

**« ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΑΞΟΝΙΚΩΝ LIGANDS ΣΤΗ
ΣΦΑΙΡΑ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΤΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ(IV)»**

ΤΣΙΚΑΛΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΟΥΤΣΟΛΕΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΠΕΑΕΚ:
“ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ”**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2001

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΓΕΝΙΚΑ	1
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 14.....	2
1.2 Κασσίτερος	4
2. ΟΙ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ	6
3. ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ	11
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ.....	11
3.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	12
3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΡΟΛΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ.....	13
3.3.1.Χλωροφύλλη.....	13
3.3.2. Αιμοπρωτεΐνες.....	15
3.3.3. Κυτοχρώματα.....	17
4.ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ	19
5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

1.ΓΕΝΙΚΑ	23
2. ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ	24
2.1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ.....	24
2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ.....	25
3. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ	29
3.1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ.....	29
3.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ.....	30
4.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	34
2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ	35
2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΥΠΟΥ “regular”.....	35
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΥΠΟΥ “irregular”.....	36

2.3 Μελέτη μοριακού συντελεστή απόσβεσης.....	40
---	----

3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ	42
--	----

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	51
------------------------------	----

4. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ.	161
---	-----

4.1 ΠΑΛΜΙΚΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΔΙΜΕΡΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	162
--	-----

4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	162
--------------------------------	-----

4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	162
--------------------------------------	-----

4.1.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	166
--	-----

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	169
------------------------------	-----

6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	171
-----------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	84
--------------------------	----

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ	85
--	----

3. ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ (TMP)SnCl₂	85
---	----

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88
------------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	89
--------------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ Uv-Vis	2
-----------------------------	---

ΦΑΣΜΑΤΑ I.r.	9
---------------------------	---

ΦΑΣΜΑΤΑ NMR	15
--------------------------	----

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	22
--	----

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας των Ενώσεων Συναρμογής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας για το γεγονός ότι με δέχθηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή, καθώς και για την κατά διαστήματα οικονομική στήριξη που μου παρείχε.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Αθανάσιο Κουτσολέλο ο οποίος με δέχτηκε στο εργαστήριο του, αρχικά από το τρίτο έτος των προπτυχιακών μου σπουδών και εν συνεχεία ως μεταπτυχιακό φοιτητή. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή, για την ανεξαρτησία στο χειρισμό θεμάτων που αφορούσαν την πορεία της ερευνητικής μου δουλειάς, τη συνεχή ενθάρρυνση, καθώς και τις διάφορες συμβουλές που μου παρείχε, για ένα ευρύ πεδίο θεμάτων.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές Αθανάσιο Σαλίφογλου και Εμμανουήλ Στρατάκη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην Εξεταστική επιτροπή μου.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τους μεταπτυχιακούς συναδέλφους μου, και ιδιαίτερα αυτούς που ξεκινήσαμε μαζί σαν προπτυχιακοί φοιτητές, για την φιλία και το άψογη συνεργασία που επικρατούσε στην “Πτέρυγα Π”.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να αναφερθώ στους συναδέλφους του εργαστηρίου (μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς) για το μοναδικό κλίμα φιλίας και συνεργασίας που αναπτύξαμε. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γιώργο Τσικαλά για τη πολύτιμη βοήθειά του και την φιλία του όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης ευχαριστώ τον Λεωνίδα Γρύλλο, για την ηθική του συμπαράσταση και την φιλία του. Ευχαριστώ ακόμη τον συνάδελφο Αντώνη Καναρά, για τις διάφορες σημαντικές συμβουλές που μου παρείχε, όσο καιρό ήμασταν μαζί.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την αγάπη και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Γιώργο και Αθηνά, στον αδελφό μου Σταύρο, και στην Εμμανουέλλα, για την κατανόηση και την ενθάρρυνση τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΓΕΝΙΚΑ

Πριν απο πολλά χρόνια, η επιστήμη της χημείας ήταν διαιρεμένη σε τέσσερις υποειδικότητες, την Οργανική, την Ανόργανη, τη Φυσικοχημεία και την Αναλυτική Χημεία.¹ Ωστόσο, τέτοιες ειδικότητες ήταν και είναι κατάλληλες για την απλή ταυτοποίηση των ενδιαφερόντων και της εκπαίδευσης κάποιου, ώστε να δώσει στους πρακτικούς χημικούς μια “φυλετική ταυτότητα”. Όμως, επειδή ο κλάδος της Χημείας συνεχώς εξελίσσεται, στις μέρες μας έχουμε κι άλλους πολύ σημαντικούς τομείς, όπως τη Βιοχημεία, τη Θεωρητική Χημεία και την Βιοανόργανη Χημεία.

Οι πρώτες καθιερωμένες ειδικότητες της Χημείας είναι η Οργανική και η Ανόργανη Χημεία. Η πρώτη ασχολείται με τις ενώσεις του άνθρακα. Η Ανόργανη Χημεία, είναι ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τις ιδιότητες και τις αντιδράσεις όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα και όλων των ενώσεων τους, εκτός από τους υδρογονάνθρακες και τα περισσότερα παράγωγά τους.²

Ένας σημαντικός τομέας της Ανόργανης Χημείας είναι η Βιοανόργανη Χημεία, η οποία διερευνά το ρόλο των μεταλλικών στοιχείων, αλλά και των περισσότερων εκ των μη μεταλλικών στοιχείων, στους ζωντανούς οργανισμούς. Θα

μπορούσε να οριστεί ως η Βιοχημεία των ανόργανων ενώσεων.³ Ένα μεγάλο κεφάλαιο της Βιοανόργανης Χημείας αποτελεί η Χημεία των πορφυρινών, με μερικές εκ των οποίων θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Η χημεία διαφόρων πορφυρινών και κυρίως υποκατεστημένων πορφυρινών με μέταλλα, χρήζει ιδιαίτερου ενδιαφέροντος εδώ και πολλά χρόνια.^{4,5} Ο κύριος λόγος της εκτεταμένης έρευνας γύρω από τις μεταλλοπορφυρίνες, είναι ότι συναντώνται συχνά στο ενεργό κέντρο πολλών βιολογικών συστημάτων, και έχουν κυρίαρχο ρόλο σε βασικές λειτουργίες του οργανισμού. Ουσιαστικό παράδειγμα ενός τέτοιου συμπλόκου με εκτεταμένη βιολογική σημασία αποτελούν οι σιδηροπορφυρίνες, οι οποίες συναντώνται τόσο στη διαδικασία της αναπνοής στον άνθρωπο, όσο και σε διάφορα ένζυμα και πρωτεΐνες.⁶

Πολλοί επιστήμονες, βασιζόμενοι στον πολύ σημαντικό βιολογικό ρόλο των σιδηροπορφυρινών, μελέτησαν την χημεία μετάλλων με πορφυρίνες. Στα πλαίσια αυτά, μελετήθηκαν και κάποιες πορφυρίνες στις οποίες ως κεντρικό μέταλλο είναι ο κασσίτερος σε οξειδωτική κατάσταση +4. Ως επί το πλείστον, μελετήθηκε η τετραφαινυλοπορφυρίνη του κασσιτέρου, η οποία βρέθηκε να παίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορους τομείς. Στηριζόμενοι λοιπόν στο αρκετά σημαντικό και εξελιγμένο πεδίο της χημείας του κασσιτέρου με πορφυρίνες, συνθέσαμε και χαρακτηρίσαμε μια σειρά από τέτοια σύμπλοκα που έχουν αρκετές εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως θα αναφερθεί παρακάτω.

1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ IVB(14)⁷

Δεν υπάρχει πιο αξιοσημείωτο παράδειγμα, για την τεράστια ασυνέχεια στις ιδιότητες μεταξύ των στοιχείων της πρώτης και δεύτερης περιόδου (ακολουθούμενη από σχετική μεταβολή στη μαλακότητα έναντι του μεταλλικού χαρακτήρα των υπολειπόμενων μελών της ομάδας), απ' ό,τι για την ομάδα 14. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα εξής: ο άνθρακας είναι μη μεταλλικός, εν αντιθέσει με το πυρίτιο. Παρόλ' αυτά, "λίγη" από την χημεία του πυριτίου μπορεί να εξαχθεί συμπερασματικά και κατ' αναλογία από την χημεία του άνθρακα. Το γερμάνιο μοιάζει περισσότερο με το πυρίτιο, αν και εμφανίζει πιο μεγάλη μεταλλική

συμπεριφορά στην χημεία του. Ο κασσίτερος και ο μόλυβδος είναι μέταλλα και έχουν παρόμοια χημεία, ιδίως όταν βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση II.

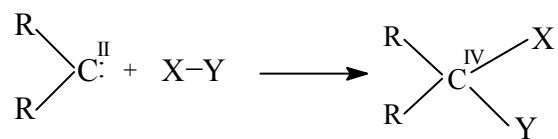
Η βασική χημεία της οξειδωτικής κατάστασης IV για όλα τα στοιχεία της ομάδας 14 είναι ουσιαστικά η ίδια, η οποία εμπεριέχει ομοιοπολικούς δεσμούς και μοριακές ενώσεις. Τυπικά παραδείγματα είναι οι ενώσεις GeCl_4 και PbEt_4 . Θα μπορούσε να τονίσει κανείς πως υπάρχει μια αύξηση στην τάση για σύνδεση, κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό της χημείας του άνθρακα, σε σειρά $\text{C} >> \text{Si} > \text{Ge} \sim \text{Sn} \sim \text{Pb}$. Αυτό οφείλεται εν μέρει εξαιτίας της ελάττωσης της ισχύος των δεσμών C-C, Si-Si κ.α. (πίνακας 1). Γενικά, η ισχύς των ομοιοπολικών δεσμών με άλλα άτομα μειώνονται από τον C προς τον Pb.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων της 14 ομάδας

Στοιχείο	Ηλεκτρονική διαμόρφωση	Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	Ομοιοπολική ακτίνα (Å)	Ενέργεια δεσμού (KJ mol^{-1})
C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	>3550	0.77	356
Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	1410	1.17	210-250
Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$	940	1.22	190-210
Sn	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	232	1.40	105-145
Pb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	327	1.44	-

Όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση II μπορούμε να αναφέρουμε κάποια χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα για τον άνθρακα: στο CO, αν και ο άνθρακας φαίνεται να έχει οξειδωτική κατάσταση II, εντούτοις χρησιμοποιεί περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια σθένους στο δεσμό. Πραγματικά δισθενής άνθρακας εμφανίζεται στα καρβένια (π.χ. $:\text{CF}_2$) και αυτά τα είδη είναι πολύ δραστικά λόγω της ευκολίας προσέγγισης του sp^2 υβριδισμένου ελεύθερου ζεύγους.

Αναφορικά με την οξειδωτική κατάσταση II των υπόλοιπων μελών της ομάδας 14, μπορεί να εκτιμηθεί ως ανάλογη με αυτήν των καρβενίων, με την έννοια ότι σχηματίζουν γωνία με το ελεύθερο ζεύγος και μπορούν εύκολα να υποβληθούν σε μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης, ώστε να δώσουν δύο νέους δεσμούς του στοιχείου;



Η αύξηση της σταθερότητας της δισθενούς κατάστασης δεν μπορεί να αποδοθεί με τις ενέργειες ιονισμού, μιας και είναι παρεμφερείς. Παράγοντες οι οποίοι αναμφίβολα επιδρούν στις παρόμοιες σταθερότητες είναι οι ενέργειες μετάβασης, οι ενέργειες πλέγματος και οι ισχύς των ομοιοπολικών ενώσεων.

1.2 Κασσίτερος⁸

Από την αρχαιότητα ήταν γνωστό ότι υπήρχε ένα μέταλλο, το οποίο εθεωρείτο για αρκετό καιρό ταυτόσημο με τον μόλυβδο. Αργότερα, οι Ρωμαίοι διέκριναν τον μόλυβδο από αυτό το μέταλλο, το οποίο στη συνέχεια ονομάστηκε κασσίτερος. Το κυριότερο ορυκτό του είναι ο λεγόμενος κασσιτερίτης (SnO_2), ο οποίος απαντάται στην Μαλαϊκή Χερσόνησο και σε διάφορα γειτονικά της νησιά.

Ο μεταλλικός κασσίτερος χρησιμοποιείται για την επικασσιτέρωση χάλκινων δοχείων και σκευών, σωλήνων, συρμάτων, ώστε να τα προφυλάσσει από την διάβρωση. Ο κασσίτερος αποτελεί περαιτέρω συστατικό ευρείας εφαρμογής κραμάτων, όπως ο μπρούτζος (Cu, Sn), το βρετανικό μέταλλο (88% Sn , 10% Sb , 2% Cu), το συγκολλητικό κράμα των μετάλλων (40-70% Sn και 60-30% Pb).

Ο κασσίτερος είναι μέταλλο στιλπνό (φωτεινό), λευκό, μαλακό, κρυσταλλικής υφής. Κατά την βραδεία ψύξη του αποβάλλεται ο κασσίτερος σε τετραγωνικούς κρυστάλλους. Έχει χαμηλό σημείο τήξης (231,9 °C), υψηλό σημείο βρασμού (2430 °C), ατομική ακτίνα 1,40 Å, ενέργεια ιονισμού 7,32 eV και ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling 1,7.

Όσον αφορά τη χημεία του κασσιτέρου, αυτός εμφανίζει δύο οξειδωτικές καταστάσεις (II και IV) ίδιας περίπου σταθερότητας⁹. Συγκρίνοντας τις οξειδωτικές καταστάσεις του κασσιτέρου με αυτές των άλλων στοιχείων της ομάδας 14, θα παρατηρήσουμε ότι ο άνθρακας, το πυρίτιο και το γερμάνιο συναντώνται σχεδόν

πάντα στην (IV) οξειδωτική κατάσταση, ενώ ο μόλυβδος σχεδόν πάντα στην (II) οξειδωτική κατάσταση. Αντίθετα, ο κασσίτερος μπορεί να βρεθεί και στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις.

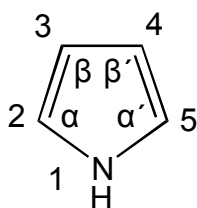
Η πιθανότητα να βρεθεί στην οξειδωτική κατάσταση (IV) εξαρτάται από δύο παράγοντες: την ενέργεια που απαιτείται για την προαγωγή ενός s ηλεκτρονίου στο υψηλότερης ενέργειας p_z τροχιακό και την ενέργεια που αποβάλλεται κατά την δημιουργία των δεσμών. Έτσι, όταν η ενέργεια που απαιτείται για την προαγωγή ενός s ηλεκτρονίου, είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια που αποβάλλεται από τον σχηματισμό των δύο νέων δεσμών, τότε ο κασσίτερος εμφανίζει οξειδωτική κατάσταση (IV). Όπως θα δούμε παρακάτω, στα πορφυρινικά σύμπλοκα κασσιτέρου, το μέταλλο βρίσκεται σχεδόν πάντα στην οξειδωτική κατάσταση (IV) και σπανίως στην οξειδωτική κατάσταση (II).

Έτσι, ο κασσίτερος μπορεί να βρεθεί και ως δισθενής και ως τετρασθενής. Οι πιο σημαντικές ενώσεις του δισθενή Sn είναι τα SnF_2 και SnCl_2 . Το πρώτο είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και χρησιμοποιείται σε οδοντόπαστες. Ο SnCl_2 είναι αναγωγικό σώμα και ιδίως σε διαλύματα, ο Sn^{2+} μετατρέπεται εύκολα σε Sn^{4+} . Επίσης, ενώσεις του δισθενή Sn είναι το οξείδιο του κασσιτέρου (SnO), το οποίο είναι ελαιοπράσινη σκόνη¹⁰ (όμως παρουσία του αέρα οξειδώνεται προς SnO_2). Το υδροξείδιο του κασσιτέρου [$\text{Sn}(\text{OH})_2$] είναι άλλη μια ένωση του Sn^{2+} χωρίς κάποια σημαντική χρήση.

Ενώσεις του τετρασθενή Sn υπάρχουν πάρα πολλές, αφού ακόμη και σε πολλές ενώσεις του δισθενή κασσιτέρου -όπως είδαμε- πραγματοποιείται οξείδωση του Sn. Κυριότερες ενώσεις είναι τα SnH_4 , το SnCl_4 (χρησιμοποιείται στην τυπογραφία), τα αλογονίδια SnF_4 , SnBr_4 , SnI_4 , το SnO_2 (χρησιμοποιείται για την παρασκευή λευκού επιχρίσματος), SnS_2 (χρησιμοποιείται στην ζωγραφική).

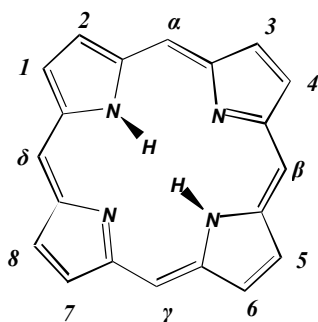
2. ΟΙ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ

Οι πορφυρίνες είναι τετραπυρρολικά κυκλικά συζυγιακά συστήματα με βασική δομική μονάδα το πυρρόλιο (ΣΧΗΜΑ 1). Τα τέσσερα πυρρόλια συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες άνθρακα. Με ελληνικά γράμματα σημειώνονται οι δύο διαφορετικοί τύποι άνθρακα.

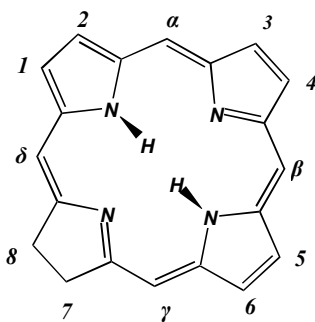


ΣΧΗΜΑ 1

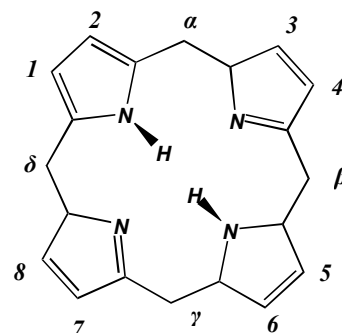
Η δομή του βασικού μακροκυκλικού δακτυλίου ονομάζεται πορφίνη¹¹ (ΣΧΗΜΑ 2), σύμφωνα με την κατά Fischer ονοματολογία που αναπτύχθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Άλλες παρόμοιες μακροκυκλικές ενώσεις φαίνονται στα παρακάτω σχήματα και αποτελούν τις λεγόμενες ανηγμένες μορφές της πορφίνης: είτε στον ένα μόνο πυρρολικό δακτύλιο, οπότε προκύπτει η χλωρίνη, είτε σε δύο απέναντι δακτυλίους, βακτηριοχλωρίνη, είτε στη μία ή και στις τέσσερις γέφυρες άνθρακα, οπότε και προκύπτουν η φλωρίνη και το πορφυρογενές, αντίστοιχα.



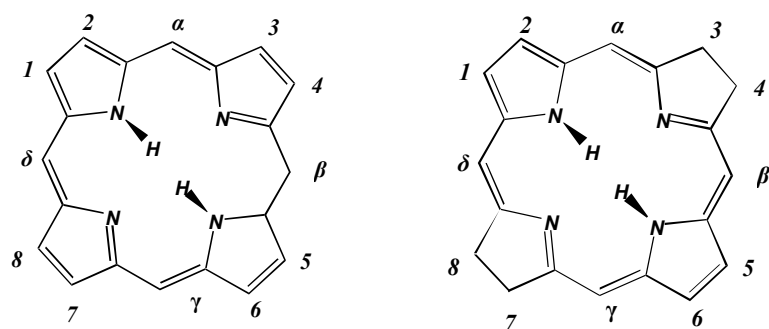
πορφίνη



χλωρίνη



πορφυρογενές

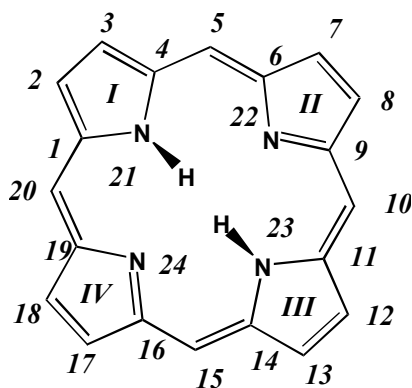


Φλωρίνη

βακτηριοχλωρίνη

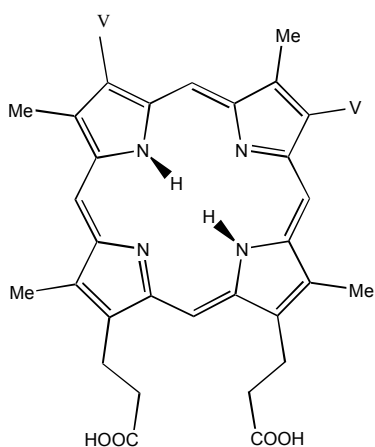
ΣΧΗΜΑ 2 . Δομή της πορφίνης και των ανηγμένων μορφών της.

Αργότερα, και πιο συγκεκριμένα το 1943, ο Corwin¹² υιοθέτησε για το σύστημα της πορφίνης μια καινούρια ονομασία, τον όρο πορφυρίνη, η οποία είχε πρωτοδιατυπωθεί ανάμεσα στα 1877 και 1878,¹³ και η οποία επικρατεί μέχρι σήμερα. Οι τέσσερις πυρρολικοί δακτύλιοι, ονομάζονται *I*, *II*, *III* και *IV*, ενώ οι γέφυρες άνθρακα μεταξύ των πυρρολίων λέγονται μέσο-θέσεις. Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα, ξεκινάει από το πρώτο άτομο άνθρακα του πυρρολικού δακτυλίου που βρίσκεται δίπλα στο πυρρολικό άζωτο, και επεκτείνεται περιφερειακά και προς τα δεξιά, όπως φαίνεται στο **ΣΧΗΜΑ 3**. Στο μόριο της πορφυρίνης, δύο από τους πυρρολικούς δακτυλίους είναι ελαφρώς στραμμένοι προς τα πάνω και δύο προς τα κάτω.

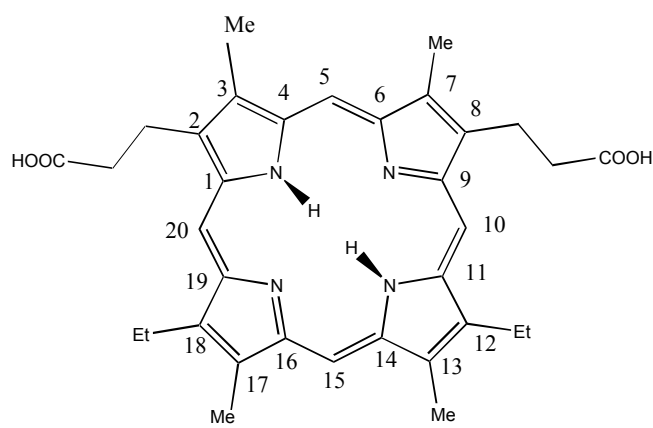


ΣΧΗΜΑ 3. Η αρίθμηση του Corwin, για το σκελετό της πορφυρίνης.

Η ονοματολογία που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τις πορφυρίνες και τα παράγωγά τους ήταν αυτή του Fischer, η οποία βασιζόταν σε ένα μεγάλο αριθμό εμπειρικών ονομάτων, με αποτέλεσμα οι πολυπλοκότεροι τύποι της ονοματολογίας να εγκαταλειφθούν και να δημιουργηθεί η ανάγκη για την ανάπτυξη ενός πιο εύχρηστου συστήματος ονοματολογίας. Για παράδειγμα, η πρωτοπορφυρίνη IX (ΣΧΗΜΑ 4) ονομάζεται πρωτοπορφυρίνη, ενώ η μεσοπορφυρίνη V (ΣΧΗΜΑ 5) ονομάζεται 12,18-διεθυλο-3,7,13,17-τετράκις-μεθυλοπορφυρίνη-2,8-διπροπιονικό οξύ¹⁴.

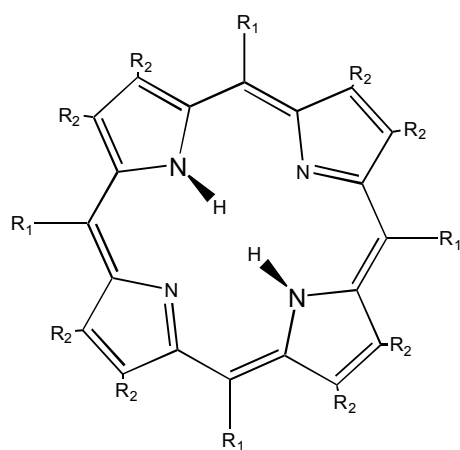


ΣΧΗΜΑ 4



ΣΧΗΜΑ 5

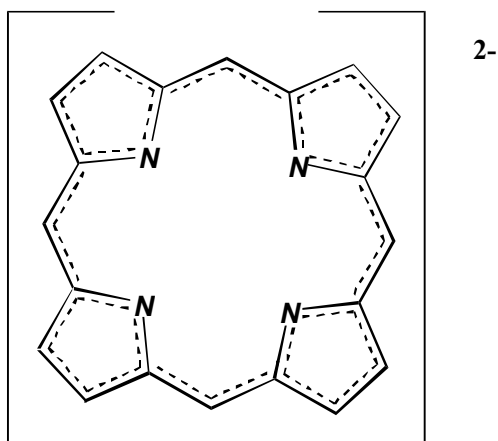
Οι κανόνες που ισχύουν για την ονομασία των οργανικών και φυσικών προϊόντων, ισχύουν και στην περίπτωση των τετραπυρρολικών συστημάτων¹⁵. Η αρίθμηση που ακολουθείται φαίνεται στο ΣΧΗΜΑ 3. Οι θέσεις 2,3,7,8,12,13,17,18 αναφέρονται ως «βήτα-θέσεις», οι θέσεις 1,4,6,9,11,14,16 και 19 αναφέρονται ως «άλφα», ενώ οι 5,10,15,20 είναι γνωστές ως «μέσο-θέσεις». Οι υποκατεστημένες πορφυρίνες αριθμούνται σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC που ισχύουν για τα οργανικά μόρια, με την αρίθμηση να γίνεται έτσι ώστε να έχουμε τους μικρότερους αριθμητικούς δείκτες. Παραδείγματα τέτοιων υποκατεστημένων πορφυρινών είναι η τετραφαινυλοπορφυρίνη, η τετραπυριδυλο-πορφυρίνη, η 2,3,7,8,12,13,17,18-οκταχλωρο-5,10,15,20-τετραφαινυλοπορφυρίνη, καθώς επίσης και πολλές άλλες όπως φαίνονται στο ΣΧΗΜΑ 6.



R ₁	R ₂	Σύμβολο
	H	(TMP)H ₂
	H	(TPP)H ₂
	H	(T-oMePP)H ₂
	H	(TPyP)H ₂
	H	(TpFPP)H ₂
	H	(T-pMePP)H ₂
H	Cl	(β-Cl ₈ TPP)H ₂

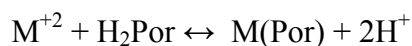
ΣΧΗΜΑ 6. Διάφορες υποκατεστημένες πορφυρίνες και οι συντομογραφίες τους.

Σημαντική ιδιότητα των πορφυρινών αποτελεί το γεγονός της δυνατότητας αποδοχής δυο πρωτονίων (σχηματισμός διπρωτικών οξέων με φορτίο +2) ή της αποβολής δύο H⁺ (μετατροπή τους σε ανιόντα με φορτίο -2, **ΣΧΗΜΑ 7**), καθώς επίσης και το ότι μπορούν να συναρμοστούν με διάφορα μεταλλικά ιόντα προς το σχηματισμό μεταλλοπορφυρινικών συμπλόκων.



ΣΧΗΜΑ 7. Το πορφυρινικό διανιόν βρίσκεται σε πλήρη συζυγία υπακούοντας τον κανόνα του Huckel των $4n+2 \pi$ ηλεκτρονίων.

Πιο συγκεκριμένα, με την μορφή ανιόντος μπορούν να αντιδράσουν με διάφορα μεταλλικά ιόντα, και η αντίδραση που λαμβάνει χώρα φαίνεται παρακάτω:

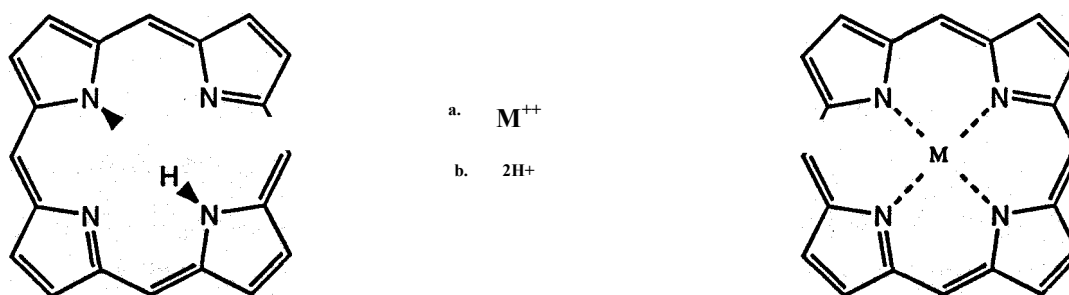


Στις πιο πολλές περιπτώσεις, το συνολικό φορτίο που προκύπτει στο σχηματισθέν σύμπλοκο είναι μηδέν. Στην περίπτωση όπου το κεντρικό μέταλλο έχει αριθμό οξειδωσης μεγαλύτερο από +2 (όπως για παράδειγμα ο Sn^{4+}), για την εξουδετέρωση του φορτίου συναρμόζονται ανιονικοί υποκαταστάτες αξονικά στις θέσεις ένταξης 5 και 6. Βέβαια, υπάρχουν και εξασυναρμοσμένα δισθενή μεταλλικά ιόντα, αλλά σε εκείνη την περίπτωση οι αξονικές θέσεις συναρμογής συμπληρώνονται από ουδέτερα μόρια.

3. ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Κάθε παράγωγο πορφυρίνης, στο οποίο δύο από τα κεντρικά άτομα αζώτου σχηματίζουν δεσμό με ένα άτομο μετάλλου, καλείται μεταλλοπορφυρίνη. Σε γενικό πλαίσιο η σύνθεση τέτοιων μεταλλοπορφυρινών αφορά την αντίδραση μίας πορφυρίνης $H_2(P)$ με ένα αλάτι μετάλλου MX_2 , οπότε προκύπτει η ένωση $M(P)$ και τα μόρια HX . Η διαδικασία αυτή ονομάζεται μετάλλωση, ενώ η αντίστροφη της, απομετάλλωση.¹⁴

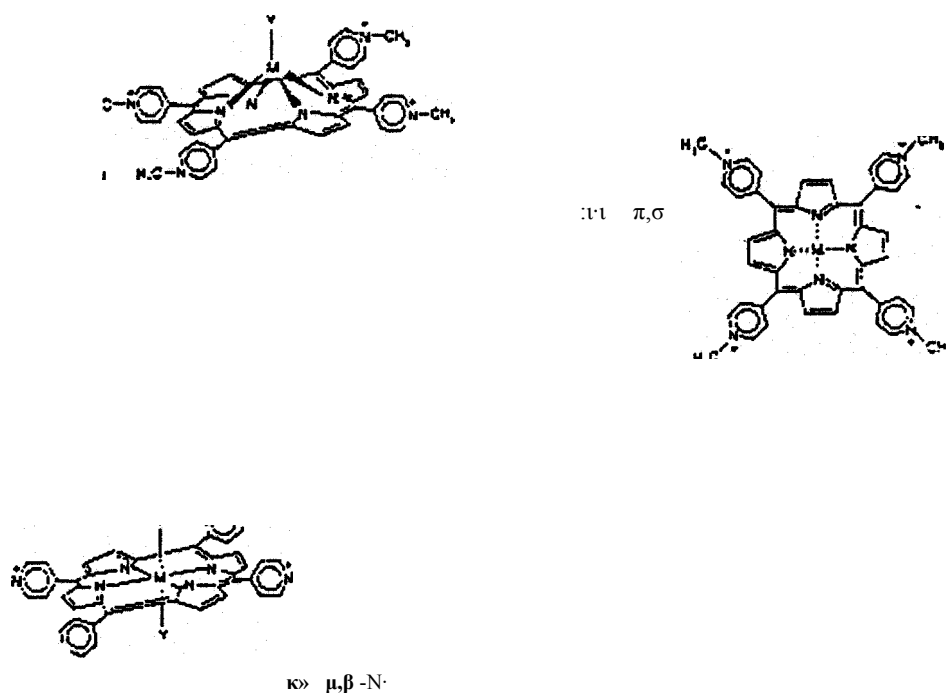


$H_2(P)$

$M(P)$

ΣΧΗΜΑ 8. Μετάλλωση-απομετάλλωση πορφυρινών

Οι μεταλλοπορφυρίνες είναι βιολογικοί υποκατάστατες για μία μεγάλη ποικιλία μεταλλικών ιόντων. Τα κεντρικά άτομα υδρογόνου αντικαθίστανται εύκολα μέσω της εισόδου ενός μετάλλου κατάλληλου μεγέθους, προκειμένου να υιοθετηθεί μία επίπεδη γεωμετρία. Ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του κεντρικού μεταλλικού ιόντος, αυτό μπορεί να συναρμοστεί με έναν, δύο ή και με κανέναν αξονικό υποκατάστατη (ΣΧΗΜΑ 9).



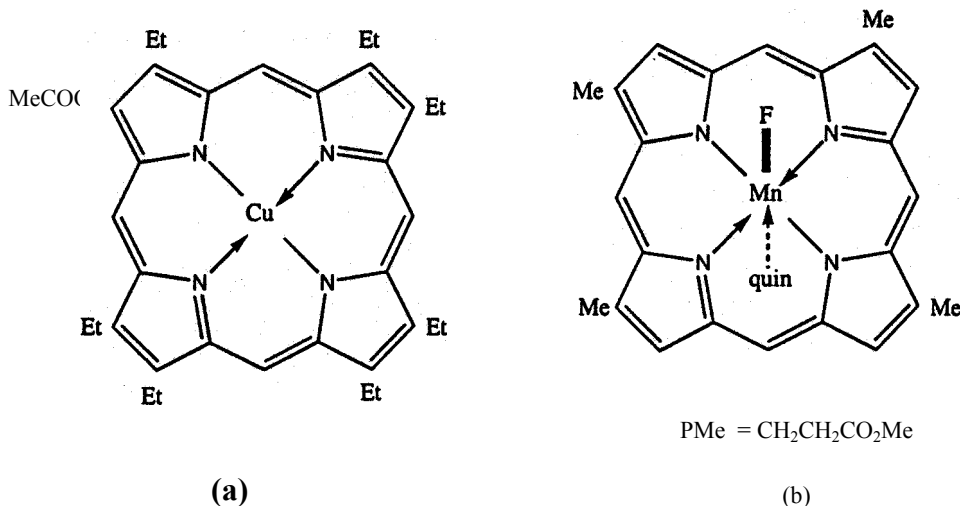
ΣΧΗΜΑ 9. Διάφορα είδη μεταλλοπορφυρινών.

3.2. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Η ονοματολογία των μεταλλοπορφυρινών γίνεται σύμφωνα με τους παρακάτω κανόνες της IUPAC:

- i. Τα ονόματα των υποκατάστατων προηγούνται του ονόματος του μετάλλου.
- ii. Οι υποκατάστατες ονομάζονται με αλφαβητική σειρά, σύμφωνα με τους κανόνες που ισχύουν για τις ενώσεις συναρμογής.
- iii. Σύμβολα όπως $\{[O]\}$, χρησιμοποιούνται για την ακολουθία.
- iv. Όταν το μακροκυκλικό μόριο είναι παρών ως ανιονικός υποκατάστατος, όπως συνήθως συμβαίνει, τότε παίρνει την κατάληξη -ατό. Έτσι, η χλωρίνη γίνεται χλωρινάτο ενώ η πορφυρίνη πορφυρινάτο.
- v. Όταν είναι γνωστή η διάταξη των αξονικών υποκατάστατων, υποδηλώνεται χρησιμοποιώντας α και β πριν από το όνομα κάθε αξονικού υποκατάστατη. Το α δείχνει ότι ο υποκατάστατος βρίσκεται κάτω από το επίπεδο, ενώ το β ότι βρίσκεται πάνω από αυτό.¹⁴

Στο ΣΧΗΜΑ 10 δίνονται παραδείγματα για την ονοματολογία των μεταλλοπορφυρινών, εφαρμόζοντας τους παραπάνω κανόνες της IUPAC.



ΣΧΗΜΑ 10. (a)(2-Ακετοξυ-3,7,8,12,13,17,18-επταεθυλοπορφυρινάτο) χαλκός(III) και (b) (δευτεροπορφυρινάτο δ<α>μεθυλοεστέρας)-β-φλουόρο-α-(κινολίνη)κοβάλτιο(III) (δεξιά).

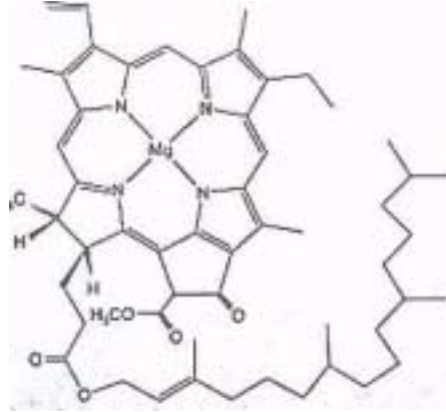
3.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΣ ΡΟΛΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

Μερικές από τις μεταλλοπορφυρίνες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στο φαινόμενο της ζωής, απαντώνται στην χλωροφύλλη στις αιμοπρωτεΐνες και στα κυτοχρώματα. Μια σύντομη περιγραφή για κάθε ένα από τα είδη μεταλλοπορφυρινών που αναφέρθηκαν ακολουθεί παρακάτω.

3.3.1 Χλωροφύλλη

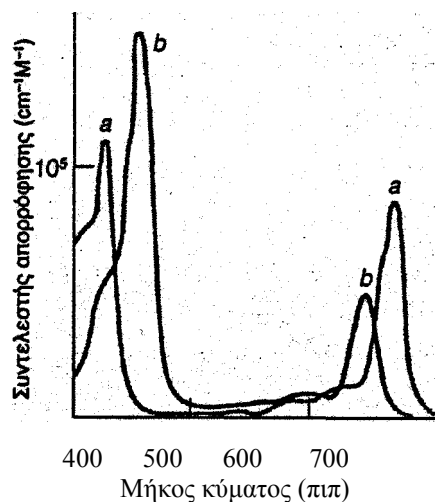
Ο δακτύλιος της χλωροφύλλης είναι μια πορφυρίνη στην οποία ένας διπλός δεσμός σε έναν από τους πυρολικούς δακτυλίους έχει αναχθεί, ενώ ακόμη υπάρχει ένας φυτιλοειδής δακτύλιος κυκλοπεντανόνης. Η χλωροφύλλη α αποτελεί τον κύριο φωτοϋποδοχέα στους χλωροπλάστες. Αυτή είναι μια υποκατεστημένη πορφυρίνη όπου τα τέσσερα άτομα του αζώτου των πυρρολίων σχηματίζουν ένα σύμπλοκο συναρμογής με ένα κεντρικό άτομο μαγνησίου. Ένας από τους υποκατάστατες της, είναι μια φυτόλη, δηλαδή μια πολύ υδρόφοβη

αλκοόλη που περιέχει είκοσι άτομα άνθρακα και η οποία εστεροποιείται με την πλευρική αλυσίδα ενός οξέος. Η χλωροφύλλη α διαφέρει από την β στο ότι έχει μια φορμυλομάδα αντί μιας μεθυλομάδας σε ένα από τα πυρόλια της.



ΣΧΗΜΑ 11. Η δομή της χλωροφύλλης α .

Οι χλωροφύλλες είναι πολύ αποτελεσματικοί φωτοϋποδοχείς, επειδή αποτελούνται από συστήματα ενσλασσομένων απλών και διπλών δεσμών, αποτελούν δηλαδή τα λεγόμενα συζυγιακά πολυένια. Τα πολυένια ως γνωστόν έχουν πολύ ισχυρές ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φάσματος, όπου και το μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ενέργειας το οποίο φθάνει στη Γη. Τα φάσματα απορρόφησης των χλωροφυλλών α και β διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με το μήκος κύματος που απορροφούν. Έτσι για παράδειγμα, όπου φως μήκους κύματος δεν απορροφάται αρκετά από την α (π.χ. στα 460 nm) συλλαμβάνεται από την β . Επομένως, οι δυο τύποι της χλωροφύλλης ανάλογα με τα μήκη κύματος απορρόφησης του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός (ΣΧΗΜΑ 12) συμπληρώνουν ο ένας τον άλλον.



ΣΧΗΜΑ 12. Οι απορροφήσεις του ορατού φωτός των δύο χλωροφυλλών

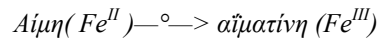
3.3.2 Αιμοπρωτεΐνες

Η βιολογική λειτουργία αυτών των πρωτεϊνών, έγκειται στο γεγονός ότι μεταφέρουν και αποθηκεύουν το οξυγόνο στους ανώτερους οργανισμούς. Η αιμοσφαιρίνη απαντάται στα ερυθροκύτταρα και λειτουργεί ως φορέας οξυγόνου

στο αίμα. Επίσης, παίζει ουσιαστικό ρόλο στη μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα και των ιόντων υδρογόνου στο αίμα, Η μυοσφαιρίνη με τη σειρά της, βρίσκεται στους μυς και μπορεί να λειτουργεί ως μια πρωτεΐνη αποθήκευσης οξυγόνου ή μπορεί ακόμη και να διευκολύνει τη ροή του οξυγόνου μέσα στο κύτταρο και να ευνοεί τη διατήρηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου μέσα σ' αυτό. Η μυοσφαιρίνη έχει μεγαλύτερη τάση να ενώνεται με το οξυγόνο απ' ό,τι η αιμοσφαιρίνη για να μπορεί να επιτυγχάνεται η μεταφορά του οξυγόνου μέσα στο κύτταρο.

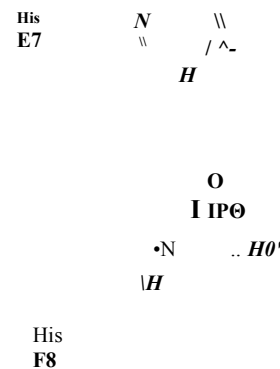
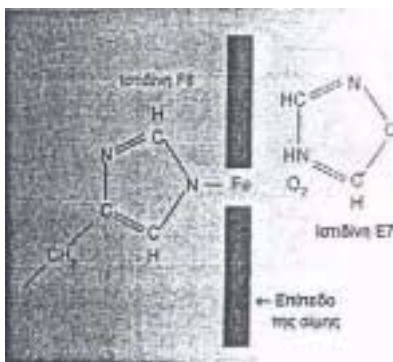
Η ικανότητα της μυοσφαιρίνης και της αιμοσφαιρίνης να δεσμεύουν οξυγόνο εξαρτάται από την ύπαρξη μιας προσθετικής ομάδας, της αίμης. Αυτή είναι μια σιδηροπορφυρίνη που υπάρχει στην άκρη της πρωτεϊνικής αλυσίδας και στην οποία οφείλεται το χαρακτηριστικό χρώμα τους. Ο σίδηρος της αίμης μπορεί να σχηματίσει δύο επιπρόσθετους δεσμούς, έναν από την κάθε πλευρά του επιπέδου της αίμης, δηλαδή στην πέμπτη και έκτη θέση συναρμογής. Το

άτομο του σιδήρου μπορεί να είναι στην κατάσταση οξείδωσης +2 ή +3,. Στην κατάσταση +2 όμως μόνο είναι ικανό το άτομο του σιδήρου να δεσμεύει οξυγόνο. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η ελεύθερη αίμη οξειδώνεται αμέσως παρουσία οξυγόνου και νερού και καθίσταται ανενεργός για την μεταφορά οξυγόνου:



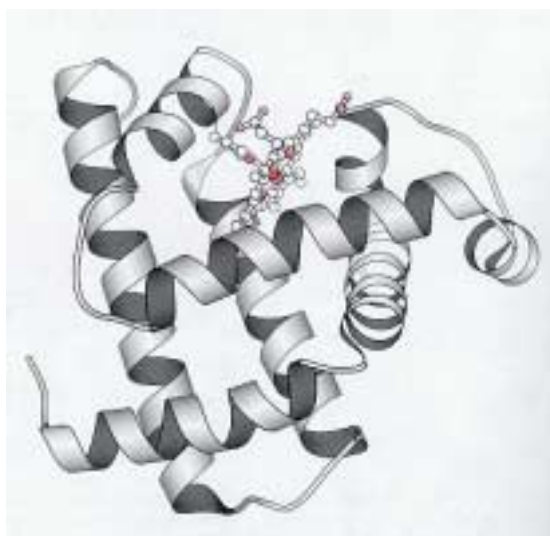
Έτσι, η μυοσφαιρίνη και η αιμοσφαιρίνη περιέχουν Fe (II) υψηλού σπίν όταν δεν υπάρχει έκτος υποκατάστατης. 1-1 συναρμογή με το οξυγόνο έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό διαμαγνητικής οξυμυοσφαιρίνης και αιμοσφαιρίνης, κάτι το οποίο δεν είναι αναμενόμενο, αφού το μόριο του οξυγόνου είναι υποκατάστατης ισχυρού πεδίου.

Όσον αφορά τη δομή των δύο αυτών πρωτεϊνών, σ'αυτήν ο σίδηρος της αίμης δεσμεύεται από τα τέσσερα πυρρολικά άζωτα στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου και συναρμόζεται αξονικά με ένα άζωτο μιας ιστιδίνης (ΣΧΗΜΑ 13). Το οξυγόνο δεσμεύεται επίσης αξονικά άμεσα στο άτομο του σιδήρου, και με αυτόν τον τρόπο μεταφέρεται στο αίμα. Η ακριβής διευθέτηση του O₂ στις οξυγονωμένες πρωτεΐνες έχει προσδιοριστεί πειραματικά και πιστεύεται ότι το μόριο O₂ συμπλέκεται μέσω ενός γωνιακού ζεύγους περίπου ερ² υβριδισμού.



ΣΧΗΜΑ 13. Δομή του ενεργού κέντρου στην μυοσφαιρίνη και την αιμοσφαιρίνη.

Και οι δύο αιμοπρωτεΐνες που παρουσιάστηκαν παραπάνω είναι αλλοστερικές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την δέσμευση του οξυγόνου, ο δισθενής σίδηρος μετατρέπεται από υψηλού σπίν σε χαμηλού σπίν, με συνέπεια τη σμίκρυνση του μεγέθους του, οπότε να του δίνεται η δυνατότητα να μετακινηθεί πιο βαθιά στον πορφυρινικό δακτύλιο. Η μετακίνηση αυτή του σιδήρου οδηγεί και στην ταυτόχρονη κίνηση της εγγύς ιστιδίνης με την οποία είναι συνδεδεμένος, με απόρροια να δημιουργούνται σε άλλα σημεία της πρωτεΐνης υποδοχείς που δεσμεύουν κάποια συγκεκριμένα μόρια.

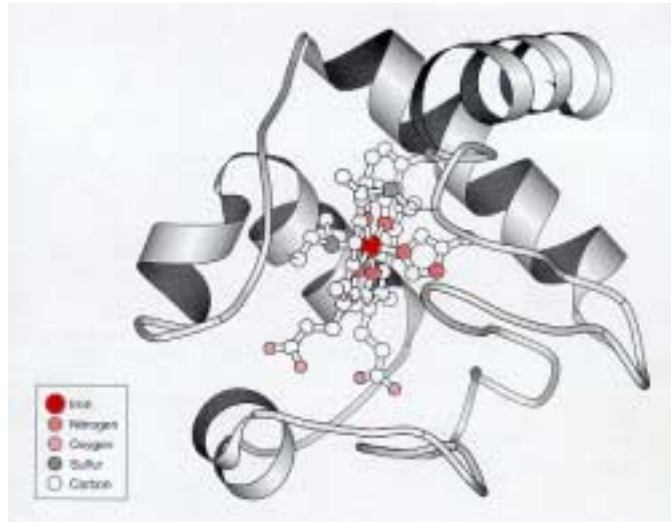


ΣΧΗΜΑ 14. Μοντέλο μυοσφαιρίνης, όπου η ομάδα της αίμης εμφανίζεται με κόκκινο χρώμα.

3.3.3 Κυτοχρώματα

Η αίμη, εκτός από προσθετική ομάδα στη μυοσφαιρίνη και αιμοσφαιρίνη, αποτελεί και προσθετική ομάδα των κυτοχρωμάτων, όπου ο ρόλος της είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων. Τέτοια είδη μεταλλοπορφυρινών συναντώνται σε πολλές βιολογικές δραστηριότητες. Ο ρόλος που έχει αποδοθεί στα κυτοχρώματα σχετίζεται με την γρήγορη και εύκολη μεταφορά ηλεκτρονίων, μιας και παρακάμπτονται στερεοχημικές παρεμποδίσεις καθώς και υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής. Τα κυτοχρώματα συμμετέχουν επίσης στον κύκλο του αζώτου. Αν και έχουν χαρακτηριστεί πάνω από πενήντα κυτοχρώματα έως σήμερα, το κυτόχρωμα

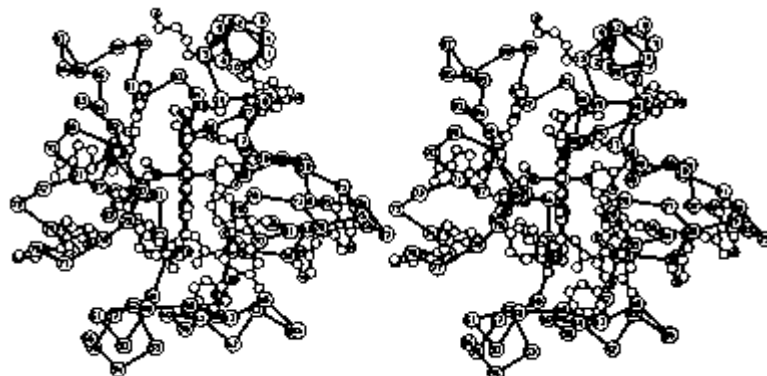
που έχει μελετηθεί ευρέως είναι το κυτόχρωμα c, με το κυτόχρωμα c από τόνο να είναι εκ των πρώτων των οποίων προσδιορίστηκε η δομή τους.



ΣΧΗΜΑ 15. Κυτόχρωμα c από τόνο, όπου φαίνεται η συναρμογή της σιδήρου πορφυρίνης με τα πρωτεϊνικά άκρα.

Στο κυτόχρωμα c η αίμη έχει μια πολυπεπτιδική αλυσίδα τυλιγμένη γύρω της. Αυτή η αλυσίδα έχει έναν ποικίλο αριθμό αμινοξέων που κυμαίνονται από 103 έως 112 ανάλογα με το είδος του ζώντος οργανισμού. Ένα άτομο αζώτου από την ιστιδίνη και ένα άτομο θείου από την μεθειονίνη της αλυσίδας αυτής εντάσσονται στην πέμπτη και έκτη θέση συναρμογής του σιδήρου πράγμα που δεν επιτρέπει περαιτέρω ένταξη άλλων ατόμων. Έτσι το κυτόχρωμα c δεν μπορεί να αντιδράσει με απλή ένταξη αλλά έμμεσα με έναν μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στο ΣΧΗΜΑ 16. φαίνεται η δομή του κυτοχρώματος.

ΣΧΗΜΑ 16. Η δομή του κυτοχρώματος.



4. ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

Τα πορφυρινικά σύμπλοκα του κασσιτέρου έχουν κινήσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών ανα τον κόσμο, καθώς εμφανίζουν πολλές και ποικίλες ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, οι πορφυρίνες κασσιτέρου εμφανίζουν τις εξής ιδιότητες:

1) Η πρωτοπορφυρίνη του κασσιτέρου (IV) είναι ένας δραστικός αναστολέας του ενζύμου heme oxygenase, με αποτέλεσμα να μπορεί να δράσει ως μέσο για την θεραπεία του νεογνικού ίκτερου.^{16,17,18,19,20.}

2) Διάφορες τροποποιημένες πορφυρίνες έχουν μελετηθεί ως φωτοδυναμικής θεραπείας φάρμακα κατά του καρκίνου και έχουν εμφανίσει καλή αποτελεσματικότητα in vitro.²¹

3) Πολλά πορφυρινικά σύμπλοκα του Sn (όπως η τετραφαίνυλοπορφυρίνη του κασσιτέρου) έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα ηλεκτρόδια μιας πολυμερούς μεμβράνης, καθώς εμφανίζουν εκπληκτική, αλλά συνάμα και ανεξήγητη εκλεκτικότητα για το σαλικυλικό ανιόν, έναντι άλλων ανιόντων.^{22,23.}

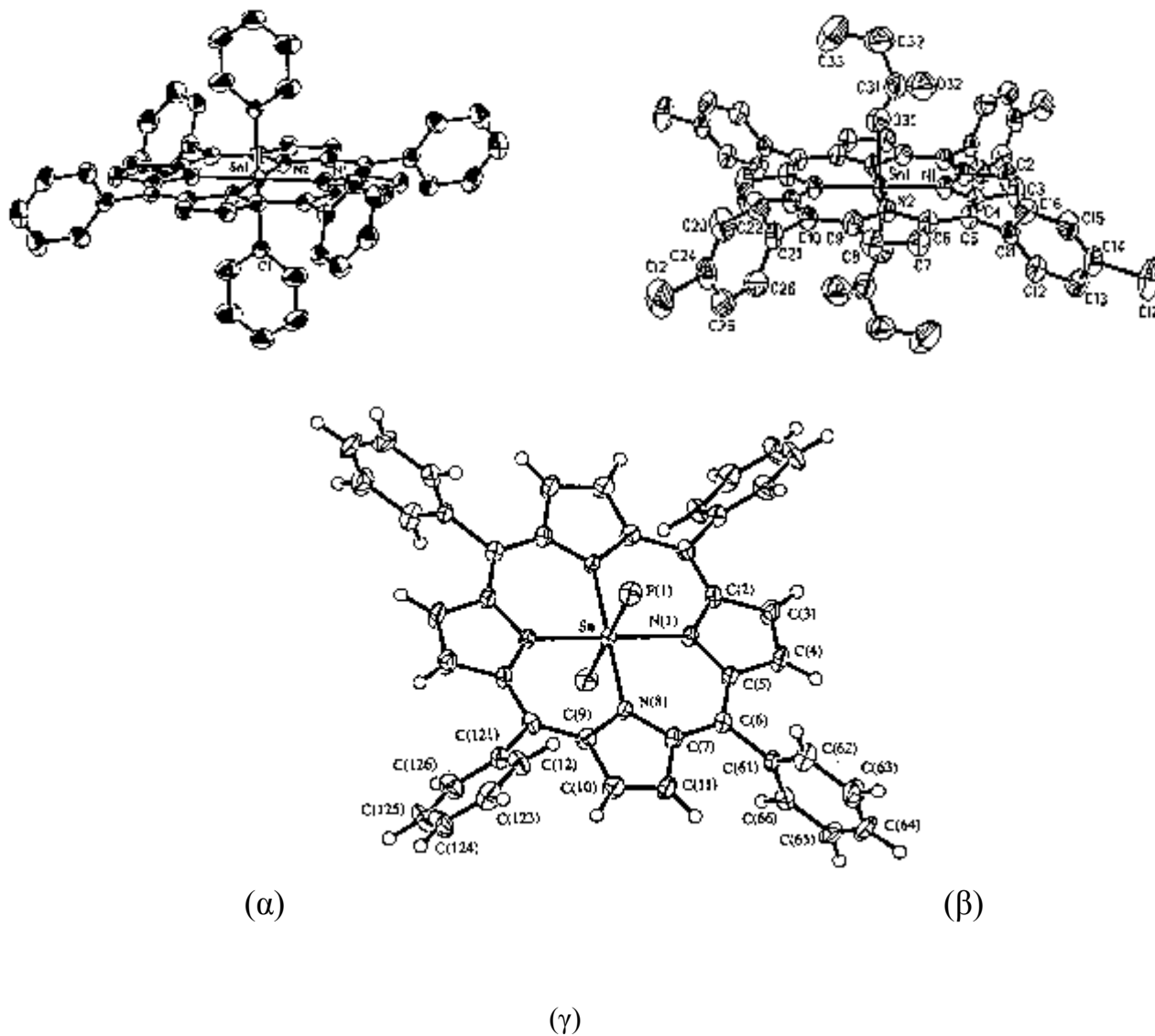
4) Τα τελευταία χρόνια έχουν κινήσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων διάφορες υδατοδιαλυτές μεταλλοπορφυρίνες και μάλιστα σε ένα μεγάλο εύρος πεδίων, όπως τη βιομηχανία και την ιατρική. Έτσι, εμφανίζονται ως καταλύτες σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις²⁴ και ως παράγοντες τομογραφίας NMR.²⁵

Πιο συγκεκριμένα, η υδατοδιαλυτή πορφυρίνη του κασσιτέρου τετρα-*N*-μεθυλο-4-πυριδυλο-πορφυρίνη, είναι αρκετά υποσχόμενη στην έρευνα που αφορά την αποθήκευση ηλιακής ενέργειας.²⁶ Επίσης, έχει ερευνηθεί και για αντικαρκινική δράση, αλλά και για την εκλεκτικότητά της σε διάφορες μεμβράνες, όπως δηλαδή και οι άλλες πορφυρίνες του κασσιτέρου.

5) Διάφορες ενώσεις κασσιτέρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοευαίσθητοποιητές στην αναγωγή του νερού.^{27,28,29,30} Αυτό εκτιμάται ότι συμβαίνει λόγω μιας αρχικής αναγωγής της μεταλλοπορφυρίνης.

Εντούτοις, αν και έχει παρασκευασθεί μια πληθώρα από πορφυρίνες του κασσιτέρου (εκτός των όσων αναφέρθηκαν για τις ιδιότητές τους παραπάνω), λίγες εξ αυτών έχουν κρυσταλλωθεί. Οι πιο πρόσφατες κρυσταλλικές δομές που έχουν δημοσιευθεί είναι η (TPP)SnF₂ και η (TPP)Sn(NO₃)₂,³¹ η (TPP)Sn(OAC)₂,³² η (TPP)Sn(Ph)₂ και τέλος η (TBPP)Sn(Ph)₂³³ και η (TpClTPP)Sn(OOCEt)₂.³⁴ Στο

παρακάτω σχήμα φαίνονται και οι κρυσταλλικές δομές μερικών εκ των προαναφερθέντων συμπλόκων.



ΣΧΗΜΑ 17. Κρυσταλλικές δομές των ενώσεων : (α) $(\text{TPP})\text{SnPh}_2$,
 (β) $(\text{TpCITPP})\text{Sn}(\text{COOEt})_2$ και (γ) $(\text{TPP})\text{SnF}_2$.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. “Ανόργανη Χημεία, Αρχές και εφαρμογές”, I.S.Butler, J.F.Harrood, εκδόσεις Κωσταράκη, πρώτη έκδοση, 1994, 21-22.
- [2]. “Ανόργανη Χημεία, Αρχές δομής και δραστηριότητα”, J.E.Huheey, εκδόσεις Παίκου & ΣΙΑ.ΟΕ., Τρίτη έκδοση, 1999, 1.
- [3]. “Βιοανόργανη Χημεία”, Γ.Μανουσάκη, Δ.Κεσίσογλου, εκδοτικός οίκος αδελφών Κυριακίδη, 1995, 1.
- [4]. “The Porphyrins” D.Dolphin, Academic Press, 1978, τόμοι 1-8.
- [5]. A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. rev.*, 1997, 97, 2267.
- [6]. Stryer Lubert, “Βιοχημεία”, Εκδ. Πανεπιστήμιο Κρήτης, 1997, 153-157.
- [7]. “Basik Inorganic Chemistry”, F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, edited by J, Wiley & Sons, 3rd edition, 1995, 263-265, 390-392.
- [8]. “Ανόργανη Χημεία”, Α. Γαλήνος, επιστημονικές εκδόσεις Γ. Κ. Παρισιάνος, έκδοση 3, 1977, 141-147.
- [9]. “Εργαστηριακές Ασκήσεις Ανόργανης Χημείας Ι”, Α, Κουτσολέλος, Ε. Βαρδαλαχάκη, 1997, 25-27.
- [10]. “Ανόργανη Χημεία” Ι.Τσαγκάρη, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1983, 191-195.
- [11]. “Porphyrins and Metalloporphyrins”, Elsevier Scientific K. Smith Company, 1975, 2-28.
- [12]. A. H. Corwin, in “Organic Chemistry”, 1943, Vol.II, 1272, Willey, New York.
- [13] F. Hoppe-Seyler, *Phys. Chem.*, 1987-1988, 1, 121.
- [14] R. Bonnett, in “*The Porphyrins*”, D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol I.
- [15] IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry*, 1979, Pergamon.
- [16] G. S. Drummond, R. A. Galbraith, M. K. Sardana and A. Kappas, *Arch.Biochem.Biophys.*, 1987, 255, 64.
- [17] G. S. Drummond and A .Kappas, *J. Clin. Invest.*, 1986, 77, 971.
- [18] C. S Simionatto, K.E. Anderson, G. S. Drummond and A .Kappas, *J. Clin. Invest.* , 1985, 75, 513.
- [19] G. S. Drummond and A .Kappas, *J.Clin. Invest.* 1984, 74, 142.

- [20] G. S. Drummond, A. Kappas, T. Manola, S. Petmezaki, T. Valaes, *Pediatrics*, 1988, 81, 485.
- [21] A. R. Morgan, G.M. Garbo, R. W. Keck and S. H. Selman, *Cancer Res.*, 1988, 48, 194.
- [22] S.C. Ma, N. A. Chan and M. E. Meyerhoff, *Analyt. Chem.*, 1988, 60, 2293.
- [23] N. A. Chaniotakis, S. B. Park and M. E. Meyerhoff, *Analyt. Chem.*, 1989, 61, 556.
- [24] B. Meunier, *Chem. Rev.*, 92, 1411.
- [25] M. Hoehn-Berlage, O. Norris, K. Bockhorst, R. I. Ernestus, O. Kloiber, P. Bonneholtz, O. Leibfritz and K. A. Hossmann, *Magn. Res. Med.*, 27, 201.
- [26] J. Handmann, A. Harrimann and G. Porter, *Nature*, 1984, 307, 537.
- [27] W. Szulbinski and W. Strojek, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 118, 91.
- [28] Y. Harel and J. Manassen, *J. Am. Chem. Society*, 1977, 99, 5817.
- [29] K. Chandrasekaran, C. Giannoti, K. Monserat, J. B. Otruba and D. G. Whitten *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6200.
- [30] D. G. Whitten, J. C. Yau and F. A. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2291.
- [31] D. P. Arnold and R. T. Tiekink, *Polyhedron*, 1994, 14, 1785-1789.
- [32] I. C. Liu, C. C. Lin, J. H. Chen and S. S. Wang, *Polyhedron*, 1995, 15, 459-463.
- [33] D. Y. Dawson, J. C. Sangalang and J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 6082-6083.
- [34] W. J. Belcher, P. J. Brothers and C. E. F. Rickard, *Acta Cryst.*, 1997, C53, 725-726.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία, αρχικά παρασκευάστηκαν και εν συνεχεία ταυτοποιήθηκαν, μια σειρά από σύμπλοκα του κασσιτέρου τα οποία περιείχαν διαφορετικές υποκατεστημένες πορφυρίνες. Κατόπιν πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις αντικατάστασης των αξονικών υποκαταστατών στα παρασκευασθέντα σύμπλοκα, με αποτέλεσμα την εισαγωγή μικρού μεγέθους χαρακτηριστικών ομάδων σ' αυτά, όπως το θειοκυάνιο, το αζίδιο και το κυάνιο. Όλα τα παραπάνω σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν φασματοχημικά, και κάποια από αυτά και δομικά με περίθλαση ακτινών Χ.

2. ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

Κάθε μια από τις υποκατεστημένες πορφυρίνες που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο για την συμπλοκοποίηση με τον κασσίτερο, χρήζει ειδικής μελέτης, καθώς περιέχει ένα σύνολο ξεχωριστών ιδιοτήτων. Αρχικά, για την εισαγωγή του κασσιτέρου σε κάποια εκ των πορφυρινών, χρησιμοποιήθηκε η τετραφαίνυλο πορφυρίνη, η οποία και εύκολα μπορεί να παρασκευασθεί, αλλά και ανάλογα με την υποκατάσταση στο φαινυλικό της δακτύλιο, αλλάζουν και οι ιδιότητες των άλλων πορφυρινών. Έτσι, ανάλογα με την υποκατάσταση σε αυτή, είτε στις *μέσο* είτε στις *β-θέσεις*, καθορίζεται η περισσότερη ή η λιγότερη βασικότητα των πυρρολικών αζώτων και η στερεοχημική απόκλιση που εισάγεται στο δακτύλιο από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άζωτα. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να αναφέρουμε τα εξής χαρακτηριστικά:

α) Η ύπαρξη μεθυλομάδων σε διάφορες θέσεις πάνω στους φαινυλικούς δακτυλίους (όπως συμβαίνει στην περίπτωση της τετραμεζίτυλο, της *όρθο* και της *πάρα*-μέθυλο πορφυρίνης), έχει ως αποτέλεσμα τα μεθύλια να αυξάνουν την ηλεκτρονική πυκνότητα του πορφυρινικού δακτυλίου. Αυτό συμβαίνει λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου των μεθυλομάδων.

β) Για υποκατάσταση σε *μέσο*-θέση των υδρογόνων του φαινυλικού δακτυλίου από φθόρια (πενταφθόρο τετραφαίνυλο πορφυρίνη), διαφαίνεται μια μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του δακτυλίου, γεγονός που οφείλεται στο ισχυρό -I επαγωγικό φαινόμενο των πέντε φθορίων. Η στερεοχημική παραμόρφωση που εισάγεται δεν είναι τόσο μεγάλη, οπότε τα πυρρολικά άζωτα βρίσκονται σχεδόν πάνω στο επίπεδο της πορφυρίνης.

γ) Η κατάληψη των *β-θέσεων* από υποκαταστάτες όπως τα χλώρια ή τα βρώμια, αντί των υδρογόνων έχει τις εξής συνέπειες:

ι) Στην οκταχλώρο τετραφαίνυλο πορφυρίνη, λόγω του έντονου –I επαγωγικού φαινομένου των οκτώ συναρμοσμένων χλωρίων στις πυρρολικές θέσεις, τα πυρολικά άζωτα έχουν ελαττωμένη βασικότητα. Επιπλέον, λόγω των μεγάλων σε μέγεθος ατόμων του χλωρίου, παραμορφώνεται έντονα ο πορφυρινικός δακτύλιος με αποτέλεσμα τα πυρολικά άζωτα να βρίσκονται ανά δύο επάνω και κάτω από το επίπεδο της πορφυρίνης. Όμοια τα γειτονικά χλώρια βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του πορφυρινικού δακτυλίου, ώστε να ελαττωθούν οι παρεμποδίσεις στο δακτύλιο.

ιι) Παρόμοιες ιδιότητες έχει και η αντίστοιχη πορφυρίνη με οκτώ βρώμια, με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση, το φαινόμενο της παραμόρφωσης είναι αρκετά εντονότερο, γεγονός που οφείλεται φυσικά στο αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος του βρωμίου.

δ) Όσον αφορά την τετραπυρίδυλο πορφυρίνη, η ξεχωριστή ιδιότητα που διέπουν αυτές οι πορφυρίνες είναι ότι πολύ εύκολα μετατρέπονται σε υδατοδιαλυτές. Αυτό είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, είτε μέσω μεθυλίωσης των αζώτων, ή και με επεξεργασία με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.

2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

Τετραφαίνυλο πορφυρίνη¹

Υπό ρεύμα αζώτου, θερμαίνουμε περίπου για 2 ώρες 0,8 mole πυρρολίου και 0,8 mole βενζαλδεΰδης σε 2 Lt προπιονικού οξέος και 16 ml ανυδρίτη του προπιονικού οξέος. Ακολούθως ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου, το ίζημα διαλύεται σε 3 Lt διχλωρομεθανίου και θερμαίνεται. Προσθέτουμε 0,015 mole 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη σε 200 ml άνυδρου βενζόλιου και η θέρμανση συνεχίζεται για δύο ώρες. Κατόπιν γίνεται ψύξη και εξάτμιση του διαλύτη. Το στερεό καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης βασικής αλουμίνας και ανακρυσταλλώνεται από μίγμα χλωροφορμίου και αιθανόλης.

Απόδοση: 20%.

Τετραπυρίδυλο πορφυρίνη²

Για την παρασκευή της *τετραπυρίδυλο πορφυρίνης* χρησιμοποιήθηκαν το πυρόλιο (20 ml) και η 4-πυριδινοκαρβοξαλδεύδη (14,2 ml). Τα δύο παραπάνω αντιδραστήρια προστέθηκαν σε διάλυμα προπιονικού οξέος (450 ml) και πραγματοποιήθηκε απόσταξη με κάθετο ψυκτήρα για 2 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη σε ελαττωμένη πίεση και ακολούθησε προσθήκη 200 ml διμεθυλοφορμαμίδιου στο στερεό υπόλειμμα (χρώματος μαύρο-καφέ). Το διάλυμα αφέθηκε στους 4 °C για μια ημέρα. Το ίζημα ανακτήθηκε με διήθηση υπό κενό και εκπλύθηκε με ψυχρό αιθέρα. Ο καθαρισμός του έγινε με χρωματογραφία στήλης, με χρήση βασικής Al_2O_3 και διαλύτη έκλουσης το διχλωρομεθάνιο.

Απόδοση: 75%.

2,3,7,8,12,13,17,18-οκταχλώρο-5,10,15,20-τετραφαίνυλοπορφυρίνη³⁻⁶

6,255 mmol τετραφαίνυλο πορφυρίνης του Ni^{II} , προστέθηκαν σε φιάλη βρασμού των 500 ml, η οποία περιείχε 200 ml 1,2 διχλωροβενζόλιο. Εν συνεχεία, προστέθηκαν 77,06 mmol *N*-χλωροσουκινιμιδίου και το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για δύο ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης που πιστοποιήθηκε με φάσμα ορατού-υπεριώδους, ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση, και το ίζημα διαλύθηκε σε πολύ μικρή ποσότητα $CH_2Cl_2/MeOH$ (1:1). Ο καθαρισμός του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης με χρήση βασικής Al_2O_3 . Ως πρώτος διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη, με σκοπό να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος πολυχλωριωμένων παραγώγων της πορφυρίνης. Η έκλουση των παραπροϊόντων συνεχίστηκε με μίγμα διαλυτών $CH_2Cl_2/MeOH$ (1:1), ενώ με διαλύτη έκλουσης CH_2Cl_2 συλλέχθηκε το σύμπλοκο του νικελίου με την οκταχλώρο πορφυρίνη. Κατόπιν, ο διαλύτης αποστάκτηκε και το στερεό υπόλειμμα ανακρυσταλλώθηκε σε μίγμα διαλυτών $CH_2Cl_2/MeOH$ (1:5). Η απομετάλλωση του παραπάνω συμπλόκου έγινε με διάλυση 0,5 gr $Ni^{III}(\beta-Cl_8TPP)$ σε 200ml CH_2Cl_2 , όπου προστέθηκαν 20 ml πυκνού θειϊκού οξέος (95%). Το διάλυμα, αναδεύτηκε για 5

ώρες, και κατόπιν το οξύ εξουδετερώθηκε με διάλυμα αμμωνίας 25%. Η οργανική στοιβάδα, διαχωρίστηκε από την υδατική, ξηράνθηκε σε Na₂SO₄ και απομονώθηκε καθαρή η οκταχλώρο πορφυρίνη.

Απόδοση: 70 %.

2,3,7,8,12,13,17,18-οκταβρώμο- 5,10,15,20-τετραφαίνυλο πορφυρίνη³⁻⁶

1,31 mmol Cu^{II}(TPP) διαλύθηκαν σε 350 ml μίγματος CHCl₃ / CCl₄ (1/1, v/v). Κατόπιν 42,5 mmol Br₂ διαλύθηκαν σε 90 ml μίγματος CHCl₃ / CCl₄(1/1, v/v), και προστέθηκαν σταδιακά (για περίπου 30 λεπτά) στο διάλυμα του Cu(TPP). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για τέσσερις ώρες και κατόπιν προστέθηκαν 66,5 mmol πυριδίνης σε 140 ml μίγματος CHCl₃ / CCl₄(1/1, v/v). Ακολούθως, το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για μια μέρα και εν συνεχεία το μίγμα επεξεργάστηκε με 350 ml Na₂S₂O₅ (20%). Η οργανική στοιβάδα ξηραίνεται με MgSO₄ και το προϊόν καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης, χρησιμοποιώντας σαν πληρωτικό υλικό Al₂O₃ (βασική). Ως διαλύτης εκλούσεως χρησιμοποιείται αρχικά μεθανόλη και στη συνέχεια μίγμα χλωροφορμίου/μεθανόλης (9/1-1/1, v/v), για την απομάκρυνση των πολυβρωμιωμένων παραγώγων. Η συλλογή του προϊόντος επιτυγχάνεται με καθαρό χλωροφόρμιο, σε απόδοση 70%.

Η απομετάλλωση πραγματοποιήθηκε (όπως και στην σύνθεση της 2,3,7,8,12,13,17,18-οκταχλώρο-5,10,15,20-τετραφαίνυλοπορφυρίνης) με H₂SO₄ (95%). Έτσι, 0,5 gr της Cu^{II}(Br₈TPP), διαλύονται σε 200 ml CHCl₃ και προστίθεταιθειικό οξύ (20 ml). Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για 5 ώρες και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε εξουδετέρωση του διαλύματος με διάλυμα αμμωνίας (25%). Μετά από αρκετές εκχυλίσεις με νερό, διαχωρίζεται η οργανική στοιβάδα και ξηραίνεται. Με χρωματογραφία στήλης (όμοια με την παραπάνω περίπτωση), λαμβάνεται καθαρή η ελεύθερη βάση.

Απόδοση: 81%.

Τετραμεζίτυλο πορφυρίνη ⁷

Σε μια φιάλη τοποθετήθηκαν 1800 ml διχλωρομεθανίου και προστέθηκε πυρόλιο (32 mmol), μεσιτυλαλδεΰδη (32 mmol) και $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (9,8 mmol). Μετά την προσθήκη του $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ το μίγμα της αντίδρασης άλλαξε από άχρωμο σε καφέ-κόκκινο, και αφέθηκε χωρίς ανάδευση για 1 μέρα. Κατόπιν, το διάλυμα θερμάνθηκε στους 40°C , προστέθηκε 1,4-βενζοκινόνη και το μίγμα αφέθηκε σε βρασμό, για 1 ώρα. Μετά από ψύξη και εξάτμιση του διαλύτη με απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση, το στερεό μεταφέρθηκε σε χρωματογραφία στήλης με χρήση βασικής Al_2O_3 . Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε, το διχλωρομεθάνιο. Με αυτόν τον τρόπο, συλλέχθηκε το πρώτο κλάσμα, χρώματος ιώδους, το οποίο ήταν καθαρή τετραμεζίτυλο πορφυρίνη.

Απόδοση: 25%.

5,10,15,20-τετρα(2,3,4,5,6-πενταφθοροφαίνυλο) πορφυρίνης⁸

Η παρασκευή της συγκεκριμένης πορφυρίνης πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές συνθετικές πορείες.

1) 2,25 mmol (1,76 ml) πυρολίου προστέθηκε σε 125 ml προπιονικού οξέος. Ακολουθεί η προσθήκη 25,5 mmol 2,3,4,5,6-πενταφθοροβενζαλδεΰδης και το διάλυμα θερμάνθηκε στο σημείο βρασμού για 2 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης το προπιονικό οξύ αποστάκτηται υπό ελαττωμένη πίεση και το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε μίγμα διαλυτών CH_2Cl_2 /πετρελαϊκού αιθέρα (1/1 v/v). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε στήλη χρωματογραφίας ουδέτερης Al_2O_3 . Διαλύτης έκλουσης αποτέλεσε το μίγμα CH_2Cl_2 /πετρελαϊκού αιθέρα (3/7 v/v). Τα πρώτα κλάσματα περιέχουν το επιθυμητό προϊόν τα οποία και απομονώνονται μετά την απομάκρυνση των διαλυτών. Το στερεό ανακρυσταλλώθηκε σε MeOH σε θερμοκρασία 4°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια διηθήθηκε και ξεπλήθηκε με εξάνιο.

Απόδοση: 16%

2) Σε 2 λίτρα πρόσφατα απεσταγμένου και ξηρού διχλωρομεθανίου προστέθηκε υπό συνεχή ροή αζώτου 52 mmol 2,3,4,5,6-πενταφθοροβενζαλδεύδης, 58 mmol πυρολίου και 0,2 ml διμεθοξυ-προπανίου. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 2 ώρες και στη συνέχεια προστίθεται σε τρία στάδια $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 4 mmol κάθε 15 λεπτά. Κατόπιν, το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για δύο ώρες και ακολουθεί προσθήκη 0,065 mmol διχλωρο-δικυανο-βενζοκινόνης. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για άλλη μια μέρα και ο διαλύτης αποστάζεται υπό ελαττωμένη πίεση. Το στερεό υπόλειμμα καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης πληρωτικού υλικού αλουμίνας και ως διαλύτης εκλούσεως χρησιμοποιήθηκε μίγμα διχλωρομεθάνιο/κυκλοεξάνιο (60/40). Ανακρυστάλλωση σε διαλύτη μεθανόλη/διχλωρομεθάνιο, δίνει την καθαρή πορφυρίνη.
Απόδοση: 50%.

3. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

Η εισαγωγή του κασσίτερου στον πορφυρινικό δακτύλιο των παραπάνω πορφυρινών λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, και τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται είναι αρκετά σταθερά. Αυτό αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι η συναρμογή του κασσίτερου πραγματοποιήθηκε για επτά διαφορετικές πορφυρίνες (ακόμη και σε αυτές με υψηλή στερεοχημική παρεμπόδιση).

Επιπρόσθετα, τα πορφυρινικά σύμπλοκα του κασσίτερου έχουν την δυνατότητα αλλαγής των αξονικών υποκαταστών τους ανάλογα με τις αντιδράσεις τους με τα κατάλληλα άλατα (κάτι που θα αποδειχθεί και από την πειραματική διαδικασία), αλλά επίσης και ανάλογα με τους διαλύτες στους οποίους διαλύονται (όπως έχει αναφερθεί και στη σχετική βιβλιογραφία).

3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

Παρασκευή της διχλωροπορφυρινάτο κασσίτερος

80 mg πορφυρίνης και 65 mg SnCl_2 , προστέθηκε σε 15 ml άνυδρης πυριδίνης. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και υπό ρεύμα αερίου αργού, για περίπου τρεις ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης διαλύουμε το προϊόν σε CH_2Cl_2 και πραγματοποιούνται τρεις εκχύλισεις με HCl 2N και μια εκχύλιση με νερό. Αυτό πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εξουδετέρωση της πυριδίνης, αλλά επίσης και για την απομάκρυνση πιθανής ποσότητας ελεύθερης βάσης. Ακολουθεί ξήρανση με χρήση ξηραντικού CaCl_2 και απόσταξη υπο ελαττωμένη πίεση. Εν συνεχεία πραγματοποιείται καταβύθιση του προϊόντος με εξάνιο και εκπλύσεις με αιθέρα. Κατόπιν πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση σε διαλύτη ακετόνη και λαμβάνεται καθαρό το σύμπλοκο.

Απόδοση: 80%.

Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται τα εξής πορφυρινικά σύμπλοκα του κασσίτερου: η διχλωροτετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωρο(παρά-μεθυλο)τετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωροτετραμεζιτυλο πορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωρο(2,3,7,8,12,13,17,18) οκταχλωρο (5,10,15,20) τετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωρο(2,3,7,8,12,13,17,18) οκταβρωμο (5,10,15,20) τετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος και διχλωρο(5,10,15,20)-τετρα(2,3,4,5,6) πενταφθοροφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος.

Παρασκευή της διχλωρο τετραπυριδιλοπορφυρινάτο κασσίτερος

80 mg πορφυρίνης και 65 mg SnCl_2 , προστίθενται σε 15 ml άνυδρης πυριδίνης. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και υπό ρεύμα αερίου αργού, για περίπου τρεις ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης δεν πραγματοποιούμε τις εκχυλίσσεις με HCl 2N ή εναλλακτικά με $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, για την εξουδετέρωση της πυριδίνης, επειδή το παραγόμενο σύμπλοκο είναι υδατοδιαλυτό. Γι' αυτό, ο διαλύτης απομακρύνθηκε μέσω της αντλίας κενού. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε καταβύθιση του προϊόντος με εξάνιο και εκπλύσεις με αιθέρα. Κατόπιν πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση σε διαλύτη ακετόνη και λαμβάνεται καθαρό το σύμπλοκο.

Απόδοση: 70%.

Εκτός όμως από την παρασκευή των παραπάνω συμπλόκων, πραγματοποιήθηκε και αντικατάσταση των αξονικών υποκαταστατών μερικών εκ των παρασκευασθέντων πορφυρινών, με χαρακτηριστικές ομάδες όπως το θειοκυάνιο, το αζίδιο, και το κυάνιο.⁹ Οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν ήταν οι εξής:

Παρασκευή της δισοθειοκυανο –πορφυρινάτο-κασσιτέρος

0,125 mmol (Porph) SnCl_2 και 14.5 mmol NaSCN , προστέθηκαν σε 150 ml άνυδρου THF. Το παραπάνω διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 μέρες σε θερμοκρασία 60° C, κάτω από ρεύμα αργού. Κατόπιν, έγινε διήθηση για απομάκρυνση της περίσσειας άλατος, και το διήθημα εξατμίστηκε. Το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο, διηθήθηκε, και πραγματοποιήθηκε καταβύθιση με εξάνιο.

Απόδοση: 87%.

Παρασκευή της διαζιδο –πορφυρινάτο-κασσιτέρος

0,125 mmol (Porph)SnCl₂ και 14,5 mmol NaN₃, προστέθηκαν σε 150 ml άνυδρου THF. Το παραπάνω διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 μέρες σε θερμοκρασία 60° C, κάτω από ρεύμα αργού. Κατόπιν, έγινε διήθηση για απομάκρυνση της περίσσειας άλατος, και το διήθημα εξατμίστηκε. Το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο, διηθήθηκε, και πραγματοποιήθηκε καταβύθιση με εξάνιο. Απόδοση: 90%.

Παρασκευή της δικυανο –πορφυρινάτο-κασσιτέρος

0,125 mmol (Porph)SnCl₂ και 14,5 mmol NaCN προστέθηκαν σε 100 ml άνυδρου THF. Το παραπάνω διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 μέρες σε θερμοκρασία 60° C, κάτω από ρεύμα αργού. Κατόπιν, έγινε διήθηση για απομάκρυνση της περίσσειας άλατος, και το διήθημα εξατμίστηκε. Το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο, διηθήθηκε, και πραγματοποιήθηκε καταβύθιση με εξάνιο.

Η αντικατάσταση των αξονικών υποκαταστατών χλωρίου από θειοκυάνιο, αζίδιο και κυάνιο πραγματοποιήθηκε για τα εξής σύμπλοκα κασσιτέρου:

Διχλωροτετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωρο (παρά-μεθυλο) τετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, διχλωρο(2,3,7,8,12,13,17,18) οκταχλωρο (5,10,15,20) τετραφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος, και διχλωρο(5,10,15,20)-τετρα(2,3,4,5,6) πενταφθοροφαινυλοπορφυρινάτο κασσίτερος.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. W. H. Whitlock and R. Hanauer, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 2169.
- [2]. R. G. Little, J. Abraham, P. A. Loach and J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, 343.
- [3]. P. Bhyrappa and V. Krishnan, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30,239.
- [4]. G.A. Spiroulas, PhD, University of Crete, **1995**.
- [5]. M. M. Catalano, M.J. Crossley, M.M. Harding and L. G. King, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1984**,1535.
- [6]. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance and I. A. Newson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 1564.
- [7]. P. Hoffmann, A. Rpbert, B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, 129,85-97.
- [8]. J. B. Kim J. J. Leonard and F. R. Longo, *J. Org. Chem.*, **1972**, 11, 3986.
- [9]. A. G. Coutsolelos, A. Tsapara, D. Daphnomili and D. L. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 3413-3417.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πορφυρίνες είναι έντονα έγχρωμες ενώσεις, με ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Αυτή την ιδιότητα την αντλούν από τον εσωτερικό δεκαεξαμελή δακτύλιό τους, ο οποίος με τα 18 ηλεκτρόνια που έχει αποτελεί ένα είδος ηλεκτρονικής “καρδιάς” για τις πορφυρίνες. Επομένως μέσω της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, μπορούν να εξαχθούν άμεσα συμπεράσματα για τις πορφυρίνες.

Η εισαγωγή περιφερειακών υποκαταστατών στον πορφυρινικό δακτύλιο, καθώς επίσης και η εισαγωγή ενός κεντρικού μεταλλικού ιόντος σ’ αυτές, έχουν σαν συνέπεια διάφορες αλλαγές στα ηλεκτρονικά τους φάσματα. Έτσι, για την εξήγηση των διαφόρων ηλεκτρονιακών καταστάσεων, αναπτύχθηκε από τον Gouterman¹ ένα θεωρητικό μοντέλο, το οποίο είναι γνωστό ως “four orbital model”.

2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ

Σύμφωνα με το ‘‘four orbital model’’ του Gouterman υπάρχουν δύο τύποι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο μέταλλο και στην πορφυρίνη: η επαγωγική και η συζυγιακή. Αυτές μελετήθηκαν²⁻⁴ για την επίδρασή τους στα ηλεκτρονικά φάσματα, οπότε προέκυψαν δύο κύριες κατηγορίες ηλεκτρονικών φασμάτων για τις μεταλλοπορφυρίνες, τα κανονικά (*regular*) και τα μη κανονικά (*irregular*).

Στις τύπου *regular* πορφυρίνες, το κεντρικό μεταλλικό ιόν των συμπλόκων έχει συμπληρωμένη την εξωτερική του στοιβάδα. Συνεπώς, επειδή τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής εξαρτώνται κυρίως από τα ηλεκτρόνια του π -νέφους του πορφυρινικού δακτυλίου, δεν εμφανίζονται μεγάλες αλλαγές στα ηλεκτρονικά φάσματα. Εν αντιθέσει, στις τύπου *irregular* πορφυρίνες, το κεντρικό μεταλλικό ιόν δεν έχει συμπληρωμένη την εξωτερική του στοιβάδα, οπότε κατά συνέπεια τα τροχιακά του μετάλλου επηρεάζουν σημαντικά τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, άρα παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στα ηλεκτρονικά τους φάσματα.

2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΥΠΟΥ ‘‘*regular*’’

Τα ηλεκτρονικά φάσματα των μεταλλοπορφυρινών αυτού του τύπου,^{5,6} είναι τα εξής :

B-ταινία: Είναι μια ισχυρή ταινία μεταξύ των 380-420 nm, η οποία προέρχεται, από μια ηλεκτρονική μετάβαση υψηλής ενέργειας. Ονομάζεται και Soret ταινία.

Q-ταινίες: Είναι δύο ταινίες μεταξύ 500-600 nm. Η ταινία χαμηλότερης ενέργειας ονομάζεται α, και η ταινία υψηλότερης ενέργειας ονομάζεται β. Η β είναι υψηλότερη κατά ένα δονητικό επίπεδο διέγερσης από την α.

N,M,L-ταινίες: Είναι ταινίες μικρότερης έντασης που παρουσιάζονται μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος από τη B-ταινία.

Όλες οι ταινίες προέρχονται από $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταβάσεις και η ένταση κάθε ταινίας είναι εξαρτώμενη από το πόσο επιτρεπτή είναι η αντίστοιχη ηλεκτρονική μετάβαση. Όσον αφορά την ονομασία των ταινιών, αυτή δόθηκε από τον Platt.^{7,8}

2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΥΠΟΥ “irregular”

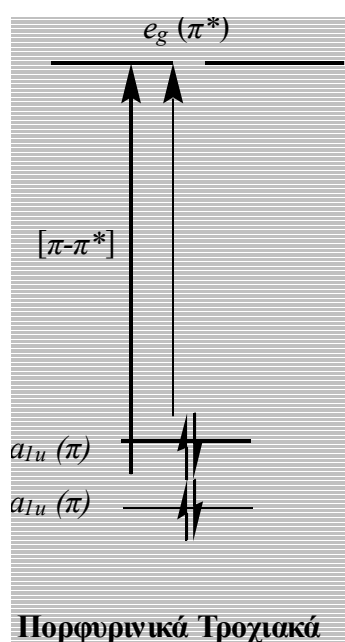
Τα φάσματα του τύπου “irregular”, συνήθως διαφέρουν από τα φάσματα των “regular”, στις ιδιότητες απορρόφησης. Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες :

Φάσματα τύπου normal

Αυτού του είδους τα φάσματα παρατηρούνται για μεταλλοπορφυρίνες με μεταλλικά ιόντα των ομάδων I έως IV και οξειδωτικών καταστάσεων +1 έως +5. Το ίδιο ισχύει και για μεταλλικά ιόντα ηλεκτρονικής διαμόρφωσης d^0 ή d^{10} . Τα τύπου *normal* φάσματα παρουσιάζουν μια πολύ ισχυρή απορρόφηση μεταξύ 320 και 450 nm, η οποία ονομάζεται Soret ή B-ταινία και μια ή δύο απορροφήσεις μεταξύ 450 και 700 nm, οι οποίες καλούνται Q-ταινίες. Η ελεύθερη πορφυρίνη (χωρίς κάποιο μεταλλικό ιόν να έχει ενταχθεί μέσα σ'αυτήν), εμφανίζει *normal* φάσμα, όμως παρουσιάζει επιπλέον δύο Q-ταινίες, γεγονός που οφείλεται στην αλλαγή της συμμετρίας, από D_{4h} σε D_{2h} , λόγω της μη ύπαρξης του μεταλλικού ιόντος, αλλά της ύπαρξης δύο πρωτονίων στα πυρολικά άζωτα.

Για την ερμηνεία των φασμάτων τύπου ‘normal’ έχει επικρατήσει όπως αναφέραμε ήδη το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών⁹ του Gouterman. Σύμφωνα με αυτό, οι χαμηλότερης ενέργειας μεταβάσεις π - π^* , περιγράφονται

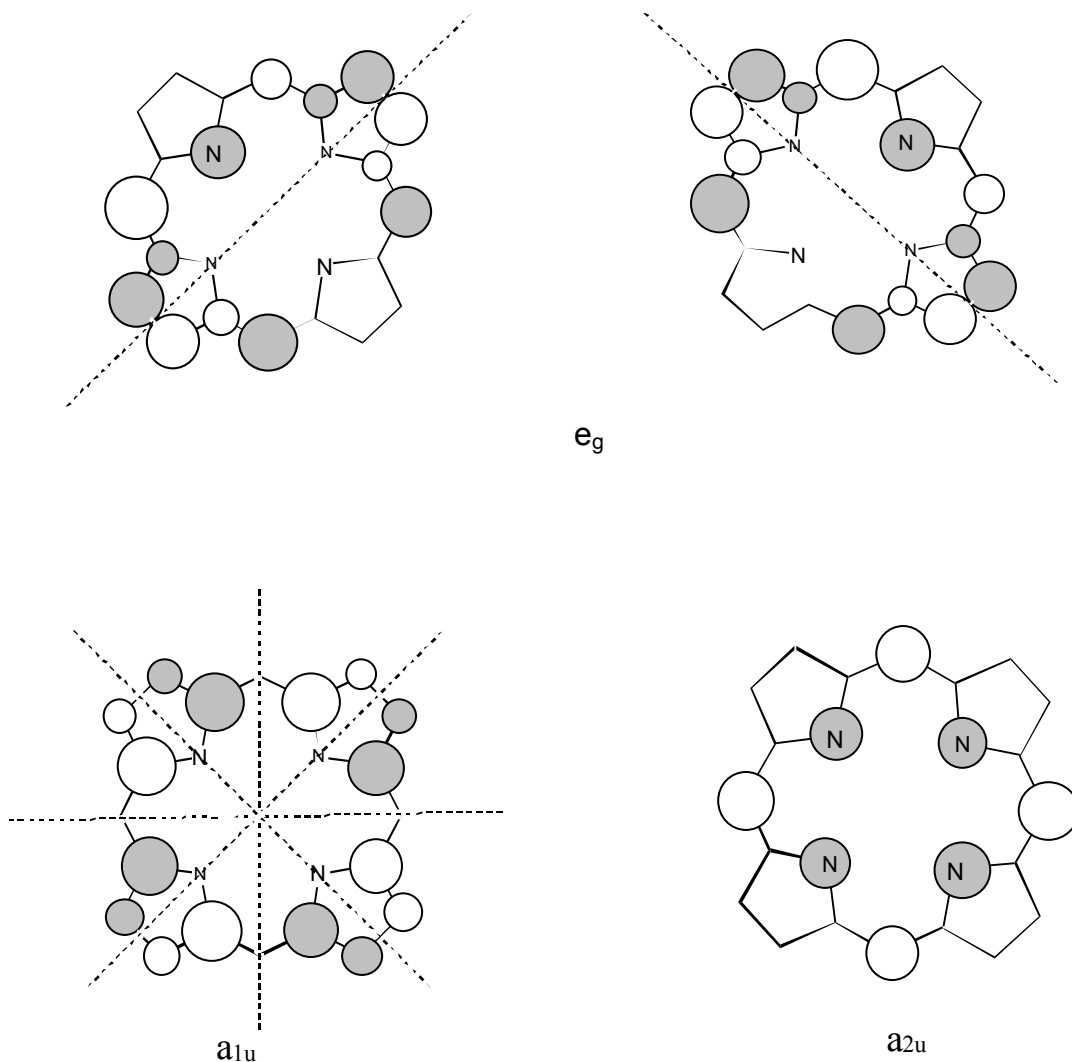
ως μεταβάσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των υψηλότερων κατειλημμένων μη εκφυλισμένων τροχιακών HOMO συμμετρίας [$a_{1u}(\pi)$ και $a_{2u}(\pi)$] και των χαμηλότερων μη κατειλημμένων εκφυλισμένων τροχιακών LUMO συμμετρίας [$e_g(\pi^*)$] (**ΣΧΗΜΑ 2**). Οι δύο βασικές απορροφήσεις οφείλονται στην σύζευξη των δύο καταστάσεων μετάβασης ανάμεσα στα HOMO και LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$, **ΣΧΗΜΑ 1**).



ΣΧΗΜΑ 1. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών, για τις τύπου "normal" μεταλλοπορφυρίνες.

Η υψηλότερη ενεργειακά Soret ταινία απορρέει από το άθροισμα των διπόλων της διεργασίας μετάβασης, επομένως η ένταση της απορρόφησης είναι πολύ μεγάλη. Αντιθέτως, οι Q-ταινίες είναι αποτέλεσμα της διαφοράς των δύο διπολικών συστημάτων, οπότε εμφανίζονται με ασθενή ένταση απορρόφησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται μικρή μετατόπιση των ταινιών οφειλόμενη στην μικρή αλληλεπίδραση των τροχιακών του μετάλλου με τα a_{2u} και e_g τροχιακά της πορφυρίνης. Το a_{2u} τροχιακό δεν επηρεάζεται

από το μέταλλο καθώς έχει δύο κόμβους στα άζωτα των πυρρολίων (**ΣΧΗΜΑ 2**).

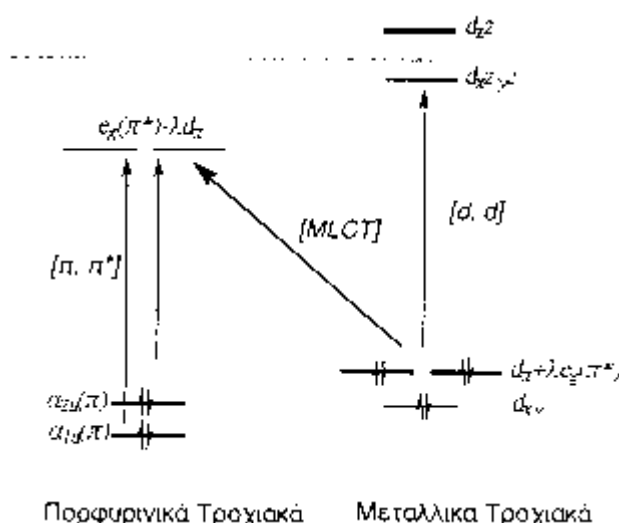


ΣΧΗΜΑ 2. Διαγράμματα HOMO (συμμετρίας a_{1u} και a_{2u}) και LUMO (συμμετρίας e_g) τροχιακών για μεταλλοπορφυρίνες

Φάσματα τύπου Hypso

Αυτά τα φάσματα των μεταλλοπορφυρινών, μοιάζουν με τα φάσματα τύπου *normal*, με μόνη εξαίρεση ότι η Q-ταινία μετατοπίζεται σε μικρότερα

μήκη κύματος (προς το μπλέ), στην περιοχή κάτω από τα 570 nm. Τέτοια φάσματα παρουσιάζονται σε μεταλλοπορφυρίνες όπου το κεντρικό μεταλλικό ιόν έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση από d^6 έως d^9 , επομένως είναι συμπληρωμένα τα e_g τροχιακά¹⁰ του μετάλλου. Η μίξη αυτών των τροχιακών με τα LUMO τροχιακά της πορφυρίνης, έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της Q-ταινίας προς το μπλέ, μια και τα π^* τροχιακά της πορφυρίνης ανεβαίνουν ψηλότερα ενεργειακά.¹¹ Γενικότερα πάντως, για τα μεταβατικά μέταλλα ισχύει ότι όσο ο αριθμός των d -ηλεκτρονίων αυξάνεται, η ενεργειακή διαφορά των πορφυρινικών τροχιακών LUMO και των τροχιακών του μετάλλου αυξάνεται, με συνέπεια η μίξη μεταξύ των τροχιακών να μειώνεται.

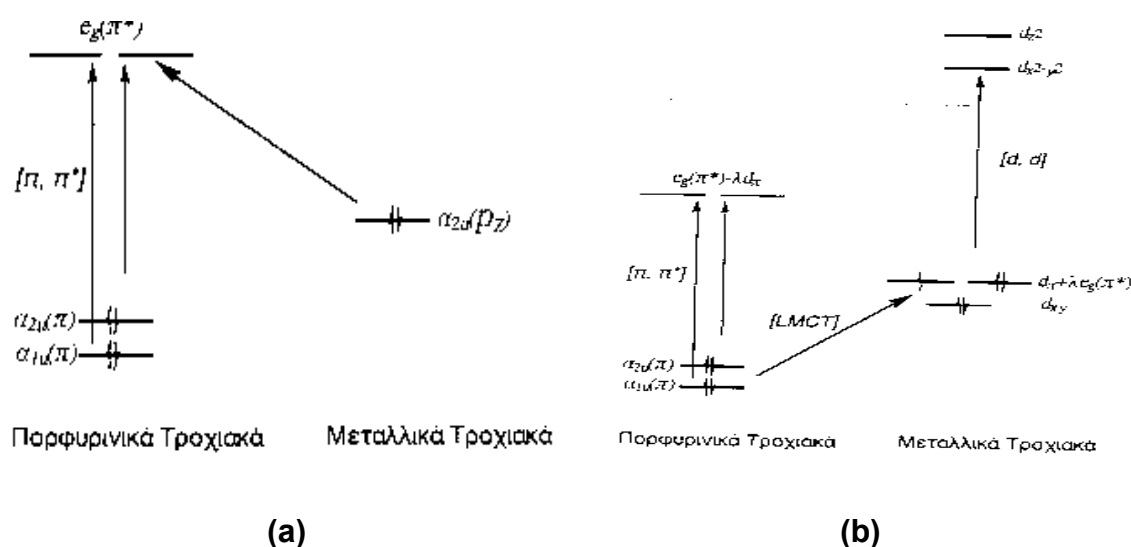


ΣΧΗΜΑ 3. Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για μεταλλοπορφυρίνες τύπου *hypso*.

Φάσματα τύπου Hyper

Τα φάσματα αυτού του τύπου χωρίζονται σε δύο ειδών, τα *p*-τύπου και τα *d*-τύπου. Τα φάσματα Hyper οποία παρουσιάζουν περισσότερες ταινίες σε σχέση με τα *hypso* και τα *normal*. Οι νέες αυτές ταινίες εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος από τις Q-ταινίες ($\lambda > 320$ nm) και έχουν μέτρια ένταση. Τα *p*-τύπου φάσματα δίνονται από τα μέταλλα των κυρίων ομάδων με χαμηλή οξειδωτική κατάσταση όπως ο Sn(II), Pb (II) και As(III). Οι επιπλέον

κορυφές σε αυτήν την περίπτωση οφείλονται σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (MLCT).^{12,13} Φάσματα τύπου-*d* παρατηρούνται για μεταλλοπορφυρίνες στις οποίες το κεντρικό μεταλλικό ιόν έχει από d^1 έως d^6 ηλεκτρόνια και είναι χαμηλού σπιν.¹⁴ Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στα κενά e_g τροχιακά του μετάλλου (CT). Επειδή αυτή η μεταφορά φορτίου έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου, μέταλλα που έχουν μικρά δυναμικά οξειδοαναγωγής δημιουργούν σταθερότερα σύμπλοκα.¹⁵



ΣΧΗΜΑ 4. Διαγράμματα μοριακών τροχιακών για (a) p-τύπου "hyper" μεταλλοπορφυρίνες και (b) d-τύπου "hyper" μεταλλοπορφυρίνες.

2.3 Μελέτη μοριακού συντελεστή απόσβεσης

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιείται ως γνωστόν για την παρακολούθηση της πορείας σύνθεσης διαφόρων πορφυρινών και μεταλλοπορφυρινών, λόγω των αλλαγών που επέρχονται στα ηλεκτρονικά τους φάσματα. Επιπρόσθετα, ακόμη μια χρήση της αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταλλοπορφυρινών, ο οποίος πραγματοποιείται με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης της

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς την συγκέντρωση συμπλόκου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση.

Έτσι, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από το διάλυμα της ουσίας που έχουμε συνθέσει, τότε η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής (λόγω απορρόφησης της από την ουσία) και η ελάττωση αυτή εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διανύθηκε από την δέσμη μέσα στο διάλυμα.¹⁶ Αυτός καλείται νόμος Lambert-Beer και έχει μαθηματική έκφραση: $A = \epsilon c l$.

A = απορρόφηση (ή οπτική πυκνότητα). Είναι καθαρός αριθμός.

c = η συγκέντρωση του διαλύματος σε mole/lit

l = το πάχος της κυψελίδας σε cm.

ϵ = μοριακός συντελεστής απορρόφησης σε $\text{mol}^{-1} \cdot \text{lit} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης (ϵ) αποτελεί φυσική σταθερά για κάθε ουσία και για τον προσδιορισμό του για τα διάφορα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε ογκομετρική φιάλη των 50ml τοποθετείται ποσότητα 4-6 mgr της μεταλλοπορφυρίνης και προστίθεται (ως τη χαρακτηριστική ένδειξη της φιάλης) διαλύτης που έχει θεωρηθεί ως ο πιο κατάλληλος. Αφού διαλυθεί η ποσότητα του στερεού χρησιμοποιείται κυψελίδα για η μέτρηση της έντασης απορρόφησης με $l = 1\text{cm}$. Αυτό πραγματοποιείται για την λήψη ικανοποιητικών μετρήσεων για τις Q-ταινίες. Όσον αφορά την B ταινία, πραγματοποιήθηκε αραίωση του διαλύματος, ώστε να μετρηθεί η ένταση της απορρόφησης. Αυτή η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές και στους πίνακες, δίπλα από τις τιμές των λ και μέσα σε παρένθεση, αναφέρονται οι τιμές του συντελεστή απόσβεσης, για την κάθε κορυφή, οι οποίες προέκυψαν από τον μέσο όρο των τιμών που βρέθηκαν από τον τύπο:

$$\epsilon = A \cdot M \cdot V / m \cdot l$$

ϵ =μοριακός συντελεστής απορρόφησης ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

M =μοριακό βάρος της σύμπλοκης ένωσης (gr/mol)

V =όγκος του διαλύματος που παρασκευάστηκε (dm^3)

m =μάζα της σύμπλοκης ένωσης (gr)

l =το μήκος της κυψελίδας (cm)

3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΜΕΝΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΜΕ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟ

Όπως προαναφέρθηκε, οι πορφυρινικοί δακτύλιοι διακρίνονται σε αυτούς που έχουν υποκατάσταση στις μεσο-θέσεις και σε αυτούς που έχουν υποκατάσταση αλογόνων στις β-πυρρολικές θέσεις.

Οι δακτύλιοι με υποκαταστάτες στις μεσο-θέσεις παρουσιάζουν φάσματα ορατού τύπου “*normal*”. Το ίδιο θα μπορούσε να πεί κανείς και για την υποκατάσταση στους φαινολικούς δακτυλίους, καθώς δεν προκαλούνται σημαντικές μεταβολές στο λ_{max} σε σχέση με τα τετραφαινυλικά παράγωγα.

Αντίθετα η εισαγωγή αλογόνων στις β-θέσεις των πυρρολίων μπορεί να προκαλέσει μεγάλες διαφορές στα φάσματα ορατού, τόσο στις Β-ταινίες, όσο και στις Q-ταινίες. Αυτό αποδίδεται τόσο στο επαγωγικό, όσο και στο συζυγιακό φαινόμενο των υποκαταστατών,¹⁷ με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συζυγία στον πορφυρινικό δακτύλιο και αυτό να έχει ως συνέπεια τον απεντοπισμό του φορτίου του δακτυλίου, οπότε μειώνονται οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 η διαφορά μεταξύ φαινυλίου (TPRH₂) και υποκατεστημένου φαινυλίου (TMPH₂), στην β-υποκατεστημένη πορφυρίνη δεν προκαλεί αισθητές μεταβολές στο λ_{max} . Αντίθετα, η εισαγωγή των χλωρίων στις β-πυρρολικές θέσεις δημιουργεί μια μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος και η Β-ταινία μετατοπίζεται κατά περίπου 35 nm, μικρότερη δηλαδή ενεργειακή μετάβαση.¹⁷

Πίνακας 1. Τιμές στα φάσματα υπεριώδους ορατού για τις πορφυρίνες σε διαλύτη CH₂Cl₂.

ΠΟΡΦΥΡΙΝΗ	Β-ταινία	Q-ταινίες			
(TPP)H ₂	417(5.62)	513(3.66)	548(4.22)	589(3.7)	646(3.6)
(TPyP)H ₂	415(5.46)	513(4.1)	546(3.66)	587(3.69)	644(3.4)
(TMP)H ₂	418(5.63)	513(4.2)	548(3.57)	590(3.7)	647(3.48)
(TpTP)H ₂	419(5.6)	-	550(4.72)	590(3.8)	-
(TpFPP)H ₂	412(5.47)	506(4.33)	-	581(3.8)	656(3.7)
(β-Cl ₈ TPP)H ₂	452(5.4)	-	551(4.0)	598(4.1)	722(3.8)
(β-Br ₈ TPP)H ₂	464(5,36)	-	560(4,02)	609(4,05)	727(3,82)

Όσον αφορά τις μεταλλωμένες πορφυρίνες, λόγω της εισαγωγής του μεταλλικού ιόντος στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου, παρατηρούνται αλλαγές στα ηλεκτρονικά φάσματα των πορφυρινών, οι οποίες γίνονται εύκολα διακριτές. Η αλληλεπίδραση του μετάλλου είναι ισχυρότερη με τα α_{2u} τροχιακά, λόγω του ότι αυτά τα τροχιακά έχουν μηδενικά κομβικά επίπεδα στα άτομα αζώτου.³ Επιπροσθέτως, τα α_{2u} τροχιακά έχουν σημαντική ηλεκτρονική πυκνότητα στους μέσο άνθρακες και επηρεάζονται ισχυρά από την υποκατάσταση σε αυτή τη θέση. Αντίθετα, τα α_{1u} τροχιακά έχουν μηδενικά κομβικά επίπεδα στους μέσο άνθρακες και δεν επηρεάζονται ισχυρά από την υποκατάσταση στις συγκεκριμένες θέσεις.

Πίνακας 2. Τιμές στα φάσματα υπεριώδους ορατού διαφόρων πορφυρινών κασσιτέρου με αζονικούς υποκαταστάτες άτομα χλωρίου.

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	B-ταινία	Q-ταινίες			ΔΙΑΛΥΤΗΣ
(TPP)SnCl ₂	426(5.4)	560(4.11)	601(4,03)	627(3,78)	CH ₂ Cl ₂
(TPyP)SnCl ₂	417(5.12)	551(3.69)	591(3.31)	627(3.53)	H ₂ O
(TMP)SnCl ₂	428(5.4)	562(4.14)	600(3.95)	628(3.42)	CH ₂ Cl ₂
(TpTP)SnCl ₂	428(5.6)	563(4.5)	603(3.3)	-	CH ₂ Cl ₂
(TpFPP)SnCl ₂	423(5.28)	554(4.13)	-	630(3.54)	CH ₂ Cl ₂
(β-Cl ₈ TPP)SnCl ₂	437(5.32)	567(4.34)	607(4.0)	717(3.4)	CH ₂ Cl ₂
(β-Br ₈ TPP)SnCl ₂	438(5.36)	568(4.32)	607(4.0)	720(3.28)	CH ₂ Cl ₂

Όπως παρατηρούμε σε κάθε περίπτωση, οι διαφορές των B και Q ταινιών μεταξύ μόνο μέσο υποκατεστημένων πορφυρινών δεν είναι αρκετά μεγάλες. Αυτό οφείλεται στις παρόμοιες διαφορές ενέργειας μεταξύ των HOMO και των LUMO τροχιακών σε αυτά τα σύμπλοκα. Αντίθετα, στην περίπτωση της υποκατάστασης σε πυρρολικές θέσεις, παρατηρούμε, μια βαθυχρωμική μετατόπιση, γεγονός που όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της ελεύθερης βάσης.

Μια παρατήρηση που γίνεται εύκολα διακριτή κοιτώντας τον **πίνακα 2**, είναι ότι για όλες τις πορφυρίνες, όπου εισάγεται το μέταλλο του κασσιτέρου στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου, έχουμε μια μετατόπιση τόσο της B κορυφής, όσο και των Q κορυφών προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (φαινόμενο που αποδεικνύει την εισαγωγή του μετάλλου στον πορφυρινικό

δακτύλιο). Εντούτοις, για τις πορφυρίνες που περιέχουν άτομα αλογόνων στις β-θέσεις των πυρρολίων, δηλαδή τις $(\beta\text{-Cl}_8\text{TPP})\text{SnCl}_2$ και $(\beta\text{-Br}_8\text{TPP})\text{SnCl}_2$, παρατηρείται μια μετατόπιση της *B κορυφής* προς μικρότερα μήκη κύματος. Αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε να εξηγηθεί, λόγω της επιπεδότητας των συγκεκριμένων μορίων.

Τέλος, στον **πίνακα 3** φαίνονται οι τιμές των μεταλλομένων πορφυρινών, όπου έχει πραγματοποιηθεί αντικατάσταση των αξονικών υποκαταστατών από ιόντα ψευδαλογόνων.

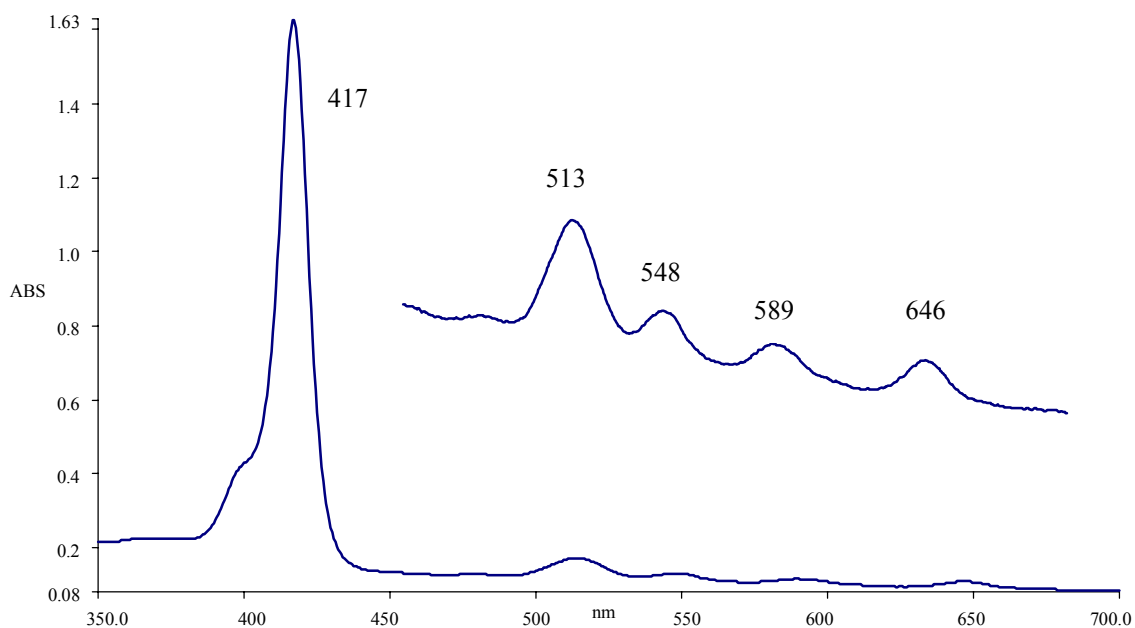
Πίνακας 3. Τιμές στα φάσματα υπεριώδους ορατού διαφόρων πορφυρινών κασσιτέρου με αξονικούς υποκαταστάτες ιόντα ψευδαλογόνων.

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	B-ταινία	Q-ταινίες			ΔΙΑΛΥΤΗΣ
$(\text{TPP})\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	428(5.16)	562(4.08)	602(4.02)	629(3.77)	CH_2Cl_2
$(\text{TPP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$	425(5.44)	559(4.01)	600(3.89)	627(3.65)	CH_2Cl_2
$(\text{TPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$	424(5.43)	559(4.10)	599(3.95)	628(3.52)	CH_2Cl_2
$(\text{TpTP})\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	430(5.32)	564(4.31)	605(4.27)	-	CH_2Cl_2
$(\text{TpTP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$	427(5.35)	563(4.35)	605(4.12)	-	CH_2Cl_2
$(\text{TpTP})\text{Sn}(\text{CN})_2$	426(5.28)	562(4.18)	604(4.09)	-	CH_2Cl_2
$(\text{TpFPP})\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	424(5.05)	555(3.91)	-	630(3.26)	CH_2Cl_2
$(\text{TpFPP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$	420(5.05)	552(4.05)	-	630(3.01)	CH_2Cl_2
$(\text{TpFPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$	422(5.08)	555(4.12)	-	630(3.28)	CH_2Cl_2
$(\beta\text{-Cl}_8\text{TPP})\text{Sn}(\text{N}_3)_2$	439(5.36)	569(4.36)	608(4.08)	720(3.38)	CH_2Cl_2
$(\beta\text{-Cl}_8\text{TPP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$	437(5.42)	569(4.39)	608(4.0)	720(3.45)	CH_2Cl_2
$(\beta\text{-Cl}_8\text{TPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$	437(5.44)	568(4.28)	608(4.11)	720(3.4)	CH_2Cl_2

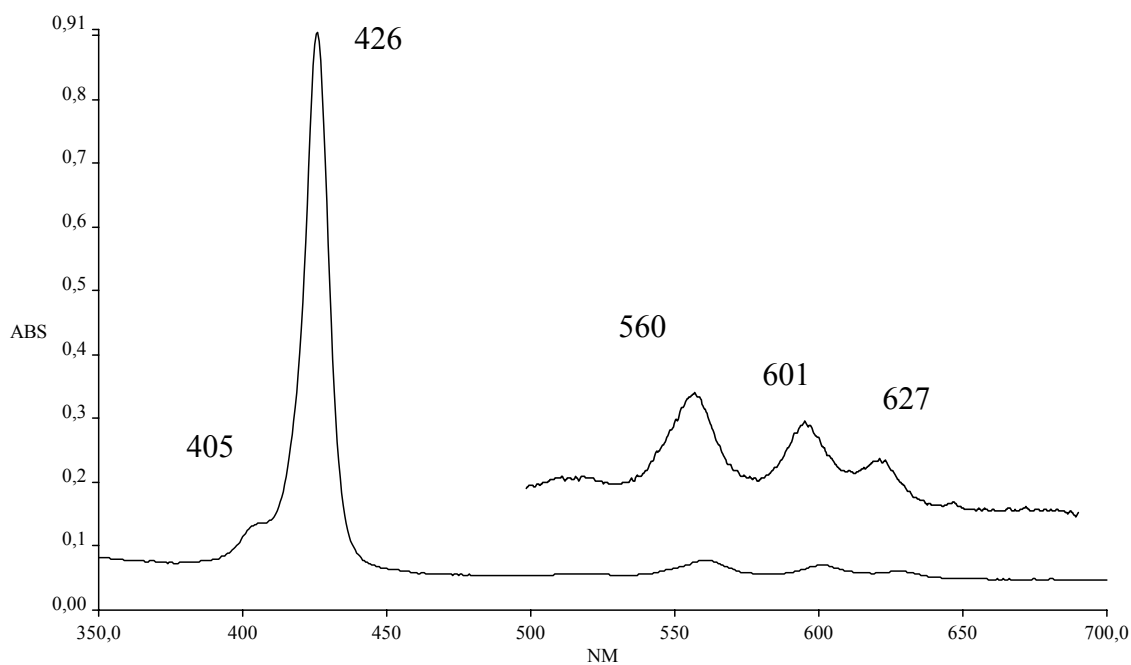
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του **Πίνακα 3**, διαπιστώνουμε ότι όσον αφορά τα σύμπλοκα όπου ως αξονικός υποκαταστάτης είναι το αζίδιο, τότε έχουμε μια μικρή μετατόπιση τόσο της *B κορυφής*, όσο και των *Q κορυφών* προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ όταν ο υποκαταστάτης είναι το θειοκυάνιο ή το κυάνιο παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση τόσο της *B κορυφής*, όσο και των *Q κορυφών* προς μικρότερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα υπεριώδους ορατού των μεταλλωμένων και μη πορφυρινών είναι τύπου “*normal*”. Μερικά χαρακτηριστικά φάσματα φαίνονται στα σχήματα που ακολουθούν και τα υπόλοιπα δίνονται στο παράρτημα που ακολουθεί στο τέλος.

α)

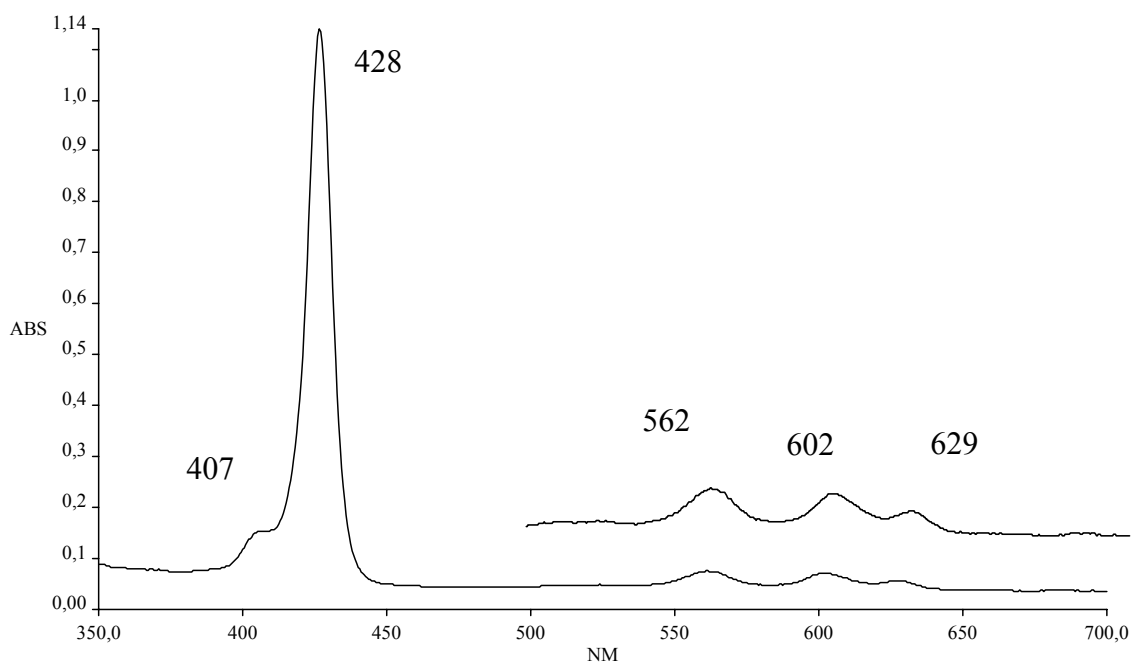


β)

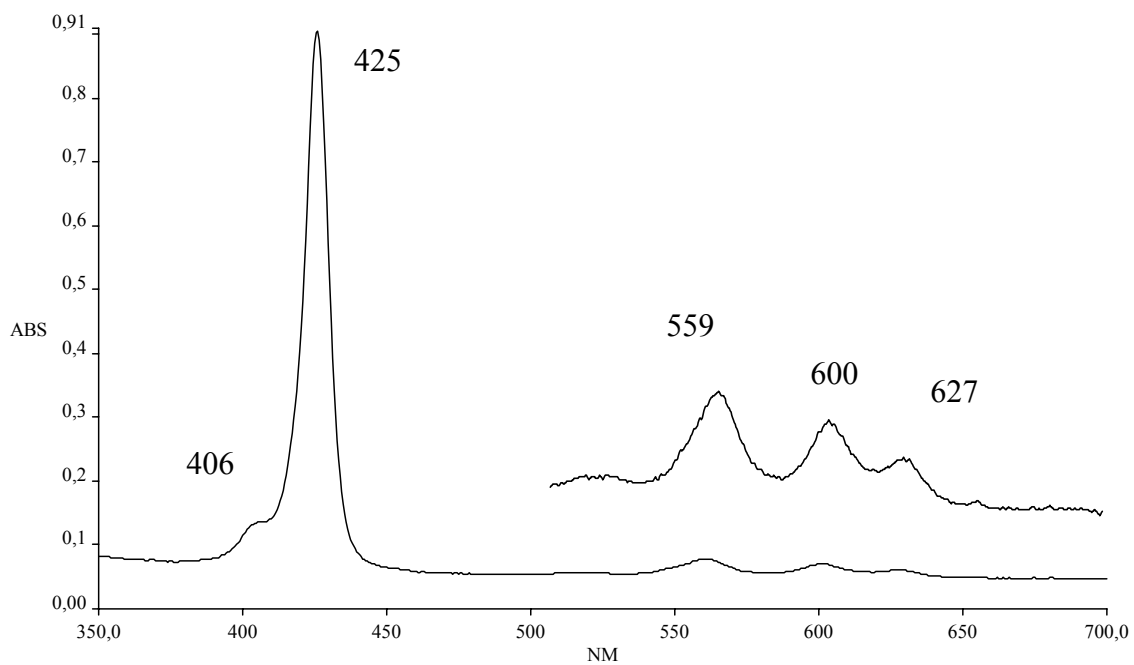


ΣΧΗΜΑ 5: Φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων α) (TPP)₂ και β) (TPP)SnCl₂ σε διαλύτη CH₂Cl₂.

α)

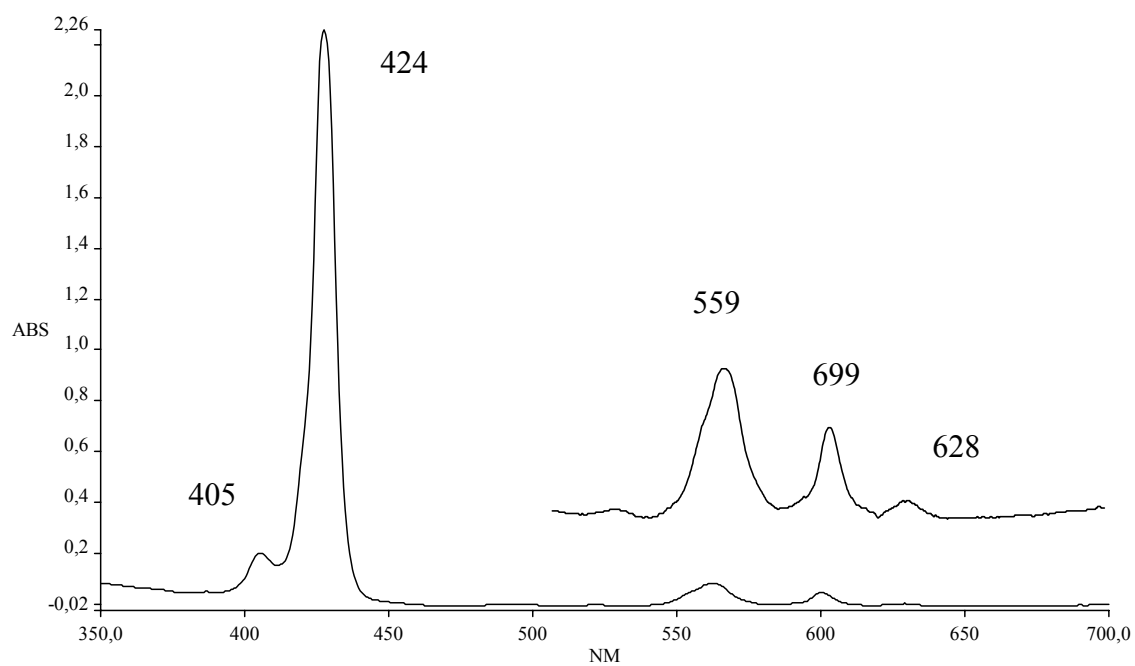


β)

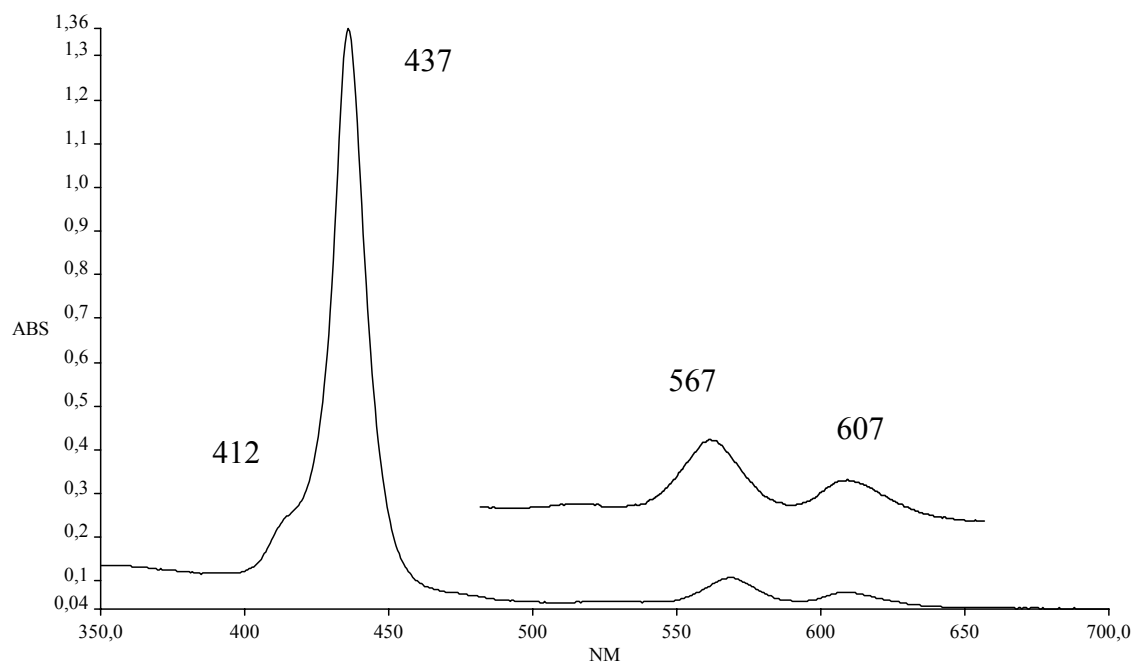


ΣΧΗΜΑ 6: Φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων α) (TPP)Sn(N₃)₂ και β) (TPP)Sn(SCN)₂ σε διαλύτη CH₂Cl₂.

α)

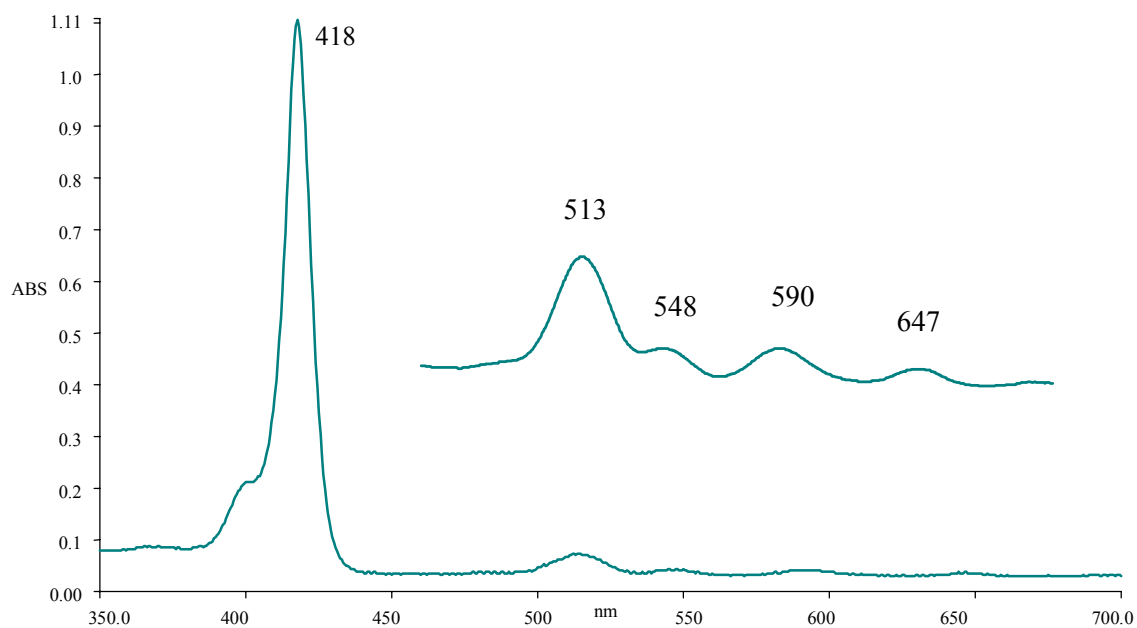


β)

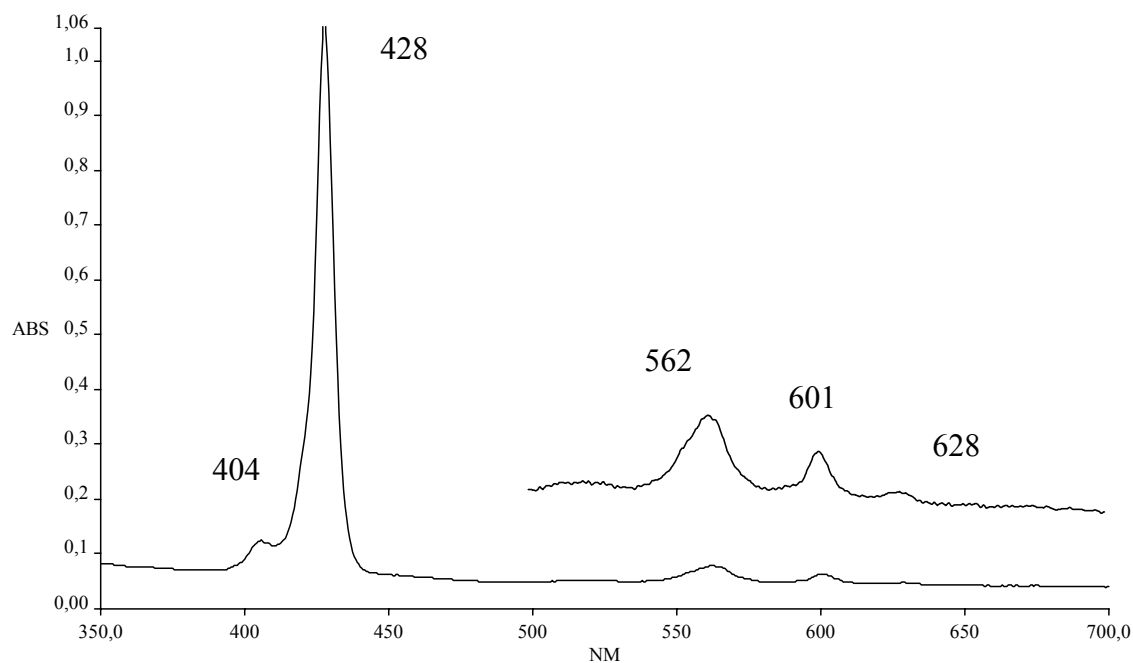


ΣΧΗΜΑ 7: Φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων α) $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$ και β) $(\beta\text{-Br}_8\text{TPP})\text{SnCl}_2$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

α)

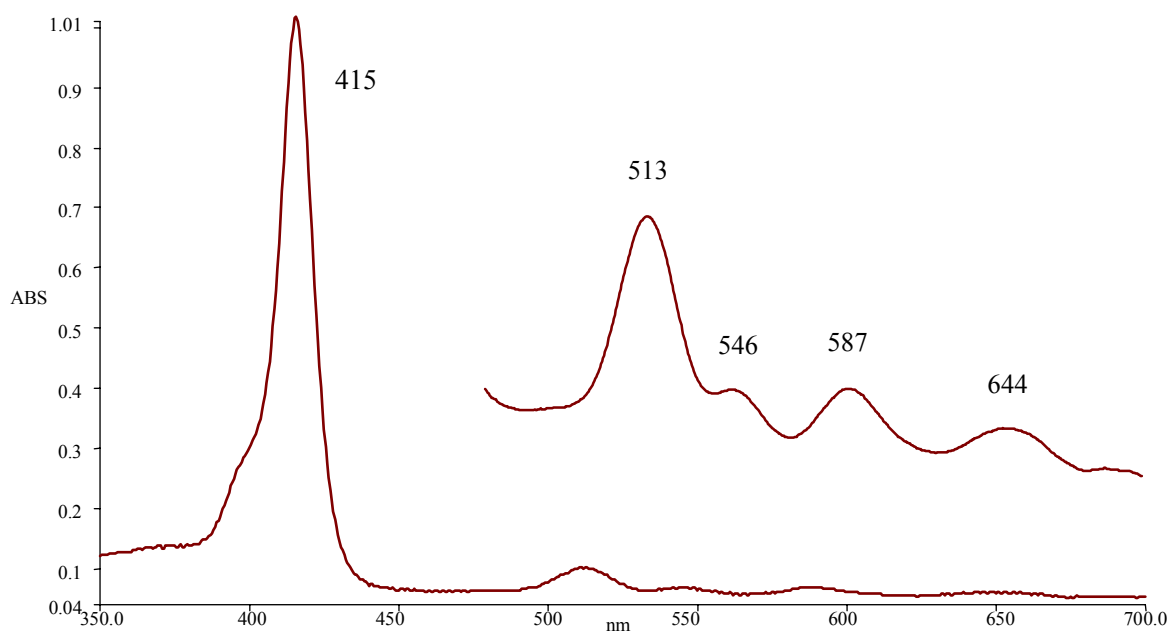


β)

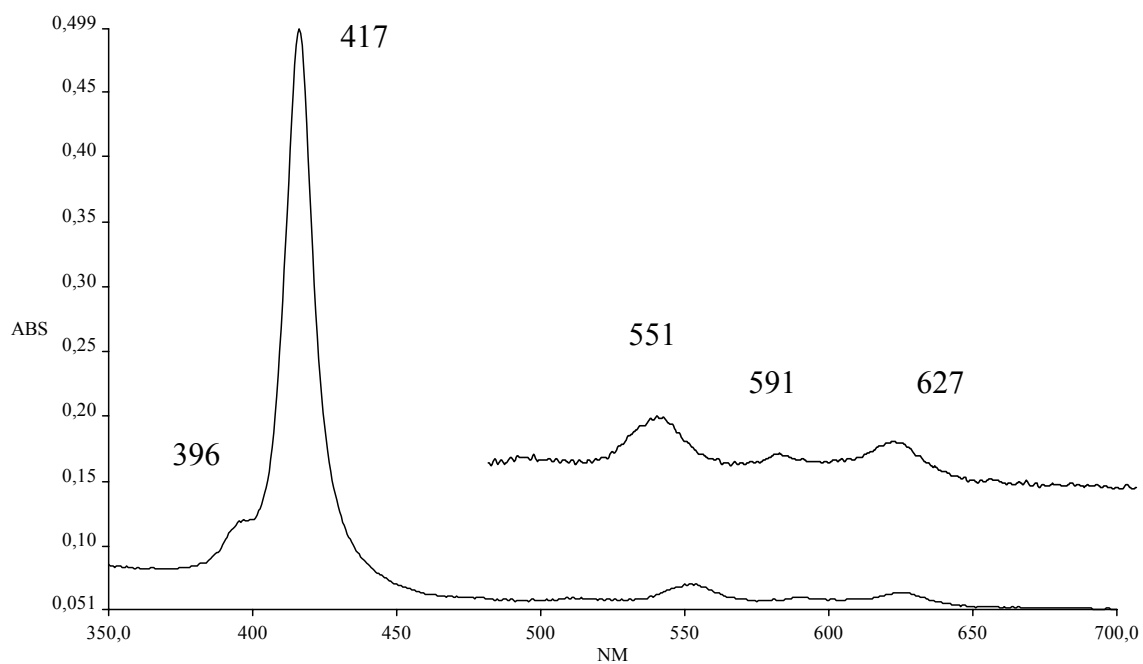


ΣΧΗΜΑ 8: Φάσματα υπεριώδους-ορατού των συμπλόκων α) $(\text{TMP})\text{H}_2$ και β) $(\text{TMP})\text{SnCl}_2$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 .

α)



β)



ΣΧΗΜΑ 9. Φάσματα Υπεριώδους-Ορατού των συμπλόκων α) (TPyP) H_2 σε διαλύτη CH_2Cl_2 και β) (TPyP) $SnCl_2$ σε διαλύτη H_2O .

Β ΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 5.
- [2]. A. H. Corwin, A. B. Chivis, R. W. Poor, D. G. Whitten and E. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 6577.
- [3]. J. A. Shelnutt and V. Ortiz, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4733.
- [4]. J. W. Buchler, W. Kokisch and P.D. Smith, *Struct. Bonding*, **1978**, 34, 80
- [5]. D. Dolphin, 'The Porphyrins', Academic Pres, **1978**, Vol.III, Chapt. 1.
- [6]. K. Kalyanasundaram, 'Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes', Academic Press, **1992**, 376.
- [7]. J. R. Platt, 'Radiation Biology', A. Hollaender Ed., Mc Graw-Hill Book Co., **1956**, Vol III, Chapt. 2.
- [8] H.C Longuet-Higgins, C.W.Rector and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 1174.
- [9]. M. Gouterman, 'The Porphyrins', D. Dolphin., Ed., Vol III, p.1, Academic N. Y., **1978**.
- [10] A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman, P.D Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3015.
- [11]. K. S. Suslick, R. A. Watson, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 633.
- [12]. M. Gouterman, F. P. Schwarz, P. D. Smith, D. Dolphin, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 676.
- [13]. L. K. Hanson, W. A. Eaton, S. G. Sligar, I. C. Gunsalus, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2672.
- [14]. M. Gouterman, 'The Porphyrins', D. Dolphin., Ed., Vol III, p.1, Academic Press N. Y., **1978**.
- [15]. M. Gouterman, K. H. Hanson, G. E. Khalil, W. R. Leenstra, J. W. Buchler, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 62, 2343.
- [16]. Θ.Π.Χατζηϊωάννου, Μ.Α.Κούπαρη, "Ενόργανη Ανάλυση", Αθήνα 1990
- [17]. P. Bhyrappa, V. Krishnam, *Inorg. Chem.*, **1991**, 98, 2672.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές ανάλυσης στη φασματοσκοπική μελέτη των μεταλλοπορφυρινών.^{1,2}

Η δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου των πορφυρινών, άρχισε να αναπτύσσεται από το 1950 ως μία σειρά εμπειρικών συσχετισμών των παρατηρούμενων ταινιών απορρόφησης με χημικά καθορισμένες δομές. Αυτό οδήγησε στην απόδοση των χαρακτηριστικών ταινιών σε δονήσεις για πολλά τμήματα του πορφυρινικού δακτυλίου, τα οποία παρουσίαζαν καθορισμένες ταινίες απορρόφησης. Αντίθετα, ένας αριθμός χαρακτηριστικών δονήσεων του πορφυρινικού δακτυλίου δεν ήταν δυνατόν να αποδοθούν.^{3,4}

Οι ταινίες απορρόφησης των πορφυρινών, μελετήθηκαν με σύγκριση αυτών με ένα μεγάλο αριθμό πορφυρινών και μεταλλοπορφυρινών, των οποίων η χημική δομή ήταν καλά καθορισμένη με σύνθεση, στοιχειακή ανάλυση και μία ποικιλία φασματοσκοπικών τεχνικών. Ο Mason⁵ μελέτησε τις

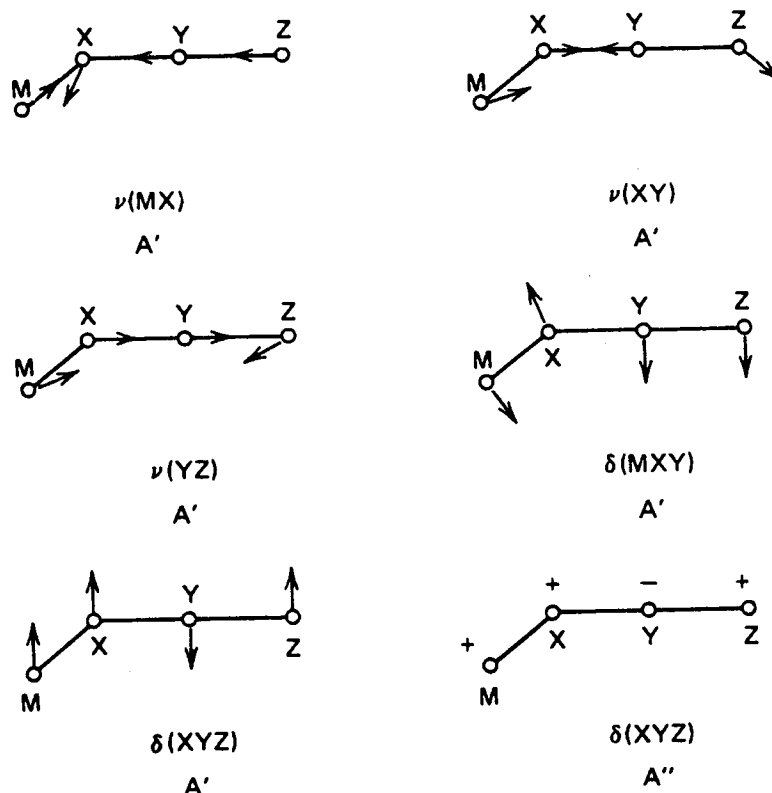
δονήσεις *N-H* εντός και εκτός επιπέδου του πορφυρινικού δακτυλίου, συγκρίνοντάς τις με αυτές των δευτεριωμένων παραγώγων και τις αντίστοιχες του πυρρόλιου.

Για να απορροφήσει ένα μόριο την υπέρυθη ακτινοβολία, θα πρέπει όταν δονείται να αλλάζει η διπολική του ροπή. Οι ελεύθερες βάσεις των πορφυρινών έχουν μειωμένη συμμετρία, λόγω των *NH* ομάδων των πυρρολίων. Μειωμένη συμμετρία προκαλεί και η υποκατάσταση στον πορφυρινικό δακτύλιο, με αποτέλεσμα ο αριθμός των ταινιών να αυξάνει.⁶

2. ΨΕΥΔΟΑΛΟΓΟΝΑ⁷

Με τον όρο ψευδαλογόνα χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που περιέχουν ομάδες όπως, το αζίδιο (N_3), το θειοκυάνιο (SCN), το κυάνιο (CN), το (OCN), το ($SeCN$) και το (CNO), οι οποίες έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τα αλογόνα. Τα ψευδαλογόνα, έχουν την ικανότητα να συναρμολογούνται με το μέταλλο με τρεις διαφορετικούς τρόπους: είτε από την μια άκρη τους, είτε από την άλλη άκρη τους, ή σχηματίζοντας γέφυρες. Στην περίπτωση της απλής συναρμογής, το μέταλλο μπορεί να ενωθεί με το ψευδαλογόνο σε ευθεία γραμμή, αν πρόκειται για ένα διατομικό μόριο, είτε και σε γωνία, αν πρόκειται για ένα τριατομικό μόριο (ΣΧΗΜΑ 1).

Αναφορικά με την φασματοσκοπία υπέρυθρου, τα ψευδοαλογόνα, εμφανίζουν ισχυρές ταινίες στην περιοχή των $2000-2300\text{ cm}^{-1}$, γεγονός που αποτελεί και μια απόδειξη της συναρμογής τους στο μόριο της ένωσης. Όταν ένα ψευδοαλογόνο συναρμολογείται από δύο διαφορετικά άτομα του στο μέταλλο, τότε λέμε ότι έχουμε ένα ισομερές. Παρ' αυτά, πρακτικά τα ισομερή αυτά είναι πολύ δύσκολο να σχηματιστούν, καθώς πάντα μια εκ των δύο μορφών είναι ιδιαίτερα σταθερή. Εντούτοις, ο Burmeister,⁸ καθώς και οι Bailey⁹ και Norbury,¹⁰ έχουν παρουσιάσει φάσματα υπέρυθρου διαφόρων ισομερών ψευδοαλογόνων.



ΣΧΗΜΑ 1. Τύποι δονήσεων για μη γραμμικά M-XYZ σύμπλοκα ψευδοαλογόνων.

2.1 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΘΕΙΟΚΥΑΝΙΟΥ

Το ιόν θειοκυανίου (SCN^-) έχει την δυνατότητα να ενωθεί με κάποιο μέταλλο, είτε από το άζωτο, είτε από το θείο. Έτσι μέταλλα μέχρι και την πρώτη σειρά μεταβατικών στοιχείων, προτιμούν να ενώνονται με το άζωτο, ενώ μέταλλα που βρίσκονται στην τρίτη σειρά στοιχείων μεταπτώσεως προτιμούν κυρίως να ενώνονται από το θείο.¹¹ Εντούτοις, οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τον τρόπο συναρμογής της ομάδας του θειοκυανίου σε ένα μέταλλο συσχετίζονται εν μέρει με την οξειδωτική κατάσταση¹² του μετάλλου, και εν μέρει με τη φύση των υπόλοιπων υποκαταστατών καθώς και τη στερεοχημική παραμόρφωση που αυτοί εισάγουν.

Η δόνηση άνθρακα-αζώτου βρίσκεται γενικά χαμηλότερα σε σύμπλοκα που είναι συνδεδεμένα με το άζωτο και γύρω στην περιοχή των 2050 cm^{-1} σε αντίθεση με σύμπλοκα που είναι συνδεδεμένα με το

θείο¹³ όπου βρίσκεται γύρω στους 2100 cm^{-1} . Δονήσεις των γεφυρωμένων θειοκυανίων¹⁴ παρατηρούνται πάνω από τα 2100 cm^{-1} .

Επιπρόσθετα με την παραπάνω δόνηση, πολλοί ερευνητές¹⁵ υποστηρίζουν ότι ένδειξη συναρμογής αποτελεί και η δόνηση άνθρακα-θείου που εμφανίζεται μεταξύ των 860-780 cm^{-1} , αν πρόκειται για σύνδεση από το άζωτο, και μεταξύ των 720-690 cm^{-1} , αν πρόκειται για σύνδεση από το θείο. Εντούτοις όμως τέτοιες δονήσεις είναι πολύ ασθενείς και συχνά παρατηρείται το φαινόμενο να υπερκαλύπτονται από άλλες πιο ισχυρές δονήσεις που εμφανίζονται στην ίδια περιοχή, με αποτέλεσμα να δυσκολεύει την διευκρίνιση του δεσμού σύνδεσης με το μεταλλικό ιόν.

Τελειώνοντας, μια ακόμη ένδειξη συναρμογής^{16,17} του θειοκυανίου, είναι η εμφάνιση ασθενούς και πάλι κορυφής κοντά στα 480 cm^{-1} για το δεσμευμένο από το άζωτο θεικυάνιο, όπως επίσης και ποικίλες κορυφές γύρω στα 420 cm^{-1} για το δεσμευμένο από το θείο. Όμως, τέτοιες δονήσεις είναι επίσης πολύ ασθενείς και συχνά παρατηρείται το φαινόμενο να υπερκαλύπτονται από άλλες πιο ισχυρές δονήσεις που εμφανίζονται στην ίδια περιοχή.

2.2 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΑΖΙΔΙΟΥ

Τα αζίδια συνήθως συναντώνται σε μη γραμμική σύνδεση με ένα μεταλλικό ιόν, όπως δηλαδή και το θειοκυάνιο. Χαρακτηριστικό φαινόμενο που παρατηρείται στο αζίδιο όσον αφορά την σύνδεσή του με κάποιο μεταλλικό ιόν, είναι ότι πολλές φορές σχηματίζει γέφυρες με τα μεταλλικά ιόντα δίνοντας διμερή ή και τριμερή σύμπλοκα.¹⁸

Αναφορικά με τις χαρακτηριστικές δονήσεις που παρουσιάζονται στα φάσματα υπερύθρου από τις ενώσεις που περιέχουν συναρμοσμένο αζίδιο, αυτές είναι έντονες συνήθως κορυφές γύρω στην περιοχή των 2080 cm^{-1} .

2.3 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΚΥΑΝΙΟΥ

Η τρίτη ομάδα ψευδαλογόνου με την οποία ασχοληθήκαμε στην παρούσα εργασία ήταν η ομάδα του κυανίου. Οι δονήσεις της ομάδας αυτής έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και έχουν δημοσιευθεί πολλές έρευνες.^{19,20} Η συναρμογή του κυανίου γίνεται εύκολα αντιληπτή, λόγω της ισχυρής κορυφής που παρουσιάζεται στην περιοχή των 2000-2250 cm^{-1} .

Η συναρμογή του κυανίου σε ένα μέταλλο, έχει ως αποτέλεσμα, η δόνηση του κυανίου να εμφανίζεται σε υψηλότερες συχνότητες από την δόνηση του ελεύθερου ιόντος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το κυάνιο δρά πολύ περισσότερο σαν σ -δότης (παρέχοντας ηλεκτρόνια στο κεντρικό μεταλλικό ιόν), παρά σαν π -δέκτης. Η συνεισφορά του σ -δότη τείνει να αυξήσει την συχνότητα δόνησης του κυανίου, δεδομένου ότι ηλεκτρόνια αφαιρούνται από το 5s τροχιακό του κυανίου που είναι ασθενώς αντιδεσμικό. Ταυτόχρονα, η π -επιαναφορά ηλεκτρονίων δεν ευνοείται αφού ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε ένα καθαρά αντιδεσμικό τροχιακό ($2p\pi^*$).

Από μελέτες των El-Sayed και Sheline,²¹ τρεις είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συχνότητα δόνησης του κυανίου σε διάφορα σύμπλοκα και μάλιστα και οι τρεις έχουν να κάνουν με ιδιότητες του μετάλλου. Αυτές είναι οι εξής: α) η ηλεκτραρνητικότητα του μετάλλου, β) η οξειδωτική του κατάσταση, και γ) ο αριθμός συναρμογής του. Συνεπώς, ένα μέταλλο μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας και υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας, αναμένεται να παρουσιάζει συχνότητα δόνησης του κυανίου σε σύμπλοκά του, σε αρκετά μεγάλους κυματαριθμούς. Επιπροσθέτως, σε σύμπλοκα όπου υπάρχει συναρμογή του κυανίου από το άζωτο, αναμένεται ακόμα μεγαλύτερη συχνότητα δόνησης, λόγω του επίσης πολύ έντονου σ -δοτικού φαινομένου.

Παράλληλα με την δόνηση του κυανίου [$\nu(\text{CN})$], σε σύμπλοκα τα οποία είναι συναρμοσμένα με τον άνθρακα του κυανίου, εμφανίζονται και άλλες δονήσεις. Τέτοιες είναι οι $\nu(\text{MC})$ ($600\text{-}350\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{MCN})$ ($500\text{-}350\text{ cm}^{-1}$) και $\delta(\text{CMC})$ ($130\text{-}60\text{ cm}^{-1}$). Ενώ σε σύμπλοκα ενωμένα από το άζωτο παρατηρείται επίσης η δόνηση $\nu(\text{MN})$ γύρω στα $450\text{-}160\text{ cm}^{-1}$.

Τέλος, το κυάνιο, πλην της συναρμογής του από τον άνθρακα ή το άζωτο, μπορεί να δώσει και σύμπλοκα με γέφυρα. Στην προκειμένη περίπτωση είναι δύσκολο να εξαχθούν συμπεράσματα για την δόνηση του κυανίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ανάλογα με το είδος μετάλλου το οποίο συναρμόζεται έχουμε και διαφορετική πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους μεταξύ άνθρακα και αζώτου. Επομένως, ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί το συμπλόκου $\text{KFeCr}(\text{CN})_6$,²³ στο οποίο η συναρμογή του χρωμίου από τον άνθρακα και του σιδήρου από το άζωτο εμφανίζει συχνότητες δονήσεις στους 2168 και 2114 cm^{-1} , ενώ η συναρμογή του σιδήρου από τον άνθρακα και του

χρωμίου από το άζωτο, εμφανίζει μια συχνότητα δόνησης για το κυάνιο στους 2092 cm^{-1} .

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΤΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

Τα φάσματα υπερέθρου πάρθηκαν με την μορφή δισκίων χρησιμοποιώντας ως μέσο διασποράς KBr. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συχνότητες δονήσεις πορφυρινικών συμπλόκων του κασσιτέρου.

Πίνακας 1. Συχνότητες δόνησης σε κυματαριθμούς (cm^{-1}), πορφυρινών κασσιτέρου με αζονικούς υποκαταστάτες άτομα χλωρίου.

ΔΟΝΗΣΗ	(TPP) SnCl₂	(TPyP) SnCl₂	(TMP) SnCl₂	(TpTP) SnCl₂	(TpFPP) SnCl₂	(β-Cl₈TPP) SnCl₂	(Br₈TPP) SnCl₂
Φ_4	1590	1593	1610	1617	1651	1598	1597
Φ_5	1474	1500	1473	1475	1499	1497	1490
Φ	1440	1445	1442	-	-	1444	1442
$\nu_{36} \nu(\text{C}_m\text{-phenyl})$	1347	1352	1342	1350	1345	1332	1334
$\nu_{52} \delta(\text{C}_\beta\text{-H})\text{sym}$	1207	1208	1207	1220	1220	-	-
Φ_6	1156	-	-	1181	1168	1176	1176
Φ	-	-	-	1153	-	1153	1156
$\nu_{51} \delta(\text{C}_\beta\text{-H})\text{assym.}$	1069	1078	1064	1075	1084	1062 ^a	1061 ^a
$\nu_{47} \nu(\text{pyr.breath})$	1011	1007	1018	-	1024	1028 ^a	1025 ^a
Φ_8	-	-	-	-	990	-	851 ^a

Φ_ν ($\nu=4,5,6,8$) : δονήσεις τάσης του φαινυλίου.

Φ : συνδυασμός ή αρμονικές των δονήσεων τάσης των φαινυλίων.

ν : δονήσεις τάσεων των πυρρολίων.

δ : κάμψη εντός επιπέδου,

a: δόνηση που δεν εμφανίζεται στην ελεύθερη πορφυρίνη.

Τα φάσματα υπερέθρου των μεταλλωμένων πορφυρινών εμφανίζουν αρκετές διαφορές σε σχέση με τις ελεύθερες πορφυρίνες. Πιο συγκεκριμένα, οι διαφορές αυτές είναι πιο έντονες στις δονήσεις του

πορφυρινικού σκελετού και λιγότερο στις εσωτερικές δονήσεις των περιφερειακών υποκαταστατών. Η εισαγωγή του κεντρικού μεταλλικού ιόντος προκαλεί αύξηση της συμμετρίας του μορίου, οπότε αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση λιγότερων και πιο οξείων ταινιών στα φάσματα υπερύθρου.

Αυτό που προκύπτει αρχικά από τις συχνότητες δόνησης του **πίνακα 1**, είναι ότι στα φάσματα υπερύθρου συμπλόκων διαφορετικά υποκατεστημένων πορφυρινών, δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις συχνότητες δόνησης των φαινυλίων, καθώς επίσης και στις συχνότητες δονήσεις των πυρρολικών δακτυλίων.

Πίνακας 2. Συχνότητες δόνησης σε κυματαριθμούς, πορφυρινών κασσιτέρου με αξονικούς υποκαταστάτες ιόντα αζιδίου.

ΕΝΩΣΗ	$\nu(\text{N}_3)$
(TPP)Sn(N ₃) ₂	2068
(TpFPP)Sn(N ₃) ₂	2065
(TpTP)Sn(N ₃) ₂	2066
(β-Cl ₈ TPP)Sn(N ₃) ₂	2073

Όπως βλέπουμε στον παραπάνω πίνακα, η χαρακτηριστική τιμή του υποκαταστάτη αζιδίου κυμαίνεται μεταξύ 2065-2073 cm⁻¹, κάτι που ήταν αναμενόμενο, καθώς οι χαρακτηριστικές δονήσεις που παρουσιάζονται στα φάσματα υπερύθρου από τις ενώσεις που περιέχουν συναρμοσμένο αζίδιο¹² είναι έντονες συνήθως κορυφές γύρω στην περιοχή των 2065-2080 cm⁻¹. Επίσης, ένδειξη συναρμογής αποτελεί το γεγονός της μετατόπισης της χαρακτηριστικής κορυφής του αζιδίου σε σχέση με την κορυφή που εμφανίζει στην ελεύθερή του μορφή, στο άλας του NaN₃.

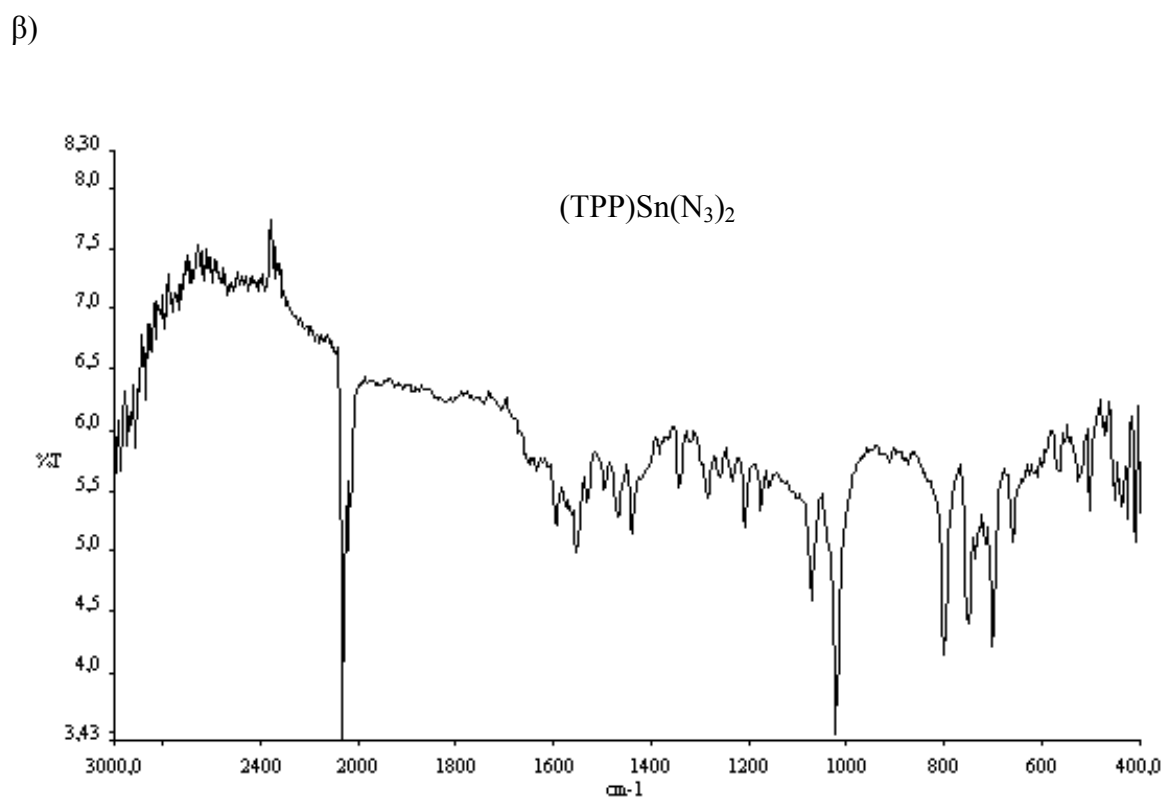
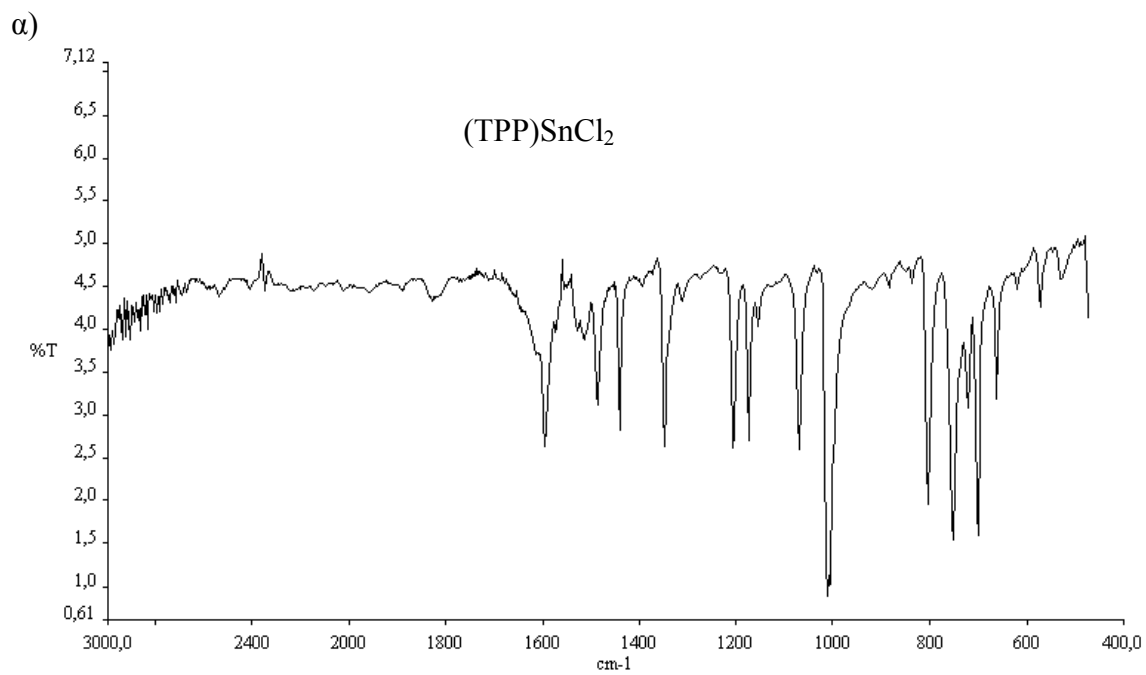
Πίνακας 3. Συχνότητες δόνησης σε κυματαριθμούς (cm⁻¹), πορφυρινών κασσιτέρου με αξονικούς υποκαταστάτες ιόντα θειοκυανίου και κυανίου.

ΕΝΩΣΗ	$\nu(\text{CN})-\nu(\text{SCN})$
(TPP)Sn(SCN) ₂	2086
(TpFPP)Sn(SCN) ₂	2082
(TpTP)Sn(SCN) ₂	2088
(β-Cl ₈ TPP)Sn(SCN) ₂	2083
(TPP)Sn(CN) ₂	2203
(TpFPP)Sn(CN) ₂	2245
(TpTP)Sn(CN) ₂	2207
(β-Cl ₈ TPP)Sn(CN) ₂	2234

Στον **πίνακα 3**, όπου αναφέρονται οι συχνότητες δόνησης που προκύπτουν από την συναρμογή των ψευδαλογόνων θειοκυανίου και κυανίου στα σύμπλοκα του κασσιτέρου, και όπως αναμενόταν οι χαρακτηριστικές κορυφές αυτών των ομάδων παρατηρούνται στην περιοχή 2000-2250 cm⁻¹.¹²

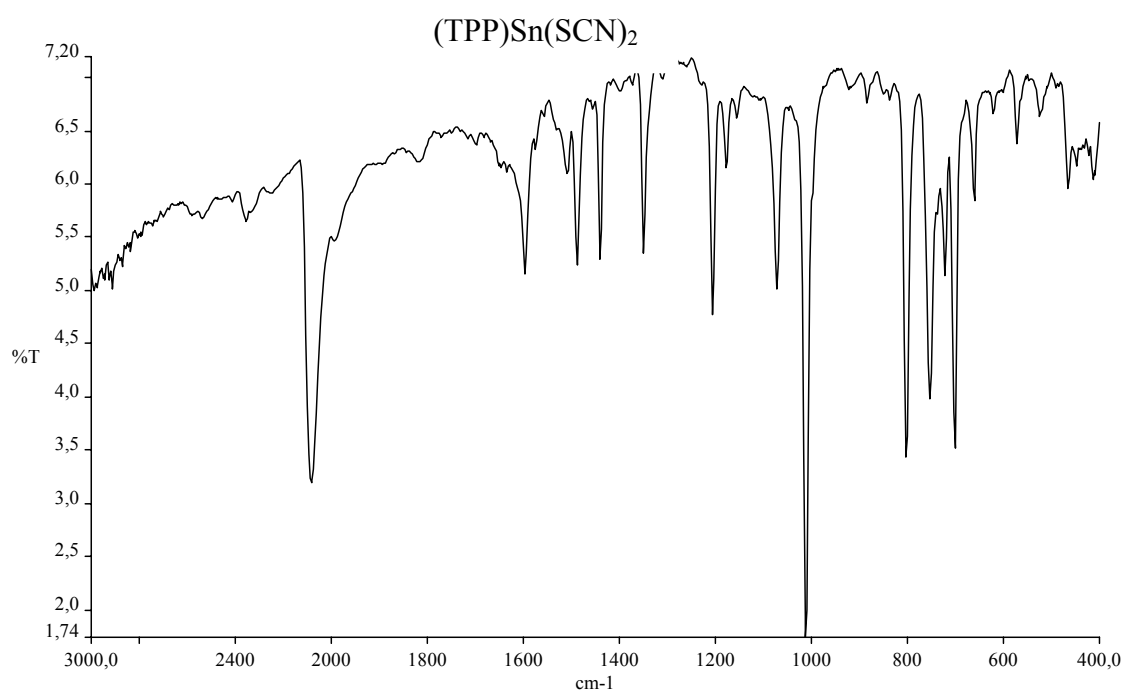
Ειδικότερα για τα σύμπλοκα με υποκαταστάτη το θειοκυάνιο, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το άτομο κασσιτέρου ενώνεται με το θειοκυάνιο από την πλευρά του αζώτου και όχι από την πλευρά του θείου. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει από το γεγονός ότι η χαρακτηριστική κορυφή του ψευδαλογόνου⁷ εμφανίζεται στην περιοχή κάτω των 2100 cm⁻¹, και με δεδομένο ότι δόνηση άνθρακα-αζώτου βρίσκεται γενικά χαμηλότερα σε σύμπλοκα που είναι συνδεδεμένα με το άζωτο και γύρω στην περιοχή των 2050-2100 cm⁻¹.

Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα υπερύθρου μερικών εκ των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν. Τα υπόλοιπα παρουσιάζονται στο παράρτημα.

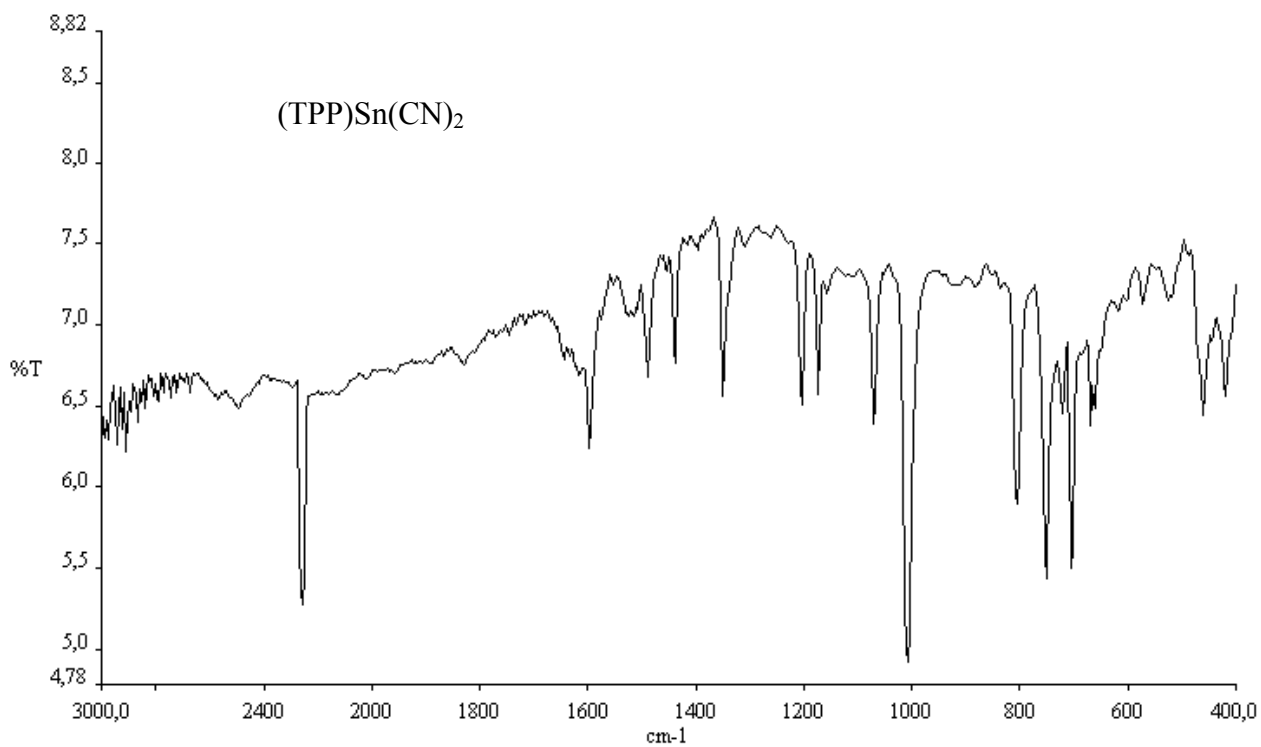


ΣΧΗΜΑ 2. Φάσματα υπέρυθρου των συμπλόκων α) (TPP)SnCl₂ και β) (TPP)Sn(N₃)₂.

α)

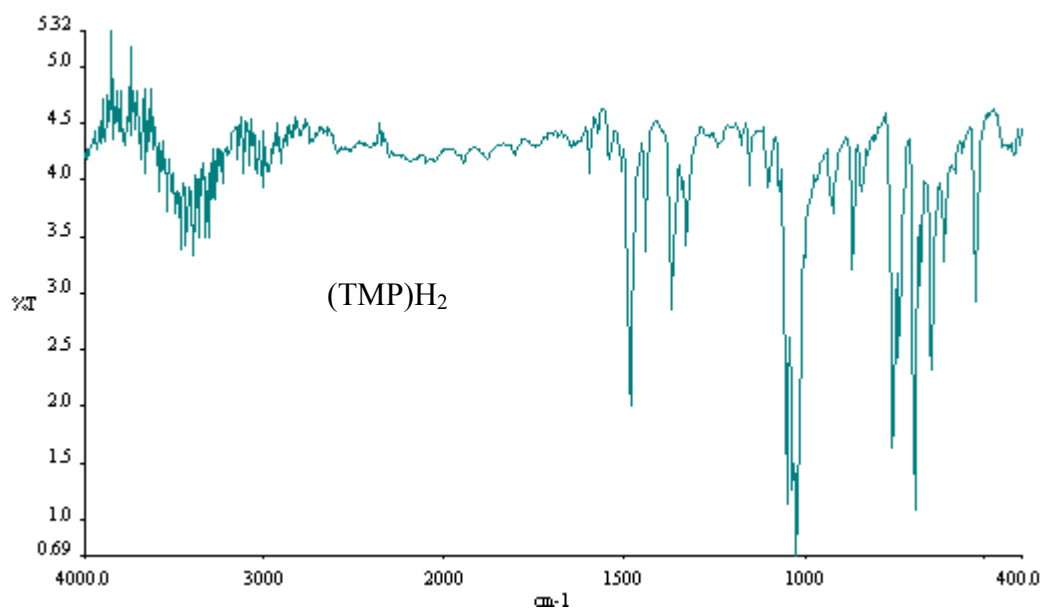


β)

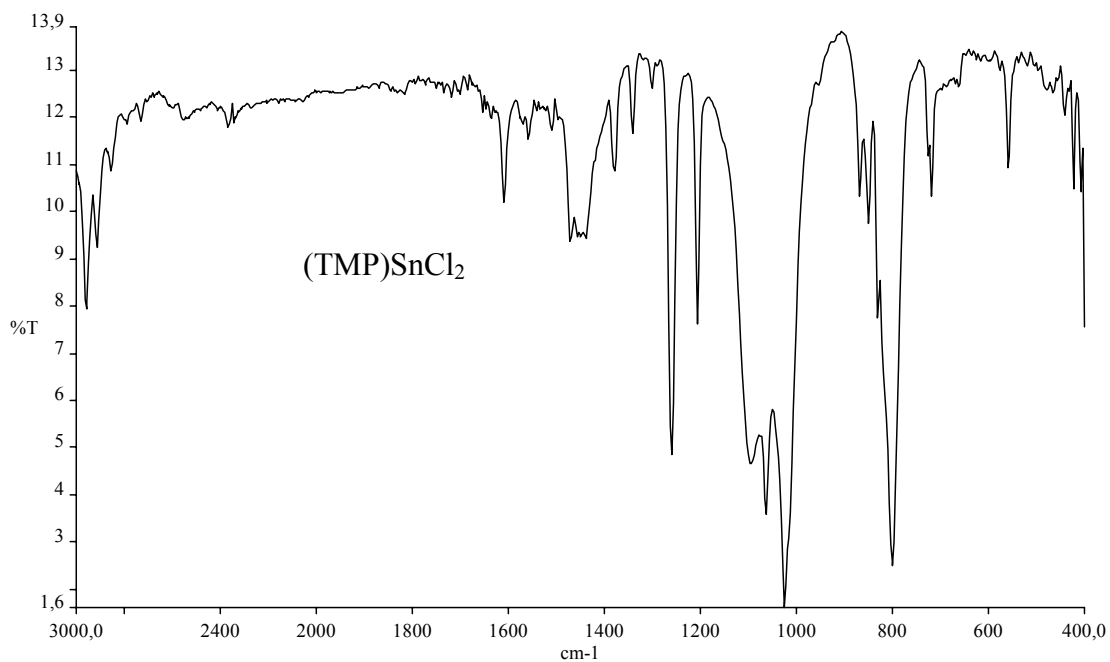


ΣΧΗΜΑ 3. Φάσματα υπερίθρου των συμπλόκων α) $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$ και β) $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$.

α)

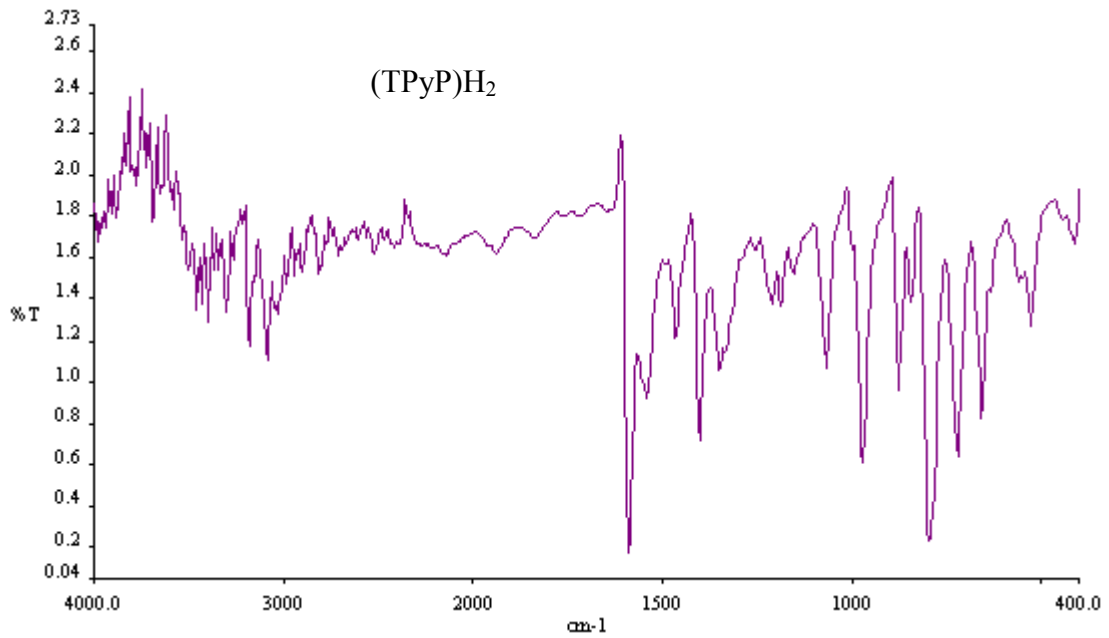


β)

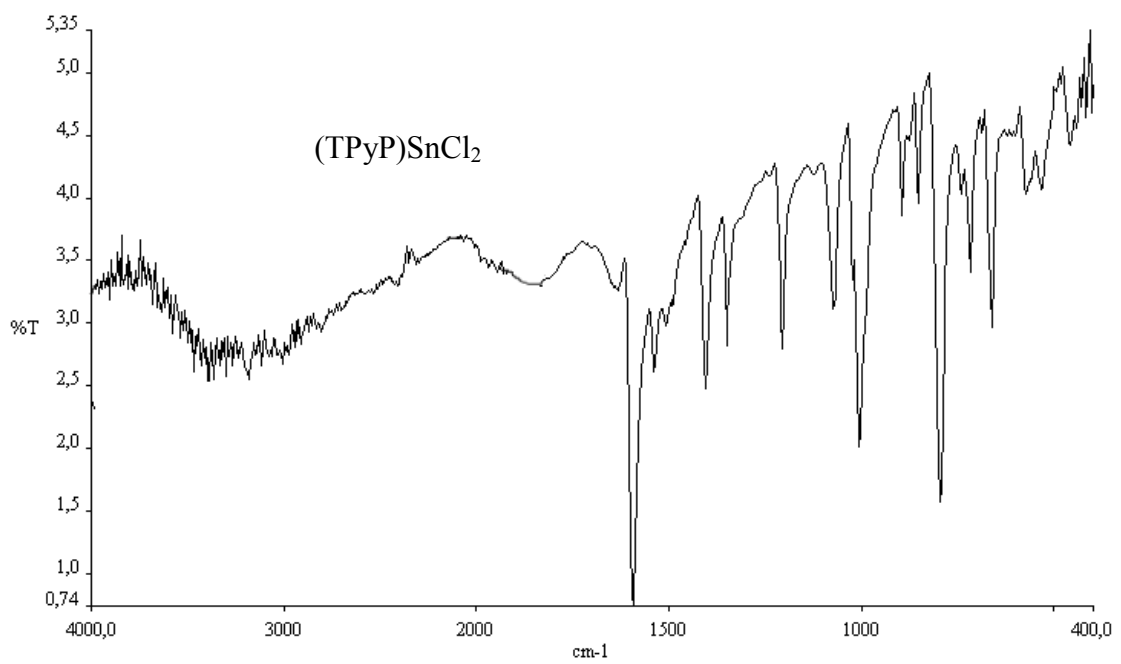


ΣΧΗΜΑ 4. Φάσματα υπέρυθρου των συμπλόκων α) $(\text{TMP})\text{H}_2$ και β) $(\text{TMP})\text{SnCl}_2$.

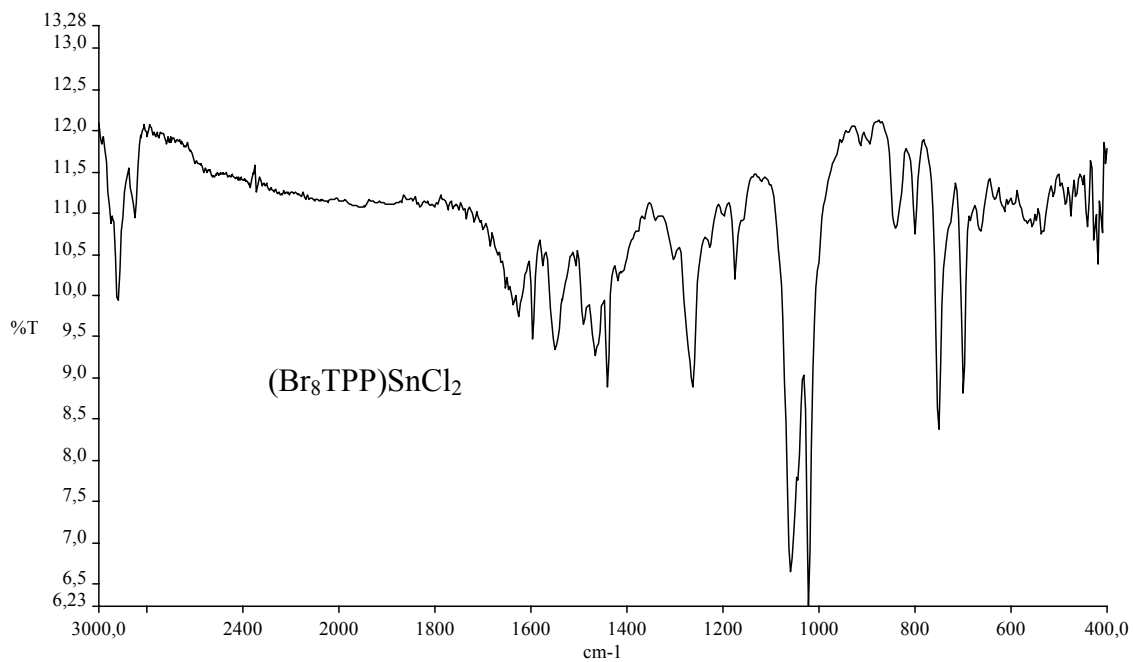
α)



β)



ΣΧΗΜΑ 5. Φάσματα υπέρυθρου των συμπλόκων α) (TPyP)H₂ και β) (TPyP)SnCl₂.



ΣΧΗΜΑ 6. Φάσμα υπερίθρου του συμπλόκου $(Br_8TPP)SnCl_2$.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. K. M. Smith, *'Porphyrins and Metalloporphyrins'*, Elsevier, Amsterdam, **1976**, 325.
- [2]. T. G. Spiro, *'Iron Porphyrins'*, A. B. Lever, H. B. Gray Eds, **1982**, Part II, 89.
- [3] J. E. Falk, J. B. Willis; *Aust. J. Sci. Res. Sec.*, **1951**, 579.
- [4] J. O. Alben, In *"The Porphyrins"*; D. Dolphin, Ed.; Academic Press, New York, **1979**, Vol III, pp.323.
- [5] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 976.
- [6] K. M. Smith, *"Porphyrins and Metalloporphyrins"*, Elsevier, Amsterdam, **1976**, 325.
- [7] K. Nakamoto, *'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds'*, John Wiley and Sons, 4th Edition, New York, **1986**, p.282.
- [8]. J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 225.
- [9]. R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, and W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 6, 407.
- [10]. A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1975**, 17, 231.
- [11]. S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Quart. Rev.*, **1958**, 12, 265.
- [12] K. Nakamoto, *'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds'*, John Wiley and Sons, 3rd Edition, New York, **1978**, p.227, p.282.
- [13] P. C. H. Mitchell and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912 .
- [14]. J. Chatt and L. A. Duncanson, F. A. Hart, *Nature*, **1956**, 178, 997.
- [15]. A. Turco and C. Pecile, *Nature*, **1961**, 191, 66.
- [16]. J. Lewis, R. S. Nyholm, and P. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4590.
- [17]. A. Sabatini and I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 959.
- [18]. D. R. Herrington and L. W. Bouchler, *Inorg. Nucl. Chem.Lett.*, **1971**, 7, 1091.
- [19]. W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, 177, 17.
- [20]. P. Rigo and A. Turco, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 13, 133.

- [21]. M. F. A. El-Sayed and R. K. Sheline, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 6, 187.
- [22]. J. Reedijk and W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, **1967**, 86, 1127.
- [23]. D. f. Shriver, S. A. Shriver, and S. E. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 725.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ
ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (N.M.R.), η οποία έκανε τα πρώτα της βήματα στις αρχές του 1960¹, επηρέασε σημαντικά τη μελέτη σχεδόν όλων των τάξεων των οργανικών και οργανομεταλλικών μορίων. Η σημασία της φασματοσκοπίας NMR στη χημεία έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη μοριακή δομή. Αυτό συμβαίνει διότι η συχνότητα συντονισμού ενός πυρήνα εξαρτάται από το χημικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, κατανοούμε ότι η φασματοσκοπία N.M.R. έχει σημαντική θέση στην προσπάθεια για την ταυτοποίηση και των πορφυρινών. Η φασματοσκοπία ¹H-N.M.R. ήταν η πιο ευρέως διαδεδομένη αναλυτική μέθοδος, μέσω της οποίας προέκυψαν νέες γνώσεις των δομικών

χαρακτηριστικών των πορφυρινών. Κύριο χαρακτηριστικό του πορφυρινικού δακτυλίου είναι η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία που προκαλείται από το π-ηλεκτρονιακό νέφος του πορφυρινικού δακτυλίου. Το ηλεκτρονιακό “ρεύμα” του πορφυρινικού δακτυλίου που προκύπτει από τη συζυγία της πορφυρίνης, δημιουργεί επιπλέον προστασία ή αποπροστασία σε πυρήνες πρωτονίου, με συνέπεια το πρωτονιακό φάσμα της ελεύθερης βάσης της πορφυρίνης να εκτείνεται σε μία περιοχή 15 ppm, περίπου.

Άξια αναφοράς χρήζουν ορισμένα παραδείγματα πρωτοπόρων στο τομέα της έρευνας ταυτοποίησης των πορφυρινών μέσω της φασματοσκοπίας *NMR*, όπως οι Bradley, Backer² και Ellis³, καθώς επίσης και από τους Caughey και Koski⁴.

1.1 ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

Πολλοί πυρήνες όπως αυτοί του ¹H, του ¹³C, του ¹⁹F, θεωρούνται ως ηλεκτρικά φορτία που περιστρέφονται και κατέχουν πυρηνική μαγνητική ροπή. Για την ανίχνευση σήματος και για όλα τα πειράματα N.M.R. η βασική σχέση που ισχύει είναι η:

$$\nu = (\gamma/2\pi) \cdot H_0$$

όπου γ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα που τοποθετείται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο H_0 .

Παρατηρώντας την παραπάνω σχέση επιφανειακά, θα μπορούσε να υποστηρίξει κάποιος πως όλοι οι πυρήνες συντονίζονται στην ίδια συχνότητα. Παρόλ'αυτά, το πεδίο που αισθάνεται κάθε πυρήνας τροποποιείται από το χημικό του περιβάλλον. Τα τοπικά μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται από τους γειτονικούς πυρήνες είναι ανάλογα του H_0 και η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται στην:

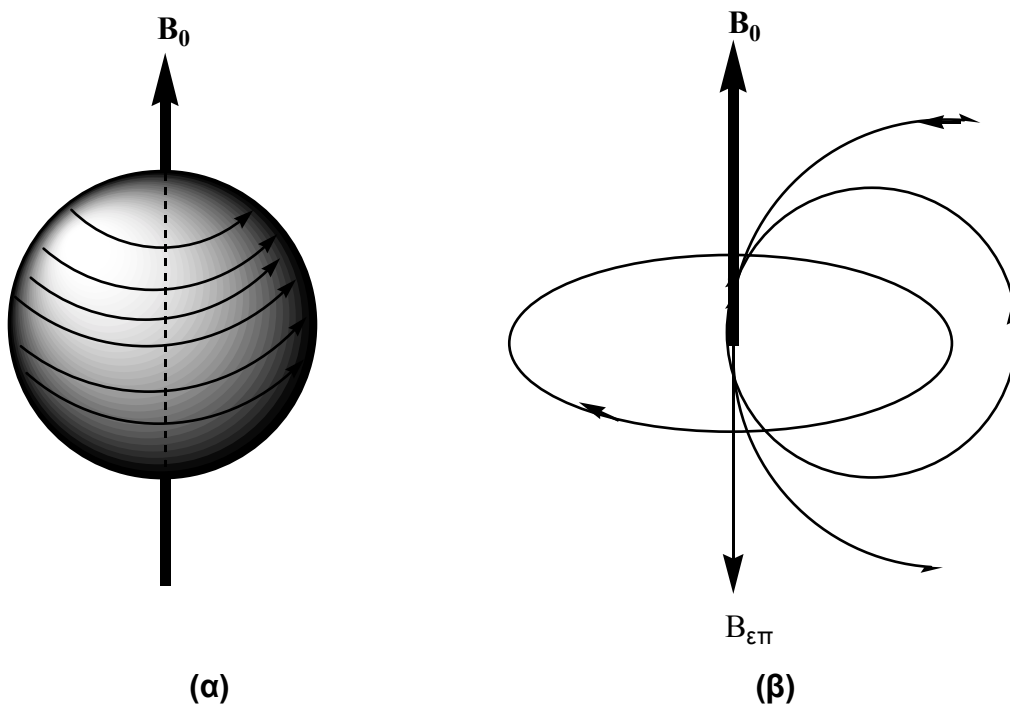
$$\nu = (\gamma/2\pi)(1-\sigma) \cdot H_0 \quad (1)$$

όπου σ είναι η σταθερά προστασίας (μέτρο της μετατροπής του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 από το χημικό περιβάλλον).

1.2 ΠΥΡΗΝΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Από την σχέση (1) γίνεται κατανοητό ότι μεταβολές στη σταθερά προστασίας, προκαλούν μεταβολές στη συχνότητα συντονισμού, με αποτέλεσμα την εμφάνιση της χημικής μετατόπισης.^{1,5} Επομένως, θα ήταν χρήσιμο να ερευνήσουμε, έστω και με λίγα λόγια την έννοια της προστασίας.

Οι πυρήνες των ατόμων ή των μορίων περιβάλλονται από ηλεκτρόνια τα οποία διαρκώς κινούνται. Όταν τα άτομα ή τα μόρια βρεθούν εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τότε τα ηλεκτρόνιά τους συμμορφώνονται σύμφωνα με τους νόμους της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής. Απόρροια της κίνησης των ηλεκτρονίων είναι ο σχηματισμός ηλεκτρικών ρευμάτων, τα οποία επάγουν δευτερογενές μαγνητικό πεδίο σε κάθε πυρήνα (ΣΧΗΜΑ 1)⁶.



ΣΧΗΜΑ 1: (α) Περιστροφή του ηλεκτρονιακού φορτίου υπό την επίρεια του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 .
(β) Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο $B_{\epsilon\pi}$

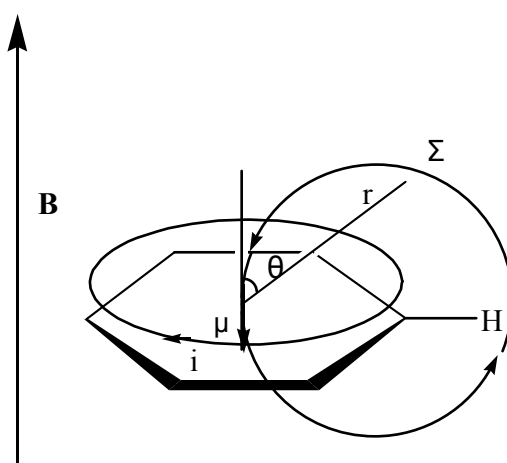
Όταν το τοπικό πεδίο έχει αντίθετο διάνυσμα ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο τότε δημιουργείται η προστασία, ενώ

αντίθετα όταν το τοπικό πεδίο έχει ομόρροπο διάνυσμα ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο τότε δημιουργείται η αποπροστασία.

Έτσι, ορίζεται η σταθερά προστασίας σ , η οποία αποτελεί μέτρο της επίδρασης του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος όσον αφορά το συντονισμό του πυρήνα. Είναι αδιάστατο μέγεθος και δεν εξαρτάται από το μαγνητικό πεδίο. Τέλος, αναφορικά με τη μονάδα μέτρησης της σταθεράς προστασίας, λόγω της μικρής τάξης μεγέθους της ($\sim 10^{-5}$), δημιουργούνται προβλήματα στην ακριβή μέτρησή της. Γι'αυτό το λόγο χαρακτηρίζεται ως δ με μονάδες ppm.

1.3 “ΡΕΥΜΑ” ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗ

Το ρεύμα δακτυλίου είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σε μοριακά συστήματα τα οποία φέρουν βενζολικούς ή πολυπυρηνικούς αρωματικούς δακτυλίους και οφείλεται στην ελεύθερη κυκλοφορία των ηλεκτρονίων. Το ρεύμα δακτυλίου προκαλεί μαγνητική ροπή αντίθετη από αυτή του εφαρμοζόμενου πεδίου δημιουργώντας ένα τοπικό ανισοτροπικό μαγνητικό πεδίο.

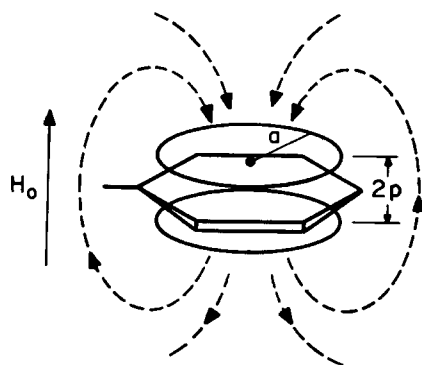


ΣΧΗΜΑ 2: Ρεύμα δακτυλίου στο βενζόλιο.

Αναφορικά με τους πορφυρινικούς δακτυλίους, τόσο για την εξήγηση όσο και για την μελέτη των φαινομένων που προκαλούνται από το επαγόμενο ρεύμα του εκτεταμένου και πολύπλοκου π -συζυγιακού συστήματος της πορφυρίνης⁷, ανεπτύχθησαν τρία μοντέλα, τα οποία και αναφέρονται παρακάτω.

Η ανισοτροπία που προκαλείται από το π -ηλεκτρονιακό νέφος της πορφυρίνης συνεπάγεται ανισότροπη προστασία των πυρήνων και επομένως προκαλεί μεταβολές στις χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων. Η πρώτη θεωρητική προσέγγιση για τον υπολογισμό της επίδρασης του ρεύματος ηλεκτρονίων του αρωματικού δακτυλίου της πορφυρίνης, έγινε από τον Pople⁸, ο οποίος θεώρησε έναν κύκλο στην περιφέρεια του πορφυρινικού δακτυλίου ως τροχιά της κίνησης των π -ηλεκτρονίων και όπου το δίπολο της μαγνητικής ροπής του πεδίου βρίσκεται στο κέντρο του δακτυλίου.

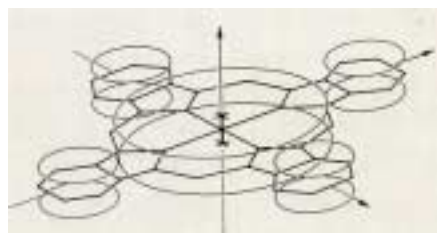
Το μοντέλο αυτό τέθηκε προς αμφισβήτηση αργότερα οπότε και αναθεωρήθηκε από τους Waugh-Fessenden⁹ και Johnson-Bovey¹⁰, οι οποίοι αντί του ενός κύκλου του Pople, θεώρησαν δύο κύκλους, τοποθετημένους συμμετρικά και εκατέρωθεν του πορφυρινικού επιπέδου και σε απόσταση από το επίπεδο αυτό $0,45\text{\AA}$ και $0,65\text{\AA}$ αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 3. Το βενζόλιο σύμφωνα με το μοντέλο Johnson-Bovey

Τέλος ο Abraham¹ χρησιμοποίησε ένα μοντέλο αρκετά πιο πολύπλοκο, λαμβάνοντας υπόψη του ξεχωριστά τους πυρολικούς και τους υπόλοιπους χηλικούς δακτυλίους της πορφυρίνης. Παρολ' αυτά, το μοντέλο αυτό δεν έπεισε, καθώς οδηγούσε σε μεγάλες χημικές μετατοπίσεις, σε σχέση με τις πειραματικές.

Εντούτοις, κατόπιν περαιτέρω μελετών για τις *N*-υποκατεστημένες πορφυρίνες, δημιουργήθηκαν διάφοροι ημιεμπειρικοί τύποι, οι οποίοι έδωσαν με αρκετή ακρίβεια τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της πορφυρίνης. Αυτοί οι τύποι στηρίζονταν σε κύκλους πάνω ή κάτω από τους πυρολικούς δακτυλίους της πορφυρίνης¹²(**ΣΧΗΜΑ 4**).



ΣΧΗΜΑ 4. Μια άλλη άποψη για το θεωρητικό μοντέλο τροχιάς των ηλεκτρονίων της φθαλοκυανίνης.

Το αποτέλεσμα του ρεύματος του δακτυλίου ήταν μια μετατόπιση των πυρολικών πρωτονίων κατά 5 ppm συγκριτικά με το μόριο του πυρολίου, ενώ τα N-H πρωτόνια αντίθετα μετατοπίζονται γύρω στα 11 ppm σε υψηλότερα πεδία από τα αντίστοιχα του πυρολίου.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων για τις ελεύθερες πορφυρίνες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων για τις ελεύθερες πορφυρίνες σε διαλύτη CDCl_3 .

ΕΝΩΣΗ	ΟΡΘΟ OH	ΟΡΘΟ CH ₃	ΜΕΤΑ/ ΠΑΡΑ H	ΠΑΡ A CH ₃	ΠΥΡΡΟΛΙΚΑ H	N-H
(TPP)H ₂	8.21	-	7.77	-	8.88s	-2.75
(TryP)H ₂	8.16	-	9.06	-	8.87s	-2.94
(TMP)H ₂	-	1.88	7.3	2.64	8.62s	-2.49
(TrFPP)H ₂	-	-	-	-	8.95s	-2.86
(TrTP)H ₂	8.07	-	7.47	2.60	8.73	-2.58
(β-Cl ₈ TPP)H ₂	8.18	-	7.77	-	-	-1.69
(β-Br ₈ TPP)H ₂	8.24	-	7.81	-	-	-1,65

Οι παρατηρήσεις που μπορούν να εξαχθούν μέσω της μελέτης του παραπάνω πίνακα είναι οι εξής:

Όπως βλέπουμε, οι πορφυρίνες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν υποκατάσταση σε β- και μεσο-θέσεις. Όσον αφορά τον τρόπο με τον οποίο οι β-υποκαταστάτες επιδρούν στη χημική μετατόπιση, μπορούν να υποδηλωθούν αιτίες όπως, η επίδραση μέσω επαγωγικού φαινομένου στην ανισοτροπία του ρεύματος του δακτυλίου, καθώς επίσης και η διπολική επίδραση της μακρινής απόστασης.¹³

Αναφορικά με τις επιδράσεις των μεσο-υποκαταστατών, αυτές θα μπορούσε να πει κανείς πως αποκλίνουν σημαντικά, σε σχέση με εκείνες

των β -υποκαταστατών, τόσο σε ποιοτικό επίπεδο, όσο και σε ποσοτικό, καθώς είναι πιο μεγάλες. Αυτό εξηγείται κυρίως με το ρεύμα του δακτυλίου, το οποίο μειώνεται μέσω της υποκατάστασης, η οποία μάλιστα είναι ανεξάρτητη της φύσης των υποκαταστατών και προκαλεί μετατόπιση σε μεγαλύτερα πεδία των εξωτερικών περιφερειακών πρωτονίων και σε μικρότερα πεδία των εσωτερικών N-H.

Παραδείγματος χάριν, η αντικατάσταση των οκτώ β -πρωτονίων του δακτυλίου της πορφίνης από οκτώ μεθυλικές ομάδες, θα προκαλέσει μετατόπιση σε πιο μεγάλα πεδία των N-H κατά 0,42 ppm, ενώ αντικατάσταση των οκτώ β -πρωτονίων στις μεσο-θέσεις προκαλεί μετατόπιση σε πιο μικρά πεδία κατά 1,39 ppm.

Όλα τα παραπάνω στηρίζονται θεωρητικώς από τον Abraham¹⁴, ο οποίος πρότεινε ότι οι διαφορές μεταξύ της β - και της μέσο υποκατάστασης μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η ροή των ηλεκτρονίων που περνάει από τις β -θέσεις είναι μόνο ο ένας από τους δύο παράλληλους δρόμους, με τον άλλο να είναι μέσω των κεντρικών αζώτων. Έτσι, η β -υποκατάσταση μεταβάλλει μόνο την κατανομή του ρεύματος των ηλεκτρονίων μέσα στο δακτύλιο, ενώ η μεσο-υποκατάσταση προκαλεί συνολική διαταραχή του ηλεκτρονιακού ρεύματος.

Παρόλ' αυτά έχει αποδοθεί μια γενικότερη ερμηνεία από διάφορους ερευνητές,^{15,16} η οποία στηρίζεται στην υπόθεση των στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων και απώσεων μεταξύ των μεσο και β -γειτονικών υποκαταστατών. Στην πρώτη περίπτωση και όσον αναφορά τις στερεοχημικές απώσεις, αυτές προκαλούν παραμορφώσεις στο μόριο, οπότε ο δακτύλιος τείνει να αποκλίνει από την επιπεδότητα, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος του δακτυλίου, οπότε και μια ανομοιόμορφη διατάραξη των χημικών μετατοπίσεων του μορίου. Ακόμη η μείωση του μεγέθους των β -υποκαταστατών μειώνει τις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις¹⁵, αφού όσο πιο καλοί δέκτες ηλεκτρονίων είναι οι β -υποκαταστάτες, τόσο μειώνεται το ρεύμα του δακτυλίου.⁴

Παρατηρώντας λοιπόν τα αποτελέσματα του **πίνακα 1**, βλέπουμε αισθητά διαφοροποιημένες μετατοπίσεις των N-H πρωτονίων ανάλογα με την

υποκατάσταση που παρατηρείται στον πορφυρινικό δακτύλιο. Στην περίπτωση της $TPyPH_2$ (όπου η υποκατάσταση είναι μόνο στις μεσοθέσεις) παρατηρείται μια πολύ ισχυρή προστασία στο πορφυρινικό δακτύλιο, η οποία είναι αισθητή στις χημικές μετατοπίσεις και των πυρολικών αλλά και των N-H πρωτονίων. Αντίθετα στην περίπτωση της $\beta\text{-Cl}_8TPRH_2$, με δεδομένη την υποκατάσταση και στις πυρρολικές θέσεις, παρατηρούνται αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα. Λόγω του -I επαγωγικού φαινομένου των οκτώ χλωρίων⁴ και επίσης λόγω της στερεοχημικής παραμόρφωσης¹⁴⁻¹⁶ που εισάγουν τα μεγάλα σε μέγεθος άτομα του χλωρίου, προκαλείται παραμόρφωση στην κίνηση του ηλεκτρονιακού ρεύματος της πορφυρίνης. Επομένως, προκαλείται αποπροστασία των πρωτονίων, με συνέπεια να μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες τιμές ppm.

Τέλος, μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι τα N-H πρωτόνια, εμφανίζονται σε πολύ μικρές τιμές ppm, κάτι βέβαια αναμενόμενο, μιας και τα πρωτόνια αυτά προστατεύονται ισχυρά από το ηλεκτρονικό ρεύμα του πορφυρινικού δακτυλίου. Επιπρόσθετα, κατά την συναρμογή ενός μετάλλου στον πορφυρινικό δακτύλιο, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων.

Παρακάτω φαίνονται οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων για σύμπλοκα πορφυρινών, όπου έχει συναρμοστεί το μέταλλο του κασσίτερου(IV).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Τιμές χημικών μετατοπίσεων για σύμπλοκα πορφυρινών κασσιτέρου σε διαλύτη $CDCl_3$.

ΕΝΩΣΗ	ΟΡΘΟ- H	ΟΡΘΟ- CH ₃	ΜΕΤΑ/ΠΑΡΑ- H	ΠΑΡΑ- CH ₃	ΠΥΡΟΛΙΚΑ
$(TPP)SnCl_2$	8.33w	-	7.84/ 7.82m	-	9.18s
$(TPyP)SnCl_2$	9.02d	-	9.35d	-	9.34s
$(TMP)SnCl_2$	-	1.89s	7.31s	2.65s	8.93s
$(TpFPP)SnCl_2$	-	-	-	-	9.22s

$(TpTP)SnCl_2$	8,19d	-	7,62d	2,73s	9,18s
$(\beta-Cl_8TPP)SnCl_2$	8,07m	-	7.80/ 7.77m	-	-
$(\beta-Br_8TPP)SnCl_2$	8,11		7,75/7,73m		

Σε όλες τις περιπτώσεις σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το $CDCl_3$, εκτός για την $(TpP)SnCl_2$, για την οποία ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν D_2O .

Οι παρατηρήσεις οι οποίες γίνονται αισθητές μελετώντας τον παραπάνω πίνακα και συγκρίνοντάς τον με τον **πίνακα 1** είναι ότι, όπως και στην φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, έτσι και για την φασματοσκοπία ^1H-NMR , κατόπιν της εισαγωγής του κασσιτέρου στον πορφυρινικό δακτύλιο, πραγματοποιείται μια μετάβαση προς χαμηλότερα πεδία (μεγαλύτερες τιμές δ) για όλες τις πορφυρίνες που χρησιμοποιήθηκαν, πλην των πορφυρινών που έχουν άτομα αλογόνων σε β -θέσεις.

Όσον αφορά τις πορφυρίνες πλην των $(Cl_8TPP)SnCl_2$ και $(Br_8TPP)SnCl_2$, οι μετατοπίσεις προς χαμηλότερα πεδία πιθανά οφείλονται στη μεγάλη διαταραχή του ηλεκτρονιακού ρεύματος λόγω της παρουσίας του κασσιτέρου, το οποίο εισάγει στερεοχημικές παραμορφώσεις στο πορφυρινικό σύστημα και κατ' επέκταση στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων. Παράλληλα, λόγω της 'ανάγκης' του για ηλεκτρόνια, δικαιολογείται η μικρή μείωση του ηλεκτρονιακού ρεύματος που οδηγεί σε αποπροστασία των περισσότερο επηρεαζόμενων πυρολικών πρωτονίων, αλλά και των υπολοίπων πρωτονίων της πορφυρίνης.

Για τις $(Cl_8TPP)SnCl_2$ και $(Br_8TPP)SnCl_2$, το φαινόμενο αυτό εξασθενεί, καθώς τα άτομα χλωρίου ή βρωμίου, λόγω της στερεοχημικής παραμόρφωσης που εισάγουν, αλλά και του $-I$ επαγωγικού φαινομένου τους και λόγω της συνεπαγόμενης "ανωμαλίας" που προκαλούν στην κίνηση των ηλεκτρονίων, προφανώς έχουμε εν είδος προστασίας, με αποτέλεσμα να μετατόπιση των κορυφών τους σε χαμηλότερες τιμές ppm σε σχέση με τις αντίστοιχες ελεύθερες βάσεις.

Τέλος, στον **πίνακα 3** φαίνονται οι χημικές μετατοπίσεις για τα σύμπλοκα στα οποία είχαμε αντικατάσταση των αξονικών

υποκαταστατών από ιόντα ψευδαλογόνων. Έτσι, παρατηρείται ότι όταν οι υποκαταστάτες είναι ιόντα ψευδαλογόνων, τότε λόγω αποπροστασίας έχουμε μετατόπιση προς χαμηλότερα πεδία συνήθως.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Τιμές χημικών μετατοπίσεων για σύμπλοκα πορφυρινών κασσιτέρου με αζονικούς υποκαταστάτες ιόντα ψευδαλογόνων*.

ΕΝΩΣΗ	ΟΡΘΟ-Η	ΟΡΘΟ- CH ₃	ΜΕΤΑ-Η ΠΑΡΑ-Η	ΠΑΡΑ- CH ₃	ΠΥΡΟΛΙΚΑ
(TPP)Sn(N ₃) ₂	8,36	-	7,84	-	9,22
(TPP)Sn(SCN) ₂	8,34	-	7,87	-	9,21
(TPP)Sn(CN) ₂	8,25	-	7,88	-	8,99
(TpFPP)Sn(N ₃) ₂	-	-	-	-	9,25
(TpFPP)Sn(SCN) ₂	-	-	-	-	9,25
(TpFPP)Sn(CN) ₂	-	-	-	-	9,21
(TpTP)Sn(N ₃) ₂	8,20	-	7,62	2,74	9,25
(TpTP)Sn(SCN) ₂	8,20	-	7,63	2,75	9,25
(TpTP)Sn(CN) ₂	8,20	-	7,62	2,73	9,20
(β-Cl ₈ TPP)Sn(N ₃) ₂	8,11	-	7,84	-	-
(β-Cl ₈ TPP)Sn(SCN) ₂	8,12	-	7,86	-	-
(β-Cl ₈ TPP)Sn(CN) ₂	8,11	-	7,83	-	-

*Σε όλες τις περιπτώσεις σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το CDCl₃.

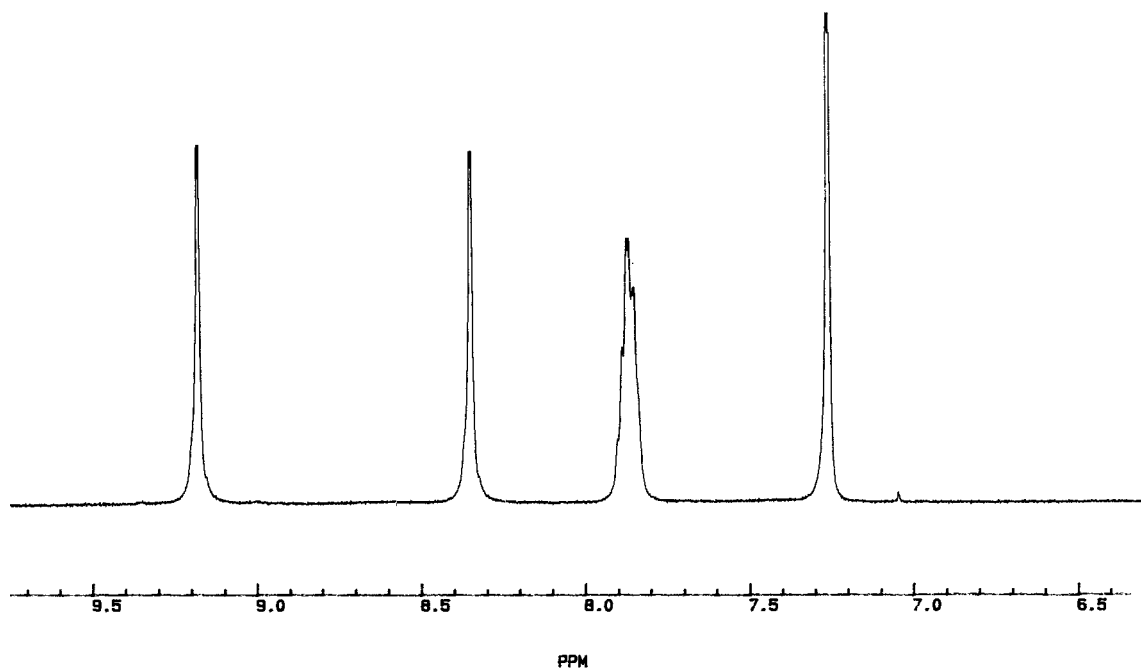
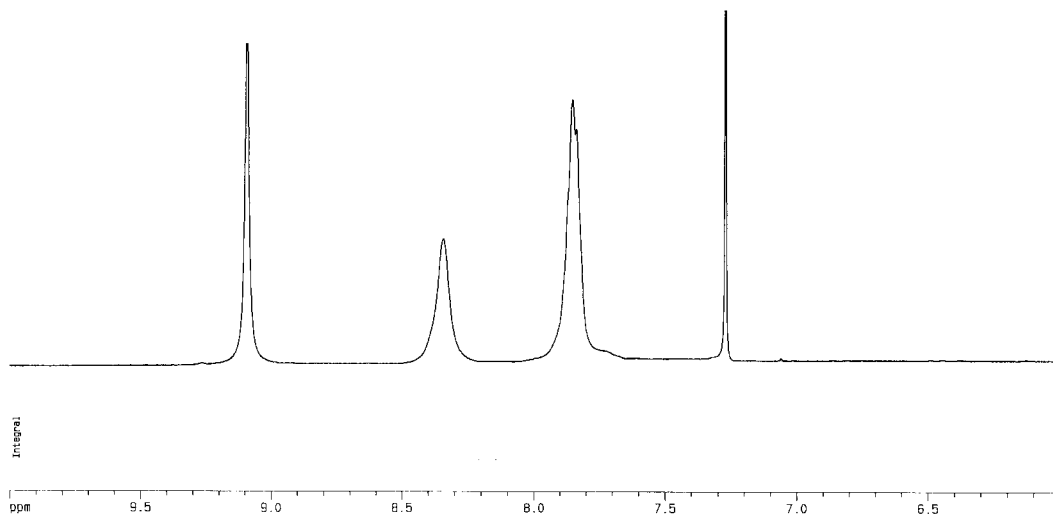
Εκμεταλλεούμενοι την 100% φυσική αφθονία του ισότοπου ¹⁹F, το πυρηνικό spin I=½, και τη σχετική ευαισθησία του ως προς το H (0,83) πραγματοποιήθηκαν πειράματα ¹⁹F-N.M.R. για την περίπτωση των πενταφθόρο-πορφυρινών. Στον πίνακα 4 φαίνονται οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων σε διαλύτη CDCl₃. Μελετώντας τον πίνακα αυτόν

διαπιστώνουμε ότι τα F υφίστανται ανάλογη διαφοροποίηση με τα πρωτόνια. Κάθε άτομο F και από τα τέσσερα φαινύλια εμφανίζεται ισοδύναμο στο φάσμα $^{19}\text{F-N.M.R.}$ Από την μετάλλωση προκαλούνται μεταβολές κυρίως στις χημικές μετατοπίσεις των *ortho* και *meta*-F. Όσον αφορά όμως τις μεταβολές που παρατηρούνται στις τιμές των χημικών μετατοπίσεων, όταν πραγματοποιηθεί αλλαγή των αξονικών υποκαταστατών από άτομα ψευδαλογόνων, παρατηρούμε ότι αυτές είναι πολύ μικρές, ωστόσο διακριτές. Επομένως, γίνεται κατανοητό πως η τεχνική αυτή αποτελεί μία ευαίσθητη μέθοδος χαρακτηρισμού των φθοροπορφυρινικών παραγώγων.

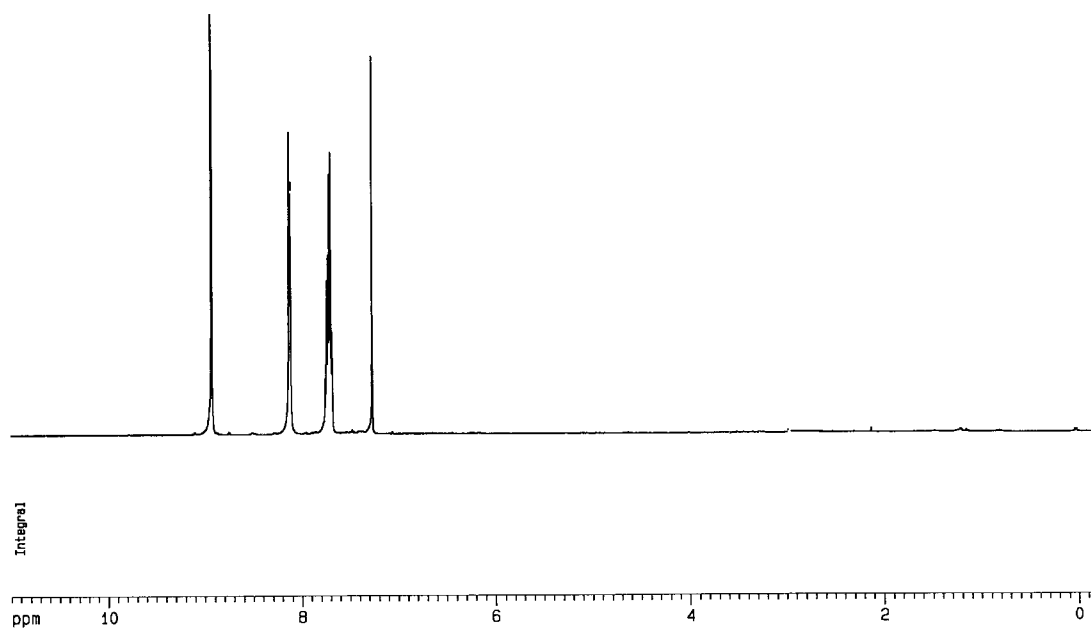
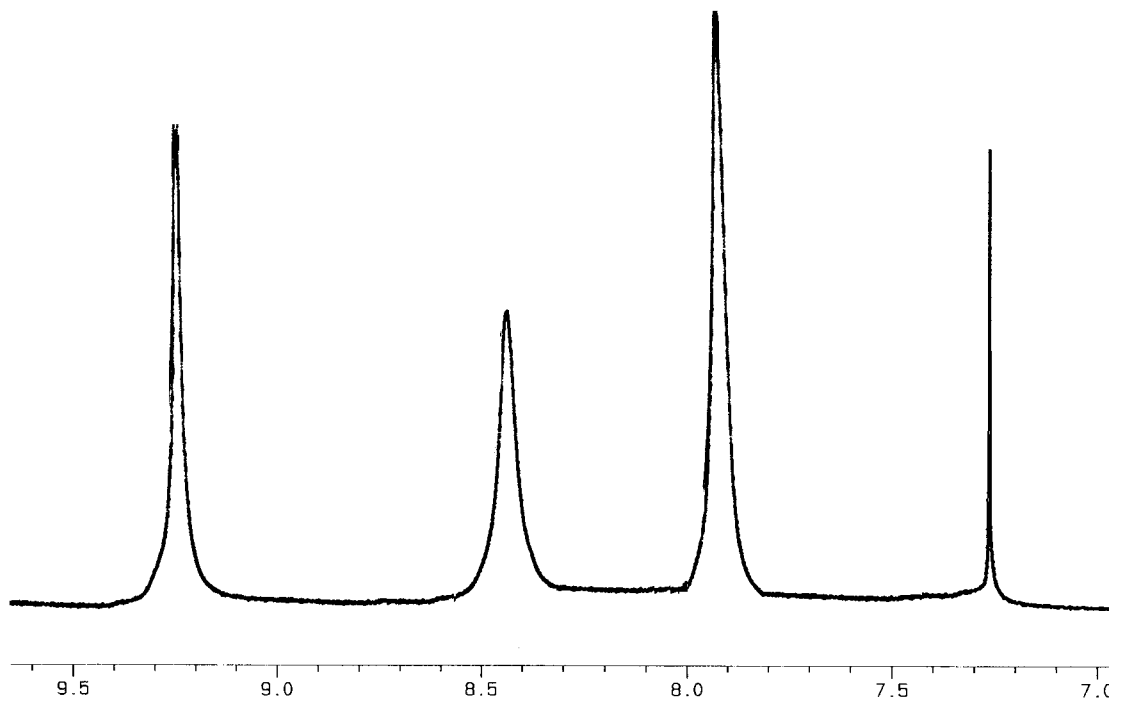
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Τιμές χημικών μετατοπίσεων πειραμάτων $^{19}\text{F-N.M.R.}$ για την περίπτωση των πενταφθόρο-πορφυρινών.

ΕΝΩΣΗ	<i>ortho-F</i>	<i>meta-F</i>	<i>para-F</i>
(TpFPP)H ₂	-136,92	-161,81	-151,70
(TpFPP)SnCl ₂	-135,63	-160,56	-150,48
(TpFPP)Sn(N ₃) ₂	-135,65	-160,61	-150,49
(TpFPP)Sn(SCN) ₂	-135,66	-160,59	-150,49
(TpFPP)Sn(CN) ₂	-135,66	-160,60	-150,50

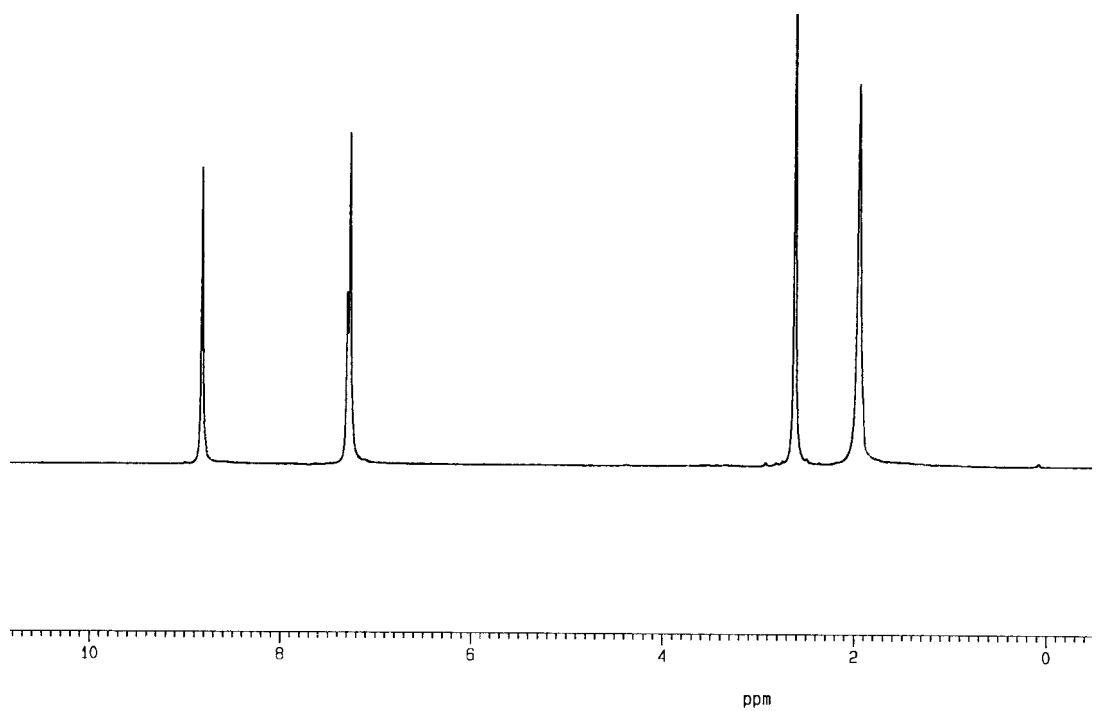
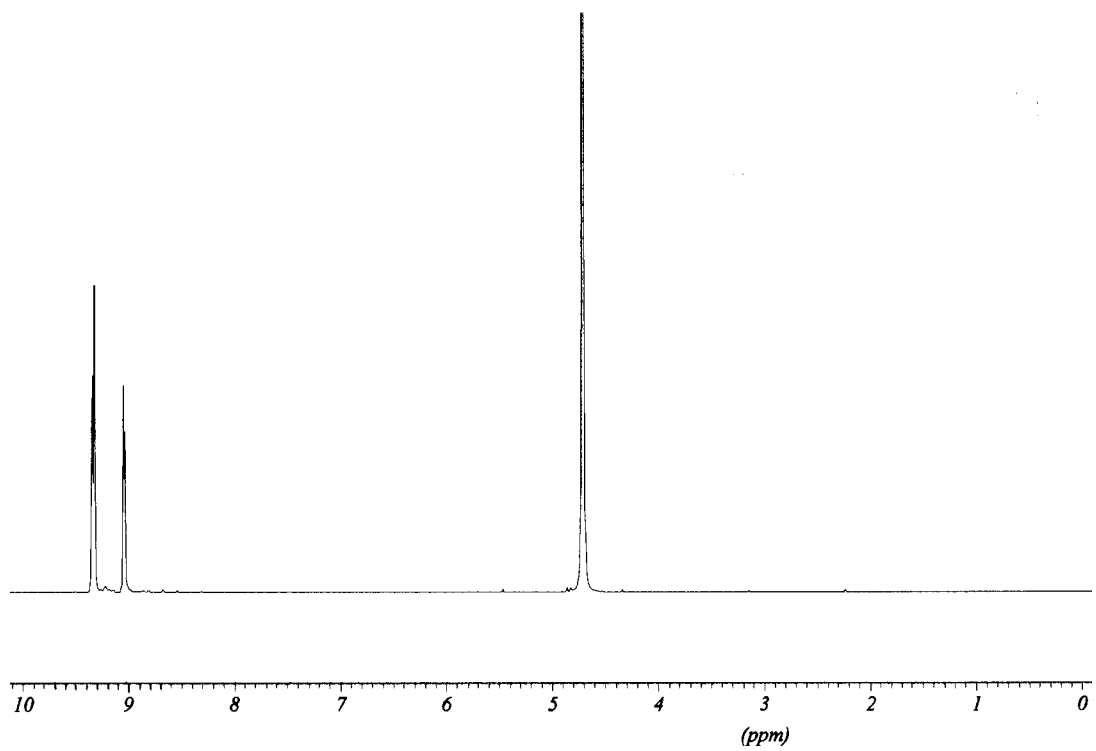
Παρακάτω φαίνονται μερικά χαρακτηριστικά φάσματα των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν, ενώ τα υπόλοιπα βρίσκονται στο παράρτημα.



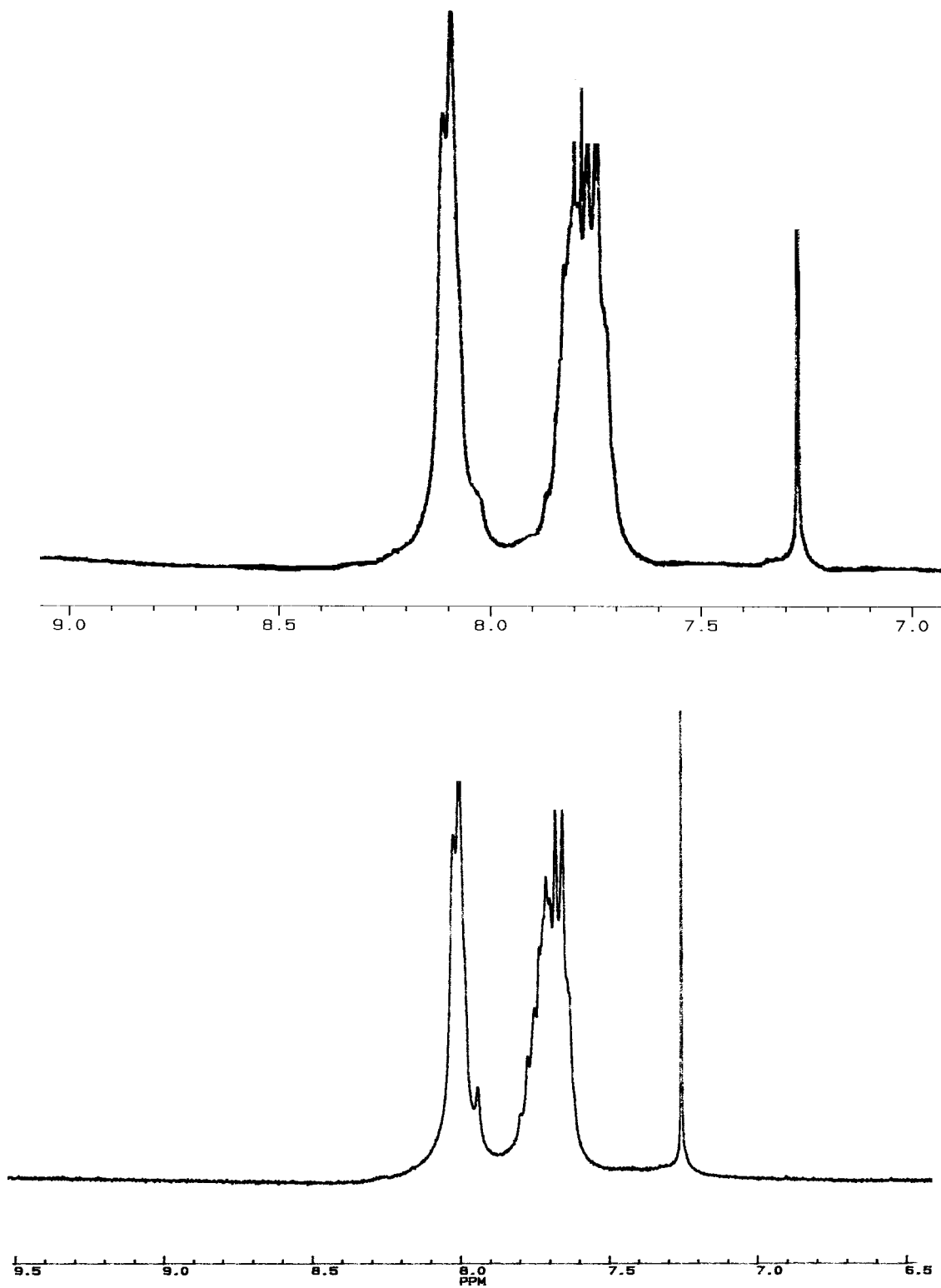
ΣΧΗΜΑ 5. Φάσματα NMR των συμπλόκων $(\text{TPP})\text{SnCl}_2$ και $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{N}_3)_2$.



ΣΧΗΜΑ 6. Φάσματα NMR των συμπλόκων $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{CN})_2$ και $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{SCN})_2$.



ΣΧΗΜΑ 7. Φάσματα NMR των συμπλόκων (TPyP)SnCl₂ και (TMP)SnCl₂.



ΣΧΗΜΑ 8. Φάσματα NMR των συμπλόκων $(\text{Br}_8\text{TPP})\text{SnCl}_2$ και $(\text{Cl}_8\text{TPP})\text{SnCl}_2$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] α) L. M. Jackman, “*Applications of N.M.R. spectroscopy in Organic Chemistry*”, 2nd Ed., Pergamon Press, N. Y., 1969.
b) I. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, “*High Resolution N.M.R. spectroscopy*”, Mc Craw-Hill Ed., 1959.
c) F. A. Bovey, “*N.M.R. spectroscopy*”, Academic Press, 1969.
- [2] E. D. Becker and R. B. Bradley, *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1413.
- [3] J. Ellis, A. H. Jackson, G. W. Kerner and J. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1960, 23.
- [4] W. S. Caughey and W. S. Koski, *Biochemistry*, 1962, 1, 923.
- [5] G. K. Robertw, “*N.M.R. of Macromolecules*”, Oxford Press, 1993.
- [6] Ι. Γεροθανάσης, “*Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών*”, Ιωάννινα, Ν. Χατζηλιάδης, 1999, 93.
- [7] H. Scheer, J. J. Katz, In “*Porphyrins and Metalloporphyrins*”, K. M. Smith, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1975, 398.
- [8] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 1111.
- [9] J. S. Waygh, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 79, 846.
- [10] C. E. Johnson, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 1012.
- [11] a) R. J. Abraham, *Mol. Phys.*, 1961, 4, 145.
b) L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 673.
- [12] Ι. Γεροθανάσης, “*Μέθοδοι Μαγνητικού Συντονισμού*”, Ιωάννινα, Ν. Χατζηλιάδης, 1999, 20.
- [14] R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. Warburton, *J. Chem. Soc.*, 1963, 853.
- [15] P.A. Burbridfe, G.L..Collier, A.H. Jackson, G.W. Kenner, *J. Chem. Soc.*, B
1967, 930.
- [16] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* , 1960, 72, 652.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σπουδαιότητα της κρυσταλλογραφίας των ακτινών Χ διαφαίνεται μέσα από τον μεγάλο αριθμό των επιστημόνων που έχουν τιμηθεί με το βραβείο Nobel για τις πρωτοποριακές εργασίες τους στο πεδίο αυτό: Von Laue(1914) και Braggs(1915) για την ανακάλυψη της διάθλασης ακτινών Χ μέσα από μονοκρύσταλλο, Perutz, Crowfoot-Hodgkin, Kendrew, Sanger και Pauling για τον πρόσφατο καθορισμό της δομής ορισμένων πρωτεϊνών.

Παρόλ' αυτά, πρίν από είκοσι χρόνια ήταν ακόμη σπάνιο για ένα ανόργανο χημικό να προσπαθήσει να προσδιορίσει τη δομή μιας ένωσης με τη βοήθεια της περίθλασης των ακτινών Χ, μέσα από μονοκρύσταλλο, καθώς το κόστος ήταν απαγορευτικό. Στις μέρες μας τέτοιες δομικές αναλύσεις έχουν

γίνει σχεδόν ρουτίνα, μιας και πλέον υπάρχουν ιδιωτικές εταιρίες που παρέχουν υπηρεσίες περίθλασης των ακτινών Χ, σε λογικές τιμές, αλλά και το σπουδαιότερο χάρις των αυτόματων περιθλασιμέτρων που διατίθενται στο εμπόριο, τα οποία μάλιστα είναι φιλικά προς τον χρήστη προγραμμάτων ηλεκτρονικού υπολογιστή για τον προσδιορισμό της δομής.

Έτσι, είναι εφικτό να προσδιορισθεί μέσα σε μερικές μέρες η δομή ακόμη και κάποιας ένωσης που περιέχει 100 άτομα, καθώς τα περίπλοκα προγράμματα υπολογιστών που απαιτούνται για την δομική ανάλυση μπορούν να επεξεργασθούν ακόμη και σε μικρο-υπολογιστές.

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ

Παρά το γεγονός ότι έχει παρασκευασθεί μια πληθώρα από πορφυρίνες του κασσιτέρου, λίγες εξ αυτών έχουν κρυσταλλωθεί. Οι πιο πρόσφατες κρυσταλλικές δομές που έχουν δημοσιευθεί είναι η $(\text{TPP})\text{SnF}_2$ και η $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$,¹ η $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{OAc})_2$,² η $(\text{TPP})\text{Sn}(\text{Ph})_2$ και $(\text{TBPP})\text{Sn}(\text{Ph})_2$ ³ και τέλος η $(\text{TrClTPP})\text{Sn}(\text{OOCeT})_2$.⁴

3. ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $(\text{TMP})\text{SnCl}_2$

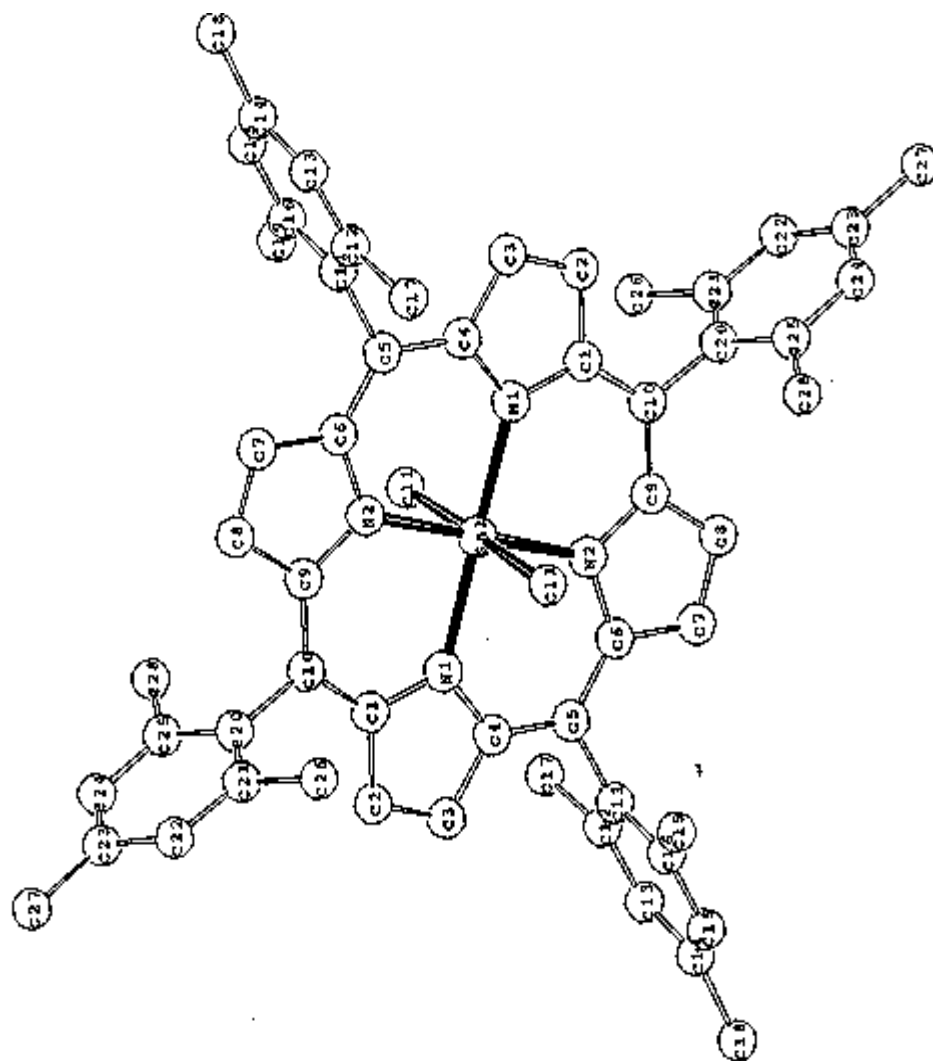
Η κρυστάλλωση της $(\text{TMP})\text{SnCl}_2$, έγινε σε διαλύτη $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Acetone}$. Στον πίνακα 1, φαίνονται ορισμένα από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που περιγράφουν το δομικό περιβάλλον του κασσιτέρου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Μερικές χαρακτηριστικές τιμές δεσμών για το άτομο του Sn για την (TMP)SnCl₂

ΑΤΟΜΑ	ΑΠΟΣΤΑΣΕΙΣ (Å)
Sn-N(1)	2.099
Sn-N(2)	2.081
Sn-N(3)	2.097
Sn-N(4)	2.081
Sn-Cl(1)	2.441
Sn-Cl(2)	2.419

Όπως παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα, οι αποστάσεις του κασσίτερου με τα πυρολικά άζωτα είναι σχεδόν ίδιες και κυμαίνονται γύρω στα 2.1 Å. Επίσης οι αποστάσεις του κασσίτερου με τους αξονικούς υποκαταστάτες χλωρίου, κυμαίνονται κοντά στα 2.45 Å, σχηματίζοντας αρκετά ισχυρούς δεσμούς με τον κασσίτερο. Αυτό που αξίζει επίσης να σημειωθεί είναι ότι ο κασσίτερος έχει εισέλθει μέσα στον πορφυρινικό δακτύλιο.

Η δομή του συμπλόκου φαίνεται παρακάτω, ενώ περαιτέρω κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο παράρτημα.



ΣΧΗΜΑ 1. Κρυσταλλική δομή της ένωσης (TMP)SnCl₂

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D.P. Arnold and R.T. Tiekink, *Polyhedron*, **1994**, 14, 1785-1789.
- [2] I.C.Liu, C.C.Lin, J.H.Chen and S.S.Wang, *Polyhedron*, **1995**, 15, 459-463.
- [3] D.Y. Dawson, J.C. Sangalang and J. Arnold, *J.Am. Chem.Soc.*, **1996**, 118, 6082-6083.
- [4] W.J. Belcher, P.J. Brothers and C.E.F.Rickard, *Acta Cryst.*, **1997**, C53, 725-726.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάσθηκαν και μελετήθηκαν φυσικοχημικά και δομικά, σύμπλοκα των πορφυρινών κασσιτέρου. Η συμπλοκοποίηση του κασσιτέρου επιτεύχθηκε με πολλά είδη πορφυρινών όπως είδαμε. Η εισαγωγή του κασσιτέρου στον πορφυρινικό δακτύλιο των παραπάνω πορφυρινών λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, και τα σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται είναι αρκετά σταθερά. Αυτό αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι η συναρμογή του κασσιτέρου πραγματοποιήθηκε για επτά διαφορετικές πορφυρίνες (ακόμη και σε αυτές με υψηλή στερεοχημική παρεμπόδιση).

Στην περίπτωση της $(TPyP)SnCl_2$, παρασκευάσαμε μια υδατοδιαλυτή πορφυρίνη, η οποία όπως είδαμε είναι ένα αρκετά σημαντικό σύμπλοκο, καθώς τα τελευταία χρόνια διάφορα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του κασσιτέρου έχουν κινήσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων και μάλιστα σε ένα μεγάλο εύρος πεδίων, όπως τη βιομηχανία και την ιατρική.

Η περίπτωση της αντικατάστασης του αξονικού υποκαταστάτη με κάποιο ψευδαλογόνο, όπως είδαμε από τα φάσματα υπερύθρου, είναι εφικτή

και πραγματοποιήθηκε για τέσσερις εκ των πορφυρινών του κασσιτέρου που παρασκευάστηκαν. Αυτό που εξάγεται ως συμπέρασμα είναι ότι τα πορφυρινικά σύμπλοκα του κασσίτερου έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν μέσω διαμοριακών δεσμών μεγαλύτερα σύμπλοκα.

Έτσι, πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του αζιδίου, παρατηρούμε συναρμογή του μορίου αυτού, η οποία πραγματοποιείται αρκετά εύκολα. Η συναρμογή του θειοκυανίου λαμβάνει χώρα λίγο πιο “δύσκολα” γεγονός που δείχνει ότι παρόλο που θερμοδυναμικά δημιουργεί ένα εξίσου σταθερό σύμπλοκο με το αζίδιο, κινητικά, πιθανώς, η αντίδραση να προχωρά πιο αργά.

Στην περίπτωση του κυανίου η κινητική φαίνεται να παίζει πρωταρχικό ρόλο. Παρόλο που το κυάνιο, έχει ένα ισχυρό σ-δοτικό φαινόμενο, και θα ανέμενε κανείς να συναρμόζεται εύκολα στην πορφυρίνη, κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε. Εντούτοις, έστω και με δυσκολία επιτεύχθηκε η πραγματοποίηση της αντίδρασης, δεδομένου ότι παρατηρείται στο φάσμα υπερύθρου μια ισχυρή δόνηση λίγο πιο κάτω από τους 2250 cm^{-1} , κάτι που υποδηλώνει την συναρμογή αυτής της χαρακτηριστικής ομάδας.