

---

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ  
ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(IV) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ  
ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ, ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**

---

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ Τ. ΚΕΦΑΛΑΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘ. ΣΑΛΙΦΟΓΛΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΤΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.  
“ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ  
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ”**





... στην μνήμη του Πατέρα μου  
... στην Μητέρα μου

---

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ  
ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(IV) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ  
ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ, ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**

---

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ Τ. ΚΕΦΑΛΑΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘ. ΣΑΛΙΦΟΓΛΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΤΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.  
“ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ  
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ”**





## ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ

Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

Επίκουρος Καθηγητής

Πανεπιστημίου Κρήτης

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΣΑΛΙΦΟΓΛΟΥ

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πανεπιστημίου Κρήτης

(Επιβλέπων Καθηγητής)

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Βιολογικής Χημείας, του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτού Καθηγητή Αθ. Σαλίφογλου.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την μητέρα μου και την αδερφή μου για την αδιάκοπη υποστήριξη, την συμπαράσταση, την αγάπη τους αλλά και την οικονομική βοήθεια, κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Τιμώ την μνήμη του πατέρα μου που πάντα με ενθάρρυνε και πίστευε στις δυνατότητες μου. Για την διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και την ευρύτερη οικογένεια του μέσα στην οποία και με συμπεριέλαβε. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή Καθηγητή Α. Σαλίφογλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, καθώς και για την καθοδήγηση, και για το ενδιαφέρον που έδειξε κατά την διάρκεια της διεκπεραίωσής της. Τον Καθηγητή Α. Κουτσολέλο και τον Επίκουρο Καθηγητή Κ. Δημάδη, οι οποίοι πρόθυμα δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική μου επιτροπή, ευχαριστώ θερμά. Επιπρόσθετα, ευχαριστώ το πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ 'Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα', μέσα στα πλαίσια του οποίου και εντάχθηκα ως μεταπτυχιακός φοιτητής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Μ. Αλμπέρτη, Ε. Κυριακάκη, Ν. Πετράκη, Μ. Καλύβα για την κατανόηση, την φιλία, την συνεργασία και τις καλές αναμνήσεις καθώς και όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές για το ευχάριστο κλίμα.

Ιούλιος 2004

---

**STUDY AND BIOLOGICAL ROLE OF THE AQUEOUS  
CHEMISTRY OF TITANIUM(IV) IN THE PRESENCE OF THE  
PHYSIOLOGICALLY RELEVANT CITRIC ACID.  
SYNTHETIC, STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC  
CHARACTERIZATION.**

---

**Abstract**

The wide use of titanium in applied materials ranging from surgical orthopedic prosthetics to various industrial alloys has prompted pertinent studies targeting the synthesis, spectroscopic, and structural characterization of species of Ti(IV) with the physiologically relevant citric acid. Furthermore, titanium has been increasingly involved in materials affecting the quality of life in humans, which prompted pertinent studies targeting the requisite chemistry of that metal's biological interactions. In order to understand such interactions as well as the requisite titanium aqueous speciation, we launched investigations on the synthesis and spectroscopic and structural characterization of Ti(IV) species with the physiological citric acid. Our investigations focused on two major areas of interest, peroxo and non peroxo species of titanium(IV) with citric acid. Aqueous reactions of  $\text{TiCl}_4$  with citric acid in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and different counter ions afforded expediently the red crystalline material:  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (**2**) και  $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$  (**3**). On the other hand, aqueous reactions of  $\text{TiCl}_4$  with citric acid in the absence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , using different counter ions afforded expediently the following crystalline material:  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{K}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (**8**). Another crystalline material  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**9**), was the result of the similar chemistry of titanium(IV) with quinic acid (also an  $\alpha$ -hydroxy acid). The complexes were further characterized by UV-vis, FT-IR, FT- and laser-Raman, NMR (Solid State and Solution), cyclic voltammetry and finally by X-ray crystallography. Such



information is vital in trying to delineate the interactions of soluble and bioavailable Ti(IV) forms promoting biological interactions in humans. To this end, chemical properties, structural attributes and speciation links to potential ensuing biological effects are dwelled on.

**Keywords:** Titanium, citric acid, aqueous chemistry, citrate, structural speciation.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>Κεφάλαιο</u>		<u>Σελίδα</u>
<b>Κεφάλαιο 1</b>	<b>Το τιτάνιο και το κιτρικό οξύ στον ανόργανο κόσμο και σε βιολογικά συστήματα.</b>	
1.1	Το κιτρικό οξύ ένα μόριο “πανταχού παρόν”.....	1
1.2	Ο κύκλος του κιτρικού οξέος.....	3
1.3	Το τιτάνιο στη φύση και τον ανόργανο κόσμο.....	8
1.4	Εφαρμογές του τιτανίου.....	12
1.5	Σκοπός και στόχοι της παρούσας διατριβής .....	13
1.6	Βιβλιογραφία.....	14
<b>Κεφάλαιο 2</b>	<b>Σχεδιασμός πειραμάτων, η διαδικασία της κρυστάλλωσης και οι φασματοσκοπικές τεχνικές.</b>	
2.1	Σχεδιασμός πειραμάτων.....	16
2.2	Κρυστάλλωση.....	18
2.2.α	Παράγοντες που επιδρούν στην κρυστάλλωση.....	18
2.2.β	Τεχνικές κρυστάλλωσης.....	19
2.2.γ	Επίδραση στην ποιότητα & στις φυσικές ιδιότητες των κρυστάλλων...22	
2.3	Φασματοσκοπικές τεχνικές.....	24
2.3.α	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.....	24
2.3.β	Φασματοσκοπία υπερύθρου και Raman.....	28
2.3.γ	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.....	35
2.3.δ	Κυκλική βολταμετρία.....	37
2.3.ε	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	40
2.4	Βιβλιογραφία.....	43

**Κεφάλαιο****Σελίδα**

<b>Κεφάλαιο 3</b>	<b>Υπερόξο Σύμπλοκα: Σύνθεση, απομόνωση, δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός τριών νέων συμπλόκων του τιτανίου(IV) με το κιτρικό οξύ.</b>	
	Εισαγωγή.....	44
	Πειραματικό Μέρος.....	44
3.1	Υλικά.....	44
3.2	Παρασκευές συμπλόκων.....	45
3.2.α	Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	45
3.2.β	Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .....	46
3.2.γ	Παρασκευή του συμπλόκου $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot \text{KOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	47
3.3	Φασματοσκοπικές Μελέτες.....	48
3.3.α	Μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR.....	48
3.3.β	Κρυσταλλογραφία.....	56
3.3.β.1	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	58
3.3.β.2	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .....	63
3.3.γ	Φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού UV/Visible.....	68
3.3.γ.1	$(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	68
3.3.γ.2	$[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .....	68
3.3.γ.3	Μελέτες σταθερότητας του $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .....	71
3.3.δ	Φασματοσκοπία FT-Raman.....	74
3.3.ε	Φασματοσκοπία NMR (στερεάς κατάστασης και διαλύματος).....	78
3.3.ε.1	Φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης.....	78
3.3.ε.2	Φασματοσκοπία NMR διαλύματος.....	79

<u>Κεφάλαιο</u>	<u>Σελίδα</u>
3.4	Συζήτηση και αποτελέσματα.....82
3.4.1	Χημικές, Δομικές και φασματοσκοπικές θεωρήσεις του $d^0$ μεταλλικού ιόντος Ti(IV). .....82
3.4.2	Συσχέτιση με την ειδοκατανομή του συστήματος Ti(IV)-υπερόξο- κιτρικού – προεκτάσεις για τον πιθανό ρόλο του Ti(IV) σε βιολογικά υγρά.....84
3.5	Βιβλιογραφία.....86
<b>Κεφάλαιο 4</b>	<b>Μη Υπερόξο Σύμπλοκα: Σύνθεση, απομόνωση, δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός νέων συμπλόκων του τιτανίου(IV) με το κιτρικό οξύ.</b>
4.1	Εισαγωγή.....89
	Πειραματικό Μέρος.....89
4.1	Υλικά.....89
4.2	Σύνθεση.....90
4.2.α	Παρασκευή των συμπλόκων $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....90
4.2.β	Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....91
4.2.γ	Παρασκευή του συμπλόκου $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .....92
4.2.δ	Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ .....93
4.2.ε	Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....94
4.3	Φασματοσκοπικές Μελέτες.....95
4.3.α	Μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR.....95
	Σύμπλοκα $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....95
	Σύμπλοκο $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....96
	Σύμπλοκο $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \text{K}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .....96
	Σύμπλοκο $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ .....97

<u>Κεφάλαιο</u>	<u>Σελίδα</u>
	Σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....97
4.3.β	Κρυσταλλογραφία.....104
4.3.β.1	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής των $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .....104
4.3.β.2	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....111
4.3.β.3	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{K}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .....117
4.3.β.4	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ .....119
4.3.β.4	Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....121
4.3.γ	Κυκλική βολταμετρία.....126
4.3.γ.1	Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας του συμπλόκου $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .....126
4.3.δ	Φασματοσκοπία NMR (στερεάς κατάστασης και διαλύματος).....128
4.3.δ.1	Φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης.....128
4.3.δ.2	Φασματοσκοπία NMR διαλύματος.....129
4.4	Συζήτηση και αποτελέσματα.....133
	Η ποικιλόμορφη συνθετική χημεία του συστήματος $\text{Ti}(\text{IV})$ -κιτρικού σε υδατικό περιβάλλον.....133
	Συσχέτιση με την ιδιοκατανομή του συστήματος $\text{Ti}(\text{IV})$ -κιτρικού.....135
4.5	Βιβλιογραφία.....137

**Κεφάλαιο 5 Συζήτηση και τελικά συμπεράσματα.**

5.1	Συζήτηση.....	141
5.2	Τελικά Συμπεράσματα.....	141
5.3	Μελλοντικά σχέδια.....	144
5.4	Επίλογος.....	144
5.5	Βιβλιογραφία.....	145

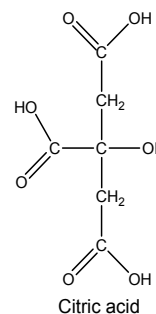


## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

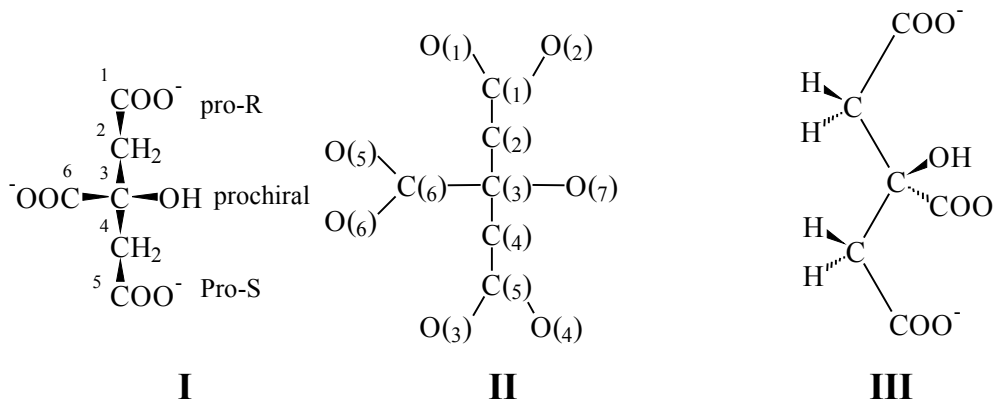
### 1.1 Το κιτρικό οξύ ένα μόριο “πανταχού παρόν”.

Η επιστημονική κοινότητα έχει αποδεχθεί το σημαντικό ρόλο των οργανικών οξέων στις διάφορες βιολογικές διαδικασίες,<sup>1</sup> ιδιαίτερα δε αυτή των πολυκαρβοξυλικών οξέων. Τα πολυκαρβοξυλικά οξέα, δίνουν το στίγμα τους σε πολλές βιολογικές διαδικασίες σε φυτά, ζώα αλλά και στον ίδιο τον άνθρωπο. Τα καρβοξυλικά οξέα χαρακτηρίζονται από την παρουσία της καρβοξυλο-ομάδας  $-COOH$ . Τα δύο ηλεκτροαρνητικά άτομα οξυγόνου έχουν την τάση να απομακρύνουν το ηλεκτρόνιο από το άτομο του υδρογόνου, με αποτέλεσμα το εναπομείναν πρωτόνιο να μπορεί να απομακρυνθεί πιο εύκολα. Το εναπομείναν αρνητικό φορτίο κατανέμεται συμμετρικά, ανάμεσα στα δύο άτομα οξυγόνου, και οι δύο δεσμοί άνθρακα οξυγόνου παίρνουν χαρακτήρα “μερικώς” διπλού δεσμού. Το τελευταίο φαινόμενο είναι αποτέλεσμα των δομών συντονισμού που προκύπτουν από τις καρβόνυλο ομάδες, χωρίς το οποίο η OH ομάδα δεν χάνει τόσο εύκολα το  $H^+$ , π.χ. στις αλκοόλες. Τα καρβοξυλικά οξέα, είναι τυπικά ασθενή οργανικά οξέα, με μόνο το 1% των μορίων  $RCOOH$  να αποσυνδέονται σε ιόντα σε θερμοκρασία δωματίου, σε υδατικά διαλύματα. Το τρικαρβοξυλικό οξύ στο οποίο θα σταθούμε στην παρούσα διατριβή, είναι το κιτρικό οξύ, το οποίο αποτελεί μόριο ζωτικής σημασίας, καθότι αφενός μεν λαμβάνει μέρος σε μεταβολικούς κύκλους, αφετέρου δε εμφανίζεται σχεδόν παντού στη φύση, συμπεριλαμβανομένων και των διάφορων βιολογικών υγρών.

Η πρώτη επιτυχής απομόνωση του κιτρικού οξέος, ήρθε το 1784 από τον Carl Wilhelm Scheele, από χυμό λεμονιού. Στις μέρες μας παράγεται από τη ζύμωση διαλύματος ζάχαρης, με τον μικροοργανισμό fungus *Aspergillus niger*. Η οξύτητα του κιτρικού οξέος είναι αποτέλεσμα των τριών  $COOH$  ομάδων, οι οποίες μπορούν να χάσουν πρωτόνιο στο



διάλυμα. Το ιόν που προκύπτει ονομάζεται κιτρικό ιόν. Η ιδιαίτερη αυτή δομή του κιτρικού οξέος, προσδίδει στο μόριο μοναδικές χημικές ιδιότητες, που το καθιστούν πολύ σημαντικό σε βιολογικά και υδατικά συστήματα. Η δυνατότητα του κιτρικού οξέος να συναρμόζεται με μεταλλοϊόντα, η οποία εκφράζεται με ένα μεγάλο πλήθος από διαφορετικούς τρόπους συναρμογής, έχει ως αποτέλεσμα την συμμετοχή του οξέος αυτού σε ένα μεγάλο αριθμό ενζυμικών συστημάτων.



**Σχήμα 1** Απεικονίσεις του κιτρικού στην ιονισμένη του μορφή.

Ως υπόστρωμα, το κιτρικό δεσμεύεται στο ενεργό κέντρο της ακονιτάσης,<sup>2,3</sup> ενώ ως κύριο υπόστρωμα συμμετέχει στην πρώτη σφαίρα συναρμογής του μολυβδαινίου στο ενεργό κέντρο της NifV<sup>-</sup> νιτρογεννάσης.<sup>4</sup> Η δυνατότητα συναρμογής του κιτρικού σε μεταλλικά ιόντα επιφέρει αλλαγές στη διαλυτότητα των μετάλλων αυτών, και επηρεάζει σημαντικά την βιοδιαθεσιμότητά τους και την μεταφορά στα βιολογικά συστήματα. Υπό αυτή την έννοια το κιτρικό οξύ αποτελεί πόλο φιλικού περιβαλλοντικού, καθαριστικού παράγοντα. Ένα σημαντικό άλας του ιόντος αυτού είναι το κιτρικό ασβέστιο, το οποίο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην συντήρηση τροφίμων αλλά και στο να προσδίδει νοστιμιά σε αυτά, από τη βιομηχανία τροφίμων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα φαρμακεία σε πολλές χώρες ελέγχουν τις πωλήσεις του κιτρικού οξέος, γιατί αποτελεί διαδεδομένο ρυθμιστικό “buffer” το οποίο αυξάνει τη διαλυτότητα της ηρωΐνης.

Επανερχόμενοι στην βιολογική σημασία του κιτρικού οξέος σημειώνουμε ότι ένας από τους γνωστότερους βιολογικούς κύκλους στους οποίους λαμβάνει μέρος, είναι ο κύκλος του Krebs,<sup>5,6,7</sup> ευρύτερα γνωστός ως “κύκλος του κιτρικού οξέος”. Κατά την μεταβολική αυτή οδό, συμμετέχει στην διαδικασία φυσιολογικής οξειδωσης των λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ουσιαστικά, ο

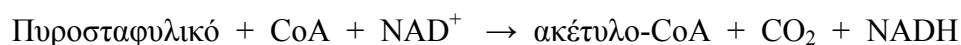


κύκλος του κιτρικού οξέος είναι η τελική κοινή πορεία για την οξειδωση καυσίμων μορίων – δηλαδή αμινοξέων, λιπαρών οξέων και υδρογονανθράκων. Τα περισσότερα καύσιμα μόρια εισέρχονται στον κύκλο με τη μορφή του ακέτυλο-CoA. Ο κύκλος του Krebs λαμβάνει χώρα στη μιτοχονδριακή μήτρα και αποτελεί το δεύτερο στάδιο στην διαδικασία της κυτταρικής αναπνοής, η οποία αποτελείται από τρία στάδια. Στα ευκαρυωτικά κύτταρα, οι αντιδράσεις του κύκλου του κιτρικού οξέος πραγματοποιούνται μέσα στα μιτοχόνδρια, σε αντίθεση με αυτές τη γλυκόλυσης οι οποίες συμβαίνουν στο κυτταροδιάλυμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο κύκλος, στον οποίο θα αναφερθούμε αναλυτικά παρακάτω, τροφοδοτεί με ενδιάμεσα προϊόντα ποικίλες βιοσυνθετικές πορείες.

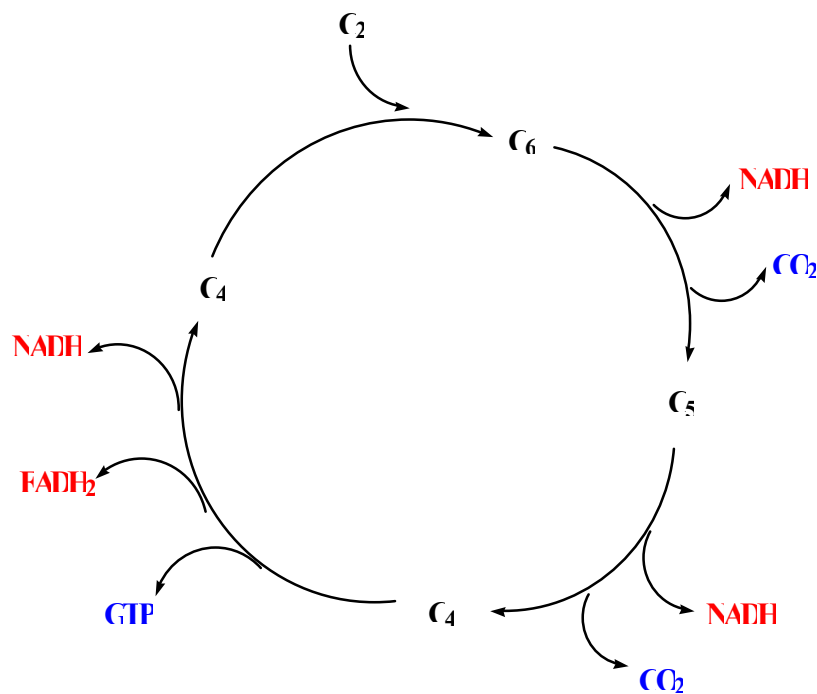
## 1.2 Ο κύκλος του κιτρικού οξέος.

Στο σύνολο του ο κύκλος του κιτρικού οξέος αφορά την αποικοδόμηση μεγάλων οργανικών μορίων, με ρόλο “καυσίμου”, που προέρχονται από την διατροφή, για την εξοικονόμηση με αυτόν τον τρόπο της απαραίτητης για το κύτταρο ενέργειας, για την ανάπτυξη και διαίρεσή του.<sup>8</sup> Προτού τα εν λόγω μεγάλα μόρια, μπουν στον κύκλο του κιτρικού οξέος, έχουν υποστεί διαδικασία αποικοδόμησης, η οποία τα έχει φέρει στη γνωστή μορφή του ακέτυλο-συνένζυμου Α (CoA), ενώσεων με δύο άνθρακες.

Η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση του πυροσταφυλικού για σχηματισμό του ακέτυλο-CoA, η οποία πραγματοποιείται στη μιτοχονδριακή μήτρα, είναι ο σύνδεσμος μεταξύ της γλυκόλυσης και του κύκλου του κιτρικού οξέος:



Αυτή η μη αντιστρεπτή διοχέτευση των προϊόντων της γλυκόλυσης στον κύκλο του κιτρικού οξέος καταλύεται από το σύμπλοκο της πυροσταφυλικής αφυδρογονάσης. Μια συνοπτική εικόνα του κύκλου του κιτρικού οξέος φαίνεται παρακάτω:

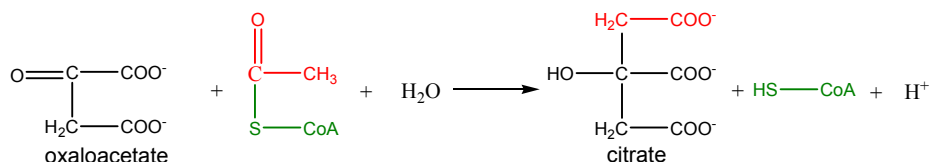


Σχήμα 2 Συνοπτική παρουσίαση του κύκλου του κιτρικού οξέος.

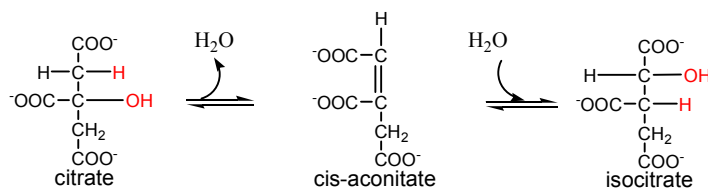
Το οξαλικό, μια ένωση τεσσάρων ατόμων άνθρακα, συμπυκνώνεται με μια ακετυλομάδα δύο ατόμων άνθρακα για να δώσει το κιτρικό, ένα τρικαρβοξυλικό οξύ με έξι άτομα άνθρακα. Κατόπιν, ένα ισομερές του κιτρικού αποκαρβοξυλιώνεται οξειδωτικά. Η προκύπτουσα ένωση,  $\alpha$ -κετογλουταρικό, με πέντε άτομα άνθρακα, οξειδώνεται σε μια ένωση τεσσάρων ατόμων άνθρακα, το ηλεκτρικό. Στη συνέχεια, το οξαλικό αναπαράγεται από το ηλεκτρικό. Παρατηρούμε ότι στον κύκλο, εισέρχονται δυο άτομα άνθρακα σαν ακετυλομάδα, και δύο απομακρύνονται ως δυο μόρια  $\text{CO}_2$ . Μια ακετυλομάδα βρίσκεται σε υψηλότερο αναγωγικό επίπεδο από το  $\text{CO}_2$ . Συνεπώς, στον κύκλο πρέπει να επιτελούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Όπως αποδεικνύεται, υπάρχουν τέσσερις τέτοιες αντιδράσεις. Τρία ιόντα υδριδίου (6 ηλεκτρόνια) μεταφέρονται σε τρία μόρια  $\text{NAD}^+$ , ενώ ένα ζεύγος ατόμων υδρογόνου μεταφέρεται σε ένα μόριο φλαβινο-αδενο-δινεκλεοτιδίου  $\text{FAD}$ . Οι παραπάνω φορείς αποδίδουν έντεκα μόρια τριφωσφορικής αδενοσίνης  $\text{ATP}$ , όταν οξειδώνονται από το  $\text{O}_2$ , στην αλυσίδα

μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, δημιουργείται ένας φωσφορικός δεσμός υψηλής ενέργειας σε κάθε γύρο του κύκλου του κιτρικού οξέος.

Μια λεπτομερέστερη αναπαράσταση του κύκλου του Krebs φαίνεται στο Σχήμα 2. Ο κύκλος αρχίζει με τη συνένωση μιας μονάδας οξαλοξικού (4C) και μιας ακετυλομάδας του ακετυλο-CoA (2C). Το οξαλοξικό αντιδρώντας με το ακετυλο-CoA και H<sub>2</sub>O δίνει το κιτρικό και CoA.



Η παραπάνω αντίδραση, είναι μια αλδολική συμπύκνωση, ακολουθείται από μια υδρόλυση και καταλύεται από την κιτρική συνθάση. Στη συνέχεια, το κιτρικό πρέπει να ισομεριωθεί σε ισοκιτρικό. Το ένζυμο που καταλύει το στάδιο αυτό, είναι η ακονιτάση.

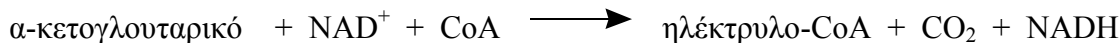


Η ακονιτάση περιέχει άτομα σιδήρου που δεν είναι συνδεδεμένα με ομάδα αίμης. Αντίθετα, τα τέσσερα άτομα σιδήρου του ενζύμου σχηματίζουν σύμπλοκο με τέσσερα άτομα θείου από ανόργανα σουλφίδια τεσσάρων κυστεϊνικών ομάδων. Αυτό το σύμπλοκο δεσμεύει το κιτρικό και συμμετέχει σε αφυδατώσεις και ενυδατώσεις του δεσμευμένου υποστρώματος. Οι πρωτεΐνες αυτές με τέτοια συμπλέγματα, είναι γνωστές ως πρωτεΐνες σιδήρου-θείου ή πρωτεΐνες με μη αιμικό σίδηρο.

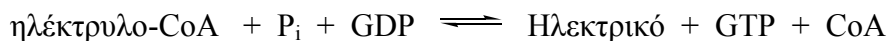
Αυτό που ακολουθεί, είναι η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση του ισοκιτρικού, που καταλύεται από την ισοκιτρική αφυδρογονάση:



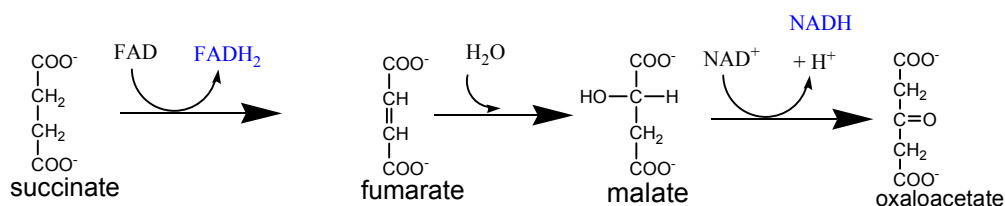
Ακολουθεί μια δεύτερη αντίδραση οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης: ο σχηματισμός του ηλεκτρυλο-CoA από το α-κετογλουταρικό, που καταλύεται από το σύμπλοκο της α-κετογλουταρικής αφυδρογονάσης:



Ο ηλεκτρικός θειοεστέρας του CoA έχει ένα δεσμό υψηλής ενέργειας. Η διάσπαση του θειοεστερικού δεσμού του ηλεκτρυλο-CoA συζεύγνυται με την φωσφορυλίωση της διφωσφορικής γουανωσίνης GDP, και καταλύεται από τη συνθετάση του ηλεκτρυλο-CoA:



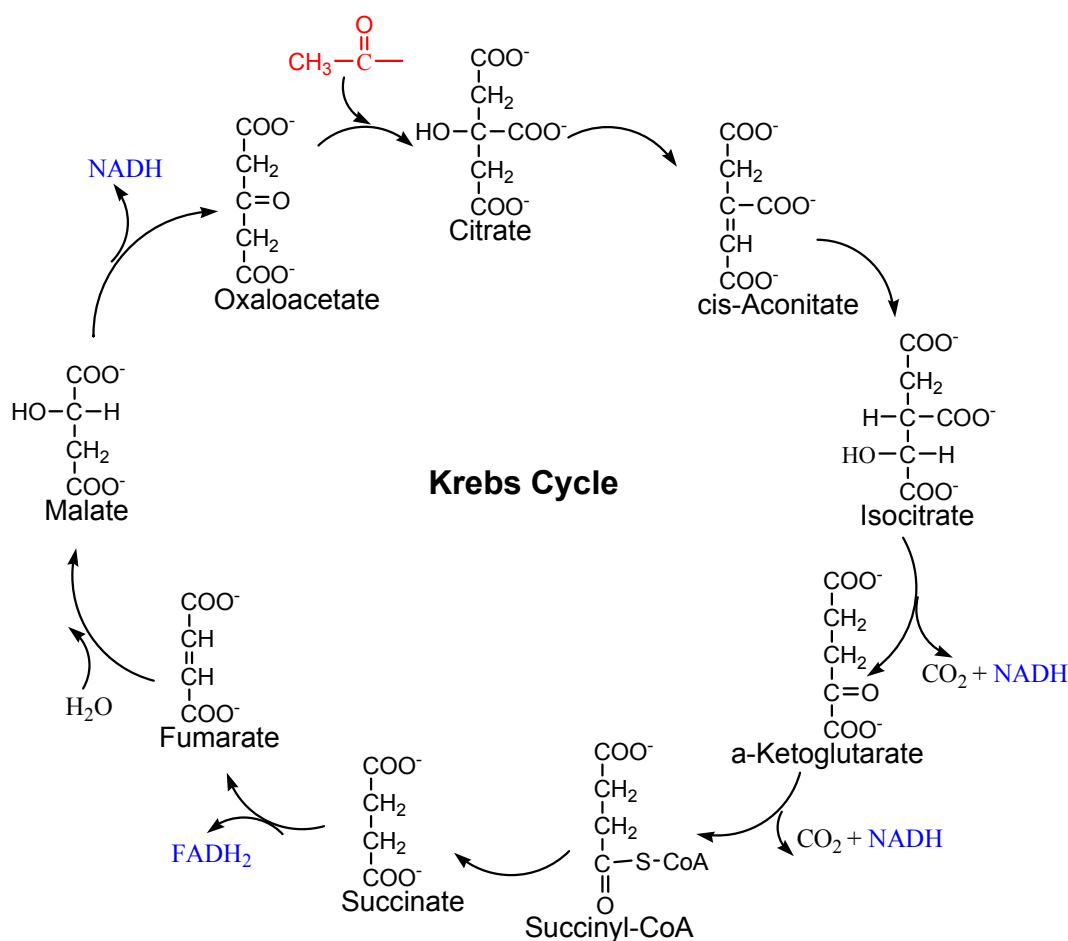
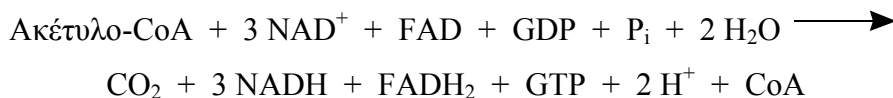
Ο κύκλος ολοκληρώνεται με την αναπαραγωγή του οξαλικού από την οξείδωση του ηλεκτρικού. Το ηλεκτρικό μετατρέπεται σε οξαλοξικό σε τρία βήματα: μια οξείδωση, μια ενυδάτωση και μια δεύτερη οξείδωση. Με αυτόν τον τρόπο, το οξαλοξικό αναπαράγεται για έναν ακόμη γύρο, καθώς η ενέργεια παγιδεύεται με την μορφή του FADH<sub>2</sub> και του NADH.



Το ηλεκτρικό οξειδώνεται σε φουμαρικό από την ηλεκτρική αφυδρογονάση. Ο δέκτης υδρογόνου είναι το FAD και όχι το NAD<sup>+</sup>, γιατί η αλλαγή ελεύθερης ενέργειας είναι ανεπαρκής για να ανάγει το NAD<sup>+</sup>. Το επόμενο στάδιο του κύκλου είναι η ενυδάτωση του φουμαρικού προς σχηματισμό L-μηλικού. Το ένζυμο που καταλύει τη στερεοειδική trans-προσθήκη του -H και του -OH, είναι η φουμαράση, κάτι το οποίο έχει αποδειχθεί με μελέτες σήμανσης με δευτέριο. Η ομάδα -OH προστίθεται μόνο στη μία πλευρά του διπλού δεσμού του φουμαρικού και έτσι σχηματίζεται μόνο το ισομερές

L του μηλικού. Τελικά το μηλικό οξειδώνεται σε οξαλοξικό, μια αντίδραση η οποία καταλύεται από τη μηλική αφυδρογονάση, όπου το  $\text{NAD}^+$  είναι ο δέκτης του υδρογόνου.

Η συνολική αντίδραση του κύκλου του κιτρικού οξέος είναι:



**Σχήμα 3** Κύκλος του κιτρικού οξέος.

Το μοριακό οξυγόνο δεν συμμετέχει απ' ευθείας στον κύκλο του κιτρικού οξέος. Ωστόσο, ο κύκλος λειτουργεί κάτω από αερόβιες συνθήκες γιατί τα  $\text{NAD}^+$  και  $\text{FAD}$  είναι σε θέση να αναγεννηθούν στο μιτοχόνδριο μόνο με τη μεταφορά ηλεκτρονίου στο

μοριακό οξυγόνο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η γλυκόλυση έχει και αερόβιο και αναερόβιο τρόπο λειτουργίας. Αντίθετα, ο κύκλος του κιτρικού οξέος λειτουργεί αποκλειστικά κάτω από αερόβιες συνθήκες.

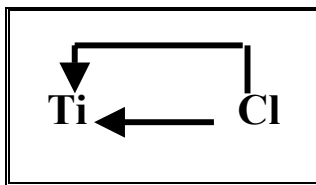
### 1.3 Το τιτάνιο στην φύση και στον ανόργανο κόσμο.

Ένα από τα σημαντικά μέταλλα του πλανήτη, κυρίως λόγω της πληθώρας εφαρμογών, είναι το τιτάνιο. Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε από τον William Gregor το 1791 που αναγνώρισε την παρουσία ενός νέου μετάλλου στο ορυκτό “ilmenite”.<sup>9</sup> Το μέταλλο εντοπίστηκε ξανά, αρκετά χρόνια αργότερα, στο ορυκτό “rutilite” από τον γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο Klaproth ονόμασε το νέο μέταλλο, από τους τιτάνες της αρχαίας ελληνικής μυθολογίας, το 1795. Η πρώτη επιτυχής, καθαρή παρασκευή μεταλλικού τιτανίου (99.9%), ήρθε το 1910 από τον Mathew Hunter, με θέρμανση  $TiCl_4$  με νάτριο, σε ατσάλινη βόμβα, στους 700-800 °C. Το μέταλλο του τιτανίου δεν χρησιμοποιήθηκε εκτός εργαστηρίου, παρά μόνο μετά το 1946 όταν ο William Justin Kroll απέδειξε ότι μπορεί να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου από μαγνήσιο, η οποία είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Δεν είναι εύκολο να καθαριστεί το μέταλλο με τη συνήθη μέθοδο μέσο αναγωγής με άνθρακα, γιατί σχηματίζεται ένα πολύ σταθερό καρβίδιο.

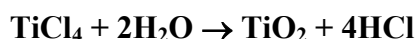
Το τιτάνιο αποτελεί πολύτιμο μέταλλο, λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων που συγκεντρώνει. Είναι ευρέως διαδεδομένο λόγω της εξαιρετικής αντίστασης που παρουσιάζει στην διάβρωση, σχεδόν συγκρίσιμη με αυτή της πλατίνας, καθώς και για την υψηλή αναλογία ανθεκτικότητας βάρους. Είναι ελαφρύ, ανθεκτικό, χαλκεύεται εύκολα, και έχει χαμηλή πυκνότητα (40% πυκνότητα σε σχέση με αυτή του ατσάλιου). Όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή, είναι ελατό, όλκιμο, δουλεύεται εύκολα, είναι στιλπνό και έχει λευκό, λαμπερό, μεταλλικό χρώμα. Χαρακτηριστικά, το τιτάνιο είναι α) τόσο ανθεκτικό όσο το ατσάλι αλλά 45% ελαφρύτερο, και β) 60% βαρύτερο από το αργίλιο αλλά δύο φορές πιο ανθεκτικό. Είναι λοιπόν φανερό ότι το τιτάνιο, διαθέτοντας όλες τις παραπάνω ιδιότητες αντιστέκεται περισσότερο από το συνηθισμένο στα γνωστά είδη “μεταλλικής κοπώσεως”.<sup>10</sup>

Που απαντά όμως στη φύση το τιτάνιο; Το τιτάνιο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, αλλά ως στοιχείο αποτελεί το ένατο κατά σειρά, πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης σε ποσοστό 0.6% κατά μάζα. Το τιτάνιο είναι παρόν σε πυριγενή πετρώματα αλλά και σε ιζημάτα που προέρχονται από αυτά. Το τιτάνιο εμφανίζεται κυρίως σε ορυκτά όπως τα “anatase”, “bookite”, “ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>)”, “leucoxene”, “perovskite”, “rutile (TiO<sub>2</sub>)”, “sphene”, “titanates (CaTiSiO<sub>5</sub>)” καθώς και σε πολλά μεταλλεύματα του σιδήρου. Σημαντικά αποθέματα μεταλλευμάτων τιτανίου βρίσκονται στην Αυστραλία, Σκανδιναβία, Βόρεια Αμερική και Μαλαισία. Αξίζει να σημειωθεί ότι το τιτάνιο βρίσκεται σε μετεωρίτες, ενώ έχει ανιχνευθεί στον ήλιο και σε αστέρες τύπου M. Κατά την επιστροφή του Apollo 17, από το φεγγάρι βρέθηκε ότι οι πέτρες δείγματα περιείχαν 12.1% TiO<sub>2</sub>. Τέλος, το τιτάνιο βρίσκεται σε στάχτες γαιάνθρακα, σε φυτά, ακόμα και στο ανθρώπινο σώμα.

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του τιτανίου, το οποίο και έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, είναι [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>. Η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση είναι η Ti(IV). Ενώσεις σε χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις Ti(-I, 0, II, III) οξειδώνονται εύκολα σε Ti(IV) από τον αέρα, το νερό ή άλλα αντιδραστήρια. Στην κατάσταση Ti(IV), υπάρχουν ομοιότητες με άλλα μέταλλα όπως Si, Ge, Sn, και Pb, αλλά ειδικότερα με τον κασσίτερο Sn. Το TiO<sub>2</sub> (ρουτιλίτης) είναι ισομορφικό με το SnO<sub>2</sub> (κασσιτερίτης). Και τα δύο γίνονται κίτρινα όταν θερμαίνονται. Επιπλέον, το μέταλλο είναι ιδιαίτερα δραστικό παρουσία οξυγόνου και αζώτου σε υψηλές θερμοκρασίες και αποτελεί το μοναδικό στοιχείο, το οποίο μπορεί να καεί σε καθαρό αέριο άζωτο. Πειράματα στο παρελθόν έχουν δείξει ότι το φυσικό τιτάνιο γίνεται ιδιαίτερα ραδιενεργό όταν βομβαρδιστεί με δευτερόνια, εκπέμποντας κυρίως ποζιτρόνια και σκληρή ακτινοβολία γ. Το μέταλλο είναι διμορφικό, με την εξαγωνική α μορφή του να αλλάζει σε κυβική β, αργά στους 880 °C. Τέλος, όταν το τιτάνιο είναι κόκκινο, καυτό, ενώνεται με το οξυγόνο, ενώ όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 550 °C, ενώνεται με το χλώριο. Οι περισσότερες αντιδράσεις τιτανίου για την παραγωγή άλλων ενώσεών του, ξεκινάνε συνήθως από το τετραχλωριούχο τιτάνιο TiCl<sub>4</sub>, ένα άχρωμο υγρό με σημείο πήξης -23°C και σημείο βρασμού 136°C, με οξύ άρωμα. Ο δεσμός Ti-Cl στο TiCl<sub>4</sub> είναι βραχύς 2.17Å, πιθανώς λόγω του π δεσμού επαναφοράς:



Το  $\text{TiCl}_4$  καπνίζει έντονα στην υγρασία του αέρα, υδρολύεται δραστικά αλλά όχι βίαια.



Είναι γνωστό ότι τα υδατικά διαλύματα  $\text{Ti(IV)}$  και των συμπλόκων του εμφανίζουν έντονο πορτοκαλί χρώμα παρουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$ , το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναλυτικούς προσδιορισμούς. Αυτό το χρώμα οφείλεται στο σχηματισμό σταθερών υπεροξειδικών συμπλόκων, όπως  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}_{\text{aq}}]^+$ ,  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{EDTA}]^{2-}$ , κτλ.<sup>11</sup> Παρόλο που αυτά τα υπεροξειδικά είδη δεν είναι αρκετά καλοί μεταφορείς οξυγόνου, τα σύμπλοκα του ταρταρικού τιτανίου<sup>12</sup> εμπλέκονται στην ασύμμετρη εποξειδωση αλλυλικών αλκοολών κατά Sharpless. Το τιτάνιο που συναντάται στη φύση βρίσκεται με την μορφή πέντε σταθερών ισοτόπων: Ti-46, Ti-47, Ti-48, Ti-49, και Ti-50, με το Ti-47 να αποτελεί και το πιο άφθονο ισότοπο σε ποσοστό 73.8%. Τα ραδιοϊσότοπα που έχουν χαρακτηριστεί είναι έντεκα, με πιο σταθερό το Ti-44, με χρόνο ημίσειας ζωής 63 χρόνια, το Ti-45, με χρόνο ημίσειας ζωής 184.8 λεπτά, το Ti-56, με χρόνο ημίσειας ζωής 5.76 λεπτά και τέλος το Ti-57 με χρόνο ημίσειας ζωής 1.7 λεπτά. Η πλειοψηφία των εναπομεινάντων ραδιοϊσοτόπων έχει χρόνο ημίσειας ζωής λιγότερο από μισό δευτερόλεπτο.

Όσον αφορά τη χρήση του τιτανίου και τις προφυλάξεις που πρέπει να λαμβάνονται σε αυτή, αναφέρεται ότι όταν βρίσκεται υπό μορφή μεταλλικής σκόνης διατηρεί σε ένα σημαντικό βαθμό επικινδυνότητα ανάφλεξης. Κατά τα άλλα, τα άλατα του τιτανίου θεωρούνται γενικά σχετικώς ακίνδυνα. Ενώσεις του τιτανίου με χλώριο, όπως τα  $\text{TiCl}_3$  και  $\text{TiCl}_4$ , πρέπει να θεωρούνται διαβρωτικά, καθώς ατμίζουν εύκολα σε αέρα με υγρασία. Τέλος, αξ σημειωθεί ότι το τιτάνιο έχει μια τάση να βιο-συσσωρεύεται σε ιστούς που περιέχουν silica.



Ορισμένες συγκεντρωτικές ιδιότητες του μετάλλου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Όνομα, συμβολισμός, Α. αριθμός	Τιτάνιο, Ti, 22
Κατάσταση ύλης	Στερεή
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική
Χημική αλληλουχία	Μεταβατικά μέταλλα
Πυκνότητα, σκληρότητα	4507 kg/m <sup>3</sup> , 6
Εμφάνιση	Αργυροειδές μεταλλικό
Ατομικό βάρος	47.867 amu
Ατομική ακτίνα	140 pm
Μοριακό όγκος	10.64 × 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol
Οξειδωτικές καταστάσεις	0, II, III και IV
Ηλεκτροαρνητικότητα	1.54 (Pauling scale)
Ειδική θερμική χωρητικότητα	520 J/(kg*K)
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	2.34 × 10 <sup>6</sup> ohm
Θερμική αγωγιμότητα	21.9 W/(m*K)
Θερμότητα εξάτμισης	421 kJ/mol
Σημείο ζέσεως	1941 K
Σημείο βρασμού	3560 K
Τάση ατμών	0.49 Pa στους 1933 K
Ταχύτητα ήχου	4140 m/s at 293.15 K
1 <sup>η</sup> Ενέργεια ιονισμού	658.8 kJ/mol
2 <sup>η</sup> Ενέργεια ιονισμού	1309.8 kJ/mol
10 <sup>η</sup> Ενέργεια ιονισμού	20833 kJ/mol

#### 1.4 Εφαρμογές του τιτανίου.

Το τιτάνιο είναι από τα πρώτα μέταλλα μεταβατικής κατάστασης. Ενδιαφέρον προκαλεί ο μεγάλος αριθμός εφαρμογών που βρίσκει.<sup>13</sup> Πρέπει να σημειωθεί ότι το τιτάνιο, με αυξανόμενο ρυθμό, χρησιμοποιείται σε υλικά που σχετίζονται με την ποιότητα της ζωής των ανθρώπων.<sup>14</sup> Περίπου το 95% του τιτανίου καταναλώνεται υπό την μορφή του  $TiO_2$ , μια λευκή έντονη και μόνιμη χρωστική με πολύ καλή “καλυπτική” ικανότητα σε μπογιές, χαρτιά και πλαστικά. Οι μπογιές που φτιάχνονται με διοξείδιο του τιτανίου αντανακλούν άριστα την υπέρυθη ακτινοβολία και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κατά κόρον από τους αστρονόμους. Εξαιτίας της σκληρότητας, του μικρού βάρους, της αντίστασης στην διάβρωση και της ανθεκτικότητας σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται με θεαματικά αποτελέσματα στην αεροναυπηγική και την κατασκευή πυραύλων. Ωστόσο, οι εφαρμογές του τιτανίου με προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως καλλυντικά, ποδήλατα, μαστούνια γκολφ, φορητοί υπολογιστές κ.α. αυξάνονται συνεχώς. Το τιτάνιο συνήθως σχηματίζει κράματα με το αργίλιο, τον σίδηρο, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο καθώς και με άλλα μέταλλα.

Εξαιτίας της εξαιρετικής αντίστασής του στο θαλασσινό νερό, το τιτάνιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή άρμενων πλοίων, καθώς και γενικότερα σε όλα τα μέρη τα οποία έρχονται σε χρόνια επαφή με το νερό. Συμπληρωματικά με το γεγονός ότι το τιτάνιο είναι πολύ χρήσιμο για την παρασκευή χρωμάτων, έρχεται και η επόμενη εφαρμογή που βρίσκει αυτό με την μορφή διοξειδίου του τιτανίου στα αντηλιακά, λόγω της ιδιότητάς του να προστατεύει την ανθρώπινη επιδερμίδα. Το τετραχλωρίδιο του τιτανίου ( $TiCl_4$ ), ένα άχρωμο υγρό, χρησιμοποιείται στην επιριδίωση του γυαλιού. Τέλος, η πιο ευρεία χρήση του είναι στην κατασκευή κοσμημάτων καθώς και σχετικά μαλακών πολύτιμων λίθων. Μία άλλη σημαντική εφαρμογή που βρίσκει το τιτάνιο είναι στην ιατρική, και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή τεχνητών προσθετικών εμφυτευμάτων για περιπτώσεις ολικής ή μερικής αντικατάστασης καταστραμμένων οστών και συνδέσμων στις αρθρώσεις, εξαιτίας του γεγονότος ότι θεωρείται φυσιολογικά αδρανές.<sup>15</sup> Πέρα από τη χρήση του τιτανίου σε ορθοπεδικά εμφυτεύματα, αξίζει να σημειώσουμε ότι χρησιμοποιείται και σε οδοντικά<sup>16</sup> και άλλα<sup>17</sup> εμφυτεύματα υψηλής ποιότητας. Επιπλέον, σε βιολογικό επίπεδο έχει βρεθεί ότι το τιτάνιο αποτελεί

αναστολέα του πολλαπλασιασμού T και B κυττάρων. Μελέτες έχουν δείξει ότι σε κάποιο βαθμό, τα βιοδιαθέσιμα είδη του τιτανίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες αλληλεπιδρούν με κυτταρικά συστατικά και μετέχουν σε βιολογικά μονοπάτια. Μελέτες, οι οποίες έχουν αποδώσει βιολογικούς ρόλους στο τιτάνιο (σε καθαρή μορφή ή σε κράματα), σχετίζονται με πρωτεϊνική έκφραση,<sup>18</sup> παράγοντες ανάπτυξης,<sup>19</sup> μεταγωγή σήματος,<sup>20</sup> ενεργοποίηση ενζύμων,<sup>21</sup> έκφραση γονιδίων<sup>22</sup> και άλλα.<sup>23</sup>

### 1.5 Σκοπός και στόχοι της παρούσας διατριβής.

Με δεδομένο το ρόλο του κιτρικού ως ενός ουσιώδους και απαραίτητου παράγοντα στο περιβάλλον καθώς και την ευρεία χρήση του τιτανίου σε εφαρμοσμένα υλικά, αλλά και της πλούσιας χημείας που αυτό προσφέρει, ξεκινήσαμε μελέτες της αλληλεπίδρασης συστημάτων τιτανίου - κιτρικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι τώρα, ελάχιστες πληροφορίες ήταν στη διάθεσή μας σχετικά με την χημεία του τιτανίου με τα τρικαρβοξυλικά οξέα. Εξίσου ελάχιστες ήταν οι πληροφορίες που αφορούν δομικά χαρακτηριστικά πιθανών συμπλόκων του Ti(IV) με καρβοξυλικά οξέα, με μεγάλη διαλυτότητα σε βιολογικά υγρά. Η δεδομένη αυτή έλλειψη γνώσης μας οδήγησε να μελετήσουμε την χημεία του συστήματος τιτανίου-κιτρικού, στοχεύοντας τελικά στην κατανόηση των διαφορών αυτών ειδών, μέσα από μελέτες σε υδατικό περιβάλλον. Στην παρούσα ερευνητική εργασία παρουσιάζονται: α) μια αποτίμηση της βιοκατανομής του Ti(IV) στο εν λόγω σύστημα μέσα σε υδατικά διαλύματα, ουσιαστικά με την παρουσίαση μιας δομικής ειδοκατανομής (structural speciation) σε διάφορες αναλογίες, και συγκεντρώσεις σε ένα μεγάλο εύρος pH, και β) η σύνθεση, απομόνωση, φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός νέων μορφών συμπλόκων του τιτανίου με το κιτρικό, σε υδατικά διαλύματα. Η απομόνωση και η μελέτη τέτοιων ειδών, καθώς και η ενδεχόμενη βιολογική τους δράση αποτελούν πεδία ανεξερεύνητα στη σύγχρονη χημεία. Το επόμενο στάδιο είναι η μελέτη της τοξικότητας τέτοιων ενώσεων και της συμπεριφοράς τους μέσα σε βιολογικά συστήματα.

## 1.6 Βιβλιογραφία.

1. Glusker, J. P. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 345-352.
2. Beinert, H.; Kennedy, M. C. *Eur. J. Biochem.*, **1989**, *186*, 5-15.
3. Lippard, S. J.; Berg, J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, U. Science Books, M.Valley, CA, **1994**, 352-354.
4. Liang, J.; Madden, M.; Shah, V. K.; Burris, R. H. *Biochem.*, **1990**, *29*, 8577-8581
5. Krebs, H. A.; Johnson, W. A. *Enzymologia*, **1937**, *4*, 148-156.
6. Crans, D. C. In: Sigel H, Sigel A E(ed) *Metal Ions in Biological Systems: Vanadium and its Role in Life*, Marcel Dekker, Inc, New York, NY, **1995**, *5*, 147-209.
7. Beinert, H. *FASEB J.*, **1990**, *4*, 2483-2491.
8. Lubert Stryer, *Biochemistry*, 3<sup>rd</sup> edition **1988**.
9. [http\\www. Wikipedia.com](http://www.Wikipedia.com) **2004**.
10. [http\\www.Webelements.com](http://www.Webelements.com) **2004**.
11. a) Tanaka, M. et al. *Inorg. Chem.* **1985**, *25*, 2475.  
b) Takamura, K. et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 81.  
c) Mair E. M.; Morsy, S. *Inorg. Chem. Acta*, **1986**, *117*, 45.
12. Sharpless, K. B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1279.
13. (a) Biehl, V.; Wack, T.; Winter, S.; Seyfert, U. T.; Breme, J. *Biomol. Eng.* **2002**, *19*, 97-101. (b) Thull, R. *Biomol. Eng.* **2002**, *19*, 43-50. (c) Paladino, J.; Stimac, D.; Rotim, K.; Pirker, N.; Stimac, A. *Minim. InVasiVe Neurosurg.* **2000**, *43*, 72-74. (d) Sumi, Y.; Hattori, H.; Hayashi, K.; Ueda, M. *J. Endodon.* **1997**, *23*, 121-123. (e) Yuan, Y.; Li, X.; Sun, J.; Ding, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14866-14867. (f) Kii, S.; Maruoka, K. *Chirality* **2003**, *15*, 68-70.
14. (a) Ortorp, A.; Jemt, T. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* **2002**, *4*, 104-109. (b) Kindberg, H.; Gunne, J.; Kronstrom, M. *Int. J. Prosthodont.* **2001**, *14*, 575-581. (c) Ravasi, F.; Sansone, V. *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **2002**, *122*, 350-353.
15. Bardos, D. In *Titanium and Zirconium Alloys in Orthopedic Applications*; Altobelli, D. E., Gresser, J. D., Schwartz, E. R., Trantolo, D. J., Wise, D. L., Yaszemski, M. J.,

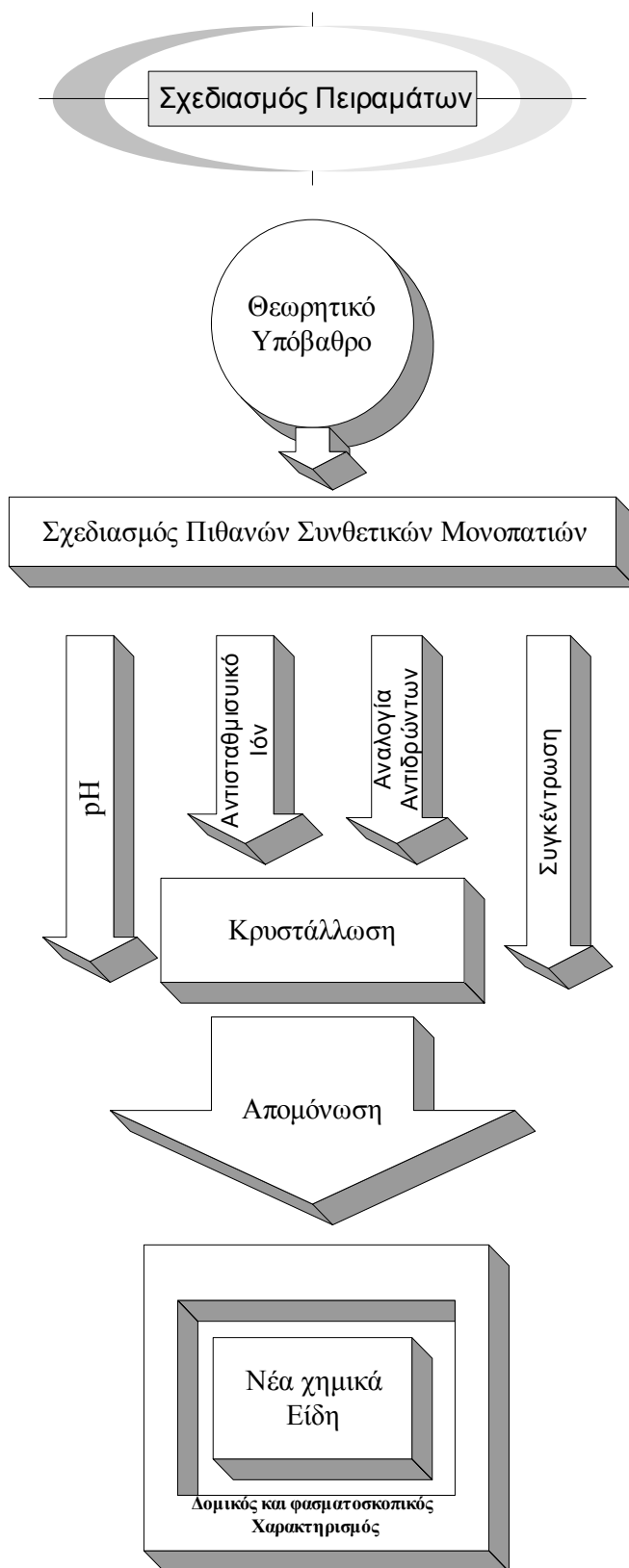
- Eds.; Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering; Marcel Dekker: New York, **1995**; 509-548.
- 16.** (a) Degidi, M.; Petrone, G.; Iezzi, G.; Piattelli, A. *Clin. Implant. Dent. Relat. Res.* **2002**, *4*, 110-114. (b) Knabe, C.; Klar, F.; Fitzner, R.; Radlanski, R. J.; Gross, U. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3235-3245.
- 17.** (a) Shimizu, H.; Habu, T.; Takada, Y.; Watanabe, K.; Okuno, O.; Okabe, T. *Biomaterials* **2002**, *23*, 2275-2281. (b) Moroni, A.; Faldini, C.; Rocca, M.; Stea, S.; Giannini, S. *J. Orthop. Trauma* **2002**, *16*, 257-263 (c) Oka, M. *J. Orthop. Sci.* **2001**, *6*, 448-456.
- 18.** Bledsoe, J. G.; Slack, S. M. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **1998**, *9*, 1305-1312.
- 19.** Frenkel, S. R.; Simon, J.; Alexander, H.; Dennis, M.; Ricci, J. L. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *63*, 706-713.
- 20.** Vermes, C.; Roebuck, K. A.; Chandrasekaran, R.; Dobai, J. G.; Jacobs, J. J.; Glant, T. *J. Bone Miner. Res.* **2000**, *15*, 1756-1765.
- 21.** Palmbo, P. L.; Sytsma, M. J.; DeHeer, D. H.; Bonnema, J. D. *J. Orthop. Res.* **2002**, *20*, 483-489.
- 22.** (a) Kapanen, A.; Kinnunen, A.; Ryhanen, J.; Tuukkanen, J. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3341-3346. (b) Kwon, S. Y.; Lin, T.; Takei, H.; Ma, Q.; Wood, D. J.; O'Connor, D.; Sung, K. L. *Biorheology* **2001**, *38*, 161-183.
- 23.** Guo, M.; Sun, H.; McArdle, H. J.; Gambling, L.; Sadler, P. J. *Biochemistry* **2000**, *39*, 10023-10033.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ, Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 2.1 Σχεδιασμός πειραμάτων.

Ο σχεδιασμός πειραμάτων αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο, το οποίο αφενός μεν κατευθύνει τις συνθετικές προσπάθειες αφετέρου δε οριοθετεί το πλαίσιο πάνω στο οποίο θα κινηθούν οι μελέτες που πρόκειται να πραγματοποιηθούν. Η μελέτη της υδατικής χημείας του τιτανίου(IV) με φυσιολογικούς υποκαταστάτες, όπως το κιτρικό οξύ, όχι μόνο δεν ήταν τυχαία αλλά αναμενόταν πλούσια, όπως και αποδείχτηκε. Οι μελέτες συστημάτων τιτανίου(IV) – κιτρικού, για παράδειγμα, υποκινήθηκαν από την παρόμοια χημεία που είχε να παρουσιάσει το βανάδιο(V) με το κιτρικό οξύ. Το βανάδιο είναι ένα στοιχείο γειτονικό του τιτανίου στον περιοδικό πίνακα, με την ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση ανάμεσα στα Ti(IV) και V(V). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι χημείες των δύο συστημάτων μπορεί να μοιάζουν. Έχοντας, λοιπόν, ήδη απομονώσει νέα είδη βαναδίου(V) – κιτρικού ξεκινήσαμε ερευνητικές προσπάθειες για την απομόνωση νέων ειδών τιτανίου(IV) – κιτρικού, που όπως θα αποδείξουν και οι αναφορές που θα ακολουθήσουν, στέφθηκαν με ιδιαίτερη επιτυχία.

Αλλάζοντας ποικίλες παραμέτρους, όπως το pH μιας αντίδρασης, τα αντισταθμιστικά ιόντα, τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην κρυστάλλωση, χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για να συμπληρώσουν τις θέσεις συναρμογής μαζί με τον υποκαταστάτη γύρω από το μεταλλικό ιόν, καθώς και τις αναλογίες των αντιδρώντων, ήταν δυνατή η απομόνωση διαφορετικών νέων συμπλόκων ειδών, σε κρυσταλλική μορφή. Μετά το πέρας του συνθετικού μέρους των ερευνών, ακολούθησε πλήρης δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των νέων ειδών, με μια σειρά από τεχνικές, που προσφέρουν χρήσιμες πληροφορίες, και αποκαλύπτουν φυσικές και χημικές ιδιότητες για αυτά.



Σχήμα 1 Διάγραμμα σχεδιασμού πειραμάτων.

## 2.2 Κρυστάλλωση

Ένα υλικό καλείται κρυσταλλικό όταν τα σχετικά άτομα, μόρια ή και ιόντα από τα οποία απαρτίζεται, τοποθετούνται με κανονικό, συνεχή τρόπο στο χώρο, σε επαναλαμβανόμενα μοτίβα που εκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις. Η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται κρυσταλλικό υλικό καλείται κρυστάλλωση.<sup>1</sup>

### 2.2.α Παράγοντες που επιδρούν στην Κρυστάλλωση.

Πρακτικά, κάθε χημικός γνωρίζει τη σημασία της ανακρυστάλλωσης σαν μια τεχνική καθαρισμού. Αυτό που λιγότεροι γνωρίζουν, είναι ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να σχηματιστούν κρύσταλλοι “ποιότητας ακτίνων X”. Μετά την επιλογή του συνθετικού μονοπατιού που επιλέγεται σε μια ερευνητική προσπάθεια, σημαντική επίσης είναι η γνώση τεχνικών για την απόκτηση μονοκρυστάλλων, κατάλληλων για μελέτες διάθλασης ακτίνων X, από τις οποίες και θα προκύψει η αδιάψευστη ταυτότητα της υπό μελέτης ένωσης.

Στόχος είναι η ανάπτυξη κρυστάλλων με κατάλληλο μέγεθος, 0.2 – 0.4 mm σε δύο τουλάχιστον από τις τρεις διαστάσεις. Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη κρυστάλλων (μέγεθος και ποιότητα) είναι οι παρακάτω: η διαλυτότητα της ένωσης της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται, ο χρόνος που δίνεται στην διαδικασία, ο διαλύτης ανακρυστάλλωσης, η κινητική της αντίδρασης, ο αριθμός των πυρήνων κρυστάλλωσης καθώς και η συγκέντρωση του διαλύματος.

Διαλύτης: Σημαντική είναι η επιλογή ενός διαλύτη μέτριας διαλυτότητας. Αν η ουσία της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται είναι πολύ διαλυτή σε ένα διαλύτη, το αποτέλεσμα θα είναι κρύσταλλοι μικροί σε μέγεθος. Μικρό επίσης θα είναι το μέγεθος των κρυστάλλων, αν ο διαλύτης είναι τέτοιος, ώστε η ουσία που μας ενδιαφέρει να σχηματίζει υπέρκορα διαλύματα σε αυτόν. Επιπλέον, ή ένωση, της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται, κρυσταλλώνει σε κάποιους διαλύτες ενώ σε άλλους όχι. Τα κριτήρια, πέραν της διαλυτότητας μπορεί να είναι και χημικά.

Πυρήνες Κρυστάλλωσης: Συνήθως, όσο λιγότεροι είναι οι πυρήνες κρυστάλλωσης στο διάλυμα, τόσο λιγότεροι θα είναι οι κρύσταλλοι, ο καθένας



μεγαλύτερου μεγέθους, κάτι το οποίο είναι επιθυμητό. Σημειώνεται ότι πολλές φορές η σκόνη αλλά και πολύ μικρά κομμάτια γυαλιού στο διάλυμα, μπορεί να αποτελέσουν πυρήνες κρυστάλλωσης. Κάποιες φορές, βέβαια, μπορεί κάτι τέτοιο να είναι και επιθυμητό.

Χρόνος Κρυστάλλωσης: Συνδέεται άμεσα με την μηχανική της αντίδρασης, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατή η παρέμβαση προς γρήγορη ή αργή διαδικασία κρυστάλλωσης (πχ slow ή fast evaporation), όπου ανάλογα με το σύστημα οδηγούμαστε σε επιθυμητό ή μη αποτέλεσμα.

Μηχανικά κριτήρια: Μηχανική ανατάραξη της φιάλης, στην οποία οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται μπορεί να επιφέρει από ελάττωση του μεγέθους των κρυστάλλων, έως και μη σχηματισμό αυτών. Συνεπώς, ιδιαίτερη φροντίδα πρέπει να δίνεται στην κατά το δυνατό λιγότερη ανατάραξη της “ησυχίας” του διαλύματος, στο οποίο οι κρύσταλλοι μεγαλώνουν.

## 2.2.β Τεχνικές Κρυστάλλωσης.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές κρυστάλλωσης,<sup>2,3,4,5,6</sup> πολλές ευρέως γνωστές αλλά και άλλες λιγότερο, ωστόσο πολλές από τις τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται με αρκετές διαφοροποιήσεις για να δώσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Σε αυτό το σημείο, θα αναφερθούν οι σημαντικότερες από αυτές.

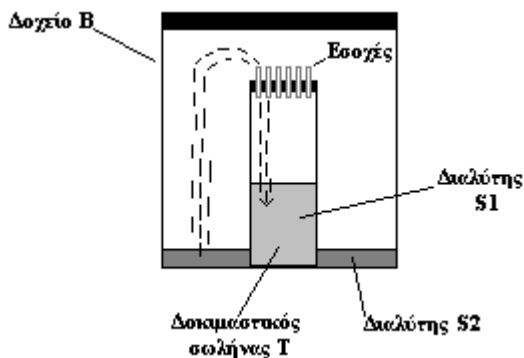
Αργή εξάτμιση (Slow evaporation): Αποτελεί την πιο απλή τεχνική για την ανάπτυξη κρυστάλλων, και η καλύτερη επιλογή για την περίπτωση κρυστάλλων που δεν είναι ευαίσθητοι στις ήπιες συνθήκες του εργαστηρίου. Προετοιμάζεται ένα διάλυμα από το οποίο θα προκύψει η επιθυμητή ένωση σε έναν κατάλληλο διαλύτη. Το διάλυμα πρέπει να είναι κορεσμένο ή σημαντικής συγκέντρωσης και μεταφέρεται σε ποτήρι κρυστάλλωσης, το οποίο καλύπτεται είτε με γυαλί με μικροσκοπικές οπές είτε με αλουμινόχαρτο με τρύπες. Το δοχείο αφήνεται σε χώρο εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρικό αέρα. Σταδιακά, αρχίζει η εξάτμιση του διαλύτη, πολύ πιο εύκολα όταν αυτός είναι το νερό, και προκαλείται ολοένα και περισσότερο η συμπύκνωση του διαλύματος το οποίο θα επιφέρει τελικώς κρυστάλλους. Είναι αυτονόητο ότι ανάλογα με το σύστημα, κάποιες

φορές είναι επιθυμητή ταχύτερη ή βραδύτερη διαδικασία που σχετίζεται με το πόσο εύκολα αφήνεται να εξατμίζει ο διαλύτης.

Διάχυση διαλύτη (Layering): Αποτελεί άλλη μια διαδεδομένη τεχνική κρυστάλλωσης, η οποία καλύπτει μεγάλο εύρος περιπτώσεων ανάλογα με τις ιδιότητες του διαλύτη που χρησιμοποιείται για layering. Η λογική της διαδικασίας είναι απλή. Επιλέγεται ένας διαλύτης στον οποίο περιμένουμε να είναι σχετικά αδιάλυτοι οι κρύσταλλοι τις ουσίας που θέλουμε να αποκτήσουμε. Σταδιακά, λοιπόν, σε διάλυμα από το οποίο θέλουμε να βγάλουμε κρυστάλλους, προστίθεται στάγδην ο διαλύτης ο οποίος επιλέχθηκε και στον οποίο όπως προαναφέρθηκε το κρυσταλλικό υλικό θα είναι σχετικά αδιάλυτο. Σχηματίζονται διακριτές φάσεις για τους δυο διαλύτες. Η διαδικασία μπορεί να πάρει από μερικές μέρες έως και αρκετούς μήνες, ανάλογα με την κινητική της αντίδρασης από την οποία λαμβάνονται οι κρύσταλλοι.

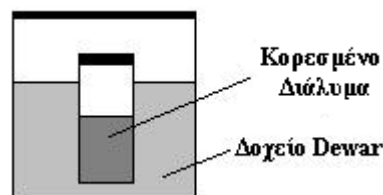


Διάχυση ατμών (vapor diffusion): Ένα διάλυμα της ουσίας παρασκευάζεται σε ένα διαλύτη S1 και τοποθετείται σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα T. Ένας δεύτερος διαλύτης S2 τοποθετείται σε ένα κλειστό δοχείο B. Ο διαλύτης S2 επιλέγεται έτσι ώστε όταν θα αναμιχθεί με τον S1 η ουσία η οποία θέλουμε να κρυσταλώσουμε να γίνεται λιγότερο διαλυτή στον S1. Ο δοκιμαστικός σωλήνας που περιέχει τον S1 τοποθετείται μέσα στο δοχείο B και σφραγίζεται. Η αργή διάχυση του S2 μέσα στο δοκιμαστικό T καθώς και του S1 έξω από τον T θα σχηματίσουν σταδιακά κρυστάλλους. Επιπλέον, αν ο S2 είναι περισσότερο πτητικός από τον S1 το επίπεδο του διαλύτη θα αυξηθεί μέσα στον T και θα εμποδίσει το σχηματισμό μικροκρυσταλλικής κρούστας στις πλευρές του T. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα επιτυχής σε περιπτώσεις κρυστάλλωσης πρωτεϊνών και

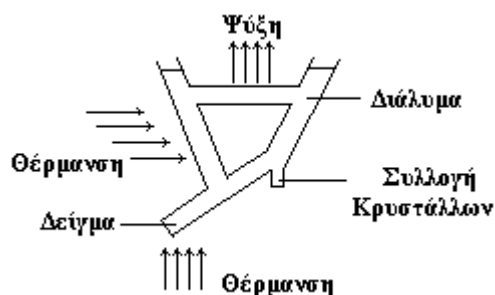


μακρομορίων. Η τεχνική αυτή μπορεί να αποφέρει αποτέλεσμα όταν όλες οι άλλες τεχνικές αποτυγχάνουν.

**Αργή ψύξη (Slow cooling):** Αποτελεί τεχνική κατάλληλη για συστήματα όπου η διαλυτότητα στο διαλύτη είναι μέτρια και ο διαλύτης έχει σημείο βρασμού μικρότερο των 100 °C. Παρασκευάζεται ένα κορεσμένο διάλυμα από το οποίο θα προκύψει η ένωση, της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται, και θερμαίνεται ο διαλύτης σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού του. Το διάλυμα μεταφέρεται σε κλειστό δοκιμαστικό σωλήνα, ο οποίος στην συνέχεια τοποθετείται σε δοχείο Dewar, το οποίο περιέχει νερό με θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Η στάθμη του νερού θα πρέπει να υπερβαίνει τη στάθμη του διαλύτη μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα χωρίς να υπερβαίνει όμως το ύψος του σωλήνα. Το δοχείο Dewar που περιέχει το δοκιμαστικό σωλήνα κλείνεται και το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία. Σταδιακά, με την ψύξη του δοκιμαστικού σωλήνα θα επέλθει και ο σχηματισμός κρυστάλλων. Μια περισσότερο προσεγμένη έκδοση του πειράματος, μπορεί να διαθέτει δοχείο με προγραμματιζόμενο θερμοστάτη αντί Dewar.

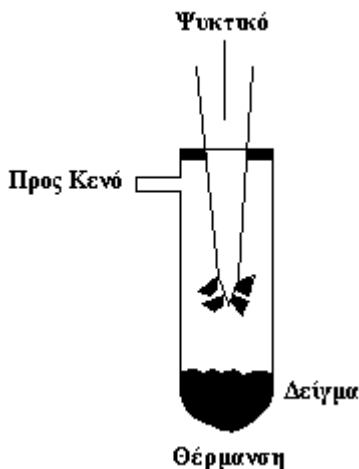


**Μεταγωγή θερμότητας (Convection):** Στηρίζεται στη βαθμιδωτή θερμική μεταβολή στον χώρο στον οποίο αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι.<sup>7</sup> Η ιδέα πίσω από αυτή την τεχνική είναι το διάλυμα γίνεται περισσότερο κορεσμένο στην θερμή περιοχή του θαλάμου που χρησιμοποιείται για την διαδικασία, και στη συνέχεια μεταφέρεται στην πιο ψυχρή περιοχή, όπου η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα. Προσοχή πρέπει να δοθεί, ώστε η βαθμιδωτή θερμική μεταβολή να μην είναι πολύ μεγάλη, διότι θα αποτρέψει την διαδικασία της κρυστάλλωσης.



**Εξάχνωση (Sublimation):** Υπάρχουν αρκετοί μέθοδοι για αυτήν την τεχνική. Ένας τρόπος είναι η σφράγιση ενός γυάλινου δοκιμαστικού σωλήνα που περιέχει το δείγμα και η τοποθέτησή του μέσα σε ένα φούρνο για ένα χρονικό διάστημα ημερών ή και εβδομάδων. Μια άλλη μέθοδος αφορά την εισαγωγή του δείγματος σε δοκιμαστικό

σωλήνα, την εφαρμογή κενού στην άκρη αυτού, και την θέρμανση του συστήματος. Οι κρύσταλλοι συλλέγονται σε μια ακίδα που ψύχεται μέσα στον δοκιμαστικό σωλήνα.



### 2.2.γ Επίδραση στην ποιότητα και στις φυσικές ιδιότητες των κρυστάλλων.

Στις περιπτώσεις, όπου μια τεχνική κρυστάλλωσης δεν μπορεί από μόνη της να αποδώσει τους επιθυμητούς κρυστάλλους, χρησιμοποιούνται μια σειρά από βοηθητικά μέτρα. Παράδειγμα αποτελεί η συγκρυστάλλωση,<sup>8</sup> κατά την οποία η ένωση της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται, κρυσταλλώνει μαζί με μια άλλη ένωση (οξείδιο της τριφαινυλοφωσφίνης, έχει χρησιμοποιηθεί για την κρυστάλλωση οργανικών μορίων, που είναι δότες πρωτονίου). Άλλος σημαντικός παράγοντας που μπορεί να υποβοηθήσει την κρυστάλλωση είναι η χρήση αντισταθμιστικών ιόντων, στις περιπτώσεις που το σύμπλοκο είναι ιοντικό. Σε αρκετές μάλιστα περιπτώσεις η ποιότητα των κρυστάλλων μπορεί να βελτιωθεί με την χρήση διαφορετικών αντισταθμιστικών ιόντων, ενώ περαιτέρω οι κρύσταλλοι αποκτούν περισσότερες φυσικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, αν επιθυμείται η αλλαγή της διαλυτότητας ενός ανιονικού συμπλόκου, κάτι τέτοιο θα μπορούσε να επιτευχθεί με την αλλαγή αντισταθμιστικού ιόντος. Σημειώνεται ότι σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατή η χρήση περισσότερων του ενός αντισταθμιστικού ιόντος για την κρυστάλλωση μιας ένωσης.

Ένα άλλο σημείο στο οποίο είναι δυνατή η παρέμβαση για την βελτιστοποίηση της ποιότητας των κρυστάλλων είναι ο ιονισμός ουδέτερων ενώσεων, υπό την έννοια ότι αν η ένωση, της οποίας η κρυστάλλωση επιθυμείται, είναι ουδέτερη και περιέχει ομάδες δότες ή δέκτες πρωτονίου, είναι προτιμότερο αρχικά να πρωτονιωθεί ή αποπρωτονιωθεί αντίστοιχα πριν κρυσταλλώσει. Και αυτό διότι η ανιονική μορφή της ένωσης, μπορεί κάλλιστα να εκμεταλλευτεί το φαινόμενο δεσμών υδρογόνου για να αποδώσει καλύτερα και ανθεκτικότερα κρύσταλλα. Κάτι τέτοιο βέβαια θα αλλάξει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της ένωσης, αλλά σε μια γενική επιβεβαίωση της συνθετικής επιτυχίας, δεν θα πρέπει να θεωρηθεί πρόβλημα.

Στις μελέτες που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή, οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση κρυστάλλων κατάλληλης ποιότητας για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, ήταν η μέθοδος διάχυσης διαλύτη (Layering) καθώς και η μέθοδος αργής εξάτμισης (Slow evaporation). Στις συνθετικές μελέτες αυτές η διαφοροποίηση παραμέτρων, όπως η επιλογή κατάλληλων διαλυτών, σωστού αντισταθμιστικού ιόντος ή και συνδυασμός αυτών αλλά και σωστών χρονικών διαγραμμάτων απέδωσε διάφορα κρυσταλλικά υλικά, των οποίων η μελέτη προχώρησε σε επόμενο επίπεδο με τις διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

## 2.3 Φασματοσκοπικές Τεχνικές.

### 2.3.α Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.

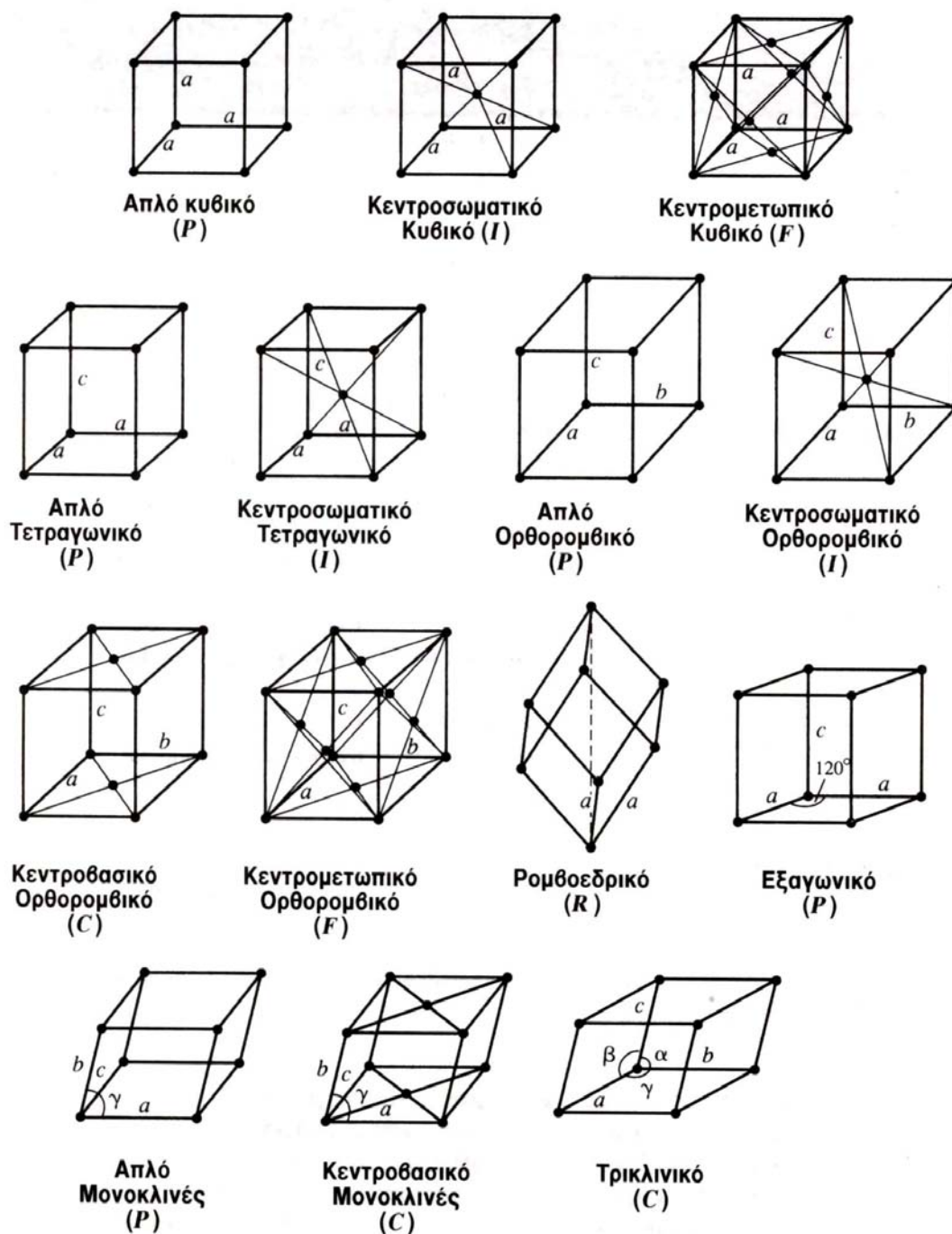
Η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ αποτελεί πολύ σημαντικό εργαλείο της σύγχρονης χημείας, κάτι το οποίο αποδεικνύεται από τον μεγάλο αριθμό επιστημόνων που έχουν τιμηθεί με το βραβείο Nobel, για τις εργασίες τους στο πεδίο αυτό. Η τεχνική βρίσκει ευρεία εφαρμογή, από τον προσδιορισμό της δομής μονοκρυστάλλου, ουσίας μικρού μοριακού βάρους, μέχρι και τον καθορισμό της δομής πρωτεϊνών.<sup>9</sup> Σήμερα ο προσδιορισμός της δομής μιας ένωσης, με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων Χ μέσα από μονοκρύσταλλο, αποτελεί υπόθεση ρουτίνας. Επιπλέον, σήμερα είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε με ακρίβεια την σκέδαση που αναμένεται για κάθε σχεδόν στοιχείο. Μια κρυσταλλογραφική μελέτη ακτίνων Χ, συνίσταται απλά στην προσπάθεια να ταιριάξουμε τις εντάσεις των περιθλώμενων ακτίνων Χ με αυτές που υπολογίζονται θεωρητικά με την βοήθεια υπολογιστή, με βάση τους γνωστούς συντελεστές σκέδασης για κάθε άτομο και για μια υποθετική κατανομή στο χώρο των ατόμων του κρυστάλλου. Οι αρχικές προσπάθειες μιας τέτοιας έρευνας, συνίστανται στον προσδιορισμό της συμμετρίας ομάδας στο χώρο και των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος.

Σημειώνεται ότι ως μοναδιαία κυψελίδα, καλείται η πιο απλή τρισδιάστατη κατανομή των ατόμων, η οποία επαναλαμβάνεται σε όλο το κρυσταλλικό πλέγμα. Για τον μαθηματικό ορισμό μιας μοναδιαίας κυψελίδας, απαιτούνται έξι παράμετροι: οι τρεις ακμές της κυψελίδας ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) και οι τρεις γωνίες ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Υπάρχουν επτά κύριοι τύποι μοναδιαίων κυψελίδων, ο καθένας με συγκεκριμένες σχέσεις μεταξύ των πλευρών και των γωνιών της κυψελίδας. Επιπλέον οι επτά αυτές βασικές μοναδιαίες κυψελίδες αποτελούν τα επτά κρυσταλλικά συστήματα<sup>10</sup> (πίνακας 1). Πέραν αυτών υπάρχουν άλλες επτά σημαντικές δομές πλέγματος των κρυστάλλων και όλες μαζί αποτελούν τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais (σχήμα 1).

Κρυσταλλικό Σύστημα	Αξονική / Γωνιακή Σχέση	Κρυσταλλική Τάξη
<b>Τρικλινικές</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$C_1 C_i$ $1 \bar{1}$
<b>Μονοκλινικές</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$C_2 C_i C_{2h}$ $2 m 2/m$
<b>Ορθορομβικό</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_2 D_{2h} C_{2v}$ $222 mmm 2mm$
<b>Τετραγωνικό</b>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$S_4 C_4 C_{4v} C_{4h} D_4 D_{4h} D_{2h}$ $\bar{4} 4 4mm 4/m 422 4mmm \bar{4} 2 m$
<b>Ρομβοεδρικό</b>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	$C_3 C_{3v} C_{3h} D_3 D_{3h} D_{3h}$ $3 3m \bar{6} 32 \bar{6}m 2 \bar{3}m$
<b>Εξαγωνικό</b>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	$C_6 C_{6v} C_{6h} D_6 D_{6h} C_{3i}$ $6 6mm 6/m 622 6/mmm \bar{3}$
<b>Κυβικό</b>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$T T_d T_h O O_h$ $23 \bar{4} 3 m m3 432 m3m$

**Πίνακας 1** Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα και οι τριάνταδυο επιτρεπτές κρυσταλλικές τάξεις.

Όταν ένας μονοκρύσταλλος υπόκειται σε μελέτη ακτίνων X, στερεώνεται στην κορυφή μιας πολύ λεπτής υάλινης ράβδου, η οποία προσαρμόζεται στην κεφαλή ενός γωνιομέτρου. Η μηχανική αυτή διάταξη επιτρέπει την περιστροφή του κρυστάλλου σε τρία ορθογώνια επίπεδα, έτσι ώστε ο κρύσταλλος να εστιάζεται στην δέσμη των ακτίνων X και να επιτυγχάνεται το μέγιστο της έντασης των σκεδαζόμενων ακτίνων X.



Σχήμα 2 Τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais.

Στη συνέχεια ακολουθεί η συλλογή ενός επαρκούς αριθμού δεδομένων ώστε να επιλυθεί η δομή. Καταγράφονται πολλές εκατοντάδες ξεχωριστών αντανakλάσεων,



ιδιαίτερα αν υπάρχουν πολλά άτομα στην δομή. Οι ξεχωριστές ανακλάσεις διακρίνονται από τους δείκτες Miller (hkl). Οι δείκτες αυτοί αποτελούν χρήσιμο τρόπο συμβολισμού των επιπέδων που περνούν από αμοιβαίο πλέγμα.

Η πηγή των ακτίνων X, που χρησιμοποιείται για την συλλογή των δεδομένων, συνήθως είναι ένας σωλήνας ακτίνων X,  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 154.05 \text{ pm}$ ) ή  $\text{MoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 70.926 \text{ pm}$ ) και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας X μετρείται με τη βοήθεια ενός μετρητή σπινθηροβολήματος. Μόλις καταγραφεί ένας επαρκής αριθμός δεδομένων, οι εντάσεις μετατρέπονται σε δομικούς συντελεστές ( $|F_0|$ ), που στη συνέχεια χρησιμοποιούνται στην επακόλουθη αναπροσαρμογή ελάχιστων τετραγώνων. Οι δομικοί συντελεστές σχετίζονται με τις μετρούμενες εντάσεις ( $I_0$ ) βάσης της εξίσωσης:

$$|F| = \sqrt{\frac{KI_0}{L\rho}}$$

στην οποία K είναι ένας συντελεστής κλίμακας και L,  $\rho$  οι συντελεστές Lorentz και πολωσιμότητας αντίστοιχα. Τα δεδομένα που συλλέγονται μαζί με πληροφορίες σχετικά με την ομάδα χώρου και τον αριθμό μορίων ανά μοναδιαία κυψελίδα (Z) εισάγονται στον υπολογιστή. Ακολουθεί μαθηματική επεξεργασία ώσπου η διαφορά μεταξύ του πειραματικού συντελεστή δομής και αυτού που υπολογίζεται από την διαφορά  $\Delta F = ||F_0| - |F_c||$  για κάθε ανάκλαση, να ελαχιστοποιηθεί με τη διαδικασία ελαχιστοποίησης, ελάχιστων τετραγώνων. Στο τέλος κάθε κύκλου ελαχιστοποίησης προκύπτει ο συντελεστής διαφοροποίησης R, που δίνεται από την εξίσωση:

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_o|}$$

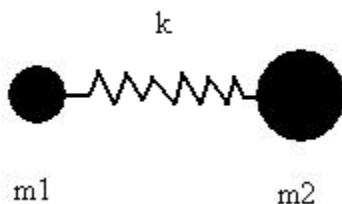
Σημειώνεται ότι για να είναι μια λύση αποδεκτή, στο πρόβλημα δομής, πρέπει ο συντελεστής R να έχει τιμή ανάμεσα σε 3-10%.

Το τελευταίο μέρος της ανάλυσης της κρυσταλλογραφικής δομής περιλαμβάνει χαρτογράφηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας στην μοναδιαία κυψελίδα και τον τρισδιάστατο σχεδιασμό του μορίου, ο οποίος δείχνει τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων και τις σχετικές θερμικές κινήσεις των ατόμων. Ένα από τα αποτελέσματα της μεθόδου των ελάχιστων τετραγώνων είναι επίσης ο ολοκληρωμένος κατάλογος των δεσμών και των γωνιών δεσμών. Γενικά, μια καλώς επιλυμένη δομή έχει ακρίβεια μηκών περίπου  $\pm 0.5 \text{ pm}$  και γωνιών με ακρίβεια  $0.05^\circ$ .

### 2.3.β Φασματοσκοπία Υπερύθρου και Raman.

Είναι γεγονός ότι οι φασματοσκοπίες υπερύθρου και Raman παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις ενέργειες των μοριακών δονήσεων και κατ' επέκταση για τις δομές των μορίων. Η ευρεία έκταση από άποψη εφαρμογής, των δυο τεχνικών οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι όλα τα είδη δειγμάτων (αέρια, ουσίες σε υγρή κατάσταση, διαλύματα και στερεά) μπορούν να εξετασθούν σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων.

Τα διατομικά μόρια αποτελούν την καλύτερη οπτική γωνία για τη θεώρηση των δονήσεων των πολυατομικών μορίων, επειδή οι δονήσεις αυτές τις περισσότερες φορές συνδέονται με δονήσεις ζευγών συνδεδεμένων ατόμων. Ένα καλό μηχανικό μοντέλο διατομικού μορίου, είναι αυτό των δυο μπαλών με μάζες  $m_1$  και  $m_2$  συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται από μια σταθερά  $k$ .



Αν το ελατήριο τεντωθεί ελαφρά και στην συνέχεια αφεθεί ελεύθερο, αρχίζει μια δόνηση με συχνότητα  $\nu$ . Οι ταλαντώσεις του ελατηρίου είναι απλές αρμονικές και η κίνηση περιγράφεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση:

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

στην οποία η συχνότητα  $\nu$  δίνεται σε κύκλους ανά δευτερόλεπτο ( $s^{-1}$ ), η σταθερά  $k$  σε Newton ανά μέτρο ( $N m^{-1}$ ), και η ανηγμένη μάζα  $\mu$  σε κιλά (kg). Η συνηθέστερη μορφή με την οποία χρησιμοποιείται η παραπάνω εξίσωση, είναι η:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Η ενέργεια μετάβασης ( $E$ ) από την βασική δονητική κατάσταση ( $\nu=0$ ) στην πρώτη διεγερμένη ( $\nu=1$ ) ονομάζεται θεμελιώδης. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι η

θεώρηση ενός διατομικού μορίου ως αρμονικού ταλαντωτή, είναι προσεγγιστική. Η κβαντομηχανική θεώρηση δίνει την πιο σωστή σχέση, η οποία φαίνεται παρακάτω:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

Η αλλιώς

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \text{όπου} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

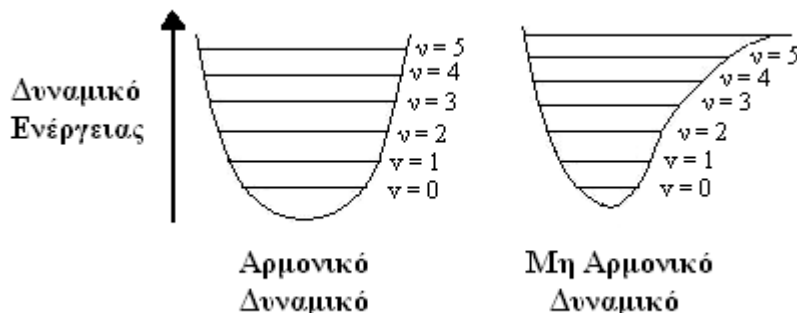
Σε αυτήν την κβαντομηχανική διατύπωση, η ενέργεια της θεμελιώδους μετάβασης ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) αντιστοιχεί και πάλι σε  $E = h\nu = hc\bar{\nu}$ , έτσι ώστε:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

σε συμφωνία με τον απλό αρμονικό ταλαντωτή. Η πιο σημαντική διαφορά ανάμεσα στο κβαντομηχανικό μοντέλο και σε εκείνο του απλού αρμονικού ταλαντωτή είναι το ότι όταν το  $v = 0$ , το μόριο έχει ακόμα ενέργεια, η οποία καλείται ενέργεια μηδενικού σημείου:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu$$

Σημειώνεται ότι, οι δονητικές κινήσεις όλων των μορίων, ακόμα και των διατομικών, δεν είναι αυστηρά αρμονικές. Το γεγονός αυτό καταλήγει στην ανυπαρξία ισοτιμίας των διαστημάτων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ,  $v = 1 \rightarrow v = 2$ ) όπως είναι και στον αρμονικό ταλαντωτή, και παρουσιάζει τις υψηλότερες στάθμες να πλησιάζουν μεταξύ τους όσο αυξάνονται οι τιμές του δονητικού κβαντικού αριθμού  $v$ .

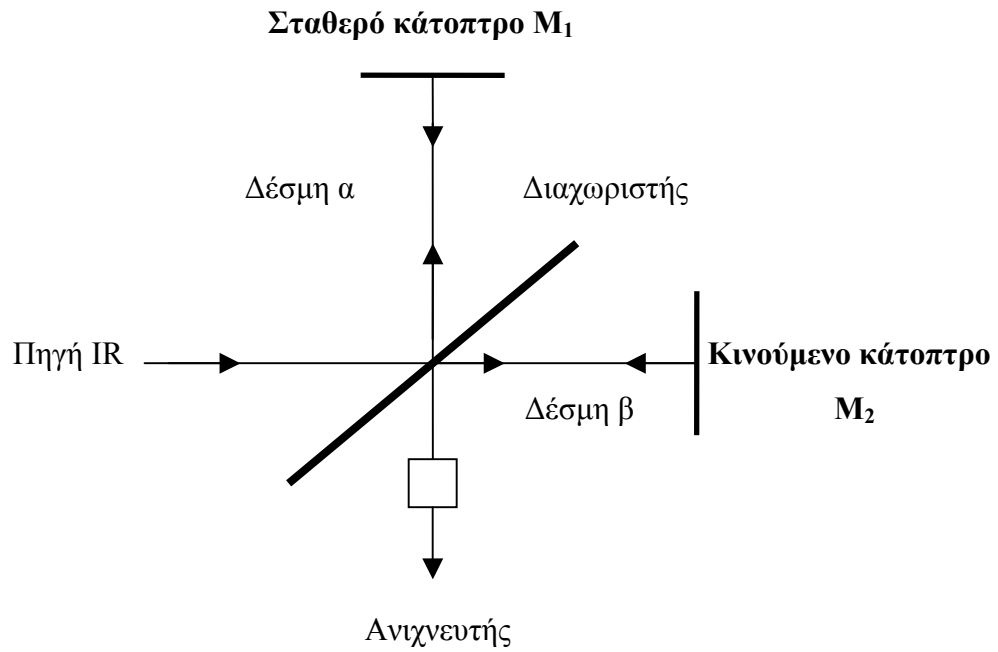


Οι ενέργειες των δονήσεων των μορίων λαμβάνονται πειραματικά από την εξέταση των φασμάτων IR και Raman των μορίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι δυο φασματοσκοπικές μέθοδοι παρόλο που παρέχουν παρόμοιες, και κάποιες φορές συμπληρωματικές, πληροφορίες οφείλονται σε δυο εντελώς διαφορετικά φυσικά φαινόμενα. Η φασματοσκοπία IR αποτελεί το αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας IR από τα δονούμενα μόρια, ενώ η φασματοσκοπία Raman είναι το αποτέλεσμα της σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, κυρίως ορατής, από τα δονούμενα μόρια. Επιπλέον και οι δυο τεχνικές, αναφέρονται κατά κύριο λόγο στις θεμελιώδεις μεταβάσεις (μεταξύ της  $\nu = 0$  και της  $\nu = 1$ ). Υπάρχει ένας σημαντικός κανόνας επιλογής για το IR και Raman και έχει την μαθηματική έκφραση  $\Delta\nu = \pm 1$ , όπου +1 για απορρόφηση και -1 για εκπομπή. Ωστόσο εξαιτίας του ότι πολλές δονήσεις είναι μη αρμονικές, ο τελευταίος κανόνας παραβιάζεται και έτσι εμφανίζονται στα φάσματα και άλλες πιο ασθενείς ταινίες που αντιστοιχούν σε δονήσεις για υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, καθώς και σε συνδυασμούς δονήσεων.

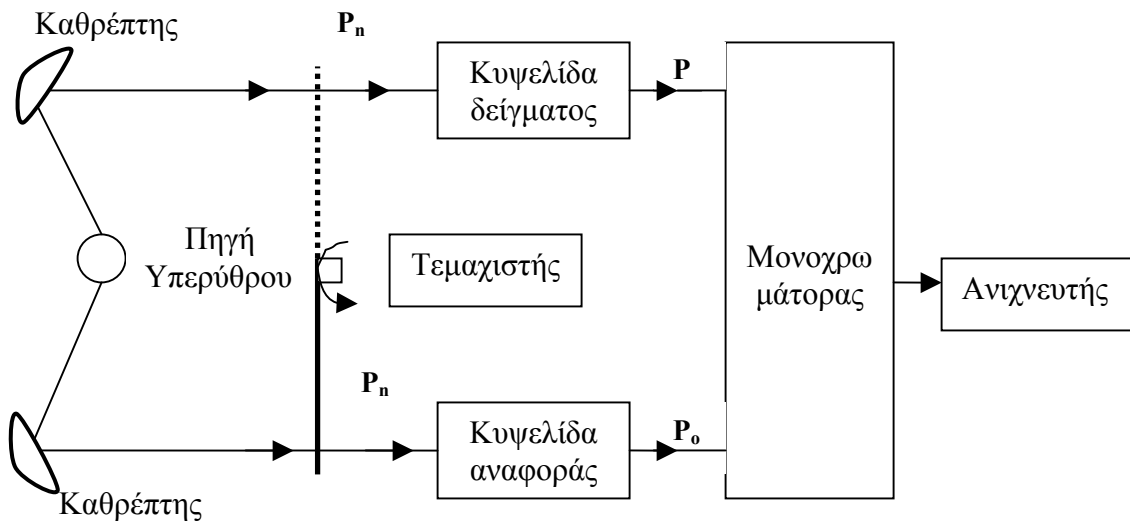
#### Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία συμπίπτει με την ενέργεια μιας δονητικής μετάβασης του μορίου, τότε λέγεται ότι το μόριο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του IR ( $4000 - 30 \text{ cm}^{-1}$ ). Η ενέργεια αυτή απορροφάται με την προϋπόθεση ότι το μόριο έχει ένα δίπολο που πάλλεται με συχνότητα ίση με αυτή του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος κύματος. Έτσι, κάθε μόριο που έχει δονήσεις που συνοδεύονται με αλλαγές στην διπολική ροπή, θα παρουσιάζει χαρακτηριστικό φάσμα IR. Το ποσοστό της ακτινοβολίας IR που απορροφάται κατά την διάρκεια μιας δόνησης και η ένταση της ταινίας στο προκύπτον φάσμα IR, εξαρτάται από την πιθανότητα της δονητικής μετάβασης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την αλλαγή της διπολικής ροπής που συνοδεύει την μετάβαση αυτή. Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι το ότι οι διαφορετικές κορυφές απορρόφησης στο IR μπορούν να συσχετιστούν με συγκεκριμένες δονητικές κινήσεις του μορίου, όπως τάσεις, κάμψεις και στρέψεις. Μια σπουδαία παρατήρηση για την φασματοσκοπία IR αποτελεί ότι πολλές κοινές χημικές ομάδες (όπως ομάδες των δυο ατόμων C-H, C=O, C-N και C-C) απορροφούν ακτινοβολία IR πάντα στις ίδιες περίπου ενέργειες, ανεξάρτητα από μόριο

σε κάθε περίπτωση. Η τελευταία παρατήρηση, οδηγεί στην έννοια “συχνότητα ομάδας”. Η πραγματική αιτία για την ύπαρξη των χαρακτηριστικών συχνοτήτων των διάφορων ομάδων εντοπίζεται στο γεγονός ότι στην εξίσωση  $\bar{\nu} = 1/2\pi c \sqrt{k/\mu}$  ισχύει για τις δονήσεις των διατομικών θραυσμάτων στα πολυατομικά μόρια, επειδή οι σταθερές δύναμης  $k$  και οι ανηγμένες μάζες  $\mu$  παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες καθώς πηγαίνουμε από το ένα μόριο στο άλλο. Ο πιο εδραιωμένος τύπος φασματόμετρου IR είναι το φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FT). Σε ένα σύγχρονο φασματόμετρο FT-IR, μια δέσμη ακτινοβολίας IR διαχωρίζεται σε δυο συνιστώσες οι οποίες αφού περάσουν μέσα από το οπτικό σύστημα, δημιουργούν κροσσούς συμβολής όταν επανασυνδέονται. Ο διαχωρισμός της προσπίπτουσας δέσμης IR επιτυγχάνεται αν της επιτραπεί να προσπέσει σε ένα διαχωριστή δέσμης κατασκευασμένο από ένα οπτικό υλικό, το οποίο αφήνει μέρος της δέσμης να περνά ενώ αντανακλά το υπόλοιπο. Ο διαχωριστής δέσμης τοποθετείται σε γωνία  $45^\circ$  ως προς την προσπίπτουσα δέσμη για να μεγιστοποιήσει τις εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που διαπερνά, όσο και του μέρους που αντανακλάται. Το μέρος που διαπερνά (δέσμη β) προσπίπτει στον κινούμενο καθρέφτη  $M_2$ , ο οποίος μετακινείται με σταθερή ταχύτητα, και η δέσμη ανακλάται προς τα πίσω προς τον διαχωριστή δέσμης. Στη συνέχεια, το ανακλώμενο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (δέσμη α) ακολουθώντας διαφορετική διαδρομή, προσπίπτει στο σταθερό καθρέφτη  $M_1$  και ανακλάται και αυτή προς τα πίσω προς το διαχωριστή. Όταν οι δυο αυτές ανακλώμενες δέσμες επανασυνδέονται στον διαχωριστή δέσμης, συνδυάζονται προσθετικά ή αφαιρετικά ανάλογα με το αν βρίσκονται σε φάση ή εκτός φάσης, κάτι το οποίο εξαρτάται από τη θέση του κινούμενου καθρέφτη  $M_2$  τη στιγμή της ανάκλασης. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία κροσσών συμβολής, το οποίο στη συνέχεια μετασχηματίζεται μαθηματικά με μετασχηματισμό Fourier, ώστε να παράγει ένα φάσμα IR. Το πλήρες φάσμα FT-IR μιας ένωσης ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) μπορεί να σαρωθεί σε κλάσμα δευτερολέπτου.



**Σχήμα 3** Οπτικό διάγραμμα ενός συμβολόμετρου Michelson σε ένα FT-IR φασματοφωτόμετρο.



**Σχήμα 4** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου υπερύθρου διπλής δέσμης.

### Φασματοσκοπία Raman

Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία υπερύθρου που βασίζεται στην απορρόφηση φωτός, η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης του φωτός. Όταν μια μονοχρωματική, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (στις περισσότερες περιπτώσεις ορατό φως προερχόμενο από λέιζερ) προσπέσει σε ένα δονούμενο μόριο, τότε το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται ελαστικά με την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Το φαινόμενο που περιγράφεται παραπάνω είναι γνωστό ως σκέδαση Rayleigh. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μορφή σκέδασης του φωτός από τα μόρια του νερού στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, είναι υπεύθυνη για το μπλε χρώμα του ουρανού. Ένα μικρό κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας όμως, σκεδάζεται ανελαστικά και η συχνότητα της σκεδασμένης ακτινοβολίας μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της προσπίπτουσας. Οι ενεργειακές διαφορές που εμπλέκονται στο φαινόμενο αυτό, σχετίζονται άμεσα με τις ενέργειες των δονητικών μεταπτώσεων του μορίου.

Αρχικά τα φάσματα Raman καταγράφονταν σε φωτογραφικές πλάκες και είχαν την μορφή μιας σειράς γραμμών μεταβλητής έντασης. Οι γραμμές μεγαλύτερης έντασης προέρχονται από ενέργειες μικρότερες από αυτής της ακτίνας Rayleigh και έγιναν γνωστές ως γραμμές Stokes, ενώ οι παρόμοιες αλλά χαμηλότερης έντασης που εμφανίζονται μετά την γραμμή Rayleigh ονομάστηκαν anti-Stokes. Επειδή τα περισσότερα μόρια στην θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται στην κατάσταση  $v = 0$  (κατανομή Boltzmann), οι μεταπτώσεις Stokes είναι πιο πιθανές από ότι οι anti-Stokes με αποτέλεσμα, τα φάσματα Raman να καταγράφονται συνήθως προς την διεύθυνση μείωσης ενέργειας (και κυματαριθμού) σε σχέση με την ενέργεια λέιζερ που χρησιμοποιείται για να διεγείρει το φάσμα.

Η σκέδαση Raman συμβαίνει εξαιτίας των μεταβολών στην πολωσιμότητα  $\alpha$  ενός μορίου κατά τη διάρκεια μιας δόνησης. Η πολωσιμότητα αποτελεί ένα μέτρο της ευκολίας με την οποία διαταράσσεται το ηλεκτρονικό νέφος γύρω από το άτομο ενός μορίου. Όταν ένα δονούμενο μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτίνας (λέιζερ) μιας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δημιουργείται ένα παλμικό δίπολο ( $\mu_{ind}$ ):

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

όπου  $E$  είναι το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το οποίο όμως είναι παλμικό, δηλαδή εξαρτάται από τον χρόνο:

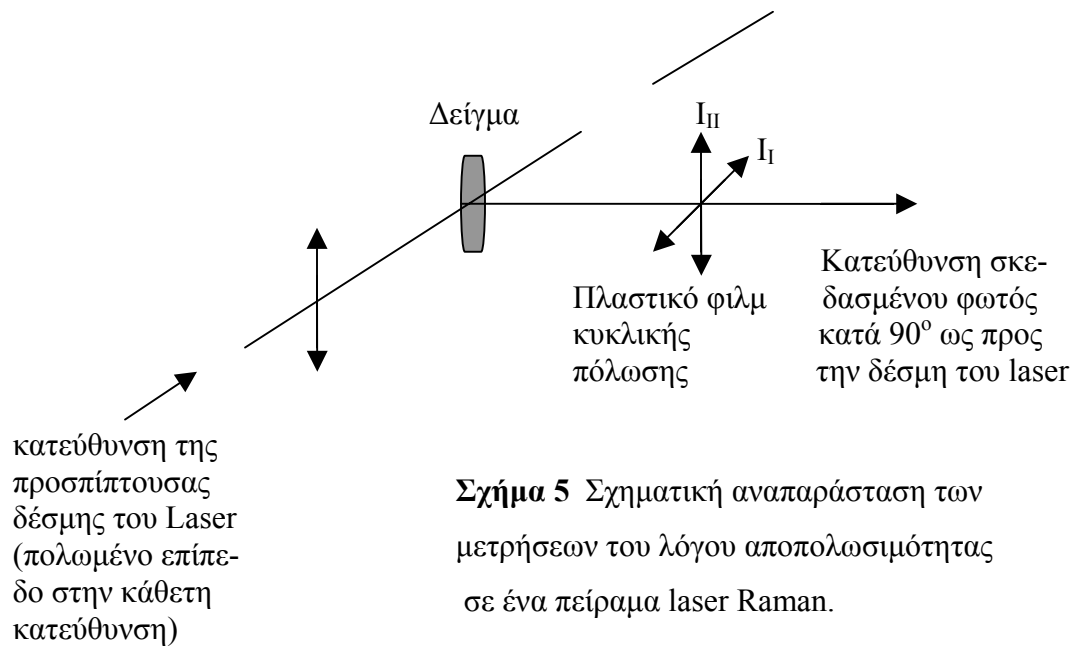
$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

Η ένταση  $I$  μιας ταινίας Raman εξαρτάται από το τετράγωνο της παραγώγου της πολωσιμότητας διότι εξαρτάται από το  $\mu_{ind}$ :

$$I = \left( \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \right) (\mu_{ind})^2$$

Η φασματοσκοπία Laser-Raman έχει ένα προτέρημα ως προς την φασματοσκοπία IR διότι η ακτίνα λέιζερ που χρησιμοποιείται για να διεγείρει το φάσμα είναι επίπεδα πολωμένη στην κάθετη διεύθυνση. Αυτή είναι μια σημαντική ιδιότητα διότι για τα υγρά, αέρια και μονοκρυσταλλούς μιας κατεύθυνσης είναι δυνατόν να αναλυθεί το φως σκέδασης Raman και προς τις δυο κατευθύνσεις, παράλληλα και κάθετα προς την προσπίπτουσα πολωσιμότητα, με τη βοήθεια πολωμένων πλαστικών φιλμ. Ο λόγος των εντάσεων του σκεδαζόμενου φωτός σε αυτές τις δυο κατευθύνσεις ονομάζεται λόγος αποπολωσιμότητας  $\rho$ :

$$\rho = \frac{I_I}{I_{II}}$$



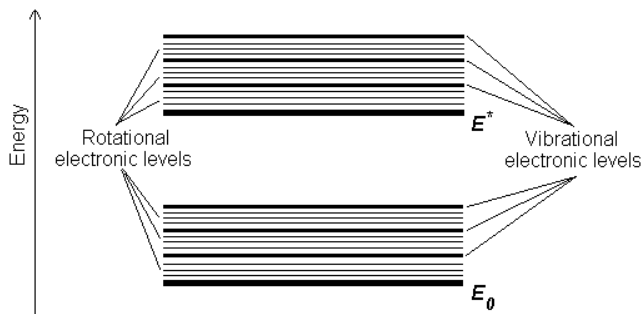


### 2.3.γ Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.

Πολλά είναι τα μόρια που απορροφούν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα διάλυμα είναι ευθέως ανάλογη ως προς το μήκος διαδρομής  $b$  που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα, την συγκέντρωση  $c$  και την σταθερά  $\epsilon$ , γνωστή ως μοριακή απορροφητικότητα. Ο νόμος του Beer συνδυάζει τις παραπάνω παραμέτρους υπό την μορφή:

$$A = \epsilon bc \text{ (A η απορρόφηση)}$$

Διαφορετικά μόρια απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ένα φάσμα απορρόφησης θα δώσει διάφορες καμπύλες απορρόφησης, ανάλογα με τις δομικές ομάδες του μορίου. Η απορρόφηση UV ή ορατής ακτινοβολίας είναι αποτέλεσμα της διέγερσης των εξωτερικών ηλεκτρονίων. Τρία είδη ηλεκτρονικών μεταπτώσεων μπορούν να θεωρηθούν: α) Μεταπτώσεις που σχετίζονται με  $\pi$ ,  $\sigma$  και  $n$  ηλεκτρόνια. β) Μεταπτώσεις που σχετίζονται με ηλεκτρόνια μεταφοράς φορτίου. γ) Μεταπτώσεις που σχετίζονται με  $d$  και  $f$  ηλεκτρόνια. Όταν ένα άτομο ή μόριο, απορροφά ενέργεια, μετακινούνται ηλεκτρόνια από την βασική κατάσταση στην διεγερμένη. Σε ένα μόριο, τα άτομα μπορούν να περιστρέφονται και να δονούνται, το ένα σε σχέση με το άλλο. Οι δονήσεις και οι περιστροφές έχουν διακριτές ενεργειακές στάθμες οι οποίες μπορεί να θεωρηθεί ότι στοιβάζονται σε κάθε ηλεκτρονικό επίπεδο.

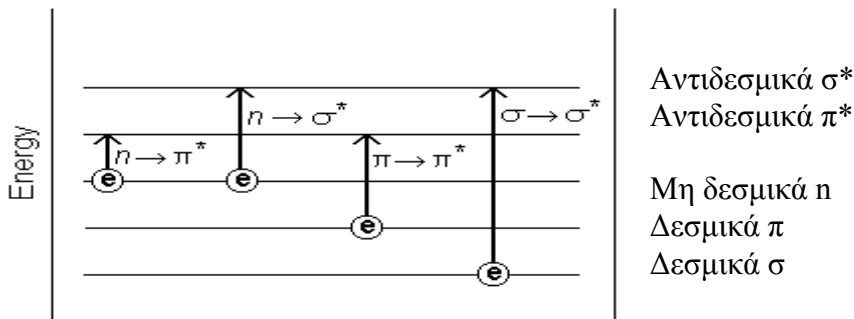


**Σχήμα 6** Περιστροφικά και δονητικά ηλεκτρονικά επίπεδα.

Είδη που απορροφούν και περιέχουν  $\pi$ ,  $\sigma$  και  $n$  ηλεκτρόνια.

Η απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας στα οργανικά μόρια περιορίζεται σε συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (χρωμοφόρα) που περιέχουν ηλεκτρόνια σθένους με χαμηλή ενέργεια διέγερσης. Το φάσμα ενός μορίου που περιέχει

τέτοια χρωμοφόρα είναι περίπλοκο λόγω αλληλοεπικάλυψης περιστροφικών και δονητικών μεταπτώσεων με ηλεκτρονικές. Αποτέλεσμα είναι μια συνεχής μπάντα απορρόφησης.

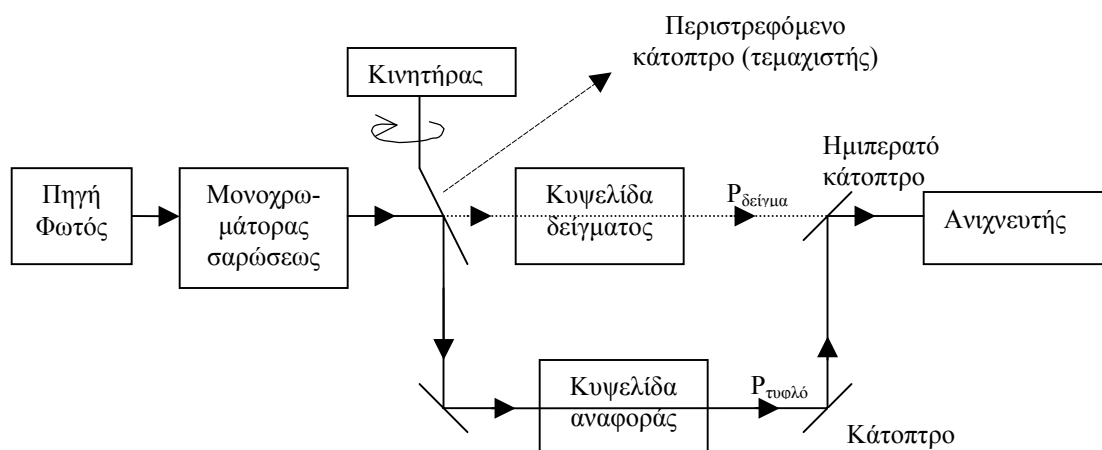


**Σχήμα 7** Πιθανές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $\pi$ ,  $\sigma$  και  $n$  ηλεκτρονίων.

Ο διαλύτης στον οποίο η ουσία που απορροφά, έχει διαλυθεί, έχει σημαντική επίδραση στο φάσμα. Κορυφές προερχόμενες από  $n \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις μετακινούνται σε χαμηλότερα μήκη κύματος, με τη χρήση διαλύτη αυξανόμενης πολικότητας. Συχνά, αλλά όχι πάντα, το αντίστροφο φαινόμενο παρουσιάζεται στις  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις. Οι τιμές του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας για περιπτώσεις των μεταπτώσεων αυτών λαμβάνουν σχετικά χαμηλές τιμές, της τάξης των  $10\text{-}100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  για  $n \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις και  $1000\text{-}10000$  για  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις.

Απορρόφηση μεταφοράς φορτίου.

Πολλές ανόργανες ενώσεις παρουσιάζουν απορροφήσεις μεταφοράς φορτίου και ονομάζονται σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Για να παρουσιάσει ένα σύμπλοκο ταινία μεταφοράς φορτίου πρέπει ένα τμήμα του να διαθέτει ιδιότητες δότη ηλεκτρονίου και ένα άλλο τμήμα του ιδιότητες δέκτη ηλεκτρονίου. Σε αυτήν την περίπτωση, η απορρόφηση ακτινοβολίας συσχετίζεται με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό του δότη στο τροχιακό του δέκτη. Σημειώνεται ότι οι τιμές του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας για περιπτώσεις μεταφοράς φορτίου λαμβάνουν υψηλές τιμές, μεγαλύτερες των  $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

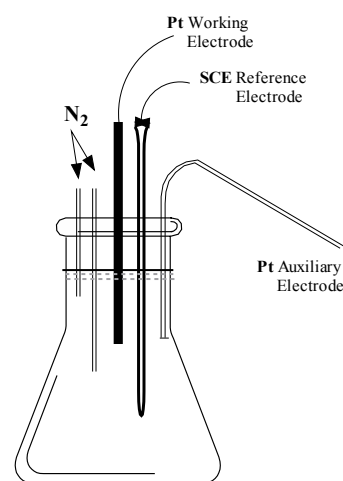


**Σχήμα 8** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού διπλής δέσμης

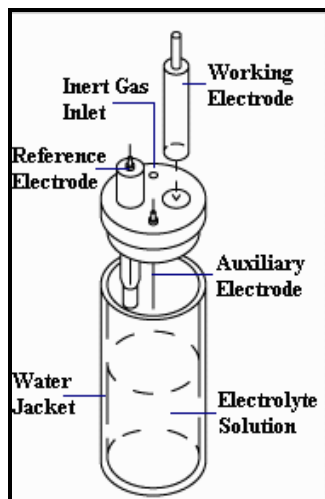
### 2.3.δ Κυκλική Βολταμετρία.

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική, από την οποία εκρέουν ποσοτικές πληροφορίες σε ηλεκτροχημικές διαδικασίες. Κατά συνέπεια, η κινητική των διαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων, από το στερεό ηλεκτρόδιο στις ενώσεις του διαλύματος μπορούν να χαρακτηριστούν ποσοτικά. Στα θετικά της μεθόδου, συγκαταλέγονται η δυνατότητα άντλησης γρήγορων και αξιόπιστων πληροφοριών για τον έλεγχο μιας οξειδωτικής ή αναγωγικής διαδικασίας.

Στην κυκλική βολταμετρία, το δυναμικό εφαρμόζεται μέσω ενός ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode), ενός ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode) και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου (counter electrode) σε ένα μη αναδεδυμένο διάλυμα. Για την περίπτωση των ηλεκτροδίων εργασίας και βοηθητικών ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται κατά κόρον είναι



ηλεκτρόδια αδρανών μετάλλων όπως Pt, Au, Hg ή υαλώδους άνθρακα. Ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται είτε ηλεκτρόδια αργύρου, (Ag/AgCl), είτε κορεσμένα ηλεκτρόδια καλομέλανος (SCE). Σημειώνεται ότι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα όταν υπάρχουν διαλύματα χαμηλής αγωγιμότητας. Στο διπλανό σχήμα φαίνεται μια τυπική κυψελίδα που χρησιμοποιείται στην κυκλική βολταμετρία.



**Σχήμα 9** Χαρακτηριστικό δείγμα κυψελίδας κυκλικής βολταμετρίας.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας αναφέρεται πάντα ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο αποτελεί ταυτόχρονα και την άνοδο ή την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού συστήματος. Στην συνέχεια, το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας αυξάνει γραμμικά από μια αρχική τιμή δυναμικού  $E_1$  σε μια ανώτατη επιθυμητή τιμή  $E_L$  και κατόπιν ελαττώνεται γραμμικά ως την αρχική του τιμή. Στην κυκλική βολταμετρία εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου εργασίας, τριγωνικό κύμα δυναμικού, πρώτα προς μια κατεύθυνση και ύστερα συμμετρικά στην αντίθετη κατεύθυνση, που επαναλαμβάνεται ταχέως. Το πολαρογράφημα που παρακολουθείται σε παλμογράφο ή καταγραφέα ταχείας σάρωσης, αποτελείται από ένα καθοδικό και ανοδικό κύμα. Στις αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, οι κορυφές του καθοδικού και ανοδικού ρεύματος είναι ίσες και η διαφορά των δυναμικών της ανοδικής ( $E_a$ ) και καθοδικής ( $E_c$ ) κορυφής δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_a - E_k = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{0.057}{n}V$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων της ημιαντιδράσεως. Το  $E_{1/2}$  βρίσκεται στο μέσο της απόστασης μεταξύ  $E_a$  και  $E_k$ .

$$E_{1/2} = \frac{E_a + E_k}{2}$$

Έκτος από την αντιστρεπτή διαδικασία υπάρχουν άλλα δυο είδη δράσεων η μη αντιστρεπτή δράση (irreversible) και η ηλεκτροχημικά ημιαντιστρεπτή δράση (quasi-reversible). Στη μη αντιστρεπτή δράση η μεταφορά ηλεκτρονίου στο ηλεκτρόδιο είναι εξαιρετικά αργή, και καθώς εξαρτάται από το δυναμικό, μόνο μια από την καθοδική ή ανοδική διαδικασία διαθέτει μετρίσιμη ταχύτητα. Κατά συνέπεια, το ρεύμα καθορίζεται από την ταχύτητα της διεργασίας μεταφοράς φορτίου. Ως αποτέλεσμα, στις μη αντιστρεπτές διαδικασίες παρατηρείται μόνο μια κορυφή με το δυναμικό να υπάκουει την παρακάτω σχέση:

$$E = E^0 - \frac{RT}{an_a F} \left[ 0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{an_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

όπου  $a$  συντελεστής διάχυσης,  $n_a$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην μεταφορά φορτίου,  $k^0$  σταθερά ταχύτητας,  $F$  σταθερά Faraday (96,487 coulombs),  $v$  η ταχύτητα σάρωσης,  $T$  η θερμοκρασία σε K,  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων ( 8314 KJ  $^1\text{mol}^{-1}$ ) και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης.

Στην ημιαντιστρεπτή διαδικασία, η ένταση του ρεύματος επηρεάζεται από την μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης καθώς και από την μεταφορά φορτίου. Η εξίσωση του Nernst δεν μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά, σε αντίθεση με την περίπτωση της αντιστρεπτής διαδικασίας, και τα βολταγραφήματα των ημιαντιστρεπτών διαδικασιών έχουν πιο ασθενή χαρακτηριστικά και με μεγαλύτερη διαφορά ανάμεσα στις κορυφές των δυναμικών, σε σχέση με αυτά των αντιστρεπτών διαδικασιών.

Ένα κυκλικό βολταμογράφημα, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ταχύτητα σάρωσης, η οποία κυμαίνεται από 0.1-3000 V/sec. Αυτός ο παράγοντας αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της μεθόδου λόγω του ότι μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά στην χρονική διάρκεια του πειράματος. Επιπρόσθετα, για την ύπαρξη αγωγιμότητας στο διάλυμα είναι απαραίτητη η χρήση ενός ηλεκτρολύτη, γιατί η

μεταφορά μάζας τόσο των αναγόμενων όσο και των οξειδωμένων ηλεκτρενεργών συστατικών, πρέπει να γίνεται μόνο με διάχυση. Έτσι, με την προσθήκη κατάλληλων ηλεκτρολυτών ( $\text{KNO}_3$ ) και σε μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις, μειώνεται η ηλεκτροστατική έλξη των προς ανάλυση συστατικών. Οι προς μελέτη ενώσεις πρέπει να βρίσκονται σε συγκέντρωση από  $10^{-5}$  έως  $10^{-3}$  M, ενώ έμφαση πρέπει να δοθεί στην επιλογή και κατεργασία των διαλυτών<sup>11,12</sup> που θα χρησιμοποιηθούν, για την εξάλειψη ιχθών  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.3.ε Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) βασίζεται σε διεγέρσεις μαγνητικών πυρήνων, οι οποίοι βρίσκονται σε ισχυρό ομογενές μαγνητικό πεδίο. Η φασματοσκοπία NMR δίνει πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον των συγκεκριμένων πυρήνων. Στην περίπτωση μελέτης ενώσεων οργανικής και οργανομεταλλικής φύσης, ιδιαίτερα χρήσιμες είναι οι φασματοσκοπίες NMR πρωτονίου ( $^1\text{H}$ ) και άνθρακα ( $^{13}\text{C}$ ), ενώ σήμερα ανιχνεύονται και άλλοι πυρήνες όπως  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{195}\text{Pt}$ . Πέραν από την εφαρμογή της φασματοσκοπίας NMR στην επίλυση δομών, εμφανής είναι η χρήση της και για την μελέτη της κινητικής αλλά και του μηχανισμού χημικών αντιδράσεων. Με την παρακολούθηση των αλλαγών του φάσματος NMR στο μίγμα μιας αντίδρασης, είναι εφικτός ο απευθείας υπολογισμός της σχετικής της ταχύτητας. Η φασματοσκοπία NMR αρχικά χρησιμοποιήθηκε μόνο για υγρά, όπου περιστρέφοντας το δείγμα επιτυγχάνονταν ομογενοποίηση ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Σήμερα, η επιστημονική κοινότητα διαθέτει φασματόμετρα κατάλληλα εξοπλισμένα για την μελέτη στερεών και έτσι μπορεί να ληφθεί φάσμα υψηλής ποιότητας για ένα στερεό που περιστρέφεται με συχνότητα  $\sim 2$  kHz. Οι πυρήνες που απασχολούν την φασματοσκοπία NMR έχουν γωνιακή στροφορμή spin ( $I \neq 0$ ). Η περιστροφή αυτών των θετικά φορτισμένων σωματιδίων δημιουργεί μικρά μαγνητικά πεδία, τα οποία ευθυγραμμίζονται παράλληλα ή αντιπαράλληλα με ένα εξωτερικά φορτισμένο μαγνητικό πεδίο.

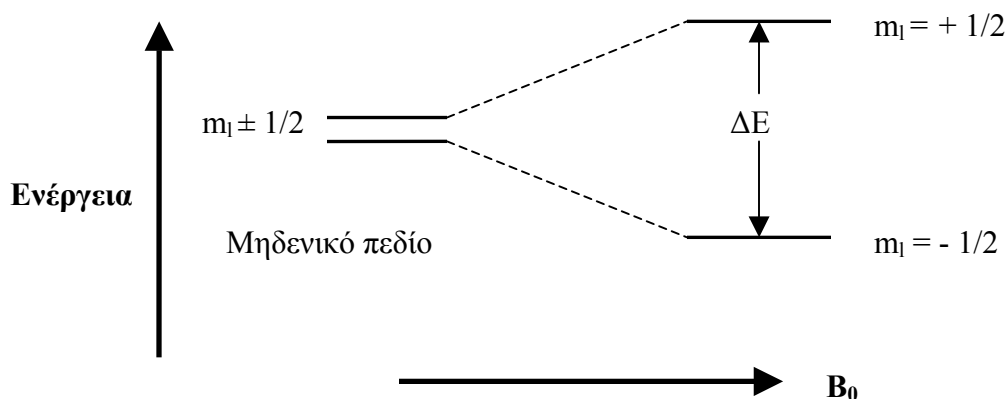
Αναφέρεται σε αυτό το σημείο, ότι το spin ενός δεδομένου πυρήνα είναι ο συνδυασμός των spin των πρωτονίων και των νετρονίων, τα οποία έχουν κβαντικό

αριθμό spin  $\frac{1}{2}$ . Σε κάποιους πυρήνες, τα πυρηνικά spin των πρωτονίων και των νετρονίων είναι όλα ανά ζεύγη, όπως στον  $^{12}\text{C}$  και  $^{16}\text{O}$  με αποτέλεσμα  $I = 0$ . Για κάποιους άλλους πυρήνες, όμως, όπως  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , και  $^{31}\text{P}$ ,  $I = \frac{1}{2}$ , για τους περισσότερους όμως  $I > 1$ . Όταν  $I > \frac{1}{2}$ , ο πυρήνας έχει πυρηνική τετραπολική στροφορμή, και τα πειράματα NMR είναι σχετικά δυσκολότερα.

Όταν δεν εφαρμόζεται ισχυρό εξωτερικό πεδίο  $B_0$ , όλοι οι προσανατολισμοί των πυρήνων με  $I = \frac{1}{2}$  είναι ισοδύναμοι. Στην αντίθετη περίπτωση, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες όπως και τα μαγνητικά τους πεδία ευθυγραμμίζονται είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα ως προς την διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Το τελευταίο συμβαίνει εξαιτίας του ότι η ενέργεια των πυρηνικών spin είναι κβαντισμένη. Για  $I = \frac{1}{2}$ , υπάρχουν δύο επιτρεπτές τιμές κβαντικού αριθμού της γωνιακής στροφορμής κβαντικού spin,  $m_l = \frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$  (επιτρεπτές τιμές  $I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$ ). Η διαφορά ενέργειας  $\Delta E$  μεταξύ των δύο αυτών πυρηνικών καταστάσεων είναι πολύ μικρή. Το πλάτος της  $\Delta E$  αυξάνει γραμμικά με την ένταση του εφαρμοσμένου εξωτερικού πεδίου  $B_0$  και οι μεταβολές της ενέργειας βρίσκονται στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η  $\Delta E$  δίνεται από την σχέση:

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

όπου το  $\gamma$  είναι γνωστό ως γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα.



**Σχήμα 10** Επίδραση ενός εφαρμοσμένου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στις πυρηνικές καταστάσεις spin ενός πυρήνα με  $I = 1/2$ .

Το μαγνητικό πεδίο  $B_0$  δρα πάνω στον περιστρεφόμενο πυρήνα και έχει ως αποτέλεσμα την προώθηση του σε κυκλική κίνηση γύρω από τον άξονα του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου υπό γωνία  $\theta$  ως προς την διεύθυνση του πεδίου. Η συχνότητα Larmor (γωνιακή συχνότητα)  $\omega_0$  της κίνησης δίνεται από την εξίσωση:

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma B_0$$

Όταν ικανοποιείται η εξίσωση  $\Delta E = \gamma/2\pi \cdot B_0$ , οι πυρήνες της χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης απορροφούν ενέργεια και διεγείρονται προς την υψηλότερη (με την διέγερση αυτή μεταβάλλεται ο προσανατολισμός του spin). Πειραματικά αυτό συμβαίνει με ένα δεύτερο μαγνητικό πεδίο  $B_1$  σε διεύθυνση  $90^\circ$  ως προς το κύριο πεδίο  $B_0$ .

Αν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $B_0$  είναι σταθερό, οι συχνότητες συντονισμού των διαφόρων πυρήνων αναμένονται να είναι ευθέως ανάλογες του κάθε επί μέρους γυρομαγνητικού λόγου. Στην πράξη, το εφαρμοσμένο πεδίο μεταβάλλεται κατά κάποιο τρόπο από το τοπικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον του κάθε πυρήνα. Το τελευταίο οδηγεί στην αρχή της χημικής προστασίας και των χημικών μετατοπίσεων ( $\omega_0 = B_0(1-\sigma)$ ). Για τους πυρήνες, οι χημικές μετατοπίσεις δίνονται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν την διαφορά της χημικής προστασίας για κάθε πυρήνα, κάτι που οφείλεται στο διαφορετικό χημικό περιβάλλον του μορίου που εξετάζεται. Έτσι, ο ορισμός της χημικής μετατόπισης δίνεται από τη σχέση:

$$\delta(ppm) = \frac{(\delta_S - \delta_R)Hz}{\nu_0 MHz}$$

όπου  $(\delta_S - \delta_R)$  είναι η διαφορά των συχνοτήτων συντονισμού μεταξύ του δείγματος S και της ένωσης αναφοράς R, και  $\nu_0$  είναι η σταθερή ραδιοσυχνότητα του καθετήρα (θήκη στην οποία εισάγεται το δείγμα σε συγκεκριμένη θέση στο μαγνητικό πεδίο). Η ποσότητα  $(\delta_S - \delta_R)$  λαμβάνεται μεταβάλλοντας την ισχύ του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου.



## 2.4 Βιβλιογραφία.

1. [http\\www.Wikipedia.com](http://www.Wikipedia.com), **2004**.
2. *Crystals and Crystal Growing*, Alan Holden and Phylis Singer, Anchor Books-Doubleday, New York, **1960**.
3. *The Growth of Single Crystals*, R. A. Laudise, Solid State Physical Electronics Series, Nick Holonyak, Jr. *Editor*, Prentice-Hall, Inc., **1970**.
4. *X-ray Structure Determination A Practical Guide*, 2nd edition, George H. Stout and Lyle H. Jensen, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
5. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 3rd. edition, Saunders Golden Sunburst Series, Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia, **1976**.
6. *Crystal Structure Analysis Principles and Practice*, W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould, P. Main, **2001**.
7. *J. Appl. Cryst.*, **1971**, 4, 333
8. *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, 110, 639- 640
9. *Fundamentals of Crystallography*, C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, **2002**.
10. *Inorganic Chemistry Principles and Applications*, I. S. Butler, J. F. Harrod, **1989**.
11. D. T. Sawyer, J. L. Roberts, in “*Experimental Electrochemistry for Chemists*”, Wiley, New York, **1974**.
12. O. Hammerich, V. D. Paker, *Electrochim. Acta*, **1973**, 18, 5.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 3



## ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ, ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(IV) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αποδεχόμενοι το γεγονός ότι το τιτάνιο με τον ένα ή άλλο τρόπο έρχεται σε επαφή με τον άνθρωπο, προσπαθούμε με την παρούσα μελέτη να χτίσουμε το γνωστικό υπόβαθρο, πάνω στο οποίο μπορούν να γίνουν περαιτέρω μελέτες που θα δώσουν σημαντικές πληροφορίες αφενός μεν για τον τρόπο που το συγκεκριμένο μέταλλο περνά μέσα από τις βιολογικές μεμβράνες και τους ιστούς, αφετέρου δε για τον τρόπο με τον οποίο καθίσταται διαλυτό και βιοδιαθέσιμο μέσα στα βιολογικά υγρά. Απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα μπορούν να αντληθούν από την σύνθεση, απομόνωση αλλά και μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων ενώσεων του τιτανίου με διάφορα βιολογικά μόρια. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν πολλά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων και για το λόγο αυτό η έρευνα μας επικεντρώθηκε στην σύνθεση και μελέτη νέων τέτοιων ειδών. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε στη μελέτη υπερόξο συμπλόκων του τιτανίου με το κιτρικό, ενώ στο επόμενο κεφάλαιο θα αναφερθούμε στα μη υπερόξο σύμπλοκα του τιτανίου με το κιτρικό οξύ. Παρακάτω, περιγράφεται η συνθετική προσέγγιση αλλά και οι φασματοσκοπικές και δομικές ιδιότητες τριών νέων υπερόξο ενώσεων τιτανίου(IV)-κιτρικού.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

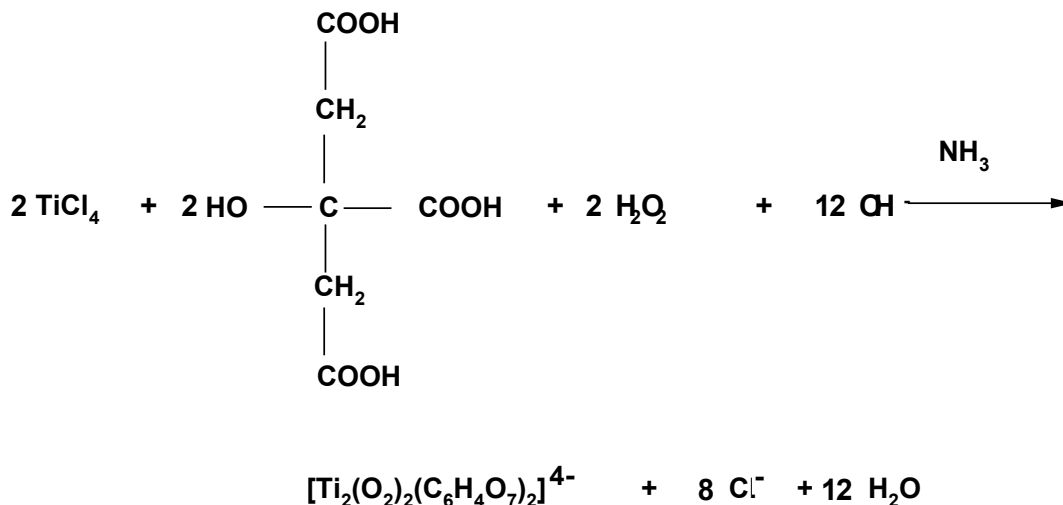
#### 3.1 Υλικά

Σε όλες τις αντιδράσεις και για όλα τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε διπλά απιονισμένο νερό, το οποίο παράγεται με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης. Επιπλέον, όλες οι αντιδράσεις έγιναν χωρίς προφυλάξεις από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το αντιδραστήριο  $TiCl_4$  και η αμμωνία είναι προϊόντα της Fluka, το υδροξείδιο του καλίου και το υπεροξείδιο του υδρογόνου προϊόντα της Merck και το άνυδρο κιτρικό οξύ προϊόν της Riedel-deHaen.

### 3.2 Παρασκευές συμπλόκων.

#### 3.2a Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH})_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Κατά την παρασκευή του συμπλόκου  $(\text{NH})_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$ , 0.20 g (1.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος, και 0.33 g (9.7 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  διαλύματος 30%. Το κιτρικό οξύ, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και διαλύθηκε με 2 ml nanopure νερό. Στη συνέχεια προστέθηκε προσεκτικά η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Έπειτα, και χωρίς τη διακοπή της ανάδευσης, η φιάλη με την αντίδραση τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο. Πραγματοποιήθηκε σταδιακή, αργή προσθήκη της ποσότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε σκοτεινό πάντα περιβάλλον, για την αποφυγή της καταστροφής του φωτοευαίσθητου αντιδραστηρίου. Υπήρξε εμφανής χρωματική αλλαγή του διαλύματος της αντίδρασης, από άχρωμο σε έντονο πορτοκαλί, εξαιτίας της προσθήκης του υπεροξειδίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή 4.5 με αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 15 min και έπειτα τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C, για 24 ώρες. Ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες, και μετά από αρκετές ημέρες, παρουσιάστηκαν στο διάλυμα μεγάλα κόκκινα κρύσταλλα. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με φιλτράρισμα και αφέθηκαν να ξηραθούν. Η αντίδραση είχε απόδοση 74% (~0.26 g) και το νέο σύμπλοκο  $(\text{NH})_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  μοριακό βάρος 644.16. Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση για την οποία οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδιναν: C 22.35%, H 43.47%, N 8.69%. Αντιστοίχως, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 22.13%, H 43.60%, N 8.61%, τιμές πολύ κοντά στις αναμενόμενες. Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης που αποδίδει το σύμπλοκο (1) είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:



### 3.2β Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

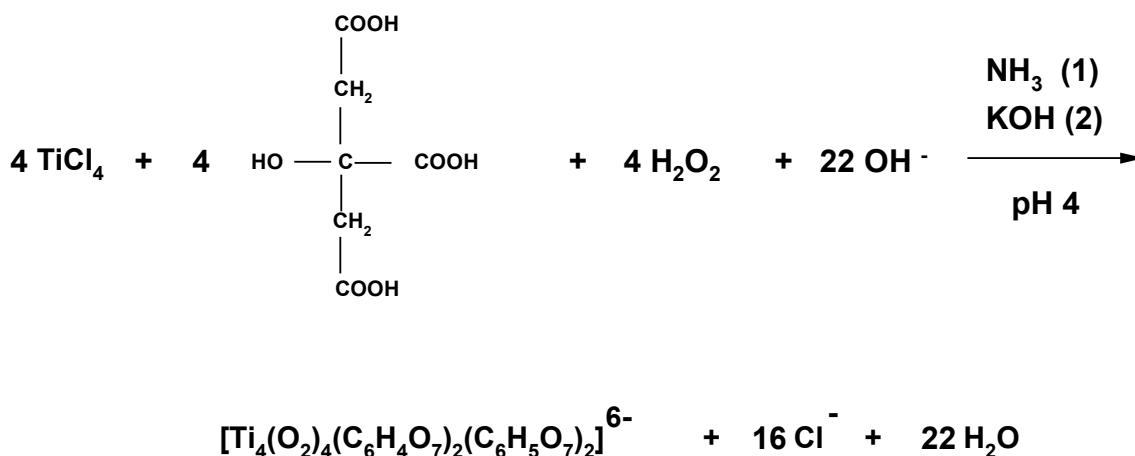
Για την παρασκευή του συμπλόκου  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (2) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.00 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$ , 0.38 g (2.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος, και 0.33 g (9.7 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  διαλύματος 30%. Η απαιτούμενη ποσότητα κιτρικού, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και διαλύθηκε με 2 ml nanopure νερό. Ακολούθησε σύντομη διάλυση του στερεού κιτρικού οξέος μέσα στο νερό, με ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια, προστέθηκε η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Έπειτα, η φιάλη με την αντίδραση τοποθετήθηκε σε παγόλιντρο χωρίς τη διακοπή της συνεχούς ανάδευσης. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε σταδιακή, αργή προσθήκη της ποσότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε σκοτεινό πάντα περιβάλλον, για την αποφυγή της καταστροφής του φωτοευαίσθητου αντιδραστηρίου. Υπήρξε εμφανής χρωματική αλλαγή του διαλύματος της αντίδρασης, από άχρωμο σε έντονο πορτοκαλί, εξαιτίας της προσθήκης του υπεροξειδίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή 4 με αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 15 min και έπειτα τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C, για 24 ώρες. Ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες, και μετά την πάροδο περίπου εννέα ημερών, παρουσιάστηκαν στο διάλυμα πορτοκαλί

κρύσταλλα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα και αφέθηκε να ξηραθεί. Η αντίδραση είχε απόδοση 55% (~0.19 g) και το προκύπτον υλικό  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  μοριακό βάρος, 1323.52. Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση για την οποία οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδιναν: C 22.35%, H 43.47%, N 8.69%. Αντιστοίχως, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 22.13%, H 43.60%, N 8.61%, τιμές πολύ κοντά στις αναμενόμενες.

### 3.2γ Παρασκευή του συμπλόκου $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot \text{KOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Αντίστοιχα, για την παρασκευή του συμπλόκου  $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$  (3) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$ , 0.38 g (2.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος, και 0.33 g (9.7 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  διαλύματος 30%. Η απαιτούμενη ποσότητα κιτρικού, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και διαλύθηκε με 2 ml nanopure νερό. Πραγματοποιήθηκε σύντομη διάλυση του στερεού κιτρικού οξέος μέσα στο νερό, με ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Ακολούθως, προστέθηκε η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Έπειτα, η φιάλη με την αντίδραση τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο χωρίς τη διακοπή της συνεχούς ανάδευσης. Ακολούθησε σταδιακή, αργή προσθήκη της ποσότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε σκοτεινό πάντα περιβάλλον, για την αποφυγή της καταστροφής του φωτοευαίσθητου αντιδραστήριου. Όπως ήταν αναμενόμενο, υπήρξε εμφανής χρωματική αλλαγή του διαλύματος της αντίδρασης, από άχρωμο σε έντονο πορτοκαλί-κόκκινο, εξαιτίας της προσθήκης του υπεροξειδίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή 4 με αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 15 min και έπειτα τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C, για 24 ώρες. Ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες, και μετά την πάροδο 2-3 ημερών, παρουσιάστηκαν στο διάλυμα τα πρώτα πορτοκαλί κρύσταλλα, ενώ σε διάστημα έξι ημερών είχε εναποτεθεί φιλμ μικρών πορτοκαλί κρυστάλλων. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα και αφέθηκε να ξηραθεί. Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ~80% (0.22 g) και το μοριακό βάρος του

$K_6[Ti_4(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2(C_6H_5O_7)_2] \cdot KOH \cdot 7H_2O$ , 1409.80. Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 19.31%, H 2.21%, K 18.36%. Αντιστοίχως, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 19.28%, H 2.17%, K 18.50 % τιμές και πάλι πολύ κοντά στις αναμενόμενες. Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης που αποδίδει το ανιόν των συμπλόκων (2) και (3) είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:



### 3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.

#### 3.3.α Μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR.

Η πρώτη φασματοσκοπική εξέταση μετά από κάθε συνθετική προσπάθεια είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. Για τη λήψη των φασμάτων FT-IR των ενώσεων που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο 1760 X Perkin Elmer, ενώ τα φάσματα πάρθηκαν με η χρήση χαπιών KBr.

Στα φάσματα FT-IR των συμπλόκων  $(NH_4)[Ti_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$  (1),  $[NH_4]_6[Ti_4(O_2)_4(C_6H_4O_7)_2(C_6H_5O_7)_2] \cdot 6H_2O \cdot H_2O_2$  (2) και  $K_6[Ti_4(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2(C_6H_5O_7)_2] \cdot 7H_2O \cdot KOH$  (3) κυριαρχούν ισχυρές συμμετρικές και αντισυμμετρικές απορροφήσεις οι οποίες οφείλονται στις καρβονυλο-ομάδες των καρβοξυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Αναλυτικά:

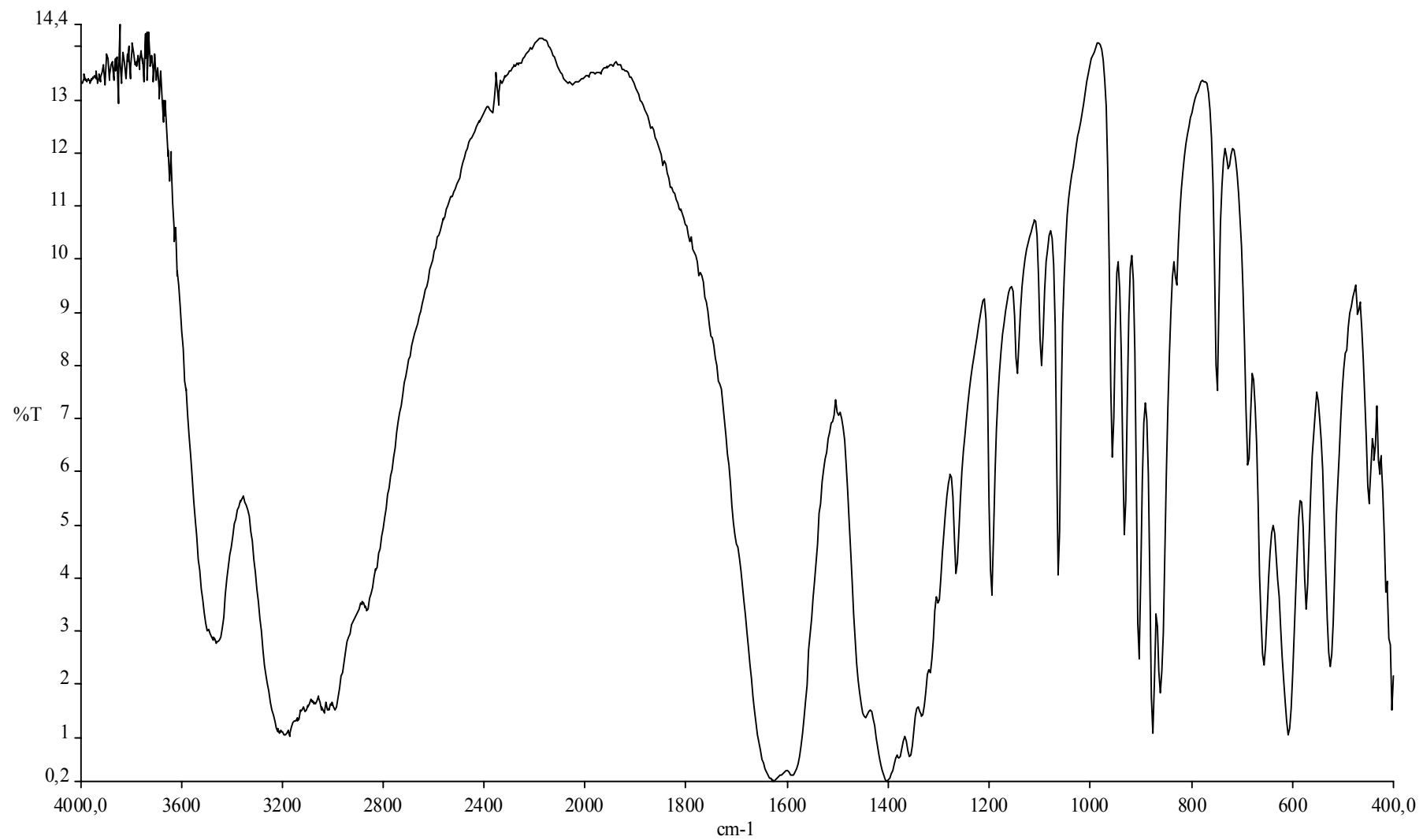
Για το  $(NH_4)[Ti_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$  (1).

Οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_{as}(COO^-)$  παρουσιάζονται από  $1630 - 1592 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι συμμετρικές  $\nu_s(COO^-)$  στα  $1445 - 1335$

$\text{cm}^{-1}$ . Οι συχνότητες για τις καρβονυλικές τάσεις του συμπλόκου είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με αυτές του ελεύθερου κιτρικού οξέος, όπως και χαρακτηριστικά φαίνεται από το φάσμα αυτού. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη συναρμογή του κιτρικού με το μεταλλικό ιόν. Η διαφορά  $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]^{1,2}$  είναι μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που προτείνει μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο, κάτι το οποίο όπως θα δούμε παρακάτω αποδεικνύεται και από την κρυσταλλογραφία.

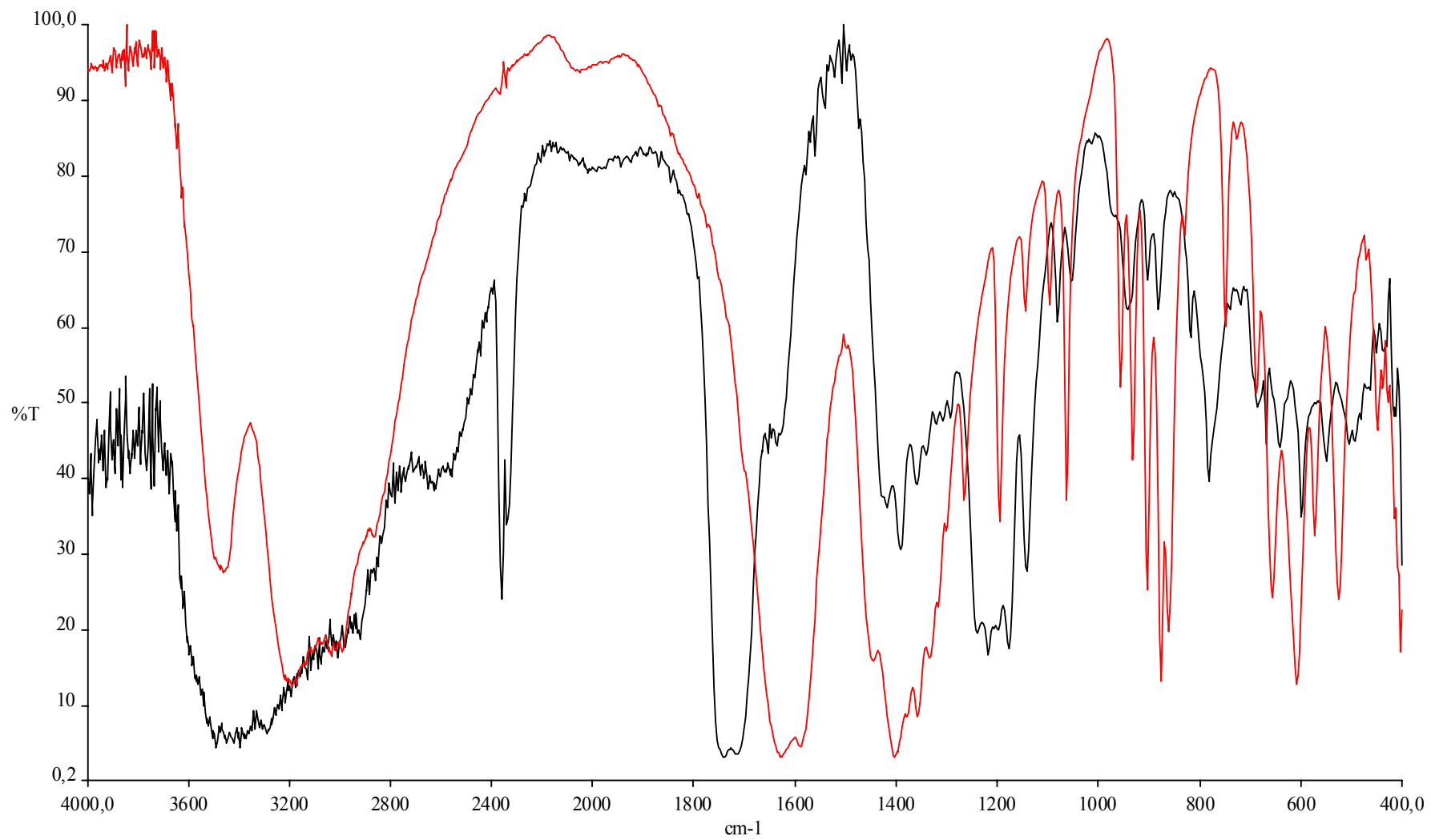
Επιπλέον, η δόνηση της υπερόξο-ομάδας εντοπίζεται στα  $876 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ υπάρχει και μια απορρόφηση περίπου στα  $606 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην παρουσία των δονήσεων  $\nu_{\text{s}}(\text{Ti}-(\text{O}_2))$ . Η αντίστοιχη συχνότητα των δονήσεων  $\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-(\text{O}_2))$  παρατηρείται περίπου στα  $525 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>17</sup> Όλες οι αποδώσεις των απορροφήσεων, βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενα Ti(IV) υπερόξο σύμπλοκα<sup>3,4</sup> καθώς και με προηγούμενες αναφορές για υπερόξο και μη υπερόξο σύμπλοκα μεταλλοϊόντων με υποκαταστάτες που περιέχουν καρβόξυλο-ομάδες.<sup>5,6,7,8,9</sup>

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται αυτά που αναφέρουμε (με μαύρο το **κιτρικό οξύ** με κόκκινο το διμερές σύμπλοκο  **$(\text{NH})_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** ).



**Σχήμα 1:** Φάσμα FT-IR του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).





**Σχήμα 2:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  με του κιτρικού οξέος.

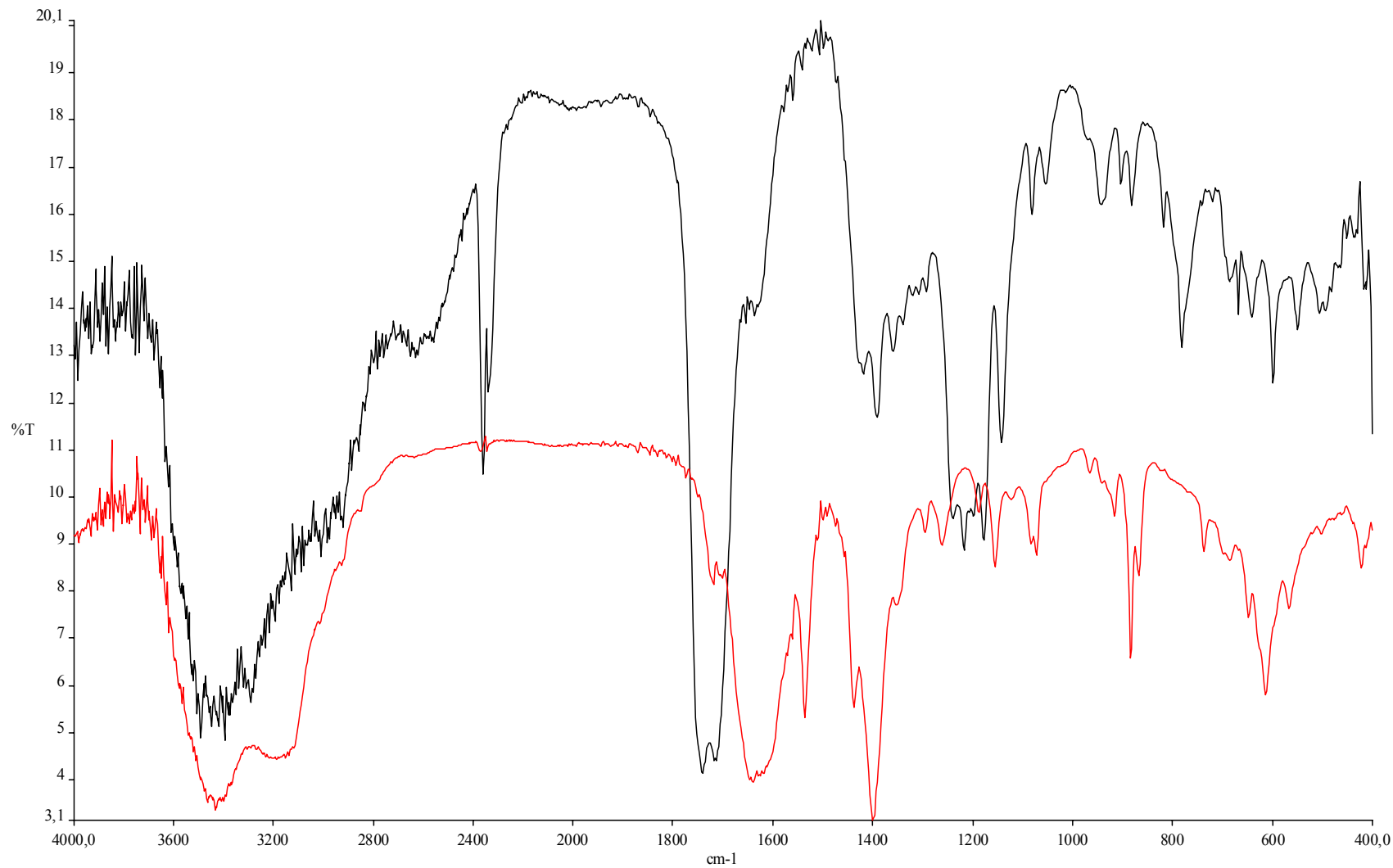
Για τα  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  **(2)** και  $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$  **(3)**.

Τα φάσματα FT-IR των **(2)** και **(3)** σε KBr αποκάλυψαν την παρουσία τόσο συμμετρικών όσο και αντισυμμετρικών δονήσεων για τις καρβοξύλο-ομάδες του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των καρβονυλο-ομάδων  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  παρουσιάζονται από  $1718 - 1536 \text{ cm}^{-1}$  και  $1713 - 1578 \text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)** αντίστοιχα. Παράλληλα, εμφανίζονται οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  από  $1438 - 1351 \text{ cm}^{-1}$  και  $1440 - 1338 \text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)** αντίστοιχα.

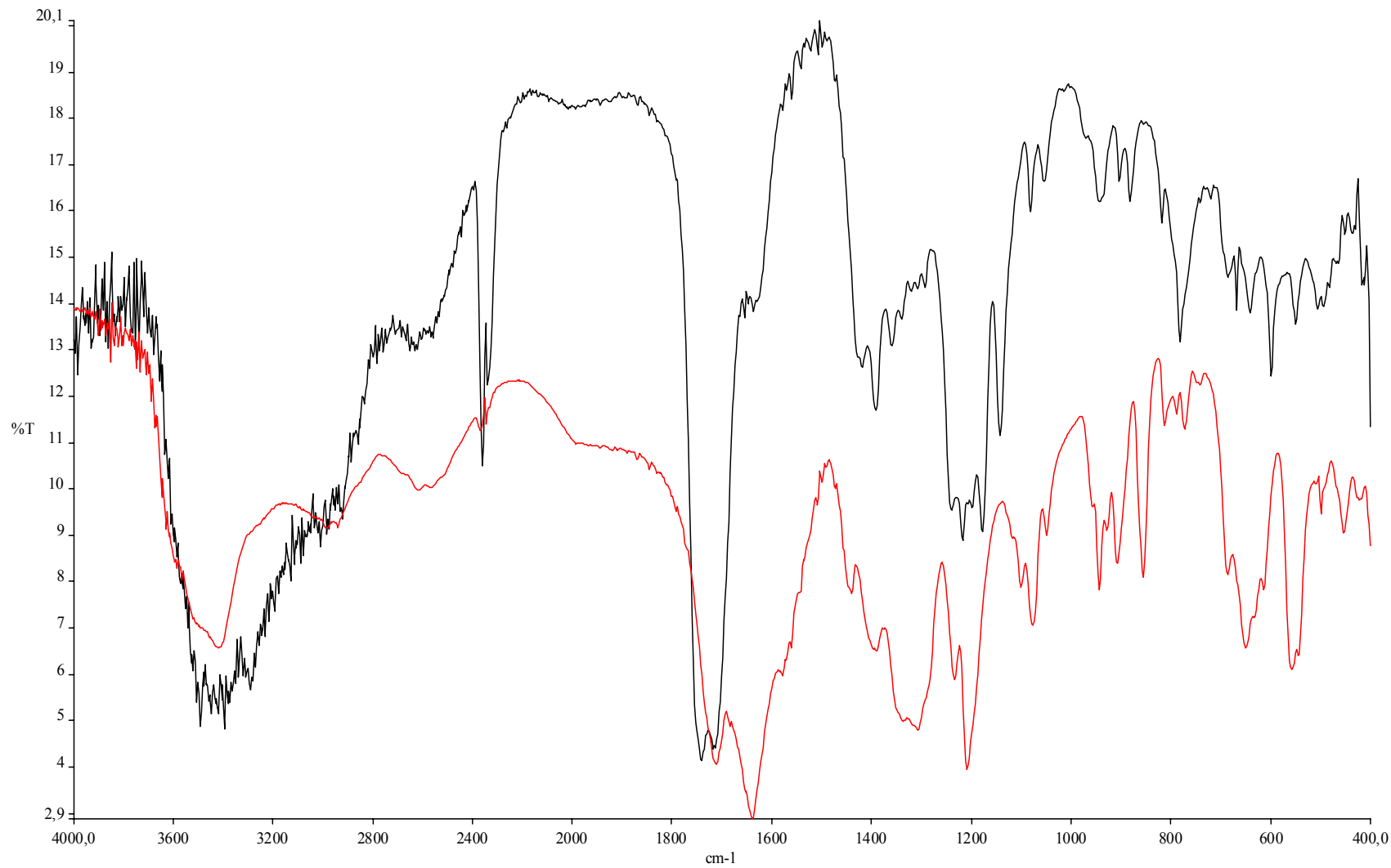
Και σε αυτές τις περιπτώσεις οι συχνότητες για τις καρβονυλικές τάσεις των αντίστοιχων συμπλόκων είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες σε ελεύθερο κιτρικό οξύ. Όπως, ήδη, επισημάναμε η μετατόπιση αυτή να αποδίδεται στη συναρμογή του κιτρικού με το μεταλλικό ιόν. Η διαφορά  $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]^{1,2}$  είναι και στις δυο περιπτώσεις μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , ένδειξη για μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο. Και για τα δυο σύμπλοκα **(2)** και **(3)** θα δούμε παρακάτω ότι η ένδειξη για μονοδοντική συναρμογή θα μετατραπεί σε απτή απόδειξη μέσα από την κρυσταλλογραφία.

Αξίζει να σημειωθούν οι δονήσεις της υπερόξο-ομάδας γύρω στα  $884-869 \text{ cm}^{-1}$  και  $866-856 \text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)** αντίστοιχα, ενώ υπάρχει και μια απορρόφηση περίπου στα  $613$  και  $648 \text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)**, αντίστοιχα, η οποία αποδίδεται στην παρουσία των δονήσεων  $\nu_{\text{s}}(\text{Ti}-(\text{O}_2))$ . Η αντίστοιχη συχνότητα των δονήσεων  $\nu_{\text{as}}(\text{Ti}-(\text{O}_2))$  παρατηρείται περίπου στα  $567$  και  $557 \text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)** αντίστοιχα. Όλες οι αποδόσεις των απορροφήσεων, βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενα Ti(IV) υπερόξο σύμπλοκα καθώς και με προηγούμενες αναφορές για υπερόξο και μη υπερόξο σύμπλοκα μεταλλοϊόντων με υποκαταστάτες που περιέχουν καρβοξύλο-ομάδες.

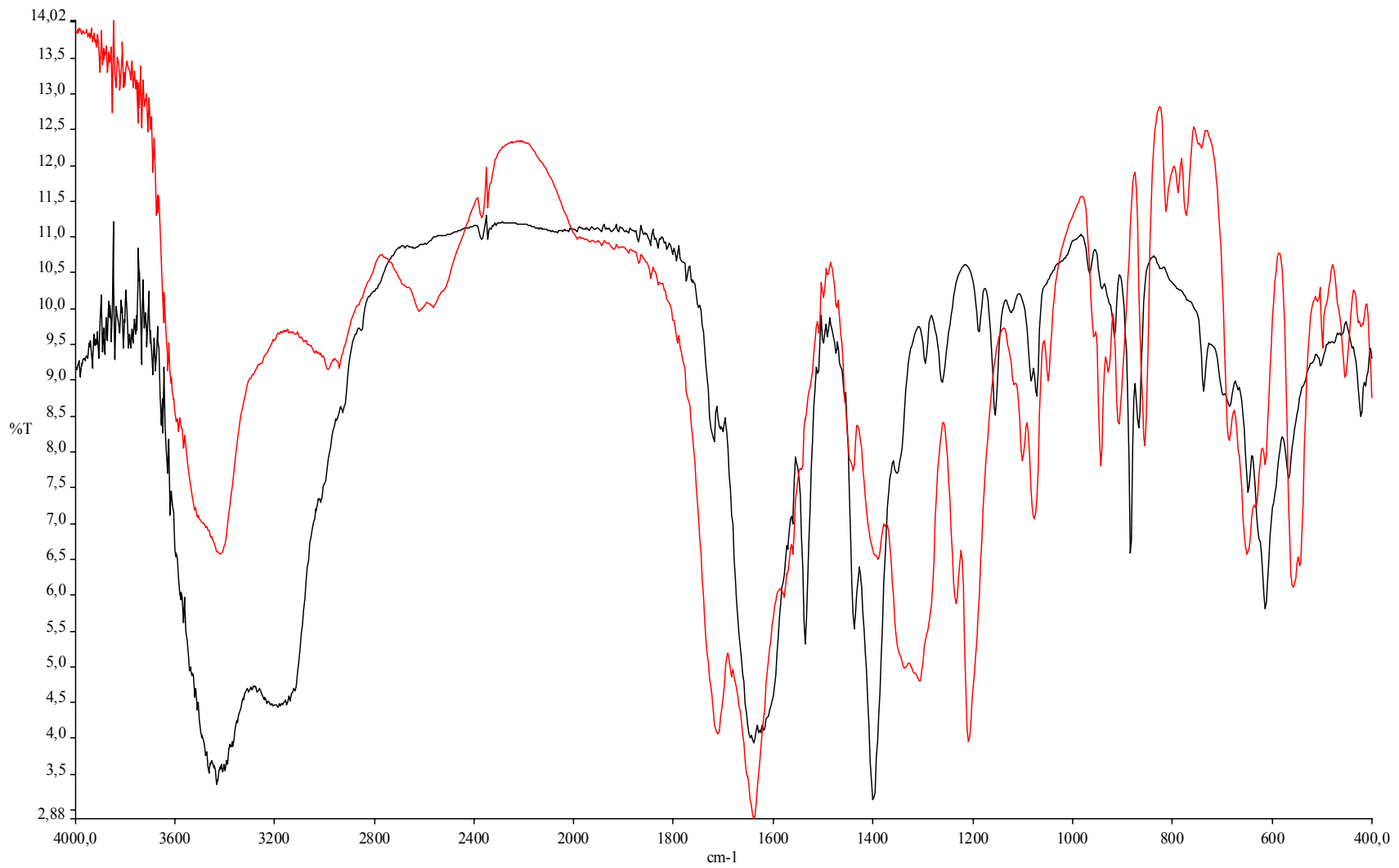
Παρακάτω ακολουθούν τα σχετικά φάσματα FT-IR των **(2)** και **(3)**, συγκρινόμενα με το ελεύθερο κιτρικό οξύ καθώς και ένα συγκριτικό φάσμα των **(2)** και **(3)** μεταξύ τους.



**Σχήμα 3:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $[(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (2)$  με του κιτρικού οξέος.



**Σχήμα 4:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $K_6[Ti_4(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2(C_6H_5O_7)_2] \cdot 7H_2O \cdot KOH$  (3) με του κιτρικού οξέος.



Σχήμα 5: Σύγκριση φάσματος FT-IR των συμπλόκων (2) και (3).

### 3.3.β Κρυσταλλογραφία.

Σύμφωνα με την συνθετική διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως, απομονώθηκαν μονοκρύσταλλοι από τα σύμπλοκα  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **(1)**  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  **(2)** και  $\text{K}_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$  **(3)**. Οι μονοκρύσταλλοι τοποθετήθηκαν σε τριχοειδείς σωλήνες και ακολούθησαν μετρήσεις περίθλασης, οι οποίες έγιναν με περιθλασίμετρο της Crystal Logic, με διπλό γωνιόμετρο και ακτινοβολία προερχόμενη από  $\text{Mo K}_\alpha$  με μονοχρωμάτορα από γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για τα υλικά **(1)**, **(2)** και **(3)** προσδιορίστηκαν αλλά και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, οι οποίες ήταν αυτόματα κεντρωμένες με εύρος  $11^\circ < \theta < 23^\circ$ . Κρυσταλλογραφικές λεπτομέρειες δίνονται στον πίνακα 1. Στη συνέχεια καταγράφηκαν οι σχετικές εντάσεις για τα **(1)**, **(2)** και **(3)** χρησιμοποιώντας σάρωσεις  $\theta$ -2 $\theta$ . Αναφέρονται μερικά επιπλέον κρυσταλλογραφικά δεδομένα: για το **(1)**,  $2\theta_{\text{max}}=51^\circ$ , ταχύτητα σάρωσης 3.0  $^\circ/\text{min}$ , εύρος σάρωσης 2.3+ $\alpha_2\alpha_2$  διαχωρισμό, ανακλάσεις συλλεχθείσες / μοναδικές / χρησιμοποιηθείσες, 2269/2159 ( $R_{\text{int}} = 0.0219$ )/2159, 228 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.006$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}}=0.292/-0.463 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0318/0.0806, για το **(2)**,  $2\theta_{\text{max}}=50.06^\circ$ , ταχύτητα σάρωσης 2.0  $^\circ/\text{min}$ , εύρος σάρωσης 2.4+ $\alpha_1\alpha_2$  διαχωρισμό, ανακλάσεις συλλεχθείσες / μοναδικές / χρησιμοποιηθείσες, 4422/4147 ( $R_{\text{int}} = 0.0122$ )/4147, 464 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.003$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}}=0.390/-0.364 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R1/wR2$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0357/0.0834, και τέλος για το **(3)**,  $2\theta_{\text{max}}=51^\circ$ , ταχύτητα σάρωσης 2.0  $^\circ/\text{min}$ , εύρος σάρωσης 2.4+ $\alpha_1\alpha_2$  διαχωρισμό, ανακλάσεις συλλεχθείσες / μοναδικές / χρησιμοποιηθείσες, 4422/4147 ( $R_{\text{int}} = 0.0122$ )/4147, 464 παράμετροι βελτιστοποιήθηκαν,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.003$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}}=0.390/-0.364 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R1/wR2$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0357/0.0834.

Ενώ τα δεδομένα συλλέγονταν, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις και σημειώθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Για τα **(1)**, **(2)** και **(3)**, πραγματοποιήθηκαν, διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **(1)**, **(2)** και **(3)**, λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct

methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86<sup>10</sup> και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F<sup>2</sup> με SHELXL-93.<sup>11</sup> Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα (1), (2) και (3) προέκυψαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Επιπλέον, όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

**Πίνακας 1:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα, ενδεικτικά για το σύμπλοκο (1).

Εμπειρικός τύπος	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub> Ti <sub>2</sub> (1)
Μοριακό βάρος	644.16
Θερμοκρασία °C	25
Μήκος κύματος	Mo K <sub>α</sub> 0.71073
Ομάδα συμμετρίας	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	10.360(4)
b (Å)	10.226(4)
c (Å)	11.478(6)
α, deg	
β, deg	107.99(2)
γ, deg	
V, (Å <sup>3</sup> )	1156.6(9)
Z	2
P <sub>θεωρ</sub> /ρ <sub>μετρ</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.769/1.75
abs. coeff. (μ), mm <sup>-1</sup>	0.789
Εύρος των h, k, l	-12 → 11, -12 → 0, 0 → 13
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.127
R <sup>(1)</sup>	R = 0.0287
R <sub>w</sub> <sup>(1)</sup>	R <sub>w</sub> = 0.0785 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Οι τιμές R βασίστηκαν στο F's, οι τιμές R<sub>w</sub> βασίστηκαν στο F<sup>2</sup>;  $R = \frac{\sum \left\| |F_o| - |F_c| \right\|}{\sum (|F_o|)}$ ,

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

<sup>(2)</sup> Για 1995 ανακλάσεις με I > 2σ(I)

### 3.3.β.1 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Η τρισδιάστατη δομή του συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το σύμπλοκο (**1**) κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας  $P2_1/n$  με δυο μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Η κρυσταλλική δομή παρουσιάζει ευδιάκριτα ανιόντα και αμμωνιακά κατιόντα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος  $[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{4-}$  φαίνεται στο σχήμα 6, ενώ στον πίνακα 2 παρουσιάζεται μια επιλεγμένη παράθεση διατομικών αποστάσεων και γωνιών δεσμών. Το ανιόν του συμπλόκου (**1**) είναι ένα διμερές δυο ιόντων  $\text{Ti}(\text{IV})$  συναρμοσμένα με δυο κιτρικούς υποκαταστάτες. Κάθε κιτρικό γεφυρώνει και με τα δύο ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Επιπλέον, ο κεντρικός πυρήνας του διμερούς αποτελείται από μια ρομβική μονάδα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ , η οποία διαθέτει κέντρο αναστροφής. Συμπληρωματικά, τα οξυγόνα του κεντρικού πυρήνα προέρχονται από τα δύο αλκοξειδία των δυο κιτρικών που είναι συναρμοσμένα γύρω από τα δύο ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Άλλο ένα δεδομένο άξιο σχολιασμού είναι το ότι τα δύο κιτρικά είναι πλήρως αποπρωτονιομένα, και έτσι χρησιμοποιούν και τις τέσσερις δυνατές θέσεις για να αγκυροβολήσουν πάνω στα ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ .

Η σφαίρα συναρμογής γύρω και από τα δύο ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$  συμπληρώνεται με υπερόξο ομάδες, μια για κάθε κέντρο  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Η υπερόξο-ομάδα  $\text{O}_2^{2-}$  δεσμεύεται στο  $\text{Ti}(\text{IV})$  πλευρικά με τρόπο  $\eta^2$  συμπληρώνοντας δύο θέσεις συναρμογής σε ισημερινό επίπεδο, ενώ οι εναπομείναντες τρεις θέσεις συναρμογής συμπληρώνονται από ένα οξυγόνο ( $\text{O}1'$ ) από την τερματική καρβοξυλο-ομάδα από το ένα κιτρικό και από τις δύο κεντρικές αλκοξυ-ομάδες ( $\text{O}3$ ,  $\text{O}3'$ ) από αμφοτέρους συναρμοσμένους κιτρικούς υποκαταστάτες. Οι ακραίες κορυφές της διπυραμίδας καταλαμβάνονται από το κεντρικό καρβοξυλικό οξυγόνο ( $\text{O}5'$ ) του ενός κιτρικού και το ακραίο καρβοξυλικό οξυγόνο ( $\text{O}7$ ) του δεύτερου κιτρικού υποκαταστάτη. Συνεπώς, ο αριθμός συναρμογής γύρω από κάθε ιόν  $\text{Ti}(\text{IV})$  είναι επτά, κάτι το οποίο αντανακλά ένα πενταγωνικό διπυραμιδικό περιβάλλον συναρμογής για κάθε ένα από τα μεταλλικά κέντρα.

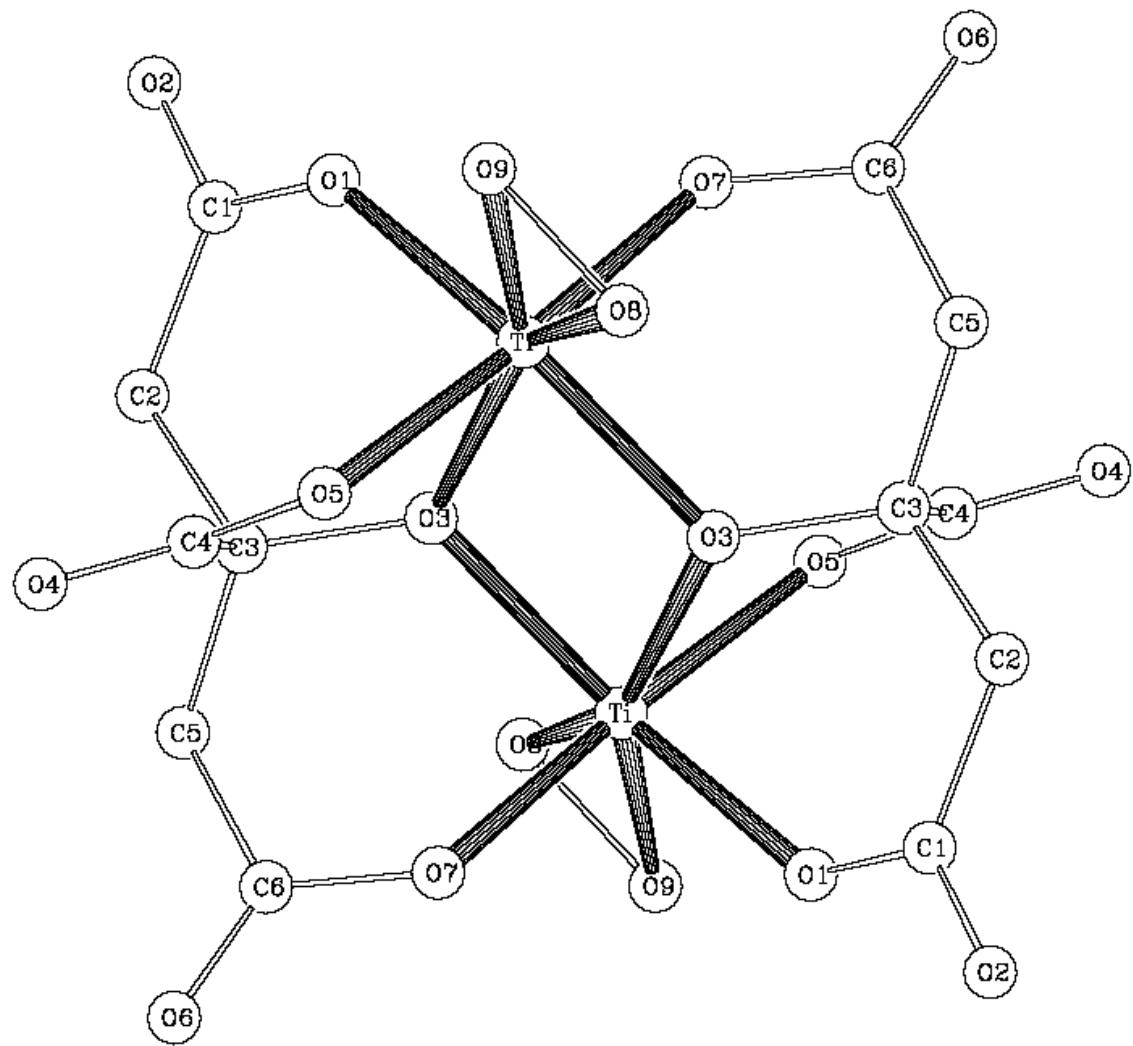
Οι αποστάσεις των δεσμών  $\text{Ti}-\text{O}$  στο (**1**) είναι σε αρμονία με αυτές άλλων συμπλόκων  $\text{Ti}(\text{IV})$  που περιέχουν οξυγόνο, όπως τα  $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**β**) (1.819(2)-2.065(2) Å),<sup>12</sup>  $\text{K}_2[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**γ**) (1.825(2)-2.183(7) Å),<sup>13</sup>  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**δ**) (1.863(1)-2.085(1) Å),<sup>3</sup> and  $(\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2) \cdot$



$\text{OPN}_3\text{C}_6\text{H}_{18}$  ( $\epsilon$ ) (1.842(4)-2.042(4) Å).<sup>14</sup> Όπως αποδεικνύεται, παρόμοιες γωνίες εμφανίζονται στο (**1**) και σε ένα μεγάλο αριθμό συμπλόκων που περιέχουν τον πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O}_2)$ , παρουσιάζοντας πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία γύρω από τα ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Ανάμεσα σε αυτά τα σύμπλοκα βρίσκονται τα ( $\gamma$ ) (45.2(4)-100.8(4) °), ( $\epsilon$ ) (45.2(2)-102.8(2) °), και  $\text{TiO}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (46.72(6)- 95.73(6) °).<sup>15</sup>

Ας σημειωθεί εδώ ότι οι κιτρικοί υποκαταστάτες υιοθετούν έναν αναπάντεχο σχηματισμό με τη δέσμευση τους στα ιόντα τιτανίου. Τα άτομα άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5) και C(6) της κιτρικής “ραχοκοκαλιάς” είναι ομοεπίπεδα με την μεγαλύτερη απόκλιση, να είναι 0.086 Å για τον C(2). Επιπλέον, το κεντρικό καρβοξυλικό επίπεδο O(4)-C(4)-O(5) περιστρέφεται περίπου 8° έξω από το επίπεδο O(3)-C(3)-C(4). Αυτές οι τιμές είναι ανάλογες με αυτές που παρατηρούνται για σύμπλοκα βαναδίου(V)-υπερόξο-κιτρικού, υποδεικνύοντας μια παρόμοια προσέγγιση του κιτρικού στο μεταλλικό ιόν κατά την ιοντική “συναρμολόγηση”.

Στο πλέγμα του συμπλόκου (**1**) είναι επίσης παρόντα τέσσερα αμμωνιακά αντισταθμιστικά ιόντα καθώς και δύο κρυσταλλικά μόρια νερού. Τα αμμωνιακά κατιόντα και τα μόρια νερού του διαλύτη βρίσκονται σε επαφή με τα καρβοξυλικά οξυγόνα των κιτρικών υποκαταστατών και με τα υπερόξο οξυγόνα, καθιστώντας ένα ισχυρό δίκτυο δεσμών υδρογόνου (πίνακας 3), υπεύθυνο για την σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του (**1**).



Σχήμα 6 Διάγραμμα ORTEP του ανιόντος  $[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{4-}$

**Πίνακας 2:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών [ $\text{\AA}$ ] και γωνίες [deg] του **(1)**.

Ti-O(8)	1.852(2)
Ti-O(9)	1.890(2)
Ti-O(3)	2.023(1)
Ti-O(7)	2.026(2)
Ti-O(5)'	2.049(2)
Ti-O(1)'	2.069(2)
Ti-O(3)'	2.085(2)
O(1)-C(1)	1.288(2)
O(1)-Ti'	2.069(2)
O(3)-C(3)	1.420(2)
O(3)-Ti'	2.085(2)
O(5)-C(4)	1.286(2)
O(5)-Ti'	2.049(2)
O(7)-C(6)	1.304(2)
O(8)-O(9)	1.462(2)
O(2)-C(1)	1.229(3)
O(4)-C(4)	1.230(3)
O(6)-C(6)	1.227(3)
C(1)-C(2)	1.504(3)
C(2)-C(3)	1.525(3)
C(3)-C(5)	1.527(3)
C(3)-C(4)	1.535(3)
C(5)-C(6)	1.505(3)
O(8)-Ti-O(9)	45.97(7)
O(8)-Ti-O(3)	87.15(7)
O(9)-Ti-O(3)	132.42(6)
O(8)-Ti-O(7)	95.71(7)
O(9)-Ti-O(7)	92.49(7)
O(3)-Ti-O(7)	83.32(6)
O(8)-Ti-O(5)'	86.82(7)
O(9)-Ti-O(5)'	87.09(7)
O(3)-Ti-O(5)'	99.87(6)
O(7)-Ti-O(5)'	176.05(6)
O(8)-Ti-O(1)'	128.05(6)
O(9)-Ti-O(1)'	82.08(6)
O(3)-Ti-O(1)'	143.59(6)
O(7)-Ti-O(1)'	83.97(6)
O(5)' -Ti-O(1)'	92.08(6)
O(8)-Ti-O(3)'	148.70(6)
O(9)-Ti-O(3)'	153.31(6)
O(3)-Ti-O(3)'	71.36(6)

O(7)-Ti-O(3)'	103.80(6)
O(5)' -Ti-O(3)'	75.21(6)
O(1)' -Ti-O(3)'	78.83(5)
Ti-O(3)-Ti'	108.64(6)
O(2)-C(1)-O(1)	122.4(2)
O(2)-C(1)-C(2)	118.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)	119.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	115.3(2)
O(3)-C(3)-C(2)	108.4(2)
O(3)-C(3)-C(5)	112.2(2)
C(2)-C(3)-C(5)	110.2(2)
O(3)-C(3)-C(4)	107.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	110.8(2)
C(5)-C(3)-C(4)	107.5(2)
O(4)-C(4)-O(5)	124.3(2)
O(4)-C(4)-C(3)	120.6(2)
O(5)-C(4)-C(3)	115.1(2)
C(6)-C(5)-C(3)	112.3(2)
O(6)-C(6)-O(7)	122.0(2)
O(6)-C(6)-C(5)	121.0(2)
O(7)-C(6)-C(5)	117.0(2)

Μετασχηματισμοί που έγιναν για να δημιουργηθούν ισοδύναμα άτομα:

$\wedge$  -x, -y, -z+1

<b>Πίνακας 3:</b> Δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο (1).				
Αλληλεπίδραση	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Πράξη συμμετρίας
Ow-Hwa...O2	2.887	2.096	170.6	-x, -y, 1 -z
Ow-Hwb...O7	2.844	2.025	167.7	1 -x, -y, 1 -z
N1-HN1a...O9	3.006	2.164	156.9	-x, 1 -y, 1 -z
N1-HN1b...O6	2.853	2.019	156.0	-0.5 + x, 0.5 -y, 0.5 + z
N1-HN1c...O4	2.898	2.082	152.9	-0.5 -x, 0.5 + y, 0.5 -z
N1-HN1d...O5	3.039	2.236	166.2	-x, -y, 1 -z
N2-HN2a...O1	2.808	1.935	176.0	-x, -y, 1 -z
N2-HN2b...Ow	2.895	2.085	168.1	0.5 + x, 0.5 -y, 0.5 + z
N2-HN2c...O6	3.023	2.298	142.4	0.5 + x, 0.5 -y, 0.5 + z
N2-HN2d...O2	3.114	2.313	149.3	1 + x, y, z

### 3.3.β.2 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

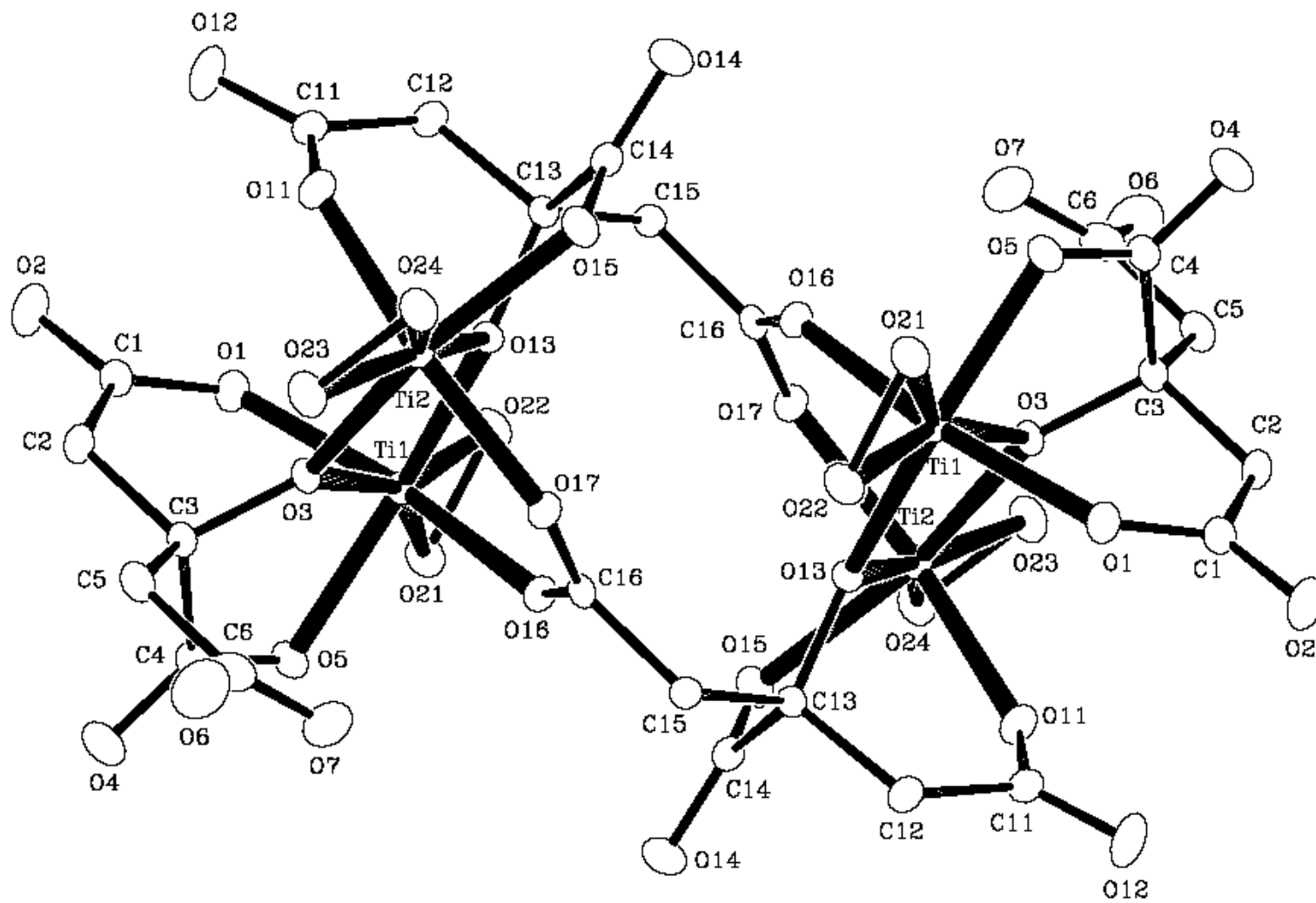
Οι κρυσταλλικές δομές των (2) και (3) αποτελούνται από ανιόντα και κατιόντα αμμωνίας και καλίου αντίστοιχα. Το σύμπλοκο (2) κρυσταλλώνει στην ομάδα συμμετρίας  $P\bar{1}$  με ένα μόριο ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το σύμπλοκο (3) κρυσταλλώνει στην ομάδα συμμετρίας  $P\bar{1}$  με ένα μόριο ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP για το ανιόν των (2) και (3) φαίνεται στο σχήμα 7. Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται μια επιλεγμένη λίστα από ενδοατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών για τα (2) και (3), ενώ κρυσταλλογραφικές λεπτομέρειες δίνονται στον πίνακα 1. Με βάση το γεγονός ότι και τα δύο σύμπλοκα (2) και (3) εμπεριέχουν το ίδιο ανιόν, οι δομές των δυο συμπλόκων θα παρουσιαστούν μαζί. Το τετραπυρηνικό ανιόν στα (2) και (3), το οποίο διαθέτει κέντρο αναστροφής αποτελείται από δύο επιμέρους διπυρηνικές μονάδες. Κάθε διπυρηνική μονάδα αποτελείται από δυο ιόντα τιτανίου(IV) συναρμοσμένα από δυο κιτρικούς υποκαταστάτες. Κάθε κιτρικό συνδέεται και με τα δύο ιόντα Ti(IV). Ο κεντρικός πυρήνας σε κάθε διμερή πλευρά αποτελείται από μια ρομβική μονάδα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ . Τα οξυγόνα της μονάδας του πυρήνα προέρχονται από τα αλκοξείδια των δύο κιτρικών υποκαταστατών που δεσμεύονται στα δυο ιόντα Ti(IV).

Το περιβάλλον συναρμογής γύρω από κάθε ιόν Ti(IV) σε κάθε πυρήνα, συμπληρώνεται με υπερόξο-ομάδες, μία για κάθε κέντρο Ti(IV). Η υπερόξο-ομάδα  $\text{O}_2^{2-}$  δεσμεύεται στο Ti(IV) πλευρικά με τρόπο  $\eta^2$  συμπληρώνοντας δύο θέσεις συναρμογής σε ισημερινό επίπεδο, ενώ οι εναπομείνουσες τρεις θέσεις συναρμογής συμπληρώνονται από ένα οξυγόνο (O5) από την κεντρική καρβόξυλο-ομάδα από το ένα κιτρικό και από τις δύο κεντρικές αλκόξυ-ομάδες (O3, O15) από αμφοτέρους συναρμοσμένους κιτρικούς υποκαταστάτες. Οι ακραίες κορυφές της διπυραμίδας καταλαμβάνονται από το τερματικό καρβοξυλικό οξυγόνο (O1) του ενός κιτρικού και το τερματικό καρβοξυλικό οξυγόνο (O16) ενός κιτρικού υποκαταστάτη από τη γειτονική διπυρηνική μονάδα. Συνεπώς, ο αριθμός συναρμογής γύρω από κάθε ιόν Ti(IV) είναι επτά, κάτι το οποίο αντανakλά ένα πενταγωνικό διπυραμιδικό περιβάλλον συναρμογής για κάθε ένα από τα μεταλλικά κέντρα. Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση του περιβάλλοντος συναρμογής γύρω από κάθε ιόν Ti(IV) κάθε πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$  στα (2) και (3) οφείλεται στο γεγονός ότι

οι δύο κιτρικοί υποκαταστάτες που δεσμεύονται στον πυρήνα δεν είναι ισοδύναμοι στα εξής: α) τον τρόπο συναρμογής γύρω από τα Ti(IV), και β) τον βαθμό πρωτονίωσης. Πιο συγκεκριμένα, ένας από τους κιτρικούς υποκαταστάτες σε κάθε διπυρηνική μονάδα είναι τριπλά αποπρωτονιωμένος και χρησιμοποιεί τρεις από τις τέσσερις θέσεις συναρμογής γύρω από κάθε Ti(IV) με την εναπομείνισσα πρωτονιομένη καρβοξυλική ομάδα να απομακρύνεται από το μεταλλικό κέντρο, ενώ το δεύτερο κιτρικό είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο, χρησιμοποιεί τρεις από τις τέσσερις θέσεις συναρμογής με την εναπομείνισσα αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα να εκτείνεται στο διπλανό διμερές και να δεσμεύεται με τον πυρήνα Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και με τα δύο ιόντα Ti(IV) με διδοντικό τρόπο. Συνεπώς, το δεύτερο κιτρικό δρα σαν συνδετική γέφυρα ανάμεσα στα δύο διμερή του τετραμερούς συμπλόκου.

Οι αποστάσεις των δεσμών Ti-O στα (2) και (3) είναι σε συμφωνία με αυτές άλλων συμπλόκων Ti(IV) που περιέχουν οξυγόνο, όπως τα (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (3) (1.852(2)-2.085(2) Å), Na<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>] · 11H<sub>2</sub>O (4) (1.819(2)-2.065(2) Å),<sup>12</sup> K<sub>2</sub>[Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>] · 5H<sub>2</sub>O (5) (1.825(2)-2.183(7) Å),<sup>13</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Ti<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] · 8H<sub>2</sub>O (6) (1.863(1)-2.085(1) Å),<sup>3</sup> και Ti(O<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · OPN<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>18</sub> (7) (1.842(4)-2.042(4) Å).<sup>14</sup> Παρατηρείται ότι οι γωνίες στα (2) και (3) είναι παρόμοιες με αυτές ενός μεγάλου αριθμού συμπλόκων του περιέχουν τον πυρήνα Ti<sup>IV</sup>(O<sub>2</sub>) προσδίδοντας πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία γύρω από τα ιόντα τιτανίου(IV). Μερικά από αυτά είναι τα (2), (5) (45.2(4)-100.8(4) °), (7) (45.2(2)-102.8(2) °), και TiO<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (46.72(6)- 95.73(6) °).<sup>15</sup>

Έξι αντισταθμιστικά ιόντα αμμωνίας, ένα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και έξι μόρια νερού για το (2) και έξι αντισταθμιστικά ιόντα καλίου, ένα μόριο KOH και επτά μόρια κρυσταλλικού νερού για το (3) είναι παρόντα στα αντίστοιχα πλέγματα του κάθε τετραμερούς συμπλόκου. Σημειώνεται ότι τα αμμωνιακά κατιόντα και τα μόρια νερού του διαλύτη βρίσκονται σε επαφή με τα καρβοξυλικά οξυγόνα των κιτρικών υποκαταστατών και με τα υπερόξο οξυγόνα, δημιουργώντας ένα ισχυρό δίκτυο δεσμών υδρογόνου, υπεύθυνο για την σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του (2). Μια ανάλογη περίπτωση ισχύει και για τα ιόντα καλίου που βρίσκονται σε επαφή με τα οξυγόνα για το πλέγμα του (3). Τα κρυσταλλικά μόρια νερού μαζί με τα οξυγόνα των κιτρικών υποκαταστατών είναι υπεύθυνα για το δίκτυο δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 7: Διάγραμμα ORTEP του ανιόντος  $[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{6-}$

**Πίνακας 4:** Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες [deg] του **(2)**.

Ti(1)-O(21)	1.8647(14)	O(21)-Ti(1)-O(22)	45.68(6)
Ti(1)-O(22)	1.8907(14)	O(21)-Ti(1)-O(13)	131.85(6)
Ti(1)-O(13)	2.0051(14)	O(22)-Ti(1)-O(13)	86.77(6)
Ti(1)-O(16)#1	2.0194(14)	O(21)-Ti(1)-O(16)#1	99.26(6)
Ti(1)-O(3)	2.0426(13)	O(22)-Ti(1)-O(16)#1	103.12(6)
Ti(1)-O(1)	2.0545(14)	O(13)-Ti(1)-O(16)#1	82.35(6)
Ti(1)-O(5)	2.0705(14)	O(21)-Ti(1)-O(3)	153.26(6)
Ti(1)-Ti(2)	3.2150(12)	O(22)-Ti(1)-O(3)	158.10(6)
Ti(2)-O(24)	1.8606(14)	O(13)-Ti(1)-O(3)	74.70(5)
Ti(2)-O(23)	1.8763(14)	O(16)#1-Ti(1)-O(3)	86.14(6)
Ti(2)-O(11)	2.0192(15)	O(21)-Ti(1)-O(1)	91.29(6)
Ti(2)-O(3)	2.0222(14)	O(22)-Ti(1)-O(1)	91.18(6)
Ti(2)-O(17)#1	2.0587(14)	O(13)-Ti(1)-O(1)	97.84(6)
Ti(2)-O(13)	2.0607(13)	O(16)#1-Ti(1)-O(1)	165.67(5)
Ti(2)-O(15)	2.0696(14)	O(3)-Ti(1)-O(1)	80.13(6)
O(1)-C(1)	1.288(2)	O(21)-Ti(1)-O(5)	77.91(6)
O(3)-C(3)	1.414(2)	O(22)-Ti(1)-O(5)	123.56(6)
O(5)-C(4)	1.275(2)	O(13)-Ti(1)-O(5)	149.20(5)
O(11)-C(11)	1.299(2)	O(16)#1-Ti(1)-O(5)	85.10(6)
O(13)-C(13)	1.417(2)	O(3)-Ti(1)-O(5)	76.49(5)
O(15)-C(14)	1.284(2)	O(1)-Ti(1)-O(5)	87.70(6)
O(16)-C(16)	1.266(2)	O(21)-Ti(1)-Ti(2)	168.82(4)
O(16)-Ti(1)#1	2.0194(13)	O(22)-Ti(1)-Ti(2)	125.12(5)
O(17)-C(16)	1.268(2)	O(13)-Ti(1)-Ti(2)	38.36(4)
O(17)-Ti(2)#1	2.0587(14)	O(16)#1-Ti(1)-Ti(2)	75.64(4)
O(21)-O(22)	1.458(2)	O(3)-Ti(1)-Ti(2)	37.50(4)
O(23)-O(24)	1.461(2)	O(1)-Ti(1)-Ti(2)	95.56(4)
C(1)-O(2)	1.242(2)	O(5)-Ti(1)-Ti(2)	111.12(4)
C(1)-C(2)	1.511(3)	O(24)-Ti(2)-O(23)	46.04(6)
C(2)-C(3)	1.538(3)	O(24)-Ti(2)-O(11)	95.84(6)
C(3)-C(5)	1.522(2)	O(23)-Ti(2)-O(11)	96.02(7)
C(3)-C(4)	1.546(3)	O(24)-Ti(2)-O(3)	132.01(6)
C(4)-O(4)	1.233(2)	O(23)-Ti(2)-O(3)	86.21(6)
C(5)-C(6)	1.497(3)	O(11)-Ti(2)-O(3)	93.36(6)
C(6)-O(7)	1.202(3)	O(24)-Ti(2)-O(17)#1	95.53(6)
C(6)-O(6)	1.334(3)	O(23)-Ti(2)-O(17)#1	97.39(6)
C(11)-O(12)	1.229(2)	O(11)-Ti(2)-O(17)#1	166.28(5)
C(11)-C(12)	1.518(3)	O(3)-Ti(2)-O(17)#1	84.68(5)
C(12)-C(13)	1.537(3)	O(24)-Ti(2)-O(13)	154.04(6)
C(13)-C(15)	1.529(2)	O(23)-Ti(2)-O(13)	159.64(6)
C(13)-C(14)	1.552(3)	O(11)-Ti(2)-O(13)	80.98(6)
C(14)-O(14)	1.225(2)	O(3)-Ti(2)-O(13)	73.94(5)
C(15)-C(16)	1.513(3)	O(17)#1-Ti(2)-O(13)	85.44(5)
O(25)-O(25)#2	1.430(5)	O(24)-Ti(2)-O(15)	78.11(6)



O(23)-Ti(2)-O(15)	124.10(6)	C(5)-C(3)-C(2)	109.2(2)
O(11)-Ti(2)-O(15)	86.08(6)	O(3)-C(3)-C(4)	107.24(14)
O(3)-Ti(2)-O(15)	149.61(5)	C(5)-C(3)-C(4)	110.8(2)
O(17)#1-Ti(2)-O(15)	88.78(6)	C(2)-C(3)-C(4)	108.02(15)
O(13)-Ti(2)-O(15)	75.97(5)	O(4)-C(4)-O(5)	123.9(2)
O(24)-Ti(2)-Ti(1)	167.04(5)	O(4)-C(4)-C(3)	120.3(2)
O(23)-Ti(2)-Ti(1)	123.85(5)	O(5)-C(4)-C(3)	115.6(2)
O(11)-Ti(2)-Ti(1)	93.35(4)	C(6)-C(5)-C(3)	113.9(2)
O(3)-Ti(2)-Ti(1)	37.95(4)	O(7)-C(6)-O(6)	123.0(2)
O(17)#1-Ti(2)-Ti(1)	76.75(4)	O(7)-C(6)-C(5)	125.6(2)
O(13)-Ti(2)-Ti(1)	37.14(4)	O(6)-C(6)-C(5)	111.4(2)
O(15)-Ti(2)-Ti(1)	111.69(4)	O(12)-C(11)-O(11)	121.5(2)
C(1)-O(1)-Ti(1)	134.17(12)	O(12)-C(11)-C(12)	118.4(2)
C(3)-O(3)-Ti(2)	141.25(11)	O(11)-C(11)-C(12)	120.1(2)
C(3)-O(3)-Ti(1)	113.63(10)	C(11)-C(12)-C(13)	113.96(15)
Ti(2)-O(3)-Ti(1)	104.55(6)	O(13)-C(13)-C(15)	111.78(15)
C(4)-O(5)-Ti(1)	116.53(12)	O(13)-C(13)-C(12)	107.41(14)
C(11)-O(11)-Ti(2)	132.32(12)	C(15)-C(13)-C(12)	111.89(14)
C(13)-O(13)-Ti(1)	139.29(10)	O(13)-C(13)-C(14)	107.33(13)
C(13)-O(13)-Ti(2)	112.67(10)	C(15)-C(13)-C(14)	109.08(14)
Ti(1)-O(13)-Ti(2)	104.50(6)	C(12)-C(13)-C(14)	109.22(15)
C(14)-O(15)-Ti(2)	115.19(11)	O(14)-C(14)-O(15)	124.7(2)
C(16)-O(16)-Ti(1)#1	132.90(12)	O(14)-C(14)-C(13)	119.7(2)
C(16)-O(17)-Ti(2)#1	129.25(11)	O(15)-C(14)-C(13)	115.5(2)
O(22)-O(21)-Ti(1)	68.10(8)	C(16)-C(15)-C(13)	111.03(14)
O(21)-O(22)-Ti(1)	66.22(7)	O(16)-C(16)-O(17)	125.0(2)
O(24)-O(23)-Ti(2)	66.41(7)	O(16)-C(16)-C(15)	116.3(2)
O(23)-O(24)-Ti(2)	67.54(8)	O(17)-C(16)-C(15)	118.7(2)
O(2)-C(1)-O(1)	121.5(2)		
O(2)-C(1)-C(2)	117.3(2)		
O(1)-C(1)-C(2)	121.3(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	116.2(2)		
O(3)-C(3)-C(5)	113.70(15)		
O(3)-C(3)-C(2)	107.73(15)		
		<p>Μετασχηματισμοί που έγιναν για να δημιουργηθούν ισοδύναμα άτομα: #1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+1,-y,-z</p>	

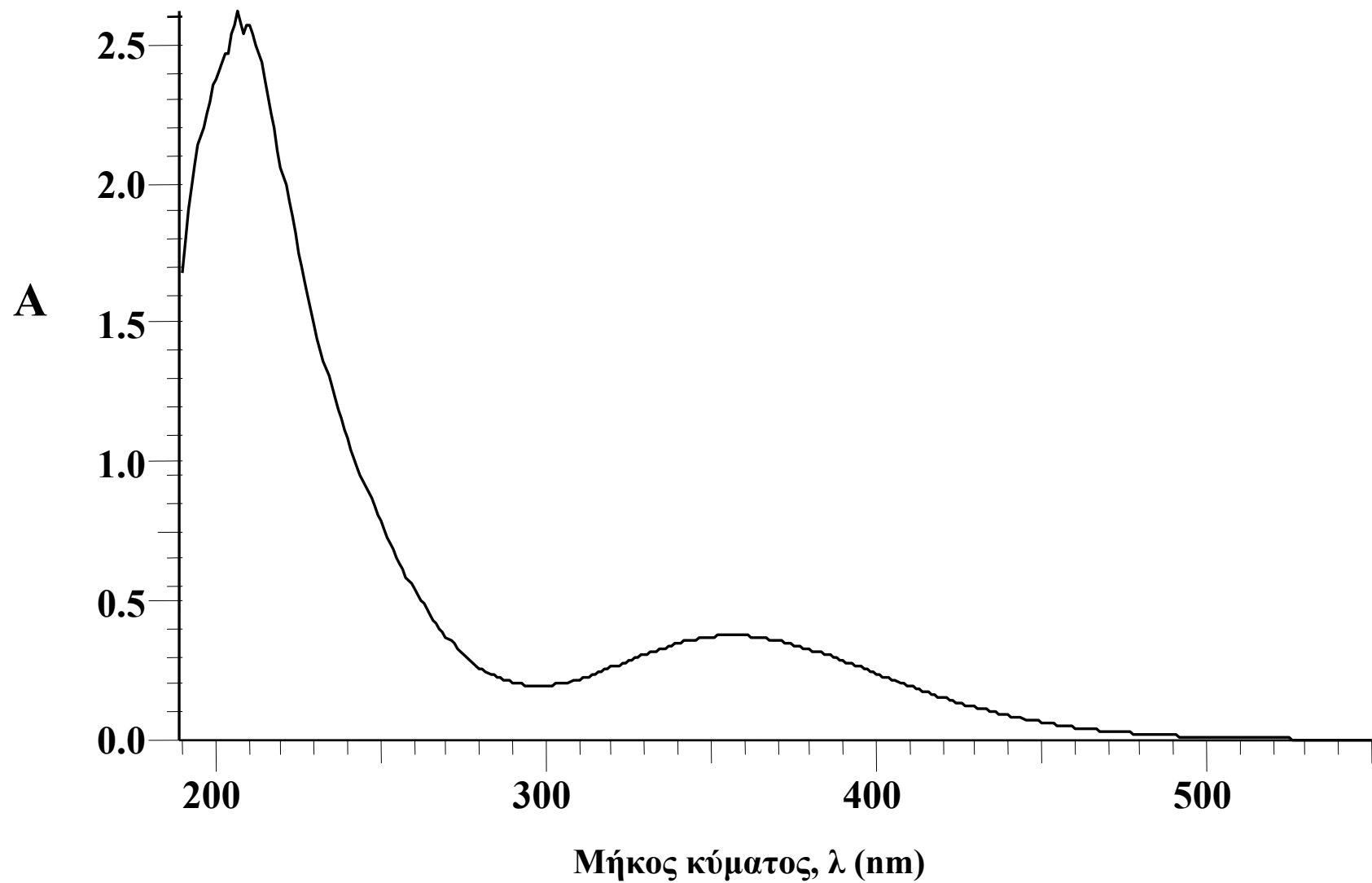
### 3.3.γ Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού UV/Visible.

#### 3.3.γ.1 $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

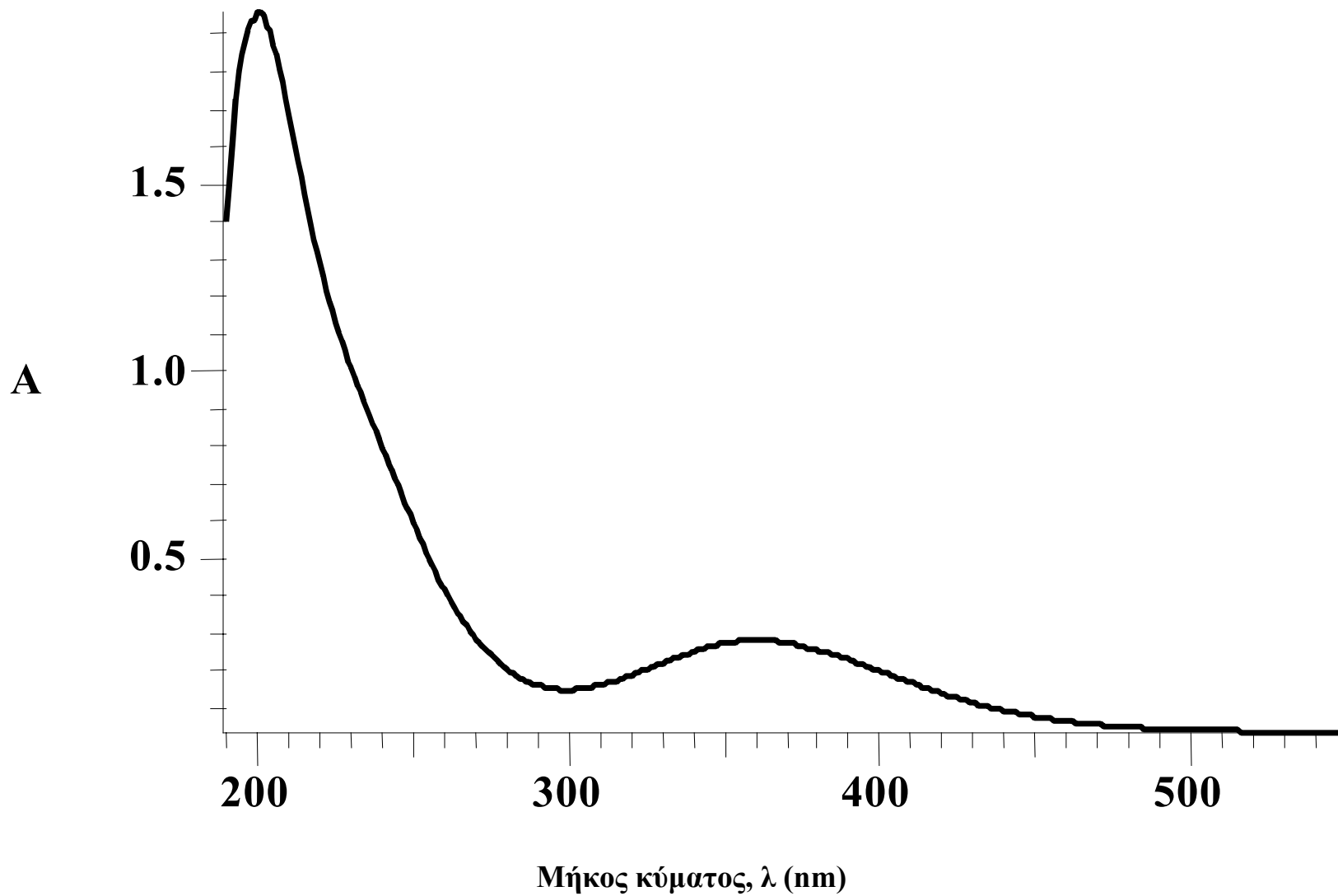
Για τις μετρήσεις UV/Vis χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο Hitachi U-2001, με εύρος 200-900 nm. Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου (1) καταγράφηκε, σε νερό και σε pH ~ 4, όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Το φάσμα δείχνει μια απορρόφηση στα 356 nm ( $\epsilon = 2,716$ ) με μια αυξανόμενη απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους στα 207 nm ( $\epsilon = 21,129$ ). Το φάσμα δεν εμφάνισε άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά πέρα των 500 nm. Δεδομένου του γεγονότος ότι το Ti(IV) δεν έχει d ηλεκτρόνια, δόθηκε βάση στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος.<sup>16</sup> Η παρουσία την ασθενέστερης απορρόφησης στα 356 nm μπορεί να αποδοθεί λογικά σε μια μετάβαση  $\pi_v^* \rightarrow d$ , λόγω μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (ligand to metal charge transfer, LMCT). Επιπλέον, η έντονη απορρόφηση στα 207 nm μπορεί να συσχετιστεί με μια μετάβαση  $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$  LMCT. Η απορρόφηση αυτή προτάθηκε ότι εμφανίζεται σε ενέργειες μεγαλύτερες από την  $\pi_v^* \rightarrow d$  μετάβαση, εξαιτίας της σταθεροποίησης του σ δεσμικού τροχιακού από το  $\pi_h^*$  υπερόξο στο μέταλλο Ti(IV), κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.<sup>17</sup>

#### 3.3.γ.2 $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

Στη συνέχεια και το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου (2) καταγράφηκε σε νερό και σε pH ~ 4, όπως φαίνεται στο σχήμα 9. Σημειώνεται ότι το φάσμα δείχνει μια απορρόφηση στα 361 nm ( $\epsilon = 1,530$ ) και μια απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους στα 201 nm ( $\epsilon = 10,589$ ), ενώ φάσμα ήταν δεν εμφάνισε άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά πέρα των 500 nm. Όπως αναφέρθηκε ήδη το Ti(IV) δεν έχει d ηλεκτρόνια, και για το λόγο αυτό επικεντρωθήκαμε στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος.<sup>16</sup> Η παρουσία την μικρότερης απορρόφησης στα 361 nm αποδίδεται σε μετάβαση  $\pi_v^* \rightarrow d$ , λόγω μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο (LMCT). Ακόμη, η έντονη απορρόφηση στα 201 nm αποδίδεται σε μετάβαση  $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$  LMCT. Η απορρόφηση αυτή προτάθηκε ότι εμφανίζεται σε ενέργειες μεγαλύτερες από την  $\pi_v^* \rightarrow d$  μετάβαση, εξαιτίας της σταθεροποίησης του σ δεσμικού τροχιακού από το  $\pi_h^*$  υπερόξο στο μέταλλο Ti(IV).<sup>17</sup>



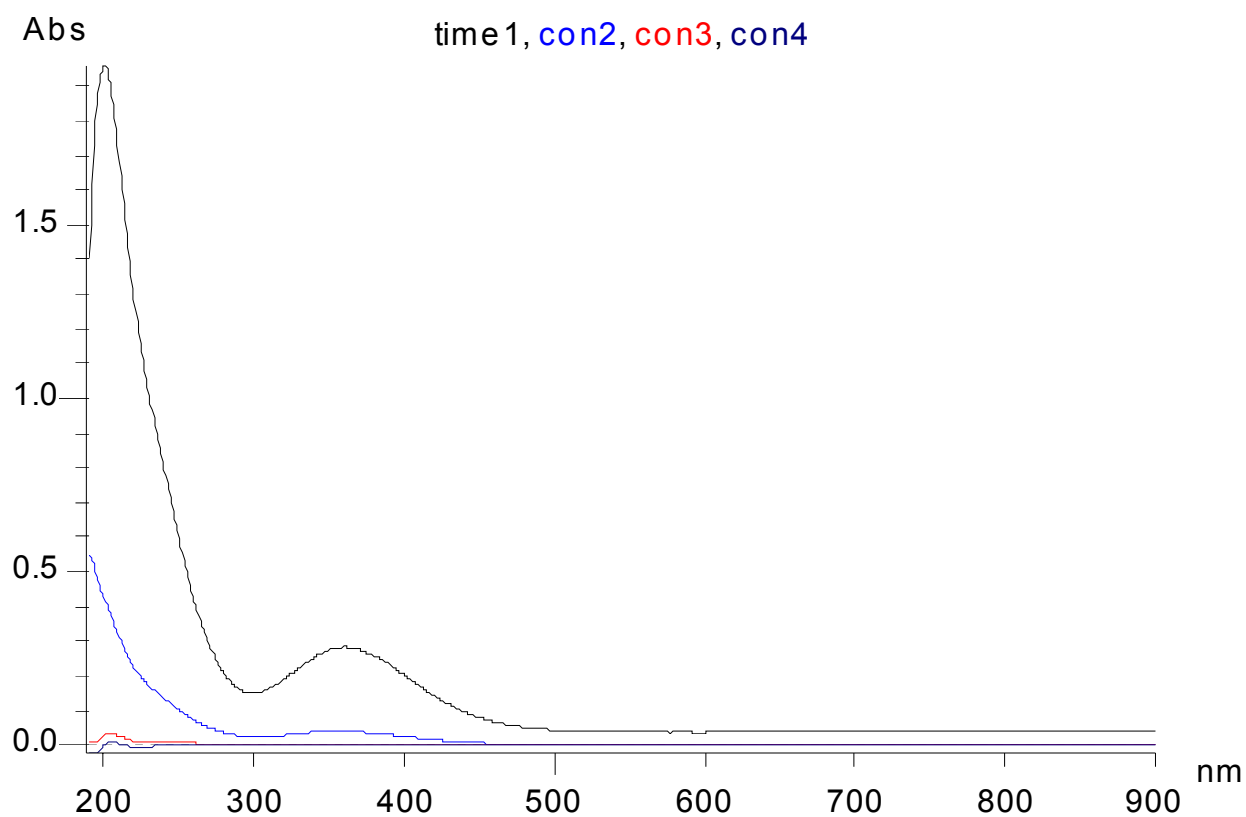
Σχήμα 8: Ηλεκτρονικό φάσμα του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) στο νερό.



**Σχήμα 9:** Ηλεκτρονικό φάσμα του  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (**2**) στο νερό.

### 3.3.γ.3 Μελέτες σταθερότητας του $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ .

Επιδιώχθηκε η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου τόσο με την πάροδο του χρόνου, όσο και με την συνεχή αραιώση διαλύματος αυτού. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  και παρασκευάστηκαν τέσσερα διαλύματα συγκεντρώσεων:  $\text{time1} = \text{con1} = 1.850 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{con2} = 0.222 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{con3} = 0.013 \times 10^{-4} \text{ M}$  και  $\text{con4} = 0.0004 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Τα φάσματα που λήφθηκαν φαίνονται στο σχήμα 10, ενώ ταυτόχρονα παρακολούθηθηκε και η σταθερότητα του συμπλόκου με τον χρόνο, με τη λήψη δέκα φασμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 11, όπου  $\text{time1}$  = χρονική στιγμή μηδέν και  $\text{time2}$  έως  $\text{time9}$  είναι φάσματα λαμβανόμενα ανά 5 min, και  $\text{time10}$  είναι το φάσμα που λαμβάνεται μετά από 60 min από το φάσμα  $\text{time9}$ . Σκοπός της προσπάθειας αυτής ήταν να εξεταστεί η σταθερότητα του  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  με την πάροδο του χρόνου. Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι η ένωση είναι ιδιαίτερα σταθερή σε διάλυμα, με την πάροδο του χρόνου, αφού τα φάσματα ουσιαστικά αλληλεπικαλύπτονται. Ας σημειωθεί ότι οι απορροφήσεις στα 361 nm και 201 nm, που φαίνονται οφείλονται σε LMCT (ligand to metal charge transfer  $\text{Ti}^{\text{IV}}-(\text{O})^{2-}$ ) μεταπτώσεις, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και δίνουν πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών παρατίθενται στα επόμενα δύο σχήματα.



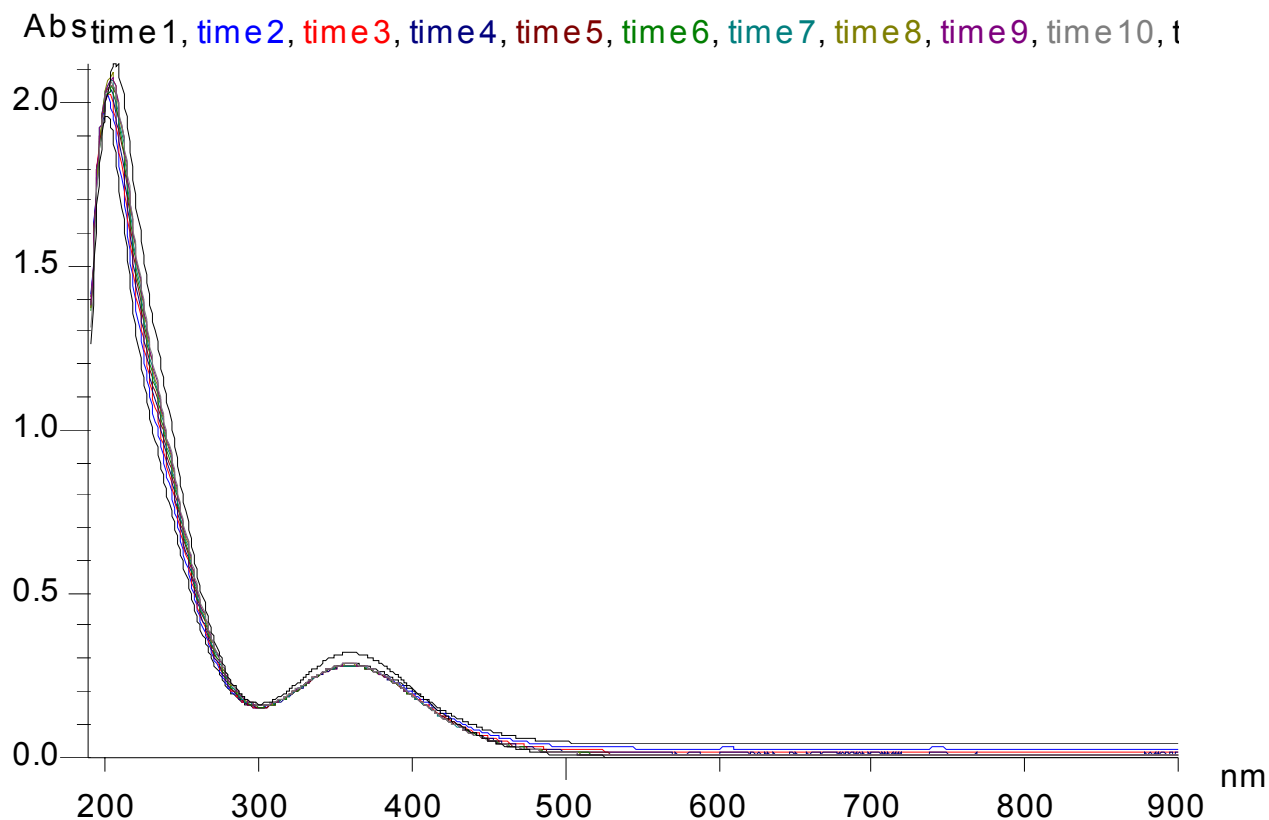
time1= con1 =  $1.850 \times 10^{-4}$  M

con2 =  $0.222 \times 10^{-4}$  M

con3 =  $0.013 \times 10^{-4}$  M

con4 =  $0.0004 \times 10^{-4}$  M

**Σχήμα 10:** Μετρήσεις UV-Vis (Concentration dependent) για το  
 $\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$



Όπου time1 = χρονική στιγμή μηδέν, time2 έως time9 είναι φάσματα ανά 5 min, και time10 είναι το φάσμα μετά από 60 min από το φάσμα time9. Σκοπός μας να εξετάσουμε την σταθερότητα του  $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  με την πάροδο του χρόνου.

**Σχήμα 11:** Μετρήσεις UV-Vis (Time dependent) για το  
 $[\text{NH}_4]_6[\text{Ti}_4(\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

### 3.3.δ Φασματοσκοπία FT-Raman.

Οι μετρήσεις FT-Raman πραγματοποιήθηκαν σε ένα Brucker (D) FRA-106/S συνδεδεμένο με EQUINOX 55 φασματόμετρο. Μια δίοδος R510, που παρείχε λέιζερ Nd:YAG πολωμένο, στα 1064 nm χρησιμοποιήθηκε για διέγερση Raman σε 180° σκέδαση φωτός. Το οπτικό φίλτράρισμα μείωσε την ελαστική σκέδαση Rayleigh και σε συνδυασμό με ένα διαχωριστή δέσμης CaF<sub>2</sub> αλλά και ενός ανιχνευτή Ge (ψυχωμένου από υγρό άζωτο) επέτρεψαν την καταγραφή φασμάτων Raman, από 50 έως 3300 cm<sup>-1</sup> στην περιοχή Stokes. Τα προκύπτοντα φάσματα ήταν αποτέλεσμα περίπου 350 σαρώσεων, καταγεγραμμένα σε ανάλυση 4 cm<sup>-1</sup>. Η εξωτερική ισχύς του λέιζερ που εφαρμόστηκε στα δείγματα ήταν ~300 mW.

Η φασματοσκοπία Raman επιστρατεύθηκε για να παρέχει δομικές λεπτομέρειες για τα σύμπλοκα, τα οποία παρασκευάστηκαν. Η συγκεκριμένη φασματοσκοπική τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς από την επιστημονική κοινότητα για την αναφορά συναρμοσμένων υπερόξο-ειδών, λόγω της παρουσίας της ευδιάκριτης δόνησης O-O.<sup>18</sup> Στο σχήμα 12 φαίνεται το φάσμα Raman του συμπλόκου (**1**) σε στερεά κατάσταση, διεγερμένο από μια ορατή ακτίνα λέιζερ, υποδεικνύοντας τις δονήσεις για τα μέταλλο-συναρμοσμένα υπερόξο είδη. Για καλύτερα πειραματικά αποτελέσματα, το φως του λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυκλικά πολωμένο. Οι πιο έντονες κορυφές σκέδασης Raman παρουσιάζονται στα 606 και 880 cm<sup>-1</sup> και αποδίδονται στις Ti-O<sub>2</sub> και O-O συμμετρικές δονήσεις τάσης αντίστοιχα, σε συμφωνία με τα δεδομένα που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στην βιβλιογραφία για τα υπερόξο μεταλλικά σύμπλοκα με την υπερόξο ομάδα δεσμευμένη στο Ti.<sup>19,20,21</sup> Οι ασθενείς κορυφές Raman στα 530 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στην αντισυμμετρική τάση Ti-O<sub>2</sub>.

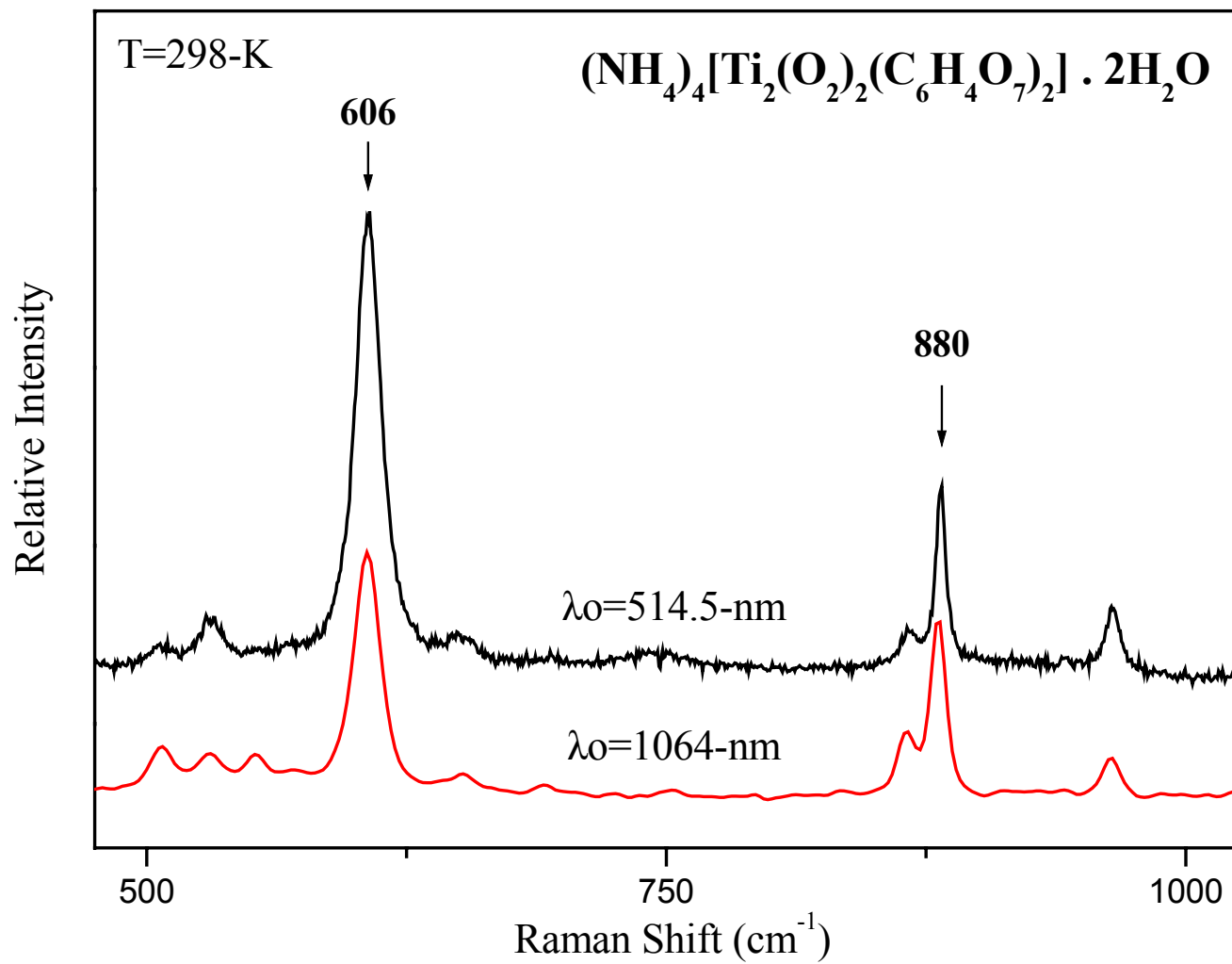
Μια παρόμοια ενεργειακή διάταξη των δονήσεων ν<sub>s</sub>(M-O) και ν<sub>as</sub>(M-O) έχει προηγουμένως παρατηρηθεί<sup>22</sup> για υπερόξο γεφυρωμένο ζεύγος διπυρηνικού συμπλόκου Cu(II), όπου και πιστοποιείται η σημασία της κάμψης του μετάλλου με την υπερόξο ομάδα. Μια άλλη ασθενής κουφή που δύσκολα μπορεί να αποδοθεί είναι αυτή των 866 cm<sup>-1</sup>. Το πιθανότερο είναι να προέρχεται από την σχάση της κανονικής δόνησης ν<sub>o-o</sub>. Κάτι ανάλογο έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες και είχε αποδοθεί είτε σε δόνηση “in-phase-out-of-phase” των υπερόξο ομάδων σε ενώσεις του τύπου ammonium

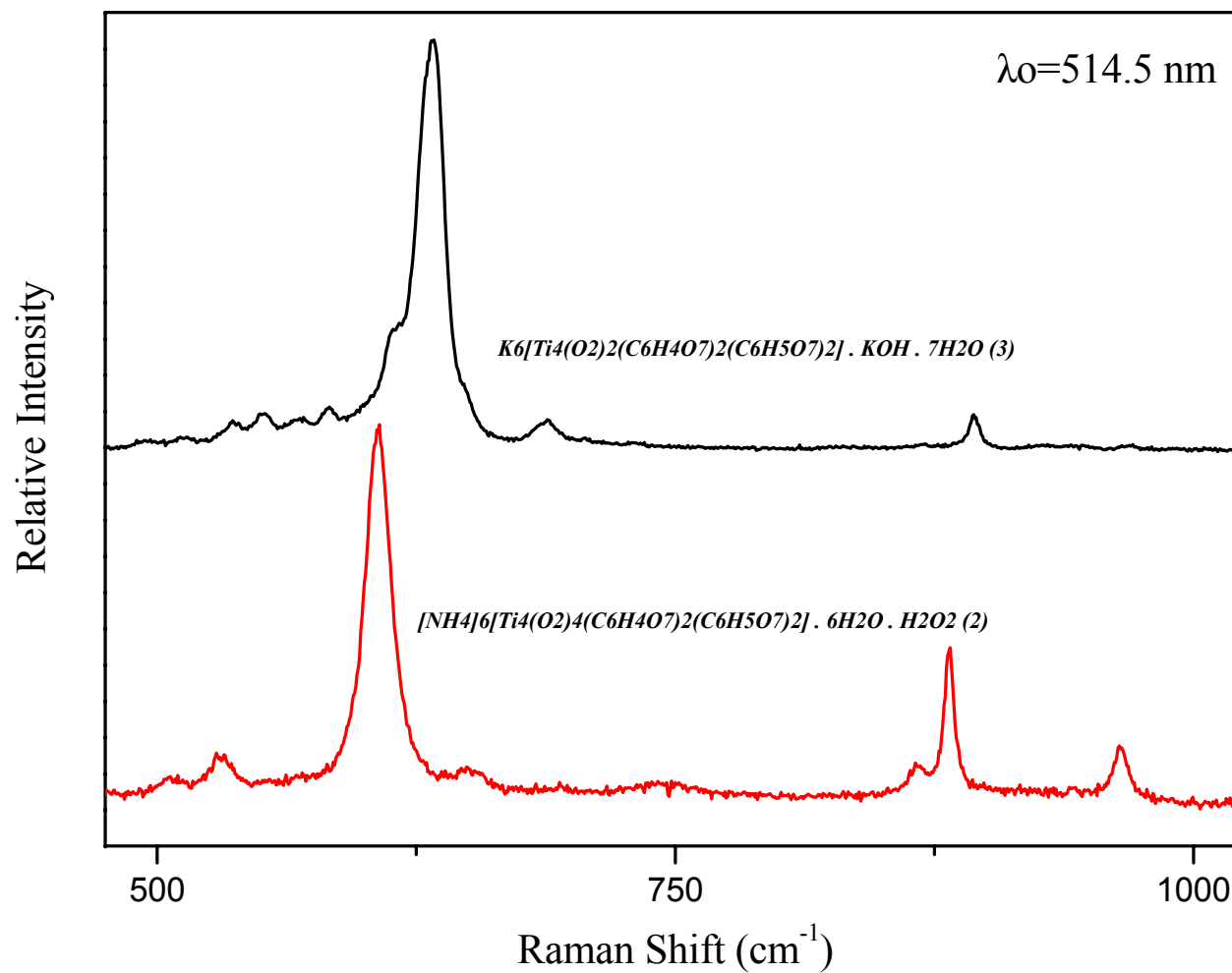


difluorodiper-oxytitanates(IV),<sup>20</sup> είτε σε μια συσχέτιση της σχάσης ανάμεσα στις ομάδες  $O_2^{2-}$  που είναι συνδεδεμένες με μέταλλο, σε διαφορετικές πλευρές συμμετρίας για το υπεροξείδιο του νατρίου. Ο λόγος της σύνδεσης αυτής της ερμηνείας για τη σχάση της κανονικής δόνησης  $\nu_{O-O}$  με την παρούσα περίπτωση, είναι η παρουσία του  $NH_4^+$  και  $H_2O$  ως ενδιάμεσα μόρια στο πλέγμα.

Συμπληρωματικά η κορυφή Raman στα  $606\text{ cm}^{-1}$  δείχνει ένα πρώιμο φαινόμενο συντονισμού Raman, αφού η γραμμή λέιζερ στα  $514.5\text{ nm}$  ανήκει στην ουρά της απορρόφησης της μετάπτωσης μεταφοράς φορτίου  $O_2^{2-} \rightarrow Ti(IV)$  του **(1)** στα  $356\text{ nm}$ . Το τελευταίο επιβεβαιώνεται με σχετικό FT-Raman φάσμα με διέγερση near-IR, όπου οι κορυφές Raman στα  $606$  και  $880\text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζουν συγκρίσιμες εντάσεις σκέδασης (κάτω μέρος σχήματος 12).

Κατά αναλογία, λαμβάνουμε τα φάσματα Raman των δυο τετραμερών συμπλόκων **(2)** και **(3)** που φαίνονται στο σχήμα 13. Οι πιο έντονες κορυφές σκέδασης Raman παρουσιάζονται στα  $607, 882\text{ cm}^{-1}$  για το **(2)** και  $632, 894\text{ cm}^{-1}$  για το **(3)**, αποδίδονται στις  $Ti-O_2$  και  $O-O$  συμμετρικές δονήσεις έκτασης αντίστοιχα. Οι ασθενείς κορυφές Raman στην ευρύτερη περιοχή  $530-560\text{ cm}^{-1}$  για τα **(2)** και **(3)**, αποδίδονται στην αντισυμμετρική τάση  $Ti-O_2$ .





**Σχήμα 13:** Επάνω: Φάσμα Raman του (3) σε στερεά κατάσταση, διέγερση στα 514.5 nm.  
Κάτω: Φάσμα Raman του (2) σε στερεά κατάσταση, διέγερση στα 514.5 nm.

### 3.3.ε Φασματοσκοπία NMR (στερεάς κατάστασης και διαλύματος).

Τα φάσματα υψηλής ανάλυσης (MAS) NMR (Magic Angle Spinning) στερεάς κατάστασης μετρήθηκαν στα 100.63 MHz, σε φασματόμετρο Bruker MSL400 NMR, ικανό υψηλής ισχύς αποσύζευξης  $^1\text{H}$ . Επιπλέον, η τιμή του spinning για τα πειράματα magic angle spinning ήταν 5 kHz σε ήπια θερμοκρασία 25 °C. Κάθε φάσμα NMR στερεάς κατάστασης ήταν αποτέλεσμα 200 σαρώσεων. Ακόμη, τα φάσματα δίνονται αναφορικά με το αδαμαντάνιο, το οποίο και εμφανίζει δύο κορυφές στα 26.5 και 37.6 ppm και εξωτερικό πρότυπο αναφοράς ήταν το TMS. Τα δείγματα για τα πειράματα NMR διαλύματος παρασκευάστηκαν με διάλυση των κρυστάλλων συμπλόκων σε  $\text{D}_2\text{O}$  σε συγκεντρώσεις 0.02-0.10 M. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker MSL-300. Οι κορυφές των φασμάτων αναφέρονται σε ppm και ως προς εξωτερικό πρότυπο TMS.

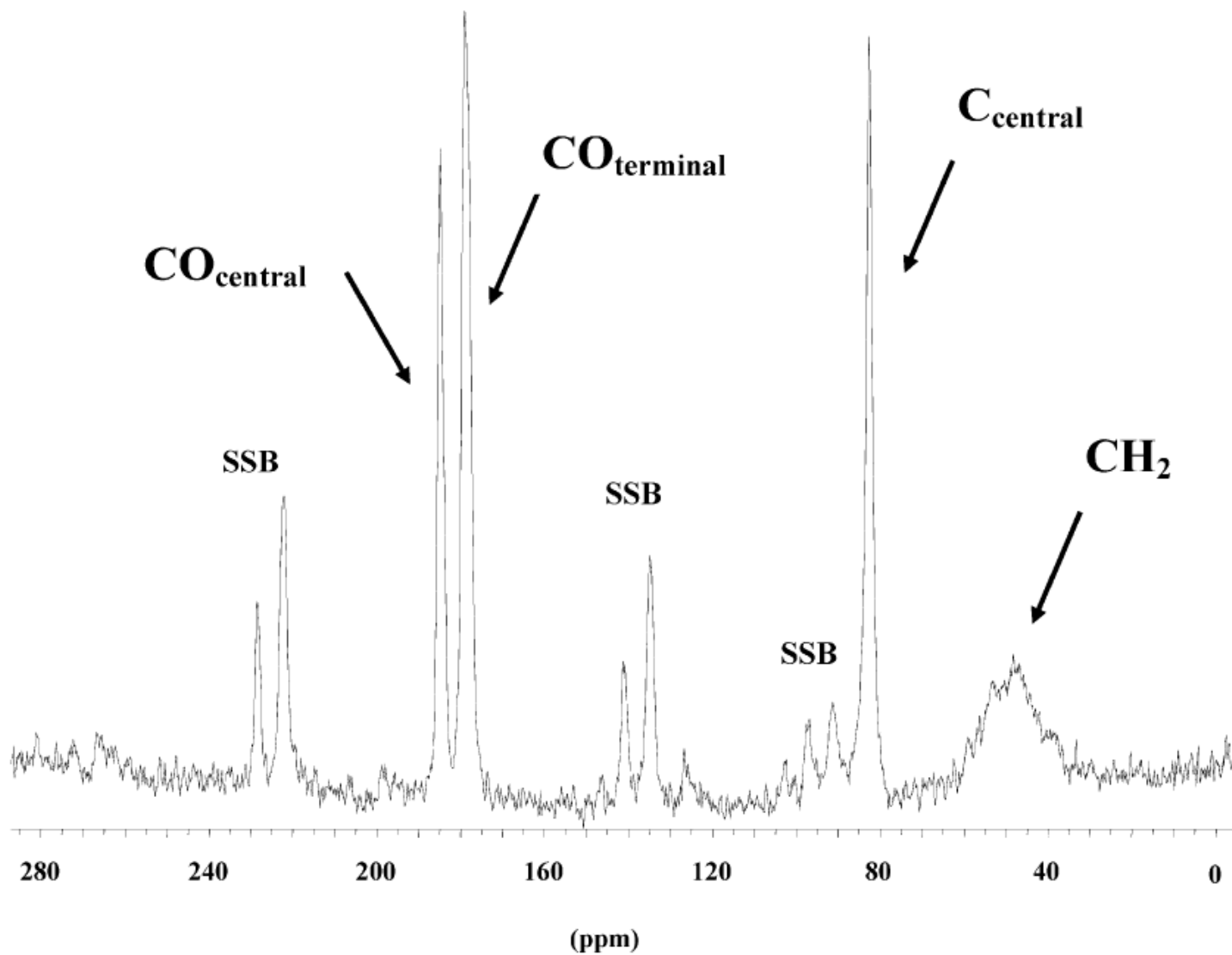
#### 3.3.ε.1 Φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης.

Το φάσμα MAS  $^{13}\text{C}$  NMR του (1) είναι σύμφωνο με την ερμηνεία της συναρμογής του κιτρικού γύρω από το ιόν  $\text{Ti(IV)}$ . Το φάσμα δείχνει τέσσερις ευδιάκριτες κορυφές (σχήμα 14). Δύο από αυτές βρίσκονται στην περιοχή υψηλών πεδίων, ενώ οι άλλες δυο στην περιοχή χαμηλών πεδίων. Οι ευρείες κορυφές, της περιοχής υψηλών πεδίων μπορούν να αποδοθούν στους δυο μεθυλενικούς άνθρακες (48.1 ppm) που βρίσκονται δίπλα στις ακραίες καρβοξυλο-ομάδες του κιτρικού υποκαταστάτη. Η κορυφή στα 82.6 ppm αποδίδεται λογικά στο κεντρικό άτομο άνθρακα δίπλα στη δεσμευμένη κεντρική καρβοξυλο-ομάδα. Στην περιοχή χαμηλών πεδίων όπου και αναμένονται οι κορυφές για τους καρβονυλικούς άνθρακες, παρατηρήθηκε μία μόνο κορυφή (179.0) για τις ακραίες καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τα δύο ιόντα  $\text{Ti(IV)}$  του κεντρικού πυρήνα. Επιπλέον, παρατηρείται μια κορυφή στα 184.9 για τον κεντρικό καρβοξυλικό άνθρακα του κιτρικού υποκαταστάτη. Το σήμα αυτό έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερα πεδία κατά 5.9 ppm σε σύγκριση με προηγούμενα σήματα για τελικές καρβοξυλικές ομάδες, εξαιτίας της παρουσίας της γειτονικής ιονισμένης, αλκόξυ ομάδας. Ένα παρόμοιο μοτίβο σημάτων  $^{13}\text{C}$  έχει παρατηρηθεί σε περιπτώσεις

μονοπυρηνικών συμπλόκων, όπως του  $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>23</sup> το τέτραπυρηνικό σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>24</sup> και διπυρηνικών συμπλόκων όπως του  $\text{Na}_2[\text{Bi}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>25</sup>

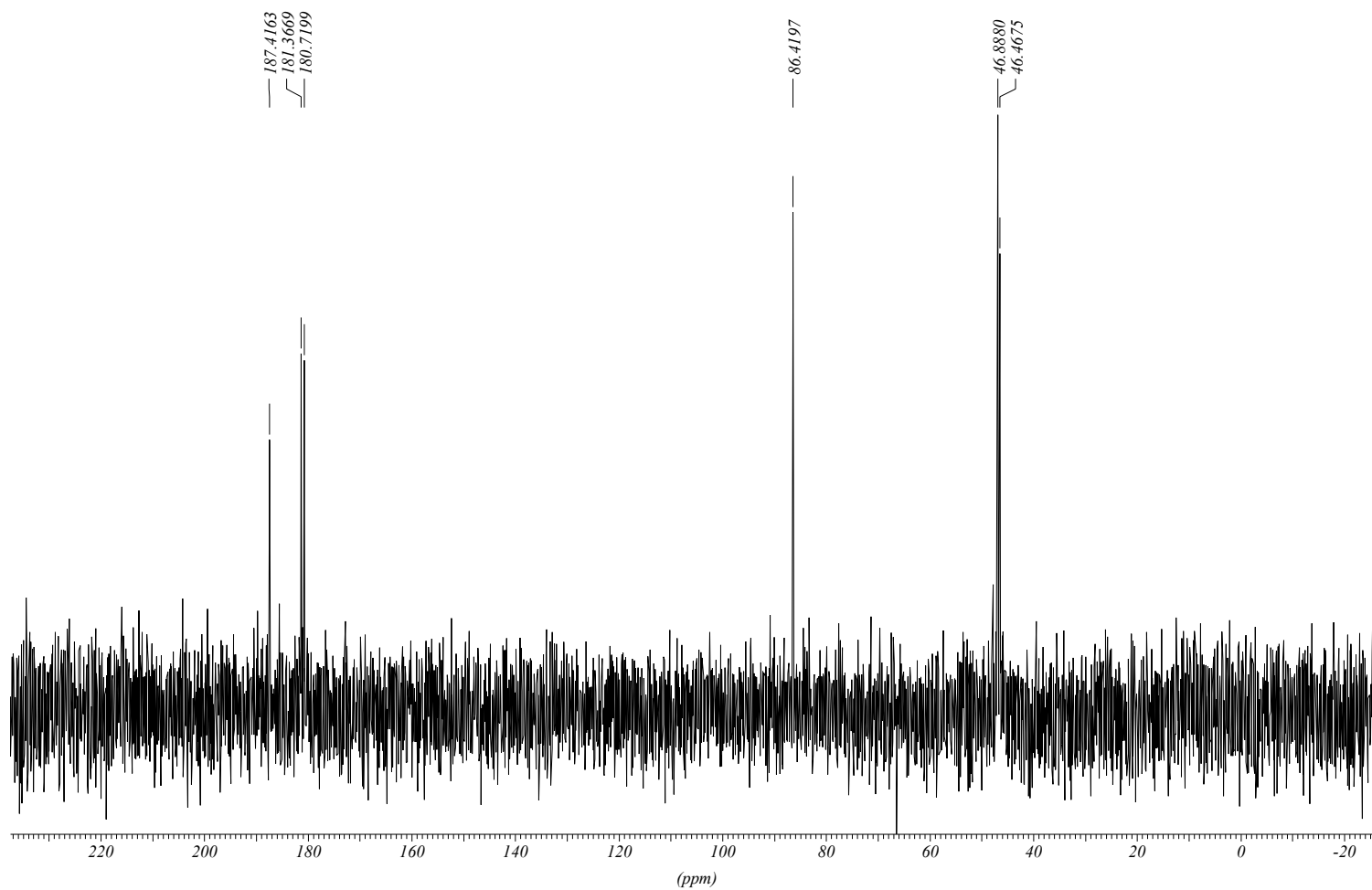
### 3.3.ε.2 Φασματοσκοπία NMR διαλύματος.

Το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR διαλύματος του συμπλόκου **(1)** καταγράφηκε σε  $\text{D}_2\text{O}$  (σχήμα 15). Το φάσμα έδειξε έξι κορυφές. Οι δύο εμφανίζονται στην περιοχή υψηλών πεδίων (46.5 και 46.9 ppm) και αποδίδονται στις ομάδες  $\text{CH}_2$  των συναρμοσμένων κιτρικών υποκαταστατών που ενώνουν τα δυο ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Η κορυφή στα 86.4 ppm αποδίδεται στον κεντρικό άνθρακα του συνδεδεμένου υποκαταστάτη. Τα δύο σήματα στα 180.7 και 181.4 ppm στην περιοχή χαμηλών πεδίων αποδίδονται στις ακραίες καρβοξυλικές ομάδες που συνδέονται με τα δύο ιόντα  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Επιπλέον, το σήμα που εμφανίζεται στα χαμηλά πεδία, (187.4 ppm), αποδίδεται στον κεντρικό καρβοξυλικό άνθρακα, που συνδέεται με το ιόν  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Το τελευταίο σήμα που αναφέρθηκε, έχει μετατοπιστεί σημαντικά (~7 ppm), σε χαμηλότερα πεδία, σε σχέση με τα άλλα δύο σήματα που ανήκουν στους ακραίους καρβοξυλικούς άνθρακες. Αυτή η μετατόπιση των 7 ppm περίπου, είναι συγκρίσιμη με αυτήν που παρουσιάζεται και στο φάσμα MAS  $^{13}\text{C}$  στερεάς κατάστασης του **(1)**. Και εδώ, η μετατόπιση δικαιολογείται με την εγγύτητα του κεντρικού καρβοξυλικού άνθρακα στην ιονισμένη αλκόξυ ομάδα του  $\text{Ti}(\text{IV})$  που συνδέεται με το κιτρικό. Συνολικά, παρατηρείται ομοιότητα ανάμεσα στα φάσματα στερεάς κατάστασης και διαλύματος. Ακολούθησαν χρόνο-εξαρτώμενα πειράματα NMR για το **(1)**, για περίοδο 24 h, τα οποία δεν έδειξαν σημαντικές αλλαγές στα σήματα και στις συχνότητες που αυτά παρατηρήθηκαν αρχικώς. Το τελευταίο, εδραιώνει την σταθερότητα του συμπλόκου στο διάλυμα.



Σχήμα 14: Φάσμα MAS  $^{13}\text{C}$  NMR του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).

SALCER.1



**Σχήμα 15:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR διαλύματος του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**).

### 3.4 ΣΥΖΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.

#### 3.4.1 Χημικές, Δομικές και φασματοσκοπικές θεωρήσεις του $d^0$ μεταλλικού ιόντος Ti(IV).

Συνθετικές προσπάθειες στο υδατικό, τριμερές σύστημα Ti(IV)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-κιτρικό οδήγησαν στην απομόνωση του πρώτου διπυρηνικού Ti-υπερόξο-κιτρικού συμπλόκου (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O **(1)** αλλά και των δύο πρώτων τετραπυρηνικών συμπλόκων Ti-υπερόξο-κιτρικού, [NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>[Ti<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O $\cdot$ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> **(2)** και K<sub>6</sub>[Ti<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O $\cdot$ KOH **(3)**. Κλειδί στις επιτυχίες αυτές προσπάθειες υπήρξε η κατάλληλη δραστηριότητα των συγκεκριμένων συστημάτων, στα οποία ο συγκεκριμένος τρόπος επιλογής του pH απέδωσε τα εν λόγω σύμπλοκα. Απαραίτητη στην διαλεύκανση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των υδατικών αυτών συστημάτων υπήρξε μια πληθώρα αναλυτικών και φασματοσκοπικών τεχνικών (FT-IR, Raman, UV-vis, <sup>13</sup>C-MAS NMR και <sup>13</sup>C NMR διαλύματος) που ενισχύθηκαν από την κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Όλα τα προηγούμενα καθώς και η παρουσία της ομάδας Ti(IV)-(O<sub>2</sub>) στον τρόπο συναρμογής του κιτρικού και κατ' επέκταση στην διαμόρφωση της πενταγωνικής διπυραμίδας (μία για την περίπτωση του **(1)** και από δύο για τα **(2)** και **(3)**) αντανακλούν την παρουσία του **(1)** και των **(2)**, **(3)** ως διακριτών ειδών.

Από την οπτική γωνία της χημείας Ti(IV)-κιτρικού, το μόνο συγγενικό μόριο του **(1)** που υπάρχει μέχρι σήμερα (πέραν των **(2)** και **(3)**) είναι το (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Ti<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] $\cdot$ 8H<sub>2</sub>O.<sup>3</sup> Το σύμπλοκο αυτό είναι τετραπυρηνικό, αποτελούμενο από δύο διακριτές διπυρηνικές μονάδες παρόμοιες με αυτήν στο σύμπλοκο **(1)**, κάθε μια από τις οποίες περιέχει ένα πυρήνα [TiO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Και τα δυο κιτρικά που συνδέονται στον πυρήνα αυτό είναι πλήρως αποπρωτονιωμένα. Επιπλέον, υπάρχουν δυο ακραίες καρβοξυλικές μονάδες σε κάθε μονάδα, μια για κάθε κιτρικό, οι οποίες δεν συμμετέχουν στην συναρμογή στο Ti(IV) του πυρήνα τους. Μία από αυτές τις καρβοξυλικές ομάδες δρα ως γέφυρα ανάμεσα στις δυο δομικές μονάδες, συνολικά στο σύμπλοκο, και συνδέεται με τον πυρήνα της γειτονικής διπυρηνικής μονάδας, με τρόπο διδοντικό (και με τα δύο κέντρα Ti(IV) της μονάδας). Έτσι, υπάρχουν δυο ακραίες καρβοξυλικές γέφυρες στο τετραπυρηνικό σύμπλοκο.



Συνεπώς τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά που συναντούνται στο **(1)** παρατηρούνται και στο σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ομοιότητες όπως: α) ο βαθμός αποπρωτονίωσης των κιτρικών και στα δύο είδη, β) η χρήση της κεντρικής καρβοξυλο-ομάδας και μιας από τις ακραίες καρβόξυλο-ομάδες για την συναρμογή στους πυρήνες Ti(IV), γ) ο αριθμός συναρμογής και η γεωμετρία γύρω από κάθε ιόν Ti(IV) και δ) οι υπερόξο ομάδες  $\text{O}_2^{2-}$  και στα δύο είδη βρίσκονται σε ισημερινό επίπεδο του πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ . Σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο είδη είναι: α) όλες οι δυνατές θέσεις συναρμογής των δύο κιτρικών υποκαταστατών στο **(1)** χρησιμοποιούνται για να συνδεθούν με τον πυρήνα, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στο σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , όπου μια από τις ακραίες καρβόξυλο-ομάδες δεν μετέχει στην συναρμογή και η άλλη χρησιμοποιείται ως γέφυρα με την διπλανή διπυρηνική μονάδα, β) κάθε καρβοξυλο-ομάδα του κιτρικού υποκαταστάτη στο **(1)** συναρμόζεται μονοδοντικά με τον πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ , σε αντίθεση με το άλλο σύμπλοκο όπου οι ακραίες καρβόξυλο-ομάδες συναρμόζονται στον πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$  διδοντικά.

Συγκρίνοντας την χημεία που παρουσιάστηκε με ανάλογες περιπτώσεις υδατικής χημείας μεταλλικού ιόντος με κιτρικό υποκαταστάτη, παρατηρούνται πολλές ομοιότητες και συγκλίσεις. Παράδειγμα αποτελεί η χημεία κιτρικού οξέος,  $\text{H}_2\text{O}_2$  και βαναδίου(V). Το βανάδιο είναι ένα στοιχείο γειτονικό του τιτανίου στον περιοδικό πίνακα, με την ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση ανάμεσα στα Ti(IV) και V(V). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι χημείες των δύο συστημάτων μπορεί να μοιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, σύγκριση της δομής του διπυρηνικού συμπλόκου **(1)** και του δομικά χαρακτηρισμένου διπυρηνικού συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  **(4)**,<sup>26</sup> οδηγεί σε έναν αριθμό ενδιαφερόντων παρατηρήσεων.

Ομοιότητες ανάμεσα στα δυο είδη αναφέρονται παρακάτω: α) Στο σύμπλοκο **(1)** το Ti(IV) διαθέτει ηλεκτρονική διαμόρφωση  $d^0$ . Την ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση διαθέτει το V(V) στο σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  **(4)**. β) Και στα δυο σύμπλοκα τα κιτρικά είναι πλήρως αποπρωτονιομένα. γ) Και στα δυο σύμπλοκα ο βασικός τρόπος συναρμογής του κιτρικού είναι ο ίδιος. Οι κιτρικοί υποκαταστάτες, χρησιμοποιώντας έναν ελάχιστο αριθμό θέσεων συναρμογής του μετάλλου, την κεντρική αλκόξυ-ομάδα και καρβόξυλο-ομάδα αγκυροβολούν στο μέταλλο. Το μοναδικό άλλο σύμπλοκο βαναδίου, όπου και τα δυο κιτρικά είναι πλήρως αποπρωτονιομένα και όλες οι

θέσεις συναρμογής χρησιμοποιούνται για την συναρμογή των ιόντων βαναδίου, είναι το  $(\text{NH}_4)_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>27</sup> δ) Ως αποτέλεσμα του τρόπου συναρμογής του κιτρικού στα Ti(IV) και V(V) αντίστοιχα, είναι οι επίπεδοι ρομβικοί πυρήνες  $\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$  και  $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$  ως βάση στήριξης των ανιοντικών μονάδων. ε) Η γεωμετρία συναρμογής γύρω από τα Ti(IV) και V(V) για τα εν λόγω σύμπλοκα είναι πενταγωνική διπυραμίδα. στ) Και τα δυο σύμπλοκα είναι διπυρηνικά. ζ) Τέλος σημειώνεται ότι και τα δυο σύμπλοκα είναι ανιοντικά με συνολικό φορτίο  $\geq 4$ .

Ως σημαντικότερες διαφορές ανάμεσα στα δυο σύμπλοκα  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $(\text{NH}_4)_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  αναφέρονται: α) Το φορτίο του ανιοντικού συμπλόκου για το (1) είναι 4- ενώ για το σύμπλοκο του βαναδίου 6-. β) Στην περίπτωση του συμπλόκου (1) και οι τέσσερις δυνατές θέσεις συναρμογής των κιτρικών υποκαταστατών χρησιμοποιούνται για να συναρμόσουν το Ti(IV). Στην περίπτωση του συμπλόκου του βαναδίου, οι δύο ακραίες καρβόξυλο-ομάδες παρότι αποπρωτονιωμένες δεν συμμετέχουν στην συναρμογή των δυο ιόντων βαναδίου(V).

### 3.4.2 Συσχέτιση με την ιδιοκατανομή του συστήματος Ti(IV)-υπερόξο-κιτρικού – προεκτάσεις για τον πιθανό ρόλο του Ti(IV) σε βιολογικά υγρά.

Η σημασία των συμπλόκων (1), (2) και (3) είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ειδοκατανομή του συστήματος Ti(IV)-υπερόξο-κιτρικού σε υδατικό περιβάλλον. Παρόλο ότι μια τέτοια μελέτη δεν έχει ακόμη πραγματοποιηθεί, είναι βέβαιο ότι θα συντελέσει στο σχηματισμό μιας περιεκτικής εικόνας για τα είδη Ti(IV) παρουσία κιτρικού και υπεροξειδίου του υδρογόνου, ως συνάρτηση όχι μόνο του pH αλλά και των συγκεντρώσεων αυτών που συμμετέχουν στα συστήματα αυτά, σε υδατικά πάντα μέσα. Περισσότερες πληροφορίες για την ειδοκατανομή συστημάτων Ti(IV)-υπερόξο-κιτρικού και Ti(IV)-κιτρικού θα βοηθήσουν στην καθιέρωση των βάσεων για την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων του Ti(IV) με τα διάφορα βιολογικά μόρια.

Το τιτάνιο εμφανίζεται με αυξανόμενο ρυθμό, σε υλικά που σχετίζονται με την ποιότητα της ζωής των ανθρώπων.<sup>28</sup> Με αυτήν την έννοια, το τιτάνιο είναι απαραίτητο συστατικό προσθετικών που χρησιμοποιούνται σε χειρουργικές επεμβάσεις για διόρθωση σκελετικών ανωμαλιών ή σε πλήθος προβλημάτων που σχετίζονται με τραυματισμό

σκελετικών τμημάτων. Επιπλέον, είναι γνωστή η χρήση του τιτανίου σε οδοντικά προσθετικά καθώς και σε πολλές άλλες ουσίες υπό την μορφή σωματιδίων σκόνης. Για τον λόγο αυτό το τιτάνιο με τον ένα ή άλλο τρόπο έρχεται σε επαφή με βιολογικούς ιστούς. Κατά συνέπεια “αποσπά” αλληλεπιδράσεις από βιολογικά υγρά που περιέχουν βιολογικά μόρια τόσο μεγάλης όσο και μικρής μοριακής μάζας. Έτσι, αλληλεπιδρά με φυσιολογικά μόρια στόχους διαφόρου μεγέθους και βιολογικής λειτουργίας. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, το λογικό ερώτημα που δημιουργείται είναι τι είδους αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται ανάμεσα στο στοιχείο ή ιόν (στην διαλυμένη του μορφή) και στους γειτονικούς βιολογικούς ιστούς. Καταλήγοντας, η γνώση της φύσης και του μεγέθους των υδατικών αλληλεπιδράσεων του τιτανίου με τα διάφορα φυσιολογικά συστατικά είναι ουσιώδης και απαραίτητη. Κατά συνέπεια, η διαλυτότητα καθώς και η βιοδιαθεσιμότητα του ιόντος του μετάλλου σε υδατικά ενδιάμεσα, απαιτούν ειδική σημασία και προσοχή.

Υιοθετώντας το ότι σε κάποιο βαθμό, τα βιοδιαθέσιμα είδη του τιτανίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες αλληλεπιδρούν με κυτταρικά συστατικά<sup>29</sup> και μετέχουν σε βιολογικά μονοπάτια, αναμένεται από τις διάφορες συνθετικές προσπάθειες να προκύψουν πολύτιμες πληροφορίες. Οι πληροφορίες αυτές θα κάνουν δυνατή τη σε βάθος, έρευνα των βιολογικών αλληλεπιδράσεων, που θα ωφελήσει μεγάλο πλήθος κλινικών μελετών. Τέτοιες κλινικές μελέτες έχουν αποδώσει μακροσκοπικούς ρόλους στο τιτάνιο (σε καθαρή μορφή ή σε κράματα) που σχετίζονται με πρωτεϊνική έκφραση,<sup>30</sup> παράγοντες ανάπτυξης,<sup>31</sup> μεταγωγή σήματος,<sup>32</sup> ενεργοποίηση ενζύμων,<sup>33</sup> έκφραση γονιδίων<sup>34</sup> και άλλα.<sup>35</sup>

Με βάση τα προαναφερθέντα, οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στα σύμπλοκα (1), (2) και (3) αποτελούν την αρχή μελετών που θα ακολουθήσουν και που στοχεύουν στην κατανόηση του χημικού υποβάθρου των αλληλεπιδράσεων του τιτανίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες σε βιολογικά ενδιάμεσα.

**3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.**

1. Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 719-723.
2. Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227-250.
3. Kakihana, M.; Tada, M.; Shiro, M.; Petrykin, V.; Osada, M.; Nakamura, Y. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 891-894.
4. Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 5th ed.; John Wiley and Sons: New York, 1997.
5. Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 320, 47-59.
6. (a) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 618-619. (b) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13266-13267. (c) Matzapetakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Moon, N.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 469-474. (d) Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4044-4051.
7. Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400.
8. Vuletic, N.; Djordjevic, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141.
9. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3711-3718.
10. Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure SolVing Program*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1986**.
11. Sheldrick, G. M. *SHELXL-93: Structure Refinement Program*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1993**.
12. Schwarzenbach, D.; Girgis, K. *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2391-2398.
13. Schwarzenbach, D. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2391-2397.
14. Mimoun, H.; Postel, M.; Casabianca, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1303-1306.

15. Schwarzenbach, D. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2990-3004.
16. (a) Ceccato, A. S.; Neves, A.; de Brito, M. A.; Drechsel, S. M.; Mangrich, A. S.; Werner, R.; Haase, W.; Bortoluzzi, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1573-1577. (b) Robbins, D. J.; Stillman, M. J.; Thomson, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 813-820. (c) Syamal, A.; Theriot, L. J. *J. Coord. Chem.* **1973**, *2*, 193-200. (d) Lee, C. C.; Syamal, A.; Theriot, L. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1669-1673. (e) Sacconi, L.; Campigli, U. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 606-611.
17. (a) Lever, A. B. P. In *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984. (b) Lever, A. B. P.; Ozin, G. A.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1823-1824. (c) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 348. (d) Jeske, P.; Haselhorst, G.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2462-2471.
18. Vacque, V.; Sombret, B.; Huvenne, J. P.; Legrand, P.; Suc, S. *Spectrochim. Acta, Part A* **1997**, *53*, 55-66.
19. Griffith W. P. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5248-5552.
20. Chaudhuri, M. K.; Das, B. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 168-170.
21. Nour, E. M.; Morsy, S. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, 45-48.
22. Baldwin, M. J.; Ross, P. K.; Pate, J. E.; Tyekla' r, Z.; Karlin, K. D.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8671-8679.
23. Matzapetakis, M.; Kourgiantakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Banyai, I.; Iordanidis, L.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1734-1744.
24. Kakihana, M.; Tada, M.; Shiro, M.; Petrykin, V.; Osada, M.; Nakamura, Y. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 891-894.
25. Barrie, P. J.; Djuran, M. I.; Mazid, M. A.; McPartlin, M.; Sadler, P. J.; Scowen, I. J.; Sun, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2417-2422.
26. Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. Submitted for publication.
27. Tsaramyrsi, M.; Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5772-5779.

28. (a) Ortorp, A.; Jemt, T. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* **2002**, *4*, 104-109. (b) Kindberg, H.; Gunne, J.; Kronstrom, M. *Int. J. Prosthodont.* **2001**, *14*, 575-581. (c) Ravasi, F.; Sansone, V. *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **2002**, *122*, 350-353.
29. (a) Schwartz, Z.; Lohmann, C. H.; Vocke, A. K.; Sylvia, V. L.; Cochran, D. L.; Dean, D. D.; Boyan, B. D. *J. Biomed. Mater. Res.* **001**, *56*, 417-426. (b) Takei, H.; Pioletti, D. P.; Kwon, S. Y.; Sung, K.-L. P. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *52*, 382-387. (c) Wang, J. Y.; Tsukayama, D. T.; Wicklund, B. H.; Gustilo, R. B. *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, *32*, 655-661.
30. Bledsoe, J. G.; Slack, S. M. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **1998**, *9*, 1305-1312.
31. Frenkel, S. R.; Simon, J.; Alexander, H.; Dennis, M.; Ricci, J. L. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *63*, 706-713.
32. Vermes, C.; Roebuck, K. A.; Chandrasekaran, R.; Dobai, J. G.; Jacobs, J. J.; Glant, T. T. *J. Bone Miner. Res.* **2000**, *15*, 1756-1765.
33. Palmbo, P. L.; Sytsma, M. J.; DeHeer, D. H.; Bonnema, J. D. *J. Orthop. Res.* **2002**, *20*, 483-489.
34. (a) Kapanen, A.; Kinnunen, A.; Ryhanen, J.; Tuukkanen, J. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3341-3346. (b) Kwon, S. Y.; Lin, T.; Takei, H.; Ma, Q.; Wood, D. J.; O'Connor, D.; Sung, K. L. *Biorheology* **2001**, *38*, 161-183.
35. Guo, M.; Sun, H.; McArdle, H. J.; Gambling, L.; Sadler, P. J. *Biochemistry* **2000**, *39*, 10023-10033.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 4



## ΜΗ ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ, ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(IV) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με γνώμονα την πλούσια χημεία του τιτανίου(IV) με το κιτρικό οξύ, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, προχωρήσαμε στο επόμενο επίπεδο που περιελάμβανε την σύνθεση, τον δομικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό νέων συμπλόκων τιτανίου(IV)-κιτρικού απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έτσι, έγινε ένα βήμα προς τα εμπρός για να αντλήσουμε πληροφορίες για την ειδοκατανομή των συστημάτων αυτών καθώς και για την ενδεχόμενη αλληλεπίδραση του τιτανίου με διάφορα βιολογικά μόρια. Σε αυτό το κεφάλαιο η έρευνά μας επικεντρώθηκε στη σύνθεση και μελέτη νέων συμπλόκων του τιτανίου με το κιτρικό οξύ. Στις σελίδες που ακολουθούν περιγράφεται η συνθετική προσέγγιση αλλά και οι φασματοσκοπικές και δομικές ιδιότητες τεσσάρων νέων ενώσεων τιτανίου(IV)-κιτρικού, αλλά και μιας ένωσης τιτανίου(IV)-κιτρικού.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 4.1 Υλικά

Στις αντιδράσεις που αναφέρονται παρακάτω και για όλα τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε διπλά απιονισμένο νερό, το οποίο παράγεται με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης. Ακόμη, όλες οι αντιδράσεις έγιναν χωρίς προφυλάξεις από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το αντιδραστήριο  $TiCl_4$  και η αμμωνία είναι προϊόντα της Fluka, το υπεροξείδιο του καλίου και του νατρίου είναι προϊόντα της Merck και το άνυδρο κιτρικό οξύ προϊόν της Riedel-de Haën.

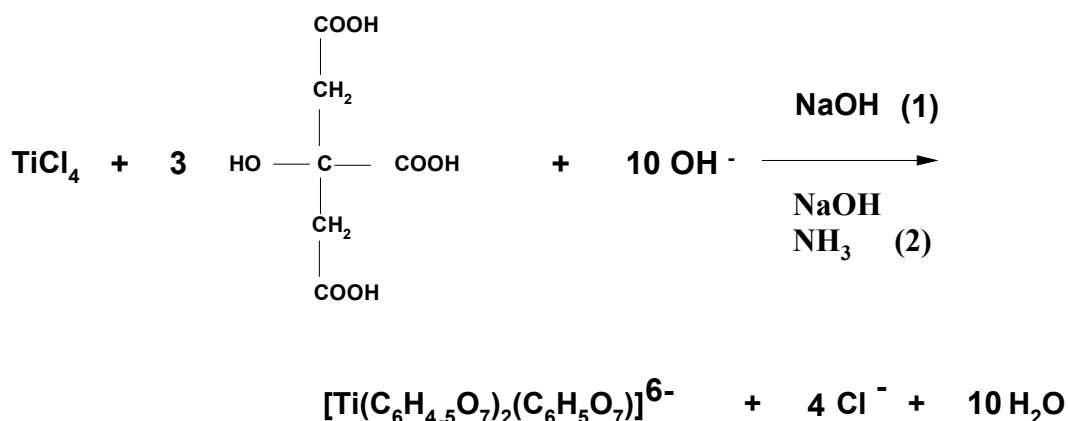
## 4.2 Σύνθεση

### 4.2α Παρασκευή των συμπλόκων $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Για την παρασκευή του συμπλόκου  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$  και 0.58 g (3.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Η ποσότητα του κιτρικού οξέος, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL και διαλύθηκε με 2 mL nanopure νερό. Στη συνέχεια, προστέθηκε προσεκτικά η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή ~6 με αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Αρχικά, το διάλυμα της αντίδρασης υπήρξε ελαφρώς θολό, εξαιτίας της προσθήκης του διαλύματος  $\text{NaOH}$ . Για το λόγο αυτό ακολούθησε φιλτράρισμα και καθαρισμός του διαλύματος, το οποίο τελικά έγινε ξανά διαυγές. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 15 min και έπειτα η αντίδραση τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C, για 24 ώρες. Ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες. Μετά από αρκετές ημέρες, παρουσιάστηκε στο διάλυμα άχρωμο κρυσταλλικό υλικό. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με φιλτράρισμα και αφέθηκαν να ξηραθούν. Η αντίδραση είχε απόδοση 45% (~0.45 g) και το νέο σύμπλοκο  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  μοριακό βάρος 1040.39.

Η διαδικασία για τη σύνθεση του  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) υπήρξε ανάλογη, με διαφοροποίηση στη χρήση ισομοριακού υδατικού μίγματος υδροξειδίου του νατρίου και αμμωνίας, για τη ρύθμιση του pH. Η χρήση ισομοριακού μίγματος των δύο αντισταθμιστικών ιόντων αντικατοπτρίζεται περίφημα στον συντακτικό τύπο του **2** με αναλογία  $\text{NH}_4^+ \text{Na}^+$ , 1/1 (3  $\text{NH}_4^+$  και 3  $\text{Na}^+$ , σταθεροποιούν το πλέγμα του συμπλόκου). Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση για το σύμπλοκο **2**, για την οποία οι υπολογισμοί έδιναν: C 24.10%, H 4.89%, N 4.67%. Αντίστοιχα, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 24.10%, H 4.89%, N 4.67%. Η συνολική στοιχειομετρία των αντιδράσεων που αποδίδουν τα σύμπλοκα **1** και **2** είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:

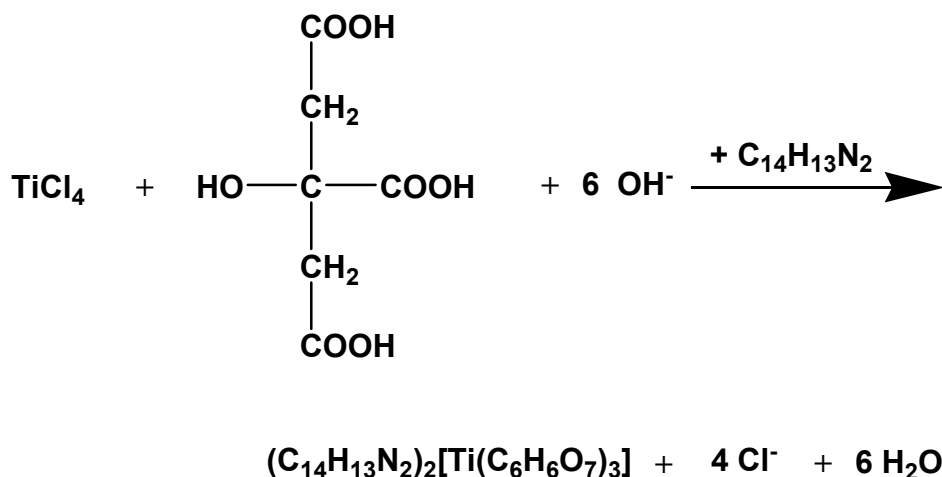




#### 4.2β Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Για την παρασκευή του συμπλόκου  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$ , 0.19 g (1.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος, και 0.22 g (1.0 mmol) neocuproine (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline). Η απαιτούμενη ποσότητα κιτρικού, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL και διαλύθηκε με 2 mL nanopure νερό. Το κιτρικό οξύ, σύντομα διαλύθηκε μέσα στο νερό, με ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Στο επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκε προσθήκη του αντιδραστήριου neocuproine, ακολουθούμενη από ανάδευση, ενώ προστέθηκαν 2 mL nanopure νερό επιπλέον. Την επόμενη ημέρα το διάλυμα ήταν διαυγές, με χρώμα ελαφρώς υποκίτρινο. Ακολούθησε μέτρηση της τιμής του pH του διαλύματος και βρέθηκε 3. Η φιάλη της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C, για ένα μικρό χρονικό διάστημα και κατόπιν αφέθηκε σε ατμοσφαιρικό αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου για βραδεία εξάτμιση (slow evaporation). Η διαδικασία, μετά το πέρας λίγων ημερών, απέδωσε άχρωμο κρυσταλλικό υλικό στον πυθμένα της φιάλης. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα υπό κενό και αφέθηκε να ξηραθεί. Η αντίδραση είχε απόδοση 38 % (~0.45 g) και το προκύπτον υλικό  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  μοριακό βάρος, 1126.83. Ακολούθησε στοιχειακή

ανάλυση, για την οποία οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδιναν: C 48.99 %, H 4.79 %, N 4.97 %. Αντιστοίχως, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 48.89 %, H 4.69 %, N 4.79 %, τιμές πολύ κοντά στις αναμενόμενες. Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης που αποδίδει το σύμπλοκο **3** είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:



#### 4.2γ Παρασκευή του συμπλόκου $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Κατά την παρασκευή του συμπλόκου  $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**4**) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$ , 0.38 g (2.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Η απαιτούμενη ποσότητα από το κιτρικό οξύ, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL και διαλύθηκε με 2 mL nanopure νερό. Στη συνέχεια, προστέθηκε προσεκτικά η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, στη θερμοκρασία δωματίου, στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακολούθησε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή ~3.5-4 με βραδεία προσθήκη υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου. Αρχικά, το διάλυμα της αντίδρασης ήταν ελαφρώς θολό, εξαιτίας της προσθήκης του διαλύματος KOH. Για το λόγο αυτό ακολούθησε ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να γίνει ξανά διαυγές. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 30 min και έπειτα η αντίδραση τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C για 24 ώρες. Στο επόμενο στάδιο, ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες, και μετά την από κάποια χρονική περίοδο,

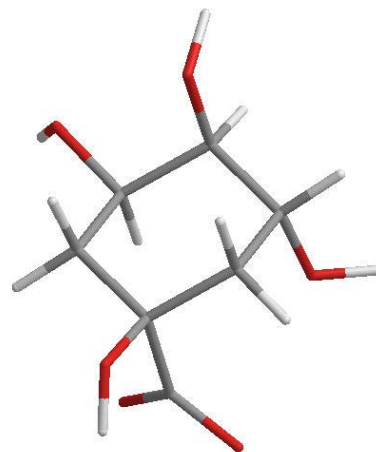
παρουσιάστηκε στο διάλυμα άχρωμο κρυσταλλικό υλικό. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με φιλτράρισμα και αφέθηκαν να ξηραθούν. Η αντίδραση απέδωσε ~0.170 g νέου υλικού το οποίο αποδείχθηκε μίγμα κρυσταλλικού υλικού  $K_7[Ti(C_6H_5O_7)_2(C_6H_6O_7)] \cdot 10 H_2O$ , με την χρήση κρυσταλλογραφίας ακτίνων X για το προσδιορισμό της τρισδιάστατης δομής.

#### 4.2δ Παρασκευή του συμπλόκου $[Ti(H_4citr)_3]Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot EtOH$ .

Για την παρασκευή του συμπλόκου  $[Ti(H_4citr)_3]Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot EtOH$  (5) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $TiCl_4$ , 0.19 g και (3.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος, και 0.576 g. Η ποσότητα κιτρικού, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL και διαλύθηκε με 2 mL nanopure νερό. Το κιτρικό οξύ διαλύθηκε σύντομα μέσα στο νερό με ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το επόμενο στάδιο υπήρξε η ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή ~4-4.5 με βραδεία προσθήκη υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Αρχικά, το διάλυμα της αντίδρασης ήταν ελαφρώς θολό, εξαιτίας της προσθήκης του διαλύματος NaOH. Για το λόγο αυτό ακολούθησε φιλτράρισμα και καθαρισμός του διαλύματος, το οποίο τελικά έγινε ξανά διαυγές. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 45 min και έπειτα η αντίδραση τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας λίγων ημερών, άρχισε η εμφάνιση άχρωμου κρυσταλλικού υλικού, στον πυθμένα της φιάλης, του οποίου η ποσότητα αυξήθηκε θεαματικά μέσα σε περίοδο 30 ημερών. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με φιλτράρισμα υπό κενό και αφέθηκε να ξηραθεί. Η αντίδραση είχε απόδοση ~35% (~0.41 g) και το προκύπτον υλικό  $[Ti(H_4citr)_3]Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot EtOH$  μοριακό βάρος, 893.8. Στη συνέχεια, ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση, για την οποία οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδιναν: C 29.54 %, H 4.48 %. Κατ' αντιστοιχία, οι πειραματικοί υπολογισμοί έδωσαν: C 25.40 %, H 2.64 %, τιμές κοντά στις αναμενόμενες.

#### 4.2ε Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Το σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  διαφοροποιείται από τα προηγούμενα πέντε, δεδομένου του ότι ο υποκαταστάτης πλέον είναι το quinic acid και όχι το κιτρικό ανιόν. Ο λόγος που αναφέρεται σε αυτό το κομμάτι είναι ότι το quinic είναι ένα α-υδρόξυ οξύ, όπως και το κιτρικό, και θα μας βοηθήσει να καταλήξουμε σε σημαντικά συμπεράσματα, όπως και θα δούμε στο τελευταίο κεφάλαιο. Κατά την παρασκευή του συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**6**) χρησιμοποιήθηκαν 0.12 mL (1.0 mmol ή 0.20 g)  $\text{TiCl}_4$  και 0.49 g (2.0 mmol) άνυδρου κινικού οξέος (quinic acid). Η ποσότητα από το αντιδραστήριο quinic acid, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη των 50 mL και διαλύθηκε με 2 mL nanopure νερό. Στη συνέχεια, προστέθηκε προσεκτικά η ποσότητα του τετραχλωριούχου τιτανίου και η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση για περίπου 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, και σε ανοιχτό ατμοσφαιρικό αέρα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος στην τιμή ~5.5 με βραδεία προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Το διάλυμα της αντίδρασης είχε χρώμα ελαφρώς υποκίτρινο. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον 30 min και έπειτα η αντίδραση τοποθετήθηκε στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4 °C για 24 ώρες. Ακολούθησε προσεκτική προσθήκη αιθανόλης σε μικροποσότητες, και μετά από μερικές ημέρες, παρουσιάστηκε στο διάλυμα υποκίτρινο κρυσταλλικό υλικό. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με φιλτράρισμα και αφέθηκαν να ξηραθούν. Παρατηρήθηκε ότι κατά την απομόνωση, το κρυσταλλικό υλικό καταστρεφόταν σταδιακά, χάνοντας νερό από το πλέγμα του. Για το λόγο αυτό, οι φασματοσκοπικές τεχνικές, τόσο για τον προσδιορισμό της τρισδιάστατης δομής του όσο και των ιδιοτήτων του, πραγματοποιήθηκαν απευθείας μετά την απομόνωση υλικού από το διάλυμα της αντίδρασης. Η αντίδραση έδωσε το νέο σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με μοριακό βάρος 832.63. Ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση για το σύμπλοκο **6**, για την οποία οι υπολογισμοί έδωσαν: C



Quinic Acid

29.57%, H 6.46%, N 3.35%. Η συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης που αποδίδει το σύμπλοκο **6** είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:

### 4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.

#### 4.3.a Μετρήσεις φασματοσκοπίας FT-IR.

Αρχική φασματοσκοπική προσέγγιση, μετά από κάθε συνθετική προσπάθεια, είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. Για τη λήψη των φασμάτων FT-IR των ενώσεων που παρασκευάσαμε, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο 1760 X Perkin Elmer, ενώ τα φάσματα πάρθηκαν με τη χρήση χαπιών KBr.

Σημειώνεται ότι στα φάσματα FT-IR των συμπλόκων  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{K}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**4**) και  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (**5**) κυριαρχούν ισχυρές συμμετρικές και αντισυμμετρικές απορροφήσεις οι οποίες οφείλονται στις καρβόνυλο-ομάδες των καρβοξυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα:

Για τα  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) και  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

Τα φάσματα υπερύθρου, FT-IR, των  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) και  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) σε KBr, φανερώνουν την παρουσία των δονητικά ενεργών καρβοξυλικών ομάδων. Τόσο αντισυμμετρικές όσο και συμμετρικές δονήσεις, για τις καρβόξυλο-ομάδες, κυριαρχούν στα φάσματα. Πιο συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  παρουσιάζονται από  $1653 - 1574 \text{ cm}^{-1}$  και  $1631 - 1557 \text{ cm}^{-1}$  για τα **1** και **2** αντίστοιχα. Παράλληλα, εμφανίζονται οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  από  $1436 - 1352 \text{ cm}^{-1}$  και  $1421 - 1351 \text{ cm}^{-1}$  για τα **1** και **2** αντίστοιχα. Οι συχνότητες για τις καρβονυλικές τάσεις των συμπλόκων είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με αυτές του ελεύθερου κιτρικού οξέος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τα φάσματα αυτών. Η μετατοπίσεις αυτές μπορεί να αποδοθούν στη συναρμογή του

κιτρικού με το ιόν τιτανίου(IV). Αξιίζει να σημειωθεί ότι η διαφορά  $\Delta[v_{as}(\text{COO}^-) - v_s(\text{COO}^-)]^{1,2}$  είναι μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο, κάτι το οποίο όπως θα δούμε παρακάτω αποδεικνύεται και από την κρυσταλλογραφία των συμπλόκων **1** και **2**. Επιπρόσθετα, όλες οι αποδόσεις των απορροφήσεων βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές σε σύμπλοκα τύπου  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6$ ,<sup>3</sup> καθώς και με προηγούμενες αναφορές για υποκαταστάτες που περιέχουν καρβοξυλικές ομάδες και συναρμόζονται με διάφορα μεταλλικά ιόντα.<sup>4,5,6,7,8,9</sup> Στα σχήματα 1 και 2 φαίνονται αυτά που αναφέρουμε για τα σύμπλοκα  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) και  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (με μαύρο το **κιτρικό οξύ** και με κόκκινο τα σύμπλοκα).

Για το σύμπλοκο  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**).

Για το σύμπλοκο  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , το φάσμα υπερέθρου FT-IR, δείχνει την παρουσία συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων για τις καρβόξυλο-ομάδες του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Ειδικότερα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των καρβόνυλο-ομάδων  $v_{as}(\text{COO}^-)$  παρουσιάζονται από  $1731 - 1707 \text{ cm}^{-1}$  και οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $v_s(\text{COO}^-)$  από  $1626 - 1604 \text{ cm}^{-1}$ . Και σε αυτήν την περίπτωση, η διαφορά  $\Delta[v_{as}(\text{COO}^-) - v_s(\text{COO}^-)]^{1,2}$  είναι μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο, κάτι το οποίο όπως θα δούμε παρακάτω αποδεικνύεται και από την κρυσταλλογραφία του συμπλόκου **3**. Το φάσμα του συμπλόκου **3** παρατίθεται στο σχήμα 3, συγκρινόμενο με αυτό του κιτρικού οξέος (με μαύρο το **κιτρικό οξύ** και με κόκκινο το σύμπλοκο).

Για το σύμπλοκο  $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**4**).

Το επόμενο σύμπλοκο, του οποίου το φάσμα υπερέθρου FT-IR θα μας απασχολήσει, είναι το  $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , και δείχνει την παρουσία συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων για τις καρβόξυλο-ομάδες του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Αναλυτικά, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των καρβόνυλο-ομάδων  $v_{as}(\text{COO}^-)$  παρουσιάζονται από  $1731 - 1707 \text{ cm}^{-1}$  και οι συμμετρικές

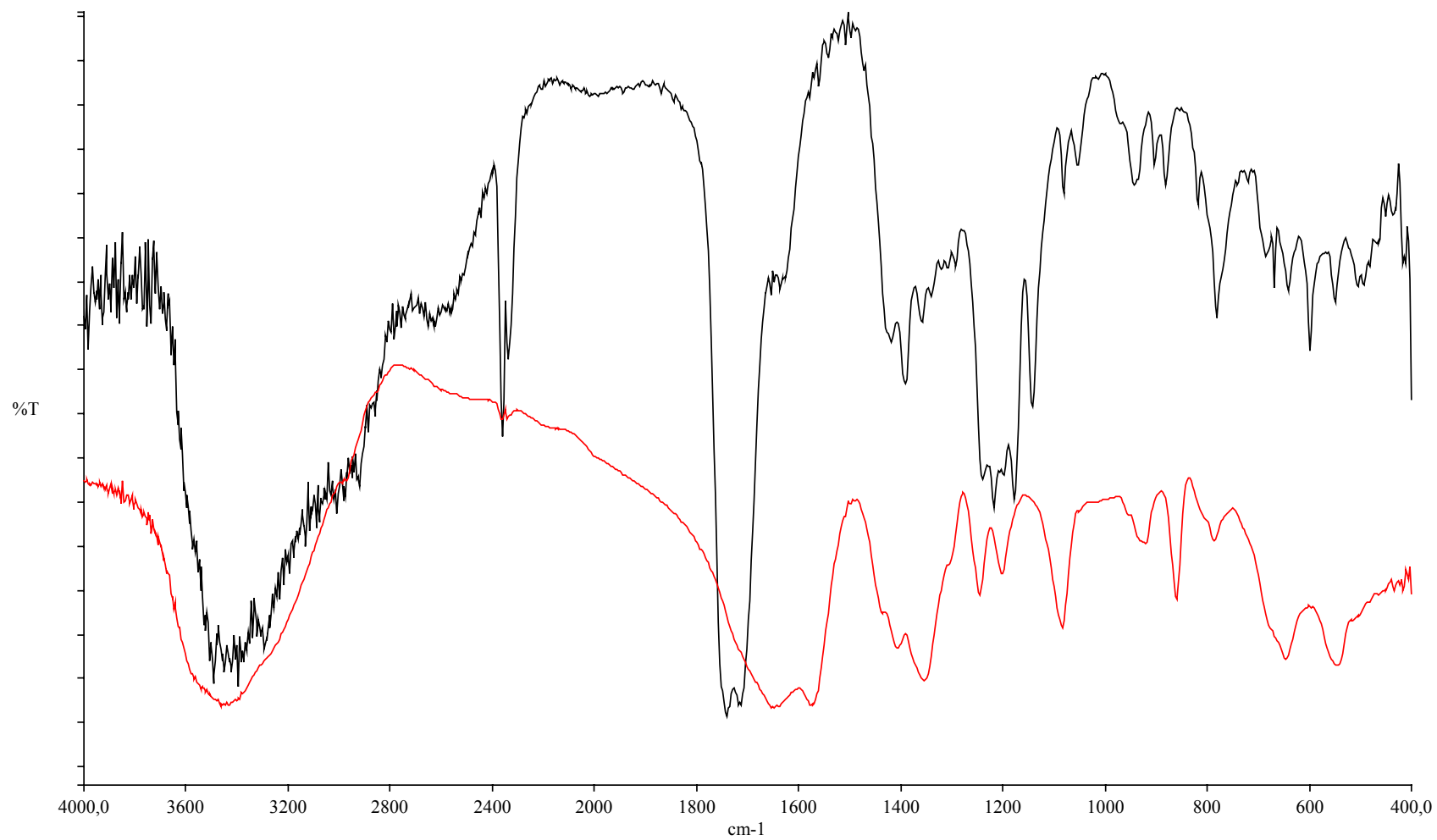
δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_s(\text{COO}^-)$  από  $1626 - 1604 \text{ cm}^{-1}$ . Η διαφορά  $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]^{1,2}$  εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο. Το τελευταίο αποδεικνύεται και από την κρυσταλλογραφία του συμπλόκου **4**. Το φάσμα του συμπλόκου **4** παρατίθεται στο σχήμα 4, συγκρινόμενο με αυτό του κιτρικού οξέος (με μαύρο το **κιτρικό οξύ** και με κόκκινο το σύμπλοκο).

Για το σύμπλοκο  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (**5**).

Το φάσμα υπερύθρου του  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ , φανερώνει την παρουσία δονητικά ενεργών καρβοξυλικών ομάδων, όπως και ήταν αναμενόμενο. Αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις των καρβόξυλο-ομάδων, κυριαρχούν για άλλη μια φορά στο φάσμα. Πιο συγκεκριμένα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  παρουσιάζονται από  $1712 - 1707 \text{ cm}^{-1}$  και οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβόνυλο-ομάδων  $\nu_s(\text{COO}^-)$  από  $1438 - 1309 \text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 5).

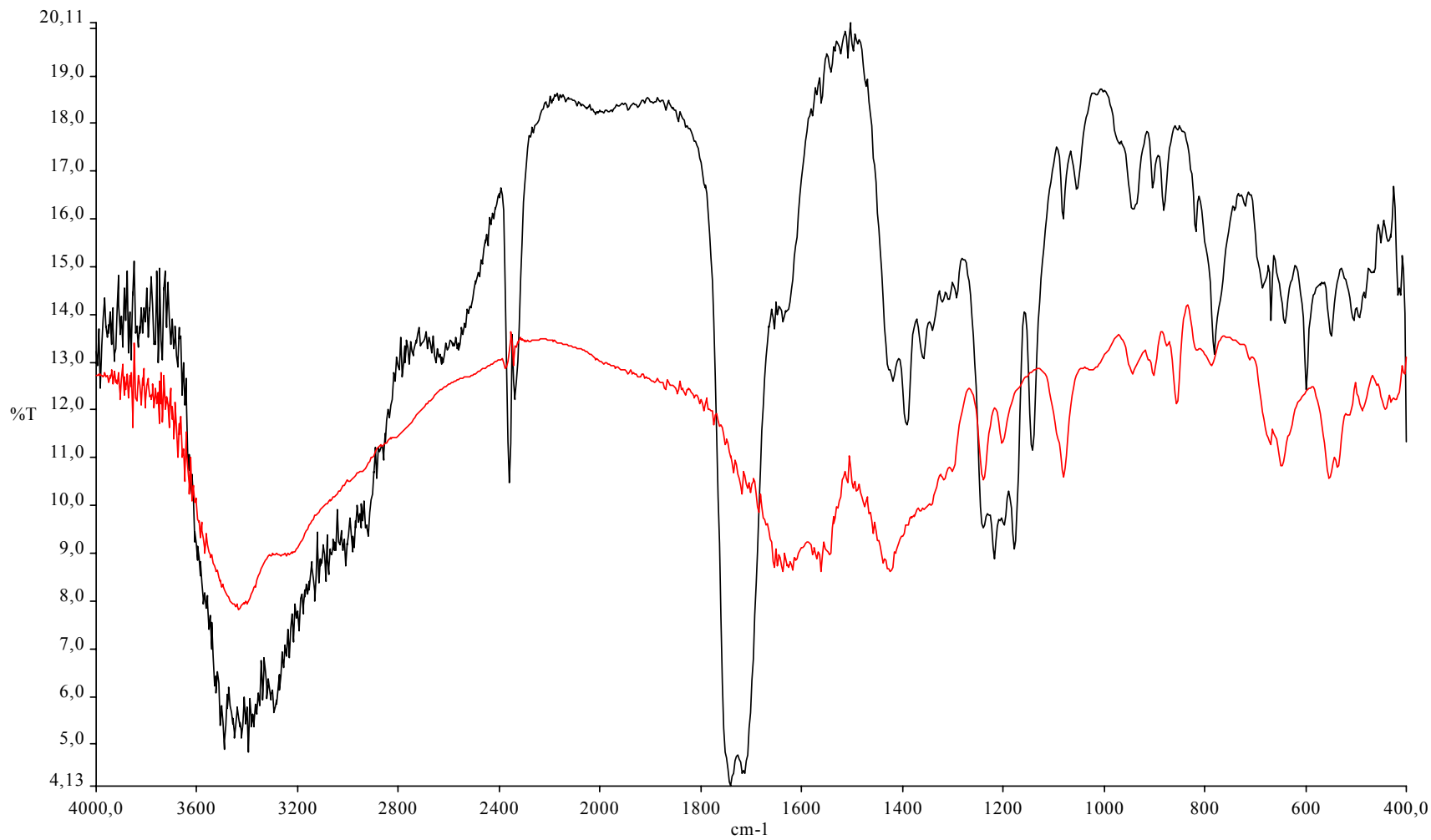
Για το σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**6**).

Το φάσμα του συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  διαφοροποιείται από τα προηγούμενα πέντε, δεδομένου του ότι ο υποκαταστάτης πλέον είναι το quinic acid και όχι το κιτρικό. Παρατηρείται μετατόπιση την απορρόφησης της καρβόξυλο ομάδας του quinic, όταν αυτό είναι συναρμοσμένο στο σύμπλοκο, σε σχέση με το ελεύθερο ligand, γεγονός που προσδίδει αναμφισβήτητα διαφοροποίηση στο χημικό περιβάλλον και αποτελεί ένδειξη για την συναρμογή του ιόντος  $\text{Ti}(\text{IV})$  στο quinic. Πιο συγκεκριμένα, οι δονήσεις τάσεως της καρβόνυλο-ομάδας  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  του quinic (όταν αυτό είναι συναρμοσμένο στο  $\text{Ti}(\text{IV})$ ) εμφανίζονται στην περιοχή  $1653 - 1631 \text{ cm}^{-1}$  ενώ οι συμμετρικές δονήσεις τάσης της καρβόνυλο-ομάδας  $\nu_s(\text{COO}^-)$  από  $1452 - 1337 \text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 6). Η κορυφή στα  $1681$  του ελεύθερου quinic μετατοπίζεται και σχάζεται σε δύο κορυφές κατά την συναρμογή, κάτι το οποίο συμφωνεί με την βιβλιογραφία.<sup>10</sup> Η διαφορά  $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]^{1,2}$  είναι μεγαλύτερη των  $200 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει μονοδοντική συναρμογή του κιτρικού οξέος στο μέταλλο.

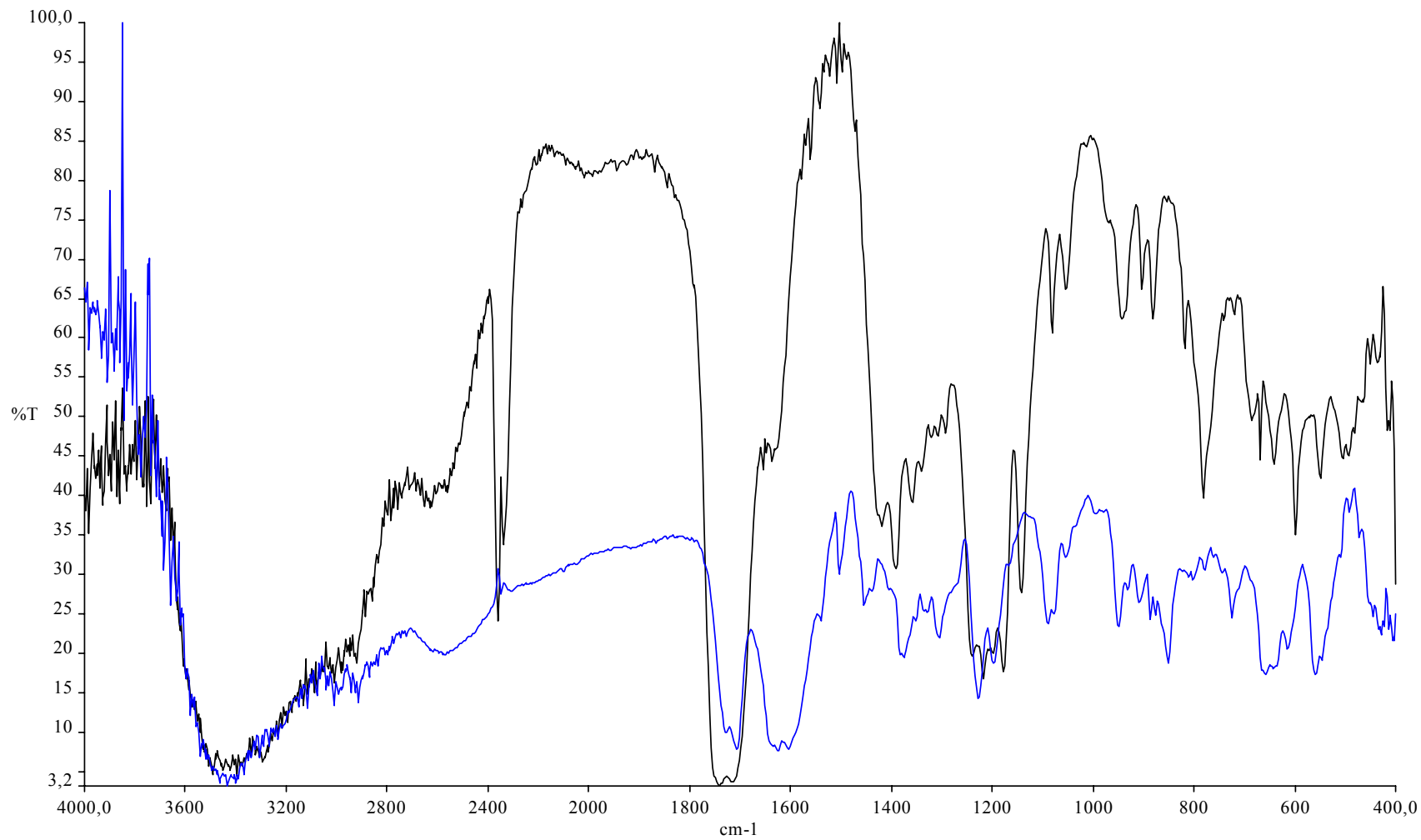


**Σχήμα 1:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) με το αντίστοιχο του κιτρικού οξέος.

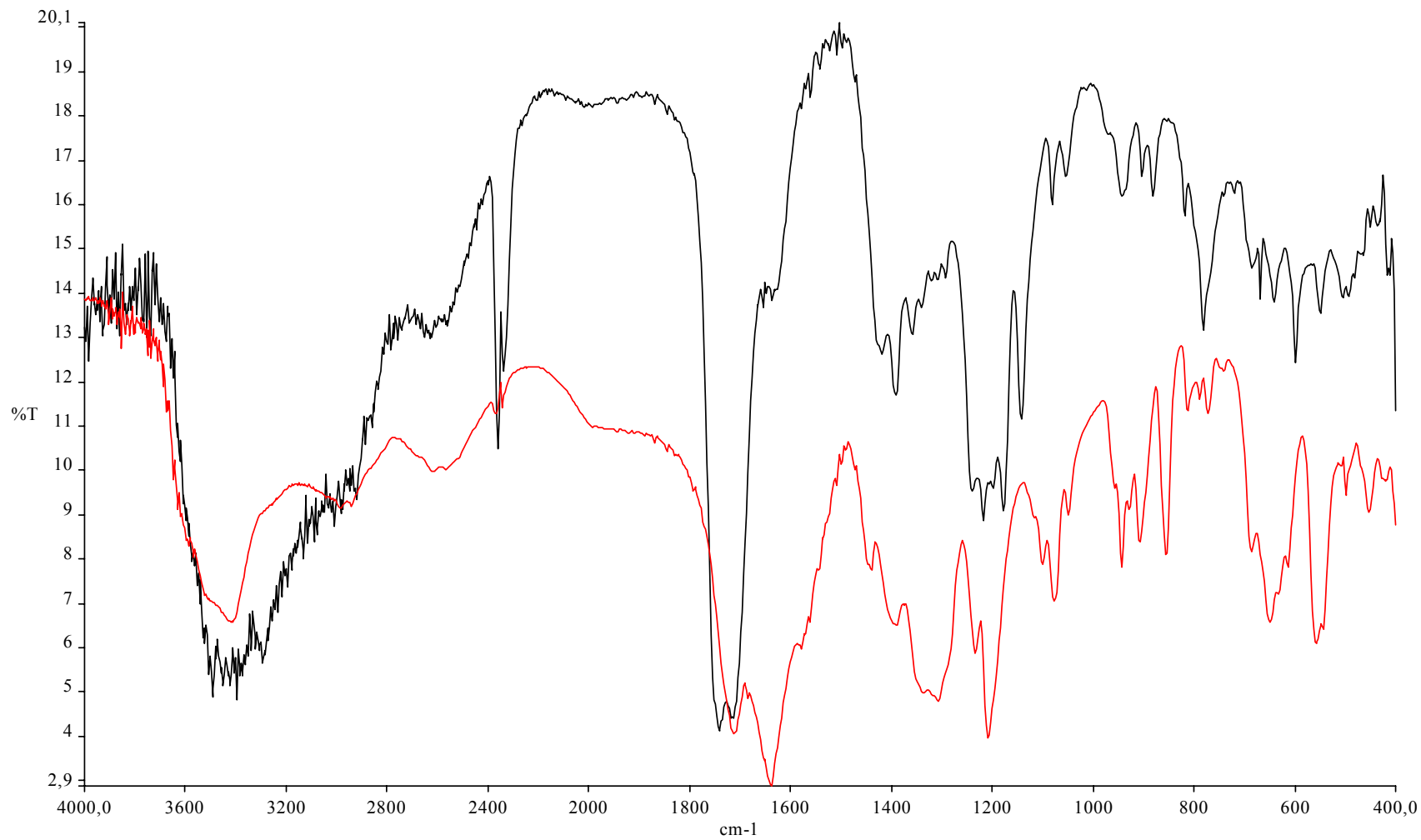




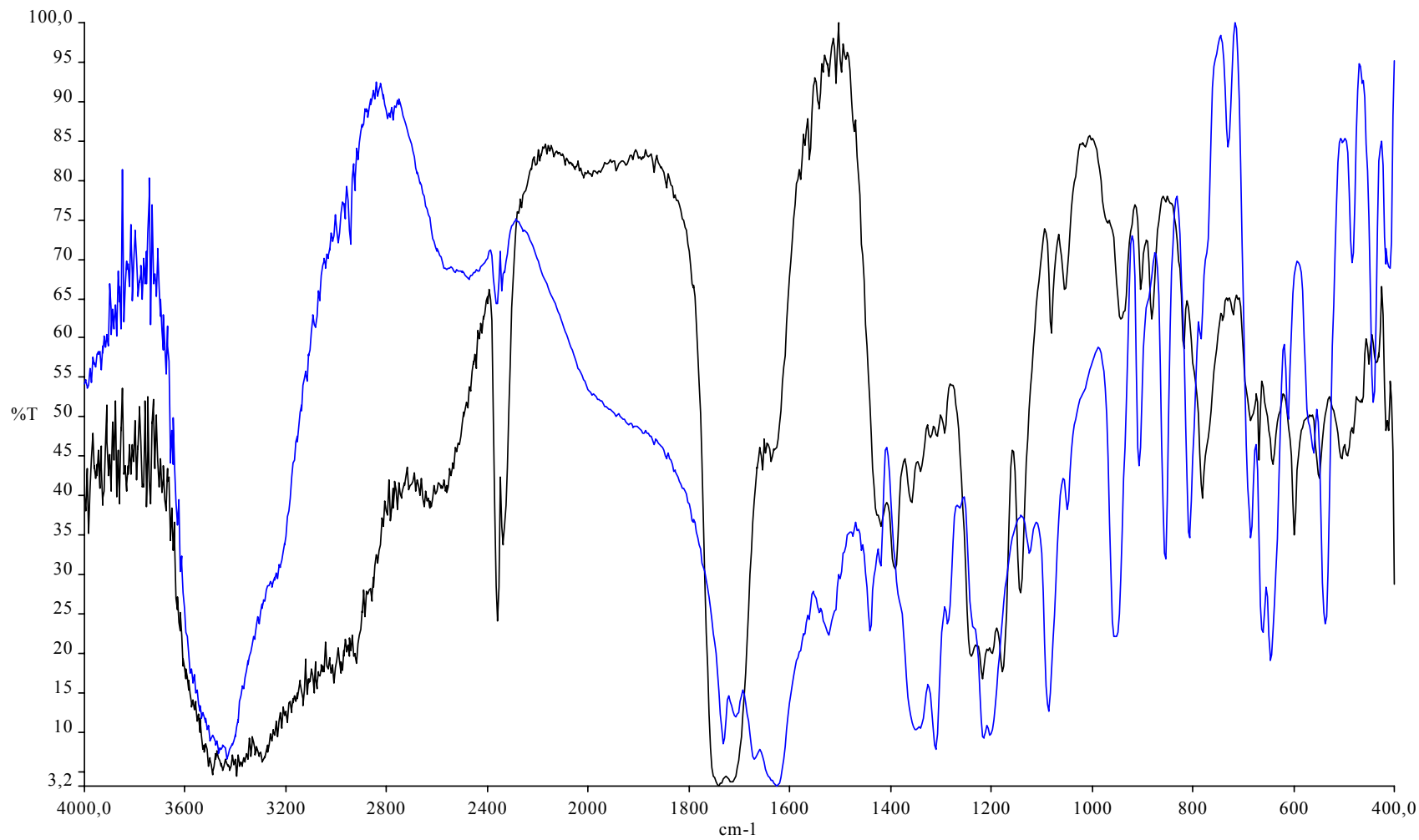
**Σχήμα 2:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) με το αντίστοιχο του κιτρικού οξέος.



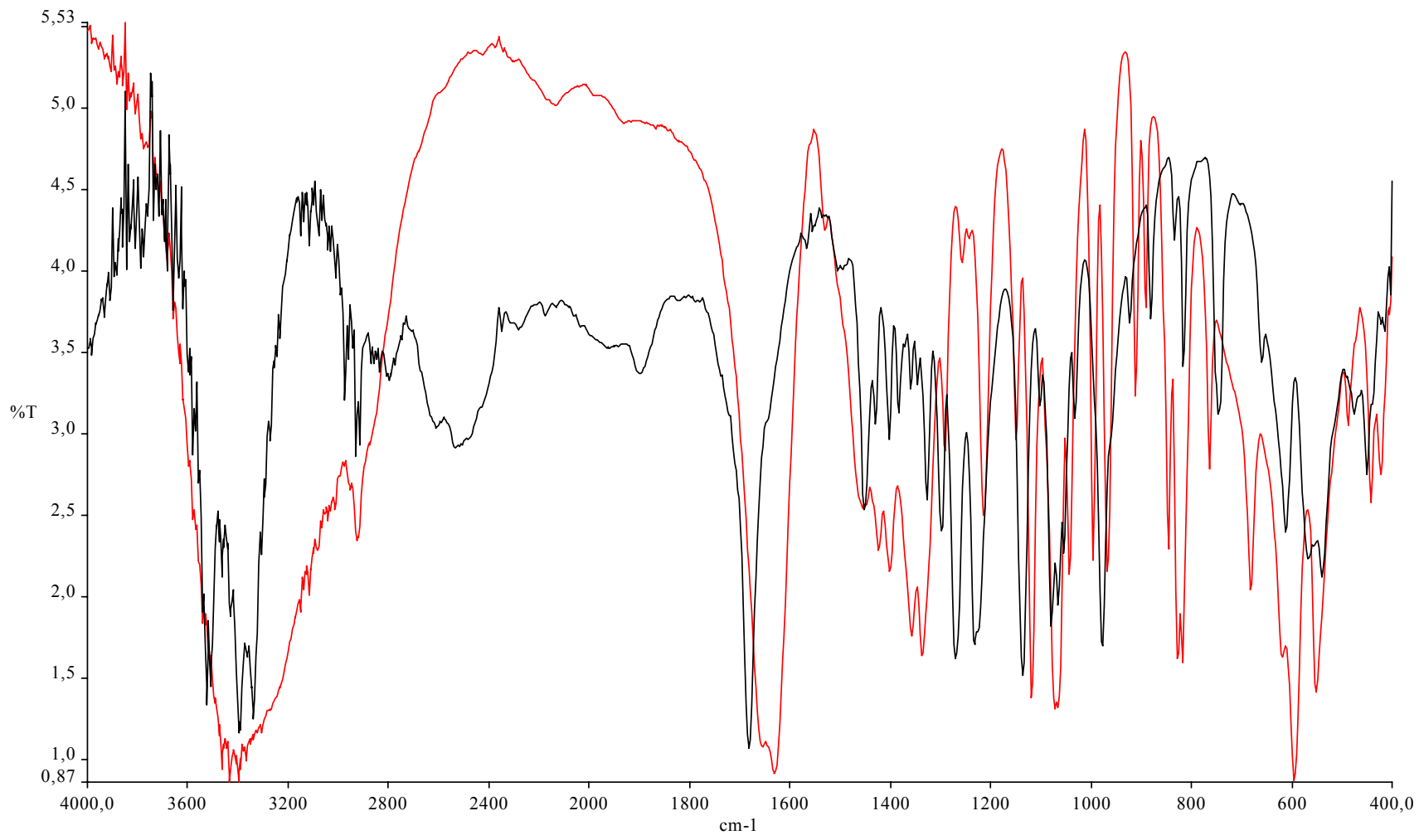
**Σχήμα 3:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $(C_{14}H_{13}N_2)_2[Ti(C_6H_6O_7)_3] \cdot 5H_2O$  (**3**) με το αντίστοιχο του κιτρικού οξέος.



**Σχήμα 4:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $K_7[Ti(C_6H_5O_7)_2(C_6H_6O_7)] \cdot 10 H_2O$  (4) με το αντίστοιχο του κιτρικού οξέος.



**Σχήμα 5:** Σύγκριση φάσματος FT-IR του  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{cit})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (**5**) με το αντίστοιχο του κιτρικού οξέος.



Σχήμα 6: Σύγκριση φάσματος FT-IR του (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ti(quinic)<sub>3</sub>](OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (6) με το αντίστοιχο του quinic acid.

### 4.3.β Κρυσταλλογραφία.

Οι συνθετικές προσπάθειες που περιγράφηκαν προηγουμένως, απέδωσαν νέα κρυσταλλικά υλικά, των οποίων οι δομές θα σχολιαστούν στο κομμάτι αυτό. Οι κρύσταλλοι από τα διάφορα υλικά τοποθετήθηκαν σε τριχοειδείς σωλήνες και ακολούθησαν μετρήσεις περίθλασης, οι οποίες έγιναν με περιθλασίμετρο της Crystal Logic, με διπλό γωνιόμετρο, και ακτινοβολία προερχόμενη από Mo K<sub>α</sub> με μονοχρωμάτορα από γραφίτη. Προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για τα υλικά αυτά και ακολούθησε καταγραφή των σχετικών εντάσεων χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ-2θ.

Ενώ τα δεδομένα συλλέγονταν, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις και σημειώθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Για τα σύμπλοκα, πραγματοποιήθηκαν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **1**, **2** και **3**, λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86<sup>11</sup> και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F<sup>2</sup> με SHELXL-93.<sup>12</sup> Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **1**, **2** και **3**, προέκυψαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Επιπλέον, όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

#### 4.3.β.1 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής των Na<sub>6</sub>[Ti(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)] · 16H<sub>2</sub>O (**1**) και Na<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ti(C<sub>6</sub>H<sub>4.5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)] · 9H<sub>2</sub>O (**2**).

Οι κρύσταλλοι των **1** και **2** (ποιότητας κατάλληλης για ακτίνες X) μεγάλωσαν σε μίγματα νερού-αιθανόλης. Μονοκρύσταλλος διαστάσεων 0.03 x 0.15 x 0.40 mm (**1**) τοποθετήθηκε σε ένα περιθλασίμετρο διπλού γωνιόμετρου της Crystal Logic, το οποίο χρησιμοποιεί γραφίτη μονοχρωματικής ακτινοβολίας MoK<sub>α</sub>, και ακτινοβολία CuK<sub>α</sub> για το **2**. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν με την χρήση γωνιακών ρυθμίσεων 25 αυτόματα εστιασμένων ανακλάσεων με εύρος 11<2θ<23°. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρατίθενται στον πίνακα 1. Ενώ τα δεδομένα συλλέγονταν, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97

ανακλάσεις και σημειώθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Στη συνέχεια καταγράφηκαν οι σχετικές εντάσεις για τα **1** και **2** χρησιμοποιώντας σάρωσεις  $\theta$ - $2\theta$ . Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Αναφέρονται μερικά επιπλέον κρυσταλλογραφικά δεδομένα: για το **1**,  $2\theta_{\max}=49^\circ$ , ταχύτητα σάρωσης 1.5 °/min, εύρος σάρωσης 2.2  $+a_1a_2$  διαχωρισμό, συλλεχθείσες/μοναδικές/χρησιμοποιηθείσες ανακλάσεις 7203/6768 ( $R_{\text{int}} = 0.0192$ )/6768, βελτιστοποιήθηκαν 719 παράμετροι,  $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.012$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}=0.823/-0.695 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0775/0.1825. Για το **2**,  $2\theta_{\max}=113.5^\circ$ , ταχύτητα σάρωσης 3.0 °/min, εύρος σάρωσης 2.45  $+a_1a_2$  διαχωρισμό, συλλεχθείσες /μοναδικές /χρησιμοποιηθείσες ανακλάσεις 4722/4486 ( $R_{\text{int}} = 0.0552$ )/ 4486, βελτιστοποιήθηκαν 519 παράμετροι,  $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.014$ ,  $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}=0.651/-1.062 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $R/R_w$  (για όλα τα δεδομένα), 0.0750/0.1930.

Οι δομές για τα **1** και **2**, λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86<sup>13</sup> και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον  $F^2$  με SHELXL-93.<sup>14</sup> Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **1**, **2** και **3**, τοποθετήθηκαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Επιπλέον, όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά. Δύο από τα άτομα Na(5) και Na(6), κάθονται σε κέντρο συμμετρίας αναστροφής στα (0, 0, 0.5) και (0.5, 0.5, 0) αντίστοιχα. Τα δεκαέξι μόρια νερού του πλέγματος βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά. Τα υπόλοιπα κρυσταλλικά μόρια νερού, δεν συμπεριλήφθηκαν στην βελτιστοποίηση.

Η κρυσταλλική δομή του **1** παρουσιάζει ευδιάκριτα ανιόντα και κατιόντα νατρίου. Το σύμπλοκο **1** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα, με ομάδα συμμετρίας  $P\bar{1}$  με δύο μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το σύμπλοκο **2** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας  $P\bar{1}$  με δυο μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου **1** παρατίθεται στο σχήμα 7, ενώ στον πίνακα 2 βρίσκονται επιλεγμένες ενδοατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών για τα **1** και **2**. Λόγω της ομοιότητας των ανιονικών τμημάτων των **1** και **2**, οι δομές τους θα συζητηθούν μαζί. Έτσι, λοιπόν, το σύμπλοκο **1** είναι ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο τιτανίου(IV) με τρεις συναρμοσμένους κιτρικούς υποκαταστάτες. Τα οξυγόνα του πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6$  προέρχονται

από την αλκόξυ και κεντρική καρβόξυ-ομάδα κάθε κιτρικού. Τα τρία κιτρικά, διαμορφώνουν τον αριθμό συναρμογής για το μεταλλικό ιόν στην τιμή έξι, με αποτέλεσμα την οκταεδρική γεωμετρία συναρμογής γύρω από το κεντρικό ιόν Ti(IV).

**Πίνακας 1** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) και  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

	<b>1</b>	<b>2</b>
Χημικός τύπος	$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Na}_6\text{O}_{37}\text{Ti}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{30}\text{Ti}$
Μοριακό βάρος	1040.39	899.43
T, °K	298	298
Μήκος κύματος	Mo Kα 0.71073	Cu Kα 1.5418
Ομάδα συμμετρίας	$\text{P}\bar{4}$	$\text{P}\bar{4}$
a (Å)	15.511(9)	12.437(5)
b (Å)	15.58(1)	12.440(5)
c (Å)	9.848(5)	12.041(5)
α, deg	85.35(2)	83.08(2)
β, deg	76.53(2)	81.43(2)
γ, deg	61.97(2)	67.45(2)
V, (Å <sup>3</sup> )	2042(2)	1697(2)
Z	2	2
D <sub>calcd</sub> /D <sub>measd</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.692/1.70	1.760/1.77
abs.coeff. (μ), mm <sup>-1</sup>	0.391	3.607
Εύρος των h,k,l	-17→18, -17→18, 0→11	-13→13, -13→13, 0→13
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024	1.043
R δείκτες <sup>(1)</sup>	R = 0.0623, R <sub>w</sub> = 0.1628 <sup>(2)</sup>	R = 0.0636, R <sub>w</sub> = 0.1762 <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Οι τιμές R βασίζονται στις τιμές F, οι τιμές R<sub>w</sub> βασίζονται στο F<sup>2</sup>.

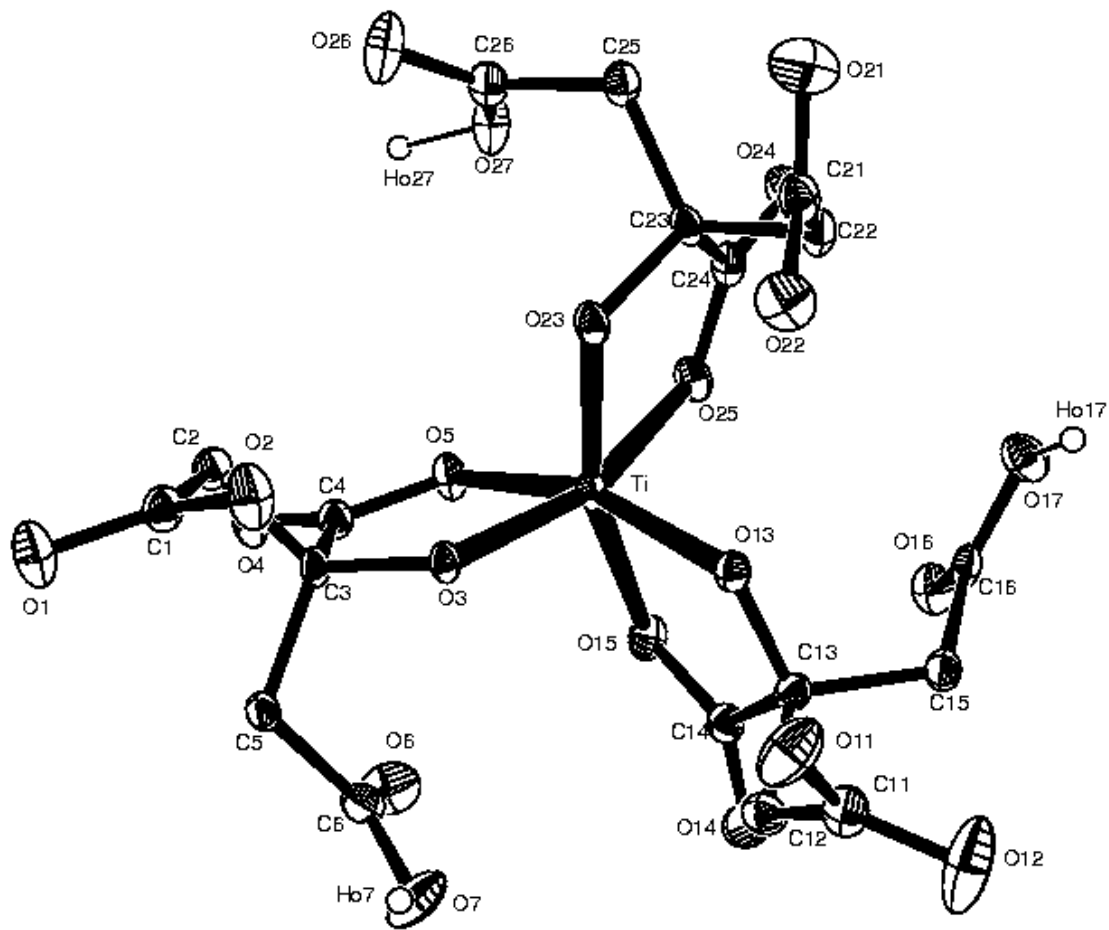
$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum (F_o)} , R_w = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

<sup>(2)</sup> [5453 refs I>2σ(I)] ; <sup>(3)</sup> [3771 refs I>2σ(I)]

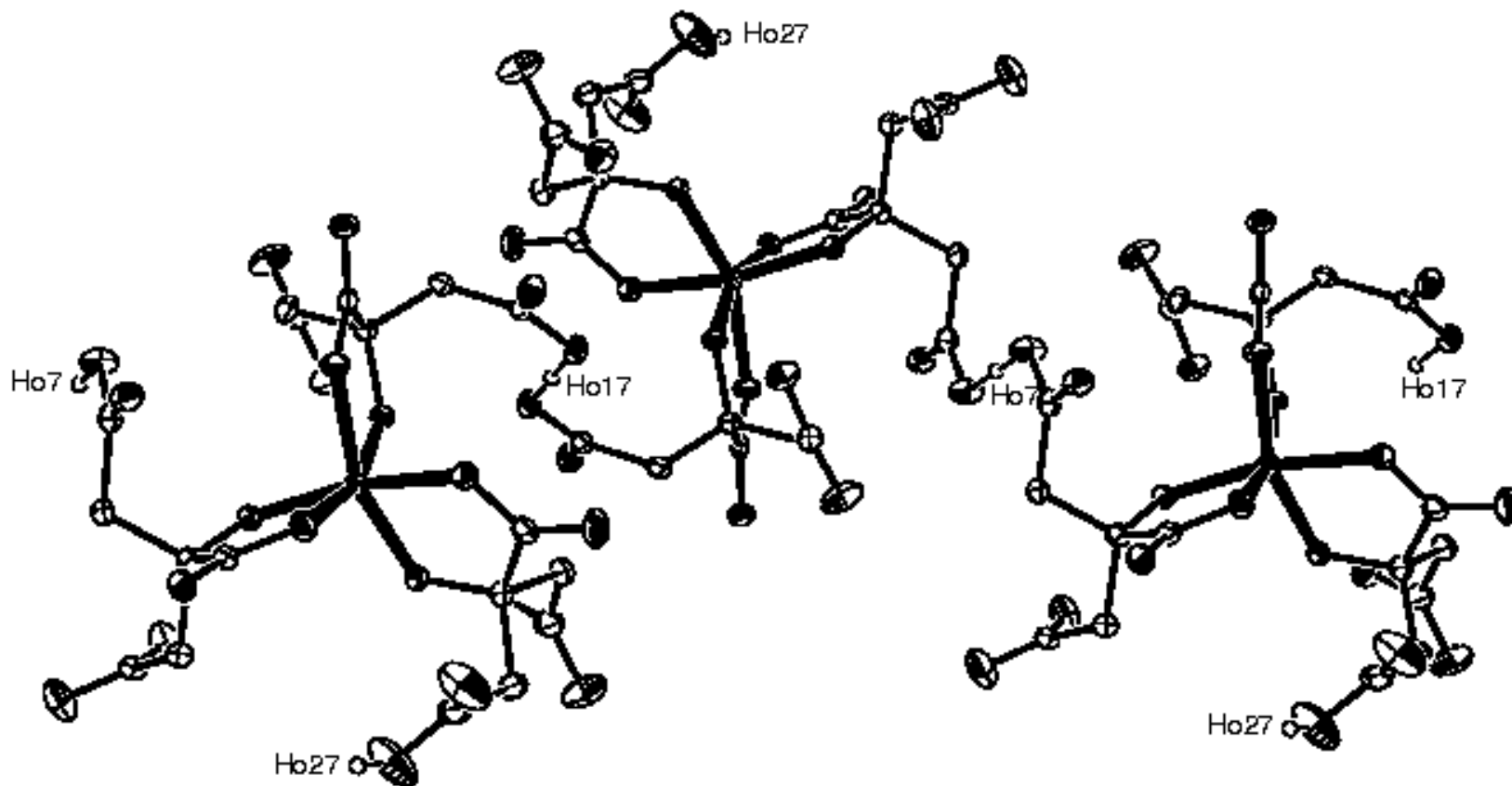


**Πίνακας 2** Μήκη δεσμών [Å] και γωνίες [deg] για τα **1** και **2**.

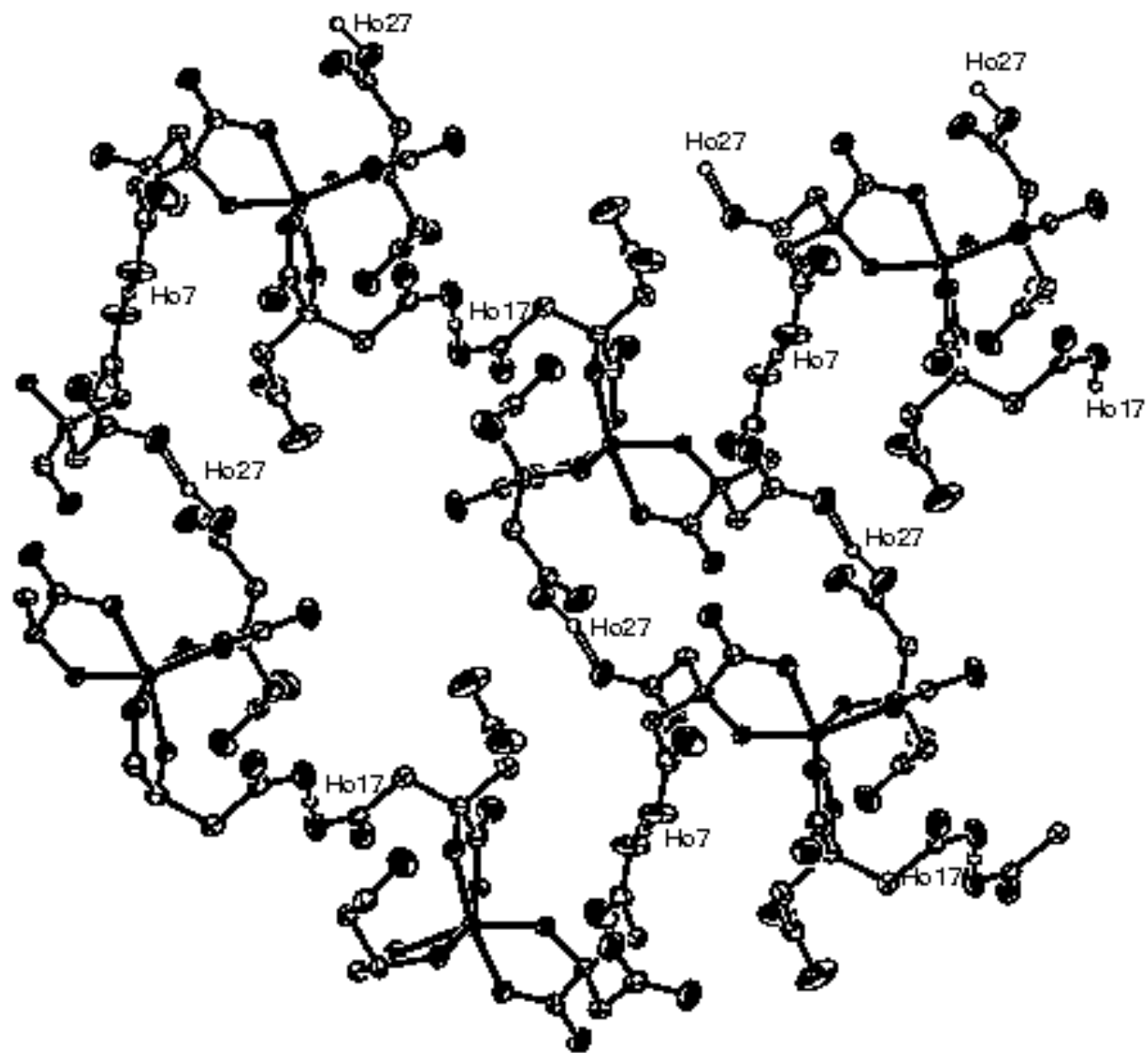
<b>1</b>		<b>2</b>	
Μήκη δεσμών			
Ti-O(3)	1.852(3)	Ti-O(3)	1.860(3)
Ti-O(23)	1.879(3)	Ti-O(23)	1.873(3)
Ti-O(13)	1.879(3)	Ti-O(13)	1.870(3)
Ti-O(25)	2.036(3)	Ti-O(25)	2.056(3)
Ti-O(15)	2.054(3)	Ti-O(15)	2.061(4)
Ti-O(5)	2.055(3)	Ti-O(5)	2.030(3)
Γωνίες			
O(3)-Ti-O(23)	98.6(1)	O(3)-Ti-O(23)	94.9(1)
O(3)-Ti-O(13)	97.9(1)	O(3)-Ti-O(13)	98.2(1)
O(23)-Ti-O(13)	95.6(1)	O(23)-Ti-O(13)	96.8(1)
O(3)-Ti-O(25)	159.2(1)	O(3)-Ti-O(25)	160.3(1)
O(23)-Ti-O(25)	78.7(1)	O(23)-Ti-O(25)	79.3(1)
O(13)-Ti-O(25)	102.9(1)	O(13)-Ti-O(25)	101.2(1)
O(3)-Ti-O(15)	103.2(1)	O(3)-Ti-O(15)	104.6(1)
O(23)-Ti-O(15)	158.2(1)	O(23)-Ti-O(15)	160.4(1)
O(13)-Ti-O(15)	79.3(1)	O(13)-Ti-O(15)	78.0(1)
O(25)-Ti-O(15)	81.8(1)	O(15)-Ti-O(25)	83.2(1)
O(3)-Ti-O(5)	78.6(1)	O(3)-Ti-O(5)	79.2(1)
O(23)-Ti-O(5)	103.2(1)	O(23)-Ti-O(5)	105.6(2)
O(13)-Ti-O(5)	161.2(1)	O(13)-Ti-O(5)	157.6(2)
O(25)-Ti-O(5)	82.0(1)	O(5)-Ti-O(25)	84.3(1)
O(15)-Ti-O(5)	83.5(1)	O(5)-Ti-O(15)	81.2(1)



Σχήμα 7: Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (1).



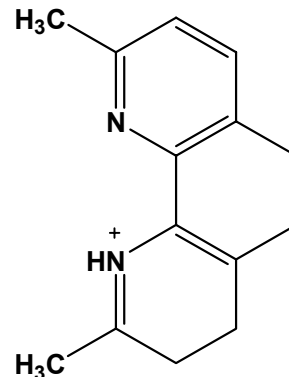
**Σχήμα 8:** Διάγραμμα ORTEP για την ανάπτυξη ανιόντων αλυσίδων κατά τον άξονα b μέσα από υδρογονικές αλληλεπιδράσεις



**Σχήμα 9:** Ανάπτυξη ανιονικών επιφανειών παράλληλων στο επίπεδο bc μέσα από υδρογονικές αλληλεπιδράσεις.

### 4.3.β.2 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του $(C_{14}H_{13}N_2)_2[Ti(C_6H_6O_7)_3] \cdot 5H_2O$ (**3**)

Η προκύπτουσα δομή του **3** αποτελείται από ευδιάκριτα ανιόντα και κατιόντα (σχήμα 12). Το ανιόντα αποδίδονται στο σύμπλοκο του μετάλλου με τον υποκαταστάτη, ενώ τα κατιόντα στο ογκώδες 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (το οποίο παρατίθεται δίπλα). Το ανιονικό σύμπλοκο αποτελείται από το κεντρικό μεταλλικό ιόν τιτάνιο(IV), το οποίο συναρμόζεται με τρεις κιτρικούς υποκαταστάτες. Οι κιτρικοί υποκαταστάτες “επιστρατεύουν” την κεντρική αλκόξυ και την κεντρική καρβόξυλο ομάδα για να συναρμοστούν στο ιόν τιτανίου. Και τα τρία κιτρικά που βρίσκονται συναρμοσμένα στο μεταλλικό ιόν, είναι διπλά αποπρωτονιομένα. Οι πλευρές που παραμένουν πρωτονιωμένες είναι οι τερματικές καρβόξυλο-ομάδες. Αποτέλεσμα του τελευταίου, είναι οι συγκεκριμένες ομάδες να μη συμμετέχουν στην σφαίρα συναρμογής του κεντρικού μεταλλικού ιόντος. Το προκύπτον φορτίο του συμπλόκου είναι 2-.

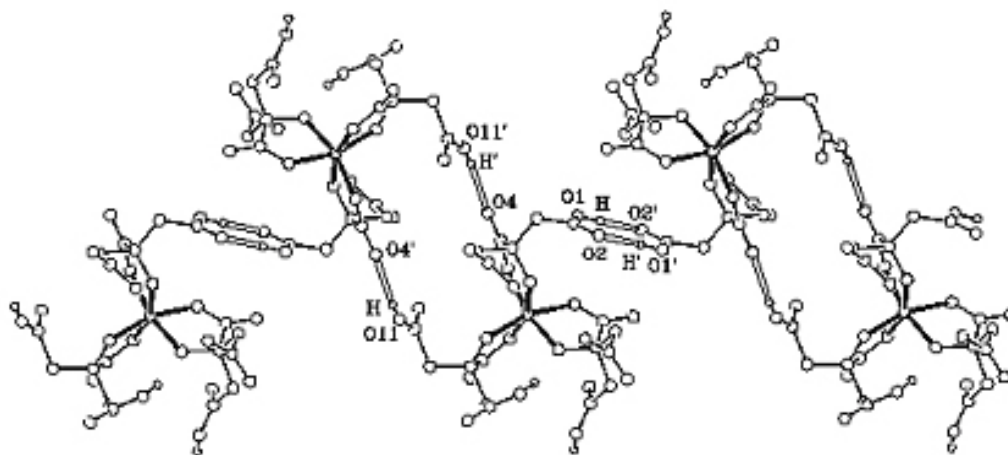


Οι αποστάσεις των δεσμών Ti-O στο **3** είναι σε συμφωνία με αυτές σε άλλα σύμπλοκα Ti(IV)-οξυγόνου όπως στα  $K_3[Ti(C_6H_6O_7)_2(C_6H_5O_7)] \cdot K_4[Ti(C_6H_5O_7)_2(C_6H_6O_7)] \cdot 10H_2O$  (1.871(2)-2.060 Å και 1.860(2)-2.048(3) Å για τα δυο σύμπλοκα),<sup>15</sup>  $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  (1.785(7)-1.855(6) Å),<sup>16</sup>  $Cs_4[Ti_4O_4(C_6H_6NO_6)_4] \cdot 6H_2O$  (1.74(1)-2.02(1) Å),<sup>17</sup>  $K_2[Ti_2O_5(C_7H_3O_4N)_2] \cdot 5H_2O$  (1.825(2)-2.183(7) Å),<sup>18</sup>  $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4] \cdot 8H_2O$  (1.863(1)-2.085(1) Å),<sup>19</sup>  $(KMg_{1/2}[Ti(H_2cit)_3] \cdot 6H_2O$  (1.865(1)-2.045(1),<sup>20</sup> και  $(NH_4)_4[Ti_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_4] \cdot 2H_2O$  (1.852(2)-2.085(2) Å.<sup>21</sup> Περαιτέρω, παρόμοιες γωνίες εμφανίζονται στο **3** και σε αρκετά από τα προαναφερθέντα σύμπλοκα..

Σε αντίστοιχες περιπτώσεις ανιονικών μονοπυρηνικών κιτρικών συμπλόκων<sup>22,23,24</sup> οι τριπλά αποπρωτονιωμένοι κιτρικοί υποκαταστάτες υιοθετούν μια εξειδικευμένη διευθέτηση κατά την συναρμογή τους με το μεταλλικό ιόν. Ως αποτέλεσμα έρχεται η ομοεπίπεδη διευθέτηση των ατόμων άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5) και C(6) της ραχοκοκαλιάς του κιτρικού. Αυτή η διευθέτηση δεν παρατηρείται στην περίπτωση του

**3**, όπου ο άνθρακας C(6) τοποθετείται κατά 1.55 Å έξω από το καλύτερο νοητό επίπεδο που μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζουν τα υπόλοιπα τέσσερα άτομα άνθρακα.

Η παρουσία των πρωτονιωμένων τερματικών καρβόξυλο-ομάδων και η συμμετοχή τους στις αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, παίζει σημαντικό ρόλο στην συνολική διαμόρφωση της δομής της ένωσης **3**. Πιο συγκεκριμένα, δύο μονοπυρηνικά ανιόντα είναι διπλά δεσμευμένα, (με δεσμό υδρογόνου) μέσω σχηματισμού διμερών μονάδων O(11)-HO(11) ... O(4'). Επιπλέον, οι μονάδες πλέγματος δεσμεύονται διπλά με δεσμούς υδρογόνου O(1)-HO(1) ... O(2'), σχηματίζοντας πολυμερείς αλυσίδες κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b (σχήμα 10).



**Σχήμα 10** Απεικόνιση της πολυμερούς αλυσίδας που σχηματίζεται από δυο γειτονικά σύμπλοκα, στο πλέγμα του (**3**)

Δυο αντισταθμιστικά ιόντα 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline και πέντε κρυσταλλικά μόρια νερού για κάθε μονοπυρηνικό ανιόν, συμπληρώνουν το τοπίο του πλέγματος στο **3**. Τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι αρνητικά, μονοσθενή και η χημική τους ταυτότητα έρχεται να στηρίξει α) το ρόλο τους ως παράγωγα της αρχικής βάσης 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline και β) τη συμμετοχή τους ως ογκώδη αντισταθμιστικά ιόντα που σταθεροποιούν το πλέγμα του **3** μέσω αλληλεπιδράσεων δεσμών υδρογόνου, εμπλέκοντας τα κρυσταλλικά μόρια νερού (N(3) ... OW(3) = 2.795 Å) και τα τερματικά καρβοξυλικά οξυγόνα (N(2) ... O(6) = 2.797 Å). Οι αλληλεπιδράσεις του πλέγματος, η διατύπωση των υδρογονικά δεσμευμένων διμερών αλυσίδων και η διεύθυνση των κατιόντων με τα κρυσταλλικά νερά στην μοναδιαία κυψελίδα, φαίνονται στο σχήμα 11.

**Πίνακας 3:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **3**

$(C_{14}H_{13}N_2)_2[Ti(C_6H_6O_7)_3] \cdot 5H_2O$	$D_x = 1.414 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 1126.83$	Μο Κα ακτινοβολία
Triclinic, P $\bar{1}$	
Παράμετροι κελιού από 25 ανακλάσεις	
$a = 13.91(1) \text{ \AA}$	$\theta = 2.01 - 25.00^\circ$
$b = 14.192(9) \text{ \AA}$	$\mu = 0.253 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.13(1) \text{ \AA}$	$T = 298^\circ\text{K}$
$\alpha = 65.68(2)^\circ$	Plate, άχρωμο
$\beta = 66.85(2)^\circ$	0.20 x 0.30 x 0.50 mm
$\gamma = 86.93(2)^\circ$	
$V = 2646(3) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	

**Πίνακας 4:** Επιλεγμένοι γεωμετρικοί παράμετροι ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) για το **3**

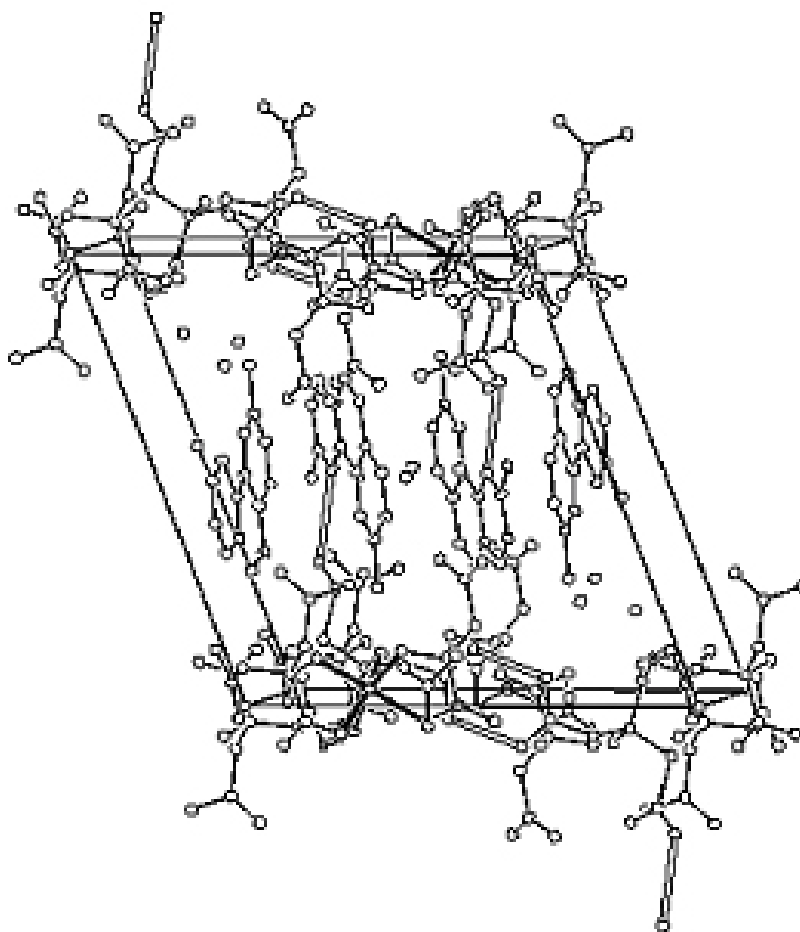
Ti-O(13)	1.875(2)	C(6)-O(7)	1.32(1)
Ti-O(3)	1.886(2)	C(11)-O(12)	1.191(5)
Ti-O(23)	1.912(2)	C(11)-O(11)	1.308(5)
Ti-O(15)	2.001(2)	C(11)-C(12)	1.512(5)
Ti-O(5)	2.010(2)	C(12)-C(13)	1.513(5)
Ti-O(25)	2.014(2)	C(13)-C(14)	1.534(5)
O(3)-C(3)	1.409(3)	C(13)-C(15)	1.560(4)
O(5)-C(4)	1.288(4)	C(14)-O(14)	1.226(4)
O(13)-C(13)	1.415(4)	C(15)-C(16)	1.486(6)
O(15)-C(14)	1.297(4)	C(16)-O(16)	1.199(5)
O(23)-C(23)	1.412(4)	C(16)-O(17)	1.329(5)
O(25)-C(24)	1.288(4)	C(21)-O(22)	1.254(5)
C(1)-O(2)	1.248(4)	C(21)-O(21)	1.263(5)
C(1)-O(1)	1.277(4)	C(21)-C(22)	1.484(6)
C(1)-C(2)	1.498(5)	C(22)-C(23)	1.529(4)
C(2)-C(3)	1.537(4)	C(23)-C(25)	1.546(5)

---

C (3) -C (4)	1.532 (4)	C (23) -C (24)	1.546 (4)
C (3) -C (5)	1.545 (4)	C (24) -O (24)	1.219 (4)
C (4) -O (4)	1.226 (4)	C (25) -C (26)	1.480 (6)
C (5) -C (6)	1.62 (1)	C (26) -O (27)	1.27 (1)
C (6) -O (6)	1.22 (1)	C (26) -O (26)	1.25 (1)

O (13) -Ti -O (3)	93.6 (1)	O (23) -Ti -O (5)	164.1 (1)
O (13) -Ti -O (23)	90.4 (1)	O (15) -Ti -O (5)	85.1 (1)
O (3) -Ti -O (23)	95.0 (1)	O (13) -Ti -O (25)	161.2 (1)
O (13) -Ti -O (15)	79.8 (1)	O (3) -Ti -O (25)	102.6 (1)
O (3) -Ti -O (15)	160.6 (1)	O (23) -Ti -O (25)	78.9 (1)
O (23) -Ti -O (15)	103.1 (1)	O (15) -Ti -O (25)	87.7 (1)
O (13) -Ti -O (5)	104.6 (1)	O (5) -Ti -O (25)	88.0 (1)
O (3) -Ti -O (5)	79.0 (1)		

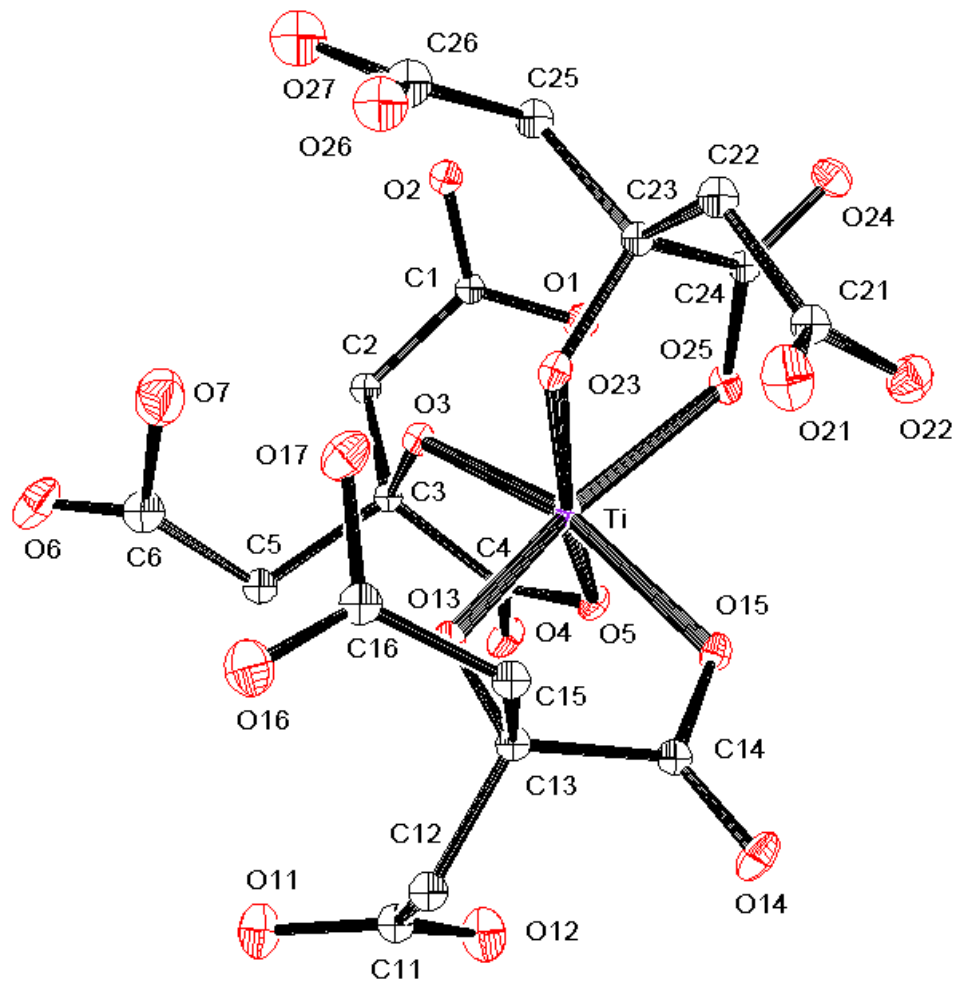
---



Σχήμα 11: Απεικόνιση τη μοναδιαίας κυψελίδας του 3



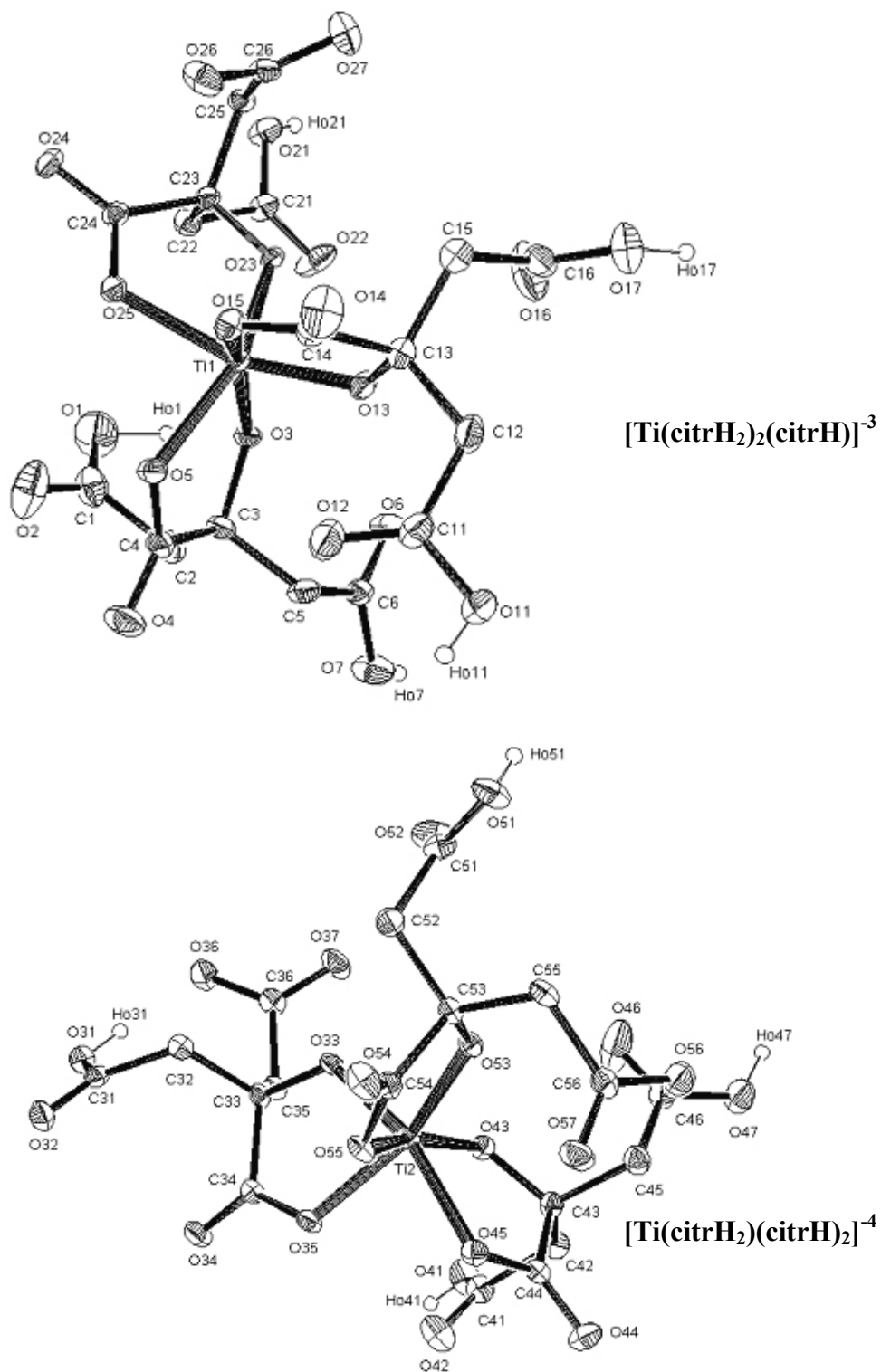
Τα κατιόντα και τα μόρια νερού του πλέγματος καθώς και τα καρβοξυλικά οξυγόνα των κιτρικών υποκαταστατών βρίσκονται σε επαφή (διαμοριακές αποστάσεις σε εύρος 2.659– 3.220 Å), εδραιώνοντας ένα ισχυρό δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο και είναι υπεύθυνο για την σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος στο **3**.



Σχήμα 12: Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $(C_{14}H_{13}N_2)_2[Ti(C_6H_6O_7)_3] \cdot 5H_2O$  (3)

#### 4.3.β.3 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (4).

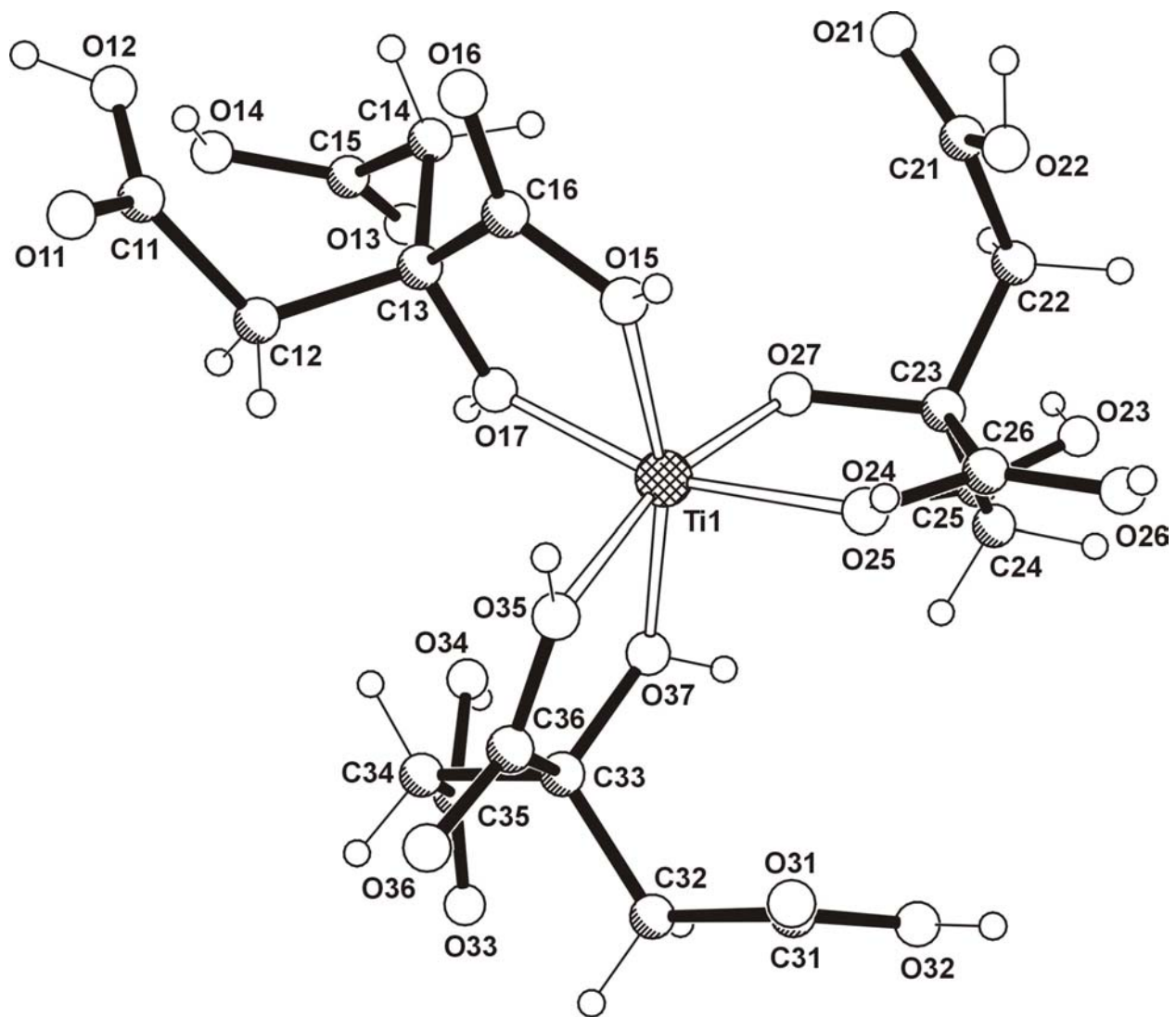
Η προκύπτουσα δομή του 4 αναδεικνύει ένα μικτό είδος (mixed species), όπου παρατηρείται η ύπαρξη των δύο ειδών  $[\text{Ti}(\text{citrH}_2)_2(\text{citrH})]^{3-}$  και  $[\text{Ti}(\text{citrH}_2)(\text{citrH})_2]^{4-}$  του συμπλόκου. Το ανιονικό σύμπλοκο αποτελείται από το κεντρικό μεταλλικό ιόν τιτάνιο(IV), το οποίο συναρμόζεται με τρεις υποκαταστάτες κιτρικού. Και στις δυο περιπτώσεις, η διαφοροποίηση προέρχεται από το γεγονός ότι στην πρώτη περίπτωση δύο από τα κιτρικά είναι στην μορφή  $\text{citrH}_2$  και ένα στην μορφή  $\text{citrH}$ , δίνοντας συνολικό φορτίο 3- στο σύμπλοκο, ενώ στην άλλη περίπτωση δύο εκ των κιτρικών βρίσκονται στην μορφή  $\text{citrH}$  και ένα στην μορφή  $\text{citrH}_2$ , δίνοντας συνολικό φορτίο 4- στο σύμπλοκο. Και στις δυο περιπτώσεις, το φορτίο των ανιονικών συμπλόκων έρχεται να εξουδετερωθεί από κατιόντα καλίου, τρία για την πρώτη περίπτωση και τέσσερα για την δεύτερη, στο σύνολο επτά. Η συναρμογή των κιτρικών υποκαταστατών πραγματοποιείται από την κεντρική καρβοξυλομάδα και την α-υδροξυλομάδα από τον ίδιο άνθρακα. Είναι φανερό ότι η αποπρωτονίωση των τερματικών καρβοξυλομάδων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο είδος το οποίο απομονώνεται. Το κρυσταλλικό πλέγμα έρχονται να συμπληρώσουν δέκα νερά, για το μικτό είδος  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .



**Σχήμα 13:** Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $\text{K}_7 [\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (4)

**4.3.β.4 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (5).**

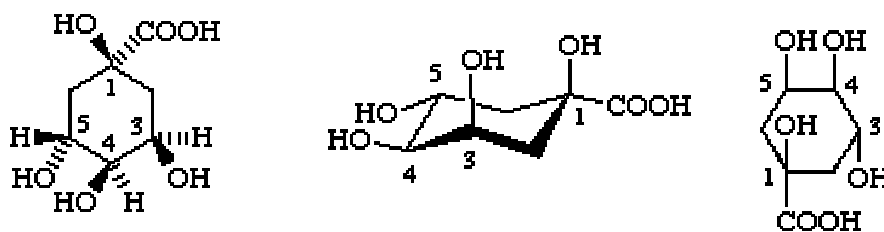
Οι κρύσταλλοι του  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  (5) (ποιότητας κατάλληλης για ακτίνες Χ) μεγάλωσαν σε μίγματα νερού-αιθανόλης. Η προκύπτουσα δομή του 5 αναδεικνύει άλλο ένα μονοπυρηνικό οκταεδρικό σύμπλοκο του τιτανίου(IV), πάνω στο οποίο συναρμόζονται τρεις κιτρικοί υποκαταστάτες. Και σε αυτήν την περίπτωση, η συναρμογή των κιτρικών υποκαταστατών πραγματοποιείται από την κεντρική καρβοξυλομάδα και την α-υδροξυλομάδα από τον ίδιο άνθρακα. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις, οι τερματικές καρβοξυλομάδες παραμένουν πρωτονιωμένες κατά την συναρμογή των κιτρικών υποκαταστατών στο ιόν του τιτανίου. Υπάρχουν συνεπώς έξι θέσεις συναρμογής συμπληρωμένες για το ιόν του τιτανίου, με αποτέλεσμα να έχουμε άλλη μια περίπτωση μονοπυρηνικού οκταεδρικού συμπλόκου τιτανίου(IV)-κιτρικού. Το κρυσταλλικό πλέγμα του  $[\text{Ti}(\text{H}_4\text{citr})_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$  συμπληρώνουν δυο μόρια νερού και ένα μόριο αιθανόλης.

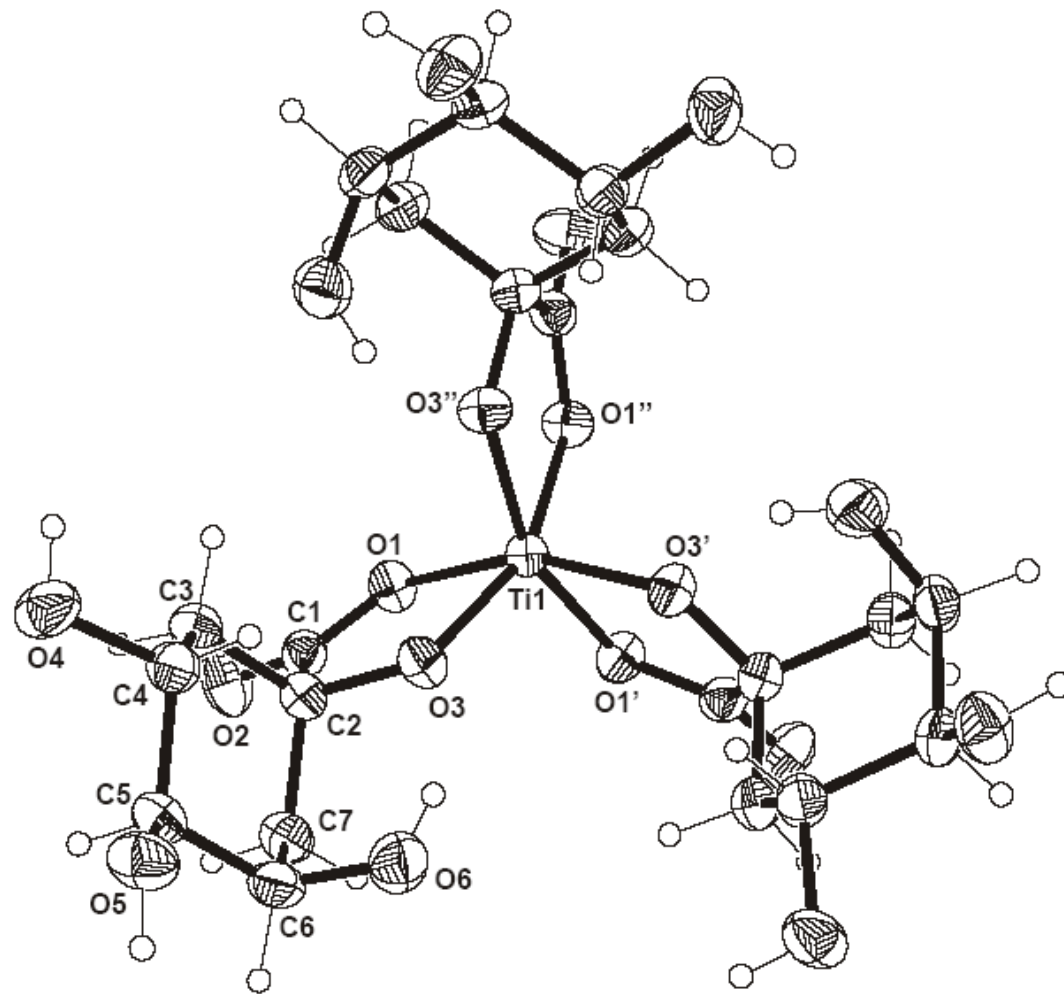


Σχήμα 14: Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $[Ti(H_4citr)_3]Cl_4 \cdot 2H_2O \cdot EtOH$

#### 4.3.β.5 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6).

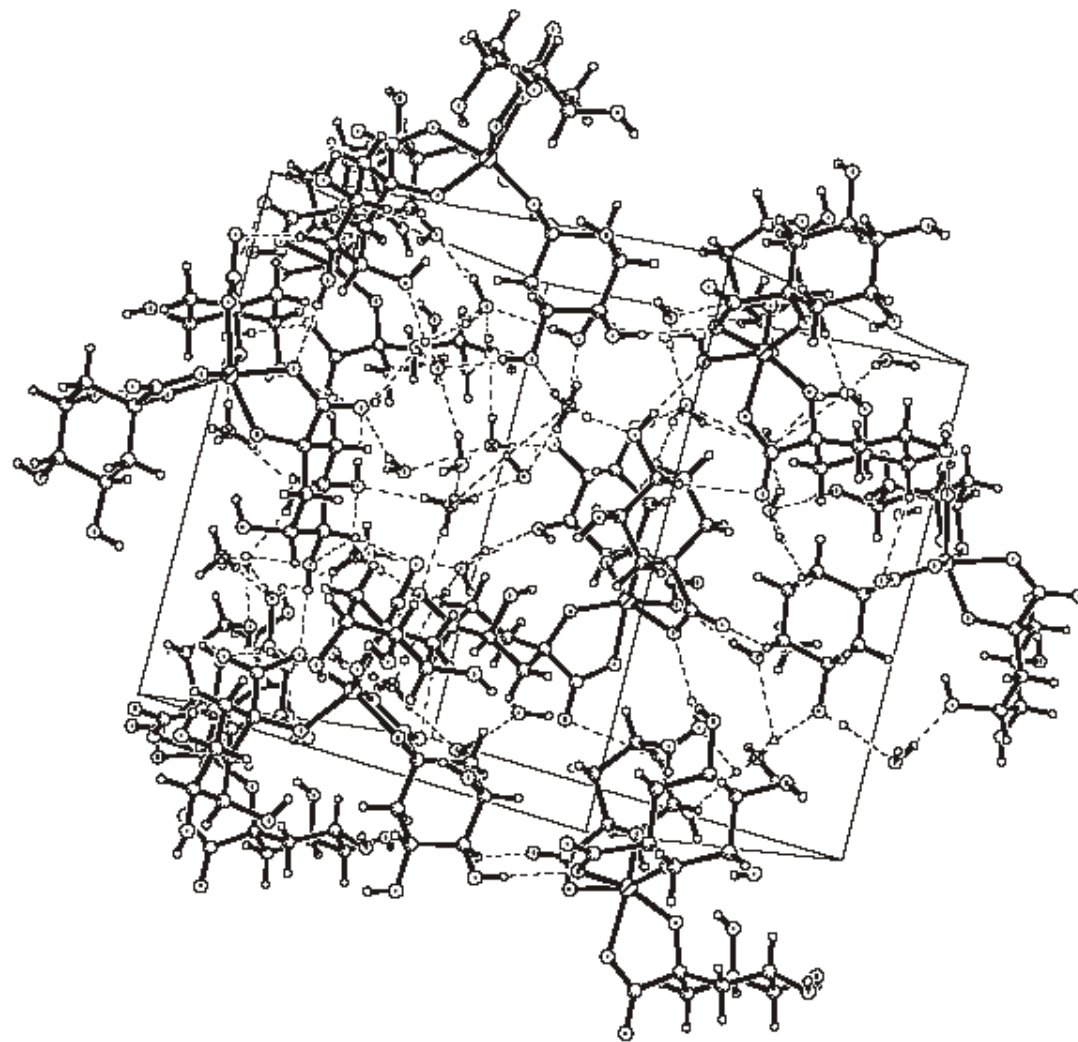
Οι κρύσταλλοι του  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6) (ποιότητας κατάλληλης για ακτίνες X) μεγάλωσαν σε μίγματα νερού-αιθανόλης. Μονοκρύσταλλος του **6** τοποθετήθηκε σε περιθλασίμετρο διπλού γωνιόμετρου της Crystal Logic, το οποίο χρησιμοποιεί γραφίτη μονοχρωματικής ακτινοβολίας  $\text{MoK}_\alpha$ . Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρατίθενται στον πίνακα 5, ενώ στον πίνακα 6 παρατίθενται χαρακτηριστικά μήκη δεσμών [Å] και γωνίες [deg] για το σύμπλοκο. Η προκύπτουσα δομή του **6** αποτελείται από ευδιάκριτα ανιόντα και κατιόντα (σχήμα 15). Το ανιόντα αποδίδονται στο σύμπλοκο του μετάλλου με τον υποκαταστάτη, ενώ τα κατιόντα στα  $\text{NH}_4^+$ . Το ανιονικό σύμπλοκο αποτελείται από το κεντρικό μεταλλικό ιόν τιτάνιο(IV), το οποίο συναρμόζεται με τρεις υποκαταστάτες κινικού. Κάθε υποκαταστάτης καταλαμβάνει δυο θέσεις στην σφαίρα συναρμογής του μεταλλικού ιόντος  $\text{Ti}(\text{IV})$ , μια από το οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας και άλλη μια από το οξυγόνο της υδροξυλομάδας που βρίσκεται στον άνθρακα που φέρει και την καρβοξυλομάδα (και στις δύο περιπτώσεις έχουμε αποπρωτονιωμένες υδροξυλομάδες να συναρμόζονται στο μεταλλικό κέντρο, ενώ όλες οι υπόλοιπες υδροξυλομάδες παραμένουν πρωτονιωμένες. Συνολικά, καταλαμβάνονται έξι θέσεις συναρμογής στο ιόν του τιτανίου, με αποτέλεσμα την προκύπτουσα οκταεδρική γεωμετρία του πυρήνα του συμπλόκου. Στο σχήμα 16 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο πακετάρονται γειτονικοί κρύσταλλοι μέσα από δίκτυο δεσμών υδρογόνου.





Σχήμα 15: Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6).





Σχήμα 16: Διάγραμμα κρυσταλλικού πακεταρίσματος για το  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6)

**Πίνακας 5:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}(\text{quinic})_3](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Χημικός Τύπος	$\text{C}_{21}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Ti}$
Μοριακό Βάρος	832.63
Temperature (K)	299(2)
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	Cubic
Ομάδα συμμετρίας	$P2_13$
Διαστάσεις μον. κυψελίδα	
a (Å)	15.645(1)
b (Å)	15.645(1)
c (Å)	15.645(1)
_ (deg)	90
_ (deg)	90
_ (deg)	90
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	3829.6(4)
Z	4
Πυκνότητα (calc.) (Mg m <sup>-3</sup> )	1.444
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.320
F(000)	1776
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.40 x 0.36 x 0.30
Εύρος Συλλογής Δεδομένων (deg)	1.84 to 23.25
Συλλεχθείς ανακλάσεις	16836
Independent reflections	1856 [ $R(\text{int}) = 0.0272$ ]
Independent reflections [ $I > 2_\sigma(I)$ ]	1769 [ $R(\text{int}) = 0.0125$ ]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	1856 / 0 / 160
Goodness-of-fit on $F^2$	1.064
Τελικοί Δείκτες [ $I > 2_\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0283$ , $wR2 = 0.0780$
Δείκτες (Όλα τα δεδομένα)	$R1 = 0.0300$ , $wR2 = 0.0790$

**Πίνακας 6:** Μήκη δεσμών [Å] και γωνίες [deg] για το 6.

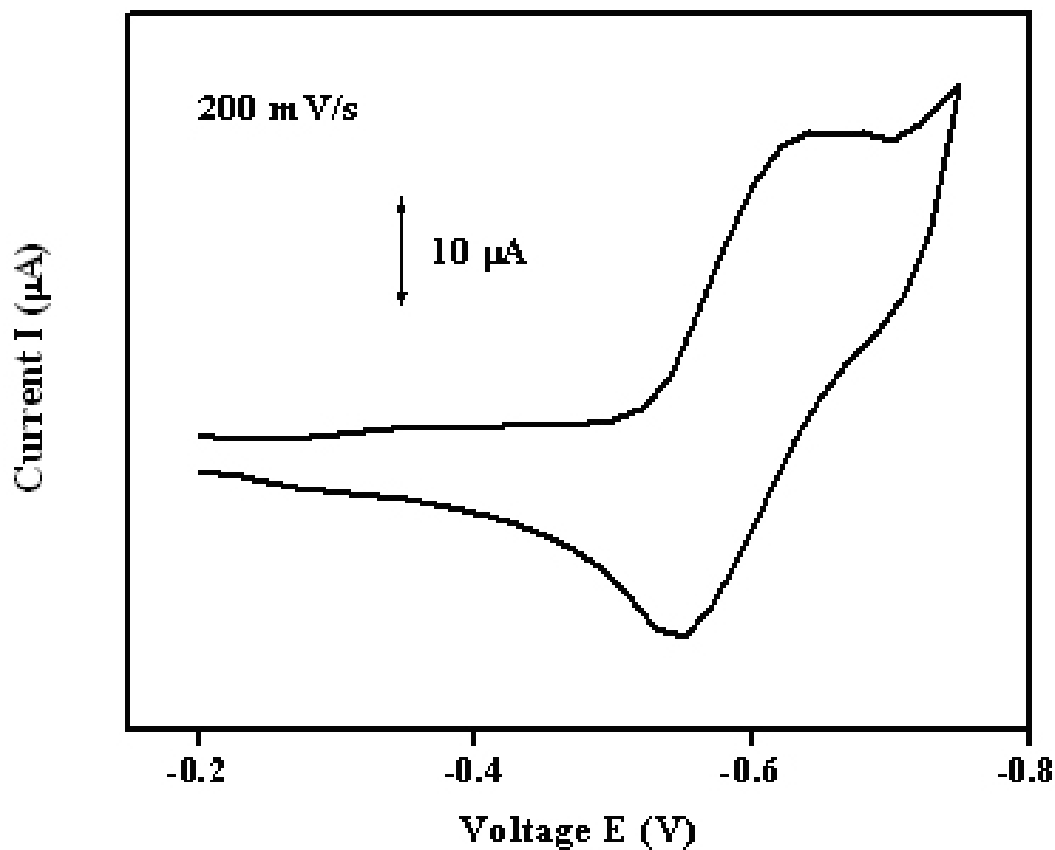
<b>Μήκη δεσμών</b>			
Ti(1)-O(3)#1	1.8718(15)	O(4)-C(4)	1.448(3)
Ti(1)-O(3)#2	1.8718(15)	O(5)-C(5)	1.431(3)
Ti(1)-O(3)	1.8718(15)	O(6)-C(6)	1.438(3)
Ti(1)-O(1)#1	2.0591(16)	C(1)-C(1)	1.533(3)
Ti(1)-O(1)	2.0591(16)	C(2)-C(3)	1.523(3)
Ti(1)-O(1)#2	2.0591 (16)	C(2)-C(7)	1.529(3)
O(1)-C(1)	1.298(3)	C(3)-C(4)	1.529(3)
O(2)-C(1)	1.223(3)	C(4)-C(5)	1.514(3)
O(3)-C(2)	1.425(3)	C(5)-C(6)	1.519(3)
		C(6)-C(7)	1.531(3)
<b>Γωνίες</b>			
O(3)#1-Ti(1)-O(3)#	94.97(7)	C(1)-O(1)-Ti(1)	117.32(14)
O(3)#1-Ti(1)-O(3)	94.97(7)	C(2)-O(3)-Ti(1)	122.26(14)
O(3)#2-Ti(1)-O(3)	94.97(7)	O(2)-C(1)-O(1)	124.0(2)
O(3)#1-Ti(1)-O(1)#1	73.38(6)	O(2)-C(1)-C(2)	122.3(2)
O(3)#2-Ti(1)-O(1)#1	107.56(7)	O(1)-C(1)-C(2)	113.71(19)
O(3)#1-Ti(1)-O(1)#1	157.89(7)	O(3)-C(2)-C(3)	101.81(19)
O(3)#1-Ti(1)-O(1)	107.56(7)	O(3)-C(2)-C(7)	108.54(19)
O(3)#2-Ti(1)-O(1)	156.89(7)	O(3)-C(2)-O(7)	110.0(2)
O(3)-Ti(1)-O(1)	78.38(6)	O(3)-C(2)-C(1)	106.97(17)
O(1)-Ti(1)-O(1)	82.56(1)	C(3)-C(2)-C(1)	108.1(2)
O(3)#1-Ti(1)-O(1)#2	156.89(7)	C(7)-C(2)-C(1)	112.37(19)
O(3)#2-Ti(1)-O(1)#2	78.38(6)	C(4)-C(3)-C(2)	113.9(2)
O(3)-Ti(1)-O(1)#2	107.56(7)	O(4)-C(4)-C(5)	107.27(19)
O(1)#1-Ti(1)-O(1)#2	82.56(7)	C(5)-C(4)-C(3)	109.69(19)
O(1)-Ti(1)-O(1)#2	82.56(7)	C(5)-C(4)-C(3)	110.73(19)
C(4)-C(5)-C(6)	111.65(19)	O(5)-C(5)-C(4)	108.27(19)
O(6)-C(6)-C(5)	110.3(2)	O(5)-C(5)-C(4)	111.6(19)
O(6)-C(6)-C(7)	112.06(19)	C(5)-C(7)-C(7)	110.6(2)

### 4.3.γ Κυκλική βολταμετρία.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ενός ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη Uniscan Instruments Ltd. model PG580. Το όλο σύστημα, βρισκόταν υπό έλεγχο ηλεκτρονικού υπολογιστή, υποστηριζόμενο από το κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα Ui Chem Version 1.08RD σε περιβάλλον Windows. Η ηλεκτροχημική κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας είχε ηλεκτρόδιο εργασίας (working) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary), από πλάτινα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος. Το νερό κατά την διάρκεια των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήταν ποιότητας nanopure, ενώ ως βοηθητικός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε το  $\text{KNO}_3$ . Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν, ήταν 1-6 mM σε ηλεκτροαναλύτη και 0.1 σε βοηθητικό ηλεκτρολύτη. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε αέριο αργό για τον καθαρισμό των διαλυμάτων πριν από την λήψη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

#### 4.3.γ.1 Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας του συμπλόκου $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (2).

Η κυκλική βολταμετρία του συμπλόκου  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$  (2) μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα. Το κυκλικό βολταγράφημα δείχνει ένα ηλεκτροχημικά ημιαντιστρέψιμο κύμα (quasi-reversible) σε  $E_{1/2} = -0.6 \text{ V}$  ( $\Delta E = 98 \text{ mV}$ ,  $i_{p_a}/i_{p_c} < 1$ ,  $i_{p_c}/\{(\nu)^{1/2}C\}$  μεταβλητό), το οποίο αντιστοιχεί στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  του σχήματος 17. Η παρατηρούμενη τιμή του  $E_{1/2}$  είναι συγκρίσιμη, αν και χαμηλότερη από αυτήν που έχει αναφερθεί για περιπτώσεις  $\text{Ti(III)-κίτρικού}$  σε pH 7. Επιπλέον, υπάρχει η προοπτική της απομόνωσης του ανηγμένου κατά ένα ηλεκτρόνιο συμπλόκου του 2.

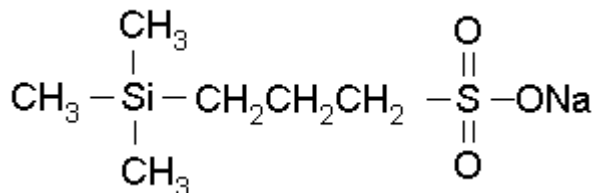


**Σχήμα 17:** Κυκλικό βολταγράφημα του συμπλόκου  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$  (**2**) σε υδατικό διάλυμα και με βοηθητικό ηλεκτρολύτη  $\text{KNO}_3$ .

#### 4.3.δ Φασματοσκοπία NMR (στερεάς κατάστασης και διαλύματος).

Κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων NMR, τα φάσματα υψηλής ανάλυσης (MAS) NMR (Magic Angle Spinning) στερεάς κατάστασης μετρήθηκαν στα 100.63 MHz, σε NMR φασματόμετρο Bruker MSL400, με ικανότητα υψηλής ισχύος αποσύζευξης  $^1\text{H}$ . Επιπλέον, η τιμή του spinning για τα πειράματα magic angle spinning ήταν 5 kHz σε ήπια θερμοκρασία 25 °C. Κάθε φάσμα NMR στερεάς κατάστασης ήταν αποτέλεσμα 200 σαρώσεων. Τα φάσματα δίνονται αναφορικά με το αδαμαντάνιο, το οποίο και εμφανίζει δύο κορυφές στα 26.5 και 37.6 ppm. Εξωτερικό πρότυπο αναφοράς ήταν το TMS. Τα δείγματα για τα πειράματα NMR διαλύματος παρασκευάστηκαν με διάλυση των κρυστάλλων συμπλόκων σε  $\text{D}_2\text{O}$  σε συγκεντρώσεις 0.02-0.10 M. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Bruker MSL-300 και MSL-500. Οι κορυφές των φασμάτων αναφέρονται σε ppm και ως προς εξωτερικό πρότυπο TMS, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις ως αναφορική

ουσία χρησιμοποιήθηκε DSS (3-(Trimethylsilyl)-1-propane sulfonic acid, sodium salt), ένωση η οποία είναι η πλέον κατάλληλη ως αναφορική σε



υδατοδιαλυτά σύμπλοκα και η οποία δίνει τρεις χαρακτηριστικές απορροφήσεις για φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR στα 0 ppm στα 17 ppm και στα 57 ppm. Η ένωση φαίνεται στο διπλανό σχήμα..

##### 4.3.δ.1 Φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης.

Το φάσμα MAS  $^{13}\text{C}$  NMR του  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) είναι σύμφωνο με την ερμηνεία της συναρμογής του κιτρικού γύρω από το ιόν Ti(IV). Το φάσμα έδειξε τέσσερις ξεχωριστές κορυφές, δύο εκ των οποίων βρίσκονται στην περιοχή υψηλών πεδίων ενώ οι άλλες δύο στην περιοχή χαμηλών πεδίων. Οι ευρείες κορυφές, της περιοχής υψηλών πεδίων μπορούν να αποδοθούν στους δύο μεθυλενικούς άνθρακες (42.8 ppm) που βρίσκονται δίπλα στις ακραίες καρβόξυλο-ομάδες του κιτρικού υποκαταστάτη. Επιπλέον, η κορυφή στα 89.6 ppm αποδίδεται λογικά στο κεντρικό

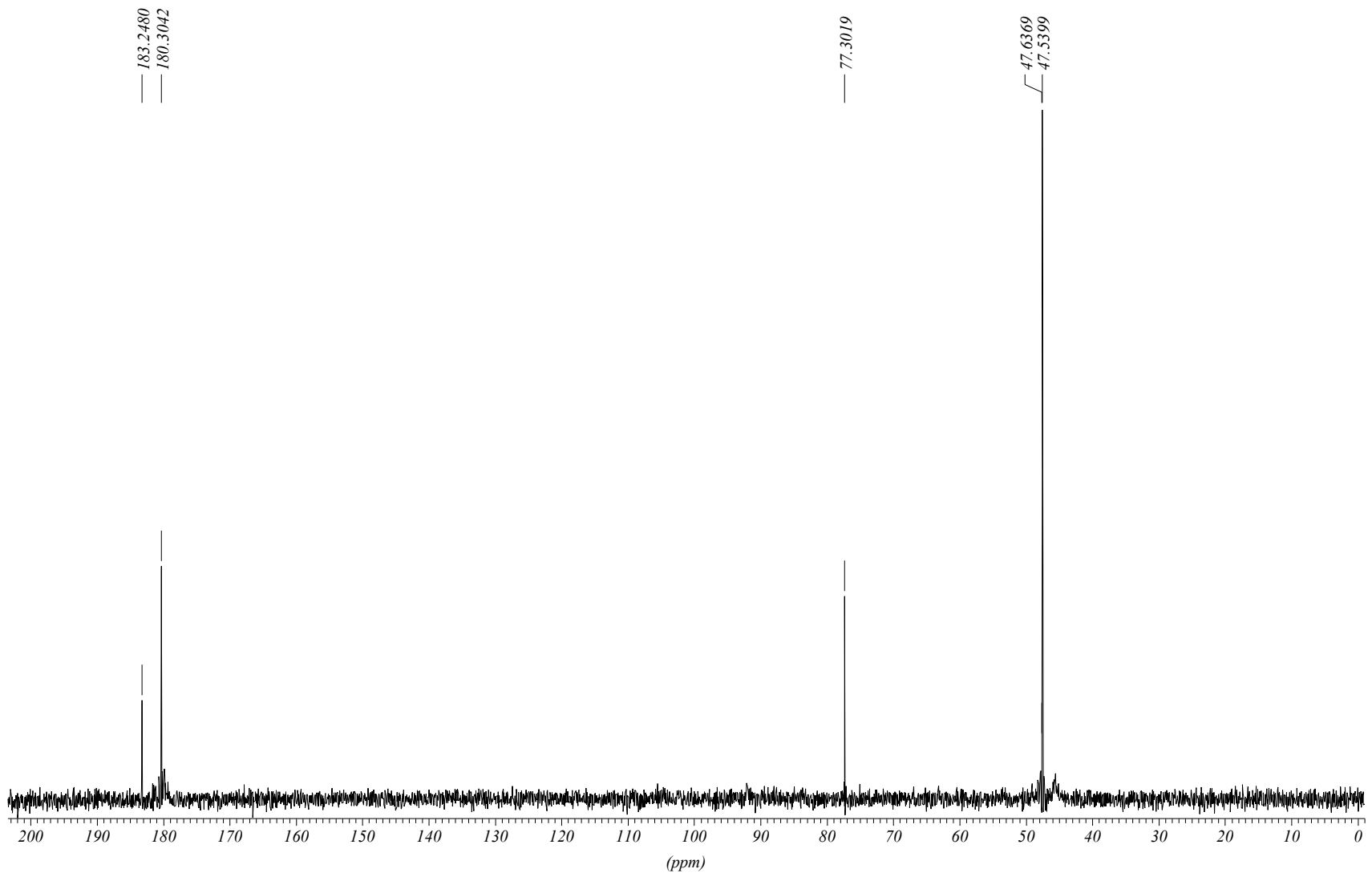
άτομο άνθρακα δίπλα στη δεσμευμένη κεντρική καρβόξυλο-ομάδα. Ακόμη, στην περιοχή χαμηλών πεδίων, όπου και αναμένονται οι κορυφές για τους καρβονυλικούς άνθρακες, παρατηρήθηκε μια μόνο κορυφή (177.7 ppm) για τις ακραίες καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τα δύο ιόντα Ti(IV) του κεντρικού πυρήνα. Υπάρχει άλλη μια κορυφή στα 187.1 ppm για τον κεντρικό καρβοξυλικό άνθρακα του κιτρικού υποκαταστάτη. Ας σημειωθεί ότι το σήμα αυτό έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερα πεδία κατά 10.5 ppm, σε σύγκριση με προηγούμενα σήματα για τελικές καρβοξυλικές ομάδες, εξαιτίας της παρουσίας της γειτονικής ιονισμένης αλκόξυ ομάδας. Ένα παρόμοιο μοτίβο σημάτων  $^{13}\text{C}$  έχει παρατηρηθεί σε περιπτώσεις μονοπυρηνικών συμπλόκων, όπως του  $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>20</sup> το τετραπυρηνικό σύμπλοκο  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>25</sup> και διπυρηνικών συμπλόκων όπως του  $\text{Na}_2[\text{Bi}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>26</sup> Ειδικά στην περίπτωση του τελευταίου, εμφανίζονται ξεκάθαρες οι κορυφές για τους άνθρακες των δύο ασταθώς δεσμευμένων ομάδων  $\text{CH}_2\text{COO}^-$  (η μια είναι δεσμευμένη στο ιόν βισμούθιου με διδοντικό τρόπο, ενώ η άλλη εξυπηρετεί ως γέφυρα ανάμεσα στα δύο ιόντα βισμούθιου).

#### 4.3.δ.2 Φασματοσκοπία NMR διαλύματος.

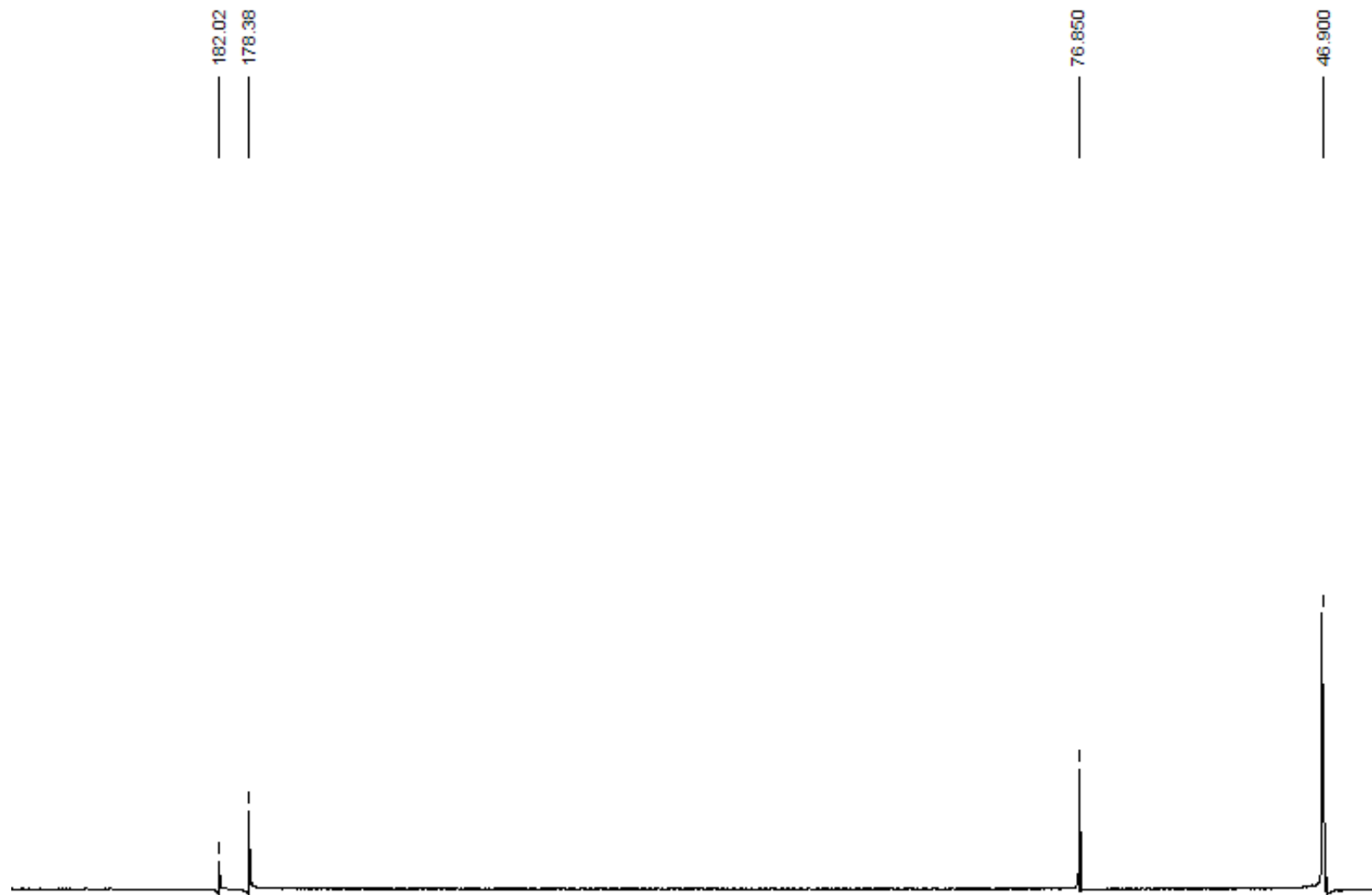
Το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR διαλύματος του συμπλόκου  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) καταγράφηκε σε  $\text{D}_2\text{O}$  και αποκάλυψε την ύπαρξη αρκετών κορυφών (Σχήμα 18). Ξεκινώντας την αποσαφήνιση του φάσματος, μπορεί να ειπωθεί ότι εμφανίζεται μια κορυφή στην περιοχή υψηλών πεδίων (47.6 ppm), η οποία και αποδίδεται στις ομάδες  $\text{CH}_2$  των κιτρικών υποκαταστατών που συνδέονται με το κεντρικό ιόν Ti(IV). Η κορυφή στα 77.3 ppm αποδίδεται στον κεντρικό άνθρακα του συνδεδεμένου υποκαταστάτη. Το σήμα στα 180.3 ppm στην περιοχή χαμηλών πεδίων, αποδίδεται στον άνθρακα των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων που συνδέονται με το ιόν τιτανίου. Επιπλέον, το σήμα στο τέλος του πεδίου στα 183.2 ppm οφείλεται στον κεντρικό καρβοξυλικό άνθρακα που συνδέεται με το ιόν Ti(IV). Σημειώνεται ότι το σήμα αυτό έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερα πεδία από ότι σε άλλα σήματα που ανήκουν σε κεντρικούς καρβοξυλικούς άνθρακες. Αυτή η μετατόπιση προς χαμηλότερα πεδία κατά 3.0 ppm περίπου, είναι συγκρίσιμη με αυτή που παρατηρήθηκε στο φάσμα NMR στερεάς κατάστασης MAS  $^{13}\text{C}$

για το **1**. Και σε αυτή την περίπτωση, η μετατόπιση αποδίδεται λογικώς στην παρουσία του άνθρακα της κεντρικής καρβόξυλο-ομάδας κοντά στην αποπρωτονιωμένη αλκόξυ-ομάδα των κιτρικών που συναρμόζονται στο Ti(IV). Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει συμφωνία ανάμεσα στα φάσματα NMR στερεάς κατάστασης και διαλύματος. Συνοψίζοντας, τα δεδομένα στηρίζουν την εικόνα του μονοπυρηνικού συμπλόκου, που προβάλλεται από το φάσμα NMR στερεάς κατάστασης του **1**. Το φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του συμπλόκου  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4.5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) είναι πανομοιότυπο με αυτό του (**1**). Κατά αναλογία παρουσιάζονται και το φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του συμπλόκου  $\text{K}_7[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (**4**), χωρίς να παραβαίνει τις γενικές παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν για την περίπτωση του **1**.





Σχήμα 18: Φάσμα <sup>13</sup>C NMR του συμπλόκου  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_{4.5}\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) σε  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Σχήμα 19:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του συμπλόκου  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**4**) σε  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### 4.4 ΣΥΖΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.

**Η ποικιλόμορφη συνθετική χημεία του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού σε υδατικό περιβάλλον.**

Η παρούσα συνθετική έρευνα διερεύνησε την δραστικότητα του υδατικού συστήματος  $\text{TiCl}_4$ -κιτρικού σε εύρος τιμών pH. Τα δύο αντιδραστήρια υπό την επίδραση υδροξειδίου του νατρίου, και υδροξειδίου του νατρίου με αμμωνία (1:1) αποδίδουν τα μονοπυρηνικά σύμπλοκα  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**1**) και  $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Αναλυτικές, φασματοσκοπικές και κρυσταλλογραφικές τεχνικές αποκαλύπτουν την ταυτότητα των νέων ειδών σε pH πλησίον του φυσιολογικού. Ως διακριτά είδη τα **1** και **2** προκύπτουν μέσα από το υδατικό περιβάλλον για να προβάλλουν μια ξεχωριστή εικόνα του τρόπου συναρμογής των τριών κιτρικών γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν και της οκταεδρικής γεωμετρίας γύρω του. Ωστόσο, σημαντικότερη διαπίστωση υπήρξε η διαφοροποίηση στην κατάσταση πρωτονίωσης των δεσμευμένων κιτρικών υποκαταστατών στο Ti(IV). Πιο συγκεκριμένα, δύο από τα δεσμευμένα κιτρικά είναι τριπλά αποπρωτονιωμένα ενώ το τρίτο κιτρικό είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο. Σε όλες τις περιπτώσεις, η θέση πρωτονίωσης είναι τα τερματικά καρβοξύλια των δεσμευμένων κιτρικών.

Από την οπτική γωνία της υδατικής χημείας στο σύστημα Ti(IV)-κιτρικού, εμφανίζονται να υπάρχουν και άλλα μονοπυρηνικά οκταεδρικά σύμπλοκα που περιέχουν τον πυρήνα  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6$ . Ανάμεσα σε αυτά, πέραν των **1** και **2**, συγκαταλέγονται τα ανιονικά σύμπλοκα  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3]^{2-}$ ,  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{3-}$ , και  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]^{4-}$ .<sup>27</sup> Αρκετές είναι οι ομοιότητες αλλά και οι διαφορές ανάμεσα στα σύμπλοκα αυτά και στα **1** και **2**. Οι ομοιότητες περιλαμβάνουν το γεγονός ότι α) αποτελούν μονοπυρηνικά οκταεδρικά σύμπλοκα β) αποτελούν σύμπλοκα Ti(IV)-κιτρικού, στα οποία τα συναρμοσμένα κιτρικά είναι αγκυροβολημένα στο μεταλλικό ιόν μέσω των κεντρικών αλκόξυ και καρβόξυ-ομάδων γ) στους συναρμοσμένους κιτρικούς υποκαταστάτες, οι τερματικές καρβόξυλο-ομάδες δεν μετέχουν στην σφαίρα συναρμογής του ιόντος του τιτανίου δ) οι πλευρές (από)πρωτονίωσης είναι οι τερματικές καρβόξυλο ομάδες. Οι πιο

σημαντικές διαφορές περιλαμβάνουν τον διαφορετικό βαθμό πρωτονίωσης των τριών κιτρικών, όχι μόνο στο ίδιο το σύμπλοκο αλλά και ανάμεσα σε διαφορετικά..

Ένα σημείο άξιο προσοχής, είναι ότι τα δομικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται σε αυτό το κομμάτι, αποτελούν γνωστές πτυχές της υδατικής χημείας μεταλλικού ιόντος-κιτρικού. Αναλυτικότερα, αρκετοί είναι οι παραλληλισμοί ανάμεσα στην υδατική χημεία του μεταβατικού μεταλλικού ιόντος Ti(IV) με φυσιολογικούς υποκαταστάτες σαν το κιτρικό οξύ και μια πληθώρα άλλων συστημάτων ανάμεσα σε κιτρικό οξύ και Ga(III), Al(III), Fe(III), Mn(II) και Mn(III). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η υδατική χημεία των συστημάτων αυτών, ως μια στενά συνδεδεμένη συνάρτηση του pH, είχε αποτέλεσμα την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό ανιονικών ειδών, όπως  $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ ,<sup>28a</sup>  $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ ,<sup>9</sup>  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ ,<sup>28b</sup>  $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ ,<sup>28d</sup> και  $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ .<sup>28d</sup>

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, συζητήθηκαν οι ομοιότητες που παρουσιάζει η χημεία του τιτανίου στο σύστημα Ti(IV)-υπερόξο-κιτρικού με αυτή του βαναδίου στο σύστημα V(V)-υπερόξο-κιτρικού. Παρόλα αυτά, δεν συναντάται ανάλογη χημεία στις περιπτώσεις μη υπερόξο συστημάτων ανάμεσα σε Ti(IV)-κιτρικό και V(V)-κιτρικό. Αναλυτικότερα, ενώ στην περίπτωση του βαναδίου(V) με το κιτρικό έχουμε τη σύνθεση και απομόνωση σταθερών διπυρηνικών συμπλόκων σε συγκεκριμένες συνθήκες pH, στην περίπτωση του τιτανίου(IV) με το κιτρικό τα νέα είδη που απομονώνονται σε συγκεκριμένες τιμές του pH παραμένουν μονοπυρηνικά, με οκταεδρική γεωμετρία συναρμογής. Ωστόσο, κανείς δεν μπορεί να απορρίψει την πιθανότητα να βρεθούν μελλοντικά και νέα είδη Ti(IV)-κιτρικού που να ευρύνουν ακόμα περισσότερο την ποικιλομορφία των ειδών που απομονώνονται.

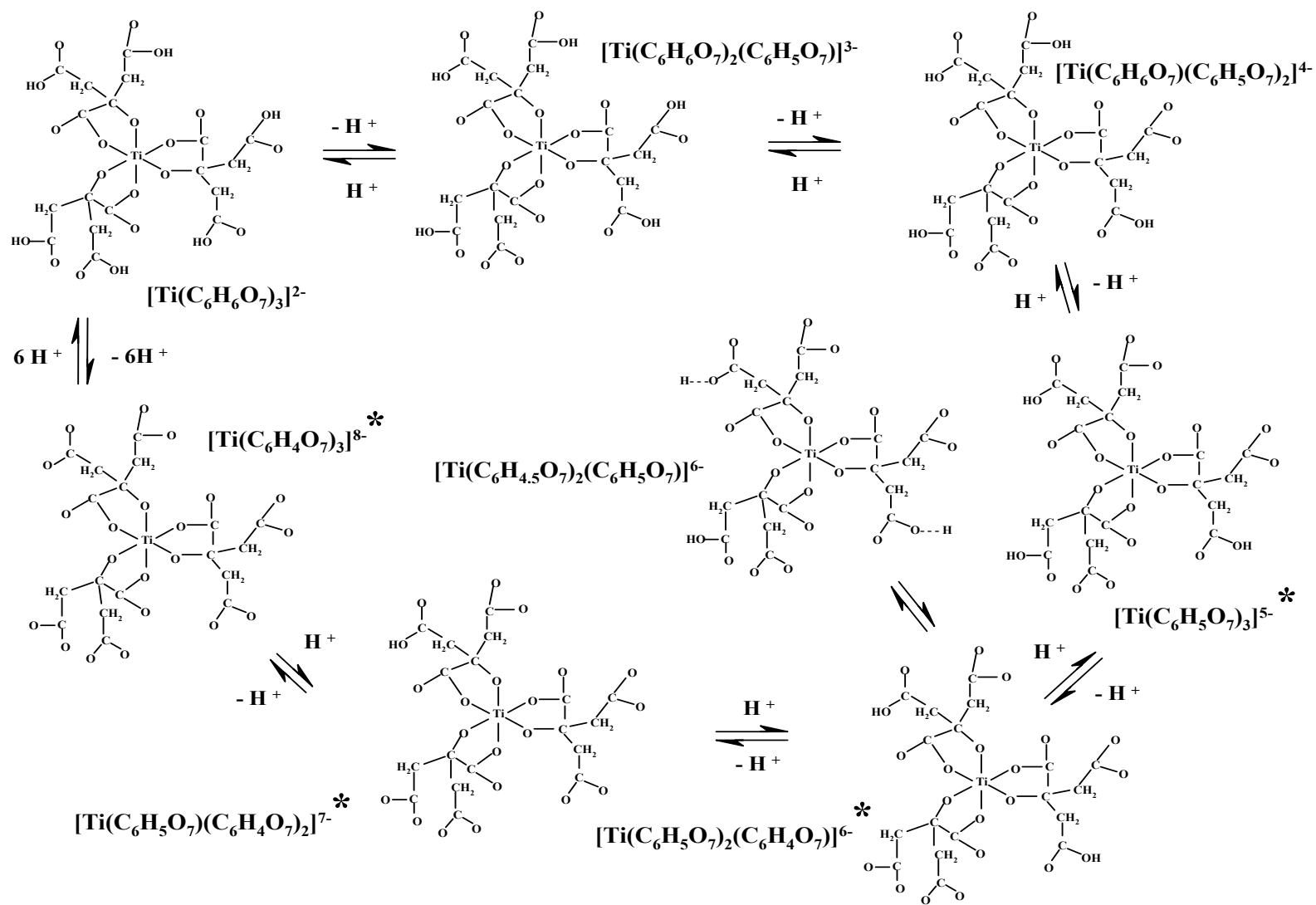
**Συσχέτιση με την ιδιοκατανομή του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού.**

Η παρουσία των συμπλόκων που συντέθηκαν σε αυτό το κομμάτι, σε υδατικό πάντα διαλυτικό μέσο, υπογραμμίζει τη σημασία της συνθετικής προσπάθειας σε τιμές pH πλησίον των φυσιολογικών. Η σημασία αυτή είναι στενά συνδεδεμένη με την ειδοκατανομή (speciation) του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού. Ωστόσο, ένα τέτοιο διάγραμμα ειδοκατανομής δεν έχει μέχρι σήμερα γίνει. Η ύπαρξη του, θα μας εφοδίαζε με ζωτικές πληροφορίες αφενός για την κατανομή των πιθανών ειδών, σαν συνάρτηση του pH και της συγκέντρωσης των δύο κυρίων συστατικών της αντίδρασης. Υπό την απουσία ενός τέτοιου διαγράμματος, η σύνθεση, η απομόνωση και ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός όλων αυτών των νέων ειδών που παρουσιάζονται σε αυτό το κομμάτι, έρχονται να παρουσιάσουν μια πληθώρα δομικών και φυσικοχημικών δεδομένων που σκιαγραφούν πλέον μια “δομική ειδοκατανομή” των διάφορων ειδών του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού. Δεδομένης της άμεσης σύνδεσης της ειδοκατανομής των ειδών αυτών, με το pH, τα νέα σύμπλοκα που προκύπτουν υπογραμμίζουν α) τη φύση των συμπλόκων που εμπλέκονται σε μια τέτοια κατανομή και β) την δομική ποικιλομορφία που φανερώνεται πίσω από διαδικασίες επιλεκτικής (απο)πρωτονίωσης που λαμβάνει χώρα σε τερματικές καρβοξύλο-ομάδες που δεν βρίσκονται στην σφαίρα συναρμογής του Ti(IV).

Επισημαίνεται, ότι τα μέχρι στιγμής δεδομένα γύρω από μονοπυρηνικά, οκταεδρικά παράγωγα Ti(IV) σε διαφορετικά pH, προτείνουν απομακρύνσεις ενός πρωτονίου από τις αντίστοιχες τερματικές καρβοξυλικές ομάδες των δεσμευμένων κιτρικών. Κάτι τέτοιο λαμβάνει χώρα δίχως αλλαγές στον αριθμό συναρμογής ή στην γεωμετρία γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν του τιτανίου. Ως αποτέλεσμα, το φορτίο των ειδών που προκύπτουν αλλάζει σταδιακά κατά μια μονάδα φορτίου, ξεκινώντας από 2- και καταλήγοντας σε 8-, και καλύπτοντας συνολικά μια διαδικασία έξι πρωτονίων. Η όλη διαδικασία αναφέρεται σε επτά είδη και περιγράφεται στο σχήμα 20. Σημειώνεται ότι σε καμία περίπτωση δεν αποκλείεται η ύπαρξη και άλλων ειδών με παραπάνω από έναν πυρήνες. Αναλυτικές μελέτες σε διάλυμα, είναι σημαντικές στην αποσαφήνιση ενός τέτοιου ερωτήματος.

Συνοψίζοντας, οι συνθετικές μελέτες με στόχο σύμπλοκα Ti(IV)-κιτρικού από υδατικά διαλύματα, έχουν συνεισφέρει σημαντικά σε μια προσέγγιση εξιχνίασης της

φύσης και του αριθμού τέτοιων ειδών που προκύπτουν από pH-ελεγχόμενες αντιδράσεις. Κάθε ένα από αυτά τα είδη αντανακλά την δύναμη της συνθετικής χημείας στο να παρέχει φασματοσκοπικά και δομικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα Ti(IV)-κιτρικού. Είναι εξίσου σημαντικό το γεγονός ότι, πριν από κάθε προσπάθεια απόκτησης ενός διαγράμματος ειδοκατανομής, διαθέτουμε στα χέρια μας το αποτέλεσμα της συνθετικής χημείας της “δομικής ειδοκατανομής” του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού. Τα φυσικοχημικά δεδομένα που προκύπτουν από αυτές τις μελέτες θα βοηθήσουν να εδραιωθεί η βάση κατανόησης των ενδεχομένων αλληλεπιδράσεων του Ti(IV) με διάφορα βιολογικά μόρια.



**Σχήμα 20:** Πιθανό υδατικό διάγραμμα ειδοκατανομής για μονοπυρηνικά οκταεδρικά είδη τιτανίου(IV)-κιτρικού (με αστερίσκο σημειώνονται τα είδη που δεν έχουν απομονωθεί μέχρι και σήμερα).

**4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.**

1. Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 719-723
2. Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227-250.
3. Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 5<sup>th</sup> Edition; John Wiley and Sons, Inc.: New York, **1997**.
4. a) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **1999**, 38, 618-619. b) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13266-13267. c) Matzapetakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Moon, N.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *J. Biol Inorg. Chem.* **2000**, 5, 469-474. d) Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **2000**, 39, 4044-4051. e) Matzapetakis, M.; Kourgiantakis, M.; Danakali, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Banyai, I.; Iordanidis, L.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1734-1744.
5. Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400.
6. Vuletic, N.; Djordjevic, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141.
7. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3711-3718.
8. Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 320, 47-59.
9. Matzapetakis, M.; Kourgiantakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Banyai, I.; Iordanidis, L.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **2001**, 40, 1734-1744.
10. Y. Allegretti, E. G. Ferrer, A. C. Gonzalez Baro, P. A. M. Williams. *Polyhedron*, **2000**, 19, 2613-2619
11. Sheldrick, G. M *SHELXS-86: Structure SolVing Program*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1986**.
12. Sheldrick, G. M *SHELXL-93: Structure Refinement Program*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1993**.



13. Sheldrick, G. M SHELXS-86: Structure Solving Program; University of Göttingen, Germany, 1986.
14. Sheldrick, G. M SHELXL-93: Structure Refinement Program; University of Göttingen, Germany, 1993.
15. Kefalas, E. T., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mavromoustakos, T. & Salifoglou, A. **2004** *to be submitted for publication*.
16. Van de Velde, G. M. H., Harkema, S. & Jellings, P. J. **1974** *Inorg. Chim. Acta* 11, 243-252.
17. Wieghardt, K., Quiltitzsch, U., Weiss, J. & Nuber, B. **1980** *Inorg. Chem.* 19, 2514-2519.
18. Schwarzenbach, D. **1970** *Inorg. Chem.* 9, 2391-2397.
19. Kakihana, M., Tada, M., Shiro, M., Petrykin, V., Osada, M. & Nakamura, Y. **2001** *Inorg. Chem.* 40, 891-894.
20. Zhou, Z.-H., Deng, Y.-F., Jiang, Y.-Q., Wan, H.-L. & Ng, S.-W. **2003** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2636-2638.
21. Dakanali, M., Kefalas, E. T., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Voyiatzis, G., Kyrikou, I., Mavromoustakos, T. & Salifoglou, A. (2003) *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4632-4639.
22. Matzapetakis, M., Dakanali, M., Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V., Terzis, A., Moon, N., Giapintzakis, J. & Salifoglou, A. **2000** *J. Biol Inorg. Chem.* 5, 469-474.
23. Matzapetakis, M., Kourgiantakis, M., Dakanali, M., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Lakatos, A, Kiss, T., Banyai, I., Iordanidis, L., Mavromoustakos, T. & Salifoglou, A. **2001** *Inorg. Chemistry* 40, 1734-1744.
24. Matzapetakis, M., Raptopoulou, C. P., Tsohos, A., Papefthymiou, B., Moon, N. & Salifoglou, A. **1998** *J. Am. Chem. Soc.* 120, 13266-13267.
25. Kakihana, M.; Tada, M.; Shiro, M.; Petrykin, V.; Osada, M.; Nakamura, Y. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 891-894.
26. Barrie, P. J.; Djuran, M. I.; Mazid, M A.; McPartlin, M.; Sadler, P. J.; Scowen, I. J.; Sun, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2417-2422.

27. Kefalas, E. T.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *submitted for publication*.
28. a) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **1999**, *38*, 618-619. b) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13266-13267. c) Matzapetakis, M.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V. ; Terzis, A.; Moon, N. ; Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *J. Biol Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 469-474. d) Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, Giapintzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **2000**, *39*, 4044-4051. e) Matzapetakis, M.; Kourgiantakis, M.; Danakali, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A; Kiss, T.; Banyai, I.; Iordanidis, L.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1734-1744.



### 5.1 Συζήτηση.

Κατά την παρούσα ερευνητική εργασία, διερευνήθηκε η δυνατότητα του τιτανίου(IV) να προάγει χημεία με φυσιολογικούς υποκαταστάτες, όπως το κιτρικό οξύ. Οι μελέτες έγιναν σε υδατικό περιβάλλον, σε ατμοσφαιρικό αέρα, σε μεγάλο εύρος τιμών pH, αναλογίας αντιδρώντων, αντισταθμιστικών ιόντων και συγκεντρώσεων. Η προσέγγιση που ακολουθήθηκε για την περίπτωση του υδατικού συστήματος τιτανίου(IV) - κιτρικού υπήρξε τριπλή. Το πρώτο κομμάτι αφορούσε τη σύνθεση νέων ειδών τιτανίου(IV) - κιτρικού, το δεύτερο την σκιαγράφιση ενός δομικού διαγράμματος ειδοκατανομής των διαφόρων αυτών ειδών και τέλος το τρίτο κομμάτι τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό όλων αυτών των νέων ειδών με μια πληθώρα φασματοσκοπικών τεχνικών. Με δεδομένο το ρόλο του κιτρικού ως ενός ουσιώδους και απαραίτητου παράγοντα στο περιβάλλον<sup>1,2,3,4</sup> καθώς και την ευρεία χρήση του τιτανίου σε εφαρμοσμένα υλικά<sup>5,6,7</sup> αλλά και την πλούσια χημεία που αυτό προσφέρει, ξεκινήσαμε μελέτες συστημάτων τιτανίου – κιτρικού αλλά και τιτανίου με άλλους φυσιολογικούς υποκαταστάτες (π.χ quinic).

### 5.2 Τελικά Συμπεράσματα.

Μετά από το πέρας των μελετών που παρουσιάστηκαν, είμαστε σε θέση να εκθέσουμε συγκεντρωτικά ορισμένα συμπεράσματα και να τα αποτιμήσουμε. Αναλυτικότερα αναφέρονται τα εξής:

- ▶ Το τιτάνιο έχει να παρουσιάσει, ένα ανεξερεύνητο για την σύγχρονη χημεία πεδίο, σε συστήματα αλληλεπίδρασης με φυσιολογικούς υποκαταστάτες, ειδικότερα δε με πολυκαρβοξυλικά οξέα.
- ▶ Με την παρούσα διατριβή, αρχίζει να πλαισιώνεται η δυνατότητα του τιτανίου να αλληλεπιδράσει με μόρια βιολογικής σημασίας και να σχηματίσει νέα είδη, σε

- αυστηρά συγκεκριμένες συνθήκες, τα οποία στη συνέχεια μπορεί να βρεθούν μέσα σε ζωντανούς οργανισμούς.
- ▶ Το κιτρικό οξύ, εδραιώνει το ρόλο του ως σημαντικός χηλικοποιητής, και επισημαίνεται ότι η ιδιότητά του ως α-υδροξυ οξύ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη συμπλοκοποίησή του με μεταλλικά ιόντα όπως το Ti(IV), V(V) και άλλα.. Η θέση αυτή στηρίζεται και από άλλες μελέτες που έγιναν στο διάλυμα με υποκαταστάτες που διέθεταν α-υδροξυ ομάδα, και οι οποίοι οδήγησαν στο σχηματισμό νέων ειδών (χαρακτηριστική η περίπτωση του quinic acid). Αντίστοιχα, μελέτες με υποκαταστάτες που δεν διέθεταν α-υδροξυ ομάδα ως προς την καρβόξυλο-ομάδα, δεν έδωσαν νέα είδη, χωρίς κάτι τέτοιο να είναι και πανάκεια.
  - ▶ Ο μεγάλος αριθμός των ειδών που απομονώθηκαν, έρχεται να υπογραμμίσει την ευαισθησία τέτοιων συστημάτων, Ti(IV)-κιτρικού, σε μεταβαλλόμενες συνθήκες pH, συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων, αλλά και κατάλληλων αντισταθμιστικών ιόντων, τα οποία σταθεροποιούν τέτοια νέα είδη. Η εξάρτηση του προκύπτοντος προϊόντος από την τιμή του pH είναι πλέον φανερή.
  - ▶ Ιδιαίτερο ρόλο στην απομόνωση των νέων συμπλόκων του τιτανίου, διαδραματίζει η επιλογή κατάλληλου αντισταθμιστικού ιόντος, που όπως είδαμε είναι δυνατό να ωθήσει την αντίδραση σε διαφορετικό συνθετικό μονοπάτι. Οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν, συντέλεσαν αφενός μεν στην σταθεροποίηση των κρυσταλλικών πλεγμάτων των συμπλόκων, με την προσφορά των κατάλληλων αντισταθμιστικών ιόντων, αφετέρου δε στην ρύθμιση του pH στην επιθυμητή, για την σύνθεση, τιμή.
  - ▶ Εξίσου σημαντικό ρόλο στην απομόνωση των νέων ειδών, που περιγράφηκαν, παίζει και η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής κρυστάλλωσης (layering, slow evaporation, κ.ά.), όπου σε αρκετές περιπτώσεις αποτελεί κριτήριο για το αν θα κρυσταλλώσει ένα είδος ή όχι.
  - ▶ Επισημαίνεται η αναλογία την χημείας συστημάτων Ti(IV)-κιτρικού με αντίστοιχα συστήματα βαναδίου, αλουμινίου, μαγγανίου και γαλλίου με το κιτρικό οξύ. Ειδικά για την περίπτωση του συστήματος V(V)-υπεροξο-κιτρικού σε σχέση με το αντίστοιχο Ti(IV)-υπεροξο-κιτρικό, είδαμε ανάλογη χημεία με

την απομόνωση διπυρηνικών συμπλόκων. Ανάλογη χημεία, όμως, δεν παρατηρήθηκε για τα αντίστοιχα μη υπερόξο συστήματα, όπου στην περίπτωση του τιτανίου όλα τα απομονώσιμα είδη, ήταν μονοπυρηνικά με οκταεδρική γεωμετρία, ενώ στην περίπτωση του βαναδίου απομονώθηκαν και πάλι μόνο διπυρηνικά είδη.

- ▶ Τα νέα είδη που απομονώθηκαν, είναι υδατοδιαλυτά, σε εύρος τιμών pH, με αποτέλεσμα να καθίσταται εφικτή η ύπαρξή τους σε βιολογικά υγρά.
- ▶ Επισημαίνεται ότι τα μέχρι στιγμής δεδομένα γύρω από μονοπυρηνικά, οκταεδρικά παράγωγα Ti(IV) σε διαφορετικά pH, προτείνουν απομακρύνσεις ενός πρωτονίου από τις αντίστοιχες τερματικές καρβοξυλικές ομάδες των δεσμευμένων κιτρικών. Κάτι τέτοιο λαμβάνει χώρα δίχως αλλαγές στον αριθμό συναρμογής ή στην γεωμετρία γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν του τιτανίου. Ως αποτέλεσμα, το φορτίο των ειδών που προκύπτουν αλλάζει σταδιακά κατά μία μονάδα φορτίου, ξεκινώντας από 2- και καταλήγοντας σε 8-, και καλύπτοντας συνολικά μια διαδικασία έξι πρωτονίων. Η όλη διαδικασία αναφέρεται σε επτά είδη και σε καμία περίπτωση δεν αποκλείεται η ύπαρξη και άλλων ειδών.
- ▶ Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, για όλα τα είδη, υπήρξε σε κάθε περίπτωση σύμφωνη, με τους θεωρητικούς υπολογισμούς.
- ▶ Οι μελέτες FT-Raman για τα υπερόξο σύμπλοκα Ti(IV)-κιτρικού, υπήρξαν συμπληρωματικές ως προς τις αντίστοιχες μελέτες FT-IR.
- ▶ Οι μελέτες NMR σε διάλυμα ήταν παρόμοιες με τις αντίστοιχες μελέτες NMR στερεάς κατάστασης.
- ▶ Οι ηλεκτροχημικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, για σύμπλοκα Ti(IV)-κιτρικού, ήταν ημιαντιστρεπτές και αντιστοιχούσαν σε μεταφορά ενός ηλεκτρονίου.
- ▶ Η παρούσα διατριβή, επισημαίνει την εκτεταμένη χημεία που έχουν να παρουσιάσουν τα μέταλλα μεταβατικής κατάστασης με φυσιολογικούς υποκαταστάτες και βιολογικά μόρια.
- ▶ Η σύνθεση, η απομόνωση, ο φασματοσκοπικός και ο δομικός χαρακτηρισμός των νέων ειδών, συντελούν στην σκιαγράφηση ενός δομικού χάρτη στο διάλυμα, πολύ πριν από κάθε προσπάθεια ανάκτησης ενός διαγράμματος ειδοκατανομής

των ειδών του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού, σε εύρος pH και συγκεντρώσεων. Οι πληροφορίες που απορρέουν από αυτόν τον δομικό χάρτη, θα συντελέσουν μαζί με το διάγραμμα ειδοκατανομής, στην κατανόηση της χημείας του συστήματος Ti(IV)-κιτρικού, και θα προσφέρουν την βάση για προεκτάσεις στην αλληλεπίδραση του μεταλλικού ιόντος με βιολογικά μόρια, μέσα σε ζωντανούς οργανισμούς.

### 5.3 Μελλοντικά Σχέδια.

Αναμφισβήτητα, το τιτάνιο έχει να παρουσιάσει πλούσια χημεία σε συστήματα με φυσιολογικούς υποκαταστάτες. Με την παρούσα ερευνητική μελέτη τοποθετήθηκε ο ακρογωνιαίος λίθος σε μια προσπάθεια διαλεύκανσης, του μέχρι πρότινος θολού τοπίου των αλληλεπιδράσεων του τιτανίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες, βιολογικής σημασίας. Η πόρτα έχει ανοίξει και υπάρχουν πολλές οδοί οι οποίες μπορούν να προχωρήσουν την μέχρι τώρα εργασία ένα στάδιο παραπέρα. Περαιτέρω μελέτες στο διάλυμα ενδέχεται (και ήδη έχουμε ενδείξεις προς αυτήν την κατεύθυνση) να συμπληρώσουν ακόμα περισσότερο τον δομικό χάρτη των ειδών Ti(IV) κιτρικού που ξεκινήσαμε. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αναμένεται να παρουσιάσουν μελέτες για την αλληλομετατροπή των ειδών που συνθέσαμε και για την διευκρίνιση των συνθηκών, υπό τις οποίες θα είναι δυνατές τέτοιες πιθανές μετατροπές. Επιπλέον, πολύ σημαντική θα είναι η ανάκτηση ενός διαγράμματος ειδοκατανομής (speciation) για τα συστήματα αυτά, από το οποίο θα απορρέουν σημαντικές πληροφορίες για την κατανομή των ειδών αυτών σε εύρος τιμών του pH αλλά και συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων. Τέλος, βιολογικές και τοξικολογικές μελέτες (σε ποντίκια) των ειδών που παρασκευάστηκαν, αναμένεται να ρίξουν άπλετο φως στην επικινδυνότητα ή μη της παρουσίας τους σε ζωντανούς οργανισμούς αλλά και του ρόλου που ενδέχεται να παίζουν.

### 5.4 Επίλογος.

Σημαντικό κίνητρο για τον σχεδιασμό και την διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής υπήρξε η σύνθεση, απομόνωση και μελέτη νέων ειδών Ti(IV) με φυσιολογικούς υποκαταστάτες, βιολογικά μόρια καθώς και η ενδεχόμενη βιολογική δράση τους, που αποτελούν πεδία ανεξερεύνητα στη σύγχρονη χημεία. Για το λόγο αυτό

και κινηθήκαμε προς α) τη σύνθεση, απομόνωση, το φασματοσκοπικό και δομικό χαρακτηρισμό νέων μορφών συμπλόκων του τιτανίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες και β) μια αποτίμηση της βιοκατανομής του Ti(IV) στο σύστημα Ti(IV)-κιτρικού, μέσα σε υδατικά διαλύματα, ουσιαστικά με την παρουσίαση μιας δομικής ειδοκατανομής σε διάφορες αναλογίες, συγκεντρώσεις και σε ένα μεγάλο εύρος pH.

### 5.5 Βιβλιογραφία.

1. Glusker, J. P. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 345-352.
2. Krebs, H. A.; Johnson, W. A. *Enzymologia*, **1937**, *4*, 148-156.
3. Crans, D. C. In: Sigel H, Sigel A E(ed) *Metal Ions in Biological Systems: Vanadium and its Role in Life*, Marcel Dekker, Inc, New York, NY, **1995**, *5*, 147-209.
4. Beinert, H. *FASEB J.*, **1990**, *4*, 2483-2491.
5. (a) Biehl, V.; Wack, T.; Winter, S.; Seyfert, U. T.; Breme, J. *Biomol. Eng.* **2002**, *19*, 97-101. (b) Thull, R. *Biomol. Eng.* **2002**, *19*, 43-50. (c) Paladino, J.; Stimac, D.; Rotim, K.; Pirker, N.; Stimac, A. *Minim. InVasiVe Neurosurg.* **2000**, *43*, 72-74. (d) Sumi, Y.; Hattori, H.; Hayashi, K.; Ueda, M. *J. Endodon.* **1997**, *23*, 121-123. (e) Yuan, Y.; Li, X.; Sun, J.; Ding, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14866-14867. (f) Kii, S.; Maruoka, K. *Chirality* **2003**, *15*, 68-70.
6. (a) Ortorp, A.; Jemt, T. *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* **2002**, *4*, 104-109. (b) Kindberg, H.; Gunne, J.; Kronstrom, M. *Int. J. Prosthodont.* **2001**, *14*, 575-581. (c) Ravasi, F.; Sansone, V. *Arch. Orthop. Trauma Surg.* **2002**, *122*, 350-353.
7. (a) Degidi, M.; Petrone, G.; Iezzi, G.; Piattelli, A. *Clin. Implant. Dent. Relat. Res.* **2002**, *4*, 110-114. (b) Knabe, C.; Klar, F.; Fitzner, R.; Radlanski, R. J.; Gross, U. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3235-3245.