

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## **ΜΕΝΕΛΑΟΥ ΜΕΛΙΤΑ**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού

**“Μελέτη της δομικής ειδογένεσης και των φθορισμομετρικών  
ιδιοτήτων οργανικών υποστρωμάτων με τοξικά μεταλλοϊόντα σε  
υδατικό και μη υδατικό περιβάλλον”**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009



## **ΜΕΝΕΛΑΟΥ ΜΕΛΙΤΑ**

“Μελέτη της δομικής ειδογένεσης και των φθορισμομετρικών ιδιοτήτων οργανικών υποστρωμάτων με τοξικά μεταλλοϊόντα σε υδατικό και μη υδατικό περιβάλλον”

### **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών  
Τομέας Ανόργανης Χημείας  
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 10 Ιουνίου, 2009

#### **Εξεταστική Επιτροπή**

Καθηγητής Α. Σαλίφογλου, Επιβλέπων  
Αν. Καθ. Α. Κόταλη, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής  
Αν. Καθ. Π. Ακρίβος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Καθηγητής Κ. Παναγιώτου, Εξεταστής  
Καθηγήτρια Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή, Εξετάστρια  
Επικ. Καθ. Γ. Κυριάκου, Εξεταστής  
Επικ. Καθ. Σ. Χατζησπύρου, Εξεταστής



© Μενελάου Μελίτα

© Α.Π.Θ.

«Μελέτη της δομικής ειδογένεσης και των φθορισμομετρικών ιδιοτήτων οργανικών υποστρωμάτων με τοξικά μεταλλοΐοντα σε υδατικό και μη υδατικό περιβάλλον»

ISBN

«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως» (Ν.5343/1932, άρθρο 202, παρ. 2)



*Στους γονείς μου,*

*Χαράλαμπο και Ελένη Μενελάου*





*“Intelligence plus character -  
that is the goal of true education”*

*Martin Luther King*



## ABSTRACT

The transition elements manganese [Mn(II)], iron [Fe(III)], cobalt [Co(II)] and nickel [Ni(II)] are essential trace metal ions, which are involved in key bio-molecules in human and/or plant physiology. Furthermore, the aforementioned abundant elements can also play various roles in advanced materials.

Of the aforementioned metal ions, manganese [Mn(II)] is an essential element involved in the active sites of various metalloenzymes, such as mitochondrial superoxide dismutase (SOD), key to the integrity of cellular processes. Iron [Fe(III)] is found in many biological systems, in all living organisms (bacteria, plants and mammals), entering various and crucial interactions at the binary and ternary level. Moreover, cobalt [Co(II)] has been found to exist in the human body as a metal cofactor, required for a specific group of enzymatic systems, such as the B<sub>12</sub> coenzyme and vitamin B<sub>12</sub>. Finally, nickel [Ni(II)], as a metal cofactor, plays an important role in metalloenzymes, such as Ni-Fe hydrogenases, urease and Ni-superoxide dismutase. In all biological systems, metal ions can be mobilized through interactions with physiological organic substrates. In so doing, they can form soluble bioavailable species in biological fluids. In each case, the target ligands can be low as well as high molecular mass substrates. Therefore, the aforementioned metal ions are capable of coordinating ligands including  $\alpha$ -hydroxy-carboxylic acids, organophosphonic acids, amino-acids, thereby entering physiologically critical binary and ternary interactions.

One such representative  $\alpha$ -hydroxy-carboxylic acid substrate is the low molecular mass binder D(-)-quinic acid, 1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ -tetrahydroxy-1-cyclohexane carboxylic acid. D(-)-quinic acid. It is a naturally occurring molecule found in plants and fruits. The specific chemical structure of quinic acid suggests that it can act as a well-defined chelator due to the presence of a) a carboxylic group capable of coordinating with metalloelements, b)  $\alpha$ -hydroxy group, and c) three abutting hydroxy groups. The structural formula of quinic acid projects those features that in the presence of metal ions promote formation of variable nature binary and ternary lattices with distinct physicochemical properties, akin to the nature of the reagents and the employed reaction conditions. Therefore, in an effort to delineate the interactions of divalent and trivalent metal ions with quinic acid in solution and in the solid state, the structural speciation approach was invoked and implemented.

Furthermore, three representative low molecular mass organophosphonic binders were used to probe their interactions with the toxic divalent metal ion Ni(II). The organophosphonic acids were a) N-(phosphonomethyl) glycine (Glyphosate), b) Imino-bis(methylphosphonic) acid (IDA2P) and c) N-(phosphonomethyl)-iminodiacetic acid (NTAP). All three organophosphonic acids consist of at least one phosphonate group, which has been proven to interact with metalloelements. In the case of glyphosate and NTAP binders, their molecular structure consists of one and two carboxylate groups, respectively, which have been proven to interact with metalloelements in a variety of modes. In addition, the presence of at least one carboxylate group in the molecular formula of the two aforementioned organophosphonic acids increases the solubility in water and thus the possibility of isolating different species under variable conditions (pH, stoichiometry, temperature, etc.). Over the last decades, targeted research efforts have been carried out to investigate such interactions with the prospect of developing applications in advanced materials as well as biological systems. Metal phosphonates have potential applications in the areas of catalysis, ion exchange, photochemistry, and chemistry of materials. Not long ago, bisphosphonic acids, such as etidronate, were established as effective treatment agents in clinical disorders such as Paget's disease of bone, myeloma and bone metastasis.

In this regard, the aqueous chemistry of Mn(II), Fe(III), Co(II) and Ni(II) was investigated in-depth, targeting their interactions with organic substrates in aqueous and non-aqueous media. These efforts led to the synthesis and isolation of many soluble and potentially bioavailable species between the aforementioned metalloelements and the physiological substrate D-(-)-quinic acid under variable molecular stoichiometries, media pH values, variable nature bases. The isolated species were characterized analytically and spectroscopically (FT-IR, UV-Visible). X-ray crystal structure studies on all isolated species revealed mononuclear and dinuclear species of M(II,III)-D-(-)-quinic acid, with the metal ion in an octahedral environment displaying a variety of coordination modes of D-(-)-quinic acid. Magnetic susceptibility and EPR studies on the isolated species provide valuable information on the nature and properties of each species both in the solid state and in solution. Finally, aqueous speciation studies of the examined binary systems of M(II,III)- D-(-)-quinic acid shed light onto the various chemical aspects arising by varying M(II,III)-substrate molar stoichiometries and pH values. Collectively, the

synthetic as well as the aqueous speciation studies provide global and detailed information on each examined binary system both in the solid state and in solution.

Similar techniques were used to characterize the synthesized and isolated species of the binary systems Ni(II)-organophosphonic acids. Therefore, all isolated species were characterized analytically and spectroscopically (FT-IR, UV-Visible). X-ray crystal structure studies on all isolated species revealed mononuclear and dinuclear species of Ni(II)-organophosphonic acids, bearing the metal in an octahedral environment. Further magnetic susceptibility studies, cyclic voltammetry and thermogravimetric analysis provide valuable information on the nature of the arising interactions. Finally, the aqueous speciation studies of the binary system Ni(II)-NTAP reveal the nature of the arising species in solution under different stoichiometries and pH values. In so doing, the aqueous speciation studies complement the synthetic studies, thereby reflecting the importance of the structural speciation approach adopted in this work.

Overall, the design, synthesis, isolation and physicochemical characterization of novel materials of Mn(II), Fe(III), Co(II) and Ni(II) with physiological and physiologically relevant substrates were the highlights of the research efforts made. The physicochemical properties of the title compounds in the solid state and in solution project clearly their significance as a) discrete metal ion centers emerging through binary and ternary interactions in biologically relevant and environmental fluids, b) polymeric or non-polymeric inorganic-organic hybrid materials with distinct structural, spectroscopic, electrochemical and magnetic properties, and c) precursor species for the synthesis of novel magnetic materials with desirable properties akin to technological applications (single molecule magnets, heterometallic catalysts, etc.).

Finally, special analytical techniques like fluorescence spectroscopy were employed in an effort to develop a sensitive and specific methodology to identify and quantify toxic metalloelements in solutions using carefully-designed and well-configured fluorescence substrates. The reason for the specific experiments actually arose from the progressively escalating pollution of the environment due to the increased presence of toxic metalloelements. To this end, synthetic efforts afforded initially the formulation and subsequently the synthesis of a specific phenanthroline-containing fluorescence probe with distinct chemical reactivity properties toward metal ions. Consequently, fluorescence measurements (emission as well as excitation measurements) were carried out in the presence of different metalloelements in order

to identify and quantify specific metalloelements. The specific fluorescence probe has proven to be a viable substrate for the sensitive identification of the toxic metalloelement Zn(II).

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μεταβατικά μεταλλοϊόντα μαγγάνιο [Mn(II)], σίδηρος [Fe(III)], κοβάλτιο [Co(II)] και νικέλιο [Ni(II)] είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία που εμπλέκονται ως βιομόρια κλειδιά στην ανθρώπινη φυσιολογία ή/και τη φυσιολογία των φυτών. Επιπλέον, τα αναφερόμενα μεταλλοϊόντα μπορούν να παίξουν σημαντικούς και ποικίλους ρόλους στο σχηματισμό προηγμένων υλικών, κυρίως λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

Αρχικά, το μαγγάνιο [Mn(II)] χαρακτηρίζεται ως απαραίτητο μεταλλοϊόν και εμπλέκεται ως ενεργό κέντρο σε μεταλλοένζυμα, όπως η μιτοχονδριακή σουπεροξειδική δισμουτάση (SOD) που είναι απαραίτητη για κυτταρικές διεργασίες. Ο σίδηρος [Fe(II,III)] υπάρχει σε πολλά βιολογικά συστήματα σε όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, φυτά και θηλαστικά) και εμπλέκεται σε ποικίλες διεργασίες. Επιπλέον, το κοβάλτιο [Co(II)] έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει στο ανθρώπινο σώμα ως ανόργανος-παράγοντας που είναι απαραίτητος σε μια ειδική κατηγορία ενζυμικών συστημάτων. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται το συνένζυμο B<sub>12</sub> και η βιταμίνη B<sub>12</sub>. Τέλος, το νικέλιο [Ni(II)], ως ένας ακόμη μεταλλο-παράγοντας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε μεταλλοένζυμα, όπως οι Ni-Fe υδρογενάσες, η ουρεάση και Ni-σουπεροξειδική δισμουτάση. Σε όλα τα βιολογικά συστήματα, τα μεταλλοϊόντα ενεργοποιούνται μέσω αλληλεπιδράσεών τους με οργανικά ligands. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι υποκατάστατες μπορεί να είναι χαμηλής ή/και υψηλής μοριακής μάζας. Ως αποτέλεσμα, τα αναφερόμενα μεταλλοϊόντα είναι ικανά να αλληλεπιδράσουν και να συναρμοστούν με ligands χαμηλής μοριακής μάζας, όπως τα α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα ή τα οργανοφωσφονικά οξέα ή τα αμινοξέα, επεμβαίνοντας πλέον με αυτή τη μορφή σε περαιτέρω σημαντικές δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις στο αβιοτικό και βιολογικό κόσμο.

Ένα χαρακτηριστικό α-υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ χαμηλής μοριακής μάζας είναι το D(-)-κινικό οξύ, 1α,3α,4α,5β-τετραυδροξυ-1-κυκλοεξανο καρβοξυλικό οξύ. Το D(-)-κινικό οξύ είναι φυσιολογικό υπόστρωμα που βρίσκεται σε φυτά και φρούτα. Η συγκεκριμένη χημική δομή του οξέος εισηγείται ότι μπορεί να δράσει ως χηλικοποιητής, κυρίως λόγω της ύπαρξης: α) μιας καρβοξυλικής ομάδας, β) μιας α-υδροξυλικής ομάδας, και γ) τριών διακριτών γειτονικών αλκοολικών ομάδων. Επιπλέον, η χημική δομή του κινικού οξέος, εισηγείται ότι μπορεί να σχηματίσει ενώσεις-υλικά με μεταλλοϊόντα που διαθέτουν πλέγματα με διακριτές χημικές

ιδιότητες ανάλογες με τις ποικίλες συνθήκες αντίδρασης. Επομένως, σε μια προσπάθεια να περιγραφούν και να κατανοηθούν πλήρως οι αλληλεπιδράσεις δισθενών και τρισθενών μεταλλοϊόντων με το κινικό οξύ στο διάλυμα και στη στερεά κατάσταση, σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν ποικίλα πειράματα στα πλαίσια ανάπτυξης νέων υλικών με διακριτές φυσικοχημικές ιδιότητες στη στερεά φάση και στο υδατικό διάλυμα.

Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις τριών χαρακτηριστικών οργανοφωσφονικών οξέων χαμηλής μοριακής μάζας, μελετήθηκαν σε σχέση με το τοξικό μεταλλοϊόν Ni(II). Τα οργανοφωσφονικά οξέα είναι α) N-(φωσφονομεθυλο) γλυκίνη (Glyphosate), β) Ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ (IDA2P), και γ) N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ (NTAP). Και τα τρία οργανοφωσφονικά οξέα περιέχουν τουλάχιστον μία φωσφονική ομάδα, που είναι ικανή να αλληλεπιδρά με τα μεταλλοϊόντα. Στη χημική δομή των οξέων glyphosate και NTAP, περιέχεται μία και δύο καρβοξυλικές ομάδες, αντίστοιχα, που είναι ικανές να αλληλεπιδρούν με τα μεταλλοϊόντα με ποικίλους τρόπους. Επιπλέον, η ύπαρξη τουλάχιστον μίας καρβοξυλικής ομάδας, αυξάνει τη διαλυτότητά τους μέσα σε υδατικό διάλυμα. Άρα, αυξάνεται και η πιθανότητα για την απομόνωση διαφορετικών ειδών σε διάφορες πειραματικές συνθήκες (pH, μοριακή στοιχειομετρία, θερμοκρασία, αντισταθμιστικό ιόν, κ.ά.). Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν γίνει πολλές ερευνητικές προσπάθειες για να μελετηθούν αλληλεπιδράσεις των οργανοφωσφονικών οξέων που βρίσκουν εφαρμογές στο σχηματισμό υλικών αλλά και σε βιολογικά συστήματα. Τα μεταλλοφωσφονικά είδη εμφανίζουν δυνατότητα εφαρμογών στην κατάλυση, στην ιοντοανταλλαγή, στη φωτοχημεία, στη χημεία των υλικών, κ.τ.λ. Πρόσφατα, συγκεκριμένα διφωσφονικά οξέα (π.χ. το ετιντρονικό οξύ) έχουν προταθεί για θεραπείες οστών, όπως η νόσος οστών Paget, τα μυελώματα και η μετάσταση οστών.

Με βάση τα προαναφερθέντα, μελετήθηκε σε βάθος η υδατική χημεία μεταλλοϊόντων Mn(II), Fe(III), Co(II) και Ni(II) με συγκεκριμένα οργανικά ligands σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα. Οι συνθετικές προσπάθειες οδήγησαν στην απομόνωση πολλών νέων υδατοδιαλυτών και πιθανώς βιοδιαθέσιμων ειδών, μεταξύ των εν λόγω μεταλλοϊόντων και του D-(-)-κινικού οξέος κάτω από ποικίλες αναλογίες, τιμές pH και με τη χρήση διαφορετικών βάσεων. Τα απομονωθέντα είδη χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα φυσικοχημικών τεχνικών. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για κάθε είδος αποκάλυψε μονομερή και διμερή είδη της μορφής M(II,III)-D-(-)-κινικό οξύ, με οκταεδρική γεωμετρία και ποικίλους τρόπους συναρμογής του



κινικού οξέος γύρω από το εκάστοτε μεταλλοϊόν. Ακόμη, οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας και η φασματοσκοπία EPR στα είδη που απομονώθηκαν, δίνουν πληροφορίες που σχετίζονται με τη φύση των ειδών τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Τέλος, οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης στα εξεταζόμενα δυαδικά συστήματα M(II,III)-D(-)-κινικό οξύ ρίχνουν φως στα διαφορετικά είδη που σχηματίζονται κάτω από διάφορες μοριακές αναλογίες και τιμές pH. Συμπερασματικά, η μελέτη της δομικής και υδατικής ειδογένεσης προσφέρει πληροφορίες που σχετίζονται τόσο με τη στερεά κατάσταση όσο και το διάλυμα σε κάθε εξεταζόμενο δυαδικό/τριαδικό σύστημα.

Ανάλογες μέθοδοι χαρακτηρισμού χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν τα είδη που απομονώθηκαν από τις δυαδικές αλληλεπιδράσεις Ni(II) με οργανοφωσφονικά οξέα. Συγκεκριμένα, τα είδη που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν αναλυτικά και φασματοσκοπικά. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, αποκάλυψε μονομερή και διμερή είδη της μορφής Ni(II)-οργανοφωσφονικά οξέα, με το οργανοφωσφονικό οξύ προσδίδοντας οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το μεταλλοϊόν. Περαιτέρω τεχνικές, όπως η μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας, η κυκλική βολταμμετρία και η θερμοσταθμική ανάλυση αναμένεται να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση των αλληλεπιδράσεων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μελέτες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-NTAP, οι οποίες αποκαλύπτουν τη φύση των αναδυόμενων ειδών στο διάλυμα κάτω από διαφορετικές μοριακές αναλογίες και τιμές pH.

Συλλογικά, σχεδιάστηκαν, συντέθηκαν, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά νέα υλικά Mn(II), Fe(III), Co(II) και Ni(II) με φυσιολογικά και φυσιολογικά σχετιζόμενα ligands. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών στη στερεά φάση και στο υδατικό διάλυμα αναδεικνύουν τη σημασία τους ως α) διακριτών μεταλλοκέντρων αναδυόμενων μέσα από δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις σε βιολογικά σχετικά και περιβαλλοντικά υγρά, β) πολυμερικών και μη πολυμερικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών με διακριτές δομικές, φασματοσκοπικές, ηλεκτροχημικές, και μαγνητικές ιδιότητες, και γ) προδρόμων ενώσεων για τη σύνθεση νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες που οδηγούν σε τεχνολογικές εφαρμογές (μονομοριακοί μαγνήτες, καταλύτες, κ.ά.).

Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία φθορισμού ως κατάλληλο αναλυτικό εργαλείο, για τον ευαίσθητο, εκλεκτικό προσδιορισμό και ακολούθως τον ποσοτικό προσδιορισμό συγκεκριμένων τοξικών μεταλλοϊόντων σε διαλύματα με τη

χρήση συγκεκριμένων και καλά χαρακτηρισμένων φθορισμομετρικών δεικτών. Η ανάγκη για τη μελέτη των συγκεκριμένων πειραμάτων προέκυψε κυρίως από την παρατηρούμενη και αδιαμφισβήτητη συνεχόμενη αύξηση την ρύπανσης του περιβάλλοντος που σχετίζεται με την αυξανόμενη ύπαρξη τοξικών μεταλλοϊόντων. Επομένως, οι συνθετικές προσπάθειες αρχικά οδήγησαν στο σχηματισμό συγκεκριμένου φαινανθρολινικού φθορισμομετρικού δείκτη με διακριτές χημικές ιδιότητες. Οι μελέτες φθορισμού (μετρήσεις εκπομπής και διέγερσης) που πραγματοποιήθηκαν, έγιναν παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων με σκοπό τον εκλεκτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Ο συγκεκριμένος μεταλλοφθορισμομετρικός δείκτης που συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε, αποδείχθηκε κατάλληλο υπόστρωμα για τον προσδιορισμό του μεταλλοϊόντος Zn(II).

## **ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑΣ**

Σε όλα τα βιολογικά συστήματα των έμβιων οργανισμών (βακτήρια, φυτά, ζώα, άνθρωποι) η συμμετοχή ποικίλων μεταλλοϊόντων είναι σημαντική και απαραίτητη. Πολλά από τα εμπλεκόμενα μεταλλοϊόντα, έχουν αποδειχθεί ότι συμμετέχουν σε βιολογικά συστήματα και ο ρόλος τους είναι αναντικατάστατος. Εντούτοις, τα ίδια σημαντικά και αναντικατάστατα μεταλλοϊόντα μπορεί να δράσουν ως τοξικά μεταλλοϊόντα σε διάφορα περιβάλλοντα (π.χ. κυτταρικά υγρά) αν βρεθούν σε διαφοροποιημένες συνθήκες που προκαλούν απόκλιση από την κυτταρική φυσιολογία. Η δράση των μεταλλοϊόντων καθορίζεται από κατάλληλα ligands που ενεργοποιούν υδατοδιαλυτές μορφές των μεταλλοϊόντων και επηρεάζουν τη βιοθεσιμότητά τους στα κυτταρικά υγρά. Τα χρησιμοποιηθέντα ligands μπορούν να διακριθούν σε μόρια χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας.

Στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, μελετήθηκε η ανερχόμενη αλληλεπίδραση τεσσάρων μεταβατικών μεταλλοϊόντων και συγκεκριμένα του μαγγανίου [Mn(II)], του σιδήρου [Fe(III)], του κοβαλτίου [Co(II)] και του νικελίου [Ni(II)] με ligands χαμηλής μοριακής μάζας. Τα αναφερόμενα υποστρώματα, ανήκουν στην κατηγορία των α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων και των οργανοφωσφονικών οξέων. Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων έγινε με ποικίλες φυσικοχημικές και φασματοσκοπικές μεθόδους, επιθυμώντας να καθοριστεί πλήρως ο ρόλος των μεταλλοϊόντων παρουσία των συγκεκριμένων ligands. Το φυσιολογικό α-υδροξυ-καρβοξυλικό υπόστρωμα του οποίου οι ιδιότητες και οι αλληλεπιδράσεις μελετήθηκαν με τα τέσσερα μεταλλοϊόντα, ήταν το D-(-)-κινικό οξύ. Το κινικό οξύ, ως φυσικό προϊόν, υπάρχει στα περισσότερα φυτά και φρούτα, σε συγκεντρώσεις συγκρίσιμες με το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ που είναι τα χαρακτηριστικότερα υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα που εμπλέκονται στη φυσιολογική δράση των κυτταρικών υγρών και διεργασιών (και στα φυτά). Εντούτοις, παρά τη σημαντική εμπλοκή του σε βιολογικά συστήματα, η χημεία του κινικού οξέος με μεταλλοϊόντα τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα ήταν άγνωστη. Επομένως, στην προσπάθεια να κατανοηθούν οι αλληλεπιδράσεις του κινικού οξέος με τα εμπλεκόμενα μεταλλοϊόντα στη στερεά κατάσταση έγιναν μελέτες δομικής ειδογένεσης με ποικίλες μεθόδους. Τα αναδυόμενα είδη χαρακτηρίστηκαν πλήρως με ποικίλες φυσικοχημικές, υγρές χημικές, φασματοσκοπικές και μαγνητικές, μεθόδους. Ακολούθως, στην προσπάθεια να κατανοηθούν οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μέσα στο

υδατικό διάλυμα, διεξήχθησαν ποτενσιομετρικές μελέτες με σκοπό την αποκάλυψη της υδατικής ειδογένεσης σε συνάρτηση με το pH και τη στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων. Ο συνδυασμός των πληροφοριών δομικής και υδατικής ειδογένεσης ρίχνει άπλετο φως στην άγνωστη μέχρι στιγμής συμπεριφορά του κινικού οξέος (στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα) παρουσία των προαναφερθέντων μεταλλοϊόντων, με τις αναδυόμενες αλληλεπιδράσεις να συμβάλλουν στην κατανόηση ανάλογων δυαδικών και τριαδικών αλληλεπιδράσεων σε κυτταρικά υγρά αλλά και ευρύτερα περιβαλλοντικά υγρά.

Η δεύτερη κατηγορία μορίων χαμηλής μοριακής μάζας που μελετήθηκαν επισταμένα είναι τα οργανοφωσφονικά οξέα. Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μεγάλη προσπάθεια να κατανοηθούν οι αλληλεπιδράσεις των οργανοφωσφονικών οξέων με μεταλλοϊόντα, ο ρόλος τους στο πεδίο των προηγμένων υλικών αλλά και ο πιθανός βιολογικός τους ρόλος. Η ποικιλία των χημικών ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν στα οργανοφωσφονικά οξέα, προσφέρει τη δυνατότητα να συναρμοστούν με ποικίλους τρόπους με τα διάφορα μεταλλοϊόντα. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, μελετήθηκαν οι ιδιότητες εν δυνάμει ειδών τριών χαρακτηριστικών οργανοφωσφονικών ligands: α) N-(φωσφονομεθυλο) γλυκίνη (Glyphosate), β) Ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ (IDA2P) και γ) N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ (NTAP) με το τοξικό μεταλλοϊόν Ni(II). Οι πληροφορίες που προκύπτουν από τη δομική και υδατική ειδογένεση των δυαδικών συστημάτων μεταλλοϊόντων με οργανοφωσφονικά ligands, ρίχνουν φως στις αναδυόμενες αλληλεπιδράσεις. Έτσι, εξάγονται συμπεράσματα που σχετίζονται με τις διαφοροποιήσεις ή/και ομοιότητες δυαδικών συστημάτων Ni(II)-οργανοφωσφονικών οξέων μεταξύ στερεάς κατάστασης και διαλύματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη των αναφερόμενων αλληλεπιδράσεων αναδύεται ως πηγαία ανάγκη από την έλλειψη γνώσης της φύσεως των αλληλεπιδράσεων που προέρχονται από α) την απουσία μελέτης δυαδικών συστημάτων Ni(II)-οργανοφωσφονικά ligands στο διάλυμα (υδατική ειδογένεση) καθώς και β) την απουσία καλά χαρακτηρισμένων ειδών Ni(II) με οργανοφωσφονικά ligands σε δυαδικά και τριαδικά συστήματα (δομική ειδογένεση).

Συλλογικά, σχεδιάστηκαν, συντέθηκαν, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά νέα υλικά Mn(II), Fe(III), Co(II) και Ni(II) με φυσιολογικά και φυσιολογικά σχετιζόμενα ligands. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών στη στερεά φάση και στο υδατικό διάλυμα αναδεικνύουν τη σημασία τους ως α)

διακριτών μεταλλοκέντρων αναδύομενων μέσα από δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις σε βιολογικά σχετιζόμενα και περιβαλλοντικά υγρά, β) πολυμερικών και μη πολυμερικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών με διακριτές δομικές, φασματοσκοπικές, ηλεκτροχημικές, και μαγνητικές ιδιότητες, και γ) προδρόμων ενώσεων για τη σύνθεση νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες που οδηγούν σε τεχνολογικές εφαρμογές (μονομοριακοί μαγνήτες, ετερομεταλλικοί καταλύτες, κ.ά.).

Επιπλέον, τα μεταλλοϊόντα που συμμετέχουν σε βιολογικά συστήματα και εμπλέκονται σε βιοχημικές διεργασίες, είναι πιθανό να παρουσιάζουν τοξική δράση που είναι συνυφασμένη με τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος και το pH του περιβάλλοντος χώρου. Το πρόβλημα της τοξικότητας των μεταλλοϊόντων εμφανίζεται με διάφορους τρόπους που ποικίλουν ανάλογα με το εμπλεκόμενο σύστημα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εμφάνισης της συνεχώς αυξανόμενης τοξικότητας των μεταλλοϊόντων αναδεικνύονται πέρα από τους έμβιους οργανισμούς, οι λίμνες, τα ποτάμια, οι θάλασσες, κ.τ.λ. Επομένως, κρίνεται καίρια η ανάγκη για μελέτη πιθανών τρόπων ανίχνευσης (ποιοτικά και ποσοτικά) συγκεκριμένων μορφών τοξικών μεταλλοϊόντων. Για το λόγο αυτό, οι σύγχρονες αναλυτικές μέθοδοι έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμα εργαλεία για τον εκλεκτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τοξικών μεταλλοϊόντων σε πραγματικά ή/και προσομοιωμένα δείγματα. Ειδικότερα, συγκεκριμένες ιδιότητες όπως ο φθορισμός παρουσία προσεκτικά σχεδιασμένων ligands (φθορισμομετρικοί δείκτες) μπορούν να συμβάλλουν στον ευαίσθητο και εκλεκτικό προσδιορισμό των μεταλλοϊόντων. Με τον τρόπο αυτό, τίθενται τα θεμέλια για τη μελλοντική ανάπτυξη τεχνολογικών που αποβλέπουν στην απομάκρυνση των εν λόγω μεταλλοϊόντων από τον περιβάλλοντα χώρο δράσης τους (περιβαλλοντικά και κυτταρικά υγρά). Έτσι, στο τελευταίο μέρος της διδακτορικής διατριβής α) σχεδιάστηκε και συντέθηκε συγκεκριμένος φθορισμομετρικός δείκτης βασισμένος στη φαινανθρολίνη, και β) πραγματοποιήθηκαν ποικίλες μελέτες φθορισμού (φάσματα εκπομπής και διέγερσης) παρουσία συγκεκριμένων μεταλλοϊόντων όπως Co(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II) κ.τ.λ. Ο συνθετικός οργανικός φθορισμομετρικός δείκτης, αποδείχθηκε εκλεκτικός στο ιόν Zn(II). Περαιτέρω μελέτες αναμένονται να ρίξουν φως στην πιθανή ή όχι μεταβολή του φθορισμού με την επιμέρους παρουσία φυσιολογικών ligands όπως το D-(-)-κινικό οξύ και το κιτρικό οξύ ή μη φυσιολογικών ligands όπως τα οργανοφωσφονικά οξέα.



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης στον Τομέα Ανόργανης Χημείας κατά την διάρκεια από το 2004 έως το 2009.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Σαλίφογλου για την εμπιστοσύνη, την υποστήριξη και την καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κ. Α. Κόταλη και κ. Π. Ακρίβο, για τις πολύτιμες συμβουλές τους. Επιπλέον, ευχαριστίες προσφέρονται στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, κ. Δ. Κόβαλα-Δεμερτζή, κ. Κ. Παναγιώτου, κ. Γ. Κυριάκου και κ. Σ. Χατζησπύρου, που πρόθυμα δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τους συνεργάτες που είχα όλα αυτά τα χρόνια και που χωρίς τη βοήθεια και τις επισημάνσεις τους, δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής: Κ. Ραπτοπούλου (ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’), Β. Ταγκούλη (Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.), Ρ. Ράπτη (Τμήμα Χημείας, University of Puerto Rico, Η.Π.Α), και C. Mateescu (Banat University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine, Ρουμανία).

Ευχαριστώ όλους τους υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών, για την καλή συνεργασία, την εμπιστοσύνη και τη φιλία τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου που μου δίδαξε την αξία της μάθησης και της ευγενούς άμιλλας, αλλά και τους φίλους μου για την κατανόηση και την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια σε αυτό το δύσκολο αγώνα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το πρόγραμμα ‘ΠΕΝΕΔ’ και τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την οικονομική στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.





Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του έργου:

ΠΕΝΕΔ 2003 03ΕΔ819

Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
  - 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
  - και από τον Ιδιωτικό Τομέα
- στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ABSTRACT.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ΕΚΘΕΣΗ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑΣ.....	ix
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	xiii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	xvii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	xxv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xxxii

## ΜΕΡΟΣ Ι

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Η αλληλεπίδραση των μεταβατικών μετάλλων με ligands.....	3
1.2.1 Χημικοί δεσμοί σύμπλοκων ενώσεων.....	5
1.2.2 Υψηλού spin (high spin) και χαμηλού spin (low spin) διαμορφώσεις.....	6
1.3 Βιβλιογραφία.....	8
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....</b>	<b>9</b>
2.1 Η αναγκαιότητα των μεταβατικών μετάλλων στο περιβάλλον.....	9
2.2 Τοξικότητα των μετάλλων.....	11
2.3 Βιβλιογραφία.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....</b>	<b>17</b>
3.1 Το μαγγάνιο στην ανόργανη χημεία.....	17
3.2 Χρήσεις του μαγγανίου.....	19
3.3 Το μαγγάνιο στα βιολογικά συστήματα.....	20
3.4 Το μαγγάνιο στα φυτά.....	22
3.5 Βιβλιογραφία.....	25
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Ο ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....</b>	<b>27</b>
4.1 Ο σίδηρος στην ανόργανη χημεία.....	27
4.2 Χρήσεις του σιδήρου.....	29
4.3 Ο σίδηρος στα βιολογικά συστήματα.....	30
4.4 Παρενέργειες-Τοξικότητα.....	34
4.5 Ο σίδηρος στα φυτά.....	35
4.6 Βιβλιογραφία.....	37

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</b> .....	39
5.1 Το κοβάλτιο στην ανόργανη χημεία .....	39
5.2 Χρήσεις του κοβαλτίου .....	41
5.3 Το κοβάλτιο στα βιολογικά συστήματα .....	42
5.4 Παρενέργειες-Τοξικότητα .....	44
5.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του κοβαλτίου .....	45
5.6 Βιβλιογραφία .....	47
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</b> .....	49
6.1 Το νικέλιο στην ανόργανη χημεία .....	49
6.2 Χρήσεις του νικελίου .....	52
6.3 Το νικέλιο στα βιολογικά συστήματα .....	53
6.4 Παρενέργειες – Τοξικότητα .....	56
6.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις .....	58
6.6 Το νικέλιο στα φυτά .....	59
6.7 Βιβλιογραφία .....	61
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΝΤΙΔΡΟΥΝ ΜΕ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΑ</b> .....	63
7.1 Εισαγωγή .....	63
7.2 Φυσιολογικά υποστρώματα .....	64
7.2.1 Κινικό οξύ (Quinic acid) .....	64
7.2.2 Ιμιδαζόλιο (Imidazole) .....	68
7.3 Μη φυσιολογικά υποστρώματα .....	70
7.3.1 N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη (N-(phosphonomethyl) glycine) .....	70
7.3.2 Ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ Imino-bis(Methylphosphonic)acid .....	71
7.3.3 N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικό οξύ (N-Phosphonomethyl)-Imino-diacetic Acid) .....	74
7.4 Βιβλιογραφία .....	76
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</b> .....	77
8.1 Στοιχειακή Ανάλυση (Elemental Analysis) .....	77
8.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X .....	78
8.2.1 Εισαγωγή .....	78
8.2.2 Κρυσταλλικό Πλέγμα .....	79
8.2.3 Νόμος του Bragg .....	81
8.2.4 Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής .....	81
8.3 Φασματοσκοπικές μέθοδοι προσδιορισμού και ταυτοποίησης υλικών .....	83
8.3.1. Εισαγωγή στη φασματοσκοπία .....	83
8.3.2 Η φασματοσκοπία υπέρυθρου .....	85
8.3.2.1 Η φασματοσκοπία των δονήσεων .....	88
8.3.2.2 Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας .....	90
8.3.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού .....	93
8.3.3.1 Εισαγωγή .....	93
8.3.3.2 Νόμος του Lambert-Beer .....	94

8.3.3.3 Ηλεκτρονικές διεγέρσεις.....	95
8.3.3.4 Το φασματοφωτόμετρο.....	97
8.3.4 Φθορισμομετρία (Fluorescence).....	98
8.3.4.1 Εισαγωγή .....	98
8.3.4.2 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής φθορισμού .....	99
8.3.4.3 Παράγοντες που επιδρούν στο φθορισμό .....	100
8.3.4.4 Το φθορισμόμετρο .....	101
8.3.4.5 Εφαρμογές φθορισμομετρίας.....	103
8.3.5 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR).....	103
8.3.5.1 Εισαγωγή .....	103
8.3.5.2 Ποια μόρια δίνουν φάσμα EPR .....	106
8.3.5.3 Σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting).....	107
8.3.5.4 Κανόνες επιλογής .....	107
8.3.5.5 Εφαρμογές της φασματοσκοπίας EPR.....	108
8.3.6 Φασματοσκοπία Mössbauer.....	108
8.3.6.1 Εισαγωγή .....	108
8.3.6.2 Η τεχνική.....	109
8.4 Μαγνητικές Ιδιότητες Υλικών .....	110
8.4.1 Εισαγωγή .....	110
8.4.2 Μαγνητική επιδεκτικότητα (Magnetic susceptibility).....	111
8.4.3 Σιδηρομαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός .....	113
8.5 Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry).....	114
8.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis, TGA).....	118
8.6.1 Εισαγωγή .....	118
8.6.2 Οργανολογία Θερμοσταθμικής Ανάλυσης .....	118
8.7 Βιβλιογραφία .....	120

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΚΗ ΕΙΔΟΓΕΝΕΣΗ .....</b>	<b>121</b>
9.1 Εισαγωγή στην ποτενσιομετρία.....	121
9.2 Ποτενσιομετρικές Ογκομετρήσεις.....	121
9.3 Χρήση των διαγραμμάτων Gran σε ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις.....	122
9.4 Περιγραφή του προγράμματος PSEQUAD .....	125
9.5 Βιβλιογραφία .....	126

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....</b>	<b>127</b>
--	------------

## ΜΕΡΟΣ II

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Mn(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ .....</b>	<b>131</b>
1.1 Περίληψη .....	131
1.2 Εισαγωγή .....	132
1.3 Πειραματικό Μέρος .....	133
1.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.....	133
1.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού.....	133
1.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements) .....	134
1.4 Σύνθεση του υλικού $[Mn_2(C_7H_{11}O_6)_4]_n \cdot nH_2O$ (1).....	136
1.5 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ-Συλλογή δεδομένων κρυσταλλικού υλικού 1 .....	136
1.5.1 Περιγραφή δομής του κρυσταλλικού υλικού 1.....	138

1.6 Φασματοσκοπία υπεράυθρου (FT-IR spectroscopy) του υλικού 1 .....	146
1.7 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) του υλικού 1 .....	147
1.8 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού 1.....	148
1.9 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR spectroscopy) του υλικού 1.....	151
1.10 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Mn(II)-D-(-)-κινικό οξύ.....	151
1.11 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	154
1.11.1 Το δυαδικό σύστημα Mn(II)-κινικό οξύ στα υδατικά διαλύματα.....	154
1.11.2 Η μελέτη της υδατικής ειδογένεσης του Mn(II)-κινικό οξύ στα φυτά .....	156
1.11.3 Αναπτυσσόμενα υλικά Mn(II)-υπόστρωμα .....	157
1.12 Βιβλιογραφία .....	159

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Fe(III) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....</b>	<b>163</b>
2.1 Περίληψη .....	163
2.2 Εισαγωγή .....	164
2.3 Πειραματικό Μέρος .....	165
2.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.....	165
2.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού.....	165
2.3.3 Ποτενσιομετρικές μετρήσεις pH (pH-potentiometric measurements).....	166
2.4 Σύνθεση του υλικού $K[Fe(C_7H_{11}O_6)_3](OH) \cdot 3H_2O$ (1) .....	168
2.5 Σύνθεση του υλικού $(NH_4)[Fe(C_7H_{11}O_6)_3](OH)$ (2).....	168
2.6 Σύνθεση του υλικού $Na[Fe(C_7H_{11}O_6)_3](OH) \cdot 8H_2O$ (3) .....	169
2.7 Σύνθεση του υλικού $(CH_3)_4N\{[Fe_2(C_7H_{11}O_6)_3][Fe(C_7H_{11}O_6)_3]\} \cdot (OH) \cdot 11H_2O$ (4).....	169
2.8 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X -Συλλογή δεδομένων υλικών 1-4.....	170
2.9 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικών υλικών 1-4 .....	172
2.9.1 Περιγραφή δομής των κρυσταλλικών υλικών 1-4.....	173
2.10 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV/Visible spectroscopy) υλικού 1 ..	182
2.11 Φασματοσκοπία Υπεράυθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-4 .....	182
2.12 Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic voltammetry) του υλικού 2.....	186
2.13 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού 1.....	186
2.14 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR spectroscopy) του υλικού 1.....	189
2.15 Φασματοσκοπία Mössbauer (Mössbauer spectroscopy) του υλικού 1 .....	189
2.16 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D-(-)-κινικό οξύ.....	191
2.17 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	197
2.17.1 Η υδατική χημεία του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D-(-)-κινικό οξύ.....	197
2.17.2 Η αναπτυσσόμενη χημεία των συστημάτων Fe(III)-α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα στα φυτά.....	198
2.18 Βιβλιογραφία .....	200

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Co(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ.....</b>	<b>203</b>
3.1 Περίληψη .....	203
3.2 Εισαγωγή .....	204

3.3 Πειραματικό Μέρος .....	205
3.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.....	205
3.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού.....	206
3.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements).....	207
3.4 Σύνθεση του υλικού $K[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH$ (1).....	208
3.5 Σύνθεση του υλικού $Na[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH \cdot 2.25H_2O$ (2).....	209
3.6 Σύνθεση του υλικού $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (3) .....	209
3.7 Σύνθεση του υλικού $[Co_2(C_7H_{11}O_6)_4]_n \cdot nH_2O$ (4).....	210
3.8 Σύνθεση του υλικού $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(C_3H_4N_2)]_n$ (5).....	210
3.9 Μηχανισμός μετατροπής: Από το υλικό $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (3) στο υλικό $K[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH$ (1).....	210
3.10 Μηχανισμός μετατροπής: Από το υλικό $[Co_2(C_7H_{11}O_6)_4]_n \cdot nH_2O$ (4) στο υλικό $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (3).....	211
3.11 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων των υλικών 1-5.....	211
3.12 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικών υλικών 1-5 .....	216
3.13 Μηχανισμοί μετασχηματισμών των υλικών .....	218
3.14 Περιγραφή δομής των κρυσταλλικών υλικών 1-5.....	219
3.15 Φασματοσκοπία υπεριώδους (UV/Visible Spectroscopy) των υλικών 1, 3, 4 και 5 .....	231
3.16 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-5 .....	232
3.17.1 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) των υλικών 1, 3, 4 και 5.....	235
3.17.2 Μελέτες μαγνήτισης (Magnetization Studies) των υλικών 1, 3, 4 και 5 .....	240
3.18 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR Spectroscopy) των υλικών 1, 3, 4 και 5.....	244
3.19 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous speciation studies) του δυαδικού συστήματος $Co(II)-D(-)-κινικό$ οξύ.....	247
3.20 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	250
3.20.1 Η υδατική χημεία του συστήματος $Co(II)-D(-)-κινικό$ οξύ.....	250
3.20.2 Η χημική αλληλεπίδραση των ειδών του συστήματος $Co(II)-D(-)-κινικό$ οξύ.....	251
3.20.3 Η παρουσία του υδατικού συστήματος $Co(II)-κινικό$ οξύ στα φυτά.....	253
3.21 Βιβλιογραφία .....	255

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Ni(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ .....</b>	<b>259</b>
4.1 Περίληψη .....	259
4.2 Εισαγωγή .....	260
4.3 Πειραματικό Μέρος .....	261
4.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια.....	261
4.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού.....	261
4.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements).....	262
4.4 Σύνθεση του υλικού $Na[Ni(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 2.75H_2O$ (1) .....	263
4.5 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων του υλικού 1 .....	264
4.6 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικού υλικού 1 .....	266
4.7 Περιγραφή δομής του κρυσταλλικού υλικού 1.....	266
4.8 Φασματοσκοπία υπεριώδους (UV/Visible Spectroscopy) υλικού 1.....	271
4.9 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) του υλικού 1.....	271
4.10 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού 1.....	272

4.11 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Ni(II)–D(-)-κινικό οξύ .....	275
4.12 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	279
4.12.1 Η υδατική χημεία του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ .....	279
4.12.2 Η ειδογένεση του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ .....	280
4.12.3 Συσχέτιση της υδατικής ειδογένεσης του Ni(II) με τη φυσιολογία ή/και την τοξικότητα .....	281
4.13 Βιβλιογραφία .....	283

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Ni(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</b> .....	287
5.1 Περίληψη .....	287
5.2 Εισαγωγή .....	288
5.3 Πειραματικό Μέρος .....	292
5.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια .....	292
5.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού .....	292
5.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements) .....	293
5.4 Σύνθεση υλικού $[\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)] [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ (1) .....	295
5.5 Σύνθεση υλικού $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) .....	295
5.6 Σύνθεση υλικού $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (3) .....	296
5.7 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων υλικών 1-3 .....	297
5.8 Σύνθεση και περιγραφή της δομής των κρυσταλλικών υλικών 1-3 .....	300
5.8.1 Υλικό $[\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)] [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ (1) .....	300
5.8.2 Υλικό $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) .....	304
5.8.3 Υλικό $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (3) .....	306
5.9 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-3 .....	312
5.10 Φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Visible spectroscopy) των υλικών 2 και 3 .....	315
5.11 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των υλικών 1 και 2 .....	317
5.12 Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic voltammetry) υλικών 2 και 3 .....	319
5.13 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) των υλικών 2 και 3 .....	320
5.14 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Ni(II)–NTAP .....	325
5.15 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	328
5.15.1 Η υδατική χημεία των δυαδικών συστημάτων Ni(II)-οργανοφωσφονικών οξέων .....	328
5.15.2 Χαρακτηρισμός υλικών μετάλλων-οργανοφωσφονικών οξέων .....	330
5.16 Βιβλιογραφία .....	332

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΜΕΛΕΤΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ</b> .....	335
6.1 Εισαγωγή .....	335
6.2 Πειραματικό Μέρος .....	338
6.2.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια .....	338
6.2.2 Περιγραφή μεθόδου χαρακτηρισμού .....	338
6.3 Σύνθεση φθορισμομετρικού δείκτη .....	339
6.4 Πειράματα μελέτης φθορισμού παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων .....	340
6.5 Συζήτηση-Αποτελέσματα .....	342
6.6 Βιβλιογραφία .....	347



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ</b>	
<b>ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ</b> .....	349
7.1 Τελικά συμπεράσματα .....	349
7.2 Μελλοντικοί στόχοι .....	353



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

## ΜΕΡΟΣ Ι

<b>Σχήμα 1.1</b> Τα μεταβατικά μέταλλα του περιοδικού πίνακα φαίνονται στο γαλάζιο πλαίσιο, αρχίζοντας από το σκάνδιο (Sc) μέχρι το ψευδάργυρο (Zn).....	1
<b>Σχήμα 1.2</b> Οι ποικίλες χρωματικές αλλαγές στα διαλύματα των μεταβατικών μετάλλων.....	2
<b>Σχήμα 1.3</b> Γενική μορφή σχηματισμού συμπλόκων ενώσεων .....	3
<b>Σχήμα 1.4</b> Δυο μονοδοντικά ligands συναρμοσμένα σε δύο διαφορετικά μεταβατικά μεταλλοϊόντα: α) η αμμωνία και β) το ανιόν κυανιδίου.....	4
<b>Σχήμα 1.5</b> α) Ο συντακτικός τύπος της χηλικής ένωσης $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ και β) ο συντακτικός τύπος της ένωσης $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .....	5
<b>Σχήμα 1.6</b> α) Η κατάταξη των ηλεκτρονίων στην χαμηλού spin ένωση $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ και β) η κατάταξη των ηλεκτρονίων στην υψηλού spin ένωση $[\text{FeBr}_6]^{3-}$ .....	7
<b>Σχήμα 2.1</b> Οι χημικοί συμβολισμοί για την περιγραφή τοξικών ουσιών στην περίπτωση των ενώσεων του μολύβδου και του υδραργύρου.....	13
<b>Σχήμα 2.2</b> Η τοξική επίδραση του χαλκού στα φύλλα των φυτών: α) υγιές πράσινο φύλλο και β) ασθενές πρασινοκίτρινο φύλλο .....	14
<b>Σχήμα 3.1</b> Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του μαγγανίου στον περιοδικό πίνακα .....	17
<b>Σχήμα 3.2</b> α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο μαγγάνιο και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του μαγγανίου .....	18
<b>Σχήμα 3.3</b> Η δράση του ενζύμου αργινάση .....	21
<b>Σχήμα 3.4</b> Η δράση του ενζύμου SOD .....	22
<b>Σχήμα 3.5</b> α) Η χημική δομή της ιστιδίνης, β) η χημική δομή του ασπαρτικού οξέος και γ) το ενεργό κέντρο της σουπεροξειδικής δισμουτάσης παρουσία του μαγγανίου (Mn-SOD), της ιστιδίνης και του ασπαρτικού οξέος .....	23
<b>Σχήμα 3.6</b> α) Το υγιές φυτό ζαχαρότευτλο και β) το ασθενές φυτό ζαχαρότευτλο λόγω έλλειψης μαγγανίου .....	24
<b>Σχήμα 4.1</b> Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον πράσινο κύκλο φαίνεται η θέση του σιδήρου στον περιοδικό πίνακα .....	27
<b>Σχήμα 4.2</b> α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο σίδηρο και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του σιδήρου .....	29
<b>Σχήμα 4.3</b> Ο συντακτικός τύπος του γλουταμικού σιδήρου $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2]$ .....	30
<b>Σχήμα 4.4</b> α) Ο συντακτικός τύπος της πορφυρίνης και β) ο συντακτικός τύπος της αίμης.....	31
<b>Σχήμα 4.5</b> Η αιμογλοβίνη και το μόριο της αίμης που περιέχει το ιόν του σιδήρου..	32
<b>Σχήμα 4.6</b> α) Η μυογλοβίνη και β) η πεπτιδική αλυσίδα (153 αμινοξέα) της μυογλοβίνης.....	33
<b>Σχήμα 4.7</b> Το μόριο της φερριτίνης που περιλαμβάνει ιόντα σιδήρου.....	35
<b>Σχήμα 4.8</b> α) Το υγιές ζαχαρότευτλο και β) τα κίτρινα φύλλα από ασθενές ζαχαρότευτλο λόγω χλώρωσης.....	36
<b>Σχήμα 5.1</b> Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του κοβαλτίου στον περιοδικό πίνακα .....	39
<b>Σχήμα 5.2</b> α) Τα ηλεκτρόνια του κοβαλτίου που αντιστοιχούν σε κάθε στοιβάδα και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του κοβαλτίου.....	40
<b>Σχήμα 5.3</b> Χρήσεις του κοβαλτίου: α) μπλε χρωματισμένη ύαλος και β) AlNiCo μαγνήτες.....	42

<b>Σχήμα 5.4</b> Ο συντακτικός τύπος της α) υδροξυκοβαλαμίνης και β) της κυανοκοβαλαμίνης.....	44
<b>Σχήμα 5.5</b> α) Υγιές φυτό ζαχαρότευτλο και β) ασθενές φυτό λόγω έλλειψης κοβαλτίου.....	46
<b>Σχήμα 6.1</b> Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του νικελίου στον περιοδικό πίνακα .....	50
<b>Σχήμα 6.2</b> α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο νικέλιο και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του νικελίου.....	51
<b>Σχήμα 6.3</b> Κέρματα που περιέχουν νικέλιο .....	52
<b>Σχήμα 6.4</b> Εφαρμογές του νικελίου σε υλικά οικιακής χρήσης .....	53
<b>Σχήμα 6.5</b> Διαδικασία υδρογόνωσης παρουσία νικελίου ως καταλύτη.....	53
<b>Σχήμα 6.6</b> α) Το ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση και β) ο μηχανισμός υδρόλυσης της ουρίας με τη δράση της ουρεάσης (urease) .....	55
<b>Σχήμα 6.7</b> Η δομή της υδρογενάσης [Ni-Fe].....	56
<b>Σχήμα 6.8</b> Δερματίτιδα μετά από επαφή με κοσμήματα επιστρωμένα με νικέλιο .....	57
<b>Σχήμα 6.9</b> α) Υγιές φυτό ζαχαρότευτλο και β) ασθενές ζαχαρότευτλο λόγω έλλειψης νικελίου .....	60
<b>Σχήμα 7.1</b> Φυτά από τα οποία προέρχεται το κινικό οξύ .....	64
<b>Σχήμα 7.2</b> Ο συντακτικός τύπος του κινικού οξέος.....	65
<b>Σχήμα 7.3</b> Παράγωγες ενώσεις του σικιμικού οξέος: α) φαινυλαλανίνη, β) ινδόλη και γ) μονολιγνόλη (monolignol).....	65
<b>Σχήμα 7.4</b> Αρωματικές ενώσεις μέσω σύνθεσης του σικιμικού οξέος από το κινικό οξύ.....	66
<b>Σχήμα 7.5</b> Η δομή του ανασταλτικού παράγοντα γρίπης GS4104 .....	67
<b>Σχήμα 7.6</b> Η δομή του α) χλωρογενικού οξέος και β) καφεϊκού οξέος.....	67
<b>Σχήμα 7.7</b> Η δομή του ιμιδαζολίου.....	68
<b>Σχήμα 7.8</b> Η χημική αντίδραση προς σχηματισμό του ιμιδαζολίου .....	69
<b>Σχήμα 7.9</b> Οι δομές συντονισμού του ιμιδαζολίου.....	69
<b>Σχήμα 7.10</b> Ο συντακτικός τύπος της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης.....	70
<b>Σχήμα 7.11</b> α) Η εμπορική συσκευασία του glyphosate (Roundup) και β) ο συντακτικός τύπος του χλωριωμένου εντομοκτόνου DDT .....	71
<b>Σχήμα 7.12</b> Η δομή του ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος (IDA2P).....	72
<b>Σχήμα 7.13</b> Μικτά παράγωγα οργανοφωσφονικών οξέων από το ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ .....	72
<b>Σχήμα 7.14</b> Η δομή του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικού οξέος.....	74
<b>Σχήμα 8.1</b> Ο στοιχειακός αναλυτής .....	78
<b>Σχήμα 8.2</b> α) Μοναδιαία κυψελίδα και β) κρυσταλλικό υλικό.....	79
<b>Σχήμα 8.3</b> Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα .....	80
<b>Σχήμα 8.4</b> Τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais .....	80
<b>Σχήμα 8.5</b> Σχηματική παράσταση του φαινομένου σύμφωνα με το νόμο Bragg .....	81
<b>Σχήμα 8.6</b> α) Διαδικασία προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού και β) σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας επεξεργασίας δεδομένων για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής.....	83
<b>Σχήμα 8.7</b> Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα .....	84
<b>Σχήμα 8.8</b> Το φάσμα της υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας.....	85
<b>Σχήμα 8.9</b> Το FT-IR φάσμα του βασικού θειϊκού αργιλίου .....	86
<b>Σχήμα 8.10</b> Οι δονήσεις κάμψης και τάσης συναρτήσει της συχνότητας και του μήκους κύματος για χαρακτηριστικές χημικές ομάδες.....	89
<b>Σχήμα 8.11</b> α) Το συμβολόγραμμα, β) φάσμα FT-IR με μετασχηματισμό Fourier ...	91
<b>Σχήμα 8.12</b> Το φασματόμετρο υπέρυθρου FT-IR .....	91

<b>Σχήμα 8.13</b> Η ανάλυση του λευκού φωτός, τα μήκη κύματος και οι συχνότητες που αντιστοιχούν σε κάθε χρώμα (Βιολετί: 400-420 nm <b>Ιώδες</b> : 420-440 nm <b>Μπλε</b> : 440-490 nm <b>Πράσινο</b> : 490-570 nm <b>Κίτρινο</b> : 570-585 nm <b>Πορτοκαλί</b> : 585-620 nm <b>Κόκκινο</b> : 620-780 nm).....	93
<b>Σχήμα 8.14</b> Οι κυριότεροι τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων .....	95
<b>Σχήμα 8.15</b> Βασικά τμήματα ενός φασματοφωτομέτρου UV-Visible .....	98
<b>Σχήμα 8.16</b> Η διέγερση ενός μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση με εκπομπή φθορισμού .....	99
<b>Σχήμα 8.17</b> Φάσμα διέγερσης (μπλε γραμμή) και φάσμα εκπομπής (πράσινη γραμμή) της φθορίζουσας ουσίας Fluorescein .....	100
<b>Σχήμα 8.18</b> Η οργανολογία στο φθορισμόμετρο .....	102
<b>Σχήμα 8.19</b> Η διευθέτηση ενός ηλεκτρονίου σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο .....	104
<b>Σχήμα 8.20</b> Η μορφή της απορρόφησης EPR και της πρώτης παραγώγου .....	105
<b>Σχήμα 8.21</b> α) Χημική ένωση που θα δώσει φάσμα EPR (παρουσία ασύζευκτου ηλεκτρονίου) και β) χημική ένωση που δεν θα δώσει φάσμα EPR (παρουσία ζεύγους ηλεκτρονίων).....	106
<b>Σχήμα 8.22</b> Σχηματική παράσταση της φασματοσκοπίας Mössbauer.....	110
<b>Σχήμα 8.23</b> Η συμπεριφορά των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών υλικών παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου .....	112
<b>Σχήμα 8.24</b> Η εξάρτηση της θερμοκρασίας από την επιδεκτικότητα για παραμαγνητικές, σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις.....	114
<b>Σχήμα 8.25</b> Το βολταμμογράφημα .....	115
<b>Σχήμα 8.26</b> Η ηλεκτροχημική κυψελίδα παρουσία των τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικού) .....	116
<b>Σχήμα 8.27</b> α) Η εξάρτηση του δυναμικού από το χρόνο και β) η μεταβολή του δυναμικού στην κυκλική βολταμετρία .....	116
<b>Σχήμα 8.28</b> Η θερμική διάσπαση του οξαλικού ασβεστίου.....	119
<b>Σχήμα 8.29</b> Η σύγχρονη οργανολογία του TGA .....	119
<b>Σχήμα 9.1</b> Καμπύλη τιτλοδότησης οξέος με ισχυρή βάση .....	122
<b>Σχήμα 9.2</b> Διάγραμμα Gran .....	124

## ΜΕΡΟΣ II

<b>Σχήμα 1.1:</b> Οι δύο διαφορετικοί τρόποι συναρμογής (α και β) του καρβοξυλίου του κινικού οξέος με τα ιόντα μαγγανίου στο υλικό 1 .....	142
<b>Σχήμα 1.2:</b> Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 1 .....	143
<b>Σχήμα 1.3</b> Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 1 και η απόσταση του κάθε κέντρου που περιέχει δύο ιόντα Mn(II) .....	143
<b>Σχήμα 1.4</b> Φάσμα υπερύθρου FT-IR του υλικού 1 .....	146
<b>Σχήμα 1.5</b> Διαγράμματα TGA (κόκκινη γραμμή) / DTG (μπλε γραμμή) του 1.....	147
<b>Σχήμα 1.6.α</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_M T$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T για 0.6 T. Εσωτερικά, η εξάρτηση της επιδεκτικότητας $\chi_M T$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T .....	149
<b>Σχήμα 1.6.β</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_M$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T για πεδία από 0.5 έως 5 T .....	149
<b>Σχήμα 1.7.α</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε διάφορες θερμοκρασίες για πεδία από 0-5 T .....	150
<b>Σχήμα 1.7.β</b> Η παράγωγος της μαγνήτισης σε συνάρτηση με το εφαρμοσμένο πεδίο και η εμφάνιση του σιγμοειδούς χαρακτήρα .....	150

<b>Σχήμα 1.8</b> Οι καμπύλες τιτλοδότησης του ελεύθερου κινικού οξέος και οι καμπύλες τιτλοδότησης Mn(II)-κινικού οξέος σε διαφορετικές αναλογίες. ● - $c_{\text{Mn}} = 0.004067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; ○ - $c_{\text{Mn}} = 0.002033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; Δ - $c_{\text{Mn}} = 0.001383 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; □ - $c_{\text{Mn}} = 0.001017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .....	153
<b>Σχήμα 1.9:</b> Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Mn(II)-κινικό οξύ [ $c_{\text{Mn}} = 0.001383 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] .....	153
<b>Σχήμα 2.1</b> Διάγραμμα ORTEP των υλικών 1-3 .....	177
<b>Σχήμα 2.2</b> Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 4 .....	178
<b>Σχήμα 2.3</b> Το πλέγμα του υλικού 2 κατά μήκος της διαγωνίου του <i>abc</i> .....	178
<b>Σχήμα 2.4</b> Η σχέση των κατιόντων αμμωνίου, του κινικού οξέος και των ανιόντων (OH <sup>-</sup> ) στην περίπτωση του υλικού 2 .....	179
<b>Σχήμα 2.5</b> Οι δύο διακριτές μονάδες του υλικού 4 {α) [Fe <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] και β) [Fe(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ]} .....	179
<b>Σχήμα 2.6</b> Το πλέγμα του υλικού 4 κατά μήκος της διαγωνίου του <i>abc</i> .....	180
<b>Σχήμα 2.7</b> Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού 1 .....	182
<b>Σχήμα 2.8</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 1 .....	183
<b>Σχήμα 2.9</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 2 .....	184
<b>Σχήμα 2.10</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 3 .....	184
<b>Σχήμα 2.11</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 4 .....	185
<b>Σχήμα 2.12</b> Το κυκλικό βολταμογράφημα του υλικού 2 .....	186
<b>Σχήμα 2.13.α</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{\text{MT}}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T .....	188
<b>Σχήμα 2.13.β</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία T = 2 K για πεδία από 0-5 T .....	188
<b>Σχήμα 2.14</b> α) Φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 1 σε θερμοκρασία 4 K, β) φάσμα EPR του δείγματος του υλικού 1 στο διάλυμα σε θερμοκρασία 4 K ...	189
<b>Σχήμα 2.15</b> Το φάσμα Mössbauer του δείγματος του υλικού 1 σε ποικίλες θερμοκρασίες .....	191
<b>Σχήμα 2.16</b> Οι καμπύλες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D(-)-κινικό οξύ .....	196
<b>Σχήμα 3.1</b> Το διάγραμμα ORTEP των ανιοντικών μονάδων στα 1 και 2 .....	221
<b>Σχήμα 3.2</b> Σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 2 παρουσία των ιόντων Na <sup>+</sup> .....	221
<b>Σχήμα 3.3</b> Διάγραμμα ORTEP του υλικού 3 .....	226
<b>Σχήμα 3.4</b> Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 4 .....	229
<b>Σχήμα 3.5</b> Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 5 .....	229
<b>Σχήμα 3.6</b> Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 4 στο <i>ab</i> επίπεδο .....	230
<b>Σχήμα 3.7</b> Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 5 στο <i>ab</i> επίπεδο .....	230
<b>Σχήμα 3.8</b> Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υλικού 1 στο νερό .....	231
<b>Σχήμα 3.9</b> Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 1 .....	233
<b>Σχήμα 3.10</b> Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 2 .....	233
<b>Σχήμα 3.11</b> Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 3 .....	234
<b>Σχήμα 3.12</b> Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 4 .....	234
<b>Σχήμα 3.13</b> Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 5 .....	235
<b>Σχήμα 3.14</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{\text{MT}}$ του υλικού 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T από 2.0 έως 300 K, σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T .....	238
<b>Σχήμα 3.15</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{\text{MT}}$ του υλικού 3 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T από 1.7 έως 300 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T .....	239
<b>Σχήμα 3.16</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{\text{MT}}$ του υλικού 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T από 3.0 έως 290 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T .....	239

<b>Σχήμα 3.17</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_M T$ του υλικού 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία $T$ από 3.0 έως 290 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T .....	240
<b>Σχήμα 3.18</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή $M/N\beta$ σε συνάρτηση με $H/T$ σε θερμοκρασία 2 K, για πεδία από 0-5 T, για το υλικό 1 .....	242
<b>Σχήμα 3.19</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή $M/N\beta$ σε συνάρτηση με $H/T$ σε θερμοκρασία 2 K, για πεδία από 0-5 T, για το υλικό 3 .....	242
<b>Σχήμα 3.20</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή $M/N\mu_B$ σε συνάρτηση με $H/T$ σε διάφορες θερμοκρασίες (2.5, 3 και 4 K), για πεδία από 0-7 T, για το υλικό 4.....	243
<b>Σχήμα 3.21</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή $M/N\mu_B$ σε συνάρτηση με $H/T$ σε διάφορες θερμοκρασίες (2.5, 3 και 4 K), για πεδία από 0-7 T, για το υλικό 5.....	243
<b>Σχήμα 3.22</b> α) Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 1 και β) το φάσμα EPR του δείγματος του υλικού 1 στο διάλυμα .....	245
<b>Σχήμα 3.23</b> Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 3 σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα.....	246
<b>Σχήμα 3.24</b> Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 4 σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα.....	246
<b>Σχήμα 3.25</b> Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 5 σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα.....	247
<b>Σχήμα 3.26</b> Οι καμπύλες ειδοκατανομής που προέκυψαν από την υδατική μελέτη του δυαδικού συστήματος Co(II)-D(-)-κινικό οξύ .....	249
<b>Σχήμα 3.27</b> Η χημική αλληλεπίδραση και μετασχηματισμοί μεταξύ των υλικών 1, 2 και 4 .....	254
<b>Σχήμα 4.1</b> Διάγραμμα ORTEP του ανιοντικού υλικού $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$ στο 1 .....	268
<b>Σχήμα 4.2</b> α) Η σχέση Ni(II)- $\text{Na}^+$ και β) η σχέση $\text{Na}^+$ -Ni(II) κατά το σχηματισμό του πλέγματος του υλικού 1.....	270
<b>Σχήμα 4.3</b> Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υλικού 1.....	271
<b>Σχήμα 4.4</b> Τα φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 1.....	272
<b>Σχήμα 4.5</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_M T$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία $T$ . Στο εσωτερικό διάγραμμα δίδεται η εξάρτηση της επιδεκτικότητας $\chi_M T$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία $T$ , για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου $D$ . Οι άξονες $\chi$ και $\psi$ είναι σε λογαριθμική κλίμακα. ....	274
<b>Σχήμα 4.6</b> Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε εφαρμοσμένα πεδία από 0-5 T, σε θερμοκρασία 2 K .....	275
<b>Σχήμα 4.7</b> Οι καμπύλες τιτλοδότησης του ελεύθερου κινικού οξέος (συνεχής γραμμή) και οι καμπύλες τιτλοδότησης Ni(II)-κινικού οξέος σε διαφορετικές αναλογίες. Δηλαδή: ■ - $c_{\text{Ni}} = 0.000967 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.002027 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; ○ - $c_{\text{Ni}} = 0.000967 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.003042 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; Δ - $c_{\text{Ni}} = 0.000657 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.002704 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Στο σημείο A εμφανίζεται ο σχηματισμός του ιζήματος .....	278
<b>Σχήμα 4.8</b> Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-κινικό οξύ [ $c_{\text{Ni}} = 0.000657 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.002704 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]......	278
<b>Σχήμα 5.1</b> Το διάγραμμα DIAMOND της ανιοντικής μονάδας στο υλικό 1 .....	303
<b>Σχήμα 5.2</b> Ο σχηματισμός των δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα του υλικού 1.....	303
<b>Σχήμα 5.3</b> Διάγραμμα DIAMOND του ανιόντος του υλικού 2.....	306
<b>Σχήμα 5.4</b> Ο σχηματισμός του πλέγματος στο υλικό 2 .....	306
<b>Σχήμα 5.5</b> Διάγραμμα DIAMOND του ανιόντος του υλικού 3.....	308
<b>Σχήμα 5.6</b> Ο σχηματισμός του πλέγματος στο υλικό 3 με τη συμμετοχή των κατιόντων $\text{K}^+$ .....	309
<b>Σχήμα 5.7</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 1.....	313
<b>Σχήμα 5.8</b> Φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 2.....	314

<b>Σχήμα 5.9</b> Φάσμα υπερύθρου FT-IR του υλικού 3 .....	314
<b>Σχήμα 5.10</b> Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού 2 .....	316
<b>Σχήμα 5.11</b> Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού 3 .....	316
<b>Σχήμα 5.12</b> Το διάγραμμα TGA/DSC του υλικού 1 .....	318
<b>Σχήμα 5.13</b> Το διάγραμμα TGA/DTG του υλικού 2 .....	318
<b>Σχήμα 5.14</b> Το κυκλικό βολταμμογράφημα του υλικού 2 .....	319
<b>Σχήμα 5.15</b> Το κυκλικό βολταμμογράφημα του υλικού 3 .....	320
<b>Σχήμα 5.16</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{MT}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T για το υλικό 2. Στο εσωτερικό σχήμα δίνεται η εξάρτηση της επιδεκτικότητας $\chi_{MT}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T για διάφορες τιμές του παράγοντα D .....	322
<b>Σχήμα 5.17</b> Μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία T 2 K για πεδία από 0-5 T .....	322
<b>Σχήμα 5.18</b> Η επιδεκτικότητα $\chi_{MT}$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία T για την περίπτωση του υλικού 3 .....	324
<b>Σχήμα 5.19</b> Μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία T 2 K για πεδία από 0-5 T .....	324
<b>Σχήμα 5.20</b> Οι καμπύλες τιτλοδότησης ελεύθερου NTAP ligand (μαύρη γραμμή) ( $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), οι καμπύλες τιτλοδότησης Ni(II)-NTAP σε αναλογίες: 1:1 (πράσινη γραμμή, $c_{\text{Ni}} = 0.004543 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:2 (κόκκινη γραμμή, $c_{\text{Ni}} = 0.002267 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:3 (μπλε γραμμή, $c_{\text{Ni}} = 0.001541 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:4 (ροζ γραμμή, $c_{\text{Ni}} = 0.001133 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) .....	327
<b>Σχήμα 5.21</b> Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-NTAP [ $c_{\text{Ni}} = 0.001541 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] .....	327
<b>Σχήμα 5.22</b> Ο σχηματισμός των ελλειπτικών κοιλοτήτων στο υλικό 2 .....	331
<b>Σχήμα 6.1</b> Η αντίδραση στο στάδιο A για τον τελικό σχηματισμό του φθορισμομετρικού δείκτη .....	340
<b>Σχήμα 6.2</b> Η τελική αντίδραση για το σχηματισμό φθορισμομετρικού δείκτη .....	341
<b>Σχήμα 6.3</b> Τα φάσματα διέγερσης του φθορισμομετρικού δείκτη και τα φάσματα που λήφθηκαν μετά την προσθήκη Zn(II) σε διάφορες αναλογίες .....	344
<b>Σχήμα 6.4</b> Τα φάσματα εκπομπής του φθορισμομετρικού δείκτη και τα φάσματα που λήφθηκαν μετά την προσθήκη Zn(II) σε διάφορες αναλογίες .....	345
<b>Σχήμα 6.5</b> Η αύξηση και η μείωση του φθορισμού παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων (δυαδικό σύστημα) και παρουσία Zn(II) σε κάθε εξεταζόμενο σύστημα (τριαδικό σύστημα) .....	345
<b>Σχήμα 6.6</b> Η συναρμογή του Zn(II) με το φθορισμομετρικό δείκτη .....	346
<b>Σχήμα 6.7</b> Η μεταβολή στο μήκος κύματος εκπομπής παρουσία ιόντων Zn(II) .....	346



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

## ΜΕΡΟΣ Ι

Πίνακας 3.1	Οι φυσικές ιδιότητες του μαγγανίου .....	19
Πίνακας 4.1	Οι φυσικές ιδιότητες του σιδήρου .....	28
Πίνακας 5.1	Πίνακας φυσικών ιδιοτήτων του κοβαλτίου .....	41
Πίνακας 6.1	Φυσικές ιδιότητες του νικελίου .....	51
Πίνακας 7.1	Ιδιότητες του κινικού οξέος.....	68
Πίνακας 7.2	Ιδιότητες του ιμιδαζολίου.....	69
Πίνακας 7.3	Ιδιότητες της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης .....	71
Πίνακας 7.4	Ιδιότητες του ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος .....	73
Πίνακας 7.5	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος.....	73
Πίνακας 7.6	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικού οξέος .....	75
Πίνακας 8.1	Δονήσεις τάσης και κάμψης των υδρογονανθράκων .....	92

## ΜΕΡΟΣ ΙΙ

Πίνακας 1.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το υλικό 1 .....	137
Πίνακας 1.2	Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για το υλικό 1.....	144
Πίνακας 1.3	Δεσμοί υδρογόνου στο υλικό 1 .....	145
Πίνακας 1.4	Σταθερές σχηματισμού (logβ) των ειδών Mn(II)-κινικό οξύ (I = 0.15 (NaCl) και 25 °C).....	154
Πίνακας 2.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1-4.....	171
Πίνακας 2.2	Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για τα υλικά 1- 4 .....	181
Πίνακας 2.3	Οι δονήσεις τάσεως στη φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR των υλικών 1-4.....	185
Πίνακας 2.4	Σταθερές σχηματισμού (logβ) των ειδών Fe(III)-κινικό οξύ (I = 0.15 (NaCl) και 25 °C).....	196
Πίνακας 3.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1, 2 και 3 .....	214
Πίνακας 3.2	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 4 και 5 .....	215
Πίνακας 3.3	Μήκη δεσμών (Å) και γωνιών (deg) για τα υλικά 1 και 2 .....	222
Πίνακας 3.4	Μήκη δεσμών(Å) και γωνιών (deg) για τα υλικά 3 και 5 .....	224
Πίνακας 3.5	Μήκη δεσμών (Å) και γωνιών (deg) για το υλικό 4 .....	227
Πίνακας 3.6	Το μέγιστο μήκος απορρόφησης και ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης για τα υλικά 1, 3, 4 και 5 όπως προκύπτουν από το φάσμα υπεριώδους-ορατού.....	232
Πίνακας 3.7	Οι συνολικές δονήσεις τάσεως των υλικών 1-5.....	235
Πίνακας 3.8	Σταθερές σχηματισμού (logβ) των ειδών Co(II)-κινικό οξύ (I = 0.15 (NaCl) και 25 °C).....	250
Πίνακας 4.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το υλικό 1 .....	265
Πίνακας 4.2	Μήκη δεσμών (Å) καθώς και οι γωνίες (deg) στο υλικό 1 .....	269
Πίνακας 4.3	Σταθερές σχηματισμού (logβ) των ειδών Ni(II)-κινικό οξύ (I = 0.15 (NaCl) και 25 °C).....	279
Πίνακας 5.1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1-3 .....	299
Πίνακας 5.2	Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για τα υλικά 1-3 .....	310
Πίνακας 5.3	Οι απορροφήσεις (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) των υλικών 1-3 όπως καταγράφηκαν από τη φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR .....	315
Πίνακας 5.4	Συγκεντρωτικά λ <sub>max</sub> (nm) των υλικών 2 και 3 .....	317

<b>Πίνακας 5.5</b> Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Ni(II)-NTAP ( $I = 0.15$ (NaCl) και $25\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	328
<b>Πίνακας 5.6</b> Το εμβαδό και ο όγκος των ελλειπτικών κοιλοτήτων στα ισόμορφα υλικά $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (M: Mn(II), Co(II), Ni(II)).....	331

# ΜΕΡΟΣ Ι



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

### 1.1 Εισαγωγή

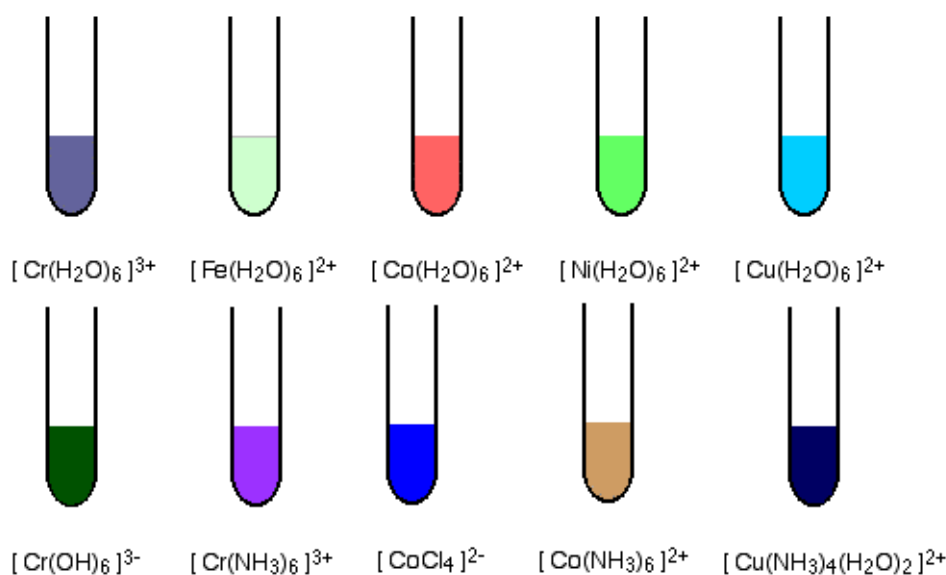
Μεταβατικά στοιχεία ή μεταβατικά μέταλλα ονομάζονται τα μεταλλικά εκείνα στοιχεία που έχουν ένα d υποφλοιό εν μέρει συμπληρωμένο ή μπορούν να σχηματίσουν εύκολα ιόντα με d υποφλοιούς εν μέρει συμπληρωμένους (Σχήμα 1.1).<sup>1</sup> Χαρακτηριστικά παραδείγματα που μπορούν να αναφερθούν είναι ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο κ.τ.λ.

												1 H											2 He
3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						

**Σχήμα 1.1:** Τα μεταβατικά μέταλλα του περιοδικού πίνακα φαίνονται στο γαλάζιο πλαίσιο, αρχίζοντας από το σκάνδιο (Sc) μέχρι το ψευδάργυρο (Zn)

Γενικά για τα μεταβατικά στοιχεία, ισχύουν με μικρές διαφοροποιήσεις όσα ισχύουν για τις υπόλοιπες ομάδες και περιόδους του περιοδικού πίνακα. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στην παρουσία των d τροχιακών που προσδίδουν σε αυτά τα μέταλλα συγκεκριμένες ιδιότητες και δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, σε κάθε περίοδο των μεταβατικών στοιχείων η ατομική ακτίνα μειώνεται σταδιακά από τα αριστερά προς τα δεξιά. Η ελάττωση αυτή οφείλεται σε αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου, καθώς το τελευταίο επιδρά στα εξωτερικά ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να τα έλκει πιο ισχυρά. Οι ακτίνες ελαττώνονται αργά από το βανάδιο μέχρι το νικέλιο (Σχήμα 1.1). Επιπλέον, όλα τα μεταβατικά στοιχεία χαρακτηρίζονται ως μέταλλα με υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως. Επίσης, χαρακτηρίζονται ως σκληρά στερεά με ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις (τουλάχιστον για τα περισσότερα από αυτά). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το μαγγάνιο, το οποίο, ως χαρακτηριστικό μεταβατικό στοιχείο, υπάρχει υπό μορφή ιόντων σε ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις (από 2+ έως 7+). Από την άλλη πλευρά, το ιόν του ψευδαργύρου απαντάται μόνο στην οξειδωτική κατάσταση 2+, παρουσιάζοντας τη σταθερή ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $[Ar]3d^{10}$ . Η πολλαπλότητα των οξειδωτικών καταστάσεων που παρουσιάζεται στα μεταβατικά μεταλλοϊόντα,

οφείλεται σε συμμετοχή των ηλεκτρονίων τους σε δεσμούς. Αυτός είναι και ο λόγος που τα μεταβατικά στοιχεία εμπλέκονται συχνά σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις του μαγγανίου και του χρωμίου. Πέραν αυτού, οι ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων είναι συνήθως έγχρωμες και παραμαγνητικές σε αντίθεση με τις ενώσεις των μετάλλων των κυρίων ομάδων που είναι άχρωμες και διαμαγνητικές. Η προέλευση του χρώματος στα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης του λευκού φωτός. Συγκεκριμένα, όταν πέσει φως σε ένα διάλυμα που υπάρχουν ιόντα μεταβατικού μετάλλου, αυτά απορροφούν ακτινοβολία. Αποτέλεσμα της απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι η χρωματική αντίληψη των διαλυμάτων από το ανθρώπινο μάτι. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι χρωματικές αλλαγές που παρουσιάζονται σε κοινά μεταβατικά μέταλλα όπως το χρώμιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, κ.ά., μέσα σε διάλυμα (κυρίως υδατικό). Πολλά διαφορετικά χρώματα μπορούν να παρατηρηθούν, αν και η ποικιλία στα χρώματα παρουσιάζεται ακόμη και μεταξύ διαφορετικών ιόντων του ίδιου στοιχείου. Συμπερασματικά, το χρώμα στις ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων οφείλεται αφενός μεν στη φύση του μεταλλοϊόντος και συγκεκριμένα στον αριθμό ηλεκτρονίων στα d τροχιακά, αφετέρου δε στο περιβάλλον γύρω από το μεταλλοϊόν. Η περίπτωση του ψευδαργύρου είναι διαφορετική καθώς οι ενώσεις του είναι άχρωμες. Αυτό οφείλεται στο ότι τα 3d τροχιακά είναι συμπληρωμένα  $[Ar]3d^{10}$  με αποτέλεσμα να μην απορροφάται φως.



**Σχήμα 1.2:** Οι ποικίλες χρωματικές αλλαγές στα διαλύματα των μεταβατικών μετάλλων

Τέλος, τα μεταβατικά μέταλλα καθώς και οι ενώσεις τους, είναι συχνά καλοί καταλύτες. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις του νικελίου και του μαγγανίου. Η συγκεκριμένη εφαρμογή των μεταβατικών μετάλλων, είναι αποτέλεσμα α) της δυνατότητας που έχουν τα μέταλλα αυτά να βρίσκονται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, και β) της ικανότητάς τους να προσροφούν άλλες ουσίες και να ενεργοποιούν διαδικασίες σε χημικές ή φυσικές διεργασίες.

## 1.2 Η αλληλεπίδραση των μεταβατικών μετάλλων με ligands

Τα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων υπάρχουν στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή συμπλόκων ιόντων. Με τον όρο σύμπλοκα (complexes)<sup>2</sup> χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που περιέχουν ένα κεντρικό ιόν ή άτομο, το οποίο είναι συνδεδεμένο με ιόντα ή άτομα ή μόρια (ανόργανα ή/και οργανικά) που είναι γνωστά ως ligands.

Τα ligands είναι δότες ηλεκτρονίων (βάσεις Lewis) που ενώνονται με το μεταλλικό άτομο που δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, για το σχηματισμό μιας σύμπλοκης ένωσης. Ως ligands μπορούν να δράσουν ουδέτερα μόρια, όπως το H<sub>2</sub>O και η NH<sub>3</sub> ή ανιόντα, όπως το Cl<sup>-</sup> και το CN<sup>-</sup>. Τα ligands μπορούν να χαρακτηριστούν ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια σε αντίθεση με τα μεταλλικά ιόντα όπως Cu(II), Mn(II) που δεν έχουν συμπληρωμένη την εξωτερική τους στοιβάδα και χαρακτηρίζονται ως οξέα κατά Lewis ή ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Το σύνολο των ατόμων που αποτελούν την σύμπλοκη ένωση συνήθως περικλείεται σε αγκύλη, ενώ στο πάνω δεξιό μέρος της αγκύλης σημειώνεται το φορτίο της ένωσης. Συνήθως, ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού ατόμου σημειώνεται με λατινικό αριθμό πάνω από το ίδιο το άτομο. Στο Σχήμα 1.3 φαίνεται η γενική μορφή με την οποία αντιδρούν τα ligands-βάσεις Lewis (L) με τα μεταβατικά ιόντα-οξέα Lewis (M) για το σχηματισμό σύμπλοκης ένωσης<sup>3</sup> [M(L)<sub>p</sub><sup>n-x</sup>].



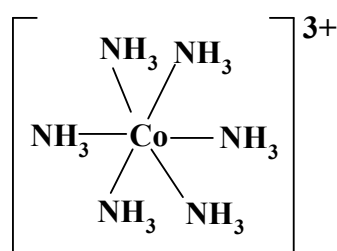
**Σχήμα 1.3:** Γενική μορφή σχηματισμού συμπλόκων ενώσεων

Είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ότι άλατα, όπως το MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως σύμπλοκες ενώσεις γιατί σε υδατικά διαλύματα διασπώνται πλήρως στα επιδιαλυτώμενα ιόντα τους. Έτσι σε υδατικό διάλυμα, το άλας του μαγνήσιου θα διασπαστεί στα ιόντα Mg<sup>2+</sup> και Cl<sup>-</sup>.

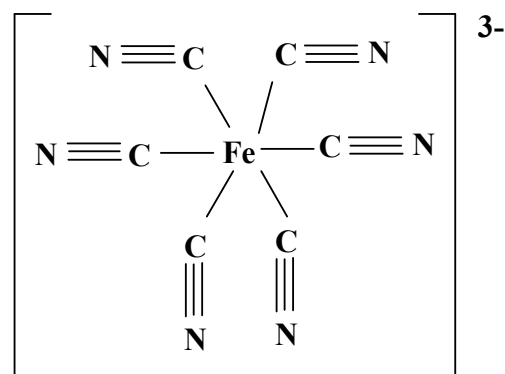
Ο αριθμός των ligands που είναι ενωμένος με το μεταλλικό ιόν ονομάζεται αριθμός συναρμογής ή αριθμός ένταξης (coordination number). Ο πιο συνηθισμένος αριθμός συναρμογής σε σύμπλοκες ενώσεις είναι 6. Αρκετά συνηθισμένος σε σύμπλοκες ενώσεις είναι και ο αριθμός συναρμογής 4, χωρίς όμως να αποκλείονται οι αριθμοί 5 και 7.

Τα ligands χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες:

α) Μονοδοντικά ligands (monodentate ligands):<sup>2</sup> ένα άτομο του ligand είναι συνδεδεμένο με το μεταλλικό ιόν, όπως η περίπτωση α)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , και β)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (Σχήμα 1.4).



**α**



**β**

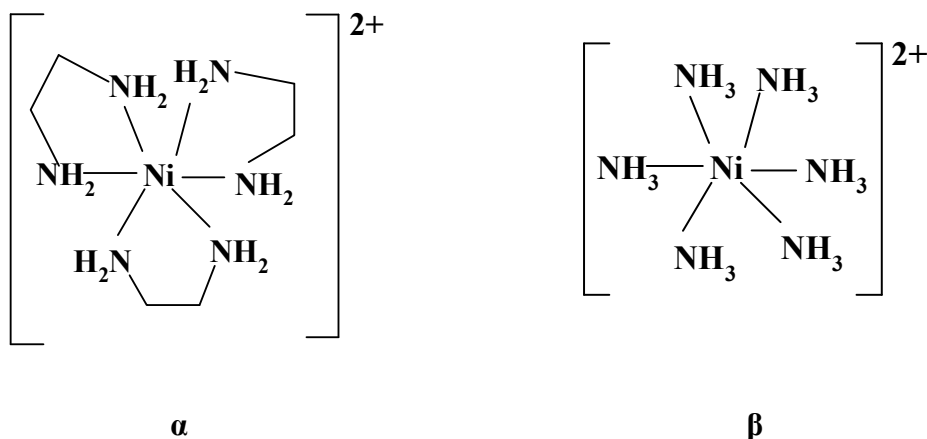
**Σχήμα 1.4:** Δυο μονοδοντικά ligands συναρμοσμένα σε δύο διαφορετικά μεταβατικά μεταλλοϊόντα: α) η αμμωνία και β) το ανιόν κυανιδίου

β) Πολυδοντικά ligands (polydentate ligands): δύο ή περισσότερα άτομα του ligand, είναι συνδεδεμένα με το μεταλλικό ιόν, όπως η αιθυλενοδιαμίνη (en) και το οξαλικό ιόν (ox). Αν δυο άτομα είναι συνδεδεμένα, τότε το ligand λέγεται διδοντικό (bidentate), αν είναι τρία άτομα λέγεται τριδοντικό (tridentate), κ.ο.κ.

Μια ένωση που σχηματίζεται από πολυδοντικά ligands, είναι συνήθως πολύ σταθερή και η ένωση αυτή ονομάζεται χηλική ένωση. Συγκεκριμένα, τα ligands έχουν τη δυνατότητα να δώσουν το ζεύγος των ηλεκτρονίων από δύο ή περισσότερα άτομα που βρίσκονται στο ίδιο μόριο με αποτέλεσμα να σχηματιστεί δακτύλιος με τη συμμετοχή φυσικά και του κεντρικού μεταλλικού ιόντος. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως χηλικές ενώσεις (chelate compounds). Για παράδειγμα, η ένωση του νικελίου με τη αιθυλενοδιαμίνη (Σχήμα 1.5α) είναι περίπου  $10^{10}$  φορές πιο σταθερή από την ένωση που προκύπτει από την συναρμογή του νικελίου με το μόριο της αμμωνίας (Σχήμα 1.5β). Αυτό είναι αποτέλεσμα των διαφορών που υπάρχουν στις τιμές της ενθαλπίας και της εντροπίας στο κάθε σύστημα. Και στις δυο



περιπτώσεις σχηματίζονται έξι δεσμοί Ni(II)-N όπου οι ενθαλπίες σχηματισμού θα είναι περίπου ίδιες. Δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο και με τις εντροπίες.



**Σχήμα 1.5:** α) Ο συντακτικός τύπος της χηλικής ένωσης  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  και β) ο συντακτικός τύπος της ένωσης  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

### 1.2.1 Χημικοί δεσμοί σύμπλοκων ενώσεων

Η κλασική θεωρία Lewis μπορεί να εξηγήσει πως ένα μεταλλοϊόν όταν αλληλεπιδράσει με ένα ligand, αναπτύσσεται δεσμός που αντικατοπτρίζει το σχηματισμό μιας σύμπλοκης ένωσης. Η θεωρία, όμως, αυτή δεν είναι αρκετή για να εξηγηθούν φαινόμενα, όπως το χρώμα των συμπλόκων ενώσεων, οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών, οι οπτικές ιδιότητες, κ.ά.

Η θεωρία, η οποία μπορεί να απαντήσει σε τέτοια ερωτήματα είναι η θεωρία του πεδίου των ligands (Ligand Field Theory, LFT). Αρχικά, η LFT διατυπώθηκε με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Αργότερα, η LFT με τη βοήθεια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών εξελίχθηκε σε μία περισσότερο ακριβή μέθοδο περιγραφής της ηλεκτρονικής δομής και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων.<sup>4</sup>

#### α) Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory, CFT)

Σύμφωνα με τη θεωρία κρυσταλλικού πεδίου ή ηλεκτροστατική θεωρία,<sup>5</sup> το κεντρικό μεταλλοϊόν περιβάλλεται από ligands που θεωρούνται ως αρνητικά σημειακά φορτία και τα οποία έλκονται ηλεκτροστατικά από το κεντρικό μεταλλικό ιόν. Ο δεσμός μεταξύ του μεταλλικού ιόντος και των ligands, σύμφωνα με την αναφερόμενη θεωρία είναι καθαρά ιονικός δεσμός. Επομένως, ο δεσμός αυτός είναι συνδυασμός των ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ του θετικά φορτισμένου πυρήνα

και των αρνητικά φορτισμένων ligands. Το αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών αυτών δυνάμεων πάνω στην ενέργεια των τροχιακών του μεταλλικού ιόντος αποτελεί και τη βάση της CFT.

Συγκεκριμένα, τα αρνητικά φορτία παράγουν ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο επηρεάζει την ενέργεια των d τροχιακών του μεταλλοϊόντος. Ως αποτέλεσμα, η ενέργεια των d τροχιακών διαφοροποιείται σε υψηλότερες ή χαμηλότερες στάθμες. Ο τρόπος, με τον οποίο διαφοροποιείται η ενέργεια των d τροχιακών, οφείλεται στις απόψεις μεταξύ των ηλεκτρονίων των ligands και των d ηλεκτρονίων του μεταλλικού ιόντος. Λόγω των απόψεων, αυξάνεται η ενέργεια κάποιων d τροχιακών, αλλά η αύξηση δεν είναι της ίδιας έκτασης για όλα τα d τροχιακά. Τα τροχιακά, τα οποία δεν αισθάνονται την απωστική επίδραση του πεδίου των ligands υφίστανται ελάττωση του ενεργειακού τους επιπέδου. Ως τελικό αποτέλεσμα, αναπτύσσεται ολική διαφοροποίηση της ενέργειας των d τροχιακών.

### β) Θεωρία μοριακών τροχιακών (*Molecular Orbital Theory, MOT*)

Η θεωρία μοριακών τροχιακών<sup>5</sup> προτείνει ότι τα ατομικά τροχιακά των ligands μπορούν να αλληλεπικαλυφθούν και να συγχωνευτούν με τα τροχιακά του κεντρικού μεταλλοϊόντος και να δημιουργήσουν δεσμικά (bonding), αντιδεσμικά (antibonding) και αδεσμικά (nonbonding) μοριακά τροχιακά. Η ενέργεια των δεσμικών μοριακών τροχιακών είναι χαμηλότερη, ενώ των αντιδεσμικών είναι μεγαλύτερη, σε σχέση με την ενέργεια των συμμετεχόντων ατομικών τροχιακών. Άρα, και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει διαφοροποίηση της ενέργειας των τροχιακών. Στην περίπτωση των αδεσμικών, η αρχική ενέργεια παραμένει η ίδια.

### 1.2.2 Υψηλού spin (high spin) και χαμηλού spin (low spin) διαμορφώσεις

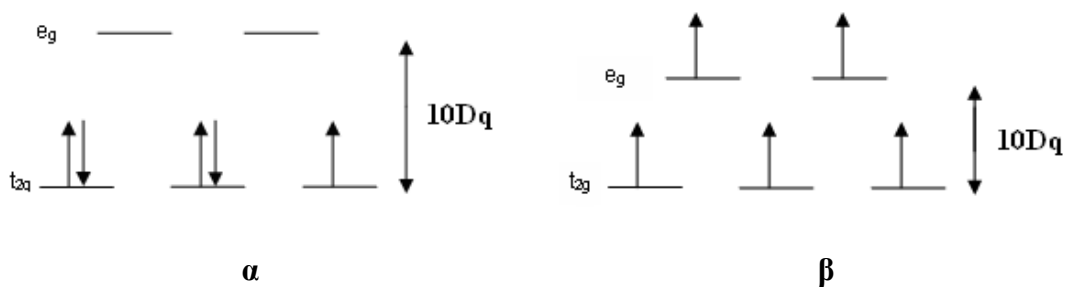
Η κατανομή των d ηλεκτρονίων για τις διαμορφώσεις  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  και  $d^7$  είναι ανάλογη της ισχύος του πεδίου  $10Dq$  σε σχέση με την ενέργεια σύζευξης  $P$  δύο ηλεκτρονίων. Έτσι, προκύπτουν δύο δυνατές κατανομές των d ηλεκτρονίων.

α) Κατά την παρουσία ασθενούς πεδίου, η σχάση (splitting) των d τροχιακών είναι μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια που απαιτείται για την σύζευξη δύο ηλεκτρονίων στο ίδιο τροχιακό (δηλαδή  $P > 10Dq$ ).

β) Κατά την παρουσία ισχυρού πεδίου, η σχάση (splitting) των d τροχιακών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ενέργεια σύζευξης (δηλαδή  $P < 10Dq$ ).

Επομένως, οι διαμορφώσεις με μέγιστο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως υψηλού spin (high spin) διαμορφώσεις, ενώ αντίθετα οι διαμορφώσεις με ελάχιστο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως χαμηλού spin (low spin) διαμορφώσεις.

Στο σχηματισμό της οκταεδρικής ένωσης  $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  τα πέντε 3d ηλεκτρόνια θα κατανεμηθούν όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.α σε αντίθεση με την κατανομή ηλεκτρονίων που θα λάβει χώρα στην περίπτωση της οκταεδρικής ένωσης  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.β.



**Σχήμα 1.6:** α) Η κατάταξη των ηλεκτρονίων στην χαμηλού spin ένωση  $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  και β) η κατάταξη των ηλεκτρονίων στην υψηλού spin ένωση  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$

### 1.3 Βιβλιογραφία

- [1] D. D. Ebbing, S. D. Gammon, Γενική Χημεία, Εκδ. Τραυλός, Αθήνα (2002) 994.
- [2] Π. Π. Καραγιαννίδης, Ανόργανη Χημεία, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2001) 267.
- [3] J. E. Huheey, Ανόργανη Χημεία, Εκδ. Ιων (1993), 359 Απόδοση στην ελληνική γλώσσα: Ν. Χατζηλιάδης, Θ. Καμπανός, Σ. Περλεπές.
- [4] Γ. Ε. Μανουσάκι, Κ. Α. Τσίπη, Ειδικά Μαθήματα Ανόργανης Χημείας, Μηχανισμοί Αντιδράσεων, Εκδ. Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη (1980), 28.
- [5] Δ. Γ. Θέμελης, Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2004) 324.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΑ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

#### 2.1 Η αναγκαιότητα των μεταβατικών μετάλλων στο περιβάλλον

Με τον όρο περιβάλλον αναφέρεται το σύνολο των γεωγραφικών, φυσικών και κοινωνικών συνθηκών μέσα στο οποίο γεννιέται, ζει και αναπτύσσεται ένας οργανισμός. Όπως διαφαίνεται, η έννοια αυτή είναι πολύμορφη και μπορεί να αναφερθεί στο φυσικό περιβάλλον, στο γήινο περιβάλλον, στο βιολογικό περιβάλλον, στο ατμοσφαιρικό και υδατικό περιβάλλον, στο κυτταρικό περιβάλλον, κ.τ.λ.

Τα περισσότερα μεταλλοϊόντα, που βρίσκονται στο φυσικό και βιολογικό περιβάλλον, υπάρχουν σε ποικίλες μορφές που συνήθως είναι ανάλογες με το ρόλο που αυτά διαδραματίζουν. Κάθε μεταλλοϊόν μπορεί να παίζει διαφορετικούς ρόλους με άλλοτε θετικές και άλλοτε αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον που βρίσκεται. Οι ιδιότητες των μετάλλων που έχουν συγκεκριμένη βιολογική σημασία ποικίλουν ανάλογα με το μέταλλο, τη φύση των ενώσεων του μετάλλου, το σύστημα στο οποίο θα εμπλακεί, τη συγκέντρωση του μετάλλου, το pH του περιβάλλοντος, κ.ά.. Μέταλλα όπως το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο χαρακτηρίζονται συνήθως ως μακροστοιχεία<sup>1</sup> και επεμβαίνουν σε ζωτικές λειτουργίες (αναπνοή, ανάπτυξη, αναπαραγωγή, βιοχημικές διεργασίες, κ.ά.) για όλους τους έμβιους οργανισμούς και τα φυτά. Μακροστοιχεία,<sup>1</sup> δεν εννοούνται όμως μόνο τα μέταλλα που μόλις αναφέρθηκαν, αλλά και αμέταλλα στοιχεία όπως το άζωτο, το οξυγόνο, ο φώσφορος και το θείο.

Τα μεταβατικά μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο και ο χαλκός, που συνήθως αναφέρονται ως ιχνοστοιχεία, εμπλέκονται σε διεργασίες που συμβαίνουν στη φύση καθώς και σε όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, ζώα, ανθρώπους). Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως χρήσιμα ή απαραίτητα στοιχεία αφού το κάθε ένα έχει να διαδραματίσει συγκεκριμένο και αναντικατάστατο ρόλο. Τα δισθενή και τρισθενή, κυρίως, μεταβατικά μέταλλα με υψηλή βιολογική δράση δεν βρίσκονται φυσικά σε στοιχειακή ή ελεύθερη ιοντική μορφή. Σε αυτή την περίπτωση θα ήταν πολύ τοξικά για τα κύτταρα ή για το περιβάλλον που δραστηριοποιούνται και θα έπρεπε να λειτουργήσουν μέσα σε αυτό. Επιπλέον, είναι δυνατό τα διάφορα μεταλλοϊόντα σε κάποιο περιβάλλον να ανταγωνίζονται το ένα με το άλλο για τη συμμετοχή τους σε χημικές αντιδράσεις, με

αποτέλεσμα την αλλοίωση του χώρου και την εμφάνιση πιθανών τοξικών και καρκινογόνων λειτουργιών, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω. Παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος και το pH του εξεταζόμενου περιβάλλοντος, είναι σε θέση να ενεργοποιήσουν την τοξική δράση ενός απαραίτητου μεταλλοϊόντος στην περίπτωση των ζώων, των φυτών και των ανθρώπων.

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς (ζώα, φυτά, ανθρώπους)<sup>2</sup> και αποτελεί ενεργό κέντρο διαφόρων πρωτεϊνών και ενζύμων, όπως η σερουλοπλασμίνη, η αλβουμίνη, η κυτοχρωμική c οξειδάση, και η σουπεροξειδική δισμουτάση (SOD) (στην οποία όμως περιέχεται και ψευδάργυρος).<sup>3</sup> Στα περισσότερα μαλάκια και μερικά αρθρόποδα, περιέχεται η χρωστική ουσία αιμοκυανίνη, η οποία περιέχει χαλκό και είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά οξυγόνου (σε αντιστοιχία με την αιμογλοβίνη που περιέχεται στους ανθρώπους). Αποτέλεσμα της παρουσίας του χαλκού στην αιμοκυανίνη είναι το μπλε χρώμα του αίματος, όταν οξυγονώνεται κατά αντιστοιχία με το κόκκινο χρώμα στους ανθρώπους λόγω της παρουσίας του σιδήρου. Επίσης, ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τη μορφή των κατιόντων του Cu(II) και απορροφάται από τα φυτά.<sup>1</sup> Χαλκός, επίσης, εντοπίζεται στα φύλλα και ειδικά στους χλωροπλάστες όπου συμμετέχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η έλλειψη χαλκού προκαλεί ελάττωση της φωτοσυνθετικής δράσης.

Ένα ακόμα απαραίτητο μεταλλοϊόν για όλους του οργανισμούς είναι ο ψευδάργυρος.<sup>4</sup> Παρόμοια με την περίπτωση του χαλκού, ο ψευδάργυρος απαντάται στο ενεργό κέντρο διαφόρων μεταλλοενζύμων, όπως της καρβονικής ανυδράσης που μπορεί να δράσει ως λειτουργικός, δομικός ή ρυθμιστικός συμπαράγοντας σε πολλά ένζυμα. Μπορεί να παίξει επίσης πολλούς ρόλους στα φυτά, στα ζώα και τους ανθρώπους. Επιπλέον, ο ψευδάργυρος είναι παράγοντας κλειδί για την καλή λειτουργία των αδένων και την ανάπτυξη των οργάνων. Στα φυτά,<sup>1</sup> ο ψευδάργυρος εμπλέκεται στον μεταβολισμό των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και του RNA. Η έλλειψη του ψευδαργύρου στα φυτά έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση χλωρωτικών φαινομένων που εντοπίζεται στους μεταξύ των νευρώσεων χώρους του φύλλου ή ακόμα και στην αναστολή της ανάπτυξης των φύλλων.

Σε πολλές βιοχημικές διεργασίες εμπλέκονται και τα άλλα απαραίτητα ιχνοστοιχεία, όπως το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο σίδηρος και το νικέλιο όπως θα παρουσιαστεί εκτενώς σε επόμενα κεφάλαια. Τέλος, υπάρχουν μεταλλοϊόντα που βρίσκονται στη φύση και δεν έχουν θετική επίδραση στο περιβάλλον όπου βρίσκονται, αλλά δρουν εξ αρχής ως τοξικά με πολλές και ανεπιθύμητες συνέπειες

στον κάθε περιβάλλοντα χώρο που υπάρχουν με τελικούς αποδέκτες τα ζώα, τα φυτά και φυσικά τον άνθρωπο.

## **2.2 Τοξικότητα των μετάλλων**

Με τον όρο τοξικότητα εννοείται κάθε δηλητηριώδης δράση μίας ουσίας που συνήθως περιέχει τοξίνες και είναι δυνατό να βλάψει το περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται. Σημαντικοί φορείς δηλητηριώδους δράσης στο περιβάλλον (ατμοσφαιρικό, υδατικό, βιολογικό κτλ) είναι τα τοξικά και βαρέα μέταλλα.<sup>5</sup> Σαν τοξικά μέταλλα μπορούν να περιληφθούν το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co), ο σίδηρος (Fe), κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα είναι οποιαδήποτε μεταλλικά χημικά στοιχεία που έχουν μια σχετικά υψηλή πυκνότητα αλλά είναι και τοξικά ή δηλητηριώδη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παραδείγματα βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν τον υδράργυρο (Hg), το κάδμιο (Cd), το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr), το θάλλιο (Tl), και το μόλυβδο (Pb).

Τα τοξικά μέταλλα είναι χημικά στοιχεία που υπάρχουν στη φύση είτε ως ιχνοστοιχεία είτε σε μεγάλες ποσότητες. Κάποια από αυτά δρουν ως χρήσιμα ιχνοστοιχεία για τους ζωντανούς οργανισμούς όπως ενδεικτικά αναφέρθηκε πιο πάνω για την περίπτωση του χαλκού και του ψευδαργύρου, αλλά είναι δυνατό τα ίδια απαραίτητα μεταλλοϊόντα σε μεγάλες συγκεντρώσεις να δράσουν ως τοξικά. Αντίθετα, τα βαρέα τοξικά μέταλλα υπάρχουν και αυτά στη φύση, αλλά δεν μπορούν να καταστραφούν. Αντίθετα, συσσωρεύονται.

Τα μεταλλοϊόντα που δρουν ως τοξικά, μπορούν να δηλητηριάσουν τους έμβιους οργανισμούς μέσω της μόλυνσης του πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), από τις υψηλές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις τους στον αέρα κοντά στις πηγές εκπομπής ή μέσω της εισαγωγής τους στην τροφική αλυσίδα.<sup>6</sup> Η βιοσυσσώρευση είναι στην πραγματικότητα η αύξηση της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας (στην συγκεκριμένη περίπτωση αναφέρεται ως αύξηση της συγκέντρωσης κάποιου τοξικού μεταλλοϊόντος) σε έναν οργανισμό ή στο περιβάλλον με την πάροδο του χρόνου. Οι τοξικές ενώσεις συσσωρεύονται στον περιβάλλοντα χώρο, λαμβάνονται και αποθηκεύονται ή εκκρίνονται. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισαχθούν στην παροχή του νερού από τα βιομηχανικά και καταναλωτικά απόβλητα ή ακόμα και από την όξινη βροχή, με αποτέλεσμα την απελευθέρωσή τους στα ρεύματα, στις λίμνες, στους ποταμούς, και στα υπόγεια νερά.

Τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο.<sup>7</sup> Οι μεταλλοτοξίνες αυτές καθώς και άλλα μέταλλα που μπορούν να δράσουν ως τοξικά, έχουν συνδεθεί με πολλές αρνητικές συνέπειες. Στους ανθρώπους, η έκθεση στο μόλυβδο μπορεί να οδηγήσει σε ευρύ φάσμα αρνητικών βιολογικών αποτελεσμάτων ανάλογα με το επίπεδο και τη διάρκεια της έκθεσής τους. Η μέση καθημερινή εισαγωγή μολύβδου για τους ενήλικους υπολογίζεται σε 1.6 μg από τον αέρα, 0.015 mg·L<sup>-1</sup> από την κατανάλωση του νερού<sup>8</sup> και 28 μg από τα τρόφιμα. Αν και οι περισσότεροι άνθρωποι λαμβάνουν μόλυβδο από τα τρόφιμα, εντούτοις και άλλες πηγές μπορούν να είναι σημαντικές, όπως το νερό στις περιοχές με σωληνώσεις μολύβδου, τον αέρα, το χώμα, τη σκόνη, τις νιφάδες χρωμάτων κυρίως σε παλαιά σπίτια ή το μολυσμένο έδαφος.<sup>9</sup> Ο μόλυβδος στον αέρα μεταφέρεται στα τρόφιμα μέσω της απόθεσης της σκόνης και της βροχής που περιέχουν το μέταλλο, στις συγκομιδές και στο χώμα. Επομένως, η έκθεση στο μόλυβδο είναι άμεση και οι αρνητικές συνέπειες μπορούν να εμφανιστούν πολύ περισσότερο στα αναπτυσσόμενα έμβρυα και στα νήπια<sup>10</sup> παρά από τους ενήλικες. Τα υψηλά επίπεδα έκθεσης σε μόλυβδο, που περιέχονται στα τοξικά βιοχημικά αέρια, έχουν ως βιολογικό αποτέλεσμα να προκαλούν προβλήματα στη σύνθεση της αιμογλοβίνης, στα νεφρά, στο γαστροεντερικό σύστημα, στο αναπαραγωγικό σύστημα, καθώς και οξεία ή χρόνια ζημιά στο νευρικό σύστημα. Η δηλητηρίαση από μόλυβδο, που είναι τόσο σοβαρή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι πολύ σπανιότερη πλέον.

Ο υδράργυρος είναι επίσης μια πολύ τοξική ουσία<sup>11</sup> που δεν έχει καμία γνωστή λειτουργία στην ανθρώπινη βιοχημεία ή τη φυσιολογία και δεν εμφανίζεται στα βιολογικά συστήματα. Ο υδράργυρος είναι το μόνο υγρό μέταλλο και παρουσιάζει σύνθετες και ασυνήθιστες χημικές και φυσικές ιδιότητες. Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές υδραργύρου προέρχονται από την εξαέρωση της γήινης κρούστας και από τις εκπομπές των ηφαιστείων. Η χρήση του υδραργύρου είναι διαδεδομένη στις βιομηχανικές διαδικασίες και στα διάφορα προϊόντα (π.χ. μπαταρίες, λαμπτήρες και θερμομέτρα), ενώ ο Hg ήταν ευρέως χρησιμοποιούμενος στην οδοντιατρική ως αμάλγαμα για τα σφραγίσματα. Η δηλητηρίαση από υδράργυρο συνδέεται με ουλίτιδα, με ψυχολογικές αλλαγές και αποβολή στην περίπτωση των εγκύων.<sup>12</sup> Η ιοντική ένωση του μεθυλοϋδραργύρου (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) προκαλεί ζημιά στον εγκέφαλο και στο κεντρικό νευρικό σύστημα, ενώ η εμβρυϊκή



και μεταγενετική έκθεση σε υδράργυρο είναι λόγος για αμβλώσεις και για αλλοιώσεις στην ανάπτυξη των μικρών παιδιών.<sup>13</sup>

Η ανησυχία σχετικά με την ύπαρξη του υδράργυρου στο περιβάλλον αποτελεί ένα παγκόσμιο ζήτημα και προκύπτει κυρίως από τις εξαιρετικά τοξικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται. Ο υδράργυρος υπάρχει στην ατμόσφαιρα και η μακροχρόνια ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής του οδηγεί στην εκπομπή, στη μεταφορά και στην απόθεσή του στο περιβάλλον.<sup>14</sup> Οι φυσικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον είναι πιθανό να οδηγήσουν σε μεθυλιωμένες μορφές υδραργύρου. Οι τελευταίες βιοσυσσωρεύονται και εμπλέκονται σε μεταβολικές διεργασίες μέσα σε όσους έμβιους οργανισμούς βρίσκονται στον περιβάλλοντα χώρο και έρχονται σε επαφή με τις τοξικές του ενώσεις.

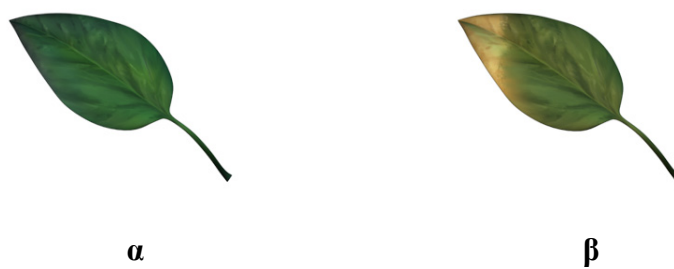
Το κάδμιο είναι ακόμη μια επικίνδυνη μεταλλοτοξίνη<sup>15</sup> για τα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους. Το κάδμιο παρουσιάζει χημική ομοιότητα με τον ψευδάργυρο. Το κάδμιο κατά τη βιοσυσσώρευσή του μπορεί να οδηγήσει σε νεφρική ανεπάρκεια στον ανθρώπινο οργανισμό. Η υψηλή έκθεση σε κάδμιο μπορεί να οδηγήσει επίσης σε πνευμονικές ασθένειες και έχει συνδεθεί άμεσα με το καρκίνο των πνευμόνων. Επιπλέον, η έκθεση των ανθρώπων και των ζώων σε κάδμιο, έχει συνδεθεί με ατέλειες των οστών, όπως η οστεομαλάκυνση και οστεοπόρωση. Η ασθένεια Itai-Itai<sup>16</sup> (πόνος-πόνος) οφείλεται στη δηλητηρίαση από κάδμιο. Η μέση καθημερινή έκθεση καδμίου για τους ανθρώπους υπολογίζεται σε 0.15 μg από τον αέρα και 1 μg από το νερό. Το κάπνισμα, όμως, ενός πακέτου 20 τσιγάρων, μπορεί να οδηγήσει στην εισπνοή από 2 έως 4 μg καδμίου! Στον ανθρώπινο πληθυσμό που δεν καπνίζει, η σημαντικότερη πηγή έκθεσης σε κάδμιο είναι μέσω της τροφής. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης καδμίου στο χώμα από τις διάφορες πηγές (ατμοσφαιρικές αποθέσεις και χρήση λιπάσματος).<sup>17</sup> Η πρόσθετη έκθεση σε κάδμιο στους ανθρώπους προκύπτει μέσω του νερού και του αέρα.<sup>17</sup>



**Σχήμα 2.1:** Οι χημικοί συμβολισμοί για την περιγραφή τοξικών ουσιών στην περίπτωση των ενώσεων του μολύβδου και του υδραργύρου.

Περαιτέρω, μπορούν να αναφερθούν και άλλα τοξικά μέταλλα που η επαφή τους με το περιβάλλον, τον αέρα, το νερό, το χώμα και τους έμβιους οργανισμούς έχει πολλές και αρνητικές συνέπειες. Το χρώμιο είναι τοξικό μέταλλο<sup>18</sup> που χρησιμοποιείται ευρέως στα κράματα και σε χρωστικές ουσίες. Ωστόσο, η μακροπρόθεσμη έκθεση σε χρώμιο, μπορεί να προκαλέσει ζημιά στα νεφρά και στο συκώτι, ενώ έχει συνδεθεί και με καρκινογένεση. Το χρώμιο συσσωρεύεται, επίσης, συχνά στην υδρόβια ζωή, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο για τα ψάρια και το υδρόβιο περιβάλλον.

Ο χαλκός, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για κάθε έμβιο οργανισμό, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει αναιμία, βλάβη στο συκώτι και στα νεφρά, καθώς και εντερικές διαταραχές. Άνθρωποι με την ασθένεια Wilson<sup>19</sup> διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο για τις επιπτώσεις στην υγεία τους από την υπερέκθεση σε χαλκό. Αντίστοιχα, η τοξική δράση του χαλκού εμφανίζεται επίσης στα φυτά και τα τοξικά αποτελέσματα μπορούν να διαρκέσουν έτη. Τα συμπτώματα εμφανίζονται κυρίως στο νέο ιστό του φυτού αφού τα αρχικά σκούρα πράσινα φύλλα αρχίζουν να κιτρινίζουν ή μπορούν να εμφανιστούν σχεδόν άσπρα λόγω του φαινομένου της χλώρωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2 . Τέλος, η τοξική δράση του χαλκού μπορεί να επιφέρει ακόμη και θάνατο στο φυτό.



**Σχήμα 2.2:** Η τοξική επίδραση του χαλκού στα φύλλα των φυτών: α) υγιές πράσινο φύλλο και β) ασθενές πρασινοκίτρινο φύλλο

## 2.3 Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Σ. Καρατάγλης, Φυσιολογία Φυτών, Εκδ. Art of text, Θεσσαλονίκη (1999) 149.
- [2] T. Murashige, F. Skoog, *Physiol. Plant* 15 (1962) 473–497.
- [3] S. Khatuna, M. B. Ali, E. J. Hahna, K. Y. Paek, *Envir. Exper. Botany* 64 (2008) 279–285.
- [4] T. Jaccard, D. Ariztegui, K. J. Wilkinson, *Chemical Geology* (2008).
- [5] H. B. Xue, V. Stumm, L. Sing, *Water Res.* 22 (1988) 917–922.
- [6] L. W. Chang, *Toxicology of Metals*, CRC Lewis Publishers, Boca Raton (1996).
- [7] J. M. Pacyna, E. G. Pacyna, A. Wenche, *Atmosph. Env.* 43 (2009) 117–127.
- [8] USEPA, National Primary Drinking Water Standards, EPA, 816-F-03-016, 2003, <http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>
- [9] Q. Y. Ma, S. J. Traina, S. J. Logan, J. A. Ryan, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1118–1126.
- [10] G. W. Goldstein, *Pediatr. Ann.* 21 (1992) 384–388.
- [11] N. Pourreza, K. Ghanemi, *J. Haz. Mater.* 161 (2009) 982–987.
- [12] J. O. Nriagu, *Nature* 279 (1979) 409–411.
- [13] P. J. Landrigan, A. Garg, *Clin. Tox.* 40 (2002) 449–456.
- [14] R. Ebinghaus, H. Kock, S. Schmolke, *Fres. J. Anal. Chem.* 371 (2001) 806–815.
- [15] G. J. Wagner, *Advances in Agronomy* 51 (1993) 173–212.
- [16] Y. Sun, Q. Zhou, L. Wang, W. Liu, *J. Haz. Mat.* 161 (2009) 808–814.
- [17] R. M. Harrison, M. B. Chirgawi, *Sc. Total Environ.* 83 (1989) 47–62.
- [18] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, Mereb, M. *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 533–540.
- [19] W. J. Barreto, S. R. G. Barreto, R. A. Ando, P. S. Santos, E. DiMauro, T. Jorge, *Spect. Acta Part A* 71 (2008) 1419–1424.



### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

### 3.1 Το μαγγάνιο στην ανόργανη χημεία

Το μαγγάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο που βρίσκεται στη φύση (αρκετά συχνά σε ενώσεις με το σίδηρο), αλλά και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως μέταλλο παρουσιάζει ποικίλες και σημαντικές βιομηχανικές χρήσεις, ενώ τα ιόντα του έχουν ποικίλα χρώματα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως χρωστικές ουσίες. Επιπλέον, το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο<sup>1</sup> για όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, φυτά, ανθρώπους), όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω.

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn																						
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

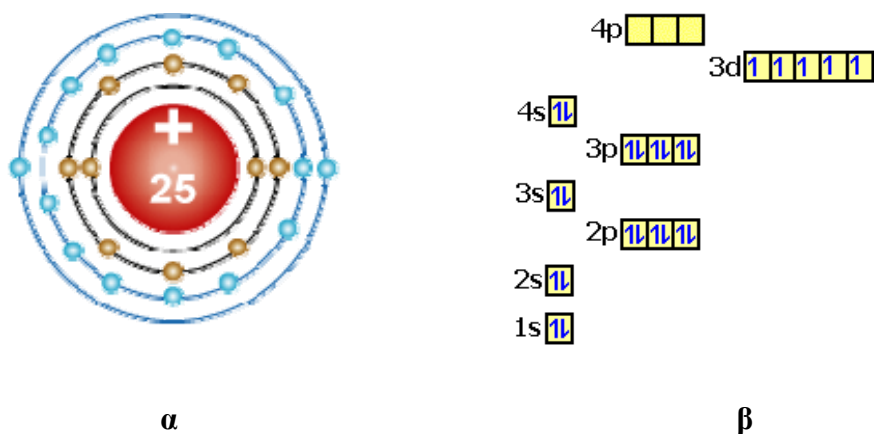
**Σχήμα 3.1:** Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του μαγγανίου στον περιοδικό πίνακα

Οι ενώσεις του μαγγανίου είναι γνωστές καθώς χρησιμοποιούνται από τους προϊστορικούς χρόνους. Τα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, ως αποτέλεσμα της χρήσης του διοξειδίου του μαγγανίου, μπορούν να χρονολογηθούν πριν 17,000 έτη. Οι Αιγύπτιοι και οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν τις ενώσεις του μαγγανίου στην υαλουργία, είτε για να αφαιρέσουν το χρώμα από το γυαλί είτε για να προσθέσουν

χρώμα. Το μαγγάνιο έχει, επίσης, βρεθεί στα μεταλλεύματα σιδήρου που χρησιμοποιούνταν από τους Σπαρτιάτες.

Ο Σουηδός χημικός Carl Wilhelm Scheele ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε ότι το μαγγάνιο ήταν ένα καινούργιο χημικό στοιχείο. Τελικά, ο συνάδελφός του, Johan Gottlieb Gahn, απομόνωσε το καθαρό στοιχείο το 1774.

Το μαγγάνιο είναι ένα γκριζόλευκο μέταλλο που μοιάζει αρκετά με το σίδηρο. Είναι ένα σκληρό μέταλλο που τήκεται δύσκολα, αλλά οξειδώνεται εύκολα. Το μαγγάνιο και τα κοινά ιόντα του χαρακτηρίζονται ως παραμαγνητικά. Οι πιο κοινές οξειδωτικές καταστάσεις που απαντάται το μαγγάνιο είναι (II), (III), (IV), (VI) και (VII). Οι ενώσεις του Mn(VII) είναι γνωστά ισχυρά οξειδωτικά μέσα (π.χ.  $\text{KMnO}_4$ ).



**Σχήμα 3.2:** α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο μαγγάνιο, και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του μαγγανίου

Στον περιοδικό πίνακα, το μαγγάνιο, βρίσκεται στην VIII ομάδα και τέταρτη περίοδο και ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα, με ατομικό βάρος 54.94. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του μαγγανίου περιγράφεται ως εξής:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$  ή  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ . Οι φυσικές ιδιότητες του μαγγανίου φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

**Πίνακας 3.1:** Οι φυσικές ιδιότητες του μαγγανίου

Σύμβολο	Mn
Ατομικός αριθμός	25
Κατανομή ηλεκτρονίων	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2, 8, 13, 2
Ατομική ακτίνα	1.27 Å
Ατομική μάζα	54.94 g · mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	7.21 g · cm <sup>-3</sup> στους 20 °C
Υγρή πυκνότητα	5.95 g · cm <sup>-3</sup>
Σημείο τήξεως	1246 °C
Σημείο βρασμού	2061 °C
Θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 26.32 J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Θερμότητα τήξης	12.91 kJ · mol <sup>-1</sup>
Θερμότητα εξάτμισης	221 kJ · mol <sup>-1</sup>

### 3.2 Χρήσεις του μαγγανίου

Το μαγγάνιο είναι ένα μεταβατικό μέταλλο που εμφανίζεται στις ενώσεις του με ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις, απαντώντας έτσι σε πολλές εφαρμογές κυρίως στη βιομηχανία. Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση που εμφανίζεται το μαγγάνιο είναι 2+, (εμφάνιση ροζ χρώματος στα διαλύματα και στις ενώσεις του). Πολλές ενώσεις του Mn(II) είναι γνωστές, όπως το θειϊκό μαγγάνιο [MnSO<sub>4</sub>] και το χλωρίδιο του μαγγανίου [MnCl<sub>2</sub>]. Το ορυκτό ροδοχρωσίτης (rhodochrosite), αποτελείται από ανθρακικό μαγγάνιο [MnCO<sub>3</sub>]. Στους ζωντανούς οργανισμούς η πιο συχνά απαντώμενη οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου σε βασικές διεργασίες είναι το Mn(II). Ο λόγος είναι κυρίως γιατί στις υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις το μαγγάνιο είναι πολύ πιο τοξικό.

Επιπλέον, το οξείδιο του μαγγανίου(IV) [MnO<sub>2</sub>] χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό αντιδραστήριο κυρίως στην οργανική χημεία. Κατά την αρχαιότητα, το Mn<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> είχε χρησιμοποιηθεί για να εξουδετερώσει την πρασινωπή χροιά στο γυαλί

που προκαλείται από την πιθανή παρουσία ιχνοποσοτήτων σιδήρου. Το οξείδιο αυτό, είναι μια καφετιά χρωστική ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βαφές. Τέλος, το οξείδιο του μαγγάνιου  $[MnO_2]$  χρησιμοποιούνταν παλιότερα στις μπαταρίες ως αποδέκτης ηλεκτρονίων από τον ψευδάργυρο, ενώ η ίδια ουσία λειτουργεί και στις νεότερες αλκαλικές μπαταρίες με διαφορετικό σύστημα, όμως, ηλεκτρολυτών.

Η ένωση υπερμαγγανικό κάλιο  $[KMn^{VII}O_4]$  είναι έντονα χρωματισμένη, και βρίσκει εφαρμογές ως βαφή σε γυάλινα αντικείμενα μιας και προσδίδει σ' αυτά έντονο χαρακτηριστικό μοβ χρώμα. Το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπερμαγγανικό νάτριο και το υπερμαγγανικό βάριο είναι ισχυρά οξειδωτικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στη συνθετική και στην οργανική χημεία. Το υπερμαγγανικό κάλιο (κρύσταλλα του Condy), έχει και ιατρικές εφαρμογές. Επιπλέον, διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου χρησιμοποιούνται για τη χρώση κυττάρων και ιστών προς μελέτη τους κάτω από μικροσκόπιο.

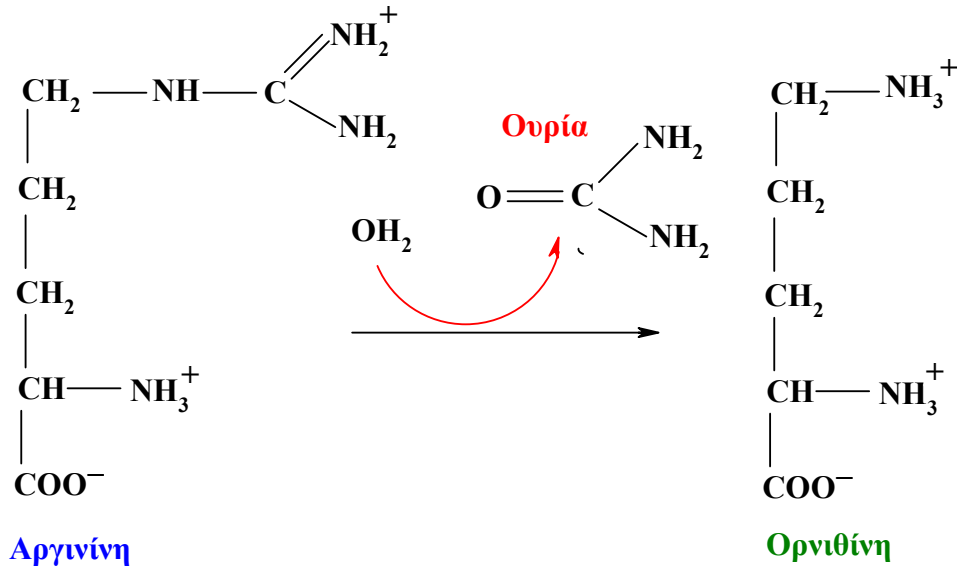
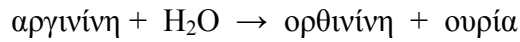
Τέλος, το μαγγάνιο είναι ουσιαστικό στοιχείο για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα. Η σιδηρουργία, έχει ίσως αποτελέσει τη μεγαλύτερη ζήτηση μαγγάνιου (προς το παρόν) που κυμαίνεται από 85% ως 90% της συνολικής ζήτησης και χρήσης. Μεταξύ των ποικίλων βιομηχανικών χρήσεων, το μαγγάνιο χαρακτηρίζεται ως συστατικό-κλειδί για χαμηλού κόστους αντικείμενα από ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel) και ορισμένων ευρέως χρησιμοποιημένων κραμάτων αλουμινίου. Το μέταλλο πολύ περιστασιακά χρησιμοποιείται σε νομίσματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα νομίσματα του ενός και δυο Euros, λόγω της μεγάλης και φτηνής διαθεσιμότητάς του.

### 3.3 Το μαγγάνιο στα βιολογικά συστήματα

Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο χημικό στοιχείο για όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, φυτά, ανθρώπους). Το ανθρώπινο σώμα περιέχει περίπου 10 mg μαγγάνιου, το οποίο αποθηκεύεται κυρίως στο συκώτι και τα νεφρά. Το μαγγάνιο αποτελεί ενεργό κέντρων διαφόρων μεταλλοενζύμων σε όλα τα είδη έμβιων οργανισμών.<sup>2</sup> Τα ένζυμα αυτά περιλαμβάνουν τρανσφεράσες, καταλάσες,<sup>3</sup> υδρολάσες, κ.ά. Τα πιο γνωστά ένζυμα που περιέχουν μαγγάνιο είναι η αργινάση (arginase), και η σουπεροξειδική δισμουτάση (SuperOxide Dismutase, Mn-SOD).



Η αργινάση<sup>4</sup> είναι ένα ένζυμο που περιέχει μαγγάνιο και αποτελεί το τελικό βιομόριο στον κύκλο της ουρίας. Η αντίδραση (Σχήμα 3.3) που καταλύει η αργινάση είναι η εξής:

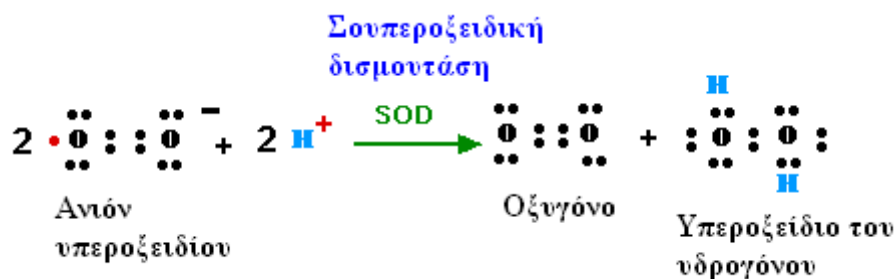


**Σχήμα 3.3:** Η δράση του ενζύμου αργινάση

Η αργινίνη, το αμινοξύ που υδρολύεται από τη δράση του ενζύμου αργινάση, αποτελεί πρόδρομη ουσία για το σχηματισμό της κρεατίνης, της προλίνης, διαφόρων πολυαμιδίων και του νιτρικού οξέος.<sup>5,6</sup> Η ανεπάρκεια αργινάσης προκαλεί διαταραχή και μεταβολή στον κύκλο της ουρίας. Το ένζυμο είναι ένα από έξι ένζυμα που διαδραματίζουν ρόλο στην κατανομή και την απομάκρυνση του αζώτου από το ανθρώπινο σώμα (κύκλος της ουρίας). Η έλλειψη του ενζύμου οδηγεί στην υπερβολική συσσώρευση του αζώτου, υπό μορφή αμμωνίας (hyperammonemia) στο αίμα και της αργινίνης (hyperarginemia) στο αίμα και στο εγκεφαλονωτιαίο υγρό. Τα νήπια και τα παιδιά που παρουσιάζουν ανεπάρκεια αργινάσης μπορεί να παρουσιάσουν διανοητική καθυστέρηση, κρίσεις, ως και σπαστικότητα.

Η σουπεροξειδική δισμουτάση είναι ένα ετεροτετραμερές ένζυμο που εμφανίζεται στα μιτοχόνδρια και σε πολλά βακτήρια όπως το *E. Coli*. Το ένζυμο αυτό είναι πιθανώς ένα από το παλαιότερα που έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία και η δράση του εξετάζει και περιορίζει τις τοξικές επιδράσεις του υπεροξειδίου, λειτουργώντας δηλαδή ως ένζυμο με αντιοξειδωτική δράση.<sup>7,8</sup> Υπάρχουν τρεις τύποι SOD στους ιστούς των θηλαστικών: α) FeMn-SOD που περιέχεται στα

προκαρυωτικά και ευκαρυωτικά μιτοχόνδρια,<sup>9</sup> β) CuZn-SOD<sup>10</sup> που περιέχεται κυρίως στο κυτταρόπλασμα των ευκαρυωτικών κυττάρων και στους χλωροπλάστες κάποιων φυτών, και γ) η εξωκυτταρική ECSOD. Οι τρεις τύποι διαφέρουν κυρίως δομικά. Η δράση του ενζύμου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



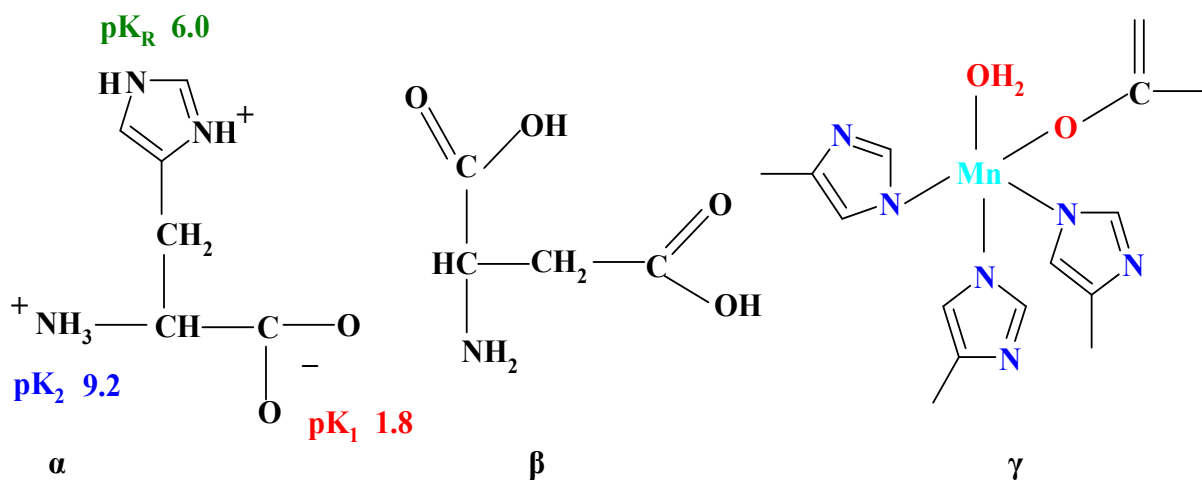
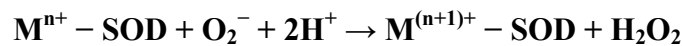
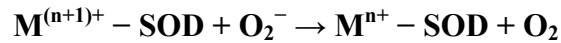
**Σχήμα 3.4:** Η δράση του ενζύμου SOD

Το συγκεκριμένο ένζυμο είναι υπεύθυνο για την κατάλυση της μετατροπής της ρίζας του υπεροξειδίου [O<sub>2</sub><sup>-</sup>] σε οξυγόνο [O<sub>2</sub>] και υπεροξείδιο του υδρογόνου [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].<sup>7,8</sup> Το μαγγάνιο στην SOD είναι συναρμοσμένο με τρία μόρια ιστιδίνης (Σχήμα 3.5.α), με το καρβοξυλικό άκρο του ασπαρτικού οξέος (Σχήμα 3.5.β) και με ένα μόριο νερού ή ένα μόριο υδροξειδίου ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου (συνήθως Mn(II) ή/και Mn(III)). Το μόριο της Mn-SOD, με τις ενεργές ομάδες να είναι συναρμοσμένες στο άτομο του μαγγανίου, φαίνεται στο Σχήμα 3.5.γ.

### 3.4 Το μαγγάνιο στα φυτά

Το μαγγάνιο μεταφέρεται στις ρίζες των φυτών από το έδαφος με τη μορφή Mn(II) και με τη ίδια μορφή μεταφέρεται ακολούθως από τη ρίζα στο υπόλοιπο φυτό.<sup>11</sup> Η σημαντικότερη διεργασία, στην οποία εμπλέκεται το μαγγάνιο στα φυτά αποτελεί η φωτοσυνθετική απελευθέρωση του οξυγόνου στους χλωροπλάστες. Συγκεκριμένα, το μαγγάνιο συμμετέχει ως μεταφορέας ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II, όπου λαμβάνει χώρα η φωτόλυση του νερού.<sup>12</sup> Κατά τη φωτόλυση του νερού είναι σημαντική η παρουσία του ενζύμου σουπεροξειδική δισμουτάση (SuperOxide Dismutase, SOD) στο οποίο περιέχεται ένα άτομο μαγγανίου (Mn-SOD). Η SOD στα φυτά, βρίσκεται κυρίως στους χλωροπλάστες, και πέρα από τη συμμετοχή της στη φωτόλυση του νερού, προστατεύει το φωτοσυνθετικό μηχανισμό από τις δηλητηριώδεις επιδράσεις του οξυγόνου, λειτουργεί δηλαδή σαν ισχυρό αντιοξειδωτικό και στην περίπτωση των φυτών. Επομένως, η συμπεριφορά της SOD

στα φυτά, στα βακτήρια και τους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς είναι η ίδια. Η διαφοροποίηση εμφανίζεται σε κάθε είδος που τη χρησιμοποιεί. Αν η SOD δεν ήταν ενεργή, τότε πολλές τοξικές επιδράσεις θα εμφανίζονταν λόγω του σχηματισμού ελευθέρων ριζών του οξυγόνου (ρίζα σουπεροξειδίου, υπεροξείδιο). Η γενική μορφή των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κάτω από την επίδραση της SOD φαίνονται πιο κάτω:



**Σχήμα 3.5:** α) Η χημική δομή της ιστοιδίνης, β) η χημική δομή του ασπαρτικού οξέος και γ) το ενεργό κέντρο της σουπεροξειδικής δισμουτάσης παρουσία του μαγγανίου (Mn-SOD), της ιστοιδίνης και του ασπαρτικού οξέος

Επομένως, η παρουσία του μαγγανίου στα φυτά είναι σημαντική και απαραίτητη. Ωστόσο, είναι συχνό φαινόμενο τα φυτά να παρουσιάζουν έλλειψη μαγγανίου. Η απουσία του μαγγανίου στα φυτά έχει τα εξής αποτελέσματα: α) μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας του φυτού, β) μείωση της περιεκτικότητας του φυτού σε χλωροφύλλη, και γ) μείωση της επιμήκυνσης των ριζών. Η παρουσία του μαγγανίου είναι τόσο αναγκαία για τα φυτά ώστε συχνά να προστίθενται στο έδαφος λιπάσματα που περιέχουν μαγγάνιο για εμπλουτισμό του εδάφους. Στο Σχήμα 3.6.α παρουσιάζεται το υγιές φυτό ζαχαρότευτλο (sugar beet) με τα χαρακτηριστικά υγιή πράσινα φύλλα, ενώ στο Σχήμα 3.6.β παρουσιάζεται το ίδιο φυτό όταν εμφανίζεται έλλειψη μαγγανίου (οι ρίζες και τα φύλλα έχουν κιτρινίσει).



**α**



**β**

**Σχήμα 3.6:** α) Το υγιές φυτό ζαχαρότευτλο, και β) το ασθενές φυτό ζαχαρότευτλο λόγω έλλειψης μαγγανίου

### **3.5 Βιβλιογραφία**

- [1] P. Chappuis, J. Poupon, J. Arnaud, In Trace Elements and Free Radicals In Oxidative Diseases; A. E. Favier, J. Neve, P. Faure, Eds.; AOCS Press: Champaign, Illinois (1994) p. 46.
- [2] C. D. Davis, J. L. Greger, Am. J. Clin. Nutr. 55 (1992) 747-752. b) L. L. Ji, F. W. Stratman, H. A. Lardy, J. Am. Coll. Nutr. 11 (1992) 79-86.
- [3] a) J. E. Penner-Hahn, In Manganese Redox Enzymes; V. L. Pecoraro, Ed.; Verlag Chemie: New York (1992) p. 29. b) Y. Kono, I. Fridovich, J. Biol. Chem. 258 (1983) 13646-13648. c) Y. Kono, I. Fridovich, J. Biol. Chem. 258 (1983) 6015-6019. c) G. S. Allgood, J. J. Perry, J. Bacteriol. 168 (1986) 563-567. d) V. V. Barynin, A. Grebenko, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 286 (1986) 461.
- [4] D. García, E. Uribe, M. Lobos, M. S. Orellana, N. Nelson Carvajal, Arch. Biochem. Biophys. (2008).
- [5] S. D. Cederbaum, H. Yu, W. W. Grody, R. M. Kern, P. Yoo, R. K. Yyer, Mol. Genet. Metab. 81 (2004) S38-S44.
- [6] E. Cama, D. M. Colleluori, F. A. Emig, H. Shin, S. W. Kim, N. N. Kim, A. Traish, D. E. Ash, D. W. Christianson, Biochemistry 42 (2003) 8445-8451.
- [7] I. Fridovich, Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol. 41 (1974) 35-97.
- [8] B. H. Robinson, J. Inher. Metab. Dis. 21 (1998) 598-603.
- [9] S. Shimoda-Matsubayashi, T. Hattori, H. Matsumine, A. Shinohara, A. Yoritaka, H. Mori, Neurology 49 (1997) 1257-1262.
- [10] L. Esposito, A. Seydel, R. Aiello, G. Sorrentino, L. Cendron, G. Zanotti, A. Zagari, Biochimica et Biophysica Acta 1784 (2008) 1601-1606.
- [11] J. Vlamis, D. E. Williams, Plant Sci. 39 (1973) 245.
- [12] Σ. Σ. Καρατάγλης, Φυσιολογία Φυτών, Εκδ. Art of Text, Θεσσαλονίκη (1999).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Ο ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ Η ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 4.1 Ο σίδηρος στην ανόργανη χημεία

Ο σίδηρος είναι το έκτο πιο άφθονο στοιχείο στον πλανήτη, ενώ αποτελεί περίπου το 5% του πυρήνα της Γης. Το κράμα σιδήρου-νικελίου αποτελεί το 35% της συνολικής μάζας της γης. Περίπου ένας στους είκοσι μετεωρίτες αποτελείται από μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου, όπως ο ταινίτης (taenite) (σίδηρος 35-80%) και ο καμασίτης (kamacite) (σίδηρος 90-95%). Εκτός από το κράμα σιδήρου-νικελίου, ο σίδηρος υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό στη γη με τη μορφή οξειδίων όπως ο αιματίτης (hematite) και ο μαγνητίτης (magnetite). Χαρακτηριστικά, αναφέρεται, ότι ο λόγος του κόκκινου χρώματος στον Πλανήτη Άρη οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου.

The image shows a periodic table of elements. The element Iron (Fe) is circled in green. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the Lanthanide and Actinide series shown below the main table.

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uuo	108 Uue	109 Uuh	110 Uun																						
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

**Σχήμα 4.1:** Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον πράσινο κύκλο φαίνεται η θέση του σιδήρου στον περιοδικό πίνακα

Ο σίδηρος ήταν στοιχείο γνωστό από την προϊστορική εποχή. Η πρώτη μορφή σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο προήλθε από υλικό μέσα από τους μετεωρίτες. Η εξαγωγή του σιδήρου άρχισε πιθανώς στην Ανατολή, στην Ινδία ή στον Καύκασο στη δεύτερη χιλιετία π.Χ., ενώ ο χυτοσίδηρος παρήχθη αρχικά στην Κίνα το 550 π.Χ. Στη μεσαιωνική εποχή, οι τότε άνθρωποι βρήκαν τρόπους για να

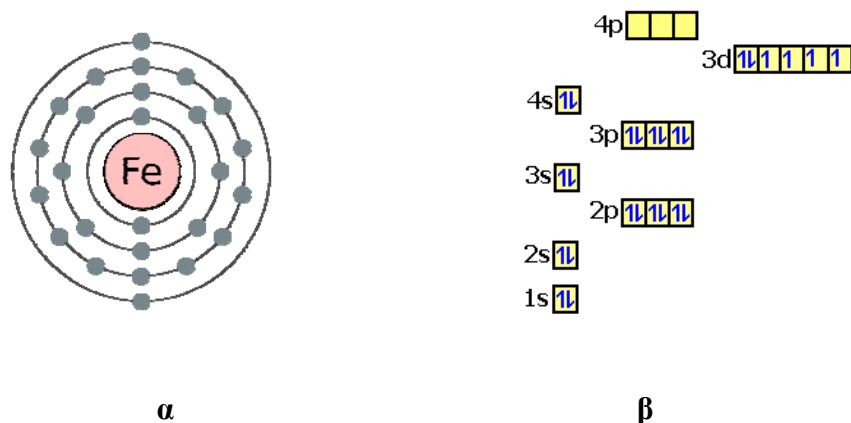
παράγουν επεξεργασμένο σίδηρο από χυτοσίδηρο, χρησιμοποιώντας μέσα για σφυρηλάτηση. Για όλες αυτές τις διαδικασίες, ο ξυλάνθρακας απαιτήθηκε ως χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Στη Βιομηχανική Επανάσταση, εφαρμόστηκαν νέες μέθοδοι για την απομόνωση του σιδήρου και την μετέπειτα χρήση του για παραγωγή χάλυβα. Επομένως, σε όλη την ιστορία της ανθρωπότητας, οι άνθρωποι πάντα χρησιμοποίησαν το σίδηρο ως πρώτη ύλη για την κατασκευή προϊόντων που θα διευκόλυναν τη ζωή τους.

Ο σίδηρος συμβολίζεται ως Fe και έχει ατομικό αριθμό 26. Ανήκει στην όγδοη ομάδα και τέταρτη περίοδο του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 4.1). Στις χημικές ενώσεις, ο Fe εμφανίζεται σε ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις (Fe(II), Fe(III), Fe(IV), κ.ά.), αλλά οι πιο συνηθισμένες είναι οι Fe(II) και Fe(III). Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του σιδήρου (Σχήμα 4.2) στη στοιχειακή κατάσταση είναι  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . Ο μεταλλικός σίδηρος είναι λαμπερός, έχει ασημένιο χρώμα, είναι μαλακός, και χαρακτηρίζεται ως σιδηρομαγνητικό στοιχείο. Οξειδώνεται εύκολα στον αέρα και στο νερό με αποτέλεσμα το σχηματισμό οξειδίων, ενώ πολύ σπάνια βρίσκεται στην ατομική του μορφή. Οι φυσικές ιδιότητες του σιδήρου φαίνονται στον πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Οι φυσικές ιδιότητες του σιδήρου

Σύμβολο	Fe
Ατομικός αριθμός	26
Κατανομή ηλεκτρονίων	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
Ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2, 8, 14, 2
Ατομική ακτίνα	140 pm
Ατομική μάζα	$55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Πυκνότητα	$7.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ στους $20^\circ\text{C}$
Υγρή πυκνότητα	$6.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Σημείο τήξεως	$1538^\circ\text{C}$
Σημείο βρασμού	$2862^\circ\text{C}$
Θερμοχωρητικότητα	$(25^\circ\text{C}) 25.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Θερμότητα τήξης	$13.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Θερμότητα εξάτμισης	$340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



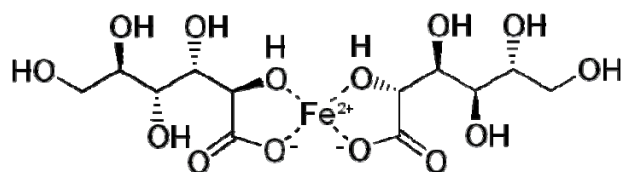


**Σχήμα 4.2:** α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο σίδηρο, και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του σιδήρου

## 4.2 Χρήσεις του σιδήρου

Ο σίδηρος είναι ένα μεταβατικό μέταλλο με πάρα πολλές εφαρμογές στον τομέα των υλικών και τη βιομηχανία, αλλά και με πολλές εφαρμογές στον τομέα της βιολογίας, της ιατρικής, της φαρμακευτικής και αλλού. Οι τόσες πολλές εφαρμογές είναι αποτέλεσμα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του, που μελετώνται εδώ και πολλά χρόνια. Ο σίδηρος μπορεί να βρεθεί σε απλές ανόργανες ενώσεις (άλατα, οξείδια), αλλά και σε περίπλοκες οργανικές ενώσεις (πρωτεΐνες) παρουσιάζοντας μοναδικούς και αναντικατάστατους ρόλους.

Τα οξείδια του σιδήρου [FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] είναι μεταλλεύματα που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή σιδήρου. Επιπλέον, πολλές ενώσεις του σιδήρου, όπως ο οξαλικός σίδηρος(II,III) [Fe<sup>II</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> και Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], χλωρίδιο του Fe(III) [FeCl<sub>3</sub>], και χρωμικός Fe(III) [Fe<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες βαφών και χρωμάτων, καθώς και ως βαφές σε κεραμικά και γυάλινα σκεύη. Επιπλέον, τα φωσφορικά άλατα του σιδήρου [Fe<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>] χρησιμοποιούνται στα λιπάσματα καθώς και ως πρόσθετες ουσίες στα τρόφιμα. Επίσης, ο θειικός σίδηρος [FeSO<sub>4</sub>] έχει ποικίλες εφαρμογές σε συστήματα επεξεργασίας καθαρισμού των λυμάτων, ως καταλύτης στην παραγωγή της αμμωνίας, ως συστατικό σε λιπάσματα και σε ζιζανιοκτόνα, και ως πρόσθετη ουσία στο αλεύρι για την αύξηση των επιπέδων σιδήρου. Η πειραματική χρήση του θειικού σιδήρου στους ωκεανούς για αύξηση του πλαγκτόν τα τελευταία χρόνια θεωρείται επιτυχής. Τέλος, ο γλουταμικός σίδηρος [Fe<sup>II</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα σε ανθρώπους που παρουσιάζουν συμπτώματα έλλειψης σιδήρου (Σχήμα 4.3).



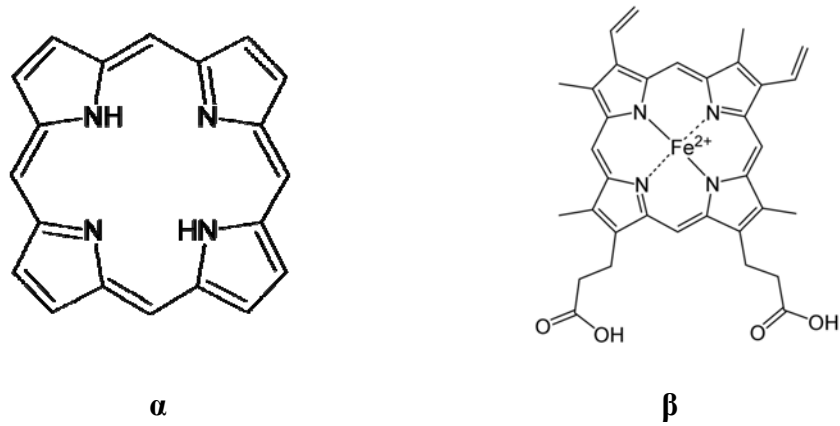
**Σχήμα 4.3:** Ο συντακτικός τύπος του γλουταμικού σιδήρου  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2]$

### 4.3 Ο σίδηρος στα βιολογικά συστήματα

Ο σίδηρος είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, ζώα, φυτά, ανθρώπους).<sup>1,2,3</sup> Αποθηκεύεται στα κέντρα διαφόρων μεταλλοπρωτεϊνών με βιοδιαθέσιμες μορφές<sup>4</sup> και όχι σε ελεύθερη μορφή, καθόσον τότε θα λειτουργούσε ως καταλύτης για τον σχηματισμό δραστικών ελεύθερων ριζών που μπορούν να οδηγήσουν σε αλλοίωση του περιβάλλοντα χώρου (οξειδωτική καταστροφή) και συνεπώς σε πιθανή νεοπλασία.

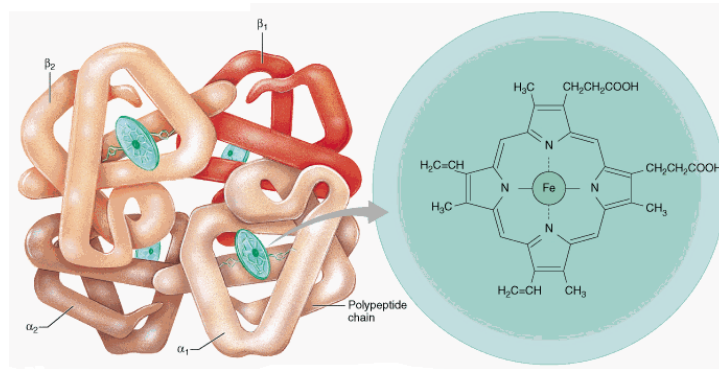
Σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, ο σίδηρος περικλείεται στην αίμη (heme) (Σχήμα 4.4.β). Το μόριο αυτό περιλαμβάνει ένα χαρακτηριστικό ετεροκυκλικό οργανικό δακτύλιο που ονομάζεται πορφυρίνη (porphyrin) (Σχήμα 4.4.α). Η αίμη είναι σημαντικό συστατικό των κυτοχρωμάτων (πρωτεΐνες), τα οποία συμμετέχουν στην ανάπτυξη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, καθώς και άλλων πρωτεϊνών που σχετίζονται με τη μεταφορά οξυγόνου, δηλαδή της αιμογλοβίνης (hemoglobin), της μυογλοβίνης (myoglobin) και της αιμοσφαιρίνης οσπρίων (leghemoglobin).

Η αιμογλοβίνη<sup>5</sup> είναι μια μεταλλοπρωτεΐνη που περιέχει σίδηρο και είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά του οξυγόνου στα ερυθρά αιμοσφαίρια των σπονδυλωτών. Η αιμογλοβίνη είναι μια πρωτεΐνη εύκολα αναγνωρίσιμη, αφού έχει χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα. Αλλαγή του χρώματός της παρατηρείται σε περιπτώσεις αναιμίας, υποξίας, κ.ά.<sup>5</sup> Στα θηλαστικά, η πρωτεΐνη αυτή αποτελεί περίπου το 97% του ξηρού βάρους των ερυθρών αιμοσφαιρίων, και περίπου το 35% του συνολικού μέρους (συμπεριλαμβανομένου και του νερού). Η αιμογλοβίνη είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά του οξυγόνου από τους πνεύμονες ή τα βράγχια στα υπόλοιπα μέρη του σώματος, όπως στους μυς, και απελευθερώνει το οξυγόνο στα μέρη αυτά για να χρησιμοποιηθεί από τα κύτταρα. Τέλος, έχει ποικίλους άλλους ρόλους στη μεταφορά και στη μετατροπή του οξυγόνου που α) ποικίλλουν από είδος σε είδος, και β) μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικοί σε κάποια ασπόνδυλα.



**Σχήμα 4.4:** α) Ο συντακτικός τύπος της πορφυρίνης και β) ο συντακτικός τύπος της αίμης

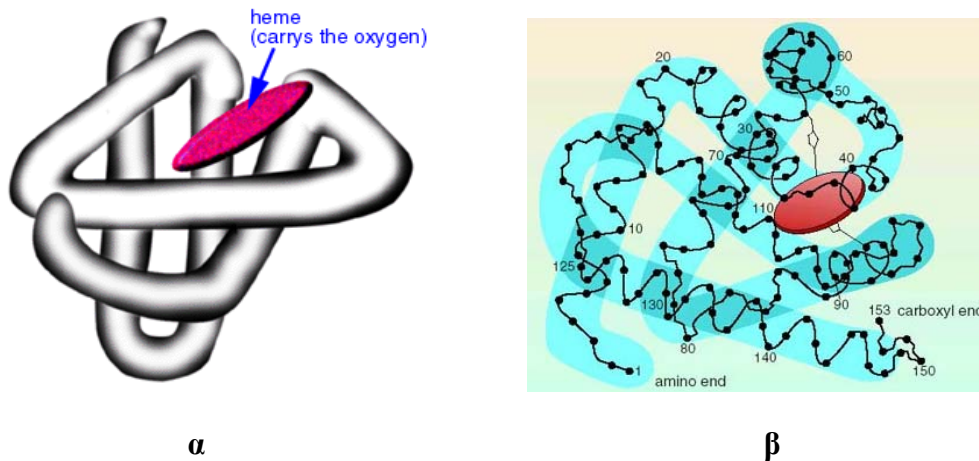
Συνήθως, η δομή της αιμογλοβίνης αποτελείται από τέσσερις πρωτεϊνικές υπομονάδες συναρμοσμένες σε σειρά. Κάθε υπομονάδα αποτελείται από μια πρωτεϊνική αλυσίδα, που συνδέεται στενά με μια μη πρωτεϊνική αιμική ομάδα (non-protein heme group). Κάθε πρωτεϊνική αλυσίδα αποτελείται από α-έλικες (παρόμοια δομή με άλλες πρωτεΐνες, όπως η μυογλοβίνη). Με αυτό τον τρόπο η ομάδα της αίμης συγκρατείται στο εσωτερικό. Κάθε αίμη περιλαμβάνει ένα ιόν σιδήρου (Fe) (Σχήμα 4.5), το οποίο συγκρατείται με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο, γνωστό ως πορφυρίνη (porphyrin). Το ιόν σιδήρου στην πορφυρίνη, που θα συναρμοστεί με τα άτομα του μορίου του οξυγόνου, είναι συναρμοσμένο με τέσσερα άτομα αζώτου στο κέντρο του δακτύλιου και όλα μαζί βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (Σχήμα 4.4.β). Ο σίδηρος είναι επίσης συνδεδεμένος με την πρωτεΐνη μέσω του ιμιδαζολικού δακτύλιου της ιστιδίνης κάτω από τον δακτύλιο της πορφυρίνης. Η οκταεδρική γεωμετρία του σιδήρου προκύπτει από την αντίδραση με το οξυγόνο. Έτσι, η τελευταία και έκτη θέση συναρμογής γύρω από το σίδηρο καλύπτεται από ένα άτομο οξυγόνου. Το ιόν του σιδήρου που βρίσκεται στην αίμη μπορεί να είναι Fe(II) ή Fe(III), αλλά για να γίνει δέκτης ατόμων οξυγόνου το ιόν του σιδήρου πρέπει να είναι σε οξειδωτική κατάσταση Fe(II).



**Σχήμα 4.5:** Η αιμογλοβίνη και το μόριο της αίμης που περιέχει το ιόν του σιδήρου

Η μυογλοβίνη (αντίστοιχα με την αιμογλοβίνη) είναι μια πρωτεΐνη που αποτελείται από 153 αμινοξέα (Σχήμα 4.6.β) και στο κέντρο της περιέχει την αίμη άρα και ένα ιόν του σιδήρου. Περιλαμβάνει οκτώ  $\alpha$ -έλικες και έναν υδρόφοβο πυρήνα. Το μοριακό της βάρος είναι 16,700 Da, και είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά οξυγόνου στους μύες. Οι υψηλές συγκεντρώσεις της μυογλοβίνης στα κύτταρα των μυών επιτρέπουν στους οργανισμούς μεγαλύτερη διάρκεια στην αναπνοή. Το 1958, ο John Kendrew και οι συνεργάτες του προσδιόρισαν τη δομή της μυογλοβίνης με την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Για την ανακάλυψη τους αυτή, ο John Kendrew μοιράστηκε το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1962 με τον Max Perutz. Τέλος, η παρουσία της μυογλοβίνης στα κύτταρα δίνει το κόκκινο χρώμα στο κρέας.

Η μυογλοβίνη περιέχει ένα πορφυρινικό δακτύλιο που στο κέντρο του περιέχεται ένα ιόν σιδήρου. Επιπλέον, ένα μόριο ιστιδίνης συνδέεται άμεσα με τον κεντρικό σίδηρο, ενώ υπάρχει ακόμη ένα μόριο ιστιδίνης από την αντίθετη πλευρά που δε συνδέεται με το ιόν του σιδήρου.



**Σχήμα 4.6:** α) Η μυογλοβίνη, και β) η πεπτιδική αλυσίδα (153 αμινοξέα) της μυογλοβίνης

Η κατανομή του σιδήρου πρέπει να είναι ελεγχόμενη στα θηλαστικά, κυρίως γιατί ο σίδηρος συνδέεται με πιθανή βιοτοξικότητα. Η κατανομή του σιδήρου πρέπει επίσης να είναι επίσης ελεγχόμενη καθώς πολλά βακτήρια απαιτούν σίδηρο για να περιοριστούν πιθανές μολύνσεις. Μια σημαντική πρωτεΐνη, η τρανσφερρίνη (transferrin), είναι υπεύθυνη για τη δέσμευση του σιδήρου και τη μεταφορά του στο αίμα για να καταλήξει στα κύτταρα.

Η τρανσφερρίνη είναι μια γλυκοπρωτεΐνη (glycoprotein) του πλάσματος στο αίμα. Αν και ο σίδηρος που δεσμεύεται από την τρανσφερρίνη είναι λιγότερος από 0.1% (4 mg) του συνολικού σιδήρου, εντούτοις χαρακτηρίζεται ως η σημαντικότερη «λίμνη» σιδήρου. Η πρωτεΐνη αυτή έχει μοριακό βάρος περίπου 80 kDa (περίπου 700 αμινοξέα) και στη δομή της περιέχονται δυο ενεργά κέντρα Fe(III). Αποτελείται από α-έλικες και β-πτυχωτές επιφάνειες (β sheets). Τα ιόντα σιδήρου είναι ενωμένα με δυο μόρια τυροσίνης, ένα μόριο ασπαρτικού οξέος, ένα μόριο ιστιδίνης και ένα ανθρακικό ανιόν. Σε όξινα περιβάλλοντα μειώνεται η δράση της τρανσφερρίνης, ενώ σε pH 7.4 υπάρχει η μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδήρου στην τρανσφερρίνη. Τέλος, η τρανσφερρίνη, σε αντίθεση με τη αιμογλοβίνη και τη μυογλοβίνη, δεν περιέχει στο μόριο της το μόριο της αίμης. Πρόκειται, συνεπώς, για μια μη αιμική πρωτεΐνη δέσμευσης σιδήρου (nonheme iron binding protein).

#### 4.4 Παρενέργειες-Τοξικότητα

Στο ανθρώπινο σώμα, ο σίδηρος συμμετέχει σε πολλές διεργασίες και ο ρόλος του χαρακτηρίζεται αναντικατάστατος. Γι' αυτό και η πιθανή ανεπάρκεια σιδήρου ή η πιθανή υπερβολική συγκέντρωση σιδήρου μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα για την ανθρώπινη φυσιολογία.

Η ανεπάρκεια σιδήρου (ή σιδηροπενία) είναι η πιο συνηθισμένη θρεπτική ανεπάρκεια που συναντάται στις σύγχρονες κοινωνίες. Η ανεπάρκεια σιδήρου μπορεί να γίνει τόσο σοβαρή ώστε να α) παρεμποδίζονται λειτουργίες ζωτικής σημασίας και β) οδηγήσει σε νοσηρότητα και θνησιμότητα. Η άμεση συνέπεια της ανεπάρκειας σιδήρου είναι η αναιμία ανεπάρκειας σιδήρου (Iron Deficiency Anemia, IDA).<sup>6</sup> Οι ομάδες που είναι περισσότερο επιρρεπείς είναι τα παιδιά και οι γυναίκες πριν την εμμηνόπαυση. Η ανεπάρκεια αναπτύσσεται όταν η απώλεια σιδήρου δεν αντισταθμίζεται αρκετά μέσω της διατροφής. Τροφές πλούσιες σε σίδηρο είναι το συκώτι, το σπανάκι, οι φακές, κ.ά. Τις περισσότερες φορές, όμως, η διατροφή δεν είναι αρκετή για να λυθεί το πρόβλημα, οπότε οι ασθενείς λαμβάνουν σίδηρο (γλουταμικός σίδηρος) σε μορφή χαπιών [ $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ ] (Σχήμα 4.3).

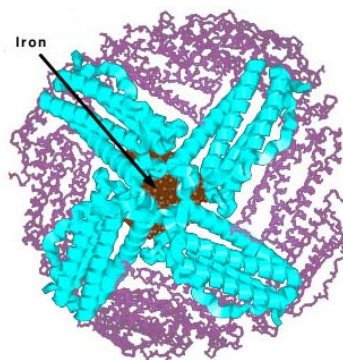
Η υπερβολική συγκέντρωση σιδήρου στους ιστούς οδηγεί σε βιοτοξικότητα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται ζωτικά όργανα, όπως το συκώτι, η καρδιά και το πάγκρεας. Η βιοτοξικότητα του σιδήρου είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού ελευθέρων ριζών (ROS) είτε με τη μορφή υπεροξειδίου ( $\text{O}_2^-$ ) είτε με τη μορφή υδροξειδίου ( $\text{OH}^\cdot$ ). Άρα, η υπερβολική συγκέντρωση σιδήρου οδηγεί σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα παρόμοια με την ανεπάρκεια. Η σιδηροφιλία (siderophilia) είναι μια κληρονομική ασθένεια που χαρακτηρίζεται από υπερβολική απορρόφηση του σιδήρου άρα και μη φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού που την εμφανίζει. Επίσης, ασθενείς που κάνουν συχνά μεταγγίσεις αίματος, κινδυνεύουν να παρουσιάσουν αυξημένη συγκέντρωση σιδήρου με ανεπιθύμητες συνέπειες. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται πολύ σημαντικό αυτοί οι ασθενείς να διατηρούν τα ποσοστά του σιδήρου σε επίπεδο που δεν θα οδηγούν σε τοξικότητα.

## 4.5 Ο σίδηρος στα φυτά

Τα φυτά, κατ' αναλογία προς τους ανθρώπους, έχουν ανάγκη της παρουσίας ή απουσίας διαφόρων μεταλλοϊόντων για την ολοκλήρωση της αύξησής τους, της ανάπτυξης και αναπαραγωγής τους. Ο σίδηρος είναι από αυτά τα στοιχεία που χαρακτηρίζονται απαραίτητα για τα φυτά.

Ο ρόλος του σιδήρου στα φυτά (σε αντιστοιχία με το ρόλο του στους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς), περιλαμβάνει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά τις οποίες ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται και ακολούθως παραχωρούνται (κατά τη διάρκεια της μεταφοράς ηλεκτρονίων), με αποτέλεσμα ο σίδηρος να ανάγεται και να οξειδώνεται εναλλάξ ( $\text{Fe(II)} \longleftrightarrow \text{Fe(III)}$ ).<sup>7</sup> Επιπλέον, στα μιτοχόνδρια και στους χλωροπλάστες, περιέχονται αρκετά κυτοχρώματα που περιέχουν σίδηρο. Επίσης, υπάρχουν ένζυμα που περιέχουν σίδηρο, όπως οι καταλάσες και οι υπεροξειδάσες. Ένας ακόμη σημαντικός ρόλος του σιδήρου αναδεικνύεται στις αντιδράσεις μεταφοράς ενέργειας, τόσο στη φωτοσύνθεση όσο και στην αναπνοή.<sup>7</sup>

Ο σίδηρος, στην περίπτωση των φυτών (και κάποιων βακτηρίων), αποθηκεύεται στην πρωτεΐνη φερριτίνη (ferritin) έτσι ώστε να διατηρείται διαλυτός και βιοδιαθέσιμος και άρα μη τοξικός για τα φυτά. Η απελευθέρωση του σιδήρου γίνεται με ελεγχόμενο τρόπο. Η φερριτίνη είναι μια σφαιρική πρωτεΐνη που αποτελείται από 24 πολυπεπτιδικές υπομονάδες και το μοριακό της βάρος είναι 450 kDa. Κάθε μόριο φερριτίνης αποθηκεύει 4500 ιόντα σιδήρου Fe(III). Ο κάθε σίδηρος είναι συνδεδεμένος με υδροξυ- και φωσφονικές- ομάδες.



**Σχήμα 4.7:** Το μόριο της φερριτίνης που περιλαμβάνει ιόντα σιδήρου

Πέραν, όμως, της σπουδαιότητας και της αναγκαιότητας του σιδήρου στα φυτά, η πιθανή έλλειψή του μπορεί να οδηγήσει σε χλωρωτικά φαινόμενα (κίτρινα φύλλα), ακόμη και σε θάνατο του φυτού. Οι κυριότεροι ρόλοι που μπορεί να

διαδραματίζει ο σίδηρος ως μη βιοδιαθέσιμος και άρα τοξικός στα φυτά είναι το όξινο pH του εδάφους που ελαττώνει τη διαλυτότητα του σιδήρου ή η προσθήκη λιπασμάτων πλούσια σε φωσφόρο. Στο Σχήμα 4.8.α παρουσιάζεται η περίπτωση του υγιούς φυτού ζαχαρότευτλου (sugar beet) με τα χαρακτηριστικά πράσινα υγιή φύλλα, ενώ στο Σχήμα 4.8.β φαίνονται τα κίτρινα φύλλα που παρουσιάζουν χλώρωση (έλλειψη σιδήρου).



**α**



**β**

**Σχήμα 4.8:** α) Το υγιές ζαχαρότευτλο, και β) τα κίτρινα φύλλα από ασθενές ζαχαρότευτλο λόγω χλώρωσης



## **4.6 Βιβλιογραφία**

- [1] V. Braun, K. Hantke, W. Köster, in “Metal Ions in Biological Systems” H. Sigel, A. Sigel, , Eds. Marcel Dekker, Inc.; N. York (1998) pp. 67-145.
- [2] a) J. P. Fett, K. LeVier, M. L. Guerinot, in “Metal Ions in Biological Systems” H. Sigel, A. Sigel, Eds. Marcel Dekker, Inc.; N. York (1998) pp. 187-214. b) S. Mori, in “Metal Ions in Biological Systems” H. Sigel, A. Sigel, Eds. Marcel Dekker, Inc.; N. York (1998) pp. 215-238. c) D. L. Jones, P. R. Darrah, L. V. Kochian, *Plant Soil* 180 (1996) 57-66. d) M. L. Guerinot, Y. Yi, *Plant Physiol.* 104 (1994) 815-820.
- [3] I. Stojiljkovic, K. Hantke, *EMBO J.* 11 (1992) 4359-4367.
- [4] a) B. A. Springer, S. G. Sligar, J. S. Olsen, G. N. Philips, *Chem. Rev.* 94 (1994) 699. b) N. C. Gerber, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8742.
- [5] T. Yonetani, M. Laberge, *Biochimica et Biophysica Acta* 1784 (2008) 1146-1158.
- [6] R. Paesano, M. Pietropaoli, S. Gessani, P. Valenti, *Biochimie* (2008) 1-8.
- [7] Σ. Σ. Καράταγλης, *Φυσιολογία Φυτών*, Εκδ. Art of Text, Θεσσαλονίκη (1999) 159-160.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 5.1 Το κοβάλτιο στην ανόργανη χημεία

Η λέξη κοβάλτιο προέρχεται από τη γερμανική λέξη *kobalt*, από το *kobald* ή *goblin*, που ερμηνεύεται ως κακό πνεύμα. Ο όρος αυτός αποδόθηκε από τους ανθρακωρύχους για τα μεταλλεύματα του κοβαλτίου,<sup>1</sup> γιατί είχαν την εντύπωση ότι δεν είχε καμιά αξία ενώ αντίθετα κατανοούσαν ότι ήταν δηλητηριώδες, καθώς δεν μόλυνε τα άλλα ορυκτά εξαιτίας της περιεκτικότητας του σε αρσενικό και θείο.<sup>2</sup>

1	H																	2	He																				
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne														
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr				
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe				
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn				
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Unq	105	Unp	106	Unh	107	Uns	108	Uno	109	Une	110	Uun																				
												58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
												90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

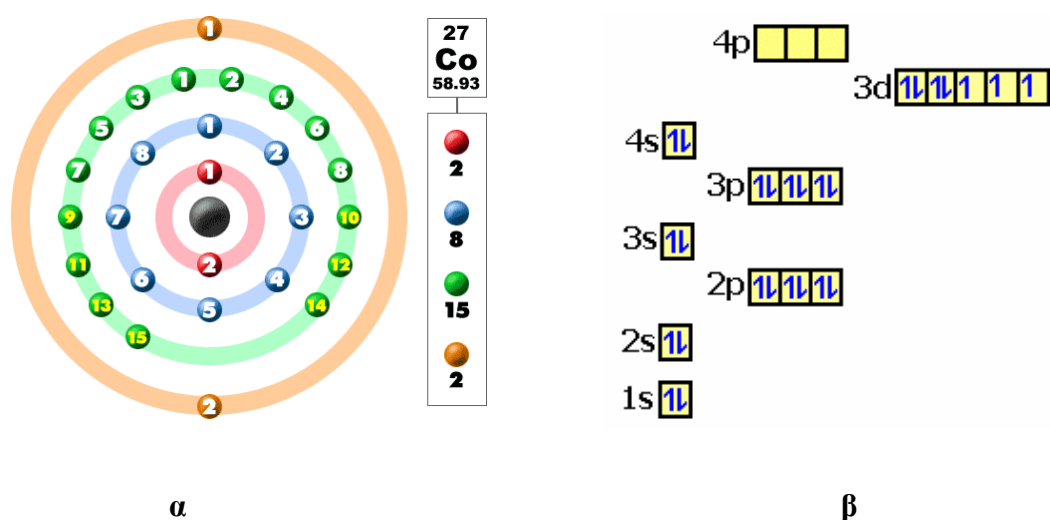
**Σχήμα 5.1:** Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του κοβαλτίου στον περιοδικό πίνακα

Ο πρώτος που απομόνωσε το κοβάλτιο ήταν ο Σουηδός χημικός Georg Brandt (1694–1768) μεταξύ του 1730 και του 1737. Κατόρθωσε, μάλιστα, να αποδείξει ότι το κοβάλτιο ήταν η πηγή για το μπλε χρώμα στο γυαλί.<sup>3</sup> Κατά τη διάρκεια του 19<sup>ου</sup> αιώνα, ο Νορβηγός Blaafarvenærket συνέθεσε το μπλε του κοβαλτίου. Το 1938, ο John Livingood και ο Glenn Seaborg<sup>4</sup> ανακάλυψαν το ραδιενεργό ισότοπο <sup>60</sup>Co,<sup>5</sup> ενώ το ισότοπο <sup>59</sup>Co είναι αυτό που συναντάται στη φύση. Το ισότοπο <sup>60</sup>Co αποτελεί πηγή ακτίνων γ (ραδιενέργεια υψηλής ενέργειας).

Το κοβάλτιο είναι ένα λευκό-ασημί σκληρό σιδηρομαγνητικό στοιχείο που βρίσκεται στην όγδοη ομάδα και τέταρτη περίοδο του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 5.1). Ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα, με ατομικό βάρος 58.93 και, κατ' αντιστοιχία με το σίδηρο, μπορεί να μαγνητίζεται. Η ηλεκτρονική του διαμόρφωση είναι η εξής:  $[Ar] 4s^2 3d^7$ , ενώ σε κάθε στοιβάδα υπάρχουν 2, 8, 15, και 2 αντίστοιχα ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2.α και στο Σχήμα 5.2.β.

Η θερμοκρασία Curie είναι 1388 K με 1.6~1.7 Bohr magnetons ανά άτομο. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά η τρίτη ηλεκτρονική υποστιβάδα είναι ασυμπλήρωτη. Το κοβάλτιο έχει μαγνητική διαπερατότητα περίπου στα δύο τρίτα της διαπερατότητας του σιδήρου, καθώς οι φυσικές του ιδιότητες είναι παρόμοιες με εκείνες του σιδήρου και του νικελίου.

Το κοβάλτιο είναι χημικά ενεργό στοιχείο και απαντάται με ποικίλες μορφές αλάτων όπως νιτρικό, χλωρίδιο, οξικό κ.λ.π. Συνήθως συναντάται ως μεταλλικό ιόν με φορτίο +2 και +3, μολονότι σπανιότερα συναντάται και με φορτίο +1.



**Σχήμα 5.2:** α) Τα ηλεκτρόνια του κοβαλτίου που αντιστοιχούν σε κάθε στοιβάδα και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του κοβαλτίου

**Πίνακας 5.1:** Πίνακας φυσικών ιδιοτήτων του κοβαλτίου

Όνομα / Σύμβολο	Κοβάλτιο / Co
Ατομικός αριθμός	27
Χημική σειρά	Μεταβατικά Μέταλλα
Ατομικό βάρος	58.933195(5) g · mol <sup>-1</sup>
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Ηλεκτρόνια ανά κελί	2, 8, 15, 2
Πυκνότητα	8.90 g · cm <sup>-3</sup>
Υγρή πυκνότητα	7.75 g · cm <sup>-3</sup>
Σημείο τήξης	1768 K
Σημείο βρασμού	3200 K
Θερμότητα τήξης	16.06 kJ · mol <sup>-1</sup>
Θερμότητα εξάτμισης	377 kJ · mol <sup>-1</sup>
Θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 24.81 J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	8.90 g · cm <sup>-3</sup>

## 5.2 Χρήσεις του κοβαλτίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό κοβαλτίου βρίσκεται στον πυρήνα της γης.<sup>6</sup> Σε μικρές ποσότητες, όμως, εμφανίζεται στα φυσικά νερά με τη μορφή σουλφιδίου [Co<sup>II</sup>S]. Το κοβάλτιο υπάρχει σε πολλά ορυκτά όπως συμβαίνει με τα περισσότερα μεταβατικά μέταλλα. Τα κυριότερα ορυκτά, στα οποία συμμετέχει το κοβάλτιο, είναι ο κοβαλτίτης, ο σμαλτίτης και ο ερυθρίτης, αλλά συνδέεται συχνά και με άλλα μέταλλα, όπως το νικέλιο και ο χαλκός, για το σχηματισμό διαφόρων κραμάτων. Οι κυριότεροι παγκόσμιοι παραγωγοί κοβαλτίου είναι η Λαϊκή Δημοκρατία του Κογκό, η ηπειρωτική Κίνα, η Ζάμπια, η Ρωσία και η Αυστραλία. Η παγκόσμια παραγωγή είναι 17,000 τόνοι ετησίως. Τέλος, κοβάλτιο παράγεται και στο Οντάριο (την πόλη του κοβαλτίου) ως υποπροϊόν της μεταλλείας του αργύρου.

Οι ενώσεις κοβαλτίου χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια κυρίως λόγω του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος που μπορούν να αποδώσουν σε γυάλινα σκεύη, σε κεραμικά και σε βερνίκια. Στο Σχήμα 5.3.α παρουσιάζονται γυάλινα σκεύη με τα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του κοβαλτίου. Επιπλέον, οι ενώσεις του κοβαλτίου

χρησιμοποιούνται στην παραγωγή μελανιών, χρωμάτων και βερνικιών. Ακόμη, το κοβάλτιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή κραμάτων υψηλών θερμοκρασιών γνωστών ως υπεραγωγία κράματα (περιέχουν κοβάλτιο σε αναλογία 60 %). Χαρακτηριστικοί είναι εξάλλου οι AlNiCo μαγνήτες που αποτελούνται από κράμα αργιλίου [Al], νικελίου [Ni] και κοβαλτίου [Co] (Σχήμα 5.3.β). Εξαιτίας της ανθεκτικότητας των κραμάτων αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες, η χρήση τους είναι μεγάλη στην κατασκευή κινητήρων και γενικότερα στη βιομηχανία κατασκευής αεροπλάνων.



α



β

**Σχήμα 5.3:** Χρήσεις του κοβαλτίου: α) μπλε χρωματισμένη ύαλος και β) AlNiCo μαγνήτες

Το κοβάλτιο, που εμφανίζεται σε ποικίλες μορφές [ $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ] έχει συσχετιστεί με ευεργετικές δράσεις στην υγεία των ζώων. Το έδαφος για να θεωρείται κατάλληλο για ζωική διατροφή πρέπει να περιέχει από 0.13 ως 0.30 ppm κοβάλτιο. Αυτός είναι και ο λόγος που αν δεν επαρκεί, τότε προστίθεται εξωγενώς στις ζωοτροφές και στα λιπάσματα.

Το ισότοπο  $^{60}\text{Co}$  έχει πολλαπλές χρήσεις ως πηγή εκπομπής γ-ακτινοβολίας.<sup>7</sup> Χρησιμοποιείται ευρέως στη θεραπευτική και στη βιοϊατρική τεχνολογία, στις βιομηχανικές ακτινογραφίες για την ανίχνευση των δομικών ρωγμών στα μέταλλα, στην παστερίωση ή αποστείρωση τροφίμων καθώς και σε θεραπείες για διάφορες μορφές καρκίνου.

### 5.3 Το κοβάλτιο στα βιολογικά συστήματα

Το κοβάλτιο είναι ευεργετικό για τον άνθρωπο και μπορεί να προσληφθεί μέσω της τροφής κυρίως από το κόκκινο κρέας, τα στρείδια, τα μύδια, τα πουλερικά, το πλήρες γάλα καθώς και από διάφορα πράσινα λαχανικά και φρούτα.<sup>8</sup> Το κοβάλτιο

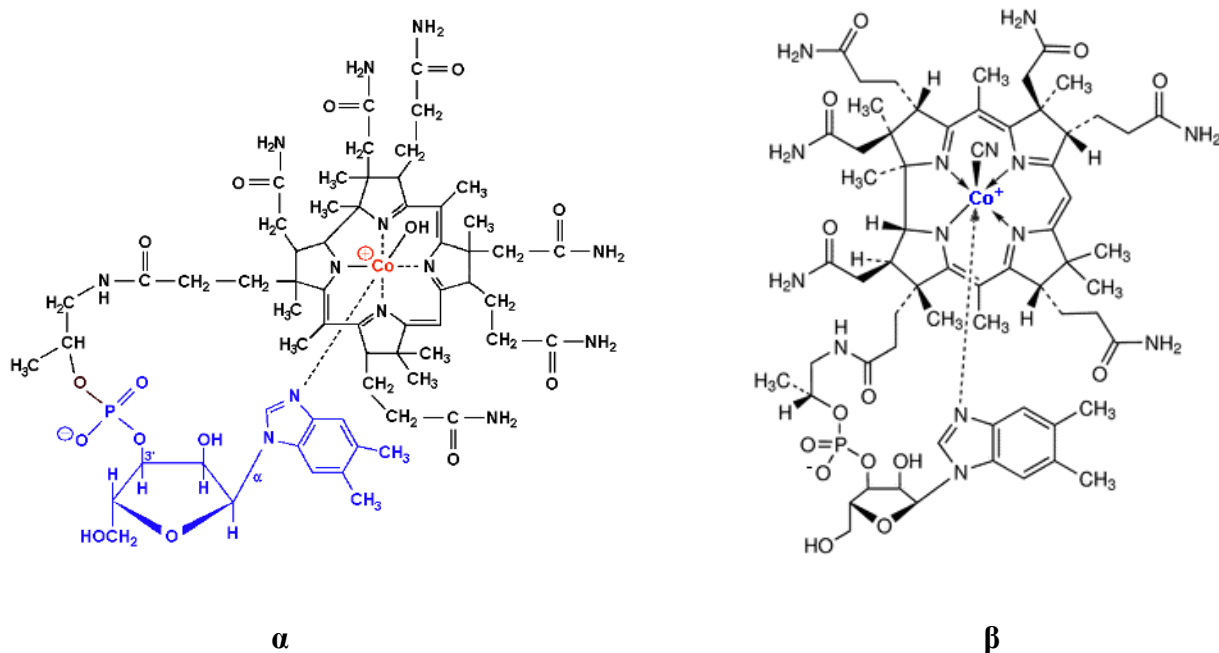
εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, του νερού ακόμη και της επαφής με το δέρμα.

Το κοβάλτιο σε όξινο κυρίως περιβάλλον, βρίσκεται στην ένυδρη ιοντική μορφή  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (hexa-aqua Co(II)). Το ένυδρο ιόν κοβαλτίου μπορεί έτσι να αλληλεπιδράσει με συστατικά του αίματος υψηλής μοριακής μάζας, δηλαδή πρωτεΐνες και μόρια χαμηλής μοριακής μάζας, όπως διάφορα οργανικά οξέα όπως μηλικό, κιτρικό, γαλακτικό, αμινοξέα κ.ά.<sup>9</sup> Καθώς πραγματοποιούνται ποικίλες αντιδράσεις, αναπτύσσονται διαδοχικά δυαδικά και τριαδικά συστήματα, χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας, προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών και βιοδιαθέσιμων μορφών του κοβαλτίου.<sup>10</sup>

Μια σημαντική βιολογική εφαρμογή του κοβαλτίου είναι η παρουσία του στη βιταμίνη B<sub>12</sub>.<sup>11</sup> Η βιταμίνη B<sub>12</sub> είναι υδατοδιαλυτή βιταμίνη που παίζει σημαντικό ρόλο στη φυσιολογική λειτουργία του εγκεφάλου, του νευρικού συστήματος και στο σχηματισμό του αίματος.<sup>12</sup> Στην πραγματικότητα, ο όρος βιταμίνη B<sub>12</sub> α) αναφέρεται σε μια κατηγορία ενώσεων με παρόμοια χημική δομή, και β) συνδέεται με τη χαρακτηριστική δράση των βιταμινών. Η βιταμίνη B<sub>12</sub> χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της μεγαλοβλαστικής αναιμίας στις εγκύους, καθόσον επιταχύνει την παραγωγή ερυθροκυττάρων.<sup>13</sup> Τέτοιες ενώσεις του κοβαλτίου είναι η υδροξυκοβαλαμίνη και η κυανοκοβαλαμίνη.

Η υδροξυκοβαλαμίνη (Σχήμα 5.4.α) αποτελεί σήμερα το φάρμακο για τη θεραπεία της μεγαλοβλαστικής αναιμίας που παρουσιάζεται μετά από έλλειψη βιταμίνης B<sub>12</sub>.<sup>14</sup> Σε αυτή την περίπτωση, η βιταμίνη B<sub>12</sub> λόγω του ότι μπορεί να δεσμεύεται σε μεγάλο ποσοστό από τις πρωτεΐνες του πλάσματος, παραμένει περισσότερο χρόνο στο αίμα (αν και έχουν βρεθεί ασθενείς που αναπτύσσουν αντισώματα έναντι της υδροξυκοβαλαμίνης). Η κυανοκοβαλαμίνη (Σχήμα 5.4.β) από την άλλη, έχει κάπως μικρότερο χρόνο δράσης. Σε κλινικό επίπεδο, όμως, είναι εξίσου αποτελεσματική με την υδροξυκοβαλαμίνη.

Το κοβάλτιο βρίσκεται ως τμήμα της βιταμίνης B<sub>12</sub>, με τη μορφή της κοβαλαμίνης. Η ανακάλυψη της βιταμίνης B<sub>12</sub> έγινε κάπως τυχαία. Στις αρχές του 1900 παρατηρήθηκε ότι κάποιοι ασθενείς που έπασχαν από σιδηροπενική και μεγαλοβλαστική αναιμία, μετά από κατανάλωση πολτού συκωτιού για κάποιο χρονικό διάστημα, ανάρρωναν. Οι μελέτες έδειξαν ότι η ασθένεια οφειλόταν σε έλλειψη κοβαλτίου και μάλιστα ταυτοποιήθηκε μια σύμπλοκη ένωση του κοβαλτίου, η κοβαλαμίνη. Ταυτόχρονα, ανακαλύφθηκε η βιταμίνη B<sub>12</sub>.



**Σχήμα 5.4:** Ο συντακτικός τύπος της α) υδροξυκοβαλαμίνης και β) της κυανοκοβαλαμίνης

Ενώ, όπως παρουσιάζεται, η παρουσία κοβαλτίου για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι και σημαντική και απαραίτητη, εντούτοις η υπερβολική συγκέντρωση κοβαλτίου στα βιολογικά υγρά (παρόμοια δηλαδή με άλλα μεταλλοϊόντα όπως Mn(II), Fe(III), Cu(II), κ.ά.) μπορεί να επιφέρει αντίθετες συνέπειες και να προκαλέσει προβλήματα όπως άσθμα και πνευμονία, ειδικότερα σε ανθρώπους που έρχονται συχνά σε επαφή με αυτό.

Τέλος, το ισότοπο  $^{60}\text{Co}$  είναι ένα ραδιενεργό μέταλλο που χρησιμοποιείται συχνά στην ακτινοθεραπεία. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο λόγος της χρήσης του ισότοπου αυτού είναι η ικανότητά του να παράγει ακτίνες γ με ενέργειες των 1.17 MeV και 1.33 MeV. Η δέσμη του  $^{60}\text{Co}$  είναι περίπου 2 cm σε διάμετρο και, κατά συνέπεια, παράγει ένα γεωμετρικό ημίφως, που καθιστά την άκρη του τομέα της ακτινοβολίας συγκεχυμένη. Το μέταλλο έχει την ανεπιθύμητη ιδιότητα της παραγωγής μιας λεπτής σκόνης, προκαλώντας προβλήματα όσον αφορά την προστασία από την ακτινοβολία.

#### 5.4 Παρενέργειες-Τοξικότητα

Το κοβάλτιο είναι ευεργετικό και σημαντικό για την ανθρώπινη υγεία. Εντούτοις, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούν επιφέρουν τα αντίθετα αποτελέσματα.<sup>15</sup> Καθώς τα φυτά αναπτύσσονται σε ρυπασμένο έδαφος, είναι πολύ



πιθανό να συσσωρεύονται πολλές και ανεπιθύμητες ουσίες, ή να γίνονται αντιδράσεις και να παράγονται ανεπιθύμητες ουσίες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το κοβάλτιο σε διάφορες μορφές, είναι δυνατό να συσσωρευτεί στα φυτά και ειδικά στα μέρη των φυτών που τρώγονται, όπως τα φρούτα και οι σπόροι. Στα εδάφη κοντά σε ορυχεία, είναι πολύ πιθανό να περιέχονται μεγάλες συγκεντρώσεις κοβαλτίου, με αποτέλεσμα η πρόσληψή του από ανθρώπους, φυτά και ζώα να μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία.<sup>16</sup> Τα προβλήματα που παρουσιάζονται από τη μεγάλη συκέντρωση κοβαλτίου είναι τα εξής: έμετος και ναυτία, προβλήματα όρασης, καρδιακά προβλήματα, βλάβη του θυρεοειδούς και αναπνευστικά προβλήματα.

Πέρα από την άμεση ή έμμεση πρόσληψη του κοβαλτίου από τις τροφές, αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία μπορούν να προκληθούν και από την ακτινοβολία των ραδιενεργών ισοτόπων κοβαλτίου. Η έκθεση στην ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει στείριότητα, τριχόπτωση, εμετό, αιμορραγία, διάρροια, κώμα, ακόμη και θάνατο.

Η σκόνη κοβαλτίου μπορεί επίσης να προκαλέσει άσθμα (ασθένεια με συμπτώματα που κυμαίνονται από βήχα, συντομία της αναπνοής και δύσπνοια που οφείλονται στη μειωμένη πνευμονική λειτουργία, κονδυλώδεις ινώσεις, μόνιμη ανικανότητα) και θάνατο.<sup>17</sup> Η έκθεση στο κοβάλτιο μπορεί να προκαλέσει απώλεια βάρους, δερματίτιδα και αναπνευστική υπερευαισθησία. Η θανάσιμη δόση του σε ποντίκια, δηλαδή η ποσότητα που λαμβάνεται από το στόμα και προκαλεί θάνατο στο 50% του πληθυσμού τους, είναι  $LD_{50} = 6171 \text{ mg/kg}$ .

## **5.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του κοβαλτίου**

Το κοβάλτιο ως χημικό στοιχείο εμφανίζεται στο περιβάλλον, στον αέρα, στο νερό, στο χώμα, στους βράχους, στα φυτά και στα ζώα. Μπορεί επίσης να εισέλθει στον αέρα και στο νερό, να εγκατασταθεί στο έδαφος λόγω της σκόνης που υπάρχει στην ατμόσφαιρα και μέσω των όμβριων υδάτων που έρχονται σε επαφή με πετρώματα που το περιέχουν.<sup>18</sup>

Κοβάλτιο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα λόγω της καύσης και της εξόρυξης άνθρακα, της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων που περιέχουν κοβάλτιο και της χρήσης χημικών ενώσεων κοβαλτίου.<sup>19</sup>

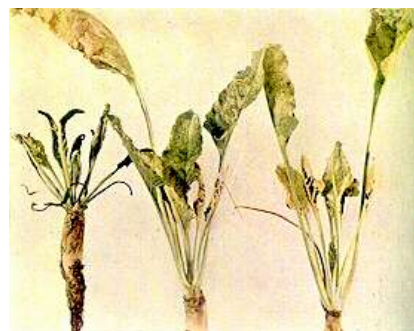
Τα ραδιενεργά ισότοπα του κοβαλτίου δεν υπάρχουν ελεύθερα στο περιβάλλον αλλά απελευθερώνονται μέσω διαδικασιών, όπως αυτές στις

εγκαταστάσεις πυρηνικής ενέργειας. Επειδή, όμως, έχουν σχετικά σύντομο χρόνο ημιζωής τα ισότοπα του κοβαλτίου δεν είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα.

Το κοβάλτιο δεν καταστρέφεται όταν βρεθεί στο περιβάλλον. Αντίθετα, αντιδράει με άλλα μόρια ή προσροφάται σε εδαφολογικά υλικά ή σε ιζήματα που περιέχουν νερό. Μάλιστα, σε εδάφη που περιέχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κοβαλτίου, τα φυτά που αναπτύσσονται παρουσιάζουν ανεπάρκεια σε κοβάλτιο. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση των ζώων, στα οποία παρουσιάζεται έλλειψη κοβαλτίου αν η διατροφή τους είναι φτωχή σε κοβάλτιο. Η ανεπάρκεια κοβαλτίου στο έδαφος ή κατευθείαν στα ίδια τα φυτά, μπορεί να οδηγήσει σε μη φυσιολογική ανάπτυξη του φυτού, χλωρωτικά φαινόμενα, κ.ά. Στο Σχήμα 5.5.α, παρουσιάζεται το υγιές φυτό ζαχαρότευτλο (sugar beet) με τα υγιή πράσινα φύλλα, ενώ στο Σχήμα 5.5.β φαίνεται το ίδιο φυτό μετά από έλλειψη κοβαλτίου, όπου τα φύλλα του φυτού έχουν κιτρινίσει.



α



β

**Σχήμα 5.5:** α) Υγιές φυτό ζαχαρότευτλο και β) ασθενές φυτό λόγω έλλειψης κοβαλτίου

## 5.6 Βιβλιογραφία

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry*, (6th edition, New York (1999) 237.
- [2] J. G. Dillard, C. V. Scheck, M. H. Koppelman, *Clays and clay minerals* 31 (1983) 69-72.
- [3] A. Joseph, B. Narayana, C. H. R. Nambiar, *Analytical sciences* 16 (2000) 985-986.
- [4] G. T. Seaborg, *J. Chem. Educ.* 46 (1969) 626-634.
- [5] J. Carlsson, *Radiotherapy and Oncology* 66 (2003) 107-117.
- [6] E. I. Hamilton, *The Science of Total Environment* 150 (1994) 7-39.
- [7] L. C. Bate, G. W. Leddicotte, *NAS-NS Nuclear Series* (1961) 3041.
- [8] E. M. N. Hamilton, S. A. S. Gopper, "In *The Biochemistry of Human Nutrition*" West Pub. Co. New York (1987) 298-301.
- [9] H. Singel, A. Singel, "Metal ions in Biological Systems: Concepts on Metal Ion Toxicity", Marcel Dekker. Inc, New York (1995) 37.
- [10] L. C. Dickinson, J. C. W. Chien, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 5005-5011.
- [11] T. T. Chandra, K. T. Brown, *Tetrahedron* 64 (2008) 9-38.
- [12] P. J. Santander, Y. Kajiwara, H. J. Williams, A. I. Scott, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 14 (2006) 724-731.
- [13] E. M. N. Hamilton, S. A. S. Gopper, "In *The Biochemistry of Human Nutrition*", West Pub Co, New York (1987) 298-301.
- [14] E. Andrès, J. Vidal-Alaball, L. Federici, N. H. Loukili, J. Zimmer, G. Kaltenbach, *Eur. J. Inter. Med.* 18 (2007) 456-462.
- [15] D. Beyersmann, A. Hartwig, *Toxicology and Applied Pharmacology* 115 (1992) 137-145.
- [16] P. Collery, P. Bratter, V. Negetti, *Metal ions in Biology and Medicine* 5 (1998) 172-178.
- [17] H. M. Helis, P. Meester, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1976) 3309-3312.
- [18] S. Ahmed, H. J. Evans, *Soil Science* 90 (1960) 205-210.
- [19] R. Lobinski, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 113-114.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 6.1 Το νικέλιο στην ανόργανη χημεία

Το νικέλιο είναι το πέμπτο πιο κοινό χημικό στοιχείο στη Γη. Συναντάται κυρίως σε δομές θειούχων ενώσεων, οξειδίων και ανόργανων αλάτων. Το νικέλιο είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, α) διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη, και β) παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα.

Η ονομασία του νικελίου προήλθε από τους εργάτες των ορυχείων στη Σαξονία (1751), οι οποίοι γνώριζαν ένα κοκκινωπό μέταλλευμα που έπρεπε να περιέχει χαλκό (το μέταλλευμα αυτό ήταν ένωση αρσενικού και νικελίου, με ιδιαίτερη ομοιότητα με το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού). Την αδυναμία τους να ανακτήσουν χαλκό από το ορυκτό τη θεωρούσαν δουλειά του διαβόλου ..., κι έτσι ονόμαζαν αυτό το νέο στοιχείο Kupfernickel, δηλαδή χαλκός του διαβόλου (στην αγγλική Old Nick = διάβολος).

Ο Σουηδός μεταλλειολόγος Alex Constedt το 1751, κατόρθωσε να απομονώσει από αυτό το μέταλλευμα ένα μέταλλο, διαφορετικό από το χαλκό. Το μέταλλο αυτό ήταν σκληρό, αργυρόλευκο και έλκονταν από μαγνήτη (μια ιδιότητα που δεν ήταν γνωστή για καμιά άλλη ουσία εκτός από τον σίδηρο). Ο Constedt τότε σύμπτυξε το όνομα που του είχαν δώσει οι παλιοί μεταλλωρύχοι και ονόμασε το στοιχείο που ανακάλυψε νικέλιο. Ωστόσο, για πολλά χρόνια, επιστήμονες από όλη την Ευρώπη αρνούσαν να δεχτούν το νικέλιο ως ένα νέο στοιχείο, υποστηρίζοντας ότι ήταν ένα μίγμα σιδήρου (εξ ου κι οι μαγνητικές ιδιότητες που παρουσίαζε) και άλλων στοιχείων, όπως το κοβάλτιο ή ο χαλκός (που, εφόσον αναμιγνύονταν με τον σίδηρο, ευθύνονταν, όπως υπέθεταν, για το πράσινο χρώμα). Μόνο όταν εξελίχθηκαν οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης, αποδείχτηκε ότι ο Constedt είχε δίκιο.

Χαρακτηριστικά, όμως, μπορεί να αναφερθεί ότι ο Αριστοτέλης στο έργο του «Περί μετάλλων» αναφέρεται στον «ανίωτο (ανοξειδωτο) σίδηρο» και παρατηρεί ότι πρόκειται, σαφώς, για ένα διαφορετικό μέταλλο συγκρινόμενο με το σίδηρο ή τον άργυρο, το οποίο, απαντά αυτοφύες σε ελάχιστες ποσότητες στην άμμο της κοίτης ποταμών της Μικράς Ασίας. Η σύγχρονη, λοιπόν, αρχαιολογική έρευνα αποκάλυψε

ότι στο Αφγανιστάν, τη Βακτριανή κατά τα αρχαία χρόνια, υπήρχαν νομίσματα από νικέλιο που χρονολογούνται από τον 3<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ., με παραστάσεις Μακεδόνων βασιλέων και ελληνικές επιγραφές.

1																2																							
H																He																							
3		4														5		6		7		8		9		10													
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne													
11		12														13		14		15		16		17		18													
Na		Mg														Al		Si		P		S		Cl		Ar													
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36					
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr					
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54					
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe					
55		56		57		72		73		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86					
Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn					
87		88		89		104		105		106		107		108		109		110																					
Fr		Ra		Ac		Unq		Unp		Unh		Uns		Uno		Une		Unn																					
58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71													
Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu													
90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103													
Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr													

**Σχήμα 6.1:** Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Στον κύκλο φαίνεται η θέση του νικελίου στον περιοδικό πίνακα

Το νικέλιο είναι ένα αργυρόλευκο, σκληρό, σιδηρομαγνητικό στοιχείο που κάτω από τους 385 °C είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό, όπως ο σίδηρος, ελατό, αδρανές στη διάβρωση από τον αέρα ή το νερό, και παίρνει λαμπερή όψη μετά από στίλβωση. Αυτοί είναι και οι κύριοι λόγοι που το νικέλιο έχει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Επιπλέον, το νικέλιο μπορεί να διαλυθεί σε αραιό νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό".

Στον περιοδικό πίνακα, το νικέλιο βρίσκεται στην VIII ομάδα και τέταρτη περίοδο του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 6.1). Ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα, με ατομικό βάρος 58.71. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, η τρίτη ηλεκτρονική υποστιβάδα είναι ασυμπλήρωτη, δηλαδή το νικέλιο έχει 8 ηλεκτρόνια αντί για 10, από τα οποία τα 6 αποτελούν τρία ζεύγη δεσμικών και αντιδεσμικών ηλεκτρονίων, ενώ τα άλλα 2 δεν έχουν εξουδετερωμένο spin. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του νικελίου περιγράφεται ως εξής:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$  ή  $[Ar] 3d^8 4s^2$



**Σχήμα 6.2:** α) Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο νικέλιο, και β) η ηλεκτρονική διαμόρφωση του νικελίου

**Πίνακας 6.1:** Φυσικές ιδιότητες του νικελίου

Σύμβολο	Ni
Ατομικός αριθμός	28
Κατανομή ηλεκτρονίων	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2, 8, 16, 2
Ατομική ακτίνα	1.62 Å
Ατομική μάζα	58.71 g · mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	8.9 g · cm <sup>-3</sup> στους 20 °C
Υγρή πυκνότητα	7.81 g · cm <sup>-3</sup>
Σημείο τήξεως	1453 °C
Σημείο βρασμού	2732 °C
Θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 26.07 J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Θερμότητα τήξης	17.48 kJ · mol <sup>-1</sup>
Θερμότητα εξάτμισης	377.5 kJ · mol <sup>-1</sup>
Ειδική θερμότητα	0.44 J · g <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>

Οι φυσικές ιδιότητες του νικελίου, όπως φαίνονται στον Πίνακα 6.1, είναι παρόμοιες με εκείνες του σιδήρου και του κοβαλτίου. Τα ισότοπα του νικελίου που υπάρχουν στην φύση είναι <sup>58</sup>Ni, <sup>60</sup>Ni, <sup>61</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni και <sup>64</sup>Ni, ενώ τα πιο συνηθισμένα είναι τα ισότοπα <sup>58</sup>Ni και <sup>60</sup>Ni.

Το νικέλιο, ως μεταβατικό μέταλλο, έχει τη δυνατότητα να υπάρχει σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις. Εμφανίζεται κυρίως ως δισθενές και πολύ σπάνια ως τρισθενές ή τετρασθενές. Μέσα σε υδατικό περιβάλλον ενυδατώνεται και λαμβάνει την εξαεδρική μορφή  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Όλα τα κοινά άλατα του Ni(II) καθώς και τα υδατικά διαλύματα των ενώσεων αυτών έχουν χρώμα ανοιχτό πράσινο. Τα άνυδρα άλατα συνήθως έχουν άλλο χρώμα που ποικίλει ανάλογα με τα στοιχεία που είναι ενωμένα με το νικέλιο.

Τέλος, το νικέλιο απαντάται ως μεταλλικό στοιχείο μαζί με το σίδηρο στους μετεωρίτες. Τα κυριότερα ορυκτά νικελίου είναι ο νικελίνης ή μίλλερίνης  $[\text{NiS}]$ , το αρσενονικό νικέλιο  $[\text{NiAs}]$ , το αντιμονονικό νικέλιο  $[\text{NiSb}]$ , ο αρσενονικελοπυρίτης  $[(\text{Ni,Fe})\text{AsS}]$ , κ.ά.

## 6.2 Χρήσεις του νικελίου

Το νικέλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ειδικών κραμάτων με διάφορα μέταλλα, όπως το χρώμιο, το αλουμίνιο, ο μόλυβδος, το κοβάλτιο, ο άργυρος και ο χρυσός. Ειδικότερα, σε μεγάλες ποσότητες, χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του κράματος στη διάβρωση. Αυτό το είδος κραμάτων χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυροσωλήνων στη βιομηχανία όπλων και στη θωράκιση αρμάτων μάχης.

Μαζί με τον χαλκό χρησιμοποιείται επίσης παγκοσμίως για την παραγωγή κερμάτων εδώ και περισσότερα από εκατό χρόνια. Χαρακτηριστικά, το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή νομισμάτων διαφόρων χωρών συμπεριλαμβανομένου και του Euro. Ενώ το αρχικό σχέδιο προέβλεπε τη χρήση νικελίου σε πέντε κέρματα Euro (10, 20 και 50 λεπτά/cents, 1 και 2 Euro), τελικά αποφασίστηκε η χρήση νικελίου μόνο στα δύο τελευταία, τα οποία απαιτούσαν ιδιαίτερα υψηλό επίπεδο ασφάλειας (Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Κέρματα που περιέχουν νικέλιο



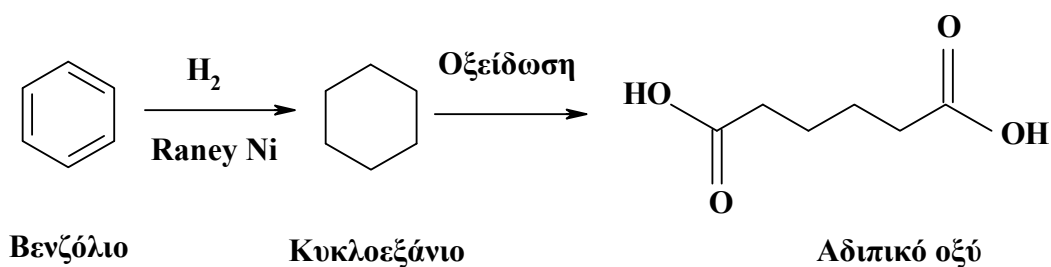
Μια πολύ σημαντική και γνωστή χρήση του νικελίου είναι η επινικέλωση. Το νικέλιο σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο και το χαλκό, χρησιμοποιούνται ευρέως για τις επιμεταλλώσεις πολλών υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης (Σχήμα 6.4). Ο σκοπός της επινικέλωσης είναι η προστασία των υλικών από τη διάβρωση.



Σχήμα 6.4: Εφαρμογές του νικελίου σε υλικά οικιακής χρήσης

Οι ενώσεις του νικελίου με το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα που έχουν χρησιμοποιούνται ως πράσινη χροιά σε γυάλινα σκεύη. Η εφαρμογή αυτή είναι γνωστή και δημοφιλής για αρκετά από τα μεταβατικά μέταλλα, όπως το μαγγάνιο και το κοβάλτιο.

Τέλος, μια πολύ σημαντική χρήση του νικελίου, είναι η δυνατότητα να δρα ως καταλύτης σε αντιδράσεις υδρογόνωσης. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα της δράσης του αυτής είναι η υδρογόνωση των ελαίων προς λίπη. Στο Σχήμα 6.5 φαίνεται μια διαδικασία υδρογόνωσης προς σχηματισμό αδιπικού οξέος.



Σχήμα 6.5: Διαδικασία υδρογόνωσης παρουσία νικελίου ως καταλύτη

### 6.3 Το νικέλιο στα βιολογικά συστήματα

Το νικέλιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό (όπως τα περισσότερα μεταλλοϊόντα) με την εισπνοή, τη λήψη πόσιμου νερού, την κατανάλωση τροφίμων, το κάπνισμα<sup>1</sup> και την απευθείας επαφή επιστρωμένων αντικειμένων νικελίου με το ανθρώπινο δέρμα. Σε μικρές ποσότητες το νικέλιο, ως ιχνοστοιχείο, είναι απαραίτητο

για τον οργανισμό, αλλά όταν λαμβάνεται σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο και τοξικό για τους έμβιους οργανισμούς, προκαλώντας διάφορα προβλήματα.

Το νικέλιο είναι αναγκαίο για τη διατήρηση της υγείας των ζώων. Μια μικρή ποσότητα νικελίου είναι μάλλον απαραίτητη για τον άνθρωπο, αν και η έλλειψη του νικελίου δεν έχει βρεθεί να επηρεάζει την υγεία των ανθρώπων.<sup>2</sup>

Οι δυο κυριότερες πηγές εισαγωγής νικελίου στον οργανισμό είναι η τροφή και το νερό. Το νικέλιο (σε ποσοστό 5%) όταν εισέρχεται στον οργανισμό, εμπλέκεται στην κυκλοφορία του αίματος και καταλήγει στα έντερα. Ένα ποσοστό 20%-35% του εισπνεόμενου νικελίου απορροφάται στους πνεύμονες. Από το συνολικό νικέλιο που εντάσσεται στην κυκλοφορία του αίματος, ~ 68% εκκρίνεται σχεδόν ραγδαία στα ούρα, ενώ 2% παραμένει στα νεφρά με μικρό χρόνο ημιζωής 0.2 ημέρες (περίπου 5 ώρες). Το υπόλοιπο 30% κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλους τους υπόλοιπους ιστούς του σώματος, συμπεριλαμβανομένων και των νεφρών, και χαρακτηρίζεται από ένα βιολογικό χρόνο ημιζωής περισσότερο από 3 έτη (1200 ημέρες).

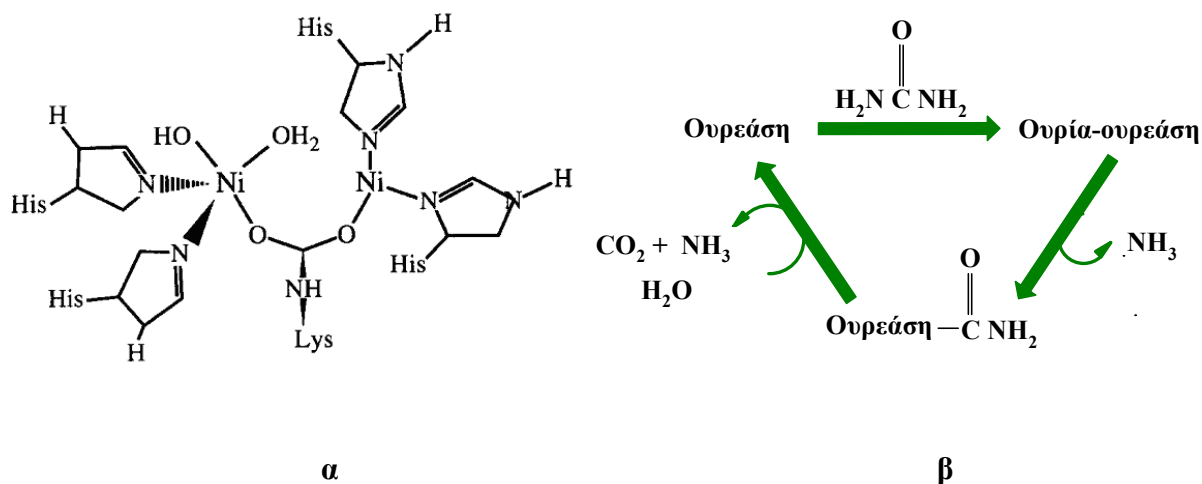
Το νικέλιο μπορεί να δράσει τοξικά όταν εμφανισθεί στο περιβάλλον (βιολογικό, κυτταρικό, κ.τ.λ.) κάτω από ποικίλες συνθήκες, όπως είναι το pH, η συγκέντρωση του νικελίου, η μορφή του νικελίου, κ.ά. Ωστόσο, παρουσιάζει βιολογική δραστηριότητα, η οποία είναι μοναδική για το νικέλιο. Η ουρεάση (urease) είναι το πρώτο κρυσταλλικό ένζυμο που έχει αποδείχθηκε ότι περιέχει νικέλιο. Η ουρεάση συναντάται σε βακτήρια, μύκητες και φυτά. Η δράση της ουρεάσης αναπτύσσεται στην καταλυτική υδρόλυση της ουρίας [NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>], από την οποία σχηματίζονται τελικά αμμωνία και καρβαμιδικό οξύ, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Το καρβαμιδικό προϊόν [NH<sub>2</sub>COOH] είναι ασταθές και αυθόρμητα διασπάται σε αμμωνία [NH<sub>3</sub>] και ανθρακικό οξύ, δηλαδή διοξείδιο του άνθρακα [CO<sub>2</sub>] και νερό [H<sub>2</sub>O].

Η ουρία μεταβολίζεται από τα βακτήρια και τα φυτά, και χαρακτηρίζεται ως πηγή αζώτου. Παρά τη σημαντικότητά της, η αντίδραση αυτή αποτελεί πηγή ανησυχίας για τους γεωργούς. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση της αποδοτικότητας των αζωτούχων λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες. Ακόμη, η παρουσία της ουρεάσης κρίνεται ως λοιμογόνος παράγοντας σε πολλά βακτήρια. Τα σημαντικότερα προβλήματα εμφανίζονται στην ανάπτυξη πέτρας στο ουροποιητικό σύστημα, στην οξεία πυελονεφρίτιδα (pyelonephritis), καθώς και στην ανάπτυξη πεπτικού έλκους.

Οι δομές των ενζύμων της ουρεάσης διαφέρουν σημαντικά από τα φυτά στα βακτήρια. Πέραν, όμως, των διαφορετικών χημικών δομών με τις οποίες απαντάται η ουρεάση στα φυτά και στα βακτήρια, η ακολουθία της πρωτεΐνης στα δύο αυτά είδη περιέχει τις ίδιες περιοχές σε βαθμό (percent identity) μεγαλύτερο του 50%. Το ενεργό κέντρο του ενζύμου στα φυτά και στα βακτήρια περιέχει δύο ιόντα νικελίου (Σχήμα 6.6.α). Ο μηχανισμός υδρόλυσης της ουρίας, για το σχηματισμό αμμωνίας [NH<sub>3</sub>], λόγω της δράσης της ουρεάσης φαίνεται στο Σχήμα 6.6.β.



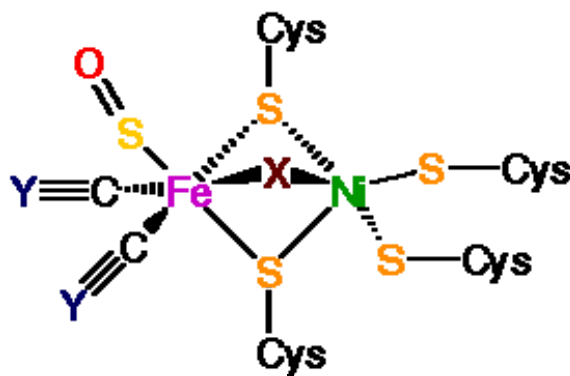
**Σχήμα 6.6:** α) Το ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάσης, και β) ο μηχανισμός υδρόλυσης της ουρίας με τη δράση της ουρεάσης (urease)

Το νικέλιο είναι σημαντικό στοιχείο και σε ένα δεύτερο ένζυμο, την υδρογενάση (hydrogenase). Η υδρογενάση είναι το ένζυμο που καταλύει την αντιστρεπτή οξείδωση του υδρογόνου,<sup>3</sup> όπως εμφανίζεται στην παρακάτω εξίσωση:



Η κατεύθυνση της αντίδρασης χρησιμοποιείται για να ταξινομήσει το ένζυμο της υδρογενάσης. Εάν ο ρόλος της υδρογενάσης in vivo είναι να καταναλωθεί το υδρογόνο, τότε το ένζυμο είναι ταξινομημένο ως υδρογενάση  $H_2$ -κατανάλωσης/λήψης. Μια άλλη ταξινόμηση των ενζύμων της υδρογενάσης γίνεται με βάση την περιεκτικότητα σε μέταλλα και τη σύσταση των υπομονάδων των ενζύμων. Έχουν προσδιοριστεί τρεις κατηγορίες: α) υδρογενάση που περιέχει σίδηρο, β) υδρογενάση με σίδηρο-νικέλιο και με σίδηρο-νικέλιο-σελήνιο, και γ) υδρογενάση που δεν περιέχει ούτε σίδηρο ούτε νικέλιο.

Τα ένζυμα υδρογενάσης-νικελίου έχουν προσδιοριστεί με δυο διαφορετικές δομές. Η μια τάξη ενζύμων αποτελείται από δύο υπομονάδες. Το ενεργό κέντρο του ενζύμου περιέχει ένα άτομο νικελίου. Παρόμοια, οι υδρογενάσες νικελίου-σιδήρου περιέχουν ενεργό κέντρο με ένα άτομο νικελίου και ένα άτομο σιδήρου (Σχήμα 6.7).



Σχήμα 6.7: Η δομή της υδρογενάσης [Ni-Fe]

#### 6.4 Παρενέργειες – Τοξικότητα

Όπως έχει περιγραφεί πιο πάνω, το νικέλιο μπορεί να είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορεί όμως να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα αναλόγως των συνθηκών κάτω από τις οποίες θα δράσει.

Πειράματα με χορήγηση υψηλών δόσεων νικελίου έδειξαν ότι το νικέλιο προκαλεί τερατογένεση και εμφανίζει καρκινογόνο δράση.<sup>4</sup> Συγκεκριμένα, η μεγάλη συγκέντρωση νικελίου αυξάνει σημαντικά τις πιθανότητες ανάπτυξης καρκίνου των πνευμόνων, του λάρυγγα και του προστάτη. Δημιουργεί προβλήματα στην ομαλή λειτουργία της καρδιάς και των πνευμόνων, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην ανάπτυξη άσθματος, χρόνιας βρογχίτιδας και ιλίγγου. Προκαλεί εύκολα δερματικά προβλήματα (Σχήμα 6.8), ιδιαίτερα όταν είναι συστατικό επινικελωμένων

κοσμημάτων ή γενικά αντικειμένων που περιέχουν νικέλιο και έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα.<sup>5</sup> Η συγκεκριμένη δερματίτιδα ταλαιπωρεί αρκετό κόσμο αφού μετά από κάποιες ώρες επαφής προκαλείται κνησμός, ερεθισμός της περιοχής επαφής και συμπτώματα ερυθρότητας, οιδήματος, λειχνοποίησης και απολέπισης, που αν δεν αντιμετωπιστούν ταλαιπωρούν τον παθούντα.

Η προστασία των ανθρώπων από την επαφή του δέρματος με κοσμήματα επιστρωμένα με νικέλιο είναι εφικτή. Αξιόπιστες πηγές αγοράς όπως οι Ευρωπαϊκές, αναγράφουν στην ετικέτα των προϊόντων την προειδοποίηση «Nickel Free», και άρα είναι εγγυημένα ότι δεν περιέχουν νικέλιο. Ορισμένες απλές, χρήσιμες συμβουλές αποφυγής της επαφής του ανθρώπινου δέρματος με νικέλιο είναι η αγορά προϊόντων από αλουμίνιο, ανοξείδωτο χάλυβα και χρυσό που είναι συνήθως ασφαλή εναλλακτικά μέταλλα. Η αγορά ρούχων χωρίς μεταλλικά φερμουάρ, κουμπιά ή ζώνες, η χρήση γυαλιών με κοκάλινο και όχι μεταλλικό σκελετό είναι ακόμη κάποιες πρόνοιες που μπορούν να ληφθούν υπόψη για την πρόληψη εμφάνισης δερματίτιδας. Προτείνεται, επίσης, η χρήση δερμάτινου λουριού στο ρολόι και όχι μεταλλικού, εκτός εάν αυτό είναι κατασκευασμένο από ασφαλή μέταλλα. Σημειώνεται ότι το ιδρωμένο ή βρεγμένο δέρμα διευκολύνει την απορρόφηση του νικελίου, αυξάνοντας την πιθανότητα εμφάνισης δερματικών προβλημάτων.



**Σχήμα 6.8:** Δερματίτιδα μετά από επαφή με κοσμήματα επιστρωμένα με νικέλιο

Παρά το γεγονός ότι το νικέλιο είναι ένα κοινό ιχνοστοιχείο, σε υψηλές συγκεντρώσεις οι ενώσεις νικελίου είναι πιθανό να γίνουν τοξικές για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, πέραν του ότι λειτουργούν και ως καρκινογόνα. Οι βασικές πηγές νικελίου στους ανθρώπους και τα ζώα είναι τα τρόφιμα και το νερό.

Το νικέλιο βρίσκεται σε αφθονία στα περισσότερα είδη τροφίμων. Η ημερήσια πρόσληψη νικελίου είναι σχεδόν τριπλάσια από τα επιτρεπτά όρια, που κυμαίνονται από 25 έως 35 μικρογραμμάρια.<sup>6</sup>

Τα ιόντα νικελίου  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  μόλις εισέλθουν στα βιολογικά υγρά, αλληλεπιδρούν με μόρια χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας. Το νικέλιο μεταφέρεται με ανάλογες μορφές στα διάφορα όργανα στο ανθρώπινο σώμα. Σε υψηλά επίπεδα, το νικέλιο συσσωρεύεται στα νεφρά και μπορεί να καταστεί νεφροτοξικό. Το αναπνευστικό σύστημα, ως σημαντικό σύστημα οργάνων, είναι επίσης ένα σύστημα “στόχος” όταν εκτεθεί σε νικέλιο. Εντούτοις, δεν υπάρχουν ακόμα πολλές πληροφορίες για τους συγκεκριμένους μοριακούς μηχανισμούς που σχετίζονται με τις τοξικές επιπτώσεις του νικελίου.

Πέραν αυτού, τα βαριά μέταλλα, όπως το νικέλιο, αλληλεπιδρούν με πολλούς βιολογικούς στόχους, όπως το DNA και τις DNA-δεσμευτικές πρωτεΐνες. Το νικέλιο, παρουσία φορέων οξείδωσης, μπορεί να βλάψει το DNA. Οι εμπλεκόμενες πρωτεΐνες είναι δυνατόν να αυξήσουν την τοξική επίδραση των ιόντων νικελίου. Αντίθετα, από το κάδμιο, το νικέλιο δεν δεσμεύεται στη μεταλλοθειονίνη, αλλά μπορεί να διαμορφώσει πλειάδες με διάφορα αμινοξέα. Μέχρι τώρα πολλά διαλυτά είδη νικελίου με βιολογικούς στόχους, όπως τα καρβοξυλικά οξέα και τα αμινοξέα, έχουν απομονωθεί και έχουν χαρακτηριστεί, αντικατοπτρίζοντας τις πιθανές μορφές του Ni(II) στα υδατικά μέσα. Τέτοια διαλυτά είδη είναι πιθανό να υπάρξουν στο περιβάλλον, παρέχοντας πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις του Ni(II) με βιολογικούς τέτοιους στόχους.

## 6.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Το νικέλιο απελευθερώνεται στον αέρα από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και τους αποτεφρωτήρες απορριμμάτων. Έτσι, μπορεί να αποτεθεί στο έδαφος ή να πέσει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας μετά από αντίδρασή του με τις σταγόνες της βροχής. Συνήθως, απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για να αφαιρεθεί το νικέλιο από τον αέρα. Το νικέλιο μπορεί, επίσης, να καταλήξει στην επιφάνεια του νερού όταν αποτελεί μέρος των ρευμάτων αποβλήτων.<sup>7</sup>

Το μεγαλύτερο μέρος όλων των ενώσεων νικελίου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, προσροφάται στα ιζήματα ή στο χώμα, και κατά συνέπεια το νικέλιο

παραμένει εκεί. Στο όξινο έδαφος, εντούτοις, το νικέλιο είναι αναγκασμένο να καταστεί περισσότερο ευκίνητο και συχνά ξεπλένεται με τα υπόγεια νερά.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου στα αμμώδη χώματα μπορούν να βλάψουν τα φυτά. Ακόμη, οι υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου στην επιφάνεια των υδάτων μπορούν να ελαττώσουν τα ποσοστά αύξησης των αλγών. Η παρουσία του νικελίου μπορεί, επίσης, να επιβραδύνει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, οι οποίοι, όμως, μπορούν να αναπτύξουν αντίσταση στο νικέλιο μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Για τα ζώα, το νικέλιο μπορεί να θεωρηθεί ως κάποιο είδος τροφής σε μικρές ποσότητες. Παρόλα αυτά, μπορεί να είναι επικίνδυνο όταν ξεπεραστούν τα μέγιστα ανεκτά ποσά. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ποικίλα είδη καρκίνου στους ιστούς των ζώων, ειδικά στα ζώα που ζουν κοντά σε εγκαταστάσεις καθαρισμού. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις νικελίου στις βιομηχανικές περιοχές έχει εκτιμηθεί ότι είναι της τάξεως των 120 με 170 ng/m<sup>3</sup>, ενώ στις προαστιακές περιοχές, οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 6 έως 17 ng/m<sup>3</sup>.<sup>8</sup>

## **6.6 Το νικέλιο στα φυτά**

Ορισμένα φυτά του γένους *Alyssum* έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν νικέλιο σε αντίθεση με τα περισσότερα φυτά. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι στα φύλλα των φυτών αυτών υπάρχουν ελεύθερα αμινοξέα, ικανά να αντιδράσουν με το νικέλιο.<sup>9</sup> Η ουρεάση, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, είναι μεταλλοένζυμο που είναι απαραίτητο για τα φυτά.

Το νικέλιο είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για την απορρόφηση του σιδήρου. Γενικώς, τα φυτά που αναπτύσσονται σε εδάφη που δεν είναι πλούσια σε νικέλιο, δεν έχουν ιδιαίτερο πρόβλημα στην ανάπτυξη τους μέχρι το στάδιο που αρχίζει η ανάπτυξη των σπόρων. Οι σπόροι είναι κυρίως που χρειάζονται νικέλιο. Τέλος, σε ορισμένα φυτά έχει αποδειχθεί ότι η έλλειψη νικελίου οδηγεί σε φαινόμενα, όπως η μη φυσιολογική ανάπτυξη, η χλώρωση, και η νέκρωση τελικά του φυτού. Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η περίπτωση του φυτού ζαχαρότευτλου. Αρχικά φαίνεται το υγιές φυτό με τα υγιή πράσινα φύλλα ενώ δίπλα παρουσιάζεται το ασθενές φυτό του ζαχαρότευτλου με φαινόμενα χλώρωσης λόγω έλλειψης νικελίου.



**α**



**β**

**Σχήμα 6.9:** α) Υγιές φυτό ζαχαρότευτλο και β) ασθενές ζαχαρότευτλο λόγω έλλειψης νικελίου



## **6.7 Βιβλιογραφία**

- [1] J. J. Hostynek, H. I. Maibach, Nickel and the Skin, CRC Press, Boca Raton (2002) 1–249.
- [2] F. H. Nielsen, T. J. Zimmerman, T. R. Shuler, B. Brossart, E. O. Uthus, J. Trace, Elem. Exp. Med. 2 (1989) 21–29.
- [3] P. M. Vignais, A. Colbeau, Curr. Issues Mol. Biol. 6 (2004) 159–188.
- [4] A. Trupschuh, M. Anke, M. Muller, M. Illing-Gunther, E. Hartmann, E. Moller, H. Bergmann, R. Bitsch, Mengen und Spurenelemente. Leipzig: Harald Schubert, 707 (1995) 12.
- [5] M. Costa, J. Simmons-Hansen, C. W. M. Bedrossian, J. Bonura, R. M. Caprioli, Cancer Res. 41 (1981) 2868–2876.
- [6] M. Anke, L. Angelow, M. Gleis, M. Muller, H. Illing, Fresenius J. Anal. Chem. 352 (1995) 92–96.
- [7] E. Merian, Toxicol Environ. Chem. 8 (1984) 9–38.
- [8] T. Norseth, M. Piscator, L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk, Elsevier/North-Holland Biomedical Press (1979).
- [9] P. Grandjean, F. W. Sunderman, IARC Scient. Publ. 53 (1984) 469–485.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΝΤΙΔΡΟΥΝ ΜΕ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΑ

#### 7.1 Εισαγωγή

Πολλά από τα μεταβατικά μεταλλοϊόντα, όπως έχει παρουσιαστεί στα προηγούμενα κεφάλαια, εμπλέκονται σε ποικίλες βιολογικές διεργασίες σε όλους τους έμβιους οργανισμούς (βακτήρια, φυτά και ανθρώπους). Ο ρόλος του κάθε εμπλεκόμενου μεταλλικού ιόντος είναι καθορισμένος, αν και η σύγχρονη έρευνα που αναπτύσσεται με ραγδαίους ρυθμούς, αποδίδει σε ολοένα και περισσότερα μέταλλα βιολογική ικανότητα-δραστηριότητα ή διευκρινίζει ακόμη περισσότερο τη βιολογική ή/και (βιο)τοξική δράση ήδη γνωστών μεταλλοϊόντων.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των μεταλλοϊόντων μπορεί να γίνει σε υδατικά διαλύματα κάτω από φυσιολογικές τιμές pH με ligands χαμηλής μοριακής μάζας (οργανικά οξέα, αμινοξέα, γλουταθειόνη, κ.ά.) και με ligands υψηλής μοριακής μάζας (ολιγοπεπτίδια και πρωτεΐνες). Η πλήρης μελέτη της αλληλεπίδρασης των μεταλλικών ιόντων με τα διάφορα ligands (φυσικοχημικός, δομικός, και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός) μπορεί να οδηγήσει σε αλληλεπιδράσεις με μεγαλύτερα μόρια (τριαδικά συστήματα), αλλά κυρίως μπορεί να ρίξει φως σε αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στα βιολογικά υγρά σε φυσιολογικές τιμές pH.

Παρά ταύτα, είναι αδιαμφισβήτητη η χρήση και η σημαντικότητα της μελέτης των αλληλεπιδράσεων των μεταβατικών μεταλλοϊόντων με φυσιολογικά ή μη φυσιολογικά υποστρώματα, σε υδατικά ή μη υδατικά διαλύματα, στον τομέα της τεχνολογίας των υλικών. Τα μεταβατικά μεταλλοϊόντα παρουσία των υποστρώματα, παρουσιάζουν πληθώρα από ενδιαφέρουσες ιδιότητες (φυσικοχημικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές, κ.ά.) που βρίσκουν εφαρμογές στην κατάλυση, στο μαγνητισμό, στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών, και αλλού.

Παρακάτω περιγράφονται τα υποστρώματα (φυσιολογικά και μη φυσιολογικά), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, για να μελετηθούν οι ιδιότητες δυαδικών και τριαδικών συστημάτων, σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα, με τα μεταλλοϊόντα Mn(II), Fe(III), Co(II), και Ni(II).

## 7.2 Φυσιολογικά υποστρώματα

### 7.2.1 Κινικό οξύ (Quinic acid)

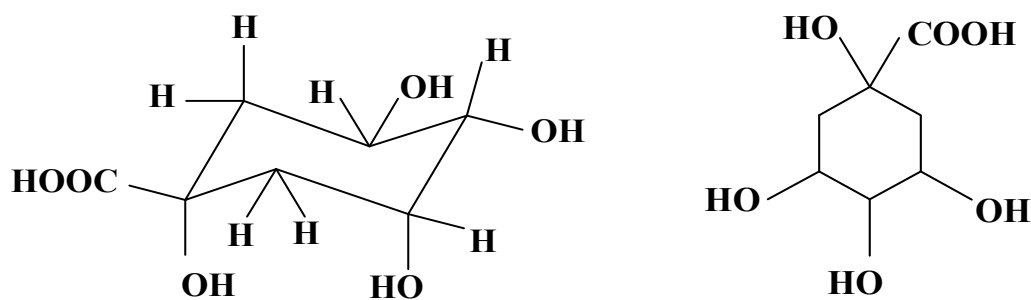
Το κινικό οξύ με μοριακό τύπο  $C_7H_{12}O_6$  είναι ένα λευκό κρυσταλλικό υλικό που βρίσκεται σε πολλά φυτά στη φύση (Σχήμα 7.1). Ανάμεσα στα φυτά αυτά περιλαμβάνονται: κιγχόνη (cinchona bark), οι κόκκοι καφέ, τα φύλλα καπνού, τα καρότα, τα μήλα, τα ροδάκινα, τα αχλάδια, τα δαμάσκηνα, τα ακτινίδια, κ.ά.<sup>1</sup>

Το κινικό οξύ παρασκευάζεται συνθετικά από την υδρόλυση του χλωρογενικού οξέος (chlorogenic acid). Είναι διαλυτό στο νερό, στη μεθανόλη και στην αιθανόλη. Στο κινικό οξύ περιέχονται ποικίλες δραστικές ομάδες. Ως εκ τούτου αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως α-υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ (Σχήμα 7.2), εφόσον περιέχει μια καρβοξυλική ομάδα, ένα α-υδροξύλιο και τρία επιπλέον αλκοολικά υδροξύλια. Το κινικό οξύ εμφανίζεται με δυο οπτικά ισομερείς μορφές: το D-κινικό οξύ και το L-κινικό οξύ.



**Σχήμα 7.1:** Φυτά από τα οποία προέρχεται το κινικό οξύ

Το συγκεκριμένο φυσιολογικό ligand, απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1800 από το Γάλλο φαρμακοποιό Nicolas Vauquelin, ενώ περαιτέρω αντιδράσεις με αυτό το οξύ διερευνήθηκαν από το Γερμανό χημικό E. Lautemann το 1863.

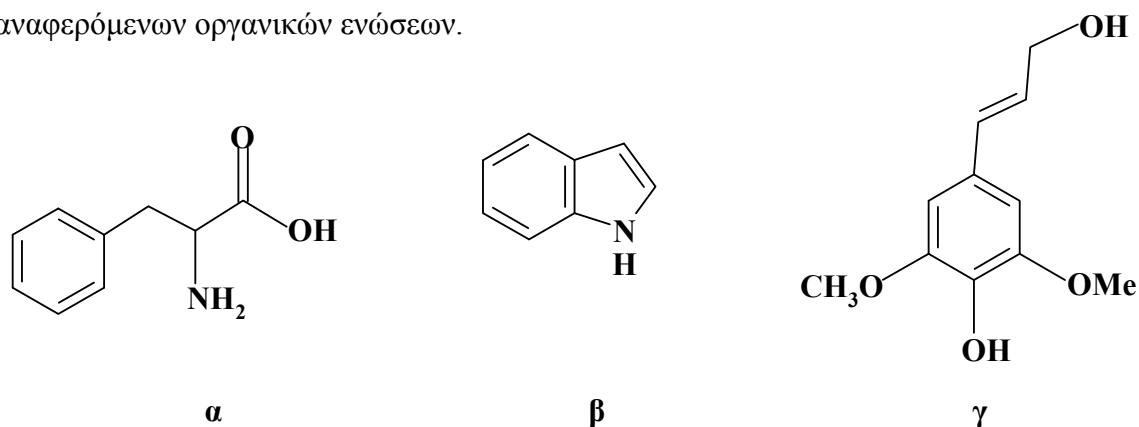


Σχήμα 7.2: Ο συντακτικός τύπος του κινικού οξέος

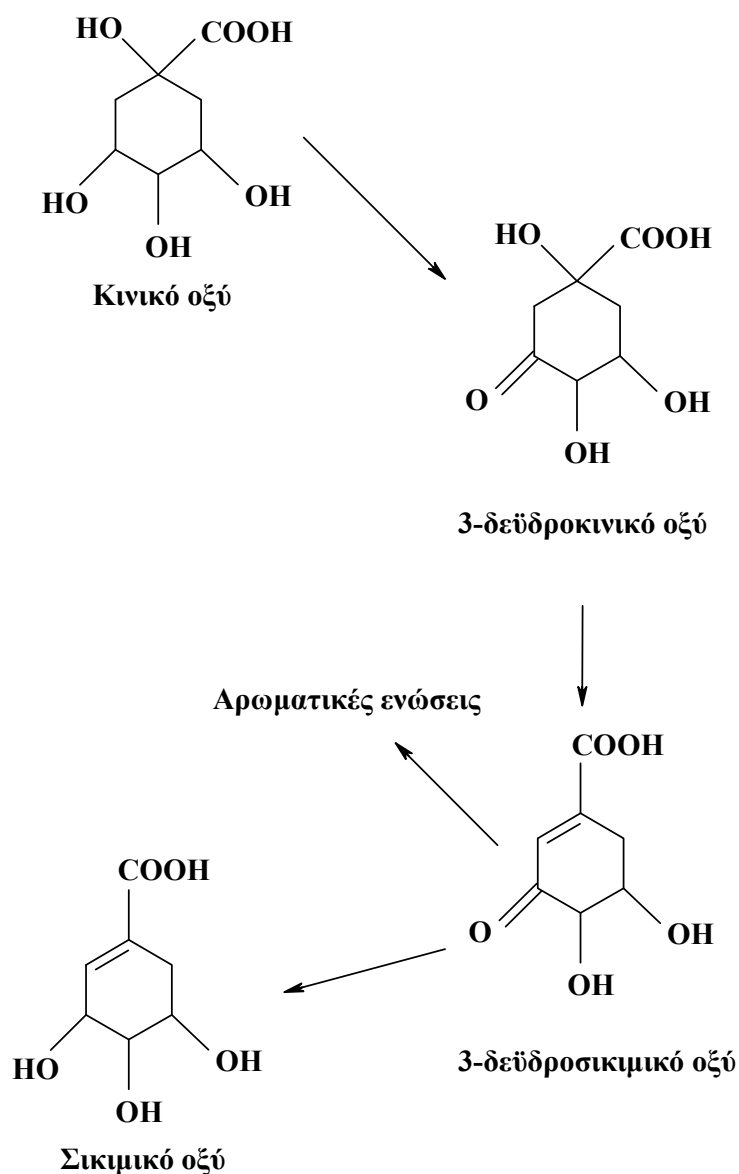
Το κινικό οξύ θεωρείται η πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό του σικιμικού οξέος (shikimic acid). Το σικιμικό οξύ με μοριακό τύπο  $C_7H_{12}O_6$ , αποτελεί μεταβατικό μόριο στη βιοσύνθεση πολλών αρωματικών ενώσεων σε βιολογικά συστήματα των φυτών και διαφόρων μικροοργανισμών. Ειδικότερα, το σικιμικό οξύ είναι πρόδρομη ένωση (Σχήμα 7.3) για το σχηματισμό:

- α) της φαινυλαλανίνης και της τυροσίνης (αρωματικά αμινοξέα)
- β) της ινδόλης
- γ) των ταννινών (tannins), φλαβονοειδών και της λιγνίνης (lignin)

Το όνομα του σικιμικού οξέος προήρθε από την αρχική απομόνωσή του από το ιαπωνικό φυτό shikimi. Στο Σχήμα 7.4 φαίνεται ο τρόπος σχηματισμού του σικιμικού οξέος ξεκινώντας με πρόδρομη ένωση το κινικό οξύ. Ακολούθως, το σικιμικό οξύ μπορεί να λειτουργήσει ως πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό των προαναφερόμενων οργανικών ενώσεων.

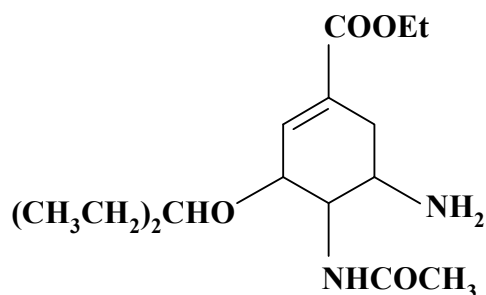


Σχήμα 7.3: Παράγωγες ενώσεις του σικιμικού οξέος: α) φαινυλαλανίνη, β) ινδόλη, και γ) μονολιγνόλη (monolignol)



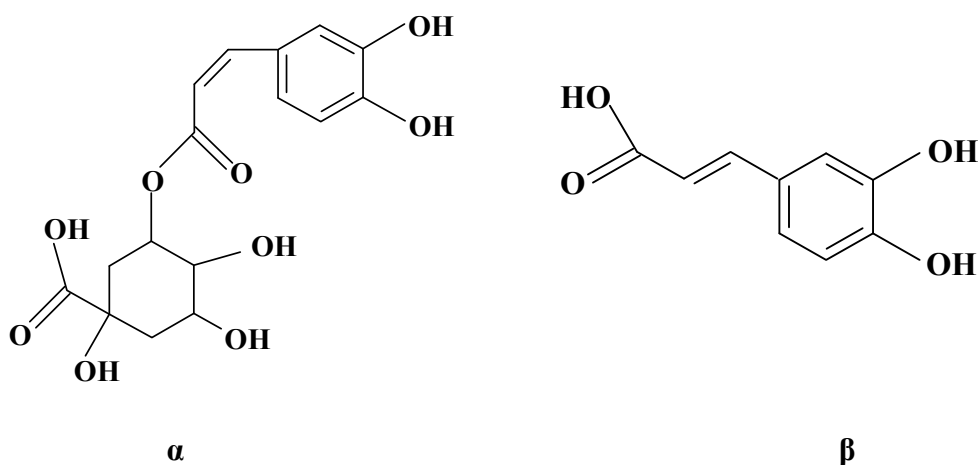
**Σχήμα 7.4:** Αρωματικές ενώσεις μέσω σύνθεσης του σικιμικού οξέος από το κινικό οξύ

Επίσης, το κινικό οξύ συμμετέχει στο σχηματισμό εστέρων και αλάτων. Πολλά από τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση φαρμακευτικών ουσιών, όπως του ανασταλτικού παράγοντα GS4104 (Σχήμα 7.5), για την προφύλαξη ή τη θεραπεία της γρίπης A και B.<sup>2</sup> Παλαιότερα, το κινικό οξύ είχε χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο για τη θεραπεία κατά της ελονοσίας.<sup>3</sup>



**Σχήμα 7.5:** Η δομή του ανασταλτικού παράγοντα γρίπης GS4104

Το χλωρογενικό οξύ (chlorogenic acid) (Σχήμα 7.6.α) με μοριακό τύπο  $C_{16}H_{18}O_9$ , είναι ένα από τα πιο σημαντικά παράγωγα οξέα, που σχηματίζεται από την αντίδραση του κινικού οξέος με το καφεϊκό οξύ (Σχήμα 7.6.β). Το τελευταίο φέρει το μοριακό τύπο  $C_9H_8O_4$ . Αυτή η σημαντική φαινολική ένωση απομονώνεται από τους κόκκους του καφέ, από τα φύλλα, και τους καρπούς των δικοτυλήδων φυτών. Είναι ένα πολύ γνωστό αντιοξειδωτικό και επιβραδύνει την απελευθέρωση γλυκόζης στην κυκλοφορία του αίματος μετά από ένα γεύμα. Ακόμη το χλωρογενικό οξύ, συμβάλει στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα ενεργό συστατικό κατά των μολύνσεων, αφού έχει αντιϊκές και αντιβακτηριακές ιδιότητες καθόσον παρουσιάζει σχετικά χαμηλή τοξικότητα και παρενέργειες. Λόγω των προφανών αντι-μολυσματικών αποτελεσμάτων του, το χλωρογενικό οξύ, χρησιμοποιείται πέραν του τομέα της φαρμακευτικής, σε πολλούς άλλους τομείς όπως στον τομέα των τροφίμων, ως πρόσθετη ουσία, και στο τομέα των καλλυντικών.



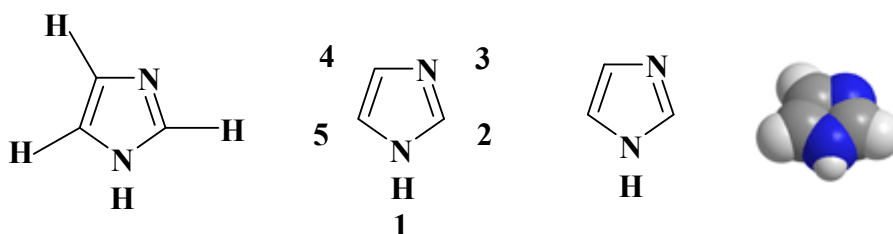
**Σχήμα 7.6:** Η δομή του α) χλωρογενικού οξέος και β) καφεϊκού οξέος

Πίνακας 7.1: Ιδιότητες του κινικού οξέος

Χημικό όνομα	1,3,4,5-τετραϋδροξυ-κυκλοεξανο-καρβοξυλικό οξύ
Χημικός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Μοριακή μάζα	192.17 g · mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	1.35 g · cm <sup>-3</sup>
Σημείο τήξης	168 °C

### 7.2.2 Ιμιδαζόλιο (Imidazole)

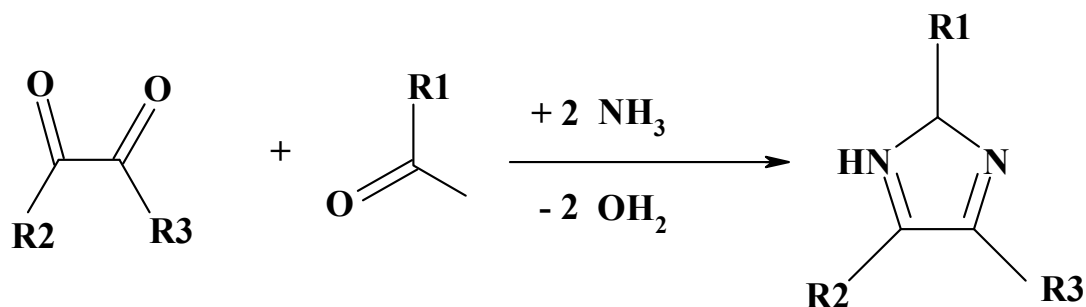
Το ιμιδαζόλιο είναι μια οργανική αρωματική ένωση με μοριακό τύπο C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Σχήμα 7.7). Χαρακτηρίζεται ως ετεροκυκλική ένωση και έχει παρόμοια δομή με ενώσεις που έχουν βασική βιολογική σημασία και δράση. Το αναφερόμενο ετεροκυκλικό σύστημα είναι παρόν σε σημαντικές βιολογικές δομικές μονάδες, όπως η ιστοιδίνη (histidine) και η ισταμίνη (histamine). Χημικά, το ιμιδαζόλιο χαρακτηρίζεται ως βάση και ως ασθενές οξύ. Το ιμιδαζόλιο, παρουσιάζει και φαρμακευτική δράση, καθόσον πολλά φάρμακα περιέχουν ιμιδαζόλιο, όπως τα αντιμυκητιακά και τα αντιβακτηριακά φάρμακα.



Σχήμα 7.7: Η δομή του ιμιδαζολίου

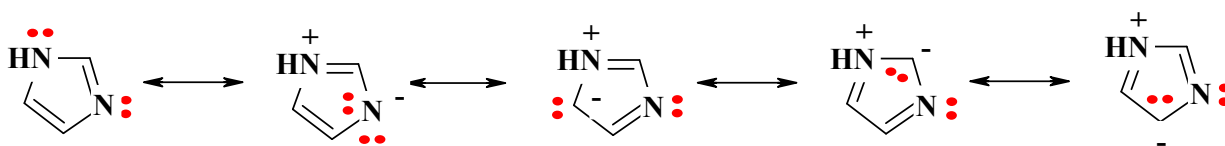
Το ιμιδαζόλιο συντέθηκε αρχικά από τον Heinrich Debus το 1858, αν και διάφορα παράγωγα του ιμιδαζολίου είχαν ανακαλυφθεί ήδη από το 1840. Η χημική σύνθεση του ιμιδαζολίου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8, περιλαμβάνει την αντίδραση της γλυοξάλης (glyoxal) με τη φορμαλδεΰδη σε αμμωνία.





Σχήμα 7.8: Η χημική αντίδραση προς σχηματισμό του ιμιδαζολίου

Το ιμιδαζόλιο περιλαμβάνει ένα πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο, που είναι διαλυτός στο νερό και σε άλλους πολικούς διαλύτες. Υπάρχει σε δυο ισοδύναμες ταυτομερείς μορφές, επειδή το άτομο του υδρογόνου μπορεί να βρεθεί σε κάθε ένα από τα δύο άτομα αζώτου, που περιέχονται στη δομή του. Μερικές δομές συντονισμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.9:



Σχήμα 7.9: Οι δομές συντονισμού του ιμιδαζολίου

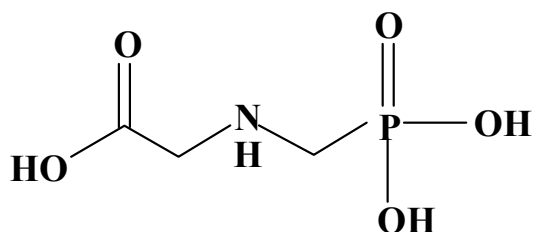
Πίνακας 7.2: Ιδιότητες του ιμιδαζολίου

Χημικό όνομα	1,3-διαζόλιο
Χημικός τύπος	$C_3H_4N_2$
Μοριακή μάζα	$68.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Πυκνότητα	$1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Σημείο τήξης	$256 \text{ }^\circ\text{C}$

## 7.3 Μη φυσιολογικά υποστρώματα

### 7.3.1 N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη (N-(phosphonomethyl) glycine)

Η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη (Σχήμα 7.10) έχει μοριακό τύπο  $C_3H_8NO_5P$  και είναι επίσης γνωστή με το χημικό όνομα [(φωσφονομεθυλο)αμινο]-οξικό οξύ. Η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη είναι, όμως, περισσότερο γνωστή με το εμπειρικό και εμπορικό όνομα Glyphosate. Το glyphosate είναι ένα οργανοφωσφονικό ligand που περιέχει στο μόριό του σημαντικές χημικές ομάδες ικανές να αλληλεπιδράσουν με μεταλλοϊόντα: α) καρβοξυλική ομάδα, β) φωσφονική ομάδα, και γ) αμινο ομάδα. Οι ιδιότητες που προκύπτουν από τη χημική δομή της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης είναι ανάλογες με τις ιδιότητες των αμινοξέων και ιδιαίτερα με τη γλυκίνη.

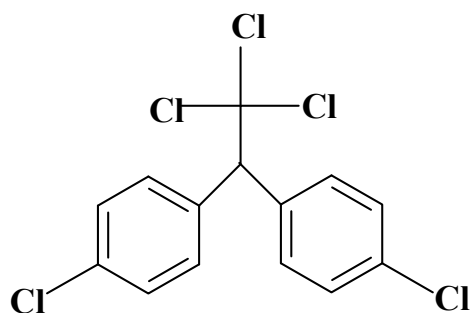


**Σχήμα 7.10:** Ο συντακτικός τύπος της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης

Η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη είναι ένα γνωστό φυτοκτόνο που βγήκε αρχικά στην αγορά από την εταιρεία Monsanto με το εμπειρικό όνομα Roundup (Σχήμα 7.11.α). Το φυτοκτόνο αυτό, απορροφάται από τα φύλλα των φυτών ή προστίθεται στις ρίζες των δέντρων για να εξοντώνει τα αγριόχορτα. Άρα, κατά κανόνα είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στη δασοκαλλιέργεια. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το συγκεκριμένο φυτοκτόνο είναι λιγότερο τοξικό και χαρακτηρίζεται ως βιοαποικοδομήσιμο σε αντίθεση με τα κοινά χλωριωμένα φυτοκτόνα όπως το DDT (Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane) (Σχήμα 7.11.β).



**α**



**β**

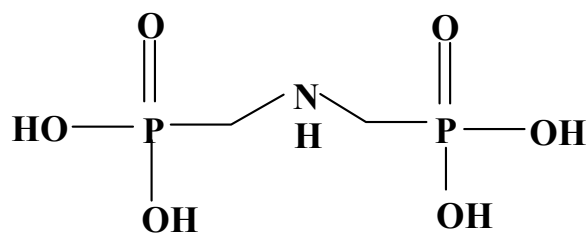
**Σχήμα 7.11:** α) Η εμπορική συσκευασία του glyphosate (Roundup) και β) ο συντακτικός τύπος του χλωριωμένου εντομοκτόνου DDT

**Πίνακας 7.3:** Ιδιότητες της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης

<b>Μοριακός τύπος</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P</b>
<b>Μοριακό βάρος</b>	<b>169.07 g · mol<sup>-1</sup></b>
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	<b>12 g · L<sup>-1</sup> στους 25 °C</b>
<b>Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες</b>	<b>αιθανόλη, ακετόνη, ξυλένιο</b>
<b>Σημείο βρασμού</b>	<b>200 °C</b>

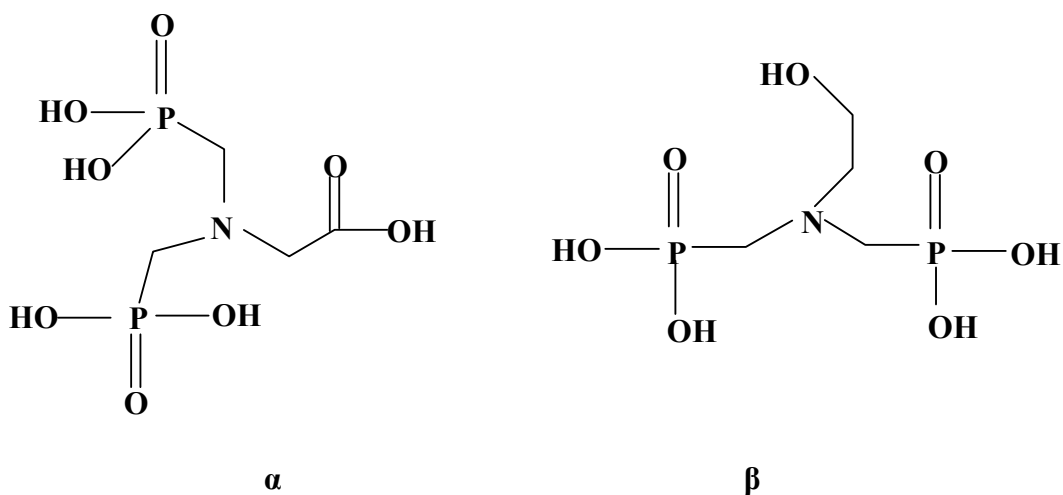
### 7.3.2 Ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ Imino-bis(Methylphosphonic)acid

Το ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ που συχνά αναφέρεται ως IDA2P (Σχήμα 7.12), είναι ένα μικτό οργανοφωσφονικό οξύ με παρόμοια χημική δομή και ιδιότητες με το glyphosate. Το ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ έχει δύο φωσφονικές ομάδες και μια αμινο-ομάδα. Η βασική διαφορά της χημικής δομής του IDA2P από εκείνη του glyphosate είναι η ύπαρξη μίας δεύτερης φωσφονικής ομάδας στη θέση της καρβοξυλικής ομάδας που υπάρχει στο μόριο του glyphosate. Το αναφερόμενο οργανοφωσφονικό ligand υπάρχει σε μορφή διπόλου, δηλαδή με τη μορφή H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>.



**Σχήμα 7.12:** Η δομή του ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος (IDA2P)

Το ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ μπορεί να συμμετέχει εύκολα σε αντιδράσεις ως ενδιάμεσο αντιδραστήριο για το σχηματισμό άλλων οργανοφωσφονικών οξέων. Χημικές δραστικές ομάδες μπορούν να προστεθούν κάτω από διάφορες συνθήκες αντιδράσεων, όπως  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ , λόγω της ύπαρξης του υδρογόνου στο κεντρικό άζωτο. Στο Σχήμα 7.13 παρουσιάζονται δύο πιθανά οργανοφωσφονικά παράγωγα.



**Σχήμα 7.13:** Μικτά παράγωγα οργανοφωσφονικών οξέων από το ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ

**Πίνακας 7.4:** Ιδιότητες του ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος

<b>Χημικό όνομα</b>	<b>Ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικό) οξύ</b>
<b>Χημικός τύπος</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>P<sub>2</sub></b>
<b>Μοριακή μάζα</b>	<b>205.04 g · mol<sup>-1</sup></b>
<b>Πυκνότητα</b>	<b>1.705 g · cm<sup>-3</sup></b>
<b>Σημείο τήξης</b>	<b>220 °C</b>

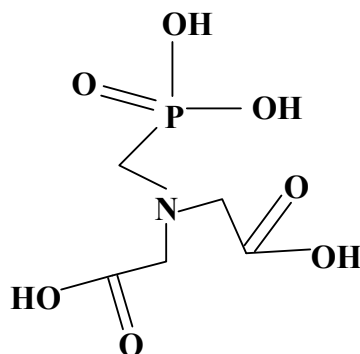
Το IDA2P απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά από τους Kabachnik και Medved. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα φαίνονται στον Πίνακα 7.4.

**Πίνακας 7.5:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ιμινο-δι(μεθυλοφωσφονικού) οξέος

<b>ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ</b>	<b>IDA2P</b>
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Space group	P1
a, Å	5.572(2)
b, Å	8.003(2)
c, Å	8.643(2)
α	110.10(2)
β	88.68(2)
γ	100.16(2)
V, Å <sup>3</sup>	356.2(4)
d <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.912(2)
Z	2

### 7.3.3 N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικό οξύ (N-Phosphonomethyl)-Iminodiacetic Acid)

Το N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικό οξύ (N-Phosphonomethyl)-Iminodiacetic Acid, NTAP) (Σχήμα 7.14) είναι ένα μικτό οργανοφωσφονικό ligand που περιέχει στο μόριο του δύο καρβοξυλικές ομάδες και μια φωσφονική ομάδα. Το μοριακό βάρος του NTAP είναι 227 g/mol και διατίθεται στο εμπόριο σε μορφή στερεής λευκής πούδρας.



Σχήμα 7.14: Η δομή του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικού οξέος

Το NTAP είναι διαλυτό στο νερό, ενώ είναι αδιάλυτο στην αιθανόλη, στην προπανάνη, στο βενζόλιο και άλλους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Συνθετικά, το οργανοφωσφονικό ligand NTAP, προκύπτει από την αντίδραση του ιμινο-διοξικού οξέος (Imino Diacetic Acid, IDA) σε φορμαλδεύδη, παρουσία τριχλωριούχου φωσφόρου. Το NTAP συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά το 1982. Τα δεδομένα της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.6.

**Πίνακας 7.6:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινο-διοξικού οξέος

<b>ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ</b>	<b>NTAP</b>
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τρικλινές
Space group	P1
a, Å	5.590(2)
b, Å	7.422(3)
c, Å	10.648(5)
α	93.12(4)
β	95.03(3)
γ	90.40(3)
V, Å <sup>3</sup>	439.4(6)
d <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.716(2)
Z	2

Το οργανοφωσφονικό ligand NTAP, αντιδρώντας με βάσεις ή αμίνες, παράγει άλατα. Μια σημαντική χρήση του ligand αυτού είναι ότι αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή του ισχυρού ζιζανιοκτόνου, γνωστού με την εμπορική ονομασία glyphosate. Συγκεκριμένα, το NTAP με διμεθυλοκαρβοξυλίωση παρουσία θειϊκού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου παράγει την ουσία N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη (Glyphosate) με χημικό τύπο C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P.

## 7.4 Βιβλιογραφία

- [1] N. Barba-Behrens, M. E. Carrasso-Fuentes, S. E. Castillo-Blum, J. L. Mendoza, F. Salazaar, A. Tovar, B. Lotina-Hennsen, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Biophysical chemistry* 47 (1993) 67-75.
- [2] J. F. Kohler, R. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 681.
- [3] D. D. Ebbing, S. D. Gammon, Μετάφραση, Ν. Δ. Κλούρας “Γενική Χημεία”, Εκδ. Τραυλός, Πάτρα (2002) 658-659.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

### **ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

#### **8.1 Στοιχειακή Ανάλυση (Elemental Analysis)**

Η στοιχειακή ανάλυση είναι η τεχνική εκείνη που καθορίζει το επί τοις εκατό ποσοστό βάρους ενός στοιχείου σε μια ένωση (χώμα, απόβλητα, μεταλλεύματα, χημικές ενώσεις, καύσιμα, πετροχημικά, κ.ά.). Η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να είναι ποιοτική εφόσον καθορίζονται ποια στοιχεία είναι παρόντα μέσα σε συγκεκριμένο δείγμα. Μπορεί να είναι και ποσοτική εφόσον καθορίζεται το ποσό του κάθε στοιχείου που περιέχεται στο δείγμα. Η τεχνική αυτή είναι χρήσιμο εργαλείο στις σύγχρονη έρευνα χημικών, φυσικών, βιολογικών, ιατρικών, μηχανικών και φαρμακευτικών πεδίων.

Ο πιο κοινός τύπος στοιχειακής ανάλυσης μπορεί να καθορίσει το ποσοστό του άνθρακα C, του υδρογόνου H, του θείου S και του αζώτου N (στοιχειακή ανάλυση CHSN). Ο καθορισμός του ποσοστού κάθε στοιχείου είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τις οργανικές ενώσεις. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ένα δείγμα καίγεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και οι διάφορες παγίδες συλλέγουν τα προϊόντα καύσης, δηλαδή το διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>, το νερό H<sub>2</sub>O, το διοξείδιο του θείου SO<sub>2</sub> και τέλος, το οξείδιο του αζώτου NO. Τα βάρη των προϊόντων καύσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν τη σύνθεση του άγνωστου δείγματος. Επομένως, η στοιχειακή ανάλυση μιας ένωσης (CHSN) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον καθορισμό του εμπειρικού τύπου της εξεταζόμενης ένωσης. Ο εμπειρικός τύπος καθορίζει τις μικρότερες καθορισμένες αναλογίες ακέραιων αριθμών για τα στοιχεία στην εξεταζόμενη χημική ένωση. Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζεται ένας στοιχειακός αναλυτής (σαν αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία), μέσα στον οποίο πραγματοποιείται η καύση για τη διάσπαση της εξεταζόμενης ουσίας και στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός των στοιχείων της ουσίας.



Σχήμα 8.1: Ο στοιχειακός αναλυτής

## 8.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X

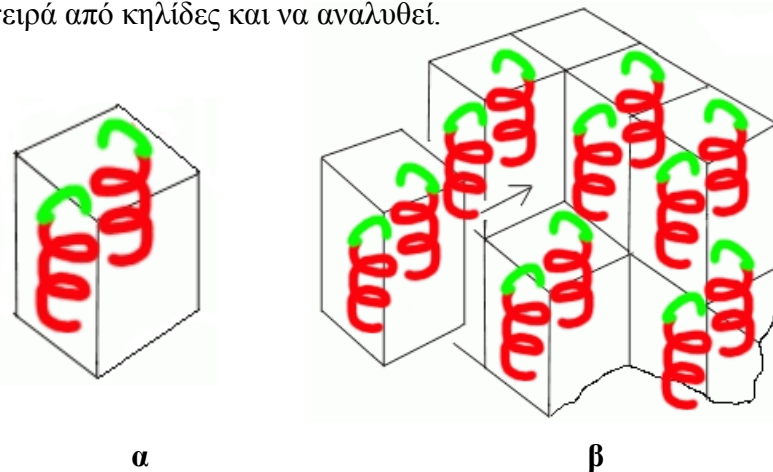
### 8.2.1 Εισαγωγή

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen το 1895. Οι ακτίνες X περιγράφονται ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκος κύματος της τάξης  $10^{-12}$  m. Οι ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα σε μία μεταλλική επιφάνεια ή στόχο που καλείται αντικαθόδος. Επιπλέον, η παραγωγή ακτίνων X είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν τα ηλεκτρόνια των ατόμων του μετάλλου διεγείρονται από προσπίπτοντα σωματίδια, μεταβαίνοντας εκτός των κανονικών τροχιών τους. Επομένως, τα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τα άτομα, και όχι οι πυρήνες των ατόμων, είναι αυτά που αλληλεπιδρούν με τα φωτόνια των ακτίνων X. Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X είναι μια από τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση των κρυσταλλικών δομών των κρυσταλλικών υλικών.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στη χημεία και στη βιοχημεία καθώς και παρόμοιες επιστήμες, για να καθορίσει τις δομές ποικίλων και πολύπλοκων μορίων, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων ενώσεων, νουκλεϊκών οξέων (DNA και RNA), και πρωτεϊνών. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το δικό του χαρακτηριστικό τύπο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως “δακτυλικό αποτύπωμα” για την αναγνώρισή του.

### 8.2.2 Κρυσταλλικό Πλέγμα

Στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου επικρατεί μια οργάνωση, μια τάξη των επαναλαμβανόμενων ισαπεχόντων παράλληλων επιπέδων (Σχήμα 8.2.α) του ίδιου είδους ατόμων ή μορίων (επανάληψη όμοιων μοναδιαίων κυψελίδων) (Σχήμα 8.2.β). Η μοναδιαία κυψελίδα (unit cell) είναι η μικρότερη και απλούστερη τρισδιάστατη μονάδα. Τα επίπεδα αυτά μπορούν να δράσουν ως επιφάνειες ανάκλασης των ακτίνων X. Όταν οι ακτίνες X ανακλώνται από τα επίπεδα αυτά, αναδύεται ένα διάγραμμα περίθλασης, το οποίο μπορεί να καταγραφεί πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα ως μια σειρά από κηλίδες και να αναλυθεί.



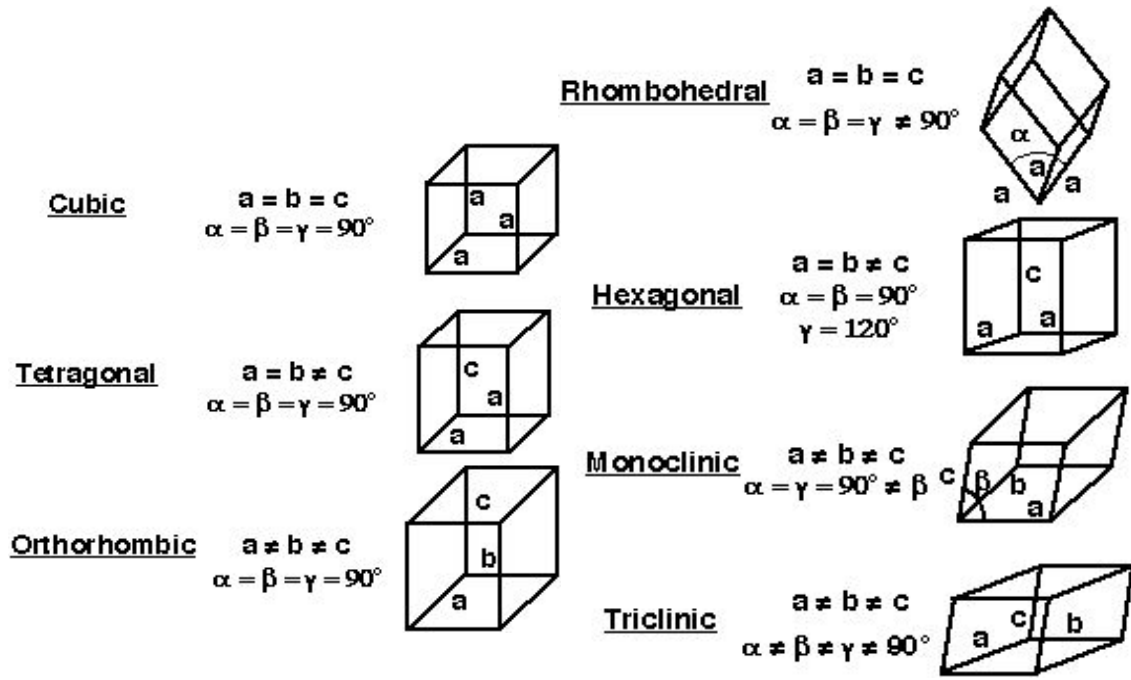
Σχήμα 8.2: α) Μοναδιαία κυψελίδα και β) κρυσταλλικό υλικό

Με ανάλυση του διαγράμματος ανάκλασης, μπορούν να προσδιοριστούν οι θέσεις όλων των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου. Χρειάζεται, δηλαδή, να προσδιοριστούν έξι παράμετροι για να οριστεί τελικά η μοναδιαία κυψελίδα της συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής που εξετάζεται:

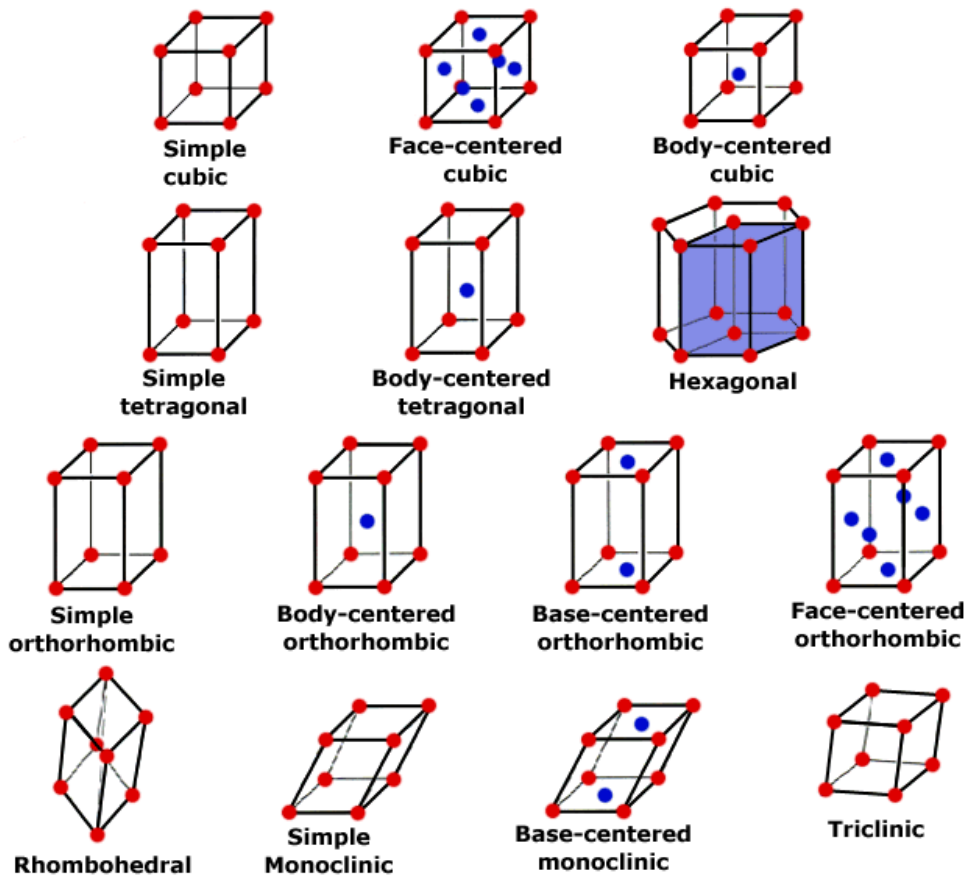
- α) τρεις ακμές της κυψελίδας (a, b, c)
- β) τρεις γωνίες (α, β, γ)

Ως α ορίζεται η γωνία μεταξύ των ακμών b και c, β είναι η γωνία μεταξύ των ακμών a και c, και τέλος, γ είναι η γωνία μεταξύ των ακμών a και b. Στη φύση υπάρχουν επτά κρυσταλλικά συστήματα (Σχήμα 8.3). Επιπλέον, υπάρχουν επτά κύριοι τύποι μοναδιαίων κυψελίδων που μαζί με τις επτά δομές πλέγματος συνιστούν τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais (Σχήμα 8.4).

Στην κρυσταλλογραφία, πλέγμα Bravais (από τον Auguste Bravais) είναι ένα άπειρο σύνολο σημείων που επαναλαμβάνεται σε κάθε σημείο του πλέγματος. Κάθε ένα από τα 14 πλέγματα περιγράφει ευδιάκριτα ένα τύπο κρυσταλλικού πλέγματος (Σχήμα 8.4).



Σχήμα 8.3: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα



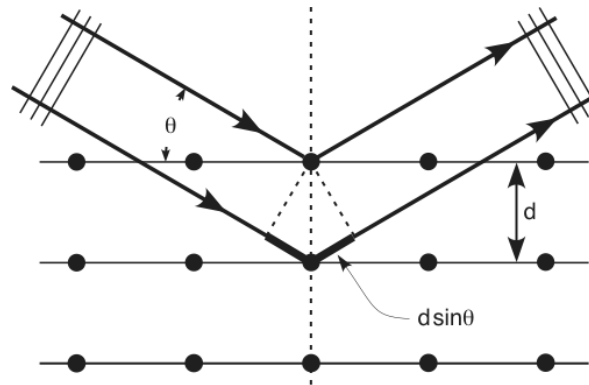
Σχήμα 8.4: Τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais

### 8.2.3 Νόμος του Bragg

Στην κρυσταλλογραφία, ο νόμος του Bragg χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής του κρυσταλλικού υλικού, βάσει της γωνίας σκέδασης της ακτίνας από τα άτομα. Ο νόμος αυτός περιγράφεται με την εξής σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

όπου  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και  $\theta$  είναι η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (γωνία Bragg) (Σχήμα 8.5).



Σχήμα 8.5: Σχηματική παράσταση του φαινομένου σύμφωνα με το νόμο Bragg

### 8.2.4 Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Ο προσδιορισμός κρυσταλλικών δομών των διαφόρων υλικών με περίθλαση ακτίνων X, είναι μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους προσδιορισμού μοριακών δομών. Ένας κρύσταλλος αποτελείται από επαναλαμβανόμενα ισαπέχοντα παράλληλα επίπεδα του ίδιου είδους ατόμων και τα επίπεδα αυτά δρουν ως επιφάνειες ανάκλασης των ακτίνων X. Όταν οι ακτίνες X ανακλώνται από τα επίπεδα αυτά, δείχνουν ένα διάγραμμα περίθλασης, το οποίο μπορεί να καταγραφεί πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα ως μια σειρά από κηλίδες. Με ανάλυση του διαγράμματος ανάκλασης, μπορούν να προσδιοριστούν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (οι θέσεις δηλαδή των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου) και τη συμμετρία του μορίου.<sup>1</sup>

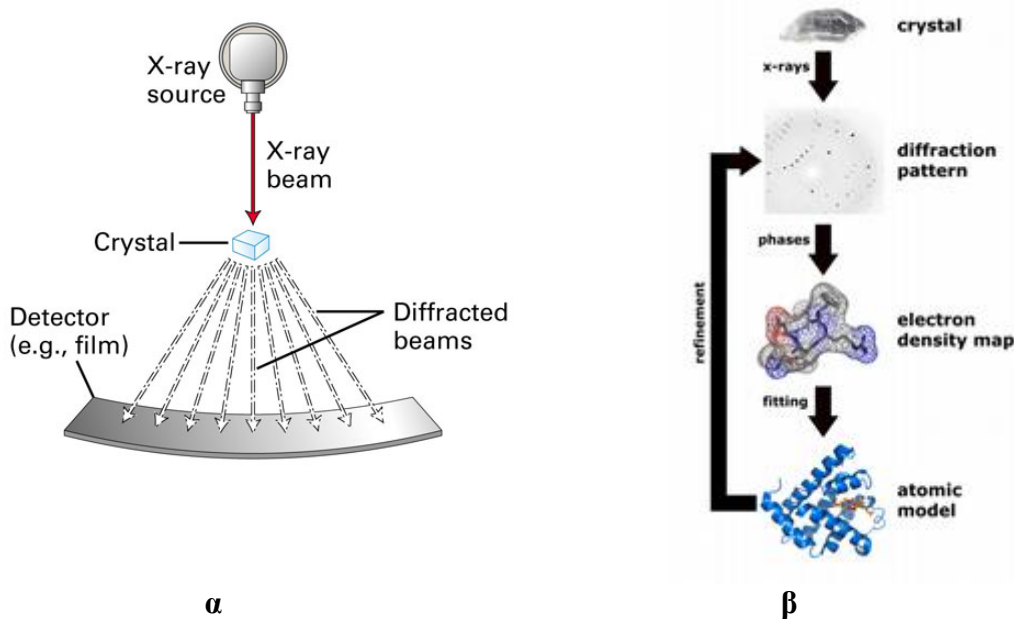
Έστω ότι δυο κύματα του ίδιου μήκους κύματος συναντώνται σε φάση. Ο όρος “φάση” τονίζει ότι τα δυο κύματα συναντώνται έτσι ώστε οι κορυφές τους

(μέγιστα) και οι κοιλάδες τους (ελάχιστα) να ταιριάζουν (συμβάλλουν). Δύο κύματα λοιπόν που συναντώνται σε φάση, έχουν υψηλότερες κορυφές και χαμηλότερες κοιλάδες από ότι καθένα κύμα χωριστά. Τότε, λαμβάνει χώρα ενισχυτική συμβολή των κυμάτων. Το ύψος ενός κύματος ακτίνων  $X$  (πλάτος του κύματος) σχετίζεται με την ένταση των ακτίνων  $X$ , έτσι ώστε σε κάθε ενισχυτική συμβολή να δίνει μια κυματική συνισταμένη που έχει αυξημένη ένταση.

Έστω, τώρα ότι τα δυο κύματα συναντώνται εκτός φάσης. Με τον όρο αυτό εννοείται ότι εκεί που το ένα κύμα έχει τις κορυφές του, το άλλο έχει τις κοιλάδες του αντίστοιχα. Το πλάτος του προκύπτοντος κύματος είναι μικρότερο από το πλάτος καθενός από τα δυο κύματα. Συνεπώς, τα κύματα σε αυτή την περίπτωση υφίστανται αποσβεστική συμβολή. Τότε, το κύμα που προκύπτει έχει μειωμένη ένταση.

Όταν προσπέσει, λοιπόν, μια ακτίνα  $X$  πάνω σε έναν κρύσταλλο υφίσταται ανάκλαση ή σκέδαση. Επομένως, για δύο πλησίον κείμενα επίπεδα (σε απόσταση  $d$  μεταξύ τους), υπάρχουν δύο ακτίνες, μια ανακλώμενη από ένα επίπεδο και μια δεύτερη από ένα άλλο επίπεδο. Οι δύο ακτίνες ξεκινούν σε φάση. Όμως, είναι δυνατό μετά την ανάκλαση να καταλήξουν εκτός φάσης, επειδή η μία διανύει μεγαλύτερη απόσταση από την άλλη.

Κάθε κρυσταλλική ουσία (οργανική ένωση, σύμπλοκη ένωση, πρωτεΐνες κ.λ.π.) έχει το δικό της χαρακτηριστικό πρότυπο περίθλασης, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής της δομής. Μια σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο προσδιορίζεται μια κρυσταλλική δομή, με την περιθλασιομετρία ακτίνων  $X$ , παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.6. Οι περιθλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται από μια φωτογραφική πλάκα. Αρχικά, εφαρμόζεται υψηλή τάση και παράγεται η δέσμη των ακτίνων  $X$ . Η δέσμη των ακτίνων περνά διαμέσου ενός μολύβδινου διαφράγματος και φτάνει στον μονοκρύσταλλο ο οποίος περιστρέφεται. Σε ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο, η τελική συλλογή των δεδομένων γίνεται με ένα σταθερό ηλεκτρονικό υπολογιστή.



**Σχήμα 8.6:** α) Διαδικασία προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού και β) σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας επεξεργασίας δεδομένων για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής

### 8.3 Φασματοσκοπικές μέθοδοι προσδιορισμού και ταυτοποίησης υλικών

#### 8.3.1. Εισαγωγή στη φασματοσκοπία

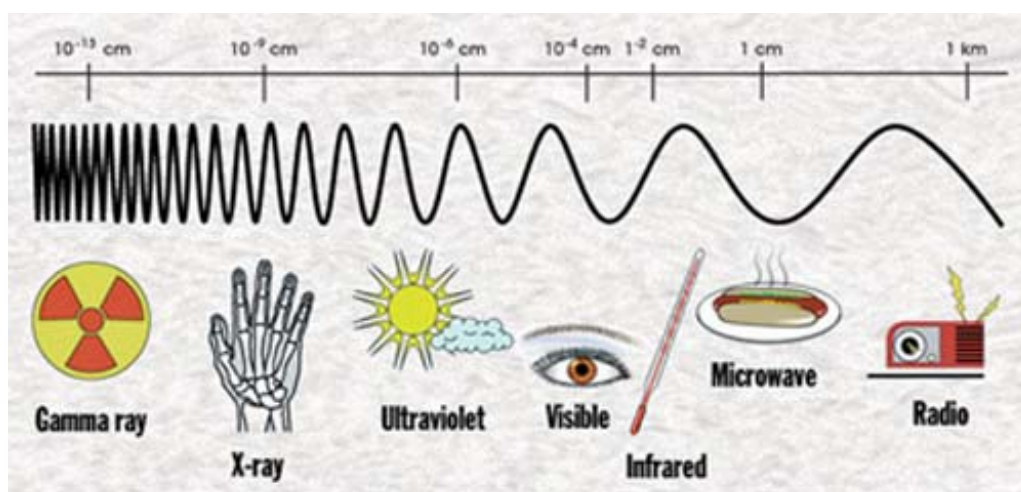
Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Σχήμα 8.7) αποτελείται από πολλούς τύπους ακτινοβολιών, όπως οι ακτίνες γ, οι ακτίνες X, η υπεριώδης ακτινοβολία, η υπέρυθη ακτινοβολία, τα μικροκύματα και τα ραδιοκύματα. Το ορατό φως είναι ένα μικρό μόνο τμήμα του ευρέος φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και είναι το μόνο που γίνεται οπτικά αντιληπτό από τον άνθρωπο.<sup>2</sup>

Οι διάφοροι τύποι ακτινοβολίας αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων και αποτελούνται από μικρές αυτοτελείς ποσότητες ενέργειας που ονομάζονται φωτόνια. Αυτά κινούνται με την ταχύτητα του φωτός. Επομένως, οι διαφορετικοί τύποι ακτινοβολίας αντικατοπτρίζουν διαφορετικές ενέργειες. Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου (που είναι συστατικό της ακτινοβολίας) στο εκάστοτε μοριακό σύστημα, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη α) της φασματοσκοπίας περιστροφής ή δόνησης, δηλαδή της φασματοσκοπίας υπερώθρου (FT-IR spectroscopy), και β) της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, δηλαδή της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Visible spectroscopy). Αντίστοιχα, η επίδραση του μαγνητικού πεδίου σε συγκεκριμένο μοριακό σύστημα μελετάται από τη

φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR spectroscopy) και από τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR spectroscopy). Η φασματοσκοπία υπερύθρου, η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού θα εξεταστούν παρακάτω.

Η απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα μόριο μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας αυτής, ισοδυναμεί με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των κβαντισμένων σταθμών ενέργειας που αντιστοιχούν στις διάφορες καταστάσεις του μορίου. Δηλαδή αν  $\Delta E$  είναι η διαφορά ενέργειας και  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος τότε ισχύει:  $\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$

όπου  $h$  είναι η σταθερά Planck =  $6.623 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$  και  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Άρα, η προκύπτουσα ενέργεια  $\Delta E$  μετράται σε μονάδες  $\text{erg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Σύμφωνα με την πιο πάνω εξίσωση, η απορρόφηση ενός κβάντου ενέργειας,  $hc/\lambda$ , θα ανυψώσει ένα μόριο σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας.



Σχήμα 8.7: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



### 8.3.2 Η φασματοσκοπία υπέρυθρου

Η πλευρά υψηλής ενέργειας του ορατού φωτός χαρακτηρίζεται ως υπεριώδης περιοχή, ενώ αντίστοιχα η πλευρά χαμηλής ενέργειας χαρακτηρίζεται ως υπέρυθρη περιοχή (Σχήμα 8.8).

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας έχει μήκος κύματος από 2,500 ως 16,000 nm και το τμήμα αυτό αντιστοιχεί σε συχνότητες από  $1.9 \cdot 10^{13}$  ως  $1.2 \cdot 10^{14}$  Hz. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας χωρίζεται στις εξής υπο-περιοχές: α) στο εγγύς υπέρυθρο (Near-IR) μεταξύ  $13300 \text{ cm}^{-1}$  και  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , β) στο μέσο υπέρυθρο (Mid-IR) μεταξύ  $4000 \text{ cm}^{-1}$  και  $400 \text{ cm}^{-1}$ , που είναι και η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη περιοχή στη χημεία και τις επιστήμες γενικότερα, και γ) στο άπω υπέρυθρο (Far-IR) μεταξύ  $400 \text{ cm}^{-1}$  και  $10 \text{ cm}^{-1}$ .



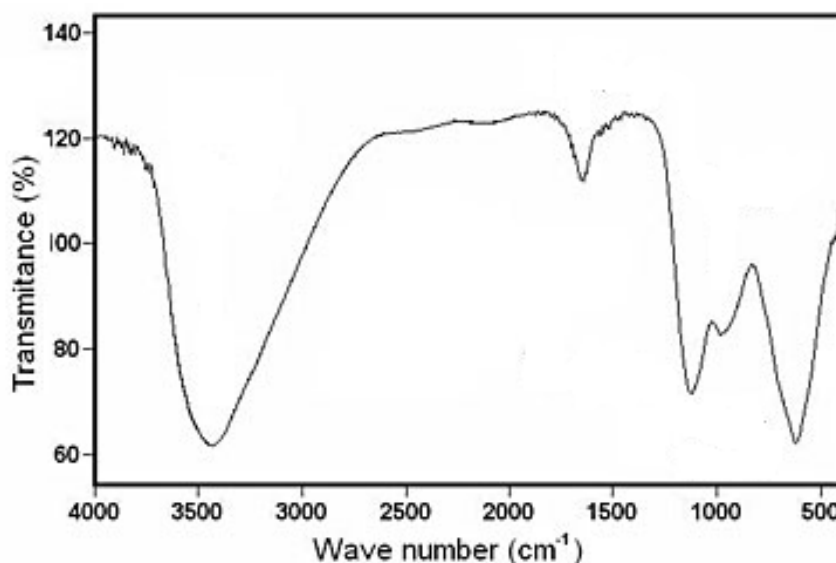
Σχήμα 8.8: Το φάσμα της υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια από τις πιο κοινές φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως. Γενικά, η φασματοσκοπία αυτή σχετίζεται με τη μέτρηση διαφορετικών συχνοτήτων δόνησης στην περιοχή του υπέρυθρου, ενός δείγματος που διαπερνάται από υπέρυθρη ακτινοβολία. Ο κύριος στόχος της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι να προσδιορίσει τις διάφορες λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριο μιας εξεταζόμενης ένωσης (δείγμα), καθώς και αυτές απορροφούν σε χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης. Έτσι, η μέθοδος αυτή, μπορεί να προσδιορίσει ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ουσιών και στις τρεις φυσικές καταστάσεις: στερεά, υγρή και αέρια. Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των λειτουργικών αυτών ομάδων, αναπτύσσονται πειραματικές προσεγγίσεις που στηρίζονται στον συνδυασμό προχωρημένης οργανολογικής υποδομής (hardware) και κατάλληλων λογισμικών (software).

Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί δονητική διέγερση των μορίων που προσπίπτει, σε υψηλότερες δονητικές στάθμες από τη βασική. Η ενέργεια αυτή δεν είναι ικανή για να προκαλέσει ηλεκτρονικές διεγέρσεις (φασματοσκοπία UV-Vis). Οι θέσεις απορρόφησης δονήσεων της υπέρυθρης ακτινοβολίας δίνονται γενικά

είτε ως κυματαριθμοί ( $\bar{\nu}$ ) είτε ως μήκη κύματος ( $\lambda$ ). Ο κυματαριθμός (wavenumber) ορίζει τον αριθμό των κυμάτων ανά μονάδα μήκους και είναι ευθέως ανάλογος της συχνότητας, αλλά και της ενέργειας της απορρόφησης. Η μονάδα μέτρησης του κυματαριθμού είναι το  $\text{cm}^{-1}$ . Αντίθετα, το μήκος κύματος (wavelength) είναι αντιστρόφως ανάλογο της συχνότητας και η μονάδα μέτρησης του μήκους κύματος είναι το nm.

Οι πληροφορίες για την απορρόφηση υπερύθρου παρουσιάζονται γενικά με τη μορφή ενός φάσματος (Σχήμα 8.9), όπου στον  $\chi$ -άξονα καταγράφεται το μήκος κύματος ή ο κυματαριθμός, ενώ στον  $\psi$ -άξονα καταγράφεται η ένταση της απορρόφησης (Absorbance) (%A) ή το ποσοστό διαπερατότητας (Transmittance) (%T). Τα φασματόμετρα υπερύθρου, επιτρέπουν στους ερευνητές να πάρουν φάσματα απορρόφησης των ενώσεων, τα οποία αντανακλούν τη δονητική κατάσταση και μέσω αυτής τη μοριακή τους δομή.



**Σχήμα 8.9:** Το FT-IR φάσμα του βασικού θειϊκού αργιλίου

*Διαπερατότητα* (Transmittance, T) ονομάζεται ο λόγος της έντασης της ακτινοβολίας I που εκπέμπεται από το δείγμα προς την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $I_0$  επί του δείγματος. *Απορρόφηση* (Absorbance, A) είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της διαπερατότητας. Τα φάσματα της διαπερατότητας παρέχουν καλύτερη αντίθεση της έντασης μεταξύ ισχυρών και ασθενών δεσμών, διότι η διαπερατότητα κυμαίνεται από 0 έως 100% T, ενώ η απορρόφηση παίρνει τιμές από το μηδέν έως το άπειρο δηλαδή:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \log \frac{100}{\%T}$$

Σε θερμοκρασίες πάνω από το απόλυτο μηδέν, όλα τα άτομα των μορίων δονούνται διαρκώς. Όταν, όμως, η συχνότητα μιας δόνησης είναι ίση με τη συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας που κατευθύνεται στο μόριο, τότε το μόριο την απορροφά.

Τα φάσματα υπέρυθρου (IR) οφείλονται σε διεγέρσεις ανάμεσα σε διάφορες στάθμες δόνησεως και περιστροφής του μορίου, μέσα στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση. Τα άτομα και οι χημικοί δεσμοί σε ένα μόριο μπορούν να παρασταθούν με σφαίρες και ελατήρια, αντίστοιχα. Αν αποκλειστούν η μεταφορική και η περιστροφική κίνηση του μορίου, τότε απομένουν δυο είδη κινήσεων που μπορούν να εκτελέσουν τα άτομα του μορίου, η δόνηση τάσεως ή ταλάντωση τάσεως (stretching vibration) και δόνηση κάμψεως ή ταλάντωση κάμψεως (deformation or bending vibration).

Η συχνότητα δόνησης του δεσμού είναι καθορισμένη και εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού. Αν προσπέσει πάνω στο σύστημα ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας με τη συχνότητα δόνησης ενός δεσμού, τότε θα λάβει χώρα απορρόφηση της ενέργειας. Σε αυτή την περιοχή απορρόφησης, η διερχόμενη δέσμη εξασθενεί και εμφανίζεται στο φάσμα μια ταινία απορρόφησης. Η συχνότητα που αντιστοιχεί στην ταινία αυτή εξαρτάται από τη φύση του δεσμού και από τη δομή ολόκληρου του συστήματος. Άρα, ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο όταν η διπολική ροπή του μορίου μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της δόνησης. Οι δονήσεις που εμφανίζονται είναι δονήσεις τάσεως και δονήσεις κάμψεως (που είναι λιγότερο χαρακτηριστικές) που εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ 1300 και 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Από όλους τους δυνατούς τρόπους δόνησης, κάποιοι είναι ανενεργοί στην περιοχή του υπέρυθρου IR (δηλαδή δεν απορροφούν ενέργεια). Οι δονήσεις εκείνες που είναι ανενεργές στην περιοχή του υπέρυθρου, λόγω μηδενικής μεταβολής της διπολικής ροπής, καλούνται “απαγορευμένες δονήσεις” και εμφανίζονται σε φάσματα Raman. Όσο μεγαλύτερη, όμως, είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η παρατηρούμενη απορρόφηση στην περιοχή του υπέρυθρου IR.

Η δόνηση ενός διατομικού μορίου είναι μοναδική και συνίσταται σε επιμήκυνση και επακόλουθα επιβράχυνση του δεσμού καθώς τα δύο άτομα κινούνται πάνω στον άξονα του δεσμού, αλλά με κατευθύνσεις αντίθετες μεταξύ τους. Η ταλάντωση αυτή μπορεί να περιγραφεί ως μια ισοδύναμη ταλάντωση ενός μόνο σώματος γύρω από τη θέση ισορροπίας. Ειδικά, στην περίπτωση ενός διατομικού

μορίου AB, θεωρείται ότι αυτό αποτελείται από δυο σωματίδια μάζας  $m_A$  και  $m_B$  συνδεδεμένα με ένα ελατήριο. Στη θέση ισορροπίας καθορίζεται το κέντρο βάρους του συστήματος όταν δεν εκτελείται ταλάντωση (δηλαδή βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας). Όταν τα  $m_A$  και  $m_B$  απομακρυνθούν από τη θέση ισορροπίας, εκτελείται αρμονική ταλάντωση με συχνότητα δόνησης:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

όπου:  $f$  η σταθερά του ελατηρίου σε dynes/cm και  $\mu$  είναι η ανηγμένη μάζα (reduced mass) που δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad \text{ή} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Η ταλάντωση του δεσμού ισοδυναμεί με την ταλάντωση ενός ελατηρίου, το οποίο υπακούει στο νόμο του Hooke και περιγράφεται με τη σχέση  $F = -k \cdot x$  όπου  $x$  είναι η απόσταση από τη μέση θέση ισορροπίας και  $k$  η σταθερά του ελατηρίου. Στην περίπτωση μιας χημικής ένωσης, ως  $k$  χαρακτηρίζεται η σταθερά ισχύος του χημικού δεσμού και η δυναμική ενέργεια στο σημείο  $x$  ισούται με  $k \cdot x^2/2$ .

### 8.3.2.1 Η φασματοσκοπία των δονήσεων

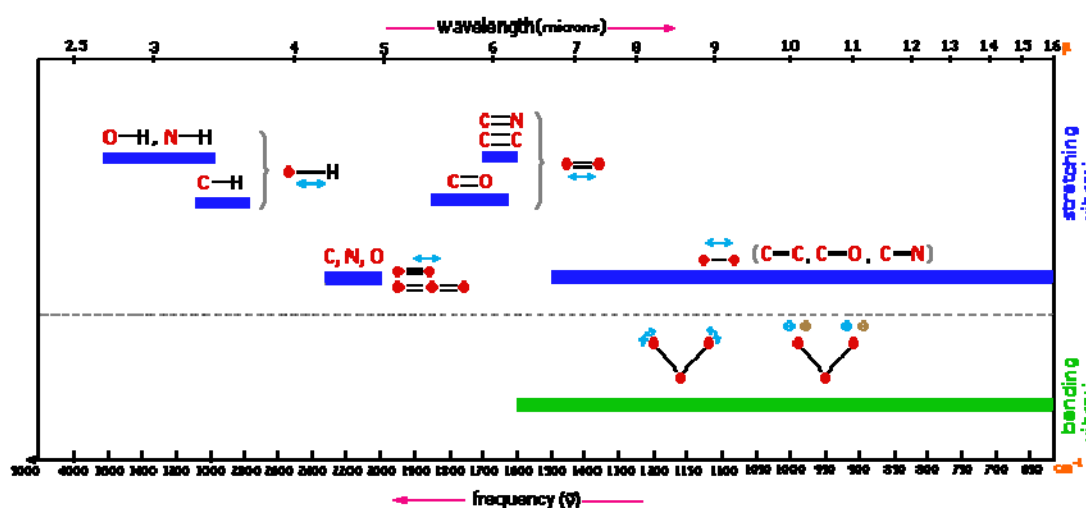
Ο αριθμός απορροφήσεων που παρατηρείται μπορεί να μειωθεί από τη μοριακή συμμετρία, τους περιορισμούς των φασματομέτρων, και τους φασματοσκοπικούς κανόνες επιλογής.<sup>3</sup> Όταν εξετάζεται ένα μόριο που εμφανίζει υψηλή συμμετρία, τότε μπορεί να δει κανείς ότι δύο ή περισσότερες δονήσεις ταυτίζονται και απορροφούν στην ίδια συχνότητα. Όταν δύο τρόποι δόνησης ταυτίζονται, η δόνηση λέγεται διπλά εκφυλισμένη. Η δονητική αυτή συμπεριφορά είναι σαφώς πολύπλοκη. Στην πολυπλοκότητα αυτή προστίθεται και το γεγονός ότι οι συχνότητες κάποιων δονήσεων μπορεί να είναι τόσο κοντά η μία στην άλλη ώστε να είναι αδύνατος ο διαχωρισμός τους.

Ο αριθμός των παρατηρούμενων απορροφήσεων μπορεί να αυξηθεί με πρόσθετες αλληλεπιδράσεις που α) οδηγούν στην παραμόρφωση της δομής, β) μειώνουν τη μοριακή συμμετρία, και γ) αίρουν τον εκφυλισμό. Ζώνες απορρόφησης που συνδέονται με το δεσμό C=O είναι συνήθως πολύ ισχυρές λόγω της μεγάλης αλλαγής που επέρχεται στο δίπολο της ομάδας αυτής. Γενικά ισχύει ότι:

α) Οι συχνότητες τάσης (stretches) είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες συχνότητες κάμψης (είναι πιο εύκολο να καμφθεί ένας δεσμός παρά να τεντωθεί).

β) Οι δεσμοί στο υδρογόνο έχουν υψηλότερες συχνότητες τάσης από εκείνους στα βαρύτερα άτομα.

γ) Οι τριπλοί δεσμοί έχουν υψηλότερες συχνότητες τάσης από τους αντίστοιχους διπλούς δεσμούς, οι οποίοι έχουν με τη σειρά τους υψηλότερες συχνότητες από τους απλούς δεσμούς.



Σχήμα 8.10: Οι δονήσεις κάμψης και τάσης συναρτήσει της συχνότητας και του μήκους κύματος για χαρακτηριστικές χημικές ομάδες

### 8.3.2.2 Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Τα πιο κοινά όργανα υπέρυθρου καλύπτουν την περιοχή από 4000 έως 250  $\text{cm}^{-1}$ . Τα φάσματα υπέρυθρου καταγράφονται ως συνάρτηση της απορρόφησης (A) ή της επί τοις εκατό διαπερατότητας (%T) σε σχέση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή τους κυματαριθμούς ( $\bar{\nu}$ ). Η τεχνική Fourier-Transform (FT-IR) είναι η συχνότερη, πιο σύγχρονη και δημοφιλέστερη τεχνική λήψης υπέρυθρου φάσματος. Με την τεχνική αυτή καταγράφονται πολλαπλές σαρώσεις του φάσματος, στις οποίες δημιουργείται ταυτόχρονα με τη δέσμη της ακτινοβολίας, δέσμη από ορατή ακτινοβολία η οποία παράγεται από laser. Η ακτινοβολία laser παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- α) έχει μεγάλη ένταση,
- β) έχει μικρή διατομή,
- γ) δεν αλληλεπιδρά με τη δέσμη του οργάνου αφού οι συχνότητες αυτές είναι αρκετά απομακρυσμένες μεταξύ τους.
- ε) δρα ως οδηγός ελέγχου λειτουργίας του συμβολόμετρου Michelson

Αποτέλεσμα της χρήσης των ακτινοβολίας υπέρυθρου είναι η συμφωνία ή ασυμφωνία φάσης των δυο δεσμών ακτινοβολίας (στις οποίες διασπάται η αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία από το συμβολόμετρο Michelson) με ταυτόχρονη χρήση της διαδικασίας του μετασχηματισμού Fourier. Ο μετασχηματισμός Fourier εφαρμόζεται σε κάθε παλμική σάρωση του φάσματος υπέρυθρου. Ο κάθε παλμός είναι στην ουσία μια στιγμιαία εκπομπή ενός συνόλου συχνοτήτων στην περιοχή λειτουργίας του καταγραφέα καθώς και στη συνολική επίδραση πάνω στο εξεταζόμενο δείγμα.

Στο Σχήμα 8.11.α παρουσιάζεται το συμβολόγραμμα καθώς και το προκύπτον φάσμα υπέρυθρου μετά τον μετασχηματισμό Fourier (Σχήμα 8.11.β). Η μετατροπή του σήματος πραγματοποιείται από τη συνιστώσα του χρόνου στη συνιστώσα των συχνοτήτων ή πιο συγκεκριμένα στη συνιστώσα των κυματαριθμών. Η διαδικασία του μετασχηματισμού είναι δυνατή μόνο σε εκείνα τα φασματόμετρα τα οποία είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Αυτή είναι και η σημαντικότητα της σύγχρονης τεχνολογίας με μετασχηματισμό Fourier.

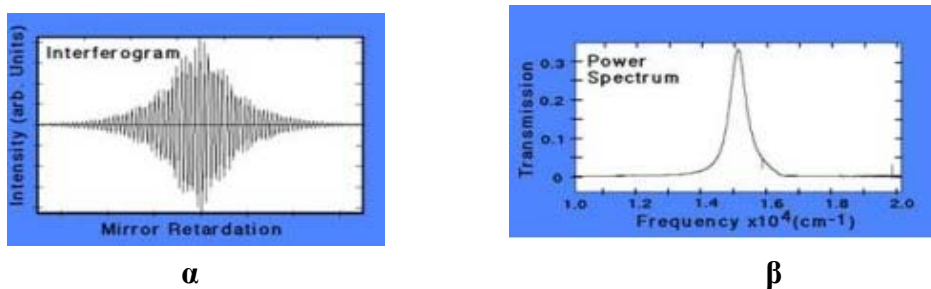
Η διαδικασία καταγραφής του υπέρυθρου φάσματος είναι σχετικά απλή. Η διαδικασία περιλαμβάνει:

- α) την προετοιμασία του εξεταζόμενου δείγματος (αέριο, υγρό ή και στερεό),
- β) την προετοιμασία του οργάνου και του εμπλεκόμενου λογισμικού (software),
- γ) την καταγραφή της διερχόμενης ακτινοβολίας και

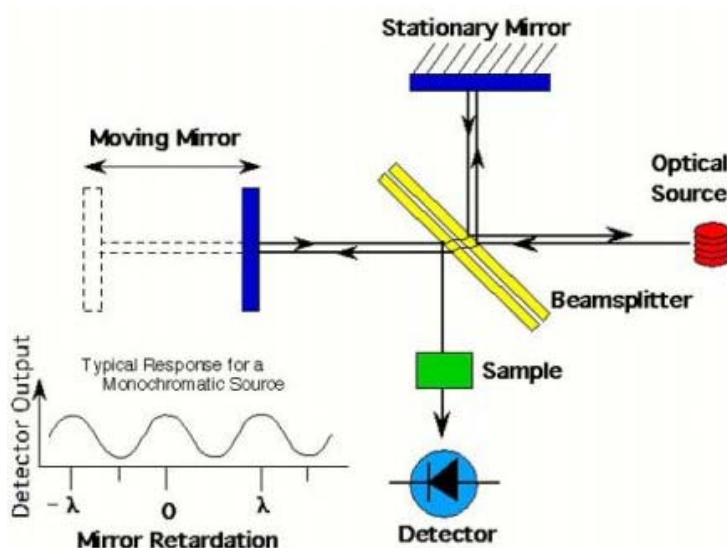
δ) τη μελέτη και επεξεργασία του καταγραφέντος φάσματος υπέρυθρου.

Στη συνηθέστατη περίπτωση καταγραφής φασμάτων για τις περισσότερες ανόργανες και οργανικές ενώσεις ανήκει η περίπτωση των στερεών δειγμάτων. Το δείγμα λειοτριβείται παρουσία κάποιου ξηρού άλατος σε ποσοστό μάζας 0.5-1.0% (συνήθως το άλας αυτό είναι βρωμίδιο του καλίου - KBr) μέχρι να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο μίγμα. Το μίγμα αυτό υποβάλλεται σε πίεση με τη βοήθεια μηχανικής πρέσας προς σχηματισμό σταθερού δισκίου (pellet). Το δισκίο τοποθετείται στην κυψελίδα του φασματομέτρου και καταγράφεται το υπέρυθρο φάσμα.

Το φασματόμετρο υπέρυθρου (Σχήμα 8.12) περιλαμβάνει την πηγή, το σύστημα των κάτοπτρων, τα οποία δημιουργούν μια στενή δέσμη ακτινοβολίας με μεγάλη ένταση, τον μονοχρωμάτορα, τον ειδικό χώρο για την κυψελίδα καθώς και τον καταγραφέα της διερχόμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 8.11: α) Το συμβολόγραμμα, β) φάσμα FT-IR με μετασχηματισμό Fourier



Σχήμα 8.12: Το φασματόμετρο υπέρυθρου FT-IR

Πίνακας 8.1: Δονήσεις τάσης και κάμψης των υδρογονανθράκων

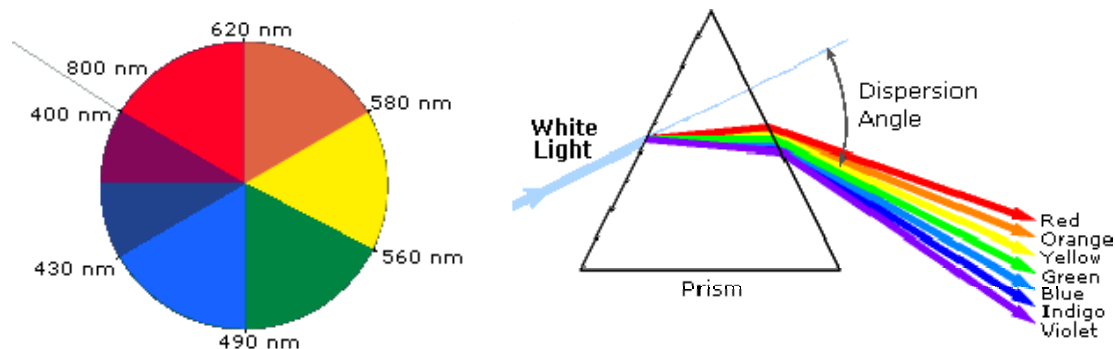
Κατηγορία	Περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	Περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	Δεσμός
Αλκάνια	2850-3000	1350-1470 1370-1390 720-725	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> λικνιζόμενη
<u>Αλκένια</u>	3020-3100 1630-1680 1900-2000	880-995 780-850 675-730	=C-H, =CH <sub>2</sub> RCH=CHR
Αλκίνια	3300 2100-2250	600-700	C-H
<u>Αρένια</u>	3030 1600 & 1500	690-900	C-H
Αλκοόλες και Φαινόλες	3580-3650 3200-3550 970-1250	1330-1430 650-770	O-H O-H
<u>Αμίνες</u>	3400-3500 3300-3400 1000-1250	1550-1650 660-900	NH <sub>2</sub> (1°-αμίνες) NH <sub>2</sub> , N-H
Αλδεΐδες  <u>Κετόνες</u>	2690-2840 1720-1740 1710-1720 1690-1675 1745-1780	1350-1360 1400-1450 1100	α-CH <sub>3</sub> α-CH <sub>2</sub> C-C-C
Καρβοξυλικά οξέα  <u>Παράγωγα Οξέων</u>	Οξέα 2500-3300 1705-1720 1210-1320  <u>Ακυλαλογονίδια</u> 1785-1815  <u>Ανοδρίτες οξέων</u> 1750 & 1820  <u>Εστέρες</u> 1040-1100 1735-1750  <u>Αμίδια</u> 1000-1300 1630-1695	1395-1440 1590-1650 1500-1560	C-O-H



### 8.3.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

#### 8.3.3.1 Εισαγωγή

Το ορατό φως, ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, αντιμετωπίζεται συνήθως ως κυματικό φαινόμενο, που χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή τη συχνότητα ( $\nu$ ). Το μήκος κύματος ορίζεται ως η απόσταση ανάμεσα σε παρακείμενες κορυφές και έχει ως μονάδα μέτρησης το μέτρο, το εκατοστό ή πιο συνηθισμένα το νανόμετρο ( $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ). Η συχνότητα είναι ο αριθμός των κύκλων των κυμάτων που ταξιδεύουν μέσω ενός σταθερού σημείου ανά μονάδα του χρόνου και δίνεται συνήθως σε κύκλους ανά δευτερόλεπτο ή Hertz (Hz). Τα ορατά μήκη κύματος καλύπτουν ένα εύρος από ~400 έως 800 nm, όπου το μεγαλύτερο ορατό μήκος κύματος αντιστοιχεί στο κόκκινο χρώμα ενώ το μικρότερο στο ιώδες χρώμα. Τα μήκη κύματος που θεωρούνται ως ιδιαίτερα χρώματα στην ορατή περιοχή του φάσματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.13. Αν και το φως του ήλιου (ή το λευκό φως) θεωρείται συχνά ως ομοιόμορφο ή ομοιογενές ως προς το χρώμα, στην πραγματικότητα αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος ακτινοβολίας, που εκτείνεται από την υπεριώδη μέχρι την ορατή και την υπέρυθη περιοχή του φάσματος.



**Σχήμα 8.13:** Η ανάλυση του λευκού φωτός, τα μήκη κύματος και οι συχνότητες που αντιστοιχούν σε κάθε χρώμα (**Βιολετί:** 400-420 nm **Ιώδες:** 420-440 nm **Μπλε:** 440-490 nm **Πράσινο:** 490-570 nm **Κίτρινο:** 570-585 nm **Πορτοκαλί:** 585-620 nm **Κόκκινο:** 620-780 nm)

Αν λευκό φως (400-800 nm) προσπέσει σε ένα σώμα και λάβει χώρα ανάκλαση του φωτός, τότε το σώμα θα εμφανισθεί ως λευκό. Όταν το λευκό φως διαπερνά μια χρωματισμένη ουσία, ένα χαρακτηριστικό τμήμα των μηκών κύματος απορροφούνται, με αποτέλεσμα το φως που έχει απομείνει να αποτελεί το συμπληρωματικό χρώμα των μηκών κύματος που έχουν απορροφηθεί. Κατά συνέπεια, η απορρόφηση φωτός με μήκος κύματος 420-430 nm καθιστά μια ουσία κίτρινη, και η απορρόφηση φωτός στα 500-520 nm την κάνει κόκκινη. Αν, όμως, το φως απορροφηθεί ολοκληρωτικά, τότε το σώμα θα εμφανισθεί ως μαύρο. Το τμήμα του μορίου που απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ονομάζεται χρωμοφόρο.

Η φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους περιλαμβάνει μεταβάσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων των μορίων, στα οποία προσπίπτει ακτινοβολία. Συνεπώς, οι ενέργειες των ηλεκτρονικών μεταβάσεων αντικατοπτρίζουν απορρόφηση φωτονίων στην περιοχή δηλαδή του ορατού (400-800 nm) και στην περιοχή του υπεριώδους (200-400 nm).

### 8.3.3.2 Νόμος του Lambert-Beer

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Visible) χρησιμοποιείται κυρίως με ποσοτική έννοια: δηλαδή, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενώσεων σε ένα διάλυμα που απορροφούν στη συγκεκριμένη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας υπεριώδους-ορατού σε διάλυμα που περιέχει διαλυμένη ουσία (αναλύτης) παρατηρείται απορρόφηση μέρους αυτής, με την εκπεμπόμενη ακτινοβολία να είναι μικρότερης έντασης από την προσπίπτουσα. Η παρατηρούμενη ελάττωση της ακτινοβολίας είναι αποτέλεσμα πέραν της συγκέντρωσης της ουσίας που απορροφάει, της απόστασης που διάνυσε η προσπίπτουσα ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα. Η μαθητική σχέση των παραπάνω εκφράζονται με το νόμο του Lambert- Beer:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

όπου: A: η μετρούμενη απορρόφηση

$I_0$ : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για δεδομένο μήκος κύματος  $\lambda$

I: η ένταση ακτινοβολίας που εκπέμπεται

L: η οπτική διαδρομή της ακτινοβολίας μέσω του δείγματος, cm

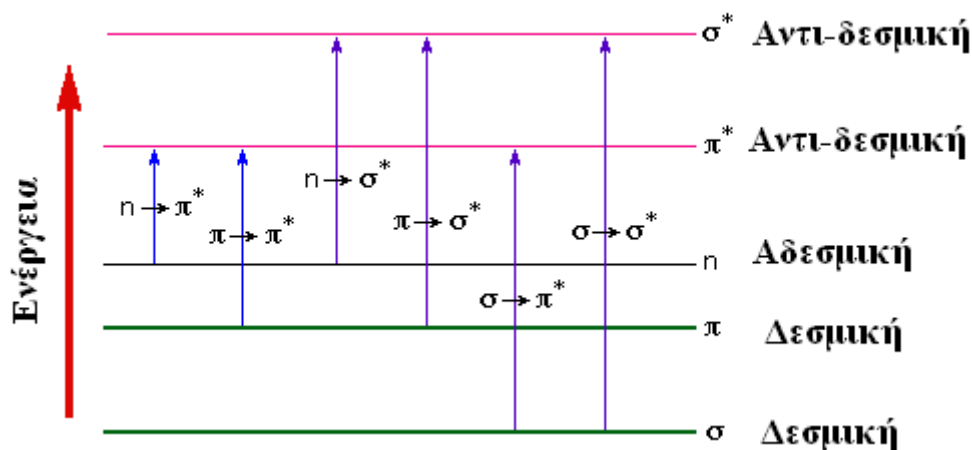
c: η συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας, mol/L

$\epsilon$ : ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ). Η σταθερά αυτή αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του αναλύτη για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

### 8.3.3.3 Ηλεκτρονικές διεγέρσεις

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού δίνονται ως μεταβολές του μοριακού συντελεστή απόσβεσης  $\epsilon$  ή της απορρόφησης  $A$  ή της επί τοις εκατό διαπερατότητας (%T), σε συνάρτηση με το μήκος κύματος  $\lambda$ . Τα χαρακτηριστικά του φάσματος απορρόφησης μιας ένωσης είναι το  $\lambda_{max}$  και το  $\epsilon_{max}$ , που μεταβάλλονται ανάλογα με το ηλεκτρονικό σύστημα που συμμετέχει στη διέγερση.

Η διέγερση απορρόφησης αντιστοιχεί στην ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από τη βασική (δεσμική (bonding) ή αδεσμική (non-bonding)) στην αντιδεσμική κατάσταση (anti-bonding). Στο Σχήμα 8.14 δίνονται οι σπουδαιότεροι τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων.



Σχήμα 8.14: Οι κυριότεροι τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων

Το ηλεκτρονικό φάσμα μιας ένωσης συναρμογής παρουσιάζει έντονες και σημαντικές διαφορές από το φάσμα κοινών οργανικών ενώσεων. Στις σύμπλοκες ενώσεις, οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την αρχική και τελική κατάσταση του ηλεκτρονίου. Οι πιο πιθανές ηλεκτρονικές διεγέρσεις και συναφείς μεταπτώσεις παρουσιάζονται πιο κάτω:

➤  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Μεταπτώσεις

Ηλεκτρόνιο από ένα δεσμικό τροχιακό  $\sigma$  διεγείρεται στο αντίστοιχο αντιδεσμικό τροχιακό  $\sigma^*$  με πολύ μεγάλη ενέργεια. Οι  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  μεταβάσεις παρουσιάζονται σε χαμηλά μήκη κύματος.

➤  $n \rightarrow \sigma^*$  Μεταπτώσεις

Οι ενώσεις που αποτελούνται από άτομα με μη δεσμικά ηλεκτρόνια, παρουσιάζουν μεταβάσεις  $n \rightarrow \sigma^*$ . Οι μεταβάσεις αυτές εμφανίζονται στο υπεριώδες φάσμα και συγκεκριμένα στην περιοχή από 150 έως 250 nm.

➤  $n \rightarrow \pi^*$  και  $\pi \rightarrow \pi^*$  Μεταπτώσεις

Η φασματοσκοπία απορρόφησης των οργανικών ενώσεων οφείλεται σε μεταβάσεις ηλεκτρονίων από ένα  $n$  ή  $\pi$  τροχιακό σε αντιδεσμικό  $\pi^*$  που εμφανίζονται στο υπεριώδες φάσμα. Οι μεταβάσεις  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda_{\max} = 290$  nm) απαιτούν λιγότερη ενέργεια από τις μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda_{\max} = 180$  nm).

▪ **d-d Μεταπτώσεις**

Τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων περιγράφονται με μοριακά τροχιακά που αναφέρονται στο μέταλλο και στο ligand. Απουσία του ligand, τα τροχιακά του μεταβατικού μετάλλου είναι εκφυλισμένα παρουσιάζοντας την ίδια ενέργεια, ενώ παρουσία του ligand διαχωρίζονται ενεργειακά.

▪ **Ταινίες μεταφοράς φορτίου**

Και σε αυτή την περίπτωση, οι διεγέρσεις που προκαλούνται είναι μεταξύ των τροχιακών του μετάλλου και του ligand. Οι διαδικασίες είναι δυο ειδών αναλόγως ποια ενεργειακή κατάσταση χαρακτηρίζεται ως αφετηρία και ποια ως το τέλος της διέγερσης. Οι ταινίες είναι οι εξής:

- ✓ Ταινίες μεταφοράς από το ligand στο μέταλλο (Ligand-to-Metal Charge Transfer LMCT)
- ✓ Ταινίες μεταφοράς από το μέταλλο στο ligand (Metal-to-Ligand Charge Transfer MLCT)

Στις περιπτώσεις ταινίας μεταφοράς φορτίου, παρουσιάζονται ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή του υπεριώδους με υψηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης  $\epsilon$  ( $\epsilon_{\max} = 10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ ).

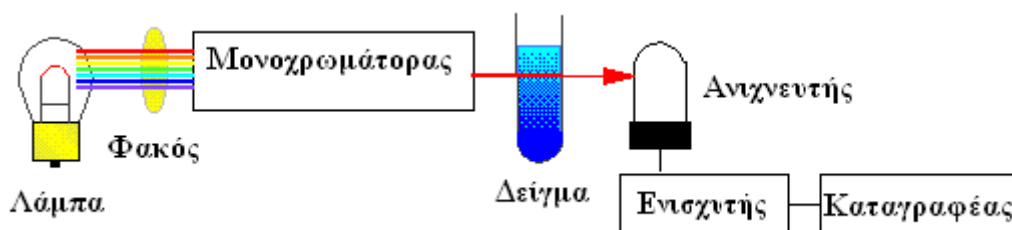
### **8.3.3.4 Το φασματοφωτόμετρο**

Το όργανο που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού ονομάζεται UV-Vis φασματοφωτόμετρο (Σχήμα 8.15). Ο ρόλος του οργάνου είναι να μετράει την ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται από το εξεταζόμενο δείγμα ( $I$ ) και να την συγκρίνει με την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα ( $I_0$ ). Ο λόγος  $I/I_0$  ονομάζεται διαπερατότητα και εκφράζεται σε ποσοστό επί τοις εκατό (% T).

Ένα φασματοφωτόμετρο μπορεί να είναι απλής ή διπλής δέσμης. Τα βασικά τμήματα ενός φασματοφωτομέτρου είναι:

- Η πηγή της ακτινοβολίας. Για την περιοχή του υπεριώδους χρησιμοποιείται συνήθως λυχνία δευτερίου, ενώ για την περιοχή του ορατού χρησιμοποιούνται λυχνίες πυρακτώσεως ή λυχνίες Nernst και λυχνίες Laser.
- Ο μονοχρωμάτορας. Είναι το βασικότερο τμήμα του φασματοφωτομέτρου, καθώς μετατρέπει τη δέσμη των ακτινοβολιών που εκπέμπεται από την πηγή, σε μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Ως μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούνται είτε διαθλαστικά πρίσματα, είτε ανακλαστικά φράγματα ή φράγματα διαπερατότητας.
- Ο φωτοανιχνευτής. Δέχεται την ακτινοβολία που εξέρχεται από το διάλυμα, και αφού την ενισχύσει (με τη βοήθεια ενός ενισχυτή), τη μετατρέπει σε μορφή μεταβολής δυναμικού ηλεκτρικού ρεύματος για να οδηγηθεί στην έξοδο του οργάνου. Ως φωτοανιχνευτές χρησιμοποιούνται τα φωτοκύτταρα, οι φωτοπολλαπλασιαστές, τα φωτοστοιχεία και οι φωτολυχνίες.
- Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής. Εμφανίζει με αναλογική ή ψηφιακή μορφή τις τιμές της απορρόφησης ή της διαπερατότητας.

Τέλος, τα εξεταζόμενα διαλύματα τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες, οι οποίες έχουν ορθογώνιο σχήμα και εσωτερικό πλάτος 1 cm. Το πλάτος αυτό αντιστοιχεί στο μήκος  $L$  της οπτικής διαδρομής από τον νόμο Lambert-Beer. Συνήθως, είναι κατασκευασμένες από υψηλής ποιότητας χαλαζία, καθώςον το κοινό γυαλί και το πλαστικό απορροφούν στο υπεριώδες περιορίζοντας την χρησιμότητά τους σε ορατά μήκη κύματος.



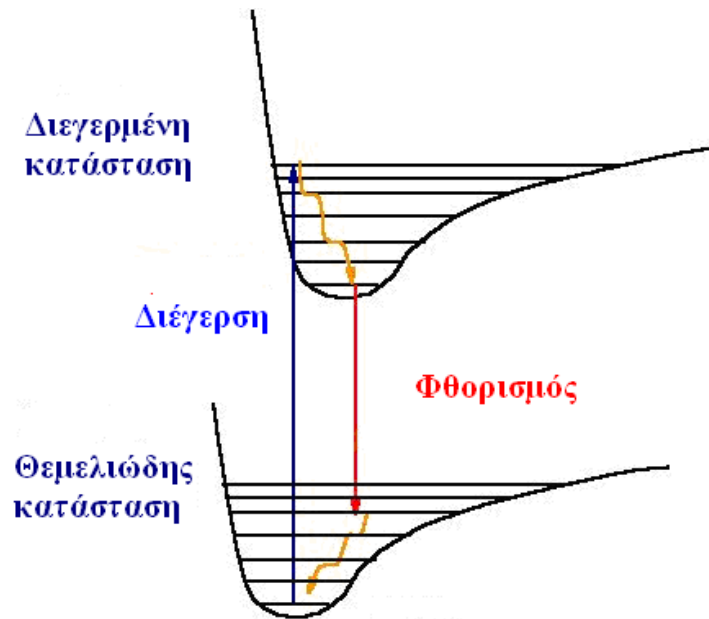
Σχήμα 8.15: Βασικά τμήματα ενός φασματοφωτομέτρου UV-Visible.

### 8.3.4 Φθορισμομετρία (Fluorescence)

#### 8.3.4.1 Εισαγωγή

Η ενέργεια που προσλαμβάνεται από ένα μόριο κατά τη φωτοδιέγερση, με απορρόφηση ενός φωτονίου, αποβάλλεται με διάφορους τρόπους: με τη μορφή θερμότητας και με τη μορφή εκπομπής ακτινοβολίας. Η αποβολή ενέργειας με τη μορφή εκπομπής ακτινοβολίας ονομάζεται γενικώς φωταύγεια.<sup>4</sup> Σε αυτή την περίπτωση, η φωταύγεια θα χαρακτηριστεί ως α) *φθορισμός* αν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  s μετά τη διέγερση, και β) *φωσφορισμός* όταν μεσολαβεί καθυστέρηση  $10^{-4}$ -10 s πριν από την εκπομπή.

Η απορρόφηση υπεριώδους ή/και ορατής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα τη μετάπτωση από τη θεμελιώδη ή βασική ηλεκτρονική κατάσταση ( $S_0$ ) σε διεγερμένες καταστάσεις ( $S_1$ ). Κατά την αποδιέγερση του μορίου, όλες οι δονητικές στάθμες των διεγερμένων καταστάσεων καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση με έκλυση θερμότητας. Περαιτέρω αποδιέγερση μπορεί να λάβει χώρα με εκπομπή φθορισμού (Σχήμα 8.16). Το φάσμα φθορισμού αποτελείται κυρίως από γραμμές στην περιοχή του ορατού. Τα φάσματα φθορισμού είναι παρόμοια με τα φάσματα απορρόφησης που λαμβάνονται σε μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο υπεριώδες και το ορατό.



**Σχήμα 8.16:** Η διέγερση ενός μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση με εκπομπή φθορισμού

#### 8.3.4.2 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής φθορισμού

Κατά τη φθορισμομετρική μελέτη μιας ένωσης, λαμβάνονται δυο είδη φασμάτων:

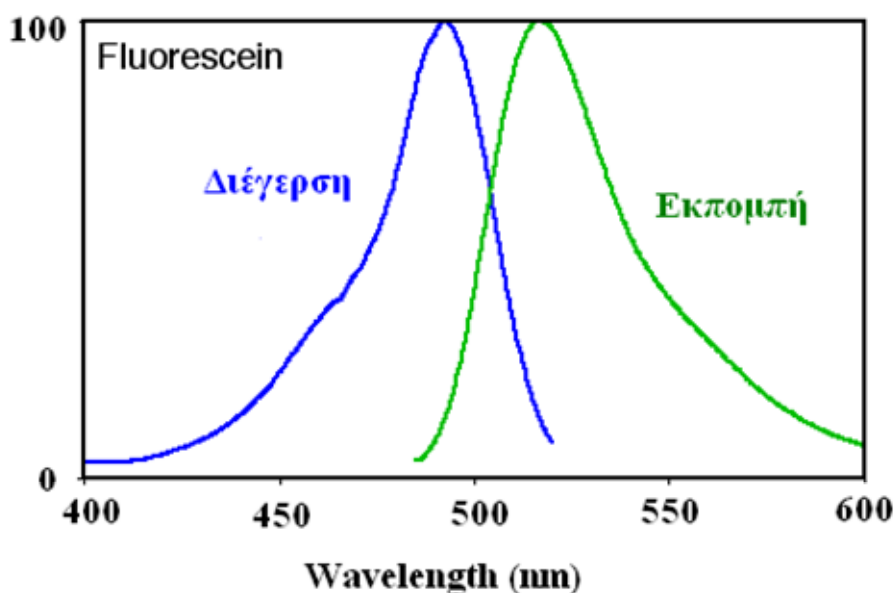
- α) φάσμα διέγερσης (excitation spectrum)
- β) φάσμα εκπομπής (emission spectrum)

Η γραφική παράσταση της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού (F) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης, περιγράφει το φάσμα διέγερσης της εξεταζόμενης ένωσης. Αντίστοιχα, η γραφική παράσταση της ακτινοβολίας φθορισμού (F) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας φθορισμού περιγράφει το φάσμα εκπομπής της εξεταζόμενης ένωσης. Και τα δύο φάσματα λαμβάνονται σε φασματοφθορισμόμετρα, τα οποία αποτελούνται από δυο μονοχρωμάτορες. Ο ένας μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για την ακτινοβολία διέγερσης και ο άλλος για την ακτινοβολία φθορισμού, αντίστοιχα.

Το φάσμα διέγερσης λαμβάνεται αφού πρώτα τοποθετηθεί ο μονοχρωμάτορας φθορισμού στο μήκος κύματος, στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη τιμή της ακτινοβολίας φθορισμού F. Ακολούθως, ο μονοχρωμάτορας διέγερσης σαρώνει την επιθυμητή περιοχή του φάσματος με σύγχρονη μέτρηση της ακτινοβολίας φθορισμού. Το φάσμα εκπομπής, αντίστοιχα, εμφανίζεται αφού τοποθετηθεί ο μονοχρωμάτορας διέγερσης στο μήκος κύματος, στο οποίο η ακτινοβολία φθορισμού είναι μέγιστη.

Τότε, ο μονοχρωμάτορας φθορισμού σαρώνει την επιθυμητή περιοχή του φάσματος με μέτρηση της ακτινοβολίας φθορισμού F.

Στο Σχήμα 8.17 φαίνονται τα δυο φάσματα που περιγράφουν το φαινόμενο της διέγερσης και της εκπομπής: το φάσμα διέγερσης (μπλε γραμμή) και το φάσμα εκπομπής (πράσινη γραμμή) της φθορίζουσας ουσίας Fluorescein. Από τα δύο φάσματα φαίνεται ευδιάκριτα το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη διέγερση (excitation max) δηλαδή  $\lambda$  494 nm και το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη εκπομπή (emission max) δηλαδή  $\lambda$  521 nm (στο νερό). Επιπλέον, από τα δύο φάσματα φαίνεται ότι το φάσμα εκπομπής είναι μετατοπισμένο σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



**Σχήμα 8.17:** Φάσμα διέγερσης (μπλε γραμμή) και φάσμα εκπομπής (πράσινη γραμμή) της φθορίζουσας ουσίας Fluorescein

#### 8.3.4.3 Παράγοντες που επιδρούν στο φθορισμό

Η απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη φθορισμού σε κάποια ουσία είναι η δομή της ίδιας της ουσίας, καθόσον πρέπει να είναι τέτοια ώστε να απορροφάται ακτινοβολία στο υπεριώδες και στο ορατό. Επιπλέον, η ακαμψία της ένωσης πρέπει να είναι μεγάλη, ώστε η διαφορά των ενεργειακών καταστάσεων να αποτρέπει τη διεργασία της εσωτερικής μετατροπής (internal conversion). Έτσι, κατά κανόνα, φθορίζουν οι ενώσεις που περιέχουν αρωματικούς πυρήνες ή πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς. Δηλαδή το βενζόλιο είναι μια ουσία που παρουσιάζει φθορισμό σε αντίθεση με την



πυριδίνη. Γενικά, ο φθορισμός των αρωματικών ενώσεων αυξάνεται με την επιπεδότητα του μορίου, η οποία συχνά καθορίζεται από τη μοριακή ακαμψία. Επίσης, χημικές ομάδες όπως  $-NH_2$  και  $-OH$  αυξάνουν το φθορισμό ενώ χημικές ομάδες όπως  $-COOH$ ,  $-NO_2$ ,  $-N=N$  καθώς και ομάδες που περιέχουν αλογόνα ( $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ) μειώνουν ή εξαφανίζουν εντελώς το φθορισμό. Κατά κανόνα, όμως, ο σχηματισμός χηλικών ενώσεων με μεταλλοϊόντα ενισχύει την ύπαρξη φθορισμού λόγω αύξησης της ακαμψίας του μορίου και ελαχιστοποίηση εσωτερικών δονήσεων που ευνοούν την εσωτερική μετατροπή.

Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στο φθορισμό είναι:

- α) η ύπαρξη ξένων παρεμποδιστικών μορίων που προκαλούν αλλοίωση στο φθορισμό είτε γιατί απορροφούν την ακτινοβολία διέγερσης ή εκπομπής είτε γιατί αλληλεπιδρούν με το εξεταζόμενο φθορίζον μόριο.
- β) η επιλογή του διαλύτη που παίζει σημαντικό ρόλο στην ένταση φθορισμού. Ο φθορισμός αυξάνεται με την πολικότητα και το ιξώδες του διαλύτη, αλλά δεν πρέπει ο διαλύτης αυτός να απορροφά την ακτινοβολία διέγερσης ή φθορισμού.
- γ) η τιμή του pH επηρεάζει τον φθορισμό γιατί πολλές ουσίες φθορίζουν μόνο με την ιονική τους μορφή. Μάλιστα, πολλές ενώσεις είναι τόσο ευαίσθητες στην τιμή του pH ώστε μπορούν χρησιμοποιηθούν ως φθορισμομετρικοί δείκτες.
- δ) η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως συνεπάγεται μείωση της έντασης φθορισμού, καθόσον η αυξημένη κίνηση των μορίων αυξάνει την πιθανότητα των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων και συνεπώς την αποδιέγερση τους με έκλυση θερμότητας. Συνήθως, πολλές ουσίες δεν φθορίζουν στη θερμοκρασία δωματίου αλλά είναι δυνατό να φθορίζουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- ε) η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του νόμου του Beer στη φασματοφωτομετρία απορρόφησης.

#### **8.3.4.4 Το φθορισμόμετρο**

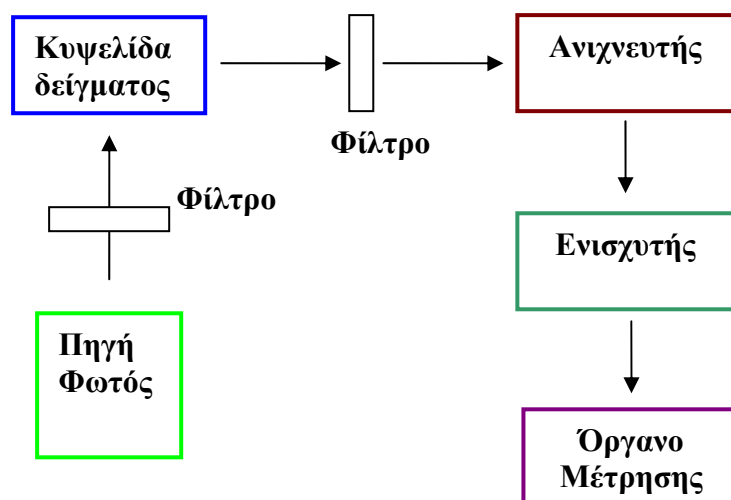
Οι βασικές μονάδες (Σχήμα 8.18) των οργάνων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού είναι αντίστοιχες με τα φωτόμετρα και τα φασματοφωτόμετρα. Υπάρχουν δύο είδη τέτοιων οργάνων: α) τα φθορισμόμετρα και β) τα φασματοφθορισμόμετρα ανάλογα με το αν τα οπτικά τους συστήματα αποτελούνται από φίλτρα ή μονοχρωμάτορες.

Στη φθορισμομετρία απαιτείται πολύ ισχυρότερη πηγή φωτός σε σχέση με τη λυχνία βολφραμίου ή υδρογόνου (οι οποίες χρησιμοποιούνται στη φασματοφωτομετρία). Ως πηγή φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί λυχνία υδραργύρου υψηλής πίεσης, λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης, λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης με επικάλυψη φωσφόρου και λυχνία αέριου ξένου, η οποία περιέχει συνεχές φάσμα στην περιοχή 250-600nm. Επίσης, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας τα λέιζερ (laser), γιατί η ισχύς της ακτινοβολίας διέγερσης είναι μεγάλη και παρουσιάζεται υψηλός βαθμός μονοχρωματικότητας.

Οι κυψελίδες που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της ακτινοβολίας διέγερσης ή φθορισμού είναι ορθογώνιες, κατασκευασμένες από ύαλο ή χαλαζία και τοποθετούνται σε περιστρεφόμενο κάνιστρο. Ο θάλαμος που τοποθετούνται είναι συνήθως σκοτεινός και είναι κατασκευασμένος με τέτοιο τρόπο ώστε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, που δεν απορροφάται από το δείγμα, να απορροφάται από τα μαύρα τοιχώματα και να μην εξέρχεται μαζί με τη ακτινοβολία φθορισμού.

Επίσης, χρησιμοποιούνται φίλτρα υάλου ή αποκοπής ή συμβολής, για την επιλογή της ακτινοβολίας διέγερσης στα περισσότερα φθορισμόμετρα.

Τέλος, η χρήση μικροεπεξεργαστών στα φθορισμόμετρα βελτίωσε πολύ τη λειτουργία τους και αυτοματοποίησε πολλές διεργασίες.



Σχήμα 8.18: Η οργανολογία στο φθορισμόμετρο

#### **8.3.4.5 Εφαρμογές φθορισμομετρίας**

Η φθορισμομετρία είναι μια ευαίσθητη τεχνική που βρίσκει εφαρμογές σε πολλές επιστήμες, όπως η χημεία, η φαρμακευτική ανάλυση, η εγκληματολογία, η βιοχημεία και η ιατρική.

Η φθορισμομετρική ανάλυση είναι άμεση τεχνική, ειδικά όταν το δείγμα φθορίζει σημαντικά, ή έμμεση όταν το δείγμα φθορίζει ελάχιστα ή καθόλου. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό πολύ αραιών διαλυμάτων. Επίσης, σημαντικός είναι ο ρόλος της φθορισμομετρίας για τον προσδιορισμό ουσιών π.χ. αμινοξέων σε βιολογικά υγρά, για τον προσδιορισμό μεταλλοϊόντων, καθώς και για την παρακολούθηση των επιπέδων των φαρμάκων σε βιολογικά υγρά και του μηχανισμού απορρόφησης, μεταβολισμού ή απόκρισής τους.

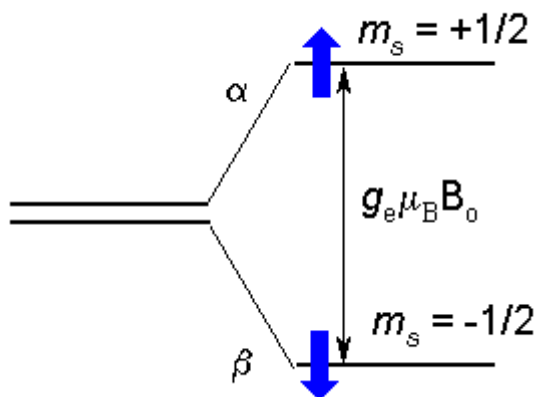
Επιπλέον, με την τεχνική αυτή μπορούν να διαχωριστούν δυο ουσίες αφού με την κατάλληλη ακτινοβολία διέγερσης, μία ουσία είναι δυνατό να φθορίζει κάθε φορά. Τέλος, πολλές φορές η φθορισμομετρία συνδυάζεται με μία χρωματογραφική τεχνική, όπως υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για την παρακολούθηση και μέτρηση των εξερχόμενων ουσιών από τη στήλη.

### **8.3.5 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)**

#### **8.3.5.1 Εισαγωγή**

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance - EPR) ή φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (Electron Spin Resonance - ESR) είναι μια τεχνική που βασίζεται στη διέγερση ή αποδιέγερση του spin των ηλεκτρονίων. Η φασματοσκοπία EPR παρατηρήθηκε αρχικά στο Kazan State University το 1944 από τον Σοβιετικό φυσικό Yevgeny Zavoisky, και αναπτύχθηκε συγχρόνως από τον Brebis Bleaney στο Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης. Έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη χημεία, στη φυσική, στη βιολογία και στην ιατρική καθώς δίνει τη δυνατότητα να εξεταστεί η κατάσταση στερεών και υγρών συστημάτων, να συγκριθούν τα αποτελέσματα και να προκύψουν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά κάποιας ουσίας.

Η βασική αρχή, στην οποία στηρίζεται η φασματοσκοπία EPR, είναι το φαινόμενο Zeeman.<sup>5</sup> Κάθε ηλεκτρόνιο λόγω του spin εμφανίζει μαγνητική ροπή (μαγνητικό δίπολο). Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρεθεί σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο,  $B_0$ , ο κβαντικός αριθμός του spin του ηλεκτρονίου θα είναι  $s = 1/2$ . Παρουσιάζει δυο ενεργειακές καταστάσεις,  $E_\alpha$  και  $E_\beta$ , και προσανατολίζεται είτε παράλληλα  $m_s = +1/2$  είτε αντιπαράλληλα  $m_s = -1/2$  (Σχήμα 8.19) με το μαγνητικό πεδίο.

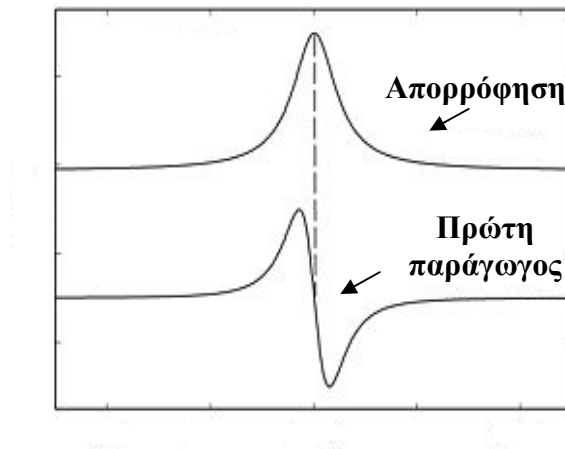


**Σχήμα 8.19:** Η διεύθετηση ενός ηλεκτρονίου σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο

Το φαινόμενο Zeeman αποδίδεται στην αλληλεπίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με τη μαγνητική διπολική ροπή των ατόμων ή των μορίων, η οποία εμφανίζεται λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων κατά την περιφορά τους.<sup>6</sup> Η παρουσία του μαγνητικού πεδίου προσανατολίζει το spin ενώ η απουσία του μαγνητικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα οι δυο προσανατολισμοί του ηλεκτρονικού spin να είναι εκφυλισμένοι. Έτσι, οι διεγέρσεις/αποδιεγέρσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών  $E_\alpha$  και  $E_\beta$  αποτελούν τη βάση για τη φασματοσκοπία EPR.

Γενικώς, τα φάσματα EPR παρουσιάζονται με τη μορφή γραφικών παραστάσεων της απορρόφησης της προσπίπτουσας ενέργειας (δηλαδή της ακτινοβολίας) σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο. Ο συνήθης τρόπος των φασμάτων EPR είναι διαφορετικός από τις υπόλοιπες φασματοσκοπικές μεθόδους, καθώς αντί του αναλογικού σήματος, συνήθως, για μεγαλύτερη ακρίβεια δίνεται η πρώτη παράγωγος (ή μερικές φορές η δεύτερη παράγωγος) σε συνάρτηση με την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 8.20). Η καμπύλη της έντασης της ακτινοβολίας σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο έχει τη μορφή μιας συνάρτησης

Gauss ή Lorenz, όπου η πρώτη παράγωγος παρουσιάζει ένα μέγιστο σε θετικές τιμές και ένα ελάχιστο σε αρνητικές τιμές.



**Σχήμα 8.20:** Η μορφή της απορρόφησης EPR και της πρώτης παραγώγου

Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ , μεταξύ των ενεργειακών σταθμών  $E_a$  και  $E_b$  ισούται με:

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot B_0$$

όπου:  $g$  παράγοντας σχάσης Landé που για ελεύθερο ηλεκτρόνιο ισούται με 2.0023,  $\beta$  μαγνητόνη Bohr ( $0.92 \cdot 10^{-23} \text{ J/T}$ ) και  $B_0$  η ένταση του εφαρμοσμένου πεδίου. Η μαγνητόνη Bohr ισούται με:

$$\beta = \frac{eh}{2mc}$$

Αν σε ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται μέσα σε συγκεκριμένο μαγνητικό πεδίο έντασης  $B_0$ , επιδράσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία,  $h\nu$ , της οποίας η ενέργεια είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας  $\Delta E$  που αντιστοιχεί στο  $B_0$ , τότε λαμβάνει χώρα διέγερση του ηλεκτρονικού spin από μια κατάσταση σε μια άλλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το φαινόμενο του παραμαγνητικού συντονισμού, στον οποίο ισχύει η εξής σχέση:

$$h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot B_0$$

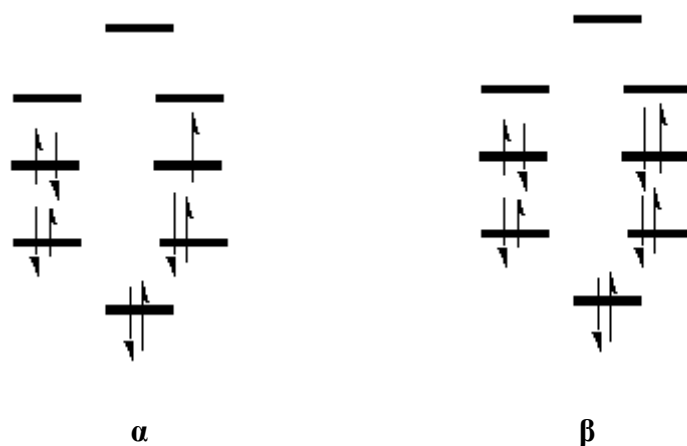
Ο συντονισμός μπορεί να δημιουργηθεί με δύο τρόπους: α) Η ένταση του μαγνητικού πεδίου διατηρείται σταθερή, ενώ μεταβάλλεται η συχνότητα μέχρι να παρουσιαστεί απορρόφηση, και β) η συχνότητα κρατιέται σταθερή και μεταβάλλεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου. Στους περισσότερους φασματογράφους εφαρμόζεται η δεύτερη τεχνική.

Στη φασματοσκοπία EPR, η τιμή του μαγνητικού πεδίου όπου εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση είναι πολύ σημαντική επειδή έτσι θα καθοριστεί το πεδίο  $B_0$  στο οποίο θα λάβει χώρα ο συντονισμός. Αν το φάσμα λαμβάνονταν ως μια απλή καμπύλη, η τιμή του  $B_0$  θα προέκυπτε από την τιμή του πεδίου που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης. Αντ' αυτού, όμως, η τιμή  $B_0$  προσδιορίζεται ευκολότερα και με μεγαλύτερη ακρίβεια από την πρώτη παράγωγο.

### 8.3.5.2 Ποια μόρια δίνουν φάσμα EPR

Η φασματοσκοπία EPR ανήκει σε εκείνες τις φασματοσκοπικές τεχνικές, για τις οποίες όλα τα μόρια δεν μπορούν να δώσουν φάσματα. Για να μπορεί ένα συγκεκριμένο μόριο να δώσει φάσμα παραμαγνητικού συντονισμού πρέπει να έχει τουλάχιστον ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.

Γενικά σε ένα μόριο υπάρχουν ηλεκτρόνια που είναι συζευγμένα ανά δυο και κάθε ζεύγος αποτελείται από δυο ηλεκτρόνια με  $\alpha$  και  $\beta$  spin (κατά σύμβαση). Αν το μόριο αποτελείται αποκλειστικά από ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο αυτό δεν δίνει φάσμα EPR (Σχήμα 8.21.β). Όμως, όταν μια χημική ένωση έχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων τότε θα δώσει φάσμα EPR (Σχήμα 8.21.α). Στην περίπτωση που η χημική ένωση έχει άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων τότε είναι δυνατό να δώσει φάσμα EPR αν το ολικό spin είναι διάφορο του μηδενός, ενώ αντίθετα δεν θα δώσει αν το ολικό spin είναι ίσο με μηδέν. Υπάρχουν κυρίως δυο κατηγορίες μορίων που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια: α) οι ελεύθερες ρίζες, και β) τα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων.



**Σχήμα 8.21:** α) Χημική ένωση που θα δώσει φάσμα EPR (παρουσία ασύζευκτου ηλεκτρονίου) και β) χημική ένωση που δεν θα δώσει φάσμα EPR (παρουσία ζεύγους ηλεκτρονίων)

### **8.3.5.3 Σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting)**

Όταν δυο ηλεκτρόνια μιας ένωσης είναι μονήρη (δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά μεταξύ τους), μπορούν να υπάρξουν σε δυο ηλεκτρονικές καταστάσεις:

- α) την απλή κατάσταση, στην οποία ο ολικός κβαντικός αριθμός του spin είναι  $S = 0$  και
- β) την τριπλή κατάσταση, στην οποία ο ολικός κβαντικός αριθμός του spin είναι  $S = 1$ . Η κατάσταση αυτή έχει τρεις συνιστώσες (που είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή του spin) που συμβολίζονται με  $|1\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-1\rangle$  (Dirac notation).

Η μεταβολή της ενέργειας των συνιστωσών  $|1\rangle$  και  $|-1\rangle$  έχει την ίδια απόλυτη τιμή και έτσι οι ενέργειές τους μεταβάλλονται συμμετρικά σε σχέση με την ενέργεια της συνιστώσας  $|0\rangle$ . Άρα, τελικά, στο φάσμα EPR θα υπάρχει μια απλή κορυφή επειδή οι δυο δυνατές μεταπτώσεις θα είναι ίδιες για οποιαδήποτε τιμή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Όταν σε κάποιο μοριακό σύστημα δυο μονήρη ηλεκτρόνια βρεθούν σε μικρές αποστάσεις, τότε παρουσιάζουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών τους διπόλων. Αυτή η συμπεριφορά είναι συνηθισμένη στην στερεά κατάσταση, όπως είναι η περίπτωση των κρυσταλλικών πλεγμάτων, οργανομεταλλικών ενώσεων, και μεταλλοενζύμων και συμβάλλουν στην ανάπτυξη της ανισότροπης αλληλεπίδρασης (anisotropic interaction). Οι τρεις συνιστώσες της τριπλής κατάστασης σε αυτή την περίπτωση δεν έχουν την ίδια ενέργεια ακόμα και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σχάση μηδενικού πεδίου (ZFS). Η παρουσία του ZFS μπορεί να επηρεάσει τη μορφή του φάσματος του EPR.

### **8.3.5.4 Κανόνες επιλογής**

Οι κανόνες επιλογής, με τους οποίους καθορίζονται οι επιτρεπτές ή οι απαγορευμένες μεταπτώσεις στη φασματοσκοπία EPR είναι οι εξής:

$$\Delta S = \pm 1 \text{ και } \Delta I = 0$$

όπου  $\Delta S$ : μεταπτώσεις του ηλεκτρονικού spin (Μεταβολή από  $\alpha$  σε  $\beta$  αντιστοιχεί στο  $\Delta S = -1$ , ενώ η μεταβολή από  $\beta$  σε  $\alpha$  αντιστοιχεί στο  $\Delta S = 1$ ) και  
 $\Delta I$ : το spin του πυρήνα παραμένει αμετάβλητο

### 8.3.5.5 Εφαρμογές της φασματοσκοπίας EPR

Η φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιείται σε διάφορους κλάδους της σύγχρονης επιστήμης, όπως στη χημεία και στη φυσική, στη βιολογία και στην ιατρική, για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό ενώσεων με παραμαγνητικές ιδιότητες. Η ανίχνευση λαμβάνει χώρα με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυμάτων ( $\sim 10^{10}$  Hz). Η φασματοσκοπία EPR είναι ευαίσθητη και ειδική μέθοδος με την οποία μπορούν να παρατηρούνται φαινόμενα που σχετίζονται τόσο με την στερεά κατάσταση όσο και φαινόμενα που ισχύουν σε διαλύματα (τόσο για οργανικά όσο και για ανόργανα συστήματα). Σε άλλες περιπτώσεις, η φασματοσκοπία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγραφεί η γεωμετρία της χημικής ένωσης ή η κατάσταση του ασύζευκτου ηλεκτρονίου. Ιδιαίτερα στη βιολογία και την ιατρική, όπου είναι δυσκολότερο να μελετηθούν διάφορα συστήματα, κυρίως μέσα σε βιολογικά υγρά ή κύτταρα, έχουν αναπτυχθεί τρόποι και έχουν ανακαλυφθεί αντιδραστήρια που διευκολύνουν τη χρήση της φασματοσκοπίας EPR. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας δίνουν συνήθως πληροφορίες για το περιβάλλον που μελετάται. Επιπλέον, η φασματοσκοπία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί από τους αρχαιολόγους για τον προσδιορισμό της ηλικίας δοντιών λόγω της ραδιενέργειας που έχουν δεχτεί. Οι άνθρωποι που είχαν εκτεθεί σε ραδιενέργεια στην καταστροφή του Τσερνόμπιλ έχουν εξεταστεί μ' αυτό τον τρόπο.

### 8.3.6 Φασματοσκοπία Mössbauer

#### 8.3.6.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία Mössbauer (γερμανικά Mößbauer) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική βασισμένη στο φαινόμενο Mössbauer. Το φαινόμενο Mössbauer είναι ένα φυσικό φαινόμενο που ανακαλύφτηκε από το Rudolf Mößbauer το 1957, και αναφέρεται στην απορρόφηση των ακτίνων  $\gamma$  από τα άτομα που περιέχονται σε μια στερεά ουσία (δείγμα). Η τεχνική αυτή εξετάζει το αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτίνων  $\gamma$  ( $10^{-14}\text{m} < \lambda > 0.1\text{nm}$ ) από πυρήνες κατά την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου καθώς και την εκπομπή ακτίνων  $\gamma$ .

Η εκπομπή και η απορρόφηση των ακτίνων X στα αέρια είναι φαινόμενα που είχαν παρατηρηθεί προηγουμένως και αναμενόταν ότι παρόμοια φαινόμενα θα



παρατηρούνταν στην περίπτωση των ακτίνων  $\gamma$ . Η εκπομπή και η απορρόφηση των ακτίνων  $\gamma$  είναι αποτέλεσμα πυρηνικών μεταβάσεων, σε αντίθεση με τις ακτίνες X, όπου παρατηρείται το αποτέλεσμα ηλεκτρονικών μεταβάσεων. Εντούτοις, οι προσπάθειες για την παρακολούθηση της απορρόφησης των ακτίνων  $\gamma$  από τα αέρια ήταν αποτυχημένες. Το φαινόμενο Mössbauer ήταν σε θέση να μελετήσει την περίπτωση του στερεού ιριδίου, αλλά όχι την περίπτωση ενός αερίου. Έτσι, για να απορροφηθεί ένα φωτόνιο ακτινοβολίας  $\gamma$  από ένα πυρήνα, πρέπει η ενέργεια του να ισούται με την ενέργεια συντονισμού, δηλαδή με την διαφορά ενέργειας μεταξύ δυο πυρηνικών καταστάσεων διαφορετικού κβαντικού αριθμού, μεταξύ των οποίων γίνεται η μετάβαση. Η ανακάλυψη αυτή ανταμείφθηκε με την απονομή του βραβείου Νόμπελ Φυσικής το 1961 στους Rudolf Mössbauer και Robert Hofstadter.

### **8.3.6.2 Η τεχνική**

Στη φασματοσκοπία Mössbauer, μια στερεά ένωση (δείγμα) εκτίθεται σε ακτινοβολία  $\gamma$ . Ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση της δέσμης που διαβιβάζεται μέσω του δείγματος, με την ένταση να αλλάζει ανάλογα με πόση ακτινοβολία  $\gamma$  απορροφάται ή όχι από το δείγμα. Τα άτομα στην πηγή, όπου εκπέμπονται οι ακτίνες  $\gamma$ , είναι τα ίδια με τα άτομα στο δείγμα που απορροφά. Η ενέργεια δηλαδή του εκπεμπόμενου από πυρήνα φωτονίου ακτίνων  $\gamma$  ισούται με:

$$E_{\gamma} = E_{\sigma} + E_D + E_0$$

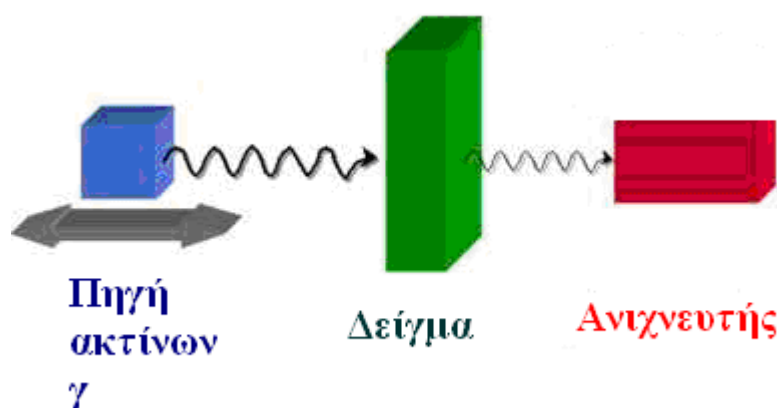
όπου  $E_{\sigma}$  είναι η ενέργεια συντονισμού,  $E_D$  ενέργεια Doppler,  $E_0$  ενέργεια οπισθοδρόμησης του πυρήνα.

Στην πραγματικότητα, οι ακτίνες  $\gamma$ , μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έλεγχος για να παρατηρήσουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός πυρήνα και των ηλεκτρονίων του και εκείνων στο κοντινό περιβάλλον του ατόμου. Αυτό είναι η βάση για τη φασματοσκοπία Mössbauer, η οποία συνδυάζει το φαινόμενο Mössbauer με το φαινόμενο Doppler για να ελέγξει τέτοιες αλληλεπιδράσεις.

Στα προκύπτοντα φάσματα, η ένταση μεταβάλλεται ως συνάρτηση της ταχύτητας κίνησης της πηγής εκπομπής ακτινοβολίας  $\gamma$ . Επομένως, ένα ποσοστό των ακτίνων  $\gamma$  απορροφάται, με αποτέλεσμα την πτώση της μετρούμενης έντασης και μια αντίστοιχη εμβύθιση στο φάσμα. Ο αριθμός, οι θέσεις, και οι εντάσεις των εμβυθίσεων παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον των πυρήνων που απορροφούν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν

ένα εξεταζόμενο δείγμα (Σχήμα 8.22). Η απορρόφηση των ακτίνων  $\gamma$ , πρέπει να είναι κατάλληλης ενέργειας για να λάβουν χώρα οι πυρηνικές μεταβάσεις των εξεταζόμενων ατόμων. Επίσης, η ενέργεια των ακτίνων  $\gamma$  πρέπει να είναι σχετικά χαμηλή, διαφορετικά είναι πιθανό να προκύψει μη ξεκάθαρο φάσμα (χαμηλό σήμα ή έντονος θόρυβος στο φάσμα).

Τα κριτήρια αυτά ικανοποιούνται από μερικά ισότοπα όπως  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , και  $^{121}\text{Sb}$ . Από τα ισότοπα αυτά, το πιο κοινό που μελετάται με την τεχνική αυτή είναι το ισότοπο του σιδήρου  $^{57}\text{Fe}$ .



Σχήμα 8.22: Σχηματική παράσταση της φασματοσκοπίας Mössbauer

## 8.4 Μαγνητικές Ιδιότητες Υλικών

### 8.4.1 Εισαγωγή

Ο μαγνητισμός αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα όλων των υλικών που περιέχουν ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια. Το ηλεκτρόνιο κατά την περιστροφή του γύρω από τον άξονά του παράγει μαγνητική ροπή, δηλαδή τη μαγνητική ροπή του spin. Επιπλέον, παράγεται μαγνητική ροπή όταν το ηλεκτρόνιο κινείται γύρω από τον πυρήνα. Αυτή είναι η τροχιακή μαγνητική ροπή. Ο συνδυασμός των δύο αυτών ροπών των ατόμων ενός υλικού οδηγεί στην ανάπτυξη των μαγνητικών του ιδιοτήτων. Οι μαγνητικές ιδιότητες εκφράζονται σε μονάδες μαγνητόνων του Bohr.

Τα ηλεκτρόνια (που συνήθως παριστάνονται ως αρνητικά φορτισμένα σφαιρικά σωματίδια) παράγουν μαγνητικό πεδίο κάθετο στην κίνηση τους. Σε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια έχουν ίση και αντίθετη γωνιακή ροπή με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μαγνητική ροπή. Σε περίπτωση όμως που στο ζεύγος ηλεκτρονίων εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο εξωγενώς, τότε η ταχύτητα της κίνησης

του ενός θα αυξηθεί, ενώ αντίστοιχα του άλλου θα μειωθεί. Η συμπεριφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μαγνητικού διπόλου στο ζεύγος ηλεκτρονίων.

Αντίθετα, η συμπεριφορά είναι πολύ διαφορετική στην περίπτωση που υπάρχει ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Στην περίπτωση αυτή, υπάρχει μόνιμο μαγνητικό πεδίο, καθώς δεν υπάρχει δεύτερο ηλεκτρόνιο να εξουδετερώσει την ροπή. Έτσι, μονήρη ηλεκτρόνια παρουσιάζουν μαγνητικά δίπολα σε μόνιμη βάση.

Οι διάφορες ενώσεις, με βάση τις μαγνητικές τους ιδιότητες, διακρίνονται σε διαμαγνητικές και παραμαγνητικές. Οι διαμαγνητικές ενώσεις έχουν την ιδιότητα να απωθούνται από το μαγνητικό πεδίο, ενώ οι παραμαγνητικές ενώσεις έλκονται από το μαγνητικό πεδίο. Γενικά όμως, όλες οι ενώσεις που έχουν συμπληρωμένα τροχιακά από ηλεκτρόνια παρουσιάζουν την ιδιότητα του διαμαγνητισμού.

Ο παραμαγνητισμός προέρχεται από το spin και την γωνιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων. Αν όλα τα ηλεκτρόνια είναι σε ζεύγη, τότε το spin τους και η γωνιακή στροφορμή αναιρούνται. Έτσι, ο παραμαγνητισμός εφαρμόζεται μόνο σε ενώσεις που έχουν μονήρη ηλεκτρόνια σε αντίθεση με τον διαμαγνητισμό.

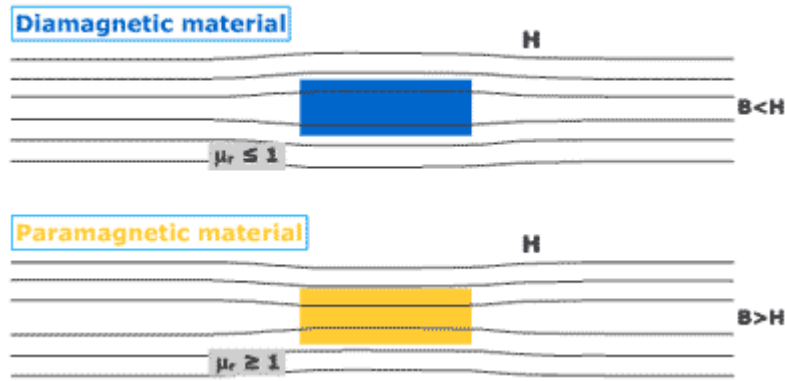
#### **8.4.2 Μαγνητική επιδεκτικότητα (Magnetic susceptibility)**

Όταν μια ένωση βρεθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο έντασης  $H$ , το μαγνητικό πεδίο  $B$  μέσα στην ένωση δίνεται από τον ακόλουθο τύπο<sup>7</sup>:

$$B = H + 4\pi I$$

όπου  $I$  = ένταση μαγνήτισης της ουσίας

Η μαγνητική επιδεκτικότητα αντιπροσωπεύει το μέτρο της μαγνητικής συμπεριφοράς των υλικών. Αν το  $B$  είναι μικρότερο από το  $H$  τότε η ουσία χαρακτηρίζεται ως διαμαγνητική (απωθείται από το μαγνητικό πεδίο) και η επιδεκτικότητα είναι αρνητική. Σε αυτή την περίπτωση, η μαγνητική επιδεκτικότητα δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από την ισχύ του εξωτερικού πεδίου. Αντίθετα, αν το  $B$  είναι μεγαλύτερο από το  $H$ , η ουσία χαρακτηρίζεται ως παραμαγνητική (έλκεται από το μαγνητικό πεδίο) και η επιδεκτικότητα είναι θετική (Σχήμα 8.23).



**Σχήμα 8.23:** Η συμπεριφορά των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών υλικών παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

Στα παραμαγνητικά υλικά, η μαγνητική επιδεκτικότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\chi_{\text{παραμ.}} = C/T$$

όπου C: η σταθερά Curie

Η μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi$ , σχετίζεται με τη μαγνητική ροπή  $\mu$  σύμφωνα με την παρακάτω μαθηματική σχέση:

$$\chi_{\text{παραμ.}} = N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

όπου: k είναι η σταθερά Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) και

N ο αριθμός Avogadro

Οι πιο σημαντικές κινήσεις των ηλεκτρονίων είναι η στροφορμή των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονα τους και γύρω από τον πυρήνα. Αν στη βασική κατάσταση δεν υπάρχει εκφυλισμός τροχιακών τότε δεν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά στη μαγνητική ροπή που αναπτύσσεται και η μαγνητική ροπή δίνεται από τη μαθηματική σχέση:

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)}$$

όπου: S ολικός κβαντικός αριθμός του spin

Αν, όμως, η βασική κατάσταση είναι τροχιακά εκφυλισμένη, τότε υπάρχει συνεισφορά στη μαγνητική ροπή και η περίπτωση αυτή είναι πιο περίπλοκη.

Στην περίπτωση αυτή, η συνολική μαγνητική ροπή δίνεται από τη μαθηματική σχέση:

$$\mu_{L+S} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

όπου: S ο ολικός κβαντικός αριθμός του spin και L ο ολικός κβαντικός αριθμός της γωνιακής τροχιακής στροφορμής

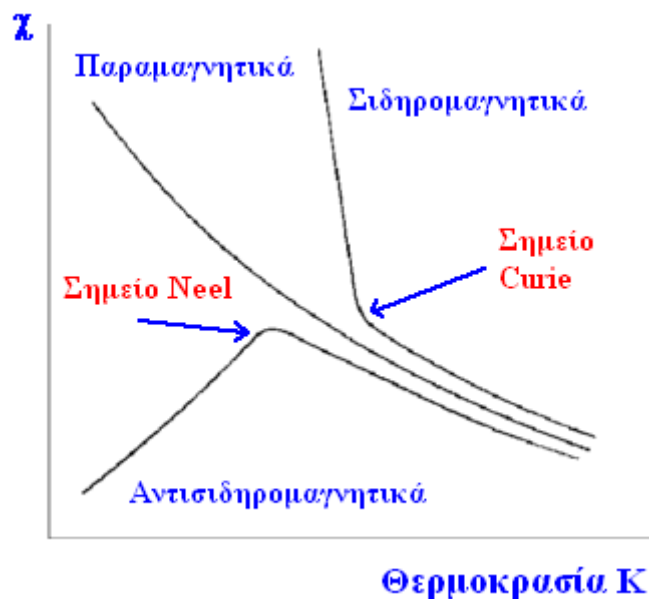
### **8.4.3 Σιδηρομαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός**

Οι ενώσεις, στις οποίες τα παραμαγνητικά κέντρα χωρίζονται το ένα από το άλλο με διαμαγνητικά άτομα (π.χ. ligands), χαρακτηρίζονται ως μαγνητικά αραιωμένα. Αν σ' αυτή την περίπτωση, τα ligands ή άλλα διαμαγνητικά κέντρα απομακρυνθούν, τότε τα γειτονικά παραμαγνητικά κέντρα αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προκαλούν: α) το σιδηρομαγνητισμό, δηλαδή τα γειτονικά μαγνητικά δίπολα προσανατολίζονται προς την ίδια κατεύθυνση, και β) τον αντισιδηρομαγνητισμό, δηλαδή τα γειτονικά μαγνητικά δίπολα προσανατολίζονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν ενισχυμένο παραμαγνητισμό. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται κυρίως στο σίδηρο και σε κράματα. Ο αντισιδηρομαγνητισμός συναντάται, όμως, πιο συχνά στις χημικές ενώσεις. Το φαινόμενο αυτό ελαττώνει την επιδεκτικότητα άρα και τη μαγνητική ροπή της ένωσης. Παραδείγματα αντισιδηρομαγνητισμού είναι τα οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης (π.χ. NiO) και μέταλλα, όπως το χρώμιο.

Αυτοί οι τύποι παραμαγνητικών ενώσεων παρουσιάζουν μια χαρακτηριστική σχέση μεταξύ επιδεκτικότητας και θερμοκρασίας. Αρχικά, οι σιδηρομαγνητικές ενώσεις συμπεριφέρονται ως κανονικές παραμαγνητικές ενώσεις στις υψηλές θερμοκρασίες. Σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, που αναφέρεται ως θερμοκρασία Curie, παρατηρείται σημαντική αύξηση στην επιδεκτικότητα  $\chi$  που χαρακτηρίζεται από σημαντική εξάρτηση της επιδεκτικότητας από την ισχύ του μαγνητικού πεδίου.

Ανάλογα, οι αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις συμπεριφέρονται ως παραμαγνητικές μέχρι το σημείο Neel, οπότε η επιδεκτικότητα ελαττώνεται με την επίδραση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.24.<sup>8</sup> Το σημείο Neel είναι συχνά κάτω των 100 K και υπάρχουν πολλές ενώσεις που είναι αντισιδηρομαγνητικές στη συνήθη θερμοκρασία.



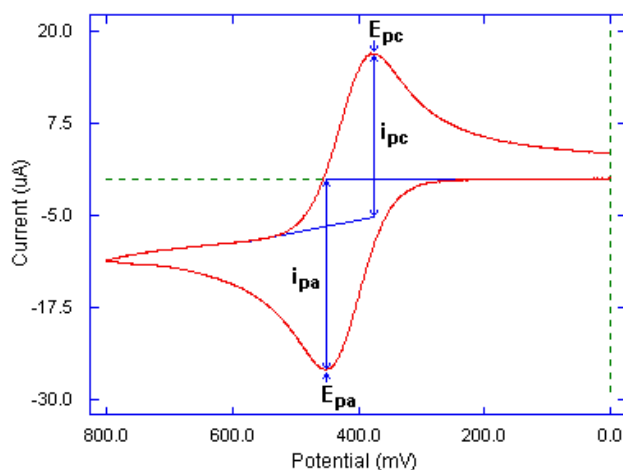
**Σχήμα 8.24:** Η εξάρτηση της θερμοκρασίας από την επιδεκτικότητα για παραμαγνητικές, σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις

### 8.5 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry)

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια ηλεκτροχημική τεχνική με ποικίλες εφαρμογές στην αναλυτική χημεία και τη χημεία γενικότερα. Η τεχνική αυτή περιγράφει πληροφορίες που σχετίζονται με οξειδωτικές ή/και αναγωγικές διαδικασίες. Επιπλέον, συμβάλλει στην κατανόηση πολύπλοκων διαδικασιών που σχετίζονται με μεταφορά ηλεκτρονίων συστημάτων που βρίσκουν εφαρμογές στη βιοχημεία και στη χημεία.

Η πολύπλευρη χρησιμότητα της κυκλικής βολταμετρίας περιλαμβάνει τη μελέτη σταδίων βιοσυνθετικών αντιδράσεων (οργανική χημεία), την επίδραση των ligands στο δυναμικό του μεταλλικού συμπλόκου (ανόργανη χημεία), καθώς και την κατάλυση των ενζύμων (βιοχημεία).

Η κυκλική βολταμετρία είναι συχνά το πρώτο πείραμα που εκτελείται σε μία ηλεκτροχημική μελέτη μιας σύμπλοκης ένωσης. Το βολταμμογράφημα (Σχήμα 8.25) που προκύπτει είναι ανάλογο με ένα συμβατικό φάσμα, περιγράφοντας την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά ενός υλικού, κάτω από ένα ευρύ φάσμα δυναμικού, ως συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης.



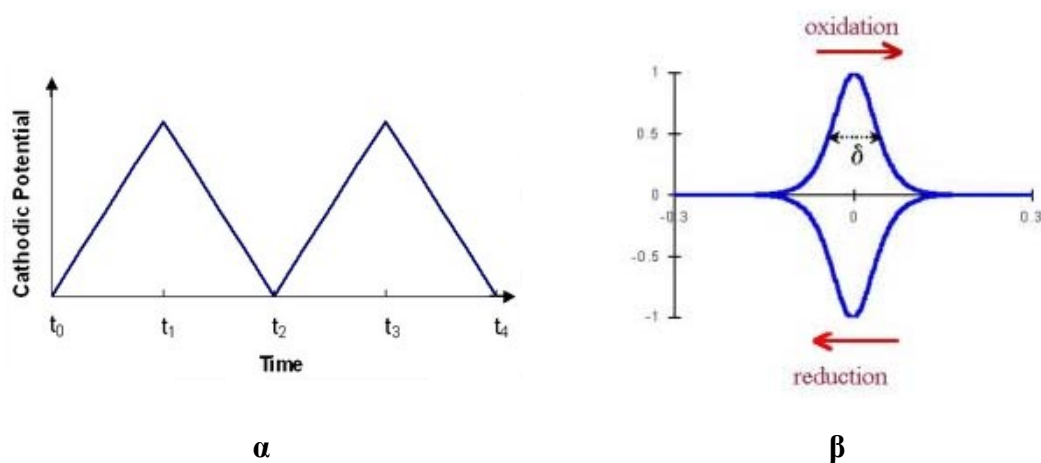
**Σχήμα 8.25:** Το βολταμμογράφημα

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιούνται συνήθως τρία ηλεκτρόδια. Το δυναμικό (mV) εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), σε συνδυασμό με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Τέλος, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται για να ολοκληρωθεί το ηλεκτρικό κύκλωμα (auxiliary electrode). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι συνήθως κατασκευασμένο από αδρανές μέταλλο (λευκόχρυσος, Pt, ή χρυσός, Au), ή από υαλώδη άνθρακα (glassy carbon). Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως σύρμα Pt. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι συνήθως ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ή ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Σχήμα 8.26).

Σύμφωνα με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας, το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει από μια αρχική τιμή σε μία ανώτατη επιθυμητή τιμή, και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά μέχρι την αρχική του τιμή. Σε κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο σημείο επαφής των δύο φάσεων, η μεταφορά μάζας των ηλεκτροενεργών ειδών στην διεπιφάνεια πραγματοποιείται με κίνηση ενός φορτισμένου σωματιδίου υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η μετανάστευση εμποδίζεται από τη χρήση κάποιας χημικής ουσίας που λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης (π.χ. νιτρικό κάλιο  $\text{KNO}_3$ ), παρουσία του οποίου καθίσταται το διάλυμα καλός ιοντικός αγωγός.



Σχήμα 8.26: Η ηλεκτροχημική κυψελίδα παρουσία των τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικού)



Σχήμα 8.27: α) Η εξάρτηση του δυναμικού από το χρόνο και β) η μεταβολή του δυναμικού στην κυκλική βολταμμετρία

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) ελευθερώνονται ηλεκτρόνια και έτσι πραγματοποιείται η αναγωγή. Στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), εναποτίθενται τα



ηλεκτρόνια και πραγματοποιείται η οξειδωση. Το δυναμικό μεταβάλλεται από μία αρχική τιμή σε μία τελική τιμή και επιστρέφει στην αρχική του τιμή (κύκλος) (Σχήμα 8.27).

Μία οξειδοαναγωγική διαδικασία μπορεί να είναι αντιστρεπτή, ημιαντιστρεπτή ή/και μη-αντιστρεπτή. Ο προσδιορισμός της διαδικασίας γίνεται με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το βολταμμογράφημα και τις μαθηματικές σχέσεις μεταξύ του δυναμικού (mV) και του ρεύματος (mA).

Η *αντιστρεπτή δράση* είναι αρκετά ταχεία, έτσι ώστε τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα να βρίσκονται σε ισορροπία, καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αλλάζει με τον χρόνο.

Σε ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπου ανταλλάσσονται ταχέως τα ηλεκτρόνια, το επίσημο δυναμικό δίνεται από την σχέση:

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

όπου:

$E_{pa}$ : το ανοδικό δυναμικό (το δυναμικό όπου το ρεύμα είναι ελάχιστο)

$E_{pc}$ : το καθοδικό δυναμικό (το δυναμικό όπου το ρεύμα είναι μέγιστο)

Η κορυφή διαχωρισμού,  $\Delta E_p$ , είναι ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων  $n$ , που μεταφέρονται σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (V)$$

Το ρεύμα κορυφής περιγράφεται από την εξίσωση Randles-Sevcik.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

όπου:

$i_p$ : το ρεύμα κορυφής (A)

$v$ : η ταχύτητα σάρωσης (V/sec)

$A$ : η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (cm<sup>2</sup>)

$C$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mol/L)

$D$ : η σταθερά διάχυσης (cm<sup>2</sup>/sec)

Στην αντιστρεπτή διαδικασία, το ρεύμα επηρεάζεται μόνο από την μεταφορά λόγω διάχυσης και όχι από την μηχανική μεταφορά ή από ηλεκτροστατικές έλξεις. Σε μια *μη-αντιστρεπτή δράση*, η μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο είναι βραδεία και εξαρτάται από το δυναμικό. Έτσι, ως αποτέλεσμα οι διακριτές κορυφές μειώνονται σε μέγεθος και η μεταξύ τους απόσταση μεγαλώνει.

Σε μια *ημιαντιστρεπτή δράση*, η ένταση του ρεύματος επηρεάζεται τόσο από τη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης όσο και από τη μεταφορά φορτίου.

Με μείωση της ταχύτητας σάρωσης η συνολική διεργασία προσεγγίζει αυτήν της αντιστρεπτής αντίδρασης. Αντίθετα, για μικρές τιμές του ρεύματος (δηλαδή μεγάλες ταχύτητες σάρωσης), το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά μη-αντιστρεπτής δράσης.

## **8.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (ThermoGravimetric Analysis, TGA)**

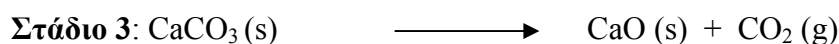
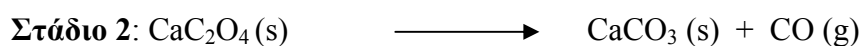
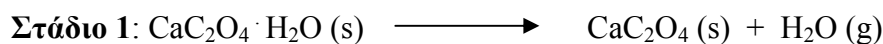
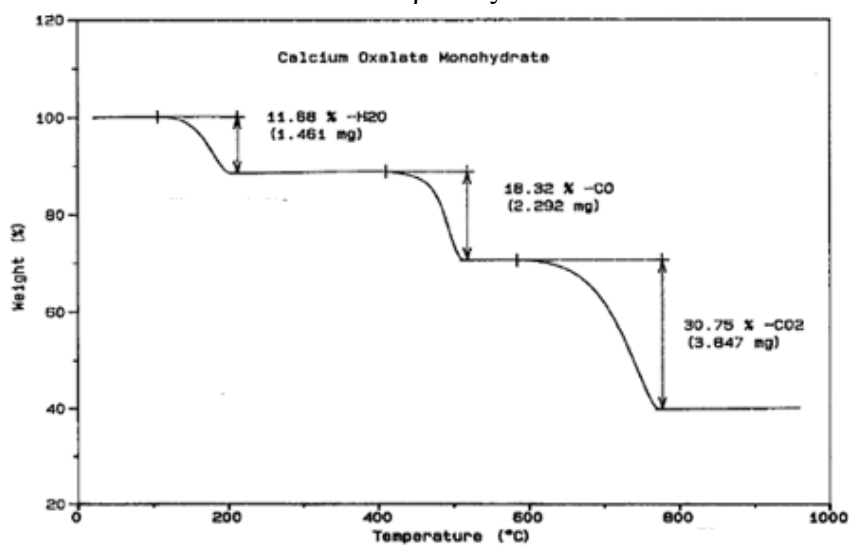
### **8.6.1 Εισαγωγή**

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση είναι μια αναλυτική τεχνική που εξετάζει τη: α) θερμική σταθερότητα, και β) σύσταση ενός στερεού από τη μεταβολή της μάζας του σε συνάρτηση με την αυξανόμενη θερμοκρασία κάτω από ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί από κοινού με άλλες μεθόδους-τεχνικές, όπως η διαφορική θερμιδομετρία (Differential Scanning Calorimetry, DSC) και η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA), προκειμένου να ερευνηθεί αρχικά η απώλεια μάζας του δείγματος που προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά και επακόλουθα να ταυτοποιηθούν οι χημικές ενώσεις που αποβάλλονται. Οι συνηθισμένες ουσίες που αποβάλλονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία είναι το νερό, το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του αζώτου, κ.ά. Η απώλεια της μάζας που λαμβάνει χώρα στο δείγμα όταν αυτό υπόκειται σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αποτέλεσμα της αφυδάτωσης, της οξείδωσης ή της αποσύνθεσης.

### **8.6.2 Οργανολογία Θερμοσταθμικής Ανάλυσης**

Η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης αποτελείται από ένα δειγματοφορέα (που συνήθως είναι κατασκευασμένος από λευκόχρυσο, Pt), στον οποίο φορτώνεται το δείγμα. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο, παρουσία θερμοηλεκτρικού ζεύγους για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα είναι ελεγχόμενη, έτσι ώστε να αποτραπεί η πιθανή οξείδωση ή άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Επομένως, η διαδικασία της θερμικής διάσπασης ελέγχεται από ένα αδρανές αέριο, όπως είναι το ήλιο (He) και το αργό (Ar).

Η ανάλυση λαμβάνει χώρα με βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει μέχρι και στους 1000°C, με ελεγχόμενο ρυθμό που ρυθμίζεται από τον χειριστή του οργάνου. Το σύστημα είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο καταγράφεται η καμπύλη για περαιτέρω ανάλυση των τελικών αποτελέσματα της καύσης αυτής καθώς και των τελικών προϊόντων που σχηματίζονται μετά την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 8.28 παρουσιάζεται η θερμική διάσπαση του οξαλικού ασβεστίου [CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] σε ανόργανα μόρια [H<sub>2</sub>O, CaO, CO<sub>2</sub>]. Τα στάδια της θερμικής διάσπασης μπορούν να αναλυθούν έπειτα σε αντιδράσεις.



**Σχήμα 8.28:** Η θερμική διάσπαση του οξαλικού ασβεστίου



**Σχήμα 8.29:** Η σύγχρονη οργανολογία του TGA

## 8.7 Βιβλιογραφία

- [1] D. D. Ebbing, S. D. Gammon, Μετάφραση Ν. Δ. Κλούρας, Γενική Χημεία, Εκδ. Τραυλός, Πάτρα (2002) 483-485.
- [2] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJmL/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
- [3] Θ. Π. Χατζηιωάννου, Μ. Α. Κούππαρη, Ενόργανη Ανάλυση, Εκδ. Παν. Αθηνών, Αθήνα (1990) 229-244.
- [4] Θ. Π. Χατζηιωάννου, Μ. Α. Κουππάρη, Ενόργανη Ανάλυση, Εκδ. Πανεπ. Αθηνών, Αθήνα (1997) 246.
- [5] Δ. Κεσίσογλου, Π. Ακρίβος, Π. Ασλανίδης, Π. Καραφίλογλου, Α. Δενδρινού-Σαμαρά, Βιοσυναρμοστική Χημεία, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2006) 121.
- [6] Ε. Καμαράτου, Βοήθημα Φασματοσκοπίας, Εκδ. Πανεπ. Ιωαν., Ιωάννινα (2000) 247.
- [7] Π. Π. Καραγιαννίδης, Ανόργανη Χημεία, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2001) 255.
- [8] Δ. Κεσίσογλου, Π. Ακρίβος, Π. Ασλανίδης, Π. Καραφίλογλου, Α. Δενδρινού-Σαμαρά, Βιοσυναρμοστική Χημεία, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2006) 157.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΚΗ ΕΙΔΟΓΕΝΕΣΗ

#### 9.1 Εισαγωγή στην ποτενσιομετρία

Η ποτενσιομετρία ανήκει στην ηλεκτροαναλυτική χημεία<sup>1</sup> και περιλαμβάνει μια ευρεία σειρά ηλεκτροχημικών τεχνικών αναλύσεως. Οι τεχνικές αυτές βασίζονται σε ένα ιδιαίτερο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το πειραματικό ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα, τα ηλεκτρόδια, και το εξωτερικό κύκλωμα που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή και μέτρηση ηλεκτρικών σημάτων.

Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση εφαρμόζονται χρησιμοποιώντας δεδομένα από τις ηλεκτροχημικές τεχνικές. Στα δεδομένα αυτά περιλαμβάνονται η ένταση του ρεύματος, το δυναμικό, η αντίσταση (ή η αγωγιμότητα), κ.ά. Σε κάθε μια όμως ηλεκτροχημική τεχνική, απαιτείται ο έλεγχος τουλάχιστον μίας από τις τρεις βασικές παραμέτρους, δηλαδή ή της έντασης ρεύματος  $I$ , ή του δυναμικού  $E$ , ή και τέλος του χρόνου  $t$ , ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση των πειραματικών τιμών μιας δεύτερης παραμέτρου.

Συνήθως, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές χαρακτηρίζονται με βάση την μετρούμενη ή την ελεγχόμενη παράμετρο. Γενικότερα, οι τεχνικές αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

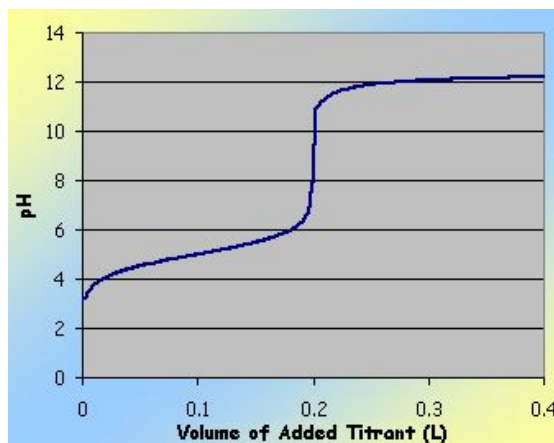
- στις ποτενσιομετρικές (χαρακτηρίζονται από μηδενική ροή ρεύματος)
- σε όλες τις υπόλοιπες (βολταμετρία, κουλομετρία, ηλεκτροσταθμική ανάλυση)

#### 9.2 Ποτενσιομετρικές Ογκομετρήσεις

Η ποτενσιομετρική ογκομέτρηση είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος, η οποία στοχεύει στην εύρεση του ισοδύναμου σημείου με συνεχή ποτενσιομετρική παρακολούθηση της τιμής του pH. Μέσα στο διάλυμα που θα τιτλοδοτηθεί υπάρχει το ηλεκτρόδιο υάλου για τη συνεχή μέτρηση των τιμών του pH. Η μέτρηση αναφέρεται ως ποτενσιομετρική εφόσον το πεχάμετρο μετρά τη διαφορά δυναμικού στη μεμβράνη υάλου του ηλεκτροδίου. Το ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης

λαμβάνεται από το διάγραμμα που προκύπτει από την τιμή του pH ως προς τον όγκο του διαλύματος τιτλοδότησης.

Στην καμπύλη τιτλοδότησης, το ισοδύναμο σημείο θεωρείται το σημείο της μέγιστης κλίσης.



**Σχήμα 9.1:** Καμπύλη τιτλοδότησης οξέος με ισχυρή βάση

Για τον εντοπισμό του τελικού σημείου της τιτλοδότησης οξέος-βάσης (end point) που αντιστοιχεί στο σημείο όπου η κλίση  $dpH/dv$  της καμπύλης τιτλοδότησης είναι μέγιστη, χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα Gran (Gran plots).

### 9.3 Χρήση των διαγραμμάτων Gran σε ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις

Η μέθοδος Gran είναι μια συνηθισμένη μέθοδος για τον υπολογισμό του όγκου ή του ισοδύναμου σημείου κατά την τιτλοδότηση ενός ισχυρού οξέος με μια ισχυρή βάση ή στην περίπτωση μιας ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του νερού σε ανθρακικά άλατα και για τον υπολογισμό των τιμών  $K_a$  των ασθενών οξέων και των βάσεων από τα δεδομένα της τιτλοδότησης. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται γραμμικές προσεγγίσεις των από μη γραμμικές σχέσεις μεταξύ της μετρημένης ποσότητας, του pH ή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης, και του όγκου του τιτλοδότη. Η μέθοδος Gran επινοήθηκε αρχικά για το σχεδιασμό της καμπύλης τιτλοδότησης και εξελίχθηκε σε σημαντικό σύγχρονο εργαλείο για τους υπολογισμούς συστημάτων.

Πέρα από τη μέθοδο αυτή υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για την εύρεση του ισοδύναμου σημείου, αλλά λόγω του ότι στο ισοδύναμο σημείο η ανταπόκριση του

ηλεκτροδίου είναι αργή και η ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος είναι ελάχιστη, δεν είναι εύκολη η συλλογή δεδομένων.

Συμπερασματικά, τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος Gran<sup>2,3,4</sup> είναι:

- α) η ευκολία στη χρήση
- β) απαιτούνται λίγα πειραματικά δεδομένα (αρκούν μερικά ζεύγη τιμών και μάλιστα σε απόσταση από το ισοδύναμο σημείο)
- γ) ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό του ισοδυναμού σημείου

Πειραματικά, όγκος V οξέος, με αρχική συγκέντρωση H, τιτλοδοτείται με όγκο ν μιας ισχυρής βάσης, με συγκέντρωση B, σε ένα γαλβανικό στοιχείο και το δυναμικό σε αυτό το στοιχείο δίνεται από την εξίσωση:

$$E = E'_O - RT/F \ln[H^+] \gamma_H + E_j$$

όπου:

$E'_O$  περιλαμβάνει το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς και το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας

$E_j$  είναι το δυναμικό υγρού συνδέσμου

R, T, F,  $\gamma_H$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, η θερμοκρασία, η σταθερά του Faraday, και ο συντελεστής ενεργότητας, αντίστοιχα.

Το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου ανταποκρίνεται στην ενεργότητα των κατιόντων υδρογόνου και όχι στην συγκέντρωση, δηλαδή ισχύει η σχέση:

$$[H^+] \cdot \gamma_{H^+} = 10^{-pH}$$

Η τελική σχέση για την επεξεργασία των δεδομένων με το διάγραμμα Gran στις ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση δίνεται από τον τύπο:

$$V_b \cdot 10^{-pH} = \gamma_{HA} \cdot K_a \cdot (V_e - V_b) / \gamma_{A^-}$$

Το διάγραμμα  $V_b \cdot 10^{-pH}$  σε συνάρτηση με  $V_b$  καλείται διάγραμμα Gran. Έτσι, αν ο όρος  $\gamma_{HA}/\gamma_{A^-}$  είναι σταθερός κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης, τότε το διάγραμμα Gran είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση  $[-\gamma_{HA} \cdot K_a / \gamma_{A^-}]$ , και το σημείο τομής στον άξονα  $V_b$  (χ-άξονας) θα είναι η τιμή  $V_e$ . Από την κλίση, επίσης, των

διαγραμμάτων Gran δίνεται η δυνατότητα για τον υπολογισμό της σταθεράς ιονισμού  $K_a$  του ασθενούς οξέος HA.

Το διάγραμμα Gran μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για τα μονοπρωτικά όσο και για τα πολυπρωτικά οξέα. Η ανάλογη σχέση κατά την τιτλοδότηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ δίνεται παρακάτω:

$$V_H \cdot 10^{+pH} = [\gamma_{A^-} / (\gamma_{HA} \cdot K_a)] \cdot (V_e - V_H)$$

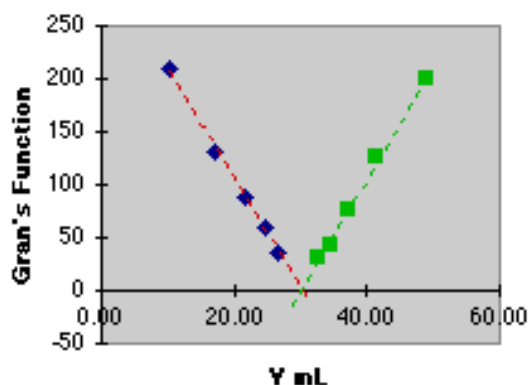
όπου:

$V_H$  ο όγκος του ισχυρού οξέος

$K_a$  η σταθερά διάστασης του οξέος

Αντίστοιχα με την περίπτωση των ασθενών οξέων, το διάγραμμα Gran σχεδιάζεται ως εξής: Ο y-άξονας δίνεται από τον όρο  $[V_H \cdot 10^{+pH}]$  και ο όρος x του διαγράμματος δίνεται από τον όρο  $V_H$ . Η ευθεία γραμμή έχει κλίση  $[-\gamma_{A^-} / (\gamma_{HA} \cdot K_a)]$  και το σημείο τομής με τον x-άξονα ( $V_H$ ) ισούται με την τιμή  $V_e$ .

Θεωρητικά, οι δυο ευθείες που σχηματίζονται θα πρέπει να τέμνονται στο ίδιο σημείο του άξονα. Στην πραγματικότητα αυτό δε συμβαίνει, γιατί συνήθως όποιες και να είναι οι προφυλάξεις που λαμβάνονται κατά την παρασκευή του διαλύματος της βάσης για την προφύλαξή της από το διοξείδιο του άνθρακα, αυτό περιέχεται σε μικρή ποσότητα, η οποία όμως επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Συνήθως, το ισοδύναμο σημείο υπολογίζεται από τη μέση τιμή των δύο σημείων, όπου οι δύο ευθείες τέμνουν τον άξονα των όγκων. Σε περίπτωση βέβαια που αυτή η απόκλιση είναι μεγάλη τότε πρέπει να α) παρασκευαστεί νέο και πιο καθαρό διάλυμα τιτλοδότη, και β) ελεγχθεί η καθαρότητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 9.2: Διάγραμμα Gran



## 9.4 Περιγραφή του προγράμματος PSEQUAD

Το πρόγραμμα PSEQUAD αναπτύχθηκε από τον László Zékány (Ινστιτούτο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου “Lajos Kossuth”, Debrecen, Ουγγαρία) και τον István Nagypál (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου “Attila József”, Szeged, Ουγγαρία) το 1983. Η προσαρμογή όμως του προγράμματος σε προσωπικό ηλεκτρονικό υπολογιστή (PC) έγινε από τον Gábor Peintler (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου “Attila József”, Szeged, Ουγγαρία) το 1990.

Το πρόγραμμα PSEQUAD χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση ποτενσιομετρικών ή/και φασματοφωτομετρικών δεδομένων, χρησιμοποιώντας δεδομένα-τιμές που προκύπτουν από τις αναλυτικές μεθόδους. Η ποτενσιομετρία και η φασματοφωτομετρία είναι και οι δυο εύχρηστες πειραματικές τεχνικές για την μελέτη συστημάτων ισορροπίας. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα, μπορεί να επεξεργαστεί και τους δύο παραπάνω τύπους πειραματικών δεδομένων, είτε ταυτόχρονα είτε ξεχωριστά. Η επιλογή αφήνεται στο χρήστη αλλά και στα αποτελέσματα που θέλει να λάβει μετά το πέρας της χρήσης του λογισμικού.

Το πρόγραμμα έχει τη δυνατότητα να χειριστεί και να αξιολογήσει δεδομένα από ποικίλες πειραματικές διαδικασίες, οι οποίες έχουν γίνει στα διαλύματα διαφόρων συστατικών. Οι παραγόμενες καμπύλες τιτλοδότησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα με σκοπό:

- α) τον υπολογισμό των τιμών των σταθερών διάστασης των οξέων
- β) την τιμή των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων.

Τέλος υπάρχουν δύο βασικά στάδια στους υπολογισμούς που εκτελούνται από το PSEQUAD και αφορούν την α) επίλυση της εξίσωσης ισορροπίας-μάζας για τον υπολογισμό της άγνωστης ελεύθερης συγκέντρωσης, και β) βελτιστοποίηση των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων. Όλοι οι υπολογισμοί γίνονται με χρήση μαθηματικών μεθόδων.

## 9.5 Βιβλιογραφία

- [1] Θ. Π. Χατζιωάννου, Μ. Α. Κουπάρη, Ενόργανη Ανάλυση, Εκδ. Πανεπ. Αθηνών, Αθήνα (1990) 52.
- [2] F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, Journal of Chemical Education 42 (1965) 375-379.
- [3] G. Gran, Acta Chem Scand, 29 (1950) 559.
- [4] G. Gran, Analyst 77 (1952) 661-671.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η βιολογική και ταυτόχρονα η τοξική δραστηριότητα ορισμένων μεταλλοϊόντων στο εκάστοτε περιβάλλον, δεν μπορούν να μείνουν απαρατήρητες. Για το λόγο αυτό παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον εδώ και αρκετά χρόνια. Επιπλέον, η ανάπτυξη της τεχνολογίας και μάλιστα συγκεκριμένων τεχνικών που προσφέρουν ακριβέστερα και ίσως ταχύτερα αποτελέσματα, αποτελούν την κινητήρια δύναμη που ωθεί στην κατανόηση της βιολογικής φυσιολογικής δράσης ή της μοριακής τοξικότητας των μεταλλοϊόντων που εμπλέκονται σε (βιο)χημικές διεργασίες στο περιβάλλον και στον κυτταρικό μικρόκοσμο.

Στα πλαίσια της ανάπτυξης της σχετικής ερευνητικής δραστηριότητας στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση της δομικής ειδογένεσης (structural speciation). Αυτή περιλαμβάνει συνδυασμό συνθετικών μεθοδολογιών και μελετών υδατικής ειδογένεσης στα εξεταζόμενα δυαδικά/τριαδικά συστήματα μετάλλου-ligand. Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκε σε βάθος η χημική αλληλεπίδραση τεσσάρων μεταβατικών μεταλλοϊόντων: του μαγγανίου [Mn(II)], του σιδήρου [Fe(III)], του κοβαλτίου [Co(II)] και του νικελίου [Ni(II)] με συγκεκριμένα υποστρώματος χαμηλής μοριακής μάζας (low molecular mass ligands) σε υδατικό και μη υδατικό περιβάλλον.

Η επιλογή υποστρώματος χαμηλής μοριακής μάζας, δεν αποκλείει τη συμμετοχή υποστρωμάτων μεγάλης μοριακής μάζας (πεπτίδια, πρωτεΐνες, DNA, κ.ά.) με ποικίλα μεταλλοϊόντα. Επομένως, οι προαναφερθέντες αλληλεπιδράσεις μπορούν να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και με την ύπαρξη ligand χαμηλής μοριακής μάζας. Απλά αποτελεί την αρχική προσέγγιση στην αντιμετώπιση κατανόησης αλληλεπιδράσεων μεταλλοϊόντων με βιολογικά ligands. Όλα τα μεταλλοϊόντα που μελετήθηκαν, παρουσιάζουν πλούσια βιολογική δράση στους περισσότερους έμβιους οργανισμούς (ζώα, φυτά, βακτήρια, άνθρωποι), είτε λειτουργώντας ως ενεργά κέντρα απαραίτητων μεταλλοενζύμων είτε συμμετέχοντας ως εξωτερικοί ανόργανοι παράγοντες σε ζωτικές βιολογικές διεργασίες. Η βιοδιαθεσιμότητα των αναφερόμενων μεταλλοϊόντων στα ποικίλα βιολογικά συστήματα των οργανισμών είναι γνωστή εδώ και χρόνια, χωρίς όμως απαραίτητα να είναι πλήρως διαμορφωμένη και πολλές φορές κατανοητή. Διαλυτές μορφές των μετάλλων αυτών, σε βιολογικά

υγρά, αλληλεπιδρούν με οργανικά υποστρώματα χαμηλής μοριακής μάζας (οργανικά οξέα, α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, αμινοξέα) ή βιολογικά μακρομόρια υψηλής μοριακής μάζας (τρανσφερίνη, φερριτίνη, αλβουμίνη, κ.τ.λ.). Τέλος, παρά τη σημαντική βιολογική δραστηριότητα που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα μεταλλοϊόντα, εντούτοις μπορούν να αναπτύξουν τοξική δραστικότητα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες που επηρεάζονται κυρίως από τη συγκέντρωση του εκάστοτε μεταλλοϊόντος, τη μορφή, τη διαλυτότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα, τις τιμές pH του περιβάλλοντος, επηρεάζοντας έτσι αρνητικά τη φυσιολογία του ξενιστή οργανισμού προκαλώντας παρεκκλίνουσα συμπεριφορά.

Επιπλέον, τα αναφερόμενα μεταλλοϊόντα μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών λόγω των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, η μελέτη υλικών με τα συγκεκριμένα μεταλλοϊόντα, μπορεί να οδηγήσει σε εφαρμογές σε τομείς όπως η κατάλυση, η οπτική, ο μαγνητισμός, η χημεία των υλικών, η φωτοχημεία, η ιοντοανταλλαγή, κ.τ.λ.

Στην παρούσα διατριβή, τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τους με τα αναφερόμενα μεταλλοϊόντα, ανήκουν στην κατηγορία των ligands χαμηλής μοριακής μάζας. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται το D-(-)-κινικό οξύ (α-υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ) και τρία οργανοφωσφονικά οξέα: α) N-(φωσφονομεθυλο) γλυκίνη, β) ιμινο-δις(μεθυλοφωσφονικό) οξύ, και γ) N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ. Η χημεία και οι ιδιότητες των ειδών που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των επιλεγμένων ligands με τα προαναφερθέντα μεταλλοϊόντα, τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα, ήταν μέχρι του παρόντος άγνωστη. Η μελέτη, επομένως, της φύσης τέτοιων αλληλεπιδράσεων ρίχνει φως και σε ανάλογες αλληλεπιδράσεις πιθανώς λαμβάνουν χώρα σε βιολογικά υγρά παρουσία των συγκεκριμένων μεταλλοϊόντων.

Επομένως, προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι αναδυόμενες αλληλεπιδράσεις των προαναφερθέντων μεταλλοϊόντων με τα επιλεγμένα ligands, χρησιμοποιήθηκαν εστιασμένες συνθετικές προσεγγίσεις. Σκοπός των συνθετικών προσεγγίσεων ήταν α) ο προσδιορισμός νέων ειδών των μετάλλων μαγγανίου, σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου με ligands (φυσιολογικά ή μη) σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα, και β) ο πλήρης αναλυτικός (στοιχειακή ανάλυση), δομικός (κρυσταλλογραφία ακτίνων X), φασματοσκοπικός (FT-IR, UV-Vis, EPR), και ηλεκτροχημικός (κυκλική βολταμμετρία, ποτενσιομετρία) χαρακτηρισμός τους. Σε όλα τα συστήματα έγιναν, επίσης, μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας για τη διαλεύκανση της

μαγνητικής συμπεριφοράς των νέων ενώσεων. Επιπλέον, σε αρκετά από τα δυαδικά συστήματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, έγιναν μελέτες υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) για την κατανόηση της φύσης των ειδών που αναδύονται στο διάλυμα κάτω από διάφορες μοριακές αναλογίες αντιδρώντων και σε διάφορες τιμές pH.

Επομένως, η συσχέτιση των αποτελεσμάτων τόσο στην στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα, για δυαδικά και τριαδικά συστήματα μεταλλοϊόντων, είναι δυνατό να οδηγήσει σε συμπεράσματα που σχετίζονται με τη χημεία των μεταλλοϊόντων αυτών αλλά και με τη φύση των δυαδικών/τριαδικών ειδών που μπορεί να αναπτυχθούν σε βιολογικά υγρά ή να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στον αναπτυσσόμενο τομέα των υλικών. Κυρίαρχο ρόλο στην προσπάθεια αυτή διαδραματίζει ο σχεδιασμός, σύνθεση, απομόνωση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός νέων υλικών Mn(II), Fe(III), Co(II) και Ni(II) με φυσιολογικά και φυσιολογικά σχετιζόμενα ligands. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών στη στερεά φάση και στο υδατικό διάλυμα αναδεικνύουν τη σημασία τους ως α) διακριτών μεταλλοκέντρων αναδύομενων μέσα από δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις σε βιολογικά σχετικά και περιβαλλοντικά υγρά, β) πολυμερικών και μη πολυμερικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών με διακριτές δομικές, φασματοσκοπικές, ηλεκτροχημικές, και μαγνητικές ιδιότητες, και γ) προδρόμων ενώσεων για τη σύνθεση νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες που οδηγούν σε τεχνολογικές εφαρμογές (μονομοριακοί μαγνήτες, καταλύτες, υλικά με οπτικές ιδιότητες κ.ά.).

Τέλος, η αυξανόμενη τοξική δράση που παρουσιάζουν ανάλογα μεταλλοϊόντα στο περιβάλλον, δεν μπορεί να μείνει απαρατήρητη. Αναλυτικές μέθοδοι, όπως η φθορισμομετρία, είναι δυνατό να αποτελέσουν σημαντικό εργαλείο για τον ευαίσθητο και εκλεκτικό προσδιορισμό τοξικών μεταλλοϊόντων σε περιβαλλοντικά και κυτταρικά υγρά.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, έγινε προσπάθεια να σχεδιασθούν προσεκτικά και ακολούθως να συντεθούν ειδικοί οργανικοί φθορισμομετρικοί δείκτες με συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες που ενισχύουν τη δέσμευση συγκεκριμένων τοξικών μεταλλοϊόντων και την φθορισμομετρική τους ανίχνευση. Η μελέτη των μεταλλοφθορισμομετρικών δεικτών, επομένως, σχετίζεται τόσο με την εκλεκτικό προσδιορισμό όσο και με τον ποσοτικό προσδιορισμό κάθε εξεταζόμενου μεταλλοϊόντος σε προσομοιωμένα ή πραγματικά περιβαλλοντικά και

κυτταρικά δείγματα. Χαρακτηριστικά, μια ανάλογη μελέτη θέτει τις βάσεις για την: α) ανάπτυξη τεχνολογίας ταχείας, β) ευαίσθητης και γ) εκλεκτικής ανίχνευσης τοξικών μεταλλοϊόντων, σε συνδυασμό με την πιθανή μεθοδολογία απομάκρυνσης αυτών των μεταλλοϊόντων από το εξεταζόμενο περιβάλλον.

# ΜΕΡΟΣ ΙΙ





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Mn(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

### 1.1 Περίληψη

Το μαγγάνιο είναι ένα μεταλλοϊόν με σημαντική βιοχημική δράση. Η παρουσία του μαγγανίου στα βιολογικά συστήματα οφείλεται στην ύπαρξη υδατοδιαλυτών και βιοδιαθέσιμων μορφών του με οργανικά υποστρώματα σε φυσιολογικές τιμές pH. Για τη διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων του Mn(II) με το οργανικό υπόστρωμα D-(-)-κινικό οξύ, έγιναν μελέτες του δυαδικού συστήματος τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Η συνθετική προσέγγιση σε συγκεκριμένες τιμές pH οδήγησε στην απομόνωση και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό νέου πολυμερούς είδους με τη μορφή  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Το υλικό **1** χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπικές τεχνικές (EPR, FT-IR), θερμοσταθμικές και μαγνητικές μελέτες, και κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Επιπλέον, έγιναν μελέτες υδατικής ειδογένεσης για τον προσδιορισμό πιθανών αναδυόμενων ειδών που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του μεταλλοϊόντος με το ligand. Το υλικό **1** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $P2_1$ , με  $a = 5.813(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.720(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.334(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.17(2)^\circ$ ,  $V = 1681.0(15) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 2$ . Το μοριακό πλέγμα του υλικού **1** φανερώνει την ύπαρξη διπυρηνικών μονάδων ιόντων Mn(II) με το D-(-)-κινικό οξύ. Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του δυαδικού συστήματος μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για να κατανοηθούν αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις σε βιολογικά υγρά ή σε κυτταρικά υγρά στα φυτά. Παράλληλα, η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υλικού **1** καθορίζει τις ιδιότητες του υλικού στην στερεά κατάσταση οδηγώντας σε χρήσιμες πληροφορίες με σκοπό την ανάπτυξη προηγμένων υβριδικών υλικών.

## 1.2 Εισαγωγή

Το μαγγάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο που απαντάται ευρέως στη λιθόσφαιρα της γης και σε πολλά ορυκτά, ενώ συμμετέχει ενεργά και σε βιολογικά συστήματα. Στον βιοτικό κόσμο, το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο χημικό στοιχείο.<sup>1</sup> Συμμετέχει ως ανόργανος συμπράγοντας στο ενεργό κέντρο μεταλλοενζύμων τα οποία ενέχονται σε διάφορες κυτταρικές διεργασίες.<sup>2</sup> Τα κυριότερα ένζυμα, στα οποία εμπλέκεται το μαγγάνιο είναι οι καταλάσες,<sup>3</sup> η μιτοχονδριακή σουπεροξειδική δισμουτάση (SOD), η αργινάση, κ.ά.<sup>4</sup> Επιπλέον, η σύγχρονη έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατανόηση του ρόλου του μαγγανίου σε διεργασίες στον εγκέφαλο και συγκεκριμένα στην πιθανή συμπεριφορά του μεταλλοϊόντος αυτού ως νευροτοξίνη.<sup>5</sup> Ως αποτέλεσμα, το μαγγάνιο, έχει συνδεθεί με νευροεκφυλιστικές ασθένειες, με χαρακτηριστικότερη τη νόσο Πάρκινσον (Parkinson's disease). Τέλος, σημαντική είναι η παρουσία και η δράση του μαγγανίου στα φυτά και ειδικά στο φωτοσύστημα II (PS II).<sup>6,10</sup>

Τα μεταλλοϊόντα στα βιολογικά συστήματα ενεργοποιούνται και εμπλέκονται σε διεργασίες μέσω αλληλεπιδράσεων με οργανικά μόρια που λειτουργούν ως ligands και τα καθιστούν υδατοδιαλυτά στα βιολογικά υγρά. Οι βιολογικοί στόχοι, μπορεί να είναι τόσο χαμηλής όσο και υψηλής μοριακής μάζας. Το μαγγάνιο, που απαντάται συνήθως στην οξειδωτική βαθμίδα υπό μορφή Mn(II) ή Mn(III), συναρμόζεται με τέτοια ligands για επιπλέον αλληλεπιδράσεις στα βιολογικά μόρια. Ένα χαρακτηριστικό ligand, χαμηλής μοριακής μάζας, είναι το D-(-)-κινικό οξύ (D-(-)-quinic acid) ή 1α,3α,4α,5β-τετρα-υδροξυ-1-κυκλοεξανο καρβοξυλικό οξύ. Το D-(-)-κινικό οξύ απαντάται ευρέως στα φυτά και αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό του σικιμικού οξέος (shikimic acid).<sup>7</sup> Επομένως, η παρουσία του κινικού οξέος είναι απαραίτητη για την κυτταρική λειτουργία,<sup>8</sup> καθόσον είναι οργανικό οξύ ικανό να συναρμοστεί με διάφορα μεταλλικά ιόντα που είναι παρόντα στα βιολογικά υγρά. Ανάμεσα στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το συγκεκριμένο οργανικό ligand συμπεριλαμβάνονται τα Fe(II/III), Mn(II), Zn(II), Cu(II), και άλλα. Η χημική αλληλεπίδραση του οξέος με το μαγγάνιο είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερης χημικής δομής του κινικού οξέος. Συγκεκριμένα, η χημική δομή του κινικού οξέος αποτελείται από: α) μια καρβοξυλική ομάδα, β) μια αλκοολική ομάδα σε α-θέση, και γ) τρεις αλκοολικές ομάδες (ανάλογες με τις πολυαλκοόλες). Σε όλες τις περιπτώσεις, η συναρμογή του

μετάλλου με το οργανικό ligand μπορεί να οδηγήσει στη βιοδιαθεσιμότητα του μαγγανίου τόσο στα βιολογικά υγρά όσο και στα φυτά.

Συμπερασματικά, η μελέτη της υδατικής χημείας του Mn(II) με α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα όπως το D-(-)-κινικό οξύ αναμένεται να ρίξει φως: α) στη δομική ειδογένεση του δυαδικού συστήματος, β) στη χημική αλληλεπίδραση του δυαδικού συστήματος στα βιολογικά μονοπάτια διεργασιών και γ) στη δυαδική ειδοκατανομή που προκύπτει μετά από την αλληλεπίδραση του μεταλλοϊόντος και του ligand στο διάλυμα. Η απουσία χημικών ειδών που προκύπτουν από το δυαδικό σύστημα Mn(II)-κινικού οξέος, οδήγησε στην ανάγκη μελέτης της συνθετικής χημείας του αναφερόμενου δυαδικού συστήματος, κάτω από συγκεκριμένες τιμές pH.

### 1.3 Πειραματικό Μέρος

#### 1.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προμηθεύτηκαν από διάφορες εταιρείες και η καθαρότητα των αντιδραστηρίων κυμαινόταν από 97% έως 99%. Το χλωρίδιο του μαγγανίου [MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] προμηθεύτηκε από την εταιρία Merck, ενώ το D-(-)-κινικό οξύ [C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>] προμηθεύτηκε από την εταιρία Fluka. Το υδροξείδιο του καλίου [KOH], το υδροξείδιο του νατρίου [NaOH], και η αμμωνία προμηθεύτηκαν από την εταιρία Riedel-de Haën.

Η παρασκευή των όλων των διαλυμάτων έγινε με υπερκαθαρό νερό.

#### 1.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού

Η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR μελετήθηκε σε φασματόμετρο 1760X FT-Infra Red της εταιρίας Perkin Elmer, χρησιμοποιώντας πελέτες KBr. Η στοιχειακή ανάλυση του άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου (%) έγινε σε θερμικό αναλυτή ThermoFinnigan Flash EA 1112 CHNS. Η λειτουργία του αναλυτή στηρίζεται στη στιγμιαία άνοδο της θερμοκρασίας στους 1800 °C (από την εξώθερμη τήξη του κασσίτερου), προκαλώντας την πλήρη διάσπαση του δείγματος στα συστατικά του, τα οποία ακολούθως παρασύρονται από τη ροή του He (κατά μήκος του αντιδραστήρα) μέχρι την ολοκληρωτική οξειδωσή τους στα αέρια προϊόντα N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα (μαζί με He) εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη (GC) όπου γίνεται ο χρονικός διαχωρισμός των αερίων. Τελικά, τα αέρια προϊόντα (μαζί με He) εισέρχονται μεμονωμένα στον ανιχνευτή

θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και ανιχνεύεται η ποσότητά τους. Ο χρησιμοποιούμενος θερμικός αναλυτής είναι πλήρως αυτοματοποιημένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος Eager 300 για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα. Για τα πειράματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης και της διαφορικής θερμιδομετρίας (TGA-DSC) χρησιμοποιήθηκε το όργανο TA Instruments και το μοντέλο Q 600. Η ακρίβεια του οργάνου είναι 0.1 μg. Για κάθε προγραμματισμένο πείραμα θερμοσταθμικής ανάλυσης, 20 mg του δείγματος τοποθετούνται στον δειγματοφορέα, όπου κάτω από ατμόσφαιρα ηλίου ή αέρα (80/20 σε N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) και σταθερή ροή 100 mL/min, συλλέγονται τα δεδομένα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, η μάζα που χάνεται από την αρχική ποσότητα του δείγματος και ο ρυθμός με τον οποίο χάνεται η μάζα αυτή, καταγράφονται σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία από τους 30 °C μέχρι τους 1000 °C. Αξίζει να αναφερθεί ότι πριν την εφαρμογή της θερμικής διάσπασης, όλο το σύστημα απαερώνεται με κατάλληλο αέριο για 10 λεπτά και με ρυθμό 400 mL/min, προκειμένου να διασφαλιστεί το μονωμένο περιβάλλον.

Το φάσματα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) του υλικού **1** στη στερεά κατάσταση καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker ER 200D-SRC X-Band, εξοπλισμένο με κρυοστάτη Oxford ESR 9 στα 9.174 GHz, 10dB, και στους 4 K. Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **1** συλλέχτηκαν σε όργανο μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας (susceptometer) Quantum Design SQUID από τους 1.7 K μέχρι τους 300 K κάτω από ποικίλα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία. Τα πειράματα της μαγνήτισης εκτελέστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, σε εύρος πεδίου από 0 έως 6 T.

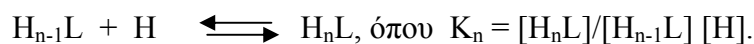
### 1.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements)

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος προσδιορίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις σε όγκο 30.0 ml και σε εύρος pH από 2.8 μέχρι ~11 κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Η συγκέντρωση του κινικού οξέος κυμαινόταν από 1.7 έως 7.0 mmol · dm<sup>-3</sup>. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των ειδών του Mn(II) με το κινικό οξύ, υπολογίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις δειγμάτων όγκου 30.0 ml σε τιμές pH από 3.2 έως 9.5 κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Ο σχηματισμός του ιζήματος παρατηρήθηκε στην τιμή pH ~8.5, όπως και στην περίπτωση της μελέτης του δυαδικού συστήματος με αμινο-διφωσφονικά οξέα.<sup>9</sup>

Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια (D-(-)-κινικό οξύ και  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) για το σχηματισμό των διαλυμάτων προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka. Η καθαρότητα του κινικού οξέος καθώς και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων του κινικού οξέος και του Mn(II), προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα της μεθόδου Gran.<sup>10</sup>

Η ιοντική ισχύς (ionic strength) ρυθμίστηκε ως 0.15 M με NaCl, ενώ η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επιπλέον, όλες οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας απαερωμένο (carbonate-free) διάλυμα NaOH, ως βάση γνωστής συγκέντρωσης (0.15 M). Το διάλυμα αυτό ρυθμίστηκε (προτυποποίηση συγκέντρωσης) χρησιμοποιώντας υδρογονο-δισ(ιωδικό) κάλιο ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ). Οι μοριακοί λόγοι μετάλλου-υποκατάστατη που μελετήθηκαν ήταν 1:1, 1:2, 1:3 και 1:4. Οι τιμές του pH για ογκομετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μετρήθηκαν με το αυτοματοποιημένο σύστημα ογκομέτρησης Crison.<sup>11</sup> Το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Mettler Toledo-Inlab 412 και ρυθμίστηκε για τη συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου ακολουθώντας την μέθοδο του Irving<sup>12</sup> και χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα GLEE.<sup>13</sup> Το  $\text{pK}_w$  του νερού βρέθηκε να είναι ίσο με 13.76.<sup>14</sup>

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_n$  ( $n = 1, 2$ ), σύμφωνα με την ισορροπία



Οι αρχικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή των ολικών σταθερών (overall protonation constants) δηλαδή  $\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{L}]}{[\text{L}][\text{H}]^n}$ , υπολογίζοντας

όμως ότι ισχύει η σχέση  $\beta_n = \prod_{i=1}^{n-1} K_i$ . Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants)

$\beta_{pqr} = \frac{[\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r]}{[\text{M}]^p[\text{L}]^q[\text{H}]^r}$  του κινικού οξέος, υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα Superquad,<sup>15</sup> ενώ οι σταθερές σταθερότητας των ειδών Mn(II)-κινικού οξέος που σχηματίστηκαν υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα PSEQUAD.<sup>16</sup> Οι τελικές καμπύλες κατανομής που παρουσιάζουν τα σχηματιζόμενα είδη σε συνάρτηση με το pH του κάθε μελετημένου συστήματος, υπολογίστηκαν και προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα HYSS.<sup>17</sup>

#### 1.4 Σύνθεση του υλικού $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

α) Ζυγίζονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, δηλαδή 0.50 g (2.5 mmol) χλωριδίου του μαγγανίου  $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  και 0.97 g (5.0 mmol) D-(-)-κινικό οξύ  $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6]$ . Σε 5 ml υπερκαθαρό νερό διαλύεται το χλωρίδιο του μαγγανίου και στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα του κινικού οξέος. Το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 30 min. Το αρχικό pH του διαλύματος είναι 1.5. Με την προσθήκη αραιού διαλύματος αμμωνίας, η τιμή του pH γίνεται 3. Το διάλυμα αφήνεται για βραδεία εξάτμιση (slow evaporation) και την επόμενη μέρα σχηματίστηκε άχρωμο κρυσταλλικό υλικό  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Το κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.56 g (50 %). Στοιχειακή ανάλυση για το  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{12.50}\text{Mn}$ , M.M. = 892.56): Θεωρητικές τιμές (%) C, 37.64; H, 5.15. Πειραματικά Αποτελέσματα: C 37.30; H 5.09.

β) Η ίδια αντίδραση πραγματοποιήθηκε με χρήση διαφορετικών βάσεων, και συγκεκριμένα με χρήση υδατικών διαλυμάτων KOH και NaOH, με σκοπό τη ρύθμιση του pH. Και στις δύο περιπτώσεις απομονώθηκε κρυσταλλικό υλικό ικανό για περαιτέρω κρυσταλλογραφικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό. Η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR σε συνδυασμό με την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας και των δυο ανερχόμενων κρυσταλλικών υλικών, επαλήθευσε την κρυσταλλική δομή του υλικού (**1**).

γ) Η αντίδραση όπως περιγράφεται στο α) πραγματοποιήθηκε σε αναλογία 1:1, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίστηκε και απομονώθηκε κρυσταλλικό υλικό. Και στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία FT-IR σε συνδυασμό με την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας, επαλήθευσε την κρυσταλλική δομή του υλικού **1**.

#### 1.5 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X-Συλλογή δεδομένων κρυσταλλικού υλικού **1**

Για το υλικό **1** με μοριακό τύπο  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ένας μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.50 x 0.30 x 0.20 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο P2<sub>1</sub> Nicolet, με ακτινοβολία  $\text{CuK}_\alpha$  προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 2 $\theta$  ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος

$22^\circ < 2\theta < 54^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το υλικό **1**:  $2\theta_{\max} = 118^\circ$ , ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 4667/4467 [R(int) = 0.0372]/4467, 620 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.018$ ;  $[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min} = 0.312 / -0.639$  e/Å<sup>3</sup>;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0506/0.1140. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 1.1.

Για το υλικό **1** έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και  $\psi$ -scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα CrysAlis CCD και CrysAlis RED. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **1** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$  με SHELXL-97. Όλα τα υδρογόνα στο υλικό **1** προέκυψαν από χάρτες διαφοράς πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

**Πίνακας 1.1:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το υλικό **1**

<b>Εμπειρικός τύπος</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>12.50</sub>Mn</b>
<b>Μοριακή μάζα (g · g mol<sup>-1</sup>)</b>	446.26
<b>Θερμοκρασία (K)</b>	293(2)
<b>Μήκος κύματος (Å)</b>	MoK <sub>α</sub> 1.5480
<b>Ομάδα συμμετρίας χώρου</b>	P2 <sub>1</sub>
<b>a (Å)</b>	5.813(3)
<b>b (Å)</b>	21.720(10)
<b>c (Å)</b>	13.334(8)
<b>β, (deg)</b>	93.17(2)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	1681.0(15)
<b>Z</b>	2
<b>D<sub>theor</sub>/D<sub>exp</sub>(Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.763/1.77
<b>Συντελεστής απορρόφησης, μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	7.061
<b>Εύρος των h, k, l</b>	-6→6, -24→23, -14→0

<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.031
<b>Δείκτες R</b>	R = 0.0440, $R_w = 0.1085$ <sup>(2)</sup>

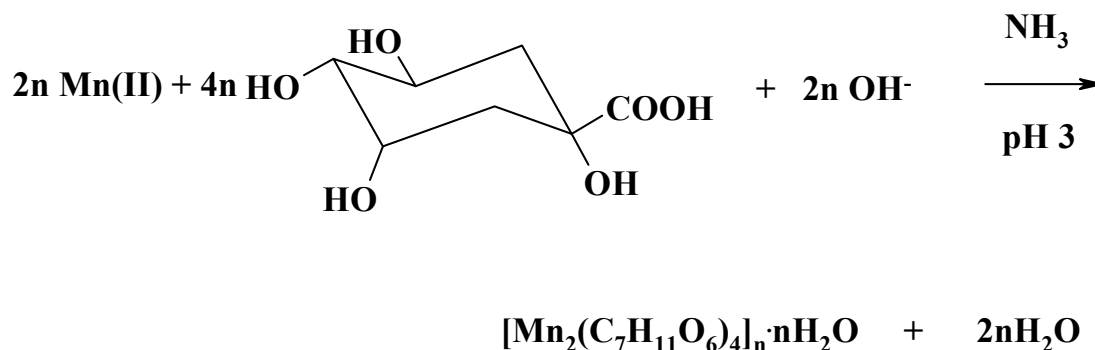
<sup>(1)</sup> Τιμές R σε συνάρτηση με τις τιμές F και τιμές  $R_w$  σε συνάρτηση με τις τιμές  $F^2$ .

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum (|F_o|)} , R_w = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

<sup>(2)</sup> [για 4058 ανακλάσεις με  $I > 2\sigma(I)$ ]

### 1.5.1 Περιγραφή δομής του κρυσταλλικού υλικού 1

Η αντίδραση μέσω της οποίας συντέθηκε, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε το υλικό **1**, πραγματοποιήθηκε μεταξύ του χλωριδίου του μαγγανίου [ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ] και του D-(-)-κινικού οξέος (D-(-)-quinic acid), σε στοιχειομετρική αναλογία 1:2 και σε pH 3. Η χρησιμοποιούμενη βάση για τη ρύθμιση του pH ήταν η αμμωνία. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στην απομόνωση του υλικού **1** φαίνεται παρακάτω:



Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του υλικού **1** έγινε με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Τα περισσότερα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα περιγράφονται στο κεφάλαιο 1.5 και στον Πίνακα 1.1.

Η αντίδραση αφού αφέθηκε για μια μέρα για βραδεία εξάτμιση, έδωσε άχρωμο κρυσταλλικό υλικό. Η στοιχειακή ανάλυση του απομονωθέντος κρυσταλλικού υλικού συμφωνεί με το μοριακό τύπο που προτάθηκε από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X δηλαδή  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Επιπλέον, η χρήση διαφορετικών βάσεων (NaOH, KOH, αμμωνία) αποδείχθηκε σημαντική για το σχηματισμό κρυσταλλικού υλικού κατάλληλου για κρυσταλλογραφία ακτίνων X.



Επομένως, μπορεί να αναφερθεί ότι η χρήση βάσης στην περίπτωση της σύνθεσης και απομόνωσης του υλικού **1**, συνεισφέρει μόνο στην ανύψωση της τιμής του pH, καθόσον όπως αποκαλύπτει η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, τα κατιόντα δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό του πλέγματος.

Τέλος, το υλικό **1** είναι αδιάλυτο στο νερό, σε οργανικούς διαλύτες, όπως η μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, σε χλωριωμένους διαλύτες (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), τολουόλιο και DMF. Το υλικό **1** είναι σταθερό σε κρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασία δωματίου για μεγάλη διάρκεια χρόνου.

Το διάγραμμα DIAMOND του υλικού **1** φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες του υλικού **1** φαίνονται στον Πίνακα 1.2. Το υλικό **1** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου P2<sub>1</sub> με δύο μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Στην κρυσταλλική ένωση **1** υπάρχουν δύο διακριτά είδη ιόντων Mn(II), καθόσον το κάθε είδος παρουσιάζει διαφορετικό περιβάλλον συναρμογής. Στο πρώτο είδος ιόντων Mn(II), που αντιπροσωπεύεται από το Mn(1)(II), ένα κινικό οξύ είναι συναρμοσμένο με το μεταλλικό ιόν μέσω των καρβοξυλικών και αλκοολικών οξυγόνων O(1) και O(3), αντίστοιχα. Οι δύο αναφερόμενες χημικές ομάδες δεσμεύουν το μεταλλοϊόν μέσω σχηματισμού ενός πενταμελούς δακτυλίου προσδίδοντας σταθερότητα στο σχηματιζόμενο είδος. Το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο του κινικού ligand, που αναφέρεται ως O(2), είναι συναρμοσμένο με ένα γειτονικό άτομο Mn(1') ( $' = 1+x,y,z$ ), αντικατοπτρίζοντας ένα *syn-anti* τρόπο συναρμογής. Η ενδοατομική απόσταση των δύο ιόντων μαγγανίου [Mn(1) και Mn(1)'] είναι ίση με το μήκος του *a* άξονα (5.813(3) Å). Λόγω αυτού του τρόπου συναρμογής, σχηματίζονται κατά μήκος του *a* άξονα αλυσίδες από μονάδες Mn(1) (Σχήμα 1.3). Ακολούθως, ένα δεύτερο κινικό οξύ εισέρχεται στη σφαίρα συναρμογής του ιόντος Mn(1) και συναρμόζεται με το ιόν Mn(1) μέσω του καρβοξυλικού και αλκοολικού οξυγόνου [O(11) και O(13), αντίστοιχα]. Όμως, σε αυτή την περίπτωση, αντίθετα με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο O(12) δεν είναι συναρμοσμένο με κάποιο γειτονικό ιόν μαγγανίου. Επομένως, ο τρόπος συναρμογής μέσω της καρβοξυλικής ομάδας του δεύτερου κινικού ligand, το καθιστά μονοδοντικό. Οι δύο τελευταίες θέσεις συναρμογής του ιόντος Mn(1) καταλαμβάνονται από δύο οξυγόνα που προέρχονται από κινικούς υποκατάστατες O(21)' [ $' = 1+x,y,z$ ] και O(2)''' [ $''' = -1+x,y,z$ ] που ανήκουν σε δύο γειτονικά ιόντα μαγγανίου (Mn(2)'' [ $'' = 2-x,-0.5+y,1-z$ ] και Mn(1)''' [ $''' = -1+x,y,z$ ], αντίστοιχα). Επομένως, το ιόν του Mn(1) διαθέτει έξι

θέσεις συναρμογής και παρουσιάζει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Στο συγκεκριμένο οκτάεδρο, τα άτομα οξυγόνου O(1), O(11), O(21)'' και O(2)''' καθορίζουν το ισημερινό επίπεδο, ενώ τα δύο εναπομείναντα οξυγόνα O(3) και O(13) καταλαμβάνουν αξονικές θέσεις στο σχηματιζόμενο οκτάεδρο.

Ένα διαφορετικό περιβάλλον συναρμογής σχηματίζεται γύρω από το δεύτερο ιόν μαγγανίου στο πλέγμα. Συγκεκριμένα, τέσσερις θέσεις συναρμογής γύρω από το ιόν Mn(2) καταλαμβάνονται από δύο κινικά ligands μέσω των καρβοξυλικών και αλκοολικών οξυγόνων. Τα τέσσερα οξυγόνα είναι O(31), O(33) και O(22), O(23) που αντιστοιχούν στα καρβοξυλικά και αλκοολικά οξυγόνα, αντίστοιχα. Επιπλέον, μια θέση συναρμογής είναι κατειλημμένη από το καρβοξυλικό οξυγόνο [O(32)' (') = 1+x,y,z] που ανήκει σε γειτονικό κινικό οξύ, ο οποίος είναι ήδη συναρμοσμένος σε ένα γειτονικό ιόν μαγγανίου Mn(2)' [(') = 1+x,y,z] και έτσι η απόσταση των Mn(2)···Mn(2)' είναι 5.813(3) Å (κατά μήκος του *a* άξονα). Ως αποτέλεσμα, σχηματίζονται πολυμερικές αλυσίδες μονάδων μαγγανίου Mn(2) κατά μήκος του *a* άξονα. Η τελευταία θέση συναρμογής του μαγγανίου Mn(1) είναι κατειλημμένη με ένα άτομο αλκοολικού οξυγόνου [O(14)] που προέρχεται από τις τρεις αλκοολικές ομάδες του κινικού οξέος. Έτσι, η σφαίρα συναρμογής και αυτού του ιόντος μαγγανίου, διαθέτει έξι θέσεις συναρμογής και παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία. Τα οξυγόνα O(22), O(32)', O(31) και O(14) σχηματίζουν το αναφερόμενο οκτάεδρο, ενώ τα αλκοολικά οξυγόνα O(23) και O(33) συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής του ιόντος Mn(2).

Τα τέσσερα κινικά οξέα που ανήκουν στη μοναδιαία κυψελίδα, μπορούν να διαχωριστούν σε δύο είδη. Ο διαχωρισμός ορίζεται ανάλογα με τον τρόπο συναρμογής του οξέος στα δύο ιόντα μαγγανίου. Στο πρώτο είδος, περιλαμβάνονται καρβοξυλικά και αλκοολικά άτομα οξυγόνου [O(1), O(3), O(21), O(23), O(32), O(33)] που είναι συναρμοσμένα στα ιόντα μαγγανίου. Το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο είναι συναρμοσμένο με το γειτονικό ιόν μαγγανίου με *syn,anti* τρόπο συναρμογής. Συγκεκριμένα, τα οξυγόνα O(1), O(2) και O(31), O(32) δεσμεύουν τα ιόντα μαγγανίου [Mn(1) και Mn(2)] και είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων κατά μήκος του *a* άξονα ενώ τα οξυγόνα [O(21) και O(22)] λειτουργούν σαν γέφυρες μεταξύ των ιόντων Mn(1) και Mn(2) [Mn(1)···Mn(2'') = 5.758(3) Å] και είναι υπεύθυνα για τη σύνδεση των αλυσίδων που σχηματίζονται. Στο δεύτερο είδος, περιλαμβάνεται ένα κινικό οξύ που δεσμεύει το ιόν Mn(1) μέσω

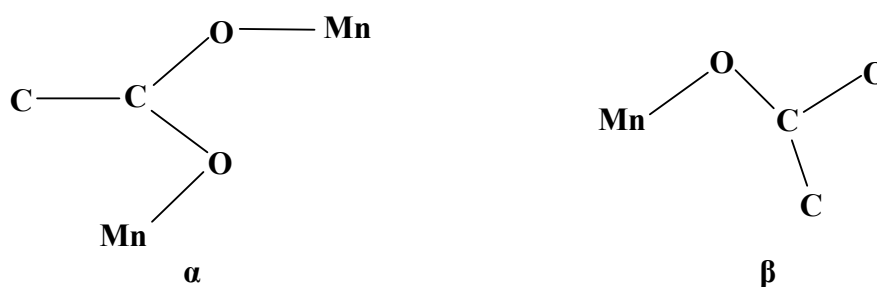
του O(11) και O(13). Το αλκοολικό οξυγόνο O(14) λειτουργεί σαν γέφυρα με το ιόν Mn(2). Επομένως, μπορεί να αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο κινικό οξύ, χρησιμοποιείται ως εκτεταμένη γέφυρα των μονάδων μαγγανίου για το σχηματισμό των αλυσίδων με απόσταση μεταξύ τους 8.065(11) Å. Συμπερασματικά, η φύση του κινικού οξέος αλλά και ο διαφορετικός τρόπος που είναι συναρμοσμένος γύρω από τα ιόντα μαγγανίου στο αναφερόμενο πλέγμα, έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας δισδιάστατης 2-D πολυμερικής δομής. Η συγκεκριμένη δομή γίνεται ακόμη πιο πολύπλοκη όταν ληφθούν υπόψιν και οι αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου σε όλο το αναφερόμενο δίκτυο.

Παρόμοιοι τρόποι συναρμογής έχουν παρατηρηθεί και στην περίπτωση άλλων καρβοξυλικών οξέων με άλλα δισθενή μέταλλα, όπως το κάδμιο [Cd(II)] και ο μόλυβδος [Pb(II)]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων ενώσεων μεταξύ μεταλλοϊόντων και καρβοξυλικών οξέων είναι τα εξής:  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{OOCCH}_3)$  (**2**),<sup>18</sup>  $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**3**),<sup>19</sup>  $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4**) και  $(\text{NH}_4)[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**6**).<sup>20</sup>

Οι παρατηρούμενες αποστάσεις Mn-O κυμαίνονται από 2.067(4) έως 2.324(4) Å για το υλικό **1** και είναι πολύ παρόμοιες με τις αποστάσεις σε αντίστοιχες Mn-ligand ενώσεις:  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mn}(\text{II})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ ,<sup>21</sup>  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2.111 – 2.220 Å),<sup>22</sup>  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)(\text{H}_2\text{O})_2$  (2.124(3) – 2.262(1) Å),<sup>23</sup>  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.124(3) – 2.225(3) Å),<sup>24</sup>  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{XDK})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  (2.116(2) – 2.345(2) Å)<sup>25</sup> ( $\text{H}_2\text{XDK}=\mu\text{-ξυλενο-διαμίνη}$ ) και  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{brca})_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\}_2]$  (2.113(3) – 2.190(2) Å),<sup>26</sup> ( $\text{Hbrca}=\text{δισ(2-πυριδινοκαρβονυλ)αμίνη}$ ;  $\text{Hhfac}=\text{εξα-φθοροακετυλο-ακετόνη}$ ), και σε όλες τις αναφερόμενες περιπτώσεις το ιόν μαγγανίου παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία. Αξίζει να αναφερθεί η περίπτωση του υλικού Mn-κιτρικό οξύ  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>27</sup> Οι αποστάσεις Mn-O στην αναφερόμενη ένωση Mn(II)-κιτρικό οξύ κυμαίνονται από 2.123(2) έως 2.224(2) Å και είναι παραπλήσιες με τις αποστάσεις που προκύπτουν στην περίπτωση του υλικού **1**. Η οκταεδρική γεωμετρία του μαγγανίου στο υλικό **1** παρατηρείται και στην περίπτωση άλλων δισθενών μετάλλων με το κιτρικό οξύ, όπως Zn(II),<sup>28</sup> Cu(II)<sup>29</sup> και Ni(II).<sup>30</sup> Οι αποστάσεις M-O σε αυτές τις ενώσεις είναι ανάλογες με εκείνες στην περίπτωση του υλικού **1** και κυμαίνονται από 2.052(2) έως 2.164(2) Å (Zn(II)), από 2.021(3) έως 2.072(3) Å (Ni(II)) και από 1.969(3) έως 2.341(3) Å (Cu(II)). Τέλος, αντίστοιχες αποστάσεις M-O που περιέχουν το κινικό οξύ παρατηρούνται στις

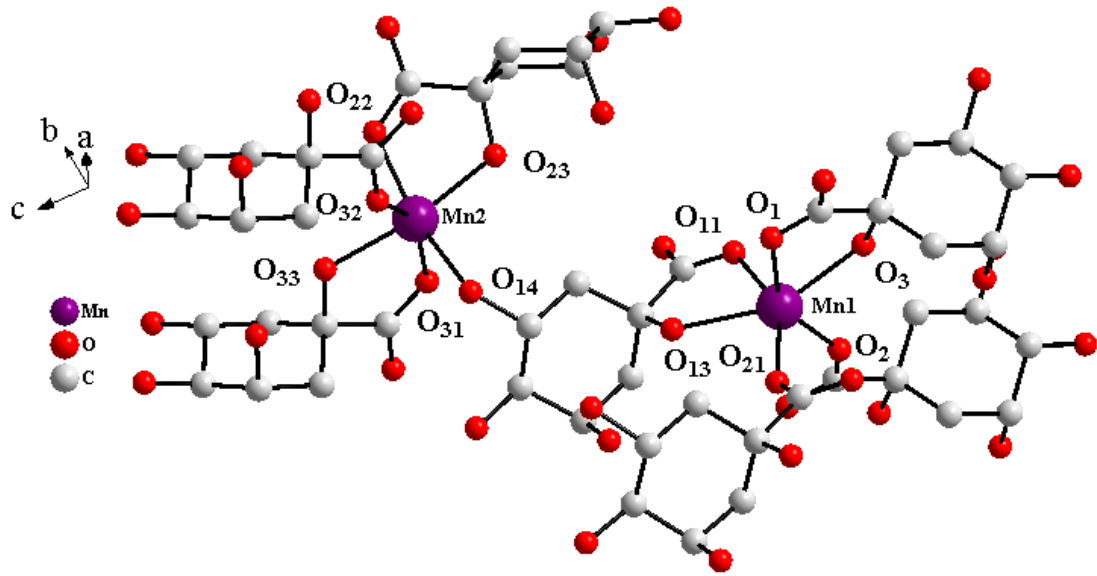
παρακάτω ενώσεις:  $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]$ ,<sup>31</sup>  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>32</sup>  $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  
 $\{[\text{CuCl}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>33</sup>  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)]$ <sup>34</sup> και το τριπυρηνικό  
 σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{V}(\text{O})_2]_2[\text{V}(\text{O})](\mu\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>35</sup>

Επομένως, ο κινικός υποκατάστατης διαδραματίζει το ρόλο ενός ικανού μεταλλικού χηλικού ligand. Στην περίπτωση του υλικού **1**, το κινικό οξύ παρουσιάζει διαφορετικούς τρόπους συναρμογής γύρω από το περιβάλλον του Mn(II) όπως φαίνεται παρακάτω.

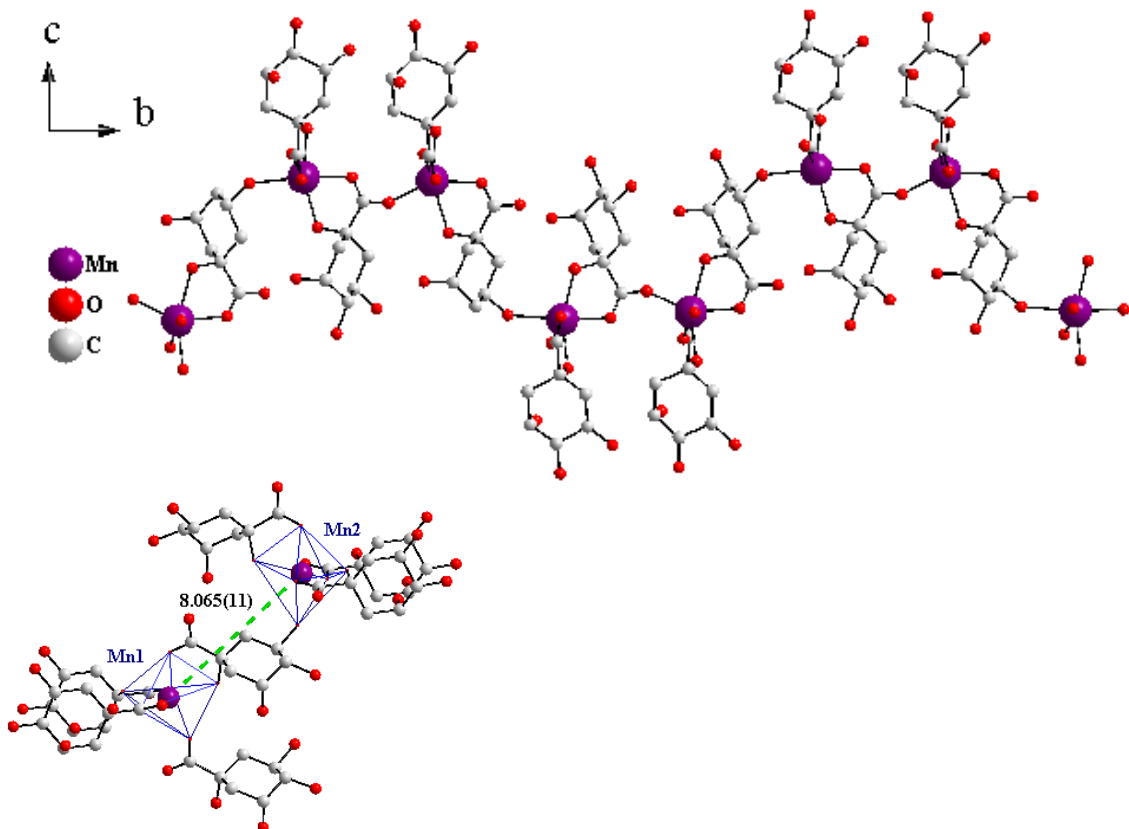


**Σχήμα 1.1:** Οι δύο διαφορετικοί τρόποι συναρμογής (α και β) του καρβοξυλίου του κινικού οξέος με τα ιόντα μαγγανίου στο υλικό **1**

Στο υλικό **1**, οι αλκοολικές ομάδες και η καρβοξυλική ομάδα του κινικού οξέος μαζί με τα μόρια νερού που περιέχονται στο πλέγμα, συμμετέχουν στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δίκτυου (Πίνακας 1.3) και συνολικά σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 1



Σχήμα 1.3: Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 1 και η απόσταση του κάθε κέντρου που περιέχει δύο ιόντα Mn(II)

Πίνακας 1.2: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για το υλικό 1

Μήκη δεσμών (Å)			
Mn(1)-O(21)''	2.067(4)	Mn(2)-O(32)'	2.104(4)
Mn(1)-O(2)'''	2.132(4)	Mn(2)-O(31)	2.132(4)
Mn(1)-O(11)	2.134(5)	Mn(2)-O(22)	2.142(4)
Mn(1)-O(1)	2.178(4)	Mn(2)-O(33)	2.202(4)
Mn(1)-O(3)	2.199(4)	Mn(2)-O(23)	2.216(5)
Mn(1)-O(13)	2.324(4)	Mn(2)-O(14)	2.314(4)
Γωνίες (deg)			
O(21)''-Mn(1)-O(2)'''	96.75(17)	O(32')-Mn(2)-O(31)	149.62(15)
O(21)''-Mn(1)-O(11)	148.53(17)	O(32')-Mn(2)-O(22)	88.94(17)
O(2)'''-Mn(1)-O(11)	90.58(19)	O(31)-Mn(2)-O(22)	108.90(17)
O(21)''-Mn(1)-O(1)	92.25(18)	O(32')-Mn(2)-O(33)	81.82(15)
O(2)'''-Mn(1)-O(1)	146.94(16)	O(31)-Mn(2)-O(33)	73.55(13)
O(11)-Mn(1)-O(1)	98.1(2)	O(22)-Mn(2)-O(33)	91.54(15)
O(21)''-Mn(1)-O(3)	119.46(16)	O(32')-Mn(2)-O(23)	113.60(17)
O(2)'''-Mn(1)-O(3)	76.52(15)	O(31)-Mn(2)-O(23)	95.41(15)
O(11)-Mn(1)-O(3)	92.00(16)	O(22)-Mn(2)-O(23)	73.02(15)
O(1)-Mn(1)-O(3)	71.38(14)	O(33)-Mn(2)-O(23)	157.31(16)
O(21)''-Mn(1)-O(13)	80.11(16)	O(32')-Mn(2)-O(14)	79.49(15)
O(2)'''-Mn(1)-O(13)	118.34(16)	O(31)-Mn(2)-O(14)	87.53(16)
O(11)-Mn(1)-O(13)	69.56(15)	O(22)-Mn(2)-O(14)	162.08(17)
O(1)-Mn(1)-O(13)	94.52(15)	O(33)-Mn(2)-O(14)	100.20(15)
O(3)-Mn(1)-O(13)	155.38(16)	O(23)-Mn(2)-O(14)	99.03(16)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα: (') 1+x, y, z (') 2-x, -0.5+y, 1-z (') -1+x, y, z

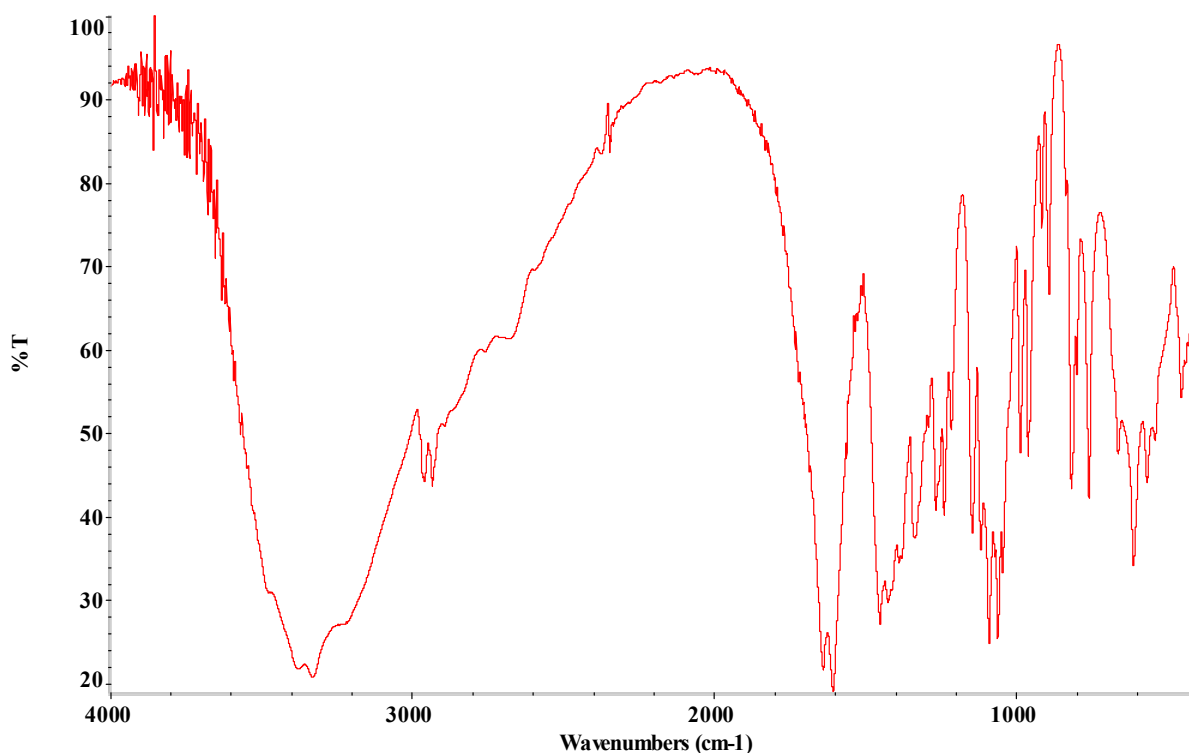
**Πίνακας 1.3:** Δεσμοί υδρογόνου στο υλικό 1

Αλληλεπίδραση	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Μετασχηματισμοί συμμετρίας
O3-HO3...O4	2.663	1.891	155.3	x,y,z
O4-HO4...O36	2.793	1.980	166.1	1-x,-0.5+y,1-z
O5-HO5...O26	2.955	2.115	157.2	2-x,-0.5+y,-z
O6-HO6...O15	2.769	1.786	151.1	1+x,y,-1+z
O13-HO13...O16	2.704	1.963	142.9	x,y,z
O14-HO14...O6	2.725	1.820	169.8	x,y,1+z
O15-HO15...O5	2.831	2.001	145.2	x,y,1+z
O16-HO16...O26	2.872	2.098	177.9	1-x,-0.5+y,1-z
O23-HO23...O24	2.667	2.017	148.5	x,y,z
O24-HO24...O12	2.768	1.917	123.3	1+x,y,z
O25-HO25...O35	2.740	1.904	169.4	x,y,-1+z
O26-HO26...O36	2.919	2.162	159.9	x,y,-1+z
O33-HO33...O34	2.648	1.962	146.5	x,y,z
O34-HO34...OW1	2.719	1.719	166.5	1+x,y,1+z
O35-HO35...O12	2.683	1.800	162.2	x,y,1+z
O36-HO36...O25	2.781	1.831	164.1	-1+x,y,1+z
OW1-HW1A...O12	2.960	2.282	143.7	x,y,z
OW1-HW1B...O11	2.908	1.959	167.4	-1+x,y,z

## 1.6 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) του υλικού 1

Το φάσμα υπερύθρου FT-IR της κρυσταλλικής ένωσης **1** δίδεται στο Σχήμα 1.4. Στο φάσμα παρατηρούνται ισχυρές αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις του καρβονυλίου του κινικού οξέος. Συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1639\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές δονήσεις,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1451\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ .

Όλες οι απορροφήσεις, συμμετρικές και αντισυμμετρικές, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του ελεύθερου κινικού οξέος [D-(-)-quinic acid]. Αυτό συνεπάγεται μια διαφοροποίηση του περιβάλλοντος συναρμογής των καρβονυλικών ομάδων του κινικού οξέος. Η διαφορά των συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων  $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$ , είναι μεγαλύτερη από  $200\text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που μαρτυρεί τη συναρμογή κινικού οξέος στο μεταλλικό ιόν.<sup>36</sup> Παρόμοια συμπεριφορά της μεταλλοδεσμευμένης καρβοξυλικής ομάδας έχει παρατηρηθεί και με άλλες ενώσεις με υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα (όπως το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ) και μεταλλοϊόντα.<sup>37</sup>



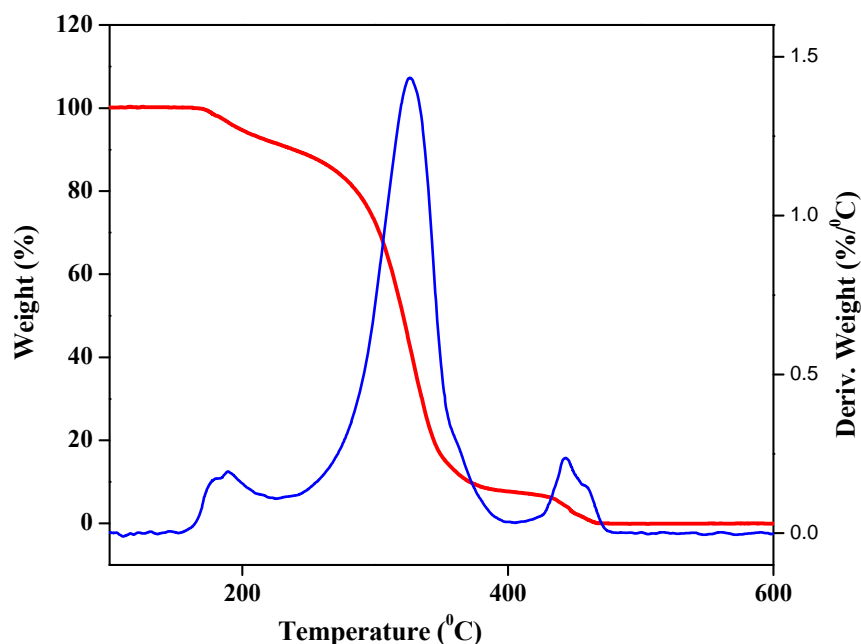
Σχήμα 1.4: Φάσμα υπερύθρου FT-IR του υλικού 1



## 1.7 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) του υλικού 1

Η θερμική διάσπαση του υλικού **1** μελετήθηκε κάτω από ατμόσφαιρα οξυγόνου. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η TGA/DTG συμπεριφορά του  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA εμφανίζεται αρχικά η απομάκρυνση μορίων νερού από πλέγμα του **1**. Η απομάκρυνση μορίων νερού που εμφανίζεται από τους 190 μέχρι τους 210 °C αποδεικνύει την ενδοθερμική διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο στάδιο αυτό. Η παρατηρούμενη απώλεια μάζας λόγω απομάκρυνσης των αναφερόμενων μορίων νερού είναι 4.8%, και η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην υπολογίσιμη τιμή (βάση του μοριακού τύπου του **1**) που είναι 5.1%.

Δύο επιπλέον στάδια παρατηρούνται κατά τη θερμική διάσπαση του **1**. Και στα δύο στάδια παρατηρείται η διάσπαση του υπολοίπου τμήματος του **1** (κυρίως του οργανικού μέρους) σε επιπλέον προϊόντα. Η τελική απώλεια μάζας του **1** είναι 83.1% και φτάνει μέχρι και τους 1000 °C. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά με την υπολογισμένη τιμή που είναι 84.1% και το τελικό προϊόν είναι  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Η διαφορική θερμική ανάλυση DTG μελετάται, επίσης, παράλληλα με τη θερμοσταθμική ανάλυση TGA. Τέλος, η έλλειψη πολλών κορυφών στα διαγράμματα DTG και TGA αποδεικνύει απλούς μηχανισμούς αποσύνθεσης του κρυσταλλικού υλικού **1**.



Σχήμα 1.5: Διαγράμματα TGA (κόκκινη γραμμή) / DTG (μπλε γραμμή) του **1**

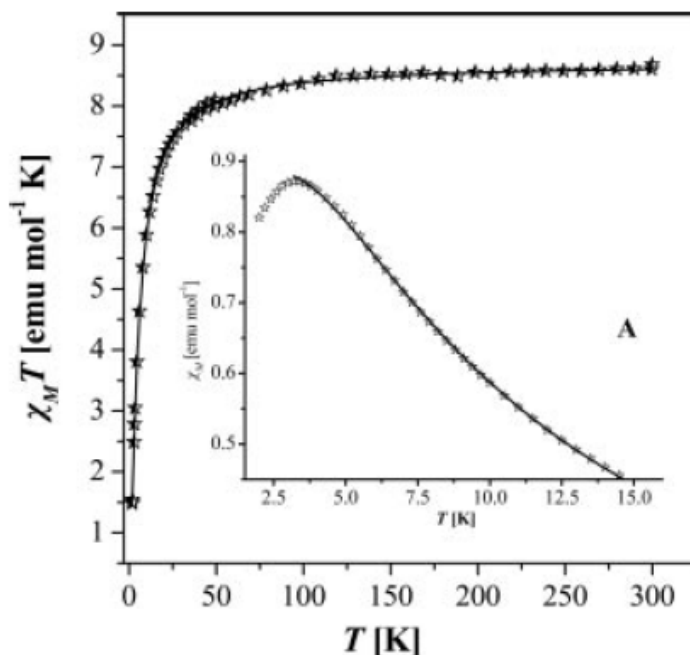
## 1.8 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού 1

Η θερμοκρασία σε συνάρτηση με την  $\chi_M$  και  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα) του **1** παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.6.α. Η τιμή της  $\chi_M T$  είναι 8.5 emu mol<sup>-1</sup>K στους 300 K (τιμή που είναι κοντά στην αναμενόμενη τιμή για δύο ιόντα Mn(II)). Από τους 300 K μέχρι τους 50 K, η τιμή της  $\chi_M T$  μειώνεται ομαλά (Σχήμα 1.6.α), ενώ από τους 50 K μέχρι τους 2 K παρουσιάζεται μια εντονότερη μείωση και η  $\chi_M T$  φτάνει στην τιμή 1.5 emu mol<sup>-1</sup>K. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.6.α, η μέγιστη τιμή της  $\chi_M$  παρουσιάζεται στους 3.5 K. Η μορφή των καμπυλών αυτών είναι χαρακτηριστική για ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων Mn(II). Το υλικό **1** σχηματίζει ένα δισδιάστατο πλέγμα. Συνεπώς, η μαγνητική επιδεκτικότητα υπολογίστηκε με βάση ένα μοντέλο που προσαρμόζει τις παρακάτω παραμέτρους:  $J = -0.2 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 1.98$ .

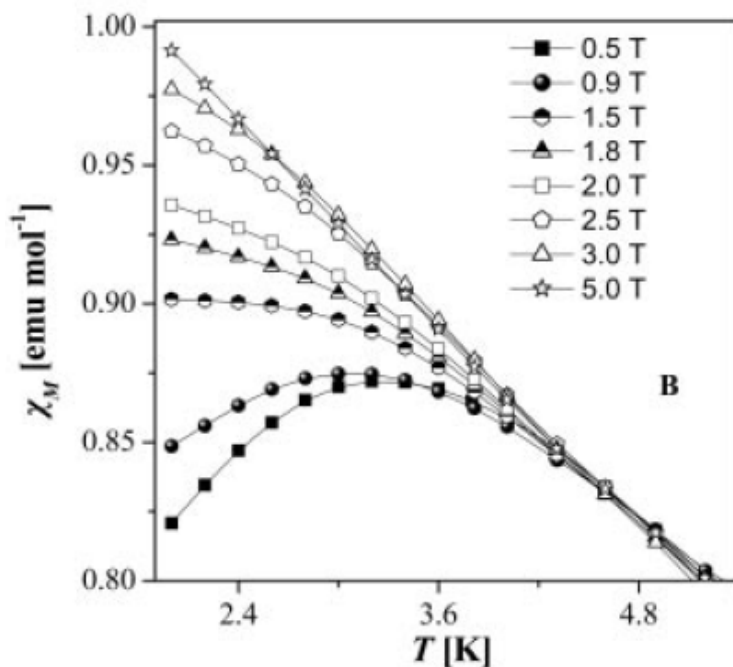
Οι καμπύλες (Σχήμα 1.6.β) που παρουσιάζουν το συσχετισμό της  $\chi_M$  (η ποσότητα που μετριέται στην πραγματικότητα είναι ο λόγος της μαγνήτισης και του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου) σε συνάρτηση με τη  $T$ , σε διάφορα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία (από 0.5 έως 5 T), παρουσιάζουν επιπλέον πληροφορίες. Συγκεκριμένα, σε χαμηλότερα πεδία, παρουσιάζεται η αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά του υλικού **1**, με μέγιστη τιμή σε θερμοκρασία 3.4 K. Η κρίσιμη θερμοκρασία που ορίζεται ως το μέγιστο της συνάρτησης  $Td\chi/dT$  σε συνάρτηση με την  $T$ , εκτιμήθηκε ότι θα εμφανιστεί σε θερμοκρασία 2 K. Αντιθέτως, σε θερμοκρασία 5 K δεν παρουσιάζεται μέγιστη τιμή και αυτό υποδεικνύει ότι στην περίπτωση του υλικού **1**, και κάτω από αυτές τις συνθήκες, δεν εμφανίζεται η αντίστοιχη συμπεριφορά σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 1.7.α, παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης μαγνήτισης (isothermal magnetization curves) σε θερμοκρασίες από 2 K έως 5 K και σε εφαρμοσμένο πεδίο από 0 έως 5 T. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται κατά την αύξηση και τη μείωση του πεδίου είναι οι ίδιες. Η τιμή της μαγνήτισης στα 5 T φτάνει την τιμή 8.4 και 6.8  $\mu_B$  σε θερμοκρασία  $T = 2 \text{ K}$  και  $5 \text{ K}$ , αντίστοιχα. Οι τιμές της μαγνήτισης, όπως υπολογίστηκαν, είναι μικρότερες από την αναμενόμενη τιμή που αντιστοιχεί σε 10  $\mu_B$  και αναλογεί στην περίπτωση δύο ιόντων μαγγανίου σε ένα στερεό δείγμα όπως το **1**. Η σιγμοειδής μορφή της καμπύλης  $M(H)$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7.β. Επιπλέον, στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται οι καμπύλες των

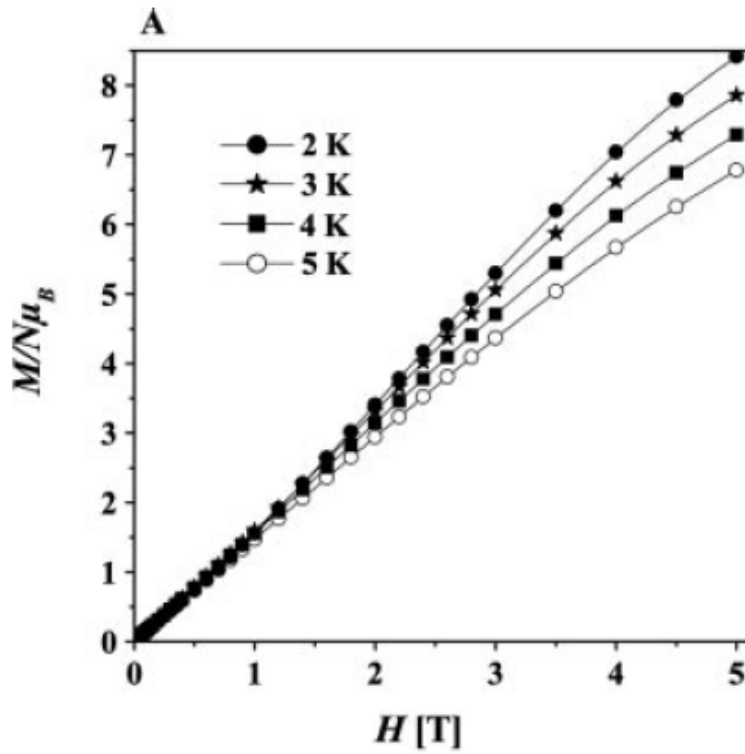
μέγιστων  $dM(H)/dH$  και είναι σημαντικό να αναφερθεί η παρατήρηση που προκύπτει: ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (από 2 K έως 5 K) το μέγιστο μειώνεται. Δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 5 K το μέγιστο εξαφανίζεται.



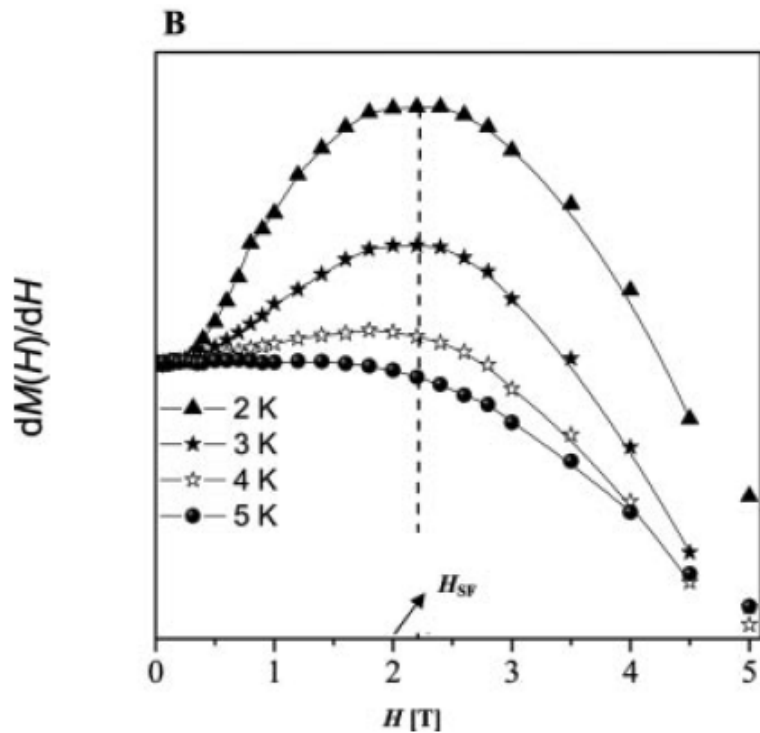
**Σχήμα 1.6.α:** Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  για 0.6 T. Εσωτερικά, η εξάρτηση της επιδεκτικότητας  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$ .



**Σχήμα 1.6.β:** Η επιδεκτικότητα  $\chi_M$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  για πεδία από 0.5 έως 5 T.



Σχήμα 1.7.α: Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε διάφορες θερμοκρασίες για πεδία από 0-5 T



Σχήμα 1.7.β: Η παράγωγος της μαγνήτισης σε συνάρτηση με το εφαρμοσμένο πεδίο και η εμφάνιση του σιγμοειδούς χαρακτήρα

## 1.9 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR spectroscopy) του υλικού 1

Το φάσμα EPR του υλικού 1 καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου και παρουσιάζει ένα ανισοτροπικό σήμα με  $g$  2.00 με εύρος φασματικής γραμμής (line width) στα 380 G. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και παρουσιάζονται να είναι σχεδόν ίδια αν και το εύρος φασματικής γραμμής αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία (δηλαδή στους 4 K είναι 650 G). Επομένως, το σήμα κατά τη μελέτη της φασματοσκοπίας EPR δεν χάνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες, αποδεικνύοντας έτσι την αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά του υλικού 1.

## 1.10 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Mn(II)–D(-)-κινικό οξύ

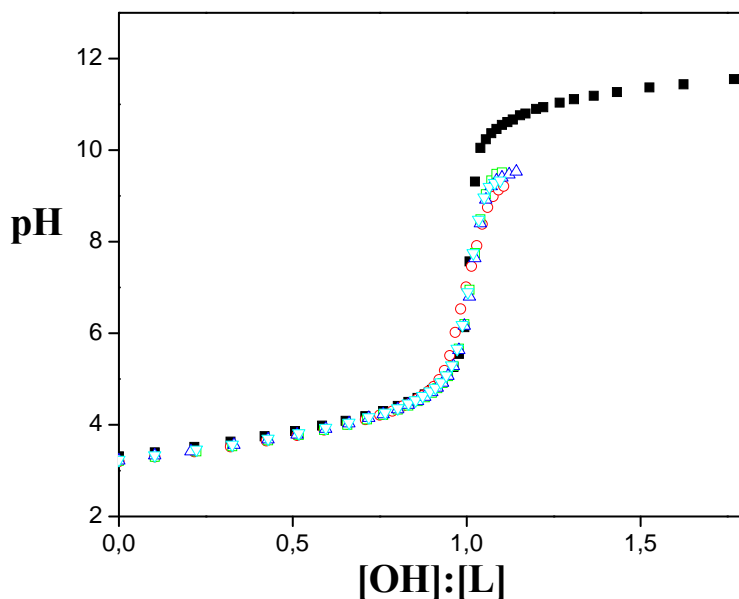
Η πλήρης μελέτη της υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Mn(II)–D(-)-κινικό οξύ, περιλαμβάνει αρχικά ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις του ελεύθερου D(-)-κινικού οξέος (Σχήμα 1.8) καθώς και ποτενσιομετρικές μετρήσεις του Mn(II) με το κινικό οξύ σε διάφορες μοριακές αναλογίες. Οι καμπύλες ειδοκατανομής που προέκυψαν εκτιμήθηκαν με διάφορα πιθανά μοντέλα ειδογένεσης και παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.9. Η καλύτερη προσομοίωση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων καμπύλων τιτλοδότησης που προέκυψαν κατά τη μελέτη του συγκεκριμένου δυαδικού συστήματος, περιλαμβάνει τα παρακάτω είδη: α)  $[\text{Mn}]^{2+}$ , β)  $[\text{MnL}_2]^\circ$  (LH =  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; L =  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6^-$ ), γ)  $[\text{MnL}_2\text{H}_{-1}]^-$  (LH<sub>-1</sub> =  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6^{2-}$ ) και τέλος δ)  $[\text{MnH}_{-1}]^+$ . Περαιτέρω είδη που μπορούν να προκύψουν από άλλες μοριακές αναλογίες καθώς και άλλα είδη, στα οποία το κινικό οξύ είναι διπλά αποπρωτονιωμένο, απορρίφθηκαν από το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή (PSEQUAD). Τα είδη που αναδύθηκαν από την μελέτη της ειδοκατανομής στο δυαδικό σύστημα, είναι σύμφωνα με το είδος που απομονώθηκε και μελετήθηκε πλήρως στην στερεά κατάσταση. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) όλων των ειδών φαίνονται στον Πίνακα 1.4. Επίσης, το εύρος των τιμών pH όπου εμφανίζεται το κάθε σχηματιζόμενο είδος δηλώνεται στον Πίνακα 1.4. Η τιμή  $\text{pK}_a$  της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος υπολογίστηκε σε 3.34. Η τιμή  $\text{pK}_a$  της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος, υπολογίστηκε σε 3.34 και η τιμή αυτή είναι σύμφωνη με ήδη υπάρχουσες τιμές:

Clifford (3.40)<sup>38</sup> και Luethy-Krause (3.36).<sup>39</sup> Η παρουσία της αλκοολικής ομάδας σε α-θέση σε σχέση με την καρβοξυλική ομάδα, ενισχύει ουσιαστικά την ισχύ του οξέος.

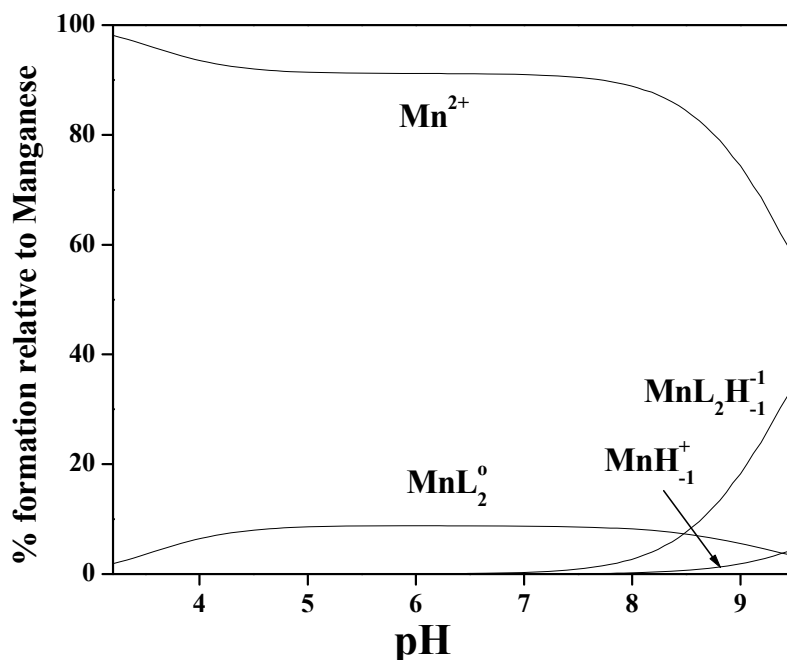
Τα πειραματικά δεδομένα εκτιμήθηκαν και κρίθηκαν λογικά κυρίως από τον σχηματισμό ειδών, όπου η συναρμογή του κινικού οξέος με το Mn(II) γίνεται μέσω της καρβοξυλικής και της α-υδροξυ ομάδας του χρησιμοποιούμενου ligand. Οι καμπύλες ειδοκατανομής προβάλλουν το σχηματισμό των ακόλουθων ειδών: α)  $[\text{MnL}_2]^0$  από όξινο pH μέχρι pH ~9, και β)  $[\text{MnL}_2\text{H}_{-1}]^-$  για pH μεγαλύτερο από 7. Επομένως, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης στο δυαδικό σύστημα, τονίζουν επαρκώς την αποτελεσματική αλληλεπίδραση του κινικού οξέος με τα ιόντα Mn(II) σχηματίζοντας διαλυτά είδη σε όλο το εύρος τιμών pH.

Κατά το σχηματισμό του είδους με μηδενικό φορτίο  $[\text{MnL}_2]^0$ , το κινικό οξύ είναι αποπρωτονιωμένο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας δρώντας ως διδοντικό ligand γύρω από το ιόν του Mn(II). Επιπλέον, οι έξι θέσεις συναρμογής γύρω από τη σφαίρα συναρμογής του Mn(II), ικανοποιούνται και με την παρουσία του είδους  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  σε όλο το μελετημένο εύρος pH. Η σταθερά σταθερότητας του μονομερούς είδους  $[\text{MnL}_2]^0$  ισούται με  $\log\beta$  3.84(5). Η μέγιστη τιμή σχηματισμού που φτάνει το μονοπυρηνικό είδος  $[\text{MnL}_2]^0$  είναι ~10% σε όλο το εξεταζόμενο εύρος τιμών pH.

Στο εξεταζόμενο μοντέλο ειδογένεσης σχηματίζονται δύο είδη μετά από την τιμή pH 7: α)  $[\text{MnL}_2\text{H}_{-1}]^-$  και β)  $[\text{MnH}_{-1}]^+ = [\text{Mn}(\text{OH})]^+$ . Τα δισθενή μέταλλα όπως Mn(II) και Co(II) είναι πιθανό να μην είναι αρκετά ισχυρά ώστε να προκληθεί αποπρωτονίωση της α-αλκοολικής ομάδας του κινικού οξέος. Επομένως, κατ' αναλογία με τα αποτελέσματα της στερεάς κατάστασης, το κινικό οξύ φέρει αποπρωτονιωμένη μόνο την καρβοξυλική ομάδα. Ως αποτέλεσμα, είναι πιθανό ένα από τα δύο μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα στο ιόν μαγγανίου στο μονοπυρηνικό είδος  $[\text{MnL}_2\text{H}_{-1}]^-$  να είναι αποπρωτονιωμένο. Ίσως, αυτός είναι και ο λόγος που το συγκεκριμένο είδος εμφανίζεται σε ψηλότερες τιμές pH. Τα δύο είδη  $[\text{MnL}_2]^0$  και  $[\text{MnL}_2\text{H}_{-1}]^-$ , συνυπάρχουν σε τιμές pH > 7, ενώ το είδος  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  υπάρχει σε όλο το εύρος του μελετημένου pH, όπως παρουσιάζεται στις καμπύλες ειδογένεσης στο Σχήμα 1.9. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων του μελετημένου δυαδικού συστήματος είναι  $C_{\text{Mn}} = 0.001383 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $C_{\text{ligand}} = 0.004067 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



**Σχήμα 1.8:** Οι καμπύλες τιτλοδότησης του ελεύθερου κινικού οξέος και οι καμπύλες τιτλοδότησης Mn(II)-κινικού οξέος σε διαφορετικές αναλογίες. ● -  $c_{\text{Mn}} = 0.004067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; ○ -  $c_{\text{Mn}} = 0.002033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; Δ -  $c_{\text{Mn}} = 0.001383 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; □ -  $c_{\text{Mn}} = 0.001017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.00403 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



**Σχήμα 1.9:** Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Mn(II)-κινικό οξύ [ $c_{\text{Mn}} = 0.001383 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ].

**Πίνακας 1.4:** Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Mn(II)-κινικό οξύ ( $I = 0.15$  (NaCl) και 25 °C)

	Κινικό οξύ	Mn(II)-κινικό οξύ	Εύρος pH για κάθε αναδύομενο είδος
$\log \beta$ (HL)	3.34(1)		
$\log\beta$ (MnL <sub>2</sub> )		3.84(5)	Σε όλο το εύρος
$\log\beta$ (MnL <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> )		-4.64(6)	> 7.0
pK ([MnL <sub>2</sub> ]/[MnL <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> ])		8.48	
Fitting		$2.3543 \cdot 10^{-2}$	
No. of pts.		115	

## 1.11 Συζήτηση-Αποτελέσματα

### 1.11.1 Το δυαδικό σύστημα Mn(II)–κινικό οξύ στα υδατικά διαλύματα

Η σύνθεση του οργανικού-ανόργανου υβριδίου  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**) που πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης  $\text{MnCl}_2$  και του D-(-)-κινικού οξέος σε pH 3, αποδεικνύει την ισχυρή χημική δραστηριότητα του ligand με το δισθενές μεταλλοϊόν Mn(II). Η τιμή του pH που πραγματοποιήθηκε η αντίδραση και από την οποία απομονώθηκε το κρυσταλλικό υλικό **1** μπορεί να είναι χαμηλή, αλλά αποδεικνύεται ότι ήταν ικανή για την απομόνωσή του υλικού σε κρυσταλλική μορφή κατάλληλη για περαιτέρω φυσικοχημικό χαρακτηρισμό. Τέλος, οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης αποκαλύπτουν τη συμπεριφορά του δυαδικού συστήματος Mn(II)-κινικό οξύ μέσα στο διάλυμα σε όλο το εύρος τιμών pH, αναδεικνύοντας ταυτόχρονα τη φύση και ιδιότητες των ειδών σε συγκεκριμένες μοριακές αναλογίες και τιμές pH.

Συγκεκριμένα, τα σημεία που αξίζουν να τονιστούν για τη φύση των ειδών και τη δομή της ένωσης **1** είναι:

α) η πρωτονίωση της α-υδροξυ ομάδας του κινικού οξέος. Στο συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα, με την παρουσία ιόντων Mn(II), η α-αλκοολική ομάδα (είναι γειτονική με την καρβοξυλική ομάδα) στο μόριο του D-(-)-κινικού οξέος παραμένει πρωτονιωμένη, ενώ το οξυγόνο της αλκοολικής ομάδας είναι συναρμοσμένο στο μεταλλοϊόν, σχηματίζοντας σταθερό πενταμελή δακτύλιο στον οποίο συμμετέχει το οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας. Η πρωτονίωση της αλκοολικής ομάδας έχει παρατηρηθεί και σε άλλα αντίστοιχα οξέα, με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα το κιτρικό και το μηλικό οξύ παρουσία του Mn(II). Αντίθετα, στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης του κιτρικού οξέος και των ιόντων μαγγανίου σε μεγαλύτερη



οξειδωτική κατάσταση (δηλαδή Mn(III)), η αλκοολική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη αν και είναι συναρμοσμένη στο μεταλλοϊόν με τον ίδιο τρόπο (δηλαδή παρατηρείται ο σχηματισμός του πενταμελούς δακτύλιου που σταθεροποιεί το αναδυόμενο σύμπλοκο είδος).

β) η εμπλοκή των επιμέρους αλκοολικών ομάδων του κινικού υποκατάστατη με το γειτονικό ιόν Mn(II). Η σημαντικότητα της εμπλοκής αυτών των αλκοολών στην κρυσταλλική δομή του **1** έγκειται στην εμφάνιση των δύο διαφορετικών τρόπων συναρμογής με τα ιόντα μαγγανίου στο πλέγμα. Επομένως, οι δύο τρόποι συναρμογής που εμφανίζονται, ικανοποιούν τις σφαίρες συναρμογής του κάθε είδους ιόντων μαγγανίου, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις οι αλκοολικές ομάδες ( $\alpha$ - και επιμέρους αλκοολικές ομάδες) είναι πρωτονιωμένες, ενώ η καρβοξυλική ομάδα σε κάθε εμπλεκόμενο κινικό οξύ είναι αποπρωτονιωμένη με φορτίο 1-.

γ) ο τρόπος που συναρμόζονται τα κινικά οξέα στα ιόντα Mn(II) είναι ποικίλος. Στην περίπτωση του **1** υπάρχουν δύο είδη συναρμογής του κινικού οξέος στα ιόντα Mn(II), όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 1.5.1. Οι δύο τρόποι συναρμογής έχουν παρουσιαστεί και σε άλλες περιπτώσεις καρβοξυλικών οξέων με μεταλλοϊόντα.<sup>40</sup>

Τα προαναφερθέντα δομικά χαρακτηριστικά  $\alpha$ ) αντικατοπτρίζουν την ιδιαίτερη φύση του οργανικού ligand D(-)-κινικό οξύ,  $\beta$ ) περιγράφουν τη διακριτή μορφή του **1** και  $\gamma$ ) καθορίζουν τη φύση της χημικής αλληλεπίδρασης του Mn(II) με το κινικό οξύ στο διάλυμα για το εν λόγω δυαδικό σύστημα. Οι διακριτοί τρόποι συναρμογής του κινικού υποκατάστατη στα ιόντα Mn(II) επεξηγούν την εμφάνιση διπυρηνικών μονάδων στο υλικό  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , όπως αποκάλυψε η κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η αναφερόμενη διπυρηνική μονάδα εκτείνεται σε ένα δισδιάστατο πλέγμα (2D) που προβάλλει το σχηματισμό του περιγραφόμενου πολυμερικού υλικού. Το **1** παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το πολυμερικό υλικό που απομονώθηκε κατά την αλληλεπίδραση του Mn(II) με το κιτρικό οξύ:  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Συγκεκριμένα, και στις δύο περιπτώσεις, τα δύο ligands συναρμόζονται με ποικίλους τρόπους στη σφαίρα συναρμογής του μαγγανίου ενώ διαφαίνεται ξεκάθαρα η χημική αλληλεπίδραση του ιόντος Mn(II) με  $\alpha$ -υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, όπως το κινικό οξύ και το κιτρικό οξύ. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι διάφορες αλληλεπιδράσεις του μεταλλοϊόντος Mn(II) με το ligand κινικό οξύ, πολύ πιθανό να αντικατοπτρίζουν ανάλογη χημική δραστηριότητα σε βιολογικό επίπεδο, καθόσον τα δύο ligands (κιτρικό και κινικό οξύ) λειτουργούν ως

μόρια-κλειδιά σε σημαντικά βιοσυνθετικά μονοπάτια και σε κυτταρικές διεργασίες στα βακτήρια και στα φυτά. Έτσι, η εμφάνιση ποικίλων ανερχόμενων ειδών που προβάλλονται από καμπύλες υδατικής ειδογένεσης του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος, μπορεί να ρίξει φως α) στη φύση των ειδών αυτών στο εύρος των φυσιολογικών τιμών pH, και β) στις ιδιότητες που συνδέονται με τη διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητά τους σε κυτταρικά υγρά κατώτερων και ανώτερων οργανισμών.

### 1.11.2 Η μελέτη της υδατικής ειδογένεσης του Mn(II)–κινικό οξύ στα φυτά

Το μαγγάνιο εμπλέκεται με ποικίλες χημικές μορφές σε κυτταρικές διεργασίες στα φυτά μέσω αλληλεπιδράσεων του με μόρια χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας. Χαρακτηριστικά, το μαγγάνιο έχει συσχετιστεί με υδατοδιαλυτά οργανικά μόρια που υπάρχουν στο ξύλημα (xylem) των φυτών.<sup>41</sup> Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι το μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να συσσωρευτεί στους ιστούς των φύλλων και στους μίσχους των φυτών.<sup>42</sup> Λόγω ακριβώς δυαδικών και τριαδικών αλληλεπιδράσεων του μαγγανίου με φυσιολογικά οργανικά μόρια, είναι δυνατή η φυσιολογική ή η μη φυσιολογική (τοξικότητα) δράση του μεταλλοϊόντος αυτού στα φυτά.<sup>43</sup> Η διαλυτότητά του, όμως, μειώνεται όταν βρεθεί σε περιβάλλοντα με όξινο pH.<sup>44</sup> Επομένως, η μελέτη της εμπλοκής του κινικού οξέος ως οργανικού ligand σε χημεία με ιόντα μαγγανίου, θεωρείται κατάλληλη, δεδομένου ότι: α) το D(-)-κινικό οξύ υπάρχει ήδη στα φυτά και β) το D(-)-κινικό οξύ μπορεί να αλληλεπιδράσει με απαραίτητα μεταλλοϊόντα στα φυτά όπως είναι η περίπτωση του μαγγανίου.

Με βάση τα προαναφερθέντα, η μελέτη της υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος Mn(II)-κινικό οξύ μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη α) φύση των αναδυόμενων ειδών και άρα των εμπλεκόμενων χημικών αλληλεπιδράσεων που είναι δυνατόν να εμφανιστούν σε βιολογικά υγρά, όπως αυτά των φυτών, και β) την πιθανή βιοχημική δραστηριότητα των ειδών αυτών. Επιπλέον, ο συσχετισμός των πληροφοριών που προκύπτουν από τη μελέτη της υδατικής ειδογένεσης και της μελέτης της αναπτυσσόμενης συνθετικής χημείας με διακριτά υλικά στη στερεά κατάσταση, μπορούν να οδηγήσουν σε συμπεράσματα για την κατανόηση της χημικής δραστηριότητας του συγκεκριμένου συστήματος εν όψει πιο πολύπλοκων τριαδικών αλληλεπιδράσεων. Τέτοιες σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων μαγγανίου και φυσιολογικών ligands

(μεταλλο-ξενιστών) αναπτύσσονται σε ένζυμα που εμπλέκονται στα μονοπάτια (pathways) του σικιμικού οξέος στα φυτά.<sup>45</sup>

Στο υδατικό διάλυμα, υπάρχουν πολλά είδη Mn(II)-κινικού οξέος, όπως αποκαλύπτουν οι μελέτες της υδατικής ειδογένεσης. Η ένωση **1**, από την άλλη πλευρά, απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση, αλλά προφανώς αντικατοπτρίζει προϊόν που ευνοείται από τη μειωμένη διαλυτότητα στο συγκεκριμένο pH και τη θερμοδυναμική σταθερότητα του προκύπτοντος κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι, η συνδυασμένη μελέτη των ειδών κάτω από διαφορετικές συνθήκες pH μέσα στο διάλυμα και της σύνθεσης ειδών σύμφωνα με την υδατική ειδογένεση, προσφέρουν μοναδικές πληροφορίες συσχετισμού δομής και χημικής δραστηριότητας ειδών στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Με βάση τη λογική αυτή, η χημική δραστηριότητα του δυαδικού συστήματος Mn(II)-κινικό οξύ που μελετήθηκε, αποκαλύπτει ακόμα ότι τα αναδυόμενα είδη στο διάλυμα είναι ή αντικατοπτρίζουν είδη που πιθανώς αναπτύσσονται μέσα στα κύτταρα (ή αναγνωρίζονται από κύτταρα) και μπορούν να επηρεάσουν την κυτταρική φυσιολογία. Μια τέτοια μοριακή δραστηριότητα είναι συμβατή με τη φυσιολογία βακτηρίων, τα οποία κατά τις βιολογικές διεργασίες μπορούν να μεταβολίσουν οργανικά ligands παρουσία του μεταλλοϊόντος Mn(II) ή/και να συναρμοστούν σε ligands παρουσία τοξικών μετάλλων, όπως το κάδμιο [Cd(II)].<sup>46,47</sup> Η μελέτη της χημείας τέτοιων ειδών προέρχεται από τις αυξημένες ανάγκες των φυτών λόγω των ακραίων αλλαγών στο περιβάλλον (π.χ. ιδιαίτερες αλλαγές στην τιμή του pH στο χώμα, έλλειψη βασικών ιχνοστοιχείων, συσσώρευση τοξικών μετάλλων, κ.ά.).<sup>48</sup>

### 1.11.3 Αναπτυσσόμενα υλικά Mn(II)-υπόστρωμα

Το πλέγμα της ένωσης **1** αποδεικνύει την πληθώρα των δομικών μοτίβων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του πολύμορφου ligand D-(-)-κινικό οξύ με το μεταλλοϊόν Mn(II). Στα πλαίσια μιας τέτοιας χημικής δραστηριότητας του εν λόγω δυαδικού συστήματος, σχηματίστηκε δισδιάστατο πλέγμα 2D με οπές ανάμεσα στις δομικές μονάδες Mn(II)-κινικό οξύ. Οι οπές που σχηματίζονται είναι δυνατόν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες να αποτελέσουν μικροαντιδραστήρες και να διευκολύνουν νέα χημική δραστηριότητα ετερομεταλλοϊόντων με διαφοροποιημένες χημικές και φυσικές ιδιότητες. Επιπλέον, είναι σημαντική η παρουσία των μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα του **1**, καθόσον φανερώνεται ότι με την επίδραση

διαφορετικών εξωτερικών παραγόντων, όπως η θερμοκρασία (συνήθως υψηλή θερμοκρασία), είναι πολύ πιθανό να σχηματιστούν νέα είδη από τη δυαδική αλληλεπίδραση Mn(II)-D-(-)-κινικό οξύ (σε δυαδικά ή/και τριαδικά συστήματα), παρέχοντας επιπλέον πληροφορίες για τη δομική ειδογένεση του συστήματος Mn(II)-D-(-)-κινικό οξύ. Το μεταλλοϊόν του μαγγανίου, ως χαρακτηριστικό μεταβατικό μέταλλο, μπορεί να βρεθεί σε ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις τονίζοντας ακόμη περισσότερο την ανάγκη για τη μελέτη υλικών που το περιέχουν, καθόσον είναι γνωστή η ικανότητα του μεταλλοϊόντος να σχηματίζει μονομοριακούς μαγνήτες (Single Molecule Magnets) και μαγνήτες απλής αλυσίδας (Single Chain Magnets). Αντίστοιχες μελέτες έχουν αναφερθεί και για άλλα μεταβατικά μεταλλοϊόντα, όπως είναι η περίπτωση του σιδήρου και του κοβαλτίου.

Στην περίπτωση του πολυμερικού υλικού  $[Zn(C_7H_{11}O_6)_2]$  παρατηρήθηκαν παρόμοιες ιδιότητες με το **1**, ενώ διαφορετική είναι η περίπτωση του υλικού  $[Cd(C_7H_{11}O_6)_2] \cdot H_2O$ , όπου τα κινικά οξέα βρίσκονται συναρμοσμένοι γύρω από το κάδμιο σε γεωμετρία τριγωνικής πυραμίδας. Στην περίπτωση του χαλκού, το υλικό  $[Cu(C_7H_{10}O_6)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$  παρουσιάζει γεωμετρία τετραεδρικής πυραμίδας γύρω από το ιόν του χαλκού. Συμπερασματικά, μπορεί να τονισθεί ότι τα οργανικά-ανόργανα υβρίδια που προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις των  $\alpha$ -υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με μεταλλοϊόντα, μπορούν να αναδυθούν κάτω από διαφορετικές συνθήκες, με ποικίλες χημικές δομές και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο σε δυαδικά όσο και σε τριαδικά συστήματα. Τελικός στόχος είναι νέα υλικά με διακριτές φυσικοχημικές ιδιότητες και πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές.

## 1.12 Βιβλιογραφία

- [1] P. Chappuis, J. Poupon, J. Arnaud, In Trace Elements and Free Radicals In Oxidative Diseases; A. E. Favier, J. Neve, P. Faure, Eds.; AOCS Press: Champaign, Illinois (1994) 46.
- [2] a) C. D. Davis, J. L. Greger, Am. J. Clin. Nutr. 55 (1992) 747-752. b) L. L. Ji, F. W. Stratman, H. A. Lardy, J. Am. Coll. Nutr. 11 (1992) 79-86.
- [3] a) J. E. Penner-Hahn, In Manganese Redox Enzymes; V. L. Pecoraro, Ed.; Verlag Chemie: New York (1992) p. 29. b) Y. Kono, I. Fridovich, J. Biol. Chem. 258 (1983) 13646-13648. c) Y. Kono, I. Fridovich, J. Biol. Chem. 258 (1983) 6015-6019. d) G. S. Allgood, J. J. Perry, J. Bacteriol. 168 (1986) 563-567. e) V. V. Barynin, A. Grebenko, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R 286 (1986) 461.
- [4] a) M. Aschner, In Metals and Oxidative Damage in Neurological Disorders; J. R. Connor, Ed.; Plenum Press: New York (1997) Chapter 5, p. 77-130. b) J. R. Prohaska, Physiol. Review 67 (1987) 858-901. c) F. C. Wedler, In Progress in Medicinal Chemistry; G. P. Ellis, D. K. Luskombe, Ed.; Elsevier Science P.: Amsterdam 30 (1993) 89-133.
- [5] a) D. B. Calne, N. S. Chu, C. C. Huang, C. S. Lu, W. Olanow, Neurology 44 (1994) 1583-1586. b) S. E. Chia, S. C. Foo, S. L. Gan, J. Jeratnam, C. S. Tian, Scand. J. Work 19 (1993) 264-270. d) M. Florence In Proceeding on the Workshop and Bioavailability and Oral Toxicity of Manganese; S. Velasquez, EPA Liaison: US EPA (1995) 83-94.
- [6] a) V. L. Pecoraro, In Manganese Redox Enzymes; V. L. Pecoraro, Ed.; Verlag Chemie: New York (1992). b) V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, A. Gelasco, Chem. Rev. 94 (1994) 807. c) G. C. Dismukes, Chem. Rev. 96 (1996) 2909. d) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, Chem. Rev. (1996) 2927.
- [7] a) E. Haslam, Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites; Wiley & Sons: New York (1993). b) A. J. Pittard, In Escherichia coli and Salmonella: Cellular and Molecular Biology; F. C. Neidhardt, Ed.; ASM Press: Washington, DC (1996) Chapter 28.
- [8] a) R. Bentley, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. 25 (1990) 307-384. b) E. Haslam, Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites, J. Wiley and Sons, Chichester (1993).
- [9] B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska, P. Kafarski, Polyhedron 19 (2000) 2083-2093.
- [10] a) G. Gran, Acta Chem. Scand. 29 (1950) 559. b) G. Gran, Analyst 77 (1952) 661-671. c) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, J. Chem. Educ. 42 (1965) 375-378.
- [11] L. D. Pettit, Molspin pH-meter Instruction Manual, Molspin Ltd., England.
- [12] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Petit, Anal. Chim. Acta 38 (1967) 475-479
- [13] P. Gans, B. O'Sullivan, Talanta 51 (2000) 33-37.
- [14] H. S. Harned and B. B. Owen, (1958), 'The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.', 3rd ed., (Reinhold Publishing Corp., New York ).
- [15] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985) 1195.
- [16] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software Distributions, Baltimore (1991).
- [17] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Coord. Chem. Rev. 184 (1999) 311-318.

- [18] a) R. D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 802-805. b) G. B. Deacon, R. Philips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [19] M. Dakanali, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2531-2537.
- [20] M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 134-138.
- [21] M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, Terzis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorg. Chemistry* 39 (2000) 4044-4051.
- [22] W. Van Havere, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise, *Acta Cryst., Section B* 36 (1980) 3117-3120.
- [23] L. C. Nathan, C. A. Doyle, A. M. Mooring, D. C. Zapien, S. K. Larsen, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2763-2766.
- [24] T. Lis, *Acta Cryst., Section B* 36 (1980) 701-703.
- [25] T. Tanase, J. F. Lippard, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4682-4690.
- [26] T. Kajiwara, I. J. Tasuku, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3351-3352.
- [27] H. L. Carrell, H. P. Glusker, *Acta Cryst., Sect. B.* 29 (1973) 638-640.
- [28] R. Swanson, W. H. Ilsley, A. G. Stanislawski, *J. Inorg. Biochem.* 18 (1983) 187-194.
- [29] R. C. Bott, D. S. Sagatys, D. E. Lynch, G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 1495-1498.
- [30] Z. -H. Zhou, Y. -J. Lin, H.-B. Zhang, G. -D. Lin, K. -R. Tsai, *J. Coord. Chem.* 42 (1997) 131-141.
- [31] Y. Inomata, T. Haneda, F.S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 13-17.
- [32] N. Barba-Behrens, F. Salazar-Garcia, A. M. Bello-Ramirez, E. Garcia-Baez, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 575.
- [33] I. Bkouche-Walksman, *Acta Cryst. Sect. C.* 50 (1994) 62.
- [34] G. Hata, Y. Kitano, T. Kaneko, H. Kawai, M. Mutoh, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 1604.
- [35] R. Codd, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 877.
- [36] a) C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 719-723. b) G. B. Deacon, R. Philips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [37] a) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, B. Papaefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1998) 13266-13267. b) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 618-619.
- [38] M. Clifford, *Tea and Coffee Trade J.* 159 (1987) 35-39.
- [39] B. Luethy-Krause, I. Pfenninger, W. Landolt, *Trees - Structure and Function* 4 (1990) 198-204.
- [40] B. -H. Ye, X. -Y. Li, I. D. Williams, X. -M. Chen, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6426-6431.
- [41] W. Hofner, *Physiol. Plant.* 23 (1970) 673.
- [42] J. Vlamis, D. E. Williams, *Plant Sci.* 39 (1973) 245.
- [43] F. Adams, J. I. Wear, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21 (1957) 305.
- [44] G. H. Godo, H. M. Reissenauer, *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44 (1980) 993.
- [45] R. Entus, M. Poling, K. M. Herrmann, *Plant Physiology* 129 (2002) 1866-1871.
- [46] A. J. Francis, C. J. Dodge, J. B. Gillow, *Nature (London)* 356 (1992) 140-142.

- [47] a) G. Joshi-Toppe, A. J. Francis, J. Bacteriol. 177 (1995) 1989-1993. b) L. Brynhildsen, T. Rosswall, Appl. Env. Microbiol. 55 (1989) 1375-1379.
- [48] E. E. Hiltbrunner, W. Flückiger, Tree Physiology 16 (1996) 963-975.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Fe(III) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 2.1 Περίληψη

Ο σίδηρος είναι ένα σημαντικό μεταλλοϊόν για την ανάπτυξη (μικρο)οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των φυτών. Η εμπλοκή του σιδήρου με διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις [Fe(II) και Fe(III)] σε μεταβολικά μονοπάτια, προϋποθέτει την ύπαρξη διαλυτών μορφών του μεταλλοϊόντος μέσω της συναρμογής του με φυσιολογικά οργανικά ligands, όπως το D-(-)-κινικό οξύ.

Στην προσπάθεια να γίνει κατανοητή η αναπτυσσόμενη υδατική χημεία του Fe(III) με φυσιολογικά ligands, οι έρευνες επικεντρώθηκαν στη μελέτη του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D-(-)-κινικό οξύ. Συγκεκριμένες οι pH-εξαρτώμενες αντιδράσεις σε μοριακή αναλογία 1:3, οδήγησαν στην απομόνωση των ακόλουθων ειδών:  $K[Fe(C_7H_{11}O_6)_3](OH) \cdot 3H_2O$  (**1**),  $(NH_4)[Fe(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot (OH)$  (**2**),  $Na[Fe(C_7H_{11}O_6)_3](OH) \cdot 8H_2O$  (**3**) και στην πιο σύνθετη ένωση  $[(CH_3)_4N]\{[Fe_2(C_7H_{11}O_6)_3][Fe(C_7H_{11}O_6)_3]\} \cdot (OH) \cdot 11H_2O$  (**4**). Τα υλικά **1-4** χαρακτηρίστηκαν με αναλυτικές, φασματοσκοπικές τεχνικές (UV/Vis, FT-IR, EPR, και Mössbauer), κυκλική βολταμετρία και μετρήσεις μαγνητικής επιδεικτικότητας. Η ένωση **1** κρυσταλλώνει στο  $P2_13$ , με  $a = 15.1693(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 3490.6(4) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **2** κρυσταλλώνει στο  $P2_13$ , με  $a = 15.2831(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 3569.7(4) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **3** κρυσταλλώνει στο  $P2_13$ , με  $a = 15.6019(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 3797.8(6) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **4** κρυσταλλώνει στο  $R3$ , με  $a = 15.023(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.380(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 5742.2(16) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 3$ . Οι κρυσταλλικές δομές των υλικών **1-3** αποκαλύπτουν ένα μονοπυρηνικό ιόν Fe(III) συνδεδεμένο με τρία κινικά οξέα σε οκταεδρική γεωμετρία. Η διαφοροποιημένη κρυσταλλική δομή της ένωσης **4** αποκαλύπτει την παρουσία μιας μονοπυρηνικής μονάδας που έχει ανάλογο τρόπο συναρμογής με τις ενώσεις **1-3**, αλλά επιπλέον στο πλέγμα περιέχεται μια δεύτερη μονάδα που περιέχει δύο ιόντα Fe(III) συνδεδεμένα με τρία κινικά οξέα με οκταεδρικό τρόπο συναρμογής. Οι μετρήσεις EPR στο διάλυμα σε συνδυασμό με τις μελέτες υδατικής ειδογένεσης υποδεικνύουν πως το υλικό **1** διασπάται δίνοντας ως προϊόν ένα μόριο ελεύθερου κινικού οξέος.

## 2.2 Εισαγωγή

Ο σίδηρος είναι ένα σημαντικό μεταβατικό μέταλλο, που εντοπίζεται στα βιολογικά συστήματα όλων των ζωντανών οργανισμών, όπως τα βακτήρια, τα φυτά και τα θηλαστικά. Επιπλέον, ο σίδηρος υπάρχει σε όλα τα εδάφη και συνεπώς στα φυτά, αφού αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξή τους. Συγκεκριμένα, ο σίδηρος σε οξειδωτικές καταστάσεις Fe(II) και Fe(III) εισέρχεται στα φυτά μέσα από τις ρίζες και ακολούθως μεταφέρεται στα υπόλοιπα μέρη (φύλλωμα, καρπούς, κ.ά.).

Παρά το γεγονός ότι είναι τόσο σημαντικό μεταλλοϊόν, η διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητά του κάτω από υδρόβιες/αεροβικές συνθήκες καθώς και συγκεκριμένες συνθήκες pH, είναι περιορισμένη. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αδιάλυτων οξειδίων και υδροξειδίων Fe(II,III). Επομένως κρίνεται ιδιαίτερα σκόπιμο, ο σίδηρος να βρίσκεται σε διαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές σε όλο το φυσιολογικό εύρος pH για να συμβάλλει ενεργά στις βιοχημικές διεργασίες. Οι υδατοδιαλυτές μορφές που προκύπτουν κυρίως από την αλληλεπίδραση του σιδήρου με χηλικές ενώσεις (που δρουν ως υποστρώματα), πραγματοποιούνται είτε στο κυτταρόπλασμα ή είτε στα εξωκυτταρικά υγρά των οργανισμών όπως τα φυτά.

Ένα φυσιολογικό οργανικό οξύ χαμηλής μοριακής μάζας, είναι το D-(-)-κινικό οξύ ή 1α,3α,4α,5β-τετρα-υδροξυ-1-κυκλοεξανο καρβοξυλικό οξύ. Το κινικό οξύ αποτελεί πρόδρομη ένωση του σικιμικού οξέος (shikimic acid)<sup>1</sup> που εμπλέκεται σε διεργασίες για το σχηματισμό ποικίλων αρωματικών φυσικών προϊόντων.<sup>2</sup> Το D-(-)-κινικό οξύ έχει σημαντικά χαρακτηριστικά στη χημική δομή του: α) μία καρβοξυλική ομάδα ικανή να συναρμοστεί με τα μεταλλοϊόντα, β) μία αλκοολική ομάδα (σε α-θέση ως προς την καρβοξυλική ομάδα) και γ) τρεις επιπρόσθετες αλκοολικές ομάδες, ανάλογες με τις πολυαλκοόλες. Αυτά τα δομικά γνωρίσματα είναι ουσιαστικά για τη δέσμευση των μεταλλοϊόντων με ποικίλους τρόπους. Επομένως, η συναρμογή του κινικού οξέος με το Fe(III), είναι δυνατό να οδηγήσει στο σχηματισμό υδατοδιαλυτών και βιοδιαθέσιμων ειδών του Fe(III), αλλά και σε μεταλλο-βιοχημικές αλληλεπιδράσεις στην κυτταρική φυσιολογία.

## 2.3 Πειραματικό Μέρος

### 2.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Όλα τα πειράματα έγιναν σε υδατικό διάλυμα κάτω από αερόβιες συνθήκες και για όλες τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό. Η καθαρότητα των αντιδραστηρίων κυμαινόταν από 97% έως 99%. Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια γλωρίδιο του σιδήρου [FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], νιτρικός σίδηρος [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O] και D-(-)-κινικό οξύ [C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>] προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka, ενώ οι χρησιμοποιούμενες βάσεις αμμωνία, υδροξείδιο του νατρίου [NaOH], υδροξείδιο του καλίου [KOH] και υδροξείδιο του τετραμεθυλο-αμμωνίου [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH] προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich.

### 2.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού

Το υπέρυθρο φάσμα FT-IR καταγράφηκε στο φασματόμετρο υπέρυθρου Elmer 1760X FT, ενώ οι μετρήσεις για το φάσμα υπεριώδους-ορατού (UV/Visible spectroscopy) έγιναν με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Hitachi U2001 από 190 μέχρι 1000 nm. Ο στοιχειακός αναλυτής (Elemental analyzer) είναι μοντέλο ThermoFinnigan Flash EA 1112 CHNS και χρησιμοποιήθηκε για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό του άνθρακα, υδρογόνου και του αζώτου (%). Η λειτουργία του αναλυτή στηρίζεται στη στιγμιαία άνοδο της θερμοκρασίας στους 1800 °C (από την εξώθερμη τήξη του κασσίτερου) προκαλώντας την πλήρη διάσπαση του δείγματος στα συστατικά του, τα οποία ακολούθως παρασύρονται από την ροή του He (κατά μήκος του αντιδραστήρα) μέχρι την ολοκληρωτική οξείδωσή τους στα αέρια προϊόντα N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα (μαζί με He) εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη (GC), όπου γίνεται ο χρονικός διαχωρισμός των αερίων. Τελικά, τα αέρια προϊόντα (μαζί με He) εισέρχονται μεμονωμένα στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και ανιχνεύεται η ποσότητα τους. Ο χρησιμοποιούμενος θερμικός αναλυτής είναι πλήρως αυτοματοποιημένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος ηλεκτρονικού υπολογιστή Eager 300 για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα. Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **1** συλλέχτηκαν στο όργανο μέτρησης της επιδεκτικότητας (susceptometer) Quantum Design SQUID από τους 2 K μέχρι τους 300 K κάτω από ποικίλα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία. Τα πειράματα της μαγνήτισης εκτελέστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες σε εύρος πεδίου από 0

έως 5 T. Το φάσμα EPR του υλικού **1** στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα καταγράφηκε στο φασματόμετρο Bruker ER 200D-SRC X-Band, εφοδιασμένο με κρυστάτη Oxford ESR 9 στα 9.61 GHz, 10dB (2 mW) και στους 4 K.

Το φάσμα Mössbauer μηδενικού πεδίου (Zero-Field Mössbauer) του δείγματος **1** καταγράφηκε με τη συμβατική μέθοδο σταθερής επιτάχυνσης χρησιμοποιώντας μια πηγή  $^{57}\text{Co/Rh}$  και ένα κρυστάτη Oxford, ο οποίος λειτούργησε σε εύρος θερμοκρασίας από 4.2 K έως 250 K. Το δείγμα για τη φασματοσκοπία Mössbauer προετοιμάστηκε με κονιορτοποίηση στερεάς ποσότητας του υλικού **1** σε υγρό άζωτο. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν με χρήση του ποτενσιοστάτη PGSTAT30 της εταιρίας Autolab Electrochemical Instruments. Όλο το σύστημα βρισκόταν σε συνεχή έλεγχο από ηλεκτρονικό υπολογιστή και υποστηριζόταν από το κατάλληλο λογισμικό GPES, το οποίο λειτουργεί με Windows XP. Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις ήταν υπερκαθαρό και ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης ήταν το νιτρικό κάλιο [ $\text{KNO}_3$ ]. Οι κανονικές συγκεντρώσεις ήταν 1-6 mM σε ηλεκτροαναλύτη και 0.1 M σε βοηθητικό ηλεκτρολύτη. Τέλος, πριν από κάθε μέτρηση, τα διαλύματα απαερώθηκαν και διατηρήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar).

### 2.3.3 Ποτενσιομετρικές μετρήσεις pH (pH-potentiometric measurements)

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος καθορίστηκαν από ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις από pH 2.8 μέχρι 11.4 σε δείγματα των 30 ml και σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Η συγκέντρωση του κινικού οξέος κυμαινόταν από 1.3 έως 5.0  $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των ειδών του Fe(III) με το κινικό οξύ, υπολογίστηκαν με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις pH, χρησιμοποιώντας δείγματα των 30.0 ml σε διάστημα pH από 2.3 μέχρι 11.2, κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας αργού. Όλα τα διαλύματα προετοιμάστηκαν χρησιμοποιώντας υπερκαθαρό νερό. Προς αποφυγή σχηματισμού αδιάλυτων υδροξειδίων του μετάλλου,<sup>3</sup> τα διαλύματα του Fe(III) περιείχαν νιτρικό οξύ [ $\text{HNO}_3$ ] ( $C_{\text{HNO}_3} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Ο βαθμός καθαρότητας του κινικού οξέος, καθώς και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων προσδιορίστηκαν με χρήση της μεθόδου Gran.<sup>4</sup> Η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος Fe(III) ελέγχθηκε μέσω τιτλοδότησης με EDTA και παρουσία

ρυθμιστικού διαλύματος οξικού αμμωνίου, έτσι ώστε η τιμή του pH να είναι περίπου 2.5. Για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης Variamine Blue B (0.1 % διάλυμα).<sup>5</sup> Η ιοντική ισχύς (ionic strength) ρυθμίστηκε στην τιμή 0.15 M με NaCl και η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Οι τιτλοδοτήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας απαερωμένο (carbonate-free) διάλυμα βάσης NaOH γνωστής συγκέντρωσης (0.15 M). Η συγκέντρωση του διαλύματος βάσης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας υδρογνο-δισ(ιωδικό) κάλιο  $[\text{KH}(\text{IO}_3)_2]$ . Η συγκέντρωση σιδήρου ήταν 1.0 mM και οι μοριακοί λόγοι μετάλλου-υποκατάστατη που μελετήθηκαν ήταν 1:3, 1:4 και 1:5. Οι τιμές του pH για ογκομετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν με το σύστημα ογκομέτρησης Crison.<sup>6</sup> Το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Mettler Toledo-Inlab 412 και ρυθμίστηκε για τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου ακολουθώντας την μέθοδο που παρουσιάστηκε από τον Irving,<sup>7</sup> χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή GLEE. Το  $\text{pK}_w$  ( $\text{K}_w$ : το γινόμενο ιοντισμού του νερού) του νερού βρέθηκε να είναι ίσο με 13.76.

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_1$  σύμφωνα με την ισορροπία  $\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}$ , όπου  $K_1 = [\text{HL}]/[\text{L}^-][\text{H}^+]$ . Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_n$  σύμφωνα με την ισορροπία  $\text{H}_{n-1}\text{L} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_n\text{L}$  και  $K_n = [\text{H}_n\text{L}]/[\text{H}_{n-1}\text{L}][\text{H}]$ .

Οι αρχικοί υπολογισμοί λήφθηκαν υπό τη μορφή των συνολικών σταθερών πρωτονίωσης  $\beta_n = [\text{H}_n\text{L}]/[\text{L}^-][\text{H}]^n$ , λαμβάνοντας υπόψη ότι  $\beta_n = \prod_n K_n$ .

Η συγκέντρωση των σταθερών ισορροπίας  $\beta_{pqr} = [\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r]/[\text{M}]^p[\text{L}]^q[\text{H}]^r$  για το κινικό οξύ υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή Superquad.<sup>8</sup> Οι αντίστοιχες τιμές του  $\beta_{pqr}$  για τα αναδυόμενα είδη Fe(III)-κινικού οξέος, υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή PSEQUAD.<sup>9</sup> Οι καμπύλες ειδοκατανομής σε συνάρτηση με το pH του μελετημένου συστήματος, υπολογίστηκαν και προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή HYSS.<sup>10</sup>

Ο σχηματισμός των υδροξυ-ειδών Fe(III) ελήφθη επιπλέον υπόψη για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς. Οι σταθερές σταθερότητας των υδροξυ-ειδών που χρησιμοποιήθηκαν πάρθηκαν από τα δεδομένα των Lacour *et al.*,<sup>11</sup> και διορθώθηκαν

για  $I = 0.15 \text{ M}$  με χρήση της εξίσωσης Davies:<sup>12</sup>  $[\text{FeH}_1]^{2+}$  ( $\log\beta_{1-1} = -2.67$ ),  $[\text{FeH}_2]^{+}$  ( $\log\beta_{1-2} = -6.49$ ),  $[\text{Fe}_2\text{H}_2]^{4+}$  ( $\log\beta_{2-2} = -3.09$ ),  $[\text{FeH}_3]^{\circ}$  ( $\log\beta_{1-3} = -12.94$ ), και  $[\text{FeH}_4]^{-}$  ( $\log\beta_{1-4} = -22.49$ ).

## 2.4 Σύνθεση του υλικού $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot (\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

Ποσότητα 0.50 g (1.8 mmol) χλωριδίου του σιδήρου  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , τοποθετήθηκε σε φιάλη και διαλύθηκε σε 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Σε αυτό το διάλυμα, κατά τη διάρκεια συνεχούς ανάδευσης, προστέθηκε αργά 1.1 g (5.5 mmol) D(-)-κινικού οξέος καθώς και υδροξείδιο του καλίου  $[\text{KOH}]$ , ούτως ώστε να ρυθμιστεί το pH στην τελική τιμή  $\sim 3$ . Το διάλυμα που προέκυψε, αφέθηκε για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Κατόπιν, στο αντιδρών μίγμα προστέθηκε αιθανόλη και τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μερικές μέρες αργότερα, παρατηρήθηκαν κιτρινωποί κρύσταλλοι σε σχήμα τριγώνου, στη βάση της φιάλης. Το υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα, ξηράθηκε σε κενό και ακολούθησε φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 1.0 g (72 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot (\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1), ( $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{FeKO}_{22}$  M.M. 739.48): Θεωρητικές τιμές (%) C, 34.08; H, 5.40. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 34.03; H, 5.50.

## 2.5 Σύνθεση του υλικού $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot (\text{OH})$ (2)

Ποσότητα 0.50 g (1.8 mmol) χλωριδίου του σιδήρου  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , τοποθετήθηκε σε φιάλη και διαλύθηκε σε 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Σε αυτό το διάλυμα, κατά τη διάρκεια συνεχούς ανάδευσης, προστέθηκε αργά 1.1 g (5.5 mmol) D(-)-κινικού οξέος και ακολούθως αμμωνία, ούτως ώστε να ρυθμιστεί το pH σε τελική τιμή  $\sim 3.5$ . Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Στη συνέχεια, στο αντιδρών μείγμα προστέθηκε αιθανόλη και τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μερικές μέρες αργότερα, σχηματίστηκαν κιτρινωποί κρύσταλλοι σε σχήμα τριγώνου στον πυθμένα της φιάλης. Το υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα, ξηράθηκε σε κενό και ακολούθησε φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.75 g ( $\sim 56\%$ ). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot (\text{OH})$  (2) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{FeNO}_{19}$  M.M. 664.37): Θεωρητικές τιμές (%) C, 37.93; H, 5.72; N, 2.11. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 37.50; H, 5.80; N, 2.10.

## 2.6 Σύνθεση του υλικού $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\cdot(\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3)

Ποσότητα 0.50 g (1.8 mmol) χλωριδίου του σιδήρου  $[\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , τοποθετήθηκε σε φιάλη και διαλύθηκε σε 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Σε αυτό το διάλυμα, κατά τη διάρκεια συνεχούς ανάδευσης, προστέθηκε αργά ποσότητα 1.1 g (5.5 mmol) D-(-)-κινικού οξέος και κατόπιν υδροξείδιο του νατρίου  $[\text{NaOH}]$ , ούτως ώστε να ρυθμιστεί το pH σε τελική τιμή ~3.5. Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Στη συνέχεια, η αντίδραση αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αργή εξάτμιση και μετά από δυο μήνες σχηματίστηκε κιτρινωπό κρυσταλλικό υλικό. Το υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα, ξηράθηκε σε κενό και ακολούθησε φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης 0.75 g (~56%). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\cdot(\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{FeNaO}_{27}$  M.M. 813.45): Θεωρητικές τιμές (%) C, 30.97; H, 6.15. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 30.18; H, 5.96.

## 2.7 Σύνθεση του υλικού $(\text{CH}_3)_4\text{N}\{[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3][\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\}\cdot(\text{OH})\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (4)

Ποσότητα 0.50 g (1.8 mmol) χλωριδίου του σιδήρου  $[\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , τοποθετήθηκε σε φιάλη και διαλύθηκε σε 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Στο παραπάνω διάλυμα, προστέθηκε αργά ποσότητα 1.1 g (5.5 mmol) D-(-)-κινικού οξέος και κατόπιν υδροξείδιο του τετραμεθυλο-αμμωνίου  $[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]$ , ούτως ώστε να ρυθμιστεί το pH σε τελική τιμή ~3.5. Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Κατόπιν τούτου, η αντίδραση αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από δυο μήνες σχηματίστηκε κίτρινο κρυσταλλικό υλικό. Το υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα, ξηράθηκε σε κενό και ακολούθησε φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης 1.5 g (52%). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $(\text{CH}_3)_4\text{N}\{[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3][\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\}\cdot(\text{OH})\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (4) ( $\text{C}_{46}\text{H}_{98}\text{Fe}_3\text{NO}_{48}$  M.M. 1600.80): Θεωρητικές τιμές (%) C, 34.48; H, 6.13; N, 0.90. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 34.08; H, 5.98; N, 1.0.

## 2.8 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X -Συλλογή δεδομένων υλικών 1-4

Ένας μονοκρυστάλλος από κάθε υλικό με διαστάσεις 0.25 x 0.21 x 0.15 mm (1), 0.25 x 0.19 x 0.16 mm (2), 0.31 x 0.26 x 0.22 mm (3), και 0.09 x 0.08 x 0.06 mm (4) τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Τα δεδομένα από τη περίθλαση των ακτίνων X συλλέχθηκαν με τη βοήθεια του ανιχνευτή Bruker AXS SMART 1K CCD, με μονοχρωματική ακτινοβολία γραφίτη Mo-Kα ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), σε θερμοκρασία δωματίου και με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος SMART-NT<sup>13</sup>. Τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν επεξεργάστηκαν με SAINT-NT.<sup>14</sup> Η διόρθωση στην απορρόφηση έγινε από το πρόγραμμα SADABS.<sup>14</sup> Η κρυσταλλική δομή του υλικού 1 επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$ .<sup>15</sup> Όλα τα υδρογόνα στο 1 εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά. Πρόσθετα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα τέσσερα υλικά είναι τα εξής: Για το υλικό 1:  $2\theta_{\max}=52.0^\circ$ ; ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 20981/2311 [ $R(\text{int}) = 0.0309$ ]/2218; 151 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν;  $[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min} = 0.830/-0.327 \text{ e/\AA}^3$ ;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0402/0.1150. Για το υλικό 2:  $2\theta_{\max}=55.9^\circ$ ; ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 23057/2793 [ $R(\text{int}) = 0.0369$ ]/2322; 136 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν;  $[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min} = 1.251/-0.426 \text{ e/\AA}^3$ ;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0819/0.2015. Για το υλικό 3:  $2\theta_{\max}=56.7^\circ$ ; ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 26184/3092 [ $R(\text{int}) = 0.0452$ ]/2706; 151 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν;  $[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min} = 1.700/-1.045 \text{ e/\AA}^3$ ;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.1063/0.2827. Για το υλικό 4:  $2\theta_{\max}=56.08^\circ$ ; ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 12704/5382 [ $R(\text{int}) = 0.0722$ ]/3328; 300 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν;  $[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min} = 0.938/-0.535 \text{ e/\AA}^3$ ;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.1364/0.2184.

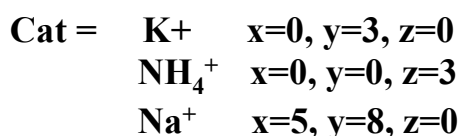
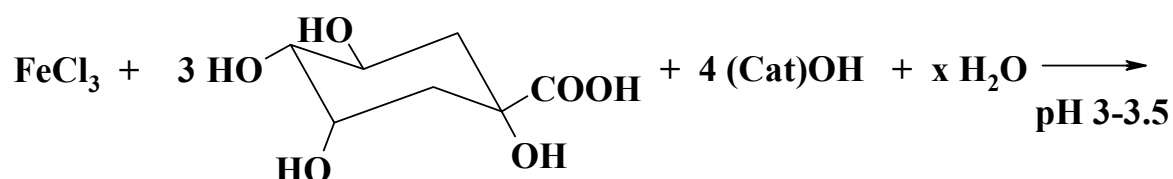


Πίνακας 2.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1-4

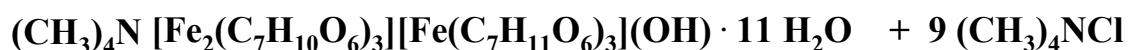
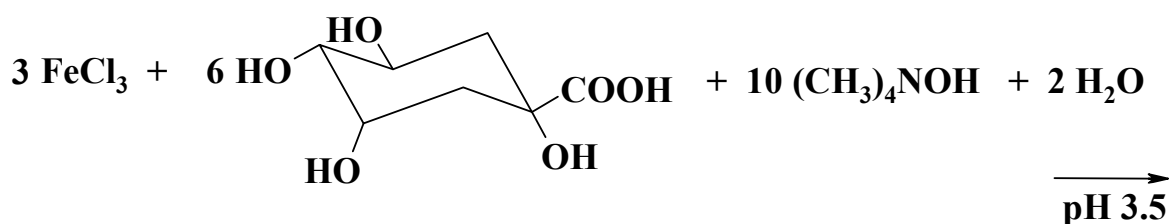
Υλικό	1	2	3	4
Μοριακή μάζα (g/gmol)	739.48	664.37	813.45	1600.80
Θερμοκρασία (K)	293(2)	298(2)	303(2)	298(2)
Μήκος κύματος (Å) Mo K <sub>α</sub>	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 <sub>1</sub> 3	P2 <sub>1</sub> 3	P2 <sub>1</sub> 3	R3
a (Å)	15.1693(9)	15.2831(9)	15.6019(14)	15.023(2)
b (Å)	15.1693(9)	15.2831(9)	15.6019(14)	15.023(2)
c (Å)	15.1693(9)	15.2831(9)	15.6019(14)	29.380(6)
V(Å <sup>3</sup> )	3490.6(4)	3569.7(4)	3797.8(6)	5742.2(16)
β, (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
Z	4	4	4	3
D <sub>theor</sub> /D <sub>exp</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.407/1.41	1.236/1.25	1.423/1.45	1.389/1.23
Συντελεστής απορρόφησης, μ (mm <sup>-1</sup> )	0.633	0.492	0.501	0.660
Εύρος των h, k, l	-14 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 20 -13 ≤ l ≤ 20	-19 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 19, -38 ≤ l ≤ 33
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094	1.139	1.247	1.000
Δείκτες R	R = 0.0385 R <sub>w</sub> = 0.1134	R = 0.0660 R <sub>w</sub> = 0.1880	R = 0.0967 R <sub>w</sub> = 0.2740	R = 0.0800 R <sub>w</sub> = 0.1364

## 2.9 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικών υλικών 1-4

Η σύνθεση των υλικών 1-4 έγινε μέσω αντιδράσεων μεταξύ του τρισθενούς Fe(III) και του D-(-)-κινικού οξέος σε νερό. Οι τιμές του pH, που πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις, κυμαινόταν μεταξύ 3 και 3.5. Η ρύθμιση του pH επιτεύχθηκε με την προσθήκη KOH (1), αμμωνία (2), NaOH (3) και (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH (4) για κάθε περίπτωση, αντίστοιχα. Πιο κάτω φαίνεται η γενική στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στον σχηματισμό των υλικών 1-3:



Παρόμοια αντίδραση με τις παραπάνω, αλλά με χρήση της βάσης υδροξείδιο του τετραμεθυλο-αμμωνίου, οδήγησε στην απομόνωση ενός εντελώς διαφορετικού υλικού 4. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμού του υλικού 4 φαίνεται παρακάτω:



Όλα τα υλικά, απομονώθηκαν σε κρυσταλλική μορφή μετά από αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου ή μετά από προσθήκη αλκοόλης στο εκάστοτε αντιδρών μίγμα και παραμονής του μίγματος αντίδρασης στους 4 °C. Η στοιχειακή ανάλυση κάθε υλικού υπέδειξε το μοριακό τύπο K[Fe(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>](OH)·3H<sub>2</sub>O για το

υλικό **1**,  $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot (\text{OH})$  για το υλικό **2**,  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3](\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  για το υλικό **3**, και  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\{\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\} \cdot (\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  για το υλικό **4**, αντίστοιχα. Αποδεικνύεται τελικά πως η χρήση των βάσεων αμμωνίας, NaOH, KOH, και  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  για τη ρύθμιση του pH κάθε αντίδρασης, οδήγησε στο σχηματισμό και την απομόνωση των αντίστοιχων πλεγμάτων των υλικών **1-4**. Περαιτέρω φασματοσκοπική διερεύνηση των υλικών **1-4** με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR, επιβεβαίωσε την παρουσία συναρμοσμένων κινικών οξέων με το Fe(III). Επίσης, έγιναν προσπάθειες για τη σύνθεση και απομόνωση διαφορετικών ειδών κάτω από τις ίδιες συνθήκες μοριακής αναλογίας, αλλά σε υψηλότερες τιμές pH με ανώτατη τιμή το 7. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, το τελικά απομονωμένο κρυσταλλικό υλικό ήταν πανομοιότυπο με το αντίστοιχο υλικό στην περίπτωση των **1-4**. Η ταυτότητα των κρυσταλλικών υλικών που απομονώθηκαν σε ψηλότερες τιμές pH αποδείχτηκε μέσω: α) φασματοσκοπίας υπέρυθρου FT-IR, και β) προσδιορισμού των μοναδιαίων κυψελίδων με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο της κάθε ένωσης.

Τα υλικά **1-4** είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετονιτρίλιο, χλωριωμένους διαλύτες ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), τολουόλιο και DMF, ενώ είναι διαλυτά στο νερό. Επιπλέον, όλα τα υλικά είναι σταθερά στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου για μεγάλη χρονική περίοδο.

### 2.9.1 Περιγραφή δομής των κρυσταλλικών υλικών 1-4

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την περίπτωση των υλικών **1-3** αποκαλύπτει την παρουσία: α) κοινού διακριτού είδους  $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]$ , και β) την παρουσία κατιόντων ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) και ανιόντων ( $\text{OH}^-$ ) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το διάγραμμα ORTEP για το υλικό **1** απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1, ενώ το πλέγμα του υλικού **2** δίδεται στο Σχήμα 2.3. Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τα υλικά **1-3** δίνονται στον Πίνακα 2.2. Τα υλικά **1-3** κρυσταλλώνουν στο κυβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας  $P2_13$ , με τέσσερα (**1,2**) και έντεκα (**3**) μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα, αντίστοιχα. Η κρυσταλλική δομή των υλικών, εμφανίζει μια μονοπυρηνική ένωση του Fe(III) με τρία ανιόντα κινικού οξέος. Και στα τρία υλικά, το κινικό οξύ δρα διδοντικά, λόγω της συναρμογής του αλκοολικού (O1) και καρβοξυλικού (O5) οξυγόνου στο ιόν σιδήρου. Επιπλέον, κάθε συναρμοσμένο κινικό οξύ είναι αποπρωτονιωμένο μόνο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας μιας και το

οξυγόνο της α-αλκοολικής ομάδας είναι πρωτονιωμένο. Παρόμοια, οι τρεις επιμέρους αλκοολικές ομάδες του κινικού οξέος, παραμένουν πρωτονιωμένες.

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την περίπτωση του υλικού **4** αποκαλύπτει την παρουσία δύο διαφορετικών διακριτών ειδών, σε αντίθεση με την περίπτωση των υλικών **1-3**: α) του μονοπυρηνικού είδους που κυριαρχεί στο πλέγμα των υλικών **1-3** και έχει το μοριακό τύπο  $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]$ , και β) της διπυρηνικής διακριτής μονάδας  $[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_3]$ , παρουσία του κατιόντος  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  και των ανιόντων  $(\text{OH}^-)$  στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το διάγραμμα DIAMOND για το υλικό **4** απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2, ενώ το πλέγμα του υλικού **4** δίδεται στο Σχήμα 2.6. Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τα υλικά δίνονται στον Πίνακα 2.2. Το υλικό **4** κρυσταλλώνει στο ρομβοεδρικό σύστημα με τρία μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **4**, περιλαμβάνει τη μονοπυρηνική ένωση Fe(III) (Fe3) με τρία ανιόντα κινικού οξέος  $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]$ , όπου κάθε ligand είναι αποπρωτονιωμένο μόνο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας. Η α-υδροξυ ομάδα παραμένει πρωτονιωμένη, όπως συμβαίνει στα υλικά **1-3**. Το φορτίο της πρώτης διακριτής μονάδας στο υλικό **4** είναι 0. Η δεύτερη μονάδα  $[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_3]$ , που συμπληρώνει το πλέγμα του υλικού **4**, διαθέτει το Fe(III) σε διαφορετικό περιβάλλον συναρμογής, γεγονός που οφείλεται στην διπλή αποπρωτονίωση του κάθε κινικού οξέος που συμμετέχει. Το περιβάλλον αυτό διαμορφώνεται από την α) αποπρωτονίωση της καρβοξυλικής ομάδας (παρόμοια με τα υλικά **1-3**), και β) αποπρωτονίωση της α-υδροξυ ομάδας. Το ένα ιόν σιδήρου (Fe1) της μονάδας  $[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_3]$  έχει έξι θέσεις συναρμογής και συγκεκριμένα είναι συναρμοσμένο με το αποπρωτονιωμένο οξυγόνο της α-υδροξυ ομάδας (O7, O7', O7'') [ $(\prime) = -x+y, 1-x, z$  και  $(\prime\prime) = 1-y, 1+x-y, z$ ] κάθε κινικού οξέος που περιέχεται στο πλέγμα, αντίστοιχα. Επιπλέον, η σφαίρα συναρμογής του (Fe1) περιλαμβάνει το πρωτονιωμένο οξυγόνο (O10, O10', O10'') [ $(\prime) = -x+y, 1-x, z$  και  $(\prime\prime) = 1-y, 1+x-y, z$ ] μιας από τις επιμέρους αλκοόλες του κάθε κινικού οξέος που συμμετέχει στο πλέγμα, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο συναρμογής, σχηματίζεται ένας εξαμελής δακτύλιος που προέρχεται από το εκάστοτε οξυγόνο της α-υδροξυ ομάδας και το εκάστοτε οξυγόνο της επιμέρους αλκοόλης (Fe1-O7-C-C-C-O10) του κάθε συναρμοσμένου κινικού οξέος. Ο σχηματισμός του κάθε εξαμελούς δακτυλίου αποτελεί πιθανώς λόγο σταθερότητας για το σχηματισμό του υλικού **4**. Το δεύτερο ιόν σιδήρου (Fe2) που συμμετέχει στη διακριτή ομάδα  $[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_3]$ , επίσης παρουσιάζει έξι θέσεις συναρμογής που

καλύπτονται από οξυγόνα. Εντούτοις, τα οξυγόνα προέρχονται από διαφορετικές χημικές ομάδες συγκρινόμενα με το περιβάλλον του (Fe1). Συγκεκριμένα, τα αποπρωτονιωμένα οξυγόνα της εκάστοτε α-υδροξυ ομάδας του κάθε συναρμοσμένου κινικού οξέος, δηλαδή (O7, O7', O7''), που είναι συναρμοσμένα με το πρώτο ιόν σιδήρου (Fe1), είναι συναρμοσμένα και με το δεύτερο ιόν σιδήρου (Fe2). Δηλαδή η παρουσία της α-υδροξυ ομάδας στο μόριο του κάθε κινικού οξέος για την περίπτωση του σχηματισμού και της απομόνωσης του υλικού **4**, παίζει διπλό ρόλο. Αρχικά, σχηματίζει τον εξαμελή χηλικό δακτύλιο προσδίδοντας σταθερότητα στην πρώτη μονάδα του πλέγματος του υλικού. Ταυτόχρονα, δρα ως γέφυρα ( $\mu_3$ -O) μεταξύ δύο ιόντων σιδήρου (Fe1)···(Fe2), με τη διμεταλλική απόσταση να είναι ίση με 2.77 Å. Επιπλέον, η σφαίρα συναρμογής του σιδήρου (Fe2) αποκαλύπτει και ένα δεύτερο τρόπο συναρμογής του κινικού οξέος γύρω από το ιόν σιδήρου. Συγκεκριμένα, το οξυγόνο (O9, O9', O9'') [(') = -x+y, 1-x, z και ('') = 1-y, 1+x-y, z] της καρβοξυλικής ομάδας του κάθε κινικού οξέος, είναι συναρμοσμένο με το ιόν Fe(III). Επομένως, γύρω από το ιόν σιδήρου (Fe2) εμφανίζονται τρεις πενταμελείς δακτύλιοι που σχηματίζονται μεταξύ του εκάστοτε οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας και του αντίστοιχου οξυγόνου της α-υδροξυ ομάδας από το ίδιο εκάστοτε κινικό οξύ [Fe2-O9-C-C-O7]. Ο σχηματισμός του κάθε πενταμελούς δακτυλίου γύρω από το ιόν σιδήρου (Fe2) προσδίδει σταθερότητα στην περιγραφόμενη μονάδα.

Παρόμοια περίπτωση υλικών που προήλθαν από την επίδραση τρισθενών μετάλλων με α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, παρατηρήθηκαν και στις περιπτώσεις των συστημάτων Al(III) και Ga(III) με το ανάλογο υδροξυ-καρβοξυλικό ligand κιτρικό οξύ. Συγκεκριμένα, τα υλικά  $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>16</sup> και  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>16</sup> προβάλλουν παρόμοιο περιβάλλον συναρμογής, το οποίο έχει δημιουργηθεί από δύο μόρια κιτρικού οξέος διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης. Το γεγονός, όμως, ότι η α-αλκοολική ομάδα είναι πρωτονιωμένη, έρχεται σε αντίθεση με την αντίστοιχη αποπρωτονιωμένη αλκοολική ομάδα του κιτρικού οξέος που είναι συναρμοσμένο με άλλα τρισθενή μεταλλοϊόντα M(III), όπως  $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$  (M=Fe(III), Mn(III)).

Οι αποστάσεις των δεσμών Fe-O στα υλικά **1-4** είναι συγκρίσιμες με εκείνες που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση άλλων υλικών, όπως:  $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.953(2) – 2.068(2) Å) **(5)**,<sup>17</sup>  
 $(\text{Hpy})_2[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.987(3) – 2.038(3) Å) **(6)**,<sup>18</sup>

$(\text{Hneo})_3[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1.938(3)-2.068(3) Å) (7),<sup>18</sup>  
 $(\text{Hneo})_7[\text{Fe}_9\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_8(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{neo} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.92(2) - 2.22(2)Å) (8),<sup>19</sup>  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.978(7) και 2.002(7) Å) (9),<sup>20</sup> (bipyH)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 (1.962(2)-2.039(2) Å) (10),<sup>21</sup>  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.085-2.178(2)  
 Å) (11)<sup>22</sup> καθώς και με υλικά που περιέχουν κινικό οξύ με άλλα μεταλλοϊόντα:  
 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]$ ,<sup>23</sup>  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>23</sup>  $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>24</sup>  
 $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>24</sup>  $\{[\text{CuCl}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>25</sup>  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)]$ <sup>26</sup> και τέλος, το τριμερές  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{V}(\text{O})_2]_2[\text{V}(\text{O})](\mu\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>27</sup>

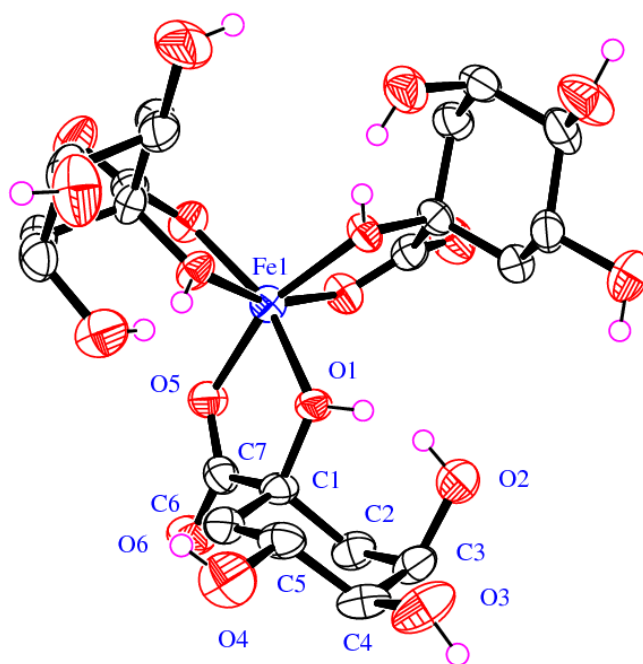
Οι γωνίες για το υλικό **1** βρίσκονται στο εύρος 78.08(8)-105.23(8)°. Είναι πανομοιότυπες με εκείνες του υλικού **2** (78.51(11)-104.91(12)°), και του υλικού **3** (79.09(15)-106.45(17)°), και πλησιάζουν την ιδανική οκταεδρική γωνία των 90°. Στην περίπτωση του υλικού **4**, οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ του σιδήρου (Fe1) και των ατόμων οξυγόνου κυμαίνονται σε εύρος (80.0(2)-102.9(2)°), του σιδήρου (Fe2) και των ατόμων οξυγόνου κυμαίνονται σε εύρος (76.8(2)-105.7(2)°), και τέλος του σιδήρου (Fe3) και των ατόμων οξυγόνου που περιλαμβάνονται στη μονοπυρηνική μονάδα του υλικού **4**, κυμαίνονται σε μικρότερο εύρος γωνιών και συγκεκριμένα (79.0(2)-97.70(2)°). Οι τιμές των γωνιών είναι όμοιες με εκείνες που παρατηρήθηκαν στα υλικά (81.86(8) – 98.14(8)°) (**5**), (74.60(8) – 108.40(9)°), (**8**) και (80.0(1)-94.0(1)°) (**10**) καθώς και επίσης και με  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (69.56(15) - 96.75(17)°).<sup>28</sup>

Στο υλικό **1**, κάθε ιόν καλίου, είναι σε επαφή με α) τρία καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου, προερχόμενα από τα τρία εμπλεκόμενα ligands κινικού οξέος και β) τρία μόρια νερού (O7 και O8). Επομένως, κάθε κινικό οξύ, λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ ενός ιόντος Fe(III) και ενός ιόντος καλίου, μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας. Η απόσταση μεταξύ του  $\text{K}^+$  και του Fe(III) είναι 6.725(1) Å. Κάθε ένα ιόν Fe(III) ενώνεται μέσω των γεφυρών κινικού οξέος με τα τρία ιόντα  $\text{K}^+$ , σχηματίζοντας ένα ισόπλευρο τρίγωνο. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  είναι τοποθετημένο πάνω από το κέντρο ενός τριγώνου-Fe<sub>3</sub> καταλήγοντας στον σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου 3D.

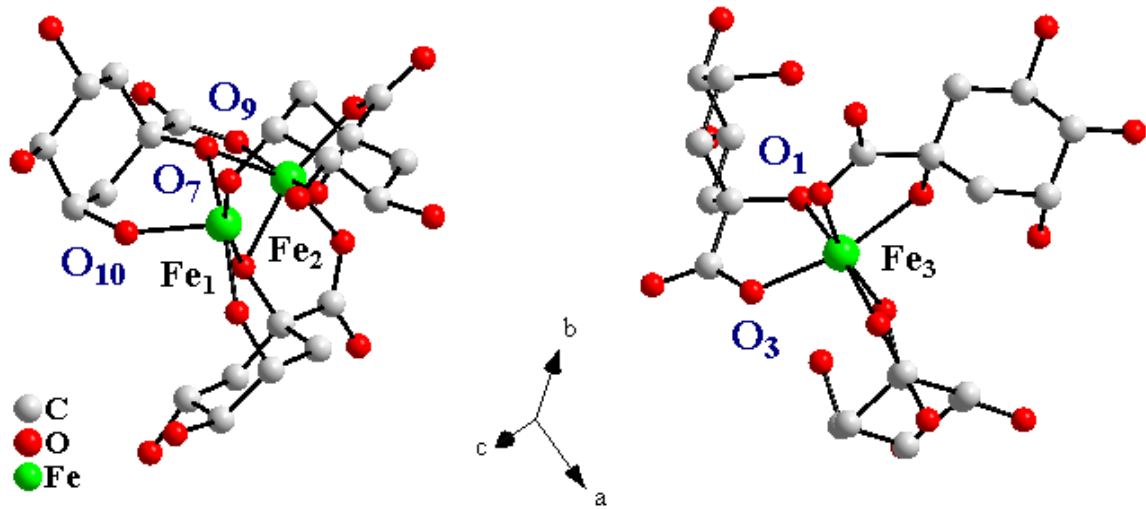
Στο υλικό **2**, τα κατιόντα αμμωνίου αντικαθιστούν τα κατιόντα καλίου (υλικό **1**) και επομένως τα άτομα αζώτου N είναι σε επαφή με τα καρβοξυλικά οξυγόνα (O6) του κινικού οξέος αλλά και με τα οξυγόνα OH<sup>-</sup> (O7) μέσω δεσμών υδρογόνου. Οι αποστάσεις κυμαίνονται σε από 2.774(7) έως 2.981(12) Å (Σχήμα 2.3). Στο υλικό **3**,

πέραν των οκτώ μόριων νερού που αντιστοιχούν στο πλέγμα, υπάρχουν ιόντα νατρίου που αλληλεπιδρούν με αλκοολικά οξυγόνα που ανήκουν σε ξεχωριστές διακριτές μονάδες Fe(III)-κινικού οξέος. Στο υλικό **4**, πέραν των έντεκα μορίων νερού που αντιστοιχούν στο πλέγμα, τα ιόντα τετραμεθυλο-αμμωνίου αλληλεπιδρούν με άτομα οξυγόνου. Η απόσταση (N)<sup>+</sup>(Fe3) είναι 4.63 Å, ενώ η απόσταση με το ιόν σιδήρου που αντιστοιχεί στη δεύτερη διακριτή μονάδα είναι μεγαλύτερη και ισούται με (N)<sup>+</sup>(Fe2) ~6.0 Å.

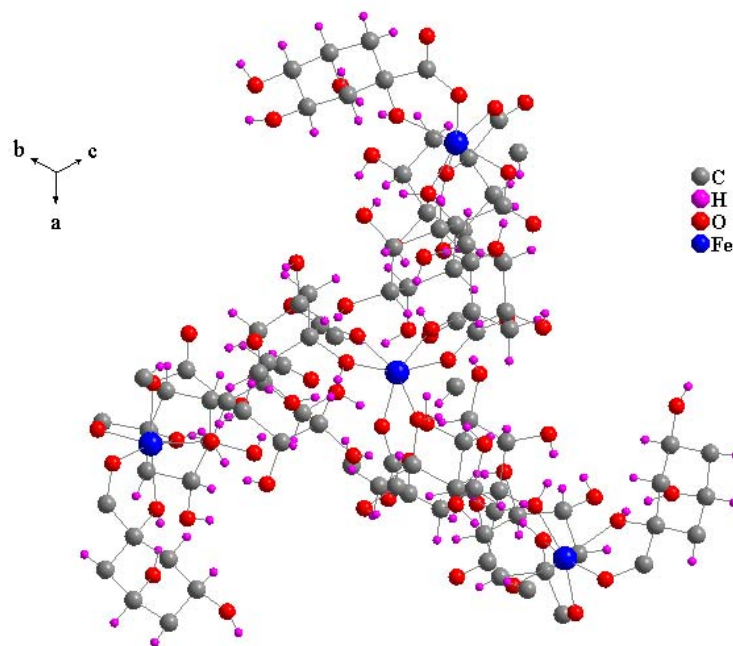
Τα ιόντα καλίου, αμμωνίου, νατρίου και τετραμεθυλο-αμμωνίου στα αντίστοιχα πλέγματα των υλικών **1-4**, συμβάλλουν στο σχηματισμό των αντίστοιχων πλεγμάτων μαζί με τα ιόντα OH<sup>-</sup>. Τέλος, σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, μεταξύ των αλκοολικών και καρβοξυλικών οξυγόνων του κινικού οξέος και OH<sup>-</sup> από τα μόρια νερού. Όλα μαζί συνεισφέρουν στη σταθερότητα των πλεγμάτων των υλικών **1-4**.



**Σχήμα 2.1:** Διάγραμμα ORTEP των υλικών **1-3**

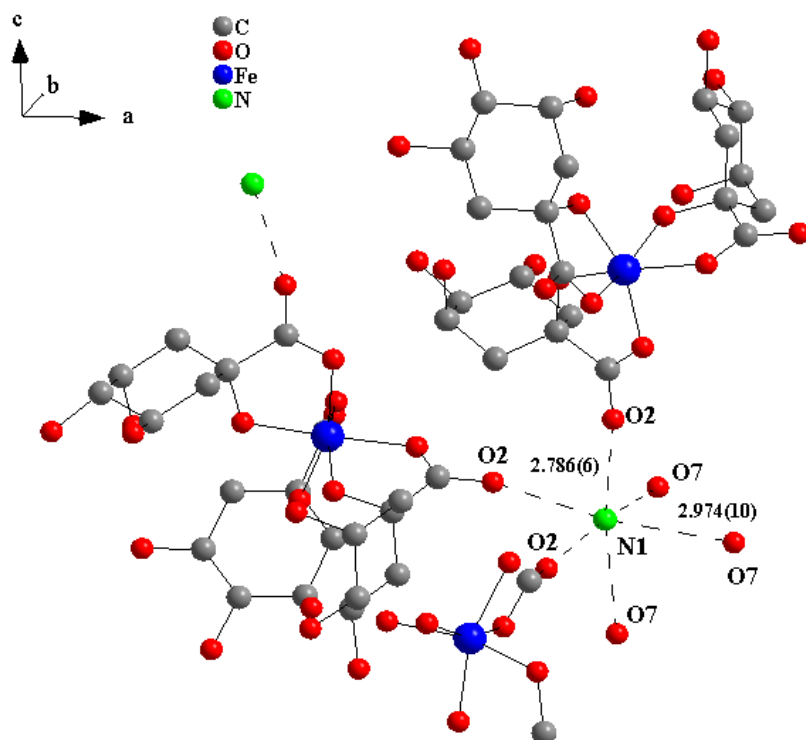


Σχήμα 2.2: Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 4

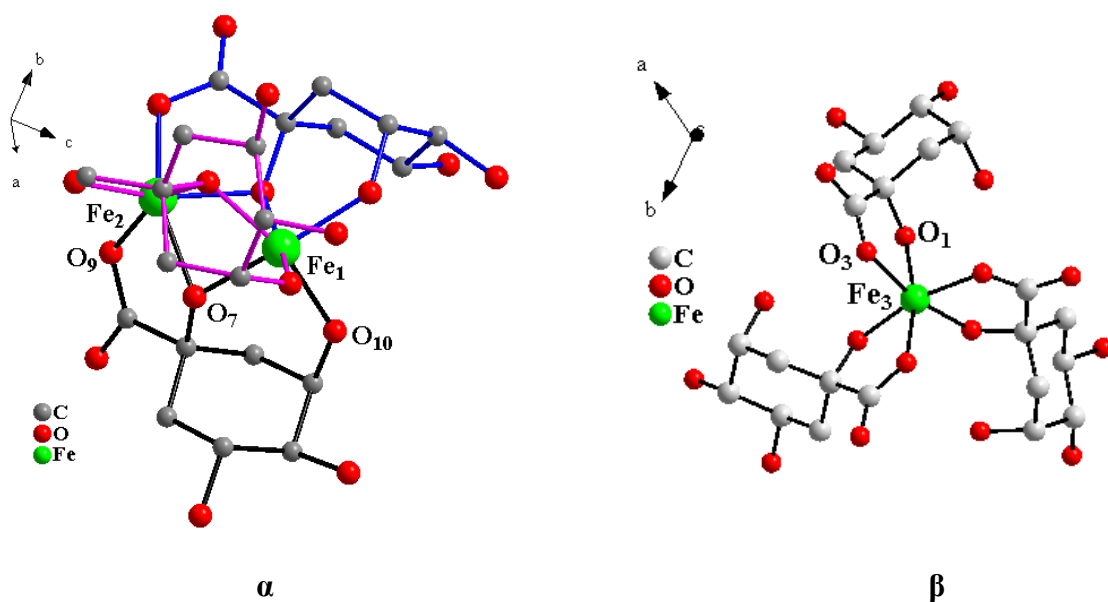


Σχήμα 2.3: Το πλέγμα του υλικού 2 κατά μήκος της διαγωνίου του  $abc$

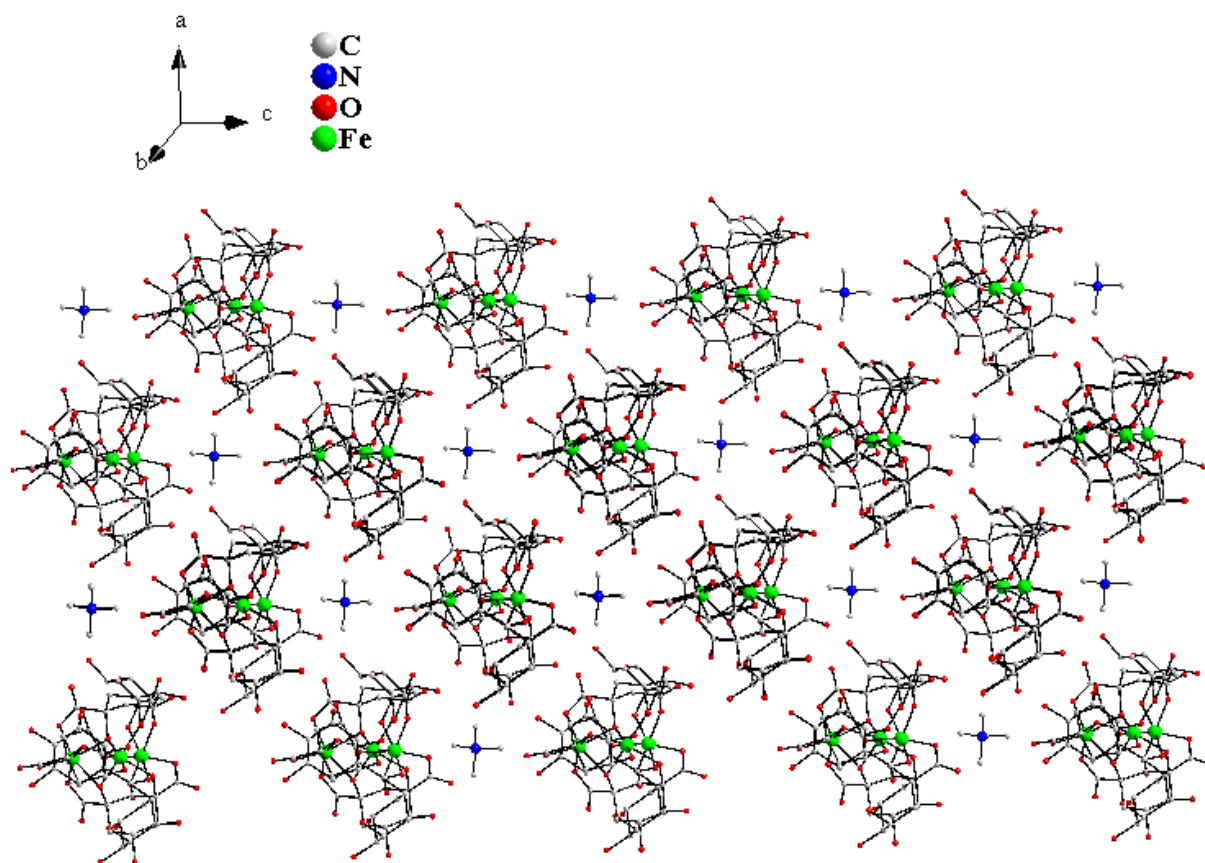




**Σχήμα 2.4:** Η σχέση των κατιόντων αμμωνίου, του κινικού οξέος και των ανιόντων (OH<sup>-</sup>) στην περίπτωση του υλικού 2



**Σχήμα 2.5:** Οι δύο διακριτές μονάδες του υλικού 4 {α} [Fe<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>] και β) [Fe(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]



Σχήμα 2.6: Το πλέγμα του υλικού 4 κατά μήκος της διαγωνίου του  $abc$

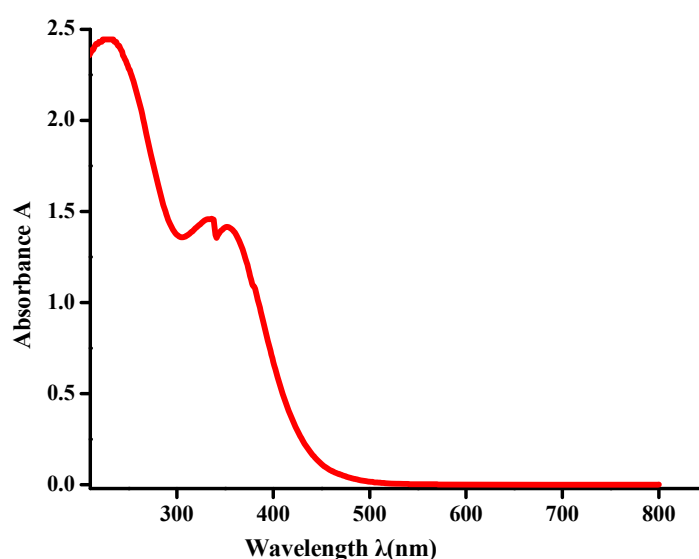
**Πίνακας 2.2:** Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για τα υλικά 1-4

Μήκη δεσμών (Å)							
1		2		3		4	
Fe(1)-O(1)	1.998(2)	Fe(1)-O(1)	1.992(2)	Fe(1)-O(1)	1.921(4)	Fe(1)-O(7)	1.992(5)
Fe(1)-O(5)	1.992(2)	Fe(1)-O(3)	1.999(3)	Fe(1)-O(2)	2.081(4)	Fe(1)-O(10)	1.998(5)
						Fe(2)-O(9)	1.985(5)
						Fe(2)-O(7)	2.062(5)
						Fe(3)-O(3)	1.984(6)
						Fe(3)-O(1)	2.023(5)
Γωνίες (deg)							
1		2		3		4	
O(5)-Fe(1)-O(1)	78.08(7)	O(3)-Fe(1)-O(1)	78.52(1)	O(1)-Fe(1)-O(2)'	79.09(15)	O(7)-Fe(1)-O(7)	80.0(2)
O(1)-Fe(1)-O(5)'	105.23(8)	O(1)-Fe(1)-O(3)'	104.9(12)	O(1)-Fe(1)-O(2)	106.4(17)	O(7)-Fe(1)-O(10)	86.9(2)
O(5)-Fe(1)-O(5)'	91.95(8)	O(3)-Fe(1)-O(3)'	91.27(13)	O(1)-Fe(1)-O(1)'	93.84(16)	O(9)-Fe(2)-O(9)	98.7(2)
O(1)-Fe(1)-O(1)'	88.07(8)	O(1)-Fe(1)-O(1)'	88.49(11)	O(2)-Fe(1)-O(2)'	83.79(16)	O(9)-Fe(2)-O(7)	105.7(2)
O(1)-Fe(1)-O(5)''	160.27(8)	O(1)-Fe(1)-O(3)''	160.9(11)	O(1)-Fe(1)-O(2)''	158.8(16)	O(3)-Fe(3)-O(3)	95.2(2)
						O(3)-Fe(3)-O(1)	97.7(2)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα: (1) ' -z+1/2,-x,y+1/2 '' -y,z-1/2,-x+1/2  
 (2) ' y-1/2, -z+3/2, -x+1 '' -z+1, x+1/2, -y+3/2 (3) ' -y+3,z+1/2,-x+5/2 '' -z+5/2,-x+3,y-1/2

## 2.10 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV/Visible spectroscopy) υλικού 1

Το ηλεκτρονικό φάσμα του υλικού **1** καταγράφηκε σε νερό και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7. Στο φάσμα υπεριώδους-ορατού παρουσιάζονται απορροφήσεις που εμφανίζονται σε μήκη κύματος: 354 nm ( $\epsilon$  1572  $M^{-1}cm^{-1}$ ), 334 nm ( $\epsilon$  1587  $M^{-1}cm^{-1}$ ), και 229 nm ( $\epsilon$  2652  $M^{-1}cm^{-1}$ ). Και οι τρεις ταινίες απορρόφησης, υποδεικνύουν την παρουσία κινικών ligands γύρω από το ιόν σιδήρου Fe(III) που οφείλονται σε ταινίες μεταφοράς φορτίου από το ligand στο μέταλλο (LMCT). Το φάσμα δεν παρουσιάζει καμία απορρόφηση πέραν από τα 400 nm.

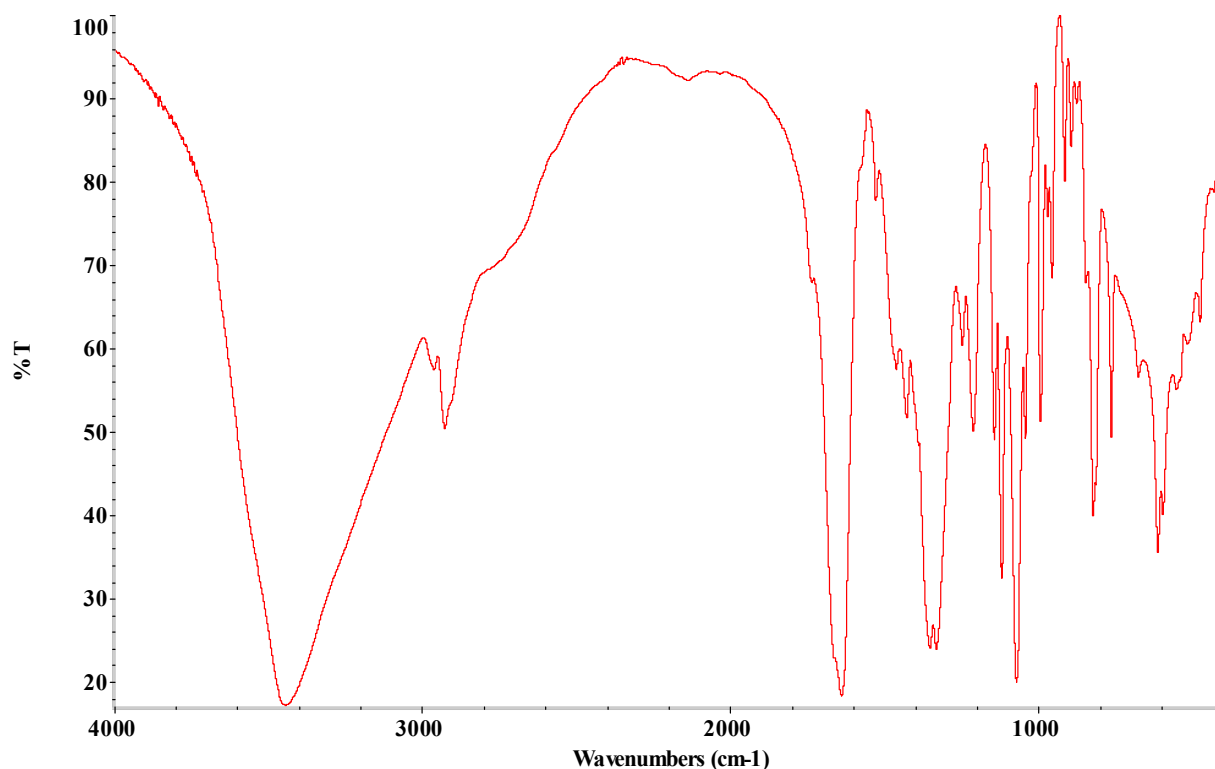


Σχήμα 2.7: Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού **1**

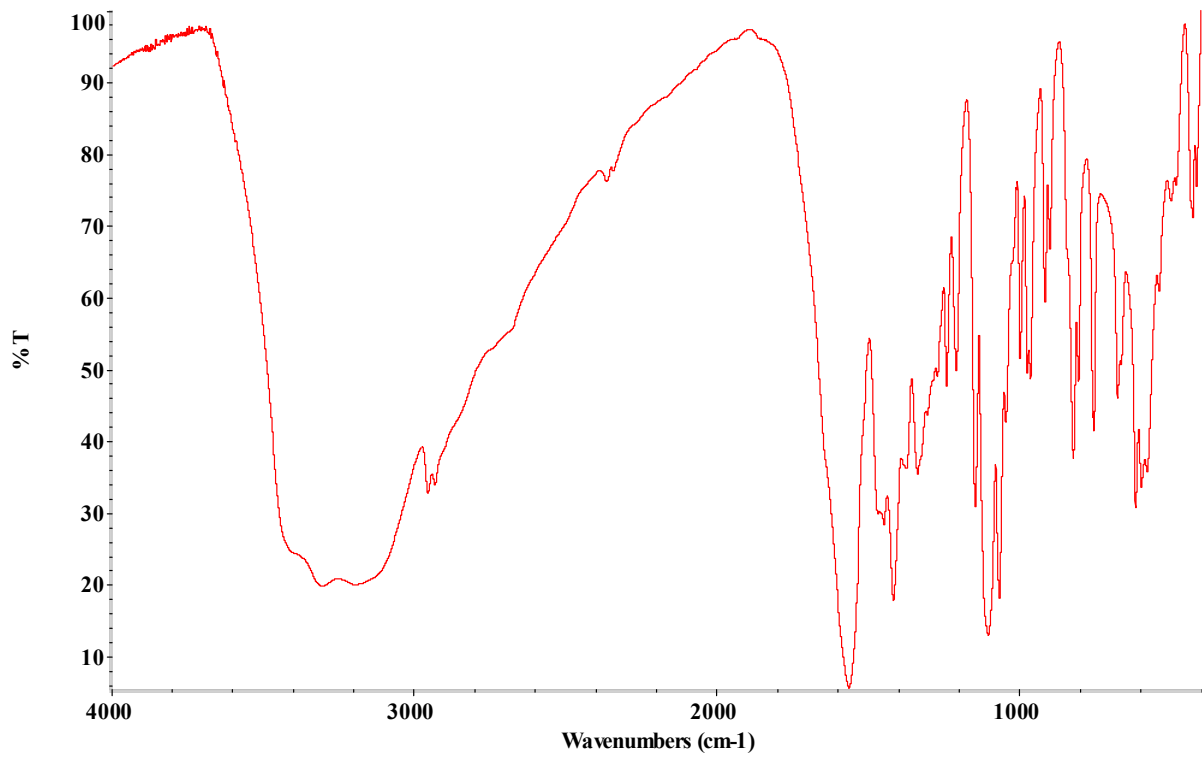
## 2.11 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-4

Τα φάσματα υπερύθρου FTIR των υλικών **1-4** παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις (τόσο αντισυμμετρικές όσο και συμμετρικές) των καρβονυλίων της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος. Οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως  $\nu_{as}(COO^-)$  κυμαίνονται από 1660 μέχρι 1637  $cm^{-1}$  (**1**), 1666 μέχρι 1635  $cm^{-1}$  (**2**), 1642 μέχρι 1597  $cm^{-1}$  (**3**), και 1647 μέχρι 1568  $cm^{-1}$  (**4**). Οι συμμετρικές δονήσεις τάσεως  $\nu_s(COO^-)$  εμφανίζονται στην περιοχή από 1385 μέχρι 1330  $cm^{-1}$  (**1**), 1400 μέχρι 1332  $cm^{-1}$  (**2**), 1397 μέχρι 1345  $cm^{-1}$  (**3**), και 1438 μέχρι 1327  $cm^{-1}$  (**4**), αντίστοιχα (Πίνακας 2.3). Τα φάσματα υπερύθρου FT-IR των υλικών **1-4** παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 2.8-2.11). Οι συχνότητες των καρβονυλίων στα υλικά **1-4** είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με εκείνες του ελεύθερου κινικού

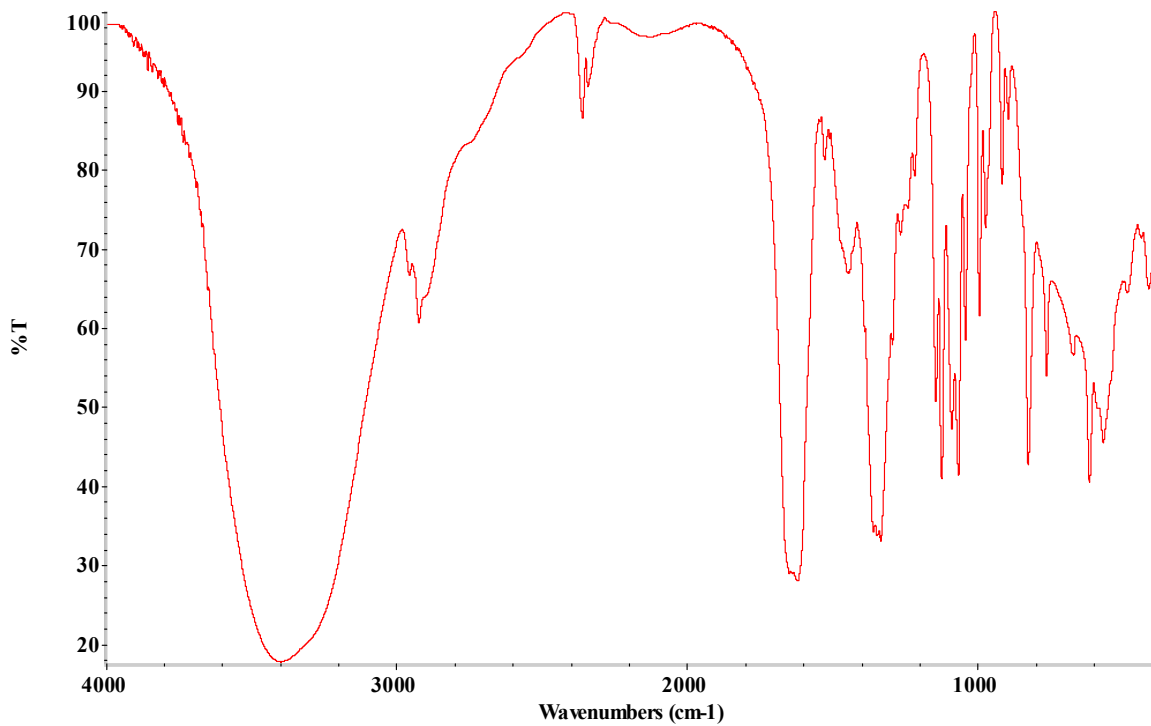
οξέος. Από αυτή την άποψη, υποδηλώνεται μια αλλαγή στο περιβάλλον του κινικού οξέος λόγω της συναρμογής του με το μεταλλοϊόν Fe(III).<sup>29</sup> Συγκεκριμένα, η αλλαγή του περιβάλλοντος στο κινικό οξύ εισηγείται ότι οι καρβοξυλικές ομάδες των κινικών ligands είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες στο ιόν του Fe(III) με μονοδοντικό τρόπο.<sup>30</sup> Παρόμοιες περιπτώσεις έχουν παρουσιαστεί και σε άλλα υλικά που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με τρισθενή αλλά και δισθενή μεταλλοϊόντα.<sup>31</sup>



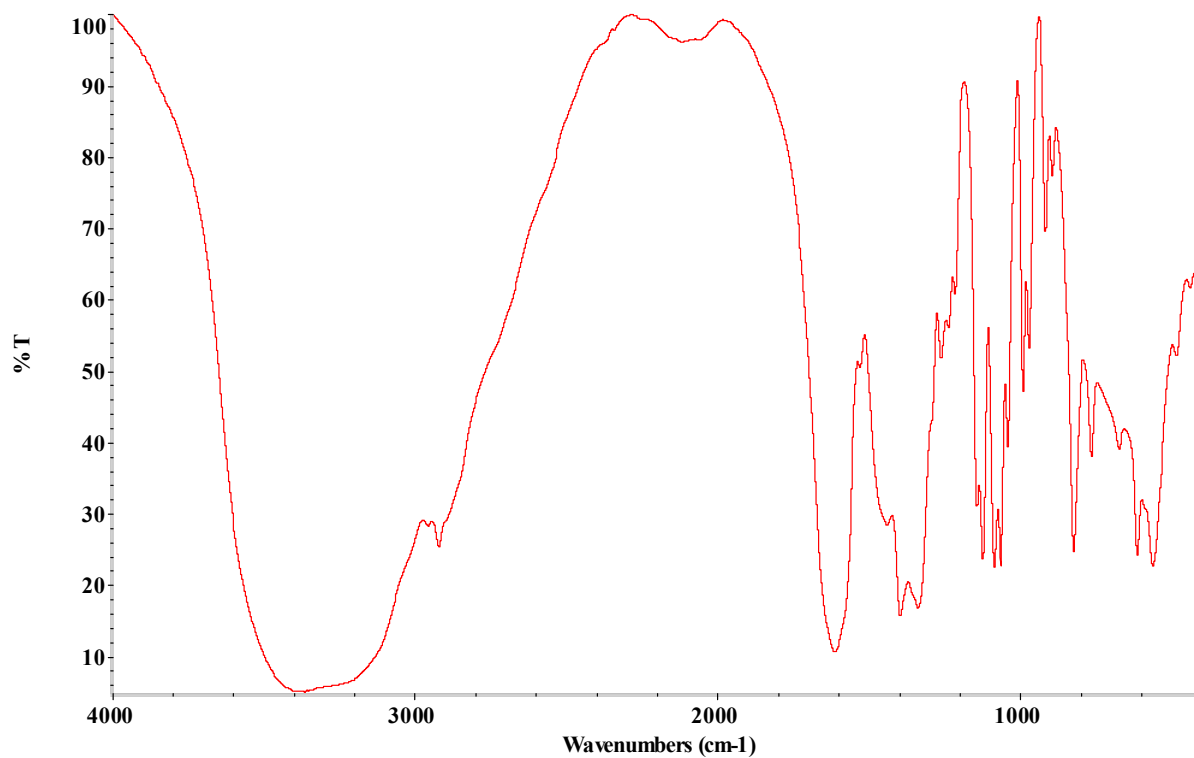
Σχήμα 2.8: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 1



Σχήμα 2.9: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 2



Σχήμα 2.10: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 3



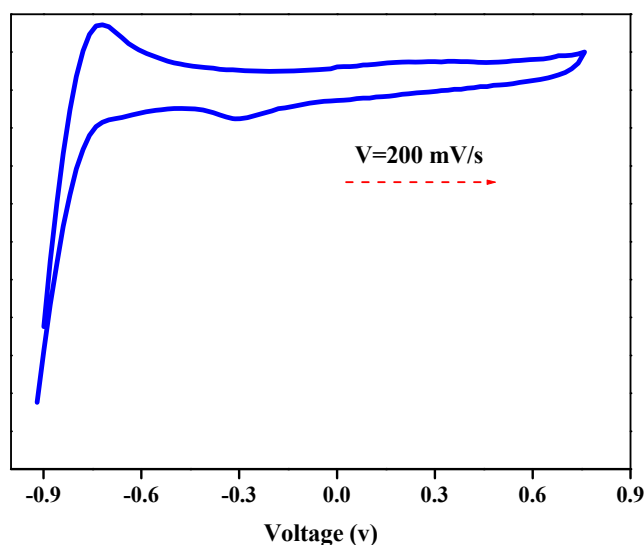
Σχήμα 2.11: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 4

Πίνακας 2.3: Οι δονήσεις τάσεως στη φασματοσκοπία υπερώθρου FT-IR των υλικών 1-4

	1	2	3	4
$\nu_{as}(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	1660 -1637	1666 -1635	1642 -1597	1647 -1568
$\nu_s(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	1385 -1330	1400 -1332	1397 -1345	1438 -1327

## 2.12 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic voltammetry) του υλικού 2

Η κυκλική βολταμετρία του υλικού **2** (Σχήμα 2.12) μελετήθηκε στο νερό παρουσία νιτρικού καλίου [KNO<sub>3</sub>] ως ηλεκτρολύτη. Το κυκλικό βολταμμογράφημα, παρουσιάζει ακαθόριστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά με ευδιάκριτο ένα μη αντιστρεπτό κύμα στα -0.73 V. Η μη αντιστρεπτή αναγωγή αντιστοιχεί πιθανώς σε διαδικασία που οφείλεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe(III)/Fe(II).



Σχήμα 2.12: Το κυκλικό βολταμμογράφημα του υλικού **2**

## 2.13 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού 1

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας του  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  η μαγνητική επιδεκτικότητα για ένα ιόν Fe(III)) του υλικού **1** φαίνεται στο Σχήμα 2.13.α. Η τιμή  $\chi_M T$  είναι  $4.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K, κοντά στην αναμενόμενη τιμή για ένα απομονωμένο ιόν Fe(III), που αντιστοιχεί σε  $4.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Από τους 300 K μέχρι και τους 10 K, παρατηρείται μια ομαλή γραμμική μείωση, ενώ κάτω από αυτή τη θερμοκρασία (μέχρι και τους 2 K), παρατηρείται μια πιο έντονη μείωση που φτάνει στην τιμή  $3.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Η μορφή αυτής της καμπύλης είναι χαρακτηριστική λόγω των επιδράσεων σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS). Τα δεδομένα της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathbf{H} = \mathbf{D} \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \mathbf{E}(S_x^2 - S_y^2) + g_z \mu_B \mathbf{H}_z S_z + g_x \mu_B \mathbf{H}_x S_x + g_y \mu_B \mathbf{H}_y S_y \quad (1)$$



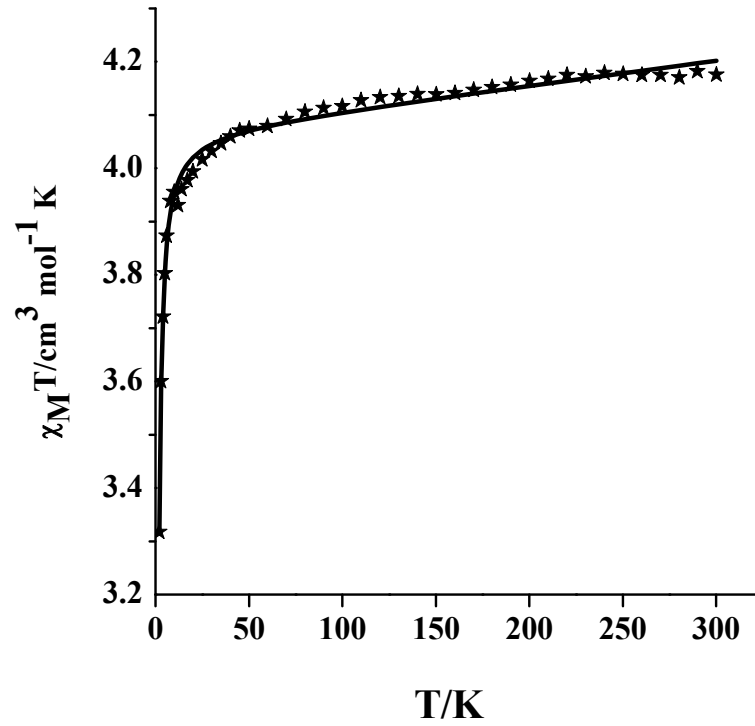
και χρησιμοποιήθηκε ο ανισοτροπικός παράγοντας  $g$  ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ).<sup>32</sup> Η καλύτερη προσομοίωση (Σχήμα 2.13.α -συνεχής γραμμή) δίνεται για τις παραμέτρους  $D$   $0.31(4)$   $\text{cm}^{-1}$  και  $(g_{\parallel}, g_{\perp}) = (2.16, 1.95)$ .

Οι ισόθερμες καμπύλες μαγνήτισης φαίνονται στο Σχήμα 2.13.β για θερμοκρασία  $T$  2 K και για πεδία από 0 μέχρι 5 T. Η συνάρτηση Brillouin για spin  $S$   $5/2$  και με τις τιμές  $g$  που λήφθηκαν από τα δεδομένα επιδεκτικότητας, απεικονίζονται στο ίδιο σχήμα με τη μορφή ευθείας γραμμής και με τη μορφή αστεριών. Η διαφορά της θεωρητικής και της πειραματικής καμπύλης οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις και/ή οι σχάσεις μηδενικού πεδίου είναι σημαντικές σε τέτοιες χαμηλές θερμοκρασίες.

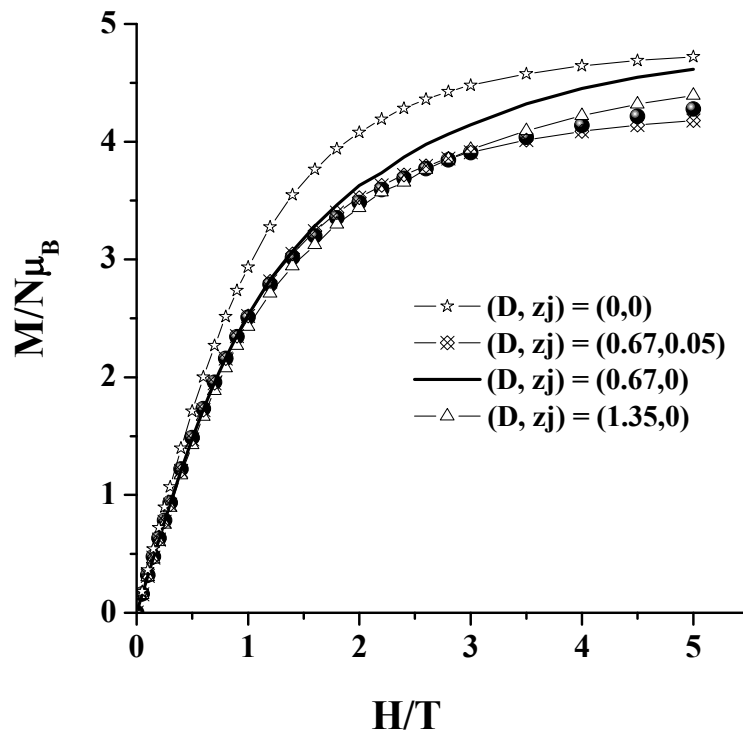
Ένα διαφορετικό μαγνητικό μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή των δεδομένων μαγνήτισης σύμφωνα με την ακόλουθη τροποποιημένη Hamiltonian:

$$\mathbf{H} = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g_z \mu_B \mathbf{H}_z S_z + g_x \mu_B \mathbf{H}_x S_x + g_y \mu_B \mathbf{H}_y S_y - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (2)$$

Όταν οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τίθενται στο μηδέν ( $zJ$  0) και η μόνη προσομοιωμένη παράμετρος αναφέρεται στο μηδενικό πεδίο ( $D$ ), τότε η τιμή  $1.35$   $\text{cm}^{-1}$  που προκύπτει είναι εξαιρετικά ψηλή σε σχέση με τα προσομοιωμένα αποτελέσματα των δεδομένων επιδεκτικότητας (ευθεία γραμμή και κενά τρίγωνα). Όταν η παράμετρος  $D$  τίθεται στο μηδέν, τότε η μόνη προσομοιωμένη παράμετρος είναι εκείνη της ενδομοριακής αλληλεπίδρασης και τότε η τιμή  $0.35$   $\text{cm}^{-1}$  που προκύπτει είναι υπερβολικά υψηλή. Όταν επιτρέπεται και στις δύο παραμέτρους να μεταβάλλονται, τότε τα αποτελέσματα που προκύπτουν, φαίνεται να είναι αποδεκτά αφού η παράμετρος μηδενικού πεδίου  $D$  έχει την ίδια τιμή όπως προηγουμένως, δηλαδή  $0.67$   $\text{cm}^{-1}$ , και η μέση διόρθωση του πεδίου είναι μικρή,  $zJ$   $0.05$   $\text{cm}^{-1}$ . Τέλος, η καμπύλη μαγνήτισης για  $D$   $0.67$   $\text{cm}^{-1}$  και  $zJ$  0, φαίνεται στο ίδιο Σχήμα (ευθεία γραμμή).



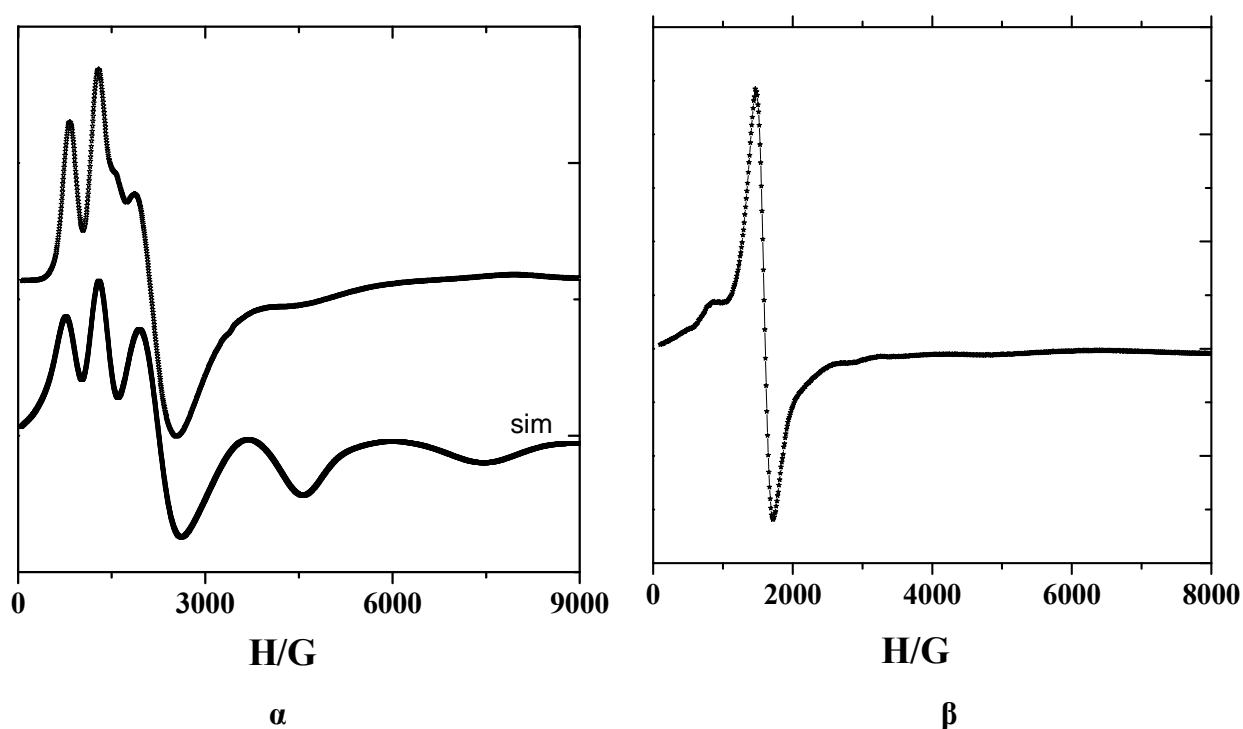
Σχήμα 2.13.α: Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$



Σχήμα 2.13.β: Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία  $T = 2$  K για πεδία από 0-5 T

## 2.14 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR spectroscopy) του υλικού 1

Οι μετρήσεις X-Band EPR έγιναν τόσο σε στερεό δείγμα του υλικού **1** όσο και σε ψυχόμενο υδατικό διάλυμα του υλικού **1** και απεικονίζονται στα Σχήματα 2.14.α και 2.14.β αντίστοιχα. Το σύστημα αποδεικνύεται ότι δεν διατηρεί τη δομή του στο διάλυμα, και το τυπικό ρομβικό σήμα  $g$  4.3 απεικονίζεται στο Σχήμα 2.14.α. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας EPR για το συγκεκριμένο δείγμα προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας της εξίσωσης (1) και με spin  $S$  5/2. Τα προσομοιωμένα φάσματα εμφανίζονται στο Σχήμα 2.14.α.



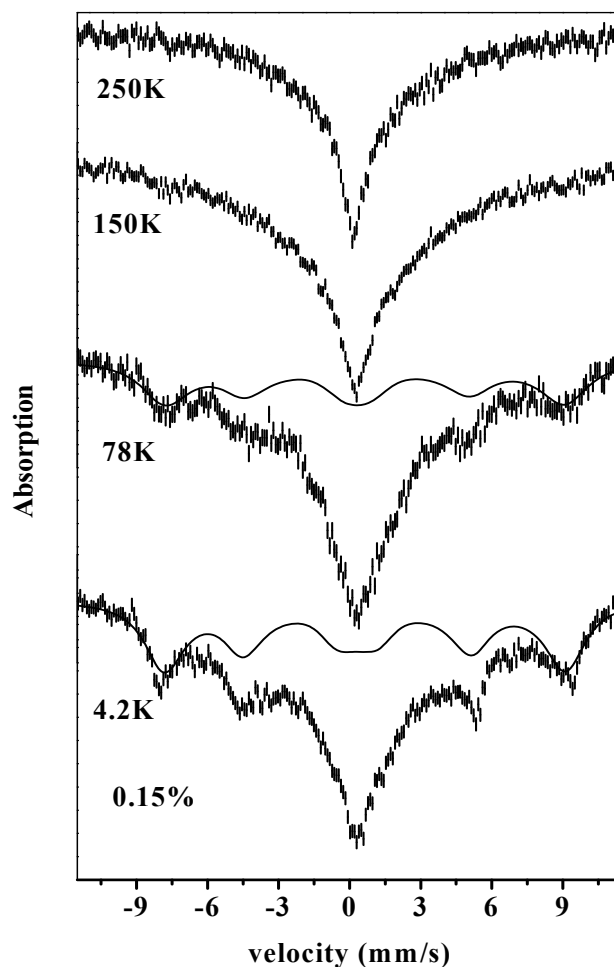
**Σχήμα 2.14:** α) Φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού **1** σε θερμοκρασία 4 K, β) φάσμα EPR του δείγματος του υλικού **1** στο διάλυμα σε θερμοκρασία 4 K

## 2.15 Φασματοσκοπία Mössbauer (Mössbauer spectroscopy) του υλικού 1

Τα φάσματα μηδενικού πεδίου Mössbauer του στερεού δείγματος του υλικού **1** καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες από 4.2 έως 250 K. Τα φάσματα Mössbauer που καταγράφηκαν φαίνονται στο Σχήμα 2.15. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το φάσμα χαρακτηρίζεται από μια ευρεία φασματική γραμμή στα  $\sim 0$   $\text{mms}^{-1}$ . Αυτή η συμπεριφορά δείχνει με έντονο τρόπο την παρουσία φαινομένων αποδιέγερσης

(relaxation effects)<sup>33</sup> καθώς αντιστοιχα φάσματα παρατηρούνται συχνά σε μονοπυρηνικές ενώσεις σιδήρου υψηλού spin.<sup>34</sup> Καθώς, όμως, μειώνεται η θερμοκρασία, το εύρος της φασματικής γραμμής διευρύνεται και σε θερμοκρασίες  $T < 100$  K εμφανίζεται το φάσμα με τη μορφή εξαπλής (a sextet). Σε θερμοκρασία 4.2 K, τα φάσματα ορίζονται καλύτερα αν και το εύρος των φασματικών γραμμών παραμένει ευρύ. Στο διάστημα θερμοκρασίας από 4.2 K μέχρι και 100 K, η συμπεριφορά που παρατηρείται είναι περισσότερο συνυφασμένη με παραμαγνητική αποδιέγερση (paramagnetic relaxation) παρά με φαινόμενα που οφείλονται σε μεγάλης εμβέλειας τάξη (long-range ordering-LRO). Η άποψη αυτή είναι σύμφωνη και με τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, καθώς δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα μεγάλης εμβέλειας τάξης (LRO) στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασίας.

Για την αποτελεσματική δικαιολόγηση των φαινομένων αποδιέγερσης, υιοθετήθηκε ένα απλό μοντέλο<sup>35</sup> για την περίπτωση του εξαπλού σήματος (sextet). Σ' αυτό το μοντέλο, υποτίθεται ότι το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο κινείται τυχαία μεταξύ δύο τιμών  $+H_{\text{int}}$  και  $-H_{\text{int}}$  εντός ενός χαρακτηριστικού χρόνου  $T_S$ . Οι ληφθείσες παράμετροι λοιπόν είναι: ισομερής μετατόπιση (isomer shift),  $\delta$  0.49(2) mms<sup>-1</sup>; τετραπολική αλληλεπίδραση (quadruple interaction),  $\epsilon$  +0.30(4) mms<sup>-1</sup>; υπέρλεπτο πεδίο (hyperfine field),  $H_{\text{int}}$  53(2) T. Ο χαρακτηριστικός χρόνος  $T_S$  της διακύμανσης του spin είναι της τάξης των  $2-3 \cdot 10^{-7}$  s στα 4.2 K και 78 K, αλλά είναι προφανώς ταχύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι τιμές των  $\delta$  και  $H_{\text{int}}$  είναι σύμφωνες με το περιβάλλον έξι ατόμων οξυγόνου γύρω από το ιόν Fe(III) (S 5/2). Η μη-μηδενική τιμή της τετραπολικής σχάσης (quadruple splitting) υποδεικνύει αποκλίσεις από την κυβική συμμετρία. Από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και τη φασματοσκοπία EPR, φαίνεται πως οι μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης **1** κυριαρχούνται από το Hamiltonian spin S 5/2 της εξίσωσης (1) με σχάση μηδενικού πεδίου (zero field splitting), D, της τάξεως του 0.2-0.8 cm<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 2.15:** Το φάσμα Mössbauer του δείγματος του υλικού **1** σε ποικίλες θερμοκρασίες

## 2.16 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D(-)-κινικό οξύ

Οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης περιλαμβάνουν ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις: α) του D(-)-κινικού οξέος, και β) του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D(-)-κινικό οξύ, σε διάφορες αναλογίες μετάλλου-ligand. Μερικές από τις καμπύλες ειδοκατανομής που λήφθηκαν είτε πειραματικά είτε υπολογιστικά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.16. Οι καμπύλες τιτλοδότησης αξιολογήθηκαν με διάφορα πιθανά μοντέλα ειδογένεσης. Όμως, η καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών καμπυλών τιτλοδότησης καθώς και των προσομοιωμένων αποτελεσμάτων για το δυαδικό σύστημα Fe(III)-κινικό οξύ, παρήχθησαν θεωρώντας την ύπαρξη των μονομερών ειδών:  $[\text{FeLH}_1]^+$  και  $[\text{FeL}_2\text{H}_1]^0$  σε χαμηλό pH, των διπυρηνικών ειδών  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_4]^-$  και  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_5]^{2-}$ , και των μονοπυρηνικών ειδών  $[\text{FeLH}_3]^-$  και  $[\text{FeLH}_4]^{2-}$  (όπου LH =

$C_7H_{12}O_6$ , και  $L = C_7H_{11}O_6^-$ ) σε  $pH \sim 8$ . Η προσομοίωση ήταν σχετικά καλή σε όλο το εύρος του  $pH$  καθώς και για τις τιμές συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, καταδεικνύοντας έτσι πως το προτεινόμενο μοντέλο ειδογένεσης, καθορίστηκε με ικανοποιητικό τρόπο. Επιπλέον 1:1 είδη  $Fe(III)$ :κινικό οξύ ή άλλα ποικίλα είδη, απορρίφθηκαν από το πρόγραμμα PSEQUAD κατά τη διάρκεια της υπολογιστικής διαδικασίας. Τα προτεινόμενα είδη που αναδύονται από τη μελέτη της υδατικής ειδογένεσης (Σχήμα 2.16) του δυαδικού συστήματος  $Fe(III)$ :κινικό οξύ, αποτελούν ουσιαστικά παράγωγα είδη των υλικών **1-3**. Έτσι, τα αναδυόμενα είδη, τονίζουν την ύπαρξη και άλλων ειδών μέσα στο διάλυμα, όπου σε όλες τις περιπτώσεις διατηρείται η οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το ιόν του  $Fe(III)$ . Οι σταθερές σταθερότητας των ανερχόμενων ειδών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4. Η τιμή  $pK_a$  του κινικού οξέος υπολογίστηκε ως 3.34 και είναι πολύ κοντά στις τιμές που αναφέρονται από τον Clifford (3.40),<sup>36</sup> και Luethy-Krause (3.36).<sup>37</sup> Η παρουσία μίας αλκοολικής ομάδας στη,  $\alpha$ - θέση σχετίζεται με την αύξηση της ισχύος του οξέος.<sup>38</sup> Επιπλέον, οι τέσσερις αλκοολικές ομάδες στη δομή του κινικού οξέος, ενισχύουν την οξύτητα του οξέος σε σύγκριση με το κυκλοεξανοϊκό οξύ ( $pK_a$  4.91).<sup>39</sup>

Οι καμπύλες τιτλοδότησης κατά την παρουσία του  $Fe(III)$  προβάλλουν το σχηματισμό υδροξυ-ενώσεων σε ολόκληρο το φάσμα του  $pH$ .<sup>40</sup> Στην πραγματικότητα, η ικανότητα του  $Fe(III)$  να συναρμόζεται με αλκοολικές ομάδες, επιτρέπει τον σχηματισμό ποικίλων υδροξυ-ενώσεων σε όλο το εύρος τιμών  $pH$ . Τα αναλυτικά και κρυσταλλογραφικά δεδομένα, αποκαλύπτουν ότι η  $\alpha$ -αλκοολική ομάδα του ligand κινικού οξέος, διατηρεί το πρωτόνιο κατά τη συναρμογή της με το ιόν  $Fe(III)$  στα υλικά **1-3**. Το ιόν  $Fe(III)$  είναι γνωστό για την ικανότητά του να προκαλεί αποπρωτονίωση σε ασθενή όξινη αλκοολική ομάδα  $-OH$  στα υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, όπως είναι το κιτρικό οξύ.<sup>41</sup> Ανάλογη είναι η περίπτωση του υλικού **4** που παρουσιάστηκε πιο πάνω.

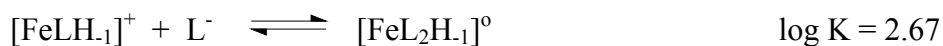
Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος, αποκαλύπτει ότι από το  $pH$  2.3 μέχρι περίπου το  $pH$  4 συνυπάρχουν 3 είδη, τα οποία έχουν τις εξής μορφές:  $[FeLH_1]^+$ ,  $[FeL_2H_1]^0$ , και  $[Fe_2L_3H_4]^-$ . Το ουδέτερο είδος  $[FeL_2H_1]^0$  φτάνει σε ένα μέγιστο ποσοστό σχηματισμού (37 %) όταν το  $pH$  είναι 3 (Σχήμα 2.16).

Οι σταθερές σχηματισμού των ειδών  $[FeLH_1]^+$  ( $\log \beta_{11-1}$  2.80) και  $[FeL_2H_1]^0$  ( $\log \beta_{12-1}$  5.47) είναι ψηλότερες σε σχέση με τη σταθερά σχηματισμού του είδους

$[\text{FeH}_1]^{2+}$  ( $\log \beta_{1-1} = -2.67$ ). Επομένως, από τις καμπύλες ειδοκατανομής, διαφαίνονται τα εξής: α) ο μέγιστος σχηματισμός του είδους  $[\text{FeLH}_1]^+$  ισούται με 80 % και εμφανίζεται σε όξινο περιβάλλον (pH 2), και β) ο μέγιστος σχηματισμός του είδους  $[\text{FeL}_2\text{H}_1]^0$ , ισούται με 37 % και εμφανίζεται σε pH 3. Παράλληλα, ο σχηματισμός του υδροξυ είδους  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  λαμβάνει χώρα σε  $\text{pH} < 5$ .<sup>42</sup> Η σταθερά σχηματισμού του είδους  $[\text{FeLH}_1]^+$  ( $\log \beta_{1-1} = 2.80$ ) είναι πανομοιότυπη με εκείνη της ένωσης Fe(III) με το γαλακτικό οξύ (2.05).<sup>43</sup>

Οι καμπύλες υδατικής ειδογένεσης τονίζουν ότι οι μοριακές αναλογίες 1:1 και 1:2 [Fe(III):κινικό οξύ], παρουσιάζονται στην πλειοψηφία των προτεινόμενων ειδών. Τα είδη που αντιστοιχούν σε αυτές τις αναλογίες, συναρμολογούνται με το ιόν σιδήρου μέσω της καρβοξυλικής ομάδας, ή/και μέσω της α-αλκοολικής ομάδας, ενώ οι υπόλοιπες αλκοολικές ομάδες στο μόριο του κινικού οξέος, δεν εισέρχονται στη σφαίρα συναρμογής του ιόντος Fe(III). Ο τρόπος δηλαδή συναρμογής των προτεινόμενων ειδών είναι ανάλογος με τον τρόπο συναρμογής του σιδήρου με το κινικό οξύ στα υλικά 1-3. Αντίθετα, στην κρυσταλλική δομή του υλικού 4, η δεύτερη διακριτή μονάδα σχηματίζεται στην πραγματικότητα λόγω της εμπλοκής των επιμέρους αλκοολικών ομάδων στο μόριο κάθε εμπλεκόμενου κινικού υποκατάστατη μέσω σχηματισμού δακτυλίου με το οξυγόνο της α-αλκοολικής ομάδας. Ο σχηματισμός χηλικών ενώσεων των α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με το ιόν Fe(III), παρουσιάζεται και σε άλλα δισθενή ή τρισθενή μέταλλα όπως Cu(II),<sup>44</sup> VO(II),<sup>45</sup> και Al(III).<sup>46</sup> Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, σε κάποια είδη όπως  $[\text{FeLH}_1]^+$  και  $[\text{FeL}_2\text{H}_1]^0$  η σφαίρα συναρμογής του σιδήρου μπορεί να είναι κατειλημμένη με κινικά οξέα με μονοδοντικό ή διδοντικό τρόπο συναρμογής, παρουσία υδροξειδίων ή και μορίων νερού.

Επομένως, ο σχηματισμός του είδους  $[\text{FeL}_2\text{H}_1]^0$  από το είδος  $[\text{FeLH}_1]^+$  μπορεί να εισηγηθεί λογικά σύμφωνα με την ακόλουθη ισορροπία:



Τα διπυρηνικά είδη  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_4]^-$  και  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_5]^{2-}$  που παρουσιάζονται όταν το pH υπερβαίνει την τιμή 3.5, επικρατούν στην ισορροπία του διαλύματος για το αναφερόμενο δυαδικό σύστημα. Το επικρατέστερο είδος από pH 3.5 μέχρι 5.8, είναι το είδος  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_4]^-$ . Η αποπρωτονίωση αυτού του είδους γίνεται σύμφωνα με την ισορροπία:



και καταλήγει στην εμφάνιση ενός νέου διπυρηνικού είδους. Η αποπρωτονίωση μπορεί να αναφέρεται τόσο στο κινικό οξύ όσο και στα συναρμοσμένα μόρια του νερού λόγω της παρουσίας των ιόντων Fe(III). Τα χαρακτηριστικά της αποπρωτονίωσης (pK 8.05) δείχνουν μία ομοιότητα με την αποπρωτονίωση των διπυρηνικών ειδών του Fe(III) με 1-φαινυλο-1-υδροξυ-μεθυλενο-διφωσφονικό οξύ (1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate) (pK 8.6 – 9.5) σε τιμές pH πέραν του 6.<sup>8</sup>

Όταν το pH είναι 4.6, 85 % του σιδήρου μετατρέπεται στο διπυρηνικό είδος  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_4]^-$ . Στο συγκεκριμένο είδος, κάθε κινικό οξύ δρα ως διδοντικό ligand. Επιπλέον, οι τρεις ομάδες “H<sub>1</sub>”, οφείλονται στην αποπρωτονίωση των μορίων νερού. Η τέταρτη ομάδα “H<sub>1</sub>” μπορεί να αιτιολογηθεί με την αποπρωτονίωση της αλκοολικής ομάδας του κινικού οξέος, μετατρέποντάς το ουσιαστικά σε γέφυρα μεταξύ των δύο κέντρων του Fe(III). Η περίπτωση αυτή είναι ανάλογη με τη μία από τις δύο διακριτές μονάδες στη δομή του υλικού **4**. Η μονάδα στην περίπτωση του υλικού **4** έχει μορφή  $[\text{Fe}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_3]^0$  και παρουσιάζει φορτίο μηδέν. Τα κινικά οξέα είναι διπλά αποπρωτονιωμένοι, σχηματίζοντας γέφυρες μεταξύ των ιόντων σιδήρου.

Όταν η μοριακή αναλογία κινικό οξύ:Fe(III) είναι μικρότερη από 3, τότε εμφανίζεται σχηματισμός ιζήματος, καθώς η τιμή του pH υπερβαίνει την τιμή 4.3-4.4. Ακόμη και σε συστήματα με αναλογία άνω του 3 και πέραν της τιμής pH 4.5, παρατηρείται μια γοργή αύξηση του pH μέχρι ~10.5. Σε αυτή την περιοχή του pH, το είδος  $[\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_5]^{2-}$  προκύπτει ως το επικρατέστερο είδος, με μέγιστο ποσοστό σχηματισμού 88 % σε pH 7.0.

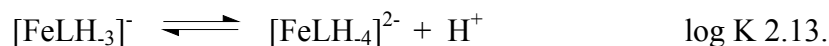
Στο τελευταίο τμήμα του μοντέλου ειδογένεσης, από τις τιμές pH 7 έως και 10.8, τρία μονοπυρηνικά είδη είναι παρόντα με τη μορφή: α)  $[\text{FeLH}_3]^-$ , β)  $[\text{FeLH}_4]^{2-}$  και γ)  $[\text{FeH}_4]^-$ . Η σταθερά σταθερότητας του είδους  $[\text{FeLH}_3]^-$  ( $\log\beta_{11-3} = -7.83$ ) είναι υψηλότερη από το αντίστοιχο υδροξυ-είδος  $[\text{FeH}_3]^0$  ( $\log\beta_{1-3} = -12.94$ ).<sup>17</sup> Για αυτό ακριβώς το λόγο, ο σχηματισμός του είδους ( $[\text{FeH}_3]^0$ ) είναι λιγότερο ευνοϊκός στο ίδιο εύρος pH σε σύγκριση με το είδος  $[\text{FeLH}_3]^-$ . Η σταθερά σταθερότητας των ειδών  $[\text{FeLH}_4]^{2-}$  ( $\log\beta_{11-4} = -19.45$ ) είναι υψηλότερη από εκείνη του υδροξυ-είδους  $[\text{FeH}_4]^-$  ( $\log\beta_{1-3} = -22.49$ ). Το είδος αυτό σχηματίζεται σε pH > 9 σε ποσοστό μικρότερο από 2%. Για αυτό ακριβώς το λόγο, το συγκεκριμένο είδος δεν εμφανίζεται στο Σχήμα 2.16.

Στις δύο τελευταίες ενώσεις, μέχρι και τέσσερα μόρια νερού μπορούν να εισέλθουν στη σφαίρα συναρμογής του σιδήρου. Συνεπώς, η πιθανότητα

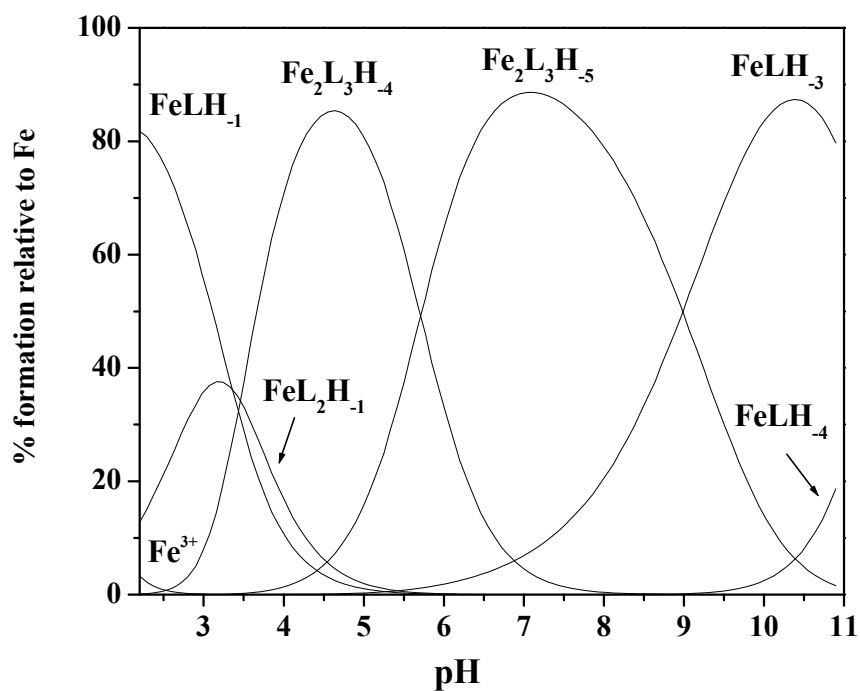


αποπρωτονίωσης της α-αλκοολικής ομάδας, στο είδος  $[\text{FeLH}_3]^-$ , είναι ένας ενδεχόμενος σχηματισμός, παρουσία όμως και τριών υδροξειδίων (λόγω αποπρωτονίωσης των μορίων νερού). Έτσι, σ' αυτή την περίπτωση, το συναρμοσμένο κινικό οξύ, αποτρέπει το σχηματισμό του ιζήματος  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Σε ένα δεύτερο σχηματισμό, το κινικό οξύ μπορεί να συναρμοστεί με διδοντικό τρόπο ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) και μόνο δύο ιόντα  $\text{OH}^-$  να βρίσκονται στην σφαίρα συναρμογής του μεταλλοϊόντος.

Το είδος  $[\text{FeLH}_3]^-$  είναι το κυρίαρχο είδος στις υψηλές τιμές pH. Πέραν του pH 10, είναι δυνατόν να λάβει χώρα αποπρωτονίωση και της α-υδροξυ ομάδας του κινικού οξέος.<sup>47</sup> Στην περίπτωση του είδους  $[\text{FeLH}_4]^{2-}$ , το κινικό οξύ συναρμόζεται με διδοντικό τρόπο ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ). Επομένως, η πιο πιθανή διαδικασία αποπρωτονίωσης είναι η ακόλουθη:



Έχοντας υπόψη τα προαναφερόμενα δεδομένα, οι τιμές pFe ( $\text{pFe} = -\log[\text{Fe}(\text{III})]_{\text{free}}$ ), που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4, είναι οι πιο αξιόπιστες επιλογές για την εκτίμηση όλων των αναφερόμενων ειδών.<sup>47</sup> Για το δυαδικό σύστημα Fe(III)–κινικό οξύ, οι τιμές pFe υπολογίστηκαν σύμφωνα με το πρόγραμμα HySS.<sup>48</sup>



**Σχήμα 2.16:** Οι καμπύλες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D-(-)-κινικό οξύ

**Πίνακας 2.4:** Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Fe(III)-κινικό οξύ ( $I = 0.15$  (NaCl) και  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )

	Κινικό οξύ	Fe-QA	Εύρος pH για κάθε αναδύμενο είδος
$\log K(\text{HL})$	3.34(1)		
$\log \beta (\text{FeLH}_1)$		2.80(5)	< 5
$\log \beta (\text{FeL}_2\text{H}_1)$		5.47(4)	< 5
$\log \beta (\text{FeLH}_3)$		-7.83(6)	> 6
$\log \beta (\text{FeLH}_4)$		-19.45(5)	> 9.5
$\log \beta (\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_4)$		4.38(8)	2.5 – 7.5
$\log \beta (\text{Fe}_2\text{L}_3\text{H}_5)$		-1.30(8)	4 – 11
Fitting		0.010025	
No. of pts.		266	

## 2.17 Συζήτηση-Αποτελέσματα

### 2.17.1 Η υδατική χημεία του δυαδικού συστήματος Fe(III)-D(-)-κινικό οξύ

Η κατανόηση της σημαντικότητας της παρουσίας του Fe(III) στα βιολογικά συστήματα και άρα και στα φυτά, προϋποθέτει την πλήρη κατανόηση της υδατικής χημείας με ligands χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας. Στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος Fe(III)-κινικό οξύ, η μελέτη της αναπτυσσόμενης υδατικής χημείας, προβάλλει τη χημική και δομική ταυτότητα των ειδών που προκύπτουν. Επιπλέον, οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης προτείνουν ένα αριθμό διακριτών και καλά χαρακτηρισμένων ειδών Fe(III)-κινικού οξέος. Συγκεκριμένα, προτείνεται ότι: α) υπάρχουν μονοπυρηνικά και διπυρηνικά είδη Fe(III)-κινικού οξέος παρόντα σε όλο το εύρος του υπό μελέτη pH, και β) τα μονοπυρηνικά είδη είναι τα πρωτεύοντα στοιχεία της ειδοκατανομής σε χαμηλές τιμές του pH, ενώ και τα μονοπυρηνικά και τα διπυρηνικά είδη φτάνουν στη μέγιστη συγκέντρωση στις φυσιολογικές και πέραν αυτών τιμές του pH. Τα γεγονότα αυτά είναι σύμφωνα με τα απομονωμένα και καλά χαρακτηρισμένα υλικά 1-4. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως το κινικό οξύ μπορεί να συναρμοστεί με το ιόν του Fe(III) κάτω από ποικίλες συνθήκες, σχηματίζοντας διαφορετικά πλέγματα που εξαρτώνται κατά πολύ από την αποπρωτονίωση ή όχι της α-αλκοολικής ομάδας και τη συμμετοχή ή όχι των επιμέρους αλκοολών στο πλέγμα. Ως αποτέλεσμα, αυξάνονται τα είδη που είναι δυνατό να σχηματιστούν.

Επιπλέον, η φύση των προτεινόμενων ειδών, μονοπυρηνικών και διπυρηνικών, αντικατοπτρίζει την ποικιλομορφία των ειδών που μπορούν να εμφανιστούν μετά την αλληλεπίδραση του κινικού οξέος γύρω από το ιόν Fe(III). Ο συσχετισμός της μελέτης της υδατικής χημείας και της χημείας της στερεάς κατάστασης, μπορεί να σχετίσει το είδος  $[\text{FeL}_3]^0$  που απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση με το συγγενές είδος που υπάρχει στο διάλυμα και έχει τη μορφή  $[\text{FeL}_2\text{H}_2\text{L}]^0$ .

Το κλειδί για την εξερεύνηση της χημικής δραστηριότητας του δυαδικού συστήματος ήταν: α) η χρήση της μοριακής αναλογίας του Fe(III):κινικού οξέος που ήταν 1:3, β) η επιλογή τεσσάρων διαφορετικών κατιόντων, και γ) οι συγκεκριμένες τιμές pH για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων (pH 3-3.5). Η σύνθεση των υλικών 1-4 σε υδατικά διαλύματα, η απομόνωση καθώς και ο χαρακτηρισμός τους

(φασματοσκοπικός και δομικός), παρέχει μία καθαρή εικόνα των ειδών Fe(III)-D-(-)-κινικό οξύ και των ιδιοτήτων των ειδών αυτών.

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών **1-3** αντικατοπτρίζει τις ιδιότητες του είδους  $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^0$ . Επιπλέον, η φασματοσκοπία Mössbauer επιβεβαίωσε την οξειδωτική κατάσταση του Fe(III). Οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας, καθόρισαν τις μαγνητικές ιδιότητες των ειδών στη στερεά κατάσταση, ενώ η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα, καθόρισε την συμπεριφορά του υλικού. Συγκεκριμένα, η μελέτη της φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) και οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης οδήγησαν στη ερμηνεία της συμπεριφοράς του υλικού από τη στερεά κατάσταση στο διάλυμα, προβάλλοντας έτσι τη μεταβλητή αλλά και διακριτή δομή του νέου είδους στο διάλυμα.

Οι πληροφορίες που παρέχονται από τον πλήρη χαρακτηρισμό των υλικών **1-4**, αντικατοπτρίζουν ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ειδών Fe(III)-κινικού οξέος τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα. Το ουδέτερο φορτίο είναι γεγονός και στο είδος  $[\text{FeL}_2\text{H}_1]^0$ , το οποίο πιθανώς προκύπτει από τη διάσπαση του **1** στο διάλυμα. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει πως τα είδη που προκύπτουν, μπορεί να διαπεράσουν μοριακές δομές και να επιδράσουν περαιτέρω, με χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας βιολογικούς στόχους στα κυτταρικά συστήματα οργανισμών όπως τα φυτά.

### **2.17.2 Η αναπτυσσόμενη χημεία των συστημάτων Fe(III)-α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα στα φυτά**

Κάτω από συνθήκες ανάπτυξης, η παρουσία του σιδήρου είναι αναγκαία για να διατηρηθούν οι φυσιολογικές διαδικασίες των φυτών. Η εμπλοκή του σιδήρου προϋποθέτει την ύπαρξή του σε διαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές.<sup>49</sup> Τόσο η διαλυτότητα όσο και η βιοδιαθεσιμότητα του μεταλλοϊόντος, είναι χαρακτηριστικά που σχετίζονται στενά με το pH του περιβάλλοντος χώρου. Τα ligands που έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να εμπλακούν με το σίδηρο είναι το κιτρικό οξύ,<sup>50</sup> το μηλικό οξύ, το γαλακτικό οξύ και το κινικό οξύ. Η μελέτη υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Fe(III):κινικό οξύ, ανέδειξε διακριτά είδη, αντικατοπτρίζοντας ταυτόχρονα τη διαλυτότητα του Fe(III) με την παρουσία του συγκεκριμένου φυσιολογικού χηλικού ligand. Σε σχετικά χαμηλές τιμές pH, τα υλικά **1-3** παρουσιάζουν δομικά χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα των ειδών που

προτάθηκαν από τη μελέτη υδατικής ειδογένεσης. Επομένως, οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μπορούν: α) να συσχετισθούν με επιπρόσθετες αλληλεπιδράσεις που ενέχουν μόρια χαμηλής ή υψηλής μοριακής μάζας, και β) να επηρεάσουν κυτταρικά μονοπάτια που συνδέονται με την φυσιολογία έμβιων οργανισμών όπως τα φυτά.

Η ικανότητα του κινικού οξέος να συναρμοστεί με το ιόν του σιδήρου σε ποικίλες δομές, ενισχύει την άποψη ότι το συγκεκριμένο ligand συνεισφέρει σε διαδικασίες εμπλοκής του σιδήρου σε διάφορα μέρη των φυτών.<sup>51</sup> Συνεπώς, η αναπτυσσόμενη χημεία σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα του φυτού να χρησιμοποιεί οργανικά είδη της μορφής ligand-μεταλλοϊόν σε σημαντικές βιοχημικές λειτουργίες.<sup>52,2</sup> Επομένως, οργανικά υποστρώματα, όπως το κινικό οξύ, μπορούν να μειώσουν την τοξικότητα του ελεύθερου σιδήρου μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης ή ακόμη και να μειώσουν την παρουσία του σιδήρου με τη μορφή υδροξειδίων ή/και οξειδίων.<sup>53</sup> Επίσης, είναι γνωστό πως οι ανάγκες ενός φυτού μαζί με τις θρεπτικές απαιτήσεις του για σημαντικά μεταλλοϊόντα, συχνά υπαγορεύονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες<sup>54,55</sup> (π.χ. θρεπτικές ελλείψεις, ακραίες αλλαγές στο pH του εδάφους, συσσώρευση άλλων μεταλλοϊόντων, κ.ά.).<sup>56</sup> Κάτω από τέτοιες συνθήκες, οι χημικές αντιδράσεις στα φυτά απαιτούν την παρουσία σημαντικών παραγόντων<sup>57</sup> που θα μπορούν να οδηγήσουν σε διαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές των (μεταλλο)-θρεπτικών ουσιών (όπως Fe(III), Mn(II), Cu(II), κ.ά.) για απορρόφηση και χρήση.

## 2.18 Βιβλιογραφία

- [1] a) E. Haslam, *Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites*; Wiley & Sons: New York (1993). b) A. J. Pittard, In *Escherichia coli and Salmonella: Cellular and Molecular Biology*; F. C. Neidhardt, Ed.; ASM Press: Washington, DC (1996) Chapter 28.
- [2] Y. Inomata, T. Haneda, F. S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 13.
- [3] E. Gumienna-Kontecka, R. Silvagni, R. Lipinski, M. Lecouvey, F. C. Marincola, G. Crisponi, V. M. Nurchi, Y. Leroux, H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 111-118.
- [4] a) G. Gran, *Acta Chem. Scand.* 29 (1950) 559. b) G. Gran, *Analyst* 77 (1952) 661-671. c) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 375-378.
- [5] S. M. Cohen, B. O'Sullivan, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 4339-4346.
- [6] L. D. Pettit, *Molspin pH-meter Instruction Manual*, Molspin Ltd., England.
- [7] H. M. Irving, M.G. Miles, L.D. Petit, *Anal. Chim. Acta* 38 (1967) 475-479.
- [8] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 1195.
- [9] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Technical Software Distributions, Baltimore, (1991).
- [10] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311-318.
- [11] S. Lacour, V. Deluchat, J. -C. Bollinger, B. Serpaud, *Talanta*, 46 (1998) 999-1009.
- [12] B. J. Colston, V. J. Robinson, *Analyst* 122 (1997) 1451-1455.
- [13] SMART-NT, Version 5.0; Bruker AXS: Madison, WI (1998).
- [14] SAINT-NT, Version 5/6.0; Bruker AXS: Madison, WI (1999).
- [15] SHELXTL-NT, Version 5.1; Bruker AXS: Madison, WI (1998).
- [16] M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Danakali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1734-1744.
- [17] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, V. Papaefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13266-13267.
- [18] I. Shweky, A. Bino, D. P. Goldberg, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5161-5162.
- [19] A. I. Bino, I. Shweky, S. Cohen, S. Bauminger, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5168-5172.
- [20] G. Delgado, A. J. Mora, V. Sagredo, *Physica B: Condensed Matter* 320 (2002) 410.
- [21] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* 323 (1993) 1888.
- [22] J. Strouse, S. W. Layten, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 562-572.
- [23] Y. Inomata, T. Haneda, F.S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 13-17.
- [24] N. Barba-Behrens, F. Salazar-Garcia, A. M. Bello-Ramirez, E. Garcia-Baez, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 575.
- [25] I. Bkouche-Walksman, *Acta Cryst. Sect. C.* 50 (1994) 62.
- [26] G. Hata, Y. Kitano, T. Kaneko, H. Kawai, M. Mutoh, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 1604.
- [27] R. Codd, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 877.

- [28] M. Menelaou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Salifoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2005) 1957-1967.
- [29] G. B. Deacon, R. Philips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [30] C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 719-723.
- [31] a) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 618-619. b) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, B. Papefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13266-13267. c) M. Matzapetakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, N. Moon, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2000) 469-474. d) M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 120 (2000) 4044-4051. e) W. P. Griffith, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 397-400. f) N. Vuletic, C. Djordjevic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1137-1141. g) M. Kaliva, T. Giannadaki, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3711-3718. h) M. Tsaramyrsi, D. Kavousanaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou, *Inorg. Chim. Acta* 320 (2001) 47-59.
- [32] Different theoretical models were used to fit the susceptibility data. (a) The case of an isotropic g-value gave bad fitting results (b) the inclusion of the E-parameter gave large correlations between the D, E parameters with no improvement of the fitting results.
- [33] M. Blume, J. A. Tjon, *Phys. Rev.* 165 (1968) 446-456.
- [34] a) N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*; Chapman and Hall: London (1972). b) F. A. Deeney, S. M. Nelson, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 277-282. c) I. V. Korendovych, R. J. Staples, W. M. Reiff, E. V. Rybakova-Akimova, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3930-3941.
- [35] F. van der Woude, A. J. Dekker, *Phys. Stat. Sol.* 9 (1965) 775-785.
- [36] M. Clifford, *Tea and Coffee Trade J.* 159 (1987) 35-39.
- [37] B. Luethy-Krause, I. Pfenninger, W. Landolt, *Trees - Structure and Function*, 4 (1990) 198-204.
- [38] R. Portanova, L. H. J. Lajunen, M. Tolazzi, J. Piispanen, *Pure Appl. Chem.*, 75 (2003) 495-540.
- [39] J. Blanchard, J. O. Boyle, S. Van Wagenen, *J. Pharm. Sci.* 77 (2006) 548 - 552.
- [40] G. Serratrice, J. -B. Galey, E. S. Aman, J. Dumats, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 471-479.
- [41] L. -C. Koenigsberger, E. Koenigsberger, P. M. May, G. T. Hefter, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 175-184.
- [42] R. H. Byrne, W. Yao, Y. -R. Luo, B. Wang, *Marine Chem.* 97 (2005) 34-48.
- [43] E. Mentasti, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1512-1515.
- [44] E. Kiss, T. Kiss, M. Jezowska-Bojczuk, *J. Coord. Chem.* 40 (1996) 157-166.
- [45] a) T. Kiss, P. Buglyo, D. Sanna, G. Micera, P. Decock, D. Dewaele, *Inorg. Chim. Acta* 239 (1995) 145-153. b) M. Kilyén, I. Labádi, E. Tombácz, T. Kiss, *Bioinorg. Chem. Applic* 1 (2003) 321-332.
- [46] A. Lakatos, I. Bányai, R. Bertani, P. Decock, T. Kiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 461-469.
- [47] Y. Allegretti, E. G. Ferrer, A. C. Gonzalez Baro, P. A. M. Williams, *Polyhedron*, 19 (2000) 2613-2619.

- [48] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311-318.
- [49] S. A. Kim, M. L. Guerinot, *FEBS Letters*, 581 (2007) 2273-2280.
- [50] a) D. A. Cataldo, K. M. McFadden, T. R. Garland, R. E. Wildung, *Plant Physiol.* 86 (1988) 734-739. b) A. Pich, G. Scholz, K. Seifert, *J. Plant Physiol.* 137 (1991) 323-326.
- [51] J. -F. Briat, C. Curie, F. Gaymard, *Curr. Opin. Plant Biol.* 10 (2007) 276-282.
- [52] S. Zancan, I. Suglia, N. L. Rocca, R. Ghisi, *Environmental and Experimental Botany*, 63 (2008) 71-79.
- [53] A. L. Rose, D. T. Waite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 5605-5619.
- [54] P. U. Reichard, R. Kretzschmar, S. M. Kraemer, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 5635-5650.
- [55] J. F. Briat, F. Cellier, F. Gaymard, In “Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms”, L. Barton, Abadia, J. (Eds). Springer; (2006) 345-361.
- [56] E. Hiltbrunner, W. Flückiger, *Tree Physiology* 16 (1996) 963-975.
- [57] N. Grotz, M. L. Guerinot, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1763 (2006) 595-608.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Co(II) ΜΕ  
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

## 3.1 Περίληψη

Το κοβάλτιο είναι ένα σημαντικό μεταλλοϊόν που εμπλέκεται σε ποικίλες βιοχημικές διεργασίες. Η εμπλοκή του κοβαλτίου όμως στα μεταβολικά μονοπάτια, προϋποθέτει την ύπαρξη διαλυτών μορφών του λόγω της αλληλεπίδρασης και της συναρμογής του με φυσιολογικά ligands, όπως το D-(-)-κινικό οξύ.

Στην προσπάθεια να γίνει κατανοητή η αναπτυσσόμενη υδατική χημεία του Co(II) με φυσιολογικά ligands, οι μελέτες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη του υδατικού συστήματος Co(II)-D-(-)-κινικό οξύ. Συγκεκριμένες ποικίλες pH-εξαρτώμενες αντιδράσεις σε διαφορετικές μοριακές αναλογίες, οδήγησαν στην απομόνωση των εξής ειδών:  $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (**1**),  $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**4**) και  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)]_n$  (**5**). Τα υλικά **1-5** χαρακτηρίστηκαν με αναλυτικές, φασματοσκοπικές τεχνικές (UV/Vis, FT-IR, EPR), και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας. Η ένωση **1** κρυσταλλώνει στο  $P2_13$ , με  $a = 15.3148(19) \text{ \AA}$ ,  $V = 3592.0(8) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **2** κρυσταλλώνει στο  $P2_12_12_1$ , με  $a = 14.9414(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.9918(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.0381(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 3832.1(4) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **3** κρυσταλλώνει στο  $P2_1/m$ , με  $a = 13.2198(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8004(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.3470(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 1116.45(17) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Η ένωση **4** κρυσταλλώνει στο  $P2_1$ , με  $a = 5.768(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.660(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.150(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 1640.6(14) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 2$ . Η ένωση **5** κρυσταλλώνει στο  $P2_12_12_1$ , με  $a = 13.160(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.072(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.012(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1985.9(16) \text{ \AA}^3$  και  $Z = 4$ . Οι κρυσταλλικές δομές των υλικών **1-5** παρουσιάζουν μονομερή και διμερή είδη Co(II) συνδεδεμένα με κινικά οξέα σε οκταεδρική γεωμετρία. Οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος: α) αποκαλύπτουν την ειδοκατανομή στο σύστημα ως συνάρτηση του pH και της μοριακής αναλογίας των αντιδρώντων, και β) επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας EPR, δίνοντας μια πλήρη εικόνα για τις ιδιότητες του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα.

### 3.2 Εισαγωγή

Το Co(II) είναι ένα μεταλλοϊόν που υπάρχει στη φύση και είναι απαραίτητο στην ανθρώπινη φυσιολογία. Το κοβάλτιο λειτουργεί σαν απαραίτητος μεταλλο-παράγοντας σε συγκεκριμένα ενζυμικά συστήματα. Η μεγαλύτερη βιολογική αξία του κοβαλτίου έγκειται, όμως, στην ύπαρξή του στο συνένζυμο B<sub>12</sub> και στη βιταμίνη B<sub>12</sub>.<sup>1,2,3,4</sup> καθώς και σε βιομόρια που περιέχουν κοβάλτιο, όπως την αμινοπεπτιδάση,<sup>5</sup> νιτριλοϋδρατάσες (nitrile hydratases),<sup>6</sup> ριβονουκλεϊκή ρεδοκτάση, και άλλα.<sup>7</sup> Επομένως, η απουσία του κοβαλτίου από τον ανθρώπινο οργανισμό έχει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη της φυσιολογίας. Η εμφάνιση συμπτωμάτων αναιμίας είναι από τα πιο χαρακτηριστικά συμπτώματα απουσίας κοβαλτίου.<sup>8</sup> Αντίθετα, η υπερβολική συγκέντρωση του μετάλλου έχει συνδεθεί με τοξικές επιδράσεις, όπως αυξημένα ερυθρά αιμοσφαίρια και καρδιοπάθεια.<sup>9,10</sup> Τέλος, ενώσεις του κοβαλτίου έχουν συνδεθεί με: α) καρκινική δραστηριότητα και β) επίδραση στο DNA σε κυτταρικές καλλιέργειες ζώων.

Σε όλα τα βιολογικά συστήματα, τα μεταλλοϊόντα ενεργοποιούνται και εμπλέκονται σε κυτταρικές διαδικασίες, λόγω των αλληλεπιδράσεών τους με οργανικά ligands. Τα μεταλλοϊόντα παρουσία των ligands σχηματίζουν διαλυτά και βιοδιαθέσιμα είδη με χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας μοριακούς στόχους. Το Co(II) είναι ένα μεταλλοϊόν που εύκολα μπορεί να συναρμοστεί με χαμηλής μοριακής μάζας μοριακούς στόχους συμπεριλαμβανομένου και των α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με αποτέλεσμα να συμμετέχει και σε περαιτέρω δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις με μοριακούς στόχους σε κυτταρικά βιολογικά υγρά. Ένα χαρακτηριστικό οργανικό Ligand χαμηλής μοριακής μάζας είναι το D-(-)-κινικό οξύ (D-(-)-quinic acid). Το κινικό οξύ υπάρχει στα φυτά, στα καρότα και στα φύλλα καπνού, ενώ αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό του σικιμικού οξέος.<sup>11</sup> Επομένως, το κινικό οξύ είναι απαραίτητο για την κυτταρική φυσιολογία.<sup>12</sup> Το συγκεκριμένο οργανικό ligand περιέχει δύο σημαντικά δομικά χαρακτηριστικά: α) μια καρβοξυλική ομάδα που μπορεί να δεσμεύσει μεταλλοϊόντα και β) αλκοολικές ομάδες - μία είναι σε α-θέση ως προς την καρβοξυλική ομάδα και τρεις ακόμη αλκοολικές ομάδες που έχουν ανάλογα χαρακτηριστικά με εκείνα των πολυαλκοολών. Επομένως, τα δομικά χαρακτηριστικά του κινικού οξέος το καθιστούν ικανό ligand για να αλληλεπιδράσει με το Co(II) και να εμπλακεί σε περαιτέρω μεταλλο-βιοχημικές αλληλεπιδράσεις. Επιπρόσθετα, η εμπλοκή και ενός

δεύτερου φυσιολογικού ligand χαμηλής μοριακής μάζας, του ιμιδαζολίου (imidazole) της ιστιδίνης, με ακροδέκτες αζώτου, μπορεί να ρίξει φως σε αλληλεπιδράσεις τριαδικών συστημάτων: α) μεταλλοϊόντος [Co(II)], β) α-υδροξυ-καρβοξυλικού οξέος [κινικό οξύ], και γ) οργανική βάση [ιμιδαζόλιο]. Το ιμιδαζόλιο είναι μια ετεροκυκλική ένωση που εμπλέκεται σε πολλά φυσιολογικά συστήματα με σημαντικότερα την εμπλοκή του στο μόριο της ιστιδίνης (histidine) και της ισταμίνης (histamine).

Η μελέτη της υδατικής χημείας του Co(II) με α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, όπως το κινικό οξύ, αλλά και η εμπλοκή επιπλέον φυσιολογικών μορίων με συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά (όπως είναι το ιμιδαζόλιο), αναμένεται να α) αναδείξει τη φύση των ειδών που προκύπτουν από δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις, και β) προβάλλει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ειδών που αναδύονται σε συνάρτηση με το pH και τη μοριακή αναλογία. Περαιτέρω, η μελέτη της δομικής ειδογένεσης των δυαδικών και τριαδικών συστημάτων και οι ιδιότητες των ειδών, μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση του ρόλου του μεταλλοϊόντος Co(II) σε φυσιολογικά μονοπάτια.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται: α) οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) του δυαδικού συστήματος Co(II)–κινικό οξύ σε μεγάλο εύρος τιμών pH, β) η pH–εξαρτώμενη σύνθεση, απομόνωση, φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός, οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας, και οι μελέτες EPR για τα νέα είδη που προέκυψαν από τις αλληλεπιδράσεις στα δυαδικά και τριαδικά συστήματα, γ) η χημική δραστηριότητα και οι μελέτες των αντιδράσεων μετατροπής μεταξύ των ειδών του συστήματος Co(II)–κινικού οξέος στη στερεά κατάσταση και τέλος δ) η σημασία των χημικών ιδιοτήτων των ανερχόμενων ειδών Co(II) με O- και (N,O)-ligands χαμηλής μοριακής μάζας στα διάφορα βιολογικά συστήματα.

### 3.3 Πειραματικό Μέρος

#### 3.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προμηθεύτηκαν από διάφορες εταιρίες και η καθαρότητα τους κυμαινόταν από 97% έως 99%. Αρχικά, τα ανόργανα και οργανικά άλατα του κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκαν για ποικίλες αντιδράσεις ήταν τα εξής: το νιτρικό κοβάλτιο [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] που προμηθεύτηκε από την εταιρία BDH Chemicals Ltd, το

εξαυδατωμένο χλωρίδιο του κοβαλτίου  $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  που προμηθεύτηκε από την εταιρία Fluka, και τέλος τετραυδατωμένο οξικό κοβάλτιο  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  που προμηθεύτηκε από την εταιρία RP Carlo Erba. Το D-(-)-κινικό οξύ  $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6]$  προμηθεύτηκε από την εταιρία Fluka. Οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τη ρύθμιση του pH του διαλύματος σε κάθε αντίδραση ήταν: υδροξείδιο του νατρίου (pellets)  $[\text{NaOH}]$  που προμηθεύτηκε από την εταιρία Merck, υδροξείδιο του καλίου (pellets)  $[\text{KOH}]$  που προμηθεύτηκε από την εταιρία Riedel-de Haën, αμμωνία  $[\text{NH}_3]$  που προμηθεύτηκε από την εταιρία RP Carlo Erba. Το ιμιδαζόλιο [imidazole,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ] προμηθεύτηκε από την εταιρία Aldrich και η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε ως πτητικός διαλύτης προμηθεύτηκε από την εταιρία PA Panreac.

Η παρασκευή των όλων των διαλυμάτων έγινε με υπερκαθαρό νερό.

### 3.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού

Η φασματοσκοπία FT-IR πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο 1760X FT-Infra Red της εταιρίας Perkin Elmer, χρησιμοποιώντας πελέτες KBr. Οι μετρήσεις για τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Visible) έγιναν σε φασματοφωτόμετρο Hitachi U2001 από 190 μέχρι 1000 nm. Η στοιχειακή ανάλυση του άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου (%) έγινε σε θερμικό αναλυτή ThermoFinnigan Flash EA 1112 CHNS. Η λειτουργία του αναλυτή στηρίζεται στη στιγμιαία άνοδο της θερμοκρασίας στους 1800 °C (από την εξώθερμη τήξη του κασσίτερου) προκαλώντας την πλήρη διάσπαση του δείγματος στα συστατικά του, τα οποία ακολούθως παρασύρονται από την ροή του He (κατά μήκος του αντιδραστήρα) μέχρι την ολοκληρωτική οξείδωση τους στα αέρια προϊόντα  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{SO}_2$ . Στη συνέχεια το αέριο μίγμα (μαζί με He) εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη (GC) όπου γίνεται ο χρονικός διαχωρισμός των αερίων. Τελικά, τα αέρια προϊόντα (μαζί με He) εισέρχονται μεμονωμένα στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και ανιχνεύεται η ποσότητα τους. Ο χρησιμοποιούμενος θερμικός αναλυτής είναι πλήρως αυτοματοποιημένος, και ελέγχεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος ηλεκτρονικού υπολογιστή Eager 300 για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα. Τα φάσματα EPR των υλικών **1**, **3**, **4** και **5** στη στερεά κατάσταση και στο υδατικό διάλυμα καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker ER 200D-SRC X-band, εξοπλισμένο με κρυστάτη Oxford ESR 9 στα 9.174 GHz, 10dB, και σε θερμοκρασίες κάτω από 70 K. Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα υλικά **1**, **3**, **4** και **5** συλλέχτηκαν στο όργανο μέτρησης της επιδεκτικότητας

(susceptometer) Quantum Design SQUID από τους 1.7 K μέχρι τους 300 K κάτω από ποικίλα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία. Τα πειράματα του μαγνητισμού εκτελέστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, σε εύρος πεδίου από 0 έως 6 T.

### 3.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements)

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος προσδιορίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις σε όγκο 30.0 ml και σε εύρος pH από 2.8 μέχρι 13, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Η συγκέντρωση του κινικού οξέος κυμαινόταν από 1.7 έως 7.0 mmol·dm<sup>-3</sup>. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των ειδών του Co(II) με το κινικό οξύ, υπολογίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις δειγμάτων όγκου 30 ml σε τιμές pH από 2.5 έως 8.4, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Ο σχηματισμός ιζήματος παρατηρήθηκε στην τιμή pH ~8.4 όπως και στην περίπτωση της μελέτης του δυαδικού συστήματος Co(II) με αμινο-διφωσφονικά οξέα.<sup>13</sup>

Η καθαρότητα του κινικού οξέος καθώς και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων του κινικού οξέος και του Co(II), προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα της μεθόδου Gran.<sup>14</sup> Στην προσπάθεια να συλλεγούν δεδομένα και σε τιμές pH χαμηλότερες από την τιμή pH 2.8, προστέθηκε στα εξεταζόμενα συστήματα γνωστή ποσότητα νιτρικού οξέος (0.01 M). Η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του Co(II) ελέγχθηκε με τη μέθοδο του Kinnunen.<sup>15</sup>

Η ιονική ισχύς (ionic strength) ρυθμίστηκε στην τιμή 0.15 M με NaCl ενώ η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους 25.0 ± 0.1°C κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επιπλέον, όλες οι τιτλοδοτήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας απαερωμένο (carbonate-free) διάλυμα NaOH, ως βάση γνωστής συγκέντρωσης (0.15 M). Το διάλυμα αυτό ρυθμίστηκε χρησιμοποιώντας υδρογόνιο-δισ(ιωδικό) κάλιο (KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Η συγκέντρωση του κινικού οξέος ήταν 1.7 mM και οι μοριακοί λόγοι μετάλλου-υποκατάστατη που μελετήθηκαν ήταν 1:1, 1:2, 1:3 και 1:4. Οι τιμές του pH για ογκομετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μετρήθηκαν με το αυτοματοποιημένο σύστημα ογκομέτρησης Crison.<sup>16</sup> Το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Mettler Toledo-Inlab 412 και ρυθμίστηκε για την συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου ακολουθώντας την μέθοδο που παρουσιάστηκε από τον Irving,<sup>17</sup> χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή GLEE.<sup>18</sup> Το pK<sub>w</sub> του νερού (K<sub>w</sub>: το γινόμενο ιοντισμού του νερού) βρέθηκε ίσο με 13.76.<sup>19</sup>

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_n$  ( $n = 1, 2$ ), σύμφωνα με την ισορροπία  $H_{n-1}L + H \rightleftharpoons H_nL$ , όπου  $K_n = [H_nL]/[H_{n-1}L][H]$ . Οι αρχικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή των ολικών σταθερών πρωτονίωσης (overall protonation constants), δηλαδή  $\beta_n = [H_nL]/[L][H]^n$ , θεωρώντας ότι ισχύει η σχέση  $\beta_n = \prod_{i=1}^{n-1} K_i$ . Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants)  $\beta_{pqr} =$

$[M_pL_qH_r]/[M]^p[L]^q[H]^r$  του κινικού οξέος, υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα Superquad,<sup>20</sup> ενώ οι σταθερές σταθερότητας των ειδών του δυαδικού συστήματος Co(II)–κινικού οξέος που προέκυψαν, υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή PSEQUAD.<sup>21</sup> Οι τελικές καμπύλες ειδοκατανομής με τα σχηματιζόμενα είδη σε συνάρτηση με το pH, υπολογίστηκαν και προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα HYSS.<sup>22</sup>

Τα υδροξο-είδη του Co(II) που λήφθηκαν υπόψιν για το σχηματισμό του τελικού μοντέλου ειδογένεσης, είναι κυρίως τα ακόλουθα: α)  $[CoH_1]^+$  ( $\log \beta_{1-1} = -9.40$ ), β)  $[Co_2H_1]^{3+}$  ( $\log \beta_{2-2} = -10.91$ ) και γ)  $[CoH_2]^0$  ( $\log \beta_{1-2} = -18.54$ ). Αυτά πάρθηκαν από τα δεδομένα του Baes<sup>23</sup> και διορθώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Davies.<sup>24</sup>

### 3.4 Σύνθεση του υλικού $K[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH$ (1)

Ζυγίζονται 0.50 g (1.7 mmol) νιτρικού κοβαλτίου  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  και 0.97 g (5.0 mmol) D(-)-κινικού οξέος. Οι ποσότητες αυτές τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 6 mL υπερκαθαρού νερού και εφαρμόζεται ανάδευση, μέχρι το σχηματισμό μωβ ομοιογενούς διαλύματος. Το αρχικό pH της αντίδρασης είναι περίπου ίσο με 1 και έτσι γίνεται ρύθμιση του pH με αραιό διάλυμα KOH. Η αντίδραση αφήνεται στο ψυγείο (4 °C) και προστίθεται αιθανόλη ανά τακτά χρονικά διαστήματα (1 mL ανά βδομάδα). Το pH είναι ίσο με 5 (pH 5). Μετά από κάποιους μήνες σχηματίζεται ροζ κρυσταλλικό υλικό, το οποίο απομονώνεται με φιλτράρισμα, ξηραίνεται σε κενό και επακολουθεί φυσικοχημικός χαρακτηρισμός. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.57 g (41 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $K[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH$  (1) ( $C_{27}H_{51}CoKO_{21}$  M.M. 809.71): Θεωρητικές τιμές (%) C, 40.00; H, 6.30. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 39.65; H, 6.24.

### 3.5 Σύνθεση του υλικού $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (2)

Ζυγίζονται 0.50 g (2.1 mmol) χλωριδίου του κοβαλτίου  $[\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και 0.97 g (5.0 mmol) D-(-)-κινικού οξέος. Τα στερεά τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 6 mL υπερκαθαρού νερού και εφαρμόζεται ανάδευση, μέχρι τον σχηματισμό του μωβ ομοιογενούς διαλύματος. Το αρχικό pH της αντίδρασης είναι περίπου ίσο με 1. Στη συνέχεια, γίνεται ρύθμιση του pH με αραιό διάλυμα NaOH μέχρι το τελικό pH της αντίδρασης να γίνει ίσο με 5. Στο σημείο αυτό το διάλυμα αποκτά ακόμη πιο έντονο ροζ χρώμα. Η αντίδραση αφήνεται στο ψυγείο (4 °C) και προστίθεται αιθανόλη ανά τακτά χρονικά διαστήματα (1 mL ανά βδομάδα). Μετά από μερικούς μήνες, σχηματίζεται ροζ κρυσταλλικό υλικό στον πάτο της φιάλης. Το υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα, ξηραίνεται σε κενό και επακολουθεί φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.43 g (26 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]\cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  (2) ( $\text{C}_{27}\text{H}_{55.50}\text{CoNaO}_{23.25}$  M.M.834.13): Θεωρητικές τιμές (%) C, 38.84; H, 6.65. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 38.66; H, 6.53.

### 3.6 Σύνθεση του υλικού $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)

Ζυγίζονται 0.30 g (1.0 mmol) νιτρικού κοβαλτίου  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και 0.40 g (2.1 mmol) D-(-)-κινικού οξέος. Τα δύο στερεά τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 3 mL υπερκαθαρού νερού και εφαρμόζεται ανάδευση, μέχρι την εμφάνιση του μωβ ομοιογενούς διαλύματος. Το αρχικό pH της αντίδρασης είναι περίπου ίσο με 1. Στη συνέχεια, γίνεται η ρύθμιση του pH χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα αμμωνίας. Η αντίδραση σε αυτή την περίπτωση αφήνεται στο ψυγείο (4 °C) και προστίθεται αιθανόλη ανά τακτά χρονικά διαστήματα (1 mL ανά βδομάδα). Το διάλυμα της αντίδρασης έχει pH 7. Μετά από μερικούς μήνες σχηματίζεται ροζ κρυσταλλικό υλικό στον πάτο της φιάλης. Το υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα, ξηραίνεται σε κενό και επακολουθεί φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.34 g (62 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CoO}_{17}$  M.M. 531.32): Θεωρητικές τιμές (%) C, 31.16; H, 6.02. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 31.41; H, 5.91.

### 3.7 Σύνθεση του υλικού $[\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4)

Ζυγίζονται 0.80 g (3.2 mmol) οξικού κοβαλτίου  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  και 1.24 g (6.5 mmol) D-(-)-κινικού οξέος. Τα στερεά τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 4 mL υπερκαθαρού νερού και εφαρμόζεται ανάδευση, μέχρι τον σχηματισμό μωβ ομοιογενούς διαλύματος. Το αρχικό pH της αντίδρασης είναι 4.5. Το διάλυμα τοποθετείται σε φούρνο και αφήνεται για 2 μέρες (48 ώρες) στους 110 °C. Το προκύπτον ροζ κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα, ξηραίνεται σε κενό και επακολουθεί φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 1.8 g (60 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $[\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (4) ( $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{O}_{25}$  M.M. 900.5): Θεωρητικές τιμές (%) C, 37.31; H, 5.11. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 37.50; H, 5.12.

### 3.8 Σύνθεση του υλικού $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)]_n$ (5)

Ζυγίζονται 0.80 g (3.2 mmol) οξικού κοβαλτίου  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  και 1.2 g (6.4 mmol) D-(-)-κινικού οξέος. Τα στερεά προστίθενται σε σφαιρική φιάλη, προστίθενται 5 mL υπερκαθαρού νερού και εφαρμόζεται ανάδευση, μέχρι το σχηματισμό του μωβ ομοιογενούς διαλύματος. Το αρχικό pH της αντίδρασης είναι 4.5. Για τη ρύθμιση του pH προστίθενται 0.22 g (3.2 mmol) ιμιδάζολιου και έτσι το pH του εξεταζόμενου τριαδικού συστήματος γίνεται 5. Το διάλυμα τοποθετείται σε φούρνο και αφήνεται για 2.5 μέρες (60 ώρες) στους 105 °C. Το προκύπτον ροζ κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα, ξηραίνεται σε κενό και επακολουθεί φυσικοχημική ανάλυση. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 1.0 g (61 %). [Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για  $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)]_n$  (5) ( $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CoN}_2\text{O}_{12}$  M.M. 509.33): Θεωρητικές τιμές (%) C, 40.05; H, 5.10; N, 5.50. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 41.05; H, 5.26; N, 5.43.

### 3.9 Μηχανισμός μετατροπής: Από το υλικό $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) στο υλικό $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1)

Ζυγίζονται 0.10 g (0.19 mmol)  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3) και διαλύονται σε 2 mL μέσα σε μια φιάλη των 25 mL. Στο ροζ διάλυμα, προστίθενται με σταθερό ρυθμό 0.040 g (0.19 mmol) D-(-)-κινικού οξέος υπό συνεχή ανάδευση του διαλύματος μέχρι το σχηματισμό του μοβ ομοιογενούς διαλύματος. Ακολούθως,



το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με διάλυμα KOH μέχρι την τιμή 6. Το σχηματιζόμενο διάλυμα τοποθετείται ακολούθως στο ψυγείο (4 °C) και γίνεται συνεχής προσθήκη αιθανόλης. Μετά από μερικές μέρες, σχηματίζεται ροζ κρυσταλλικό υλικό στον πυθμένα της φιάλης. Το υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα και ξηραίνεται σε κενό. Το απομονωθέν κρυσταλλικό υλικό αποδεικνύεται ότι είναι ίδιο με το υλικό  $K[Co(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 3CH_3CH_2OH$  (**1**) μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR spectroscopy) και του κρυσταλλογραφικού προσδιορισμού της μοναδιαίας κυψελίδας ενός μονοκρυστάλλου του απομονωμένου υλικού. Απόδοση: 0.070g (51 %).

### 3.10 Μηχανισμός μετατροπής: Από το υλικό $[Co_2(C_7H_{11}O_6)_4]_n \cdot nH_2O$ (**4**) στο υλικό $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (**3**)

Ζυγίζονται 0.25 g (0.28 mmol)  $[Co_2(C_7H_{11}O_6)_4]_n \cdot nH_2O$  (**4**) και διαλύονται σε 2 mL μέσα σε φιάλη των 25 mL. Το σχηματιζόμενο ροζ διάλυμα τοποθετείται ακολούθως στο ψυγείο (4 °C) όπου γίνεται συνεχής προσθήκη αιθανόλης. Μετά από μερικές μέρες, σχηματίζεται ροζ κρυσταλλικό υλικό στον πυθμένα της φιάλης. Το υλικό απομονώνεται με φιλτράρισμα και ξηραίνεται σε κενό. Το κρυσταλλικό υλικό αποδεικνύεται ότι είναι ίδιο με το υλικό  $[Co(C_7H_{11}O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$  (**3**) μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR spectroscopy) αλλά και του κρυσταλλογραφικού προσδιορισμού της μοναδιαίας κυψελίδας ενός μονοκρυστάλλου του απομονωμένου υλικού. Απόδοση: 0.060g (40 %).

### 3.11 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων των υλικών 1-5

Μονοκρύσταλλοι (single crystals) από τα όλα τα απομονωθέντα υλικά **1-5** του συστήματος Co(II)–κινικό οξύ, συντέθηκαν και απομονώθηκαν από υδατικά διαλύματα. Οι μονοκρύσταλλοι σε κάθε περίπτωση απομονώθηκαν με φιλτράρισμα και ξηράθηκαν σε κενό. Στη συνέχεια, επακολούθησε κρυσταλλογραφική ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή τους.

Για το υλικό **1**, ένας μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.15 x 0.16 x 0.10 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Bruker AXS SMART 1K CCD, με ακτινοβολία MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) (προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη) σε θερμοκρασία δωματίου και

χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SAINT-NT.<sup>25</sup> Επιπλέον, η διόρθωση στην απορρόφηση έγινε από το πρόγραμμα SADABS.<sup>25</sup> Η κρυσταλλική δομή του υλικού **1** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$ .<sup>26</sup> Όλα τα υδρογόνα στο **1** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανιστροπικά.

Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $1.88^\circ < \theta < 22.25^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές/χρησιμοποιηθείσες 23499/2822/2393 [R(int) = 0.0477], 162 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = -0.004$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0.255 / -0.237 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα) 0.0489/0.0802. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 3.1.

Για το υλικό **2**, ένας μονοκρυστάλλος με διαστάσεις 0.17 x 0.11 x 0.07 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Xcalibur Oxford Diffractometer εξοπλισμένο με ανιχνευτή Sapphire 3 CCD. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Mo προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 35 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $6.3^\circ < 2\theta < 60.5^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές/χρησιμοποιηθείσες 32253/10379/7358, [R(int) = 0.0493], 507 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.066$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0.881 / -0.461 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα) 0.0533/0.0841 και  $R/R_w$  0.0381/0.0824. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 3.1.

Παρόμοια, για την περίπτωση του υλικού **3**, ένας μονοκρυστάλλος με διαστάσεις 0.28 x 0.19 x 0.08 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Xcalibur Oxford Diffractometer εξοπλισμένο με ανιχνευτή Sapphire 3 CCD. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Mo προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 35 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $6.5^\circ < 2\theta < 61.9^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά

κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις  
 συλλεχθείσες/μοναδικές/χρησιμοποιηθείσες 16270/5938/5607, [R(int) = 0.0173], 321  
 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.078$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 1.596/-0.663$   
 $e/\text{\AA}^3$ , R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0554/0.1410. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων  
 μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 3.1.

Τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή και την υπολογιστική επεξεργασία των δεδομένων για τα υλικά **2** και **3** ήταν CrysAlis CCD και CrysAlis RED.<sup>27</sup> Η κρυσταλλική δομή των υλικών **2** και **3** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα F<sup>2</sup> μέσω του προγράμματος SHELXS-97.<sup>28</sup> Όλα τα υδρογόνα στα υλικά **2** και **3** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

Για το υλικό **4**, ένας μονοκρυστάλλος με διαστάσεις 0.22 x 0.15 x 0.09 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος 1.88 ° <θ<25.01°. Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές 6016/5769 [R(int) = 0.019], 241 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001(7)$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0.313 /-0.398$  e/Å<sup>3</sup>, R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0235/0.0625. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 3.2.

Για το υλικό **5**, ένας μονοκρυστάλλος με διαστάσεις 0.17 x 0.20 x 0.12 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος 3.10 ° <θ<27.48°. Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές 18452/4492 [R(int) = 0.0361], 393 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.012$  (8),  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0.272/-0.262$  e/Å<sup>3</sup>, R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0270/0.0467. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1, 2 και 3

Εμπειρικός τύπος	$C_{27}H_{51}CoKO_{21}$	$C_{27}H_{55.50}CoNaO_{23.25}$	$C_{14}H_{32}CoO_{17}$
Μοριακή μάζα (g/gmol)	809.71	834.13	531.32
Θερμοκρασία (K)	298(2)	100(2)	100(2)
Μήκος κύματος(Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_13$	$P2_12_12_1$	$P2_1/m$
a (Å)	15.3148(19)	14.9414(8)	13.2198(10)
b (Å)	15.3148(19)	15.9918(9)	5.8004(6)
c (Å)	15.3148(19)	16.0381(9)	15.3470(12)
$\alpha$ (deg)	90	90	90
$\beta$ , (deg)	90	90	108.430(17)
$\gamma$ , (deg)	90	90	90
$V(\text{\AA}^3)$	3592.0(8)	3832.1(4)	1116.45(17)
Z	4	4	4
$D_{\text{θεορ}}/D_{\text{μετρ}}(\text{Mg m}^{-3})$	1.497/1.50	1.446/1.45	1.581/1.56
Συντελεστής απορρόφησης, $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.111	0.546	0.850
F(000)	1766	1766	558
Εύρος των h, k, l	-19→18, -15→19, -19→20	-20→16, -18→21, -22→18	-18→18, -8→8, -21→21
Δεδομένα/ περιορισμοί/ παράμετροι	2822 / 0 / 162	10379 / 6 / 507	5938 / 8 / 321
Goodness-of-fit on $F^2$	1.012	0.949	1.063
R δείκτες	R = 0.0378 $R_w = 0.1802$	R = 0.0381 $R_w = 0.0824$	R = 0.0531 $R_w = 0.1395$

Πίνακας 3.2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 4 και 5

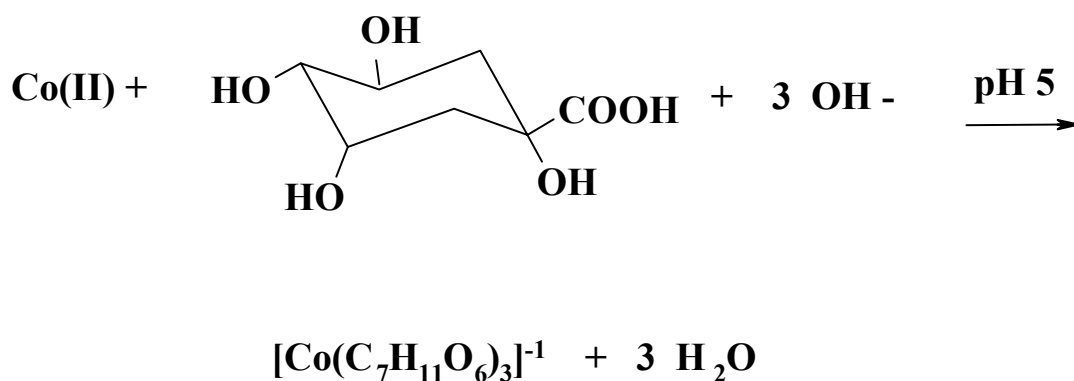
Εμπειρικός τύπος	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>25</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Μοριακή μάζα (g/gmol)	900.5	509.33
Θερμοκρασία (K)	293(2) K	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073	1.5480
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	5.768(3)	13.160(6)
b (Å)	21.660(10)	15.072(7)
c (Å)	13.150(7)	10.012(5)
α (deg)	90	90
β, (deg)	93.02(2)	90
γ, (deg)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	1640.6(14)	1985.9(16)
Z	2	4
D <sub>θεορ</sub> /D <sub>μετρ</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.823/1.82	1.704/1.70
Συντελεστής απορρόφησης, μ (mm <sup>-1</sup> )	1.119	7.440
F(000)	936	1060
Εύρος των h, k, l	-6→ 6,-25→25, 0→15	-14→14,-16→16,0→11
Δεδομένα/ περιορισμοί/ παράμετροι	5769/1/676	2863/0/394
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.068	1.134
Rδείκτες	R = 0.0234 R <sub>w</sub> =0.0625	R = 0.0293 R <sub>w</sub> = 0.0735

Τιμές R σε συνάρτηση με τις τιμές F και τιμές R<sub>w</sub> σε συνάρτηση με τις τιμές F<sup>2</sup>;

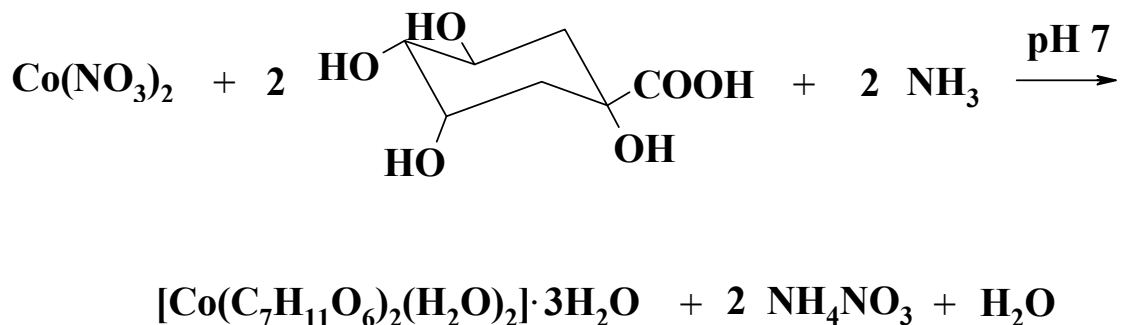
$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum (|F_o|)}, \quad R_w = \frac{\sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}}{\sum [w(F_o^2)]}$$

### 3.12 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικών υλικών 1-5

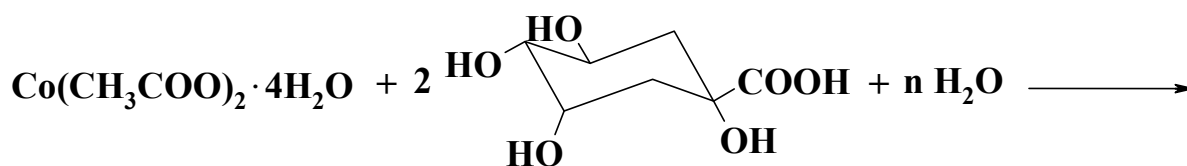
Τα υλικά **1** και **2** συντέθηκαν μέσω αντιδράσεων μεταξύ του Co(II) και του D-(-)-κινικού οξέος, σε αναλογία 1:3, σε υδατικό διάλυμα. Κατά τη σύνθεση των δύο υλικών, η ρύθμιση του pH έγινε με προσθήκη υδατικών διαλυμάτων KOH και NaOH, αντίστοιχα, μέχρι την τελική τιμή 5. Η χρήση των αναφερόμενων βάσεων για τη ρύθμιση του pH ήταν πολύ βασική γιατί: α) πραγματοποιήθηκε ρύθμιση της τιμής pH κάθε μίγματος αντίδρασης, και β) προέκυψαν ρυθμιστικά ιόντα για την εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου των συντιθέμενων ειδών. Επιπλέον, η προσθήκη της αιθανόλης αποδείχτηκε βασική για το σχηματισμό των πλεγμάτων στην περίπτωση των υλικών **1** και **2**. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμό των υλικών **1** και **2** παρουσιάζεται παρακάτω:



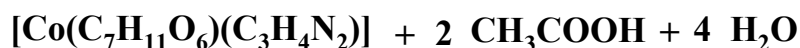
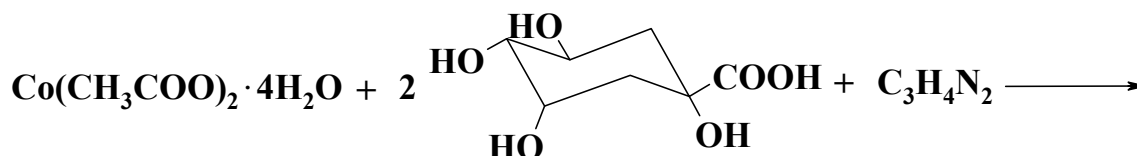
Το υλικό **3** συντέθηκε και απομονώθηκε μετά από την pH-εξαρτώμενη αντίδραση μεταξύ Co(II) και του D-(-)-κινικού οξέος σε μοριακή αναλογία 1:2 και με την προσθήκη αμμωνίας. Αντίθετα με την περίπτωση των υλικών **1** και **2**, η προσθήκη της αμμωνίας στο εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα, εξυπηρετεί μόνο τη ρύθμιση της τιμής pH του διαλύματος στην τιμή 7. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμό του υλικού **3** παρουσιάζεται παρακάτω:



Το υλικό **4** συντέθηκε χρησιμοποιώντας διαφορετική προσέγγιση. Τα χρησιμοποιούμενα αντιδρώντα [Co(II) και D-(-)-κινικό οξύ] σε μοριακή αναλογία 1:2, διαλύθηκαν αρχικά σε υδατικό διάλυμα και ακολούθως κάτω από την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, αφήθηκαν να αντιδράσουν. Ο τρόπος αντίδρασης για το σχηματισμό του υλικού **4**, είναι εντελώς διαφοροποιημένος από τον τρόπο σύνθεσης των υλικών **1-3**. Συγκεκριμένα, τα δύο αντιδρώντα, τοποθετήθηκαν αρχικά σε κλειστό δοχείο (δοχείο αντίδρασης) (Polytetrafluoroethylene-PTFE Vessel) και αυτό στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο θερμοκρασίας 110 °C όπου παράμεινε για 48 ώρες. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμό του υλικού **4** παρουσιάζεται παρακάτω:



Το υλικό **5** συντέθηκε και απομονώθηκε κάτω από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες με εκείνες του υλικού **4**. Το τριαδικό σύστημα που αντέδρασε σε υδατικό διάλυμα κάτω από υψηλή θερμοκρασία (105 °C) περιελάμβανε το Co(II), το D-(-)-κινικό οξύ και το μιδαζόλιο, σε μοριακή αναλογία 1:2:1. Η επίδραση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του υλικού **5**. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμό του υλικού **5** φαίνεται πιο κάτω:

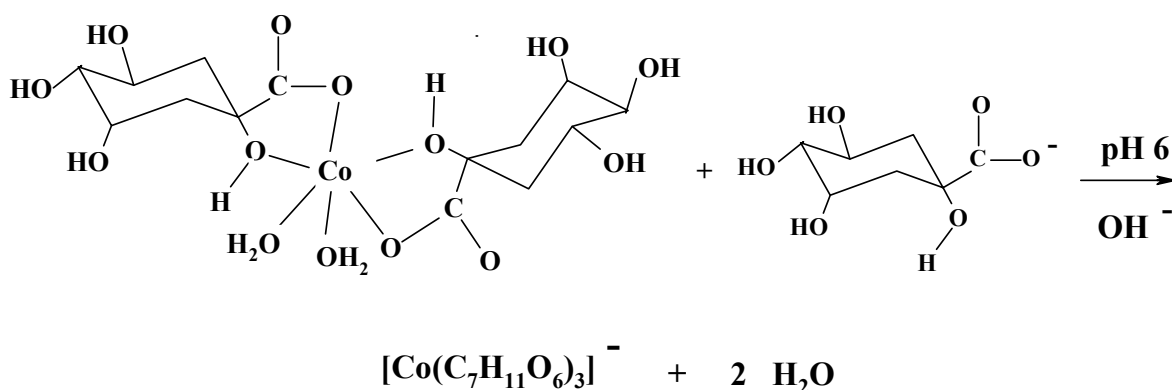


Η στοιχειακή ανάλυση των απομονωθέντων και χαρακτηρισμένων υλικών **1-5** προτείνει το μοριακό τύπο του κάθε υλικού, επιβεβαιώνοντας την κρυσταλλογραφία ακτίνων X (X-ray crystallography).

Τα υλικά **1-5** είναι διαλυτά στο νερό. Αντίθετα, όλα τα υλικά είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες, όπως μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, χλωριωμένους διαλύτες ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), τολουόλιο και DMF. Τέλος, τα υλικά **1-5** διατηρούν την κρυσταλλική τους μορφή για μεγάλα διαστήματα στη θερμοκρασία δωματίου.

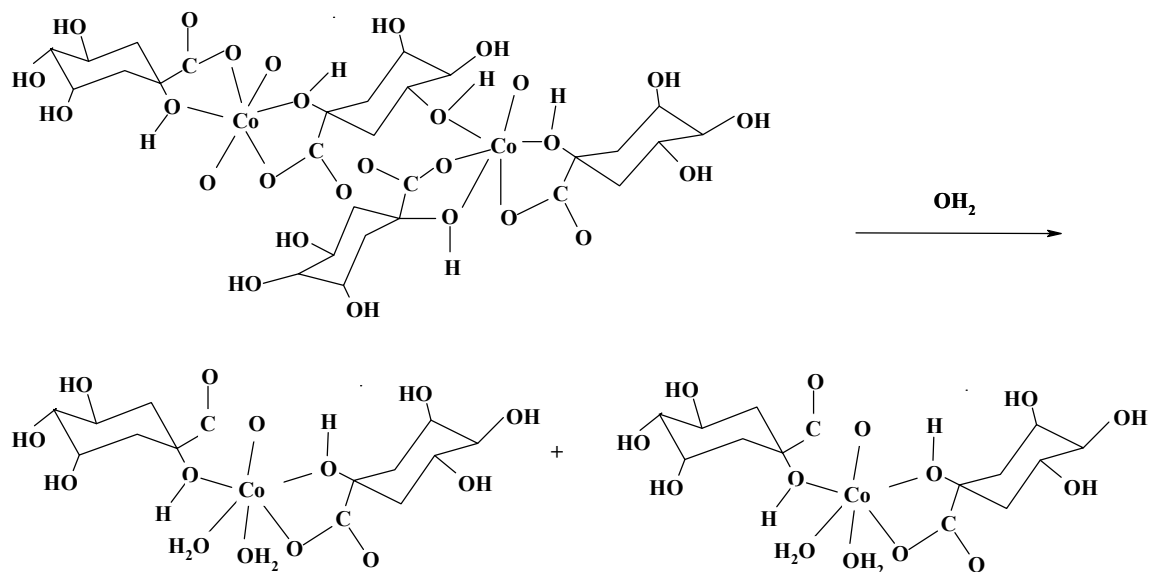
### 3.13 Μηχανισμοί μετασχηματισμών των υλικών

Στην προσπάθεια να γίνει κατανοητή η αλληλεξάρτηση των υλικών που απομονώθηκαν με ποικίλες μεθόδους, εξετάστηκαν προσεκτικά τα δυνατά συνθετικά μονοπάτια συσχετισμού. Έτσι, το υλικό **3** διαλύθηκε στο νερό και ακολούθως προστέθηκε 1 ισοδύναμο κινικού οξέος με ταυτόχρονη αύξηση της τιμής pH με χρήση βάσεως MOH ( $\text{M}=\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Η προσθήκη της αιθανόλης οδήγησε τελικά στην απομόνωση δύο υλικών, τα οποία με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FT-IR και της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X, ταυτοποιήθηκαν ως υλικά **1** και **2**. Η αντίδραση του παραπάνω μηχανισμού φαίνεται παρακάτω:



Με ανάλογο τρόπο, εξετάστηκε και ο επόμενος μηχανισμός μετασχηματισμού μεταξύ των υλικών. Συγκεκριμένα, το υλικό **4**, που αρχικά απομονώθηκε μετά από επίδραση υψηλής θερμοκρασίας, διαλύθηκε και αφέθηκε στο ψυγείο, χωρίς την προσθήκη κάποιας βάσης. Προσθήκη αιθανόλης στο διάλυμα οδήγησε στο σχηματισμό κρυσταλλικού υλικού που ταυτοποιήθηκε τελικά με φασματοσκοπία FT-IR και κρυσταλλογραφία ακτίνων X ως το υλικό **3**. Η αντίδραση που περιγράφει τον πιθανό μηχανισμό μετασχηματισμού του υλικού **4** στο υλικό **3** φαίνεται παρακάτω:





### 3.14 Περιγραφή δομής των κρυσταλλικών υλικών 1-5

Τα υλικά **1** και **2**, περιέχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα διακριτές ανιονικές μονάδες και αντισταθμιστικά ιόντα. Το διάγραμμα ORTEP της ανιονικής μονάδας  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  (**1**) φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι διατομικές αποστάσεις και οι γωνίες του κοβαλτίου με άτομα οξυγόνου γύρω από τη σφαίρα συναρμογής του για την περίπτωση των υλικών **1** και **2**. Το υλικό **1** κρυσταλλώνει στο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $P2_13$ , με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Αναλόγως, το υλικό **2** κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $P2_12_12_1$ , με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Όμως, και στα δύο υλικά, η ανιονική μονάδα, όπως αποκάλυψε η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, είναι η ίδια και έχει τη μορφή  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$ . Όπως είναι φανερό, η μονάδα αυτή αποτελείται από το κεντρικό μεταλλοϊόν Co(II), το οποίο είναι συναρμοσμένο με τρία κινικά ligands. Η συναρμογή του κάθε κινικού ligand πραγματοποιείται μέσω του καρβοξυλικού και του αλκοολικού οξυγόνου δηλαδή O(5) και O(1), αντίστοιχα. Οι αναφερόμενες χημικές ομάδες του κινικού οξέος συντελούν στο σχηματισμό πενταμελούς δακτυλίου, γεγονός που καθιστά την ένωση πολύ σταθερή. Επομένως, το ιόν του Co(II) στα υλικά **1** και **2** έχει έξι θέσεις συναρμογής στο περιβάλλον του και παρουσιάζει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.

Οι αποστάσεις Co-O κυμαίνονται από 2.049(2) έως 2.091(2) Å για το υλικό **1** και αντίστοιχα από 2.041(2) έως 2.125(2) Å για το υλικό **2**. Οι αποστάσεις αυτές

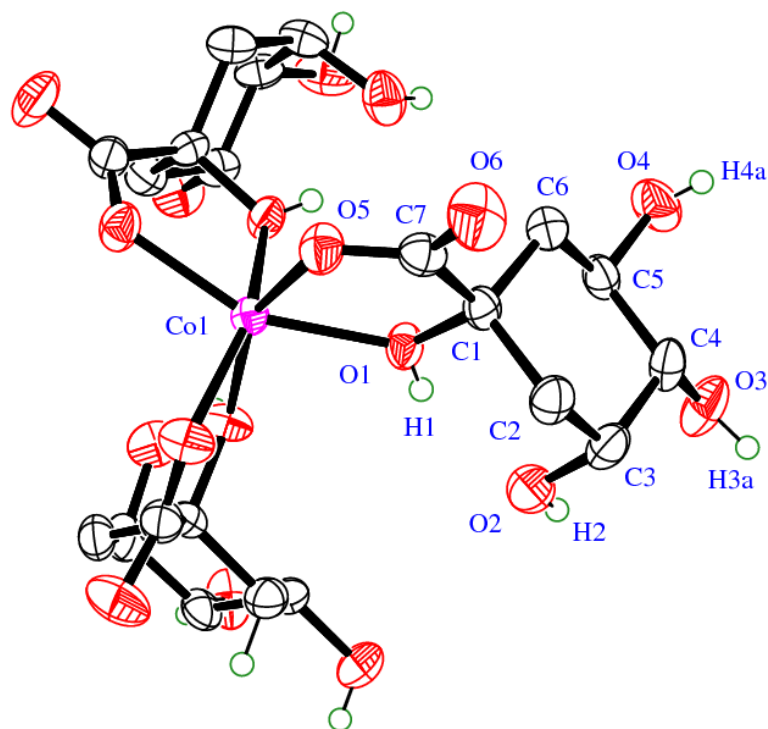
είναι συγκρίσιμες με εκείνες που παρατηρούνται σε υλικά όπως:  $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$  (2.051(2)-2.157(2) Å) (6),<sup>29</sup>  $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.042(2) – 2.194(2) Å) (7),  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.044(2)-2.169(2) Å) (8),<sup>30</sup>  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.066(1)-2.112(1) Å) (9),<sup>31</sup> και  $[\text{Co}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2.067(3)-2.136(3) Å) (10).<sup>32</sup>

Οι γωνίες κυμαίνονται από 76.36(7) έως 107.77(7)° για το υλικό **1** και από 76.70(6) έως 108.21 (7)° για το υλικό **2**, ενώ η μέση τιμή παρουσιάζεται να είναι κοντά στη γωνία των 90°, όπως σε ένα κανονικό οκτάεδρο. Οι γωνίες είναι παραπλήσιες με τις γωνίες στα υλικά: (74.80(7)-105.20(7)°) (6), (77.17(7)-98.18(8)°) (7), (78.25(7)-93.43(7)°) (8), (77.03(5)-92.91(6)°) (9), (76.82(12)-101.02(13)°) (10), ενώ είναι παρόμοια με το υλικό Mn(II)-κινικού οξέος  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (69.56(15) - 96.75(17)° και 73.02(13)-95.41(15)°, αντίστοιχα).<sup>33</sup>

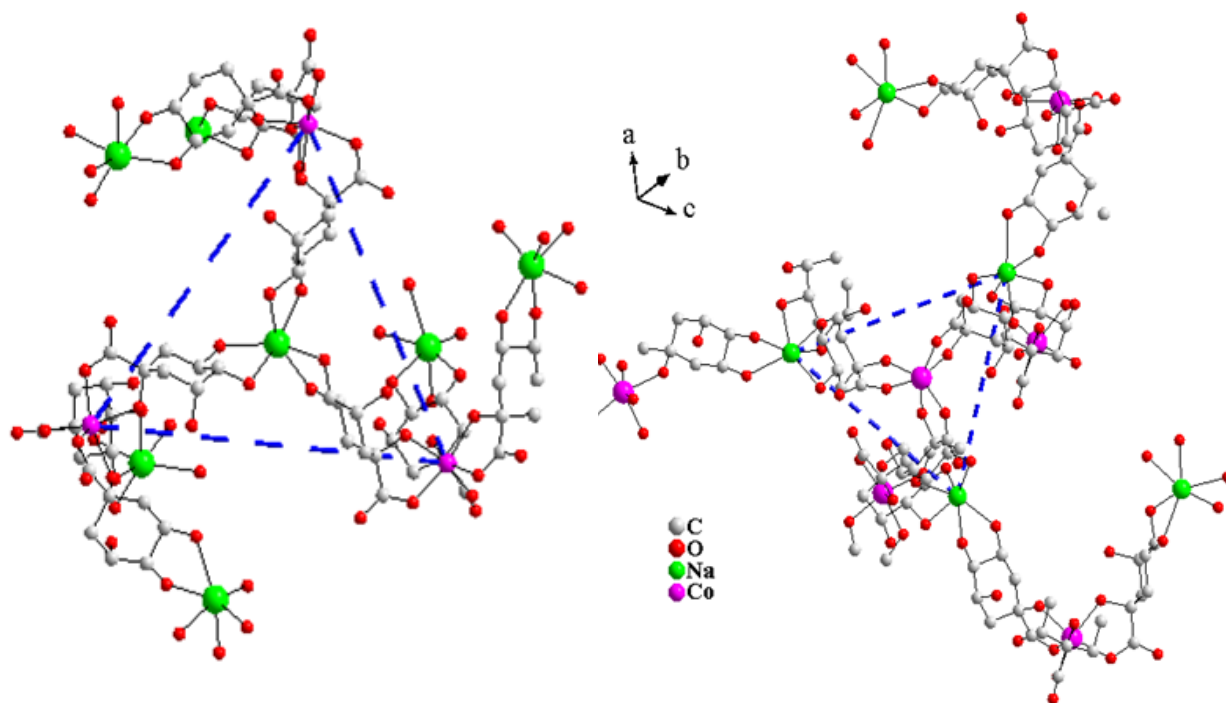
Η οκταεδρική γεωμετρία του Co(II) στα υλικά με το κινικό οξύ, παρουσιάζεται να είναι παρόμοια με εκείνη άλλων δισθενών μετάλλων, όπως Zn(II),<sup>34</sup> Ni(II)<sup>35</sup> και Cu(II)<sup>36</sup> και αναλόγων α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων, όπως το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ. Οι αποστάσεις M-O των υλικών που προήλθαν από την αλληλεπίδραση των πιο πάνω δισθενών μετάλλων με το κιτρικό οξύ, είναι παρόμοιες με τις αποστάσεις που μετρήθηκαν στην περίπτωση του υλικού **1**, δηλαδή: α) από 2.052(2) έως 2.164(2) Å (Zn(II)), β) από 2.021(3) έως 2.072(3) Å (Ni(II)), και γ) από 1.969(3) έως 2.341(3) Å (Cu(II)). Επιπλέον, οι αποστάσεις M-O είναι παρόμοιες με τις αποστάσεις που παρατηρήθηκαν σε άλλα υλικά με το κινικό οξύ, όπως οι ακόλουθες περιπτώσεις:  $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]$ ,<sup>37</sup>  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>33</sup>  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>37</sup>  $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>38</sup>  $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>38</sup>  $\{[\text{CuCl}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>39</sup>  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)]$ <sup>40</sup> και το τριμερές  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{V}(\text{O})_2]_2[\text{V}(\text{O})](\mu\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>41</sup>

Τα κατιόντα καλίου και νατρίου λειτουργούν ως αντισταθμιστικά ιόντα αφού εξισορροπούν το αρνητικό φορτίο της ανιονικής μονάδας  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  στα υλικά **1** και **2**. Κάθε ιόν καλίου, που συμμετέχει στο πλέγμα του υλικού **1**, είναι συναρμοσμένο με τρία καρβοξυλικά οξυγόνα προερχόμενα από τρία διαφορετικά μόρια κινικού οξέος και με τρία οξυγόνα από τρία μόρια αιθανόλης. Η απόσταση K---O (καρβοξυλικό οξυγόνο) είναι ίση με 2.650(2) Å, ενώ η απόσταση K---O (αιθανόλη) είναι ίση 2.908(3) Å. Στο υλικό **1**, κάθε κινικό οξύ λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ ενός ιόντος Co(II) και ενός ιόντος K<sup>+</sup> και η απόσταση K---Co είναι ίση με

6.740(1) Å. Παράλληλα, κάθε ιόν  $Co(II)$  βρίσκεται στο κέντρο ενός τριγώνου που σχηματίζεται από τρία ιόντα  $K^+$  σχηματίζοντας ένα 3D δίκτυο.



Σχήμα 3.1: Το διάγραμμα ORTEP των ανιοντικών μονάδων στα **1** και **2**



Σχήμα 3.2: Σχηματισμός του πλέγματος του υλικού **2** παρουσία των ιόντων  $Na^+$

Πίνακας 3.3: Μήκη δεσμών (Å) και γωνιών (deg) για τα υλικά 1 και 2

Μήκη δεσμών (Å)			
1		2	
Co(1)-O(1)	2.091(17)	Co(1)-O(1)	2.091(17)
Co(1)-O(1)'	2.091(17)	Co(1)-O(1)'	2.091(17)
Co(1)-O(1)''	2.091(17)	Co(1)-O(1)''	2.091(17)
Co(1)-O(5)	2.049(16)	Co(1)-O(5)	2.049(16)
Co(1)-O(5)'	2.049(16)	Co(1)-O(5)'	2.049(16)
Co(1)-O(5)''	2.049(16)	Co(1)-O(5)''	2.049(16)
Γωνίες (deg)			
1		2	
O(1)-Co(1)-O(1)''	84.84(7)	O(1)-Co(1)-O(4)	153.37(7)
O(1)'-Co(1)-O(1)	84.84(7)	O(2)-Co(1)-O(1)	76.70(7)
O(1)''-Co(1)-O(1)''	84.84(7)	O(2)-Co(1)-O(4)	84.26(7)
O(5)-Co(1)-O(1)	76.36(7)	O(3)-Co(1)-O(1)	91.22(7)
O(5)'-Co(1)-O(1)'	76.36(7)	O(3)-Co(1)-O(2)	102.72(7)
O(5)''-Co(1)-O(1)	156.03(7)	O(3)-Co(1)-O(4)	74.86(6)
O(5)-Co(1)-O(1)'	107.77(7)	O(3)-Co(1)-O(5)	97.46(7)
O(5)''-Co(1)-O(1)'	156.03(7)	O(5)-Co(1)-O(1)	95.96(7)
O(5)-Co(1)-O(5)''	95.19(6)	O(5)-Co(1)-O(2)	158.59(7)
O(5)'-Co(1)-O(1)''	107.77(7)	O(5)-Co(1)-O(4)	108.12(7)
O(5)''-Co(1)-O(1)	107.77(7)	O(6)-Co(1)-O(1)	108.19(7)
O(5)'-Co(1)-O(5)''	95.19(6)	O(6)-Co(1)-O(2)	85.59(7)
O(5)-Co(1)-O(1)''	156.03(7)	O(6)-Co(1)-O(3)	160.28(7)
O(5)''-Co(1)-O(1)''	76.36(7)	O(6)-Co(1)-O(4)	88.43(7)
O(5)'-Co(1)-O(5)	95.19(6)	O(6)-Co(1)-O(5)	77.58(7)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα:

$$(\prime) z-1/2, -x+1/2, -y+1 \quad (\prime\prime) -y+1/2, -z+1, x+1/2$$

Η κρυσταλλική δομή του υλικού **2** απαρτίζεται από ένα 3D πλεγματο δίκτυο μέσω των ιόντων  $\text{Na}^+$  που συμμετέχουν στο πλέγμα, κατ' αντιστοιχία με την παρουσία των ιόντων  $\text{K}^+$  στην περίπτωση του υλικού **1**. Το πλέγμα του υλικού **2** αποτελείται από τρία κινικά οξέα σε τριγωνικό σχηματισμό (Σχήμα 3.2). Ο κάθε τριγωνικός σχηματισμός αποτελείται από ένα ιόν Co(II) και ένα περιφερειακό  $\text{Na}^+$  συνδεδεμένο με ένα κινικό ligand. Το κεντρικό ιόν  $\text{Na}^+$  μαζί με τα τρία γειτονικά ιόντα Co(II), καθορίζουν ένα επίπεδο. Επιπλέον, τα τρία περιφερειακά ιόντα  $\text{Na}^+$  καθορίζουν ένα δεύτερο επίπεδο, παράλληλο με το προηγούμενο, σε απόσταση 1.532(1) Å. Αντίστοιχα, κάθε περιφερειακό ιόν  $\text{Na}^+$  καθορίζει το κέντρο μιας νέας έλικας, που είναι τοποθετημένη κατακόρυφα σε σχέση με την αρχική, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός 3D δικτύου. Τα μόρια της αιθανόλης και του νερού βρίσκονται στα κενά που σχηματίζονται και συμμετέχουν στο σχηματισμό του δικτύου.

Το διάγραμμα ORTEP του  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3. Στον Πίνακα 3.4 δίνονται οι διατομικές αποστάσεις και οι γωνίες του κοβαλτίου με τα άτομα οξυγόνου για την περίπτωση του υλικού **3**. Το υλικό **3** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $\text{P2}_1/\text{m}$ , με τέσσερα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **3** αποκαλύπτει την παρουσία μιας μονοπυρηνικής ομάδας που περιέχει ένα ιόν Co(II) στο κέντρο. Επίσης, δύο κινικά οξέα είναι συναρμοσμένα με διδοντικό τρόπο γύρω από το ιόν του Co(II). Κατά τρόπο παρόμοιο με την περίπτωση των υλικών **1** και **2**, η α-αλκοολική ομάδα είναι πρωτονιωμένη, ενώ η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη, καθιστώντας το φορτίο του κάθε κινικού ligand 1-. Επιπλέον, και στην περίπτωση αυτή, κάθε κινικό οξύ λειτουργεί ως χηλικό ligand μέσω σχηματισμού πενταμελούς δακτυλίου. Τέλος, δύο μόρια νερού συμπληρώνουν τις έξι θέσεις συναρμογής γύρω από το περιβάλλον του κοβαλτίου για το σχηματισμό της οκταεδρικής γεωμετρίας.

Οι αποστάσεις στο υλικό **3**, αντίστοιχα με την περίπτωση των υλικών **1** και **2**, είναι ανάλογες με τις αποστάσεις που παρατηρούνται σε οκταεδρικά υλικά. Τα έξι οξυγόνα γύρω από το ιόν του κοβαλτίου,  $\text{Co}(1)\text{-O}(x)$  ( $x=1-6$ ), καθορίζουν την παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα δύο μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα στο κοβάλτιο, αλλά και τα τρία επιπλέον μόρια νερού που βρίσκονται στο πλέγμα, συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, συνεισφέροντας στην ανάπτυξη ενός παρατεταμένου πλέγματος του υλικού **3**.

**Πίνακας 3.4:** Μήκη δεσμών(Å) και γωνιών (deg) για τα υλικά **3** και **5**

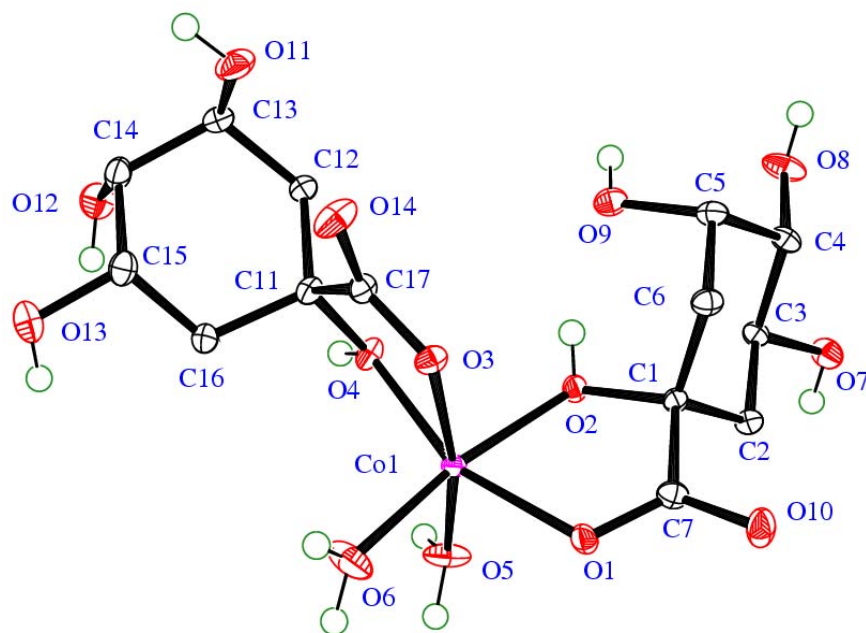
<b>Μήκη δεσμών (Å)</b>			
<b>3</b>		<b>5</b>	
O(1)-Co(1)	2.084(2)	Co(1)-O(11)	2.033(2)
O(4)-Co(1)	2.071(2)	Co(1)-N(1)	2.067(3)
O(5)-Co(1)	2.036(3)	Co(1)-O(2)'	2.074(2)
O(6)-Co(1)	2.079(3)	Co(1)-O(3)	2.113(2)
		Co(1)-O(1)	2.113(2)
		Co(1)-O(13)	2.135(2)
		O(2)-Co(1)''	2.074(2)
<b>Γωνίες (deg)</b>			
O(1)-Co(1)-O(2)	76.52(9)	O(11)-Co(1)-N(1)	99.44(9)
O(3)-Co(1)-O(1)	94.35(10)	O(11)-Co(1)-O(2)'	97.15(8)
O(3)-Co(1)-O(2)	94.12(10)	N(1)-Co(1)-O(2)'	90.59(9)
O(3)-Co(1)-O(6)	84.79(11)	O(11)-Co(1)-O(3)	158.57(8)
O(4)-Co(1)-O(1)	158.22(10)	N(1)-Co(1)-O(3)	96.25(9)
O(4)-Co(1)-O(2)	84.64(10)	O(2)'-Co(1)-O(3)	97.19(8)
O(4)-Co(1)-O(3)	76.00(10)	O(11)-Co(1)-O(1)	89.20(8)
O(4)-Co(1)-O(6)	106.01(12)	N(1)-Co(1)-O(1)	93.68(9)
O(5)-Co(1)-O(1)	96.07(11)	O(2)'-Co(1)-O(1)	171.68(8)
O(5)-Co(1)-O(2)	92.11(12)	O(3)-Co(1)-O(1)	75.27(8)
O(5)-Co(1)-O(3)	168.86(11)	O(11)-Co(1)-O(13)	76.36(8)
O(5)-Co(1)-O(4)	95.44(11)	N(1)-Co(1)-O(13)	174.67(9)
O(5)-Co(1)-O(6)	90.89(12)	O(2)'-Co(1)-O(13)	86.71(8)
O(6)-Co(1)-O(1)	92.24(12)	O(3)-Co(1)-O(13)	88.65(8)
O(6)-Co(1)-O(2)	168.61(12)	O(1)-Co(1)-O(13)	89.58(9)
C(1)-O(2)-Co(1)	117.03(18)	C(1)-O(1)-Co(1)	119.41(17)
C(17)-O(3)-Co(1)	118.3(2)	C(2)-O(3)-Co(1)	118.21(16)
		C(11)-O(11)-Co(1)	120.90(17)
		C(12)-O(13)-Co(1)	115.59(15)
		C(21)-N(1)-Co(1)	126.1(2)
		C(1)-O(2)-Co(1)''	128.01(17)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα:

$$(\prime) 1 \ x+1,y,z \quad (\prime\prime) 2 \ x-1,y,z$$

Το υλικό **4**, αντίθετα με την περίπτωση των μονομερών υλικών **1-3** που περιγράφηκαν προηγουμένως, είναι ένα πολυμερικό υλικό της μορφής  $[\text{Co}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Το διάγραμμα DIAMOND του υλικού **4** απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4. Στον Πίνακα 3.5. δίνονται οι διατομικές αποστάσεις και οι γωνίες των ιόντων κοβαλτίου με άλλα άτομα του υλικού **4**. Το απομονωμένο υβριδικό υλικό **4**, αποτελείται από δυο διακριτά ιόντα κοβαλτίου Co(II), με κάθε ιόν Co(II) να έχει διαφοροποιημένο περιβάλλον συναρμογής. Συγκεκριμένα, το πρώτο ιόν κοβαλτίου Co(1) είναι συναρμοσμένο με δύο κινικά οξέα. Συγκεκριμένα, το ιόν του κοβαλτίου Co(1) είναι συναρμοσμένο μέσω του καρβοξυλικού (O1) και του αλκοολικού οξυγόνου (O3) του κάθε κινικού οξέος. Οι δύο αναφερόμενες χημικές ομάδες, δεσμεύουν το μεταλλοϊόν μέσω σχηματισμού ενός πενταμελούς δακτυλίου, καθιστώντας το σχηματιζόμενο είδος αρκετά σταθερό. Σε αυτή την περίπτωση, η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη, ενώ η α-αλκοολική ομάδα (σε σχέση με την καρβοξυλική ομάδα) είναι πρωτονιωμένη. Ο σχηματισμός του πενταμελούς δακτυλίου έχει παρατηρηθεί και στα προηγούμενα αναφερόμενα υλικά που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση του Co(II) με το D-(-)-κινικό οξύ. Το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο (O2) του συγκεκριμένου κινικού οξέος, είναι συναρμοσμένο με το διπλανό κοβάλτιο Co(1)' ( $' = 1+x, y, z$ ) δημιουργώντας ένα *syn-anti* τρόπο συναρμογής. Η ενδοατομική απόσταση των δύο ατόμων κοβαλτίου [Co(1) και Co(1)'] είναι ίση με 5.768(3) Å. Λόγω αυτού του τρόπου συναρμογής, σχηματίζονται κατά μήκος του *a* άξονα αλυσίδες από μονάδες Co(1). Επιπλέον, το δεύτερο κινικό οξύ που είναι συναρμοσμένο με το κοβάλτιο, σχηματίζει ένα σταθερό πενταμελή δακτύλιο από το καρβοξυλικό (O11) και το αλκοολικό (O13) οξυγόνο του κινικού οξέος. Σε αυτήν την περίπτωση, το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο (O12) δεν είναι ενωμένο με το επόμενο άτομο κοβαλτίου. Τα επιμέρους αλκοολικά υδροξύλια (O14, O15, O16) του κινικού οξέος δεν αποπρωτονιώνονται. Επομένως, κάθε κινικό οξύ που συμμετέχει στο πλέγμα του υλικού **4**, φέρει φορτίο 1- λόγω αποπρωτονίωσης της αλκοολικής ομάδας της καρβοξυλικής ομάδας που περιέχεται στο μόριο του οξέος. Η α-αλκοολική ομάδα κάθε κινικού ligand παραμένει πάντα πρωτονιωμένη, όπως επίσης και οι επιμέρους αλκοόλες. Το περιβάλλον του Co(2) είναι διαφοροποιημένο από το περιβάλλον συναρμογής του Co(1). Συγκεκριμένα, τέσσερις θέσεις συναρμογής γύρω από το ιόν Co(2) καταλαμβάνονται από δύο κινικά οξέα μέσω των καρβοξυλικών και αλκοολικών οξυγόνων. Τα τέσσερα οξυγόνα είναι O(31), O(33) και O(22), O(23), που αντιστοιχούν στα καρβοξυλικά και αλκοολικά οξυγόνα,

αντίστοιχα, από κάθε κινικό ligand. Επιπλέον, μια θέση συναρμογής είναι κατειλημμένη από το καρβοξυλικό οξύ [O(32'')] ( $'' = -1+x, y, z$ ] που ανήκει σε γειτονικό κινικό ligand, το οποίο είναι ήδη συναρμοσμένο σε ένα γειτονικό ιόν κοβαλτίου Co(2)'' [ $'' = 1+x, y, z$ ] και έτσι η απόσταση των Co(2)''-Co(2)' είναι 5.768(3) Å. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζονται πολυμερικές αλυσίδες μονάδων κοβαλτίου Co(2) κατά μήκος του άξονα *a*. Η τελευταία θέση συναρμογής του κοβαλτίου Co(2) είναι κατειλημμένη με ένα άτομο αλκοολικού οξυγόνου [O(14)] που προέρχεται από τις τρεις αλκοολικές ομάδες του κινικού ligand που ανήκει στη σφαίρα συναρμογής του Co(1). Επομένως, η σφαίρα συναρμογής και αυτού του ιόντος κοβαλτίου, έχει έξι θέσεις συναρμογής και παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία. Τα οξυγόνα O(22), O(32)', O(31) και O(14) σχηματίζουν το αναφερόμενο οκτάεδρο, ενώ τα αλκοολικά οξυγόνα O(23) και O(33) συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής του ιόντος Co(2). Τέλος, στο πλέγμα περιέχονται μόρια νερού που συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, συνεισφέροντας στην ανάπτυξη ενός εκτεταμένου πλέγματος του υλικού **4**. Ο τρόπος συναρμογής των κινικών οξέων με το ιόντα Co(II) στην περίπτωση του υλικού **4** είναι αντίστοιχη με την περίπτωση του υλικού που προέκυψε μετά από την αλληλεπίδραση του δισθενούς ατόμου Mn(II) με το D-(-)-κινικό οξύ (Κεφάλαιο 1.5.1).



**Σχήμα 3.3:** Διάγραμμα ORTEP του υλικού **3**



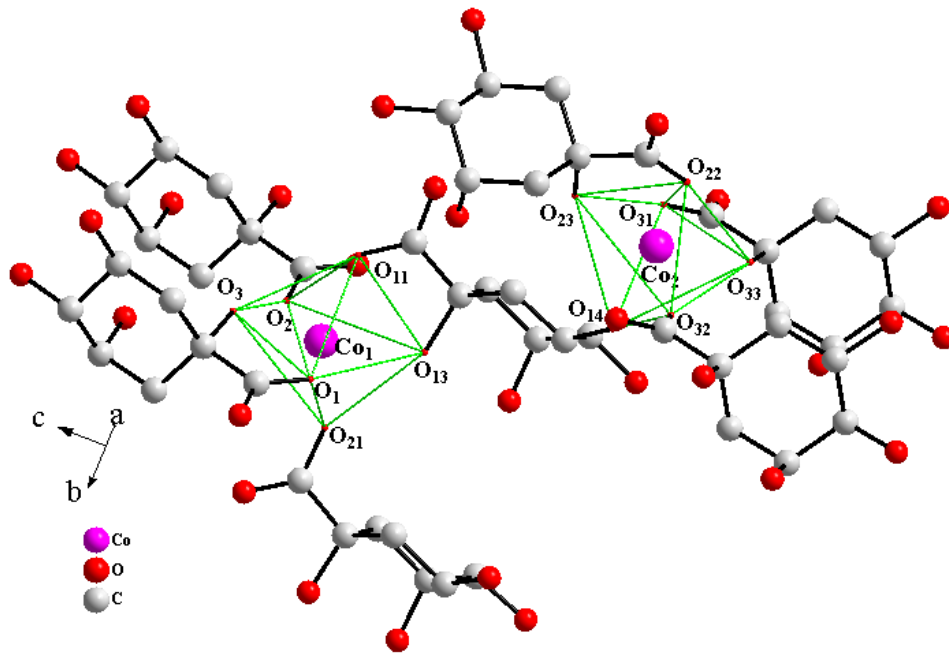
**Πίνακας 3.5:** Μήκη δεσμών(Å) και γωνιών(deg) για το υλικό 4

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες (deg)	
Co(1)-O(21)'	2.0143(18)	O(21)'-Co(1)-O(11)	154.63(7)
Co(1)-O(11)	2.066(2)	O(21)''-Co(1)-O(2)''	93.31(8)
Co(1)-O(2)''	2.0861(19)	O(11)-Co(1)-O(2)''	88.87(8)
Co(1)-O(3)	2.0883(18)	O(21)''-Co(1)-O(3)	115.66(7)
Co(1)-O(1)	2.1052(19)	O(11)-Co(1)-O(3)	89.58(7)
Co(1)-O(13)	2.2139(19)	O(2)''-Co(1)-O(3)	79.02(7)
Co(2)-O(32)'''	2.0372(19)	O(21)''-Co(1)-O(1)	90.66(8)
Co(2)-O(31)	2.0550(18)	O(11)-Co(1)-O(1)	98.90(9)
Co(2)-O(22)	2.0689(19)	O(2)''-Co(1)-O(1)	152.71(7)
Co(2)-O(23)	2.106(2)	O(3)-Co(1)-O(1)	74.94(6)
Co(2)-O(33)	2.1089(18)	O(21)''-Co(1)-O(13)	83.24(7)
Co(2)-O(14)	2.267(2)	O(11)-Co(1)-O(13)	115.49(7)
O(2)-Co(1)'''	2.0861(19)	O(2)''-Co(1)-O(13)	156.46(7)
		O(3)-Co(1)-O(13)	91.79(6)
		O(1)-Co(1)-O(13)	155.14(7)
		O(32)'''-Co(2)-O(31)	88.47(8)
		O(32)'''-Co(2)-O(22)	107.50(8)
		O(31)-Co(2)-O(22)	110.17(8)
		O(32)'''-Co(2)-O(23)	92.44(7)
		O(31)-Co(2)-O(23)	76.17(7)
		O(22)-Co(2)-O(23)	85.09(7)
		O(32)''-Co(2)-O(33)	76.42(6)
		O(31)-Co(2)-O(33)	89.21(7)
		O(22)-Co(2)-O(33)	158.20(7)
		O(23)-Co(2)-O(33)	79.67(7)
		O(32)''-Co(2)-O(14)	115.49(7)
		O(31)-Co(2)-O(14)	86.53(7)
		O(22)-Co(2)-O(14)	165.46(7)
		O(23)-Co(2)-O(14)	99.94(7)
		O(33)-Co(2)-O(14)	98.04(7)

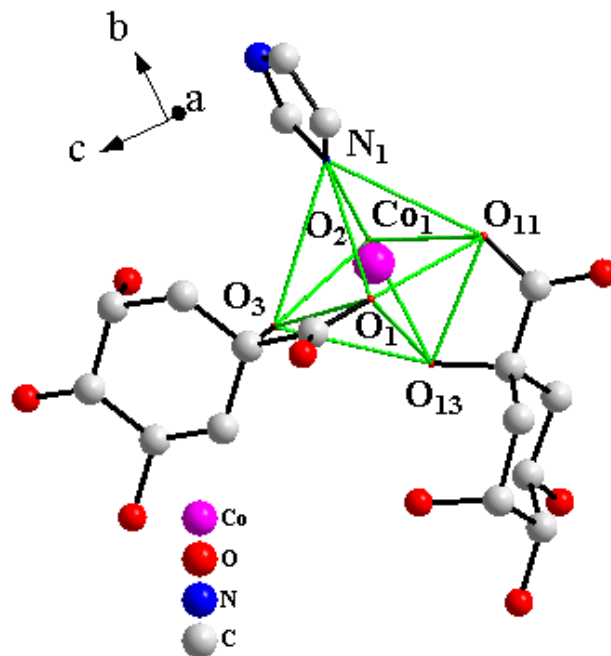
Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα: (') -x, 0.5+y, 1-z; (') 1+x, y, z; (''') -1+x, y, z.

Το υλικό **5** αποτελεί το πρώτο είδος που απομονώθηκε σε κρυσταλλική μορφή, κατάλληλη για κρυσταλλογραφία ακτίνων X, και προέκυψε από την αλληλεπίδραση τριών αντιδρώντων (τριαδικό σύστημα), μέσα σε υδατικό διάλυμα παρουσία του D(-)-κινικού οξέος. Το διάγραμμα DIAMOND του υλικού **5** παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι διατομικές αποστάσεις και οι γωνίες των ατόμων κοβαλτίου με τα άλλα άτομα, για το υλικό **5**. Συγκεκριμένα, το υλικό **5** αποτελείται από ένα ιόν Co(II), δύο ιόντα κινικού οξέος και ένα μόριο ιμιδαζολίου. Και σε αυτή την περίπτωση, κάθε ανιόν κινικού οξέος, παρουσιάζεται με φορτίο 1- λόγω αποπρωτονίωσης της καρβοξυλικής ομάδας, ενώ όλες οι αλκοολικές ομάδες που είναι παρούσες στο μόριο του κινικού οξέος είναι πρωτονιωμένες. Τα οξυγόνα που προέρχονται από την καρβοξυλική ομάδα και την α-υδροξυ ομάδα [O1, O3, O11, O13 αντίστοιχα] κάθε κινικού ligand σχηματίζουν ένα σταθερό πενταμελή δακτύλιο με το ιόν του Co(II). Την πέμπτη θέση συναρμογής γύρω από το ιόν του Co(II) την καταλαμβάνει το άζωτο [N1] που βρίσκεται στο μόριο του ιμιδαζολίου. Η έκτη θέση συναρμογής γύρω από τη σφαίρα του ιόντος Co(II) είναι κατειλημμένη με το οξυγόνο (O2) της αλκοολικής ομάδας της καρβοξυλικής ομάδας ενός γειτονικού κινικού οξέος. Το οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας του γειτονικού κινικού οξέος είναι συναρμοσμένη με ένα νέο ιόν κοβαλτίου [Co(1)'' ('') = 0.5+x, 1.5-y, 2-z]. Η απόσταση των δύο ιόντων κοβαλτίου Co(1)''-Co(1)'' είναι 5.436(0) Å. Η συναρμογή αυτή οδηγεί στο σχηματισμό της πολυμερικής αλυσίδας όπως φαίνεται και από την κρυσταλλική δομή του υλικού **5** κατά μήκος του άξονα a. Οι αποστάσεις Co(II)-O είναι παρόμοιες με τις αποστάσεις που παρουσιάζονται και σε άλλες αντίστοιχες δομές ατόμων Co(II) με άτομα O, όπως έχουν ήδη παρουσιαστεί πιο πάνω. Επιπλέον, το μόριο του ιμιδαζολίου έχει συμμετάσχει σε αρκετά πλέγματα με το άτομο του κοβαλτίου να είναι επίσης παρόν. Τέλος, η σχηματιζόμενη απόσταση Co(II)-N είναι 2.069(1) Å. Παρακάτω, παρουσιάζονται περιπτώσεις από τη βιβλιογραφία όπου τα άτομα N που προέρχονται από το μόριο του ιμιδαζολίου, βρίσκονται σε ανάλογες αποστάσεις από το κεντρικό μεταλλοϊόν: [Ni(HmL)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] (HmL = 2-μεθυλο-γαλακτικό οξύ) (2.0632(17) Å) (**11**),<sup>42</sup> [Ni(HM)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] (HM = 2-υδροξυ-2-φαινυλο-οξικό οξύ) (2.031(4) Å) (**12**),<sup>42</sup> [Cu(HG)<sub>2</sub>(Im)] (HG = 2-υδροξυ-οξικό οξύ) (1.958(5) Å) (**13**),<sup>42</sup> [Cu(HL)<sub>2</sub>(Im)] (HL = γαλακτικό οξύ) (1.944(5) Å) (**14**),<sup>42</sup> [Cu(HmL)<sub>2</sub>(Im)] (HmL = 2-μεθυλο-γαλακτικό οξύ) (1.973(3) Å) (**15**),<sup>42</sup> [Zn(HL)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O (HL=γαλακτικό οξύ) (2.077(3) Å) (**16**),<sup>42</sup> [Zn(HmL)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] (HmL = 2-μεθυλο-γαλακτικό οξύ) (2.094(3) Å) (**17**),<sup>42</sup>

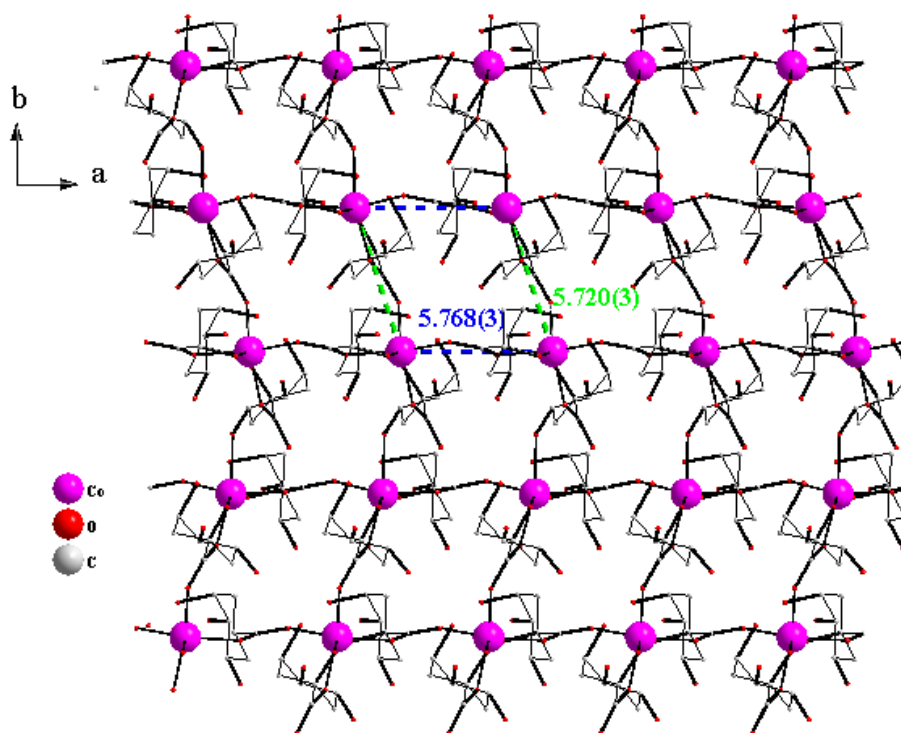
$[\text{Co}(\text{Im})_6][\text{Co}(\text{Im})_3(\text{Hcit})][\text{Co}(\text{Im})_3(\text{Hcit})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.093(1)-2.162(2) Å) (18),<sup>43</sup>  
 $[\text{Ni}(\text{Im})_6][\text{Ni}(\text{Im})_3(\text{Hcit})][\text{Ni}(\text{Im})_3(\text{Hcit})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.049(2)-2.121(2) Å) (19).<sup>43</sup>



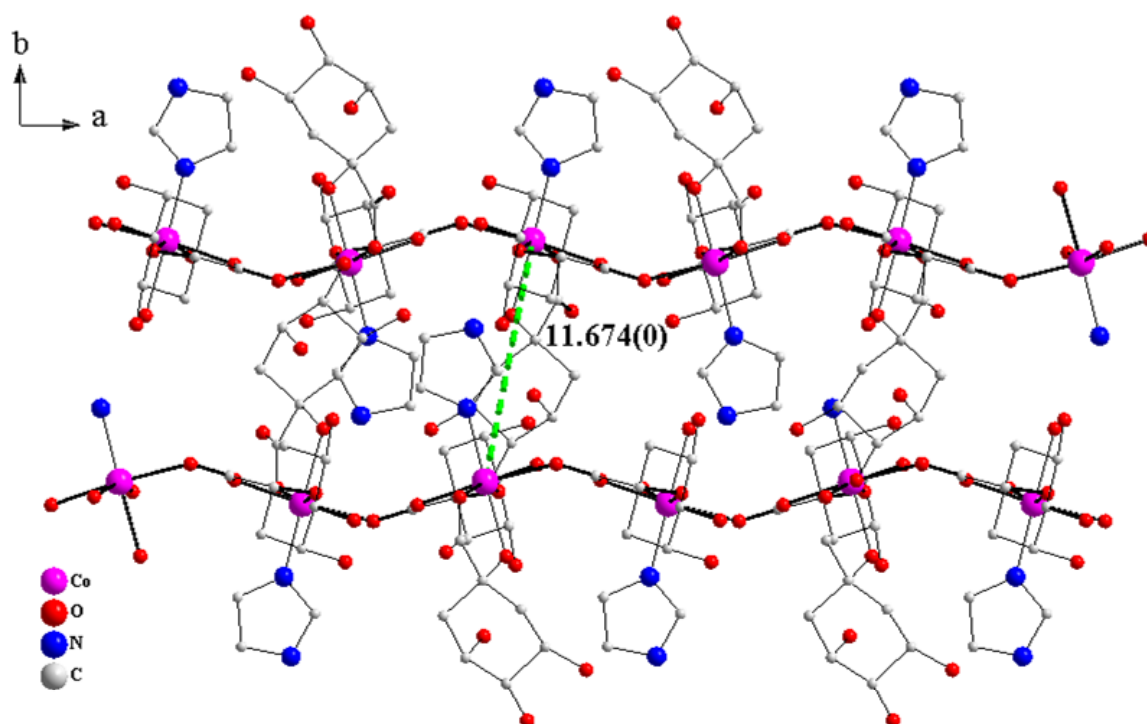
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 4



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα DIAMOND του υλικού 5



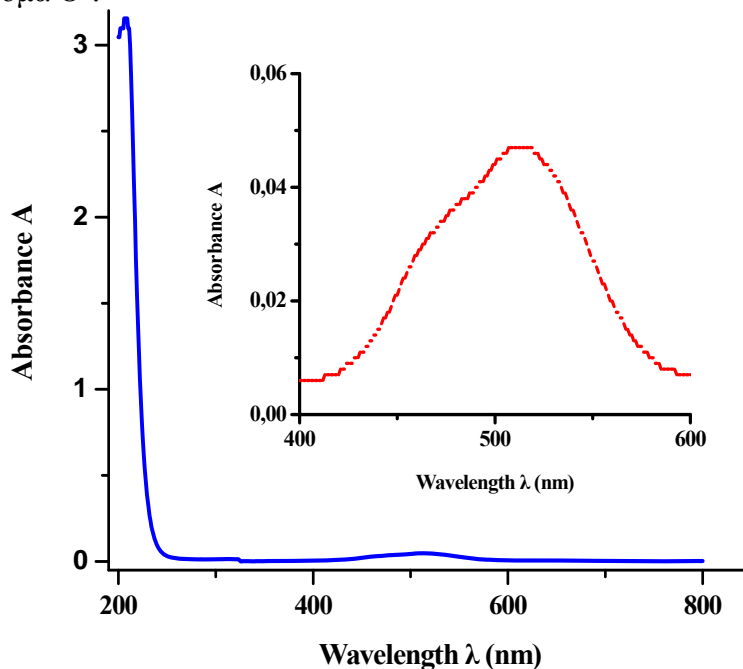
Σχήμα 3.6: Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 4 στο  $ab$  επίπεδο



Σχήμα 3.7: Ο σχηματισμός του πλέγματος του υλικού 5 στο  $ab$  επίπεδο

### 3.15 Φασματοσκοπία υπεριώδους (UV/Visible Spectroscopy) των υλικών 1, 3, 4 και 5

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των υλικών **1**, **3**, **4** και **5** καταγράφηκαν στο νερό (Σχήμα 3.8), στην περιοχή 200 έως 800 nm. Η μέγιστη απορρόφηση στην περίπτωση του υλικού **1** παρουσιάζεται σε  $\lambda_{\max} = 514$  nm ( $\epsilon = 12 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), ενώ παρουσιάζεται ένας δυσδιάκριτος «ώμος» στα  $\lambda = 460$  nm ( $\epsilon \sim 7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Τέλος, υπάρχει απορρόφηση στην περιοχή του UV και συγκεκριμένα στα 206 nm ( $\epsilon = 770 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Τα φάσματα των υλικών **3-5**, που καταγράφηκαν στο νερό από 200 έως 800 nm, παρουσιάζουν όμοιο φάσμα με την περίπτωση του υλικού **1**. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του υλικού **3** παρουσιάζεται  $\lambda_{\max} = 513$  nm ( $\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), και ένας δυσδιάκριτος «ώμος» στα  $\lambda = 462$  nm ( $\epsilon \sim 6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα μέγιστα μήκη κύματος για τα υλικά **1-5**. Οι ταινίες απορρόφησης που παρουσιάζονται στην περιοχή χαμηλής ενέργειας οφείλονται σε d-d μεταβάσεις που είναι χαρακτηριστικές για οκταεδρικά είδη Co(II)  $d^7$ .<sup>44</sup> Η ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται γύρω στα 514 nm μπορεί να αποδοθεί σε  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  μετάπτωση και είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Τέλος, μπορεί να αναφερθεί ότι τα φάσματα των υλικών **1**, **3**, **4** και **5** που καταγράφηκαν στο νερό, είναι διαφορετικά από το φάσμα του  $\text{Co(II)}_{\text{aq}}$ ,<sup>45</sup> παρόλο που σε όλες τις περιπτώσεις η σφαίρα γύρω από το Co(II) είναι κατειλημμένη από ακροδέκτες άτομα O-



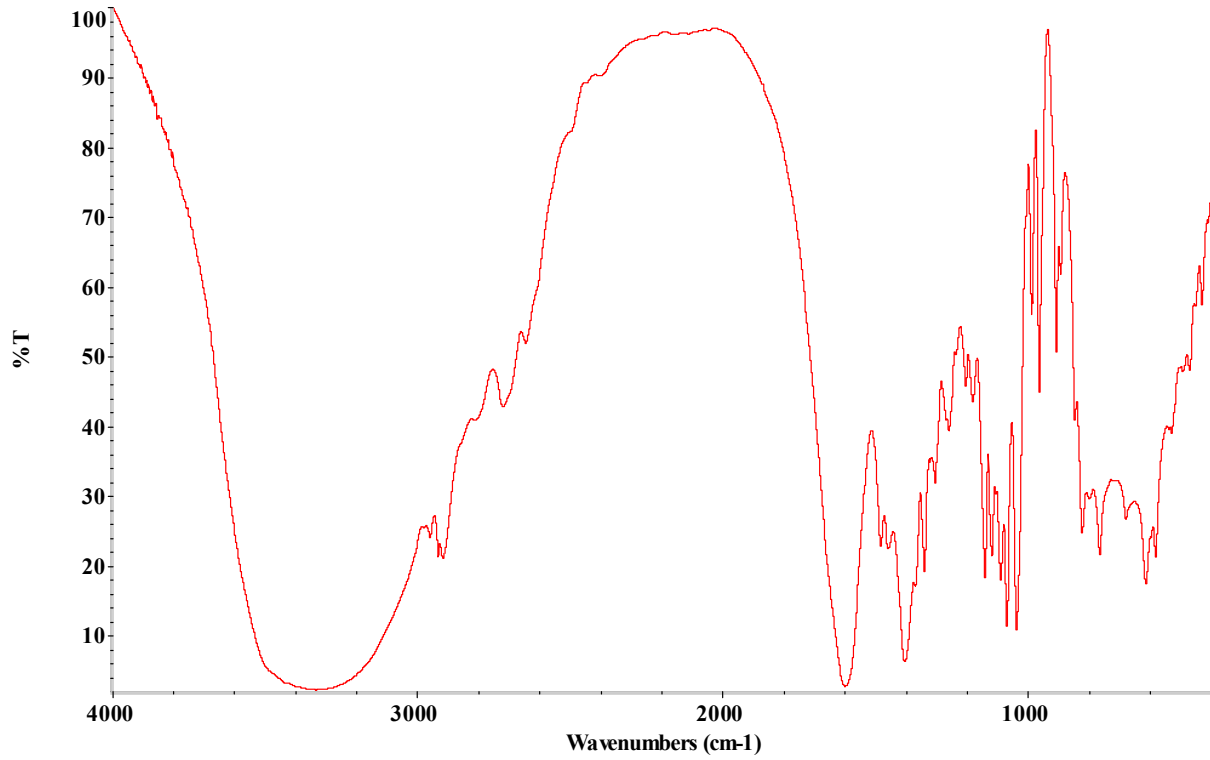
Σχήμα 3.8: Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υλικού **1** στο νερό

**Πίνακας 3.6:** Το μέγιστο μήκος απορρόφησης και ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης για τα υλικά **1**, **3**, **4** και **5**, όπως προκύπτουν από το φάσμα υπεριώδους-ορατού

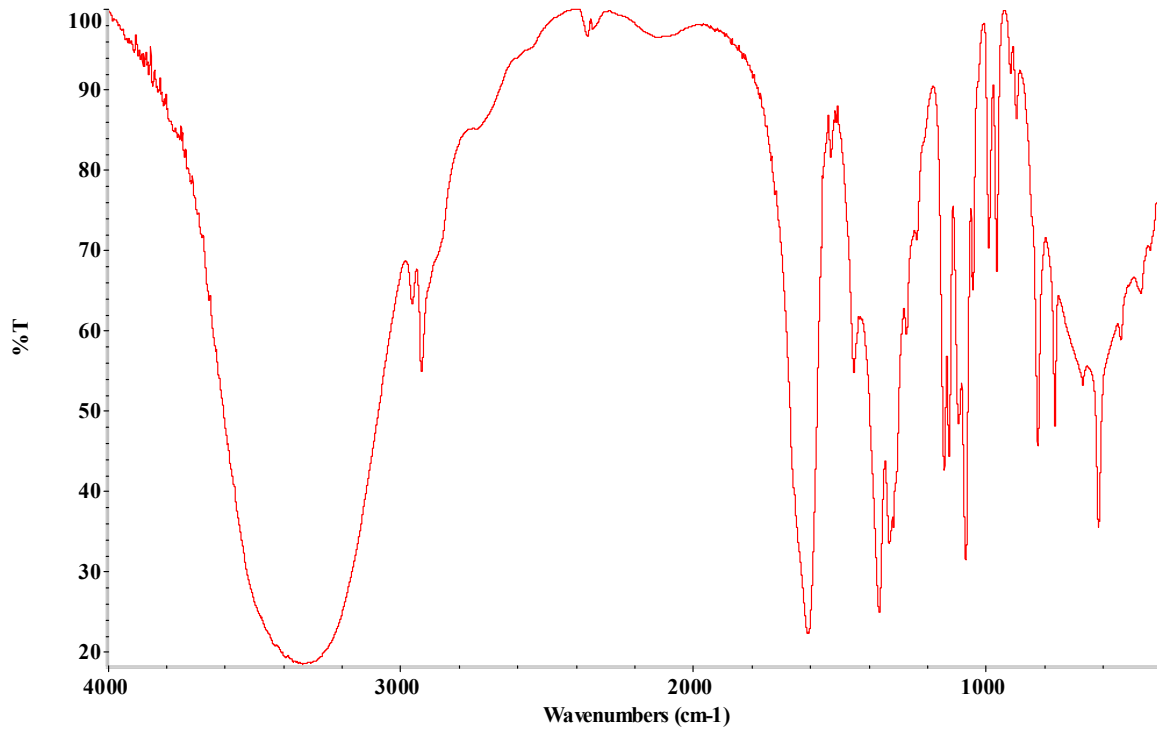
Υλικά	(1)	(3)	(4)	(5)
$\lambda_{\max}$ (nm)	514	513	512	513
$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^1$ )	12	10	13	12

### 3.16 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-5

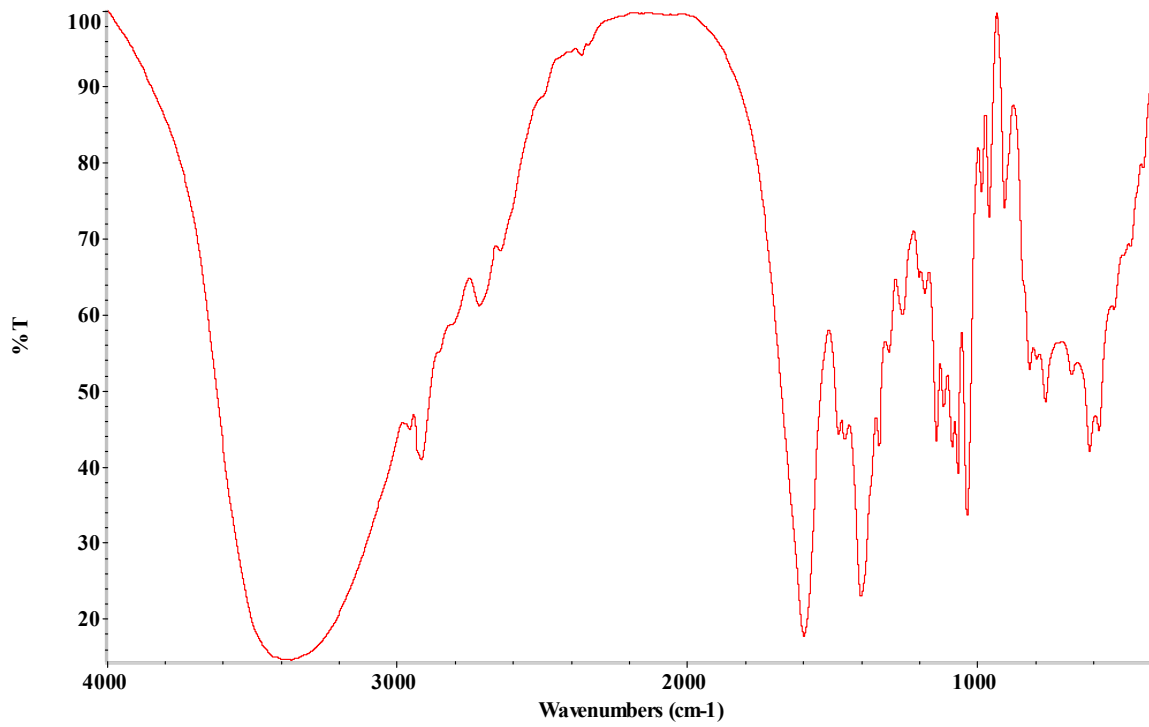
Στα φάσματα υπερύθρου FT-IR των υλικών **1-5**, εμφανίζονται ισχυρές απορροφήσεις του καρβονυλίου της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος (Σχήμα 3.9-3.13). Συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στα  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (**1**),  $1614 \text{ cm}^{-1}$  (**2**), γύρω στα  $1596 \text{ cm}^{-1}$  (**3**), στην περιοχή  $1639\text{-}1607 \text{ cm}^{-1}$  (**4**), και στα  $1615 \text{ cm}^{-1}$  (**5**), αντίστοιχα. Οι συμμετρικές δονήσεις τάσεως  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  εμφανίζονται στο εύρος  $1452\text{-}1306 \text{ cm}^{-1}$  (**1**),  $1449\text{-}1274 \text{ cm}^{-1}$  (**2**),  $1482\text{-}1303 \text{ cm}^{-1}$  (**3**),  $1639\text{-}1607 \text{ cm}^{-1}$  (**4**), και  $1445\text{-}1323 \text{ cm}^{-1}$  (**5**), αντίστοιχα. Όλες οι απορροφήσεις, συμμετρικές και αντισυμμετρικές, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του ελεύθερου κινικού οξέος. Αυτό συνεπάγεται μια διαφοροποίηση του περιβάλλοντος συναρμογής των καρβονυλικών ομάδων του κινικού οξέος. Η διαφορά μεταξύ συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων  $\Delta(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)\text{-}\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$ , είναι μεγαλύτερη από  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που μαρτυρεί την ύπαρξη ελεύθερων κινικών οξέων ή συναρμοσμένων στο μεταλλικό ιόν με μονοδοντικό τρόπο συναρμογής.<sup>46</sup> Οι συνολικές δονήσεις τάσεως και για τα πέντε υλικά φαίνονται συγκεντρωμένα στον Πίνακα 3.7. Παρόμοια συμπεριφορά του καρβοξυλίου του κινικού ligand, έχει παρατηρηθεί και σε άλλες ενώσεις με το κινικό οξύ καθώς και με άλλες ενώσεις με υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, όπως το κιτρικό οξύ, το μηλικό οξύ και το γαλακτικό οξύ και ποικίλα μεταλλοϊόντα.<sup>47</sup>



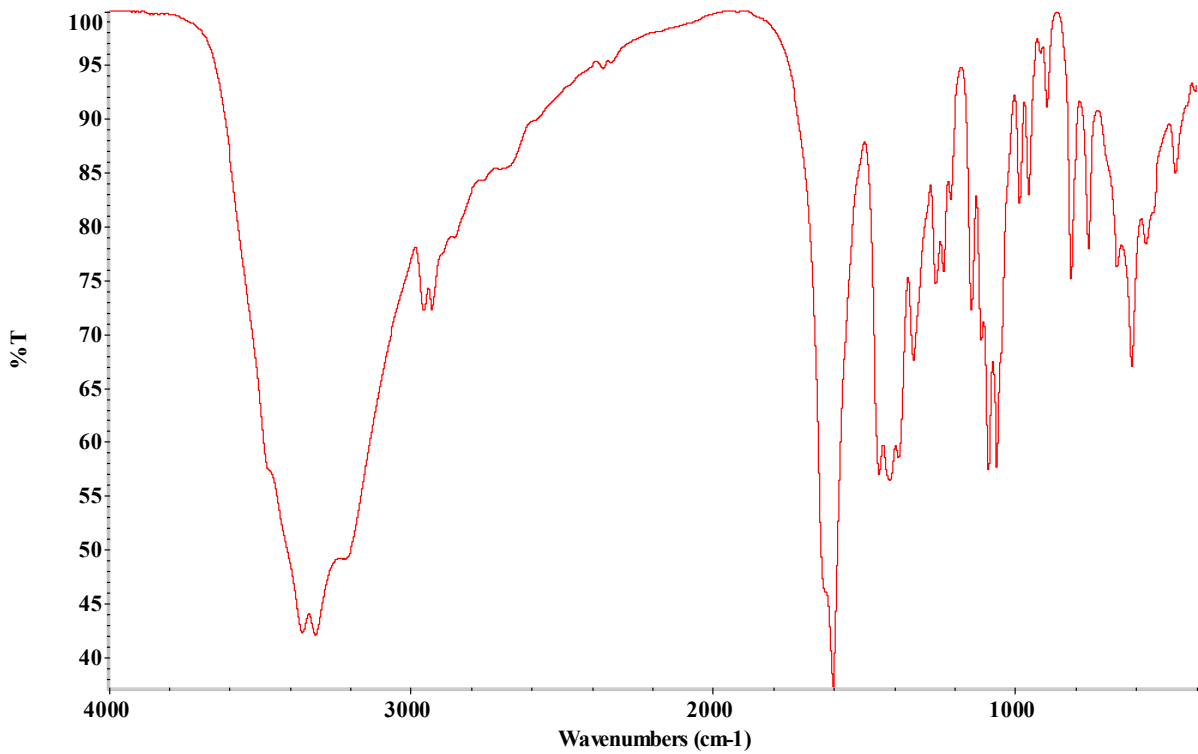
Σχήμα 3.9: Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 1



Σχήμα 3.10: Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 2

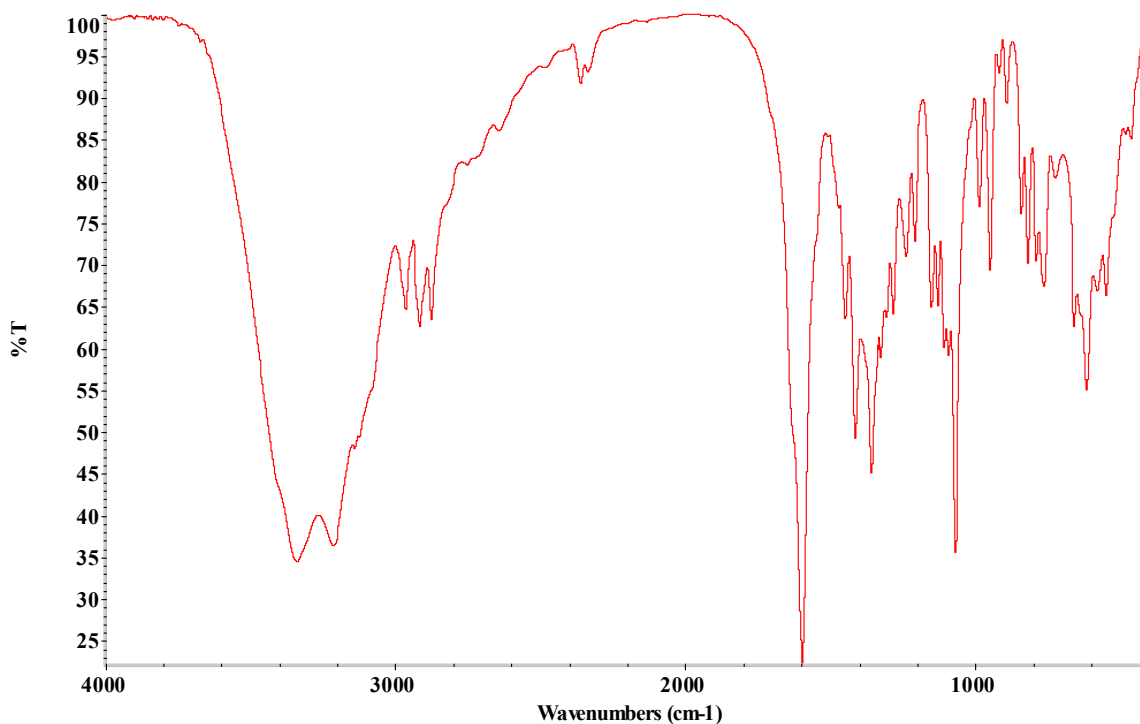


Σχήμα 3.11: Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 3



Σχήμα 3.12: Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 4





Σχήμα 3.13: Το φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού 5

Πίνακας 3.7: Οι συνολικές δονήσεις τάσεις των υλικών 1-5

Δονήσεις τάσης	1	2	3	4	5
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ $\text{cm}^{-1}$	1620	1614	1596	1607	1615
$\nu_s(\text{COO}^-)$ $\text{cm}^{-1}$	1452-1306	1449- 1274	1482-1303	1639-1607	1445-1323

### 3.17.1 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) των υλικών 1, 3, 4 και 5

$[\text{K}(\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3)] \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (1).

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό 1 έγιναν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 2.0 έως 300 K. Στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζεται η  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  η μαγνητική επιδεκτικότητα) σε συνάρτηση με τη  $T$  σε πεδίο έντασης 0.5 T. Η συνεχής γραμμή που φαίνεται στο

αναφερόμενο Σχήμα, παρουσιάζει την προσομοίωση σύμφωνα με την Hamiltonian εξίσωση, όπου  $S = 3/2$ :

$$H = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B H \cdot S \quad (1)$$

Οι τιμές  $\chi_M T$  μειώνονται ομαλά από την τιμή 3.04 emu mol<sup>-1</sup> K που αντιστοιχεί στους 300 K μέχρι την τιμή 1.86 emu mol<sup>-1</sup> K που αντιστοιχεί στους 2.0 K. Η ανώτερη τιμή της  $\chi_M T$  είναι υψηλότερη από 1.875 emu mol<sup>-1</sup> K, τιμή που θα αναμενόταν για ένα σύστημα Co(II) με  $S = 3/2$ .<sup>48</sup> Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τη συνεισφορά τροχιακής στροφορμής στην ανισοτροπική φύση του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος του Co(II). Με την εμπλεκόμενη εξίσωση για τον υπολογισμό της επιδεκτικότητας, λαμβάνονται υπόψιν οι εξής παράμετροι:  $D = 80(1)$  cm<sup>-1</sup> και  $g = 2.56(1)$ . Επιπλέον, στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζονται διαφορετικές προσομοιώσεις για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $D$ . Η θεωρητική καμπύλη συμπεριφοράς παρουσιάζεται με σταθερή γραμμή στο ίδιο σχήμα. Η μεγάλη τιμή της παραμέτρου  $D$  είναι σύμφωνη με την περίπτωση οκταεδρικού Co(II).<sup>49</sup>

### [Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (**3**).

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **3**, αντίστοιχα με τις μετρήσεις του υλικού **1**, έγιναν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 1.7 έως 300 K. Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται η  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη  $T$ . Η συνεχής γραμμή που παρουσιάζεται στο Σχήμα **3.15**, παρουσιάζει την προσομοίωση σύμφωνα με την Hamiltonian εξίσωση, όπου  $S = 3/2$  (**1**).

Οι τιμές  $\chi_M T$  μειώνονται ομαλά από την τιμή 2.98 emu mol<sup>-1</sup> K, που αντιστοιχεί στους 300 K, μέχρι την τιμή 2.85 emu mol<sup>-1</sup> K στους 98 K και ακολούθως φτάνει στην τιμή 1.6 emu mol<sup>-1</sup> K που αντιστοιχεί στους 2.0 K. Η ανώτερη τιμή της  $\chi_M T$  είναι υψηλότερη από 1.875 emu mol<sup>-1</sup> K, τιμή που θα αναμενόταν για ένα σύστημα Co(II) με  $S = 3/2$ . Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με την συνεισφορά τροχιακής στροφορμής στην ανισοτροπική φύση του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος του Co(II). Με την εμπλεκόμενη εξίσωση για τον υπολογισμό της επιδεκτικότητας, λαμβάνονται υπόψιν οι εξής παράμετροι:  $D = 55(1)$  cm<sup>-1</sup> και  $g = 2.55(1)$ . Επιπλέον, στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζονται διαφορετικές προσομοιώσεις για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $D$  καθώς και η θεωρητική καμπύλη

συμπεριφοράς για την περίπτωση του υλικού **3**. Η μεγάλη τιμή της παραμέτρου  $D$  είναι σύμφωνη με την περίπτωση οκταεδρικού Co(II).

**[Co<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (4).**

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **4** έγιναν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 3.0 έως 290 K. Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζεται η  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  η μαγνητική επιδεκτικότητα) σε συνάρτηση με τη  $T$  σε πεδίο έντασης 0.5 T. Οι τιμές  $\chi_M T$  μειώνονται από την τιμή 7.20 emu mol<sup>-1</sup> K, που αντιστοιχεί στους 290 K, μέχρι την τιμή 3.20 emu mol<sup>-1</sup> K στους 3.0 K. Η ανώτερη τιμή της  $\chi_M T$  είναι υψηλότερη από 3.75 emu mol<sup>-1</sup> K, τιμή που θα αναμενόταν για ένα διμερές σύστημα Co(II), όπως είναι η περίπτωση του υλικού **4**, με  $S_1=S_2=3/2$  ( $g=2$ ). Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τη συνεισφορά τροχιακής στροφορμής λόγω της ανισοτροπικής φύσης του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος στην περίπτωση του υλικού **4**. Η εξίσωση που περιγράφει την συμπεριφορά του Co(II) στο εξεταζόμενο υλικό είναι η εξής:

$$H = -\left( J_z S_1^z S_2^z + J_x S_1^x S_2^x + J_y S_1^y S_2^y \right) + B \cdot g_i \cdot S_i \quad (2)$$

όπου:  $i = 1$  και  $2$ , το δραστικό spin (effective spin) είναι  $S_1 = S_2 = 1/2$ , και αξονικό (axial)  $J$  ( $J_x = J_y, J_z$ ) και  $g$  ( $g_x = g_y, g_z$ )

Το συγκεκριμένο μοντέλο εξετάστηκε σε εύρος χαμηλών θερμοκρασιών ( $T < 30$  K).<sup>50,51</sup> Με την εμπλεκόμενη εξίσωση που χαρακτηρίζει το προτεινόμενο μοντέλο (2) για τη συμπεριφορά του Co(II) στο αναφερόμενο υλικό, λαμβάνονται υπόψιν οι εξής παράμετροι:  $J_z = -2.1(2)$  cm<sup>-1</sup>,  $g_z = 7.2(2)$ ,  $J_{xy}/J_z = 0.37(2)$ , και  $g_{xy}/g_z = 0.57(2)$ . Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16 με τη μορφή ευθείας γραμμής. Επιπλέον, γνωρίζοντας ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση  $J_{iso} = (J_x + J_y + J_z)/3$ , τότε η τιμή της σταθεράς ισοτροπικής ανταλλαγής (isotropic exchange constant)  $J_{iso}$  είναι ίση με  $J_{iso} = -1.21(2)$  cm<sup>-1</sup>. Η τιμή αυτή είναι σύμφωνη για την περίπτωση ασθενούς ανισοτροπικής αντισιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς.

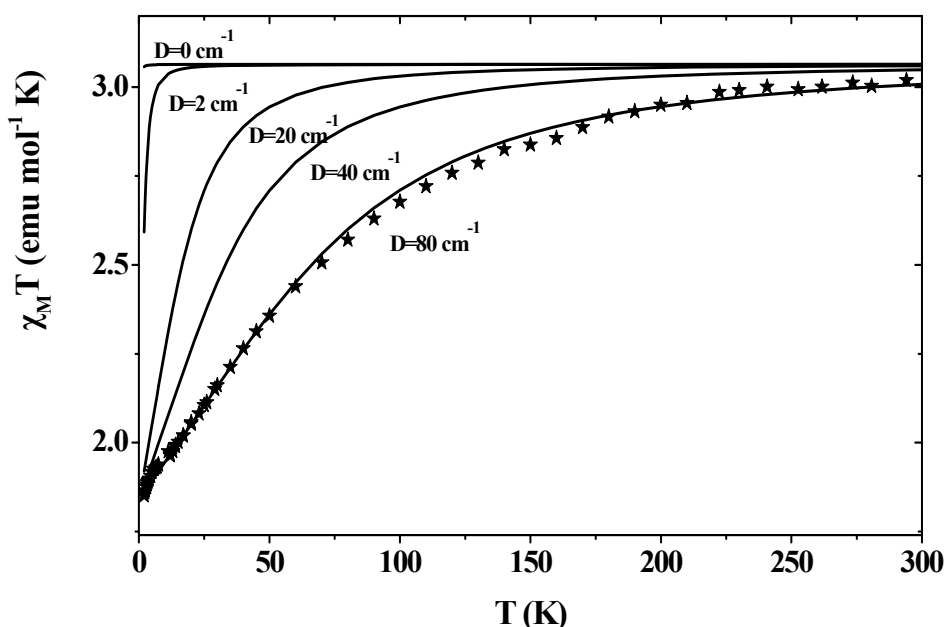
**[Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (5).**

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **5** έγιναν σε διαφορετικά μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 2.0 έως 300 K. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  η μαγνητική επιδεκτικότητα) σε συνάρτηση με τη  $T$  σε πεδίο έντασης 0.5 T. Η συνεχής γραμμή που παρουσιάζεται

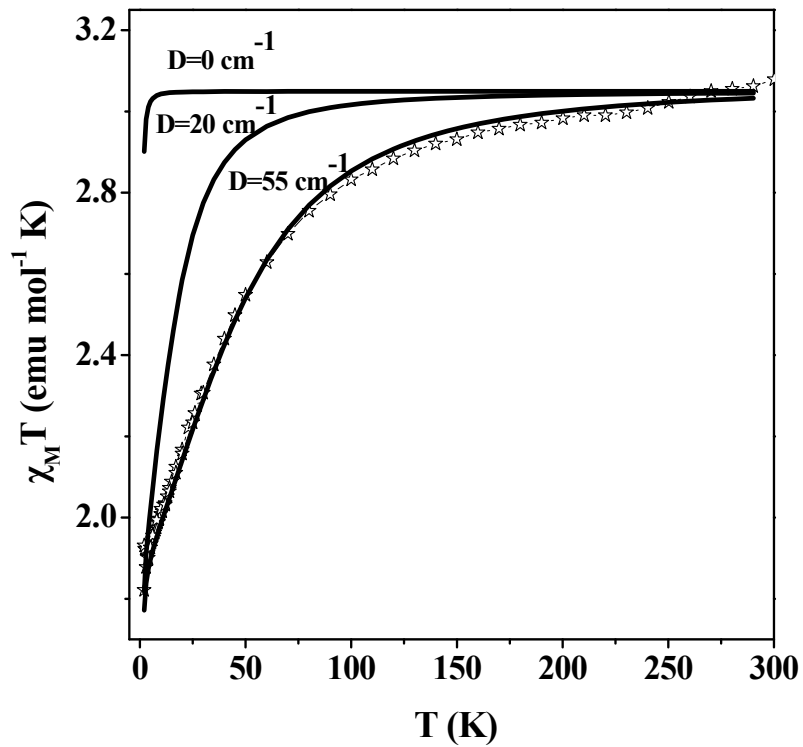
στο σχήμα, παρουσιάζει την προσομοίωση σύμφωνα με την Hamiltonian εξίσωση, όπου  $S = 3/2$  (3).

$$H = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B H \cdot S - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (3)$$

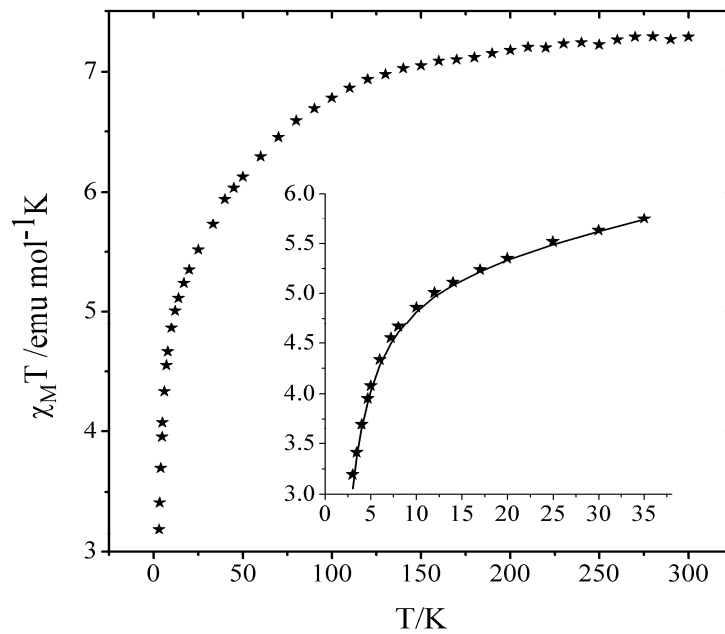
Οι τιμές  $\chi_M T$  μειώνονται ομαλά από την τιμή  $3.6 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ , που αντιστοιχεί στους  $300 \text{ K}$ , μέχρι την τιμή  $3.2 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $150 \text{ K}$  και ακολούθως φτάνει στην τιμή  $2.2 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  που αντιστοιχεί στους  $9.0 \text{ K}$ . Ακολούθως, η τιμή αυξάνεται μέχρι την τιμή  $2.6 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $2 \text{ K}$ . Η ανώτερη τιμή της  $\chi_M T$  είναι υψηλότερη από  $1.875 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ , τιμή που θα αναμενόταν για ένα σύστημα  $\text{Co(II)}$  με  $S = 3/2$ . Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με την συνεισφορά τροχιακής στροφορμής στην ανισοτροπική φύση του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος του  $\text{Co(II)}$ . Με την εμπλεκόμενη εξίσωση για τον υπολογισμό της επιδεκτικότητας, λαμβάνονται υπόψιν οι εξής παράμετροι:  $D = 70(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.66(1)$  και  $zJ = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον, στο σχήμα 3.17 παρουσιάζονται διαφορετικές προσομοιώσεις για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $D$  καθώς και η θεωρητική καμπύλη συμπεριφοράς για την περίπτωση του υλικού **5**. Η μεγάλη τιμή της παραμέτρου  $D$  είναι σύμφωνη με την περίπτωση οκταεδρικού  $\text{Co(II)}$ .



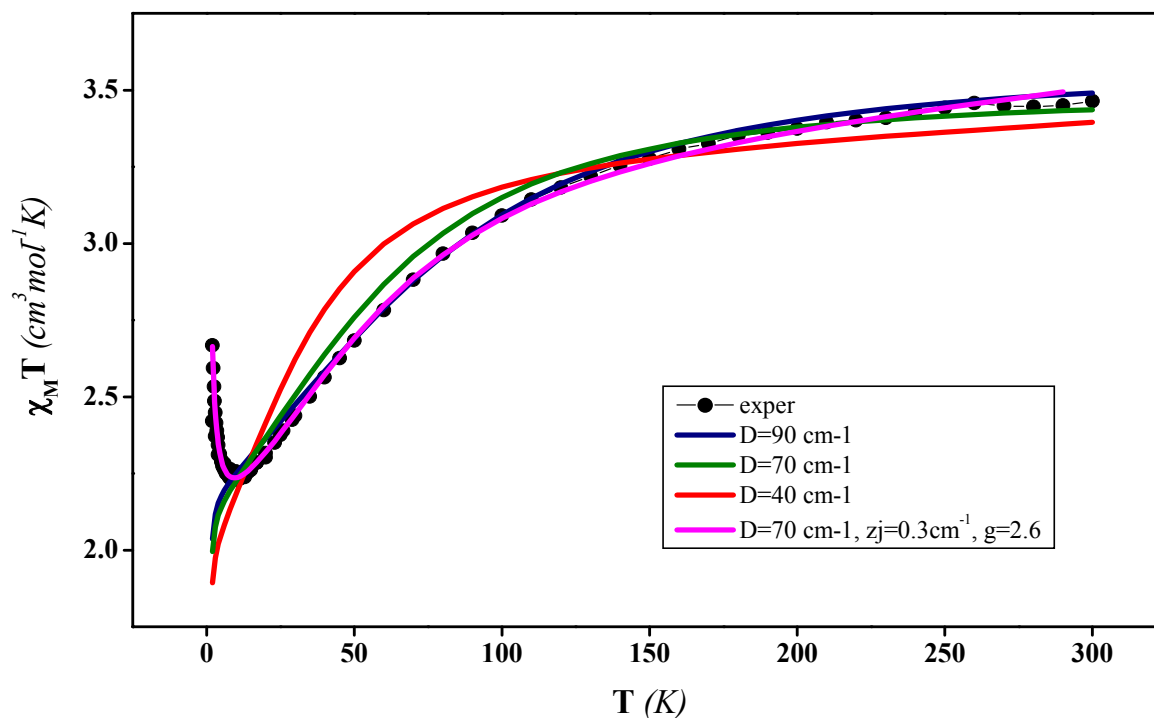
**Σχήμα 3.14:** Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  του υλικού **1** σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  από  $2.0$  έως  $300 \text{ K}$ , σε εφαρμοσμένο πεδίο  $0.5 \text{ T}$ .



**Σχήμα 3.15:** Η επιδεικτικότητα  $\chi_M T$  του υλικού **3** σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  από 1.7 έως 300 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T.



**Σχήμα 3.16:** Η επιδεικτικότητα  $\chi_M T$  του υλικού **4** σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  από 3.0 έως 290 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T.



**Σχήμα 3.17:** Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  του υλικού **5** σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  από 3.0 έως 290 K σε εφαρμοσμένο πεδίο 0.5 T.

### 3.17.2 Μελέτες μαγνήτισης (Magnetization Studies) των υλικών **1**, **3**, **4** και **5**

#### **[K(Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)]**3**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (**1**).**

Στο Σχήμα 3.18 παρουσιάζονται τα δεδομένα της μαγνήτισης υπό τη μορφή γραφικών παραστάσεων μεταξύ του όρου  $M/N\mu_B$  σε συνάρτηση με τον όρο  $H/T$ , σε θερμοκρασία 2 K και σε εύρος πεδίων από 0 έως 5 T. Η συνεχής γραμμή αντικατοπτρίζει τη θεωρητική καμπύλη μαγνήτισης για ένα σύστημα με spin  $S = 1/2$  και τιμή δραστικού  $g$  (effective  $g$  value) ίση με 4.0.

#### **[Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**3**H<sub>2</sub>O (**3**).**

Στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζονται τα δεδομένα της μαγνήτισης υπό τη μορφή γραφικών παραστάσεων μεταξύ του όρου  $M/N\mu_B$  σε συνάρτηση με τον όρο  $H/T$ , σε θερμοκρασία 2 K και σε εύρος πεδίων από 0 έως 5 T. Η μη συνεχής γραμμή (με στιγμές), αντικατοπτρίζει τη θεωρητική καμπύλη μαγνήτισης για ένα σύστημα με spin  $S = 1/2$  και τιμή δραστικού  $g$  (effective  $g$  value) ίση με 4.33. Και σε αυτή την

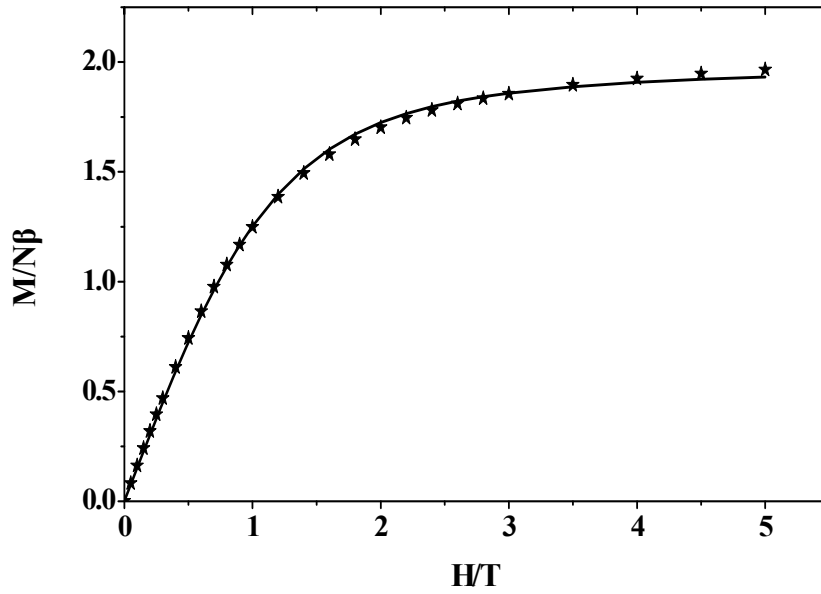
περίπτωση, στο σύστημα του υλικού **2**, το Co(II) χαρακτηρίζεται από spin  $S = 1/2$  στη βασική κατάσταση. Η θεωρητική καμπύλη καθώς και οι πειραματικές καμπύλες, εμφανίζονται να είναι ίδιες, με αποτέλεσμα οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις να μην έχουν σημασία σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες.

**[Co<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (4).**

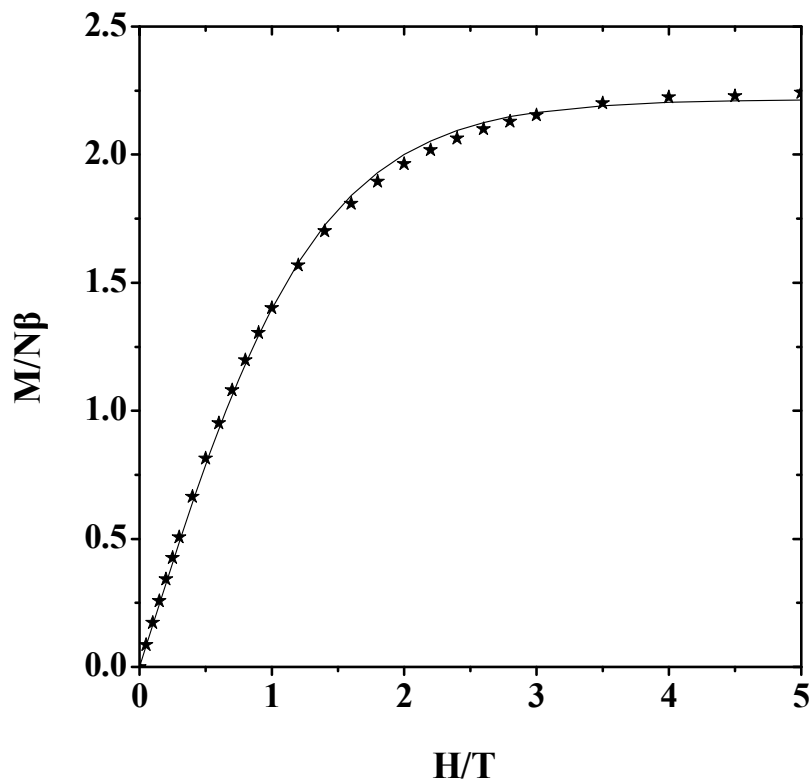
Οι μετρήσεις της μαγνήτισης για το υλικό **4** πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (2.5, 3 και 4 K) και σε εύρος πεδίων από 0-7 T. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.20 με τη μορφή  $M/N [\mu_B]$  σε συνάρτηση με  $H [T]$ . Η υψηλή τιμή της  $M_{\text{saturation}}$  (5  $\mu_B$  στους 1.8 K) είναι σύμφωνη με την περίπτωση μικρής αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο κέντρων Co(II), όπως είναι η περίπτωση του υλικού **4**. Επιπλέον, έγιναν προσομοιώσεις των δεδομένων μαγνήτισης σε διαφορετικές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας όμως τις τιμές που προέκυψαν από τη μελέτη της επιδεκτικότητας. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στο Σχήμα 3.20 με τη μορφή συνεχών γραμμών. Και σε αυτή την περίπτωση, τα δεδομένα είναι σύμφωνα με τις πειραματικές καμπύλες.

**[Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> (5).**

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζονται τα δεδομένα της μαγνήτισης υπό τη μορφή γραφικών παραστάσεων μεταξύ του όρου  $M/N\mu_B$  σε συνάρτηση με τον όρο  $H/T$ , σε θερμοκρασία 2 K και σε εύρος πεδίων από 0 έως 5 T. Η συνεχής γραμμή, αντικατοπτρίζει τη θεωρητική καμπύλη μαγνήτισης για ένα σύστημα με spin  $S = 1/2$  και τιμή δραστικού  $g$  (effective  $g$  value) ίση με 4.8 σε θερμοκρασίες 2, 2.5 και 5 K. Και σε αυτή την περίπτωση του υλικού **5**, το Co(II) χαρακτηρίζεται από spin  $S = 1/2$  στη βασική κατάσταση.

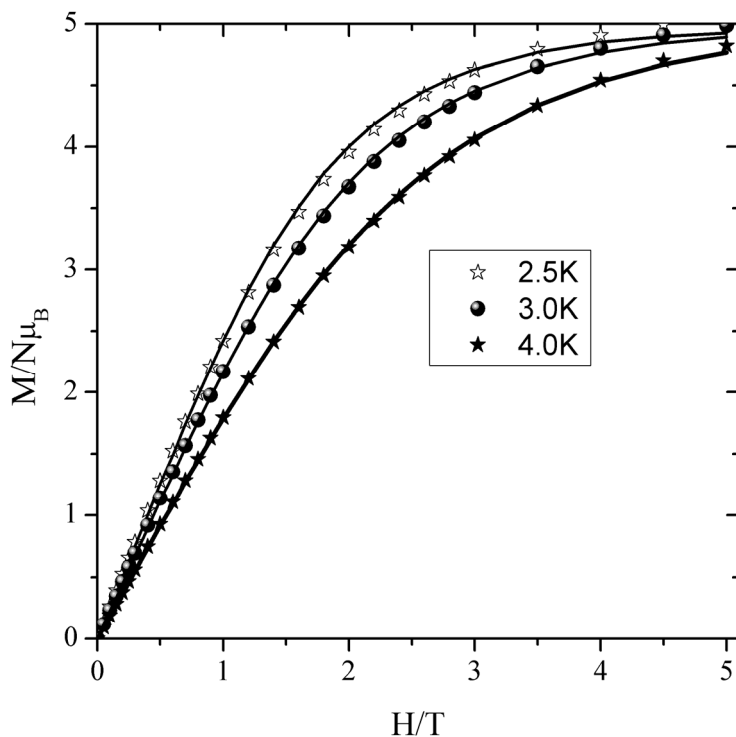


**Σχήμα 3.18:** Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή  $M/N\beta$  σε συνάρτηση με  $H/T$  σε θερμοκρασία 2 K, για πεδία από 0-5 T, για το υλικό **1**

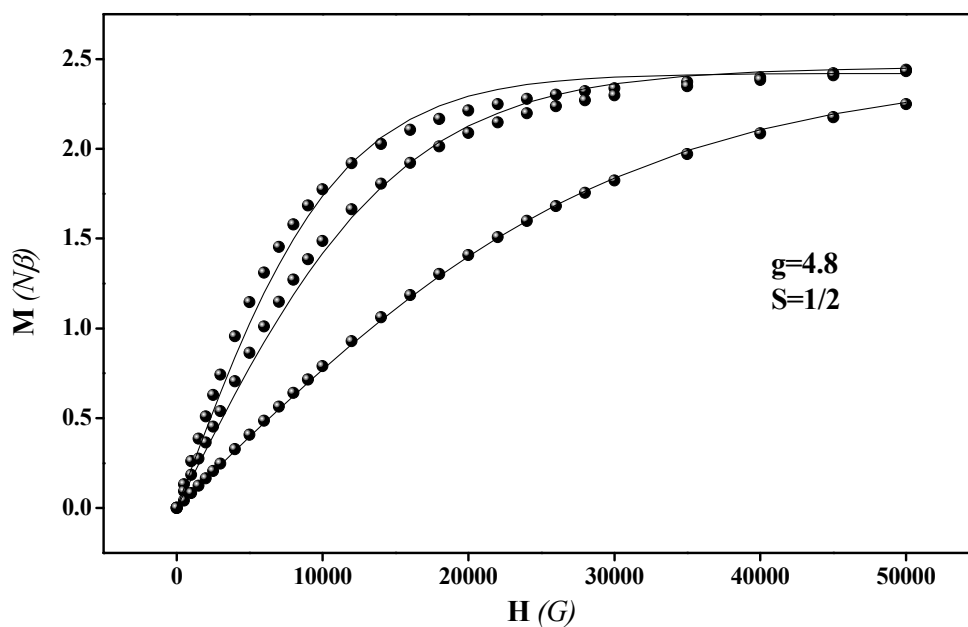


**Σχήμα 3.19:** Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή  $M/N\beta$  σε συνάρτηση με  $H/T$  σε θερμοκρασία 2 K, για πεδία από 0-5 T, για το υλικό **3**





**Σχήμα 3.20:** Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή  $M/N\mu_B$  σε συνάρτηση με  $H/T$  σε διάφορες θερμοκρασίες (2.5, 3 και 4 K), για πεδία από 0-7 T, για το υλικό 4



**Σχήμα 3.21:** Οι μετρήσεις μαγνήτισης με τη μορφή  $M/N\mu_B$  σε συνάρτηση με  $H/T$  σε διάφορες θερμοκρασίες (2.5, 3 και 4 K), για πεδία από 0-7 T, για το υλικό 5

### 3.18 Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR Spectroscopy) των υλικών 1, 3, 4 και 5

#### [K(Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)]·3CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (1).

Τα δεδομένα EPR του υλικού **1** πάρθηκαν τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και σε παγωμένο υδατικό διάλυμα. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.22.α και στο Σχήμα 3.22.β, αντίστοιχα. Λόγω της παρουσίας Co(II) υψηλού spin στο δείγμα, τα φάσματα EPR καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες μικρότερες από 70 K. Για την περίπτωση του στερεού δείγματος, φαίνεται ευδιάκριτα από τις αναφερόμενες καμπύλες, ότι το σύστημα δεν διατηρεί τη δομή του αφού τα δύο φάσματα (σε στερεά κατάσταση και στο διάλυμα) είναι διαφορετικά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, στο φάσμα EPR του στερεού δείγματος για θερμοκρασία  $T < 20$  K παρουσιάζονται τρία σήματα  $(g_1, g_2, g_3) = (6.4, 3.4, 2.4)$ , ενώ στο φάσμα EPR στο διάλυμα οι τιμές είναι ιστροπικές  $(g_{\parallel}, g_{\perp}) = (4.4, 2.4)$ . Επιπλέον, έγινε μια προσομοίωση<sup>52</sup> για spin  $S = 1/2$ , έτσι ώστε να εξαχθεί η σωστή τιμή  $g$  από την Hamiltonian εξίσωση:

$$H = g_z \mu_B H_z S_z + g_x \mu_B H_x S_x + g_y \mu_B H_y S_y$$

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.22.

#### [Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)]·3H<sub>2</sub>O (3)

Τα δεδομένα EPR του υλικού **3** πάρθηκαν τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και σε παγωμένο υδατικό διάλυμα. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.23. Λόγω της παρουσίας Co(II) υψηλού spin, τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 70 K. Συγκεκριμένα, στο φάσμα EPR του στερεού δείγματος για θερμοκρασία  $T < 25$  K παρουσιάζεται ένα περίπλοκο φάσμα με ποικίλα σήματα σε χαμηλά πεδία. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη τη συνήθη διαδικασία προσομοίωσης, ενώ φαίνεται ξεκάθαρα ότι η δομή διατηρείται, σε αντίθεση με την περίπτωση του υλικού **1**.

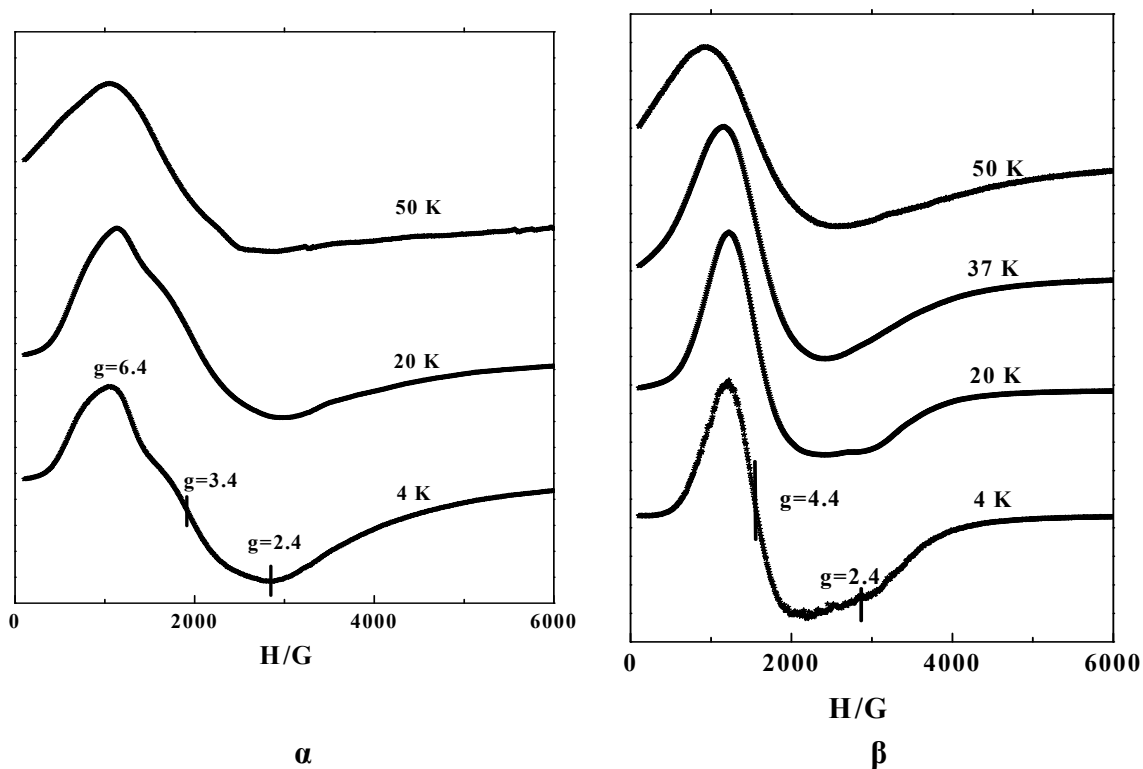
#### [Co<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (4).

Τα δεδομένα EPR του υλικού **4** πάρθηκαν τόσο στη στερεά κατάσταση όσο και σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασίες από 4 έως 40 K. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.24. Λόγω της παρουσίας Co(II) υψηλού spin, τα

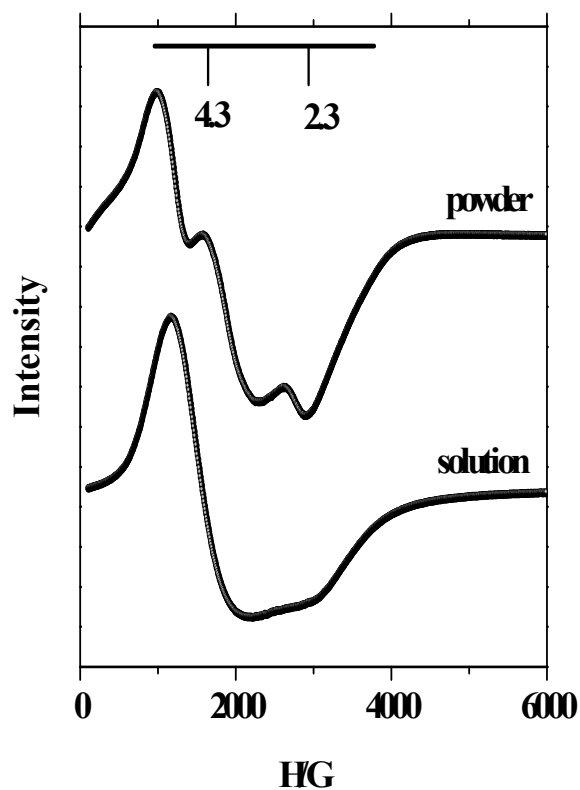
φάσματα πάρθηκαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 40 K. Οι τιμές του παράγοντα  $g$  που πάρθηκαν στην περίπτωση του στερεού δείγματος του υλικού **4**, κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος (17.0-1.0), γεγονός που αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των δύο ιόντων Co(II) οκταεδρικής γεωμετρίας. Είναι σημαντικό να αναφερθεί η παρατήρηση ότι το δυαδικό υλικό που απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση, δε διατηρεί τη δομή του μέσα στο διάλυμα και διασπάται σε δύο μονομερή.

**[Co(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (5).**

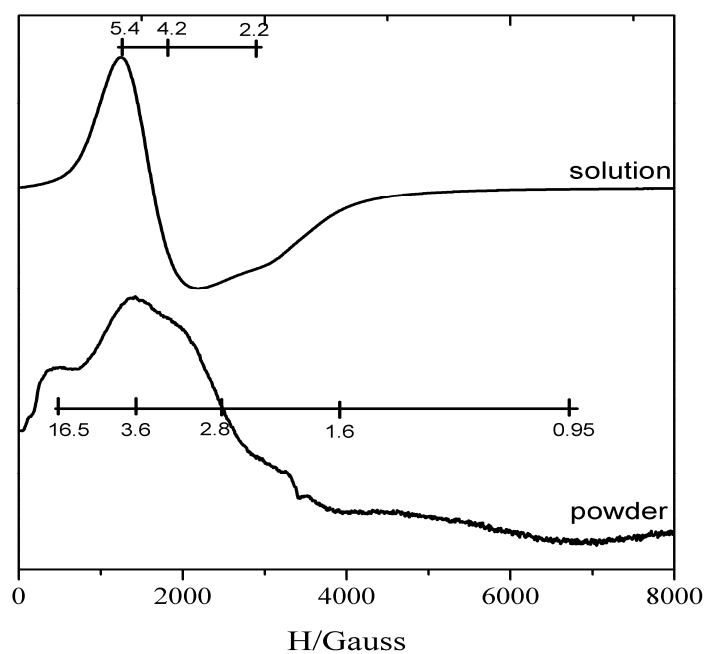
Τα δεδομένα EPR του υλικού **5** πάρθηκαν τόσο στην στερεά κατάσταση όσο και σε παγωμένο υδατικό διάλυμα. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.25. Λόγω της ύπαρξης Co(II) υψηλού spin, τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 70 K. Συγκεκριμένα, στο φάσμα EPR του στερεού δείγματος για θερμοκρασία  $T < 25$  K παρουσιάζεται ένα περίπλοκο φάσμα με ποικίλα σήματα σε χαμηλά πεδία. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη τη συνήθη διαδικασία προσομοίωσης, ενώ φαίνεται ξεκάθαρα από τη σύγκριση των δύο φασμάτων ότι η δομή του υλικού **5** δεν διατηρείται, ανάλογα με την περίπτωση δηλαδή του υλικού **1**.



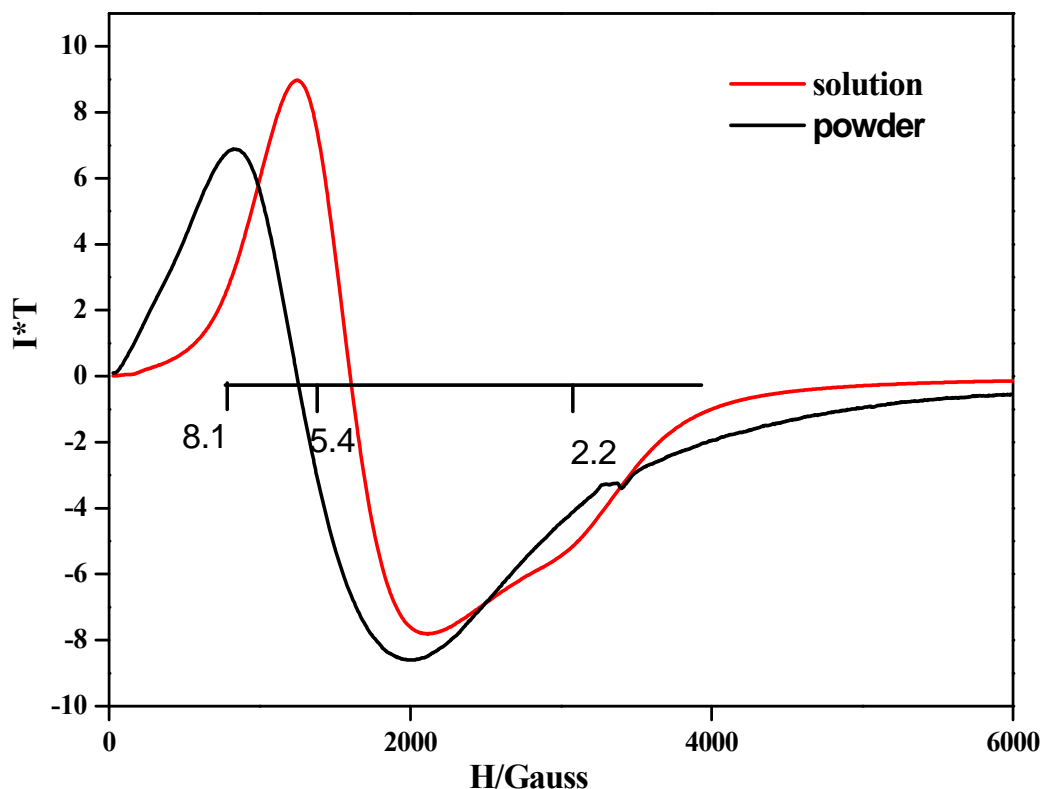
**Σχήμα 3.22:** α) Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού **1** και β) το φάσμα EPR του δείγματος του υλικού **1** στο διάλυμα



**Σχήμα 3.23:** Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού **3** σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα



**Σχήμα 3.24:** Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού **4** σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα



**Σχήμα 3.25:** Το φάσμα EPR του στερεού δείγματος του υλικού 5 σε σχέση με το φάσμα EPR του δείγματος στο διάλυμα

### 3.19 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous speciation studies) του δυαδικού συστήματος Co(II)–D(-)-κινικό οξύ

Η πλήρης μελέτη της υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Co(II)–D(-)-κινικό οξύ, περιλαμβάνει αρχικά ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις του ελεύθερου D(-)-κινικού οξέος καθώς και ποτενσιομετρικές μετρήσεις του Co(II) με το κινικό οξύ σε διάφορες μοριακές αναλογίες. Οι καμπύλες ειδοκατανομής που προέκυψαν εκτιμήθηκαν με διάφορα πιθανά μοντέλα ειδογένεσης και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.26. Η καλύτερη προσομοίωση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων καμπύλων τιτλοδότησης που προέκυψαν κατά τη μελέτη του συγκεκριμένου δυαδικού συστήματος, περιλαμβάνει τα παρακάτω είδη: α)  $[Co]^{2+}$ , β)  $[CoL_2]^0$  ( $LH = C_7H_{12}O_6$ ;  $L = C_7H_{11}O_6^-$ ), και τέλος γ)  $[CoL_2H_{.1}]^-$  ( $LH_{.1} = C_7H_{10}O_6^{2-}$ ). Περαιτέρω είδη που μπορούν να προκύψουν από άλλες μοριακές αναλογίες ή ακόμη και άλλα είδη, στα οποία το κινικό οξύ είναι διπλά αποπρωτονιωμένο, απορρίφθηκαν από το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα

ηλεκτρονικού υπολογιστή (PSEQUAD). Τα είδη που αναδύθηκαν από την μελέτη της τελικής κατανομής των ειδών του δυαδικού συστήματος, είναι σύμφωνα με τα είδη που απομονώθηκαν και μελετήθηκαν ενδελεχώς στην στερεά κατάσταση. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) όλων των ειδών φαίνονται στον Πίνακα 3.8. Επίσης, το εύρος των τιμών pH όπου εμφανίζεται το κάθε σχηματιζόμενο είδος δηλώνεται στον Πίνακα 3.8. Η τιμή  $pK_a$  της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος, υπολογίστηκε σε 3.34 και η τιμή αυτή πλησιάζει με τις ήδη δημοσιευμένες τιμές α) Clifford (3.40),<sup>53</sup> και β) Luethy-Krause (3.36).<sup>54</sup>

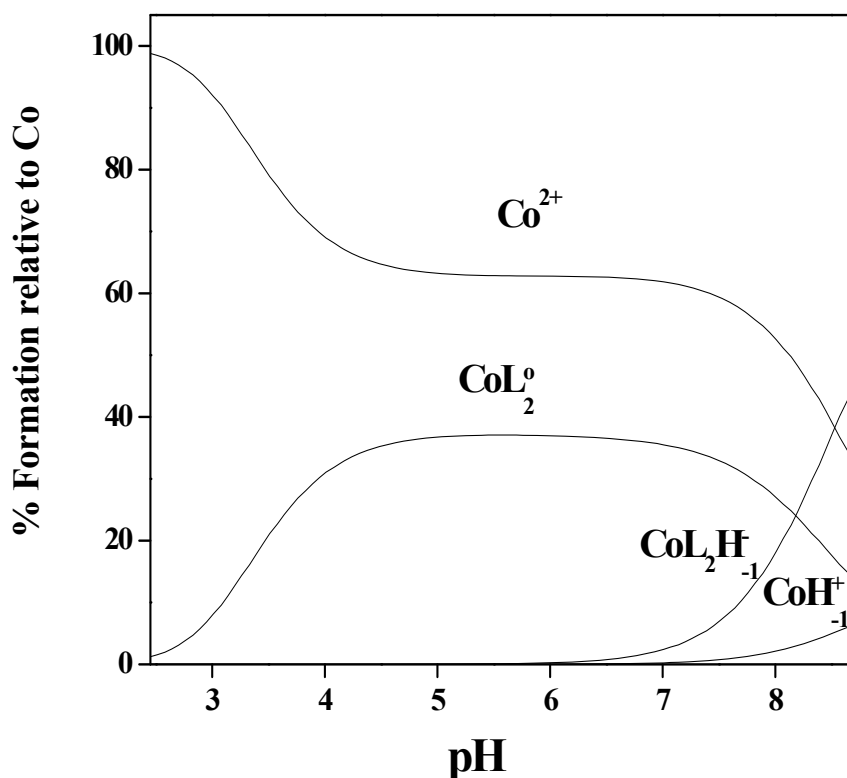
Η εκτίμηση των πειραματικών δεδομένων βασίστηκε κυρίως στην παρουσία ειδών, όπου η συναρμογή του κινικού οξέος με το Co(II) λαμβάνει χώρα μέσω της καρβοξυλικής και της α-υδροξυ ομάδας του αναφερόμενου οξέος. Οι καμπύλες τιτλοδότησης παρουσία ή/και απουσία του μεταλλοϊόντος Co(II), αντικατοπτρίζουν το σχηματισμό των ειδών: α)  $[Co]^{2+}$  και  $[CoL_2]^0$  από όξινο pH μέχρι την τιμή pH 7, και β)  $[CoL_2H_1]^-$  για pH μεγαλύτερο από 7. Η ύπαρξη ειδών μέσα στο υδατικό διάλυμα τονίζει την ικανότητα του κινικού οξέος να αντιδρά αποτελεσματικά με τα ιόντα Co(II) σε διάφορες αναλογίες και τιμές pH.

Αρχικά, στο αναδυόμενο είδους  $[CoL_2]^0$ , το κινικό οξύ παρουσιάζεται αποπρωτονιωμένο μόνο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας και έτσι δρα ως ένα διδοντικό ligand συναρμοσμένο με το ιόν του Co(II). Επιπλέον, το είδος αυτό υπάρχει σε όλο το εξεταζόμενο εύρος pH με μέγιστο ποσοστό σχηματισμού 37% σε pH από 4.5 μέχρι 7, ενώ συνυπάρχει με το γνωστό είδος  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  σε όλο το εύρος τιμών pH.

Η τιμή της σταθεράς σταθερότητας του μονομερούς είδους  $[CoL_2]^0$  ( $\log\beta$  4.35) πλησιάζει τις τιμές των σταθερών σταθερότητας μεταξύ του Co(II) και άλλων α-υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων, όπως είναι οι ακόλουθες περιπτώσεις: α) 2-υδροξυ-οξικό οξύ (γλυκολικό οξύ, glycolic acid) ( $\log\beta$  3.01),<sup>55</sup> 2-υδροξυ-προπιονικό οξύ (γαλακτικό οξύ) ( $\log\beta$  2.36),<sup>56</sup> 2-υδροξυ-βουτανοϊκό οξύ ( $\log\beta$  2.38),<sup>57</sup> 2-υδροξυ-2-μεθυλο-προπανοϊκό οξύ ( $\log\beta$  2.43),<sup>58</sup> και 2-υδροξυ-2-φαινυλο-οξικό οξύ ( $\log\beta$  2.07).<sup>59</sup>

Στο εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα Co(II)-κινικό οξύ, αναδύονται δύο κυρίως είδη σε ψηλότερες τιμές pH ( $pH > 7$ ) α)  $[CoL_2H_1]^-$  και β)  $[Co(OH)]^+$ . Στην περίπτωση του α) είδους, ένα από τα δύο ανιόντα κινικού οξέος που είναι συναρμοσμένα με το Co(II), είναι πιθανώς αποπρωτονιωμένο μέσω της α-υδροξυ ομάδας ή ένα από τα δύο μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα είναι πιθανώς

αποπρωτονιωμένο. Η συνολική σταθερά σταθερότητας του μονομερούς είδους  $[\text{CoL}_2\text{H}_{-1}]^-$  ( $\log \beta$  -3.83) είναι παρόμοια με τη σταθερά σταθερότητας ενός αντίστοιχου είδους που σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση του Co(II) με το 2-αμινο-2-δεοξυ-D-γλυκοκυρανόζη ( $\log \beta$  -3.89).<sup>44</sup> Ακόμη, κατά τη μελέτη του δυαδικού συστήματος Co(II)-1-O-μεθυλο-2-αμινο-2-δεοξυ-β-D-γλυκοκυρανοσίδιο (1-O-methyl-2-amino-2-deoxy-b-D-glucopyranoside), εμφανίζεται αρχικά το είδος  $\text{CoL}_2\text{H}_{-1}$  ( $\log \beta$  -1.95), καθώς επίσης και το είδος  $\text{CoL}$  ( $\log \beta$  2.93).<sup>60</sup> Πέρα από την τιμή pH 8.2, στο δυαδικό σύστημα Co(II)-κινικό οξύ, σχηματίζεται ίζημα, πιθανώς λόγω του σχηματισμού του αδιάλυτου είδους  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Η παρουσία του είδους  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  είναι εμφανής σε όλο το εύρος pH (μέχρι και pH 11).



**Σχήμα 3.26:** Οι καμπύλες ειδοκατανομής που προέκυψαν από την υδατική μελέτη του δυαδικού συστήματος Co(II)-D(-)-κινικό οξύ

**Πίνακας 3.8:** Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Co(II)-κινικό οξύ ( $I = 0.15$  (NaCl) και  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )

	Κινικό οξύ	Είδη Co(II)-κινικού οξέος	Εύρος pH για κάθε σχηματιζόμενο είδος
$\log K(\text{HL})$	3.34(1)		
$\log \beta (\text{CoL}_2)$		4.35(5)	Σε όλο το εύρος
$\log \beta (\text{CoL}_2\text{H}_{-1})$		-3.83(6)	> 6.5
pK (CoL <sub>2</sub> )		8.18	
Fitting		0.0342	
No. of pts.		305	

### 3.20 Συζήτηση-Αποτελέσματα

#### 3.20.1 Η υδατική χημεία του συστήματος Co(II)–D(-)-κινικό οξύ

Η pH-εξαρτώμενη αλληλεπίδραση του Co(II) με διάφορες μορφές ( $\text{CoCl}_2$  -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) με το D(-)-κινικό οξύ, αντικατοπτρίζει τη χημική συγγένεια του επιλεγμένου ligand με το δισθενές ιόν Co(II). Αναμφισβήτητα, το pH κάθε αντίδρασης αποτελεί πολύ βασικό παράγοντα σε κάθε εξεταζόμενο σύστημα, για το σχηματισμό και απομόνωση κατάλληλου κρυσταλλικού προϊόντος για περαιτέρω φυσικοχημικό χαρακτηρισμό. Ο αναλυτικός, φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός κάθε αναδυόμενου είδους, α) τονίζει έντονα τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών **1-5** αλλά και β) παρουσιάζει πλήθος δομικών πληροφοριών σε συνάρτηση με την υδατική αλληλεπίδραση που προέκυψε στο συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα.

Ειδικότερα, τα νέα υλικά **1-5** που είναι τα πρώτα υλικά που προέρχονται από το σύστημα Co(II)-D(-)-κινικό οξύ, παρουσιάζουν τις εξής ιδιότητες: α) τα μονοπυρηνικά και δυαδικά είδη που απομονώθηκαν προέρχονται από την αλληλεπίδραση του κοβαλτίου με ένα χαμηλής μοριακής μάζας φυσιολογικό ligand που ανήκει στα α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, β) σε όλα τα είδη, το κινικό οξύ, που δρα ως χηλικό ligand, συναρμόζεται με το μεταλλοϊόν μέσω του σχηματισμού του πενταμελούς δακτυλίου, γ) η υδροθερμική μέθοδος, με καθορισμένες συνθήκες, αποδείχθηκε ικανή μέθοδος για την απομόνωση νέων υλικών, δ) το ιμιδαζόλιο



αποδείχθηκε ικανό ligand, όπου κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας, συναρμόζεται στη σφαίρα συναρμογής του μεταλλοϊόντος και ε) σε όλα τα σχηματιζόμενα είδη, η α-υδροξυ-ομάδα του κινικού οξέος παρουσία του κοβαλτίου παραμένει πρωτονιωμένη, ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας. Ανάλογη περίπτωση έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος Co(II)–κινικό οξύ (υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ).

Η χρήση διαφορετικών κατιόντων που προέρχονται από βάσεις για τη ρύθμιση του pH (KOH και NaOH), αλλά και η χρήση της αιθανόλης, αποτελούν απαραίτητους παράγοντες για τη σταθεροποίηση των πλεγμάτων και την απομόνωση των ειδών  $[Co(C_7H_{11}O_6)_3]^-$  (**1-2**). Αντίθετα, τα μόρια νερού ήταν αρκετά δραστικά για την απομόνωση του υλικού χωρίς την παρουσία κάποιας βάσης στο πλέγμα του υλικού **3**. Περαιτέρω, η επίδραση της θερμοκρασίας οδήγησε στο σχηματισμό ενός οργανικού-ανόργανου υβριδίου. Η ύπαρξη των επιμέρους αλκοολών στο μόριο του κινικού οξέος ήταν βασικοί παράγοντες για τη σταθεροποίηση και την απομόνωση του υλικού **4**. Τέλος, η επίδραση του ιμιδαζολίου σε ένα τριαδικό πλέον σύστημα καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας, οδήγησε στο σχηματισμό του υλικού **5**. Σε όλες τις περιπτώσεις, η απομόνωση κρυσταλλικών υλικών συνδέεται άμεσα με τη σταθερότητα που απορρέει από α) το σχηματισμό μεταλλακυκλοπεντανικών δακτυλίων, και β) το σχηματιζόμενο εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, μέσω των αλληλεπιδράσεων της αλκοόλης, των μορίων νερού και του κινικού οξέος (παρουσία ή απουσία των αντισταθμιστικών ιόντων  $K^+$  και  $Na^+$ ).

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και των πέντε ειδών τονίζει τις διακριτές φυσικοχημικές τους ιδιότητες στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα. Επιπλέον, η μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας αποκαλύπτει την παρουσία ιόντος Co(II) υψηλού spin με οκταεδρική γεωμετρία. Η φασματοσκοπία EPR τονίζει τις δομικές ιδιότητες στη στερεά κατάσταση. Περαιτέρω, η μελέτη της φασματοσκοπίας EPR στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα, προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες συσχετισμού της δομής των υλικών στις δύο φάσεις.

### **3.20.2 Η χημική αλληλεπίδραση των ειδών του συστήματος Co(II)–D(-)-κινικό οξύ**

Οι ποικίλες συνθήκες αντιδράσεων μεταξύ του κοβαλτίου και του κινικού οξέος οδήγησαν στο σχηματισμό διαφορετικών υλικών. Επομένως, έγινε προσπάθεια να μελετηθεί η πιθανή χημική συγγένεια των ειδών **1-5**, καθόσον προέρχονται από

κοινό σύστημα αλληλεπίδρασης. Αρχικά, τα υλικά **1** και **2** περιέχουν στη σφαίρα συναρμογής τους τρία ιόντα κινικού οξέος, ένα επιπλέον ιόν δηλαδή από τα είδη των υπολοίπων ενώσεων. Συγκεκριμένα, το τρίτο ιόν κινικού οξέος στις περιπτώσεις των υλικών **1** και **2**, αντικαθίσταται από δύο μόρια νερού στο υλικό **3**, οδηγώντας αμέσως στη διαφοροποίηση του φορτίου των μονομερών **1** και **2** (φορτίο 1-) από το μονομερές **3** (φορτίο 0). Τα δύο μόρια νερού που είναι παρόντα στη δομή του υλικού **3**, συνιστούν στην πραγματικότητα χημικά χαρακτηριστικά που μπορούν να εμπλακούν σε περαιτέρω αλληλεπιδράσεις με τρίτο υπόστρωμα (τριαδικό σύστημα), ανάλογα δηλαδή με διεργασίες που πραγματοποιούνται σε κυτταρικό επίπεδο. Ανάλογη με την περίπτωση του υλικού **3** είναι η περίπτωση του πολυμερικού υλικού **5**. Τα δύο μόρια νερού που είναι παρόντα στη δομή του υλικού **3**, αντικαθίστανται από ένα μόριο ιμιδαζολίου, ενώ η εναπομείνασα και τελευταία θέση συναρμογής του ιόντος κοβαλτίου, καταλαμβάνεται από γειτονικό μόριο κινικού οξέος και έτσι ως αποτέλεσμα σχηματίζεται η πολυμερική αλυσίδα. Η εικόνα αυτή φυσικά αντικατοπτρίζει τη χημική δραστηριότητα κάτω από συνθήκες υδροθερμικής αντίδρασης. Λογικά, απουσία δραστικών συνθηκών της υδροθερμικής, η εναπομείνασα θέση συναρμογής εξακολουθεί να καταλαμβάνεται από ένα μόριο νερού. Τέλος, το πολυμερικό υλικό **4** περιέχει στη μοναδιαία κυψελίδα δύο ιόντα κοβαλτίου και τέσσερα ιόντα κινικού οξέος, όπου η σύνδεση τους γίνεται μέσω μίας από τις επιμέρους αλκοόλες του κινικού οξέος. Τα υλικά **4** και **5**, σε αντιστοιχία με το υλικό **3**, παρουσιάζουν μηδέν φορτίο χωρίς την παρουσία κάποιου αντισταθμιστικού ιόντος όπως είναι οι περιπτώσεις των υλικών **1** και **2**.

Η ενδελεχής μελέτη δομικών διαφορών ή και ομοιοτήτων μεταξύ των υλικών, οδήγησε στην προσπάθεια για δομικό μετασχηματισμό μεταξύ των υλικών κάτω συγκεκριμένες συνθήκες. Η προσθήκη ενός ισοδύναμου κινικού οξέος στο υλικό **3**, σε συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές των υλικών **1** και **2**, οδήγησε τελικά στο σχηματισμό και απομόνωσή τους. Ο θετικός μετασχηματισμός (Σχήμα 3.27) μεταξύ αυτών των υλικών επιβεβαίωσε ότι: α) η ένωση **3** αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό των υλικών **1** και **2**, και β) τα είδη **1-3** συνδέονται μεταξύ τους με μηχανισμούς που αντικατοπτρίζουν τη φύση των αλληλεπιδράσεων του κοβαλτίου με το κινικό οξύ σε συγκεκριμένες τιμές pH σε υδατικό διάλυμα.

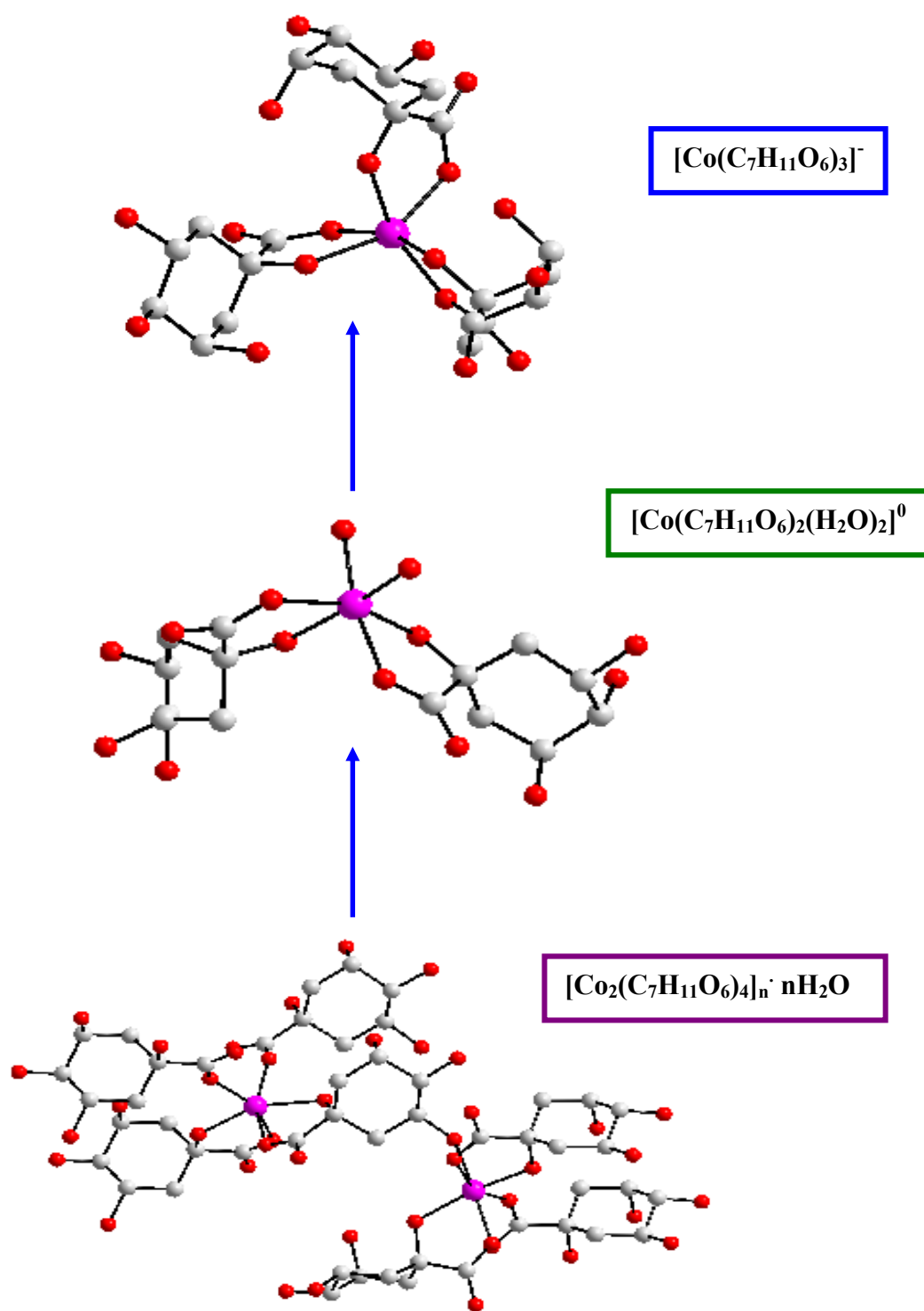
Η δεύτερη κύρια προσπάθεια για μετασχηματισμό μεταξύ των ειδών του κοβαλτίου με το κινικό οξύ, αφορούσε τη διάλυση του υλικού **4** (που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας), σε συνθήκες

περιβάλλοντος, οδηγώντας πάλι στο σχηματισμό και απομόνωση του υλικού **3**. Και σε αυτή την προσπάθεια για δομικό μετασχηματισμό, τα συμπεράσματα που εξάγονται είναι τα εξής: α) σε συνθήκες περιβάλλοντος, το υλικό **3** είναι η πρόδρομη ένωση των ειδών που αναδύονται στα πλαίσια δραστηριότητας του συστήματος Co(II)–κινικού οξέος για τον περαιτέρω σχηματισμό των υπολοίπων υλικών, και β) η μελέτη των αλληλεπιδράσεων μπορεί να ρίξει φως σε ανάλογες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε βιολογικά συστήματα που ενέχουν το Co(II) σε έμβιους οργανισμούς.

### 3.20.3 Η παρουσία του υδατικού συστήματος Co(II)–κινικό οξύ στα φυτά

Στο εξεταζόμενο σύστημα Co(II)–κινικό οξύ, μελετήθηκαν πλήρως οι ιδιότητες των υλικών στη στερεά κατάσταση αλλά και στο διάλυμα. Επομένως, οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος οδηγούν: α) στην κατανόηση της φύσης των ειδών που σχηματίζονται σε συνάρτηση με το pH και τη μοριακή στοιχειομετρία, αλλά και β) στη συσχέτιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ειδών που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στη στερεά κατάσταση με τα είδη που υπάρχουν στο διάλυμα. Η μελέτη των καμπυλών υδατικής ειδογένεσης παρουσιάζει ως κυρίαρχα τα είδη που ακολουθούν την αναλογία 1:2 Co:L. Επομένως, τα κυρίαρχα είδη είναι τα  $[\text{CoL}_2]^0$  και  $[\text{CoL}_2\text{H}_1]^-$ . Από τα δύο βασικά είδη, το είδος  $[\text{CoL}_2]^0$  αναφέρεται στην πραγματικότητα στο υλικό **3** που συντέθηκε και απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση.

Το αναφερόμενο είδος  $[\text{CoL}_2]^0$  παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία και μπορεί να αποτελέσει το βασικό ligand για περαιτέρω αλληλεπιδράσεις σε κυτταρικές αλληλεπιδράσεις με μεγαλύτερα μόρια, όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα ολιγοπεπτίδια που είναι παρόντα στα φυτά. Ειδικότερα, η παρουσία του μηδενικού φορτίου στο συγκεκριμένο είδος, του επιτρέπει να διαπερνά ευκολότερα τις κυτταρικές μεμβράνες (ή να δημιουργείται μέσα στο κυτταρόπλασμα) και να αλληλεπιδρά με τα μεγαλύτερα μόρια. Η γνώση της ύπαρξης τέτοιων μορίων μπορεί να ρίξει φως στην κατανόηση του ρόλου του κοβαλτίου σε κυτταρικές διεργασίες, όπου μπορεί να επέμβει ή/και να συμμετέχει ως εξωτερικός παράγοντας.



Σχήμα 3.27: Η χημική αλληλεπίδραση και μετασχηματισμοί μεταξύ των υλικών 1, 2 και 4

### 3.21 Βιβλιογραφία

- [1] D. M. Taylor, D. R. Williams, In: Trace Element Medicine and Chelation Therapy; Royal Society of Chemistry: Cambridge (1995).
- [2] S. Balachandran, R. A. Vishwakarma, S. M. Monaghan, A. Prella, N. P. J. Stamford, F. J. Leeper, A. R. Battersby, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1994) 487-491.
- [3] A. R. Battersby, Acc. Chem. Res. 26 (1993) 15-21.
- [4] L. Debussche, M. Couder, D. Thibaut, B. Cameron, J. Crouzet, F. Blanche, J. Bacteriol. 22 (1992) 7445-7451.
- [5] a) S. L. Roderick, B. W. Matthews, Biochemistry 32 (1993) 3907-3912. b) A. Ben-Bassat, K. Bauer, S. -Y. Chang, K. Myambo, A. Boosman, S. Chang, J. Bacteriol. 169 (1987) 751-757.
- [6] M. S. Payne, S. Wu, R. D. Fallon, G. Tudor, B. Stieglitz, I. M. Turner, M. J. Nelson, Biochemistry 36 (1997) 5447-5454.
- [7] S. J. Lippard, J. M. Berg, In: Principles of Bioinorganic Chemistry; U. Science Books: M. Valley, CA (1994) Ch. 11, pp 336-347.
- [8] E. M. N. Hamilton, S. A. S. Gropper, In: The Biochemistry of Human Nutrition; West Publish. Company: New York (1987) pp 298-301.
- [9] H. M. Helis, P. de Meester, D. J. Hodgson, J. Am. Chem. Soc. 99 (1976) 3309-3312.
- [10] G. L. Waldbott, In: Health Effects of Environmental Pollutants; Mosby, C. V. Co.: St. Louis, MO, USA (1973).
- [11] a) E. Haslam, Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites; Wiley & Sons: New York (1993). b) A. J. Pittard, In Escherichia coli and Salmonella: Cellular and Molecular Biology; Neidhardt, F. C., Ed.; ASM Press: Washington, DC (1996) Chapter 28.
- [12] a) R. Bentley, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. 25 (1990) 307-384. b) E. Haslam, Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites, J. Wiley and Sons, Chichester; (1993).
- [13] B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska, P. Kafarski, Polyhedron 19 (2000) 2083-2093.
- [14] a) G. Gran, Acta Chem. Scand. 29 (1950) 559. b) G. Gran, Analyst 77 (1952) 661-671. c) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, J. Chem. Educ. 42, (1965) 375-378.
- [15] J. Kinnunen, B. Wennerstrand, Chemist-Analyst 44, (1955) 33.
- [16] L. D. Pettit, Molspin pH-meter Instruction Manual, Molspin Ltd., England.
- [17] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Petit, Anal. Chim. Acta 38 (1967) 475-479.
- [18] P. Gans, B. O'Sullivan, Talanta 51 (2000) 33-37.
- [19] H. S. Harned and B. B. Owen, (1958), 'The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.', 3rd ed., (Reinhold Publishing Corp., New York ).
- [20] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985) 1195.
- [21] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software Distributions, Baltimore (1991).
- [22] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Coord. Chem. Rev. 184 (1999) 311-318.
- [23] a) S. Lacour, V. Deluchat, J. -C. Bollinger, B. Serpaud, Talanta, 46 (1998) 999-1009. b) C. F. Baes, R. E. Mesmer, In "The Hydrolysis of Cations" Willey Intersci. Pub., John Willey and Sons, NY (1976).
- [24] B. J. Colston, V. J. Robinson, Analyst 122 (1997) 1451-1455.
- [25] SAINT-NT, Version 5/6.0; Bruker AXS: Madison, WI (1999).

- [26] SHELXTL-NT, Version 5.1; Brucker AXS: Madison, WI (1998).
- [27] a) CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd, Version 1.171.29.9, Release 23-03-2006. b) CrysAlis.NET; CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd, Version 1.171.29.9, Release 23-03-2006.
- [28] a) G. M. Sheldrick, *SHELX-97: Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1997) b) G. M. Sheldrick, *SHELX-97: Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993-7, Release 97-2.
- [29] M. Matzapetakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, N. Moon, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2000) 469-474.
- [30] N. Kotsakis, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis, T. Jakusch, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 22-31.
- [31] A. Karipides, *Acta Cryst. B*37 (1981) 1115-1117.
- [32] L. Kryger, S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 2349-2359.
- [33] M. Menelaou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Salifoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2005) 1957-1967.
- [34] R. Swanson, W. H. Ilsley, A. G. Stanislawski, *J. Inorg. Biochem.* 18 (1983) 187-194.
- [35] Z. -H. Zhou, Y.-J. Lin, H. -B. Zhang, G.-D. Lin, K. -R. Tsai, *J. Coord. Chem.* 42 (1997) 131-141.
- [36] R. C. Bott, D. S. Sagatys, D. E. Lynch, G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 1495-1498.
- [37] Y. Inomata, T. Haneda, F. S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 13-17.
- [38] N. Barba-Behrens, F. Salazar-Garcia, A. M. Bello-Ramirez, E. Garcia-Baez, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 575.
- [39] I. Bkouche-Walksman, *Acta Cryst. Sect. C.* 50 (1994) 62.
- [40] G. Hata, Y. Kitano, T. Kaneko, H. Kawai, M. Mutoh, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 1604.
- [41] R. Codd, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 877.
- [42] R. Carballo, A. Castineiras, B. Covelo, E. Garcia-Martinez, J. Niclos, E. M. Vazquez Lopez, *Polyhedron* 23 (2004) 1505-1518.
- [43] Y. -F. Deng, Z. -H. Zhou, Z. -X. Cao, K. -R. Tsai, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 1110-1116.
- [44] R. S. Drago, In: *Physical Methods in Chemistry*; W. B. Saunders Company: Philadelphia (1977) pp 359-410.
- [45] a) B. N. Figgis, In: *Introduction to Ligand Fields*; Interscience Publishers: New York (1966). b) C. K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.* 5 (1963) 33-146. c) C. J. Ballhausen, In: *Introduction to Ligand Field Theory*; McGraw-Hill Book Co.: New York (1962).
- [46] a) C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 719-723. b) G. B. Deacon, R. Philips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [47] a) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, B. Papaefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1998) 13266-13267. b) M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 618-619.
- [48] H. Jankovics, M. Daskalakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3366-3374.

- [49] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 757-815.
- [50] N. C. Pastor, J. B. Serra, E. Coronando, G. Pourroy, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10380-10383.
- [51] C. J. G. Garcia, E. Coronando, J. B. Almenar, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1667-1673.
- [52] Stefan Stoll “Spectral Simulations in Solid-State EPR”, Ph.D. thesis, ETH Zurich (2003).
- [53] M. Clifford, *Tea and Coffee Trade J.* 159 (1987) 35-39.
- [54] B. Luethy-Krause, I. Pfenninger, W. Landolt, *Trees - Structure and Function* 4 (1990) 198-204.
- [55] R. G. Seys, C. B. Monk, *J. Chem. Soc.* (1965) 2452.
- [56] R. Larsson, G. Nunziata, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1971-1980.
- [57] B. Mayer, R. Medanic, B. Grabaric, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta* 51 (1978) 151.
- [58] G. H. Thun, W. Guns, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 332-338.
- [59] T. Matusinovic, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta* 58 (1985) 227.
- [60] A. Pusino, D. Droma, P. Decock, B. Dubois, H. Kozlowski, *Inorg. Chim. Acta* 138 (1987) 5-8.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Ni(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 4.1 Περίληψη

Το νικέλιο είναι χημικό στοιχείο που υπάρχει στον αβιοτικό και βιολογικό κόσμο. Το νικέλιο [Ni(II)] μπορεί να προάγει χημεία σε κυτταρικό επίπεδο, με φυσιολογικά ligands και έτσι να επηρεάσει τα μονοπάτια στα οποία εμπλέκεται. Οι προσπάθειες να κατανοηθεί η χημική αλληλεπίδραση του Ni(II) με το φυσιολογικό ligand D-(-)-κινικό οξύ κάτω από συγκεκριμένες τιμές pH οδήγησαν στην απομόνωση ενός νέου είδους, του συμπλόκου  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Το υλικό **1** χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπικές τεχνικές (φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR spectroscopy), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Vis spectroscopy), μαγνητικές μελέτες και κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Το πλέγμα της ένωσης **1** αποκαλύπτει την παρουσία ενός οκταεδρικού κέντρου Ni(II) που είναι συναρμοσμένο με τρία κινικά οξέα μέσω της α-υδροξυ και της καρβοξυλικής ομάδας που περιέχονται στο μόριο του οξέος. Ταυτόχρονα, μελέτες υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) του δυαδικού συστήματος Ni(II)-κινικού οξέος αποκαλύπτουν τη φύση και τις ιδιότητες των ανερχόμενων ειδών Ni(II)-κινικού οξέος. Τέλος, οι δομικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες της ένωσης **1**, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα, μελετώνται παράλληλα με τα αποτελέσματα της υδατικής ειδογένεσης, για να εξαχθούν συμπεράσματα που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις του κινικού ligand με το Ni(II) σε βιολογικά υγρά. Το φυσικοχημικό προφίλ του υλικού **1**, που είναι επαρκώς χαρακτηρισμένο στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, παρουσιάζει υδατοδιαλυτά και πιθανά βιοδιαθέσιμα είδη του Ni(II) που μπορούν να εμπλακούν σε συγκεκριμένες χημικές διεργασίες σε φυσιολογικό ή τοξικό επίπεδο.

## 4.2 Εισαγωγή

Το νικέλιο είναι χημικό στοιχείο που υπάρχει στον πυρήνα της γης καθώς και σε βακτήρια, μύκητες και φυτά.<sup>1</sup> Στον αβιοτικό κόσμο, το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή του ανοξείδωτου χάλυβα (stainless steel), σε κράματα<sup>2</sup> για την κατασκευή κερμάτων, κοσμημάτων, αλλά και σε είδη όπως εναλλάκτες θερμότητας.<sup>3</sup> Στα βιολογικά συστήματα, γίνονται πολλές μελέτες για τη διερεύνηση των πρωτεϊνών και των ενζύμων που περιέχουν νικέλιο.<sup>4</sup> Οι μελέτες περιλαμβάνουν κυρίως τη συναρμογή, τη μεταφορά και την αποθήκευση νικελίου στα εμπλεκόμενα μεταλλοένζυμα. Τα μεταλλοένζυμα που περιέχουν νικέλιο είναι: α) ουρεάση, η β) Ni-Fe υδρογενάση, γ) Ni-σουπεροξειδική δισμουτάση κτλ.<sup>5</sup>

Στα βιολογικά συστήματα, τα μεταλλοϊόντα μπορούν να συναρμοστούν με οργανικά ligands και να καταστούν υδατοδιαλυτά στα κυτταρικά υγρά. Τα εμπλεκόμενα φυσιολογικά ligands μπορεί να είναι χαμηλής ή/και υψηλής μοριακής μάζας. Ένα χαρακτηριστικό φυσιολογικό ligand χαμηλής μοριακής μάζας είναι το D-(-)-κινικό οξύ [ $C_7H_{12}O_6$ ] (D-(-)-quinic acid). Το κινικό οξύ είναι ένα α-υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ που υπάρχει στα φυτά και αποτελεί πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό του σικιμικού οξέος.<sup>6,7</sup> Επομένως, το κινικό οξύ είναι ένα σημαντικό μόριο για την κυτταρική φυσιολογία.<sup>8</sup> Επιπλέον, το κινικό οξύ που μπορεί να δράσει ως χηλικό ligand με μεταλλοϊόντα, όπως το μαγγάνιο [Mn(II)], ο ψευδάργυρος [Zn(II)] και ο χαλκός [Cu(II)], κυρίως λόγω της ιδιαίτερης χημικής του δομής, η οποία περιέχει: α) μια καρβοξυλική ομάδα, β) μια α-υδροξυ ομάδα (ως προς την καρβοξυλική ομάδα) και γ) τρεις αλκοολικές ομάδες παρόμοιες με τις πολυαλκοόλες. Έτσι, η αλληλεπίδραση μεταλλικών ιόντων, όπως το Ni(II), με το κινικό οξύ αναμένεται να οδηγήσει στην κατανόηση της αναπτυσσόμενης μεταλλοχημείας, αλλά και να ρίξει φως στο ρόλο του μετάλλου σε βιολογικά κυτταρικά υγρά.

Ειδικότερα, η μελέτη του συγκεκριμένου δυαδικού συστήματος μπορεί να ρίξει φως: α) στις αλληλεπιδράσεις του Ni(II) με υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα σε κυτταρικά συστήματα, και β) στις χημικές και φυσικές ιδιότητες ειδών που προέρχονται από αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις.

## 4.3 Πειραματικό Μέρος

### 4.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προμηθεύτηκαν από διάφορες εταιρείες και η καθαρότητα τους κυμαινόταν από 97% έως 99%. Το χλωρίδιο του νικελίου [NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], το υδροξείδιο του νατρίου [NaOH] και το D-(-)-κινικό οξύ προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka.

Η παρασκευή όλων των διαλυμάτων έγινε με υπερκαθαρό νερό.

### 4.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού

Οι μετρήσεις για τη φασματοσκοπία FT-IR έγιναν με φασματόμετρο 1760X FT-Infra Red, της εταιρίας Perkin Elmer, χρησιμοποιώντας πελέτες KBr. Οι μετρήσεις για τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Visible) έγιναν με φασματοφωτόμετρο Hitachi U2001 από 190 μέχρι 1000 nm. Η στοιχειακή ανάλυση του άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου (%) έγινε με θερμικό αναλυτή ThermoFinnigan Flash EA 1112 CHNS. Η λειτουργία του αναλυτή στηρίζεται στη στιγμιαία άνοδο της θερμοκρασίας στους 1800 °C (από την εξώθερμη τήξη του κασσίτερου) προκαλώντας την πλήρη διάσπαση του δείγματος στα συστατικά του, τα οποία παρασύρονται από τη ροή του He (κατά μήκος του αντιδραστήρα) μέχρι την ολοκληρωτική οξειδωσή τους σε N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα (μαζί με He) εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη (GC) όπου γίνεται ο χρονικός διαχωρισμός των αερίων. Τελικά, τα αέρια προϊόντα (μαζί με He) εισέρχονται μεμονωμένα στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και ανιχνεύεται η ποσότητά τους. Ο θερμικός αναλυτής είναι πλήρως αυτοματοποιημένος, και ελέγχεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος Eager 300 για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα. Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το υλικό **1** συλλέχτηκαν σε όργανο μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας (susceptometer) Quantum Design SQUID από τους 2 K μέχρι τους 300 K, κάτω από ποικίλα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία. Τα πειράματα της μαγνήτισης εκτελέστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες σε εύρος πεδίου από 0 έως 5 T.

### 4.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements)

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος προσδιορίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις. Ο όγκος του κινικού οξέος ήταν 30.0 ml και οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος pH από 2.8 μέχρι 11.4, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Η συγκέντρωση του κινικού οξέος κυμαινόταν από 1.3 έως 5.0 mmol · dm<sup>-3</sup>. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των ειδών του Ni(II) με το κινικό οξύ υπολογίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις δειγμάτων όγκου 30 ml σε τιμές pH από 2.4 έως 8.7, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Ο σχηματισμός του ιζήματος παρατηρήθηκε στην τιμή pH ~8.7 όπως και στην περίπτωση της μελέτης του δυαδικού συστήματος Co(II)-(5'-μονοφωσφονική-2'-δεοξυγουανοσίνη (Co(II)-(2'-deoxyguanosine 5'-monophosphate)).<sup>9</sup>

Η καθαρότητα του κινικού οξέος καθώς και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων του κινικού οξέος και του Ni(II), προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα της μεθόδου Gran.<sup>10,11,12</sup> Η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του Ni(II) ελέγχθηκε με τιτλοδοτήσεις με το EDTA (ως αντιδρών συμπλοκοποίησης).<sup>13</sup> Η ιονική ισχύς (ionic strength) ρυθμίστηκε ως 0.15 M με NaCl, ενώ η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους 25.0 ± 0.1°C κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επιπλέον, όλες οι τιτλοδοτήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας απαερωμένο (carbonate-free) διάλυμα NaOH ως βάση γνωστής συγκέντρωσης (0.15 M). Το διάλυμα της βάσης NaOH παρασκευάστηκε μέσω γνωστής διαδικασίας: πελέτες NaOH διαλύονται σε υπερκαθαρό νερό κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Το διάλυμα αυτό τιτλοδοτείται χρησιμοποιώντας υδρογόνο δις(ιωδικό) κάλιο (KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Η συγκέντρωση του νικελίου ήταν 1.0 mM και οι μοριακοί λόγοι μετάλλου-υποκατάστατη που μελετήθηκαν ήταν 1:2, 1:3 και 1:4. Στην προσπάθεια να συλλεγούν επιπλέον δεδομένα κάτω από την τιμή pH 3.0, προστέθηκε αρχικά γνωστή ποσότητα νιτρικού οξέος. Οι τιμές του pH για ογκομετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν με το σύστημα ογκομέτρησης Crison.<sup>14</sup> Το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Mettler Toledo-Inlab 412 και ρυθμίστηκε για τη συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου, ακολουθώντας την μέθοδο που παρουσιάστηκε από τον Irving,<sup>15</sup> χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή GLEE.<sup>16</sup> Το pK<sub>w</sub> (όπου K<sub>w</sub>: γινόμενο ιοντισμού του νερού) νερού βρέθηκε ίσο με 13.76.<sup>17</sup>

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως log K<sub>1</sub> σύμφωνα με την ισορροπία  $L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$ , όπου K<sub>1</sub> =

$[HL]/[L^-] [H^+]$ . Ανάλογα, οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του κινικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_n$  σύμφωνα με την ισορροπία

$H_{n-1}L + H \rightleftharpoons H_nL$ , όπου  $K_n = [H_nL]/[H_{n-1}L] [H]$ . Οι αρχικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή των ολικών σταθερών πρωτονίωσης (overall protonation constants), δηλαδή  $\beta_n = [H_nL]/[L] [H]^n$ , υπολογίζοντας όμως ότι ισχύει η σχέση:  $\beta_n = \prod_n K_n$ . Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants)  $\beta_{pqr} =$

$[M_pL_qH_r]/[M]^p[L]^q[H]^r$  του κινικού οξέος υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή Superquad,<sup>18</sup> ενώ οι σταθερές σταθερότητας των ειδών Ni(II)-κινικού οξέος που σχηματίστηκαν υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή PSEQUAD.<sup>19</sup> Οι τελικές καμπύλες ειδογένεσης που παρουσιάζουν τα σχηματιζόμενα είδη σε συνάρτηση με το pH του κάθε μελετημένου συστήματος υπολογίστηκαν και προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή HYSS.<sup>20</sup>

Τα υδροξυ-είδη του Ni(II) που λήφθηκαν υπόψιν για το σχηματισμό του τελικού μοντέλου ειδογένεσης, όπως: α)  $[NiH_1]^+$  ( $\log\beta_{1-1} = -9.74$ ), β)  $[Ni_2H_1]^{3+}$  ( $\log\beta_{2-1} = -9.6$ ) και γ)  $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$  ( $\log\beta_{4-4} = -27.4$ ) πάρθηκαν από την Plyasunova<sup>21</sup> και διορθώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Davies.<sup>22</sup>

#### 4.4 Σύνθεση του υλικού $Na[Ni(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 2.75H_2O$ (1)

α) Ζυγίζονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, δηλαδή 0.50 g (2.1 mmol) χλωριδίου του νικελίου  $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$  και 0.80 g (4.2 mmol) D(-)-κινικού οξέος  $[C_7H_{12}O_6]$ . Σε 6 mL υπερκαθαρό νερό διαλύεται το χλωρίδιο του νικελίου και το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα του D(-)-κινικού οξέος. Το διάλυμα αναδεύεται και το pH του διαλύματος είναι 1.5. Με την προσθήκη αραιού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου  $[NaOH]$ , η τιμή του pH γίνεται 5.5. Το διάλυμα παραμένει για ανάδευση και τελικώς τοποθετείται στους 4 °C. Μετά από πέντε μήνες λόγω της προσθήκης αιθανόλης (1 mL ανά βδομάδα) σε τακτά διαστήματα, σχηματίστηκε πράσινο κρυσταλλικό υλικό  $Na[Ni(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 2.75H_2O$  (1). Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα, ξηράνθηκε σε κενό και ακολούθησε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.62 g (36 %). Στοιχειακή ανάλυση για το  $Na[Ni(C_7H_{11}O_6)_3] \cdot 2.75H_2O$  (1) ( $C_{21}H_{38.5}O_{20.75} NaNi$  M.M.= 704.47): Θεωρητικές τιμές (%) C, 35.70; H, 5.50. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 35.00; H, 5.80.

β) Η αντίδραση όπως περιγράφεται στο α) πραγματοποιήθηκε σε αναλογία 1:3, από όπου προέκυψε κρυσταλλικό υλικό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η απόδοση της αντίδρασης είναι ελαφρά μικρότερη (33%) συγκρινόμενη με την μέθοδο α). Αντίθετα, όμως, με τη μέθοδο β), αποδείχθηκε ότι ο σχηματισμός του υλικού **1** είναι ταχύτερος. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου FT-IR σε συνδυασμό με την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού υλικού (με κρυσταλλογραφία ακτίνων X) που απομονώθηκε μετά την εφαρμογή της β) μεθόδου, επαλήθευσε την κρυσταλλική δομή του υλικού **1**.

#### 4.5 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων του υλικού **1**

Για το υλικό **1** με μοριακό τύπο  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ , μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.50 x 0.30 x 0.20 mm τοποθετήθηκε σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περιθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Bruker AXS SMART 1K CCD, με ακτινοβολία  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )<sup>23</sup> προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα:  $2\theta_{\text{max}}=52^\circ$  ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 23772/7735 [ $R(\text{int}) = 0.0471$ ], 415 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $[\Delta\rho]_{\text{max}}/[\Delta\rho]_{\text{min}} = 0.917 / -0.399 \text{ e/\AA}^3$ ;  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0841/0.2127. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα αναφέρονται στον Πίνακα 4.1.

Για το υλικό **1** έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και  $\psi$ -scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας τα προγράμματα ηλεκτρονικού υπολογιστή SAINT-NT και SADABS. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **1** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$  με SHELXL-93 σε συνδυασμό με SHELXTL, Version 5.1.<sup>24</sup> Όλα τα υδρογόνα στην ένωση **1** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

Πίνακας 4.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το υλικό 1

Εμπειρικός τύπος	$C_{21} H_{38.50} O_{20.75} Na Ni$
Μοριακή μάζα (g/gmol)	704.47
Θερμοκρασία (K)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	MoK $\alpha$ 0.71073
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$
a (Å)	15.330(3)
b (Å)	15.453(3)
c (Å)	16.660(3)
$\beta$ , (deg)	90.00
V(Å $^3$ )	3946.9(11)
Z	4
D $_{theor}/D_{exp}$ (Mg m $^{-3}$ )	1.186/1.89
Συντελεστής απορρόφησης, $\mu$ (mm $^{-1}$ )	0.570
F(000)	1477
Εύρος των h, k, l	-18 $\rightarrow$ 18, -17 $\rightarrow$ 19, -12 $\rightarrow$ 20
Δεδομένα/ περιορισμοί/ παράμετροι	7735 / 0 / 415
Goodness-of-fit on F $^2$	1.147
Δείκτες R	R1 = 0.0653, wR2 = 0.2038
Δείκτες R (από όλα τα δεδομένα)	R1 = 0.0841, wR2 = 0.2127

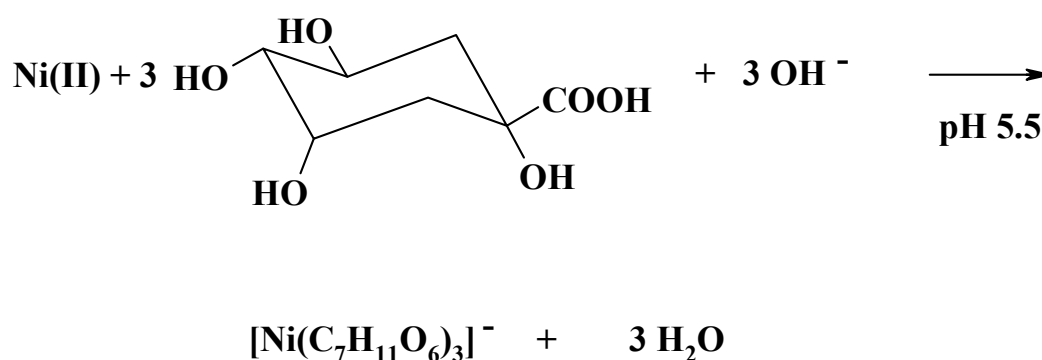
(1) Τιμές R σε συνάρτηση με τις τιμές F και τιμές Rw σε συνάρτηση με τις τιμές F $^2$ ;

$$R = \frac{\sum \|F_o - F_c\|}{\sum (|F_o|)}, R_w = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

(2) Για 7735 ανακλάσεις με  $I > 2\sigma(I)$ ;

#### 4.6 Περιγραφή σύνθεσης κρυσταλλικού υλικού 1

Η αντίδραση μέσω της οποίας συντέθηκε και απομονώθηκε το υλικό **1**, πραγματοποιήθηκε μεταξύ του χλωριδίου του νικελίου  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και του D-(-)-κινικού οξέος (D-(-)-quinic acid), σε στοιχειομετρική αναλογία 1:2 και σε pH 5.5. Η χρησιμοποιούμενη βάση για τη ρύθμιση του pH ήταν το υδροξείδιο του νατρίου. Επίσης, το υλικό **1** απομονώθηκε σε κρυσταλλική μορφή και όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με τη στοιχειομετρική αναλογία 1:3. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση του υλικού **1** φαίνεται παρακάτω:



Η αντίδραση αφού αφέρθηκε στους 4 °C και με συχνή προσθήκη αιθανόλης, έδωσε μετά από διάστημα πέντε μηνών πράσινο κρυσταλλικό υλικό. Η στοιχειακή ανάλυση του απομονωθέντος κρυσταλλικού υλικού υπόδειξε τον μοριακό τύπο  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Επιπλέον, η μελέτη της φασματοσκοπίας υπερύθρου FT-IR αποκάλυψε την παρουσία κινικού οξέος συναρμοσμένου στο Ni(II), γεγονός που στηρίζει τον μοριακό τύπο του υλικού **1**. Τέλος, η τελική μορφή του μοριακού τύπου του υλικού **1** προσδιορίστηκε και καθορίστηκε από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Το υλικό **1** είναι διαλυτό στο νερό, ενώ είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες όπως μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, τολουόλιο και DMF. Η ένωση **1** είναι σταθερή σε κρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασία δωματίου για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

#### 4.7 Περιγραφή δομής του κρυσταλλικού υλικού 1

Το υλικό **1** αποτελείται από το ανιοντικό  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  και το αντισταθμιστικό κατιόν  $\text{Na}^+$ . Το διάγραμμα ORTEP απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Οι διατομικές αποστάσεις καθώς και οι γωνίες του νικελίου [Ni(II)] με άλλα άτομα φαίνονται στον Πίνακα 4.2. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής έγινε με τη



βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Το υλικό **1** παρουσιάζει οκταεδρική δομή και κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου  $P2_12_12_1$ , με 4 μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το ανιοντικό σύμπλοκο αποτελείται από τρία κινικά ligands και κάθε ligand είναι συναρμοσμένο με το μεταλλοϊόν μέσω του αλκοολικού και του καρβοξυλικού οξυγόνου κάθε κινικού ligand, δηλαδή O(1) και O(5), O7 και O11, και O13 και O17, αντίστοιχα. Κάθε κινικό οξύ έχει φορτίο 1-, καθόσον η μόνη ομάδα στο μόριο του οξέος που είναι αποπρωτονιωμένη είναι η καρβοξυλική ομάδα. Τα τρία συναρμοσμένα κινικά οξέα συμμετέχουν στο σχηματισμό ενός παραμορφωμένου οκταεδρικού περιβάλλοντος γύρω από το ιόν του Ni(II). Σε αντίθεση με άλλα μεταλλοϊόντα (π.χ. Mn(II) και Co(II)) που συναρμόζονται με το κινικό οξύ, στο υλικό που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε, οι επιμέρους αλκοολικές ομάδες του κινικού οξέος δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό του πλέγματος ούτε συναρμόζονται σε κάποιο γειτονικό ιόν Ni(II).

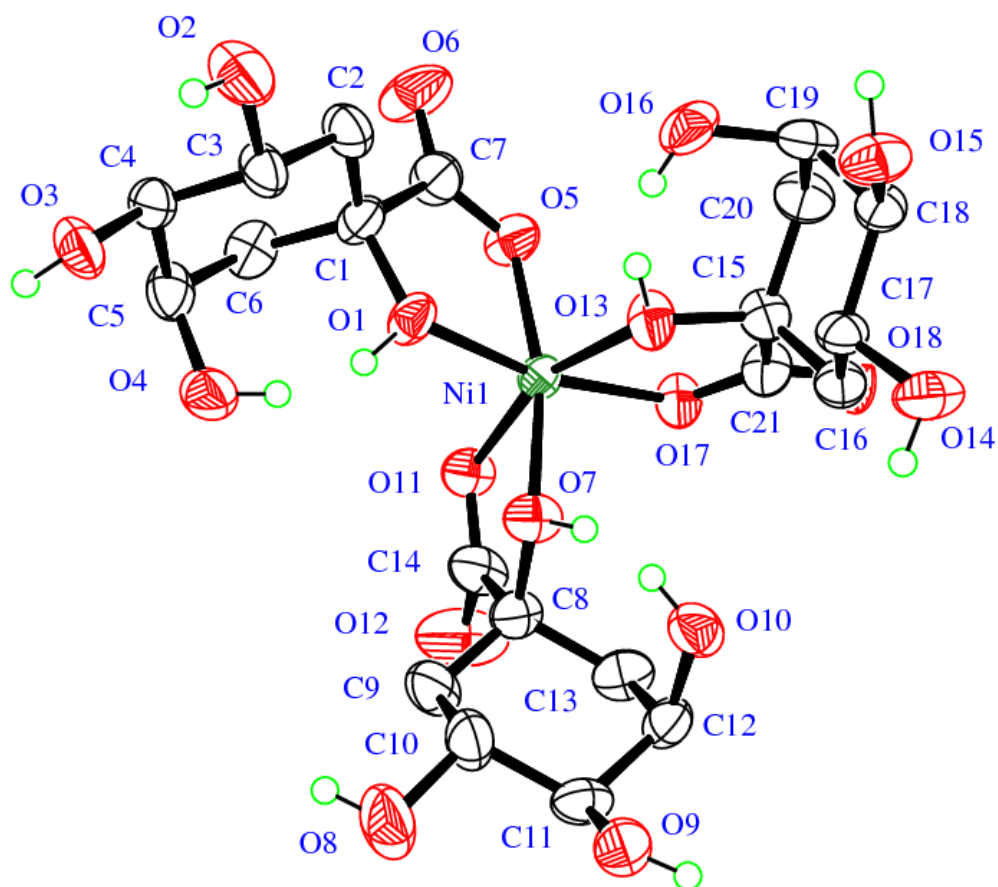
Οι αποστάσεις Ni-O που κυμαίνονται από 2.009(4) μέχρι 2.069(4) Å για το **1** είναι παραπλήσιες με αυτές που παρατηρήθηκαν σε ενώσεις όπως:  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.020(3) – 2.074(2) Å) **(2)**,<sup>25</sup>  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2.036(3) – 2.2.125(3) Å) **(3)**,<sup>26</sup>  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.034(5)-2.101(5) Å) **(4)**,  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$  (2.032(3)-2.048(3) Å) **(5)**,<sup>27</sup>  $[(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_5[\text{Ni}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}]_2$  (1.95(1)-2.12(1) Å) **(6)**.<sup>28</sup>

Επιπλέον, οι γωνίες στο υλικό **1** κυμαίνονται από 77.99(15) μέχρι 102.76(19)° και είναι παραπλήσιες με εκείνες στις ενώσεις: (81.53(9)-96.7(2)°) **(2)**, (86.8(1)-95.2(1)°) **(3)**, (81.1(2)-95.0(2)°) **(4)**, (89.2(2)-95.1(2)°) **(5)**, (76.5(4)-102.1(4)°) **(6)** καθώς και με τις γωνίες που παρατηρήθηκαν στο οργανικό-ανόργανο υβρίδιο  $[\text{Mn}_2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (69.56(15)-96.75(17)° και 73.02(13)-95.41(15)°, αντίστοιχα).<sup>29</sup>

Η οκταεδρική γεωμετρία του ιόντος Ni(II) που παρατηρείται στο **1**, έχει παρατηρηθεί και σε άλλα δισθενή μέταλλα, όπως Zn(II),<sup>30</sup> Cu(II)<sup>31</sup> και Ni(II),<sup>25</sup> με το αντίστοιχο υδροξυ-καρβοξυλικό ligand κινικό οξύ. Οι αποστάσεις M-O που παρατηρούνται, δηλαδή 2.052(2) μέχρι 2.164(2) Å για την περίπτωση του Zn(II), από 2.021(3) μέχρι 2.072(3) Å για την περίπτωση του Ni(II)), και τέλος, από 1.969(3) μέχρι 2.341(3) Å για την περίπτωση του Cu(II), συμφωνούν με τις αντίστοιχες αποστάσεις στο **1** που κυμαίνονται από 2.052(2) μέχρι 2.164(2) Å. Επιπλέον, οι αποστάσεις του **1** συμφωνούν με τις αποστάσεις M-O που παρατηρούνται σε άλλα

υλικά με το κινικό οξύ δηλαδή:  $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]$ ,<sup>32</sup>  $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>32</sup>  $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>33</sup>  $\{[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>33</sup>  $\{[\text{CuCl}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>34</sup>  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)]$ ,<sup>35</sup> και τέλος, στο τριπυρηνικό σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{V}(\text{O})_2]_2[\text{V}(\text{O})](\mu\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .<sup>36</sup>

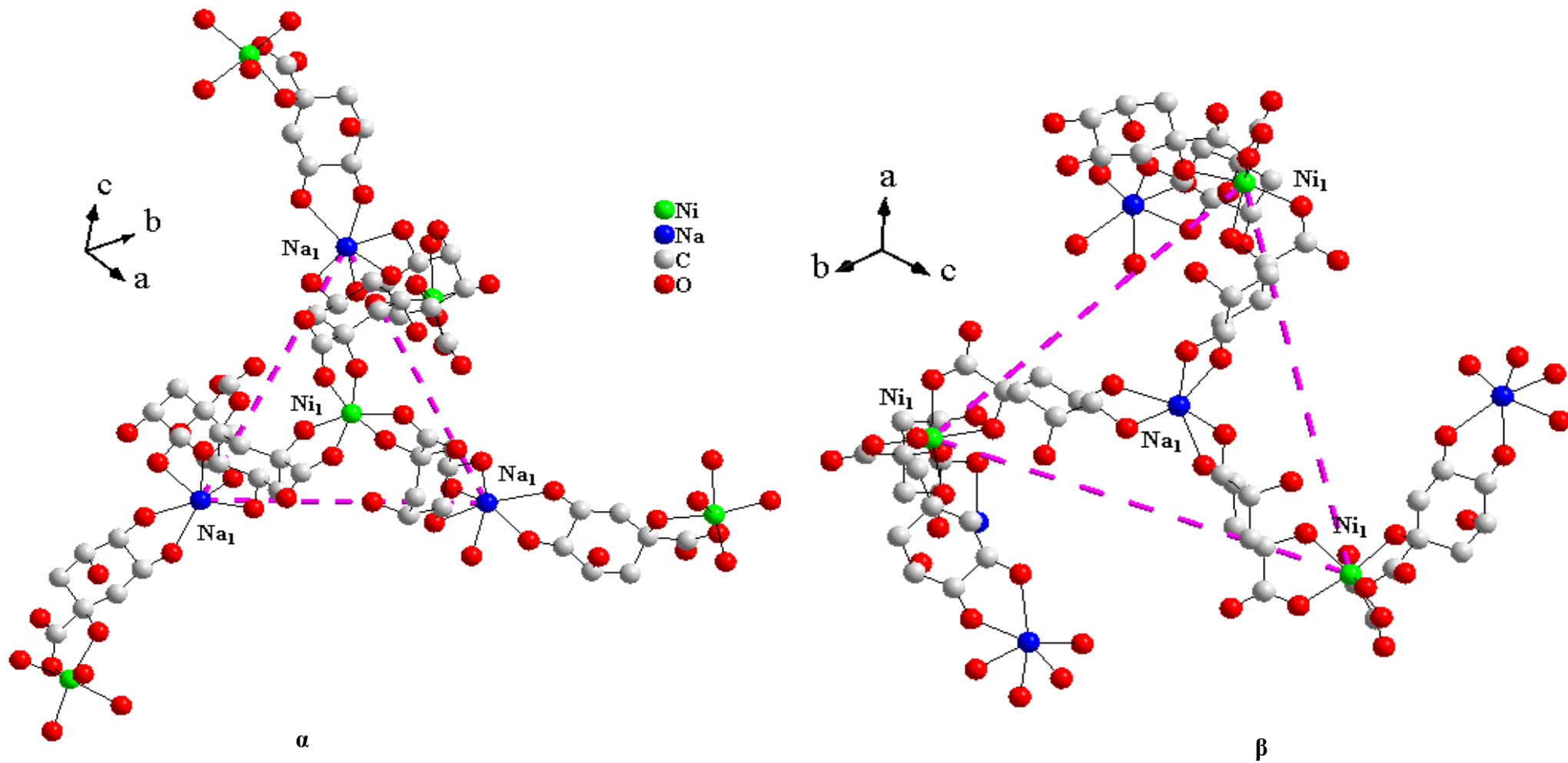
Περαιτέρω, στην κρυσταλλική δομή του **1** περιέχονται κατιόντα νατρίου. Τα ιόντα νατρίου είναι σε επαφή με τα αλκοολικά οξυγόνα του κινικού ligand και οι αποστάσεις κυμαίνονται από 2.344(6) μέχρι 2.423(5) Å (Σχήμα 4.2). Επομένως, η κρυσταλλική δομή του **1** σχηματίζει ένα εκτεταμένο τριδιάστατο δίκτυο, όπου τα κινικά οξέα συνδέουν κάθε ιόν νικελίου με τρία γειτονικά ιόντα νατρίου. Τα τρία ιόντα  $\text{Na}^+$  σχηματίζουν ένα τρίγωνο και οι αποστάσεις  $\text{Ni} \cdots \text{Na}$  κυμαίνονται από 8.083(3) μέχρι 8.096(3) Å (Σχήμα 4.2). Κάθε ιόν νατρίου είναι συνδεδεμένο με τρία κινικά ligands που όμως το κάθε ένα προέρχεται από διαφορετική μονάδα  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$ .



**Σχήμα 4.1:** Διάγραμμα ORTEP του ανιοντικού υλικού  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  στο **1**

**Πίνακας 4.2:** Μήκη δεσμών (Å) καθώς και οι γωνίες (deg) στο υλικό **1**

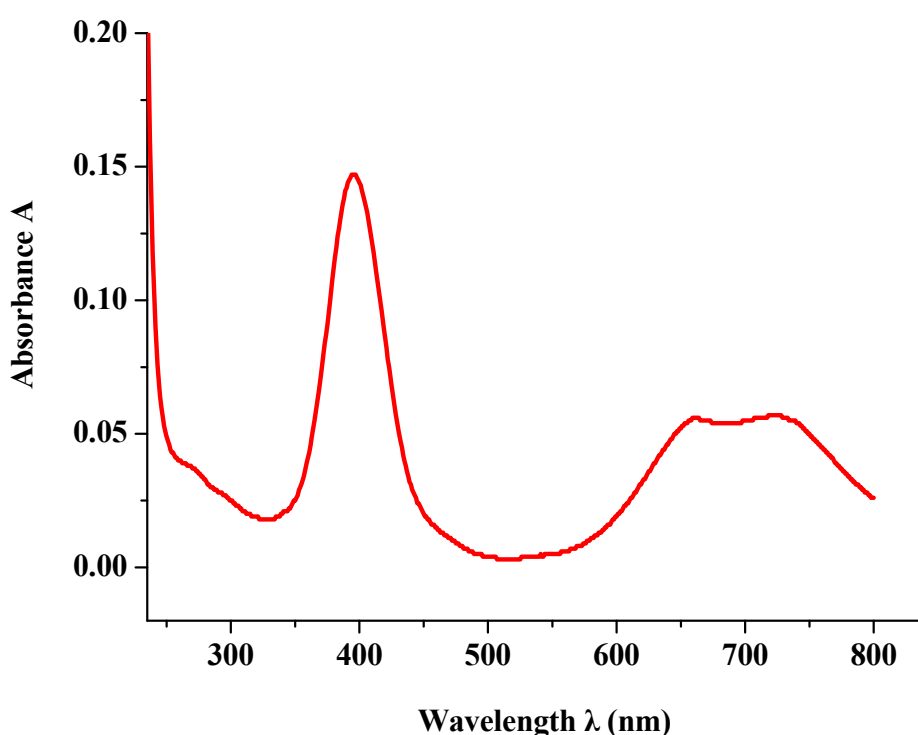
<b>Μήκη δεσμών (Å)</b>			
Ni(1)-O(1)	2.039(4)	Ni(1)-O(11)	2.041(4)
Ni(1)-O(5)	2.009(4)	Ni(1)-O(13)	2.069(4)
Ni(1)-O(7)	2.031(4)	Ni(1)-O(17)	2.005(4)
<b>Γωνίες (deg)</b>			
O(17)-Ni(1)-O(5)	94.62(18)	O(7)-Ni(1)-O(11)	79.58(17)
O(17)-Ni(1)-O(7)	98.70(19)	O(1)-Ni(1)-O(11)	102.76(19)
O(5)-Ni(1)-O(7)	166.49(18)	O(17)-Ni(1)-O(13)	77.99(15)
O(17)-Ni(1)-O(1)	165.95(18)	O(5)-Ni(1)-O(13)	98.3(2)
O(5)-Ni(1)-O(1)	79.16(16)	O(7)-Ni(1)-O(13)	86.78(18)
O(7)-Ni(1)-O(1)	88.32(17)	O(1)-Ni(1)-O(13)	90.36(17)
O(17)-Ni(1)-O(11)	90.52(17)	O(11)-Ni(1)-O(13)	160.67(17)
O(5)-Ni(1)-O(11)	98.10(19)		



Σχήμα 4.2: α) Η σχέση Ni(II)-Na<sup>+</sup> και β) η σχέση Na<sup>+</sup>-Ni(II) κατά το σχηματισμό του πλέγματος του υλικού 1

#### 4.8 Φασματοσκοπία υπεριώδους (UV/Visible Spectroscopy) υλικού 1

Το φάσμα υπεριώδους/ορατού του υλικού **1** (Σχήμα 4.3) καταγράφηκε στο νερό. Στο φάσμα παρουσιάζονται δύο κορυφές στα: α)  $\lambda_{\max}$  725 nm ( $\epsilon$  2 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), και β) 662 nm ( $\epsilon$  2 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Επιπλέον, σχηματίζεται ένας ευδιάκριτος ώμος στο υπεριώδες φάσμα και σε μήκος κύματος 395 nm. Η απορρόφηση στα 395 nm ( $\epsilon$  6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) μπορεί να αποδοθεί σε  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$  μετάπτωση. Ανάλογα, οι απορροφήσεις στο ορατό φάσμα, αποδίδονται σε  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  μεταπτώσεις. Οι αναφερόμενες μεταπτώσεις συμφωνούν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για την περίπτωση ατόμων οξυγόνου γύρω από το ιόν του Ni(II) σε οκταεδρικό περιβάλλον.<sup>37</sup>

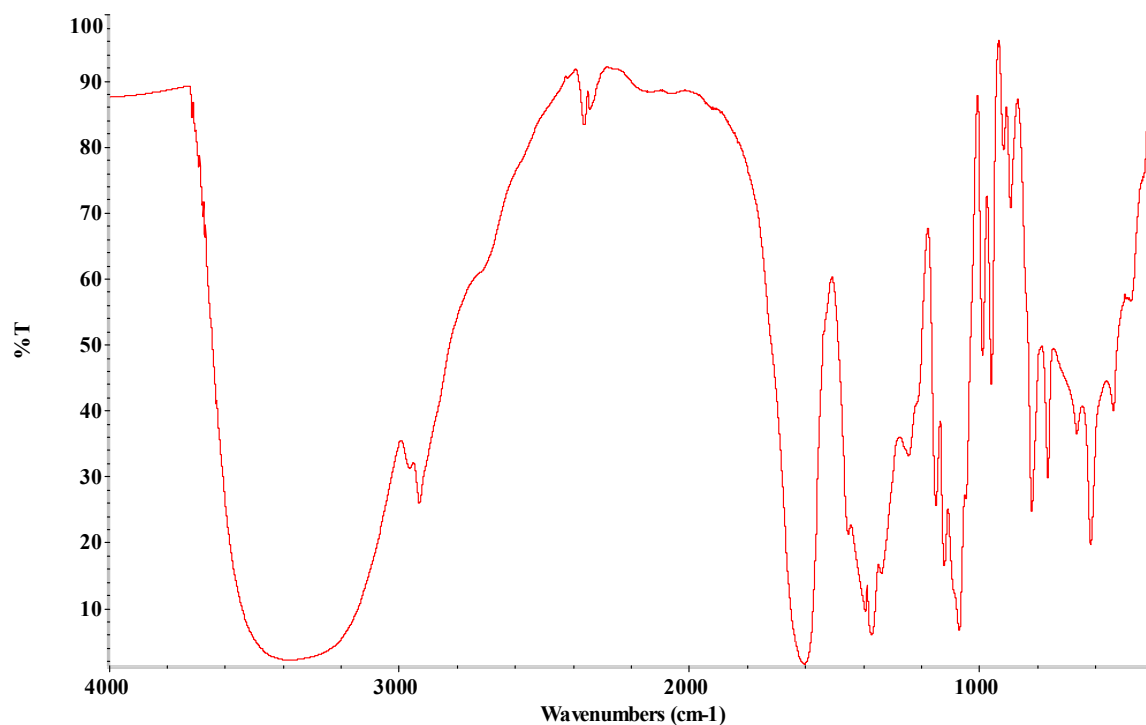


Σχήμα 4.3: Το φάσμα υπεριώδους-ορατού του υλικού **1**

#### 4.9 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR spectroscopy) του υλικού 1

Το φάσμα FT-IR του υλικού **1** παρουσιάζει ισχυρές απορροφήσεις (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) των καρβονυλίων της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού ligand. Οι αντισυμμετρικές δονήσεις  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  εμφανίζονται γύρω στα 1602 cm<sup>-1</sup> και οι συμμετρικές δονήσεις  $\nu_s(\text{COO}^-)$  κυμαίνονται από 1450 μέχρι 1334 cm<sup>-1</sup>. Οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των καρβονυλίων στο **1** (Σχήμα 4.4) παρουσιάζονται σε χαμηλότερες τιμές συγκρινόμενες με τις συχνότητες των καρβονυλίων του ελεύθερου κινικού ligand, γεγονός που υποδηλώνει τη συναρμογή

του κινικού οξέος στο μεταλλοϊόν. Επιπλέον, η διαφορά των συμμετρικών και των αντισυμμετρικών δονήσεων στο **1**,  $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-))$ , είναι μεγαλύτερη από  $200 \text{ cm}^{-1}$ , υποδεικνύοντας ότι το κινικό οξύ είναι συναρμοσμένο με το μεταλλοϊόν με μονοδοντικό τρόπο.<sup>38,39</sup> Παρόμοια συμπεριφορά των καρβονυλίων έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση άλλων υλικών με κινικό οξύ ή και σε άλλα υλικά με παρόμοια α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα.<sup>40,41</sup>



Σχήμα 4.4: Τα φάσμα υπέρυθρου FT-IR του υλικού **1**

#### 4.10 Μελέτες μαγνητικής επιδεικτικότητας (Magnetic susceptibility studies) του υλικού **1**

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεικτικότητας έγιναν σε διάφορα μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 2 έως 300 K. Τα δεδομένα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεικτικότητας του **1** προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή MAGPACK<sup>42</sup> και το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή DSTEPIT.<sup>43</sup> Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  είναι η μαγνητική επιδεικτικότητα του ενός ιόντος Ni(II)) του **1** φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Η τιμή της  $\chi_M T$  ισούται με  $1.78 \text{ emu mol}^{-1}$  στους 300 K. Από τη θερμοκρασία των 300 K μέχρι και τους 10 K παρουσιάζεται ομαλή γραμμική μείωση της τιμής της  $\chi_M T$ , ενώ σε θερμοκρασία 2 K η  $\chi_M T$  μειώνεται αρκετά μέχρι την τιμή  $0.84 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ . Η μορφή της καμπύλης

είναι χαρακτηριστική για υλικά που παρουσιάζουν μεγάλες επιδράσεις μηδενικού πεδίου μαζί με την επίδραση του θερμοκρασιακά ανεξάρτητου παραμαγνητισμού (temperature independent paramagnetism effect, TIP) που οδηγεί σε γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας με τη επιδεκτικότητα. Τα δεδομένα της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mathbf{H} = \mathbf{D} \left[ \mathbf{S}_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}(\mathbf{S} + \mathbf{1}) \right] + \mathbf{E}(\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2) + g_z \mu_B \mathbf{H}_z \mathbf{S}_z + g_x \mu_B \mathbf{H}_x \mathbf{S}_x + g_y \mu_B \mathbf{H}_y \mathbf{S}_y \quad (1)$$

Η καλύτερη προσομοίωση (συνεχής γραμμή στο Σχήμα 4.5) δίνεται για τη χρήση των παραμέτρων  $D$   $3.4 \text{ cm}^{-1}$  και  $g$  2.2, TIP  $1.8 \times 10^{-3}$ . Επιπλέον, οι τιμές της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D$  (οι τιμές των  $g$  και TIP πάρθηκαν από τη διαδικασία προσομοίωσης), ενώ και οι δύο άξονες σε αυτή την περίπτωση είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης μαγνήτισης (isothermal magnetization curves) σε θερμοκρασία 2 K και σε εφαρμοσμένο πεδίο από 0 έως 5 T. Οι καμπύλες της αύξησης και μείωσης του πεδίου εμφανίζονται να είναι ίδιες. Και σε αυτή την περίπτωση, τα δεδομένα προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) και η καλύτερη προσομοίωση δίνεται με τις παραμέτρους  $D$   $2.8 \text{ cm}^{-1}$  και  $g$  2.2. Οι αναφερόμενες παράμετροι είναι κοντά στις τιμές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση της μελέτης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, γεγονός που ενισχύει την επίδραση του μεγάλου μηδενικού πεδίου για το εξεταζόμενο σύστημα.

Επιπλέον, η ισχυρή επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου επιβεβαιώνεται και από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού. Οι τιμές της παραμέτρου του κρυσταλλικού πεδίου καθώς και η παράμετρος  $B$  (Racah interelectronic repulsion) εκτιμήθηκαν από τις παρατηρούμενες μετατοπίσεις του φάσματος απορρόφησης. Στην οκταεδρική συμμετρία, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του  $^3A_{2g}$  and  $^3T_{2g}$  ισούται με  $10 Dq$  και συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί με τη σχέση:

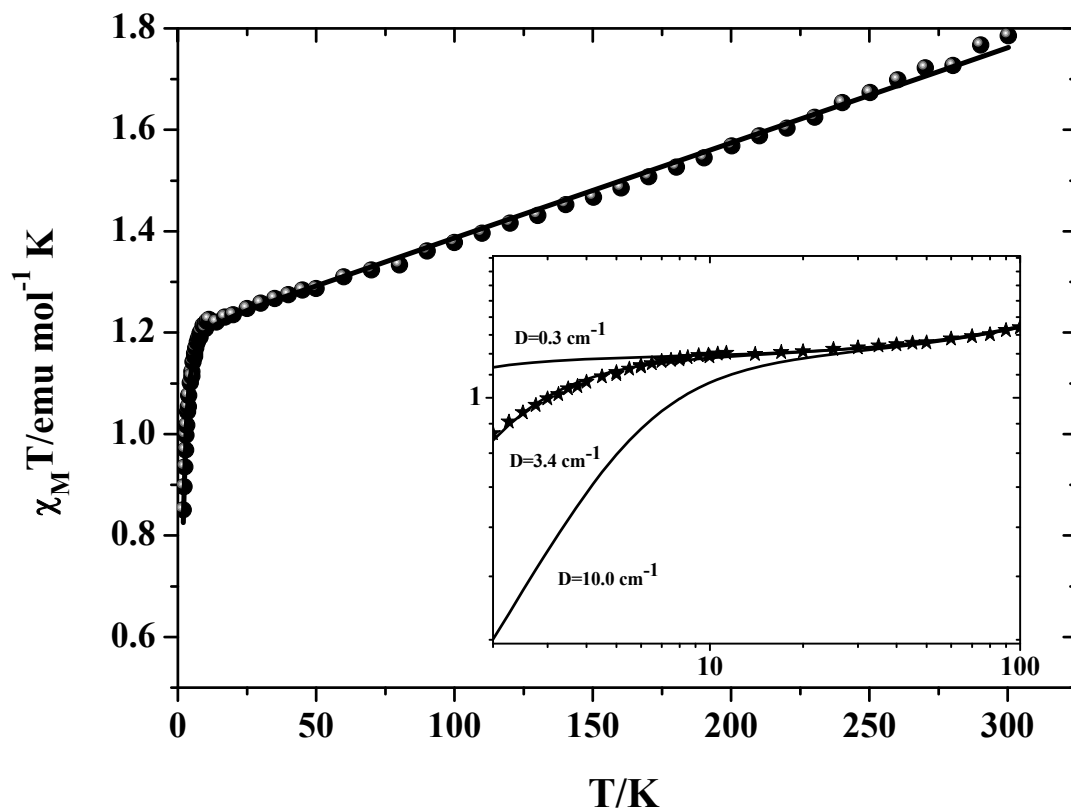
$$10Dq = E(^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g})$$

Ο προσδιορισμός της  $^3T_{2g}$  κατάστασης είναι αδύνατος σε αντίθεση με τον προσδιορισμό της μέγιστης τιμής της παραμέτρου  $10Dq$ . Ο προσδιορισμός της παραμέτρου έγινε χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση και η τιμή  $E$  στα 662 nm είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της κατάστασης  $^3A_{2g}$  και  $^3T_{2g}$ . Η τιμή της παραμέτρου  $B$  υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις (θέσεις των δύο ζωνών απορρόφησης που κείνται σε χαμηλότερες ενέργειες - lower lying absorption bands)

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad \text{όπου} \quad x = \frac{E_1 - E_2}{Dq}$$

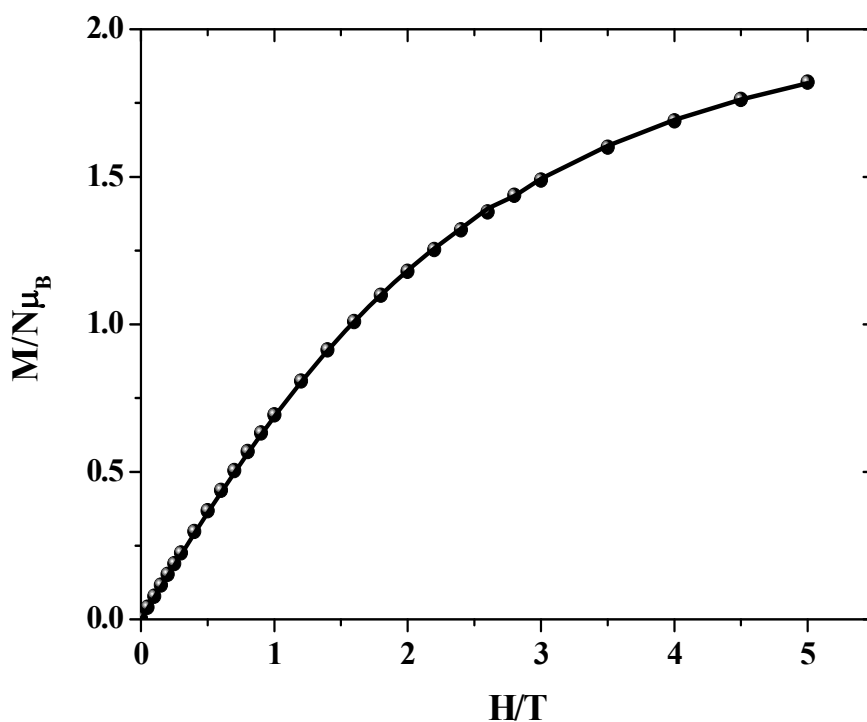
όπου:  $E_1$  και  $E_2$  είναι οι ενέργειες που αντιστοιχούν σε  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  και  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$  αντίστοιχα.

Σε ασθενή κρυσταλλικά πεδία, οι τιμές του όρου υπολογίστηκαν σε  $Dq/B \ll 2.3$  ενώ για ισχυρά πεδία οι προκύπτουσες τιμές του όρου είναι  $Dq/B \gg 2.3$ . Επομένως, η τιμή του όρου για ενδιάμεσα πεδία είναι  $Dq/B \approx 2.3$ . Κατά τη παρούσα μελέτη, ο όρος υπολογίστηκε σε  $Dq/B > 2.6$ , γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου γύρω από το μεταλλοϊόν.



**Σχήμα 4.5:** Η επιδεικτικότητα  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$ . Στο εσωτερικό διάγραμμα δίδεται η εξάρτηση της επιδεικτικότητας  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$ , για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $D$ . Οι άξονες  $\chi$  και  $\psi$  είναι σε λογαριθμική κλίμακα.





**Σχήμα 4.6:** Οι μετρήσεις μαγνήτισης σε εφαρμοσμένα πεδία από 0-5 T, σε θερμοκρασία 2 K

#### 4.11 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Ni(II)–D(-)-κινικό οξύ

Οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)–D(-)-κινικό οξύ περιλαμβάνουν ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις α) του ελεύθερου κινικού οξέος (Σχήμα 4.7), και β) του συστήματος Ni(II)-κινικό οξύ σε διάφορες μοριακές αναλογίες όπως [Ni:L] : [1:2/ 1:3/ 1:4]. Οι καμπύλες ογκομέτρησης που προέκυψαν, εκτιμήθηκαν με διάφορα πιθανά μοντέλα ειδογένεσης. Η καλύτερη προσομοίωση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων καμπύλων τιτλοδότησης που προέκυψαν κατά τη μελέτη του δυαδικού συστήματος, περιλαμβάνει τα εξής είδη: α) [Ni(II)], β) [NiL<sub>2</sub>]<sup>0</sup> (HL = C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>; L = C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>; LH<sub>1</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>), γ) [NiL<sub>2</sub>H<sub>1</sub>]<sup>-</sup>, και τέλος δ) [NiH<sub>1</sub>]<sup>+</sup>. Επιπλέον είδη που προκύπτουν από τις μοριακές αναλογίες 1:1 και 1:2 (Ni(II)-κινικό οξύ) ή ακόμη από επιπλέον είδη όπου το κινικό οξύ είναι διπλά αποπρωτονιωμένο, απορρίφθηκαν από το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα (PSEQUAD). Τα είδη που αναδύθηκαν από τη μελέτη της τελικής κατανομής των ειδών του δυαδικού συστήματος, είναι σύμφωνα με το είδος **1** που απομονώθηκε και μελετήθηκε στη στερεά κατάσταση. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των σχηματιζόμενων ειδών φαίνονται στον Πίνακα 4.3. Τέλος, το εύρος των τιμών

pH όπου κάθε είδος σχηματίζεται δηλώνεται στον Πίνακα 4.3. Η τιμή  $pK_a$  της καρβοξυλικής ομάδας του κινικού οξέος, υπολογίστηκε σε 3.34 και η τιμή αυτή είναι σύμφωνη με ήδη υπάρχουσες τιμές: Clifford (3.40)<sup>44</sup> και Luethy-Krause (3.36).<sup>45</sup> Η παρουσία της αλκοολικής ομάδας σε  $\alpha$ -θέση σε σχέση με την καρβοξυλική ομάδα, ενισχύει ουσιαστικά την ισχύ του οξέος.

Τα πειραματικά δεδομένα εκτιμήθηκαν και κρίθηκαν λογικά κυρίως από τον σχηματισμό ειδών, όπου η συναρμογή του κινικού οξέος με το Ni(II) γίνεται μέσω της καρβοξυλικής και της  $\alpha$ -υδροξυ ομάδας του χρησιμοποιούμενου ligand. Οι καμπύλες τιτλοδότησης ή ειδοκατανομής (παρουσία του μεταλλοϊόντος Ni(II)) προβάλλουν το σχηματισμό των ακόλουθων ειδών: α)  $[NiL_2]^0$  από όξινο pH μέχρι pH 8, και β)  $[NiL_2H_{-1}]^-$  για pH μεγαλύτερο από 7. Επομένως, πρέπει να αναφερθεί ότι οι μελέτες της υδατικής ειδογένεσης στο συγκεκριμένο σύστημα, τονίζουν την αποτελεσματική αλληλεπίδραση του ligand με τα ιόντα Ni(II) σχηματίζοντας διαλυτά είδη σε όλο το εύρος τιμών pH.

Κατά το σχηματισμό του είδους με μηδενικό φορτίο  $[NiL_2]^0$ , το ligand είναι αποπρωτονιωμένο μέσω της καρβοξυλικής ομάδας και έτσι δρα ως διδοντικό ligand γύρω από το ιόν του Ni(II). Ακόμη, οι έξι θέσεις συναρμογής γύρω από τη σφαίρα συναρμογής του Ni(II) ικανοποιούνται και με την παρουσία του είδους  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  σε όλο το μελετημένο εύρος pH.

Η σταθερά σταθερότητας του μονομερούς είδους  $[NiL_2]^0$  ( $\log\beta$  4.95) είναι παρόμοια με τις σταθερές σταθερότητας ειδών που προήλθαν από την αλληλεπίδραση  $\alpha$ -υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με το ιόν Ni(II) όπως είναι οι ακόλουθες περιπτώσεις: α) 2-υδροξυ-οξικό οξύ (γλυκολικό οξύ, glycolic acid) ( $\log\beta$  3.77),<sup>46</sup> 2-υδροξυ-προπιονικό οξύ (γαλακτικό οξύ) ( $\log\beta$  2.85),<sup>47</sup> 2-υδροξυ-βουτανοϊκό οξύ ( $\log\beta$  2.89),<sup>48</sup> 2-υδροξυ-2-μεθυλο-προπανοϊκό οξύ ( $\log\beta$  2.80),<sup>49</sup> και 2-υδροξυ-2-φαινυλο-οξικό οξύ ( $\log\beta$  2.48).<sup>50</sup>

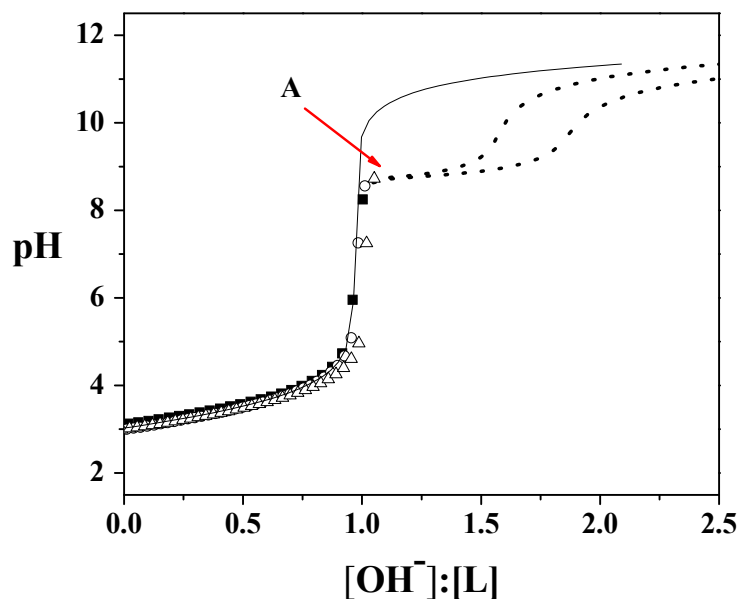
Στο συγκεκριμένο μοντέλο υδατικής ειδογένεσης αναδύονται δύο κυρίως είδη μετά από την τιμή pH 7: α)  $[NiL_2H_{-1}]^-$  και β)  $[NiH_{-1}]^+ = [Ni(OH)]^+$ . Τα δισθενή μέταλλα όπως Co(II) και Ni(II) είναι πιθανό να μην είναι αρκετά ισχυρά ώστε να προκληθεί αποπρωτονίωση της  $\alpha$ -αλκοολικής ομάδας του κινικού οξέος. Επομένως, κατ' αναλογία με τα αποτελέσματα της στερεάς κατάστασης, το κινικό οξύ φέρει αποπρωτονιωμένη μόνο την καρβοξυλική ομάδα. Ως αποτέλεσμα, είναι πιθανό ένα από τα δύο μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα με το ιόν του νικελίου στο μονοπυρηνικό είδος  $[NiL_2H_{-1}]^-$  να είναι αποπρωτονιωμένο. Αυτός είναι και ο λόγος

που το συγκεκριμένο είδος εμφανίζεται σε ψηλότερες τιμές pH. Τα δύο είδη  $[\text{NiL}_2]^0$  και  $[\text{NiL}_2\text{H}_1]^-$ , συνυπάρχουν στο μοντέλο ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος, ενώ το είδος  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  υπάρχει σε όλο το εύρος του μελετημένου pH, όπως παρουσιάζεται στις καμπύλες ειδογένεσης στο Σχήμα 4.8. Η μέγιστη τιμή σχηματισμού που φτάνει το μονοπυρηνικό είδος  $[\text{NiL}_2]^0$  είναι 30% και παραμένει σταθερή από pH 4.5 μέχρι και 7.5. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων του μελετημένου δυαδικού συστήματος είναι  $c_{\text{Ni}} = 0.000657 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , και  $c_{\text{ligand}} = 0.002027 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

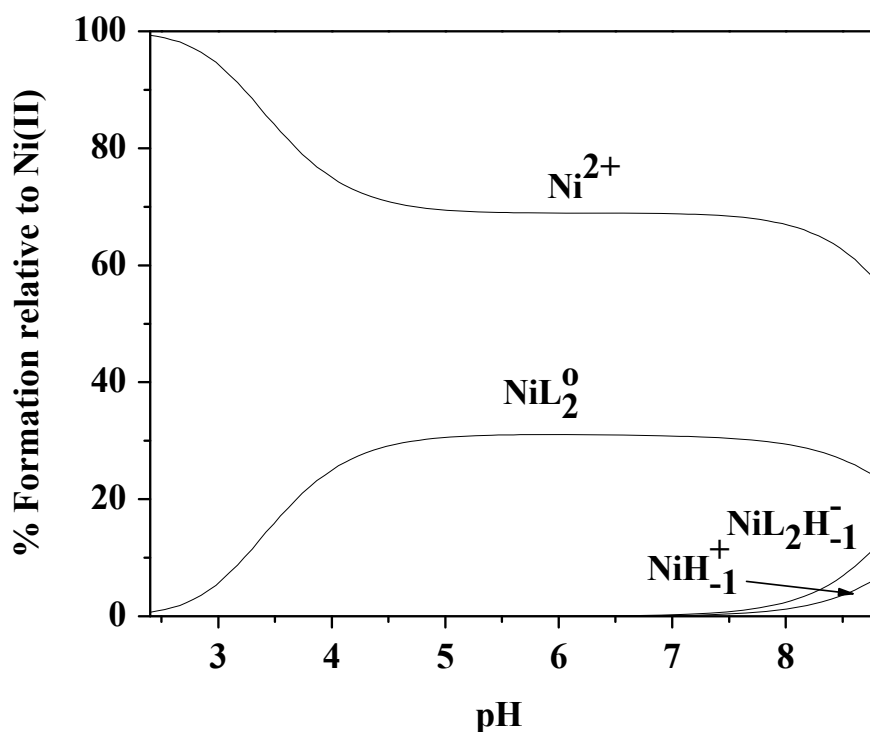
Πέρα από τις τιμές pH 8.2 έως και 8.8 (ανάλογα από τη μοριακή αναλογία Ni(II)–κινικού οξέος), παρατηρείται ο σχηματισμός ιζήματος πιθανώς λόγω της υπαρξής  $\text{OH}^-$  στο διάλυμα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του αδιάλυτου  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Η ύπαρξη του είδους  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  σε όλο το εύρος pH στο εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα ειδογένεσης έχει παρουσιαστεί και σε άλλες περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, στο δυαδικό σύστημα Ni(II)-ιστιδινο-υδροξαμικό οξύ (histidinehydroxamic acid), παρουσιάζονται δύο μονοπυρηνικά είδη: α)  $\text{NiL}$  ( $\log\beta = 10.49$ ), και β)  $\text{NiL}_2$  ( $\log\beta = 18.80$ ).<sup>51</sup> Στις καμπύλες ειδογένεσης αυτού του συστήματος, ο σχηματισμός του είδους  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  υπάρχει μέχρι και την τιμή pH 11. Κατ' αναλογία με την περίπτωση του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ, ο σχηματισμός του ιζήματος στο σύστημα Ni(II)-ιστιδινο-υδροξαμικό οξύ πραγματοποιείται σε τιμή pH 9. Στο δυαδικό σύστημα Ni(II)-D-glucosamine,<sup>52</sup> το σχηματιζόμενο είδος  $\text{NiL}_2$  ( $\log\beta = 6.43$ ) υπάρχει σε εύρος τιμών pH από 7 έως 10. Και σ' αυτό το εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα, ο σχηματισμός του είδους  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  υπάρχει μέχρι και pH 11. Ανάλογη περίπτωση είναι και η μελέτη του συστήματος Ni(II)-pycdpnen (πυριδουλαμιδο-εξαδοντικό ligand), όπου το είδος  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  υπάρχει μέχρι και την τιμή pH 7.<sup>53</sup> Στην περίπτωση της μελέτης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-2-(4-μεθυλο-θειαζολ-2-υλο)-2-(υδροξυμινο)οξικό οξύ, το μονοπυρηνικό είδος  $\text{NiL}_2$  ( $\log\beta = 11.83$ ) σχηματίζεται, ενώ ο σχηματισμός του  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  εμφανίζεται μόνο σε τιμές  $\text{pH} < 6.5$ .<sup>54</sup>

Τέλος, η σταθερά σταθερότητας του μονομερούς  $[\text{NiL}_2\text{H}_1]^-$  ( $\log\beta = -4.14$ ) είναι μεγαλύτερη από την σταθερά σταθερότητας του είδους  $[\text{NiH}_1]^+$  ( $\log\beta = -9.74$ ). Επομένως, το % ποσοστό σχηματισμού του είδους  $[\text{NiL}_2\text{H}_1]^-$  είναι μεγαλύτερο από το είδος  $[\text{NiH}_1]^+$ .<sup>55</sup>



**Σχήμα 4.7:** Οι καμπύλες τιτλοδότησης του ελεύθερου κινικού οξέος (συνεχής γραμμή) και οι καμπύλες τιτλοδότησης Ni(II)-κινικού οξέος σε διαφορετικές αναλογίες. Δηλαδή: ■ -  $c_{\text{Ni}} = 0.000967 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.002027 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; ○ -  $c_{\text{Ni}} = 0.000967 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.003042 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; Δ -  $c_{\text{Ni}} = 0.000657 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.002704 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Στο σημείο A εμφανίζεται ο σχηματισμός του ιζήματος



**Σχήμα 4.8:** Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-κινικό οξύ [ $c_{\text{Ni}} = 0.000657 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.002704 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

**Πίνακας 4.3:** Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Ni(II)-κινικό οξύ ( $I = 0.15$  (NaCl) και 25 °C)

	Κινικό οξύ	Ni(II)-κινικό οξύ	Εύρος pH για κάθε αναδύμενο είδος
$\log K(\text{HL})$	3.34(1)		
$\log\beta (\text{NiL}_2)$		4.95(3)	Σε όλο το εύρος
$\log\beta (\text{NiL}_2\text{H}_1)$		-4.14(7)	> 7.0
$\text{p}K ([\text{NiL}_2\text{H}_1]/[\text{NiL}_2])$		9.09	
Fitting		$9.656 \cdot 10^{-3}$	
No. of pts.		191	

## 4.12 Συζήτηση-Αποτελέσματα

### 4.12.1 Η υδατική χημεία του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ

Η σύνθεση του υλικού  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3] \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (**1**) μέσω της αντίδρασης του  $\text{NiCl}_2$  με το D(-)-κινικό οξύ σε pH 5.5, τονίζει τη σαφή αλληλεπίδραση του φυσιολογικού ligand με το δισθενές μεταλλοϊόν Ni(II). Η συγκεκριμένη τιμή pH αποδείχθηκε αποτελεσματική για την απομόνωση του κρυσταλλικού υλικού. Ο αναλυτικός, φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός του συγκεκριμένου συμπλόκου, προβάλλει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της ένωσης και επιπλέον ρίχνει φως στη φύση της αλληλεπίδρασης του ligand με το μεταλλοϊόν.

Η αποπρωτονίωση της καρβοξυλικής ομάδας του ligand, στην περίπτωση του υλικού **1**, είναι άμεσα συνυφασμένη με την αναδύμενη δομή του. Ο σχηματισμός του πενταμελούς δακτυλίου συμβάλλει στην σταθερότητα του απομονωμένου είδους. Το αρνητικό φορτίο του ανιονικού είδους  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  εξουδετερώνεται από το ιόν του νατρίου. Η πρωτονιωμένη α-υδροξυ ομάδα έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του κιτρικού οξέος (υδροξυ-καρβοξυλικό οξύ) με Ni(II) και Mn(II). Αντίθετα, η αλληλεπίδραση του κιτρικού οξέος με το τρισθενές Mn(III), οδήγησε στο σχηματισμό υλικού με πενταμελή δακτύλιο και αποπρωτονιωμένη την α-υδροξυ ομάδα του οξέος.<sup>56,25</sup>

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του κινικού οξέος με το Ni(II) και η συνυφασμένη με αυτήν υδατική χημεία αποκαλύπτει τον τρόπο συναρμογής των τριών κινικών ligands με το Ni(II) στη στερεά κατάσταση, ενώ ταυτόχρονα προβάλλει σημαντικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης αυτής στο διάλυμα. Οι χημικές ομάδες στο μόριο του κινικού οξέος, και ειδικά οι αλκοολικές

ομάδες, είναι ικανές να συναρμοστούν με μεταλλοϊόντα και να προάγουν χημεία, παρόμοια με τη χημεία που επιτελείται σε βιολογικό επίπεδο. Σε αυτή την περίπτωση, τα συναρμοσμένα μεταλλοϊόντα με φυσιολογικά ligands, μπορούν να δράσουν ως μόρια-κλειδιά που συμμετέχουν σε σημαντικά βιοσυνθετικά μονοπάτια και επιδρούν στην κυτταρική φυσιολογία (ειδικά στην περίπτωση των φυτών).

Τέλος, η συνθετική στρατηγική για την απομόνωση του **1** αποκαλύπτει: α) τη χαμηλή διαλυτότητα της ανιοντικής μονάδας  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)_3]^-$  στην περίπτωση της παρουσίας των ιόντων νατρίου που οδηγεί στην απομόνωση του υλικού, και β) την εμπλοκή των μορίων νερού στο πλέγμα του **1**. Τα μόρια νερού που ανήκουν στο κρυσταλλικό πλέγμα συμμετέχουν στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου που συμβάλλουν στην σταθεροποίησή του.

#### 4.12.2 Η ειδογένεση του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ

Ο πλήρης χαρακτηρισμός του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος περιλαμβάνει: α) την απομόνωση και μελέτη των ιδιοτήτων της ένωσης **1** στη στερεά κατάσταση, και β) τη μελέτη του αντίστοιχου συστήματος στο διάλυμα (υδατική ειδογένεση).

Η μελέτη της υδατικής χημείας του δυαδικού συστήματος Ni(II)–κινικό οξύ: α) συμβάλλει στην κατανόηση της φύσης των ειδών που σχηματίζονται κάτω από διάφορες τιμές pH και σε διάφορες αναλογίες των αντιδρώντων που συμμετέχουν, και β) συσχετίζει το φυσικοχημικό προφίλ των προτεινόμενων ειδών με τη μορφή και τις ιδιότητες του είδους **1** που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε στη στερεά κατάσταση. Το αναπτυσσόμενο μοντέλο υδατικής ειδογένεσης αποκάλυψε την ύπαρξη ειδών σε μοριακή αναλογία 1:2 (Ni:L) και συγκεκριμένα των ειδών  $[\text{NiL}_2]^0$  και  $[\text{NiL}_2\text{H}_1]^-$ . Από τα δύο είδη, το μονομερές είδος  $[\text{NiL}_2]^0$  (30%) υπερτερεί σε ποσοστό σχηματισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη Ni(II)–κινικού οξέος που σχηματίζονται, σε χαμηλές και φυσιολογικές τιμές pH.

Το είδος  $[\text{NiL}_2]^0$  αποτελείται στην πραγματικότητα από δύο κινικά οξέα και πιθανώς δύο μόρια νερού, διατηρώντας την οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το ιόν Ni(II). Επομένως, το μονομερές αυτό είδος μπορεί να συσχετιστεί με το είδος που συντέθηκε και απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση, δηλαδή το υλικό **1**. Αποτέλεσμα αυτής της υπόθεσης, είναι ότι το **1** που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε στη στερεά κατάσταση, όταν βρεθεί σε υδατικό διάλυμα, διαλύεται σχηματίζοντας το είδος  $[\text{NiL}_2]^0$  και ένα μόριο κινικού οξέος. Επομένως, το υλικό **1**

δεν διατηρεί τη δομή του μέσα στο διάλυμα. Η απομόνωσή του στη στερεά κατάσταση είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας στο σύστημα (στη στερεά κατάσταση). Επιπλέον, στο μοντέλο υδατικής ειδογένεσης του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος, δεν υπάρχει ο σχηματισμός ειδών με μοριακή αναλογία 1:1 (Ni:L). Ανάλογη είναι η περίπτωση της μελέτης της υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Co(II)-κινικού οξέος.<sup>57</sup>

#### **4.12.3 Συσχέτιση της υδατικής ειδογένεσης του Ni(II) με τη φυσιολογία ή/και την τοξικότητα**

Ο ρόλος του νικελίου τόσο στη φυσιολογία των κυττάρων όσο και η εμπλοκή του σε φαινόμενα τοξικότητας στα κύτταρα μελετάται ευρύτατα. Συγκεκριμένα, το νικέλιο έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει βιολογική δράση, αλλά έχει συνδεθεί έντονα και με τοξική δράση σε διάφορους οργανισμούς συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Επομένως, το νικέλιο μπορεί να εμπλακεί σε δυαδικές και τριαδικές αλληλεπιδράσεις, διατηρώντας τη φυσιολογική κυτταρική ομοιότητα,<sup>58</sup> με κυτταρικά οργανικά υποστρώματα χαμηλής μοριακής μάζας, όπως το χρησιμοποιούμενο κινικό οξύ που βρίσκεται στα φυτά αλλά και υποστρώματα υψηλής μοριακής μάζας.

Επιπλέον, η μελέτη υδατικής ειδογένεσης αποκαλύπτει τη φύση των ειδών, ανάλογων με αυτών που είναι πιθανό να σχηματιστούν σε κυτταρικό επίπεδο και ειδικά σε οργανισμούς όπως τα φυτά. Πέραν αυτού, η υδατική ειδογένεση του δυαδικού συστήματος, παρουσιάζει είδη με διακριτές χημικές ιδιότητες τονίζοντας την ικανότητα των κυττάρων να αναγνωρίζουν μεταλλοϊόντα παρουσία οργανικών ligands: α) που είναι απαραίτητα για να διατηρείται η φυσιολογία, ή/και β) σχετίζονται με φαινόμενα τοξικότητας κυρίως στα φυτά.<sup>59,60</sup>

Αξίζει να αναφερθεί ότι όλα τα είδη που προκύπτουν από τη μελέτη του δυαδικού συστήματος στα διάλυμα, τονίζουν την αλληλεπίδραση του Ni(II) με O- ή/και O,N-ligands, που μπορούν ακολούθως να εμπλακούν σε περαιτέρω τριαδικές αλληλεπιδράσεις με μόρια υψηλής μοριακής μάζας. Η ύπαρξη υδατοδιαλυτών ειδών του συστήματος Ni(II)-κινικό οξύ, όπως είναι η περίπτωση του είδους  $[\text{NiL}_2]^0$ , μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για αντίστοιχα είδη που σχηματίζονται με άλλα υδροξυ-καρβοξυλικά ligands παρουσία του τοξικού μεταλλοϊόντος Ni(II). Στους ανθρώπους, η επίδραση του νικελίου, επηρεάζει κυρίως διαδικασίες που σχετίζονται

με τοξικότητα, με δερματικές αλλεργίες,<sup>61</sup> με αναπνευστικά προβλήματα και καρκινογενέσεις.<sup>62</sup> Μελέτες του είδους αυτού που ενέχουν τη σύνθεση και φυσικοχημικό χαρακτηρισμό δυαδικών και τριαδικών διαλυτών μορφών του Ni(II) με το κινικό οξύ και άλλα φυσιολογικά υποστρώματα βρίσκονται στο στάδιο της υλοποίησης στο εργαστήριο.



### 4.13 Βιβλιογραφία

- [1] E. Denkhaus, K. Salnikow, *Critical Reviews in Oncology Hematology* 42 (2002) 35-56.
- [2] S. O. Moussa, K. Morsi, *J. Alloys and Compounds* 426 (2006) 136-143.
- [3] A. M. Brennenstuhl, T. S. Gendron, R. Cleland, *Corrosion Science* 35 (1993) 699-711.
- [4] G. Winter, T. Buhrke, O. Lenz, A. K. Jones, M. Forger, B. Friedrich, *Fed. Eur. Biochem. Soc. Letters* 579 (2005) 4292-4296.
- [5] R. K. Watt, P. W. Ludden, *Cell. Mol. Life. Sci.* 56 (1999) 604-625.
- [6] E. Haslam, in *Shikimic Acid: Metabolism and Metabolites*, Wiley & Sons, New York (1993).
- [7] A. J. Pittard (Ed.), in *Escherichia coli and Salmonella: Cellular and Molecular Biology*, ASM Press, Washington, DC (1996).
- [8] R. Bentley, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 25 (1990) 307-384.
- [9] M. Jezowska-Bojczuk, P. Kaczmarek, W. Bal, K. S. Kasprzak, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 1770-1777.
- [10] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* 29 (1950) 559.
- [11] G. Gran, *Analyst* 77 (1952) 661-671.
- [12] F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 375-378.
- [13] G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Interscience, New York (1960) pp. 83.
- [14] *Micro TT2050 Titrator Quick Guide*, Crison Instruments, Alella, Spain (1985).
- [15] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Petit, *Anal. Chim. Acta* 38 (1967) 475-479.
- [16] P. Gans, B. O'Sullivan, *Talanta* 51 (2000) 33-37.
- [17] H. S. Harned and B. B. Owen, (1958), 'The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.', 3rd ed., (Reinhold Publishing Corp., New York ).
- [18] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 1195.
- [19] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Technical Software Distributions, Baltimore (1991).
- [20] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311-318.
- [21] N. V. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 48 (1998) 43-63.
- [22] B. J. Colston, V. J. Robinson, *Analyst* 122 (1997) 1451-1455.
- [23] SMART-NT, Version 5.0; Brucker AXS: Madison, WI (1998).
- [24] SHELXTL-NT, Version 5.1; Brucker AXS: Madison, WI (1998).
- [25] Z. H. Zhou, Y. J. Lin, H. B. Zhang, G. D. Lin, K. R. Tsai, *J. Coord. Chem.* 42 (1997) 131-141.
- [26] E. N. Baker, H. M. Baker, B. Anderson, R. D. Reeves, *Inorg. Chim. Acta* 78 (1983) 281-285.
- [27] Y. Guo, D. Xiao, E. Wang, Y. Lu, J. Lü, X. Xu, L. Xu, *J. Sol. State Chem.* 178 (2005) 776-781.
- [28] J. Strouse, S. W. Layten, E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 562-572.
- [29] M. Menelaou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Salifoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2005) 1957-1967.
- [30] R. Swanson, W. H. Ilsley, A. G. Stanislawski, *J. Inorg. Biochem.* 18 (1983) 187-194.

- [31] R. C. Bott, D. S. Sagatys, D. E. Lynch, G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 1495-1498.
- [32] Y. Inomata, T. Haneda, F. S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 13-17.
- [33] N. Barba-Behrens, F. Salazar-Garcia, A. M. Bello-Ramirez, E. Garcia-Baez, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 575.
- [34] I. Bkouche-Walksman, *Acta Cryst. Sect. C.* 50 (1994) 62.
- [35] G. Hata, Y. Kitano, T. Kaneko, H. Kawai, M. Mutoh, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 1604.
- [36] R. Codd, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 877.
- [37] A. B. P. Lever in: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn, 1984, 507-511.
- [38] C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 719-723.
- [39] G. B. Deacon, R. J. Philips, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227-250.
- [40] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, B. Papaefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13266-13267.
- [41] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 618-619.
- [42] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 985-991.
- [43] Program 66, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, IN (1986).
- [44] M. Clifford, *Tea and Coffee Trade J.* 159 (1987) 35-39.
- [45] B. Luethy-Krause, I. Pfenninger, W. Landolt, *Trees - Structure and Function* 4 (1990) 198-204.
- [46] G. V. Bakore, M. S. Bararia, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 242 (1969) 102.
- [47] Z. Warnke, E. Kwiatkowski, *Rocz. Chem.* 47 (1973) 467.
- [48] B. Mayer, R. Medancic, B. Grabaric, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta* 51 (1978) 151.
- [49] G. H. Thun, W. Guns, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 332-338.
- [50] T. Matusinovic, I. Filipovic, *Croat. Chem. Acta* 58 (1985) 227.
- [51] M. S. El-Ezaby, N. M. Shuaib, H. M. Marafie, M. M. Hassan, *J. Inorg. Biochem.* 33 (1988) 161-174.
- [52] J. Lerivrey, B. Dubois, P. Decock, G. Micera, J. Urbanska, H. Kozlowski, *Inorg. Chim. Acta* 125 (1986) 187-190.
- [53] C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gérard, S. Brandes, A. Tabard, J.-P. Barbier, *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 900-907.
- [54] A. A. Mokhir, E. Gumienna-Kontecka, J. Swiatek-Kozlowska, G. E. Petkova, O. I. Fritsky, L. Jerzykiewicz, A. A. Kapshuk, T. Y. Sliva, *Inorg. Chim. Acta* 329 (2002) 113-121.
- [55] S. Lacour, V. Deluchat, J.-C. Bollinger, B. Serpaud, *Talanta* 46 (1998) 999-1009.
- [56] M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 120 (2000) 4044-4051.
- [57] M. Menelaou, A. Konstantopai, C. Mateescu, H. Zhao, C. Drouza, N. Lalioti, A. Salifoglou, Submitted for publication (2008).
- [58] G. W. Zamponi, E. Bourinet, T. P. Snutch, *J. Membrane Biol.* 151 (1996) 77-90.

- [59] L. P. Weng, A. Wolthoorn, T. M. Lexmond, E. J. Temminghoff, W. H. van Riemsdijk, *Environ Sci. Technol.* 38 (2004) 156.
- [60] L. P. Weng, T. M. Lexmond, A. Wolthoorn, E. J. Temminghoff, W. H. van Riemsdijk, *Environ Sci. Technol.* 22 (2003) 2180.
- [61] L. Peltonen, *Contact Dermatitis* 5 (1979) 27.
- [62] K. S. Kasprzak, F. W. Sunderman, Jr., K. Salnikow, *Mutation Research* 533 (2003) 67.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Ni(II) ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 5.1 Περίληψη

Το νικέλιο που ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα παρουσιάζεται τόσο στον αβιοτικό όσο και στο βιολογικό κόσμο. Σε βιολογικά συστήματα, μπορεί να προάγει χημεία με ποικίλης φύσεως ligands σε κυτταρικό επίπεδο, επηρεάζοντας έτσι μεταβολικά μονοπάτια. Σε αβιοτικό επίπεδο τα οργανοφωσφονικά υποστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση μεταλλο-φωσφονικών υλικών με τεχνολογικές εφαρμογές. Οι προσπάθειες να κατανοηθεί η φύση των δυαδικών αλληλεπιδράσεων του Ni(II) με οργανοφωσφονικά ligands βιολογικής σημασίας και να διερευνηθεί η άγνωστη χημική δραστηριότητα των αντίστοιχων υδατικών δυαδικών συστημάτων σε συγκεκριμένες τιμές pH, οδήγησαν στη σύνθεση και απομόνωση τριών νέων ενώσεων. Τα οργανοφωσφονικά ligands που χρησιμοποιήθηκαν για τη συνθετική μελέτη αλληλεπίδρασής τους με το μεταλλοϊόν Ni(II) είναι τα ακόλουθα: α) N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη [glyphosate], β) ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ [H<sub>4</sub>IDA2P] και γ) N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ [NTAP]. Επομένως, τα είδη που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν είναι τα εξής: [Ni(OOC-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] · 3.3H<sub>2</sub>O (1), [Ni(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (2) και K[Ni(C<sub>5</sub>NPO<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O (3).

Τα πλέγματα των τριών ενώσεων αποκαλύπτουν την παρουσία οκταεδρικών κέντρων Ni(II), συναρμοσμένων με τα τρία διαφορετικά οργανοφωσφονικά ligands. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την ένωση 1 αποκαλύπτει την ύπαρξη δύο μονοπυρηνικών μονάδων (ανιοντικής και κατιοντικής μονάδας). Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την ένωση 2 αποκαλύπτει το σχηματισμό ενός πολυμερικού υλικού παρουσία δυο μορίων οργανοφωσφονικού ligand και δύο μορίων νερού. Τέλος, η κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την ένωση 3 παρουσιάζει το σχηματισμό ενός ανιοντικού υλικού με το Ni(II) σε οκταεδρική γεωμετρία. Όλα τα υλικά 1-3 χαρακτηρίστηκαν αναλυτικά και φασματοσκοπικά (FT-IR, UV-Vis), έγιναν μελέτες της μαγνητικής επιδεκτικότητας και τέλος, χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά με ακτίνες X. Επιπλέον, τα υλικά 2 και 3 χαρακτηρίστηκαν με κυκλική βολταμμετρία. Ταυτόχρονα, έγιναν μελέτες υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) του

δυναδικού συστήματος Ni(II)-NTAP, για την περιγραφή της φύσης και των ιδιοτήτων των αναδιδόμενων ειδών Ni(II)-NTAP σε συνάρτηση με το pH.

## 5.2 Εισαγωγή

Το νικέλιο είναι ένα μεταβατικό μεταλλοϊόν με ποικίλες δράσεις και εφαρμογές. Αρχικά, η εμπλοκή του νικελίου σε διάφορους οργανισμούς, όπως τα φυτά και τα βακτήρια, αποτελεί αντικείμενο μελέτης από την επιστημονική κοινότητα. Η μελέτη περιλαμβάνει κυρίως τη διαδικασία μεταφοράς και αποθήκευσης του νικελίου στα κατάλληλα μεταλλοένζυμα κάθε οργανισμού, αλλά και την κατανόηση πιθανής τοξικότητας που μπορεί να εμφανιστεί παρουσία νικελίου στα συστήματα των οργανισμών (κυρίως φυτά). Τα μεταλλοένζυμα που περιέχουν νικέλιο στο ενεργό τους κέντρο είναι: α) η ουρεάση, β) η Ni-Fe υδρογενάση, γ) η Ni-σουλφοξείδικη δισμουτάση, κ.ά.<sup>1</sup> Επακόλουθα, η εμπλοκή του νικελίου σε ποικίλα υλικά είναι αξιοσημείωτη. Οι κυριότερες εφαρμογές του νικελίου αναφέρονται: α) στην παρασκευή του ανοξείδωτου χάλυβα (stainless steel), β) σε κράματα<sup>2</sup> για την κατασκευή κερμάτων και κοσμημάτων, γ) σε εναλλάκτες θερμότητας,<sup>3</sup> δ) σε συμμετοχή σε αντιδράσεις κατάλυσης (όπως υδρογόνωση φυτικώνέλαιων), κ.ά.

Μια μεγάλη κατηγορία χαμηλής μοριακής μάζας ligands που μπορούν να αντιδράσουν με μεταλλοϊόντα, όπως το Ni(II), είναι τα οργανοφωσφονικά οξέα. Τα οργανοφωσφονικά ligands είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες τα τελευταία χρόνια μελετώνται ιδιαίτερα, κυρίως λόγω της χημικής τους δομής. Η χημική δομή των οργανοφωσφονικών οξέων αποτελείται συχνά από πολλές και ποικίλες χημικές ομάδες, πέρα από την ύπαρξη μιας ή και περισσότερων φωσφονικών ομάδων [ $\text{-PO}_3\text{H}_2$ ], που είναι γνωστό ότι μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μεταλλοϊόντα<sup>4</sup> και να προάγουν χημεία τόσο σε υδατικά όσο και σε μη υδατικά συστήματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσπάθεια για την απομόνωση νέων οργανοφωσφονικών οξέων, με περισσότερες χημικές ομάδες στο μόριο (κυρίως ασύμμετρα μόρια), χρησιμοποιώντας ποικίλες μεθόδους, είναι συνεχής.

Επομένως, η μελέτη αναπτυσσόμενων αλληλεπιδράσεων μεταξύ δραστικών μεταλλοϊόντων και οργανοφωσφονικών οξέων, μπορεί να δώσει σαφή εικόνα για την όλο και αναπτυσσόμενη χημεία υλικών παρουσία οργανοφωσφονικών ligands, τόσο σε δυαδικά όσο και σε τριαδικά συστήματα. Η μελέτη τέτοιων αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνει το σαφή χαρακτηρισμό των ενεχόμενων υλικών μέσω των δομικών,

φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων τους. Τέλος, τα οργανοφωσφονικά οξέα, που λειτουργούν κυρίως ως πολυδοντικά ligands<sup>5</sup> καθώς αλληλεπιδρούν με μεταλλοϊόντα, όπως νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός, κ.ά., σχηματίζουν πολλά και ενδιαφέροντα πλέγματα (μονοδιάστατα, δισδιάστατα και τρισδιάστατα).<sup>6</sup> Η μελέτη των ιδιοτήτων (μαγνητικές, φασματοσκοπικές, οπτικές, κ.ά.) τέτοιων αναδύμενων πλεγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε υλικά που βρίσκουν εφαρμογές στην κατάλυση, στην ιονανταλλαγή, στη φωτοχημεία, κ.ά.<sup>7,8</sup>

Επιπλέον, η αναπτυσσόμενη χημεία μέσω αλληλεπιδράσεων των μεταλλοϊόντων και οργανοφωσφονικών ligands, μπορεί να ρίξει φως σε αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν σε βιολογικά υγρά. Τα μεταλλοϊόντα όπως το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο, μπορούν να συμμετέχουν στα διάφορα βιολογικά συστήματα αφού αρχικώς αλληλεπιδράσουν με μόρια χαμηλής και υψηλής μοριακής μάζας, οπότε και αναδεικνύονται σε διαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές. Τα μόρια χαμηλής μοριακής μάζας περιλαμβάνουν οργανικά οξέα, αμινοξέα, ολιγοπεπτίδια, κ.ά. Όπως είναι γνωστό, σημαντικό βιοχημικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόρια που περιέχουν φωσφονικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές, πέρα από τη σημαντικότητά τους στη χημεία των υλικών, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, α) βρίσκονται συναρμοσμένες σε μικρά μόρια, σε πρωτεΐνες και σε ένζυμα και εμπλέκονται σε νευροδιεργασίες, ενζυμική αναστολή (enzyme inhibition), και β) παρουσιάζουν αντιβιοτική και φυτοκτόνο δράση, ενώ εμπλέκονται και στη ρύθμιση για την ανάπτυξη των φυτών.<sup>9</sup> Τέλος, πρόσφατες μελέτες έχουν συνδέσει τη χημεία που προάγουν τα οργανοφωσφονικά μόρια και κυρίως τα διφωσφονικά οξέα, με θεραπείες σε ασθένειες των οστών (Ασθένεια οστών Paget, μυελώματα των οστών, κτλ).<sup>10,11</sup>

Ένα χαρακτηριστικό οργανοφωσφονικό ligand χαμηλής μοριακής μάζας είναι η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη (N-phosphonomethyl-glycine) [HOOC-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]. Πρόκειται για ευρέως γνωστό μόριο με το εμπειρικό όνομα glyphosate. Η ουσία glyphosate χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο και χαρακτηρίζεται ως ένα από τα λίγα φυτοφάρμακα που είναι βιοαποικοδομήσιμο, μιας και σε διάστημα λίγων ημερών διασπάται στα μη τοξικά προϊόντα CO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, και NH<sub>3</sub>, πιθανώς λόγω της συναρμογής του με μεταλλοϊόντα στο χόμα. Η χημική δομή της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης, αντικατοπτρίζει την ύπαρξη ενός μικτού οργανοφωσφονικού οξέος που χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από τις ιδιότητες των φωσφονικών οξέων (παρουσία της φωσφονικής ομάδας) αλλά και τις ιδιότητες των

αμινοξέων (παρουσία καρβοξυλικής ομάδας και αμινο-ομάδας). Επιπλέον, η κρυσταλλογραφία ακτίνων X αποκάλυψε μετά την απομόνωση του glyphosate, ότι ο συγκεκριμένος υποκατάστατος, σε ελεύθερη μορφή υπάρχει σε αμφοτερική μορφή (zwitterionic form), δηλαδή με τη μορφή  $(\text{CH}_2\text{COOH})\text{NH}_2^+(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})^-$ . Η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη μπορεί να δράσει ως τριδοντικό ligand,<sup>12</sup> λόγω της παρουσίας των πιο πάνω αναφερόμενων χημικών ομάδων. Και οι τρεις ομάδες που περιέχονται στο μόριο του glyphosate μπορούν να συναρμοστούν στη σφαίρα συναρμογής των μεταλλοϊόντων ή/και να αποπρωτονιωθούν ανάλογα με το περιβάλλον που εκτελείται η χημική αντίδραση, συμβάλλοντας στο σχηματισμό ποικίλων πλεγμάτων.<sup>13</sup> Τέλος, έχουν γίνει πολλές μελέτες υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation studies) συστημάτων της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης με δισθενή και τρισθενή μεταλλοϊόντα σε δυαδικά και τριαδικά συστήματα, α) προσδιορίζοντας τις σταθερές σταθερότητας των σχηματιζόμενων ειδών και β) προβάλλοντας την ικανότητα του αναφερόμενου ligand να συναρμοστεί και να προάγει χημεία με ποικίλα μεταλλοϊόντα σε συγκεκριμένες συνθήκες.

Ένα, επίσης, σημαντικό οργανοφωσφονικό ligand είναι το ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ, [imino bis(methylenephosphonic acid) ( $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ ]. Το ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ σε αντιστοιχία με το μόριο της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης, σε ελεύθερη μορφή βρίσκεται σε αμφοτερική μορφή (zwitterionic form) δηλαδή  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}^-$ . Το  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$  είναι ένα χαρακτηριστικό διφωσφονικό οξύ που μπορεί λόγω ακριβώς της χημικής του δομής, να προάγει χημεία με μεταλλοϊόντα όπως το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και το νικέλιο. Η δομή του  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$  είναι παραπλήσια με τη χημική δομή του glyphosate. Έτσι, τα δύο φωσφονικά ligands μπορούν να παρουσιάσουν παρόμοιες ιδιότητες κατά την αλληλεπίδραση τους με τα μεταλλοϊόντα. Η διαφορά των δύο φωσφονικών ligands έγκειται στην αντικατάσταση της υπάρχουσας καρβοξυλικής ομάδας στο μόριο του glyphosate με μια δεύτερη φωσφονική ομάδα, καθιστώντας το μόριο του  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$  συμμετρικό. Η σημαντική ύπαρξη της κεντρικής ιμινο-ομάδας, που μπορεί να προάγει χημεία και να σταθεροποιήσει πλέγματα (κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες), είναι υπαρκτή και στα δύο αναφερόμενα φωσφονικά οξέα. Τέλος, η μελέτη της χημικής αλληλεπίδρασης φωσφονικών ligands, όπως το glyphosate και το  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$ , περιγράφει δομικές και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες ανάλογες με εκείνες των αμινοξέων κυρίως λόγω της παρουσίας της ιμινο-ομάδας και στα δύο μόρια ligands.



Ένα πολύ σημαντικό φωσφονικό ligand είναι το N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ [N-phosphonomethyl-iminodiacetic acid, NTAP] [(HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)]. Το οργανοφωσφονικό ligand NTAP έχει χημικές ομάδες στο μόριό του που μοιάζουν με τη N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη και με το ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ. Συγκεκριμένα, το μόριο του NTAP αποτελείται από δύο καρβοξυλικές ομάδες, που είναι γνωστό ότι μπορούν να συναρμοστούν με πολλά μεταλλοϊόντα, μια φωσφονική ομάδα που και αυτή είναι γνωστό ότι μπορεί να προάγει χημεία με τα μεταλλοϊόντα και τέλος ένα κεντρικό άτομο αζώτου. Αντίθετα με την περίπτωση των προαναφερθέντων φωσφονικών οξέων (glyphosate και H<sub>4</sub>IDA2P), με τα οποία δεν έχουν απομονωθεί και μελετηθεί πολλά πλέγματα δισθενών και τρισθενών μετάλλων, η χημεία μεταλλοϊόντων παρουσία του N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικού οξέος έχει οδηγήσει στην απομόνωση πολλών ενώσεων και ως εκ τούτου μελετάται συνεχώς σε συνεχή βάση. Ο κυριότερος λόγος της ιδιαίτερης προσοχής, με την οποία προσεγγίζεται η χημεία του NTAP, είναι η παρουσία των δύο καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο του, καθόσον ενισχύουν τη διαλυτότητα των σχηματιζόμενων μεταλλο-φωσφονικών ειδών στο νερό, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικότητας των σχηματιζόμενων ειδών και άρα της πιθανής απομόνωσής τους για περαιτέρω φυσικοχημικό χαρακτηρισμό.<sup>14</sup> Επομένως, η μη πλούσια συλλογή μεταλλο-φωσφονικών ειδών, οφείλεται κυρίως σε προβλήματα διαλυτότητας που οδηγούν στο σχηματισμό μη καλής ποιότητας κρυσταλλικών προϊόντων.

Συνεπώς, στο αναφερόμενο κεφάλαιο της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του Ni(II) με φωσφονικά ligands κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, διαφορετικής στοιχειομετρίας μετάλλου:ligand, διαφορετικές τιμές pH και με χρήση διαφορετικών κατιόντων, με τα τρία διαφορετικά οργανοφωσφονικά ligands. Τα τρία ligands είναι: α) N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη [glyphosate], β) ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ [H<sub>4</sub>IDA2P] και γ) N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ [NTAP]. Ως αποτέλεσμα της μελέτης της χημικής αλληλεπίδρασης των δυαδικών συστημάτων του Ni(II) με κάθε οργανοφωσφονικό ligand, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα υλικά [Ni(OOC-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>][Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] · 3.3H<sub>2</sub>O (1) κατά από την αλληλεπίδραση του Ni(II) με το glyphosate, [Ni(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (2) κατά την αλληλεπίδραση του Ni(II) με το H<sub>4</sub>IDA2P και τέλος K[Ni(C<sub>5</sub>NPO<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O (3) κατά την αλληλεπίδραση του Ni(II) με το NTAP.

## 5.3 Πειραματικό Μέρος

### 5.3.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προμηθεύτηκαν από διάφορες εταιρίες και η καθαρότητα τους κυμαινόταν από 97% έως 99%. Το εξαϋδατο νιτρικό νικέλιο  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  προμηθεύτηκε από την εταιρία Carlo Erba, το τετραϋδατο οξικό νικέλιο  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  προμηθεύτηκε από την εταιρία RP Carlo Erba, το ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ  $[\text{H}_4\text{IDA2P}]$  και το N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ  $[\text{NTAP}]$  προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka, το glyphosate προμηθεύτηκε από την εταιρία Aldrich, και τέλος, το υδροξείδιο του καλίου  $[\text{KOH}]$ , το υδροξείδιο του νατρίου  $[\text{NaOH}]$  και η αμμωνία προμηθεύτηκαν από την εταιρία Riedel-de Haën.

Η παρασκευή των όλων των διαλυμάτων έγινε με υπερκαθαρό νερό.

### 5.3.2 Περιγραφή μεθόδων χαρακτηρισμού

Οι μετρήσεις για τη φασματοσκοπία FT-IR έγιναν σε φασματόμετρο 1760X FT-Infra Red της εταιρίας Perkin Elmer, χρησιμοποιώντας πελέτες KBr. Οι μετρήσεις για τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Visible) έγιναν σε φασματοφωτόμετρο Hitachi U2001 στην περιοχή από 190 μέχρι 1000 nm. Η στοιχειακή ανάλυση του άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου (%) έγινε σε θερμικό αναλυτή ThermoFinnigan Flash EA 1112 CHNS. Η λειτουργία του αναλυτή στηρίζεται στη στιγμιαία άνοδο της θερμοκρασίας στους 1800 °C (από την εξώθερμη τήξη του κασσίτερου), προκαλώντας την πλήρη διάσπαση του δείγματος στα συστατικά του, τα οποία παρασύρονται από τη ροή του He (κατά μήκος του αντιδραστήρα) μέχρι την ολοκληρωτική οξείδωση σε  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{SO}_2$ . Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα (μαζί με He) εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη (GC) όπου γίνεται ο χρονικός διαχωρισμός των αερίων. Τελικά, τα αέρια προϊόντα (μαζί με He) εισέρχονται μεμονωμένα στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) όπου και ανιχνεύεται η ποσότητα τους. Ο θερμικός αναλυτής είναι πλήρως αυτοματοποιημένος και ελέγχεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος Eager 300 για στερεά, υγρά και αέρια δείγματα.

Για τα πειράματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης και της διαφορικής θερμιδομετρίας (TGA-DSC) χρησιμοποιήθηκε το όργανο TA Instruments και το μοντέλο Q 600. Η ακρίβεια του οργάνου είναι 0.1  $\mu\text{g}$ . Για κάθε προγραμματισμένο

πείραμα θερμοσταθμικής ανάλυσης, 20 mg του δείγματος τοποθετούνται στον δειγματοφορέα, όπου κάτω από ατμόσφαιρα ηλίου ή αέρα (80/20 σε N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) και σταθερή ροή 100 mL/min, συλλέγονται τα δεδομένα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, η μάζα που χάνεται από την αρχική ποσότητα του δείγματος και ο ρυθμός με τον οποίο χάνεται η μάζα αυτή, καταγράφονται σε συνάρτηση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία από τους 30 °C μέχρι τους 1010 °C. Αξίζει να αναφερθεί ότι πριν την εφαρμογή της θερμικής διάσπασης, όλο το σύστημα απαερώνεται με κατάλληλο αέριο για 10 λεπτά και με ρυθμό 400 mL/min, για να διασφαλιστεί το μονωμένο περιβάλλον.

Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα υλικά **2** και **3** συλλέχθηκαν στο όργανο μέτρησης της επιδεκτικότητας (susceptometer) Quantum Design SQUID από τους 2 K μέχρι τους 300 K, κάτω από ποικίλα εφαρμοσμένα μαγνητικά πεδία. Τα πειράματα του μαγνητισμού εκτελέστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, σε εύρος πεδίου από 0 έως 5 T. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν με τη χρήση ποτενσιοστάτη PGSTAT30 της εταιρίας Autolab Electrochemical Instruments. Όλο το σύστημα βρισκόταν σε συνεχή έλεγχο από ηλεκτρονικό υπολογιστή και υποστηριζόταν από το κατάλληλο λογισμικό GPES, το οποίο λειτουργούσε με Windows XP. Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις ήταν υπερκαθαρό και ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης ήταν το νιτρικό κάλιο [KNO<sub>3</sub>]. Οι κανονικές συγκεντρώσεις ήταν 1-6 mM στον ηλεκτροανάλυτη και 0.1 M στο βοηθητικό ηλεκτρολύτη. Τέλος, πριν από κάθε μέτρηση, τα διαλύματα απαερώθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar).

### **5.3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις (pH-potentiometric measurements)**

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ [NTAP] προσδιορίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις. Ο όγκος του οργανοφωσφονικού οξέος ήταν 30.0 ml και οι μετρήσεις έγιναν μέσα σε εύρος pH από 2.5 μέχρι 11.8 κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Η συγκέντρωση του οργανοφωσφονικού οξέος ήταν περίπου 4.0 mmol · dm<sup>-3</sup>. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των ειδών του Ni(II) με το οργανοφωσφονικό οξύ υπολογίστηκαν με pH-ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις δειγμάτων όγκου 30.0 ml σε τιμές pH από 2.2 έως 12, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα αργού.

Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια για το σχηματισμό των διαλυμάτων προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka. Η καθαρότητα του οργανοφωσφονικού οξέος καθώς και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων του οξέος και του Ni(II), προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα της μεθόδου Gran.<sup>15,16,17</sup> Η συγκεκριμένη συγκέντρωση του διαλύματος Ni(II) ελέγχθηκε με τιτλοδοτήσεις με το EDTA.<sup>18</sup> Η ιοντική ισχύς (ionic strength) ρυθμίστηκε στην τιμή 0.15 M με NaCl, και η θερμοκρασία κρατήθηκε σταθερή στους  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επιπλέον, όλες οι τιτλοδοτήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας απαερωμένο (carbonate-free) διάλυμα NaOH ως βάση γνωστής συγκέντρωσης (0.157 M). Το διάλυμα αυτό ρυθμίστηκε χρησιμοποιώντας υδρογονο-δισ(ιωδικό) κάλιο ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ). Η συγκέντρωση του νικελίου ήταν 1.0 mM και οι μοριακοί λόγοι μετάλλου-υποκατάστατη που εξετάστηκαν ήταν 1:1, 1:2, 1:3 και 1:4. Οι τιμές του pH για ογκομετρήσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετρήθηκαν με το σύστημα ογκομέτρησης Crison.<sup>19</sup> Το ηλεκτρόδιο υάλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Mettler Toledo-Inlab 412 και ρυθμίστηκε για την συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου ακολουθώντας τη μέθοδο του Irving<sup>20</sup> και χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα GLEE.<sup>21</sup> Το  $\text{pK}_w$  του νερού ( $\text{K}_w$ : γινόμενο ιοντισμού του νερού) βρέθηκε να είναι ίσο με 13.76.<sup>22</sup>

Οι σταθερές πρωτονίωσης (protonation constants) του οργανοφωσφονικού οξέος παρουσιάζονται ως  $\log K_n$  ( $n = 1-4$ ) σύμφωνα με την ισορροπία  $\text{H}_{n-1}\text{L} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_n\text{L}$ , όπου  $K_n = [\text{H}_n\text{L}]/[\text{H}_{n-1}\text{L}] [\text{H}]$ . Οι αρχικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή των ολικών σταθερών πρωτονίωσης (overall protonation constants), δηλαδή  $\beta_n = [\text{H}_n\text{L}]/[\text{L}] [\text{H}]^n$ , υπολογίζοντας όμως ότι ισχύει η

σχέση:  $\beta_n = \prod_{n=1}^{n=4} K_n$ . Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) του

εξεταζόμενου οργανοφωσφονικού οξέος υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα Superquad,<sup>23</sup> ενώ οι σταθερές σταθερότητας των ειδών Ni(II)-NTAP που σχηματίστηκαν υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα PSEQUAD.<sup>24</sup> Οι τελικές καμπύλες που παρουσιάζουν τα σχηματιζόμενα είδη σε συνάρτηση με το pH του κάθε μελετημένου συστήματος υπολογίστηκαν και προσομοιώθηκαν με το πρόγραμμα HYSS.<sup>25</sup>

#### 5.4 Σύνθεση υλικού $[\text{Ni}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-PO}_3\text{H})_2] \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ (1)

α) Ζυγίζονται ποσότητες των αντιδραστηρίων, δηλαδή 0.23 g (0.79 mmol) νιτρικού νικελίου  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και 0.26 g (1.5 mmol) N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης [glyphosate]. Σε 4 mL υπερκαθαρό νερό διαλύεται το νιτρικό νικέλιο και το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα του glyphosate και το διάλυμα χρωματίζεται μπλε. Με την προσθήκη αραιού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου  $[\text{NaOH}]$ , η τιμή του pH γίνεται 4. Το διάλυμα παραμένει για ανάδευση όλο το βράδυ και την επόμενη μέρα τοποθετείται στο ψυγείο 4 °C. Ακολουθεί προσθήκη αιθανόλης (0.5 mL ανά βδομάδα). Μετά από κάποιους μήνες, μπλε κρυσταλλικό υλικό σχηματίζεται στον πυθμένα της φιάλης  $[\text{Ni}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-PO}_3\text{H})_2] \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$  (1). Το κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.75 g (~77 %). Στοιχειακή ανάλυση για το  $[\text{Ni}(\text{OOC-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-PO}_3\text{H})_2] \cdot [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$  (1) ( $\text{C}_6\text{H}_{30.6}\text{O}_{19.3}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ni}_2$ , M.M. = 619.08): Θεωρητικές τιμές (%) C, 11.63; H, 4.94; N, 4.52. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 11.89; H, 5.05; N, 4.44.

β) Η ίδια αντίδραση πραγματοποιήθηκε με χρήση διαφορετικής βάσης για τη ρύθμιση του pH. Συγκεκριμένα έγινε χρήση της αμμωνίας, οδηγώντας έτσι στην απομόνωση κρυσταλλικού υλικού. Η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR σε συνδυασμό με την κρυσταλλογραφική εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας αυτού του κρυσταλλικού υλικού επαλήθευσε την ταυτότητα του υλικού 1.

#### 5.5 Σύνθεση υλικού $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)

α) Ζυγίζονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, δηλαδή 0.50 g (1.7 mmol) νιτρικού νικελίου  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και 0.35 g (1.7 mmol) ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικού) οξέος  $[\text{H}_4\text{IDA}_2\text{P}]$ . Σε 3 mL υπερκαθαρό νερό διαλύεται το νιτρικό νικέλιο και το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα του  $\text{H}_4\text{IDA}_2\text{P}$ . Το διάλυμα αναδύεται για περίπου 10 min και το αρχικό pH του διαλύματος είναι 1. Με την προσθήκη αραιού διαλύματος αμμωνίας, η τιμή του pH γίνεται 3. Το διάλυμα παραμένει για ανάδευση όλο το βράδυ και την επόμενη μέρα αφήνεται για βραδεία εξάτμιση (slow evaporation). Με το πέρασμα των ημερών σχηματίζεται πράσινο κρυσταλλικό υλικό  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (2). Το κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.56 g (~66

%). Στοιχειακή ανάλυση για το  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**) ( $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{P}_4\text{Ni}$ , M. M. = 502.8): Θεωρητικές τιμές (%) C, 9.54; H, 3.98; N, 5.57. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 9.68, H, 4.03, N, 5.64.

β) Η ίδια αντίδραση πραγματοποιήθηκε με χρήση διαφορετικών βάσεων για τη ρύθμιση της τιμής pH. Συγκεκριμένα, έγινε χρήση διαλυμάτων KOH και NaOH, με αποτέλεσμα την απομόνωση κρυσταλλικού υλικού και στις δυο περιπτώσεις. Η φασματοσκοπία FT-IR σε συνδυασμό με την κρυσταλλογραφική εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας και των δυο κρυσταλλικών υλικών επαλήθευσε την ταυτότητα του υλικού **2**.

γ) Η αντίδραση όπως περιγράφεται στο α) πραγματοποιήθηκε σε αναλογία 1:2. Από την αντίδραση αυτή προέκυψε κρυσταλλικό υλικό. Και σε αυτή την περίπτωση, ο συνδυασμός της φασματοσκοπίας υπερέθρου FT-IR και κρυσταλλογραφίας ακτίνων X για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας επαλήθευσε την ταυτότητα του υλικού **2**.

### 5.6 Σύνθεση υλικού $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

α) Ζυγίζονται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων, δηλαδή 0.30 g (1.2 mmol) οξικού νικελίου  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  και 0.27 g (1.2 mmol) N-(φωσφονομεθυλο)ιμινοδιοξικού οξέος [NTAP]. Σε 10 ml υπερκαθαρού νερού διαλύεται το οξικό νικέλιο και το διάλυμα χρωματίζεται πράσινο. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα του NTAP. Το διάλυμα αναδύεται για περίπου 10 min και το αρχικό pH του διαλύματος είναι 2. Με την προσθήκη αραιού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου [KOH], η τιμή pH γίνεται 5.5. Το διάλυμα αφήνεται για βραδεία εξάτμιση (slow evaporation). Με το πέρασμα των ημερών σχηματίζεται τελικά το κρυσταλλικό υλικό  $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**3**). Το κρυσταλλικό υλικό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.30 g (~61 %). Στοιχειακή ανάλυση για το  $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**3**) ( $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{KNNiO}_{12}\text{P}$ , M.M. 411.98): Θεωρητικές τιμές (%) C, 14.56; H, 4.12; N, 3.40. Πειραματικά αποτελέσματα: C, 15.02; H, 3.98; N, 3.30.

β) Η αντίδραση όπως περιγράφεται στο α) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας νιτρικό νικέλιο που αντέδρασε σε αναλογία 1:2 με το οργανοφωσφονικό ligand NTAP. Αποτέλεσμα της συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης ήταν ο σχηματισμός και απομόνωση κρυσταλλικού υλικού. Και σε αυτή την περίπτωση, ο συνδυασμός της

φασματοσκοπίας υπέρυθρου FT-IR με κρυσταλλογραφία ακτίνων X για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας, επαλήθευσε την ταυτότητα του υλικού **3**.

### 5.7 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X - Συλλογή δεδομένων υλικών 1-3

Για το υλικό **1** με μοριακό τύπο  $[\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$  ένας μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.28 x 0.20 x 0.06 mm τοποθετήθηκε σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο της Crystal Logic Dual Goniometer, με ακτινοβολία MoK $\alpha$  προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $11 < 2\theta < 23^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές:  $2\theta_{\text{max}}=50.0^\circ$  4042/3915R(int) = 0.0249/3915, 381 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}} = 2.023/-0.861 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0697/0.1645. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 5.1.

Για το υλικό **1** έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και  $\psi$ -scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας τα προγράμματα CrysAlis CCD και CrysAlis RED. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **1** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα F<sup>2</sup> με SHELXL-97. Όλα τα υδρογόνα στο υλικό **1** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

Για το υλικό **2** με μοριακό τύπο  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , ένας μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.15 x 0.09 x 0.05 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Xcalibur Oxford με ακτινοβολία MoK $\alpha$  προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 35 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $6.3^\circ < 2\theta < 60.5^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα:  $2\theta_{\text{max}}=46.4^\circ$ , ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 11076/2263 [R(int) = 0.0669]/1943, 136 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0.004$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}} = 0.895/-0.686 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0291/0.0714. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 5.1.

Για το υλικό **2** έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και  $\psi$ -scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας τα προγράμματα CrysAlis CCD και CrysAlis RED. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **2** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$  με SHELXL-97. Όλα τα υδρογόνα στην ένωση **2** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

Για το υλικό **3** με μοριακό τύπο  $K[Ni(C_5NPO_7H_7)(H_2O)_2] \cdot 3 H_2O$  ένας μονοκρύσταλλος με διαστάσεις 0.15 x 0.16 x 0.10 mm τοποθετήθηκε σε τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο της Crystal Logic Dual Goniometer, με ακτινοβολία MoK $\alpha$  προερχόμενη από μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος  $7.27^\circ < \theta < 68.98^\circ$ . Περαιτέρω πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα: ανακλάσεις συλλεχθείσες/μοναδικές: 10856/2639 [R(int) = 0.0359], 241 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = -0.004$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min} = 0.255 / -0.237 e/\text{\AA}^3$ , R/R<sub>w</sub> (για όλα τα δεδομένα) 0.0350/0.0905. Τα αποτελέσματα των υπολοίπων μετρήσεων αναφέρονται στον Πίνακα 5.1.

Για το υλικό **3** έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και  $\psi$ -scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Η κρυσταλλική δομή του υλικού **3** επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86 και βελτιστοποιήθηκε με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον παράγοντα  $F^2$  με SHELXL-93. Όλα τα υδρογόνα στην ένωση **3** εντοπίστηκαν από διαφορετικούς χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.



Πίνακας 5.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα υλικά 1–3

Εμπειρικός τύπος	$C_6 H_{30.6} O_{19.3} N_2 P_2 Ni_2$	$C_4 H_{20} N_2 O_{14} P_4 Ni$	$C_5 H_{17} K N Ni O_{12} P$
Μοριακή μάζα (g/gmol)	619.08	502.8	411.98
Θερμοκρασία (K)	298(1)	100(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	MoK $_{\alpha}$ 0.71073	MoK $_{\alpha}$ 0.71073	1.54187
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 $_1$ /n	P2 $_1$ /n	P2 $_1$ /c
a (Å)	9.138(5)	7.3657(7)	7.6768(1)
b (Å)	13.352(6)	8.0937(10)	10.1381(2)
c (Å)	18.382(9)	13.8973(15)	18.9803(4)
$\alpha$ (deg)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ , (deg)	94.33(2)	104.527(9)	97.022(1)
$\gamma$ , (deg)	90.00	90.00	90.00
V(Å $^3$ )	2236.5(18)	802.01(15)	1466.12(5)
Z	4	2	4
D $_{theor}/D_{exp}$ (Mg m $^{-3}$ )	1.839/1.840	2.074/2.080	1.866/1.850
Συντελεστής απορρόφησης, $\mu$ (mm $^{-1}$ )	1.916	1.686	6.090
F(000)	1284	516	848
Εύρος των h, k, l	-10→10, -15→1, -21→0	-10→10, -10→11, -19→19	-9→9, -10→11, -22→17



υπερύθρου FT-IR, επιβεβαίωσε την παρουσία συναρμοσμένου οργανοφωσφονικού ligand με το Ni(II). Αποδεικνύεται, τελικά, πως η χρήση αμμωνίας και NaOH, ως βάσεων, για την αύξηση της τιμής pH για την κάθε αντίδραση, έδωσε το ίδιο κρυσταλλικό υλικό.

Το υλικό **1** είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετονιτρίλιο, χλωριωμένους διαλύτες (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), τολουόλιο και DMF ενώ είναι και αδιάλυτο στο νερό. Το υλικό **1** είναι σταθερό στον αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου για μεγάλη περίοδο.

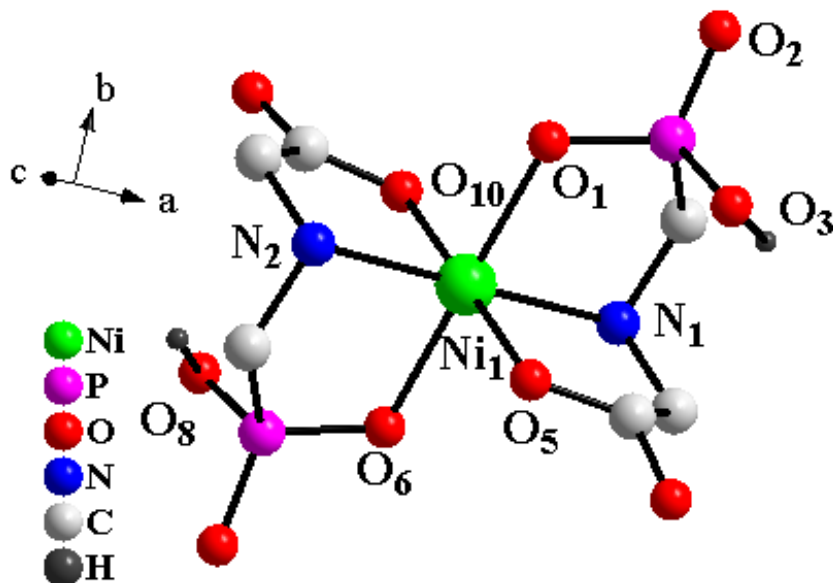
Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του υλικού **1** έγινε με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Τα περισσότερα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 5.7 και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1. Το κρυσταλλικό υλικό **1** παρουσιάζει οκταεδρική δομή και κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας P2<sub>1</sub>/n, και με 4 μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα DIAMOND απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Οι διατομικές αποστάσεις καθώς και οι γωνίες του νικελίου [Ni(II)] με τα άλλα άτομα (N,O) φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

Το σχηματιζόμενο υλικό **1** περιέχει στη μοναδιαία κυψελίδα δύο ιόντα νικελίου Ni(II), δύο μόρια οργανοφωσφονικού ligand και μόρια νερού. Το υλικό **1** αποτελείται από δυο διαφορετικές μονάδες στη μοναδιαία κυψελίδα: α) την ανιοντική μονάδα που περιέχει ένα ιόν νικελίου και τα δύο μόρια φωσφονικού ligand, δηλαδή [Ni(OOC-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> και β) την κατιοντική μονάδα στην οποία περιλαμβάνεται ένα ιόν νικελίου και έξι μόρια νερού δηλαδή [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Κάθε ιόν του Ni(II) στις δύο μονάδες παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία με έξι θέσεις συναρμογής να συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής του νικελίου. Επομένως, η σφαίρα συναρμογής του Ni(II) στην ανιοντική μονάδα είναι κατειλημμένη από άτομα οξυγόνου και αζώτου που προέρχονται από δύο μόρια οργανοφωσφονικού υποκατάστατη, ενώ στην περίπτωση της κατιοντικής μονάδας, η σφαίρα συναρμογής του νικελίου καλύπτεται μόνο από οξυγόνα προερχόμενα από μόρια νερού. Συγκεκριμένα, δύο μόρια οργανοφωσφονικού ligand είναι συναρμοσμένα με το ένα άτομο του Ni(II) και η συναρμογή με το Ni(II) στην ανιοντική ομάδα γίνεται ως εξής: α) από το ένα αποπρωτονιωμένο οξυγόνο του υδροξυλίου της φωσφονικής ομάδας (O<sub>1</sub>,O<sub>5</sub>), β) από το αποπρωτονιωμένο οξυγόνο του υδροξυλίου της καρβοξυλικής ομάδας (O<sub>6</sub>,O<sub>10</sub>) και γ) από το άτομο αζώτου (N<sub>1</sub>,N<sub>2</sub>). Τα άτομα οξυγόνου και αζώτου αντιστοιχούν σε κάθε ένα από τα δύο οργανικά ligands που συμμετέχουν στο

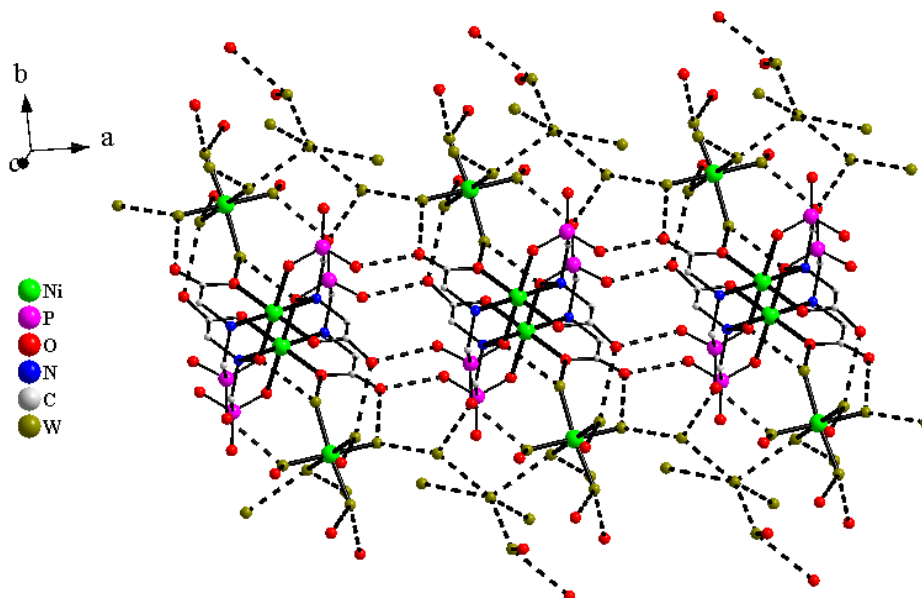
πλέγμα του υλικού **1**. Επομένως, σχηματίζονται δύο πενταμελείς δακτύλιοι που ορίζονται από Ni-N-C-P-O και Ni-N-C-C-O και προσδίδουν σταθερότητα στο συγκεκριμένο πλέγμα. Το δεύτερο υδροξύλιο (O3,O8) της ίδιας φωσφονικής ομάδας του κάθε ligand, παραμένει πρωτονιωμένο. Επιπλέον, η κατιοντική μονάδα αποτελείται από ένα άτομο Ni(II), με έξι μόρια νερού να είναι συναρμοσμένα με αυτό. Η μονάδα αυτή είναι το γνωστό εξαϋδατο-Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (hexa-aqua nickel). Τέλος, μόρια νερού που δεν είναι συναρμοσμένα στα ιόντα νικελίου, συμπληρώνουν το πλέγμα της ένωσης **1**. Με την παραπάνω περιγραφή, το μονομερές ιόν Ni(II) σε κάθε μια μονάδα, εμφανίζει οκταεδρική γεωμετρία.

Το glyphosate είναι ένα μικτό οργανικό ligand που μπορεί να συναρμοστεί με πολλούς τρόπους γύρω από τα μεταλλοϊόντα λόγω της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων (-COOH,  $-\text{NH}_2^+$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) που μπορούν να σταθεροποιήσουν πλέγματα κυρίως λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν χηλικές ενώσεις. Κάθε ligand glyphosate στην περίπτωση του υλικού **1** συμπεριφέρεται ως διδοντικός. Επιπλέον, το κάθε συναρμοσμένο ligand είναι διπλά αποπρωτονιωμένο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό της ανιοντικής μονάδας του υλικού **1** με φορτίο 2-. Στο κέντρο του glyphosate βρίσκεται μια χαρακτηριστική μίνη, η οποία είναι πρωτονιωμένη αλλά το άζωτό της λειτουργεί ως το κεντρικό άτομο για το σχηματισμό των δακτυλίων γύρω από το άτομο του Ni(II). Η ανιοντική μονάδα σταθεροποιείται ακριβώς λόγω του σχηματισμού πενταμελών δακτυλίων μεταξύ των ατόμων O-Ni-N. Έτσι, το glyphosate λειτουργεί ως τέλειος χηλικοποιητής. Το αρνητικό φορτίο της μονάδας  $[\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2]^{2-}$  εξουδετερώνεται από το θετικό φορτίο της δεύτερης μονάδας με γνωστή χημεία και γεωμετρία  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , καθιστώντας το συνολικό φορτίο της ένωσης **1** ίσο με το μηδέν. Τέλος, το πλέγμα του υλικού **1** σταθεροποιείται και μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, που συνεισφέρουν στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου πλέγματος (Σχήμα 5.2). Παρακάτω, παρουσιάζονται δομές από τη βιβλιογραφία που χαρακτηρίστηκαν μεταξύ του glyphosate και διάφορων μεταλλικών ιόντων (Co(II), Cu(II), κ.ά.), και οι οποίες έχουν διαφορετικούς τρόπους συναρμογής:  $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_5\text{P})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (4),<sup>26</sup>  $\text{Cu}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3]\cdot\text{Na}\cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$  (5),<sup>27</sup>  $\text{Pb}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]$  (6),<sup>28</sup>  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{PNO}_5)_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (7),<sup>29</sup> και  $[\text{Eu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{ClO}_4)]\cdot 3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (8).<sup>30</sup> Επιπλέον, η ύπαρξη του εξαϋδατο-Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  με παρόμοιο τρόπο συναρμογής, όπως στην

περίπτωση του υλικού **1** εμφανίζεται στις παρακάτω περιπτώσεις:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**9**),<sup>31</sup>  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**10**),<sup>32</sup>  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{S})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**11**)<sup>33</sup> και  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**12**).<sup>34</sup>



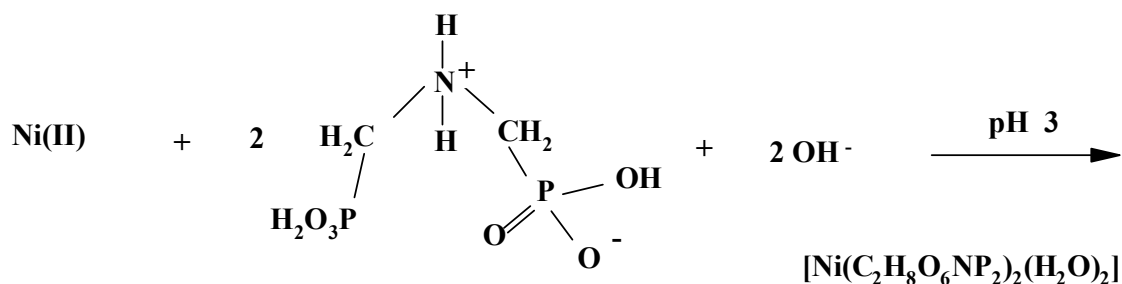
Σχήμα 5.1: Το διάγραμμα DIAMOND της ανιοντικής μονάδας στο υλικό **1**



Σχήμα 5.2: Ο σχηματισμός των δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα του υλικού **1**

### 5.8.2 Υλικό $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**)

Η αντίδραση από την οποία σχηματίστηκε και απομονώθηκε το υλικό **2**, πραγματοποιήθηκε μεταξύ του νιτρικού νικελίου  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  και του ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξέος ( $\text{H}_4\text{IDA}_2\text{P}$ ), σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1 και σε pH 3. Η χρησιμοποιούμενη βάση για τη ρύθμιση της τιμής pH ήταν η αμμωνία. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση του υλικού **2** φαίνεται πιο κάτω:



Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του υλικού **2** έγινε με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Τα περισσότερα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 5.7 και στον πίνακα 5.1. Το κρυσταλλικό υλικό **2** παρουσιάζει οκταεδρική δομή και κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας  $\text{P}2_1/\text{n}$ , και με 2 μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα DIAMOND του υλικού **2** απεικονίζεται στο Σχήμα 5.3. Οι διατομικές αποστάσεις καθώς και οι γωνίες του νικελίου  $[\text{Ni(II)}]$  με τα άλλα άτομα (N,O) φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

Η αντίδραση αφού αφέθηκε για κάποιες μέρες για βραδεία εξάτμιση, έδωσε τελικά πράσινο κρυσταλλικό υλικό. Η στοιχειακή ανάλυση του απομονωθέντος κρυσταλλικού υλικού συμφωνεί με το μοριακό τύπο που προτάθηκε από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X, δηλαδή  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**). Επιπλέον, η χρήση ποικίλων βάσεων ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , αμμωνία) αποδείχθηκε επαρκής για το σχηματισμό κρυσταλλικού υλικού κατάλληλου για κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Επομένως, μπορεί να αναφερθεί ότι η χρήση βάσεων στην περίπτωση της απομόνωσης του υλικού **2**, συνεισφέρει μόνο στην ανύψωση της τιμής του pH, καθόσον όπως αποκαλύπτει η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, τα παραγόμενα κατιόντα δε συμμετέχουν στο σχηματισμό του πλέγματος.

Το σχηματιζόμενο υλικό **2** περιέχει στη μοναδιαία κυψελίδα ένα ιόν νικελίου  $\text{Ni(II)}$ , δύο μόρια  $\text{H}_4\text{IDA}_2\text{P}$  ligand και δύο μόρια νερού. Το ιόν του  $\text{Ni(II)}$  βρίσκεται

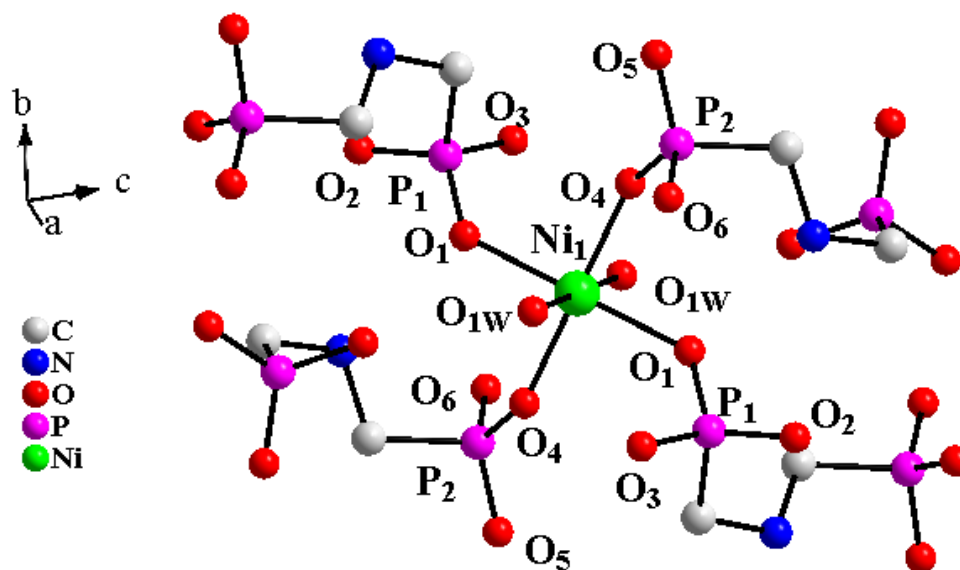
σε κέντρο αναστροφής και παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία με έξι θέσεις συναρμογής γύρω του. Η σφαίρα συναρμογής του Ni(II) είναι κατειλημμένη από άτομα οξυγόνου που προέρχονται τόσο από δύο οργανοφωσφονικούς υποκατάστατες ( $\text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}^- = \text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$ ) όσο και από δύο μόρια του νερού. Συγκεκριμένα, δύο μόρια  $\text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$  ligand είναι συναρμοσμένα με το ιόν του Ni(II). Η συναρμογή με το Ni(II) γίνεται από το ένα αποπρωτονιωμένο οξυγόνο του υδροξυλίου της φωσφονικής ομάδας του κάθε ενός από τα δύο οργανικά ligands που συναρμόζονται, ενώ το άλλο υδροξύλιο της ίδιας φωσφονικής ομάδας του κάθε εμπλεκόμενου υποκατάστατη, παραμένει πρωτονιωμένο. Επιπλέον, δυο μόρια νερού είναι συναρμοσμένα με το ιόν του Ni(II) συμπληρώνοντας έτσι τη σφαίρα συναρμογής του Ni(II). Τα άλλα δύο ligands  $\text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$  είναι συναρμοσμένα στο ιόν του Ni(II), με τρόπο αντίστοιχο προς τα άλλα δυο ligands  $\text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$ , αλλά δεν ανήκουν στην μοναδιαία κυψελίδα. Με την παραπάνω περιγραφή, το ιόν Ni(II) στο μονομερές υλικό εμφανίζεται να σχηματίζει παραμορφωμένο οκτάεδρο.

Οι αποστάσεις Ni-O (2.037(1)-2.093(1) Å) που παρατηρούνται στο υλικό **2** είναι παραπλήσιες με εκείνες στα υλικά που έχουν παρόμοιο περιβάλλον όπως:  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  (2.028(6) – 2.097(6) Å) (**13**),<sup>35</sup>  $\text{Ni}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2$  (2.052(4) – 2.074(4) Å) (**14**),<sup>36</sup>  $[\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{22}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  (2.041(2) – 2.141(2) Å) (**15**),<sup>37</sup>  $[\text{Ni}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_7\text{P})_2(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (2.038(2) – 2.110(2) Å) (**16**).<sup>38</sup>

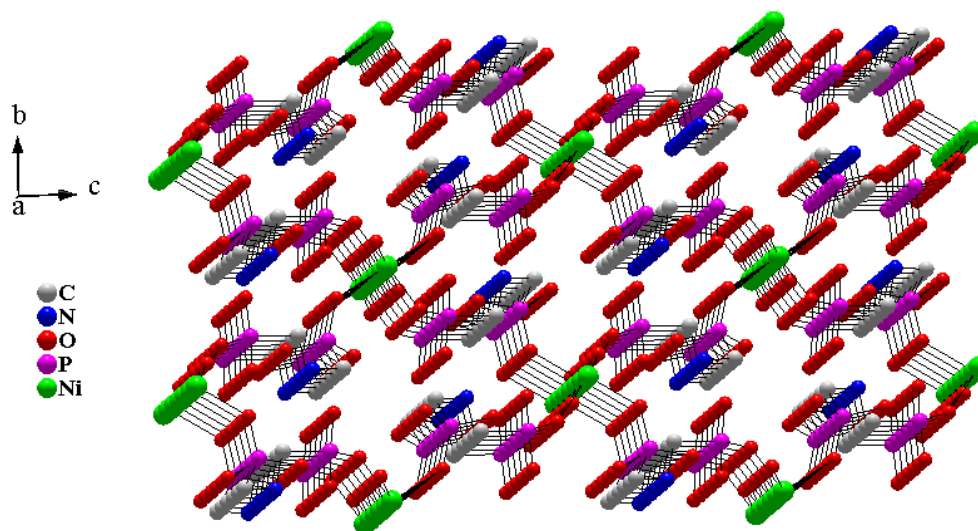
Επίσης, πλέγματα ισόμορφα με εκείνο του υλικού **2**, παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης του  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$  υποκατάστατη με τα μεταλλοϊόντα Co(II) και Mn(II). Συγκεκριμένα, τα ισόμορφα υλικά είναι τα ακόλουθα:  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**17**)<sup>39</sup> και  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**18**).<sup>40</sup> Επιπλέον, οι υπόλοιπες δομές που έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά με το  $\text{H}_4\text{IDA}2\text{P}$  ligand παρουσιάζονται παρακάτω:  $\text{Cu}[\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]$  (**19**),<sup>41</sup>  $\text{Mn}[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3)](\text{H}_2\text{O})$  (**20**),<sup>43</sup>  $\{\text{Mn}[\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot \{\text{Mn}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$  (**21**).<sup>42</sup>

Κάθε  $\text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$  ligand στην περίπτωση του υλικού **2** συμπεριφέρεται ως μονοδοντικό. Επομένως, η ελεύθερη φωσφονική ομάδα του ligand μπορεί να συμπεριφερθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους: α) να συναρμοστεί στο ίδιο μεταλλοϊόν και β) να συναρμοστεί στο γειτονικό μεταλλοϊόν με παρόμοιο τρόπο σε ένα οκταεδρικό περιβάλλον. Στην αναφερόμενη περίπτωση, η συναρμογή της

φωσφονικής ομάδας γίνεται με το δεύτερο τρόπο. Επομένως, τα τέσσερα  $\text{H}_3\text{IDA}2\text{P}^-$  μόρια είναι συναρμοσμένα με τέσσερα διαφορετικά ιόντα  $\text{Ni}(\text{II})$ . Ο σχηματισμός του πλέγματος στο υλικό **2** φαίνεται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα DIAMOND του ανιόντος του υλικού **2**



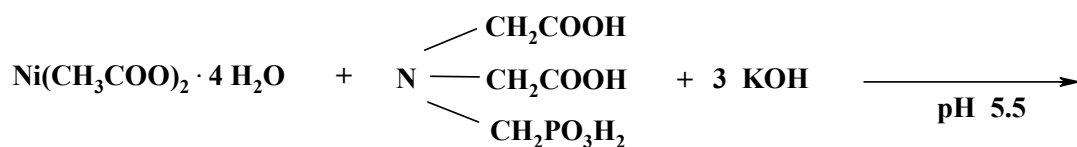
Σχήμα 5.4: Ο σχηματισμός του πλέγματος στο υλικό **2**

### 5.8.3 Υλικό $\text{K}[\text{Ni}(\text{C}_5\text{NPO}_7\text{H}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

Η αντίδραση από την οποία σχηματίστηκε και απομονώθηκε το υλικό **3**, πραγματοποιήθηκε μεταξύ του οξικού νικελίου  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  και του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινοδιοξικού οξέος (NTAP), σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1 και σε pH 5.5. Η χρησιμοποιούμενη βάση για τη ρύθμιση του pH ήταν το KOH. Η παρουσία του KOH έχει διπλή σημασία. Αρχικά λειτουργεί ως βάση αυξάνοντας την



τιμή pH, ώστε να ευνοηθεί η σύνθεση του συμπλόκου ιόντος, αλλά και κατά δεύτερο λειτουργεί ως αντισταθμιστικό ιόν εξουδετερώνοντας το φορτίο που εμφανίζεται στο σχηματιζόμενο ανιοντικό υλικό. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στη σύνθεση και απομόνωση του υλικού **3** φαίνεται πιο κάτω:

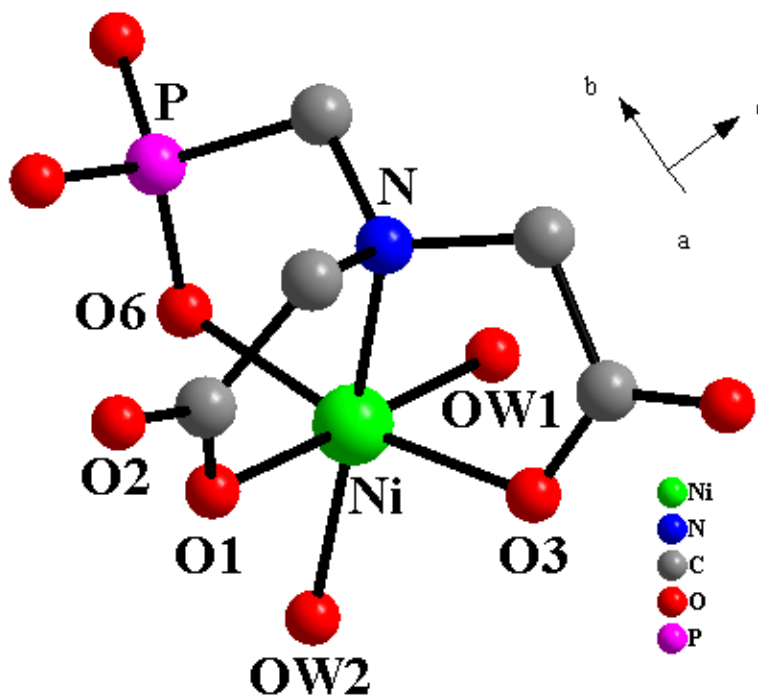


Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του υλικού **3** έγινε με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Τα περισσότερα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 5.7 και στον πίνακα 5.1. Το κρυσταλλικό υλικό παρουσιάζει οκταεδρική δομή και κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα, στην ομάδα συμμετρίας χώρου P2<sub>1</sub>/c, με 4 μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα DIAMOND απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5. Οι διατομικές αποστάσεις καθώς και οι γωνίες του νικελίου [Ni(II)] με τα άλλα άτομα (N,O) φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

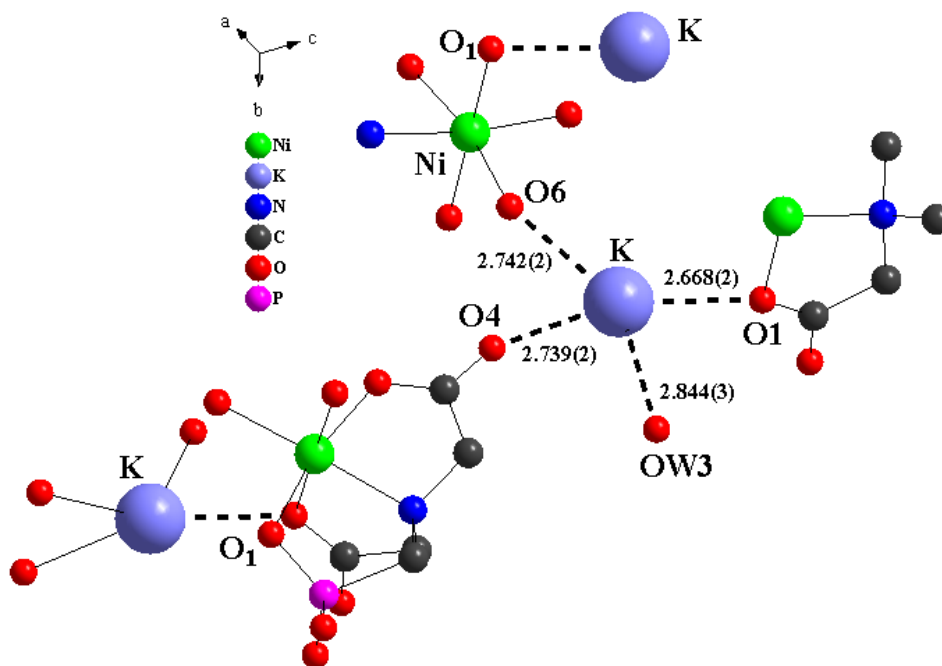
Το ανιόν [Ni(C<sub>5</sub>NPO<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> είναι ένα μονοπυρηνικό υλικό που αποτελείται από ένα ιόν νικελίου [Ni(II)] ενωμένο με το μικτό οργανοφωσφονικό ligand NTAP, δημιουργώντας μια σταθερή χηλική ένωση. Στην περίπτωση του υλικού **3**, κατ' αναλογία με την περίπτωση των **1** και **2**, η οκταεδρική γεωμετρία προσδίδει έξι θέσεις συναρμογής στο νικέλιο. Επομένως, οι δύο θέσεις συναρμογής καταλαμβάνονται από το άζωτο (N) και το οξυγόνο O(6) της φωσφονικής ομάδας του χρησιμοποιούμενου ligand, σχηματίζοντας έναν πενταμελή δακτύλιο με το άτομο του Ni(II). Ο σχηματισμός του πενταμελούς δακτυλίου είναι ο πιθανός λόγος για τη σταθερότητα τη νέας κρυσταλλικής ένωσης. Δύο ακόμη θέσεις συναρμογής καταλαμβάνονται από δύο οξυγόνα, O(1) και O(3). Οι επιπλέον δυο θέσεις, από τις έξι θέσεις συναρμογής του νικελίου, είναι κατειλημμένες από δυο μόρια νερού, τα οποία σταθεροποιούν το πλέγμα του κρυσταλλικού υλικού **3**. Επίσης, πέραν των μορίων νερού που είναι συναρμοσμένα με το Ni(II), υπάρχουν ακόμη τρία μόρια νερού που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όλα μαζί συμμετέχουν στο

σχηματισμό εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου, που συμβάλλουν στην σταθεροποίηση του μοριακού πλέγματος.

Τέλος, στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένες δομές με το ligand NTAP, όπου σχηματίζονται διαφορετικά πλέγματα τις περισσότερες φορές λόγω των ποικίλων χημικών ομάδων στο μόριο του ligand που μπορούν να συναρμοστούν με δισθενή και τρισθενή μεταλλοϊόντα. Κάποιες από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:  $C_{15}H_{32}Co_2N_3O_{16}P$  (**22**),<sup>43</sup>  $C_5CoH_6K_2NO_7P$  (**23**),<sup>44</sup>  $C_{18}H_{48}Cu_2N_8O_{17}P_2$  (**24**),<sup>45</sup>  $C_5H_{10}NO_8PMn$  (**25**),<sup>46</sup>  $C_5H_{16}NNa_2O_{13}PV$  (**26**),<sup>47</sup>  $C_{10}H_{28}N_2Na_4O_{24}P_2V_2$  (**27**)<sup>48</sup> και  $C_{18}H_{38}Co_3N_6O_{22}P_2$  (**28**).<sup>48</sup> Οι κρυσταλλικές δομές που αναδύθηκαν από εξεταζόμενα συστήματα Ni(II)-NTAP και έχουν χαρακτηριστεί, είναι τα ακόλουθα:  $C_{18}H_{38}Ni_3N_6O_{22}P_2$  (**29**),<sup>49</sup>  $(NH_4)_2[Ni(PMIDA)(H_2O)]$  (**30**),<sup>49</sup> και  $(H_3O)_8[Ni_4O_2(HPMIDA)_4(H_2O)_2]$  (**31**).<sup>52</sup>



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα DIAMOND του ανιόντος του υλικού **3**



**Σχήμα 5.6:** Ο σχηματισμός του πλέγματος στο υλικό **3** με τη συμμετοχή των κατιόντων  $K^+$

Στο υλικό **3**, κάθε ιόν καλίου, είναι σε επαφή με δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου (O1,O4), σε αποστάσεις 2.668(2) και 2.739(2) Å, προερχόμενα από τα δύο διαφορετικά ligands NTAP, ένα άτομο οξυγόνου (O6) που προέρχεται από τη φωσφονική ομάδα ενός διαφορετικού NTAP ligand σε απόσταση 2.742(2) Å, καθώς και με ένα μόριο νερού (OW3) σε απόσταση 2.844(3) Å (Σχήμα 5.6). Επομένως, κάθε  $K^+$  λειτουργεί ως γέφυρα για την ύπαρξη τριών ιόντων Ni(II), σε αποστάσεις που κυμαίνονται από 3.719(1) μέχρι 6.297(1) Å.

Πίνακας 5.2: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (deg) για τα υλικά 1-3

1		2		3	
<b>Μήκη δεσμών (Å)</b>					
Ni(1)-O(1)	2.132(4)	Ni(1)-O(4)	2.037(1)	Ni – O(1)	2.0534 (16)
Ni(1)-O(5)	2.059(4)	Ni(1)-O(1W)	2.048(1)	Ni – O(W2)	2.0605 (19)
Ni(1)-O(6)	2.113(4)	Ni(1)-O(1)	2.093(1)	Ni – O(3)	2.0621 (18)
Ni(1)-N(1)	2.092(5)	O(2)-P(1)	1.510(1)	Ni – O(W1)	2.0656 (18)
Ni(1)-N(2)	2.097(4)	O(5)-P(2)	1.513(1)	Ni – O(6)	2.0880 (18)
<b>Γωνίες (deg)</b>		O(4)-P(2)	1.494(1)	Ni – N	2.0923 (19)
O(10)-Ni(1)-O(5)	179.2(2)	O(3)-P(1)	1.560(1)	<b>Γωνίες (deg)</b>	
O(10)-Ni(1)-N(1)	97.4(2)	O(1)-P(1)	1.507(1)	O(1) – Ni – O(W2)	88.97 (7)
O(5)-Ni(1)-N(1)	82.2(2)	O(6)-P(2)	1.567(1)	O(1) – Ni – O(3)	92.37 (7)
O(10)-Ni(1)-N(2)	82.4(2)	N(1)-C(1)	1.501(2)	O(W2) – Ni – O(3)	97.06 (8)
O(5)-Ni(1)-N(2)	98.0(2)	N(1)-C(2)	1.501(2)	O(1) – Ni – O(W1)	179.07 (8)

		Γωνίες (deg)			
N(1)-Ni(1)-N(2)	179.5(2)			O(W2) – Ni – O(W1)	91.46 (8)
O(10)-Ni(1)-O(6)	90.1(2)	O(4) <sup>*</sup> -Ni(1)-O(4)	180.00(6)	O(3) – Ni – O(W1)	88.39 (8)
O(5)-Ni(1)-O(6)	89.2(2)	O(4) <sup>*</sup> -Ni(1)-O(1W) <sup>'</sup>	87.11(5)	O(1) – Ni – O(6)	90.57 (7)
N(1)-Ni(1)-O(6)	93.9(2)	O(4)-Ni(1)-O(1W) <sup>'</sup>	92.89(5)	O(W2) – Ni – O(6)	94.41 (8)
N(2)-Ni(1)-O(6)	86.6(2)	O(4)-Ni(1)-O(1W)	87.11(5)	O(3) – Ni – O(6)	168.21 (7)
O(10)-Ni(1)-O(1)	90.6(2)	O(1W) <sup>'</sup> —Ni(1)— O(1W)	180.00(5)	O(W1) – Ni – O(6)	88.58 (8)
O(5)-Ni(1)-O(1)	90.1(2)	O(4) <sup>*</sup> -Ni(1)-O(1) <sup>'</sup>	88.72(4)	O(1) – Ni – N	83.15 (7)
N(1)-Ni(1)-O(1)	86.0(2)	O(1W) <sup>'</sup> -Ni(1)-O(1) <sup>'</sup>	86.46(4)	O(W2) – Ni – N	171.40 (8)
N(2)-Ni(1)-O(1)	93.5(2)	O(1W)-Ni(1)-O(1) <sup>'</sup>	93.54(4)	O(3) – Ni – N	79.90 (7)
O(6)-Ni(1)-O(1)	179.2(2)	O(4) <sup>*</sup> -Ni(1)-O(1)	91.28(4)	O(W1) – Ni – N	96.47 (8)
		O(4)-Ni(1)-O(1)	88.72(4)	O(6) – Ni – N	89.12 (7)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστούν τα ισοδύναμα άτομα: (\*) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2

### 5.9 Φασματοσκοπία υπερόθρου (FT-IR spectroscopy) υλικών 1-3

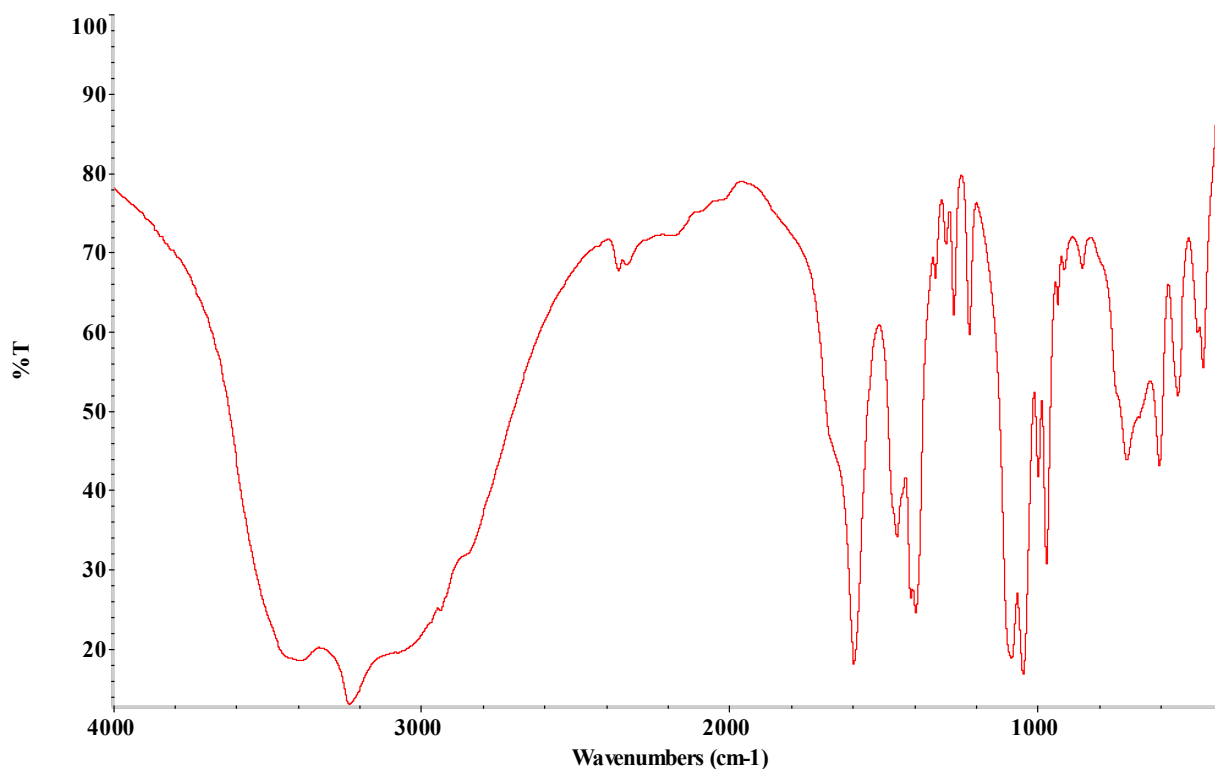
Για το υλικό **1** (Σχήμα 5.7) παρατηρούνται ισχυρές απορροφήσεις (αντισυμμετρικές και συμμετρικές) των καρβονυλίων της καρβοξυλικής ομάδας και των φωσφονικών ομάδων  $\text{PO}_3$ . Συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1600\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1475\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ . Αντίστοιχα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1209\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1074\text{-}993\text{ cm}^{-1}$ . Όλες οι απορροφήσεις, συμμετρικές και αντισυμμετρικές, των δύο εμπλεκόμενων χημικών ομάδων, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του ελεύθερου ligand N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη. Η διαφοροποίηση στο περιβάλλον του ligand, είναι αποτέλεσμα της συναρμογής του με το ιόν  $\text{Ni(II)}$ .

Στην περίπτωση της ένωσης **2** (Σχήμα 5.8) παρατηρούνται ισχυρές απορροφήσεις των φωσφονικών ομάδων  $\text{PO}_3$ . Έτσι, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1090\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $970\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ . Όλες οι απορροφήσεις, συμμετρικές και αντισυμμετρικές, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του ελεύθερου ιμινοδισ(μεθυλοφωσφονικού) οξέος [ $\text{H}_4\text{IDA2P}$ ]. Αυτό συνεπάγεται διαφοροποίηση του περιβάλλοντος συναρμογής των φωσφονικών ομάδων του  $\text{H}_4\text{IDA2P}$  κατά τη συμπλοκοποίηση με το  $\text{Ni(II)}$ .

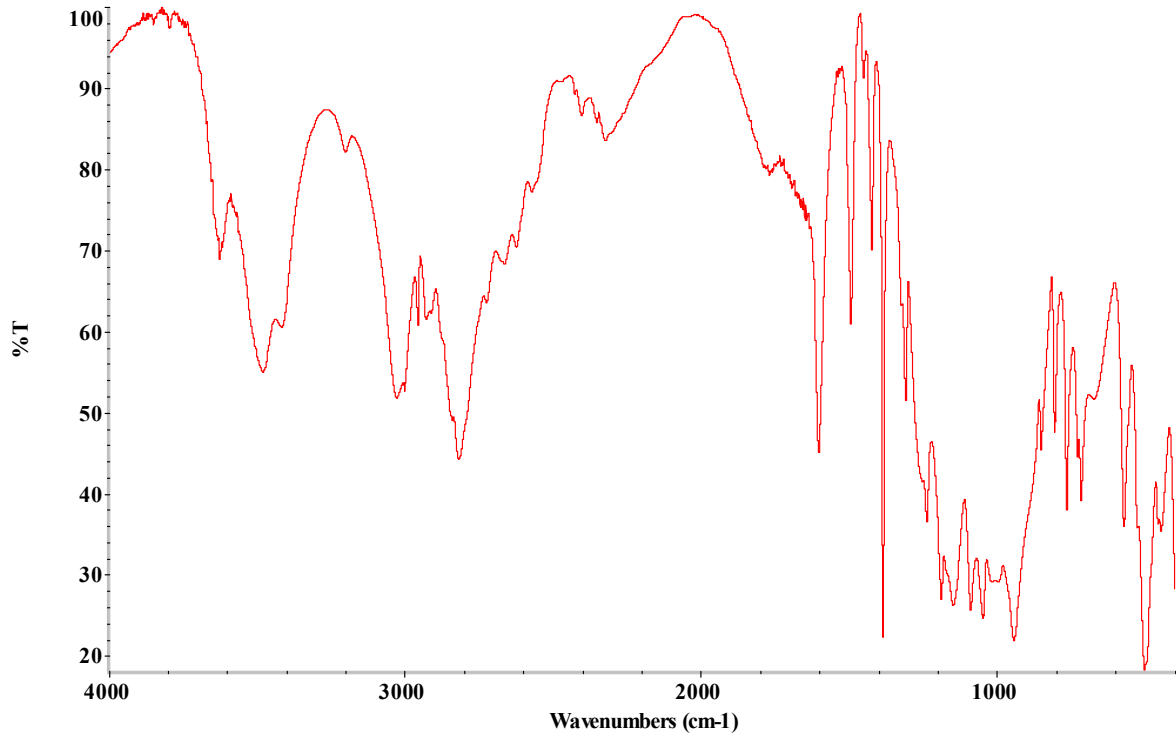
Για την ένωση **3** (Σχήμα 5.9) παρατηρούνται ισχυρές απορροφήσεις, τόσο αντισυμμετρικές όσο και συμμετρικές, των καρβονυλίων της καρβοξυλικής ομάδας καθώς και των φωσφονικών ομάδων. Συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1621\text{-}1577\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1446\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$ . Ανάλογα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $1153\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ , εμφανίζονται στην περιοχή  $976\text{-}903\text{ cm}^{-1}$ . Όλες οι απορροφήσεις, συμμετρικές και αντισυμμετρικές, των δύο εμπλεκόμενων χημικών ομάδων, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες του ελεύθερου ligand N-(φωσφονομεθυλο)-ιμινοδιοξικό οξύ. Η

διαφοροποίηση στο περιβάλλον του ligand σχετίζεται με την συναρμογή του υποκαστάτη με το ιόν Ni(II).

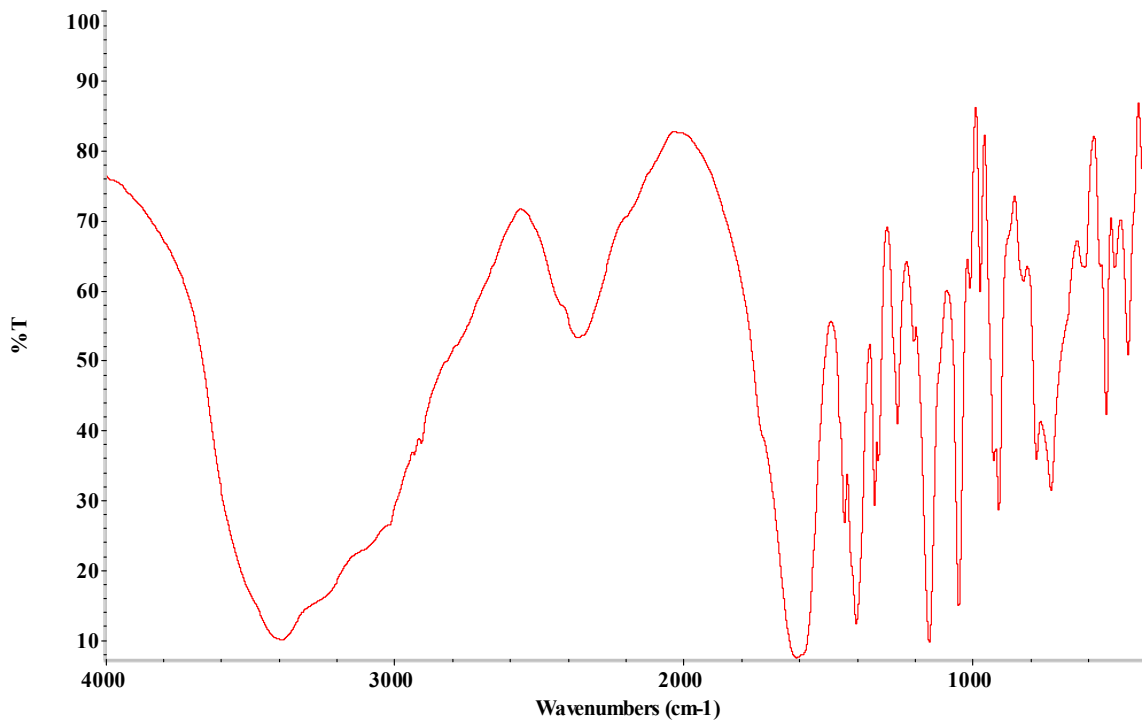
Οι συνολικές απορροφήσεις (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) των υλικών 1-3 όπως καταγράφηκαν από τη φασματοσκοπία υπερέυθρου FT-IR παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.



**Σχήμα 5.7:** Φάσμα υπερέυθρου FT-IR του υλικού 1



Σχήμα 5.8: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 2



Σχήμα 5.9: Φάσμα υπερώθρου FT-IR του υλικού 3



**Πίνακας 5.3:** Οι απορροφήσεις (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) των υλικών **1-3** όπως καταγράφηκαν από τη φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR

Υλικό	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{COO}^-)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{PO}_3)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{PO}_3)$ $\text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	1600-1550	1475-1385	1209-1140	1074-993
<b>2</b>	-----	-----	1090-980	970-920
<b>3</b>	1621-1577	1446-1388	1153-1045	976-903

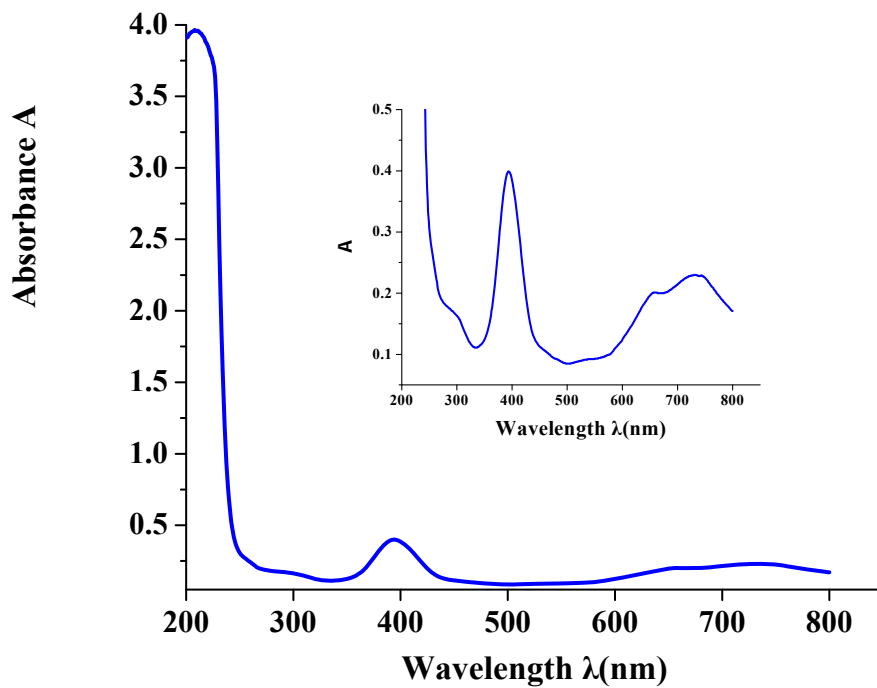
### 5.10 Φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Visible spectroscopy) των υλικών **2** και **3**

Τα φάσματα υπεριώδους/ορατού των υλικών **2** και **3**, καταγράφηκαν σε νερό, εφόσον τα υλικά είναι διαλυτά στο νερό. Το μήκος κύματος των μετρήσεων κυμαίνεται από 200 έως 800 nm.

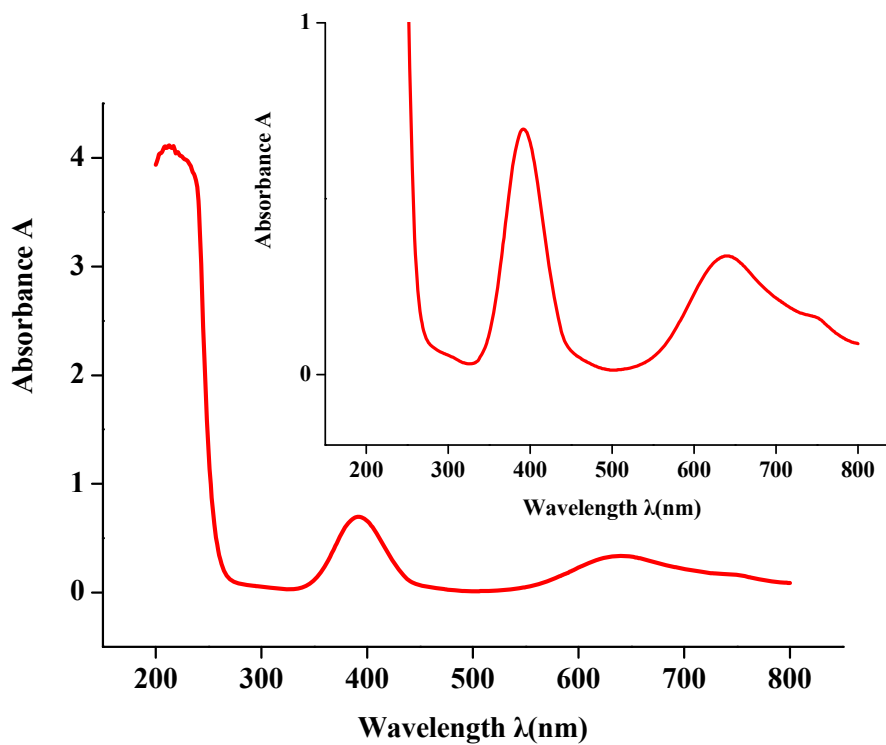
Αρχικά, στο φάσμα υπεριώδους/ορατού του υλικού **2** (Σχήμα 5.10) εμφανίζεται μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος  $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$  ( $\epsilon \sim 2.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και μια ακόμη ταινία απορρόφησης σε μήκος κύματος 208 nm ( $\epsilon \sim 25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Οι απορροφήσεις που παρατηρούνται οφείλονται σε d-d μετατοπίσεις που είναι χαρακτηριστικές για οκταεδρικά είδη του Ni(II)  $d^8$ .<sup>50</sup> Η απορρόφηση που παρατηρείται στα 395 nm ( $\epsilon \sim 2.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) οφείλεται στη μετάπτωση  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ . Επιπλέον, η παρατηρούμενη απορρόφηση στην περιοχή 656 και 730 nm, που αντιστοιχεί συνήθως σε μετάπτωση  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία.

Στο φάσμα υπεριώδους/ορατού του υλικού **3** (Σχήμα 5.11) εμφανίζεται μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος  $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$  ( $\epsilon \sim 9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) και μια ακόμη ταινία απορρόφησης σε μήκος κύματος 213 nm ( $\epsilon \sim 51 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Οι απορροφήσεις που παρατηρούνται οφείλονται σε d-d μετατοπίσεις που είναι χαρακτηριστικές για οκταεδρικά είδη του Ni(II)  $d^8$ .<sup>44</sup> Η απορρόφηση που παρατηρείται στα 392 nm ( $\epsilon \sim 9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) οφείλεται στη μετάπτωση  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ . Επιπλέον, η παρατηρούμενη απορρόφηση στην περιοχή 600 και 750 nm, που αντιστοιχεί συνήθως σε μετάπτωση

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία. Οι συγκεντρωτικές τιμές που παρουσιάζουν  $\lambda_{\max}$  για κάθε υλικό παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.



Σχήμα 5.10: Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού 2



Σχήμα 5.11: Φάσμα υπεριώδους-ορατού UV-Visible του υλικού 3

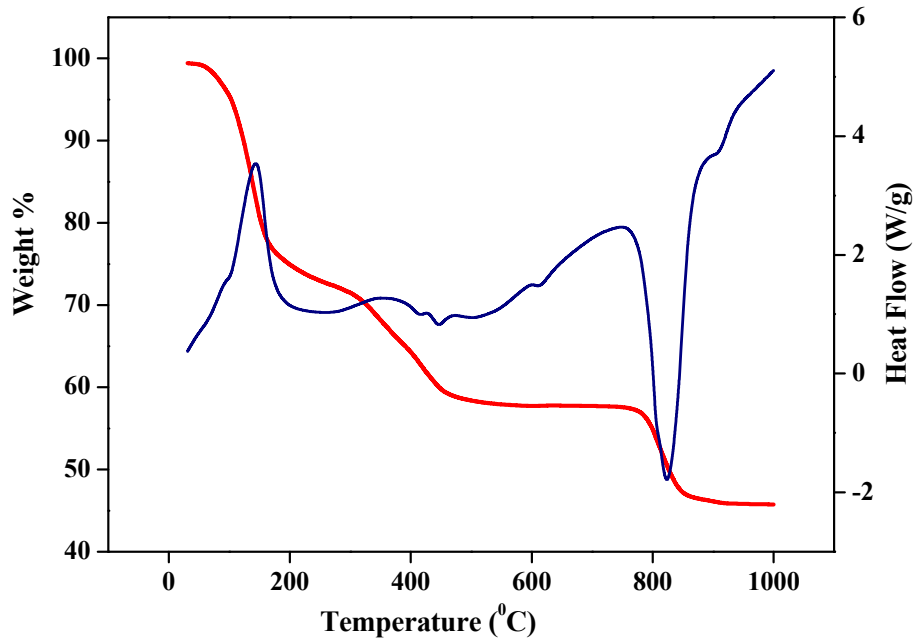
**Πίνακας 5.4:** Συγκεντρωτικά  $\lambda_{\max}$  (nm) των υλικών **2** και **3**

Υλικό	$\lambda_{\max}$ (nm)	A	$\epsilon$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )
<b>2</b>	<b>395</b>	<b>0.432</b>	<b>2.5</b>
<b>3</b>	<b>392</b>	<b>0.688</b>	<b>9</b>

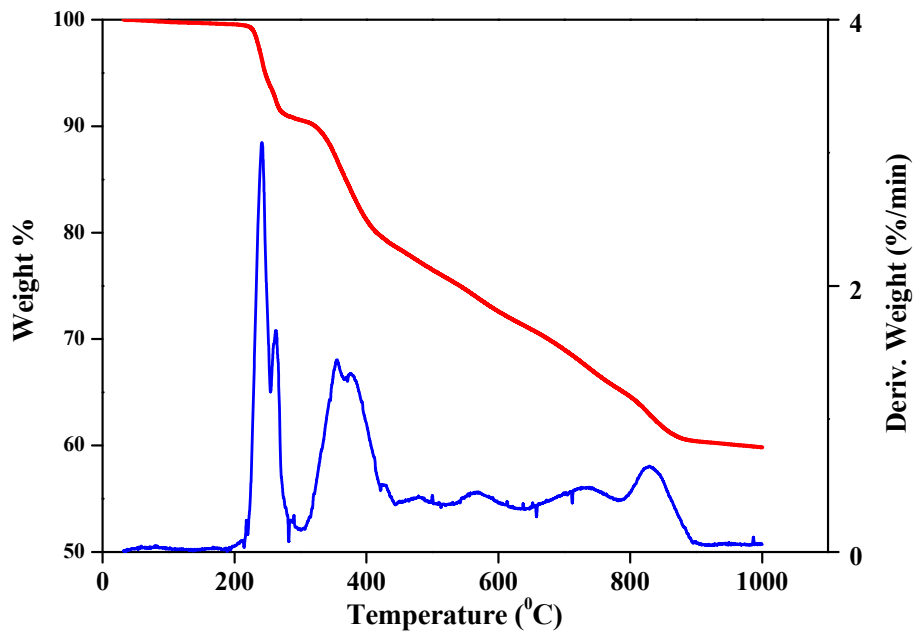
### 5.11 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των υλικών **1** και **2**

Η θερμική διάσπαση των υλικών **1** και **2** μελετήθηκε κάτω από αεροβικές συνθήκες. Το διάγραμμα TGA/DSC (Σχήμα 5.12) εμφανίζει αρχικά την απομάκρυνση μορίων νερού από το υλικό **1**. Η απομάκρυνση των μορίων νερού παρατηρείται μέχρι και τους 300 °C, αποδεικνύοντας την ύπαρξη εξώθερμης διαδικασίας. Η παρατηρούμενη απώλεια μάζας (λόγω απομάκρυνσης των μορίων νερού) είναι 28.2%, και η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην υπολογίσιμη τιμή (βάση του μοριακού τύπου του υλικού **1**) που είναι 27.0%. Ακολούθως, κατά τη θερμική διάσπαση του υλικού **1** παρατηρούνται δύο επιπλέον στάδια λόγω: α) της διάσπασης των καρβοξυλικών και των φωσφονικών ομάδων, και β) της διάσπασης του οργανικού μέρους του εξεταζόμενου υλικού. Η τελική απώλεια μάζας του υλικού **1** είναι 45.7% και φτάνει μέχρι και τους 935 °C, όπου παρατηρείται μια ενδόθερμη διαδικασία. Η διαφορική θερμική ανάλυση μελετάται επίσης παράλληλα με τη θερμοσταθμική ανάλυση TGA, κατά την οποία χαρακτηρίζονται οι διαδικασίες ως εξώθερμες ή ενδόθερμες. Τέλος, η απώλεια πολλών κορυφών στο διάγραμμα TGA υποδεικνύει απλούς μηχανισμούς διάσπασης του υλικού **1**.

Το υλικό **2** παρουσιάζει περίπου μια ανάλογη συμπεριφορά με το υλικό **1**. Το διάγραμμα TGA/DTG (Σχήμα 5.13) εμφανίζει αρχικά την απομάκρυνση μορίων νερού από το υλικό **2**. Η απομάκρυνση των συναρμοσμένων μορίων νερού στο ιόν Ni(II) πραγματοποιείται μέχρι τους 285 °C αποδεικνύοντας την εξώθερμη διαδικασία που επιτελείται στο στάδιο αυτό. Η παρατηρούμενη απώλεια μάζας (λόγω απομάκρυνσης των μορίων νερού) είναι 9.2%, και η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην υπολογίσιμη τιμή (βάση του μοριακού τύπου του υλικού **2**) που είναι 7.2%. Δύο επιπλέον στάδια παρατηρούνται κατά τη θερμική διάσπαση του υλικού **2**: α) η απελευθέρωση μορίων νερού λόγω της διάσπασης της φωσφονικής ομάδας, και β) η διάσπαση του οργανικού μέρους του εξεταζόμενου υλικού. Η τελική απώλεια μάζας του υλικού **2** είναι 60.0% και φτάνει μέχρι και τους 1000 °C.



Σχήμα 5.12: Το διάγραμμα TGA/DSC του υλικού 1

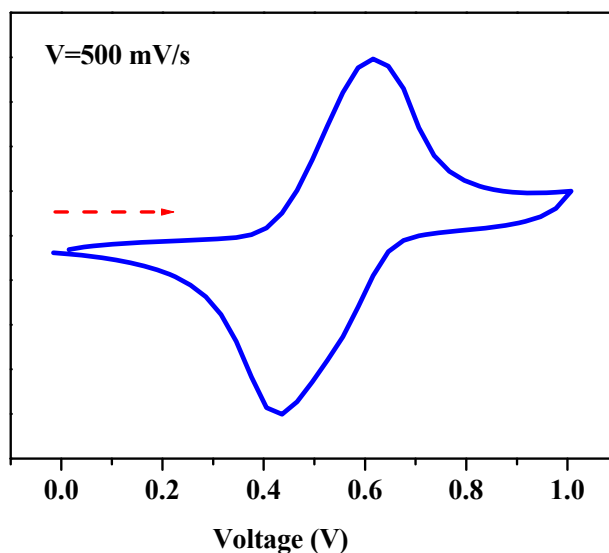


Σχήμα 5.13: Το διάγραμμα TGA/DTG του υλικού 2

### 5.12 Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic voltammetry) υλικών 2 και 3

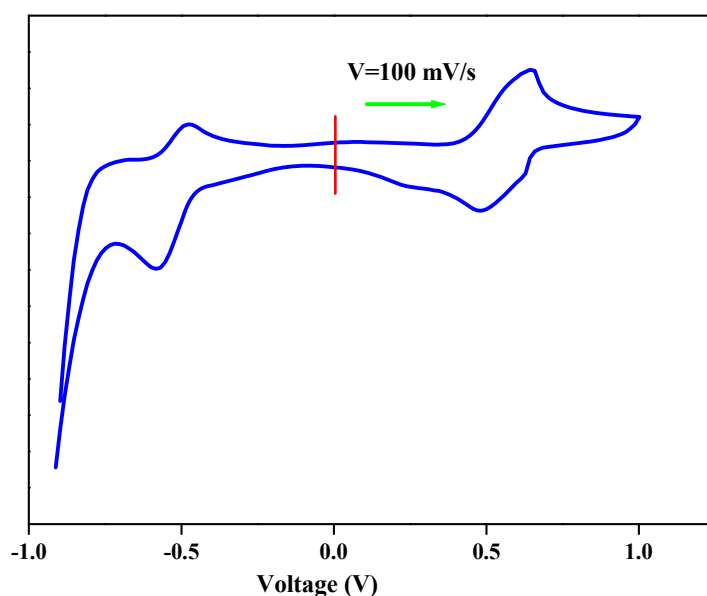
Η κυκλική βολταμμετρία πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ενώσεων **2** και **3**. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από λευκόχρυσο (Pt) για το ηλεκτρόδιο εργασίας και Ag/AgCl για το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Για τον έλεγχο των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε μέτρηση με υδατικό διάλυμα νιτρικού καλίου (KNO<sub>3</sub>). Στη συνέχεια, σε υδατικό διάλυμα της ένωσης **2** και **3**, παρουσία KNO<sub>3</sub>, καταγράφηκαν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, ξεκινώντας τη σάρωση από τα αρνητικά δυναμικά με κατεύθυνση προς τα θετικά δυναμικά.

Το κυκλικό βολταμμογράφημα του υλικού **2**, φανερώνει την ύπαρξη αντιστρεπτού κύματος με  $E_{1/2}$  526 mV. Το κυκλικό βολταμμογράφημα για ταχύτητα σάρωσης  $\nu$  500 mV/s παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.14. Ο λόγος  $[i_{pc}/\{\nu\}^{1/2}C]$  παραμένει σταθερός με την ταχύτητα σάρωσης. Ο λόγος  $[i_{pa}/i_{pc}]$  παραμένει σταθερός και ίσος με 1 καθώς μεταβάλλεται η ταχύτητα σάρωσης. Τα κύματα που παρουσιάζονται είναι τα εξής: α) ένα καθοδικό κύμα σε  $E_{pc}$  0.436 V (για  $\nu$  500 mV/s), και β) ένα αναγωγικό κύμα σε  $E_{pa}$  0.616 V ( $i_{pc}/\{\nu\}^{1/2}C$  σταθερό και  $i_{pa}/i_{pc}$  1).



Σχήμα 5.14: Το κυκλικό βολταμμογράφημα του υλικού **2**

Το κυκλικό βολταμογράφημα του υλικού **3** για ταχύτητα σάρωσης  $v$  100 mV/s παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.15. Στο βολταμογράφημα παρατηρείται αρχικά ένα ανοδικό κύμα με  $E_{pa}$  0.643 V ( $v$  100 mV/s), και στη συνέχεια, μετά την αλλαγή της πορείας σάρωσης, ένα καθοδικό κύμα με  $E_{pc}$  0.479 V. Η συμπεριφορά αυτή αντικατοπτρίζει μια αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική δράση με  $E_{1/2}$  561 mV. Προχωρώντας προς τα αρνητικά δυναμικά, παρατηρείται ένα ακόμη καθοδικό κύμα με  $E_{pc2} = -0.568$  V. Τέλος, καθώς αλλάζει η κατεύθυνση σάρωσης, παρατηρείται ένα ανοδικό κύμα με  $E_{pa2} = -0.479$  V.



Σχήμα 5.15: Το κυκλικό βολταμογράφημα του υλικού **3**

### 5.13 Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας (Magnetic susceptibility studies) των υλικών **2** και **3**

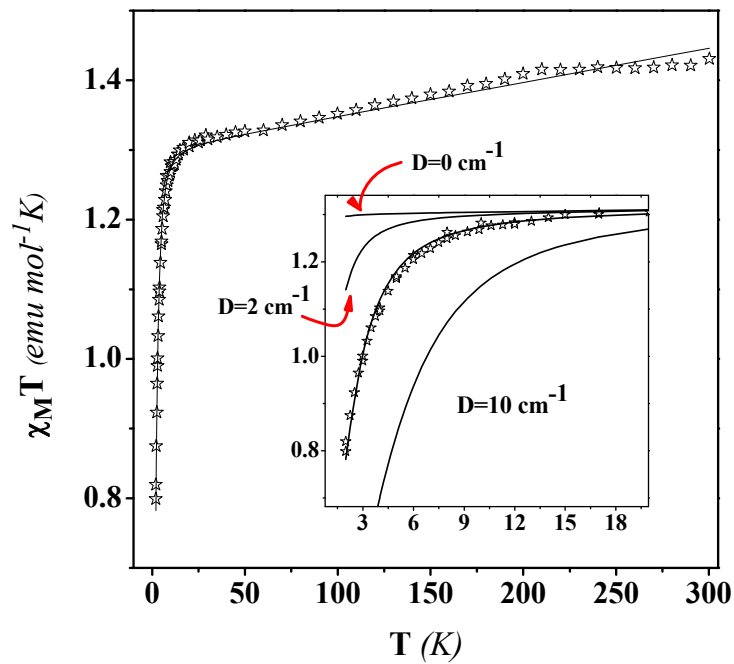
Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας έγιναν σε διάφορα μαγνητικά πεδία και σε εύρος θερμοκρασίας από 2 έως 300 K. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M$  είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του ενός ιόντος Ni(II)) του υλικού **2** φαίνεται στο Σχήμα 5.16 (αστέρια). Η τιμή της  $\chi_M T$  ισούται με  $1.42 \text{ emu mol}^{-1}$  στους 300 K. Από τη θερμοκρασία των 300 K μέχρι και τους 10 K παρουσιάζεται ομαλή γραμμική μείωση της τιμής της  $\chi_M T$ , ενώ σε θερμοκρασία 2 K η τιμή της  $\chi_M T$  μειώνεται αρκετά μέχρι την τιμή  $0.8 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ . Η μορφή της καμπύλης είναι

χαρακτηριστική για υλικά που παρουσιάζουν μεγάλες σχάσεις μηδενικού πεδίου μαζί με την επίδραση θερμοκρασία ανεξάρτητου παραμαγνητισμού (temperature independent paramagnetism effect, TIP), που οδηγεί σε γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας με τη επιδεκτικότητα. Τα δεδομένα της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν με την ακόλουθη εξίσωση:

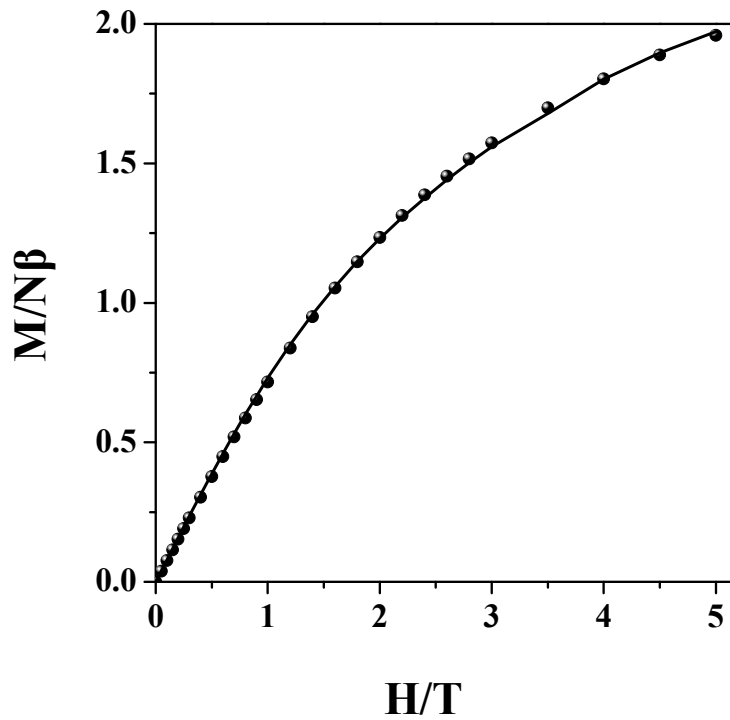
$$\mathbf{H} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + g_z\mu_B H_z S_z + g_x\mu_B H_x S_x + g_y\mu_B H_y S_y \quad (1)$$

Η καλύτερη προσομοίωση (συνεχής γραμμή στο Σχήμα 5.16) δίνεται με τη χρήση των παραμέτρων  $D$   $4.3 \text{ cm}^{-1}$  και  $g$  2.1, TIP  $9.8 \times 10^{-4}$ . Περαιτέρω, οι τιμές της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D$  (οι τιμές των  $g$  και TIP πάρθηκαν από τη διαδικασία προσομοίωσης) ενώ και οι δύο άξονες σε αυτή την περίπτωση είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης μαγνήτισης (Isothermal magnetization curves) σε θερμοκρασία  $T$  1.8 K και σε εφαρμοσμένο πεδίο από 0 έως 5 T. Οι καμπύλες της αύξησης και μείωσης του πεδίου είναι ίδιες. Και σε αυτή την περίπτωση, τα δεδομένα προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση 1 και η καλύτερη προσομοίωση (συνεχής γραμμή στο Σχήμα 5.17) δίνεται με τις παραμέτρους  $D$   $3.8 \text{ cm}^{-1}$  και  $g$  2.3. Οι αναφερόμενες παράμετροι είναι κοντά στις τιμές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση της μελέτης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, γεγονός που ενισχύει την επίδραση του υψηλού μηδενικού πεδίου για το εξεταζόμενο σύστημα.



**Σχήμα 5.16:** Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  για το υλικό 2. Στο εσωτερικό σχήμα δίνεται η εξάρτηση της επιδεκτικότητας  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  για διάφορες τιμές του παράγοντα  $D$

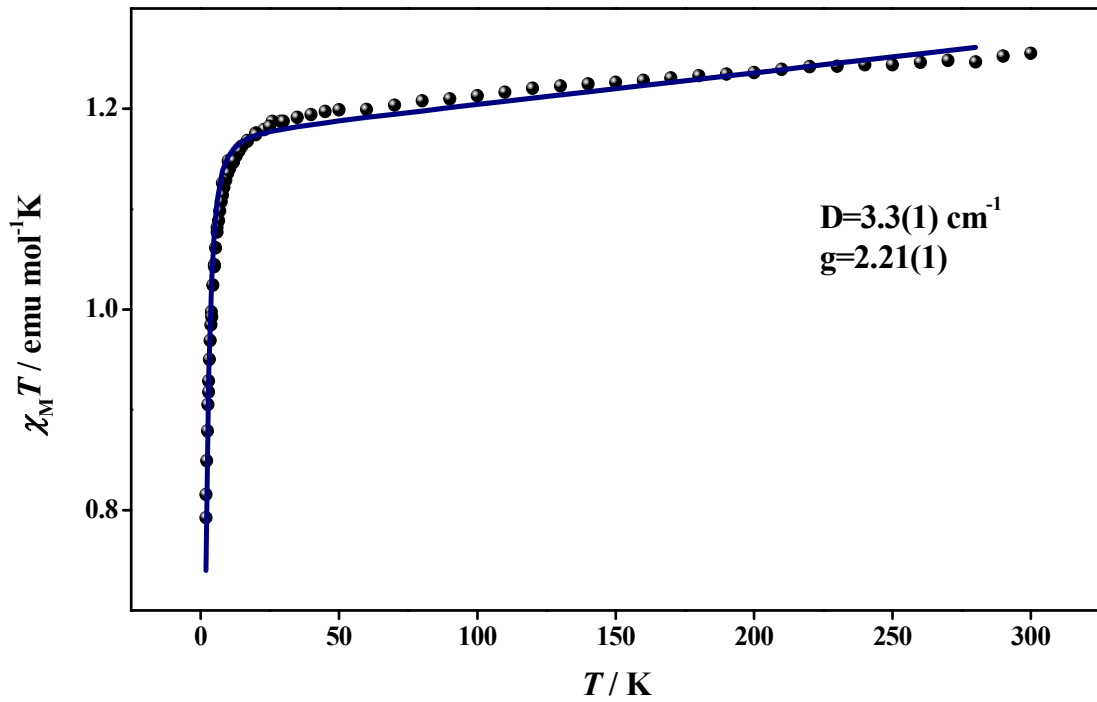


**Σχήμα 5.17:** Μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία  $T$  2 K για πεδία από 0-5 T

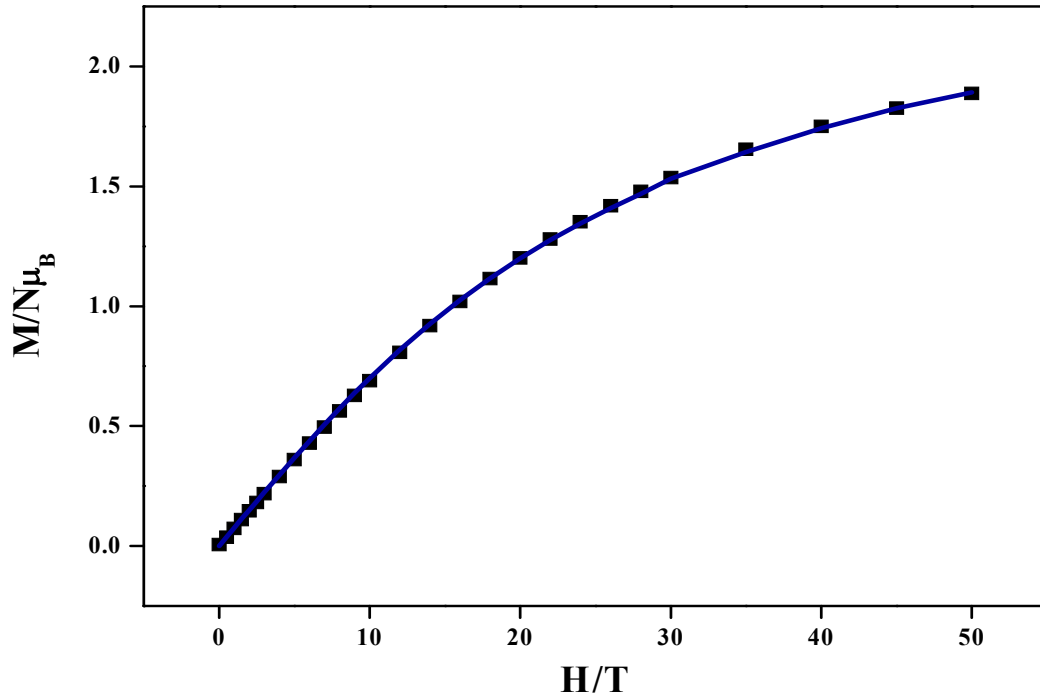


Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $\chi_{\text{M}}T$  (όπου  $\chi_{\text{M}}$  είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του ενός ιόντος Ni(II)) του υλικού **3** φαίνεται στο Σχήμα 5.18. Η τιμή της  $\chi_{\text{M}}T$  ισούται με  $1.3 \text{ emu mol}^{-1}$  στους 300 K. Από τη θερμοκρασία των 300 K μέχρι και τους 10 K, παρουσιάζεται ομαλή γραμμική μείωση της τιμής της  $\chi_{\text{M}}T$  ενώ σε θερμοκρασία 2 K η τιμή της  $\chi_{\text{M}}T$  μειώνεται αρκετά μέχρι την τιμή  $0.74 \text{ emu mol}^{-1}$  K. Η μορφή της καμπύλης είναι χαρακτηριστική για υλικά που παρουσιάζουν μεγάλες επιδράσεις μηδενικού πεδίου μαζί με την επίδραση του θερμοκρασιακά ανεξάρτητου παραμαγνητισμού (temperature independent paramagnetism effect, TIP) που οδηγεί σε γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας με τη επιδεκτικότητα. Τα δεδομένα της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν με την εξίσωση (1). Η καλύτερη προσομοίωση (συνεχής γραμμή στο Σχήμα 5.18) δίνεται για τη χρήση των παραμέτρων  $D = 3.4 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.2$ ,  $\text{TIP} = 0.3 \times 10^{-3}$ . Επιπλέον, οι τιμές της επιδεκτικότητας προσομοιώθηκαν για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D$  (οι τιμές των  $g$  και TIP πάρθηκαν από τη διαδικασία προσομοίωσης) ενώ και οι δύο άξονες σε αυτή την περίπτωση είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζονται οι καμπύλες ισόθερμης μαγνήτισης (isothermal magnetization curves) σε θερμοκρασία 2 K και σε εφαρμοσμένο πεδίο από 0 έως 5 T. Οι καμπύλες της αύξησης και μείωσης του πεδίου παρουσιάζονται να είναι ίδιες. Και σε αυτή την περίπτωση, τα δεδομένα προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) και η καλύτερη προσομοίωση (συνεχής γραμμή στο Σχήμα 5.19) δίνεται με τις παραμέτρους  $D = 3.1(1) \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.2$ . Οι αναφερόμενες παράμετροι είναι κοντά στις τιμές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση της μελέτης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, γεγονός που ενισχύει την επίδραση του μεγάλου μηδενικού πεδίου για το εξεταζόμενο σύστημα.



Σχήμα 5.18: Η επιδεκτικότητα  $\chi_M T$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $T$  για την περίπτωση του υλικού



Σχήμα 5.19: Μετρήσεις μαγνήτισης σε θερμοκρασία  $T = 2 \text{ K}$  για πεδία από 0-5 T

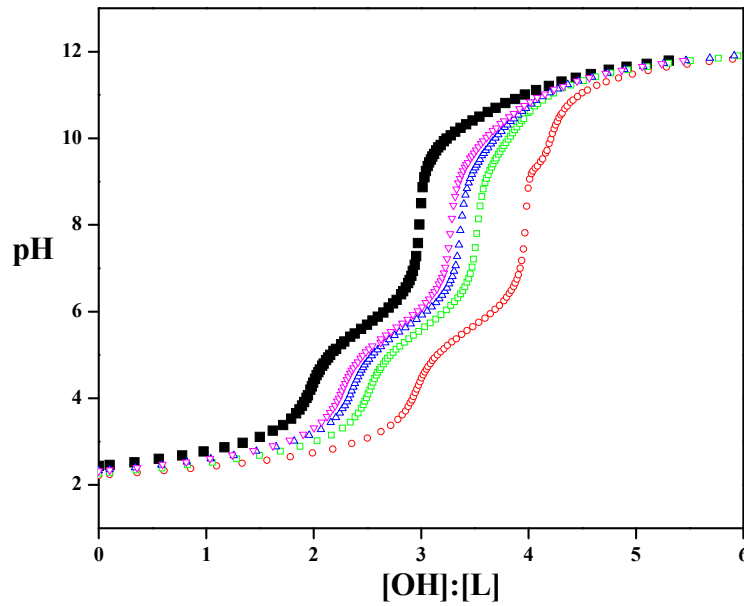
### 5.14 Μελέτες υδατικής ειδογένεσης (Aqueous Speciation studies) του δυαδικού συστήματος Ni(II)–NTAP

Οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)–NTAP (οργανοφωσφονικό ligand) περιλαμβάνουν ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις: α) του ελεύθερου οργανοφωσφονικού οξέος (Σχήμα 5.20) και β) του συστήματος Ni(II)–NTAP σε μοριακή αναλογία [Ni:L] : [1:3]. Οι καμπύλες ογκομέτρησης που προέκυψαν, εκτιμήθηκαν με διάφορα πιθανά μοντέλα ειδογένεσης. Η καλύτερη προσομοίωση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων καμπύλων τιτλοδότησης που προέκυψαν κατά τη μελέτη δυαδικού συστήματος που περιλαμβάνει τα ακόλουθα είδη: α) [Ni(II)], β) [NiLH]<sup>-</sup> (HL = C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NPO<sub>7</sub>; H<sub>2</sub>L = C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NPO<sub>7</sub>; H<sub>3</sub>L = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NPO<sub>7</sub>; H<sub>4</sub>L = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NPO<sub>7</sub>), γ) [NiL]<sup>2-</sup>, δ) [NiLH<sub>1</sub>]<sup>3-</sup> και τέλος ε) [NiL<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> (Σχήμα 5.21). Επιπλέον είδη που θα μπορούσαν να προκύψουν από τη συγκεκριμένη δυαδική αλληλεπίδραση, απορρίφθηκαν από το χρησιμοποιούμενο πρόγραμμα (PSEQUAD). Τα μονομερή είδη που αποκαλύφθηκαν από τη μελέτη της ειδοκατανομής για το εξεταζόμενο δυαδικό σύστημα, είναι σύμφωνα με το υλικό 3 που απομονώθηκε και μελετήθηκε στη στερεά κατάσταση. Οι σταθερές σταθερότητας (stability constants) των σχηματιζόμενων ειδών φαίνονται στον Πίνακα 5.5. Επιπλέον, το εύρος τιμών pH για κάθε αναδυόμενο είδος παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.5.

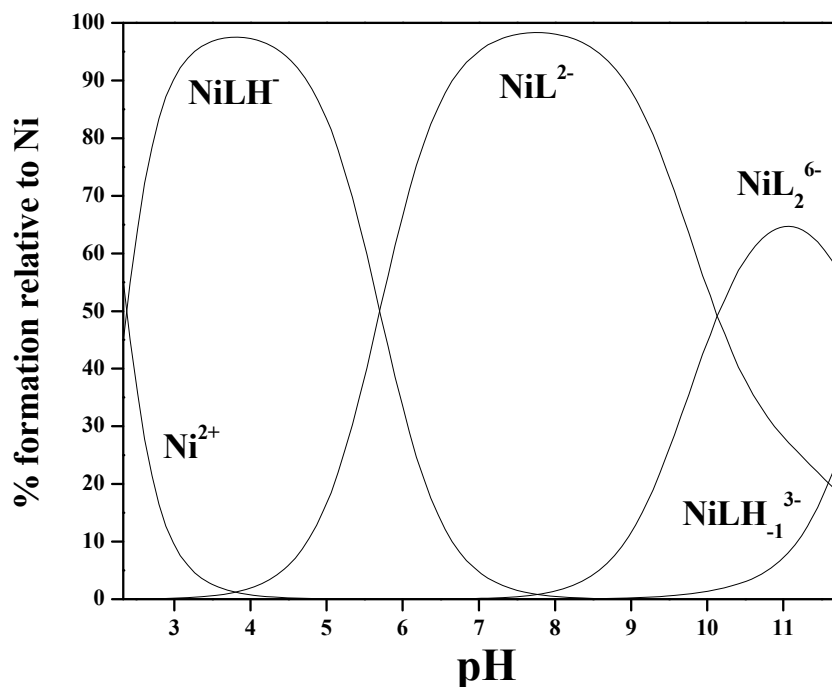
Τα πειραματικά δεδομένα εκτιμήθηκαν και κρίθηκαν λογικά κυρίως λόγω του σχηματισμού ειδών, στα οποία η συναρμογή του οργανοφωσφονικού ligand με το Ni(II) γίνεται μέσω και της καρβοξυλικής αλλά και της φωσφονικής ομάδας του συγκεκριμένου οξέος. Οι καμπύλες ειδοκατανομής (παρουσία του μεταλλοϊόντος Ni(II)) προβάλλουν το σχηματισμό των παρακάτω ειδών: α) [NiLH]<sup>-</sup> από όξινο pH μέχρι pH 7, β) [NiL]<sup>2-</sup> από όξινο pH μέχρι pH 12, γ) [NiL<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> για pH μεγαλύτερο από 7, και δ) [NiLH<sub>1</sub>]<sup>3-</sup> για pH μεγαλύτερο από 10. Επομένως, αποδεικνύεται ότι οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης για το αναφερόμενο δυαδικό σύστημα, προβάλλουν την αποτελεσματική αλληλεπίδραση του οργανοφωσφονικού ligand με ιόντα Ni(II), σχηματίζοντας διαλυτά μονοπυρηνικά είδη σε όλο το εύρος τιμών pH.

Κατά το σχηματισμό του μονομερούς είδους με αρνητικό φορτίο [NiLH]<sup>-</sup>, το οργανοφωσφονικό ligand είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο και έτσι δρα ως τριδοντικό ligand γύρω από το ιόν του Ni(II). Η συμπεριφορά του αναφερόμενου είδους στις καμπύλες υδατικής ειδογένεσης, είναι αντίστοιχη με το αποτέλεσμα της

αλληλεπίδρασης του οργανοφωσφονικού ligand με το μεταλλοϊόν Ni(II), που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως στη στερεά κατάσταση (υλικό **3**). Το αρνητικό φορτίο του είδους  $[\text{NiLH}]^-$ , όπως αποδείχθηκε από την κρυσταλλογραφία ακτίνων X, αντισταθμίζεται με την παρουσία του κατιόντος  $\text{K}^+$  (η χρησιμοποιούμενη βάση για τη ρύθμιση του pH είναι το KOH) στο υλικό που απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση. Ο σχηματισμός του είδους φτάνει σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού (~97%) σε  $\text{pH} \sim 4$ , ενώ ο σχηματισμός του αναφερόμενου είδους μειώνεται σταδιακά μέχρι και την τιμή  $\text{pH} \sim 4$ . Ακόμη, παράλληλα με την ύπαρξη του είδους  $[\text{NiLH}]^-$ , σε πολύ μικρότερο ποσοστό εμφανίζεται το είδος  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  το οποίο διατηρείται μέχρι και  $\text{pH} \sim 8$ . Ακολούθως, σε υψηλότερες τιμές pH (τιμές γύρω από τις φυσιολογικές τιμές pH), το κυρίαρχο είδος έχει τη μορφή  $[\text{NiL}]^{2-}$ . Και σε αυτή την περίπτωση το σχηματιζόμενο είδος είναι μονομερές και το οργανοφωσφονικό ligand είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο. Σε  $\text{pH} \sim 5.5$  επικρατούν και τα δύο είδη όπως παρουσιάζονται στις καμπύλες υδατικής ειδογένεσης του εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος. Όμως, η σταθερά σταθερότητας του πρώτου μονομερούς είδους  $[\text{NiLH}]^-$  ( $\log\beta$  16.92) είναι μεγαλύτερη από το επόμενο εμφανιζόμενο μονομερές είδος  $[\text{NiL}]^{2-}$  ( $\log\beta$  11.22). Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται στην περίπτωση του είδους το οποίο συντέθηκε σε  $\text{pH} \sim 5.5$ , απομονώθηκε στη στερεά κατάσταση (υλικό **3**) και έχει τη μορφή  $[\text{NiLH}]^-$  ( $\log\beta$  16.92). Τέλος, στο συγκεκριμένο μοντέλο υδατικής ειδογένεσης, το κυρίαρχο είδος σε ακόμη υψηλότερες τιμές pH αλλά σε μικρότερο ποσοστό σχηματισμού από τα δύο προηγουμένως αναφερόμενα είδη, έχει τη μορφή μονομερούς είδους  $[\text{NiL}_2]^{6-}$ . Επιπλέον, παράλληλα με το σχηματισμό του είδους αυτού, εμφανίζεται σε πολύ μικρό ποσοστό σχηματισμού το μονομερές ανιοντικό είδος  $[\text{NiLH}_1]^{3-} = [\text{NiL}(\text{OH})]^{3-}$ . Σε τόσο υψηλές τιμές pH (βασικό περιβάλλον) που παρατηρείται ο σχηματισμός του είδους αυτού, είναι πολύ πιθανό μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα με τα ιόντα Ni(II) να είναι αποπρωτονιωμένα, οδηγώντας έτσι σε σχηματισμό του είδους αυτού σε βασικό περιβάλλον.



**Σχήμα 5.20:** Οι καμπύλες τιτλοδότησης ελεύθερου NTAP ligand (μαύρη γραμμή) ( $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), οι καμπύλες τιτλοδότησης Ni(II)-NTAP σε αναλογίες: 1:1 (πράσινη γραμμή,  $c_{\text{Ni}} = 0.004543 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:2 (κόκκινη γραμμή,  $c_{\text{Ni}} = 0.002267 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:3 (μπλε γραμμή,  $c_{\text{Ni}} = 0.001541 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ); 1:4 (ροζ γραμμή,  $c_{\text{Ni}} = 0.001133 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )



**Σχήμα 5.21:** Καμπύλες ειδογένεσης του δυαδικού συστήματος Ni(II)-NTAP [ $c_{\text{Ni}} = 0.001541 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{ligand}} = 0.004177 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

**Πίνακας 5.5:** Σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta$ ) των ειδών Ni(II)-NTAP ( $I = 0.15$  (NaCl) και  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )

	NTAP	Ni-NTAP	Εύρος pH του κάθε αναδύομένου είδους
$\log\beta$ (HL)	10.55(1)		
$\log K$ (H <sub>2</sub> L)	5.66(1)		
$\log K$ (H <sub>3</sub> L)	2.59(2)		
$\log K$ (H <sub>4</sub> L)	2.35(2)		
$\log\beta$ (NiLH)		16.92(1)	<7.5
$\log\beta$ (NiL)		11.22(2)	>3.5
$\log\beta$ (NiLH <sub>1</sub> )		-0.37(4)	>9.7
$\log\beta$ (NiL <sub>2</sub> )		14.55(4)	>7.7
Fitting		$2.4475 \cdot 10^{-2}$	
No. of pts.	168	338	

## 5.15 Συζήτηση-Αποτελέσματα

### 5.15.1 Η υδατική χημεία των δυαδικών συστημάτων Ni(II)-οργανοφωσφονικών οξέων

Κατά την παρούσα διερεύνηση, μελετήθηκαν δυαδικά συστήματα του δισθενούς μεταλλοϊόντος Ni(II) με οργανοφωσφονικά ligands: α) N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη, β) ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ και γ) N-(φωσφονομεθυλο)ιμινοδιοξικό οξύ. Η μελέτη των αναφερόμενων συστημάτων οδήγησε στην απομόνωση και τον χαρακτηρισμό τριών νέων υλικών **1-3** σε υδατικό περιβάλλον και σε συγκεκριμένες τιμές pH.

Η απομόνωση των υλικών φαίνεται να επηρεάζεται από ποικίλους λόγους:

α) το pH της κάθε αντίδρασης που οδήγησε στην απομόνωση. Το όξινο περιβάλλον ευνόησε και τα τρία μελετημένα συστήματα για το σχηματισμό και απομόνωση του κάθε κρυσταλλικού υλικού, αντίστοιχα. Ειδικά, στην περίπτωση του σχηματισμού των υλικών **1** και **2**, η πιθανή αύξηση του pH του διαλύματος αντίδρασης οδήγησε στο σχηματισμό ιζήματος μη κρυσταλλικής φύσης. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του πρώτου εξεταζόμενου δυαδικού συστήματος, ο σχηματισμός του ιζήματος εμφανίσθηκε σε pH 7, ενώ στην περίπτωση του δεύτερου δυαδικού συστήματος, ο σχηματισμός του ιζήματος εμφανίσθηκε σε pH 4. Στην περίπτωση του τρίτου συστήματος, ο σχηματισμός ιζήματος μπορεί να παρατηρηθεί σε τιμές pH >7.5. Μελετώντας τη συμπεριφορά των τριών δυαδικών οργανοφωσφονικών συστημάτων σε συνάρτηση με το pH, αναδύεται ως σημαντικός παράγοντας για τη διαλυτότητα

τους η ύπαρξη μιας ή περισσότερων καρβοξυλικών ομάδων στο μόριο του οργανοφωσφονικού ligand. Επομένως, η ύπαρξη μιας καρβοξυλικής ομάδας στο μόριο της N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνης και δύο στο μόριο του N-(φωσφονομεθυλο)ιμινοδιοξικό οξέος είναι οι λόγοι για την αυξανόμενη διαλυτότητα κατά την αλληλεπίδρασή τους με το μεταλλοϊόν Ni(II), σε αντίθεση με τη μικρή διαλυτότητα του διφωσφονικού ligand ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ.

β) τη χρήση βάσεων για τη ρύθμιση του pH κάθε συστήματος. Αρχικά, στην περίπτωση των υλικών **1** και **2**, η χρήση διαφόρων βάσεων (NaOH, KOH, αμμωνία) δεν οδήγησε στο σχηματισμό υλικών με τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα όπως αποδείχτηκε από τη στοιχειακή ανάλυση και την κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Επομένως, η χρήση τους εξυπηρετούσε μόνο τη σωστή ρύθμιση του pH σε κάθε σύστημα. Διαφορετική, όμως, είναι η περίπτωση του συστήματος που οδήγησε στο σχηματισμό του υλικού **3**. Σ' αυτή την περίπτωση, η χρήση της βάσης KOH οδήγησε στο σχηματισμό υλικού που περιέχει αντισταθμιστικό ιόν  $K^+$ . Έτσι, η χρήση της βάσης εδώ έχει διαφορετική σημασία σε σχέση με τη χρήση βάσεων για το σχηματισμό και την απομόνωση των υλικών **1** και **2**. Φυσικά αν και δεν υπάρχουν πολλά χαρακτηρισμένα υλικά που έχουν απομονωθεί από αλληλεπιδράσεις προερχόμενες από δυαδικά συστήματα, όπως Ni(II)-(καρβοξυ)φωσφονικά οξέα, σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα υλικά **1-3** είναι τα μοναδικά υλικά που μπορούν να αναδυθούν από την μελέτη των συγκεκριμένων δυαδικών συστημάτων.

Τα οργανοφωσφονικά ligands μπορούν να αντιδράσουν με ποικίλους τρόπους. Η δυσκολία από τη μία πλευρά να αλληλεπιδρούν (κυρίως λόγω προβλημάτων διαλυτότητας) και η σημαντικότητα της μελέτης των πλεγμάτων που σχηματίζουν με τα μεταλλοϊόντα από την άλλη πλευρά, κάνουν τη μελέτη συστημάτων με οργανοφωσφονικά οξέα ιδιαίτερα ενδιαφέροντα. Η ποικιλία των πλεγμάτων που μπορούν να σχηματιστούν είναι φανερή και στα τρία παρόντα εξεταζόμενα συστήματα: α) η N-(φωσφονομεθυλο)-γλυκίνη δρα ως χηλικό ligand γύρω από το Ni(II) (υλικό **1**), β) το ligand ιμινο-δισ(μεθυλοφωσφονικό) οξύ είναι συνδεδεμένο με το Ni(II) με μονοδοντικό τρόπο (υλικό **2**) και β) το N-(φωσφονομεθυλο)ιμινοδιοξικό οξύ δρα ως χηλικό ligand με την εμπλοκή και του κεντρικού ατόμου N γύρω από το Ni(II) (υλικό **3**). Επιπλέον, οι πληροφορίες που δίνουν οι καμπύλες υδατικής ειδογένεσης μπορούν να συσχετίσουν τα αποτελέσματα που αναδύονται από τη μελέτη των ιδιοτήτων του υλικού **3** στη στερεά φάση με τα είδη που υπάρχουν μέσα

στο διάλυμα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η δομή του υλικού **3** υπάρχει και στις καμπύλες υδατικής ειδογένεσης με τη μορφή  $[\text{NiLH}]^-$  (είδος που αντιστοιχεί σε μοριακή αναλογία μετάλλου-ligand 1:1) γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δομή που απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε στη στερεά κατάσταση, διατηρείται και μέσα στο διάλυμα σε εύρος τιμών pH και μάλιστα σε υψηλό ποσοστό σχηματισμού. Καθώς αυξάνεται η τιμή του pH στο εξεταζόμενο υδατικό σύστημα, παρατηρείται σταδιακός μετασχηματισμός των ειδών καταλήγοντας στο είδος  $[\text{NiL}_2]^{6-}$  που αντιστοιχεί σε μοριακή αναλογία μετάλλου-ligand 1:2.

### 5.15.2 Χαρακτηρισμός υλικών μετάλλων-οργανοφωσφονικών οξέων

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, γίνεται μεγάλη προσπάθεια σε παγκόσμιο επίπεδο για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των οργανοφωσφονικών οξέων με μεταλλοϊόντα, όπως Ni(II), Co(II), Mn(II) κτλ. Οι λόγοι στηρίζονται κυρίως στις εφαρμογές τέτοιων υλικών που περιλαμβάνουν την κατάλυση, την ιονανταλλαγή, κ.ά. Οι ιδιότητες τέτοιων υλικών σχετίζονται κυρίως με τη φύση του εμπλεκόμενου οργανοφωσφονικού ligand και συγκεκριμένα με το μέγεθος του εμπλεκόμενου ligand, το σχήμα του, την ικανότητά του να συναρμοστεί με μεταλλοϊόντα (παρουσία συγκεκριμένων χημικών ομάδων), τη φύση των τελικών χημικών ομάδων στο μόριό του καθώς και τη φύση του εκάστοτε εμπλεκόμενου μεταλλοϊόντος. Επομένως, υπό την επίδραση των παραπάνω παραγόντων, μπορούν να προκύψουν ποικίλα πλέγματα που διαφέρουν στο μέγεθος, στη μορφή του πλέγματος, στον τρόπο συναρμογής, στις αποστάσεις μεταξύ κάθε πλεγματού στρώματος (inter-layer distance), στην πλεγματού διάσταση, κ.ά.

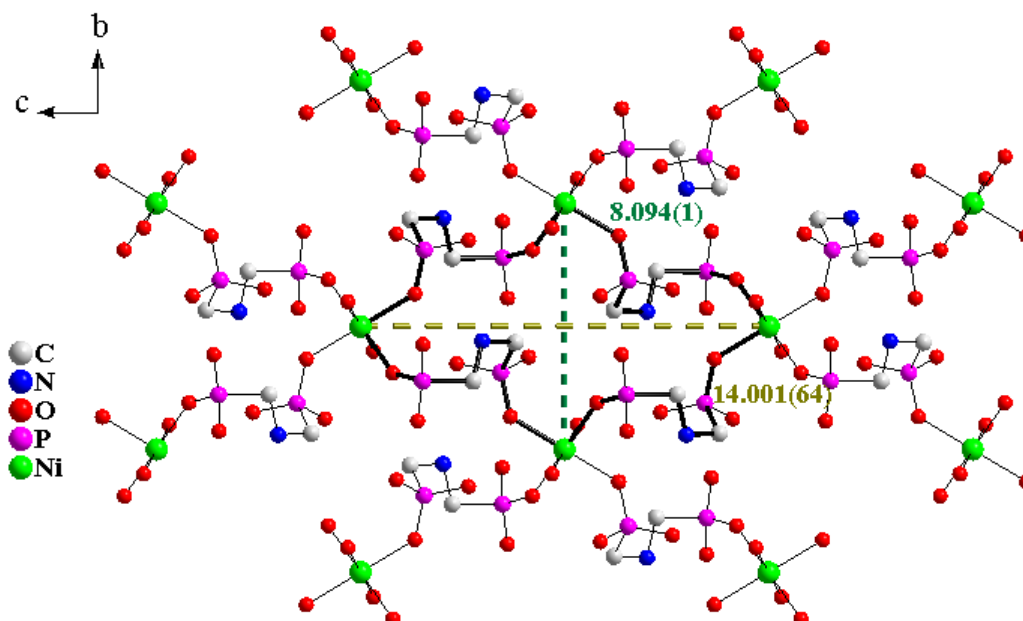
Η μελέτη των προαναφερθέντων παραγόντων και η επίδρασή τους μπορεί να γίνει κατανοητή με την περαιτέρω μελέτη του πλέγματος του υλικού  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**). Η εκτεταμένη δομή του υλικού **2** περιλαμβάνει μια επαναλαμβανόμενη μονάδα που περιέχει τέσσερα μονοπυρηνικά οκταεδρικά κέντρα Ni(II). Επομένως, το συγκεκριμένο ligand λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος (δακτύλιος αποτελούμενος από 32 δεσμούς) που ενώνει σε κάθε μονάδα, τέσσερα ιόντα Ni(II). Έτσι, κάθε δακτύλιος καθορίζει την περιφέρεια μεγάλων ελλειπτικών κοιλοτήτων. Οι διαστάσεις των αναφερόμενων κοιλοτήτων είναι οι εξής: α) 8.094 Å (b άξονας), και β) 14.001 Å (c άξονας) (Σχήμα 5.22). Το εμβαδό της σχηματιζόμενης επιφάνειας είναι 88.4 Å<sup>2</sup>. Το ύψος του κενού χώρου μεταξύ δύο στρωμάτων είναι 7.33 Å (a άξονας) και έτσι ο όγκος κάθε κοιλοτήτας στο υλικό **2** ανέρχεται σε ~ 648



Å<sup>3</sup>. Μια ανάλογη γεωμετρία παρουσιάζουν τα ήδη χαρακτηρισμένα υλικά [Mn(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] και [Co(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], που όπως έχει αναφερθεί είναι ισόμορφα με το υλικό **2**. Οι διαστάσεις, όμως, των σχηματιζόμενων ελλειπτικών κοιλοτήτων μεταξύ των τριών υλικών εμφανίζουν μικρές διαφορές, οι οποίες αντικατοπτρίζουν περισσότερο διαφορές στις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας των κρυσταλλικών πλεγμάτων (λόγω της φύσης του μεταλλοϊόντος αλληλεπίδρασης με το συγκεκριμένο οργανοφωσφονικό οξύ). Οι συνολικές τιμές που παρουσιάζουν το εμβαδό και τον όγκο των ελλειπτικών κοιλοτήτων στα ισόμορφα υλικά [M(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (M: Mn(II), Co(II), Ni(II)) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

**Πίνακας 5.6:** Το εμβαδό και ο όγκος των ελλειπτικών κοιλοτήτων στα ισόμορφα υλικά [M(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (M: Mn(II), Co(II), Ni(II))

	[Mn(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Co(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Ni(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
A (Å <sup>2</sup> )	90.2	90	88.4
V (Å <sup>3</sup> )	665	662	648



**Σχήμα 5.22:** Ο σχηματισμός των ελλειπτικών κοιλοτήτων στο υλικό **2**

## 5.16 Βιβλιογραφία

- [1] R. K. Watt, P. W. Ludden, *Cell. Mol. Life. Sci.* 56 (1999) 604-625.
- [2] S. O. Moussa, K. Morsi, *J. Alloys and Compounds* 426 (2006) 136-143.
- [3] A. M. Brennenstuhl, T. S. Gendron, R. Cleland, *Corrosion Science* 35 (1993) 699-711.
- [4] (a) J. Zubieta, *Comments Inorg. Chem.* 16 (1994) 153-183. (b) C. Bhardwaj, H. Hu, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4294-4299. (c) A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* 10 (1990) 89-128.
- [5] (a) Q. Chen, J. Salta, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4485-4486. (b) E. T. Clarke, P. R. Rudolph, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* 164 (1989) 59-63. (c) P. R. Rudolph, E. T. Clarke, A. E. Martell, A. Clearfield, *J. Coord. Chem.* 14 (1985) 139-149.
- [6] B. Bujoli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* 2 (1990) 582-589.
- [7] (a) D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4144-4150. (b) G. L. Rosenthal, J. Caruso, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3104-3106. (c) M. B. Dines, P. C. Griffith, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 567-569.
- [8] (a) H. Byrd, J. K. Pike, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7903-7904. (b) H. E. Katz, W. L. Wilson, G. Scheller, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6636-6640. (c) S. B. Ungashe, W. L. Wilson, H. E. Katz, G. R. Scheller, T. M. Putrinski, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8717-8719.
- [9] (a) D. Sanna, I. Bodi, S. Bouhsina, G. Micera, T. Kiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 3275-3282. (b) T. Kiss, In: *Bioinorganic Chemistry*; Burger, K, Ed.; Ellis Horwood: Chichester (1990) p. 56.
- [10] R. G. G. Russell, M. J. Rogers, *Bone* 25 (1999) 97-106.
- [11] O. Bijvoet, H. Fleisch, R. E. Canfield, R. G. G. Russell, In: *Bisphosphonates on Bone*. Elsevier, Amsterdam, (1995) 1-455.
- [12] M. Ramstedt, C. Norgren, J. Sheals, D. Bostrom, S. Sjoberg, P. Persson, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 1185-1192.
- [13] N. Stock, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1089-1094.
- [14] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2324.
- [15] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* 29 (1950) 559.
- [16] G. Gran, *Analyst* 77 (1952) 661-671.
- [17] F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 375-378.
- [18] G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, Interscience, New York (1960) pp. 83.
- [19] *Micro TT2050 Titrator Quick Guide*, Crison Instruments, Spain (1985).
- [20] H. M. Irving, M. G. Miles, L. D. Petit, *Anal. Chim. Acta* 38 (1967) 475-479.
- [21] P. Gans, B. O'Sullivan, *Talanta* 51 (2000) 33-37.
- [22] H. S. Harned and B. B. Owen, (1958), 'The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.', 3rd ed., (Reinhold Publishing Corp., New York ).
- [23] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 1195.
- [24] L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, *PSEQUAD for Chemical Equilibria*, Technical Software Distributions, Baltimore (1991).
- [25] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311-318.

- [26] Q. J. Deng, M. H. Zeng, H. Hong Liang, K. L. Huang, *Acta Cryst. C* 62 (2006) m389-m391.
- [27] E. T. Clarke, P. R. Rudolf, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* 164 (1989) 59-63.
- [28] N. Stock, *Sol. St. Sc.* 4 (2002) 1089–1094.
- [29] D. Heineke, S. J. Franklin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2413-2421.
- [30] E. Galdecka, Z. Galdecki, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, *New J. Chem.* 24 (2000) 387-391.
- [31] Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, *J. Coord. Chem.* 56 (2003) 967–973.
- [32] H. Aghabozorg, R. C. Palenik, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4216-4218.
- [33] T. T. Pan, J. R. Su, D. J. Xu, *Acta Cryst. E* 61 (2005) m1376–m1378.
- [34] E. E. Sileo, A. S. Araujo, G. Rigottic, O. E. Piroc, E. E. Castellano, *J. Molec. Struct.* 644 (2003) 67–76.
- [35] J. L. Song, J. G. Jiang-Gao Mao, Y. Q. Sun, H. Y. Zeng, R. K. Kremer and A. Clearfield, *J. Sol. St. Chem.* 177 (2004) 633–641.
- [36] J. G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 24 (2002) 4541–4546.
- [37] D. Kong, J. Reibenspies, J. Mao, A. Clearfield, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta* 342 (2003) 158-170.
- [38] F. N. Shi, F. A. A. Paza, P. I. Girginova, L. Mafra, Amaral, J. Rocha, A. Makal, K. Wozniak, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Mol. Str.* 754 (2005) 51–60.
- [39] H. Jankovics, M. Daskalakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3366.
- [40] D. Kong, Y. Li, X. Ouyang, A.V. Prosvirin, H. Zhao, J. H. Ross, K. R. Dunbar, A. Clearfield, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3020.
- [41] B. P. Yang, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, J. G. Mao, *J. Sol. St. Chem.* 179 (2006) 175–185.
- [42] B. P. Yang, J. G. Mao, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 566-571.
- [43] J. L. Song, A. V. Prosvirin, H. H. Zhao, J. G. Mao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3706-3711.
- [44] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1088-1090.
- [45] F. N. Shi, F. A. A. Paz, T. Trindade, Rocha, *J. Acta Cryst. E* 62 (2006) m335–m338.
- [46] Y. Fan, G. Li, Z. Shi, D. Zhang, J. Xu, T. Song, S. Feng, *J. Sol. State Chem.* 177 (2004) 4346-4350.
- [47] K. Okazaki, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 785-791.
- [48] F. N. Shi, F. A. A. Paz, P. I. Girginova, L. Mafra, V. S. Amaral, J. Rocha, A. Makal, K. Wozniak, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Mol. Struct.* 754 (2005) 51–60.
- [49] K.-R. Maa, J. -N. Xu, D. -K. Ning, J. Shi, D. -J. Zhang, Y. Fan, T. -Y. Song, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 119–121.
- [50] R. S. Drago, In: *Physical Methods in Chemistry*; W. B. Saunders Company: Philadelphia (1977) 359-410.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΜΕΛΕΤΕΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ

#### 6.1 Εισαγωγή

Η παρουσία τοξικών μεταλλοϊόντων σε υδάτινα οικοσυστήματα, έχει χαρακτηριστεί ως παγκόσμιο πρόβλημα για την ανθρώπινη υγεία και την οικολογία των οργανισμών. Με γνώμονα την εκτίμηση της σοβαρότητας τέτοιων περιβαλλοντικών προβλημάτων καθώς και την ανάγκη για τη λήψη δραστικών μέτρων για την προστασία της δημόσιας υγείας και του κάθε περιβάλλοντα χώρου, απαιτείται άμεσος προσδιορισμός των εκάστοτε μεταλλοτοξινών στο περιβάλλον. Επομένως, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για μελέτη και παρακολούθηση των διαρκώς αυξανόμενων ποσοστών των μεταλλοϊόντων στο εκάστοτε περιβάλλον (θαλάσσια νερά, λίμνες, ποτάμια, κυτταρικά υγρά, κ.ά.) μέσω της εφαρμογής ευαίσθητων μεθόδων εκλεκτικής ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού σε φυσικά δείγματα.

Η φθορισμομετρία είναι μια σύγχρονη αναλυτική μέθοδος ανίχνευσης, αλλά και μια μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού που αποτελεί σύγχρονο εργαλείο για τον εντοπισμό και προσδιορισμό των μεταλλοϊόντων<sup>1,2</sup> παρουσία κατάλληλων ligands (φθορισμομετρικοί δείκτες) σε πραγματικά ή προσομοιωμένα δείγματα. Επιπλέον, οι φθορισμομετρικοί δείκτες χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια ευρέως ως αναλυτικό εργαλείο για ανίχνευση πρωτεϊνών και μεγάλων βιομορίων,<sup>3,4,5,6,7</sup> στην ανοσοφθορισμομετρία (immunofluorescence)<sup>8,9</sup> καθώς και στην τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (capillary electrophoresis).<sup>10,11</sup> Η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μεταλλοφθορισμομετρικών αισθητήρων μπορεί να επιτευχθεί με ενδελεχή μελέτη της χημείας συναρμογής των μεταλλοϊόντων με φθορισμομετρικούς δείκτες ενισχυμένης συναρμογής και υψηλής κβαντικής απόδοσης φθορισμού. Η μελέτη της φθορισμομετρικής συμπεριφοράς στοχεύει λοιπόν στην απόκτηση βασικής γνώσης της χημείας νέων φθορισμομετρικών αισθητήρων με τοξικά μεταλλοϊόντα, με απώτερο σκοπό τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Αναμφισβήτητα, όμως, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί αυξημένο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για την εύρεση κατάλληλων μεταλλοφθορισμομετρικών

αισθητήρων μιας και είναι αξιοσημείωτη η έλλειψη τέτοιων ligands με κατάλληλες ιδιότητες για τον ευαίσθητο και εκλεκτικό προσδιορισμό συγκεκριμένων μεταλλοϊόντων που βρίσκονται στο περιβάλλον, όπως Co(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II), Cu(II), κ.τ.λ. Το ενδιαφέρον εστιάζεται, επίσης, στην ανάπτυξη μεταλλοφθορισμομετρικών αισθητήρων που πέρα από την υψηλή εκλεκτικότητα, θα παρουσιάζουν ευαισθησία, απλουστευμένη χημική δομή, θα είναι εύκολοι στη χρήση (τόσο σε μετρήσεις πεδίου όσο και στο ερευνητικό εργαστήριο), αποτελούν τμήμα απλής μεθοδολογίας, και δεν απαιτούν ακριβό οργανολογικό εξοπλισμό για τη χρήση τους.

Οι οργανικοί φθορισμομετρικοί δείκτες που πληρούν τις κατάλληλες προϋποθέσεις για να δράσουν ως δείκτες προσδιορισμού μεταλλοϊόντων ή/και βιομορίων, ανήκουν σε συγκεκριμένες κατηγορίες χημικών ενώσεων, όπως εκείνη των πολυ-αζα-μακροκυκλικών ligands (τύπου cyclen), την κατηγορία των φαινανθρολινικών ligands και ligands αιθέρων στεμμάτων, την κατηγορία κουμαρινικών παραγώγων,<sup>12</sup> την κατηγορία παραγώγων ανθρακενίου,<sup>13</sup> την κατηγορία παραγώγων της ναφθόλης (naphthol),<sup>14</sup> κ.ά. Η επιλογή για τη σύνθεση ή τη χρήση κατάλληλου φθορισμομετρικού δείκτη σε συνδυασμό με την παρουσία μεταλλοϊόντων, είναι ανάλογη των ιδιοτήτων του δείκτη και συγκεκριμένα: α) του βαθμού υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας του δείκτη, β) της χημικής ικανότητας του δείκτη να συναρμόζεται με τα μεταλλοϊόντα για τον σχηματισμό ενώσεων μεγάλης σταθερότητας (ύπαρξη δραστικών ομάδων στη χημική δομή του δείκτη), και γ) της τιμής pH (σε περίπτωση που η σύνθεση λάβει χώρα σε υδατικό περιβάλλον). Η συναρμογή του προστιθέμενου μεταλλοϊόντος μέσα σε διάλυμα που περιέχεται φθορισμομετρικός δείκτης, γίνεται κατανοητή: α) με τη σημαντική αύξηση ή μείωση της εκπομπής, όπως παρουσιάζεται στα φάσματα εκπομπής που καταγράφονται από το φθορισμόμετρο, και β) με τη μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζει ο φθορισμομετρικός δείκτης σε χαμηλές συγκεντρώσεις.<sup>15</sup>

Επομένως, η εύρεση κατάλληλων μεταλλοφθορισμομετρικών αισθητήρων περιλαμβάνει τη μελέτη της φθορισμομετρικής ισχύος δυαδικών ή και τριαδικών συστημάτων σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα και συγκεκριμένα συστημάτων που περιλαμβάνουν: α) τον κατάλληλο συνθετικό φθορισμομετρικό δείκτη, και β) την ύπαρξη ενός ή περισσότερων τοξικών μεταλλοϊόντων, σε συγκεκριμένες συνθήκες διαλυτοποίησης και τιμών pH σε πραγματικά ή προσομοιωμένα δείγματα. Γενικότερα, ο σχεδιασμός και επιλογή κατάλληλων φθορισμομετρικών δεικτών για

τον προσδιορισμό μεταλλοϊόντων στηρίζεται σε αρκετούς παράγοντες όπως: α) η μεταφορά ενέργειας ή/και η μεταφορά ηλεκτρονίου μετά από την επίδραση φωτός (ακτινοβολία) photoinduced electron/energy transfer (PET), β) η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στο ligand (metal–ligand charge transfer MLCT), γ) η ενδομοριακή μεταφορά φορτίου intramolecular charge transfer (ICT), δ) η μεταβολή της ακαμψίας του δείκτη λόγω της παρουσίας άλλου αντιδρώντος (π.χ. μεταλλοϊόν), κ.τ.λ. Τέλος, ένας συνηθισμένος φθορισμομετρικός δείκτης αποτελείται από τη μονάδα που είναι ικανή να αναγνωρίζει και να συναρμόζεται με τα μεταλλοϊόντα (binding unit) και από τη φθορίζουσα μονάδα που μετατρέπει τη συναρμογή του δείκτη με το μεταλλοϊόν σε χρήσιμη πληροφορία (μεταβολή φθορισμού σε σχέση με τον ελεύθερο φθορισμομετρικό δείκτη).

Στην παρούσα μελέτη φθορισμού συγκεκριμένων μεταλλοϊόντων παρουσία κατάλληλου φθορισμομετρικού δείκτη, συντέθηκε αρχικά το κατάλληλο ligand που ανήκει στην κατηγορία των φαινανθρολινικών ligands. Η χημική δομή του φθορισμομετρικού δείκτη που συντέθηκε με μοριακό τύπο  $C_{21}H_{15}N_2S_2$ , περιλαμβάνει ένα φαινανθρολινικό δακτύλιο και ένα 2-μεθυλο-βενζοθειαζολικό δακτύλιο (2-methyl-benzothiazole ring) (παρουσία ατόμων S και N) συζευγμένους με γέφυρα θειοκαρβαμίδιου (μόριο που χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική σύνθεση). Η παρουσία του φαινανθρολινικού δακτυλίου στη χημική δομή του συνθετικού δείκτη, που μελετήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα φθορισμού, είναι αρκετά συχνή στις χημικές δομές χρησιμοποιούμενων φθορισμομετρικών δεικτών. Τα φαινανθρολινικά φθορισμομετρικά ligands που ήδη χρησιμοποιούνται μπορούν να παρουσιάζουν απλούστερη ή πιο περίπλοκη χημική δομή σε σχέση με το συνθετικό ligand που θα παρουσιαστεί παρακάτω. Χαρακτηριστικά παραδείγματα δεικτών είναι: α) το 1,10-φαινανθρολινο-2,9-δικαρβοξυλικό οξύ, β) το 4,7-διφαινυλο-1,10-φαινανθρολινο-2,9-δικαρβοξυλικό οξύ, κ.τ.λ. που βρίσκουν εφαρμογές από την ανίχνευση μεταλλοϊόντων μέχρι τη μοριακή βιολογία. Ο ρόλος της ύπαρξης του φαινανθρολινικού δακτυλίου στο συνθετικό ligand είναι για να μπορεί να δεσμεύσει τυχόν μεταλλοϊόντα που θα βρεθούν σε ίδιο δείγμα και επομένως χαρακτηρίζεται ως ιονοφόρο (ionophore). Επιπλέον, ο αναφερόμενος ετεροκυκλικός δακτύλιος στο άλλο άκρο του συνθετικού δείκτη, παίζει το ρόλο του φθοροφόρου (fluorophore) σε ένα φθορισμομετρικό μόριο.

Επομένως, αποδεικνύεται ότι η παρουσία πολλαπλών αρωματικών πυρήνων ή πολλαπλών συζυγιακών διπλών δεσμών στη χημική δομή ενός οργανικού

συνθετικού δείκτη, όπως είναι οι φαινανθρολινικοί δακτύλιοι, μπορούν να παρουσιάσουν φθορισμό. Επιπλέον, στη χημική δομή του δείκτη που συντέθηκε περιλαμβάνονται χημικές ομάδες όπως  $-NH$  που ενισχύουν το φαινόμενο του φθορισμού. Συνεπώς, η συνθετική διαδικασία οδήγησε στην απομόνωση και το χαρακτηρισμό του μικτού φθορισμομετρικού δείκτη για τη μελέτη της καταλληλότητάς του ως μεταλλοφθορισμομετρικός δείκτης.

Ακολούθως, κατά την πειραματική πορεία μελετήθηκε η φθορισμομετρική συμπεριφορά του αναφερόμενου συνθετικού φαινανθρολινικού ligand και συγκεκριμένα μελετήθηκε η φθορισμομετρική ισχύς δείκτη παρουσία διάφορων δισθενών και τρισθενών μεταλλοϊόντων. Επιπλέον, μελετήθηκε η φθορισμομετρική συμπεριφορά του δείκτη σε τριαδικά συστήματα, δηλαδή σε συστήματα που περιέχονται δύο διαφορετικά μεταλλοϊόντα (το ένα όμως από τα δύο μεταλλοϊόντα στα τριαδικά συστήματα παρουσίαζε αυξημένες φθορισμομετρικές ικανότητες παρουσία του αναφερόμενου δείκτη). Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις έγινε χρήση κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος για τη σταθεροποίηση της τιμής pH.

## 6.2 Πειραματικό Μέρος

### 6.2.1 Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Όλα τα πειράματα έγιναν σε αερόβιες συνθήκες και για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό. Η καθαρότητα των αντιδραστηρίων κυμαινόταν από 97% έως 99%. Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια για το σχηματισμό του ρυθμιστικού διαλύματος HEPES sodium salt  $[C_8H_{17}N_2NaO_4S]$  και EGTA tetrasodium salt  $[C_{14}H_{20}N_2O_{10}Na_4]$  προμηθεύτηκαν από την εταιρία Fluka, ενώ το νιτρικό κάλιο  $[KNO_3]$  προμηθεύτηκε από την εταιρία Riedel-de Haën. Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν προμηθεύτηκαν από την εταιρία Aldrich.

### 6.2.2 Περιγραφή μεθόδου χαρακτηρισμού

Τα φάσματα εκπομπής (emission spectra) και διέγερσης (excitation spectra) για τη μελέτη του φθορισμού σε διάφορες συνθήκες, καταγράφηκαν στο φθορισμόμετρο-φασματοφωτόμετρο Hitachi F-2500 Fluorescence Spectrophotometer.

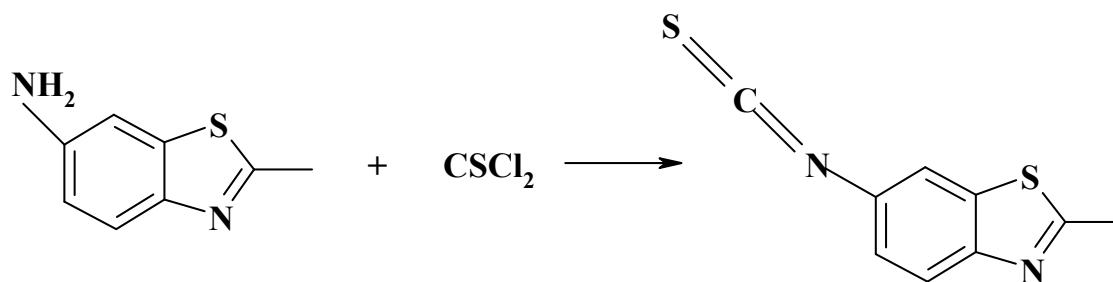


### 6.3 Σύνθεση φθορισμομετρικού δείκτη

Η σύνθεση του φθορισμομετρικού δείκτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, στα πλαίσια της συνεργασίας του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας με το εκεί Εργαστήριο Οργανικής Χημείας (Πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003). Η αντίδραση για τη σύνθεση του φθορισμομετρικού δείκτη εκτελέστηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ο σχηματισμός του τελικού προϊόντος λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια.

*Στάδιο Α.* Η αντίδραση σύνθεσης του φθορισμομετρικού δείκτη πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] παρουσία της οργανικής βάσης τριαιθυλαμίνη [ $\text{Et}_3\text{N}$ ]. Η αντίδραση που περιγράφει το στάδιο Α για την τελική σύνθεση του δείκτη φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Στο στάδιο Α, τα αντιδρώντα είναι: α) 5-αμινο-2-μεθυλο-βενζοθειαζόλιο (5-amino-2-methylbenzothiazole), και β) το θειοφοσγένιο ( $\text{CSCl}_2$ ). Πρέπει να τονισθεί ότι το θειοφοσγένιο είναι μια άκρως τοξική ένωση.

Η συνεχής παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης έλαβε χώρα με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC). Στο τέλος του σταδίου Α, το προϊόν που σχηματίζεται έχει μοριακό τύπο  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$  και ο τελικός διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσω χρωματογραφίας στήλης.



**Σχήμα 6.1:** Η αντίδραση στο στάδιο A για τον τελικό σχηματισμό του φθορισμομετρικού δείκτη

*Στάδιο B.* Στο στάδιο B, το προϊόν σχηματισμού από το στάδιο A, δηλαδή η ένωση με μοριακό τύπο  $C_9H_6N_2S_2$  (Σχήμα 6.1), αντιδρά με την ένωση 1,10-φαινανθρολινη-5-αμίνη [ $C_{12}H_9N_3$ ] μέσα σε οργανικό διαλύτη διμεθυλο-φορμαμίδιο [DMF] και παρουσία βάσης. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h περίπου. Η αντίδραση που περιγράφει την τελική αντίδραση σχηματισμού του φθορισμομετρικού δείκτη φαίνεται στο Σχήμα 6.2.

Κατά τη διαδικασία του σταδίου B, η παρακολούθηση της αντίδρασης έλαβε χώρα με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC). Στο τέλος της αντίδρασης σχηματισμού του φθορισμομετρικού δείκτη, ο διαχωρισμός έγινε με χρήση χρωματογραφίας στήλης. Τέλος, η συνολική απόδοση και από τα δύο στάδια είναι ~ 85%. Ο φθορισμομετρικός δείκτης που συντέθηκε έχει μοριακό τύπο  $C_{21}H_{15}N_2S_2$  και μοριακή μάζα 401.51 (% C 62.82; H 3.77; N 17.44; S 15.97).

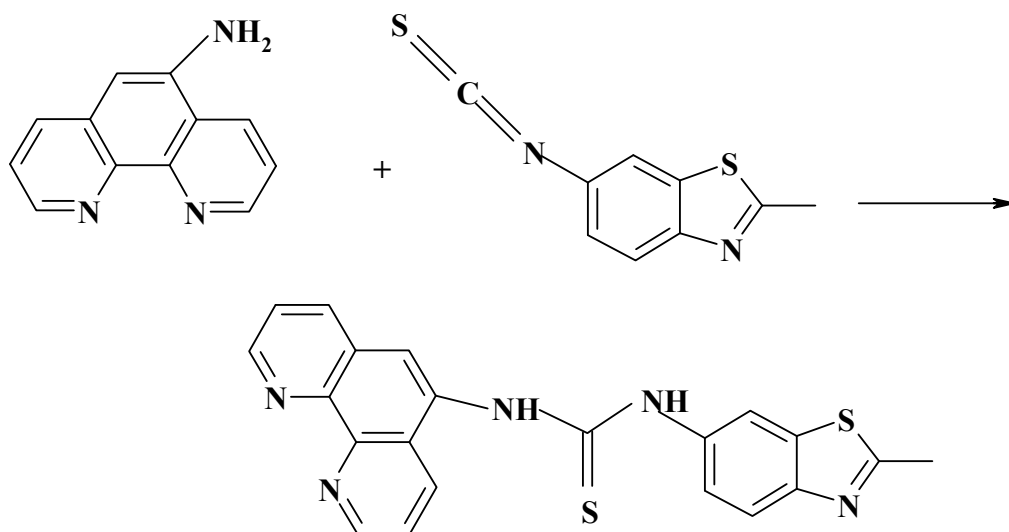
#### 6.4 Πειράματα μελέτης φθορισμού παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων

Οι μελέτες φθορισμού που πραγματοποιήθηκαν, έγιναν σε ρυθμιστικό διάλυμα (HEPES-EGTA) με pH 7.2 (με τη βοήθεια πεχάμετρου). Το ρυθμιστικό διάλυμα συγκεκριμένα που χρησιμοποιήθηκε για σταθεροποίηση της τιμής pH των διαλυμάτων, λειτουργεί σε εύρος pH 6.8-8.2 (βασικό περιβάλλον) και παρασκευάστηκε παρουσία 50 mM HEPES [ $C_8H_{17}N_2NaO_4S$ ], 10 mM EGTA [ $C_{14}H_{20}N_2O_{10}Na_4$ ] και 0.1 M νιτρικού καλίου [ $KNO_3$ ]. Η συγκέντρωση του φθορισμομετρικού δείκτη που συντέθηκε ήταν  $10^{-4}$  M.

Η συγκέντρωση των εξεταζόμενων μεταλλοϊόντων στο διάλυμα ήταν 10  $\mu$ M. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων μελέτης φθορισμού, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα δισθενή και τρισθενή μεταλλοϊόντα παρουσία του αναφερόμενου φθορισμομετρικού

δείκτη και του ρυθμιστικού διαλύματος. Στις μελέτες φθορισμού, η συγκέντρωση του φθορισμομετρικού δείκτη παρέμεινε σταθερή και ίση με  $10^{-4}$  M. Τα μεταλλοϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δισθενή και τρισθενή και συγκεκριμένα είναι τα εξής: Ca(II), Al(III), Pb(II), Mg(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), Na(I), Zn(II). Επομένως, καταγράφηκαν φάσματα εκπομπής και φάσματα διέγερσης στα ποικίλα διαλύματα που παρασκευάστηκαν για την πλήρη μελέτη φθορισμού παρουσία κάθε μεταλλοϊόντος ξεχωριστά.

Ακολουθώς, στα παραπάνω δείγματα που περιείχαν δείγμα φθορισμομετρικού δείκτη, ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος και υδατικό διάλυμα μεταλλοϊόντος, προστέθηκε επιπλέον υδατικό διάλυμα Zn(II). Η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος Zn(II) είχε γνωστή συγκέντρωση και συγκεκριμένα 10  $\mu$ M. Επομένως, εκ νέου, λήφθηκαν νέα φάσματα φθορισμού με τη μορφή φασμάτων εκπομπής και διέγερσης για την καταγραφή των μεταβολών ή όχι στο φθορισμό.



**Σχήμα 6.2:** Η τελική αντίδραση για το σχηματισμό φθορισμομετρικού δείκτη

## 6.5 Συζήτηση-Αποτελέσματα

Κατά τη μελέτη φθορισμού του συνθετικού φθορισμομετρικού δείκτη ( $C_{21}H_{15}N_2S_2$ ) λήφθηκαν φάσματα εκπομπής και διέγερσης παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων και ρυθμιστικού διαλύματος για σταθεροποίηση της τιμής pH του διαλύματος. Η μελέτη παρουσία των μεταλλοϊόντων έδειξε αύξηση του φθορισμού όσο και μείωση του φθορισμού, ανάλογα με το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο μεταλλοϊόν. Ο ελεύθερος φθορισμομετρικός δείκτης αποδείχθηκε ότι παρουσιάζει τη μέγιστη διέγερση σε μήκος κύματος  $\lambda_{ex} = 360$  nm και αντίστοιχα τη μέγιστη εκπομπή σε μήκος κύματος  $\lambda_{em} = 443$  nm (Σχήμα 6.3 και Σχήμα 6.4).

Ακολούθως, προστέθηκε σε όλα τα διαλύματα, ποσότητα γνωστής συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος Zn(II) και παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην ισχύ του φθορισμού (μεγαλύτερος ή μικρότερος φθορισμός) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα χρησιμοποιούμενα μεταλλοϊόντα. Η προσθήκη ιόντων Zn(II) προκαλεί τη μετατόπιση στο μήκος κύματος εκπομπής σε μεγαλύτερη τιμή  $\lambda_{em} = 450$  nm (Σχήμα 6.4). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των ιόντων Zn(II). Η καταγραφή του φθορισμού στην περίπτωση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων Zn(II) αποκάλυψε τη σταδιακή αύξηση της έντασης φθορισμού καθώς στο εξεταζόμενο διάλυμα αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων Zn(II).

Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται το πηλίκο που αντιστοιχεί στη διαφορά φθορισμού μεταξύ του διαλύματος παρουσία των μεταλλοϊόντων (F) και του αρχικού διαλύματος (παραούσια μόνο του φθορισμομετρικού δείκτη) ( $F_0$ ) προς το φθορισμό του αρχικού διαλύματος δηλαδή ( $[F-F_0]/F_0$ ). Αρχικά παρουσία μόνο του κάθε εξεταζόμενου μεταλλοϊόντος και ακολούθως σε σχέση με την επιπλέον προσθήκη γνωστής συγκέντρωσης υδατικό διάλυμα Zn(II). Στο αναφερόμενο σχήμα, οι τιμές που είναι μικρότερες από μηδέν δηλώνουν τη μείωση του φθορισμού, ενώ οι τιμές πάνω από μηδέν δηλώνουν την αύξηση στον μετρημένο φθορισμό. Στο συγκεκριμένο ιστόγραμμα, παρουσιάζονται τρεις περιπτώσεις συμπεριφοράς των μεταλλοϊόντων που εξετάστηκαν. Στην πρώτη περίπτωση ανήκουν τα μεταλλοϊόντα που σε δυαδικό σύστημα μετάλλου-δείκτη οδηγούν σε μείωση του φθορισμού, ενώ προσθήκη γνωστής ποσότητα Zn(II) οδηγεί σε σημαντική αύξηση του φθορισμού. Τα μεταλλοϊόντα που παρουσίασαν αυτή τη συμπεριφορά είναι Ca(II), Al(II), Mn(II), και Cd(II). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα μεταλλοϊόντα που κατά τις μετρήσεις

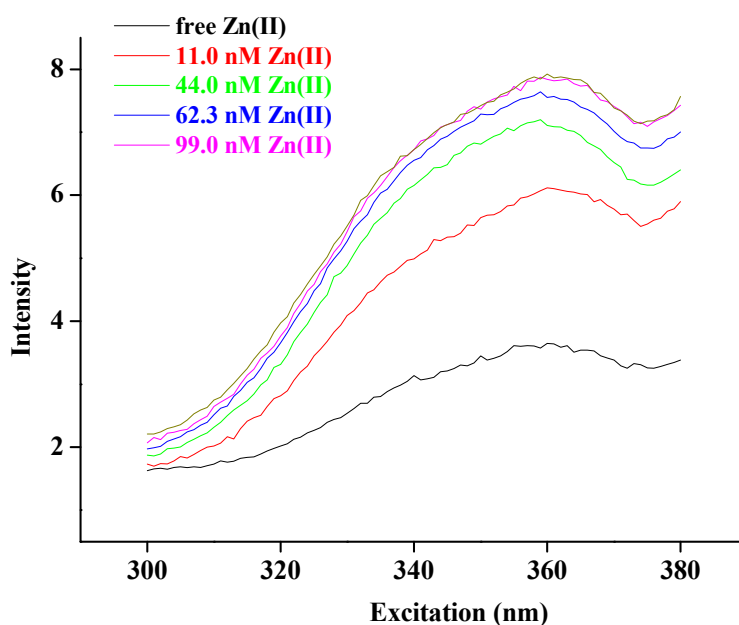
φθορισμού, παρουσιάστηκε μικρή αύξηση του φθορισμού αλλά ακολούθως με την προσθήκη Zn(II) ο φθορισμός αυξήθηκε αρκετά. Τα μεταλλοϊόντα που παρουσίασαν αυτή τη συμπεριφορά δεν ανήκουν στα μεταβατικά μέταλλα και είναι Mg(II) και Na(I). Τέλος, στην τρίτη περίπτωση ανήκουν τα μεταλλοϊόντα που παρουσίασαν σημαντική μείωση του φθορισμού στο δυαδικό σύστημα μετάλλου-δείκτη, ενώ με την προσθήκη Zn(II), η μείωση του φθορισμού που καταγράφηκε ήταν ακόμη εντονότερη. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα δισθενή μεταβατικά μέταλλα Co(II), Ni(II), Cu(II). Ο πιθανός λόγος για την έντονη μείωση του φθορισμού, δηλαδή την απόσβεση (quenching) που παρουσιάστηκε στα συγκεκριμένα τοξικά μεταλλοϊόντα, είναι η συναρμογή του ligand με τα μεταλλοϊόντα. Η περίπτωση της απόσβεσης (quenching) έχει παρουσιαστεί σε αρκετές περιπτώσεις προσπάθειας εκλεκτικού προσδιορισμού τοξικών μεταλλοϊόντων όπως Co(II) και Ni(II), με τη μέθοδο της φθορισμομετρίας σε προσομοιωμένα δείγματα.<sup>16</sup>

Επομένως, ο σχηματιζόμενος φαινανθρολινικός φθορισμομετρικός δείκτης έχει αποδειχθεί αρκετά εκλεκτικός για την περίπτωση του ψευδαργύρου σε αντίθεση με τα άλλα μεταλλοϊόντα μιας και η αύξηση του φθορισμού παραμένει, παρουσία ή απουσία των υπόλοιπων εξεταζόμενων μεταλλοϊόντων. Γενικώς πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν ήδη κάποιοι χαρακτηρισμένοι φθορισμομετρικοί δείκτες για το μεταλλοϊόν του ψευδαργύρου, όπως FuraZin, IndoZin, FluoZin-1, X-RhodZin και FluoZin-2.<sup>17</sup>

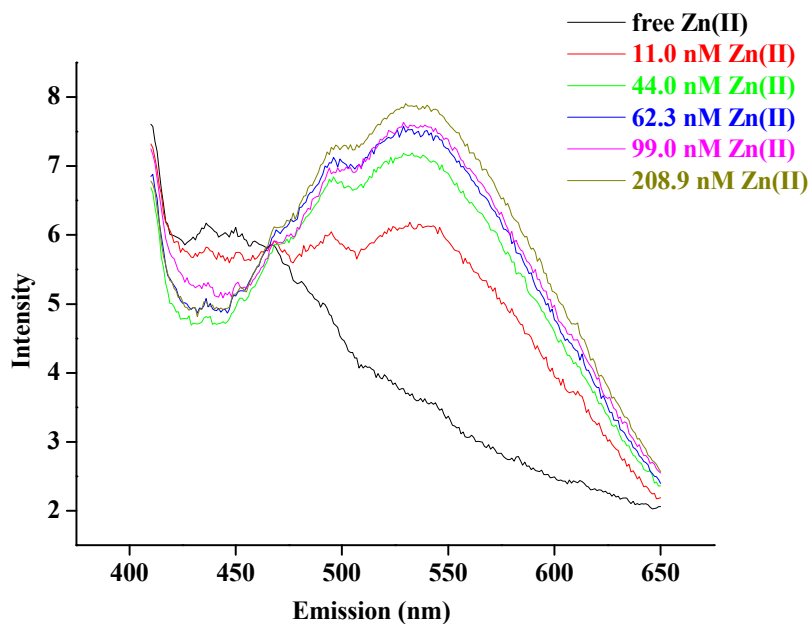
Η παρατηρημένη αύξηση του φθορισμού στο εξεταζόμενο σύστημα Zn(II)-δείκτη οφείλεται πιθανώς στη δέσμευση του μεταλλοϊόντος Zn(II) στο φαινανθρολινικό δείκτη. Συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη αύξηση στο φθορισμό παρουσία των ιόντων Zn(II) είναι αποτέλεσμα: α) των κατάλληλων συνθηκών συναρμογής (κατάλληλη επιλογή διαλυτικού συστήματος και κατάλληλη τιμή pH) για τον χρησιμοποιούμενο συνθετικό οργανικό δείκτη, και β) της δέσμευσης των ιόντων Zn(II) στο μόριο του δείκτη και συγκεκριμένα στα άτομα αζώτου του φαινανθρολινικού δακτύλιου (Σχήμα 6.6). Ακόμη, όπως ήδη έχει αναφερθεί, η παρουσία των ιόντων Zn(II) μετατοπίζει την τιμή του μέγιστου μήκους κύματος εκπομπής σε μεγαλύτερες τιμές (Σχήμα 6.7). Αντίθετα, η συναρμογή στην περίπτωση των άλλων εξεταζόμενων μεταλλοϊόντων με το φθορισμομετρικό δείκτη παρουσιάζεται να είναι μειωμένη, αφού: α) η παρουσία τους στο διάλυμα δεν αυξάνει τον φθορισμό σε συνάρτηση με το ελεύθερο δείκτη, και β) η παρουσία του Zn(II) μέσα στα περισσότερα διαλύματα που περιέχουν τα εξεταζόμενα μεταλλοϊόντα

αυξάνει τον παρατηρούμενο φθορισμό ( $E_{m, \text{δείκτη}} = 443 \text{ nm}$ ,  $E_{m, \text{δείκτης, Zn(II)}} = 550 \text{ nm}$ ). Επομένως, σε όλες τις περιπτώσεις με την παρουσία των υπόλοιπων μεταλλοϊόντων, η παρατηρούμενη μείωση στο φθορισμό οφείλεται σε φαινόμενα απόσβεσης.

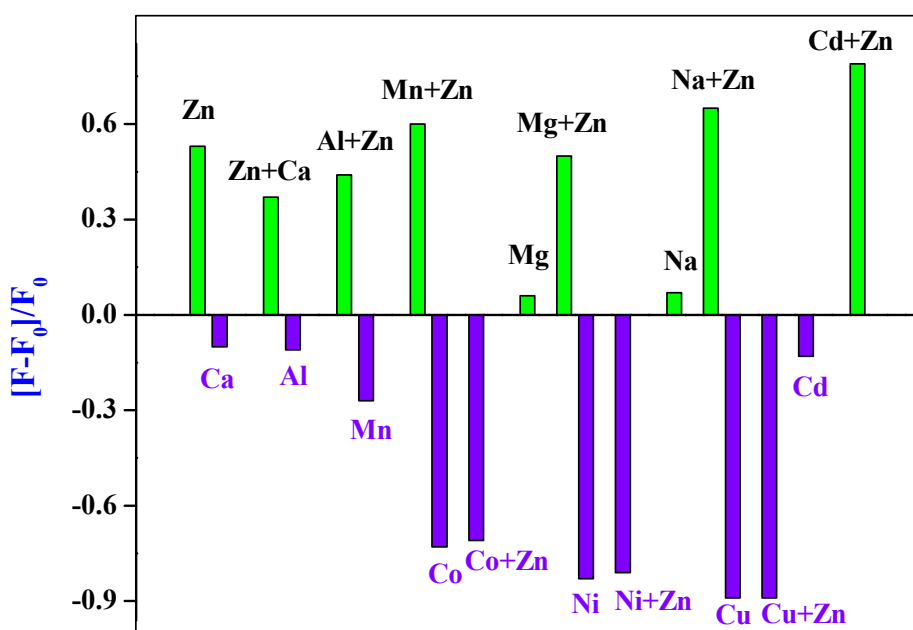
Η φθορισμομετρία ως τεχνική καταγραφής και παρακολούθησης αποτελεσμάτων (monitoring technique) χαρακτηρίζεται, λοιπόν, ως σύγχρονο εργαλείο για τον προσδιορισμό των μεταλλοϊόντων σε ποικίλα περιβάλλοντα. Περαιτέρω, τα πειράματα μελέτης φθορισμού μπορούν να δοκιμαστούν σε ανάλογες συνθήκες παρουσία, όμως, φυσιολογικών ή μη φυσιολογικών ligands χαμηλής μοριακής μάζας όπως είναι το κινικό οξύ και το κιτρικό οξύ ή/και τα οργανοφωσφονικά οξέα.



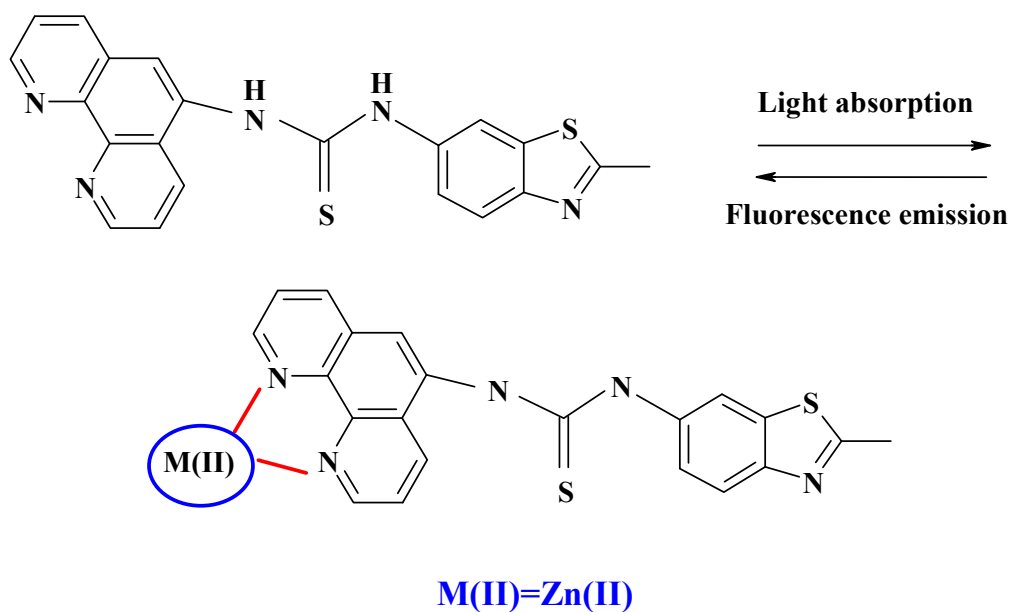
**Σχήμα 6.3:** Τα φάσματα διέγερσης του φθορισμομετρικού δείκτη και τα φάσματα που λήφθηκαν μετά την προσθήκη Zn(II) σε διάφορες αναλογίες



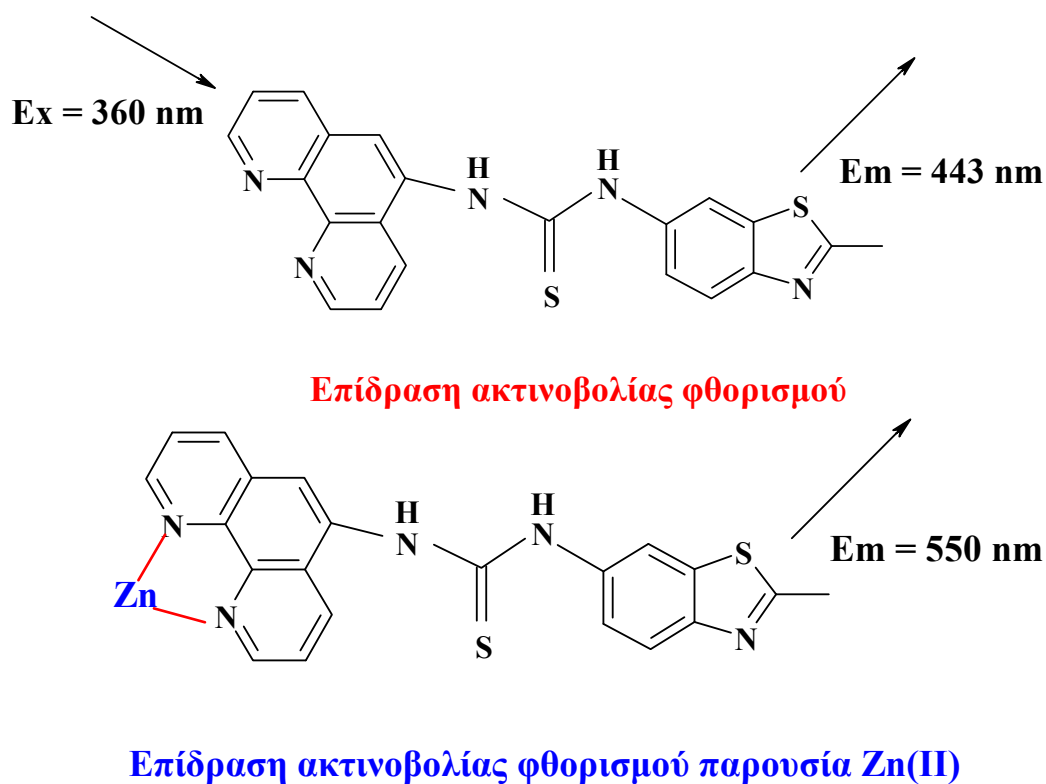
Σχήμα 6.4: Τα φάσματα εκπομπής του φθορισμομετρικού δείκτη και τα φάσματα που λήφθηκαν μετά την προσθήκη Zn(II) σε διάφορες αναλογίες



Σχήμα 6.5: Η αύξηση και η μείωση του φθορισμού παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων (δυναδικό σύστημα) και παρουσία Zn(II) σε κάθε εξεταζόμενο σύστημα (τριαδικό σύστημα)



Σχήμα 6.6: Η συναρμογή του Zn(II) με το φθορισμομετρικό δείκτη



Σχήμα 6.7: Η μεταβολή στο μήκος κύματος εκπομπής παρουσία ιόντων Zn(II)



## 6.6 Βιβλιογραφία

- [1] E. P. Diamandis, *Anal. Chem.* 65 (1993) 454R.
- [2] L. Liebes, C. C. Conaway, H. Hochster, S. Mendoza, S. S. Hecht, J. Crowell, F. L. Chung, *Anal. Biochem.* 291 (2001) 279.
- [3] A. Sytnik, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 91 (1994) 8627.
- [4] A. Sytnik, D. Gormin, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 91 (1994) 11968.
- [5] D. A. Parul, S. B. Bokut, A. A. Milyutin, E. P. Petrov, N. A. Nemkovich, A. N. Sobchuk, B. M. Dzhagarov, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 58 (2000) 156.
- [6] E. M. Talavera, M. Afkir, R. Salto, A. M. Vargas, J. M. Alvarez-Pez, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 59 (2000) 9.
- [7] I. Timtcheva, V. Maximova, T. Deligeorgiev, N. Gadjev, K.H. Drexhage, I. Petkova, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 58 (2000) 130.
- [8] L. Song, C. A. G. O. Varma, J. W. Verhoeven, H. Tanke, *Biophys. J.* 70 (1996) 2959.
- [9] J. P. Gosling, *Clin. Chem.* 36 (1990) 1408.
- [10] J. H. Flanagan, B. L. J. Legendre, R. P. Hammer, S. A. Soper, *Anal. Chem.* 67 (1995) 341.
- [11] N. H. Hegaard, S. Nilsson, N. A. Guzman, *J. Chromatogr. B* 715 (1998) 29.
- [12] W. C. Sun, K. R. Gee, R. P. Haugland, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8 (1998) 3107.
- [13] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* 294 (2001) 154.
- [14] G. Sartor, R. Pagani, E. Ferrari, R. T. Sorbi, A. Cavaggioni, P. Cavatorta, A. Spisni, *Anal. Biochem.* 292 (2001) 69.
- [15] R. P. Haughland, *Molecular Probes: Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals* (1992).
- [16] X. Wang, W. Zheng, H. Lin, G. Liu, Y. Chen, J. Fang, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 1536.
- [17] E. Roussakis, S. Voutsadaki, E. Pinakoulaki, D. P. Sideris, K. Tokatlidis, H. E. Katerinopoulos, *Cell Calcium* 44 (2008) 270.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

### **ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

#### **7.1 Τελικά συμπεράσματα**

Η μελέτη και η κατανόηση αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταβατικών μεταλλοϊόντων με φυσιολογικά ή/και μη φυσιολογικά υποστρώματα, αποτελεί αντικείμενο έρευνας εδώ και πολλά χρόνια. Οι κυριότεροι ρόλοι έγκειται στην πληθώρα πληροφοριών που αναδύονται για την κατανόηση ανάλογων βιολογικών διεργασιών αλλά και στην πληθώρα εφαρμογών που είναι πιθανό να προκύψουν. Επομένως, οι πληροφορίες βρίσκουν εφαρμογές στη μελέτη βιολογικών συστημάτων στους περισσότερους οργανισμούς όπως τα βακτήρια, τα φυτά και οι άνθρωποι καθώς και στον τομέα των υλικών σε περιοχές όπως η κατάλυση και ο μαγνητισμός. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν τέσσερα μεταβατικά μέταλλα [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] που παρουσιάζουν καίρια βιολογική σημασία στα κυριότερα βιολογικά συστήματα αλλά χρησιμοποιούνται ευρέως και στον τομέα των υλικών.

Η βιολογική δράση των μεταλλοϊόντων όπως Mn(II), Fe(III), Co(II) και Ni(II), συνδέεται άμεσα με την μορφή τους στα βιολογικά συστήματα σε συγκεκριμένες συνθήκες pH, μοριακής αναλογίας και βιολογικού υποστρώματος. Οι φυσικοχημικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες ειδών που αναπτύσσονται μεταξύ μεταλλοϊόντων με βιολογικό ρόλο, και υποστρωμάτων που είτε υπάρχουν ως αυτογενή (φυσιολογικά υποστρώματα) στα συστήματα έμβιων οργανισμών είτε παρουσιάζουν παρόμοια χημική δομή και συμπεριφορά με φυσιολογικά υποστρώματα (ή μη φυσιολογικά υποστρώματα) οπότε λειτουργούν ως μιμητικά μοντέλα, συνδέονται άμεσα με την πιθανή δραστηριότητά τους σε βιολογικά συστήματα. Επομένως, η μελέτη ανάλογων συστημάτων (δυναδικά και τριαδικά συστήματα) σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα, αλλά και ο προσδιορισμός νέων διακριτών χημικών ειδών των αναφερόμενων μεταλλικών ιόντων με διάφορα υποστρώματα (φυσιολογικά και μη φυσιολογικά), και ακολούθως η μελέτη των ιδιοτήτων τους (δομικών, φασματοσκοπικών, ηλεκτροχημικών, μαγνητικών) αποτελεί σημαντικό και διαρκή στόχο στο παγκόσμιο ερευνητικό στερέωμα.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η μελέτη κάθε συστήματος M(II,III)-ligand [M: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] είχε ως κύριο στόχο τον πλήρη χαρακτηρισμό ειδών στην στερεά κατάσταση αλλά και την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν στο διάλυμα. Η μελέτη δυαδικών και τριαδικών αλληλεπιδράσεων, είχε σαν αποτέλεσμα: α) την ανάπτυξη της δομικής ειδογένεσης (structural speciation) καθώς και β) της υδατικής ειδογένεσης (aqueous speciation) σε συγκεκριμένες τιμές pH και μοριακής αναλογίας. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη της δομικής ειδογένεσης, οδήγησε στο σχηματισμό υδατοδιαλυτών και πιθανώς βιοδιαθέσιμων ειδών των εξεταζόμενων μεταλλοϊόντων με βιολογικούς στόχους. Τα ανερχόμενα είδη χαρακτηρίστηκαν δομικά με κρυσταλλογραφία ακτίνων X καθώς και με πληθώρα φασματοσκοπικών τεχνικών.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, επιλέχθηκε και μελετήθηκε ενδελεχώς η αναπτυσσόμενη χημεία (τόσο στην στερεά κατάσταση όσο και στο διάλυμα) του φυσιολογικού ligand D(-)-κινικό οξύ παρουσία των μεταλλοϊόντων Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II). Ειδικότερα, τα συστήματα που μελετήθηκαν με ποικίλες μεθόδους είναι: α) δυαδικό σύστημα Mn(II)-D(-)-κινικό οξύ, β) δυαδικό σύστημα Fe(III)-D(-)-κινικό οξύ, γ) δυαδικό και τριαδικό σύστημα Co(II)-D(-)-κινικό οξύ και τέλος, δ) δυαδικό σύστημα Ni(II)-D(-)-κινικό οξύ. Επιπλέον, μελετήθηκαν συστήματα του τοξικού μεταλλοϊόντος Ni(II) με μη φυσιολογικά ligands (οργανοφωσφονικά οξέα) που μπορούν να λειτουργήσουν όμως ως μιμητικά ligands για την κατανόηση ανάλογων αλληλεπιδράσεων σε βιολογικά υγρά. Τα αναφερόμενα συστήματα περιλαμβάνουν: α) δυαδικό σύστημα Ni(II)-IDA2P, β) δυαδικό σύστημα Ni(II)-glyphosate, και τέλος γ) δυαδικό σύστημα Ni(II)-NTAP. Τέλος, στα δυαδικά συστήματα M(II,III)-D(-)-κινικό οξύ [M: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] και Ni(II)-NTAP έγιναν ποτενσιομετρικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των υδατοδιαλυτών ειδών που σχηματίζονται σε όλο το εύρος της κλίμακας pH (μελέτες υδατικής ειδογένεσης).

Ακόμη, έγιναν φθορισμομετρικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας συνθετικό οργανικό ligand (μεταλλοφθορισμομετρικός δείκτης) για τη μελέτη των φθορισμομετρικών ιδιοτήτων του αναφερόμενου δείκτη παρουσία διαφόρων τοξικών μεταλλοϊόντων. Ο σκοπός των φθορισμομετρικών μελετών ήταν ο εκλεκτικός προσδιορισμός αλλά και ο ποσοτικός προσδιορισμός συγκεκριμένων τοξικών μεταλλοϊόντων κυρίως σε υδατικά διαλύματα.

Τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης μελέτης παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

α) τα ligands που επιλέχθηκαν να αλληλεπιδράσουν με τα μεταλλοϊόντα [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] δηλαδή το D-(-)-κινικό οξύ και τα τρία οργανοφωσφονικά ligands, αποδείχθηκαν ικανά ligands αφού σχηματίστηκαν νέα είδη ικανά για περαιτέρω χαρακτηρισμό (δομικό, φασματοσκοπικό, κτλ). Η ύπαρξη συγκεκριμένων χημικών ομάδων στα μόρια των επιλεγμένων ligands, ήταν καθοριστικός παράγοντας για την ικανή αλληλεπίδραση τους με τα χρησιμοποιούμενα μεταλλοϊόντα. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη των υδροξυ-ομάδων και της καρβοξυλικής ομάδας στο μόριο του D-(-)-κινικού οξέος, οδήγησε στο σχηματισμό ποικίλων πλεγμάτων που σταθεροποιούνταν κυρίως λόγω του σχηματισμού του χηλικού πενταμελή δακτυλίου. Ανάλογα, η παρουσία φωσφονικών ομάδων στα μόρια των χρησιμοποιούμενων οργανοφωσφονικών οξέων σε συνδυασμό με την ύπαρξη του κεντρικού αζώτου (είτε με τη μορφή ιμίνης ή όχι) οδήγησε στο σχηματισμό ειδών με διαφορετικούς τρόπους συναρμογής (άλλοτε μέσω χηλικών δακτυλίων και άλλοτε όχι).

β) όλα τα είδη που απομονώθηκαν στην στερεά κατάσταση παρουσιάζουν οκταεδρική γεωμετρία. Το περιβάλλον γύρω από τα εξεταζόμενα μεταλλοϊόντα αποτελείται από έξι θέσεις συναρμογής, που καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνου και αζώτου προερχόμενα από το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο ligand αλλά και μόρια νερού.

γ) στα περισσότερα συστήματα που μελετήθηκαν, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν διάφορα είδη, επιδεικνύοντας τη σημαντικότητα των διαφορετικών συνθηκών μελέτης στο ίδιο σύστημα. Συγκεκριμένα, παράγοντες όπως η τιμή pH που πραγματοποιείται η αντίδραση, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η μοριακή αναλογία μετάλλου-ligand, το κατάλληλο διαλυτικό σύστημα (υδατικό ή μη υδατικό), η χρήση διαφορετικού κατιόντος, η θερμοκρασία, κτλ μπορούν να ενεργοποιήσουν τον σχηματισμό διαφορετικών πλεγμάτων με διαφορετικές διακριτές ιδιότητες (δομικές, φασματοσκοπικές, αναλυτικές κτλ). Η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός ποικίλων ειδών που προκύπτουν από το ίδιο δυαδικό ή τριαδικό σύστημα, μπορεί να δώσει επιπλέον δομικές πληροφορίες καθώς και να ρίξει φως σε περαιτέρω αλληλεπιδράσεις.

δ) όλα τα νέα είδη που απομονώθηκαν και μελετήθηκαν οι δομικές και φασματοσκοπικές ιδιότητές τους, είναι κυρίως υδατοδιαλυτά είδη και είναι πιθανώς βιοδιαθέσιμα είδη. Η μελέτη και η κατανόηση των ιδιοτήτων τους μπορεί να

βοηθήσει στην κατανόηση ανάλογων αλληλεπιδράσεων σε βιολογικά υγρά οργανισμών όπως τα φυτά.

ε) οι καμπύλες ειδοκατανομής των εξεταζόμενων δυαδικών συστημάτων παρουσιάζουν υδατοδιαλυτά είδη με το φυσιολογικό υπόστρωμα D-(-)-κινικό οξύ και το μη φυσιολογικό οργανοφωσφονικό υπόστρωμα NTAP. Τα συστήματα ειδογένεσης περιγράφουν ποικίλα είδη (μονομερή, διμερή, κτλ) που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του μεταλλοϊόντος με το αντίστοιχο ligand σε ποικίλες τιμές pH αλλά και σε ανάλογο ποσοστό σχηματισμού. Οι μελέτες υδατικής ειδογένεσης μπορούν να συσχετίσουν τα αποτελέσματα των ειδών που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στην στερεά κατάσταση με τα είδη όπως παρουσιάζονται στις καμπύλες ειδοκατανομής.

στ) τα είδη που απομονώθηκαν στην στερεά κατάσταση αλλά και που υπάρχουν στο διάλυμα (όπως διαφαίνονται στις καμπύλες ειδοκατανομής) προέρχονται από την αλληλεπίδραση μεταλλοϊόντων και ligands χαμηλής μοριακής μάζας. Επομένως, όλα τα αναφερόμενα είδη μπορούν να εμπλακούν σε περαιτέρω αλληλεπιδράσεις με μόρια υψηλότερης μοριακής μάζας όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα ολιγοπεπτίδια στα βιολογικά συστήματα.

ζ) ο μεταλλοφθορισμομετρικός δείκτης που συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε σε μελέτες φθορισμού (μελέτη εκπομπής και διέγερσης) αποδείχθηκε κατάλληλο ligand για τον προσδιορισμό του μεταλλοϊόντος ψευδαργύρου Zn(II) ενώ ταυτόχρονα τα υπόλοιπα μεταλλοϊόντα που εξετάστηκαν προκαλούσαν μείωση ή αύξηση στον παρατηρούμενο φθορισμό, χωρίς όμως ιδιαίτερα έντονες μεταβολές.

## 7.2 Μελλοντικοί στόχοι

Οι μελέτες αλληλεπιδράσεων με τα τόσο ευρέως εμφανιζόμενα μεταλλοϊόντα [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] σε βιολογικά συστήματα αλλά και σε υλικά είναι διαρκείς και ασταμάτητες. Επιπλέον, η όλο και συνεχώς αναπτυσσόμενη γνώση, είναι πολύ πιθανό να οδηγήσει σε νεότερες, ταχύτερες, και ακριβέστερες τεχνικές με ακόμη εντυπωσιακότερα αποτελέσματα. Επομένως οι μελλοντικοί στόχοι που προκύπτουν από την παρούσα διδακτορική διατριβή είναι οι ακόλουθοι:

- 1) Απομόνωση περαιτέρω ειδών M(II,III)-κινικό οξύ [όπου M: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] και χαρακτηρισμός των ειδών αυτών με φυσικοχημικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (δομική ειδογένεση), με σκοπό τον καλύτερο συσχετισμό των αποτελεσμάτων της στερεάς κατάστασης και των αποτελεσμάτων υδατικής ειδογένεσης. Η απομόνωση και η μελέτη νέων ειδών μπορεί να είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης τριαδικών συστημάτων με πιθανή την παρουσία υποστρωμάτων υψηλής μοριακής μάζας όπως πρωτεϊνών (π.χ. τρανφερίνης).
- 2) Πλήρης κατανόηση ανάλογων αλληλεπιδράσεων με ποικίλα α-υδρόξυ-καρβοξυλικά οξέα τόσο με δισθενή όσο και τρισθενή μέταλλα. Η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων πραγματοποιείται κυρίως μέσω της ανάπτυξης της δομικής ειδογένεσης δυαδικών και τριαδικών συστημάτων και της διαλεύκανσης των φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων όλων των προκύπτουν ειδών. Επιπλέον, κρίνεται αναγκαία η μελέτη υδατικής ειδογένεσης των εξεταζόμενων νέων δυαδικών συστημάτων για την αποκάλυψη των πιθανών ειδών σε συγκεκριμένες τιμές pH και μοριακές αναλογίες M:L [M(II,III):L (α-υδρόξυ-καρβοξυλικό ligand)].
- 3) Μελέτη (βιο)τοξικότητας των ανερχόμενων και επαρκώς φυσικοχημικά και φασματοσκοπικά χαρακτηρισμένων υδατοδιαλυτών ειδών M(II,III)-D(-)-κινικό οξύ [M: Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II)] που προέκυψαν από όλες τις μελετημένες αλληλεπιδράσεις σε διάφορες συνθήκες (διαφορετικές αναλογίες, τιμές pH, θερμοκρασία, κτλ).
- 4) Κατανόηση αλληλεπιδράσεων των α-υδρόξυ καρβοξυλικών οξέων με δισθενή και τρισθενή μέταλλα που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό ετερομεταλλικών υλικών για περαιτέρω εφαρμογή στην βιομηχανία (κατάλυση, χημεία υλικών κτλ).
- 5) Πλήρης κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των εξεταζόμενων οργανοφωσφονικών οξέων αλλά και αναλόγων οργανοφωσφονικών οξέων με δισθενή

και τρισθενή μέταλλα. Τα χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφονικά ligands αποτελούν μιμητικά ligands για ανάλογες αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται σε βιολογικά συστήματα. Ειδικότερα τα διφωσφονικά οξέα όπως το (1-υδροξυ-1-φωσφονο-αιθυλο) φωσφονικό οξύ (etidronic acid) χρησιμοποιούνται στην αντιμετώπιση παθήσεων των οστών.

6) Μελέτη της (βιο)τοξικότητας των ειδών M(II,III)-οργανοφωσφονικά οξέα, ειδικά μετά την πρόσφατη χρήση των διφωσφονικών οξέων ως θεραπευτικά σκευάσματα στις παθήσεις των οστών.

7) Ανάπτυξη και κατανόηση αλληλεπιδράσεων των οργανοφωσφονικών οξέων με δισθενή και τρισθενή μεταλλοϊόντα που μπορεί να οδηγήσουν στην εμφάνιση ετερομεταλλικών υλικών με εφαρμογές στην κατάλυση, φωτοχημεία, ιονανταλλαγή, χημεία υλικών κτλ.

8) Πλήρης διερεύνηση του συνθετικού φθορισμομετρικού δείκτη που συντέθηκε και παρουσιάστηκε στην συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα για τον προσδιορισμό τοξικών μεταλλοϊόντων σε προσομοιωμένα ή πραγματικά δείγματα.

9) Επιπλέον χρήση φυσιολογικών ligands όπως το D-(-)-κινικό οξύ και το κιτρικό οξύ ή μη φυσιολογικών ligands όπως τα οργανοφωσφονικά οξέα, σε υδατικά ή μη υδατικά περιβάλλοντα για μελέτες φθορισμού, παρουσία του συνθετικού μεταλλοφθορισμομετρικού δείκτη.

10) Τέλος, σχηματισμός νέων φθορισμομετρικών δεικτών με διακριτές φυσικές και χημικές ιδιότητες που είναι πιθανό να λειτουργήσουν ως εκλεκτικά ligands για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό μεταλλοϊόντων και κυρίως τοξικών μεταλλοϊόντων όπως υδράργυρος, αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος κτλ σε προσομοιωμένα ή πραγματικά δείγματα ειδικότερα πλέον που η ρύπανση σε ποτάμια, θάλασσες και λίμνες είναι πραγματικός κίνδυνος για τη χλωρίδα και την πανίδα.



## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

<b>ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ:</b>		Μελίτα Μενελάου
<b>ΠΑΤΡΩΝΥΜΟ:</b>		Χαράλαμπος
<b>ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ:</b>		Στρ. Μακρυγιάννη 15 Τ.Κ 54635, Θεσσαλονίκη
<b>ΚΙΝ. ΤΗΛΕΦΩΝΟ:</b>		6946346695
<b>ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ:</b>		8-12-1980
<b>Email:</b>		<a href="mailto:melitacy@yahoo.com">melitacy@yahoo.com</a>
<b>ΣΠΟΥΔΕΣ:</b>		
	2004-2009	Υποψήφια διδάκτωρ στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ.
	1998-2004	Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
<b>ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:</b>		International General Certificate of Secondary Education (IGCSE)  General Certificate of Education Examination in English (GCE)
<b>ΕΡΓΑΣΙΕΣ:</b>		
	2004:	Διεκπεραίωση Διπλωματικής Εργασίας στον Τομέα Αναλυτικής Χημείας με Θέμα: «Εικονικά Εργαστήρια και Εξ Αποστάσεως Εκπαίδευση της Χημείας»
	2003:	Τεχνοοικονομική Μελέτη με Θέμα «Μονάδα Παραγωγής Βουτανόλης» στα πλαίσια του μαθήματος Σχεδιασμός Χημικών Εγκαταστάσεων Ι και ΙΙ.
<b>ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ:</b>		
	2005-2009:	Βοηθός στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας Ι-ΙΙ, Διόρθωση Ασκήσεων και Διδασκαλία Εικονικού Εργαστηρίου, Σύνταξη και Διόρθωση Ασκήσεων

**ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ:**

Πολύ καλή γνώση Internet και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows XP, Microsoft Office, Microsoft Outlook Express, Microcal Origin, Chem Draw, Isis Draw 2.3, Adobe Acrobat Reader, Aspen, Vision, Spectrum.

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ****ΤΕΧΝΙΚΕΣ:**

- Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων σε υδατικά και μη-υδατικά διαλύματα.
- Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (Uv-Visible spectroscopy).
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR spectroscopy).
- Φθορισμομετρία (Fluorescence).
- Ηλεκτροχημικές τεχνικές-Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic voltammetry).
- Μέθοδοι διαχωρισμού με την χρήση μεμβρανών. Αερόβιες και αναερόβιες (τεχνολογίες κενού).
- Μέθοδοι σύνθεσης οργανικών μορίων.
- Χρωματογραφία ιονανταλλαγής.

**ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ:**

Τακτικό μέλος της Ένωσης Χημικών Μηχανικών Κύπρου 2004-παρόν

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

1) “pH-specific synthetic chemistry, and spectroscopic, structural, electrochemical and magnetic susceptibility studies in binary Ni(II)-(carboxy)phosphonate systems”.

M. Menelaou, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, C. Drouza, N. Laloti, A. Salifoglou, Polyhedron, 2009, in print

2) “The pH-specific synthesis, spectroscopic, structural, and magnetic properties of a new Ni(II) species containing the plant physiological binder D-(-)-quinic acid: Association with the aqueous speciation of the binary Ni(II)-quinic system”.

M. Menelaou, C. Mateescu, H. Zhao, N. Laloti, A. Salifoglou Polyhedron, 2009, 28, 883–890

3) “Aqueous solution studies and pH-dependent synthetic chemistry in the binary system of iron(III) with the  $\alpha$ -hydroxylcarboxylate substrate quinic acid. Relevance to iron mobilization in plants”.

M. Menelaou, C. Mateescu, H. Zhao, R.G. Raptis, N. Laloti, Y. Sanakis, A. Simopoulos, A. Salifoglou, Inorganic Chemistry, 2009, 48, 1844-1856

4) “pH-dependent syntheses, structural and spectroscopic characterization, and chemical transformations of aqueous Co(II)-quinic complexes. An effort to delve into the structural speciation of Co(II)-quinic acid binary system”.

M. Menelaou, A. Konstantopai, C. Mateescu, H. Zhao, C. Drouza, N. Laloti, A. Salifoglou, Inorganic Chemistry, 2008, submitted

5) “Synthetic, structural, spectroscopic and solution studies of the binary Al(III)-quinic acid system. Relevance of soluble Al(III)-hydroxycarboxylate species to molecular toxicity”.

C. Gabriel, M. Menelaou, M. Daskalakis, A. Lakatos, T. Kiss, C. Mateescu, R. G. Raptis, P. Zoumpoulakis, A. Salifoglou, Polyhedron, 2008, 27, 2911-2920

6) “In search of binary hybrid systems in manganese chemistry: The synthesis, spectroscopic and structural characterization, and magnetic properties of a new species in the aqueous Mn(II)-Quinic system”.

M. Menelaou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Salifoglou, Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 1957-1967

## ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

### Α. ΠΡΟΣΚΕΚΛΗΜΕΝΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΟΜΙΛΙΑΣ-ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΘΕΙΣΕΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΕΥΘΕΙΣΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΑ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

1) “Aqueous Ni(II)-phosphonate chemistry of biological relevance”.

Melita Menelaou, Marianna Dakanali, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May 15, 2008, Timisoara, Romania

2) “Υδατοδιαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές του Fe(III) με το κινικό οξύ. Σύνθεση, απομόνωση, δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός”.

M. Μενελάου, C. Mateescu, A. Σαλίφογλου  
6<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Μάιος 31- Ιούνιος 2, 2007, ABG Συνεδριακό Κέντρο, Καστρί, Αθήνα, Ελλάδα

3) “Η αλληλεπίδραση των υδροξυ-καρβοξυλικών οξέων με το Fe(III). Υδατοδιαλυτές και βιοδιαθέσιμες μορφές του Fe(III) στα φυτά”.

M. Μενελάου, C. Mateescu, A. Σαλίφογλου  
9<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελλάδας-Κύπρου  
Χημεία και Αειφόρος Ανάπτυξη  
Απρίλιος 27-30, 2007, Λάρνακα, Κύπρος

4) “Synthesis and characterization of two new isostructural iron(III)-quinates from aqueous solutions”.

Melita Menelaou, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May 25-26, 2006, Timisoara, Romania

5) “Ανάπτυξη υδατικής χημείας της περιβαλλοντικής μεταλλοτοξίνης Hg(II) με βιομημητικά φωσφονικά υποστρώματα”.

I. Μπούνιας, K. Γαβριήλ, M. Μενελάου, A. Σαλίφογλου  
5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Μάιος 26-28, 2005, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

**B. ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΘΝΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΣΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΗ POSTERS ΣΤΑ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΕΘΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΩΝ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ**

1) “Η μελέτη της χημείας αλληλεπίδρασης του Ni(II) με βάσεις Schiff στην ανάπτυξη νέων υλικών”.

M. Μενελάου, Π. Βαμβουρέλη, Α. Σαλίφογλου  
7<sup>0</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Ιουνίος 3-5, 2009, Πάτρα, Ελλάδα

2) “Κατανόηση της μεταλλοχημείας του κοβαλτίου και του νικελίου με φωσφονικά υποστρώματα”.

M. Μενελάου, Α. Σαλίφογλου  
7<sup>0</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Ιουνίος 3-5, 2009, Πάτρα, Ελλάδα

3) “Structural speciation of the binary Co(II)-phosphonate system”.

M. Menelaou, A. Mateescu, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May, 2009, Timisoara, Romania

4) “Investigation of Co(II)-hydroxycarboxylate interactions in aqueous solutions”.

M. Menelaou, A. Konstantopai, C. Mateescu, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May 15, 2008, Timisoara, Romania

5) “Investigation of aluminum aqueous chemistry with organophosphonate ligands”.

V. Georgantas, Melita Menelaou, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May 15, 2008, Timisoara, Romania

6) “The investigation of the binary system Fe(III)-quinic acid. Potential bioavailable forms of Fe(III)”.

M. Menelaou, C. Mateescu, A. Salifoglou  
FIGIPAS 9 Meeting in Inorganic Chemistry (PO-13)  
July 4-7, 2007, Vienna, Austria

7) “Probing the structural speciation of binary systems of Ni(II) with physiological substrates”.

M. Menelaou, C. Mateescu, A. Salifoglou  
FIGIPAS 9 Meeting in Inorganic Chemistry (PO-14)  
July 4-7, 2007, Vienna, Austria

8) “Μελέτη της ανάπτυξης της υδατικής χημείας του Co(II) με φωσφονικά υποστρώματα. Σύνθεση, δομικές και φασματοσκοπικές μελέτες”.

M. Μενελάου, A. Σαλίφογλου, C. Mateescu  
6<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Μάιος 31- Ιούνιος 2, 2007, ABG Συνεδριακό Κέντρο, Καστρί, Αθήνα, Ελλάδα

9) “Η κατανόηση της μεταλλοβιοχημείας του Co(II) μέσα από την δομική ειδογένεση του δυαδικού συστήματος Co(II)-κινικό οξύ”.

M. Μενελάου, A. Κωνσταντόπαι, A. Σαλίφογλου  
6<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής  
Μάιος 31- Ιούνιος 2, 2007, ABG Συνεδριακό Κέντρο, Καστρί, Αθήνα, Ελλάδα

10) “Synthesis and characterization of two new Co(II)-quinate complex forms from aqueous solutions. Correlation with the biological Co(II) speciation”.

Melita Menelaou, A. Konstantopai, A. Salifoglou  
Trends in Food Safety and Processing  
Banat University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine  
May, 17-18, 2007, Timisoara, Romania

11) “The synthesis, isolation and spectroscopic characterization of a new Ni(II)-hydroxycarboxylate complex. Steps toward understanding of Ni(II) toxicity”.

Melita Menelaou, C. Mateescu, A. Salifoglou  
Trends in Food Safety and Processing  
Banat University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine  
May, 17-18, 2007, Timisoara, Romania

12) “Investigation of the aqueous binary system Al(III)-organophosphate ligand. Relevance to Al(III) biotoxicity”.

Melita Menelaou, V. Georgantas, A. Salifoglou  
Trends in Food Safety and Processing  
Banat University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine  
May, 17-18, 2007, Timisoara, Romania

13) “Study of the interaction of the neurotoxin Al(III) with quinic acid”.

Catherine Gabriel, Melita Menelaou, Athanasios Salifoglou  
Trends in Food Safety and Processing  
Banat University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine  
May, 17-18, 2007, Timisoara, Romania

14) “Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του νευροτοξικού Al(III) με το οργανοφωσφονικό υπόστρωμα NTAP”.

M. Μενελάου, Κ. Γαβριήλ, Α. Σαλίφογλου  
9<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελλάδας-Κύπρου  
Χημεία και Αειφόρος Ανάπτυξη  
Απρίλιος 27-30, 2007, Λάρνακα, Κύπρος

15) “Σύνθεση, απομόνωση και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός νέων κρυσταλλικών ενώσεων του Co(II) με το κινικό οξύ”.

M. Μενελάου, Α. Κωνσταντόπαι, Α. Σαλίφογλου  
9<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελλάδας-Κύπρου  
Χημεία και Αειφόρος Ανάπτυξη  
Απρίλιος 27-30, 2007, Λάρνακα, Κύπρος

16) “Συνθετικές προσεγγίσεις στη δομική ειδοκατανομή του νευροτοξικού Al(III) με το κινικό οξύ”.

Κ. Γαβριήλ, Μ. Μενελάου, Α. Σαλίφογλου  
9<sup>ο</sup> Συνέδριο Ελλάδας-Κύπρου  
Χημεία και Αειφόρος Ανάπτυξη  
Απρίλιος 27-30, 2007, Λάρνακα, Κύπρος

17) “Ο ρόλος της υδατικής χημείας του βιοτοξικού αργιλίου σε νευροεκφυλιστικές ασθένειες παρουσία κινικού οξέος”.

Κ. Γαβριήλ, Μ. Μενελάου, Α. Σαλίφογλου  
5<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Διεπιστημονικό Συνέδριο Νόσου Alzheimer  
και Συναφών Διαταραχών  
Φεβρουάριος 22-25, 2007, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

18) “Synthesis and characterization of a new Ni(II)-quinic acid complex from aqueous solutions. From the aqueous speciation to Ni(II) toxicity”.

Melita Menelaou, A. Salifoglou  
New Trends in Food Safety and Food Technology  
May 25-26, 2006, Timisoara, Romania

19) “Inorganic-organic hybrid aqueous chemistry in the binary Mn(II)-quinate system”.

M. Menelaou, A. Salifoglou  
5<sup>th</sup> International Symposium on Trace Elements in Human: New Perspectives  
October 13-15, 2005, Athens, Greece

20) “Η συνθετική υδατική χημεία του Mn(II) με το κινικό οξύ”.

M. Μενελάου, Α. Σαλίφογλου  
20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας  
Χημεία: Εκπαίδευση, Έρευνα και Εφαρμογές  
Σεπτέμβριος 20-24, 2005, Ιωάννινα, Ελλάδα

21) “Συνθετικές προσεγγίσεις στην δομική ειδοκατανομή του νευροτοξικού Al(III) με το φυσιολογικό κιτρικό οξύ”.

M. Μενελάου, Ν. Κοτσάκης, Α. Σαλίφογλου  
20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας  
Χημεία: Εκπαίδευση, Έρευνα και Εφαρμογές  
Σεπτέμβριος 20-24, 2005, Ιωάννινα, Ελλάδα

22) “Synthesis of an inorganic-organic hybrid manganese(II)-quinate from aqueous solutions”.

M. Menelaou, A. Salifoglou  
11<sup>th</sup> Symposium on “Agroalimentary Processes and Technologies” of the  
Timisoara’s Academic Days 2005  
Banat University of Agricultural and Veterinary Medicine  
May 26-27, 2005, Timisoara, Romania

23) “Σύνθεση, απομόνωση και χαρακτηρισμός νέου συμπλόκου του νευροτοξικού Al(III) με κιτρικό οξύ”.

Κ. Γαβριήλ, Μ. Μενελάου, Α. Σαλίφογλου  
8<sup>ο</sup> Συνέδριο Χημείας Ελλάδος-Κύπρου  
“Χημεία, Ποιότητα ζωής και Εκπαίδευση”  
Δεκέμβριος 10-14, 2004, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα