



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ(V) ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ(VI) ΜΕ
ΤΡΙΔΟΝΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ - ΠΑΡΑΓΩΓΑ
ΥΔΡΟΞΥΛΑΜΙΝΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

ΒΛΑΔΙΜΗΡΟΥ Α. ΝΙΚΟΛΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε με συγχρηματοδότηση κατά:

- 80% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 20% 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

ΣΕΛΙΔΑ

Περιεχόμενα	I
Αντί προλόγου	V
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής	1
1.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ	3
1.2.1 Γενικά	3
1.2.2 Μελέτη της υδατικής χημείας του V(V)	4
1.2.3 Φασματοσκοπία ^{51}V NMR	8
1.2.4 Χημεία του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες	13
1.2.4.1 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X	14
1.2.4.2 Φασματοσκοπία ^{51}V NMR	15
1.2.5 Αμαβαδίνη - η φυσική ένωση του βαναδίου	17
1.2.6 Η δράση των ενώσεων του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα	24
1.2.7 Αντιμετώπιση του καρκίνου και του διαβήτη από ενώσεις του βαναδίου	25
1.2.7.1 Η αντιμετώπιση του διαβήτη από ενώσεις του βαναδίου	25
1.2.7.2 Η αντιμετώπιση του καρκίνου από ενώσεις του βαναδίου	26
1.3 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ	28
1.3.1 Γενικά	28
1.3.2 Οι ενώσεις του Mo(VI)	30
1.3.3 Μελέτη της υδατικής χημείας του Mo(VI)	32
1.3.4 Η χημεία του μολυβδαινίου(VI) με τις υδροξυλαμίνες	35
1.3.5 Αμαβαδίνη του μολυβδαινίου	38
1.4 ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (SO_2) ΩΣ ΑΕΡΙΟΣ ΡΥΠΑΝΤΗΣ	39
1.4.1 Γενικά	39
1.4.2 Ανιχνευτές SO_2	43
1.4.2.1 Διοξείδιο του θείου-αμίνες	43
1.4.2.2 Διοξείδιο του θείου-ενώσεις μετάλλων	44
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	47
2.1 Αντιδραστήρια και διαλύτες	47

2.2	Σύνθεση των τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης	47
2.3	Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του οξοβαναδίου(V) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες H ₂ bihyat και H ₃ trihyat	49
2.4	Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του οξομολυβδαινίου(VI) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες H ₂ bihyat και H ₃ trihyat	52
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	55
3.1	ΣΥΝΘΕΣΗ	55
3.1.1	Σύνθεση τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης	55
3.1.2	Σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων των τριδοντικών υποκαταστατών με βανάδιο και μολυβδαίνιο	56
3.2	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X	60
3.2.1	Μελέτη της ένωσης Ph ₄ P[V ^V O ₂ (bihyat)]•1.5H ₂ O (1)	60
3.2.2	Μελέτη της ένωσης Ph ₄ P[V ^V O ₂ (Htrihyat)] (3)	63
3.2.3	Μελέτη της ένωσης [V ^V ₂ O ₂ (μ ₂ -O)(bihyat) ₂] (4)	67
3.2.4	Μελέτη της ένωσης [V ^V ₂ O ₂ (μ ₂ -O)(bihyat)(hyta)(hyto)]•3H ₂ O (5)	70
3.2.5	Μελέτη της ένωσης [V ^V O(bihyat)(methy)]•H ₂ O (6)	75
3.2.6	Μελέτη της ένωσης [Mo ^{VI} O ₂ (bihyat)] (7)	78
3.3	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)	81
3.3.1	Πειραματικό μέρος	81
3.3.2	Αποτελέσματα	81
3.3.2.1	Μελέτη της ένωσης Ph ₄ P[V ^V O ₂ (bihyat)]•1.5H ₂ O (1)	81
3.3.2.2	Μελέτη της ένωσης C(NH ₂) ₃ [V ^V O ₂ (bihyat)] (2)	84
3.3.2.3	Μελέτη της ένωσης Ph ₄ P[V ^V O ₂ (Htrihyat)] (3)	89
3.3.2.4	Μελέτη της ένωσης [V ^V ₂ O ₂ (μ ₂ -O)(bihyat) ₂] (4)	91
3.3.2.5	Μελέτη της ένωσης [V ^V ₂ O ₂ (μ ₂ -O)(bihyat)(hyta)(hyto)]•3H ₂ O (5)	93
3.3.2.6	Μελέτη της ένωσης [V ^V O(bihyat)(methy)]•H ₂ O (6)	98
3.3.2.7	Μελέτη της ένωσης [Mo ^{VI} O ₂ (bihyat)] (7)	102
3.4	ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ	104
3.4.1	Γενικά	104
3.4.2	Φασματομετρία μαζών ηλεκτροψεκασμού (ESI-MS)	105
3.4.3	Πειραματικό μέρος	106

3.4.4 Αποτελέσματα	106
3.5 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	111
3.5.1 Πειραματικό μέρος	111
3.5.2 Αποτελέσματα	112
3.5.2.1 Οξεοβασική συμπεριφορά του υποκαταστάτη H ₂ bihyat	112
3.5.2.2 Μελέτη του συστήματος H ₂ bihyat – [HV ^V O ₄] ²⁻	114
3.5.2.3 Μελέτη του συστήματος H ₂ bihyat – [Mo ^{VI} O ₄] ²⁻	117
3.5.2.4 Οξεοβασική συμπεριφορά του υποκαταστάτη H ₃ trihyat	119
3.5.2.5 Μελέτη του συστήματος H ₃ trihyat – [HV ^V O ₄] ²⁻	120
3.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)	124
3.6.1 Γενικά	124
3.6.2 Πειραματικό μέρος	126
3.6.3 Αποτελέσματα	126
3.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)	128
3.7.1 Γενικά	128
3.7.2 Πειραματικό μέρος	130
3.7.3 Αποτελέσματα	130
3.8 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	137
3.8.1 Πειραματικό μέρος	137
3.8.2 Αποτελέσματα	137
3.8.2.1 Ηλεκτρονιακές δομές	137
3.8.2.2 Φάσματα υπερύθρου	140
3.8.2.3 Ισχύς αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποκαταστάτη	141
3.8.2.4 Φάσματα υπεριώδους ορατού	142
3.9 ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (SO₂)	147
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	149
5. ABSTRACT	151
5. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	152
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	153
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	154

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Νοέμβριο του 2005 έως τον Ιούνιο του 2009. Το αντικείμενο της έρευνας υποδείχθηκε από τον Καθηγητή Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Θεμιστοκλή Α. Καμπανό, στον οποίο εκφράζω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψη του και το μεγάλο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης και τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη και τον Αναπληρωτή καθηγητή Εφαρμοσμένης Κβαντικής Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Δρ. Μιχαήλ Σιγάλα για τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά τη διάρκεια συγγραφής αυτής της εργασίας

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή καθηγητή Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου της Κύπρου Δρ. Αναστάσιο Κεραμιδά, τον Δρ. Μάριο Στυλιανού και τον Δρ. Ευγένιο Ευγενίου για την επίλυση των κρυσταλλικών δομών και την μελέτη των ενώσεων με πολυπυρηνικό NMR, τον Καθηγητή Οργανικής Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Δρ. Ιωάννη Γάλλο για την πολύτιμη βοήθεια του σε θέματα οργανικής σύνθεσης, τη Δρ. Βασιλική Εξάρχου και τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών Δρ. Αναστάσιο Τρογκάνη για την πολύτιμη βοήθεια τους στο πολυπυρηνικό NMR, το Δρ. Ιωάννη Τσαλαβούτη για τις θεωρητικές μελέτες, το Δρ. Παναγιώτη Σταθόπουλο για την μελέτη των αντιδράσεων διάσπασης με την τεχνική του ESI-MS, τον Αναπληρωτή καθηγητή Βιομηχανικής Χημείας Δρ. Τιβέριο Βαιμάκη για τη λήψη των θερμοζυγών, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πλακατούρα για την πολύτιμη βοήθεια σε θέματα κρυσταλλογραφίας, το Δρ. Ιωάννη Φιαμέγκο για τη βοήθειά του στη φλογοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης και τους συνεργάτες μου στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, κ. Γεώργιο Χειλά, κ. Παναγιώτη Μπέτζιο, κ. Νικόλαο Καπάκογλου, κ. Ιωάννη Παπάζογλου και κα Εύα Μπαζάκα για την αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη στο στο χώρο του εργαστηρίου.

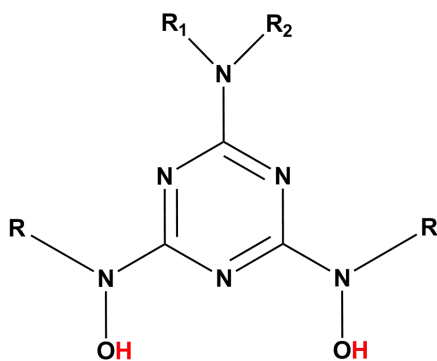
Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Τμήματος Χημείας (μέλη ΔΕΠ, ΕΤΕΠ, μεταπτυχιακούς φοιτητές) για την ομαλή και ευχάριστη συνύπαρξη στο χώρο του Τμήματος.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η σύνθεση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (IR, UV, θεωρητική μελέτη, ESI-MS, ποτενσιομετρία, πολυπυρηνικό NMR 1D και 2D, κρυσταλλογραφία ακτίνων-X) ενώσεων του οξοβαναδίου(V) και του οξομολυβδαινίου(VI) με τριδοντικούς υποκαταστάτες-παράγωγα υδροξυλαμίνης και η μελέτη της αλληλεπίδρασης τους με το SO₂.

Πρώτος στόχος υπήρξε η σύνθεση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ενώσεων του V(V) και του Mo(VI) με τριδοντικούς υποκαταστάτες-παράγωγα υδροξυλαμίνης (H₂bht, σχήμα 1). Η μελέτη της θερμοδυναμικής σταθερότητας των παραπάνω συμπλόκων αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο αναφορικά με τη χρήση των ενώσεων του V(V) και του Mo(VI) ως αισθητήρες διοξειδίου του θείου καθώς και με τη βιολογική τους δράση. Επιπρόσθετα, η μελέτη της χημείας του βαναδίου και του μολυβδαινίου με τις υδροξυλαμίνες αποτελεί ένα αρκετά ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο καθώς πολύ λίγα είναι γνωστά για τη δράση και τον οξειδοαναγωγικό ρόλο της αμαβαδίνης στα μανιτάρια *Amanita muscaria*.¹



H₂bht

Σχήμα 1

Η επιλογή των συγκεκριμένων τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης (Σχήμα 1) έγινε με σκοπό την επίτευξη του παραπάνω στόχου

γνωρίζοντας τη μεγάλη τάση που έχει το βανάδιο και το μολυβδαίνιο να συμπλέκεται με διάφορα υποκατεστημένα παράγωγα της υδροξυλαμίνης.²

Η σύνδεση της ομάδας της υδροξυλαμίνης στον "φτωχό" ηλεκτρονιακά 1,3,5-τριαζινικό δακτύλιο εξασφαλίζει μια σειρά από πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

α) δραματική αύξηση στη σταθερότητα της ομάδας της υδροξυλαμίνης ως προς την οξειδωση.

β) εύκολη αποπρωτονίωση της υδροξυλαμίνης.

γ) η συμμετοχή του τριαζινικού αζώτου, το οποίο βρίσκεται στη θέση 1 του 1,3,5-τριαζινικού δακτύλιου, σε συνδυασμό με τη συμμετοχή των δύο αποπρωτονιωμένων ομάδων της υδροξυλαμίνης, καθιστά τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες κατάλληλους για τριδοντική σύμπλεξη με μέταλλα.

Επιπλέον, η δυνατότητα ρύθμισης των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων της οικογένειας αυτής των τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης με απλή αντικατάσταση της R-ομάδας (Σχήμα 3), έχει πολύ μεγάλη σημασία αναφορικά με την τροποποίηση των σταθερών σχηματισμού καθώς και με την τροποποίηση της υδροφοβικότητας των συμπλόκων ενώσεων των μετάλλων. Έχει αναφερθεί πρόσφατα η σύνθεση και η κρυσταλλική δομή ενώσεων του Fe(III)^3 και του Ti(IV)^4 . Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα ως προς την υδρόλυση.

1.2 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

1.2.1 Γενικά

Το βανάδιο είναι ένα ευρέως διασκορπισμένο στοιχείο, το οποίο έχει βρεθεί σε 65 διαφορετικά είδη μεταλλευμάτων ενώ γενικά συναντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το ποσοστό του στον φλοιό της γης είναι 0.014%, γεγονός που το τοποθετεί στην 5η θέση, κατά σειρά αφθονίας, της κατάταξης των στοιχείων μετάπτωσης. Απαντάται σε κοιτάσματα μαζί με ορυκτά και άλλων μετάλλων, πιο συγκεκριμένα με ορυκτά μαγνητίτη τιτανίου σιδήρου και με ορυκτά καρνοτίτη (ουρανίου). Σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βρίσκουμε σε συγκεκριμένα είδη πετρελαίου και σε ανθρακοφόρα κοιτάσματα. Η στάχτη από συσκευές καύσης αερίων ή πετρελαίου συνήθως περιέχει περισσότερο από 10% βανάδιο. Επίσης απαντάται, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, σε κάποια είδη γλυκού νερού. Στα ωκεάνεια ύδατα απαντάται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 30 nmol/l. Το βανάδιο, σε μεταλλική μορφή, χρησιμοποιείται μαζί και με άλλα μέταλλα, ως πρόσθετο στο σίδηρο με σκοπό την κατασκευή ανοξειδωτού ατσάλιου και ως συστατικό σε διάφορα υπεραγώγιμα κράματα. Επίσης, καταλύει τη διάσπαση του CO σε C και CO₂. Το πεντοξείδιο του βαναδίου(V), V^V₂O₅, είναι ένας ιδιαίτερα αποτελεσματικός καταλύτης με πάμπολλες εφαρμογές, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές διαδικασίες και σε πρόσφατες ερευνητικές εφαρμογές στα νανοϋλικά, ενώ τα περοξοβαναδικά (peroxovanadates) είναι πολύ χρήσιμα οξειδωτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται στην οργανική σύνθεση και τα οποία συναντώνται σε ένζυμα που υπάρχουν στη φύση, τις αλοπεροξειδάσες βαναδίου (vanadium-dependent haloperoxidases).⁵

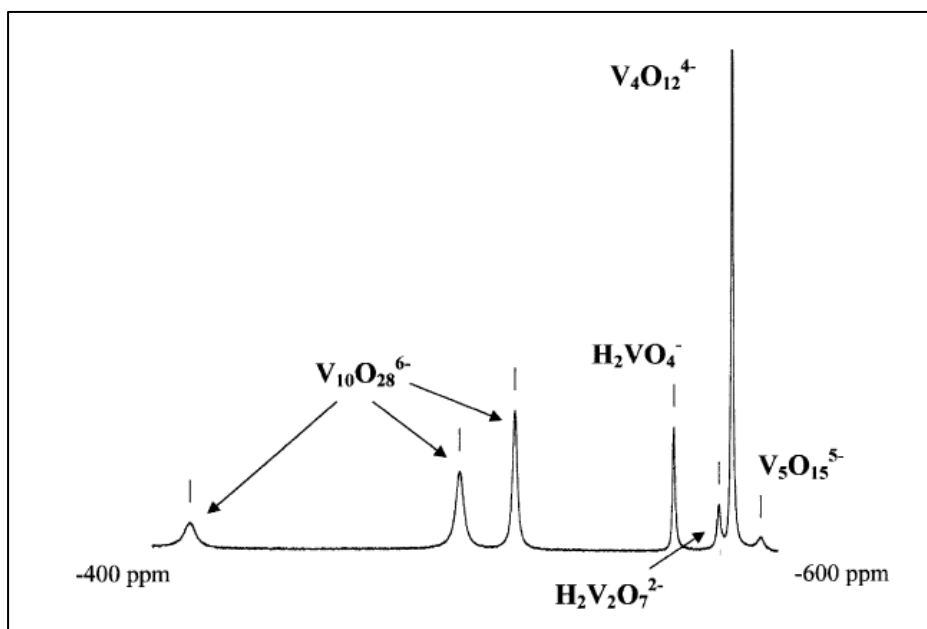
Οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις του βαναδίου είναι +2, +3, +4 και +5, αν και είναι γνωστές και οι οξειδωτικές καταστάσεις +1, 0 και -1. Σε υδατικά διαλύματα το βανάδιο υπάρχει μόνο στις οξειδωτικές καταστάσεις +3 έως +5, οι οποίες έχουν και την πιο γνωστή βιολογική σημασία, αν και η λειτουργία τους δεν έχει κατανοηθεί ακόμα.

Μέχρι πρόσφατα, η πιο καλά μελετημένη οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου ήταν το V(IV). Η κατάσταση άλλαξε ριζικά μετά την εμφάνιση της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), η οποία βοήθησε σημαντικά στη μελέτη και κατανόηση της οξειδωτικής βαθμίδας του V(V). Πράγματι, τις τελευταίες 2 δεκαετίες φάνηκε μια μεγάλη αλλαγή στην επιστήμη της χημείας του V(V), ιδιαίτερος σε ό,τι έχει να κάνει με την παρουσία του στα υδατικά διαλύματα.

Η κυριότερη αιτία για την μεγάλη ανάπτυξη της χημείας του V(V) ήταν η αξιοσημείωτη ποικιλία στη βιοχημική δραστηριότητα η οποία συνδέεται με αυτή την οξειδωτική βαθμίδα. Το βανάδιο(V) υπάρχει στη φύση στις αλοπεροξειδάσες βαναδίου, αλλά εκτός αυτού, διάφορες σύμπλοκες ενώσεις του V(V) έχουν πολύ αποτελεσματικό ρόλο στην αναστολή της λειτουργίας μιας μεγάλης κλίμακας ενζύμων και στην προώθηση της λειτουργίας κάποιων άλλων. Επιπρόσθετα, οξειδία του βαναδίου έχουν δείξει αξιοσημείωτη ινσουλινομιμητική δράση ή επίδραση στην αύξηση της ινσουλίνης σε διαβητικά ζώα. Παρά τις εκτεταμένες έρευνες, δεν έχει βρεθεί ο συγκεκριμένος ρόλος του μετάλλου που οδηγεί σε αυτή τη συμπεριφορά.

1.2.2 Μελέτη της υδατικής χημείας του V(V)

Όλες οι μορφές του βαναδίου(V) στο νερό, σε φυσιολογικό pH, είναι ανιονικές. Οι κατιονικές μορφές VVO_3^+ και VVO_2^+ υπάρχουν μόνο όταν σταθεροποιούνται από υποκαταστάτες. Η κατανομή στο υδατικό σύστημα των βαναδικών έχει μελετηθεί επισταμένως εδώ και δύο δεκαετίες συνδυάζοντας ποτενσιομετρικές μεθόδους και τη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR.⁶ Το σχήμα 2 είναι μια απόδειξη της διαφοροποίησης που υφίσταται σε ένα υδατικό διάλυμα (pH ~ 6) βαναδικών, όπου $c(V) = 5$ mM, και πως αυτή αναδεικνύεται μέσω της φασματοσκοπίας ^{51}V -NMR.



Σχήμα 2. Φάσμα ^{51}V -NMR ενός υδατικού διαλύματος βαναδικών συγκέντρωσης 5 mM, pH 5.7 και ιονικής ισχύος 0.6 M NaCl.

Η διαφοροποίηση είναι συνάρτηση του pH, της συγκέντρωσης και σε μικρότερο βαθμό της ιονικής ισχύος του υδατικού διαλύματος. Το διάγραμμα με τα πιο σημαντικά είδη βαναδικών στις διάφορες τιμές pH φαίνεται στο σχήμα 3. Οι δομές αυτών των ενώσεων αναπαρίστανται στα σχήματα 4 και 5. Στον Πίνακα 1 φαίνονται οι περισσότερες από τις ενώσεις του βαναδίου(V) μαζί με τις τιμές pK_a σε τιμές ιονικής ισχύος 0.6 και 0.15 M NaCl αντίστοιχα. Η τιμή ιονικής ισχύος 0.15 M αντιστοιχεί στις συνθήκες του ορού του αίματος ενώ η τιμή 0.6 M αντιστοιχεί σε αυτές του περιβάλλοντος των ωκεανών.

Πίνακας 1. Βαναδικά ανιόντα τα οποία είναι παρόντα σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $C(V) > \sim 1\text{mM}$. Για τα πρωτονιωμένα ανιόντα, δίνονται οι τιμές pK_a για δύο διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος I_{NaCl} .

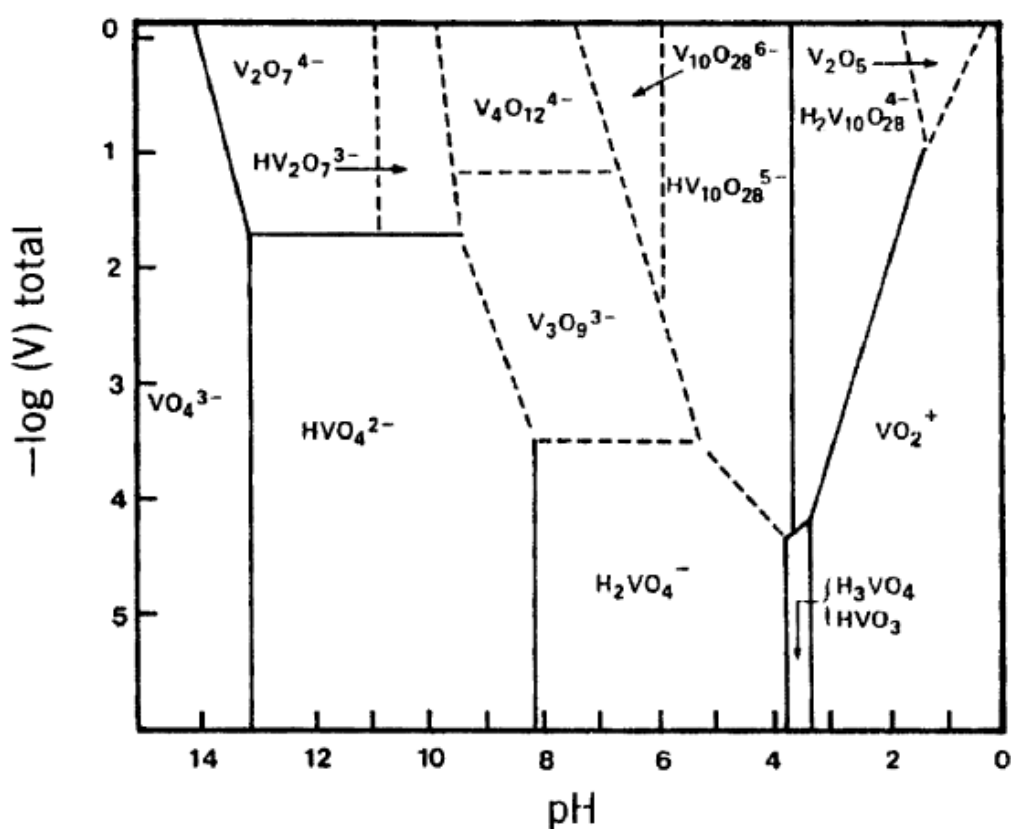
Βαναδικά ανιόντα	$pK_a, I = 0.15 \text{ M}$	$pK_a, I = 0.6 \text{ M}$	$\delta (^{\delta 1}\text{V})$
HVO_4^{2-}		13.36	-534
H_2VO_4^-	8.17	7.95	-560
$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	10.34	9.79	-564
$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	8.50	8.23	-573
$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-, a}$	9.35	8.73	-566 έως -571
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$			-577
$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$			-585
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	6.62	6.07	-424, -499, -515 ^b
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	4.17	3.61	-422, -502, -519 ^b
$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	1.86	1.21	-427, -515, -534 ^b
$\text{H}_{12}\text{V}_{13}\text{O}_{40}^{3-}$			-523, -538 ^c

^a Γραμμικό τετραβαναδικό ανιόν

^b Τα σήματα ανήκουν στα διαφορετικά είδη βαναδίων Va (χαμηλού πεδίου), Vb και Vc (υψηλού πεδίου). Δες σχήμα 5.

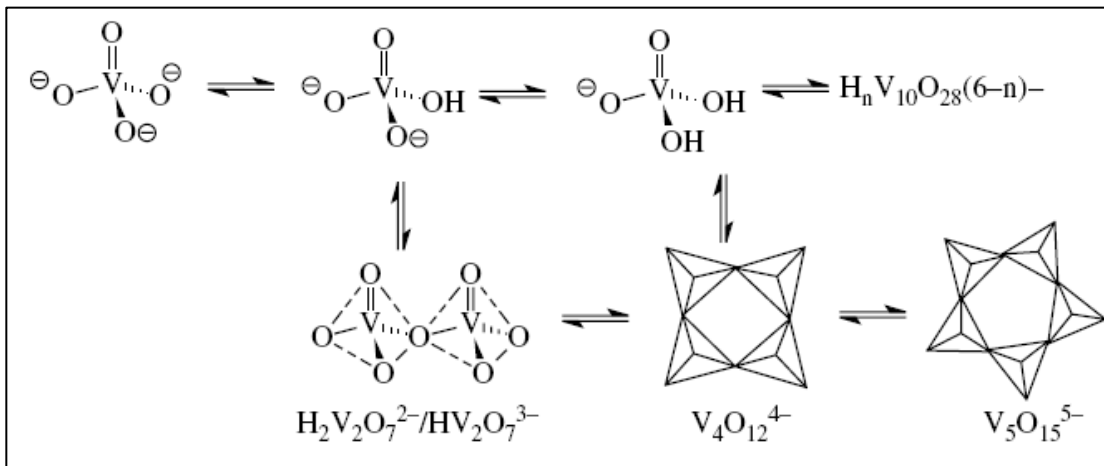
^c Ο λόγος των ολοκληρωμάτων των δύο σημάτων είναι 1:12, με το χαμηλού πεδίου σήμα (-523) να αντιστοιχεί στο εσωτερικό τετραεδρικό βανάδιο.

Στο pH 7, η πιο σημαντική ένωση σε διαλύματα βαναδίου(V) [$c(V) > \sim 1 \text{ mM}$] είναι το κυκλικό τετραβαναδικό ανιόν $[\text{V}_4^{\text{V}}\text{O}_{12}]^{4-}$. Μαζί με το τετραβαναδικό ανιόν μπορούν να ανιχνευθούν δι- και μονο-βαναδικά καθώς και μερικά κυκλικά πενταβαναδικά ανιόντα $[\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{15}]^{5-}$ (Σχήμα 2). Ο σχηματισμός των συμπυκνωμένων μορφών του V(V) προτιμάται σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης και υψηλής ιονικής ισχύος. Οι ενώσεις του βαναδίου(V), οι οποίες διαφέρουν ως προς τα άτομα βαναδίου, βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4. Οι ταχύτητες ανταλλαγής βρίσκονται στην κλίμακα του millisecond (ms). Τα μόνο- και δι-βαναδικά υφίστανται ταχεία προτονίωση/αποπροτονίωση. Στο pH 7, τα πιο



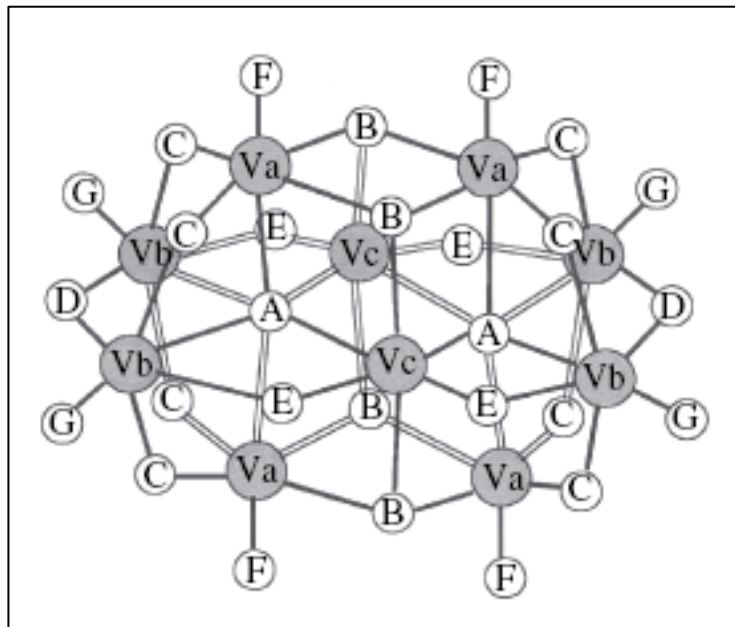
Σχήμα 3. Διάγραμμα ισχύος, το οποίο δείχνει τις περιοχές στις οποίες είναι παρόντα τα διάφορα είδη βαναδικών στη μεγαλύτερη δυνατή συγκέντρωση.

σημαντικά είναι τα διπρωτικά ανιόντα $[\text{H}_2\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4]^-$ ($\text{pK}_a = 8.17$ για φυσιολογικές τιμές ιονικής ισχύος) και $[\text{H}_2\text{V}^{\text{V}}\text{O}_7]^{2-}$ ($\text{pK}_a = 8.50$). Το σύστημα αποκτά ξεχωριστό ενδιαφέρον από τη στιγμή που εμπλέκεται το μονοβαναδικό ανιόν, λόγω της ομοιότητας του με τα φωσφορικά, τα οποία, σε pH 7, υπάρχουν κυρίως υπό τη μορφή των μονόξινων φωσφορικών $[\text{HPO}_4]^{2-}$ ($\text{pK}_a[\text{H}_2\text{PO}_4]^- = 6.7$). Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον υπάρχουν μόνο μονο- και δι-βαναδικά.



Σχήμα 4. Δομές των πιο σημαντικών τετραεδρικών βαναδικών ανιόντων τα οποία υφίστανται σε υδατικά διαλύματα.

Κατά την οξίνιση ξεκινά ο σχηματισμός των δεκαβαναδικών σε pH ~ 6. Αν και τα μονο-, δι-, τετρα- και πεντα-βαναδικά αποτελούνται από άτομα βαναδίου τα οποία έχουν τετραεδρική γεωμετρία, στα δεκαβαναδικά παρατηρείται η οκταεδρική γεωμετρία. Κάτω από pH 3 τα δεκαβαναδικά καθίστανται ασταθή και ξεκινά ο σχηματισμός του κατιόντος $[V^V O_2(H_2O)_4]^+$. Αυτή η κατιονική μορφή του V(V) είναι και η μόνη που υπάρχει κάτω από pH 2.



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση των δεκαβαναδικών, $V_{10}O_{28}^{6-}$, η οποία δείχνει τα διαφορετικά είδη βαναδίου και οξυγόνου.

1.2.3 Φασματοσκοπία ^{51}V NMR

Το βαναδίο-51 είναι ένας πυρήνας με spin 7/2, ο οποίος είναι μοναδικός λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του (Πίνακας 2). Η επιδεκτικότητα του βρίσκεται κοντά σε αυτή του πρωτονίου λόγω της αφθονίας του στη φύση και του επιθυμητού γυρομαγνητικού λόγου, ειδικά του δεύτερου, αν αναλογιστεί κανείς ότι η συχνότητα που είναι προσβάσιμος ο πυρήνας βρίσκεται κοντά σε αυτή του ^{13}C . Πυρήνες με spin $> \frac{1}{2}$ διαθέτουν μια μη σφαιρική κατανομή του πυρηνικού φορτίου, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη τετραπολικής ροπής. Η τετραπολική ροπή του πυρήνα ^{51}V , -4.8 fm^2 , είναι συγκριτικά μικρή, επιτρέποντας τη λήψη φασμάτων πολύ καλής ανάλυσης. Η ύπαρξη τετραπολικής ροπής έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε διευρυμένα σήματα, κάτι που μπορεί να θεωρηθεί ως μειονέκτημα στην ανάλυση του φάσματος. Το μειονέκτημα αυτό εξισορροπείται σε μεγάλο ποσοστό από την ευρεία κλίμακα χημικών μετατοπίσεων η οποία καλύπτει περίπου 4600 ppm. Ακόμα και ελάχιστες μεταβολές στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του πυρήνα του βαναδίου είναι ανιχνεύσιμες με βάση τη μεταβολή στη χημική μετατόπιση. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων παρουσιάζουν ευαισθησία ως προς τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο, η σύγκριση των τιμών δ απαιτεί τον προσδιορισμό τους στην ίδια περίπου θερμοκρασία.

Πίνακας 2. NMR-παράμετροι για τον πυρήνα ^{51}V .

Πυρηνικό spin I	Τετραπολική ροπή Q (fm ²)	Αφθονία (%)
7/2	-4.8 ^b	99.76
Γυρομαγνητικός λόγος, γ (10 ⁷ rads ⁻¹ T ⁻¹)	Επιδεκτικότητα σχετική με ^1H	Συχνότητα, ν_0 (MHz) ^a
+7.0492	0.38	26.350

^a Η συχνότητα μετρήθηκε στα 2.35 T (το ^1H σε TMS συντονίζεται στα 100 MHz)

^b Η τιμή Q (^{51}V), η οποία συνήθως αναφέρεται στα -5.2 fm^2 , διορθώθηκε πρόσφατα.^R

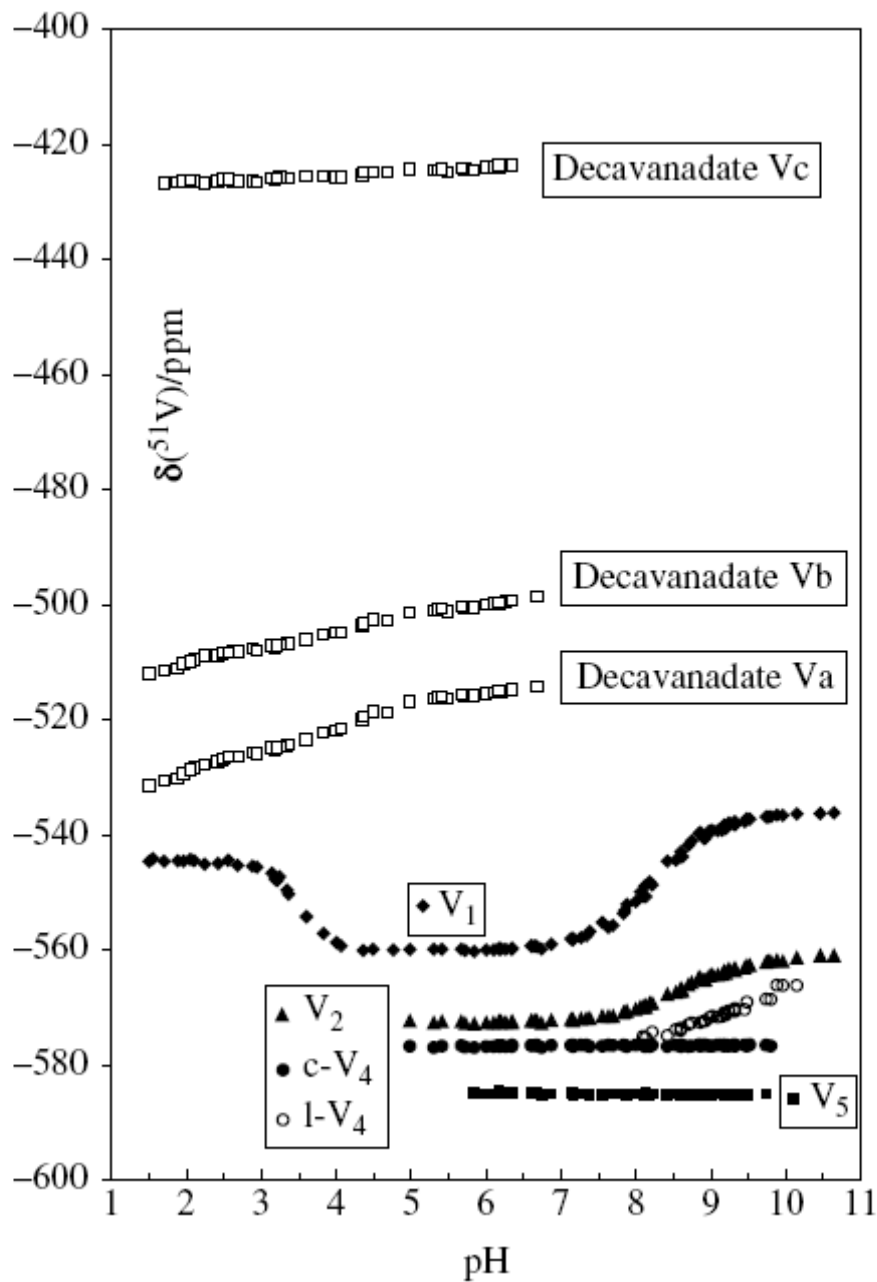
Ο συνδυασμός των μικρών χρόνων αποκατάστασης και του τετραπολικού πυρήνα μειώνουν δραστικά το χρόνο που χρειάζεται ένα πείραμα NMR ^{51}V καθώς επίσης και την απαιτούμενη συγκέντρωση του δείγματος (μM). Η ποικιλία στο εύρος των κορυφών ($\Delta\nu$) είναι μια άκομα παράμετρος η οποία μας δίνει πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή και στερεοχημική κατάσταση στην πρωτεύουσα σφαίρα ένταξης των ενώσεων του βαναδίου, για τη συμμετρία

τους καθώς και για την αλληλεπίδραση τους με άλλα μόρια ή ιόντα, όπως αντισταθμιστικά ιόντα, μόρια διαλύτη και άλλα συστατικά που μπορεί να υπάρχουν στο διάλυμα.

Η ένωση αναφοράς, η οποία χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των χημικών μετατοπίσεων του ^{51}V είναι καθαρό $\text{V}^{\text{V}}\text{OCl}_3$, για το οποίο η χημική μετατόπιση δ ορίζεται στην τιμή μηδέν. Λόγω της δυσκολίας στη χρήση αυτής της ένωσης (υδρολύεται άμεσα παρουσία υγρασίας), έχει προταθεί η χρήση πιο εύχρηστων προτύπων διαλυμάτων. Ένα από αυτά περιέχει υδατικό διάλυμα μεταβαναδικού νατρίου 1 M σε pH 12, το οποίο περιέχει τα ιόντα VO_4^{3-} ($\delta = -535.7$ ppm) και $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ($\delta = -559.0$ ppm). Πρόσφατα δημοσιεύθηκε άρθρο επισκόπησης για τη φασματοσκοπία NMR ^{51}V .⁷

Για τις καθαρά ανόργανες ενώσεις του βαναδίου, το κατώτατο όριο μαγνητικού πεδίου⁸ καθορίζεται από την ένωση $[\text{V}^{\text{V}}\text{Se}_4]^{3-}$ (+2570 ppm) ενώ το ανώτατο από την ένωση $\text{V}^{\text{V}}\text{F}_5$ (-895 ppm). Για τις οργανικές ενώσεις του βαναδίου, οι χημικές μετατοπίσεις εκτείνονται από τα +2382 ppm με βάση την ένωση $[(\text{CpV})_2\mu\text{-O}(\mu\text{-Te})(\mu\text{-Te}_2)]$ [$\text{Cp} = \eta^5\text{-κυκλοπενταδιενύλιο(-1)}$], έως τα -2054 ppm με βάση την ένωση $[\text{CpV}(\text{CO})_3\text{SnPh}_3]^-$.⁹ Οι ακόλουθοι εμπειρικοί κανόνες χρησιμεύουν για την ερμηνεία των τιμών δ στα φάσματα NMR ^{51}V :

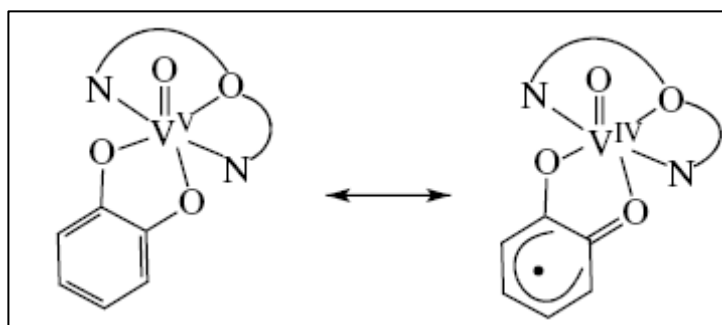
1. *Εξάρτηση από την ηλεκτραρνητικότητα*: Αναμφισβήτητα υπάρχει σχέση μεταξύ της ηλεκτραρνητικότητας των υποκαταστατών και της προστασίας που υφίσταται ο πυρήνας του βαναδίου. Η σύγκριση βέβαια μπορεί να γίνει ανάμεσα σε "αθώους" υποκαταστάτες (για τον ορισμό της έννοιας δες παρακάτω) και χωρίς την παρουσία ενταγμένων η^2 -υποκαταστατών. Ενώσεις οι οποίες περιέχουν υποκαταστάτες με άτομα οξυγόνου και άτομα αζώτου ως δότες, δίνουν σήματα κατά προσέγγιση στην κλίμακα 400-600 ppm.¹⁰ Η εισαγωγή ενός χλωρο-υποκαταστάτη, ή ενός απλού θειο-υποκαταστάτη όπως S^{2-} ή RS^- , αποπροστατεύει τον πυρήνα του βαναδίου.
2. *Αριθμός ένταξης και γεωμετρία*: Σε μια σειρά συμπλόκων ανιόντων με ταυτόσημους υποκαταστάτες, όπως τα βαναδικά ανιόντα $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_n]$ ($n = 4-6$), έχει βρεθεί ότι η προστασία μειώνεται καθώς αυξάνεται το n (Σχήμα 6, πίνακας 1). Τα τετραεδρικά βαναδικά ανιόντα συντονίζονται όλα στην περιοχή χημικών μετατοπίσεων -534 έως -586 ppm. Η ακριβής τιμή καθορίζεται και από τον αριθμό ατόμων βαναδίου στην ένωση καθώς και το φορτίο του ανιόντος. Στα περιφερειακά άτομα βαναδίου των δεκαβαναδικών ανιόντων (σχήμα 5), η γεωμετρία των Va και Vb είναι κάτι μεταξύ τετραγωνικής πυραμίδας και τετραγωνικής διπυραμίδας. Το σήμα για τα Va και Vb βρίσκεται κοντά στα -500 ppm. Έντονη αποπροστασία παρατηρείται στα κεντρικά άτομα βαναδίου Vc , τα οποία έχουν οκταεδρική γεωμετρία και εμφανίζουν ένα σήμα στα -420 ppm.



Σχήμα 6. Χημικές μετατοπίσεις των δεκαβαναδικών, των μονοβαναδικών [$V_1 = H_xVO_4^{(3-x)-}$ και κάτω από $pH \approx 2$, VO_2^+], διβαναδικών [$V_2 = H_xV_2O_7^{(4-x)-}$, κυκλικών τετραβαναδικών ($c-V_4 = V_4O_{12}^{4-}$), γραμμικών τετραβαναδικών ($l-V_4 = V_4O_{13}^{6-}$) και πενταβαναδικών ανιόντων ($V_5 = V_5O_{15}^{5-}$). Δες στο σχήμα 3 για τη δομή των V_1 , V_2 , $c-V_4$ και V_5 .

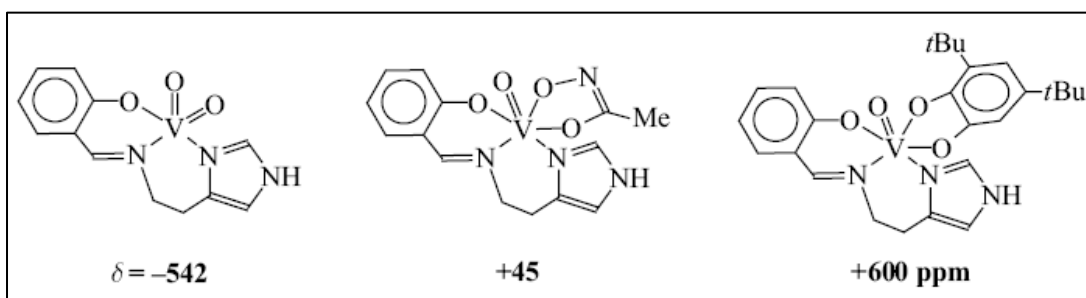
3. *Στερεοχημικά φαινόμενα.* Ογκώδεις υποκαταστάτες μετατοπίζουν το σήμα των ενώσεων του V(V) σε υψηλότερο πεδίο. Ένα παράδειγμα είναι ο εστέρας του ορθοβαναδικού οξέος $V^VO(OR)_3$. Όταν $R = Et$ (αιθύλο-ομάδα) έχουμε μια τιμή $\delta = -605$ ppm, ενώ όταν $R = i-Pr$ (ισοπρόπυλο-ομάδα) έχουμε $\delta = -623$ ppm και όταν $R = t-Bu$ (τριτοταγής βούτυλο-ομάδα) έχουμε $\delta = -681$ ppm.⁸

4. *Περόξο- και υδροξυλάμιδο- υποκαταστάτες*. Αυτοί οι υποκαταστάτες εντάσσονται κατά η² τρόπο. Σχηματίζουν έτσι τριμελείς δακτυλίους, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα η τιμή της χημικής μετατόπισης να αυξάνεται κατά 50 περίπου ppm (ή και περισσότερο) για κάθε περόξο (O₂²⁻ ή RO₂⁻) ή υδροξυλάμιδο-υποκαταστάτη (NR₂O⁻, R = H ή/και αλκύλιο).
5. *"Ένοχοι" υποκαταστάτες*. Υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ικανοί να απεντοπίσουν ηλεκτρονιακό φορτίο προς το μέταλλο καλούνται "ένοχοι". Αυτή η μεταφορά φορτίου από το μέταλλο προς τον υποκαταστάτη (LMCT) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία υβριδίων συντονισμού (σχήμα 7) και την σημαντική αποπροστασία του πυρήνα του βαναδίου.

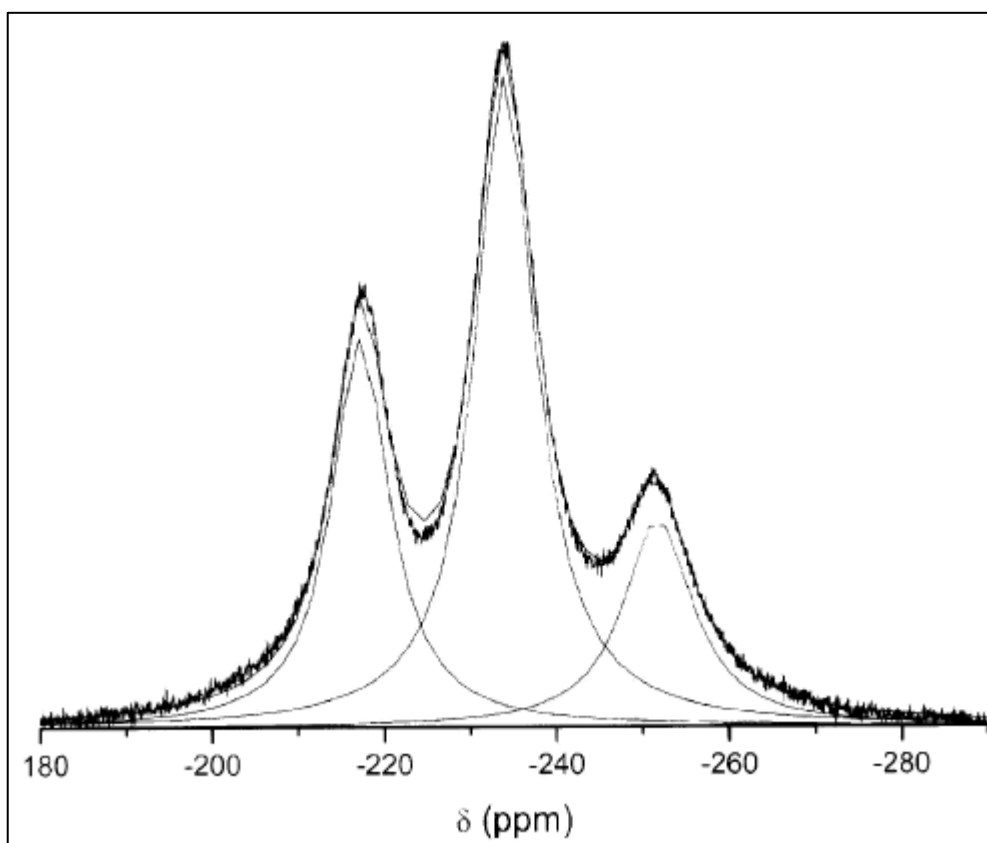


Σχήμα 7

Οι τιμές δ σχετίζονται κατά κανόνα γραμμικά με τις ενέργειες από τις ταινίες μεταφοράς φορτίου στο ορατό και στο εγγύς υπέρυθρο.¹¹ Χαμηλής ενέργειας ταινίες μεταφοράς φορτίου οδηγούν σε δραστική αποπροστασία. "Ένοχοι" υποκαταστάτες τυπικά είναι οι κατεχόλες και τα υδροξαμικά οξέα. Ως παράδειγμα παρατίθενται τρεις ενώσεις του V(V) με υποκαταστάτη μια βάση του Schiff, στις οποίες μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση (Σχήμα 8). Αν και η παρουσία μόνο του "αθώου" υποκαταστάτη στην ένωση του βαναδίου έχει ως αποτέλεσμα μια αρκετά λογική τιμή δ , στα υδροξαμικά και κατεχολικά παράγωγα παρατηρούμε δραματική αποπροστασία. Σημαντική αποπροστασία του πυρήνα του βαναδίου(V) συναντάμε και στο φάσμα ⁵¹V NMR της οξειδωμένης αμαβαδίνης (Σχήμα 9).^{2a}



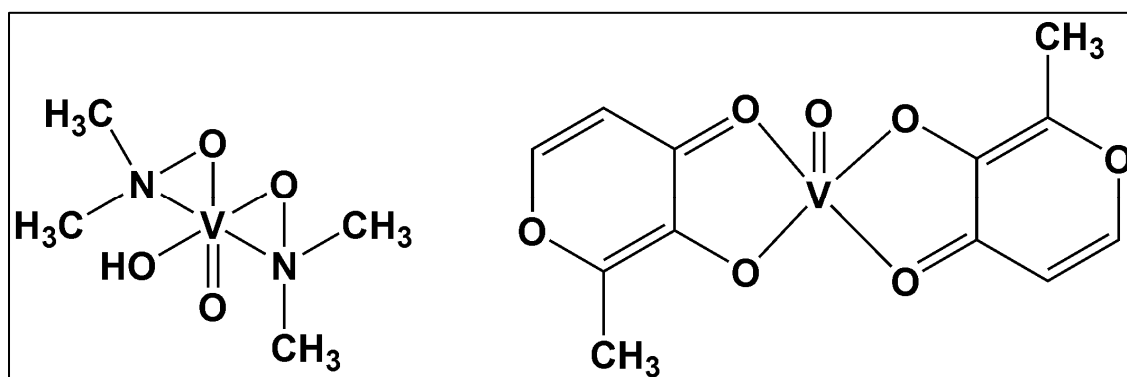
Σχήμα 8. Χημικές μετατοπίσεις $\delta(^{51}\text{V})$ για τα σύμπλοκα του οξοβαναδίου με τον "αθώ" υποκαταστάτη σαλικυλιδεναμινατοαιθυλιμιδαζολιο και τους "ένοχους" υποκαταστάτες μεθυλοδροξαμικό οξύ και δις(*t*-βουτυλο)κατεχόλη.



Σχήμα 9. Φάσμα ^{51}V NMR του μίγματος διαστερομερών της οξειδωμένης αμαβαδίνης σε 0.1 M HCl.^{2a}

1.2.4 Χημεία του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες

Η χημεία των ενώσεων του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες ($RR'N-OH$) παρουσιάζει αρκετό ενδιαφέρον λόγω της ασυμμετρίας που παρουσιάζει αυτός ο διδοντικός υποκαταστάτης καθώς και του "side-on" τρόπου ένταξης του στο βανάδιο, κάτι που συμβαίνει και με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Οι ενώσεις του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες έχει βρεθεί ότι εμφανίζουν *in vivo* και *in vitro* ινσουλινομιμητικές ιδιότητες, γεγονός που καθιστά τη χημεία τους ακόμα πιο ενδιαφέρουσα. Έρευνες σε ζώα έδειξαν ότι η ένωση δις(*N,N*-διμεθυλο)υδροξυλαμιδο-υδροξο-οξοβαναδικό(V) είναι το ίδιο δραστική όσο άλλες ινσουλινομιμητικές ενώσεις, όπως το δις(μαλτολατο)οξοβανάδιο(IV) (Σχήμα 10). Αντίθετα με τα περόξο σύμπλοκα του βαναδίου, οι ενώσεις με την υδροξυλαμίνη εμφανίζουν ενζυμική δραστηριότητα μέσω ενός μη οξειδωτικού μηχανισμού.¹²



Σχήμα 10. Αριστερά: Η ένωση δις(*N,N*-διμεθυλο)υδροξυλαμιδο-υδροξο-οξοβαναδικό(V). Δεξιά: Η ένωση δις(μαλτολατο)οξοβανάδιο(IV).

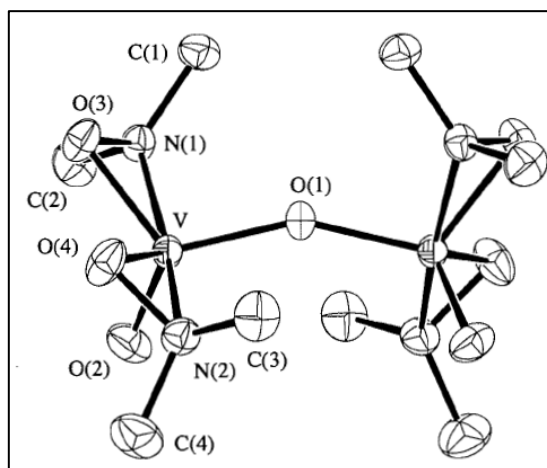
Οι υδροξυλαμίνες αντιδρούν εύκολα με το βανάδιο σχηματίζοντας μονο-(VL) και διυποκατεστημένα (VL_2) σύμπλοκα. Σε υδατικά διαλύματα, κάτω από ήπιες αλκαλικές συνθήκες, η υδροξυλαμίνη υφίσταται βραδεία διάσπαση σε αμμωνία, άζωτο και νερό. Οι *N*-μεθυλο και *N,N*-διμεθυλο-υδροξυλαμίνες είναι λιγότερο ασταθείς. Τα σύμπλοκα του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες είναι ιδιαίτερα δραστικά παρουσία διαφόρων υποκαταστατών (X), με αποτέλεσμα τον εύκολο σχηματισμό ενώσεων του τύπου VLX και VL_2X .

Οι υδροξυλαμίνες, μαζί με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες. Ενώ τα συνήθη σύμπλοκα που σχηματίζουν είναι δις-χηλικά, αυτά εμφανίζουν ιδιότητες μονοϋποκατεστημένων παραγώγων. Για παράδειγμα, διαπιστώνεται ταχεία ισομερείωση λόγω περιστροφής, η οποία εναλλάσσει τις θέσεις ένταξης *N* και *O* στην ενταγμένη υδροξυλαμίνη.¹³ Η ισομερείωση αυτή, η οποία λαμβάνει χώρα σε λίγα

milliseconds, είναι πολύ πιο γρήγορη από την υδρόλυση για την οποία απαιτούνται μερικές ώρες. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διαδικασία περιστροφής δεν σχηματίζονται ενδιάμεσα στα οποία να εντάσσεται μόνο το άζωτο ή μόνο το οξυγόνο της υδροξυλαμίνης, καθώς θα έπρεπε ενώσεις τέτοιου τύπου να διασπώνται ταχύτατα. Είναι προφανές ότι το βανάδιο δεσμεύεται και με το άζωτο και με το οξυγόνο της υδροξυλαμίνης κατά τη διαδικασία περιστροφής.

1.2.4.1 Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ένας μικρός αριθμός κρυσταλλικών δομών για ενώσεις του βαναδίου με υδροξυλαμίνες.¹⁴ Στο σχήμα 11 δίνεται η δομή της ένωσης $[V^V O(Me_2NO)_2]_2 O$. Ο υδροξυλάμινο-υποκαταστάτης εντάσσεται στο βανάδιο από το ανιονικό άτομο οξυγόνου και από το ουδέτερο άτομο αζώτου.



Σχήμα 11. Μοριακή δομή της ένωσης $[V^V O(Me_2NO)_2]_2 O$ ^{14a}

Τα συνήθη δομικά χαρακτηριστικά ορισμένων μονο- και δι-υποκατεστημένων ενώσεων του βαναδίου με υδροξυλαμίνες συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Το μέσο μήκος δεσμού V-O_{υδροξ} είναι ίσο με 1.909 Å, ενώ το αντίστοιχο μήκος δεσμού V-N_{υδροξ} είναι λίγο μεγαλύτερο (1.992 Å).

Πίνακας 3. Μήκη δεσμών V-O και V-N για διάφορα σύμπλοκα του βαναδίου με υδροξυλαμίνη¹⁵

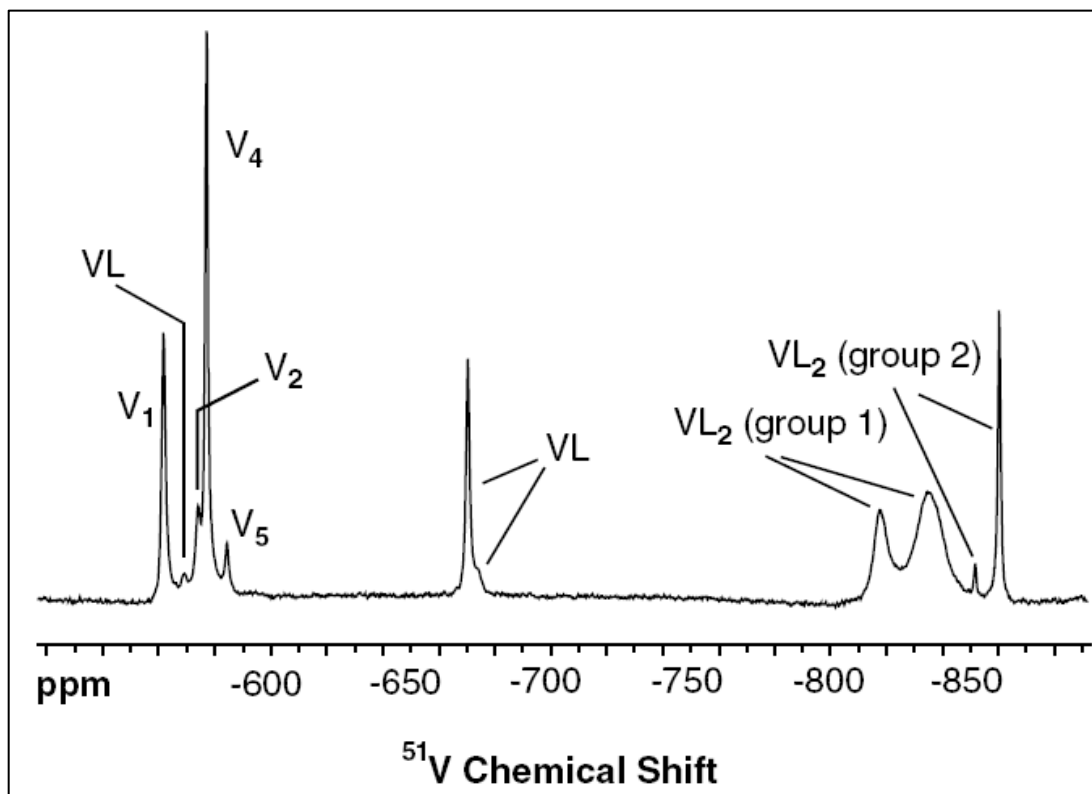
παράμετροι	V-O _{οξο}	V-O _{υδροξ}	V-N _{υδροξ}
[V ^V O(H ₂ NO) ₂ (H ₃ NO)]Cl	1.579(9)	1.892(9)	1.955(11)
		1.929(9)	1.965(10)
[V ^V O(H ₂ NO) ₂ (gly)]	1.603(2)	1.898(2)	2.021(2)
		1.901(2)	2.008(2)
[V ^V O(H ₂ NO) ₂ (im) ₂]Cl	1.606(3)	1.927(3)	1.992(4)
		1.916(3)	1.993(3)
[V ^V O(H ₂ NO)(dipic)(H ₂ O)]	1.587(3)	1.903(3)	2.007(3)

im, μιδαζόλιο; gly, γλυκινικό; dipic, πυριδινο-2,6-δικαρβοξυλικό

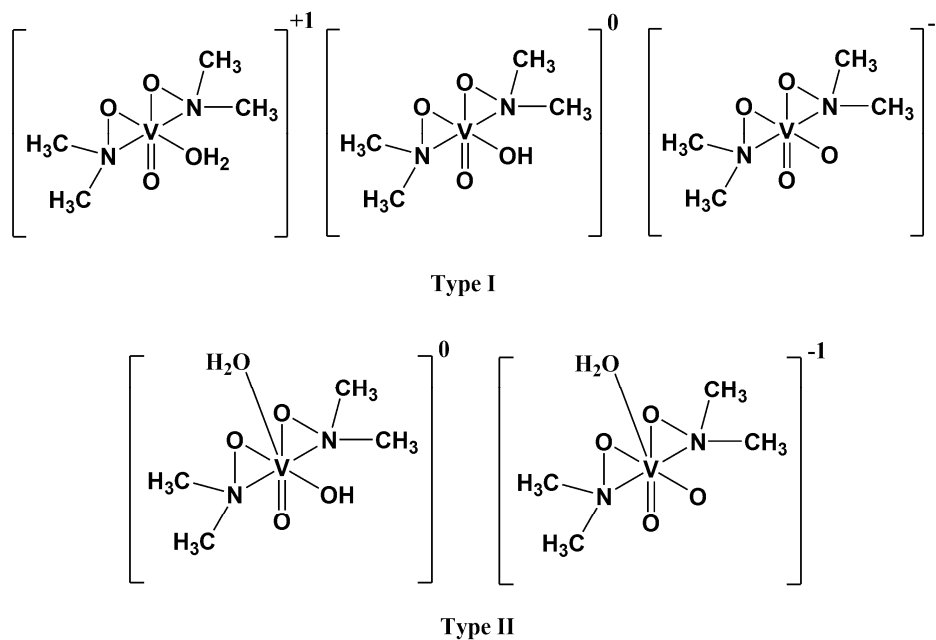
1.2.4.2 Φασματοσκοπία ⁵¹V NMR

Η φασματοσκοπία ⁵¹V NMR σε υδατικά διαλύματα έχει δείξει ότι υπάρχει μια ποικιλία ενώσεων μεταβλητής στοιχειομετρίας και ένταξης βαναδίου : υδροξυλαμίνη. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 12, όπου μελετάται ο υποκαταστάτης *N,N*-διμεθυλο-υδροξυλαμίνη. Από τα σύμπλοκα που σχηματίζονται, δύο είναι χηλικά και έχουν στοιχειομετρία VL (~ -670 ppm). Αυτές οι ενώσεις είναι μονοανιονικές σε ουδέτερο pH ενώ αποδίδουν ένα πρωτόνιο σε βασικές συνθήκες.¹⁶

Τα διϋποκατεστημένα σύμπλοκα της υδροξυλαμίνης (CH₃)₂NHOH είναι καθαρά δύο τύπων και έχουν διαφορετικές οξεοβασικές ιδιότητες, κάτι που αντανακλάται και στο φάσμα ⁵¹V NMR. Σε κάθε τύπο παρατηρείται η ύπαρξη τριών δομικών ισομερών η οποία σχετίζεται με τη διευθέτηση των υδροξυλαμινών στο σύμπλοκο. Στο φάσμα NMR έχουν ταυτοποιηθεί τα δύο από τα τρία αυτά ισομερή. Η αναλογία των δύο ισομερών φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του αριθμού των μεθυλίων της υδροξυλαμίνης (0, 1, ή 2), κάτι που δείχνει ότι στο σύστημα παίζουν ρόλο ηλεκτρονικοί παράγοντες παρά στερεοχημικοί. Στο σχήμα 13 φαίνεται ένα ισομερές για κάθε τύπο συμπλόκου και οι πρωτονιωμένες ή μη μορφές του.



Σχήμα 12. Φάσμα ^{51}V NMR στο οποίο φαίνεται ο σχηματισμός των διαφόρων ενώσεων του βαναδίου(V) με την υδροξυλαμίνη $(\text{CH}_3)_2\text{NHOH}$. $C(\text{V}) = 3 \text{ mM}$, $C[(\text{CH}_3)_2\text{NHOH}] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6.9$, $C(\text{KCl}) = 1.0 \text{ M}$



Σχήμα 13. Δομές των δύο διαφορετικών τύπων των διτύποκατεστημένων ενώσεων (VL_2) του βαναδίου(V) με την υδροξυλαμίνη $(\text{CH}_3)_2\text{NHOH}$.

Κατά τη διάλυση κρυστάλλων από την ένωση $[V^VO(Me_2NO)_2]_2O$ (σχήμα 11) σε μίγμα ακετόνης/νερού, διαπιστώνουμε μόνο την ύπαρξη της μονομερούς ένωσης του βαναδίου(V) τύπου I (2 ισομερή). Αναφορικά με τις διαφορές ανάμεσα στις ενώσεις τύπου I και τύπου II, αυτές συνοψίζονται στα εξής:

- α) Οι ενώσεις τύπου II έχουν πολύ πιο οξείες κορυφές στο φάσμα ^{51}V NMR
- β) Σε ελαφρώς όξινα διαλύματα υπάρχουν μόνο ενώσεις τύπου I, ενώ σε ήπιες αλκαλικές συνθήκες επικρατούν οι ενώσεις τύπου II
- γ) Τα σύμπλοκα τύπου I εμφανίζουν σημαντικές αλλαγές στη χημική μετατόπιση κατά την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση (~ 30 ppm) στο φάσμα ^{51}V NMR, ενώ στα σύμπλοκα τύπου II η τιμή της χημικής μετατόπισης παραμένει πρακτικά αμετάβλητη
- δ) Τα σύμπλοκα τύπου I είναι πολύ πιο δραστικά κατά την "προσβολή" από υποκαταστάτες λόγω της γεωμετρίας πενταγωνικής πυραμίδας την οποία διαθέτουν σε αντίθεση με την πενταγωνική διπυραμίδα την οποία διαθέτουν τα σύμπλοκα τύπου II.

Με βάση τις παραπάνω σημαντικές διαφορές ανάμεσα στους δύο τύπους συμπλόκων, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στις ενώσεις τύπου II παίζει σημαντικό ρόλο η ένταξη ενός μορίου νερού οδηγώντας σε αλλαγή στη γεωμετρία.

1.2.5 Αμαβαδίνη - η φυσική ένωση του βαναδίου

Η ανακάλυψη υψηλών συγκεντρώσεων βαναδίου στο μανιτάρι *Amanita muscaria* (Εικόνα 1) χρονολογείται από το 1931.¹⁷ Η ένωση του βαναδίου η οποία υπήρχε στο *Amanita muscaria*, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά από τον Bayer το 1972, από μανιτάρια τα οποία συλλέχθηκαν στο Black Forest (Γερμανία). Η ένωση αυτή ονομάστηκε αμαβαδίνη.¹⁸ Αργότερα, η αμαβαδίνη βρέθηκε σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και σε δύο άλλα είδη του γένους *Amanita*, τα *Amanita regalis* και *Amanita velatipes*. Τα περισσότερα όμως είδη αυτού του γένους μανιταριών δεν παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά βαναδίου. Η ποσότητα του βαναδίου στο *Amanita muscaria* εξαρτάται από το περιεχόμενο του εδάφους σε βανάδιο. Παρ'όλα αυτά, η δέσμευση αυξάνεται με την αύξηση της ηλικίας του μανιταριού, ενώ η κατανομή του βαναδίου δεν είναι ομαλή στο φυτό. Πιο συγκεκριμένα, πλούσιος σε βανάδιο είναι ο βολβός (πάνω από 1000 mg/kg) και η μεμβράνη (πάνω από 400 mg/kg), ενώ τα σπόρια περιέχουν 1-2 % του βαναδίου της μεμβράνης.¹⁹



Εικόνα 1. Μανιτάρι από το είδος *Amanita muscaria* το οποίο περιέχει τη φυσική ένωση του βαναδίου, αμαβαδίνη.

Πίνακας 4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αμαβαδίνης.

$\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$: 775(23), 699(22), 565(25)^{a,[20]}

EPR: $g_{\parallel} = 1.925$, $g_{\perp} = 1.987$; $A_{\parallel} = 154$, $A_{\perp} = 47 \times 10^{-4} \text{ T}^{20}$

$\delta(\delta^1\text{V})/\text{ppm}$ της οξειδωμένης (V^{V}) αμαβαδίνης: -281 (Δ ισομερές)^{b[2b]}

$\nu(\text{C-CH}_3) = 985 \text{ cm}^{-1}$ [ερμηνεύτηκε λανθασμένα ως $\nu(\text{V=O})$]¹⁸

XAS: K-edge στα 5840 eV^{2b}

Σταθερά σχηματισμού: $\log \beta_2 = 23(1)^{21}$

Οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$, E/V vs NHE: 0.27 (DMSO), 0.81 (νερό, pH 7)²²

Ταχύτητα ανταλλαγής ($\text{V}^{\text{IV}} \Leftrightarrow \text{V}^{\text{V}} + e^-$) $\text{k}22/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$: $(1 \pm 0.5) \times 10^5$.^[2a]

^a Αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις από το χαμηλής ενέργειας τροχιακό $d(x^2 - y^2)$ στα υψηλής ενέργειας τροχιακά $d(xz)$, $d(xy)$ και $d(z^2)$, αντίστοιχα.

^b Για τις χημικές μετατοπίσεις των διαστερομερών της συνθετικής αμαβαδίνης δες την αναφορά 2a.

Στον Πίνακα 4 συνοψίζονται τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αμαβαδίνης.²⁴
 Η αμαβαδίνη είναι μια χαμηλού μοριακού βάρους, μη-οξο ανιονική ένωση του βαναδίου(IV)

η οποία περιέχει τον χειρικό υποκαταστάτη *N*-υδροξυ-ιμινο-2,2'-δις-ισοπροπιονικό οξύ, *S,S*-H₃hidpa (Σχήμα 14). Τα διαλύματα της αμαβαδίνης έχουν φωτεινό μπλε χρώμα παρόμοιο με αυτό του θεικού βαναδυλίου V^{IV}OSO₄. Τα οπτικά και EPR χαρακτηριστικά, καθώς και η παρουσία μιας οξείας κορυφής στα 985 cm⁻¹ η οποία υπό άλλες συνθήκες θα υποδηλώνε καθαρά τη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού V=O, οδήγησε στο λανθασμένο δομικό χαρακτηρισμό αυτής της ένωσης (Σχήμα 14).^{18b,c} Αργότερα, η δομή επαναπροσδιορίστηκε (Bayer et al.)²¹ με βάση τις σχετικές μελέτες των σταθερών σχηματισμού, τη σύγκριση των EPR παραμέτρων ανάμεσα σε ενώσεις του βαναδυλίου V^{IV}O²⁺ με υποκαταστάτες-μοντέλα με την αμαβαδίνη και με βάση το γεγονός ότι λείπουν οι χαρακτηριστικές κορυφές για το δεσμό V=O του βαναδυλίου στο φάσμα απορρόφησης ακτίνων-X της αμαβαδίνης. Η προσπάθεια επαναπροσδιορισμού της δομής της αμαβαδίνης ενισχύθηκε από τα εξής δεδομένα:

α) από τη διασαφήνιση της δομής του συμπλόκου-μοντέλου με το *N*-υδροξυ-ιμινο-δι-οξικό οξύ, H₃hida (C στο σχήμα 14).²⁴

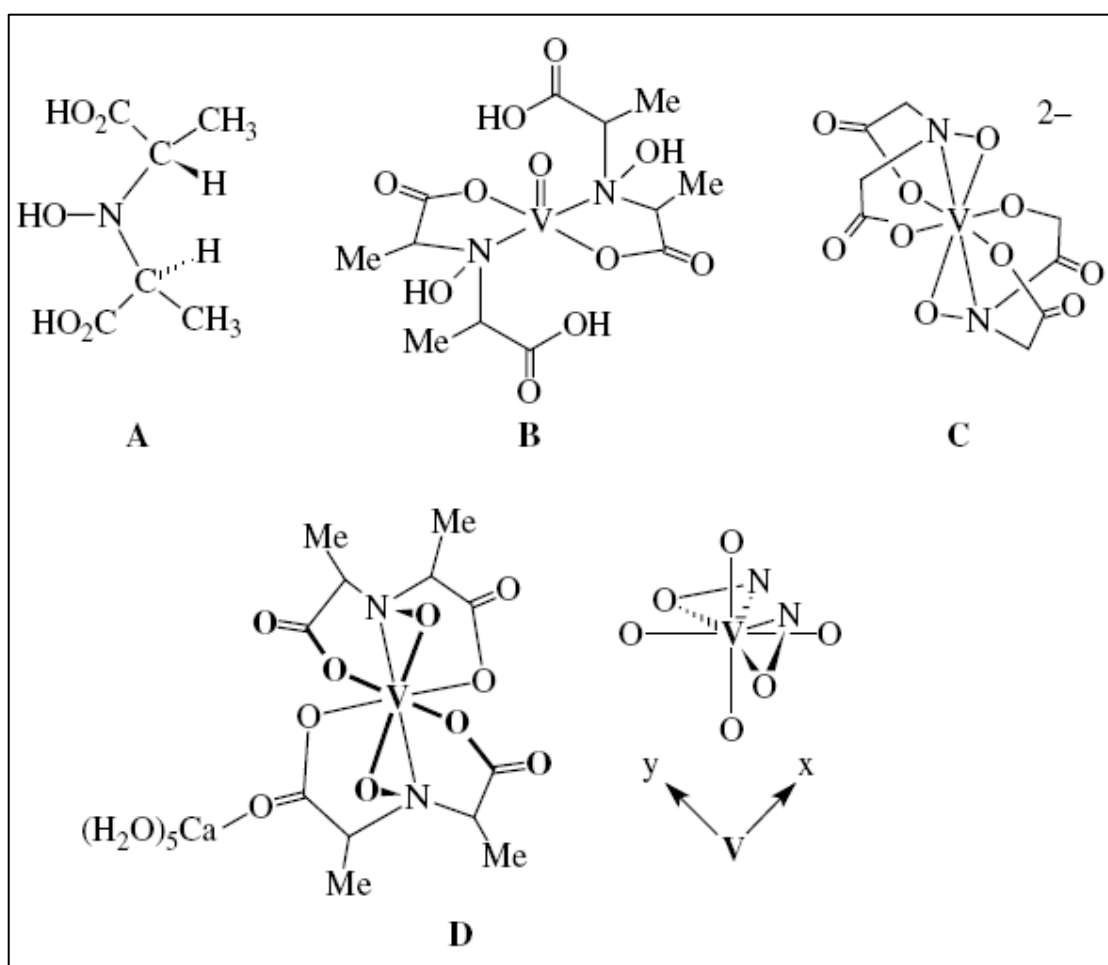
β) από τη δομή της οξειδωμένης αμαβαδίνης [Δ-V^V{*S, S*-(hidpa)}₂]⁻.^{20, 2b}

γ) από την επίλυση της δομής της αμαβαδίνης [Ca(H₂O)₅][Δ-V^{IV}{*S, S*-(hidpa)}₂]⁻·2H₂O¹ (D στο σχήμα 14).

Δεν υπάρχουν δομικές αλλαγές κατά τη μετατροπή της αμαβαδίνης στην οξειδωμένη της μορφή. Στους κρυστάλλους της αμαβαδίνης, το βανάδιο βρίσκεται σε διαμόρφωση Δ. Έχει απομονωθεί το δομικό παράγωγο του φωσφορικού οξέος, [Λ-V^V{(*S,S*)-H₃hidpa}₂]⁻·H₃PO₄·H₂O, με το βανάδιο να βρίσκεται σε Λ διαμόρφωση. Στην αμαβαδίνη η οποία βρίσκεται στη φύση, συναντάμε ίσες ποσότητες από τη Δ και τη Λ μορφή. Αμέσως μετά τη σύνθεση της αμαβαδίνης, χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη (*S, S*)-H₃hidpa, παίρνουμε μίγμα Δ και Λ αμαβαδίνης σε αναλογία 2.3. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η διαδικασία επιμερείωσης, με αποτέλεσμα ο λόγος Δ : Λ να μειώνεται σε 0.80 όταν έχει αποκατασταθεί η ισορροπία ανάμεσα στα δύο ισομερή.²⁵ Το μοτίβο του τριανιονικού υποκαταστάτη hidpa(3-) φαίνεται πως είναι κρίσιμο για τη σταθερότητα της αμαβαδίνης στα υδατικά διαλύματα και απέναντι στην οξείδωση.²⁶

Ο ρόλος της αμαβαδίνης σταμανιτάρια *Amanita muscaria* βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση. Με βάση τη διαγώνια σχέση μεταξύ βαναδίου και μολυβδαινίου και τον εξακριβωμένο ρόλο του μολυβδαινίου στις οξυγενάσες και στις δεοξυγενάσες, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι η αμαβαδίνη αποτελεί το συστατικό ενός πρωταρχικού οξειδοαναγωγικά ενεργού ενζύμου, μιας οξειδάσης ή μιας οξυγενάσης, οι οποίες καταλύουν

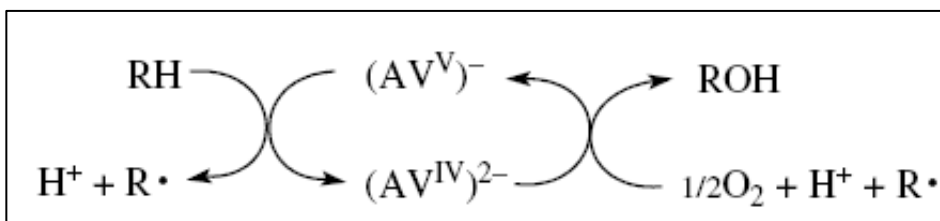
αντιδράσεις όπως αυτές που φαίνονται στις εξισώσεις 1 και 2 ενώ η δράση τους αναπαρίσταται στο σχήμα 15.



Σχήμα 14. **A**, Ο οργανικός υποκαταστάτης *N*-υδροξυ-ιμινο-διπροπιονικό οξύ (*S, S*-H₃hidpa) που βρίσκεται στην αμαβαδίνη; **B**, [V^{IV}O(Hhidpa)₂], η πρώτη υπόθεση για τη δομή της αμαβαδίνης;^{18b} **C**, η δομικά χαρακτηρισμένη ένωση μοντέλο, [V^{IV}(hida)]²⁻ (H₃hida = *N*-υδροξυ-ιμινο-διοξικό οξύ);²² **D**, η δομή του άλατος του ασβεστίου του Δ εναντιομερούς της αμαβαδίνης, [Ca(H₂O)₅][Δ-V^{IV}{*S, S*-(hidpa)}₂]²⁻·2H₂O. Δίνεται επίσης η ιδανική γεωμετρία ένταξης στον *z* άξονα. Το τροχιακό το οποίο φιλοξενεί το μονήρες ηλεκτρόνιο (SOMO, semi-occupied molecular orbital), έχει d(*x*²-*y*²) χαρακτήρα.²⁴

Σε κάθε περίπτωση, η αμαβαδίνη και τα μοντέλα αυτής, λειτουργούν αποτελεσματικά ως καταλύτες σε αντιδράσεις οξειδωσης, μεταφοράς οξυγόνου και οξειδωτικής σύζευξης C-C. Τα άλατα ασβεστίου της συνθετικής αμαβαδίνης {Ca[V^V(hidpa)₂]} και της αντίστοιχης ένωσης-μοντέλου Ca[V^V(hida)₂] καταλύουν την οξειδωση, παρουσία H₂O₂, του

κυκλοεξανίου, σε όξινο περιβάλλον προς κυκλοεξανόλη (Εξίσωση 2), και σε μικρό ποσοστό προς κυκλοεξανόνη.

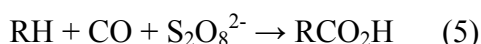


Σχήμα 15. Πιθανός μηχανισμός δράσης της αμαβαδίνης (AV)

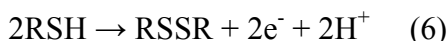
Παρουσία ιόντων βρωμίου, απομονώνεται το βρωμοκυκλοεξανίο (Εξίσωση 3). Η αντίδραση θυμίζει έντονα της ενζυματική βρωμίωση την οποία καταλύει η βρωμο-περοξειδάση του βαναδίου.



Σύμπλοκα του βαναδίου, τα οποία βασίζονται στην αμαβαδίνη, καταλύουν την οξειδωση, παρουσία θειοθειικών ανιόντων, του μεθανίου σε οξικό οξύ (Εξίσωση 4) και των αλκανίων και κυκλοαλκανίων σε καρβοξυλικά οξέα με την προσθήκη CO (Εξίσωση 5).



Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ανάλογα της αμαβαδίνης $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{hida})_2]^{2-}$ και $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{hidra})_2]^{2-}$, τα οποία δρουν ως ενδιάμεσα μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση των θειολών (όπως η κυστεΐνη) σε δισουλφίδια (όπως η κυστίνη) (Εξίσωση 6). Η οξείδωση λαμβάνει χώρα με μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας μέσω του ενδιάμεσου ($\text{V}^{\text{V}}\cdot\text{HSR}$) το οποίο έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής ($t_{1/2} \approx 0.3 \text{ s}$).

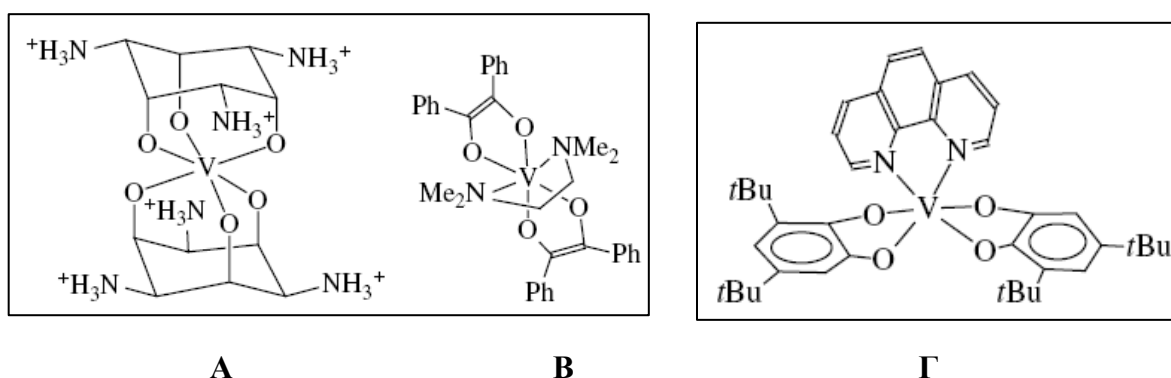


Σχετικά με την κατεύθυνση της χημείας της αμαβαδίνης, αυτή προσανατολίζεται σε δύο κύριους τομείς:

α) στη διερεύνηση του πεδίου των μη-όξο ενώσεων του βαναδίου (IV και V) και

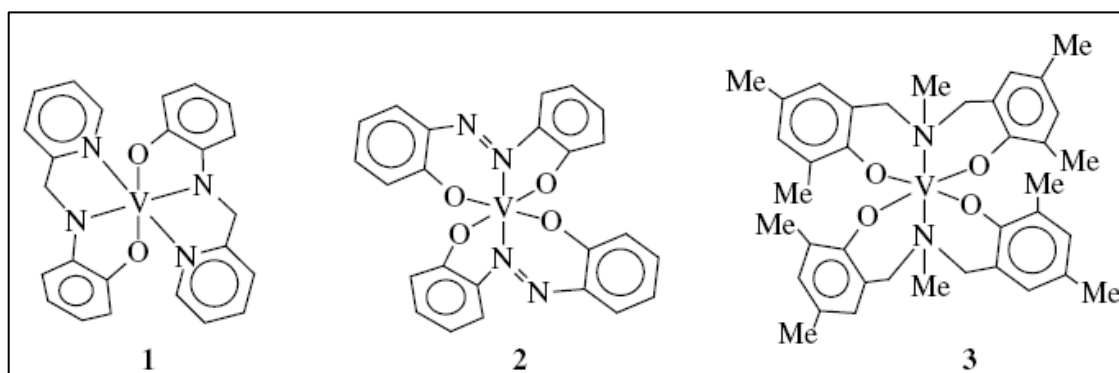
β) στις ιδιότητες ένταξης απλούστερων εκδοχών του υποκαταστάτη H_3hidra , ο οποίος από άποψη ανόργανης χημείας, είναι ένα παράγωγο της υδροξυλαμίνης, NH_2OH .

Οι υποκαταστάτες, οι οποίοι σταθεροποιούν το μη-όξο κέντρο του βαναδίου(IV) πρέπει να εξισορροπούν τη $\sigma + \pi$ δοτική ικανότητα της όξο-ομάδας. Με άλλα λόγια, πρέπει να είναι ικανοί να παρέχουν αρκετή ηλεκτρονιακή πυκνότητα (σ και π) στο μέταλλο. Τα παράγωγα της ινσιτόλης, της βενζοΐνης, καθώς και της κατεχόλης είναι ικανά να σχηματίσουν μη-όξο σύμπλοκα με το βανάδιο(IV) (Σχήμα 16).



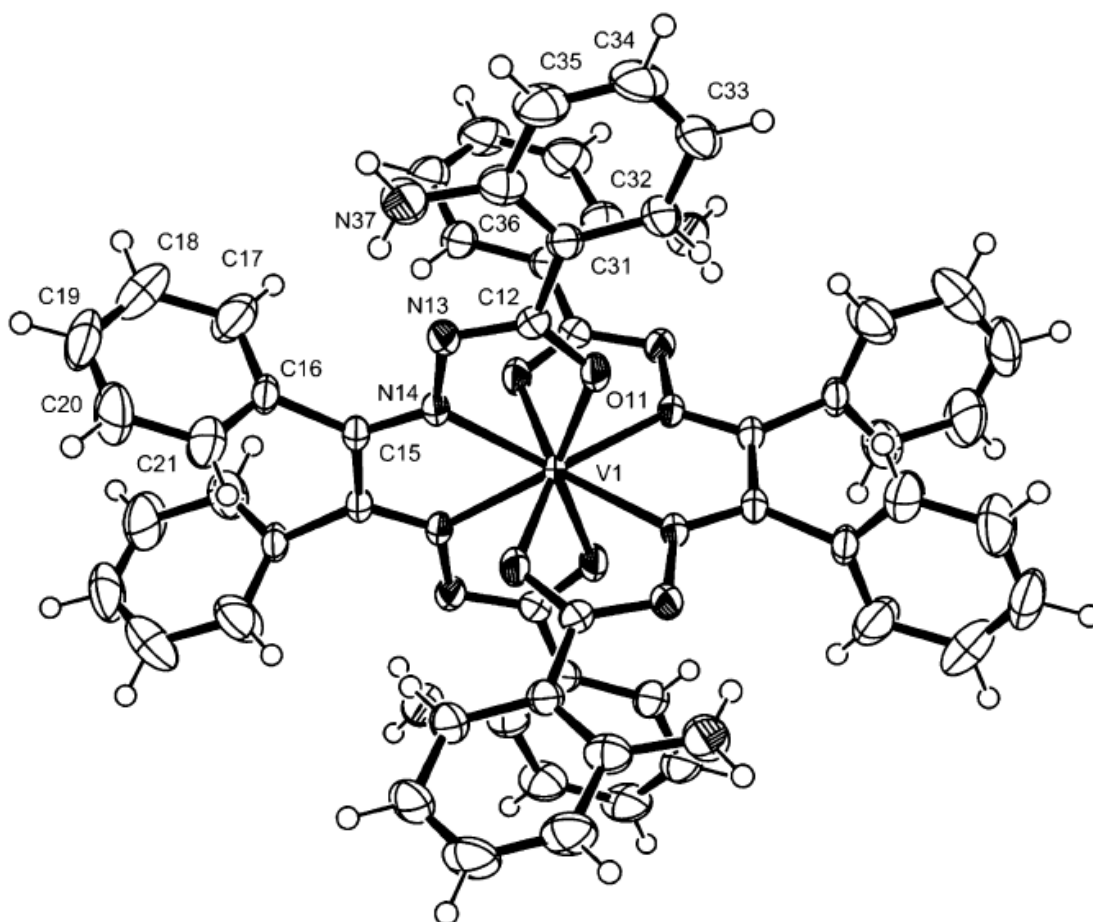
Σχήμα 16. Μη-όξο σύμπλοκα της ινσιτόλης (**A**), της βενζοΐνης (**B**) και της κατεχόλης (**Γ**).

Σε γενικές γραμμές, η παρουσία πολυδοντικών υποκαταστατών οι οποίοι περιέχουν φαινολικές ομάδες μπορεί να σταθεροποιήσει το μη-όξο βανάδιο(IV). Στο σχήμα 17 φαίνονται τρία παραδείγματα υποκαταστατών με φαινολικές ομάδες.



Σχήμα 17. Μη-όξο ("γυμνά") σύμπλοκα του βαναδίου(IV),²⁷ τα οποία προσομοιάζουν στο μη-όξο χαρακτήρα της αμαβαδίνης.

Στα παραπάνω μη-όξο σύμπλοκα ο αριθμός ένταξης είναι 6. Ο ασυνήθης αριθμός ένταξης 8 στην αμαβαδίνη προκύπτει από τον *side-on* (η^2) τρόπο ένταξης της υδροξυλαμίνης σε συνδυασμό με την ένταξη των τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων. Πρόσφατα συντέθηκε μια σειρά μη-όξο ενώσεων του V(IV) με τετραδοντικούς υποκαταστάτες, οι οποίες έχουν αριθμό ένταξης 8 και δεν αποτελούν ανάλογα της αμαβαδίνης (Σχήμα 18)²⁸. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ σταθερές στο περιβάλλον και στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα, κάτι ασυνήθιστο για "γυμνά" σύμπλοκα του βαναδίου(IV). Η σταθερότητα αυτή προέρχεται πιθανότατα από την ταυτόχρονη απομάκρυνση της όξο-ομάδας και το σχηματισμό των οκτώ ομοιοπολικών δεσμών στο κέντρο του βαναδίου(IV). Επίσης, το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν αρκετά ογκώδεις υποκαταστάτες δεν επιτρέπει το σχηματισμό της ένωσης $V^{IV}OL$, η οποία συνήθως σχηματίζεται μετά τη σύμπλεξη του βαναδίου(IV) με τετραδοντικούς υποκαταστάτες.



Σχήμα 18. Κρυσταλλική δομή της οκταενταγμένης ένωσης του βαναδίου $[V^{IV}L_2]^{28}$ όπου H_2L = βενζυλδραζόνη της 2-αμινοβενζουλδραζόνης.

1.2.6 Η δράση των ενώσεων του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα

Αρκετό ενδιαφέρον έχει προκύψει γύρω από την κατανόηση της βιολογικής δράσης των ενώσεων του βαναδίου λόγω των ενδεχομένων εφαρμογών του βαναδίου στην αντιμετώπιση του καρκίνου και του διαβήτη και λόγω της διαθεσιμότητας αυτού του μετάλλου σε συμπληρώματα τροφών τα οποία καταναλώνονται ευρέως από την πλειοψηφία του κόσμου και κυρίως από αθλητές. Οι πρώτες ενδείξεις για τη βιολογική δράση των ενώσεων του βαναδίου φάνηκαν το 1977, όταν και ανακαλύφθηκε ότι το βανάδιο που βρίσκεται στον μυ, αναστέλλει την ΑΤΡάση καλίου-νατρίου.²⁹ Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε μία ώθηση γύρω από την έρευνα του ρόλου του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα.³⁰

Τα πολύπλοκα χαρακτηριστικά των βιολογικών συστημάτων, σε συνδυασμό με την πλούσια χημεία του βαναδίου στα υδατικά διαλύματα, καθιστά αρκετά δύσκολη τη μελέτη της δράσης των ενώσεων του βαναδίου στους ζώντες οργανισμούς. Το κύτταρο χωρίζεται με μεμβράνες σε διαφορετικά οργανίδια και κυτίδια. Κάθε ξεχωριστό τμήμα, εντός του κυττάρου, μπορεί να έχει διαφορετική τιμή pH, διαφορετική ικανότητα στο να δεσμεύει το βανάδιο και διαφορετικούς φυσικούς υποκαταστάτες για το βανάδιο. Συνδυάζοντας την επίδραση της κυτταρικής αρχιτεκτονικής με την εξάρτηση από το pH και την συγκέντρωση, τα οποία χαρακτηρίζουν τη χημεία του βαναδίου, μπορεί να διαπιστώσει κανείς ότι όταν μία μόνο ένωση του βαναδίου εισάγεται στο κύτταρο, είναι δυνατό να οδηγηθούμε σε διαφορετικές ολιγομερικές μορφές και σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες στα διαφορετικά τμήματα αυτού του κυττάρου.

Οι ενώσεις του βαναδίου έχουν μελετηθεί αρκετά λόγω της φαρμακολογικής τους δράσης απέναντι στο διαβήτη και στον καρκίνο. Η έρευνα στοχεύει στην εξειδικευμένη και εκλεκτική λειτουργία των συμπλόκων του βαναδίου με απώτερο σκοπό την αντιμετώπιση των ασθενειών αυτών. Από την άλλη πλευρά, όσα περισσότερα ανακαλύπτονται για τη δράση του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα, μπορούν να οδηγήσουν και σε άλλες εφαρμογές του μετάλλου αυτού στην ιατρική.^{31,32}

Για την επίτευξη της μέγιστης θεραπευτικής ισχύος και των λιγότερων παράπλευρων τοξικών δράσεων στα φαρμακευτικά σκευάσματα του βαναδίου, απαιτείται υψηλή εξειδίκευση του ενζύμου και σταθερότητα του παρεχόμενου φαρμάκου σε αντιδράσεις διάσπασης στο σώμα. Υποκατεστημένα σύμπλοκα του βαναδίου, σχεδιασμένα με βάση την πλήρη γνώση της υδατικής χημείας του μετάλλου, φαίνεται να έχουν τις περισσότερες πιθανότητες να επιτύχουν τους παραπάνω στόχους.

1.2.7 Αντιμετώπιση του καρκίνου και του διαβήτη από ενώσεις του βαναδίου

1.2.7.1 Η αντιμετώπιση του διαβήτη από ενώσεις του βαναδίου

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στους ασθενείς, στους οποίους χορηγείται ινσουλίνη, είναι το ρίσκο της υπογλυκαιμίας (της μείωσης των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα). Η κλινική υπογλυκαιμία μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια των αισθήσεων ή ακόμα και στο θάνατο. Η ινσουλίνη μειώνει τα επίπεδα γλυκόζης όταν εισάγεται στο αίμα, ακόμα και αν τα επίπεδα γλυκόζης του ασθενούς βρίσκονται σε κανονικές τιμές. Ταυτόχρονη λήψη βαναδίου και ινσουλίνης φαίνεται να βοηθάει την κατάσταση, διατηρώντας τον έλεγχο των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα και προλαμβάνοντας φαινόμενα υπογλυκαιμίας.³³ Η περιορισμένη τοξικότητα των ενώσεων του βαναδίου στον μεταβολισμό καθιστά τις ενώσεις αυτές ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ως συμπληρωματικά φάρμακα στη θεραπεία του διαβήτη.

Οι υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των ενώσεων του βαναδίου, φαίνεται να επηρεάζουν άμεσα τις αντιδιαβητικές ή κυτταροτοξικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών. Το σύμπλοκο του βαναδίου (4-υδροξυπυριδιν-2,6-δι-καρβοξυλικό)οξοβανάδιο(V), *cis*-[V^VO₂(dipic)]⁻, έχει βρεθεί ότι διαθέτει αντιδιαβητικές ιδιότητες στα ποντίκια καθώς και κυτταροτοξική δράση στα *Saccharomyces cerevisiae*.³⁴ Εφαρμόζοντας τις πρόσφατες γνώσεις επάνω στη χημεία του βαναδίου μπορούμε να πετύχουμε το σχεδιασμό υποκατεστημένων ενώσεων του βαναδίου, οι οποίες παρουσιάζουν ινσουλινομιμητική δράση έχοντας παράλληλα μειωμένη τοξικότητα στα ζώα.

Οι πρώτες ενώσεις του βαναδίου, οι οποίες δοκιμάστηκαν για ινσουλινομιμητική δράση, ήταν το θεϊκό βαναδύλιο(IV) και τα άλατα του βαναδίου(V). Σε μια προσπάθεια να αυξηθεί η δραστηριότητα και να μειωθεί η τοξικότητα, χρησιμοποιήθηκαν υποκατεστημένες ενώσεις του βαναδίου με οργανικά μόρια.³⁵ Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν πυρονικές, πυριδινονικές καθώς και πικολινικές ομάδες, ακετυλακετόνες, δικαρβοξυλικούς εστέρες και την N,N-δι-σαλικυλιδενοαιθυλενοδιαμίνη (Salen). Φυσικές ενώσεις, με ισχυρή τάση σύμπλεξης με το βανάδιο, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί επιτυχώς. Ένα παράδειγμα είναι το L-ισομερές του γλουταμικού οξέος γ-μονουδροξαμικό.³⁶ Επίσης, έχουν μελετηθεί οι ινσουλινομιμητικές ιδιότητες των μονο- και διπεροξοβαναδικών.³⁷ Η έλλειψη υδρολυτικής σταθερότητας καθώς και ο σχηματισμός σημαντικού αριθμού ελευθέρων ριζών κατά τη χρήση αυτών των ενώσεων περιορίζει κατά πολύ τη θεραπευτική τους δράση.³⁸ Έχει βρεθεί

ότι μακροκυκλικές διπυρηνικές ενώσεις του οξοβαναδίου διορθώνουν τις διαβητικές μεταβολές του μεταβολισμού των λιπιδίων σε διαβητικά ποντίκια χωρίς καμία παρατηρούμενη τοξικότητα.³⁹

1.2.7.2 Η αντιμετώπιση του καρκίνου από ενώσεις του βαναδίου

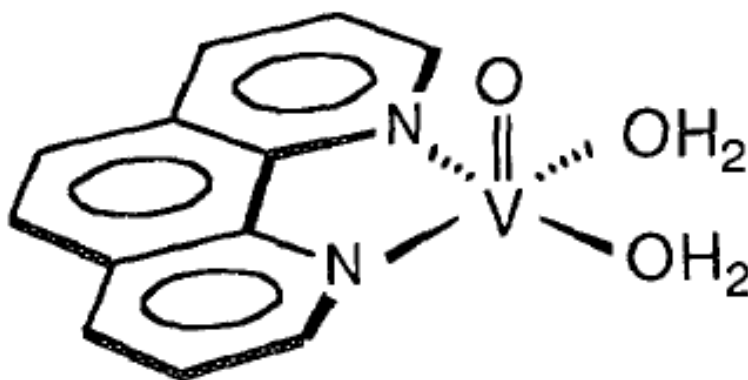
Η αντινεοπλαστική δράση των ενώσεων του βαναδίου έχει μελετηθεί επίσης ευρέως. Το 1979, η οργανομεταλλική ένωση δις-κυκλοπενταδιενυλιο-διχλωρο-βανάδιο(IV), $(C_5H_5)V^{IV}Cl_2$, βρέθηκε να έχει αντικαρκινική δράση.⁴⁰ Η ένωση προκαλούσε αναστολή της ανάπτυξης σε διάφορες καρκινικές κυτταρικές σειρές και της ανάπτυξης όγκων *in vivo*. Περοξοσύνμπλοκα του βαναδίου(V) με γνωστή ινσουλινομιμητική δράση, εμφάνισαν και αντικαρκινική δράση ενάντια στα κύτταρα της λευχαιμίας. Είναι γνωστό πως οι ενώσεις του βαναδοκενίου προκαλούν απόπτωση στις κυτταρικές σειρές. Το σήμα απόπτωσης των ενώσεων του βαναδοκενίου εμφανίζεται ξεχωριστά σε σχέση με αυτό της ένωσης cisplatin, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα ως φάρμακο κατά του καρκίνου. Σε σύγκριση με τέσσερα άλλα χλωρίδια μεταλλοκενίων (τιτανίου, ζirkονίου, μολυβδαινίου και αφνίου), το βαναδοκένιο(IV) είναι η πιο ισχυρή κυτταροτοξική ουσία κατά τη δοκιμή σε ανθρώπινες κυτταρικές σειρές των όρχεων.⁴¹

Η λήψη βαναδίου από ζώα έχει δείξει αρκετά καλά αποτελέσματα στην αντιμετώπιση θανάσιμων όγκων. Το 1984, στοματική εισαγωγή θεικού βαναδυλίου έδειξε μείωση στην ανάπτυξη του καρκίνου του μαστού.⁴² Η λήψη βαναδίου προστατεύει τα ποντίκια από ανάπτυξη καρκίνου, όπως αποδείχθηκε από ιστολογικά δεδομένα. Επιπρόσθετα, διακρίνεται σημαντική μείωση στο ρυθμό ανάπτυξης του συνολικού αριθμού όγκων και καθυστέρηση στην εμφάνιση τους. Ζώα, στα οποία έχει χορηγηθεί βανάδιο, παρουσιάζουν μειωμένη κατανομή μεταλλοθειονίνης στους ιστούς, ενός προγνωστικού για την εμφάνιση καρκίνου στο στήθος. Οι ιστοί του στήθους στα ζώα που είχε χορηγηθεί θεραπεία με βανάδιο παρουσίασαν αύξηση της απόπτωσης, κάτι το οποίο συνδέεται με την αντικαρκινική δράση.⁴³

Οι ενώσεις του βαναδίου διαθέτουν ανασταλτική δράση ενάντια στον καρκίνο του ήπατος στα ποντίκια περιορίζοντας τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό και τις χρωμοσωμικές ανωμαλίες στα προνεοπλαστικά στάδια της ανάπτυξης αυτού του καρκίνου.⁴⁴ Αυτές οι αντινεοπλαστικές ιδιότητες του βαναδίου μπορούν να συσχετιστούν με την πρόκληση της απόπτωσης και της εκλεκτικής βλάβης στο DNA των καρκινικών κυττάρων.⁴⁵ Η ένωση του βαναδίου(III) με την κυστεΐνη έχει δείξει αντιμεταστατική δράση ενάντια στη μετάσταση του

καρκίνου του πνεύμονα στα ποντίκια του γένους Wistar, στα οποία είχε χορηγηθεί 3,4-βενζοπυρένιο.⁴⁶

Το metvan, δις(4,7-διμεθυλο-1,10-φαινανθρολίνη)-θειικό-οξοβανάδιο(IV) (Σχήμα 19), είναι ένα ευρέως φάσματος υποσχόμενο αντικαρκινικό φάρμακο του βαναδίου με επιθυμητά φαρμακολογικά χαρακτηριστικά και μειωμένη τοξικότητα.⁴⁷ Έχει βρεθεί ότι είναι πιο δραστικό στην πρόκληση απόπτωσης στα πρώιμα ανθρώπινα λευχαιμικά κύτταρα σε σύγκριση με τις πρότυπες θεραπευτικές ουσίες, δεξαμεθαζόνη και βινκριστίνη. Η επιτυχία της χρήσης των ενώσεων του βαναδίου σε αυτά τα πειράματα θέτει υπό συζήτηση το ρόλο του βαναδίου στη χημειοθεραπεία.



Σχήμα 19. Η μοριακή δομή του metvan, δις(4,7-διμεθυλο-1,10-φαινανθρολίνη)-θειικό-οξοβανάδιο(IV), $[V^{IV}O(\text{phen})(H_2O)_2]SO_4$.

1.3 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

1.3.1 Γενικά

Το μολυβδαίνιο ανήκει στην 6η ομάδα των μετάλλων μετάπτωσης, ανάμεσα στο χρώμιο και στο βολφράμιο. Αν και αρκετές φορές του έχει δοθεί ο χαρακτηρισμός του "βαρέως μετάλλου", εντούτοις οι ιδιότητες του μολυβδαινίου διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με αυτές των τυπικά βαρέων μετάλλων (υδράργυρος, θάλλιο και μόλυβδος). Είναι πολύ λιγότερο τοξικό σε σχέση με αυτά τα μέταλλα, ιδιότητα που το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικό υποκατάστατο σε διάφορες εφαρμογές.

Στις ενώσεις του μολυβδαινίου που συναντώνται συνήθως, το μέταλλο είναι στην οξειδωτική βαθμίδα +VI, όπως για παράδειγμα το τριοξείδιο του μολυβδαινίου, $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$, το μολυβδαινικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και το δι-και επταμολυβδαινικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_7$ και $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Στα υδατικά διαλύματα το μολυβδαίνιο(VI) συναντάται υπό τη μορφή του απλού μολυβδαινικού ανιόντος, $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$, το οποίο μοιάζει αρκετά με το θειικό ανιόν SO_4^{2-} . Ανάλογα με τις τιμές της συγκέντρωσης και του pH, συναντώνται επίσης και πολυμερικά πολυμολυβδαινικά ανιόντα.

Η χημεία του μολυβδαινίου διαθέτει μια ασυνήθιστη ποικιλία, η οποία οφείλεται κυρίως στους εξής παράγοντες:

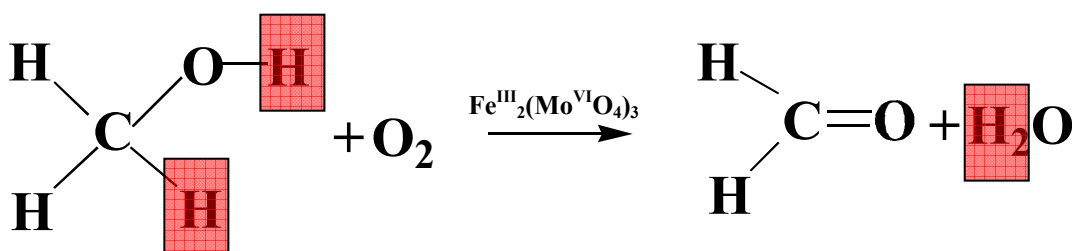
- α) στο μεγάλο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων (από -II έως +VI)
- β) στη μεγάλη γκάμα αριθμών ένταξης (από 4 έως 8) και γεωμετριών
- γ) στη δυνατότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με τους περισσότερους ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες
- δ) στη δυνατότητα να σχηματίζει δι- και πολυπυρηνικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν δεσμό μετάλλου-μέταλλου και υποκαταστάτες-γέφυρες.

Η τεράστια αυτή ποικιλία καθιστά αρκετά ενδιαφέρουσα τη μελέτη της χημείας του μολυβδαινίου, λόγω και των πολλών εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιείται το μέταλλο αυτό. Συνοπτικά μπορούμε να αναφέρουμε:

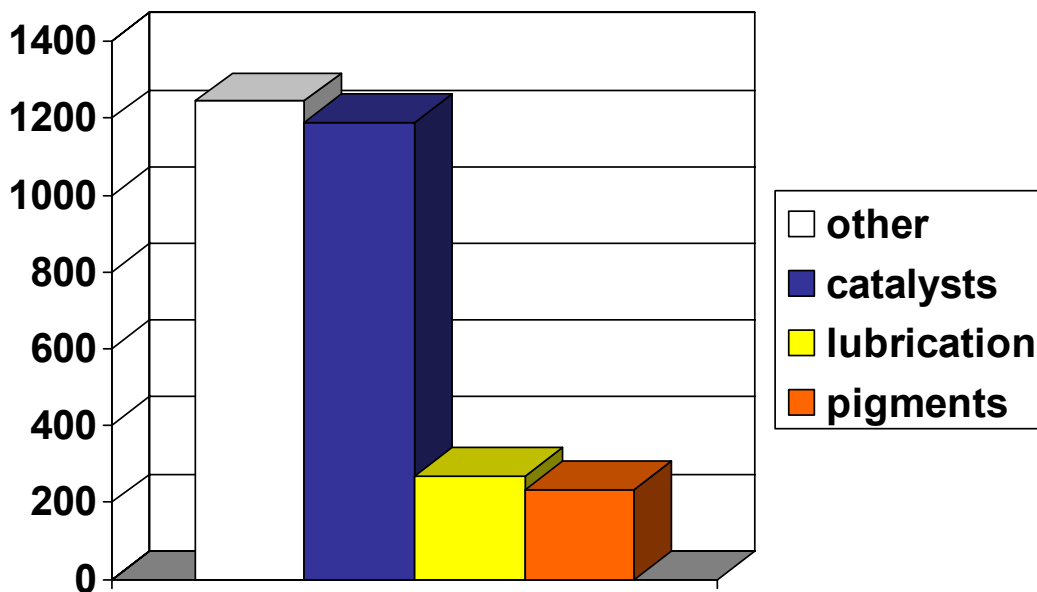
- α) τη χρήση ενώσεων του μολυβδαινίου ως καταλυτών με πολλαπλές και ιδιαίτερης σημασίας εφαρμογές. Η κύρια χρήση τους συνίσταται στην αποθείωση του πετρελαίου και των πετροχημικών. Επίσης χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις εκλεκτικής οξείδωσης (π.χ της μεθανόλης σε φορμαλδεύδη, σχήμα 20).

β) τη χρήση τους στη βιομηχανία βαφών για την επίτευξη σταθερού χρώματος και την αποφυγή της διάβρωσης

γ) τη χρήση ενώσεων του μολυβδαινίου στην αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών επιφανειών, όπως τα υδραυλικά συστήματα



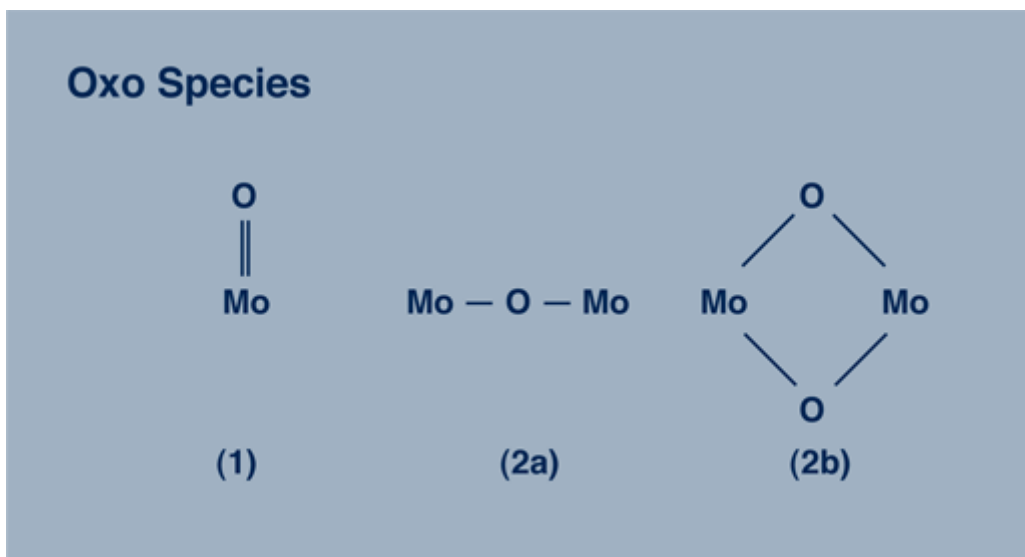
Σχήμα 20. Εκλεκτική οξείδωση της μεθανόλης σε φορμαλδεύδη παρουσία του καταλύτη σιδήρου(III)-μολυβδαινίου(VI)



Σχήμα 21. Χρήση χημικών προϊόντων με βάση το μολυβδαίνιο (σε τόνους) στις Η.Π.Α το 2002 (Πηγή: Γεωλογική υπηρεσία διαλογής μεταλλευμάτων Η.Π.Α).

1.3.2 Οι ενώσεις του Mo(VI)

Η χημεία του μολυβδαινίου στις υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες κυριαρχείται από την παρουσία οξο-ενώσεων, οι οποίες μπορεί να διαθέτουν 1) τερματικά οξυγόνα, 2) όξο-γέφυρες ή και τα δύο (Σχήμα 22).

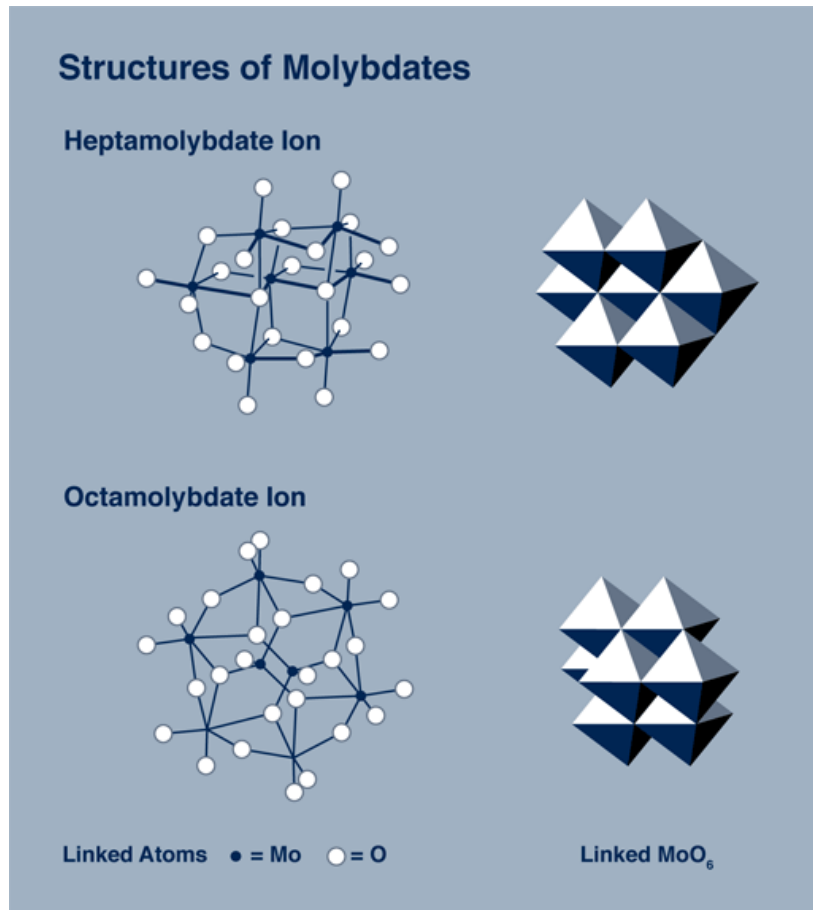


Σχήμα 22. Τα διάφορα παράγωγα των ενώσεων του μολυβδαινίου(VI)

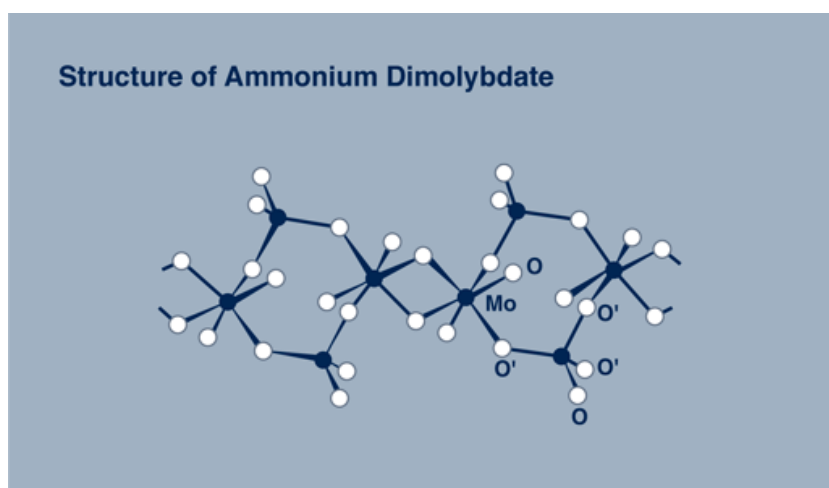
Ο διπλός δεσμός Mo=O δίνει μια χαρακτηριστική ισχυρή δόνηση τάσεως στο φάσμα υπερύθρου στα $900-1000\text{ cm}^{-1}$.

Οι κρύσταλλοι του μολυβδαινικού νατρίου, $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, περιέχουν διακριτά τετραεδρικά ανιόντα $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$. Οι δομές των πολυμολυβδαινικών ανιόντων (σχήμα 23) διαμορφώνονται μέσω της σύνδεσης πολυέδρων στα οποία το μολυβδαίνιο έχει αριθμό ένταξης 4 και 6 (πιο σπάνια και 5). Η δομή του διμολυβδαινικού αμμωνίου, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_7$ συνίσταται από οκτάεδρα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με διπλές γέφυρες τετραέδρων $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (σχήμα 24). Τα ετεροπολυμολυβδαινικά ανιόντα αποτελούνται από οκτάεδρα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$ τα οποία ενσωματώνουν ένα ετεροάτομο. Τα ετεροάτομα περιβάλλονται αποκλειστικά από οξυγόνα των οκταέδρων MoO_6 . Η τελική γεωμετρία του ετεροατόμου μπορεί να είναι οκταεδρική ή τετραεδρική. Τα δωδεκαμολυβδαινικά ετεροπολυανιόντα, $[\text{X}^{\text{n}+}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]^{(8-\text{n})}$, είναι μια πολύ σημαντική ομάδα ετεροπολυανιόντων με τετραεδρικά ετεροάτομα (X). Ένα παράδειγμα είναι το δωδεκαμολυβδαινοφωσφορικό οξύ $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, το οποίο καθιζάνει όταν προστίθεται μολυβδαινικό αμμώνιο σε διάλυμα Na_2HPO_4 , και χρησιμοποιείται για τον σταθμικό προσδιορισμό των φωσφορικών.

Το τριοξείδιο του μολυβδαινίου και τα μολυβδαινικά ανιόντα άχρωμων κατιόντων είναι επίσης άχρωμα. Η εμφάνιση χρωμάτων, όπως μπλε και πράσινο, έχει να κάνει με την παρουσία ανηγμένων παραπροϊόντων του μολυβδαινίου, εκτός από τις περιπτώσεις στις οποίες το κατιόν είναι έγχρωμο, όπως για παράδειγμα, το βιολετί μολυβδαινικό κοβάλτιο, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$, και το πράσινο μολυβδαινικό νικέλιο, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$.



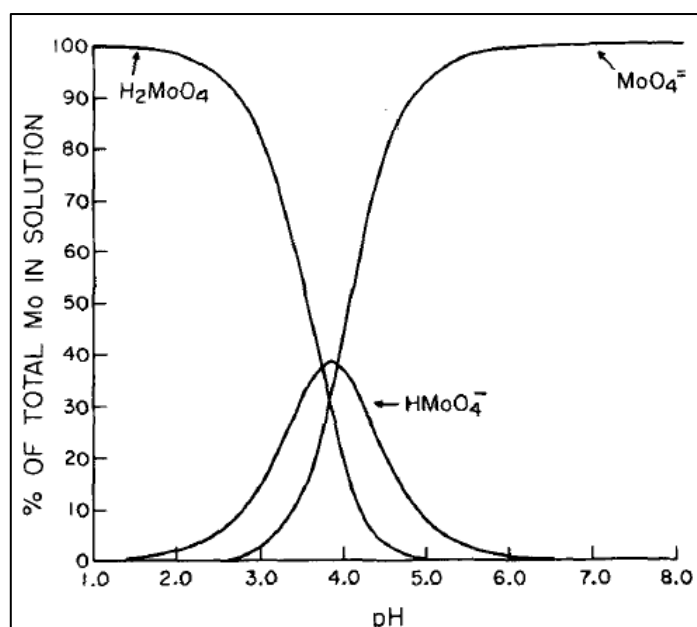
Σχήμα 23. Μοριακές και πολυεδρικές (πολύεδρα $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_6$) δομές του επταμολυβδαινικού, $\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{24}^{6-}$, και του οκταμολυβδαινικού ανιόντος, $\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{26}^{4-}$.



Σχήμα 24. Δομή της πολυμερικής μονάδας του διμολυβδαινικού αμμωνίου.

1.3.3 Μελέτη της υδατικής χημείας του Mo(VI)

Σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις [$C(\text{Mo}^{\text{VI}}) < 10^{-4} \text{ M}$], συναντάμε μόνο το μονοπυρηνικό μολυβδαινικό ανιόν $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ και τις πρωτονιωμένες του μορφές (σχήμα 25). Για τιμές $\text{pH} > 7$ παρατηρούμε την ύπαρξη μόνο του μολυβδαινικού ανιόντος $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ στο διάλυμα, για οποιαδήποτε τιμή $C(\text{Mo}^{\text{VI}})$.



Σχήμα 25. Διάγραμμα κατανομής των μολυβδαινικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα NaClO_4 0.1 M συναρτήσει του pH [$C(\text{Mo}^{\text{VI}}) < 10^{-4} \text{ M}$].

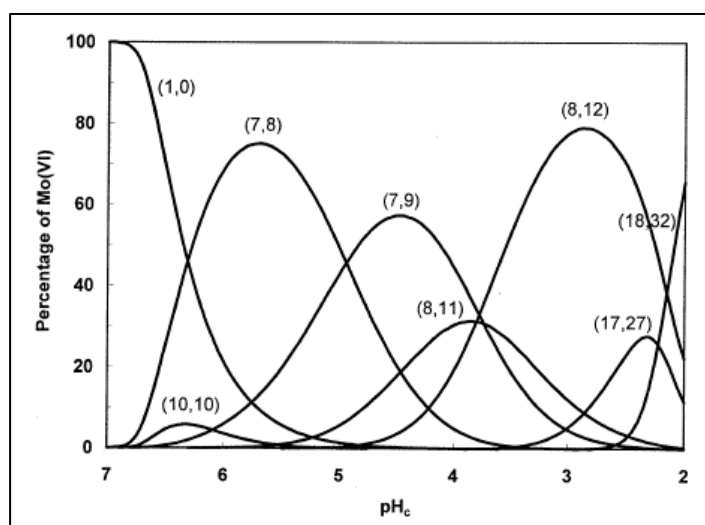
Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουμε το σχηματισμό των επτα- και οκταμολυβδαινικών ανιόντων στο διάλυμα, $\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}^{6-}$ και $\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Οι σταθερές σχηματισμού των πολυοξομολυβδαινικών ανιόντων, σε διάφορες τιμές ιονικής ισχύος, φαίνονται στον πίνακα 5.⁴⁸

Πίνακας 5. Σταθερές σχηματισμού ($\log\beta$) των πολυοξομολυβδαινικών ανιόντων, $[C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 0.4 \text{ M}]$, σε δύο διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος στους 25 °C.

$(p, q)^a$	Τύπος	2 M LiClO_4 , $\log\beta$	2 M NaCl , $\log\beta$
(10, 10)		67.85 ± 0.05	70.36 ± 0.06
(7, 8)	$[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	54.87 ± 0.03	55.71 ± 0.03
(7, 9)	$[\text{HMo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	59.01 ± 0.03	60.22 ± 0.03
(8, 11)	$[\text{H}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{28}]^{5-}$	70.30 ± 0.03	71.41 ± 0.03
(8, 12)	$[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	74.10 ± 0.03	74.94 ± 0.03
(13, 21)	$[\text{HMo}^{\text{VI}}_{13}\text{O}_{42}]^{5-}$		125.35 ± 0.05
(17, 27)	$[\text{HMo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{55}]^{7-}$	162.05 ± 0.05	
(18, 32)	$[\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$	179.28 ± 0.05	180.39 ± 0.06

$$^a p[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-} + q\text{H}^+ \Leftrightarrow [(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)_p\text{H}_q]^{-(2p-q)}$$

Από τον πίνακα 5 προκύπτει το διάγραμμα κατανομής των πολυοξομολυβδαινικών ανιόντων για τιμές $\text{pH} < 7$ (σχήμα 26) με βάση τις υπολογισμένες σταθερές σχηματισμού.⁴⁸



Σχήμα 26. Διάγραμμα κατανομής των πολυοξομολυβδαινικών ανιόντων σε διάλυμα $\text{Li}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ 0.4 M συναρτήσει του pH.

Η μεταβολή στις χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα ^{95}Mo NMR ενός υδατικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, καθώς μεταβάλλεται το pH, αποδεικνύει ξεκάθαρα το σχηματισμό νέων ανιοντικών μορφών στο διάλυμα (Πίνακας 6).

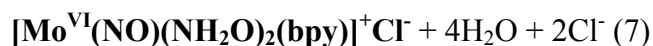
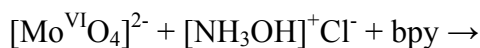
Πίνακας 6. Οι χημικές μετατοπίσεις και τα πλάτη των κορυφών στο φάσμα ^{95}Mo NMR ενός υδατικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.25 M, 1.0M NaCl) ως συνάρτηση του pH.

pH _c	δ (ppm)	Line width (Hz)	δ (ppm)
5.88	35	227	
5.47	34	226	
4.84	31	283	
4.09	28	483	
3.47	20	691	98
2.98	8	563	104
2.01	7.5	493	107

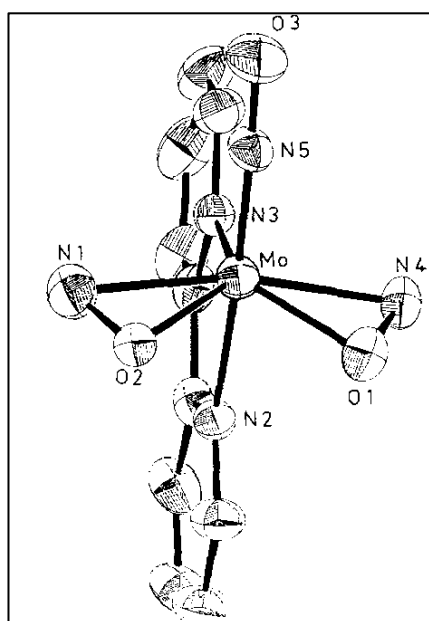
Στο pH 5.88 υπάρχει μόνο το επταμολυβδαινικό ανιόν, $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, όπως φαίνεται και από την τιμή της χημικής μετατόπισης δ (35 ppm), η οποία είναι χαρακτηριστική για αυτό το ανιόν. Πτώση της τιμής του pH οδηγεί σε πρωτονίωση του $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ και σε μείωση της χημικής μετατόπισης. Η τιμή αυτή μειώνεται συνεχώς, από 31 σε 28 ppm, με την αύξηση της συγκέντρωσης του $[\text{HMo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ καθώς μειώνεται η τιμή του pH από 4.84 σε 4.09. Στο pH 4 το $[\text{HMo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ αποκτά τη μέγιστη συγκέντρωση και είναι το κύριο ανιόν στο διάλυμα (Σχήμα 27). Η διαπλάτυνση και η μείωση της χημικής μετατόπισης των κορυφών στο φάσμα ^{95}Mo NMR, κατά την περαιτέρω μείωση του pH, οφείλεται πιθανότατα στο σχηματισμό και άλλων πολυξομολυβδαινικών ανιόντων στο διάλυμα, πέραν των επτα- και οκταμολυβδαινικών. Η εμφάνιση κορυφών κοντά στα 100 ppm, καθώς μειώνεται το pH, οφείλεται στο σχηματισμό των οκταμολυβδαινικών ανιόντων, $[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, τα οποία είναι το κύριο μολυβδαινικό ανιόν στην περιοχή pH ~ 2-3 (σχήμα 26).

1.3.4 Η χημεία του μολυβδαινίου(VI) με τις υδροξυλαμίνες

Το μολυβδαίνιο(VI) αντιδρά με την απλή υδροχλωρική υδροξυλαμίνη, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^-$, σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον, οδηγώντας στο σχηματισμό κιτρινόχρωμων προϊόντων (Εξίσωση 7).⁴⁹

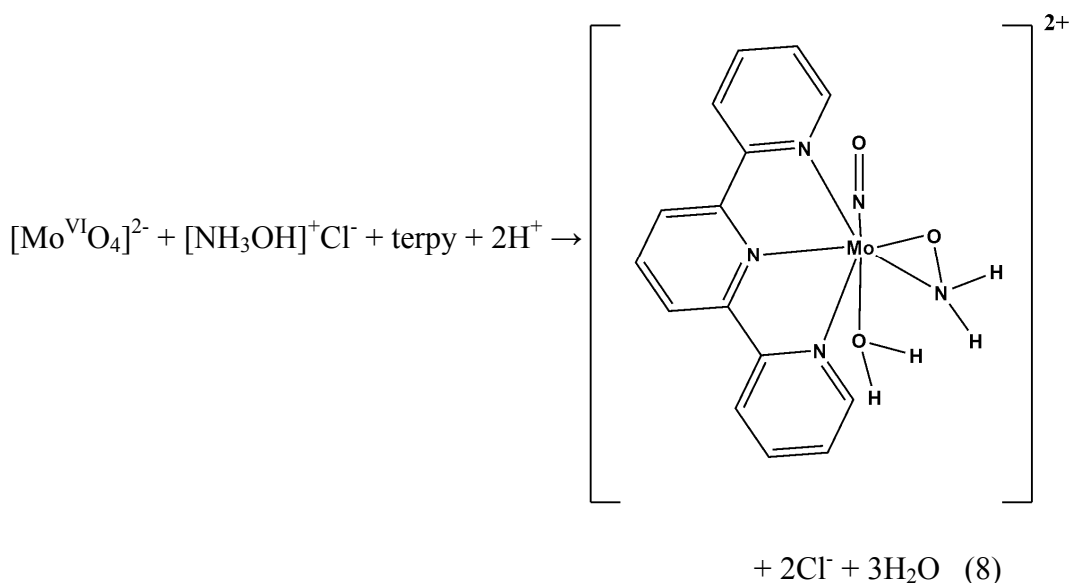


Η παρουσία της διπυριδίνης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απομόνωση του προϊόντος. Παλαιότερες προσπάθειες απομόνωσης αμιγών ενώσεων του Mo(VI) με την υδροξυλαμίνη δεν είχαν κάποιο αποτέλεσμα. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, καθώς και από την αρκετά μεγάλη ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος, εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι έχουμε ενδομοριακή οξειδωση (δύο e^-) μιας ενταγμένης υδροξυλαμίνης προς ένα νιτροζυλο-υποκαταστάτη, NO^- , με ταυτόχρονη αναγωγή ενός ατόμου Mo(VI) σε Mo(IV). την Η δομή του συμπλόκου κατιόντος της ένωσης του Mo(VI) με την υδροξυλαμίνη φαίνεται στο σχήμα 27. Το άτομο του μολυβδαινίου(VI) είναι επταενταγμένο με γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας. Στο ισημερινό επίπεδο βρίσκονται τα άτομα δότες της υδροξυλαμίνης και το ένα άτομο αζώτου της διπυριδίνης, ενώ κάθετα στο ισημερινό επίπεδο βρίσκονται ο νιτροζυλο υποκαταστάτης και το δεύτερο άτομο αζώτου της διπυριδίνης.

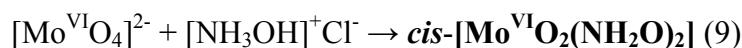


Σχήμα 27. Δομή του συμπλόκου κατιόντος $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})_2(\text{bpy})]^+$

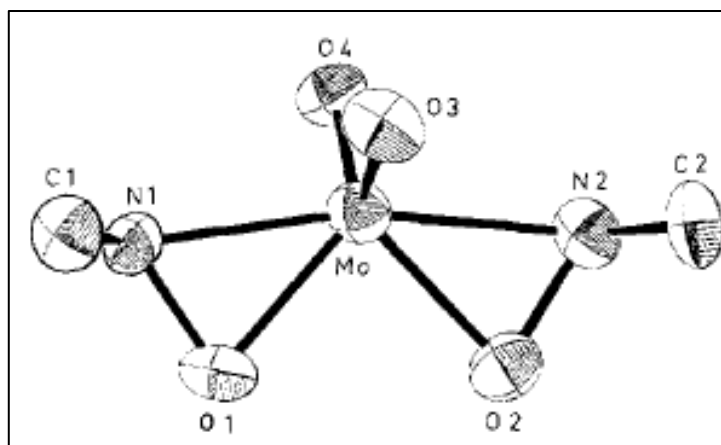
Η προσθήκη τερπυριδίνης (tpy), αντί για διπυριδίνης, οδηγεί στο σχηματισμό της κιτρινόχρωμης ένωσης $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}\text{Cl}_2^-$ (Εξίσωση 8).⁵⁰



Χρησιμοποιώντας την *N*-μεθυλο-υδροξυλαμίνη, CH_3NHOH , η οποία είναι ηπιότερο αναγωγικό μέσο σε σχέση με την απλή υδροξυλαμίνη, οδηγούμαστε στο σχηματισμό ενός άχρωμου προϊόντος σε $\text{pH} = 6$ (Εξίσωση 9).

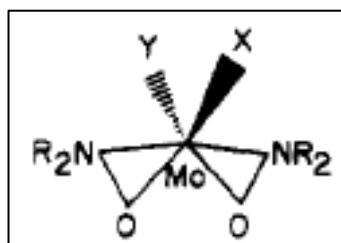


Στο σημείο αυτό αξίζει να τονίσουμε ότι σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρήθηκε καμία αντίδραση οξειδοαναγωγής. Η δομή της ένωσης $\text{cis-}[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NH}_2\text{O})_2]$ φαίνεται στο σχήμα 28. Στο άτομο του μολυβδαινίου(VI) εντάσσονται δύο τερματικοί *cis*-όξο και δύο *N*-μεθυλο-υδροξυλαμίδο-*O, N* υποκαταστάτες. Η γεωμετρία του Mo(VI) προσεγγίζει αυτή της πενταγωνικής πυραμίδας με τους δύο υδροξυλαμίδο-υποκαταστάτες και τη μία τερματική οξο-ομάδα να βρίσκονται στη βάση της πυραμίδας ενώ η δεύτερη τερματική οξο-ομάδα βρίσκεται κάθετα στο ισημερινό επίπεδο.



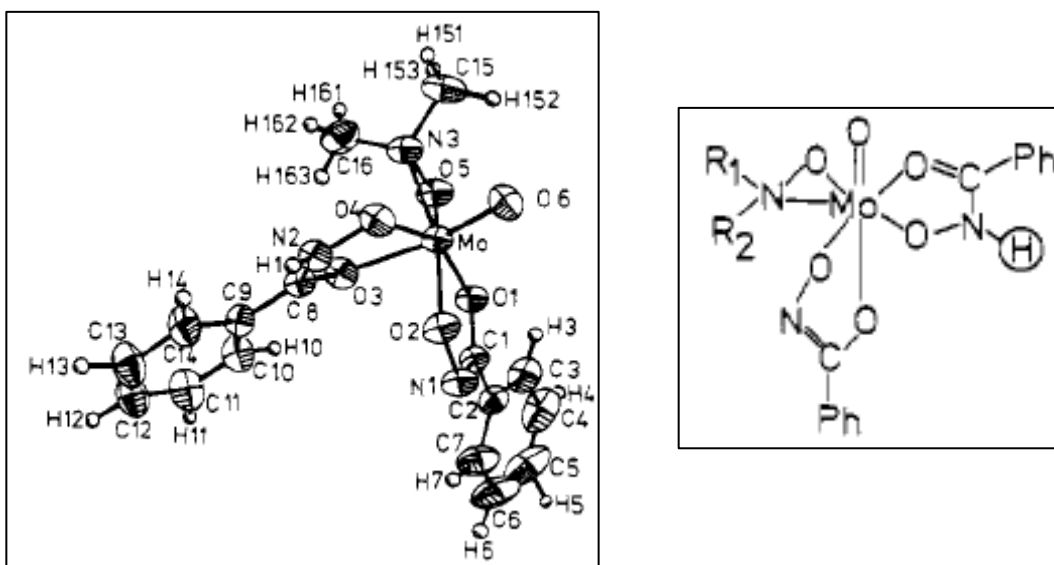
Σχήμα 28. Δομή της ένωσης $\text{cis-}[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{NHO})_2]$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χημεία των ενώσεων του παραπάνω τύπου *cis*-[Mo^{VI}O₂(R₂NO)] (σχήμα 29), στις οποίες είναι δυνατή η αντικατάσταση των τερματικών οξο-ομάδων από τερματικές σουλφιδο- ή σελενιδο-ομάδες⁵¹, από κατεχόλες⁵² καθώς και από παράγωγα του υδροξαμικού οξέος⁵³ (Σχήμα 30).



Σχήμα 29

Οι ενώσεις που προκύπτουν σχετίζονται με το ενεργό κέντρο του μολυβδαινίου της οξειδωμένης μορφής της οξειδάσης της ξανθίνης.⁵⁴

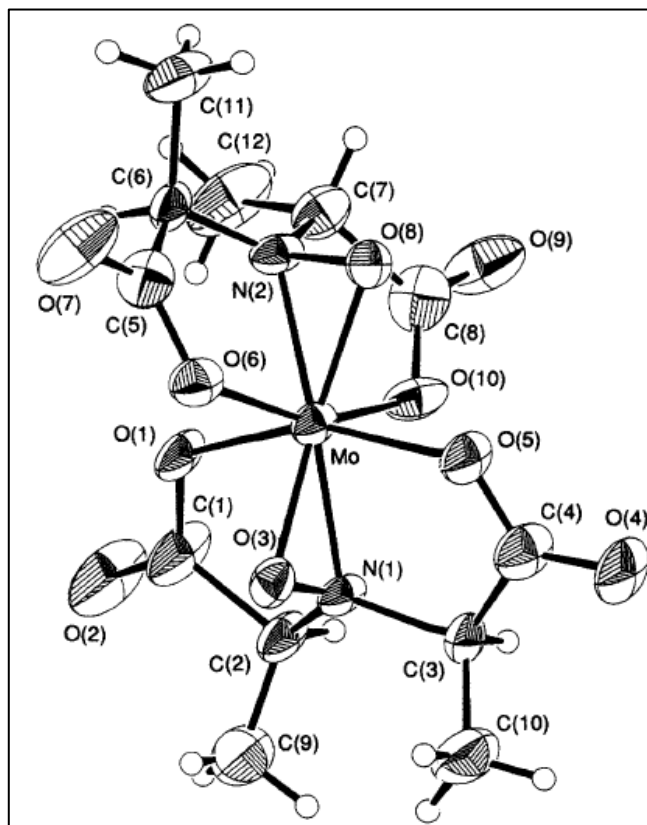


Σχήμα 30. Δομή της ένωσης [Mo^{VI}O₂{(CH₃)₂NO}(BzH)Bz],⁵³

BzH = βενζουδροξαμικό οξύ

1.3.5 Αμαβαδίνη του μολυβδαινίου

Η ασυνήθιστη γεωμετρία (αριθμός ένταξης 8) και η χημική συμπεριφορά της αμαβαδίνης οδήγησαν στη μελέτη της χημείας του υποκαταστάτη *S,S*-H₃hidpa (*N*-υδροξυ-ιμινο-2,2'-δισ-ισοπροπιονικό οξύ) και με το μολυβδαίνιο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση της ένωσης **[Ph₄P][Mo^V(hidpa)₂]**, η οποία αποτελεί χημικό ανάλογο της αμαβαδίνης.⁵⁵ Η δομή του ανιόντος της αμαβαδίνης του μολυβδαινίου φαίνεται στο σχήμα 31.



Σχήμα 31. Δομή της ένωσης Δ -[Mo^V(*R,R*-hidpa)(*R,S*-hidpa)]-

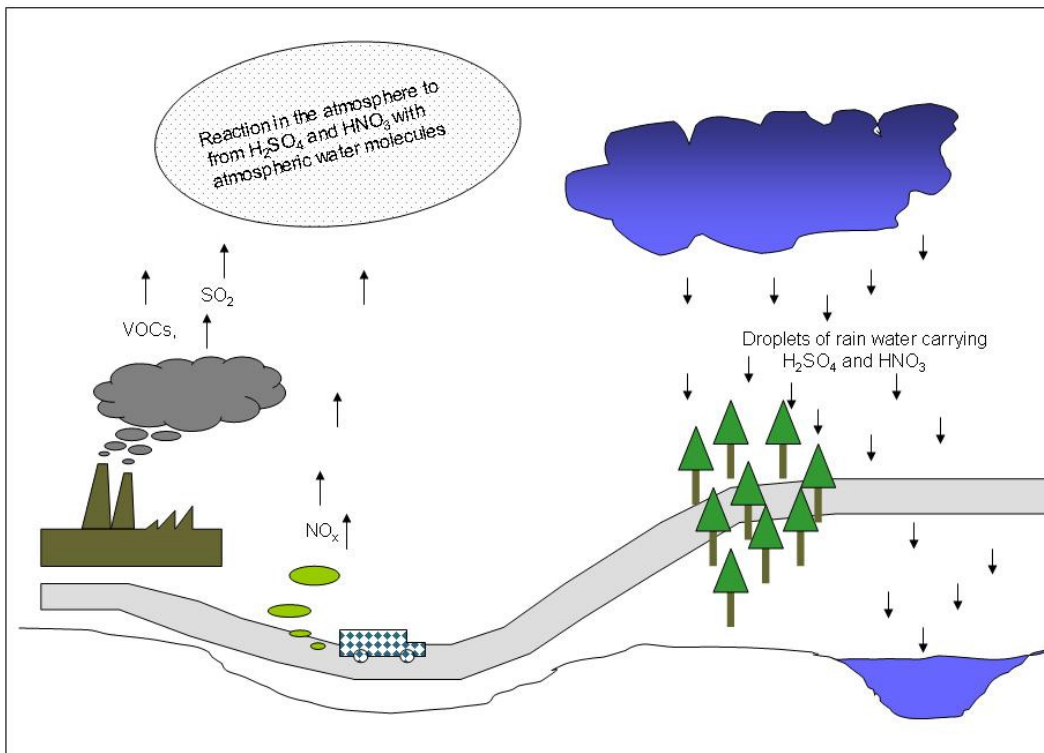
Η ένωση **[Ph₄P][Mo^V(hidpa)₂]** έχει καφεκόκκινο χρώμα ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$, $\epsilon = 18 \text{ Mcm}^{-1}$). Μελέτες κυκλικής βολταμετρίας σε CH₂Cl₂⁵⁵ έδειξαν ότι η ένωση **[Ph₄P][Mo^V(hidpa)₂]** μπορεί να οξειδωθεί αντιστρεπτά στην ένωση του Mo(VI) στην τιμή $E_{1/2} = 0.87 \text{ V}$ ενώ μπορεί και να αναχθεί αντιστρεπτά στην ένωση του Mo(IV) στην τιμή $E_{1/2} = -1.12 \text{ V}$. Βλέπουμε δηλαδή ότι η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά της αμαβαδίνης του μολυβδαινίου είναι πιο πολύπλευρη σε σχέση με αυτή της κλασικής αμαβαδίνης, στην οποία έχουμε μόνο το οξειδοαναγωγικό ζεύγος V^{IV}/V^V

1.4 Το διοξείδιο του θείου (SO₂) ως αέριος ρυπαντής

1.4.1 Γενικά

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι ένα άχρωμο αέριο το οποίο διαλύεται αρκετά στο νερό παρέχοντας όξινα διαλύματα, και το οποίο οξειδώνεται πολύ εύκολα σε θειικό οξύ. Απαντάται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες μέσω φυσικών διαδικασιών. Σημαντικές ποσότητες SO₂ προέρχονται από τη δράση των αναερόβιων βακτηρίων στις βαλτώδεις περιοχές, στις οποίες παράγεται υδρόθειο (H₂S) το οποίο οξειδώνεται σε διοξείδιο και τριοξείδιο του θείου (SO₃) στην ατμόσφαιρα. Σημαντικές ποσότητες επίσης διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα από την ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες SO₂, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δημόσια υγεία, προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και κυρίως από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Το SO₂ μετατρέπεται αμέσως στην ατμόσφαιρα σε θειικό οξύ και σε θειικά άλατα (Εικόνα 2). Αυτό αποτελεί βασική αιτία για τον σχηματισμό του *aerosol* στην ατμόσφαιρα και για την εμφάνιση της αιθαλομίχλης στις αστικές περιοχές των βιομηχανικών χωρών (Εικόνα 3).



Εικόνα 2



Εικόνα 3

Το διοξείδιο του θείου είναι επίσης βασικό συστατικό της όξινης βροχής, η οποία είναι υπεύθυνη για την καταστροφή των δασών και των υδάτινων οικοσυστημάτων σε πολλές περιοχές του κόσμου (Εικόνα 4).

Στις περισσότερες περιπτώσεις το SO_2 οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα προς τριοξείδιο του θείου (SO_3) με μια ταχύτητα 0.5-10% ανά ώρα. Το τριοξείδιο του θείου που παράγεται αντιδρά με το νερό οδηγώντας στο σχηματισμό θειικού οξέος (H_2SO_4). Τα οξείδια του θείου (SO_x) συνήθως προσροφώνται σε ατμοσφαιρικά σωματίδια πλούσια σε άνθρακα (όπως η αιθάλη), στα οποία λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω αντιδράσεις.

Σημαντικές ποσότητες οξειδίων του θείου (SO_x) παγκοσμίως προέρχονται από την καύση των φυσικών καυσίμων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες κ.τ.λ). Τα ορυκτά αυτά περιέχουν θείο συνήθως από 0.1 έως 3% ενώ καύσιμα από άλλες πηγές είναι δυνατό να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες.

Η παραδοσιακή μέθοδος μείωσης των υψηλών εκπομπών SO_2 στην ατμόσφαιρα από τις βιομηχανίες συνίσταται στην τοποθέτηση υψηλών καπνοδόχων (περίπου 200 μέτρα ύψος), οι οποίες έχουν αρκετά υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας.

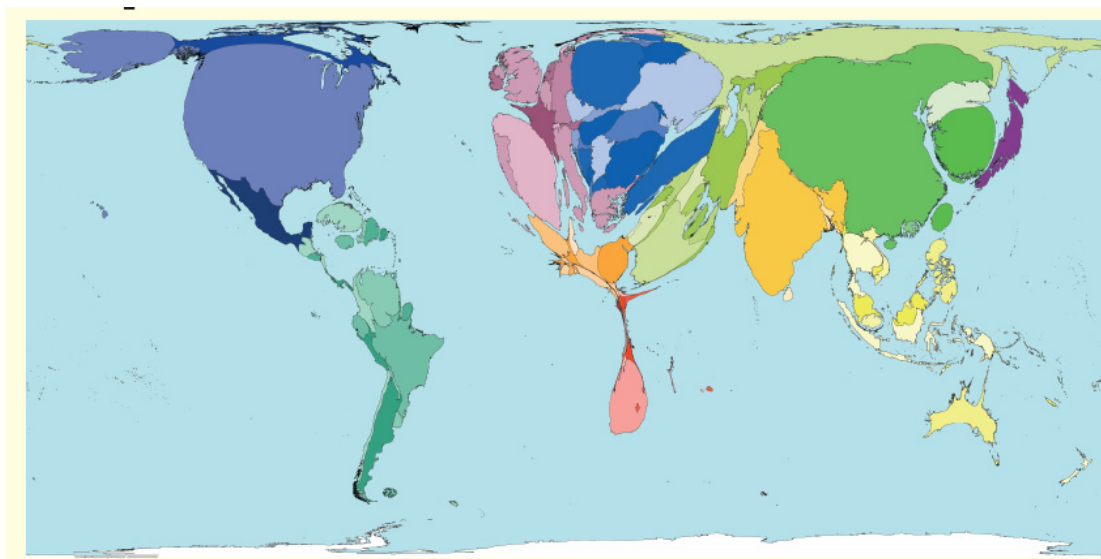


Εικόνα 4

Σε πολλές χώρες εφαρμόζονται εναλλακτικές τεχνικές μείωσης των εκπομπών οξειδίων του θείου με βάση την τεχνολογία αποθείωσης των αερίων εντός των καπνοδόχων των εργοστασίων. Η τεχνολογία αυτή συνίσταται στη χρήση συσκευών καθαρισμού με ασβεστόλιθο, ο οποίος αντιδρά με τα οξείδια του θείου σχηματίζοντας θειικό ασβέστιο.

Το 2002, η ετήσια εκπομπή διοξειδίου του θείου από την καύση ορυκτών ανήλθε στους 97 εκατομμύρια τόνους. Οι υψηλότερες εκπομπές ανά άτομο παρατηρήθηκαν στη Βουλγαρία ενώ οι χαμηλότερες στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (Εικόνα 5).

Το διοξείδιο του θείου έχει καταταχθεί στα πλέον βλαβερά για τον άνθρωπο αέρια. Η έκθεση σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις (>400 ppm) SO₂ μπορεί να προκαλέσει τον θάνατο. Καθώς είναι αέριο, το πρώτο πράγμα που προσβάλλει είναι το αναπνευστικό σύστημα. Παρ'όλα αυτά, προσβάλλει το ίδιο επικίνδυνα τα μάτια και το δέρμα κατά την άμεση επαφή. Οι ασθματικοί διαθέτουν μεγάλη ευαισθησία ως προς το SO₂. Η έκθεση σε διοξείδιο του θείου προκαλεί πολλαπλές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Πιο συγκεκριμένα, έκθεση σε SO₂ (μέσω εισπνοής) για 6 ώρες επί 7 ημέρες προκαλεί οξειδωτικές βλάβες στα εξής όργανα: εγκέφαλος, πνεύμονες, καρδιά, ήπαρ, στομάχι, έντερο, σπλήνα, νεφρό και όρχεις. Χρόνια έκθεση, η οποία συνήθως συνοδεύεται από υψηλά επίπεδα μόλυνσης του αέρα, συνδέεται με την



Rank	Territory	Value	Rank	Territory	Value
1	Bulgaria	121	148	Monaco	1.3
9	Estonia	72	149	Bolivia	1.2
12	Malta	65	156	Georgia	1.0
17	Israel	49	164	Comoros	0.6
20	Spain	47	167	Costa Rica	0.5
21	Antigua & Barbuda	45	167	Tajikistan	0.5
22	Greece	45	172	Honduras	0.4
24	United States	43	190	Yemen	0.2
26	Jamaica	40	190	Ethiopia	0.2
27	Cuba	39	200	Democratic Republic of Congo	0.0

Εικόνα 5. Ετήσιες χαμηλές και υψηλές εκπομπές SO₂ από τη χρήση καυσίμων το 2002 {Πηγή: SASI group (University of Sheffield) και Mark Newman (University of Michigan)}.

ανάπτυξη και την αύξηση της θνησιμότητας.

Οι βλάβες από την έκθεση του ανθρώπου σε SO₂ είναι άμεση συνάρτηση των επιπέδων συγκέντρωσης του αερίου. Πιο συγκεκριμένα:

A) Σε συγκέντρωση 5 ppm παρατηρείται ξήρανση της μύτης και του λάρυγγα.

B) Στα 6-8 ppm παρατηρείται μείωση του εισερχόμενου και εξερχόμενου αέρα μέσω του αναπνευστικού συστήματος

Γ) Στα 10 ppm παρατηρείται φτάρνισμα, βήχας και δύσπνοια τα οποία συνοδεύονται συνήθως από ερεθισμό στα μάτια, τη μύτη και το λάρυγγα. Σε αυτά τα επίπεδα SO₂ επέρχεται ασθματικός παροξυσμός σε όσους πάσχουν από την ασθματική νόσο, ο οποίος διαρκεί μερικές μέρες.

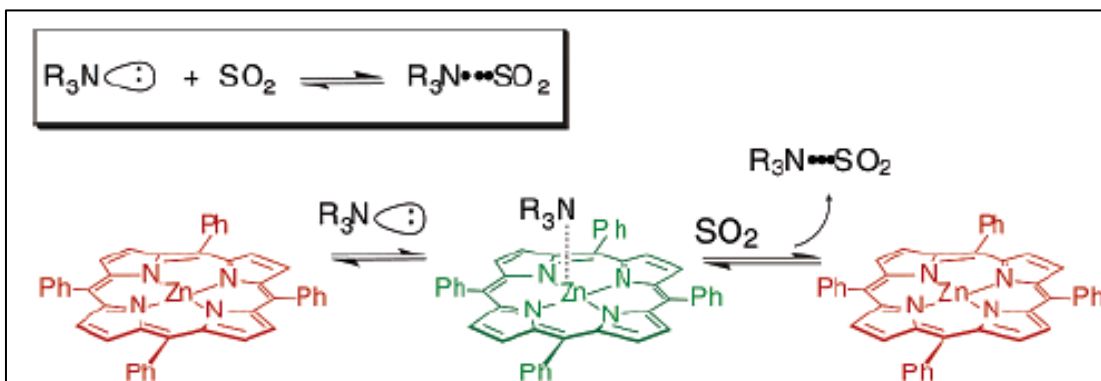
- Δ) Στα 20 ppm έχουμε την έναρξη βρογχικών σπασμών και έντονο ερεθισμό των ματιών
- Ε) Στα 50 ppm παρατηρείται πολύ έντονη ενόχληση χωρίς την πρόκληση μόνιμων βλαβών, αν η έκθεση στο αέριο είναι λιγότερο από 30 λεπτά.
- Ζ) Πάνω από 50 ppm παρατηρείται ανακλαστικό κλείσιμο της γλώσσας το οποίο διαρκεί για μερικά λεπτά. Έκθεση σε συγκεντρώσεις άνω των 400 ppm μπορεί να προκαλέσει άμεσο κίνδυνο στη ζωή του ανθρώπου. Συγκεντρώσεις άνω των 1000 ppm είναι συνήθως θανατηφόρες εντός 10 λεπτών.

1.4.2 Ανιχνευτές SO₂

Το SO₂ είναι άχρωμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανάπτυξη αισθητήρων οι οποίοι θα το ανιχνεύουν. Οι περισσότεροι από αυτούς βασίζονται σε πεχαμετρικούς δείκτες ή περιλαμβάνουν αντίδραση του SO₂ και ανίχνευση των θειωδών με διάφορες βαφές. Παρακάτω αναφέρονται οι πιο πρόσφατες μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί σε ερευνητικό επίπεδο για την ανίχνευση του SO₂.

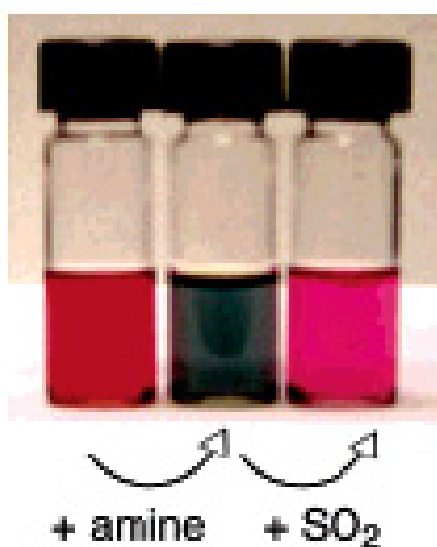
1.4.2.1 Διοξείδιο του θείου-αμίνες

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε ένα υπερμοριακό σύστημα αντιστρεπτής δέσμευσης διοξειδίου του θείου.⁵⁶ Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει έναν πολικό δείκτη και βασίζεται στην πολύ γνωστή χημεία δότη-δέκτη ανάμεσα στο SO₂ και τις αμίνες. Στο σχήμα 32 και στην εικόνα 6 φαίνεται το προτεινόμενο σύστημα ανίχνευσης SO₂.



Σχήμα 32. Χημική διαδικασία λειτουργίας του ανιχνευτή μεταλλοπορφυρίνης-αμίνης

Στο μοντέλο αυτό οι αμίνες αρχικά σχηματίζουν έγχρωμα σύμπλοκα με μια μεταλλοπορφυρίνη. Όταν εισάγεται το SO_2 στο σύστημα, ανταγωνίζεται την μεταλλοπορφυρίνη για τη δέσμευση της αμίνης, κάτι το οποίο τελικά οδηγεί στην απελευθέρωση της μεταλλοπορφυρίνης. Οι έντονες χρωματικές αλλαγές του διαλύματος στην αναφερόμενη διαδικασία βοηθούν στην ανίχνευση του διοξειδίου του θείου που υπάρχει στο σύστημα (Εικόνα 6). Η μέθοδος δείχνει απλή και αξιόπιστη. Επιπρόσθετα, υπάρχει η δυνατότητα τροποποίησης και βελτίωσης του συστήματος ανίχνευσης με τη χρήση ποικιλίας αμινών και μεταλλοπορφυρινών.

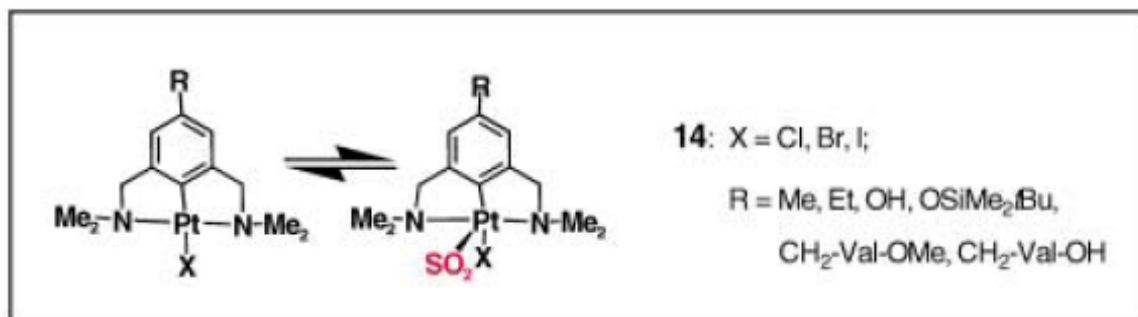


Εικόνα 6. Οπτική ανίχνευση του SO_2

Το όριο ανίχνευσης για το σύστημα ανίχνευσης των μεταλλοπορφυρινών με τις αμίνες κυμαίνεται στην κλίμακα των mM .

1.4.2.2 Διοξείδιο του θείου-ενώσεις μετάλλων

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντιστρεπτή δέσμευση του διοξειδίου του θείου από ενώσεις μετάλλων. Ένα παράδειγμα αποτελούν τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του Pt με N,C,N-τριδοντικούς υποκαταστάτες, στα οποία το SO_2 δεσμεύεται άμεσα στο μεταλλικό κέντρο (Σχήμα 33).⁵⁷



Σχήμα 33. Αντιστρεπτή δέσμευση του SO₂ από ενώσεις του Pt^{II}

Παρουσία διοξειδίου του θείου, παρατηρείται αυθόρμητη προσρόφηση από τα σύμπλοκα του λευκοχρύσου, τα οποία σχηματίζουν πενταενταγμένα παράγωγα με γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Η διαδικασία είναι απλή, γρήγορη και αντιστρεπτή στο διάλυμα (CHCl₃, CH₂Cl₂) και στη στερεά κατάσταση. Παρατηρείται χαρακτηριστική αλλαγή του χρώματος του συμπλόκου από άχρωμο σε φωτεινό πορτοκαλί μετά την παγίδευση του SO₂. Στη στερεά κατάσταση έχουμε δέσμευση του SO₂ και απομόνωση πορτοκαλόχρωμων παραγώγων, η οποία μπορεί να αποτελέσει χρήσιμη σε εφαρμογές αποθήκευσης αερίων και σε διακόπτες οπτικοηλεκτρονικών συσκευών.

Ένα τρίτο παράδειγμα αισθητήρα διοξειδίου του θείου είναι το διοξείδιο του τιτανίου (Ti^{IV}O₂) τροποποιημένο με V₂O₅.⁵⁸ Η χρήση του V₂O₅ έγκειται στο γεγονός ότι η ένωση αυτή είναι γνωστό ότι λειτουργεί ως καταλύτης στην οξείδωση του SO₂. Το τροποποιημένο οξείδιο του τιτανίου, V-TiO₂, παρασκευάζεται με αντίδραση στερεάς κατάστασης, σε υψηλή θερμοκρασία (1200 °C) παρουσία οξυγόνου. Ο μοριακός του τύπος είναι Ti^{IV}_{1-x}V^{IV}_xO₂, με το V(IV) να υποκαθιστά το Ti(IV) στο πλέγμα του ρουτιλίου. Τα οξείδια αυτού του τύπου παρουσιάζουν εξαιρετική ευαισθησία στο SO₂ (<10 ppm). Η θερμοκρασία μέγιστης ανταπόκρισης στο SO₂ είναι χαμηλότερη από το W^VO₃ ή το τροποποιημένο Ag^I-W^VO₃, τα οποία είχαν προταθεί παλαιότερα ως αισθητήρες διοξειδίου του θείου.⁵⁹

Παρά την ενδιαφέρουσα έρευνα γύρω από τους αισθητήρες SO₂, ακόμα δεν έχει αναπτυχθεί το κατάλληλο είδος ανιχνευτή ο οποίος θα εντοπίζει συγκεντρώσεις της τάξης του ppb, ώστε να έχει εφαρμογή στην ανίχνευση του ατμοσφαιρικού SO₂.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια και διαλύτες

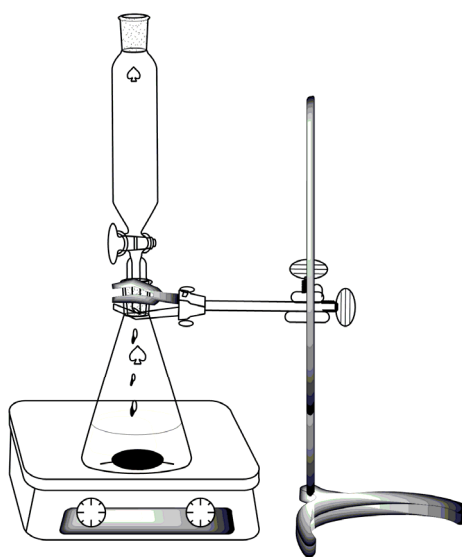
Για τη σύνθεση των τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων της υδροξυλαμίνης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια και οι παρακάτω διαλύτες: 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνη (99%, Aldrich), μορφολίνη (99+%, Aldrich), υδροχλωρική *N*-μέθυλο-υδροξυλαμίνη (98%, Fluka), υδροξείδιο του νατρίου (pro analysi, Riedel de Haen), οξικός αιθυλεστέρας (Merck), τετραϋδροφουράνιο (Merck), 2-προπανόλη (Riedel de Haen), διοξάνη απόλυτη (Fluka). Οι διαλύτες, εκτός της διοξάνης, ήταν βαθμού καθαρότητας pro analysi και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Για τη σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων του οξοβαναδίου(V) και του οξομολυβδαινίου(VI) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια και οι παρακάτω διαλύτες: χλωρίδιο του τετραφαίνυλο-φωσφονίου ($\geq 97\%$, Merck), υδροχλωρική γουανιδίνη ($\geq 98\%$, Fluka), ανυδρο βαναδικό νάτριο (99.9%, Aldrich), πενταϋδατο θειικό βαναδύλιο ($> 96\%$, Merck), διϋδατο μολυβδαινικό νάτριο ($\geq 99.0\%$, Merck), δις-ακετυλακετονάτο διοξομολυβδαίνιο, χλωριούχο μολυβδαίνιο (96.0%, Alfa Aesar), υδροχλωρικό οξύ (37%, p.a, Merck), μεθυλική αλκοόλη (Merck), διχλωρομεθάνιο (Merck), εξάνιο (Merck). Για τις φασματοσκοπικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν χλωροφόρμιο, άνυδρο διχλωρομεθάνιο (με απόσταξη παρουσία σκόνης υδριδίου του ασβεστίου), ακετονιτρίλιο, μεθυλική αλκοόλη, δευτεριωμένο ύδωρ, δευτεριωμένο υδροξείδιο του νατρίου(aq) και δευτεριωμένο υδροχλωρικό οξύ(aq), όλα με το μεγαλύτερο βαθμό καθαρότητας.

2.2 Σύνθεση των τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης

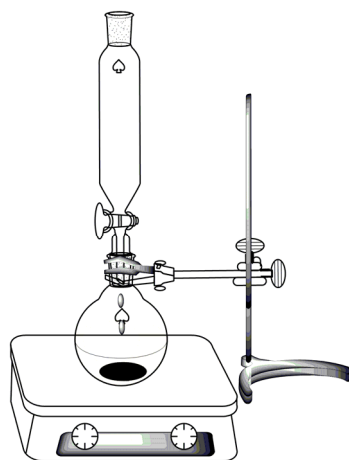
2,6-Δις-[υδρόξυ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζίνη (H₂bihyat)

Σε κωνική φιάλη Erlenmeyer των 500 ml διαλύονται 6.15 g 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης (33.3 mmol) σε 100 ml οξικού αιθυλεστέρα υπό ανάδευση. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται στάγδην, υπό συνεχή και έντονη ανάδευση, 5.8 ml μορφολίνης (66.7 mmol) διαλυμένα σε 40 ml τετραϋδροφουρανίου στους 0 °C (Σχήμα 34).



Σχήμα 34

Η ανάδευση συνεχίζεται για 15 λεπτά μετά το τέλος της προσθήκης και το μίγμα της αντίδρασης διηθείται. Το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού αποδίδοντας την ενδιάμεση 2,6-διχλωρο-4-μορφολινο-1,3,5-τριαζίνη (5.2 g, 66% απόδοση) η οποία ανακρυσταλλώνεται από ισοπροπανόλη (3.4 g, 65% απόδοση ανακρυστάλλωσης). Σε αιώρημα 3.4 g της ανακρυσταλλωμένης 2,6-διχλωρο-4-μορφολινο-1,3,5-τριαζίνης (14.5 mmol) σε 50 ml διοξάνης, στους 0 °C, προστίθεται στάγδην (Σχήμα 35) ένα υδατικό διάλυμα (10 ml) $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (4.83 g, 58 mmol) και NaOH (2.31 g, 58 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης, μετά το τέλος της προσθήκης, αφήνεται για 14h υπό ανάδευση και εν συνεχεία αραιώνεται με 50 ml ύδατος έχοντας σαν αποτέλεσμα



Σχήμα 35

την καταβύθιση του H₂bihyat. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος, ξήρανση και ανακρυστάλλωση του H₂bihyat από ισοπροπανόλη (1.4g). Το ανακρυσταλλωμένο οργανικό μόριο ξηραίνεται στους 50 °C σε αντλία υψηλού κενού.

Απόδοση: 38%.

Σημείο τήξεως: 195-196 °C.

TLC: $R_f = 0.51$ (CH₃COOOC₂H₅/CH₃OH 4:1).

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₉H₁₆N₆O₃ (256.13): C, 42.18; H, 6.28; N, 32.79. Βρέθηκε: C, 42.26; H, 6.24; N, 32.91.).

ESI-MS+(H₂O, pH = 1.5) : m/e = 257.31 (M + 1).

2,4,6-Τρις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-1,3,5-τριαζίνη (H₃trihyat)

Σε αιώρημα της 2,4,6-τριχλωρο-1,3,5-τριαζίνης (2.00 g, 11 mmol) σε 20 ml διοξάνης προστίθεται στάγδην, υπό έντονη ανάδευση στους -2 °C, ένα υδατικό διάλυμα (5 ml) CH₃NHOH·HCl (5.44 g, 44 mmol) και NaOH (2.64 g, 44 mmol) (Σχήμα 35). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για 16h, αραιώνεται με 50 ml ύδατος έχοντας σαν αποτέλεσμα την καταβύθιση του H₃trihyat. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος, ξήρανση και ανακρυστάλλωση του H₃trihyat από ύδωρ (0.48 g). Το ανακρυσταλλωμένο οργανικό μόριο ξηραίνεται στους 50 °C σε αντλία υψηλού κενού. **Απόδοση:** 22%.

Σημείο τήξεως: 186-188 °C.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₆H₁₂N₆O₃ (216.31): C, 33.32; H, 5.59; N, 38.85. Βρέθηκε: C, 33.18; H, 5.42; N, 38.98.).

ESI-MS+ (H₂O, pH = 1.5) : m/e = 217.15 (M + 1).

2.3 Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του οξοβαναδίου(V) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες H₂bihyat και H₃trihyat

Τετραφαινυλοφωσφόνιο [2,6-Δις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N]-cis-διοξοβαναδικό(V), Ph₄P[V^VO₂(bihyat)]·1.5H₂O (1)

0.070 g στερεού H₂bihyat(0.27 mmol) προστίθενται σε μία δόση, υπό ανάδευση, σε διάλυμα NaVO₃ (0.033 g, 0.27 mmol) σε αποξυγονωμένο νερό (5 ml) σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τη διάλυση του οργανικού μορίου, το χρώμα του διαλύματος γίνεται πορτοκαλί (αρχικά ήταν άχρωμο). Το pH του διαλύματος ήταν 6.5. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 0.110 g

(C₆H₅)₄PCl και το διάλυμα αναδεύεται για 10 λεπτά. Το διάλυμα διηθείται και αφήνεται σε ηρεμία για 24h αποδίδοντας 0.099 g κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης **1**.

Απόδοση: 52%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₃₃H₃₇N₆O_{6.5}PV (703.56): C, 56.34; H, 5.31; N, 12.09; V, 7.24. Found: C, 56.35; H, 5.30; N, 11.95, V, 7.09.

Γουανιδίνιο [2,6-Δις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N]-cis-διοξοβαναδικό(V), C(NH₂)₃[V^VO₂(bihyat)] (2)

Η ένωση C(NH₂)₃[V^VO₂(bihyat)] παρασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της ένωσης Ph₄P[V^VO₂(bihyat)]•1.5H₂O με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε C(NH₂)₃Cl αντί για (C₆H₅)₄PCl. Η ένωση **2** καταβυθίστηκε αμέσως μετά την προσθήκη του C(NH₂)₃Cl. Κρύσταλλοι από την ένωση **2** ελήφθησαν μετά από αργή διάχυση ακετόνης (vapour diffusion) σε ένα πυκνό υδατικό διάλυμα της **2**.

Απόδοση: 55%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₁₀H₂₀N₉O₅V (397.27): C, 30.23; H, 5.07; N, 31.73; V, 12,82. Found: C, 30.29; H, 4.90; N, 32.15; V, 12.53.

ESI-MS- (H₂O, pH = 6.5) : m/e = 337.47 (*cis*-[V^VO₂(bihyat)]).

Τετραφαινυλοφωσφόνιο [2,4,6-Τρις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N]-cis-διοξοβαναδικό(V), Ph₄P[V^VO₂(Htrihyat)] (3)

0.100 g στερεού H₃trihyat(0.46 mmol) προστίθενται σε μία δόση, υπό ανάδευση, σε διάλυμα NaV^VO₃ (0.056 g, 0.46 mmol) σε αποξηγισμένο νερό (8 ml) σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τη διάλυση του οργανικού μορίου, το χρώμα του διαλύματος γίνεται πορτοκαλί (αρχικά ήταν άχρωμο). Το pH του διαλύματος ήταν 7.5. Η ένωση **3** καταβυθίζεται αμέσως μετά την προσθήκη του (C₆H₅)₄PCl (0.220 g, 0.58 mmol). Κρύσταλλοι από την ένωση **3** απομονώθηκαν ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος από 7.5 σε 9.5 χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα υδατικής αμμωνίας (2M) και εν συνεχεία προσθέτοντας στερεό (C₆H₅)₄PCl όπως παραπάνω.

Απόδοση: 57%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₃₀H₃₀N₆O₅V (676.87): C, 53.23; H, 4.47; N, ; V, 7.53. Found: C, 52.97; H, 4.60; N, 12.32; V, .

ESI-MS- (H₂O, pH = 7.5) : m/e = 337.47 (*cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]).

***μ₂-οξο-δισ-{2,6-δισ-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N}*
*οξοβανάδιο(V), [V^V₂O₂(μ₂-O)(bihyat)₂] (4)***

0.125 g στερεού H₂bihyat (0.49 mmol) προστίθενται σε μία δόση, υπό ανάδευση, σε διάλυμα V^{IV}OSO₄·5H₂O (0.125 g, 0.49 mmol) σε αποξηγισμένη μεθυλική αλκοόλη (35 ml) στους 35 °C. Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη το μπλε χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε φωτεινό καφέ, ενώ όταν διαλυθεί όλη η ποσότητα του υποκαταστάτη το χρώμα γίνεται βαθύ καφέ. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για 12h στους 20 °C και εν συνεχεία διηθείται και αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 5 μέρες σχηματίζονται σκούροι μπλε κρύσταλλοι από την ένωση **4**.

Απόδοση: 10%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₁₈H₂₈N₁₂O₉V₂ (658.42): C, 32.84; H, 4.29; N, 25.53; V, 15.47. Found: C, 32.92; H, 4.18; N, 25.61; V, 15.61.

***μ₂-οξο-{2,6-δισ-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N}*
οξοβανάδιο(V)-{4-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-N-μέθυλο-6-μορφολίνο-4-υλ-1,3,5-τριαζιν-2-
αμινάτο-O,N}-{4-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-N-μέθυλο-6-μορφολίνο-4-υλ-τριαζιν-2(1H)-
*ονάτο-O,N} οξοβανάδιο(V),***

[V^V₂O₂(μ₂-O)(bihyat)(hyta)(hyto)]·3H₂O (5)

0.050 g στερεού H₂bihyat (0.49 mmol) προστίθενται σε μία δόση, υπό ανάδευση, σε διάλυμα V^{IV}OSO₄·5H₂O (0.125 g, 0.49 mmol) σε 10 ml αποξηγισμένου ύδατος σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Μετά την προσθήκη του υποκαταστάτη το μπλε χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε καφέ, ενώ όταν διαλυθεί όλη η ποσότητα του υποκαταστάτη το χρώμα αλλάζει σε καφεκίτρινο. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για 12h στους 20 °C και εν συνεχεία διηθείται. Στο διήθημα γίνεται διάχυση μεθυλικής αλκοόλης (layering) και αφήνεται σε ηρεμία για 2 εβδομάδες σε θερμοκρασία δωματίου αποδίδοντας μαύρους κρυστάλλους από την ένωση **5** και κίτρινους κρυστάλλους από την ένωση **6**.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο C₂₆H₄₇N₁₇O₁₄V₂ (923.69): C, 33.81; H, 5.13; N, 25.78; V, 11.03. Found: C, 33.60; H, 5.09; N, 25.63, V, 10.95.

[2,6-Δισ-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-O,O,N]

(μεθυλουδροξυλάμιδο-N,O) οξοβανάδιο(V), [V^VO(bihyat)(methy)]·H₂O (6) Μέθοδος A

0.075 g στερεού H₂bihyat(0.30 mmol) προστίθενται σε μία δόση, υπό ανάδευση, σε διάλυμα NaVO₃ (0.036 g, 0.30 mmol) σε αποξηγισμένο νερό (5 ml) σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά τη διάλυση του οργανικού μορίου, το χρώμα του διαλύματος γίνεται πορτοκαλί (αρχικά ήταν άχρωμο). Το pH του διαλύματος ήταν 6.5. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 0.025 g $\text{CH}_3\text{NHOH}\cdot\text{HCl}$ και το χρώμα του διαλύματος αλλάζει αμέσως σε πορτοκαλοκόκκινο ενώ μετά από 10 λεπτά αλλάζει σε κίτρινο και ένα κίτρινο στερεό (ένωση **6**) καταβυθίζεται. Το pH του διαλύματος ήταν 5.0. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 30 λεπτά, ακολούθησε διήθηση και έκπλυση του ιζήματος με 1 ml ύδατος και ξήρανση υπό κενό (71 mg).

Απόδοση: 63%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{O}_6\text{V}$ (385.27): C, 31.18; H, 5.23; N, 25.45; V, 13.22. Βρέθηκε: C, 30.92; H, 5.18; N, 25.32, V, 14.19.

Μέθοδος B

Η ένωση **6** συντέθηκε επίσης με βάση τη συνθετική πορεία για την απομόνωση της ένωσης **5**, με τη διαφορά ότι ο όγκος του ύδατος για τη διάλυση του $\text{V}^{\text{IV}}\text{OSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ήταν 5 ml και όχι 10 ml. Μετά τη διάλυση του οργανικού μορίου σχηματίστηκε ένα κίτρινο ίζημα. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 3h, ακολούθησε διήθηση του ιζήματος, έκπλυση με 0.5 ml ύδατος και ξήρανση υπό κενό (0.010 g).

Απόδοση: 13%.

2.4 Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του οξομολυβδαινίου(VI) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες H_2bihyat και $\text{H}_3\text{trihyat}$

[2,6-Δις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-4-μορφολίνο-1,3,5-τριαζινάτο-*O,O,N*]-*cis*-διοξομολυβδαίνιο(VI), $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (7)

Μέθοδος A

0.047 g $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.19 mmol) διαλύονται σε 2 ml αποξυγονωμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή ~3 με υδατικό διάλυμα HCl 2 N και 0.050 g στερεού H_2bihyat (0.19 mmol) προστίθενται υπό ανάδευση. Με την προσθήκη του οργανικού μορίου στο διάλυμα του Mo(VI) ένα πορτοκαλοκίτρινο ίζημα καταβυθίζεται ακαριαία. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 3h, ακολούθησε διήθηση του ιζήματος, έκπλυση με 0.5 ml ύδατος και ξήρανση υπό κενό (0.050 g).

Απόδοση: 67%.

Στοιχειακή ανάλυση (%) υπολογισμένη για τον τύπο $C_9H_{14}N_6O_5Mo$ (382.19): C, 28.28; H, 3.69; N, 21.99. Βρέθηκε: C, 28.51; H, 3.78; N, 21.22.

Μέθοδος Β

0.089 g $Mo^{VI}O_2(acac)$ (0.27 mmol) διαλύονται σε 10 ml άνυδρου THF. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται, υπό ανάδευση, 0.070 g στερεού $H_2bihyat$ (0.27 mmol) σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Όταν διαλυθεί ο υποκαταστάτης, το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από αχνό πράσινο σε φωτεινό κίτρινο με ταυτόχρονη πτώση ιζήματος. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 12h καταληγοντας σε ένα διάλυμα ανοιχτοκίτρινου χρώματος. Ακολουθεί απομάκρυνση του THF, μέχρι ξηρού, υπό συνθήκες υψηλού κενού και απομόνωση ενός κίτρινου στερεού (ένωση **7**, 0.074 g). Κρύσταλλοι από την ένωση **7** ελήφθησαν μετά από διάχυση εξανίου (layering) σε ένα πυκνό διάλυμα της **7** σε THF.

Απόδοση: 72%.

[2,4,6-Τρις-[υδροξύ(μέθυλο)άμινο]-1,3,5-τριαζινάτο-*O,O,N*]-*cis*-διοξομολυβδαίνιο (VI), $[Mo^{VI}O_2(Htrihyat)]$ (8)

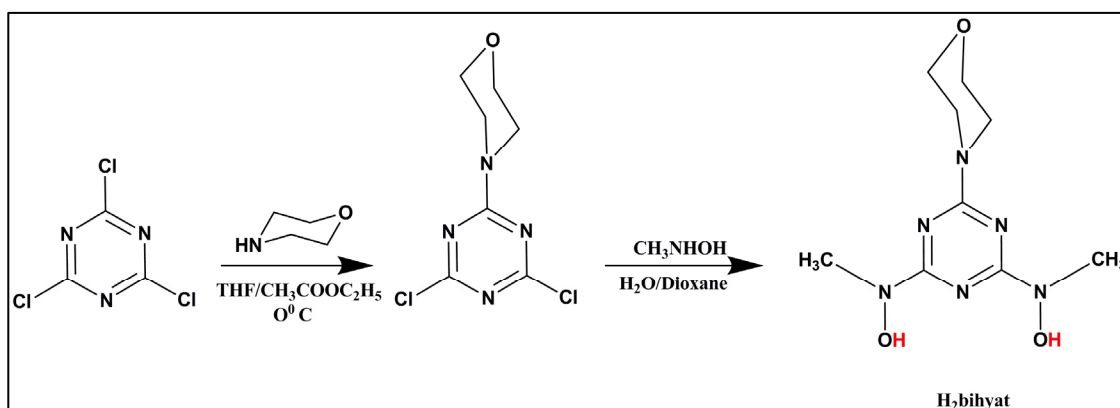
0.056 g $Na_2Mo^{VI}O_4 \cdot 2H_2O$ (0.23 mmol) διαλύονται σε 2 ml αποξυγονωμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C). Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή ~5 με υδατικό διάλυμα HCl 2 N και 0.050 g στερεού $H_3trihyat$ (0.23 mmol) προστίθενται υπό ανάδευση. Με την προσθήκη του οργανικού μορίου το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε κόκκινο (ήταν άχρωμο αρχικά). Μετά από 5 λεπτά καταβυθίζεται ένα κόκκινο ίζημα (ένωση **8**). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση για επιπλέον 3h, ακολουθεί διήθηση του ιζήματος, έκπλυση με 0.5 ml ύδατος και ξήρανση υπό κενό.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

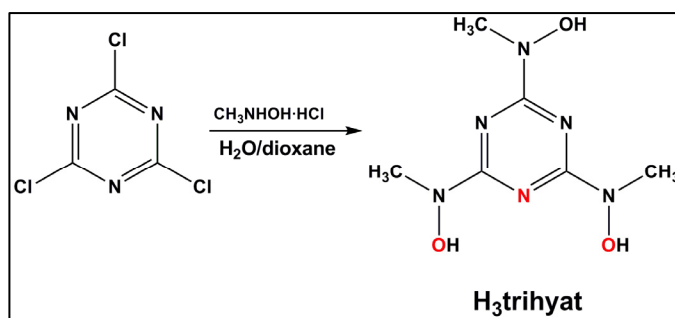
3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ

3.1.1 Σύνθεση τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης

Η σύνθεση των υποκαταστατών H₂bihyat (Σχήμα 36) και H₃trihyat (Σχήμα 37) βασίστηκε σε απλή πυρηνόφιλη υποκατάσταση του 1,3,5-τριαζινικού δακτύλιου.



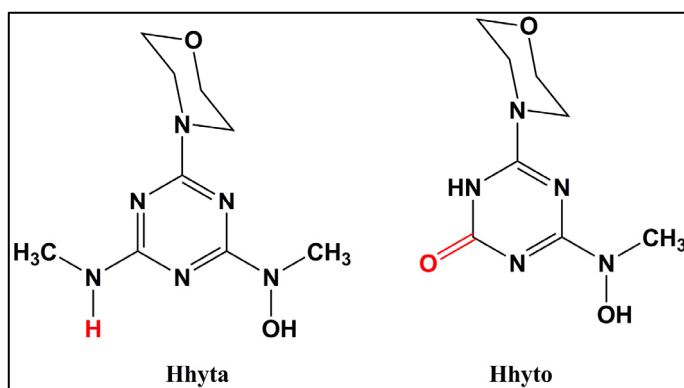
Σχήμα 36



Σχήμα 37

Αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλή καθαρότητα των τριδοντικών υποκαταστατών έχει μεγάλη σημασία στην απομόνωση των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου και του μολυβδαινίου. Γι'αυτό το λόγο γίνεται ανακρυστάλλωση των οργανικών μορίων πριν από τη χρήση τους. Η παρουσία προσμίξεων, πιθανότατα παραγώγων υδροξυλαμίνης, στα οργανικά μόρια φαίνεται

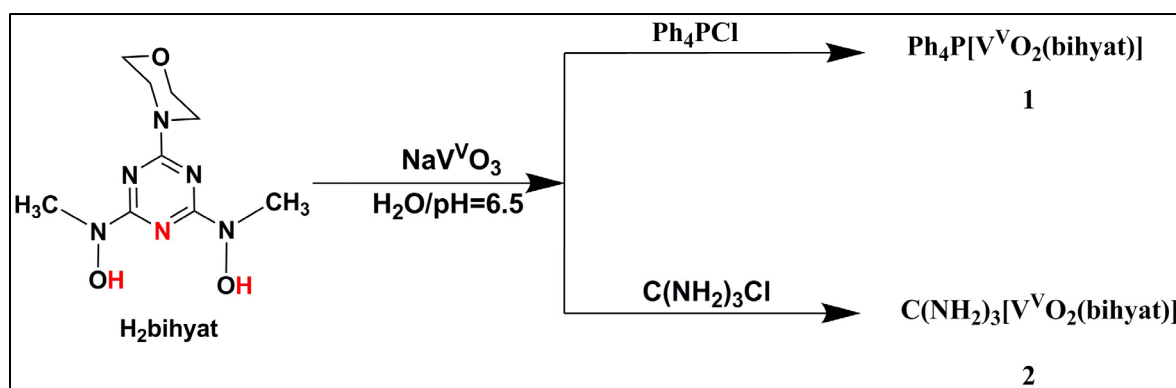
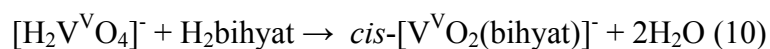
να οδηγεί τις αντιδράσεις με μέταλλα σε άλλη κατεύθυνση. Αξιοσημείωτο επίσης είναι το γεγονός ότι ο υποκαταστάτης H₃trihyat συντέθηκε σε ένα βήμα, σε αντίθεση με την πειραματική πορεία δύο βημάτων που ακολουθείται για τη σύνθεση αυτής της οικογένειας των τριδοντικών υποκαταστατών-παραγώγων υδροξυλαμίνης. Οι υποκαταστάτες Hhya και Hhyto (Σχήμα 38) προέκυψαν από μερική αναγωγική διάσπαση του δεσμού N-O και από υδρολυτική διάσπαση του δεσμού C-N του υποκαταστάτη H₂bihyat, παρουσία του βαναδίου, αντίστοιχα. Η ανίχνευση τους έγινε με φασματομετρία μαζών (ESI-MS).



Σχήμα 38

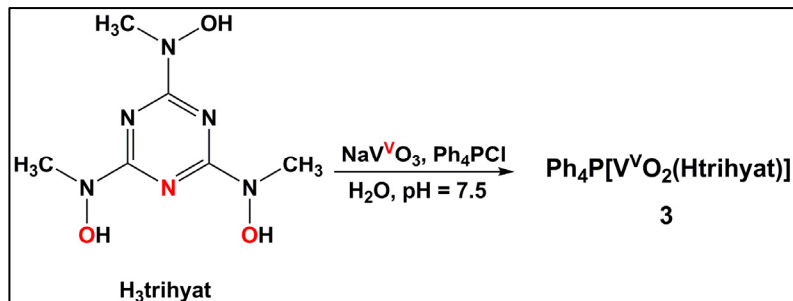
3.1.2 Σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων των τριδοντικών υποκαταστατών με βανάδιο και μολυβδαίνιο

Οι μονοπυρηνικές ενώσεις **1** και **2** συντέθηκαν με αντίδραση του H₂bihyat με NaV^VO₃ (Εξίσωση 1), και προσθήκη Ph₄PCl και C(NH₂)₃Cl αντίστοιχα σε pH 6.5 (Σχήμα 39).



Σχήμα 39

Η ένωση **3** συντέθηκε με αντίδραση του H₃trihyat με NaV^VO₃ (Εξίσωση 11), και προσθήκη Ph₄PCl σε pH 7.5 (Σχήμα 40).



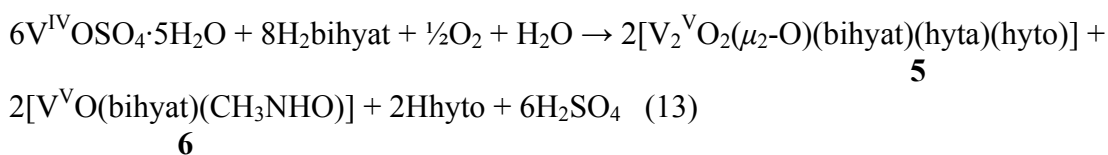
Σχήμα 40

Οι ενώσεις **4-6** συντέθηκαν σύμφωνα με το σχήμα 9. Η ένωση **4** συντέθηκε μετά από αντίδραση του V^{IV}OSO₄·5H₂O με τον υποκαταστάτη H₂bihyat σε μεθυλική αλκοόλη στους 35 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα αρχικά (12h) και έκθεση του διαλύματος της αντίδρασης στον αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου (~ 20 °C), για 5 ημέρες (Εξίσωση 12).

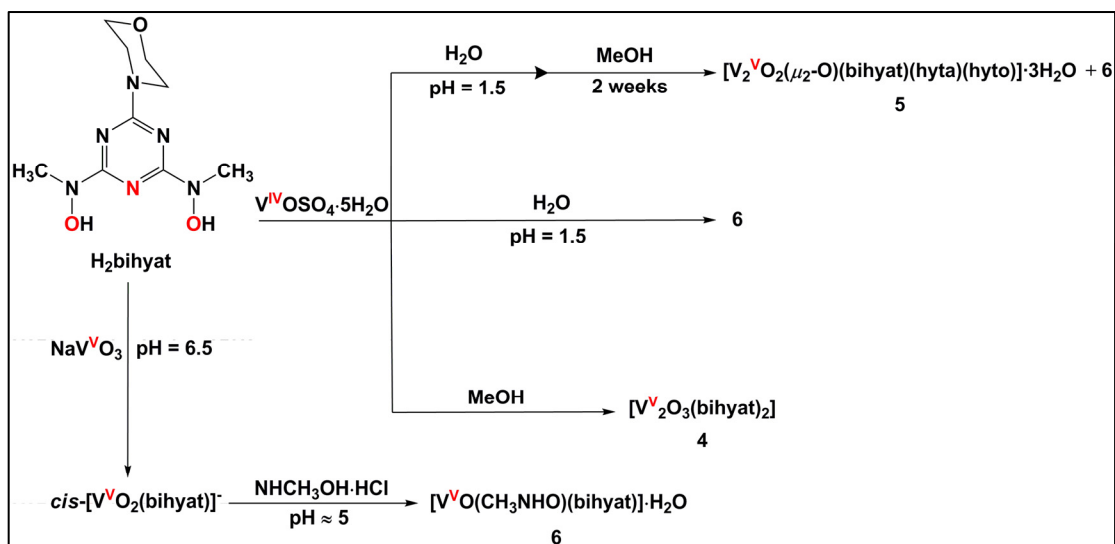


Από τις χρωματικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της ένωσης **4** (καφέ, σκοτεινό καφεκίτρινο, μαύρο και τελικά πολύ σκούρο μπλε) μπορεί κανείς να υποθέσει ότι αρχικά σχηματίζεται η ένωση "V^{IV}O(bihyat)" η οποία δεν είναι σταθερή και οξειδώνεται με αποτέλεσμα να απομονώνεται η ένωση **4**. Η σύνθεση της ένωσης **4** σε κρυσταλλική μορφή δεν μπορεί να επιτευχθεί σε θερμοκρασία δωματίου (~ 20 °C), καθώς τότε λαμβάνεται ένα μαυροπράσινο ίζημα. Στοιχειακή ανάλυση από το στερεό αυτό καθώς και το φάσμα υπερύθρου, έδειξαν ότι απομονώνουμε και πάλι την ένωση **4**, όχι όμως σε καθαρή μορφή.

Όταν η αντίδραση του V^{IV}OSO₄·5H₂O (C = 20 mM) με τον υποκαταστάτη H₂bihyat γίνεται σε νερό (12h), ακολουθούμενη από προσθήκη μεθυλικής αλκοόλης και παραμονή του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου για 2 εβδομάδες, απομονώνονται οι ενώσεις **5** και **6** (Εξίσωση 13).

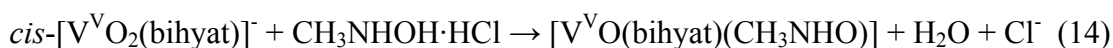


Το μίγμα των κρυστάλλων από τις ενώσεις **5** και **6**, μετά από κατεργασία με μεθυλική αλκοόλη αποδίδει την ένωση **5** σε καθαρή μορφή.

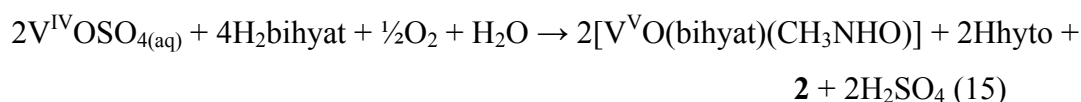


Σχήμα 41

Η ένωση **6** συντέθηκε μετά από διαδοχική προσθήκη ενός ισοδύναμου από τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$ και ενός ισοδύναμου $CH_3NHOH \cdot HCl$ σε υδατικό διάλυμα $NaVVO_3$ (Εξίσωση 14).

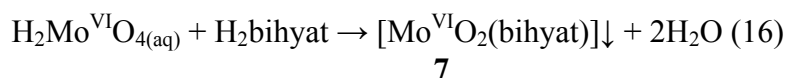


Εναλλακτικά, η ένωση **6** συντέθηκε μετά από αντίδραση ενός υδατικού διαλύματος $V^{IV}OSO_4 \cdot 5H_2O$ ($C = 40 \text{ mM}$) με 2 ισοδύναμα από τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$ σύμφωνα με την εξίσωση 15. Η ομάδα της μεθυλοδροξυλαμίνης CH_3NHO^- σχηματίζεται πιθανότατα μετά τη διάσπαση του δεσμού C-N από τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$. Στην αντίδραση αυτή σχηματίζεται και ο υποκαταστάτης $Hhyta$, όπως αποδεικνύεται από τη φασματομετρία μαζών (ESI-MS), αλλά δεν συμπεριλαμβάνεται στα προϊόντα καθώς δεν είναι ξεκάθαρο αν προκύπτει στοιχειομετρικά ή καταλυτικά.

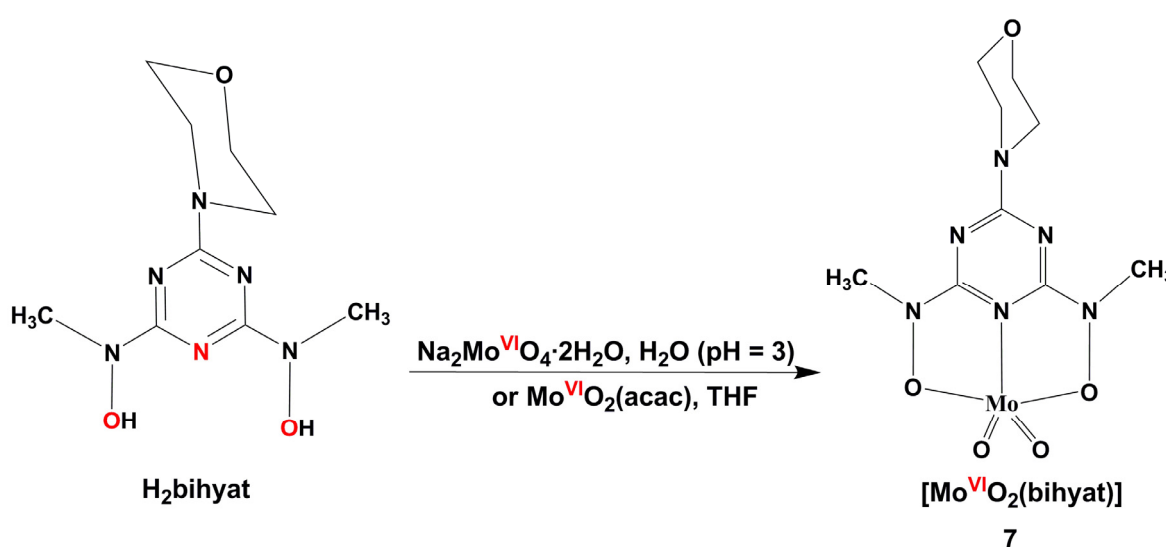
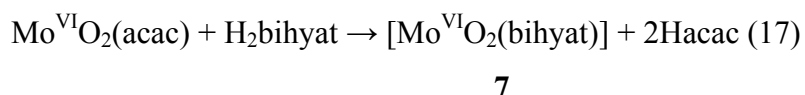


Η ένωση **7** παρασκευάστηκε σύμφωνα με το σχήμα 42. Η ένωση **7** συντέθηκε μετά από αντίδραση ενός υδατικού διαλύματος $Na_2Mo^{VI}O_4 \cdot 2H_2O$ ($pH \sim 3$) με ένα ισοδύναμο από τον

υποκαταστάτη H₂bihyat σύμφωνα με την εξίσωση 16. Η ένωση **7** καταβυθίζεται ακαριαία ως πορτοκαλοκίτρινο ίζημα.

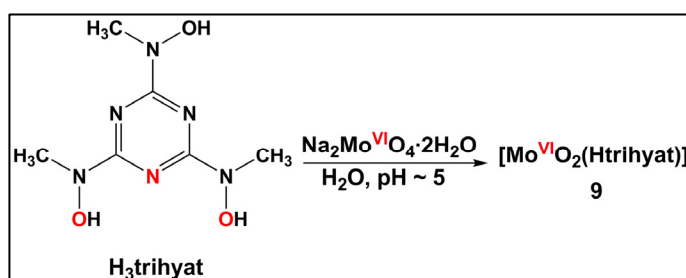
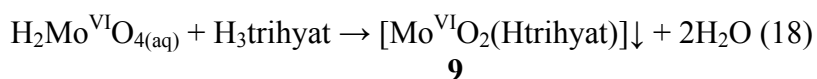


Εναλλακτικά, η ένωση **7** παρασκευάστηκε μετά από αντίδραση ενός διαλύματος Mo^{VI}O₂(acac) σε THF με ένα ισοδύναμο από τον υποκαταστάτη H₂bihyat σύμφωνα με την εξίσωση 17.



Σχήμα 42

Η ένωση **8** παρασκευάστηκε σύμφωνα με το σχήμα 43. Η ένωση **8** συντέθηκε μετά από αντίδραση ενός υδατικού διαλύματος Na₂Mo^{VI}O₄·2H₂O (pH ~ 5) με ένα ισοδύναμο από τον υποκαταστάτη H₃trihyat σύμφωνα με την εξίσωση 18. Η ένωση **8** καταβυθίζεται ακαριαία ως πορτοκαλοκόκκινο ίζημα.



Σχήμα 43

3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

3.2.1 Μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της **1**. Η μοριακή δομή του ανιόντος της ένωσης **1** φαίνεται στο σχήμα 44. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την **1** φαίνονται στον Πίνακα 7. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 7. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

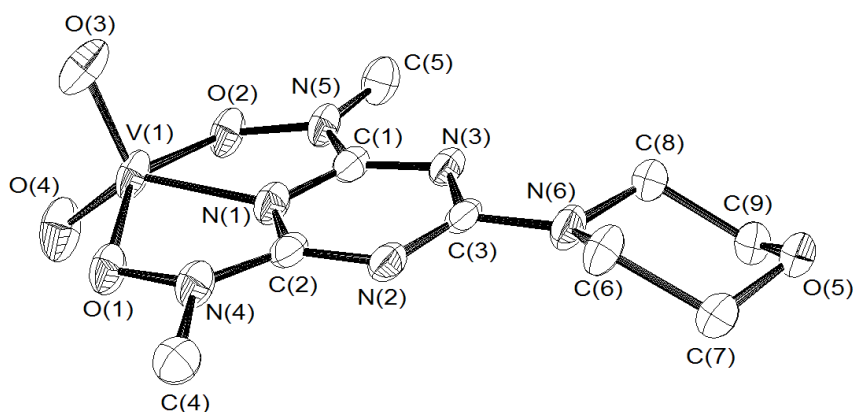
παράμετροι	1
τύπος	$\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{P}_2\text{V}_2$
μοριακό βάρος	1425.36
κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές
ομάδα συμμετρίας	$P-1$
a , Å	13.1164(16)
b , Å	16.8622(11)
c , Å	16.9807(8)
α , deg	76.311(5)
β , deg	67.911(7)
γ , deg	67.791(9)
V , Å ³	3202.2(5)
$D_{\text{υπολ}}$, Mg m ⁻³	1.478
θερμοκρασία, K	100
λ (Mo K α), Å	0.71073
Z	2
συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	0.420
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	50279/17719
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	1488
$R1(F_o)$, $wR2(F_o)$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0725, 0.2326

Πίνακας 8. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου(V) στην ένωση **1**

παράμετρος	1	
	μόριο 1	μόριο 2
V(1)-O(1)	1.974(3)	1.981(4)
V(1)-O(2)	1.994(4)	1.988(4)
V(1)-O(3)	1.624(3)	1.629(3)
V(1)-O(4)	1.637(3)	1.636(4)
V(1)-N(1)	1.993(3)	1.990(3)
O(1)-V(1)-O(2)	145.52(12)	147.74(13)
O(1)-V(1)-O(3)	102.12(15)	100.3(2)
O(1)-V(1)-O(4)	97.59(17)	98.23(17)
O(1)-V(1)-N(1)	74.27(14)	74.59(13)
O(2)-V(1)-O(3)	102.38(16)	100.9(2)
O(2)-V(1)-O(4)	95.83(17)	96.15(16)
O(2)-V(1)-N(1)	73.96(14)	74.06(13)
O(3)-V(1)-O(4)	111.06(19)	111.7(2)
O(3)-V(1)-N(1)	113.21(16)	118.09(18)
O(4)-V(1)-N(1)	135.72(17)	130.20(17)

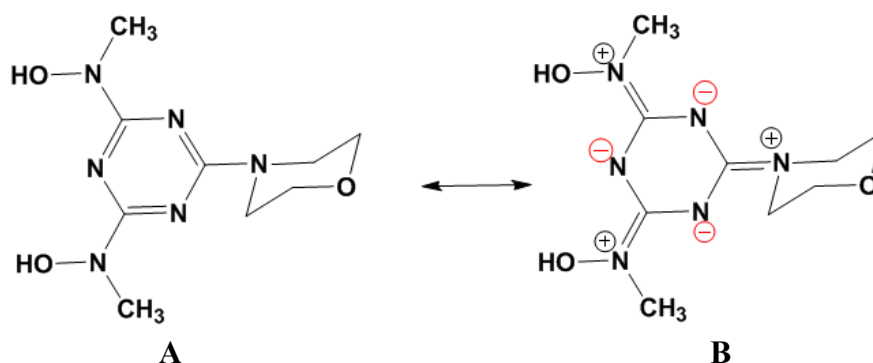
Το άτομο του βαναδίου στην ένωση **1** έχει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας και συνδέεται με τον τριδοντικό υποκαταστάτη biha^{2-} από το τριαζινικό άζωτο και από τις δύο αποπρωτονιωμένες υδροξυλάμινο-ομάδες, καθώς και με δύο όξο-ομάδες [O(3)] και [O(4)]. Οι δύο μεγαλύτερες γωνίες γύρω από το άτομο του βαναδίου είναι $\text{O(1)-V(1)-O(2)} = 145.52(12)^\circ$ και $\text{O(4)-V(1)-N(1)} = 135.72(17)^\circ$. Οι γωνίες αυτές

χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η τιμή της μεταβλητής $\tau = (145.52-135.72)/60 = 0.163$. Από τη στιγμή που η τιμή της μεταβλητής τ είναι πιο κοντά στο 0 από ότι στο 1, η γεωμετρία της ένωσης του βαναδίου προσεγγίζει την τετραγωνική πυραμίδα.



Σχήμα 44. ORTEP απεικόνιση της δομής του ανιόντος της ένωσης **1**

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί το μήκος δεσμού V(1)-N(1) το οποίο είναι ίσο με 1.993(3) Å. Το μήκος αυτό είναι ενδεικτικό ενός πολύ ισχυρού δεσμού V-N_{py} και συνιστά τη μικρότερη απόσταση V-N_{py} που έχει αναφερθεί για ενώσεις του βαναδίου. Πιο συγκεκριμένα, στην ανάλογη ένωση του βαναδίου(V) με το διπικολινικό οξύ, *cis*-[V^VO₂(dipic)]⁻, το μήκος δεσμού V-N_{py} έχει την τιμή 2.096 Å.⁶⁰ Τόσο βραχέα μήκη δεσμών V-N έχουν αναφερθεί μόνο σε ενώσεις του V(V) με αμιδικούς υποκαταστάτες (V-N_{amide}).⁶¹ Στην προσπάθεια μας να εξηγήσουμε το γεγονός αυτό, μελετήσαμε τον υποκαταστάτη H₂bihyat με βάση τις δύο δομές συντονισμού τις οποίες παρουσιάζει (Σχήμα 45).



Σχήμα 45

Πιο συγκεκριμένα: i) ο τριαζινικός δακτύλιος είναι ένα έντονα παραμορφωμένο εξάγωνο, όπου όλες οι γωνίες C-N-C είναι περίπου 115° και όλες οι γωνίες N-C-N περίπου 125°, ii) και τα έξι άτομα αζώτου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και από το άθροισμα των γωνιών για τα εξωκυκλικά άτομα αζώτου το οποίο προσεγγίζει τις 360° (Πίνακας 9).

Πίνακας 9. Γωνίες δεσμών (⁰), ενδεικτικές της επιπεδότητας των εξωκυκλικών ατόμων αζώτου

C(3)-N(6)-C(6)	120.3	C(2)-N(4)-O(1)	115.2	C(1)-N(5)-O(2)	114.6
C(3)-N(6)-C(8)	121.4	C(2)-N(4)-C(4)	127.0	C(1)-N(5)-C(5)	128.0
C(6)-N(6)-C(8)	113.8	O(1)-N(4)-C(4)	116.2	O(2)-N(5)-C(5)	117.4
άθροισμα	355.5		358.4		360.0

Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά έρχονται σε συμφωνία με την υψηλή συνεισφορά της δομής συντονισμού "B", με βάση την οποία τα εξωκυκλικά άτομα αζώτου έχουν sp² διαμόρφωση, ενώ τα ενδοκυκλικά άτομα αζώτου, συμπεριλαμβανομένου και αυτού που προσδέεται στο βανάδιο, παρουσιάζουν υψηλές ηλεκτρονιακές πυκνότητες. Επομένως, λαμβάνει χώρα μια ισχυρή τάση για προσφορά ηλεκτρονίων από το τριαζινικό άζωτο στο βανάδιο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα έναν πολύ ισχυρό δεσμό V-N.

3.2.2 Μελέτη της ένωσης Ph₄P[V^VO₂(Htrihyat)] (3)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της **3**. Η μοριακή δομή του ανιόντος της ένωσης **3** φαίνεται στο σχήμα 46. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την **3** φαίνονται στον Πίνακα 10. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 10. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihiyat})]$ (**3**)

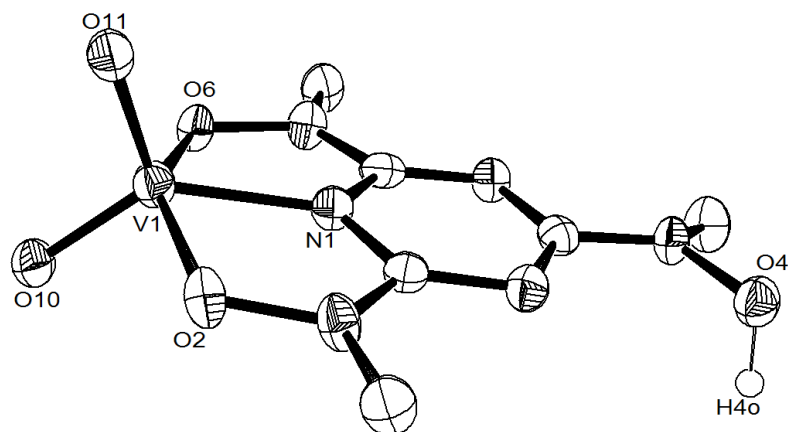
παράμετροι	3
τύπος	$\text{C}_{30} \text{H}_{30} \text{N}_6 \text{O}_5 \text{P V}$
μοριακό βάρος	636.51
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα συμμετρίας	$P2(1)/c$
a , Å	11.786(3)
b , Å	28.251(8)
c , Å	8.879(3)
α , deg	90
β , deg	98.304(5)
γ , deg	90
V , Å ³	2925.3(14)
$D_{\text{υπολ}}$, Mg m ⁻³	1320
θερμοκρασία, K	93(2)
λ (Mo K α), Å	0.71073
Z	4
συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	0.420
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	28488/5313
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	1488
$R1(F_o)$, $wR2(F_o)$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.1689/1.140

Το άτομο του βαναδίου στην ένωση **3** είναι πεντα-ενταγμένο, συνδεδεμένο με δύο όξο-ομάδες [O11], [[O10] και με τον τριδοντικό υποκαταστάτη Htrihiyat^{2-} (από το τριαζινικό άζωτο και από τις δύο αποπρωτονιωμένες υδροξυλάμινο-ομάδες). Οι δύο μεγαλύτερες γωνίες γύρω από το άτομο του βαναδίου είναι O(2)-V(1)-O(6) = 146.34⁰(12) και O(10)-V(1)-N(1) = 134.39(14)⁰. Από τη στιγμή που το O(11) δε συμπεριλαμβάνεται σε αυτές τις γωνίες, ορίζεται ως "κορυφαίος" υποκαταστάτης, ενώ $\tau = (146.35-134.37)/60 = 0.200$. Από τη στιγμή που η τιμή της μεταβλητής τ είναι

πιο κοντά στο 0 από ότι στο 1, η γεωμετρία της ένωσης του βαναδίου προσεγγίζει την τετραγωνική πυραμίδα.

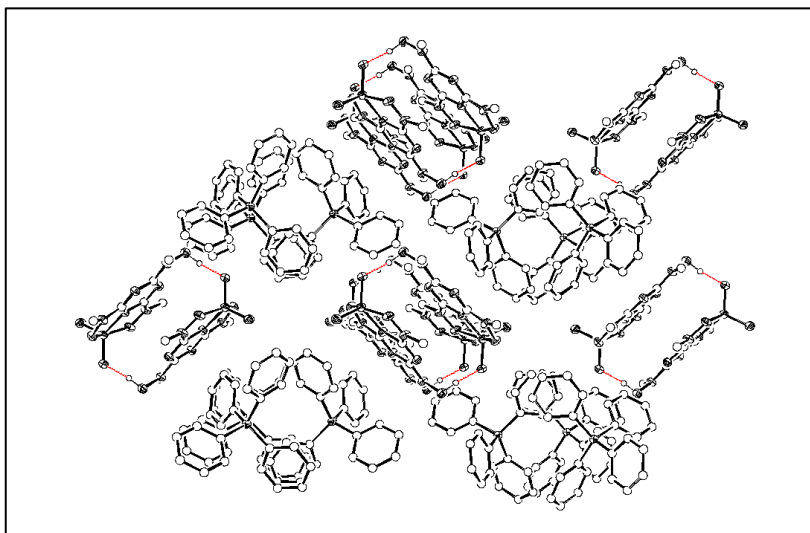
Πίνακας 11. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου(V) στην ένωση **3**

Παράμετρος	Μήκος δεσμού
V(1)-O(11)	1.617(3)
V(1)-O(10)	1.663(3)
V(1)-O(6)	1.983(3)
V(1)-O(2)	1.974(3)
V(1)-N(1)	1.997(3)
O(2)-V(1)-O(6)	146.34(12)
O(11)-V(1)-O(10)	110.32(13)
O(2)-V(1)-N(1)	74.37(12)
O(10)-V(1)-O(6)	96.90(13)
O(11)-V(1)-O(6)	102.08(14)
O(6)-V(1)-N(1)	74.08(12)
O(10)-V(1)-O(2)	96.77(13)
O(11)-V(1)-O(2)	101.72(15)
O(10)-V(1)-N(1)	134.39(14)
O(11)-V(1)-N(1)	115.29(13)



Σχήμα 46. ORTEP απεικόνιση της δομής του ανιόντος της ένωσης **3**

Ο όξο-υποκαταστάτης [O(10)], ο οποίος σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το [H(4o)] της μη-ενταγμένης υδροξυλαμίνης (Σχήμα 47), εμφανίζει ένα σημαντικά υψηλότερο μήκος δεσμού (1.663(3) Å) σε σχέση με το [O(11)] το οποίο δε συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου ((1.617(3) Å). Το μήκος του δεσμού υδρογόνου H(4o)- O(10) είναι ίσο με 2.599 Å. Στο σχήμα 47 φαίνεται η μοριακή δομή του ανιόντος της ένωσης **3** λαμβάνοντας υπόψη τους δεσμούς υδρογόνου. Αυτό που βλέπουμε είναι ο σχηματισμός "διμερών", στα οποία κάθε μονομερές συνδεεται με το άλλο με δύο δεσμούς υδρογόνου.



Σχήμα 47. Μοριακή δομή της ένωσης **3**. Κάθε μονομερές συνδεεται με το επόμενο με δύο δεσμούς υδρογόνου.

3.2.3 Μελέτη της ένωσης $[V^V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$ (4)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-Χ παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της 4. Η μοριακή δομή της ένωσης 4 φαίνεται στο σχήμα 48. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την 4 φαίνονται στον Πίνακα 12. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 13.

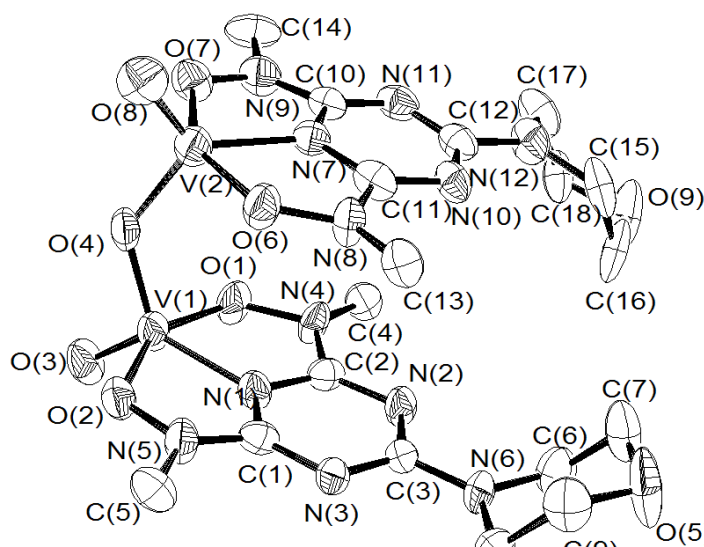
Πίνακας 12. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $[V^V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$

παράμετροι	4
τύπος	$C_{18}H_{28}N_{12}O_9V_2$
μοριακό βάρος	658.40
κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές
ομάδα συμμετρίας	$P-1$
a , Å	10.684(3)
b , Å	10.8326(18)
c , Å	12.759(3)
α , deg	76.914(17)
β , deg	69.12(2)
γ , deg	74.516(18)
V , Å ³	1315.4(5)
$D_{\text{υπολ}}$, Mg m ⁻³	1.662
θερμοκρασία, K	100
λ (Mo K α), Å	0.71073
Z	2
συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	0.783
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	16868/6730
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	676
$R1(F_o)$, $wR2(F_o)$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0708, 0.1431

Πίνακας 13. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου(V) στην ένωση **4**

Παράμετρος	Μήκος δεσμού
V(1)-O(1)	1.915(5)
V(1)-O(2)	1.903(5)
V(1)-O(3)	1.605(4)
V(1)-O(4)	1.775(5)
V(1)-N(1)	1.966(5)
V(2)-O(4)	1.785(4)
V(2)-O(6)	1.922(4)
V(2)-O(7)	1.904(5)
V(2)-O(8)	1.570(5)
V(2)-N(7)	1.980(5)
O(1)-V(1)-O(2)	148.90(18)
O(1)-V(1)-O(3)	98.2(2)
O(1)-V(1)-O(4)	99.3(2)
O(1)-V(1)-N(1)	74.9(2)
O(2)-V(1)-O(3)	98.3(2)
O(2)-V(1)-O(4)	100.1(2)
O(3)-V(1)-O(4)	108.7(2)
O(3)-V(1)-N(1)	128.0(2)
O(4)-V(1)-N(1)	123.2(2)
V(1)-O(4)-V(2)	128.3(2)
O(4)-V(2)-O(6)	99.51(19)
O(4)-V(2)-O(7)	98.2(2)
O(4)-V(2)-O(8)	109.8(2)
O(4)-V(2)-N(7)	123.0(2)
O(6)-V(2)-O(7)	148.1(2)
O(6)-V(2)-O(8)	98.1(2)
O(6)-V(2)-N(7)	74.2(2)
O(7)-V(2)-O(8)	98.2(2)
O(7)-V(2)-N(7)	74.1(2)
O(8)-V(2)-N(7)	127.2(2)

Τα δύο κομμάτια της ένωσης **4**, τα οποία ενώνονται με ένα άτομο οξυγόνου [O(4)], έχουν ακριβώς το ίδιο περιβάλλον ένταξης για το οποίο ελάχιστες διαφορές παρατηρούνται σχετικά με τα μήκη και τις γωνίες δεσμών. Η μεταβλητή τ έχει την τιμή 0.348 και για τα δύο άτομα βαναδίου V(1) και V(2) και αυτό συνεπάγεται ότι η τετραγωνική πυραμίδα παραμορφώνεται και για τα δύο άτομα βαναδίου προς μια τριγωνική πρισματική γεωμετρία. Και τα δύο άτομα βαναδίου συνδέονται με έναν τριδοντικό υποκαταστάτη bihyat^{2-} από το τριαζινικό άζωτο και από τις δύο αποπρωτονιωμένες υδροξυλάμινο-ομάδες, με μία μ_2 -όξο γέφυρα και με έναν όξο-υποκαταστάτη.



Σχήμα 48. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης **4**

Μελετώντας τη βασική δομική μονάδα $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ της **4**, βλέπουμε ότι παρουσιάζει μια παραμορφωμένη *syn-angular* διαμόρφωση με τη διέδρη γωνία, η οποία ορίζεται από τα επίπεδα O(3)-V(1)-O(4) και O(8)-V(2)-O(4), να είναι ίση με $24.7(3)^\circ$. Η γωνία V(1)-O(4)-V(2) [$128.3(3)^\circ$] είναι στην κλίμακα $100\text{-}170^\circ$, όπως έχει παρατηρηθεί και για άλλες ενώσεις οι οποίες περιέχουν τη βασική δομική μονάδα $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$. Έχει διαπιστωθεί ότι η γωνία V-O-V εξαρτάται από τη γεωμετρία της βασική δομική μονάδα $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$, με τις *syn-angular* διαμορφώσεις να εμφανίζουν μικρότερες γωνίες σε σχέση με τις σχεδόν γραμμικές V-O-V *anti-angular* γεωμετρίες.⁶³ Υπάρχουν ελάχιστες εξαιρέσεις, οι οποίες να παραβαίνουν αυτό τον κανόνα, οι οποίες οφείλονται σε στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο τμημάτων του διμερούς. Η σχετικά χαμηλή τιμή για τη γωνία V-O-V στην ένωση **4** βρίσκεται σε συμφωνία με την *syn-angular* διαμόρφωση της βασικής δομικής μονάδας $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$.

3.2.4 Μελέτη της ένωσης $[V_2^V O_2(\mu_2-O)(bihyat)(hyta)(hyto)] \cdot 3H_2O$ (**5**)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της **5** (μαύροι κρύσταλλοι). Η μοριακή δομή της ένωσης **5** φαίνεται στο σχήμα 49. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την **5** φαίνονται στον Πίνακα 14. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 14. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση **5**

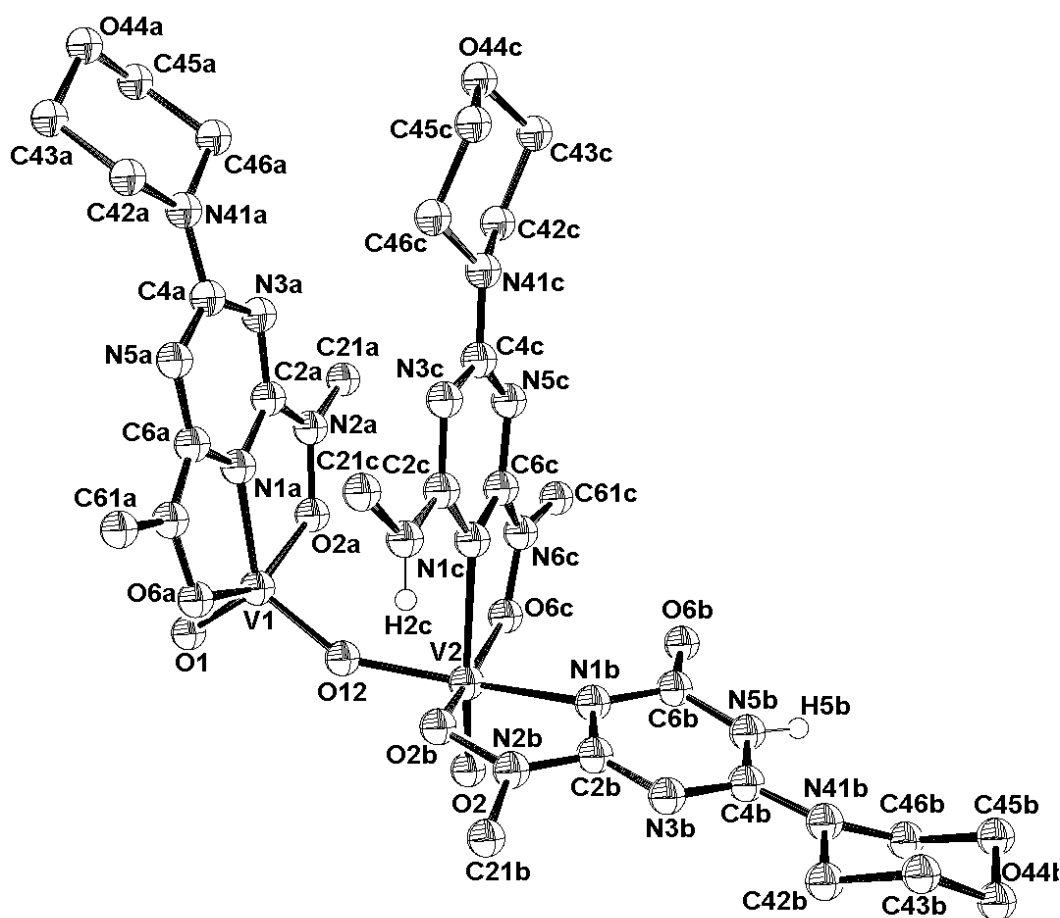
παράμετροι	5
τύπος	$C_{26}H_{47}N_{17}O_{14}V_2$
μοριακό βάρος	923.69
κρυσταλλικό σύστημα	orthorombic
ομάδα συμμετρίας	P na21
a , Å	14.8530(12)
b , Å	16.1914(13)
c , Å	16.2365(13)
α , deg	90.00
β , deg	90.00
γ , deg	90.00
V , Å ³	3904.7(5)
$D_{\text{υπολ}}$, Mg m ⁻³	1.571
θερμοκρασία, K	100(1)
λ (Mo K α), Å	0.71073
Z	4
συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	0.565
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	23217/6351
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	1920
$R1(F_o)$, $wR2(F_o)$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0497, 0.1187

Πίνακας 15. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου(V) στην ένωση **5**

Παράμετρος	Μήκος δεσμού
V(1)-O(1)	1.601(3)
V(1)-O(2a)	1.972(3)
V(1)-O(6a)	1.942(3)
V(1)-N(1a)	1.964(4)
V(1)-O(12)	1.711(3)
V(2)-N(1a)	2.093(4)
V(2)-N(1b)	2.280(4)
V(2)-O(2)	1.606(3)
V(2)-O(12)	1.927(3)
V(2)-O(2a)	1.971(3)
V(2)-O(6a)	1.871(3)
O(1)-V(1)-O(12)	109.94(12)
O(1)-V(1)-O(2a)	97.81(15)
O(1)-V(1)-O(6a)	100.04(14)
O(12)-V(1)-O(2a)	98.52(13)
O(12)-V(1)-O(6a)	99.05(13)
O(6A)-V(1)-O(2a)	149.11(15)
O(1)-V(1)-N(1a)	120.00(15)
O(12)-V(1)-N(1a)	130.63(15)
O(6A)-V(1)-N(1a)	74.73(15)
N(1A)-V(1)-O(2a)	74.54(15)
V(1)-O(12)-V(2)	151.50(17)
O(2)-V(2)-O(6C)	92.65(15)
O(2)-V(2)-O(12)	99.08(14)
O(6C)-V(2)-O(12)	100.71(13)
O(2)-V(2)-O(2b)	103.33(14)
O(6C)-V(2)-O(2b)	162.63(14)
O(12)-V(2)-O(2b)	83.66(12)
O(2)-V(2)-N(1b)	94.70(15)
O(6C)-V(2)-N(1b)	95.25(14)
O(12)-V(2)-N(1b)	158.33(14)
O(2B)-V(2)-N(1b)	76.91(13)
O(2)-V(2)-N(1c)	166.18(15)
O(6C)-V(2)-N(1c)	73.61(14)
O(12)-V(2)-N(1c)	82.42(13)
O(2B)-V(2)-N(1c)	90.50(13)
N(1B)-V(2)-N(1c)	88.18(14)

Η ασύμμετρη ένωση **5** αποτελείται από ένα πεντα-ενταγμένο άτομο βαναδίου V(1) και από ένα εξα-ενταγμένο V(2), τα οποία συνδέονται με μία όξο-γέφυρα O(12). Η όξο γέφυρα είναι ασύμμετρη, ($d[V(1)-O(12)] = 1.711(3)$ Å και $d[V(2)-O(12)] = 1.927(3)$ Å), με το μεγαλύτερο δεσμό να βρίσκεται στο εξα-ενταγμένο άτομο βαναδίου V(2). Το γεγονός αυτό δίνει την

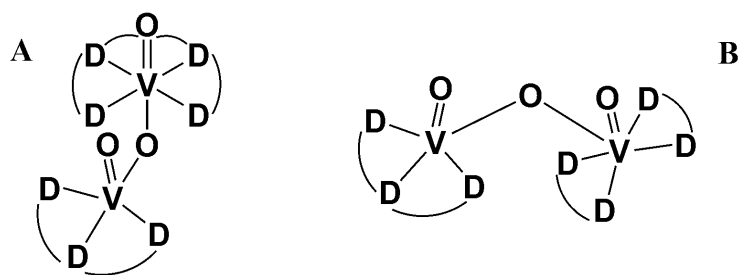
εντύπωση ότι η ένωση **5** προέκυψε από την αντίδραση του ανιόντος $cis-[V^VO_2(bihyat)]^-$ με το κατιόν " $\{[V^VO(hyta)(hyto)]^+\}$ ".



Σχήμα 49. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης **5**

Το πεντα-ενταγμένο άτομο του βαναδίου V(1) έχει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας ($\tau = 0.308$) και συνδέεται με έναν τριδοντικό υποκαταστάτη $bihyat^{2-}$ από το τριαζινικό άζωτο και από τις δύο αποπρωτονιωμένες υδροξυλάμινο-ομάδες, με μία μ_2 -όξο γέφυρα και με έναν τερματικό όξο-υποκαταστάτη. Τα τρία άτομα δότες O(2a), N(1a) and O(6a) από τον υποκαταστάτη $bihyat^{2-}$ μαζί με το O(12) από τη μ_2 -όξο γέφυρα ορίζουν το ισημερινό επίπεδο γύρω από το V(1) και οι αποκλίσεις τους από το επίπεδο αυτό είναι 0.251, -0.303, 0.253 και -0.202 Å αντίστοιχα. Το άτομο του βαναδίου V(1) είναι μετατοπισμένο κατά 0.515 Å από το ισημερινό επίπεδο προς τον όξο υποκαταστάτη O(1) ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή της πυραμίδας. Το ιδιαίτερα αξιοσημείωτο βραχύ μήκος δεσμού V(1)-N(1a) = 1.964(4) Å, οφείλεται στην υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του τριαζινικού αζώτου, η οποία είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής συνεισφοράς των

εξωκυκλικών ατόμων αζώτου (Σχήμα 45). Το εξα-ενταγμένο άτομο βαναδίου, V(2), διαθέτει γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου και συνδέεται με έναν τερματικό όξο-υποκαταστάτη, με τη μ_2 -όξο γέφυρα, με τα δύο τριαζινικά άτομα αζώτου και με τα δύο αποπρωτονιωμένα άτομα οξυγόνου από τις υδροξυλαμινο-ομάδες των υποκαταστατών hyta^- και hyto^- . Τα άτομα δότες O(2b) και N(1b) του χηλικού υποκαταστάτη hyto^- μαζί το άτομο οξυγόνου O(12) της μ_2 -όξο γέφυρας και το άτομο οξυγόνου O(6c) του χηλικού υποκαταστάτη hyta^- ορίζουν το μεσημβρινό επίπεδο και αποκλίνουν -0.033 , 0.030 , 0.029 και -0.025 Å αντίστοιχα, από το ιδανικό επίπεδο που ορίζεται μεταξύ τους. Το άτομο του βαναδίου V(1) είναι μετατοπισμένο κατά 0.241 Å από το μεσημβρινό επίπεδο προς τον τερματικό όξο υποκαταστάτη O(2). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το μήκος δεσμού V(2)-N(1b) = $2.093(4)$ Å είναι μεγαλύτερο κατά 0.13 Å σε σχέση με το αντίστοιχο μήκος δεσμού V(1)-N(1a) = $1.964(4)$ Å. Με άλλα λόγια, το τριαζινικό άτομο αζώτου N(1b) συμπεριφέρεται σαν πυριδινικό άζωτο και αυτό πιθανότατα δείχνει ότι στο N(1b) δεν υπάρχει υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αναφορικά με το πολύ μεγάλο μήκος δεσμού V(2)-N(1c) = $2.280(4)$ Å, αυτό έχει να κάνει με την ισχυρή trans επίδραση της όξο ομάδας. Τα επίπεδα των υποκαταστατών bihyat^{2-} και hyta^- είναι σχεδόν παράλληλα όπως φαίνεται στο σχήμα 49. Τα υπόλοιπα ασύμμετρα διμερή του βαναδίου(V) που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία,⁶³ περιέχουν έναν τετραδοντικό και έναν τριδοντικό υποκαταστάτη συνδεδεμένους στα δύο άτομα βαναδίου(V) (Σχήμα 50),



Σχήμα 50

με τον τετραδοντικό υποκαταστάτη να "σπρώχνει" την όξο-ομάδα της μ_2 -όξο γέφυρας σε trans θέση [$\angle(\text{O}=\text{V}-\text{O}) \approx 170-175^\circ$] στο εξα-ενταγμένο άτομο βαναδίου και να οδηγεί σε ένα υψηλό μήκος δεσμού $\text{V}-\text{O}_{\text{bri}} \approx 2.16$ Å. Η ένωση **5** διαθέτει δύο διδοντικούς και έναν τριδοντικό υποκαταστάτη συνδεδεμένους στα άτομα του βαναδίου (Σχήμα 50). Η σύμπλεξη

των δύο διδοντικών υποκαταστατών στο εξα-ενταγμένο άτομο βαναδίου επιτρέπει τη cis – διαμόρφωση για την τερματική και τη μ_2 -όξο ομάδα [$\angle(\text{O}=\text{V}-\text{O}) = 99.08(14)^\circ$]. Γι'αυτό το λόγο, η απόσταση $d(\text{V}-\text{O}_{\text{bri}}) = 1.927(3) \text{ \AA}$ είναι κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτές που έχουν παρατηρηθεί στις αναφερθείσες ασύμμετρες διμερείς ενώσεις του βαναδίου(V) (Πίνακας 16).

Πίνακας 16. Σύγκριση βασικών δομικών χαρακτηριστικών [μήκη (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$)] της ένωσης **5** με αναφερθείσες ασύμμετρες διμερείς ενώσεις του βαναδίου(V)

παράμετρος	ένωση				
	5	2['] ^d	3['] ^d	4['] ^d	5['] ^d
$\angle[\text{V}(1)-\text{O}-\text{V}(2)]^a$	151.50(17)	158.76(9)	117.92(8)	166.20(9)	157.79(16)
γωνία στρέψης ^b	-1.6	-38.87	-178.35	-50.59	33.20
δίεδρη γωνία ^c	18.8	75.63	10.44	80.81	81.79
$d[\text{V}(1) \cdots \text{V}(2)]$	3.525	3.7633(5)	3.3084(6)	3.7921(7)	3.7395(13)
$[\text{O}=\text{V}(2)-\text{O}_b]$	99.08(14)	170.41(7)	174.67(8)	171.89(8)	173.28(14)
$d[\text{V}(2)-\text{O}_b]$	1.927(3)	2.1772(15)	2.1658(16)	2.1461(16)	2.140(3)

^aΤα V(1) and V(2) αντιστοιχούν στα πεντα- και εξα-ενταγμένα άτομα βαναδίου αντίστοιχα.

^bΓωνία στρέψης ανάμεσα σε $\text{V}(1)=\text{O}_i/\text{V}(2)=\text{O}_i$. ^cΔίεδρη γωνία η οποία ορίζεται από τα επίπεδα $\text{O}_i, \text{V}(1), \text{O}_b$ και $\text{O}_b, \text{V}(2), \text{O}_i$ planes. ^dΟι ενώσεις **2'**, **3'**, **4'** και **5'** αντιστοιχούν στις ενώσεις **2**, **3**, **4** και **5** της αναφοράς 63.

Από τον πίνακα 16 είναι ξεκάθαρο ότι η απόσταση $\text{V} \cdots \text{V}$ εξαρτάται κυρίως από τη γωνία $\angle[\text{V}(1)-\text{O}-\text{V}(2)]$. Όταν αυτή η γωνία μειώνεται και η απόσταση $\text{V} \cdots \text{V}$ μειώνεται και το αντίστροφο.

3.2.5 Μελέτη της ένωσης $[V^V O(\text{bihyat})(\text{methy})] \cdot H_2O$ (6)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-Χ παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της **5** (κίτρινοι κρύσταλλοι). Η μοριακή δομή της ένωσης **6** φαίνεται στο σχήμα 51. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την **6** φαίνονται στον Πίνακα 17. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 17. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $[V^V O(\text{bihyat})(\text{methy})] \cdot H_2O$

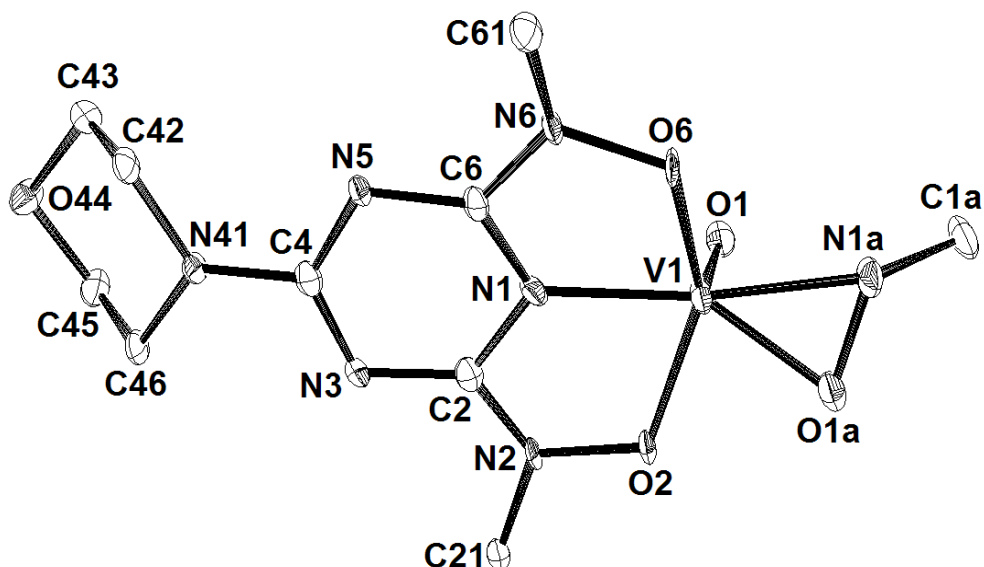
παράμετροι	6
τύπος	$C_{10}H_{20}N_7O_6V$
μοριακό βάρος	385.27
κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές
ομάδα συμμετρίας	$P-1$
a , Å	7.8156(6)
b , Å	8.8133(8)
c , Å	12.7313(10)
α , deg	102.554(7)
β , deg	92.762(6)
γ , deg	113.268(8)
V , Å ³	777.52(13)
$D_{\text{υπολ}}$, Mg m ⁻³	1.646
θερμοκρασία, K	100(1)
λ (Mo K α), Å	0.71073
Z	2
συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	0.684
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	5799/2692
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	400
$R1(F_o)$, $wR2(F_o)$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0497, 0.1187

Πίνακας 18. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου(V) στην ένωση **6**

Παράμετρος	Μήκος δεσμού
V(1)-O(1)	1.596(3)
V(1)-O(2)	1.977(3)
V(1)-O(6)	1.972(2)
V(1)-N(1)	1.966(3)
V(1)-O(1a)	1.886(3)
V(1)-N(1a)	2.029(3)
O(1)-V(1)-O(1a)	109.35(16)
O(1)-V(1)-O(2)	102.17(11)
O(1A)-V(1)-O(2)	78.34(10)
O(1A)-V(1)-O(6)	112.70(10)
O(1)-V(1)-O(6)	107.62(12)
O(6)-V(1)-O(2)	141.34(10)
O(1A)-V(1)-N(1a)	41.11(11)
O(1)-V(1)-N(1a)	97.44(13)
O(2)-V(1)-N(1a)	119.39(11)
O(1)-V(1)-N(1)	104.48(12)

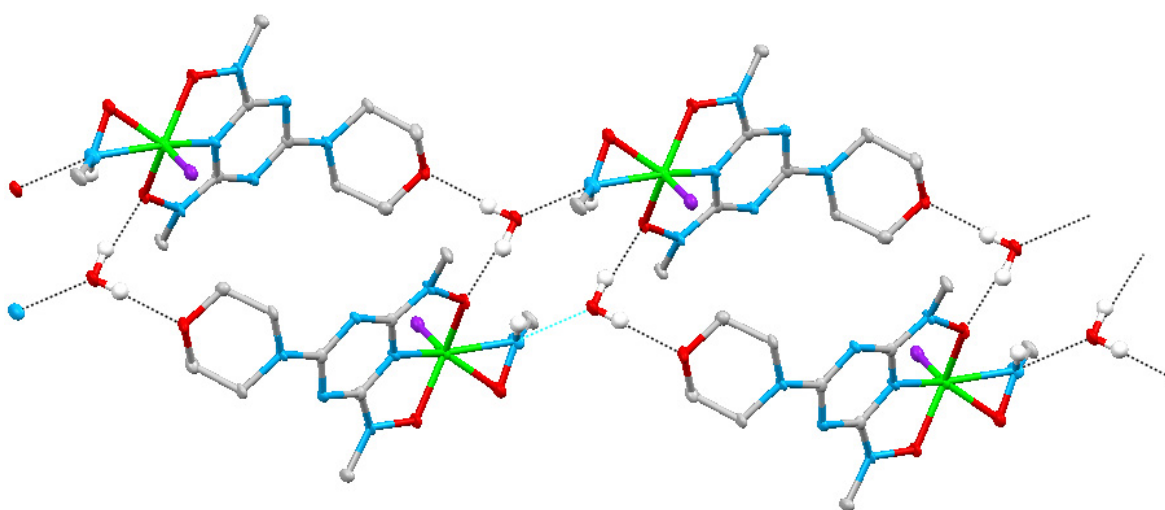
Το άτομο του βαναδίου στην ένωση **6** εμφανίζει μια αρκετά παραμορφωμένη γεωμετρία πενταγωνικής πυραμίδας, με τον οξο-υποκαταστάτη να βρίσκεται στην κορυφή και τα υπόλοιπα πέντε άτομα δότες από τους υποκαταστάτες $\text{bihy}^{\text{2-}}$ και methy^- να βρίσκονται στη βάση της πυραμίδας. Τα τρία άτομα δότες, τα οποία ανήκουν στον υποκαταστάτη $\text{bihy}^{\text{2-}}$,

αποκλίνουν ελάχιστα από τη βάση της πυραμίδας [N(1) 0.029, O(2) 0.055 και O(6) 0.083 Å], ενώ αυτά που ανήκουν στον υποκαταστάτη methy⁻ αποκλίνουν σε σημαντικό βαθμό [N(1a) 0.195 και O(1a) 0.196 Å]. Το άτομο του βαναδίου αποκλίνει κατά 0.485 Å από τη βάση της πυραμίδας προς τον οξο-υποκαταστάτη.



Σχήμα 51. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης 6

Η δομή της ένωσης 6 στο χώρο αποκαλύπτει το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των O(44), O(6), H(1a) που ανήκει στο N(1a) και μορίων νερού (Σχήμα 52).



Σχήμα 52. Δομή της ένωσης 6 στο χώρο παρουσία των δεσμών υδρογόνου.

3.2.6 Μελέτη της ένωσης [Mo^{VI}O₂(bihyat)] (7)

Κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X παραλάβαμε όπως περιγράφεται στη σύνθεση της 7 (Μέθοδος Β). Η μοριακή δομή της ένωσης 7 φαίνεται στο σχήμα 53. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την 7 φαίνονται στον Πίνακα 19. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του βαναδίου φαίνονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 19. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση [Mo^{VI}O₂(bihyat)]

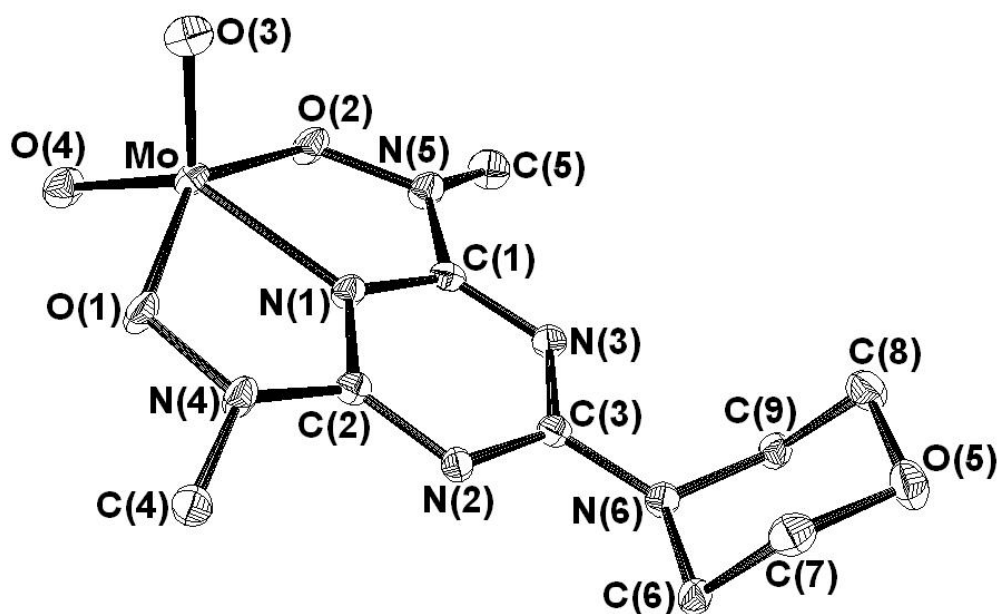
παράμετροι	7
τύπος	C ₉ H ₁₄ N ₆ O ₅ Mo
μοριακό βάρος	382.20
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα συμμετρίας	C2/c
<i>a</i> , Å	18.4631(15)
<i>b</i> , Å	9.9449(10)
<i>c</i> , Å	14.7721(16)
<i>α</i> , deg	90.00
<i>β</i> , deg	106.083(8)
<i>γ</i> , deg	90.00
<i>V</i> , Å ³	2606.2(4)
<i>D</i> _{υπολ} , Mg m ⁻³	1.948
θερμοκρασία, K	100(1)
<i>λ</i> (Mo Kα), Å	0.71073
<i>Z</i>	8
συντελεστής απορρόφησης (<i>μ</i>), mm ⁻¹	1.041
Αριθμός δεδομένων που συλλέχθηκαν/μονάδα	23831/3841
Αριθμός δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν	1536
<i>R</i> 1(<i>F</i> _o), <i>wR</i> 2(<i>F</i> _o) [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0277, 0.0810

Πίνακας 20. Μήκη (Å) και γωνίες (deg) δεσμών που σχετίζονται με τη σφαίρα ένταξης του μολυβδαινίου(VI) στην ένωση **7**

Παράμετρος	Μήκος δεσμού
Mo(1)-O(1)	1.9920(16)
Mo(1)-O(2)	1.9799(16)
Mo(1)-O(3)	1.7015(17)
Mo(1)-O(4)	1.7077(17)
Mo(1)-N(1)	2.0610(19)
O(1)-Mo(1)-O(2)	142.76(6)
O(1)-Mo(1)-O(3)	103.51(7)
O(1)-Mo(1)-O(4)	98.20(8)
O(1)-Mo(1)-N(1)	72.14(7)
O(2)-Mo(1)-O(3)	101.82(8)
O(2)-Mo(1)-O(4)	99.01(8)
O(2)-Mo(1)-N(1)	72.65(7)
O(3)-Mo(1)-O(4)	108.70(8)
O(3)-Mo(1)-N(1)	114.64(8)
O(4)-Mo(1)-N(1)	136.66(8)

Το άτομο του μολυβδαινίου στην ένωση **7** έχει γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας και συνδέεται με τον τριδοντικό υποκαταστάτη biha^{2-} από το τριαζινικό άζωτο και από τις δύο αποπρωτονιωμένες υδροξυλάμινο-ομάδες, καθώς και με δύο όξο-ομάδες [O(3)] και [O(4)]. Οι δύο μεγαλύτερες γωνίες γύρω από το άτομο του μολυβδαινίου είναι $\text{O}(1)\text{-Mo}(1)\text{-O}(2) = 142.76(6)$ και $\text{O}(4)\text{-Mo}(1)\text{-N}(1) = 136.66(8)^0$. Οι γωνίες αυτές χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η τιμή της μεταβλητής $\tau = (142.76-136.66)/60 =$

0.102. Από τη στιγμή που η τιμή της μεταβλητής τ είναι πιο κοντά στο 0 από ότι στο 1, η γεωμετρία της ένωσης του μολυβδαινίου προσεγγίζει την τετραγωνική πυραμίδα.



Σχήμα 53. ORTEP απεικόνιση της δομής της ένωσης 7

Το μήκος δεσμού Mo(1)-N(1) είναι ίσο με 2.0610(19) Å. Στην ένωση του μολυβδαινίου(VI) με το διπικολινικό οξύ [Mo^{VI}O₂(dipic)(DMF)], το μήκος δεσμού Mo-N_{py} είναι ίσο με 2.190(2) Å.⁶⁴ Το μήκος δεσμού Mo(1)-N(1) είναι ενδεικτικό ενός πολύ ισχυρού δεσμού Mo-N_{py} και συνιστά μια από τις μικρότερες απόσταση Mo-N_{py} που έχουν αναφερθεί για ενώσεις του μολυβδαινίου.

3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

3.3.1 Πειραματικό μέρος

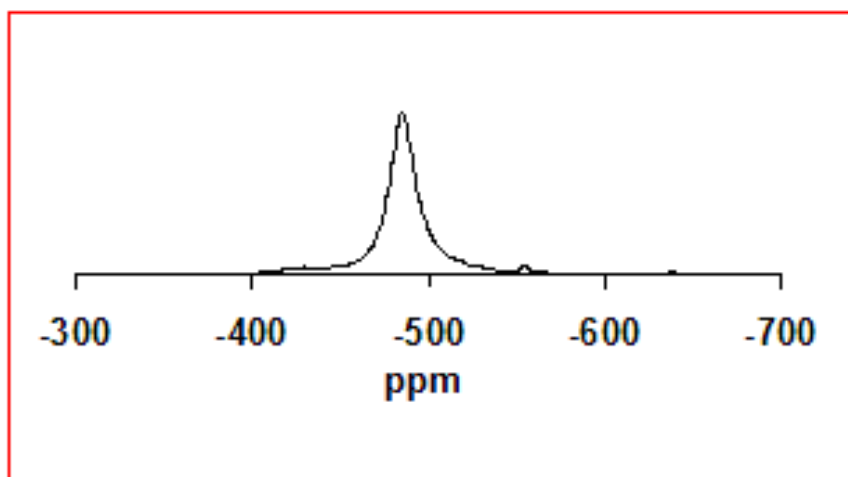
Τα φάσματα NMR καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker Avance 300 στα 300 MHz, 75.5 MHz και 78.9 MHz καθώς και σε φασματόμετρο Bruker AV-500 στα 500.13 MHz, 125.77 MHz και 131.49 MHz για τους πυρήνες ^1H , ^{13}C και ^{51}V αντίστοιχα. Για τα πειράματα ^1H and ^{13}C NMR σε οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιήθηκε το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS) ως ένωση αναφοράς, ενώ σε υδατικά διαλύματα η tert-βουτανόλη. Για τα πειράματα ^{51}V NMR χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $\text{V}^{\text{V}}\text{OCl}_3$ σε CDCl_3 ως ένωση αναφοράς.

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν διαλύοντας κρυσταλλικό στερεό στον κατάλληλο διαλύτη (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN ή D_2O) ακριβώς πριν την έναρξη των πειραμάτων. Η σταθερότητα ως προς υδρόλυση και ως προς οξειδοαναγωγή, της ένωσης **2**, συναρτήσκει του χρόνου σε κάθε pH, μελετήθηκε λαμβάνοντας το φάσμα ^1H NMR, αμέσως και μετά από 24h από τη ρύθμιση του pH των δειγμάτων. 24h μετά τη ρύθμιση του pH (pHs από 1.5 έως 11.0), τα φάσματα ^1H NMR ήταν ταυτόσημα με εκείνα τα οποία ελήφθησαν σε χρόνο μηδέν, πράγμα που δείχνει ότι η σύσταση των δειγμάτων παραμένει σταθερή συναρτήσκει του χρόνου. Τα πειράματα εύρεσης σταθερότητας με 2,6-πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ (H_2dipic) έγιναν υπό συνθήκες σταθερής ιονικής ισχύος παρουσία 0.40 M KCl. Τα διαλύματα αφέθηκαν για μισή ώρα σε ηρεμία, προς εξισορρόπηση, πριν από κάθε πείραμα. Το pH των δειγμάτων ρυθμίστηκε με αραιό διάλυμα DCl ή NaOD σε D_2O , και ελέγχθηκε η τιμή του πριν και μετά από κάθε πείραμα.

3.3.2 Αποτελέσματα

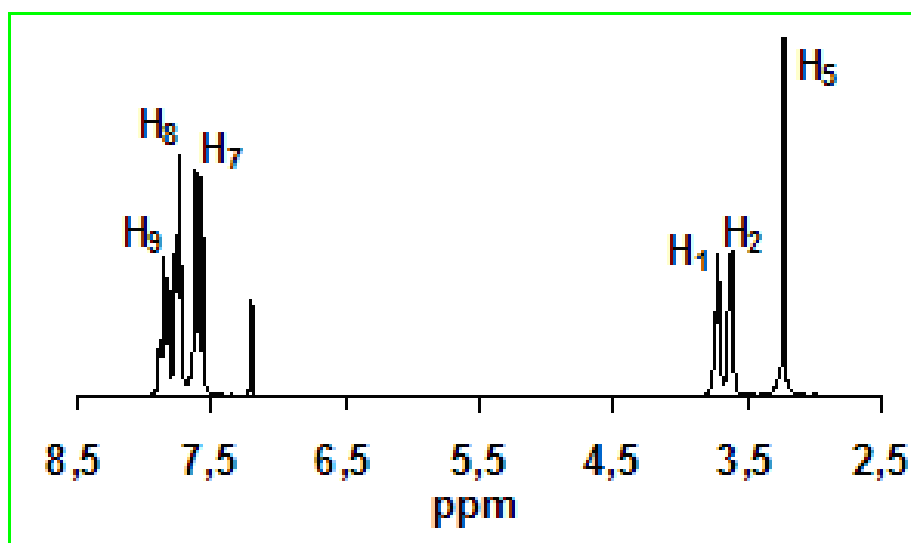
3.3.2.1 Μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1**)**

Το φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης **1**, σε CDCl_3 , δίνει ένα σήμα για το βανάδιο(V) στα -485 ppm (Σχήμα 22). Αυτές οι χημικές μετατοπίσεις είναι πολύ κοντά σε αυτές που έχουν αναφερθεί για πεντα-ενταγμένες ενώσεις του βαναδίου(V) με ηλεκτραρνητικά άτομα δότες (όπως τα άτομα οξυγόνου και αζώτου).¹⁰



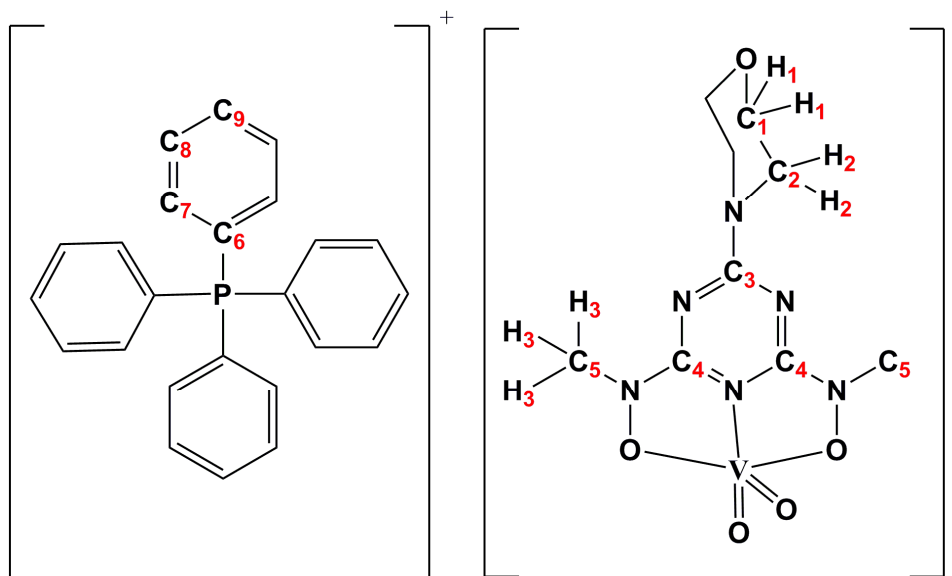
Σχήμα 54. Φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ σε CDCl_3

Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης **1**, σε CDCl_3 , φαίνεται στο σχήμα 55. Οι δύο τριπλές κορυφές στα 3.79 (4H_1) και 3.68 ppm (4H_2) αποδίδονται στα πρωτόνια του μορφολινικού δακτυλίου (Σχήμα 56).



Σχήμα 55. Φάσμα ^1H NMR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ σε CDCl_3

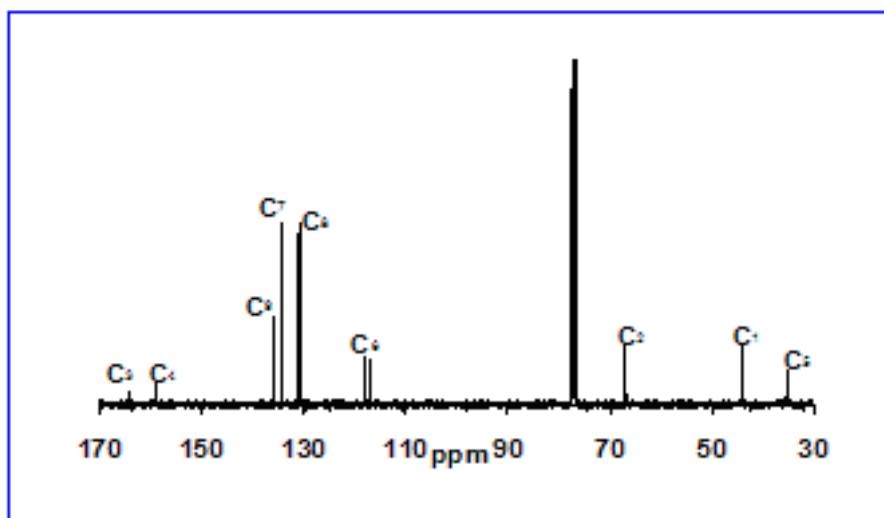
Η απλή κορυφή στα 3.29 ppm (6H_5) αποδίδεται στα πρωτόνια H_5 των μέθυλο-ομάδων. Η σύμπλεξη των υδροξυλαμινών με το βανάδιο(V) έχει ως αποτέλεσμα η κορυφή αυτή να βρίσκεται μετατοπισμένη κατά 0.08 ppm σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη H_2bihyat .



Σχήμα 56. Αρίθμηση πρωτονίων και ανθράκων στην ένωση **1**

Οι τρεις πολλαπλές κορυφές στα 7.65(m, 8H₇), 7.80 (m, 8H₈) και 7.91 (m, 4H₉) αποδίδονται στα αρωματικά πρωτόνια του τετραφαινυλοφωσφονίου.

Το φάσμα ¹³C NMR της ένωσης **1**, σε CDCl₃, φαίνεται στο σχήμα 57. Οι κορυφές στα 44.19 (C₁) και 66.83 ppm (C₂) αποδίδονται στους άνθρακες του μορφολινικού δακτυλίου.



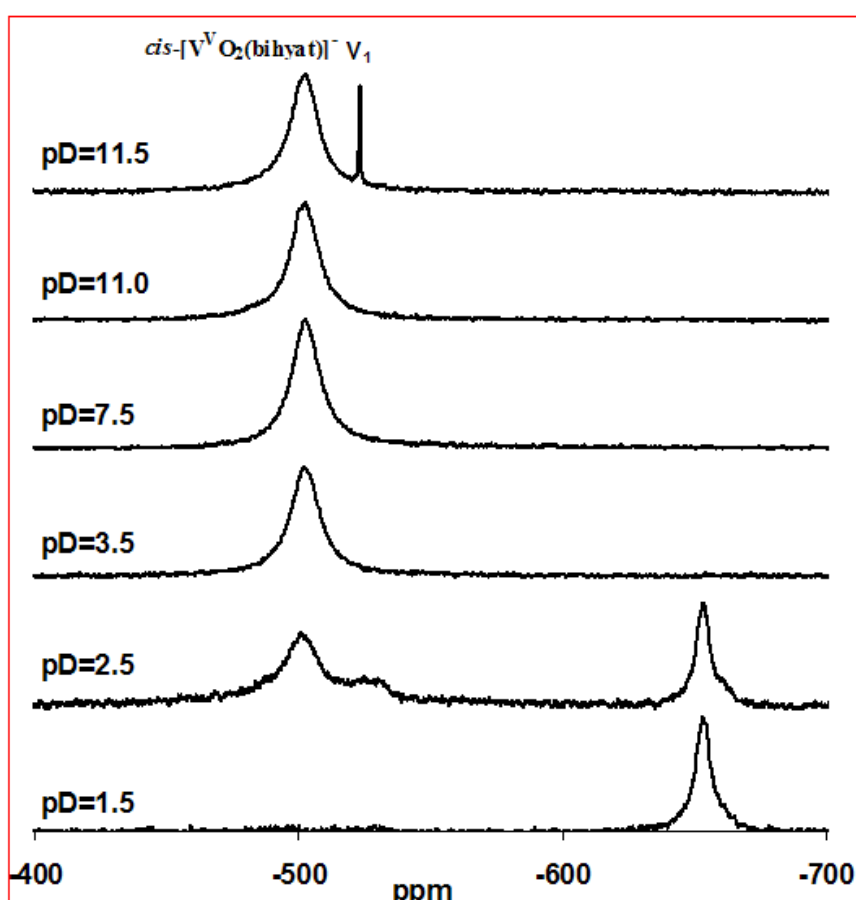
Σχήμα 57. Φάσμα ¹³C NMR της ένωσης Ph₄P[V^VO₂(bihyat)]•1.5H₂O σε CDCl₃

Η κορυφή στα 35.35 ppm (C₅) αποδίδεται στους άνθρακες των μεθυλο-ομάδων και φαίνεται ελαφρά μετατοπισμένη κατά 1.5 ppm σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα ¹³C

NMR του υποκαταστάτη H₂bihyat. Οι χημικές μετατοπίσεις στα 159.05 (C₄) και 164.50 ppm (C₃) αντιστοιχούν στους αρωματικούς άνθρακες του τριαζινικού δακτυλίου και παρουσιάζουν σημαντική διαφορά (~3 ppm) σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του H₂bihyat. Οι διπλές κορυφές στα 134.40 (C₇), 130.77 (C₈) και 135.75 ppm (C₉) αποδίδονται στους αρωματικούς άνθρακες του τετραφαινυλοφωσφονίου.

3.3.2.2 Μελέτη της ένωσης C(NH₂)₃[V^VO₂(bihyat)] (2)

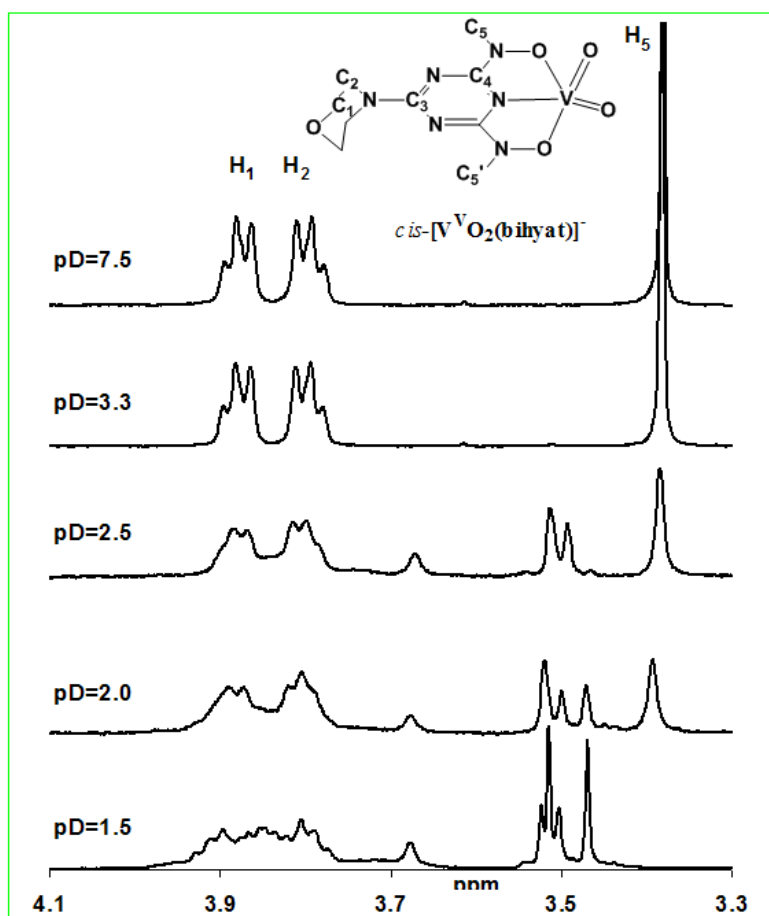
Το φάσμα ⁵¹V NMR της ένωσης **2**, σε D₂O, στην περιοχή pH 3.3-11.0 εμφανίζει ένα σήμα για το βανάδιο(V) στα -502 ppm (Σχήμα 58).



Σχήμα 58. Φάσμα ⁵¹V NMR της ένωσης C(NH₂)₃[V^VO₂(bihyat)] σε D₂O, στην περιοχή pD 1.5-11.5. Τα pD των διαλυμάτων έχουν ρυθμιστεί με αραιό διάλυμα DCI ή NaOD σε D₂O

Αυτή η χημική μετατόπιση είναι πολύ κοντά σε αυτές που έχουν αναφερθεί για πενταενταγμένες ενώσεις του βαναδίου(V) με τα ίδια άτομα δότες (4O, N), όπως το *cis*-[V^VO₂(dipic)]⁻ το οποίο δίνει ένα σήμα στα -518 ppm⁶⁴ σε pH < 6. Η ένωση **2** είναι πολύ σταθερή στην περιοχή pH 3.3-11.0, σε αντίθεση με την ανάλογη ένωση του διπικολινικού

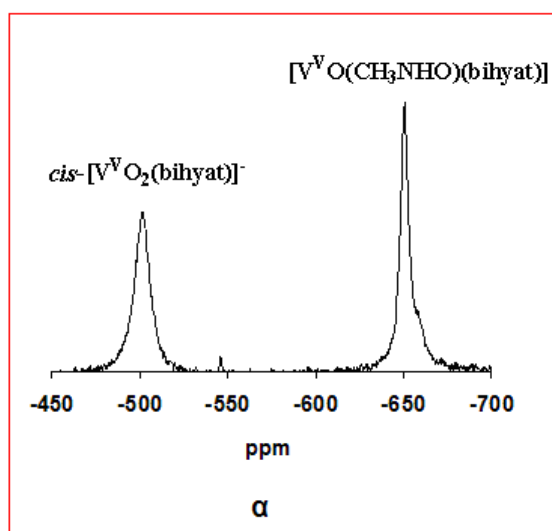
οξέος, $cis-[V^VO_2(dipic)]^-$, η οποία είναι σταθερή μόνο σε $pH < 6$. Σε τιμές $pH > 11$ παρατηρείται βραδεία διάσπαση της ένωσης **2** και και εμφάνιση ενός οξύτατου σήματος (βαναδικά) στο φάσμα ^{51}V NMR (Σχήμα 58). Παρ'όλα αυτά, ακόμα και σε τόσο υψηλές τιμές pH , παρατηρήθηκε ότι διαλύματα της **2** (10 mM) υφίστανται διάσπαση μικρότερη του 10%. Τα φάσματα 1H και ^{13}C NMR δείχνουν την εμφάνιση σημάτων του ελεύθερου υποκαταστάτη μαζί με αυτά της ένωσης **2**. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι η διάσπαση της ένωσης **2** οφείλεται στην υδρόλυση αυτής σε υψηλές τιμές pH . Σε τιμές $pH < 3.3$ διαπιστώνεται ο σχηματισμός καινούργιων ενώσεων του βαναδίου(V).



Σχήμα 59. Φάσμα 1H NMR της ένωσης $C(NH_2)_3[V^VO_2(bihyat)]$ σε D_2O , στην περιοχή pD 1.5-7.5. Τα pD των διαλυμάτων έχουν ρυθμιστεί με αραιό διάλυμα DCl ή $NaOD$ σε D_2O

Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα ^{51}V NMR της **2** στην τιμή $pH = 2.5$ (Σχήμα 58) εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στα -530 ppm και μια πιο οξεία κορυφή στα -653 ppm μαζί με την κορυφή στα -502 ppm. Στο pH 1.5 το μόνο σήμα που υπάρχει είναι αυτό στα -653 ppm και αποδίδεται σε ένωση του βαναδίου(V) η οποία περιέχει ενταγμένη υδροξυλαμίνη και από το άτομο αζώτου και από το άτομο οξυγόνου.^{15b} Τα σήματα στο φάσμα ^{51}V NMR δεν

εμφανίζουν καμία διεύρυνση σε $\text{pH} < 3$ και αυτό σημαίνει ότι στο διάλυμα δεν έχει σχηματιστεί καμία ένωση του V(IV). Αύξηση του pH στην τιμή 7.0 δεν αποδίδει ξανά την ένωση **2** στο διάλυμα, πράγμα που σημαίνει ότι ο υποκαταστάτης H_2bihyat διασπάται παρουσία του βαναδίου(V) σε όξινο περιβάλλον. Το φάσμα ^1H NMR του υδατικού διαλύματος της **2** σε pH 2.5 (Σχήμα 59) εμφανίζει τρία νέα σήματα στην περιοχή 3.45-3.70 ppm σε σχέση με το φάσμα ^1H NMR της **2** σε pH 3.5 (Σχήμα 59), τα οποία αποδίδονται στα πρωτόνια των μεθυλο-ομάδων της *N*-μεθυλο-υδροξυλαμίνης (Hmethyl) και του ενταγμένου υποκαταστάτη bihyat^{2-} (Σχήμα 27). Επομένως, το σήμα του βαναδίου(V) στα -653 ppm και οι τρεις νέες κορυφές στο φάσμα ^1H NMR (Σχήμα 59, pH 2.5) μπορούν να αποδοθούν στην ένωση $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{CH}_3\text{NHO})(\text{bihyat})]$ (**6**). Η *N*-μεθυλο-υδροξυλαμίνη (CH_3NHOH) είναι, κατά πάσα πιθανότητα, προϊόν διάσπασης του υποκαταστάτη H_2bihyat . Για να επιβεβαιώσουμε αυτή την υπόθεση, καταγράψαμε τα φάσματα ^{51}V και ^1H NMR ενός υδατικού διαλύματος (pH 4) το οποίο περιέχει την ένωση **2** και την *N*-μεθυλο-υδροξυλαμίνη ($C_2 > C_{\text{Hmethyl}}$).



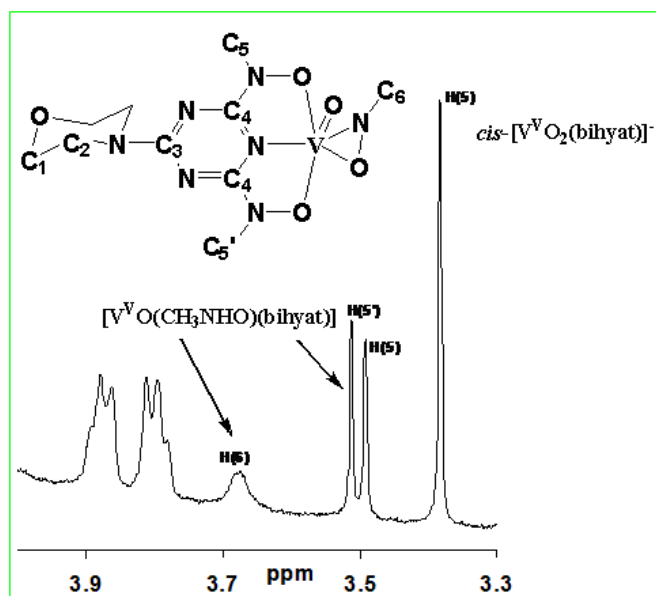
Σχήμα 60. Φάσμα ^{51}V NMR του μίγματος της αντίδρασης $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ και $(\text{CH}_3)\text{NHOH}$ με συγκεντρώσεις 10 και 0.5 mM αντίστοιχα σε $\text{pD} = 4.0$ σε D_2O .

Η ένωση **6** σχηματίζεται από την αντίδραση της **2** με την Hmethyl σύμφωνα με την εξίσωση 19:



Το φάσμα ^{51}V NMR του παραπάνω διαλύματος έδειξε την παρουσία δύο σημάτων στα -502 και -653 ppm, τα οποία αντιστοιχούν στις ενώσεις **2** και **6** αντίστοιχα (Σχήμα 60). Το αντίστοιχο φάσμα ^1H NMR έδωσε τέσσερις κορυφές για τα πρωτόνια των μεθυλο-ομάδων

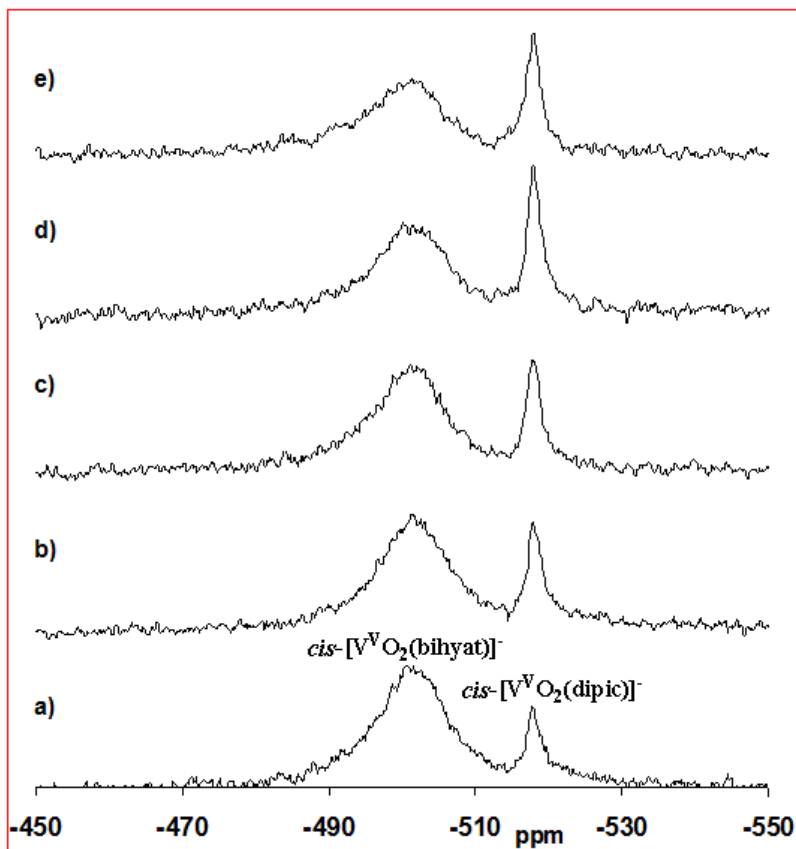
στα 3.40, 3.48, 3.52 και 3.67 ppm, οι οποίες αποδίδονται στα H(5) του υποκαταστάτη bihyat²⁻ της **2**, στα H(5) και H(5') του bihyat²⁻ της **4** και στα H(6) της methy⁻, αντίστοιχα (Σχήμα 61).



Σχήμα 61. Φάσμα ¹H NMR του μίγματος της αντίδρασης C(NH₂)₃[V^VO₂(bihyat)] και (CH₃)NHOH με συγκεντρώσεις 10 και 0.5 mM αντίστοιχα σε pD = 4.0 σε D₂O.

Σύγκριση των φασμάτων ⁵¹V και ¹H NMR (Σχήματα 58 pH 2.5, 59 pH 2.5, 60 και 61) δείχνει ότι η ένωση που παράγεται από τη διάσπαση της ένωσης **2** σε pH ≤ 2.5 είναι η ένωση **6**, η δομή της οποίας φαίνεται στο σχήμα 61.

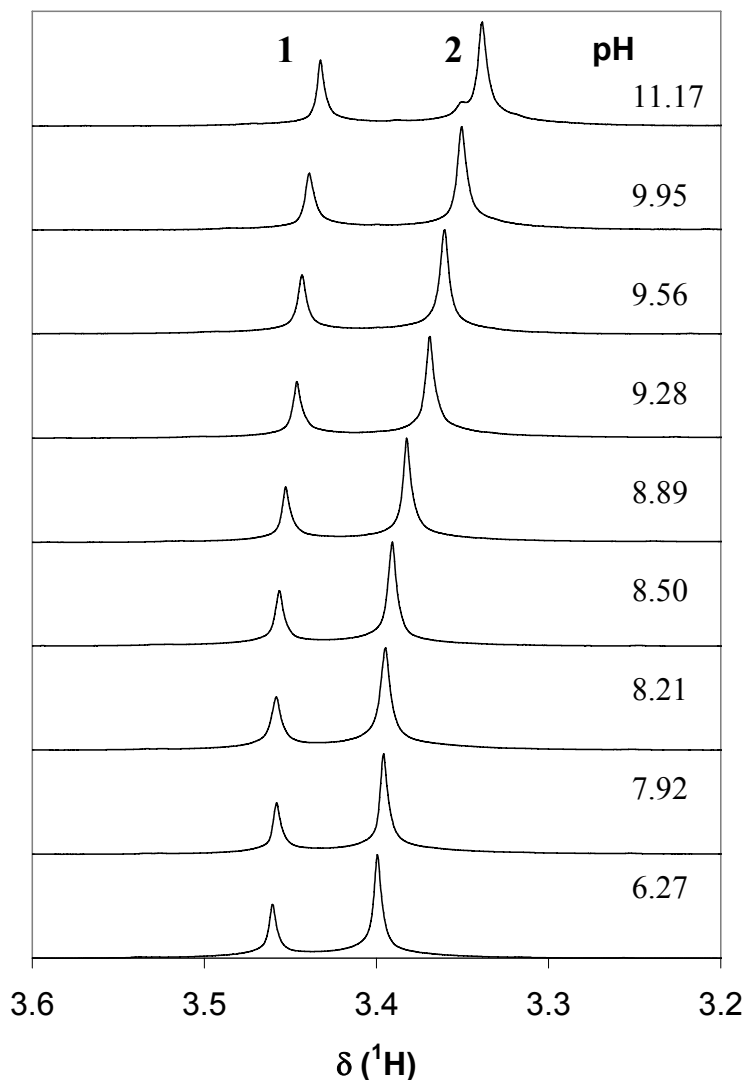
Μία από τις αξιοσημείωτες ιδιότητες της ένωσης **2** είναι η υψηλή της σταθερότητα ως προς την υδρόλυση σε υδατικά διαλύματα. Ακόμα και σε συγκέντρωση 10 μM στο νερό, δεν παρατηρείται κανένας σχηματισμός βαναδικών ή υποκαταστάτη στην περιοχή pH 3.3 έως 11.0. Η ικανότητα του υποκαταστάτη H₂bihyat να δεσμεύει το βανάδιο(V) συγκρίθηκε με αυτή του H₂dipic με χρήση της φασματοσκοπίας ⁵¹V NMR. Τα φάσματα ⁵¹V NMR ενός υδατικού διαλύματος της **2** με ανάμιξη διαφόρων ποσοτήτων H₂dipic σε D₂O σε pH = 5.0 φαίνονται στο σχήμα 62. Οι συγκεντρώσεις για κάθε σύμπλοκο και για τον ελεύθερο υποκαταστάτη υπολογίστηκαν από τις ολοκληρώσεις των κορυφών του φάσματος και από την ισοστάθμιση μάζας. Οι γραμμομοριακοί λόγοι *cis*-[V^VO₂(dipic)]⁻ / *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻, οι οποίοι υπολογίστηκαν, βρέθηκαν να είναι 0.15 και 0.38 όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων C₂ / C_{H₂dipic} ισούται με 0.01 : 0.01 και 0.01 : 0.05 αντίστοιχα. Αυτό το γεγονός αναδεικνύει τη θερμοδυναμική σταθερότητα του συστήματος βανάδιο(V)-bihyat²⁻ σε σύγκριση με το σύστημα βανάδιο(V)-dipic²⁻.



Σχήμα 62. Φάσμα ^{51}V NMR το οποίο περιέχει 0.01 M από την ένωση $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$, 0.40 M KCl και a) 0.01 M, b) 0.02 M, c) 0.03 M, d) 0.04 M, και e) 0.05 M H_2dipic σε D_2O . Τα pH των διαλυμάτων έχουν ρυθμιστεί στην τιμή 5.0 με αραιό διάλυμα NaOD σε D_2O

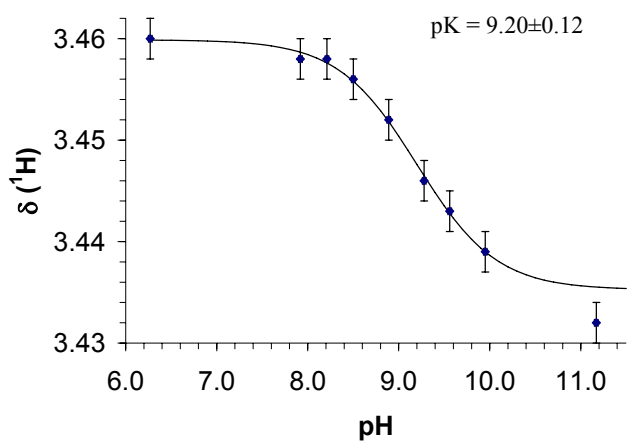
3.3.2.3 Μελέτη της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihiyat})]$ (**3**)

Τα φάσματα ^1H NMR της ένωσης **3** σε D_2O , σε διάφορες τιμές pH, φαίνονται στο σχήμα 63.

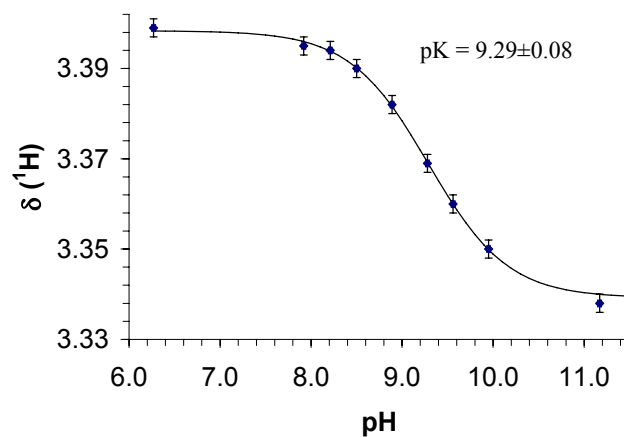


Σχήμα 64. Φάσματα ^1H -NMR από υδατικό διάλυμα του βαναδίου(V) με τον υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{trihiyat}$, με $C_V = 4.0 \times 10^{-3}$ M και $L:M = 1$, σε διάφορες τιμές pH.

Στο σχήμα 65 φαίνεται καθαρά η εξάρτηση της χημικής μετατόπισης δ (^1H) για τα πρωτόνια H_1 και H_2 (Σχήμα 66) καθώς ανέβαινε το pH. Αυτό έχει να κάνει με την αποπρωτονίωση της μη ενταγμένης ομάδας της υδροξυλαμίνης της ένωσης **3** ($\text{pK}_a \approx 9$). Στο φάσμα ^{51}V NMR δε βλέπουμε μεγάλες μεταβολές στη χημική μετατόπιση (Σχήμα 67). Ο πυρήνας του βαναδίου δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά κατά τη διαδικασία της αποπρωτονίωσης.

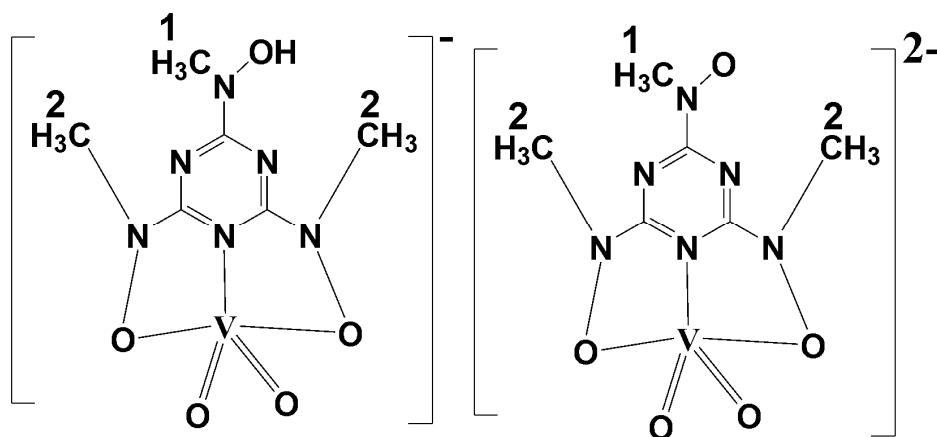


A

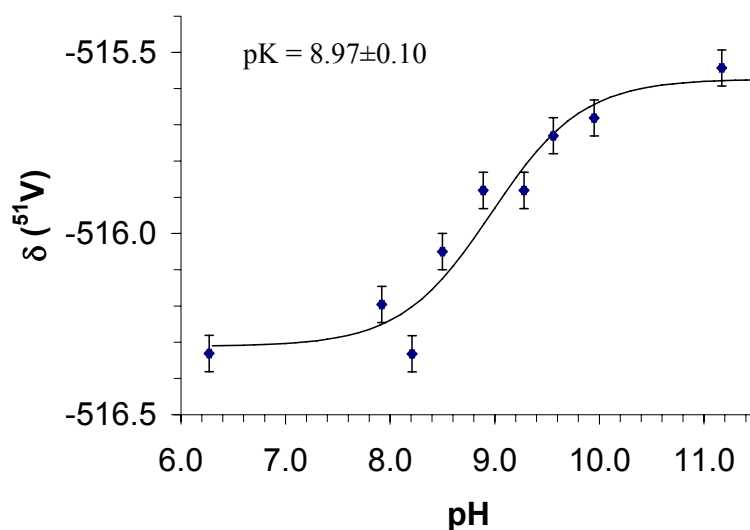


B

Σχήμα 65. Γραφική παράσταση της χημικής μετατόπισης $\delta (^1\text{H})$ συναρτήσει του pH για το A) H_1 και για το B) H_2 ($C_V = 4.0 \times 10^{-3}$ M και L:M = 1).



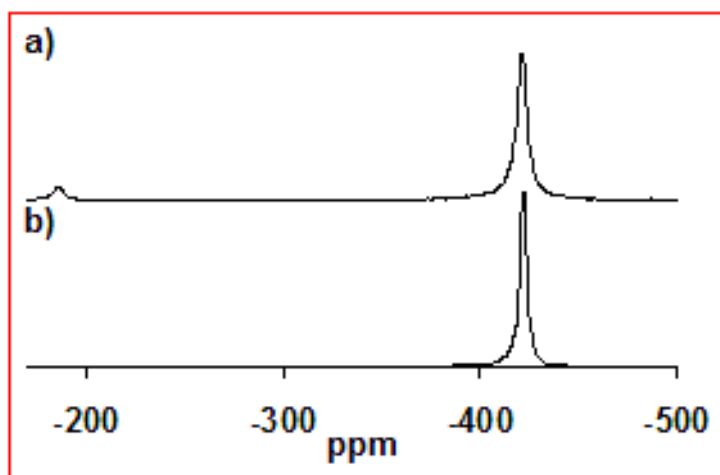
Σχήμα 66. Αρίθμηση πρωτονίων στην ένωση 3



Σχήμα 67. Γραφική παράσταση της χημικής μετατόπισης $\delta (^{51}\text{V})$ συναρτήσει του pH

3.3.2.4 Μελέτη της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})(\text{bihyat})_2]$ (4)

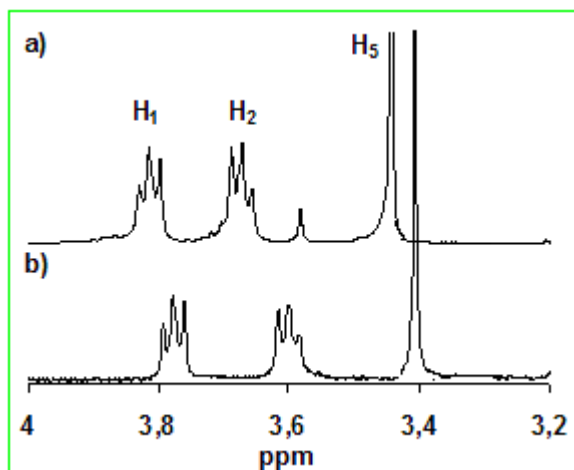
Το φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης **4**, σε CDCl_3 , δίνει δύο σήματα για το βανάδιο(V), ένα στα -422 ppm και ένα πολύ ασθενέστερο στα -187 ppm (Σχήμα 68b). Στα αντίστοιχα φάσμα σε CD_2Cl_2 (Σχήμα 31a) και CD_3CN απουσιάζει το σήμα στα -187 ppm, πράγμα που δείχνει ότι η ένωση **4** διασπάται ελαφρά στο χλωροφόρμιο.



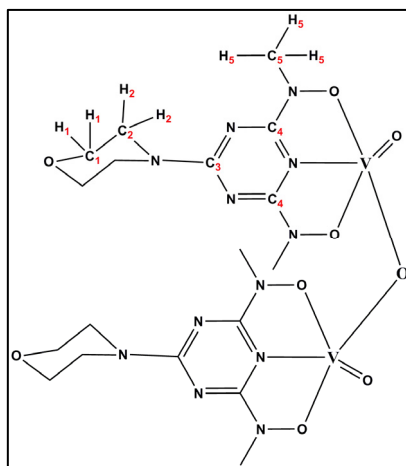
Σχήμα 68. Φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης **4** σε a) CDCl_3 και σε b) CD_2Cl_2 .

Η χημική μετατόπιση στα -422 ppm είναι πολύ κοντά σε αυτές που έχουν αναφερθεί για πεντα-ενταγμένες ενώσεις του βαναδίου(V) με ηλεκτραρνητικά άτομα δότες (όπως τα άτομα οξυγόνου και αζώτου).¹⁰

Τα φάσματα ¹H NMR της ένωσης **4** σε CDCl₃ και σε CD₂Cl₂ φαίνονται στο σχήμα 69. Οι δύο τριπλές κορυφές στα 3.82 (3.88 στο CD₂Cl₂, 4H₁) και 3.68 ppm (3.71, 4H₂) αποδίδονται στα πρωτόνια του μορφολινικού δακτυλίου, ενώ η απλή κορυφή στα 3.54 ppm (3.48, 6H₅) αποδίδεται στα πρωτόνια H₅ των μέθυλο-ομάδων. (Σχήμα 70).

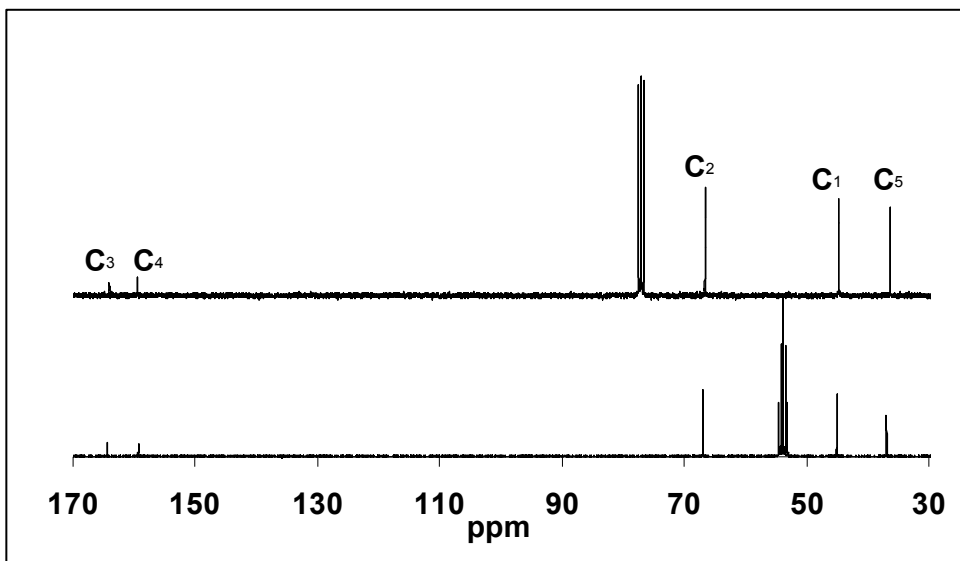


Σχήμα 69. Φάσμα ¹H NMR της ένωσης **4** σε a) CDCl₃ και σε b) CD₂Cl₂



Σχήμα 70. Αρίθμηση πρωτονίων και ανθράκων στην ένωση **4**

Τα φάσματα ¹³C NMR της ένωσης **4** σε CDCl₃ και σε CD₂Cl₂ φαίνονται στο σχήμα 71. Τα σήματα στα 44.57 (45.07, C₁) και 66.66 ppm (66.95, C₂) αποδίδονται στους άνθρακες του μορφολινικού δακτυλίου, ενώ οι χημικές μετατοπίσεις στα 163.91 (164.30, C₃) και 158.57 ppm (159.32, C₄) ανήκουν στους άνθρακες του τριαζινικού δακτυλίου. Η κορυφή στα 36.56 ppm (36.91, C₅) αποδίδεται στους άνθρακες των μεθυλο-ομάδων.

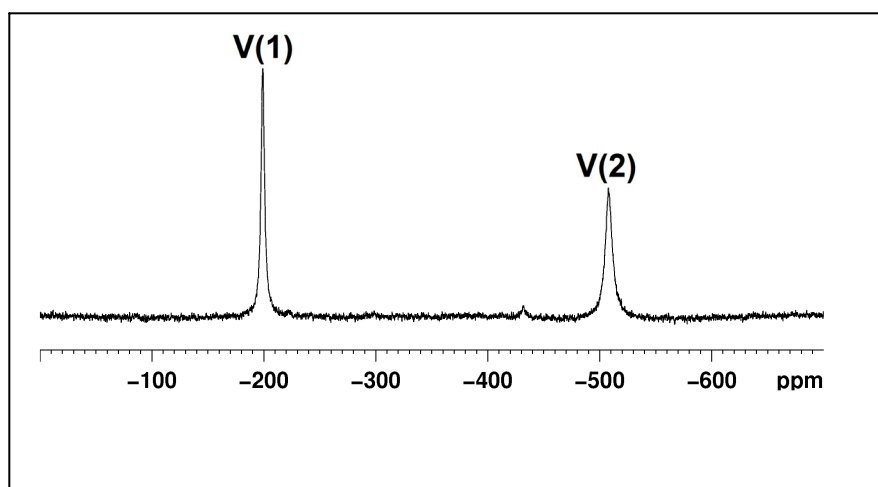


Σχήμα 71. Φάσματα ^{13}C NMR της ένωσης 4 σε a) CDCl_3 και σε b) CD_2Cl_2

Οι χημικές μετατοπίσεις στους αρωματικούς άνθρακες αλλάζουν σημαντικά (~ 3 ppm) σε σχέση με τον υποκαταστάτη H_2bihyat , πράγμα που δείχνει την αλλαγή της ηλεκτρονιακής κατανομής στον τριαζινικό δακτύλιο του H_2bihyat όταν αυτός συμπλέκεται με το βανάδιο.

3.3.2.5 Μελέτη της ένωσης $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})(\text{bihyat})(\text{hyta})(\text{hyto})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Το φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης 5, σε άνυδρο CD_2Cl_2 σε θερμοκρασία δωματίου, δίνει δύο σήματα για το βανάδιο(V) (σε αναλογία 1:1), ένα οξύ σήμα ($\Delta\nu = 1.79$ kHz) στα -199 και ένα ευρύ ($\Delta\nu = 3.42$ kHz) στα -508 ppm (Σχήμα 72).



Σχήμα 72. Φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης 5 σε άνυδρο CD_2Cl_2

Τα δύο σήματα αποδίδονται στο πέντα- και εξα-ενταγμένο άτομο βαναδίου(V) της ένωσης **5**, ενισχύοντας το γεγονός ότι διατηρεί τη δομή της στο διάλυμα.

Με βάση τις ηλεκτραρνητικότητες από τα άτομα δότες (N και O) και εφαρμόζοντας την κλίμακα αναφοράς του Rehder,¹⁰ θα έπρεπε να περιμένουμε σήματα για το βανάδιο(V) στην περιοχή 400-600 ppm. Σύμφωνα με την ίδια κλίμακα, τα πενταενταγμένα άτομα βαναδίου(V) αναμένεται να δίνουν χημικές μετατοπίσεις σε χαμηλότερο πεδίο σε σχέση με τα εξαενταγμένα.¹⁰ Επιπρόσθετα, τα πενταενταγμένα άτομα βαναδίου(V) αναμένεται να έχουν μικρότερο εύρος κορυφής.⁶⁶ Το σήμα στα -508 ppm βρίσκεται στην κλίμακα χημικών μετατοπίσεων 400-600 ppm και αποδίδεται στο εξαενταγμένο άτομο βαναδίου(V) V(2). Το γεγονός ενισχύεται και από το εύρος της κορυφής (3.42 kHz) το οποίο είναι σχεδόν διπλάσιο σε σχέση με το εύρος της κορυφής για το πενταενταγμένο άτομο βαναδίου(V) στο ανιόν *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ (1.98kHz). Από την άλλη πλευρά, η κορυφή στα -199 ppm έχει εύρος 1.79 kHz το οποίο είναι παρόμοιο με το εύρος της κορυφής του πενταενταγμένου ατόμου βαναδίου(V) στο ανιόν *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻. Γι'αυτό το λόγο, το σήμα στα -199 ppm αποδίδεται στο πενταενταγμένο άτομο βαναδίου(V) V(1). Ο συντονισμός του πυρήνα του βαναδίου V(1) σε πολύ χαμηλότερο πεδίο από αυτό που αναμενόταν με βάση την κλίμακα αναφοράς του Rehder¹⁰ οφείλεται στη χαμηλής ενέργειας ταινία μεταφοράς φορτίου στα 605 nm ($\epsilon = 5050 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) την οποία εμφανίζει η ένωση **5** στο διάλυμα. Παλαιότερες έρευνες¹¹ έδειξαν ότι ο πυρήνας του βαναδίου(V) αποπροστατεύεται περισσότερο όταν η ταινία μεταφοράς φορτίου μειώνεται, κάτι που ερμηνεύει το χαμηλού πεδίου σήμα στα -199 ppm. Παρόμοια αποπροστασία του πυρήνα του βαναδίου(V) συναντάμε και στην οξειδωμένη μορφή της αμαβαδίνης.^{2a}

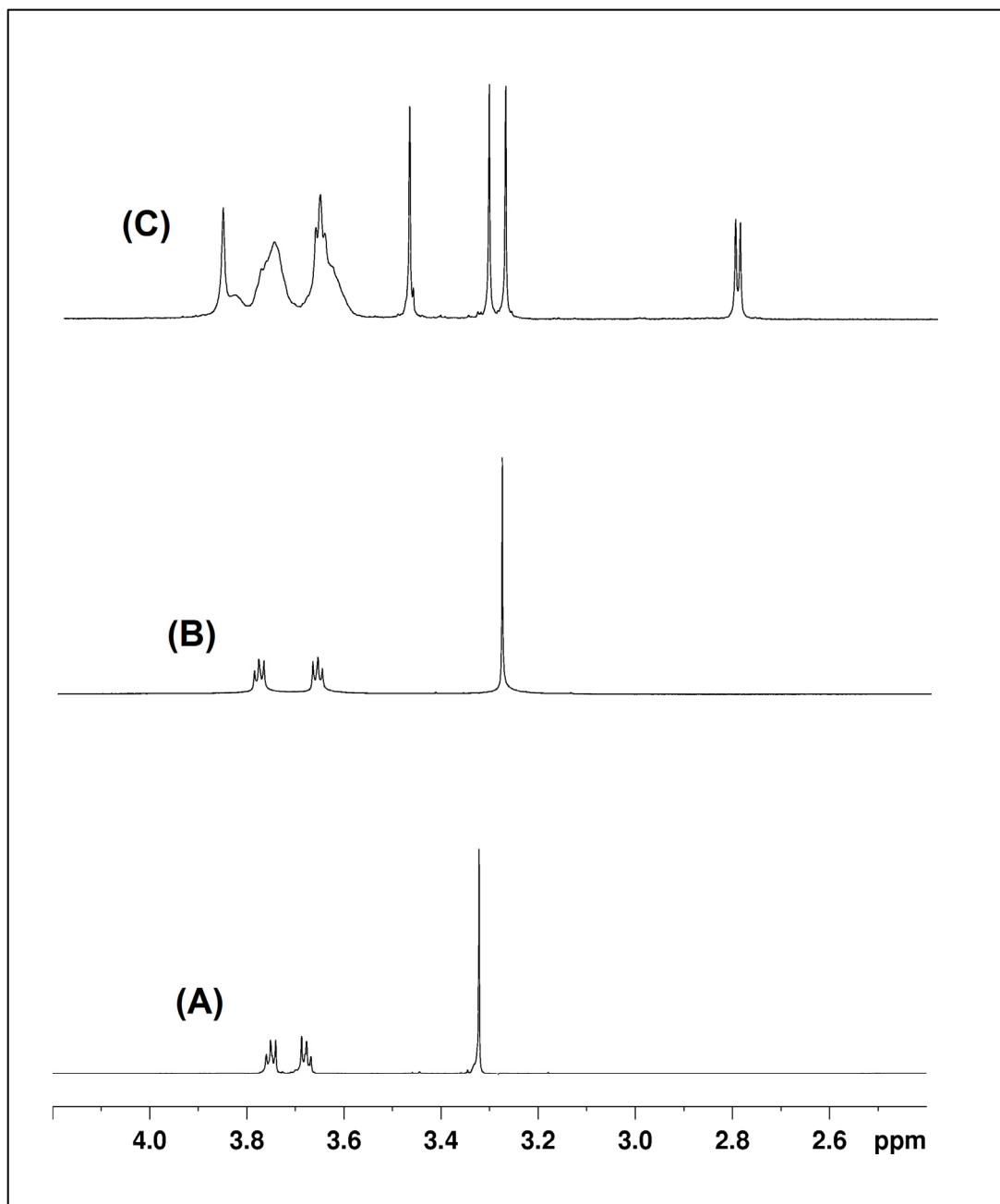
Για την περαιτέρω μελέτη της δομής της ένωσης **5** στο διάλυμα διενεργήθηκαν πειράματα 1D και 2D NMR. Οι χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων ¹H and ¹³C της ένωσης **5**, του υποκαταστάτη H₂bihyat και της ένωσης (Ph₄P)[V^VO₂(bihyat)]·1.5H₂O (**1**) φαίνονται στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21. Χημικές μετατοπίσεις ^1H , ^{13}C και ^{51}V -NMR (δ , ppm) για τον υποκαταστάτη H_2bihyat και τις ενώσεις **1** και **5**

	H_2bihyat	1	5
C_1, H_1	43.84, 3.75	44.27, 3.78	(43.67-44.38), (3.6-3.8)
C_2, H_2	66.46, 3.68	66.82, 3.66	(66.01-66.6), (3.6-3.8)
C_3	163.22	164.83	Nd^a
C_4	164.97	159.70	158.81
C_4'			Nd^a
C_4''			163.04
C_5	164.97	159.70	159.02
C_5'			Nd^a
C_5''			156.38
C_6, H_6	36.15, 3.32	35.28, 3.28	35.32, 3.29
C_6', H_6'			39.66, 3.87
$\text{C}_6'', \text{H}_6''$			27.18, 2.81
C_7, H_7			35.43, 3.32
C_7', H_7'			37.19, 3.49
H_8			7.60
^{51}V		-502	-199, -508

^a Δεν προσδιορίστηκε

Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης **5**, στους 296 K, φαίνεται στο σχήμα 68. Τα μεθυλениκά πρωτόνια $\text{H}_{1,1',1''}$ και $\text{H}_{2,2',2''}$ των τριών μορφολινικών δακτυλίων των υποκαταστατών bihyat^{2-} , hyta^- και hyto^- συντονίζονται στην περιοχή 3.6-3.9 ppm. Η ένωση **5** περιέχει 5 μεθυλο-ομάδες συνδεδεμένες στα άτομα αζώτου και επομένως αναμένονται 4 απλές και μία διπλή κορυφή (για το μεθύλιο της αμίνης).

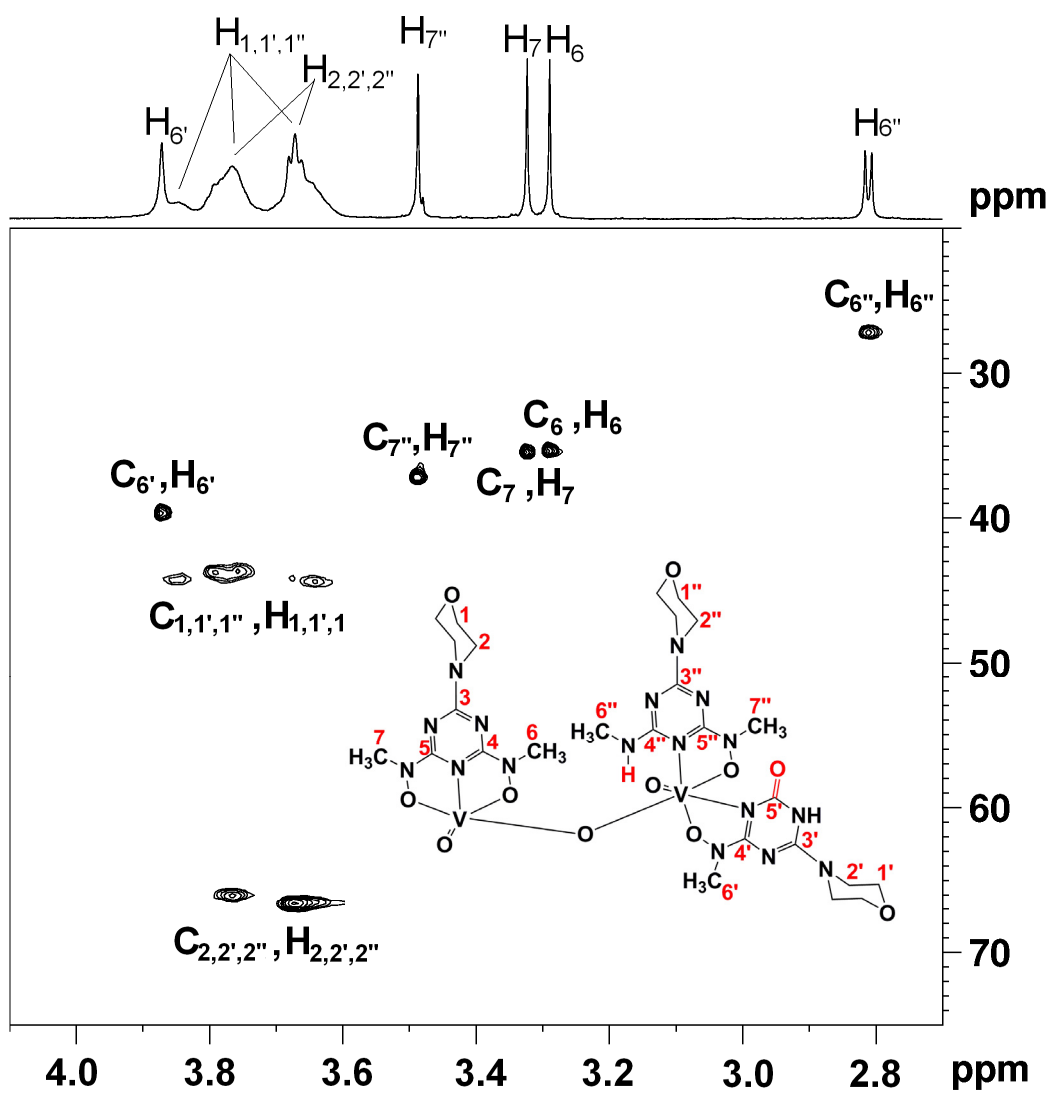


Σχήμα 73. Φάσματα ^1H NMR του υποκαταστάτη H_2bihyat (A), της ένωσης **1** (B) και της ένωσης **5**, καταγεγραμμένα στους 296 K.

Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης **5** εμφανίζει τρεις απλές κορυφές στα 3.29, 3.32 και 3.49 ppm (σε αναλογία 1:1:1) και μία διπλή κορυφή στα 2.81 ppm. Η διπλή κορυφή μπορεί να αποδοθεί στα πρωτόνια του C(6'') της μέθυλο-ομάδας της δευτεροταγούς αμίνης ενώ οι δύο απλές κορυφές στα 3.29 και 3.32 ppm αποδίδονται στα πρωτόνια των C(6) and C(7) των μεθυλο-ομάδων του υποκαταστάτη bihyat^{2-} με βάση τις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις

στην ένωση $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3.28 ppm) και στο οργανικό μόριο H_2bihyat (3.32 ppm). Η μικρή διαφορά στη χημική μετατόπιση ανάμεσα στα πρωτόνια H_6 και H_7 , από το κομμάτι "[$\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})$]", προκύπτει πιθανότατα από τη διαφορετική τους στερεοχημική τοποθέτηση σε σχέση με τους τριαζινικούς δακτύλιους (βλέπε σχήμα 49).

Για να μπορέσουμε να αποδόσουμε τη χημική μετατόπιση στα 3.49 ppm και να αποκαλύψουμε το μη παρατηρηθέν σήμα που αντιστοιχεί στα πρωτόνια της μεθυλο-ομάδας του υποκαταστάτη hyto^- , διενεργήσαμε ένα πείραμα $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC. Στο σχήμα 74 φαίνεται το 2D φάσμα $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC της ένωσης **5**.



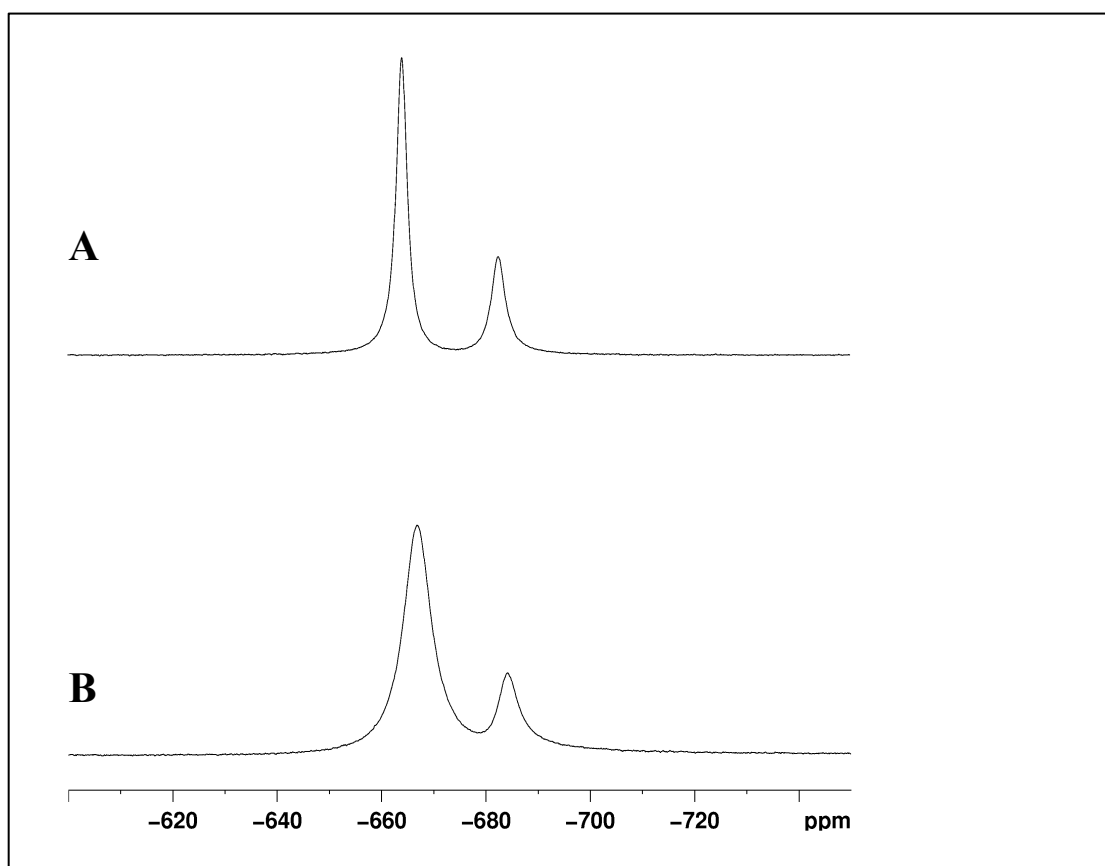
Σχήμα 74. Φάσμα $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC της ένωσης **5** στους 278 K.

Τα μορφολινικά άτομα άνθρακα $\text{C}(1,1',1'')$ and $\text{C}(2,2',2'')$ των υποκαταστατών bihyat^{2-} , hyta^- and hyto^- συντονίζονται στα ~44 και ~66 ppm αντίστοιχα (Σχήμα 74), ενώ οι άνθρακες

των μεθυλίων συντονίζονται στην περιοχή 30-40 ppm. Επομένως, το "cross-peak" των πρωτονίων στα 3.87 ppm και του άνθρακα στα 39.6 ppm μπορεί να αποδοθεί στη μεθυλο-ομάδα του υποκαταστάτη $\text{hyto}^- \text{C}'(6)$ και το σήμα στα 3.49 ppm στα αντίστοιχα πρωτόνια της μεθυλο-ομάδας του υποκαταστάτη $\text{hyta}^- \text{C}(7'')$.

3.3.2.6 Μελέτη της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{bihyat})(\text{methy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6)

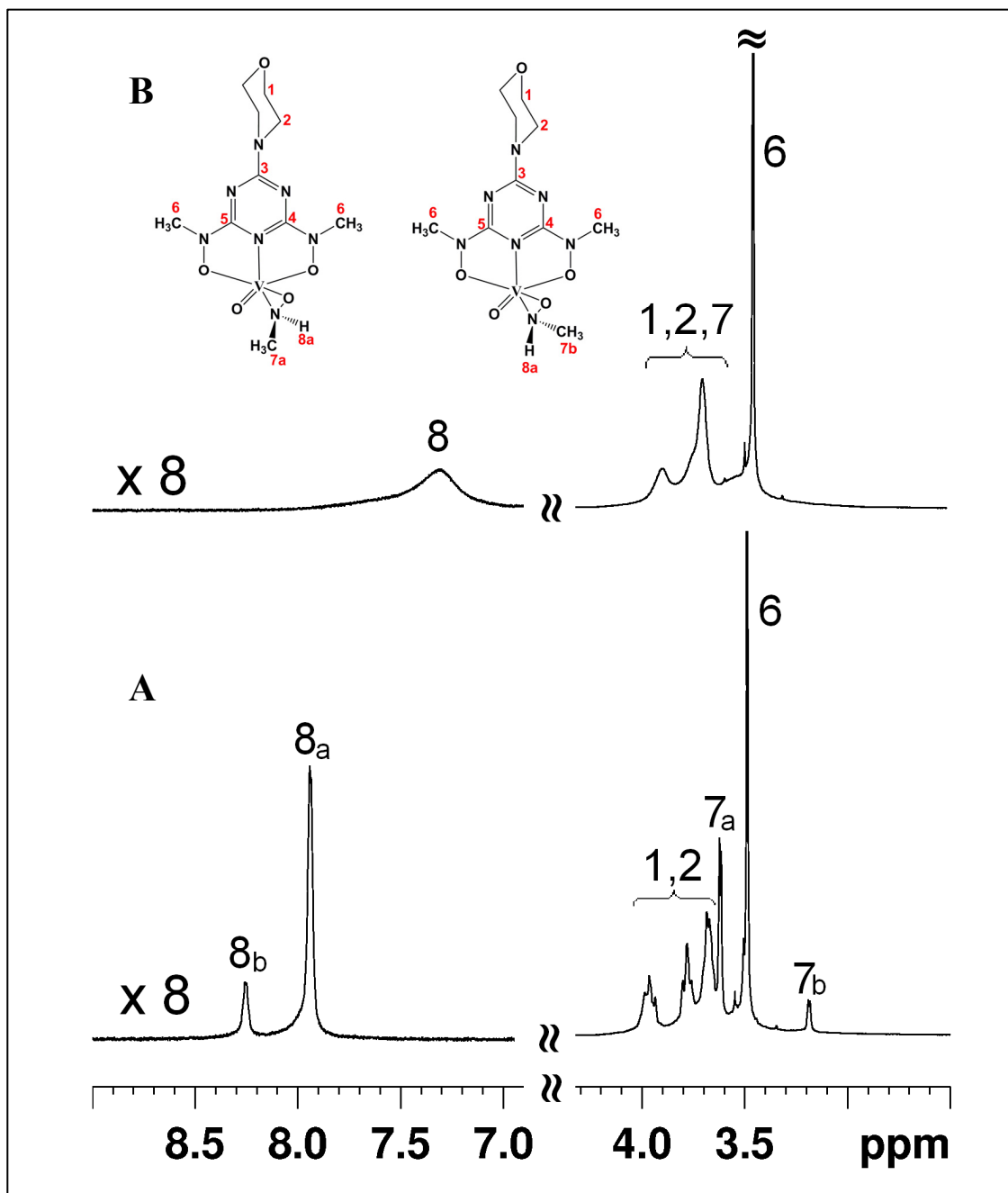
Το φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης **6**, σε CD_2Cl_2 σε θερμοκρασία 296 K, δίνει δύο σήματα για το βανάδιο(V) (σε αναλογία 2.5:1) στα -664 και στα -682 ppm (Σχήμα 75A). Στους 245 K, τα δύο σήματα εμφανίζονται στα -667 και στα -684 ppm σε αναλογία 3.3:1 (Σχήμα 75B).



Σχήμα 75. Φάσμα ^{51}V NMR της ένωσης **6**, σε CD_2Cl_2 στους 296 (A) και 245 K (B).

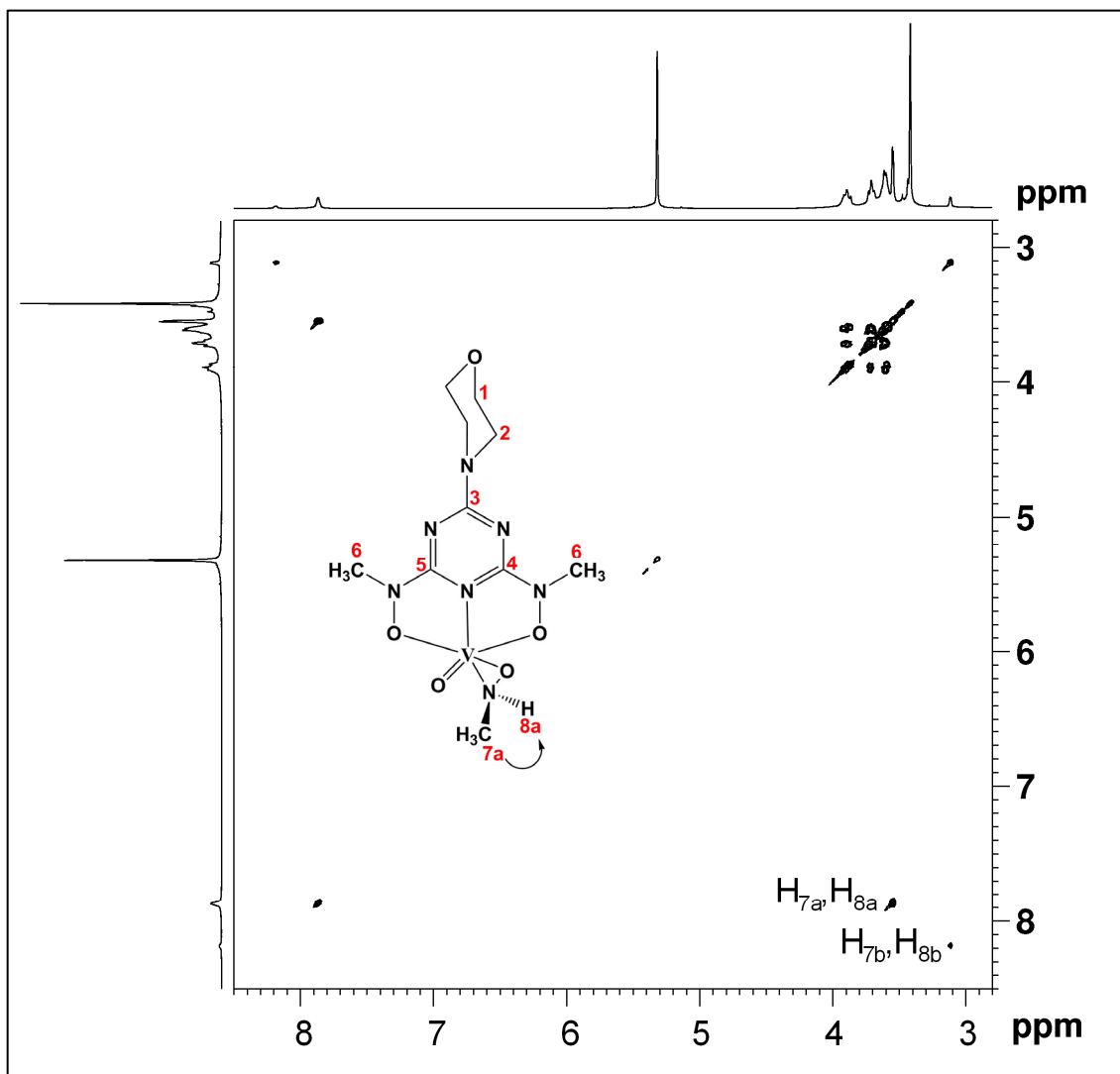
Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης **6** στους 296 K εμφανίζει ευρείες κορυφές, οι οποίες γίνονται οξείες όταν το φάσμα λαμβάνεται στους 245 K (Σχήμα 76), κάτι που σημαίνει ότι τα δύο ισομερή βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Το φάσμα ^1H NMR στους 245 K έδειξε την παρουσία σημάτων και για τα δύο ισομερή. Σημαντικά χαρακτηριστικά των δύο

ισομερών αποτελούν τα σήματα για τα δύο πρωτόνια CH(7) (3.11 και 3.55 ppm) και NH(8) (8.17 and 7.86 ppm) των ισομερών **b** και **a** αντίστοιχα.



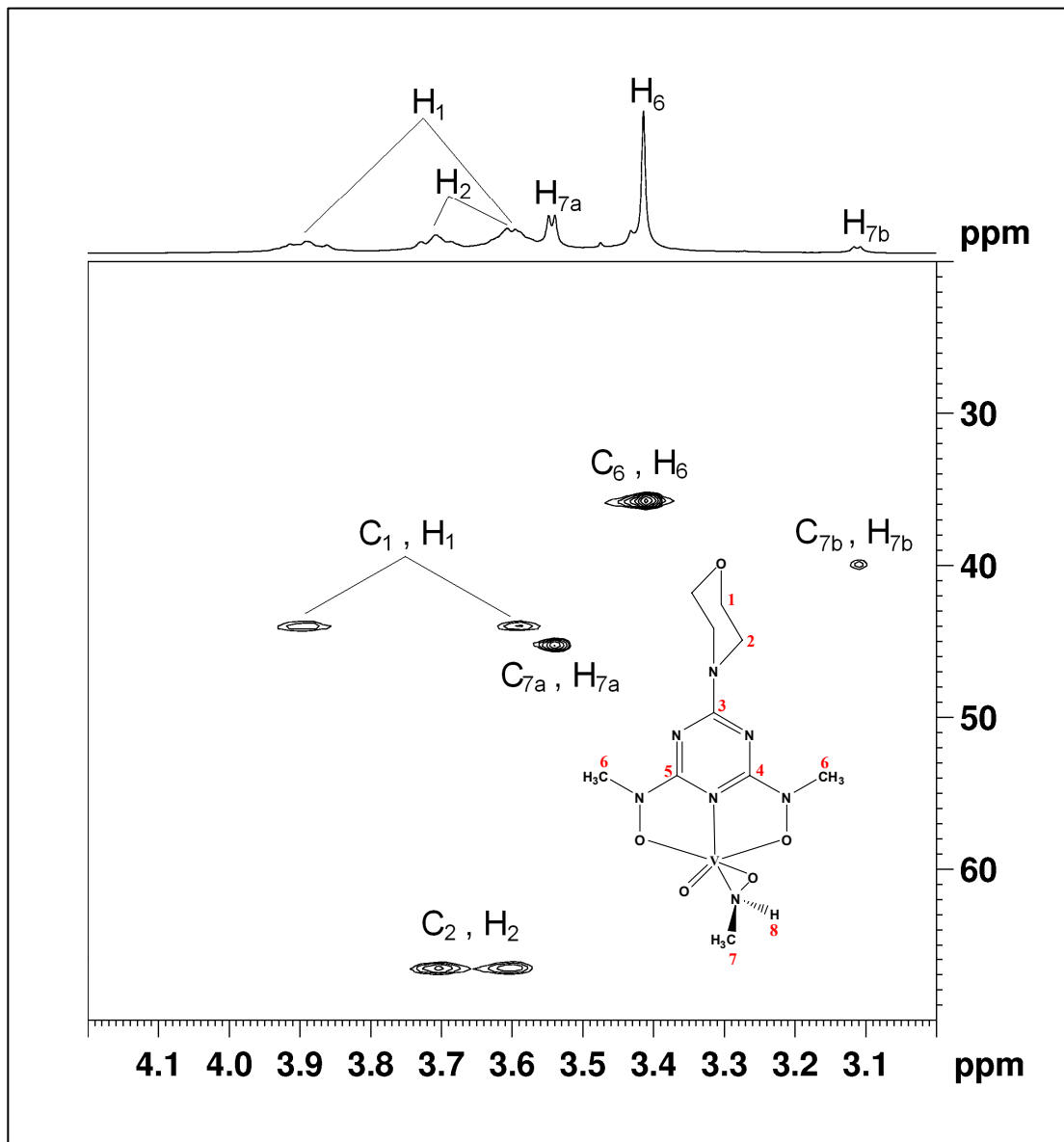
Σχήμα 76. Φάσμα ^1H NMR της **6**, σε CD_2Cl_2 , στους A) 245 και στους B) 296 K

Το πείραμα ^1H - ^1H DQF-COSY στους 245 K έδειξε ξεκάθαρα τη σύζευξη ανάμεσα στα πρωτόνια του άνθρακα C(7) και της αμίνης NH(8), τα οποία συντονίζονται στα 3.11 και 8.17 ppm (ισομερές **a**) και 3.55 και 7.86 ppm (ισομερές **b**) αντίστοιχα (Σχήμα 77).



Σχήμα 77. Φάσμα ^1H - ^1H DQF COSY της ένωσης **6** στους 245 Κ.

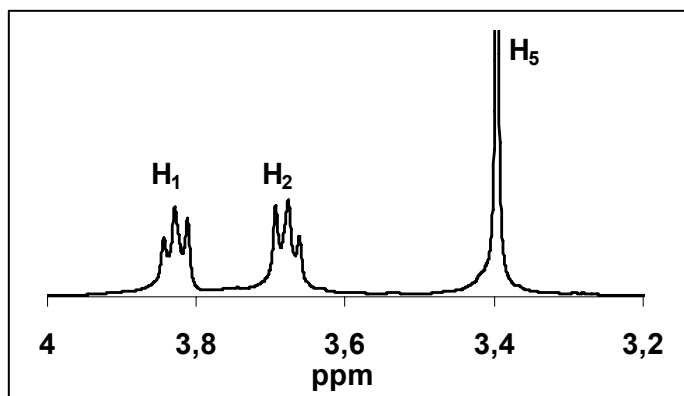
Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω και από το πείραμα 2D ^1H - ^{13}C HSQC (Σχήμα 78), στο οποίο καταγράφηκαν οι ακόλουθες συζεύξεις ("cross-peaks"): για το μορφολινικό δακτύλιο (3.6, 43.97), (3.89, 43.97), (3.60, 66.5), (3.71, 66.57); N-C(6) (3.41, 35.7), C(7a) (3.11, 40.02), C(7b) (3.55, 45.2). Η κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένη δομή της ένωσης **6** μοιάζει με το ισομερές *a* το οποίο υπάρχει και σε μεγαλύτερη αναλογία (λόγω θερμοδυναμικής σταθερότητας) στο διάλυμα.



Σχήμα 78. Φάσμα ^1H - ^{13}C HSQC της ένωσης **6** στους 245 K

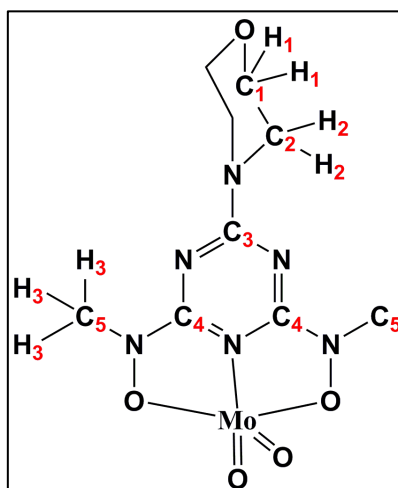
3.3.2.7 Μελέτη της ένωσης $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (7)

Το φάσμα ^1H NMR της ένωσης 7, σε CDCl_3 , φαίνεται στο σχήμα 79.



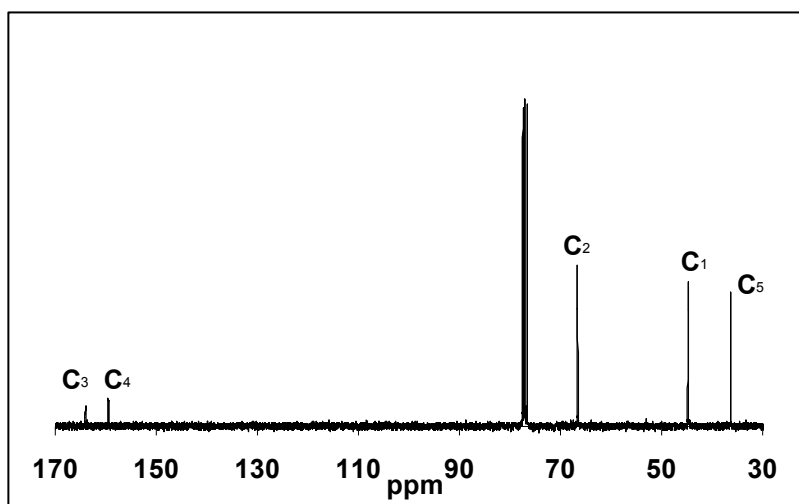
Σχήμα 79. Φάσμα ^1H NMR της ένωσης 7 σε CDCl_3

Οι δύο τριπλές κορυφές στα 3.92 (4H_1) και 3.76 ppm (4H_2) αποδίδονται στα πρωτόνια του μορφολινικού δακτυλίου (Σχήμα 80). Η απλή κορυφή στα 3.48 ppm (6H_5) αποδίδεται στα πρωτόνια H_5 των μέθυλο-ομάδων. Η σύμπλεξη με το μολυβδαίνιο(VI) δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη χημική μετατόπιση των πρωτονίων στον υποκαταστάτη bihyat²⁻.



Σχήμα 80. Αρίθμηση πρωτονίων και ανθράκων στην ένωση 7

Αντιθέτως, στο φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης 7 (σχήμα 81), σε CDCl_3 , υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση των σημάτων (2-3 ppm) στους άνθρακες του τριαζινικού δακτυλίου C_3 (164.00 ppm) και C_4 (159.45 ppm).



Σχήμα 81. Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **7** σε CDCl_3

Η κορυφή στα 36.28 ppm (C_5) αποδίδεται στους άνθρακες των μεθυλο-ομάδων και φαίνεται να μην αλλάζει σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα ^{13}C NMR του υποκαταστάτη H_2bihyat . Οι κορυφές στα 44.74 (C_1) και 66.56 (C_2) αποδίδονται στους άνθρακες του μορφολινικού δακτυλίου.

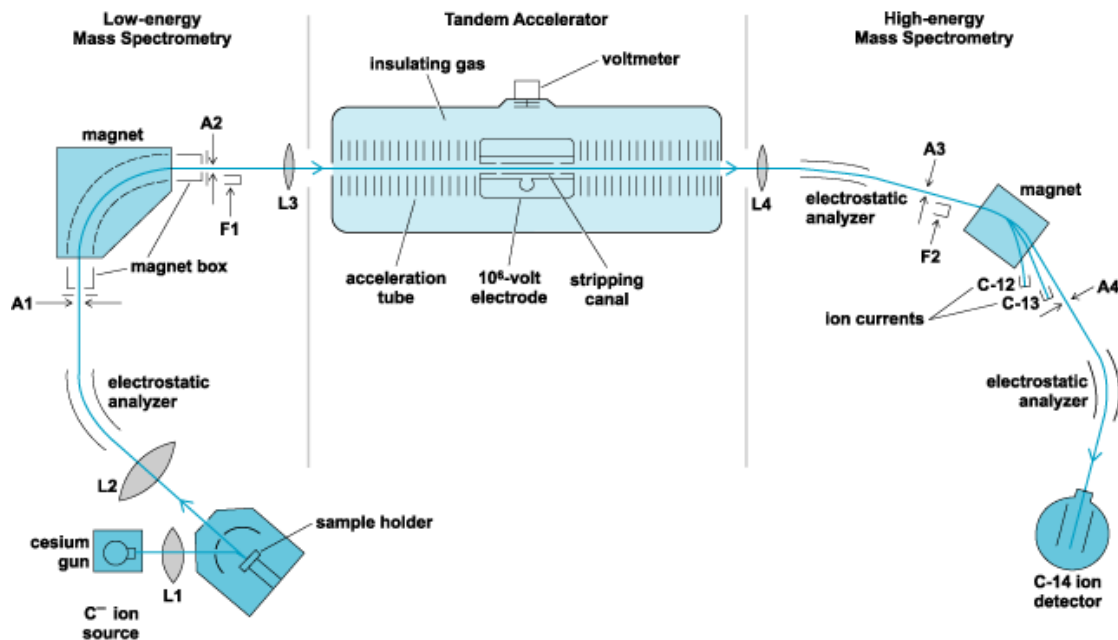
3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

3.4.1 Γενικά

Η φασματομετρία μαζών αποτελεί ίσως την τεχνική με τη μεγαλύτερη ποικιλία εφαρμογών και την εντυπωσιακότερη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία. Η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με:

- A) τη στοιχειακή σύσταση αγνώστων δειγμάτων
- B) τη δομή ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και βιολογικών μορίων
- Γ) την ποιοτική και ποσοτική σύσταση μιγμάτων
- Δ) τη δομή και τη σύσταση επιφανειών
- E) την αναλογία ισοτόπων στοιχείων

Ως φασματομετρία μαζών ορίζουμε την οικογένεια τεχνικών δομικού και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων, οι οποίες βασίζονται στον **ιοντισμό** των μορίων και την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων, ενώ παράλληλα καταγράφεται η σχετική ένταση του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) (σχήμα 82).

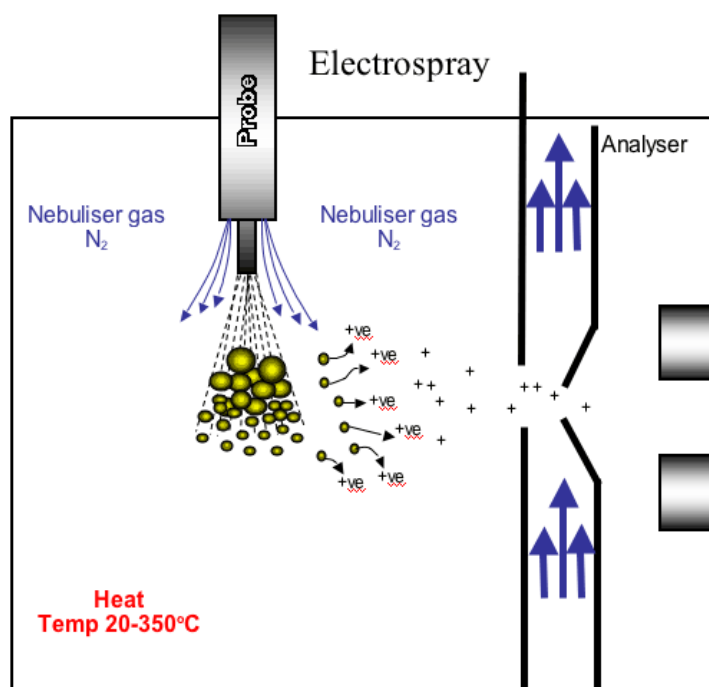


Σχήμα 82. Πειραματική διάταξη φασματομέτρου μαζών

Ο λόγος μάζα/φορτίο (m/z) λαμβάνεται μετά από διαίρεση της μάζας του ιόντος (m) με τον αριθμό (z) των φορτίων που φέρει.

3.4.2 Φασματομετρία μαζών ηλεκτροψεκασμού (ESI-MS)

Στη φασματομετρία μαζών ηλεκτροψεκασμού χρησιμοποιείται η μέθοδος του "ήπιου" ιονισμού η οποία βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στα βιολογικά συστήματα. Οι τεχνικές του ήπιου ιονισμού έχουν τη δυνατότητα ιονισμού μεγάλων βιολογικών μορίων χωρίς να τα θραυσματοποιούν, κάτι που έχει σαν συνέπεια την ανάλυση των ουσιών αυτών διατηρώντας τες ανέπαφες. Σε ένα φασματόμετρο ηλεκτροψεκασμού, τα προς ανάλυση μόρια περνούν στο φασματόμετρο μάζης υπό τη μορφή λεπτών αιωρούμενων σταγονιδίων, εν συνεχεία ακολουθεί χρωματογραφικός διαχωρισμός μέσω παραδοσιακών μεθόδων υγρής χρωματογραφίας (HPLC ή LC). Όταν τα σωματίδια εξέλθουν από την πηγή, ακολουθεί ιονισμός των μορίων στο ηλεκτρικά φορτισμένο ακροφύσιο. Κατά την πορεία εξάτμισης του νέφους των φορτισμένων σωματιδίων αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ιόντων οδηγώντας τελικά σε διαχωρισμό των μοριακών ιόντων (Σχήμα 83). Στη συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των ιόντων με τη χρήση μιας σειράς αναλυτών μάζας, οι οποίοι περιλαμβάνουν τετράπολα, παγίδες ιόντων, χρόνους πτήσεως και όργανα για μετασχηματισμούς κατά Fourier.



Σχήμα 83. Διάταξη λειτουργίας φασματομέτρου ESI-MS

3.4.3 Πειραματικό μέρος

Τα φάσματα μάζης καταγράφηκαν σε ένα τετραπολικό φασματόμετρο μάζης Micromass Platform II. Τα δείγματα διαλύθηκαν σε H₂O ή CH₃OH και εισήχθησαν στην πηγή ESI με ταχύτητα ροής 5 μl/min. Η θερμοκρασία της πηγής ρυθμίστηκε στους 60 °C ενώ η διαφορά δυναμικού στον κώνο ιονισμού ήταν 60 V.

3.4.4 Αποτελέσματα

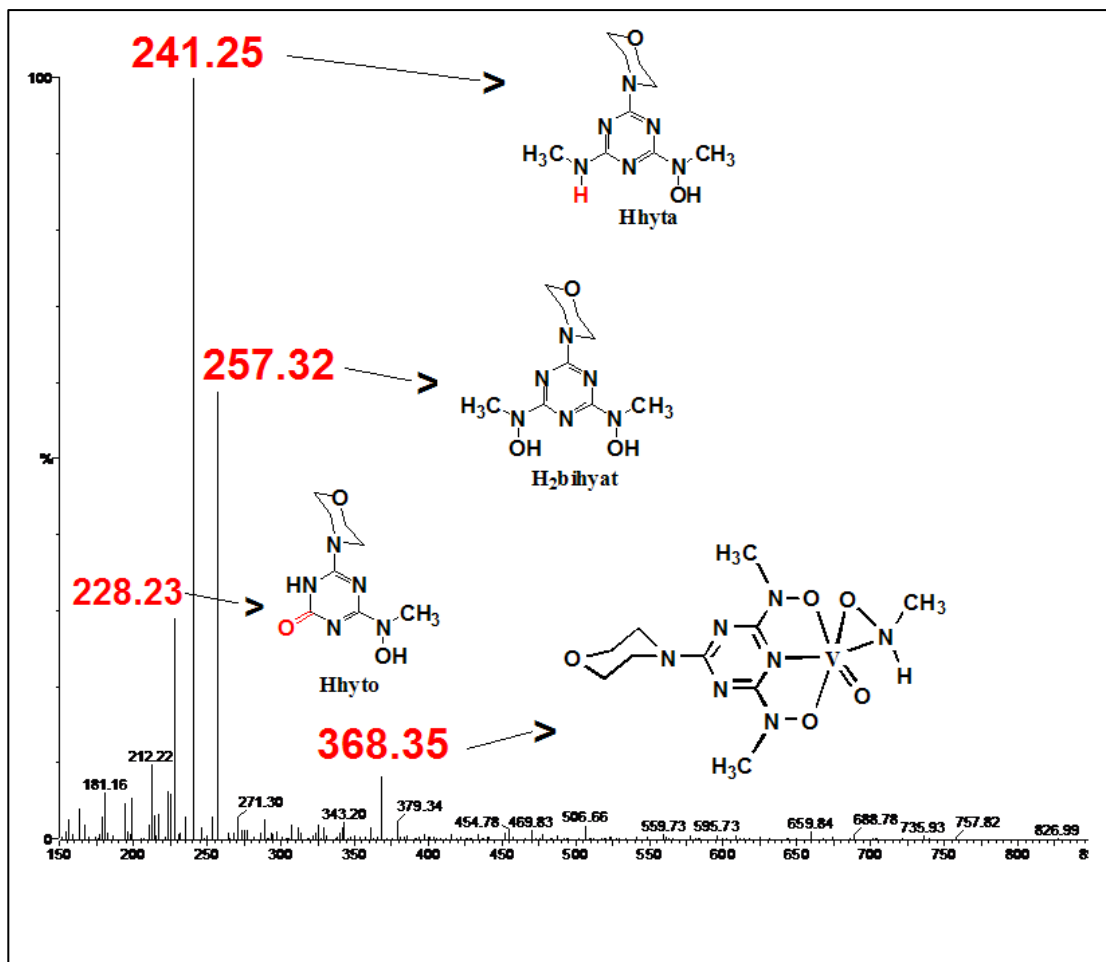
Τα δεδομένα από την αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη H₂bihyat με το V^{III}, V^{IV} και με το V^V συνοψίζονται στον πίνακα 22.

Πίνακας 22. Πειραματικά δεδομένα ESI-MS από την αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη H₂bihyat με το V^{III}, V^{IV} και από το ανιόν *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻.

Ένωση βαναδίου	Διαλύτης	pH	<i>m/z</i> του θετικά φορτισμένου μοριακού ιόντος(σχετική ένταση, %)	Ερμηνεία
C(NH ₂) ₃ [V ^V O ₂ (bihyat)]	H ₂ O	6.5	337.47 (100%) (αρνητικό ιόν)	<i>cis</i> -[V ^V O ₂ (bihyat)] ⁻
C(NH ₂) ₃ [V ^V O ₂ (bihyat)]	H ₂ O	1.5	228.23 (100%), 368.35 (30%), 257.32 (18%)	H ₂ hyt ⁺ , [V ^V O(CH ₃ NHO)(Hbihyat)] ⁺ , H ₃ bihyat ⁺
V ^{IV} OSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ O	1.5	241.25 (100%), 257.32 (60%), 228.23 (30%)	H ₂ hyt ⁺ , H ₃ bihyat ⁺ , H ₂ hyt ⁺
V ^{IV} OSO ₄ ·5H ₂ O ^c	CH ₃ OH	-	241.25 (100%)	H ₂ hyt ⁺
V ^{III} Cl ₃ ^c	H ₂ O	1.0	241.25 (100%), 257.32 (30%)	H ₂ hyt ⁺ , H ₃ bihyat ⁺

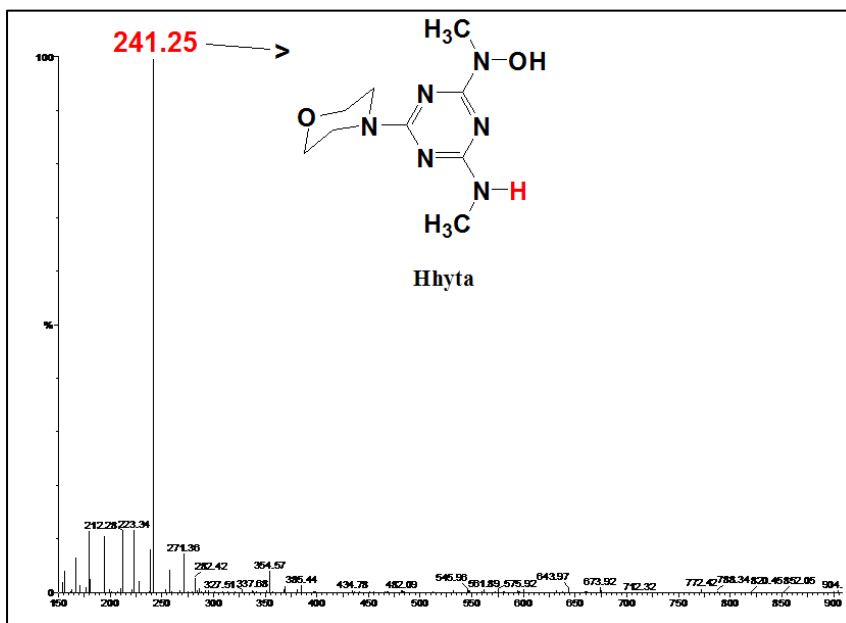
Το φάσμα ESI-MS, από την ανάλυση των θετικά φορτισμένων μοριακών ιόντων ενός υδατικού διαλύματος (pH =1.5), το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες V^{IV}OSO₄·5H₂O και H₂bihyat (*C* ≈ 20 mM), έδειξε την παρουσία τριών χαρακτηριστικών μοριακών ιόντων στα

241.25 (100%), 257.32 (60%) και 228.23 (30%). Τα σήματα αυτά αποδίδονται στις πρωτονιωμένες μορφές των υποκαταστατών **Hhya**, **H₂bihyat** και **Hhyto** αντίστοιχα (Σχήμα 84). Επιπρόσθετα, παρατηρείται και μια μικρή ποσότητα από την πρωτονιωμένη μορφή της ένωσης [**V^VO(bihyat)(methy)**] (368.35, 10%).



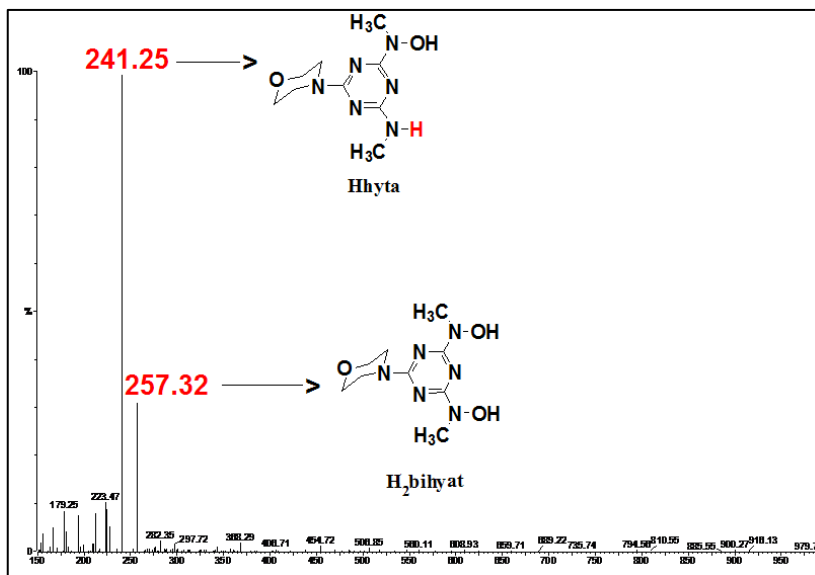
Σχήμα 84. Φάσμα ESI-MS (θετικών ιόντων) ενός υδατικού διαλύματος (pH = 1.5), το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες V^{IV}OSO₄·5H₂O και H₂bihyat (C ≈ 20 mM)

Το αντίστοιχο φάσμα ESI-MS ενός μεθανολικού διαλύματος, το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες V^{IV}OSO₄·5H₂O και H₂bihyat (C ≈ 20 mM), έδειξε την παρουσία ενός μοριακού ιόντος στα 241.25 (100%, Hhya) (Σχήμα 85).



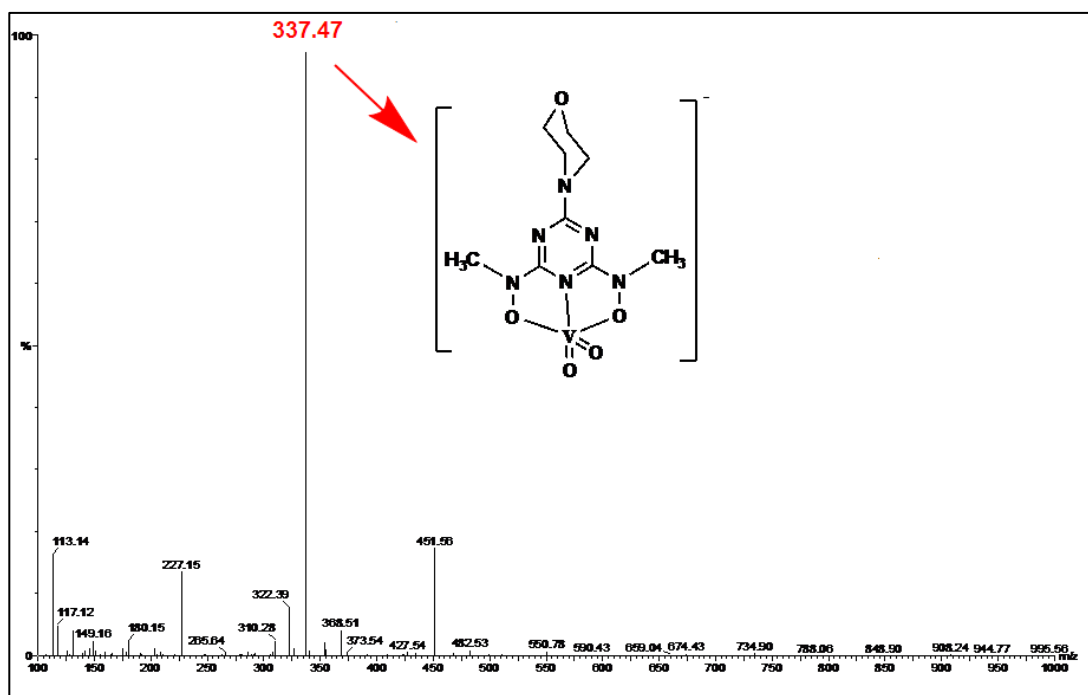
Σχήμα 85. Φάσμα ESI-MS (θετικών ιόντων) ενός μεθανολικού διαλύματος, το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες $V^{IV}OSO_4 \cdot 5H_2O$ και $H_2bihyat$ ($C \approx 20$ mM)

Το φάσμα ESI-MS ενός υδατικού διαλύματος ($pH = 1.0$), το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες $V^{III}Cl_3$ και $H_2bihyat$ ($C \approx 20$ mM), έδειξε την παρουσία δύο μοριακών ιόντων στα 241.25 (100%, Hhya) και 257.32 (30%, $H_2bihyat$) (Σχήμα 86).



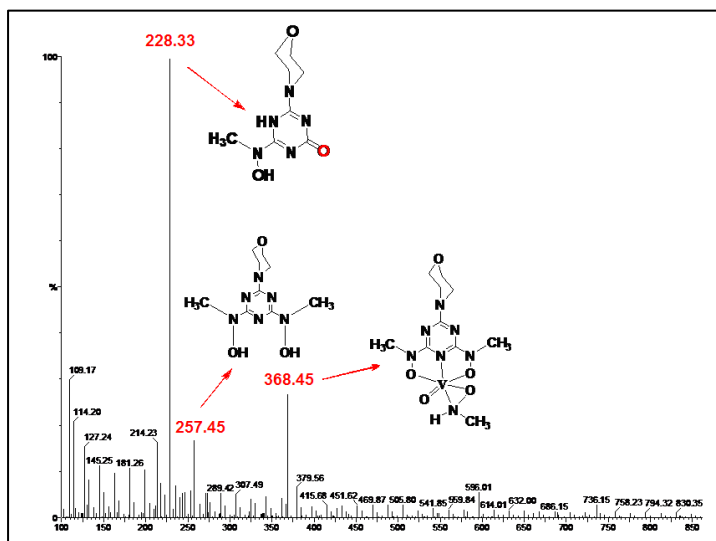
Σχήμα 86. Φάσμα ESI-MS (θετικών ιόντων) ενός υδατικού διαλύματος ($pH = 1.0$), το οποίο περιέχει ίσες ποσότητες $V^{III}Cl_3$ και $H_2bihyat$ ($C \approx 20$ mM)

Το φάσμα ESI-MS από την ανάλυση των αρνητικά φορτισμένων μοριακών ιόντων ενός υδατικού διαλύματος (pH = 6.5, 5.0, 4.0, 3.0) της ένωσης **2**, $C(NH_2)_3[V^VO_2(\text{bihyat})]$ ($C = 20$ mM), έδειξε την παρουσία μόνο ενός μοριακού ιόντος στα 337.47 (100%) το οποίο αντιστοιχεί στο σύμπλοκο ανιόν $cis-[V^VO_2(\text{bihyat})]^-$ (Σχήμα 87).



Σχήμα 87. Φάσμα ESI-MS (αρνητικών ιόντων) ενός υδατικού διαλύματος (pH =6.5) της ένωσης $C(NH_2)_3[V^VO_2(\text{bihyat})]$ (**2**)($C = 20$ mM)

Το φάσμα ESI-MS από την ανάλυση των αρνητικά φορτισμένων μοριακών ιόντων ενός υδατικού διαλύματος (pH = 1.5) της ένωσης **2** ($C = 20$ mM), έδειξε την παρουσία τριών χαρακτηριστικών μοριακών ιόντων στα 228.23 (100%), 368.35 (30%) και 257.32 (18%), τα οποία αποδίδονται στις πρωτονιωμένες μορφές των ενώσεων, $[V^VO(\text{bihyat})(CH_3NHO)]$ και $H_2\text{bihyat}$ αντίστοιχα (Σχήμα 88).



Σχήμα 88. Φάσμα ESI-MS (θετικών ιόντων) ενός υδατικού διαλύματος (pH = 1.5) της ένωσης $C(NH_2)_3[V^VO_2(bihyat)]$ (2) ($C = 20$ mM)

3.5 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.5.1 Πειραματικό μέρος

Όλες οι μετρήσεις έγιναν στο νερό. Η καθαρότητα των υποκαταστατών $H_2bihyat$ και $H_3trihyat$ επιβεβαιώθηκε ποτενσιομετρικά και η ακριβής συγκέντρωση των διαλυμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Gran.⁶⁷ Η συγκέντρωση $[H_3O^+]$ στα πρότυπα διαλύματα προσδιορίστηκε ποτενσιομετρικά. Το πρότυπο διάλυμα V(V) παρασκευάστηκε διαλύοντας KV^VO_3 σε διάλυμα KOH γνωστής μοριακότητας και υπολογίστηκε η συγκέντρωση $[H_3O^+]$. Επίσης, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα Na_2MoO_4 στο οποίο η συγκέντρωση $[MoO_4]^{2-}$ υπολογίστηκε με βάση τη βιβλιογραφία.⁶⁸ Η ιονική ισχύς ρυθμίστηκε με KCl στην τιμή 0.20 M σε θερμοκρασία 25.0 ± 0.1 °C. Οι σταθερές σχηματισμού για τις πρωτονιωμένες και μη ενώσεις του βαναδίου(V) και Mo(VI) ($[HV^VO_4]^{2-}$ ως η κυρίαρχη πηγή βαναδίου και $[MoO_4]^{2-}$ ως πηγή μολυβδαινίου) προσδιορίστηκαν με ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις δειγμάτων των 10.0 ml. Οι συγκεντρώσεις των υποκαταστατών ήταν 0.001, 0.002 και 0.004 M και οι γραμμομοριακοί λόγοι μεταλλικού ιόντος/υποκαταστάτη ήταν 0:1, 0:2, 0:4, 1:1, 1:2 και 1:4. Οι ογκομετρήσεις αρχικά έγιναν με πρότυπο διάλυμα KOH 0.4 M. Τα δεδομένα όμως για το βανάδιο δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν λόγω των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων στην περιοχή pH 2.0 - 3.5. Οι ανάστροφες ογκομετρήσεις με πρότυπο διάλυμα HCl 0.2 M στην περιοχή pH 2.5 - 11.7, ώστε να αποφύγουμε αυτές τις αργές/μη αντιστρεπτές αλλαγές στο σύστημα του μεταλλικού ιόντος με τους υποκαταστάτες κάτω από pH 3.5. Όλες οι ογκομετρήσεις έγιναν κάτω από ατμόσφαιρα αργού ώστε να αποφύγουμε την παρεμπόδιση από το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Όταν δοκιμάσαμε συγκέντρωση 0.004 M για τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$, διαπιστώσαμε την πτώση ιζήματος $[H_2bihyat]^0$ στο pH 6.5, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του $H_2bihyat$ στο νερό. Γι'αυτό το λόγο, αγνοήσαμε τις μετρήσεις σε pH > 6 για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση υποκαταστάτη. Η επαναληψιμότητα των καμπύλων ογκομέτρησης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς, ήταν μεταξύ 0.005 μονάδων pH σε όλη την πεχαμετρική κλίμακα. Για τις ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν: ένα σετ αυτόματης ογκομέτρησης το οποίο περιείχε αυτόματη προχοίδα Dosimat 665, ένα πεχάμετρο Orion 710A υψηλής ακριβείας και ένα συμβατό προσωπικό υπολογιστή IBM. Ένα ηλεκτρόδιο υάλου της Metrohm 6.0234.100 χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου σύμφωνα με τη μέθοδο των Irving et al.⁶⁹ Η υπολογισθείσα pK_w από την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος-ισχυρής βάσεως είχε την τιμή 13.755 ± 0.010 . Οι σταθερές σχηματισμού, $\beta_{pqr} =$

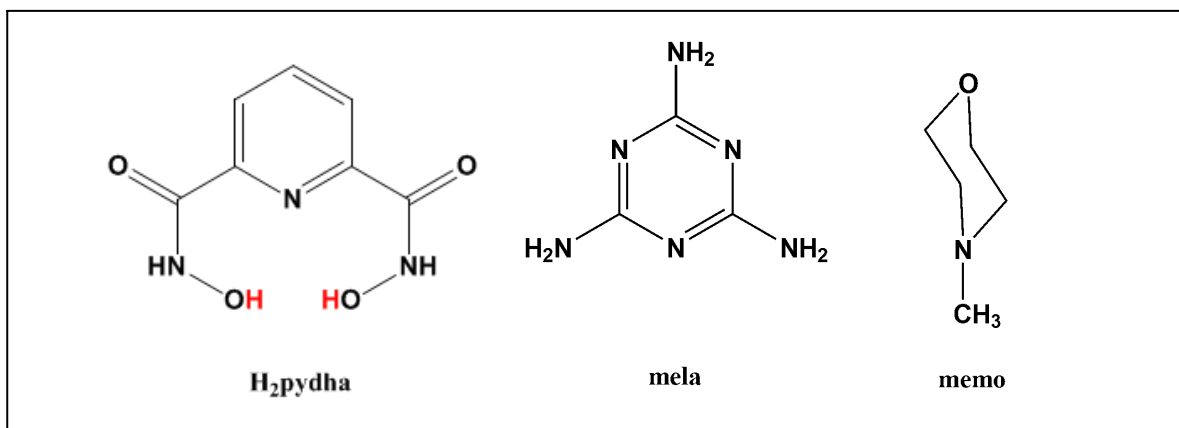
$[M_p L_q H_r] / ([M]_p [L]_q [H]_r)$, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος PSEQUAD.⁷⁰ Οι σταθερές σχηματισμού για την ισορροπία σχηματισμού των όξινων μορφών του ανιόντος $[HV^VO_4]^{2-}$ χρησιμοποιήθηκαν από τη βιβλιογραφία⁷¹ και διορθώθηκαν ως προς την ιονική ισχύ χρησιμοποιώντας την εξίσωση Davies. Το ίδιο ισχύει και για το ανιόν $[Mo^VO_4]^{2-}$.⁶⁸

Στην περίπτωση του $H_3trihyat$, λόγω της πολύ ισχυρής σύμπλεξης του $trihyat^{3-}$ με το βανάδιο(V) σε όλη σχεδόν την κλίμακα pH που μελετήθηκε, δεν ήταν δυνατό να γίνει ακριβής υπολογισμός της συγκέντρωσης του μη συμπλοκοποιημένου βαναδίου με ποτενσιομετρικές μεθόδους. Γι'αυτό το λόγο έγιναν UV-Vis ογκομετρήσεις, ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια των ποτενσιομετρικών αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα με πάχος 2 cm, ενώ ο λόγος των συγκεντρώσεων μεταλλικού ιόντος/υποκαταστάτη ήταν 0.25 mM : 0.26 mM στην περιοχή pH 9.3 – 12. Τα φάσματα του υποκαταστάτη και των διαλυμάτων βαναδίου(V) καταγράφηκαν στις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η περιοχή μήκους κύματος που έγιναν οι μετρήσεις ήταν $\lambda = 340-420$ nm. Σχεδιάστηκαν μόνο οι μοριακές απορροφήσεις και οι σταθερές σχηματισμού για το σύμπλοκο ανιόν $cis-[VO_2(trihyat)]^{2-}$. Οι υπόλοιπες παράμετροι καθώς και τα pK_s του υποκαταστάτη και του συμπλόκου ανιόντος $cis-[VO_2(Htrihyat)]^-$ διορθώθηκαν βάσει των υπολογισμών.

3.5.2 Αποτελέσματα

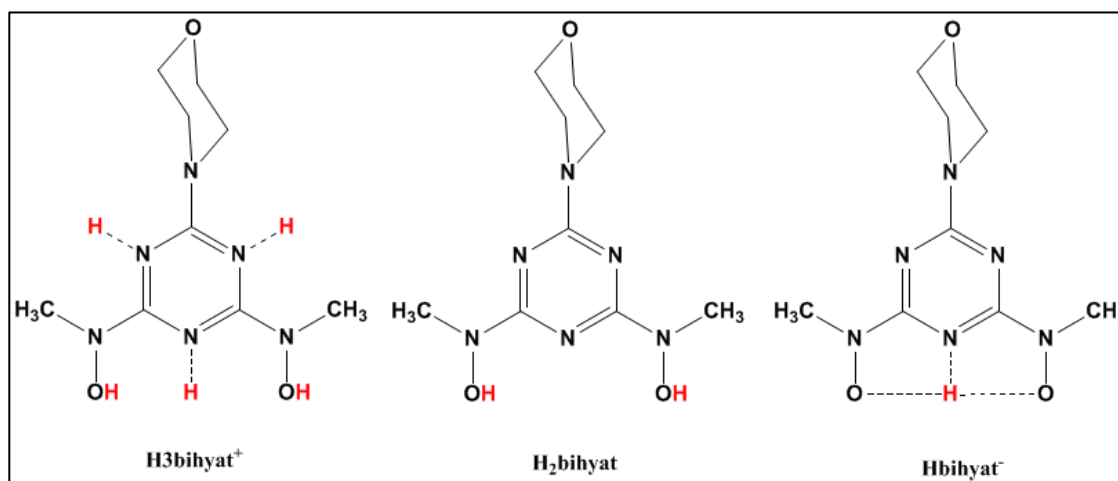
3.5.2.1 Οξεοβασική συμπεριφορά του υποκαταστάτη $H_2bihyat$

Η σταθερά ιονισμού $pK_{a,1}$ για τον $H_3bihyat^+$ σε υδατικό διάλυμα ιονικής ισχύος 0.20 M βρέθηκε να έχει την τιμή 5.32(3), η οποία βρίσκεται σε καλή συμφωνία με αυτή που έχει αναφερθεί από τον Melman και τους συνεργάτες του (~5.2 σε νερό/μεθανόλη 60:40 v/v).⁷² Αντιθέτως, η σταθερά ιονισμού $pK_{a,2}$ για τον $H_2bihyat$, η οποία αντιστοιχεί στην αποπρωτονίωση μιας υδροξυλαμινο-ομάδας, βρέθηκε να έχει την τιμή 8.25(2), η οποία διαφέρει σημαντικά σε σχέση με την αναφερθείσα από τον Melman και τους συνεργάτες του (~8.8).⁷² Η αποπρωτονίωση του $[Hbihyat]^-$ δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθεί μέχρι το pH 11.7, οπότε η σταθερά ιονισμού πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 12. Η τιμή της σταθεράς ιονισμού $pK_{a,1}$ (5.32) για το κατιόν $H_3bihyat^+$ βρίσκεται πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή $pK_{a,1}$ (5.10) για την πρωτονιωμένη μελαμίνη ($Hmela^+$),⁷³ η οποία αποτελεί δομικό ανάλογο του τριαζινικού δακτυλίου του $H_2bihyat$ (Σχήμα 89). Στην πρωτονιωμένη μελαμίνη ($Hmela^+$), το πρωτόνιο συνδέεται με τον τριαζινικό δακτύλιο. Επιπρόσθετα, ο Melman και οι συνεργάτες⁷² του αναφέρουν ότι η τιμή της σταθεράς ιονισμού $pK_{a,1}$



Σχήμα 89. Οργανικά μόρια που η δομή τους σχετίζεται με αυτή του H₂bihyat

μπορεί να τροποποιηθεί αλλάζοντας τις R-ομάδες στο μορφολινικό δακτύλιο. Συνδυάζοντας αυτά τα δύο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και στον H₃bihyat⁺ το πρωτόνιο μπορεί και συνδέεται με τον τριαζινικό δακτύλιο. Η τιμή της σταθεράς ιονισμού pK_{a,2} για τον H₂bihyat είναι παρόμοια με την αντίστοιχη για το 2,6-πυριδινουδροξαμικό οξύ (H₂pydha)⁷⁴ (Σχήμα 89). Η πολύ υψηλή τιμή για την τρίτη σταθερά ιονισμού pK_{a,3} (>12) του Hbihyat⁻ έχει να κάνει πιθανότατα με το σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 90).



Σχήμα 90. Προτεινόμενες δομές για τις διάφορες μορφές του H₂bihyat

Από τη στιγμή που δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός πρωτονιωμένων σύμπλοκων ενώσεων στη βασική περιοχή pH^{3a,72} και η σταθερά ιονισμού για την 4-μεθυλο-μορφολίνη έχει την τιμή 7.41,⁷⁵ το τρίτο πρωτόνιο δεν μπορεί να αποδοθεί στο μορφολινικό άζωτο. Οι προτεινόμενες δομές για τις διάφορες μορφές του υποκαταστάτη H₂bihyat φαίνονται στο σχήμα 90.

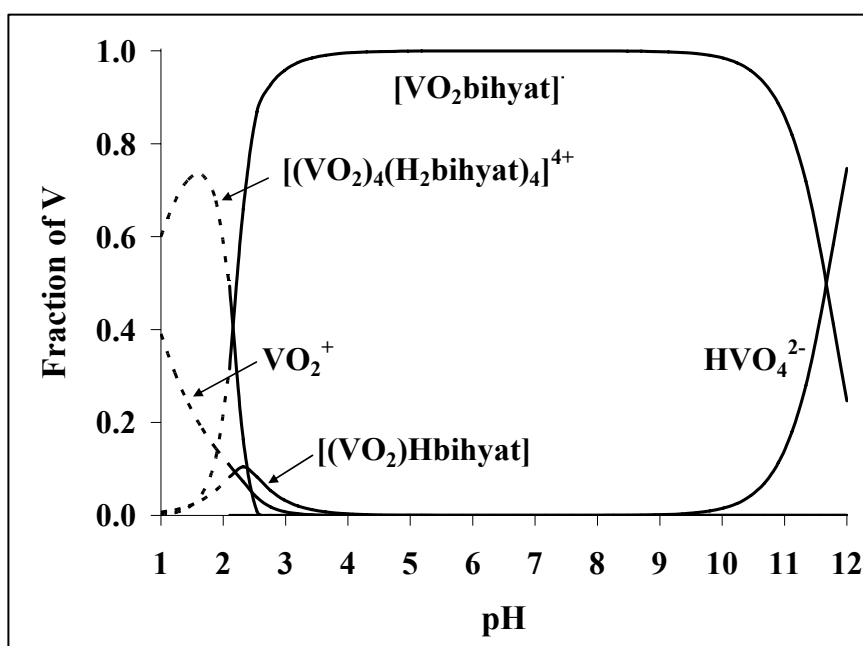
3.5.2.2 Μελέτη του συστήματος $H_2bihyat - [HV^VO_4]^{2-}$

Σε αναλογία με το σύστημα $[H_2V^VO_4]^-$ – 2,6-διπικολινικό οξύ,⁶⁵ και εδώ έχουμε το σχηματισμό ενός συμπλόκου ανιόντος, του $cis-[V^VO_2(bihyat)]^-$, στην περιοχή pH 2.5-11.5 (Πίνακας 23). Τα διαγράμματα κατανομής φαίνονται στο σχήμα 91. Η ελάχιστη ποσότητα μη συμπλοκοποιημένου βαναδίου παρατηρείται σε pH ~ 6.4 (Σχήμα 92). Δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός διυποκατεστημένων συμπλόκων ενώσεων σε όλη την κλίμακα pH. Από τη στιγμή που η σταθερά ιονισμού $pK_{a,3}$ (>12) δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί, δεν ήταν δυνατό να γίνει άμεση σύγκριση των σταθερών σχηματισμού για τις ενώσεις του βαναδίου(V) με τον $H_2bihyat$ και με το H_2dipic .

Πίνακας 23. Συντάξεις, συμβολισμοί, σταθερές σχηματισμού ($\log\beta$), και σταθερές ιονισμού (pK_a) για τα συστήματα $H^+ - Hbihyat^{2-}$, $H^+ - mela$, $H^+ - pydha^{2-}$, $H^+ - memo$, και $H^+ - H_2V^VO_4^- - Hbihyat^{-a}$.

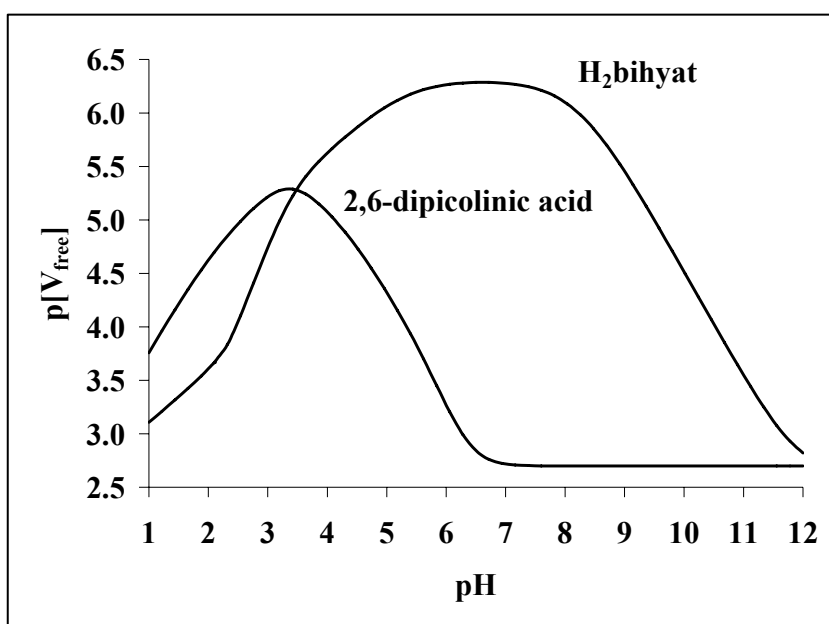
$(p, q, r)^b$	Συμβολισμός	$\log\beta(\pm 3SD)$	pK_a	Αναφορά
(2, 1, 0)	$H_3bihyat^+$	13.58 (2)	5.33	R ^c
(1, 1, 0)	$H_2bihyat^0$	8.25 (2)	8.25	R ^c
(0, 1, 0)	$Hbihyat^-$	[...] ^a	>12	R ^c
(1, 1, 0)	$Hmela^+$	5.10 (5.02)	5.10 (5.02)	R
(3, 1, 0)	H_3pydha^+	19.24	2.34	R
(2, 1, 0)	H_2pydha	16.90	7.81	R
(1, 1, 0)	$Hpydha^-$	9.09	9.09	R
(1, 1, 0)	$Hmemo^+$	7.41	7.41	R
(12, 4, 4)	$[\{V^VO_2(H_2bihyat) \}]_4$	96.57 (7)	-	R ^c
(2, 1, 1)	$[HV^VO_2(bihyat)]$	19.39 (6)	1.52	R ^c
(1, 1, 1)	$[V^VO_2(bihyat)]^-$	17.87 (1)	-	R ^c

^a Από τη στιγμή που δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί ποτενσιομετρικά η pK_a του $Hbihyat^-$, χρησιμοποιήθηκε αυτό το ανιόν αντί για το ανιόν $bihyat^{2-}$. ^b $p H^+ + q H_2VO_4^- + r L^{k+} \rightleftharpoons [H_{p-2q}(VO_2)_q(L)_r]^{(rk+p-q)} + 2q H_2O$. ^c $[I = 0.20 M (KCl), 25 ^\circ C]$.



Σχήμα 91. Διάγραμμα κατανομής των ενώσεων του βαναδίου(V) με τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$, με $C_V = 4.0 \times 10^{-3} M$ και $L:M = 1$, υπολογισμένα με βάση τις σταθερές σχηματισμού του Πίνακα 23.

Για να εξετάσουμε την ικανότητα δέσμευσης του βαναδίου(V) από τους δύο υποκαταστάτες, υπολογίστηκε ο αρνητικός λογαριθμός της συγκέντρωσης του μη συμπλοκοποιημένου βαναδίου(V) pV_{free} συναρτήσει του pH και για τα δύο συστήματα στις ίδιες συνθήκες ($C_V = 4.0 mM$ και $L:M = 1$). Από το σχήμα 92 φαίνεται ξεκάθαρα ότι το 2,6-διπικολινικό οξύ δεσμεύει λιγότερο ισχυρά το βανάδιο(V) ενώ η ισχύς του αυξάνεται σημαντικά μόνο σε $pH < 3.6$.



Σχήμα 92. Γραφική παράσταση του pV_{free} συναρτήσει του pH για τα συστήματα βανάδιο(V) - H₂bihyat και βανάδιο(V) - H₂dipic.

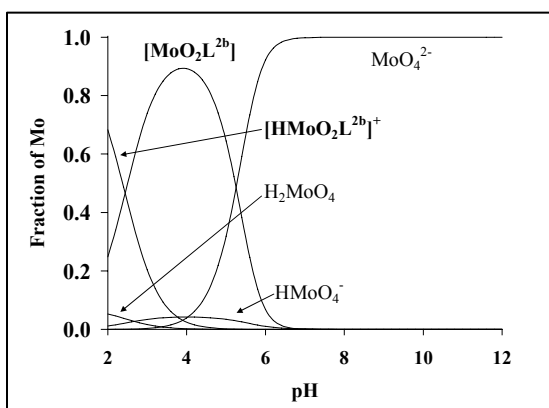
3.5.2.3 Μελέτη του συστήματος $H_2bihyat - [MoO_4]^{2-}$

Σε αντίθεση με το σύστημα $H_2bihyat - [HV^VO_4]^{2-}$, το σύστημα $H_2bihyat - [MoO_4]^{2-}$ δεν εμφανίζει την ανάλογη σταθερότητα. Παρατηρείται ο σχηματισμός δύο συμπλόκων ενώσεων του Mo(VI), $[Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})]$ και η διμερής μορφή $[Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})]_2$, στην περιοχή pH 2-6 (Πίνακας 24). Κάποια πρωτονιωμένα σύμπλοκα του Mo(VI) εμφανίζονται κάτω από pH 4.

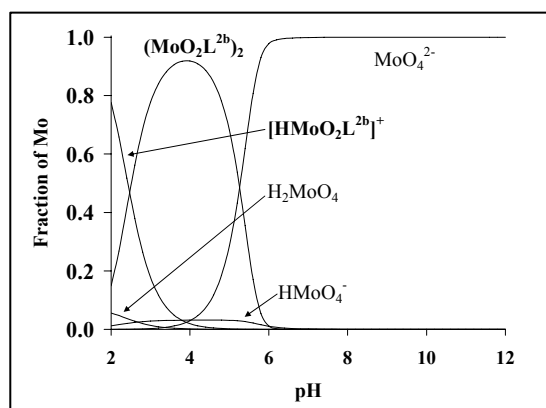
Πίνακας 24. Συντάσεις και σταθερές σχηματισμού ($\log\beta$) για το σύστημα $Hbi\text{hyat}^- - [MoO_4]^{2-}$

Mo^{VI}	MoO_4^{2-}	H^+	$[Hbi\text{hyat}]^-$	$\log\beta$ (3SD)		
				Μοντέλο I	Μοντέλο II	Μοντέλο III
$[Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})]^0$	1	3	1	21.92(5)	-	-
$[HMo^{VI}O_2(bi\text{hyat})]^+$	1	4	1	24.36(9)	24.39(7)	-
$[(Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})_2]^0$	2	6	2	-	46.87(7)	46.88(6)
$[H(Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})_2]^+$	2	7	2	-	-	49.71(14)
$[(HMo^{VI}O_2(bi\text{hyat})_2]^{2+}$	2	8	2	-	-	51.74(15)

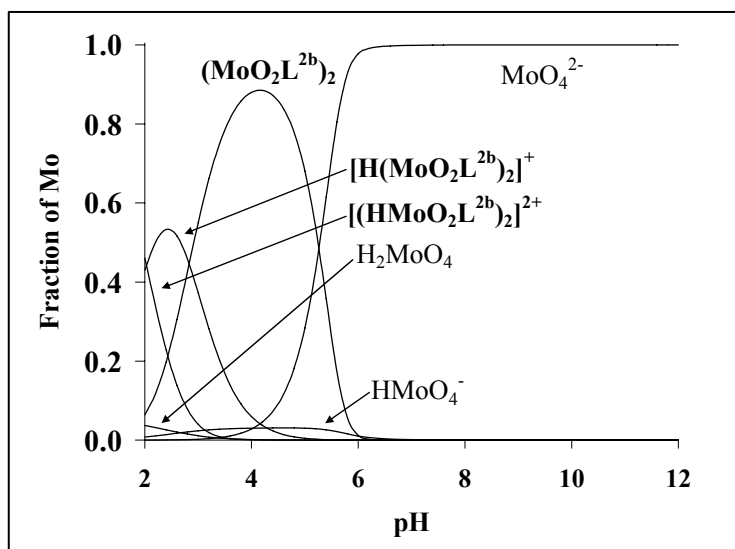
Τα διαγράμματα κατανομής φαίνονται στο σχήμα 93. Από την ποτενσιομετρία, δεν είναι δυνατό να γίνει διάκριση ανάμεσα στα μονομερή και διμερή σύμπλοκα του μολυβδαινίου (ή σε μια ισορροπία ανάμεσα στις δύο ενώσεις). Γι'αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται τρία διαφορετικά μοντέλα για τον υπολογισμό των σταθερών σχηματισμού. Η δομή του διμερούς, $[Mo^{VI}O_2(bi\text{hyat})]_2$, φαίνεται στο σχήμα 95. Στο σχήμα 94 αναπαρίσταται η συγκέντρωση του μη συμπλοκοποιημένου Mo(VI) (pMo_{free}) συναρτήσεως του pH. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ξεκάθαρα ότι το σύστημα $Mo(VI)-bi\text{hyat}^{2-}$ παρουσιάζει μικρότερη σταθερότητα σε σχέση με το σύστημα $V(V)-bi\text{hyat}^2$.



Μοντέλο I

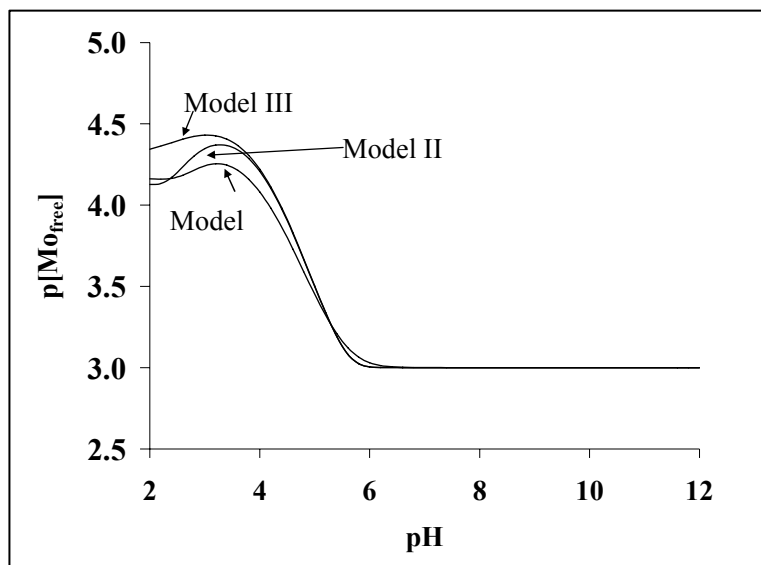


Μοντέλο II

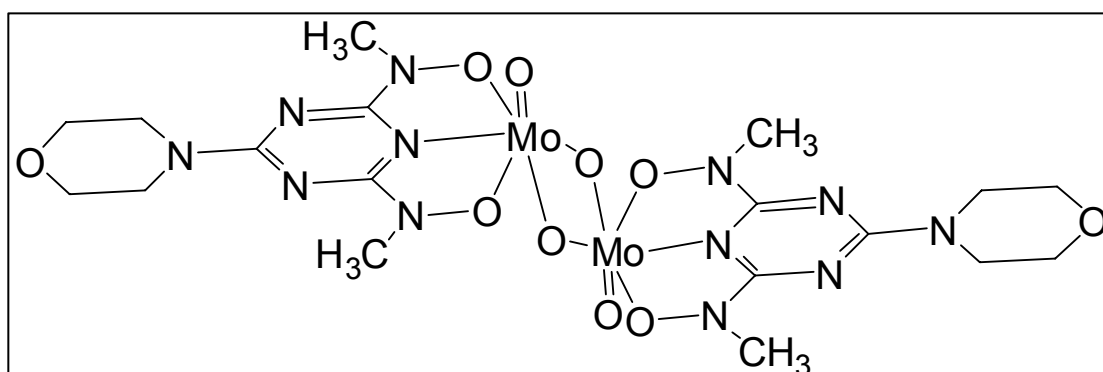


Μοντέλο III

Σχήμα 93. Διαγράμματα κατανομής των ενώσεων του μολυβδαινίου(VI) με τον υποκαταστάτη $H_2bihyat$, με $C_{Mo} = 1.0 \times 10^{-3}$ M και $L:M = 2$, υπολογισμένα με βάση τις σταθερές σχηματισμού του Πίνακα 24.



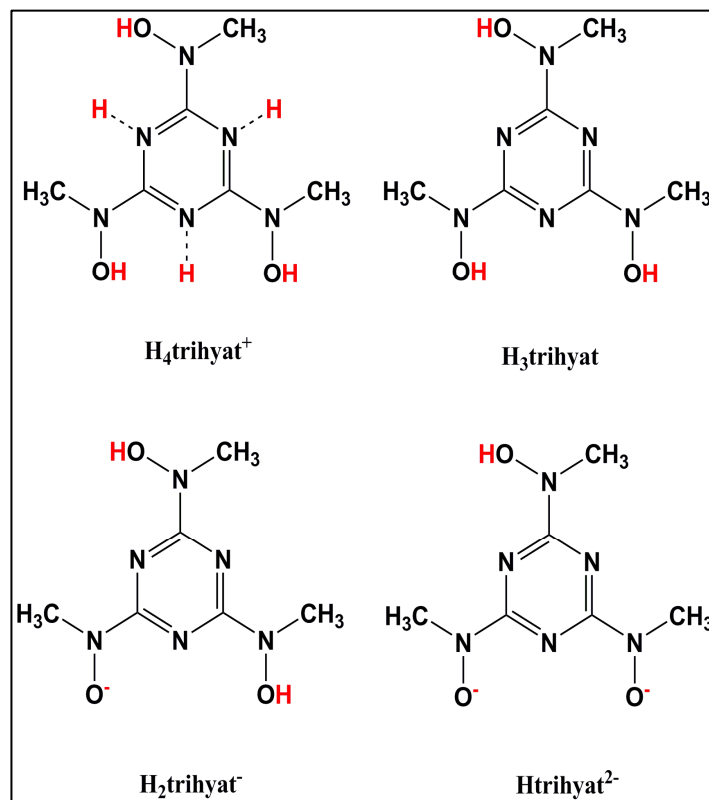
Σχήμα 94. Γραφική παράσταση του $p[Mo_{free}]$ συναρτήσει του pH για το σύστημα μολυβδαίνιο(VI) - $H_2bihyat$.



Σχήμα 95. Πιθανή δομή του διμερούς $[Mo^{VI}O_2(bihyat)]_2$

3.5.2.4 Οξεοβασική συμπεριφορά του υποκαταστάτη $H_3trihyat$

Η τιμή της πρώτης σταθεράς ιονισμού $pK_{a,1}$ του $H_4trihyat^+$ βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την αντίστοιχη τιμή για τον $H_3bihyat^+$ (5.33 – 5.37) και μπορεί να ερμηνευθεί με βάση την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση ενός από τα τριαζινικά άτομα αζώτου (Σχήμα 96). Η δεύτερη καθώς και η τρίτη σταθερά ιονισμού μπορούν να αποδοθούν μόνο στην αποπρωτονίωση των υδροξυλάμινο-ομάδων (Σχήμα 96).



Σχήμα 96. Προτεινόμενες δομές για τις διάφορες μορφές του H₃trihyat

Η πρωτονίωση/αποπρωτονίωση της μη ενταγμένης υδροξυλαμίνης φαίνεται να έχει τιμή $pK_a = 8.98$.

3.5.2.5 Μελέτη του συστήματος H₃trihyat – [HV^VO₄]²⁻

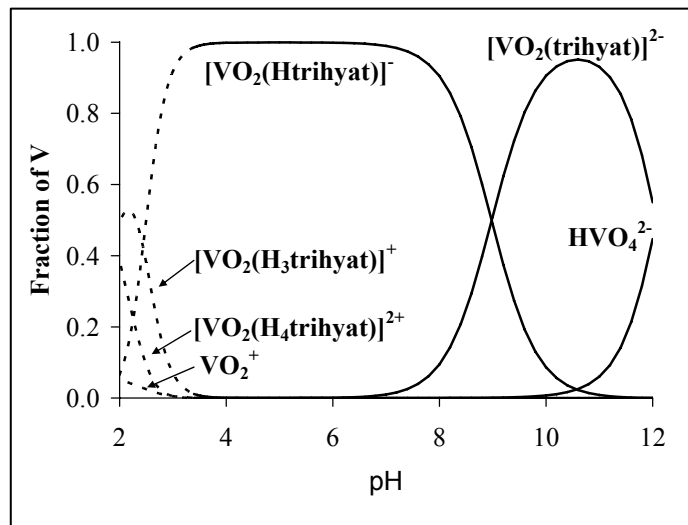
Οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων ενώσεων που περιέχονται στο σύστημα H₃trihyat – [HV^VO₄]²⁻, υπολογισμένες με βάση την ποτενσιομετρία, φαίνονται στον Πίνακα 25. Η αναπαράσταση τους σε διαγράμματα κατανομής φαίνεται στο σχήμα 97. Κατά κύριο λόγο σχηματίζεται ένα σύμπλοκο ανιόν (με δύο διαφορετικές στοιχειομετρίες), το [V^VO₂(Htrihyat)]⁻ και το [V^VO₂(trihyat)]²⁻, τα οποία κυριαρχούν στην περιοχή pH 2.5-11.5. Η αποπρωτονίωση, η οποία λαμβάνει χώρα στη μη ενταγμένη υδροξυλάμινο-ομάδα, έχει μια τιμή pK_a 8.98.

Πίνακας 25. Συστάσεις, συμβολισμοί, σταθερές σχηματισμού ($\log\beta$), και σταθερές ιονισμού (pK_a) για τα συστήματα $H^+ - Htri\text{hyat}^{2-}$, $H^+ - H_2V^VO_4^- - Htri\text{hyat}^{2-}$ ($I = 0.20 \text{ M (KCl)}$, 25°C)

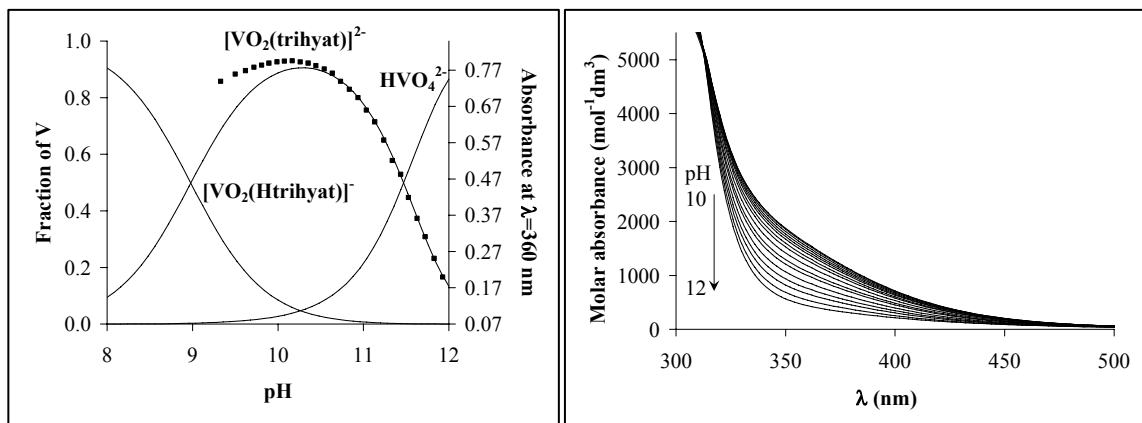
(p, q, r)	Ενώσεις	$\log\beta(\pm 3SD)$	pK_a
(3, 1, 0)	$[H_4tri\text{hyat}]^+$	23.09 (3)	5.37
(2, 1, 0)	$[H_3tri\text{hyat}]^0$	17.72 (2)	7.79
(1, 1, 0)	$[H_2tri\text{hyat}]^-$	9.93 (2)	9.93
(0, 1, 0)	$[Htri\text{hyat}]^{2-}$	0 ^a	>12.5
(5, 1, 1)	$[V^VO_2(H_4tri\text{hyat})]^{2+}$	34.42(10)	1.89
(4, 1, 1)	$[V^VO_2(H_3tri\text{hyat})]^+$	32.53(10)	4.88 ($2H^+$)
(2, 1, 1)	$[V^VO_2(Htri\text{hyat})]^-$	27.65(6)	8.98
(1, 1, 1)	$[V^VO_2(tri\text{hyat})]^{2-}$	18.67(1)	-

^aΑπό τη στιγμή που δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί ποτενσιομετρικά η pK_a του $(Htri\text{hyat})^{2-}$, χρησιμοποιήθηκε αυτό το ανιόν αντί για το ανιόν $tri\text{hyat}^{3-}$, $p H^+ + q H_2VO_4^- + r Htri\text{hyat}^k \rightleftharpoons [H_{p+r-2q}(VO_2)_q(tri\text{hyat})_r]^{(rk+p-q)} + 2q H_2O$.

Λόγω της αργής διάσπασης της ένωση του βαναδίου(V) σε $pH > 11.5$, δεν ήταν δυνατός ο ακριβής υπολογισμός της σταθεράς σχηματισμού για το σύμπλοκο ανιόν *cis*- $[V^VO_2(tri\text{hyat})]^{2-}$ με βάση μόνο τα δεδομένα της ποτενσιομετρίας. Γι'αυτό το λόγο διενεργήθηκαν και UV-ογκομετρήσεις στην περιοχή $pH 10-12$ (Σχήμα 98). Για να εξετάσουμε την ικανότητα δέσμευσης του βαναδίου(V) από τους δύο υποκαταστάτες, υπολογίστηκε ο αρνητικός λογαριθμός της συγκέντρωσης του μη συμπλοκοποιημένου βαναδίου(V) pV_{free} συναρτησει του pH και για τα τρία συστήματα (H_2dipic , $H_2bi\text{hyat}$, $H_3tri\text{hyat}$) στις ίδιες συνθήκες ($C_V = 4.0 \text{ mM}$ και $L:M = 1$). Από το σχήμα 99 φαίνεται ξεκάθαρα ότι το 2,6-διπικολινικό οξύ δεσμεύει λιγότερο ισχυρά το βανάδιο(V) σε σχέση με τον $H_3tri\text{hyat}$.

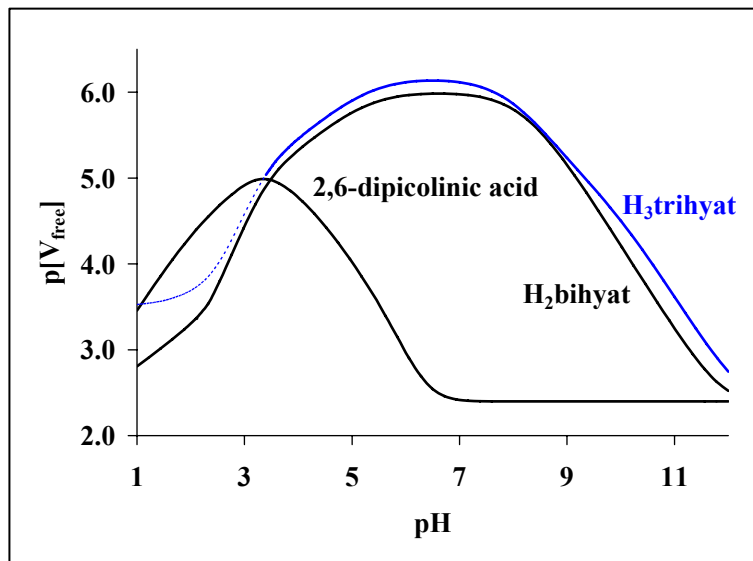


Σχήμα 97. Διαγράμματα κατανομής των ενώσεων του βαναδίου(V) με τον υποκαταστάτη H₃trihyat, με $C_V = 4.0 \times 10^{-3}$ M και L:M = 1, υπολογισμένα με βάση τις σταθερές σχηματισμού του πίνακα 25.



Σχήμα 98. Διαγράμματα κατανομής των ενώσεων του βαναδίου(V) με τον υποκαταστάτη H₃trihyat, υπολογισμένα με βάση τις σταθερές σχηματισμού του Πίνακα 25 συμπεριλαμβάνοντας τις παρατηρούμενες απορροφήσεις σε $\lambda = 360$ nm και σε pH 10-12.

Το γεγονός ότι ο υποκαταστάτης H₃trihyat περιέχει μία παραπάνω ομάδα υδροξυλαμίνης N-OH σε σχέση με τον H₂bihyat φαίνεται να δίνει μεγαλύτερη σταθερότητα στην ένωση του βαναδίου(V). Αριθμητικά αυτό εκφράζεται με μια μικρή αύξηση στη σταθερά σχηματισμού, 0.48 λογαριθμικές μονάδες.

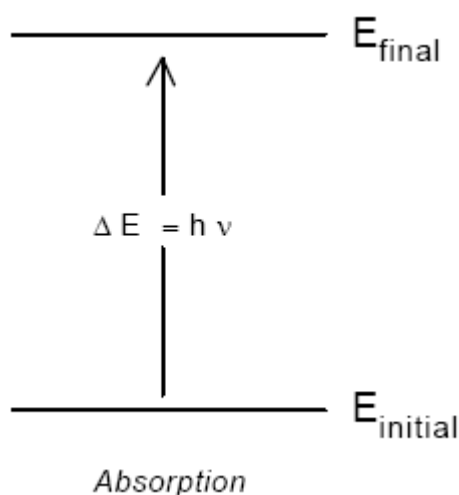


Σχήμα 99. Γραφική παράσταση του pV_{free} συναρτήσει του pH για τα συστήματα βανάδιο(V)- $H_3trihyat$, βανάδιο(V) - $H_2bihyat$, βανάδιο(V) - H_2dipic .

3.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

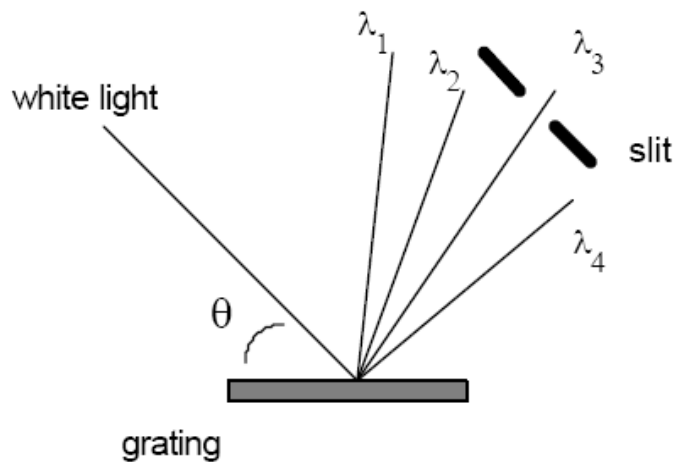
3.6.1 Γενικά

Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-visible spectroscopy) βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φάσμα υπεριώδους ορατού, 200-800 nm) και των ηλεκτρονίων. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη βασική (ground state) στη διεγερμένη κατάσταση (excited state).

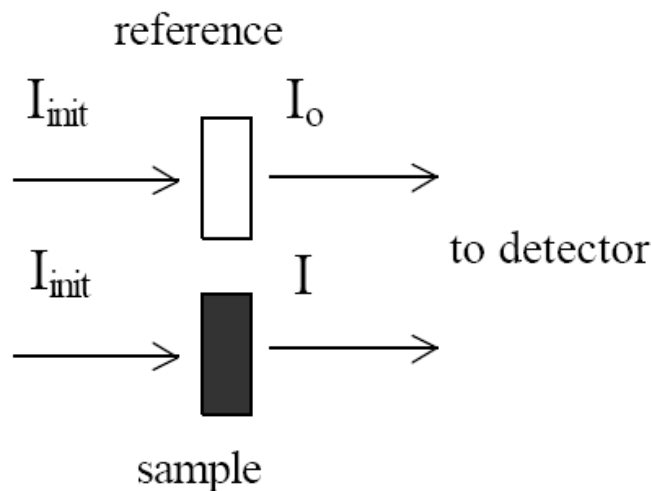


Η σχέση μεταξύ δομής των χημικών ενώσεων και του μήκους κύματος της απορροφώμενης ακτινοβολίας έχει καταστήσει την ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ένα ιδιαίτερα χρήσιμο επιστημονικό εργαλείο.

Για τη μέτρηση της απορρόφησης χρησιμοποιείται συνήθως λευκό φως το οποίο περνάει σε ένα μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας διαχωρίζει το φως σε επιμέρους μήκη κύματος.



Η ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος διαιρείται σε δύο δέσμες ίση έντασης, I_{init} . Το ένα μέρος διέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς (η οποία συνήθως περιέχει το διαλύτη) έχοντας ένταση I_0 . Το άλλο μέρος διέρχεται από την κυψελίδα η οποία περιέχει το δείγμα διαλυμένο στο διαλύτη αναφοράς. Η ένταση αυτής της ακτινοβολίας είναι I .



Η απορρόφηση του δείγματος σε μήκος κύματος λ δίνεται τότε από τον τύπο:

$$A(\lambda) = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Το φάσμα απορρόφησης είναι το διάγραμμα της απορρόφησης $A(\lambda)$ συναρτήσει του μήκους κύματος λ . Ο νόμος των *Lambert-Beer* συσχετίζει την απορρόφηση $A(\lambda)$ σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος με τρεις παραμέτρους: το πάχος της κυψελίδας l (σε cm), τη

συγκέντρωση C του διαλύματος (σε mol/l) και το συντελεστή μοριακής απορρόφησης $\varepsilon(\lambda)$ (σε mol⁻¹ x l x cm⁻¹) μέσω της σχέσης:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).b.c$$

Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης σχετίζεται με την πιθανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας. Η εξάρτηση του ε από το μήκος κύματος χρησιμεύει στην ταυτοποίηση ενώσεων και είναι συνάρτηση της ηλεκτρονιακής τους δομής και της αλληλεπίδρασης που έχουν με το διαλύτη.

3.6.2 Πειραματικό μέρος

Τα φάσματα ηλεκτρονιακής απορρόφησης των διαλυμάτων των ενώσεων καταγράφηκαν σε ένα φασματοφωτόμετρο Jasco V570/UV/vis/NIR με τη χρήση κυψελίδων χαλαζία. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού στερεάς κατάστασης (UV-vis solid state) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης και διπλού μονοχρωμάτορα Shimadzu UV-3101PC στην περιοχή μηκών κύματος 200-900 nm. Ως ένωση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε BaSO₄ ενώ τα δείγματα μετρήθηκαν επικαλυμμένα επίσης με BaSO₄.

3.6.3 Αποτελέσματα

Το βανάδιο(V) καθώς και το μολυβδαίνιο(VI) είναι d^0 συστήματα, δηλαδή διαθέτουν κενά d-τροχιακά. Είναι λοιπόν αναμενόμενο οι σύμπλοκες ενώσεις αυτών των μετάλλων, με τους υποκαταστάτες H₂bihyat και H₃trihyat, να δίνουν ηλεκτρονιακά φάσματα στα οποία παρατηρούνται μόνο ταινίες μεταφοράς φορτίου (LMCT ή MLCT) καθώς και π-π* μεταπτώσεις από τα χρωμοφόρα των οργανικών μορίων.

Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται τα δεδομένα των ηλεκτρονιακών φασμάτων υπεριώδους-ορατού για τις ενώσεις **1-6** καθώς και για τους υποκαταστάτες.

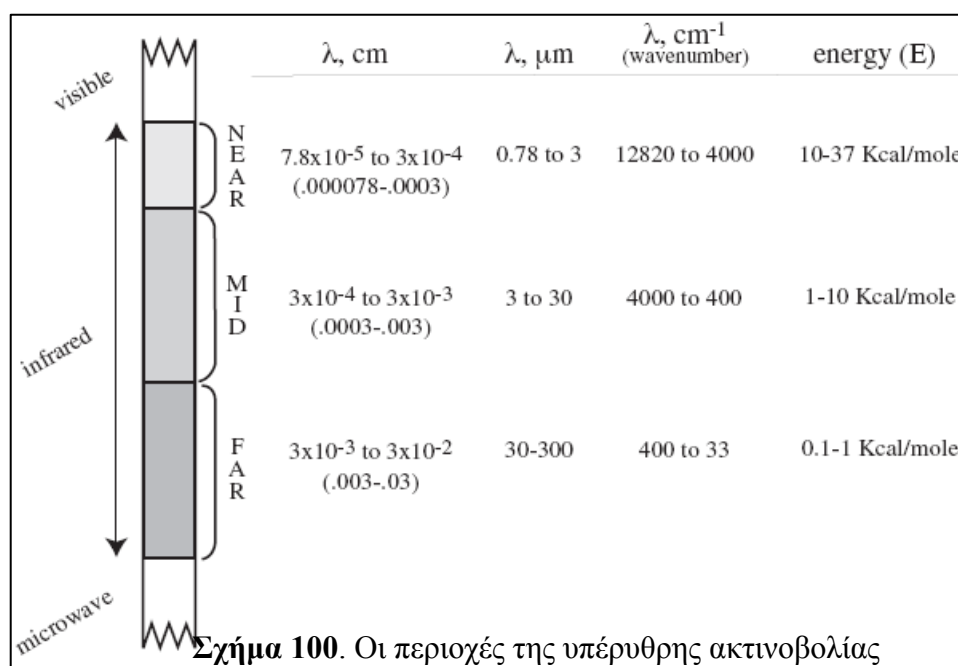
Πίνακας 26. Φασματοσκοπικά δεδομένα υπεριώδους-ορατού για τις ενώσεις **1-6**

Ένωση	Διαλύτης	λ_{\max} , nm, (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)
H ₂ bihyat	H ₂ O	234 (30 240)
	CH ₂ Cl ₂	238 (32 260)
H ₃ trihyat	H ₂ O	234 (26489)
	CH ₂ Cl ₂	300 (4470), 276 (13 840), 269 (sh, 10 860), 234 (59 910)
Ph ₄ P[V ^V O ₂ (bihyat)]·1.5H ₂ O	Solid State	300 (sh.), 227
C(NH ₂) ₃ [V ^V O ₂ (bihyat)]	H ₂ O	330 (sh, 1600), 237(48 890)
	Solid State	330 (sh), 222
Ph ₄ P[V ^V O ₂ (Htrihyat)]	H ₂ O	
	CH ₂ Cl ₂	637 (3500), 401 (2900), 275 (sh, 25 000), 240 (65 130)
[V ^V ₂ O ₂ (μ_2 -O)(bihyat) ₂]	CH ₃ CN	627 (1690), 403 (1370), 236 (46 740)
	CH ₃ OH	531 (1690), 238 (79 560)
[V ^V ₂ O ₂ (μ_2 -O)(bihyat)(hyta)(hyto)]·3H ₂ O	CHCl ₃	528 (2000), 401 (2600)
	Solid State	650, 420, 280 (sh), 254
[V ^V ₂ O ₂ (μ_2 -O)(bihyat)(hyta)(hyto)]·3H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	605 (5050), 270 (sh, 31011),
	Solid State	608, 275 (sh), 238, 219
[V ^V O(bihyat)(methy)]·H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	370 (1262), 244 (33543)
	Solid State	367, 222

3.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

3.7.1 Γενικά

Η υπέρυθη ακτινοβολία αποτελεί το τμήμα εκείνο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανάμεσα στα μικροκύματα και το ορατό φως. Η υπέρυθη περιοχή χωρίζεται σε τρία μέρη: στο εγγύς (near-IR), στο μέσο (mid-IR) και στο άπω υπέρυθρο (far-IR) (Σχήμα 100).

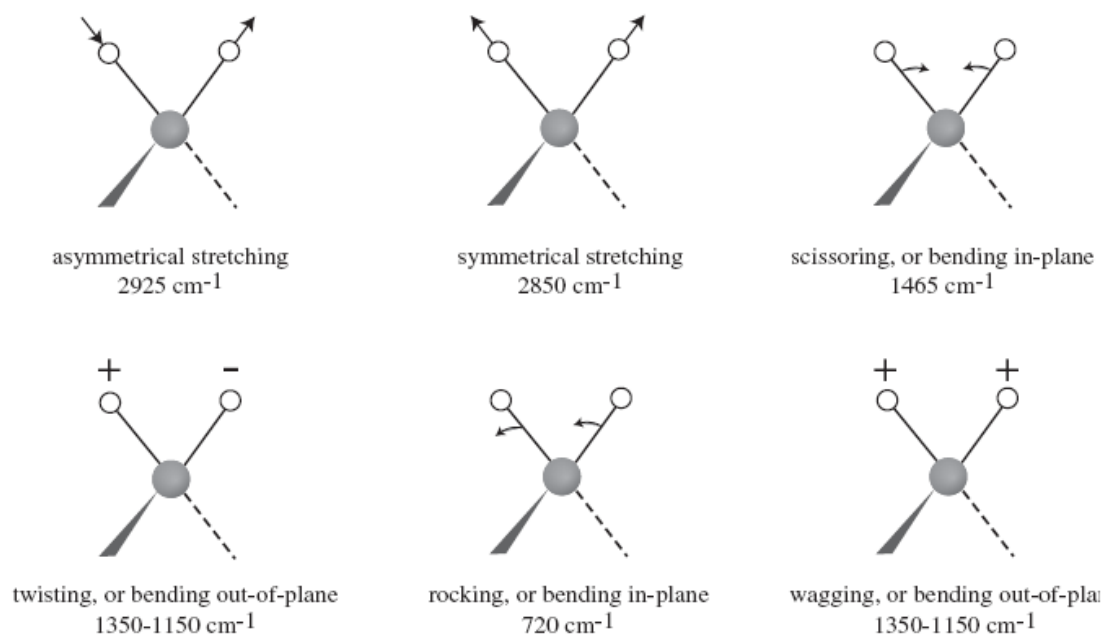


Το μέσο υπέρυθρο ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) είναι εκείνο που έχει το μεγαλύτερο πρακτικό ενδιαφέρον για έναν συνθετικό χημικό.

Η υπέρυθη ακτινοβολία απορροφάται από τους δεσμούς των ανόργανων και οργανικών μορίων προκαλώντας δονητικές διεγέρσεις. Η τιμή των κυματάριθμων στους οποίους απορροφά ένα μόριο δίνουν πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ομάδες που μπορεί να υπάρχουν στο μόριο αυτό.

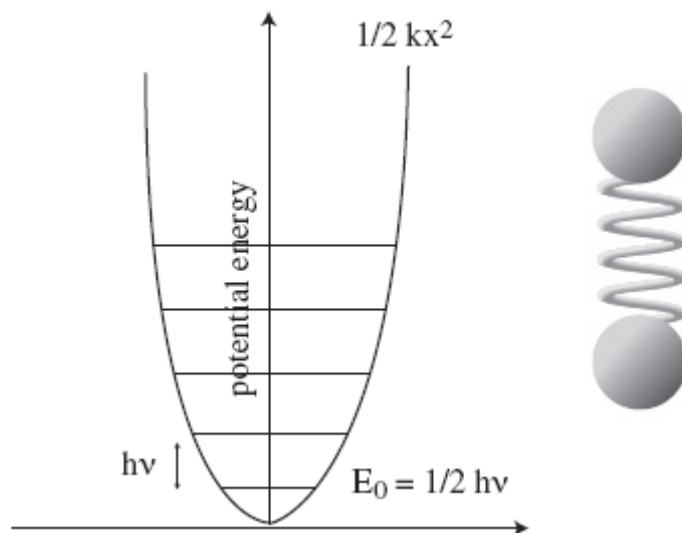
Υπάρχουν δύο τύποι μοριακών δονήσεων, οι δονήσεις τάσεις (stretching vibrations) και οι δονήσεις κάμψης (bend vibrations). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι δονήσεις τάσεως και κάμψης της μεθυλενο-ομάδας ($-\text{CH}_2-$) οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 101.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δονήσεις κάμψεως παρατηρούνται σε χαμηλότερες τιμές κυματάριθμου σε σχέση με τις δονήσεις τάσεως.



Σχήμα 101. Δονήσεις κάμψεως και τάσεως της μεθυλενο-ομάδας $-\text{CH}_2-$

Οι συχνότητες δόνησης κάμψης μπορούν να προσεγγιστούν με βάση το νόμο του Hooke θεωρώντας ότι τα δύο άτομα και ο δεσμός αποτελούν έναν αρμονικό ταλαντωτή με μάζα μ (ανηγμένη μάζα των δύο ατόμων).



Σχήμα 102. Καμπύλη ενέργειας για τον αρμονικό ταλαντωτή

Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου σχετίζεται με τη μάζα και την σταθερά δυνάμεως k με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k/\mu} \rightarrow 1/\lambda = 1/2\pi c \sqrt{k(m_1 + m_2)/m_1 \cdot m_2} \quad (20)$$

Η εξίσωση 20 δείχνει τη συσχέτιση ανάμεσα στην ισχύ του δεσμού και την ατομική μάζα με τον κυματάριθμο ($1/\lambda$) στον οποίο απορροφά ένας δεσμός. Αύξηση της ισχύος του δεσμού (π.χ από απλό σε διπλό) συνεπάγεται αύξηση και στην τιμή του κυματάριθμου. Αντίθετα, όσο η ατομική μάζα αυξάνεται έχουμε μείωση στην τιμή του κυματάριθμου.

3.7.2 Πειραματικό μέρος

Τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων που συντέθηκαν καταγράφηκαν, υπό τη μορφή δισκίων KBr, σε ένα φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR.

3.7.3 Αποτελέσματα

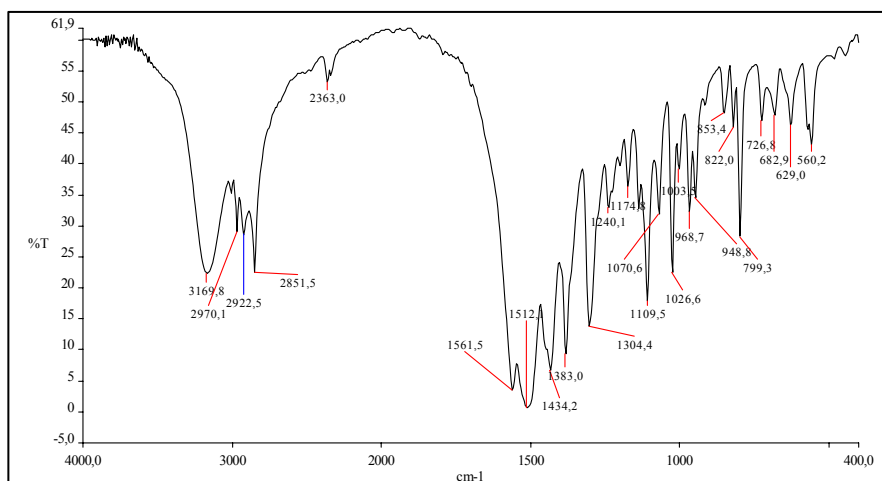
Οι κυριότερες συχνότητες δόνησης δεσμού τάσης των ενώσεων **1-8** φαίνονται στον πίνακα 27.

Πίνακας 27. Κυριότερες συχνότητες δόνησης ν (σε cm^{-1}) για τις ενώσεις **1-8**

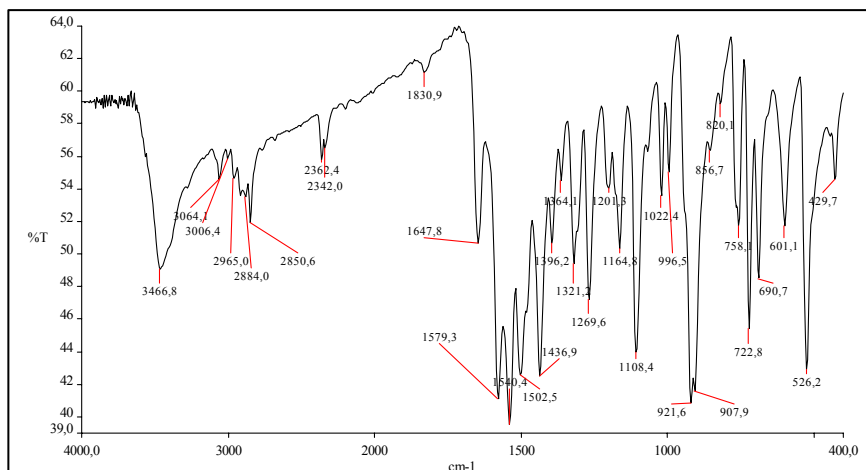
παράμετρος	$\nu(\text{NO-H})$	$\nu(\text{C=N-C})$	$\nu(\text{N-CH}_3)$	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{V=O})$
H ₂ bihyat	3169.8	1561.5, 1512.1	2970.1, 2870.2	-	-
H ₃ trihyat	3347.36, 3121.51	1641.26, 1582.31 1481.25	2931.86, 2807.26	-	-
1	-	1647.8, 1540.4 1502.5	2965,0, 2884.0	-	921.6 907.9
2	-	1661.0, 1547.7, 1507.8	2974.2, 2863.5,	-	901.6
3	3426.54	1652.59, 1551.32 1505.50	2949.45, 2923,61 2883.51, 2852.74	-	929.81
4	-	1640.9, 1547.6, 1491.0	2966.7, 2848.7	-	977.5
5	-	1578.40, 1540.93 1501.02, 1642.5	2960.0, 2853.33	-	960.52
6	-	1653.3, 1557.7 1501.6	2966.7, 2895.5	-	973.5
7	-	1648.1, 1559.2 1499.5	2974.1, 2864.3	940.0 914.9	
8	3367.34	1666.23, 1606.62 1545.65, 1494.31	2931.86	934.69	

Στο φάσμα IR του οργανικού υποκαταστάτη **H₂bihyat** (Σχήμα 103) παρατηρούμε την ύπαρξη χαρακτηριστικών κορυφών για τις δονήσεις τάσης O-H (ομάδα N-OH, 3169.8 cm^{-1}), -CH₃ (ομάδα CH₃-NOH, 2970.1asym, 2870.2sym cm^{-1}), -CH₂- {O(CH₂)₄N-, 2922.5asym,

2851.5sym cm^{-1} }, C-N (ομάδα $\text{CH}_3\text{-NOH}$, 1240.1 cm^{-1} C=N-C του τριαζινικού συστήματος (1561.5, 1512.1 cm^{-1}), C-O της μορφολίνης (1109.5 cm^{-1}) και για τις αντίστοιχες δονήσεις κάμψεως O-H (in plane, 1304.4 cm^{-1} , out of plane, 629.0), $-\text{CH}_3$ (1434asym, 1383sym cm^{-1}) και $-\text{CH}_2-$ (1480.2 cm^{-1}). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις του μορφολινικού δακτυλίου βρίσκονται στα 1026.6 και 948.8 cm^{-1} .



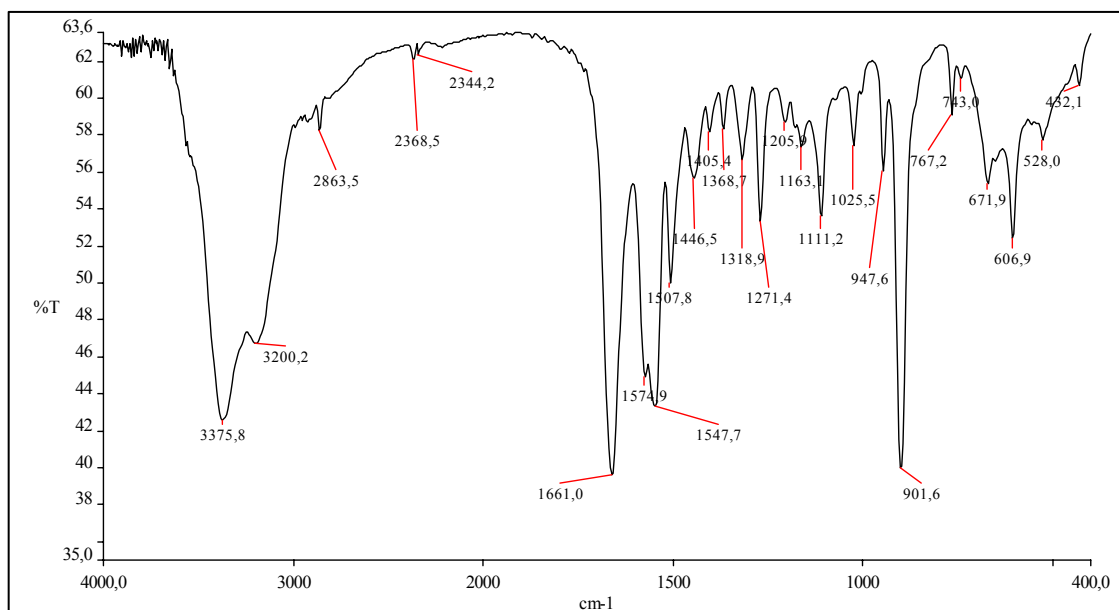
Σχήμα 103. Φάσμα IR του υποκαταστάτη H_2bihyat



Σχήμα 104. Φάσμα IR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1)

Το φάσμα IR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1) παρουσιάζει πέραν των χαρακτηριστικών δονήσεων του υποκαταστάτη H_2bihyat , τη δόνησης τάσεως του $\text{cis-}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2^+]$ (921.6asym, 907.9sym) καθώς και την εμφάνιση μιας επιρόσθετης δόνησης τάσης C=N=C

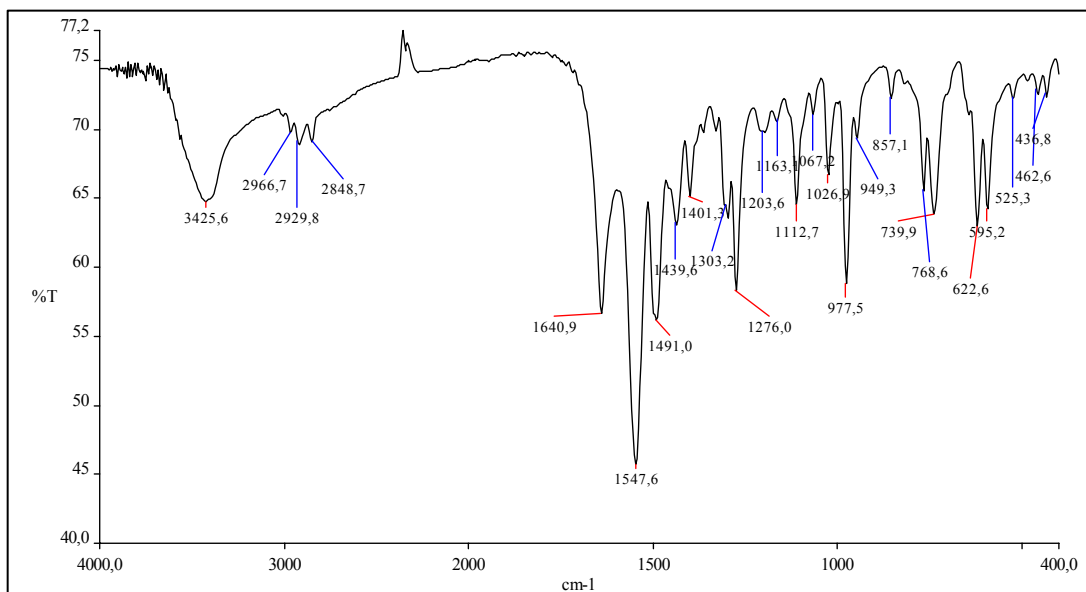
(1647.8 cm^{-1}) η οποία απουσίαζε από το φάσμα υπερέθρου του υποκαταστάτη. Απουσιάζει η δόνηση τάσης O-H στα 3169.8 cm^{-1} λόγω της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, μετά τη σύμπλεξη του με το βανάδιο. Οι χαρακτηριστικές κορυφές για το κατιόν τετραφαινολοφωσφονίου εμφανίζονται στα 3064 cm^{-1} (δόνηση τάσης C-H), 1579.3 και 1436.9 (δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου).



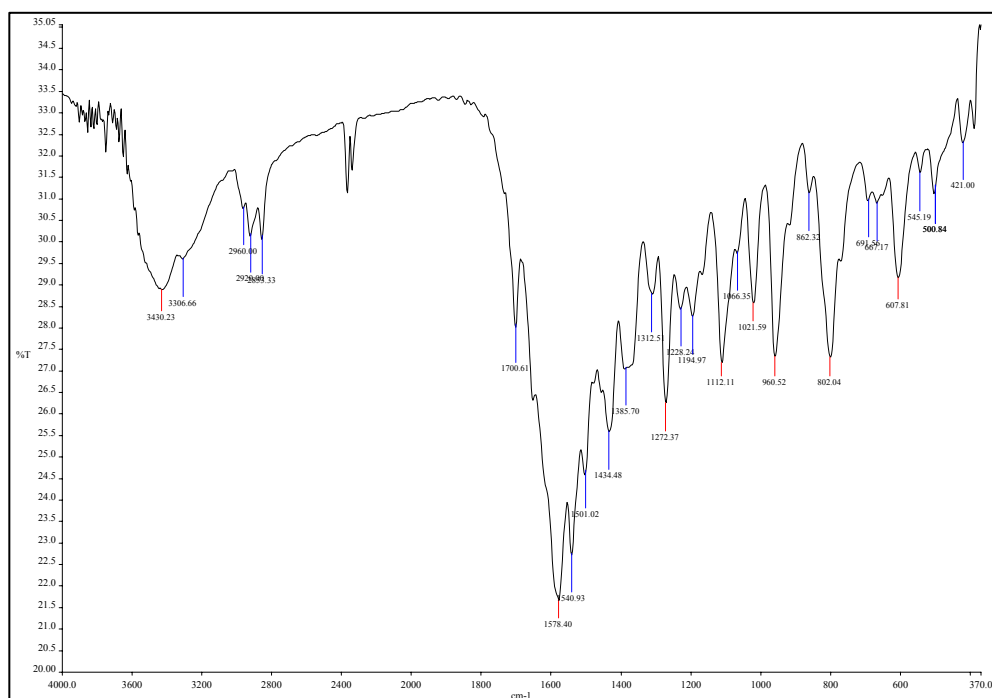
Σχήμα 105. Φάσμα IR της ένωσης $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**2**)

Στο φάσμα IR της ένωσης $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**2**) (Σχήμα 105) διακρίνουμε τη δόνηση τάσεως του $\text{cis}-[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2^+]$ (901.6 cm^{-1} sym/asym) και του δεσμού N-H (3375.8) από το κατιόν γουανιδινίου.

Στο φάσμα IR της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})(\text{bihyat})_2]$ (**4**) (Σχήμα 106) διακρίνουμε τη χαρακτηριστική δόνηση τάσεως του δεσμού V=O στα 977.5 cm^{-1} καθώς και τη δόνηση τάσης V-O-V στα 739.9 cm^{-1} .



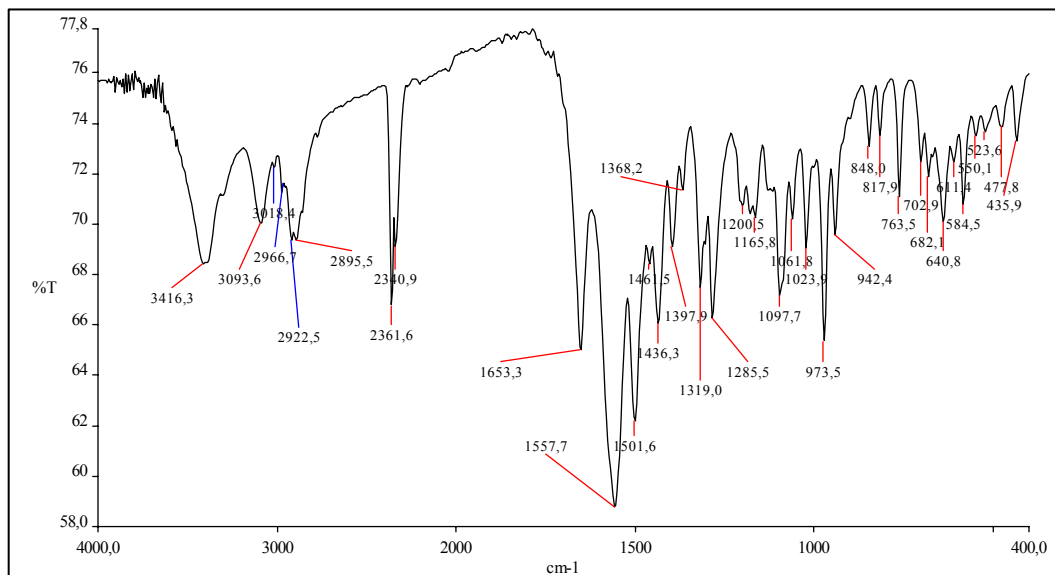
Σχήμα 106. Φάσμα IR της ένωσης $[V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$ (4)



Σχήμα 107. Φάσμα IR της ένωσης $[V_2^V O_2(\mu_2-O)(bihyat)(hyta)(hyto)] \cdot 3H_2O$ (5)

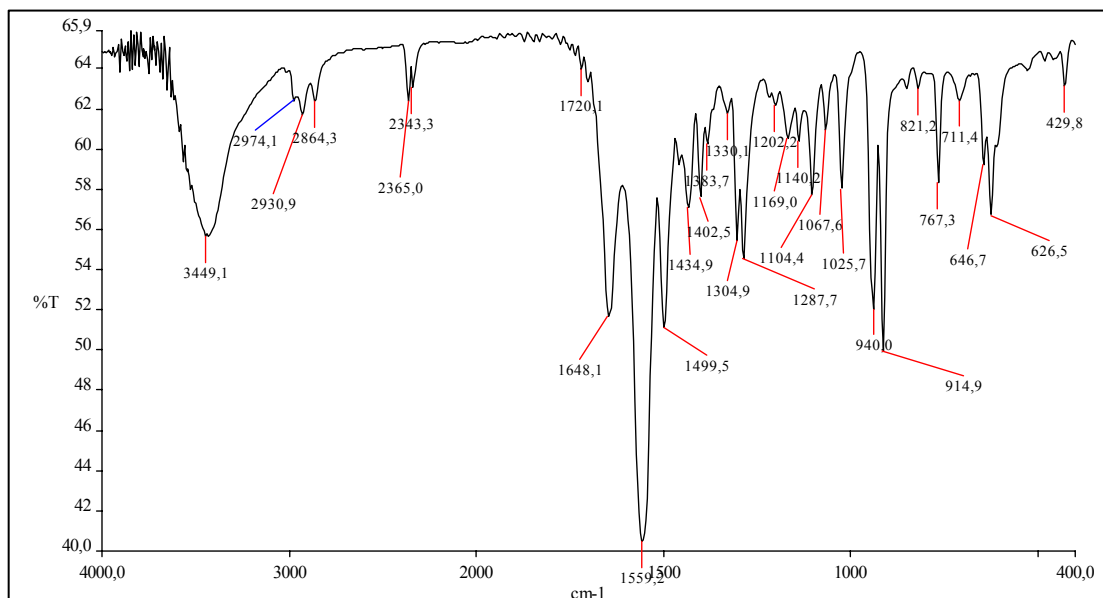
Στο φάσμα IR της ένωσης $[V_2^V O_2(\mu_2-O)(bihyat)(hyta)(hyto)] \cdot 3H_2O$ (5) (Σχήμα 107) διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεως του καρβονλίου στα 1700.61 και της αμινο-ομάδας στα 3306.66 cm^{-1} . Η κορυφή για τη δόνηση

τάσης V=O εμφανίζεται στα 960.52 cm^{-1} . Η συχνότητα δόνησης τάσης V-O-V εμφανίζεται στα 802.04 cm^{-1} .



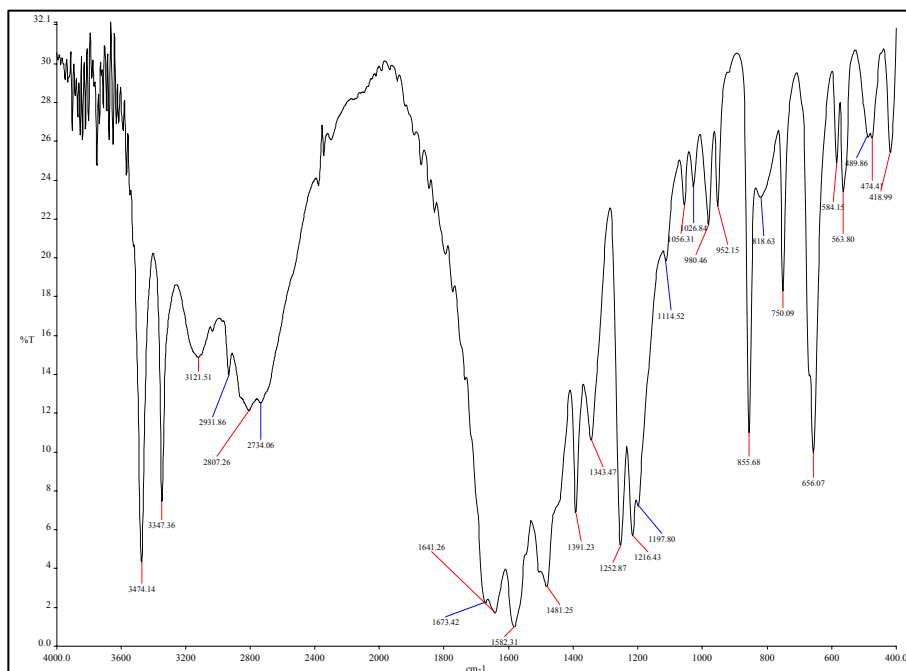
Σχήμα 108. Φάσμα IR της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{bihyat})(\text{methy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6)

Στο φάσμα IR της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{bihyat})(\text{methy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6) (Σχήμα 108) διακρίνουμε τη χαρακτηριστική κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού N-H στα 3093.6 cm^{-1} ενώ η αντίστοιχη κορυφή για το δεσμό V=O εμφανίζεται στα 973.5 cm^{-1} .



Σχήμα 109. Φάσμα IR της ένωσης $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})$ (7)

Στο φάσμα IR της ένωσης $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})$ (7) (Σχήμα 109) διακρίνουμε τη συχνότητα δόνησης τάσεως του $\text{cis}-[\text{MoO}_2^+]$ στα 940 (ασύμμετρη) και 914.9 cm^{-1} (συμμετρική).

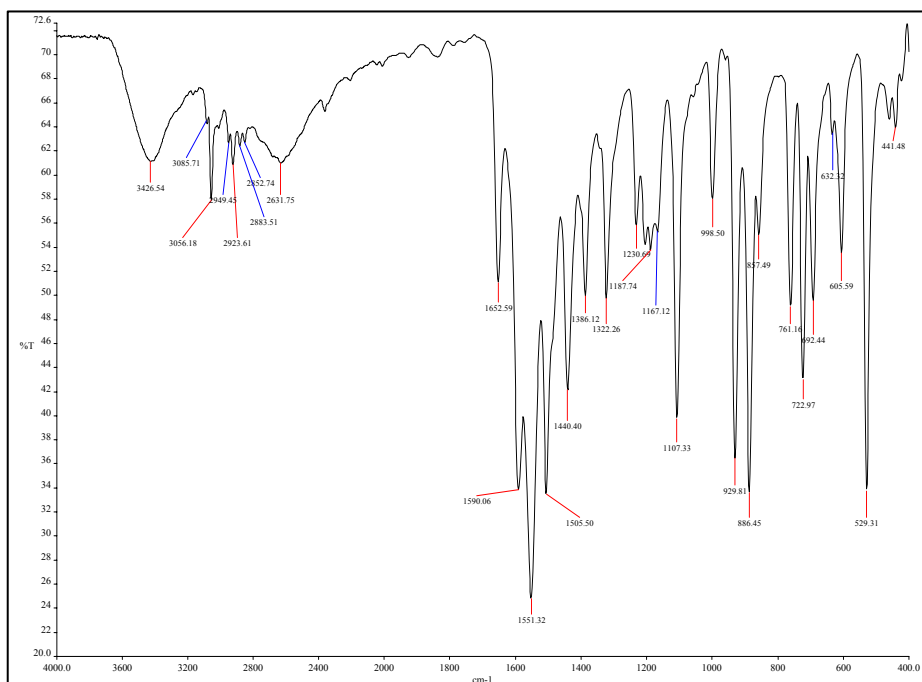


Σχήμα 110. Φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{trihyat}$

Στο φάσμα IR του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{trihyat}$ (Σχήμα 110) παρατηρούμε την ύπαρξη χαρακτηριστικών κορυφών για τις δονήσεις τάσης O-H (ομάδα N-OH, 3347.36 cm^{-1}), $-\text{CH}_3$ (ομάδα $\text{CH}_3\text{-NOH}$, 2931.86asym, 2807.26sym cm^{-1}), C-N (ομάδα $\text{CH}_3\text{-NOH}$, 1252.87 cm^{-1}), C=N-C του τριαζινικού συστήματος (1641.26, 1582.31 cm^{-1}) και για τις αντίστοιχες δονήσεις κάμψης O-H (in plane, 1343.47 cm^{-1} , out of plane, 656.07), $-\text{CH}_3$ (1481.25asym, 1391.23sym cm^{-1}). Από την τιμή της συχνότητας δόνησης τάσης του δεσμού O-H (3347.36 cm^{-1} και 3121.51) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κάποιες από τις ομάδες της υδροξυλαμίνης συμμετέχουν σε μια πολυμερική διάταξη του οργανικού μορίου στην οποία πιθανότατα συνυπάρχουν και μόρια νερού μέσω δεσμών υδρογόνου (3474.14).

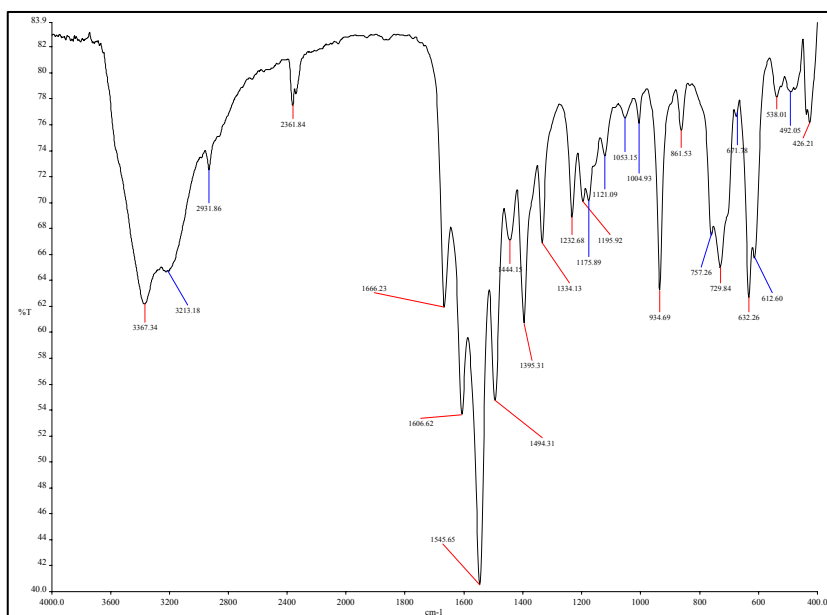
Στο φάσμα IR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]$ (3) εκτός της δόνησης τάσεως του $\text{cis}-[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2^+]$ (929.81 cm^{-1}) και των χαρακτηριστικών δονήσεων του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{trihyat}$, είναι εμφανής η συχνότητα δόνησης τάσης O-H (3426.54), η τιμή της οποίας δείχνει τη συμμετοχή της υδροξυλομάδας από τη μη ενταγμένη υδροξυλαμίνη στο σχηματισμό διαμοριακών δεσμών υδρογόνου (3.2.2, Σχήμα 47). Επίσης, είναι χαρακτηριστική η διαφορά στην τιμή του κυματάριθμου ανάμεσα στην ενταγμένη και στην μη ενταγμένη ομάδα της υδροξυλαμίνης (asym, 2949.45, 2923.61), (sym, 2883.51, 2852.74). Οι χαρακτηριστικές

κορυφές για το κατιόν τετραφαινυλοφωσφωνίου εμφανίζονται στα 3056.18 cm^{-1} (δόνηση τάσης C-H), 1590.06 και 1440.40 cm^{-1} (δονήσεις τάσης αρωματικού δακτυλίου).



Σχήμα 111. Φάσμα IR της ένωσης $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]$ (3)

Στο φάσμα IR της ένωσης $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]$ (7) (Σχήμα 112) διακρίνουμε τη συχνότητα δόνησης τάσεως του *cis*- $[\text{MoO}_2^+]$ στα 934.69 cm^{-1} . Είναι εμφανής η συχνότητα δόνησης τάσης O-H (3367.34), η τιμή της οποίας δείχνει ότι πιθανότατα η ένωση 7 διαθέτει δομή πολυμερούς.



Σχήμα 112. Φάσμα IR της ένωσης $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]$ (7)

3.8 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

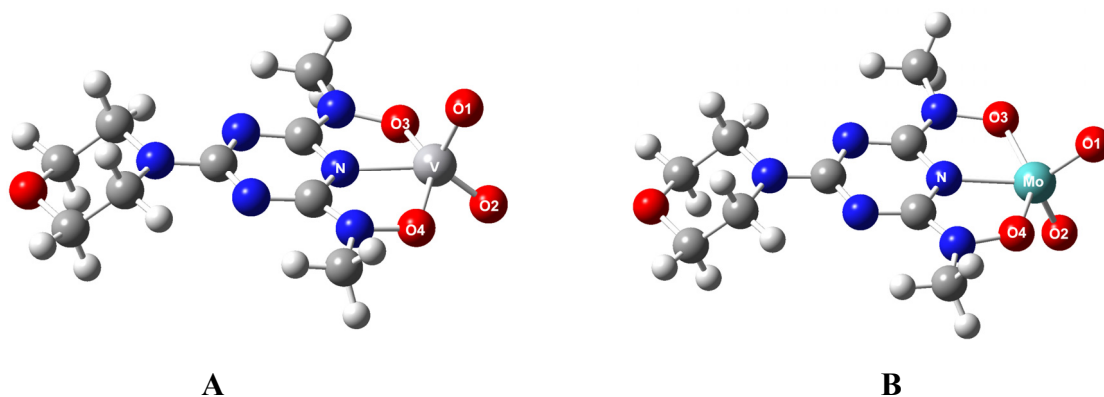
3.8.1 Πειραματικό μέρος

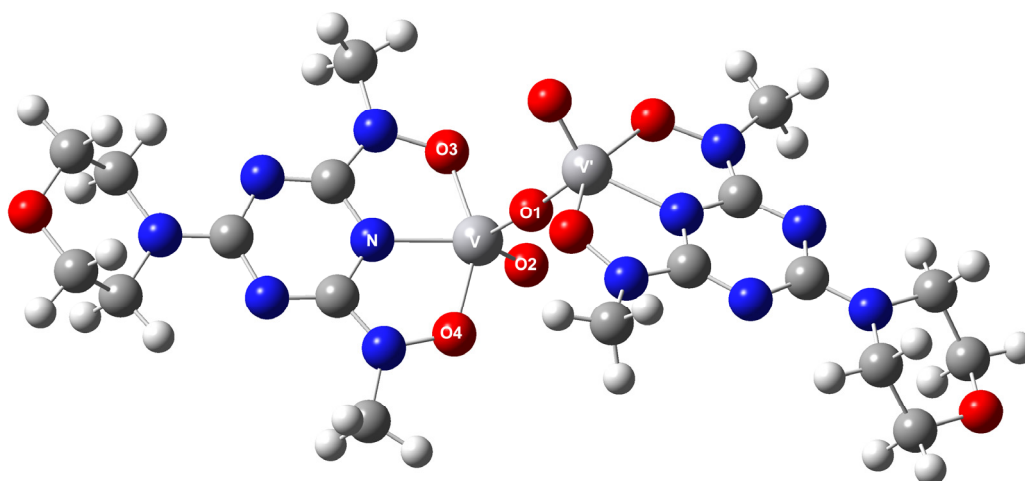
Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αντίστοιχες γεωμετρίες για τις ενώσεις **1**, **4** και **7** υπολογίστηκαν με βάση τη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) χρησιμοποιώντας πολικές κανονικοποιημένες συναρτήσεις, στο υπολογιστικό επίπεδο Becke3LYP⁷⁶ με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian-03.⁷⁷ Η ανάλυση των διεγερμένων ενεργειών των συμπλόκων έγινε με υπολογισμούς βασισμένους στην χρονικά-εξηρητημένη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (TD-DFT).⁷⁸⁻⁸⁰ Το τροχιακό ($1s^2$) των ατόμων άνθρακα, οξυγόνου και αζώτου προσεγγίστηκε με βάση τη θεωρία του "παγωμένου πυρήνα".⁸¹ Οι βελτιστοποιήσεις των γεωμετριών και στα δύο υπολογιστικά επίπεδα έγιναν χωρίς τη χρήση συμμετρίας ακολουθούμενες από υπολογισμούς της συχνότητας για να επιβεβαιωθεί ότι έχει αποκατασταθεί πραγματικό ελάχιστο. Οι συχνότητες αρμονικού ταλαντωτή υπολογίστηκαν στο υπολογιστικό επίπεδο B3LYP με αναλυτική χρήση των δευτέρων παραγώγων της ενέργειας με βάση την πυρηνική μετατόπιση και κυμάνθηκαν στα 0.9614.⁸²

3.8.2 Αποτελέσματα

3.8.2.1 Ηλεκτρονιακές δομές

Οι βελτιστοποιημένες μοριακές δομές για τις ενώσεις $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**1**), $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})(\text{bihyat})_2]$ (**4**) και $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**7**) στο επίπεδο B3LYP φαίνονται στο σχήμα 113. Επιλεγμένες θεωρητικές και πειραματικές τιμές για τα μήκη δεσμών και για τις γωνίες δίνονται στους πίνακες 28 και 29.





C

Σχήμα 113. Βελτιστοποιημένες γεωμετρίες για τις ενώσεις $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**1**), $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu_2\text{-O})(\text{bihyat})_2]$ (**4**) και $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**7**) στο επίπεδο B3LYP.

Πίνακας 28. Επιλεγμένες θεωρητικές και πειραματικές τιμές για τα μήκη δεσμών (Å) και για τις γωνίες (deg) στις ενώσεις $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**1**) και $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (**7**).^a

	$\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (1)			$[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$ (7)		
	B3LYP	BP86	Exp	B3LYP	BP86	Exp
M–O1	1.629	1.654	1.623	1.738	1.752	1.701
M–O2	1.631	1.658	1.638	1.740	1.753	1.708
M–O3	2.037	2.076	1.983	2.037	2.065	1.986
M–N	2.058	2.087	1.992	2.110	2.138	2.061
O1–M–O2	110.9	110.6	111.1	109.8	109.1	108.7
O1–M–O3	102.9	103.3	102.2	102.2	102.4	102.6
O2–M–O3	96.8	97.5	97.6	98.8	99.5	98.6
O3–M–O4	144.0	142.3	145.5	142.9	141.5	142.7
O1–M–N	112.1	114.1	111.2	117.7	119.2	114.6
O2–M–N	137.0	135.2	135.7	132.5	131.7	136.7
O3–M–N	73.7	72.5	74.1	72.0	71.1	72.3

^aΗ αρίθμηση έγινε σύμφωνα με το σχήμα 108.

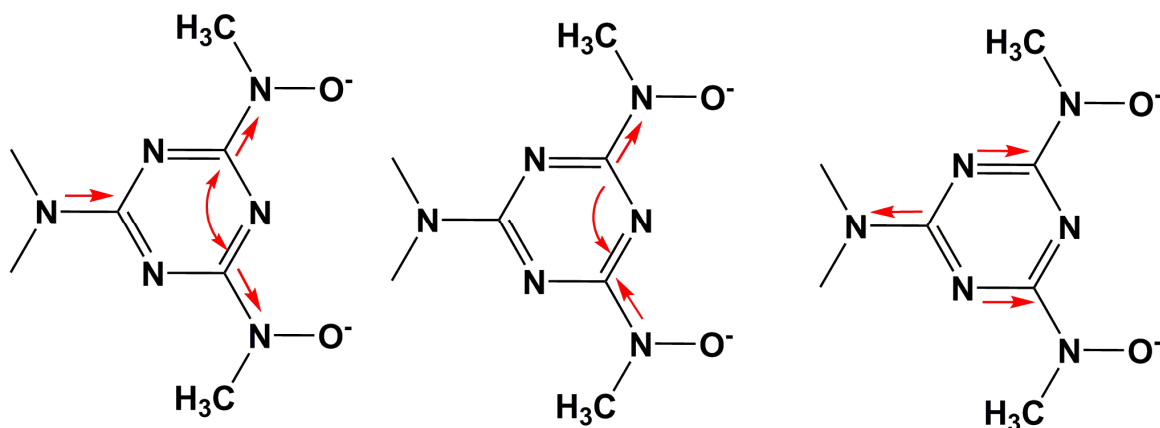
Πίνακας 29. Επιλεγμένες θεωρητικές και πειραματικές τιμές για τα μήκη δεσμών (Å) και για τις γωνίες (deg) στην ένωση $[V^V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$ (**4**)

	$[V^V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$ (4)	
	B3LYP	Exp
V–O(1)	1.772	1.780
V–O(2)	1.599	1.587
V–O(3)	1.921	1.911
V–O(4)	1.924	1.911
V–N	1.996	1.973
O(1)–V–O(2)	110.5	109.2
O(1)–V–O(3),	100.6	99.8
O(1)–V–O(4)	100.3	99.8
O(2)–V–O(3)	96.9	98.2
O(2)–V–O(4)	97.0	98.2
O(3)–V–O(4)	148.8	148.5
O(1)–V–N	118.2	123.1
O(2)–V–N	131.2	127.6
O(3)–V–N	74.9	74.3
O(4)–V–N	74.9	74.3
V–O(1)–V'	172.5	128.3

Στην περίπτωση της ένωσης **4**, $[V^V_2O_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$, η βελτιστοποιημένη δομή διαφέρει σημαντικά σε σχέση με την πειραματική ως προς τον σχετικό προσανατολισμό των υπομονάδων $[V^VO(bihyat)]^+$. Έτσι ενώ η δίεδρη γωνία N(1)–V(1)–…–V(2)–N(7), στην κρυσταλλική δομή, είναι ίση με 45° με τη γωνία V(1)–O(4)–V(2) να είναι ίση με 128.3° , η βελτιστοποιημένη δομή δίνει τιμές 145° και 172.5° αντίστοιχα για τα ίδια μεγέθη. Βλέπουμε δηλαδή ότι θεωρητικά τα κομμάτια $[V^VO(bihyat)]^+$ της ένωσης **4** έπρεπε να είναι πιο απομακρυσμένα μεταξύ τους και η γέφυρα V(1)–O(4)–V(2) να εμφανίζει γραμμικό χαρακτήρα. Η ανακολουθία αυτή πιθανότατα οφείλεται στο πακετάρισμα των μορίων του διμερούς στην κρυσταλλική δομή. Παρ'όλα αυτά, στο σύνολο τους οι θεωρητικές τιμές έρχονται σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές για τις ενώσεις **1**, **4** και **7**. Τα μήκη δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη είναι πάντα μεγαλύτερα κατά το θεωρητικό υπολογισμό στο επίπεδο BP86, λόγω των ενδοατομικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες παρατηρούνται στην στερεά κατάσταση.⁸³

3.8.2.2 Φάσματα υπερόθρου

Οι θεωρητικές τιμές για τις συχνότητες δόνησης δεσμού τάσης για το σύστημα $cis-[V^VO_2]^+$ του ανιόντος $cis-[V^VO_2(bihyat)]$ είναι $\nu_s = 966\text{ cm}^{-1}$ και $\nu_{as} = 986\text{ cm}^{-1}$. Επομένως, οι κορυφές στα 908 cm^{-1} και στα 922 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε αυτές τις δονήσεις. Για την ένωση του μολυβδαινίου(VI), $[Mo^VI O_2(bihyat)]$ (7), Οι θεωρητικές τιμές για τις συχνότητες δόνησης δεσμού τάσης για το σύστημα $cis-[Mo^VI O_2]^{2+}$ της ένωσης $[Mo^VI O_2(bihyat)]$ είναι $\nu_s = 958\text{ cm}^{-1}$ και $\nu_{as} = 965\text{ cm}^{-1}$. Επομένως, οι κορυφές στα 940 cm^{-1} και στα 950 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε αυτές τις δονήσεις. Για την διμερή ένωση του βαναδίου(V), $[V^VO_2(\mu_2-O)(bihyat)_2]$, η θεωρητικές τιμή για την ασύμμετρη δόνηση τάσης της γέφυρας V-O-V είναι 886 cm^{-1} ενώ για το δεσμό V=O 1034 cm^{-1} . Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι 856 cm^{-1} και 978 cm^{-1} . Οι πιο χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησεως (θεωρητικές και πειραματικές) για τις σύμπλοκες ενώσεις **1**, **4** και **7** καθώς και για το οργανικό μόριο $H_2bihyat$, δίνονται στο σχήμα 114. Η υψηλής συχνότητας, αλλά χαμηλής έντασης, δόνηση δεσμού τάσης στα $1670\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης των δύο υδροξυλάμινο-ομάδων είναι απύσα από το πειραματικό φάσμα του υποκαταστάτη. Παρ'όλα αυτά, στο πειραματικό φάσμα των συμπλόκων ενώσεων αυτή η κορυφή μετατοπίζεται κατά 20 cm^{-1} προς υψηλότερες συχνότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της τριδοντικής ένταξης του υποκαταστάτη στο μέταλλο. Από τη στιγμή που οι θεωρητικοί υπολογισμοί έγιναν στην αέρια φάση υπάρχει μια δυσαρμονία ανάμεσα στις θεωρητικές και πειραματικές εντάσεις (intensities) των δονήσεων.



H ₂ bihyat	1670 (23) -	1625 (560) <i>1562vs</i>	1571 (661) <i>1510vs</i>
<i>cis</i> -[V ^V O ₂ (bihyat)]	1690 (113) <i>1648m</i>	1634 (617) <i>1580vs</i>	1549 (183) <i>1540vs</i>
[V ^V ₂ O ₃ (bihyat) ₂]	1684 (833) <i>1642s</i>	1555 (315)	1598 (3960) <i>1547vs</i>

Σχήμα 114. Χαρακτηριστικές πειραματικές και θεωρητικές συχνότητες δόνησης δεσμού τάσης (cm⁻¹) στο επίπεδο B3LYP. Οι αντίστοιχες εντάσεις στο φάσμα υπερύθρου (KMmol⁻¹) φαίνονται στις παρενθέσεις. Οι πειραματικές τιμές αναφέρονται με πλάγια γραφή (*Italics*).

3.8.2.3 Ισχύς αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποκαταστάτη

Η ισχύς της συνολικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά συστήματα *cis*-[V^VO₂]⁺ και *cis*-[Mo^{VI}O₂]²⁺ και τον υποκαταστάτη bihyat²⁻ μελετήθηκαν με τη μέθοδο EPA της ADF,⁸⁴⁻⁸⁶ στην οποία η ανάλυση των δεσμών πραγματοποιείται ορίζοντας τον υποκαταστάτη bihyat²⁻ και το εναπομείναν τμήμα *cis*-[V^VO₂]⁺ ή *cis*-[Mo^{VI}O₂]²⁺ ως αλληλεπιδρώντα στοιχεία. Η ενέργεια διάσπασης, *D_e*, του συστήματος *cis*-[V^VO₂]⁺- bihyat²⁻ υπολογίστηκε θεωρητικά ότι είναι ίση με -429.4 (B3LYP) και -387.1 kcal/mol (BP86) ενώ για το σύστημα *cis*-[Mo^{VI}O₂]²⁺- bihyat²⁻ οι αντίστοιχες τιμές ήταν -768.5 (B3LYP) και -714.4 kcal/mol (BP86). Οι αντίστοιχες θεωρητικές ενέργειες σχηματισμού για το σύστημα του V(V) είναι 34.2 και 30.1 kcal/mol, ενώ για το σύστημα του Mo(VI) οι αντίστοιχες τιμές είναι 44.6 και 39.6 για τα επίπεδα B3LYP και BP86. Με βάση τους θεωρητικούς υπολογισμούς, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση για το σύστημα *cis*-[V^VO₂]⁺- bihyat²⁻ έχει μια τιμή 370.1 kcal/mol αντιστοιχώντας στο 67.6% της συνολικής ελκτικής αλληλεπίδρασης, ενώ για το σύστημα *cis*-[Mo^{VI}O₂]²⁺- bihyat²⁻ η αντίστοιχη τιμή είναι -620.9 kcal/mol αντιστοιχώντας στο 63.6% της συνολικής ελκτικής αλληλεπίδρασης. Η μόνη σταθεροποιητική τροχιακή αλληλεπίδραση

είναι αυτή μεταξύ των κατειλημμένων τροχιακών του υποκαταστάτη και των d τροχιακών του μεταλλικού τμήματος. Αυτή η σταθεροποιητική αλληλεπίδραση είναι ίση με -177.5 kcal/mol για το σύστημα του V(V) και -354.4 kcal/mol για το σύστημα του Mo(VI). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αντιστοιχούν για μεν το σύστημα του V(V) στο 32.4% της συνολικής ελκτικής αλληλεπίδρασης, ενώ για το σύστημα του Mo(VI) στο 36.4%. Τέλος, η απωστική αλληλεπίδραση Pauli είναι ίση με 130.4 kcal/mol για το V(V) και 221.3 για το Mo(VI).

3.8.2.4 Φάσματα υπεριώδους ορατού

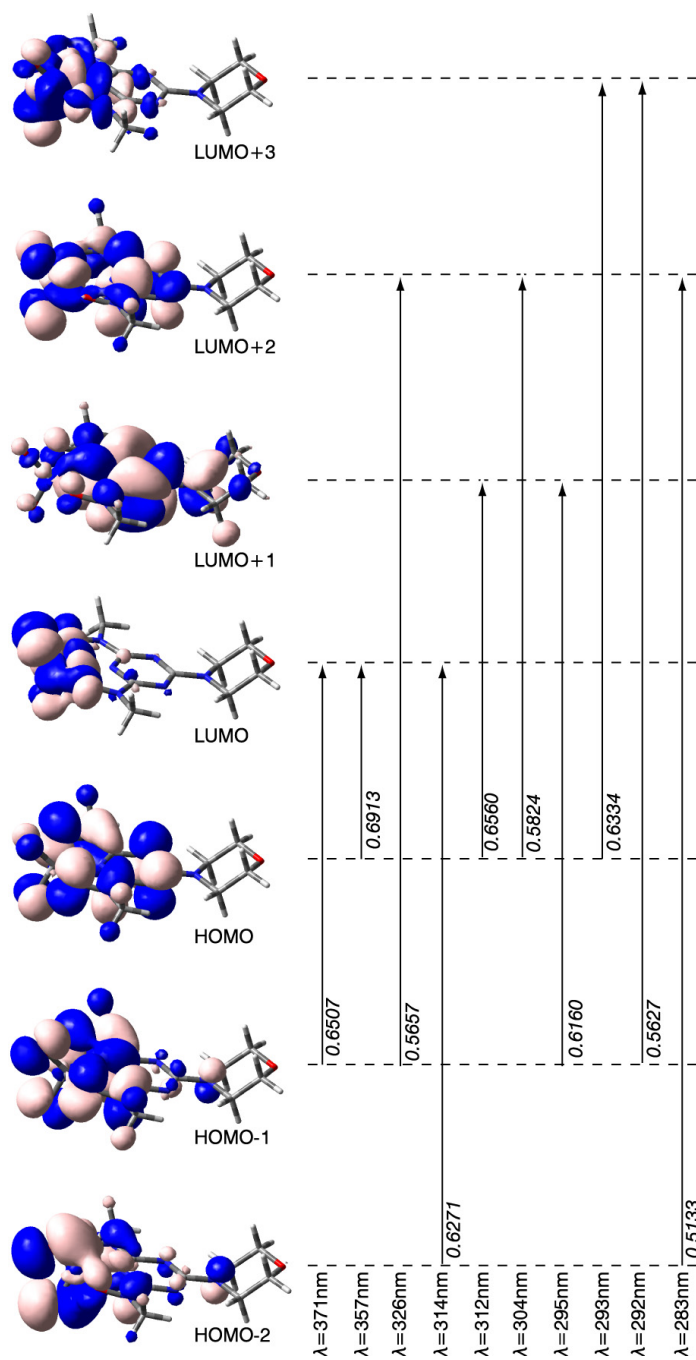
Οι κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, ενέργειες διέγερσης καθώς και οι τιμές ισχύος ταλάντωσης για τις ενώσεις **1** και **4** υπολογίστηκαν με TD-DFT μεθόδους στο επίπεδο B3LYP και παρατίθενται στον Πίνακα 30 μαζί με τα πειραματικά δεδομένα. Οι υπολογισθείσες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές. Η ένωση **1**, $\text{Ph}_4\text{P}[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]$, παρουσιάζει μια έντονη μπάντα στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, στα 300 nm περίπου, η οποία αντιστοιχεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του υποκαταστάτη bihyat^{2-} (LL) και μια λιγότερο έντονη στα 360 nm η οποία αντιστοιχεί σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT band). Σχετικά με την ένωση **4**, $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_3(\text{bihyat})_2]$, οι TD-DFT υπολογισμοί έγιναν και για τη βελτιστοποιημένη δομή καθώς και για τη δομή η οποία επιλύθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Και οι δύο υπολογισμοί δίνουν την ίδια εικόνα στις ηλεκτρονιακές μπάντες. Τα μοριακά τροχιακά του διμερούς, και στις δύο γεωμετρίες, προκύπτουν κυρίως από γραμμικούς συνδυασμούς των μοριακών τροχιακών του μονομερούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των κατειλημμένων και μη τροχιακών. Έτσι αναμένουμε μια ισχυρή μετατόπιση προς την ερυθρά περιοχή του φάσματος για την ένωση **4** σε σύγκριση με την ένωση **1**, κάτι που επιβεβαιώνεται και από το πείραμα. Οι ταινίες απορρόφησης του διμερούς προκύπτουν από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των ισχυρά απεντοπισμένων π-μοριακών τροχιακών του υποκαταστάτη της υδροξυλαμίνης καθώς και των οξο-υποκαταστατών και των υψηλής ενέργειας μοριακών τροχιακών τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στα d τροχιακά του μετάλλου. Αυτές οι ταινίες εντοπίζονται περίπου στα 650, 580, 420 και 400 nm. Για μια καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών απορρόφησης, παρατίθενται τα σχήματα 115, 116 και 117 στα οποία αναπαρίστανται διαγράμματα μοριακών τροχιακών τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Επίσης δίνονται και οι συντέλεστες αλληλεπίδρασης στην τελική

διαμόρφωση (CI) οι οποίοι καθορίζουν το ποσοστό συμμετοχής κάθε διέγερσης στη συνολική μετάπτωση.

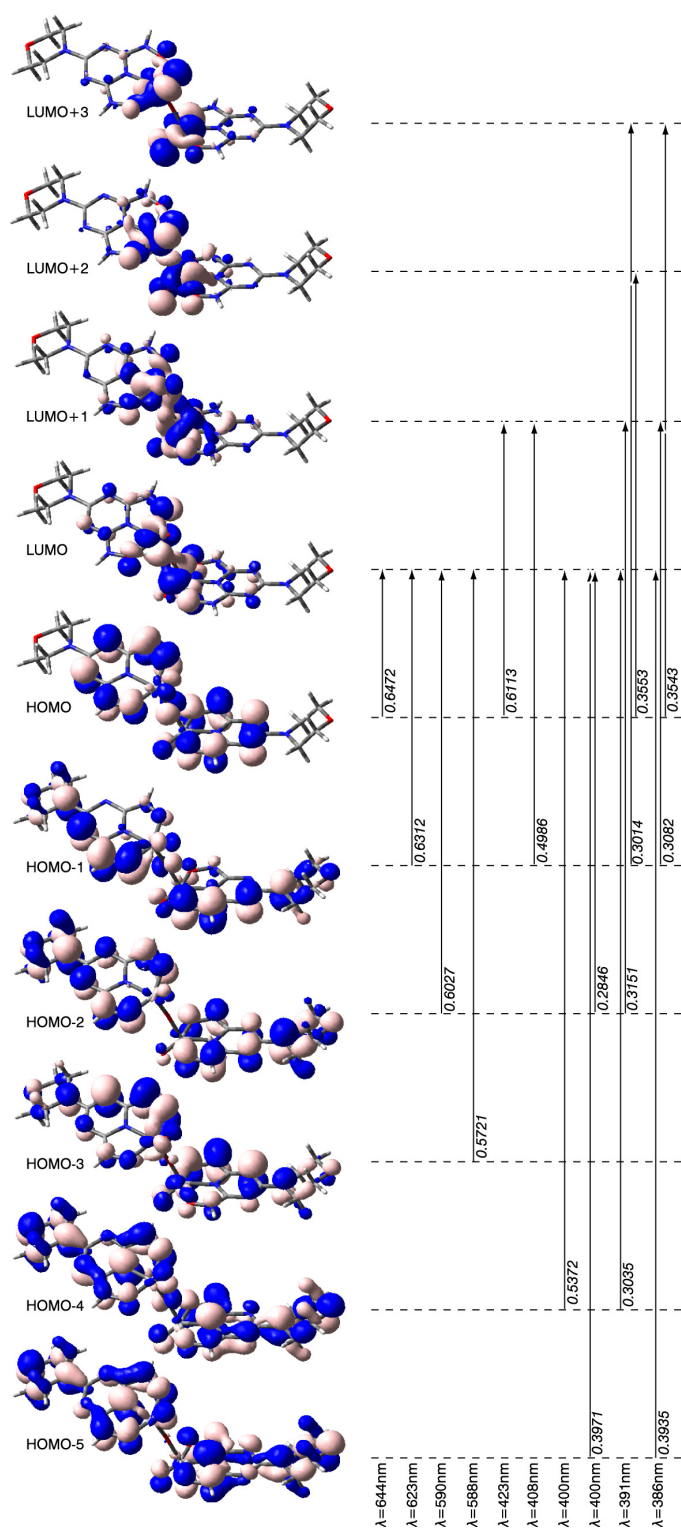
Πίνακας 30. Κύριες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, μήκη κύματος (λ), συντελεστές ισχύος ταλάντωσης (f) υπολογισμένες στο επίπεδο B3LYP πειραματικά UV/Vis φασματοσκοπικά δεδομένα για τις ενώσεις **1** και **4**.

	Θεωρητικές τιμές			Πειραματικές τιμές	
	λ [nm]	f	Μετάπτωση	Διαλύτης	λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)
1	371	0.0000	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$	CH ₂ Cl ₂	300 (4470)
	357	0.0002	LMCT $\pi(L) \rightarrow d$		
	326	0.0014	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	315	0.0011	LMCT $p(O) \rightarrow d$		
	312	0.0292	LL $\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$		
	305	0.0214	LMCT $\pi(L) \rightarrow d$		
	295	0.0391	LL $\pi(L),p(O) \rightarrow \pi^*(L)$		
	293	0.0022	LMCT $\pi(L) \rightarrow d$		
	292	0.0055	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	283	0.0119	LMCT $p(O) \rightarrow d$		
	276				
269			269 (sh, 10 860)		
234			234 (59 910)		
4^a	644	0.1519	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$	CH ₂ Cl ₂	637 (3500)
	623	0.0007	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	590	0.0029	LMCT $\pi(L) \rightarrow d$		
	588	0.0071	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	423	0.0050	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	408	0.0010	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	400	0.0007	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	400	0.0088	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	391	0.0002	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	386	0.0599	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	401				
275			275 (sh, 25 000)		
240			240 (65 130)		
4^b	673	0.0406	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$	Solid State	650
	621	0.0041	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	576	0.0094	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	576	0.0029	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	447	0.0000	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	421	0.0043	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	416	0.0006	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	408	0.0000	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	405	0.0004	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	398	0.0187	LMCT $\pi(L),p(O) \rightarrow d$		
	420				
280			280(sh)		
254			254		

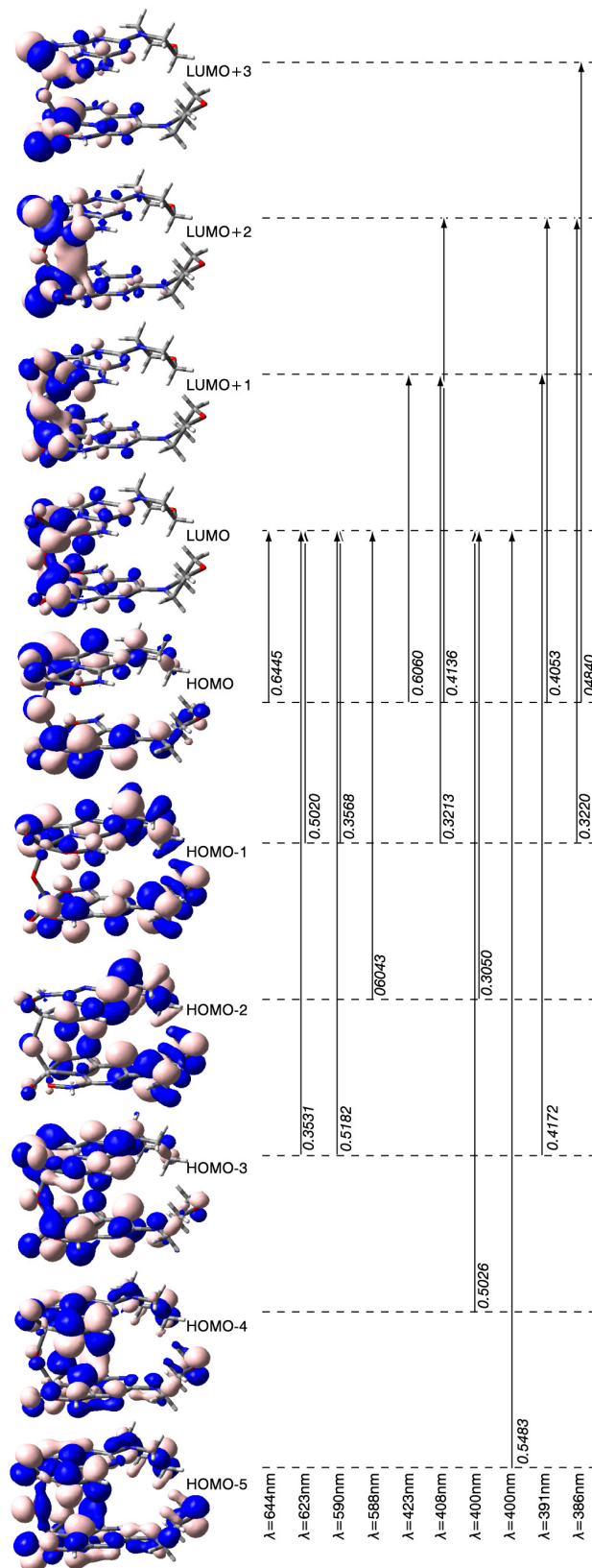
^aΒελτιστοποιημένη δομή. ^b Επιλυμένη δομή με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X



Σχήμα 115. Μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου, μαζί με τους συντελεστές CI με βάση τους θεωρητικούς TD-DFT υπολογισμούς, για τις ταινίες χαμηλής ενέργειας του ανιόντος *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ στο επίπεδο B3LYP.



Σχήμα 116. Μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου, μαζί με τους συντελεστές CI με βάση τους θεωρητικούς TD-DFT υπολογισμούς, για τις ταινίες χαμηλής ενέργειας της ένωσης $[V_2O_3(bihyat)_2]$, υπολογισμένες σύμφωνα με τη βελτιστοποιημένη δομή στο επίπεδο B3LYP.

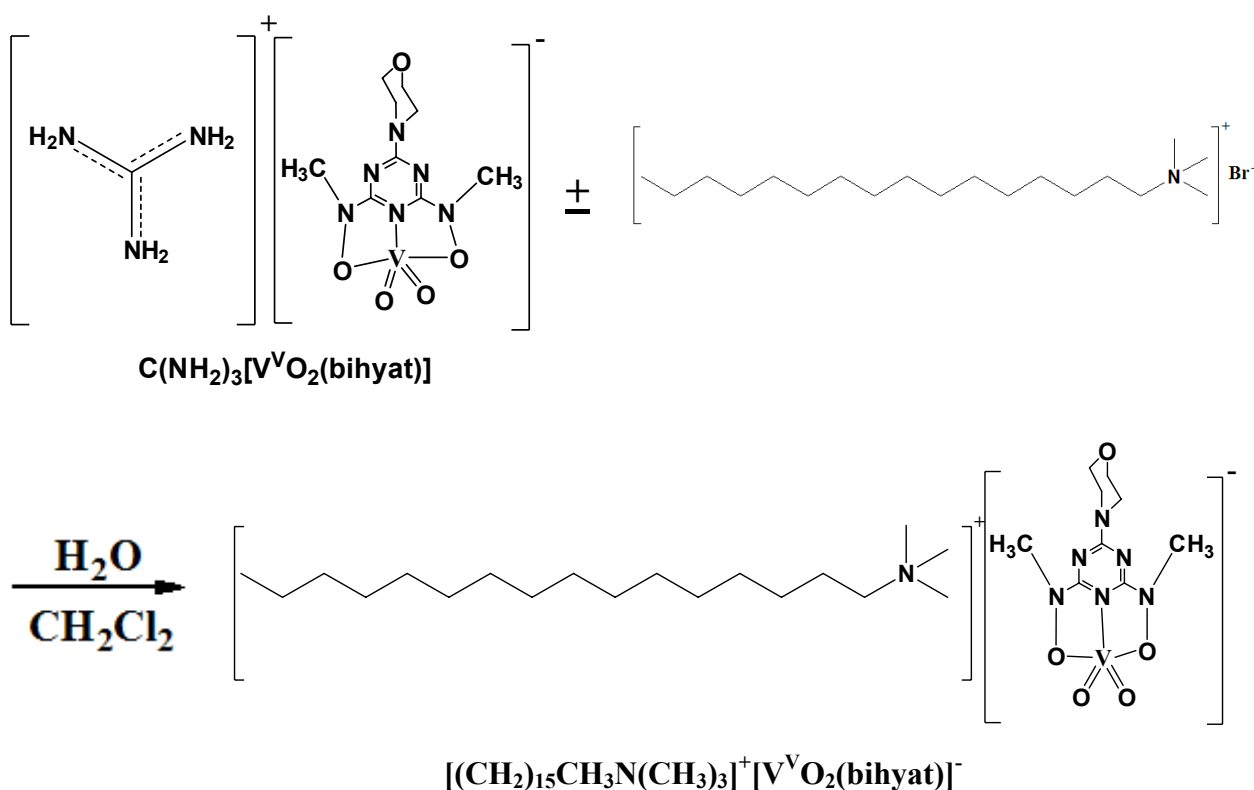


Σχήμα 117. Μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου, μαζί με τους συντελεστές CI με βάση τους θεωρητικούς TD-DFT υπολογισμούς, για τις ταινίες χαμηλής ενέργειας της ένωσης [V^V₂O₃(bihyat)₂], υπολογισμένες σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή στο επίπεδο B3LYP.

3.9 ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

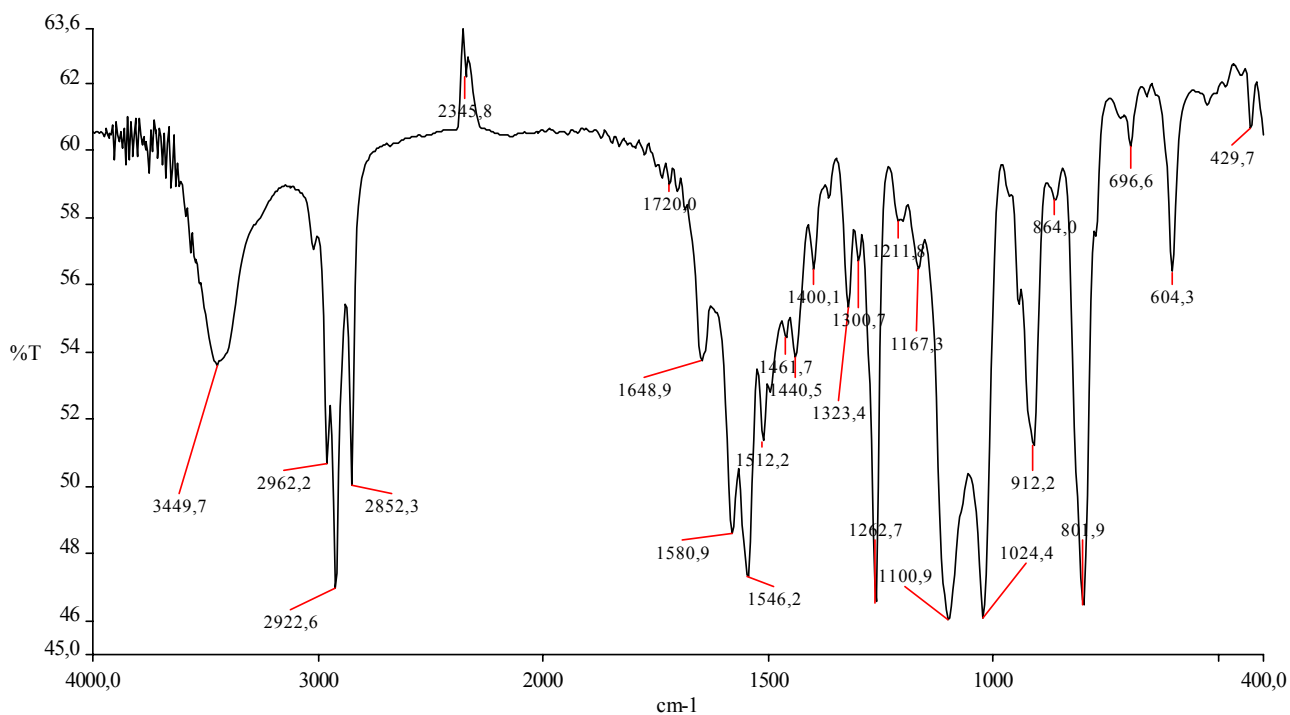
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (SO₂)

Στην προσπάθεια μας να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση των ενώσεων του βαναδίου(V) και του Mo(VI) με το διοξείδιο του θείου στραφήκαμε στη σύνθεση επιφανειοδραστικών παραγώγων χρησιμοποιώντας το τασιενεργό άλας βρωμίδιο του κετυλο-τριμεθυλοαμμωνίου (CTAB). Η σύνθεση της ένωσης **CTAB[V^VO₂(bihyat)]** φαίνεται στο σχήμα 118.



Σχήμα 118. Σύνθεση της ένωσης $[(CH_2)_{15}CH_3N(CH_3)_3]^+[V^V O_2(bihyat)]^-$

Προσπάθειες εναπόθεσης της ένωσης του βαναδίου(V) $cis-[V^V O_2(bihyat)]^-$ σε μονοστοιβάδες για τη σύνθεση μεμβρανών με τη χρήση επιφανειοδραστικών ομάδων (κατιόντων αμμωνίου με μακρές αλειφατικές αλυσίδες) απέβησαν κάρπες. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει μελέτη της αλληλεπίδρασης των ενώσεων του βαναδίου(V) και του Mo(VI) με το διοξείδιο του θείου (SO₂).



Σχήμα 119. Φάσμα IR της ένωσης $[(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]^-$

Στο φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $[(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]^-$ διακρίνουμε τις δονήσεις τάσεως της μεθυλενικής και μέθυλο ομάδας στα $2922,6$ και $2962,2 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα, τη δόνηση τάσης C=N του τριαζινικού δακτυλίου στα $1648,9 \text{ cm}^{-1}$ και τη δόνηση τάσεως V=O στα $912,2 \text{ cm}^{-1}$.

4. Συμπεράσματα

Επιτύχαμε τη σύνθεση και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό (IR, UV, ESI-MS, ποτενσιομετρία, θεωρητικές μελέτες, πολυπυρηνικό NMR, κρυσταλλογραφία ακτίνων-X) μιας σειράς ενώσεων του βαναδίου(V) και του μολυβδαινίου(VI) με τριδοντικούς υποκαταστάτες-παράγωγα υδροξυλαμίνης οι οποίοι αποτελούν μια νέα κατηγορία χηλικών υποκαταστατών για το βανάδιο και το μολυβδαίνιο στις υψηλές οξειδωτικές τους βαθμίδες.

Η μελέτη των ενώσεων του βαναδίου(V) με τη χρήση πολυπυρηνικού NMR (^{51}V , ^1H , ^{13}C) ανέδειξε την ιδιαίτερα υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα και κινητική αδράνεια των ανιόντων *cis*- $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]^-$ και *cis*- $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]^-$ στα υδατικά διαλύματα σε μια ευρεία κλίμακα τιμών pH (3.0-11.0).

Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρίας ενίσχυσαν το γεγονός της σταθερότητας των ανιόντων *cis*- $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{bihyat})]^-$ και *cis*- $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{Htrihyat})]^-$ στα υδατικά διαλύματα με βάση τις τιμές των σταθερών σχηματισμού (β) οι οποίες ήταν αρκετά υψηλές, 10^{18} περίπου. Οι ποτενσιομετρικές μελέτες έδειξαν μειωμένη σταθερότητα της ένωσης του Mo(VI), σε σχέση με το V(V), με τον τριδοντικό υποκαταστάτη H_2bihyat κάτι που αποτρέπει τη χρήση των ενώσεων του μολυβδαινίου(VI) από εφαρμογές σε υδατικά διαλύματα.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των ενώσεων του βαναδίου ανέδειξε την ισχύ του δεσμού V- N_{triaz} , ο οποίος αποτελεί τον πιο βραχύ δεσμό V-Npy που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία καθώς και την ισχύ του δεσμού Mo- N_{triaz} , κάτι που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή δομή του υποκαταστάτη και στο πλούσιο σε ηλεκτρονιακή πυκνότητα τριαζινικό άτομο αζώτου.

Η ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία αποτέλεσε ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στη μελέτη των ενώσεων του βαναδίου(V) με τους χηλικούς υποκαταστάτες της υδροξυλαμίνης φανερώνοντας την ύπαρξη ταινιών μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη δραματική αποπροστασία του πυρήνα του βαναδίου.

Οι θεωρητικές μελέτες μας βοήθησαν να κατανοήσουμε το είδος της αλληλεπίδρασης του βαναδίου(V) και του μολυβδαινίου(VI) με το χηλικό υποκαταστάτη της υδροξυλαμίνης φανερώνοντας την ύπαρξη ηλεκτροστατικών και τροχιακών αλληλεπιδράσεων.

Τα αποτελέσματα της φασματομετρίας μαζών βοήθησαν αρκετά στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες, ιδιαίτερα του οξειδοαναγωγικού του ρόλου.

Από την άλλη πλευρά, η απρόσμενη σύνθεση του ασύμμετρου διμερούς της ένωσης του βαναδίου(V) (**5**) ανέδειξε ιδιαίτερα την πλούσια χημεία του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες.

Η απομόνωση ενώσεων του τύπου *cis*-[Mo^{VI}O₂L], όπου H₂L = τριδοντικός υποκαταστάτης, αποτελεί ένα αρκετά ενδιαφέρον εύρημα, καθώς ενώσεις τέτοιου τύπου παρουσιάζουν ποικιλές εφαρμογές σε αντιδράσεις υποκαταστάσης και οξειδοαναγωγής, ιδιαίτερα ως καταλύτες (δες κεφ. 1.3.4).

Η υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα των ενώσεων του βαναδίου(V) με τους τριδοντικούς υποκαταστάτες-παράγωγα υδροξυλαμίνης που μελετήσαμε σε συνδυασμό με την πλούσια χημεία του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες ανοίγουν το δρόμο για τη χρησιμοποίηση αυτών των ενώσεων σε βιολογικές, φαρμακολογικές και χημικές εφαρμογές. Το επόμενο βήμα είναι η μελέτη της αντικαρκινικής και αντιδιαβητικής δράσης των ανιόντων *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ και *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ καθώς και η μελέτη της δράσης τους σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ως καταλύτες.

5. ABSTRACT

The subject of the present study is the synthesis and physicochemical characterization (IR, UV, ESI-MS, potentiometry, theoretical studies, multinuclear NMR, X-ray crystallography) of oxovanadium(V) and oxomolybdenum(VI) compounds with tridentate ligands-hydroxylamine derivatives and the study of the interaction of them with sulfur dioxide (SO₂).

Crystallographic data showed the formation of a strong bond between the triazine nitrogen atom of the tridentate-hydroxylamine ligands and metal {V(V), Mo(VI)}. The bond distance V-N_{triaz} constitutes the shortest bond distance between vanadium(V) and pyridine-nitrogen that have been reported in the literature. The high electron density of the triazine ring nitrogen atoms, which results from the resonative contribution of electrons of exocyclic nitrogen atoms, leads to very-strong V-N and Mo-N bonds.

Multinuclear NMR measurements showed the great stability of the *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ and *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ anions against hydrolysis in a wide range of pHs (3.0-11.0).

Potentiometry supported the NMR results showing the great thermodynamic stability of the *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ and *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ anions as gave the values of the stability constants (logβ).

The isolation of molybdenum(VI) compounds including the *cis*-[Mo^{VI}O₂]⁺ moiety is of great interest in the study of these compounds as catalysts in organic reactions.

The unexpected synthesis of an unsummetrical dimer of vanadium(V) with chelate hydroxylamines highlighted the rich chemistry of vanadium with hydroxylamine derivatives.

The high affinity of the chelate hydroxylamine ligands for the V^VO₂⁺ unit, the tridentate character of them as well as the small size paves the way for potential applications in medicine, analysis and catalysis for the vanadium(V) and molybdenum(VI) compounds.

5. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η σύνθεση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός (IR, UV, ESI-MS, ποτενσιομετρία, θεωρητικές μελέτες, πολυπυρηνικό NMR, κρυσταλλογραφία ακτίνων-X) ενώσεων του βαναδίου(V) και του μολυβδαινίου(VI) με τριδοντικούς υποκαταστάτες-παράγωγα υδροξυλαμίνης και η μελέτη της αλληλεπίδρασης τους με το διοξείδιο του θείου (SO₂).

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των ενώσεων του βαναδίου ανέδειξε την ισχύ του δεσμού V-N_{triaz}, ο οποίος αποτελεί τον πιο βραχύ δεσμό V-Npy που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία καθώς και την ισχύ του δεσμού Mo-N_{triaz}, κάτι που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή δομή του υποκαταστάτη και στο πλούσιο σε ηλεκτρονιακή πυκνότητα τριαζινικό άτομο αζώτου.

Η μελέτη των ενώσεων του βαναδίου(V) με τη χρήση πολυπυρηνικού NMR (⁵¹V, ¹H, ¹³C) ανέδειξε την ιδιαίτερα υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα και κινητική αδράνεια των ανιόντων *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ και *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ στα υδατικά διαλύματα σε μια ευρεία κλίμακα τιμών pH (3.0-11.0).

Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρίας ενίσχυσαν το γεγονός της σταθερότητας των ανιόντων *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ και *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ στα υδατικά διαλύματα με βάση τις τιμές των σταθερών σχηματισμού (β).

Η απομόνωση ενώσεων του τύπου *cis*-[Mo^{VI}O₂L], όπου H₂L = τριδοντικός υποκαταστάτης, αποτελεί ένα αρκετά ενδιαφέρον εύρημα, καθώς ενώσεις τέτοιου τύπου παρουσιάζουν ποικιλές εφαρμογές, κυρίως ως καταλύτες σε οργανικές αντιδράσεις.

Η απρόσμενη σύνθεση του ασύμμετρου διμερούς της ένωσης του βαναδίου(V) (**5**) ανέδειξε ιδιαίτερα την πλούσια χημεία του βαναδίου με τις υδροξυλαμίνες.

Η μεγάλη τάση των χηλικών υδροξυλαμινών για το *cis*-V^VO₂⁺, ο τριδοντικός τους χαρακτήρας καθώς και το μικρό τους μέγεθος, ανοίγουν το δρόμο για μελλοντικές εφαρμογές των ανιόντων *cis*-[V^VO₂(bihyat)]⁻ και *cis*-[V^VO₂(Htrihyat)]⁻ καθώς και των ενώσεων του Mo(VI), στην ιατρική, στην ανάλυση και στην κατάλυση.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

IR	Υπέρυθρο
NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
UV-Vis	Υπεριώδες-ορατό
ESI-MS	Φασματομετρία μαζών ηλεκτροψεκασμού
H ₂ bht	Δις-υδροξυλάμινο-τριαζίνες
TMS	Τετραμεθυλοσιλάνιο Si(CH ₃) ₄
μM	10 ⁻⁶ mol/l
Δν	Εύρος χημικής μετατόπισης (σε kHz)
ppm	Τιμή χημικής μετατόπισης/μερη ανα/εκατομμύριο
Et	Αιθυλο-ομάδα
<i>i</i> -Pr	Ισοπρόπυλο-ομάδα
VL, VL ₂	Μονο και διυποκατεστημένα συμπλοκα του βαναδίου
<i>t</i> -Bu	τριτοταγης βούτυλο-ομάδα
LMCT	Ταινία μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο
EPR	Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
XAS	Φάσμα απορρόφησης ακτίνων-X
<i>S,S</i> -H ₃ hidpa	<i>S,S-N</i> -υδροξυ-ιμινο-2,2'-δις-ισοπροπιονικό οξύ,
H ₃ hida	<i>N</i> -υδροξυ-ιμινο-δι-οξικό οξύ
ATP	5'-τριφωσφορική αδενοσίνη
Salen	<i>N,N</i> -δι-σαλικυλιδενοαιθυλενοδιαμίνη
DNA	Δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ
metvan	δις(4,7-διμεθυλο-1,10-φαινανθρολίνη)-θεικό-οξοβανάδιο(IV)
logβ	Σταθερά σχηματισμού
bpy	διπυριδίνη
terpy	τριπυριδίνη
mM	10 ⁻³ mol/l
ppb	Μέρη ανα δισεκατομμύριο
h	ώρες
THF	Τετραυδροφουράνιο
TLC	Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Berry, R. E.; Armstrong, E. M.; Beddoes, R. L.; Collison, D.; Ertoc, S. N.; Halliwell, M.; Garner, C. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 795-798.
2. (a) Lenhardt, J.; Baruah, B.; Crans, D. C.; Johnson, M. D. *Chem. Commun.* **2006**, 4641-4643. (b) Armstrong, E. M.; Beddoes, R. L.; Calviou, L. J.; Charnock, J. M.; Collison, D.; Ertok, N.; Naismith, J. H.; Garner, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 807-808. (c) Smith, P. D.; Berry, R. E.; Hanber, S. M.; Beddoes, R. L.; Helliwell, M.; Collison, D.; Garner, D. C. *Dalton Trans.*, **1997**, 4509-4516.
3. (a) Peri, D.; Alexander, J. S.; Tshuva, E. Y.; Melman, A. *Dalton Trans.*, **2006**, 4169-4172. (b) Gun, J.; Ekeltchik, I.; Lev, O.; Shelkov, R.; Melman, A. *Chem. Comm.*, **2005**, 5319.
4. Hermon, T.; Tshuva, E. Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5953-5958.
5. (a) Schneider, C. J.; Penner-Hahn, J. E.; Pecoraro, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2712-2713. (b) Schneider, C. J.; Zampella, G.; Greco, C.; Pecoraro, V. L.; De Gioia, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 515-523. (c) Zampella, G.; Fantucci, P.; Pecoraro, V. L.; De Gioia, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7133-7143. (d) Wikete, C.; Wu, P.; Zampella, G.; De Gioia, L.; Licini, G.; Rehder, D. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 196-207. (e) de Macedo-Ribeiro, S.; Renirie, R.; Wever, R.; Messerschmidt, A. *Biochemistry*, **2008**, *47*, 929-934. (f) Pooransingh-Margolis, N.; Renirie, R.; Hasan, Z.; Wever, R.; Vega A. J.; Polenova, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5190-5208. (g) Tanaka, N.; Wever, R. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 625-631.
6. (a) Pettersson, L.; Hedman, B.; Nennen, A. M.; Andersson, I. *Acta Chem. Scand., Ser.A*, **1985**, *39*, 499. (b) Schmidt, H.; Andersson, I.; Rehder, D.; Pettersson, L. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 251.
7. Rehder, D.; Polenova, T.; Buhl, M. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2007**, *62*, 49-114.
8. Pribsch, W.; Rehder, D. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3013-3019.
9. Crans, D. C.; Rithmer, C. D.; Theisen, L. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2901.
10. (a) Rehder, D.; Weidemann, C.; Duch, A.; Pribsch, W. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 584-587. (b) Pribsch, W.; Rehder, D. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3058-3062.
11. Cornman, C. R.; Colpas, G. J.; Hoeschele, J. D.; Kampf, J.; Pecoraro, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9925-9933.
12. (a) Andersson, S. *Acta Chem. Scand.*, **1965**, *19*, 269-270. (b) Andersson, S. *Acta Chem. Scand.*, **1965**, *19*, 1371-1375.
13. Hagenmuler, P.; Galy, J.; Pouchard, M.; Casalot, Mat. Res. Bull., **1966**, *1*, 45-54.

14. (a) Angus-Dunne, S. J.; Paul, P. C.; Tracey, A. S. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1002-1010. (b) Saussine, L.; Mimoun, H.; Mitchler, A.; Fisher, J, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 235-237.
15. (a) Shao, M.; Leng, J.; Pan, Z, *J. Inorg. Chem. (Chinese)*, **1990**, *6*, 443-447. (b) Keramidias, A. D.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Crans, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8901. (c) Nuber, B.; Weiss, J, *Acta Cryst.*, **1981**, *B37*, 947-948.
16. Bhattacharyya, S.; Martinsson, A.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Tracey, A. S. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 938-948.
17. Ter Meulen, H, *Rece. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1931**, *50*, 491-504.
18. (a) Bayer, E.; Kneifel, H, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1972**, *27*, 207. (b) Kneifel, H.; Bayer, E, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508. (c) Krauss, P.; Bayer, E.; Kneifel, H, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39b*, 829-832.
19. Meisch, H. U.; Schmitt, J. A.; Reinle, W.; *Z. Naturforsch., Teil C*, **1978**, *33*, 1-6.
20. Armstrong, E. M, Collison, D.; Deeth, R. J.; Garner, C. D, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 191-195.
21. Bayer, E.; Koch, E.; Anderegg, G, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 545-547.
22. Nawi, M. A.; Riechel, T. L, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *136*, 33-39.
23. Bieling, H. J.; Bayer, E, *Liebigs Ann. Chem.*, **1953**, *580*, 135-158.
24. Carrondo, M. A. A. F.; Duarte, M. T. N. L. S.; Costa-Pessoa, J.; Silva, J. A. L.; Frausto da Silva, J. J. R.; Vaz, M. C. T. A.; Vilas-Boas, L. F, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 158.
25. Hubregtse, T.; Neeleman, E.; Maschmeyer, T.; Sheldon, R. A.; Hanefeld, U.; Arends, I. W. C. E, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, *99*, 1264-1267.
26. Hubregtse, T.; Hanefeld, U.; Arends, I. W. C. E, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 2413-2422.
27. (a) Kanamori, K.; Kusajima, K.; Yachi, H.; Suzuki, H.; Miyashita, Y.; Okamoto, K. I, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 324-328. (b) Ludwig, E.; Hefele, H, Uhlemann, E.; Weller, F, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 23-28. (c) Paine, T. K.; Weyhermuller, T.; Bill, E.; Bothe, E.; Chauduri, P, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4299-4207.
28. Sutradhar, M.; Mukherjee, G.; Drew, M. G. B.; Ghosh, S, *Inorg. Chem.* **2007**, 5069-5075.
29. Gantley, L. C.; Josephson, Jr. L.; Warner, R.; Yanagisawa, M.; Lechene, C.; Guidotti, G, *J. Biol. Chem.*, **1977**, *252*, 7421-7423.
30. Boyd, D. W.; Kustin, K.; *Adv. Inorg. Biochem.*, **1984**, *6*, 311-365.
31. Morinville, A.; Maysinger, D.; Shaver, A, *Trends, Pharmacol. Sci.*, **1998**, *19*, 452-460.
32. Hulley, P. A.; Gordon, F.; Hough, F. S, *Endocrinology*, **1998**, *139*, 2423-2431.

33. (a) Cam, M. C.; Brownsey, R. W.; McNeill, J. H, *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **2000**, *78*, 829-847. (b) Willsky, G. R.; Chi, L. H.; Gaile, D. P.; Hu, Z.; Crans, D. C.; *Physiol. Genom*, **2006**, *26*, 192-201.
34. Crans, D. C.; Yang, L. Q.; Alfano, J. A.; Chi, L. A. H.; Jin, W. Z.; Mahroof-Tahir, M.; Robbins, K.; Toloue, M. M.; Chan, L. K.; Plante, A. J.; Grayson, R. Z.; Willsky, G. R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *237*, 13-22.
35. Thompson, K. H.; Orvig, C, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219-221*, 1033-1053.
36. Shechter, Y.; Goldwaser, I.; Mironchic, M.; Fridkin, M.; Gefel, D, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *237*, 3-11.
37. Bevan, A. P.; Drake, P. G.; Yale, J. F.; Shaver, A.; Posner, B. I, *Mol. Cell. Biochem.*, **1995**, *153*, 49-58.
38. Thompson, K. H.; McNeill, J. H.; Orvig, C, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2561-2571.
39. Ramachandran, B.; Subramanian, S.; *Mol. Cell. Biochem.*, **2005**, *272*, 157-164.
40. Djordjevic, C, *Metal Ions in Biological Systems*, **1995**, *31*, 595-616.
41. Ghosh, P.; D'Cruz, O. J.; Narla, R. K.; Uckun, F. M, *Clin. Can. Res.*, **2000**, *6*, 1536-1545.
42. Thompson, H.J; Chasteen, N. D.; Meeker, L. D.; *Carcinogenesis*, **1984**, *5*, 849-851.
43. Ray, R. S.; Roy, S.; Samanta, S.; Maitra, D.; Chatterjee, M, *Cell Biochem. Funct.*, **2005**, *23*, 447-456.
44. Chakraborty, T.; Chatterjee, A.; Saralaya, M. G.; Dhachinamoorthi, D.; Chatterjee, M, *Life Sciences*, **2006**, *78*, 2839-2851.
45. Mukherjee, B.; Patra, B.; Mahapatra, S.; Banerjee, P.; Tiwari, A.; Chatterjee, M, *Toxicol. Let.*, **2004**, *150*, 135-143.
46. Papaioannou, A.; Manos, M.; Karkabounas, S.; Liasko, R.; Evangelou, A. M.; Correia, I.; Kalfakakou, V.; Pessoa, J. C.; Kabanos, T. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 959-968.
47. D'Cruz, O. J, Uckun, F. M.; *Expert opinion on Investigational Drugs*, **2002**, *11*, 1829-1836.
48. Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *331*, 322-329.
49. Wiegardt, K.; Holzbach, W.; Weiss, J.; Nuber, B.; Prikner, B, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 548-549.
50. Wiegardt, K.; Holzbach, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 549-550.

51. Minelli, M.; Enemark, J. H.; Wieghardt, K.; Hahn, M, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3952-3953.
52. Bristow, S.; Enemark, J. H, Garner, C. D.; Minelli, M.; Morris, G. A.; Ortega, R. B.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4070-4077.
53. Wieghardt, K.; Holzbach, W.; Weiss, J.; Hofer, E.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 343-348.
54. Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A.; Wang, J. J.; Holm, R. H, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1175-1200.
55. Yadav, H. S.; Armstrong, E. M.; Beddoes, R. L.; Collison, D. G.; Garner, C. D, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 605-606.
56. Leontiev, A. V.; Rudkevich, D. M, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14126-14127.
57. (a) Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Van Koten, G, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1431-1445. (b) Albrecht, M.; Gossage, Frey, U.; Ehlers, A. W.; Baerends E. J.; Merbach, A. E.; Van Koten, G, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 850-855. (c) Albrecht, M.; Rodriguez, G.; Schoenmaker, J.; Van Koten, G, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3461-3464. (d) Albrecht, M.; Van Koten, G, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 171-174. (e) Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Van Koten, G, *Nature*, **2000**, *406*, 970-974.
58. Morris, D.; Egdell, R. G, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 3207-3210
59. Shimizu, Y.; Matsunaga, N.; Hyodo, T.; Egashira, M, *Electrochemistry*, **2001**, *69*, 109.
60. Parajon-Costa, B. S.; Piro, O. E.; Pis-Diez, R.; Castellano, E. E.; Gonzalez-Baro, A. C. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 2920-2928.
61. (a) Keramidas A. D.; Papaioannou, A. B.; Vlahos, A.; Kabanos, T. A.; Bonas, G.; Makriyannis, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 357-367. (b) Cornman, C. R.; Geiser-Bush, K. M.; Singh, P. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4621-4622. (c) Bovoric, A. S.; Dewey, T. M.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 413.
62. (a) Chatterjee, P. B.; Bhattacharya, S.; Audhya, A.; Choi K. Y.; Endo, A.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4891-4902. (b) Schmidt, H.; Bashirpoor, M.; Rehder, D. *Dalton Trans.*, **1996**, 3865-3870, (c) Dutta, S.; Basu, P.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5343-5348. (d) Mondal, B.; Ghosh, T.; Sutradhar, M.; Mukherjee, G.; Drew, M. G. B.; Ghosh, T. *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2193-2201.
63. (a) Chatterjee, P. B.; Bhattacharya, S.; Audhya, A.; Choi, K.-Y.; Endo, A.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4891-49002. (b) Chatterjee, P. B.; Kundu, N.; Bhattacharya, S.; Choi, K.-Y.; Endo, A.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5483-5485.
64. Arnaiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; De Cian, A.; Fischer, J, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 2141-2147.

65. D. C. Crans, L. Yang, T. Jakusch and T. Kiss, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4409-4416.
66. Crans, D. C.; Shin, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1305-1318.
67. Gran, G. *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 559.
68. Farkas, E.; Csoka, H.; Micera, G.; Dessi, A, *J. Inorg. Biochem.*, **1997**, *65(4)*, 281.
69. Irving, H. M.; Miles, M. G.; Pettit, L. D. *Anal. Chim. Acta*, **1967**, *38*, 475
70. Zékány, L.; Nagypál, I, in *Computational Methods for the Determination of Stability Constants*, ed. D. Leggett, Plenum, New York, **1985**, p. 291.
71. Elvingson, K.; Baro, A. G.; Pettersson, L.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3389.
72. Ekeltchik, I.; Gun J.; Lev, O.; Shelkov, R.; Melman, A.; *Dalton Trans.*, **2006**, 1285–1293.
73. Klotz, I. M.; Askounis, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 801-803.
74. Griffith D.; Krot, K.; Comiskey, J.; Nolan, K. B.; Marmion, C. J. *Dalton Trans.*, **2008**, 137–147.
75. Graton, J.; Besseau, F.; Berthelot, M.; Raczynska, E.D.; Laurence, C. *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1375–1385.
76. (a) Becke, D, *J.Chem.Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Yang, L. W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
77. Pople, J. A, et al. *Gaussian 03*, revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
78. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
79. Morokuma, K. *J.Chem.Phys.* **1971**, *55*, 1236.
80. Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
81. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
82. Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
83. Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At.Data Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483. Snijders, J. G. *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 1789. (b) Snijders, J. G.; Ros, P. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1909.
84. Snijders, J. G.; Baerends, E. *J. Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 1556.
85. (a) Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1. (b) Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
86. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

Μέρος της παρούσας διατριβής έχει δημοσιευτεί στο περιοδικό *Inorganic Chemistry* της Αμερικανικής Χημικής Εταιρείας (ACS), *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, (24), 11698-11710. Αναμένεται σύντομα η δημοσίευση τριών ακόμα εργασιών σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.

