value of the overlap integral interaction of orbitals may be bonding, antibonding or non-bonding.



Ενεργειακά Επίπεδα - Φασματοσκοπία

Κβαντισμένα Ενεργειακά Επίπεδα

Άτομα (π.χ. N)



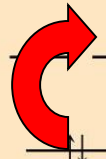
E →

Τα μόρια π.χ. N₂ επίσης έχουν ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα κ

Διεγερ. Κατάσταση $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})(\pi_{2p}^*)$

Βασική Κατάσταση $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$

	B ₂	C ₂	N ₂
σ_{2p}^*	—	—	—
π_{2p}^*	—	—	—
σ_{2p}	—	—	$\uparrow\downarrow$
π_{2p}	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

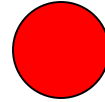
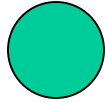




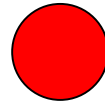
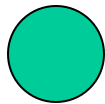
Μόρια: Δόνηση και Περιστροφή



Δόνηση

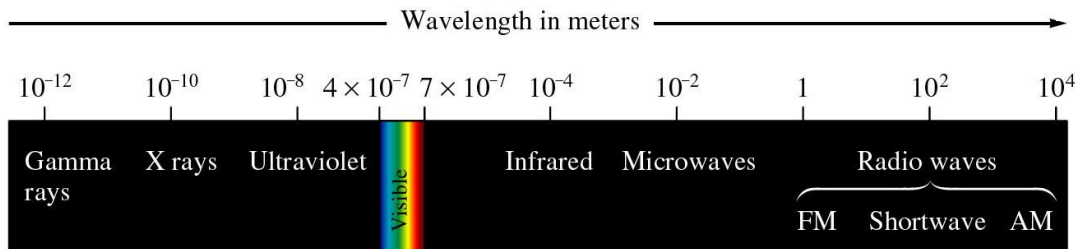
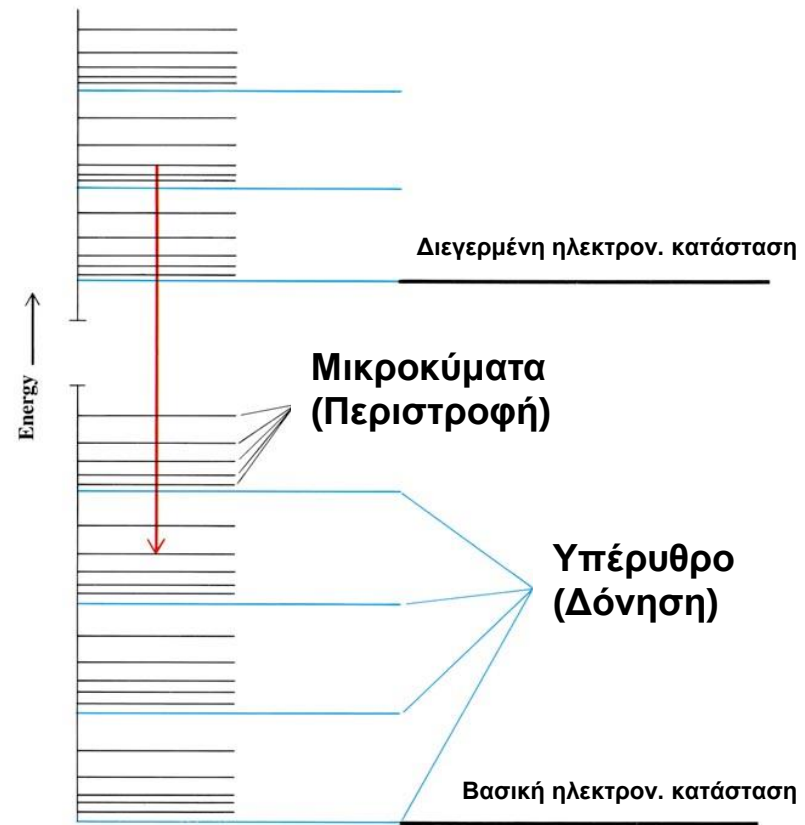
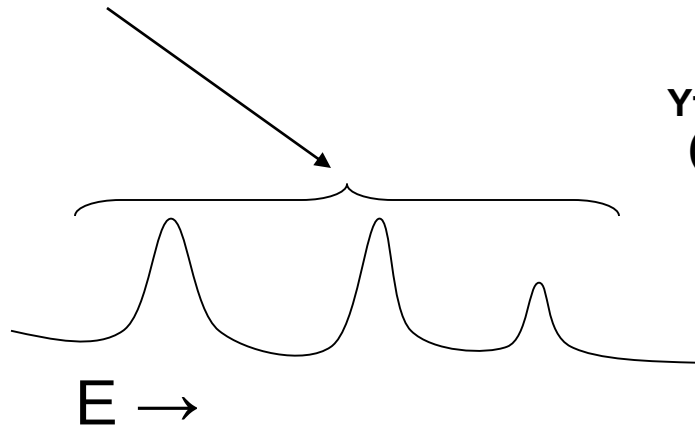


Περιστροφή



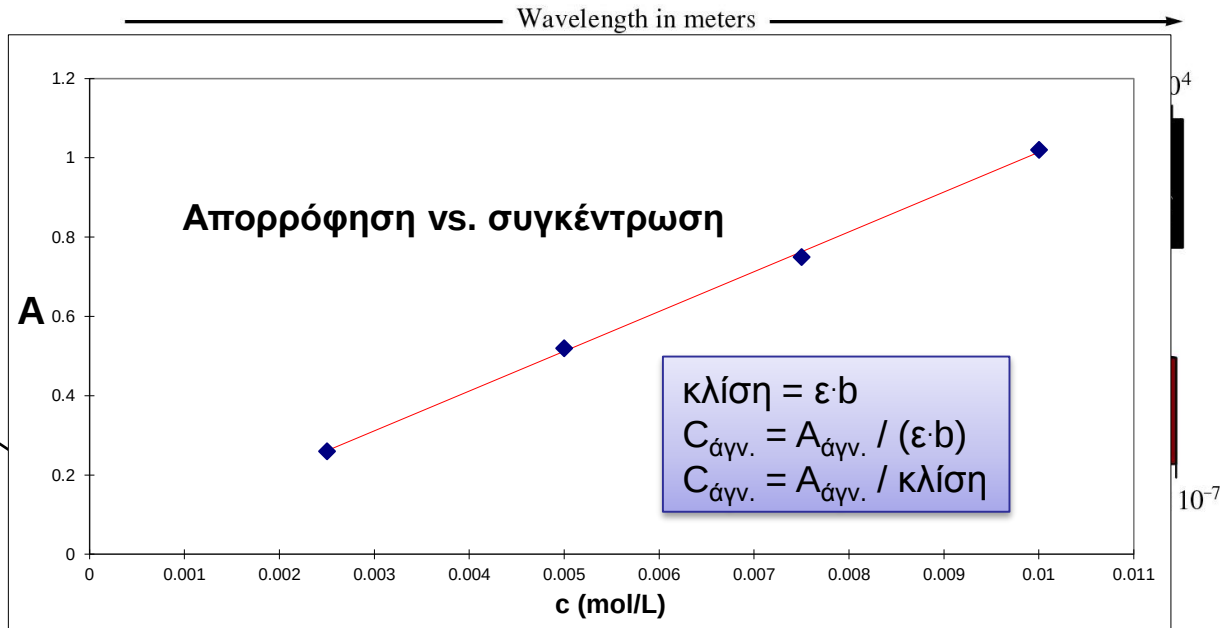
Οι Δονητικές και Περιστροφικές Ενέργειες είναι επίσης κβαντισμένες !!!!!

Μία ηλεκτρονική μετάβαση
Πολλαπλές δονητικές καταστάσεις



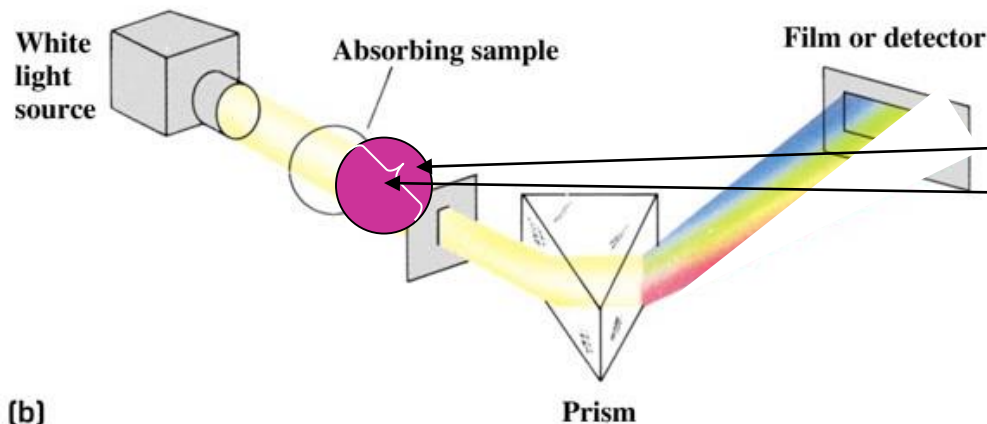
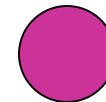
4×10^{-7} 5×10^{-7} 6×10^{-7} 7×10^{-7}

Φασματοσκοπικός Προσδιορισμός Mn



Φάσμα απορρόφησης MnO_4^-

Κόκκινο+Μπλε = Ιώδες



$\epsilon(\lambda)$ = γραμ. απορροφητικότητα

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

c = συγκέντρωση

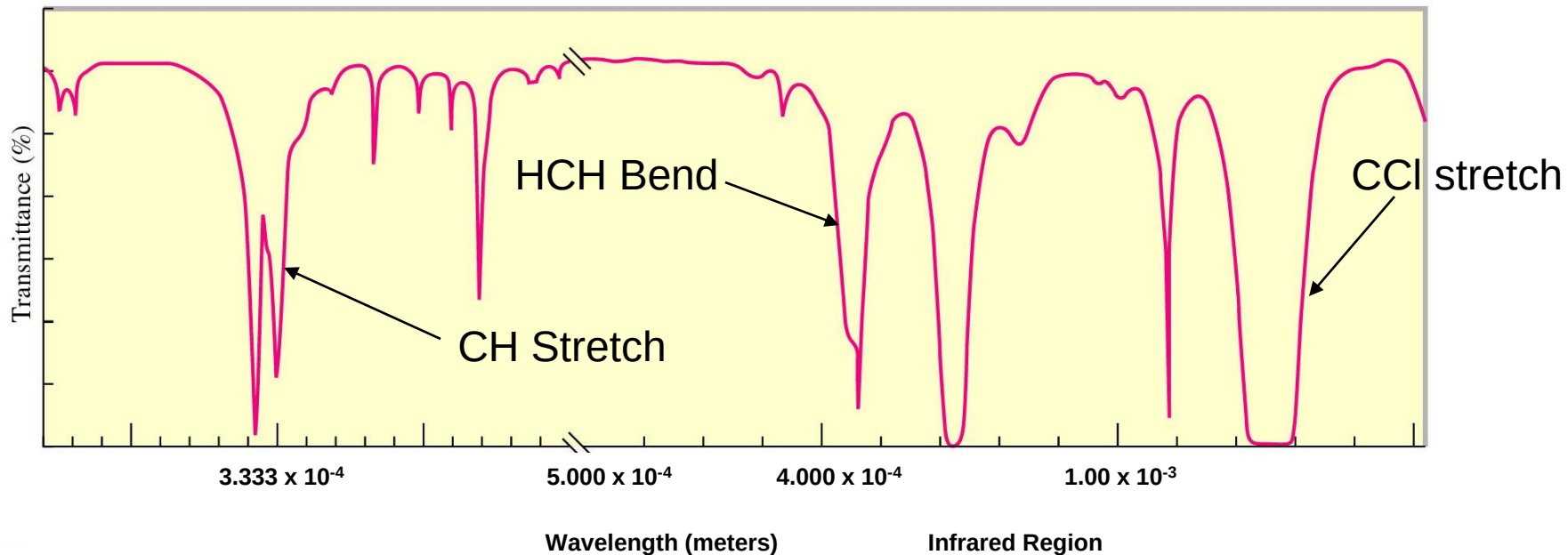
b = μήκος



Πληροφορίες από Φασματοσκοπία Υπερύθρου IR

Ταυτοποίηση:

Π.χ., οι δονήσεις δεσμών είναι παρόμοιες από μόριο σε μόριο



Φάσμα Υπερύθρου (IR) του CH_2Cl_2



Πληροφορίες από Φασματοσκοπία Υπερύθρου IR

Από τι εξαρτώνται οι δονητικές και περιστροφικές ενέργειες;

Περιστροφή

- δομή (μήκος δεσμού και γωνίες δεσμών)
- μάζα

Δόνηση

- ισχύς δεσμού (ενέργεια δεσμού)
- μάζες

Αν μετρήσουμε φασματοσκοπικά τις ενέργειες,
μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δομή του μορίου
και την ισχύ των δεσμών του