

Διδακτορική Διατριβή

**“ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ, ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΔΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΕΙΔΟΓΕΝΕΣΗΣ ΤΟΥ
ΙΝΣΟΥΛΙΝΟΜΙΜΗΤΙΚΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ”**

Μαρία Καλύβα



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Χημείας

Ηράκλειο 2004

Στην Οικογένεια μου

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Α. Σαλίφογλου	Επιβλέπων Καθηγητής, Αναπληρωτής Καθηγητής, Α.Π.Θ
Κ. Δημάδης	Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Χ. Κατερινόπουλος	Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Θ. Κιτσόπουλος	Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Α. Κουτσολέλος	Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Ν. Μιχαλόπουλος	Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Π. Σταυρόπουλος	Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Missouri-Rolla, USA

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα *Διδακτορική Διατριβή* πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Βιολογικής Χημείας στο Τμήμα Χημείας, στη Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητού Α. Σαλίφογλου.

Για την διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την ευκαιρία που μου έδωσε για την πραγματοποίηση των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς και για την οικονομική στήριξη που κατά περιόδους μου παρείχε.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Σαλίφογλου για την εμπιστοσύνη, υποστήριξη, καθοδήγηση, και το ενδιαφέρον που έδειξε κατά την διάρκεια της διεκπεραίωσης της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές, Κ. Δημάδη, Χ. Κατερινόπουλο, Θ. Κιτσόπουλο, Α. Κουτσολέλο, Ν. Μιχαλόπουλο, Π. Σταυρόπουλο, που πρόθυμα δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή μου. Ακόμα ευχαριστώ τον καθηγητή Α. Τερζή και την Δρ. Κ. Ραπτοπούλου (ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'), τους καθηγητές Β. Βογιατζή (Πανεπιστήμιο Πάτρας) Γ. Γιαπιντζάκη (Πανεπιστήμιο Κρήτης) και Π. Σταυρόπουλο (Πανεπιστήμιο Missouri-Rolla) για την παροχή πολύτιμης βοήθειας στις φασματοσκοπικές μεθόδους που δε ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν στο τμήμα μας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον κ. Χανιωτάκη, που μας παραχώρησε τον ποτενσιοστάτη, για την πραγματοποίηση των απαραίτητων ηλεκτροχημικών μελετών, καθώς και τον Δρ. Απόστολο Σπύρο, για την βοήθεια του στο 500 AMX N.M.R.

Ευχαριστώ θερμά τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Νικόλαο Πετράκη, Anca Mateescu, Ευάγγελο Κεφάλα, και τον Ε. Κυριακάκη για την συνεργασία τους, τη φιλία τους και τις αξέχαστες αναμνήσεις. Ευχαριστώ, όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές που όποτε χρειάστηκα κάτι ήταν πρόθυμοι να με βοηθήσουν.

Ευχαριστώ τα ΕΔΤΠ του τμήματος Χημείας και ιδιαίτερα τους υαλουργούς Χ. Τσικαλά και Σ. Σκουραδάκη, τον ηλεκτρονικό Γ. Παπαδάκη και τις γραμματείες Μ. Βασιλάκη και Α. Σκουραδάκη, για την βοήθεια τους όλο αυτό τον καιρό.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, για την αγάπη, κατανόηση, βοήθεια και ενθάρρυνση τους όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το πρόγραμμα ΕΠΕΑΚ II, για την οικονομική στήριξη που μου παρείχε κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΟ ΒΑΝΑΔΙΟ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1.1	Εισαγωγή	5
1.2	Χημικές ιδιότητες του Βαναδίου	5
1.3	Υδατική χημεία του Βαναδίου	6
1.4	Το βανάδιο στη Φύση	10
1.5	Χρήσεις του βαναδίου	11
1.6	Το βανάδιο στα βιολογικά συστήματα	12
1.6.1	Το βανάδιο στο ενεργό κέντρο των ενζύμων	12
1.6.1.α	V-αλογονοϋπεροξειδάση	12
1.6.1.β	V-νιτρογενάση	13
1.6.2	Είδη που συσσωρεύουν Βανάδιο	14
1.6.2.α	Θαλάσσιοι Οργανισμοί	14
1.6.2.β	Μανιτάρια & Μύκητες	15
1.6.2.γ	Το βανάδιο στον άνθρωπο	16
1.7	Βιολογικός Ρόλος του Βαναδίου	17
1.7.1	Αναστολέας ενζύμων	17
1.7.2	Ενεργοποιητής ενζύμων	17
1.7.3	Μιτογόνες και Αντικαρκινικές ιδιότητες	18
1.7.4	Το Βανάδιο ως Μιμητικό της Ινσουλίνης	18
1.7.4.α	In vitro Ινσουλινο-Μιμητική Δράση του Βαναδίου	19
1.7.4.β	In vivo δράση του βαναδίου	20
1.7.4.γ	Πιθανός Μηχανισμός Δράσης του Βαναδίου	20
1.8	Τοξικότητα του Βαναδίου	22
1.9	Πιθανά Είδη του Βαναδίου στα Βιολογικά Συστήματα	23
1.10	Βιβλιογραφία	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ & ΜΗΛΙΚΟ ΟΞΥ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1	Εισαγωγή	29
2.2	Βιολογικός ρόλος του κιτρικού και του μηλικού οξέος	30
2.3	Χρήσεις του Κιτρικού Οξέος	33
2.4	Βιβλιογραφία	34
3.1	Σκοπός της εργασίας	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

3.1	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων –X	39
3.1.1	Εισαγωγή	39
3.1.2	Κρυσταλλικό Πλέγμα	40
3.1.3	Νόμος του Brag	42
3.1.4	Πειραματική Μέτρηση της Περίθλασης	42
3.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου	44
3.2.1	Εισαγωγή	44
3.2.2	Μοριακές δονήσεις	44
3.2.3	Δονήσεις Τάσεις –Νόμος του Hooke	45
3.3	Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού	47
3.3.1	Εισαγωγή	47
3.3.2	Νόμος του Beer	47
3.3.3	Είδη ηλεκτρονικών μεταβάσεων	47
3.3.4	Κανόνες επιλογής	49
3.4	Πυρηνικό μαγνητικός συντονισμός (NMR)	50
3.4.1	Εισαγωγή	50
3.4.2	Το Φαινόμενο του μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού	50
3.4.3	Χημική μετατόπιση	53
3.4.4	NMR στην στερεά κατάσταση	54
3.5	Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)	56
3.5.1	Εισαγωγή	56
3.5.2	Συνθήκη συντονισμού	56
3.5.3	Παράγοντες φάσματος	57
3.5.3.α	Υπέρλεπτη σχάση	57
3.5.3.β	Λεπτή σχάση (fine Structure)	58
3.5.3.γ	Αλληλεπίδραση spin- τροχιάς	58
3.5.3.δ	Σχάση Zero-Field	58
3.5.4	Κανόνες επιλογής	58
3.6	Μαγνητικές ιδιότητες ενώσεων	59
3.6.1	Εισαγωγή	59
3.6.2	Μαγνητική επιδεκτικότητα	60
3.6.3	Μαγνητική ανταλλαγή σε διμερή	61
3.7	Κυκλική βολταμετρία	63
3.7.1	Εισαγωγή	63
3.7.2	Ηλεκτροχημική κυψελίδα	63
3.7.3	Βασικές αρχές κυκλικής βολταμετρίας	64
3.8	Βιβλιογραφία	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(IV) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

4.1	Εισαγωγή	69
4.2	Σύνθεση	69
4.2.1	Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ	69
4.2.2	Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(IV) σε συνάρτηση με το pH. Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου	71
4.3	Πειραματικό μέρος	72
4.3.1	Παρασκευή του $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)	72
4.3.2	Παρασκευή του $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Α μέθοδος	72
4.3.3	Παρασκευή του $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Β μέθοδος	72
4.3.4	Παρασκευή του $Na_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 12H_2O$ (2b)	73
4.3.5	Παρασκευή του $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)	73
4.3.6	Μετατροπή της $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a) στην $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	74
4.3.7	Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a) στην ένωση $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)	74
4.4	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων – X	75
4.4.1	Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής	75
4.4.2	Περιγραφή της δομής $K_3[V_2O_2(C_6H_5O_7)(C_6H_4O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)	77
4.4.3	Περιγραφή της δομής των $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a), $Na_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 12H_2O$ (2b) και $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)	81
4.5	Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού	85
4.6	Φασματοσκοπία υπερύθρου	89
4.7	Φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού Συντονισμού	92
4.8	Μελέτη μαγνητικής επιδεκτικότητας	95
4.9	Κυκλική βολταμετρία	98
4.10	Συζήτηση	106
4.10.1	Σύγκριση των ανιονικών συμπλόκων $[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{3-}$ (1) και $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ (2)	106
4.10.2	Μελέτες EPR και μαγνητικής επιδεκτικότητας	107
4.10.3	Κυκλική Βολταμετρία	108
4.10.4	pH- εξαρτώμενη αλληλομετατροπή των ανιονικών συμπλόκων 1 και 2	112
4.11	Βιβλιογραφία	114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

5.1	Εισαγωγή	117
5.2	Σύνθεση	117
5.2.1	Σύνθεση των συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ	117
5.5.2	Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των 3, 4, και 5 σε σχέση με το pH	119
5.3	Πειραματικό Μέρος	121
5.3.1	Παρασκευή του συμπλόκου $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a). Α μέθοδος	121
5.3.2	Παρασκευή του συμπλόκου $Na_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3b). Α μέθοδος	121
5.3.3	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3c). Α μέθοδος	122
5.3.4	Παρασκευή του συμπλόκου $(CH_3)_4N)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3d). Α μέθοδος	122
5.3.5	Παρασκευή του συμπλόκου $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a). Β μέθοδος	123
5.3.6	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3c). Β μέθοδος	123
5.3.7	Παρασκευή του συμπλόκου $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a). Α μέθοδος	123
5.3.8	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b). Α μέθοδος	124
5.3.9	Παρασκευή του συμπλόκου $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a). Β μέθοδος	124
5.3.10	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b). Α μέθοδος	125
5.3.11	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a). Α μέθοδος	125
5.3.12	Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$. Β μέθοδος	126
5.3.13	Μετατροπή από το $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a) στο $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a)	126
5.3.14	Μετατροπή από το $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a) στο $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3 a)	126
5.3.15	Μετατροπή από το $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3c) στο $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b)	127
5.3.16	Μετατροπή από το $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b) στο $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3c)	127
5.3.17	Μετατροπή από το $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b) στο $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a)	127
5.3.18	Μετατροπή από το $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a) στο $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b)	128
5.3.19	Μετατροπή από το $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3c) στο $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a)	128

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

5.3.20	Μετατροπή από το $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a) στο $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3c)	129
5.4	Κρυσταλλογραφία ακτίνων –X	130
5.4.1	Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής	130
5.4.2	Περιγραφή της δομής $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3)	132
5.4.3	Περιγραφή της δομής $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4)	137
5.4.4	Περιγραφή της δομής $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5)	146
5.5	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στο διάλυμα	152
5.6	Φασματοσκοπία υπερύθρου	157
5.7	Κυκλική Βολταμετρία	162
5.8	Συζήτηση	172
5.8.1	Σύγκριση των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4), και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5)	172
5.8.2	Κυκλική βολταμετρία	173
5.8.3	Αλληλομετατροπές σε σχέση με το pH και δομικές συσχετίσεις	175
5.9	Βιβλιογραφία	179

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

6.1	Εισαγωγή	181
6.2	Σύνθεση	181
6.2.2	Σύνθεση των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (6), $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (7) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (8)	181
6.2.3	Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των υπερόξο συμπλόκων σε σχέση με το pH	183
6.3	Πειραματικό Μέρος	185
6.3.1	Παρασκευή της $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a). Α μέθοδος	185
6.3.2	Παρασκευή της $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a). Β μέθοδος	185
6.3.3	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b) Α μέθοδος	186
6.3.4	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b). Β μέθοδος	186
6.3.5	Παρασκευή της $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a). Α μέθοδος	187
6.3.6	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a). Α μέθοδος	187
6.3.7	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a) Β μέθοδος	188
6.3.8	Μετατροπή της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a)	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	στην ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b)	188
6.3.9	Μετατροπή της ένωσης $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a)	
	στην ένωση $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a)	189
6.4	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ	190
6.4.1	Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής	190
6.4.2	Περιγραφή της δομής των συμπλόκων ενώσεων $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a) και $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b)	192
6.4.3	Περιγραφή της δομής $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a)	197
6.4.4	Περιγραφή της δομής της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a)	204
6.5	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^{13}C	209
6.5.1	Στην στερεά κατάσταση	209
6.5.2	Στο Διάλυμα	212
6.6	Φασματοσκοπία υπερύθρου	215
6.7	Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού	219
6.8	Κυκλική βολταμετρία	224
6.9	Συζήτηση	230
6.9.1	Σύγκριση των δομών των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (6) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)_2]^{6-}$ (8)	230
6.9.2	Σύγκριση της δομής $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (7) με τις $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (6) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)_2]^{6-}$ (8)	231
6.9.3	Φασματοσκοπική και δομική συσχέτιση των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό	232
6.9.4	Κυκλική βολταμετρία	233
6.9.5	Μελέτη της χημικής δραστηρότητας των 6(a-b), 7a και 8a ως προς το pH	235
6.10	Βιβλιογραφία	237

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΙΚΤΟ ΟΞΟ ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

7.1	Εισαγωγή	239
7.2	Σύνθεση	239
7.2.1	Σύνθεση του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a)	239
7.3	Πειραματικό Μέρος	241
7.3.1	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a). Α μέθοδος	241
7.3.2	Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a)	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	B μέθοδος	241
7.4	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων – X	242
7.4.1	Σύλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής	242
7.4.2	Περιγραφή της δομής (NH ₄) ₄ [(VO ₂){VO(O ₂)}(C ₆ H ₅ O ₇) ₂] · 1.5H ₂ O (9a)	243
7.5	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ¹³ C στο Διάλυμα	248
7.6	Φασματοσκοπία Υπερύθρου	250
7.7	Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού	252
7.8	Κυκλική Βολταμετρία	254
7.9	Συζήτηση	258
7.9.1	Σύνθεση του 9a	258
7.9.2	Σύγκριση του (NH ₄) ₄ [(VO ₂){VO(O ₂)}(C ₆ H ₅ O ₇) ₂] · 1.5H ₂ O με άλλα υπερόξο και όξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ	258
7.9.3	Κυκλική Βολταμετρία	259
7.10	Βιβλιογραφία	260

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

8.1	Εισαγωγή	263
8.2	Σύνθεση	263
8.2.1	Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(IV) με τα σύμπλοκα βαναδίου V(V)	263
8.2.2	Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(IV) με τα υπερόξο σύμπλοκα βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ	266
8.2.3	Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(V) με τα υπερόξο σύμπλοκα βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ	268
8.2.4	Μελέτη της χημικής δραστηριότητας του μικτού οξο-υπερόξο συμπλόκου (NH ₄) ₄ [(V ^V O ₂){V ^V O(O ₂)}(C ₆ H ₅ O ₇) ₂] · 1.5H ₂ O (9a)	271
8.2.4.α	Συσχέτιση του μικτού συμπλόκου 9 με υπερόξο σύμπλοκα	271
8.2.4.β	Συσχέτιση του μικτού συμπλόκου 9 με τα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V)	272
8.2.4.γ	Συσχετισμός του μικτού συμπλόκου με τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ	273
8.3	Πειραματικό Μέρος	274
8.3.1	Σύμπλοκα του βαναδίου (IV)-Σύμπλοκα του βαναδίου (V)	274
8.3.1.α	Μετατροπή της K ₃ [V ₂ O ₂ (C ₆ H ₄ O ₇)(C ₆ H ₅ O ₇)] · 7H ₂ O (1a) στην K ₄ [V ₂ O ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂] · 5.6H ₂ O (4a)	274
8.3.1.β	Μετατροπή της ένωσης K ₂ [V ₂ O ₄ (C ₆ H ₆ O ₇) ₂]·4H ₂ O (3a)	

	στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	274
8.3.1.γ	Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a)	
	στην ένωση $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)	275
8.3.1.δ	Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a)	
	στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	275
8.3.1.ε	Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a)	
	στην ένωση $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)	275
8.3.2	Υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V)- Σύμπλοκα του βαναδίου (IV)	276
8.3.2.α	Μετατροπή του συμπλόκου $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a) στο σύμπλοκο $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a)	276
8.3.2.β	Μετατροπή του συμπλόκου $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a) στο σύμπλοκο $K_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	276
8.3.2.γ	Μετατροπή της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2 a)	277
8.3.2.δ	Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a) στην ένωση $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)	277
8.3.3	Υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V)- Σύμπλοκα του βαναδίου (V)	277
8.3.3.α	Μετατροπή της ένωσης $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a) στην ένωση $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a)	277
8.3.3.β	Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a) στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a)	278
8.3.3.γ	Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a) στην ένωση $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a)	278
8.3.3.δ	Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a) στην ένωση $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a)	279
8.3.3.ε	Μετατροπή της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a)	279
8.3.3.ζ	Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a) στην ένωση $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a)	279
8.3.3.η	Μετατροπή της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3a)	280
8.3.4	Χημική Δραστικότητα του μικτού συμπλόκου 9a	280
8.3.4.α	Μετατροπή του συμπλόκου $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (9a) στο υπερόξο σύμπλοκο $(NH_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a)	280
8.3.4.β	Μετατροπή του συμπλόκου $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (9a) στο σύμπλοκο $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b)	281
8.3.4.γ	Μετατροπή του συμπλόκου $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b) στο σύμπλοκο $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (9a)	281
8.3.4.δ	Μετατροπή του συμπλόκου $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a) στο σύμπλοκο $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (9a)	281
8.3.4.ε	Μετατροπή του συμπλόκου	

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	(NH ₄) ₄ [(VO ₂)(VO(O ₂)(C ₆ H ₅ O ₇) ₂)]·1.5H ₂ O (9a)	
	στο σύμπλοκο (NH ₄) ₂ [V ₂ O ₄ (C ₆ H ₄ O ₇) ₂]·2H ₂ O (2c)	282
8.3.5	Ανίχνευση κετονικών προϊόντων κατά την θερμική μετατροπή των υπερόξο και μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) στα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV)	282
8.3.5.α	A μέθοδος	282
8.3.5.β	B μέθοδος	283
8.4	Συζήτηση	284
8.4.1	Συσχετισμός των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) με τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V)	284
8.4.2	Συσχετισμός των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με τα σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +4	287
8.4.3	Συσχετισμός των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με τα σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +5	289
8.4.4	Μελέτη της χημικής δραστηριότητας του μικτού οξο-υπερόξο συμπλόκου	291
8.5	Βιβλιογραφία	294

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΜΗΛΙΚΟ

ΟΞΥ

9.1	Εισαγωγή	295
9.2	Σύνθεση	295
9.3	Πειρακτικό Μέρος	297
9.3.1	Παρασκευή της ένωσης K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₅) ₂] · 2H ₂ O (10a)	297
9.3.2	Παρασκευή της K ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂] · 4H ₂ O (11a)	297
9.3.3	Παρασκευή της (NH ₄) ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂] · 3H ₂ O (11b)	298
9.4	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X	299
9.4.1	Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής	299
9.4.2	Περιγραφή της δομής K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₅) ₂] · 2H ₂ O (10a)	301
9.4.3	Περιγραφή των δομών K ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂]·4H ₂ O (11a) και (NH ₄) ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂] · 3H ₂ O (11b)	306
9.5	Φασματοσκοπία υπερύθρου	309
9.6	Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού	313
9.7	Φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού Συντονισμού	319
9.8	Συζήτηση	324
9.9	Βιβλιογραφία	325

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		327
ΟΡΓΑΝΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ		335
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ		337
CIRRICULUM VITAE		341

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το βανάδιο είναι παρών σε όλους τους οργανισμούς σε μικρές συγκεντρώσεις. Το βανάδιο έχει βρεθεί στο ενεργό κέντρο πολλών μεταλλοενζύμων, όπως οι αλογονοϋπεροξειδάσες και η βανάδιο-νιτρογενάση, μια εναλλακτική νιτρογενάση. Στα ένζυμα αυτά, το βανάδιο προσδίδει ειδικές καταλυτικές ιδιότητες. Επίσης, το βανάδιο επηρεάζει την πορεία πολλών βιοχημικών λειτουργιών. Συγκεκριμένα, το βανάδιο έχει βρεθεί ότι μπορεί να δράσει ως αυξητικός παράγοντας, να διεγείρει τη μίτωση, και τη σύνθεση του DNA, να αναπτύσσει αντικαρκινική δράση, να αναστείλει διάφορα ένζυμα του μεταβολισμού όπως η φωσφογλυκομουτάση. Η κυριότερη όμως επίδραση του βαναδίου, φαίνεται να είναι η δράση του ως μιμητικό της ινσουλίνης.

Η βιολογική δραστηριότητα του βαναδίου αναμφίβολα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του βαναδίου, στις επικρατέστερες οξειδωτικές καταστάσεις 4+ και 5+, με πλήθος από μεγάλο μοριακού βάρους και μικρού μοριακού βάρους μόρια. Για το λόγο αυτό, έχουμε στρέψει το ενδιαφέρον της ερευνητικής μας δράσης στην μελέτη τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεων. Από του μικρού μοριακού βάρους βιολογικά μόρια με τα οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει το βανάδιο είναι τα καρβοξυλικά οξέα. Αντιπροσωπεύτηκα μόρια της παραπάνω κατηγορίας είναι το κιτρικό και το μηλικό οξύ. Συγκεκριμένα το κιτρικό οξύ είναι παρών στο πλάσμα του αίματος σε υψηλές συγκεντρώσεις (0.1 mM). Επίσης ένας άλλος σημαντικός φυσιολογικός υποκαταστάτης που συναντάται στα βιολογικά συστήματα είναι το υπεροξειδίο του υδρογόνου.

Ο τρόπος που επιλέχτηκε να πραγματοποιηθεί η μελέτη της αλληλεπίδρασης του βαναδίου με τα μόρια αυτά είναι η συνθετική προσέγγιση. Σκοπός της προσέγγισης αυτής είναι ο προσδιορισμός διαλυτών και βιοδιαθέσιμων ειδών βαναδίου, ο πλήρης δομικός, φασματοσκοπικός και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός τους, και η συσχέτιση των δομικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ειδών αυτών με την πιθανή βιολογική τους δράση.

Οπότε για την κατανόηση της βιολογικής δράσης του βαναδίου μελετήθηκαν τα α) διμερή συστήματα: V(IV)-κιτρικό οξύ, V(V)-κιτρικό οξύ, και β) τα τριμερή συστήματα: V(V)-κιτρικό οξύ-υπεροξειδίο του υδρογόνου και V(V)-μηλικό οξύ-

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

υπεροξειδίου του υδρογόνου. Από τις παραπάνω μελέτες προέκυψαν είδη του βαναδίου, τα οποία χαρακτηρίστηκαν δομικά, φασματοσκοπικά και ηλεκτροχημικά. Επιπλέον για τα συστήματα βανάδιο V(IV, V)-κιτρικό οξύ και βανάδιο V(IV, V)-κιτρικό οξύ πραγματοποιήθηκε μελέτη της χημικής δραστηριότητας των ειδών του βαναδίου ως προς α) το pH, β) την επίδραση οξειδωτικού αντιδραστηρίου και γ) την επίδραση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής ήταν α) η σύνδεση των ειδών βαναδίου ενός συστήματος μεταξύ τους και β) η σύνδεση των ειδών βαναδίου διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων. Έτσι προέκυψε μια εικόνα ειδογένεσης που δείχνει πως τα είδη του βαναδίου μετασχηματίζονται καθώς αλλάζει το pH και καθώς αλλάζει η οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου. Παρόμοια χημεία είναι πολύ πιθανώς να πραγματοποιείται και στα βιολογικά συστήματα.

ABSTRACT

Vanadium is an essential element, which exists in all organisms at low concentration. Nevertheless, it plays a catalytic role in metalloenzymes like haloperoxidases and nitrogenases. Equally important, however, appear to be vanadium's multiple and complex roles as inorganic cofactor, sustaining diverse physiological activities in lower and higher organisms, including humans. Most notable among such activities are its antitumorigenicity, mitogenicity, and inhibition of key metabolic enzymes such as phosphoglucosmutases and others. Outstanding among the various effects vanadium can exert is its ability to promote insulin mimetic activity in the pathophysiological state of diabetes mellitus in humans.

The wide spectrum of activities exhibited by vanadium undoubtedly arises as a result of complex interactions of the metal ion in its predominant oxidation states 4+ and 5+ with a plethora of high molecular as well as low molecular mass biomolecules. Of the low molecular mass bioligands interacting with vanadium are carboxylic acids, representative of which are citric acid and malic acid. The citric acid is present in human plasma at high concentration (0.1 mM), thus being capable of promoting interactions with various metal ions, like vanadium, potentially modulating a plethora of metabolic functions. Also another important physiological ligand is the hydrogen peroxide.

The way that was selected to be realised the study of interaction of vanadium with this molecules is the synthetic approach. Aim of this approach is the determination of soluble and bioavailable species, their complete structural, spectroscopy and potential characterization, and the cross-correlation of structural, spectroscopic attributes of these species with their potential biological action.

Therefore for the comprehension of biological action of vanadium, was studied a) the binary systems: V(IV)-citric acid, V(V)-Citric acid, and b) the ternary systems: V(V)-citric acid- hydrogen peroxide and V(V)-malic acid - hydrogen peroxide. From these studies were resulted vanadium species, that were characterized structurally, spectroscopically and electrochemically.

Moreover, for the vanadium V(IV, V)-citric acid and vanadium V(V)-citric acid-hydrogen peroxide systems, took place studies of the chemical reactivity of vanadium species as for a) the pH, b) the effect oxidant reagent and c) the effect of

ABSTRACT

temperature. The results of this study were a) the connection of vanadium species of a system among them and b) the connection of different oxidation state vanadium species. Thus, it was resulted speciation diagram that shows how the vanadium species are converted as the pH changes and as the oxidation state of vanadium changes. Similar chemistry is likely to take place in the biological systems.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΟ ΒΑΝΑΔΙΟ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1.1 Εισαγωγή

Το βανάδιο **V** είναι ένα μεταβατικό στοιχείο, που βρίσκεται στην τρίτη περίοδο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 23 και ατομικό βάρος 50.96.¹ Το βανάδιο είναι ένα μαλακό και εύπλαστο μέταλλο με λαμπερό αργυρόλευκο χρώμα. Ανακαλύφθηκε αρχικά το 1801 από τον ισπανό μεταλλειολόγο Andres Manuel del Rio, αλλά ένας γάλλος χημικός ισχυρίστηκε ότι δεν επρόκειτο για καινούργιο στοιχείο αλλά, για το γνωστό στοιχείο χρώμιο Cr. Λίγο αργότερα το 1831 ξανά ανακαλύφθηκε από τον Σουηδό χημικό Nils Sefstrom. Το όνομά του οφείλεται στην σκανδιναβική θεότητα της ομορφιάς “Vanadis” λόγω του πλήθους έγχρωμων διαλυμάτων που σχηματίζει ανάλογα με την οξειδωτική του κατάσταση, τη συγκέντρωση και το pH.^{1,3}

1.2 Χημικές ιδιότητες του Βαναδίου

Το βανάδιο μπορεί να βρεθεί σε πλήθος από οξειδωτικές καταστάσεις από 2- μέχρι 5+, όμως οι οξειδωτικές καταστάσεις με τις οποίες συναντάται στην φύση είναι οι 5+, 4+, 3+, και 2+. Το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση 5+ είναι η πιο διαδεδομένη και σταθερή μορφή βαναδίου στην φύση.

Η χημεία του βαναδίου είναι ιδιαίτερα πλούσια, εν μέρει λόγω της ευελιξίας του στοιχείου να αποκτά μεγάλους αριθμούς και πολλές γεωμετρίες συναρμογής και εν μέρει λόγω της εκτεταμένης οξειδοαναγωγικής χημείας του στοιχείου, ακόμα και κάτω από ήπιες συνθήκες που παρατηρούνται στο περιβάλλον. Η συγγένεια του βαναδίου με το οξυγόνο του επιτρέπει να σχηματίζει σταθερούς δεσμούς με το οξυγόνο. Τα σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +5, και +4, περιέχουν συνήθως μια όξο ομάδα (V=O). Ακόμα, το βανάδιο μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με το θείο S, το άζωτο N, καθώς και με το φώσφορο P. Το

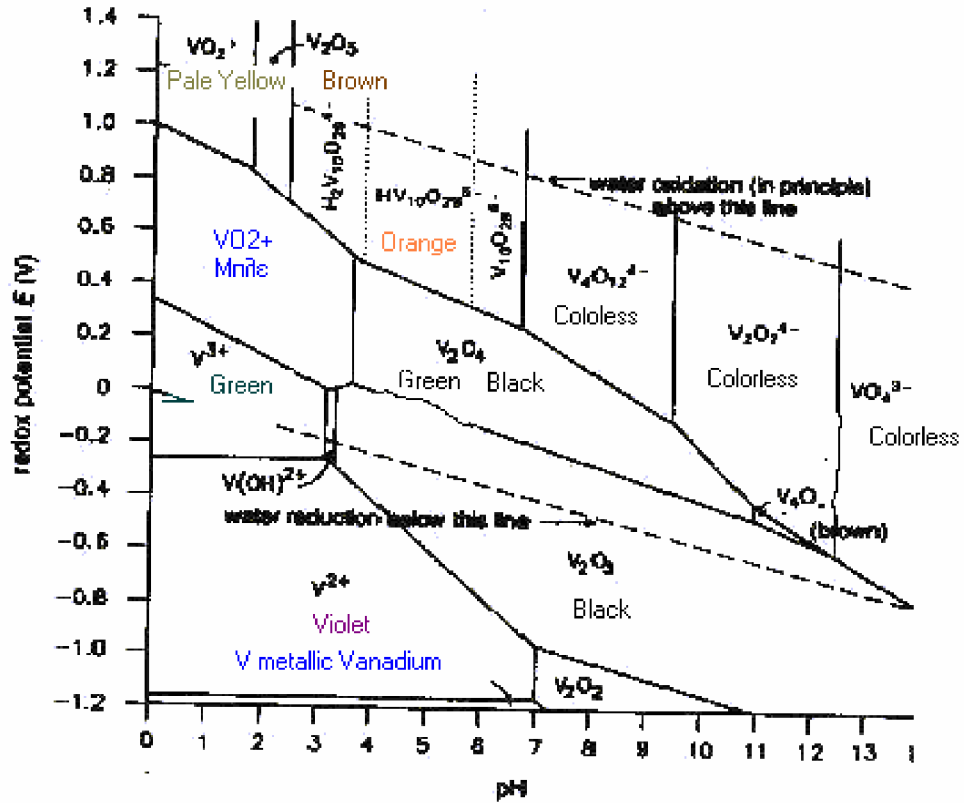
βανάδιο είναι το δεύτερο στοιχείο μετά τον άνθρακα στον αριθμό των χημικών ενώσεων.

Το βανάδιο στις ενώσεις συναρμογής, τείνει να χρησιμοποιεί τα κενά d τροχιακά του, σχηματίζοντας έτσι ενώσεις με αριθμούς συναρμογής 5, 6 και 7. Ο αριθμός συναρμογής και η γεωμετρία των ενώσεων βαναδίου σε στερεά μορφή εξαρτώνται από την οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου και από την φύση του υποκαταστάτη συναρμογής. Στα σύμπλοκα V(III) ο αριθμός συναρμογής κυμαίνεται από 3 έως 8. Τα σύμπλοκα βαναδίου V(IV) παρουσιάζουν τέσσερις διαφορετικούς τύπους συναρμογής, που αντιστοιχούν σε αριθμό συναρμογής 4, 5, 6, και 8, αντίστοιχα. Η γεωμετρία στα σύμπλοκα του βαναδίου συνδέεται με τον αριθμό συναρμογής. Μερικές από τις γεωμετρίες αυτές είναι το τετράεδρο, η τετραγωνική πυραμίδα, η τριγωνική διπυραμίδα, το οκτάεδρο και η πενταγωνική διπυραμίδα. Στα σύμπλοκα V(III, IV, V) η γεωμετρία με αριθμό συναρμογής 5 και 6 είναι η πιο κοινή.³

Επιπρόσθετα, τα σύμπλοκα του βαναδίου μπορούν να βρεθούν σε πλήθος από διαφορετικές γεωμετρίες που διαφέρουν ελάχιστα ενεργειακά. Για παράδειγμα, η δομή της τριγωνικής διπυραμίδας και της τετραγωνικής πυραμίδας διαφέρουν ελάχιστα ενεργειακά. Το γεγονός αυτό καθιστά το βανάδιο ικανό να αλλάζει πολύ εύκολα τις γεωμετρίες συναρμογής του. Επίσης, μια άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα του βαναδίου είναι η ευμετάβλητη σφαίρα συναρμογής του. Είναι γνωστό ότι οι ενώσεις του βαναδίου σε υδατικά διαλύματα, ανταλλάσσουν γρήγορα τους υποκαταστάτες τους με μόρια νερού. Οι ιδιότητες αυτές του βαναδίου το κάνουν ικανό να συμμετέχει σε καταλυτικές αντιδράσεις ως ενδιάμεσο, και να αλληλεπιδρά με τα διάφορα μικρά και μεγάλα βιολογικά μόρια.⁴

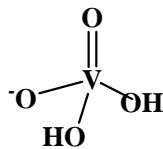
1.3 Υδατική χημεία του Βαναδίου

Τα είδη του βαναδίου που σχηματίζονται σε υδατικά διαλύματα, προκύπτουν από αντιδράσεις υδρόλυσης και αντιδράσεις πολυμερισμού. Η ισορροπία στα είδη αυτά εξαρτάται από τη συγκέντρωση του βαναδίου, το pH, και την ιοντική ισχύ.^{1,3,5} Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται οι οξειδωτικές καταστάσεις και τα κύρια είδη του βαναδίου σε σχέση με το pH και τα δυναμικά αναγωγής καθώς και τα χρώματα που αντιστοιχούν στα διάφορα είδη βαναδίου.

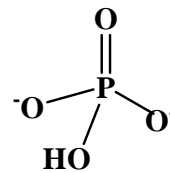


Σχήμα 1: Κατανομή ειδών βαναδίου ως συνάρτηση του pH και των δυναμικών οξειδοαναγωγής⁶

Το κύριο είδος του βαναδίου V(V), που σχηματίζεται σε pH κοντά στο 7, είναι το μονομερές βαναδικό ιόν ($H_2VO_4^-$), το οποίο θεωρείται ανάλογο του φωσφορικού ανιόντος HPO_4^- .⁷



α



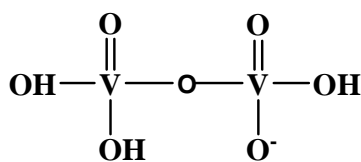
β

Σχήμα 2: **α** η δομή του βαναδικού ιόντος, **β** η δομή του φωσφορικού ιόντος

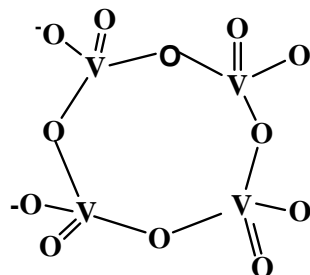
Τα δύο αυτά ανιόντα παρά τις ομοιότητες τους, παρουσιάζουν και ορισμένες διαφορές. Δομικά, το βαναδικό ιόν είναι παρόμοιο και σε μέγεθος και σε φορτίο με το φωσφορικό ιόν, με την διαφορά ότι το βανάδιο παρουσιάζει περισσότερο εύκαμπτη χημεία συναρμογής. Θεωρητικές μελέτες επιβεβαίωσαν την ομοιότητα

ανάμεσα στα δύο αυτά ιόντα. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρονική πυκνότητα που υπολογίστηκε για το βαναδικό ιόν είναι σχεδόν όμοια με αυτή του φωσφορικού ιόντος, με την μόνη διαφορά ότι ο δεσμός μεταξύ βαναδίου και οξυγόνου είναι ελαφρώς μεγαλύτερος σε μήκος και λιγότερο πολικός.^{8,9}

Στο pH 7, εκτός από το H_2VO_4^- ιόν υπάρχει και το κατιονικό είδος VO^{3+} . Σε χαμηλά pH, το V(V) υπάρχει κυρίως ως VO_2^+ , ενώ σε ισχυρά βασικά διαλύματα είναι παρόν το VO_3^- . Ένα από τα χαρακτηριστικά του πεντασθενούς βαναδίου στα υδατικά διαλύματα είναι η ικανότητά του να σχηματίζει πολυπυρηνικά είδη. Έτσι, στο διάλυμα εκτός από την ισορροπία που υπάρχει μεταξύ των διαφόρων πρωτονιομένων ειδών του V(V) υπάρχει ισορροπία μεταξύ του μονομερούς βαναδικού ιόντος με το διμερές $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, με το κυκλικό τετραμερές ($\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$) και το κυκλικό πενταμερές ($\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$) (pH~7). Τα είδη αυτά ανάλογα με το pH του διαλύματος μπορεί να βρεθούν σε διάφορες πρωτονιομένες μορφές ($\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$).^{7,10} Το χρώμα των διαλυμάτων του βαναδίου V(V) είναι κιτρινωπό σε χαμηλά pH, ενώ σε υψηλότερα pH γίνεται άχρωμο.



α



β

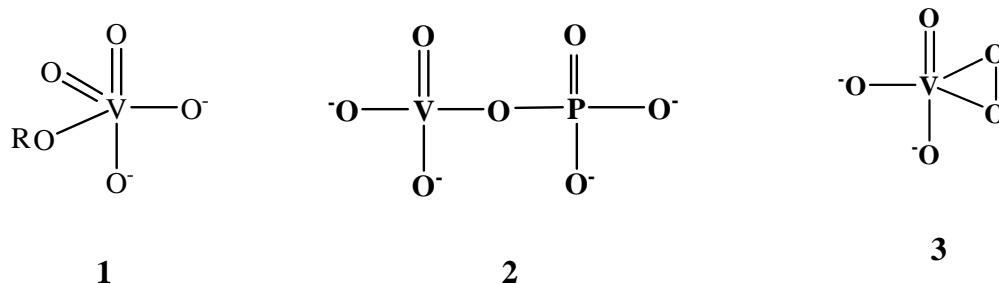
Σχήμα 3: α η δομή του $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$ και β η δομή $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$

Η πιο σταθερή μορφή του V(IV) στα υδατικά διαλύματα κάτω από οξίνες συνθήκες είναι το βαναδυλικό κατιόν $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Καθώς το pH του διαλύματος πλησιάζει το 7 το βαναδυλικό ιόν υφίσταται αντιδράσεις υδρόλυσης και ένα από τα κύρια είδη που σχηματίζονται είναι: $[\text{VO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, ενώ σε μεγαλύτερα pH σχηματίζεται το $[\text{VO}(\text{OH})_3]^-$.³ Το χρώμα των διαλυμάτων του V(IV) είναι μπλε. Το όξο βαναδικό κατιόν VO^{2+} θεωρείται ένα από τα πιο σταθερά διατομικά κατιόντα.

Το βανάδιο V(IV) σε αεροβικό περιβάλλον οξειδώνεται αρκετά εύκολα σε βανάδιο V(V). Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής του ζεύγους V(V)/V(IV), εξαρτώνται τόσο από το pH όσο και από το είδος του υποκαταστάτη. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής του ζεύγους V(V)/V(IV) βρίσκονται στην περιοχή των βιολογικών δυναμικών οξειδοαναγωγής των Fe(III)/Fe(II) ($E^\circ \sim 0.77$ vs NHE) και O_2/H_2O_2 ($E^\circ \sim 0.68$ vs NHE). Αυτό σημαίνει ότι το βανάδιο μπορεί να βρίσκεται στα βιολογικά υγρά και στους βιολογικούς ιστούς σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, και να λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.¹⁰

Το βανάδιο V(III) σε αερόβια περιβάλλοντα συνήθως οξειδώνεται σε V(IV) με ταχύτητα που εξαρτάται από το pH και από τη σφαίρα συναρμογής του. Το βανάδιο V(III) είναι σταθερό σε ισχυρά όξινο περιβάλλον. Τα κύρια είδη του βαναδίου V(III) σε υδατικά διαλύματα είναι τα $[V(H_2O)_6]^{3+}$ και $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.³ Το χρώμα των ειδών του βαναδίου V(III) είναι συνήθως πράσινο.

Τα ιόντα του βαναδίου δίνουν γρήγορα και αντιστρεπτά αντιδράσεις συμπύκνωσης με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες, σχηματίζοντας τον αντίστοιχο εστέρα (1). Επίσης, τα ιόντα του βαναδίου αντιδρούν με το φωσφορικό ανιόν καθώς και με παράγωγα του φωσφορικού ιόντος, σχηματίζοντας ανυδρίτες του φωσφορικού και του βαναδικού ιόντος (2). Επιπρόσθετα, το βαναδικό ιόν αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, δημιουργώντας ενώσεις όπου οι ομάδες O^- , ή OH^- , έχουν αντικατασταθεί με την υπερόξο ομάδα O_2^{2-} (3) (Σχήμα 4).¹⁰



Σχήμα 4

1.4 Το Βανάδιο στην Φύση

Το βανάδιο είναι ένα σπάνιο μέταλλο. Βρίσκεται στο φλοιό της γης σε αφθονία 0.014%, σε παρόμοια αναλογία με αυτή του χρωμίου, του στροντίου και του ζirkονίου. Είναι το 22^ο στοιχείο σε αφθονία, και είναι αξιοσημείωτα περισσότερο διαδεδομένο από ότι ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος. Στη φύση, το βανάδιο συναντάται σε αρκετά ορυκτά, αλλά όχι με την μορφή καθαρού μετάλλου.¹¹ Υπάρχουν περισσότερα από 70 διαφορετικά ορυκτά που περιέχουν βανάδιο. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο καρνοτίτης ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), ο ροσκοελίτης ($K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$), και ο βαναδινίτης ($Pb_5(VO_4)_3Cl$). Χαμηλές συγκεντρώσεις βαναδίου βρίσκονται και στα πιο τυπικά περιβάλλοντα, με τις συγκεντρώσεις του να εκτείνονται από 2- 300 μg/L (Πίνακας 1).^{3,12}

Το βανάδιο συναντάται επίσης στο πετρέλαιο σε υψηλές συγκεντρώσεις (πάνω από 4%), και στο κάρβουνο, κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση +4. Το οξο βαναδυλικό κατιόν VO^{+2} υπάρχει στο πετρέλαιο τόσο συμπλοκοποιημένο με πορφυρινικά όσο και με μη πορφυρινικά υποστρώματα.^{3,11,12} Επίσης, το βανάδιο συναντάται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες σε απολιθωμένα ύλη. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του βαναδίου σε απολιθωμένα φύκια έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.4 και 0.7%.

Το βανάδιο περιέχεται στο θαλασσινό νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 20-30 nM. Το βανάδιο είναι το δεύτερο μεταβατικό στοιχείο σε αφθονία στο θαλασσινό νερό και σαφώς περισσότερο άφθονο από το σίδηρο (0.02-1 nM).¹³ Το βανάδιο στο θαλασσινό νερό συναντάται με τη μορφή κυρίως των ανιόντων $H_2VO_4^-$, και HVO_4^{2-} . Η συγκέντρωση του βαναδίου σε μη μολυσμένη ατμόσφαιρα κυμαίνεται στην περιοχή (0.001-0.002 ng/m³) και η φυσική πηγή προέλευσής του είναι η ηφαιστειακή δράση, τα θαλάσσια αερολύματα και η ηπειρωτική σκόνη. Η βιομηχανική του προέλευση είναι η καύση απολιθωμένης οργανικής ύλης και κυρίως η καύση πετρελαίου και άνθρακα.³

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
Αλμυρό νερό	2.5 mg/m ³
Γλυκά νερά	0.5 mg/m ³
Έδαφος	90 mg/Kg
Φλοιός της γης	160mg/Kg
Ιζήματα που περιέχουν άνθρακα, θαλάσσιας προέλευσης (ασβεστόλιθος, σχιστόλιθος)	150mg Kg ⁻¹
Κάρβουνο, Ακατέργαστο Πετρέλαιο	> 1g Kg ⁻¹

1.5 Χρήσεις του βαναδίου

Οι ενώσεις του βαναδίου έχουν πλήθος εφαρμογές στις βιομηχανικές διεργασίες, όπως στην μεταλλουργία, στην παραγωγή χημικών, στη σύνθεση πολυμερών, κεραμικών και ηλεκτρονικών. Συγκεκριμένα, το βανάδιο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο συστατικό για την παρασκευή ειδικών κραμάτων με ατσάλι, γιατί προσδίδει σε αυτά μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Τέτοια κράματα χρησιμοποιούνται σε κατασκευές κτιρίων, στην κατασκευή αεροσκαφών, στην τεχνολογία του διαστήματος και στην βιομηχανία παραγωγής ατομικής ενέργειας.³

Επίσης, τα οξείδια και ορισμένα άλατα του βαναδίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, στην παραγωγή αρκετών οργανικών ενώσεων. Σε αυτές τις ενώσεις συμπεριλαμβάνονται ο μαλεϊκός ανυδρίτης, το φουμαρικό οξύ, το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το θειϊκό οξύ. Συγκεκριμένα, το πεντοξείδιο του βαναδίου V₂O₅ χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο του θείου. Η μετατροπή αυτή αποτελεί στάδιο κλειδί στην παρασκευή του θειϊκού οξέος.²

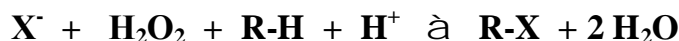
Επιπρόσθετα, διάφορες ενώσεις του βαναδίου χρησιμοποιούνται στην στίλβωση και στο σμάλτωμα σε πορσελάνες και κεραμικά είδη. Επίσης, το βανάδιο χρησιμοποιείται ως στερεωτικό βαφής στο βάνιμο και στην εκτύπωση στο βαμβάκι και το μετάξι.³

1.6 Το Βανάδιο στα Βιολογικά Συστήματα

1.6.1 Το Βανάδιο στο Ενεργό κέντρο των Ενζύμων

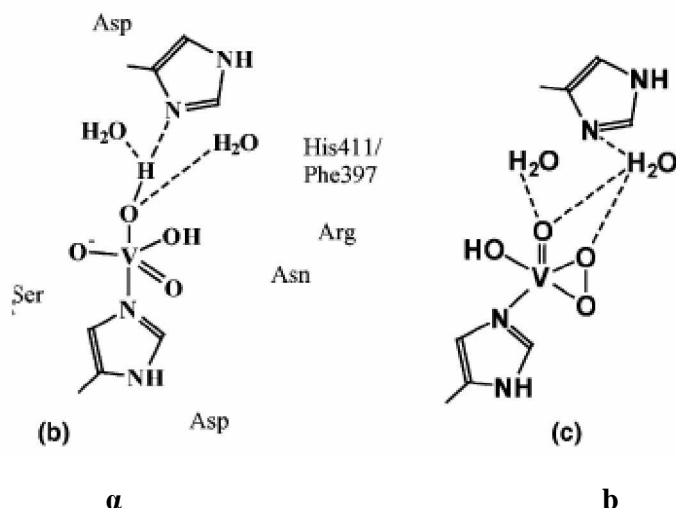
1.6.1.a V-Αλογονοϋπεροξειδάση

Οι αλογονοϋπεροξειδάσες είναι ένζυμα που ανήκουν στην ομάδα των υπεροξειδάσων. Οι αλογονοϋπεροξειδάσες καταλύουν το πρώτο στάδιο της αλογόνωσης οργανικών υποστρωμάτων, παρουσία H_2O_2 και αλογόνων σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



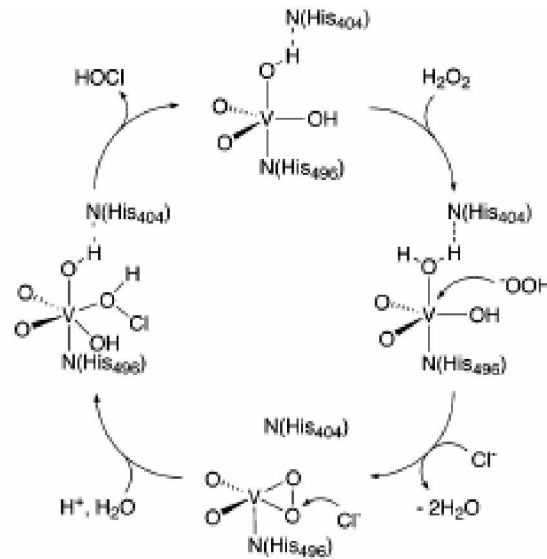
Σε αυτή την κατηγορία των ενζύμων ανήκουν, η βανάδιο-βρωμο/ιωδο υπεροξειδάση, (V-BPO, V-IPO) που έχει απομονωθεί κυρίως από θαλάσσια φύκη, και η V-χλωροϋπεροξειδάση (V-CPO), που έχει απομονωθεί από καφέ και πράσινα φύκη, λειχήνες και από ορισμένους χερσαίους μύκητες.^{4,12}

Οι V-αλογονοϋπεροξειδάσες είναι μη αιμικά ένζυμα που περιέχουν στο ενεργό τους κέντρο βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση (5+). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή του βαναδίου στο ενεργό κέντρο του ενζύμου, στην μορφή με και χωρίς την υπερόξο ομάδα (b και a αντίστοιχα). Το βανάδιο στην V-CIPO έχει δομή τριγωνική διπυραμίδα, ενώ στο υπερόξο ένζυμο η δομή του βαναδίου είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα (Σχήμα 5).^{4,13}



Σχήμα 5: Η δομή του ενεργού κέντρου της V-CPO (a) και της υπερόξο V-CPO (b)

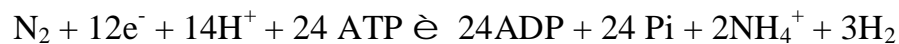
Ο προτεινόμενος μηχανισμός της οξειδωσης των αλογόνων παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου περιλαμβάνει αρχικά πρόσδεση της υπερόξο ομάδας στο βανάδιο, στην συνέχεια πρωτονίωση της υπερόξο ομάδας και προσθήκη της ομάδας του αλογόνου (Σχήμα 6).⁷



Σχήμα 6: Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής δράσης της V-BPO και της V-CPO

1.6.1.β V-Νιτρογενάση

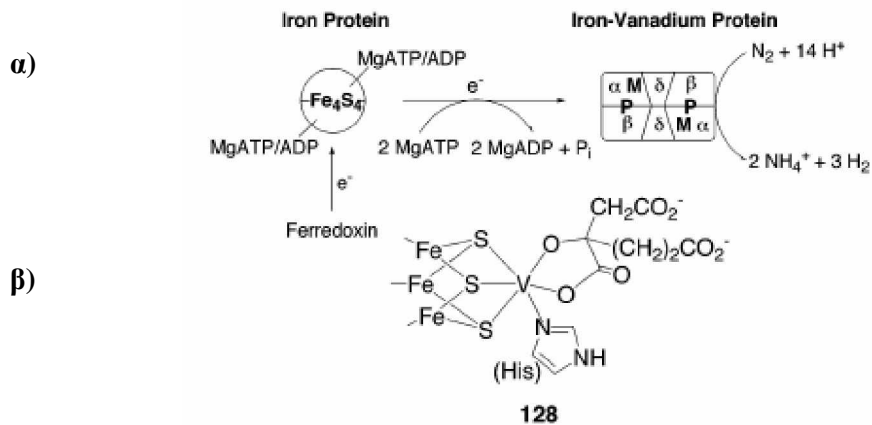
Η V-νιτρογενάση είναι μια εναλλακτική νιτρογενάση, που αντί για μολυβδαίνιο, Mo, περιέχει βανάδιο V. Η V-νιτρογενάση, όπως η Mo-νιτρογενάση, και Fe-νιτρογενάση καταλύει την μετατροπή του αζώτου σε αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:



Το ένζυμο αυτό έχει απομονωθεί από διάφορα είδη βακτηρίων (π.χ *Azotobacter chroococcum*), όταν αυτά αναπτύσσονται παρουσία βαναδίου.¹²

Η V-νιτρογενάση αποτελείται από μια πρωτεΐνη σιδήρου (4Fe-4S) και μια V-Fe πρωτεΐνη. Η V-Fe πρωτεΐνη αποτελείται από ένα εξαμερές $\alpha_2\beta_2\delta_2$.^{5,7,12,14} Οι πρωτεΐνες σιδήρου-θείου μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στην V-Fe πρωτεΐνη μέσω της

αντίδρασης υδρόλυσης του ATP.¹⁵ Η θέση δέσμευσης και αναγωγής του υποστρώματος βρίσκεται στην V-Fe πρωτεΐνη (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: α) Οργάνωση της V-νιτρογενάσης β) πιθανή δομή του ενεργού κέντρου της V-Fe πρωτεΐνης¹⁶

Στο σύμπλοκο της V-Fe πρωτεΐνης, το βανάδιο μάλλον πρέπει να είναι συνδεδεμένο με το ομοκυττρικό, όπως συμβαίνει άλλωστε και στο σύμπλοκο της Mo-Fe πρωτεΐνης. Το ομοκυττρικό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην δραστηριότητα του ενζύμου. Μετάλλαξη του γονιδίου *nifV*, που κωδικοποιεί τη συνθάση του ομοκυττρικού, είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της δραστηριότητας του ενζύμου. Το ομοκυττρικό φαίνεται ότι διευκολύνει την πρόσδεση του αζώτου N_2 , αφήνοντας πρόσβαση στο υπόστρωμα, μετά την αποσύνδεση της μιας καρβονυλικής ομάδας του από το Mo.¹⁶ Επιπρόσθετα, προτείνεται ότι το ομοκυττρικό αποτελεί μέρος ενός συστήματος παροχής πρωτονίων.¹⁷

1.6.2 Είδη που συσσωρεύουν Βανάδιο

1.6.2.α Θαλάσσιοι Οργανισμοί

Ένας από τους θαλάσσιους οργανισμούς, που περιέχουν βανάδιο σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι τα ασκίδια. Οι οργανισμοί αυτοί συσσωρεύουν βανάδιο σε ποσότητες 10^7 φορές εκείνων του βαναδίου στην θάλασσα (όπου το βανάδιο υπάρχει με τη μορφή $H_2VO_4^-$).⁵ Το βανάδιο εισέρχεται στους οργανισμούς αυτούς, μάλλον μέσω των καναλιών του φωσφορικού και θειϊκού ιόντος, και συγκεντρώνεται (πάνω

από 0.15 M) σε ειδικά κύτταρα (τα βαναδοκύτταρα). Ανάλογα με το είδος των ασκιδίων, το βανάδιο είναι παρόν κυρίως ως V(III) ή ως V(IV).^{3,5,7,18} Στους οργανισμούς αυτούς έχουν βρεθεί επίσης ορισμένα χρωμοφόρα, τα tunichromes. Τα χρωμοφόρα αυτά πιστεύεται ότι α) συμμετέχουν στην αναγωγική συσσώρευση του βαναδίου στα ασκίδια και β) και στην σταθεροποίηση του βαναδίου μέσα στα κύτταρα, δρώντας ως συμπλοκοποιητές του βαναδίου.

Ένας άλλος θαλάσσιος οργανισμός που συσσωρεύει μεγάλες ποσότητες βαναδίου είναι ορισμένα θαλάσσια σκουλήκια, τα *Pseudopotamilla Ocellata*. Οι οργανισμοί αυτοί συσσωρεύουν βανάδιο σε ποσότητες που κυμαίνονται από 350-1200μg/g. Το βανάδιο στους οργανισμούς αυτούς βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση V(III). Ο ρόλος του βαναδίου στους οργανισμούς αυτούς δεν έχει γίνει γνωστός μέχρι σήμερα.¹⁹

1.6.2.β Μανιτάρια & Μύκητες

Υπάρχουν, επίσης, ορισμένα είδη μανιταριών και ορισμένοι μύκητες, στα οποία έχει βρεθεί ότι το βανάδιο είναι παρόν σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, με το δηλητηριώδες μανιτάρι (*Amanita Muscaria*), να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (πάνω 325 ppm), κυρίως στον βολβό. Το βανάδιο στα είδη αυτά έχει απομονωθεί από μια μικρού μοριακού βάρους ένωση, την αμαβαδίνη. Το βανάδιο στην αμαβαδίνη βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση V(IV) και είναι συναρμοσμένο με το N- υδρόξυ- 2,2-ιμινο-διπροπιονικό οξύ. Ο ρόλος του βαναδίου στους οργανισμούς αυτούς δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα. Πάντως, πιστεύεται ότι το βανάδιο αποτελεί μέσον για τη μεταφορά ηλεκτρονίων.^{5,7,12,20}

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ποσότητες του βαναδίου σε διάφορα είδη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Δείγμα	Ποσότητα βαναδίου
Ασκίδια	Up to 2g Kg ⁻¹
Αγελαδινό γάλα	0.2-10 μg L ⁻¹
Ανθρώπινοι ιστοί	0.1-1 μM
Δηλητηριώδη Μανιτάρια	Up to 1g Kg ⁻¹
Φύκη	2mg Kg ⁻¹
Διάφορα φυτά	0.1-5 mg kg ⁻¹

1.6.2.γ Το βανάδιο στον άνθρωπο

Το βανάδιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλα τα ζώα και πιθανώς και για τον άνθρωπο. Το βανάδιο είναι παρόν στους περισσότερους ιστούς του ανθρώπου, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0.5-140 ng/g ξηρού ιστού. Περίπου 100-200 µg βαναδίου είναι παρόν σε ολόκληρο το ανθρώπινο σώμα, ενώ η συγκέντρωση βαναδίου στο πλάσμα κυμαίνεται γύρω στα 20 nM.²¹ Το περισσότερο από αυτό είναι εντοπισμένο στο ήπαρ, στους πνεύμονες και στα οστά (Πίνακας 3).²¹ Η ημερήσια ποσότητα βαναδίου που προσλαμβάνει ο άνθρωπος κυμαίνεται από 10-60 ng την μέρα. Τροφές πλούσιες σε βανάδιο (πάνω από 40 ng) είναι τα μαλάκια, τα μανιτάρια και ο μαϊντανός.²²

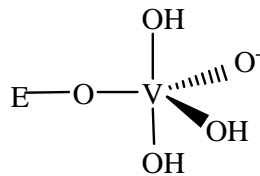
ΠΙΝΑΚΑΣ 3	
ΟΡΓΑΝΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (ng/g)
Οστά	3.5
Νύχια	110
Νεφρό	3
Ήπαρ	7
Πνεύμονες	30
Μαλλιά, Δέρμα	40

Το βανάδιο εισέρχεται στον οργανισμό συνήθως στην οξειδωτική κατάσταση V(V), και έχει βρεθεί ότι το ποσοστό του βαναδίου που απορροφάται από τον οργανισμό είναι πολύ μικρό. Περίπου το 90% του βαναδίου στο αίμα βρίσκεται στο κλάσμα του πλάσματος. Αν και πιστεύεται ότι το βανάδιο που υπάρχει στο εξωκυττάριο περιβάλλον βρίσκεται κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση V(V), στο πλάσμα η πιο διαδεδομένη μορφή του είναι η V(IV). Το βανάδιο V(V) με το που εμφανίζεται στο πλάσμα, μετατρέπεται σε βανάδιο V(IV) από την γλουταθειόνη ή άλλα αναγωγικά αντιδραστήρια, όπως το ασκορβικό οξύ, το NADH, και την κυστεΐνη. Λόγω, όμως του αερόβιου περιβάλλοντος και της παρουσίας υπεροξειδίου του υδρογόνου, το βανάδιο V(V) συνεχίζει να υπάρχει στο πλάσμα. Το βανάδιο V(V) με την μορφή του βαναδικού ιόντος και το βανάδιο V(IV), με την μορφή του βαναδυλικού ιόντος μεταφέρονται με τις πρωτεΐνες του αίματος στα διάφορα όργανα και ιστούς. Το βανάδιο V(V) μεταφέρεται κυρίως με την τρανσφερρίνη, ενώ το V(IV) με την τρασφερρίνη και με την αλβουμίνη.^{22,23}

1.7 Ο Βιολογικός Ρόλος του Βαναδίου

1.7.1 Αναστολέας ενζύμων

Οι χημικές ομοιότητες μεταξύ του βαναδικού ιόντος και του φωσφορικού ανιόντος, με την επιπρόσθετη ικανότητα του βαναδίου να αλλάζει εύκολα γεωμετρία συναρμογής, επιτρέπουν στο βαναδικό ιόν να επιδρά στην λειτουργία πολλών και διαφορετικών ενζύμων. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το βαναδικό ιόν, ορισμένες ενώσεις του βαναδίου V(V), και ορισμένα υπερόξο είδη του βαναδίου δρουν ως αναστολείς ενζύμων που σχετίζονται με τον φωσφορικό ιόν. Σε αυτά τα ένζυμα συμπεριλαμβάνονται μερικές ριβονουκλεάσες, μουτάσες και φωσφατάσες. Επιπρόσθετα, ορισμένες ενώσεις του βαναδίου έχουν βρεθεί ότι είναι αποτελεσματικοί αναστολείς σε πολλές ΑΤΡάσες, κινάσες, λυάσες και συνθετάσες. Ο τρόπος δράσης του βαναδικού ιόντος στα ένζυμα αυτά στηρίζεται στο ότι το βαναδικό ιόν μιμούμενο το φωσφορικό ιόν, παίρνει την θέση του φωσφορικού ιόντος στο μεταβατικό στάδιο του ενζύμου (Σχήμα 8).^{7,24}



Σχήμα 8: Πιθανό ενδιάμεσο στάδιο, όπου το βαναδικό ιόν μιμείται το φωσφορικό

1.7.2 Ενεργοποιητής ενζύμων

Το βαναδικό ιόν έχει βρεθεί ότι διεγείρει ορισμένα ένζυμα. Συγκεκριμένα, το βαναδικό ιόν έχει βρεθεί ότι διεγείρει ένζυμα όπως αφυδρογονάσες, επιμεράσες, και ισομεράσες. Τα ένζυμα αυτά δεν εμπλέκουν μεταφορά φωσφορικού ιόντος. Αντίθετα, αυτά είτε καταλύουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είτε προκαλούν δομικές αλλαγές. Σε μερικές περιπτώσεις, το οργανικό υπόστρωμα για τις αντιδράσεις αυτές είναι φωσφορυλιωμένες ενώσεις. Ο ρόλος της φωσφορικής ομάδας στο υπόστρωμα είναι να αυξάνει την εξειδίκευση του υποστρώματος. Έτσι, το βαναδικό ιόν, έχοντας την ικανότητα να σχηματίζει εστέρες, μπορεί να αποτελέσει ικανοποιητικό ανάλογο του φωσφορυλιωμένων ενώσεων.

Επίσης, έχει βρεθεί ότι το βαναδικό ιόν μπορεί να δράσει ως υποκατάστατο υπόστρωμα σε ένζυμα που καταλύουν αντιδράσεις μεταφοράς φωσφορικού ιόντος. Στα ένζυμα αυτά συγκαταλέγεται η αφυδραγονάση της 3-φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης.²⁵

1.7.3 Μιτογόνες και Αντικαρκινικές ιδιότητες

Μελέτες σε κύτταρα έχουν δείξει ότι το βανάδιο, διεγείρει τη διαδικασία της μίτωσης σε κυτταρικές καλλιέργειες. Το βανάδιο έχει βρεθεί ότι μπορεί να δράσει ως αυξητικός παράγοντας. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι το βανάδιο μπορεί να μιμηθεί ορισμένους αυξητικούς παράγοντες, όπως τον επιδερμικό αυξητικό παράγοντα (EGF) και τον αυξητικό παράγοντα του συνδετικού ιστού (fibroblast). Επίσης, μελέτες in vitro έχουν δείξει ότι το βαναδικό ιόν διεγείρει την διαφοροποίηση των κυττάρων των οστών και τη σύνθεση του κολλαγόνου.^{1,25}

Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι ορισμένες ενώσεις του βαναδίου παρουσιάζουν αντικαρκινικές ιδιότητες, και μπορούν να δράσουν ως χημειοθεραπευτικά αντιδραστήρια προκειμένου να εμποδίσουν την αύξηση όγκων.²⁶

1.7.4 Το Βανάδιο ως Μιμητικό της Ινσουλίνης

Μια, όμως, από τις σημαντικότερες βιολογικές λειτουργίες του βαναδίου είναι ότι αυτό μπορεί να δράσει ως μιμητικό της ινσουλίνης.^{1,7,21} Το τελευταίο σημαίνει ότι το βανάδιο μπορεί να μιμηθεί ορισμένες από τις δράσεις της ινσουλίνης. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι οι ενώσεις του βαναδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φαρμακευτικά σκευάσματα στην καταπολέμηση της ασθένειας του διαβήτη. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης των ενώσεων του βαναδίου σε σχέση με την ινσουλίνη είναι ότι τα πρώτα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τη μορφή χαπιών, αποφεύγοντας έτσι την αγωγή ινσουλίνης μέσω ένεσης. Από τις ενώσεις του βαναδίου αυτές που εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα (ως προς την ινσουλινομιμητική δράση) είναι τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου.

Ο σακχαρώδης διαβήτης (Diabetes mellitus) είναι ασθένεια με μεγάλα ποσοστά νοσηρότητας και θνησιμότητας.²⁷ Όλα τα είδη του διαβήτη χαρακτηρίζονται από υπερπαραγωγή γλυκόζης από το ήπαρ και υποχρησιμοποίηση της από τα άλλα όργανα. Ο διαβήτης μπορεί να οδηγήσει σε τύφλωση, σε νεφρικές ασθένειες και σε εκφυλιστικές νευροπάθειες.²⁸ Επίσης, ο διαβήτης συνδέεται με την

αύξηση καρδιακών επεισοδίων, με αρτηριοσκλήρωση της στεφανιαίας αρτηρίας και με παθήσεις του εγκεφάλου.²⁹

Υπάρχουν δύο είδη διαβήτη. Ο διαβήτης τύπου I (ινσουλινο-εξαρτώμενος) οφείλεται στην αυτοάνοση καταστροφή των β-παγκρεατικών κυττάρων και έχει ως αποτέλεσμα την μη έκκριση ινσουλίνης. Στην περίπτωση αυτή, η θεραπεία είναι η χορήγηση εξωγενούς ινσουλίνης. Ο διαβήτης τύπου II (μη ινσουλινο-εξαρτώμενος), οφείλεται στην μείωση της αποτελεσματικότητας της ινσουλίνης.³⁰ Η εμφάνιση του διαβήτη τύπου II σχετίζεται και με την ύπαρξη και άλλων ασθενειών, όπως υπέρταση, παχυσαρκία και καρδιοαγγειακά νοσήματα.³¹

1.7.4.a In vitro Ινσουλινο-Μιμητική Δράση του Βαναδίου

Η ινσουλινο-μιμητική δράση του βαναδίου ήταν γνωστή από παλιά. Από το 1899, πριν την ανακάλυψη της ινσουλίνης το 1921, χορήγηση από το στόμα NaVO_3 έδειξε να βελτιώνει τα συμπτώματα της ασθένειας. Τα in vitro αποτελέσματα της ινσουλινο-μιμητικής δράσης του βαναδίου επιβεβαιώθηκαν πολύ αργότερα, το 1979.^{21,32}

Το βανάδιο έχει βρεθεί ότι μιμείται πλήθος βιολογικών δράσεων της ινσουλίνης στα διάφορα είδη κυττάρων, αναστέλλοντας ή διεγείροντας ορισμένα ένζυμα που συμμετέχουν στο μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι, στα ηπατικά κύτταρα το βανάδιο διεγείρει τη γλυκόλυση, αναστέλλοντας την δράση του ενζύμου φρουκτόζη-2,6-διφωσφατάσης. Ακόμα, το βανάδιο αναστέλλει την γλυκόζη-6-φωσφατάση, που είναι το ένζυμο που συμμετέχει στην γλυκονεογένεση. Επίσης, το βανάδιο έχει βρεθεί ότι διεγείρει την αποθήκευση του γλυκογόνου στα ηπατικά κύτταρα. Σε απομονωμένα λιποκύτταρα, οι ενώσεις του βαναδίου διεγείρουν τη μεταφορά της γλυκόζης και προωθούν την οξείδωση των σακχάρων. Επιπρόσθετα, το βανάδιο διεγείρει την λιπογένεση και αναστέλλει την λιπόλυση.^{21a,33}

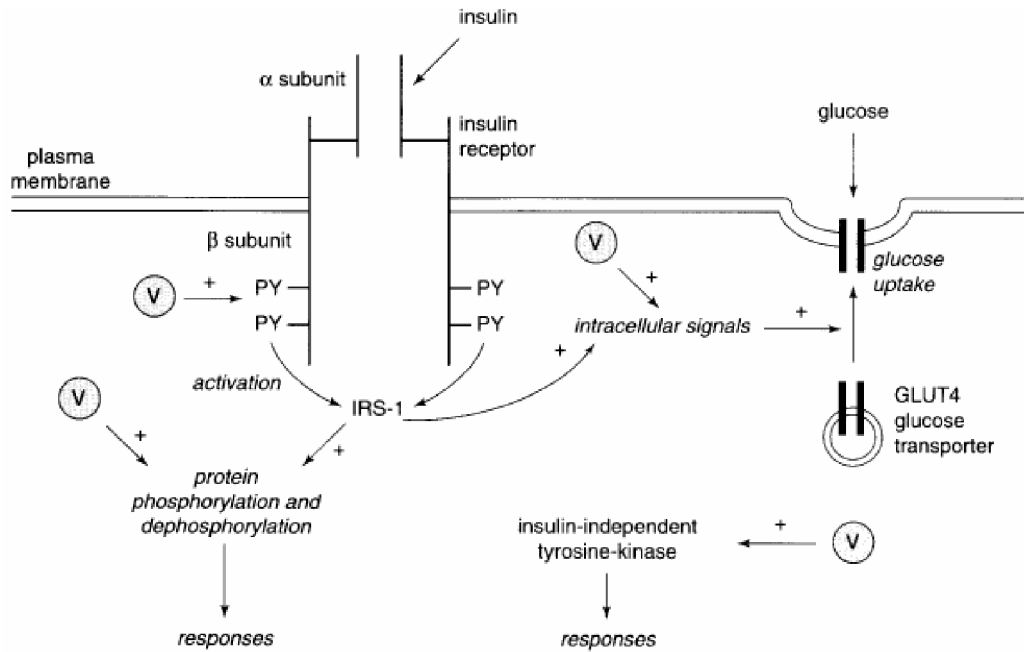
1.7.4.β In vivo δράση του βαναδίου

Χορήγηση απλών αλάτων και ενώσεων του βαναδίου σε ποντίκια με διαβήτη, είχε ως συνέπεια τη μείωση των επιπέδων της γλυκόζης στο αίμα των ποντικών μέσα σε 2-5 μέρες, καθώς και τη βελτίωση ορισμένων συμπτωμάτων του διαβήτη, όπως η υπεργλυκαιμία και η υπέρταση.²¹ Το ίδιο ενθαρρυντικά είναι και τα αποτελέσματα από αντίστοιχες μελέτες σε ανθρώπους.^{21,33} ποσότητα του βαναδίου που απαιτείται στον ορό του αίματος για την δράση του ως μιμητικό της ινσουλίνης κυμαίνεται από 10-15 μM στα τρωκτικά και 2-3 μM στον άνθρωπο.²¹

1.7.4.γ Πιθανός Μηχανισμός Δράσης του Βαναδίου

Η ινσουλίνη είναι μια ορμόνη, που εκκρίνεται από το πάγκρεας και η οποία έχει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία του μεταβολισμού. Ως ορμόνη προωθεί αναβολικές διαδικασίες και παρεμποδίζει καταβολικές διαδικασίες στους μυς, το ήπαρ και στον λιπώδη ιστό. Το μόριο της ινσουλίνης αποτελείται από δύο αλυσίδες, μια Α και μια Β. Οι δύο αλυσίδες ενώνονται με δισουλφιδικούς δεσμούς. Ο υποδοχέας της ινσουλίνης είναι μια πρωτεΐνη, η τυρόσυλο-κινάση. Η δράση της συνδέεται άμεσα με τον κυτταρικό υποδοχέα. Ο υποδοχέας αυτός είναι μια τετραμερής πρωτεΐνη, αποτελούμενη από δύο υπομονάδες α και β , $\alpha_2\beta_2$, που δρουν ως αλλοστερικά ένζυμα. Συγκεκριμένα, η α υπομονάδα αναστέλλει την δραστηριότητα τυρόσυλο-κινάσης στην β υπομονάδα. Η πρόσδεση της ινσουλίνης στην α υπομονάδα, οδηγεί σε ενεργοποίηση της δράσης της β υπομονάδας, ως κινάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αυτοφωσφορυλίωση της β υπομονάδας και την αλλαγή διαμόρφωσής της, που οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της δράσης της ως κινάσης (να φωσφορυλιώνει στόχους).³⁴

Ο μηχανισμός δράσης του βαναδίου ως μιμητικού της ινσουλίνης δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα. Ένας πιθανολογούμενος τρόπος δράσης του βαναδίου φαίνεται στο σχήμα 9. Οι μέχρι τώρα μελέτες δείχνουν, ότι οι ινσουλινομημιτική δράση των ενώσεων του βαναδίου μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της φωσφορυλίωσης του υποδοχέα της ινσουλίνης. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι οι ενώσεις του βαναδίου V(V) και τα υπερόξο σύμπλοκα του, αναστέλλουν την φωσφοτυρόσυλο φωσφατάση, PTPase, πρωτεΐνη που αποφωσφορυλιώνει τον υποδοχέα της ινσουλίνης.^{21a,35}



Σχήμα 9: Πιθανοί μηχανισμοί δράσης του βαναδίου ως μιμητικού της ινσουλίνης

Ένας άλλος πιθανός τρόπος δράσης των ενώσεων του βαναδίου είναι μέσω της διέγερσης της πρωτεΐνης MAP-κινάση (μια πρωτεΐνη που διεγείρει την μίτωση), η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στην μεταφορά του σήματος της ινσουλίνης και η οποία είναι ανεξάρτητη από την φωσφορυλίωση του υποδοχέα της ινσουλίνης.^{21a}

Ένας τρίτος τρόπος δράσης των ενώσεων του βαναδίου είναι μέσω της διέγερσης ενδογενών (όχι υποδοχέων) πρωτεϊνών. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι ενώσεις βαναδίου διεγείρουν μια κινάση την PI3-K, η οποία είναι γνωστό ότι μειώνει την δραστηριότητα της ινσουλίνης.^{21a,32, 34a}

1.8 Τοξικότητα του Βαναδίου

Μελέτες σε ανθρώπους και ζώα έδειξαν ότι τα τοξικά αποτελέσματα των ενώσεων του βαναδίου είναι συνάρτηση της χορηγούμενης δόσης, του τρόπου χορήγησης, του χρόνου εφαρμογής της θεραπείας και της φύσης της ένωσης (οξειδωτική κατάσταση και υποκαταστάτες).¹

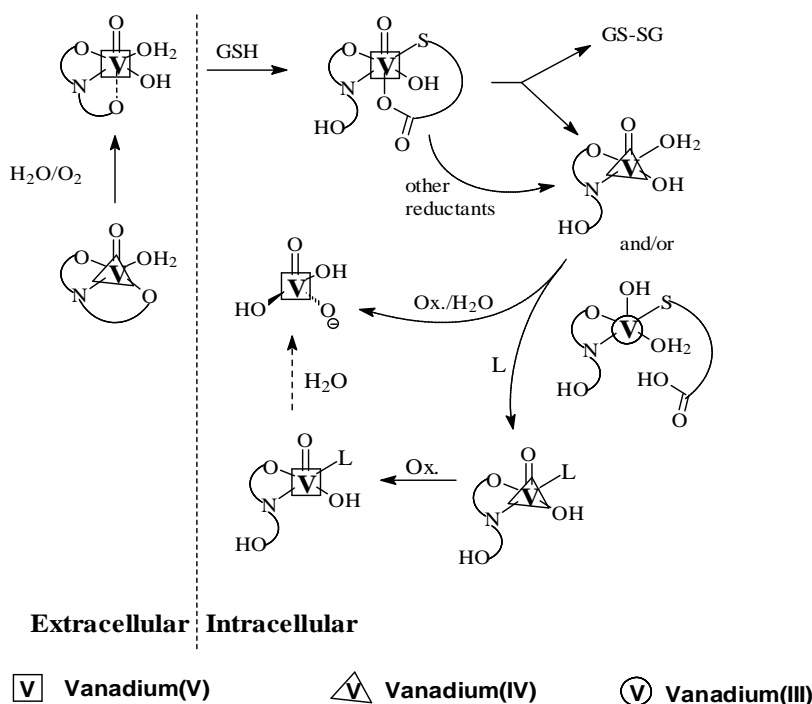
Το βανάδιο είναι ένα σχετικά τοξικό στοιχείο για τον άνθρωπο. Τα κυριότερα συμπτώματα μετά τη χορήγηση 13.5mg –22mg V/μέρα ήταν η εμφάνιση ανορεξίας, ναυτίας, απώλειας βάρους, κοιλιακών άλγεων και πτώσης του αιματοκρίτη.^{21a, 22,26b}

Οι ενώσεις του βαναδίου παρουσιάζουν μέγιστη τοξικότητα όταν χορηγούνται σε ενέσιμη μορφή, ενδιάμεση τοξικότητα όταν εισέρχονται μέσω της αναπνευστικής οδού, και την χαμηλότερη τοξικότητα όταν χορηγούνται στοματικά. Από τις ενώσεις του βαναδίου, αυτές που εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα είναι τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V), ενώ αντίθετα τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) είναι λιγότερο τοξικά. Επίσης, η τοξικότητα του βαναδίου μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση κατάλληλων υποκαταστών.¹ Τέλος, έχει βρεθεί ότι πολλές ενώσεις του βαναδίου, σε συγκεντρώσεις που θεωρούνται τοξικές δεν παρουσιάζουν ινσουλινο-μιμητική δράση, ενώ αντίθετα σε χαμηλότερες (~ 1 mM), συγκεντρώσεις (~ 0.1-0.001 mM) ορισμένες από αυτές δουν ως μιμητικά της ινσουλίνης.³⁶

Ο μηχανισμός με τον οποίο το βανάδιο δρα τοξικά δεν είναι γνωστός. Ένας αριθμός μελετών δείχνουν ότι το βανάδιο διεγείρει ή αναστέλλει ένζυμα που εμπλέκονται στην ανάπτυξη και την διαφοροποίηση του κυττάρου (όπως η κινάση της τυροσίνης).^{21a,23, 26b}

1.9 Πιθανά Είδη του Βαναδίου στα Βιολογικά Συστήματα

Η βιοδιαθεσιμότητα και η μεταφορά των ενώσεων του βαναδίου μέσα στα κύτταρα, πιθανώς να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην βιολογική δραστηριότητα του βαναδίου. Μελέτες ειδογένεσης ενώσεων του βαναδίου (με ινσουλινο-μιμητική δράση) έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές σε υδατικά διαλύματα, παρουσία βιολογικών μορίων, υφίστανται αντιδράσεις υδρόλυσης, αντιδράσεις ανταλλαγής υποκαταστάτη, και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σε μια τέτοια τυπική ένωση βαναδίου, το βανάδιο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση V(IV) και έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας. Στοματική χορήγηση, έχει σαν αποτέλεσμα την οξείδωση της ένωσης και την μερική υδρόλυσή της στο ισχυρά όξινο περιβάλλον του στομάχου. Στη συνέχεια, η ένωση απορροφάται από τη βλεννογόνο του εντέρου και τελικά μεταφέρεται μέσα στο κύτταρο. Στο μεσοκυττάριο χώρο, το σύμπλοκο V(V) μπορεί να αναχθεί παρουσία αναγωγικών, όπως η γλουταθειόνη, το ασκορβικό και το NADH σε V(IV) ή ακόμα και σε V(III). Στη συνέχεια οι ενώσεις του βαναδίου V(IV), V(III) μπορεί να επανοξειδωθούν προς V(V) (Σχήμα 10).³⁷



Σχήμα 10

Οι ενώσεις του V(IV), V(V) και V(III) μέσα στα βιολογικά υγρά αλληλεπιδρούν με διάφορα μικρά και μεγάλα βιολογικά μόρια. Ορισμένα από αυτά είναι συστατικά του ορού του αίματος και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4	
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
Αλβουμίνη	630 μ M
Τρανσφερρίνη	37 μ M
Φωσφορικό οξύ	1.10 mM
Κιτρικό οξύ	99.0 μ M
Λακτικό οξύ	1.51 mM
Οξαλικό οξύ	9.20 mM

Μελέτες ειδογένεσης σε διάλυμα που μιμείται τον ορό του αίματος (pH=7.4), και ποσότητα βαναδίου 10 μ M (απαραίτητη για ινσουλινομιμητική δράση), έδειξε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του βαναδίου V(IV) είναι συνδεδεμένη με την τρανσφερρίνη γύρω στο 68%, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα είναι συνδεδεμένη με το κιτρικό ανιόν, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 20-32 %. Επίσης, το βανάδιο βρέθηκε ότι προτιμάει να συνδέεται με το κιτρικό σε σχέση με τα άλλα μικρά βιολογικά μόρια σε ποσοστό 90%.³⁸

1.10 Βιβλιογραφία

1. Moriville, A.; Maysinger, D.; Shaver, A. *TIPS* **1998**, *19*, 452- 460.
2. Rehder, D. *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel, H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol.31; Chapter 1, pp.1-5.
3. Crans, D.; C.; Amin S.; Keramidias, A. *Chem. Biochem.*, Part 1, Vanadium in the Environment **1998**, John Wiley & Sons, Inc., 74-95.
4. Djordjevic, C.; Lee-Renslo, M.; Sinn, E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 97-102.
5. Rehder, D. *Biomaterials*, **1992**, *5*, 3-12.
6. Kaim, W.; Schewederski, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in Chemistry of Life*; John Wiley & Sons Ltd, 1994; pp.233.
7. a) Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849-902.
8. M. Krauss, H. Bash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3630-3634.
9. Stankiewicz et al, *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 9, pp.287-324.
10. Crans, C. *Metal Ions in Biological Systems* Sigel; H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 5, pp.147-153.
11. Djordjevic, C. *Metal Ions in Biological Systems* Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 18, pp.595-616.
12. a) Rehder, D. *Angew. Chem. Int.Engl.* **1991**, *30*, 148-167.
13. a) Butler, A.; Walker J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1934-1944, b) Wever, R.; Kustin, K. *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 81-111, c) Butler, A. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 279-285, d) Littlechild, J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 28-34.
14. Eady, R.; Leigh, J. *J Chem. Soc Dalton Trans* **1994**, 2739-2747.
15. Smith, B.; E.; Durrant, M.; Fairhurst, S.; Gormal, C. A.; Grönberg, K. L. C.; Henderson R. A.; Ibrahim, S. K.; Gall T.; Pickett C. J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 669-687.
16. Dieter, R. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 133-136.
17. a) Grönberg, K. L.; Gormal, C. C. A.; Durrant, M. C.; Smith, B. E.; Henderson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10613-10621, b) Pickett, C. J. *J.B.I.C.*, **1996**, *1*, 601-606, c) Coucouvanis, D. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 594-600.

18. Garner, D.; Armstrong, E. M. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 17-20, b) Bulter, A.; Carrano, C. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *109*, 61-105, c) Michibata, H.; Uyama, T.; Ueki, T.; Kanamon, K. *Micr. Res. Techn.* **2002**, *56*, 421-434.
19. Ishii et al., *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 14, pp.491-509.
20. Bayer, *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 12, pp.408-421.
21. a) Brichard, S.; Henquin, J. *TIPS* **1995**, *16*, 265-270, b) Sakurai, H.; Fujisawa, Y.; Fujimoto, S.; Yasui, H.; Takino, T. *J. Tr. Elem. Exper. Medic.* **1999**, *12*, 393-401.
22. Nielsen, F. H. *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 16, pp. 543-573.
23. Mukherjee, B.; Patra, B.; Mahapatra, S. Banerjee, P. Tiwari, A. Chatterjee, M. *Toxicology Lett.* **2004**, *150*, 135-143.
24. Stankiewicz, P. J.; Tracey, A. S.; Crans, D. C., *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 9, pp.287-324.
25. Stankiewicz, P. J.; Tracey, A. S., *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 8, pp.249-285.
26. a) Djordjevic, C. *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, Chapter 18, pp.595-616, b) Evangelou, A. M. *Onc. Hem.* **2002**, *42*, 249-265.
27. Zimmet, P.; Alberti, G.; Shaw J. *Nature* **2001**, *414*, 782-787.
28. Etcheverry, S.; Crans, D.; Keramidis, A.; Cortizo, A. *Arch. Biochem. Bioph.* **1997**, *338*, 7-14.
29. a) Brownlee, M. *Nature* **2001**, *413*, 813-820, b) Schechter, M.; Merz, N. *J. Am. Col. Card.* **2000** *35*, 300-307, c) Gispen, W.; Biessels, G. *TINS* **2000**, *23*, 542-545.
30. Mathis, D.; Vence, L.; Benoist, C. *Nature* **2001**, *414*, 792-798.
31. a) Sakurai, H.; Kojima, Y.; Yoshikawa, Y.; Kawabe K.; Yasui, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 187-198.
32. Schecter, Y.; Goldwasser, I.; Mironchik.; Fridkin, M.; Gefel, D. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 3-11.

33. Orvig, C.; Thompson, K. H.; Battel, M.; McNeil, J. H. *Metal Ions in Biological Systems*; Sigel H. and Sigel, A., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1995; Vol. 31, chapter 17, pp.575-594.
34. a) Saltiel, A. R.; Kahn, R. ; *Nature*, **2001**, *414*, 799-806
35. a) Moller, D. E. *Nature* **2001**, *414*, 821-827, b) Hulley, P.; Davison, A.; *J. of Tr. Elem. Exp. Med.* **2003**, *16*, 281-290.
36. Rehder, D. *J. Bio Inorg Chem.* **2002**, *7*, 384-396.
37. Rehder, D.; Pessoa, J. C.; Geraldes, C. ; Margarida, M.; Castro, C. A.; Kabanos, T.; Kiss, T.; Meier, B.; Micera, G.; Pettersson, L. Rangel, M.; Salifoglou, A.; Turel, I.; Wang, D. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 384-396.
38. Kiss, T.; Kiss, E.; Garribba, E.; Sakurai, H. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 65-73.

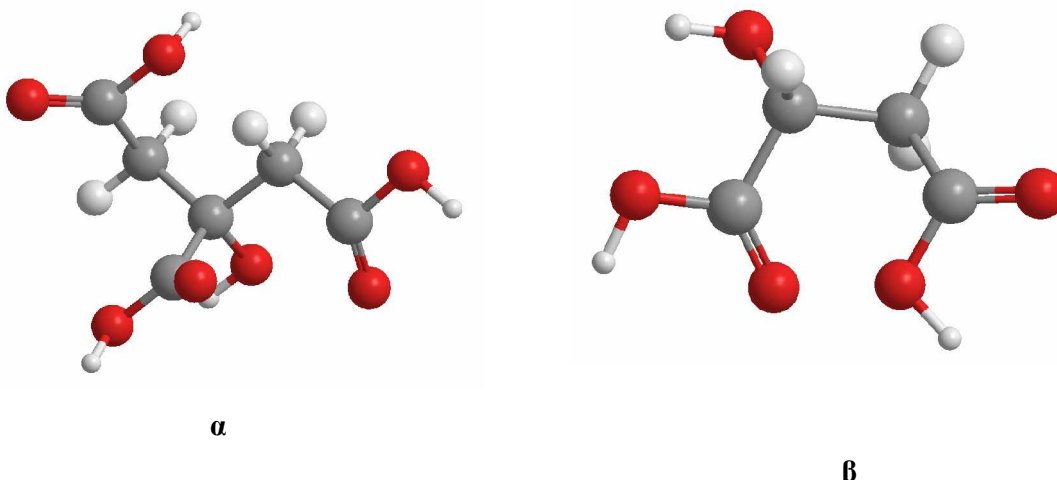
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ & ΤΟ ΜΗΛΙΚΟ ΟΞΥ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα οργανικά οξέα έχουν αποδειχθεί ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στις διάφορες βιολογικές διαδικασίες.¹ Ξεχωριστής σημασίας οξέα είναι τα α -υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, η εμπλοκή των οποίων αφορά πολλές βιολογικές διεργασίες σε φυτά και έμβιους οργανισμούς. Το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ ανήκουν στην κατηγορία των ασθενών οργανικών οξέων, και η δομή του φαίνεται στο σχήμα 1. Το κιτρικό οξύ είναι ένα α -υδροξυ-τρικαρβοξυλικό οξύ με pK_a 3.17, 4.77, και 5.19, ενώ το μηλικό οξύ είναι ένα α -υδροξυ-δικαρβοξυλικό οξύ με pK_a : 3.40, και 5.11.

Το κιτρικό οξύ μπορεί να δράσει ως τετραδοντικός υποκαταστάτης, χρησιμοποιώντας ως θέσεις δέσμευσης με μέταλλα τις τρεις καρβοξυλικές ομάδες και την αλκοολική ομάδα. Αντίστοιχα, το μηλικό οξύ μπορεί να δράσει ως τριδοντικός υποκαταστάτης, χρησιμοποιώντας ως θέσεις δεσμεύσεις τις δύο καρβοξυλικές ομάδες και την αλκοολική ομάδα.



Σχήμα 1: Στο **α** φαίνεται η δομή του κιτρικού οξέος, και στο **β** η δομή του μηλικού οξέος. Οι σφαίρες με το κόκκινο χρώμα παριστάνουν τα άτομα των οξυγόνων, οι σφαίρες με το γκρι χρώμα είναι τα άτομα του άνθρακα, και οι σφαίρες με το άσπρο τα άτομα του υδρογόνου.

2.2 Βιολογικός ρόλος του κιτρικού και του μηλικού οξέος

Το κιτρικό και το μηλικό οξύ βρίσκονται στους ιστούς και στα υγρά όλων των φυτών, αλλά και πολλών έμβιων οργανισμών. Σε μεγάλες ποσότητες συναντώνται στα φρούτα και στα λαχανικά. Η μεγαλύτερη πηγή του μηλικού οξέος είναι το μήλο, και του κιτρικού οξέος τα διάφορα εσπεροειδή. Επίσης, τόσο το κιτρικό όσο και το μηλικό οξύ παράγονται στο ανθρώπινο σώμα, στις διάφορες βιοχημικές πορείες. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος στο ανθρώπινο πλάσμα είναι περίπου 0.1 mM^2 , ενώ στα οστά και στα δόντια κυμαίνεται σε 0.3% . Επιπρόσθετα, τα μόρια αυτά έχουν ανιχνευθεί και στον αιματοεγκεφαλικό φραγμό (blood-brain barrier).

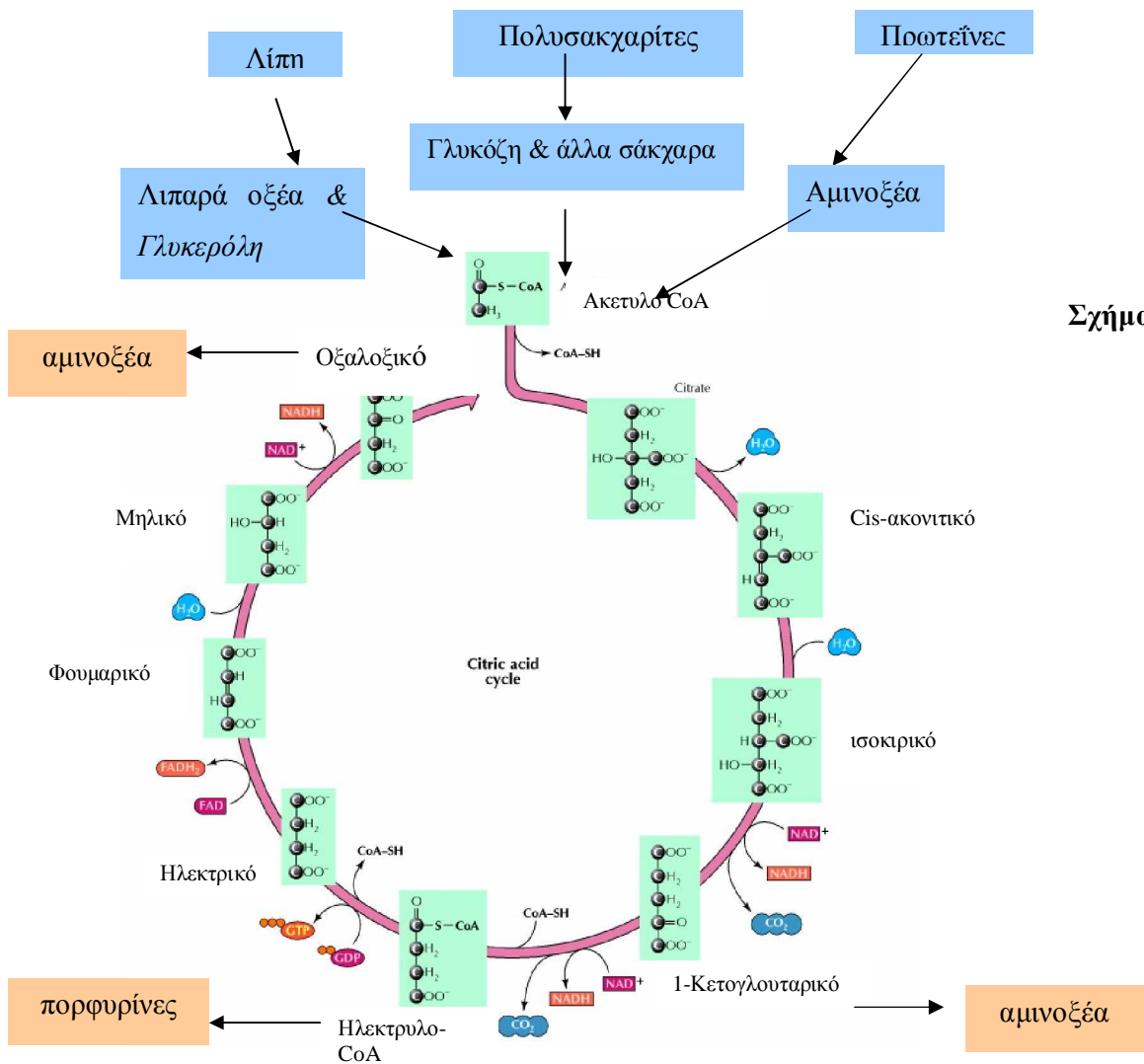
Τόσο το κιτρικό όσο και το μηλικό οξύ συμμετέχουν σε διάφορες βιοχημικές διαδικασίες, και αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα του μεταβολισμού. Αποτελούν δύο από τα βασικά βιολογικά μόρια που συμμετέχουν στην διαδικασία φυσιολογικής οξειδωσης των λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων προς διοξειδίο του άνθρακα και νερό. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως κύκλος του κιτρικού ή κύκλος του Krebs, και λαμβάνει χώρα μέσα στη μιτοχονδριακή μήτρα.³

Ο κύκλος αυτός είναι η τελική κοινή πορεία για την οξειδωση των καύσιμων μορίων. Στο σύνολό του ο κύκλος του Krebs αφορά α) την αποικοδόμηση μεγάλων οργανικών μορίων (καύσιμα μόρια), που προέρχονται από την διατροφή, και β) την εξοικονόμηση με αυτόν τον τρόπο, από την πλευρά του κυττάρου, της απαραίτητης ενέργειας για την ανάπτυξη και την διαίρεσή του. Πριν όλα αυτά τα μεγάλα μόρια, που αναφέρονται παραπάνω μπουν στον κύκλο του κιτρικού οξέος, έχουν υποστεί διαδικασία αποικοδόμησης, η οποία τα έχει φέρει στη μορφή ενώσεων με δύο άνθρακες, την γνωστή μορφή του ακετύλο-συνενζύμου Α (CoA). Το CoA εισάγεται στον κύκλο και οδηγείται στην διάσπασή του προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και ενέργειας.

Ο κύκλος αποτελείται από οκτώ στάδια, τα οποία καταλύονται από οκτώ διαφορετικά ένζυμα (Σχήμα 2). Ο κύκλος αρχίζει όταν το ακετύλο-συνένζυμο Α αντιδρά με το οξαλικό οξύ και δίνει το κιτρικό οξύ. Στην συνέχεια, ακολουθούν όλα τα άλλα βήματα, τα οποία καταλήγουν στην αναγέννηση του οξαλικού και την παραγωγή δύο μορίων διοξειδίου του άνθρακα. Ενέργεια παράγεται σε αρκετά από τα στάδια του κύκλου. Όλα τα στάδια περιλαμβάνουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, και έτσι η ενέργεια μετάγεται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από το ένα υπόστρωμα

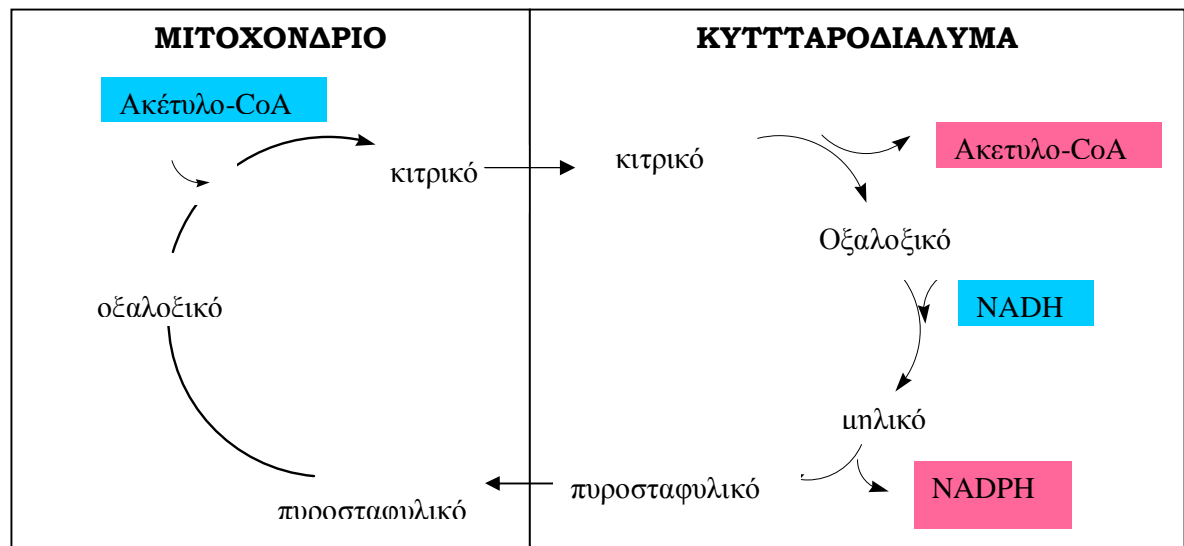
στο άλλο. Τελικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή τριών μορίων NADH από την αναγωγή τριών μορίων NAD⁺, και η παραγωγή ενός μορίου FADH₂ από την αναγωγή ενός μορίου FAD.

Στην συνέχεια, τα μόρια αυτά μεταφέρουν την ενέργειά τους, συμμετέχοντας στο τρίτο στάδιο της κυτταρικής αναπνοής, όπου και απελευθερώνεται ενέργεια. Η ενέργεια αυτή μπορεί να μετατραπεί σε ATP μέσω της οξειδωτικής φωσφορύλωσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την διάρκεια του κύκλου του κιτρικού οξέος, παράγονται πολλές πρόδρομες ενώσεις για διάφορες βιοσυνθετικές πορείες, όπως για παράδειγμα το ηλεκτρυλο-CoA, το οποίο χρησιμοποιείται για την βιοσύνθεση των πορφυρίνων, και τα α-κετογλουταρικό και οξαλοξικό οξύ, τα οποία συμμετέχουν στη βιοσύνθεση ορισμένων αμινοξέων.



Σχήμα 2

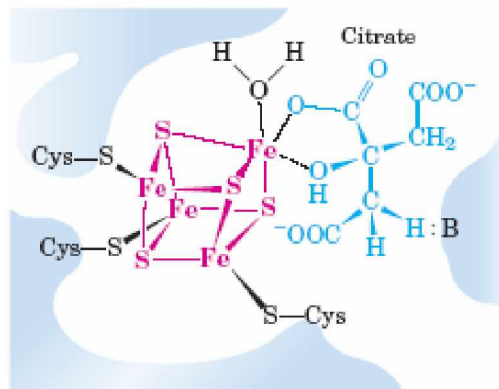
Επίσης, το κιτρικό και το μηλικό οξύ συναντώνται στην πορεία σύνθεσης των λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα, το κιτρικό οξύ χρησιμεύει στην μεταφορά ακετυλοομάδων από τα μιτοχόνδρια στο κυτταρόπλασμα. Η μεταφορά ακετυλοομάδων από τα μιτοχόνδρια στο κυτταρόπλασμα πραγματοποιείται με την διάσπαση του κιτρικού σε οξαλοξικό και ακέτυλο -CoA. Το οξαλοξικό στην συνέχεια, προκειμένου να επιστρέψει στα μιτοχόνδρια (η εσωτερική μιτοχονδριακή μεμβράνη είναι αδιαπέραστη από το οξαλοξικό), μετατρέπεται από μια σειρά αντιδράσεων σε μηλικό οξύ και στην συνέχεια σε πυροσταφυλικό.^{3c}



Σχήμα 3: Μεταφορά της ακέτυλο-CoA από τα μιτοχόνδρια στο κυτταρόπλασμα

Επιπλέον, το κιτρικό οξύ είναι παρόν στο ένζυμο της *nifV* νιτρογενάση, στην θέση του ομοκιτρικού. Η *nifV* νιτρογενάση είναι μια νιτρογενάση στην οποία το γονίδιο *nifV* έχει μεταλλαχτεί, με αποτέλεσμα την ύπαρξη κιτρικού στην θέση του ισοκιτρικού.⁴

Επιπρόσθετα, το κιτρικό οξύ συμμετέχει σε ένα μεγάλο αριθμό ενζυμικών συστημάτων. Ως υπόστρωμα το κιτρικό δεσμεύεται στο ενεργό κέντρο της ακονιτάσης (ένζυμο που καταλύει την ισομερείωση του κιτρικού σε ισοκιτρικό).^{3c} Το ένζυμο της ακονιτάσης αποτελείται από πρωτεΐνες Fe-S. Το κιτρικό οξύ στο ένζυμο της ακονιτάσης, δεσμεύεται στο σύμπλοκο του Fe-S (Σχήμα 4). Το κιτρικό οξύ φαίνεται να δρα ως δότης και αποδέκτης πρωτονίων.



Σχήμα 4: Το ενεργό κέντρο της ακονιτάσης

Η δομή του κιτρικού και του μηλικού οξέος τους καθιστά άριστους χηλικοποιητές. Η δυνατότητα συναρμογής του κιτρικού οξέος με μεταλλικά ιόντα α) επιφέρει αλλαγές στην διαλυτότητα των μετάλλων αυτών, και β) επηρεάζει σημαντικά την βιοδιαθεσιμότητά τους καθώς και την μεταφορά στα διάφορα βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι οργανικά μόρια όπως το κιτρικό οξύ (και τα αμινοξέα) αυξάνουν την απορρόφηση του σιδήρου.

2.3 Χρήσεις του Κιτρικού Οξέος

Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και αρωματικό στα τρόφιμα και στα μαλακά ποτά. Επίσης, άλατα του κιτρικού οξέος με διάφορα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε πολλά συμπληρώματα διατροφής, για να μετατρέψουν τα μέταλλα αυτά σε βιοδιαθέσιμα είδη. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το ανθρακικό νάτριο, σε πολλά αναβράζοντα δισκία. Η αντίδραση του κιτρικού με το ανθρακικό νάτριο προκαλεί παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, που βοηθάει στη γρήγορη διάλυση των δισκίων στο νερό.

Η ικανότητα του κιτρικού οξέος να συμπλοκοποιείται με μέταλλα το καθιστά άριστο συστατικό στα διάφορα είδη καθαρισμού, επειδή δεσμεύει τα μέταλλα από το σκληρό νερό. Επίσης, χρησιμοποιείται στην γεωργία προκειμένου να δεσμεύσει τοξικά μέταλλα, όπως το αργίλιο Al.

2.4 Βιβλιογραφία

1. Glusker, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 345-352.
2. Martin, R. J. *Inorg. Biochem.* **1986**, *28*, 181.
3. Lybert, S. *Βιοχημεία*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, 1995, Vol. 1, pp.391-448.
4. Dieter, R. J. *Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 133-136.

2.5 Σκοπός της εργασίας

Αναμφισβήτητα, η βιολογική δράση του βαναδίου είναι σημαντική. Όμως, παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα, η έλλειψη βασικών γνώσεων για την ινσουλινομιμητική δραστηριότητα του βαναδίου είναι εμφανής. Επιπλέον, η βιολογική αυτή δραστηριότητα του βαναδίου, προέρχεται από την βιοδιαθεσιμότητα και την διαλυτότητα ενεργών μορφών του βαναδίου σε βιολογικά υγρά. Διαλυτές μορφές βαναδίου είναι δυνατόν να υπάρξουν υπό την μορφή συμπλόκων παρουσία οργανικών υποκαταστατών (αμινοξέα, πεπτίδια, οργανικά οξέα, κ.ά.) ή βιολογικών μακρομορίων (π.χ. αλβουμίνη, τρανσφερίνη, κ.ά.). Τα είδη αυτά του βαναδίου βιοκατανέμονται ανάλογα με την συγκέντρωση των αντιδρώντων υλικών και το pH του διαλύματος (ειδογένεση = speciation). Έτσι, κάποια από αυτά τα είδη εμφανίζουν χημική δραστηριότητα λόγω της συγκεκριμένης φύσης και των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Επομένως, προκειμένου να διευκρινιστεί η βιολογική δράση του βαναδίου, είναι απαραίτητη η μελέτη αλληλεπίδρασης του βαναδίου τόσο με τα μεγάλα βιομόρια (πρωτεΐνες) όσο και με μόρια τα χαμηλής μοριακής μάζας. Χωρίς να παραγνωρίζουμε την συμβολή των αλληλεπιδράσεων του βαναδίου με μεγάλα βιομόρια, στη διατριβή αυτή, ασχοληθήκαμε με τις αλληλεπιδράσεις του βαναδίου με χαμηλής μοριακής μάζας μόρια. Αυτά περιλαμβάνουν οργανικούς συμπλοκοποιητές που παίζουν ρόλο στην φυσιολογία του ανθρώπου. Από τους φυσιολογικούς υποκαταστάτες επιλέχθηκαν τα α-υδροξυ-καρβοξυλικά οξέα, όπως το κιτρικό οξύ και το μηλικό οξύ. Τόσο το κιτρικό όσο και το μηλικό οξύ συμμετέχουν σε διάφορες βιοχημικές διαδικασίες, αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα του μεταβολισμού (κύκλος του κιτρικού οξέος), και είναι παρόντα στο πλάσμα του αίματος.

Ένας τρόπος μελέτης της αλληλεπίδρασης του βαναδίου με τα μόρια αυτά είναι η συνθετική προσέγγιση. Σκοπός της προσέγγισης αυτής είναι ο προσδιορισμός διαλυτών και βιοδιαθέσιμων ειδών βαναδίου, ο πλήρης δομικός, φασματοσκοπικός και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός τους, και η συσχέτιση των δομικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ειδών αυτών με την πιθανή βιολογική τους δράση.

Δεδομένου ότι η υδατική (βιο)χημεία του βαναδίου συνδέεται άμεσα με τρεις οξειδωτικές καταστάσεις, από τις οποίες οι δύο θεωρούνται επικρατέστερες (V(III), V(IV)) ενώ η τρίτη (V(III)) έχει διερευνηθεί λιγότερο, μελετήθηκε η

αλληλεπίδραση του βαναδίου στις οξειδωτικές καταστάσεις V(V, IV) με το κιτρικό οξύ σε ένα εύρος pH. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δομικά και φασματοσκοπικά σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) και V(V) με το κιτρικό οξύ σε ένα μεγάλο εύρος pH. Η επιλογή του pH ήταν συνάρτηση των φυσιολογικών τιμών pH και των pK του κιτρικού οξέος.

Επιπρόσθετα, επειδή το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι φυσιολογικός υποκαταστάτης, και γνωρίζοντας ότι τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου παρουσιάζουν μια αυξημένη ινσουλινομιμητική δράση, μελετήθηκε το τριαδικό σύστημα βανάδιο, κτρικό/μηλικό οξύ, και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δομικά και φασματοσκοπικά υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου τόσο με το κιτρικό όσο και με το μηλικό οξύ σε ένα μεγάλο εύρος pH.

Περαιτέρω, για να υπάρχει μια ολοκληρωμένη εικόνα των ειδών του βαναδίου, παρόμοια με αυτή της μελέτης υδατικής ειδογένεσης, όπου παρουσιάζονται τα προτεινόμενα είδη βαναδίου σε σχέση με το pH, έγινε χημική συσχέτιση των συνθετικών συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σύνδεση των ενώσεων του βαναδίου συγκεκριμένης οξειδωτικής κατάστασης με βάση το pH. Δηλαδή, σύμπλοκα του βαναδίου της ίδιας οξειδωτικής κατάστασης που είχαν συντεθεί σε διαφορετικά pH αλληλοσυνδέθηκαν (μέσω χημικής δραστηριότητας).

Επίσης, προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός οξείδωσης και αναγωγής των συμπλόκων του βαναδίου, διαδικασία που λαμβάνει χώρα στις διάφορες βιολογικές διεργασίες, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) και V(V) μεταξύ τους. Επιπλέον, για να διερευνηθεί ο μηχανισμός προσθήκης και απομάκρυνσης της υπερόξο ομάδας από τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V και IV) με το κιτρικό οξύ, πραγματοποιήθηκε χημική συσχέτιση των συμπλόκων του βαναδίου με τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου.

Στα παρακάτω κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η σύνθεση, ο δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός α) των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ, και η χημική δραστηριότητά τους σε σχέση με το pH (κεφάλαιο 4), β) των συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ, και η χημική δραστηριότητά τους σε σχέση με το pH (κεφάλαιο 5), γ) των υπερόξο ενώσεων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ, και η χημική δραστηριότητα των συμπλόκων σε σχέση με το pH (κεφάλαιο 6), και δ) του

μικτού υπερόξο-όξο συμπλόκου του βαναδίου με το κιτρικό οξύ (κεφάλαιο 7). Στο κεφάλαιο 8, παρουσιάζεται η μελέτη της χημικής δραστηριότητας των συμπλόκων του βαναδίου V(V), με την επίδραση οξειδωτικών αντιδραστηρίων (υπεροξειδίου του υδρογόνου), και με την επίδραση της θερμοκρασίας. Στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα σύμπλοκα του βαναδίου με το μηλικό οξύ, και στο κεφάλαιο 10 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της παρούσας εργασίας. Τέλος, στο κεφάλαιο 3 γίνεται αναφορά στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

3.1 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων –X

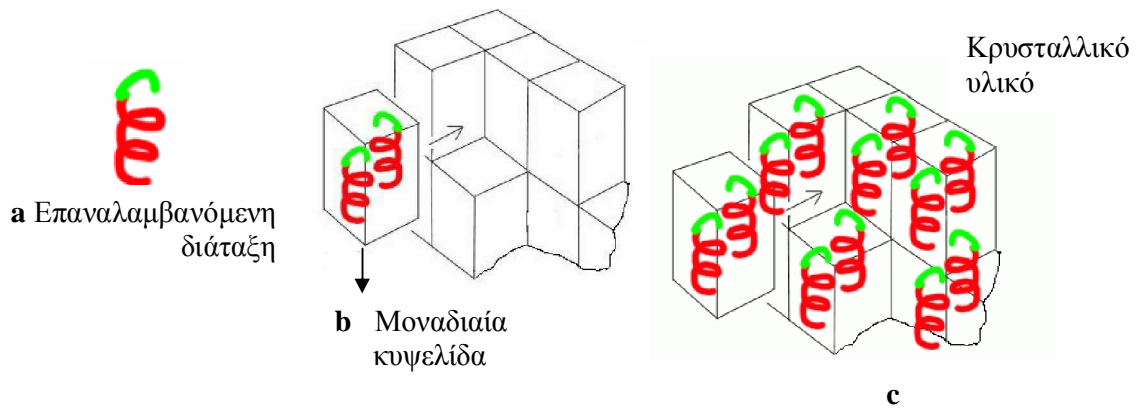
3.1.1 Εισαγωγή

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895, από τον γερμανό φυσικό Rongen. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα, με μήκος κύματος της τάξης των 10^{-12} 10^{-9} m, και όπως συμβαίνει με το φως, οι αλληλεπιδράσεις τους με την ύλη υπαγορεύονται και περιγράφονται από κβαντικές σχέσεις. Η ακτίνες X σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και η σκέδαση αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Σήμερα η περίθλαση ακτίνων X έχει γίνει μια πολύ σημαντική τεχνική, διαθέσιμη και εύκολη για τον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής των κρυσταλλικών υλικών.

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θέσης των ατόμων στο κρύσταλλο. Η κρυσταλλογραφία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την συμμετρία του μορίου στο χώρο και για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Η μέθοδος αυτή αναλύει τα αποτυπώματα της περίθλασης (diffraction pattern) που δημιουργούνται όταν δέσμη ακτίνων X στοχεύσει το δείγμα ¹

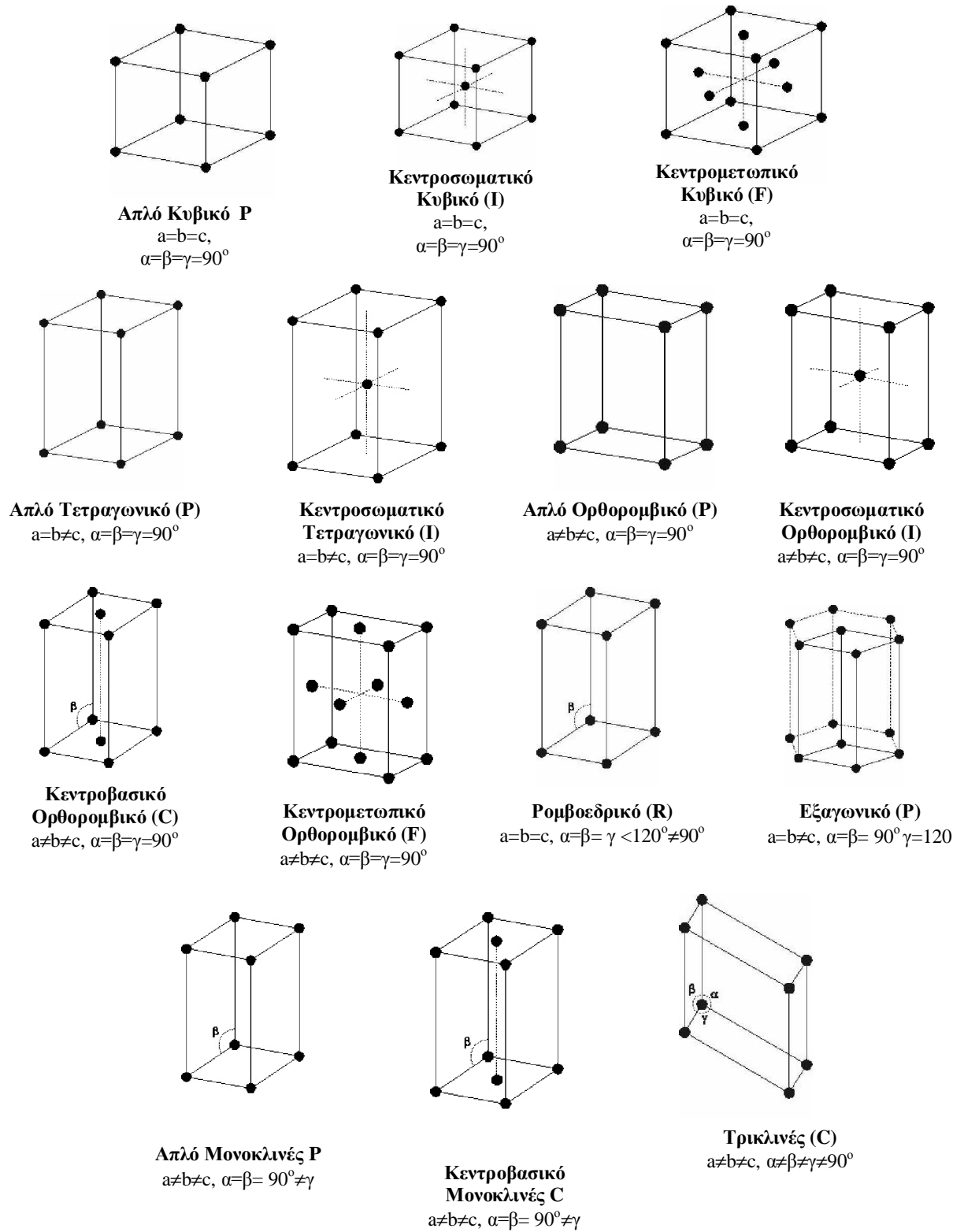
3.1.2 Κρυσταλλικό Πλέγμα

Ο κρύσταλλος είναι μια τρισδιάστατη διάταξη δομών που μπορεί να περιγραφεί ως μια επανάληψη όμοιων μοναδιαίων κυψελίδων. Η επαναλαμβανόμενη διάταξη μπορεί να είναι ένα άτομο ή ένα μόριο. Η μοναδιαία κυψελίδα είναι η μικρότερη και απλούστερη τρισδιάστατη μονάδα, από την οποία μπορούν να παραχθούν τα τρισδιάστατα περιοδικά μοτίβα. Οι μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να αποτελείται από μερικές όμοιες ασύμμετρες μονάδες. Επιπρόσθετα, οι ομάδες συμμετρίας περιγράφουν την συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας και υπάρχουν 230 παραλλαγές.



Σχήμα 1: **a** η επαναλαμβανόμενη διάταξη, **b** μοναδιαία κυψελίδα, **c** κρυσταλλικό υλικό

Για να οριστεί η μοναδιαία κυψελίδα απαιτούνται έξι παράμετροι: οι τρεις ακμές τις κυψελίδας (a, b, c) και οι τρεις γωνίες (α , β , γ). Με σύμβαση, ως α ορίζεται η γωνία μεταξύ των ακμών b και c, ως β η γωνία μεταξύ των a και c, και τέλος ως γ η γωνία μεταξύ των a και b. Υπάρχουν επτά πιθανοί κύριοι τύποι μοναδιαίων κυψελίδων. Εκτός, όμως, από αυτές υπάρχουν άλλες επτά σημαντικές δομές πλέγματος και όλες μαζί αποτελούν τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais (Σχήμα 2).^{2,3}



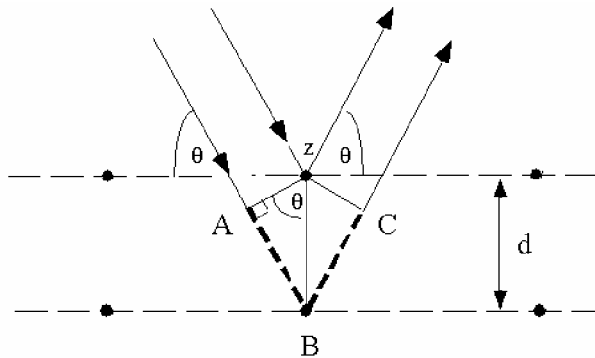
Σχήμα 2: Τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais

3.1.3 Νόμος του Bragg

Η σκέδαση από πολλαπλή σχισμή είναι παρόμοια με αυτή που συμβαίνει όταν ακτινοβολία σκεδάζεται από μια περιοδική δομή, όπως στην περίπτωση ενός κρυστάλλου. Ο νόμος του Bragg, χρησιμοποιείται στην κρυσταλλογραφία, για τον προσδιορισμό της δομής του κρυσταλλικού υλικού, βάσει της γωνίας σκέδασης της ακτίνας από τα άτομα κρυσταλλικού. Περιγράφεται δε από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, n είναι ένας ακέραιος αριθμός, d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, και θ είναι η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.¹

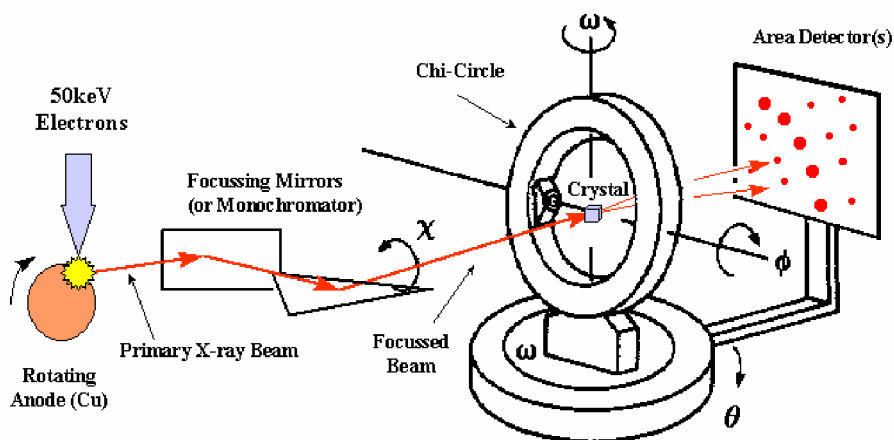


Σχήμα 3: Συμβολή από γειτονικές σειρές ατόμων που απέχουν απόσταση d

3.1.4 Πειραματική Μέτρηση της Περίθλασης

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων X, απαιτείται πηγή των ακτίνων X. Ένας συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X πετυχαίνεται όταν ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί με διάφορες δυναμικού μεταξύ 10^3 και 10^6 V πέσουν σε ένα μεταλλικό στόχο. Μια συχνά χρησιμοποιημένη συχνότητα είναι αυτή των 0.154 nm, που παράγεται από χαλκό. Ένας άλλος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι από εκπομπή σωματιδίων υψηλής ενέργειας (synchrotron radiation). Η αρχική δέσμη ακτίνων X μετατρέπεται σε μονοχρωματική ακτινοβολία με την χρήση μονοχρωμάτορα ή με εστιάζοντες φακούς. Αφού η δέσμη περάσει από συσκευή παραλληλοποίησης,

από τη οποία διέρχεται ήλιο, περνάει από το κρύσταλλο που είναι στερεωμένος στην κορυφή μιας πολύ λεπτής υάλινης ράβδου, η οποία συναρμολογείται στην κεφαλή ενός γωνιόμετρου. Η μηχανική αυτή διάταξη επιτρέπει την περιστροφή του κρυστάλλου σε τρία ορθογώνια επίπεδα, έτσι ώστε ο κρύσταλλος να εστιάζει στην δέσμη ακτίνων X και να επιτυγχάνεται το μέγιστο της έντασης των σκεδαζόμενων ακτίνων X. Οι σκεδαζόμενες ακτίνες X στη συνέχεια καταγράφονται χρησιμοποιώντας image plates, multiwire detectors ή διάφορα είδη κάμερας.^{1,3}



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας συλλογής κρυσταλλογραφικών δεδομένων

Τα μοτίβα της περίθλασης, μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και την συμμετρία του μορίου. Με την χρήση της μαθηματικής εξίσωσης μετασχηματισμού Fourier, τα μοτίβα περίθλασης μπορούν να μετασχηματιστούν σε χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας. Οι χάρτες αυτοί δείχνουν ισουψείς γραμμές της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Αφού τα ηλεκτρόνια περιβάλλουν τα άτομα, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η θέση των ατόμων. Για την απόκτηση τρισδιάστατης εικόνας, τα κρύσταλλα περιστρέφονται, ενώ ένας ανιχνευτής παράγει δισδιάστατο χάρτη ηλεκτρονικής πυκνότητας για κάθε γωνία περιστροφής. Η τρίτη διάσταση δημιουργείται με την σύγκριση των περιστροφών του κρυστάλλου με εικόνες εν σειρά. Αυτή τη μέθοδο την χρησιμοποιούν προγράμματα σε υπολογιστές για να δημιουργήσουν την τρισδιάστατη εικόνα.^{1,3}

3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

3.2.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική που παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την δομή των ενώσεων καθώς και για την καθαρότητα τους. Η περιοχή του υπερύθρου βρίσκεται μεταξύ της περιοχής του ορατού και των μικροκυμάτων. Η περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται στο εγγύς, στο μέσο και στο άπω.

Περιοχή	Μήκος κύματος (nm)	Κυματαριθμός (cm^{-1})
Εγγύς	0.78 - 2.5	12800 – 4000
Μέσο	2.5 – 50	4000 – 200
Άπω	50 – 1000	200 – 10

Η ακτινοβολία υπερύθρου, δεν έχει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου, από ένα μόριο, προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεων και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη κατάσταση.

Ένα μόριο για να απορροφά στο IR, θα πρέπει οι δονήσεις ή οι περιστροφές του μορίου να προκαλούν αλλαγή στην διπολική του ροπή. Διαφορετικά, το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρά μέσω διακυμάνσεων με τη διπολική ροπή του μορίου. Στην περίπτωση που η συχνότητα της ακτινοβολίας ταιριάζει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, τότε η ακτινοβολία απορροφάται, προκαλώντας αλλαγή στο πλάτος της δονήσεως του μορίου

3.2.2 Μοριακές δονήσεις

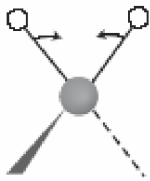
Σε ένα διατομικό μόριο υπάρχει ένα είδος δόνησης, η δόνηση τάσης, ενώ σε ένα πολυατομικό υπάρχουν οι δονήσεις τάσης και οι δονήσεις κάμψης. Σε ένα πολυατομικό μόριο που αποτελείται N άτομα, ο αριθμός των δονήσεων είναι $3N-6$ για τα μη γραμμικά μόρια και $3N-5$ για τα γραμμικά. Στις δονήσεις τάσης, αλλάζει η απόσταση των ατόμων κατά μήκος του δεσμού. Αντίθετα, στις δονήσεις κάμψης αλλάζει η γωνία μεταξύ των δυο δεσμών. Οι δονήσεις κάμψης διακρίνονται σε

τέσσερις κατηγορίες τις Rocking (λικνιζόμενη), Scissoring (ψαλιδοειδής), Wagging (παλλόμενη), Twisting (στρεφόμενη).⁴

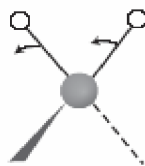
Δονήσεις Τάσεις



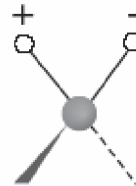
Αντισυμμετρική Δόνηση Συμμετρική Δόνηση



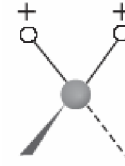
Scissoring



Rocking



Twisting



Wagging

3.2.3 Δονήσεις Τάσεις –Νόμος του Hooke

Η θεωρία των μοριακών διεγέρσεων στηρίζεται στην αρχή του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από δυο μπάλες μάζας m, συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται από μια σταθερά k.



Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου, δίνεται από την

σχέση:
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου k είναι η σταθερά δύναμη, και μ είναι η ανοιγμένη μάζα που δίνεται από την

σχέση:
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

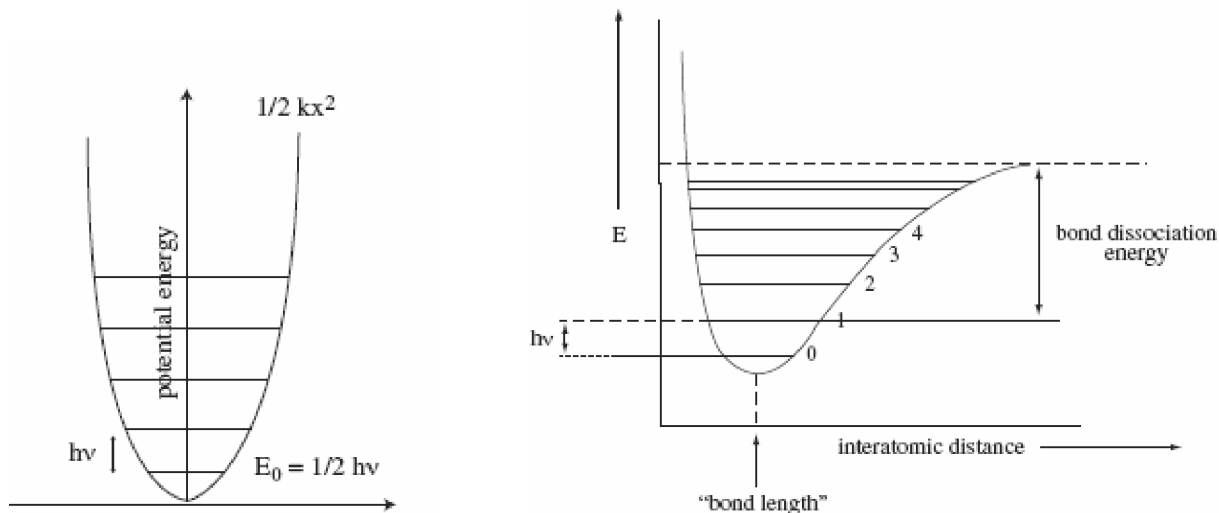
m_A, m_B είναι οι μάζες των σφαιρών

Επιπλέον, η ενέργεια του συστήματος, σύμφωνα με την θεωρία του κλασσικού αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από την σχέση $E = \frac{1}{2} kx^2$, όπου x είναι η μετατόπιση του ελατηρίου. Επειδή το x μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, κάθε τιμή ενέργειας κατά την κλασσική άποψη είναι επιτρεπτή, συμπεράσμα, όμως, που κβαντομηχανικά δεν ευσταθεί. Έτσι, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η ενέργεια του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$E = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

όπου ν είναι η συχνότητα δονήσεις και n είναι ο κβαντικός αριθμός που παίρνει τιμές (0,1, 2, ...). Συνεπώς, η ενέργεια του κβαντομηχανικού ταλαντωτή μπορεί να είναι μόνο ακέραιο πολλαπλάσιο του $\frac{1}{2} h\nu$. Η ενέργεια με $n = 0$, $E_0 = 1/2 h\nu$, ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν, γιατί είναι ανεξάρτητη από τις θερμικές κινήσεις των μορίων.

Στα πραγματικά μόρια οι δονήσεις δεν είναι εντελώς αρμονικές και η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του συστήματος σε σχέση με την απόσταση δεν είναι παραβολή, αλλά είναι η καμπύλη του Morse (Σχήμα 5).^{1,2,4,5}



καμπύλη ενέργειας για τον αρμονικό ταλαντωτή

Καμπύλη Morse

Σχήμα 5

3.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού

3.3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους αποτελεί μια από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό αρκετών χημικών ενώσεων. Το τμήμα του μορίου, που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ονομάζεται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορροφήσεως είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο.

Η φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους περιλαμβάνει μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων των μορίων. Η ενέργειες που εμπλέκονται στις ηλεκτρονικές μεταβάσεις αντιστοιχούν στην απορρόφηση φωτονίων στην περιοχή του ορατού (400-800 nm) και του υπεριώδους (200-400 nm).

3.3.2 Νόμος του Beer

Ένα ηλεκτρονικό φάσμα, συνήθως παρουσιάζεται ως καμπύλη της απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος. Μια ταινία απορρόφησης χαρακτηρίζεται από δύο παραμέτρους, την τιμή του λ_{\max} και την έντασή της. Η ένταση του φωτός καθώς διέρχεται από το απορροφούν δείγμα ελαττώνεται. Η ελάττωση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας που απορροφάει και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με το νόμο του Lambert –Beer, που συνήθως αναφέρεται ως νόμος του Beer και διατυπώνεται με την μορφή:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon c l$$

όπου I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I_t η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, ϵ είναι η μοριακή απορροφητικότητα και έχει μονάδες $\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$, και A είναι η απορρόφηση.

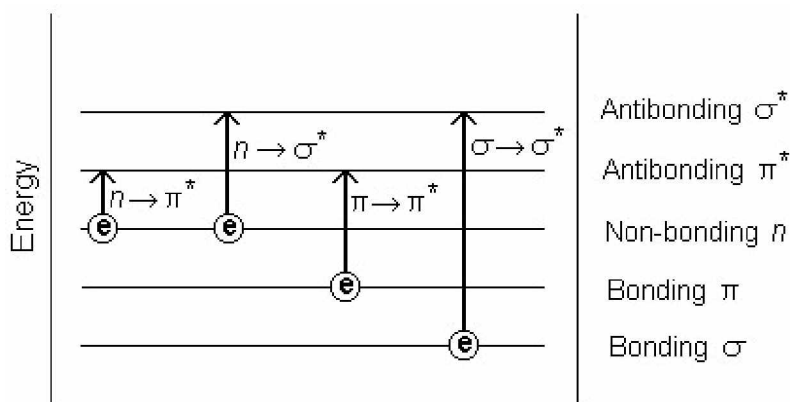
3.3.3 Είδη ηλεκτρονικών μεταβάσεων

Η ενέργεια των ηλεκτρονικών καταστάσεων των μορίων περιγράφεται από τα μοριακά τροχιακά. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού και του

υπεριώδους προκαλεί την διέγερση των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων από ένα χαμηλό ενεργειακό επίπεδο σε ένα υψηλότερο. Δηλαδή, προκαλεί την μεταφορά του ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό σε ένα άλλο. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μπορεί να διακριθούν στις εξής τρεις κατηγορίες

1. μεταπτώσεις που περιλαμβάνουν π , σ , και n ηλεκτρόνια
2. μεταπτώσεις που περιλαμβάνουν μεταφορά φορτίου
3. μεταπτώσεις που περιλαμβάνουν d και f ηλεκτρόνια

Οι πιθανές ηλεκτρονικές μεταβάσεις των ηλεκτρονίων π , σ και n είναι οι παρακάτω:



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Μεταβάσεις

Ένα ηλεκτρόνιο από ένα δεσμικό σ τροχιακό διεγείρεται στο αντίστοιχο μη δεσμικό τροχιακό. Η ενέργεια που απαιτείται για την μετάβαση αυτή είναι μεγάλη, οπότε οι ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ μεταβάσεις εμφανίζονται σε μικρά μήκη κύματος.

$n \rightarrow \sigma^*$ Μεταβάσεις

Ενώσεις που περιέχουν άτομα με μη δεσμικά ηλεκτρόνια, παρουσιάζουν μεταβάσεις ηλεκτρονίων $n \rightarrow \sigma^*$. Οι μεταβάσεις αυτές συνήθως απαιτούν μικρότερο ποσό ενέργειας από τις $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Οι $n \rightarrow \sigma^*$ μεταβάσεις αυτές εμφανίζονται στο φάσμα UV/Vis στην περιοχή των 150-250 nm.

$n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ Μεταβάσεις

Κυρίως, η φασματοσκοπία απορρόφησης των οργανικών ενώσεων οφείλεται στις μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από το n ή π τροχιακό στο π^* . Η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max}=290$ nm) απαιτεί λιγότερη ενέργεια από ότι η μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max}=180$ nm).

d-d Μεταπτώσεις

Στις σύμπλοκες ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων, τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων, περιγράφονται με μοριακά τροχιακά, που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη. Απουσία υποκαταστάτη, τα d τροχιακά του μετάλλου είναι εκφυλισμένα (έχουν την ίδια ενέργεια). Παρουσία όμως του υποκαταστάτη, τα d τροχιακά του μετάλλου χωρίζονται σε διαφορετικές ενέργειες. Η έκταση του διαχωρισμού εξαρτάται από την στερεοχημική διάταξη του υποκαταστάτη γύρω από το μεταλλικό ιόν.

Ταινίες μεταφοράς φορτίου

Πολλές σύμπλοκες ενώσεις μεταβατικών στοιχείων παρουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις ($\epsilon_{\max}= 10^3-10^4$ cm² * mol⁻¹), οι οποίες ονομάζονται ταινίες μεταφοράς φορτίου. Οι ταινίες μεταφοράς φορτίου εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή του υπεριώδους. Σε αυτές, η μετάβαση του ηλεκτρονίου, μπορεί να θεωρηθεί ως η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το ένα άτομο δότη σε ένα άλλο άτομο δέκτη.

3.3.4 Κανόνες Επιλογής

Οι κανόνες επιλογής είναι οι κανόνες εκείνοι που καθορίζουν πότε μια ηλεκτρονική μετάβαση είναι επιτρεπτή και πότε απαγορευμένη, πότε δηλαδή έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί ή η ένταση απορρόφησης είναι πολύ μικρή. Ο πρώτος κανόνας επιλογής αναφέρει ότι, κάθε μετάπτωση στην οποία $\Delta S \neq 0$ είναι απαγορευμένη, δηλαδή μια επιτρεπτή μετάπτωση θα πρέπει να είναι μια στην οποία η κατάσταση spin του ηλεκτρονίου δεν αλλάζει. Ο δεύτερος κανόνας είναι για να είναι επιτρεπτή μια μετάβαση θα πρέπει να ακολουθείται από μια μη συμμετρική κίνηση του φορτίου.^{1,4}

3.4 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

3.4.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), αρχικά αναπτύχθηκε το 1946, από δύο ανεξάρτητες ομάδες των Felix Bloch και Edward Mills Purcell, όπου και οι δύο μαζί μοιράστηκαν το βραβείο Nobel της φυσικής το 1952. Η φασματοσκοπία NMR είναι μια τεχνική που παρέχει πληροφορίες για τις φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων. Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση του πυρήνα ενός ατόμου (που είναι τοποθετημένο σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) με ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, που ταλαντώνεται σε συγκεκριμένη συχνότητα. Οι μαγνητικές συνθήκες μέσα στο άτομο μετρούνται παρακολουθώντας την ακτινοβολία που απορροφάται και εκπέμπεται από τον πυρήνα του ατόμου.¹

3.4.2 Το Φαινόμενο του Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού

Το φαινόμενο NMR βασίζεται στο γεγονός ότι οι πυρήνες των ατόμων έχουν μαγνητικές ιδιότητες, οι οποίες μπορεί να δώσουν πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον των πυρήνων. Οι πυρήνες των ατόμων έχουν γωνιακή στροφορμή spin (I). Σε μερικά άτομα (όπως ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) τα spins είναι ανά ζεύγη και ακυρώνει το ένα το άλλο, οπότε συνολικά το άτομο δεν έχει spin. Όμως, σε μερικά άτομα (όπως ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F) οι πυρήνες έχουν γωνιακή στροφορμή spin διάφορη του μηδενός.

Η μαγνητική στροφορμή spin ενός πυρήνα, παρουσία εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με ένταση B_0 , μπορεί να ευθυγραμμιστεί με $2I+1$ τρόπους, είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο B_0 . Για ένα πυρήνα με $I=1/2$ υπάρχουν δύο πιθανές διευθετήσεις. Η ενεργειακά προτιμότερη διευθέτηση είναι αυτή όπου η γωνιακή στροφορμή είναι παράλληλη με το εφαρμοζόμενο πεδίο (spin $m=+1/2$), ενώ η αντιπαράλληλη διευθέτηση της γωνιακής στροφορμής σε σχέση με το εφαρμοζόμενο πεδίο έχει την υψηλότερη ενέργεια (spin $m = -1/2$).

Επειδή ο πυρήνας είναι θετικά φορτισμένος, το spin δημιουργεί μαγνητικό δίπολο, που το μέγεθος του εκφράζεται ως πυρηνική μαγνητική ροπή μ , η οποία είναι ανάλογη με το spin I του πυρήνα και δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{\gamma \hbar}{2\pi}$$

η σταθερά γ , ονομάζεται γυρομαγνητικός λόγος, και έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε πυρήνα, \hbar είναι η σταθερά του Planck.

Η ενέργεια ενός συγκεκριμένου ενεργειακού επιπέδου δίνεται από τη σχέση :

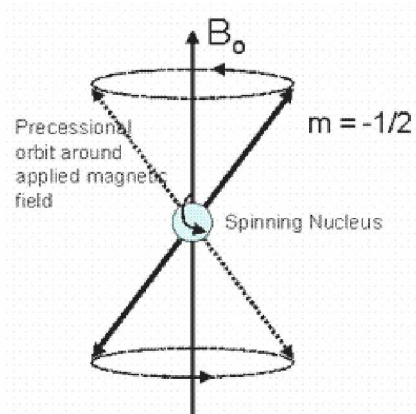
$$E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} mB$$

Το spin του πυρήνα δεν ευθυγραμμίζεται τέλεια κατά μήκος του εφαρμοζόμενου πεδίου B_0 , αλλά περιστρέφεται γύρω από το πεδίο με μια γωνία, γωνιακή συχνότητα ω_0 , που δίνεται από τη σχέση

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

όπου ω_0 είναι η συχνότητα Larmor, γ είναι μια σταθερά που ονομάζεται γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα, ο οποίος σχετίζεται με την μαγνητική ροπή μ και τον κβαντικό αριθμό I με την παρακάτω σχέση:

$$\gamma = 2\pi\mu/\hbar I$$

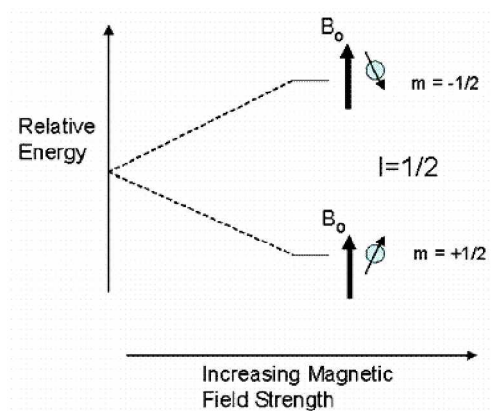


Σχήμα 6: Περιστροφή του spin του πυρήνα με την συχνότητα Larmor

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} hB_0$$

Αυτό σημαίνει ότι όταν ένα το μαγνητικό πεδίο αυξάνεται, αυξάνεται και η διαφορά ΔE . Επίσης, εάν ο πυρήνας έχει σχετικά μεγάλο γυρομαγνητικό λόγο, τότε η ΔE είναι αντιστοίχως μεγάλη.



Σχήμα 7: Στάθμες ενέργειας για πυρήνα ($I=1/2$) μέσα σε μαγνητικό πεδίο

Η διαφορά ενέργειας ΔE που αντιστοιχεί στις διεγέρσεις των πυρήνων στα φάσματα NMR είναι πολύ μικρή. Για το λόγο αυτό υπάρχει πολύ μικρή περίσσεια των πυρήνων που βρίσκονται στην βασική κατάσταση σε σχέση με την διεγερμένη. Ο λόγος $N_{\text{upper}}/N_{\text{lower}}$ ακολουθεί την κατανομή Boltzmann:

$$\frac{N_{\text{upper}}}{N_{\text{lower}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

όπου N είναι ο αριθμός των πυρήνων στην αντίστοιχη κατάσταση spin, γ ο γυρομαγνητικός λόγος, h είναι η σταθερά του Planck, και B_0 το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, k είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία

δωματίου ο λόγος $\frac{N_{\text{upper}}}{N_{\text{lower}}}$ είναι πολύ μικρός, με αποτέλεσμα οι δύο ενεργειακές

καταστάσεις να έχουν σχεδόν ίσο αριθμό πυρήνων, με μια πολύ μικρή περίσσεια στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Όταν ένα σύστημα ακτινοβοληθεί με συχνότητα ν , όπου η ενέργεια συμπίπτει με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των διαχωριζόμενων ενεργειακών επιπέδων, τότε

πραγματοποιείται μετάβαση όχι μόνο από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο στο υψηλότερο αλλά αντίστροφα. Αν το πλήθος των πυρήνων που διεγείρεται με απορρόφηση είναι ίσο με το πλήθος που αποδιεγείρεται με εκπομπή ακτινοβολίας, το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι δεν παρατηρείται συντονισμός.

Η επάνοδος των πυρήνων στην βασική κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας γίνεται με δυο πορείες αποδιεγέρσεως: α) την αποδιέγερση spin-πλέγμα και β) την αποδιέγερση spin-spin. Κατά την πρώτη πορεία, η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης μεταφέρεται ως θερμική στο σύστημα των γειτονικών μαγνητικών πυρήνων, που αποτελούν το λεγόμενο πλέγμα, με σύγχρονη επάνοδο του πυρήνα στην βασική του κατάσταση. Η αποτελεσματικότητα αυτής της πορείας εκφράζεται με το χρόνο αποδιέγερσης T_1 . Σύμφωνα με την δεύτερη πορεία αποδιέγερσης spin-spin, ο πυρήνας αποδιεγείρεται με μεταφορά της ενέργειας του σε ένα άλλον πυρήνα που βρίσκεται στην βασική κατάσταση. Η πορεία αυτή εκφράζεται ποσοτικά με το χρόνο T_2 .

Τα φαινόμενα αποδιέγερσης εκτός από την διατήρηση του σήματος συντονισμού, καθορίζουν και το πλάτος της καμπύλης του σήματος συντονισμού, αφού το πλάτος $\Delta\nu$ είναι αντίστροφα ανάλογο του μέσου χρόνου Δt που παραμένει το σύστημα στη διεγερμένη κατάσταση. Η σχέση αυτή προκύπτει από την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg:

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\Delta t}$$

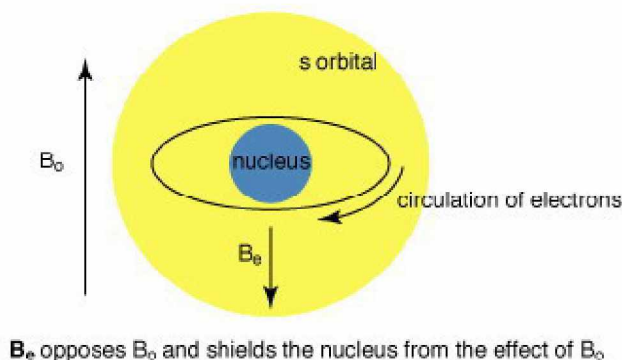
3.4.3 Χημική Μετατόπιση

Τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τον πυρήνα, δημιουργούν μαγνητικό πεδίο που είναι αντίθετο προς το εξωτερικό εφαρμοζόμενο πεδίο B_0 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μαγνητικής ροπής του εφαρμοζόμενου πεδίου που επηρεάζει το πυρήνα. Έτσι, ο πυρήνας υφίσταται την λεγόμενη ηλεκτρονική προστασία, που είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα.

Αν B_0 είναι η ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου, η ένταση που πραγματικά εφαρμόζεται στον πυρήνα B_π δίνεται από τη σχέση :

$$B_\pi = B_0(1-\sigma)$$

Όπου σ είναι η διαμαγνητική σταθερά του ατόμου ή ο παράγοντας χημικής μετατόπισεως, και οι τιμές της είναι της τάξης των 10^{-5} .



Σχήμα 8: Δημιουργία μαγνητικού πεδίου B_e από την κυκλοφορία των ηλεκτρονίων

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα, εκτός από τον παράγοντα της ηλεκτρονικής προστασίας, εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως η επίδραση του διαλύτη. Από τους πιο σημαντικούς παράγοντες δε είναι η μαγνητική ανισοτροπία των δεσμών. Τα ηλεκτρόνια δεσμών με την επίδραση εξωτερικού πεδίου δημιουργούν επαγόμενα μαγνητικά πεδία, κατά περιοχές, διαμαγνητικά ή παραμαγνητικά, τα οποία έχουν ανισότροπη κατανομή σε σχέση με τον άξονα του δεσμού.^{1,4,6}

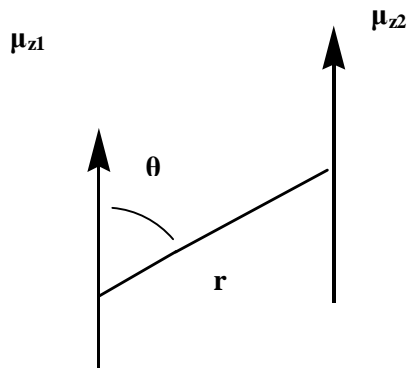
3.4.4 NMR στην Στερεά Κατάσταση

Η φασματοσκοπία NMR στην στερεά κατάσταση δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των ενώσεων. Ένα, όμως, από τα προβλήματα της τεχνικής αυτής είναι το μεγάλο εύρος των κορυφών. Μερικοί από τους παράγοντες που συνεισφέρουν στη δημιουργία ευρέων κορυφών είναι οι παρακάτω:

a) διπολική σύζευξη (dipolar coupling)

Στο δείγμα, κάθε μαγνητικός πυρήνας δημιουργεί το δικό του τοπικό πεδίο, το οποίο αλληλεπιδρά με τα γειτονικά του. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται dipolar coupling. Όπως έχουμε προαναφέρει προηγουμένως, όταν ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή μ βρίσκεται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, αυτός περιστρέφεται με την συχνότητα Larmor. Η συνιστώσα της μαγνητικής ροπής στον άξονα z (μ_z) μπορεί να θεωρηθεί σταθερή. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο μαγνητικών ροπών (μ_{z1} μ_{z2}) εξαρτάται από την μεταξύ τους απόσταση. Συγκεκριμένα, το πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας 1 στον πυρήνα 2 είναι ανάλογο προς το $1/r^3$ και ανάλογο με το $(3\cos^2\theta - 1)$,

όπου θ είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της γραμμής που συνδέει τους δύο πυρήνες.



Σχήμα 9: Το φαινόμενο της διπολικής σύζευξης

Στα δείγματα, στην υγρή κατάσταση, η διπολική σύζευξη μπορεί να αγνοηθεί, αφού η μοριακή κύλιση (molecular tumbling) εξασφαλίζει την γρήγορη αλλαγή της γωνίας θ . Απλοί υπολογισμοί δείχνουν ότι η μέση τιμή του όρου $(3\cos^2\theta - 1)$ είναι μηδέν, οπότε στα υγρά δείγματα δεν υπάρχει διπολική σύζευξη. Για να εξαφανιστεί η διπολική σύζευξη στα στερεά δείγματα θα πρέπει ο όρος $(3\cos^2\theta - 1)$ να είναι ίσος με μηδέν. Αυτό πραγματοποιείται με την γρήγορη περιστροφή του δείγματος γύρω από ένα άξονα που σχηματίζει γωνία 54.7° με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Η γωνία των 54.7° ονομάζεται μαγική γωνία (magic angle), και όλη η διαδικασία είναι γνωστή ως Magic Angle Spinning (MAS) ή Magic Angle Rotation (MAR).

b) ανισότροπη χημική μετατόπιση

Στα υγρά δείγματα, η χημική μετατόπιση είναι ισοτροπική και έχει μια τιμή για ολόκληρο το τμήμα του μορίου. Αντίθετα, στα στερεά, κάθε μόριο έχει συγκεκριμένο προσανατολισμό στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Έτσι, η κυκλοφορία των ηλεκτρονίων εξαρτάται σημαντικά από αυτόν τον προσανατολισμό.

c) σύζευξη spin-spin

Η σύζευξη spin-spin δημιουργεί ευρείες κορυφές. Για το λόγο αυτό, στα φάσματα NMR στερεάς κατάστασης με την τεχνική Double Resonance απομακρύνεται το παραπάνω φαινόμενο.

d) χρόνος αποδιέγερσης

Τα στερεά δείγματα παρουσιάζουν πολύ μεγάλους χρόνους αποδιέγερσης T_2 . Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την μέθοδο cross polarization.⁶

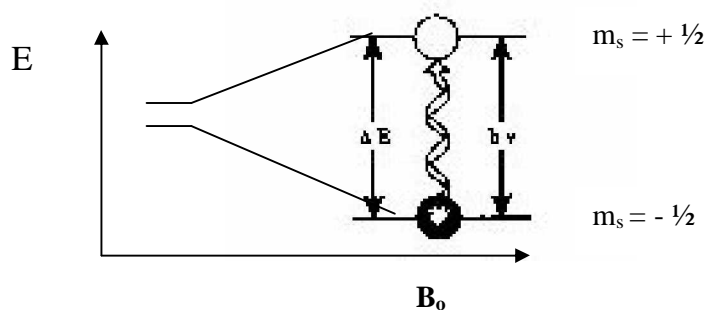
3.5 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

3.5.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR), γνωστή και ως φασματοσκοπία ηλεκτρονικού spin (ESR), είναι μια τεχνική που ανιχνεύει είδη που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η ανίχνευση γίνεται με την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των μικροκυμάτων ($\sim 10^{10}$ Hz), όταν το δείγμα έχει τοποθετηθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Υπάρχουν κυρίως δύο κατηγορίες μορίων που περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχετίζονται με βιολογικά συστήματα: α) οι ελεύθερες ρίζες και β) τα ιόντα των μεταβατικών στοιχείων.¹

3.5.2 Συνθήκη Συντονισμού

Τα ηλεκτρόνια λόγω του spin τους ($S = 1/2$) έχουν μαγνητική ροπή μ . Παρουσία ενός εφαρμοζόμενου πεδίου, η μαγνητική ροπή μπορεί να πάρει δύο κατευθύνσεις (προσανατολισμούς), οι οποίες έχουν διαφορετική ενέργεια. Οι κατευθύνσεις αυτές αντιστοιχούν στις δύο καταστάσεις spin του ηλεκτρονίου ($S = \pm 1/2$). Μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων spin μπορεί να πραγματοποιηθεί εάν προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας κάθετα στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο B_0 .



Σχήμα 10: Σχάση των ενεργειακών επιπέδων του ηλεκτρονικού spin με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

Οι συνθήκες συντονισμού στο EPR δίνονται από την σχέση :

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

όπου B_0 είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο, β είναι η μαγνητόνη Bohr ($0.92 \cdot 10^{-23}$ J·T), g είναι ο παράγοντας σχάσης Lande που για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο είναι 2.0023.

3.5.3 Παράγοντες Φάσματος

Αν και η φασματοσκοπία EPR μετράει την απορρόφηση της ενέργειας, το φάσμα εμφανίζεται με την μορφή της πρώτης παραγώγου του φάσματος απορρόφησης. Ένα φάσμα EPR χαρακτηρίζεται από την ένταση σήματός του, από το εύρος των γραμμών του, από το μέγεθος g και από τις πολλαπλότητες των κορυφών του. Η ένταση σε ένα φάσμα EPR μπορεί να δώσει πληροφορίες για την συγκέντρωση, ενώ η τιμή g προσδιορίζει τη θέση του συντονισμού. Η τιμή g όπως έχει προαναφερθεί είναι 2.0023 για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο, ενώ για στα μεταβατικά μέταλλα μπορεί να φτάσει την τιμή 10. Η πολλαπλότητα των κορυφών δίνει πληροφορίες για την αλληλεπίδραση του spin των ασύζευκτων ηλεκτρονίων με το πυρηνικό Spin.

Η πολλαπλότητα των κορυφών ενός φάσματος EPR οφείλεται κυρίως στην υπέρλεπτη σχάση (hyperfine structure), την λεπτή σχάση (fine structure), την αλληλεπίδραση spin-πλέγματος και την δημιουργία τοπικού πεδίου γύρω από το ηλεκτρόνιο (Zero field).

3.5.3.a Υπέρλεπτη Σχάση

Η υπέρλεπτη σχάση προκύπτει από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονικού spin με το πυρηνικό spin. Η αλληλεπίδραση ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου με ένα πυρήνα με spin I , θα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση $2I+1$ γραμμών, παρόμοιας έντασης. Το μέγεθος της σχάσης μεταξύ των γραμμών ονομάζεται σταθερά υπέρλεπτης σχάσης A .

Τα τροχιακά που περιέχουν τα μονήρη ηλεκτρόνια είναι γενικά ανισοτροπικά (διαφορετικά σε διαφορετικές κατευθύνσεις) ή μη ισοτροπικά (σφαιρικά). Για το λόγο αυτό οι παράμετροι g (θέση) και A (υπέρλεπτη σχάση) ενός μορίου συχνά εξαρτώνται από την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου σε σχέση με τους άξονες του μορίου. Η τιμή του ανισοτροπικού g χαρακτηρίζεται από τρεις βασικές τιμές g , g_{xx} , g_{yy} και g_{zz} . Σε ένα σύστημα με τετραεδρική ή οκταεδρική γεωμετρία, οι άξονες είναι ισοδύναμοι και $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$, οπότε το g είναι ισοτροπικό. Σε ένα σύστημα με αξονική συμμετρία το

g συναντάται ως $g_{||}$ (g_{zz}) και το g_{\perp} (g_{xx} , g_{yy}). Το ίδιο ισχύει και για την σταθερά υπέρλεπτης σχάσης A .

3.5.3.β Λεπτή σχάση (fine Structure)

Η λεπτή σχάση εμφανίζεται στην περίπτωση που στο μόριο υπάρχουν περισσότερα από ένα μονήρη ηλεκτρόνια. Προκύπτει δηλαδή από την αλληλεπίδραση μεταξύ των μονήρων ηλεκτρονίων του μορίου.

3.5.3.γ Αλληλεπίδραση spin- τροχιάς

Το ηλεκτρόνιο είναι φορτισμένο σωματίδιο το οποίο κινείται γύρω από τον άξονα του και γύρω από το πυρήνα. Αυτή η κίνησή του δημιουργεί μαγνητικό πεδίο. Το spin μαγνητικό δίπολο μπορεί να αλληλεπιδράσει με το orbital μαγνητικό δίπολο. Αυτή η διπολική αλληλεπίδραση δημιουργεί μαγνητικό πεδίο στο ηλεκτρόνιο και το οποίο είναι ανισοτροπικό. Συνήθως, αυτή η αλληλεπίδραση παρατηρείται μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

3.5.3.δ Σχάση Zero-Field

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν στο μόριο υπάρχουν πάνω από ένα ηλεκτρόνια. Στο μόριο υπάρχουν διάφορες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα πεδία μπορεί να προκαλέσουν διαχωρισμό των spin ενεργειακών επιπέδων ακόμα και απουσία εξωτερικού πεδίου. Αυτά τα τοπικά πεδία ονομάζονται μηδενικά πεδία και το αποτέλεσμα τους καλείται Zero-Field splitting (ZFS). Η παρουσία του ZFS μπορεί να επηρεάσει την μορφή του φάσματος EPR.^{1,4}

3.5.4 Κανόνες Επιλογής

Στην φασματοσκοπία EPR, σύμφωνα με τον κανόνα επιλογής, επιτρεπτές διεγέρσεις είναι εκείνες στις οποίες έχουμε αλλαγή μόνο του spin του ηλεκτρονίου ή του πυρήνα. Έτσι, για τις επιτρεπτές διεγέρσεις στα φάσματα EPR ισχύει ότι:

$$\Delta S = \pm 1, \Delta I = 0$$

3.6 Μαγνητικές Ιδιότητες Ενώσεων

3.6.1 Εισαγωγή

Η παρουσία μονήρων ηλεκτρονίων προσδίδει στα μόρια μαγνητικές ιδιότητες που είναι πολύ χρήσιμες για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής δομής τους. Τα υλικά ανάλογα με τις μαγνητικές τους ιδιότητες διακρίνονται σε παραμαγνητικά, διαμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά. Η ολική μαγνητική ροπή ενός ηλεκτρονίου οφείλεται στο συνδυασμό της κίνησής του γύρω από τον πυρήνα και αυτής γύρω από τον άξονα του spin. Οι δυνάμεις που ανταλλάσσονται ανάμεσα σε αυτές τις ροπές μαγνητικού διπόλου και οι αλληλεπιδράσεις με ένα εξωτερικό πεδίο αποτελούν το θεμέλιο για την κατανόηση της συμπεριφοράς των μαγνητικών υλικών.

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κίνησής τους παράγουν μαγνητικό πεδίο κάθετο στην κίνησή τους. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων δεν παρουσιάζει μαγνητική ροπή γιατί τα ηλεκτρόνια έχουν ίση και αντίθετη γωνιακή ροπή (καταλαμβάνοντας το ίδιο τροχιακό). Αν όμως, στο ζεύγος ηλεκτρονίων εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η ταχύτητα κίνησης του ενός θα μειωθεί ενώ του άλλου θα αυξηθεί. Έτσι, με αυτό τον τρόπο, δημιουργείται μαγνητικό δίπολο στο ζεύγος των ηλεκτρονίων. Η διεύθυνση του διπόλου είναι ίδια με αυτή του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Στην περίπτωση ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου, έχουμε την παρουσία ενός μόνιμου μαγνητικού πεδίου γιατί δεν υπάρχει δεύτερο ηλεκτρόνιο με ίση και αντίθετη ροπή που θα το αναιρέσει. Οπότε, μόρια με μονήρη ηλεκτρόνια διαθέτουν μαγνητικά δίπολα σε μόνιμη βάση.

Ο διαμαγνητισμός είναι η ιδιότητα που έχουν όλα τα υλικά και προκύπτει από την αλληλεπίδραση των συζευγμένων ηλεκτρονίων με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Το φαινόμενο του διαμαγνητισμού είναι πολύ ασθενές. Ο παραμαγνητισμός, είναι μια ιδιότητα των υλικών που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια. Το φαινόμενο του παραμαγνητισμού είναι πιο ισχυρό από αυτό του διαμαγνητισμού. Ο παραμαγνητισμός παράγει μαγνήτιση στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, ανάλογη με το εφαρμοζόμενο πεδίο.

3.6.1 Μαγνητική Επιδεκτικότητα

Μέτρο της συμπεριφοράς ενός υλικού κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα. Η μαγνητική επιδεκτικότητα για τα διαμαγνητικά υλικά είναι αρνητική και αρκετά μικρή. Η μαγνητική επιδεκτικότητα στα διαμαγνητικά υλικά δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία και από την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αντίθετα, η μαγνητική επιδεκτικότητα των παραμαγνητικών υλικών μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την θερμοκρασία σύμφωνα με παρακάτω σχέση:

$$\chi_{\text{παραμ.}} = C/T$$

όπου C είναι η σταθερά Curie.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα χ συνδέεται με την μαγνητική ροπή μ , μέσω της σχέσης :

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

όπου k είναι σταθερά Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) και N είναι ο αριθμός Avogadro.

Η εμφάνιση της μαγνητικής ροπής οφείλεται στο σύνολο των διαφόρων κινήσεων των ηλεκτρονίων. Οι πιο σημαντικές κινήσεις των ηλεκτρονίων είναι η στροφορμή των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονα τους και η κίνηση τους γύρω από τους πυρήνες. Στην περίπτωση που στην βασική κατάσταση δεν υπάρχει εκφυλισμός τροχιακών, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να αλλάξουν θέση μεταξύ τους κατά τρόπο ανεξάρτητο, οπότε και δεν υπάρχει τροχιακή συνεισφορά στην μαγνητική ροπή. Στην περίπτωση αυτή, η μαγνητική ροπή δίνεται από την σχέση $\mu_s = \sqrt{S(S+1)}$. Στην περίπτωση που η βασική κατάσταση είναι τροχιακώς εκφυλισμένη, υπάρχει τροχιακή συνεισφορά στην συνολική ροπή. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν δύο υποπεριπτώσεις. Η πρώτη είναι όταν η ενέργεια σύζευξης spin-τροχιάς, J είναι μεγαλύτερη από τη διαθέσιμη θερμική ενέργεια. Στην περίπτωση αυτή, όλα τα δυνατά επίπεδα είναι κατειλημμένα με ισοδύναμο τρόπο, και η ροπή δίνεται από την παρακάτω σχέση:

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

Όταν η ενέργεια σύζευξης spin-τροχιάς είναι μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια, η βασική κατάσταση είναι αυτή με την μεγαλύτερη τιμή J (περισσότερο από ημισυμπληρωμένη στοιβάδα), και η ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)}$$

όπου g είναι ο γυρομαγνητικός λόγος, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

3.6.2 Μαγνητική ανταλλαγή σε διμερή

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα της μαγνητοχημείας είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ μεταλλικών ιόντων. Υλικά στα οποία τα παραμαγνητικά τους κέντρα περιβάλλονται από διαμαγνητικούς υποκαταστάτες θεωρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε σύζευξη μεταξύ των παραμαγνητικών κέντρων. Ένα τέτοιο σύστημα ονομάζεται μαγνητικά αραιωμένο. Αντίθετα στις δυαδικές και πολυπυρηνικές ενώσεις που διαθέτουν παραμαγνητικά μεταλλικά κέντρα, τα κέντρα αυτά έρχονται σε σύζευξη με τα γειτονικά τους πεδία. Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των γειτονικών παραμαγνητικών κέντρων, οι ενώσεις διακρίνονται σε σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές

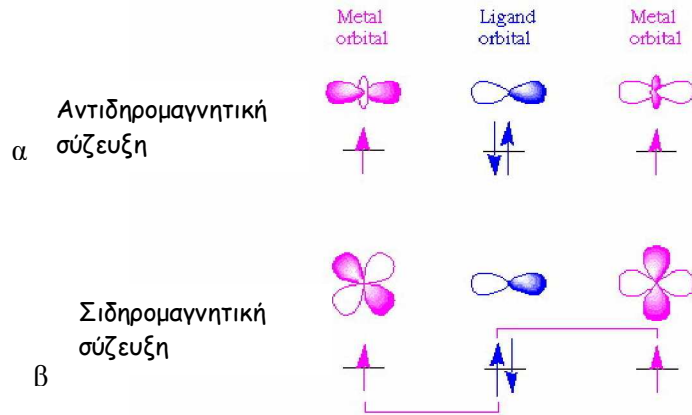
Η χαμιλτονιανή που χρησιμοποιείται για την αλληλεπίδραση μετάλλου-μετάλλου σε ένα διμερές μόριο, που βρίσκεται σε ένα μαγνητικό πεδίο, δίνεται από τη σχέση:

$$H = -2JS_1S_2$$

Αυτή ονομάζεται ισοτροπική χαμιλτονιανή και θεωρείται ότι όταν το J παίρνει αρνητικές τιμές η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μεταλλικών ιόντων είναι αντισιδηρομαγνητική, ενώ όταν το J παίρνει θετικές τιμές, τότε η αλληλεπίδραση μεταξύ των μετάλλων είναι σιδηρομαγνητική. Το J είναι η σταθερά ανταλλαγής και αντικατοπτρίζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης.

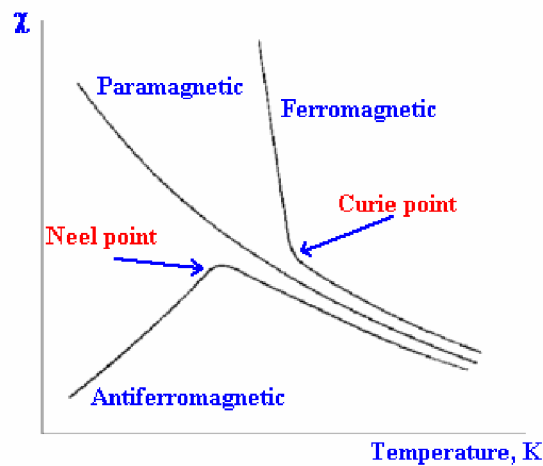
Η ισόθερμη μαγνητική επιδεκτικότητα ανά μόριο του διμερούς υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{1}{3 + \exp(2x)} \right] (1 - \rho) + \frac{\rho Ng^2\mu_B^2}{4kT}$$



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση α) αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης, και β) σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης

Ένα τυπικό διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας ενός διμερούς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, με το J να είναι αρνητικό (αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση), παρουσιάζει ένα μέγιστο. Το σημείο αυτό ονομάζεται θερμοκρασία του Neel. Αντίθετα, όταν το J είναι θετικό (σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση), στο διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία, η μαγνητική επιδεκτικότητα παίρνει τη μέγιστη τιμή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η μεταβατική θερμοκρασία κατά την αλλαγή από την σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση στην παραμαγνητική ονομάζεται θερμοκρασία Curie και η αυτή της αντισιδηρομαγνητικής στην παραμαγνητική ονομάζεται θερμοκρασία Neel. Πριν από τη θερμοκρασία Curie και Neel, ισχύει ο νόμος του Curie, και το υλικό είναι παραμαγνητικό.^{2,7}



Σχήμα 12: Μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για ένα σιδηρομαγνητικό, ένα παραμαγνητικό και ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό.

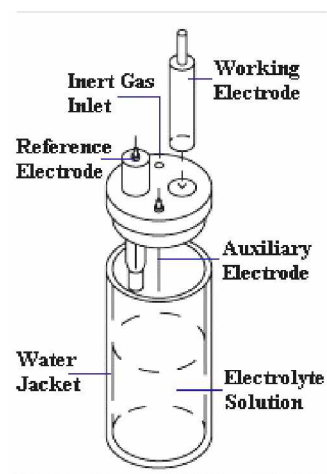
3.7 Κυκλική Βολταμετρία

3.7.1 Εισαγωγή

Η κυκλική βολταμετρία είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική για την απόκτηση ποιοτικών πληροφοριών σχετικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η δύναμη της μεθόδου προέρχεται από την ικανότητα της κυκλικής βολταμετρίας να παρέχει αξιοσημείωτες πληροφορίες σε οξειδοαναγωγικές πορείες, σε ετερογενείς αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, καθώς και στις χημικά συζευγμένες αντιδράσεις.

3.7.2 Ηλεκτροχημική κυψελίδα

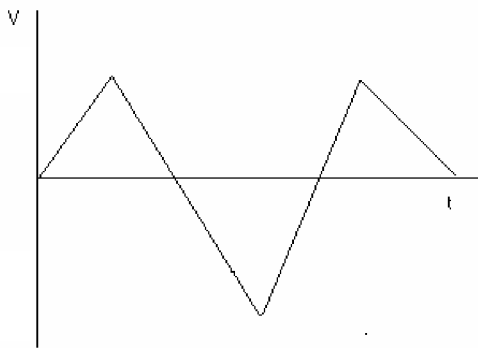
Μια συνηθισμένη κυψελίδα που χρησιμοποιείται στην κυκλική βολταμετρία περιέχει τρία ηλεκτρόδια: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το αναφορικό ηλεκτρόδιο και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι αυτό στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση, το αναφορικό ηλεκτρόδιο παρέχει το πρότυπο δυναμικό, και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται για την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια εργασίας είναι ηλεκτρόδια αδρανών μετάλλων, όπως Pt, Au, Hg, ή υαλώδους άνθρακα ή περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια. Ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται είτε ηλεκτρόδια αργύρου Ag/AgCl είτε ηλεκτρόδια καλομέλανος. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται είτε από σύρμα πλατίνας είτε από ράβδο γραφίτη.



Σχήμα 13: Ηλεκτροχημική κυψελίδα

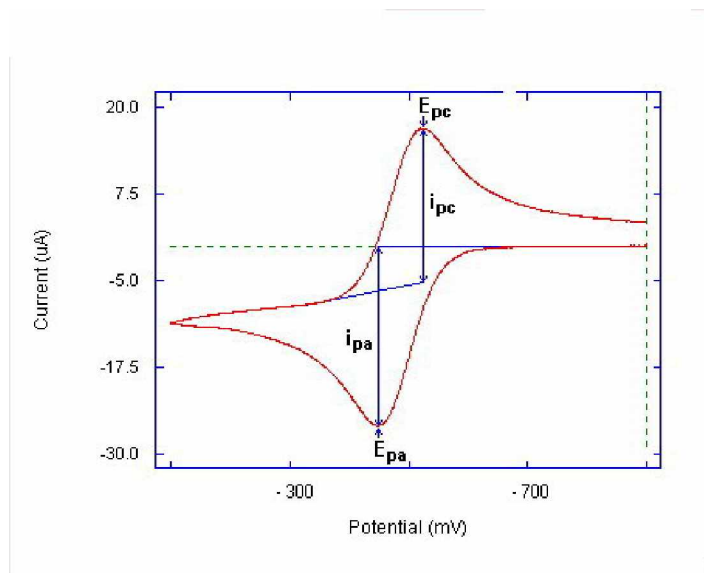
3.7.3 Βασικές Αρχές Κυκλικής Βολταμετρίας

Στην κυκλική βολταμετρία εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικό του οποίου η ένταση ως προς το χρόνο έχει τριγωνική μορφή. Ο κύκλος αύξησης και μείωσης του δυναμικού μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές ανάλογα με την πληροφορία που κάθε φορά αναζητείται. Κατά την σάρωση του δυναμικού, ο ποντεσιοστάτης μετράει το ρεύμα που δημιουργείται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το προκύπτον γράφημα του ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό ονομάζεται κυκλικό βολταμογράφημα και έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 14.



Σχήμα 14: Μορφή κυμάτων που χρησιμοποιούνται στην κυκλική βολταμετρία

Έτσι, η σάρωση του δυναμικού προς αρνητικές τιμές δυναμικού αρχίζει από μια τιμή, στην οποία δεν πραγματοποιείται καμιά αναγωγή. Καθώς το εφαρμοζόμενο δυναμικό πλησιάζει την χαρακτηριστική τιμή E_0 , αρχίζει να αυξάνεται ρεύμα καθόδου i_{pc} , μέχρι να φτάσει στην κορυφή. Αφού περάσει την τιμή του δυναμικού που πραγματοποιείται η αναγωγή, η διεύθυνση της σάρωσης του δυναμικού αντιστρέφεται. Κατά την αντίστροφη σάρωση, προκύπτει το ανοδικό ρεύμα i_{pa} .



Σχήμα 15: Κυκλικό βολταμογράφημα

Το κυκλικό βολταμογράφημα χαρακτηρίζεται από ορισμένες σημαντικές παραμέτρους. Στους 25 °C, το ρεύμα δίνεται από την εξίσωση του Randles-Sevcik:

$$i_p = (2.69 * 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2}v^{1/2}$$

όπου v είναι η ταχύτητα σάρωσης, A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, C η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, D η σταθερά διάχυσης. Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί και ως :

$$\frac{i_p}{v^{1/2}C} = (2.69 * 10^5) n^{3/2} AD^{1/2}$$

όπου ο παράγοντας $(2.69 * 10^5) AD^{1/2}$ είναι σταθερός για συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Ανάλογα με την μορφή του βολταμογραφήματος, μια οξειδοαναγωγική διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως αντιστρεπτή, ως ημιαντιστρεπτή ή ως μη αντιστρεπτή διαδικασία. Με τον όρο αντιστρεπτό σύστημα, εννοούμε ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση είναι αρκετά γρήγορη έτσι ώστε τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα να βρίσκονται σε ισορροπία στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αλλάζει με τον χρόνο. Οι ανοδικές και καθοδικές κορυφές

του ρεύματος στις αντιστρεπτές διαδικασίες έχουν το ίδιο ύψος, δηλαδή $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$.

Επίσης, η διαφορά των δυναμικών των κορυφών δίνεται από την σχέση:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n\alpha} V$$

όπου E_{pa} , και E_{pc} είναι τα δυναμικά στα οποία παρατηρείται η ανοδική και η καθοδική κορυφή αντίστοιχα, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων για την αντίδραση, και α η σταθερά μεταφοράς. Στην αντιστρεπτή διαδικασία, η σταθερά α είναι ίση με την μονάδα. Σε μια αντιστρεπτή διαδικασία η καθοδική και η ανοδική κορυφή είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας σάρωσης. Τέλος ο λόγος $\frac{i_p}{v^{1/2}C}$ σε μια αντιστρεπτή διαδικασία παραμένει σταθερός.

Στην ημιαντιστρεπτή διαδικασία η ένταση του ρεύματος επηρεάζεται τόσο από τη μεταφορά φορτίου όσο και από την μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης. Το σχήμα του βολταμογραφήματος είναι ανάλογο του παράγοντα $k^0/\sqrt{\pi a D}$ (όπου $a = nFv/RT$). Όσο ο παράγοντας $k^0/\sqrt{\pi a D}$ αυξάνει, η διαδικασία προσεγγίζει αυτήν της αντιστρεπτής. Για μικρές τιμές $k^0/\sqrt{\pi a D}$ (δηλαδή για μεγάλες ταχύτητες σάρωσης) το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά μιας μη αντιστρεπτής διαδικασίας. Συνεπώς, τα βολταμογραφήματα των ημιαντιστρεπτών διαδικασιών παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη διαφορά ανάμεσα στις κορυφές των δυναμικών σε σχέση με αυτά των αντιστρεπτών διαδικασιών, $|E_{pc} - E_{pa}| > 60\text{mV}$. Επίσης, ισχύει ότι ο λόγος του ανοδικού ρεύματος προς το καθοδικό δεν επηρεάζεται από την ταχύτητα σάρωσης και παίρνει τιμές $0 < \frac{i_{pa}}{i_{pc}} < 1$, ενώ ο λόγος $\frac{i_p}{v^{1/2}C}$ δεν είναι σταθερός.

Στις μη αντιστρεπτές διαδικασίες η μεταφορά του ηλεκτρονίου από το ηλεκτρόδιο είναι εξαιρετικά αργή. Οι ξεχωριστές κορυφές μειώνονται σε μέγεθος και η μεταξύ τους απόσταση μεγαλώνει. Στις ολικώς μη αντιστρεπτές διαδικασίες παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής του δυναμικού σε σχέση με την ταχύτητα σάρωσης:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

Όπου α είναι ο συντελεστής μεταφοράς, n_α είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, k^0 η ετερογενής σταθερά ταχύτητας, F η σταθερά του Faraday (96.487

coulombs), ν η ταχύτητα σάρωσης, T η θερμοκρασία (σε K), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8314\text{KJ}^{-1}\text{mol}^{-1}$) και D ο συντελεστής διάχυσης (cm^2s^{-1}). Ο λόγος $\frac{i_p}{\nu^{1/2}}\text{C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης.⁸

3.8 Βιβλιογραφία

1. Campbell, I. D.; Dwek, R. A. *Biological Spectroscopy*; The Benjamin/Cummings publishing Company, Inc., 1984
2. Butler, I. S.; J Harrod, F. *Ανόργανη Χημεία, Αρχές και Εφαρμογές*; Εκδόσεις Π. Τραυλος – Ε. Κωσταράκη, 1994.
3. a) Rhodes, G. *Crystallography Made Crystal Clear*; Academic Press; Inc., 1993, b) Clegg, W.; Blake, A. J.; Gould, R. O.; Main, P. *Crystal Structure Analysis, Principle and Practice*; William Clegg, Oxford University Press, 2001, c) Rouseau, J. J. *Basic Crystallography*; John Willey & Sons, Chichester, New York, 1998.
4. Banwell, C. N.; McCash, E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*; McGraw-Hill Publishing Company Fourth Edition, 1994.
5. Brian, S. C. *Fourier Transformation Infrared Spectroscopy*; CRC Press, 1996
6. a) Mocomber, R. S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*; Wiley & Sons, 1998, b) Harris, R. K. *Nuclear Magnetic Resonance*; Addison Wesley Longman, 1997, c) Abraham, R. J.; Fisher, J.; Lofus, P. *Introduction to NMR Spectroscopy*; John Willey & Sons, Chichester New York, 1997.
7. a) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag Berlin Heidenberg, 1986, b) Gerloch, M.; Constable; E. C. *Transition Metal Chemistry*; VCH Publishers, New York, NY, 1994.
8. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; Wiley-VCH, Inc., 1994.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(IV) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

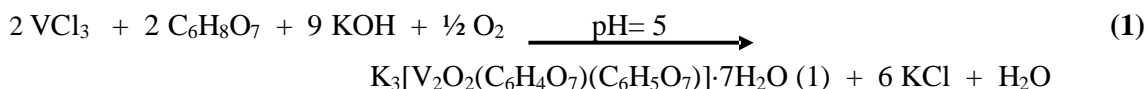
4.1 Εισαγωγή

Από την μελέτη της αλληλεπίδρασης του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ σε υδατικά διαλύματα, προέκυψαν, δύο σύμπλοκες ενώσεις, σε pH ~5 και pH ~8. Οι ανιονικές μορφές των ενώσεων αυτών ήταν οι $[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{-3}$ (**1**) και $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{-4}$ (**2**) αντίστοιχα. Η πρώτη ένωση απομονώθηκε με τη μορφή του άλατος του καλίου $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**), ενώ η δεύτερη απομονώθηκε στις εξής μορφές: $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**), $Na_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 12H_2O$ (**2b**), και $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**2c**). Τα σύμπλοκα αυτά στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων X, φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR), φασματοσκοπία υπερύθρου, ορατού/υπεριώδους, και με στοιχειακή ανάλυση.¹ Τέλος, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με κυκλική βολταμετρία καθώς και η χημική τους δραστηριότητα ως συνάρτηση του pH.

4.2 Σύνθεση

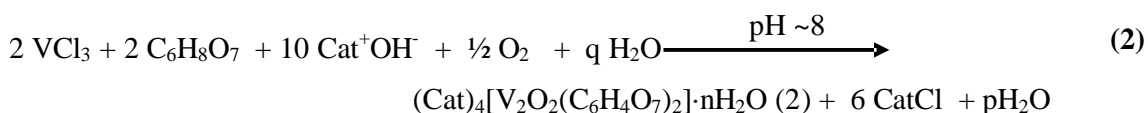
4.2.1 Σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ

Η σύνθεση των συμπλόκων του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +4 πραγματοποιήθηκε στο νερό, με τη χρήση απλών αντιδραστηρίων. Συγκεκριμένα, η αντίδραση μεταξύ του $V^{III}Cl_3$ και το κιτρικού οξέος σε υδατικό διάλυμα με pH ~5, με τη χρήση της 2-προπανόλης οδήγησε σε απομόνωση μπλε κρυσταλλικού υλικού, που αντιστοιχεί στην ένωση $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**), (αντίδραση 1). Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH.



Η παρουσία της βάσης στο μίγμα της αντίδρασης είναι σημαντική γιατί αφενός μεν ρυθμίζει το pH της αντίδρασης και αφενός παρέχει τα αντισταθμιστικά κατιόντα για την εξισορρόπηση του φορτίου του ανιονικού συμπλόκου. Τα μπλε κρύσταλλα σχήματος βελόνας που απομονώθηκαν από την αντίδραση αυτή είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες και διαλυτά στο νερό.

Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιήθηκε και η αντίδραση στο pH ~8. Για τη ρύθμιση του pH του μίγματος της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε είτε διάλυμα KOH, είτε NaOH, είτε διάλυμα αμμωνίας NH₄OH, από τα οποία απομονώθηκαν αντίστοιχα τα σύμπλοκα K₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·6H₂O (**2a**), Na₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·12H₂O (**2b**) και (NH₄)₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·2H₂O (**2c**) (αντίδραση 2). Όλες οι παραπάνω ενώσεις αποτελούνται από το ίδιο ανιόν [V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]⁴⁻ και διαφέρουν μόνο στο κατιόν, που προκύπτει ανάλογα από τη χρησιμοποιούμενη κάθε φορά βάση. Τα υλικά που απομονώθηκαν από την παραπάνω αντίδραση είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες και διαλυτά στο νερό.



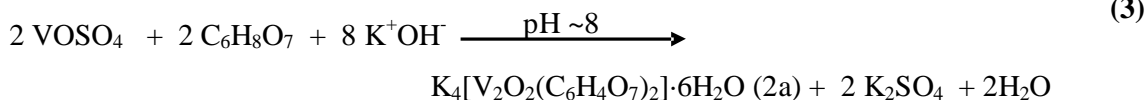
$$\text{αν } \text{Cat}^+ = \text{K}^+, \text{ τότε } n = 6, p = 3, q = 0$$

$$\text{αν } \text{Cat}^+ = \text{Na}^+, \text{ τότε } n = 12, p = 0, q = 3$$

$$\text{αν } \text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+, \text{ τότε } n = 6, p = 3, q = 0$$

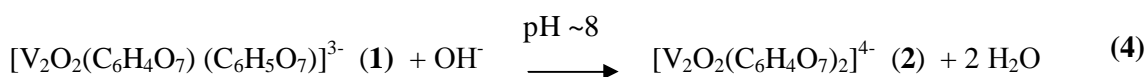
Αυτό που παρατηρείται από όλα τα παραπάνω είναι, ότι κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης το αρχικά χρησιμοποιούμενο V(III) οξειδώνεται σε V(IV) από το οξυγόνο του αέρα. Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του βαναδίου, έγινε προσπάθεια να συντεθεί το K₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·6H₂O (**2a**), χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό V(IV), και συγκεκριμένα το VOSO₄. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση μεταξύ του VOSO₄ και του κιτρικού οξέος στο pH ~8, που είναι μια μη οξειδοαναγωγική αντίδραση (αντίδραση 3). Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να

θεωρηθεί ως μια δεύτερη μέθοδος παρασκευής του $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**) (μέθοδος B).



4.2.2 Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(IV) σε συνάρτηση με το pH. Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(V)

Στην προσπάθεια να διερευνηθούν οι ιδιότητες των ανιονικών συμπλόκων **1** και **2** στο διάλυμα, βρέθηκε ότι αυτά αλληλομετατρέπονται με απλή ρύθμιση του pH από ~5 σε ~8, και αντίστροφα. Συγκεκριμένα, διάλυση της ένωσης **1a** στο νερό και ρύθμιση του pH στο ~8, οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **2a**, με την χρήση της 2-προπανόλης. Με ανάλογο τρόπο, διάλυση της ένωσης **2a** στο νερό και ρύθμιση του pH στο ~5, οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **1a** με προσθήκη ισοπροπανόλης. Η μετατροπή της **1a** στην **2a** και αντίστροφα, θα μπορούσε να θεωρηθεί ένας δεύτερος τρόπος σύνθεσης των **2a** και **1a** αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω:



4.3 Πειραματικό Μέρος

4.3.1 Παρασκευή του $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)

0.090 g (0.58 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.58 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε περίπου στο 5 με υδατικό διάλυμα KOH 0.4 N και στη συνέχεια αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πράσινο. Την άλλη μέρα το χρώμα του διαλύματος είχε μετατραπεί σε μπλε και το pH ήταν ~5. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δέκα μέρες, με προσθήκη 2-προπανόλης, εμφανίστηκαν μπλε κρύσταλλα σχήματος βελόνας, τα οποία απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.08 g (36 %). Στοιχειακή ανάλυση: Υπολογισμοί για την $K_3V_2C_{12}H_{23}O_{23}$ (M.W. = 754.21): Θεωρητικές τιμές (%): C 19.10, H 3.50, K 15.50: Πειραματικά αποτελέσματα: C 18.99, H 2.94, K 15.28.

4.3.2 Παρασκευή του $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Α μέθοδος

0.090 g (0.58 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.58 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο ~8 με υδατικό διάλυμα KOH 0.4 N και στη συνέχεια αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πράσινο. Την άλλη μέρα το pH του διαλύματος είχε σταθεροποιηθεί σε τιμή ~8 και το χρώμα του διαλύματος είχε μετατραπεί σε μπλε. Με προσθήκη 2-προπανόλη, μετά από πέντε μέρες, εμφανίστηκαν κρύσταλλα χρώματος μπλε που είχαν σχήμα πλάκας. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.20 g (89 %). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για $K_4V_2C_{12}H_{20}O_{22}$ (MW = 774.58) με θεωρητικές τιμές (%): C 18.60, H 2.58, K 20.14: Πειραματικά αποτελέσματα: C 18.67, H 2.53, K 19.90.

4.3.3 Παρασκευή του $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Β μέθοδος

0.14 g $VOSO_4$ (1.0 mmol) και 0.20 g (1.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο ~8 με υδατικό διάλυμα KOH 0.4 N. Το χρώμα του διαλύματος ήταν μπλε. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1h. Στη συνέχεια, με την

προσθήκη 2-προπανόλης (layering) απομονώθηκαν μπλε κρύσταλλα που είχαν μορφή πλάκας. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν (50 %).

4.3.4 Παρασκευή του $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2b)

0.090 g (0.58 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.58 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο ~8 με υδατικό διάλυμα NaOH 0.4 N και στη συνέχεια αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πράσινο. Την άλλη μέρα το pH του διαλύματος ήταν ~8 και το χρώμα του διαλύματος μπλε. Ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα μίγματος θερμού νερού και 2-προπανόλης και τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μερικές μέρες αργότερα, εμφανίστηκαν μεγάλα κρύσταλλα χρώματος μπλε, τα οποία απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.18 g (77%). Στοιχειακή ανάλυση: υπολογισμένη για την $\text{Na}_4\text{V}_2\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{28}$ (MW = 812.22) με θεωρητικές τιμές (%): C 17.61, H 3.91, Na 11.24. Πειραματικά αποτελέσματα: C 17.48, H 3.82, Na 11.20.

4.3.5 Παρασκευή του $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2c)

0.090 g (0.58 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.58 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος διαλύθηκαν σε 5 mL απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο ~8 με υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N και στη συνέχεια αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πράσινο. Την άλλη μέρα το pH του διαλύματος ήταν ~8 και το χρώμα του διαλύματος μπλε. Ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα θερμού νερού και 2-προπανόλη και τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μερικές μέρες αργότερα, εμφανίστηκαν μεγάλα κρύσταλλα χρώματος μπλε τα οποία απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.060 g (~34%). Στοιχειακή ανάλυση υπολογισμένη για την $\text{N}_4\text{V}_2\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{18}$ (MW = 618.26) με θεωρητικές τιμές (%): C 23.21, H 4.53, N 9.13. Πειραματικά αποτελέσματα (%): C 22.79, H 4.45, N 9.13.

4.3.6 Μετατροπή της $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a) στην $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2a)

Σε 5 ml νερού διαλύθηκαν 0.035 g (0.046 mmol) της $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a). Στο προκύπτον διάλυμα το pH ρυθμίστηκε στο ~8, με υδατικό διάλυμα KOH 0.4M. Ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε σε 2 ml νερού. Στη συνέχεια προστέθηκε 2-προπανόλη και το διάλυμα τοποθετήθηκε στους 4° C. Μετά από λίγες μέρες, σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα, τα οποία, με φασματοσκοπία FT-IR, επιβεβαιώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ένωση $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (~55%).

4.3.7 Μετατροπή της ένωσης $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2a) στην ένωση $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a)

Σε 3 ml νερού διαλύθηκαν 0.050 g (0.065 mmol) της ένωσης $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2a). Το pH του διαλύματος που προέκυψε ρυθμίστηκε στο ~5, με υδατικό διάλυμα HCl 0.3 N. Ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε σε 2 ml νερού. Στη συνέχεια, προστέθηκε 2-προπανόλη και το διάλυμα τοποθετείται στους 4° C. Μετά από λίγες μέρες σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα, τα οποία επιβεβαιώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ένωση $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a) με φασματοσκοπία FT-IR. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (~42%).

4.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων – X

4.4.1 Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Μονοκρύσταλλοι με διαστάσεις 0.08 x 0.12 x 0.40 mm³ από το **1a**, 0.10 x 0.20 x 0.20 mm³ από το **2a**, 0.10 x 0.20 x 0.20 mm³ από το **2b** 0.10 x 0.20 x 0.20 mm³ από το **2c** τοποθετήθηκαν σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Ο υπολογισμός των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας της **2a**, έδειξε ότι πρόκειται για την ένωση K₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·6H₂O (**2a**), η οποία έχει παρουσιαστεί πρωτύτερα από τους Subramanian.² Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν με περιθλασίμετρο της Nicolet P21, με ακτινοβολία προερχόμενη από Cu K_α (λ=0.15418 Å) για το **2a-2c**, και με περιθλασίμετρο της Crystal Logic με διπλό γωνιόμετρο και ακτινοβολία προερχόμενη από Mo K_α (λ 0.15418 Å) για το **1a** με μονοχρωμάτορα από γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, για τα υλικά **1a** και **2a-2c**, προσδιορίστηκαν, και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 24 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος 11<2θ <23 ° για το **1a** και 24<2θ <54° για τα **2a-2c**. Οι σχετικές εντάσεις, για τα **1a** και **2a-2c**, καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ-2θ.

Κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις, και παρατηρήθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Για τα **1** και **2** έχουν γίνει διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **1** και **2** λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86³ και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F² με SHELXL-93.³ Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **1** και **2** ενεφανίσθησαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

	2b	2c	1a
Μοριακός τύπος	Na ₄ C ₁₂ H ₃₂ O ₂₈ V ₂	C ₁₂ H ₂₈ N ₄ O ₁₈ V ₂	C ₁₂ H ₂₃ K ₃ O ₂₃ V ₂
Μοριακό βάρος	818.22	618.26	754.51
Θερμοκρασία °C	25	25	25
Μήκος κύματος λ (Å)	Cu K _α 1.54180	Cu K _α 1.54180	Mo K _α 0.71073
Ομάδα συμμετρίας	P2 ₁ /c	P1	P2 ₁ nb
a (Å)	11.3335(9)	9.405(1)	9.679(4)
b (Å)	15.788(1)	10.007(1)	19.618(8)
c (Å)	8.6960(6)	13.983(2)	28.30(1)
α, deg		76.358(4)	
β, deg	104.874(3)	84.056(4)	
γ, deg		66.102(4)	
V, (Å ³)	1503.8(2)	1169.2(3)	5374(4)
Z	2	2	8
ρ _{calcd} /ρ _{obsd} (g/cm ³)	1.807/1.79	1.756/1.74	1.865/1.83
abs. coeff. (μ), cm ⁻¹	6.805	7.571	12.58
R ⁽¹⁾	R = 0.0504	R = 0.0312	R = 0.0486
R _w ⁽¹⁾	R _w = 0.1372 ⁽²⁾	R _w = 0.0824 ⁽³⁾	R _w = 0.1128 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Οι τιμές του R βασίζονται στις τιμές του F's, οι τιμές του R_w βασίζονται στις τιμές του F²;

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

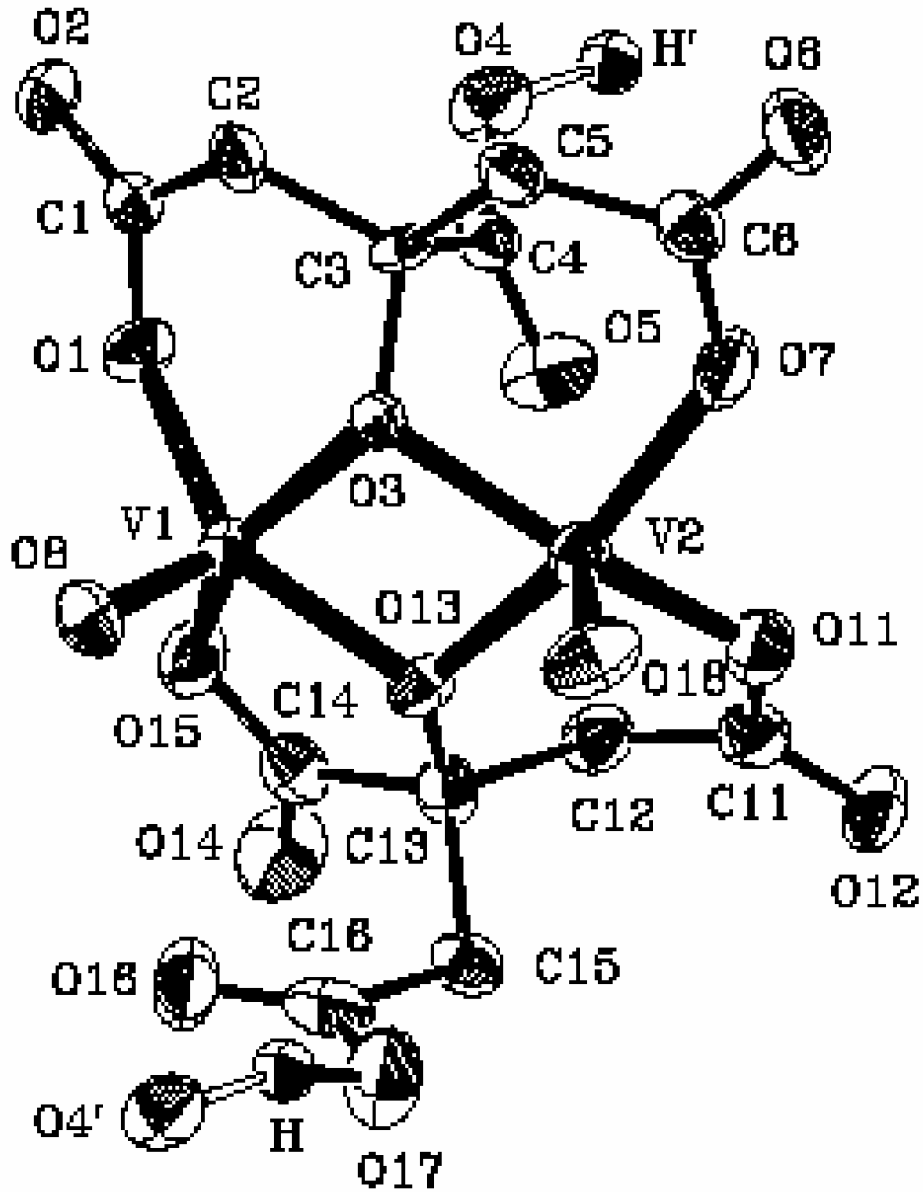
⁽²⁾ Για 2372 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$;

⁽³⁾ ⁽³⁾ Για 3607 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$; ⁽⁴⁾ Για 5774 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$

4.4.2 Περιγραφή της δομής $K_3[V_2O_2(C_6H_5O_7)(C_6H_4O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**)

Το σύμπλοκο **1a** κρυσταλλώθηκε στο σύστημα με ομάδα συμμετρίας $P2_1nb$, με δύο ανεξάρτητα κρυσταλλογραφικά μόρια ανά ασύμμετρη κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος **1** φαίνεται στο σχήμα 1. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών του ανιονικού συμπλόκου **1**. Το ανιόν $[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{-3}$ αποτελείται από τη ρομβική μονάδα $V^{IV}_2O_2$. Κάθε βανάδιο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +4, και σχηματίζει διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου. Οι δύο δεσμοί $V=O$ έχουν syn γεωμετρία και το κάθε βανάδιο έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας. Τα δύο βανάδια είναι γεφυρωμένα μέσω των οξυγόνων των αλκοολικών ομάδων των κιτρικών υποκαταστατών.

Τα δύο ιόντα του κιτρικού οξέος που συναρμόζονται με το βανάδιο έχουν διαφορετικό βαθμό πρωτονίωσης, το ένα είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο και το άλλο πλήρως αποπρωτονιωμένο. Έτσι, τα δύο κιτρικά ιόντα συναρμόζονται με το ιόν του βαναδίου με διαφορετικό τρόπο. Ο ένας υποκαταστάτης του κιτρικού ανιόντος, συναρμόζεται με το βανάδιο μέσω της αλκοολικής ομάδας και των δύο τελικών καρβοξυλικών ομάδων, αφήνοντας τη κεντρική ομάδα του καρβοξυλίου ελεύθερη. Το άλλο κιτρικό ανιόν συναρμόζεται με το βανάδιο μέσω της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας, και της μιας τελικής καρβοξυλικής ομάδας, αφήνοντας την δεύτερη τελική καρβόξυ-ομάδα ελεύθερη. Η τελευταία ομάδα είναι πρωτονιωμένη και σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τη μη συναρμοσμένη καρβοξυλική ομάδα ενός γειτονικού μορίου $HO(17) \cdots O(4') (1+x,y,z) = 1.433 \text{ \AA}$, $O(17) \cdots O(4') = 2.589 \text{ \AA}$, $O(17)-HO(17) \cdots O(4') = 163.2^\circ$].



Σχήμα 1: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{3-}$ (1)

Στο ιόν του συμπλόκου **1a** τα μήκη δεσμών V=O (1.580(7)-1.600(6) Å) και V-O (1.946(5)-2.007(5) Å) είναι παρόμοια με αυτά που παρατηρούνται σε σύμπλοκα βαναδίου V(IV), με το βανάδιο να έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας. Παραδείγματα τέτοιων συμπλόκων είναι τα $[V^{IV}O(SALAHHE)]_2$ (H₂SALAHHE=2-(σαλικυλιδιναμινο)-1-υδροξεθάνιο) (**1'**) (1.888(10)-1.985(10) Å (V-O), και 1.548(9)-1.619(10) Å (V=O)),⁴ Na₂[(VO)(3-υδροξυ-3-μεθυλογλουταράτο)]₂ · MeOH · 3H₂O (**2'**) 1.953(8)-2.076(23) Å (V-O), 1.581(8)-1.584(8) Å (V=O)),⁵ και (NH₄)₂{[V^V(O)₂]₂[V^{IV}(O)](μ-(-)-κινατο(3-))₂} · H₂O (**3'**) (1.930(2)-1.959(2) Å (V-O), και 1.611(3) Å (V^{IV}=O)).⁶

Οι γωνίες γύρω από το βανάδιο στο δακτύλιο V₂O₂ είναι στην περιοχή αυτών που παρατηρούνται στα σύμπλοκα **1'** (77.1(4)-113.2(5)°), **2'** (71.5(7)-125.7(53)°), **3'** (75.36(9)-113.1(1)°).

Σύγκριση του συμπλόκου **1a** με το (Hneo)₃[(VO)₂(cit)(Hcit)] · 4H₂O (**4'**), (σύμπλοκο που αποτελείται από το ίδιο ανιονικό σύμπλοκο με το (**1a**) (1.948(4)-2.303(5) Å (V-O), και 1.590(5)-1.595(4) Å (V^{IV}=O)) (neo=2,9-διμεθυλο-1,10-φαινανθρολίνη) δείχνει ότι παρά τις γενικές ομοιότητες υπάρχουν και δομικές διαφορές ανάμεσα στα σύμπλοκα **1a** και **4'**.⁷ Οι διαφορές αυτές παρατηρούνται τόσο στην απόσταση του V-O όσο και στη γωνία O-V-O, που σχηματίζεται μεταξύ του βαναδίου V(IV) και των οξυγόνων των συναρμοσμένων κιτρικών ιόντων. Τέτοιες διαφορές μπορούν να αποδοθούν στον διαφορετικό τρόπο κρυστάλλωσης των **1a** και **4'**. Αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των δύο συμπλόκων είναι α) η απόσταση V-O που είναι σε θέση trans με το δεσμό V=O. Η απόσταση V-O για το **1a** είναι 2.426(7) και 2.485(5) Å για το μόριο A και το μόριο B αντίστοιχα, ενώ η απόσταση στο **4'** είναι 2.303(5) Å. Έτσι, λόγω της διαφοράς αυτής τα δύο βανάδια στην ένωση **1a** έχουν δομή τετραγωνικής πυραμίδας ενώ στην ένωση **4'**, το ένα από τα δύο βανάδια έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας και το άλλο έχει οκταεδρική γεωμετρία⁷ β) η απόσταση V-V που είναι 3.026(2) και 3.012(2) Å (για το μόριο 1 και για το μόριο 2 αντίστοιχα) για την **1a**, σε σχέση με 2.949(2) Å για την **5'**, και γ) η μεγαλύτερη γωνία γύρω από το βανάδιο στην **1a**, που είναι 114.0(3)° σε σχέση με το 109.3(2)° για την **4'**. Το κατιόν του καλίου βρίσκεται σε επαφή με τα μόρια του νερού (δεύτερη σφαίρα συναρμογής), καθώς και με τα οξυγόνα του κιτρικού ανιόντος και της όξο-ομάδας σε αποστάσεις που κυμαίνονται μεταξύ 2.706(3) – 3.374(3) Å. Τα μόρια του νερού του κρυσταλλικού πλέγματος, μαζί με τα οξυγόνα του κιτρικού ιόντος είναι υπεύθυνα για το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται.

Πίνακας 2

Μήκη δεσμών Å γωνίες [deg] της ένωσης **1a**

V(1)-O(8)	1.600(6)	V(3)-O(28)	1.595(6)
V(1)-O(1)	1.957(6)	V(3)-O(33)	1.960(5)
V(1)-O(3)	1.992(5)	V(3)-O(23)	1.988(5)
V(1)-O(13)	1.944(5)	V(3)-O(27)	1.969(6)
V(1)-O(15)	1.981(6)	V(4)-O(33)	1.978(5)
V(2)-O(3)	1.991(5)	V(3)-O(35)	1.990(5)
V(2)-O(5)	2.427(7)		
V(2)-O(7)	1.999(7)	V(4)-O(23)	2.006(5)
V(2)-O(11)	1.986(6)	V(4)-O(21)	1.986(6)
V(2)-O(13)	1.976(5)	V(4)-O(31)	1.974(6)
V(2)-O(18)	1.588(6)	V(4)-O(38)	1.582(7)

O(8)-V(1)-O(3)	105.7(3)	O(28)-V(3)-O(27)	104.8(3)
O(8)-V(1)-O(13)	114.0(3)	O(28)-V(3)-O(33)	111.4(3)
O(13)-V(1)-O(1)	139.7(3)	O(33)-V(3)-O(27)	143.5(3)
O(8)-V(1)-O(15)	105.7(3)	O(28)-V(3)-O(23)	105.8(3)
O(13)-V(1)-O(15)	79.3(2)	O(33)-V(3)-O(23)	81.2(2)
O(1)-V(1)-O(15)	87.6(3)	O(27)-V(3)-O(35)	86.9(2)
O(13)-V(1)-O(3)	80.3(2)	O(33)-V(3)-O(35)	79.5(2)
O(1)-V(1)-O(3)	91.9(2)	O(27)-V(3)-O(23)	92.9(2)
O(15)-V(1)-O(3)	147.4(2)	O(23)-V(3)-O(35)	146.8(2)
O(8)-V(1)-O(1)	106.2(3)	O(28)-V(3)-O(35)	106.3(3)
O(18)-V(2)-O(13)	101.3(3)	O(38)-V(4)-O(31)	101.0(3)
O(18)-V(2)-O(11)	102.3(3)	O(38)-V(4)-O(33)	102.3(3)
O(13)-V(2)-O(11)	89.2(2)	O(31)-V(4)-O(33)	89.1(2)
O(18)-V(2)-O(3)	104.6(3)	O(38)-V(4)-O(23)	106.1(3)
O(13)-V(2)-O(3)	79.5(2)	O(33)-V(4)-O(23)	80.3(2)
O(11)-V(2)-O(3)	152.4(2)	O(31)-V(4)-O(23)	152.4(3)
O(18)-V(2)-O(7)	98.8(3)	O(38)-V(4)-O(21)	99.1(3)
O(13)-V(2)-O(7)	159.7(3)	O(33)-V(4)-O(21)	158.6(3)
O(11)-V(2)-O(7)	89.3(3)	O(31)-V(4)-O(21)	88.2(3)
O(3)-V(2)-O(7)	92.7(2)	O(21)-V(4)-O(23)	92.5(2)
O(18)-V(2)-O(5)	173.7(3)		
O(13)-V(2)-O(5)	81.7(2)		
O(11)-V(2)-O(5)	83.3(2)		
O(3)-V(2)-O(5)	70.3(2)		
O(7)-V(2)-O(5)	78.0(3)		

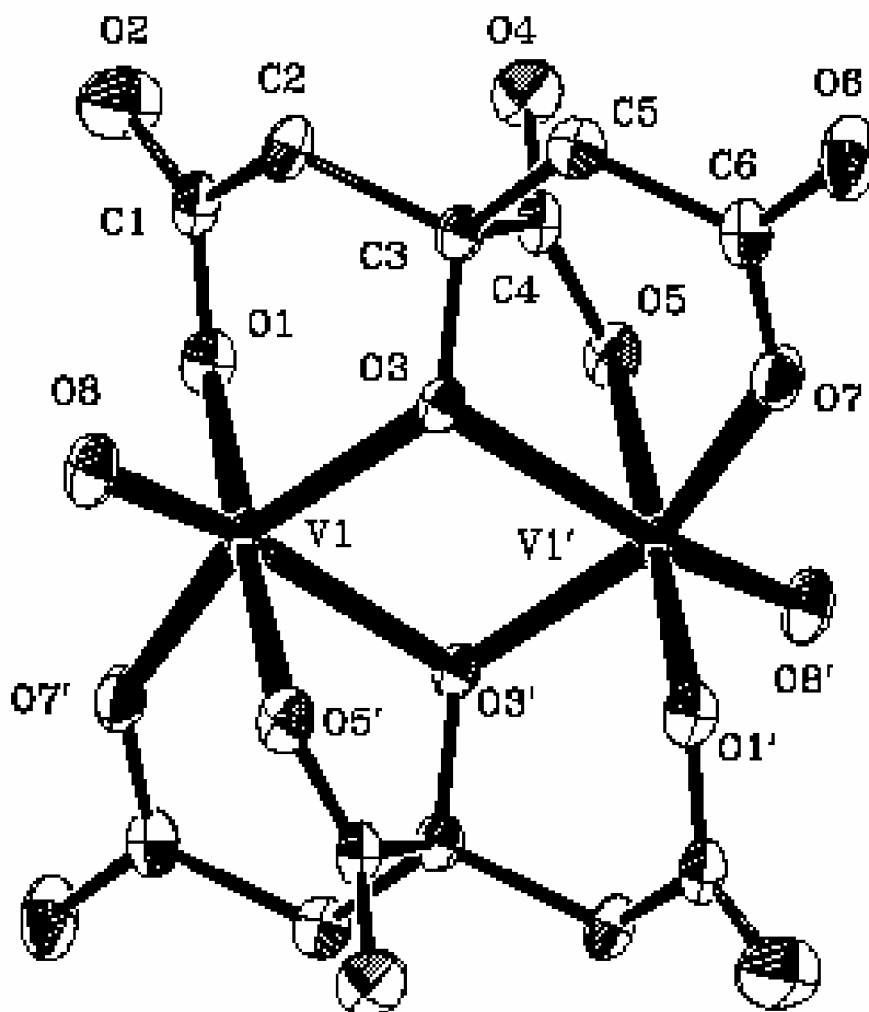
4.4.3 Περιγραφή της δομής των $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**), $Na_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 12H_2O$ (**2b**) και $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**2c**)

Η δομή της ένωσης $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**), έχει παρουσιαστεί παλαιότερα όπως ήδη έχει δημοσιευθεί από τους Subramanian et al.² Όσο αφορά την $Na_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 12H_2O$ (**2b**), η δομή που είχε αναφερθεί στο παρελθόν² έχει διαφορετική μοναδιαία κυψελίδα από αυτή που συντέθηκε από εμάς καθώς και διαφορετικό αριθμό μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα σύμπλοκα **2b** και **2c** κρυσταλλώνουν στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα συμμετρίας $P2_1/c$ και $P\bar{1}$ αντίστοιχα με δύο ανεξάρτητα κρυσταλλογραφικά μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα. Τα σύμπλοκα **2b** και **2c** αποτελούνται από διακριτά ανιόντα και κατιόντα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Στους πίνακες 3, 4 και 5 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες των ενώσεων **2b** και **2c**.

Το ανιόν $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ αποτελείται από τη ρομβική μονάδα $V^{IV}_2O_2$. Η ρομβική μονάδα αποτελείται από δυο όξο ομάδες $V=O$ που βρίσκονται σε αντι ομοεπίπεδη διαμόρφωση. Το κιτρικό οξύ είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο και έτσι συναρμόζεται με το βανάδιο από τα τρία οξυγόνα των καρβοξυλικών ομάδων και από το οξυγόνο της αλκοολικής ομάδας. Το κάθε βανάδιο έχει δομή παραμορφωμένου οκταέδρου.

Οι αποστάσεις V-O και $V^{IV}=O$ κυμαίνονται στη περιοχή αποστάσεων που έχει παρατηρηθεί σε παρόμοια διμερή σύμπλοκα του βαναδίου, όπως το $2a^2$, $Na_4[V_2O_2\{(O)_2P(O)CH_2N(CH_2COO)_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (**5'**), (1.985(3)-2.065(3) Å (V-O), και 1.608(4) Å (V=O)),⁸ $[V^{IV}O(Hsabhea)]_2 \cdot 2MeOH$ (**6'**) (1.938(2)-2.079(2) Å (V-O), και 1.626(2) Å (V=O))⁹ ($H_3sabhea=N$ -σαλικυλιδινο-2-(δισ(2-υδροξυαιθυλο)αμινο)αιθυλαμίνη), $(NH_4)[V_2O_2(OH)(C_4O_4)_2(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (**7'**) (1.922(15)-2.331(21) Å (V-O), 1.549(23)-1.567(22) Å (V=O)),¹⁰ και $Na_4[\{V_2O_2(H_1Cit)\}_2] \cdot 6H_2O$ (**8'**) (1.971(2)-2.206(2) Å (V-O), και 1.610(2) Å (V=O)).¹¹

Η αντι ομοεπίπεδη διαμόρφωση $(V=O)_2O_2$ στα **2a**, **2b** και **2c** έχει παρατηρηθεί μόνο στα σύμπλοκα **6'** και **7'**. Οι ισημερινές γωνίες γύρω από κάθε βανάδιο στη ρομβική μονάδα V_2O_2 στα σύμπλοκα **2b** και **2c**, είναι στην περιοχή με αυτές που παρατηρούνται στο **5'** (74.4(2)-105.9(2)°), **6'** (73.03(7)-104.98(9)°), **7'** (75.1(8)-104.2(10)°), και **8'** (75.05(6)-105.6(8)°).



Σχήμα 2: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ (2)

Συνεπώς, τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, ανεξάρτητα από το κατιόν που χρησιμοποιείται για την κρυστάλλωση του ανιονικού συμπλόκου, δείχνουν την σταθερότητα τη μονάδας V₂O₂. Στην ένωση **2b** το νάτριο αλληλεπιδρά τόσο με μόρια νερού καθώς και με τα οξυγόνα του κιτρικού οξέος και την όξο ομάδα σε απόσταση που κυμαίνεται 2.321(3) – 2.541(3) Å (έξι επαφές).

Τέλος, στις ενώσεις **2b** και **2c** παρατηρείται ένα εκτεταμένο δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι οφείλονται στην παρουσία τόσο των μορίων του νερού όσο και στα αντισταθμιστικά κατιόντα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg] για την $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2b)					
V(1)-O(1)	2.030(2)	O(8)-V(1)-O(3)	105.28(10)	O(3)-V(1)-O(5) ^a	91.42(8)
V(1)-O(3)	1.986(2)	O(8)-V(1)-O(7) ^a	101.62(11)	O(7) ^a -V(1)-O(5) ^a	92.01(9)
V(1)-O(3) ^a	2.230(2)	O(3)-V(1)-O(7) ^a	153.03(9)	O(1)-V(1)-O(5) ^a	178.45(8)
V(1)-O(5)	2.039(2)	O(8)-V(1)-O(1)	94.75(10)	O(8)-V(1)-O(3) ^a	161.48(10)
V(1)-O(7)	2.003(2)	O(3)-V(1)-O(1)	87.88(8)	O(3)-V(1)-O(3) ^a	75.27(8)
V(1)-O(8)	1.611(2)	O(7)-V(1)-O(1)	87.99(9)	O(7) ^a -V(1)-O(3) ^a	79.87(8)
		O(8)-V(1)-O(5) ^a	86.77(10)	O(1)-V(1)-O(3) ^a	103.76(8)
				O(5) ^a -V(1)-O(3) ^a	74.71(7)
ΠΙΝΑΚΑΣ 4					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg] για την $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2c) για το μόριο 1					
V(1)-O(1)	2.029(2)	O(8)-V(1)-O(3)	105.30(8)	O(3)-V(1)-O(5)	93.21(7)
V(1)-O(3)	1.964(2)	O(8)-V(1)-O(7)	100.78(8)	O(7)-V(1)-O(5)	90.49(7)
V(1)-O(3) ^a	2.194(2)	O(3)-V(1)-O(7)	153.78(7)	O(1)-V(1)-O(5)	176.86(6)
		O(8)-V(1)-O(1)	94.90(8)	O(8)-V(1)-O(3) ^a	163.78(8)
V(1)-O(5)	2.043(2)	O(3)-V(1)-O(1)	87.84(6)	O(3)-V(1)-O(3) ^a	75.86(6)
V(1)-O(7)	2.018(2)	O(7)-V(1)-O(1)	87.27(7)	O(7)-V(1)-O(3) ^a	79.88(6)
V(1)-O(8)	1.611(2)	O(8)-V(1)-O(5)	87.68(8)	O(1)-V(1)-O(3) ^a	101.32(6)
ΠΙΝΑΚΑΣ 5					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg] για την $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2c) για το μόριο 2					
V(2)-O(17)	2.052(2)	O(18)-V(2)-O(13)	107.43(8)	O(17)-V(2)-O(15)	89.76(7)
V(2)-O(13)	1.956(2)	O(18)-V(2)-O(17)	101.03(8)	O(11)-V(2)-O(15)	173.11(7)
V(2)-O(13) ^b	2.192(2)	O(13)-V(2)-O(17)	151.43(7)	O(18)-V(2)-O(13) ^b	164.52(8)
V(2)-O(15)	2.055(2)	O(18)-V(2)-O(11)	96.81(9)	O(13)-V(2)-O(13) ^b	74.68(6)
V(2)-O(11)	2.018(2)	O(13)-V(2)-O(11)	87.57(6)	O(17)-V(2)-O(13) ^b	78.58(6)
V(2)-O(18)	1.608(2)	O(11)-V(2)-O(17)	86.64(7)	O(11)-V(2)-O(13) ^b	98.60(6)
		O(13)-V(2)-O(15)	92.82(7)	O(15)-V(2)-O(13) ^b	74.90(6)

4.5 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατου

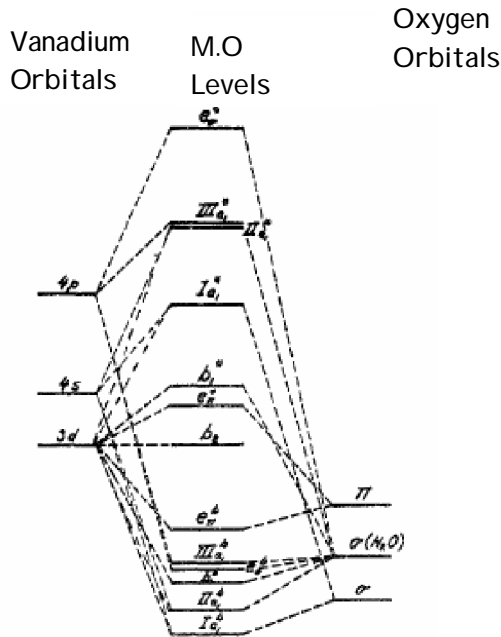
Τα φάσματα υπεριώδους ορατού για τις ενώσεις **1a** και **2a** παρουσιάζονται στα σχήματα 4 και 5 αντίστοιχα. Το φάσμα της **1a** εμφανίζει ταινίες στα 213 nm ($\epsilon=6,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 303 nm ($\epsilon=992 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 560 nm ($\epsilon=67 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 700 (sh) ($\epsilon\sim 47 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Το φάσμα της ένωσης **2a** εμφανίζει ταινίες στα 217 nm ($\epsilon=6,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 262 nm ($\epsilon=3,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και ώμους στα 320 nm (sh) ($\epsilon\sim 720 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 560 nm ($\epsilon=27 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 700 nm (sh) ($\epsilon\sim 18$) (Πίνακας 6).¹

ΠΙΝΑΚΑΣ 6		
ΕΝΩΣΗ	$\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a)	$\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2a)
λ_1 (nm)	213	217
ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	6.100	6,000
λ_2 (nm)	303	262
ϵ_2 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	992	3.600
λ_3 (nm)	560	320
ϵ_3 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	67	720
λ_4 (nm)	700	560
ϵ_4 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	47	27
λ_5 (nm)		700
E_5 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		18

Θεωρητικές μελέτες των μοριακών τροχιακών για το σύμπλοκο του βαναδίου $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ από τους Ballhausen και Gray, προτείνουν ότι τα d τροχιακά του βαναδίου διαχωρίζονται στις εξής ενεργειακά επίπεδα: $b_2 (d_{xy}) < e (d_{xz}, d_{yz}) < b_1 (d_x^2 - y^2) < a_1 (d_z^2)$.¹² Τα μοριακά τροχιακά για την ένωση $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ παρουσιάζονται στο σχήμα 3. Βάση του διαγράμματος των μοριακών τροχιακών οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις που πραγματοποιούνται περιλαμβάνουν την μεταφορά του ηλεκτρονίου

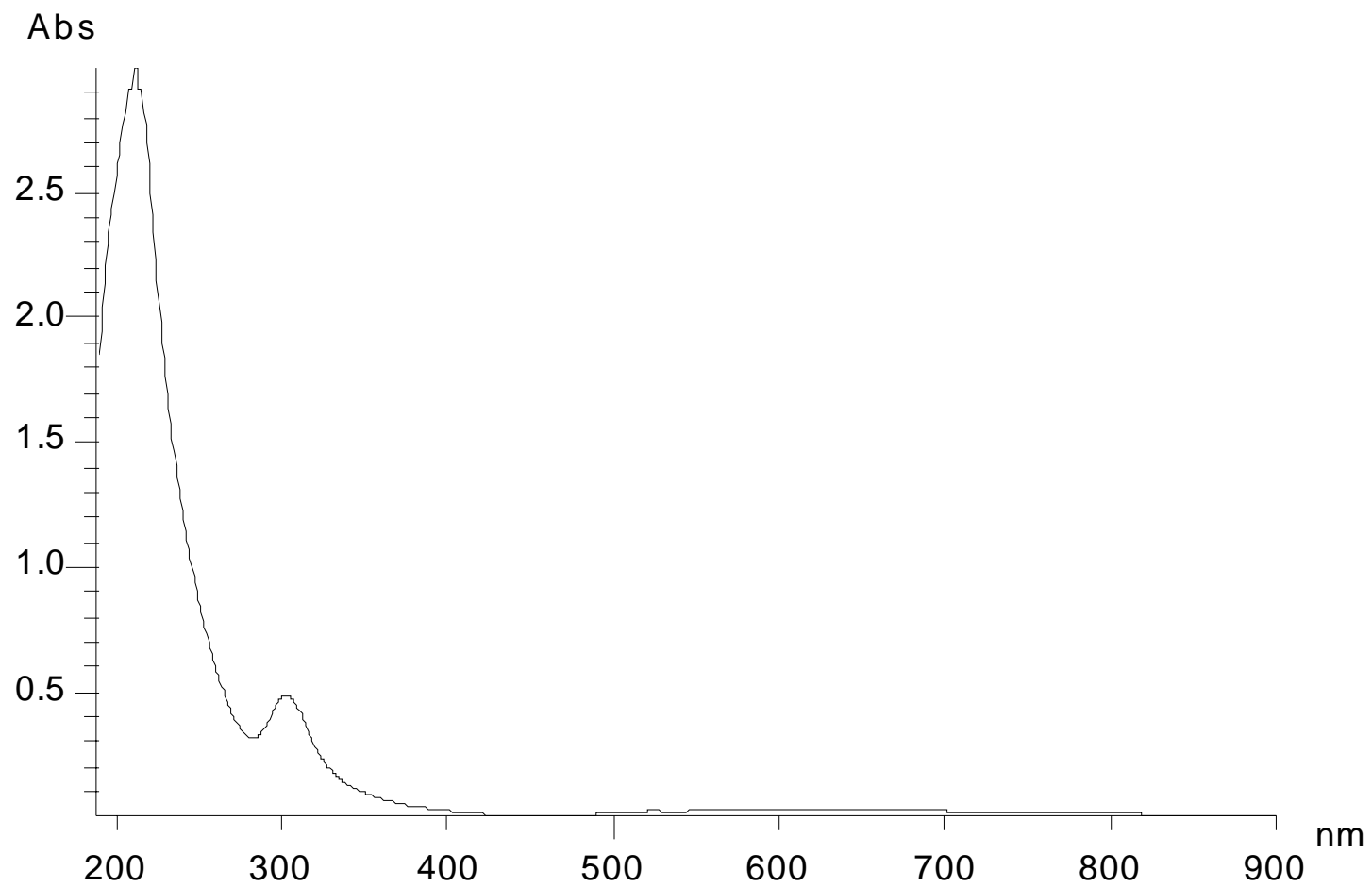
από το b_2 μοριακό τροχιακό στα e_π^* , b_1^* , a_1 , που αντιστοιχούν στις ${}^2E(I)$, 2B_1 , και 2A_1 διεγερμένες καταστάσεις, αντίστοιχα.

Με βάση τα μοριακά τροχιακά, σε ένα φάσμα UV ενώσεων του βαναδίου V(IV) αναμένονται τρεις ταινίες. Η πρώτη ταινία απορρόφησης οφείλεται στην μετάβαση ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, και παρατηρείται γύρω στα 13.000 cm^{-1} ή 769 nm . Η δεύτερη μετάβαση είναι η ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$, και συνήθως αυτή εμφανίζεται ως ένας ασθενής ώμος γύρω στα 16.000 cm^{-1} ή 625 nm . Η τρίτη μετάβαση είναι η ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ και εμφανίζεται γύρω στα 30.000 cm^{-1} ή 330 nm . Η ταινία της τελευταίας μετάβασης συνήθως είναι κρυμμένη από μια ταινία μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιείται γύρω στα 50.000 cm^{-1} ή 200 nm . Η ταινία μεταφοράς φορτίου οφείλεται στην μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το π τροχιακό του οξυγόνου (e_π^b) στο τροχιακό b_2 και e_π^* .^{12, 13}

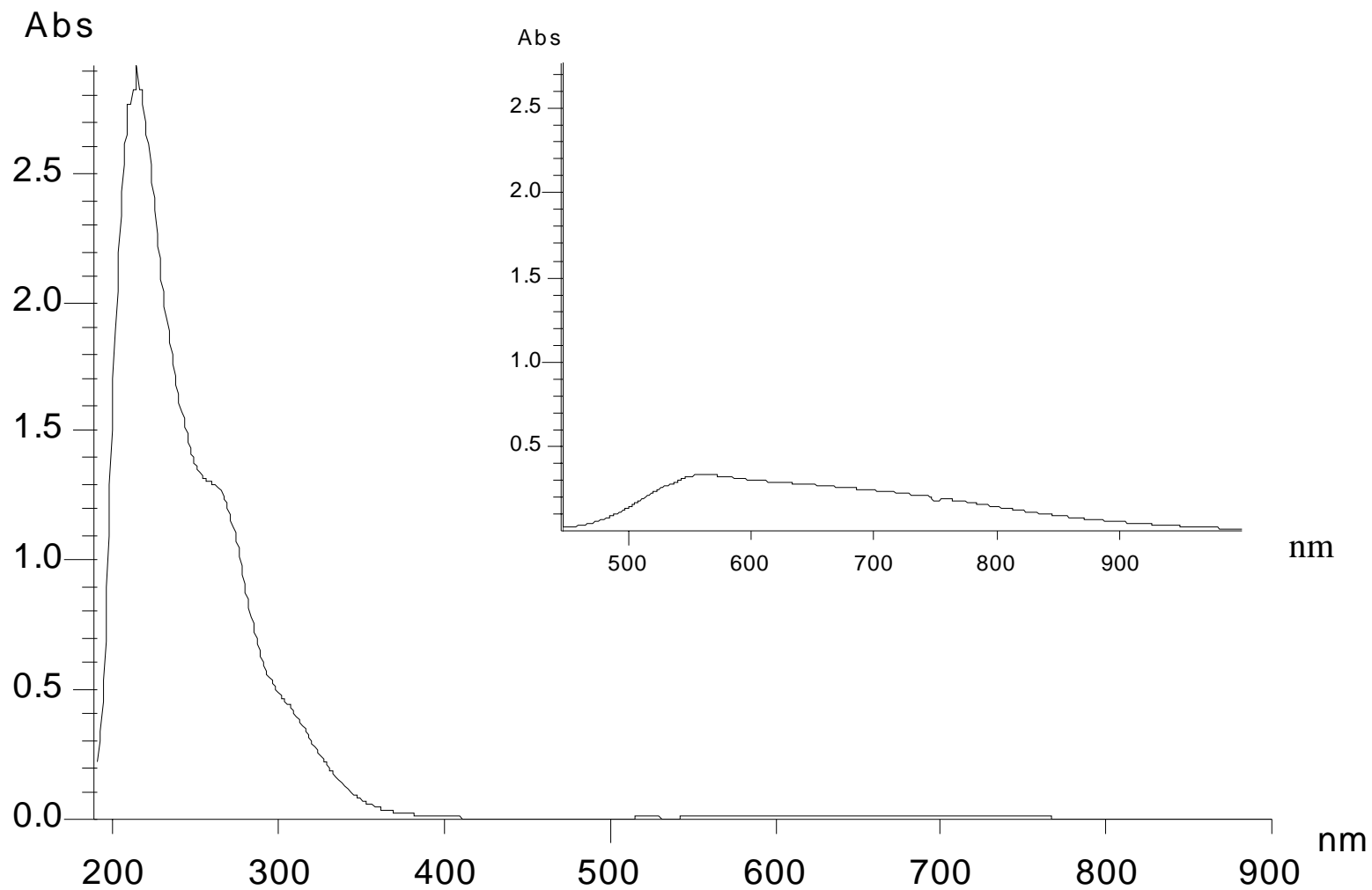


Σχήμα 3: Μοριακά τροχιακά του $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι ταινίες απορρόφησης γύρω στα 700 nm (για τις ενώσεις **1a** και **2a**) αποδίδονται στην μετάβαση ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(I)$, οι 560 nm (για τις **1** και **2**) αποδίδονται στην μετάβαση ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$. Η τρίτη ταινία που οφείλεται στην μετάπτωση ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ δεν παρατηρείται στα σύμπλοκα **1** και **2**. Αυτές πρέπει να είναι κρυμμένες από τις ταινίες μεταφοράς φορτίου. Παρόμοια φάσματα έχουν παρατηρηθεί και για άλλα σύμπλοκα που περιέχουν $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$.¹³ Τέλος, οι κορυφές κοντά στα 350 nm αποδίδονται σε ταινία μεταφοράς φορτίου.¹³



Σχήμα 4: Το φάσμα UV/Vis της ένωσης $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1a**)



Σχήμα 5 : Το φάσμα UV/Vis της ένωσης $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**). Στο ένθετο παρουσιάζεται η περιοχή από τα 500-1000 nm

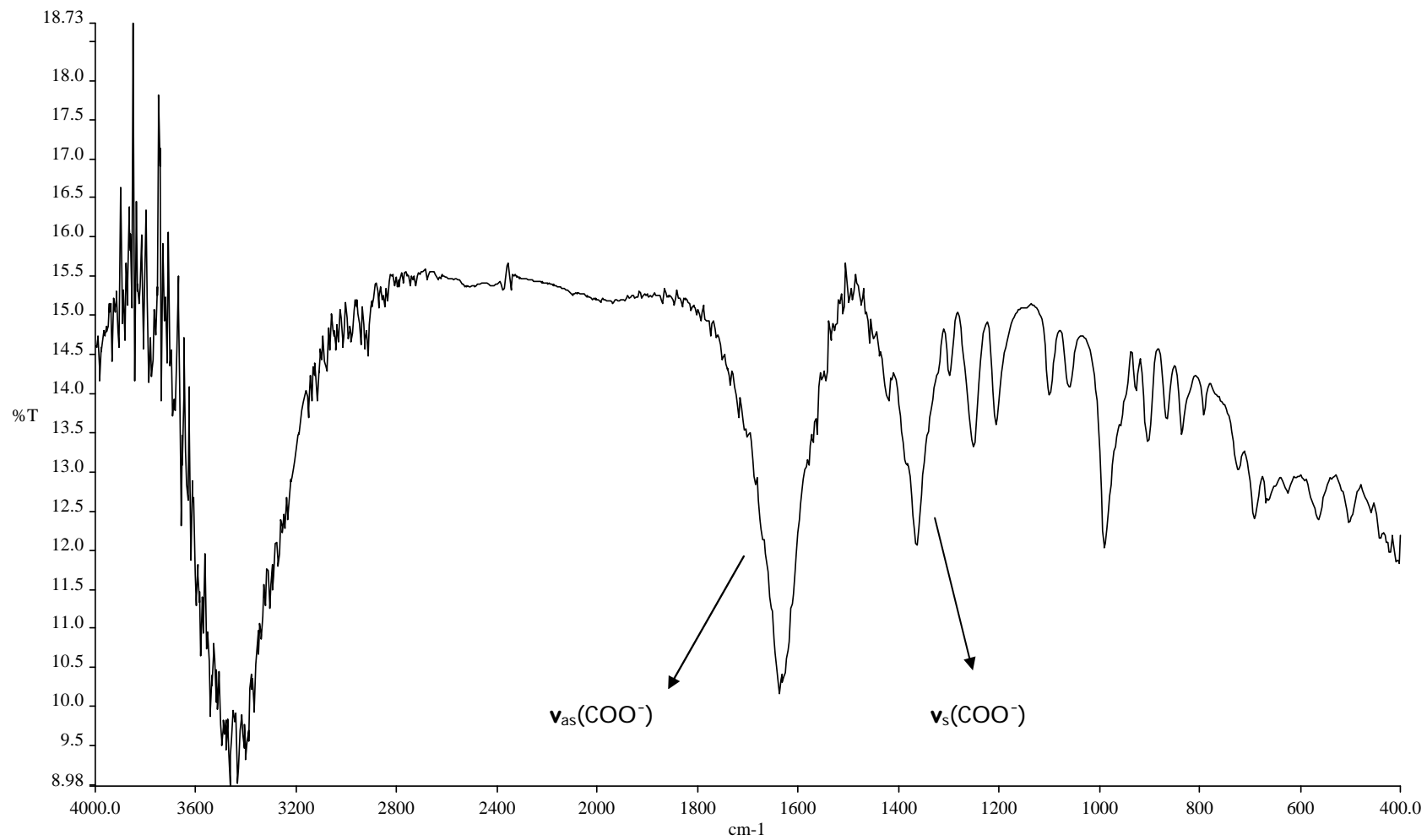
4.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Στα φάσματα υπερύθρου και των δύο ενώσεων διακρίνονται οι κορυφές των καρβονυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Τα φάσματα FT-IR των ενώσεων **1a** και **2a**, παρουσιάζονται στα σχήματα 6 και 7 αντίστοιχα. Οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ εμφανίζονται γύρω στους 1637 cm^{-1} , ενώ οι συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται γύρω στους $1418\text{-}1365 \text{ cm}^{-1}$ για την ένωση **1a**.

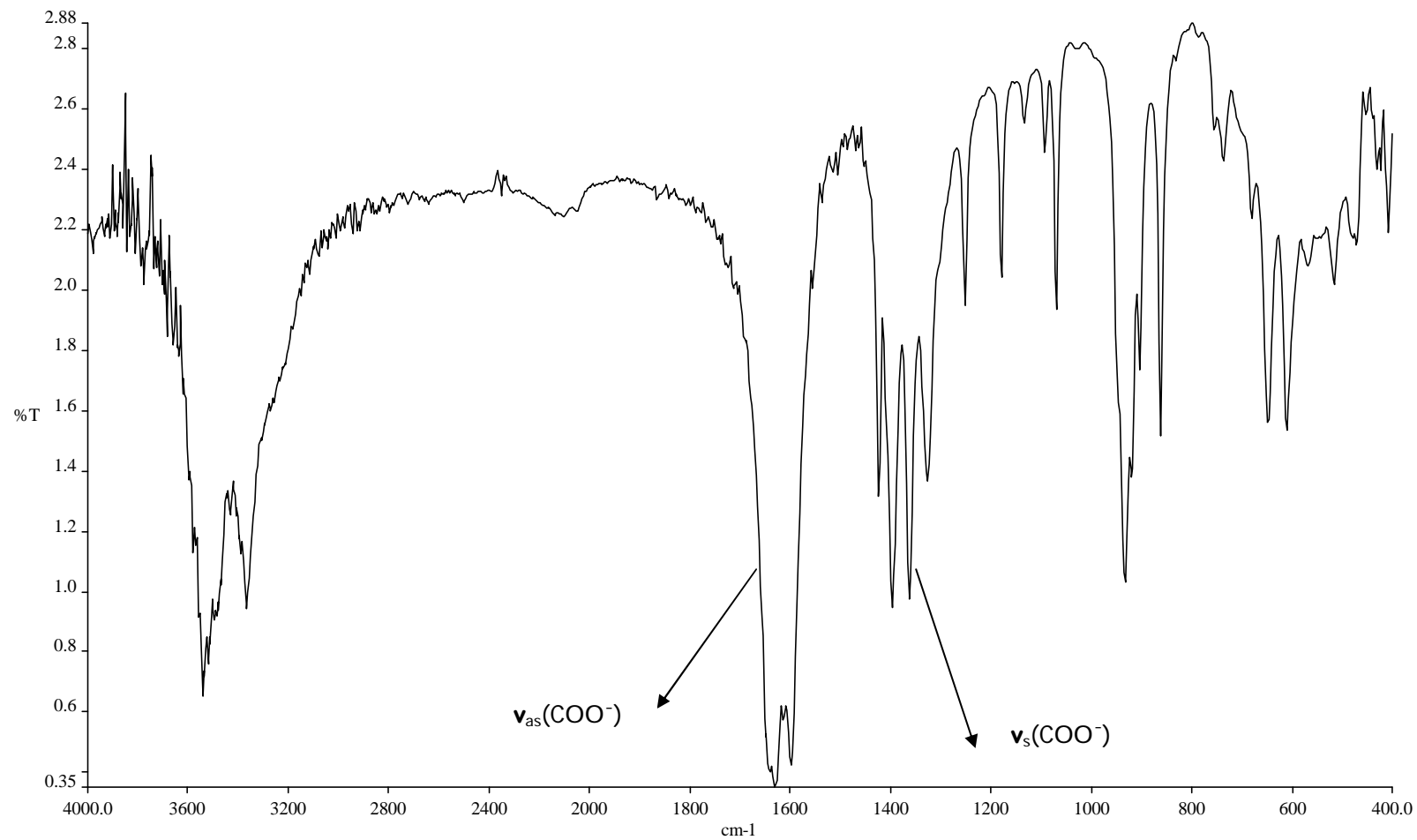
Αντίστοιχα, οι αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ εμφανίζονται γύρω στους $1630 - 1598 \text{ cm}^{-1}$ για την **2a**, στους $1657\text{-}1569 \text{ cm}^{-1}$ για την **2b** και στους 1620 cm^{-1} για την **2c**. Οι συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται μεταξύ των $1424 - 1326 \text{ cm}^{-1}$ στην ένωση **2a**, $1424\text{-}1336 \text{ cm}^{-1}$ για την **2b** και $1429\text{-}1345 \text{ cm}^{-1}$ για την **2c**.

Οι δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού οξέος έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές του ελεύθερου κιτρικού οξέος. Επίσης, η διαφορά των συχνοτήτων των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))^{14}$ είναι μεγαλύτερη από 200 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες με το βανάδιο με μονοδοντικό τρόπο, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Τέλος, η δόνηση $\text{V}=\text{O}$ και για τις δύο ενώσεις εμφανίζεται στην περιοχή $935\text{-}987 \text{ cm}^{-1}$. Οι συχνότητες αυτές εμπίπτουν στο εύρος των δονήσεων που παρατηρούνται και σε άλλα διμερή είδη του βαναδίου.^{4,5,8}

ΠΙΝΑΚΑΣ 7				
	1a	2a	2b	2c
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1637 cm^{-1}	$1630\text{-}1598 \text{ cm}^{-1}$	$1657\text{-}1569 \text{ cm}^{-1}$	1620 cm^{-1}
$\nu_s(\text{COO}^-)$	$1418\text{-}1365 \text{ cm}^{-1}$	$1424 - 1326 \text{ cm}^{-1}$	$1424\text{-}1336 \text{ cm}^{-1}$	$1429\text{-}1345 \text{ cm}^{-1}$
$\nu(\text{V}=\text{O})$	987 cm^{-1}	$935\text{-}946 \text{ cm}^{-1}$	$935\text{-}946 \text{ cm}^{-1}$	946 cm^{-1}



Σχήμα 6: Φάσμα FT-IR της ένωσης $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**)

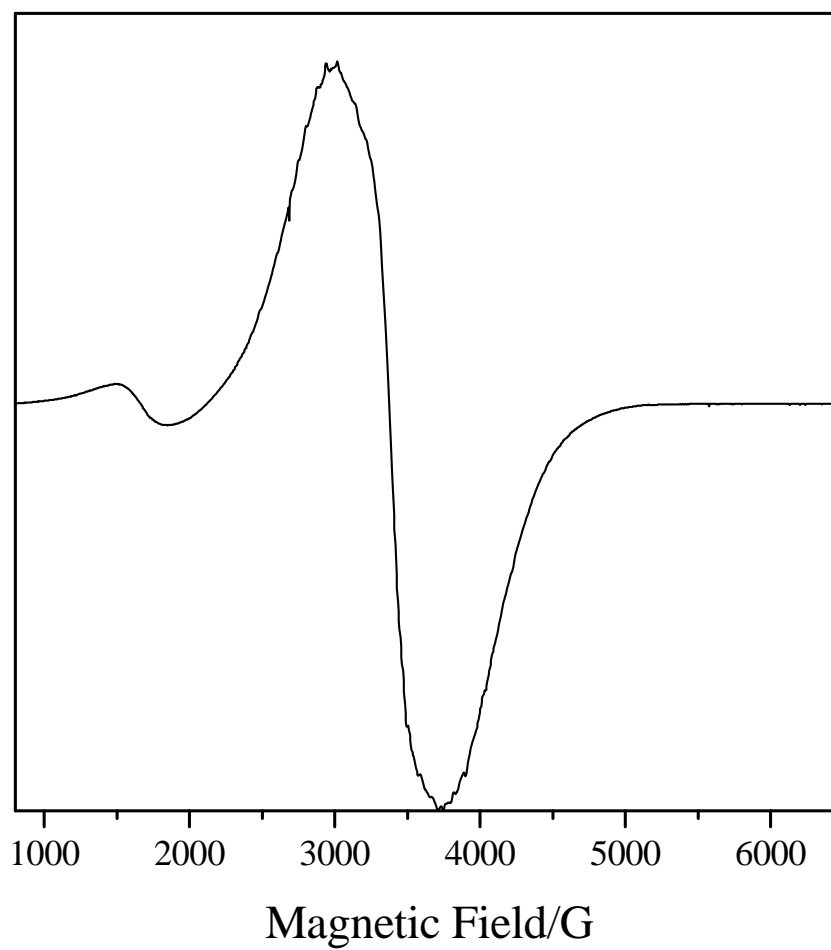


Σχήμα 7: Φάσμα FT-IR της ένωσης $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**)

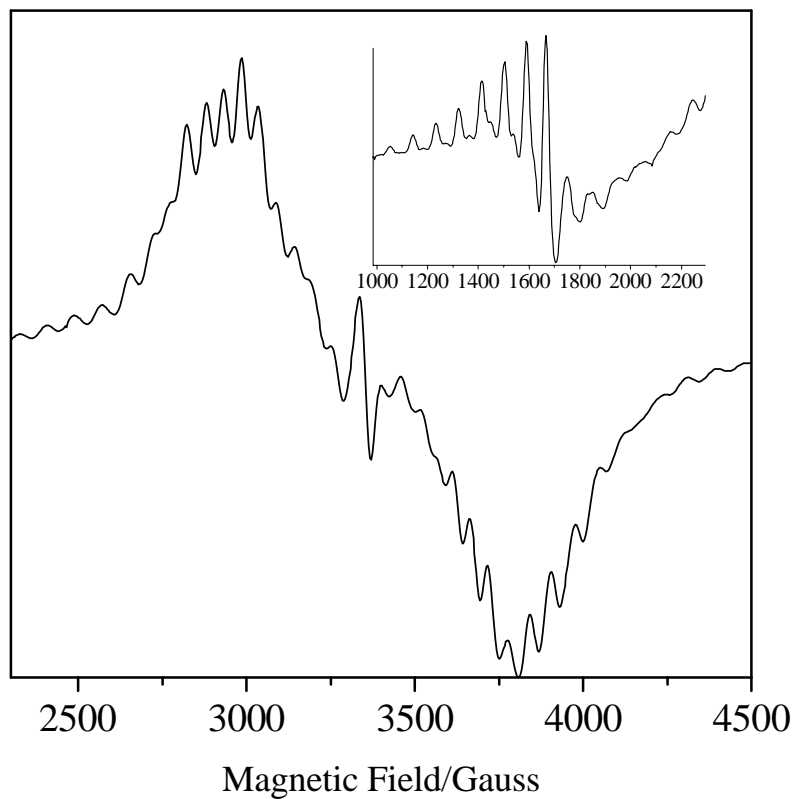
4.7 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Τα φάσματα EPR της ένωσης **2a** σε στερεά κατάσταση και σε υδατικό διάλυμα στους 4 K δείχνουν τον σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα ($S=1$) της αλληλεπίδρασης των δύο ιόντων βαναδίου V(IV). Συγκεκριμένα, το φάσμα EPR σκόνης της ένωσης **2a** (Σχήμα 8) εμφανίζει ένα σήμα γύρω στα $g = 1.95$ και ένα ασθενές σήμα στα $g = 4$, το οποίο αντιστοιχεί μετάβαση ημίσεως πεδίου, αναδεικνύοντας το ασθενή σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα ($S = 1$) της αλληλεπίδρασης των δύο ιόντων V(IV).¹

Η παρουσία της τριπλής κατάστασης ($S=1$) επιβεβαιώθηκε και από το φάσμα EPR της **2a** στο διάλυμα στους 4 K (Σχήμα 9). Συγκεκριμένα, το φάσμα EPR δείχνει την υπέρθεση του χαμηλού και υψηλού πεδίου παράλληλης και κάθετη μετάβασης ($A_{\perp}=35$ G, $A_{\parallel}=70$ G) (>15 lines) στην περιοχή $\Delta Ms = \pm 1$. Επίσης, παρατηρείται μια ασθενής μετάβαση στο $g \sim 4$, ως αποτέλεσμα της απαγορευμένης $\Delta Ms = \pm 2$ triplet-singlet μετάβασης, που παρουσιάζει υπέρλεπτη μορφή ($A=63$ G). Τα φασματοσκοπικά αυτά δεδομένα είναι σε συμφωνία με αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.² Το EPR φάσμα της **1a** παρουσιάζει ένα πολύ ασθενές σήμα σε $g=2$, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία παραμαγνητικής ακαθαρσίας.



Σχήμα 8: Το φάσμα EPR στερεάς κατάστασης της ένωσης **2a** στους 4 K



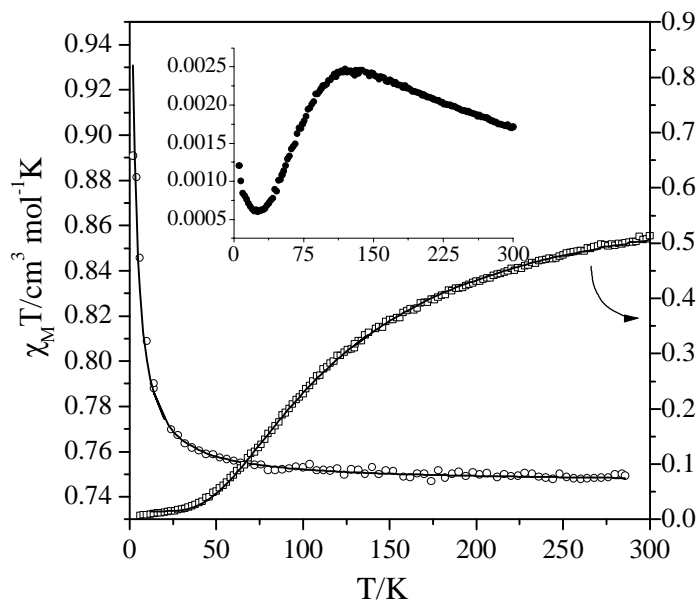
Σχήμα 9: Το φάσμα EPR της **1a** στο νερό στους 4 K

4.8 Μελέτη Μαγνητικής Επιδεκτικότητας

Μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν για τις ενώσεις **1a** και **2a** με την εφαρμογή πεδίου 6.0KG σε διαφορετικές θερμοκρασίες από 1.9-300 και 2.0-286 K, αντίστοιχα.

Τα σύμπλοκα **1a** και **2a** παρουσιάζουν διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες. Η μεταβολή του χ_{MT} με τη θερμοκρασία για τις ενώσεις **1a** και **2a** παρουσιάζονται στο σχήμα 10. Συγκεκριμένα, η μεταβολή του χ_{MT} με τη θερμοκρασία στο σύμπλοκο **2a** εμφανίζει ένα πλατώ μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και τους 50K, με τιμή $0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, που είναι αναμενόμενη για δύο μη συζευγμένα $S = \frac{1}{2} \text{ spin}$. Στη συνέχεια αυξάνεται δραστικά με την μείωση της θερμοκρασίας και φτάνει στην τιμή $0.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2K. Τα δεδομένα αυτά είναι σύμφωνα με την παρουσία μιας μικρής σιδηρομαγνητικής ($S=1$) αλληλεπίδρασης. (με $J = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.99$) ανάμεσα στα δύο κατίοντα V(IV).⁹

Η μεταβολή του χ_M με τη θερμοκρασία για την ένωση **1a**, δείχνει ότι η χ_M αυξάνει δραστικά από $17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ σε θερμοκρασία δωματίου και παίρνει τη μέγιστη τιμή $24.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 130 K. Στην συνέχεια, η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M μειώνεται δραστικά και παίρνει την ελάχιστη τιμή $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 23 K. Από την θερμοκρασία αυτή μέχρι τους 6 K η τιμή της χ_M αυξάνεται ξανά μέχρι την τιμή $12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (ένθετο σχήμα). Με βάση την ελάχιστη τιμή της χ_{MT} ($0.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) που είναι μικρότερη από αυτή που αναμένεται για δύο μη συζευγμένα spin $S = \frac{1}{2}$ για την ένωση **1a** στην θερμοκρασία δωματίου, και την μέγιστη που παρατηρείται στην μεταβολή της επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία, αναμένεται μια αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων βαναδίου.



Σχήμα 10: Η μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας για την ένωση **1** (ανοικτό τετράγωνο, και την **2** (ανοικτός κύκλος) στην μορφή $\chi_M T$, στα 6000 G. Η γραμμή αναπαριστά τα προσαρμοσμένα δεδομένα. Στο ένθετο, παριστάνεται η μαγνητική επιδεκτικότητα της ένωσης **1** στην μορφή χ_M , στα 6000 G.

Τα δεδομένα της μεταβολής $\chi_M T$ με την θερμοκρασία για τις ενώσεις **1a** και **2a** προσαρμόστηκαν στην εξίσωση Bleany-Bowers (1)¹⁵, που βασίζεται στη

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{1}{3 + \exp(2x)} \right] (1 - \rho) + \frac{\rho Ng^2\mu_B^2}{4kT} \quad (1)$$

Χαμιλτονιανή σπιν μηδενικού πεδίου $\hat{H} = -2J \hat{S}_1 \hat{S}_2$, και διορθώθηκε για την παρουσία μονοπυρηνικών προσμίξεων, όπου

$\chi = -J/kT$, N ο αριθμός Avogadro

ρ είναι το μοριακό κλάσμα της μονοπυρηνικής πρόσμιξης

με τα υπόλοιπα σύμβολα να έχουν την συνηθισμένη σημασία.

Τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στην εξίσωση 1 με $J = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.99$, $R = 5.4 \times 10^{-6}$ για την **2**, και $J = -37.4 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.95$, $\rho = 0.037$, $R = 3.0 \times 10^{-6}$ για την **1**, όπου R είναι η ποιότητα προσομοίωσης και ορίζεται ως:

$$R = \frac{\sum \left((\chi T)_{\text{exp}} - (\chi T)_{\text{calc}} \right)^2}{\sum (\chi T)_{\text{exp}}^2}$$

Η τιμή του g για την ένωση **1a** είναι χαμηλή. Παρόλα αυτά, παρόμοιες τιμές έχουν παρατηρηθεί στο παρελθόν.¹⁶ Πιθανώς, αυτό να αντανακλά την σπουδαιότητα των δεσμών υδρογόνου, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι πολύ ισχυροί, αποκαλύπτοντας μια πιθανή 1-D μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος.

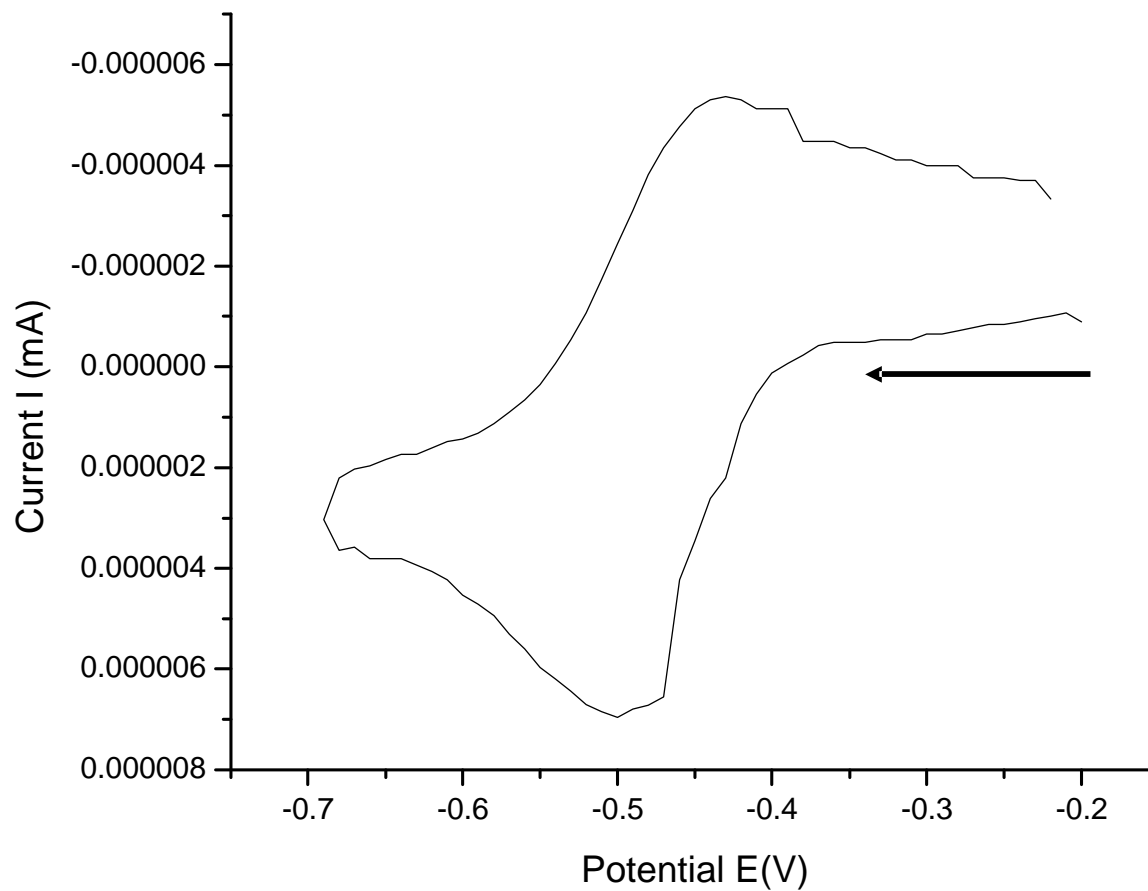
4.9 Κυκλική Βολταμετρία

Προκειμένου να διευκρινιστεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ενώσεων $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**) και $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**), μελετήθηκαν τα κυκλικά βολταμογραφήματά τους προς δύο κατευθύνσεις σάρωσης, την χαμηλού δυναμικού και την υψηλού δυναμικού. Η κυκλική βολταμετρία για τις ενώσεις **1a** και **2a** πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 , με χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας ως ηλεκτροδίου εργασίας, και $Ag/AgCl$ ως ηλεκτροδίου αναφοράς. Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1a** με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 11) υποδεικνύει την ύπαρξη ήμι-αντιστρεπτής διαδικασίας με $E_{1/2} = -468$ mV (για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.05$ V/sec). Στη σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (από -200 μέχρι -700 mV), παρουσιάζεται καθοδικό κύμα με $E_{pc1} = -505$ mV (για $v = 0.05$ V/sec), το οποίο αντιστοιχεί στην αναγωγή του V(IV) σε V(III). Αλλάζοντας τη φορά σάρωσης στα -700 mV, στη συνέχεια, εμφανίζεται ανοδικό κύμα, που παίρνει μέγιστη τιμή σε δυναμικό $E_{pa1} = -431$ mV. Το κύμα αυτό αντιστοιχεί στην οξειδωση του V(III) σε V(IV). Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} = 0.96 < 1$ και παραμένει σταθερός με την αλλαγή της ταχύτητας σάρωσης. Επιπλέον, ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v \times C}}$ μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης αλλάζει. Το ΔE αλλάζει με τη ταχύτητα σάρωσης. Για $v = 0.05$ V/sec, $\Delta E = 74$ mV, για $v = 0.1$ V/sec, $\Delta E = 94$ mV, και για $v = 0.2$ V/sec, $\Delta E = 104$ mV (Πίνακας 8). Η τιμή του ΔE δείχνει ότι λαμβάνει χώρα οξειδοαναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο.

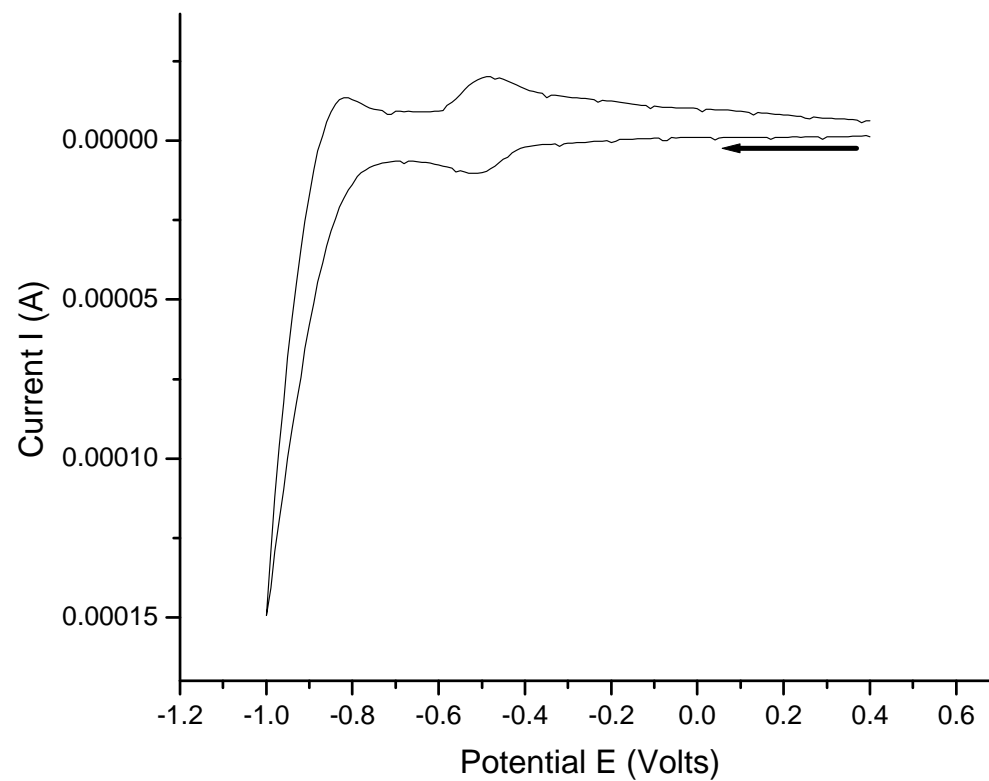
ΠΙΝΑΚΑΣ 8						
ΕΝΩΣΗ	E_{pc1} (mV)	E_{pa1} (mV)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pa2} (mV)	v V/sec
$K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)	-505	-431	74	-468	-820	0.05
	-517	-423	94	-470	-818	0.1
	-523	-419	104	-471	-815	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα της ένωσης $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**)

* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου $Ag/AgCl$



Σχήμα 11: Το κυκλικό βολταμογράφημα της $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**) σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 ως βοηθητικού ηλεκτρολύτη. Σάρωση από -0.2 V μέχρι -0.7 V, με $v = 0.1$ V/sec. Το βέλος υποδεικνύει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος



Σχήμα 12: Το κυκλικό βολταμογράφημα της $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1a**) σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 ως βοηθητικού ηλεκτρολύτη. Σάρωση από 0.4 V μέχρι -1.0 V, με $\nu = 0.1$ V/sec. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1a** σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικών από 0.4 V- (-1.0 V) (Σχήμα 12) παρουσιάζει ένα επιπλέον κύμα οξειδωσης με $E_{pa2} = -818$ mV (για $v = 0.1$ V/sec). Το κύμα αυτό οξειδωσης αφορά ανηγμένες μορφές του συμπλόκου μέχρι το δυναμικό -1.0 V και δεν μπορεί να αποδοθεί εύκολα κάτω από τις παρούσες συνθήκες.

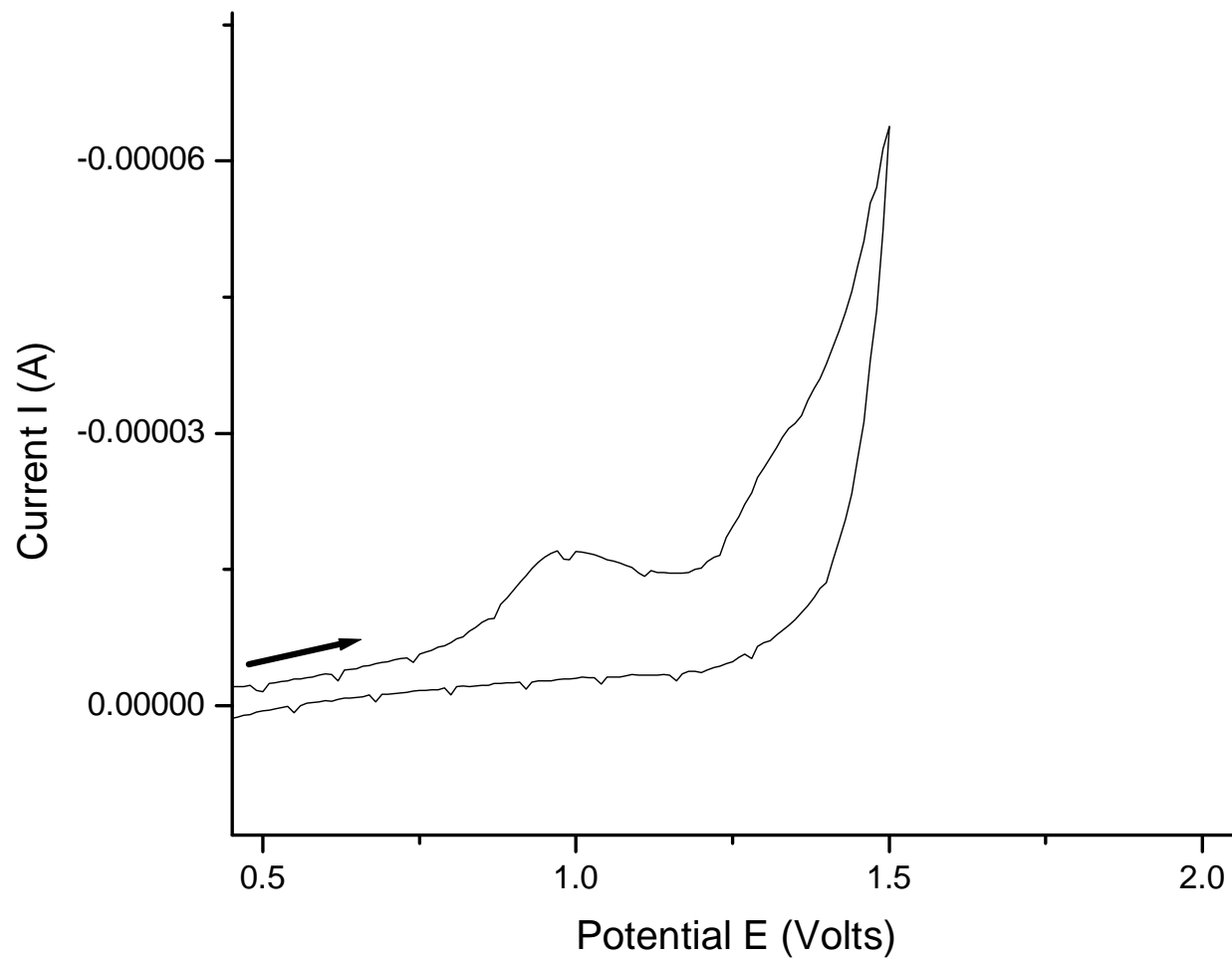
Το κυκλικό βολταμογράφημα της **1a** με σάρωση προς θετικά δυναμικά (Σχήμα 13), υποδεικνύει την ύπαρξη μη αντιστρεπτής διαδικασίας και παρουσιάζει ανοδικό κύμα, με $E_{pa} = 988$ mV (Πίνακας 9), το οποίο αντιστοιχεί στην οξείδωση του V(IV) σε V(V). Το E_{pa} μετατοπίζεται σε θετικότερα δυναμικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει, και ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Η κλίση της καμπύλης του i_{pa} ως προς το $\sqrt{v} * C$, δείχνει ότι λαμβάνει χώρα οξείδωση κατά ένα ηλεκτρόνιο. Αυτό βέβαια πρέπει να επιβεβαιωθεί με επιπλέον μελέτες (π.χ. κολομετρία).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9		
ΕΝΩΣΗ	E_{pa} (mV)	v (V/sec)
K₃[V₂O₂(C₆H₄O₇)(C₆H₅O₇)]·7H₂O (1a)	949	0.05
	988	0.1
	1112	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα της ένωσης $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$

(1a)

* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl



Σχήμα 13: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **1a** με σάρωση προς τα θετικά δυναμικά, από 0.4 V έως 1.5 V, με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1$ V/sec. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**) με σάρωση προς αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 14) αντικατοπτρίζει μη αντιστρεπτές διαδικασίες, και δεν παρουσιάζει καθοδικό ρεύμα μέχρι τα 2 V, αλλά παρουσιάζει μόνο δύο ανοδικά κύματα με $E_{pa1} = -409$ mV και $E_{pa2} = -807$ mV (Πίνακας 10). Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **2a** με σάρωση προς τα θετικά δυναμικά (Σχήμα 15) δηλώνει την ύπαρξη μη αντιστρεπτής διαδικασίας και παρουσιάζει ένα ανοδικό κύμα με $E_{pa} = 1.13$ mV (για $v = 0.1$ V/sec) (Πίνακας 11). Η τιμή του E_{pa} μετατοπίζεται προς θετικότερα δυναμικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει, και ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Η κλίση της καμπύλης του i_{pa} ως προς το $\sqrt{v} * C$, δείχνει ότι λαμβάνει χώρα οξειδωση κατά ένα ηλεκτρόνιο. Αυτό βέβαια πρέπει να επιβεβαιωθεί με επιπλέον μελέτες (π.χ. κουλομετρία).

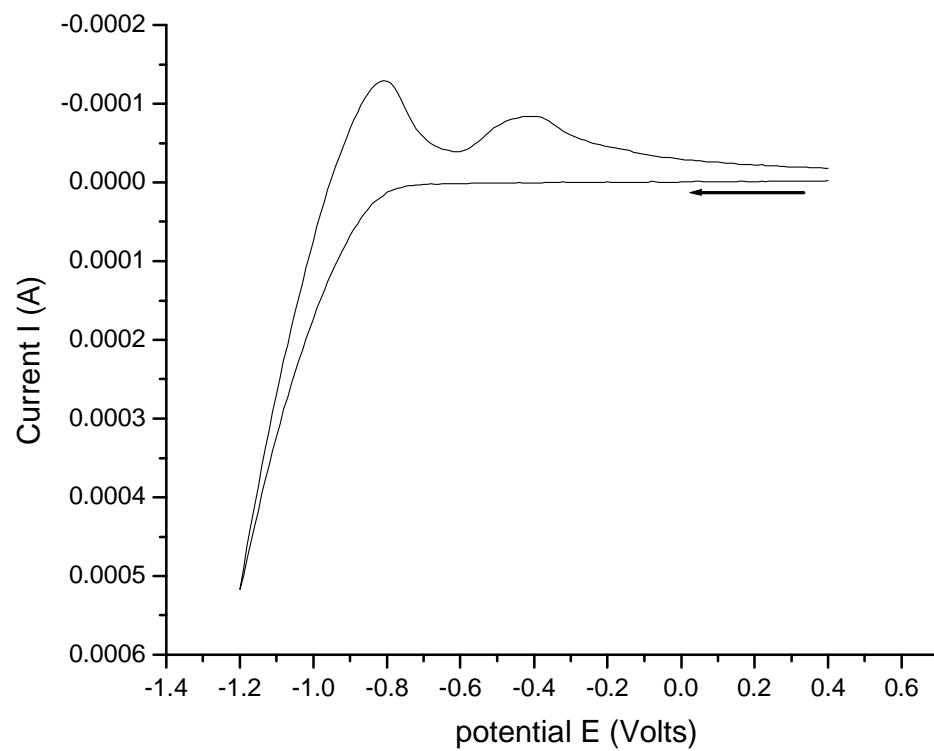
ΠΙΝΑΚΑΣ 10			
ΠΙΝΑΚΑΣ 12 ΕΝΩΣΗ	E_{pa1} (mV)	E_{pa2} (mV)	v (V/sec)
$K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	-436	-812	0.05
	-409	-807	0.1
	-418	-794	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα για την $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά

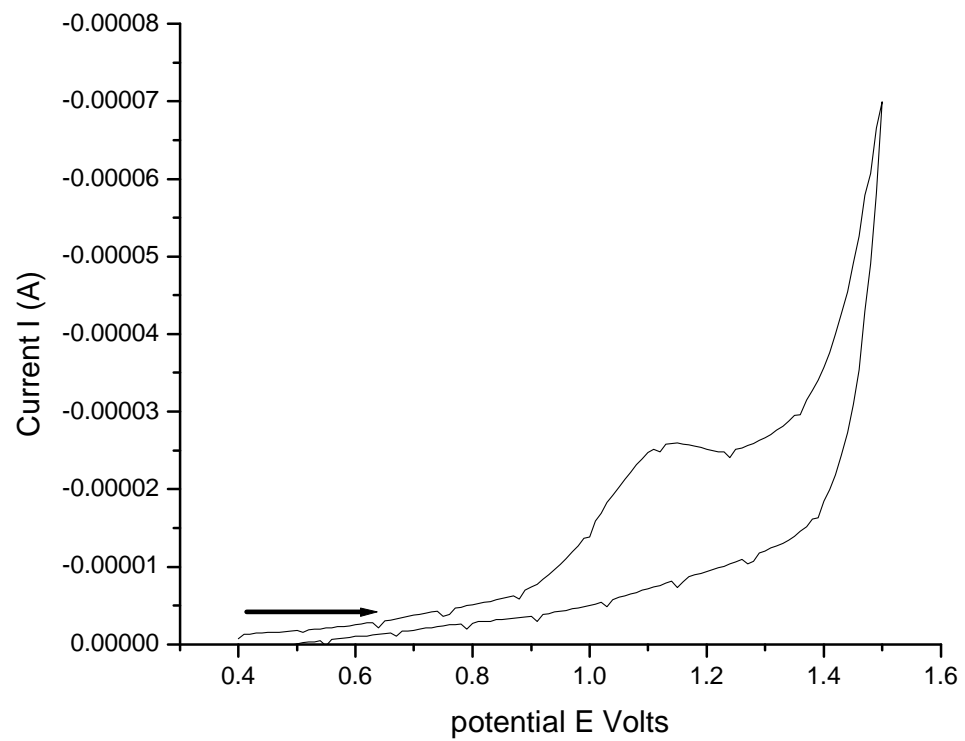
* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl

ΠΙΝΑΚΑΣ 11		
ΕΝΩΣΗ	E_{pa1} (V)	v (V/sec)
$K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)	0.978	0.05
	1.13	0.1
	1.19	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα για την $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ με σάρωση προς τα θετικά δυναμικά, * Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl



Σχήμα 14: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **2a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά από 0.5 έως -1.2 V, με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1 \text{ V/sec}$. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.



Σχήμα 15: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **2a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση προς τα θετικά 0.4 έως 1.5 V, με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1 \text{ V/sec}$. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.

4.10 Συζήτηση

4.10.1 Σύγκριση των ανιονικών συμπλόκων $[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{3-}$ (**1**) και $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ (**2**)

Τα ανιονικά σύμπλοκα **1** και **2**, που συντέθηκαν σε pH ~5 και ~8 αντίστοιχα, παρουσιάζουν ορισμένα κοινά δομικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα εξής: α) ο ρομβικός επίπεδος δακτύλιος V_2O_2 , β) η οξειδωτική κατάσταση +4 του βαναδίου, γ) το κιτρικό οξύ που και στις δύο ενώσεις χρησιμοποιεί αμφότερες τις καρβοξυλικές και αλκοολικές ομάδες για να προσδεθεί με το βανάδιο.

Εκτός, όμως, από τις παραπάνω δομικές ομοιότητες υπάρχουν και μερικά δομικά χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τις ενώσεις **1** και **2**. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα ακόλουθα:

α) στο ανιονικό σύμπλοκο **1** οι ομάδες $V=O$ βρίσκονται σε syn ομοεπίπεδη διαμόρφωση σε σχέση με το δακτύλιο V_2O_2 , σε αντίθεση με την ένωση **2**, όπου οι ομάδες $V=O$ βρίσκονται σε trans διαμόρφωση.

β) ο βαθμός πρωτονίωσης των δυο κιτρικών οξέων. Στο σύμπλοκο του pH ~5 (**1**) ένα από τα δύο κιτρικά είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο, ενώ το δεύτερο είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο. Αντίθετα, στο σύμπλοκο του pH ~8 (**2**) και οι δύο υποκαταστάτες είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι, και έτσι χρησιμοποιούν όλες τις δυνατές θέσεις δέσμευσης με το βανάδιο.

γ) ο αριθμός συναρμογής και των δυο ιόντων του βαναδίου στην ένωση **1** είναι 5, με το βανάδιο να έχει δομή τετραγωνικής πυραμίδας, ενώ στην ένωση **2** ο αριθμός συναρμογής είναι 6 με το βανάδιο να έχει δομή παραμορφωμένου οκταέδρου.

δ) ο τρόπος που συναρμόζονται τα δύο κιτρικά ιόντα ανιόντων με το βανάδιο στην ένωση **1** είναι διαφορετικός, σε αντίθεση με την **2** που ο τρόπος συναρμογής τους είναι ίδιος. Συγκεκριμένα, το κιτρικό ανιόν, που είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο, χρησιμοποιεί τις δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες και την κεντρική αλκοολική ομάδα για να δεσμεύσει και τα δύο κατιόντα βαναδίου, αφήνοντας την μεσαία καρβοξυλική ομάδα ελεύθερη. Από την άλλη πλευρά, το τριπλά αποπρωτονιωμένο κιτρικό ιόν χρησιμοποιεί την μια από τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες και την μεσαία καρβοξυλική και αλκοολική ομάδα για να συνδεθεί με τα ιόντα του βαναδίου, αφήνοντας την τελική καρβοξυλική ομάδα ελεύθερη και πρωτονιωμένη.

ε) Η συμμετρική συναρμογή των κιτρικών ιόντων γύρω από το δακτύλιο στην ένωση **2**, σε αντίθεση με την μη συμμετρική συναρμογή των κιτρικών ανιόντων γύρω από το V₂O₂ στην ένωση **1**.

στ) Η μείωση της απόστασης V---V ανάμεσα στις δομές **1** και **2**. Η μείωση αυτή είναι περίπου ~0.3 Å.

Ο καθοριστικός παράγοντας που διαφοροποιεί αυτές τις δύο ενώσεις είναι το πρωτόνιο της τελικής καρβοξυλικής ομάδας του ενός εκ των δύο κιτρικών ανιόντων στην ένωση **1**. Η παρουσία του πρωτονίου αυτού έχει ως αποτέλεσμα η ομάδα αυτή να μη μπορεί να συμμετέχει στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη του πρωτονίου προωθεί τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με το οξυγόνο της κεντρικής αποπρωτονιωμένης καρβοξυλικής ομάδας ενός γειτονικού μορίου, με αποτέλεσμα η πρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα να απομακρύνεται από το μεταλλικό κέντρο. Έτσι, το γεγονός αυτό ενισχύει τον ασύμμετρη συναρμογή του κιτρικού ανιόντος με το βανάδιο στην ένωση **1**.

Επιπρόσθετα, βασιζόμενοι στις δομές των δύο συμπλόκων του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό [V₂O₂(C₆H₄O₇)(C₆H₅O₇)]³⁻ (**1**) και [V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]⁴⁻ (**2**) προκύπτει μια ενδιαφέρουσα σχέση μεταξύ του φορτίου των ανιονικών συμπλόκων και του βαθμού πρωτονίωσης των τελικών καρβοξυλικών ομάδων των δύο κιτρικών υποκαταστατών που δεσμεύονται με το δακτύλιο V₂O₂. Συγκεκριμένα, στο χαμηλό pH ~5, στο ανιονικό σύμπλοκο [V₂O₂(C₆H₄O₇)(C₆H₅O₇)]³⁻ (**1**), ο ένας από τους κιτρικούς υποκαταστάτες, που συναρμόζεται με το βανάδιο, έχει και τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες αποπρωτονιωμένες, ενώ στον δεύτερο υποκαταστάτη η μια τελική καρβοξυλική ομάδα είναι πρωτονιωμένη, με αποτέλεσμα το συνολικό φορτίο του είναι 3-. Στην περίπτωση του ανιονικού συμπλόκου [V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]⁴⁻ (**2**), και στα δύο κιτρικά ανιόντα οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες είναι αποπρωτονιωμένες, οπότε και το φορτίο του ανιονικού συμπλόκου της ένωσης **2** είναι 4-.

4.10.2 Μελέτες EPR και μαγνητικής επιδεκτικότητας

Τα φάσματα EPR σε στερεά κατάσταση και στο διάλυμα της ένωσης **2a** επιβεβαιώνουν την ασθενή σιδηρομαγνητική σύζευξη των δύο ιόντων βαναδίου V(IV). Επιπλέον, τα φάσματα των **1a** και **2a** στο διάλυμα παρουσιάζουν ομοιότητες με αυτά που αναφέρονται σε προηγούμενες μελέτες στο σύστημα V(IV) με το κιτρικό ανιόν.¹⁷ Στις μελέτες αυτές, προτείνεται ότι στο σύστημα βαναδίου V(IV) είναι παρόντα διπυρηνικά είδη του βαναδίου της μορφής V₂O₂. Επομένως, τα φάσματα EPR σε

στερεά κατάσταση και στο διάλυμα είναι σύμφωνα με την ύπαρξη διπυρηνικών ειδών στο διάλυμα της μορφής $(V=O)_2O_2$, που η δομή τους είναι πλέον γνωστή. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες ειδογένεσης του συστήματος βανάδιο V(V)-κιτρικό, που δείχνουν την ύπαρξη διπυρηνικών συμπολόκων βαναδίου $(V=O)_2O_2$.¹⁸ Συνεπώς, διαφαίνεται ότι τα δύο είδη πυρήνων $V^{IV}_2O_2$ και $V^V_2O_2$ μπορεί να είναι σταθερά, όπως φαίνεται από την μελέτη του δικού μας συστήματος βαναδίου V(IV)-κιτρικού καθώς και από την μελέτη άλλων συστημάτων (βανάδιο με άλλους υποκαταστάτες)²¹ που έχουν γίνει στο παρελθόν.

Οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας για τις ενώσεις **1a** και **2a** δείχνουν ότι τα δύο σύμπλοκα είναι μαγνητικά διαφορετικά, με το **2a** να παρουσιάζει μια ασθενή σιδηρομαγνητική σύζευξη ($S = 1$) μεταξύ των δύο d^1 ιόντων του βαναδίου. Αντίθετα, στο σύμπλοκο **1a** τα δύο ιόντα του βαναδίου παρουσιάζουν αντισιδηρομαγνητική σύζευξη. Επιπρόσθετα, σύγκριση της μαγνητικής συμπεριφοράς της ένωσης **1a** με το γνωστό σύμπλοκο $(HneO)_3[(VO)_2(cit)(Hcit)] \cdot 4H_2O$ (**4'**)⁷ δείχνει ότι η σταθερά σύζευξης για την **1a** είναι $J = -37$ cm, και $J = -192$ cm⁻¹ για το **5'**. Η ασθενέστερη αντισιδηρομαγνητική σύζευξη στο σύμπλοκο **1a** είναι σε συμφωνία με την μεγαλύτερη απόσταση V---V που παρατηρείται στο **1a** ($V-V_{average}$ 3.019(2) Å) σε σχέση με αυτή στο **5'** (2.949(1) Å).⁷ Επιπλέον, η διάφορα στην αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των **1** και **5'** μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο κρυστάλλωσης λόγω της χρήσης διαφορετικού κατιόντος.

4.10.3 Κυκλική Βολταμετρία

Το κυκλικό βολταμογράφημα του διπυρηνικού συμπλόκου **1a**, στην σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά, φανερώνει την ύπαρξη ημι αντιστρεπτής διαδικασίας, η οποία κατά πάσα πιθανότητα αντιστοιχεί στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος V(IV)/V(III). Η οξειδοαναγωγική διαδικασία αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο, οπότε αυτή μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση 2:

-470 mV



όπου L_1, L_2 αντικατοπτρίζουν τις διαφορετικές μορφές πρωτονίωσης του κιτρικού στην ένωση **1a**. Το φορτίο στην προτεινόμενη ένωση R_1 βασίζεται για λόγους ευκολίας στη μη αλλαγή της κατάστασης πρωτονίωσης (αυτή η δυνατότητα δεν

αποκλείεται). Η τιμή $E_{1/2} = -470$ mV είναι συγκρίσιμη με αυτές που παρατηρούνται για άλλα όξο και μη όξο σύμπλοκα του βαναδίου V(IV).¹⁹

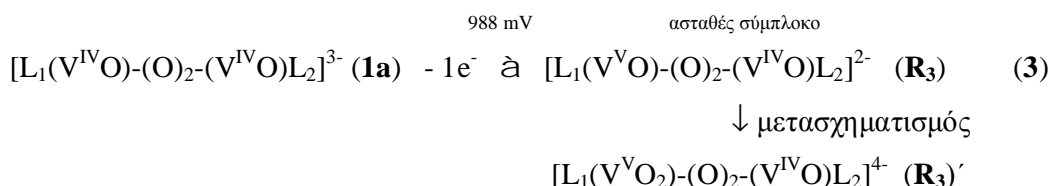
Πολύ λίγα παραδείγματα βαναδυλικών ενώσεων V(IV) παρουσιάζουν αντιστρεπτή αναγωγική διαδικασία μεταξύ του οξειδοαναγωγικού ζεύγους V(IV)/V(III) και αυτό γιατί η αναγωγή του V(IV) σε V(III) συνοδεύεται από την απομάκρυνση του βαναδυλικού οξυγόνου.^{19b} Οι αντιστρεπτές αναγωγικές διαδικασίες των βαναδυλικών συμπλόκων παρατηρούνται μόνο όταν η απομάκρυνση του βαναδυλικού οξυγόνου είναι πολύ αργή σε σχέση με το χρόνο (ταχύτητα σάρωσης) που λαμβάνει χώρα το πείραμα.^{19b,20} Επιπλέον, μέχρι τα -1.5 V δεν παρατηρείται δεύτερο καθοδικό ρεύμα, γεγονός που δείχνει ότι $[L(V^{III}O)-(O)_2-V^{IV}OL]^{2-}$ (R_1) μάλλον δεν συμμετέχει σε ορατές με την βολταμετρία διαδικασίες.

Το δεύτερο ανοδικό ρεύμα που παρατηρείται γύρω στα -810 mV, πιθανώς να οφείλεται στην οξείδωση άλλων “αηγημένων” μορφών του συμπλόκου R_1 . Η αναγωγή του V(IV) σε V(III) πολύ πιθανόν συνοδεύεται από απομάκρυνση της βαναδυλικής οξο ομάδας και αντικατάσταση της από μόριο νερού. Επίσης, περαιτέρω αλλαγές μπορεί να εμφανίζονται α) στην κατάσταση πρωτονίωσης του κιτρικού και β) στον τρόπο συναρμογής του. Σε αμφότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο μέσα από την κυκλική βολταμετρία να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα επί του θέματος αυτού. Μια πιθανή περίπτωση είναι να μεταβάλλεται η κατάσταση πρωτονίωσης του κιτρικού με ταυτόχρονη αλλαγή στην συναρμογή του γύρω από το βανάδιο V(III) ή το V(IV). Έτσι, προκύπτει νέα χημική μορφή του συμπλόκου, η $[L_1'(H_2O)V^{III}-(O)_2-(V^{IV}O)L_2']^{n-}$ (R_2) (όπου $|n| > 2$, και L_1', L_2' = διαφοροποιημένες καταστάσεις πρωτονίωσης και συναρμογής κιτρικού). Στην μορφή αυτή τόσο το φορτίο όσο και η συναρμογή του κιτρικού έχουν μεταβληθεί. Οπότε, το ανοδικό ρεύμα στα -810 mV, μπορεί να οφείλεται στην μη αντιστρεπτή οξείδωση του συμπλόκου R_2 στη μορφή R_1 η οποία επανα-οξειδώνεται αντιστρεπτά στην αρχική μορφή του συμπλόκου **1a**.

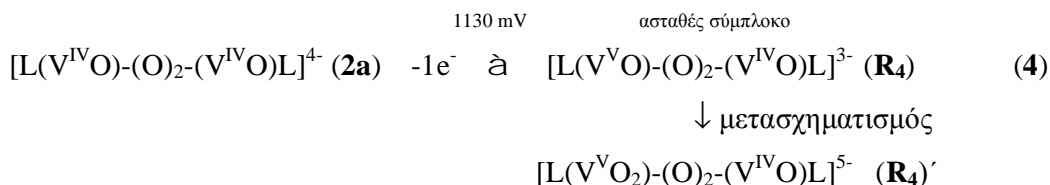
Αντίθετα, το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **2a** είναι μη αντιστρεπτό και δεν παρουσιάζει καθοδικό ρεύμα σε σάρωση μέχρι τα -2 V, γεγονός που δείχνει ότι το σύμπλοκο $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**) μέχρι αυτό το δυναμικό δεν ανάγεται. Επίσης, το γεγονός ότι το σύμπλοκο δεν ανάγεται μέχρι τα -2 V πιθανώς να οφείλεται στο μεγάλο αρνητικό φορτίο του συμπλόκου, και συνεπώς στη δυσκολία του να αποδεχτεί επιπλέον ηλεκτρόνια.

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα των ενώσεων **1a** και **2a** προς τα θετικά δυναμικά υποδεικνύουν την ύπαρξη μη αντιστρεπτών διαδικασιών. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) που προκύπτουν μετά την οξειδωση του βαναδίου V(IV) σε V(V) δεν είναι σταθερά, και έτσι μετασχηματίζονται σε άλλο είδος, πολύ πιθανώς αλλάζοντας δομή. Η άποψη αυτή επιβεβαιώνεται και από τις δομές των ενώσεων το βανάδιο είναι συναρμοσμένο με ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου μέσω διπλού του βαναδίου V(V) και V(IV), όπου στα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) εκτός από το ότι δεσμού, σχηματίζοντας την ομάδα VO₂⁺, ο τρόπος συναρμογής του κιτρικού ιόντος είναι διαφορετικός. Η οξειδωση των συμπλόκων **1a** και **2a** γίνεται σύμφωνα με το εδώ πειράματα κατά ένα ηλεκτρόνιο. Αυτό βέβαια θα πρέπει να επιβεβαιωθεί και με επιπλέον μελέτες (π.χ. κουλομετρία).

Σύμφωνα με τα παραπάνω και γνωρίζοντας τις δομές των συμπλόκων του βαναδίου τόσο στην οξειδωτική κατάσταση V(IV) και V(V), προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός για τις ενώσεις **1a** και **2a** (εξίσωση 3 και 4 αντίστοιχα):



όπου L₁,L₂ αντικατοπτρίζουν τις διαφορετικές μορφές πρωτονίωσης του κιτρικού στην ένωση **1a**.



Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, πολύ πιθανώς τα σύμπλοκα **1a** και **2a** οξειδώνονται σχηματίζοντας τα ασταθή σύμπλοκα **R₃** και **R₄**. Στα σύμπλοκα αυτά τουλάχιστον ένα από τα δύο βανάδια βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση 5+, και είναι συναρμοσμένο με μια όξο ομάδα. Γνωρίζοντας, ότι η οξειδωτική κατάσταση 5+ σταθεροποιείται με την συναρμογή μιας δεύτερης όξο ομάδας και δημιουργία της

σταθερής οντότητας VO_2^+ , πολύ πιθανόν τα ασταθή σύμπλοκα \mathbf{R}_3 και \mathbf{R}_4 να μετασχηματίζονται πολύ γρήγορα στα $(\mathbf{R}_3)'$ και $(\mathbf{R}_4)'$. Στα σύμπλοκα $(\mathbf{R}_3)'$ και $(\mathbf{R}_4)'$ το ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου (από κάποιο μόριο νερού) έχει συναρμοστεί μέσω διπλού δεσμού με το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση 5+ (ομάδα VO_2^+).

Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των συμπλόκων $\mathbf{1a}$ ($E_{pa} = 988 \text{ mV}$) και $\mathbf{2a}$ ($E_{pa} = 1130 \text{ mV}$) είναι στο εύρος δυναμικών που παρατηρούνται για άλλα οξο και μη οξο σύμπλοκα του βαναδίου V(IV).²¹ Βέβαια, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της αμαβαδίνης ($[\text{V}(\text{hidpa})_2]^{2-}$, (hidpa: υδροξυ-ιμινο-διπροπιονικό οξύ) (αντιστρεπτή διαδικασία με $E_{1/2} = 0.53 \text{ V}$ ως προ SCE, σε υδατικό διάλυμα), είναι σε πολύ πιο χαμηλά δυναμικά σε σχέση με αυτά των συμπλόκων $\mathbf{1a}$ και $\mathbf{2a}$, γεγονός που δείχνει ότι τα σύμπλοκα $\mathbf{1a}$ και $\mathbf{2a}$ οξειδώνεται πολύ πιο δύσκολα.²²

Επιπρόσθετα, από την σύγκριση των δυναμικών οξείδωσης των ενώσεων $\mathbf{1a}$ και $\mathbf{2a}$, προκύπτει ότι η ένωση $\mathbf{2a}$ οξειδώνεται πιο δύσκολα από ότι η ένωση $\mathbf{1a}$. Αυτό, πιθανώς να σχετίζεται με την μεγαλύτερη συμμετρία του συμπλόκου $\mathbf{2a}$, η οποία με τη οξείδωση αποκλίνει προς ασύμμετρη δομή, σε αντίθεση προς την ένωση $\mathbf{1a}$, όπου η ασύμμετρία ενυπάρχει εξ αρχής και δεν αποκλίνει σε περισσότερο διαφορετική μορφή. Η κυρίως όμως αιτία μπορεί να οφείλεται στην ηλεκτρονική υφή των δύο συμπλόκων που είναι διαφορετικές στις δύο μορφές με εκείνη στην $\mathbf{1a}$ να αντικατοπτρίζει ηλεκτρονική κατανομή σε μοριακά τροχιακά, τα οποία είναι ευκολότερο να δεχθούν ηλεκτρόνια σε σχέση με τα αντίστοιχα στην ένωση $\mathbf{2a}$. Θεωρητικές μελέτες θα ήταν δυνατόν να δώσουν εξηγήσεις στο θέμα αυτό.

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των συμπλόκων ενώσεων $\mathbf{1a}$ και $\mathbf{2a}$, είναι αρκετά διαφορετική, αν και στα δύο σύμπλοκα το βανάδιο είναι συναρμοσμένο με τον ίδιο υποκαταστάτη με διαφορετικό, όμως, τρόπο. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των συμπλόκων αυτών έχει παρατηρηθεί και από τις μελέτες ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) και τις μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Επίσης, από όλα τα παραπάνω διαφαίνεται ότι ίσως υπάρχουν ορισμένα σταθερά είδη του βαναδίου με μικτή οξειδοαναγωγική κατάσταση, όπως τα V(IV)-V(III) και V(IV)-V(V), τα οποία δεν έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά μέχρι σήμερα. Επίσης, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής είναι στο εύρος δυναμικού που πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες στα βιολογικά συστήματα. Αυτό πιθανώς δείχνει ότι το σύμπλοκο $\mathbf{1}$ (το σύμπλοκο $\mathbf{2}$ οξειδώνεται πιο δύσκολα, ενώ η αναγωγή του δεν παρατηρείται καθόλου) θα

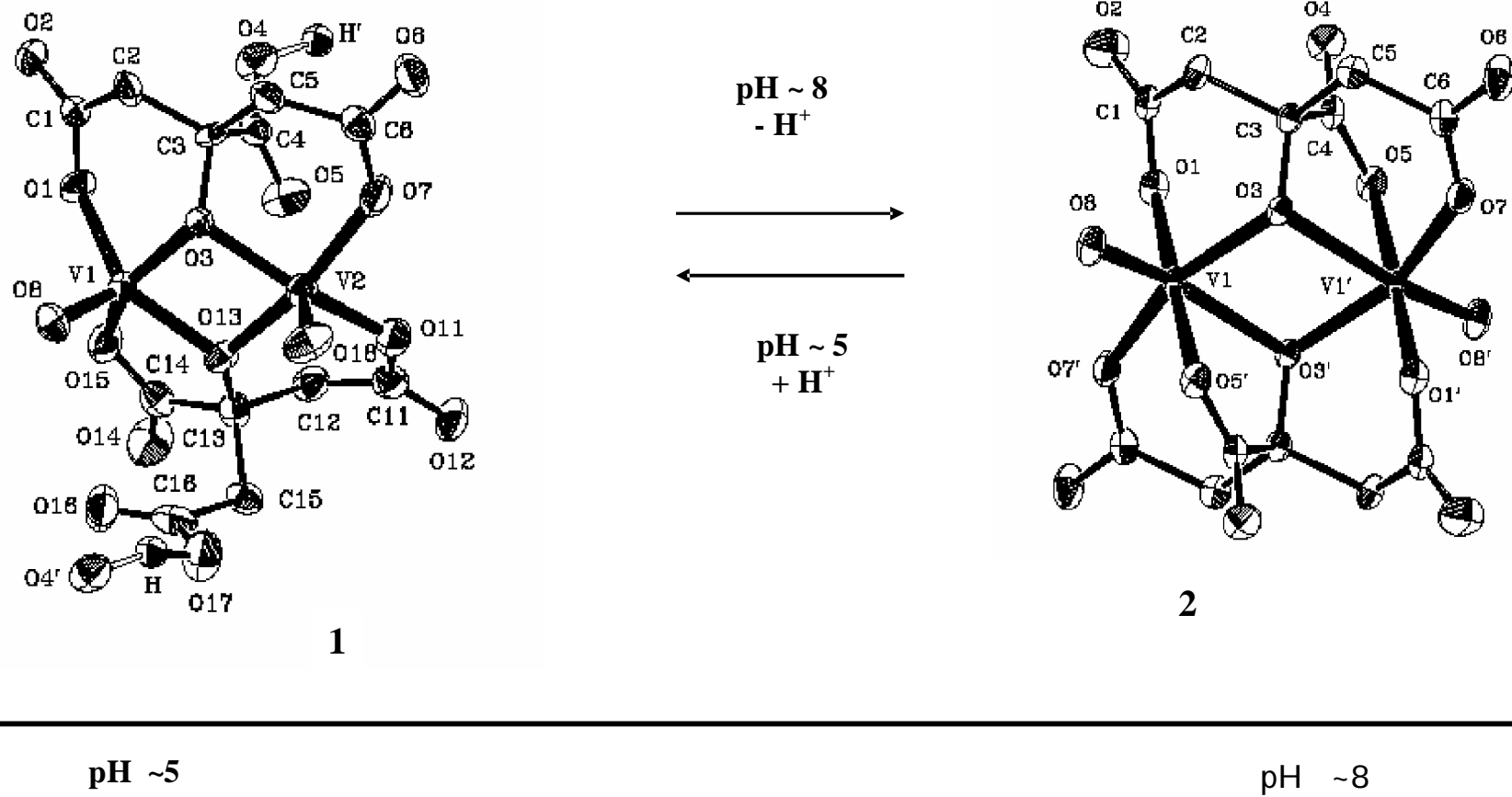
μπορούσε να αποτελεί είδος του βαναδίου, ικανό να συμμετέχει σε βιολογικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στα διάφορα βιολογικά συστήματα.

4.10.4 pH- εξαρτώμενη αλληλομετατροπή των ανιονικών συμπλόκων 1 και 2

Μια από τις πιο σημαντικές παρατηρήσεις αυτής της μελέτης ήταν η ικανότητα των δύο ανιονικών συμπλόκων **1** και **2** να αλληλομετατρέπονται με απλή ρύθμιση του pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται (Σχήμα 16). Από αυτή την ιδιότητα των συμπλόκων, διαφαίνεται η σημασία του pH στο να συνδέει τα δύο είδη στο διάλυμα του συστήματος βανάδιο V(IV)-κιτρικό

Επίσης, από την pH-εξαρτώμενη σύνδεση των **1** και **2**, διαφαίνεται, ότι α) πρωτονίωση – αποπρωτονίωση είναι χαρακτηριστικό κλειδί στην χημεία των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου β) πρωτονίωση – αποπρωτονίωση οδηγεί σε διακριτές δομές, γ) η προσθήκη και η απομάκρυνση των πρωτονίων γίνεται σε συγκεκριμένες θέσεις του συναρμοσμένου κιτρικού υποκαταστάτη, δ) με την απομάκρυνση ενός πρωτονίου από τον κιτρικό υποκαταστάτη, το ανιονικό φορτίο του συμπλόκου, με την αύξηση του pH, αυξάνεται κατά ένα.

Η pH εξαρτώμενη μετατροπή των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου **1** και **2**, αποκαλύπτει σημαντικά συμπεράσματα για την χημεία οξέος – βάσεως των συμπλόκων του βαναδίου. Συγκεκριμένα, ο κεντρικός δακτύλιος $V^V_2O_2$ του διπυρηνικού συμπλέγματος παραμένει ανεπηρέαστος, καθώς γύρω από αυτόν εξελίσσεται η χημεία οξέος – βάσεως. Η παραπάνω παρατήρηση, υποδηλώνει ότι ο δακτύλιος $[(V^{IV}O)_2O_2]^0$ είναι σταθερός και ότι πρωτονίωση και αποπρωτονίωση, που λαμβάνουν χώρα στην σφαίρα συναρμογής του δεν τον επηρεάζει άμεσα.



Σχήμα 16: Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων 1 και 2

4.11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Tsaramirsy, M.; Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Giapitzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5772-5779.
2. Velayutham, M.; Varghese B.; Subramanian, S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1336-1340.
3. Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure Solving Program.*, **1986**, University of Göttingen, Germany, Sheldrick, G. M. *SHELXS-93: Crystal Structure Refinement.* **1993**, University of Göttingen, Germany.
4. Carrano, C. J.; Nunn, C. M.; Quan, R.; Bonadies, J. A.; Pecoraro, V. L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 944-951.
5. Castro, S. L.; Cass, M. E.; Hollander, F. J.; Bartley, S. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 466-472.
6. Codd, A.; Hambley, T. W.; Lay, P. A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 877-882
7. Burojevic, S.; Shweky, I.; Bino, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 75-79.
8. Crans, D. C.; Jiang, F.; Anderson, O. P.; Miller, S. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6645-6655.
9. Plass, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 627-631.
10. Khan, M. I.; Chang, Y.-D.; Chen, Q.; Salta, J.; Lee, Y.-S.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6340-6350.
11. Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Hu, S.-Z.; Tsai, K.-R. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 193-197.
12. a) Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 111-121, b) Selbin, J. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 153-174.
13. a) Ceccato, A. S.; Neves, A.; de Brito, M. A.; Drechsel, S. M.; Mangrich, A. S.; Werner, R.; Haase, W.; Bortoluzzi, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1573-1577. b) Lever, A. B. P. In *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 2nd Edition; Elsevier: Amsterdam, 1984; p. 384-392. c) Robbins, D. J.; Stillman, M. J.; Thomson, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 813-820. d) Syamal, A.; Theriot, L. J. *J. Coord. Chem.* **1973**, *2*, 193-200. e) Lee, C. C.; Syamal, A.; Theriot, L. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1669-1673. f) Sacconi, L.; Campigli, U. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 606-611.

14. a) Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 719-723. b) Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227-250.
15. Bleany, B.; Bowers K. D. *Proc. Royal Soc., London, Ser. A* **1952**, 214, 451.
16. Rambo, J. R.; Castro, S. L.; Folting, K.; Bartley, S. L.; Heintz, R. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6844.
17. Kiss, T.; Buglyo, P.; Sanna, D.; Micera, G.; Decock, P.; Dewaele D. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 145-153. b) Micera, G.; Dessi, A. *J. Inorg. Biochem.* **1988**, 33, 99-109. c) Dunhill, R. H.; Smith, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2189-2192.
18. Ehde, P. M.; Andersson, I.; Pettersson, L. *Acta. Chem. Scand.* **1989**, 43, 136-143.
19. a.) Friedrich, A.; Hefele, H.; Mickler, W.; Mönner, A.; Unlemann, E.; Scholz, F. *Electroanalysis* **1998**, 10, 244-248, b) Dai, J.; Wang, H.; Mikuriya, M. *Polyhedron* **1996**, 15, 1801-1806, c) Parajanón-Costa, A.; González-Barón, C.; Jasinski, J. O. *Z. Anor. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1419-1424 d) Chatterje, M. E.; Ghosh, S.; Wu, Bo-Mu; Mak, C. W. *Polyhedron* **1998**, 17, 1396-1374, e) Plass, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 799-850, f) Rao, N. S.; Mishra, D. D.; Maurya, R. C.; Rai, N. N. *Polyhedron* **1997**, 16, 1825-1997, g) Mayra, R. C.; Rajput, S. *J. Molec. Struct.* **2004**, 687, 35-44.
20. Zhang, Y.; Holm R. H. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 911-917.
21. Nawi, A.; Riechel, T. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 136, 33-39.
22. a) Kandasamy, K.; Singh, H. B.; Buctcher, R. J.; Jasinski, J. P. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5704-5713, b) Satyabrata, S.; Dipesh, G.; Suman, M.; Akira, E.; Weakley, T. J. R.; Muktimoy, C. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1508-1517.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

5.1 Εισαγωγή

Για τη μελέτη του συστήματος βανάδιο V(V) με το κιτρικό οξύ συντέθηκαν τρεις ενώσεις σε τρία διαφορετικά pH. Αυτές είναι οι $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**3**),¹ $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**4**)^{2,3} και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**)³ στα pH ~3.5, ~5 και ~7 αντίστοιχα. Για την σύνθεση των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκαν πλήθος από αντισταθμιστικά κατιόντα. Έτσι, η ένωση **3**, απομονώθηκε με τις μορφές $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3a**), $\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3b**), $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**) και $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3d**).¹ Η ένωση **4** συντέθηκε με τη μορφή των αλάτων $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**)² και $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).³ Τέλος, η ένωση **5** απομονώθηκε με τη μορφή άλατος $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**).³ Όπως φαίνεται, το σύμπλοκο **5** συντέθηκε μόνο με τη μορφή του ανιονικού άλατος με NH_4^+ ως αντισταθμιστικό κατιόν. Προσπάθεια απομόνωσής του ως άλας του K^+ , δεν ήταν επιτυχείς. Τέλος, το ανιονικό σύμπλοκο **5** έχει δημοσιευθεί πρωτότερα με τη μορφή $(\text{NH}_4)_4\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,⁴ όπως και τα σύμπλοκα $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3a**)^{5,6} και $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**).⁶ Τα σύμπλοκα αυτά στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με ακτίνες X, φασματοσκοπία υπερύθρου, και φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού ¹³C-NMR. Επίσης, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των συμπλόκων με κυκλική βολταμετρία και η χημική τους δραστηριότητα σε σχέση με το pH.

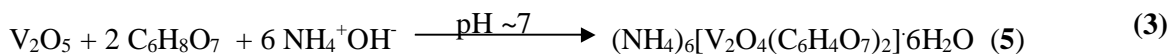
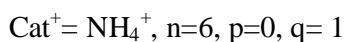
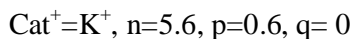
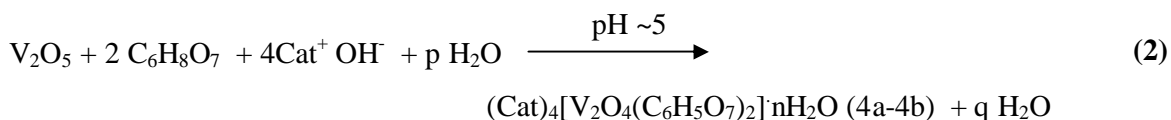
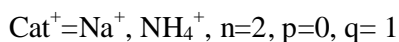
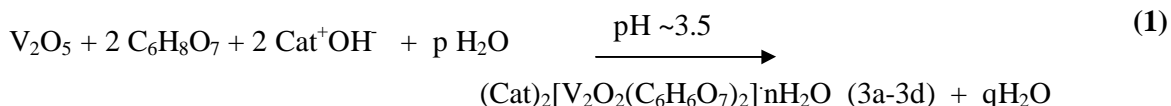
6.2 Σύνθεση

5.1 Σύνθεση των συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ

Για τη σύνθεση των συμπλόκων **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **4a**, **4b** και **5a** ακολουθήθηκαν σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις δύο διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα διαλύματα βάσεων που χρησιμοποιούνται είναι σημαντικά για δύο λόγους. Πρώτον, γιατί ρυθμίζουν το pH της αντίδρασης και δεύτερον γιατί παρέχουν

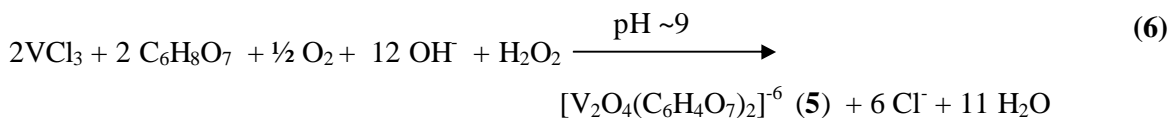
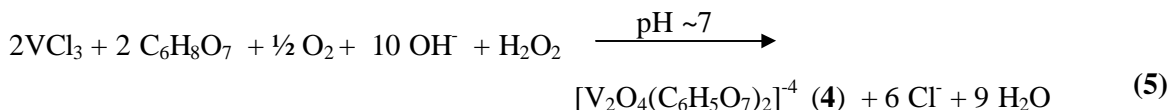
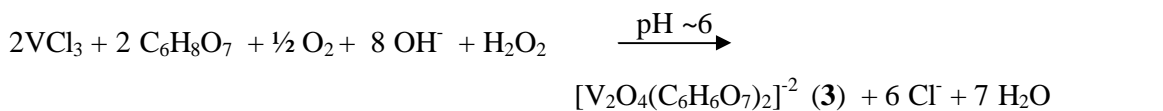
τα κατάλληλα αντισταθμιστικά ιόντα για την εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου των ανιονικών συμπλόκων **3**, **4** και **5**.

Η πρώτη μέθοδος σύνθεσης (Α μέθοδος) περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ του V_2O_5 (το βανάδιο είναι στην οξειδωτική κατάσταση 5+) και του κιτρικού οξέος σε υδατικό διάλυμα στο pH ~3.5, ~5 και ~7 για τις **3**, **4** και **5** αντίστοιχα. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διαλύματα βάσεως τα KOH για τις **3a** και **4a**, NaOH, για την **3b**, αμμωνία για τις **3c**, **4b** και **5** και διάλυμα Me_4OH για την **3d**. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις (αντίδραση 1, 2 και 3) σχηματισμού των ενώσεων **3**, **4** και **5** φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Ο δεύτερος τρόπος σύνθεσης (Μέθοδος Β) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των (**3a**), (**3c**) (**4a**), (**4b**) και (**5a**). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση του $V^{III}Cl_3$ με το κιτρικό οξύ, παρουσία βάσεως (KOH ή διάλυμα αμμωνίας NH_4OH). Ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ οδηγεί στο σχηματισμό ενός μπλε διαλύματος. Στο προκύπτον μπλε διάλυμα προστίθεται στην συνέχεια υπεροξείδιο του υδρογόνου. Από το προκύπτον διάλυμα με προσθήκη αιθανόλης απομονώνονται τα ανιονικά σύμπλοκα **3**, **4** και **5**.

Όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με τη δεύτερη μέθοδο γίνονται σε δύο στάδια. Αρχικά το V(III) οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα σε V(IV), οπότε και σχηματίζεται διάλυμα χρώματος μπλε. Το φάσμα UV/Vis του μπλε διαλύματος δείχνει την ύπαρξη ειδών βαναδίου της μορφής V=O, με το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση V(IV). Αυτό έχει επιβεβαιωθεί και πρωτότερα με τη χρήση EPR στους 4 K (Κεφάλαιο 4). Έτσι, όλα τα δεδομένα δείχνουν την ύπαρξη ενός ενδιάμεσου συμπλόκου της μορφής $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ (2). Στη συνέχεια, το V(IV) που έχει σχηματιστεί οξειδώνεται παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου σε V(V), οπότε και σχηματίζονται τα $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (3) $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (4) και $[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ (5), ανάλογα με το pH της αντίδρασης. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις (αντίδραση 4, 5 και 6) φαίνονται παρακάτω:

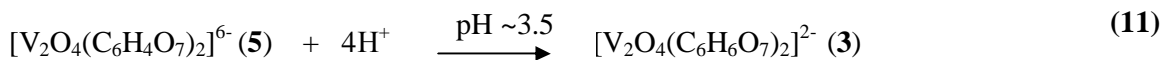
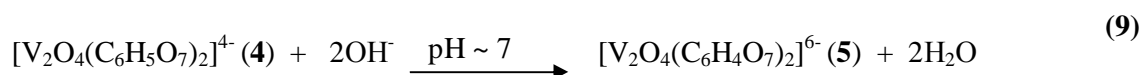
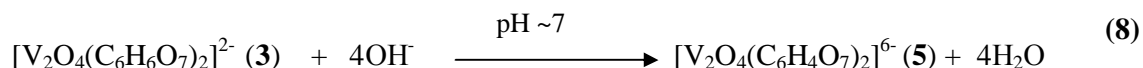
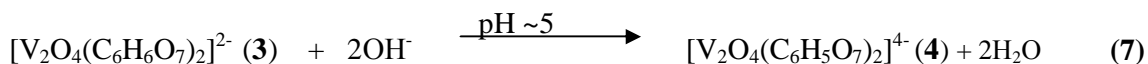


5.2.2 Μελέτη της χημικής δραστηρότητας των 3, 4, και 5 σε σχέση με το pH

Στην προσπάθεια να διερευνηθούν οι ιδιότητες των ανιονικών ενώσεων 3, 4 και 5 στο διάλυμα, σε σχέση με το pH, βρέθηκε ότι οι ενώσεις αυτές αλληλομετατρέπονται με απλή ρύθμιση του pH. Συγκεκριμένα, διάλυση της $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (3) στο νερό και ρύθμιση του pH (με διάλυμα KOH ή NH₄OH) σε ~5 και ~7, οδήγησε στον σχηματισμό των $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (4) και

$[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**) αντίστοιχα. Αντίστοιχα, διάλυση της ένωσης $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**4**) νερό και ρύθμιση του pH με αραιό διάλυμα HCl στο ~3.5, οδήγησε στον σχηματισμό της ένωσης $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**3**), ενώ με ρύθμιση του pH στο ~7 με αμμωνία, οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**). Με τον ίδιο τρόπο, διάλυση της ένωσης $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**) στο νερό και ρύθμιση του pH στο ~ 5 και ~3.5, με αραιό διάλυμα HCl, οδήγησε στον σχηματισμό των συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**4**) και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**3**).

Σε όλες τις παραπάνω αντιδράσεις, για την απομόνωση κρυσταλλικών ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη και τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στους 4°C. Συνεπώς, με τις παραπάνω μετατροπές διαφαίνεται ότι τα τρία σύμπλοκα $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**3**), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**4**) και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**) μπορούν να αλληλομετατρέπονται ως συνάρτηση του pH, και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι αλληλοεξαρτώμενα είδη του συστήματος ειδογένεσης βαναδίου V(V) – κιτρικού σε ένα μεγάλο εύρος pH. Τέλος, οι παραπάνω μετατροπές θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα επιπρόσθετο τρόπο σύνθεσης των ενώσεων **3**, **4** και **5**.



5.3 Πειραματικό Μέρος

5.3.1 Παρασκευή του συμπλόκου $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**). Α μέθοδος

Σε 5 ml νερό τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο μίγμα που προέκυψε προστέθηκε υδατικό διάλυμα KOH 0.6 N υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης χρώματος πορτοκαλί θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.84 g (4.4 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.4 N στο pH ~3.5. Η ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης συνεχίστηκε για περίπου μια ώρα. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δύο ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.52 g (68 %). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**) ($C_{12}H_{20}O_{22}V_2K_2$ M.W. 696.38) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 20.69; H, 2.87; K, 11.21. Πειρακτικές τιμές % C, 21.08; H, 2.78; K, 11.52.

5.3.2 Παρασκευή του συμπλόκου $Na_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**3b**). Α μέθοδος

Σε 5 ml νερό τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα NaOH 0.6 N υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης χρώματος πορτοκαλί θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.84 g (4.4 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα NaOH 0.3 N στο pH ~3,5. Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίστηκε για επιπλέον δυο ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δύο ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.46g 67%. Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **3b** $Na_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ ($C_{12}H_{20}O_{22}V_2Na_2$) (M.W. 628.10) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 22.92; H, 2.55. Πειραματικές τιμές % C, 22.43; H, 2.43.

5.3.3 Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3c). Α μέθοδος

Σε 5 ml νερό τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα λευκό γαλάκτωμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0.84 g (4.4 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα NH_4OH 1.0 N στο pH ~3.5. Η ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης συνεχίστηκε για επιπλέον δύο ώρες. Στην συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.42 g (62%). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **3c** $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{V}_2\text{N}_2$) (M.W. 618.20) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 23.30; H, 3.88, N, 4.53. Πειραματικές τιμές % C, 23.26; H, 3.78 N, 4.44 .

5.3.4 Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3d). Α μέθοδος

Σε 5 ml νερό τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα 25% $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 1.0 N υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0.84 g (4.4 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 0.3 N στο pH ~3.5. Η ανάδευση συνεχίστηκε για επιπλέον δύο ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν (0.45g, 54%). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **3d** ($\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_{22}\text{V}_2\text{N}_2$) (M.W. 766.47) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 31.33; H, 5.74, N, 3.66. Πειραματικές τιμές % C, 31.21; H, 5.78, N, 3.53.

5.3.5 Παρασκευή του συμπλόκου $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a). Β μέθοδος

Σε 5 ml νερό διαλύθηκαν 0.13 g (0.83 mmol) VCl_3 και 0.17 g (0.83 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε διάλυμα KOH 0.3 N, μέχρι που το pH του διαλύματος έγινε ~6. Στην συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για μια νύχτα. Το pH της αντίδρασης σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~5.5 και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε μπλε. Το προκύπτον μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.183 ml, 1.77 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το pH ~3.5. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1h. Τέλος, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο και μετά από λίγες ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.21g (75%).

5.3.6 Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3c). Β μέθοδος

Σε 5 ml νερό διαλύθηκαν 0.14 g (0.89 mmol) VCl_3 και 0.17 g (0.89 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N στο 6. Στην συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα. Την επόμενη μέρα το pH της αντίδρασης ήταν ~5.5 και το χρώμα του διαλύματος ήταν μπλε. Στο προκύπτον μίγμα, αφού πρώτα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο, προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.182 ml, 1.80 mmol). Μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το pH ~3.5. Στην συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση θερμοκρασία δωματίου για 1 επιπλέον ώρα. Τέλος, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο και μετά από λίγες ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πορτοκαλί κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.13 g (48 %).

5.3.7 Παρασκευή του συμπλόκου $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a). Α μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 και 5 ml νερό. Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα KOH 0.8 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι που σχηματίστηκε ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.3 N σε pH ~5. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε

θερμοκρασία δωματίου για επιπλέον 30 min. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο μέρες προσθέτοντας αιθανόλη σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.40 g (46 %). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **4a** $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ ($C_{12}H_{21.20}O_{23.6}V_2K_4$) (M.W. 801.37) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 17.97; H, 2.64; K, 19.47. Πειραματικές τιμές % C, 17.43; H, 2.61; K, 18.99.

5.3.8 Παρασκευή του συμπλόκου $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**4b**). A μέθοδος

Σε 5 ml νερού τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N υπό συνεχή ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα λευκό γαλάκτωμα. Κατόπιν προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N σε pH ~5. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για επιπλέον 20 min. Στο διάλυμα χρώματος ελαφρώς πορτοκαλί προστέθηκε αιθανόλη και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο μέρες σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.51 g (67 %). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **4b** $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ ($C_{12}H_{34}O_{22}V_2N_4$) (M.W. 688.31) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C, 20.92; H, 4.94; N, 8.13, Πειραματικές τιμές % C, 20.92; H, 4.91; N, 8.18.

5.3.9 Παρασκευή του συμπλόκου $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**). B μέθοδος

Σε 5 ml νερό διαλύθηκαν 0.09 g (0.57 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.57 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.3 N στο ~7. Το προκύπτον διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου μια νύχτα. Το pH της αντίδρασης μετατράπηκε σε ~5 και το χρώμα του διαλύματος ήταν μπλε. Το προκύπτον μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.187 ml, 1.84 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκε αιθανόλη και το διάλυμα τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά από δυο μέρες

σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.16 g (70%).

5.3.10 Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4b). Β μέθοδος

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.10 g (0.64 mmol) VCl_3 και 0.12 g (0.62 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N στο pH ~7. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα. Το pH της αντίδρασης ήταν ~7 και το χρώμα του διαλύματος ήταν μπλε. Στο προκύπτον μίγμα, αφού πρώτα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30 % (0.194 ml, 1.90 mmole). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί. Το διάλυμα αναδεύτηκε στο παγόλουτρο επιπλέον για 15 min. Στη συνέχεια προστέθηκε αιθανόλη (layering). Τέλος, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο και μετά από δυο μέρες σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.12 g (55%).

5.3.11 Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a). Α μέθοδος

Σε 5 ml νερού τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 . Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N υπό συνεχή ανάδευση. Στην συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα λευκό γαλάκτωμα. Κατόπιν προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N σε pH ~7. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου επιπλέον για 20 min. Στο διάλυμα χρώματος ελαφρώς πορτοκαλί προστέθηκε αιθανόλη και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από τρεις μέρες σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.61 g (73 %). Η στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **5a** $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{O}_{24}\text{V}_2\text{N}_6$) (M.W. 758.39) έδωσε: Θεωρητικές τιμές % C 18.99; H, 5.80; N, 11.08, Πειραματικές τιμές % C, 19.04; H, 5.84; N, 10.99.

5.3.12 Παρασκευή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a). Β μέθοδος

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.16 g (1.0 mmol) VCl_3 και 0.20 g (1.0 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N στο pH ~9. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το προκύπτον μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και στην συνέχεια προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30 % (0.30 ml, 2.9 mmol). Με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το pH ~7. Το διάλυμα αναδεύτηκε στο παγόλουτρο για επιπλέον 1 ώρα. Στη συνέχεια προστέθηκε αιθανόλη και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δύο μέρες σχηματίστηκαν ελαφρώς κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.80 g (21%).

5.3.13 Μετατροπή από το $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3a) στο $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a)

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.25 g (0.36 mmol) του συμπλόκου **3a**. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.2 N σε pH ~5. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό κίτρινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από λίγες μέρες σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.13 g (45 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**).

5.3.14 Μετατροπή από το $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a) στο $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3 a)

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.95 g (1.2 mmol) του συμπλόκου **4a**. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.2 N σε pH ~3.5. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 min. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό πράσινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από τρεις ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.74 g (90 %). Το φάσμα FT-

IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**3a**).

5.3.15 Μετατροπή από το $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**3c**) στο $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**4b**)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.31 g (0.50 mmol) του συμπλόκου **3c**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν κιτρινοπράσινο. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.6 N σε pH ~5. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 15 λεπτά. Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και παρέμεινε αμετάβλητο. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δύο μέρες σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.20 g (57 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**4b**).

5.3.16 Μετατροπή από το $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**4b**) στο $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**3c**)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.36 g (0.52 mmol) του συμπλόκου **4b**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πορτοκαλί. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0.3 N σε pH ~3.5. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 15 λεπτά. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό πράσινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Στη συνέχεια, ακολούθησε προσθήκη αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δύο μέρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.15 g (47 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**3c**).

5.3.17 Μετατροπή από το $(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**4b**) στο $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**5a**)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.21 g (0.30 mmol) του συμπλόκου **4b**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πορτοκαλί. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.6 N σε pH ~7. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία

δωματίου για μια ώρα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό πράσινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Ακολούθησε προσθήκη αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο μέρες σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.10 g (43%). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**).

5.3.18 Μετατροπή από το $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) στο $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.34 g (0.45 mmol) του συμπλόκου **5a**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν ανοικτό πράσινο. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.6 N σε pH ~5. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μια ώρα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε κίτρινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Ακολούθησε προσθήκη αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο μέρες σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.30 g (97 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).

5.3.19 Μετατροπή από το $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**) στο $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.20 g (0.32 mmol) του συμπλόκου **3c**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν κιτρινοπράσινο. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.6 N σε pH ~7. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό πράσινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Ακολούθησε προσθήκη αιθανόλης και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δυο μέρες σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.15 g (60 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**).

5.3.20 Μετατροπή από το $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a) στο $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3c)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.28 g (0.37 mmol) του συμπλόκου 5a. Το χρώμα του διαλύματος ήταν ανοικτό πράσινο. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0.3 N σε pH ~3.5. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε ανοικτό πράσινο και παρέμεινε αμετάβλητο. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από τρεις περίπου ώρες σχηματίστηκαν ελαφρώς πράσινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 0.12 g (52 %). Το φάσμα FT-IR της ένωσης επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για την ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3c).

5.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων -X

5.4.1 Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Μονοκρυσταλλοί από τα υλικά **3**, **4** και **5** απομονώθηκαν σύμφωνα με την προηγούμενη πειραματική μεθοδολογία. Μονοκρυσταλλοί με διαστάσεις $0.10 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}^3$ από το **3a**, $0.10 \times 0.15 \times 0.30 \text{ mm}^3$ από το **3b**, $0.10 \times 0.20 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από το **3c**, και διαστάσεις $0.10 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}^3$ από το **3d**, $0.30 \times 0.40 \times 0.50 \text{ mm}^3$ από το **4a**, $0.10 \times 0.204 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από το **4b**, $0.12 \times 0.24 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από το **5a**, τοποθετήθηκε σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περιθλασης έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο της P2₁ Nicolet με ακτινοβολία Cu K_α ($\lambda=0.15418 \text{ \AA}$) για το **3a**, **3b**, **3c**, **3d** και με περιθλασίμετρο της Crystal Logic, με διπλό γωνιόμετρο, ακτινοβολία προερχόμενη από Mo K_α ($\lambda=0.15418 \text{ \AA}$) για τα **4b**, **4b**, και **4a** με μονοχρωμάτορα από γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, για τα υλικά **3**, **4** και **5**, προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 24 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες, σε εύρος $11 < 2\theta < 23^\circ$ για το **3a**, **4a**, **4b** και **5a**, και σε εύρος $24 < 2\theta < 54^\circ$ για τα **3b-3d**. Οι σχετικές εντάσεις, για τα **3**, **4** και **5**, καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ - 2θ .

Κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις, και παρατηρήθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης των συλλεγμένων ανακλάσεων. Για τα **3** και **4**, έχουν γίνει διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **3a-3d**, **4a-4b** και **5a** λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86 και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F² με SHELXL-93.⁷ Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **3a-3d**, **4a**, **4b** και **5a** ανευρέθησαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανιστροπικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

	3b	3c	4a	4b	5a
Μοριακός τύπος	Na ₂ C ₁₂ H ₁₆ O ₂₀ V ₂	C ₂₀ H ₄₄ N ₂ O ₂₂ V ₂	C ₁₂ H _{21.20} K ₃ O _{23.60} K ₄ V ₂	C ₁₂ H ₃₄ N ₄ O ₂₂ V ₂	C ₁₂ H ₃₄ N ₄ O ₂₂ V ₂
Μοριακό βάρος	628.10	766.47	801.37	688.31	758.39
Θερμοκρασία Κ	298	298	298	298	298
Μήκος κύματος λ (Å)	Cu K _α 1.54180	Cu K _α 1.54180	Mo K _α 0.71073	Mo K _α 0.71073	Mo K _α 0.71073
Ομάδα συμμετρίας	Pcab	Pī	Pī	C2/c	Pī
a (Å)	10.617(2)	10.969(2)	11.093(4)	16.998(5)	9.795(4)
b (Å)	11.486(2)	8.508(2)	9.186(3)	16.768(5)	9.942(4)
c (Å)	16.875(3)	9.417(2)	15.503(5)	9.546(3)	9.126(3)
α, deg		91.044(6)	78.601(1)		90.32(1)
β, deg		106.305(5)	86.16(1)	105.22(1)	111.69(1)
γ, deg		105.466(5)	69.87(1)		108.67(1)
V, (Å ³)	2057.9(7)	808.8(2)	1454.0(8)	2625(1)	774.5(5)
Z	4	1	2	4	1
ρ _{calcd} /ρ _{obsd} (Mg/cm ⁻³)	2.027/2.01	1.573/1.55	1.803/1.81	1.741/1.72	
1.626/1.20					
abs. coeff. (μ), mm ⁻¹	9.029	5.670	1.309	0.816	0.705
R ⁽¹⁾	0.0398 ⁽²⁾	0.0444 ⁽³⁾	0.0510 ⁽⁴⁾	0.0292 ⁽⁵⁾	0.0320 ⁽⁶⁾
R _w ⁽¹⁾	0.0983 ⁽²⁾	0.12707 ⁽³⁾	0.1392 ⁽⁴⁾	0.0753 ⁽⁵⁾	0.0842 ⁽⁶⁾

$$^{(1)} \text{Όπου } \mathbf{R} = \frac{\sum \|\mathbf{F}_o\| - \|\mathbf{F}_c\|}{\sum (\|\mathbf{F}_o\|)}, \text{ και } \mathbf{R}_w = \frac{\sqrt{\sum [w(\mathbf{F}_o^2 - \mathbf{F}_c^2)^2]}}{\sum [w(\mathbf{F}_o^2)^2]};$$

⁽²⁾ 1068 reflections με $I > 2\sigma(I)$; ⁽³⁾ 2585 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$; ⁽⁴⁾ 4619 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$; ⁽⁵⁾ 1995 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$,

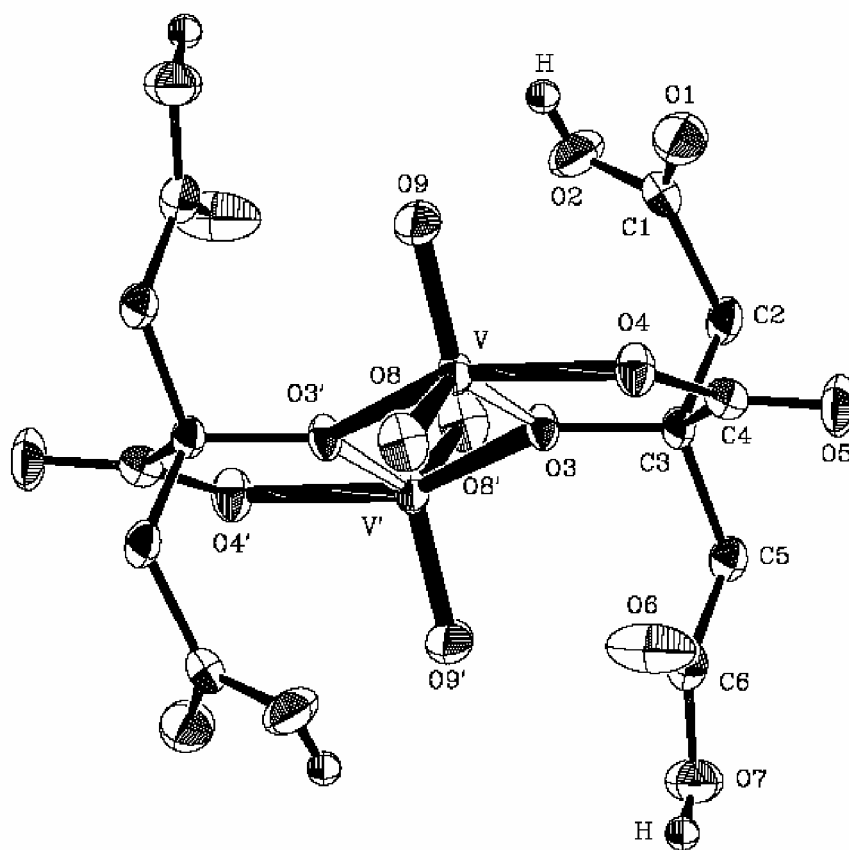
⁽⁶⁾ 2432 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$

5.4.2 Περιγραφή της Δομής $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (**3**)

Τα σύμπλοκα **3b** και **3c** κρυσταλλώνουν στην κεντροσυμμετρική ομάδα συμμετρίας Pc_{ab} και $P\bar{1}$ αντίστοιχα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος **3** φαίνεται στο σχήμα 1. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών για τα **3b** και **3d**. Το $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (**3**) είναι ένα διμερές με δύο ιόντα βαναδίου V(V) και δύο κιτρικά ιόντα. Ο κεντρικός δακτύλιος αποτελείται από την επίπεδη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$, με τα δύο βανάδια να βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση +5 και να είναι γεφυρωμένα μέσω δύο οξυγόνων. Τα οξυγόνα αυτά ανήκουν στις αλκοολικές ομάδες των δύο κιτρικών ιόντων. Επιπλέον, το κάθε βανάδιο συνδέεται με δύο οξυγόνα μέσω διπλού δεσμού και με το οξυγόνο της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ιόντος. Το κάθε βανάδιο έχει δομή μεταξύ τριγωνικής διπυραμίδας και τετραγωνικής πυραμίδας. Τα δύο οξυγόνα, που σχηματίζουν διπλό δεσμό με το βανάδιο, και ένα από τα οξυγόνα του δακτυλίου $V^V_2O_2$, βρίσκονται σε ισημερινή θέση, ενώ το άλλο οξυγόνο του δακτυλίου $V^V_2O_2$ καθώς και το οξυγόνο της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ιόντος καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις.

Σε όλες τις περιπτώσεις, το κιτρικό είναι διπλά αποπρωτονιωμένο και συναρμόζεται με το ιόν του βαναδίου μέσω του οξυγόνου της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ανιόντος. Οι δύο αυτές ομάδες είναι αποπρωτονιωμένες, οπότε και συναρμόζονται με το μεταλλικό ιόν. Οι κεντρικές καρβοξυλικές ομάδες των δύο κιτρικών ανιόντων δρουν σαν μονοδοντικοί υποκαταστάτες, αφού συναρμόζονται μέσω του ενός από τα δύο οξυγόνα. Οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες των κιτρικών ιόντων είναι πρωτονιωμένες και έτσι δεν συναρμόζονται με το ιόν του βαναδίου, αλλά αιωρούνται μακριά από τη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$.

Οι αποστάσεις V=O είναι χαρακτηριστικές για διπλό δεσμό μεταξύ οξυγόνου και βαναδίου V(V), και κυμαίνονται στην περιοχή 1.600(2)-1.642 (2) Å για τις ενώσεις **3b** και **3c**. Το εύρος είναι αρκετά μεγάλο και περιλαμβάνει τις αντίστοιχες τιμές που παρατηρούνται στις δομές της **3a** (1.611(2)-1.623(2) Å)⁵ και της **3c** (1.607(3)-1.636(2) Å).⁶ Επίσης, οι αποστάσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται στα σύμπλοκα $(NH_4)_2[V(OC(CH_2CH_3)_2(COO)(O)_2)_2]$ (**1'**) (1.605-1.617(2) Å),⁸ και στα υπερόξο σύμπλοκα $(NH_4)_2[VO(O_2)(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**2'**) (1.601 (1)-1.603(1) Å),⁹ $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**).¹



Σχήμα 1: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (3)

Τα οξυγόνα της γέφυρας παρουσιάζουν για το δεσμό V-O αποστάσεις που κυμαίνονται από 1.968(3) - 2.062(2) Å και είναι στο ίδιο εύρος με αυτές στο σύμπλοκο **3a** (1.957(2)-2.013(2) Å). Οι αποστάσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτές που συναντούνται στις ενώσεις **1'** (1.973(1)-1.984(1) Å),⁸ (**2'**) (1.964(1)-1.967(1) Å),⁹ $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_2[\text{VO}_2(\text{Cit})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (**3'**) (1.961(2)-2.015(3) Å),¹⁰ και $\text{K}_2(\text{NH}_4)_4[\text{VO}_2(\text{Cit})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4'**) (1.961(2)-2.005(2) Å).⁴ Σε όλες τις περιπτώσεις, η συμμετοχή του οξυγόνου της γέφυρας του δακτυλίου V_2O_2 οφείλεται στην αποπρωτονίωση της κεντρικής αλκοολικής ομάδας του κιτρικού ανιόντος.

Το μόνο άλλο οξυγόνο του κιτρικού υποκαταστάτη που συναρμόζεται με το βανάδιο είναι αυτό της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας. Οι αποστάσεις V-O, που παρατηρούνται για τα **3b** και **3d**, κυμαίνονται από 1.957(3) μέχρι 1.980(2) Å, και είναι παρόμοιες με αυτές των συμπλόκων **3a** (1.980(1) Å), καθώς και με αυτές των συμπλόκων **3'** και **4'**.

Η απόσταση V---V στη διπυρηνική V_2O_2 ομάδα κυμαίνεται από 3.211(2) μέχρι 3.265(1) Å, για τις **3a-3d** και είναι παρόμοιες με αυτή που παρατηρείται στο υπερόξο σύμπλοκο $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.262 (1) Å).¹

Δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις αποστάσεις C-O και C-C του κιτρικού υποκαταστάτη, στις ενώσεις **3a-3d**. Σε όλα τα τέσσερα σύμπλοκα, ο κιτρικός υποκαταστάτης υιοθετεί μια εκτεταμένη διαμόρφωση για να συναρμοστεί με το ιόν του βαναδίου. Τα άτομα άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5), και C(6) του κιτρικού ιόντος είναι ομοεπίπεδα, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να είναι -0.045 για τον C(1) στην ένωση **3b** και -0.037 Å για τον C(3) στην ένωση **3d**. Το επίπεδο του κεντρικού καρβοξυλικού ιόντος περιστρέφεται κατά 6.8 και 5.1 ° έξω από το επίπεδο των O(3)-C(3)-C(4) για τις ενώσεις **3b** και **3d** αντίστοιχα.

Στο ισημερινό επίπεδο, που καθορίζεται από τα O(3), O(8) and O(9), οι γωνίες γύρω από το βανάδιο αποκλίνουν από την ιδανική τιμή 120 ° και κυμαίνονται από 106.8(2) - 137.3(2) ° για την ένωση **3b**, και 107.2(1) -137.7(1) ° για την ένωση **3d**. Οι γωνίες γύρω από το βανάδιο, μεταξύ των αξονικών οξυγόνων O(4) and O(3)' και των οξυγόνου του ισημερινού επιπέδου O(3), O(8) and O(9) κυμαίνονται από 71.3(1) - 101.5(2) ° για την ένωση **3a**, και 70.47(8) -102.4(1) ° για την ένωση **3d**, γεγονός που δείχνει την παραμόρφωση της γεωμετρίας της τριγωνικής πυραμίδας γύρω από το ιόν του βαναδίου. Ως αποτέλεσμα της παραμόρφωσης αυτής η γωνία μεταξύ των O(4), V and O(3)' είναι 147.9(1) ° για την ένωση **3a**, και 145.61(7) για την ένωση

3d, τιμές που διαφέρουν σημαντικά από την ιδανική γωνία των 180°. Τα προαναφερθέντα στοιχεία είναι παρόμοια και με αυτά που παρατηρούνται στις **3a** και **3c**.

Για το σύμπλοκο **3b**, το αντισταθμιστικό κατιόν Na^+ , φαίνεται να βρίσκεται κοντά στο ανιονικό σύμπλοκο. Συγκεκριμένα, το Na^+ αλληλεπιδρά με τα οξυγόνα του διπλού δεσμού (O(8), O(9)), και με τα οξυγόνα από τις μιας από τις δύο τελικές μη συναρμοσμένες καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού υποκαταστάτη (O(1), O(2)), και με τα οξυγόνα δύο μορίων νερού. Οι αποστάσεις που παρατηρούνται κυμαίνονται από 2.294(5)-2.589(4) Å. Μέσω αυτών των αλληλεπιδράσεων, το ιόν του Na^+ , δημιουργεί ένα έξα-συναρμοσμένο οκταεδρικό περιβάλλον, που συνδέει το ανιονικό σύμπλοκο με τα μόρια του νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρόμοια συμπεριφορά, οδήγησε σε ένα οκτα-συναρμοσμένο ιόν K^+ στην ένωση **3a**. Το ιόν Me_4N^+ στην ένωση **3d** κατέχει μια διακριτή θέση σε σχέση με το ανιονικό σύμπλοκο του βαναδίου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επίσης, αλληλεπιδρά με το ανιονικό σύμπλοκο καθώς και με μόρια νερού του κρυσταλλικού πλέγματος μέσω δεσμών υδρογόνου.

Στις ενώσεις **3b** και **3d** υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Οι πιο σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου στην ένωση **3b** είναι οι ακόλουθοι: $\text{HO}(7)\cdots\text{O}(4)'$ (-0.5+x,0.5-y,z) = 1.885 Å με γωνία O(7)-HO(7) \cdots O(4)' 168.6° και με απόσταση O(7) \cdots O(4)' = 2.694 Å, και ο $\text{HO}(2)\cdots\text{O}(8)'$ (0.5-x,0.5+y,1-z) = 1.973 Å με γωνία O(2)-HO(2) \cdots O(8)' = 175.4° και απόσταση O(2) \cdots O(8)' = 2.726 Å. Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου οδηγούν στο σχηματισμό δισδιάστατων επιφανειών, παράλληλων στο επίπεδο *ab*. Στην ένωση **3d** οι δεσμοί υδρογόνου $\text{HO}(2)\cdots\text{O}(1)'$ (-x,-y,1-z) = 1.851 Å, O(2)-HO(2) \cdots O(1)' 159.4°, O(2) \cdots O(1)' = 2.648 Å και $\text{HO}(7)\cdots\text{OW}(1)'$ (-x,1-y,1-z) = 1.902 Å (O(7)-HO(7) \cdots OW(1)' = 163.4°, O(7) \cdots O(1)' = 2.647 Å, (Πίνακας 3) σχηματίζουν επιφάνειες κατά μήκος του *ab* επιπέδου. Όλες οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις, μαζί με τα μόρια του νερού και τα αντισταθμιστικά κατιόντα, δρουν σαν σημαντικοί σταθεροποιητικοί παράγοντες του ανιονικού συμπλόκου $[\text{VO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]_2^{2-}$ σε τρεις διαστάσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg]					
	3b	3d		3b	3d
V-O(3)	2.000(3)	2.026(2)	O(3)-V-O(8)	137.3(2)	137.7(1)
V-O(3)'	1.968(3)	1.972(2)	O(3)-V-O(9)	115.8(2)	115.1(1)
V-O(8)	1.642(3)	1.624(2)	O(8)-V-O(9)	106.8(2)	107.2(1)
V-O(9)	1.605(4)	1.600(2)	O(4)-V-O(3)	78.6(1)	77.00(7)
V-O(4)	1.957(3)	1.980(2)	O(4)-V-O(8)	95.2(2)	96.91(9)
V-V'	3.225(1)	3.265(1)	O(4)-V-O(9)	101.5(2)	101.2(1)
			O(3)-V-O(3)'	71.3(1)	70.47(8)
			O(8)-V-O(3)'	99.2(2)	99.57(9)
			O(9)-V-O(3)'	101.5(2)	102.4(1)
			O(4)-V-O(3)	147.9(1)	145.61(7)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

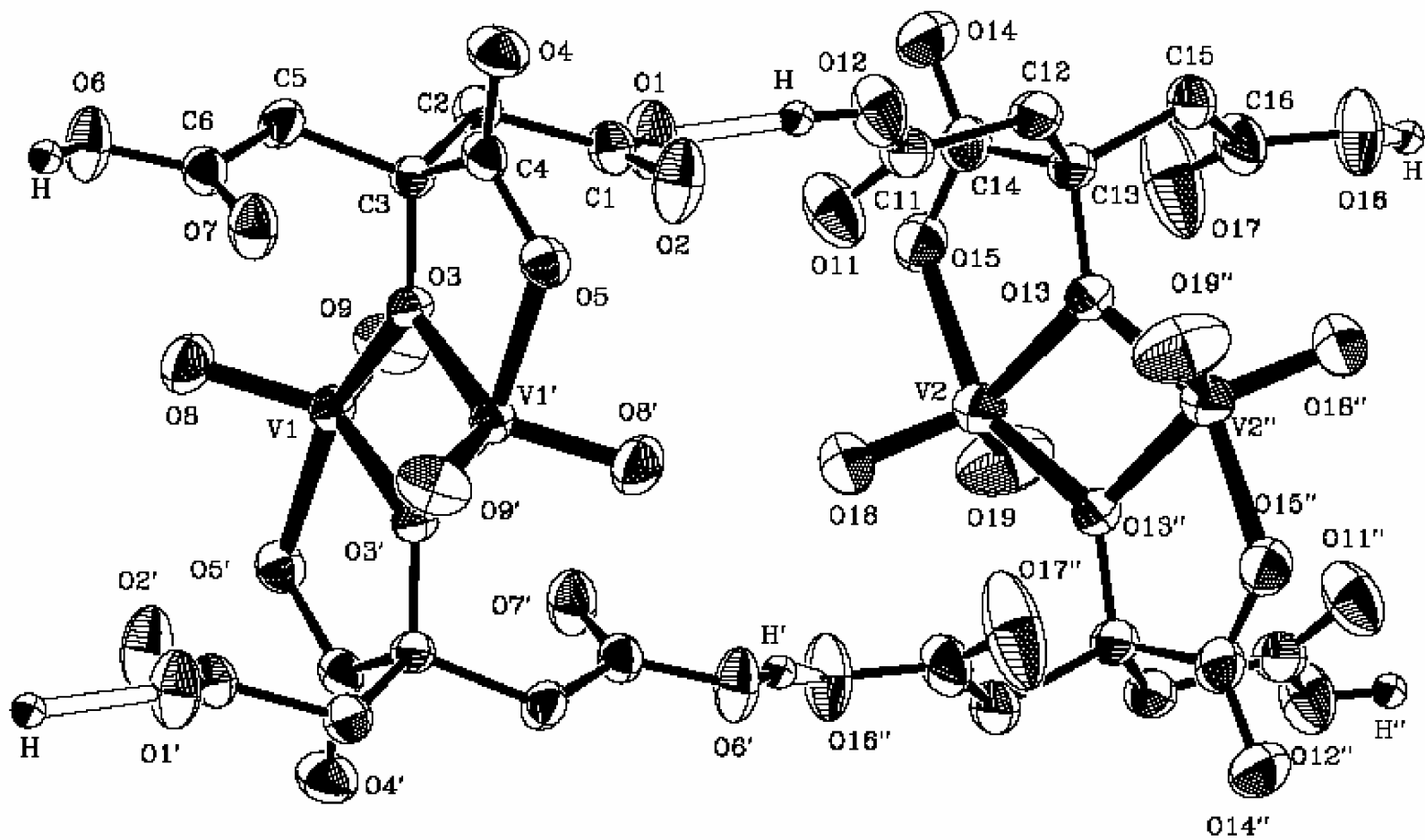
Interaction	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (deg)	Symmetry operation
3b				
O(7)-HO(7)...O(4)'	1.885	2.694	168.6	-0.5+x, 0.5-y, z
O(2)-HO(2)...O(8)'	1.973	2.726	175.4	0.5-x, 0.5+y, 1-z
OW-HWA...O(7)'	2.244	2.929	143.3	0.5+x, 0.5-y, z
OW-HWB...O(6)'	1.769	2.779	164.2	x, y, z
3d				
O(2)-HO(2)...O(1)'	1.851	2.648	159.4	-x, -y, 1-z
O(7)-HO(7)...OW(1)'	1.902	2.647	163.4	-x, 1-y, 1-z
OW(1)-HW(1A)...OW(2)'	2.061	2.808	156.3	x, y, z
OW(1)-HW(1B)...O(5)'	2.099	2.855	161.5	-x, -y, 1-z
OW(2)-HW(2A)...O(4)'	2.041	2.815	171.1	1+x, y, 1+z
OW(2)-HW(2B)...O(8)'	2.131	2.823	165.7	1-x, 1-y, 1-z

5.4.3 Περιγραφή της δομής $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (4)

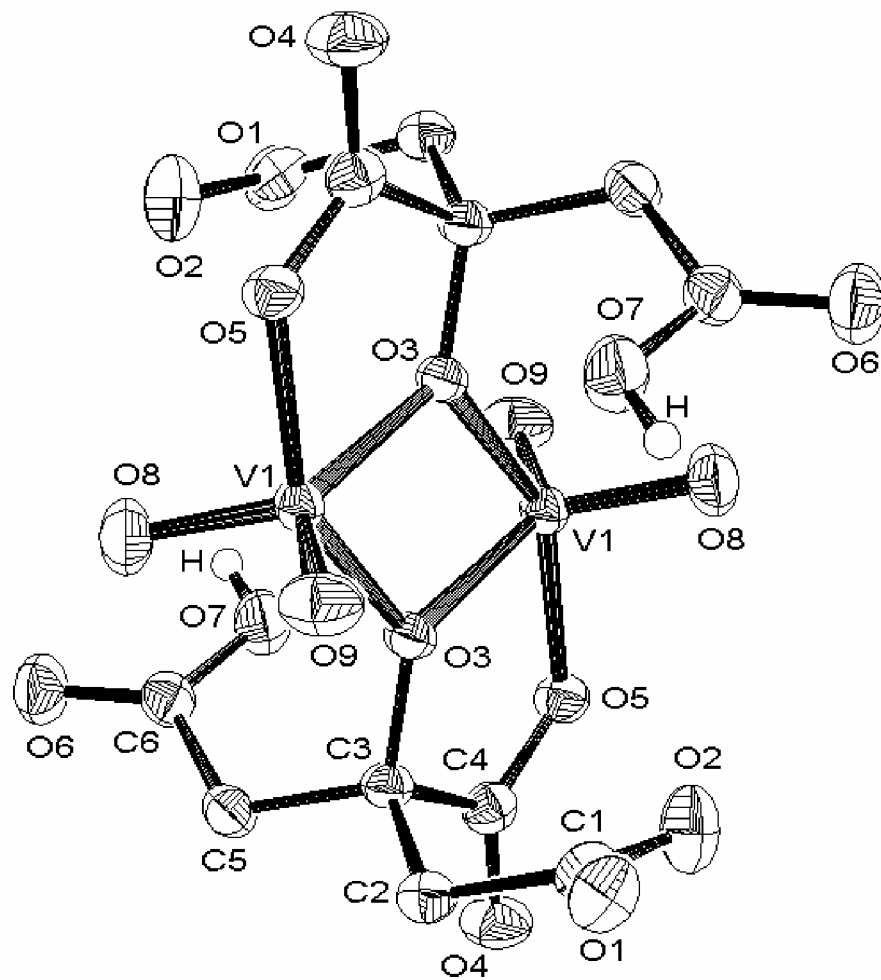
Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων **4a** και **4b** αποτελείται από διακριτά ανιόντα και κατιόντα. Το σύμπλοκο **4a** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, με δύο μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα (αναφέρονται ως A και B). Το σύμπλοκο **4b** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα C2/c με τέσσερα μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος **4a** και **4b** παρουσιάζονται στο σχήμα 2 και 3 αντίστοιχα. Στους πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών του συμπλόκου **4a** αντίστοιχα, και στον πίνακα 6 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών του συμπλόκου **4b**.

Το ανιονικό σύμπλοκο $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ αποτελείται από τη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$, με δύο ιόντα βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση (5+). Ο ρομβικός πυρήνας περιλαμβάνει δύο οξυγόνα γέφυρας, που προέρχονται από της αλκοολικές ομάδες των δυο συναρμοσμένων κιτρικών υποκαταστατών στον δακτύλιο. Η ύπαρξη κέντρου αναστροφής καθιστά την ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$ επίπεδη. Κάθε βανάδιο συναρμόζεται με διπλό δεσμό με δύο άτομα οξυγόνου, με τις υπόλοιπες θέσεις να καταλαμβάνονται από τα οξυγόνα του κιτρικού υποκαταστάτη. Το κιτρικό ιόν που συμμετέχει στη σφαίρα συναρμογής του ιόντος βαναδίου είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο. Έτσι, το κιτρικό ανιόν συναρμόζεται με το βανάδιο μέσω της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας. Οι δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος δεν συναρμόζονται με το ιόν του βαναδίου.

Ο αριθμός συναρμογής και των δύο ιόντων βαναδίου στις ενώσεις **4a** και **4b** είναι 5. Ο δείκτης τριγωνικότητας τ για τις ενώσεις **4a** και **4b** υπολογίστηκε ότι είναι 0.41 και 0.26 αντίστοιχα ($\tau = \phi_1 - \phi_2 / 60$, όπου ϕ_1 και ϕ_2 είναι οι δύο μεγαλύτερες στην σφαίρα συναρμογής, $\tau = 0$ αντιστοιχεί για τέλεια τετραγωνική πυραμίδα, και $\tau = 1$ για τέλεια τριγωνική διπυραμίδα.¹¹ Επομένως, η γεωμετρία και των δύο βαναδίων στις ενώσεις **4a** και **4b** είναι μεταξύ της τετραγωνικής πυραμίδας και τις τριγωνικής πυραμίδας.



Σχήμα 2: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου της ένωσης 4a



Σχήμα 3: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου της ένωσης 4b

Οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες των κιτρικών ιόντων διαφέρουν ως προς την κατάσταση πρωτονίωσης. Η μία καρβοξυλική ομάδα από τις δύο είναι αποπρωτονιωμένη, ενώ η άλλη παραμένει πρωτονιομένη. Η μορφή αυτή του κιτρικού (με τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες να διαφέρουν στην κατάσταση πρωτονίωσης) δεν έχει ξανά παρατηρηθεί στις μέχρι τώρα γνωστές ενώσεις του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ. Στα μέχρι τώρα γνωστά σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες είναι είτε και οι δύο πρωτονιομένες^{1,5,6} είτε αποπρωτονιομένες^{3,4}. Πάντως, αυτό που παρατηρείται σε όλα τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό ανιόν είναι ότι, οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες (πρωτονιομένες ή όχι) αποφεύγουν να συναρμολογούνται με το ιόν του βαναδίου.

Στην ένωση **4a**, το πρωτόνιο της πρωτονιομένης τελικής καρβοξυλικής ομάδας σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το οξυγόνο της αποπρωτονιομένης αλλά μη συναρμοσμένης καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ιόντος ενός γειτονικού μορίου. Αντίθετα, στην ένωση **4b** το πρωτόνιο της πρωτονιομένης καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού υποκαταστάτη σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με άτομο οξυγόνου που προέρχεται από μόριο του κρυσταλλικού νερού. Πάντως, και στις δύο περιπτώσεις ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου φαίνεται να συνεισφέρει στην σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του ανιονικού συμπλόκου **4**.^{2,3}

Οι αποστάσεις του δεσμού V-O είναι 1.966(2)- 2.017(1) Å και 1.968(2)- 2.026(1) Å για τις **4a** και **4b**, αντίστοιχα. Οι αποστάσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που συναντούνται στις ενώσεις $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**5'**) (1.966(3)-2.005(3) Å),¹² $\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3b**) (1.957(3)-2.000(3) Å),¹ $\text{Cs}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6'**) (1.963(4)-2.016(4) Å)¹³ και $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**7'**) (1.990(1)-2.004(1) Å).¹⁴ Σε όλες τις περιπτώσεις, η συμμετοχή του οξυγόνου της γέφυρας του δακτυλίου V_2O_2 οφείλεται στην αποπρωτονίωση της κεντρικής αλκοολικής ομάδας του κιτρικού ανιόντος.

Οι αποστάσεις του δεσμού V=O για τις **4a** και **4b** είναι 1.618(3)- 1.634(3) Å, και 1.612(2)-1.633(2) Å αντίστοιχα. Οι γωνίες των συμπλόκων **4a** και **4b** είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε σύμπλοκα του βαναδίου που περιέχουν την μονάδα V_2O_2 και παρουσιάζουν παρόμοια γεωμετρία.^{1,2,8}

Ο συναρμοσμένος υποκαταστάτης του κιτρικού οξέος παρουσιάζει στις ενώσεις **4a** και **4b** μια εκτεταμένη διαμόρφωση. Στην ένωση **4a**, τα άτομα του άνθρακα C(1), C(2), (C3), (C5) και (C6) της αλυσίδας του κιτρικού ιόντος του A

μορίου και τα άτομα του άνθρακα C(11), C(12), (C13), (C15) και (C16) της αλυσίδας του κιτρικού ιόντος του Β μορίου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, με μέγιστη απόκλιση 0.061 Å για τον (C3) στο Α και 0.098 Å για τον (C13) στο Β. Το κεντρικό καρβοξυλικό επίπεδο που ορίζεται από το O(3)-C(4)-O(5) στο Α και το O(13)-C(14)-O(15) στο Β περιστρέφονται κατά $\sim 1.9^\circ$ έξω από το επίπεδο O(3)-C(3)-O(4) και $\sim 2.9^\circ$ έξω από το επίπεδο O(13)-C(13)-O(14) αντίστοιχα. Στην ένωση **4b**, τα άτομα του άνθρακα C(1), C(2), (C3), (C5) και (C6) της αλυσίδας του κιτρικού ιόντος βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με την μέγιστη απόκλιση να παρατηρείται στον (C3) και να είναι 0.17 Å. Το κεντρικό καρβοξυλικό επίπεδο που ορίζεται από το O(3)-C(4)-O(5) περιστρέφεται κατά $\sim 3^\circ$ έξω από το επίπεδο O(3)-C(3)-O(4). Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό, υποδηλώνοντας τον παρόμοιο τρόπο προσέγγισης του κιτρικού υποκαταστάτη στο μεταλλικό ιόν, σε όλες τις περιπτώσεις των συμπλόκων.

Η απόσταση V---V στο ανιονικό σύμπλοκο είναι 3.247(1) για το Α μόριο της **4a**, 3.236(1) Å για το Β μόριο της **4a** και 3.205(1) Å για την ένωση **4b**.

Στην ένωση **4a**, είναι παρόντα τέσσερα αντισταθμιστικά κατιόντα καλίου, που αντισταθμίζουν το φορτίο 4- του ανιονικού συμπλόκου. Τα κατιόντα καλίου βρίσκονται κοντά με τα καρβοξυλικά οξυγόνα του κιτρικού ανιόντος, με τα οξυγόνα της μονάδας VO_2^+ , καθώς και με τα οξυγόνα των μορίων του νερού που συμμετέχουν στην δημιουργία του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρόμοια αλληλεπίδραση παρατηρείται και στην ένωση **4b**, όπου τα αμμωνιακά κατιόντα αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο του ανιονικού συμπλόκου. Στους πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται οι κυριότεροι δεσμοί υδρογόνου στα σύμπλοκα **4a** και **4b** αντίστοιχα.

Πίνακας 4 Μήκη δεσμών Å του συμπλόκου 4a			
V(1)-O(8)	1.634(3)	V(2)-O(18)	1.624(3)
V(1)-O(9)	1.618(3)	V(2)-O(19)	1.622(3)
V(1)-O(3)	1.970(2)	V(2)-O(13)	1.974(3)
V(1)-O(3)'	2.017(2)	V(2)-O(13)''	2.005(3)
V(1)-O(5)'	1.966(2)	V(2)-O(15)''	1.977(3)
C(1)-O(1)	1.282(4)	C(11)-O(11)	1.221(5)
C(1)-O(2)	1.225(5)	C(11)-O(12)	1.298(5)
C(3)-O(3)	1.425(4)	C(13)-O(13)	1.420(4)
C(4)-O(4)	1.224(4)	C(14)-O(14)	1.223(5)
C(4)-O(5)	1.290(4)	C(16)-O(16)	1.286(5)
C(6)-O(6)	1.288(4)	C(16)-O(17)	1.203(6)
C(6)-O(7)	1.228(4)	C(11)-C(12)	1.510(5)
C(1)-C(2)	1.518(5)	C(12)-C(13)	1.537(5)
C(2)-C(3)	1.533(4)	C(13)-C(14)	1.533(6)
C(3)-C(4)	1.537(5)	C(13)-C(15)	1.534(5)
C(3)-C(5)	1.527(4)	C(15)-C(16)	1.513(5)
C(5)-C(6)	1.508(5)		

Πίνακας 5			
Γωνίες [deg] του συμπλόκου 4a			
O(9)-V(1)-O(8)	106.9(2)	O(19)-V(2)-O(18)	108.5(2)
O(9)-V(1)-O(3)'	129.1(1)	O(19)-V(2)-O(13)''	127.0(2)
O(8)-V(1)-O(3)'	124.0(1)	O(18)-V(2)-O(13)''	124.5(2)
O(8)-V(1)-O(5)'	97.6(1)	O(19)-V(2)-O(15)''	96.4(2)
O(9)-V(1)-O(5)'	98.1(1)	O(18)-V(2)-O(15)''	98.4(1)
O(5)'-V(1)-O(3)'	77.8(1)	O(15)''-V(2)-O(13)''	78.2(1)
O(8)-V(1)-O(3)	101.2(1)	O(18)-V(2)-O(13)	100.8(1)
O(9)-V(1)-O(3)	100.3(1)	O(19)-V(2)-O(13)	99.9(2)
O(3)-V(1)-O(3)'	70.9(1)	O(13)-V(2)-O(13)''	71.2(1)
O(5)'-V(1)-O(3)	148.6(1)	O(13)-V(2)-O(15)''	49.3(1)
O(2)-C(1)-O(1)	123.4(3)	O(11)-C(11)-O(12)	122.9(3)
O(2)-C(1)-C(2)	121.2(3)	O(11)-C(11)-C(12)	123.3(3)
O(1)-C(1)-C(2)	115.3(3)	O(12)-C(11)-C(12)	113.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	115.0(3)	C(11)-C(12)-C(13)	114.3(3)
O(3)-C(3)-C(2)	110.9(3)	O(13)-C(13)-C(12)	110.8(3)
O(3)-C(3)-C(5)	111.7(3)	O(13)-C(13)-C(15)	110.7(3)
C(2)-C(3)-C(5)	108.4(3)	C(12)-C(13)-C(15)	108.3(3)
O(3)-C(3)-C(4)	106.1(2)	O(13)-C(13)-C(14)	106.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	110.6(3)	C(12)-C(13)-C(14)	110.1(3)

Πίνακας 6					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg] του συμπλόκου 4b					
V(1)-O(8)	1.612(2)	O(9)-V(1)-O(8)	106.1(1)	O(3)-C(3)-C(2)	109.5(2)
V(1)-O(9)	1.633(2)	O(9)-V(1)-O(3)'	132.6(1)	O(3)-C(3)-C(5)	111.6(2)
V(1)-O(3)	1.968(1)	O(8)-V(1)-O(3)'	121.3(1)	C(2)-C(3)-C(5)	109.2(2)
V(1)-O(3)'	2.026(1)	O(8)-V(1)-O(5)'	100.1(1)	O(3)-C(3)-C(4)	106.4(2)
V(1)-O(5)'	1.977(2)	O(9)-V(1)-O(5)'	96.4(1)	C(2)-C(3)-C(4)	110.1(2)
C(1)-O(1)	1.269(3)	O(5)'-V(1)-O(3)'	77.9(1)	C(5)-C(3)-C(4)	110.1(2)
C(1)-O(2)	1.245(3)	O(8)-V(1)-O(3)	100.6(1)	O(4)-C(4)-O(5)	123.3(2)
C(3)-O(3)	1.422(2)	O(9)-V(1)-O(3)	100.5(1)	O(4)-C(4)-C(3)	120.8(2)
C(4)-O(4)	1.221(3)	O(3)-V(1)-O(3)'	71.1(1)	O(5)-C(4)-C(3)	115.9(2)
C(4)-O(5)	1.296(3)	O(5)'-V(1)-O(3)	148.5(1)	C(6)-C(5)-C(3)	117.0(2)
C(6)-O(6)	1.219(3)	O(2)-C(1)-O(1)	123.6(2)	O(7)-C(6)-O(6)	123.9(2)
C(6)-O(7)	1.302(3)	O(2)-C(1)-C(2)	118.9(2)	O(7)-C(6)-C(5)	114.4(2)
C(1)-C(2)	1.520(3)	O(1)-C(1)-C(2)	117.5(2)	O(6)-C(6)-C(5)	121.6(2)
C(2)-C(3)	1.531(3)	C(1)-C(2)-C(3)	114.2(2)		
C(3)-C(4)	1.540(3)				

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ 4a

Interaction	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Symmetry operation
O6-HO16...O16	2.468	1.658	161.2	-1+x, 1+y, z
O12-HO12...O1	2.502	1.602	174.3	x, y, -1+z
OW1-HW1A...O2	2.846	1.954	169.9	x, y, z
OW2-HW2A...O6	2.792	2.030	150.0	x, y, z
OW2-HW2B...O15	2.943	2.171	169.3	2-x, -y, -z

ΠΙΝΑΚΑΣ 8

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ 4b

Interaction	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Symmetry operation
O7-HO7...OW3	2.541	1.784	166.5	x,y,-1+z
Ow1-Hw1A...O2	2.778	1.967	173.1	x,y,z
Ow2-Hw2A...O6	2.828	2.037	133.1	0.5-x,0.5-y,-z
Ow3-Hw3A...O1	2.680	1.798	174.6	x,y,z
Ow3-Hw3B...O1	2.818	2.023	164.5	0.5-x,0.5-y,1-z
N1-Hn1A...O4	2.870	2.009	169.0	0.5-x,0.5+y,0.5-z
N1-Hn1B...O2	2.824	1.966	169.7	0.5+x,0.5-y,0.5+z
N1-Hn1C...O5	2.930	2.050	165.9	0.5-x,0.5-y,-z
N1-Hn1D...O1	2.858	2.034	152.2	0.5-x,0.5-y,1-z
N2-Hn2A...O8	2.839	2.183	147.1	x,y,z
N2-Hn2B...Ow1	2.973	1.990	173.9	0.5-x,0.5-y,-z
N2-Hn2C...O6	2.995	2.153	163.6	1-x,-y,-z
N2-Hn2D...O9	2.884	1.974	169.5	1-x,y,0.5-z

5.4.4 Περιγραφή της Δομής $[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ (**5**)

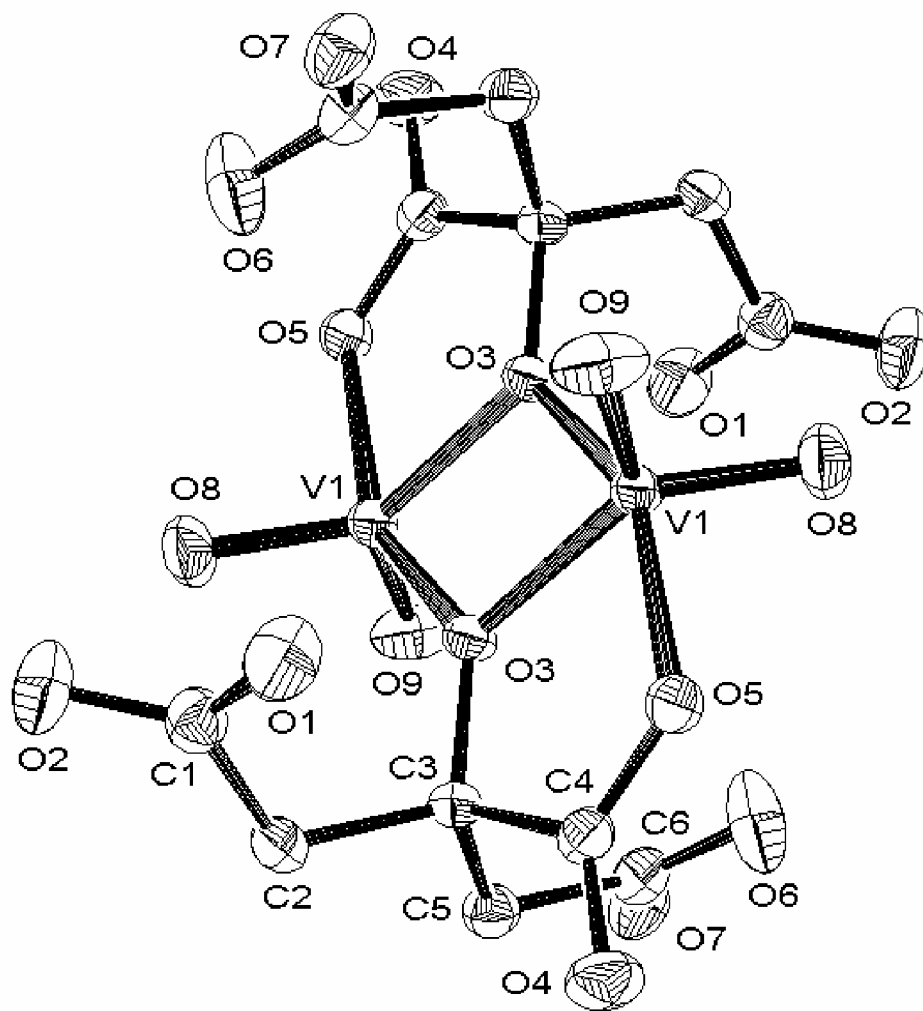
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **5a** αποτελείται από διακριτά ανιόντα και κατιόντα. Το σύμπλοκο **5a** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$, με ένα μόριο ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος **5** φαίνεται στο σχήμα 4. Στο πίνακα 10 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών του συμπλόκου **5a**.

Το ανιονικό σύμπλοκο $[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ αποτελείται από τη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$, με δύο ιόντα βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 5+. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, τα δύο οξυγόνα της ρομβικής μονάδας $V^V_2O_2$, προέρχονται από τις αλκοολικές ομάδες των δύο συναρμοσμένων κιτρικών υποκαταστατών στον δακτύλιο.

Επίσης, η ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$ είναι επίπεδη, με κάθε βανάδιο να συναρμόζεται με διπλό δεσμό με δύο άτομα οξυγόνου με κατεύθυνση πάνω και κάτω από το επίπεδο του $V^V_2O_2$.

Το κιτρικό ιόν που συμμετέχει στη σφαίρα συναρμογής του ιόντος βαναδίου είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο. Αν και πλήρως αποπρωτονιωμένο, το κιτρικό ανιόν συναρμόζεται με το βανάδιο μόνο μέσω της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας. Οι δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος δεν συναρμόζονται με το ιόν του βαναδίου.

Ο αριθμός συναρμογής και των δύο ιόντων βαναδίου στην **5a** είναι 5. Ο δείκτης τριγωνικότητας τ για την **5a** υπολογίστηκε ότι είναι 0.32, γεγονός που δηλώνει ότι η γεωμετρία και των δύο βαναδίων είναι μεταξύ της τετραγωνικής πυραμίδας και της τριγωνικής πυραμίδας.¹¹ Τα δομικά χαρακτηριστικά του ανιόντος **5** είναι όμοια με αυτό της ένωσης $K_2(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**8'**).⁴



Σχήμα 4: Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου 5a

Οι αποστάσεις του δεσμού V-O κυμαίνονται από 1.964(2)- 2.004(1) Å. Οι αποστάσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που συναντούνται σε διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ όπως: $K_2(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**4'**) (1.961(2)-2.005(2) Å),⁴ $(Me_4N)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (1.972(2)-2.026(2) Å) (**3d**), και $Cs_2[V_2O_4(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**6'**) (1.949(3)-2.004(4) Å).¹³ Οι αποστάσεις του δεσμού V=O είναι 1.617(2)-1.618(2) Å. Οι γωνίες του συμπλόκου **5a** είναι παρόμοιες με αυτές παρατηρούνται διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου και κυρίως με το παραπλήσιο σύμπλοκο $K_2(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**8'**) (πίνακας 9).⁴

ΠΙΝΑΚΑΣ 9

	V=O	V-O
$K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a) ^{5,6}	1.611(2)-1.623(2)	1.957(2)-2.013(2)
$Na_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3b) ¹	1.624(2)-1.642(3)	1.968(3)-2.000(3)
$(NH_4)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (3c) ⁶	1.607(3)-1.636(2)	1.964(2)-2.012(2)
$((CH_3)_2N)_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3d) ¹	1.600(2)-1.624(2)	1.972(2)-2.026(2)
$K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a) ²	1.612(2)- 1.633(2)	1.966(2)- 2017(1)
$(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (4b) ³	1.618(3)- 1.634(3)	1.968(2)- 2026(1)
$(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a) ³	1.617(2)-1.618(2)	1.964(2)- 2004(1)
$K_2(NH_4)_4[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (4') ⁴	1.620(2)-1.625(2)	1.961(2)-2.005(2)
$Na_2K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)(C_6H_4O_7)] \cdot 9H_2O$ (5') ¹²	1.611(5)-1.629(4)	1.976(4)-2.005(3)

Η απόσταση V---V στο ανιονικό σύμπλοκο είναι 3.215(1) Å. Η απόσταση αυτή είναι παρόμοια με αυτή που παρατηρείται σε $V^V_2O_2$ σύμπλοκα με το κιτρικό οξύ. Ο συναρμοσμένος υποκαταστάτης του κιτρικού οξέος παρουσιάζει μια εκτεταμένη διαμόρφωση. Τα άτομα του άνθρακα C(1), C(2), (C3), (C5) και (C6) της αλυσίδας του κιτρικού ιόντος βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, με την μέγιστη απόκλιση να παρατηρείται στον (C3) και είναι 0.34 Å. Το κεντρικό καρβοξυλικό επίπεδο που ορίζεται από το O(3)-C(4)-O(5) περιστρέφεται κατά ~1.5° έξω από το επίπεδο O(3)-C(3)-O(4). Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα σύμπλοκα βαναδίου V(V) με το κιτρικό, δείχνοντας ότι το κιτρικό πλησιάζει το μεταλλικό ιόν με παρόμοιο τρόπο σε όλες τις περιπτώσεις των συμπλόκων.

Στην ένωση **5a** είναι παρόντα έξι αντισταθμιστικά κατιόντα αμμωνίας που αντισταθμίζουν το φορτίο 6- του ανιονικού συμπλόκου. Τα αμμωνιακά κατιόντα αλληλεπιδρούν με τα καρβοξυλικά οξυγόνα του κιτρικού ανιόντος, με τα οξυγόνα της μονάδας VO_2^+ , καθώς και με τα οξυγόνα των μορίων του νερού που συμμετέχουν στην δημιουργία του κρυσταλλικού πλέγματος. Στο κρυσταλλικό πλέγμα της **5a** βρέθηκαν 6 μόρια νερού, τα οποία συνεισφέρουν σε ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου (Πίνακας 11).

Πίνακας 10					
Μήκη δεσμών Å και γωνίες [deg] της ένωσης 5a					
V(1)-O(8)	1.618(2)	O(9)-V(1)-O(8)	106.3(1)	O(3)-C(3)-C(2)	110.9(2)
V(1)-O(9)	1.617(2)	O(9)-V(1)-O(3)'	123.6(1)	O(3)-C(3)-C(5)	110.6(2)
V(1)-O(3)	1.964(2)	O(8)-V(1)-O(3)	130.0(1)	C(2)-C(3)-C(5)	108.2(2)
V(1)-O(3)'	2.004(1)	O(8)-V(1)-O(5)'	96.8(1)	O(3)-C(3)-C(4)	106.1(2)
V(1)-O(5)'	1.981(2)	O(9)-V(1)-O(5)'	98.0(1)	C(2)-C(3)-C(4)	110.9(2)
C(1)-O(1)	1.242(3)	O(5)'-V(1)-O(3)'	78.0(1)	C(5)-C(3)-C(4)	110.2(2)
C(1)-O(2)	1.253(3)	O(8)-V(1)-O(3)	99.8(1)	O(4)-C(4)-O(5)	124.3(2)
C(3)-O(3)	1.423(2)	O(9)-V(1)-O(3)	101.6(1)	O(4)-C(4)-C(3)	119.7(2)
C(4)-O(4)	1.222(3)	O(3)-V(1)-O(3)'	71.8(1)	O(5)-C(4)-C(3)	116.0(2)
C(4)-O(5)	1.291(2)	O(5)'-V(1)-O(3)	149.5(1)	C(6)-C(5)-C(3)	115.7(2)
C(6)-O(6)	1.240(3)	O(2)-C(1)-O(1)	124.9(2)	O(7)-C(6)-O(6)	124.5(2)
C(6)-O(7)	1.264(3)	O(2)-C(1)-C(2)	116.4(2)	O(7)-C(6)-C(5)	116.2(2)
C(1)-C(2)	1.518(3)	O(1)-C(1)-C(2)	118.7(2)	O(6)-C(6)-C(5)	119.3(2)
C(2)-C(3)	1.530(3)	C(1)-C(2)-C(3)	116.6(2)		
C(3)-C(4)	1.537(3)				
C(3)-C(5)	1.531(3)				
C(5)-C(6)	1.513(3)				

ΠΙΝΑΚΑΣ 11
ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ **5a**

5a				
Ow1-Hw1A...O2	2.769	2.027	174.0	x,y,z
Ow1-Hw1B...O1	2.750	2.048	157.6	2-x,2-y,1-z
Ow2-Hw2A...O4	2.776	1.908	163.6	x,y,1+z
Ow2-Hw2B...O9	3.020	2.431	151.1	x,y,z
Ow3-Hw3A...O2	2.920	2.252	156.3	1-x,1-y,1-z
Ow3-Hw3B...O6	2.755	1.939	162.1	x,y,z
N1-Hn1A...O7	2.832	1.943	164.9	x,y,z
N1-Hn1B...Ow2	2.957	2.074	164.0	x,y,z
N1-Hn1C...O1	2.825	1.905	172.7	-1+x,y,z
N1-Hn1D...O7	2.858	2.029	163.1	-x,1-y,1-z
N2-Hn2A...Ow1	2.805	2.053	159.5	1-x,1-y,1-z
N2-Hn2B...O2	2.827	1.897	165.6	-1+x,-1+y,-1+z
N2-Hn2C...Ow3	2.784	1.846	157.6	x,y,z
N2-Hn2D...Ow2	3.123	2.332	144.4	-1+x,-1+y,-1+z
N3-Hn3A...Ow1	2.862	2.012	143.6	2-x,2-y,1-z
N3-Hn3B...O7	2.766	1.906	162.8	1+x,y,z
N3-Hn3C...O6	2.878	2.209	140.5	1-x,1-y,-z
N3-Hn3D...O5	3.094	2.504	147.5	x,y,z

5.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στο Διάλυμα

Τα φάσματα ^{13}C NMR των ενώσεων $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**), $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**) και $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**), μελετήθηκαν σε D_2O , χρησιμοποιώντας ως εσωτερική αναφορική ουσία το DSS (3-Trimethylsilyl)-1-propane sulfonic acid (Σχήμα 5, 6 και 7 αντίστοιχα). Το φάσμα ^{13}C NMR του DSS παρουσιάζει τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στα 0 ppm, στα 17 ppm, και στα 57 ppm.

Τα φάσματα των συμπλόκων **3c**, **4b**, και **5a** εμφανίζουν στην περιοχή υψηλού πεδίου μια κορυφή στα 44.6 ppm (**3c**), 45.6 ppm (**4b**), και 48.0 ppm (**5a**), που αποδίδεται στους μεθυλενικούς άνθρακες των κιτρικών ιόντων. Επίσης, τα σήματα στα 86.7 ppm (**3c**), 86.8 (**4b**), και 87.2 ppm (**5a**) αποδίδονται στον κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος, που είναι συνδεδεμένος με την κεντρική καρβοξυλική ομάδα. Στην περιοχή χαμηλού πεδίου, τα σήματα στα 175.2 ppm (**3c**), στα 176.6 ppm (**4b**), και στα 181.5 ppm (**5a**) αποδίδονται στους άνθρακες των τελικών καρβοξυλικών ομάδων. Επιπλέον, οι κορυφές στα 184.9 ppm (**3c**), 185.8 (**4b**) και 186.3 ppm (**5a**) αποδίδονται στον άνθρακα του κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας (Πίνακας 12).

Τα φάσματα των ενώσεων **3c**, **4b** και **5a** παρουσιάζουν επιπλέον σήματα, που αποδίδονται στο ελεύθερο κιτρικό (**X**). Η απόδοση των επιπλέον κορυφών στην ύπαρξη ελευθέρου κιτρικού στο διάλυμα, προέκυψε από την σύγκριση των φάσματος των συμπλόκων ενώσεων με αυτά του ελευθέρου κιτρικού στα αντίστοιχα pH.

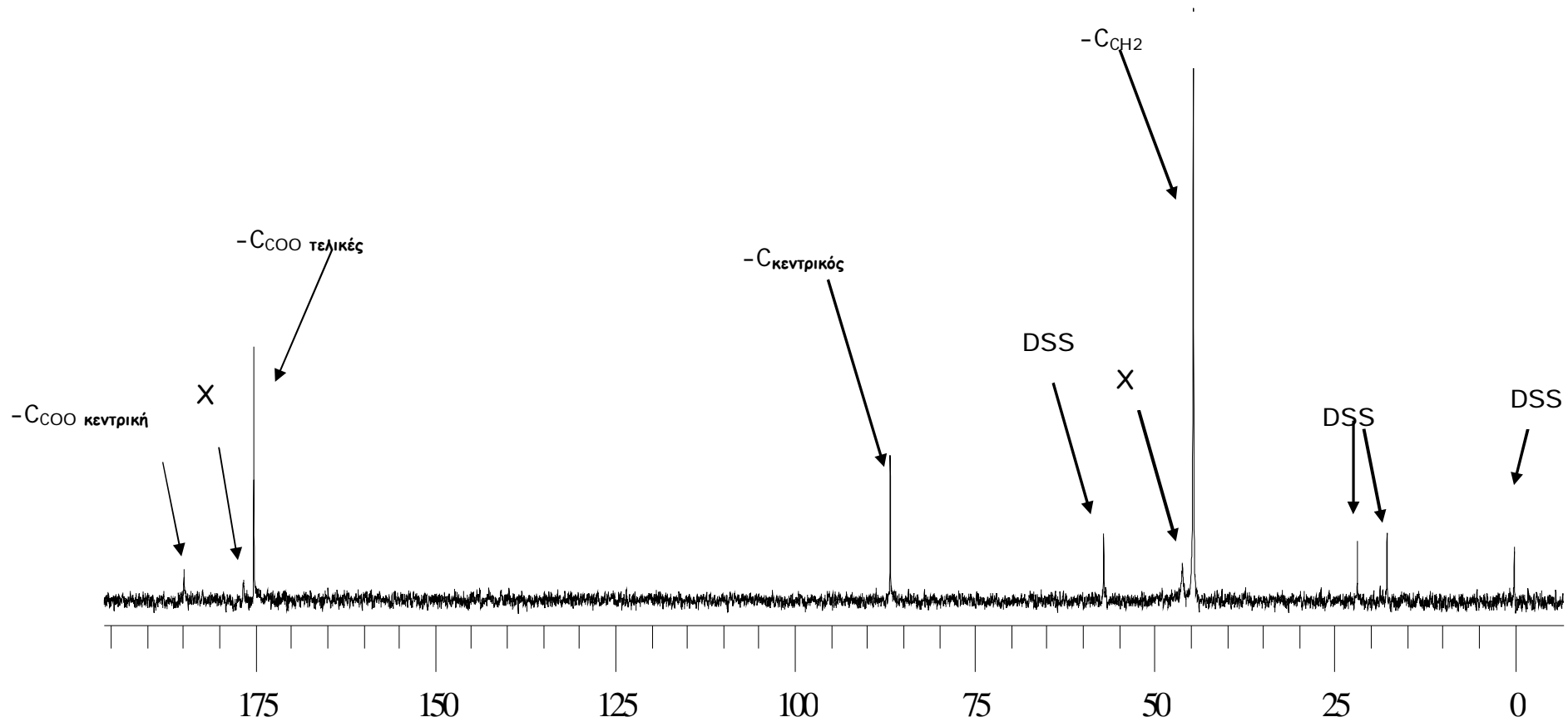
ΠΙΝΑΚΑΣ 12

	3c	κιτρικό pH=3,5	4b	Κιτρικό pH=5	5a	κιτρικό pH=6,5
-C _{CH2}	44.6 ppm	46.2ppm	45.6 ppm	47.2 ppm	48.0 ppm	48.5 ppm
-C _{κεντ.}	86.7 ppm	76.4 ppm	86.8 ppm	77.1 ppm	87.2 ppm	77.9 ppm
-C _{COO}	175.2 ppm	177.1 ppm	176.6 ppm	179.1 ppm	181.5 ppm	181.70 ppm
	184.9 ppm	181 ppm	185.8 ppm	182.5 ppm	186.3 ppm	184.4 ppm

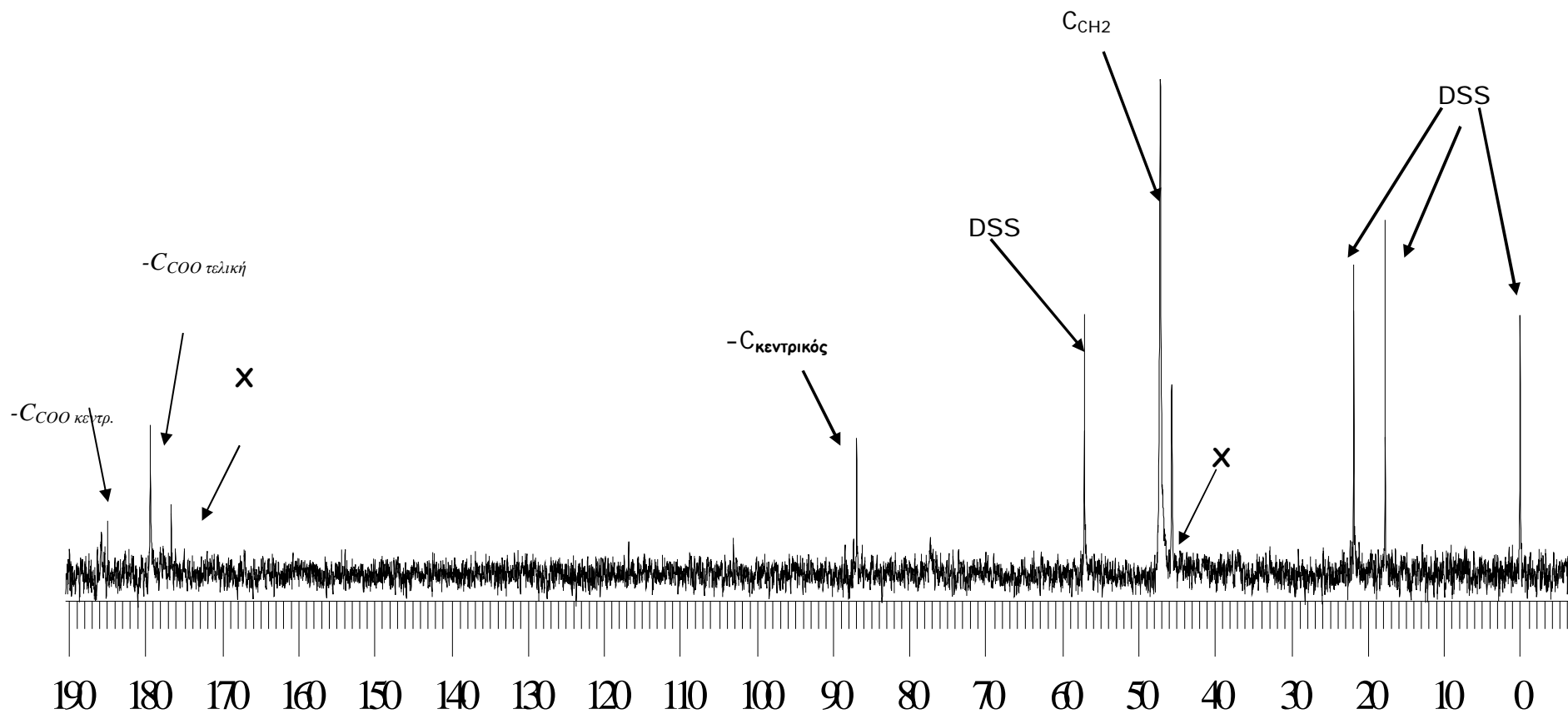
Στην ένωση **4b**, μια καρβοξυλική ομάδα από τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες είναι πρωτονιωμένη ενώ η άλλη είναι αποπρωτονιωμένη. Με τη διαφοροποίηση αυτή μεταξύ των δύο τελικών καρβοξυλικών ομάδων, στο φάσμα ^{13}C NMR θα αναμένονταν δύο σήματα για τις δυο μεθυλενικές ομάδες και δύο σήματα για τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες. Όμως, στο φάσμα της ένωσης **4b**, παρατηρείται ένα σήμα για κάθε μια από τις προαναφερθείσες ομάδες. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην γρήγορη ενδομοριακή ανταλλαγή του πρωτονίου μεταξύ των τελικών καρβοξυλικών ομάδων.

Στα φάσματα ^{13}C NMR των **3c**, **4b** και **5a** η μεγάλη μετατόπιση του σήματος του κεντρικού άνθρακα του κιτρικού ιόντος, πιθανώς οφείλεται στον ιονισμό της αλκοολικής ομάδας του κιτρικού ιόντος.

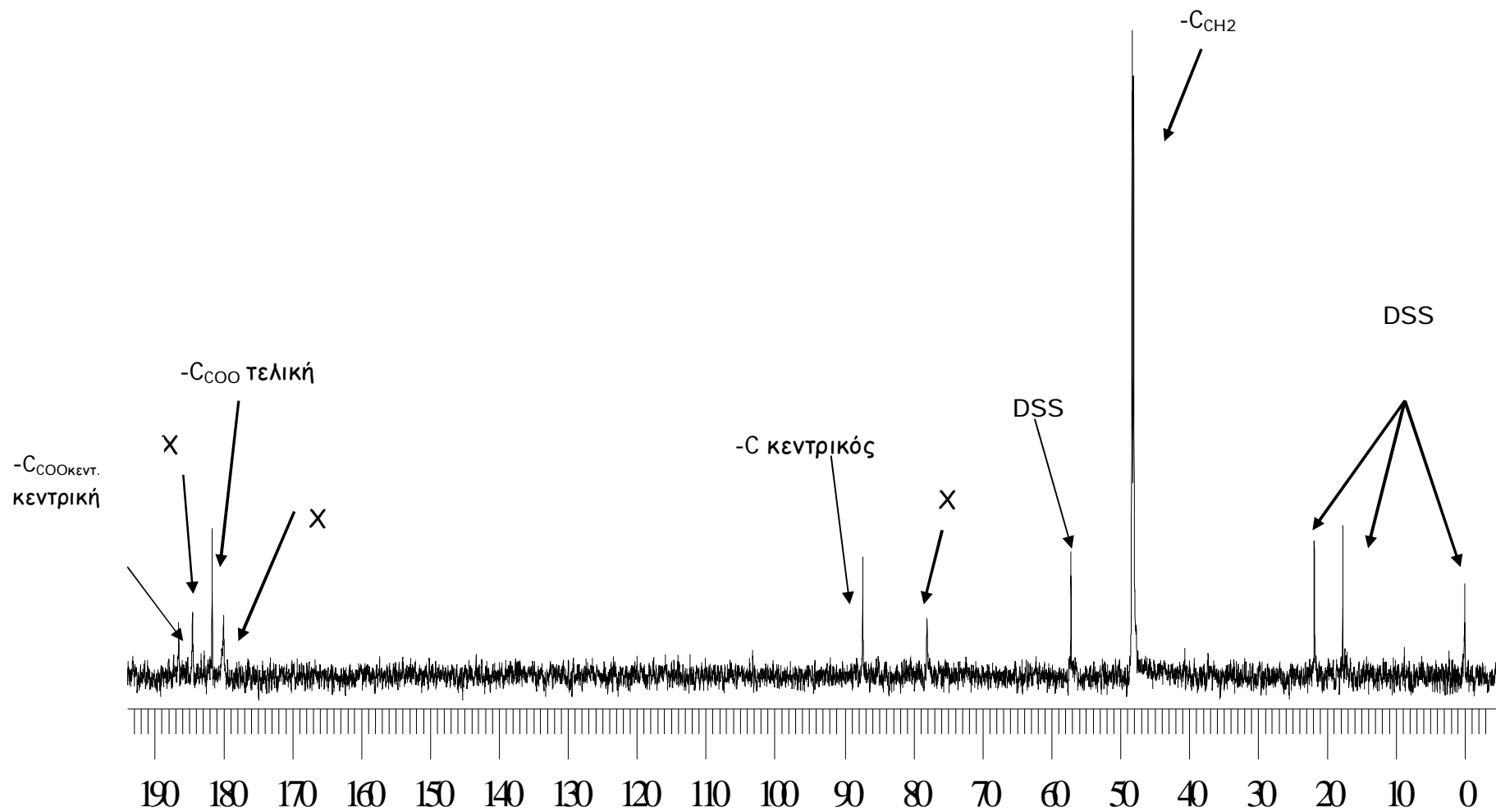
Επιπλέον, μελέτη των φασμάτων ^{13}C των ενώσεων **3c**, **4b** και **5a** σε σχέση με το χρόνο, δείχνει ότι παραμένουν σταθερά για περισσότερο από μια μέρα, με τις κορυφές που αποδίδονται στο ελεύθερο κιτρικό οξύ να μην αυξάνουν σε ένταση σε σχέση με αυτές του συμπλόκου. Η τελευταία παρατήρηση δείχνει ότι η ύπαρξη του κιτρικού οξέος στο διάλυμα δεν οφείλεται στην συνεχόμενη αποσύνθεση των συμπλόκων (τουλάχιστον για το χρόνο που πραγματοποιήθηκε το πείραμα), αλλά στην αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ των ειδών βαναδίου στο διάλυμα.



Σχήμα 5: Το φάσμα ^{13}C της ένωσης **3b** σε D_2O



Σχήμα 6: Το φάσμα ^{13}C της ένωσης **4b** σε D_2O



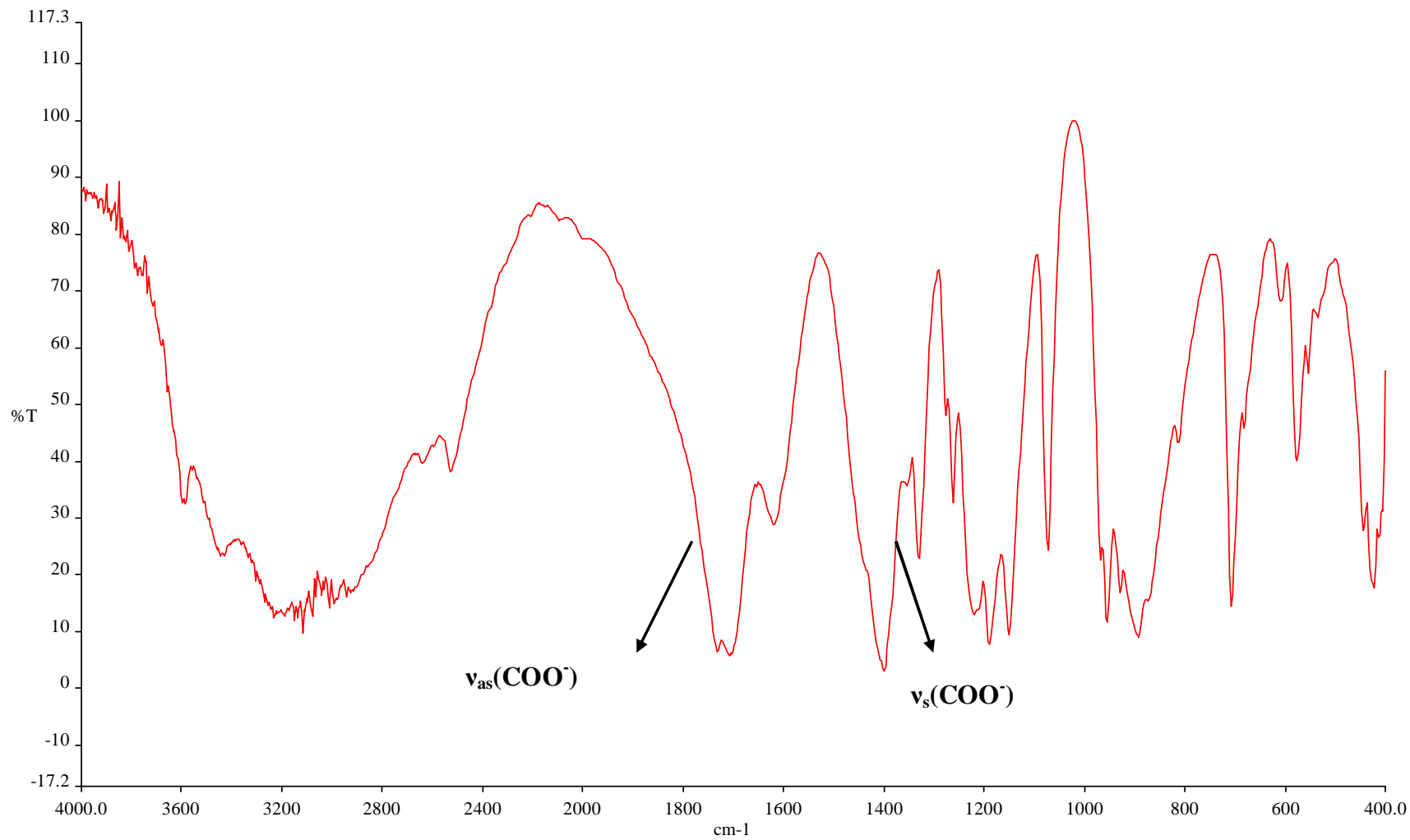
Σχήμα 7: Το φάσμα ^{13}C της ένωσης **5a** σε D_2O

5.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

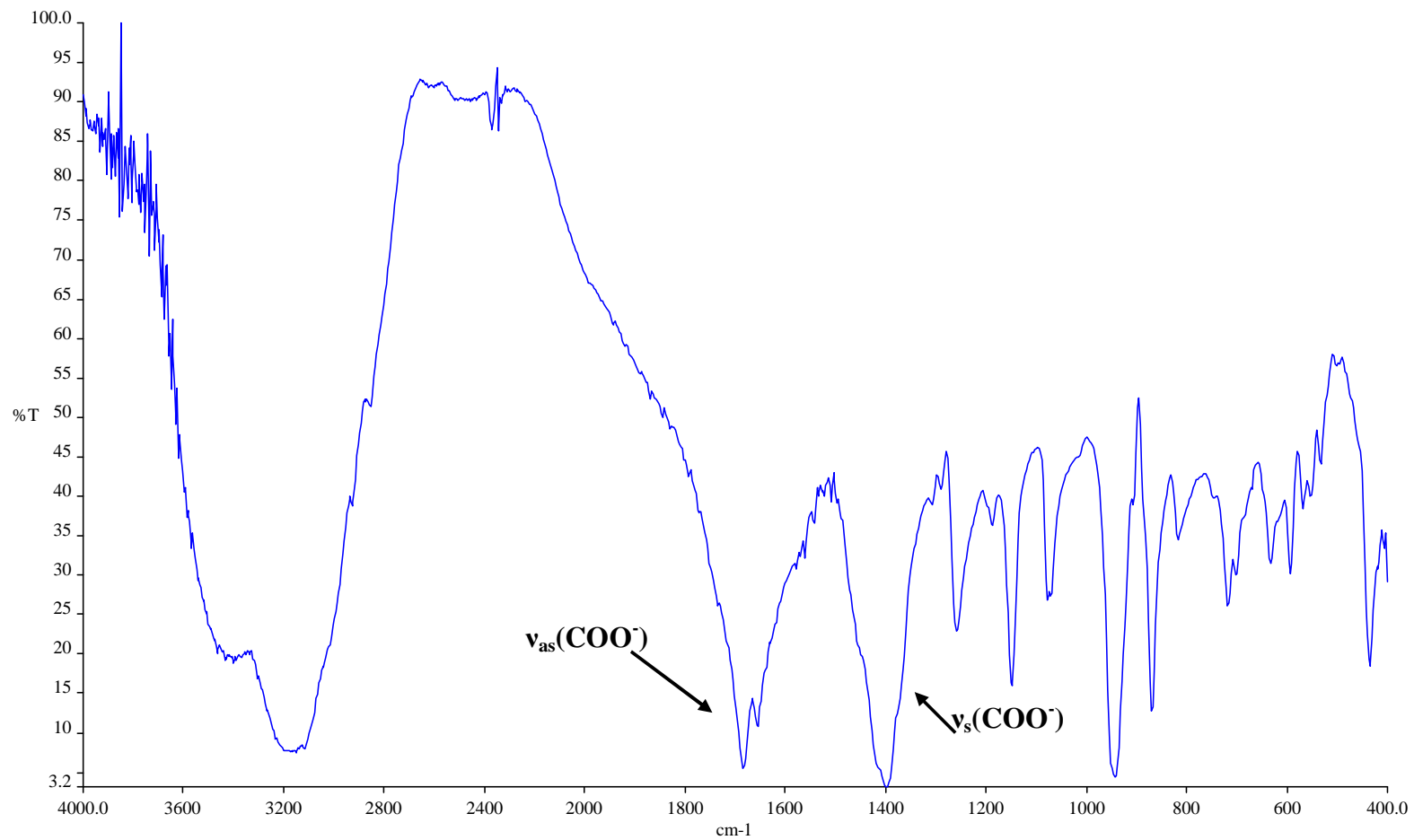
Τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων **3a-3d**, **4a**, **4b** και **5a** σε KBr επιβεβαιώνουν την ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων. Τα φάσματα FT-IR των **3c**, **4b** και **5a** παρουσιάζονται στα σχήματα 8, 9 και 10 αντίστοιχα. Οι αντισυμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ των καρβοξυλικών ομάδων εμφανίζονται στην περιοχή ($1733\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$), ($1719\text{-}1649\text{ cm}^{-1}$) και ($1631\text{-}1569\text{ cm}^{-1}$) για τις **3a-3d**, **4a-4b** και **5a** αντίστοιχα (πίνακας 13). Οι συμμετρικές δονήσεις τάσεως $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται στην περιοχή ($1489\text{-}1329\text{ cm}^{-1}$), ($1408\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$) και 1400 cm^{-1} για τις **3a-3d**, **4a-4b** και **5a** αντίστοιχα. Οι δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές του ελεύθερου κιτρικού οξέος. Επίσης, η διαφορά των συχνοτήτων των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων ($\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-)\text{-}\nu_s(\text{COO}^-))$) είναι μεγαλύτερη από 200 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες με το βανάδιο με μονοδοντικό τρόπο,¹⁵ γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα.^{1,2,3} Επιπλέον, η δόνηση $\nu(\text{VO}_2^+)$ για την ομάδα VO_2^+ και για τα τρία σύμπλοκα εμφανίζεται στην περιοχή $936\text{-}868\text{ cm}^{-1}$. Οι συχνότητες αυτές είναι στο εύρος των δονήσεων που παρατηρούνται σε άλλα διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου.^{3,16} Επίσης οι παραπάνω συχνότητες είναι σε συμφωνία με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα σύμπλοκα που περιέχουν το κιτρικό ανιόν συναρμοσμένο με διάφορα μεταλλικά ιόντα.¹⁷

ΠΙΝΑΚΑΣ 13

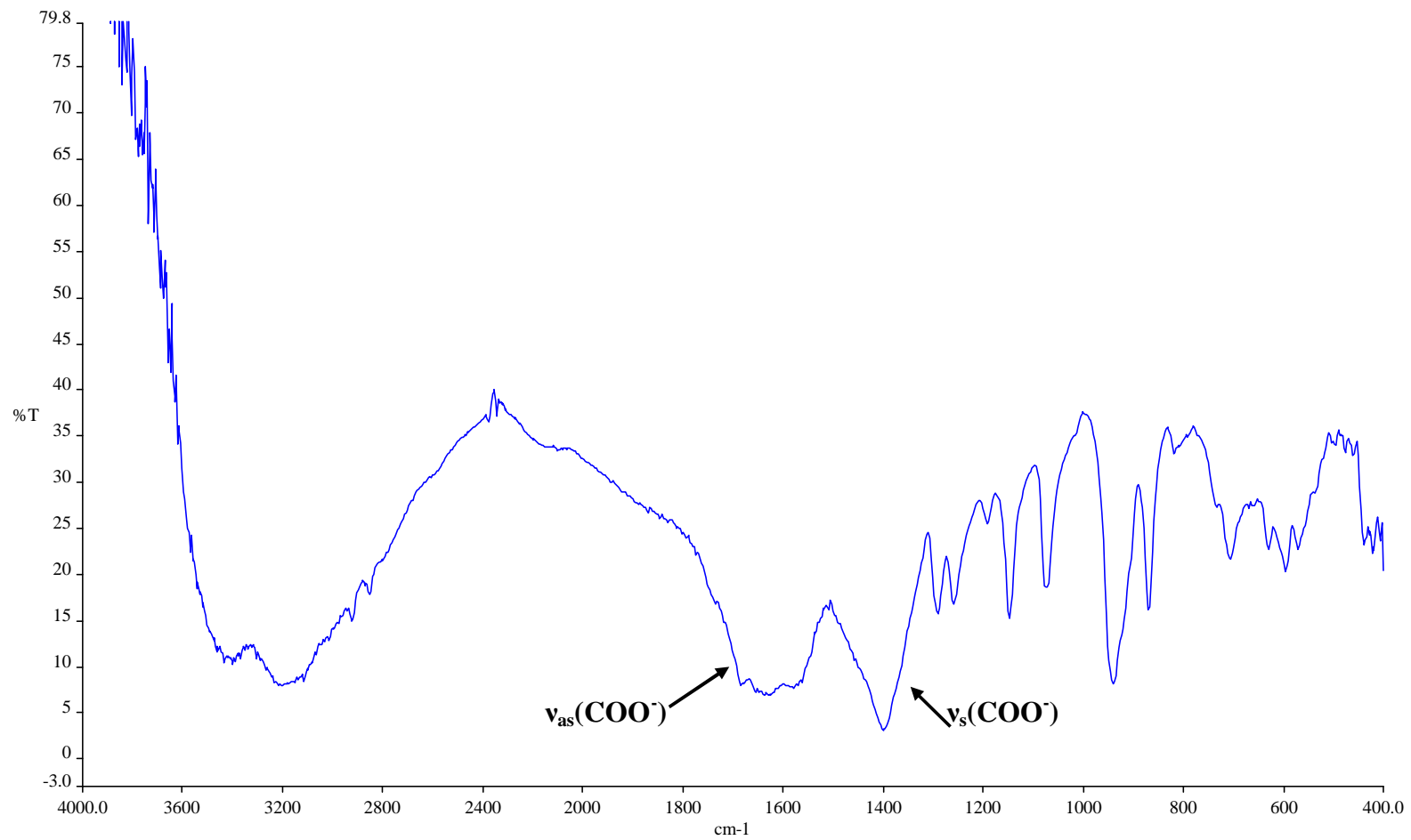
	3a	3b	3c	3d	4a	4b	5a
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1730-1709 cm^{-1}	1724-1655 cm^{-1}	1732-1626 cm^{-1}	1733-1618 cm^{-1}	1719-1649 cm^{-1}	1690-1650 cm^{-1}	1631-1569 cm^{-1}
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1411-1352 cm^{-1}	1431-1329 cm^{-1}	1402-1333 cm^{-1}	1489-1335 cm^{-1}	1408-1371 cm^{-1}	1400 cm^{-1}	1400 cm^{-1}
$\nu_{as}(\text{VO}_2^+)$	958 cm^{-1}	970 cm^{-1}	957 cm^{-1}	958 cm^{-1}	951 cm^{-1}	945 cm^{-1}	942 cm^{-1}
$\nu_s(\text{V=O})$	900 cm^{-1}	905 cm^{-1}	988 cm^{-1}	899 cm^{-1}	862 cm^{-1}	872 cm^{-1}	870 cm^{-1}



Σχήμα 8 : Φάσμα FT-IR της ένωσης **3c**



Σχήμα 9: Φάσμα FT-IR της ένωσης 4b



Σχήμα 10: Φάσμα FT-IR της ένωσης **5a**

5.7 Κυκλική Βολταμετρία

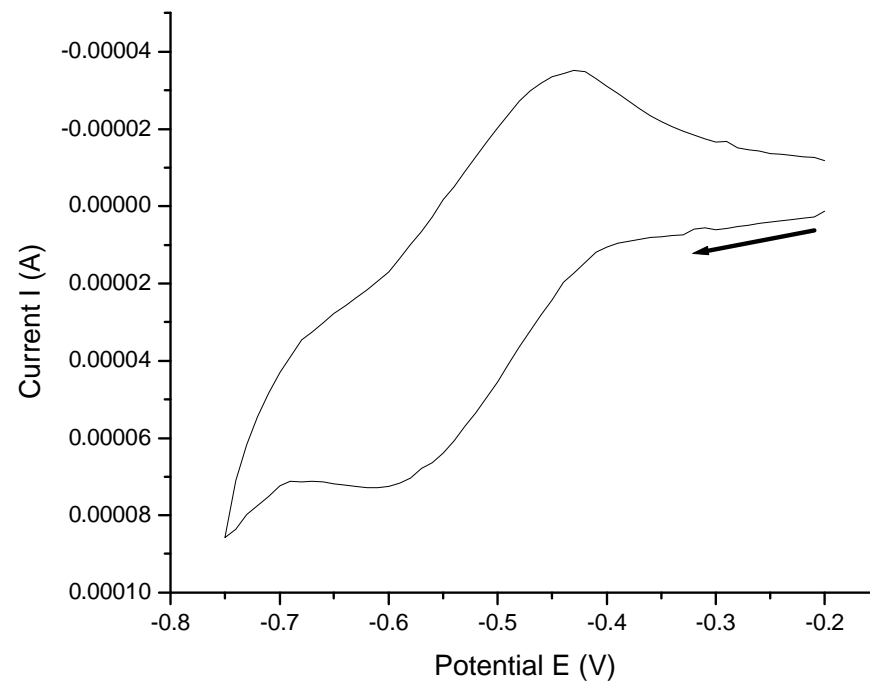
Προκειμένου να διευκρινιστεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ενώσεων $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**), $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) και $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**), μελετήθηκαν τα κυκλικά βολταμογραφήματα σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης. Η κυκλική βολταμετρία για τις ενώσεις **3c**, **4a** και **5a** πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 , με τη χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας ως ηλεκτροδίου εργασίας, και Ag/AgCl ως ηλεκτροδίου αναφοράς. Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **3c** με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 11) φανερώνει την ύπαρξη ημι-αντιστρεπτής διαδικασίας με $E_{1/2} = -517 \text{ mV}$. Στη σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά, με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1 \text{ V/sec}$, παρουσιάζεται καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -613 \text{ mV}$, το οποίο αντιστοιχεί στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Κατόπιν αλλαγής της φοράς σάρωσης στα -750 mV , εμφανίζεται ανοδικό κύμα, που παίρνει μέγιστη τιμή σε δυναμικό $E_{pa} = -421 \text{ mV}$. Η συνολική συμπεριφορά αντικατοπτρίζει πολύ πιθανόν οξειδωση του V(IV) σε V(V). Το ΔE μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Για $v = 0.05 \text{ V/sec}$, $\Delta E = 155 \text{ mV}$ (Πίνακας 14). Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} \approx 0.89 < 1$ και ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14							
ΕΝΩΣΗ	E_{pc1} (mV)	E_{pa1} (mV)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pc2} (mV)	E_{pa2} (mV)	v (V/sec)
(3c)	-593	-438	155	-516	-971	-680	0.05
	-613	-421	192	-517	-999	-676	0.1
	-644	-403	241	-524	-1.03	-648	0.2

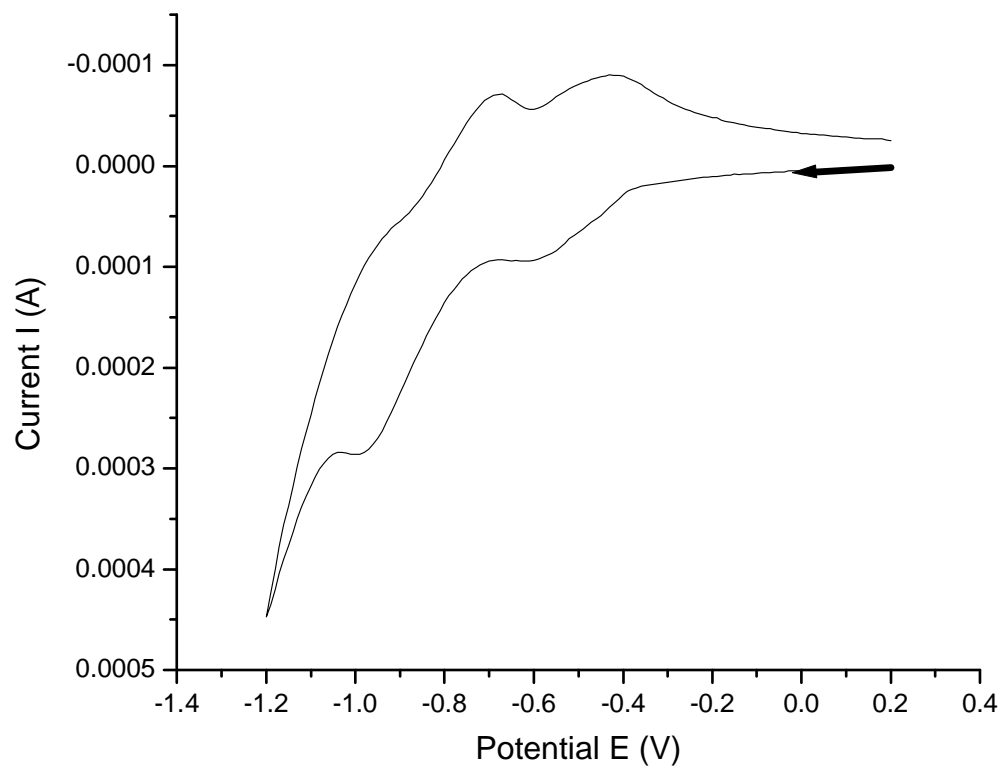
* Ηλεκτροχημικά δεδομένα για την ένωση **3c**.

* Οι τιμές E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl

Στο κυκλικό βολταμογράφημα σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού (Σχήμα 12), από 0.2 V – (-1.2 V), εμφανίζεται ένα επιπλέον καθοδικό κύμα, με $E_{pc} = -999$ mV, το οποίο είναι συζευγμένο με ένα ανοδικό κύμα με $E_{pa} = -676$ mV (Πίνακας 14). Το $\Delta E = 291$ mV, για $v = 0.05$ mV/s. Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} < 1$ και μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ επίσης μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Το E_{pc} μετατοπίζεται σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά, ενώ το E_{pa} σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι μη αντιστρεπτή και η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του δεύτερου ιόντος $V(V)$ σε $V(IV)$. Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που πραγματοποιείται περιλαμβάνει την μεταφορά περισσότερων του ενός ηλεκτρονίων.



Σχήμα 11: Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **3c** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 με σάρωση από -0.2V έως -0.75V , και ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1 \text{ V/sec}$. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.



Σχήμα 12: Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **3c** με σάρωση από 0.2 V έως τα -1.2 V, με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1$ V/sec. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.

Το κύμα στο κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**) με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 13) υποδεικνύει την ύπαρξη ημι-αντιστρεπτής διαδικασίας με $E_{1/2} = -530$ mV. Στη σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (από 0.0 V – (-0.8 V)), με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.05$ V/sec, παρουσιάζεται ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -578$ mV, το οποίο αντιστοιχεί στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Κατόπιν αλλαγής της φοράς σάρωσης στα -800 mV, εμφανίζεται ανοδικό κύμα, που παίρνει μέγιστη τιμή σε δυναμικό $E_{pa} = -479$ mV. Το κύμα αυτό αντιστοιχεί στην οξείδωση του V(IV) σε V(V). Το ΔE μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Για $v = 0.05$ V/sec το ΔE = 99 mV (Πίνακας 15). Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} \approx 0.94 < 1$ παραμένει σταθερός καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης, ενώ ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v \times C}}$ μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v \times C}$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 15									
ΕΝΩΣΗ	E_{pc1} (mV)	E_{pa1} (mV)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pc2} (mV)	E_{pa1} (mV)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	v (V/sec)
(4a)	-578	-479	99	-529	-878	-707	171	-792	0.05
	-586	-474	112	-530	-871	-683	188	-777	0.1
	-603	-452	151	-528	-888	-670	218	-779	0.2

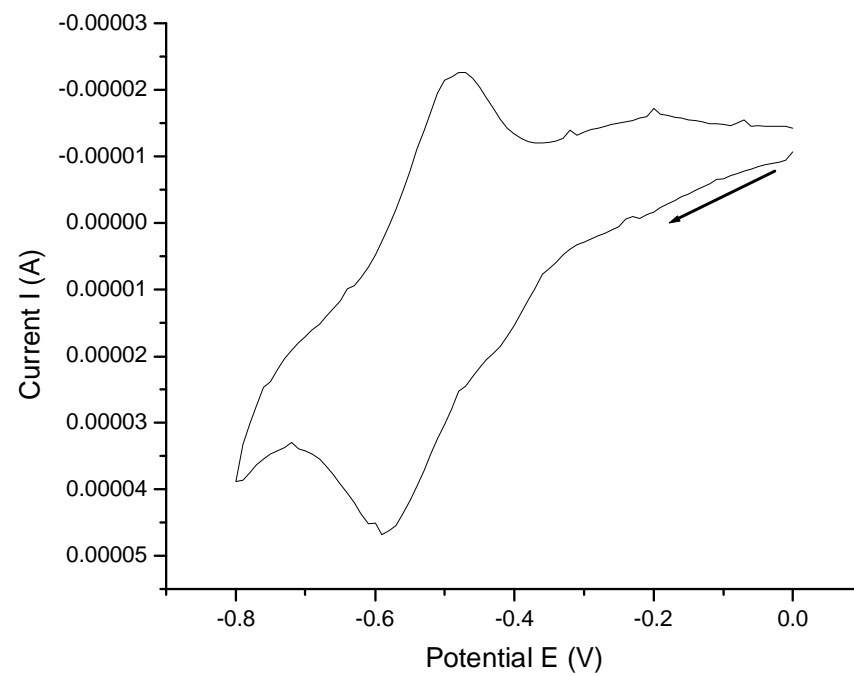
* Ηλεκτροχημικά δεδομένα της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**)

* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl

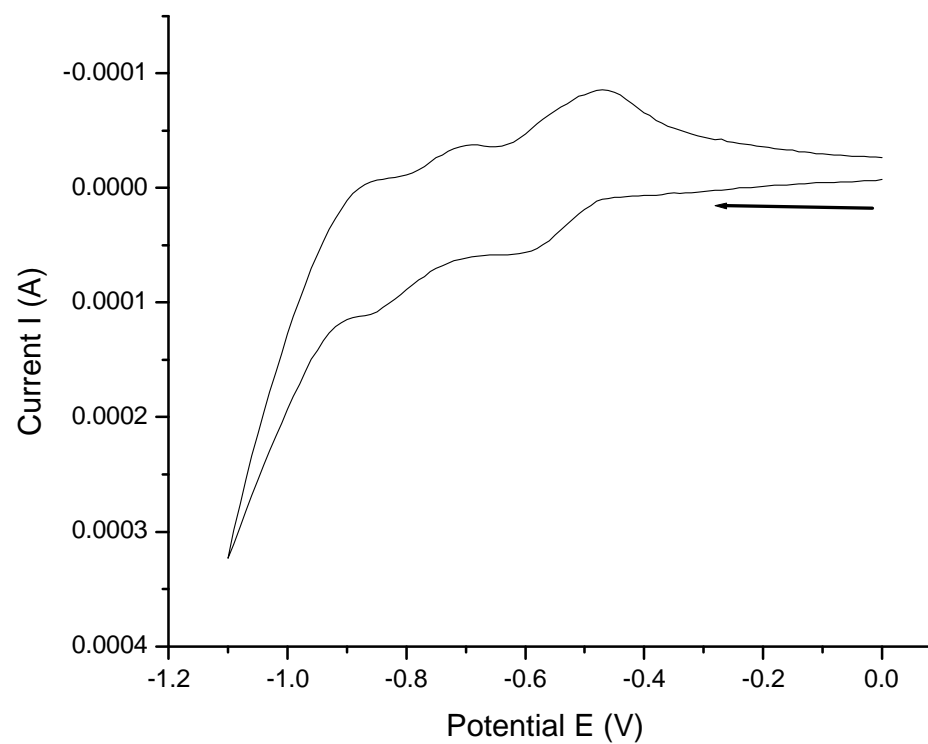
Το κυκλικό βολταμογράφημα της **4a** με σάρωση σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού (από 0.0 V – (-1.1 V)), παρουσιάζεται στο σχήμα 14. Στο κυκλικό αυτό βολταμογράφημα εμφανίζεται επιπλέον ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc2} = -878$ mV, ένα ανοδικό κύμα στα $E_{pa2} = -707$ mV για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.05$ V/sec (Πίνακας

15). Το $\Delta E = 171 \text{ mV}$, για ταχύτητα σάρωσης 0.05 V/sec . Ο λόγος $\frac{i_p_a}{i_p_c} < 1$ και

παραμένει σταθερός καθώς η ταχύτητα σάρωσης μεταβάλλεται. Ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι ημι αντιστρεπτή, με $E_{1/2}$ να κυμαίνεται από -792 mV έως -777 mV , για ταχύτητες σάρωσης από $0.05 - 0.2 \text{ V/sec}$ και η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο.



Σχήμα 13: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **4a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από 0 V έως -0.8 V, με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1$ V/sec. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.



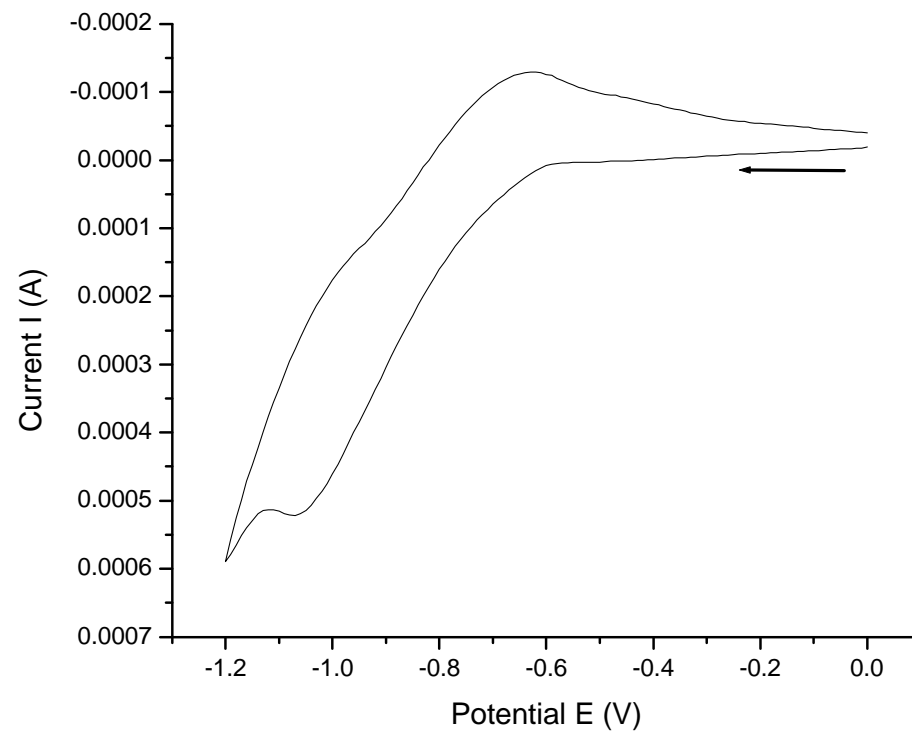
Σχήμα 14: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **4a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από 0.0 V έως -1.1 V, με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1$ V/sec. Σάρωση σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικών. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 15), παρουσιάζει ένα καθοδικό κύμα με $E_{pa} = -1016 \text{ mV}$, (για $v = 0.05 \text{ V/sec}$) συζευγμένο με ένα ανοδικό κύμα στα $E_{pc} = -674 \text{ mV}$ (Πίνακας 16). Ο λόγος $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} < 1$ και μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης αλλάζει. Ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Το ΔE μεταβάλλεται με τη ταχύτητα σάρωσης και για $v = 0,1 \text{ V/sec}$ ισούται με 438 mV . Το E_{pc} μετατοπίζεται σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά, και το E_{pa} σε λιγότερο αρνητικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι μη αντιστρεπτή και αποδίδεται στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι στην οξειδοαναγωγική διαδικασία που πραγματοποιείται συμμετέχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16			
ΕΝΩΣΗ	E_{pc} mV	E_{pa} mV	v V/sec
$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a)	-1016	-674	0.05
	-1060	-622	0.1
	-1160	-564	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**)

* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl



Σχήμα 15: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **5a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από 0.0 V έως -1.2 V, και ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.05$ V. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.

5.8 Συζήτηση

5.8.1 Σύγκριση των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4), και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5)

Σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4), και $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5) οδηγεί σε σημαντικές παρατηρήσεις όσον αφορά τις διαφορές και τις ομοιότητες των ειδών αυτών. Συγκεκριμένα, τα δομικά χαρακτηριστικά των 3, 4 και 5 που παραμένουν σταθερά είναι τα ακόλουθα: α) η επίπεδη μονάδα $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη από το pH στο οποίο τα σύμπλοκα συντέθηκαν και απομονώθηκαν και από τις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης που ακολουθήθηκαν, β) ο αριθμός οξείδωσης του βαναδίου είναι (5+), γ) η συμπληρωματική ομάδα του δακτυλίου $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$ δ) ο αριθμός συναρμογής του βαναδίου, που είναι 5, ε) η γεωμετρία του βαναδίου που είναι μεταξύ τετραγωνικής πυραμίδας και τριγωνικής διπυραμίδας, στ) ο τρόπος συναρμογής του κιτρικού ιόντος με το βανάδιο (το κιτρικό χρησιμοποιεί το οξυγόνο της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας για να συναρμοστεί με το ιόν του βαναδίου), ζ) η (1:1) αναλογία βαναδίου : κιτρικού στο ανιονικό σύμπλοκο, η) ο προσανατολισμός του συναρμοσμένου κιτρικού υποκαταστάτη σε σχέση με το δακτύλιο $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$, είναι σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστο από την παρουσία διαφορετικών κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα και από το βαθμό πρωτονίωσης του κιτρικού υποκαταστάτη, θ) η ύπαρξη ενός εκτεταμένου δικτύου από δεσμούς υδρογόνου που σταθεροποιούν το διπυρηνικό σύμπλοκο.

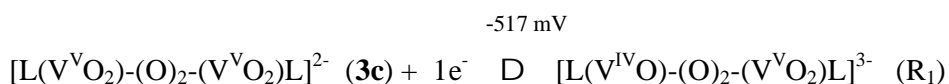
Τα δομικά χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τα τρία σύμπλοκα είναι τα εξής: α) ο βαθμός πρωτονίωσης του κιτρικού υποκαταστάτη που συναρμόζεται με το βανάδιο, β) το συνολικό φορτίο του ανιονικού συμπλόκου, όπου για το 3 είναι (2-), για το 4 είναι (4-) και για το 5 (6-).

Τέλος, μια πιο προσεκτική μελέτη των δομών των συμπλόκων δείχνει να υπάρχει μια συσχέτιση του φορτίου του ανιονικού συμπλόκου με τον βαθμό αποπρωτονίωσης του κιτρικού υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα, η πλήρης αποπρωτονίωση του κιτρικού υποκαταστάτη συνδέεται με συνολικό φορτίο του συμπλόκου (6-), τριπλή αποπρωτονίωση με φορτίο (4-) και διπλή αποπρωτονίωση με φορτίο (2-).

5.8.2 Κυκλική Βολταμετρία

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3c**), παρουσιάζει μια ημι-αντιστρεπτή διαδικασία, και μια μη αντιστρεπτή, εκείνο της ένωσης $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**), δείχνει ότι λαμβάνουν χώρα δύο ημι-αντιστρεπτές αναγωγικές διαδικασίες, ενώ εκείνο της $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) μια μη αντιστρεπτή.

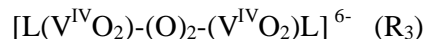
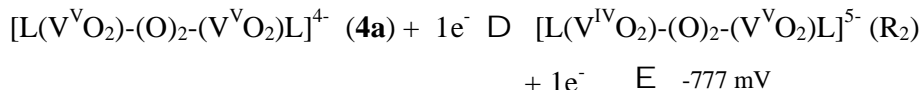
Στην ένωση **3c**, το πρώτο ημι-αντιστρεπτό κύμα που παρατηρείται με $E_{1/2} = -517 \text{ mV}$, αποδίδεται πολύ πιθανόν στην αναγωγή του ενός από τα δύο ιόντα βαναδίου από V(V) σε V(IV). Το γεγονός ότι η αναγωγική διαδικασία είναι ημι-αντιστρεπτή, υποδηλώνει ότι το είδος που σχηματίζεται από την αναγωγή, είναι σταθερό και ότι στο χρόνο που πραγματοποιείται το πείραμα (ταχύτητα σάρωσης) η δομή του δεν αλλάζει. Οπότε, η παραπάνω αναγωγική διαδικασία μπορεί πιθανώς να περιγραφεί με την παρακάτω εξίσωση:



Το δεύτερο μη αντιστρεπτό καθοδικό κύμα που παρατηρείται στα -999 mV (για $v = 0.1 \text{ V/sec}$), αποδίδεται στην αναγωγή του δεύτερου V(V) σε V(IV). Τα δεδομένα του πειράματος δείχνουν ότι λαμβάνει χώρα μια πολυηλεκτρονιακή διαδικασία. Επομένως, είναι πολύ δύσκολο να διευκρινιστεί ο μηχανισμός, με τα δεδομένα μόνο της κυκλικής βολταμετρίας. Πιθανώς το R_1 μετασχηματίζεται σε κάποιο άλλο είδος, στην αναγωγή του οποίου οφείλεται το δεύτερο καθοδικό κύμα.

Παρόμοια συμπεριφορά πιθανώς να ακολουθείται και στην ένωση **4a**. Το πρώτο ημι-αντιστρεπτό κύμα που παρατηρείται με $E_{1/2} = -530 \text{ mV}$ (για $v = 0.1 \text{ V/sec}$), μπορεί πολύ πιθανώς να αποδοθεί στην αναγωγή του ενός ιόντος βαναδίου από V(V) σε V(IV), ενώ το δεύτερο με $E_{1/2} = -777 \text{ mV}$ (για $v = 0.1 \text{ V/sec}$), ίσως να οφείλεται στην αναγωγή του δεύτερου ιόντος του βαναδίου από V(V) σε V(IV). Το ότι η διαδικασία που πραγματοποιούνται είναι ημι-αντιστρεπτές μάλλον οφείλεται στο ότι τα ενδιάμεσα σύμπλοκα που σχηματίζονται διατηρούν τη δομή τους στο χρόνο που λαμβάνει χώρα το πείραμα. (αυτό καθορίζεται από την ταχύτητα σάρωσης). Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αναγωγική διαδικασία που πιθανώς να λαμβάνει χώρα μπορεί να περιγραφεί με το παρακάτω διάγραμμα:

-530 mV



Για την επιβεβαίωση των παραπάνω οξειδοαναγωγικών διαδικασιών απαιτούνται επιπλέον μελέτες.

Στην ένωση **5a**, παρατηρείται μόνο ένα μη αντιστρεπτό καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -1060 \text{ mV}$, που αποδίδεται στην αναγωγή του βαναδίου V(V) σε V(IV). Το ότι το καθοδικό κύμα είναι μη αντιστρεπτό δείχνει ότι το σύμπλοκο **5a** αφού αναχθεί δεν διατηρεί τη δομή του, αλλά πιθανώς μετασχηματίζεται σε ένα άλλο είδος. Το νέο αυτό είδος στη συνέχεια επανοξειδώνεται, και στην διαδικασία αυτή οφείλεται το ανοδικό ρεύμα που παρατηρείται με $E_{pa} = -622 \text{ mV}$ ($v = 0.1 \text{ V/sec}$). Τα δεδομένα από την κυκλική βολταμετρία δείχνουν ότι, στην αναγωγή που πραγματοποιείται, συμμετέχουν περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια. Οπότε τα δεδομένα από την κυκλική βολταμετρία δεν είναι αρκετά για να προταθεί αξιόπιστος μηχανισμός αναγωγής του συμπλόκου **5a**.

Οι τιμές οι $E_{1/2}$, των συμπλόκων **3c**, **4a**, και η τιμή E_{pc} του **5a**, είναι στο εύρος δυναμικού που παρατηρείται η αναγωγή του V(V) σε V(IV) σε άλλα σύμπλοκα του βαναδίου.¹⁸ Σύγκριση των $E_{1/2}$ των συμπλόκων **3c** (-517 mV), και **4a** (-530 mV), δείχνει ότι η αναγωγική διαδικασία πραγματοποιείται σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά για το σύμπλοκο **3c**, γεγονός που δείχνει ότι το σύμπλοκο **4a** ανάγεται πιο δύσκολα από το **3c**. Αυτό υποδηλώνει ότι το σύμπλοκο **4a** είναι πιο σταθερό από το σύμπλοκο **3c** ως προς την αναγωγή και η διαφοροποίηση αυτή πιθανώς να οφείλεται στο μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο του συμπλόκου **4a** (4-) από αυτό του **3c** (2-). Οι βαθύτερες αιτίες πρέπει να αναζητηθούν στην ηλεκτρονική κατανομή των δύο συμπλόκων σε συνδυασμό με την ενεργειακή κατανομή των μοριακών τροχιακών τους. Για τον σκοπό αυτό απαιτούνται εκτεταμένες θεωρητικές μελέτες. Η τιμή E_{pc} του καθοδικού ρεύματος του συμπλόκου **5a**, (-1060 mV, $v = 0.1 \text{ V/sec}$) δείχνει ότι το σύμπλοκο αυτό ανάγεται σε πολύ αρνητικά δυναμικά, σε σχέση με τα σύμπλοκα **3c** και **4a**, γεγονός που δείχνει ότι είναι πολύ πιο σταθερό ως προς την αναγωγή από αυτά. Ένας πιθανός λόγος της παραπάνω συμπεριφοράς είναι το μεγάλο αρνητικό φορτίο του συμπλόκου **5a** που είναι (6-). Άλλοι λόγοι σχετίζονται με την

ηλεκτρονική κατανομή των τριών συμπλόκων σε συνδυασμό με την ενεργειακή κατανομή των μοριακών τροχιακών τους. Για τον σκοπό αυτό απαιτούνται και στην περίπτωση αυτή εκτεταμένες θεωρητικές μελέτες.

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι τα τρία σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 5+, είναι συναρμοσμένα με το ίδιο υποκαταστάτη, έχουν την ίδια γεωμετρία συναρμογής, και διαφέρουν μόνο ως προς την πρωτονίωση του κιτρικού ιόντος. Παρουσιάζουν δε εντελώς διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά.

Επίσης, από όλα τα παραπάνω διαφαίνεται ότι ίσως υπάρχουν ορισμένα σταθερά είδη του βαναδίου με μικτή οξειδοαναγωγική κατάσταση τα R₁, R₂, τα οποία δεν έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί ακόμα. Επίσης, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής βρίσκονται στο εύρος δυναμικού που πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες στα βιολογικά συστήματα, γεγονός που δείχνει ότι τα σύμπλοκα **3c**, **4a** και **5a**, αντικατοπτρίζουν διαλύτες μορφές βαναδίου που μπορούν να συμμετέχουν σε βιολογικές διαδικασίες, οι οποίες ενέχονται σε διάφορα βιολογικά συστήματα.

5.8.3 Αλληλομετατροπές σε σχέση με το pH και δομικές συσχετίσεις

Βασιζόμενοι στις δομές των τριών συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**3**), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**4**), $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**), προκύπτει μια ενδιαφέρουσα σχέση μεταξύ του φορτίου των ανιονικών συμπλόκων και του βαθμού πρωτονίωσης των δύο κιτρικών υποκαταστατών που δεσμεύονται με το δακτύλιο $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, στο χαμηλό pH ~3.5 στο ανιονικό σύμπλοκο $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$, το κιτρικό ιόν που συναρμόζεται με το βανάδιο έχει και τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες πρωτονιωμένες, και έτσι το συνολικό φορτίο του είναι (2-). Στην περίπτωση του ανιονικού συμπλόκου $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$, και στα δύο κιτρικά ανιόντα οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες είναι μη συναρμοσμένες, με την μια να είναι πρωτονιωμένη και την άλλη όχι. Αυτό έχει αποτέλεσμα το φορτίο του ανιονικού συμπλόκου της **4** να είναι (4-). Τέλος, στο σύμπλοκο $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$, οι δύο μη συναρμοσμένες καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος είναι αποπρωτονιωμένες, και έτσι το συνολικό φορτίο του συμπλόκου είναι (6-). Έτσι έχουμε ότι α) πρωτονίωση– αποπρωτονίωση είναι χαρακτηριστικό κλειδί στην χημεία των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου, β) πρωτονίωση– αποπρωτονίωση οδηγεί

σε διακριτές δομές, γ) η προσθήκη και η απομάκρυνση των πρωτονίων γίνεται σε συγκεκριμένες θέσεις του συναρμοσμένου κιτρικού υποκαταστάτη, δ) με την απομάκρυνση δύο πρωτονίων από τους συναρμοσμένους κιτρικούς υποκαταστάτες, ανά σύμπλοκο, το ανιονικό φορτίο του συμπλόκου, με την αύξηση του pH, αυξάνεται κατά δύο.

Η pH-εξαρτώμενη μετατροπή των τριών ειδών βαναδίου **3**, **4** και **5**, αποκαλύπτει σημαντικά συμπεράσματα για την χημεία οξέος – βάσεως των συμπλόκων. Συγκεκριμένα, ο κεντρικός δακτύλιος $V^V_2O_2$ του διπυρηνικού συμπλέγματος παραμένει ανεπηρέαστος, καθώς γύρω από αυτόν εξελίσσεται η χημεία οξέος – βάσεως. Η παρατήρηση αυτή υποστηρίζει την άποψη ότι ο δακτύλιος $[(V^VO_2)_2O_2]^0$ είναι σταθερός και ότι πρωτονίωση και αποπρωτονίωση που λαμβάνουν χώρα στην σφαίρα συναρμογής του δεν επηρεάζει άμεσα αυτόν.

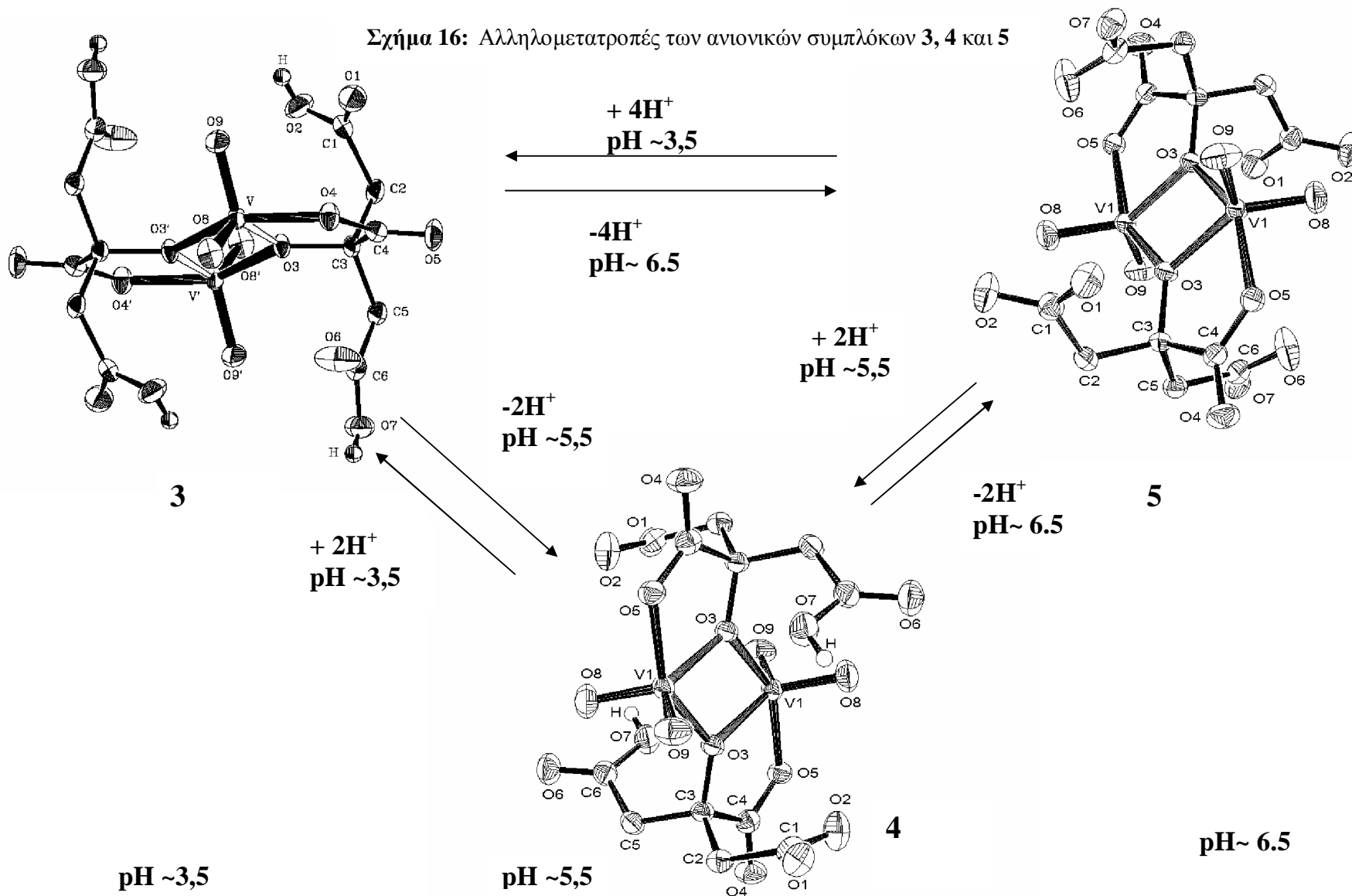
Επίσης εξετάζοντας σε βάθος τις παραπάνω μετατροπές, εμφανίζονται οι παρακάτω δυνατότητες πρωτονίωσης – αποπρωτονίωσης για το σύστημα βαναδίου V(V) με το κιτρικό α) η διαδικασία της pH-εξαρτώμενης (απο)πρωτονίωσης να περιλαμβάνει δύο στάδια πρωτονίων. Η περίπτωση αυτή έχει δύο διαφορετικές εναλλακτικές πορείες

- 1) διπλή (απο)πρωτονίωση γίνεται και στα δυο κιτρικά ιόντα που δεσμεύονται στο δακτύλιο $V^V_2O_2$. Ένα πρωτόνιο προστίθεται ή ελευθερώνεται από τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κάθε κιτρικού υποκαταστάτη που δεσμεύεται στο δακτύλιο $V^V_2O_2$. Έτσι, ο συνολικός αριθμός πρωτονίων που εμπλέκεται είναι δύο. Αυτό αντικατοπτρίζεται στην δομή του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$.
- 2) διπλή (απο)πρωτονίωση πραγματοποιείται σε ένα από τα κιτρικά ιόντα που δεσμεύονται στο δακτύλιο $V^V_2O_2$. Οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες του άλλου κιτρικού υποκαταστάτη παραμένουν πρωτονιωμένες. Η άποψη αυτή μπορεί να φανεί στην δομή του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_4(C_6H_6O_7)(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$.¹³

β) Η διαδικασία της pH-εξαρτώμενης (από)πρωτονίωσης να περιλαμβάνει ένα στάδιο πρωτονίου, όπως είχε προταθεί στο παρελθόν.¹³ Τέλος, στο σύστημα βαναδίου V(V)–κιτρικού, θα μπορούσε να πραγματοποιείται διπλή και μονή προσθήκη (αφαίρεση) πρωτονίου. Σε μια τέτοια ισορροπία θα μπορούσαν να συμμετέχουν γνωστά, αλλά και άλλα μη γνωστά διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου.

Συνεπώς, είναι πιθανώς ότι η παρούσα pH εξαρτώμενη μετατροπή μεταξύ των ανιονικών συμπλόκων **3**, **4** και **5**, μπορεί να είναι ένα κομμάτι από ένα πολύπλοκο παζλ. Συνεπώς, περισσότερη δουλειά απαιτείται για την σκιαγράφιση όλων των ειδών βαναδίου V(V)-κιτρικού. Στο σχήμα 16 παρουσιάζονται οι pH- εξαρτώμενες αλληλομετατροπές των συμπλόκων **3**, **4** και **5**.

Σχήμα 16: Αλληλομετατροπές των ανιονικών συμπλόκων 3, 4 και 5



5.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 47-59.
2. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3850-3858.
3. Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *93*, 161-173.
4. Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 193-197.
5. Wright, D. W.; Humiston, P. A.; Orme-Johnson, W. H.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4194-4197.
6. Zhou, Z.-H.; Yan, W.-B.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R.; Wan, J.-Z.; Hu, S.-Z. *J. Chem. Cryst.* **1995**, *25*, 807-811.
7. a) Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure Solving Program.*, **1986**, University of Göttingen, Germany, b) Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure Solving Program.*, **1986**, University of Göttingen, Germany.
8. Hambley, T. W.; Judd, R. J.; Lay, P. A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 345-351.
9. Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 97-102.
10. Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *Chinese Sci. Bull.* **1995**, *40*, 749.
11. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
12. Zhou, Z.-H.; Zhang, H.; Jiang, Y.-Q.; Lin, D.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *Trans. Metal Chem.* **1999**, *24*, 605-609.
13. Biagioli, M.; Strinna-Erre, L.; Micera, G.; Panzanelli, A.; Zema, M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 1-9.
14. Bourne, S. A.; Cruywagen, J. J.; Kleinhorst, A. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 2002-2004.
15. Deacon, G. B.; Philips, R.; Ciird. J. *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
16. a) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400, b) Vuletic, N.; Dzordjevic, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141
17. a) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C.P. Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 618-619, b) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Thosos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13266-13267.
18. Liu; Shi-Xiong; Gao; S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 81-84, b) Rao; S. N., Mishra; D. D., Maurya, R. C.; N Rao; N. *Polyhedron* **1997**, *16*, 1825-1829, c) Liu; Shi-

Xiong; Gao; S. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 149-154, d) Asgedom; G.; Sreedhaara; A.; Rao; P. *Polyhedron* **1995**, 14, 1873-1879, e) Mohan, M.; Holmes, S. M., Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2029-2034

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

6.1 Εισαγωγή

Από τη μελέτη της χημείας του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου προέκυψαν τα ανιονικά σύμπλοκα $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**6**)¹, $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (**7**) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**)² σε pH ~3.5, ~6 και ~6.5 αντίστοιχα. Το ανιονικό σύμπλοκο **6** απομονώθηκε με τη μορφή $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**)¹ και $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**)¹. Το ανιονικό σύμπλοκο **7** απομονώθηκε μόνο σε μια μορφή, την $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) και το **8** με τη μορφή $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**). Τα σύμπλοκα αυτά στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων X, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), ορατού - υπεριώδους (UV-Visible), και με στοιχειακή ανάλυση. Επίσης, μελετήθηκε η χημική τους συμπεριφορά με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας και η χημική τους δραστηριότητα ως συνάρτηση του pH.

6.2 Σύνθεση

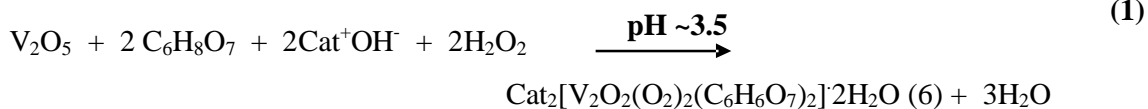
6.2.1 Σύνθεση των ανιονικών συμπλόκων $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**6**),

$[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (**7**) και

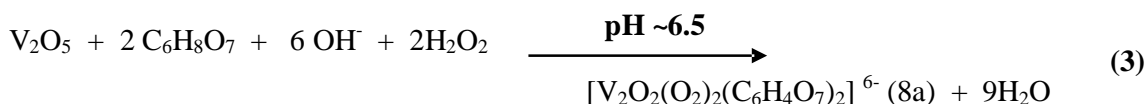
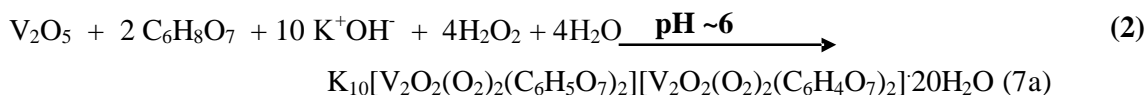
$[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**)

Τα ανιονικά σύμπλοκα $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (**6**), $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (**7**) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**) συντέθηκαν με δυο διαφορετικούς τρόπους. Η πρώτη μέθοδος σύνθεσης περιλαμβάνει την αντίδραση του V_2O_5 με το κιτρικό οξύ σε υδατικό διάλυμα και ρύθμιση του pH της αντίδρασης με διάλυμα βάσης, σε pH ~3.5 για τη σύνθεση του **6** (αντίδραση 1), σε pH ~6 για τη σύνθεση της ένωσης **7** (αντίδραση 2) και σε pH ~6.5 για τη σύνθεση της ένωσης **8** (αντίδραση 3). Το διάλυμα της βάσης είναι σημαντικό για δύο λόγους: α) για τη ρύθμιση του pH της αντίδρασης και β) για την παροχή των

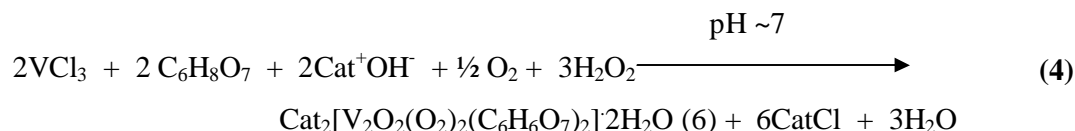
απαραίτητων κατιόντων προς εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου του κατιόντος. Στη συνέχεια, προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υπερόξο ειδών βαναδίου. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω:



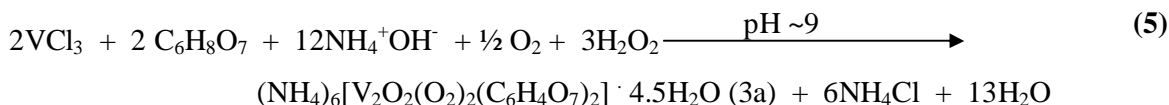
όπου Cat^+ είναι K^+ , NH_4^+



Επιπρόσθετα, οι ενώσεις **6a**, **6b** και **8a** παρασκευάστηκαν με τη χρήση VCl_3 ως αρχικού υλικού (μέθοδος Β). Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή το VCl_3 και το κιτρικό οξύ, αντέδρασαν παρουσία κατάλληλης βάσης σε $\text{pH} \sim 7$ και ~ 9 , για τα **6(a-b)** και **8** αντίστοιχα. Στη συνέχεια, στα μπλε διαλύματα που προέκυψαν (που όπως έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια, το μπλε διάλυμα αντιστοιχεί σε είδη βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 4+), προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία οδηγεί στην δημιουργία των υπερόξο συμπλόκων. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



όπου Cat^+ είναι K^+ , NH_4^+



Τέλος, προσθήκη αιθανόλης και τοποθέτηση των αντιδράσεων στους 4 °C, οδήγησε στην απομόνωση των κρυσταλλικών ενώσεων (**6a**), (**6b**), και (**7a**).

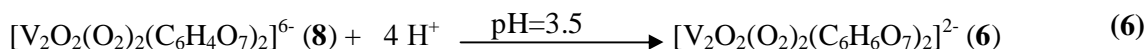
Τα σύμπλοκα **6a**, **6b**, **8a** είναι σταθερά στον αέρα για αρκετό χρονικό διάστημα, ενώ το **7a** είναι λιγότερο σταθερό για περίοδο περίπου 20 ημερών σε θερμοκρασία δωματίου. Το σύμπλοκο **7a** είναι ελαφρώς διαλυτό στο διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), N,N'-διμεθυλο φορμαμίδιο (DMF), ακετονιτρίλιο, και αδιάλυτο σε αλκοόλες (CH₃OH, i-PrOH) και το διχλωρομεθάνιο σε θερμοκρασία δωματίου ή/και κατόπιν θέρμανσης. Το σύμπλοκο είναι ευδιάλυτο στο νερό. Το σύμπλοκο **8a** είναι αδιάλυτο σε αλκοόλες (CH₃OH, i-PrOH), στο ακετονιτρίλιο, και στο διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), σε θερμοκρασία δωματίου. Το σύμπλοκο αυτό είναι ευδιάλυτο στο νερό.

6.2.2 Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των υπερόξο συμπλόκων σε σχέση με το pH

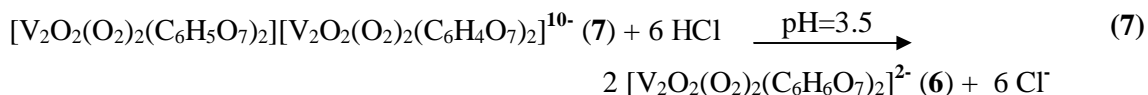
Βασιζόμενοι στην pH-εξαρτώμενη συσχέτιση των μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό οξύ, αναμένουμε μια ανάλογη συμπεριφορά από τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν οι pH-εξαρτώμενες μετατροπές μεταξύ των $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) και $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**), και μεταξύ των $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) και $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). Η μετατροπή μεταξύ των $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (**7**) και $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**)

δεν ήταν δυνατή, διότι τα ανιονικά αυτά σύμπλοκα ήταν με την μορφή διαφορετικών αλάτων.

Συγκεκριμένα, για την πραγματοποίηση της πρώτης μετατροπής, το σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) διαλύθηκε στο νερό και ρύθμιση του pH με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος στο ~3.5, οδήγησε στο σχηματισμό και την απομόνωση του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6b**). Η στοιχειομετρική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Στην περίπτωση της δεύτερης μετατροπής, διάλυση της ένωσης $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ στο νερό και ρύθμιση του pH ~3.5 με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό και την απομόνωση της ένωσης $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a). Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Εκτός από την σημαντικότητα της pH-εξαρτώμενης αλληλοσύνδεσης των υπερόξο συμπλόκων, οι προαναφερθέντες μετατροπές μπορεί να αποτελέσουν ένα επιπλέον τρόπο σύνθεσης των συμπλόκων **6**, **7** και **8**.

6.3 Πειραματικό Μέρος

6.3.1 Παρασκευή της $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (6a). Α μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 και 5 ml νερό. Στο προκύπτον μίγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα KOH 0.6 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι που σχηματίστηκε ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.3 N σε pH ~3.5. Κατόπιν, το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.50 ml, 4.9 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 20 min στο παγόλουτρο, και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα προσθέτοντας αιθανόλη (layering). Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.45 g (59%). Η στοιχειακή ανάλυση για την $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a) ($C_{12}H_{16}O_{22}K_2V_2$, MW = 692.33): Θεωρητικές τιμές % C, 19.78; H, 2.74; πειραματικές τιμές: C, 20.30; H, 2.62 %.

6.3.2 Παρασκευή της $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (6a). Β μέθοδος

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.090 g (0.57 mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.57 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.4 N στο pH ~7. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~6, και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.50 ml, 4.9 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για επιπλέον 30 min. Στη συνέχεια έγινε layering με αιθανόλη και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.12 g (60%). Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα ανήκουν στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a).

6.3.3 Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b). Α μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.10 mmol) V_2O_5 και 5 ml νερό και υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι να σχηματιστεί ένα λευκό γαλάκτωμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0.80 g (4.16 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.3 N σε pH ~ 3.5. Το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.50 ml, 4.9 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε για επιπλέον 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες, προσθέτοντας αιθανόλη (layering) σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.4 g (56%). Η στοιχειακή ανάλυση για την $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{N}_2\text{V}_2$, MW = 650.22): θεωρητικές τιμές %C, 22.15; H, 3.69; N 4.31. Πειραματικές τιμές: C, 22.28; H, 3.74; N 4.39%.

6.3.4 Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b). Β μέθοδος

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.090 g (0.57mmol) VCl_3 και 0.11 g (0.57 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα NH_4OH 1.0 N στο pH ~7. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~6, και το χρώμα του διαλύματος έγινε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.50 ml, 4.9 mmol). Το χρώμα του διαλύματος με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε πορτοκαλί. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για 30 min. Στη συνέχεια, προστέθηκε αιθανόλη (layering) και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.13g (70%). Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα ανήκουν στην ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b).

6.3.5 Παρασκευή της $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a). Α μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη τω 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 , 5 ml νερό και υδατικό διάλυμα KOH 0.6 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι που σχηματίστηκε ένα άχρωμο διάλυμα. Στη συνέχεια, προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.4 N σε pH ~6. Το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και κατόπιν προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.60 ml, 18 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε για επιπλέον 20 λεπτά στο παγόλουτρο και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δέκα μέρες, προσθέτοντας αιθανόλη σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.77 g (74 %). Στοιχειακή ανάλυση για την ένωση $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) ($C_{24}H_{58}O_{60}K_{10}V_4$, MW = 1901.52): Θεωρητικές τιμές % C, 15.15; H, 3.07; K, 20.56. Πειραματικές τιμές: C, 15.21; H, 3.10; K, 20.85.

6.3.6 Παρασκευή της $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a). Α μέθοδος

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 και 5 ml νερό και υδατικό διάλυμα αμμωνίας. 1.0 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι που σχηματίστηκε ένα λευκό γαλάκτωμα. Στη συνέχεια προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $C_6H_8O_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.6 N σε pH ~ 6. Το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ακολούθησε προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.60 ml, 18 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από οκτώ μέρες, προσθέτοντας αιθανόλη σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.30 g (36 %). Η στοιχειακή ανάλυση για την $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 4.5 H_2O$ ($C_{12}H_{41}N_6O_{24.5}V_2$, MW = 763.39): θεωρητικές τιμές % C, 18.86; H, 5.37; N, 11.00. Πειραματικές τιμές: C, 19.11; H, 5.75; N, 11.27%.

6.3.7 Παρασκευή της $((\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a). Β μέθοδος

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.20 g (1.13 mmol) VCl_3 και 0.25 g (1.3 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα NH_4OH 1.0 N στο pH ~9. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~8, και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (1.04 mL, 10.2 mmol). Το χρώμα του διαλύματος με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε πορτοκαλί. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για επιπλέον 15 min. Στη συνέχεια, προστέθηκε αιθανόλη (layering) και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από περίπου οκτώ μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.15 g (31%). Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα ανήκουν στην ένωση $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (6b).

6.3.8 Μετατροπή της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a) στην ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b)

0.14 g (0.19 mmol) της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a) διαλύθηκαν σε 4 ml νερό, σε σφαιρική φιάλη τοποθετημένη σε παγόλουτρο. Το pH του κόκκινου διαλύματος ήταν ~5.5. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με παγωμένο αραιό υδροχλωρικό οξύ 0.3 N σε ~3.5. Το χρώμα του διαλύματος έγινε σκούρο κόκκινο και το διάλυμα αναδεύτηκε για επιπλέον 15 min. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C και με προσθήκη αιθανόλης, μετά από οκτώ μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν κάτω από κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.04 g (34%). Με φασματοσκοπία FT-IR, επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα ανήκουν στην ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b).

6.3.9 Μετατροπή της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a)

0.12 g (0.063mmol) της ένωσης

$K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ διαλύθηκαν σε 3 ml νερό, σε σφαιρική φιάλη τοποθετημένη σε παγόλουτρο. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με παγωμένο αραιό υδροχλωρικό οξύ 0.3 N σε ~3.5. Το χρώμα του διαλύματος από κόκκινο έγινε κόκκινο-πορτοκαλί και το διάλυμα αφού αναδεύτηκε για επιπλέον 15 min, τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Με προσθήκη αιθανόλης (layering), μετά από δύο ώρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν κάτω από κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.04 g (41%). Με φασματοσκοπία FT-IR, επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα ανήκουν στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a).

6.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X

6.4.1 Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Μονοκρύσταλλοι με διαστάσεις $0.08 \times 0.15 \times 0.30 \text{ mm}^3$ από το **6a**, $0.10 \times 0.10 \times 0.30 \text{ mm}^3$ από το **6b**, $0.10 \times 0.10 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από το **7a**, και $0.06 \times 0.16 \times 0.36 \text{ mm}^3$ από το **8a** τοποθετήθηκαν σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Ο υπολογισμός των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας της **6a**, έδειξε ότι πρόκειται για την ένωση $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, που έχει περιγραφή πρώτα από την ομάδα της C. D'hoordzevic.³ Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν με περιθλασίμετρο της Crystal Logic με διπλό γωνιόμετρο και ακτινοβολία προερχόμενη από MoK_α για τα **6a**, **6b**, **7a**, **8a** με μονοχρώματα από γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, για τα υλικά **6a**, **6b** προσδιορίστηκαν, και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 24-25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες, σε εύρος και $24 < 2\theta < 54^\circ$ για το **6a**, και $11 < 2\theta < 23^\circ$ για τα **6b**, **7a** και **8a**. Οι σχετικές εντάσεις, για τις ενώσεις **6a**, **6b**, **7a** και **8a**, καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ - 2θ .

Κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις, για τις οποίες παρατηρήθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Για τα **6**, **7**, και **8** έχουν γίνει, διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **6**, **7**, **8** λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86⁴ και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F^2 με SHELXL-93.⁴ Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **6**, **7**, **8** ανευρέθησαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

	6b	7a	8a
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₂₂ V ₂	C ₂₄ H ₅₈ K ₁₀ O ₆₀ V ₄	C ₁₂ H ₄₁ N ₆ O _{24.5} V ₂
Formula Weight	650.22	1901.52	763.39
Temperature, °K	298	298	298
Wavelength	Mo K α 0.71073	Mo K α 0.71073	Mo K α 0.71073
Space group	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	C2/c
a (Å)	9.414(5)	9.818(9)	12.391(5)
b (Å)	12.172(7)	11.04(1)	15.737(7)
c (Å)	10.615(6)	16.29(2)	17.102(7)
α , deg		76.35(3)	
β , deg	109.28(2)	77.84(3)	110.84(1)
γ , deg		1622(3)	
V, (Å ³)	1148(1)	73.06 (3)	3117 (1)
Z	2	1	4
D _{calcd} /D _{measd} (Mg m ⁻³)	1.881/1.86	1.947/1.92	1.627 /1.63
Abs. Coeff. (μ), mm ⁻¹	0.925	1.330	0.703
Range of h,k,l	-11→10, -14→0, 0→12	-11→10, -13→12, -19→0	-14→13, -18→0
R ⁽¹⁾	0.0417 ⁽²⁾	0.0444 ⁽³⁾	0.0519 ⁽⁴⁾
R _w ⁽¹⁾	0.1139 ⁽²⁾	0.1102 ⁽³⁾	0.1475 ⁽⁴⁾

$$^{(1)} \mathbf{R} = \frac{\sum \|\mathbf{F}_o\| - \|\mathbf{F}_c\|}{\sum (\|\mathbf{F}_o\|)}, \text{ και } \mathbf{R}_w = \frac{\sqrt{\sum [w(\mathbf{F}_o^2 - \mathbf{F}_c^2)^2]}}{\sum [w(\mathbf{F}_o^2)^2]} ;$$

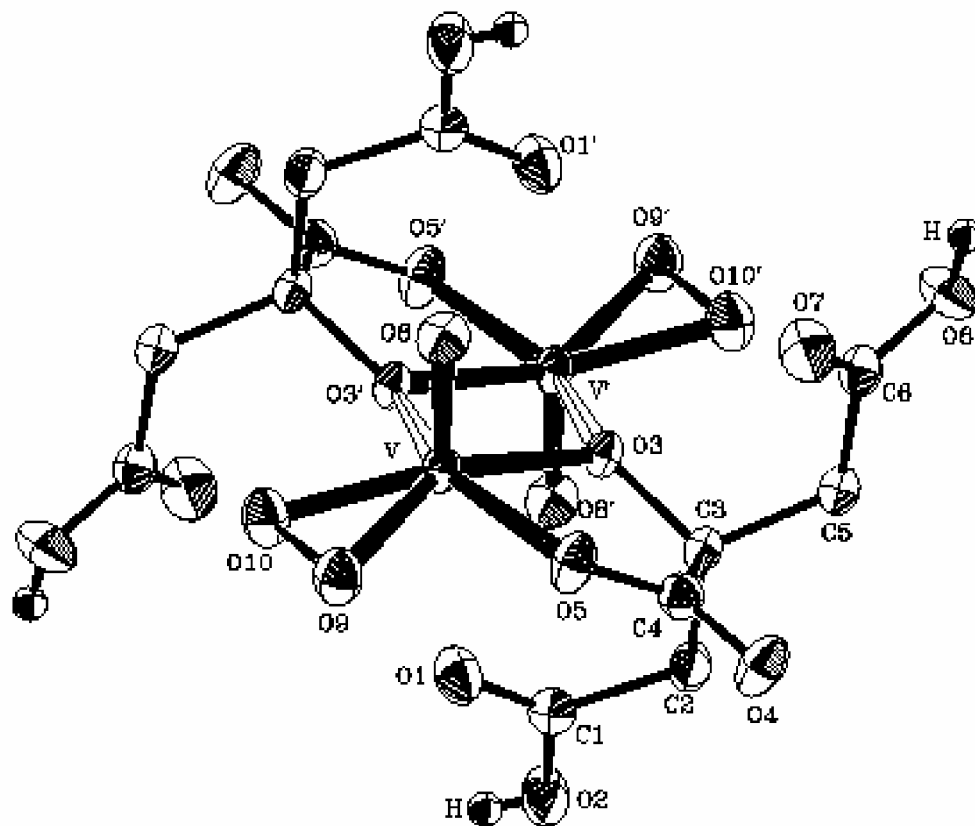
$$^{(2)} 1745 \text{ reflections με } I > 2\sigma(I); \quad ^{(3)} 4210 \text{ ανακλάσεις με } I > 2\sigma(I); \quad ^{(4)} 2223 \text{ ανακλάσεις με } I > 2\sigma(I)$$

6.4.2 Περιγραφή της δομής των συμπλόκων ενώσεων $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**) και $(NH_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**6b**)

Η ένωση **6b** κρυσταλλώνει στην κεντροσυμμετρική ομάδα συμμετρίας $P2_1/n$. Οι ενώσεις **6a** και **6b** αποτελούνται από το ίδιο ανιονικό σύμπλοκο και για το λόγο αυτό περιγράφονται μαζί. Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου **6** φαίνεται στο σχήμα 1. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών για το ανιονικό σύμπλοκο **6b**. Το ανιονικό σύμπλοκο $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (**6**), είναι ένα διμερές με δύο ιόντα βαναδίου V(V) και δυο κιτρικά ιόντα. Ο κεντρικός δακτύλιος αποτελείται από την επίπεδη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$, με τα δύο βανάδια να βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 5+, και να είναι γεφυρωμένα μέσω δύο οξυγόνων.

Τα οξυγόνα αυτά ανήκουν στις αλκοολικές ομάδες των δύο κιτρικών ιόντων. Επιπλέον, το κάθε βανάδιο συνδέεται με ένα οξυγόνο μέσω διπλού δεσμού, με το οξυγόνο της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ιόντος και με μια υπερόξο ομάδα O_2^{2-} . Το κάθε βανάδιο έχει δομή παραμορφωμένης πενταγωνικής πυραμίδας.

Σε όλες τις περιπτώσεις το κιτρικό οξύ είναι διπλά αποπρωτονιωμένο, συναρμόζεται με το ιόν του βαναδίου μέσω του οξυγόνου της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ανιόντος. Οι δύο αυτές ομάδες είναι αποπρωτονιομένες, οπότε και συναρμόζονται με το μεταλλικό ιόν. Οι κεντρικές καρβοξυλικές ομάδες των δυο κιτρικών ανιόντων δρουν σαν μονοδοντικοί υποκαταστάτες, αφού συναρμόζονται μέσω του ενός από τα δύο οξυγόνα. Οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες των κιτρικών ιόντων είναι πρωτονιομένες και έτσι δεν συναρμόζονται με το ιόν του βαναδίου, αλλά αιωρούνται μακριά από τη ρομβική μονάδα $V^V_2O_2$.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (6)

Οι αποστάσεις V=O του συμπλόκου **6b** (1.585(2) Å) είναι παρόμοιες με αυτές του $K_2[VO(O_2)(C_6H_6O_7)]_2 \cdot 2H_2O$ (**6a**) (1.601(1) Å),³ $(NH_4)_2[VO(O_2)(C_4H_4O_5)]_2 \cdot 2H_2O$ (1') (1.601(1)-1.603(1) Å),⁵ $K_2[\{VO(O_2)(L-tartH_2)\}_2(\mu-H_2O)] \cdot 5H_2O$ (2') (1.861(5) – 2.015(5) Å),⁶ $(Bu_4N)_2[V_2O_2(O_2)_2(L-lact)_2] \cdot 2H_2O$ (3') (1.830(8) – 2.049(6) Å),⁷ $(Cat)_4[VO(O_2)(C_4H_3O_5)]_2 \cdot nH_2O$ (**11**)⁸ (1.599(3)-1.606(2) Å) (Cat = K⁺, n=4 (12); Cat = NH₄⁺, n=3), $K_2[VO(O_2)(C_4H_4O_5)]_2 \cdot 2H_2O$ (1.591(2) Å) (**10**),⁸ καθώς και αυτές των μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό οξύ (Πίνακας 2).⁹

Επίσης, οι αποστάσεις V-O του βαναδίου με τα οξυγόνα της γέφυρας στην ένωση **6b** είναι (1.992(2)-2.034(2)) Å και είναι παρόμοιες με αυτές της **6a** ((1.991(1)-2.039(1) Å).

Στο ανιονικό σύμπλοκο $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_5)_2]^{2-}$ (**6**), οι μια από τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες αν και πρωτονιωμένη, βρίσκεται κοντά στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου V(V), με το ένα από τα οξυγόνα να βρίσκεται σε απόσταση 2.561(2) Å και 2.496(2) Å από το βανάδιο για τις **6a** και **6b** αντίστοιχα. Στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**)³ η ομάδα της Dhordjevic είχε προτείνει παλιότερα ότι η γεωμετρία συναρμογής του βαναδίου είναι πενταγωνική διπυραμίδα. Βασιζόμενοι, όμως, στις παραπάνω τιμές για τις αποστάσεις V-O, θεωρείται ότι η γεωμετρία συναρμογής κάθε βαναδίου είναι πενταγωνική πυραμίδα. Η θεώρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με παρόμοια δεδομένα για άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V).⁸ Τέλος, η απόσταση των οξυγόνων της υπερόξο ομάδας O(9)-O(10) είναι παρόμοια και στα δύο σύμπλοκα **6a** και **6b** 1.427 (2) Å και 1.426(3) Å αντίστοιχα.

Στην **6b** κιτρικός υποκαταστάτης υιοθετεί μια εκτεταμένη διαμόρφωση προκειμένου να συναρμοσθεί με το ιόν του βαναδίου. Τα άτομα άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5), και C(6) της ανθρακικής αλυσίδας είναι ομοεπίπεδα με την μεγαλύτερη απόκλιση να είναι 0.146 Å για τον C(3). Το επίπεδο της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας O(4)-C(4)-O(5) περιστρέφεται κατά ~11° έξω από το επίπεδο των O(3)-C(3)-C(4). Οι τιμές αυτές δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτές που παρατηρούνται στα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου με το κιτρικό.

Στο ισημερινό επίπεδο που καθορίζεται από τα O(3), O(3)', O(5), O(9), και το O(10), οι γωνίες γύρω από το βανάδιο κυμαίνονται από 44.59(9) ° μέχρι 83.86(8) °. Οι γωνίες γύρω από το βανάδιο που περιλαμβάνουν τον αξονικό υποκαταστάτη, το άτομο του οξυγόνου O(8), και τα άτομα που βρίσκονται στο ισημερινό επίπεδο κυμαίνονται από 95.2(1)-102.8(1)°. Τέλος, οι γωνίες ανάμεσα στο βανάδιο και στα οξυγόνα της υπερόξο ομάδας, στο τρίγωνο V-O(9)-O(10), είναι σχεδόν ίδιες (67.2(1)-68.2(1) °), γεγονός που υποδηλώνει την συμμετρική διάταξη της υπερόξο ομάδας στο βανάδιο.

Στις ενώσεις **6a** και **6b** υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Οι πιο χαρακτηριστικοί δεσμοί είναι οι παρακάτω HO(2)···O(9)' (-0.5-x, y-0.5, -0.5-z) = 2.150 Å με γωνία O(2)-HO(2)···O(9) 139.4 deg και οι αποστάσεις O(2)···O(9)' = 2.655 Å, HO(6)···O(4)' (0.5+x, 2.5-y, 0.5+z) = 2.000 Å με γωνία O(6)-HO(6)···O(4)' = 162.9 deg και η απόσταση O(6)···O(4)' = 2.725 Å, (Πίνακας 4) εξαιτίας των οποίων σχηματίζονται δυο δισδιάστατες επιφάνειες παράλληλες στο διαγώνιο ac επίπεδο. Οι δεσμοί αυτοί μαζί με τα μόρια του νερού και τα αμμωνιακά ιόντα (για το **6b**) φαίνεται ότι συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση του ανιόντος [V₂O₂(O₂)₂(C₆H₆O₇)₂]²⁻ (**6**).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

	V=O	V-O
K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₅) ₂] · 2H ₂ O (6a) ³	1.601(1)	1.991(1)-2.039(1)
(NH ₄) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₄ O ₅) ₂] · 2H ₂ O (6b) ¹	1.585(1)	1.992(2)-2.034(2)
K ₁₀ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂][V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₆ H ₄ O ₇) ₂]·20H ₂ O (7a)	1.603(3)	2.012(3)-2.047(3)
(A)	1.610(3)	2.025(3)-2.041(3)
(B)		
(NH ₄) ₆ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₆ H ₄ O ₅) ₂] · 4.5H ₂ O (8a) ²	1.597(3)	2.013(3)-2.055(3)
K ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂] · 4H ₂ O (11a) ⁸	1.606(2)	1.868(2)-2.248(2)
(NH ₄) ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (C ₄ H ₃ O ₅) ₂] · 3H ₂ O (11b) ⁸	1.599(3)	1.859(3)-2.294(3)
K ₂ [{VO(O ₂)(L-tartH ₂)} ₂ (μ-H ₂ O)]·5H ₂ O (2) ⁷	1.584(6)-1.588(5)	1.861(5)-2.015(5)
(Bu ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (L-lact) ₂] · 2H ₂ O (19) ⁶	1.600 (5)-1.605(6)	1.830(8)-2.049(6)
K ₄ [V ₂ O ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂] · 5.6H ₂ O (4a) ⁷	1.612(2)- 1.633(2)	1.966(2)- 2017(1)
(NH ₄) ₆ [V ₂ O ₄ (C ₆ H ₄ O ₇) ₂] · 6H ₂ O (5a) ⁹	1.617(2)-1.618(2)	1.968(2)- 2026(1)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3					
Μήκη (Å) και γωνίες [deg] δεσμών για την $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6b)					
V-O(3)	1.992(2)	O(3)-V-O(8)	102.63(9)	O(3)-V-O(3)'	72.45(8)
V-O(3)'	2.034(2)	O(3)-V-O(9)	146.65(9)	O(8)-V-O(3)'	99.2(2)
V-O(8)	1.585(2)	O(3)-V-O(10)	146.84(9)	O(9)-V-O(3)'	128.02(8)
V-O(9)	1.886(2)	O(8)-V-O(9)	100.7(1)	O(10)-V-O(3)'	83.86(8)
V-O(10)	1.873(2)	O(8)-V-O(10)	102.8(1)	O(5)-V-O(3)'	149.92(8)
V-O(5)	2.010(2)	O(5)-V-O(3)	77.93(8)	O(3)-V-O(1)	73.69(8)
V-O(1)	2.496(2)	O(5)-V-O(8)	95.2(1)	O(5)-V-O(1)	81.57(9)
V-V'	3.245(2)	O(5)-V-O(9)	76.52(9)	O(8)-V-O(1)	175.5(1)
		O(5)-V-O(10)	120.39(9)	O(9)-V-O(1)	81.65(8)
		O(9)-V-O(10)	44.59(9)	O(10)-V-O(1)	81.65(8)
				O(3)'-V-O(1)	85.17(8)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ 6b

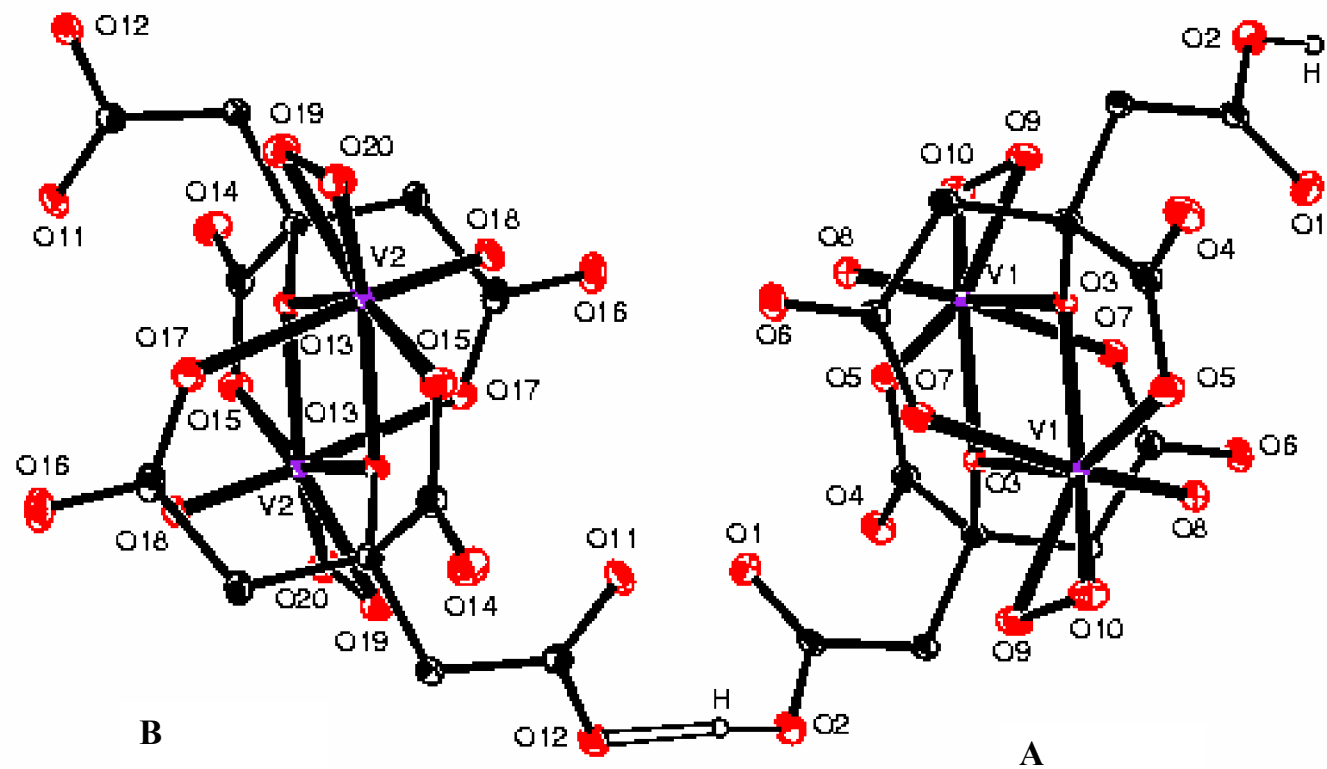
O(2)-HO(2)...O(9)'	2.150	2.655	139.4	-0.5-x, -0.5+y, -0.5-z
O(6)-HO(6)...O(4)'	2.000	2.725	162.9	0.5+x, 2.5-y, 0.5+z
N-HNA...O(8)'	2.278	2.868	133.9	-x 2-y, -z
N-HNB...OW'	1.720	2.843	174.9	-x, 1-y, 1-z
N-HNC...O(10)'	2.020	2.831	132.6	0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
N-HND...O(9)'	2.513	2.923	137.3	0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
N-HND...OW'	2.601	3.053	146.0	x, y, -1+z

6.4.3 Περιγραφή της δομής

$\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**)

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **7a** αποτελείται από διακριτά ανιόντα και κατιόντα καλίου. Το σύμπλοκο **7a** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα P1 με δύο μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος της ένωσης **7a** παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Επίσης, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους πίνακες 5 και 6 αντίστοιχα. Το ανιονικό σύμπλοκο **7a** αποτελείται από δυο διπυρηνικές υπομονάδες την A και την B. Κάθε διπυρηνική ομάδα περιέχει το δακτύλιο $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$, με δύο ιόντα βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση (5+). Οι δύο δακτύλιοι είναι όμοιοι μεταξύ τους και επίπεδοι λόγω παρουσίας κέντρου αναστροφής. Κάθε ρομβικός δακτύλιος αποτελείται από δύο οξυγόνα γέφυρας, τα οποία προέρχονται από της αλκοολικές ομάδες των δυο κιτρικών υποκαταστατών που προσδένονται στο δακτύλιο. Κάθε ιόν του βαναδίου συναρμόζεται με ένα άτομο οξυγόνου με διπλό δεσμό, με μια υπερόξο ομάδα O_2^{2-} και με άτομα οξυγόνου που προέρχονται από τον κιτρικό υποκαταστάτη.

Τα κιτρικά ιόντα που συμμετέχουν στη σφαίρα συναρμογής του κάθε βαναδίου στις δυο διπυρηνικές υπομονάδες του συμπλόκου **7**, διαφέρουν στον βαθμό πρωτονίωσης. Στη μια υπομονάδα (A) και τα δυο κιτρικά ιόντα είναι τριπλά αποπρωτονιωμένα. Στη δεύτερη υπομονάδα (B) τα δύο κιτρικά ιόντα είναι πλήρως αποπρωτονιωμένα. Παρά το βαθμό πρωτονίωσης του κιτρικού ιόντος, αυτό συναρμόζεται με το δακτύλιο V_2O_2 μέσω της κεντρικής αλκοολικής και καρβοξυλικής ομάδας και μέσω της μιας από τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες. Συνολικά, βάσει των παραπάνω, η γεωμετρία συναρμογής κάθε ιόντος βαναδίου και στις δυο υπομονάδες είναι πενταγωνική διπυραμίδα. Σε αυτή τη σφαίρα συναρμογής, η υπερόξο ομάδα βρίσκεται στο ισημερινό επίπεδο μαζί με τα δύο άτομα οξυγόνου της γέφυρας του δακτυλίου V_2O_2 , και τα οξυγόνα των κεντρικών καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού υποκαταστάτη. Στις αξονικές θέσεις βρίσκονται τα οξυγόνα που συνδέονται με διπλό δεσμό με το βανάδιο και η μια από τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες, που ανήκει στο ίδιο κιτρικό υποκαταστάτη με την προαναφερόμενη αλκοολική ομάδα. Τέλος, και στις δυο διπυρηνικές υπομονάδες, οι μη συναρμοσμένες τελικές καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται μακριά από το δακτύλιο $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$.



Σχήμα 2: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{10-}$ (7)

Λόγω της συνύπαρξης μιας πρωτονιωμένης και δυο αποπρωτονιομένων τελικών καρβοξυλικών ομάδων, στους κιτρικούς υποκαταστάτες, στις υπομονάδες A και B αντίστοιχα, εμφανίζεται ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό στην δομή του ανιονικού συμπλόκου **7**. Συγκεκριμένα, το πρωτόνιο της μη συναρμοσμένης καρβοξυλικής ομάδας της A υπομονάδας σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το οξυγόνο της αποπρωτονιωμένης μη συναρμοσμένης τελικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού υποκαταστάτη της γειτονικής δεύτερης υπομονάδας B.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του ανιονικού μη υπερόξο συμπλόκου $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (**4a**)^{9a} με τη μορφή του άλατος καλίου. Σε εκείνη την περίπτωση, όμως, το πρωτόνιο της μη συναρμοσμένης καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού ιόντος, δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με το οξυγόνο της μη συναρμοσμένης τελικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού υποκαταστάτη σε ένα γειτονικό ανιονικό μόριο της ίδιας μορφής. Με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια συνεχής αλληλουχία από διπυρηνικά είδη $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (**4a**), της ίδιας μορφής, συνδεδεμένα με δεσμούς υδρογόνου, σε μία διάσταση στην μοναδιαία κυψελίδα. Πάντως και στις δύο περιπτώσεις οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η απόσταση του δεσμού V-O στην **7a** είναι παρόμοια με αυτή που παρατηρείται σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V), όπως $(NH_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (1.873(2)-2.034(2) Å) (**6b**),¹ $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (1.873(1)-2.039(1) Å) (**6a**),⁴ $(NH_4)_4[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_5)_2] \cdot 3H_2O$ (1.859(3)-2.294(3) Å) (**8a**),² $K_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 4H_2O$ (1.868(2)-2.248(2) Å) (**11**),⁸ $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (1.869(2)-2.033(2) Å) (**10**),⁸ και τα μη υπερόξο σύμπλοκα $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**5a**) (1.966(2)-2.017(2) Å), $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**) (1.966(2)-2.017(2) Å)^{9b} $(NH_4)_2[V(O)_2(OC(CH_2CH_3)_2COO)]_2$ (**4'**) (1.973(1)-1.984(2) Å),¹⁰ και $Na_2[V_2O_4(C_4H_6O_3)_2] \cdot 7H_2O$ (**5'**) (1.990(1)-2.004(1) Å).¹¹

Η απόσταση του δεσμού V=O είναι παρεμφερής με αυτές που παρατηρούνται σε παρόμοια σύμπλοκα $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (1.597 Å) (**8a**).² Οι γωνίες στο σύμπλοκο **7a** είναι όμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε πλήθος από διπυρηνικά σύμπλοκα V_2O_2 , που παρουσιάζουν γεωμετρία παραμορφωμένης πενταγωνικής διπυραμίδας.^{2,3,8}

Στο ανιονικό σύμπλοκο **7a**, οι κιτρικοί υποκαταστάτες υιοθετούν μια εκτεταμένη διαμόρφωση με τη δέσμευσή τους στο ιόν του βαναδίου. Τα άτομα άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5), και C(6) της ανθρακικής αλυσίδας ανήκουν στο ίδιο επίπεδο, με τη μέγιστη απόκλιση να είναι 0.08 Å για τον C(3) στην A υπομονάδα και 0.09 Å για τον C(13) στην B υπομονάδα. Το επίπεδο που καθορίζεται από την κεντρική καρβοξυλική ομάδα O(4)-C(4)-O(5) περιστρέφεται κατά 19.8 ° έξω από το επίπεδο O(13)-C(13)-C(14) στην B υπομονάδα. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ, προτείνοντας έτσι σε όλες τις περιπτώσεις παρόμοια προσέγγιση του κιτρικού ιόντος στο μεταλλικό ιόν.^{2,8}

Η απόσταση V...V στο ανιόν **7a** είναι 3.260(1) Å στην A υπομονάδα και 3.244(1) Å στην B υπομονάδα. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό.^{2,3,8}

Τέλος, δέκα κατιόντα καλίου είναι παρόντα στην ένωση **7a**. Τα κατιόντα αυτά αντισταθμίζουν το τεράστιο (10-) αρνητικό φορτίο του ανιονικού συμπλόκου. Τα κατιόντα του καλίου είναι σε επαφή με τα οξυγόνα των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού ανιόντος, με την όξο ομάδα VO₂⁺, καθώς και με το οξυγόνα των μορίων του νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Η παρουσία ενός μεγάλου αριθμού (20) μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **7a** συνεισφέρει στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου (Πίνακας 7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 Μήκη δεσμών (Å) για την 7a			
V(1)-O(8)	1.603(3)	V(2)-O(18)	1.610(3)
V(1)-O(9)	1.884(3)	V(2)-O(20)	1.895(3)
V(1)-O(10)	1.889(3)	V(2)-O(19)	1.898(3)
V(1)-O(3)	2.012(3)	V(2)-O(13)"	2.025(3)
V(1)-O(5)	2.040(3)	V(2)-O(15)"	2.028(3)
V(1)-O(3)'	2.047(3)	V(2)-O(13)	2.041(3)
V(1)-O(7)	2.282(4)	V(2)-O(17)"	2.251(3)
O(3)-C(3)	1.444(5)	O(13)-C(13)	1.430(5)
O(5)-C(4)	1.283(5)	O(15)-C(14)	1.284(5)
O(7)-C(6)	1.263(5)	O(17)-C(16)	1.266(5)
O(9)-O(10)	1.428(4)	O(19)-O(20)	1.429(4)
C(1)-O(1)	1.214(5)	C(11)-O(11)	1.240(5)
C(1)-O(2)	1.306(5)	C(11)-O(12)	1.292(5)
C(1)-C(2)	1.514(6)	C(11)-C(12)	1.508(6)
C(2)-C(3)	1.531(5)	C(12)-C(13)	1.525(5)
C(3)-C(4)	1.532(6)	C(13)-C(14)	1.538(6)
C(3)-C(5)	1.537(5)	C(13)-C(15)	1.545(5)
C(4)-O(4)	1.242(5)	C(14)-O(14)	1.232(5)
C(5)-C(6)	1.530(5)	C(15)-C(16)	1.524(6)
C(6)-O(6)	1.246(5)	C(16)-O(16)	1.254(5)

ΠΙΝΑΚΑΣ 6			
Γωνίες [deg] δεσμών για την 7a			
O(8)-V(1)-O(9)	102.74(14)	O(18)-V(2)-O(20)	99.83(14)
O(8)-V(1)-O(10)	99.40(14)	O(18)-V(2)-O(19)	101.2(2)
O(9)-V(1)-O(10)	44.47(14)	O(20)-V(2)-O(19)	44.25(13)
O(8)-V(1)-O(3)	97.46(13)	O(18)-V(2)-O(13)"	98.06(13)
O(9)-V(1)-O(3)	151.03(12)	O(20)-V(2)-O(13)"	149.85(12)
O(10)-V(1)-O(3)	150.46(13)	O(19)-V(2)-O(13)"	151.82(12)
O(8)-V(1)-O(5)	93.10(14)	O(18)-V(2)-O(15)"	92.6(2)
O(9)-V(1)-O(5)	120.96(13)	O(20)-V(2)-O(15)"	77.65(13)
O(10)-V(1)-O(5)	77.15(12)	O(19)-V(2)-O(15)"	121.60(13)
O(3)-V(1)-O(5)	77.89(11)	O(13)"-V(2)-O(15)"	77.49(12)
O(8)-V(1)-O(3)'	96.47(13)	O(18)-V(2)-O(13)	96.23(13)
O(9)-V(1)-O(3)'	84.03(13)	O(20)-V(2)-O(13)	127.25(13)
O(10)-V(1)-O(3)'	128.24(12)	O(19)-V(2)-O(13)	83.45(13)
O(3)-V(1)-O(3)'	73.16(13)	O(13)"-V(2)-O(13)	74.16(13)
o(5)-V(1)-O(3)'	150.42(11)	O(15)"-V(2)-O(13)	151.21(11)
O(8)-V(1)-O(7)	173.69(12)	O(18)-V(2)-O(17)"	175.91(13)
O(9)-V(1)-O(7)	82.86(12)	O(20)-V(2)-O(17)"	82.21(12)
O(10)-V(1)-O(7)	82.50(12)	O(19)-V(2)-O(17)"	82.72(14)
O(3)-V(1)-O(7)	78.40(11)	O(13)"-V(2)-O(17)"	78.64(11)
O(5)-V(1)-O(7)	81.42(12)	O(15)"-V(2)-O(17)"	84.40(13)
O(3)'-V(1)-O(7)	86.93(12)	O(13)-V(2)-O(17)"	85.24(12)
V(1)-O(3)-V(1)'	106.84(13)		

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ 7a

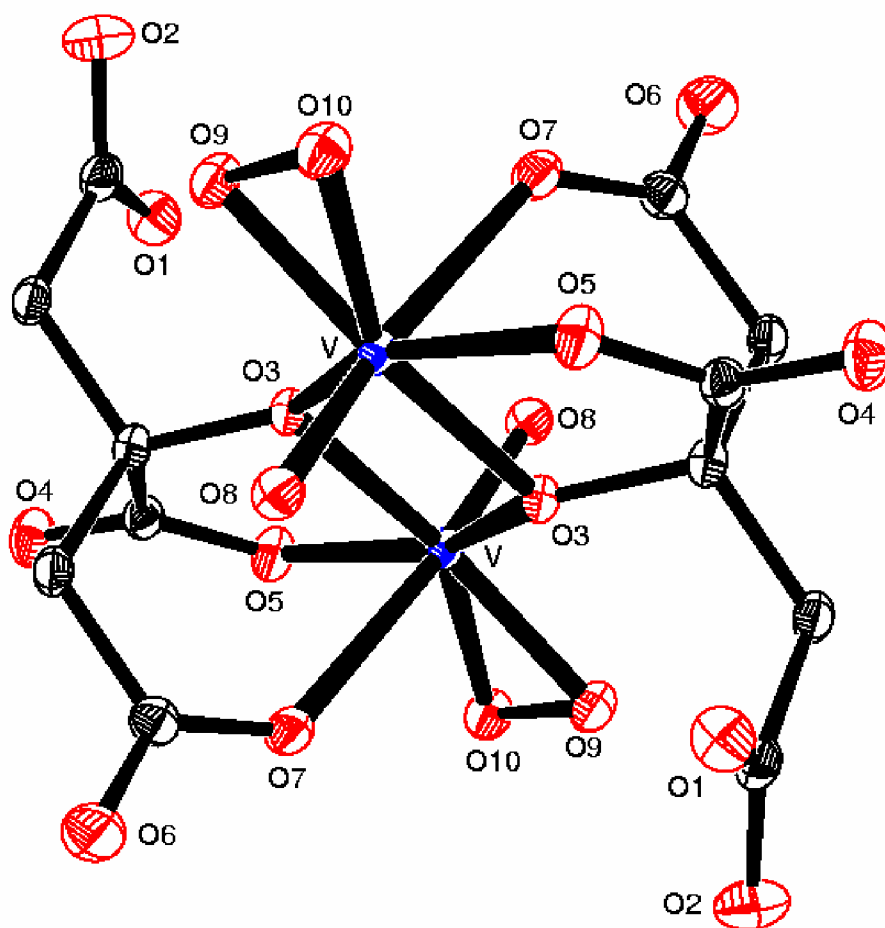
Interaction	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Symmetry operation
N1-HN1A ... O7	2.793	1.899	170.4	0.5-x, 0.5-y, -z
N1-HN1B ... O2	2.959	2.106	164.3	0.5+x, -0.5+y, z
N1-HN1C ... O2	2.852	2.029	17.94	-x, 1-y, -z
N1-HN1D ... OW2	3.167	2.194	173.2	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
N2-HN2A ... O6	2.887	1.864	178.1	0.5-x, 1.5-y, -z
N2-HN2B ... O10	2.977	2.200	178.0	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N2-HN2C ... OW2	2.953	1.951	156.3	x, y, z
N2-HN2D ... O1	2.877	2.034	169.2	x, y, z
N3-HN3A ... O1	2.855	2.021	167.8	x, y, z
N3-HN3B ... O6	3.096	2.229	164.1	x, 1-y, 0.5+z
N4-HN4A ... OW1	2.936	2.174	170.6	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N4-HN4B ... O2	2.906	2.159	160.3	-x, y, 0.5-z
OW1-HW1A ... O6	2.779	1.563	160.7	x, 1-y, 0.5+z
OW1-HW1B ... O5	2.695	1.660	144.4	x, y, z
OW2-HW2A ... O4	2.840	1.839	171.7	1-x, y, 0.5-z
OW2-HW2B ... OW1	2.850	1.770	157.0	x, y, z

6.4.4 Περιγραφή της δομής της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a)

Η κρυσταλλική δομή της 8a αποτελείται από διακριτά ανιόντα και αμμωνιακά κατιόντα. Το σύμπλοκο 8a κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα C2/c με τέσσερα μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιόντος 8 παρουσιάζεται στο σχήμα 3. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών δίνονται στον πίνακα 8. Το ανιονικό σύμπλοκο 8 αποτελείται από ένα ρομβικό δακτύλιο V_2O_2 με δύο ιόντα βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση (5+). Ο ρομβικός δακτύλιος είναι επίπεδος λόγω ύπαρξης κέντρου αναστροφής. Τα δύο οξυγόνα της γέφυρας προέρχονται από τις αλκοολικές ομάδες των δυο κιτρικών υποκαταστατών που πλησιάζουν τον δακτύλιο. Κάθε βανάδιο συνδέεται με διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου, με τις υπόλοιπες θέσεις συναρμογής να καταλαμβάνονται από τα οξυγόνα του κιτρικού υποκαταστάτη και της υπερόξο ομάδας O_2^{2-} .

Ο κιτρικός υποκαταστάτης που συμμετέχει στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος. Έτσι, οι κιτρικοί υποκαταστάτες συναρμολογούνται με το ιόν του βαναδίου μέσω των κεντρικών αλκοολικών και καρβοξυλικών ομάδων και μέσω της μιας από τις δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες. Η άλλη καρβοξυλική ομάδα αν και αποπρωτονιωμένη δεν συναρμολογείται με το βανάδιο. Η γεωμετρία συναρμογής γύρω από το ιόν του βαναδίου είναι πενταγωνική διπυραμίδα, με την υπερόξο ομάδα, τα δύο οξυγόνα γέφυρας και τα οξυγόνα της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας να βρίσκονται στο ισημερινό επίπεδο, και με το οξυγόνο που συνδέεται με διπλό δεσμό με το βανάδιο, και το οξυγόνο της τελικής καρβοξυλικής ομάδας να καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις.

Η απόσταση του δεσμού V-O στο σύμπλοκο 8a είναι παρόμοια με ανάλογες αποστάσεις που παρατηρούνται σε άλλα διπυρηνικά υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V), όπως τα $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.992(2)-2.034(2) Å) (6b),¹ $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a) (1.991(1)-2.039(1) Å)³ $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.859(3)-2.294(3) Å) (11b), $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.868(2)-2.248(2) Å) (11a),⁸ $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.869(2)-2.033(2) Å) (10a),⁸ και τα μη υπερόξο είδη όπως $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.966(2)-2.017(2) Å) (5a),^{9b} $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a) (1.966(2)-2.017(2) Å),^{9a} $\text{Cs}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14') (1.963(4)-2.016(4) Å),¹² $(\text{NH}_4)_2[\text{V}(\text{O})_2(\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{COO})_2]$ (4') (1.973(1)-1.984(2) Å),¹⁰ και $\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5') (1.990(1)-2.004(1) Å).¹¹



Σχήμα 3: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_5)_2]^{6-}$ (**8a**)

Η απόσταση του δεσμού V=O (1.597(3) Å) είναι παρόμοια με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα (Πίνακας 2).^{1,3,8,6} Η γωνίες του συμπλόκου **8a** είναι επίσης όμοιες με αυτές που παρατηρούνται σε αρκετά διπυρηνικά είδη βαναδίου V^V₂O₂, που παρουσιάζουν γεωμετρία πενταγωνικής δυπυραμίδας.⁸ Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι, αν και οι δυο μη συναρμοσμένες τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού υποκαταστάτη είναι αποπροτονιωμένες, ο κιτρικός υποκαταστάτης υιοθετεί μια εκτεταμένη διαμόρφωση με την όποια συναρμόζεται με το ιόν του βαναδίου.

Τα άτομα άνθρακα C(1), C(2), C(3), C(5), και C(6) της ανθρακικής αλυσίδας του κιτρικού είναι ομοεπίπεδα, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να είναι 0.08 Å για τον C(6). Το επίπεδο που ορίζεται από την κεντρική καρβοξυλική ομάδα O(4)-C(4)-O(5) περιστρέφεται κατά ~11.7 ° έξω από το επίπεδο O(3)-C(3)-C(4). Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου με το κιτρικό, γεγονός που δείχνει ότι σε όλες τις περιπτώσεις, ο κιτρικός υποκαταστάτης προσεγγίζει με παρόμοιο τρόπο το ιόν του βαναδίου

Η απόσταση του δεσμού V---V είναι 3.261(1) Å. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου με καρβοξύλια ((**6b**) 3.245(2) Å)¹, ((**6a**) 3.262(1) Å)³, ((**11a**) 3.254(2) Å).⁸

Τέλος, στο σύμπλοκο **8a** είναι παρόντα έξι αμμωνιακά κατιόντα, τα οποία εξισορροπούν το αρνητικό φορτίο 6- του ανιονικού συμπλόκου. Τα κατιόντα αυτά είναι σε επαφή με τα οξυγόνα των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού υποκαταστάτη και με τα οξυγόνα των μορίων του νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Η παρουσία των μορίων νερού στο πλέγμα συνεισφέρει στον σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου από δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι φαίνεται ότι σταθεροποιούν την δομή του συμπλόκου (Πίνακας 9).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8					
Μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση 8a					
V-O(8)	1.597(3)	O(8)-V-O(10)	99.91(13)	3)-O(3)-V'	127.6(2)
V-O(1)	1894(3)	O(8)-V-O(9)	101.44(13)	V-O(3)-V'	106.56(11)
V-O(9)	1.895(3)	O(10)-V-O(9)	44.34(12)	C(4)-O(5)-V	117.3(2)
V-O(3)	2.013(3)	O(8)-V-O(3)	98.06(12)	C(6)-O(7)-V	132.5(2)
V-O(5)	2.022(3)	O(10)-V-O(3)	150.26(11)	O(10)-O(9)-V	67.8(2)
V-O(3)'	2.055(3)	O(9)-V-O(3)	151.19(11)	O(9)-O(10)-V	67.8(2)
V-O(7)	2.322(3)	O(8)-V-O(5)	93.68(13)	O(2)-C(1)-O(1)	122.9(4)
O(3)-C(3)	1.431(4)	O(10)-V-O(5)	77.40(12)	O(2)-C(1)-C(2)	119.5(4)
O(3)-V'	2.055(3)	O(9)-V-O(5)	121.31(12)	O(1)-C(1)-C(2)	117.6(3)
O(5)-C(4)	1.282(5)	O(3)-V-O(5)	77.96(11)	C(1)-C(2)-C(3)	114.5(3)
O(7)-C(6)	1.260(5)	O(8)-V-O(3)'	97.78(12)	O(3)-C(3)-C(5)	111.5(3)
O(9)-O(10)	1.430(4)	O(10)-V-O(3)'	126.73(11)	O(3)-C(3)-C(2)	111.0(3)
C(1)-O(2)	1.262(5)	O(9)-V-O(3)'	83.01(11)	C(5)-C(3)-C(2)	109.7(3)
C(1)-O(1)	1.263(5)	O(3)-V-O(3)'	73.44(11)	O(3)-C(3)-C(4)	107.3(3)
C(1)-C(2)	1.509(5)	O(5)-V-O(3)'	150.37(10)	C(5)-C(3)-C(4)	107.6(3)
C(2)-C(3)	1.535(5)	O(8)-V-O(7)	173.66(12)	C(2)-C(3)-C(4)	109.6(3)
C(3)-C(5)	1.526(5)	O(10)-V-O(7)	83.05(11)	O(4)-C(4)-O(5)	124.1(3)
C(3)-C(4)	1.540(5)	O(9)-V-O(7)	84.62(11)	O(4)-C(4)-C(3)	120.4(3)
C(4)-O(4)	1.228(5)	O(3)-V-O(7)	77.03(10)	O(5)-C(4)-C(3)	115.3(3)
C(5)-C(6)	1.524(5)	O(5)-V-O(7)	81.44(11)	C(6)-C(5)-C(3)	115.1(3)
C(6)-O(6)	1.257(5)	O(3)'-V-O(7)	84.74(11)	O(6)-C(6)-O(7)	123.6(4)
		C(3)-O(3)-V	114.0(2)	O(6)-C(6)-C(5)	116.1(3)
				O(7)-C(6)-C(5)	120.2(3)

Πίνακας 9
Δεσμοί υδρογόνου της ένωσης 8a

Interaction	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (deg)	Symmetry operation
N1-HN1A ... O7	2.793	1.899	170.4	0.5-x, 0.5-y, -z
N1-HN1B ... O2	2.959	2.106	164.3	0.5+x, -0.5+y, z
N1-HN1C ... O2	2.852	2.029	17.94	-x, 1-y, -z
N1-HN1D ... OW2	3.167	2.194	173.2	0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
N2-HN2A ... O6	2.887	1.864	178.1	0.5-x, 1.5-y, -z
N2-HN2B ... O10	2.977	2.200	178.0	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N2-HN2C ... OW2	2.953	1.951	156.3	x, y, z
N2-HN2D ... O1	2.877	2.034	169.2	x, y, z
N3-HN3A ... O1	2.855	2.021	167.8	x, y, z
N3-HN3B ... O6	3.096	2.229	164.1	x, 1-y, 0.5+z
N4-HN4A ... OW1	2.936	2.174	170.6	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N4-HN4B ... O2	2.906	2.159	160.3	-x, y, 0.5-z
OW1-HW1A ... O6	2.779	1.563	160.7	x, 1-y, 0.5+z
OW1-HW1B ... O5	2.695	1.660	144.4	x, y, z
OW2-HW2A ... O4	2.840	1.839	171.7	1-x, y, 0.5-z
OW2-HW2B ... OW1	2.850	1.770	157.0	x, y, z

6.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ^{13}C

6.5.1 Στην Στερεά Κατάσταση

Τα φάσματα υψηλής ανάλυσης (MAS) NMR (Magic Angle Spinning) στερεάς κατάστασης μετρήθηκαν στα 75.47 MHz, σε φασματόμετρο Burkert MSL400, με ικανότητα υψηλής αποσύζευξης ^1H . Η τιμή του spinning για τα πειράματα magic angle spinning ήταν 4.2 kHz σε ήπια θερμοκρασία 25 °C. Τα φάσματα στερεάς κατάστασης ήταν αποτέλεσμα 1024 (**6b**) και 512 (**8a**) σαρώσεων. Τα φάσματα δίνονται αναφορικά με την μεθανόλη, που εμφανίζει σήμα στα 45.17 ppm.

Το φάσμα MAS ^{13}C -NMR της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) (Σχήμα 4) παρουσιάζει ευδιάκριτες κορυφές για τα διάφορα άτομα άνθρακα του κιτρικού ανιόντος. Συγκεκριμένα, στην περιοχή υψηλού πεδίου εμφανίζονται δύο κορυφές, ενώ στην περιοχή χαμηλού πεδίου εμφανίζονται τρεις επιπλέον κορυφές. Τα σήματα στην περιοχή υψηλού πεδίου (40.0 και 44.8 ppm), αποδίδονται στους δύο μεθυλενικούς άνθρακες του κιτρικού υποκαταστάτη, που συνδέονται με τις τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος. Η κορυφή στα 86.6 ppm αποδίδεται στο κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος, με τον οποίο είναι συνδεδεμένη η κεντρική ομάδα του καρβοξυλίου. Στην περιοχή χαμηλού πεδίου, όπου αναμένονται οι κορυφές του καρβονυλικού άνθρακα, εμφανίζονται δύο σήματα (173.5 και 177.1 ppm) που αποδίδονται στους άνθρακες των τελικών καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού. Επιπλέον, παρατηρείται ένα σήμα στα 186.8 ppm, το οποίο αποδίδεται στον άνθρακα της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας. Το σήμα αυτό εμφανίζεται μετατοπισμένο κατά 13.3 και 9.7 ppm σε σχέση με τα προηγούμενα δύο σήματα, μάλλον λόγω της παρουσίας της ιονισμένης αλκοολικής ομάδας που βρίσκεται κοντά στην κεντρική καρβοξυλική ομάδα.

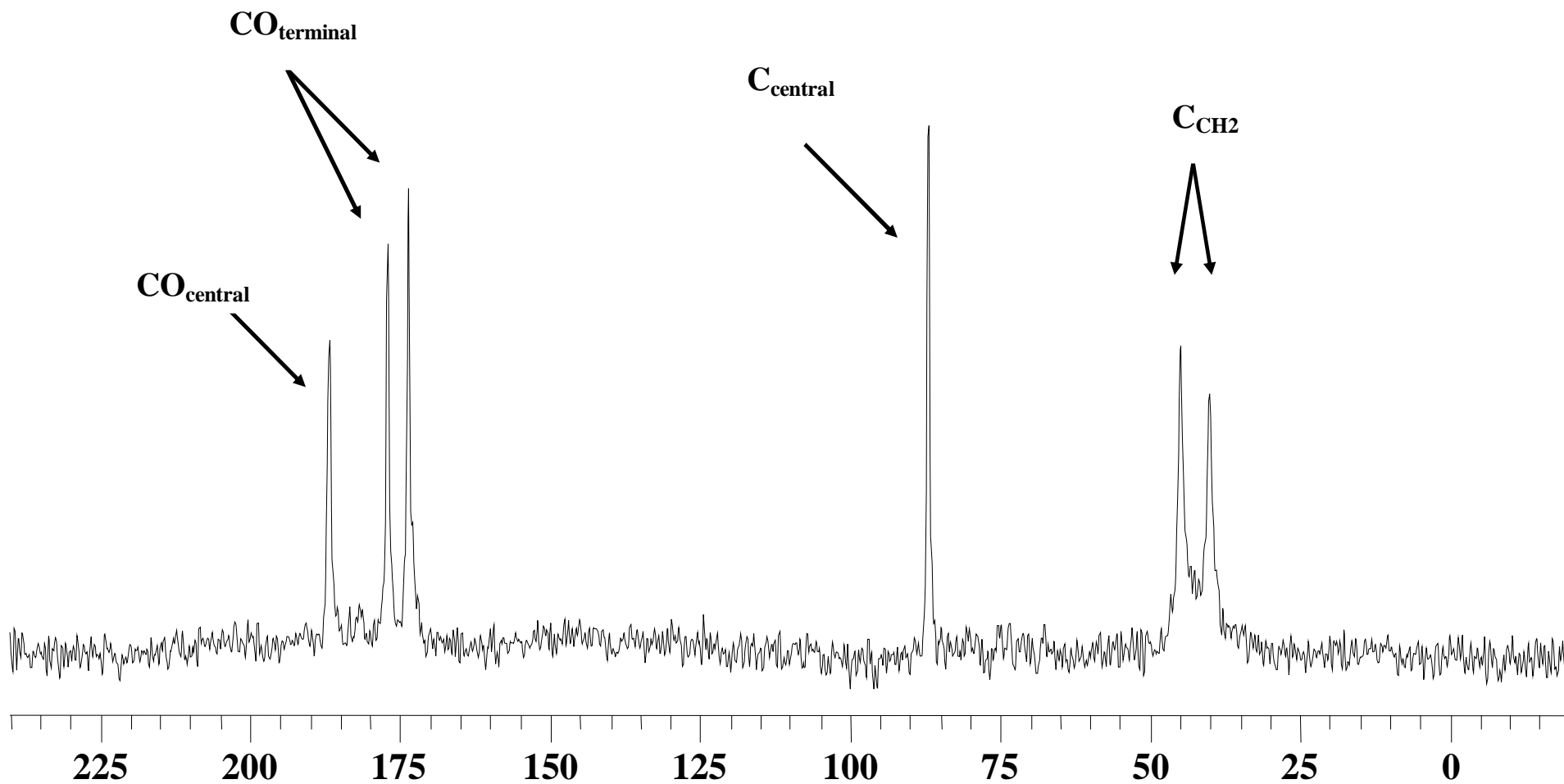
Επίσης μελετήθηκε το φάσμα MAS ^{13}C -NMR της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**). Το φάσμα της **6b** στην περιοχή υψηλού πεδίου παρουσιάζει κορυφές ανάμεσα στην περιοχή 43-48 ppm, που αποδίδονται στους δύο μεθυλενικούς άνθρακες του κιτρικού υποκαταστάτη, που συνδέονται με τις μη συναρμοσμένες τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος. Η κορυφή στα 87.6 ppm αποδίδεται στο κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος, με τον οποίο είναι συνδεδεμένη η κεντρική ομάδα του καρβοξυλίου. Τα σήματα 179.7, 181.6 ppm αποδίδονται στους άνθρακες των τελικών καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού, ενώ

το σήμα στα 182.1 ppm, αποδίδεται στον άνθρακα της κεντρικής καρβοξυλικής ομάδας.

Παρόμοια φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ έχουν παρατηρηθεί στις περιπτώσεις των μονοπυρηνικών συμπλόκων, όπως το $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹³ και διπυρηνικών όπως το σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,¹⁴ και διπυρηνικών συμπλόκων όπως το $\text{Na}_2[\text{Bi}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.¹⁵

ΠΙΝΑΚΑΣ 9

	6b	8a
-C_{CH₂}	43- 48 ppm	40.0, 44.8 ppm
-C_{κεντ.}	87.6 ppm	86.6 ppm
-C_{COO⁻}	179.7, 181.6 ppm	173.5 , 177.1 ppm
-C_{COO⁻ κεντρικής}	182.1 ppm	186.8 ppm



Σχήμα 4: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **8a** στην στερεά κατάσταση.

6.5.2 Στο Διάλυμα

Τα φάσματα ^{13}C -NMR των ενώσεων $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**), $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) και $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) μελετήθηκαν σε D_2O , χρησιμοποιώντας το DSS ως εσωτερική αναφορική ουσία.

Το φάσμα ^{13}C -NMR της ένωσης **6b** στο νερό, είναι πολύ πολύκόλλο, παρουσιάζει περισσότερες κορυφές από ότι θα αναμέναμε και πολύ περισσότερες από αυτές που εμφανίζουν τα άλλα υπερόξο σύμπλοκα **7a** και **8a**. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο πιο χαμηλό pH του διαλύματος της **6b**, σε σχέση με αυτό των **7a** και **8a**. Το χαμηλό pH ~ 3.5 , μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την πρωτονίωση της υπερόξο ομάδας με συνέπεια την απομάκρυνση της από την σφαίρα συναρμογής.

Συγκεκριμένα, το φάσμα της **6b** παρουσιάζει στην περιοχή υψηλού πεδίου σήματα στην περιοχή μεταξύ 40.9 – 47.1 ppm που αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες του κιτρικού ιόντος. Επίσης, τα σήματα στα 85.9 ppm και 89.2 ppm αποδίδονται στον κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος, που είναι συνδεδεμένος με την κεντρική καρβοξυλική ομάδα, και τα σήματα μεταξύ (175.2-185 ppm) αποδίδονται στους άνθρακες των καρβοξυλικών ομάδων.

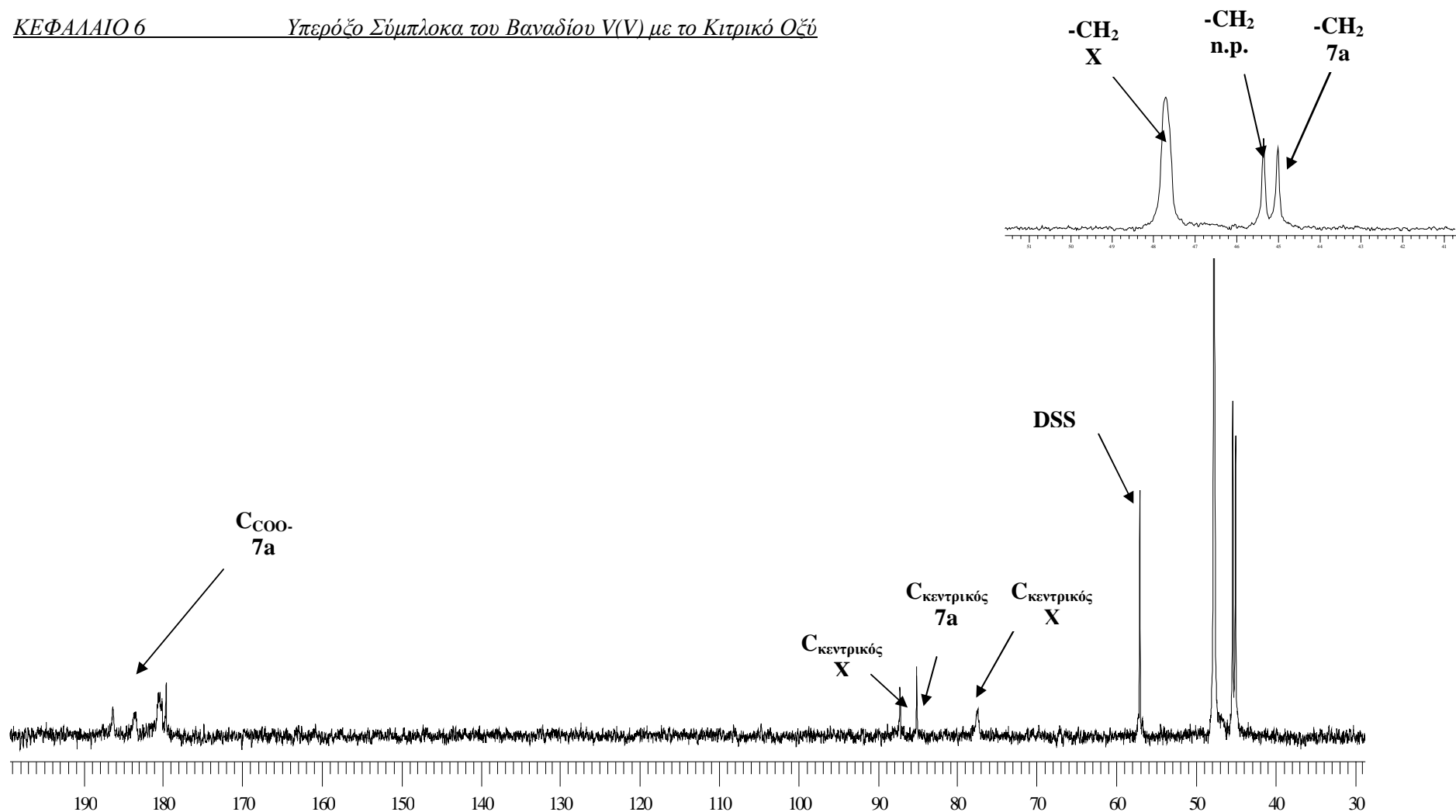
Αντίθετα, τα φάσματα των συμπλόκων **7a**, και **8a** είναι πιο ξεκάθαρα. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν στην περιοχή υψηλού πεδίου σήματα 44.9 ppm (**7a**), και 45.0 ppm (**8a**), που αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες των κιτρικών ιόντων. Επίσης, τα σήματα στα, 85.0 (**7a**), και 85.1 ppm (**8a**) αποδίδονται στον κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος, που είναι συνδεδεμένος με την κεντρική καρβοξυλική ομάδα. Στην περιοχή χαμηλού πεδίου, τα σήματα στα (180.4 -186.2 ppm) (**7a**), και στα (180.7-186.3 ppm) (**8a**) αποδίδονται στους άνθρακες των καρβοξυλικών ομάδων. Η περιοχή γύρω στα 170-186 ppm είναι πολύ δύσκολο να αποσαφηνιστεί. Το φάσμα της ένωσης **7a** παρουσιάζεται στο σχήμα 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10

	6b	7a	8a
-C _{CH2}	40.9 –47.1 ppm	44.9 ppm	45.0 ppm
-C _{κεντ.}	85.9, 89.2 ppm	85.0 ppm	85.1 ppm
-C _{COO⁻ τελικής}	175.2-185 ppm	180.4 -186.2 ppm	180.7-186.3 ppm

Από την σύγκριση των φασμάτων των ενώσεων **7a** και **8a**, διαφαίνεται μια ομοιότητα, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην μικρή διαφοροποίηση των ενώσεων, τόσο στην δομή όσο και στο pH του διαλύματος που είναι παρόμοιο (γύρω στο 6). Επίσης, οι τελικές καρβοξυλικές ομάδες και οι μεθυλενικές ομάδες του κιτρικού ιόντος δίνουν ένα σήμα, παρά την διαφοροποίησή τους, γεγονός που αποδίδεται στην γρήγορη ενδομοριακή ανταλλαγή μεταξύ των δύο ομάδων.

Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί ότι τα φάσματα ^{13}C -NMR των ενώσεων **6b**, **8a** στο διάλυμα είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα MAS ^{13}C -NMR φάσματα στην στερεά κατάσταση, γεγονός που δείχνει ότι η δομή των συμπλόκων διατηρείται στο διάλυμα. Βέβαια, λόγω του χρόνου που απαιτείται για την συλλογή των δεδομένων τα υπερόξο σύμπλοκα **6**, **7** και **8**, αποικοδομούνται και για αυτό στα φάσματά τους παρατηρείται επιπλέον σήματα, που αποδίδονται στο ελεύθερο κιτρικό και σε μη υπερόξο είδη. Αυτό, όμως, δεν μειώνει την σημαντικότητα της παραπάνω παρατήρησης. Επίσης, τα φάσματα των συμπλόκων ^{13}C -NMR στο διάλυμα και τα MAS ^{13}C -NMR φάσματα στην στερεά κατάσταση είναι διαφορετικά για κάθε ένωση, γεγονός που επιβεβαιώνει την ξεχωριστή φύση των συμπλόκων **6a**, **7b**, και **8a**.



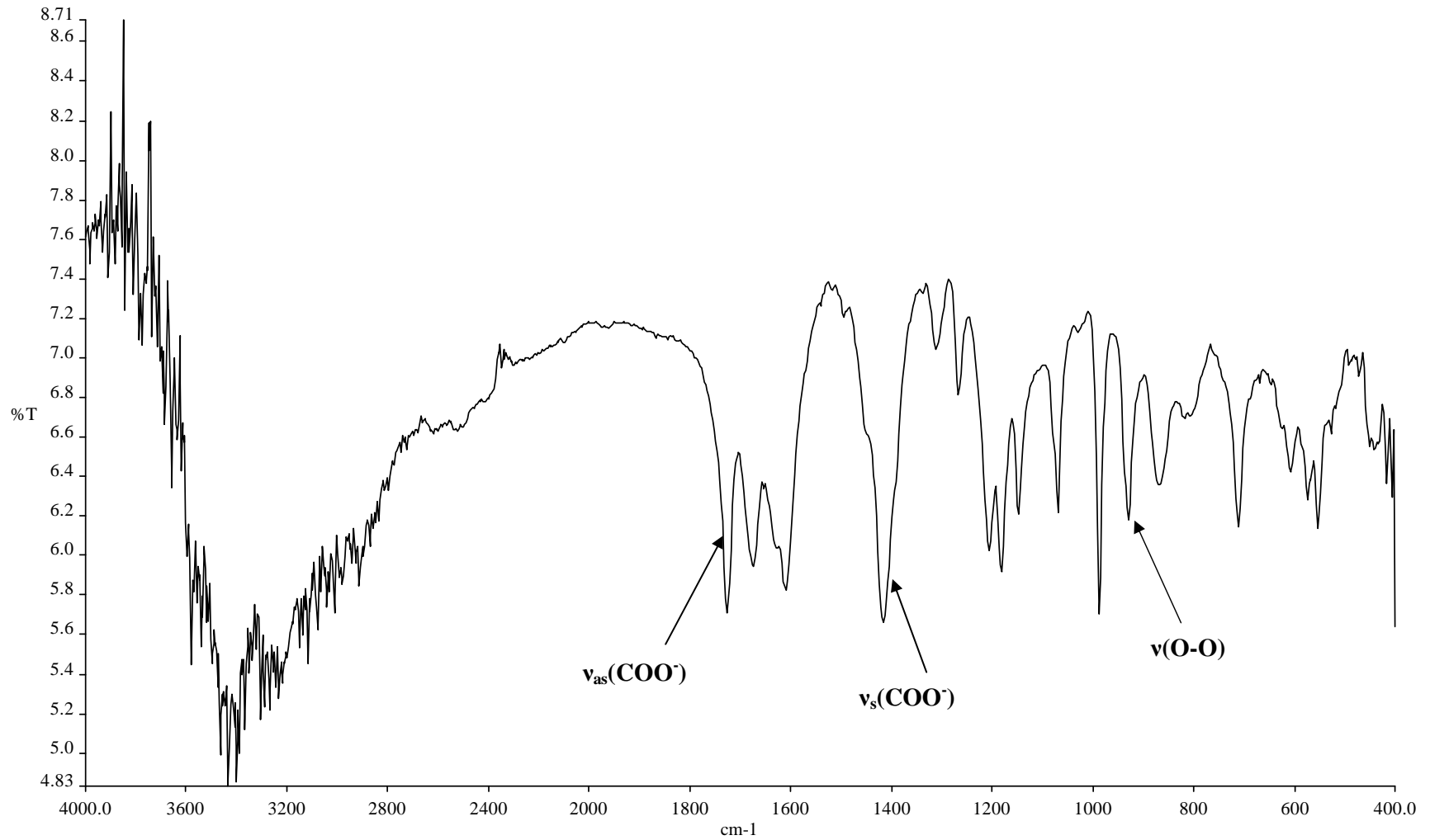
Σχήμα 5: Φάσμα ^{13}C NMR της ένωσης **7a** σε D_2O . Με **X** συμβολίζεται το κιτρικό οξύ και με **n.p.** μη υπερόξο είδος. Στο ένθετο παρουσιάζεται η περιοχή μεταξύ 40 και 50 ppm.

6.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

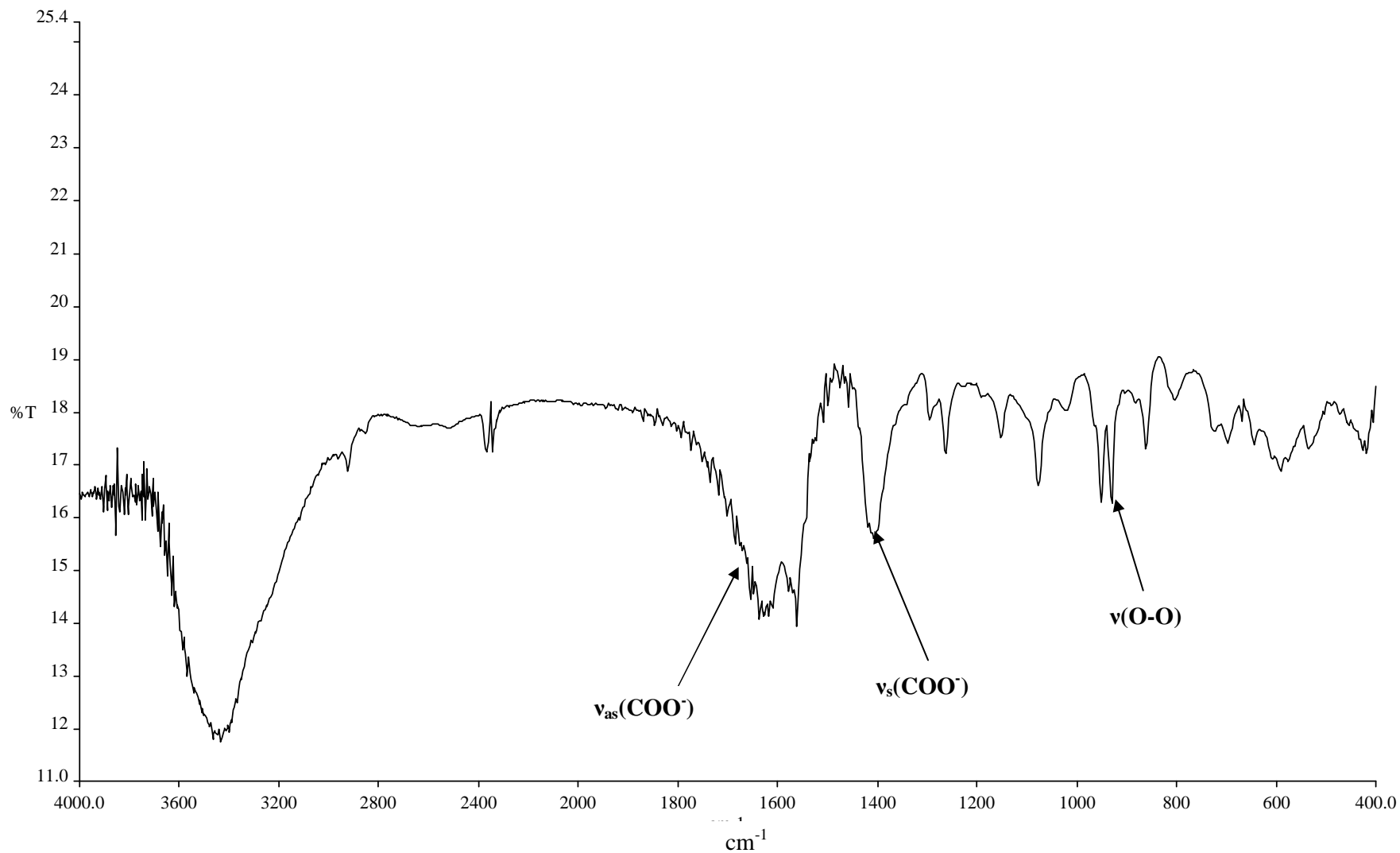
Στα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων **6a**, **6b**, **7a** και **8a** διακρίνονται ισχυρές απορροφήσεις που αποδίδονται σε δονήσεις διάφορων ενεργών ομάδων στο FT-IR. Στα σχήματα 6, 7 και 8 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των ενώσεων **6b**, **7a** και **8a**. Συγκεκριμένα, στα φάσματα υπερύθρου και των τεσσάρων ενώσεων διακρίνονται οι κορυφές των καρβονυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος με τις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ να εμφανίζονται μεταξύ $1720 - 1614 \text{ cm}^{-1}$ για την **6a**, $1727 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ για την **6b**, $1635-1558 \text{ cm}^{-1}$ για την **7a** και $1631-1569 \text{ cm}^{-1}$ για την **8a**. Οι συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται στους 1418 cm^{-1} για την **6a**, στους 1417 cm^{-1} στην **6b**, γύρω στους 1408 cm^{-1} για την **7a** και γύρω στους 1399 cm^{-1} για την **8a** (Πίνακας 11). Οι δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές του μη συναρμοσμένου κιτρικού οξέος. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην συναρμογή του κιτρικού με το ιόν του βαναδίου.¹⁶ Επίσης, η διαφορά των συχνοτήτων των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-))$ είναι μεγαλύτερη από 200 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες με το βανάδιο με μονοδοντικό τρόπο.¹⁶ Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων. Επίσης, η δόνηση $\text{V}=\text{O}$ εμφανίζεται στους 988 cm^{-1} για τις **6a** και **6b**, στους 952 cm^{-1} για την **7a** και στους $964-952 \text{ cm}^{-1}$ για την **8a**. Τέλος, η δόνηση τάσης της υπερόξο ομάδας $\nu(\text{O}-\text{O})$ εμφανίζεται γύρω στους 930 cm^{-1} . Οι δονήσεις αυτές εμπίπτουν στο εύρος των δονήσεων που παρατηρούνται και σε άλλα υπερόξο-διμερή είδη του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση $(\text{5+})^{1,3,8}$ καθώς και σε άλλα σύμπλοκα μεταλλοϊόντων με υποκαταστάτες που περιέχουν καρβόξυλο-ομάδες.¹⁷

ΠΙΝΑΚΑΣ 11

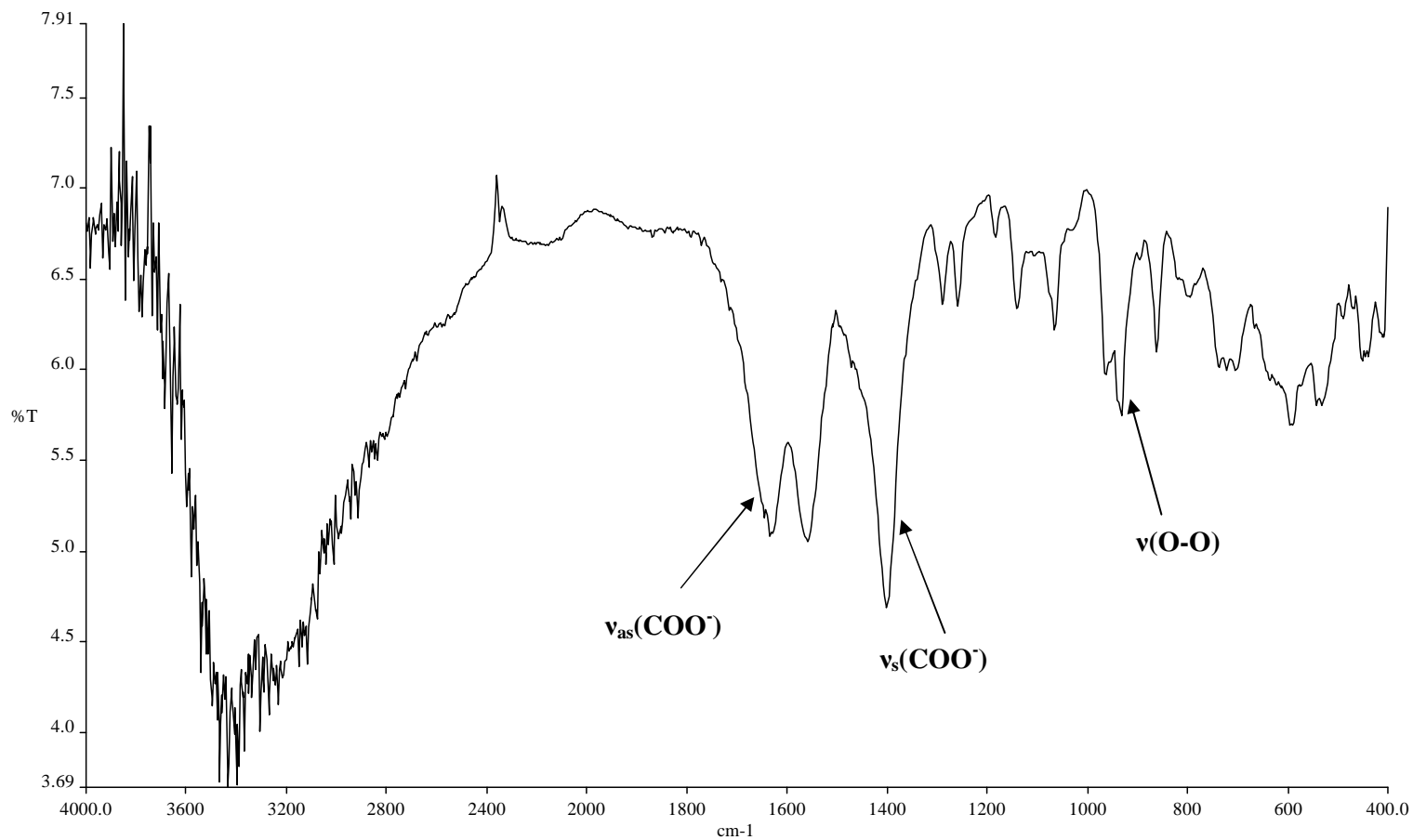
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	6a	6b	7	8	Κιτρικό οξύ
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1720-1614	1727-1610	1635-1558	1631-1569	1745-1427
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1418	1417	1408	1399	1427-1322
$\nu(\text{V}=\text{O})$	988	988	952	964-952	
$\nu(\text{O}-\text{O})$	934	930	931	933	



Σχήμα 6: Φάσμα FT-IR της ένωσης 6b



Σχήμα 7: Φάσμα FT-IR της ένωσης 7a



Σχήμα 8: Φάσμα FT-IR της ένωσης 8a

6.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού

Για την εξερεύνηση της χημείας των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ στο διάλυμα, μελετήθηκαν τα φάσματα υπεριώδους ορατού των ανιονικών συμπλόκων **6**, **7** και **8** σε υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, το φάσμα της ένωσης **6b** στο νερό παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στα 393 nm ($\epsilon = 333 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και μια ισχυρή ταινία στα 235 nm ($\epsilon = 6,650 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Σχήμα 9). Αντίστοιχα, το φάσμα της ένωσης **7a** στο νερό παρουσιάζει μια ταινία στα 415 nm ($\epsilon = 798 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και μια ισχυρή ταινία στα 204 nm ($\epsilon = 6,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Σχήμα 10). Το φάσμα της ένωσης **8** στο νερό παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στα 410 nm ($\epsilon = 327 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και μια ισχυρή ταινία στην περιοχή του υπεριώδους με μέγιστο στα 203 nm ($\epsilon = 6,941 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Σχήμα 11). Οι ταινίες που παρατηρούνται στα 393 nm (**6b**), 415 nm (**7a**) και στα 410 nm (**8a**) αποδίδονται στην παρουσία της υπερόξο ομάδας (ταινίες μεταφοράς φορτίου).¹⁸

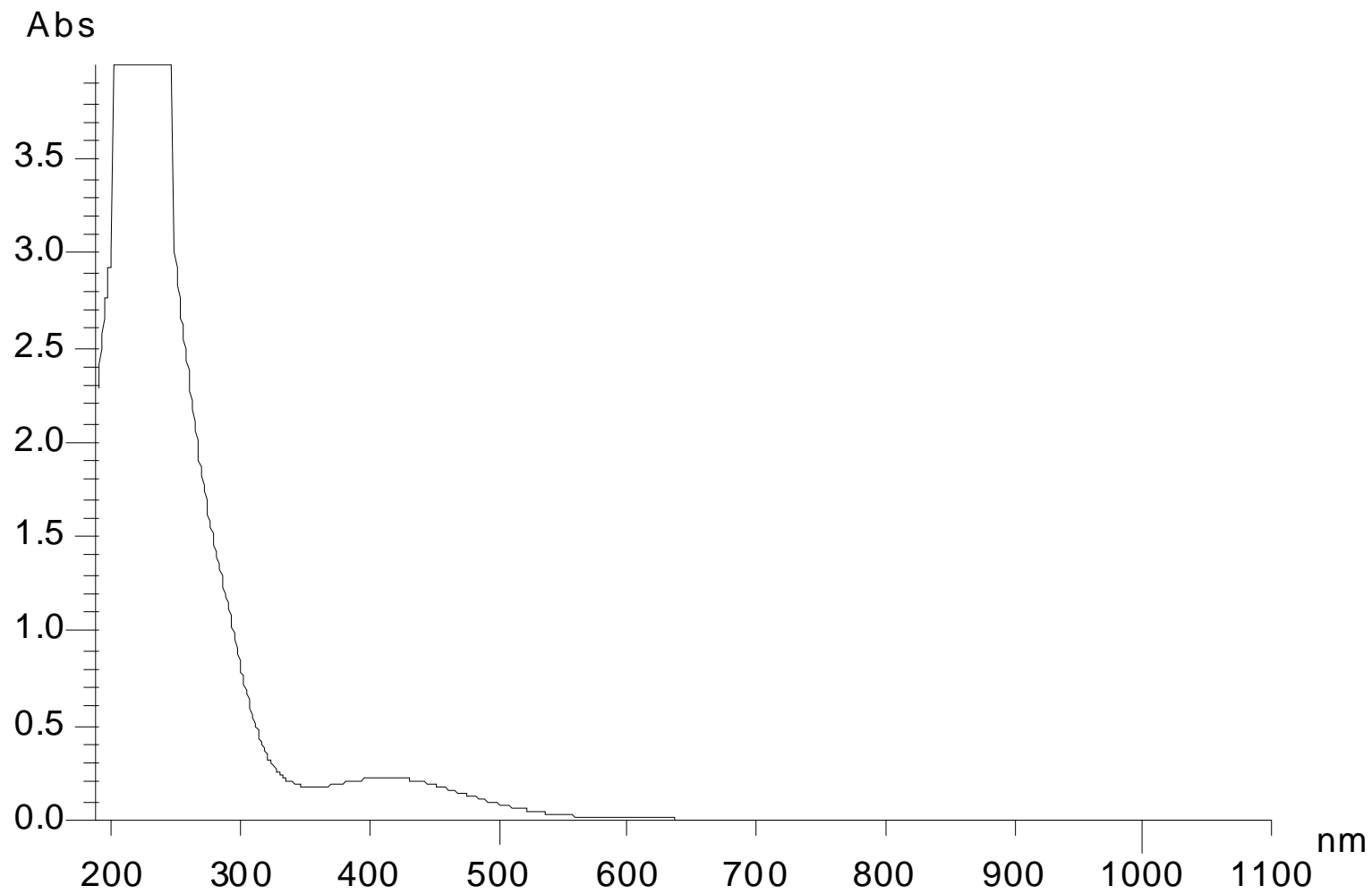
ΠΙΝΑΚΑΣ 12

	6b	7a	8a
λ_1	392 nm	415 nm	410 nm
ϵ_1	$370 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$798 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$327 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
λ_2	228 nm	204 nm	203 nm
ϵ_2	$6,650 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$6,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$6,941 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

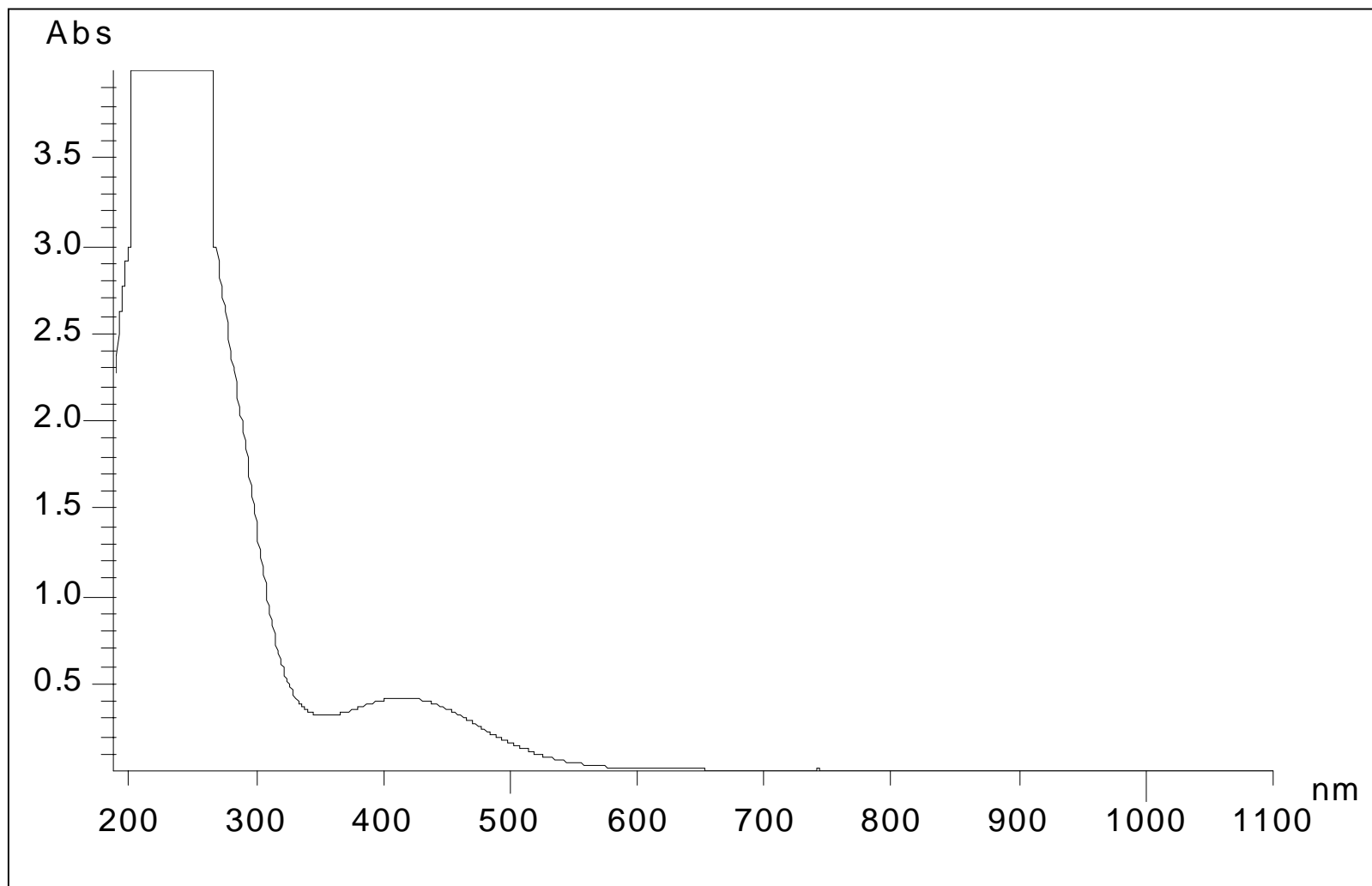
Οπότε, η ύπαρξη των ταινιών απορρόφησης στα 393 nm, 415 nm και 410 nm για τις ενώσεις **6b**, **7a** και **8a** αντίστοιχα, δείχνει ότι η υπερόξο ομάδα παραμένει συναρμοσμένη με το βανάδιο και ενισχύει την ύπαρξη της σταθερής μονάδας $[(\text{V}=\text{O})(\text{O}_2)]^+$ στο διάλυμα.

Η παρουσία της ασθενούς έντασης ταινίας αποδίδεται στην μετάπτωση $\pi_v^* \rightarrow d$.¹⁸ Παρόμοιες ταινίες έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου που φέρουν τον πυρήνα $[(\text{V}=\text{O})_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2]^{0,1,3,8}$. Οι ισχυρές ταινίες απορροφήσεως στα 235 nm, 204 nm και στα 203 nm, για τις ενώσεις **6b**, **7a** και **8a** αντίστοιχα αποδίδονται σε ταινία μεταφοράς φορτίου $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$.¹⁸ Η μετάβαση αυτή πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα σε ακόμα υψηλότερες ενέργειες από αυτήν της $\pi_h^* \rightarrow d$, οφειλόμενη στην σταθεροποίηση του π_h^* σ μοριακού τροχιακού μεταξύ του

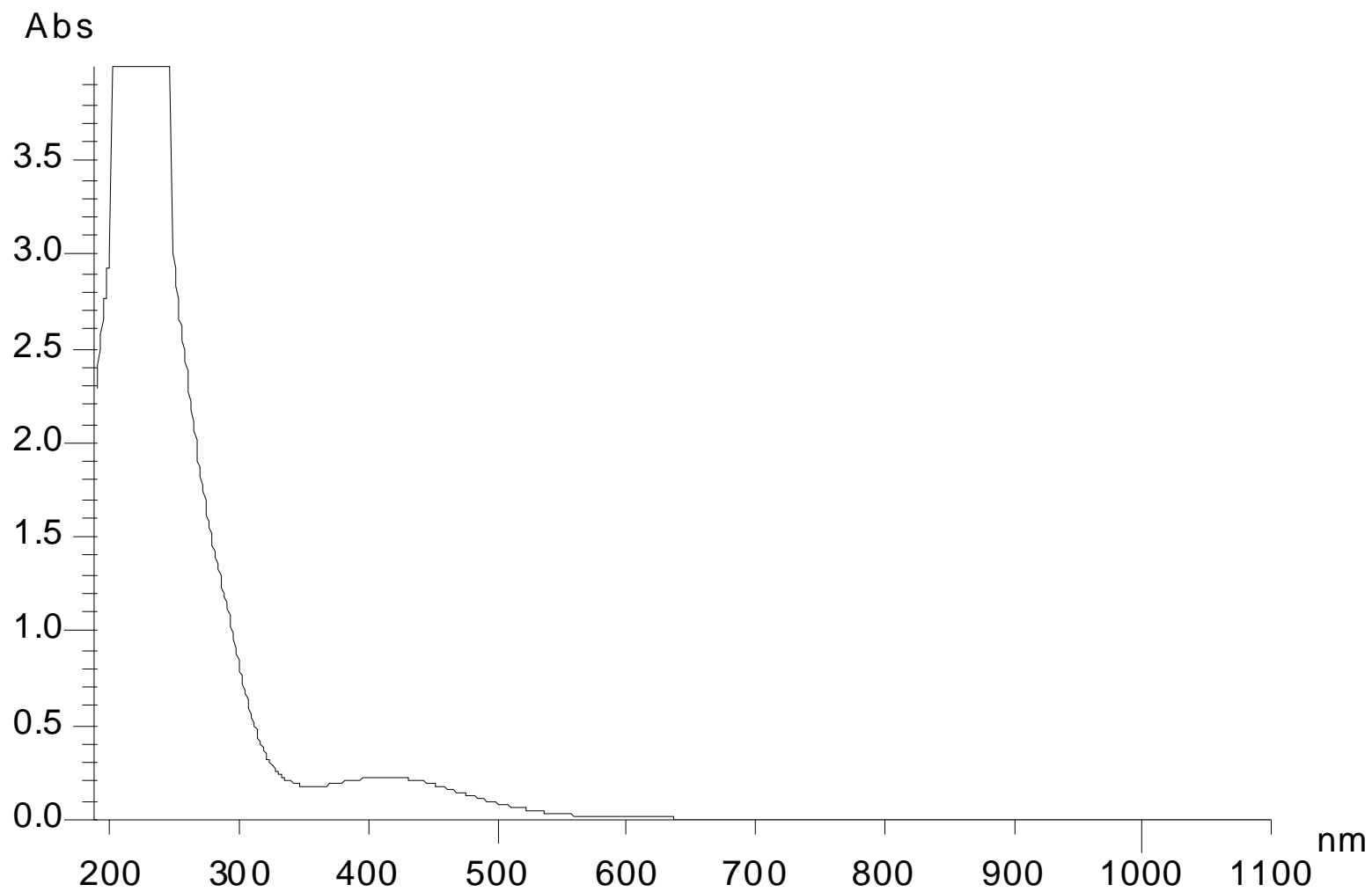
υπεροξειδίου και του μετάλλου.¹⁸ Η ένταση των κορυφών γύρω στα 400 nm παραμένει σταθερή για μικρό χρονικό διάστημα. Η ένταση αυτών των κορυφών μειώνεται σταδιακά, γεγονός που δείχνει ότι τα ανιονικά σύμπλοκα **6**, **7** και **8** δεν παραμένουν σταθερά για μεγάλο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 9: Το φάσμα UV/Vis στο νερό της ένωσης **6a**



Σχήμα 10: Το φάσμα UV/Vis της 7a



Σχήμα 11: Το φάσμα UV/Vis της 8a

6.8 Κυκλική Βολταμετρία

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των συμπλόκων $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**), $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) και $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 ως βοηθητικού ηλεκτρολύτη, με τη χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας ως ηλεκτροδίου εργασίας, και Ag/AgCl ως ηλεκτροδίου αναφοράς. Τα κυκλικά βολταμογραφήματα των συμπλόκων ενώσεων **6b**, **7a** και **8a** παρουσιάζονται στα σχήματα 12, 13 και 14 αντίστοιχα.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **6b**, με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά είναι πολύπλοκο. Παρουσιάζει ένα καθοδικό κύμα, με $E_{p_c} = -830$ mV, και δύο ανοδικά κύματα με $E_{p_{a1}} = -730$ mV και $E_{p_{a2}} = -480$ mV για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1$ V/sec (Πίνακας 13). Ο λόγος $\frac{i_{p_{a1}}}{i_{p_{c1}}}$ < 1 και παραμένει σταθερός καθώς η

ταχύτητα σάρωσης μεταβάλλεται από 0.05 – 0.2 V/sec. Ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι ημι-αντιστρεπτή, με $E_{1/2}$ να κυμαίνεται από 773-780 mV, και η οποία αποδίδεται στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο. Επίσης σε μεγαλύτερες ταχύτητες 0.2 V/sec παρουσιάζεται ένα επιπλέον καθοδικό ρεύμα με $E_{p_{c2}} = -548$ mV.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **7a**, με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά δεν είναι εύκολο να αποσαφηνισθεί. Παρουσιάζει ένα καθοδικό κύμα με $E_{p_c} = -855$ mV, ένα ανοδικό κύμα με $E_{p_a} = -553$ mV για $v = 0.1$ V/sec (Σχήμα 13).

Ο λόγος $\frac{i_{p_a}}{i_{p_c}}$ < 1 και μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης μεταβάλλεται. Οι

λόγοι $\frac{i_{p_a}}{\sqrt{v} \times C}$ και $\frac{i_{p_c}}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλονται με την ταχύτητα σάρωσης. Οι τιμές E_{p_c}

μετατοπίζονται σε αρνητικότερα δυναμικά ενώ οι τιμές E_{p_a} μετατοπίζονται σε θετικότερα δυναμικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι μη αντιστρεπτή. Η διαδικασία αυτή αποδίδεται στην αναγωγή του V(V) σε V(IV).

Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά δυο ηλεκτρόνια, αλλά αυτό πρέπει να επιβεβαιωθεί με επιπλέον μελέτες.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **8a**, με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά είναι επίσης μη ξεκάθαρο. Παρουσιάζει ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -853$ mV και ένα ανοδικό κύμα με $E_{pc} = -558$ mV για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1V/sec$

(Σχήμα 14). Ο λόγος $\frac{i_{p_a}}{i_{p_c}} < 1$ και μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης

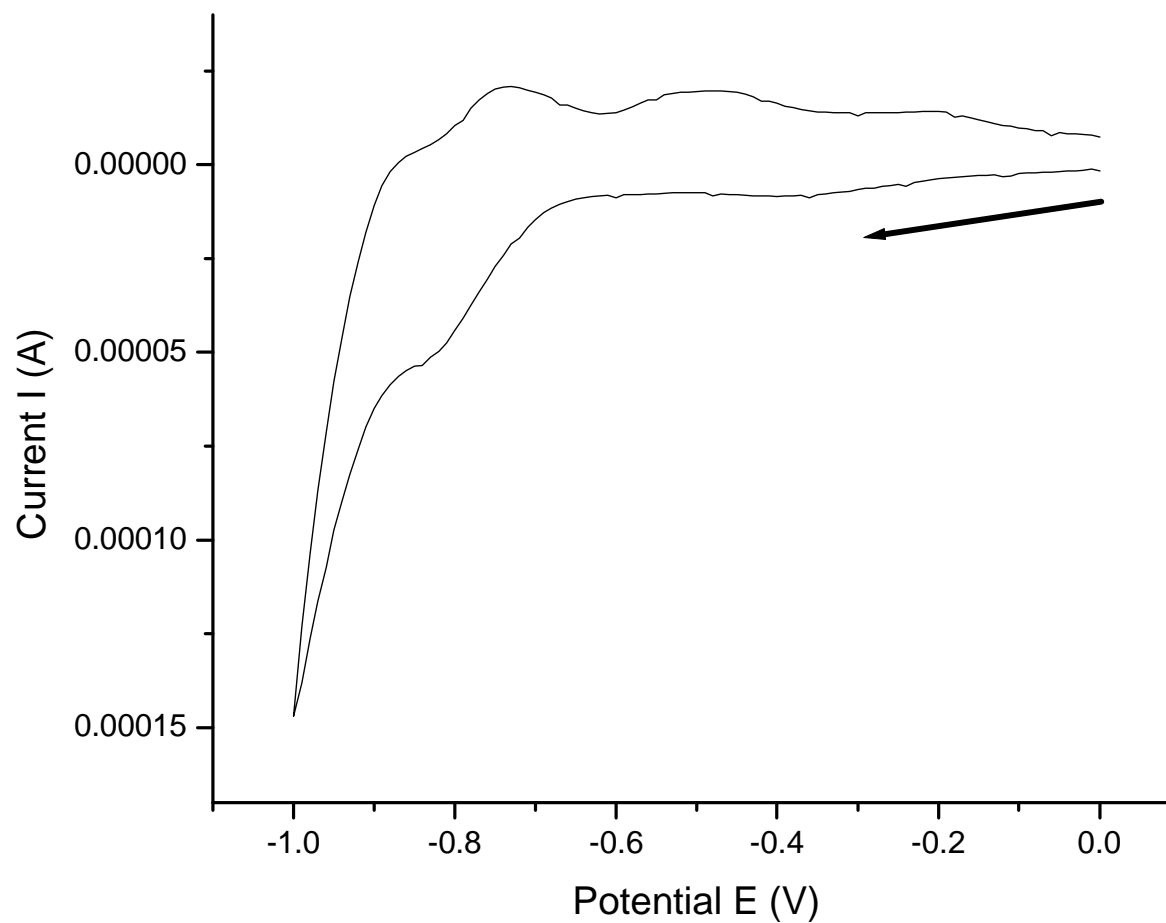
μεταβάλλεται. Οι λόγοι $\frac{i_{p_a}}{\sqrt{v} \times C}$ και $\frac{i_{p_c}}{\sqrt{v} \times C}$ επίσης μεταβάλλονται με την ταχύτητα

σάρωσης. Οι τιμές E_{pc} μετατοπίζονται σε αρνητικότερα δυναμικά ενώ οι τιμές E_{pa} σε θετικότερα δυναμικά καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνει. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι μη αντιστρεπτή και οποία αποδίδεται στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Επίσης, η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά δύο ηλεκτρόνια.

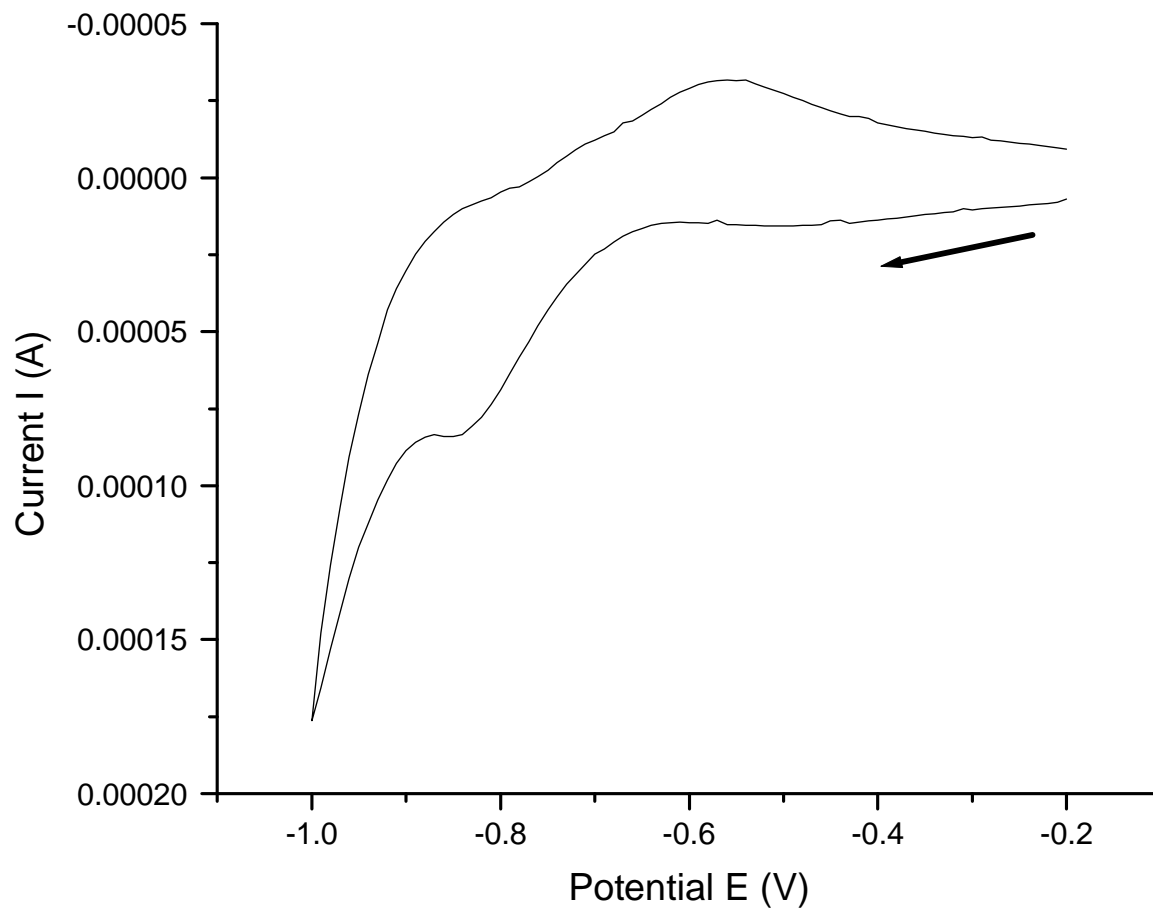
ΠΙΝΑΚΑΣ 13							
ΕΝΩΣΗ	E _{pc1} mV	E _{pa1} mV	ΔE mV	E _{1/2} MV	E _{pc2} mV	E _{pa2} mV	v V/sec
(NH₄)₂[V₂O₂(O₂)₂(C₆H₄O₇)₂] · 2H₂O (6b)	-816	-730	86	-773		-502	0.05
	-830	-730	100	-780		-480	0.1
	-836	-720	116	-778	-548	-468	0.2
K₁₀[V₂O₂(O₂)₂(C₆H₅O₇)₂][V₂O₂(O₂)₂(C₆H₄O₇)₂]·20H₂O (7a)	-822	-586					0.05
	-855	-553					0.1
	-845	-530					0.2
((NH₄)₆[V₂O₂(O₂)₂(C₆H₄O₇)₂] · 4.5H₂O (8a).	-813	-573					0.05
	-853	-558					0.1
	-860	-526					0.05

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **6b**, **7a** και **8a**

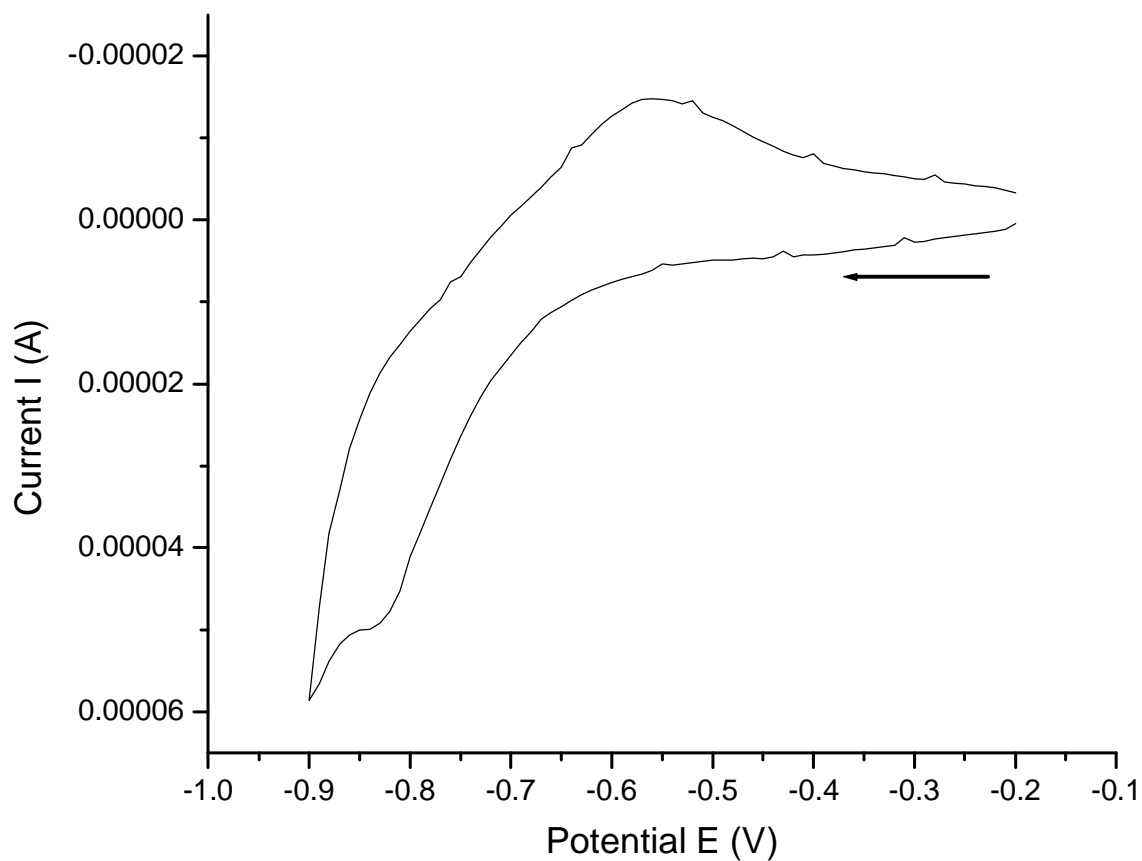
* Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl



Σχήμα 12: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **6b** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από 0 V έως -1 V, με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1$ V. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.



Σχήμα 13: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **7a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από -0.2 V έως -1.0 V, με ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1$ V. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.



Σχήμα 14: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **8a** σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από -0.2 V έως -0.9 V , με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1 \text{ V}$. Το βέλος δείχνει την φορά σάρωσης.

6.9 Συζήτηση

6.9.1 Σύγκριση των δομών των ανιονικών συμπλόκων $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (6) και $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_5)_2]^{6-}$ (8)

Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων **6** και **8** αποκαλύπτει αξιοσημείωτες ομοιότητες και διαφορές μεταξύ τους. Οι σημαντικότερες ομοιότητες που παρατηρούνται ανάμεσα στις κρυσταλλικές δομές των **6** και **8** είναι οι ακόλουθες: 1) είναι διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου, 2) ο ρομβικός δακτύλιος $[V^V_2O_2]$, ο οποίος είναι ανεξάρτητος από το pH, στο οποίο τα σύμπλοκα συντέθηκαν και απομονώθηκαν. Ο δακτύλιος και στις δύο περιπτώσεις είναι επίπεδος με πανομοιότυπα μήκη δεσμών V-O και γωνιών O-V-O, καθώς και γωνιών V-O-V, 3) η υπερόξο ομάδα συνδέεται με το βανάδιο με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις περιπτώσεις, 4) η οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου στο δακτύλιο είναι (5+), 5) Σε όλες τις ενώσεις υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου που φαίνεται ότι σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα.

Αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των ειδών αυτών είναι οι εξής: 1) ο βαθμός πρωτονίωσης του κιτρικού υποκαταστάτη που συνδέεται στο δακτύλιο $[V^V_2O_2]$. Συγκεκριμένα, στο σύμπλοκο **6** και οι δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού υποκαταστάτη είναι πρωτονιωμένες και μη συναρμοσμένες με το ιόν του βαναδίου, ενώ στο σύμπλοκο **8** αν και οι δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού ιόντος είναι αποπρωτονιωμένες, μόνο η μια είναι συναρμοσμένη με το ιόν του βαναδίου. 2) η γεωμετρία συναρμογής του βαναδίου. Στο σύμπλοκο **6** η γεωμετρία συναρμογής γύρω του βαναδίου είναι πενταγωνική πυραμίδα, ενώ στο σύμπλοκο **8** είναι πενταγωνική δυπυραμίδα. Όλες οι προαναφερθείσες παρατηρήσεις υποδεικνύουν την ξεχωριστή φύση των ανιονικών συμπλόκων **6** και **8**, η οποία έχει αποδειχθεί και από την φασματοσκοπία ^{13}C NMR στο διάλυμα και στην στερεά κατάσταση.

Επιπρόσθετα, στις ενώσεις **6a**, **6b** και **8a**, υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, που σταθεροποιεί τα κρυσταλλικά πλέγματα. Συγκεκριμένα, στο σύμπλοκο **8a** το πλήρως αποπρωτονιωμένο κιτρικό ανιόν είναι υπεύθυνο για την παρουσία ευδιάκριτων ανιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα αμμωνιακά κατιόντα και με μόρια νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Αντίθετα στην ένωση **6b**, τα ανιόντα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μέσω των πρωτονιωμένων τελικών καρβοξυλικών ομάδων. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα το σχηματισμό παράλληλων 2D επιπέδων στο διαγώνιο ac επίπεδο. Αυτή είναι μια αξιολογική διαφορά μεταξύ των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ενώσεων 6b και 8a, καθιστώντας τα ξεχωριστά είδη στην στερεή κατάσταση. Παρόμοια δίκτυα δεσμών υδρογόνου έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα σύμπλοκα του βαναδίου με το κιτρικό καθώς και με άλλα καρβοξυλικά ιόντα.^{2,5,8,19}

6.9.2 Σύγκριση της δομής $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{10-}$ (7) με τις $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ (6) και $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_5)_2]^{6-}$ (8)

Τα ανιονικά σύμπλοκα 6 και 8, όπως είδαμε προηγουμένως είναι διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου. Αντίθετα, το σύμπλοκο 7 είναι το πρώτο μέχρι τώρα παράδειγμα ενός σύνθετου υπερόξο συμπλόκου του βαναδίου με το κιτρικό οξύ. Το κρυσταλλικό προϊόν που απομονώθηκε αποτελείται από δύο διακριτά διπυρηνικά σύμπλοκα-υπομονάδες (A και B), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός δεσμού υδρογόνου.

Τα δυο συστατικά του μεγάλου συμπλόκου 7, μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι διακριτά διπυρηνικά σύμπλοκα, τα οποία κάτω από κατάλληλες συνθήκες στο υδατικό διάλυμα δημιουργούν το σύμπλοκο 7. Συγκεκριμένα η A υπομονάδα είναι ένα σύμπλοκο με τους δύο κιτρικούς υποκαταστάτες να δεσμεύονται στο δακτύλιο $[V^V_2O_2]$, με τη μη συναρμοσμένη τελική καρβοξυλική ομάδα να είναι πρωτονιωμένη. Το είδος αυτό δεν έχει απομονωθεί από μόνο του μέχρι τώρα. Αντίστοιχα, η υπομονάδα B, αντιστοιχεί σε διπυρηνικό είδος, παρόμοιο με αυτό της A υπομονάδας, με τη μόνη διαφορά ότι η μη συναρμοσμένη τελική καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Το είδος αυτό είναι όμοιο με αυτό που έχει συντεθεί και απομονωθεί στο pH ~6.5, το σύμπλοκο $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a). Τέλος, με βάση τα παραπάνω θα μπορούσαμε να προτείνουμε την ύπαρξη του διπυρηνικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (A υπομονάδα).

Συνολικά, η συνθετική προσέγγιση που ακολουθήθηκε στην εργασία αυτή, είχε ως αποτέλεσμα την σύνθεση ενός μοναδικού είδους, το οποίο α) επιβεβαιώνει την ύπαρξη του $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ 2 και προτείνει την ύπαρξη ενός νέου διακριτού είδους, το $[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ και b) υποδεικνύει ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες στο υδατικό σύστημα πιθανώς να υπάρχουν συσσωματώματα ειδών, τα οποία μπορεί να αποτελούνται από διπυρηνικά σύμπλοκα ενωμένα με δεσμούς υδρογόνου. Επίσης, τα διπυρηνικά αυτά σύμπλοκα μπορεί να

υπάρχουν στο διάλυμα ως ξεχωριστά είδη του διαγράμματος υδατικής ειδογένεσης του τριαδικού συστήματος βανάδιο V(V)-κιτρικό-υπεροξειδίο του υδρογόνου.

6.9.3 Φασματοσκοπική και δομική συσχέτιση των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό

Η μελέτη του τριμερούς συστήματος βανάδιο - κιτρικό οξύ - υπεροξειδίο του υδρογόνου, έδωσε διάφορα υπερόξο σύμπλοκα, τα οποία φαίνεται ότι παρουσιάζουν ορισμένα δομικά και φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, καθώς το pH, στο οποίο συντέθηκαν και απομονώθηκαν τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου με το κιτρικό μειώνεται: α) οι συχνότητες των αντισυμμετρικών $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ και των συμμετρικών $\nu_a(\text{COO}^-)$ δονήσεων των καρβοξυλικών ομάδων μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές, πάντα όμως παραμένουν χαμηλότερα από αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, β) η γεωμετρία συναρμογής του βαναδίου αλλάζει από πενταγωνική δυπυραμίδα (αριθμός συναρμογής 7) σε πενταγωνική πυραμίδα (αριθμό συναρμογής 6), γ) η απόσταση του βαναδίου από το αξονικό οξυγόνο της τελικής καρβοξυλικής ομάδας (V-O) αυξάνει (Πίνακας 14). Για το λόγο αυτό επέρχεται η διαφοροποίηση στην γεωμετρία συναρμογής του βαναδίου, δ) ο βαθμός πρωτονίωσης της αντίστοιχης καρβοξυλικής ομάδας μειώνεται.

Έτσι, καθώς το πρωτόνιο απομακρύνεται από την καρβοξυλική ομάδα, η τελευταία πλησιάζει το ιόν του βαναδίου, οπότε επηρεάζεται και η γεωμετρία συναρμογής του βαναδίου. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου το πρωτόνιο παραμένει στην καρβοξυλική ομάδα, αυτή απομακρύνεται από το ιόν του βαναδίου, και έτσι με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο αριθμός συναρμογής του βαναδίου, ε) το φορτίο του ανιονικού συμπλόκου μειώνεται. Το ίδιο το φορτίο ουσιαστικά αντανακλά τον αριθμό των πρωτονίων στον συναρμοσμένο υποκαταστάτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14						
pH	Ένω ση	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	V-O (\AA)	Γεωμετρία συναρμογής	Βαθμός αποπρωτονίωσης κιτρικού
3.5	6	1727-1610	1417	2.496(2)	Πενταγωνική πυραμίδα	διπλός
6	7	1635-1561	1408	2.251(3) 2.282(4)	Πενταγωνική διπυραμίδα	Τριπλά για την μονάδα 1 & πλήρως στη 2
6.5	8	1631-1558	1400	2.294(3)	Πενταγωνική διπυραμίδα	Πλήρως

6.9.4 Κυκλική βολταμετρία

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**), δηλώνει ότι λαμβάνουν χώρα ημι-αντιστρεπτές διαδικασίες, ενώ εκείνα των ενώσεων $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) και $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**8a**) δείχνουν ότι λαμβάνουν χώρα μη αντιστρεπτές αναγωγικές διαδικασίες, που αποδίδονται στην αναγωγή του βαναδίου V(V) σε V(IV).

Στην ένωση **6b**, το ημι-αντιστρεπτό κύμα που παρατηρείται με $E_{1/2} = -780$ mV, αποδίδεται πολύ πιθανόν στην αναγωγή του ενός από τα δύο ιόντα βαναδίου από V(V) σε V(IV). Το γεγονός ότι η αναγωγική διαδικασία είναι ημι-αντιστρεπτή, υποδηλώνει ότι το είδος που σχηματίζεται από την αναγωγή, είναι σταθερό και ότι στο χρόνο (καθορίζεται από την ταχύτητα σάρωσης) που πραγματοποιείται το πείραμα η δομή του δεν αλλάζει. Το καθοδικό κύμα που παρατηρείται σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά και σε μεγάλες ταχύτητες σάρωσης είναι πολύ δύσκολο να αποδοθεί.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **7a** παρουσιάζει ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -822$ mV (για $v = 0.05$ V/sec), που αποδίδεται στην αναγωγή δύο ιόντων του βαναδίου κατά ένα ηλεκτρόνιο από V(V) σε V(IV). Το ότι η διαδικασία αναγωγής είναι μη αντιστρεπτή, προτείνει ότι καθώς το ιόν του βαναδίου ανάγεται, η δομή του συμπλόκου δεν παραμένει ως έχει και το σύμπλοκο μετασχηματίζεται σε άλλο είδος. Η μη σταθερότητα του ανηγμένου συμπλόκου πολύ πιθανώς να οφείλεται εκτός της αλλαγής της δομής, στο ότι το V(IV) δεν είναι σταθερό με την υπερόξο ομάδα, οπότε η τελευταία με την αναγωγή του βαναδίου απομακρύνεται από την σφαίρα συναρμογής του. Δηλαδή, η μεταφορά ηλεκτρονίου συνοδεύεται από χημική και δομική αλλαγή. Στη συνέχεια, το νέο είδος που σχηματίζεται επανοξειδώνεται στα -586 mV (ανοδικό ρεύμα).

Ανάλογη ηλεκτροχημική συμπεριφορά παρουσιάζει και η ένωση **8**. Στο κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου **8**, παρατηρείται ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -813$ mV (για $v = 0.05$ V/sec) το οποίο αποδίδεται στην αναγωγή των δύο ιόντων βαναδίου κατά ένα ηλεκτρόνιο από V(V) σε V(IV). Όπως στην περίπτωση της ένωσης **7**, το είδος που σχηματίζεται από την αναγωγή δεν παράμενε ως έχει, μάλλον λόγω της αποχώρησης της υπερόξο ομάδας, και έτσι το νέο είδος που σχηματίζεται οξειδώνεται στα -573 mV (ανοδικό ρεύμα).

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις απαιτείται περαιτέρω έρευνα για να επιβεβαιώσει ή να ανακαλύψει νέες εξηγήσεις για τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στη δομή και οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των εξεταζόμενων συμπλόκων. Οι αλλαγές που πιθανώς λαμβάνουν χώρα κατά την πρόσληψη ή αποβολή ενός ηλεκτρονίου συνδέονται άμεσα με α) την παρουσία της υπεροξο ομάδας στο μόριο ή τις δύο μονάδες του μορίου και την επακόλουθη αλλαγή της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, και β) με την συνδυασμένη αλλαγή όχι μόνο της υπεροξο ομάδας αλλά και της κατάστασης πρωτονίωσης και τρόπου συναρμογής του κιτρικού οξέος με την απομάκρυνση ή διατήρηση της υπεροξο ομάδας. Συνεπώς, η αιτιολογία της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των συμπλόκων είναι πολύπλοκη και περαιτέρω συνθετική και θεωρητική δουλειά απαιτείται για την διευκρίνιση αυτής στον βαθμό που αυτό είναι εφικτό.

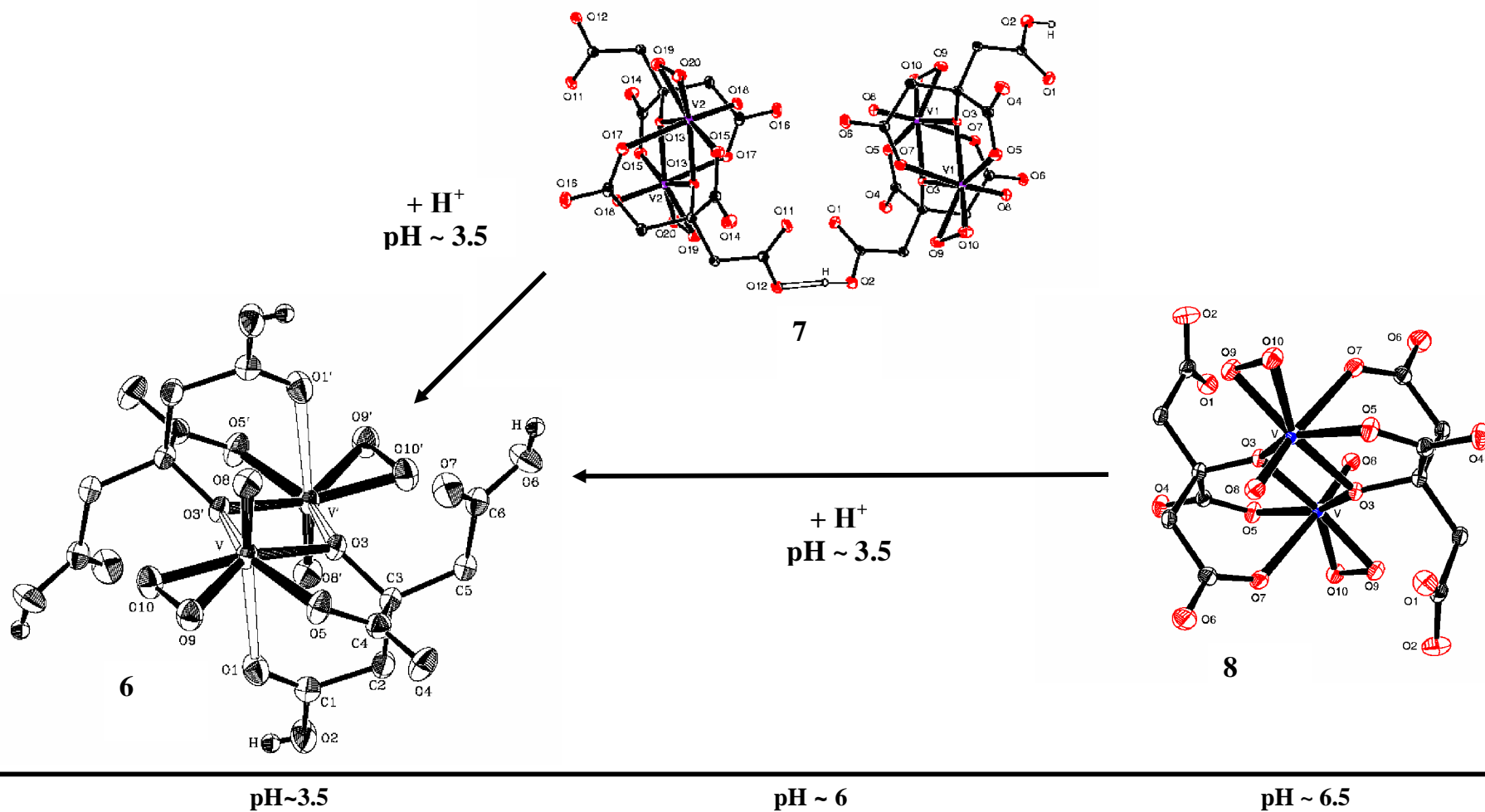
Το καθοδικό ρεύμα των συμπλόκων παρατηρείται σε πολύ αρνητικές τιμές δυναμικού. Τα καθοδικά κύματα των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου **6b**, **7a** και **8a**, παρατηρούνται σε πολύ αρνητικότερα δυναμικά σε σχέση με αυτά των μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου, εκτός από την περίπτωση του συμπλόκου **5a**.

Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη της υπερόξο ομάδας, η οποία σταθεροποιεί την οξειδωτική κατάσταση του βαναδίου 5+.

6.9.5 Μελέτη της χημικής δραστηριότητας των **6(a-b)**, **7a** και **8a** ως προς το pH

Μια από τις πιο σημαντικές παρατηρήσεις της παρούσας εργασίας ήταν η pH-εξαρτώμενη αλληλοσύνδεση των υπερόξο διπυρηνικών συμπλόκων **7a** και **8a** με το **6b**. Η pH-εξαρτώμενη μετατροπή μεταξύ των **6b** και **7a**, και **8a** και **6b**, δίνει έμφαση στην σπουδαιότητα της επίδρασης του pH στην αλλαγή δομικών χαρακτηριστικών της περιφέρειας των διπυρηνικών υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό. Παρόμοια pH εξαρτώμενη σύνδεση συμπλόκων έχει παρατηρηθεί για τα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό καθώς και για τα σύμπλοκα V(IV) με το κιτρικό.

Από την pH-εξαρτώμενη δραστηριότητα οξέος-βάσεως των συμπλόκων **6** και **8**, και των **7** και **8**, στο εξεταζόμενο εύρος pH από το ~3.5 στο ~6.5, και από το ~6 στο ~3.5, αντίστοιχα, διαφαίνεται η σταθερότητα του δακτυλίου $V^V_2O_2$, γύρω από τον οποίο πραγματοποιείται η προσθήκη (αφαίρεση) πρωτονίων. Επίσης, διαφαίνεται ότι τα σύμπλοκα **6b**, **7a**, και **8a** μάλλον συμμετέχουν στην κατανομή ειδογένεσης του τριμερούς συστήματος βαναδίου V(V), υπεροξειδίου, και κιτρικού.



Σχήμα 15: pH- εξαρτώμενη μετατροπή των μεταξύ των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου (V)

6.10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 47-59.
2. Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorganic Chemistry*, **2004**, *43*, 2895-2905.
3. Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 719-723.
4. a) G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Structure Solving Program. University of Göttingen, Germany, **1986**, b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93: Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, **1993**.
5. Djordjevic, C. Lee, M. Sinn, E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 97-102.
6. Schwendt, P.; Svancarek, P.; Kuchta, L.; Marek, J. *Polyhedron* **1998**, *172*, 161-2166.
7. P. Schwendt, P. Svancarek, I. Smatanova, J. Marek, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 59-64.
8. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3711-3718.
9. a) Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3850-3858, b) Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *93*, 161-173.
10. Hambley, T. W.; Judd, R. J.; Lay, P. A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 345-351.
11. Bourne, S. A.; Cruywagen, J. J.; Kleinhorst, A. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 2002-2004.
12. Biagioli, M.; Strinna-Erre, L.; Micera, G.; Panzanelli, A.; Zema, M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 1-9.
13. Zhou, Z-H.; Deng, Y.-Q.; Wan, H.-L., Ng, S. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2003**, 2636-2638.
14. Dacanali, M.; Kefalas, E. T.; Raptopoulou, C. P. Terzis, A.; Vogiatzis, G.; Kyrikou, M.; Mauromoustakos T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4632-4639.
15. Barrie, P. J.; Djuran, M. I.; Mazid, M. A.; McPartlin, M.; Salder, P. J.. Scowen, I. J.; Sun, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2417-2422.
16. Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.

17. α) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400, b) Vuletic, N.; Djordjevic, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141, c) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **1999**, 38, 618-619. d) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13266-13267, e) Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapitzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4044-4051.
18. a) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1823-1824, b) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 348-355.
19. a) Wright, D. W.; Humiston, P. A.; Orme-Johnson, W. H.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4194-4197. b) Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *Chinese Sci. Bull.* **1995**, 40, 749. c) Velayutham, M.; Varghese B.; Subramanian, S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1336-1340.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΙΚΤΟ ΥΠΕΡΟΞΟ-ΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ V(V) ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

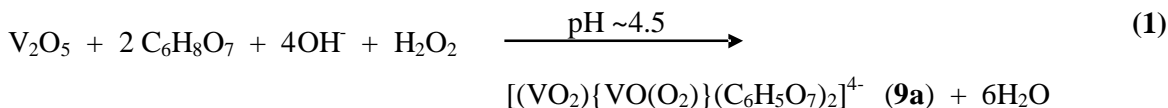
7.1 Εισαγωγή

Κατά τη μελέτη του τριμερούς συστήματος βαναδίου V(V) - κιτρικού οξέος - υπεροξειδίου του υδρογόνου, συντέθηκε ένα μοναδικό μικτό υπερόξο-όξο σύμπλοκο του βαναδίου με το κιτρικό οξύ, το $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**). Το σύμπλοκο αυτό στη συνέχεια χαρακτηρίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, με φασματοσκοπία FT-IR, UV/Vis, με φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού, και με στοιχειακή ανάλυση.

7.2 Σύνθεση

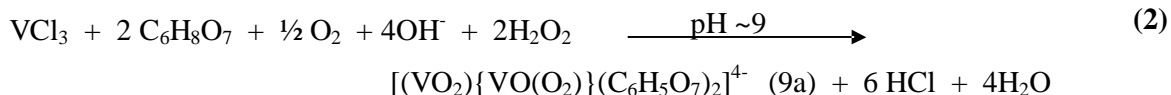
7.2.1 Σύνθεση του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)

Το σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) συντέθηκε από απλά αντιδραστήρια σε υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, το V_2O_5 αντέδρασε με το κιτρικό οξύ παρουσία διαλύματος αμμωνίας σε pH ~4.5. Ο ρόλος της αμμωνίας, όπως σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, είναι διπλός. Αυτή χρησιμεύει αφενός μεν στη ρύθμιση του pH της αντίδρασης αφετέρου δε στην παροχή των απαραίτητων κατιόντων για την εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου του ανιονικού συμπλόκου που προκύπτει. Στη συνέχεια, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η συνολική στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στο σχηματισμό της ένωσης **9a** φαίνεται παρακάτω:



Επίσης για τη σύνθεση της ένωσης $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**), ακολουθήθηκε και η μέθοδος με αρχικό υλικό το VCl_3 (μέθοδος Β)

(όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις). Στην περίπτωση αυτή (όπως έχουμε δει και στη σύνθεση άλλων συμπλόκων ενώσεων), το VCl_3 αντιδρά με το κιτρικό οξύ, παρουσία διαλύματος αμμωνίας σε αρχικό pH ~8.5, οπότε και δημιουργείται το μπλε διάλυμα. Όπως έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια, το μπλε αυτό διάλυμα υποδηλώνει την ύπαρξη διπυρηνικών ειδών βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ. Στη συνέχεια, προθήκη της κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στο σχηματισμό κόκκινου κρυσταλλικού υλικού, το οποίο αντιστοιχεί στην ένωση **9a**. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Για τη σύνθεση του συμπλόκου **9a** και στις δύο συνθετικές πορείες, προσθήκη αιθανόλης στους 4 °C είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση του **9a** σε κρυσταλλική μορφή. Στοιχειακή ανάλυση της ένωσης **9a**, πρότεινε τον παρακάτω μοριακό τύπο $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση **9a** είναι σταθερή σε κρυσταλλική μορφή στον αέρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Είναι αδιάλυτη σε αλκοόλες όπως CH_3OH , και *i*-PrOH, στο ακετονιτρίλιο, στο διμεθυλο σουλφοξείδιο DMSO, σε θερμοκρασία δωματίου. Η ένωση **9a** είναι ευδιάλυτη στο νερό.

7.3 Πειραματικό Μέρος

7.3.1 Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a). A μέθοδος.

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml τοποθετήθηκαν 0.20 g (1.1 mmol) V_2O_5 και 5 ml νερό και υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1.0 N. Το μίγμα της αντίδρασης, χρώματος πορτοκαλί, θερμάνθηκε στους 50 °C μέχρι που σχηματίστηκε ένα λευκό γαλάκτωμα. Στη συνέχεια προστέθηκε άνυδρο κιτρικό οξύ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0.80 g (4.2 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N σε pH ~4.5. Το προκύπτον διάλυμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ακολούθησε προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (1.83 ml 18.0 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 20 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες, προσθέτοντας αιθανόλη σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.30 g (55%). Η στοιχειακή ανάλυση για την $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a) ($\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_{20.5}\text{V}_2$, MW = 659.27): C, 21.84; H, 4.39; N, 8.49. Πειραματικές τιμές: : C, 21.76.; H, 4.42; N, 8.44.

7.3.2 Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a). B μέθοδος.

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.12g (0.76 mmol) VCl_3 και 0.15 g (0.76 mmol) άνυδρου κιτρικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα NH_4OH 1.0 N στο pH ~8.5. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Την άλλη μέρα, το pH του διαλύματος ήταν ~7.7, και το χρώμα του διαλύματος είχε μετατραπεί σε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.70 mL, 6.1 mmol). Το χρώμα του διαλύματος με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε πορτοκαλί. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για 15 min. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από έξι μέρες, με τη χρήση αιθανόλης, σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν κάτω από κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.08 g (32%). Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση 9a.

7.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων - Χ

7.4.1 Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Μονοκρυσταλλοί με διαστάσεις 0.6 x 0.22 x 0.45 mm τοποθετήθηκαν σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν με περιθλασίμετρο της Crystal Logic με διπλό γωνιόμετρο και ακτινοβολία προερχόμενη από Mo K_α με μονοχρωμάτορα από γραφίτη. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, προσδιορίστηκαν, και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες, σε εύρος 11<2θ<23 °. Οι σχετικές εντάσεις, καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ-2θ.

Κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις, και παρατηρήθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου εξασθένηση της έντασης. Για την ένωση **9** έχουν γίνει διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Η δομή της ένωσης **9** λύθηκε με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86¹ και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F² με SHELXL-93.¹ Όλα τα υδρογόνα στο σύμπλοκο **9** τοποθετήθηκαν σε διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ισοτροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Formula	C ₁₂ H ₂₉ N ₄ O _{20.5} V ₂
Formula weight	659.27
Temperature, °K	298
Wavelength	Mo K _α 0.71073
Space group	I2/a
a (Å)	20.833(8)
b (Å)	9.235(4)
c (Å)	25.68(1)
β, deg	95.19(1)
V, (Å ³)	4920(3)
Z	8
D _{calcd} / D _{measd} (Mg m ⁻³)	1.780/1.79
abs. coeff. (μ), mm ⁻¹	0.862
range of h,k,l	-24→24, -10→0, 0→30
goodness-of-fit on F ²	1.075
R ⁽¹⁾	R = 0.0411
R _w ⁽¹⁾	R _w = 0.1054

¹⁾ $R = \left\{ \sum \|F_o\| - |F_c| \right\} / \sum (|F_o|)$, και $R_w = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)]}$;

7.4.2 Περιγραφή της δομής $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a)

Η κρυσταλλική δομή της **9** αποτελείται από διακριτά ανιόντα και αμμωνιακά κατιόντα. Το σύμπλοκο αυτό κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα I2/a, με οκτώ μόρια ανά μοναδιαία κυψελίδα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου φαίνεται στο σχήμα 1. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα. Το ανιονικό σύμπλοκο **9** αποτελείται από τον πυρήνα $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ με τα δύο βανάδια να βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 5+. Η μονάδα του ρομβικού δακτυλίου περιλαμβάνει δύο άτομα οξυγόνου γέφυρας, τα οποία προέρχονται από τις αλκοολικές ομάδες των δύο κιτρικών ιόντων. Λόγω κέντρου αναστροφής, ο πυρήνας $\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ είναι επίπεδος.

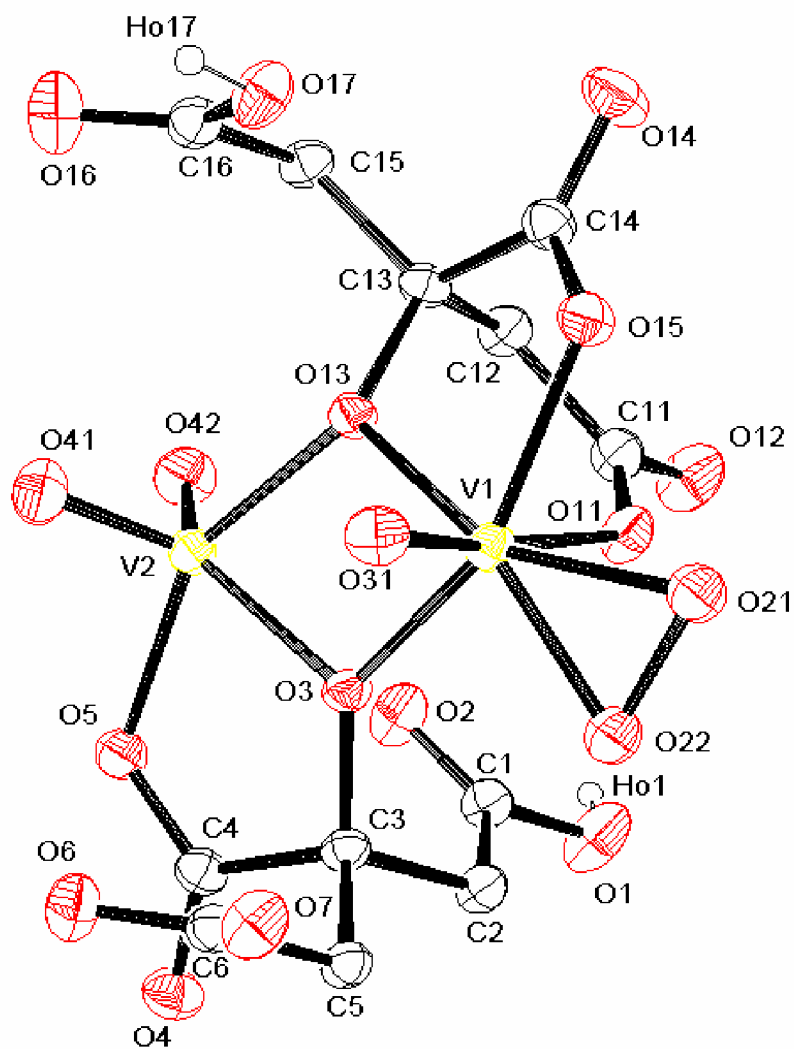
Το χαρακτηριστικό του συμπλόκου αυτού είναι ότι το ένα από τα δύο βανάδια περιέχει υπερόξο ομάδα, ενώ το άλλο δεν περιέχει. Το βανάδιο (A) που περιέχει την υπερόξο ομάδα, συναρμόζεται επιπλέον με ένα άτομο οξυγόνου μέσω διπλού δεσμού, με τα οξυγόνα της κεντρικής καρβοξυλικής και αλκοολικής ομάδας και με το οξυγόνο της μη πρωτονιωμένης τελικής καρβοξυλικής ομάδας του κιτρικού υποκαταστάτη. Το κιτρικό ιόν είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο, με την δεύτερη τελική καρβοξυλική ομάδα του κιτρικού υποκαταστάτη που δεν συναρμόζεται με το βανάδιο να είναι πρωτονιωμένη. Έτσι, ο αριθμός συναρμογής του υπερόξο βαναδίου είναι 7, με το βανάδιο να έχει γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας.

Αντίθετα, το βανάδιο (B) που δεν περιέχει υπερόξο ομάδα, συνδέεται με δύο άτομα οξυγόνου με διπλό δεσμό, και με τα οξυγόνα της κεντρικής καρβοξυλικής και αλκοολικής ομάδας του κιτρικού υποκαταστάτη. Το κιτρικό ανιόν είναι τριπλά αποπρωτονιωμένο, με την μια από τις δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες να είναι πρωτονιωμένη. Παρόλο που η μια τελική καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη, δεν συμμετέχει στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου. Έτσι, ο αριθμός συναρμογής του βαναδίου είναι 5, με το βανάδιο να έχει δομή μεταξύ τριγωνικής διπυραμίδας και τετραγωνικής πυραμίδας ($\tau = 0.281$).² Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι τα δύο κιτρικά ιόντα έχουν τον ίδιο βαθμό πρωτονίωσης, και ότι σε κάθε κιτρικό η μια από τις δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες είναι πρωτονιωμένη, με την άλλη να παραμένει αποπρωτονιωμένη.

Το μήκος του δεσμού V-O στο βανάδιο A (υπερόξο κομμάτι) είναι 2.031(2) και 2.009(2), ενώ στο βανάδιο B (μη υπερόξο κομμάτι) η απόσταση είναι 1.978(2) και 2.009(2). Επίσης, η απόσταση του δεσμού V=O στο βανάδιο A είναι 1.601(2),

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Μικτό Υπερόξο-Οξο Σύμπλοκο του Βαναδίου V(V) με το Κιτρικό Οξύ

ενώ στο βανάδιο Β είναι 1.621.(1) και 1.628(2). Οι αποστάσεις αυτές είναι παρόμοιες με αυτές που συναντούνται σε υπερόξο³ και μη σύμπλοκα του βαναδίου.^{3a,4}



Σχήμα 1: Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[(VO_2)\{VO(O_2)\}(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (9)

ΠΙΝΑΚΑΣ 2			
Μήκη Δεσμών Å για την ένωση 9a			
V(1)-O(31)	1.601(2)	C(1)-O(2)	1.217(4)
V(1)-O(22)	1.883(2)	C(1)-O(1)	1.306(4)
V(1)-O(21)	1.883(2)	C(1)-C(2)	1.489(4)
V(1)-O(13)	2.009(2)	C(2)-C(3)	1.536(4)
V(1)-O(3)	2.031(2)	C(3)-C(4)	1.530(4)
V(1)-O(15)	2.053(2)	C(4)-O(4)	1.230(4)
V(1)-O(11)	2.266(2)	C(5)-C(6)	1.514(4)
V(2)-O(41)	1.621(3)	C(6)-O(6)	1.243(4)
V(2)-O(42)	1.628(2)	C(6)-O(7)	1.268(4)
V(2)-O(13)	1.978(2)	C(11)-O(12)	1.244(4)
V(2)-O(5)	1.989(2)	C(11)-C(12)	1.520(4)
V(2)-O(3)	2.009(2)	C(12)-C(13)	1.535(4)
O(3)-C(3)	1.423(3)	C(13)-C(15)	1.528(4)
O(5)-C(4)	1.283(4)	C(13)-C(14)	1.542(4)
O(11)-C(11)	1.271(4)	C(14)-O(14)	1.228(4)
O(13)-C(13)	1.419(3)	C(15)-C(16)	1.506(4)
O(15)-C(14)	1.288(4)	C(16)-O(16)	1.214(4)
O(21)-O(22)	1.415(3)	C(16)-O(17)	1.304(4)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3			
Γωνίες [deg] για την ένωση 9a			
O(31)-V(1)-O(22)	101.39(11)	O(1)-C(1)-C(2)	113.0(3)
O(31)-V(1)-O(21)	100.30(11)	O(3)-C(3)-C(2)	111.5(2)
O(22)-V(1)-O(21)	44.13(10)	C(1)-C(2)-C(3)	115.1(2)
O(31)-V(1)-O(13)	96.35(10)	O(3)-C(3)-C(4)	105.9(2)
O(22)-V(1)-O(13)	152.60(9)	C(4)-C(3)-C(2)	108.9(2)
O(21)-V(1)-O(13)	150.89(9)	O(3)-C(3)-C(5)	112.1(2)
O(31)-V(1)-O(3)	96.60(10)	C(4)-C(3)-C(5)	110.6(2)
O(22)-V(1)-O(3)	85.48(9)	O(3)-C(3)-C(4)	105.9(2)
O(21)-V(1)-O(3)	128.99(9)	O(3)-C(3)-C(2)	111.5(2)
O(13)-V(1)-O(3)	71.78(8)	C(4)-C(3)-C(2)	108.9(2)
O(31)-V(1)-O(15)	94.40(10)	O(3)-C(3)-C(5)	112.1(2)
O(22)-V(1)-O(15)	121.78(10)	C(4)-C(3)-C(5)	110.6(2)
O(21)-V(1)-O(15)	78.12(9)	C(2)-C(3)-C(5)	107.9(2)
O(13)-V(1)-O(15)	76.94(8)	O(4)-C(4)-O(5)	123.1(3)
O(3)-V(1)-O(15)	147.75(8)	O(4)-C(4)-C(3)	120.2(3)
O(31)-V(1)-O(11)	173.47(10)	O(5)-C(4)-C(3)	116.7(2)
O(22)-V(1)-O(11)	84.97(10)	C(6)-C(5)-C(3)	112.8(2)
O(21)-V(1)-O(11)	83.19(10)	O(6)-C(6)-O(7)	124.4(3)
O(13)-V(1)-O(11)	78.27(8)	O(6)-C(6)-C(5)	119.1(3)
O(3)-V(1)-O(11)	85.30(9)	O(7)-C(6)-C(5)	116.5(3)
O(15)-V(1)-O(11)	80.85(9)	O(12)-C(11)-O(11)	123.5(3)
O(41)-V(2)-O(42)	107.40(14)	O(12)-C(11)-C(12)	117.6(3)
O(41)-V(2)-O(13)	100.03(12)	O(11)-C(11)-C(12)	118.8(3)
O(42)-V(2)-O(13)	98.25(11)	C(11)-C(12)-C(13)	115.6(2)
O(41)-V(2)-O(5)	99.56(12)	O(13)-C(13)-C(15)	109.9(2)
O(42)-V(2)-O(5)	97.35(11)	O(13)-C(13)-C(12)	110.7(2)
O(13)-V(2)-O(5)	149.96(9)	C(15)-C(13)-C(12)	109.9(2)
O(41)-V(2)-O(3)	119.45(12)	O(13)-C(13)-C(14)	106.8(2)
O(42)-V(2)-O(3)	133.11(12)	C(15)-C(13)-C(14)	111.6(2)
O(13)-V(2)-O(3)	72.90(8)	C(12)-C(13)-C(14)	107.8(3)
O(5)-V(2)-O(3)	77.69(9)	O(14)-C(14)-O(15)	124.0(3)
C(3)-O(3)-V(2)	119.3(2)	O(14)-C(14)-C(13)	120.6(3)
C(3)-O(3)-V(1)	135.3(2)	O(15)-C(14)-C(13)	115.3(2)
V(2)-O(3)-V(1)	105.35(9)	C(16)-C(15)-C(13)	114.0(2)
O(2)-C(1)-O(1)	123.0(3)	O(16)-C(16)-O(17)	124.5(3)
O(2)-C(1)-C(2)	124.1(3)	O(16)-C(16)-C(15)	121.6(3)
		O(17)-C(16)-C(15)	113.9(3)

7.5 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ^{13}C στο Διάλυμα

Το φάσμα ^{13}C -NMR του μικτού όξο-υπερόξο συμπλόκου **9a**, μελετήθηκε σε D_2O , χρησιμοποιώντας το DSS ως εσωτερική αναφορική ένωση. Λόγω του χρόνου που απαιτείται για την συλλογή των δεδομένων το σύμπλοκο αποικοδομείται. Για το λόγο αυτό, στα φάσματα της ένωσης **9a** παρατηρούνται επιπλέον σήματα, που αποδίδονται στο ελεύθερο κιτρικό και σε μη υπερóξο είδη. Οι κορυφές που αποδίδονται στο σύμπλοκο **9a**, προέκυψαν από σύγκριση των φασμάτων του ελευθέρου κιτρικού, των οξο και υπερóξο συμπλόκων στα αντίστοιχα pH.

Έτσι, οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα της ένωσης **9a**, στα 44.9 ppm και 46.9 ppm αποδίδονται στους μεθυλενικούς άνθρακες των κιτρικών ιόντων της υπερóξο και μη υπερóξο μονάδας αντίστοιχα. Επίσης, τα σήματα στα 85.0 και 86.7 ppm αποδίδονται στον κεντρικό άνθρακα του κιτρικού ιόντος που είναι συνδεδεμένος με την κεντρική καρβοξυλική ομάδα της υπερóξο και μη υπερóξο μονάδας του συμπλόκου, αντίστοιχα. Στην περιοχή χαμηλού πεδίου, τα σήματα στα 176.6 και 179.1 ppm αποδίδονται στους άνθρακες των τελικών καρβοξυλικών ομάδων των κιτρικού ιόντος που είναι συνδεδεμένο με το οξο και υπερóξο κομμάτι του συμπλόκου αντίστοιχα. (Πίνακας 4). Η περιοχή μετά τα 180 ppm, όπου αναμένονται οι κορυφές, που αντιστοιχούν στις κεντρικές καρβοξυλικές ομάδες των κιτρικών ιόντων, είναι πολύ δύσκολο να αποσαφηνισθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

	Οξο μονάδα	Υπερόξο
- C_{CH_2}	46.8 ppm	44.9 ppm
- $\text{C}_{\text{κεντ.}}$	86.7 ppm	85.0 ppm
- C_{COO^-} τελικής	176.6 ppm	179.1 ppm

Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **9a**, το μισό κομμάτι μοιάζει με το υπερóξο σύμπλοκο $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**), και το άλλο μισό με το μη υπερóξο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).^{4a} Αυτό επιβεβαιώνεται και με την φασματοσκοπία NMR, όπου τα σήματα της υπερóξο μονάδας είναι

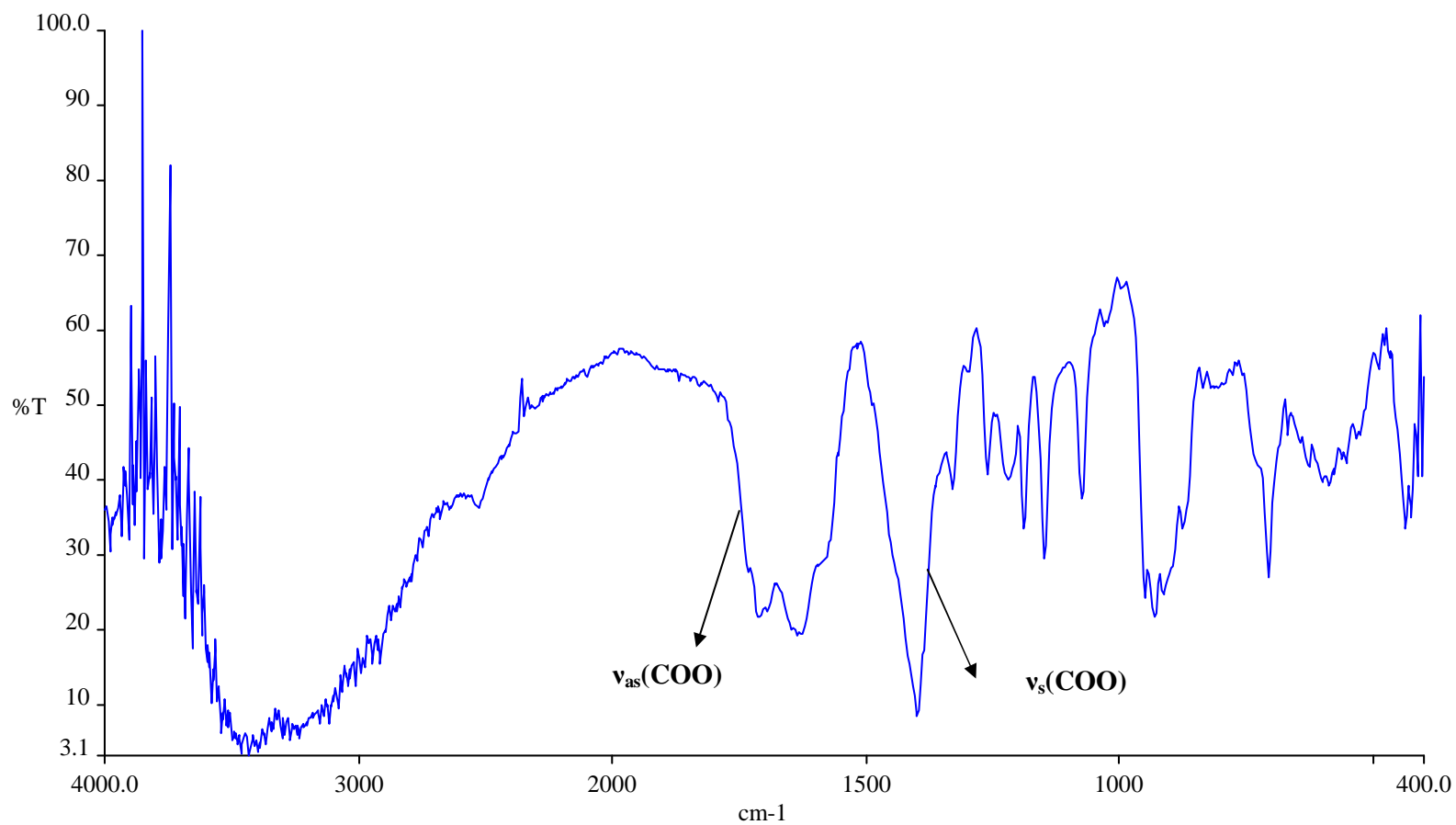
παρόμοια με αυτά που παρατηρούνται στο φάσμα της ένωσης **7a**, ενώ τα σήματα του μη υπερόξο κομματιού είναι παρόμοια με αυτά της ένωσης **4b**.

Επιπλέον, η φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$ στο διάλυμα δείχνει ότι η δομή του συμπλόκου στο διάλυμα διατηρείται. Βέβαια, παρατηρείται και σταδιακή αποικοδόμηση του συμπλόκου, κάτι που έχει παρατηρηθεί και στην φασματοσκοπία UV. Παρόμοια αποικοδόμηση με αυτή του μικτού συμπλόκου έχει παρατηρηθεί και στα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου, ενώ τα μη υπερόξο σύμπλοκα φαίνεται να είναι πιο σταθερά. Άρα, η συμπεριφορά αυτή του συμπλόκου μπορεί να αποδοθεί στην σταδιακή αποχώρηση της υπερόξο ομάδας.

7.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης **9a** διακρίνονται ισχυρές απορροφήσεις που αποδίδονται σε δονήσεις διάφορων ενεργών ομάδων στο FT-IR (Σχήμα 3). Συγκεκριμένα, στο φάσμα υπερύθρου διακρίνονται οι κορυφές των καρβονυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος με τις αντισυμετρικές δονήσεις τάσεως $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ να εμφανίζονται μεταξύ $1710\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$. Οι συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται γύρω στα 1398 cm^{-1} . Οι δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές του μη συναρμοσμένου μηλικού οξέος. Επίσης, η διαφορά των συχνοτήτων των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))^5$ είναι μεγαλύτερη από 200 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες με το βανάδιο με μονοδοντικό τρόπο, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Οι προαναφερθείσες ερμηνευτικές αποδόσεις βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές συμπλόκων καρβοξυλικών υποκαταστατών με διάφορα μεταλλοϊόντα.⁶ Επίσης, η δόνηση $\nu(\text{V}=\text{O})$ της ομάδας $\text{VO}(\text{O}_2)^+$ εμφανίζεται κοντά στα 951 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης της υπερόξο ομάδας $\nu(\text{O}-\text{O})$ εμφανίζεται γύρω στα 931 cm^{-1} . Τέλος, η δόνηση $\nu(\text{VO}_2^+)$ της ομάδας VO_2^+ εμφανίζεται μεταξύ των $914\text{-}873\text{ cm}^{-1}$ (Πίνακας 5). Οι παραπάνω τιμές είναι σε συμφωνία με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα σύμπλοκα του βαναδίου.^{3,4}

ΠΙΝΑΚΑΣ 5	
$(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a)	
$\nu_{as}(\text{COO})$	$1710\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1398 cm^{-1}
$\nu(\text{V}=\text{O})$	951 cm^{-1}
$\nu(\text{O}-\text{O})$	931 cm^{-1}
$\nu(\text{VO}_2^+)$	$914\text{-}873\text{ cm}^{-1}$

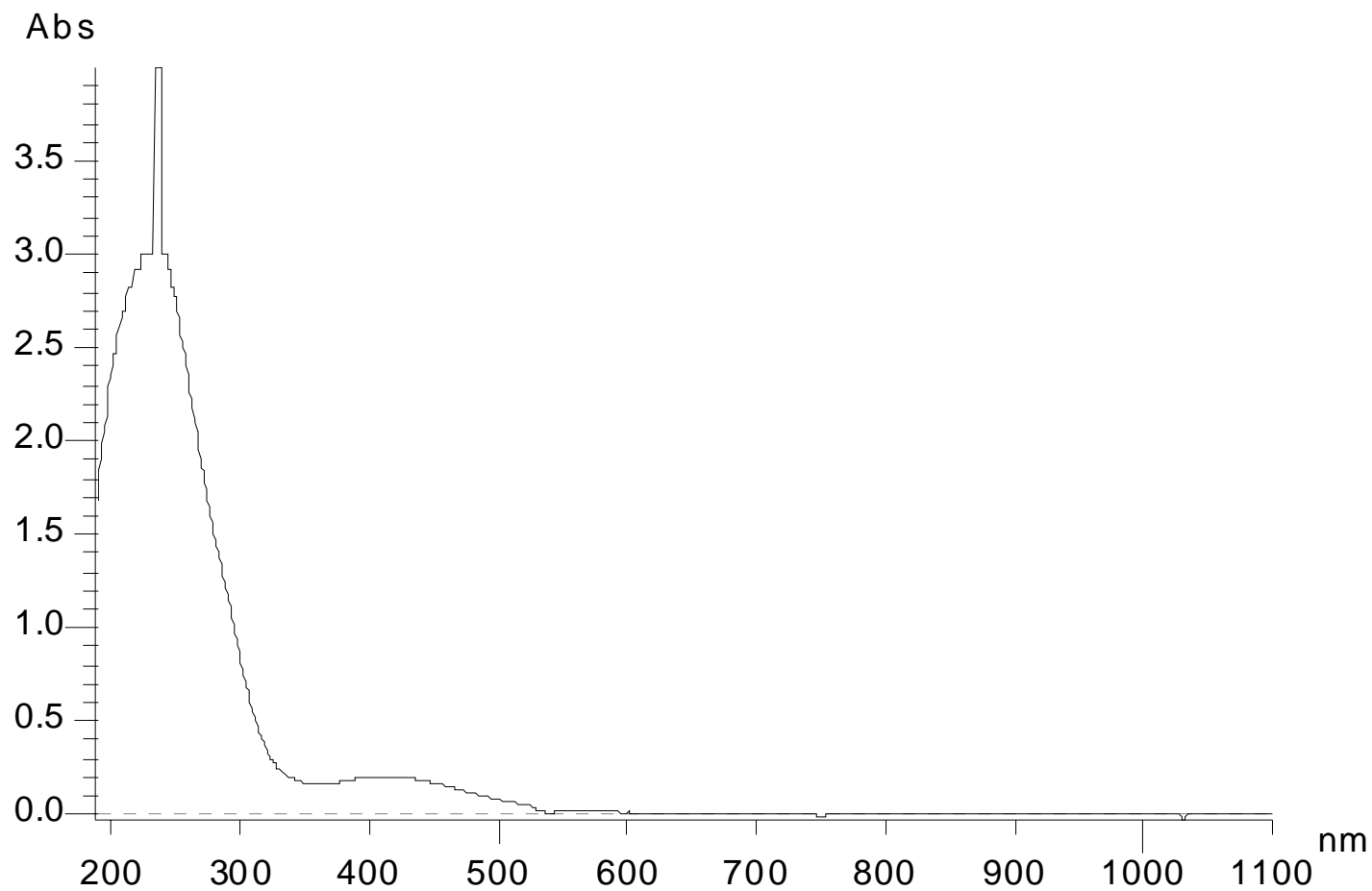


Σχήμα 3: Το φάσμα FT-IR της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)

7.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού

Για την εξερεύνηση της χημείας των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ στο διάλυμα, μελετήθηκαν τα φάσματα υπεριώδους ορατού της ένωσης **9a** σε υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, το φάσμα της **9a** στο νερό παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στα 415 nm ($\epsilon = 430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και μια ισχυρή ταινία στην περιοχή του υπεριώδους με μέγιστο στα 241 nm ($\epsilon = 6,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Η ταινία στα 418 nm αποδίδεται στην παρουσία της υπερόξο ομάδας (ταινία μεταφοράς φορτίου).⁷ Η ύπαρξη της ταινίας αυτής δείχνει ότι η υπερόξο ομάδα παραμένει συναρμοσμένη με το βανάδιο και ενισχύει την ύπαρξη μιας σταθερής μονάδας $[(\text{V}=\text{O})(\text{O}_2)]^+$ στο διάλυμα. Η παρουσία της ασθενούς έντασης ταινίας μεταφοράς οφείλεται σε μια $\pi_v^* \rightarrow d$ μετάβαση.⁷ Η έντονη ταινία απορρόφησης της ένωσης **9a** στα 241 nm, μπορεί να αποδοθεί στην LMCT μετάβαση $\pi_h^* \rightarrow d\sigma$. Η μετάβαση αυτή πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα σε ακόμα υψηλότερες ενέργειες, από αυτή της $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$, οφειλόμενη στην σταθεροποίηση του π_h^* σ μοριακού τροχιακού μεταξύ του υπεροξειδίου και του μετάλλου.⁷

ΠΙΝΑΚΑΣ 6	
	$(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9)
λ_1	415 nm
ϵ_1	$430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
λ_2	241 nm
ϵ_2	$6,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$



Σχήμα 3: Το φάσμα UV/Vis της $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)

7.8 Κυκλική Βολταμετρία

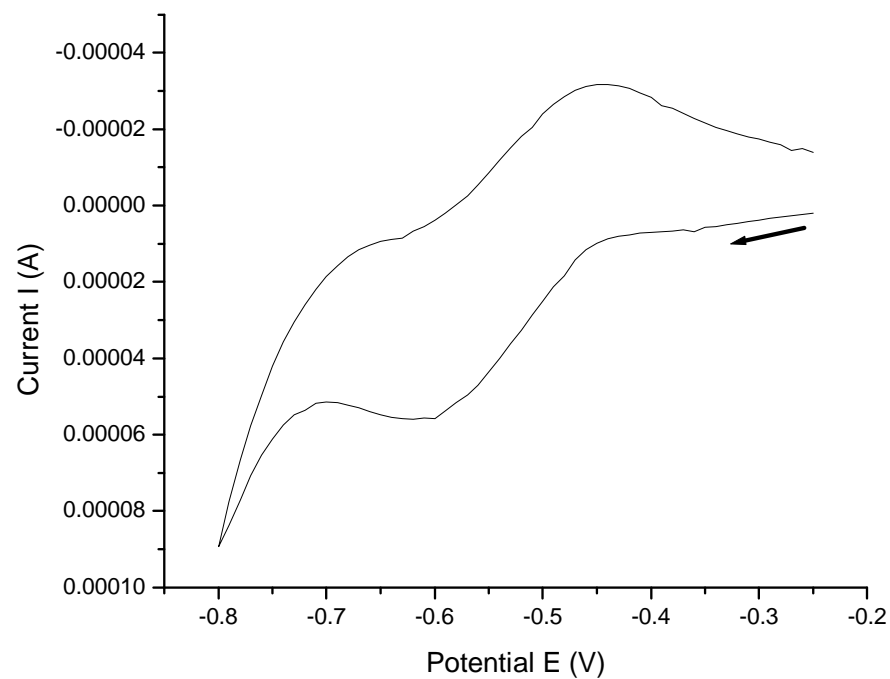
Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα, παρουσία KNO_3 ως βοηθητικού ηλεκτρολύτη, με τη χρήση ηλεκτροδίου πλατίνας ως ηλεκτροδίου εργασίας, και Ag/AgCl ως ηλεκτροδίου αναφοράς. Το κυκλικό βολταμογράφημα του συμπλόκου **9a** με σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά (Σχήμα 4) φανερώνει την ύπαρξη κύματος, το οποίο είναι ημι-αντιστρεπτό, με $E_{1/2} = -534 \text{ mV}$ (για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.05 \text{ V/sec}$). Στην σάρωση προς τα αρνητικά δυναμικά, παρουσιάζεται ένα καθοδικό κύμα με $E_{pc} = -618 \text{ mV}$ (για $v = 0.1 \text{ V/sec}$), το οποίο αντιστοιχεί στην αναγωγή του V(V) σε V(IV). Στη συνέχεια, κατόπιν αλλαγής της φοράς σάρωσης εμφανίζεται ανοδικό κύμα, που παίρνει μέγιστη τιμή σε δυναμικό $E_{pa} = -442 \text{ mV}$. Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} < 1$ και παραμένει σχεδόν σταθερός καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Επίσης, ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης αλλάζει. Το ΔE αλλάζει με την ταχύτητα σάρωσης για $v = 0.05 \text{ V/sec}$, το $\Delta E = 156 \text{ mV}$ (Πίνακας 7). Η κλίση της καμπύλης του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$, δείχνει ότι λαμβάνει χώρα οξειδοαναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο. Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι μάλλον λαμβάνει αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο, αλλά αυτό πρέπει να επιβεβαιωθεί με επιπλέον μελέτες.

Το κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης **9a**, με σάρωση σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού, παρουσιάζεται στο σχήμα 5. Στο κυκλικό αυτό βολταμογράφημα εμφανίζεται ένα επιπλέον καθοδικό κύμα με $E_{pc2} = -1.06 \text{ V}$ και ένα ανοδικό κύμα με $E_{pa2} = -656 \text{ mV}$, για ταχύτητα σάρωσης $v = 0.1 \text{ V/sec}$. Ο λόγος $i_{pa}/i_{pc} < 1$ και μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η ταχύτητα σάρωσης. Επίσης, ο λόγος $\frac{i_p}{\sqrt{v} \times C}$ μεταβάλλεται καθώς η ταχύτητα σάρωσης αλλάζει. Το ΔE αλλάζει με τη ταχύτητα σάρωσης για $v = 0.05 \text{ V/sec}$, το $\Delta E = 306 \text{ mV}$ (Πίνακας 7). Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι μη αντιστρεπτή. Η κλίση του i_p ως προς το $\sqrt{v} \times C$ δείχνει ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία που λαμβάνει χώρα περιλαμβάνει περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Αυτό βέβαια πρέπει να επιβεβαιωθεί με επιπλέον μελέτες.

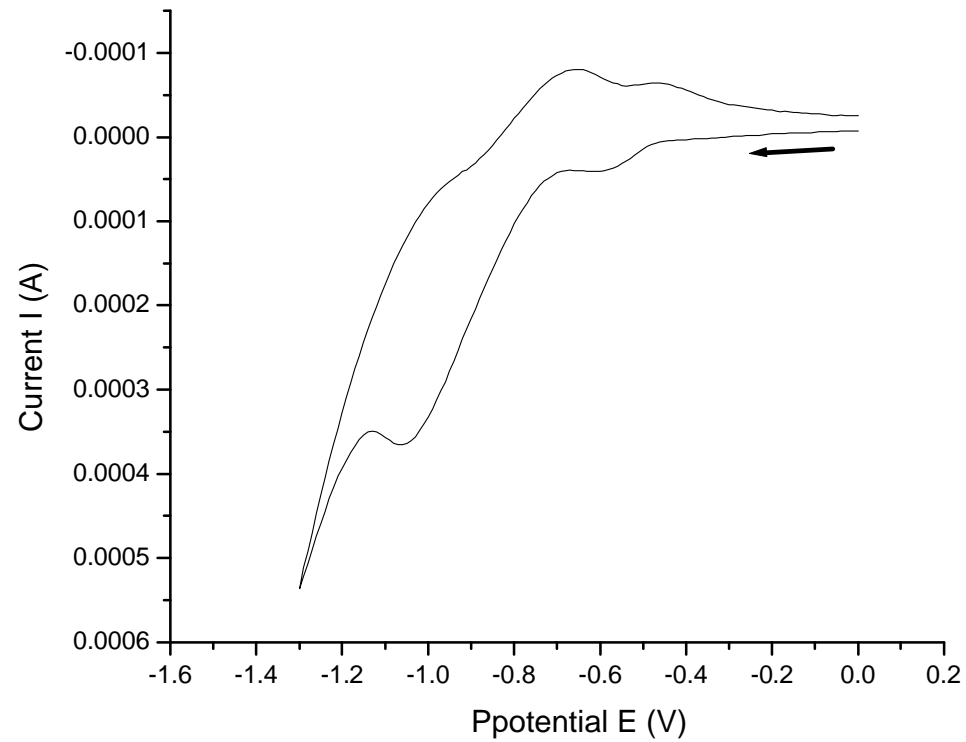
ΠΙΝΑΚΑΣ 7							
ΕΝΩΣΗ	E_{pc1} (mV)	E_{pa1} (mV)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pc2} (mV)	E_{pa2} (mV)	ν (V/sec)
(9a)	-612	-456	156	-534	-998	-692	0.05
	-618	-442	176	-530	-1060	-656	0.1
	-642	-430	212	-536	-1100	-637	0.2

* Ηλεκτροχημικά δεδομένα της ένωσης $(NH_4)_4[(VO_2)\{VO(O_2)\}(C_6H_5O_7)_2] \cdot 1.5H_2O$
(9a)

*Οι τιμές του E είναι ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl



Σχήμα 4: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 9a σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από -0.25 V έως -0.8 V, με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.1$ V. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.



Σχήμα 5: Κυκλικό βολταμογράφημα της ένωσης 9a σε υδατικό διάλυμα παρουσία KNO_3 , με σάρωση από -0.0 V έως -1.3 V , με ταχύτητα σάρωσης $\nu = 0.13 \text{ V}$. Το βέλος δείχνει την φορά του κυκλικού βολταμογραφήματος.

7.9 Συζήτηση

7.9.1 Σύνθεση του **9a**

Οι συνθήκες σύνθεσης του συμπλόκου **9a** δεν διαφέρουν από αυτές των υπερόξο συμπλόκων **6(a-b)**, **7a**, και **8a**, ως προς την ποσότητα του υπεροξειδίου. Σε όλες τις αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Όμως κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες pH απομονώθηκε το μικτό αυτό σύμπλοκο **9a**. Το γεγονός αυτό έρχεται να ενισχύσει την υπόθεση ότι το μικτό αυτό σύμπλοκο μάλλον είναι ένα πιθανό είδος που συμμετέχει στην καμπύλη ειδογένεσης του τριμερούς συστήματος βανάδιο-κιτρικό-υπεροξείδιο του υδρογόνου. Άρα πολύ πιθανώς το σύμπλοκο **9a** αποτελεί ένα ενδιάμεσο είδος, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του βαναδίου V(V) με το κιτρικό ανιόν και το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το οποίο κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες (pH, κατιόν) κατέστη δυνατό να απομονωθεί. Αυτό δείχνει ότι πολύ πιθανώς υπάρχουν και άλλα τέτοια μικτά είδη σε διαφορετικά pH που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του βαναδίου με το κιτρικό και το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τα οποία δεν έχουν απομονωθεί ακόμα.

Τέλος, φαίνεται ότι το αμμωνιακό κατιόν ήταν μάλλον το κατάλληλο κατιόν για το σχηματισμό της ένωσης **9**. Προσπάθειες σύνθεσης και απομόνωσης της ένωσης **9** με διαφορετικό κατιόν, όπως το κάλιο, δεν έδωσαν αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό, το κατιόν παίζει καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση και απομόνωση, όπως έχουμε δει και στις περιπτώσεις άλλων συμπλόκων, όπως για παράδειγμα στο σύμπλοκο $[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ (**5**),^{4b} όπου το συγκεκριμένο απομονώνεται μόνο με τη χρήση του αμμωνιακού άλατος.

7.9.2 Σύγκριση του $(NH_4)_4[(VO_2)\{VO(O_2)\}(C_6H_5O_7)_2] \cdot 1.5H_2O$ με άλλα υπερόξο και όξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ

Τα κρυσταλλογραφικά και φασματοσκοπικά δεδομένα δείχνουν ότι η ένωση **9a** είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο, που αποτελείται από τα θραύσματα VO_2^+ και $VO(O_2)^+$. Τα θραύσματα αυτά αντιστοιχούν στα διπυρηνικά σύμπλοκα $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$,^{3a} $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$,^{4a} και $[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$,^{4b} που περιέχουν την μονάδα VO_2^+ , και τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου $(NH_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**)^{3a} και $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (**8a**),^{3b} που

περιέχουν την μονάδα $\text{VO}(\text{O}_2)^+$. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω το σύμπλοκο **9a** είναι ένα ασύμμετρο σύμπλεγμα “οικοδόμημα” με τις μισές δομικές μονάδες να καθορίζονται από τα προαναφερθέντα σύμπλοκα. Συγκεκριμένα, ο αριθμός και η γεωμετρία συναρμογής του μη υπερόξο τμήματος του πυρήνα V_2O_2 , είναι τα ίδια με αυτά που παρατηρούνται στα σύμπλοκα **3**, **4** και **5**. Αντίστοιχα ο αριθμός και η γεωμετρία συναρμογής του υπερόξο τμήματος του πυρήνα είναι όμοια με αυτό που παρατηρείται στο σύμπλοκο **7**.

Επιπρόσθετα, ο τρόπος συναρμογής των δυο κιτρικών υποκαταστατών με τα αντίστοιχα μισά του ανιονικού συμπλέγματος είναι διαφορετικός. Στο μισό μη υπερόξο κομμάτι του συμπλόκου, ο κιτρικός υποκαταστάτης συναρμόζεται με παρόμοιο τρόπο με εκείνο του συμπλόκου $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (**5**),^{4b} όπου και οι δύο τελικές καρβοξυλικές ομάδες παραμένουν μακριά από το πυρήνα, με τη μια από τις δυο να είναι αποπρωτονιωμένη και την άλλη να παραμένει πρωτονιωμένη. Αντίθετα, στο μισό υπερόξο κομμάτι του συμπλόκου, ο κιτρικός υποκαταστάτης συναρμόζεται με τρόπο παρόμοιο με εκείνο στην περίπτωση του $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**7a**). Συνεπώς, το σύμπλοκο **9a** μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένα δομικά ενδιάμεσο είδος. Το είδος αυτό μπορεί να θεωρήσουμε ότι προκύπτει κατά την προσθήκη O_2^{2-} στο μη υπερόξο δακτύλιο $(\text{VO}_2)_2\text{O}_2$.

7.9.3 Κυκλική Βολταμετρία

Το κυκλικό βολταμογράφημα για την ένωση $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)\{\text{VO}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) δηλώνει την ύπαρξη μιας ημι-αντιστρεπτής και μιας μη αντιστρεπτής διαδικασίας, που αποδίδονται στην αναγωγή του V(V) σε V(IV).⁸

Η πρώτη ημι-αντιστρεπτή διαδικασία με $E_{1/2} = -530 \text{ mV}$ (για $v = 0.05 \text{ V/sec}$) μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή κατά ένα ηλεκτρόνιο του ιόντος του βαναδίου V(V) που δεν είναι συναρμοσμένο με την υπερόξο ομάδα. Αυτό στηρίζεται στο γεγονός ότι το $E_{1/2}$ της αναγωγικής διαδικασίας είναι παρόμοιο με αυτό που παρατηρείται στο μη υπερόξο σύμπλοκο **5a**, το οποίο έχει δομή παρόμοια με αυτή του μη υπερόξο του βαναδίου στο σύμπλοκο **9a**.

Το δεύτερο μη αντιστρεπτό καθοδικό ρεύμα φαίνεται να αντιστοιχεί σε μια αναγωγική διαδικασία που περιλαμβάνει πάνω από δύο ηλεκτρόνια. Επομένως είναι πολύ δύσκολο να προταθεί με αξιοπιστία η ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα.

7.10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. a) Sheldrick, G. M.; SHELXS-86: Structure Solving Program. University of Göttingen, Germany, **1986**, b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93: Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, **1993**.
2. a) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356, b) Muetteries, E. L.; Guggenberger, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748
3. a) Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 47-59, b) Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2895-2905, c) Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 719-723, d) Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3711-3718.
4. a) Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3850-3858, b) Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *93*, 161-173, c) Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 193-197, d) Wright, D. W.; Humiston, P. A.; Orme-Johnson, W. H.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4194-4197, e) Zhou, Z.-H.; Yan, W.-B.; Wan, H.-L.; Tsai, K.-R.; Wan, J.-Z.; Hu, S.-Z. *J. Chem. Cryst.* **1995**, *25*, 807-811.
5. Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
6. α) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400, b) Vuletic, N.; Djordjevic, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141, c) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chemistry* **1999**, *38*, 618-619. d) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13266-13267, e) Matzapetakis, M.; Karligiano, N.; Bino, A.; Dakanali, M.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapitzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4044-4051.
7. a) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1823-1824, b) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 348-355.
8. a) Liu, Shi-Xiong, Gao, S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 81-84, b) Rao; S. N., Mishra; D. D., Maurya, R. C.; Rao, N. *Polyhedron* **1997**, *16*, 1825-1829, c) Liu, Shi-

Xiong, Gao, S. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 149-154, d) Asgedom, G.; Sreedhaara, A.; Rao, P. *Polyhedron* **1995**, 14, 1873-1879, e) Mohan, M.; Holmes, S. M., Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2029-2034.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

8.1 Εισαγωγή

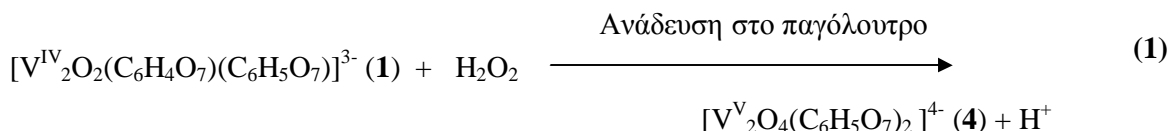
Από την μέχρι τώρα μελέτη του υδατικού συστήματος βανάδιο-κιτρικό, έχουν προκύψει πλήθος από διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(IV,V). Για την ολοκλήρωση όμως της μελέτης της ειδοκατανομής των ειδών αυτών στο σύστημα του βαναδίου-κιτρικού ήταν απαραίτητη η σύνδεση αυτών των ειδών μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό έγινε προσπάθεια συσχετισμού των ειδών του βαναδίου που έχουν μέχρι τώρα χαρακτηριστεί δομικά και φασματοσκοπικά.

8.2 Σύνθεση

8.2.1 Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(IV) με τα σύμπλοκα βαναδίου V(V)

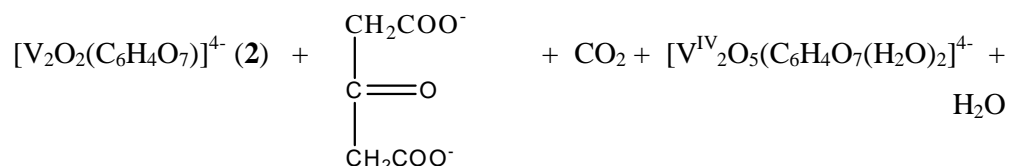
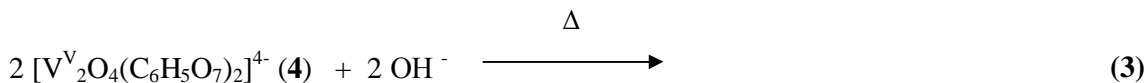
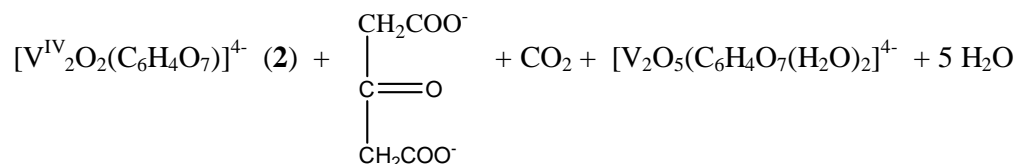
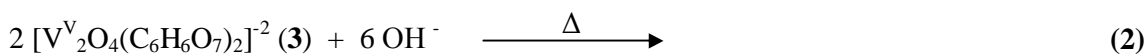
Κατά τη σύνθεση των συμπλόκων βαναδίου V(V)-κιτρικού, μια από τις μεθόδους που ακολουθήθηκε ήταν αυτή στην οποία χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό το VCl_3 . Στη συνέχεια, στο μπλε διάλυμα που δημιουργήθηκε προστέθηκε υπεροξειδίο του υδρογόνου. Επειδή έχουμε αποδείξει πρωτύτερα ότι το μπλε αυτό διάλυμα δηλώνει την παρουσία διπυρηνικών ειδών βαναδίου V(IV)-κιτρικού (τα οποία τα έχουμε απομονώσει και χαρακτηρίσει (Κεφάλαιο 4),¹ έγινε προσπάθεια σύνθεσης των συμπλόκων του βαναδίου V(V)-κιτρικού, χρησιμοποιώντας ως αρχικά υλικά τα γνωστά σύμπλοκα βαναδίου V(IV) με το κιτρικό.²

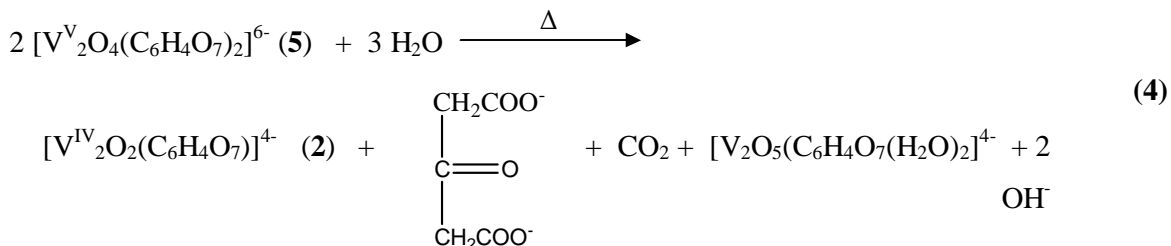
Συγκεκριμένα, διάλυση συμπλόκου του $K_3[V^{IV}_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1)¹ στο νερό και προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του $K_4[V^V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a).³ Η στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



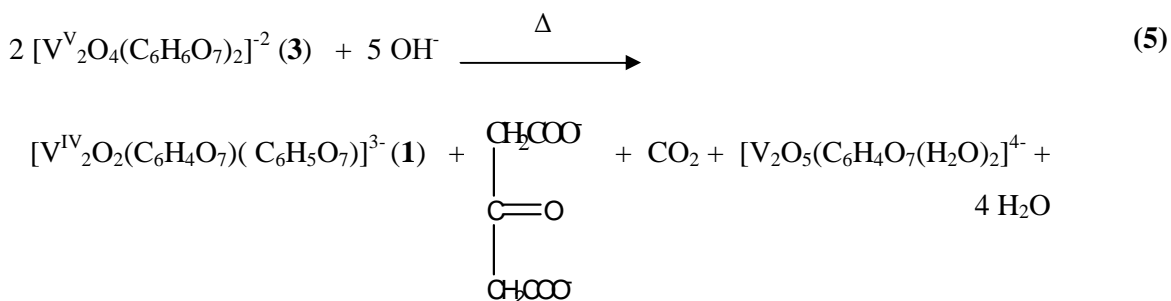
Στην παραπάνω αντίδραση ως αρχικό υλικό χρησιμοποιείται ένα διπυρηνικό σύμπλοκο που περιέχει ιόντα βαναδίου V(IV). Οπότε το υπεροξείδιο του υδρογόνου, στην περίπτωση αυτή δρα ως οξειδωτικό, οξειδώνοντας κάθε βανάδιο V(IV) κατά ένα ηλεκτρόνιο.

Στη συνέχεια, έγινε μελέτη της χημικής δραστικότητας των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό.² Συγκεκριμένα, θέρμανση των συμπλόκων $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3)³ $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4)⁴ και $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5)^{4a}, οδήγησε στο σχηματισμό ενός μπλε διαλύματος, από το οποίο με ρύθμιση του pH στο ~8, και με προσθήκη 2-προπανόλης, απομονώθηκαν μπλε κρύσταλλοι. Τα μπλε κρύσταλλα ανήκουν στο διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]^{4-}$ (2).¹ Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.





Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιήθηκε η μετατροπή από την ένωση $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3)⁴ στην ένωση $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{3-}$ (1).² Η αντίδραση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



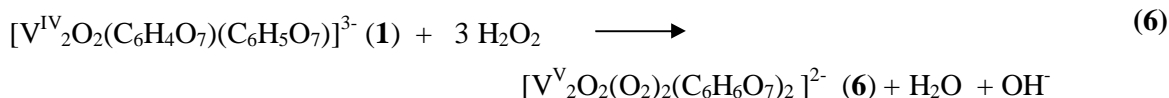
Το σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^{2-}$ (3) μετασηματίστηκε και στα δύο σύμπλοκα του βαναδίου V(IV), $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{3-}$ (1), $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]^{4-}$ (2)¹ με απλή ρύθμιση του pH στην κατάλληλη τιμή. Το ίδιο θα μπορούσε θεωρητικά να γίνει και για το σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ (4), αλλά επειδή η σύνθεση και απομόνωση του $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{3-}$ (1), είναι αρκετά δύσκολη, δεν έγινε προσπάθεια να πραγματοποιηθεί η ανάλογη μετατροπή. Όσο για το σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (5), δεν υπάρχει το σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{3-}$ (1), στην μορφή του αμμωνιακού άλατος, οπότε δεν ήταν δυνατή η μετατροπή αυτή.

Στις παραπάνω αντιδράσεις, αυτό που παρατηρείται είναι ότι ως αρχικά υλικά χρησιμοποιούνται τα διπυρηνικά σύμπλοκα βαναδίου V(V), ενώ στο τελικό προϊόν, η ένωση περιέχει βανάδιο σε οξειδωτική κατάσταση 4+. Έτσι, στις αντιδράσεις αυτές πραγματοποιείται αναγωγή του διπυρηνικού συμπλόκου βαναδίου V(V). Στις αντιδράσεις αναγωγής των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(V) σε σύμπλοκα βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση V(IV), προτείνεται ότι πραγματοποιείται οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση του κιτρικού ιόντος και ταυτόχρονη αναγωγή του

βαναδίου V(V) σε βανάδιο V(IV). Ο παραπάνω ισχυρισμός βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα, όπου ανιχνεύτηκαν κετονικά είδη. Για την ανίχνευση των κετονικών ενώσεων ως προϊόντων της θερμικής μετατροπής, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπία μάζας και φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους.

8.2.2 Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(IV) με τα υπερόξο σύμπλοκα βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ

Σκεπτόμενοι με παρόμοιο τρόπο, όπως και στην περίπτωση της μετατροπής των συμπλόκων βαναδίου V(IV) σε σύμπλοκα του βαναδίου V(V), και αντίστροφα, έγινε προσπάθεια συσχετισμού των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) με τα γνωστά υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V). Συγκεκριμένα, από την αντίδραση του συμπλόκων του βαναδίου V(IV), $K_3[V^{IV}_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**)¹ με το υπεροξειδίο του υδρογόνου σχηματίστηκε το υπερόξο σύμπλοκο $K_2[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**).³ Η στοιχειομετρική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



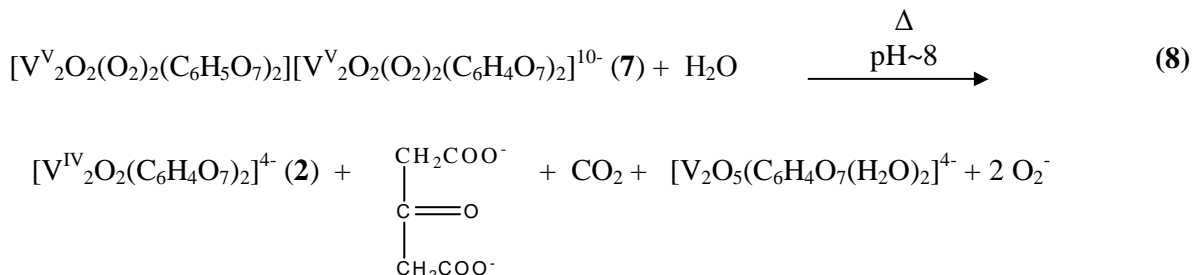
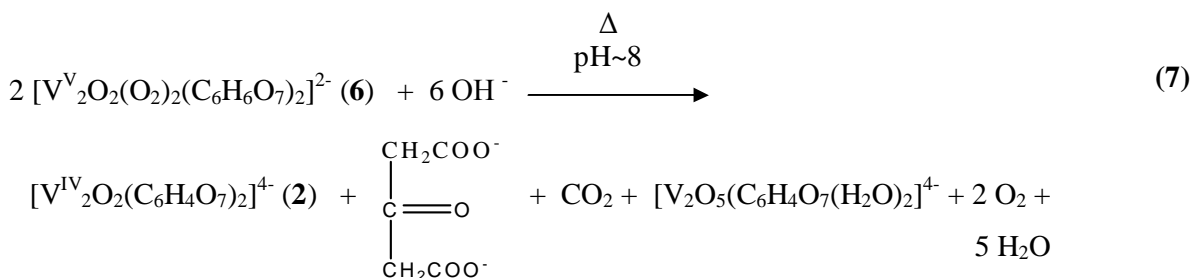
Το αρχικό υλικό στην παραπάνω αντίδραση είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του βαναδίου V(IV). Έτσι, το υπεροξειδίο του υδρογόνου δρα σαν οξειδωτικός παράγοντας ενός ηλεκτρονίου ανά βανάδιο και επιπλέον σαν αντιδραστήριο που προσφέρει την υπερόξο ομάδα στο βανάδιο. Το προϊόν στην παραπάνω αντίδραση είναι το γνωστό υπερόξο σύμπλοκο **6a** που αποτελείται από την μονάδα $[V^V_2O_2(O_2)_2]$, με δύο υπερόξο ομάδες συναρμοσμένες με τα ιόντα του βαναδίου.

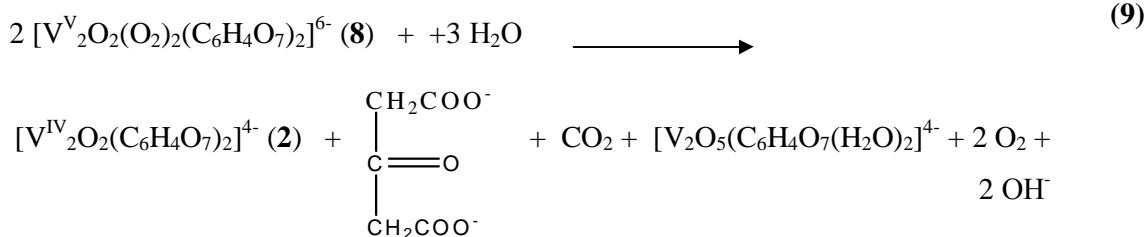
Παρόμοια αντίδραση είχε πραγματοποιηθεί για την σύνθεση του διπυρηνικού συμπλόκου του βαναδίου V(V) $K_2[V^V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**), (αντίδραση 1), με μόνη διαφορά την ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στην παραπάνω αντίδραση (αντίδραση 1) η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ μικρότερη, σχεδόν η μισή ποσότητα από αυτή που απαιτείται για την σύνθεση των υπερόξο συμπλόκων. Προφανώς η παραπάνω ποσότητα του υπεροξειδίου είναι απαραίτητη για την παροχή της υπερόξο ομάδας, που συναρμόζεται με τα ιόντα του βαναδίου.

Στην αντίστροφη μελέτη της χημικής δραστικότητας, των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό, τα διαλύματα των συμπλόκων $K_2[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a),³ $[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{10-}$ (7) και $[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{6-}$ (8)⁵ θερμάνθηκαν μέχρι που σχηματίστηκε μπλε διάλυμα. Στη συνέχεια ρύθμιση του pH στο 8, είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση του συμπλόκου του διπυρηνικού συμπλόκου του βαναδίου V(IV) $K_4[V^{IV}_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Στις παραπάνω μετατροπές, αυτό που παρατηρείται είναι ότι ως αρχικά υλικά χρησιμοποιούνται διπυρηνικά σύμπλοκα που περιέχουν βαναδίου V(V), σε αντίθεση με τα προϊόντα που περιέχουν βανάδιο V(IV). Οπότε, εδώ λαμβάνει χώρα αναγωγή του βαναδίου κατά ένα ηλεκτρόνιο. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω:





8.2.3 Αλληλοσύνδεση των συμπλόκων βαναδίου V(V) με τα υπερόξο σύμπλοκα βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ

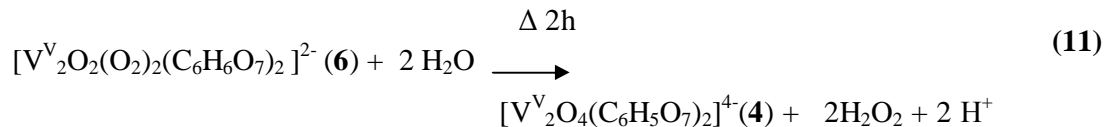
Προκειμένου να εξερευνηθεί ο μηχανισμός προσθήκης και απομάκρυνσης της υπερόξο ομάδας από τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V), μελετήθηκε η χημική δραστικότητα των υπερόξο και μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V).

Συγκεκριμένα, διάλυση του συμπλόκου $[V^V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{4-}$ **(3)**³ και προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου, οδήγησε στο σχηματισμό του υπερόξο συμπλόκου του βαναδίου $[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ **(6)**⁵. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε είναι η ακόλουθη:



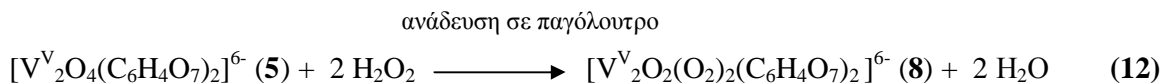
Στην περίπτωση αυτή το υπεροξειδίο του υδρογόνου δρα σαν πηγή της υπερόξο ομάδας.

Για την μελέτη της αντίστροφης διαδικασίας, την απομάκρυνση δηλαδή της υπερόξο ομάδας από το σύμπλοκο **6**, το τελευταίο θερμάνθηκε στους 50 °C για 2 ώρες, οπότε και προέκυψε ένα άχρωμο διάλυμα, από το οποίο τελικά απομονώθηκε το σύμπλοκο **4**. Η στοιχειομετρική αντίδραση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:

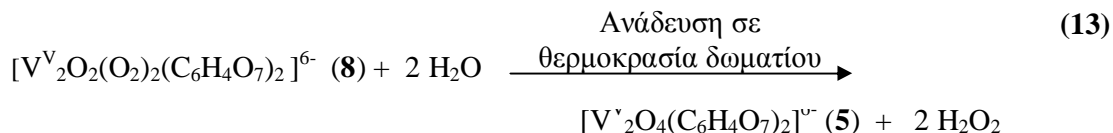


Στην μετατροπή αυτή, η υπερόξο ομάδα αποχωρεί από το ανιονικό σύμπλοκο **6**, δίνοντας πολύ πιθανώς υπεροξειδίο του υδρογόνου. Η παραπάνω μετατροπή πραγματοποιήθηκε και χωρίς θέρμανση, με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 15 ώρες.

Επιπλέον, το ανιονικό σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**)^{4a}, με την μορφή του αμμωνιακού άλατος, αντέδρασε με την κατάλληλη ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, οπότε και σχηματίστηκε το υπερόξο σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**).⁵ Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



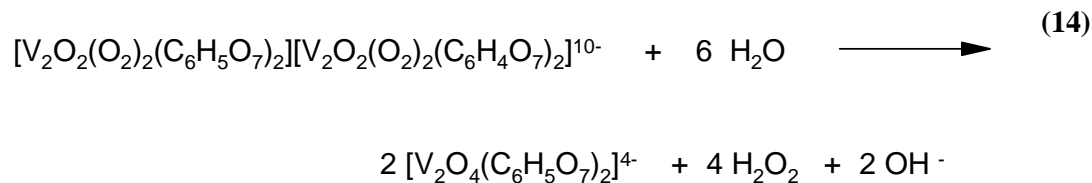
Στην αντίστροφη διαδικασία, το υπερόξο σύμπλοκο $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**8**)⁵ αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, για ένα βράδυ, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό και την απομόνωση του $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{6-}$ (**5**)^{4a}. Η συνολική αντίδραση φαίνεται παρακάτω:



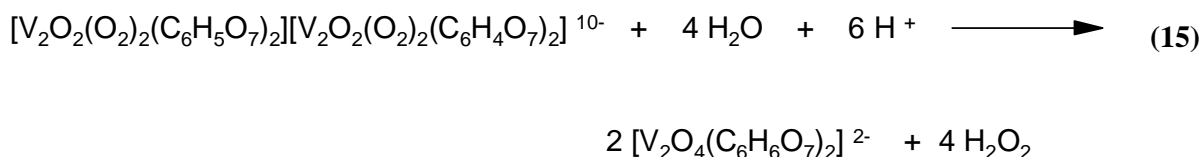
Τέλος, μελετήθηκε η χημική δραστικότητα της ένωσης $[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{10-}$ (**7**). Συγκεκριμένα, στην μη θερμική μετατροπή, ανάδευση του διαλύματος της ένωσης **7** σε θερμοκρασία δωματίου για τρεις ώρες, είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κόκκινο σε πορτοκαλί. Η αλλαγή αυτή είναι ένδειξη της αλλαγής της χημικής φύσης στα είδη βαναδίου που υπάρχουν στο διάλυμα. Με τη χρήση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

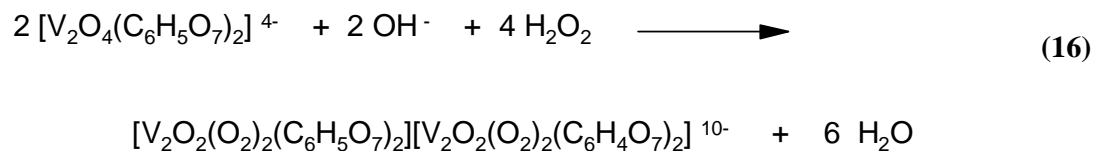
αιθανόλης απομονώθηκαν κρύσταλλα, που αντιστοιχούν στο διπυρηνικό σύμπλοκο του βαναδίου V(V) $K_4[V^V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4**). Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε είναι η ακόλουθη:



Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε συνδυασμός μη θερμικής και pH-εξαρτώμενης εξερεύνησης της δραστικότητας του συμπλόκου **7**. Συγκεκριμένα, το υδατικό διάλυμα της ένωσης **7**, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, και στη συνέχεια έγινε ρύθμιση του pH στο ~3 με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Από το προκύπτον μίγμα, και χωρίς την χρήση διαλύματος αλκοόλης, απομονώθηκε κρυσταλλικό υλικό, το οποίο αντιστοιχεί στην ένωση $K_2[V^V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**). Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Στην αντίστροφη διαδικασία, το pH του διαλύματος του συμπλόκου $K_4[V^V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4**)^{4b} ρυθμίζεται με διάλυμα KOH, και στο προκύπτον μίγμα προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου. Από την παραπάνω αντίδραση σχηματίζεται το υπερόξο σύμπλοκο $[V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V^V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2]^{10-}$ (**7**). Το σύμπλοκο αυτό κρυσταλλώνεται με την χρήση της αιθανόλης. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι η ακόλουθη:

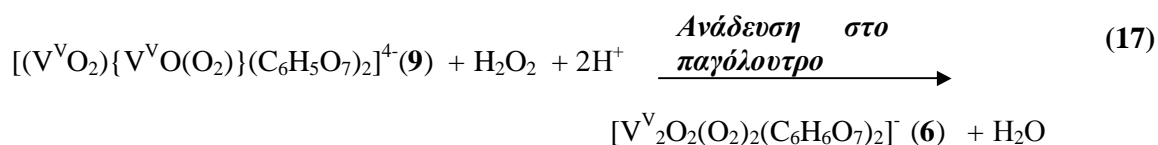


8.2.4 Μελέτη της χημικής δραστικότητας του μικτού οξο-υπερόξο συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)

8.2.4.α Συσχέτιση του μικτού συμπλόκου **9** με υπερόξο σύμπλοκα

Γνωρίζοντας, ότι το μικτό οξο-υπερόξο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**), είναι ενδιάμεσο είδος στο σύστημα βανάδιο-κιτρικό-υπεροξειδίου του υδρογόνου, θέλαμε να εξακριβώσουμε το μηχανισμό προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και σχηματισμού του τελικού προϊόντος. Αρχικά, πιστεύαμε ότι η επιπλέον προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα της ένωσης **9a**, θα είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό και απομόνωση ενός υπερόξο συμπλόκου που θα ήταν παρόμοιο με αυτό του μικτού συμπλόκου (κατάσταση πρωτονίωσης του κιτρικού). Όμως, η μελέτη της χημικής δραστικότητας του **9a** οδήγησε στην απομόνωση του υπερόξο συμπλόκου $(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6b**),³ στο οποίο εκτός από την παραπάνω υπερόξο ομάδα, το κιτρικό ανιόν βρίσκεται συναρμοσμένο με το ιόν του βαναδίου με διαφορετικό τρόπο από ότι στο μικτό σύμπλοκο.

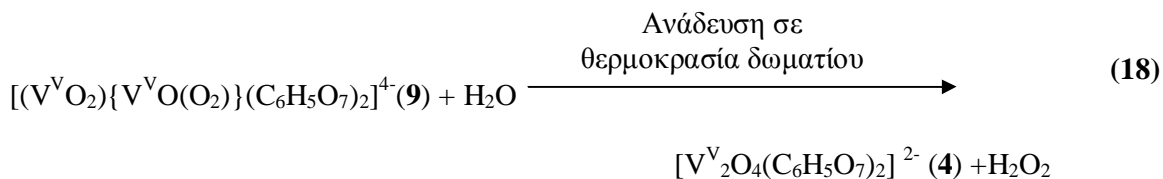
Συγκεκριμένα, για την πραγματοποίηση της παραπάνω μετατροπής, στο διάλυμα του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)\{\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) που ήταν τοποθετημένο στο παγόλουτρο προστέθηκε περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου. Από το διάλυμα αυτό με προσθήκη αιθανόλης απομονώθηκε το υπερόξο σύμπλοκο **6b**.



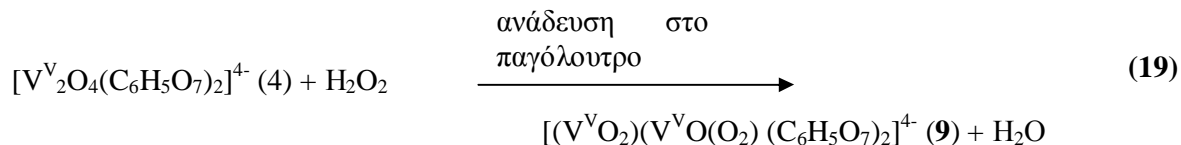
Τα πρωτόνια της παραπάνω αντίδρασης προέρχονται από το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Δηλαδή στην περίπτωση αυτή ο ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι διπλός.

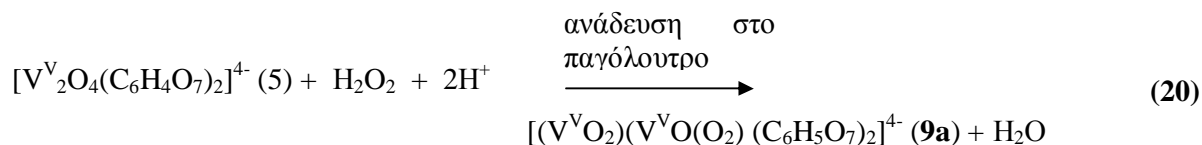
8.2.4.β Συσχέτιση του μικτού συμπλόκου **9** με τα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου **V(V)**

Για την μελέτη του μηχανισμού της αποχώρησης της υπερόξο ομάδας από το ιόν του βαναδίου, το μικτό σύμπλοκο **9a** διαλύθηκε στο νερό και αφέθηκε υπό σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 4 ώρες. Από την παραπάνω αντίδραση με την προσθήκη αιθανόλης απομονώθηκε το μη υπερόξο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_2[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4b**.^{4a} Η στοιχειομετρική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια από τα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου να συνθέσουμε το μικτό σύμπλοκο **9a**. Έτσι, προσθήκη υπεροξειδίου στο διάλυμα του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**), είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του μικτού συμπλόκου **9a**. Παρόμοια μετατροπή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό και το μη υπερόξο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_6[\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4b**), με τη μόνη διαφορά ότι πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με διάλυμα HCl. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

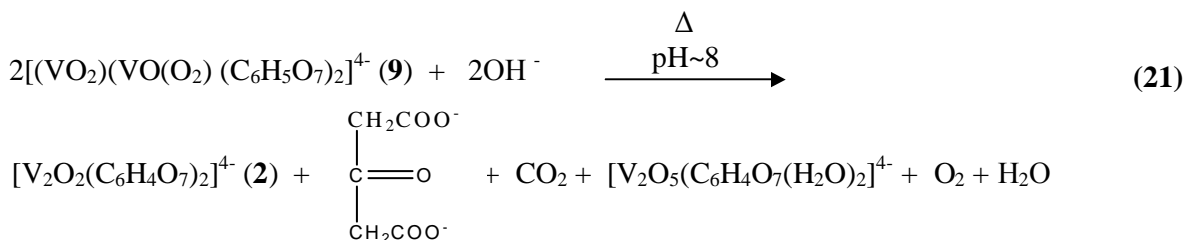




Η ποσότητα του υπεροξειδίου που χρησιμοποιείται για την σύνθεση του μικτού συμπλόκου **9a**, από τα μη υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V), είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στην περίπτωση της σύνθεσης των υπερόξο συμπλόκων. Η μόνη διαφορά της παραπάνω μετατροπής με την αντίστοιχη του σχηματισμού των υπερόξο συμπλόκων είναι το pH της αντίδρασης πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου.

8.2.4.γ Συσχετισμός του μικτού συμπλόκου με τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ

Σκεπτόμενοι με παρόμοιο τρόπο, όπως και στην περίπτωση της μετατροπής των υπερόξο και μη συμπλόκων του βαναδίου V(V) στα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV), έγινε προσπάθεια συσχετισμού του συμπλόκου του βαναδίου V(IV) $(\text{NH}_4)_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**)¹ με το μικτό όξο-υπερόξο σύμπλοκο του βαναδίου V(V) $(\text{NH}_4)_4[(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**). Συγκεκριμένα, θέρμανση του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) στους 50 °C για ένα βράδυ, και ρύθμιση του pH στο 8, οδήγησε στο σχηματισμό του $(\text{NH}_4)_4[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**). Η στοιχειομετρική αντίδραση που πραγματοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



8.3 Πειραματικό Μέρος

8.3.1 Σύμπλοκα του βαναδίου (IV)-Σύμπλοκα του βαναδίου (V)

8.3.1.α Μετατροπή της $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**) στην $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.10g (0.13 mmol) της ένωσης $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (**1a**), οπότε προέκυψε διάλυμα χρώματος μπλε. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.92 ml, 0.90 mmol). Το προκύπτον διάλυμα είχε πορτοκαλί χρώμα. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 30 min στο παγόλουτρο. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες πορτοκαλί κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν υπό κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.03 g (30%).

8.3.1.β Μετατροπή της ένωσης $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**) στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.25g (0.36 mmol) της ένωσης $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**). Το προκύπτον διάλυμα είχε χρώμα κίτρινο και pH ~3.5. Το διάλυμα στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 50 °C σε υδατόλουτρο για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος ήταν μπλε, οπότε και σταμάτησε η θέρμανση. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, ρυθμίστηκε το pH σε ~8 με διάλυμα KOH 0.4 N. Το διάλυμα αφού αναδεύτηκε για επιπλέον 30 min τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη 2-προπανόλης σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες μπλε κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**2a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.09 g (65%).

8.3.1.γ Μετατροπή της ένωσης $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a) στην ένωση $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.16g (0.23 mmol) της ένωσης $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a). Το προκύπτον κίτρινο διάλυμα είχε pH ~3.5. Το διάλυμα στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 70 °C σε υδατόλουτρο για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε, οπότε και σταμάτησε η θέρμανση. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα αφού αναδεύτηκε για 30 min τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη 2-προπανόλης σχηματίστηκαν μετά από έξι περίπου μέρες μπλε κρύσταλλα, σε σχήμα βελόνας. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $K_3[V_2O_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 7H_2O$ (1a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (23%).

8.3.1.δ Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a) στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.20g (0.25 mmol) της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a). Το προκύπτον διάλυμα χρώμα κίτρινου είχε pH ~5. Το διάλυμα στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 70 °C σε υδατόλουτρο για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε, οπότε και σταμάτησε η θέρμανση. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε το pH σε ~8 με διάλυμα KOH 0.4 N. Το διάλυμα αφού αναδεύτηκε για 30 min τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη ισοπροπανόλης σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες μπλε κρύσταλλα. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.08 g (83%).

8.3.1.ε Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a) στην ένωση $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.51g (0.67 mmol) της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (5a). Το προκύπτον διάλυμα είχε πρασινωπό χρώμα και pH ~7. Το διάλυμα στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 80 °C σε υδατόλουτρο για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε, οπότε και σταμάτησε η θέρμανση. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

δωματίου. Ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε στο κενό μέχρι ξηρού. Το προκύπτον υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε με την ελάχιστη ποσότητα μίγματος θερμής ισοπροπανόλης και νερού. Το διάλυμα αφού αναδεύτηκε για 30 min τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από έξι μέρες σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα. Με φασματοσκοπία FT-IR τα κρύσταλλα επιβεβαιώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ένωση $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.10 g (48%).

8.3.2 Υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V)- Σύμπλοκα του βαναδίου (IV)

8.3.2.α Μετατροπή του συμπλόκου $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1a**) στο σύμπλοκο $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**)**

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.10g (0.13 mmol) της $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1a**). Το προκύπτον διάλυμα ήταν χρώματος μπλε. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.27 ml, 2.6 mmol). Το προκύπτον διάλυμα είχε πορτοκαλί χρώμα. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μια ώρα σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη αιθανόλης (layering) σχηματίστηκαν μετά από έξι μέρες κόκκινα κρύσταλλα. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι αντιστοιχούν στην ένωση $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.05 g (55%).

8.3.2.β Μετατροπή του συμπλόκου $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a**) στο σύμπλοκο $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2a**)**

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.18g (0.26 mmol) της ένωσης $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). Το προκύπτον διάλυμα είχε χρώμα κόκκινο και με pH ~ 3. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 50 ° C για μια μέρα. Στο προκύπτον διάλυμα, χρώματος πράσινου, το pH ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.4 N περίπου στο 8. Στη συνέχεια, το διάλυμα θερμάνθηκε επιπλέον στους 50 ° C, για δυο μέρες. Μετά, αφού το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 ° C. Με προσθήκη 2-προπανόλης, σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες μπλε κρύσταλλα. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (20%).

8.3.2.γ Μετατροπή της ένωσης

$K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση

$K_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2 a)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.20g (0.10 mmol) της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a). Το προκύπτον κόκκινο διάλυμα θερμάνθηκε στους 50 ° C για ένα βράδυ. Την άλλη μέρα το χρώμα του διαλύματος είχε μετατραπεί σε μπλε. Η θερμοκρασία του διαλύματος αυξήθηκε στους 60°C και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για ένα επιπλέον βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~8. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Με την χρήση 2-ποροπανόλης, μετά από τρεις μέρες σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι το υλικό αυτό αντιστοιχεί στην ένωση $K_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (2a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (25%).

8.3.2.δ Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a) στην ένωση $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c)

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.12g (0.16 mmol) της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a). Το προκύπτον διάλυμα είχε χρώμα κόκκινο και pH ~5. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 50 ° C για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε και το pH σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~7. Στη συνέχεια, ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα μίγματος νερού – αιθανόλης σε αναλογία 1:1. Μετά από μια εβδομάδα, σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι το υλικό αυτό αντιστοιχεί στην ένωση $(NH_4)_4[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (2c). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.04 g (36%).

8.3.3 Υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V)- Σύμπλοκα του βαναδίου (V)

8.3.3.a Μετατροπή της ένωσης $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a) στην ένωση $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.20g (0.29 mmol) της ένωσης $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a). Το προκύπτον διάλυμα είχε κόκκινο χρώμα

και pH ~3. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 50 °C για περίπου δυο ώρες, οπότε και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε κίτρινο. Στη συνέχεια, μειώθηκε ο όγκος του διαλύματος μέχρι ξηρού στο κενό. Το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε σε 2 ml νερό. Το pH της αντίδρασης ήταν ~5. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Με προσθήκη αιθανόλης, (layering) σχηματίστηκαν μετά από λίγες μέρες κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία Τα FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα στην ένωση $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.02 g (86%).

8.3.3.β Μετατροπή της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (4a**) στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**)**

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.26g (0.32 mmol) της ένωσης $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (**4a**). Το προκύπτον διάλυμα είχε κίτρινο χρώμα και pH ~5. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και στη συνέχεια προστέθηκαν 0.27 ml (2.6 mmol) υπεροξειδίου του υδρογόνου 30%. Το διάλυμα απέκτησε πορτοκαλί χρώμα και αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 10 min στο παγόλουτρο. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν, μετά από έξι μέρες, κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (**6a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.07 g (32%).

8.3.3.γ Μετατροπή της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (8a**) στην ένωση $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**5a**)**

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.15g (0.20 mmol) της ένωσης $(NH_4)_6[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 4.5H_2O$ (**8a**). Το διάλυμα που προέκυψε ήταν κόκκινο με pH ~5. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε ανοικτό πράσινο και το pH σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~7. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Με προσθήκη αιθανόλης, σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $(NH_4)_6[V_2O_4(C_6H_4O_7)_2] \cdot 6H_2O$ (**5a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.05 g (33%).

8.3.3.δ Μετατροπή της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a) στην ένωση $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (8a)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.57g (0.75 mmol) της ένωσης $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a). Το προκύπτον διάλυμα είχε κίτρινο χρώμα με pH ~6.5. Το διάλυμα αυτό τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και στην συνέχεια προστέθηκε 0.40 g (12 mmol) υπεροξειδίου του υδρογόνου 30%. Το προκύπτον διάλυμα απέκτησε πορτοκαλί χρώμα και αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 10 min στο παγόλουτρο. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν, μετά από δέκα οκτώ μέρες, όκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.03 g (53%).

8.3.3.ε Μετατροπή της ένωσης $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a) στην ένωση $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a)

Σε 3 ml νερό διαλύθηκαν 0.23 g (0.12 mmol) της ένωσης $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a), οπότε σχηματίστηκε ένα κόκκινο διάλυμα. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για δυο ώρες, οπότε και το χρώμα του διαλύματος άρχισε να μετατρέπεται σε πορτοκαλί. Το pH της αντίδρασης, μετά από 3h, σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~5.5. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Με προσθήκη αιθανόλης, σχηματίστηκαν μετά από τρεις μέρες κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αυτά αντιστοιχούν στην $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.06 g (31%).

8.3.3.ζ Μετατροπή της ένωσης $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a) στην ένωση $\text{K}_{10}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2][\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (7a)

Σε 2 ml νερό διαλύθηκαν 0.32 g (0.40 mmol) της ένωσης $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (4a). Στο κίτρινο διάλυμα που προέκυψε το pH ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.4 N στο ~6.5. Το διάλυμα στην συνέχεια, τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.67 ml, 6.5 mmol). Το προκύπτον διάλυμα άρχισε να γίνεται κόκκινο και το pH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~5.5. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Με προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν μετά από λίγες μέρες κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην ένωση $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (**7a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.07 g (19%).

8.3.3.η Μετατροπή της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a) στην ένωση $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (3a)

Σε 3 ml νερό διαλύονται 0.36 g (0.19 mmol) της ένωσης $K_{10}[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_5O_7)_2][V_2O_2(O_2)_2(C_6H_4O_7)_2] \cdot 20H_2O$ (7a). Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου τρεις ώρες. Μετά το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0.3 N στο ~3. Το διάλυμα αναδεύτηκε για επιπλέον 30 min. Το διάλυμα τοποθετείται στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από δυο ώρες και χωρίς προσθήκη αλκοόλης σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα, τα οποία αντιστοιχούν στην $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (**3a**). Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.13 g (49%).

8.3.4 Χημική Δραστικότητα του μικτού συμπλόκου 9a

8.3.4.a Μετατροπή του συμπλόκου $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (9a) στο υπερόξο σύμπλοκο $(NH_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(C_6H_6O_7)_2] \cdot 2H_2O$ (6a)

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.15 g (0.23 mmol) των κρυστάλλων της ένωσης $(NH_4)_4[(VO_2)(VO(O_2)(C_6H_5O_7)_2)] \cdot 1.5H_2O$ (**9a**). Το χρώμα του διαλύματος ήταν κόκκινο και το pH ~4. Το διάλυμα αφού τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.46 ml, 4.5 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για επιπλέον 10 min. Το χρώμα του διαλύματος έγινε κόκκινο και το pH μειώθηκε στο ~3.6. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από έξι μέρες και με την προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηραθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε

ότι τα κρύσταλλα αντιστοιχούν στην $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.03g (24%).

8.3.4.β Μετατροπή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a**) στο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**)**

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.30g (0,45 mmol) των κρυστάλλων της ένωσης $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**). Το χρώμα του διαλύματος ήταν κόκκινο και το pH ~4.5. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 4h. Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το pH ήταν ~4. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από τρεις μέρες και με την προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν κίτρινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι το υλικό αυτό αντιστοιχεί στην ένωση $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.10 g (36%).

8.3.4.γ Μετατροπή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4b**) στο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)**

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.35g (0.52 mmol) των κρυστάλλων της ένωσης **4a**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πορτοκαλί και το pH ~4.5. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.84 ml, 8.2 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για επιπλέον 10 min. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από οκτώ μέρες και με την προσθήκη αιθανόλης σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρούσταλλα αυτά αντιστοιχούν στην ένωση $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.07 g (21%).

8.3.4.δ Μετατροπή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5a**) στο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**)**

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0.32 g (0.42 mmol) των κρυστάλλων της ένωσης **5a**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν πορτοκαλί και το pH ~6. Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε με αραιό διάλυμα HCl 0.3 N στο ~4.5. Το διάλυμα στην συνέχεια,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

τοποθετήθηκε στο παγόλουτρο και προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (0.69 ml, 6.8 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στο παγόλουτρο για επιπλέον 10 min. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4°C. Μετά από οκτώ μέρες και με την χρήση αιθανόλης σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αυτά αντιστοιχούν στην ένωση $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.05 g (18%).

8.3.4.ε Μετατροπή του συμπλόκου $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (9a**) στο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**)**

Σε 4 ml νερό διαλύθηκαν 0,080g (0,12 mmol) των κρυστάλλων της ένωσης **9a**. Το χρώμα του διαλύματος ήταν κόκκινο και το pH ~4. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στους 50⁰ C για ένα βράδυ. Το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε και το pH ~6.5. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 1.0 N σε pH ~8. Στη συνέχεια, ο όγκος του διαλύματος μειώθηκε σε κενό μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα της αντίδρασης επαναδιαλύθηκε με την ελάχιστη ποσότητα μίγματος θερμής 2-προπανόλης και νερού. Ακολούθως, το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο. Μετά από πέντε μέρες σχηματίστηκαν μπλε κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Με φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώθηκε ότι τα κρύσταλλα αυτά αντιστοιχούν στην ένωση $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**). Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.04g (29%).

8.3.5 Ανίχνευση κετονικών προϊόντων κατά την θερμική μετατροπή των υπερόξο και μη υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) στα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV)

8.3.5.α Α μέθοδος

Αρχικά τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό διαλύονται στο νερό και ακολουθεί θέρμανση του διαλύματος για περίπου 30 min. Ο χρόνος αυτός επιλέγεται προκειμένου να αρχίσει να πραγματοποιείται αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος και κατ' επέκταση να αρχίσει να πραγματοποιείται η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση του κιτρικού. Στη συνέχεια, το pH του μίγματος της αντίδρασης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

ρυθμίζεται με διάλυμα HNO_3 στο 1, ακολουθεί εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα και μείωση του όγκου του διαλύτη μέχρι ξυρού στο κενό. Το υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε νερό. Στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται διάλυμα φαινυλδραζίνης σε HCl και ακολουθεί προσθήκη διαλύματος NaOH 2.5 N. Στη συνέχεια, μετράται ο λόγος της απορροφήσεως A_{520}/A_{420} . Ο λόγος αυτός είναι σημαντικά μεγαλύτερος από το 1.30, γεγονός που δείχνει την ύπαρξη κετονικών προϊόντων.⁶

8.3.5.β Β μέθοδος

Τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό διαλύονται στο νερό. Το προκύπτον διάλυμα θερμαίνεται στους 50 °C για 5 min. Παραπάνω θέρμανση του μίγματος είχε ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση των κετονικών ειδών και κατ' επέκταση την μη ανίχνευσή τους με το φασματογράφο μάζας. Στην συνέχεια προστίθεται διαζομεθάνιο για την εστεροποίηση των οξέων και παίρνεται το φάσμα μάζας. Στο φάσμα αυτό ανιχνεύεται το προϊόν της οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης, δικαρβοξυλικό αιθυλεστέρα, το οποίο παρουσιάζει τις εξής κορυφές: m/e 174 $[\text{M}^+]$, 143 $[\text{M}^+-\text{OCH}_3]$, 101 $[\text{M}^+-\text{CH}_2\text{COOH}_3]$, 59 $[\text{M}^+-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}_3]$.

8.4 Συζήτηση

8.4.1 Συσχετισμός των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) με τα σύμπλοκα του βαναδίου V(V)

Από την μελέτη αυτή προκύπτει ο μηχανισμός, με τον οποίο τα διπυρηνικά σύμπλοκα βαναδίου V(V) μετατρέπονται στα διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) καθώς και ο μηχανισμός της αντίστροφης διαδικασίας. Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται οι μετατροπές που έχουν πραγματοποιηθεί μεταξύ των συμπλόκων του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 4+ και 5+. Με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι μετατροπές που έχουν προκύψει από την μελέτη της χημικής δραστικότητας των συμπλόκων σχέση με τα pH.

Στο σχήμα αυτό, φαίνεται ότι προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στα σύμπλοκα **1** και **2** έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του βαναδίου σε βαναδίου V(V). Η ποσότητα υπεροξειδίου που χρησιμοποιείται για την παραπάνω μετατροπή είναι κάτι παραπάνω από τρία ισοδύναμα. Αντίθετα, θέρμανση των διαλυμάτων των συμπλόκων με το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση 5+, και ρύθμιση του pH στην κατάλληλη τιμή έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του αντίστοιχου συμπλόκου του βαναδίου με το βανάδιο στην οξειδωτική κατάσταση 4+. Αυτό που παρατηρείται κατά την μετατροπή των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(IV) σε σύμπλοκα του βαναδίου V(V), και το αντίστροφο, είναι ότι ο πυρήνας V₂O₂ των συμπλόκων παραμένει σταθερός.

Στην πρώτη περίπτωση, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δρα σαν οξειδωτικό, και οξειδώνει το βανάδιο V(IV) σε βανάδιο V(V). Στην περίπτωση της μετατροπής των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(V) σε σύμπλοκα που περιέχουν V(IV), δεν χρησιμοποιείται κάποιο αναγωγικό για την αναγωγή του βαναδίου V(V) σε βανάδιο V(IV). Για το λόγο αυτό γίνεται η υπόθεση ότι μάλλον πραγματοποιείται μια εσωτερική οξειδοαναγωγική αντίδραση, που οδηγεί στην αναγωγή του βαναδίου V(V) σε βανάδιο V(IV). Γνωρίζοντας ότι όλα τα αρχικά υλικά περιέχουν βανάδιο V(V), σκεφτήκαμε ότι το βανάδιο V(V) θα μπορούσε να δράσει σαν οξειδωτικό αντιδραστήριο, με το συναρμοσμένο κιτρικό να αποτελεί το στόχο. Όντως, παλιότερες αναφορές δείχνουν ότι το κιτρικό οξύ παρουσία μετάλλου, εμπλέκεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.⁷ Συγκεκριμένα, στις αναφορές αυτές δείχνεται ότι το κιτρικό οξύ, παρουσία κάποιου μετάλλου, μπορεί να αποκαρβοξυλιωθεί και να δώσει

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

την δικαρβοξυλική κετόνη και διοξείδιο του άνθρακα μέσω οξειδοαναγωγικής διαδικασίας δύο ηλεκτρονίων.⁷ Επίσης, κάποιες αναφορές ισχυρίζονται ότι παρουσία βαναδίου η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση υδρόξυκαρβοξυλικών οξέων είναι πολύ πιθανή τόσο σε υδατικά όσο και σε μη υδατικά διαλύματα.⁸

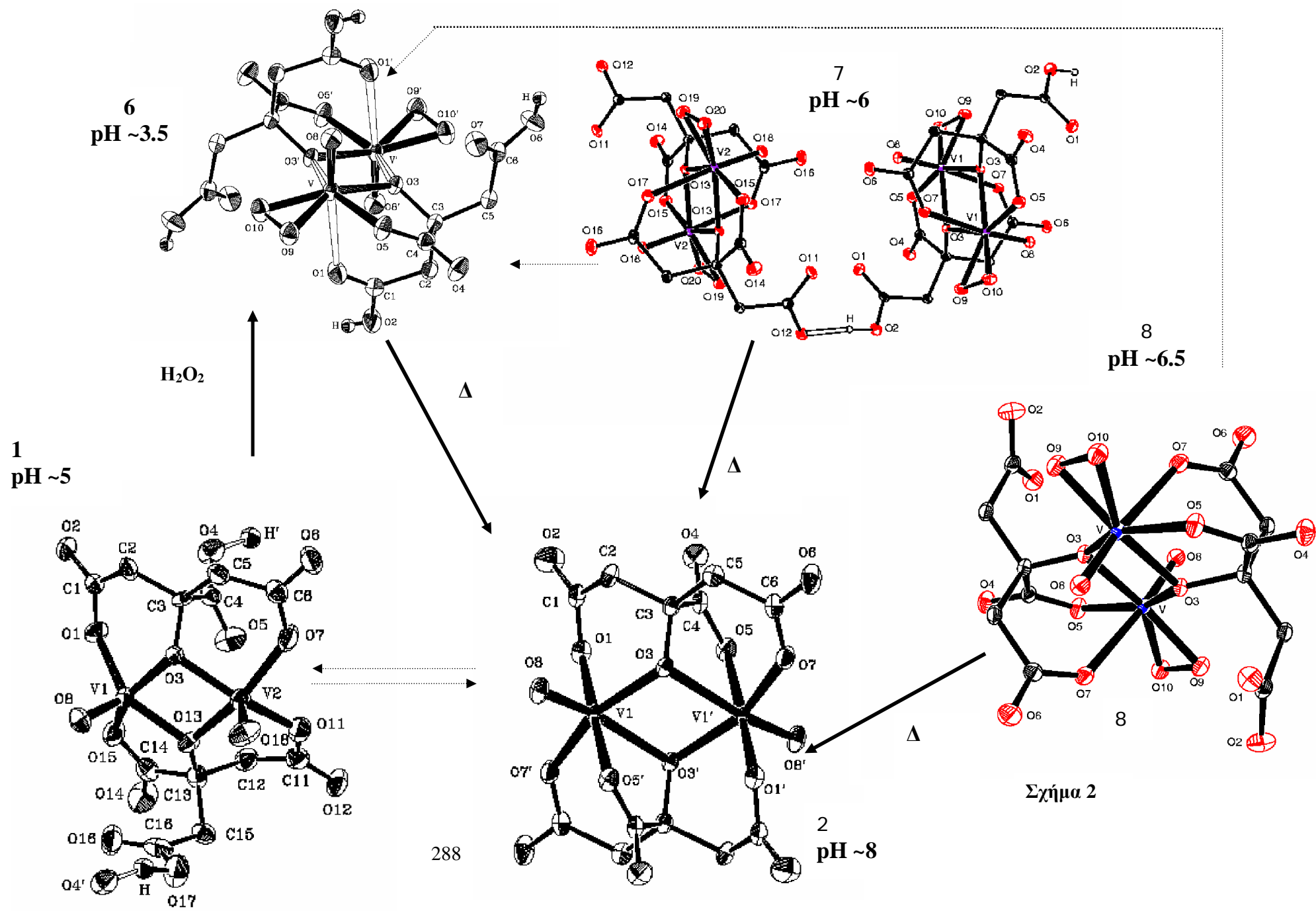
Για την τεκμηρίωση της παραπάνω υπόθεσης, έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των ειδών αυτών, που πιθανώς δημιουργούνται από μια τέτοια θερμική μετατροπή. Όπως είδαμε στο πειραματικό μέρος, η ύπαρξη κετονικών ειδών επιβεβαιώθηκε, γεγονός που ισχυροποιεί την άποψη ότι το βανάδιο οδηγεί σε οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, έγινε προσπάθεια να βρεθεί ο πιθανός ο μηχανισμός μετατροπής των διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(V) στα διπυρηνικά σύμπλοκα του V(IV).

Ο προτεινόμενος μηχανισμός απαιτεί την συμμετοχή δύο διπυρηνικών συμπλόκων του βαναδίου V(V). Κατά την θερμική αυτή μετατροπή, στο ένα από τα δύο σύμπλοκα πραγματοποιείται η διαδικασία της οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης του κιτρικού ιόντος, οφειλόμενη στην παρουσία του βαναδίου. Αυτή η οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση παρέχει τα απαραίτητα ηλεκτρόνια για την αναγωγή των βαναδίων του δεύτερου συμπλόκου, με το πρώτο να αποσυντίθεται. Συνεπώς, από τη παραπάνω αντίδραση σχηματίζονται το ανοιγμένο προϊόν $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$, η δικαρβοξυλική κετόνη, το διοξείδιο του άνθρακα, και το σύμπλοκο του βαναδίου που προκύπτει από την διαδικασία της οξειδωτικής αποκαρβοξυλίωσης, όπως το $[V_2O_5(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]^{4-}$. Η ύπαρξη του τελευταίου είδους, βασίζεται σε αναφορές υδατικής ειδογένεσης του συστήματος βαναδίου-κιτρικού, οι οποίες προτείνουν την ύπαρξη παρόμοιων ειδών με αυτό.⁹ Διαφορετικά, τα συστατικά $H_2VO_4^-$, $C_6H_5O_7^{3-}$ και OH^- μπορεί επίσης να αποτελούν προϊόντα της αποικοδόμησης του $[V_2O_5(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]^{4-}$.

8.4.2 Συσχετισμός των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με τα σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +4 .

Από την μελέτη της χημικής δραστικότητας των υπερόξο συμπλόκων προέκυψε η συσχέτιση τους με τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV). Συγκεκριμένα, από την μελέτη αυτή προτείνεται μηχανισμός (διαδικασία), σύμφωνα με τον οποίο τα υπερόξο σύμπλοκα μετατρέπονται σε σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 4+ καθώς και ο μηχανισμός της αντίστροφης διαδικασίας.

Στην πρώτη περίπτωση, αρχικά λαμβάνει χώρα απομάκρυνση της υπερόξο ομάδας και στη συνέχεια αναγωγή κάθε βαναδίου του δακτυλίου $V^V_2O_2$ κατά ένα ηλεκτρόνιο (προηγούμενη ενότητα). Στην αντίθετη περίπτωση, προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στα διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(IV), έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του βαναδίου V(IV) σε V(V) και παράλληλα την συναρμογή της υπερόξο ομάδας στο βανάδιο V(V). Η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε στις μετατροπές αυτές είναι μεγαλύτερη από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην μετατροπή των συμπλόκων του βαναδίου V(V)–κιτρικού (είναι σχεδόν η διπλάσια). Οι μετατροπές που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στο σχήμα 2. Με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι μετατροπές που έχουν προκύψει από την μελέτη της χημικής δραστικότητας των συμπλόκων σχέση με τα pH. Κατά τις μετατροπές αυτές, μεταξύ των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) και των υπερόξο συμπλόκων V(V), ο δακτύλιος V_2O_2 παραμένει σταθερός.



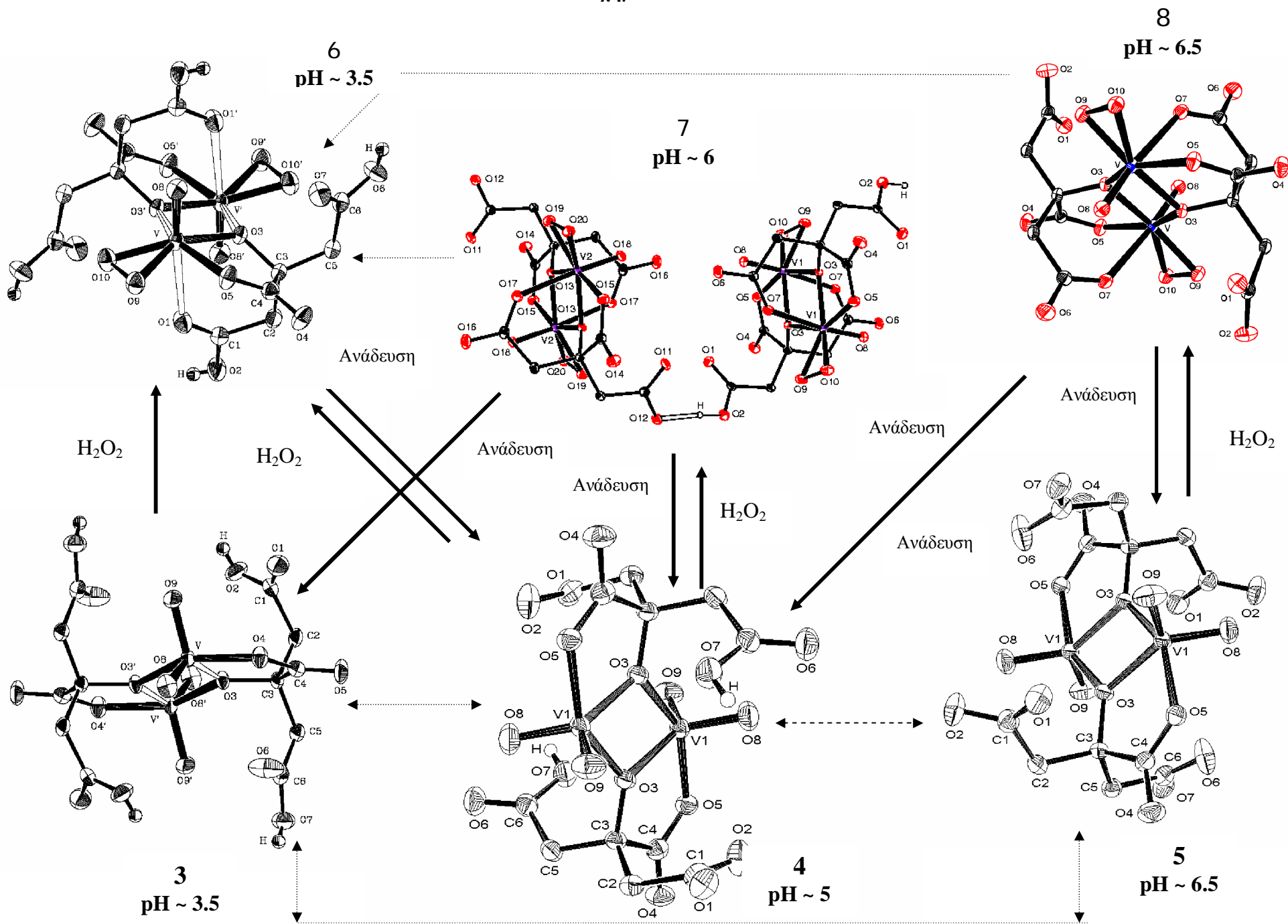
Σχήμα 2

8.4.3 Συσχετισμός των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με τα σύμπλοκα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +5

Από την μελέτη της χημικής δραστικότητας των υπερόξο και μη συμπλόκων του βαναδίου V(V), προτείνεται μηχανισμός (διαδικασία), σύμφωνα με τον οποίο τα υπερόξο σύμπλοκα μετατρέπονται στα σύμπλοκα του βαναδίου V(V)-κιτρικού καθώς και ο μηχανισμός της αντίστροφης διαδικασίας. Στην πρώτη περίπτωση, η υπερόξο ομάδα φαίνεται να απομακρύνεται από τον πυρήνα V_2O_2 , ακόμα και με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η συμπεριφορά αυτή των υπερόξο συμπλόκων είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα από την φασματοσκοπία UV/vis και ^{13}C -NMR των υπερόξο συμπλόκων.⁵

Στην αντίστροφη διαδικασία, προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στα διπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου V(V) έχει ως αποτέλεσμα την προσθήκη της υπερόξο ομάδας στο βανάδιο. Οι μετατροπές που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στο σχήμα 3 (με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται οι μετατροπές που έχουν προκύψει από την μελέτη της χημικής δραστικότητας των συμπλόκων σχέση με τα pH). Στις μετατροπές αυτές παρατηρείται ότι, κατά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα διπυρηνικά σύμπλοκα του βανάδιο V(V), καθώς και κατά την αποχώρηση της υπερόξο ομάδας από τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου, ο πυρήνας V_2O_2 παραμένει σταθερός.

Σχήμα 3



8.4.3 Μελέτη της χημικής δραστικότητας του μικτού οξο-υπερόξο συμπλόκου

Από την μελέτη της χημικής δραστικότητας του μικτού συμπλόκου (**9a**), κατέστη εφικτή η σύνδεση του με το υπερόξο σύμπλοκο **6a**, με τα μη υπερόξο σύμπλοκα (**4a**) και (**5a**), καθώς και με το σύμπλοκο του βαναδίου V(IV) (**2a**). Στο σχήμα 4 παρουσιάζονται οι παραπάνω μετατροπές (με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι μετατροπές που έχουν πραγματοποιηθεί κατά την μελέτη της χημικής δραστικότητας άλλων συμπλόκων του βαναδίου).

Κατά την αντίδραση του μικτού συμπλόκου με περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου, σχηματίστηκε το υπερόξο σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2c**). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου στην μετατροπή αυτή δρα με δύο τρόπους α) μειώνει το pH του διαλύματος, όποτε αλλάζει ο βαθμός πρωτονίωσης του κιτρικού ιόντος και β) παρέχει την υπερόξο ομάδα που συναρμόζεται με το ιόν του βαναδίου.

Επίσης, η υπερόξο ομάδα του μικτού συμπλόκου απομακρύνεται σχετικά εύκολα από την σφαίρα συναρμογής του βαναδίου. Έτσι το σύμπλοκο (**9a**) μετατρέπεται στα μη υπερόξο σύμπλοκα (**4b**) και (**5a**), ανάλογο με το τελικό pH της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, θέρμανση του διαλύματος του μικτού συμπλόκου (**9a**), είχε ως αποτέλεσμα την αποχώρηση της υπερόξο ομάδας από το βανάδιο και συγχρόνως την αναγωγή του σε βανάδιο V(IV). Ανάλογη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στα υπερόξο σύμπλοκα (**6a**), (**7a**) και (**8a**).

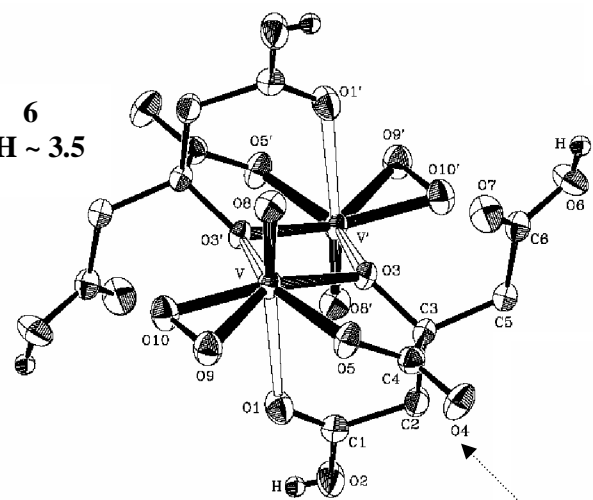
Τέλος, προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα του υπερόξο συμπλόκου (**4b**), είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του μικτού συμπλόκου (**9a**). Δηλαδή, παρατηρείται προσθήκη μιας υπερόξο ομάδας σε ένα από τα δύο βανάδια του συμπλόκου (**4b**). Το αξιοσημείωτο είναι ότι η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν η ίδια με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν σε ανάλογες μετατροπές από τις οποίες προέκυπταν τα υπερόξο σύμπλοκα (**6a**), (**7a**) και (**8a**). Οι διαφορές της μετατροπής αυτής με αυτές των υπερόξο ήταν το pH της αντίδρασης και το διάλυμα της βάσης. Συγκεκριμένα, από το διπυρηνικό σύμπλοκο (**4a**) (είναι το ίδιο το (**4b**), αλλά διαφέρουν στο κατιόν με το οποίο έχουν απομονωθεί), προσθήκη της ίδιας ποσότητας υπεροξειδίου οδήγησε στο σχηματισμό του υπερόξο συμπλόκου (**6a**).

Από όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις διαφαίνεται ότι το μικτό σύμπλοκο $(\text{NH}_4)_4[(\text{VO}_2)(\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**9a**) είναι ένα ενδιάμεσο είδος της υδατικής ειδογένεσης του τριμερούς συστήματος βανάδιο-κιτρικό-υπεροξείδιο του υδρογόνου. Επιπρόσθετα, αυτό που φαίνεται από όλες τις μετατροπές είναι ότι καθώς τα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Μελέτη της Χημικής Δραστικότητας των Συμπλόκων του Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ

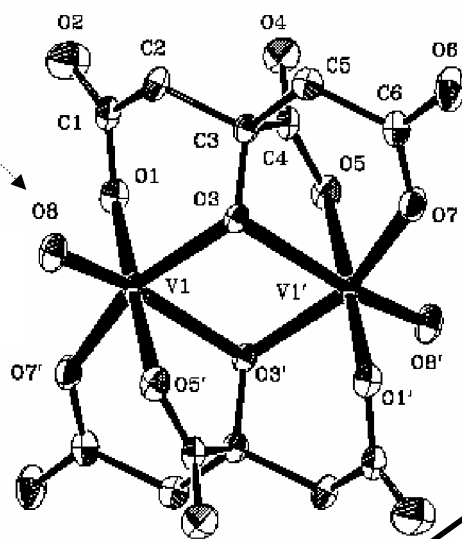
διπυρηνικά είδη του βαναδίου οξειδώνονται ή ανάγονται ή αλληλεπιδρούν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ο πυρήνας V_2O_2 παραμένει σταθερός, ενώ μπορεί να αλλάζει ο τρόπος συναρμογής του κιτρικού ιόντος, ως αποτέλεσμα της αλλαγής του pH.

6
pH ~ 3.5



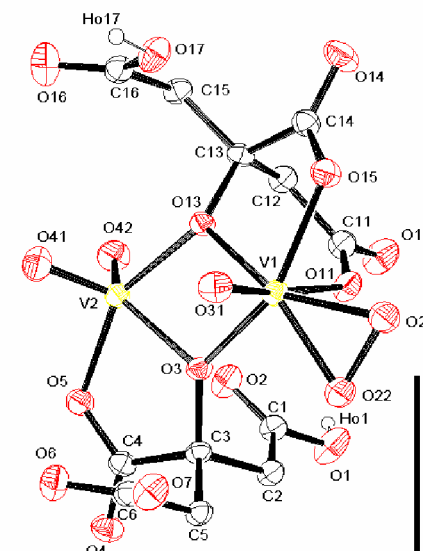
H_2O_2

2
pH ~ 8

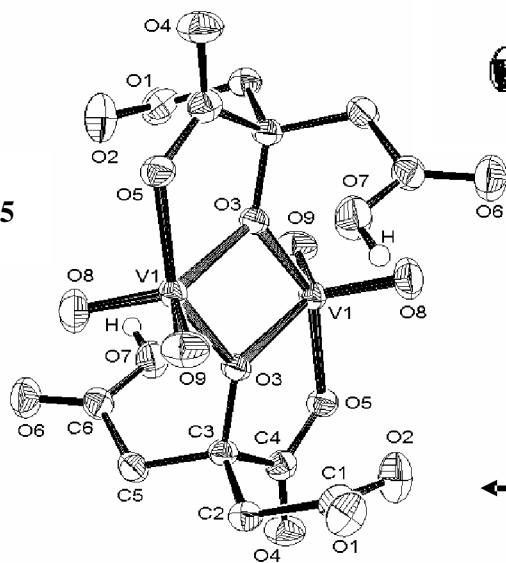


Δ

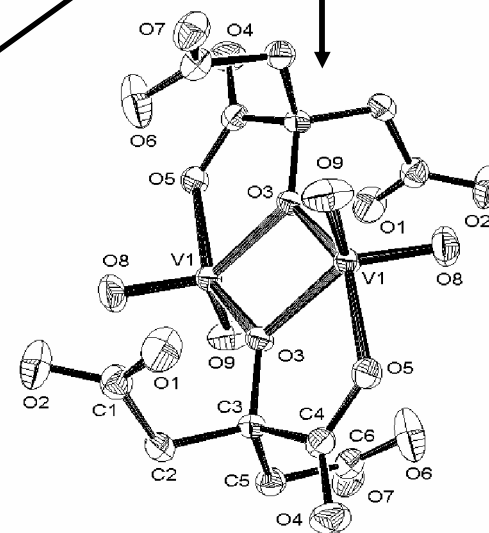
9
pH ~ 4.5



4
pH ~ 5



H_2O_2



Βιβλιογραφία

1. Tsaramirsy, M.; Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Giapitzakis, J.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5772-5779.
2. Kaliva, M. Kyriakakis, E.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7015-7023.
3. Tsaramirsi, M.; Kavousanaki, D. ; Raptopoulou, C. P. ; Terzis, A. ; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 47-59.
4. a) Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *93*, 161-173, b) Kaliva, M.; T. Giannadaki, Raptopoulou, C. P. ; Terzis, A. ; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3850-3858.
5. Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P. ; Terzis, A. ; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2895-2905.
6. Friedman, T. E.; Haugen, G. E. *J. Biol. Chem.* **1943**, *147*, 415-441.
7. a) Urzua, U.; Kersten, P. J.; Vicuna, R. *Arch. Biochem. Biophys.* **1998**, *360*, 215-222. b) Mukhopadhyay, S.; Chaudhury, S.; Das, R.; Banerjee, R. *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 2155-2159. c) Datta, S. P.; Grzybowski, A. K.; Tate, S. S. *Nature* **1965**, 1047-1049. d) Li, X.; Pecoraro, V. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3403-3410.
8. a) Jones, J. R.; Waters, W. A.; Littler, J. S. *J. Chem. Soc. London* **1961**, 630-633. b) Meier, I. K.; Schwartz, J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5619-5624.
9. a) Ehde, P. M.; Andersson, I.; Pettersson, L. *Acta. Chem. Scand.* **1989**, *43*, 136-143.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΥΠΕΡΟΞΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΜΗΛΙΚΟ ΟΞΥ

9.1 Εισαγωγή

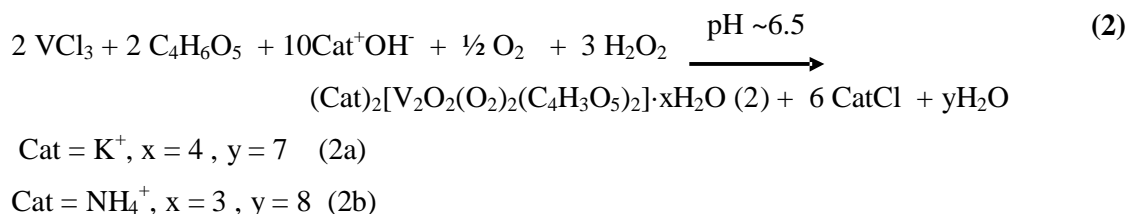
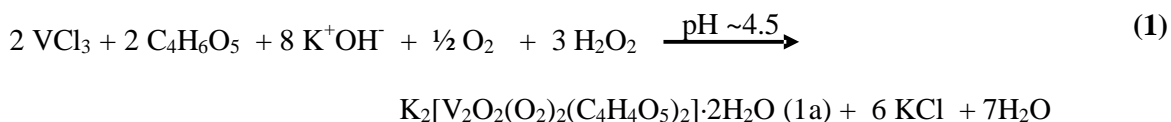
Από την μελέτη της υδατικής χημείας του βαναδίου V(V) με το μηλικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου συντέθηκαν τα ανιονικά σύμπλοκα $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2]^{2-}$ (**10**) και $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2]^{4-}$ (**11**) σε pH ~4.5 και ~6.5 αντίστοιχα.¹ Το ανιονικό σύμπλοκο **10** απομονώθηκε στην μορφή $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (**10a**), ενώ το ανιονικό σύμπλοκο **11** απομονώθηκε με δυο μορφές τις $K_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 4H_2O$ (**11a**) και $(NH_4)_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 3H_2O$ (**11b**).¹ Τα σύμπλοκα αυτά στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ακτίνων X, φασματοσκοπία υπερύθρου και ορατού/υπεριώδους, και με στοιχειακή ανάλυση.

9.2 Σύνθεση

Η σύνθεση των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) βασίζεται στην αντίδραση του $V^{III}Cl_3$ με το μηλικό οξύ, με στοιχειομετρική αναλογία (1:1), στο νερό σε pH ~6 (για την ένωση **10a**) και στο ~8 (για τις ενώσεις **11a** και **11b**). Το pH της αντίδρασης ρυθμίστηκε είτε με διάλυμα KOH είτε με διάλυμα αμμωνίας. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Τα διαλύματα βάσεως είναι σημαντικά τόσο για την ρύθμιση του pH του μίγματος της αντίδρασης όσο και για τη παροχή των κατάλληλων αντισταθμιστικών ιόντων για την εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου των συμπλόκων.

Την επόμενη μέρα το χρώμα των διαλυμάτων είχε μετατραπεί από πράσινο σε μπλε και το pH είχε πάρει τις τιμές ~ 4.5 για την ένωση **10a** και ~ 7 για τις ενώσεις **11a** και **11b**. Το μπλε διάλυμα είναι χαρακτηριστικό της παρουσίας V(IV). Αυτό επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία UV/Visible, όπου τα φάσματα των **10a** και **11a** και **11b** παρουσιάζουν απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού, που υποδηλώνουν την παρουσία ειδών βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 4+. Επιπρόσθετες μελέτες με φασματοσκοπία EPR (αναφέρονται παρακάτω) επιβεβαιώνουν τις παραπάνω

παρατηρήσεις. Έτσι το βανάδιο V(III) οξειδώνεται σε V(IV) από το οξυγόνο του αέρα. Στη συνέχεια προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στο σχηματισμό των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το μηλικό οξύ **10a**, **11a** και **11b**. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Όλα τα παραπάνω υλικά απομονώθηκαν σε κρυσταλλική μορφή με χρήση αιθανόλης. Στοιχειακή ανάλυση των ενώσεων που συντέθηκαν προτείνει τους παρακάτω μοριακούς τύπους: $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, για τα **10a**, **11a** και **11b** αντίστοιχα. Από τα τρία αυτά υλικά, το **11a** παραμένει σταθερό στην στερεά κατάσταση για περίπου 5 μέρες σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα **10a** και **11b** παραμένουν σταθερά για πάνω από 20 μέρες χωρίς ορατές αλλοιώσεις σε θερμοκρασία δωματίου. Η ένωση **10a** είναι αδιάλυτη σε οργανικούς διαλύτες, όπως οι αλκοόλες (CH₃OH, C₂H₅OH, κ.τ.λ.), ακετόνη, και CH₃CN. Είναι ευδιάλυτη στο νερό και ύστερα από θέρμανση σε πολικούς διαλύτες, όπως διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF) και διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO). Οι ενώσεις **11a** και **11b** είναι αδιάλυτες στις αλκοόλες (CH₃OH, i-PrOH, κ.τ.λ.), στο ακετρονιτρίλιο και στο διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), ενώ είναι ευδιάλυτες στο νερό.

9.3 Πειρακτικό Μέρος

9.3.1 Παρασκευή της ένωσης $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (10a)

Σε 4ml νερό διαλύθηκαν 0.09 g (0.57 mmol) VCl_3 και 0.08 g (0.57 mmol) μηλικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.10 N στο ~6.5. Το διάλυμα, χρώματος σκούρου πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~4.5, και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και κατόπιν προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.26 ml, 2.3 mmol). Το χρώμα του διαλύματος με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε πορτοκαλί και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε παγόλουτρο για επιπλέον 30 λεπτά. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη αιθανόλης και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από δέκα μέρες σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.07g (43%). Η στοιχειακή ανάλυση για την **10a** $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ ($C_8H_{12}O_{18}K_2V_2$, MW = 576.26) είναι: Θεωρητικές τιμές C, 16.67; H, 2.08; K, 13.54. Πειραματικές τιμές C, 16.11; H, 2.15; K, 13.48.

9.3.2 Παρασκευή της $K_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 4H_2O$ (11a)

Σε 4ml νερό διαλύθηκαν 0.080 g, (0.51 mmol) VCl_3 και (0.068 g, 0.51 mmol) μηλικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα KOH 0.10 N στο pH ~8. Το διάλυμα, χρώματος πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~6.5 και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε. Στο μίγμα της αντίδρασης, αφού πρώτα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.23 ml, 2.0 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε παγόλουτρο για 35 λεπτά επιπλέον. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη αιθανόλης και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από μια εβδομάδα σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.08g (50%). Η στοιχειακή ανάλυση για την $K_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 4H_2O$ (**11a**) ($C_8H_{14}O_{20}K_4V_2$, MW = 688.49) έδωσε θεωρητικές τιμές: C, 13.94; H, 2.03; K, 22.66. Οι πειραματικές τιμές είναι: C, 14.02 ; H, 2.08 ; K, 22.89.

9.3.3 Παρασκευή της $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11b)

Σε 4ml νερό διαλύθηκαν 0.090 g (0.57 mmol) VCl_3 και 0.080 g (0.57 mmol) μηλικού οξέος. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με διάλυμα αμμωνίας 0.10 N στο pH ~8. Το διάλυμα, χρώματος πράσινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ. Το pH του διαλύματος σταθεροποιήθηκε σε τιμή ~6.5, και το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε μπλε. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 30% (0.19 ml, 1.7 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε πορτοκαλί και το διάλυμα αφέθηκε στο παγόλουτρο για επιπλέον 35 λεπτά. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη αιθανόλης και το διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C. Μετά από μια εβδομάδα σχηματίστηκαν κόκκινα κρύσταλλα. Τα κρύσταλλα απομονώθηκαν και ξηράθηκαν στο κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 0.080g (48%). Η στοιχειακή ανάλυση για την $(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11b) ($\text{C}_8\text{H}_{28}\text{O}_{19}\text{N}_4\text{V}_2$, MW = 586.22) έδωσε θεωρητικές τιμές: C, 16.39; H, 4.78; N, 9.56. Οι πειραματικές τιμές είναι: C, 16.41; H, 4.68; N, 9.46.

9.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

9.4.1 Συλλογή δεδομένων και προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής

Μονοκρυσταλλοί με διαστάσεις $0.10 \times 0.20 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από το **10a**, $0.10 \times 0.25 \times 0.50 \text{ mm}^3$ από το **11a** και $0.10 \times 0.10 \times 0.40 \text{ mm}^3$ από την **11b** τοποθετήθηκαν σε ένα τριχοειδή σωλήνα. Οι μετρήσεις περιθλασης έγιναν με περιθλασίμετρο της Crystal Logic, με διπλό γωνιόμετρο, ακτινοβολία προερχόμενη από Mo K_α με μονοχρωμάτορα από γραφίτη, για τα **10a** και **11a** και με περιθλασίμετρο της Nicolet P2₁ με ακτινοβολία Cu K_α για το **11b**. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, για την **10a**, προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων, που ήταν αυτόματα κεντρωμένες, σε εύρος $11^\circ < 2\theta < 23^\circ$, ενώ για τα υλικά **11a** και **11b** οι γωνιακές τιμές 25 ανακλάσεων ήταν αυτόματα κεντρωμένες σε εύρος $24^\circ < 2\theta < 54^\circ$. Οι σχετικές εντάσεις, για τα **10** και **11**, καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας σαρώσεις θ - 2θ .

Κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων, τρεις βασικές ανακλάσεις ελέγχονταν μετά από κάθε 97 ανακλάσεις, και παρατηρήθηκε λιγότερο από 3% διαφοροποίηση και καθόλου μείωση στην ένταση των ανακλάσεων. Για τα **10a**, **11a** και **11b** έχουν γίνει διορθώσεις Lorentz, πόλωσης, και psi-scan στην απορρόφηση, χρησιμοποιώντας προγράμματα της Crystal Logic. Οι δομές για τα **10** και **11** λύθηκαν με άμεσες μεθόδους (Direct methods) χρησιμοποιώντας SHELXL-86² και βελτιστοποιήθηκαν με ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στον F^2 με SHELXL-93.² Όλα τα υδρογόνα στα σύμπλοκα **10** και **11** προέκυψαν από διαφορετικούς χάρτες και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά. Όλα τα μη υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανιστροπικά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

	10a	11a	11b
Μοριακός τύπος	$K_2C_8H_{12}O_{18}V_2$	$K_4C_8H_{14}O_{20}V_2$	$C_8H_{28}N_4O_{19}V_2$
Μοριακό βάρος	576.26	688.49	586.22
Θερμοκρασία (K)	298	298	298
Μήκος κύματος λ (Å)	Mo K_α 0.7107	Mo K_α 0.7107	Cu K_α 1.54180
Ομάδα συμμετρίας	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a (Å)	9.123(8)	8.380(5)	9.158(4)
b (Å)	9.439(8)	9.252(5)	9.669(4)
c (Å)	10.640(9)	13.714(8)	14.185(6)
α , deg			104.81(1)
β , deg	104.58(3)	93.60(2)	90.31(1)
γ , deg		66.102(4)	115.643(13)
V, (Å ³)	887(1)	1061(1)	1085.0(7)
Z	2	2	4
$\rho_{\text{calcd}}/\rho_{\text{obsd}}$ (g/cm ³)	2.158/2.13	2.155/2.13	1.794/1.77
abs. coeff. (μ), cm ⁻¹	1.620	1.732	8.149
R ⁽¹⁾	R = 0.0504	R = 0.0312	R = 0.0486
R _w ⁽¹⁾			

9.4.2 Περιγραφή της δομής $K_2[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (10a)

Η ένωση **1a** αποτελείται από διακριτά κατιόντα και ανιόντα. Το διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου παρουσιάζεται στο σχήμα 1. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα. Το ανιονικό σύμπλοκο αποτελείται από τη διμερή μονάδα V_2O_2 , η οποία κείται σε κέντρο αναστροφής, και έτσι ο δακτύλιος V_2O_2 είναι επίπεδος και το σύμπλοκο κεντροσυμμετρικό.

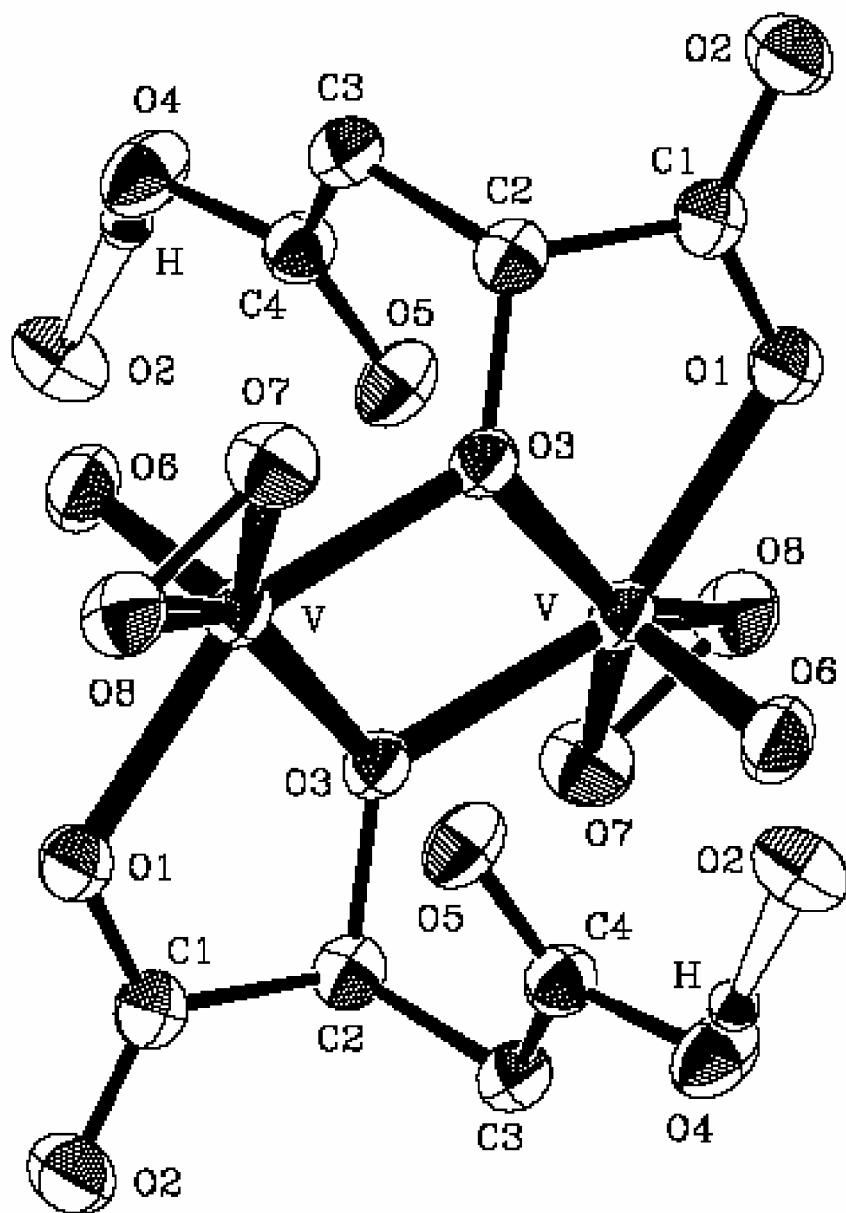
Τα δύο ιόντα βαναδίου του δακτυλίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 5+, και περιβάλλονται από δύο μηλικά ιόντα. Τα οξυγόνα του δακτυλίου προέρχονται από τα οξυγόνα της αλκοολικής ομάδας του μηλικού ιόντος. Οι μηλικοί υποκαταστάτες που συμμετέχουν στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου είναι διπλά αποπρωτονιωμένοι και έτσι κάθε μηλικός υποκαταστάτης συναρμόζεται με τα ιόντα του βαναδίου μέσω των οξυγόνων της μιας από τις δυο τελικές καρβοξυλικές ομάδες και της αλκοολικής ομάδας. Η τελική καρβοξυλική ομάδα που δεν συναρμόζεται με το βανάδιο είναι πρωτονιωμένη και έτσι απομακρύνεται από την σφαίρα συναρμογής του βαναδίου. Επίσης, κάθε βανάδιο συνδέεται με μια υπερόξο ομάδα O_2^{2-} , και με ένα άτομο οξυγόνου μέσω ενός διπλού δεσμού, με αποτέλεσμα η γεωμετρία του βαναδίου να είναι πενταγωνική πυραμίδα. Η βάση της πυραμίδας αποτελείται από τα οξυγόνα των υποκαταστατών και τις υπερόξο ομάδες, ενώ το οξυγόνο που συνδέεται με διπλό δεσμό με το βανάδιο καταλαμβάνει την αξονική θέση. Οι αποστάσεις των δεσμών και οι γωνίες στην ένωση 10a είναι συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου.³

Οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ του βαναδίου και των οξυγόνων της υπερόξο ομάδας στο ισοσκελές τρίγωνο VO_2 , προσδιορίζονται από τα υπεροξειδικά οξυγόνα και το ιόν του βαναδίου. Φαίνεται δε να είναι σχεδόν πανομοιότυπα.

Λόγω της αποπρωτονίωσης του μηλικού ιόντος το φορτίο του ανιονικού συμπλόκου που σχηματίζεται είναι (2-) και εξισορροπείται με δύο κατιόντα καλίου. Τα κατιόντα καλίου είναι σε επαφή με επτά άτομα οξυγόνου (2.786-3.009 Å), τα οποία προέρχονται από τα οξυγόνα του υποκαταστάτη, της υπερόξο ομάδας, και των μορίων νερού του κρυσταλλικού πλέγματος.

Οι πρωτονιωμένες ομάδες των καρβοξυλικών οξέων των δυο μηλικών υποκαταστατών σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα συναρμοσμένα καρβοξύλια ενός γειτονικού μορίου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια πολυμερική αλυσίδα $[HO(4)...O(2') = 1.877 \text{ \AA}, O(4)...O(2') = 2.576 \text{ \AA}, O(4)-HO(4)...O(2) = 176.3^\circ$;

O(2') : x, -0.5-y, 0.5+z]. Επίσης τα μόρια του νερού του κρυσταλλικού πλέγματος σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου HWb...OW' = 2.439 Å, OW...OW' = 2.965 Å, OW-HWb...OW' = 173.4 ° (OW' : 1-x,-y,1-z).



Σχήμα 1: Διάγραμμα ORTEP του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_4O_5)_2]^{2-}$ (10)

ΠΙΝΑΚΑΣ 2			
Μήκη δεσμών Å για τις ενώσεις 10a, 11a, 11b			
	10a	11a	11b
V-O(1)	2.064(2)	2.034(3)	2.033(2)
V-O(3)	2.005(2)	1.987(3)	1.986(2)
V-O(3)'	2.025(2)	2.026(3)	2.021(2)
V-O(5)	2.248(2)	2.294(3)	-----
V-O(6)	1.606(2)	1.599(3)	1.591(2)
V-O(7)	1.874(2)	1.859(3)	1.871(2)
V-O(8)	1.868(2)	1.887(3)	1.869(2)
V(2)-O(16)		1.599(3)	
V(2)-O(17)		1.876(3)	
V(2)-O(18)		1.877(4)	
V(2)-O(13)		2.007(3)	
V(2)-O(13)''		2.035(3)	
V(2)-O(11)		2.042(4)	
V(2)-O(15)		2.257(3)	

ΠΙΝΑΚΑΣ 3			
Γωνίες δεσμών [deg] για τις ενώσεις 10a, 11a, 11b			
	10a	11a	11b
O(6)-V-O(8)	102.2(1)	100.2(2)	101.85(9)
O(6)-V-O(7)	101.2(1)	101.5(2)	103.9(1)
O(8)-V-O(7)	44.90(9)	44.8(2)	45.10(8)
O(6)-V-O(3)	96.65(9)	98.3(2)	102.35(9)
O(8)-V-O(3)	151.37(9)	151.9(2)	147.06(8)
O(7)-V-O(3)	149.96(8)	148.7(1)	144.75(8)
O(6)-V-O(3)'	97.6(1)	97.9(2)	97.86(9)
O(8)-V-O(3)'	125.29(8)	126.0(2)	126.43(9)
O(7)-V-O(3)'	81.51(8)	81.8(1)	81.97(9)
O(3)-V-O(3)'	72.30(8)	71.6(2)	71.43(9)
O(6)-V-O(1)	91.2(1)	92.9(2)	93.01(9)
O(8)-V-O(1)	80.86(8)	79.9(2)	79.3(1)
O(7)-V-O(1)	125.69(8)	124.3(1)	123.9(1)
O(3)-V-O(1)	77.38(7)	78.2(1)	77.42(9)
O(3)'-V-O(1)	149.17(7)	149.0(1)	148.52(7)
O(6)-V-O(5)	172.73(9)	173.1(2)	-----
O(8)-V-O(5)	81.44(8)	81.7(1)	-----
O(7)-V-O(5)	85.80(8)	84.5(1)	-----
O(3)-V-O(5)	77.71(7)	77.6(1)	-----
O(3)'-V-O(5)	85.12(8)	86.1(1)	-----
O(1)-V-O(5)	83.13(9)	80.9(1)	-----

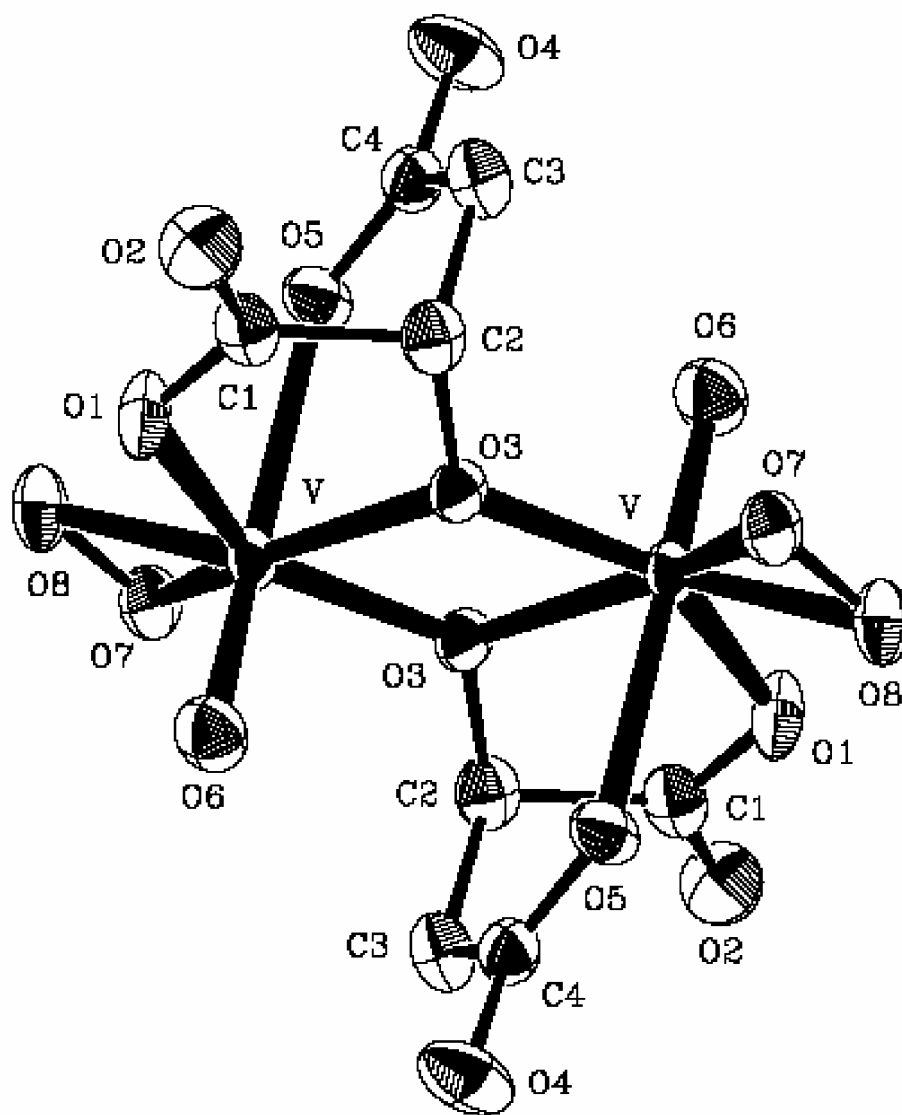
9.4.3 Περιγραφή των δομών $K_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 4H_2O$ (**11a**) και $(NH_4)_4[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2] \cdot 3H_2O$ (**11b**)

Οι δομές των ενώσεων **11a** και **11b** αποτελούνται από διακριτά ανιόντα και κατιόντα. Η ένωση **11b** κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα $P\bar{1}$ με δύο μόρια ανά ασύμμετρη μονάδα (αναφέρονται ως 2A και 2B), και η ένωση **11a** στο σύστημα $P2_1/c$. Τα ανιονικά σύμπλοκα των **11a** και **11b** είναι τα ίδια και για το λόγο αυτό θα περιγραφούν μαζί. Το διάγραμμα ORTEP των ανιόντων **11a** και **11b** φαίνεται στο σχήμα 2. Επίσης, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για τις **11(a-b)** παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα.

Το ανιονικό σύμπλοκο των **11a** και **11b** είναι ένα διμερές αποτελούμενο από δύο ιόντα βαναδίου και δύο μηλικούς υποκαταστάτες. Ο πυρήνας της δομής αποτελείται από την ρομβική μονάδα V_2O_2 , με τα δύο βανάδια στην οξειδωτική κατάσταση 5+, γεφυρωμένα με τα οξυγόνα των αλκοολικών ομάδων των συναρμοσμένων μηλικών ιόντων. Το ανιόν $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2]^{4-}$ βρίσκεται στο κρυσταλλογραφικό κέντρο αναστροφής και για τον λόγο αυτό ο δακτύλιος V_2O_2 είναι επίπεδος. Οι μηλικοί υποκαταστάτες είναι τριπλά αποπρωτονιωμένοι, οπότε και συναρμίζονται με το βανάδιο μέσω των τελικών καρβοξυλικών ομάδων και των αλκοολικών ομάδων. Επίσης, κάθε βανάδιο συναρμίζεται με μια υπερόξο ομάδα και με ένα άτομο οξυγόνου με διπλό δεσμό. Έτσι η γεωμετρία συναρμογής γύρω από κάθε ιόν βαναδίου είναι παραμορφωμένη πενταγωνική διπυραμίδα. Το ισημερινό επίπεδο της διπυραμίδας αποτελείται από το οξυγόνο O(1), της μιας καρβοξυλικής ομάδας του μηλικού υποκαταστάτη, από τα οξυγόνα O(3), και O(3)', των αλκοολικών ομάδων των δυο μηλικών ιόντων και από τα οξυγόνα O(7), και O(8) της υπερόξο ομάδας. Οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από το οξυγόνο O(5), της δεύτερης καρβοξυλικής ομάδας του μηλικού ιόντος, και από το οξυγόνο O(6) της όξο ομάδας. Οι αποστάσεις των δεσμών και οι γωνίες στην ένωση **11(a-b)** είναι συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρούνται σε άλλα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου.³

Το αρνητικό φορτίο (4-) του ανιονικού συμπλόκου εξισορροπείται με τέσσερα κατιόντα καλίου και τέσσερα κατιόντα αμμωνίου στα **11a** και **11b**, αντίστοιχα. Τα κατιόντα καλίου στην ένωση **11a** βρίσκονται σε επαφή με τα οξυγόνα των καρβοξυλικών ομάδων του μηλικού υποκαταστάτη, με τα οξυγόνα της υπερόξο ομάδας, και με τα οξυγόνα μορίων νερού του κρυσταλλικού πλέγματος, σε απόσταση της τάξης των 2.706 – 3.023 Å (8 επαφές για το K1), και 2.674 – 3.020 Å (6 επαφές

για το K2). Τέλος, η παρουσία μορίων νερού στο πλέγμα είναι υπεύθυνη για την ύπαρξη ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου και στις δύο ενώσεις 11a και 11b.

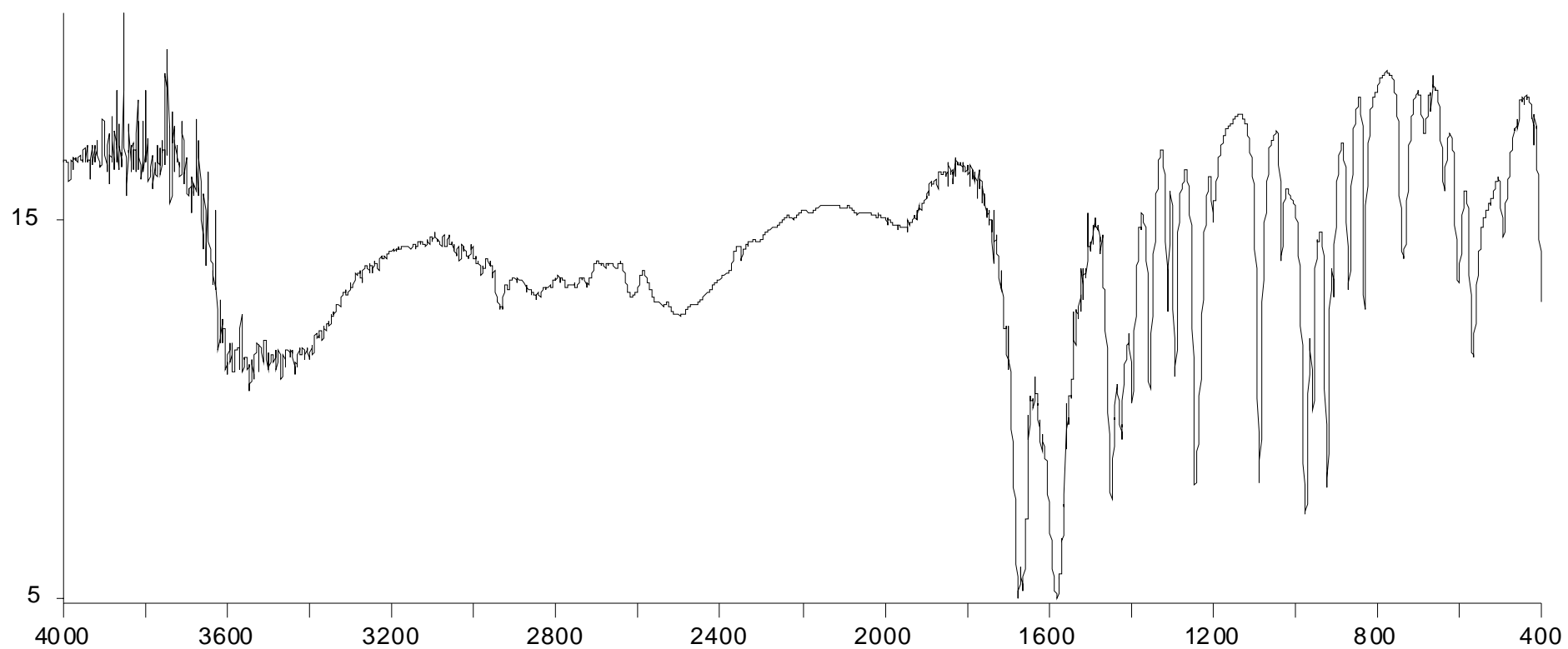


Σχήμα 2: Διάγραμμα Ortep του ανιονικού συμπλόκου $[V_2O_2(O_2)_2(C_4H_3O_5)_2]^{4-}$ (11)

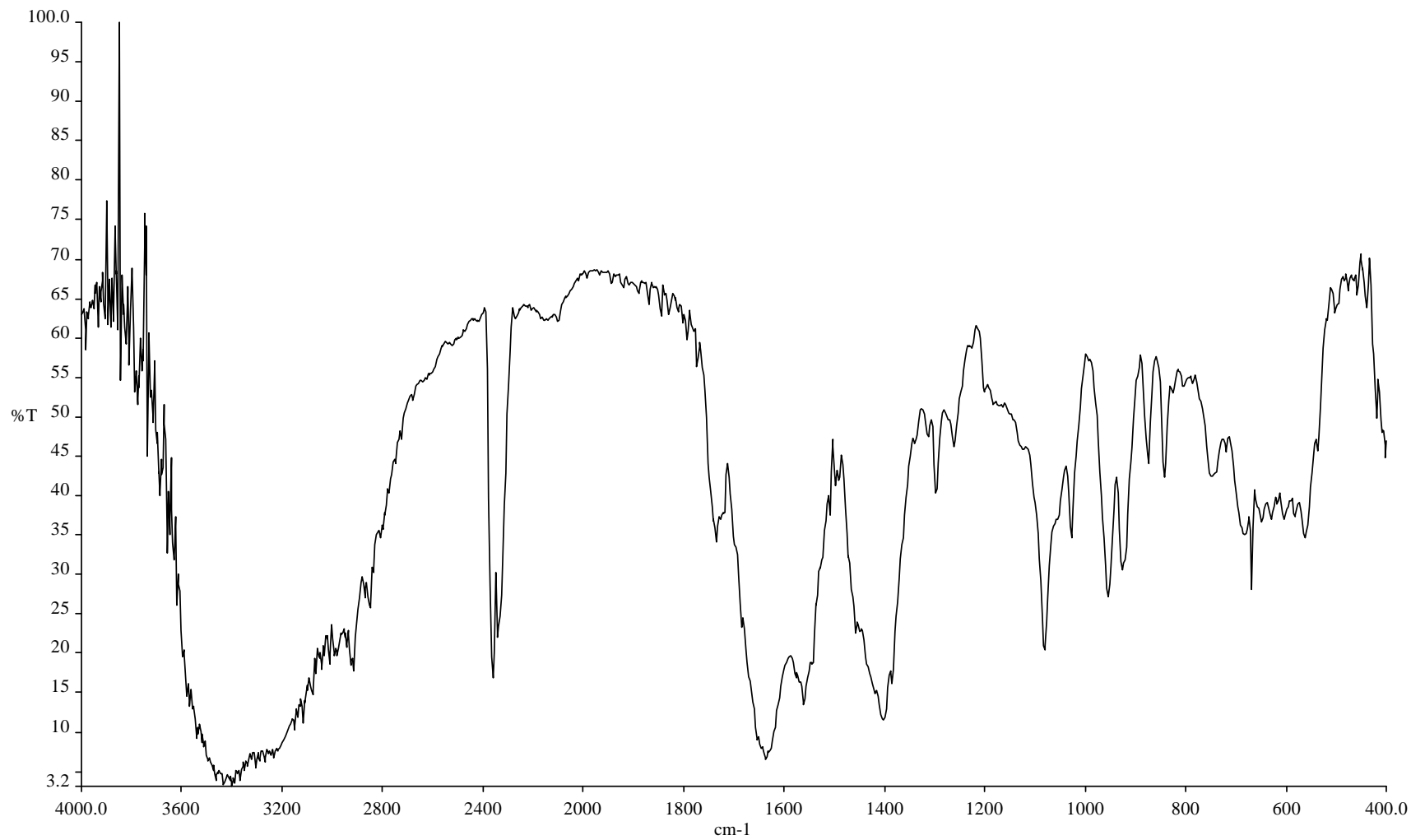
9.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Στα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων **10a**, **11a** και **11b** διακρίνονται ισχυρές απορροφήσεις που αποδίδονται σε δονήσεις διάφορων ενεργών ομάδων στο FT-IR. Τα φάσματα FT-IR των **10a** και **11b** εμφανίζονται στο σχήμα 3 και 4 αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, στα φάσματα υπερύθρου και των δύο κατηγοριών ενώσεων διακρίνονται οι κορυφές των καρβονυλίων του συναρμοσμένου κιτρικού οξέος με τις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ να εμφανίζονται μεταξύ 1675 cm^{-1} και 1577 cm^{-1} για την **10a**, 1639 cm^{-1} και 1568 cm^{-1} για την **11a** και 1639 cm^{-1} και 1556 cm^{-1} για την **11b**. Οι συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{COO}^-)$ παρατηρούνται ανάμεσα στους $1448\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ για την **10a**, $1425\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ για την **11a** και $1421\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ για την **11b** (Πίνακας 4). Οι δονήσεις τάσεως των καρβονυλίων των καρβοξυλίων του κιτρικού οξέος έχουν μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες σε σχέση με αυτές του μη συναρμοσμένου μηλικού οξέος. Οι μετατοπίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στην συναρμογή του κιτρικού με το ιόν του βαναδίου. Επίσης, η διαφορά των συχνοτήτων των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-))$ είναι μεγαλύτερη από 200 cm^{-1} , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του μηλικού είναι είτε ελεύθερες είτε συναρμοσμένες με το βανάδιο με μονοδοντικό τρόπο⁵, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Οι παραπάνω τιμές των συχνοτήτων δόνησης των καρβοξυλικών ομάδων είναι σε συμφωνία με αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε σύμπλοκα καρβοξυλικών οξέων με διάφορα μέταλλα.^{4,6} Επίσης η δόνηση $\text{V}=\text{O}$ εμφανίζεται στους 976 cm^{-1} για την **10a** και 954 cm^{-1} για τις **11a** και **11b**. Τέλος, η δόνηση τάσης της υπερόξο ομάδας $\nu(\text{O}-\text{O})$ εμφανίζεται στους 921 cm^{-1} για την **10a** και 926 cm^{-1} για τις **11a** και **11b**. Τα δύο παραπάνω είδη δονήσεων εμπίπτουν στο εύρος των δονήσεων που παρατηρούνται και σε άλλα υπερόξο-διμερή είδη του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση +5.^{4,7}

ΠΙΝΑΚΑΣ 4			
	10a	11a	11b
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1675 -1577 cm^{-1}	1639 -1568 cm^{-1}	1639-1556 cm^{-1}
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1448-1330 cm^{-1}	1425-1380 cm^{-1}	1421-1380 cm^{-1}
$\nu(\text{V=O})$	976 cm^{-1}	954 cm^{-1}	954 cm^{-1}
$\nu(\text{O-O})$	921 cm^{-1}	926 cm^{-1}	926 cm^{-1}



Σχήμα 3: Φάσμα FT-IR της 10a

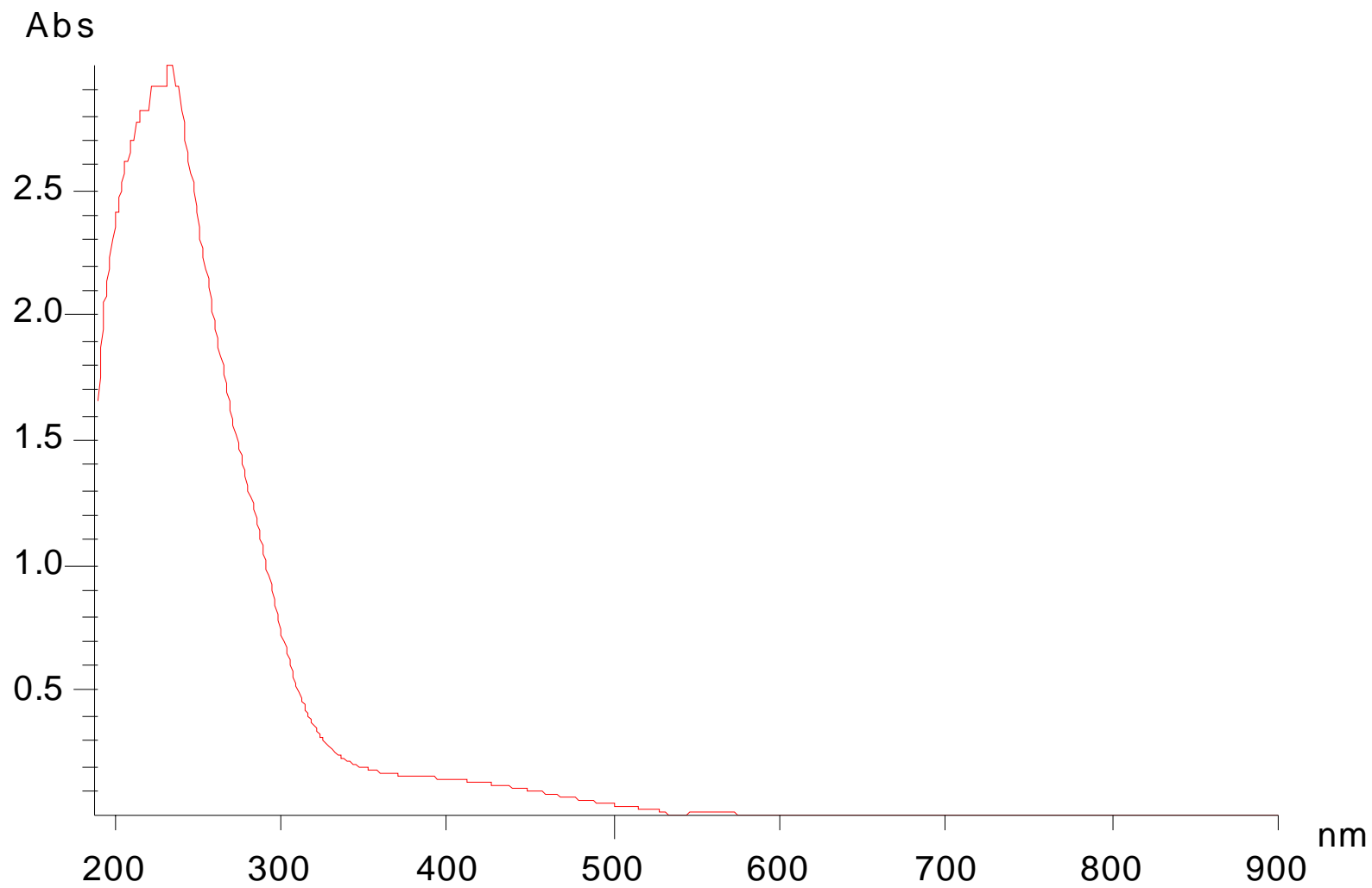


Σχήμα 4 : Φάσμα FT-IR της 11b

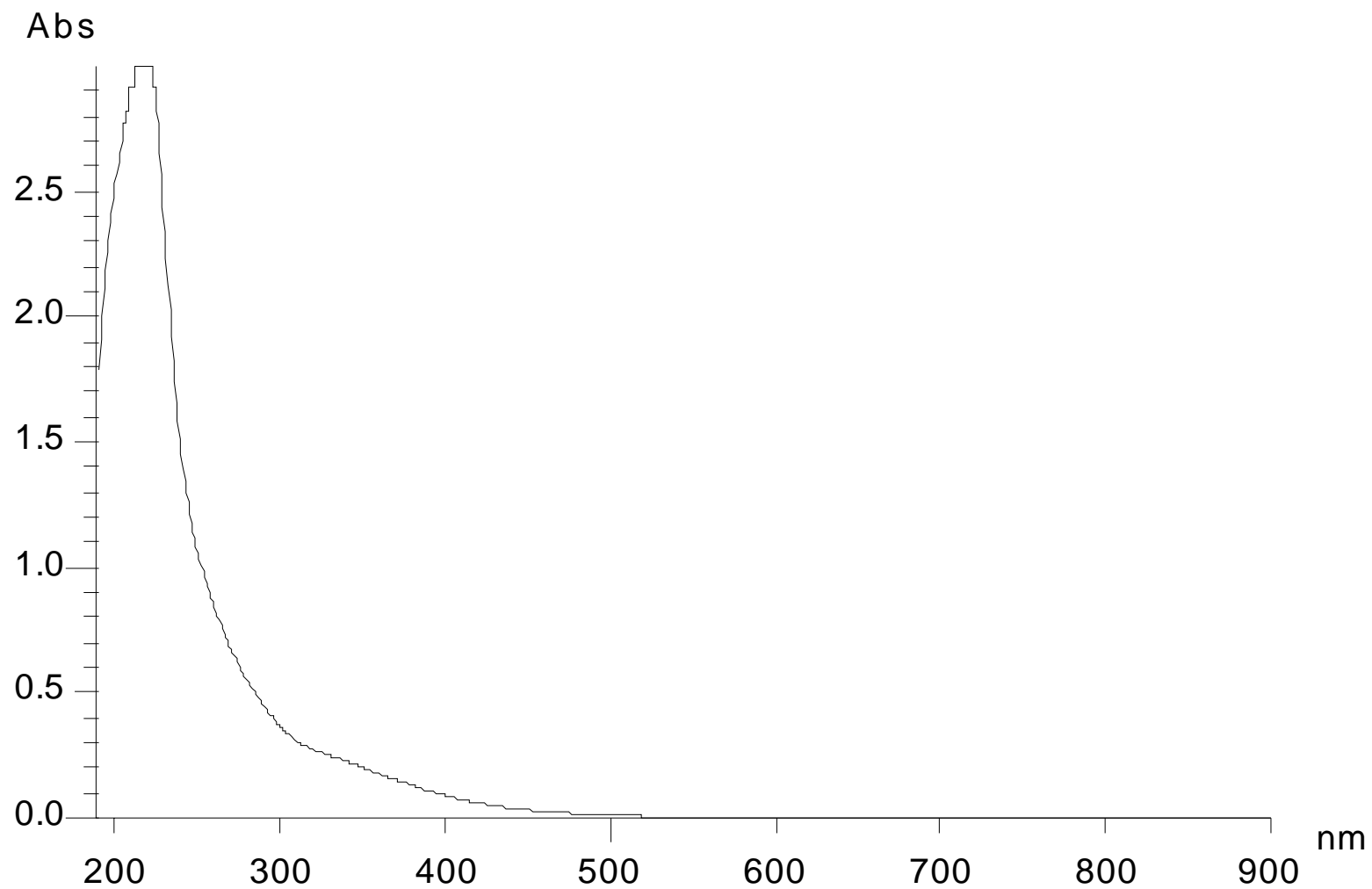
9.6 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού

Για την διαλεύκανση της χημείας των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το μηλικό οξύ στο διάλυμα, μελετήθηκαν τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των ενώσεων **10a** και **11b** σε υδατικό διάλυμα. Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους των ενώσεων 10a και 11b παρουσιάζονται στα σχήματα 5 και 6 αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, το φάσμα της **10a** στο νερό σε pH ~4.5 παρουσιάζει μια ευρεία ταινία στα 422 nm ($\epsilon = 317 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), και μια ισχυρή ταινία στην περιοχή του υπεριώδους με μέγιστο στα 234 nm ($\epsilon = 7,203 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Η ταινία στα 422 nm αποδίδεται στην παρουσία της υπερόξο ομάδας (ταινία μεταφοράς φορτίου).⁸ Το φάσμα της **11b** στο νερό, σε pH ~7, παρουσιάζει ένα ώμο στα 340 nm ($\epsilon=756 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και μια ισχυρή ταινία στα 219 nm ($\epsilon=9,990 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Πίνακας 5). Η ταινία στα 340 nm αποδίδεται στην παρουσία υπερόξο ομάδας. Έτσι, η ύπαρξη των ταινιών απορρόφησης στα 422 nm και 340 nm για τις **10a** και **11b** αντίστοιχα, δείχνει ότι η υπερόξο ομάδα παραμένει συναρμοσμένη με το βανάδιο και ενισχύει την ύπαρξη ενός σταθερού δακτυλίου $[(\text{V}=\text{O})(\text{O}_2)]^+$ στο διάλυμα. Επίσης, η παρουσία ασθενούς έντασης ταινίας μεταφοράς φορτίου, επιβεβαιώνει την ύπαρξη του δακτυλίου $[(\text{V}=\text{O})_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$,^{7e} με την απορρόφηση να οφείλεται σε μια $\pi_v^* \rightarrow d$ μετάβαση.^{8,9} Τέλος, οι ισχυρές ταινίες απορροφήσεις στα 234 nm για την **10a** και 219 nm για την **11b** αποδίδονται σε $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$ ταινία μεταφορά φορτίου. Η μετάβαση αυτή πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα σε ακόμα υψηλότερες ενέργειες, από αυτή της $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$, οφειλόμενη στην σταθεροποίηση του π_h^* σ μοριακού τροχιακού μεταξύ του υπεροξειδίου και του μετάλλου.^{8,9}

ΠΙΝΑΚΑΣ 5		
	10a	11b
λ_1	422 nm	340 nm
ϵ_1	$317 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$756 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
λ_2	234 nm	219 nm
ϵ_2	$7,203 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$9,990 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$



Σχήμα 5: Φάσμα UV/vis της ένωσης 10a

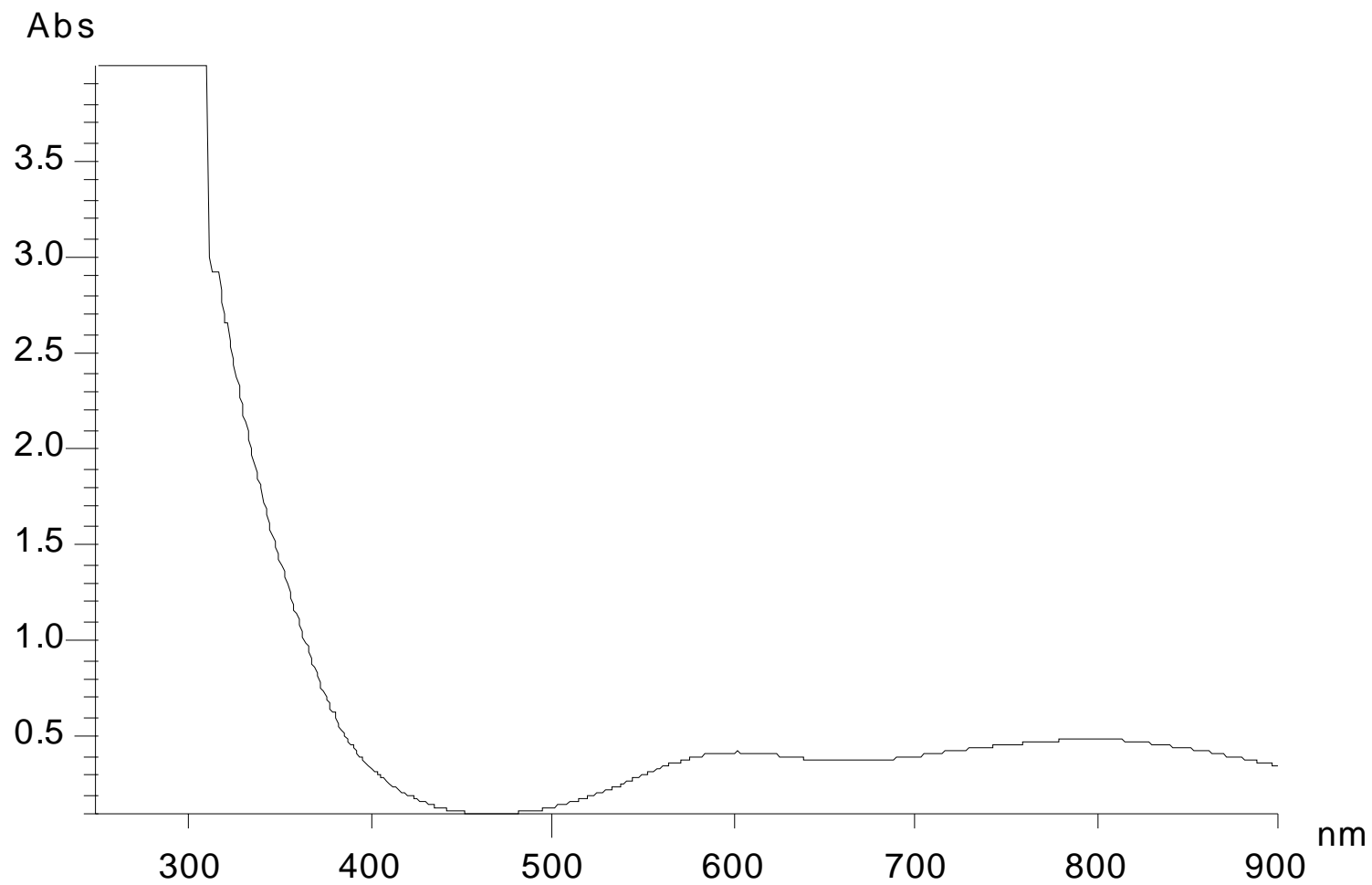


Σχήμα 6: Φάσμα UV/vis της ένωσης **11b**

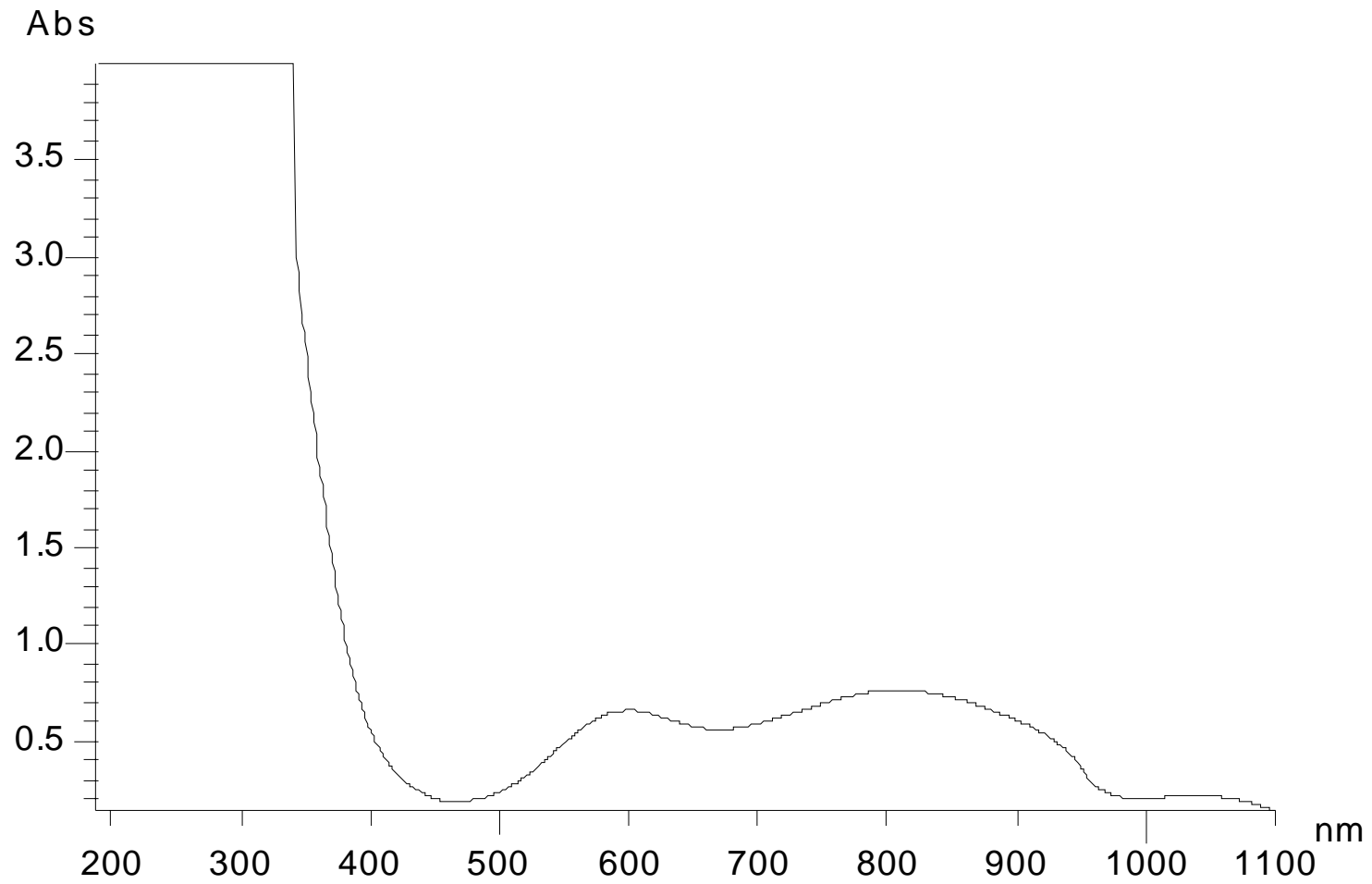
Επιπρόσθετα, σε μια προσπάθεια διερεύνησης της φύσης των ενδιάμεσων ειδών βαναδίου που σχηματίζονται (μπλε διάλυμα) πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου υδρογόνου, μελετήθηκαν τα φάσματα υπεριώδους-ορατού των μπλε διαλυμάτων στο pH ~4.5 και ~7. Το μπλε διάλυμα στο pH ~4.5 παρουσίασε ταινίες στα 788 και 603 nm και ένα ώμο στα 410 nm (Σχήμα 7). Το μπλε διάλυμα στο pH ~7 παρουσίασε ταινίες στα 810 και 601 nm και ένα ώμο στα 415 nm (Σχήμα 8).

Οι παραπάνω ταινίες απορρόφησης και στις δύο περιπτώσεις, υποδηλώνουν την παρουσία d-d μεταπτώσεων, που είναι χαρακτηριστικές για τα είδη που περιέχουν την ομάδα $\{V=O\}^{2+}$. Συγκεκριμένα, οι αποροφήσεις στην περιοχή των 600-850 nm αποδίδονται σύμφωνα με το διάγραμμα ενέργειας OSM,¹⁰ στις εξής μεταπτώσεις: $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ (810 nm (pH ~7), 788 nm (pH ~4.5)), $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (601 nm (pH ~7), 603 nm (pH ~4.5)), και $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$.¹¹ Είναι πολύ πιθανόν η μετάπτωση $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$, που αναμένεται στην περιοχή των 500 nm, να είναι κρυμμένη κάτω από την ευρεία ταινία που παρατηρείται στα 601 nm. Τέλος οι ταινίες που εμφανίζονται σε υψηλότερες ενέργειες γύρω στα 415 nm (pH ~7) και στα 410 nm (pH ~4.5), σύμφωνα με την βιβλιογραφία αποδίδονται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου.^{11,12}

ΠΙΝΑΚΑΣ 6		
	10a	11b
λ_1	788 nm	810 nm
λ_2	603 nm	601nm
λ_3	410 nm	415 nm

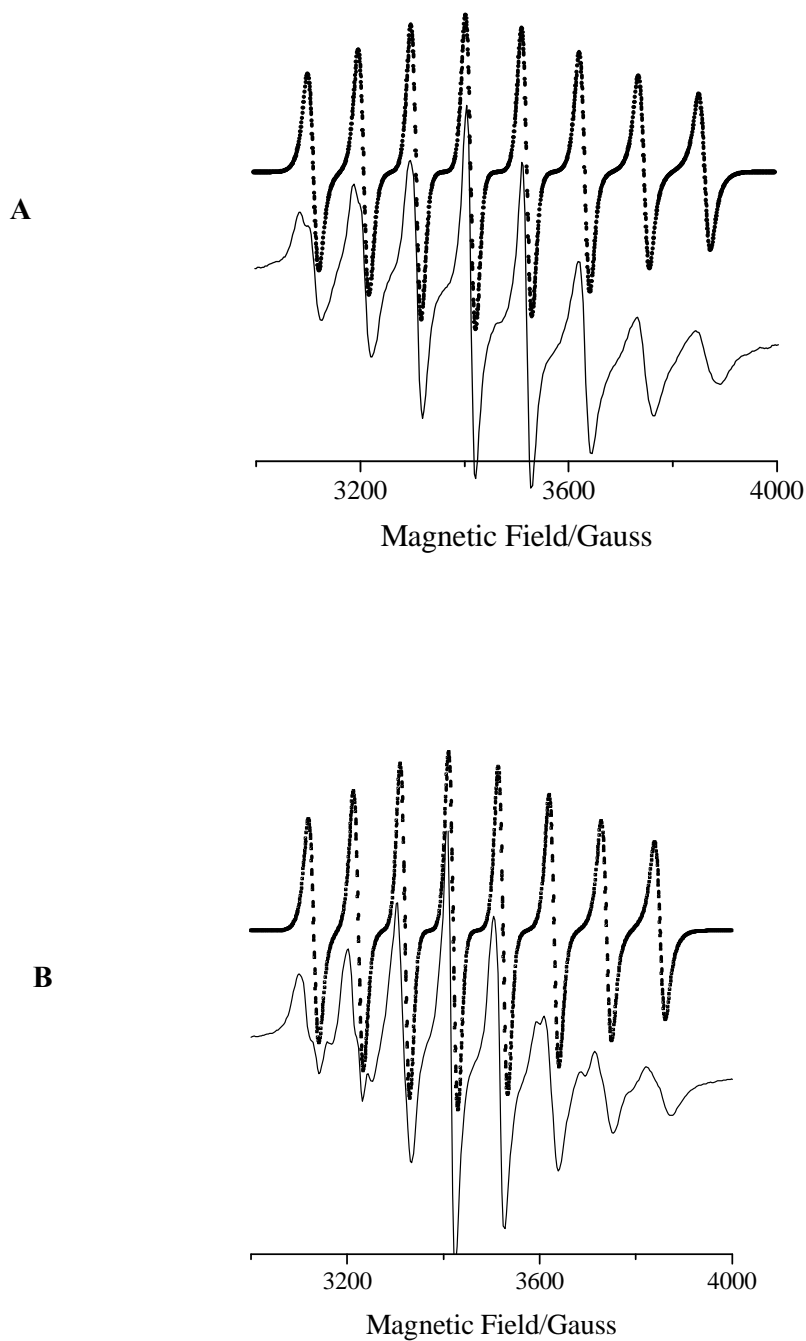


Σχήμα 7: Φάσμα UV/vis στο μπλε διαλύματος που προκύπτει κατά την σύνθεση των ενώσεων **10a** στο pH ~4.5



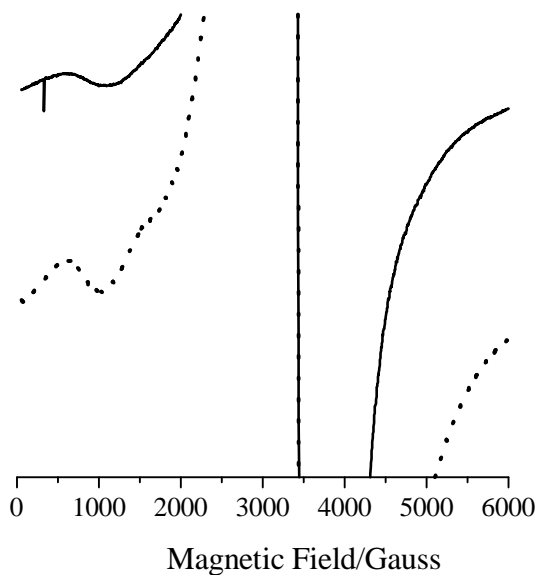
9.7 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονιακού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Για την καλύτερη διαλεύκανση των ενδιάμεσων ειδών (μπλε διάλυμα πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου) που σχηματίζονται κατά την σύνθεση των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το μηλικό οξύ, μελετήθηκαν τα μπλε διαλύματα με φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού EPR. Τα φάσματα EPR των ενδιάμεσων μπλε διαλυμάτων, των αντιδράσεων 1-3, καταγράφηκαν στους 4 K. Τα φάσματα των διαλυμάτων στο pH ~4.5 και ~7, (Σχήμα 9) εμφανίζουν οκτώ γραμμές, που είναι χαρακτηριστικές για το βανάδιο V(IV) (d^1) ($I=7/2$), στα είδη που περιέχουν το βαναδυλικό ιόν ($V=O^{2+}$). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του μπλε διαλύματος στο pH ~4.5, το φάσμα εμφανίζει σήμα με ισοτροπικές παραμέτρους $g_{iso} = 1.96$ και $A_{iso} = 98 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Στην περίπτωση του μπλε διαλύματος στο pH ~7, το φάσμα εμφανίζει ισοτροπικές παραμέτρους $g_{iso} = 1.96$ and $A_{iso} = 94 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Οι παραπάνω τιμές είναι κοντά σε αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.¹²



Σχήμα 9: (A) Το φάσμα EPR του ενδιάμεσου μπλε διαλύματος που προκύπτει από την αντίδραση σχηματισμού της 11a στο pH ~7, σε θερμοκρασία δωματίου. (B) Το φάσμα EPR του ενδιάμεσου μπλε διαλύματος που προκύπτει από την αντίδραση σχηματισμού της 1aα στο pH ~4, σε θερμοκρασία δωματίου

Επιπρόσθετα, το φάσμα του μπλε διαλύματος και στα δυο διαφορετικά pH στους 4 K παρουσιάζει ένα ασθενές σήμα με $g = 4.0$, (Σχήμα 10) που αντιστοιχεί σε μετάπτωση ημίσεος-πεδίου, και αποκαλύπτει μια μικρού σιδηρομαγνητικού χαρακτήρα ($S = 1$) αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κατιόντων βαναδίου V^{IV} . Συνολικά, τα φάσματα και των δυο διαλυμάτων είναι σύμφωνα με την ύπαρξη διπυρηνικών ειδών βαναδίου που περιέχουν βαναδυλικά ιόντα ($V=O^{2+}$), τα οποία είναι γεφυρωμένα μέσω των αλκοολικών ομάδων του μηλικού ιόντος.



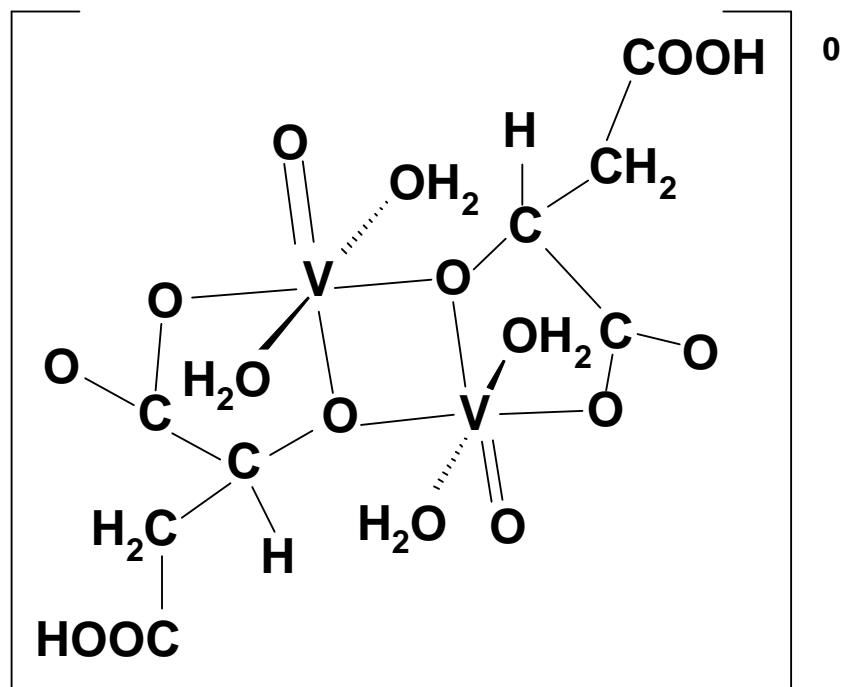
Σχήμα 10: Το Φάσμα EPR του ενδιάμεσου μπλε διαλύματος που προκύπτει κατά την σύνθεση των ενώσεων 11a στο pH ~7, στους 4 K.

Γνωρίζοντας ότι, οι ιστροπικές σταθερές σύζευξης των πειραματικών δεδομένων, αντανakλούν τους ισημερινούς υποκαταστάτες του συμπλόκου, έγινε προσπάθεια να προβλεφθούν οι πιθανοί ισημερινοί υποκαταστάτες που πιθανώς να βρίσκονται γύρω από το βαναδυλικό ιόν. Έτσι, μέσω της παρακάτω σχέσης¹³ είναι δυνατή η πρόβλεψη των υποκαταστατών στις ισημερινές θέσεις

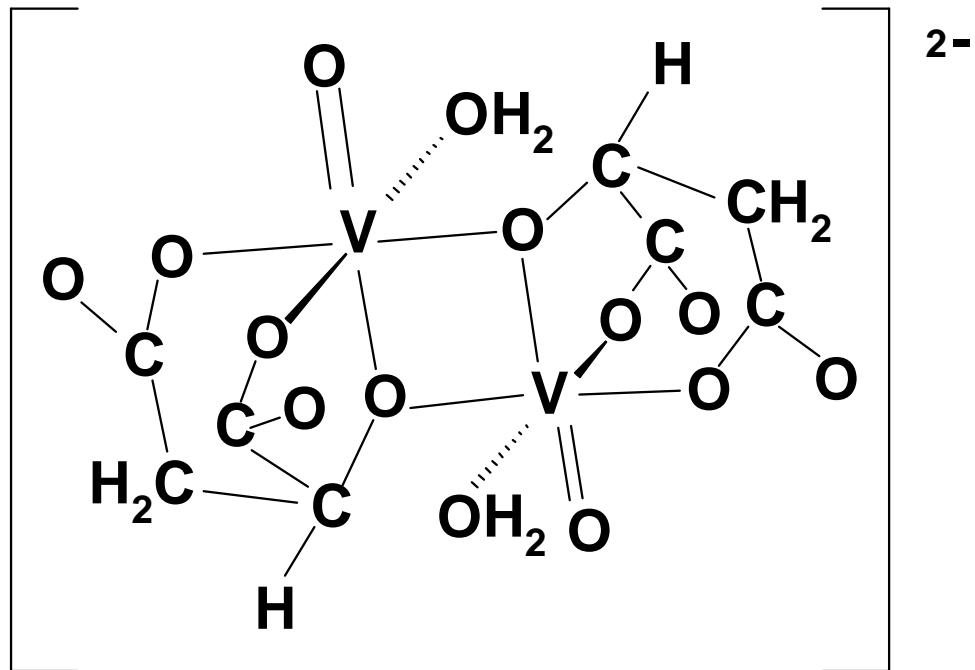
$$A_{0,\text{calc}} = \sum_i n_i A_{0,i/4}$$

όπου n_i είναι ο αριθμός από τις διαφορετικές ομάδες δότες L_i στις ισημερινές θέσεις, $A_{0,i}$ είναι οι πειραματικές σταθερές ιστροπικής σύζευξης, ενός συμπλόκου με ίδιες όλες τις ομάδες δότες.

Η τιμή του $A_{0,\text{calc}}$ που υπολογίστηκε για σύμπλοκο με ισημερινούς υποκαταστάτες $R\text{-COO}^-$, $R\text{-O}^-$, και H_2O , στο μπλε διάλυμα του pH ~4.5 είναι $95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ που είναι πολύ κοντά στη πειραματική τιμή $98 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Με βάση τις παραπάνω τιμές, προτείνεται ότι το είδος που υπάρχει σε υδατικό διάλυμα στο pH~4.5 είναι το παρακάτω:



Αντίστοιχα η τιμή $A_{0,calc}$ για το pH ~7 είναι $93 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ σε σχέση με την πειραματική τιμή που είναι $94 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Όποτε, με βάση τα δεδομένα EPR προτείνεται η ύπαρξη του παρακάτω είδους στο διάλυμα στο pH ~4.5.



9.8 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι ενώσεις **1** και **2**, που συντέθηκαν σε pH ~4.5 και ~6.5 αντίστοιχα, παρουσιάζουν ορισμένα κοινά δομικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα εξής: α) ο ρομβικός επίπεδος δακτύλιος V_2O_2 , β) η οξειδωτική κατάσταση +5 του βαναδίου, γ) η υπερόξο ομάδα που είναι συναρμοσμένη με το ιόν του βαναδίου, δ) η ύπαρξη των δύο $V=O$ μονάδων, που και στα δύο ανιονικά σύμπλοκα είναι σε αντί διαμόρφωση,

Εκτός όμως από τις παραπάνω δομικές ομοιότητες υπάρχουν και μερικά δομικά χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τα ανιονικά σύμπλοκα **10** και **11**. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα ακόλουθα:

α) Η γεωμετρία συναρμογής γύρω από τα βανάδιο $V(V)$, που μεταβάλλεται από πενταγωνική πυραμίδα σε πενταγωνική διπυραμίδα καθώς το pH αλλάζει από ~ 4.5 σε ~7.

β) ο βαθμός πρωτονίωσης των μηλικών υποκαταστατών στις ενώσεις **10** και **11**. Στο σύμπλοκο του pH ~4.5 (**1**) οι μηλικοί υποκαταστάτες είναι διπλά αποπρωτονιωμένοι, ενώ στο σύμπλοκο του pH ~6.5 (**2**) οι δύο μηλικοί υποκαταστάτες είναι πλήρως αποπρωτονιομένοι.

γ) το φορτίο των συμπλόκων, που είναι (2-) στο **10** και (4-) στο **11**.

Από τις μελέτες EPR και UV/vis, έγινε δυνατός προσδιορισμός των ενδιάμεσων ειδών βαναδίου που σχηματίζονται κατά την σύνθεση των ενώσεων 10a, 11a και 11b. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές προτείνεται η ύπαρξη διπυρηνικών ειδών του βαναδίου που περιέχουν τον δακτύλιο $V_2^{IV}O_2$. Τα ενδιάμεσα αυτά είδη, είναι παρόμοια με αυτά που έχουν προκύψει από την μελέτη του συστήματος $V(IV)$ -κιτρικό.

Τα ενδιάμεσα είδη, που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του βαναδίου $V(IV)$ με το μηλικό, στην συνέχεια, με την επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου οξειδώνονται και σχηματίζουν διπυρηνικά είδη που περιέχουν τον δακτύλιο V^V-O_2 , με την υπερόξο ομάδα να βρίσκεται στην σφαίρα συναρμογής του βαναδίου.

Παρόμοια χημεία έχει παρατηρηθεί κατά την μελέτη της χημικής δραστηριότητας των συμπλόκων του βαναδίου $V(IV)$ με το κιτρικό οξύ.

9.9 Βιβλιογραφία

1. Kaliva, M.; Giannadaki, T.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3711-3718.
2. a) Sheldrick, G. M SHELXS-86: Structure Solving Program; University of Göttingen, Germany, 1986, b) Sheldrick, G. M SHELXL-93: Structure Refinement Program; University of Göttingen, Germany, **1993**.
3. Djortzevic, C.; Lee-Renslo, M.; Sinn, E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 97-102.
4. a) Tsaramyrsi, M.; Kavousanaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 47-59, b) Kaliva, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2895-2905, c) Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 719-723, d) Schwendt, P.; Svancarek, P.; Kuchta, L.; Marek, J. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2161-2166, e) Schwendt, P.; Svancarek, P.; Smatanova, I.; Marek, J. *Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 59-64.
5. Deacon, G. B.; Philips, R. *J. Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
6. a) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. R.; Terzis, A.; Lakatos, A.; Kiss, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 618-619. b) Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. R.; Tsohos, A.; Papefthymiou, B.; Moon, N.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *50*, 13266-13267.
7. a) Shaver, A.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Loon, B. S.; Posner, B. I. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3109. b) Jaswal, J. S.; Tracey, A. S. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3718-3722. c) Harrison, A. T.; Howarth O. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1173-1177. d) Stomberg, R.; Olson, S.; Swenson, I.-B. *Acta Chem. Scand.* **1984**, *A38*, 653, e) Djordjevic, C.; Lee, M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 719-723, f) Wei, Y.-G.; Zhang, S.-W.; Huang, G.-Q.; Shao, M.-C. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1587-1591, g) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 397-400, h) Vuletic, N.; Djordjevic, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141.
8. a) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1823-1824. b) Lever, A. B. P.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 348-355, c) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4013-4018.
9. Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4013-4018.
10. Ortolano, T. R.; Selbin, J.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 262-268.

11. Selbin, J.; Morpurgo, L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 673-678.
12. Micera, G.; Dessi, A. *J. Inorg. Biochem.* **1988**, 33, 99-109.
13. Chasteen, N. D. *In Biological Magnetic Resonance*, Perliner, L. J.; Reubeb, J.; Eds.; Plenum Press: New York, 1981; Vol.3, pp 53-119.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Είναι γνωστό ότι η βιολογική δράση του βαναδίου απορρέει από την αλληλεπίδρασή του με διάφορους βιολογικούς στόχους. Η αλληλεπίδραση αυτή συνδέεται άμεσα με την μορφή του βαναδίου (είδη) που είναι παρούσα στα βιολογικά συστήματα. Επιπρόσθετα, οι χημικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των ειδών αυτών συνδέονται άμεσα με την βιολογική τους δραστηριότητα. Άρα, από τα παραπάνω διαφαίνεται πόσο σημαντικός είναι ο προσδιορισμός πιθανών ειδών του βαναδίου και η μελέτη των δομικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών τους ιδιοτήτων.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του βαναδίου, στις οξειδωτικές καταστάσεις που συνήθως απαντώνται στα βιολογικά συστήματα V(IV, V), με φυσιολογικούς υποκαταστάτες. Η μελέτη της αλληλεπίδρασης αυτής πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της δομικής ειδογένεσης (structural speciation) η οποία αναπτύχθηκε στο εργαστήριο. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, συντέθηκαν υδατοδιαλυτά και πιθανώς βιοδιαθέσιμα είδη του βαναδίου με φυσιολογικούς υποκαταστάτες. Τα είδη αυτά στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X και με πλήθος από φασματοσκοπικές μεθόδους. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς. Συγκεκριμένα, τα συστήματα που μελετήθηκαν με την παραπάνω μέθοδο είναι τα: α) V(IV) – κιτρικό, β) V(V) – κιτρικό, γ) V(V)-κιτρικό-υπεροξειδίου του υδρογόνου, δ) V(V) – μηλικό οξύ-υπεροξειδίου του υδρογόνου. Κατόπιν, στα είδη που προέκυψαν από την μελέτη των συστημάτων α, β και γ μελετήθηκε η χημική τους δραστηριότητα ως προς το pH (αλληλοσυσχετίστηκαν μεταξύ τους) οπότε και προέκυψε ένα διάγραμμα παρόμοιο με αυτό της υδατικής ειδογένεσης, στο οποίο συσχετίζονται τα είδη ενός συστήματος (βανάδιο σε συγκεκριμένη οξειδωτική κατάσταση – κιτρικό ή και υπεροξειδίου του υδρογόνου) με το pH. Επιπλέον, στα συστήματα αυτά μελετήθηκε η χημική δραστηριότητα των συμπλόκων, οπότε και προέκυψε ένα είδος διαγράμματος, στο οποίο τα διάφορα είδη του βαναδίου, σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις,

με ή χωρίς παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, συνδέονται μεταξύ τους. Τα συμπεράσματα της παραπάνω μελέτης παρουσιάζονται παρακάτω.

- Όλα τα σύμπλοκα του βαναδίου με τους φυσιολογικούς υποκαταστάτες, κιτρικό και μηλικό οξύ, που συντέθηκαν απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στην διατριβή αυτή αποτελούν υδατοδιαλυτά και πιθανώς βιοδιαθέσιμα είδη.
- Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό οξύ σε pH ~5 και ~8, τρία σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό σε pH ~3.5, ~5 και ~7, τρία υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ σε pH ~3.5, ~6, και ~6.5, ένα μικτό οξο-υπερόξο σύμπλοκο του βαναδίου V(V) με το κιτρικό ανιόν και δύο υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου V(V) με το μηλικό οξύ σε pH ~4.5 και ~6.5.
- Πολύ σημαντική ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του μικτού οξο-υπερόξο συμπλόκου του βαναδίου V(V), με το κιτρικό που φαίνεται να αποτελεί ενδιάμεσο είδος των οξο και υπερόξο συμπλόκων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η σύνθεση του συμπλόκου αυτού δεν έγινε με την χρήση μικρότερης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου σε σχέση με αυτή των υπερόξο συμπλόκων. Αυτό δείχνει ότι στο διάλυμα υπάρχει μια ισορροπία ειδών βαναδίου και ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, το pH και το αντισταθμιστικό ιόν, μπορούν να απομονωθούν διαφορετικά κάθε φορά είδη.
- Επομένως, όλα τα είδη του βαναδίου που προκύπτουν εξαρτώνται από το pH, στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Το pH της αντίδρασης επηρεάζει τον βαθμό πρωτονίωσης του κιτρικού και του μηλικού οξέος (υποκαταστάτες), και άρα τα είδη που σχηματίζονται.
- Επίσης, τα είδη του βαναδίου που απομονώνονται, εξαρτώνται από το αντισταθμιστικό ιόν που χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του συμπλόκου. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι κάποια είδη (π.χ τα **5, 7, 8, 9**) απομονώνονται μόνο με τη χρήση ενός συγκεκριμένου αντισταθμιστικού ιόντος. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις όπου το ίδιο ανιονικό σύμπλοκο έχει απομονωθεί με περισσότερα από ένα αντισταθμιστικά ιόντα. Τα αντισταθμιστικά ιόντα, παρέχονται από τα διαλύματα βάσεων που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του pH της αντίδρασης. Με τον τρόπο αυτό αναδύεται ο διπλός ρόλος των βάσεων.

- Όλα τα σύμπλοκα του βαναδίου που συντέθηκαν στις οξειδωτικές καταστάσεις V(IV, V) είναι διπυρηνικά είδη, που περιέχουν την ρομβική μονάδα V₂O₂, με τα δύο βανάδια να συνδέονται μέσω του οξυγόνου της αλκοολικής ομάδας του κιτρικού ή του μηλικού ιόντος.
- Όλα τα είδη του βαναδίου V(IV) περιέχουν μια οξο ομάδα συνδεδεμένη με το μεταλλικό κέντρο. Στα είδη του βαναδίου V(V), το βανάδιο συνδέεται με δύο οξο ομάδες. Στα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου, το βανάδιο είναι συνδεδεμένο με μια οξο και με μια υπερόξο ομάδα. Οι υπόλοιπες θέσεις συναρμογής καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνων που προέχονται από το κιτρικό ή από το μηλικό ιόν.
- Οι γεωμετρίες συναρμογής που συναντώνται στα σύμπλοκα του V(IV) με το κιτρικό οξύ είναι α) τετραγωνική πυραμίδα και β) οκτάεδρο. Στα σύμπλοκα του V(V) με το κιτρικό οξύ, η γεωμετρία συναρμογής είναι μεταξύ τριγωνικής δυπυραμίδας και τετραγωνικής πυραμίδας. Στα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου οι γεωμετρίες συναρμογής που συναντώνται είναι α) πενταγωνική πυραμίδα και β) πενταγωνική διπυραμίδα.
- Επίσης, παρατηρείται ότι καθώς το pH της αντίδρασης αυξάνει το φορτίο του ανιονικού συμπλόκου επίσης αυξάνει. Αυτό προφανώς οφείλεται στην αύξηση του βαθμού αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη. Η σύγκριση των φορτίων των συμπλόκου και του pH γίνεται πάντα μεταξύ συμπλόκων που ανήκουν στο ίδιο σύστημα.
- Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, για όλα τα είδη του βαναδίου, υπήρξε σε όλες τις περιπτώσεις σύμφωνη με τους θεωρητικούς υπολογισμούς.
- Τα φάσματα UV/Vis των συμπλόκων του βαναδίου στο διάλυμα, είναι σε συμφωνία με την δομή τους στην στερεά κατάσταση. Έτσι, στα φάσματα UV/Vis των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται σε d-d μεταπτώσεις, και δηλώνουν την ύπαρξη d¹ συστήματός, δηλαδή V(IV). Τα φάσματα των υπερόξο συμπλόκων παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται σε ταινία μεταφοράς φορτίου από την υπερόξο ομάδα στο μέταλλο (LMCT). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η υπερόξο ομάδα παραμένει συνδεδεμένη με το ιόν του βαναδίου V(V) στο διάλυμα.

- Τα φάσματα FT-IR των συμπλόκων του βαναδίου είναι σε συμφωνία με την δομή των συμπλόκων. Παρατηρούνται οι δονήσεις τάσεως των αντισυμμετρικών $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ και των συμμετρικών $\nu_s(\text{COO}^-)$ καρβοξυλικών ομάδων. Επιπρόσθετα, στα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) διακρίνονται οι δονήσεις της $\nu(\text{VO})$, στα σύμπλοκα του βαναδίου V(V) οι δονήσεις τάσεως της $\nu(\text{VO}_2)$, και στα υπερόξο σύμπλοκο εμφανίζεται επιπλέον η δόνηση τάσης της υπερόξο ομάδας $\nu(\text{O-O})$.
- Επίσης, στα φάσματα FT-IR έχει παρατηρηθεί ότι καθώς το pH, στο οποίο συντέθηκαν και απομονώθηκαν τα σύμπλοκα του βαναδίου με το κιτρικό ιόν ή με το μηλικό ιόν, μειώνεται: α) οι συχνότητες των αντισυμμετρικών $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ και των συμμετρικών $\nu_s(\text{COO}^-)$ δονήσεων των καρβοξυλικών ομάδων μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές, πάντα όμως παραμένουν χαμηλότερα από αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, β) ο βαθμός πρωτονίωσης των καρβοξυλικών ομάδων του κιτρικού υποκαταστάτη μειώνεται.
- Οι μελέτες EPR στερεάς κατάστασης για τα σύμπλοκα του βαναδίου V(IV) με το κιτρικό είναι σε συμφωνία με αυτές του διαλύματος και δείχνουν ότι η δομή των διπυρηνικών συμπλόκων στο διάλυμα διατηρείται.
- Επίσης, με τις μελέτες EPR έγινε εφικτός ο προσδιορισμός των πιθανών ειδών του βαναδίου στο μπλε διάλυμα του συστήματος βανάδιο – μηλικό οξύ, πριν την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σύμφωνα με την μελέτη αυτή πρόκειται για διπυρηνικά είδη του βαναδίου V(IV) με το μηλικό οξύ. Μέχρι στιγμής, δεν έχει κατέστη δυνατό η σύνθεση των ανάλογων ειδών βαναδίου V(IV) με το μηλικό οξύ.
- Οι μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων του βαναδίου V(IV) δείχνει ότι η ένωση **1** παρουσιάζει μια ασθενή σιδηρομαγνητική σύζευξη ($S = 1$) μεταξύ των δύο d^1 ιόντων του βαναδίου, ενώ, στο σύμπλοκο **2** τα δύο ιόντα του βαναδίου παρουσιάζουν αντισιδηρομαγνητική σύζευξη.
- Τα φάσματα NMR στερεής κατάστασης των υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου με το κιτρικό οξύ είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα φάσματα στο διάλυμα (συσχετισμός δομής στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα).
- Επιπρόσθετα, τα φάσματα NMR στο διάλυμα, των υπερόξο και οξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό ανιόν, δείχνουν ότι η δομή των συμπλόκων στην στερεά κατάσταση διατηρείται και στο διάλυμα. Βέβαια,

στην περίπτωση των υπερόξο συμπλόκων, η υπερόξο ομάδα φαίνεται σταδιακά να απομακρύνεται από το βανάδιο, δεδομένου ότι είναι πολύ ευαίσθητη στην θερμοκρασία. Για αυτό θα ήταν πολύ σημαντικό να γίνουν επιπλέον μελέτες NMR στο διάλυμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου η αποσύνθεση των συμπλόκων αναμένεται να είναι πιο αργή.

- Η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου V(IV,V) με το κιτρικό οξύ, δείχνει τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά τους βρίσκονται μέσα στα όρια των δυναμικών που παρατηρούνται στα βιολογικά συστήματα (0.8 έως -0.8 V vs. SHE). Αυτό σημαίνει ότι τα είδη αυτά μπορούν πιθανώς να συμμετέχουν σε διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων που λαμβάνουν χώρα στα διάφορα βιολογικά συστήματα.
- Επίσης, από την ηλεκτροχημική μελέτη των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου, διαφαίνεται ότι πιθανώς υπάρχουν σταθερά ενδιάμεσα είδη που δεν έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί μέχρι σήμερα.
- Επιπλέον, από όλες τις φασματοσκοπικές και ηλεκτροχημικές μελέτες, διαφαίνεται η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των ειδών του βαναδίου που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, και πως αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται με την δομή του συμπλόκου. Οι ιδιότητες αυτές των ειδών του βαναδίου μπορεί να επηρεάσουν τη διαλυτότητα και τη βιοδιαθεσιμότητά τους και κατ' επέκταση τη μακροσκοπική βιολογική δραστηριότητα (ινσουλινο-μιμητική δράση). Επομένως, οι φασματοσκοπικές, δομικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ενώσεων του βαναδίου, αποτελούν την βάση, από την οποία μπορεί να προέρχεται η όποια βιολογική τους δραστηριότητα.
- Ένα σημαντικό επίτευγμα της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της χημικής δραστηριότητας των ειδών του βαναδίου σε σχέση με το pH. Από την μελέτη αυτή προέκυψε ένα είδος διαγράμματος που δείχνει την ειδοκατανομή των μορφών του βαναδίου-φυσιολογικό υποκαταστάτη σε σχέση με το pH και πώς αυτά τα είδη αλληλεπηρεάζονται μεταξύ τους.
- Από την παραπάνω μελέτη προκύπτει, επίσης, ότι καθώς το pH αλλάζει, ο ρομβικός δακτύλιος V_2O_2 παραμένει ανεπηρέαστος σε όλες τις περιπτώσεις, και οι μοναδικές αλλαγές που προκαλούνται στην δομή των συμπλόκων αφορούν, την πρωτονίωση του κιτρικού υποκαταστάτη και κατ' επέκταση τον τρόπο συναρμογής του με το μεταλλικό ιόν (εκτός από τις περιπτώσεις των

οξο συμπλόκων του βαναδίου V(V) με το κιτρικό οξύ, όπου η γεωμετρία συναρμογής γύρω από το βανάδιο παραμένει σταθερή). Η παραπάνω χημεία δείχνει ότι τα είδη του βαναδίου μπορεί να συμμετέχουν σε ανάλογες διαδικασίες μεταφοράς πρωτονίου στα διάφορα βιολογικά συστήματα. Ένα παράδειγμα ανάλογης συμπεριφοράς έχει παρατηρηθεί στο ενεργό κέντρο του ενζύμου της νιτρογενάσης, όπου η προσφορά πρωτονίων γίνεται από το ομοκιτρικό (ή από το κιτρικό ένα πρόκειται για την niFV^- νιτρογενάση) που είναι συνδεδεμένο στον FeMoco (συμβατική νιτρογενάση μολυβδαινίου) ή στον FeVco (εναλλακτική νιτρογενάση βαναδίου).

- Επιπρόσθετα, πολύ σημαντική για την απόκτηση ολοκληρωμένης εικόνας της χημείας των ειδών του βαναδίου (α) πώς αυτά δηλαδή μετασχηματίζονται καθώς το βανάδιο αλλάζει οξειδωτική κατάσταση, β) πώς προστίθεται ή αφαιρείται ένας επιπλέον φυσιολογικός υποκαταστάτης, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου), ήταν η συσχέτιση όλων των ειδών του βαναδίου – κιτρικού μεταξύ τους. Από την μελέτη αυτή, προέκυψαν μηχανισμοί για το πώς τα διάφορα είδη του βαναδίου αλλάζουν οξειδωτική κατάσταση, πώς αλλάζει η δομή τους και η γεωμετρία συναρμογής γύρω από το βανάδιο.
- Η διεξαχθείσα μελέτη δείχνει ότι τα είδη του βαναδίου μπορεί να παρουσιάζουν ανάλογη χημεία στα διάφορα βιολογικά συστήματα. Δηλαδή, τα είδη αυτά μπορούν μετατρέπονται από την μια οξειδωτική κατάσταση στην άλλη, να αλληλεπιδρούν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς και με άλλους υποκαταστάτες.
- Από τις μελέτες χημικής δραστηριότητας και από την μελέτη της επίδρασης του pH στα είδη του βαναδίου, παρατηρείται ότι το βανάδιο αλλάζει πολύ εύκολα αριθμούς και γεωμετρίες συναρμογής, ιδιότητα που το καθιστά ικανό να αλληλεπιδρά με διάφορους βιολογικούς στόχους.
- Επιπρόσθετα, γνωρίζοντας ότι οι ενώσεις του βαναδίου, και κυρίως τα βαναδυλικά και υπερόξο σύμπλοκα, αποτελούν πολύ καλά μιμητικά της ινσουλίνης, θα ήταν πολύ χρήσιμο να μελετηθεί η α) η τοξικότητα και β) η βιολογική δράση των ενώσεων αυτών. Ήδη έχει αρχίσει συνεργασία με εργαστήρια του εξωτερικού για την πραγματοποίηση των παραπάνω μελετών.
- Για την περαιτέρω γνώση της χημείας των συστημάτων: βανάδιο V(IV,V)–κιτρικό, και βανάδιο-κιτρικό-υπεροξείδιο του υδρογόνου, απαιτούνται

επιπλέον προσπάθειες σύνθεσης και φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού νέων ειδών βαναδίου.

- Επιπρόσθετα, γνωρίζοντας την χημεία αυτή του συστήματος V(IV)-κιτρικό, βαναδίου V(V)-κιτρικό, βαναδίου V(V)-κιτρικό- υπεροξείδιο του υδρογόνου, είναι πολύ σημαντικό να πραγματοποιηθούν μελέτες υδατικής ειδογένεσης, που θα προσδιορίζουν πιθανά είδη του βαναδίου στα συστήματα αυτά.
- Για την καλύτερη κατανόηση της χημείας του συστήματος βαναδίου-κιτρικού είναι σημαντικό να γίνει προσπάθεια σύνθεσης συμπλόκων του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση 3+, αφού και το V(III) συναντάται στα βιολογικά συστήματα.
- Η παρούσα μελέτη, δίνει έναυσμα για να εξακριβωθεί της χημείας του βαναδίου V(III,IV,V) και με άλλους φυσιολογικούς και βιομημητικούς υποκαταστάτες, όπως αμινοξέα, νουκλεοτιδια, σάκχαρα, ενώσεις με φωσφορικές ομάδες κ.α.

ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, για την μελέτη των ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων του βαναδίου, είναι τα ακόλουθα:

1. Ο προσδιορισμός της δομής των συμπλόκων ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Περίθλασης P₂₁ Nicolet Ακτίνων-Χ στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Ερευνητικού Κέντρου ‘Δημόκριτος’ στην Αθήνα.
2. Οι μελέτες της φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού πραγματοποιήθηκαν, στην περιοχή 200-1000 nm, σε Hitachi U-2001, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
3. Οι μελέτες της φασματοσκοπίας FT-IR πραγματοποιήθηκαν σε Perkin-Elmer FT 1760, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
4. Οι μελέτες του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στο διάλυμα πραγματοποιήθηκαν σε Φασματοφωτόμετρο AM300 Bruker, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.
5. Οι μελέτες του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού στην στερεά κατάσταση πραγματοποιήθηκαν σε Φασματοφωτόμετρο MSL300 Bruker, στο Εθνικό Κέντρο Ερευνών, στην Αθήνα.
6. Οι μελέτες Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR) στην στερεά κατάσταση και στο διάλυμα πραγματοποιήθηκαν σε Φασματοφωτόμετρο Bruker ER 200D-SRC X-band, στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, στο Πανεπιστήμιο Πάτρας.
7. Οι μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε Quantum Design SQUID Susceptometer, στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, στο Πανεπιστήμιο Πάτρας.
8. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη Uniscan Instruments Ltd. Model PG580, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΚΑΛΥΒΑ ΜΑΡΙΑ

Ημερομηνία Γέννησης 11/10/1976

Διεύθυνση μόνιμης κατοικίας
Ερυθρού Σταυρού 30,
Άγιος Νικόλαος Κρήτης, 72100
Τηλ. 28410-26701

Διεύθυνση κατοικίας
Θάλειας 2,
Ηράκλειο, 71409
Τηλέφωνο: 693-6242113
E-Mail:mariakalyva@in.gr

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΕΚΠΕΥΔΕΥΣΗ	Ph.D. , Βιοανόργανη Χημεία Εργαστήριο Ανόργανης & Βιολογικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409.	10/2004
	Πτυχίο B.Sc Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409.	3/2000
ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ	Στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο. 71409.	2002-2003
	Στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος 2000-2001 Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409.	
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ	Ι.Θ.Α.Β.Ι.Κ Πρακτική Άσκηση στα πλαίσια του ΕΠΕΑΚ' Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας. Ανάλυση θαλασσινού νερού και ιζήματος. 'Μέτρηση αμμωνίας, νιτρικών, νιτρωδών, φωσφορικών, πυριτικών, χλωροφύλλης και και οργανικού σωματιδιακού άνθρακα'.	9/1999-12/1999
	Διπλωματική Εργασία Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409, 'Συνθετική Μελέτη των Συμπλόκων του Βαναδίου με Οργανικούς Υποκαταστάτες'.	1998-1999

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ	Φροντιστηριακά Μαθήματα στο Μαθημα της Γενικής Χημείας, Υπεύθυνη στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας. Τμήμα Διατροφής & Διαιτολογίας, Παράρτημα Τ.Ε.Ι Ηρακλείου, Σητεία, Λασιθί, Κρήτης.	2004-
	Διδασκαλία Χημείας στην Α & Β τάξη Τ.Ε.Ε Νοσηλευτική Σχολή, Άγιος Νικόλαος, Κρήτης.	2002- 2004
	Βοηθός στα Προπτυχιακά Εργαστήρια Ανόργανης Ι & ΙΙ Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409.	2001-2002
	Βοηθός στο μάθημα Ανόργανης Ι. Φροντιστηριακά Μαθήματα, Σύνταξη & Διόρθωση Ασκήσεων Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71409.	2000-2002
ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ	Φασματοσκοπία Ft-IR Φασματοσκοπία UV-Vis Φασματοσκοπία Φθοριομετρίας Φασματοσκοπία NMR Χρωματογραφία Λεπτής Στοιβάδας (TLC) Κυκλική Βολταμετρία Αερόβιες & Αναερόβιες τεχνολογίες κενού Μέθοδοι Σύνθεσης	
ΓΛΩΣΣΕΣ	Αγγλικά (IELTS) Γερμανικά (Crundstufe)	
ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ	Πολύ καλή γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows XP, Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint κ.τλ) Microsoft Outlook Express, Microcal Origin, Cute FTP Adobe Acrobat Reader, Chem Draw, Isis Draw 2.3, ChemOffice 2004, ChemLab, WebLab, Mestrec 23, UiEChem, Pe Application.	
ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ	Μέλος στην Ένωση Ελλήνων Χημικών.	

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. A new Dinuclear Vanadium (V)-Peroxo-Citrate Complex in Aqueous Solution. pH Dependent Linkage, Spectroscopic, and Structural Correlation with Other Aqueous Vanadium (V)-Citrate Peroxo and non-Peroxo Species.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry, **2004**, *43*, 2895-2905.
2. Systematic studies on pH-Dependent Transformation of Dinuclear Vanadium(V)-Citrate Complexes in Aqueous Solution. A Perspective Relevance to Aqueous Vanadium (V)-Citrate Speciation.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Biochemistry **2003**, *93*, 161-173.
3. Reactivity Investigation of Dinuclear Vanadium (IV,V)-Citrate Complexes in Aqueous Solution. A Closer Look into Aqueous Vanadium-Citrate Interconversions.
M. Kaliva, M. Kyriakakis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2002**, *41*, 7015-7023.
4. A New Dinuclear Vanadium (V)-Citrate Complex from Aqueous Solutions. Synthetic, Structural, Spectroscopic, and pH-dependent Studies in Relevance to Aqueous Vanadium(V)-Citrate Speciation.
M. Kaliva, T. Giannadaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2002**, *41*, 3850-3858.
5. Vanadium (IV)-Citrate Complex Interconversions in Aqueous Solutions. A pH-Dependent Synthetic, Structural, Spectroscopic and Magnetic Study.
M. Tsaramyrsi, **M. Kaliva**, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis,
A. Salifoglou, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5772-5779.
6. pH-Dependent Synthesis, Isolation, Spectroscopic and X-ray Structural. Investigations of Vanadium(V)-Peroxo-Malate Complexes from Aqueous Solutions. In Search of Biologically Relevant Vanadium(V)-Peroxo Species.
M. Kaliva, T. Giannadaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2001**, *40*, 3711-3718.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΠΡΟΦΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

1. Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός υπερόξο συμπλόκων του βαναδίου(V) με το κιτρικό οξύ.
M. Καλύβα, K. Ραπτοπούλου, A. Τερζής, A. Σαλίφογλου
9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο μεταπτυχιακών Χημείας,
Ιούνιος 27-29, 2003, Ανόγεια, Ελλάδα.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

2. Μελέτη και βιολογική σημασία συμπλόκων του βαναδίου (IV) με το κιτρικό οξύ σε διάφορα pH σε υδατικά διαλύματα.
Μ. Καλύβα, Ε. Κυριακάκης, Α. Σαλίφογλου
8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο μεταπτυχιακών Χημείας, Ιούνιος 28-30, 2002, Ανώγεια, Ελλάδα.
3. Μελέτη και βιολογική σημασία του βαναδίου με υδρόξυ καρβοξυλικά οξέα σε υδατικά διαλύματα.
Μ. Καλύβα, Α. Σαλίφογλου
7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Χημείας Ιούνιος 22-24, 2001, Κολυμπάρι, Ελλάδα.
4. The Aqueous Chemistry of Vanadium in the Presence of Carboxylic Acids.
Μ. Kaliva, Α. Terzis, C. P. Raptopoulou, Α. Salifoglou
6th Joint Greece-Cyprus Conference in Chemistry September 2-5, 1999, Rhodes, Greece.
5. Vanadium Citrate Chemistry in Aqueous Solutions.
Μ. Kaliva, Α. Terzis, C. P. Raptopoulou, Α. Salifoglou
5th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry April 13-17, 1999, Corfu, Greece.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ POSTER

1. Συστηματική Μελέτη της Υδατικής Χημείας του Ινσουλινομιμητικού Βαναδίου με το Κιτρικό Οξύ.
Μ. Kaliva, C. P. Raptopoulou, Α. Terzis, Α. Salifoglou
11th Physical Chemistry Conference, With International Participation ROMPHYSICHEM 11, September 2-5, Timisoara, Romania.
2. Μελέτη της υδατικής χημείας του βαναδίου (V) με το κιτρικό οξύ.
Μαρία Καλύβα, Αθανάσιος Σαλίφογλου
19^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Νοέμβριος 6-10, 2002, Ηράκλειο.
3. Studies and Potential Biological Relevance of the Chemistry of Vanadium with Hydroxy Carboxylic Acids in Aqueous Solutions.
Μ. Kaliva, C. P. Raptopoulou, Α. Terzis, Α. Salifoglou
18^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Μάρτιος 10-13, 2001, Πειραιάς.

KALIVA MARIA

Permanent Address
E. Staurou 30 St
Agios Nicolaos, 72100
Phone 28410-26701

Local Address
Thalias 2 St.
Heraklion, 71409
Phone: 693-6242113
E-Mail: mariakalyva@in.gr

ACADEMIC TRAINING	PhD. Bioinorganic Chemistry Lab of Inorganic & Biological Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 71409.	10/2004
	B.Sc. Degree Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion 71409.	3/2000
SCOLARSHIPS	General Postgraduate Program Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 71409.	2002-2003
	General Postgraduate Program Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 71409.	2000-2001
RESEARCH EXPERIENCE	Institute of Marine Biology of Crete <i>Analysis of Marine Water and Sediments.</i> 'Determination of ammonium, nitride, phosphate ions, Chlorophyll, Organic and Particulate Carbon'. Lab of Analytical Chemistry.	9/1999-12/1999
	Undergraduate Thesis <i>"Aqueous vanadium chemistry with Organic ligands in the presence of H₂O₂".</i> Department of Chemistry Lab of Inorganic & Biological Chemistry Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion	1998-1999

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

TEACHING EXPERIENCE	Tutoring General Chemistry class, Lab General Chemistry Technical Educational Institute, Department of Human Nutrition and Dietetics, T.E.I. Sitia, Crete.	10/2004-
	Chemistry Teaching High School, Agios Nicholas, Crete.	2002-2004
	Lab Assistant Inorganic Chemistry I & II, Undergraduate Laboratory, Department of Chemistry University of Crete, Heraklion, 71409.	2001-2002
	Assistant in Inorganic Chemistry I Recitations, tutoring, exam writing and grading Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, 71409.	2000-2002
TECHNICAL EXPERIENCE	FT-IR Spectroscopy UV-Vis Spectroscopy Fluorescence Spectroscopy NMR Spectroscopy Cyclic Voltammetry Thin Layer Chromatography (TLC) Vacuum technology Methods of Synthesis	
LANGUAGES	English (IELTS). German (ZertifiKat).	
COMPUTER SKILLS	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint) Microsoft Outlook Express, Microcal Origin, Cute FTP, Adobe Acrobat Reader, Chem Draw, Isis Draw 2.3, ChemOffice 2004, ChemLab, WebLab, Mestrec 23, UiEChem, Pe Application,	

LIST OF PUBLICATIONS

1. A new Dinuclear Vanadium (V)-Peroxo-Citrate Complex in Aqueous Solution. pH Dependent Linkage, Spectroscopic, and Structural Correlation with Other Aqueous Vanadium (V)-Citrate Peroxo and non-Peroxo Species.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry, **2004**, *43*, 2895-2905.
2. Systematic studies on pH-Dependent Transformation of Dinuclear Vanadium(V)-Citrate Complexes in Aqueous Solution. A Perspective Relevance to Aqueous Vanadium (V)-Citrate Speciation.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Biochemistry **2003**, *93*, 161-173.
3. Reactivity Investigation of Dinuclear Vanadium (IV,V)-Citrate Complexes in Aqueous Solution. A Closer Look into Aqueous Vanadium-Citrate Interconversions.
M. Kaliva, M. Kyriakakis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2002**, *41*, 7015-7023.
4. A New Dinuclear Vanadium (V)-Citrate Complex from Aqueous Solutions. Synthetic, Structural, Spectroscopic, and pH-dependent Studies in Relevance to Aqueous Vanadium(V)-Citrate Speciation.
M. Kaliva, T. Giannadaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2002**, *41*, 3850-3858.
5. Vanadium (IV)-Citrate Complex Interconversions in Aqueous Solutions. A pH-Dependent Synthetic, Structural, Spectroscopic and Magnetic Study.
M. Tsaramyrsi, M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5772-5779.
6. pH-Dependent Synthesis, Isolation, Spectroscopic and X-ray Structural. Investigations of Vanadium(V)-Peroxo-Malate Complexes from Aqueous Solutions. In Search of Biologically Relevant Vanadium(V)-Peroxo Species.
M. Kaliva, T. Giannadaki, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
Inorganic Chemistry **2001**, *40*, 3711-3718.

Participation in International Meetings

Publications in Symposia Proceedings

Papers Presented

1. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Vanadium (V)-Peroxo-Citrate Complexes.
M. Kaliva, C. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
9th Panhellenic Conference of Postgraduates Students in Chemistry, June 27-29, 2003, Anogeia, Crete, Greece.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

2. Systematic studies on pH-Dependent Transformation of Dinuclear Vanadium (V) Citrate Complexes in Aqueous Solution. A Perspective Relevance to Aqueous Vanadium (V)-Citrate Speciation.
M. Kaliva, M. Kyriakakis, A. Salifoglou
8^o Panhellenic Conference of Postgraduates Students in Chemistry
June 28-30, 2002, Anogeia, Crete, Greece.
3. Systematic Studies of Vanadium Complexes with Hydroxy- Carboxylic Acid in Aqueous Solution.
M. Kaliva, A. Salifoglou
7^o Panhellenic Conference of Postgraduates Students in Chemistry
June 22-24, 2001, Kolimbari, Crete Greece
4. The Aqueous Chemistry of Vanadium in the Presence of Carboxylic Acids
M. Tsaramyrsi, M. Kaliva, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, A. Salifoglou
6th Joint Greece-Cyprus Conference in Chemistry
September 2-5, 1999, Rhodes, Greece.
5. Vanadium Citrate Chemistry in Aqueous Solutions
M. Tsaramyrsi, M. Kaliva, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, A. Salifoglou
5th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry
April 13-17, 1999, Corfu, Greece.

Posters Presented

1. Systematic studies of aqueous chemistry of insulin-mimetic vanadium (V) with citric acid.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
11th Physical Chemistry Conference, With International Participation ROMPHYSICHEM 11, September 2-5, Timisoara, Romania.
2. Studies of aqueous chemistry of Vanadium V(V) with citric acid.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
19^o Panhellenic Conference in Chemistry, November 6-10, 2002, Heraklion, Crete.
3. Studies and Potential Biological Relevance of the Chemistry of Vanadium with Hydroxy Carboxylic Acids in Aqueous Solutions.
M. Kaliva, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou
18th Panhellenic Conference in Chemistry, March 10-13, 2001, Pireaus, Greece.