

ΠΑΠΑΙΩΑΝΟΥ ΑΓΓΕΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III),
(IV) ΚΑΙ (V) ΜΕ ΑΜΙΔΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΜΑΚΡΟΚΥΚΛΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑ-
ΣΤΑΤΕΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1994

(Τα άτομα) κινούνται στο κενό και, καθώς αλληλοσυλλαμβάνονται, σπρώχνονται μεταξύ τους, και μερικά εκσφενδονίζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, ενώ άλλα κολλάνε μεταξύ τους σε διάφορους βαθμούς, ανάλογα με την συμμετρία των σχημάτων τους, τα μεγέθη τους, τις θέσεις τους και τη διάταξή τους, και παραμένουν κολλημένα σε τρόπο που να πραγματοποιείται ο σχηματισμός των σύνθετων πραγμάτων.

ΣΙΜΠΛΙΚΙΟΣ (ΣΤ΄ ΑΙΩΝΑΣ μ.Χ.)

ΣΤΟΥΣ ΓΟΝΕΙΣ ΜΟΥ
ΒΑΣΙΛΗ ΚΑΙ ΣΟΦΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	IV
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΜΗΣΕΩΝ.....	V
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΓΕΝΙΚΑ.....	1
ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	4
ΜΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΙΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	6
ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	13
ΒΙΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	16
ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	24
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	30
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	32
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΜΕ ΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (Hcarca) ΚΑΙ (Harca).....	35
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΞΟΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV) ΜΕ ΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (Hcarca) ΚΑΙ (Harca).....	37

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III), (IV) ΚΑΙ (V) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (Hpycan).....	39
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V) ΚΑΙ (IV) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (H ₂ tmtaa).....	44
ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΤΟ ΑΜΙΝΟΞΥ L-ΚΥΣΤΕΙΝΗ.....	47
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	48
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	50
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ.....	53
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΚΑΙ (IV) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΙΔΙΚΗ ΟΜΑΔΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΕΚΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΑΜΙΔΙΚΟ ΑΖΩΤΟ.....	61
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III), (IV) ΚΑΙ (V) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ Hpycan ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΑΜΙΔΙΚΗ ΟΜΑΔΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΕΚΕΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΑΜΙΔΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ.....	66
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V) ΚΑΙ (IV) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΚΥΚΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑ- ΤΗ H ₂ (tmtaa).....	70
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΜΕ ΤΟ ΑΜΙΝΟΞΥ L-ΚΥΣΤΕΙΝΗ.....	73
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	75

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III), (IV) ΚΑΙ (V) ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	90
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	106
ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	143
ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	145
ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ.....	148
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VO(tmtaa)]^+$ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΩΣΚΟΠΙΑ 1H NMR.....	171
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΝ $[VO(tmtaa)]BF_4$ ΚΑΙ $[VOCl_3(Hpycan)]$ ΜΕ ^{51}V NMR.....	172
ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΔΕΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	174
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	178
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	182
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	194
ABSTRACT.....	196

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Ανοργάνου και Γενικής Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων, από τον Σεπτέμβριο του 1989 μέχρι τον Μάιο του 1993.

Το θέμα της διατριβής υποδείχθηκε από τον Επίκουρο καθηγητή της Ανόργανης Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων, Δρ. Θεμιστοκλή Α. Καμπανό, στον οποίο εκφράζω τις ευχαριστίες μου για την υπόδειξη του θέματος, για την συνεχή επίβλεψή του και το μεγάλο ενδιαφέρον του καθ' όλη την διάρκεια της εκτέλεσης της εργασίας αυτής.

Στον Καθηγητή της Ανόργανης και Γενικής Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Ιωάννη Τσαγκάρη, εκφράζω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη για την βοήθειά του στην εκτέλεση της εργασίας αυτής.

Οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή της Ανόργανης Χημείας του Παν/μίου Πατρών, Σπύρο Περλεπέ, για την βοήθειά του στην ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου καθώς και για την συμπαράστασή του σε όλη την διάρκεια της διατριβής.

Επίσης ευχαριστώ τον Καθηγητή Αρη Τερζή του Ινστιτούτου Ερευνών "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", για την επίλυση των κρυσταλλοδομών, τον Καθηγητή Ιωάννη Γάλλο, της Οργανικής Χημείας του Παν/μίου Θεσ/νίκης, για την βοήθειά του στην ερμηνεία των φασμάτων ¹H NMR των οργανικών μορίων και τον Επίκουρο Καθηγητή Γεώργιο

Βαρβούνη για την βοήθειά του στην ονομασία των οργανικών μορίων.

Μέρος της παρούσας διατριβής έχει δημοσιευτεί στα περιοδικά, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 643,7,1993 και Inorg. Chem., 845,33,1994.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΜΗΣΕΩΝ

b	: ευρεία.
CT	: μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου.
Hacac	: ακετυλοακετόνη.
Hpyca	: N-(2-αμινοφαινυλο)πυριδινο-2- καρβοξαμίδιο.
v	: δόνηση τάσης.
m	: μέτρια.
Me-	: CH ₃ -.
Ph-	: C ₆ H ₅ -.
py	: πυριδίνη.
s	: ισχυρή.
sh	: ώμος (χρησιμοποιείται στα φάσματα).
LMCT	: μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο.
MLCT	: μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη.
v	: πολύ.
w	: ασθενής.

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΓΕΝΙΚΑ

Το βανάδιο βρίσκεται στην φύση σε συγκέντρωση 0.002% περίπου. Σημαντικά ορυκτά που περιέχουν βανάδιο είναι ο πετρονίτης $[VS_4]$, ο βαναδινίτης $[Pd_5(VO_4)_3Cl]$ και ο καρνοτίτης $[K(VO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O]$. Επίσης βανάδιο υπάρχει και σε ορισμένα πετρέλαια, ιδιαίτερα σε αυτά της Βενεζουέλας από τα οποία μπορεί να διαχωριστεί με την μορφή ενώσεων του βαναδίου (IV) με πορφυρίνες¹.

Μεταλλικό βανάδιο υπάρχει σπάνια γιατί όπως και το τιτάνιο αντιδρά πάρα πολύ εύκολα με οξυγόνο, άζωτο και με άνθρακα. Γνωστή είναι η χρησιμοποίησή του σε κράματα χάλυβα και σιδήρου. Το σημείο τήξεως του μετάλλου είναι 1700 °C αλλά με προσθήκη άνθρακα αυξάνει σημαντικά. Βανάδιο που περιέχει 10% άνθρακα τήκεται στους 2700 °C. Σε υψηλές θερμοκρασίες το βανάδιο ενώνεται με τα περισσότερα αμέταλλα. Στον πίνακα 1 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές ενώσεις του βαναδίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

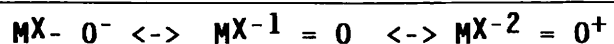
Οξειδωτικές καταστάσεις και στερεοχημεία του βαναδίου

Οξειδωτική κατάσταση	Αριθμός ένταξης	Γεωμετρία	Παραδείγματα
V ⁻¹ , d ⁶	6	Οκταεδρική	V(CO) ⁻⁶ , Li[V(bipy) ₃].4 C ₄ H ₈ O
V ⁰ , d ⁵	6	Οκταεδρική	V(CO) ₆ , V(dipy) ₃
	7	Οκταεδρική	[V(CO) ₃ (PMe ₃) ₄][V(CO) ₆] ^b
V ^I , d ⁴	6	Οκταεδρική	[V(bipy) ₃] ⁺
	7	Τετραγωνική πυραμίδα	n ⁵ -C ₅ H ₅ V(CO) ₄ V(CO) ₂ (dmpc) ₂ Cl
V ^{II} , d ¹	6	Οκταεδρική	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻
V ^{III} , d ²	3	Επίπεδη	V[CH(SiMe ₃) ₂] ₃
	4	Τετραεδρική	[VCl ₄] ⁻
	5	trp	trans-VCl ₃ (SMe ₂) ₂
	6 ^a	Οκταεδρική	[V(NH ₃) ₆] ³⁺ , [V(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻
	7	Πενταγωνική δipyραμίδα	K ₄ [V(CN) ₇].2H ₂ O
V ^{IV} , d ¹	4	Τετραεδρική	VCl ₄ , V(CH ₂ SiMe ₃) ₄
	5	Τετραγωνική πυραμίδα	VO(acac) ₂ , PO ₄ ⁴⁻ VO ₄ ⁵⁻
	?		[VO(SCN) ₄] ²⁻ VOCl ₂ trans-(NMe ₃) ₂
	6 ^a	Οκταεδρική	K ₂ VCl ₆ , VO(acac) ₂ (py)
	8	Δωδεκαεδρική	VCl ₄ (diars) ₂ , V(S ₂ CMe) ₄
V ^V , d ⁰	4	Τετραεδρική	VOCl ₃
	5	Τετραγωνική δipyραμίδα	VF ₅ (g)
		Επίπεδη	OsVOF ₄
	6 ^a	Οκταεδρική	VF ₆ ⁻ , [VO ₂ (ox) ₂] ³⁻ , V ₂ S ₅
	7	Πενταγωνική δipyραμίδα	VO(NO ₃) ₃ . CH ₃ CN VO(Et ₂ NCS ₂) ₃

α.....Οι πιο συχνές καταστάσεις.

β.....P.J. Charland et al., Acta Cryst., 1967, C43, 48.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 1, το βανάδιο στις οξειδωτικές καταστάσεις (IV) και (V) σταθεροποιείται περισσότερο με τον σχηματισμό οξοπαραγώγων⁽²⁾. Μόρια του βαναδίου στις παραπάνω οξειδωτικές βαθμίδες είναι σχετικά σπάνια και για την παρασκευή τους είναι απαραίτητη προϋπόθεση οι υποκαταστάτες να έχουν υψηλό αρνητικό φορτίο (>/3) και κατά κανόνα άτομα δότες O,N⁽²⁾. Η ισχυρή τάση του βαναδίου να σχηματίζει δεσμούς με τον οξο-υποκαταστάτη, αφενός οφείλεται στο υψηλό φορτίο του βαναδίου (>+3) και αφετέρου στον μικρό αριθμό των d-ηλεκτρονίων (<4) [d^1 για το βανάδιο (IV) και d^0 για το βανάδιο (V)]. Ο δεσμός του μετάλλου με το οξυγόνο περιγράφεται από τις παρακάτω δομές συντονισμού:



όπου φαίνεται ότι το μέταλλο είναι ένας δέκτης p-ηλεκτρονίων και έτσι ουσιαστικά απεντοπίζει τα ηλεκτρόνια ώστε να ισοσταθμίζει με αυτόν τον τρόπο το υψηλό θετικό φορτίο του.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μεταλλοιόντα της πρώτης σειράς μετάπτωσης, η βιοχημεία του βαναδίου μόλις πρόσφατα απέκτησε έντονο ενδιαφέρον.

Η βιοχημική σπουδαιότητα του βαναδίου αρχίζει από την μυκητοκτόνα δράση του στη μαγιά (προζύμι)⁽⁴⁾. Ακολουθεί η ανακάλυψη ότι ορισμένοι θαλάσσιοι οργανισμοί, τα ασκίδια⁽⁵⁾, συγκεντρώνουν σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης βανάδιο. Το 1911 ο Henze δημοσίευσε μια εργασία σχετικά με τον ρόλο του βαναδίου στο αίμα των ασκιδίων και συμπέρανε πως το αντίστοιχο μόριο του βαναδίου, η αιμοβαναδίνη, συμμετέχει σε μια διαδικασία μεταφοράς οξυγόνου. Αργότερα η υπόθεση αυτή αποδείχθηκε λανθασμένη και ανασκευάσθηκε αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει εξηγηθεί επαρκώς ο ρόλος του βαναδίου στους οργανισμούς αυτούς. Στις επόμενες δεκαετίες εμφανίζονται στη βιβλιογραφία σποραδικές εργασίες σχετικά με το βανάδιο. Μόλις το 1970 ανακαλύφθηκε ότι το βανάδιο είναι ουσιώδες στοιχείο για την σύνθεση της χλωροφύλλης⁽⁶⁾ καθώς και για την ανάπτυξη των ποντικών και των νεογνών^(7,8). Επίσης την ίδια περίοδο αναφέρθηκε η αναστολή της δράσης της ριβονουκλεάσης από την παρουσία του βαναδίου⁽⁹⁾. Παρόλες αυτές τις ανακαλύψεις, η γενική αποδοχή ότι το βανάδιο είναι ένα βιομέταλλο έγινε το 1977, όταν ερευνήθηκε η δράση του στην Na,K ATPase (αντλία Na,K)⁽¹⁰⁾. Εκτοτε, εμφανίστηκαν εργασίες σχετικές με την

βιοχημική δράση του βαναδίου, ιδιαίτερα όταν έγινε γνωστό ότι το βανάδιο υπάρχει στο ενεργό κέντρο ορισμένων ενζύμων. Μέχρι σήμερα δύο κατηγορίες τέτοιων ενζύμων είναι γνωστές, οι αλογοπεροξειδάσες⁽¹¹⁻¹³⁾ και οι νιτρογεννάσες⁽¹⁴⁾.

ΜΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΙΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

ι) ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ-ΘΕΙΟΥ

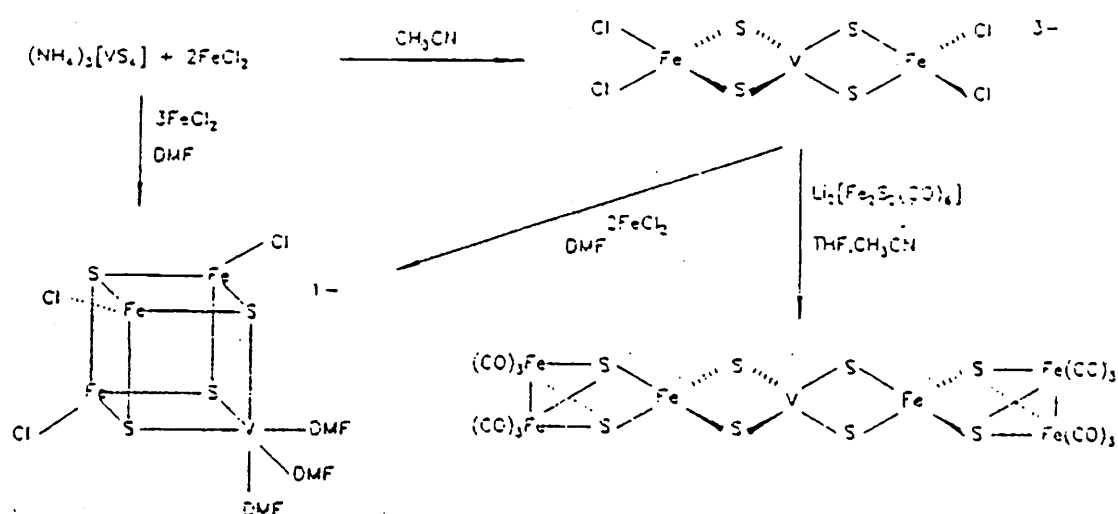
Μέχρι πρότινος, ενώσεις με δεσμό βαναδίου-θείου δεν είχαν χαρακτηριστεί πλήρως. Όμως εξαιτίας της διαδομένης ύπαρξης των θειολών στις μεταλλοπορφυρίνες και της πιθανής ύπαρξης δεσμού V-S στις νιτρογενάσες που περιέχουν βανάδιο, οι παραπάνω ενώσεις απέκτησαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Μονομερείς ενώσεις του βαναδίου(III) με θειόλες έχουν παρασκευαστεί από τους Randall και Armstrong, οι οποίες σε αντίθεση με τη συνήθη οκταεδρική γεωμετρία των ενώσεων του βαναδίου(III), είχαν γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας⁽¹⁵⁾. Επίσης έχουν παρασκευαστεί και αντίστοιχες διμερείς και πολυμερείς ενώσεις οι οποίες όμως παρουσιάζουν μικρό βιολογικό ενδιαφέρον^(16,17).

Ενώσεις του V(IV) με θειόλες παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν μεταγενέστερα από τον Christou⁽¹⁹⁾. Χαρακτηριστικές πενταενταγμένες ενώσεις του βαναδυλίου με δομή τετραγωνικής πυραμίδας παρασκευάστηκαν με υποκαταστάτες αιθανοδιθειόλη και μεθυλεστέρα της κυστεινής. Αυτές οι ενώσεις οξειδώνονται δυσκολότερα και ανάγονται ευκολότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες με άζωτο ή οξυγόνο ενώσεις.

Τα τετραθειοβαναδικά (V) $[VS_4]^{3-}$ (22,23), μπορούν να γεφυρώσουν το βανάδιο με σίδηρο στα αντίστοιχα clusters. Παράδειγμα αποτελούν τα clusters του τύπου κύβου, όπως το

$[\text{VFe}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{DMF})_3]^-$ και του σχεδόν γραμμικού $[\text{VFe}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]^{3-}$ όπως φαίνεται στο σχήμα 1.



ΣΧΗΜΑ 1 Κλάστερ βαναδίου-σιδήρου

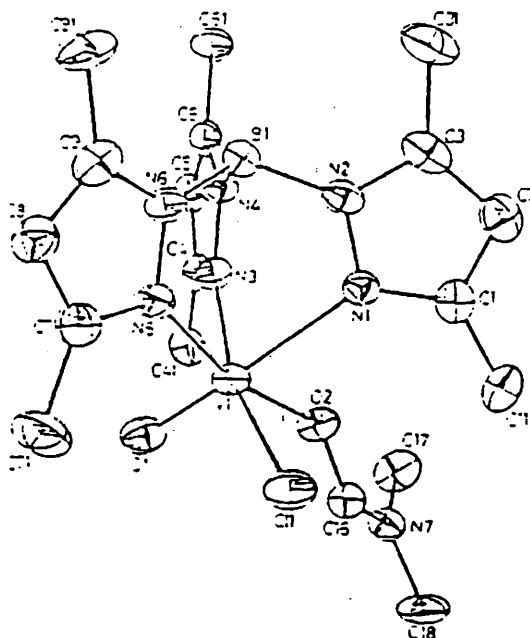
Οι ενώσεις αυτού του τύπου μελετήθηκαν από τους Holm και Kovacs⁽²⁴⁻²⁶⁾ και ορισμένα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζουν μια καταπληκτική ομοιότητα με τα αντίστοιχα clusters βαναδίου σιδήρου-θείου που απομονώθηκαν από την νιτρογεννάση που περιέχει βανάδιο. Εκτός από το κλάστερ $[\text{VFe}_3\text{S}_4]$ γνωστά επίσης είναι και τα $[\text{VFe}_6\text{S}_8(\text{CO})_{12}]^{3-}$, $[\text{V}_2\text{Fe}_6\text{S}_8\text{Cl}_4(\text{edt})_2]^{4-}$, $[\text{Ti}_3\text{VS}_4]$ και $[\text{Cu}_3\text{VS}_4]$.

ii) ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ-ΑΖΩΤΟΥ

Αν και παρασκευάστηκαν μέχρι σήμερα πάρα πολλές ενώσεις με απευθείας αλληλεπίδραση βαναδίου-αζώτου, μόνο λίγες από αυτές έχουν σημαντική βιολογική αξία.

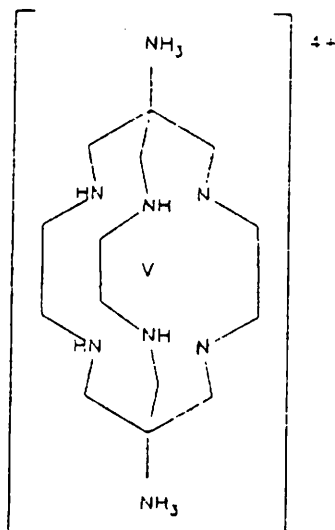
Χαρακτηριστικά μόρια του V(III) με βιολογική αξία είναι ο

ενώσεις αυτού με τους υποκαταστάτες 3,5-διμεθυλοपुरαζολυλοβόριο και 1,4,7-τριμέθυλο-1,4,7-τριαζωτοκυκλοεννιάνιο που μελετήθηκαν από τους Carraro και Wiegardt (27-29). Στο σχήμα 2 φαίνεται η δομή της ένωσης $[VLDCl(DMF)]$, όπου L είναι ο υποκαταστάτης 3,5-διμεθυλοपुरαζολυλοβόριο.



ΣΧΗΜΑ 2 Η ένωση του βαναδίου(IV), $[VLDCl(DMF)]$, όπου L είναι το 3,5-διμεθυλοपुरαζολυλοβόριο.

Ενώσεις του V(IV) με τους παραπάνω υποκαταστάτες έχουν επίσης χαρακτηριστεί. Ένα παράδειγμα μη οξο-ένωσης του V(IV) αποτελεί το μόριο που εικονίζεται στο σχήμα 3, με υποκαταστάτη το μόριο *serulchrate* που μελετήθηκε από τον Sargeson. Η ένωση αυτή παρουσιάζει σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον και έχει τριγωνική πρισματική γεωμετρία.



ΣΧΗΜΑ 3 Μη οξο-ένωση του V(IV) με το οργανικό μόριο sepiolchrate.

Οξείδωση των ενώσεων του V(IV) μπορεί να οδηγήσει στις αντίστοιχες ενώσεις του βαναδίου(V) (28). Οι ενώσεις αυτές με υπερόξυ-ομάδες ίσως να αποτελούν πολύτιμα πρότυπα για τη μελέτη του ενεργού κέντρου στις βρωμοπεροξυδάσες. Επίσης τα αντίστοιχα μόρια του V(IV) με ιμιδαζολικούς υποκαταστάτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα στη μελέτη της ανηγμένης, μη ενεργής μορφής της βρωμοπεροξυδάσης (30).

Ο Wieghardt μελέτησε ενώσεις που περιέχουν δεσμό βαναδίου-αζώτου, δείχνοντας ότι η υδρόλυση του V(III) οδηγεί στον σχηματισμό του σταθερού συγκροτήματος $[V_2(\mu-O)(\mu-MeCO_2)_2]^{2+}$ (31). Αν και το συγκρότημα αυτό δεν έχει βρεθεί σε κανένα βιομόριο που περιέχει βανάδιο, είναι ένα πολύ συνηθισμένο και σταθερό συγκρότημα σε αρκετές μεταλλοπρωτεΐνες που περιέχουν σίδηρο και μαγγάνιο (31), όπως στη ριβονουκλεοτιδική ρεδοκτάση, στην αιμαιρυθρίνη και στην ψευδοκαταλάση (32-34).

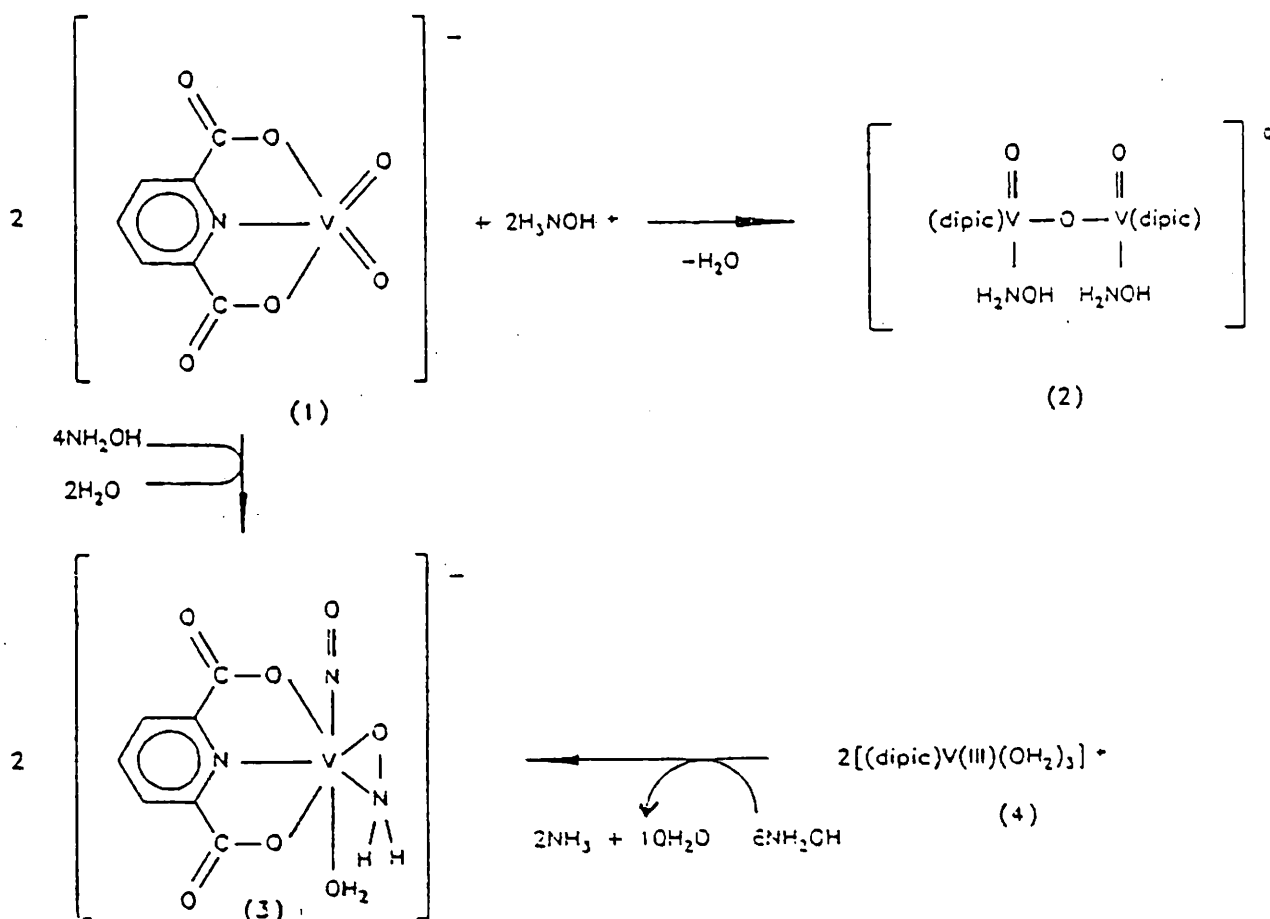
Τέλος η ένωση του βαναδίου με υδραζίνη με τύπο $[VCl_2(H_2NNMePh)_2(NNMePh)]Cl$ ίσως να αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση στη μελέτη του τρόπου αναγωγής του αζώτου από τα αντίστοιχα βιομόρια.

iii) ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟ ΒΑΝΑΔΙΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Είναι γνωστό ότι υπάρχουν ομάδες πάνω στις επιφάνειες των πρωτεϊνών που περιέχουν οξυγόνο. Παραδείγματα είναι η παρουσία της καρβοξυλομάδας στο γλουταμικό και ασπαρτικό οξύ, της αλκοξυ-ομάδας στις αποπρωτονιωμένες αλκοόλες όπως στην σερίνη και θρεονίνη και του φαινολικού οξυγόνου στην τυροσίνη. Τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί ενώσεις τέτοιου τύπου και χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για την μελέτη της δράσης του βαναδίου στα βιολογικά συστήματα.

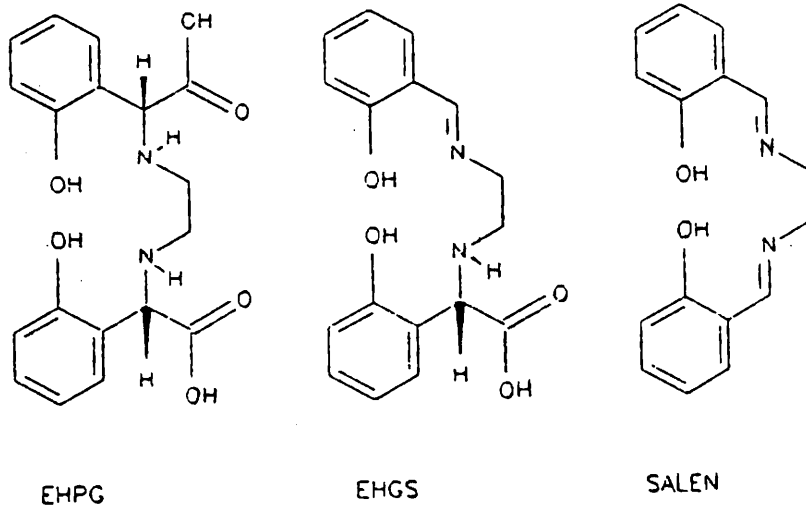
Ενώσεις του βαναδίου με υποκαταστάτες που περιέχουν υδροξυ-ομάδες έχουν παρασκευαστεί και μας βοηθούν στη μελέτη των φυσικών βιομορίων όπως στη περίπτωση του Amavadin (35) και του Azotobacter (36-40). Αντίδραση του V(V) με υδροξυλαμίνες οδηγεί στον σχηματισμό ενώσεων (41) που φαίνονται στο σχήμα 4. Το συγκρότημα 3 έχει προταθεί ότι υπάρχει στο Amavadin. Επίσης μόρια του V(V) έχουν παρασκευαστεί και με υδροξάμες. Η σύμπλεξη του βαναδίου με την καρβοξυλομάδα οδηγεί στον σχηματισμό ενώσεων (42,43) που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα στην μελέτη της δράσης του βαναδίου στις βρωμοπεροξυδάσες (44). Ενώσεις του βαναδίου με

τείνουν να γίνουν πρότυπα για την μελέτη των ενζύμων αλογονοπεροξυδασών. Η σύμπλεξη του βαναδίου με φαινολικό οξυγόνο είναι συνηθισμένη σε πολλά βιομόρια. Ενώσεις του V(III) με αρυλοξειδία έχουν παρασκευαστεί, οι οποίες οξειδώνονται εύκολα στις αντίστοιχες ενώσεις του βαναδίου (IV και V) (45-47), όμως ανάγονται πάρα πολύ δύσκολα (44,48,49). Αυτό βέβαια είναι αναμενόμενο αφού το φαινολικό οξυγόνο μπορεί και σταθεροποιεί υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες του μετάλλου.



ΣΧΗΜΑ 4

Ο Cooper και οι συνεργάτες του απομόνωσαν και χαρακτήρισαν κρυσταλλογραφικά, ενώσεις του βαναδίου (III, IV και V) με κατεχόλες (50). Μάλιστα η ένωση του βαναδίου(V) με τρεις κατεχόλες είναι το ένα από τα δύο παραδείγματα στη βιβλιογραφία ενώσεων του V(V) στις οποίες δεν υπάρχει οξο-ομάδα (50,51). Αντίθετα για το V(IV) έχουμε περισσότερα παραδείγματα μη οξο-ενώσεων (52), όπως τις $[V(acac)_3]^+$ (53,54), $[V(cat)(acac)_2]$ (55), $[V(dithiolene)_3]$ (56,57) και η ένωση του V(IV) με τον υποκαταστάτη *serulchrate* που αναφέρθηκε και προηγουμένα (58) κ.α. Τέλος έχουν παρασκευαστεί και ενώσεις του βαναδίου (IV, V) με φαινόλες όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



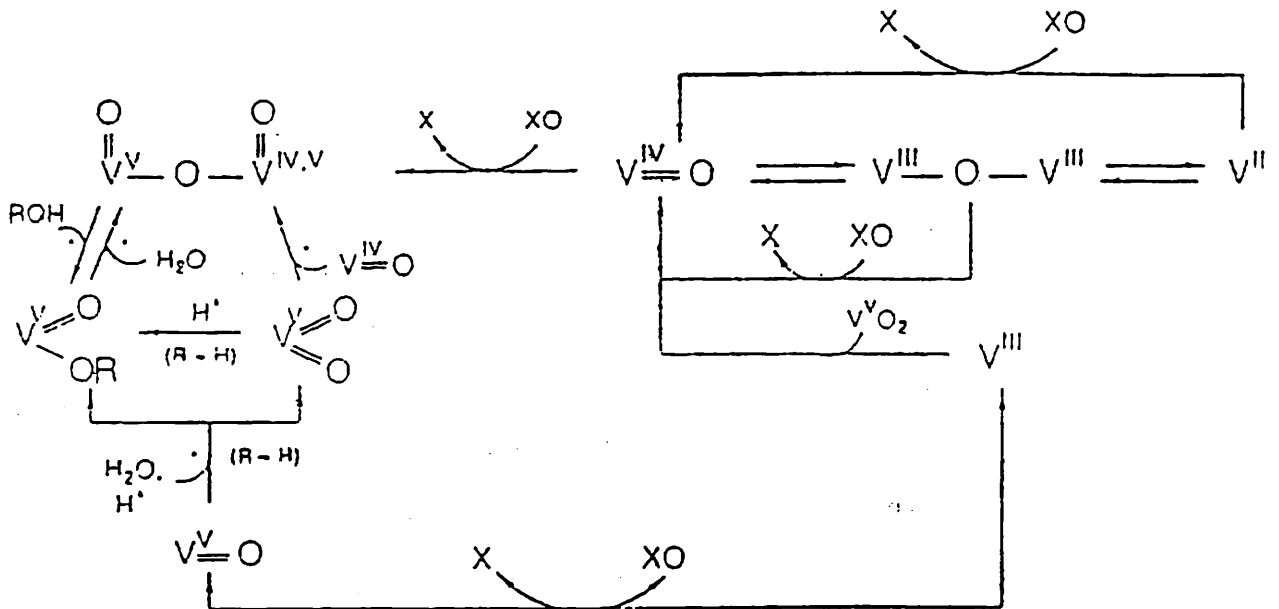
ΣΧΗΜΑ 5

ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η σύμπλεξη του βαναδίου με αλκοοξυ-ομάδες αποτελεί ένα πρόσφατο πεδίο έρευνας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αποπρωτονιωμένη υδροξυλομάδα των αλκοολών συμπλέκεται με το βανάδιο στην +5 οξειδωτική κατάσταση (και γεφυρωμένα (62)). Η ένωση $[V^{III}(teg)(Br)_2]Br$ (63) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην μελέτη του ρόλου του βαναδίου στην βρωμοπεροξυδάση.

Η κυρίαρχη μορφή του βαναδίου (V) σε υδατικό, ουδέτερου pH, περιβάλλον είναι η $H_2VO_4^-/HVO_4^{2-}$ ή ένα από τα ολιγομερή $H_2V_2O_7^{2-}$, $V_4O_{10}^{4-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ που εξαρτάται από το pH και την συγκέντρωση του βαναδίου(V).

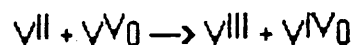
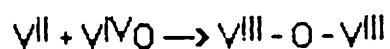
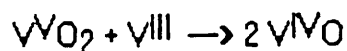
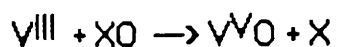
Ενας άλλος χώρος της βιολογικής δράσης του βαναδίου είναι η δραστικότητα συγκροτημάτων του βαναδίου στην μεταφορά οξυγόνου. Σε σχέση με τα άλλα μεταλλοϊόντα μετάπτωσης, δεν είναι γνωστές αρκετές, πραγματικές, αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου για το βανάδιο. Ο Holm έχει μελετήσει την μεταφορά του οξυγόνου σε σχέση με το V(II, III) και τις ομάδες $V^{IV}O$, V^{VO} , V^{IV}/V_2O_3 και V^{VO}_2 . Σχηματικά μια τέτοια σειρά διεργασιών δίνεται στο σχήμα 6.



ΣΧΗΜΑ 6

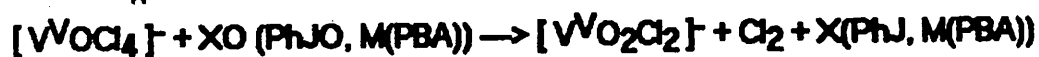
Σε αυτό το γενικό σχήμα υπάρχουν όλες οι μέχρι σήμερα γνωστές αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου από βανάδιο, οι οποίες είναι δύο τύπων. Η πρώτη περιλαμβάνει τις αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου και η δεύτερη τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου με σχηματισμό μ-όξο-γέφυρας⁽⁶⁵⁾.

Οι κυριότερες αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:



όπου XO/X είναι δότης και δέκτης του οξυγόνου αντίστοιχα (π.χ ιωδοσιλοβενζένιο, χλωροβενζοϊκό οξύ). Η μετατροπή του $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ ή του $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$ από ισχυρούς οξο-δότες δεν είναι αντίδραση μεταφοράς οξυγόνου αλλά παράδειγμα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Π.χ.



ΒΙΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

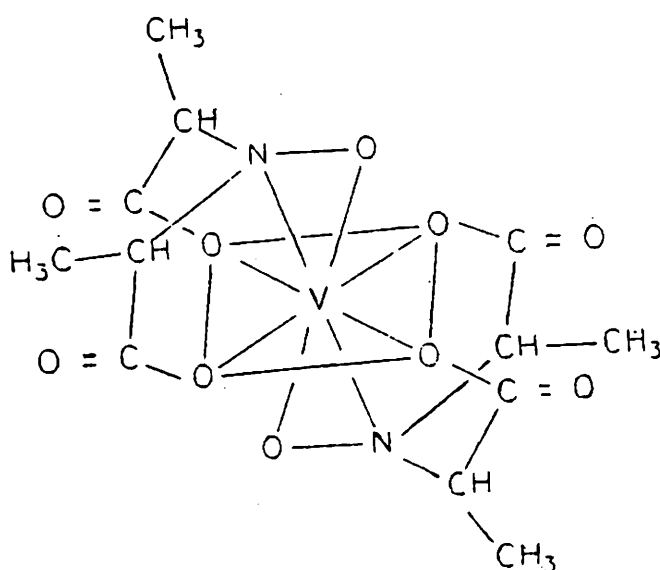
Α. ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΝΟΥΝ ΒΑΝΑΔΙΟ

i) Amanita muscaria

Μια από τις απλούστερες ενώσεις που υπάρχουν στη φύση και περιέχουν βανάδιο είναι η ένωση Amanadin. Από παλιά ήταν γνωστό ότι το μανιτάρι Amanita muscaria συγκεντρώνει βανάδιο σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης. Εν τούτοις μόλις το 1972 ο Bayer και ο Kniefel απομόνωσαν την ένωση αυτή και της έδωσαν το όνομα Amanadin⁽³⁵⁾. Ο Bayer, το 1987, με την βοήθεια ηλεκτροχημικών δεδομένων από τους Nawī και Reichal⁽⁶⁶⁾ καθώς και από κρυσταλλογραφικά δεδομένα (LAXS) πρότεινε την δομή που φαίνεται στο σχήμα 7. Παρότι η δομή της ένωσης έχει οριστεί με αρκετή σαφήνεια, η δράση της δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα. Οι Nawī και Reichal στηριζόμενοι στην αντιστρεπτή ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ένωσης πρότειναν γι αυτήν έναν ρόλο μεταφορέα ηλεκτρονίου⁽⁶⁶⁾. Άλλοι ερευνητές έχουν υποθέσει ότι συμμετέχει στον κύκλο του καδμίου και του βαναδίου στο περιβάλλον⁽⁶⁷⁾.

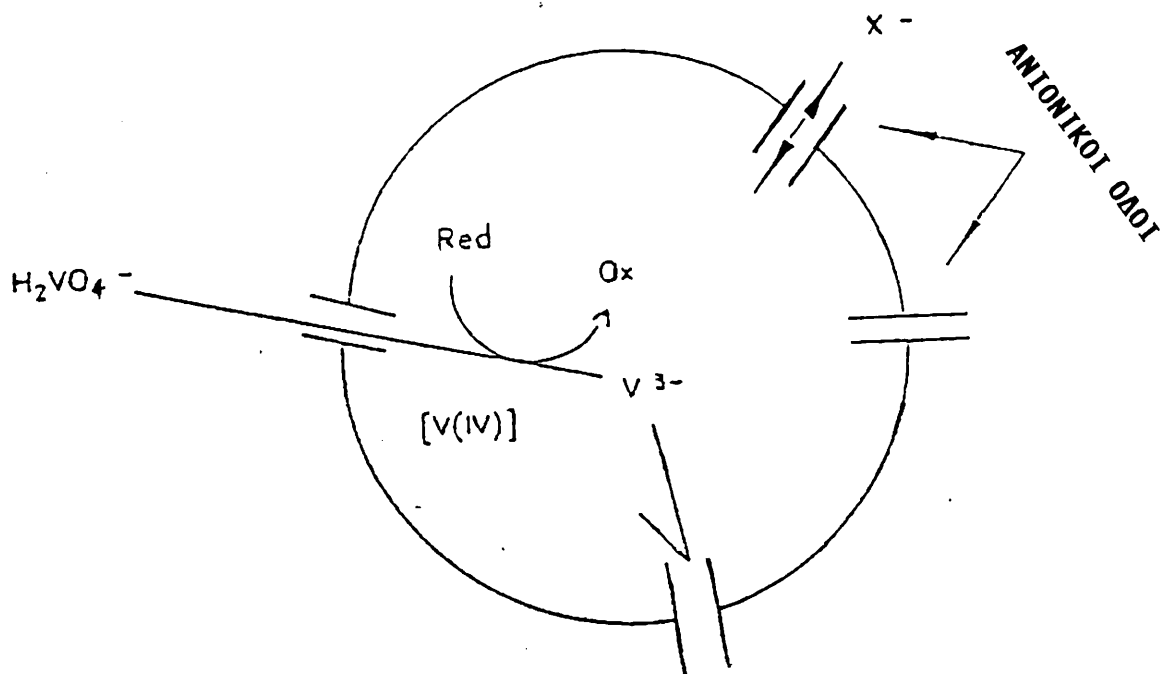
ii) Tunicates

Μετά το δεύτερο μισό του αιώνα μας, οι οργανισμοί που έχουν καταπλήξει τους επιστήμονες, λόγω της ικανότητας τους να συγκεντρώνουν βανάδιο είναι οι tunicates (Ascidiaacea). Ο Henze ανακάλυψε ότι το αίμα τέτοιων οργανισμών περιείχε μεγάλες ποσότητες βαναδίου. Έτσι είχε δοθεί στο βανάδιο που υπήρχε στα κύτταρα του αίματος, γνωστά σαν βαναδοκύτταρα, ο ρόλος του μεταφορέα οξυγόνου. Από τότε μέχρι σήμερα είχαμε αρκετές θεωρίες για την βιολογική δράση του βαναδίου. Η πορεία αυτή, από το 1983, παρουσιάζεται στις εργασίες των Kustin και McCara (68,69). Σήμερα είναι πλέον αποδεκτό ότι το βανάδιο στο θαλάσσιο νερό υπάρχει με την μορφή του μονομερούς πεντασθενούς ανιόντος και συγκεντρώνεται στους οργανισμούς με αναγωγικές πορείες, όπως δείχνεται στο σχήμα 8.



ΣΧΗΜΑ 7

Το βανάδιο στα κύτταρα των tunicates υπάρχει κυρίως στην +3 οξειδωτική κατάσταση αν και υπάρχει και κάποια ποσότητα V(IV).



ΣΧΗΜΑ 8

B. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΝΑΔΙΟΥ-ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

i) ΒΑΝΑΔΟΤΡΑΝΣΦΕΡΙΝΗ

Ο όρος τρανσφερίνη αναφέρεται στην τάξη των γλυκοπρωτεϊνών που ενώνονται με σίδηρο και βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο ασπράδι των αυγών, στο ανθρώπινο γάλα και στο πλάσμα του αίματος πολλών σπονδυλωτών ζώων (70-72).

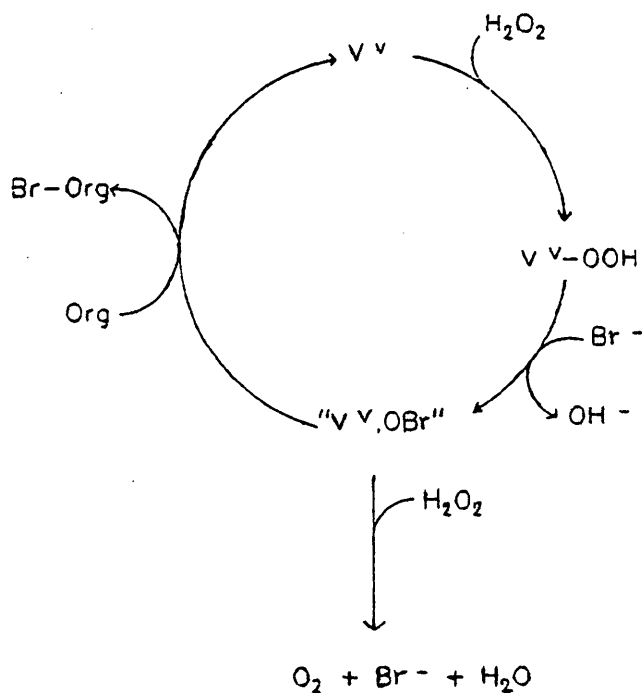
Όλες αυτές οι τρανσφερίνες είναι δομικά όμοιες και με παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Συμπλέκονται με δύο ιόντα σιδήρου καθώς και με άλλα μεταλλοϊόντα μετάπτωσης και φυσικά με V(III, IV, V). Έχουν μοριακό βάρος περίπου 80.000 Da και αποτελούνται από απλές πολυπεπτιδικές αλυσίδες 650 αμινοξέων.

Η βαναδοτρανσφερίνη πιθανόν είναι ο ενεργός τύπος με τον οποίο μεταφέρεται το βανάδιο στους ανώτερους οργανισμούς. Το βανάδιο μπαίνει στο κύτταρο του κυτοπλάσματος με την μορφή των βαναδικών μέσω των ίδιων διόδων από τις οποίες διέρχονται τα φωσφορικά. Στα ερυθρά αιμοσφαίρια οι δρόμοι της μεταφοράς είναι ίδιοι με εκείνους για το χλώριο και το ανθρακικό οξύ. Μέσα στο κύτταρο το βανάδιο ανάγεται αργά, με την βοήθεια της γλουταθειόνης, σε VO^{2+} το οποίο στην συνέχεια μπορεί να ενωθεί με τις φερριτίνες και έτσι να αποθηκευτεί πρόσκαιρα.

ii) ΒΑΝΑΔΟΕΝΖΥΜΑ(73-76)

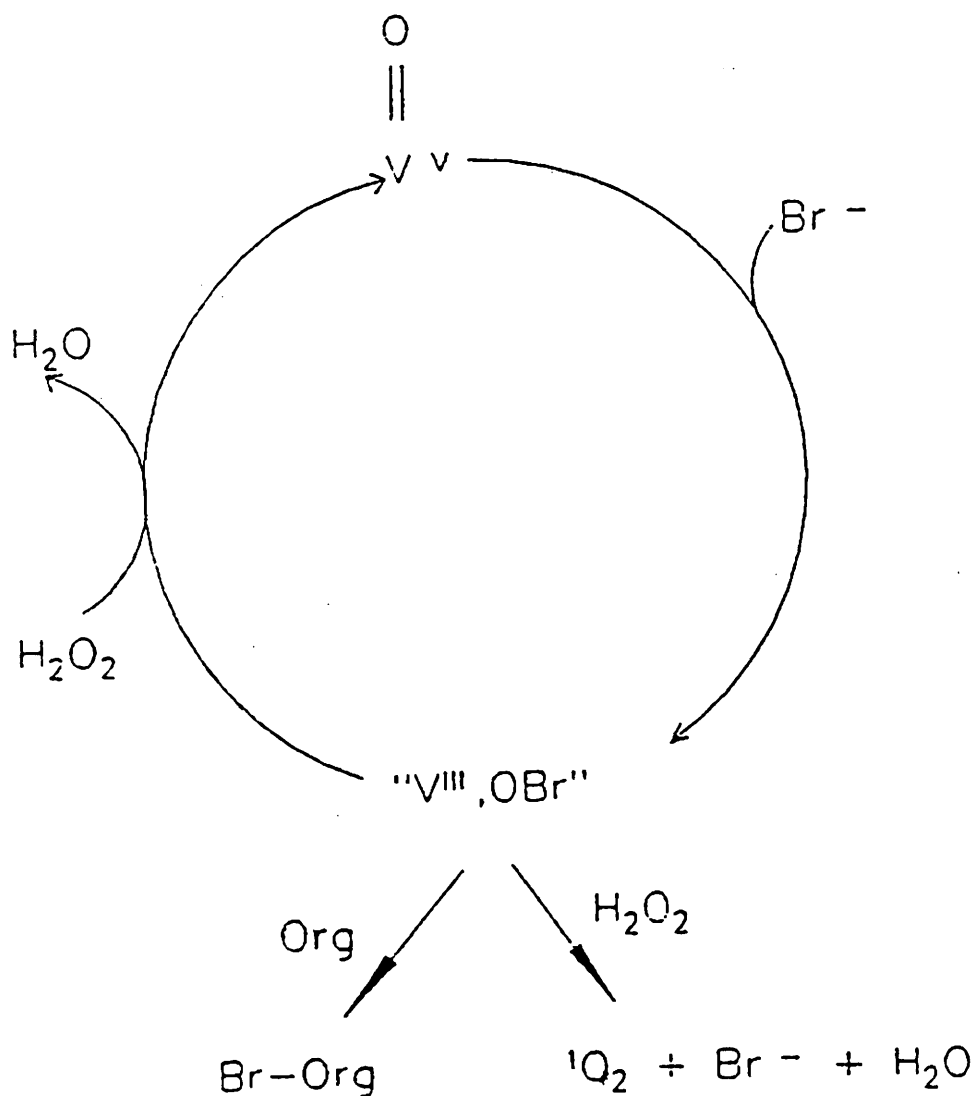
a) Βαναδοβρωμοπεροξειδάση

Βαναδοβρωμοπεροξειδάσες (V-BrPO) έχουν απομονωθεί από θαλάσσιους οργανισμούς (φύκια), από λειχήνες καθώς και από το μανιτάρι *Amanita muscaria*(73,77-81). Τα ένζυμα αυτά καταλύουν τον σχηματισμό δεσμών άνθρακα-αλογόνου καθώς και την οξειδωση του βρωμίου από H_2O_2 , τον σχηματισμό φαινολών, αλκενίων και πυριμιδινών. Το βανάδιο μπορεί να δράσει ως ένας καταλύτης οξέος κατά Lewis ή ως ένας καταλύτης στην μεταφορά ηλεκτρονίων στην οξειδωση του βρωμίου από H_2O_2 (82). Στην πρώτη περίπτωση (σχήμα 9), το βανάδιο(V) συμπλέκεται με το H_2O_2 και στην συνέχεια μπορεί να οξειδώσει το βρώμιο. Σε αυτήν την πορεία το βανάδιο διατηρεί την οξειδωτική του κατάσταση.



ΣΧΗΜΑ 9

Στην οξειδωτική οδό του σχήματος 10, το βανάδιο υπάρχει στις οξειδωτικές βαθμίδες (V) και (III). Το αλογόνο ανάγει το V(V) σε V(III) και το H₂O₂ μπορεί στην συνέχεια να οξειδώσει το V(III) εκ νέου σε V(V) ή να ανάγει το οξειδωμένο βρώμιο σχηματίζοντας βρωμιούχα και οξυγόνο.



ΣΧΗΜΑ 10

Πολύ πρόσφατα βρέθηκε ότι οι V-BrPO καταλύουν και αντιδράσεις χλωρίωσης⁽⁸³⁾.

β) Το βανάδιο στην νιτρογενάση

Όλες οι μορφές της νιτρογενάσης αποτελούνται από δύο πρωτεΐνες, την MoFe-πρωτεΐνη και την Fe-πρωτεΐνη. Η MoFe-πρωτεΐνη είναι ένα τετραμερές με 30-33 άτομα σιδήρου και δύο άτομα μολυβδαινίου. Η Fe-πρωτεΐνη περιέχει 4 άτομα σιδήρου και 4 άτομα θείου. Οι Hales⁽⁸⁴⁾ και Robson⁽⁸⁵⁾ βρήκαν πως η νιτρογενάση στο *A. Vinelandii* και *A. Chroococcum* περιέχει βανάδιο αντί μολυβδαινίου. Επίσης όταν συμβαίνει απώλεια της γενετικής πληροφορίας στην Mo-Nase, από ορισμένες μεταλλάξεις στο άζωτοβακτήριο, τότε το άζωτο δεσμεύεται από την V-Nase^(76,86,87).

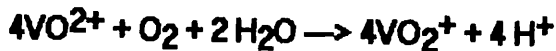
Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το υδρογονοβακτήριο *Xanthobacter autotrophicus*, το οποίο όταν μεγαλώνει σε περιβάλλον απουσία μολυβδαινίου, τότε συγκεντρώνει βανάδιο. Από ESR μελέτες φαίνεται ότι δεν υπάρχει V(IV) στις νιτρογενάσες των μικροοργανισμών⁽⁸⁸⁾. Η V-Nase είναι ανάλογη της Mo-Nase⁽⁸⁹⁾. Αποτελείται από μια V-Fe-πρωτεΐνη (εξαμερές)^(86,87) και μια Fe-πρωτεΐνη (4Fe, 4S, φερρεδοξίνη). Από την V-πρωτεΐνη που περιέχει δύο άτομα βαναδίου, 23 άτομα σιδήρου και 20 άτομα θείου⁽⁸⁶⁾, το ενεργό κέντρο V-Fe μπορεί να απομονωθεί με DMF. Το ενεργό κέντρο περιέχει V, Fe, S σε αναλογία 1:6:5. Η κύρια διαφορά της Mo-Nase και της V-Nase είναι ότι η πρώτη ανάγει το C₂H₂ σε C₂H₄ ενώ η δεύτερη σε C₂H₆^(84,85)

Γ. ΤΟ ΒΑΝΑΔΙΟ ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ

Από το 1953⁽⁹⁰⁾ ήταν γνωστό ότι το βανάδιο ήταν ένα ιχνοστοιχείο στα πράσινα φυτά. Ειδικότερα τα βαναδικά ιόντα αυξάνουν την παραγωγή οξυγόνου ενεργοποιώντας το φωτοσύστημα I στους χλωροπλάστες των μονοκυτταρικών πράσινων φυκών (*Chlorella scenedesimus*)^(91,92). Ταυτόχρονα αυξάνουν την παραγωγή της βιομάζας και της χλωροφύλλης⁽⁹²⁻⁹⁴⁾. Όλα αυτά τα φαινόμενα παρουσιάζονται υπό συνθήκες έλλειψης σιδήρου, ο οποίος μπορεί να αναπληρωθεί εξ ολοκλήρου από τα βαναδικά. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην υπόθεση ότι τα κέντρα του βαναδίου μπορούν να είναι οξειδοαναγωγικοί καταλύτες⁽⁹²⁾. Αυτό αποδεικνύεται από την λειτουργία του βαναδίου στην παραγωγή της χλωροφύλλης. Τα βαναδικά και το βανάδιο(IV) μπορούν να σχηματίσουν δ-αμινολεβουλινικό οξύ (ALA) σε μια μη ενζυματική κατάλυση⁽⁹²⁾. Το ALA παίζει ένα κεντρικό ρόλο σαν εκκινήτης στη σύνθεση της χλωροφύλλης. Όμως εκτός από τον ρόλο του εκκινήτη της φωτοσύνθεσης, το βανάδιο μπορεί να την παρεμποδίσει κάτω από ορισμένες συνθήκες. Αυτό προτάθηκε ύστερα από μελέτες στην απενεργοποίηση της δράσης της καρβοξυλάσης της ριβουλόζης-1,5-διφωσφορικής οξυγενάσης, με την παρουσία βαναδίου στην διάρκεια της ακτινοβόλησης⁽⁹⁵⁾. Η ενζυματική καρβοξυλίωση της ριβουλόζης-1,5-διφωσφατάσης είναι το αρχικό στάδιο στην δέσμευση του άνθρακα. Η απενεργοποίηση γίνεται με φωτο-οξείδωση της σερίνης, παρουσία βαναδίου στην ενεργή θέση του ενζύμου.

**ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΣΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Στα φυσιολογικά συστήματα το βανάδιο βρίσκεται στις οξειδωτικές βαθμίδες III, IV και V. Το βανάδιο(II) είναι ένα ισχυρά αναγωγικό με συνέπεια να ανάγει το νερό σε H₂ (όπως φαίνεται από τα κανονικά ηλεκτροχημικά δυναμικά⁹⁶ στον πίνακα 2). Το βανάδιο(IV) οξειδώνεται εύκολα σε βανάδιο(V) κάτω από αερόβιες συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση:



Επίσης πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η αυτοοξειδωση και ο σχηματισμός O²⁻ (υπεροξειδία), γίνεται και σε ουδέτερο περιβάλλον⁹⁷. Γνωστό επίσης είναι ότι το βανάδιο(V) ανάγεται εύκολα σε βανάδιο(IV) από οργανική ύλη.

Η δράση του βαναδίου ως ανταγωνιστή των φωσφορικών γίνεται άμεσα με δράση του βαναδίου(V) ή έμμεσα με μετατροπή του βαναδίου(V) σε βανάδιο(IV).

Τα ιόντα που φαίνονται στον πίνακα 2, με εξαίρεση τα H₂VO₄⁻, υπάρχουν μόνο σε ισχυρά όξινο περιβάλλον. Αυτά μπορούν να σταθεροποιηθούν με σύμπλεξη υπό φυσιολογικές συνθήκες. Αυτό συμβαίνει κυρίως για το VO²⁺ που μπορεί να σχηματίσει σταθερά σύμπλοκα με τις πρωτεΐνες⁹⁸.

Το ποσοστό του βαναδίου που μπορεί να ανεχθεί ο ανθρώπινος οργανισμός είναι 5.6 mg Kg⁻¹ βάρους του σώματος. Περιεκτικότητα βαναδίου 11.2 mg Kg⁻¹ βάρους σώματος, οδηγεί

σε σοβαρά προβλήματα υγείας⁹⁹. Στην τροφή το ποσοστό του βαναδίου είναι 1 mg Kg^{-1} βάρους σώματος και θεωρείται ικανοποιητικό. Τα κόκκαλα, το συκώτι και τα νεφρά αποβάλλουν το βανάδιο με έναν βιολογικό κύκλο 20-100 ωρών. Η απομάκρυνση του γίνεται μέσω της ουρίνης⁹⁹ και πιθανόν το βανάδιο(IV) εντάσσεται με την τρανσφερίνη. Πολλά από τα συμπτώματα που προκαλεί το βανάδιο στον οργανισμό, οφείλονται στην αναστολή ή ενεργοποίηση των ενζύμων που παίρνουν μέρος στον μεταβολισμό των φωσφορικών¹⁰⁰⁻¹⁰⁴.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

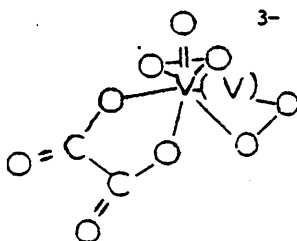
Ηλεκτροχημικά Δυναμικά ορισμένων οξειδοαναγωγικών ζευγών

Οξειδοαναγωγικό ζεύγος	Κανονικά δυναμικά (Volts)
$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.31
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0.99; 1.016(2)(a)
$\text{VO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.34; 0.309(2)(a)
$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	-0.25
$\text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NADH} + \text{H}^+$ (b)	-0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$; pH 7	-0.42

(a) Σε NaCl 1.0 M.

(b) NAD = nicotinic adenine dinucleotide.

Η χρησιμοποίηση των ενώσεων του βαναδίου σε διαβητικά ποντίκια ελατώνει την χοληστερόλη και την γλυκόζη στο αίμα τους¹⁰⁶. Το βανάδιο χρησιμοποιείται επίσης για την θεραπεία της αναιμίας¹⁰⁶. Αξιοσημείωτη είναι η μίμηση της ινσουλίνης από τα υπεροξοβαναδικά¹⁰⁷. Ποντίκια που έπασχαν από διαβήτη και έλαβαν βαναδικά σε νερό παρουσίασαν κανονική συγκέντρωση γλυκόζης¹⁰⁶. Πολλές ενώσεις του βαναδίου μελετήθηκαν για την κυτταροστατική τους δράση. Τα υπεροξειδία του βαναδίου(V) (σχήμα 12) παρουσίασαν αντικαρκινική δράση σε δόσεις 4.5-11.5 mg Kg⁻¹ βάρους σώματος (δηλαδή λίγο μικρότερες από το τοξικό επίπεδο).

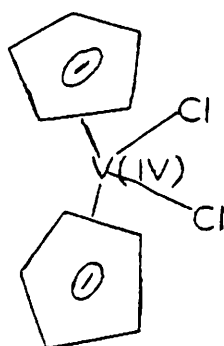


ΣΧΗΜΑ 12

Βανάδιο(V) με υπεροξο- και οξο-υποκαταστάτες.

Πιθανώς η δράση αυτή να οφείλεται σε μια οξειδοαναγωγή των μορίων με σχηματισμό ενώσεων του V(IV) και O²⁻. Επίσης το VOSO₄ παρεμποδίζει τον σχηματισμό καρκινωμάτων στα ποντίκια¹⁰⁷. Το πρώτο βήμα στην παρεμπόδιση της καρκινογένεσης από το βανάδιο μπορεί να είναι η μεταφορά της VO²⁺-τρανσφερίνης στο νεοπλαστικό ιστό ο οποίος είναι πλούσιος σε δέκτες τρανσφερίνης¹⁰⁸. Ένα ακόμη ενδιαφέρον

γεγονός είναι ότι με την βλεομυκίνη (ένα αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται για την χημειοθεραπεία του καρκίνου), το VO^{2+} σχηματίζει σταθερή ένωση¹⁰⁷ που μπορεί να θεωρηθεί ως ένα "υπερκαρκινοστατικό" αντιδραστήριο. Επίσης αντικαρκινική δράση παρουσιάζει και το *cis*-διχλωροβαναδοκένιο (σχήμα 13). Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες το *cis*-διχλωροβαναδοκένιο¹⁰⁷ σχηματίζει την εφυδατωμένη ένωση που είναι ανάλογη με την ένωση *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Με τις φωσφορικές ομάδες των νουκλεοτιδίων σχηματίζει ενώσεις, εξωτερικής σφαίρας, με τις αποστάσεις των ατόμων V και P να είναι περίπου 600pm (υπολογισμένες από μετρήσεις ^{31}P NMR)¹⁰⁹. Ο σχηματισμός αυτός των ενώσεων μεταξύ του *cis*-διχλωροβαναδοκενίου και των νουκλεοτιδίων¹⁰⁹ έρχεται σε αντίθεση με την συμπεριφορά του *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, το οποίο σχηματίζει δεσμούς με τα ενδοκυκλικά άτομα αζώτου των βάσεων των νουκλεοτιδίων.



ΣΧΗΜΑ 13 *cis*-διχλωροβαναδοκένιο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Οι ενώσεις [δισ(πεντανο-2,4-διονατο)]οξοβανάδιο(IV), $[VO(acac)_2]^{110}$, [δισ(σαλικυλαλδευδο)αιθυλενοδιϊμινατο]οξοβανάδιο(IV), $[VO(salen)]^{111}$, [δισ(ακετυλακετόνη)αιθυλενοδιϊμινατο]οξοβανάδιο(IV), $[VO(acacen)]^{112}$, παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές. Ο έλεγχος της καθαρότητας των παραπάνω μορίων έγινε με αναλυτικές μετρήσεις (C, H, N, V) και φασματοσκοπία υπερώθρου.

Η ξήρανση των διαλυτών διχλωρομεθανίου, ακετονιτριλίου και νιτρομεθανίου, έγινε με βρασμό παρουσία υδριδίου του ασβεστίου για τουλάχιστον 24 ώρες, ενώ το τετραυδροφουράνιο, το τολουόλιο και ο δισαιθυλαιθέρας, ξηράθηκαν με βρασμό παρουσία σύρματος νατρίου για 24 ώρες τουλάχιστον και στην συνέχεια αποστάχθηκαν κάτω από αργό. Για την ξήρανση της μεθανόλης και της 2-προπανόλης χρησιμοποιήθηκε το μεθοξείδιο του νατρίου και βρασμός για 48 ώρες.

Η παρασκευή του υπερχλωρικού τετρααιθυλαμμωνίου (Et_4NClO_4) και του υπερχλωρικού τετραβουτυλαμμωνίου (Bu_4NClO_4) έγινε με την αντίδραση του υπερχλωρικού οξέος με βρωμιούχο τετρααιθυλαμμώνιο και ιωδιούχο τετραβουτυλαμμώνιο αντίστοιχα. Το υπερχλωρικό τετρααιθυλαμμώνιο ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές από νερό. Ο καθορισμός του υπερχλωρικού τετραβουτυλαμμωνίου έγινε με ανάδευσή του σε νερό στη θερμοκρασία του δωματίου (12 ώρες), ακολούθως διήθηση, ξήρανση και διάλυση του στερεού

σε διχλωρομεθάνιο και καταβύθισή του με προσθήκη διαιθυλεθέ-
ρα.

Ο υπερχλωρικός άργυρος και ο τετραφθοβορικός άργυρος παρα-
σκευάστηκαν με αντίδραση του οξειδίου του αργύρου με υπερ-
χλωρικό οξύ και τετραφθορικό οξύ αντίστοιχα. Τα μόρια
ξηράνθηκαν με θέρμανση στους 90 °C κάτω από υψηλό κενό.

Το χλωριούχο οξοβανάδιο(V) παρασκευάστηκε με αντίδραση του
πεντοξειδίου του βαναδίου με θειονυλοχλωρίδιο και στη
συνέχεια αποστάχθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Όλες οι συνθετικές πορείες και ο χαρακτηρισμός των ενώσεων
έγιναν κάτω από υψηλής καθαρότητας αργό με την χρήση των
τεχνικών schlenk.

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης των οργανικών μορίων με μόρια
που είχαν ελεύθερη αμινομάδα, έγιναν κάτω από ατμόσφαιρα
αργού.

Α. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

ι) N-[2-(2-καρβαλοδιμινοπυριδιλο)]φαινυλοπυριδινό-2-καρβοξαμίδιο, (Hcarca).

Σε ένα κορεσμένο διάλυμα N-(2-αμινοφαινυλο)πυριδινό-2-καρβοξαμίδιου, (Hpyca) (2.00 γρ, 6.6 mmol) σε μεθανόλη (15ml) προστέθηκε 2-πυριδινόκαρβοξυλοαλδεύδη, (pyCHO) (0.71 γρ, 6.61 mmol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύτηκε έντονα για 12 ώρες. Στην συνέχεια το διάλυμα ψύχθηκε στους -10°C για 12 ώρες. Σχηματίστηκε κίτρινο στερεό που διηθήθηκε και εκπλύθηκε με ψυχρή μεθανόλη (2X15ml) και με διαιθυλαιθέρα (2X15ml). Το προϊόν ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές από μεθανόλη, εκπλύθηκε με διαιθυλαιθέρα και ξηράνθηκε υπό κενό με την παρουσία του P_4O_{10} .

Απόδοση: 1.6 γρ. (80%).

Σημείο Τήξης: $113-114^{\circ}\text{C}$

Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος σε (χλωροφόρμιο:εξάνιο, 4:1): $R_f=0.14$

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$:

C:71.59, H:4.67, N:18.55

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C:71.44, H:4.59, N:18.43

ii) N-[2-(2-ακετυλοδιμινοपुरοδιλο)]φαινυλοपुरιδινο-
2-καρβοξαμίδιο, (Hарса).

Σε ένα κορεσμένο διάλυμα (Hρyca), (2.00 γρ., 6.6 mmol) σε 2-προπανόλη (10 ml), προστέθηκε μεθυλο-2-पुरιδινοκετόνη [ryC(CH₃)O], (0.80 γρ., 6.6 mmol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύθηκε έντονα για 3 ημέρες. Στην συνέχεια το διάλυμα ψύχθηκε στους -10 °C για 12 ώρες. Σχηματίστηκε κίτρινο στερεό, που διηθήθηκε και εκπλύθηκε με ψυχρή 2-προπανόλη (2X7 ml) και αιθέρα (2X10 ml). Το προϊόν ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές από μεθανόλη, εκπλύθηκε με αιθέρα και ξηράνθηκε υπό κενό με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 1.00 γρ. (48%).

Σημείο Τήξης: 90 °C.

Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδος σε (χλωροφόρμιο:εξάνιο, 4:1): R_f=0.12.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₁₉H₁₆N₄O:

C:72.22, H:5.10, N:17.73.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C:72.14, H:5.08, N:17.66.

iii) Τα παρακάτω οργανικά μόρια :

α) N-(2-αμινοφαινυλο)πυριδινό-2-καρβοξαμίδιο, (H₂ryca)

β) N-[2-(4-οξοπεντανο-2-υλιδεναμινο)φαινυλο], (H₂rycac)

γ) N-[2-(4-φαινυλο-4-οξοβουτανιο-2-υλιδεναμινο)φαινυλο]
πυριδινό-2-καρβοξαμίδιο, (H₂rycbac)

δ) [2-(σαλικυλαλδευδο)φαινυλοϊμινατο]πυριδινό-2-
καρβοξαμίδιο, (H₂rycsa1)

ε) Διβενζοτετραμεθυλοτετραζα [14] αννουλένιο, (H₂tmtaa).

παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Η παρασκευαστική πορεία που ακολουθήθηκε, καθώς και η σύντομη περιγραφή της, γίνεται στο κεφάλαιο " ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ " .

B. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΜΕ ΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (Hcarca) και (Harca)

i) { N-[2-(2-καρβαλοδιμινοπυριδιλο)] φαινυλοπυριδινο-2-καρβοξαμίδο} διχλωροβανάδιο(III), [VCl₂(carca)].

Σε ένα διάλυμα (Hcarca) (0.58 γρ., 1.91 mmol) σε τολουόλιο (50 ml), προστέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση VCl₃ (0.30 γρ., 1.91 mmol) και τριαιθυλαμίνη (0.6 ml). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύθηκε ισχυρά για τρεις ημέρες. Το μίγμα που σχηματίστηκε αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το καφέ προϊόν που καταβυθίστηκε, απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀

Απόδοση: 0.48 γρ., (59%).

Σημείο Διασπάσεως: 260 °C.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₁₈H₁₃N₄OCl₂V:

C: 51.09, H: 3.10, N: 13.24.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C: 51.00, H: 3.04, N: 13.14.

ii) { N-[2-(2-ακετυλοδιμινοπυριδιλιο)]φαινυλοπυρι-
 δινο-2-καρβοξαμιδο} διχλωροβανάδιο (III), [VCl₂(arcs)].

Σε ένα διάλυμα (Harcas) (0.61 γρ., 1.91 mmol) σε τουλουόλιο (60 ml), προστέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση VCl₃ (0.30 γρ., 1.91 mmol) και τριαιθυλαμίνη (0.6 ml). Το μίγμα που προέκυψε, θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύθηκε ισχυρά για τέσσερεις ημέρες. Το στερεό που σχηματίστηκε, αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το καφέ ίζημα που καταβυθίστηκε, διηθήθηκε, και εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X10 ml). Στην συνέχεια ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 0.37γρ., (44%).

Σημείο Διασπάσεως: 270 °C.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₁₉H₁₅N₄OCl₂V:

C: 52.20, H: 3.46, N: 12.81.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C: 52.11, H: 3.38, N: 12.72.

Γ. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΞΟΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV) ΜΕ ΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (Hcarca) ΚΑΙ (Hapca).

ι) Χλωριούχο { N-[2-(2-καρβαλοδιμινοπυριδιλο)] φαινυλοπυριδινό-2-καρβοξαμίδο} οξοβανάδιο(IV), [VO(carca)]Cl.

Σε ένα διάλυμα Hcarca (0.70 γρ., 2.31 mmol) σε ακετονιτρίλιο (45 ml), προστέθηκαν VOCl₂ (0.31 γρ., 2.31 mmol) και μεθοξείδιο του νατρίου (0.12 γρ., 2.31 mmol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύθηκε ισχυρά για 24 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης, ένα κόκκινο-κεραμιδί στερεό σχηματίστηκε. Ο όγκος του διαλύματος εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και στο στερεό που έμεινε προστέθηκε νιτρομεθάνιο (60 ml). Το μίγμα θερμάνθηκε στους 60 °C και διηθήθηκε στην θερμοκρασία αυτή. Στην συνέχεια ο όγκος του διαλύματος ελαττώθηκε μέχρι τα 7 ml και στο κόκκινο στερεό που άρχισε να σχηματίζεται προστέθηκε αιθέρας (20 ml). Το ίζημα που καταβυθίστηκε, διηθήθηκε, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X15 ml), αιθέρα (2X15 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 0.78 γρ., (84%).

Σημείο Διασπάσεως: >250 °C.

Ποσοστά (C, H, N, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο C₁₇H₁₃N₄O₂ClV:

C: 53.29, H: 3.73, N: 13.81, Cl: 9.05, V: 13.00.

Αναλύσεις (C, H, N, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 53.03, H: 3.69, N: 13.61, Cl: 8.96, V: 12.92.

ii) Χλωριούχο { N-2-(2-ακετυλοδιμινοπυριδιλιο)]φαινυλο-
πυριδι-νο-2-καρβοξαμίδο} οξοβανάδιο (III), [VO(acpa)]Cl .

Η σύνθεση της ένωσης έγινε παρόμοια με αυτόν της ένωσης [VO(acpa)]Cl, ξεκινώντας από (Hacpa) (0.90 γρ., 2.84 mmol) και VOCl₂ (0.39 γρ., 2.84 mmol) και προσθέτοντας την στοιχειομετρική ποσότητα του μεθοξειδίου του νατρίου. Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού και αναδεύθηκε ισχυρά για 34 ώρες.

Απόδοση: 0.95 γρ., (80%).

Σημείο Διάσπασης > 250 °C

Ποσοστό (C, H, N, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο
C₁₈H₁₅N₄O₂ClV:

C: 53.29, H: 3.73, N: 13.81, Cl: 8.74, V:12.56.

Αναλύσεις (C, H, N, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 53.11, H: 3.59, N: 13.73, Cl: 8.63, V: 12.40.

**Δ. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V), (IV) ΚΑΙ (III)
ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (Hrucas).**

i) [N-(2-νιτροφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμιδο] οξο-
τριχλωροβανάδιο(V), [VOCl₃(Hrucas)].

Σε ένα διάλυμα τριχλωροξοβανάδιου(V) (VOCl₃), (0.712 γρ.,
4.11 mmol) σε διχλωρομεθάνιο (30 ml), προστέθηκε (Hrucas)
(1.0 γρ., 4.11 mmol). Το χρώμα του διαλύματος έγινε αμέσως
καφεκόκκινο από κίτρινο που ήταν αρχικά. Μετά από τρεις ώρες
ανάδευσης σχηματίστηκε ένα καφεκόκκινο στερεό, που διηθήθηκε,
εκλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X15 ml) και ξηράνθηκε υπό
ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση : 1.31 γρ., (76%).

Σημείο Διασπάσεως : 285 °C.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₁₂H₉N₃O₄Cl₃V:

C: 34.60, H: 2.18, N: 10.09.

Αναλύσεις που βρέθηκαν:

C: 34.41, H: 2.05, N: 10.00.

ii) Ακετονιτριλο-[N-(2-νιτροφαινυλο)πυριδινό-2-καρβοξαμι-
δο]-οξοδιχλωρο-βανάδιο(IV), $[\text{VOCl}_2(\text{Hrucas})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{CN}$.

ΜΕΘΟΔΟΣ Α

Σε ένα διάλυμα Hrucas (0.6 γρ., 2.45 mmol) σε ακετονι-
τριλίο (20 ml) προστέθηκε διχλωροξοβανάδιο (IV), (VOCl_2)
(0.34 γρ., 2.47 mmol) με συνεχή ανάδευση. Μετά από τρεις
ώρες ανάδευση, το χρώμα του διαλύματος μετατράπηκε σε πράσινο
από καφεκίτρινο που ήταν αρχικά και ένα πράσινο στερεό
σχηματίστηκε. Το στερεό διηθήθηκε, εκπλύθηκε με ακετονιτριλίο
(2X10 ml), αιθέρα (2X15 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη
πίεση με την παρουσία του P_4O_{10} .

Απόδοση : 0.82 γρ., (75%).

ΜΕΘΟΔΟΣ Β.

Σε ένα διάλυμα φερροκενίου, $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$ (0.916 γρ., 1.06
mmol) σε διχλωρομεθάνιο (15 ml), προστέθηκε $[\text{VOCl}_3(\text{Hrucas})]$
(0.44 γρ., 1.06 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε για τέσσερεις
ώρες και το χρώμα του από καφεκόκκινο που ήταν αρχικά μετα-
τράπηκε σε πράσινο και σχηματίστηκε πράσινο στερεό. Το στερεό
διηθήθηκε, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X15 ml) και
ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του
 P_4O_{10} .

Απόδοση : 0.30 γρ., (64%).

Σημείο Διασπάσεως : >250 °C.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

$C_{15}H_{12.5}N_{4.5}O_4Cl_2V$:

C: 40.80, H: 2.85, N: 14.27.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C: 40.69, H: 2.73, N: 14.13.

iii) [N-(2-νιτροφαινυλο)πυριδινό-2-καρβοξαμίδο]ιμιδαζολο
οξο-διχλωροβανάδιο (IV), $[VOCl_2(Hrpycan)(Imid)]$.

Σε ένα διάλυμα ιμιδαζολίου (0.11 γρ., 1.34 mmol) σε δι-
χλωρομεθάνιο (15 ml), προστέθηκε $[VOCl_2(Hrpycan)(CH_3CN)]$
0.5 CH₃CN (0.60 γρ., 1.34 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε για
τρεις ώρες. Ένα ανοιχτοπράσινο στερεό σχηματίστηκε, που δι-
ηθήθηκε, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X10 ml) και ξηράνθηκε
υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 0.50 γρ., (83%).

Σημείο Διασπάσεως: >230 °C.

Ποσοστό (C, H, N, O, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό
τύπο $C_{15}H_{13}N_5O_4Cl_2V$:

C: 40.11, H: 2.92, N: 15.59, Cl: 6.33, V: 11.34.

Αναλύσεις (C, H, N, O, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 40.03, H: 2.84, N: 15.43, Cl: 6.19, V: 11.21.

iv) Ακετονιτριλο-[N-(2-νιτροφαινυλο)-2-καρβοξαμιδο]τριχλωροβανάδιο (III), $[VCl_3(Hrncan)(CH_3CN)]$.

Σε ένα διάλυμα ακετονιτριλίου (20 ml) που περιείχε Hrncan (0.77 γρ., 3.20 mmol), προστέθηκε τριχλωριούχο βανάδιο (0.50 γρ., 3.20 mmol) με συνεχή ανάδευση. Το μίγμα αναδεύτηκε για δεκατέσσερεις ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης σχηματίστηκε ένα κιτρινοκαφέ στερεό, που απομονώθηκε με διήθηση του μίγματος, εκπλύθηκε με ακετονιτριλίο (2X10 ml), διχλωρομεθάνιο (2X10 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P_4O_{10} .

Απόδοση: 0.90 γρ., (64%).

Σημείο Διασπάσεως: $>250\text{ }^{\circ}C$.

Ποσοστό (C, H, N, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο $C_{15}H_{12.5}N_{4.5}O_3Cl_3V$:

C: 30.10, H: 2.10, N: 10.53, Cl: 17.77, V: 8.51.

Αναλύσεις (C, H, N, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 30.00, H: 2.04, N: 10.39, Cl: 17.63, V: 8.40.

v) [N-(2-νιτροφαινυλο)πυριδινο-2-καρβοξαμιδο]ιμιδαζολο τριχλωροβανάδιο (III), $[VCl_3(Hrncan)(Imid)]$.

Σε ένα διάλυμα ιμιδαζολίου (0.11 γρ., 1.57 mmol) σε διχλωρομεθάνιο (20 ml), προστέθηκε με συνεχή ανάδευση $[VCl_3(Hrncan)(CH_3CN)]$ (0.92 γρ., 1.57 mmol). Αμέσως το αρχικό κίτρινο διάλυμα αποχρωματίστηκε και σχηματίστηκε καφέ στερεό

Το μίγμα αναδεύτηκε για τέσσερις ώρες και στη συνέχεια το στερεό απομονώθηκε με διήθηση του μίγματος, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2X15 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 0.65 γρ., (88%).

Σημείο Διασπάσεως: >250 °C.

Ποσοστό (C, H, N, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₁₅H₁₃N₅O₃Cl₃V:

C: 38.45, H: 2.80, N: 14.94, Cl: 22.70, V: 10.87.

Αναλύσεις (C, H, N, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 38.23, H: 2.69, N: 14.78, Cl: 22.48, V: 10.79.

Ε. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΝΑΝΑΔΙΟΥ (V) ΚΑΙ (IV) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΜΑΚΡΟΚΥΚΛΙΚΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (H2tmtaa).

ι) Τετραφθοροβορικο- $\{7,16\}$ -διϊδρο- $\{6,8,15,17\}$ -τετραμεθυλο-διβενζο [b,i] [1,4, 8,11] τετραάζακυκλοτετραδεκινατο} οξοβανάδιο (V), $[VO(tmtaa)]BF_4$.

Σε ένα διάλυμα $[VO(tmtaa)]$ (0.14 γρ., 0.34 mmol) σε διχλωρομεθάνιο (20 ml), προστέθηκε $AgBF_4$ (0.07 γρ., 0.34 mol). Το χρώμα του διαλύματος από ασθενές πράσινο μετατράπηκε σε έντονο σκούρο πράσινο και ένα σκούρο πράσινο στερεό σχηματίστηκε. Το μίγμα αναδεύτηκε για τέσσερις ώρες και το στερεό διηθήθηκε. Στο στερεό προστέθηκε νιτρομεθάνιο (60 ml), το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 60 °C και διηθήθηκε στη θερμοκρασία αυτή. Ο όγκος του διηθήματος ελαττώθηκε στα 10 ml και με προσθήκη αιθέρα σχηματίστηκε σκούρο πράσινο στερεό. Στην συνέχεια το στερεό διηθήθηκε, εκπλύθηκε με διχλωρομεθάνιο (2x20 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P_4O_{10} .

Απόδοση: 0.01 γρ., (30%).

Σημείο Διασπάσεως: >280 °C.

Ποσοστά (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

$C_{22}H_{22}N_4O_2VBF_4$:

C: 53.69, H: 4.47, N: 11.29.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C: 53.34, H: 4.27, N: 11.00.

ii) Υπερχλωρικό-{ 7,16-διϊδρο-6,8,15,17-τετραμεθυλοδι-βενζο [b,i] [1,4,8,11] τετραζακυκλοδεκινάτο } οξοβανάδιο (V), $[VO(tmtaa)]ClO_4$.

Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε παρόμοια με την ένωση $[VO(tmtaa)]BF_4$, ξεκινώντας από $[VO(tmtaa)]$ και $AgClO_4$.

Απόδοση: (15%).

Σημείο Διασπάσεως: $>270^\circ C$.

Ποσοστό (C, H, N, Cl, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο $C_{22}H_{22}N_4O_5ClV$:

C: 51.93, H: 4.36, N: 11.01.

Αναλύσεις (C, H, N, Cl, V) που βρέθηκαν:

C: 51.71, H: 4.09, N: 10.90.

iii) Τετραφαινυλοβορικό-{ μ-νιτριδο-{ δις 7,16-διϊδρο-6,8,15,17-τετραμεθυλο-διβενζο [b,i] [1,4,8,11] τετραζακυκλο-τετραδεκινάτο } βανάδιο (IV), $[V_2(tmtaa)_2N]BPh_4$.

Σε ένα μίγμα $[VO(tmtaa)]$ (0.30 γρ., 0.73 mmol) σε ακετο-νιτρίλιο (60 ml), διαβιβάστηκε αέριο υδροχλώριο για μία ώρα με συνεχή ανάδευση. Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε, από

ασθενές πράσινο σε καφεκόκκινο και καφεκόκκινο στερεό σχηματίστηκε. Στη συνέχεια ο όγκος του διαλύματος εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και το στερεό που προέκυψε, εκπλύθηκε με αιθέρα (3X20 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση. Στο στερεό προστέθηκε ακετονιτρίλιο (60 ml) και στο μίγμα διαβιβάστηκε αέρια αμμωνία για μισή ώρα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε βαθύ κόκκινο μετά την διάλυση του καφεκόκκινου στερεού. Το μίγμα διηθήθηκε και στο διήθημα προστέθηκε NaBPh_4 (0.25 γρ., 7.33 mmol). Μετά από τέσσερις ώρες ανάδευση, ο όγκος του διαλύματος ελαττώθηκε στα 10 ml και σχηματίστηκε ένα κόκκινο στερεό. Προστέθηκε αιθέρας στο μίγμα, το ίζημα διηθήθηκε και διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο (30 ml). Το μίγμα διηθήθηκε και ο όγκος του διηθήματος ελαττώθηκε μέχρι τα 7 ml. Προστέθηκε αιθέρας και το κόκκινο στερεό που σχηματίστηκε, διηθήθηκε, εκπλύθηκε με αιθέρα (2X15 ml) και ξηράνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση, παρουσία P_4O_{10} .

Απόδοση: 0.15 γρ., (18%).

Σημείο Διασπάσεως: >250 °C.

Ποσοστό (C, H, N, V) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

$\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{N}_9\text{V}_2\text{B}$:

C: 72.92, H: 5.76, N: 11.26, V: 9.10.

Αναλύσεις (C, H, N, V) που βρέθηκαν:

C: 72.70, H: 5.42, N: 11.06, V: 9.01.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΤΟ
 ΑΜΙΝΟΞΥ L-ΚΥΣΤΕΙΝΗ

Δις(κυστεϊνο) βαναδικό (III) νάτριο, Na[V(L-cyst)₂]

Σε ένα διάλυμα VCl₃ (0.39 γρ., 2.5 mmol) σε νερό, προστέθηκε ένα υδατικό διάλυμα L-κυστεϊνης (0.91 γρ., 7.5 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 15 λεπτά. Σε αυτό προστέθηκε στερεό NaOH έως ότου το pH γίνει περίπου επτά. Το χρώμα του διαλύματος έγινε πράσινο από γαλάζιο που ήταν αρχικά. Στην συνέχεια το θερμό διάλυμα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε να ψυχθεί στο περιβάλλον. Μετά από 12 ώρες καταβυθίστηκε ένα πράσινο ίζημα που διηθήθηκε και εκπλύθηκε με ψυχρό μίγμα νερού-μεθανόλης (1:1) και αιθέρα (3x20 ml). Το στερεό ξηράνθηκε κάτω από ελαττωμένη πίεση με την παρουσία του P₄O₁₀.

Απόδοση: 0.10 γρ., (13%).

Σημείο Διασπάσεως > 250 °C.

Ποσοστό (C, H, N) υπολογισμένο για τον μοριακό τύπο

C₆H₁₀N₂S₂O₄VNa:

C: 23.08, H: 3.23, N: 8.97.

Αναλύσεις (C, H, N) που βρέθηκαν:

C: 22.84, H: 3.12, N: 8.77.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα φάσματα υπερύθρου ελήφθησαν με τις ενώσεις σε μορφή δισκίων βρωμιούχου καλίου και σε NuJol , (χρησιμοποιήθηκαν πλακίδια CsI), το οποίο είχε ξηρανθεί με στερεό νάτριο, σε ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 577.

Τα φάσματα ηλεκτρονιακής απορρόφησης ελήφθησαν σε ένα φασματοφωτόμετρο PERKIN ELMER LAMBOA 15, χρησιμοποιώντας κυψελίδες από χαλαζία 0.5 cm.

Η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε σε ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X , SYNTEX P2₁.

Οι αγωγιμομετρικές μετρήσεις έγιναν σε ένα αγωγιμόμετρο YSI, model 31 με θερμοστάτη HETO-DENMARK εφοδιασμένο με θερμομέτρο περιοχής 0-300 °C.

Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν σε έναν μαγνητικό ζυγό Cahn-Ventron RM-2 στη θερμοκρασία δωματίου, με την μέθοδο Faraday και ένωση αναφοράς το $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]\text{X}$.

Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H, N, έγιναν στο μικροαναλυτικό εργαστήριο του Imperial College, London και το βανάδιο προσδιορίστηκε σταθμικά ως πεντοξειδίο του βαναδίου.

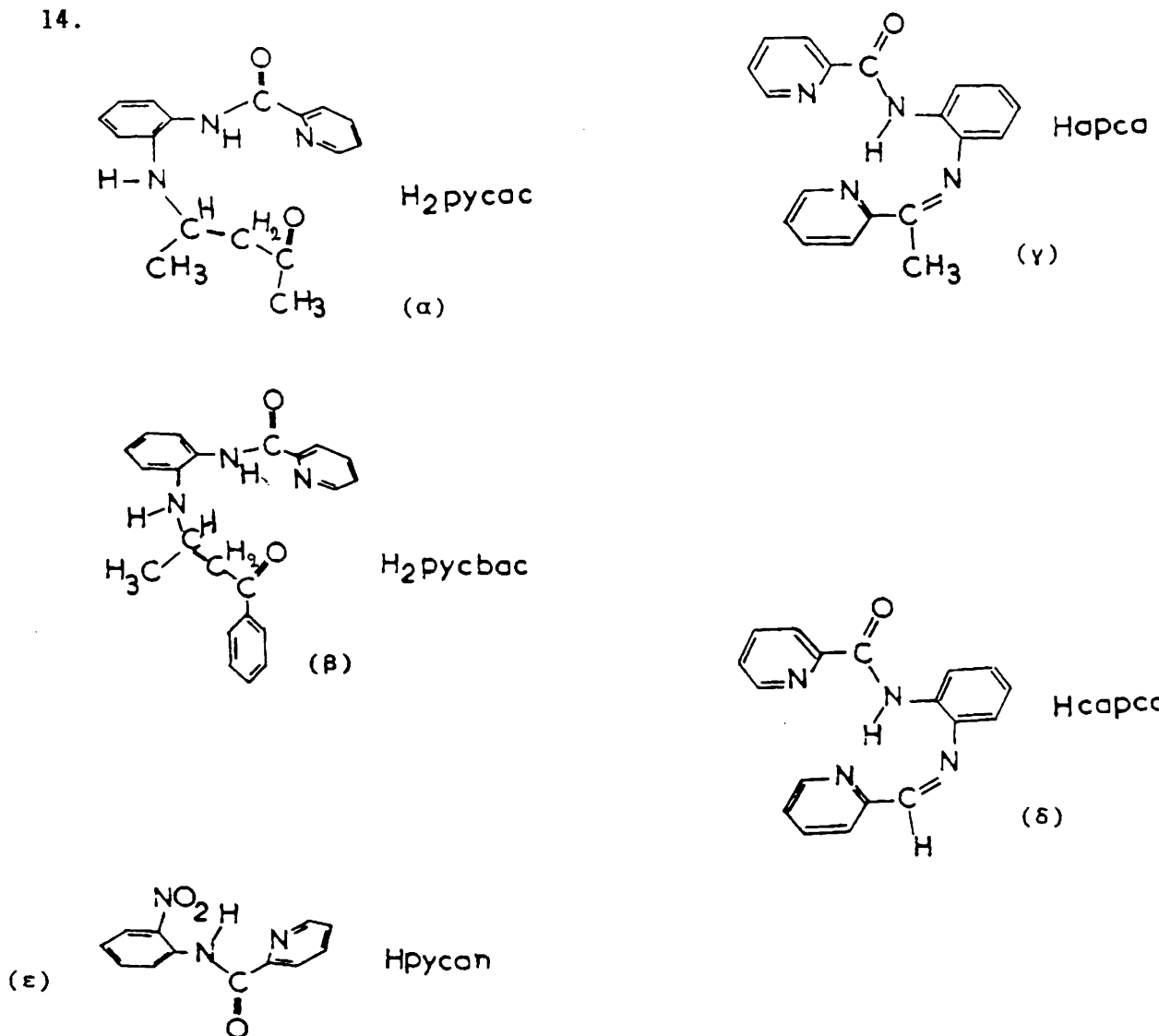
Τα πειράματα ηλεκτροχημείας έγιναν σε ένα Metrohm E64 Polarecord-VA-Scanner E612 το οποίο ήταν συνδεδεμένο με έναν καταγραφέα Houston 2000 XY.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Οι υποκαταστάτες που περιέχουν μια αμιδική ομάδα και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, φαίνονται στο σχήμα

14.



ΣΧΗΜΑ 14 Οργανικά μόρια που περιέχουν μία αμιδική ομάδα και οι συντομογραφίες τους.

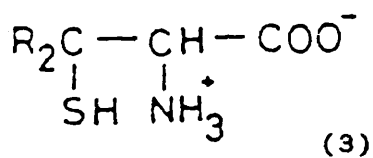
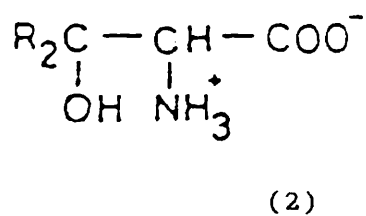
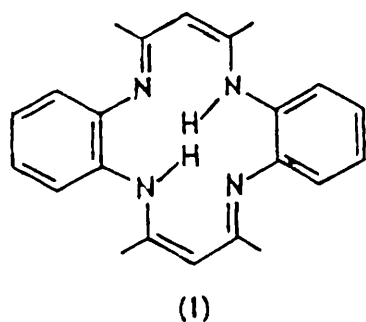
Οι παραπάνω υποκαταστάτες παρατηρούμε πως περιέχουν μία αμιδική ομάδα και ότι, (με εξαίρεση τον Hrycan), έχουν την δυνατότητα να δράσουν τετραδοντικά, έτσι ώστε να βοηθηθεί η αποπρωτονίωση του αμιδικού δεσμού, σχηματίζοντας τρεις χηλικούς δακτυλίους. Οι υποκαταστάτες αυτοί διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το φορτίο που φέρουν μετά την αποπρωτονίωση του αμιδικού δεσμού καθώς και στα άτομα δότες. Οι υποκαταστάτες (α) και (β) θα έχουν φορτίο -2, ενώ οι υποκαταστάτες (γ) και (δ) θα έχουν φορτίο -1. Η επιλογή των υποκαταστατών (γ) και (δ) μαρτυρεί την αποτυχία μας στη σύνθεση σταθερών ενώσεων του βαναδίου (III) με τους υποκαταστάτες (α) και (β) όπως θα εξηγηθεί στο κεφάλαιο της συζήτησης της σύνθεσης των ενώσεων του βαναδίου.

Σε αντίθεση, ο υποκαταστάτης Hrycan επιλέχθηκε με σκοπό να παρασκευάσουμε ενώσεις του βαναδίου (III), (IV), και (V) με πιθανή ένταξη του καρβονυλικού οξυγόνου της αμιδικής ομάδας.

Ένας άλλος υποκαταστάτης που σχηματίζει ενώσεις με βιολογικό ενδιαφέρον, είναι ο κυκλικός υποκαταστάτης H₂tmtaa που φαίνεται στο σχήμα 15. Στόχος μας ήταν η παρασκευή σταθερών ενώσεων του βαναδίου (V) με τον παραπάνω υποκαταστάτη.

Επιπρόσθετα, όλοι οι υποκαταστάτες περιέχουν ως άτομα δότες άζωτα και οξυγόνα που είναι και άτομα δότες των πολύπλοκων βιολογικών συστημάτων.

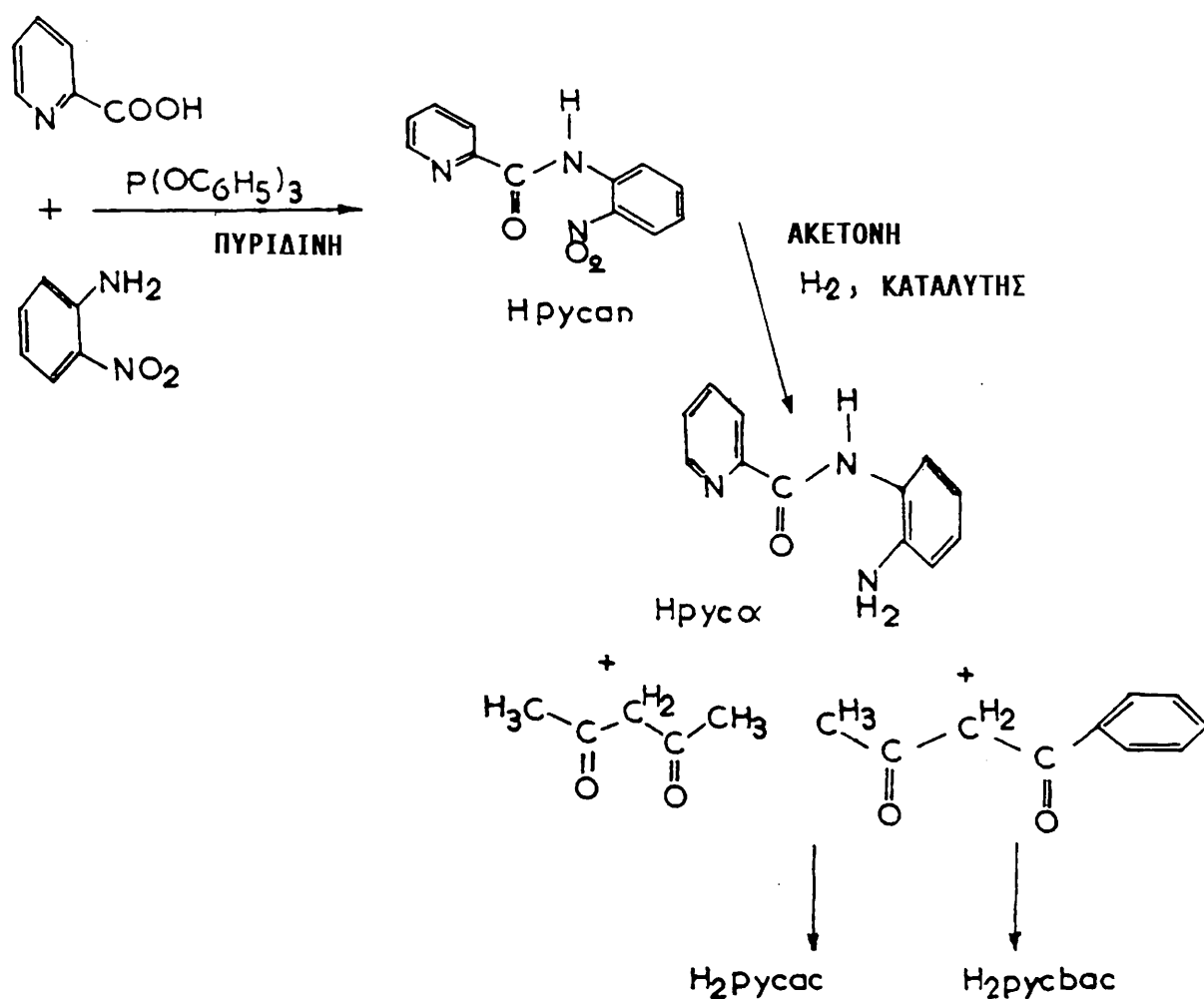
Τέλος σε μια πρώτη προσπάθειά μας να παρασκευάσουμε ενώσεις του βαναδίου με βιομόρια, χρησιμοποιήσαμε τα αμινοξέα σερίνη και κυστεΐνη. Ο συντακτικός τύπος των δύο αμινοξέων φαίνεται στο σχήμα 15.



ΣΧΗΜΑ 15 Ο υποκαταστάτης H₂tmaa(1) και τα αμινοξέα σερίνη(2) και κυστεΐνη(3), (R= -H)

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

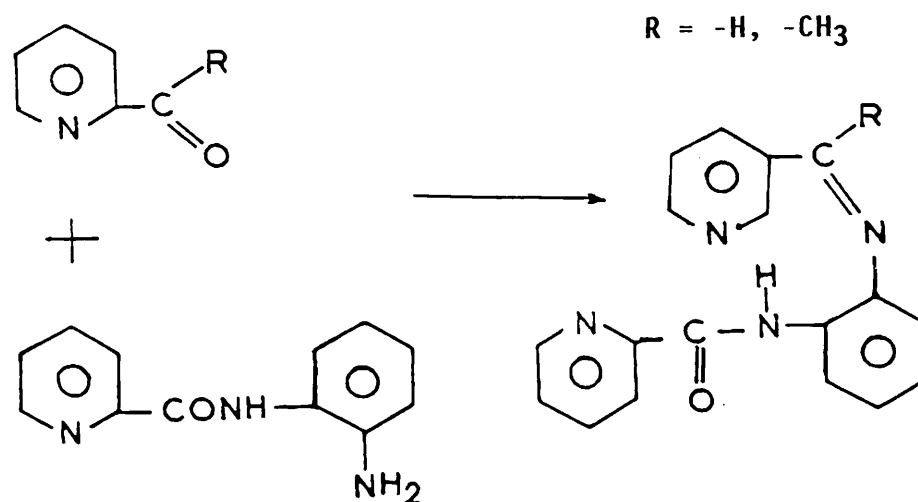
Οι οργανικοί υποκαταστάτες που περιέχουν έναν αμιδιτικό δεσμό και άτομα δότες τρία άζωτα και ένα οξυγόνο, φαίνονται στο σχήμα 14. Η σύνθεσή τους έγινε όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία, σύμφωνα με το σχήμα 16.



ΣΧΗΜΑ 16 Διάγραμμα παρασκευής των οργανικών μορίων

H₂pyc_αc και H₂pyc_βαc.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που περιέχουν έναν αμιδικό δεσμό και άτομα δότες τέσσερα άζωτα φαίνονται στο σχήμα 14. Παρασκευάστηκαν με συμπύκνωση της αμινοένωσης Ηργσα (βλέπε σχήμα 16) και των οργανικών μορίων $\rho\gamma\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}$ και $\rho\gamma\text{CHO}$ αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 17. Οι αντιδράσεις αυτές έγιναν κάτω από ατμόσφαιρα αργού, για να μην οξειδωθεί η αμινοένωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η παρασκευή του υποκαταστάτη Ηαγσα, έγινε σε διαλύτη 2-προπανόλη, εξαιτίας της παρουσίας του μεθυλίου στην κετόνη που δυσχεραίνει την συμπύκνωση, Έτσι χρειάζονται δραστικότερες συνθήκες, δηλαδή βρασμός σε μεγάλη θερμοκρασία, που επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση της 2-προπανόλης(υψηλό σημείο ζέσεως). Αντίθετα, η παρασκευή του υποκαταστάτη Ησαρσα έγινε σε μεθανόλη, με μεγαλύτερη ευκολία όπως αναμενόταν.



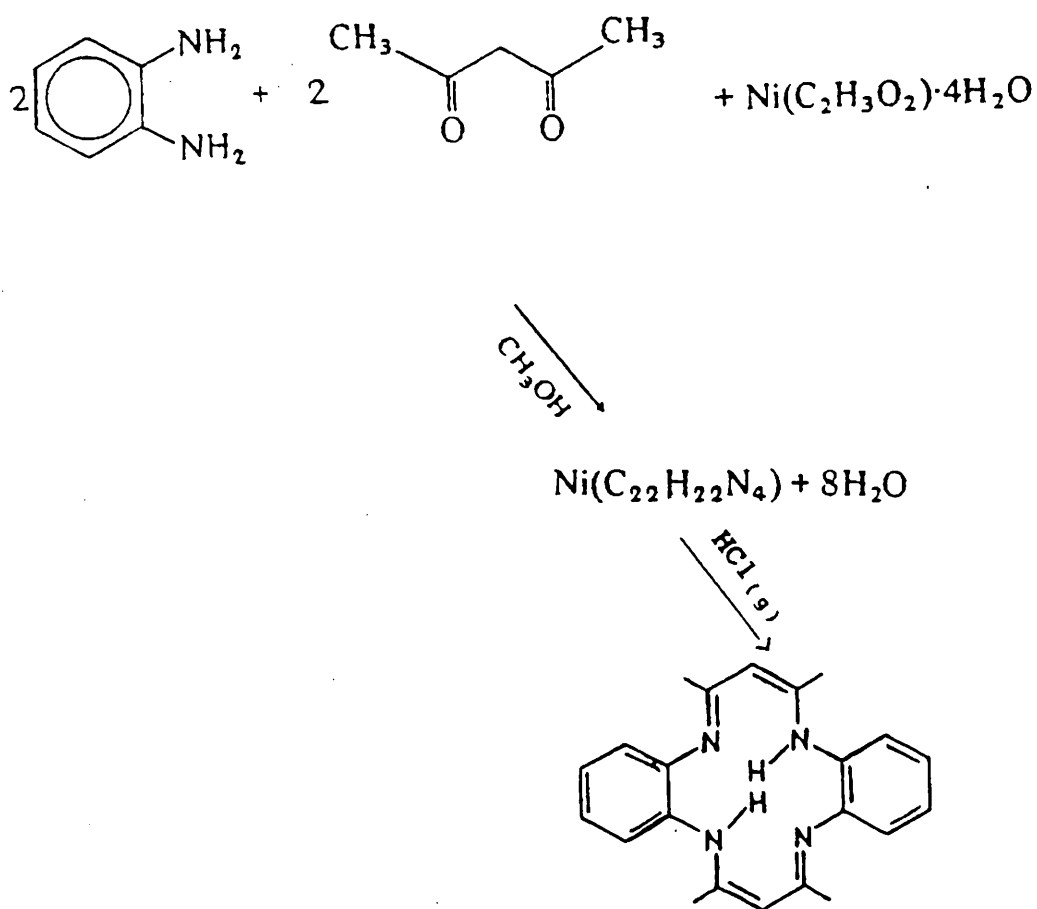
ΣΧΗΜΑ 17

Διάγραμμα παρασκευής των μορίων Ηαγσα και

Ησαρσα.

Το οργανικό μόριο Hrycan παρασκευάστηκε με συμπύκνωση του πικολινικού οξέος και της 2-νιτροανιλίνης σε πυριδίνη και τριφαινυλοφώσφορο, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία¹¹³ (βλέπε σχήμα 16).

Ο κυκλικός υποκαταστάτης H₂tmtaa παρασκευάστηκε με συμπύκνωση φαινυλοδιαμίνης και ακετυλοσκετόνης όπως φαίνεται στο σχήμα 18.



ΣΧΗΜΑ 18

H₂tmtaa

Διάγραμμα παρασκευής του κυκλικού υποκαταστάτη

Οι οργανικοί υποκαταστάτες χαρακτηρίστηκαν και με την βοήθεια φασματοσκοπικών μεθόδων (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) καθώς και με φάσματα μάζης. Η συζήτηση των φασμάτων υπερέθρου των υποκαταστατών γίνεται στο κεφάλαιο "Μελέτη των φασμάτων IR των υποκαταστατών - ενώσεων του βαναδίου".

Οι χημικές μετατοπίσεις και η απόδοση των ^1H NMR και ^{13}C NMR φασμάτων των οργανικών μορίων παρουσιάζονται στους πίνακες 3 και 4 αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 : ^1H NMR φάσματα των οργανικών μορίων.

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	-CONH ^α	-NH ^α	- CH ₃ ^α	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ^β
Hαρca	CDCl ₃	9.79 10.62	12.40	2.44 2.64	6.74-8.60 (x=12)
Hcαρca	C ₆ D ₆	9.56 9.58	12.06		6.85-8.99 (x=12)

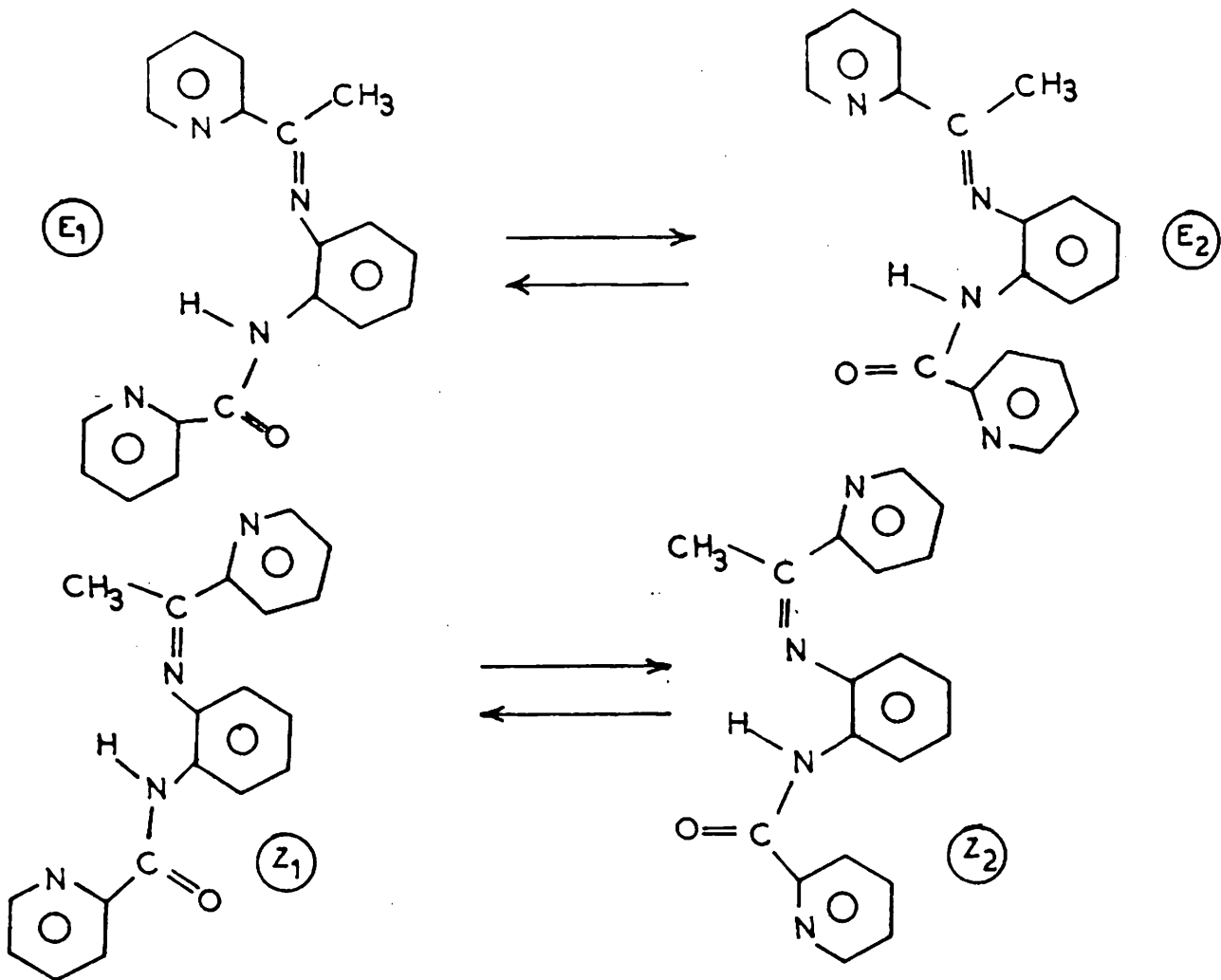
^αΑπλή κορυφή.

^βΠολλαπλή κορυφή, όπου χ είναι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου.

Η χημική μετατόπιση του πρωτονίου της ομάδας -N=C-H εμφανίζεται σε τιμή δ=4.11 ppm ως μία απλή κορυφή.

Το ^1H NMR φάσμα της ένωσης Hαρca είναι αρκετά περίπλοκο. Αυτό συμβαίνει γιατί η ένωση έχει δύο ισομερή εξαιτίας του ιμινικού δεσμού C=N. Σε κάθε ένα ισομερές υπάρχει η αναμενόμενη παρεμποδισμένη περιστροφή του αμιδικού δεσμού -CONH-. Σε κάθε ένα από τα παραπάνω "ισομερή" υπάρχει πληθώρα πιθανών

διαμορφώσεων που μπορούν να επηρεάσουν το φάσμα, καθώς και δεσμοί υδρογόνου που μπορούν να δημιουργηθούν. Στο σχήμα 19 δίνονται τέσσερις πιθανές διαμορφώσεις, καθώς και οι ισορροπίες μεταξύ τους.



ΣΧΗΜΑ 19

ΙΣΟΜΕΡΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ Harca.

Οι αποδόσεις των χημικών μετατοπίσεων έγιναν με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα, με πειράματα αποσύζευξης και με τις

καμπύλες ολοκλήρωσης των φασμάτων ^1H NMR.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

^{13}C NMR φάσματα των οργανικών μορίων.

ΑΠΟΔΟΣΗ	$\text{H}\alpha\text{rca}$	$\text{H}\beta\text{arca}$
CONH	162.34	162.32
Αρωματικά	117.86, 119.43, 119.58, 119.80, 121.53, 121.64, 122.09, 122.34, 123.52, 124.58, 124.85, 125.49, 126.05, 126.29, 126.73, 126.87, 130.34, 136.22, 136.68, 137.46, 139.31, 140.28, 147.90, 148.13, 148.61, 148.96, 150.01, 150.56, 156.99	117.81, 119.31, 121.78, 123.39, 124.40, 125.31, 126.50, 130.39, 131.15, 137.00, 138.32, 139.89, 141.11, 148.51, 149.22, 150.12
$-\text{CH}_3$	16.79	18.05
O=C	190.11	189.55
N-C	161.59	162.31
N=C-H	169.42	165.34

Παρατηρούμε πάλι πως και το ^{13}C NMR φάσμα του Hαρσα είναι περίπλοκο. Μάλιστα παρουσιάζει σχεδόν τις διπλάσιες κορυφές από αυτές που αντιστοιχούν στην ένωση. Αυτό οφείλεται στις ισομέρειες που παρουσιάζει η ένωση και έτσι έχουμε εμφάνιση περισσοτέρων σημάτων για έναν άνθρακα.

Τα φάσματα μάζης των οργανικών μορίων συμφωνούν με τους συντακτικούς τύπους που παρουσιάζονται στο σχήμα 14. Το μοριακό ιόν εμφανίζεται σε τιμή μοριακού βάρους $M+1$. Αυτό συμβαίνει συχνά και οφείλεται στο όργανο. Έτσι για τον οργανικό υποκαταστάτη Hαρσα, το φάσμα μάζης του μας δίνει μια κορυφή σε τιμή m/z 303 ($M=302$), ενώ για τον υποκαταστάτη Hαρσα σε τιμή m/z 317 ($M=316$). Στο πίνακα 5 δίνονται μερικά χαρακτηριστικά θραύσματα από την διάσπαση των μορίων, καθώς και η μάζα τους m/z .

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Hαρσα			Hαρσα		
ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ	m/z	ΣΧΕΤ. ΣΥΧΝ.	ΘΡΑΥΣΜΑΤΑ	m/z	ΣΧΕΤ. ΣΥΧΝ.
$py+$	78.10	98.78 F	$py+$	78.0	45.7 F
$pyC=O+$	106.11	50.44 F	$pyC=O+$	106.05	20.4 F
$C_{13}H_{12}N_3$	210.10	22.03 F	$C_{12}H_{10}N_3$	196.13	100.0 F
$C_{14}H_{12}N_3O$	238.08	100.00 F	$C_{13}H_{10}N_3O$	224.06	7.1 F
$C_{19}H_{16}N_4O$	317.02	39.43 F	$C_{18}H_{14}N_4O$	303.22	0.4 F

Τα αναλυτικά και φασματοσκοπικά δεδομένα (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR), όπως και τα δεδομένα από τα φάσματα μάζης, είναι συνεπή με τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων H_8Pc_2 και $\text{H}_8\text{Pc}_2\text{Pc}$ που φαίνονται στο σχήμα 14.

**ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III)
ΚΑΙ (IV) ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΙΔΙΚΗ ΟΜΑΔΑ
ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΕΚΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΑΜΙΔΙΚΟ ΑΖΩΤΟ**

A. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III)

Ενας από τους βασικούς σκοπούς της διατριβής, ήταν η σύνθεση ενώσεων του βαναδίου (III) με υποκαταστάτες που συμπλέκονται με το αμιδικό άζωτο. Οι ενώσεις αυτές θα αποτελούσαν τα πρώτα παραδείγματα στη βιβλιογραφία και η μελέτη τους θα εξήγαγε τα πρώτα συμπεράσματα για την αλληλεπίδραση του βαναδίου (III) με τον αμιδικό δεσμό και με τις πρωτείνες γενικότερα.

Βλέποντας το δυναμικό αναγωγής του $V(IV) \rightarrow V(III)$ στις ενώσεις $[VO(acac)_3]$, $[VO(salen)]$, $[VO(pyac)_3]$ και $[VO(pycbac)_3]$ (πίνακας 23), παρατηρούμε ότι αυτό αυξάνεται καθώς τα άτομα δότες του υποκαταστάτη από δύο άζωτα και δύο οξυγόνα (H_2salen , H_2acac_3) γίνονται τρία άζωτα και ένα οξυγόνο (H_2pyac_3 , $H_2pycbac_3$). Αυτό σημαίνει ότι οι ενώσεις $[VO(pyac)_3]$ και $[VO(pycbac)_3]$ ανάγονται ευκολότερα και άρα η οξειδωτική κατάσταση +3 του μεταλλοϊόντος ευνοείται θερμοδυναμικά όλο και περισσότερο.

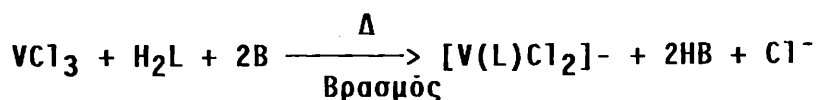
Προσπαθήσαμε έτσι να συνθέσουμε μόρια του βαναδίου (III)

με τους υποκαταστάτες H_2r_ycac και H_2r_ycbac , χρησιμοποιώντας ως πηγή βαναδίου (III) τις ενώσεις τριχλωροβανάδιο και (τρिसακετυλοακετονατο)βανάδιο. Οι παραπάνω ενώσεις είναι ασταθείς στην ατμόσφαιρα και υδρολύονται παρουσία της υγρασίας.

Το τριχλωροβανάδιο είναι μια πολύ δραστική ένωση και θα μπορούσε με την παρουσία βάσης (για την αποπρωτονίωση του αμιδικού υδρογόνου του υποκαταστάτη) να αντιδράσει με τα πιο πάνω οργανικά μόρια.

Η ένωση τρισακετυλοακετονατοβανάδιο δεν είναι τόσο δραστική όσο το τριχλωροβανάδιο, όμως θα μπορούσε αντιδρώντας με την αμινοένωση Hr_ycac (συμπύκνωση του $acac^-$ και Hr_ycac παρουσία μεταλλοϊόντος) να δώσει το μόριο $[V(acac)(r_ycac)]$ ενώ το τρίτο ανιόν $acac^-$ δρώντας ως βάση θα απομακρυνόταν ως $acacH$ δεσμεύοντας το υδρογόνο της αμινοένωσης.

Η προσπάθεια παρασκευής των ενώσεων έγινε σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

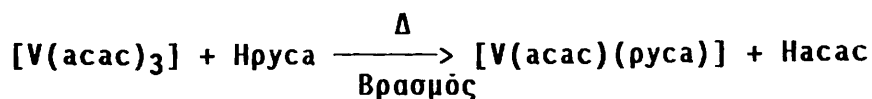


όπου, $H_2L = H_2r_ycac, H_2r_ycbac$

$B = CH_3O^-, Et_3N$

$\Delta = \text{τολουόλιο, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη.}$

και

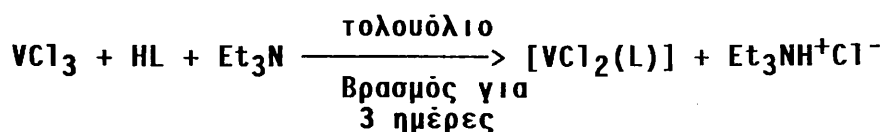


όπου, $\Delta = \text{ακετονιτρίλιο, μεθανόλη.}$

Τα σχηματιζόμενα μόρια στάθηκε αδύνατο να απομονωθούν, επειδή ήταν πάρα πολύ ασταθή και οξειδώνονταν αμέσως στα αντίστοιχα μόρια του βαναδίου (IV), $[VO(\rho\upsilon\sigma\alpha\varsigma)]$ και $[VO(\rho\upsilon\sigma\beta\alpha\varsigma)]$ ή διασπώνταν, όπως έδειξε η μελέτη τους.

Η αστάθεια των ενώσεων μας οδήγησε στην επιλογή νέων υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες αυτοί θα έπρεπε να έχουν λιγότερο φορτίο και άτομα δότες άζωτα, έτσι ώστε να μπορούν να σταθεροποιούν περισσότερο τις χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες του βαναδίου, όπως την +3. Έτσι συνθέσαμε τα οργανικά μόρια $H\alpha\rho\sigma\alpha$ και $H\sigma\alpha\rho\sigma\alpha$ τα οποία μετά από την αποπρωτονίωση του αμιδικού αζώτου φέρουν φορτίο -1.

Η παρασκευή των ενώσεων έγινε σύμφωνα με την παρακάτω γενική αντίδραση:



όπου, HL = $H\alpha\rho\sigma\alpha$, $H\sigma\alpha\rho\sigma\alpha$.

Όταν ο διαλύτης ήταν μεθανόλη ή ακετονιτρίλιο τότε στο τέλος της αντίδρασης σχηματιζόταν μίγμα από ένωση του βαναδίου (III) και άλλων παραγώγων, όπως έδειξε η ηλεκτροχημική μελέτη. Κρίθηκε λοιπόν απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ως διαλυτικό μέσο το τολουόλιο που έχει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως, αφού για την ολοκλήρωση της αντίδρασης απαιτούνταν δραστικότερες συνθήκες.

Επιπλέον μεγάλη σημασία είχε το τελείως άνυδρο περιβάλλον που εξασφαλίζεται με το παραπάνω διαλυτικό μέσο σε σύγκριση με την χρησιμοποίηση της μεθανόλης ή του ακετονιτριλίου.

Οι πολύ δραστικές συνθήκες που απαιτούνται για την σύνθεση (βρασμός στους 110 °C για τρεις ημέρες καθώς και η σημασία του άνυδρου περιβάλλοντος), δείχνουν την δυσκολία με την οποία το βανάδιο (III) αντιδρά και σχηματίζει ενώσεις με τους πιο πάνω υποκαταστάτες.

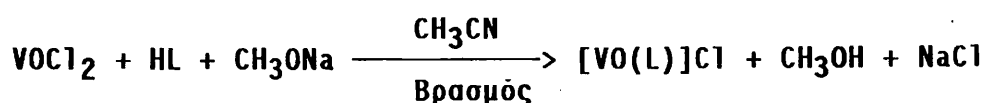
Τα μόρια του βαναδίου (III) είναι σταθερά, στην στερεή κατάσταση, στην οξειδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ενώ στην ατμοσφαιρική υγρασία υδρολύονται. Σε διάλυμα διασπώνται ταχέως όταν έρχονται σε επαφή με την ατμόσφαιρα.

Κρύσταλλοι της ένωσης $[VC1_2(carca)]$ παρασκευάστηκαν με αργή ψύξη κορεσμένου θερμού διαλύματος ακετονιτριλίου.

B. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΞΟΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV)

Ως πηγή βαναδίου χρησιμοποιήθηκε η ένωση διχλωροξοβανάδιο. Ο λόγος της χρησιμοποίησής της είναι ότι είναι πιο δραστική από άλλες πηγές βαναδίου (IV), όπως $[VO(acac)_2]$ και $[VO(bzac)_2]$, οι οποίες έδωσαν μίγματα στο τέλος της αντίδρασής τους με τους υποκαταστάτες Hαρca και Hcaρca, ύστερα από πολυήμερο βρασμό σε διαλύτη ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη.

Η παρασκευή των ενώσεων έγινε σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



όπου, HL = Hαρca, Hcaρca.

Η σύνθεση των ενώσεων έγινε ώστε τα αποτελέσματα από την μελέτη τους να συγκριθούν με τα αντίστοιχα άλλων οξοενώσεων του βαναδίου (IV). Έτσι θα μπορούμε να διαμορφώσουμε μια σαφέστερη εικόνα για την αλληλεπίδραση του βαναδίου (IV) με τον αμιδικό δεσμό, αφού τα παραδείγματα στη βιβλιογραφία τέτοιων ενώσεων είναι ακόμη πολύ λίγα.

Οι ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) είναι σταθερές στην ατμόσφαιρα, στη στερεά κατάσταση. Σε διάλυμα διασπώνται αργά, δίνοντας μίγμα προϊόντων του βαναδίου (V), κόκκινου χρώματος (όπως έδειξαν η μαγνητοχημεία, τα φάσματα 1H NMR, και αναλυτικές μετρήσεις).

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III),
(IV) ΚΑΙ (V) ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ Ηrycan ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΑΜΙΔΙΚΗ
ΟΜΑΔΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΕΚΕΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΑΜΙΔΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ.

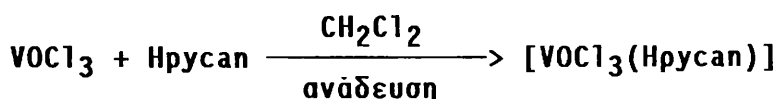
Ενας από τους στόχους της διατριβής ήταν η μελέτη της αλληλεπίδρασης του βαναδίου με το αμιδικό οξυγόνο, που εντάσσεται βέβαια στο γενικότερο θέμα της εργασίας μας σχετικά με την αλληλεπίδραση του βαναδίου με τον αμιδικό δεσμό.

Για τον σκοπό αυτό προσπαθήσαμε να συνθέσουμε ενώσεις του βαναδίου με τον οργανικό υποκαταστάτη Ηrycan. Ο υποκαταστάτης αυτός (σχήμα 14) λόγω της ύπαρξης της νιτροομάδας ($-NO_2$), δεν μπορεί να συμπλεχθεί με το αμιδικό άζωτο. Έτσι ο μόνος πιθανός τρόπος σύμπλεξης του είναι με το πυριδινικό άζωτο και το αμιδικό οξυγόνο.

Οι παρακάτω ενώσεις είναι τα πρώτα παραδείγματα στη βιβλιογραφία, όπου έχουμε σχηματισμό ενώσεων, σε στερεά κατάσταση, με σύμπλεξη του υποκαταστάτη με το αμιδικό οξυγόνο. Έτσι αποδεικνύεται και κρυσταλλογραφικά η ύπαρξη δεσμού μεταξύ μετάλλου-αμιδικού οξυγόνου. Ο δεσμός αυτός είναι ασθενής, με αρκετά μεγάλο μήκος δεσμού όπως δείχνει η κρυσταλλογραφία, στις ενώσεις του βαναδίου (IV) και (V). Ενισχύονται λοιπόν τα μέχρι τώρα ερευνητικά αποτελέσματα και οι ενώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης βαναδίου-αμιδικού δεσμού.

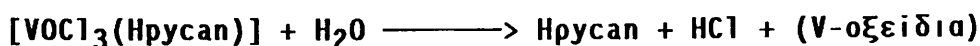
Η παρασκευή της ένωσης του βαναδίου (V) έγινε σύμφωνα με

την αντίδραση:



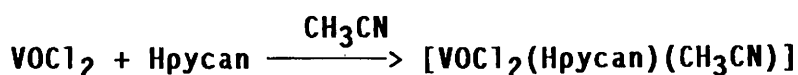
Ως πηγή βαναδίου (V) χρησιμοποιήθηκε το τριχλωροξοβανάδιο. Το αντιδραστήριο αυτό είναι υγρό, υδρολύεται εύκολα προς πεντοξειδίο του βαναδίου και υδροχλώριο και ανάγεται πολύ εύκολα σε οξοβανάδιο (IV) κατά την αντίδρασή του με οργανικά μόρια.

Η ένωση $[\text{VOCl}_3(\text{Hrpyca})]$ υδρολύεται εύκολα από την υγρασία της ατμόσφαιρας (είναι σταθερή κάτω από αργό), δίνοντας ως προϊόντα, το οργανικό μόριο, αέριο υδροχλώριο και οξειδία του βαναδίου, όπως δείχνει η ακόλουθη αντίδραση:



Το διάλυμα της ένωσης είναι ασταθές στην ατμόσφαιρα και υδρολύεται ακαριαία στα παραπάνω προϊόντα.

Ως πηγή βαναδίου (IV) χρησιμοποιήθηκε η ένωση διχλωροξοβανάδιο. Η ένωση $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpyca})(\text{CH}_3\text{CN})]$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση:



Υδρολύεται εύκολα στη στερεά κατάσταση (σταθερή κάτω από αργό), από την υγρασία της ατμόσφαιρας, δίνοντας το οργανικό μόριο, αέριο υδροχλώριο, οξειδία του βαναδίου και διχλωροξοβανάδιο, σύμφωνα με την αντίδραση:

Οι ενώσεις του βαναδίου (IV) και (III) που περιέχουν το μόριο του ιμιδαζολίου, αποτελούν πιο βελτιωμένα βιολογικά πρότυπα για την μελέτη της δράσης του βαναδίου στα βιοσυστήματα.

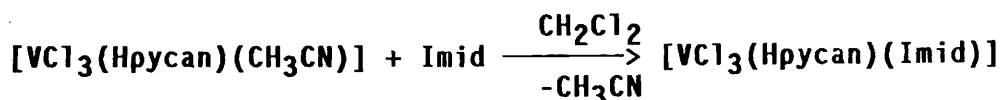
Κρυσταλλοί της ένωσης $[\text{VOCl}_3(\text{Hrycap})]$ παρασκευάστηκαν με αργή ανάμιξη κορεσμένων διαλυμάτων των ενώσεων VOCl_3 και Hrycap σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Κρυσταλλοί της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hrycap})(\text{CH}_3\text{CN})]$ παρασκευάστηκαν με αργή ανάμιξη κορεσμένων διαλυμάτων των ενώσεων VOCl_2 και Hrycap σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

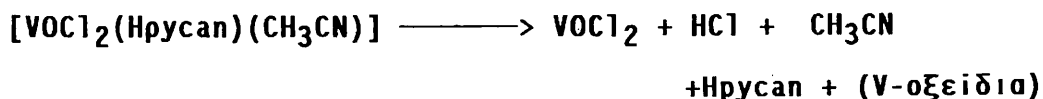
υγρασία της ατμόσφαιρας. Σε διάλυμα η ένωση υδρολύεται αμέσως στα πιο πάνω προϊόντα, στην ατμόσφαιρα. Σε αδρανή ατμόσφαιρα, η ένωση είναι σταθερή στη στερεά κατάσταση και σε διάλυμα.

Η σύνθεσή της διαφέρει από τις συνθέσεις των ενώσεων του βαναδίου (IV) και (V) ως προς τον χρόνο αντίδρασης. Οι ενώσεις του βαναδίου (V) και (IV) χρειάζονται περίπου τρεις με τέσσερις ώρες ανάδευση ενώ η ένωση του βαναδίου (III) χρειάζεται δεκατέσσερις ώρες ανάδευση. Αυτό οφείλεται στη μικρή διαλυτότητα του τριχλωριούχου βαναδίου στο ακετονι-τριλίο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με συνέπεια η αντίδραση να προχωρά αργά.

Αντικαθιστώντας το μόριο του ακετονιτριλίου της ένωσης με ένα μόριο ιμιδαζολίου, παρασκευάσαμε την ένωση $[VCl_3(Hrvcap)(Imid)]$, σύμφωνα με την εξίσωση:

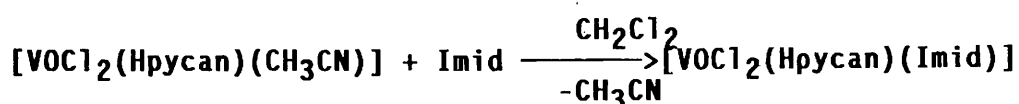


Η ένωση υδρολύεται εύκολα στη στερεά κατάσταση από την υγρασία της ατμόσφαιρας (στο οργανικό μόριο, αέριο υδροχλώριο, ιμιδαζόλιο και οξείδια του βαναδίου), και σε διάλυμα υδρολύεται ακαριαία στα παραπάνω προϊόντα. Σε ατμόσφαιρα αργού η ένωση είναι σταθερή στη στερεά κατάσταση και σε διάλυμα.



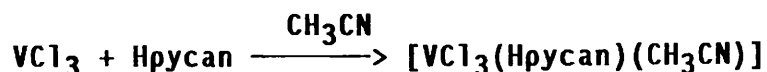
Το διάλυμα της ένωσης είναι ασταθές στην ατμόσφαιρα και υδρολύεται ακαριαία στα πιο πάνω προϊόντα.

Αντικαθιστώντας το μόριο του ακετονιτριλίου με ένα μόριο ιμιδαζολίου, παρασκευάσαμε την ένωση $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpycan})(\text{Imid})]$, σύμφωνα με την εξίσωση:



Η ένωση υδρολύεται εύκολα στη στερεά κατάσταση από την υγρασία της ατμόσφαιρας, δίνοντας το οργανικό μόριο, διχλωροξοβανάδιο, αέριο υδροχλώριο, ιμιδαζόλιο και οξείδια του βαναδίου. Σε διάλυμα στην ατμόσφαιρα υδρολύεται ακαριαία στα παραπάνω προϊόντα. Κάτω από αργό η ένωση είναι σταθερή στη στερεά κατάσταση και σε διάλυμα.

Η ένωση $[\text{VCl}_3(\text{Hrpycan})(\text{CH}_3\text{CN})]$ παρασκευάστηκε, χρησιμοποιώντας ως πηγή βαναδίου (III) την ένωση τριχλωριούχο βανάδιο, σύμφωνα με την αντίδραση:

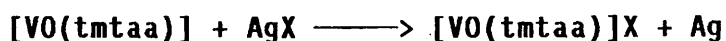


Το προϊόν υδρολύεται αμέσως στην στερεά κατάσταση, (σε Hrpycan , αέριο υδροχλώριο και οξείδια του βαναδίου), από την

**ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V)
ΚΑΙ (IV) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΚΥΚΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ H₂tmtaa**

Η μεγάλη δυσκολία στη σύνθεση ενώσεων του οξοβαναδίου (V) οφείλεται κατὰ ένα μέρος στην έλλειψη αρχικῶν αντιδραστηρίων. Οπως είδαμε και προηγουμένως, μία πηγή οξοβαναδίου (V) είναι το VOCl₃ που είναι ὅμως μία ασταθέστατη ένωση. Ένας διαφορετικὸς τρόπος για την παρασκευὴ τέτοιων ενώσεων, είναι η οξειδωση των μορίων του βαναδίου (IV) με χημικὸ τρόπο (π-χ χρησιμοποίηση αλάτων του Ag⁺).

Η παρασκευὴ των ενώσεων [VO(tmtaa)]BF₄ και [VO(tmtaa)]ClO₄ έγινε σύμφωνα με την γενικὴ αντίδραση:



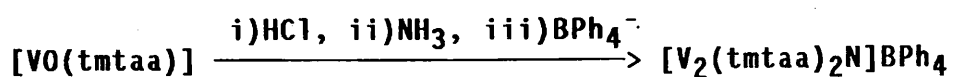
ὅπου, AgX = AgBF₄ , AgClO₄.

Χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικὸ το οξυγόνο, δεν επιτυγχάνεται η οξειδωση της ένωσης [VO(tmtaa)] ενώ με Ce(SO₄)₂ παίρνουμε μίγματα.

Οι ενώσεις [VO(tmtaa)]BF₄ και [VO(tmtaa)]ClO₄ είναι σταθερές στην στερεὰ κατάσταση, ενώ σε διάλυμα διασπώνται πολὺ αργά.

Κρυσταλλοὶ της ένωσης [VO(tmtaa)]BF₄ παρασκευάστηκαν με αέρια διάχυση αιθέρα σε ένα κορεσμένο διάλυμα της ένωσης σε διαλύτη νιτρομεθάνιο.

Η ένωση [V₂(tmtaa)₂N]BPh₄ παρασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση:



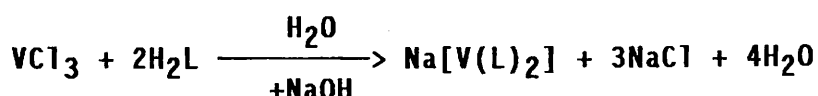
Είναι σταθερή στην στερεά κατάσταση κάτω από ατμόσφαιρα αργού, ενώ υδρολύεται από την υγρασία της ατμόσφαιρας σε $[\text{VO}(\text{tmtaa})]$, όπως έδειξε η ηλεκτροχημική μελέτη. Αποτελεί το πρώτο παράδειγμα στη βιβλιογραφία, ένωσης με νιτρίδο-γέφυρα όπου ο οργανικός υποκαταστάτης είναι κυκλικός. Σε διάλυμα η ένωση υδρολύεται ακαριαία. Η παραπάνω ένωση μπορεί να αποτελέσει μοντέλο για την μελέτη της δέσμευσης του αζώτου από βιομόρια στη φύση.

**ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΜΕ
ΤΟ ΑΜΙΝΟΞΥ L-ΚΥΣΤΕΙΝΗ**

Με εφόδιο την εμπειρία, αν και μικρή, που αποχτήσαμε σχετικά με την αλληλεπίδραση του βαναδίου με τον αμιδικό δεσμό, προσπαθήσαμε να προχωρήσουμε σε ένα επόμενο βήμα, που ήταν η σύνθεση βιομορίων.

Έγινε μια πρώτη προσπάθεια σύνθεσης ενώσεων του βαναδίου (III) με τα αμινοξέα σερίνη και κυστεΐνη. Ο συντακτικός τύπος των αμινοξέων φαίνεται στο σχήμα 15. Τα αμινοξέα αυτά μπορούν να δράσουν από μονοδοντικά ως και τριδοντικά, συμπλεκόμενα με ένα μεταλλοϊόν. Η σερίνη έχει ως άτομα δότες ένα άζωτο και δύο οξυγόνα, ενώ η κυστεΐνη άζωτο, οξυγόνο και θείο.

Η προσπάθεια παρασκευής των ενώσεων έγινε σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου, $\text{H}_2\text{L} = \text{L-σερίνη}$ και L-κυστεΐνη .

Με το αμινοξύ σερίνη δεν κατορθώσαμε να απομονώσουμε προϊόν, παρότι χρησιμοποιήθηκαν και άλλες συνθετικές πορείες.

Με το αμινοξύ κυστεΐνη απομονώσαμε την ένωση με τύπο: $\text{Na}[\text{V}(\text{L})_2]$. Η σύνθεση της ένωσης με αρχικό ιονισμό της κυστεΐνης και στοιχειομετρική αντίδρασή της με βανάδιο (III) σε διαλύτες μεθανόλη και νερό δεν είναι δυνατή. Αντίθετα απαιτείται περίσσεια αμινοξέος και ήπιες συνθήκες αντίδρασης.

Αυτό συμβαίνει γιατί η κυστεΐνη οξειδώνεται πολύ εύκολα σε κυστίνη εξαιτίας της ύπαρξης του ατόμου του θείου. Επίσης έχει αναφερθεί¹¹⁵ στη βιβλιογραφία ότι η κυστεΐνη συμπλέκεται με τα μεταλλοΐοντα χρώμιο (III) και μολυβδαίνιο (V) μέσω οξειδοαναγωγικών πορειών. Οι παραπάνω μηχανισμοί σύμπλεξης της κυστεΐνης δικαιολογούν την περίσσεια στην οποία θα πρέπει να βρίσκεται καθώς αντιδρά με μεταλλοΐοντα.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Τα φάσματα IR των υποκαταστατών και των ενώσεων, στη στερεά κατάσταση, εξετάζονται στην περιοχή $4000-200\text{ cm}^{-1}$ και συζητούνται με βάση τις αναμενόμενες συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων και των ισχυρότερων ταινιών οι οποίες ταυτοποιούνται.

Οι χαρακτηριστικές συχνότητες των οργανικών υποκαταστατών και των ενώσεων παρουσιάζονται στους πίνακες 6-16.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6

Φασματοσκοπικά δεδομένα υπέρυθρου από τα $4000-200\text{ cm}^{-1}$ για τους οργανικούς υποκαταστάτες Hcarca και Harca

Ερμηνεία	Hcarca	Harca
V (N-H)	3290 (s)	3285 (s)
V (C-H)φανυλ.	3050 (m)	3055 (m)
	3015 (m)	3020 (m)
V (C-H)αλειφ.	2910 (m)	2920 (m)
Αμίδιο I	1686 (vs)	1690 (vs)
Αμίδιο II	1590 (m)	1585 (m)
	1570 (m)	1568 (m)
Αμίδιο III	1320 (m)	1320 (m)
V (C-N)	1280 (m)	1282 (m)
Αμίδιο IV	778 (s)	780 (s)
	743 (s)	745 (s)
Αμίδιο V	689 (s)	690 (s)
δπυριδ.δακτ.εντός επ.	592 (s)	595 (s)
δπυριδ.δακτ.εκτός επ.	405 (s)	407 (s)

Οι κυριότερες απορροφήσεις των φασμάτων υπέρυθρου των ενώσεων του βαναδίου (III) με τους υποκαταστάτες Ηαrca και Ηcaρca παρουσιάζονται στον πίνακα 7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

Χαρακτηριστικά φασματοσκοπικά δεδομένα υπέρυθρου από τα 4000-200 cm^{-1} για τις ενώσεις [$\text{VCl}_2(\text{arca})$] και [$\text{VCl}_2(\text{carca})$]

Ερμηνεία	[$\text{VCl}_2(\text{arca})$]	[$\text{VCl}_2(\text{carca})$]
V (C-H)φαινυλ.	3050 (w)	3055 (w)
Αμίδιο I	1625 (s)	1628 (s)
V (C=N)	1588 (s)	1590 (s)
Αμίδιο II		
&	1360 (s)	1365 (s)
Αμίδιο III		
V (C-N)	1280 (s)	1281 (s)
Αμίδιο IV	750 (s)	752 (s)
Αμίδιο V	689 (m)	670 (m)
V (V-Cl)	330 (m)	332 (m)

Συγκρίνοντας τα IR φάσματα των ενώσεων με τα φάσματα IR των οργανικών υποκαταστατών (πίνακες 6 και 7), βλέπουμε ότι η

ταινία στα 3290 cm^{-1} που οφείλεται στην $\nu(\text{N-H})$ δεν υπάρχει στα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων του βαναδίου (III). Αυτό βέβαια είναι αναμενόμενο, γιατί (όπως πιστοποιήθηκε και κρυσταλλογραφικά με ακτίνες X) το αμιδικό άζωτο έχει αποπρωτονιωθεί και συμπλεχθεί με το μεταλλοϊόν. Οι ταινίες που οφείλονται στο αμίδιο II και αμίδιο III βλέπουμε πως έχουν αντικατασταθεί με μία ισχυρή ταινία στα 1360 cm^{-1} περίπου, που είναι χαρακτηριστική για τις ενώσεις των μεταλλοϊόντων με δευτεροταγή αποπρωτονιωμένα αμίδια¹¹⁶. Αυτή η μεταβολή είναι αναμενόμενη γιατί μετά από την αποπρωτονίωση του αμιδικού αζώτου δημιουργείται μια δόνηση τάσης που οφείλεται σε σχεδόν καθαρό δεσμό C-N. Επίσης όπως φαίνεται από τους ίδιους πίνακες, η ταινία που οφείλεται στο αμίδιο I έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες, περίπου $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$. Τέλος οι ταινίες στα 330 cm^{-1} οφείλονται στην $\nu(\text{V-Cl})$.

Οι κυριότερες απορροφήσεις των φασμάτων υπερύθρου των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV) με τους υποκαταστάτες Harc και Hcarca παρουσιάζονται στον πίνακα 8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8

Χαρακτηριστικά φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου από τα $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ για τις ενώσεις $[\text{VO}(\text{arca})]\text{Cl}$ και $[\text{VO}(\text{carca})]\text{Cl}$.

Ερμηνεία	$[\text{VO}(\text{arca})]\text{Cl}$	$[\text{VO}(\text{carca})]\text{Cl}$
$\nu(\text{C-H})_{\text{φ}}$	3070(w)	3085(w)

Αμιδίο I	1622(s)	1620(s)
V(C=N)	1600(s)	1595(s)
Αμιδίο II και Αμιδίο III	1379(s)	1383(s)
V(C-N)	1270(m)	1276(m)
Αμιδίο IV	780(m)	770(m)
Αμιδίο V	689(m)	690(m)
V(V-Cl)	326(m)	322(m)

Συγκρίνοντας τα φάσματα υπερώθρου των οργανικών μορίων και των ενώσεων του βαναδίου (IV) (πίνακες 6 και 8), παρατηρούμε πως η ταινία στα 3290 cm^{-1} που οφείλεται στην $\nu(\text{N-H})$ δεν εμφανίζεται στα φάσματα των ενώσεων του βαναδίου (IV), γεγονός που υποδηλώνει την αποπρωτονίωση του αμιδικού αζώτου και την σύμπλεξη του με το μεταλλοϊόν. Οι ταινίες που οφείλονται στο αμιδίο I και αμιδίο II έχουν αντικατασταθεί από την ισχυρή ταινία στα 1380 cm^{-1} περίπου, και όπως έχουμε αναφέρει είναι χαρακτηριστική για τις ενώσεις των μεταλλοϊόντων με δευτεροταγή αποπρωτονιωμένα αμίδια. Επίσης η ταινία που οφείλεται στο αμιδίο I μετατοπίζεται στις ενώσεις σε χαμηλότερες συχνότητες, περίπου $50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$. Τέλος η ταινία στα 320 cm^{-1} περίπου αποδίδεται στην $\nu(\text{V-Cl})$ ¹³⁵. Στον πίνακα 9 δίδονται οι συχνότητες απορρόφησης των ταινιών που οφείλονται στην $\nu(\text{V=O})$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9

Δονήσεις τάσεως του $V=0$ για τις ενώσεις του οξοβαναδίου (IV).

Ενώση	$\nu(V=0)$ (cm^{-1})
$[\text{VO}(\text{arca})]\text{Cl}$	970
$[\text{VO}(\text{carca})]\text{Cl}$	969

Οι κυριότερες απορροφήσεις των φασμάτων υπερύθρου των ενώσεων του βαναδίου (III), (IV) και (V) με τον οργανικό υποκαταστάτη Hrucas , καθώς και του υποκαταστάτη, δίδονται στους πίνακες 10 και 11.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10

Χαρακτηριστικά φασματοσκοπικά δεδομένα υπερύθρου από τα $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ για τις ενώσεις Hrucas , $[\text{VCl}_3(\text{Hrucas})(\text{CH}_3\text{CN})]$ και $[\text{VCl}_3(\text{Hrucas})(\text{Imid})]$

Ερμηνεία	Hrucas	$[\text{VCl}_3(\text{Hrucas})(\text{CH}_3\text{CN})]$	$[\text{VCl}_3(\text{Hrucas})(\text{Imid})]$
$\nu(\text{N-H})$	3255(m)	3250(m)	3250(m)
$\nu(\text{C}=\text{N})$		2315(m), 2300(m)	
$\nu(\text{C-H})_{\text{φ}}$	3100(w)	3100(w)	3100(w)
	3060(w)	3055(w)	3055(w)

Αμιδίο I	1679(s)	1648(s)	1646(s)
ν(πυριδ.)	1605(vs)	1600(s)	1600(s)
ν(NO ₂)	1600(s)	1595(s)	1595(s)
Αμιδίο II	1570(s)	1550(m)	1550(m)
Αμιδίο III	1335(s)	1328(m)	1328(m)
Αμιδίο IV	783(m)	747(m)	745(m)
Αμιδίο V	680(m)	660(m)	658(m)
Δονήσεις	1525(w)	1520(w)	1518(w)
των	1490(s)	1482(s)	1485(s)
δακτυλίων	1437(m)	1440(m)	1445(m)
	1417(m)		
ν(V-Cl)		408, 352(vs)	407, 355(vs)
		318(w)	320(w)

Συγκρίνοντας τα φάσματα του οργανικού υποκαταστάτη και των ενώσεων (πίνακας 10), βλέπουμε πως η ταινία στα 3250 cm⁻¹ περίπου εμφανίζεται και στα φάσματα των ενώσεων και αυτό δείχνει πως ο οργανικός υποκαταστάτης δεν έχει ενταχθεί από το αμιδικό άζωτο (όπως άλλωστε αυτό φαίνεται και από την μελέτη των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV) και (V) με τον ίδιο υποκαταστάτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X). Παρατηρούμε επίσης πως στο φάσμα του [VCl₃(Hpyca)(Imid)] απουσιάζουν οι

ταινίες στα 2315 και στα 2300 cm^{-1} που οφείλονται στην δόνηση τήσης του δεσμού C=N του μορίου του ακετονιτριλίου. Αυτό δείχνει πως το μόριο του ακετονιτριλίου αντικαταστάθηκε από το μόριο του ιμιδαζολίου. Οι ταινίες στην περιοχή από 410 έως 310 cm^{-1} οφείλονται στην $\nu(\text{V-Cl})$, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία¹¹⁸.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11

Χαρακτηριστικά φασματοσκοπικά δεδομένα υπερώθρου από τα 4000-200 cm^{-1} για τις ενώσεις $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})](\text{CH}_3\text{CN})$ (Α), $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})(\text{Imid})]$ (Β) και $[\text{VOCl}_3(\text{Hpyca})]$ (Γ).

Ερμηνεία	Ενώση Α	Ενώση Β	Ενώση Γ
$\nu(\text{N-H})$	3250(m)	3250(m)	3250(m)
$\nu(\text{C=N})$	2320(m) 2300(m)		
Αμίδιο I	1647(s)	1645(s)	1642(s)
$\nu(\text{NO}_2)$	1590(s)	1590(s)	1590(s)
Αμίδιο II	1560(m)	1552(m)	1548(m)
Αμίδιο III	1320(m)	1330(m)	1330(m)
Αμίδιο IV	745(m)	750(m)	750(m)

Αμιδίο V	653(m)	665(m)	665(m)
ν (πυριδίνης)	1598(vs)	1593(vs)	1595(vs)
ν (V-Cl)	343(vs) 300(m)	340(vs) 298(m)	403, 348(vs), 320(w)

Στα φάσματα IR των ενώσεων (πίνακας 11) φαίνεται καθαρά η ταινία που οφείλεται στην δόνηση ν (N-H) στα 3250 cm^{-1} . Αυτή η ταινία μας δείχνει ότι το οργανικό μόριο δεν έχει αποπρωτονιωθεί όπως αποδείχθηκε και από την μελέτη των ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η δόνηση της τάσης του Αμιδίου I (1640 cm^{-1} περίπου) έχει μετατοπιστεί χαμηλότερα σε σχέση με την εμφάνισή της στο οργανικό μόριο (1679 cm^{-1}). Αυτό σημαίνει ότι ο οργανικός υποκαταστάτης εντάσσεται με το αμιδικό οξυγόνο και έτσι με την ένταξη αυτή ο διπλός χαρακτήρας του δεσμού C=O μειώνεται. Η σχετικά μικρή μετατόπιση της δόνησης τάσης του Αμιδίου I ($<40\text{ cm}^{-1}$) σε σχέση με την αντίστοιχη μετατόπισή της στις ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) με τους υποκαταστάτες Hapca και Hcarca που εντάσσονται ισχυρά με το αμιδικό άζωτο, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο δεσμός του βαναδίου με το αμιδικό οξυγόνο είναι αρκετά ασθενέστερος σε σχέση με τον δεσμό του βαναδίου με το αμιδικό άζωτο. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν από την μελέτη των ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η σχετική ένταση της οξείας κορυφής στα 1599 cm^{-1} του υποκαταστάτη (που οφείλεται στους δεσμούς C-C και C-N του ετεροκυκλικού δακτυλίου) αυξάνεται με

την ένταξη του πυριδινικού αζώτου στις ενώσεις και μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερη συχνότητα¹¹⁷. Οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις τάσης του $\nu(\text{V}-\text{Cl})$ εμφανίζονται στην περιοχή $400-320 \text{ cm}^{-1}$. Οι τιμές αυτές αναφέρονται στην βιβλιογραφία για μη γεφυρωμένα χλωριόντα¹¹⁸. Σχετικά με τις κορυφές που οφείλονται στην δόνηση τάσης του δεσμού $\text{V}-\text{Cl}$, αυτές εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες στις ενώσεις του βαναδίου (V) σε σχέση με τις συχνότητες που εμφανίζονται στα φάσματα των ενώσεων του βαναδίου (IV), λόγω του μεγαλύτερου φορτίου του μεταλλοϊόντος¹¹⁸. Στο φάσμα της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca}) (\text{CH}_3\text{CN})]$ οι κορυφές στα 2320 και 2300 cm^{-1} οφείλονται στην $\nu(\text{C}=\text{N})$ του μορίου του ακετονιτριλίου που είναι ενταγμένο. Η κορυφή αυτή εξαφανίζεται στο φάσμα της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})(\text{Imid})]$ όπου το μόριο του ακετονιτριλίου έχει αντικατασταθεί με ένα μόριο ιμιδαζολίου. Η ένταξη του μορίου του ακετονιτριλίου ευνοείται από την διαθέσιμη έκτη θέση ένταξης που διαθέτει το βανάδιο στην οξοένωση του βαναδίου (IV) σε αντίθεση με την ένωση του οξοβαναδίου (V) που είναι ήδη εξαενταγμένο και έτσι στο φάσμα του δεν παρουσιάζεται ανάλογη κορυφή. Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι συχνότητες απορρόφησης των ταινιών που οφείλονται στην $\nu(\text{V}=\text{O})$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12

Δονήσεις τάσεως του δεσμού $V=O$ για τις ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) και (V) με τον οργανικό υποκαταστάτη Hrycan.

ΕΝΩΣΗ	$\nu(V=O)$ (cm^{-1})
$[\text{VOCl}_2(\text{Hrycan})(\text{CH}_3\text{CN})]$	975
$[\text{VOCl}_2(\text{Hrycan})(\text{Imid})]$	978
$[\text{VOCl}_3(\text{Hrycan})]$	987

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 12, ο δεσμός βαναδίου-οξυγόνου στις ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) είναι αρκετά ασθενής και η ταινία που οφείλεται στην $\nu(V=O)$ εμφανίζεται σε μικρότερες συχνότητες σε σχέση με την αντίστοιχη ταινία στο φάσμα της ένωσης του οξοβαναδίου (V). Σε αυτήν σαφώς ο δεσμός $V=O$ ισχυροποιείται και εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συχνότητα στο φάσμα IR της ένωσης. Στις δύο ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) η αλλαγή του μορίου του ακετονιτριλίου με το μόριο του ιμιδαζολίου δεν επιφέρει καμιά σημαντική μεταβολή στην συχνότητα της $\nu(V=O)$. Αυτό άλλωστε είναι αναμενόμενο, αφού και τα δύο μόρια είναι ουδέτερα και όπως ήδη έχουμε αναφέρει δεν μπορούν να αλλάξουν την ισχύ του δεσμού $V=O$.

Οι κυριότερες απορροφήσεις των φασμάτων υπερύθρου των

ενώσεων του βαναδίου (V) και (IV) με τον κυκλικό υποκαταστάτη H_2tmtaa παρουσιάζονται στους πίνακες 13, 14 και 15.

ΠΙΝΑΚΑΣ 13

Χαρακτηριστικά δεδομένα υπερύθρου από τα $4000-200\text{ cm}^{-1}$ για τις ενώσεις $[VO(tmmtaa)]BF_4$ και $[VO(tmtaa)]ClO_4$

ΕΡΜΗΝΕΙΑ	$[VO(tmtaa)]BF_4$	$[VO(tmtaa)]ClO_4$
$\nu(C-H)_{\text{φαιν.}}$	3040(w)	3020(w)
$\nu(C-H)_{\text{μεθ.}}$	2980(w)	2980(w)
Δονήσεις	1570(s)	1570(s)
Δακτυλίων	1520(m)	1520(s)
	1460(m)	1460(m)
$\delta H CH_{\text{ασυμ.}}$	1430(s)	1430(s)
$\delta H CH_{\text{συμμ.}}$	1380(m)	1385(m)
$\delta CH_{\text{δακτυλ.}}$	1200(w)	1200(w)
$\nu(C-N)$	1030(m)	1035(m)
$\nu(V-N)$	260(w)	260(w)

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 13, οι κορυφές για τις αντίστοιχες δονήσεις βρίσκονται σε παρόμοιες συχνότητες. Αυτό συμφωνεί με την δομή των ενώσεων, αφού το κατιονικό συγκρότημα, $[VO(tmtaa)]^+$, είναι το ίδιο και στις δύο ενώσεις. Διαφορετικές κορυφές αναμένονται για το ανιονικό τμήμα των ενώσεων. Αυτές εμφανίζονται στα $1065(\text{vs}, \text{b})\text{ cm}^{-1}$ για το ανιόν BF_4^- , $1095(\text{vs}, \text{b})$ για το ανιόν ClO_4^- , που είναι σύμφωνες με

τις αντίστοιχες τιμές συχνοτήτων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Στον πίνακα 14 δίδονται οι συχνότητες απορρόφησης των ταινιών που οφείλονται στην $\nu(V=O)$, των ενώσεων του οξοβαναδίου (V) καθώς και της ένωσης του οξοβαναδίου (IV).

ΠΙΝΑΚΑΣ 14

Δονήσεις τάσεων του δεσμού $V=O$ για τις ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) και (V).

ΕΝΩΣΗ	$\nu(V=O)$ (cm^{-1})
[VO(tmtaa)]	973
[VO(tmtaa)]BF ₄	988
[VO(tmtaa)]ClO ₄	988

Όπως πληροφορούμαστε από τον πίνακα 14, η συχνότητα απορρόφησης της ταινίας που οφείλεται στην $\nu(V=O)$ για την οξοένωση του βαναδίου (IV) είναι μικρότερη από την συχνότητα της αντίστοιχης ταινίας για τις οξοενώσεις του βαναδίου (V). Αυτό συμβαίνει, γιατί ο δεσμός $V=O$ στην ένωση [VO(tmtaa)] είναι ασθενέστερος σε σχέση με τις ενώσεις του οξοβαναδίου (V). Στις ενώσεις του οξοβαναδίου (V) ο δεσμός αυτός ισχυροποιείται, όπως φαίνεται και από τα βιβλιογραφικά δεδομένα για ενώσεις του οξοβαναδίου (V) με τετραδοντικούς, μη κυκλικούς υποκαταστάτες. Οι ενώσεις του οξοβαναδίου (IV)

και (V) με τον κυκλικό υποκαταστάτη H_2tmtaa αποτελούν το πρώτο ζεύγος πενταενταγμένων ενώσεων στην βιβλιογραφία, με την ίδια σφαίρα ένταξης που έχουμε στην διάθεσή μας για σύγκριση. Από την παραπάνω μελέτη των φασμάτων IR, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μήκος του δεσμού $V=O$ στις οξοενώσεις του βαναδίου (V) είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο μήκος του δεσμού $V=O$ στην οξοένωση του βαναδίου (IV). Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώθηκε και από την μελέτη της ένωσης $[VO(tmtaa)]BF_4$ με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, που έδειξε μια μικρή ελλάτωση του μήκους του δεσμού $V=O$ κατά 0.01 Å περίπου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 15

Χαρακτηριστικά δεδομένα υπερόθρου από 4000-200 cm^{-1} για την ένωση $[(\text{tmtaa})\text{V}-\text{N}-\text{V}(\text{tmtaa})]\text{BPh}_4$.

Ερμηνεία	$[(\text{tmtaa})\text{V}-\text{N}-\text{V}(\text{tmtaa})]\text{BPh}_4$
V(C-H)φανυλικό	3040 (w)
V(C-H)μεθυλ.ασύμ.	2960 (m)
V(C-H)μεθυλ.συμμετ.	2855 (m)
Δονήσεις δακτυλίων	1578 (m), 1524 (s), 1462 (vs)
$\delta\text{H}^{\wedge}\text{CH}$ συμ. (-CH ₃)	1422 (m)
$\delta\text{H}^{\wedge}\text{CH}$ ασύ. (-CH ₃)	1377 (vs)
V(V-N-V)	897 (s)
V(C-N)	1030 (m)

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα 15 τα φάσματα IR της ένωσης του βαναδίου (IV) και των οξοενώσεων του βαναδίου (V) παρουσιάζουν τις αναμενόμενες ομοιότητες. Η ταινία στα 897 cm^{-1} εμφανίζεται μόνο στην ένωση του βαναδίου (IV) και οφείλεται στην $\nu(\text{V}-\text{N}-\text{V})$, νιτρίδο-γέφυρα των δύο ατόμων του βαναδίου. Καμιά ταινία δεν παρουσιάζεται στην περιοχή των 950-1000 cm^{-1} για την παραπάνω ένωση και αυτό μας δείχνει ότι δεν υπάρχει δεσμός βαναδίου-οξυγόνου στην ένωση του βαναδίου (IV).

Οι κυριότερες απορροφήσεις του φάσματος IR της ένωσης του βαναδίου (III) με το αμινοξύ κυστεΐνη καθώς και του αμινοξέος, παρουσιάζονται στον πίνακα 16.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16

Χαρακτηριστικά δεδομένα υπερύθρου από τα $4000-200\text{ cm}^{-1}$ των ενώσεων L-cysteine και $\text{Na}[\text{V}(\text{L-cyst})_2]$.

ΕΡΜΗΝΕΙΑ	L-cysteine	$\text{Na}[\text{V}(\text{L-cyst})_2]$
$\nu(\text{-OH})$	3550(w)	-
$\nu(\text{N-H})$	3265(m)	3255(m)
$\nu(\text{S-H})$	2550(w)	-
$\nu(\text{C-N})$	1050(m)	1040(m)
$\nu(\text{-C=O})$	1760(s)	1700(m)
$\nu(\text{V-N})$	-	270(w)
$\nu(\text{V-S})$	-	350(w)

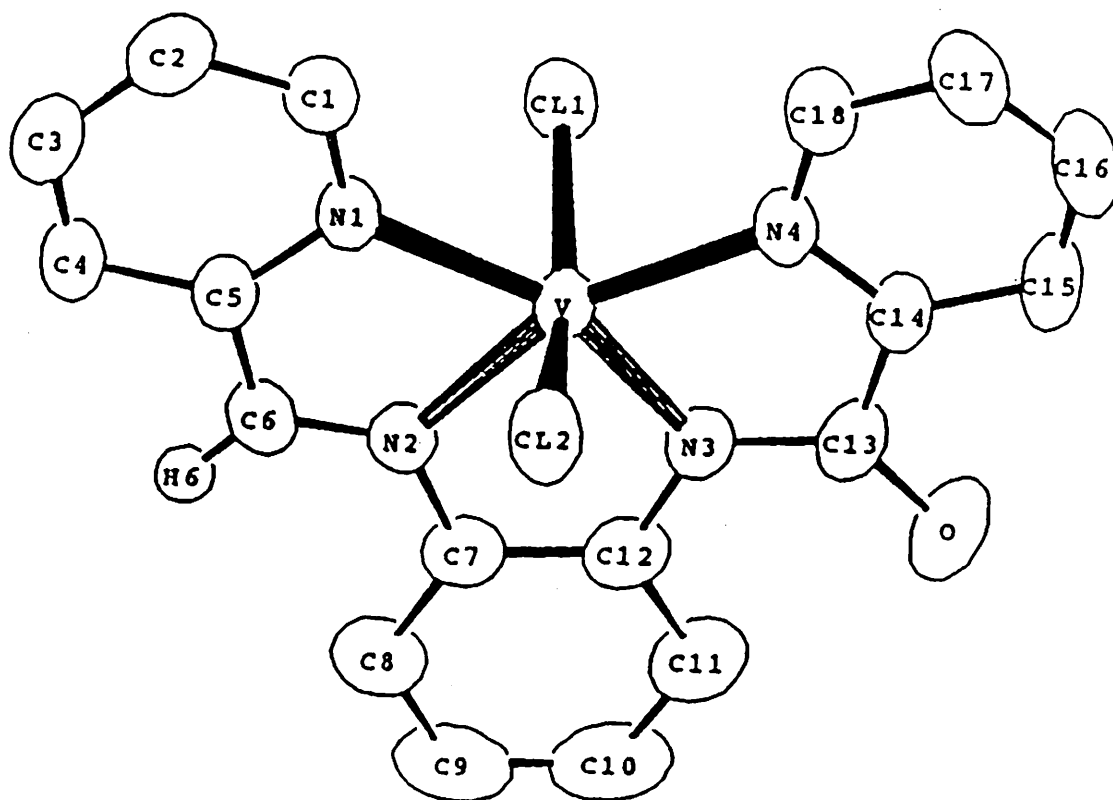
Όπως βλέπουμε από το φάσμα της ένωσης η ταινία που οφείλεται στην δόνηση τάσης $\nu(\text{O-H})$ απουσιάζει, γεγονός που υποδηλώνει την σύμπλεξη της καρβοξυλομάδας με το βανάδιο αφού αυτή ιονιστεί. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε με την παρατήρηση της απουσίας της ταινίας που οφείλεται στην $\nu(\text{S-H})$ στο φάσμα της ένωσης. Η ταινία που οφείλεται στην $\nu(\text{-NH}_2)$ εμφανίζεται στο φάσμα της ένωσης και άρα το άζωτο πιθανά να συμπλέκεται μέσω του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων που διαθέτει. Η μη εμφάνιση ταινιών στην περιοχή από 400 έως 210 cm^{-1} δηλώνει την απουσία δεσμού V-Cl.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III), (IV) ΚΑΙ (V) ΜΕ ΤΗΝ
ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[VCl_2(\text{carca})]$ φαίνεται στο σχήμα 20. Κρύσταλλοι της ένωσης κατάλληλοι για την μελέτη με ακτίνες Χ, σχηματίστηκαν με αργή ψύξη ενός κορεσμένου διαλύματος της ένωσης σε διάλυτη ακετονιτρίλιο. Η ένωση κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με σταθερά κυψελίδας $a=10.599(1) \text{ \AA}$, $b=13.998(1) \text{ \AA}$, $c=14.402(1) \text{ \AA}$, $\beta=98.65(1)^\circ$, $Z=4$ και $R_w=0.0335$.

Περιγραφή της δομής: Το περιβάλλον ένταξης του ατόμου του βαναδίου είναι ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο. Ο οργανικός υποκαταστάτης είναι σχεδόν επίπεδος. Το άτομο του βαναδίου αποκλίνει από το επίπεδο που ορίζουν τα άτομα δότες N(1), N(2), N(3) και N(4) κατά 0.031 \AA . Τα άτομα του χλωρίου βρίσκονται σε trans θέση και η γωνία που σχηματίζεται από τα Cl(1)-V-Cl(2) διχοτομείται από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άτομα του αζώτου του οργανικού υποκαταστάτη. Από τους τέσσερις δεσμούς βαναδίου-αζώτου, ο δεσμός του βαναδίου με το N(3), (που είναι το αμιδικό άζωτο), έχει το μικρότερο μήκος (είναι $1.982(2) \text{ \AA}$), που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για οκταεδρικές ενώσεις του βαναδίου (III). Αυτό βέβαια συμφωνεί με το γεγονός ότι το αποπρωτονιωμένο αμιδικό άζωτο είναι ένας πολύ ισχυρός σ-δότης. Λαμβάνοντας υπόψη τον Bernhardt και τους συνεργάτες του, μπορούμε να αποδώσουμε στον δεσμό του

βαναδίου με το αμιδικό άζωτο, χαρακτήρα διπλού δεσμού [V=N(3)], που πιθανόν οφείλεται στην μεταφορά ηλεκτρονιακού νέφους από το αποπρωτονιωμένο άζωτο στα d-τροχιακά του μεταλλοϊόντος. Τα μήκη των δεσμών του βαναδίου με τα N(1) και N(4) (που είναι τα πυριδινικά άζωτα) είναι 2.175(2) Å και 2.214(2) Å αντίστοιχα. Όπως βλέπουμε είναι σημαντικά μεγαλύτερα από το μήκος του δεσμού V-N(3) και διαφορετικά μεταξύ τους λόγω των διαφορετικών ατόμων trans που έχουν.



ΣΧΗΜΑ 20

Κρυσταλλική δομή της ένωσης [VC1₂(carca)]

Το N(1) βρίσκεται σε θέση trans με το N(3) και το N(4) σε θέση trans με το N(2). Το μήκος δεσμού του V-N(2) (το ιμινικό άζωτο), είναι 2.058(2) Å και συμφωνεί με τα άλλα μήκη δεσμών V-N που έχουν αναφερθεί για ενώσεις του βαναδίου (III) με βάσεις του Schiff¹¹⁹. Τα μήκη των δεσμών του βαναδίου με τα άτομα του Cl(1) και Cl(2) είναι, για τον δεσμό V-Cl(1) 2.340(1) Å και για τον δεσμό V-Cl(2) 2.313(1) Å και βρίσκονται μέσα στην περιοχή που έχει αναφερθεί για ενώσεις του βαναδίου (III) της ίδιας γεωμετρίας¹²⁰. Η μεταξύ τους διαφορά οφείλεται στην δημιουργία δεσμού υδρογόνου μεταξύ του ατόμου H(6) και του Cl(1), [C(6)-H(6) 0.91(3) Å, H(6).....Cl(1) 2.85(3) Å και C(6)-H(6).....Cl(1) 153(2)⁰].

ΠΙΝΑΚΑΣ 17

Επιλεγμένες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες (°)
της ένωσης του βαναδίου (III), [VCl₂(carca)]

Παράμετροι	[VCl ₂ (carca)]
V-Cl (1)	2.340 (1)
V-Cl (2)	2.313 (1)
V-N (1)	2.175 (2)
V-N (2)	2.058 (2)
V-N (3)	1.982 (2)
V-N (4)	2.124 (2)
N (1)-V-N (3)	75.9 (1)
N (2)-V-N (3)	79.4 (1)
N (3)-V-N (4)	79.0 (1)
N (1)-V-N (4)	125.6 (1)
N (1)-V-N (3)	155.3 (1)
N (2)-V-N (4)	158.3 (1)
Cl (1)-V-Cl (2)	159.8 (0)

β) Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων [VOCl₃(Hrycan)] και [VOCl₂(Hrycan)(CH₃CN)] φαίνονται στα σχήματα 21 και 22.

Κρύσταλλοι από την ένωση του οξοβαναδίου (V) πάρθηκαν με αργή ανάμιξη ενός διαλύματος τριχλωριούχου οξοβαναδίου σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο με ένα διάλυμα Hrycan σε ίδιο διαλύτη

Η ένωση κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, με σταθερές κυψελίδας $a=7.827(1) \text{ \AA}$, $b=15.740(2) \text{ \AA}$, $c=12.854(2) \text{ \AA}$, $\beta=101.50(1)^\circ$, $Z=4$ και $R_w=0.0499$.

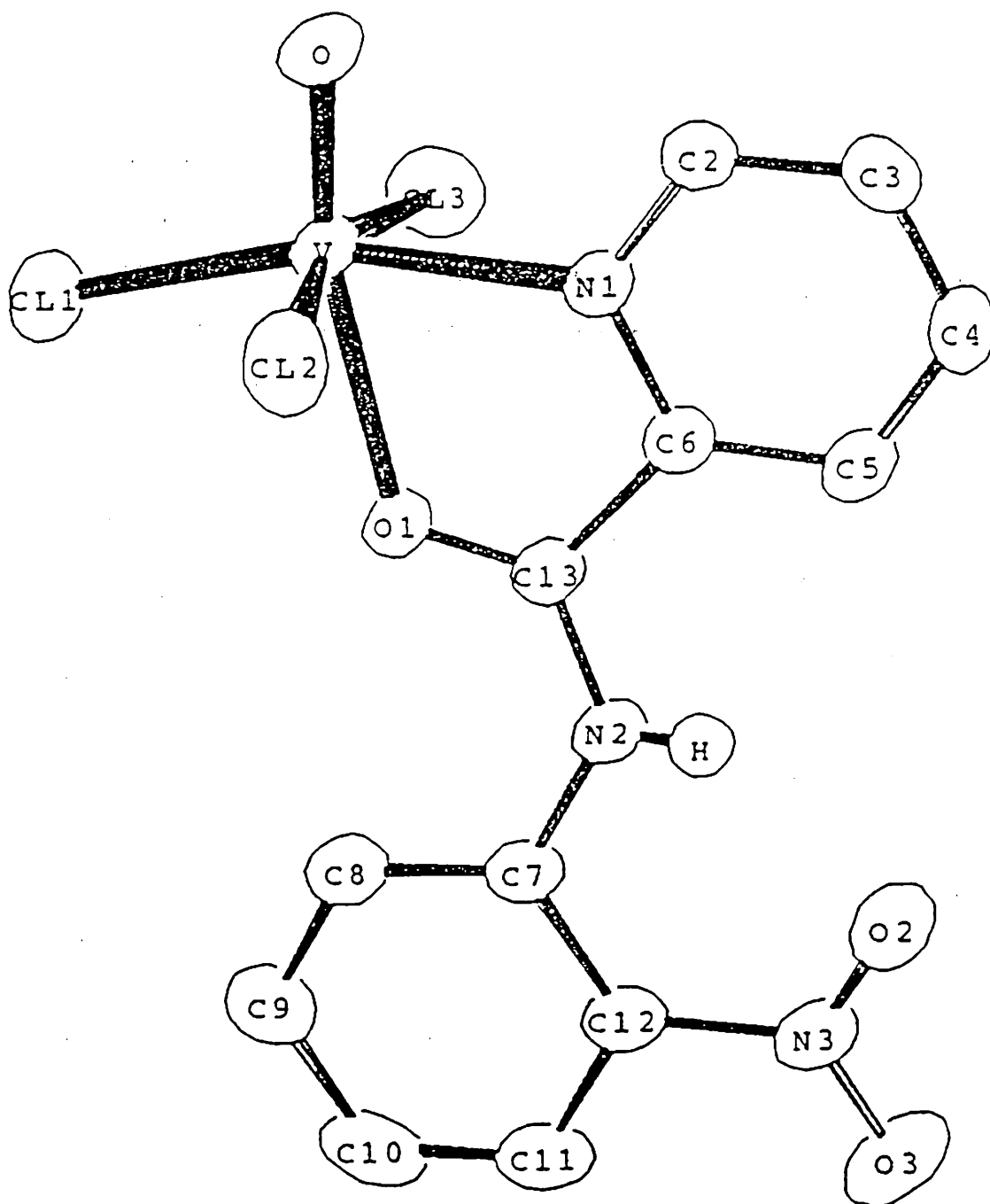
Οι κρύσταλλοι της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpyca})](\text{CH}_3\text{CN})$ σχηματίστηκαν με αργή ανάμιξη ενός διαλύματος διχλωροξοβαναδίου σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και ενός διαλύματος Hrpyca σε ίδιο διαλύτη. Η ένωση κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, με σταθερές κυψελίδας $a=11.0322(6) \text{ \AA}$, $b=12.0971(8) \text{ \AA}$, $c=14.1360(9) \text{ \AA}$, $\beta=100.48(1)^\circ$, $Z=4$ και $R_w=0.0453$.

Περιγραφή της δομής της ένωσης $[\text{VOCl}_3(\text{Hrpyca})]$: Το περιβάλλον ένταξης του ατόμου του βαναδίου είναι ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο. Ο οξο-υποκαταστάτης βρίσκεται σε trans-θέση με το αμιδικό οξυγόνο και τα τρία άτομα του χλωρίου καταλαμβάνουν τις ενδιάμεσες θέσεις. Η απόσταση μεταξύ του βαναδίου και του οξυγόνου στον δεσμό $\text{V}=\text{O}$ είναι $1.572(1) \text{ \AA}$ και συμφωνεί με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται για άλλες ενώσεις του οξοβαναδίου (V) με οκταεδρική γεωμετρία¹²¹. Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα βλέπουμε πως ένα ισχυρό trans-φαινόμενο παρατηρείται συχνά στις περισσότερες ενώσεις του οξοβαναδίου (IV) και (V), στις οποίες το ασθενέστερο άτομο δότης του ευκίνητου υποκαταστάτη βρίσκεται συνήθως σε θέση trans με τον οξο-υποκαταστάτη. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει και στην ένωση αυτή του οξοβαναδίου (V). Σε αυτήν έχουμε ένα δεσμό βαναδίου-αμιδικού οξυγόνου με μεγάλο μήκος [$2.214(1) \text{ \AA}$] που βρίσκεται σε trans-θέση με τον οξο-υποκαταστάτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 18

Επιλεγμένες ενδοατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες ($^{\circ}$)
της ένωσης $[\text{VOCl}_3(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$

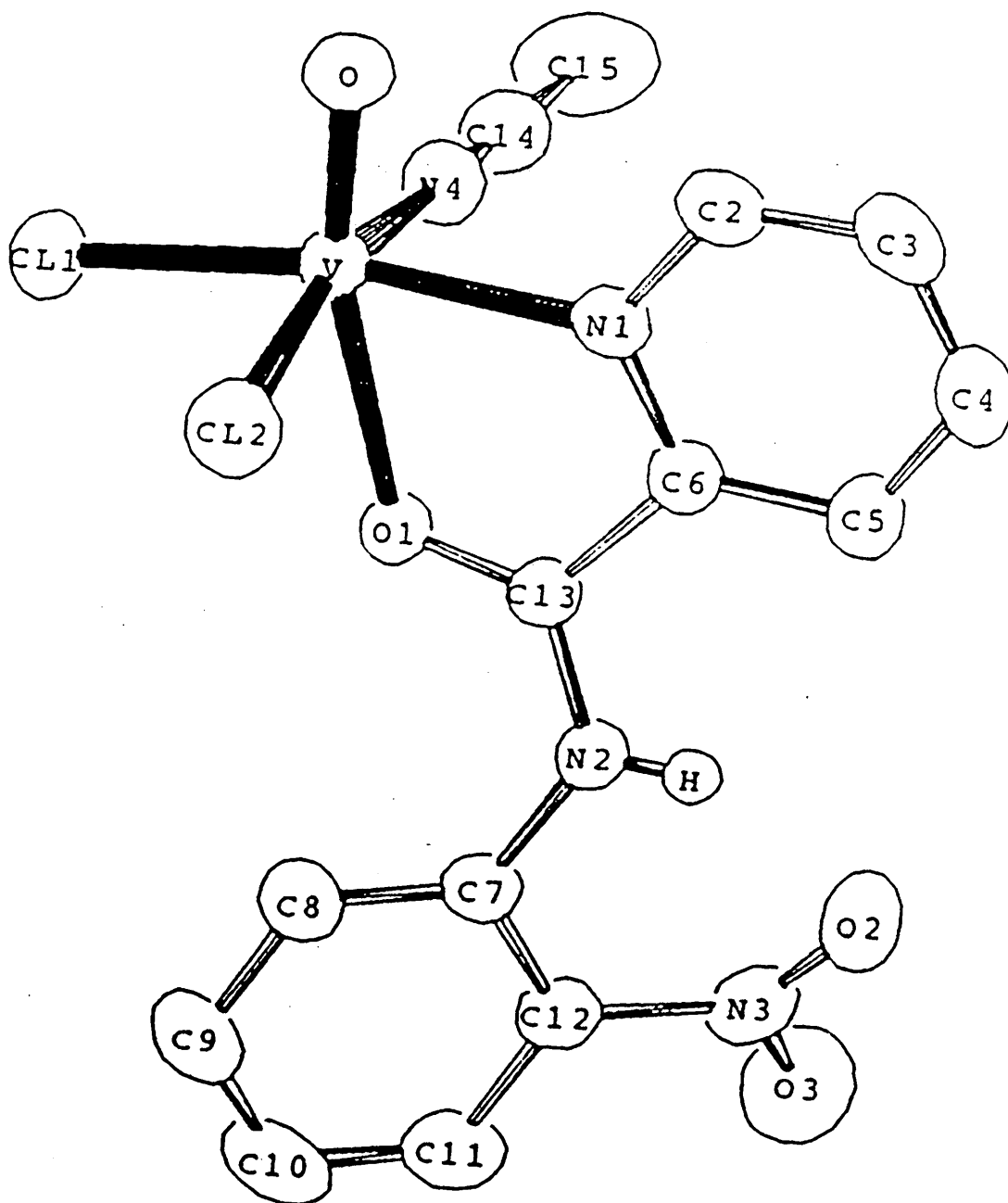
Παράμετροι	$[\text{VOCl}_3(\text{O}-\text{NO}_2)]$
V-Cl (1)	2.914 (1)
V-Cl (2)	2.272 (1)
V-Cl (3)	2.289 (1)
V-O	1.572 (1)
V-N (1)	2.160 (2)
V-O (1)	2.214 (1)
Cl (1)-V-Cl (2)	95.5 (1)
Cl (1)-V-Cl (3)	95.6 (1)
Cl (2)-V-Cl (3)	162.1 (1)
Cl (1)-V-O	103.3 (1)
Cl (2)-V-O	95.9 (1)
Cl (3)-V-O	95.2 (1)
Cl (1)-V-N (1)	162.9 (1)
Cl (2)-V-N (1)	82.0 (1)
Cl (3)-V-N (1)	83.3 (1)
O-V-N (1)	93.8 (1)
Cl (1)-V-O (1)	89.8 (1)
Cl (2)-V-O (1)	84.3 (1)
Cl (3)-V-O (1)	81.8 (1)
O-V-O (1)	166.8 (1)
N (1)-V-O (1)	73.1 (1)



ΣΧΗΜΑ 21 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[VOCl_3(Hrysap)]$

Η αμιδική ομάδα C(6) C(13) O(1) N(2) είναι επίπεδη. Η απόκλιση του ατόμου του βαναδίου από το επίπεδο της αμιδικής ομάδας είναι 0.03 \AA .

Περιγραφή της δομής της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hrucas})(\text{CH}_3\text{CN})]$: Η ένωση αυτή έχει παρόμοια δομή με την ένωση του οξοβαναδίου (V), αν αντί για το τρίτο άτομο χλωρίου θεωρήσουμε ένα άτομο αζώτου (από το ενταγμένο μόριο του ακετονιτριλίου). Η σύγκριση των δύο δομών των ενώσεων δείχνει ότι είναι παρόμοιες. Οι διαφορές τους εντοπίζονται στα μήκη των δεσμών του βαναδίου-οξυγόνου ($\text{V}=\text{O}$) και βαναδίου-χλωρίου ($\text{V}-\text{Cl}$), τα οποία ελαττώνονται στην ένωση του οξοβαναδίου (V). Συγκεκριμένα, το μήκος του δεσμού $\text{V}=\text{O}$ στην οξο-ένωση του βαναδίου (IV) είναι $1.587(1) \text{ \AA}$ και το μήκος του δεσμού $\text{V}-\text{Cl}$ από 2.336 \AA ελαττώνεται στα 2.252 \AA περίπου. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα μήκη των δεσμών $\text{V}-\text{O}$ αμιδ. και $\text{V}-\text{N}$ είναι σχεδόν τα ίδια και στις δύο ενώσεις, με μήκη δεσμού για τον δεσμό $\text{V}-\text{O}$ αμιδ. $2.214(1) \text{ \AA}$ στην ένωση του βαναδίου (V) και $2.206(1) \text{ \AA}$ στην ένωση του βαναδίου (IV), και για τον δεσμό $\text{V}-\text{N}$ είναι $2.160(1) \text{ \AA}$ και $2.162(2) \text{ \AA}$ αντίστοιχα. Τέλος στην ένωση του οξοβαναδίου (IV) έχουμε και κρυστάλλωση μισού μορίου ακετονιτριλίου στην ένωση.



ΣΧΗΜΑ 22

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})$

$(\text{CH}_3\text{CN})]$

ΠΙΝΑΚΑΣ 19

Επιλεγμένες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες (°) της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hrucasn})(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CN}$, οι οποίες σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του μετάλλου.

Παράμετροι	[VOCl ₂ (O-NO ₂) (CH ₃ CN) 0.5 CH ₃ CN
V-Cl (1)	2.325 (1)
V-Cl (2)	2.347 (1)
V-O	1.587 (1)
V-O (1)	2.206 (1)
V-N (1)	2.162 (2)
V-N (4)	2.110 (2)
Cl (1)-V- Cl (2)	94.5 (1)
Cl (1)-V- O	102.9 (1)
Cl (2)-V- O	99.9 (1)
Cl (1)-V- O (1)	92.7 (1)
Cl (2)-V- O (1)	83.9 (1)
O-V- O (1)	163.8 (1)
Cl (1)-V- N (1)	164.3 (1)
Cl (2)-V- N (1)	90.0 (1)
O-V- N (1)	91.2 (1)
O (1)-V- N (1)	72.8 (1)
Cl (1)-V- N (4)	87.5 (1)
Cl (2)-V- N (4)	164.7 (1)
O-V- N (4)	95.3 (1)
O (1)-V- N (4)	80.8 (1)
N (1)-V- N (4)	84.3 (1)

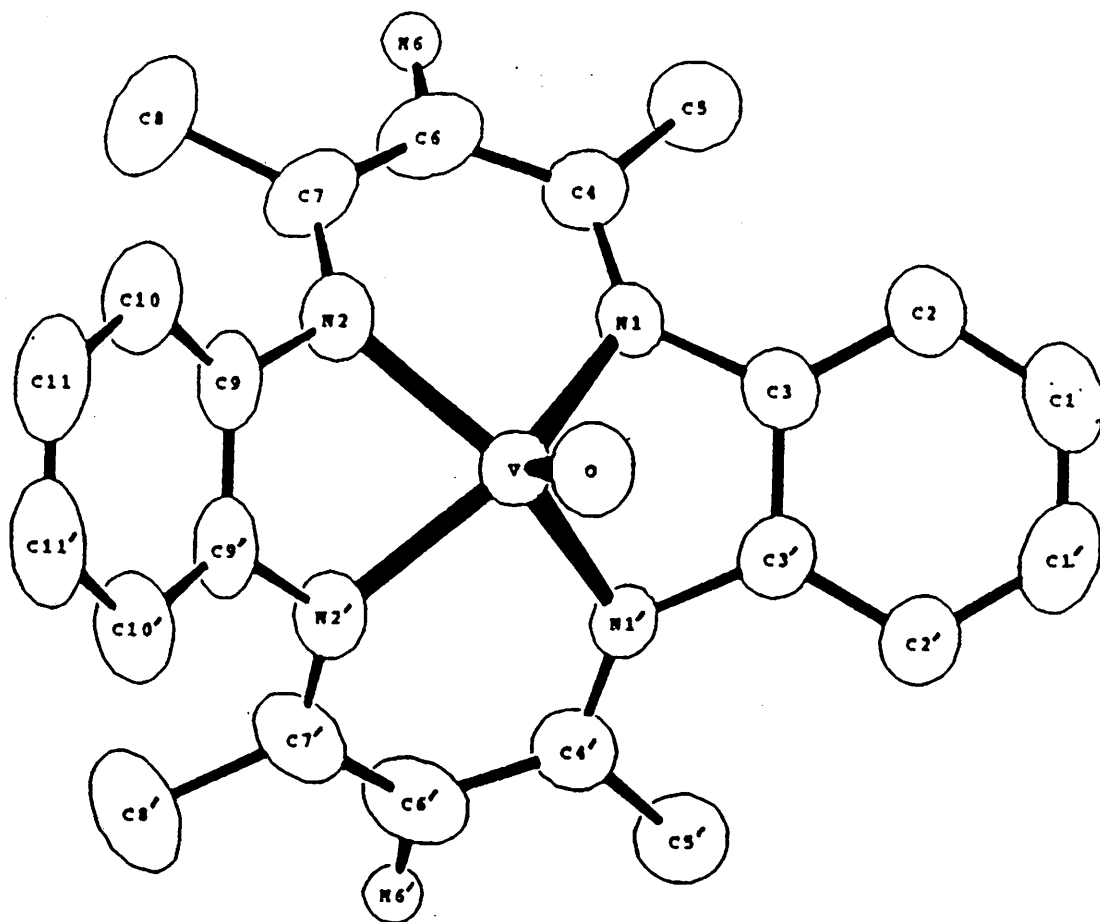
γ) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[VO(tmtaa)]BF_4$ φαίνεται στο σχήμα 23. Οι κρύσταλλοι της ένωσης σχηματίστηκαν με αέρια διάχυση αιθέρα σε ένα διάλυμα της ένωσης σε νιτρομεθάνιο. Η ένωση κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα με σταθερές κυψελίδας $a=10.331(1) \text{ \AA}$, $b=11.674(1) \text{ \AA}$, $c=18.155(1) \text{ \AA}$, $Z=4$ και $R_w=0.0694$.

Περιγραφή της δομής: Το περιβάλλον ένταξης του ατόμου του βαναδίου στο κατιόν $[VO(tmtaa)]^+$, είναι μια τετραγωνική πυραμίδα όπου ο οξο-υποκαταστάτης βρίσκεται στην κορυφή της και τα τέσσερα άτομα δότες του κυκλικού υποκαταστάτη στην βάση της. Το άτομο του βαναδίου αποκλίνει 0.053 \AA από το βασικό επίπεδο των τεσσάρων αζώτων (ατόμων δοτών του υποκαταστάτη), προς την πλευρά του οξο-υποκαταστάτη (σχήμα 24). Η απόσταση του δεσμού V-N κυμαίνεται από $1.971(3) \text{ \AA}$ μέχρι $1.972(3) \text{ \AA}$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 20

Επιλεγμένες ενδοατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες ($^{\circ}$) του συμπλόκου $[\text{VO}(\text{tmtaa})]\text{BF}_4$, οι οποίες σχετίζονται με την σφαίρα ένταξης του μετάλλου.

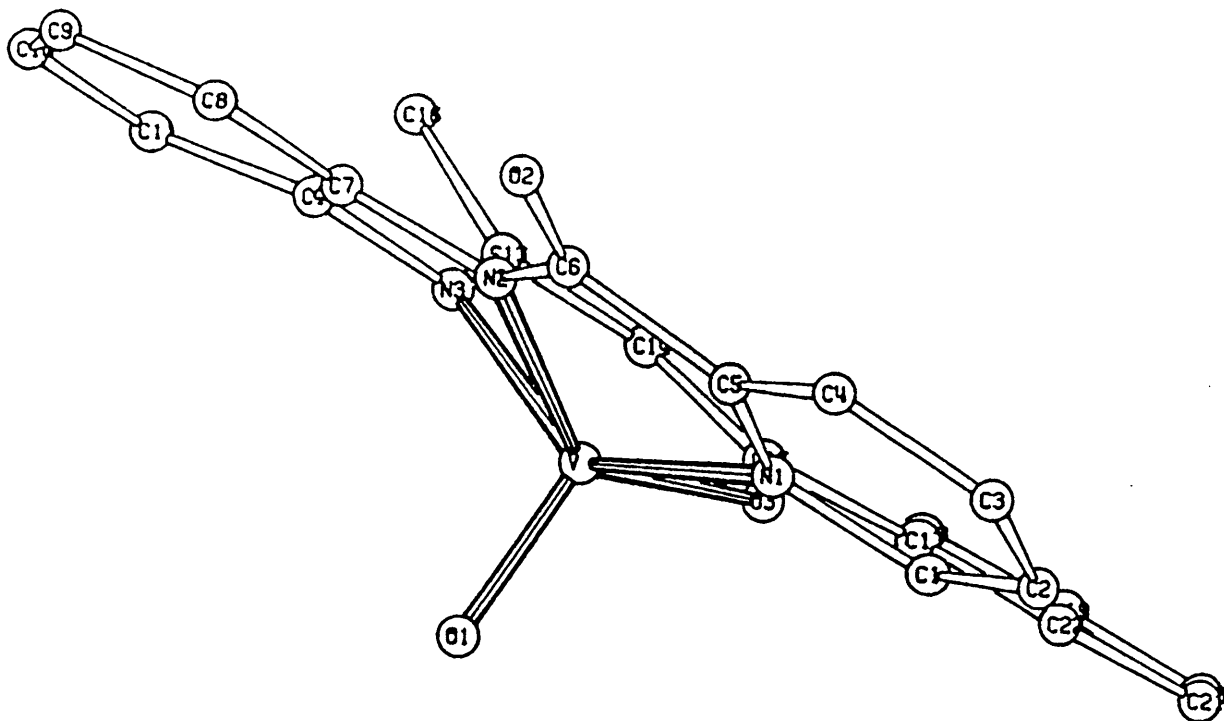
Παράμετροι	$[\text{VO}(\text{tmtaa})]\text{BF}_4$
V-O	1.597 (4)
V-N (1)	1.972 (3)
V-N (2)	1.971 (3)
N (1)-V-O	109.7 (1)
N (2)-V-O	109.0 (1)
N (2)-V-N (1)	86.8 (1)
N (1)-V-N (1')	80.7 (1)
N (2)-V-N (2')	80.5 (1)
N (1)-V-N (2')	141.3 (1)



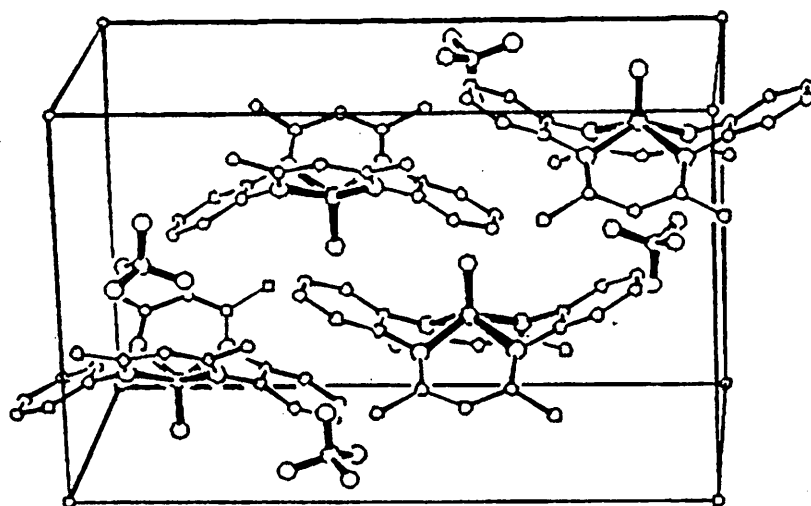
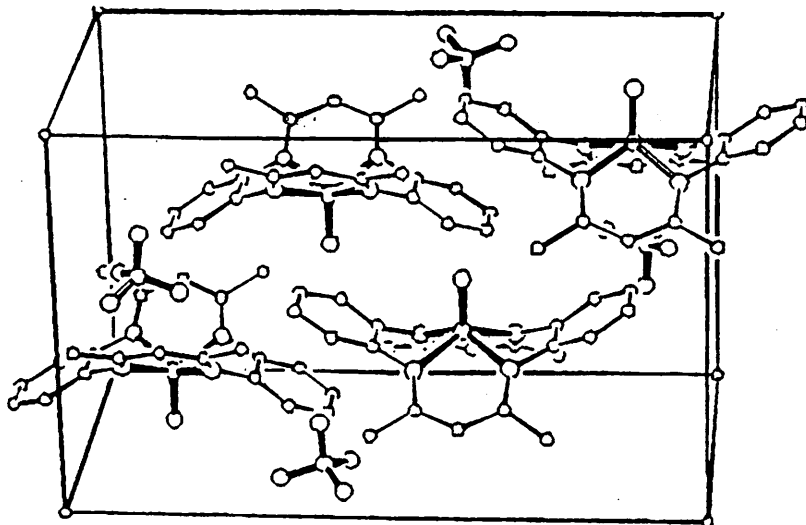
ΣΧΗΜΑ 23

Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[VO(tmtaa)]BF_4$

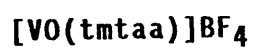
Το μήκος αυτό αποτελεί το πιο μικρό μήκος δεσμού V-N που έχει αναφερθεί για τις ενώσεις του οξοβαναδίου (V). Το μήκος του δεσμού βαναδίου-οξυγόνου (V=O) είναι 1.597 Å και βρίσκεται στην περιοχή 1.56-1.65 Å που έχει αναφερθεί για άλλες οξοενώσεις του βαναδίου (V)¹²¹. Ο υποκαταστάτης μοιάζει με μια σέλα και η διαμόρφωσή του αυτή στον χώρο οφείλεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις των βενζοϊκών δακτυλίων με τις μεθυλένο-ομάδες. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της στοιχειώδους κυφελίδας της ένωσης, το άτομο του βαναδίου είναι πενταενταγμένο (το ανιόν BF_4^- δεν εντάσσεται στο βαναδίο) (σχήμα 25). Έτσι η ένωση αυτή αποτελεί την πρώτη ευκαιρία για σύγκριση των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV και V), αφού οι ενώσεις $[\text{VO}(\text{tmtaa})]^{122}$ και $[\text{VO}(\text{tmtaa})]^+$ είναι το μοναδικό ζεύγος δομικά χαρακτηρισμένων ενώσεων του οξοβαναδίου (IV/V) με τον ίδιο αριθμό ένταξης¹²³. Συγκρίνοντας λοιπόν τις δομές των δύο ενώσεων, βλέπουμε ότι τα δύο μόρια είναι παρόμοια. Οι κύριες διαφορές τους εντοπίζονται στο διαφορετικό μήκος του δεσμού του βαναδίου-αζώτου (V-N) και στην απόκλιση του βαναδίου από το βασικό επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα άτομα του αζώτου. Ειδικότερα το μήκος του δεσμού V-N ελαττώνεται κατά 0.05 Å και η απόκλιση του βαναδίου από το βασικό επίπεδο ελαττώνεται κατά 0.03 Å, στην ένωση του οξοβαναδίου (V). Επίσης διαφορές υπάρχουν και στην διαμόρφωση του υποκαταστάτη στις δύο ενώσεις.



ΣΧΗΜΑ 24 Εικόνα της δομής της ένωσης $[VO(tmtaa)]BF_4$, όπου φαίνεται η απόκλιση του βαναδίου από το βασικό επίπεδο.



ΣΧΗΜΑ 25 Διάγραμμα της στοιχειώδους κυψελίδας της ένωσης



ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Τα πειράματα ηλεκτροχημείας έγιναν σε ένα Metrohm E614 Polarecord-VA-Scanner E612 το οποίο ήταν συνδεδεμένο με έναν καταγραφέα Houston 2000 XY. Ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ο δίσκος λευκοχρύσου και το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκοχρύσου και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν σύρμα λευκοχρύσου και ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου. Ως ηλεκτολύτες χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις Et_4NClO_4 και Bu_4NClO_4 , με συγκέντρωση 0.1 M.

Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ήταν 10^{-3} - 10^{-4} M. Όλα τα δυναμικά αναφέρονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (N.H.E) (χρησιμοποιήθηκε η ένωση αναφοράς φεροκένιο με 0.400 V vs N.H.E¹²⁴ και το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου). Για τον προσδιορισμό του αριθμού των ηλεκτρονίων στην πολαρογραφία, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Heyrovsky και Ilkovic¹²⁵,

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln(i_d/i)$$

όπου, $E_{1/2}$ (volts) το δυναμικό ημίσεως κύματος, R, F είναι σταθερές που ορίζονται από την βιβλιογραφία, T (Kelvin) η απόλυτη θερμοκρασία, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ενέχονται στην ηλεκτροχημική μεταβολή και i_d είναι το οριακό ρεύμα διάχυσης. Η αντιστρεπτότητα των πολαρογραφικών κυμάτων μελετάται με την συμπεριφορά κατά Nernst την οποία

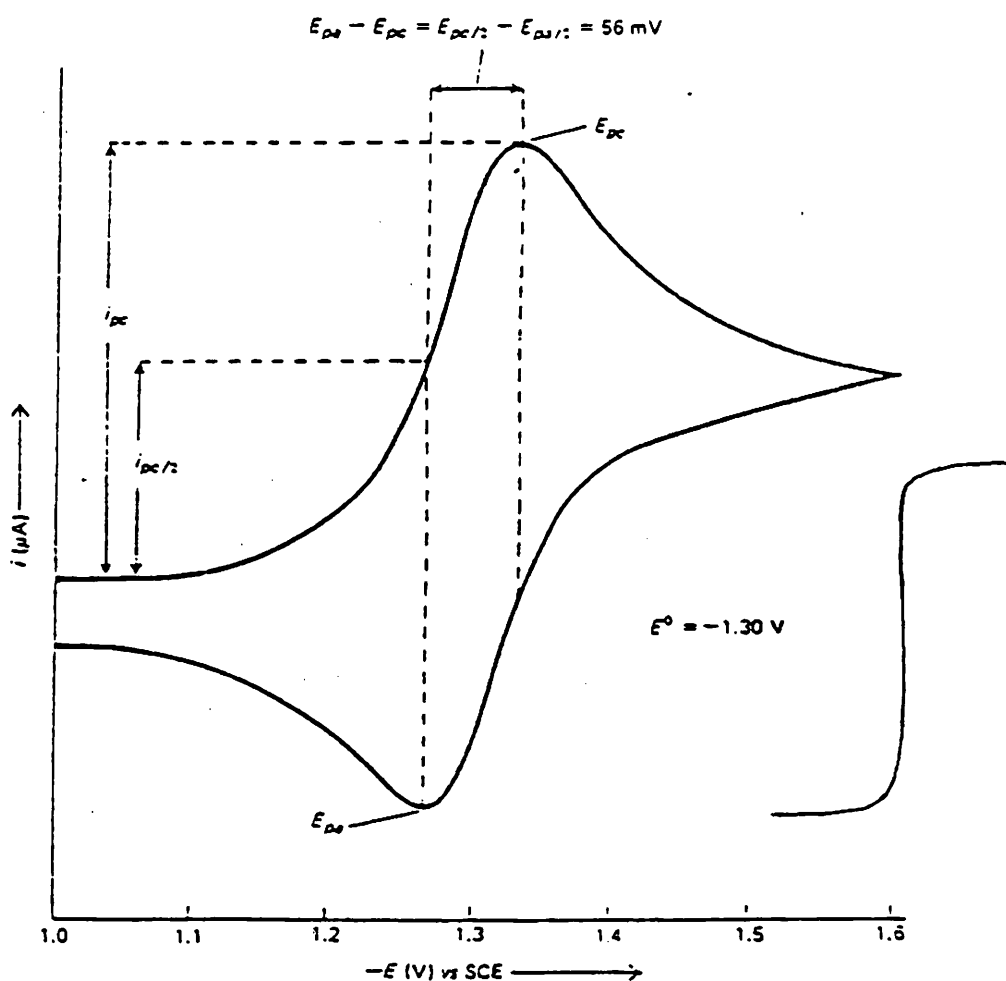
παρουσιάζουν. Για την μελέτη της αντιστρεπτότητας των ηλεκτροχημικών μεταβολών στην κυκλική βολταμετρία, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 126,127:

$$4i_p = 0.446 nFA (nFv/RT)^{1/2} D_0^{1/2} C_0$$

όπου, n είναι η ταχύτητα σάρωσης, A είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, D_0 είναι η σταθερά διάχυσης και C_0 είναι η συγκέντρωση της ένωσης. Για να έχουμε αντιστρεπτή μεταβολή θα πρέπει το ρεύμα της κορυφής να μεταβάλλεται ανάλογα με την τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας σάρωσης. Επίσης θα πρέπει η διαφορά δυναμικού (ΔE_p) μεταξύ της καθοδικής και της ανοδικής κορυφής ρεύματος να είναι 59 mV και ο λόγος του καθοδικού (i_{pc}) ως προς το ανοδικό ρεύμα (i_{pa}) να είναι ίσος με την μονάδα. Στο σχήμα 26 παρουσιάζεται ένα ζεύγος κορυφών μιας τυπικής κυκλικής βολταμετρίας για μια αντιστρεπτή μεταβολή ενός ηλεκτρονίου, όπου φαίνονται τα κυριότερα μεγέθη. Επίσης στο ίδιο σχήμα δίνεται και η πολαρογραφία μιας αντιστρεπτής, ενός ηλεκτρονίου ηλεκτροχημικής μεταβολής.

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές [128-130] με τις οποίες μελετήθηκαν οι ενώσεις του βαναδίου είναι η κυκλική βολταμετρία και η πολαρογραφία. Οι δύο αυτές τεχνικές μας δίνουν πληροφορίες για την θερμοδυναμική σταθερότητα των ενώσεων, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν σε διάλυμα. Επίσης μας δίνουν πληροφορίες για την αντιστρεπτότητα των μεταβολών οξειδοαναγωγής και για τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από και προς τα ηλεκτρόδια.

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές χρησιμοποιούνται και για την παρασκευή νέων ενώσεων. Αυτό μπορεί να γίνει π.χ με ηλεκτρόλυση μιας ένωσης στο αντίστοιχο δυναμικό αναγωγής ή οξειδωσής της. Έτσι μπορούμε να συνθέσουμε ασταθείς ενώσεις των οποίων τα δυναμικά αναγωγής είναι πολύ χαμηλά και τα δυναμικά οξειδωσής μεγάλα και να τις μελετήσουμε ηλεκτροχημικά.



ΣΧΗΜΑ 26 Η κυκλική βολταμετρία και πολαρογραφία μιας αντιστρεπτής μεταβολής, ενός ηλεκτρονίου.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά μιας ένωσης ενός μεταλλοϊόντος μπορεί να συγκριθεί και με τις διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί το μεταλλοϊόν σε ένα βιομόριο. Αυτό γίνεται γιατί τα μεταλλοϊόντα μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές μεταβολές¹³¹.

**Α. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (ΙΙΙ) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑ-
ΤΑΣΤΑΤΕΣ H_{carca} ΚΑΙ H_{arca} .**

Οι ενώσεις $[VCl_2(carca)]$ και $[VCl_2(arca)]$ αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα στη βιβλιογραφία, ενώσεων στις οποίες το βανάδιο συμπλέκεται με το αμιδικό, αποπρωτονιωμένο, άζωτο του υποκαταστάτη.

Η ηλεκτροχημική μελέτη των ενώσεων έγινε με την βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Η πολαρογραφία δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί λόγω της παρουσίας των ατόμων του χλωρίου στις ενώσεις.

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζονται στον πίνακα 21.

ΠΙΝΑΚΑΣ 21

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	$E_{1/2Y}$ (V)
$[VCl_2(carca)]$	CH_3OH	-0.40	————	-0.40
	CH_3CN	-0.61	————	-0.61
			+1.04	+1.04
	CH_2Cl_2	-0.75	————	-0.75

[VC1 ₂ (arca)]	CH ₃ OH	-0.52	————	-0.52
	CH ₃ CN	-0.77	————	-0.77
		————	+1.05	+1.05
	CH ₂ Cl ₂	-0.88	————	-0.88
			+1.15	+1.15

Όλα τα δυναμικά στον πίνακα 16 είναι εκφρασμένα σε σχέση με το κανονικό δυναμικό υδρογόνου (N.H.E).

ΒΗ διαφορά δυναμικού $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$ με ταχύτητα σάρωσης 100 mV sec⁻¹.

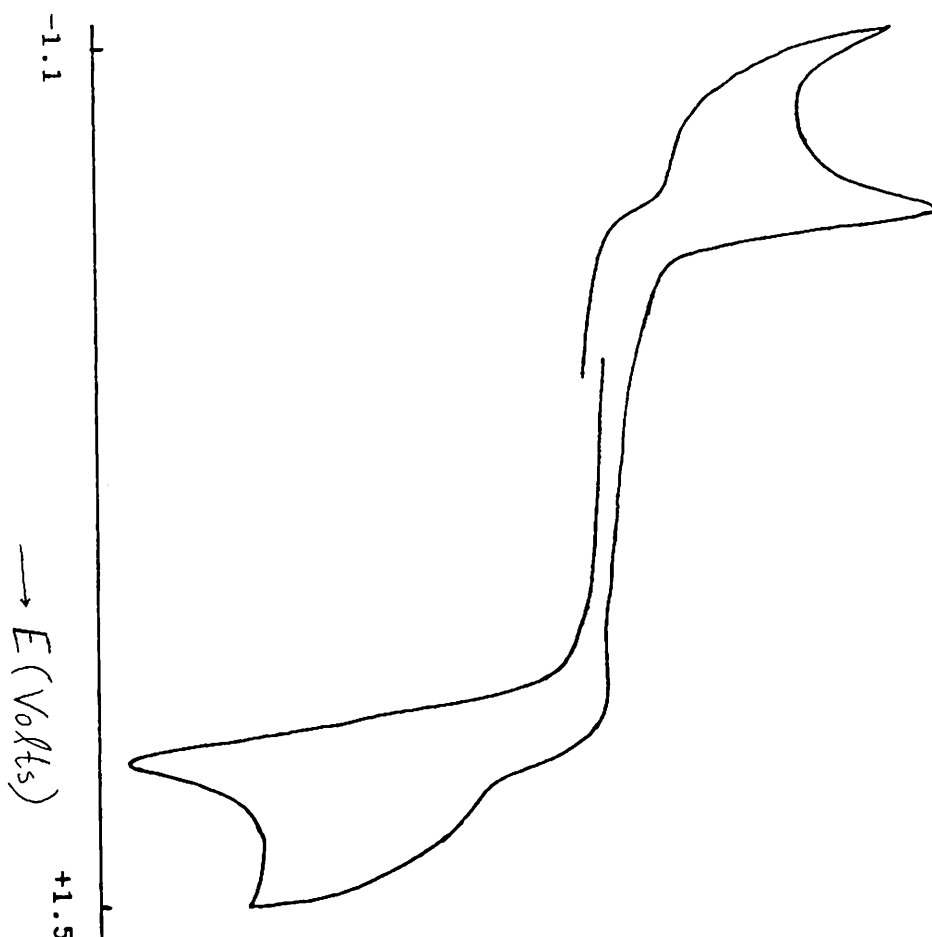
ΥΟΙ τιμές των $E_{1/2}$ κανονικών δυναμικών αναγωγής υπολογίστηκαν από τον τύπο: $E_{1/2} = 0.5 (E_{pc} - E_{pa})$, από τις τιμές της κυκλικής βολταμετρίας.

Στα σχήματα 27 και 28 φαίνονται οι κυκλικές βολταμετρίες των ενώσεων [VC1₂(carca)] και [VC1₂(arca)] αντίστοιχα.

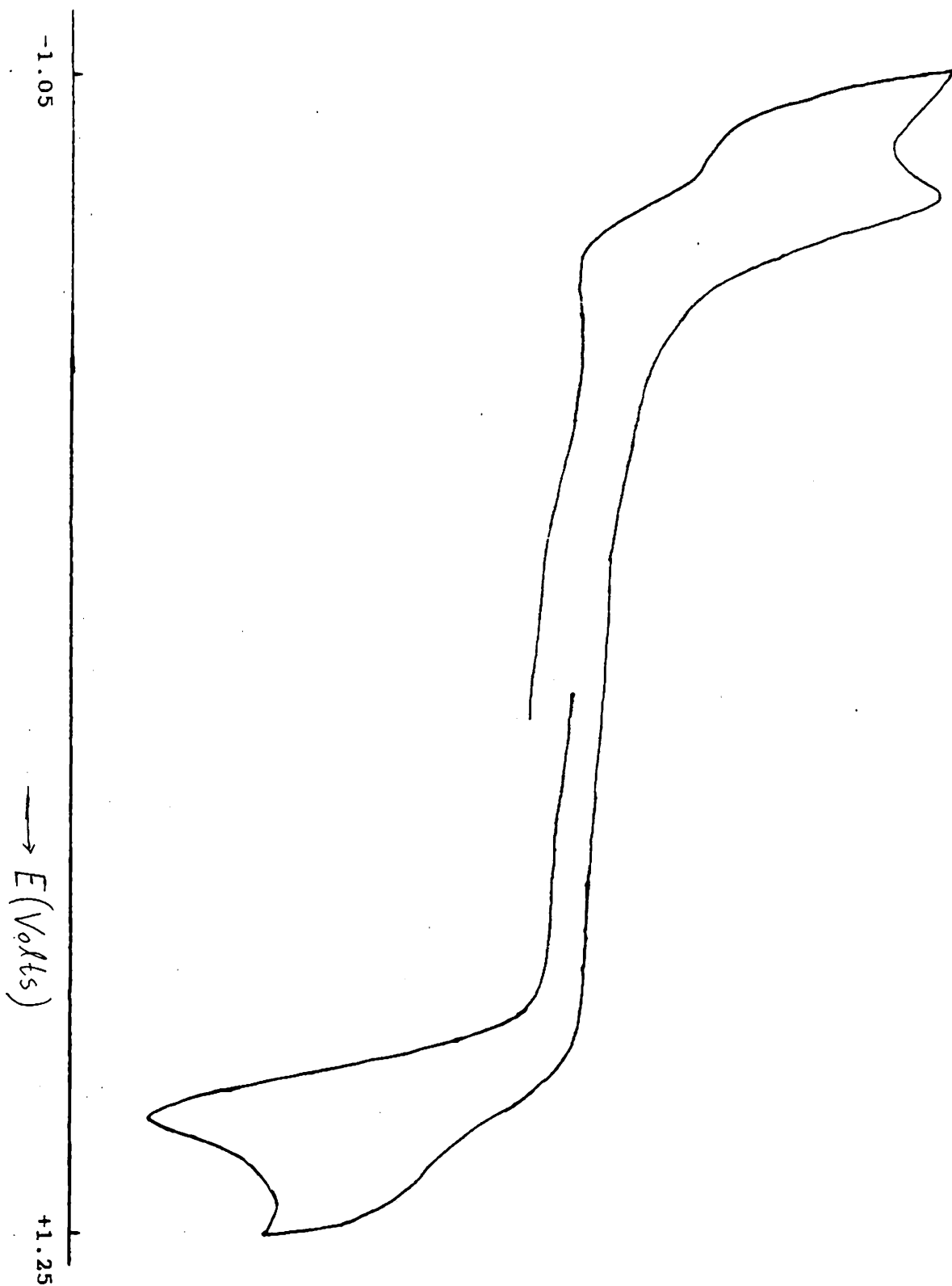
Όπως βλέπουμε από το σχήμα 27, η ένωση [VC1₂(carca)] παρουσιάζει μια μη αντιστρεπτή αναγωγή σε δυναμικό -0.4 V σε διαλύτη μεθανόλη, -0.61 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, και -0.75 V σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Όμοια είναι και η συμπεριφορά της ένωσης [VC1₂(arca)] όπως φαίνεται από το σχήμα 28. Παρουσιάζει μια μη αντιστρεπτή αναγωγή σε δυναμικό -0.52 V σε διαλύτη μεθανόλη, -0.71 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και -0.88 V σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Παρατηρώντας τα δυναμικά στα οποία λαμβάνει χώρα η αναγωγή των δύο ενώσεων στους αντίστοιχους διαλύτες, μπορούμε να συμπεράνουμε, πως όσο ο διαλύτης γίνεται πολικότερος τόσο το δυναμικό αναγωγής γίνεται μικρότερο. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοδυναμικά σταθερότερη οξειδωτική βαθμίδα είναι του βαναδίου (III), η οποία σταθεροποιείται περισσότερο σε πολικούς διαλύτες.



ΣΧΗΜΑ 27 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VCl_2(\text{carca})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΑΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.



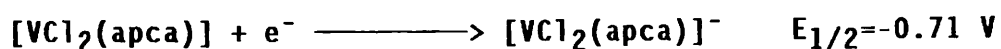
ΣΧΗΜΑ 28 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VCl}_2(\text{apca})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΑΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

Επίσης, η απουσία οξειδωσης των ενώσεων μέχρι δυναμικού +0.90 V επιβεβαιώνει την εκτίμηση πως η θερμοδυναμικά σταθερότερη βαθμίδα είναι η +3.

Η οξειδωση στην περιοχή δυναμικού από (+1.00 - +1.15) που εμφανίζεται στις κυκλικές βολταμετρίες των ενώσεων, οφείλεται στην οξειδωση του χλωρίου. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τις τιμές των δυναμικών οξειδωσης του χλωρίου που αναφέρονται στην βιβλιογραφία καθώς επίσης και με ηλεκτροχημική μελέτη μιας ένωσης που περιείχε χλώριο, όπως η ένωση του χλωριούχου νατρίου. Οξειδωση της ένωσης, αλλά και μίγματος αυτής με την ένωση του βαναδίου, έδωσε μια κορυφή στην παραπάνω περιοχή δυναμικών και έντασης ανάλογης με την συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στο μίγμα.

Η κυκλική βολταμετρία των υποκαταστατών Hcarca και Harca σε ένα εύρος δυναμικού από -1.9 V έως +1.6 V σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, από -2.0 V έως +1.6 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και από -0.7 V έως +0.8 V σε διαλύτη μεθανόλη, δεν παρουσίασε καμιά οξειδοαναγωγή που πιθανόν να οφειλόταν στα οργανικά μόρια.

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να προτείνουμε τις παρακάτω ηλεκτροχημικές εξισώσεις για τις ενώσεις $[VC1_2(carca)]$ και $[VC1_2(arca)]$:



Οι τιμές $E_{1/2}$ αναφέρονται σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Από τα παραπάνω ηλεκτροχημικά δεδομένα συμπεραίνουμε πως η πιο σταθερή θερμοδυναμικά οξειδωτική βαθμίδα είναι η +3, η οποία δύσκολα μπορεί να αναχθεί περαιτέρω στην +2.

Β. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ Hcarca ΚΑΙ Harca.

Η ηλεκτροχημική μελέτη των κατιονικών συγκροτημάτων $[\text{VO}(\text{carca})]^+$ και $[\text{VO}(\text{arca})]^+$ έγινε με την τεχνική της πολαρογραφίας και της κυκλικής βολταμετρίας.

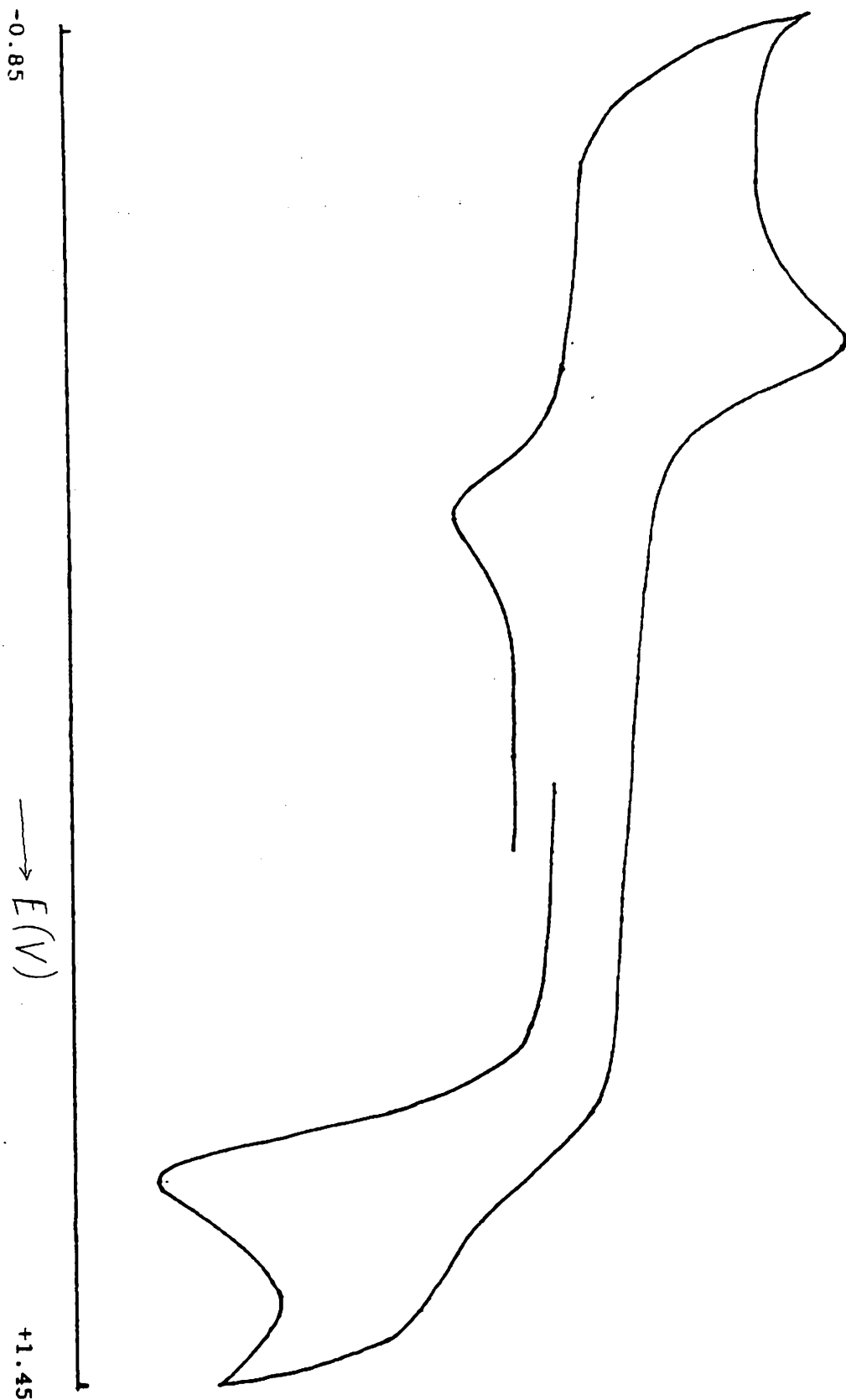
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας δίδονται στον πίνακα 22.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22

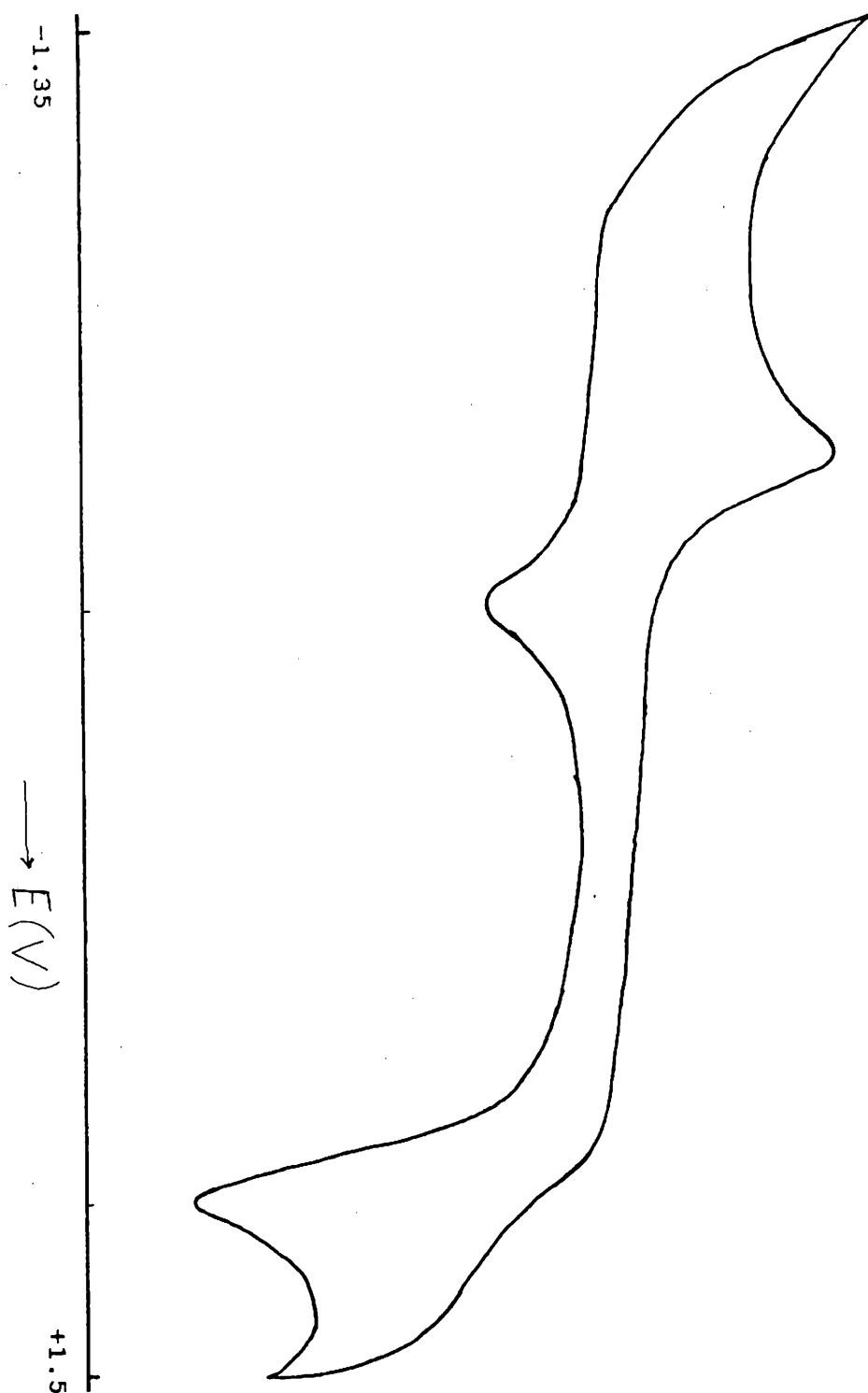
ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E(mV)$
$[VO(carca)]^+$	CH_3CN	-0.310	-0.040	-0.175	270
			+1.080	+1.080	
$[VO(arca)]^+$	CH_3CN	-0.400	-0.120	-0.260	280
			+1.150	+1.150	

Στα σχήματα 29 και 30 παρουσιάζονται οι κυκλικές βολταμετρίες των κατιονικών συγκροτημάτων $[VO(carca)]^+$ και $[VO(arca)]^+$ αντίστοιχα.

Όπως βλέπουμε από το σχήμα 29, το κατιόν $[VO(carca)]^+$ παρουσιάζει μια μη αντιστρεπτή αναγωγή σε δυναμικό -0.175 V και επίσης μια μη αντιστρεπτή οξειδωση σε δυναμικό +1.08 V. Τα αντίστοιχα δυναμικά των οξειδοαναγωγών για το κατιόν $[VO(arca)]^+$ είναι -0.260 V και +1.15 V αντίστοιχα.

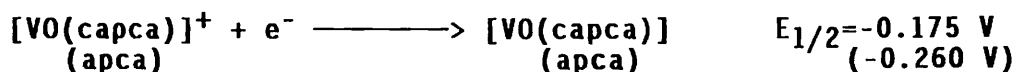
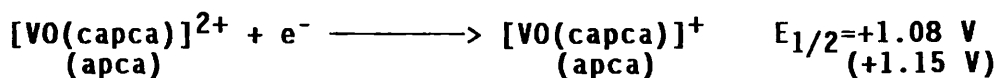


ΣΧΗΜΑ 29 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VO}(\text{capca})]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΑΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.



ΣΧΗΜΑ 30 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VO}(\text{arca})]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΛΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

Οι οξειδoαναγωγές των δύο συγκροτημάτων μπορούν να αποδοθούν με τις παρακάτω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



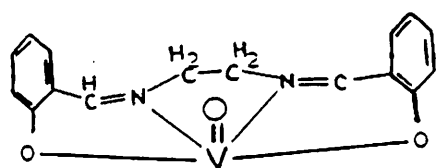
Όπως βλέπουμε από τις τιμές των δυναμικών, η θερμοδυναμικά πιο σταθερή βαθμίδα των ενώσεων είναι η +3, που άλλωστε αναμενόταν, αφού ο οργανικός υποκαταστάτης με (-1) φορτίο σταθεροποιεί περισσότερο τις χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες του μεταλλοϊόντος.

Παρακάτω δίδονται, στον πίνακα 23, ηλεκτροχημικά δεδομένα γνωστών ενώσεων του οξοβαναδίου (IV).

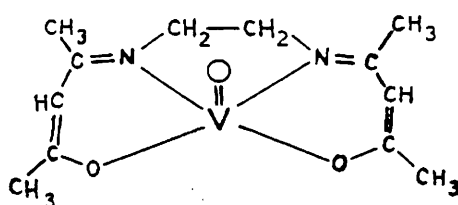
ΠΙΝΑΚΑΣ 23

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$E_{1/2}$
$[\text{VO}(\text{salen})]$	CH_3CN	- +0.43	-1.66 +0.50	- +0.47
$[\text{VO}(\text{acacen})]$	CH_3CN	- +0.51	-1.83 +0.58	- +0.54
$[\text{VO}(\text{pycac})]$	CH_3CN	-1.58 +0.78	-1.51 +0.86	-1.54 +0.82
$[\text{VO}(\text{pycbac})]$	CH_3CN	-1.46 +0.82	-1.39 +0.90	-1.43 +0.86

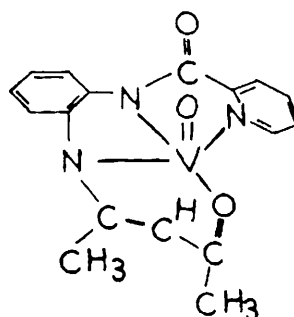
Συγκρίνοντας τα δυναμικά των γνωστών ενώσεων του οξοβαναδίου (IV), της ίδιας γεωμετρίας, με αυτά των ενώσεων που μελετήθηκαν ηλεκτροχημικά στην παρούσα εργασία (πίνακας 22), παρατηρούμε ότι με την αύξηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου στο πεδίο του υποκαταστάτη, σταθεροποιείται περισσότερο η υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα του μεταλλοϊόντος, δηλαδή η +5. Χαρακτηριστικά, στις ενώσεις [VO(salen)] και [VO(acacen)], που οι υποκαταστάτες έχουν -2 φορτίο αλλά και άτομα δότες δύο οξυγόνα (σχήμα 31), το δυναμικό αναγωγής [V(V) σε V(IV)] είναι περίπου +0.5 V, δηλαδή 0.4 V μικρότερο από τα μόρια στα οποία ο υποκαταστάτης έχει ως άτομα δότες τρία άζωτα και ένα οξυγόνο. Όταν ο υποκαταστάτης έχει φορτίο (-1) και άτομα δότες τέσσερα άζωτα, τότε η οξειδωση είναι μη αντιστρεπτή και σε δυναμικό, μεγαλύτερο κατά 0.6 V από το αντίστοιχο της ένωσης [VO(acacen)]. Βέβαια η αύξηση των ατόμων αζώτου στο πεδίο του υποκαταστάτη και η ελάττωση του φορτίου του, έχει ως αποτέλεσμα και την ευκολότερη αναγωγή των αντίστοιχων ενώσεων του οξοβαναδίου (IV)¹³². Έτσι, ενώ η ένωση [VO(salen)] ανάγεται σε δυναμικό -1.66 V και η ένωση [VO(ρycac)] σε δυναμικό -1.51 V, οι ενώσεις [VO(carca)]⁺ και [VO(arca)]⁺ ανάγονται ευκολότερα σε πολύ υψηλότερο δυναμικό (-0.2 V περίπου).



[VO(salen)]



[VO(acacen)]



[VO(pycac)]

ΣΧΗΜΑ 31 ΕΙΚΟΝΕΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΓΝΩΣΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΞΕΒΑΝΑ-
ΔΙΟΥ (IV).

Γ. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΚΟ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ Hrycan.

Γ1. Η ΕΝΩΣΗ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V), [VOCl₃(Hrycan)]

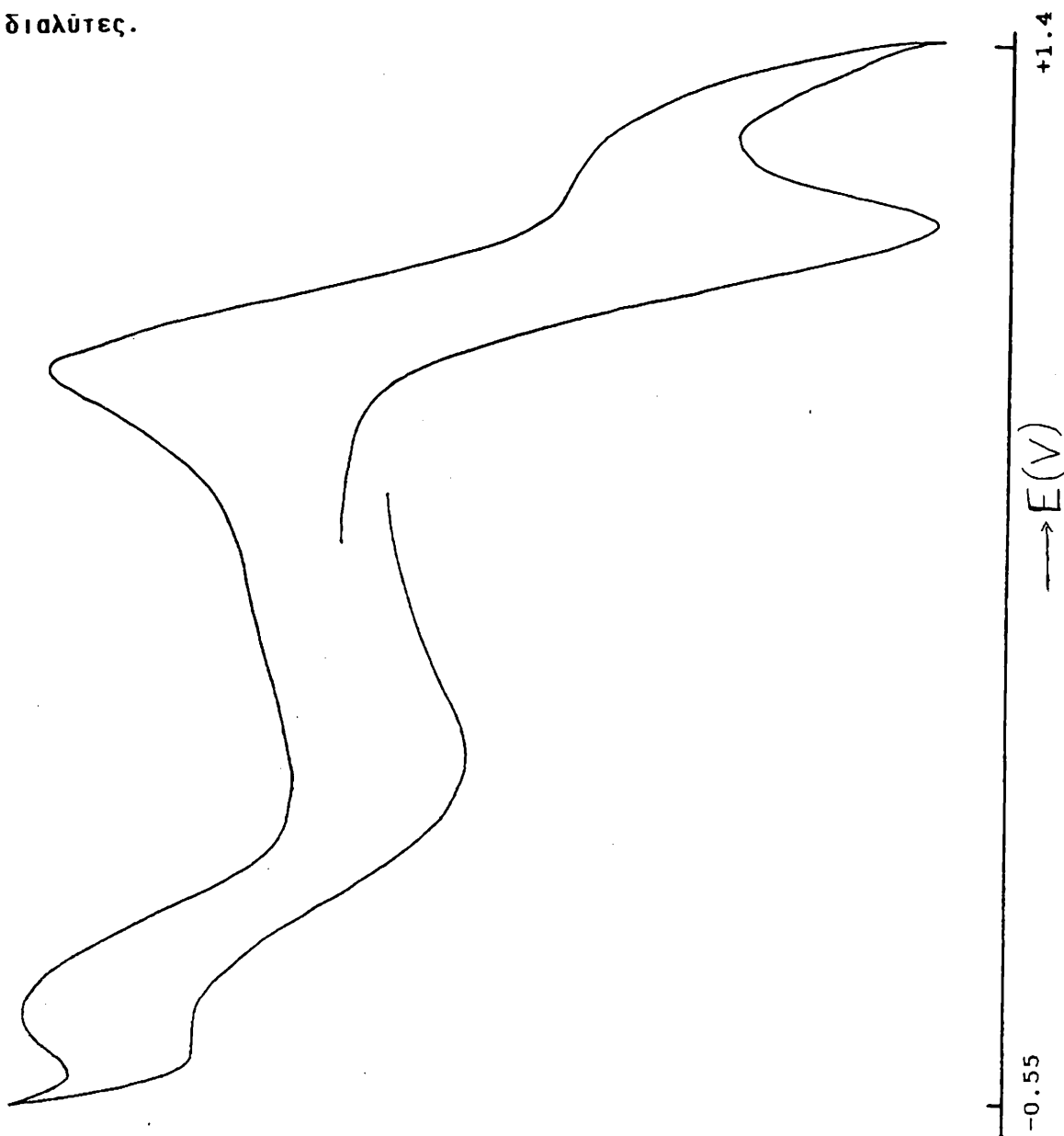
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για την ένωση [VOCl₃(Hrycan)] δίδονται στον πίνακα 24.

ΠΙΝΑΚΑΣ 24

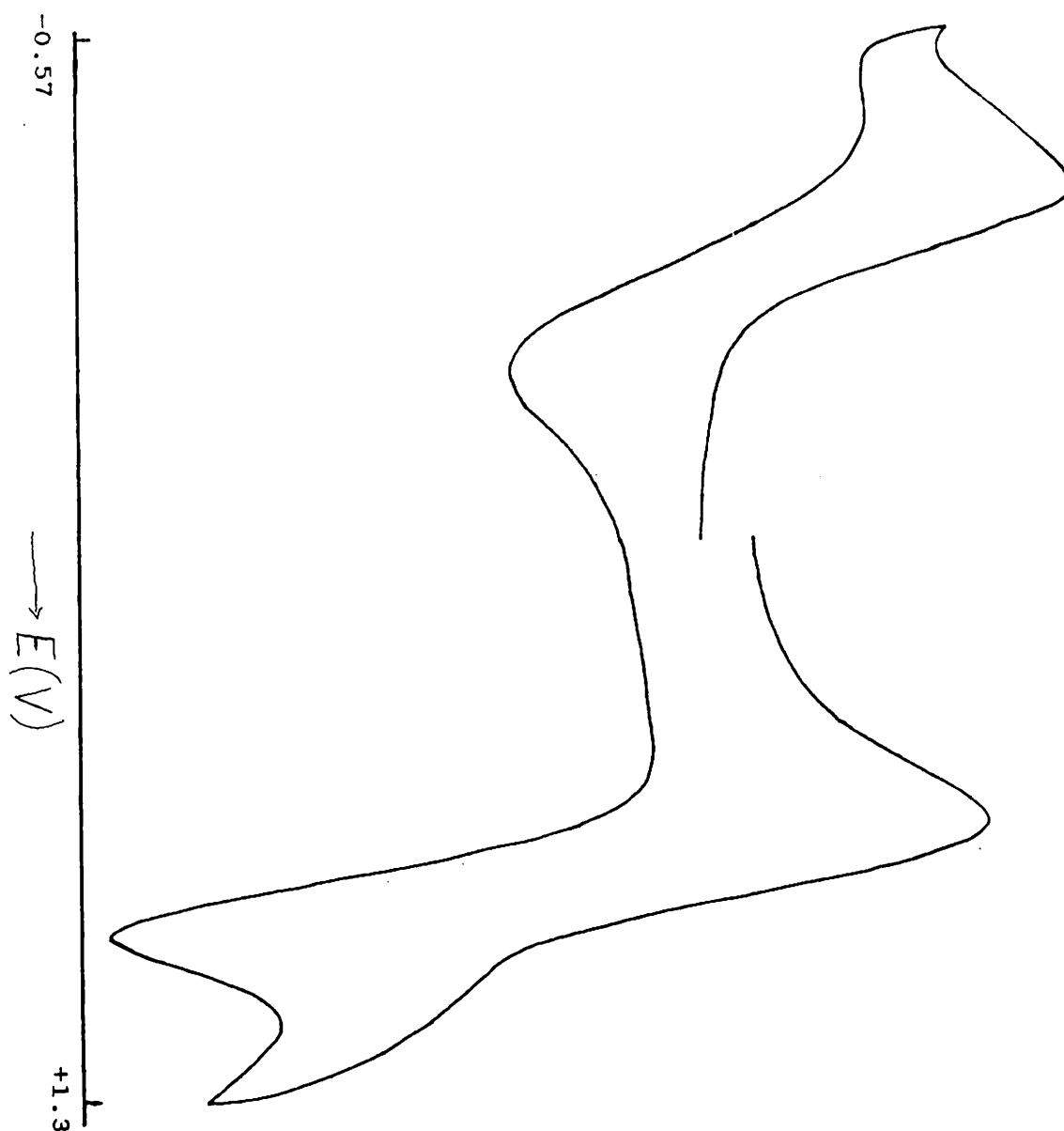
ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	ΔE _p (mV)	E _{1/2} (V)
[VOCl ₃ (Hrycan)]	CH ₂ Cl ₂	+0.77	+1.00	230	+0.88
		-0.42	0.00	420	-0.21
	CH ₃ NO ₂	+0.77	+0.96	190	+0.86
		-0.34	-0.04	300	-0.19
	CH ₃ CN	+0.74	+0.98	240	+0.86
		-0.31	-0.13	180	-0.22

Στα σχήματα 32, 33 και 34 φαίνονται οι κυκλικές βολταμετρικές της ένωσης [VOCl₃(Hrycan)] σε διαλύτες διχλωρομεθάνιο, νιτρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα. Από αυτές βλέπουμε πως η ένωση παρουσιάζει μια ημιαντιστρεπτή αναγωγή σε δυναμικό +0.88 V σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (+0.86 V σε διαλύτη νιτρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο). Επίσης παρατηρούμε

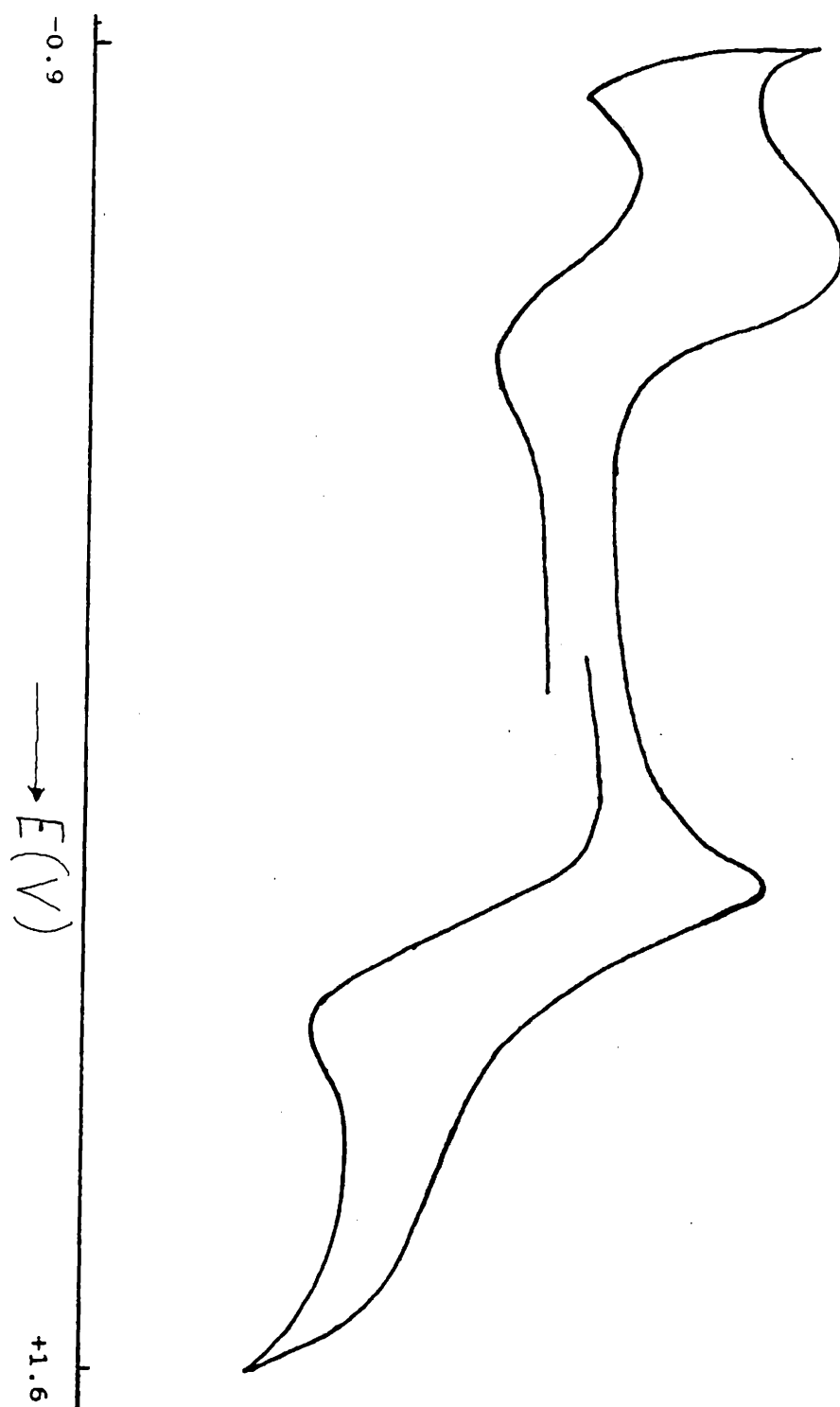
και μια ημιαντιστρεπτή αναγωγή στα -0.2 V περίπου και στους τρεις διαλύτες.



ΣΧΗΜΑ 32 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VOCl}_3(\text{Hpyca})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΒΟΥΤΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.



ΣΧΗΜΑ 33 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VOCl}_3(\text{Hpyca})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.



ΣΧΗΜΑ 34 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VOCl}_3(\text{Hpyca})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΑΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

Οι παραπάνω ηλεκτροχημικές μεταβολές της ένωσης, μπορούν να αποδοθούν με τις ακόλουθες εξισώσεις:



Όπως βλέπουμε, από τα δυναμικά των δύο ηλεκτροχημικών μεταβολών, η πιο σταθερή θερμοδυναμικά οξειδωτική βαθμίδα είναι η +4. Επίσης παρατηρούμε πως η περαιτέρω αναγωγή σε βανάδιο (III), μπορεί να γίνει αρκετά εύκολα.

Μια άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε, αφορά την αντιστρεπτότητα των οξειδοαναγωγών. Όταν ο διαλύτης είναι διχλωρομεθάνιο ή νιτρομεθάνιο (με μικρή έως μηδενική ικανότητα ένταξης), οι μεταβολές είναι πιο αντιστρεπτές σε σχέση με τις μεταβολές σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Επειδή σε ακετονιτρίλιο η ένωση έχει την μικρότερη σταθερότητα, ίσως αυτός να είναι και ο λόγος της πιο πάνω διαφοράς.

Γ2. ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV), $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpyca})(\text{CH}_3\text{CN})]$ ΚΑΙ $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpyca})(\text{Imid})]$

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας των ενώσεων δίδονται στον πίνακα 25.

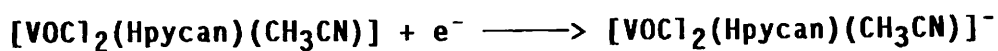
ΠΙΝΑΚΑΣ 25

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	$E_{1/2}(V)$	
[VOCl ₂ (Hpyca) _n](CH ₃ CN)]	CH ₂ Cl ₂	-0.83	-	-	-0.83	
		-0.31	-	-	-0.31	
		+0.82	+0.91	90	+0.86	
	CH ₃ CN	-0.85	-	-	-0.85	
		-0.31	-	-	-0.31	
		-	+1.21	-	+1.21	
	[VOCl ₂ (Hpyca) _n](Imid)]	CH ₂ Cl ₂	-0.86	-	-	-0.86
			-0.39	-	-	-0.39
			+0.85	+0.94	90	+0.90
CH ₃ NO ₂		-0.88	-	-	-0.88	
		-0.38	-	-	-0.38	
		+0.84	+0.92	80	+0.88	

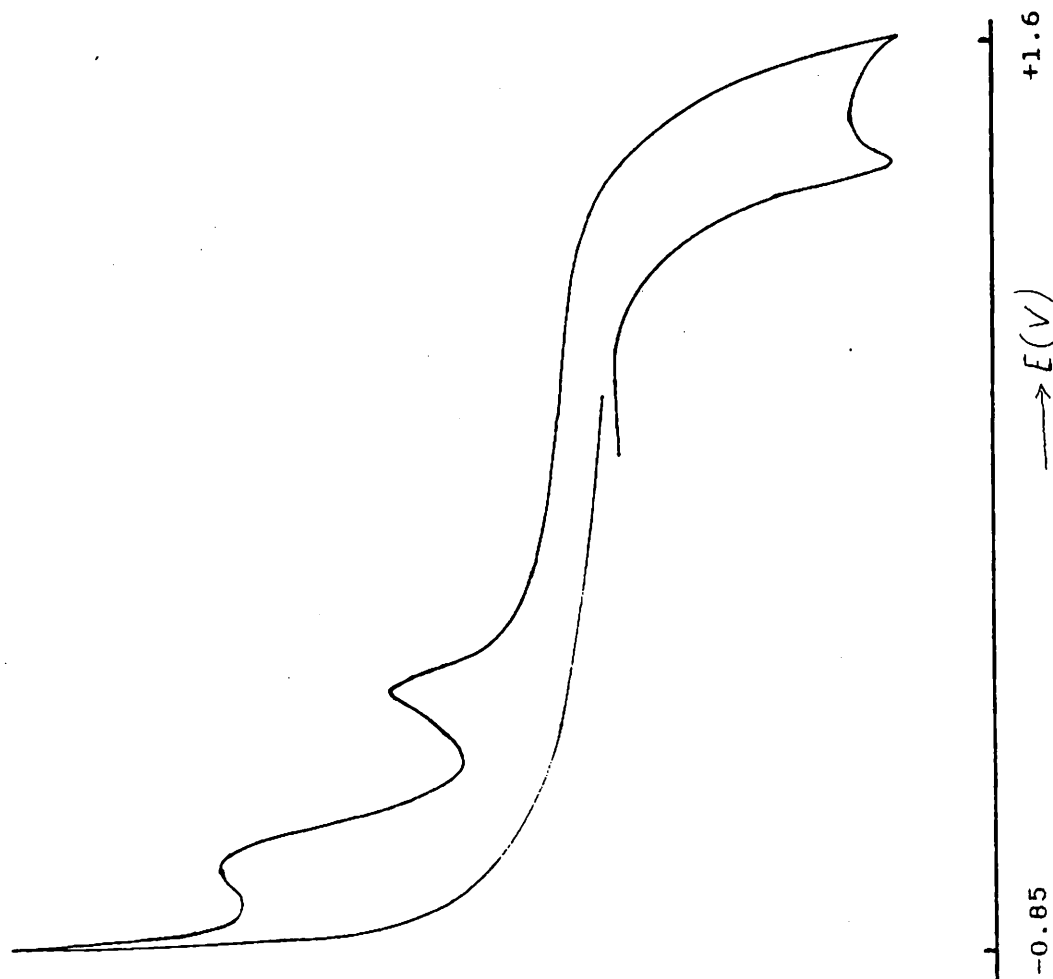
Στα σχήματα 35 και 36 φαίνονται οι κυκλικές βολταμετρίες της ένωσης [VOCl₂(Hpyca)_n](CH₃CN)] σε διαλύτες ακετονιτρίλιο και διχλωρομεθάνιο αντίστοιχα.

Η ένωση παρουσιάζει δύο μη αντιστρεπτές αναγωγές, σε δυναμικά -0.83 V και -0.31 V σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο και στα -0.85 V και -0.31 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η πρώτη

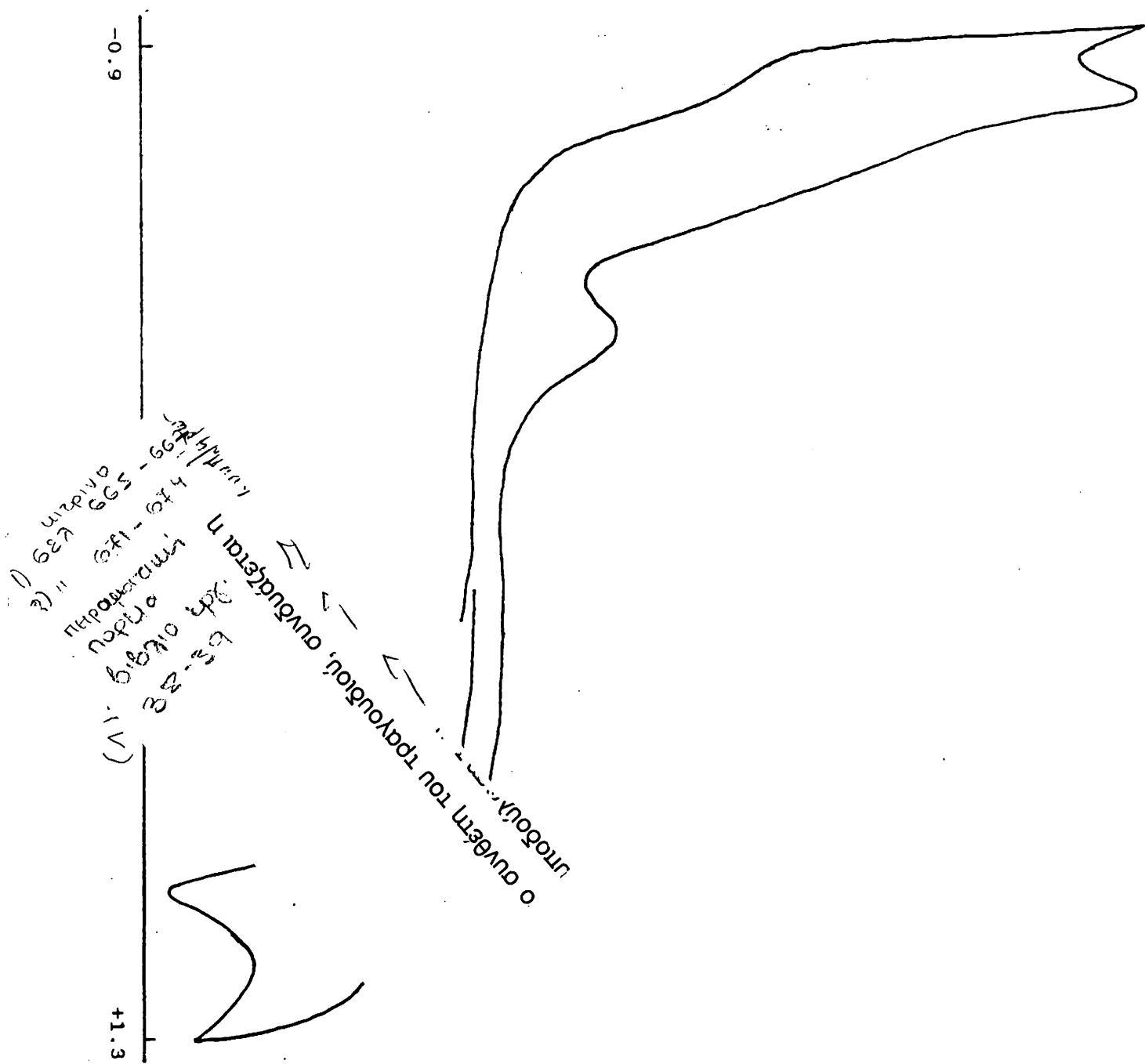
αναγωγή αντιστοιχεί στην αναγωγή του βαναδίου (IV) σε βανάδιο (III) και μπορεί να αποδοθεί με την ηλεκτροχημική εξίσωση:



με $E_{1/2} = -0.31 \text{ V}$, για διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

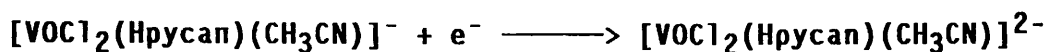


ΣΧΗΜΑ 35 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VOCl}_2(\text{Hpycan})(\text{CH}_3\text{CN})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΛΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100 mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

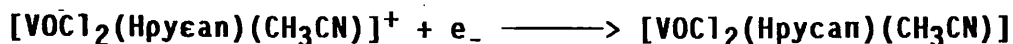


ΣΧΗΜΑ 36 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VOCl}_2(\text{Hpycn})$
 (CH_3CN)] ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡ-
 ΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΒΟΥΤΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ
 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

ενώ η δεύτερη αναγωγή σε δυναμικό -0.83 V οφείλεται σε μια περαιτέρω αναγωγή του βαναδίου (III) σε βανάδιο (II). Η μεταβολή αυτή αποδίδεται με την παρακάτω εξίσωση:



Σε διαλύτη ακετονιτρίλιο έχουμε μια μη αντιστρεπτή οξειδωση στα $+1.21 \text{ V}$, που αντιστοιχεί στην οξειδωση του χλωρίου. Σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, έχουμε μια ημιαντιστρεπτή οξειδωση στα $+0.86 \text{ V}$, που οφείλεται στην οξειδωση του βαναδίου (IV) σε βανάδιο (V). Η οξειδωση αυτή μπορεί να αποδοθεί με την ηλεκτροχημική εξίσωση:



Αντικαθιστώντας το μόριο του ακετονιτρίλιου με ένα μόριο ιμιδαζολίου, παρασκευάσαμε την ένωση $[\text{VOCl}_2(\text{Hrpyca})(\text{Imid})]$. Για αυτήν έχουμε πάλι δύο μη αντιστρεπτές αναγωγές, σε παρόμοια δυναμικά, σε διαλύτες διχλωρομεθάνιο και νιτρομεθάνιο (πίνακας 19). Όμως η οξειδωση της ένωσης εμφανίζεται μετατοπισμένη σε μεγαλύτερο δυναμικό, όπως άλλωστε αναμενόταν. Αναλυτικότερα, σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο έχουμε μια ημιαντιστρεπτή οξειδωση σε δυναμικό $+0.90 \text{ V}$ και σε νιτρομεθάνιο στα $+0.88 \text{ V}$. Οι ηλεκτροχημικές μεταβολές περιγράφονται από τις παραπάνω εξισώσεις, αν αντί για το μόριο του ακετονιτρίλιου θεωρήσουμε ένα μόριο ιμιδαζολίου.

Από τις τιμές των δυναμικών συμπεραίνουμε πως θερμοδυναμικά πιο σταθερή οξειδωτική βαθμίδα είναι η +4.

**Γ3. ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III), $[VCl_3(Hpyca)(CH_3CN)]$
ΚΑΙ $[VCl_3(Hpyca)(Imid)]$.**

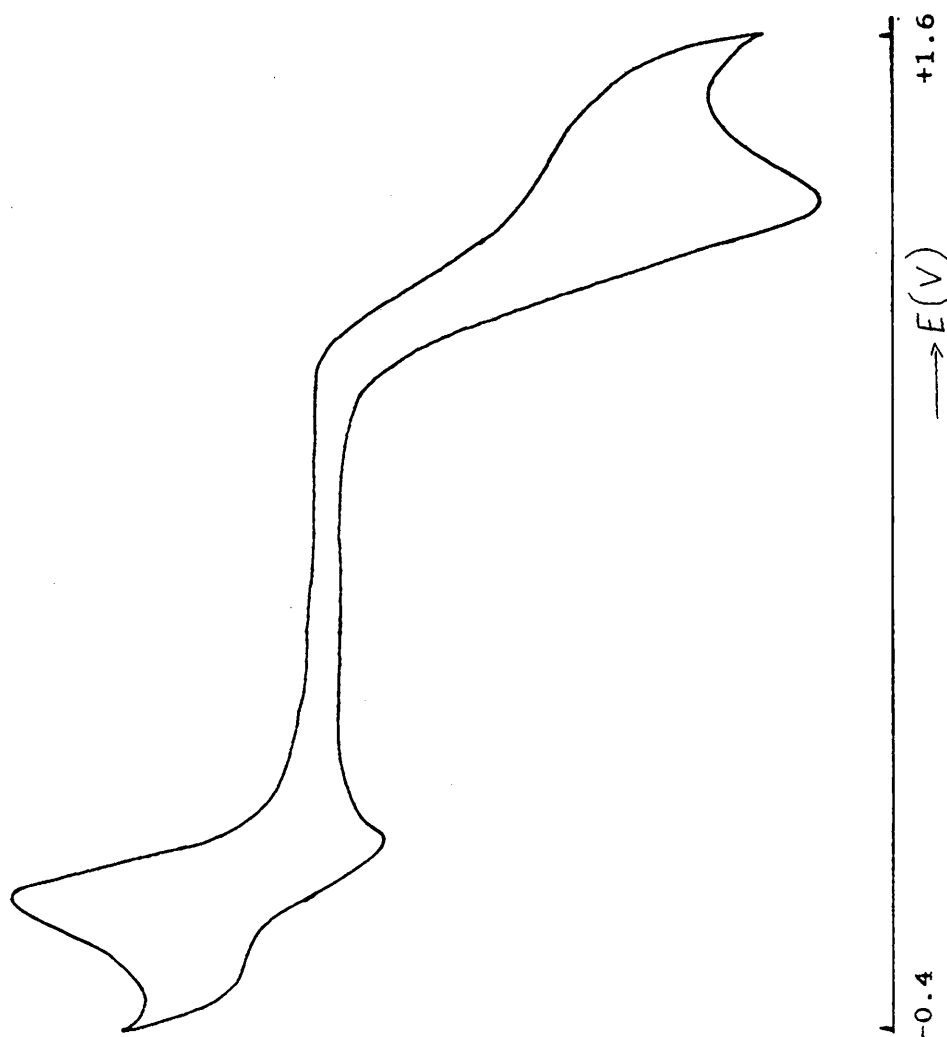
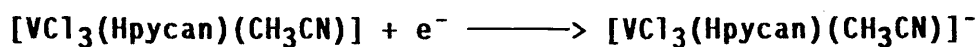
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας των ενώσεων δίδονται στον πίνακα 26.

ΠΙΝΑΚΑΣ 26

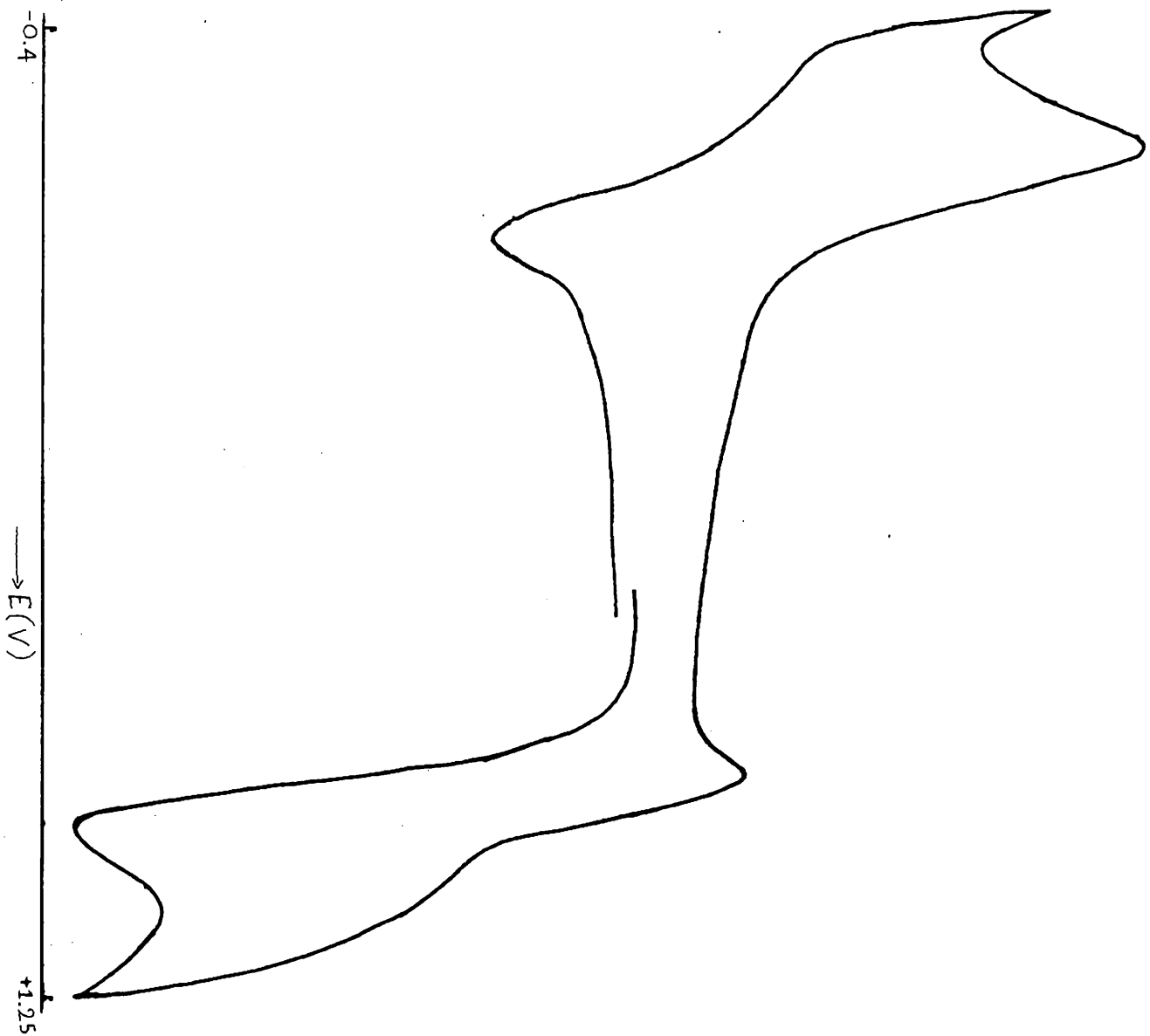
ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	$E_{1/2}(V)$
$[VCl_3(Hpyca)(CH_3CN)]$	CH ₃ CN	-0.195	-0.065	130	-0.130
		-	+1.220	-	+1.220
	CH ₃ NO ₂	-0.220	+0.080	140	-0.150
		+0.835	+0.920	85	+0.878
$[VCl_3(Hpyca)(Imid)]$	CH ₃ NO ₂	-0.250	-0.080	170	-0.165
		-	+0.930	-	+0.930

Στα σχήματα 37 και 38 φαίνονται οι κυκλικές βολταμετρίες της ένωσης $[VCl_3(Hpyca)(CH_3CN)]$ σε διαλύτες ακετονιτρίλιο και νιτρομεθάνιο αντίστοιχα.

Από τον πίνακα 18 βλέπουμε πως έχουμε μια ημιαντιστρεπτή αναγωγή σε δυναμικό -0.13 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και σε -0.15 V σε διαλύτη νιτρομεθάνιο. Η ηλεκτροχημική αυτή μεταβολή αποδίδεται με την εξίσωση:



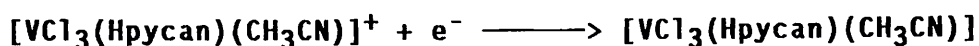
ΣΧΗΜΑ 37 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VCl}_3(\text{Hpycan})(\text{CH}_3\text{CN})]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΛΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.



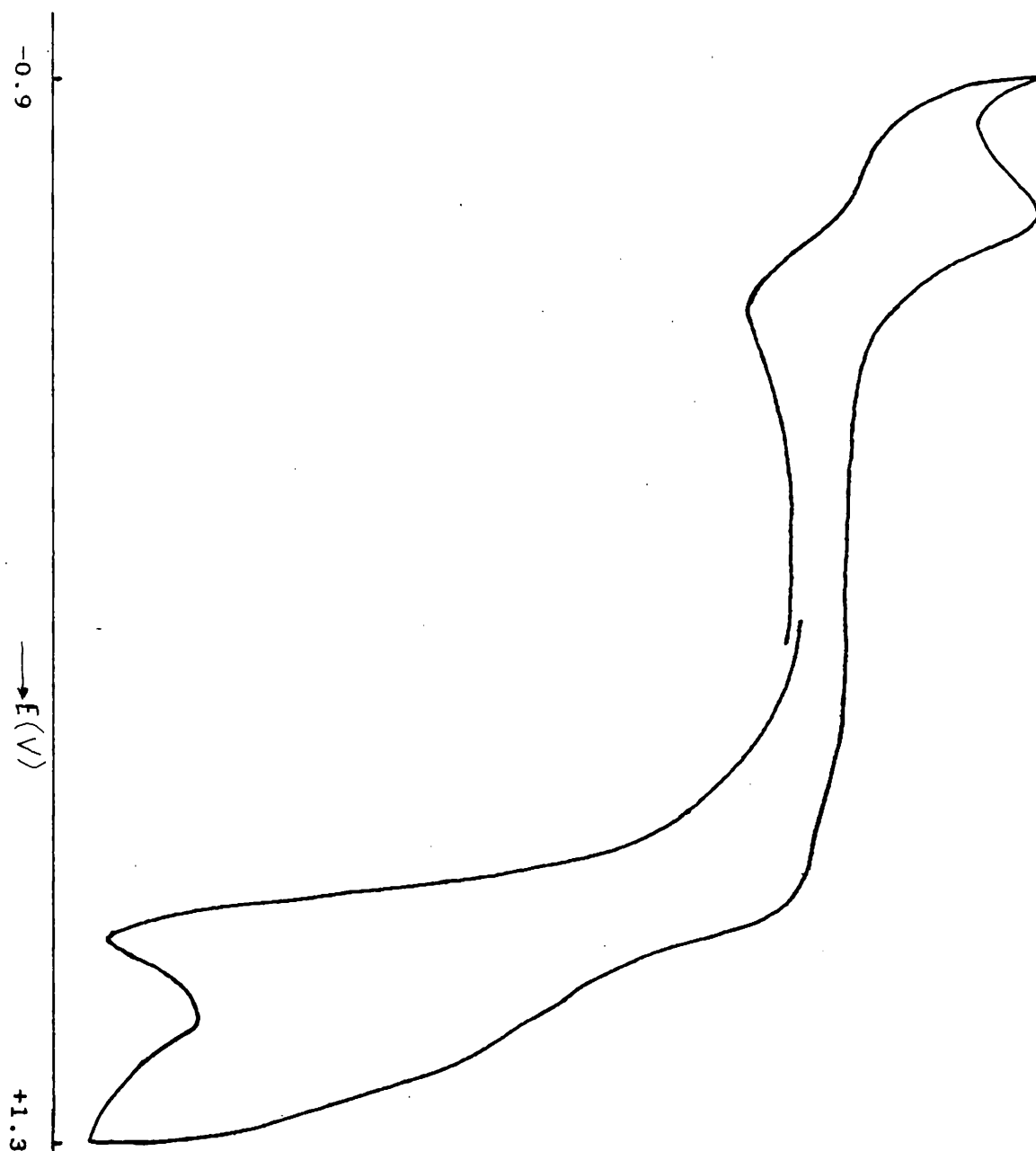
ΣΧΗΜΑ 38 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VCl_3(Hpycan)$
 $(CH_3CN)]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ
ΤΕΤΡΑΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

Η οξειδωση της ένωσης σε διαλύτη ακετονιτριλίο στα +1.22 V, οφείλεται στην οξειδωση του χλωρίου. Χρησιμοποιώντας ως διαλύτη νιτρομεθάνιο, έχουμε μια αντιστρεπτή οξειδωση της ένωσης σε δυναμικό +0.878 V. Η παραπάνω οξειδωση δεν εμφανίζεται σε διαλύτη ακετονιτριλίο. Αυτό μάλλον σχετίζεται με την ικανότητα του ακετονιτριλίου να εντάσσεται στην ένωση όπως έδειξε και η κρυσταλλογραφική μελέτη της ένωσης και έτσι να μην ευνοεί θερμοδυναμικά την οξειδωση του βαναδίου (III) σε βανάδιο (IV).

Η οξειδωση του μορίου σε διαλύτη νιτρομεθάνιο, αποδίδεται με την εξίσωση:



Αντικαθιστώντας το μόριο του ακετονιτριλίου με ένα μόριο ιμιδαζολίου, παρατηρούμε μια μετατόπιση στα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής της ένωσης, αφού το ιμιδαζόλιο σταθεροποιεί περισσότερο το βανάδιο (III). Στο σχήμα 39 φαίνεται η κυκλική βολταμετρία της ένωσης. Αναλυτικότερα η αναγωγή του βαναδίου (III) σε βανάδιο (II) από -0.13 V μετατοπίζεται στα -0.15 V, ενώ η οξειδωση του βαναδίου (III) σε βανάδιο (IV) από +0.88 V σε δυναμικό +0.93 V.



ΣΧΗΜΑ 39 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VCl_3(Imid)]$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

**Δ. ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΤΟΝ ΚΥΚΛΙΚΟ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ H_2tmtaa .**

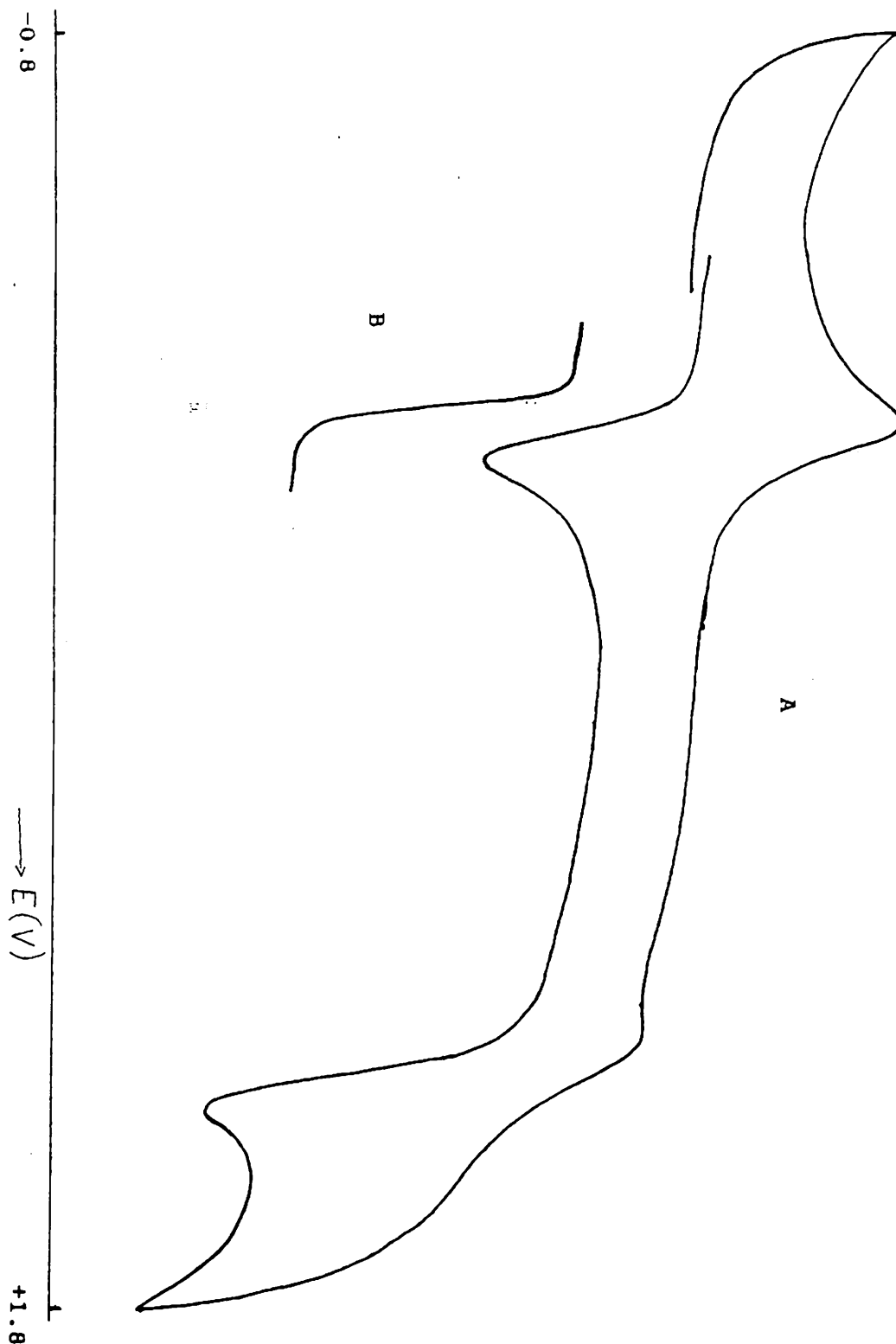
**Δ. ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (V), $[VO(tmtaa)]BF_4$ ΚΑΙ
 $[VO(tmtaa)]ClO_4$**

Στα σχήματα 40, 41 και 42 δίδονται οι κυκλικές βολταμετρίες του συγκροτήματος $[VO(tmtaa)]^+$, σε διαλύτες νιτρομεθάνιο, ακετονιτρίλιο και τετραυδροφουράνιο αντίστοιχα.

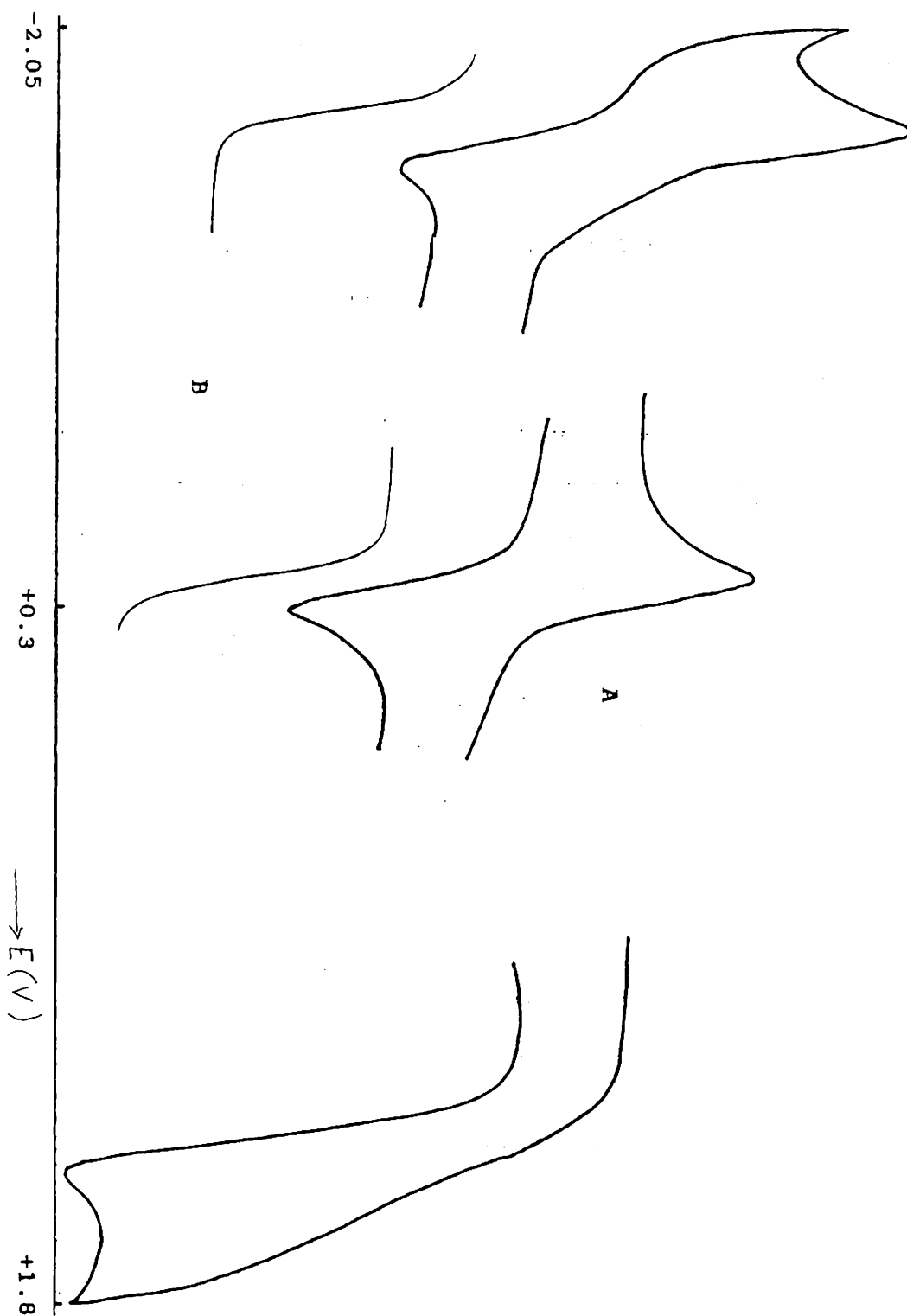
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζονται στον πίνακα 27.

ΠΙΝΑΚΑΣ 27

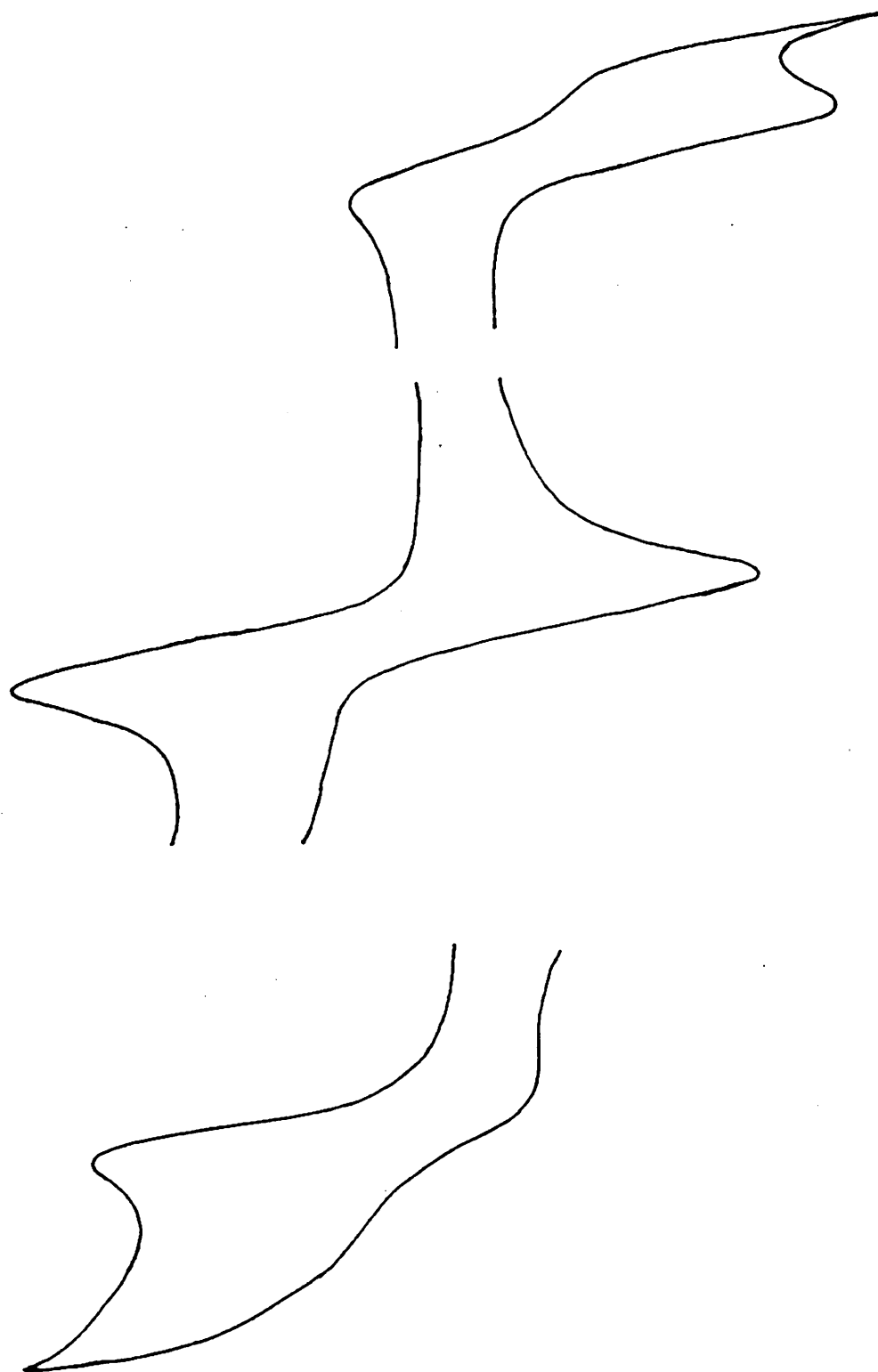
ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	$E_{pc}(V)$	$E_{pa}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	$E_{1/2}(V)$	i_a/i_c	n
$[VO(tmtaa)]^+$	CH_3NO_2	+0.29	+0.23	60	+0.26	1.0	1.0
			+1.40		+1.40		
	CH_3CN	-1.84	-1.78	70	-1.81	1.0	1.0
		+0.34	+0.28	60	+0.31	1.0	1.0
			+1.55		+1.55		
	THF	-1.89	-1.71	170	-1.80	1.1	
+0.44		+0.24	200	+0.34	1.1		
		+1.62		+1.62			



ΣΧΗΜΑ 40 (Α) ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VO(tmtaa)]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΝΙΤΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΒΟΥΤΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ. (Β) ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΙΔΙΑΣ ΕΝΩΣΗΣ ΜΕ ΣΤΑΓΟΝΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

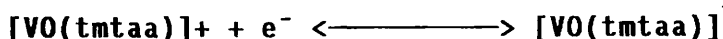


ΣΧΗΜΑ 41 (Α) ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[\text{VO}(\text{tmtaa})]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΑΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΑΙΘΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ. (Β) ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΙΔΙΑΣ ΕΝΩΣΗΣ ΜΕ ΣΤΑΓΟΝΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ



ΣΧΗΜΑ 42 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VO(tmtaa)]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΤΕΤΡΑΥΔΡΟΦΟΥΡΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑΒΟΥΤΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.

Η μελέτη των ενώσεων με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας, έδωσε μια μη αντιστρεπτή αναγωγή στα +1.55 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο η οποία μάλλον αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποκαταστάτη. Σε περίπου ίδιες τιμές δυναμικού εμφανίζεται η παραπάνω μεταβολή στους διαλύτες τετραυδροφουράνιο και νιτρομεθάνιο. Σε δυναμικό +0.31 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, έχουμε μια αντιστρεπτή αναγωγή του βαναδίου (V) σε βανάδιο (IV), που περιγράφεται από την εξίσωση:



Μια δεύτερη αντιστρεπτή αναγωγή εμφανίζεται σε δυναμικό -1.81 V σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Η αναγωγή αυτή αποδίδεται με την ηλεκτροχημική εξίσωση:



Οι δύο αυτές αντιστρεπτές μεταβολές εμφανίζονται στην ίδια περιοχή δυναμικών για διαλύτη τετραυδροφουράνιο, ενώ στο νιτρομεθάνιο μπορούμε να μελετήσουμε μόνο την δεύτερη αναγωγή στα +0.26 V, λόγω της αναγωγής του διαλύτη σε μεγαλύτερο δυναμικό.

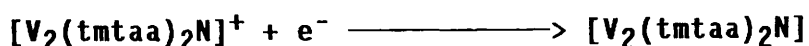
Η μελέτη των ηλεκτροχημικών μεταβολών με την τεχνική της πολαρογραφίας, μας δείχνει ότι οι δύο αναγωγές στα +0.31 V και στα -1.81 V, είναι αντιστρεπτές, χημικές μεταβολές ενός ηλεκτρονίου.

Από τις τιμές των δυναμικών βλέπουμε πως σταθερότερη θερμοδυναμικά οξειδωτική κατάσταση είναι η +4, που εύκολα οξειδώνεται σε +5 και πάρα πολύ δύσκολα ανάγεται σε +3.

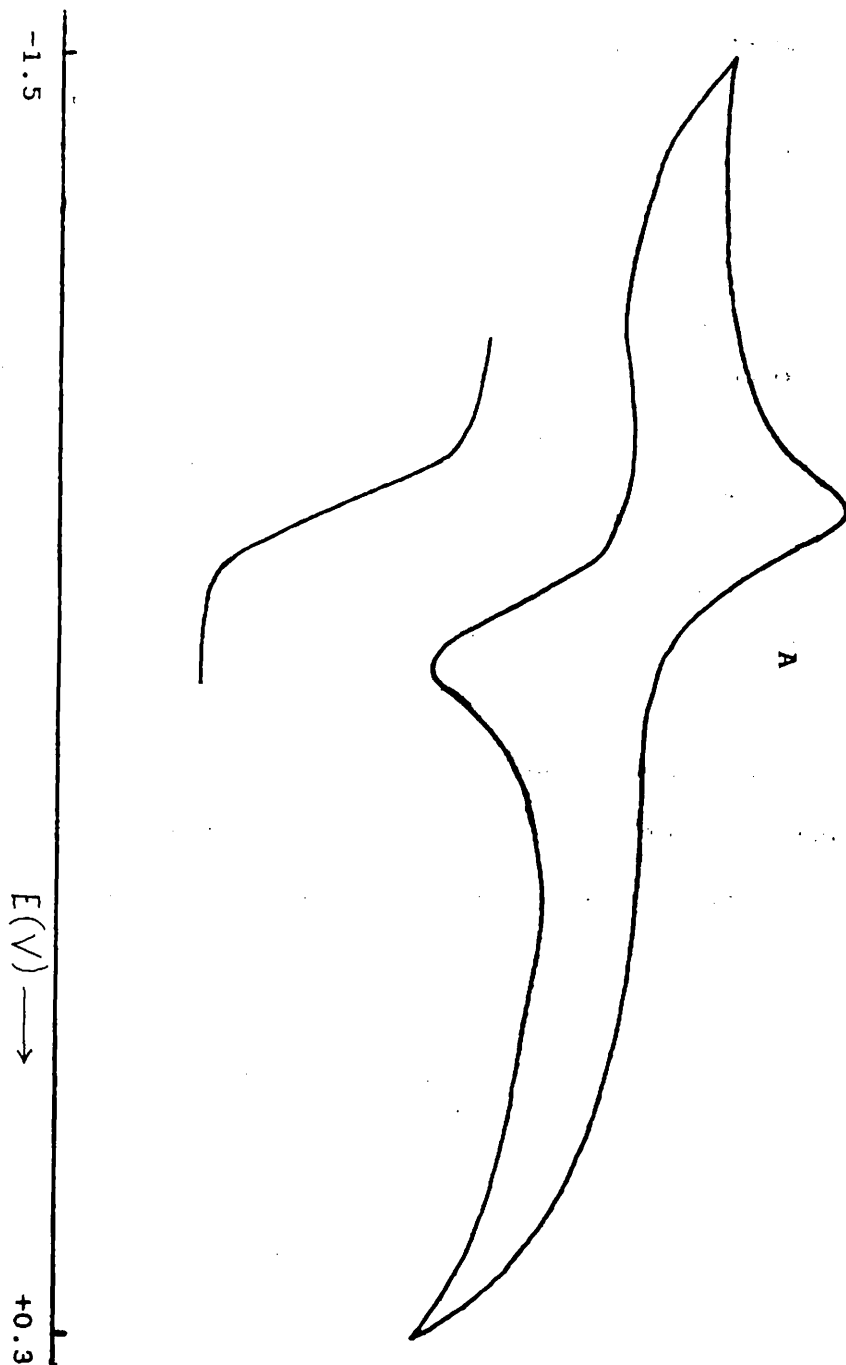
Δ2. Η ΕΝΩΣΗ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (IV), $[V_2(tmtaa)_2N]BPh_4$

Η κυκλική βολταμετρία και η πολαρογραφία της ένωσης φαίνεται στο σχήμα 43.

Σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, η κυκλική βολταμετρία της ένωσης δίνει μια ημιαντιστρεπτή αναγωγή, σε δυναμικό -0.78 V. Η αναγωγή αυτή περιγράφεται με την εξίσωση:



Βλέπουμε δηλαδή πως ανάγεται μόνο το ένα μεταλλοϊόν της ένωσης. Αυτά επιβεβαιώθηκε και με την μελέτη της ένωσης με την τεχνική της πολαρογραφίας, που έδωσε μια αντιστρεπτή αναγωγή ενός ηλεκτρονίου, σε δυναμικό -0.79 V.



ΣΧΗΜΑ 43 (Α)ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[V_2(tmtaa)_2N]^+$ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ, ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΟ ΤΕΤΡΑ-ΒΟΥΤΥΛΑΜΜΩΝΙΟ, ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 100mV sec^{-1} ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ (Β) ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΙΔΙΑΣ ΕΝΩΣΗΣ ΜΕ ΣΤΑΓΟΝΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Οι μαγνητικές μετρήσεις δίνουν πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρονιακή δομή, την οξειδωτική κατάσταση και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των d-τροχιακών των στοιχείων μεταπτώσης.

Οι ενώσεις του βαναδίου (III), $[VCl_2(\text{carca})]$, $[VCl_2(\text{arca})]$, $[VCl_3(\text{Hrpyca})](\text{CH}_3\text{CN})$, $VCl_3(\text{Hrpyca})(\text{Imid})$ και $\text{Na}[V(\text{L-cyst})_2]$, έχουν μαγνητική ροπή 2.71, 2.70, 2.72, 2.73 και 2.71 BM αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι ανάλογες με εκείνες που έχουν αναφερθεί για οκταεδρικές ενώσεις του βαναδίου (III).

Οι μαγνητικές ροπές των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV), $[VO(\text{carca})]Cl$, $[VO(\text{arca})]Cl$, $[VOCl_2(\text{Hrpyca})](\text{CH}_3\text{CN})$ και $[VOCl_2(\text{Hrpyca})(\text{Imid})]$, είναι 1.72, 1.73, 1.71 και 1.73 αντίστοιχα, για d^1 , $S=1/2$ συστήματα. Η τιμή της μαγνητικής ροπής για την ένωση $[V_2(\text{tmtaa})_2N]BPh_4$, είναι 0.32 BM. Η τιμή αυτή είναι πολύ χαμηλή για d^1 -συστήματα και ίσως να οφείλεται στην αλληλεπίδραση μετάλλου-μετάλλου και σε φαινόμενα υπερανταλλαγής.

Τέλος, για τις ενώσεις $[VOCl_3(\text{Hrpyca})]$, $VO(\text{tmtaa})BF_4$ και $[VO(\text{tmtaa})]ClO_4$, οι τιμές της μαγνητικής ροπής είναι 0.41, 0.30 και 0.35 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι σύμφωνες με αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία, για ενώσεις του

οξοβαναδίου (V)¹³³. Ο ασθενής παραμαγνητισμός πιθανόν να οφείλεται σε φαινόμενα TIP (temperature independent paramagnetism). Ανάλογα φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί και σε διαμαγνητικές ενώσεις άλλων μετάλλων, όπως π.χ. για Zn(II) και Cd(II)¹³⁴.

ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Οι αγωγιμομετρικές μετρήσεις έγιναν σε ένα αγωγιμόμετρο YSI, model 31 με θερμοστάτη Heto-Denmark, εφοδιασμένο με θερμόμετρο περιοχής (0-300) °C.

Στον πίνακα 28 δίδονται οι τιμές Λ_M (S cm² mol⁻¹) για τις ενώσεις του βαναδίου με τους υποκαταστάτες Hcarca και Harca.

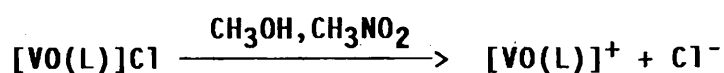
ΠΙΝΑΚΑΣ 28

ΕΝΩΣΗ	Λ_M (S cm ² mol ⁻¹)	ΔΙΑΛΥΤΗΣ
[VCl ₂ (carca)]	2	CH ₃ OH
[VCl ₂ (arca)]	3	CH ₃ OH
[VO(carca)]Cl	110	CH ₃ OH
	91	CH ₃ NO ₂
[VO(arca)]Cl	112	CH ₃ OH
	86	CH ₃ NO ₂

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα, οι ενώσεις του βαναδίου (III) δεν παρουσιάζουν αγωγιμότητα, όπως και αναμενόταν.

Σε αντίθεση με τις ενώσεις του βαναδίου (III), οι ενώσεις του βαναδίου (IV) παρουσιάζουν αγωγιμότητα και είναι ηλεκτρολύτες, τύπου 1:1, σε μεθανόλη, γεγονός που υποδηλώνει ότι το άτομο του χλωρίου δεν βρίσκεται στην σφαίρα ένταξης της ένωσης.

Η εξίσωση που περιγράφει την διάσπαση των ενώσεων είναι:



όπου $\text{L} = \text{carca}^-$, arca^- .

Οι αγωγιμομετρικές μετρήσεις των ενώσεων του βαναδίου με τον υποκαταστάτη Hrucasn , δίδονται στον πίνακα 29.

ΠΙΝΑΚΑΣ 29

ΕΝΩΣΗ	Λ_M ($\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	ΔΙΑΛΥΤΗΣ
$[\text{VOCl}_3(\text{Hrucasn})]$	140	CH_3CN
	90	CH_3NO_2
$[\text{VOCl}_2(\text{Hrucasn})(\text{CH}_3\text{CN})]$	120	CH_3CN
$[\text{VOCl}_2(\text{Hrucasn})(\text{Imid})]$	87	CH_3NO_2
$[\text{VCl}_3(\text{Hrucasn})(\text{CH}_3\text{CN})]$	125	CH_3CN
$[\text{VCl}_3(\text{Hrucasn})(\text{Imid})]$	80	CH_3NO_2

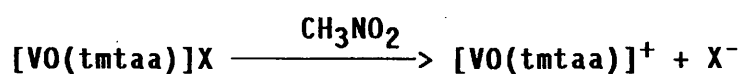
Οι τιμές Λ_M των ενώσεων δείχνουν ότι συμβαίνει ανταλλαγή ενός μορίου Hrucasn ή ενός ατόμου χλωρίου με ένα μόριο διαλύτη, με βαθμιαία διάσπαση των ενώσεων. Η ανταλλαγή ενός μορίου υποκαταστάτη με ένα μόριο διαλύτη είναι πιθανή, λόγω της χαλαρής σύνδεσης αυτού με το μεταλλοϊόν.

Οι τιμές Λ_M των ενώσεων του βαναδίου (V) που περιέχουν τον υποκαταστάτη H_2tmtaa , δίδονται στον πίνακα 30.

ΠΙΝΑΚΑΣ 30

ΕΝΩΣΗ	Λ_M ($S\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)	ΔΙΑΛΥΤΗΣ
$[VO(tmtaa)]BF_4$	95	CH_3NO_4
$[VO(tmtaa)]ClO_4$	90	CH_3NO_2

Οι παραπάνω τιμές Λ_M βρίσκονται στην περιοχή των τιμών που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για ηλεκτρολύτες, τύπου 1:1. Η εξίσωση που περιγράφει την διάσπαση των ενώσεων είναι:



όπου, X^- : BF_4^- , ClO_4^- .

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ

a) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ d^0 - ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ

Σε αυτά τα μεταλλοΐοντα δεν έχουμε ταινίες απορρόφησης λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίου, γιατί τα d-τροχιακά του μεταλλοΐοντος είναι κενά. Έτσι στα ηλεκτρονιακά φάσματα των ενώσεων αυτών μπορούμε να παρατηρήσουμε ταινίες του τύπου LMCT και MLCT.

β) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ d^1 - ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ

Η θεμελιώδης κατάσταση ενός d^1 -μεταλλοΐοντος είναι η 2D . Όταν απουσιάζουν εξωτερικές δυνάμεις, η πιθανότητα του ηλεκτρονίου να βρίσκεται σε κάθε ένα από τα d-τροχιακά είναι ίση. Η παρουσία όμως οκταεδρικού πεδίου, σκάζει τα d-τροχιακά σε δύο ομάδες στα t_{2g} και e_g , και έτσι η 2D κατάσταση σκάζεται αντίστοιχα στις $^2T_{2g}$ ($t_{2g}^1 e_g^0$) που είναι χαμηλής ενέργειας και 2E_g ($t_{2g}^0 e_g^1$) που είναι υψηλής ενέργειας. Οι αναμενόμενες μεταπτώσεις για ενώσεις του οξοβαναδίου, C_{2v} γεωμετρίας, είναι οι ακόλουθες:

$$(I) \quad ^2E \text{ --- } ^2B_2$$

$$(II) \quad ^2B_1 \text{ --- } ^2B_2$$

$$(III) \quad ^2A_1 \text{ --- } ^2B_2$$

γ) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ d^2 - ΜΕΤΑΛΛΟΙΟΝΤΩΝ

Η θεμελιώδης κατάσταση ενός d^2 -μεταλλοϊόντος είναι η 3F . Σε ένα οκταεδρικό πεδίο, όπως αναφέραμε, τα d -τροχιακά σχάζονται στα t_{2g} και e_g τροχιακά. Έτσι η βασική κατάσταση της ηλεκτρονιακής απεικόνισης σε ένα ισχυρό πεδίο είναι η t_{2g} και περιγράφεται από τέσσερις όρους:

$A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$ ή ειδικότερα

$$(t_{2g})^2 \longrightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g}$$

Σε ένα οκταεδρικό περιβάλλον η βασική κατάσταση είναι η ${}^3T_{1g}$ και τρεις μεταπτώσεις αναμένονται. Αυτές είναι:

$$(I) \quad {}^3T_{2g} \text{ --- } {}^3T_{1g}$$

$$(II) \quad {}^3A_{2g} \text{ --- } {}^3T_{1g}$$

$$(III) \quad {}^3T_{1g}(P) \text{ --- } {}^3T_{1g}$$

B. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ [VC1₂(carca)] ΚΑΙ [VC1₂(arca)]

Τα δεδομένα των φασμάτων των ενώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 31.

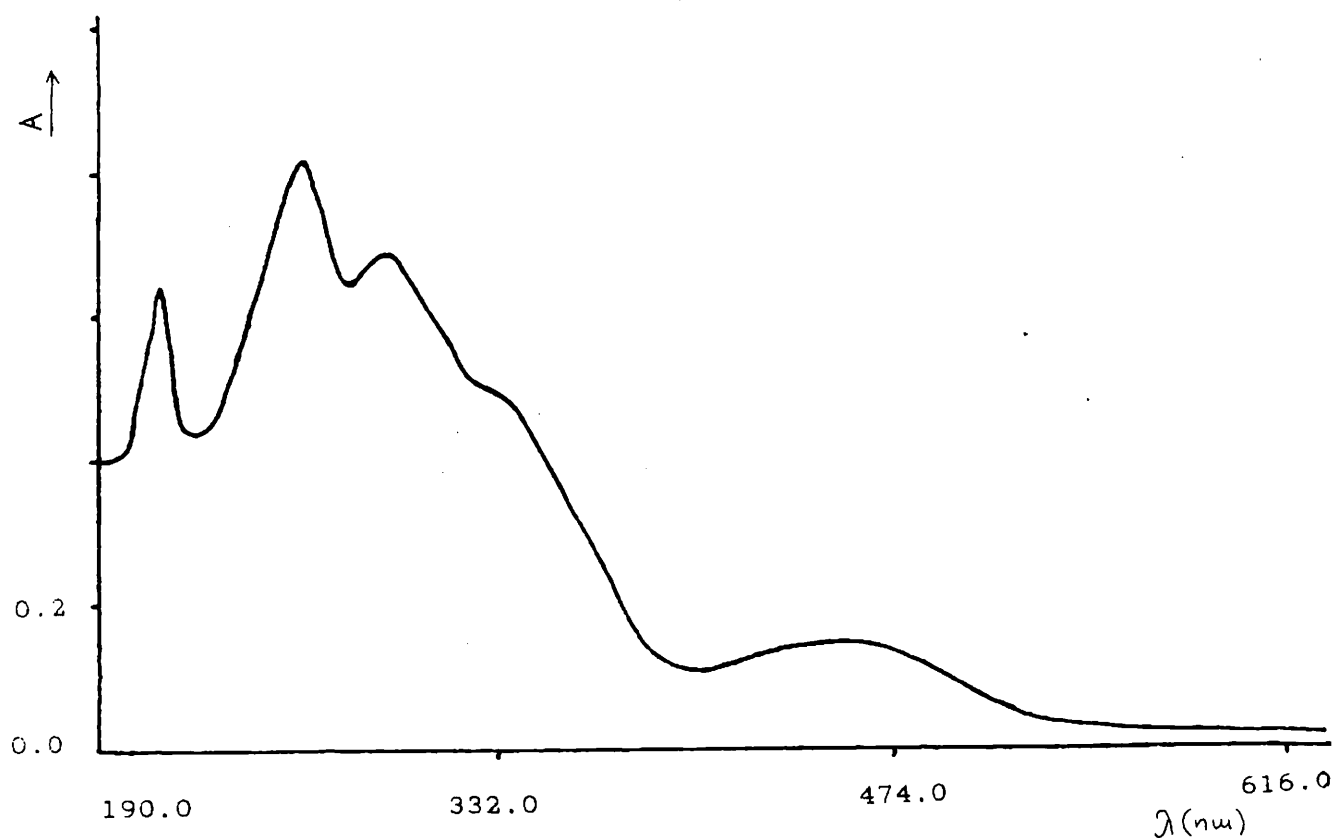
ΠΙΝΑΚΑΣ 31

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΛΥΤΗΣ	λ (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
[VC1 ₂ (carca)]	CH ₃ CN	453.3(sh), 15000
		342.0(sh), 45000
		293.4, 68200
		262.8, 81200
		213.1, 64000
[VC1 ₂ (arca)]	CH ₃ CN	343.2(sh), 8000
		295.1, 21700
		261.0, 23000
		218.7, 20700

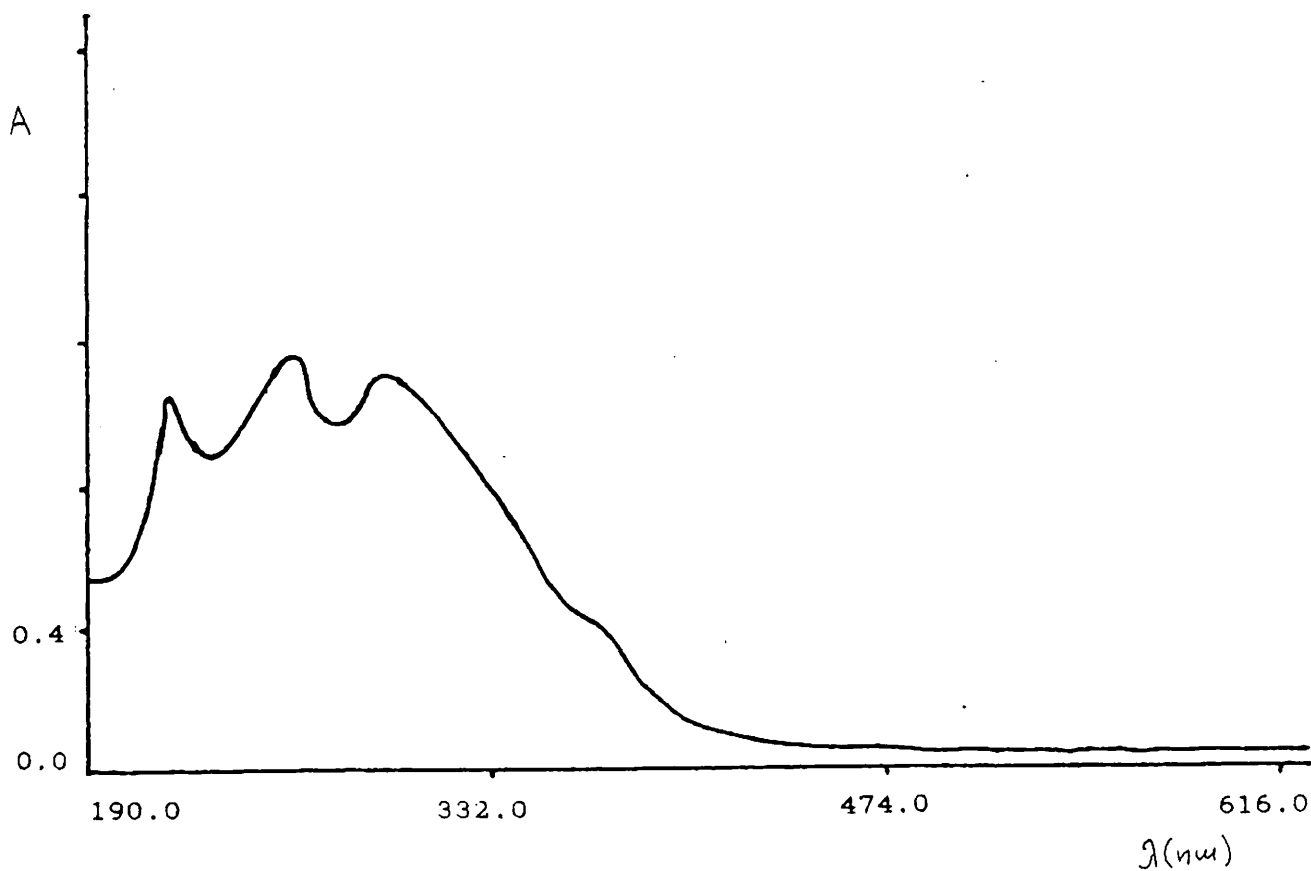
Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των ενώσεων [VC1₂(carca)] και [VC1₂(arca)] φαίνονται στα σχήματα 44 και 45.

Όπως βλέπουμε από τα σχήματα, η ένωση [VC1₂(carca)] σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, απορροφά στην ορατή περιοχή στα 453.3

nm, ενώ η ένωση $[\text{VCl}_2(\text{arcsa})]$ δεν εμφανίζει αντίστοιχη ταινία απορρόφησης στον ίδιο διαλύτη. Την ίδια ταινία απορρόφησης έχουμε και στο ηλεκτρονιοακό φάσμα της ένωσης $[\text{VCl}_2(\text{carcsa})]$ σε διαλύτη μεθανόλη, στο ίδιο περίπου μήκος κύματος (450 nm) ενώ η συμπεριφορά της ένωσης $[\text{VCl}_2(\text{arcsa})]$ είναι ίδια και σε διαλύτη μεθανόλη.

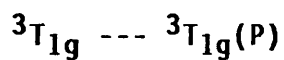


ΣΧΗΜΑ 44 Ηλεκτρονιοακό φάσμα της ένωσης $[\text{VCl}_2(\text{arcsa})]$ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

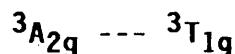


ΣΧΗΜΑ 45 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[VCl_2(acac)]$ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

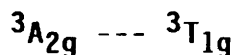
Η ταινία σε μήκος κύματος 453.3 nm μπορεί να αποδοθεί στην μεταπτώση:



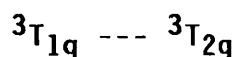
ενώ η ταινία στα 342.0 nm μάλλον οφείλεται στην μετάπτωση:



Παρόμοιες τιμές μήκους κύματος για τις παραπάνω μεταπτώσεις έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία¹³⁵. Ειδικότερα για την ένωση $[V(\text{salen})Clpy]$, για ψευδο-οκταεδρική γεωμετρία, η μετάπτωση ${}^3T_{1g} \text{ --- } {}^3T_{1g}(P)$ εμφανίζεται στα 454 nm, ενώ για την ένωση $[VCl_3(CH_3CN)(PPh_2CH_3)_2]$ ¹³⁶ σε μήκος κύματος 490 nm. Η ταινία απορρόφησης στα 342.0 nm (343.2 nm), αποδίδεται με επιφύλαξη στην μετάπτωση



γιατί συνήθως αυτή επικαλύπτεται από τις ταινίες απορρόφησης λόγω μεταφοράς φορτίου ή από τις ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη. Έτσι θα μπορούσε να είναι και μια ταινία απορρόφησης λόγω μεταφοράς φορτίου ή λόγω d-d μεταπτώσεων. Ο Mabbs¹³⁷ έχει αποδώσει αντίστοιχες ταινίες για την ένωση $[Cr(\text{salen})L_2]^+$ σε d-d μεταπτώσεις. Επίσης στην ένωση $[VCl_3(CH_3CN)(PPh_2CH_3)_2]$, η μετάπτωση ${}^3A_{2g} \text{ --- } {}^3T_{1g}$ εμφανίζεται στα 313 nm. Στα φάσματα των δύο ενώσεων δεν εμφανίζεται η ταινία απορρόφησης που οφείλεται στην μετάπτωση



Η παραπάνω μετάπτωση λαμβάνει χώρα σε μήκη κύματος από (700-550) nm, όπως βλέπουμε από τα αντίστοιχα φάσματα του βαναδίου

nm, στην ένωση $[V(acac)_3]^{138}$ στα 550 nm και στην ένωση $[VCl_3(CH_3CN)(PPh_2CH_3)_2]$ στα 707 nm. Οι ισχυρές ταινίες των φασμάτων σε (300-210) nm μάλλον πρέπει να αποδοθούν σε ταινίες μεταφοράς φορτίου. Ίσως να οφείλονται σε d-d μεταπτώσεις και σε ταινίες μεταφοράς φορτίου του τύπου $V \longrightarrow$ αλογόνο (π).

Γ. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ $[VO(carca)]^+$ ΚΑΙ $[VO(arca)]^+$

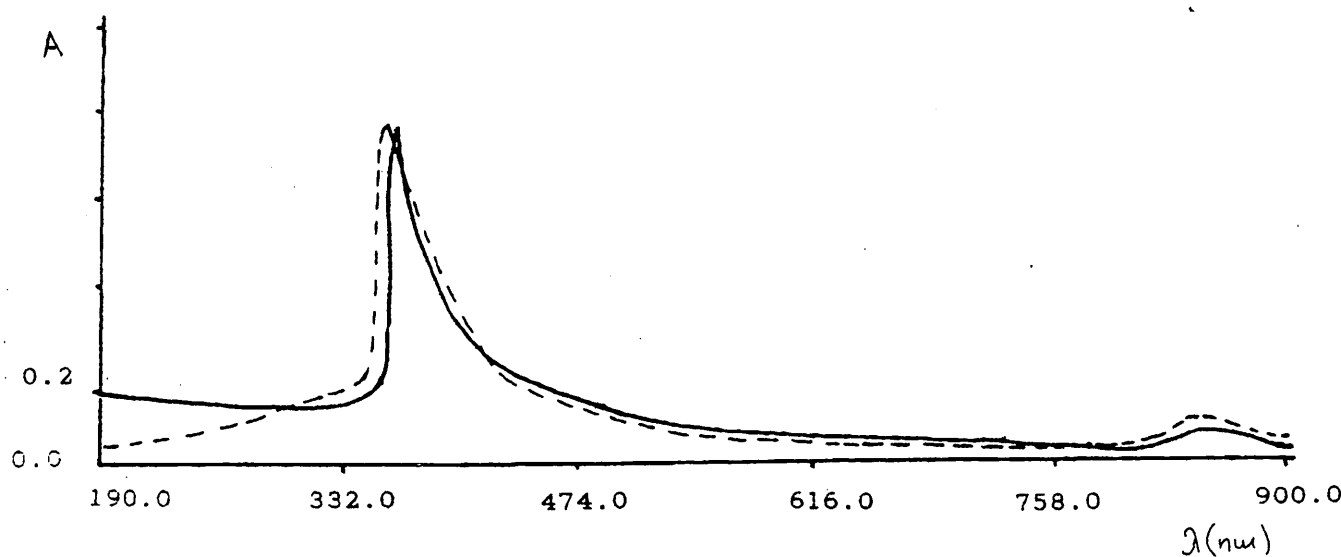
Τα μήκη κύματος των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων των ενώσεων δίδονται στον πίνακα 32.

ΠΙΝΑΚΑΣ 32

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	λ (nm), ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
$[VO(carca)]^+$	CH_3NO_2	865.0, 100
		365.3, 1524
$[VO(arca)]^+$	CH_3NO_2	863.2, 105
		362.1, 1600

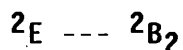
Το φάσμα της ένωσης $[VO(carca)]^+$ φαίνεται στο σχήμα 46, (το φάσμα της ένωσης $[VO(arca)]^+$ είναι παρόμοιο).

Στην ορατή περιοχή εμφανίζουν μια ασθενή ταινία στα 865 nm περίπου.

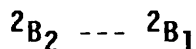


ΣΧΗΜΑ 46 Ηλεκτρονικό φάσμα των ενώσεων:
 α) — $[\text{VO}(\text{carsa})]^+$, β) --- $[\text{VO}(\text{arca})]^+$, σε διαλύτη
 νιτρομεθάνιο

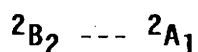
Η παραπάνω ταινία μπορεί να αποδοθεί στην μετάπτωση



για C_{2v} συμμετρία. Οι άλλες δύο αναμενόμενες d-d μεταπτώσεις για ενώσεις του βαναδυλίου αυτού του τύπου,



και



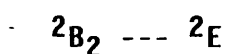
προφανώς έχουν μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος στα φάσματα των ενώσεων και έτσι έχουν επισκιαστεί από την ισχυρή ταινία σε μήκος κύματος 365 nm περίπου. Η ταινία αυτή είναι τύπου LMCT. Παρόμοιες ταινίες LMCT έχουμε και στα φάσματα άλλων μορίων¹³⁹, όπως στην ένωση $[VO(salen)]$ ($\lambda=367.0$ nm) σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, στην ένωση $[VO(acac)_3]$ ($\lambda=320.0$ nm) σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο και στην ένωση $[VO(pycbac)]$ ($\lambda=368.0$ nm) σε διαλύτη επίσης διχλωρομεθάνιο.

Στον πίνακα 33 δίδονται οι ταινίες απορρόφησης των παραπάνω ενώσεων και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ 33

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	${}^2E \text{---} {}^2B_2$	${}^2B_1 \text{---} {}^2B_2$	${}^2A_1 \text{---} {}^2B_2$
[VO(salen)]	CH ₂ Cl ₂	593 nm	472 nm	-
[VO(acacen)]	CH ₂ Cl ₂	617 nm	555 nm	430(sh) nm
[VO(ρσϋbac)]	CH ₂ Cl ₂	-	-	395 nm

Από τις τιμές του μήκους κύματος του πίνακα 33, βλέπουμε πως η ταινία που οφείλεται στην μεταπτώση



βρίσκεται σε αρκετά μεγαλύτερο μήκος κύματος ($\lambda=865.0$ nm) σε σχέση με τις αντίστοιχες ταινίες των άλλων ενώσεων, που εμφανίζονται σε μια περιοχή από 750 έως 560 nm. Η μετατόπιση της ταινίας σε μεγαλύτερο μήκος κύματος πιθανόν να οφείλεται στον οργανικό υποκαταστάτη που λόγω του χαμηλού φορτίου του σταθεροποιεί περισσότερο την +3 οξειδωτική κατάσταση του μεταλλοϊόντος παρά την +4.

Δ. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ [VOCl₃(Hpycan)],
VOCl₂(Hpycan)(CH₃CN)], [VOCl₂(Hpycan)(Imid)], [VCl₃(Hpycan)
(CH₃CN)] ΚΑΙ [VCl₃(Hpycan)(Imid)]

Τα μήκη κύματος των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων των ενώσεων δίδονται στον πίνακα 34.

ΠΙΝΑΚΑΣ 34

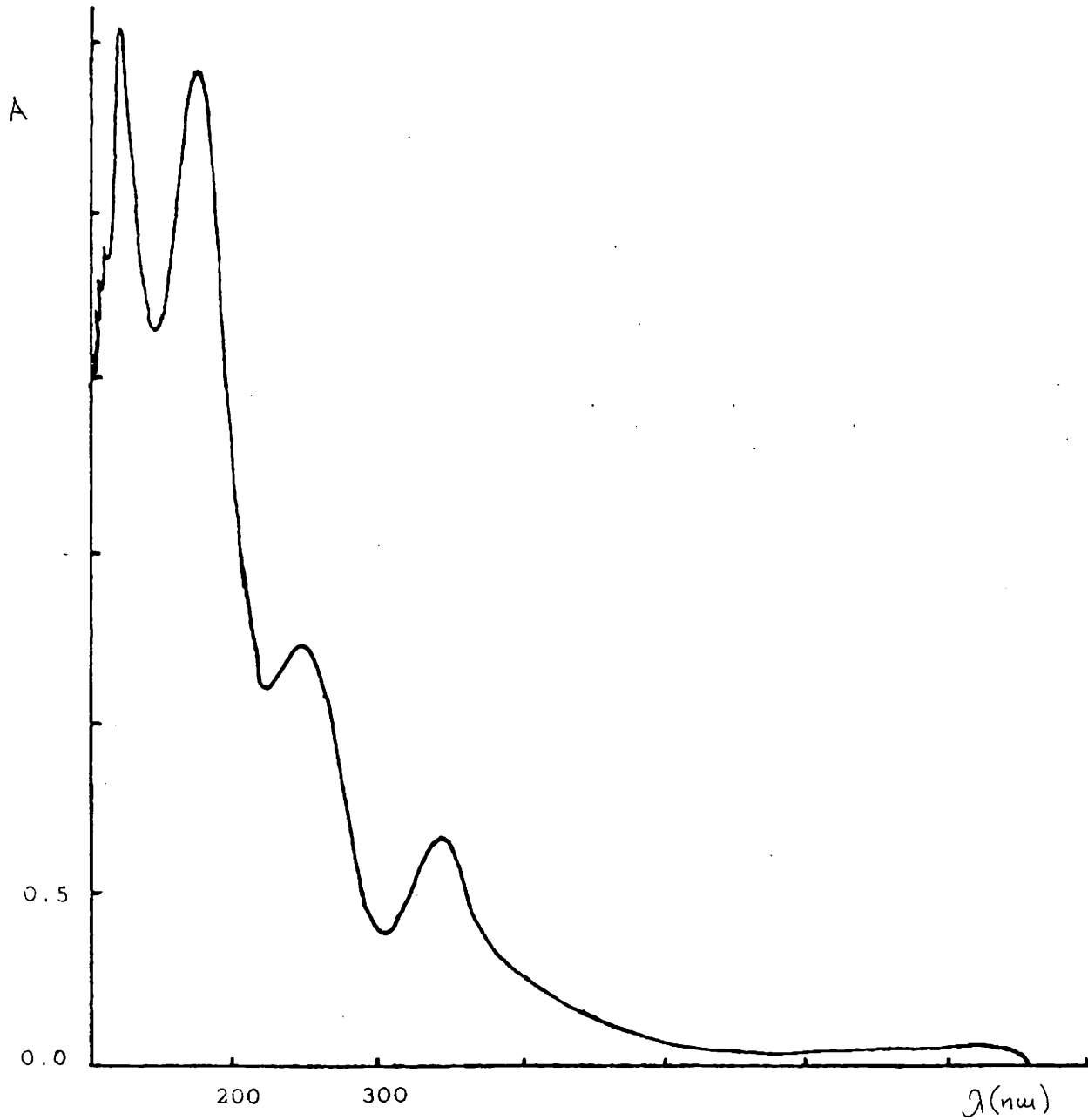
ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	λ (nm), ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
[VOCl ₃ (Hpycan)]	CH ₂ Cl ₂	825.6(sh), 715 441.8, 4578 346.7, 8729 275.1, 20791 219.5, 21380 210.7, 16.193 207.7, 15593 205.6, 15107
	CH ₃ CN	345, 10080 270, 31696 235, 18303 213, 13722
[VOCl ₂ (Hpycan)(CH ₃ CN)]	CH ₃ NO ₂	374.4, 28500
[VOCl ₂ (Hpycan)(Imid)]	CH ₃ NO ₂	369.3, 27100
[VCl ₃ (Hpycan)(CH ₃ CN)]	CH ₃ NO ₂	371.2, 25400
[VCl ₃ (Hpycan)(Imid)]	CH ₃ NO ₂	366.4, 23900

i) Τα φάσματα της ένωσης του βαναδίου (V) φαίνονται στα σχήματα 47 και 48, σε διαλύτες διχλωρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο αντίστοιχα.

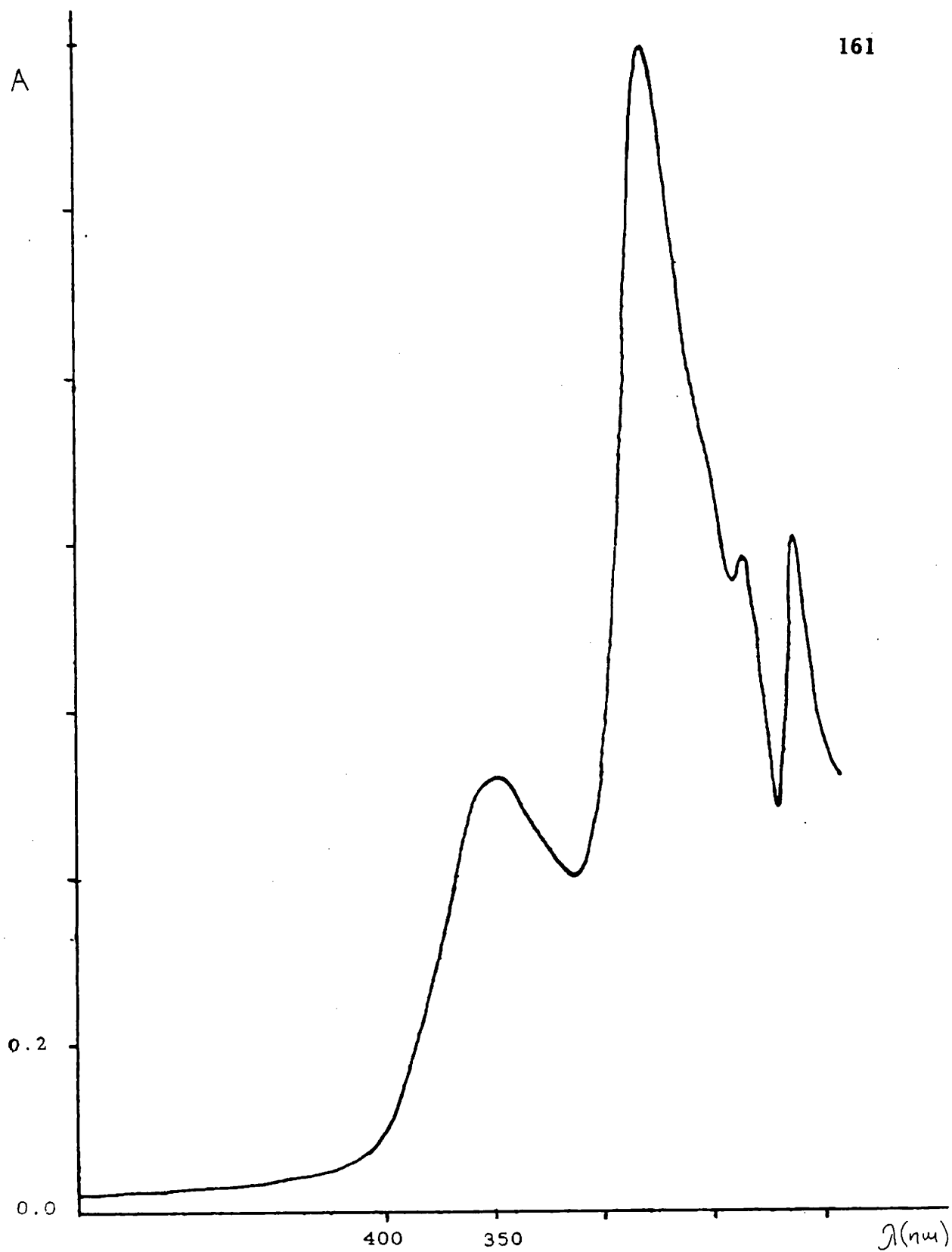
Σε διαλυτή διχλωρομεθάνιο εμφανίζονται οκτώ ταινίες απορρόφησης, τρεις στην ορατή και πέντε στην υπεριώδη περιοχή. Οι ταινίες στην περιοχή 200-300 nm οφείλονται στην σύζευξη των δύο χρωμοφώρων (Cl^- και $-\text{NO}_2$). Οι ταινίες στα 825.6, 441.8 και 346.7 nm μπορούν να αποδοθούν ως ταινίες τύπου LMCT και MLCT (αφού το βανάδιο ως ένα d^0 -σύστημα δεν εμφανίζει d-d μεταπτώσεις). Το φάσμα της ένωσης σε διαλυτή ακετονιτρίλιο, εμφανίζει τέσσερις ταινίες σε μήκη κύματος 345, 270, 235 και 213 nm. Αυτές, όπως προαναφέραμε, οφείλονται σε μεταπτώσεις λόγω μεταφοράς φορτίου τύπου LMCT και MLCT και λόγω της σύζευξης των δύο χρωμοφώρων.

Συγκρίνοντας τα φάσματα της ένωσης στους δύο διαλύτες, παρατηρούμε πως οι ταινίες στα 825 και 441 nm σε διαλυτή διχλωρομεθάνιο, δεν εμφανίζονται στο φάσμα της ένωσης σε διαλυτή ακετονιτρίλιο. Αυτό ίσως να οφείλεται στην διαφορά της πολικότητας των δύο διαλυτών.

Μια μετάπτωση $n \rightarrow n^*$ μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος (λ), καθώς αυξάνει η πολικότητα του διαλυτικού μέσου¹³⁹. Μια δεύτερη αιτία ίσως να είναι και η μεγάλη αστάθεια της ένωσης σε διαλυτή ακετονιτρίλιο.

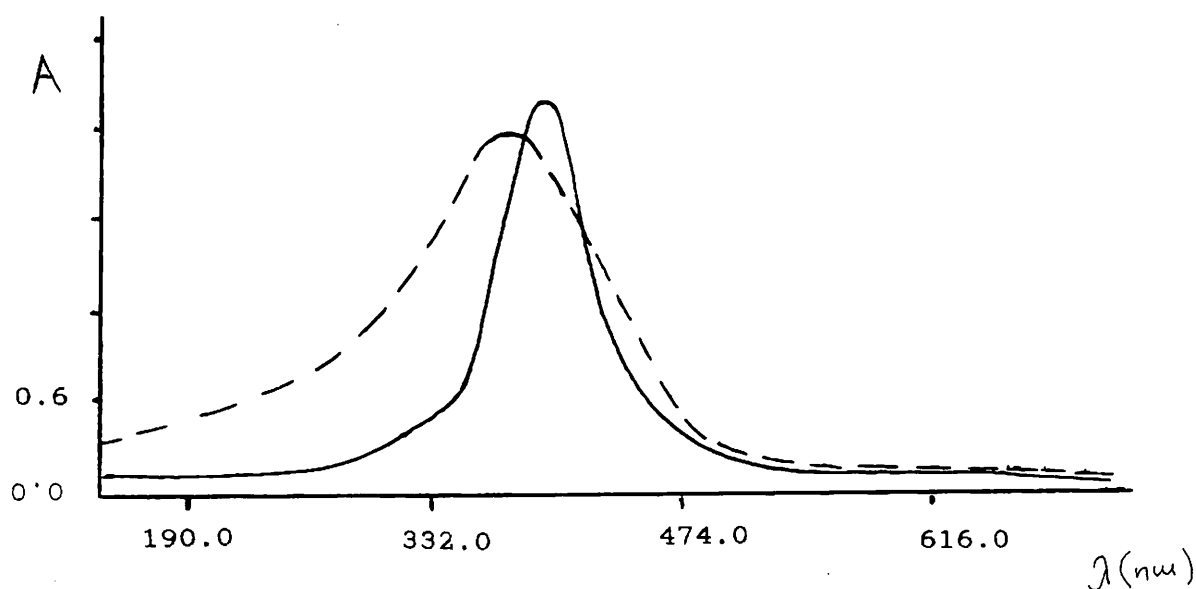


ΣΧΗΜΑ 47 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[VOCl_3(Hrscap)]$
σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.



ΣΧΗΜΑ 48 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[\text{VOCl}_3(\text{Hpyca}\pi)]$
σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

ii) Το ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca}) (\text{CH}_3\text{CN})]$ δίδεται στο σχήμα 49 (το φάσμα της ένωσης $[\text{VOCl}_2 (\text{Hpyca})(\text{Imid})]$ είναι παρόμοιο).



ΣΧΗΜΑ 49

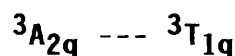
Ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων:

α) — $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})(\text{CH}_3\text{CN})]$ και β) --- $[\text{VOCl}_2(\text{Hpyca})(\text{Imid})]$, σε διαλύτη νιτρομεθάνιο.

Από τα φάσματα των δύο ενώσεων παρατηρούμε πως δεν εμφανίζονται οι αναμενόμενες ταινίες για ενώσεις του οξοβαναδίου (IV), C_{2v} γεωμετρίας. Σε μήκος κύματος 370 nm εμφανίζεται μια ισχυρή ταινία που είναι τύπου LMCT¹³⁹.

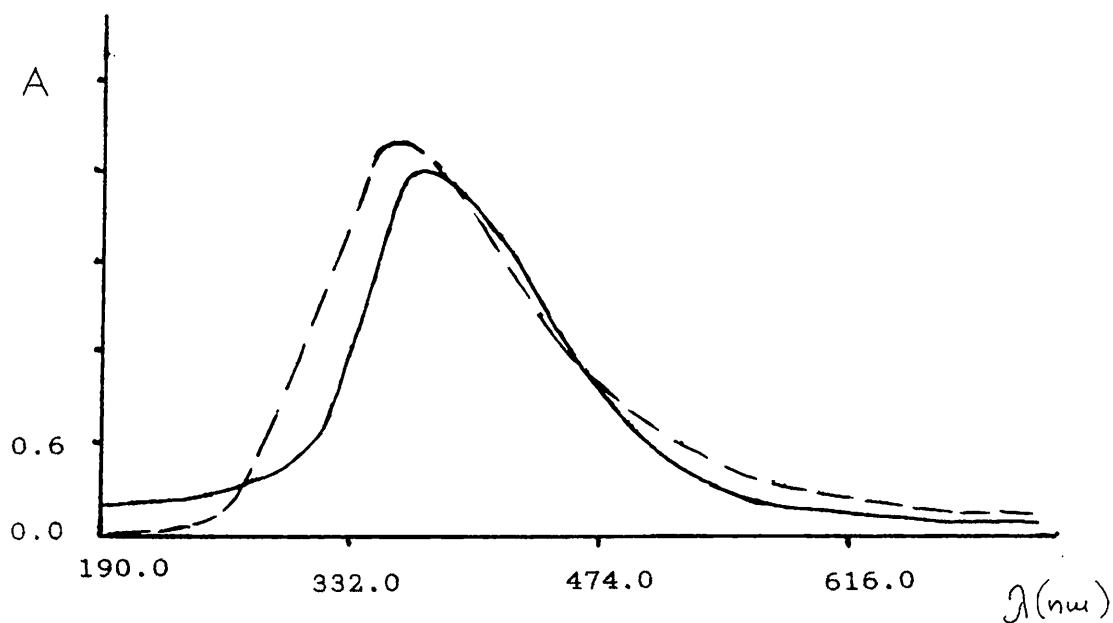
iii) Το ηλεκτρονιακό φάσμα της ένωσης $[VCl_3(Hrpyan)(CH_3CN)]$ φαίνεται στο σχήμα 50 (το φάσμα της ένωσης $[VCl_3(Hrpyan)(Imid)]$ είναι παρόμοιο).

Στα φάσματα των δύο ενώσεων εμφανίζεται μία μόνο, ισχυρή, ταινία σε μήκος κύματος λ (366 έως 370 nm). Η ταινία αυτή μάλλον είναι τύπου LMCT¹³⁷, και δεν οφείλεται στην μετάπτωση



Η παραπάνω μετάπτωση εμφανίζεται σε παρόμοια μήκη κύματος¹³⁵ και δεν είναι τόσο ισχυρή στα αντιστοιχα φάσματα των ενώσεων.

Βλέπουμε λοιπόν πως όπως στα φάσματα του οξοβαναδίου (IV) των ενώσεων που περιέχουν τον υποκαταστάτη Hrpyan, έτσι και στα φάσματα των αντιστοιχων ενώσεων του βαναδίου (III) δεν εμφανίζονται οι αναμενόμενες ταινίες παρά μονάχα μια ισχυρή και ευρεία ταινία τύπου LMCT.



ΣΧΗΜΑ 50

Ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων:

α) — $[\text{VCl}_3(\text{Hpyca})](\text{CH}_3\text{CN})$ και β) --- $[\text{VCl}_3(\text{Hpyca})(\text{Imid})]$, σε διαλύτη νιτρομεθάνιο.

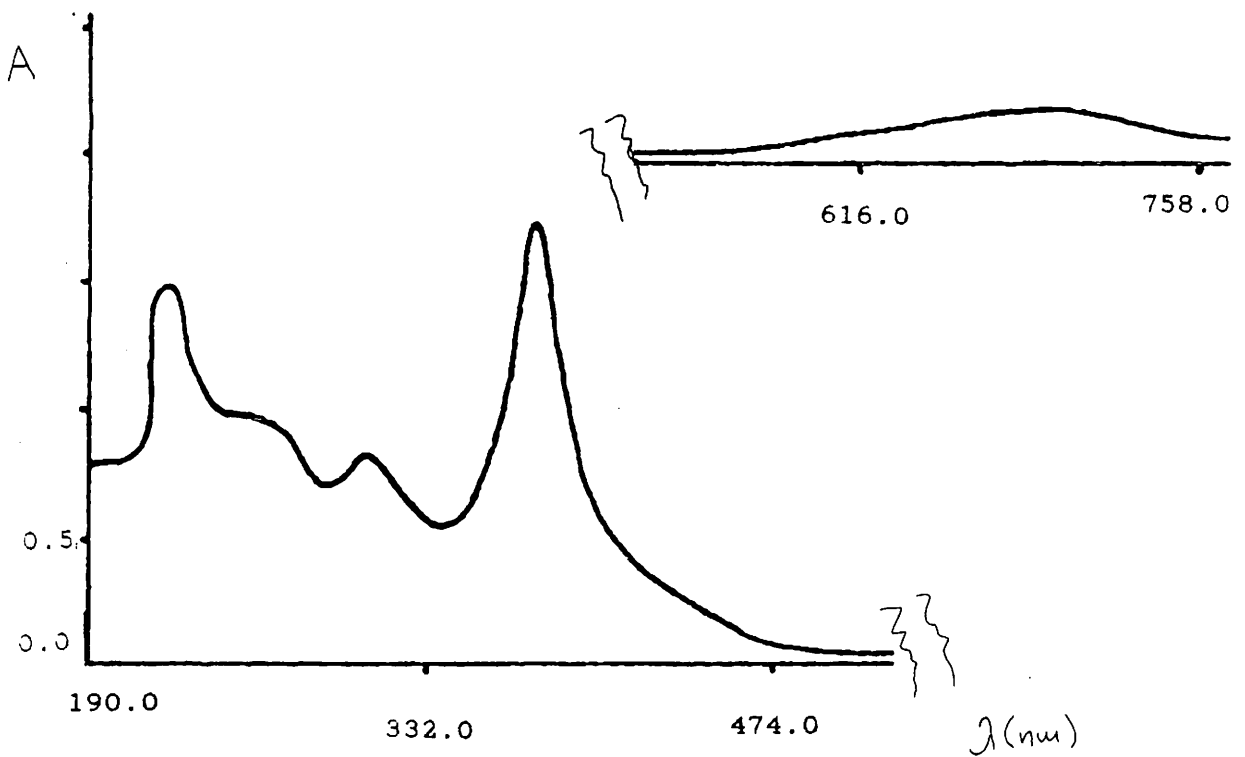
Ε. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ $[VO(tmtaa)]^+$ ΚΑΙ $[V_2(tmtaa)_2N]^+$.

Τα μήκη κύματος των ταινιών των φασμάτων των ενώσεων δίδονται στον πίνακα 35.

ΠΙΝΑΚΑΣ 35

ΕΝΩΣΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	λ (nm), ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
$[VO(tmtaa)]^+$	CH_3NO_2	221.5, 23884 248.5(sh), 15248 304.6, 12975 373.7, 28368 690.0, 1921
$[V_2(tmtaa)_2N]^+$	CH_2Cl_2	214.4, 59450 230.4, 82840 307.2, 49585 376.4, 62580 421.7, 16500 515.0, 9003

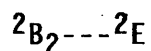
Στο σχήμα 51 παρουσιάζεται το ηλεκτρονιακό φάσμα της ένωσης $[VO(tmtaa)]^+$. Αυτό εμφανίζει πέντε ταινίες απορρόφησης. Οι ταινίες αυτές (για ένα d^0 σύστημα) αποδίδονται¹³⁹ σε μεταπτώσεις τύπου LMCT και MLCT. Ειδικότερα, οι ταινίες στην υπεριώδη περιοχή στα 304.6, 248.5 και 221.5 nm, είναι τύπου LMCT και οι ταινίες στα 690.0 και 373.7 nm, είναι τύπου MLCT.



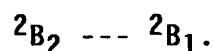
ΣΧΗΜΑ 51 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[VO(tmtaa)]^+$ σε διαλύτη νιτρομεθάνιο.

Στο σχήμα 52 φαίνεται το φάσμα της ένωσης $[V_2(tmtaa)_2N]^+$ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Εμφανίζει έξι ταινίες απορρόφησης,

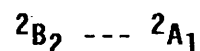
τρεις στο υπεριώδες και τρεις στο ορατό. Οι ταινίες στο υπεριώδες, στα 214.4, 230.4 και 307.2 nm οφείλονται σε μεταπτώσεις λόγω μεταφοράς φορτίου, τύπου LMCT, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα¹³⁹. Στο ορατό, η ταινία σε μήκος κύματος 515 nm, μπορεί να αποδοθεί στην d-d μετάπτωση



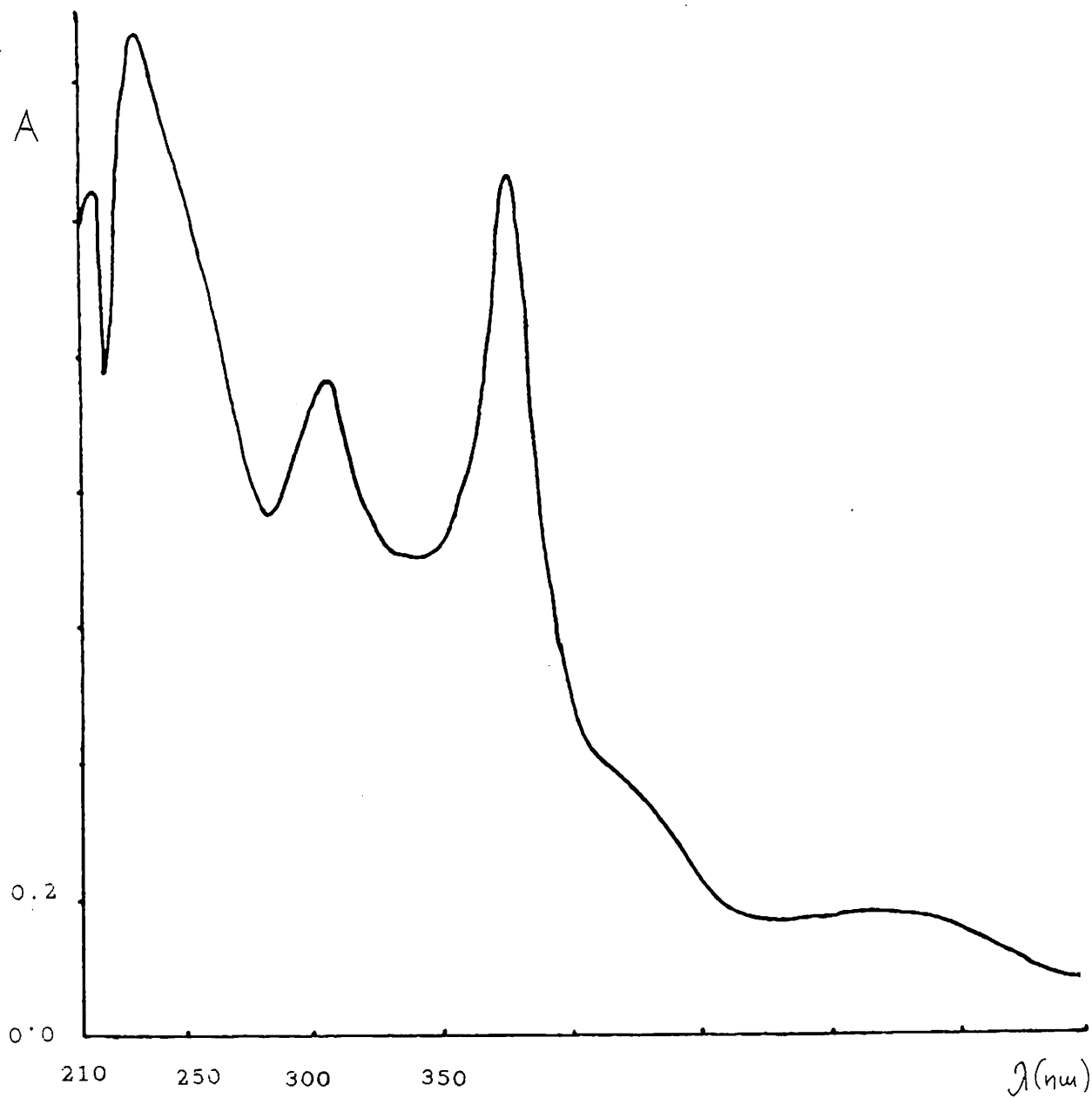
και η ταινία σε μήκος κύματος 421.7 nm στην d-d μετάπτωση



Η τρίτη ταινία σε μήκος κύματος 376.4 nm, μπορεί να αποδοθεί με επιφύλαξη στην μετάπτωση:



Συνήθως η παραπάνω ταινία επικαλύπτεται από τις ισχυρές LMCT ταινίες, με συνέπεια να υπάρχει και η παραπάνω πιθανότητα στην ερμηνεία της αντίστοιχης ταινίας του φάσματος.



ΣΧΗΜΑ 51 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $[V_2(tmtaa)_2N]^+$
σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

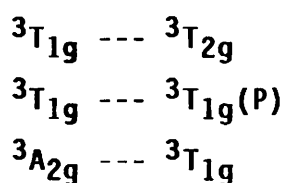
ΣΤ. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (III) ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΤΟ
ΑΜΙΝΟΞΥ L-ΚΥΣΤΕΙΝΗ

Τα μήκη κύματος των ταινιών απορρόφησης του φάσματος της
ένωσης δίδονται στον πίνακα 36.

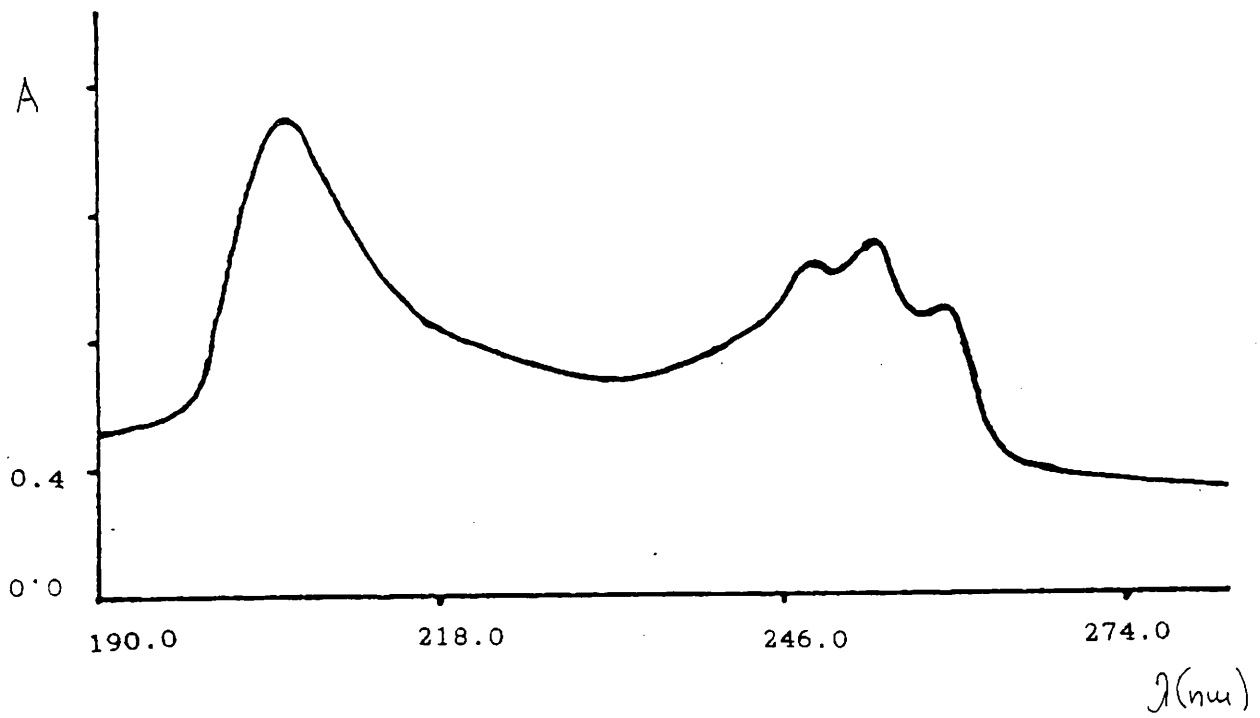
ΠΙΝΑΚΑΣ 36

ΕΝΩΣΗ	$\lambda(\text{nm}), \epsilon(\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	ΔΙΑΛΥΤΗΣ
Na[V(L-cyst) ₂]	205.1, 5415 248.5, 3671 253.5, 3928 260.0, 3285	CH ₃ OH

Το ηλεκτρονιακό φάσμα της ένωσης φαίνεται στο σχήμα 53.
Στην περιοχή του ορατού, από 890 έως 350 nm, δεν εμφανίζονται
ταινίες απορρόφησης. Στην περιοχή του υπεριώδους εμφανίζονται
τέσσερις ταινίες σε μήκη κύματος 205.1, 248.5, 253.5 και
260.0 nm. Έτσι, παρατηρούμε πως στο φάσμα δεν εμφανίζονται οι
ταινίες που οφείλονται στις τρεις αναμενόμενες ηλεκτρονιακές
μεταπτώσεις:



Οι ταινίες στην υπεριώδη περιοχή μάλλον αποδίδονται σε μεταπτώσεις λόγω μεταφοράς φορτίου του τύπου LMCT.



ΣΧΗΜΑ 53 Ηλεκτρονικό φάσμα της ένωσης $\text{Na}[\text{V}(\text{L-cyst})_2]^-$ σε διαλύτη μεθανόλη.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $[VO(tmtaa)]^+$ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ 1H NMR.

Οι χημικές μετατοπίσεις και η απόδοση του φάσματος της ένωσης του βαναδίου (V), $[VO(tmtaa)]^+$, παρουσιάζονται στον πίνακα 37.

ΠΙΝΑΚΑΣ 37

1H NMR φάσμα σε DMSO- d_6 της ένωσης $[VO(tmtaa)]^+$

PPM	ΑΠΟΔΟΣΗ
2.49	-CH ₃ (X = 12)
6.86	-H (ανθρακ. αλυσ.) (X = 2)
7.57-8.03	-H (αρωματικά) (X = 8)

Τα δεδομένα του φάσματος είναι σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή της ένωσης και άρα η ένωση διατηρεί την γεωμετρία της στο διάλυμα.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ [VO(tmtaa)]BF₄ ΜΕ ⁵¹V NMR

Το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ⁵¹V NMR της ένωσης σε δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο, έδωσε ένα πολύ ευρύ και ασθενές σήμα σε -550 ppm (ως προς το VOCl₃). Συγκρίνοντας το φάσμα της ένωσης με φάσματα ενώσεων του οξοβαναδίου (V) (στις οποίες ο υποκαταστάτης δεν είναι κυκλικός), όπως της ένωσης [VOCl₃(CH₃CN)]¹⁴⁰ (δ=117 ppm), βλέπουμε ότι η μετατόπιση δεν είναι της ίδιας τάξης. Η έλλειψη ενώσεων του οξοβαναδίου (V) με κυκλικούς υποκαταστάτες δεν μας επιτρέπει για περαιτέρω συγκρίσεις και εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την μετατόπιση του σήματος.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ [VOCl₃(Hpycap)] ΜΕ ⁵¹V NMR

Το φάσμα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ⁵¹V NMR της ένωσης σε δευτεριωμένο διχλωρομεθάνιο, έδωσε ένα σήμα στα -83 ppm (ως προς το VOCl₃). Η μετατόπιση του σήματος είναι λίγο μικρότερη σε σχέση με φάσματα ⁵¹V NMR άλλων ενώσεων του οξοβαναδίου (V) όπως της ένωσης [VOCl₃(CH₃CN)]¹⁴¹ που είδαμε και παραπάνω. Το σήμα στα -83 ppm για την οκταεδρική ένωση του οξοβαναδίου (V) (που είναι το πρώτο παράδειγμα χαρακτηρισμένης με ακτίνες X και ⁵¹V NMR οξοένωσης του

βαναδίου (V) με περιβάλλον σύμπλεξης Cl_3NO_2), ήταν αναμενόμενο λόγω του φαινομένου "inverse electronegativity dependence of the metal shielding), που ισχύει για συστήματα d^0 - μεταλλοϊόντων. Η μικρή μετατόπιση του σήματος ίσως να οφείλεται στους ασθενείς δεσμούς μεταξύ V-Oαμιδ. και V-Nπυριδ.

**ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΠΟΥ ΔΕΝ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ**

Από τις τιμές της ενεργούς μαγνητικής ροπής (μ_{eff}) σε θερμοκρασία δωματίου, συνάγεται ότι όλες οι ενώσεις του βαναδίου (III) είναι μονομερείς.

Η ένωση $[VCl_2(arsca)]$ έχει παρόμοια δομή με αυτήν της ένωσης $[VCl_2(carca)]$ που έχει χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά. Σε αυτό συνηγορούν οι αναλυτικές μετρήσεις καθώς και τα φασματοσκοπικά δεδομένα (IR, UV-Vis) και το φάσμα μάζης της ένωσης. Επίσης η ένωση έχει παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με την ένωση $[VCl_2(carca)]$.

Οι ενώσεις $[VCl_3(Hrpsca)(CH_3CN)]$ και $[VCl_3(Hrpsca)(Imid)]$ έχουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Αναλύσεις χλωρίου αποδεικνύουν την ύπαρξη των τριών ατόμων χλωρίου στην ένωση, ενώ η φασματοσκοπία υπερύθρου μας δείχνει την ύπαρξη του μορίου του ακετονιτριλίου ή του ιμιδαζολίου στην ένωση. Δεδομένου ότι η γεωμετρία των αντίστοιχων ενώσεων του βαναδίου (V) και (IV) είναι ίδια, ενισχύεται η άποψή μας για την δομή των δύο ενώσεων.

Οι τιμές της μαγνητικής ροπής των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV), $[VO(carca)]Cl$ και $[VO(arsca)]Cl$ σε θερμοκρασία δωματίου, δείχνουν ότι οι ενώσεις είναι μονομερείς. Η αγωγιμομετρία μας δείχνει ότι οι ενώσεις είναι ηλεκτρολύτες 1:1, άρα το άτομο

του χλωρίου δεν βρίσκεται στην σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος. Επίσης η φασματοσκοπία IR επιβεβαιώνει την απουσία της ταινίας που οφείλεται στον δεσμό V-Cl. Έτσι στηριζόμενοι και σε άλλες ενώσεις του οξοβαναδίου (IV), όπως η ένωση $[VO(\rho\upsilon\sigma\beta\alpha\varsigma)]$, που έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά, προτείνουμε τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία για τις ενώσεις $[VO(\sigma\alpha\rho\sigma\alpha)]^+$ και $[VO(\alpha\rho\sigma\alpha)]^+$.

Η ένωση $[VOCl_2(H\rho\upsilon\sigma\alpha\eta)(Imid)]$ έχει την ίδια γεωμετρία με την ένωση $[VOCl_2(H\rho\upsilon\sigma\alpha\eta)(CH_3CN)]$ που χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά. Η μόνη διαφορά στις δύο ενώσεις είναι η αλλαγή του μορίου του ακετονιτριλίου με ένα μόριο ιμιδαζολίου. Αυτό φαίνεται με την φασματοσκοπία υπερύθρου, από το αντίστοιχο φάσμα της ένωσης καθώς και με την ηλεκτροχημική της μελέτη. Έτσι προτείνουμε για την ένωση, γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου.

Η ένωση $[V_2(t\mu\tau\alpha\alpha)_2N]BPh_4$ είναι το πρώτο παράδειγμα διμερούς ένωσης του βαναδίου (IV) με νιτρίδο-γέφυρα. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το φάσμα μάζης της ένωσης, το φάσμα υπερύθρου (απουσία της ταινίας που οφείλεται στην $\nu(V=O)$, την μαγνητική ροπή της ένωσης (ασθενώς παραμαγνητική) και από την ηλεκτροχημική μελέτη της ένωσης. Επίσης οι αναλύσεις (C, H, N, V) είναι συνεπείς με την διμερή μορφή της ένωσης. Προτείνουμε λοιπόν για την ένωση γεωμετρία τετραγωνικής διπυραμίδας, όπου κάθε άτομο βαναδίου συμπλέκεται με

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Ενώ οι αλληλεπιδράσεις του βαναδίου με άτομα δότες οξυγόνα έχουν αρχίσει να γίνονται πιο κατανοητές, το επίπεδο γνώσεών μας για την χημεία ένταξης του βαναδίου με άτομα δότες αζώτου (ιδιαίτερα δε με τον αμιδικό δεσμό) και θείου, βρίσκεται ακόμη σε χαμηλά επίπεδα.

Για να κατανοηθεί ο ρόλος του βαναδίου στις πρωτεΐνες και γενικότερα στα πολύπλοκα βιομόρια, είναι σημαντικό να παρασκευαστούν και να χαρακτηριστούν ενώσεις του βαναδίου στις βιολογικά αποδεκτές οξειδωτικές του βαθμίδες (III, IV και V), με μόρια που μοιάζουν με πεπτίδια (όπως οι υποκαταστάτες στην παρούσα εργασία).

Στην διατριβή αυτή, αποδεικνύεται κρυσταλλογραφικά ότι το βανάδιο (III) μπορεί να ενωθεί ισχυρά με τον αμιδικό δεσμό (πολύ μικρό μήκος δεσμού V-N_{αμιδ.}). Οι πολύ δραστικές όμως συνθήκες που απαιτούνται δείχνουν πως το βανάδιο (III) είναι μάλλον δύσκολο να αλληλεπιδρά κατά αυτόν τον τρόπο με τον αμιδικό δεσμό στις πρωτεΐνες.

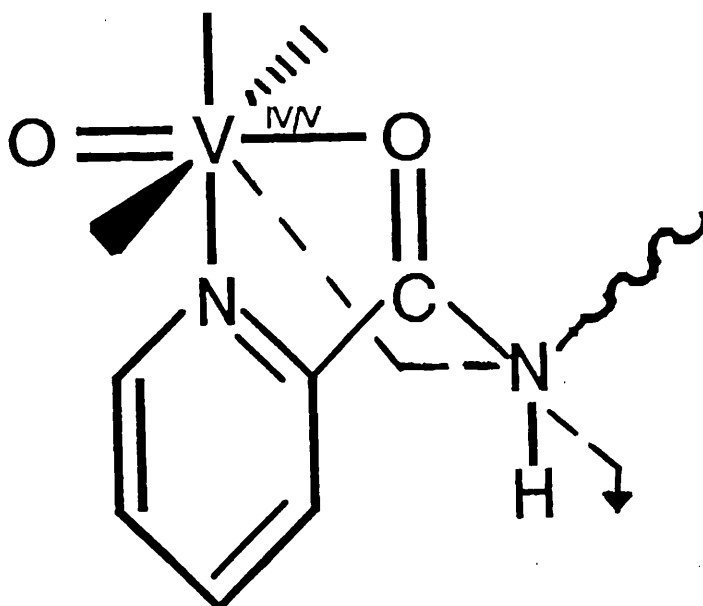
Η μελέτη των ενώσεων του οξοβαναδίου (IV) δείχνει την μεγαλύτερη ευκολία με την οποία αλληλεπιδρά το οξοβανάδιο (IV) με τον αμιδικό δεσμό. Έτσι ενισχύονται τα πρώτα συμπεράσματα που υποστηρίχθηκαν από πρόσφατη ερευνητική δουλειά του εργαστηρίου μας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

έναν κυκλικό υποκαταστάτη και γεφυρώνεται με το άλλο άτομο βαναδίου μέσω ενός ατόμου αζώτου.

Τέλος, για την ένωση $[\text{VO}(\text{tmtaa})]\text{ClO}_4$, προτείνουμε γεωμετρία τετραγωνική πυραμιδική, παρόμοια με της ένωσης $[\text{VO}(\text{tmtaa})]\text{BF}_4$. Η ηλεκτροχημική μελέτη της ένωσης, το φάσμα IR και το ηλεκτρονιακό της φάσμα ενισχύουν την παραπάνω άποψη.

Η δυσκολία με την οποία το βανάδιο αλληλεπιδρά με τον αμιδικό δεσμό ενισχύει την άποψη ότι ένας πιθανός τρόπος δράσης του βαναδίου στις πρωτεΐνες είναι μέσω του αμιδικού οξυγόνου. Η κρυσταλλογραφική μελέτη ενώσεων του βαναδίου που περιέχουν το οργανικό μόριο Hrycan, απέδειξε ότι το βανάδιο (III) και το οξοβανάδιο (IV/V) αντιδρά με την αμιδική ομάδα και δίνει ενώσεις στις οποίες το βανάδιο συμπλέκεται με το αμιδικό οξυγόνο (V-O_{αμιδ.}). Οι ενώσεις αυτές είναι τελείως σταθερές στην στερεή κατάσταση και πολύ σταθερές σε διάλυμα, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Η κρυσταλλογραφική μελέτη αποδεικνύει πως στην στερεή κατάσταση έχουμε δεσμό V-O_{αμιδ.} στις ενώσεις, όπως δείχνει και το σχήμα 53 για τα μόρια του οξοβαναδίου. Παρουσία της υγρασίας, οι ενώσεις υδρολύονται και διασπώνται δίδοντας πίσω το οργανικό μόριο Hrycan.



ΣΧΗΜΑ 54 Πιθανός τρόπος δράσης του οξοβαναδίου (IV) και (V) με τον αμιδικό δεσμό.

Η σύνθεση ενώσεων του βαναδίου (V) με τον κυκλικό υποκαταστάτη H_2tmtaa και η κρυσταλλογραφική μελέτη τους, αποδεικνύει την ύπαρξη σταθερών ενώσεων του βαναδίου (V) στην στερεή κατάσταση. Δεδομένου ότι ο κυκλικός υποκαταστάτης μοιάζει και με τα μακροκυκλικά μόρια που υπάρχουν στα βιολογικά συστήματα (όπως πορφυρίνες και φθαλοκυανίνες), οι ενώσεις του οξοβαναδίου (V) με τον υποκαταστάτη αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα για την μελέτη της δράσης του βαναδίου με τα μακρομόρια στις διάφορες ενζυματικές διεργασίες.

Τέλος, η σύνθεση της ένωσης του βαναδίου (III) με το αμινοξύ κυστεινή αποδεικνύει ότι το βανάδιο (III) αντιδρά με το παραπάνω αμινοξύ δίδοντας σταθερές ενώσεις στην στερεή κατάσταση, κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Η αδυναμία μας να παρασκευάσουμε κρυστάλλους κατάλληλους για κρυσταλλογραφική μελέτη με ακτίνες Χ, δεν μας επιτρέπει να εξάγουμε ακριβή συμπεράσματα για την δράση του βαναδίου με το παραπάνω αμινοξύ. Η παραπάνω μελέτη βρίσκεται στο αρχικό της στάδιο και σίγουρα απαιτείται περισσότερη διερεύνηση. Αυτός άλλωστε είναι και ένας από τους επόμενους στόχους της ερευνητικής μας προσπάθειας.

Συνοπτικά, αποδείξαμε ότι το βανάδιο στις οξειδωτικές βαθμίδες (III, IV και V) μπορεί να ενωθεί με άτομα που βρίσκονται στις επιφάνειες των πρωτεϊνών, όπως με θείο (κυστεϊνή, κυστίνη, μεθειονίνη και σουλφίδια), με οξυγόνο (οξειδία, υδροξειδία, νερό, αλκοόλες, φαινόλες και καρβοξύλια) και με άζωτο (ιμιδαζόλια, αμίδια και αμίνες).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. S.A Miller et. al. Aust. J. Chem., 1984, 37, 761.
2. a) D. Bruins, D. L. Weaver, Inorg. Chem., 1970,9,130
 d) J. C.Dewan, D.L.Keppert, C.L. Raston, D. Taylor, A. H. White, E.N. Maslen, J.Chem.Soc.,Dalton Trans.1973,2082.
 c) A.Kojima, K.Okasaki, S.Doi, K.Saito, Inorg.Chem., 1983, 22,1168.
 d) J.P.Lannary, Y.Jeannin, M.Daoudim, Inorg.Chem.,1985, 24,1052.
 e) S.Yamada, C.Katayama, M.J.Tanaka, J.Am.Soc.,1984, 23,253.
 f) P.K.L.Au, C.Calvo, Can.J.Chem.,1967,45,2297.
 g) A.Hillw, L.D.Hugges, J.Q.Leigh, J.R.Sanders, J.Chem. Soc.,Dalton Trans.,1991,61.
3. a) S.P.Cooper, Y.B.Koh, K.N.Raymond, J.Am.Chem.Soc., 1982,104,5092.
 b) T.W.Hambley, C.J.Hawkins, T.A.Kabanos, Inorg.Chem., 1987,26,3740.
4. T.Bokormy, Chem.Ztg.,28(1904)596.
5. M.Henze, Z.Hoppe-Seylers, Physiol.Chem.,72(1911)494.
6. a) H.U.Meisch, H.J.Bielig, Arch.Microbiol.,105(1975)77.
 b) H.U.Meisch, H.Benzschawel, H.J.Bielig, idid., 114(1977)67.
7. L.L.Hopkins, Jr.,H.E.Mohr, in W.Merz, W.E.Cornatzer (Eds):
 Newer Trace Elements in Nutrition, Dekker, New York
 1971,p.195.
8. K.Schwarz, D.B.Milne, Science (Washington DC) 174(1971)
 426.

8. K.Schwarz, D.B.Milne, *Science (Washington DC)* 174(1971) 426.
9. R.N.Lindquist, J.L.Lynn, G.E.Llenhard, *J.Am.Chem.Soc.*, 95(1973)8762.
10. a) L.C.Gantley, Jr.,L.Josephson, R.Warner, M.Yanagisawa, C.Lechene, G.Guidotti, *J.Biol.Chem.*,252(1977)7421.
b) L.Josephson, L.C.Cantley, Jr., *Biochemistry* 16(1977) 4572.
11. a) H.Vilter, *Bot.Mar.*,26(1983)429.
b) H.Vilter, *Phytochemistry*, 23(1984)1387.
12. H.Plat, B.E.Krenn, R.Weaver, *Biochem.J.*, 248(1987)277.
13. a) E.deBoer, Y.van Kooyk, M.G.M.Tromp, H.Plat, R.Weaver, *Biochim. Biophys. Acta*, 869(1986)48.
b) E.deBoer, M.G.M.Tromb, H.Plat, G.E.Krenn, R.Weaver, *idid.*, 872(1986)104.
c) P.Jordan, B.Kloareg, H.Vilter, *FEBS Lett.*, in press.
d) B.E.Krenn, H.plat, R.Weaver, *idid.*,912(1987)287.
14. a) B.J.Hales, E.E.Case, J.E.Morningstar, M.F.Dzeda, L.A.Mantorer , *Biochemistry*, 25(1986)7251
b) R.L.Robson, R.R.Eady, T.H.Richardson, R.W.Miller, M.Hawkins, J.R.Postgate, *Nature (London)*, 322(1986)388.
15. C.R.RandaIl and W.H.Armstrong, *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, (1988)986.
16. R.W.Wiggins, J.C.Huffmanand, G.Christou, *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, (1983)1313.
17. J.R.Rambo, J.C.Huffman, and G.Christou, *J.Am.Chem.Soc.*, 111(1989)8027.

18. J.K.Money, J.C.Huffman, J.Am.Chem.Soc., 109(1987)2210.
19. J.K.Money, K.Folting, J.C.Huffman, D.Collison, J.Temperley, F.E.Mabbs and G.Christou, Inorg.Chem., 25(1986)4583.
20. H.Sakurai, Z.Taira and N.Sakai, Inorg.Chem. Acta, 151(1988)85.
21. J.C.Dutton, G.D.Fallon and K.S.Myrray, Inorg.Chem., 27(1988)34.
22. T.R.Halbert, L.L.Hutchings, R.Rhodes and E.I.Stiefel, J.Am.Chem.Soc., 108(1986)6437.
23. Y.P.Zhang and R.H.Holm, Inorg.Chem., 27(1988)3875.
24. J.A.Kovacs and R.H.Helm, J.Am.Chem.Soc., 108(1986)340.
25. J.A.Kovacs and R.H.Helm, Inorg.Chem., 26(1987)702.
26. J.A.Kovacs and R.H.Helm, Inorg.Chem., 26(1987)711.
27. C.J.Carrano, unpyblished data.
28. E.Kime-Kunt, K.Spartalian, M.Derusha, C.M.Nunn and C.J.Carrano, Inorg.Chem., 28(1989)4392.
29. P.Knopp, K.Wieghardt, B.Nuber, L.Weiss and W.S.Sheldrick, Inorg.Chem., 28(1989)4392.
30. L.J.Calvion, J.M.Arber, W.Clegg, D.Collison and C.D.Garner, Abstract No 26, Fourth International Conference on Bioinorganic Chemistry, Cambridge, M.A, July 23-28, 1989.
31. M.Koppen, G.Fresan, K.Weighardt, R.M.Llusar, B.Nuber and J.Weiss, Inorg. Chem., 27(1988)721.
32. P.Reichard and A.Ehrenberg, Science, 221(1983)514.
33. R.E.Stenkamp, L.C.Sieker, L.H.Senson and J.Sanders-

- Loehr, *Nature (London)*, 291(1981)263.
34. W.F.Beyer and I.Fridovich, *Biochemistry*, 24(1985)6460.
35. E.Beyer and H.Kneifel, *Z.Naturforsch*, 27(1972)207.
36. C.G.Trick, *Curr. Microbiol.*, 18(1989)375.
37. L.A.Actis, W.Fish, J.H.Crosa, K.Kellerman, S.R. Ellenberger, F.M.Hauser and Sanders-Loehr. *J. Bacteriol.*, 167(1986)57.
38. R.M.Cassidy and D.E.Ryan, *Can.J.Chem.*, 46(1968)327.
39. C.G.Trick, R.J.Andersen, N.M.Price, A.Gillan and P.J.Harrison, *Mar.Biol.*, 75(1983)9.
40. M.A.F.Jalal, M.B.Hossain, D.Van der Helm, J.Sanders-Loehr, L.A.Actis and J.H.Crosa, *J.Am.Chem.Soc.*, 111(1989)292.
41. K.Wieghardt, U.Quilitzch, B.Nuber and J.Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17(1978)351.
42. F.Preuss, W.Towae and J.Woitschach, *Z.Naturforsch*, 35(1980)817.
43. D.Rehder, W.Priebsch and M.von Oeynhausen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(1989)1221.
44. H.Sakurai and K.Tsychiya, *FEBS Lett.*, 260(1990)109.
45. W.C.A.Wilisch, M.J.Scott and W.H.Armstrong, *Inorg. Chem.*, 27(1988)4335.
46. S.Gambarotta, F.van Bolhuis and M.Y.Chiang, *Inorg. Chem.*, 26(1987)4303.
47. M.Mazzanti, C.Floriani, A.Chiesi-Villa and C.Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989)1793.
48. K.A.Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89(1989)431.

49. H.Mimoun, M.Mignard, P.Brechot and L.Saussine, *J. Am. Chem. Soc.*, 108(1986)3711.
50. S.R.Cooper, Y.B.Koh and K.N.Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)4088.
51. V.Anerbach, B.S.P.C.Della-Vedona, K.Wieghardt, B.Nuber and J.Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 15(1990)1004.
52. E.I.Stiefel, A.Dori and H.B.Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 89(1967)3353.
53. T.W.Hambley, C.J.Hawkins and T.A.Kabanos, *Inorg. Chem.*, 26(1987)3740.
54. A.A.diamantis, J.B.Raynor and P.H.Rieger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980)1731.
55. C.J.Hawkins and T.A.Kabanos, *Inorg. Chem.*, 28(1989)1084.
56. D.E.Matsubayashi, K.Akiba and T.Tanaka, *Inorg. Chem.*, 27(1988)4744.
57. J.H.Welch, R.D.Bereman and P.Singh, *Inorg. Chem.*, 27(1988)2862.
58. P.Comba, L.M.Engelhardt, J.M.Harrowfield, G.A.Lawrence, L.L.Martin and A.M.Sargeson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985)174.
59. J.A.Bonadies and C.J.Carrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 108(1986)4088.
60. J.A.Bonadies, V.L.Peccoraro, W.Bulter and C.J.Carrano, *Inorg. Chem.*, 26(1987)1218.
61. A.Butler, C.J.Carrano, *Coord. Chem. Rev.*, 109(1991)61.
62. C.J.Carrano, C.M.Nunn, R.Quan, J.A.Bonadies and V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 29(1990)944 and references cited

therein.

63. R. Neumann and I. J. Assael, *Am. Chem. Soc.*, 111(1989)8410.
64. R. H. Holm, *Chem. Rev.*, 87(1987)1401.
65. Y. Zhag and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 29(1990)911.
66. M. Arsi Nawi and T. L. Riechel, *Inorg. Chim. Acta*, 136 (1987)33.
67. N. W. Lepp, S. C. S. Harrison and B. G. Morrell, *Environ. Geochem. Health*, 9(1987)61.
68. K. Kustin and I. C. McCara, *Struct. Bonding*, 53(1983)139.
69. K. Kustin and I. C. McCara *Comments Inorg. Chem.*, 2(1982)1.
70. N. D. Chasteen, *Adv. Inorg. Biochem.*, 5(1983)201.
71. P. Aisen and I. Listowsky, *Annu. Rev. Biochem.*, 49(1980)357.
72. J. H. Brock, in P. M. Harrison (Ed), *Metalloproteins*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985, p. 183.
73. H. Vilter, *Phytochemistry*, 23(1984)1387.
74. R. Wever, E. de Boer, H. Plat and B. E. Krenn, *FEBS Lett.*, 216(1987)1.
75. J. E. Morningstar, M. K. Johnson, E. E. Case and B. J. Hales, *Biochemistry*, 26(1987)1795.
76. R. R. Eady, R. L. Robson, T. H. Richardson, R. W. Miller and M. Hawkins, *J. Biochem.*, 244(1987)197.
77. B. E. Krenn, M. G. H. Tromp and R. Wever, *J. Biol. Chem.*, 264 (1989)19287.
78. E. de Boer, M. G. M. Tromp, H. Plat, B. E. Krenn and R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta*, 827(1986)104.
79. H. S. Soedjak and A. Butler, *Biochemistry*, 29(1990)7974.
80. B. E. Krenn, H. Plat and R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta*,

- 912(1987)287.
81. H.Plat, B.E.Krenn and R.Weaver, *Biochem.J.*, 248(1987)277
 82. R.R.Everett and A.Butler, *Inorg. Chem.*, 28(1989)393.
 83. H.S.Søedjak and A.Butler, *Inorg. Chem.*, 29(1990)5015.
 84. B.J.Hales, E.E.Case, J.E.Morningstar, M.F.Dzeda and L.A.Mauterer, *Biochemistry*, 25(1986)7251
 85. R.L.Robson, R.R.Eady, T.H.Richardson, R.W.Miller, M.Hawkins and J.R.Postgate, *Nature (London)*, 332(1986)388.
 86. a) R.L.Robson, P.R.Woodley, R.N.Pau, R.R.Eady, *EMBO J.*, 8(1989)1217.
b) K.Schneider, A.Muller, *Eur. J. Biochem.*, in press.
c) For a discussion on this issue, see also: A.Myller, R.Jostes, E.Krickomeyer, H.Bøgge, *Naturwissen-Schaften*, 74(1987)388; and J.Erfkamp, A.Myller, *Chem. Unsevær Zeit*, 24(1990)267.
d) D.Sellman, W.Søgløwek, F.Knoch, M.Moll, *Angew.Chem.*, 101(1989)1244., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 28(1989)1271.
 87. R.L.Robson, P.R.Woodley, R.N.Pau, R.R.Eady, *EMBO J.*, 8(1989)1217.
 88. A.Muller, K.Schneider, J.Erfkamp, V.Wittneben, E.Diemann, A.N.Eaton, *Naturwissenschaften*, 75(1988)625.
 89. a) R.R.Eady, *Biofactors*, 1(1989)111.
b) R.R.Eady, *Polyhedron*, 8(1989)1965.
 90. a) U.I.Arnon, G.Wessel, *Nature (London)*, 172(1953)1039.
b) D.Warburg, G.Krippahl, W.Buchholz, *Z.Naturforsch.*, B10(1955)422.

91. a) L.Becker, H.U.Meisch, in G.Akoyunoglou, (Ed):
Photosynthesis II. Electron Transport and
photophosphorylation, Balaban Int. Science Services,
Philadelphia, 1981.
b) H.U.Meisch, H.Hoffmann, W.Reinle, Naturforsch.,C33
(1984)62 3.
c) R.J.Porra, H.U.Meisch, Trends Biochem. Sci.,
9(1984)99.
92. a) H.U.Meisch, J.H.Bielig, Arch.Microbiol., 105(1975)77.
b) H.U.Meisch, H.J.Benzschawel,J.H.Bielig, idid., 114
(1977)67.
93. H.U.Meisch, H.J.Bielig, Basic Res.Cardiol., 75(1980)413.
94. a) S.N.Mogel, B.A.McFadden, Biochemistry, 28(1989)5423.
b) S.Lee, K.Kustin, W.E.Robinson, R.B.Frankel, K.
Spartalian, J. Inorg. Biochem., 33(1988)183.
95. H.U.Meisch, H.J.Bielig, Basic Res. Cardiol., 15(1980)413.
96. S.Liocher, I.Fridovich, Arch.Biochem.Biophys., 255
(1987)274.
97. N.D.Chasteen, Biol. Magn. Reson., 3(1981)53.
98. a) F.W.Oehme, (Ed): Toxicity of Heavy Metals in the
Environment. Dekker, New York, 1988. Part 1.
b) R.Seeger, H.G.Neumann, Dtsch.Apoth.Ztg., 125(1985)405.
c) D.A.T.Dick, EG.Dick, G.J.Nayler, J.Physiol. (London),
310(1981)24.
99. K.Lee, Adv. Environ. Sci. Technol., 13(1983)155.
100. O.Hansen, Acta Pharmacol. Toxicol. Suppl., 52(1983)1.
101. a) K.Kustin, Comments Inorg. Chem., 2(1982)1.

- b) K.Kustin, G.C.McLeod, T.R.Gilbert, B.R.Le, 4th Struct. Bond Berlin, 53(1983)139.
- c) D.W.Boyd, K.Kustin, Adv.Inorg.Chem., 6(1984)311.
102. N.D.Chasteen, Struct. Bond. Berlin, 53(1983)105.
103. R.Wennig, N.Kirsch, in H.G.Seiler, H.Sigel, A.Sigel, (eds): Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, Dekker, New York, 1988, p.749.
104. a) B.R.Nechay, L.B.Nanninga, P.S.E.Nechay, Arch. Biochem. Biophys., 251(1986)128.
- b) D.C.Crans, R.L.Bunch, L.A.Thiesen, J.Am.Chem.Soc., 111(1989)7997.
- c) M.D.Percival, K.Doherty, M.J.Gresser, Biochemistry, 29(1990)276 4.
105. a) J.Meyerovitch, Y.Shechter, S.Amir, Physiol.Behav., 45(1989)1113.
- b) J.L.Vives-Corons, J.M.Jou, A.Ester, M.Ibars, J. Carreras, R.Bartrons, F.Climent, S.Grisolia, Biochem. Biophys. Res. Commun., 103(198 1)111.
- c) H.Sakurai, T.Goda, S.Shmomura, *ibid.*, 107(1982)1349.
- d) P.J.Stankiewicz, M.J.Gresser, A.S.Tracey, L.F.Hass, Biochemistry, 26(1987)1264.
106. a) S.Kadota, I.G.Fantus, G.Deragon, H.J.Guyda, B.I. Hersh, B.J.Posner, Biochem. Biophys. Res.Comm., 147(1987)259.
- b) I.G.Fantus, S.Kadota, G.Geragon, B.Foster, B.J. Posner, Biochemistry, 28(1989)8864.
107. a) H.J.Thomson, N.D.Chasteen, L.D.Meeker, Carcinogenesis

- (London), 5(1984)849.
- b) E.Banci, A.Dei, D.Gatteschi, *Inorg.Chim.Acta*, 67 (1982)L53.
- c) A.Moustatih, M.M.L.Fiallo, A.Garnier-Suillerot, *J. Med. Chem.*, 32(1989)336.
108. N.D.Chasteen, E.M.Lord, H.J.Thompson, J.K.Grady, *Biochim. Biophys. Acta*, 884(1986)84.
109. a) P.Kopf-Maier, H.Kopf, *Z.Naturforsch.*, B34(1979)805.
b) M.S.Murthy, J.H.Toney, L.N.Rao, L.Y.Kuo, T.J.Marks, *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, 27(1986)279.
c) H Toney, C.P.Brock, T.J.Marks, *J.Am. Chem.Soc.*, 108 (1986)7263.
d) A.Maiti, S.Ghosh, *J.Inorg. Biochem.*, 36(1989)131.
110. R.A.Rowe, M.M.Jones, *Inorg. Synth.*, 5(1957)113.
111. M.Pasquali, F.Marcetti, C.Floriani, S.Merlino, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977,139.
112. R.Seangprasertkij, T.L.Riechel, *Inorg.Chem.*, 23(1984) 991.
113. T.A.Kabanos, A.Keramidas, D.Mentzafos and Aris Terzis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 23(1990)1664.
114. W.Kemp, *NMR in chemistry A. Multinuclear Introduction* Macmillian Education Ltd, Lodon, 1986.
115. A.Gergely, I.Sovago, "The coordination chemistry of L-cysteine and D-penicillamine, *Chem.Rev.*,++++
116. A.J.Crowe, P.J.Smith, C.J.Cardin, H.E.Parge, F.E.Smith, *Cancer Letter*, 24(1984)45.
117. C.J.Carrano, C.N.Nunn, R.Quan, J.A.Bonadies, V.L.

- Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 29(1990)944.
118. J.Bould, B.J.Briston, *Inorg.Chim.Acta*, 19(1976)159.
119. J.M.Rosset, C.Floriani, M.Mazzanti, A.Chiesi-Villa and C.Guastini, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1990,3391.
120. M.Mazzanti, S.Gambarotta, C.Floriani, A.Chiesi-Villa and C.Guastini, *Inorg.Chem.*, 25(1986)2308.
121. W.A.Nuget, J.M.Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley and Sons: New York, 1988, p.159.
122. S.Lee, C.Floriani, A.Chiesi-Villa and C.Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989,145.
123. J.A.Bonadies, N.M.Butler, V.L.Pecoraro and C.J.Carrano, *Inorg.Chem.*, 26(1987)1218.
124. H.M.Koepp, H.Went, H.Z.Strhlow, *Electrochem.*, 64 (1960)48.
125. J.Heyrovsky, D.Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 7(1935)198.
126. J.E.B.Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44(1948)327.
127. A.Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13(1948)349.
128. H.P.Rieger, "Electrochemistry", Prentice-Hall, 1987.
129. J.A.Fry, "Synthetic Organic Electrochemistry", John Willey and Sons, Sec. Edn., 1989.
130. D.Britz, "Digital Simulation in Electrochemistry" *Lecture Notes in Chemistry*, Vol 23, Heidelberg, SpringerVerlag, 1981.
131. K.Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(1989)1153.
132. J.A.Bonadies, W.M.Butler, V.L.Pecorano, C.J.Carrano, *J. Inorg. Chem.*, 26(1987)1218.

133. R.S.Nicholson, I.Shain, *Anal.Chem.*, 36(1964)706.
134. F.A.Cotton, G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York, 1988.
135. K.S.Murray, G.R.Simm, B.O.West, *Aust.J.Chem.*, 26(1973) 991-996.
136. J.Bultitude, L.F.Larkworthy, D.C.Poney, G.W.Smith, J.R. Dilworth, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1986,2253.
137. P.Coggon, K.T.McPhail, F.E.Mabbs, A.Richards and A.S.Thornley, *J.Chem.Soc. (A)*, 1970,3296.
138. D.J.Machin, K.S.Murray, *J.Chem.Soc. (A)*, 1967,1498.
139. A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Sec. Edn., 1984.
140. N.W.Alcock, J.F.Saweyr, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977,1990.
141. M.Pasquali, F.Marchetti, C.Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977,139.

