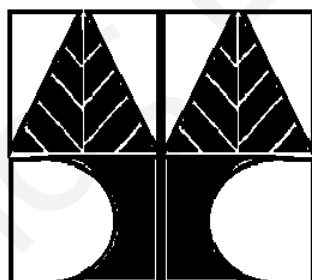


**ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΣΙΛΑΝΟ-ΑΜΙΝΟΑΛΚΟΟΛΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΑ
ΘΕΟΒΑΝΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ**

ΕΥΓΕΝΙΟΥ ΕΥΓΕΝΙΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2006

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, από τον Σεπτέμβριο του 2001 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2006.

Με την εκπλήρωση της Διδακτορική μου Διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αναστάσιο Δ. Κεραμιδά, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Εκφράζω την εκτίμηση μου για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, τόσο κατά την εκπόνηση της Διατριβής μου, όσο και κατά τη συγγραφή της.

Ευχαριστώ τον Δρ. Σπύρο Α. Περγαντή, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων Φασματοσκοπίας Μάζας (ESI-MS) και το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας (Πρόγραμμα 27/50PE-2002) για τη χρηματοδότηση μέρους των πειραμάτων της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην εξεταστική επιτροπή, Καθηγητή Χάρη Ρ. Θεοχάρη, Αναπληρωτή Καθηγητή Επαμεινώνδα Λεοντίδη από το Πανεπιστήμιο Κύπρου, Καθηγητή Κεσίσογλου Π. Δημήτρη και Αναπληρωτή Καθηγητή Σαλίφογλου Αθανάσιο από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης για τις υποδείξεις και την βοήθεια στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διατριβής.

Ευχαριστώ όλη την Ερευνητική ομάδα της Ανόργανης Χημείας, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διατριβής μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστώ την συμφοιτήτρια μου Μαρία Ρίγκου για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε στο ξεκίνημα των Μεταπτυχιακών μου Σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου...

*«Αν η γνώση δημιουργεί προβλήματα,
η άγνοια σίγουρα δεν μπορεί να τα λύσει»*

Isaac Asimov

Περιεχόμενα	Σελ.
Abstract	
Περίληψη	
Σκοπός	1
Εισαγωγή	8
1 Σιλατράνια	8
2 Καρβασιλατράνια	11
3 Αζασιλατράνια	12
4 Χημεία Σιλατρανίων	12
5 Χημεία Αζασιλατρανίων	22
6 Χημεία Βαναδίου	25
7 Χημεία Βορίου	36
8 Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού	54
8.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR.	54
8.2 Αρχή της Φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	57
8.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 1D NMR	61
8.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 2D NMR	65
8.4.1 Φασματοσκοπία δύο διαστάσεων 2D NMR, [^1H , ^1H]-COSY]	65
8.4.2 Φασματοσκοπία ανταλλαγής δύο διαστάσεων 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY-NOESY NMR	68
8.5 Λογισμικό πρόγραμμα προσομοίωσης gNMR	70
8.6 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X	72
8.6.1 Αρχή της Ατομικής Φασματομετρίας Ακτίνων X	72
8.6.2 Περίθλαση ακτίνων-X (X-ray Diffraction)	73
8.7 Φασματοσκοπία Μάζας με Ιοντισμό με ηλεκτροψεκασμό (ESI-MS)	76
Πειραματικό μέρος	79
1 Αντιδραστήρια	79
2 Σύνθεση	79
3 Προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων των βαναδοπυριτικών	89
4 Προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων των βόριο-οργανοπυριτικών	89
5 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	90

Αποτελέσματα και συζήτηση	93
1	Σύνθεση 93
1.1	Σιλανοξείδια με κατεχολικές χηλικές ομάδες 95
1.2	Καρβασιλατράνια 98
1.2.1	Σταθεροποίηση ατρανικού δακτυλίου με τριαιθανολαμίνη 101
1.2.2	Δομική σταθεροποίηση ανοικτού ατρανικού δακτυλίου 102
1.2.3	Υδρόλυση των σιλατρανίων 12-14 σε όξινες συνθήκες ή παρουσία μεταλλοϊόντων 104
1.3	Οργανικά μόρια 21 και <i>S,S</i> - 21 107
2	Χαρακτηρισμός πυριτικών συμπλόκων στην στερεά κατάσταση 108
2.1	Κρυσταλλογραφία ακτίνων X 108
2.1.1	Καρβασιλατράνια 108
3	Χαρακτηρισμός πυριτικών συμπλόκων στο διάλυμα 115
3.1	Φασματοσκοπία Μάζας (ESI-MS) 115
3.1.1	Καρβασιλατράνια 115
3.2	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR 118
3.2.1	Σιλανοξείδια με κατεχολικές χηλικές ομάδες 118
3.2.2	Καρβασιλατράνια 121
3.2.2.1	Ταυτοποίηση των μορίων 12-15 με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε CDCl_3 121
3.2.2.1a	Φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR 125
3.2.2.1b	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR 127
3.2.2.1γ	Φασματοσκοπία ^1H -NMR 130
3.2.2.1δ	Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR 131
3.2.2.2	Ταυτοποίηση των μορίων 12 , 14 και 15 με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε D_2O 136
3.2.2.2a	Φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR 138
3.2.2.2b	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR 139
3.2.2.2γ	Φασματοσκοπία ^1H -NMR 142
3.2.2.3	Ταυτοποίηση μορίου 16 με φασματοσκοπία ^1H -NMR σε CDCl_3 . 143
3.2.3	Πυριτικές αμινοαλκοόλες 144
3.2.3.1	Ταυτοποίηση και μελέτη των μορίων 17-20 με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε D_2O 144

3.2.3.1α	Φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR	145
3.2.3.1β	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR	146
3.2.3.1γ	Φασματοσκοπία ^1H -NMR	149
3.2.4	Ταυτοποίηση των μορίων 21 και <i>S,S</i> - 21 με φασματοσκοπίες ^1H - και ^{13}C -NMR σε D_2O	153
3.2.4.1	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR	153
3.2.4.2	Φασματοσκοπία ^1H -NMR	154
3.2.5	Χηλικά σύμπλοκα του βαναδίου (V) με τα πυριτικά μόρια	155
3.2.5.1	Φασματοσκοπία ^{51}V -NMR	157
3.2.5.2	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR	169
3.2.5.3	Φασματοσκοπία ^1H -NMR	173
3.2.5.4	Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR	177
3.2.5.5	Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC NMR	181
3.2.6	Χηλικά σύμπλοκα του βορίου με τα πυριτικά μόρια	183
3.2.6.1	Φασματοσκοπία ^{11}B -NMR	185
3.2.6.2	Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR	191
3.2.6.3	Φασματοσκοπία ^1H -NMR	192
3.2.6.4	Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC NMR	193
4	Υδρολύση των καρβασιλατρανίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα	195
4.1	Υδρολύσεις των μορίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα απουσία και παρουσία οξέος (CF_3COOH)	195
4.2	Υδρολύσεις των μορίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα παρουσία Βαναδικών	203
5	Σταθερότητα των ενώσεων του βαναδίου	205
5.1	Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου από το pH	205
5.2	Εξάρτηση της σταθερότητας των ενώσεων του βαναδίου από τη δομή τους	210
5.3	Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου από τη συγκέντρωση	215
5.4	Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου V-12-V-14 από τη θερμοκρασία με φασματοσκοπία ^{51}V -NMR	216
6	Σταθερότητα των ενώσεων του βορίου	221
6.1	Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βορίου από τη δομή	221

6.2	Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βορίου από το pD	223
7	Κινητική μελέτη των ενώσεων του βαναδίου με τα σιλατράνια 12, 14 και 21	228
	Συμπεράσματα	231
	Μελλοντική Εργασία	236
	Βιβλιογραφία	237
	Παράρτημα	250
1	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα	250
2	Cif File σιλατρανίου <i>S,S</i> - 12	256

Περιεχόμενα Σχημάτων	Σελ.
Σχήμα 1: Μέθοδοι εισαγωγής των μεταλλικών κέντρων στη πυρίτια, α) με εγκλωβισμό στους πόρους του πυριτικού υλικού και β) με δέσμευση στην επιφάνεια του πυριτικού υλικού	3
Σχήμα 2: Αρχικά αλκόξυ-πυριτικά συμπλεκτικά μόρια (Z = χηλική ομάδα, X = ομάδα πολυμερισμού και Y = ομάδα σύνδεσης των ομάδων X και Z)	4
Σχήμα 3: Σιλατράνιο	9
Σχήμα 4: Καρβασιλατράνιο	11
Σχήμα 5: Αζασιλατράνιο	12
Σχήμα 6: Αντιδράσεις υποκατάστασης της ομάδας R του 1-ιοδοσιλατρανίου	14
Σχήμα 7: Αντιδράσεις αναγωγής του 1-υδρογονοσιλατρανίου	15
Σχήμα 8: Αντιδράσεις 1-υδρογονοσιλατρανίου με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.	15
Σχήμα 9: Σύμπλοκα α) $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ και β) $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}_3(\text{PPh}_3)_3$	16
Σχήμα 10: Αντιδράσεις αρυλσιλατρανίων και αλκυλσιλατρανίων	16
Σχήμα 11: Αντίδραση αλογονοσιλατρανίων	17
Σχήμα 12: Αντιδράσεις των βυνιλιοσιλατρανίων, αρυλσιλατρανίων και αλλυλσιλατρανίων	18
Σχήμα 13: Αντίδραση αντικατάστασης του ισοθειοκυανατοσιλατρανίου	18
Σχήμα 14: Αντιδράσεις του ισοθειοκυανατοσιλατρανίου με διάφορα οξέα Lewis	19
Σχήμα 15: Μελέτη της μεταφοράς ομάδων στα σιλατράνια	20
Σχήμα 16: Αντίδραση σχηματισμού του 1-ακετονοσιλατρανίου και αντιδράσεις του μορίου με αλκοόλες	20
Σχήμα 17: Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των μορίων 1-χλωροαζασιλατρανίου (C ₁) και 1-χλώρο- <i>N,N,N</i> -τριμεθυλαζασιλατρανίου (C ₂)	22
Σχήμα 18: Αντίδραση του 1-υδρογονοαζασιλατρανίου (C ₃) και του 1-αιθοξυαζασιλατρανίου (C ₄) με χλωροπυρίτιο	23
Σχήμα 19: Αντίδραση υποκατάστασης των 1-μεθύλ- (C ₅) και 1-υδρογονο-αζασιλατρανίων (C ₁)	23
Σχήμα 20: Αντίδραση σολβόλυσης των αζασιλατρανίων C ₃ , C ₄ και C ₅	24
Σχήμα 21: α) Θαλάσσιος οργανισμός tunicate (<i>Clavelina Puertosecensis</i>) και	25

β) Πορεία αναγωγής και αποθήκευσης του βαναδίου (V) σε βανάδιο (III) στα tunicate	
Σχήμα 22: Διάγραμμα με τα κυρίαρχα είδη του βαναδίου, σε σχέση με το pD και το λογάριθμο της ολικής συγκέντρωσης του βαναδίου (V)	26
Σχήμα 23: Ολιγομερή πολυοξομεταλλικών ενώσεων του βαναδίου (V). α-γ) Μονομερές, δ) διμερές, ε) τετραμερές, στ) πενταμερές και η) δεκαμερές	27
Σχήμα 24: Δομές ένταξης του βαναδίου με υποκαταστάτη το άτομο του οξυγόνου στις οξειδωτικές καταστάσεις IV και V	28
Σχήμα 25: Κυκλικοί και μη κυκλικοί εστέρες του βαναδίου με την αιθυλένο γλυκόλη, α) μονοεστέρας, β) διεστέρας και γ) κυκλικός εστέρας	29
Σχήμα 26: α-β) Στερεοεκλεκτική οξείδωση των αλλυλικών αλκοολών με VO(acac) ₂	30
Σχήμα 27: α-γ) οξείδωση των σουλφιδίων (R ₂ S) σε σουλφοξείδια (R ₂ SO) και στη συνέχεια σε σουλφόνες (R ₂ SO ₂), δ) υδροξυλίωση του βενζολίου και ε) οξείδωση του θειολικού συμπλόκου του Co(III) σε σουλφανάτο (S=O)	31
Σχήμα 28: α) στερεοεκλεκτική εποξείδωση της 4-β-υδροξυχολιστερόλης και β) μετασχηματισμός του προπυλενίου στο εποξείδιο του	32
Σχήμα 29: Χηρικά σύμπλοκα του βαναδίου (S,S,S)-VO(OMe)L ₁ , (S,S)-VO(OMe)L ₂ , (S,S)-VO(OMe)L ₃ , και (R,R,R)-VO(OMe)L ₄ [H ₂ L ₁ =(S,S)-δις(2-υδροξυπροπυλο)-(S)-1-φαινυλοαιθυλοαμίνη, H ₂ L ₂ =(S,S)-δις(2-υδροξυπροπυλο)βενζυλαμίνη, H ₂ L ₃ =(S,S)-δις(2-υδροξυπροπυλο)ισοπροπυλαμίνη, και H ₂ L ₄ =(R,R)-δις(2-φαινυλαιθανολο)-(R)-1-φαινυλοαιθυλαμίνη]	33
Σχήμα 30: α) Ca[V(HIDPA) ₂] και β) Ca[V(HIDA) ₂] όπου HIDPA=(S,S)-2,2'-(υδροξυμίμο)διπροπιονικό οξύ και HIDA= 2,2'-(υδροξυμίμο)διοξικό οξύ	34
Σχήμα 31: Βόρακας	36
Σχήμα 32: Tincalconite	37
Σχήμα 33: Εστέρες του βορίου με υποκατεστημένες γραμμικές 1,3-πολυαλκοόλες με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου α) 1:1 και β) 2:1	38
Σχήμα 34: Μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίων	39
Σχήμα 35: Σύμπλοκα του βορίου με την 1,2-αιθανοδιόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, α) 1:1 και β) 2:1, με την 1,3-προπανοδιόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, γ) 1:1 και δ) 2:1 και με την 2,3-διμέθυλοβουτανο-2,3-διόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, ε) 1:1 και	41

στ) 2:1	
Σχήμα 36: Σύμπλοκα του βορίου με κατεχόλη που προκύπτει από την όρθο υδροξυμεθυλίωση της 2-αλογονο-4-αλκυφαινόλης παρουσία φορμαλδεΰδης με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου 2:1	42
Σχήμα 37: Σύμπλοκο του βορίου με την 1,2-αιθανοδιόλη και την 1,3-προπανοδιόλη	43
Σχήμα 38: Σακχαρίτες α) α -μεθυλο- <i>D</i> -μαννοπυρανοζίτης και β) α -μεθυλο- <i>D</i> -γαλακτοπυρανοζίτης	43
Σχήμα 39: Ισομερές α) [(α , β)] και β) [(α , γ)] της ένωσης του βορίου με τον α -μεθυλο- <i>D</i> -γαλακτοπυρανοζίτη	44
Σχήμα 40: Χαρακτηριστική μονάδα της δομής του πολυσακχαρίτη guaran	45
Σχήμα 41: Πολυσακχαρίτες α) α -μεθυλο- <i>D</i> -γαλακτοπυρανοζίτης και β) β -μεθυλο- <i>D</i> -μαννοπυρανοζίτης	45
Σχήμα 42: Λειτουργικές ομάδες των ανιόντων α) QAE και β) QA	46
Σχήμα 43: O-(2,3-διϋδροξυπροπυλο)σελουλόζης	47
Σχήμα 44: Σύμπλοκα της β -μεθυλο- <i>D</i> -γαλακτοπυρανόζη με το βόριο, με αναλογία 1:1, α) [(α , β)] και β) [(α , γ)]	47
Σχήμα 45: Βορατράνιο	48
Σχήμα 46: Βορατράνια των N-υποκατεστημένων-δισ-(2-υδροξυαρυλο)αμινοαιθυλαμινών	48
Σχήμα 47: Βορατράνια των N,N'-αλκυλγεφυρωμένων-δισ-(2-υδροξυβενζυλο)αμινοαιθυλαμινών	49
Σχήμα 48: Ρητίνη Amberlite IRA-743 όπου διακρίνεται η χηλική ομάδα N-μέθυλο-γλυκαμίνη	51
Σχήμα 49: α) 3(N-γλυκιδόλ-N-μέθυλο)-2-(υδροξυπροπυλο) μεθακρύλιο και β) πολύ(GMA)-2-αμινο-2-(υδροξυμεθυλο)-1,3-προπανεδιόλη (GMA: γλυκιδύλ μεθακρύλιο)	52
Σχήμα 50: Σχηματική αναπαράσταση του φασματοφωτόμετρου NMR. 1) Σύστημα κρυομαγνήτη, 2) Probe-head, 3.) Δείγμα, 4) Οδηγός του δείγματος, 5) Πηνία του Shim, α) Πηνίο Υπεραγωγίμου Μαγνήτη, β) και γ) Κολώνες για το γέμισμα των Dewars με υγρό He και N ₂ αντίστοιχα, δ) Θερμομόνωση με κενό, ε) Διεγέρτης, στ) Ενισχυτής/Δέκτης, η) Ηλεκτρονικός Υπολογιστής	55
Σχήμα 51: Τυπικό σήμα εισόδου παλμικού NMR: (α) αλληλουχία παλμών,	56

(β) χρονικά διευρυμένος παλμός ραδιοσυχνότητας, με τυπική συχνότητα αρκετών εκατοντάδων MHz. Η κλίμακα στον χρόνο δεν είναι ενιαία	
Σχήμα 52: Ενεργειακές στάθμες για ένα πυρήνα με κβαντικό αριθμό spin $\pm 1/2$	58
Σχήμα 53: Αποδιέγερση πυρήνων μετά το τέλος της παλμικής διέγερσης, α)	60
Χρόνος ημιζωής (σπιν-πλέγμα) T_1 και β) χρόνος αποδιέγερσης T_2 (σπιν-σπιν)	
Σχήμα 54: α) Παλμός τ_r στο κέντρο της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων.	61
β) Free induction decay (FID) και γ) κανονικό φάσμα	
Σχήμα 55: Αλληλουχία παλμών $180^\circ_x - t - 90^\circ_x - \text{FID}$ για προσδιορισμό του χρόνου αποδιέγερσης T_1 κατά τη διάρκεια του πειράματος inverse recovery του πυρήνα ^{13}C του γλωροφορμίου	62
Σχήμα 56: Διάγραμμα μετάπτωσης των διανυσμάτων μαγνητικής ροπής M_0 για $t = 0$ (α), για $t > 0$ (β), για $t = t_0$ (γ), για $t \gg 0$ (δ) και για $t > 5T_1$	63
Σχήμα 57: Σήμα που λαμβάνεται κατά τη μετατροπή Fourier. (α) $M_z > 0$, (β) $M_0 = 0$ και (γ) $M_z < 0$	63
Σχήμα 58: Αλληλουχία παλμών α) COSY 90° και β) COSY 45° NMR	65
Σχήμα 59: Διάγραμμα διανυσμάτων των $M_A^{X\alpha}$ και $M_A^{X\beta}$ σε σύστημα συντεταγμένων x, y, z. α-γ) μετατοπίσεις των διανυσμάτων του πρωτονίου A, δ-ε) μετατόπιση του διανύσματος $M_A^{X\alpha}$ και στ-η) μετατόπιση του διανύσματος $M_A^{X\beta}$, μετά την επίδραση του δεύτερου παλμού των 90°_x στο επίπεδο x, y αντίστοιχα και θ) διανύσματα $M_A^{X\alpha}$ και $M_A^{X\beta}$	67
Σχήμα 60: Φάσμα $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ -2D COSY των πυρήνων AX, όπου A και X είναι πρωτόνια	68
Σχήμα 61: Αλληλουχία παλμών 2D NOESY-EXSY	68
Σχήμα 62: Διάγραμμα των διανυσμάτων των μαγνητικών ροπών των πυρήνων. Γίνεται η υπόθεση ότι τα δύο πρωτόνια A και X ανήκουν στο ίδιο μόριο και δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ τους. Στο στάδιο ε όπου έχουμε χρόνο ανάμιξης (t_m) παρατηρείται μεταφορά μαγνητισμού μεταξύ των πυρήνων A και X	69
Σχήμα 63: Διάταξη του περιθλασίμετρου ακτίνων X	74
Σχήμα 64: Οικογένειες παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων ενός δισδιάστατου πλέγματος (το $I=0$) και οι δείκτες Miller αυτών	75
Σχήμα 65: Συσκευή για ιοντισμό με ψεκασμό ηλεκτρονίων	77
Σχήμα 66: Αρχικά αλκόξυ-πυριτικά συμπλεκτικά μόρια ($Z =$ χηλική ομάδα,	93

X= ομάδα πολυμερισμού και Y= ομάδα σύνδεσης των ομάδων X και Z)	
Σχήμα 67: Αρχικά αντιδραστήρια, όπου διακρίνονται η χηλική ομάδα (Πράσινο), η ομάδα πολυμερισμού (Μπλέ) και η ομάδα σύνδεσης της χηλικής ομάδας και της ομάδας πολυμερισμού (Μαύρο)	94
Σχήμα 68: Αντίδραση σύνθεσης τη βάσης του Schiff με τη σαλικυλική αλδεΰδη	95
Σχήμα 69: Προτεινόμενη αντίδραση σύνθεσης της βάσης του Schiff με τη 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΰδη	95
Σχήμα 70: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 1 . Αρίθμηση 1	96
Σχήμα 71: Προστασία της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΰδης	97
Σχήμα 72: Προστασία του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος	97
Σχήμα 73: Προστασία του πυριτίου του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με χρήση (HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH (10) και (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N (11)	98
Σχήμα 74: Αρίθμηση και διαμορφώσεις (κάτοψη) διαστερεοϊσομερών 12-15	99
Σχήμα 75: Αντίδραση σύνθεσης του καρβασιλατρανίου 12	100
Σχήμα 76: Αντίδραση σχηματισμού του σιλατρανίου 16	101
Σχήμα 77: Ενώσεις [3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο, L-ασκορβικό οξύ, N-μέθυλο-D-γλυκαμίνη και D-γλυκονολακτόνη	102
Σχήμα 78: Αρίθμηση και διαμορφώσεις των πυριτικών αμινοαλκοολών 17-20	103
Σχήμα 79: Πυριτικά χηλικά σύμπλοκα α) του βαναδίου (V) και β) του βορίου	105
Σχήμα 80: Αρίθμηση και πιθανές διαμορφώσεις των μορίων B-12-B-15	106
Σχήμα 81: Αρίθμηση και διαμορφώσεις των οργανικών μορίων 21 και <i>S,S</i> - 21	107
Σχήμα 82: Δομές πενταενταγμένων μορίων. Τριγωνική διπυραμίδα και Τετραγωνική πυραμίδα (όπου e ₁ , e ₂ και e ₃ διέδρες γωνίες)	110
Σχήμα 83: Ortep διαγράμματα των κρυσταλλικών δομών με 50% ελλειψοειδές πιθανότητα, α) MNPSIL β) MXCSIL γ) DEYBOY και δ) SITBEC10	111
Σχήμα 84: ORTEP διαμόρφωση του μορίου Λ- <i>S,S</i> - 12 με 50% ελλειψοειδές πιθανότητα	114
Σχήμα 85: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων διαλυμάτων που περιέχει 0.04 M του μορίου 12 α) 10 και β) 30 ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση του σε διάλυμα H ₂ O και H ₂ O/CH ₃ OH (1:1) αντίστοιχα. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιονικής πηγής	115

Σχήμα 86: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων σε διάλυμα H ₂ O/CH ₃ OH (1:1) που περιέχει α) 0.04 M του μορίου 12 και β) 0.04 M του μορίου 12 και 0.2 M του CF ₃ COOH, 30 ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιονικής πηγής	116
Σχήμα 87: Προτεινόμενες δομές των μερικών υδρολυμένων ειδών για το σύμπλοκο 12 όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τη φασματοσκοπία μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων (ESI-MS). Το σύμβολο S _x ^y αντιπροσωπεύει το άτομο πυριτίου που περιέχει x γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου και y τελικές ομάδες OH	117
Σχήμα 88: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων σε διάλυμα H ₂ O/CH ₃ OH (1:1) που περιέχει α) 0.04 M του μορίου 12 και β) 0.04 M του μορίου 12 και 0.05 M του NaVO ₃ , 10 ημέρες μετά από την αντίδραση διαλυτοποίηση. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιονικής πηγής	118
Σχήμα 89: Φάσματα ¹ H- και ¹³ C-NMR του συμπλόκου 1	119
Σχήμα 90: Μηχανισμός Έλικας. Στη A - διαμόρφωση έχουμε προσανατολισμό αντίθετο με τη φορά του ρολογιού ενώ στη A - διαμόρφωση έχουμε ίδιο προσανατολισμό ως προς τη φορά του ρολογιού	124
Σχήμα 91: Φάσματα ²⁹ Si-NMR σε CDCl ₃ α) του συμπλόκου 12 β) του συμπλόκου 13 γ) του συμπλόκου 14 και δ) του συμπλόκου 15	125
Σχήμα 92: Φάσμα ¹³ C-NMR του συμπλόκου 12 [δ(CDCl ₃)]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	127
Σχήμα 93: Φάσμα ¹³ C-NMR του συμπλόκου 14 [δ(CDCl ₃)]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	128
Σχήμα 94: Φάσμα ¹³ C-NMR του συμπλόκου 15 [δ(CDCl ₃)]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	129
Σχήμα 95: Φάσμα ¹³ C-NMR του συμπλόκου 13 [δ(CDCl ₃)]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	129
Σχήμα 96: Φάσμα ¹ H-NMR του μορίου 12 σε CDCl ₃	130
Σχήμα 97: 2D { ¹ H} COSY φάσμα 0.05 M του συμπλόκου 12 σε CDCl ₃	131

στους 25 °C	
Σχήμα 98: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY 0.05 M του συμπλόκου <i>S,S</i> - 12 σε CDCl_3	132
στους 25 °C	
Σχήμα 99: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY 0.05 M του ισομερούς <i>S,S</i> - 12 σε CDCl_3	134
στους 25 °C, με χρόνο ανάμιξης για το NOESY $t_m = 860$ ms	
Σχήμα 100: Φάσμα ^1H NMR του μορίου 12 σε CDCl_3 . Πειραματικό φάσμα και προσομοίωση με τη βοήθεια του προγράμματος gNMR. Ταυτοποίηση των κορυφών	135
Σχήμα 101: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY του σιλατρανίου 12 σε CDCl_3 . Διακρίνονται τα ισομερή <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	136
Σχήμα 102: Δομή του μορίου 15 σε υδατικό διάλυμα	138
Σχήμα 103: Φάσματα ^{29}Si -NMR σε D_2O α) του συμπλόκου 12 β) του συμπλόκου 14 και γ) του συμπλόκου 15	139
Σχήμα 104: Φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου 12 σε D_2O . Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	140
Σχήμα 105: Φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου 14 σε D_2O . Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών <i>R,S</i> - (αρίθμηση με #), <i>S,R</i> - (αρίθμηση με *) και των <i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> - (απλή αρίθμηση)	141
Σχήμα 106: Φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου 15 σε D_2O	141
Σχήμα 107: Φάσμα ^1H -NMR του μορίου 12 σε D_2O	142
Σχήμα 108: Φάσματα ^1H -NMR σε CDCl_3 των σιλατρανίων α) 12 και β) 16	143
Σχήμα 109: Φάσμα ^{29}Si -NMR σε D_2O α) του συμπλόκου 17 , β) του συμπλόκου 18 και γ) του συμπλόκου 20	145
Σχήμα 110: Φάσμα ^{13}C -NMR σε D_2O του συμπλόκου 17	146
Σχήμα 111: Φάσματα ^{13}C -NMR σε D_2O , α) του συμπλόκου 18 και β) του συμπλόκου 19	147
Σχήμα 112: Φάσμα ^{13}C -NMR σε D_2O του συμπλόκου 20	148
Σχήμα 113: Φάσμα ^1H -NMR μορίου 17 σε D_2O	150
Σχήμα 114: Φάσματα ^1H -NMR σε D_2O , α) του συμπλόκου 18 και β) του συμπλόκου 19	151
Σχήμα 115: Φάσματα ^1H -NMR σε D_2O του συμπλόκου 20	152

Σχήμα 116: Φάσματα ^{13}C -NMR σε D_2O των οργανικών συμπλόκων α) 21 και β) <i>S,S</i> - 21	154
Σχήμα 117: Φάσματα ^1H -NMR σε D_2O των οργανικών συμπλόκων α) 21 και β) <i>S,S</i> - 21	155
Σχήμα 118: Φάσματα ^{51}V -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12 , β) <i>S,S</i> - 12 , γ) 13 , δ) 14 και ε) 15 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD	157
Σχήμα 119: Διάγραμμα των τιμών μετατόπισης CIS για τα άτομα άνθρακα $\text{C}_{6,7}$ των συμπλόκων του βαναδίου (V), V-PDEA (β και φ), V-DEA, V-HEDT (1 και 2), V-TEA (β και φ), V-TPA (β και φ), V-HIDA (β και φ), V-Τρισίνη (β και φ), V-Βισίνη (1 και 2) και V_c	158
Σχήμα 120: Δομή του συμπλόκου V-TEA	159
Σχήμα 121: Προτεινόμενη δομή (τετραγωνική πυραμίδα/διαμόρφωση <i>S,R</i> -) των διαλυμάτων των χηλικών ενώσεων V_c με βάση τα πειραματικά δεδομένα από τα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{51}V - 1D και 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR	160
Σχήμα 122: Φάσμα ^{51}V -NMR του μορίου 17 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$ με NaOD	162
Σχήμα 123: Προτεινόμενες trans- και cis- δομές της χηλικής ένωσης V- 17	163
Σχήμα 124: Φάσμα ^{51}V -NMR του μορίου 19 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=7.00$ με NaOD	164
Σχήμα 125: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων V- 19a^I και V- 19a^{II}	165
Σχήμα 126: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων V- 19β^{n(m)} (n=1-4 και m=I ή II)	167
Σχήμα 127: Φάσματα ^{51}V -NMR του μορίου 20 παρουσία 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$ με NaOD	167
Σχήμα 128: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων V- 20β^{n(m)} (n=1-4 και m=I ή II)	168
Σχήμα 129: Προτεινόμενη δομή του μορίου V- 20a	169
Σχήμα 130: Φάσματα ^{13}C -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12 ($\text{pD}_{\text{opt}}=9.52$) και β) 13 ($\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$) και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $\text{pD}_{\text{opt}}=9.52$. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD	170

Σχήμα 131: Φάσμα ^{13}C -NMR του προϋδρολυμένου μορίου 14 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	171
Σχήμα 132: Φάσμα ^{13}C -NMR του προϋδρολυμένου μορίου 15 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.89$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	172
Σχήμα 133: Φάσμα ^{13}C -NMR του οργανικού μορίου 21 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	173
Σχήμα 134: Φάσματα ^1H -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12 ($\text{pD}_{\text{opt}}=9.52$) και β) 13 ($\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$) και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $\text{pD}_{\text{opt}}=9.52$. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD	174
Σχήμα 135: Φάσμα ^1H -NMR του προϋδρολυμένου μορίου 14 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	175
Σχήμα 136: Φάσμα ^1H -NMR του μορίου 15 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.89$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	176
Σχήμα 137: Φάσμα ^1H -NMR του οργανικού μορίου 21 και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD	177
Σχήμα 138: 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05 M 12 και 0.05M NaVO_3 σε $\text{pD}=9.3$, στους 25°C . Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες	178
Σχήμα 139: 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05M 12 και 0.05M NaVO_3 σε $\text{pD}=9.3$, στους 25°C χρησιμοποιώντας χρόνο ανάμιξης $t_m=300$ ms. Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες. Τα δύο βέλη στο φάσμα 2D παρουσιάζουν τις εκτός διαγωνίου κορυφές όπου έχουμε την αλληλεπίδραση NOE μεταξύ των πρωτονίων $\text{H}_{7/6}$ και H_1	179
Σχήμα 140: 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05M 21 και 0.05M NaVO_3 σε $\text{pD}=8.90$, στους 25°C χρησιμοποιώντας χρόνο ανάμιξης $t_m=289$ ms. Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες. Τα δύο βέλη στο φάσμα 2D παρουσιάζουν τις εκτός διαγωνίου	180

κορυφές οπού έχουμε την αλληλεπίδραση NOE μεταξύ των πρωτονίων H _{7/6} και H ₁	
Σχήμα 141: 2D { ¹ H, ¹³ C} HMQC φάσμα υδατικού διαλύματος D ₂ O που περιέχει 0.05M 12 και 0.05M NaVO ₃ σε pD= 9.39, στους 25 °C. Το διάλυμα αφαίθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες	181
Σχήμα 142: 2D { ¹ H, ¹³ C} HMQC φάσμα υδατικού διαλύματος D ₂ O που περιέχει 0.05M 21 και 0.05M NaVO ₃ σε pD= 8.90, στους 25 °C. Το διάλυμα αφαίθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες	182
Σχήμα 143: Φάσματα ¹¹ B-NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων 12 , <i>S,S</i> - 12 , 13 , 14 , 15 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O παρουσία CF ₃ COOH 0.1M σε pD=8.50, των οργανικών μορίων 21 και <i>S,S</i> - 21 και πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων Bc–Bc' , [(<i>α,β</i>)] και [(<i>α,β</i>)']	185
Σχήμα 144: <i>cis</i> γεωμετρία στην ένταξη του αζώτου στο βόριο (B-N)	186
Σχήμα 145: Κυκλικές δομές εστέρων του βορίου με τις χηλικές αμινικές αλκοόλες [3,3,3]-, [3,3,4]-, [3,4,4]- και [4,4,4]	187
Σχήμα 146: Πιθανές διαμορφώσεις των μορίων B-19α , B-19βⁿ (n=1-4), B-20α και B-20βⁿ (n=1-4) {[(<i>α,β</i>)] και [(<i>α,β</i>)']}	188
Σχήμα 147: Φάσματα ¹¹ B-NMR των διαλυμάτων 17 , 19 , 20 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O σε pD=9.5 και πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων { Bc , [(<i>α,β</i>)] και [(<i>α,β</i>)']}	189
Σχήμα 148: Φάσματα ¹³ C-NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12 , β) <i>S,S</i> - 12 και γ) 13 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O παρουσία CF ₃ COOH 0.1 M και των οργανικών μορίων δ) 21 και ε) <i>S,S</i> - 21 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O στο pD _{opt}	191
Σχήμα 149: Φάσματα ¹ H-NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12 , β) <i>S,S</i> - 12 και γ) 13 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O παρουσία CF ₃ COOH 0.1 M και των οργανικών μορίων δ) 21 και ε) <i>S,S</i> - 21 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1 και του οργανικού υποκαταστάτη στ) <i>S,S</i> - 21 σε D ₂ O στο pD _{opt}	192
Σχήμα 150: 2D { ¹ H, ¹³ C} HMQC οργανικού μορίου <i>S,S</i> - 21 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1 και σε D ₂ O στο pD _{opt} =9.0, στους 25 °C. Το διάλυμα αφαίθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες	194
Σχήμα 151: Μηχανισμός υδρόλυσης σιλατρανίων	195

Σχήμα 152: Δομικές διαφορές των χηλικών δακτυλίων των μορίων 12-15	196
Σχήμα 153: Διάγραμμα των υδρολυμένων καρβασιλατρανίων (%) σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα ¹ H-NMR των διαλυμάτων α) 12 μπλε ρόμβοι, β) 13 πράσινα τρίγωνα, γ) 14 κόκκινοι κύκλοι και δ) 15 μαύρα τετράγωνα. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D ₂ O παρουσία δύο ισοδύναμων CF ₃ COOH	197
Σχήμα 154: Καρβασιλατράνια 12 και 13	198
Σχήμα 155: Φάσματα ²⁹ Si-NMR του συμπλόκου 12 (0.05 M) α) μετά από μια ημέρα σε D ₂ O, β) μετά από δέκα ημέρες σε D ₂ O και γ) δύο ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση της ένωσης σε D ₂ O και 0.10 M CF ₃ COOH	201
Σχήμα 156: Μελέτη του υδρολυμένου μορίου 12 παρουσία οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο με φασματοσκοπία ¹ H-NMR σε pD=9.5	202
Σχήμα 157: Διάγραμμα του ποσοστού των χηλικών ενώσεων του βαναδίου ως προς το συνολικό βανάδιο σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα ⁵¹ V-NMR των διαλυμάτων α) 12 , μπλε τετράγωνα β) 13 , πράσινη ρόμβοι γ) 14 , κόκκινα τρίγωνα και δ) 15 , μαύροι κύκλοι. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν τις τιμές τριών ξεχωριστών πειραμάτων που διεξήχθησαν για κάθε ένωση. Η απόκλιση ήταν λιγότερο από 5% των μέσων τιμών. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D ₂ O	204
Σχήμα 158: Διάγραμμα του ποσοστού των χηλικών ενώσεων του βαναδίου ως προς το συνολικό βανάδιο σε συνάρτηση με το pD, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα ⁵¹ V-NMR των διαλυμάτων α) 12 , μπλε τετράγωνα (κλειστά) β) S,S- 12 , μπλε τετράγωνα (ανοικτά) γ) 13 , πράσινοι ρόμβοι δ) 14 , κόκκινα τρίγωνα και ε) 15 , μαύροι κύκλοι. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν τις τιμές τριών ξεχωριστών πειραμάτων που διεξήχθησαν για κάθε ένωση. Η απόκλιση ήταν λιγότερο από 5% των μέσων τιμών. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D ₂ O	205
Σχήμα 159: Χηλικά σύμπλοκα του βαναδίου V-TEA και V-TPA με ελεύθερο ένα χηλικό υποκαταστάτη	207
Σχήμα 160: Φάσματα ⁵¹ V-NMR του μορίου 19 και 0.05 M NaVO ₃ σε D ₂ O σε pD=7.0-10.0. Τα pDs των διαλυμάτων ρυθμίστηκαν με NaOD	208
Σχήμα 161: Φάσματα ⁵¹ V-NMR του μορίου 20 και 0.05 M NaVO ₃ σε D ₂ O σε	209

pD=7.0-10.0 . Τα pDs των διαλυμάτων ρυθμίστηκαν με NaOD	
Σχήμα 162: Προτεινόμενες δομές, τριγωνική διπυραμίδα και τετραγωνική πυραμίδα (διαμορφώσεις <i>S,R</i> - και <i>S,S</i> -) των διαλυμάτων των χηλικών ενώσεων Vc	211
Σχήμα 163: Δομές των συμπλόκων [(ODE)MoO ₂] και [(HNO ₂)MoO ₂]	211
Σχήμα 164: Τριδοτικοί αμινική υποκαταστάτες	213
Σχήμα 165: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων V-19 _β ¹⁽⁴⁾ και V-19 _β ³⁽⁴⁾	214
Σχήμα 166: Φάσματα ⁵¹ V-NMR και ταυτοποίηση των υδατικών διαλυμάτων D ₂ O που περιέχουν τις διάφορες συγκεντρώσεις του βαναδίου και του προϋδρολυμένου με CF ₃ COOH μορίου 12	216
Σχήμα 167: Διάγραμμα Vc (%) ως προς το Χρόνο (min) των διαλυμάτων V-12 (μαύρα τετράγωνα), V-13 (πράσινα τρίγωνα) και V-14 (μπλε κύκλοι) στις θερμοκρασίες των 298.15 K (άδεια σημεία) και 353.15 K (γεμάτα σημεία). Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D ₂ O. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD _{opt} με NaOD	217
Σχήμα 168: Φάσματα ⁵¹ V-NMR μεταβλητών θερμοκρασιών των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12, β) 14 και γ) 13 και 0.05 M NaVO ₃ σε D ₂ O παρουσία CF ₃ COOH 0.05 M. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD _{opt} με NaOD	218
Σχήμα 169: Διαγράμματα ln K ως προς το 1/T των διαλυμάτων των α) V-12 μαύρα τετράγωνα β) V-13 πράσινα τρίγωνα και γ) V-14 μπλε κύκλοι. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D ₂ O. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD _{opt} με NaOD	219
Σχήμα 170: Δομές των <i>R,S-B-n</i> και <i>S,S-B-n</i> (n=1 και 4)	222
Σχήμα 171: Χημικές μετατοπίσεις ¹¹ B-NMR (δ ppm) σε D ₂ O α) του B(OH) ₄ ⁻ β) του διεστέρα και γ) του τριεστέρα παρουσία υποκατεστημένων 1,2-διολών σε pH=12	223
Σχήμα 172: [I] Φάσματα ¹¹ B-NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12, β) S,S-12, γ) 14, δ) 15, ε) 21, στ) S,S-21, η) 13 και H ₃ BO ₃ 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D ₂ O παρουσία CF ₃ COOH 0.1, [II] φάσματα ¹¹ B-NMR των	225

διαλυμάτων α) **19** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O σε pD=7.0-10.0, β) **20** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O σε pD=9.0-10.0 και [III] α) φάσμα ^{11}B -NMR του H_3BO_3 0.125M σε pD=7.0-10.0 και β) πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων **Bc**, **Bc'**, [(***α,β***)] και [(***α,β***)']

Σχήμα 173: Μερικά 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY φάσματα υδατικών διαλυμάτων D_2O 229 που περιέχουν 0.05 M NaVO_3 και 0.05 M α) του μορίου **12** σε pD 9.5, $t_m = 250$ ms, β) του μορίου **14** σε pD 9.6, $t_m = 360$ ms και γ) του μορίου **21** σε pD 9.6, $t_m = 700$ ms, στους 50 °C. Τα διαλύματα α) και β) έχουν αφαιρεθεί να έρθουν σε ισορροπία για 7 ημέρες. Οι αριθμοί με το αστέρι αναφέρονται στα πρωτόνια των χηλικών συμπλόκων Vc, ενώ οι αριθμοί χωρίς αστέρι αναφέρονται στα πρωτόνια των καρβασιλατρανίων

Σχήμα 174: Προτεινόμενος μηχανισμός ανταλλαγής των χηλικών συμπλόκων 230 **V-12**, **V-14** και **V-21** με τα αντίστοιχα *R,S*- και *S,R*- ισομερή των καρβασιλατρανίων **12**, **14** και **21**

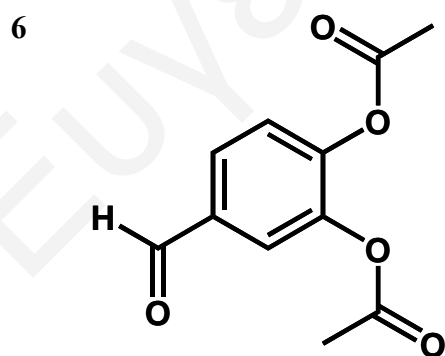
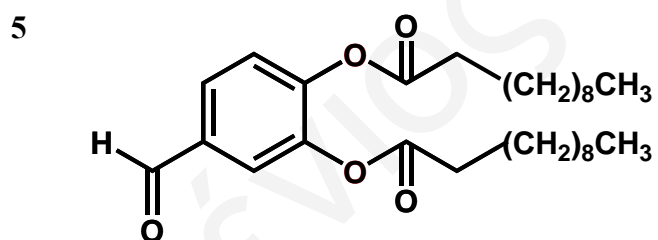
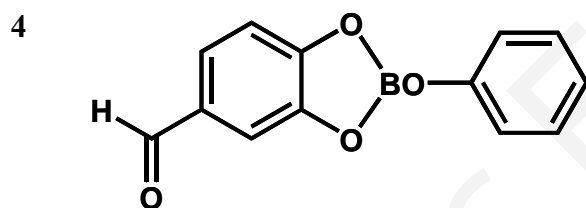
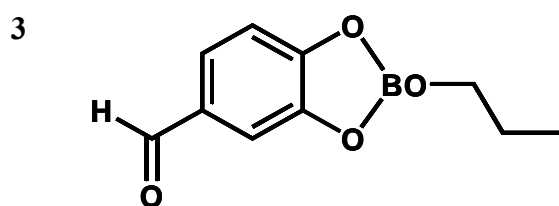
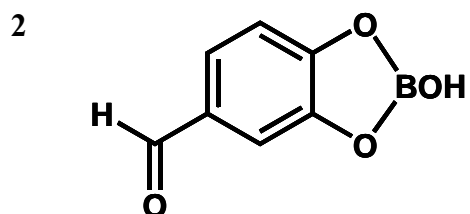
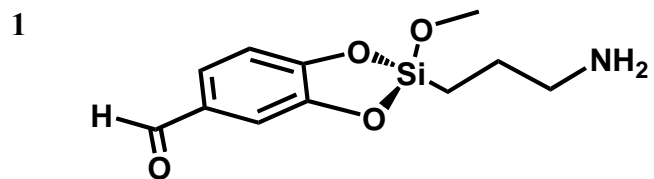
Περιεχόμενα Πινάκων	Σελ.
Πίνακας 1: Εφαρμογές σιλατρανίων	8
Πίνακας 2: Καταλυτικές αντιδράσεις ενώσεων του βαναδίου	34
Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου <i>A-S,S-12</i>	108
Πίνακας 4: Μήκη δεσμών και γωνίες για το σύμπλοκο <i>A-S,S-12</i>	109
Πίνακας 5: Μήκη δεσμών και γωνίες των καρβασιλατρανίων <i>A-S,S-12</i> , MNPSiL, MXCSiL, DEYBOY και SITBEC10	112
Πίνακας 6: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR των μορίων 2–4 σε D ₂ O και 5–7 και 9 σε CDCl ₃	119
Πίνακας 7: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR και αρίθμηση των μορίων 10 και 11 σε CDCl ₃	121
Πίνακας 8: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR και ²⁹ Si-NMR σε CDCl ₃ και σταθερές σύζευξης ¹ H-NMR των μορίων 12-15	122
Πίνακας 9: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR και ²⁹ Si-NMR σε D ₂ O των σιλατρανίων 12, 14 και 15	137
Πίνακας 10: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR και ²⁹ Si-NMR των σιλατρανίων 17-20 σε D ₂ O	144
Πίνακας 11: Χημικές μετατοπίσεις ¹³ C-NMR του C ₃ (Si-C) των πυριτικών μορίων 12-15 και APT, APTE, GPT, AAPT και PA σε CDCl ₃ και των μορίων 17-20 σε D ₂ O	149
Πίνακας 12: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR και ¹³ C-NMR σε D ₂ O των μορίων 21 και <i>S,S-21</i>	153
Πίνακας 13: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR και ⁵¹ V-NMR σε D ₂ O των χηλικών συμπλόκων του V _ε του βαναδίου(V) με τα καρβασιλατρανία.	156
Πίνακας 14: Χημικές μετατοπίσεις ¹ H- και ¹³ C-NMR των H ₄₋₉ και C ₄₋₉ των χηλικών συμπλόκων με το βόριο B-12 , <i>S,S-B-12</i> , B-13 , B-21 και <i>S,S-B-21</i> σε D ₂ O και ¹¹ B-NMR των χηλικών συμπλόκων B-12–B-15 και B-17–B-21	184
Πίνακας 15: Μήκη δεσμών και γωνίες των κρυσταλλικών δομών των πενταενταγμένων σιλατρανίων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία	199
Πίνακας 16: Σταθερότητα των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου(V) 12-15 και 17-21 με τους υποκαταστάτες της αμινικής αλκοόλης	206
Πίνακας 17: Θερμοδυναμικοί παράμετροι των χηλικών συμπλόκων V-12–V-14	220

Σύμβολα και συντμήσεις

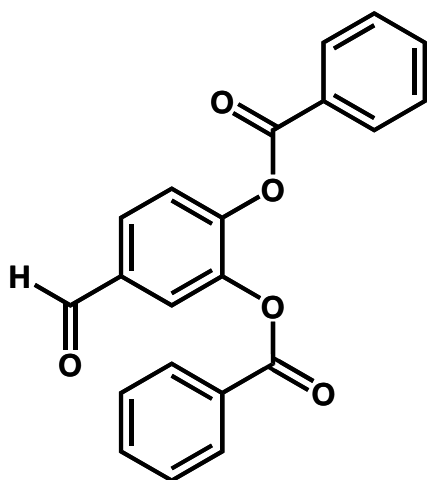
NaVO₃	Μεταβαναδικό νάτριο
NaCl	Χλωριούχο Νάτριο
GMA	Γλυκιδύλ μεθακρύλιο
CaH₂	Υδρίδιο του ασβεστίου
CH₃ONa	Μεθοξείδιο του νατρίου
H₃BO₃	Βορικό οξύ
MgSO₄	Θειϊκό μαγνήσιο
Et₃N	Τριαιθυλαμίνη
Na₂CO₃	Ανθρακικό νάτριο
(HOCH₂CH₂)₃N	Τριαιθανολαμίνη
CH₃OH	Μεθανόλη
Et₂O	Αιθέρας
CDCl₃	Χλωροφόρμιο
CH₂Cl₂	Διχλωρομεθάνιο
CH₃CN	Ακετονιτρίλιο
dmsO	Διμέθυλ σουλφοξείδιο
D₂O	Δευτεριωμένο νερό
NaOD	Δευτεριωμένη βάση του Νατρίου
APT	(3-αμινοπροπυλο)τριαιθόξυ πυρίτιο
GPT	(3-γλυκιδόξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο
AAPT	[3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο
APTE	3-(διεθοξυμέθυλοπυριτιο)προπυλαμίνη
PA	Προπυλαμίνη
Βισίνη	(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ NHCH ₂ COOH
PDEA	(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ NHCH ₂ CH(CH ₃)OH
DEA	(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ NH ₂
MeDEA	(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ NHCH ₃
EtDEA	(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ NHCH ₂ CH ₃
TPA	(CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₃ N
TEA	(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N
EDDE	[HO(CH ₂) ₂]HN(CH ₂) ₂ NH[(CH ₂) ₂ OH]

DEYBOY	1-φαινυλκαρβασιλατράνιο
MNPSIL	Μεθυλ-(2,2',3-νιτριλοδιαιθοξυπροπυλο) πυρίτιο
SITBEC	p-τολουόλ-καρβασιλατράνιο
SITBEC10	1-p-τολουόλ-καρβασιλατράνιο
MXCSIL	Μέθοξυ {N,N',N''-2,2',3-3-[δισ(αιθανολάτο)(προπυλ)]αμινο} πυρίτιο
FT-NMR	Φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier
FID	Free Induction Decay
spin	Αυτοστροφορμή
gNMR	Λογισμικό πρόγραμμα
IR	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
ESI-MS	Φασματοσκοπία μάζας με ηλεκτροψεκασμό
NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
NOE	Μαγνητική σύζευξη πυρήνων μέσω του χώρου (Nuclear Overhauser Effect)
VT	¹ H NMR φασματοσκοπία μεταβλητών θερμοκρασιών
COSY	Δύο διαστάσεων ομοπυρηνική φασματοσκοπία μαγνητικού συσχετισμού (Correlation Homonuclear Spectroscopy)
EXSY	Δύο διαστάσεων φασματοσκοπία ανταλλαγής μαγνητισμού
NOESY	Δύο διαστάσεων φασματοσκοπία μαγνητικής σύζευξης μέσω του χώρου (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)
HMQC	Δύο διαστάσεων ετεροπυρηνική φασματοσκοπία κβαντικής μαγνητικής συνοχής
t_m	Χρόνος ανάμιξης
CIS	Τιμή μετατόπισης (CIS=δ _{ενταγμένος υποκαταστάτης} - δ _{ελεύθερος υποκαταστάτης})
CW	Συνεχές κύμα

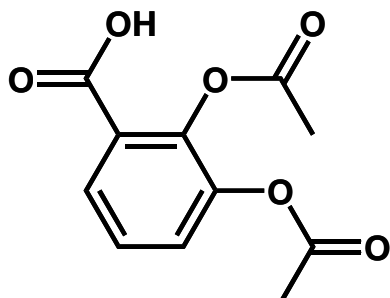
Πίνακας Δομών



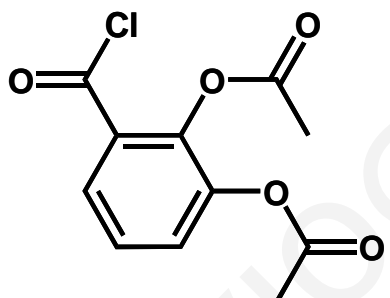
7



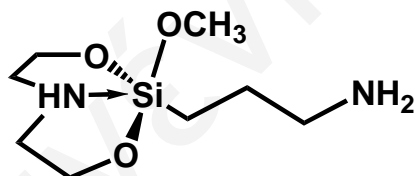
8



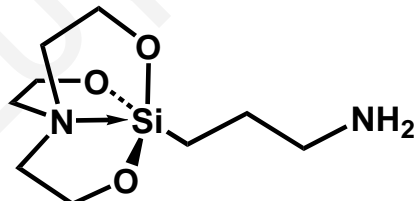
9



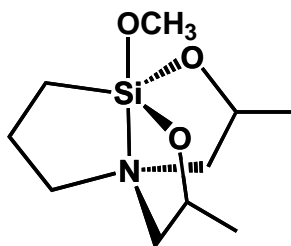
10



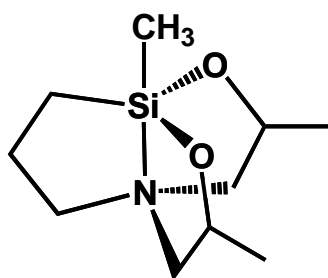
11



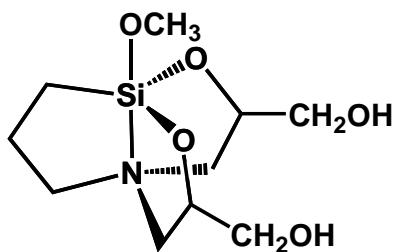
12



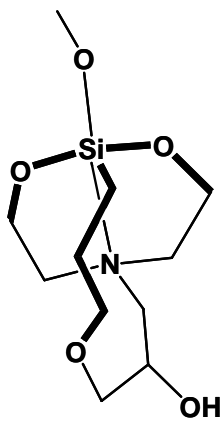
13



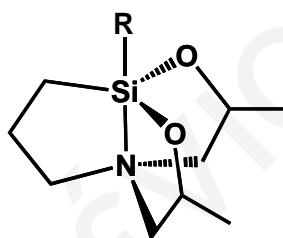
14



15

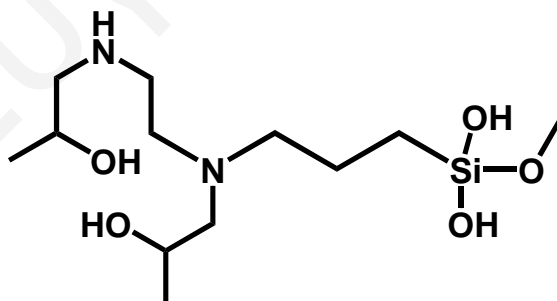


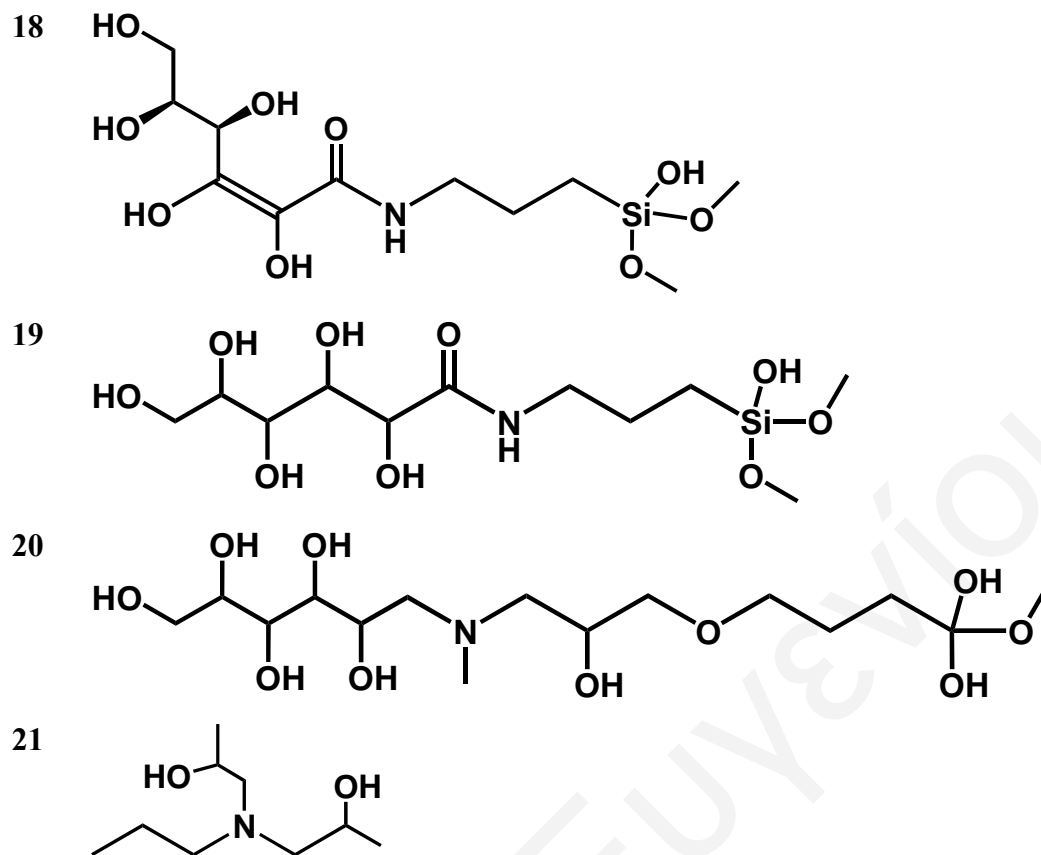
16



$R = -O(CH_2)_2N[CH_2CH_2OH]_2$

17





Abstract

The reactions of vanadate and borate with the carbasilatrane methoxy{*N,N,N'*-2,2',3-[bis(1-methylethanolato)(propyl)]amino}silane (**12**), *S,S*-methoxy{*N,N,N'*-2,2',3-[bis(1-methylethanolato)(propyl)]amino}silane (*S,S*-**12**), *R,R*-methoxy {*N,N,N'*-2,2',3-[bis(1-methylethanolato)(propyl)]amino}silane (*R,R*-**12**), methyl {*N,N,N'*-2,2',3-[bis(1-methylethanolato)(propyl)]amino}silane (**13**), methoxy{*N,N,N'*-2,2',3-[bis(1-ethanoethanolato)(propyl)]amino}silane (**14**), {*N,N,N'*-2,2',2-[bis(ethanolato)(glycolpropylether)]amino}silane (**15**)], amine alcohol ligand methoxy {3-[2-bis(1-propylamino)(ethyl)aminopropyl]dihydroxy} silane (**17**), methoxy {3-[2-[(*E*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexane-2-amide]aminopropyl]hydroxy} silane (**19**) and methoxy {3-[2-(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexane)(methyl)]amino propoxy propanol-2}dihydroxy}silane (**20**) and organic {[*N,N*-(propyl)]amine}bis-propan-2-ol (**21**) και *S,S*-{[*N,N*-(propyl)]amine}bis-propan-2-ol (*S,S*-**21**) in aqueous solution result in the formation of vanadosilicates, chelate and ester vanadium(V) complexes and chelate and ester boron complexes respectively as evidenced by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, ⁵¹V-NMR, ¹¹B-NMR, 2D-{¹H}-COSY-45 NMR, 2D-{¹H}-EXSY-NOESY and HMQC spectroscopy. Carbasilatrane were prepared by reaction of silanamines with epoxides and lactones and of epoxysilanes with amines. Corresponding reactions of silanamines with catecholes or catecholo-aldehydes or catecholochloro-carbonyl did not give the expected products. Chiral carbasilatrane *S,S*-**12** was characterized in the solid state by X-ray diffraction, revealing a trigonal bipyramidal geometry around the metal ion, with one unidentate methoxy group and one atrane nitrogen atom at the axial positions, and one carbon and two atrane oxygen atoms at the equatorial plane of the bipyramid. Crystal data (Mo K α ; 100(2) K) are as follows: Orthorhombic space group *P*2₁2₁2₁, *a*= 8.8751(6), *b*= 9.7031(7), *c*= 14.2263(12), *Z*= 4. pH (pD), concentration of reactants and temperature of the solution control the stability of chelate complexes between V (V) and/or B with silanoaminoalcochols as was shown by NMR spectroscopy. The complexation of vanadium and boron with molecules **12**, **13** or **14** is stereoselective, yielding ~ 95 % of the vanadium complex containing ligand in the *S,R*- configuration and ~ 99% of boron complex containing ligand in the *S,S*-/*R,R*- configuration. The lower ability of the *S,S*-/*R,R*- and *S,R*-/*R,S*- diastereoisomers of **12**, **13** and **14** to ligate vanadate and boron respectively was attributed to stereochemical factors. A dynamic process between the vanadium chelate

complexes **V-12**, **V-14** and **V-21** and the respective carbasilatrane (**12**, **14** and **21**) was evaluated by 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY NMR spectroscopy. These spectra showed that the vanadium complexes **V-12** and **V-14** are exchanged more slowly with open carbasilatrane compared to the free ligand (**21**) and the corresponding amine alcohol complex of vanadium (**V-21**).

ΕΥΓΕΝΙΟΣ ΕΥΓΕΝΙΟΥ

Περίληψη

Οι αντιδράσεις βαναδικών και βορικών με τα καρβασιλατράνια μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο\}$ πυρίτιο (**12**), S,S -μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο\}$ πυρίτιο (S,S -**12**), R,R -μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο\}$ πυρίτιο (R,R -**12**), μέθυλ $\{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο\}$ πυρίτιο (**13**), μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-αιθανολαιθανολατό)(προπυλο)]αμινο\}$ πυρίτιο (**14**) και μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',2-[δισ(αιθανολάτο)(γλυκολπροπυλαιθερα)]αμινο\}$ πυρίτιο (**15**), τις πυριτικές αμινο αλκοόλες μέθοξυ $\{3-[2-δισ(1-προπυλαμινο)(αιθυλο)]αμινοπροπυλο\}$ διϋδροξυ πυρίτιο (**17**), διμέθοξυ $\{3-[2-[(E)-2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο-2-αμιδο]αμινοπροπυλο\}$ υδροξυπυρίτιο (**19**) και μέθοξυ $\{3-[2-(2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο)(μεθυλο)]αμινοπροπυλο\}$ προπυλοπροπανολη-2 διϋδροξυπυρίτιο (**20**) και τα οργανικά μόρια $\{[N,N-(προπυλο)]αμινο\}$ δισ-προπαν-2-ολ (**21**) και S,S - $\{[N,N-(προπυλο)]αμινο\}$ δισ-προπαν-2-ολ (S,S -**21**) σε υδατικό διάλυμα, οδήγησε στο σχηματισμό βαναδοπυριτικών, χηλικών συμπλόκων και εστέρων του βαναδίου (V) και χηλικών συμπλόκων και εστέρων του βορίου αντίστοιχα, όπως αποδεικνύεται από την πολυπυρηνική φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR, ^{51}V -NMR, ^{11}B -NMR, 2D- $\{^1H\}$ -COSY-45 NMR, 2D- $\{^1H\}$ -EXSY-NOESY ομοπυρηνικό NMR και HMQC ετεροπυρηνικό NMR. Τα καρβασιλατράνια συντέθηκαν με αντίδραση των σιλαμινών με εποξείδια και λακτόνες και με εποξυσιλάνια με αμίνες. Αντίστοιχες αντιδράσεις των σιλαμινών με κατεχόλες ή κατεχολοαδεΐδες ή κατεχολογλώρο καρβονυλικά δεν έδωσε τις αναμενόμενες ομοιοπολικά συνδεόμενες κατεχόλες με σιλοξάνια. Το χειρικό καρβασιλατράνιο S,S -**12** χαρακτηρίστηκε στη στερεά κατάσταση με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Πρόκειται για παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα γύρω από το μεταλλικό ιόν, με μια μέθοξυ ομάδα και ένα ατρανικό άτομο αζώτου στις αξονικές θέσεις, και έναν άνθρακα και δύο άτομα οξυγόνου του ατρανικού δακτυλίου στο ισημερινό επίπεδο της διπυραμίδας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του κρυστάλλου (Mo K α ; 100(2) K) είναι ως εξής: Ορθορομβικό σύστημα $P2_12_12_1$, $a= 8.8751(6)$, $b= 9.7031(7)$, $c= 14.2263(12)$, $Z= 4$. Η σταθερότητα των χηλικών συμπλόκων που σχηματίζονται με το V και το B με τις σιλανοαμινοαλκοόλες εξαρτάται από το pH (pD), τον υποκαταστάτη, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται από τη φασματοσκοπία NMR. Η συμπλοκοποίηση του βαναδίου και του βορίου με τα μόρια

12, **13** και **14** είναι στερεοεκλεκτική με το σύμπλοκο του βαναδίου **V-12** να περιέχει ~94% της *S,R*- διαμόρφωση του υποκαταστάτη και το αντίστοιχο σύμπλοκο του βορίου (**B-12**) ~99% της *S,S/R,R*- διαμόρφωσης του υποκαταστάτη. Η διαφορά που παρατηρείται στα δύο σύμπλοκα (**V-12** και **B-12**) οφείλεται σε στερεοχημικούς παράγοντες που αποδίδονται στη δομή των μορίων. Η διαδικασία χημικής ανταλλαγής μεταξύ των χηλικών ενώσεων του βαναδίου **V-12** και **V-14** και των αντίστοιχων καρβασιλατρανίων μελετήθηκε με φασματοσκοπία 2D {¹H} EXSY NMR. Τα φάσματα αυτά έδειξαν ότι τα σύμπλοκα του βαναδίου **V-12** και **V-14** ανταλλάσσονται πιο αργά με τα ανοικτά ανθρακοσιλατράνια (**12** και **14**) σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη (**21**) και τις αντίστοιχες ενώσεις των αμινικών αλκοολών (**V-21**).

Σκοπός

Οι αλκόξυ ενώσεις του πυριτίου πολυμερίζονται με υδρόλυση σχηματίζοντας πολυμερείς ενώσεις μεγάλης σταθερότητας, μικρής διαλυτότητας στο νερό και χαμηλής τοξικότητας. Η χημική αδράνεια και οι ιδιότητες που παρουσιάζουν, τις καθιστά χρήσιμες σε εφαρμογές όπως η κατασκευή αισθητήρων μικρών μορίων ή ιόντων^[1] και στην κατασκευή εκλεκτικών για ιόντα σταθεροποιητών και ανόργανων καταλυτικών κέντρων.^[2] Τα οργανοπυριτικά πολυμερή είναι επίσης σημαντικά εμπορικά πολυμερή λόγω της ποικιλίας των ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως είναι για παράδειγμα η υψηλή θερμική σταθερότητα, η χαμηλή επιφανειακή τάση, η οπτική διαπερατότητα, η θερμομόνωση και η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά.^[3]

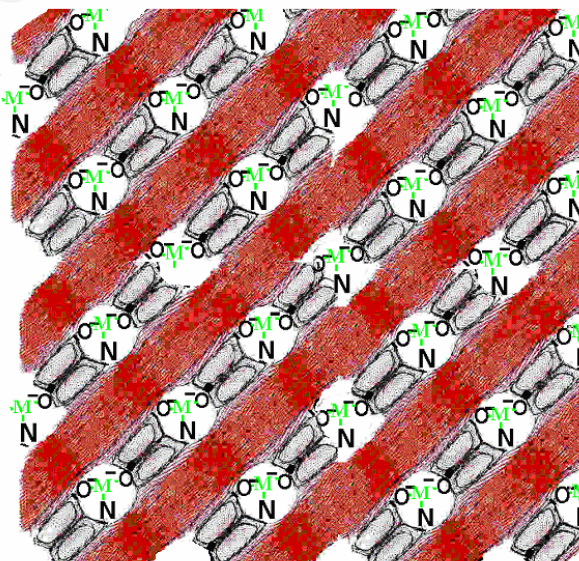
Η ανάγκη για ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε σημαντική ανάπτυξη της έρευνας στην ετερογενή κατάλυση, ενώ παράλληλα γίνονται μεγάλες προσπάθειες για να επιτευχθεί η ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών.^[4] Η ετερογενοποίηση αποτελεί τη καταλληλότερη προσέγγιση για το συνδυασμό των πλεονεκτημάτων των ετερογενών καταλυτών (όπως για παράδειγμα η ευκολία της ανάκτησης των καταλυτών και ο καθαρισμός των προϊόντων) με τα πλεονεκτήματα των ομογενών καταλυτών (όπως η μεγάλη εκλεκτικότητα και απόδοση).^[5, 6] Στην ομογενή κατάλυση τα αντιδραστήρια, τα προϊόντα και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση και ο καταλύτης είναι συνήθως ένα μέταλλο μετάπτωσης. Ο καταλύτης, καταλύει μια αντίδραση μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβατικής κατάστασης με αποτέλεσμα τα αντιδραστήρια να μετατρέπονται στα προϊόντα γρηγορότερα από ότι απουσία του καταλύτη. Οι ομογενείς καταλύτες χαρακτηρίζονται από τις υψηλές αποδόσεις και την εκλεκτικότητα ως προς τις αντιδράσεις που καταλύουν, αλλά παρουσιάζουν σημαντικό μειονέκτημα στο τομέα της ανάκτησης του καταλύτη και στο διαχωρισμό τους από τα προϊόντα της αντίδρασης. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό έγιναν προσπάθειες ακινητοποίησης των ομογενών καταλυτών σε πολυμερή αλλά κατά τη διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων τα καταλυτικά κέντρα αποδεσμεύονται από το πολυμερές στο διάλυμα και ο καταλύτης απενεργοποιείται. Αντίθετα τα ανόργανα

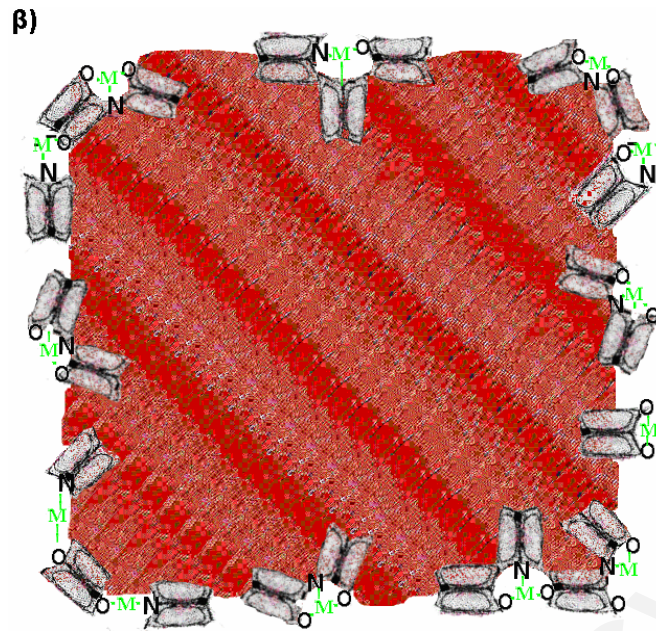
πλέγματα SiO_2 αποτελούν ιδανικά υλικά για την ετερογενοποίηση ομογενών καταλυτών λόγω της υψηλής αντοχής, της χημικής αδράνειας που παρουσιάζουν, της ευκολίας σύνθεσης τους αλλά και της μικρής τοξικότητάς τους.

Ο πολυμερισμός των αλκόξυ ενώσεων του πυριτίου γίνεται συνήθως με τη τεχνική sol-gel. Η διαδικασία αυτή απαιτεί ελάχιστη ή καθόλου θέρμανση με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η ενσωμάτωση μορίων στο πήκτωμα τα οποία παρουσιάζουν μικρή θερμική σταθερότητα και δεν θα μπορούσαν να ενταχθούν στα υλικά με τις κλασικές μεθόδους υψηλής θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά οι συνηθισμένες αλκόξυ ενώσεις του Si πολυμερίζονται σχετικά γρήγορα^[7] με αποτέλεσμα τη δυσκολία στον έλεγχο της δομής και των ιδιοτήτων των ανόργανων πλεγμάτων SiO_2 που προκύπτουν. Αντίδραση των αλκοξειδίων με χηλικούς υποκαταστάτες όπως είναι για παράδειγμα οι β-δικετόνες και οι αμινικές αλκοόλες οδηγεί στον σχηματισμό χηλικών συμπλόκων τα οποία είναι σταθερότερα στην υδρόλυση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον καλύτερο έλεγχο της δομής και των ιδιοτήτων των στερεών που παράγονται με τη μέθοδο sol-gel.^[8-10]

Η υδρόλυση και η αντίδραση συμπύκνωσης οδηγούν στη παραγωγή ανόργανων ή υβριδικών οργανικών-ανόργανων xerogel στα οποία ενσωματώνονται τα μεταλλικά κέντρα. Τα μεταλλοϊόντα μπορούν να εισαχθούν στα πηκτώματα των οξειδίων που παράγονται με τη μέθοδο sol-gel με δύο τρόπους (Σχήμα 1).

α)

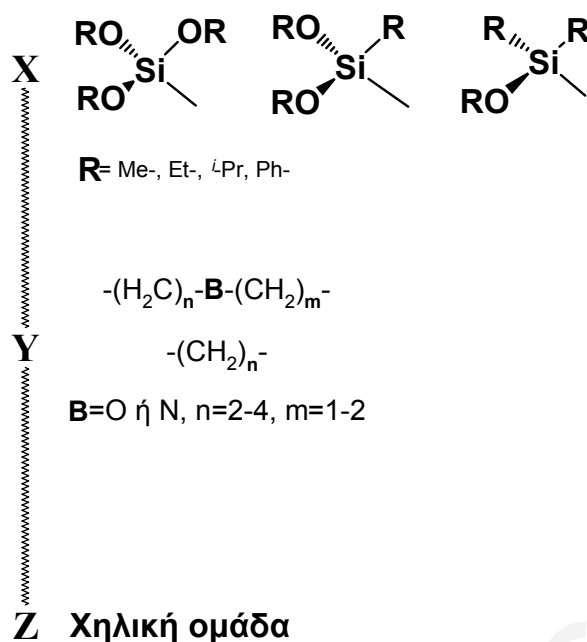




Σχήμα 1: Μέθοδοι εισαγωγής των μεταλλικών κέντρων στη πυρίτια, α) με εγκλωβισμό στους πόρους του πυριτικού υλικού και β) με δέσμευση στην επιφάνεια του πυριτικού υλικού

Στη πρώτη περίπτωση γίνεται εισαγωγή των μεταλλοϊόντων κατευθείαν στο διάλυμα sol και στη δεύτερη περίπτωση γίνεται τροποποίηση της επιφάνειας της πυρίτιας με οργανικές ομάδες που συμπλοκοποιούν μεταλλοϊόντα. Η πρώτη μέθοδος είναι καλύτερη γιατί με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη κατανομή σε όλο το εύρος της πυριτικής μήτρας των μεταλλικών καταλυτικών κέντρων που παράγονται. Τα ιόντα που διαλύονται στο αρχικό διάλυμα ρυθμίζουν την τοπική δομή έτσι ώστε να ικανοποιηθεί η ένταξή τους, με αποτέλεσμα να παράγονται σύμπλοκα με διάφορους αριθμούς ένταξης. Ως εκ τούτου πολλές από τις ιδιότητες του τελικού υλικού όπως οι δομικές ιδιότητες θα εξαρτώνται από τη φύση των μεταλλικών κέντρων που βρίσκονται διεσπαρμένα στη μήτρα του υλικού και από τους οργανικούς υποκαταστάτες.

Τα αρχικά συμπλεκτικά μόρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη εισαγωγή χηλικών ομάδων στο πυριτικό πολυμερές αποτελούνται κυρίως από τη χηλική ομάδα και την ομάδα πολυμερισμού που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Αρχικά αλκόξυ-πυριτικά συμπλεκτικά μόρια (**Z**= χηλική ομάδα, **X**= ομάδα πολυμερισμού και **Y** = ομάδα σύνδεσης των ομάδων **X** και **Z**)

Οι αζωτούχες πολυυδροξυλικές ενώσεις και οι κατεχόλες έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούν μεταλλοϊόντα, όπως για παράδειγμα το βανάδιο, μέσω χηλικής ένταξης σχηματίζοντας πολύ σταθερά μόρια. Είναι γνωστό ότι οι αμινικές αλκοόλες συμπλέκονται πολύ ισχυρά με τα βαναδικά σχηματίζοντας σύμπλοκα, τα οποία έχουν δοκιμαστεί με επιτυχία σαν καταλύτες.^[11, 12] Επίσης υποκαταστάτες των αμινικών αλκοολών σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα βορικά και δεσμεύουν εκλεκτικά το βόριο.^[13-15] Παράλληλα τα υβριδικά (οργανικά /άνοργανα) υλικά της πυρίτιας με τις αμινικές υδροξυλικές ομάδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα για την εκλεκτική απομάκρυνση του βορίου από το θαλασσινό νερό. Έχει βρεθεί ότι αζωτούχες πολυ-υδροξυλικές ενώσεις σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα βορικά σε μεγάλο εύρος pH και δεσμεύουν το βόριο.^[14] Τέτοιες ενώσεις είναι οι πολυ-αλκοόλες, οι πολυσακχαρίτες και οι ρητίνες που περιέχουν τη *N*-μέθυλο-γλυκαμίνη.^[13, 15] Χαρακτηριστικά οι υδρόξυ-ομάδες που βρίσκονται σε 1,2-θέση έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούν ισχυρά τα βορικά.

Οι ενώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νέων ανόργανων-υβριδικών υλικών που θα στηρίζονται στη τεχνική sol-gel, η οποία αποτελεί την ιδανικότερη ίσως μέθοδο για τη ακινητοποίηση τέτοιων μορίων λόγω της ποικιλομορφίας και της ομοιογένειας που παρουσιάζει.^[16] Το μειονέκτημα των υποκαταστατών αυτών είναι η μεγάλη συγγένεια που παρουσιάζουν οι αμινικές αλκοόλες με το πυρίτιο με αποτέλεσμα να προκύπτουν τα σταθερά και αδρανή καρβασιλατράνια,^[17] τα οποία δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα σύμπλοκα των μεταλλοϊόντων. Αφετέρου, όμως, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά υδρόλυσης σε σύγκριση με τα αλκόξυ πυριτικά, γεγονός που επιτρέπει το καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας πολυμερισμού τους με τη μέθοδο sol-gel. Περαιτέρω πιθανές επιπλοκές μπορούν να προκύψουν κατά τον πολυμερισμό επειδή ορισμένα μεταλλοϊόντα όπως τα βαναδικά αλληλεπιδρούν έντονα με τα πυριτικά άλατα δημιουργώντας δεσμούς M-O-Si.

Για να μπορέσουμε να καταλάβουμε τη δομή των τελικών υλικών που σχηματίζονται κατά το πολυμερισμό με τη μέθοδο sol-gel είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την χημεία των διαλυμάτων (sol) πριν προχωρήσει ο πολυμερισμός. Η κατανόηση της χημείας στο κολλοειδές διάλυμα θα παράσχει περισσότερες πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο των χημικών διεργασιών που ρυθμίζουν τις δομικές και χημικές ιδιότητες των υλικών. Στόχος λοιπόν είναι ο καθορισμός των ιδιοτήτων των οργανοπυριτικών μορίων στο υδατικό διάλυμα πριν το πολυμερισμό, με απώτερο σκοπό την ελεγχόμενη και προβλεπόμενη πορεία σύνθεσης των τελικών υλικών που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό.

Στην ερευνητική αυτή εργασία, έχει γίνει σύνθεση των μορίων της κατεχόλης, {[3-αμινοπροπυλο)(μεθοξυ)πυρίτιο](4-αλδεΐδο)}κατεχόλη **(1)**, υδρόξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βόριο **(2)**, προπόξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βόριο **(3)**, φαινόξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βόριο **(4)**, [δισ(δωδεκάνο)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλη **(5)**, [δισ(οξική)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλη **(6)**, [δισ(βενζούλο)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλη **(7)**, [δισ(οξική)(3-οξική)]κατεχόλη **(8)**, [δισ(οξική)(3-χλωροξική)]κατεχόλη **(9)**, των πυριτικών μορίων (3-αμινοπροπυλο)μεθοξυ{[N,N'-2,2'-[δισ(αιθανολάτο)]]}πυρίτιο **(10)** και (3-αμινο

προπυλο) $\{[N,N',N''-2,2',2''-[\text{τρεις}(\text{αιθανολάτο})]\}$ πυρίτιο **(11)** και των νέων αλκόξυ-πυριτικών ενώσεων, με αζωτούχες πολύ-υδροξυλικές ενώσεις, με ασύμμετρα κέντρα, οι οποίες σχηματίζουν σταθερές σύμπλοκες ενώσεις με το βανάδιο και το βόριο. Συγκεκριμένα, έγινε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των καρβασιλατρανίων μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[\text{δισ}(\text{1-μεθυλαιθανολατο})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυρίτιο **(12)**, *S,S*-μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[\text{δισ}(\text{1-μεθυλαιθανολατο})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυρίτιο (*S,S*-**12**), *R,R*-μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3-[\text{δισ}(\text{1-μεθυλαιθανολατο})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυρίτιο (*R,R*-**12**), μέθυλ $\{N,N',N''-2,2',3-[\text{δισ}(\text{1-μεθυλαιθανολατο})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυρίτιο **(13)**, μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',3[\text{δισ}(\text{1-αιθανολαιθανολατό})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυρίτιο **(14)**, μέθοξυ $\{N,N',N''-2,2',2-[\text{δισ}(\text{αιθανολάτο})(\text{γλυκολπροπυλαιθερα})]\}$ αμινο}πυρίτιο **(15)**, τριαιθανόλ $\{N,N',N''-2,2',3-[\text{δισ}(\text{1-μεθυλαιθανολατο})(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}πυριτίου **(16)**, των πυριτικών άμινοαλκοολών μέθοξυ $\{3-[\text{2-δισ}(\text{1-προπυλαμινο})(\text{αιθυλο})]\}$ αμινοπροπύλ}διϋδροξυπυρίτιο **(17)**, διμέθοξυ $\{3-[\text{2}-(\text{2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο-2-αμιδο})]\}$ αμινοπροπυλ}υδροξυπυρίτιο **(18)**, διμέθοξυ $\{3-[\text{2}-(\text{E})-2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο-2-αμιδο}]\}$ αμινοπροπυλ}υδροξυπυρίτιο **(19)** και μέθοξυ $\{3-[\text{2}-(\text{2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο})(\text{μεθυλ})]\}$ αμινοπροποξυπροπανολη-2}διϋδροξυπυρίτιο **(20)** και των οργανικών μορίων $\{[N,N-(\text{προπυλ})]\}$ αμινο}δισ-προπαν-2-ολ **(21)**, *S,S*- $\{[N,N-(\text{προπυλο})]\}$ αμινο}δισ-προπαν-2-ολ (*S,S*-**21**)

Στη συνέχεια ακολούθησε αντίδραση των πυριτικών μορίων **12**, *S,S*-**12**, **13**, **14**, **15**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21** και *S,S*-**21** με το μεταβαναδικό νάτριο (NaVO_3) και το βορικό οξύ (H_3BO_3), με αποτέλεσμα να προκύψουν τα σύμπλοκα του βαναδίου (V), **V-12**, *S,S*-**V-12**, **V-13**, **V-14**, **V-15**, **V-17**, **V-19**, **V-20**, **V-21** και *S,S*-**V-21** και του βορίου **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14**, **B-15**, **B-17**, **B-19**, **B-20**, **B-21** και *S,S*-**B-21** αντίστοιχα.

Ο χαρακτηρισμός των πυριτικών συμπλόκων, των συμπλόκων της κατεχόλης και των συμπλόκων του βαναδίου και του βορίου με τα πυριτικά μόρια έγινε με τη βοήθεια της πολυπυρηνικής φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, $^{51}\text{V-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$, NMR μεταβλητών θερμοκρασιών (V.T), 2D- $\{^1\text{H}\}$ -COSY-45 NMR, 2D- $\{^1\text{H}\}$ -EXSY-NOESY ομοπυρηνικό NMR και HMQC ετεροπυρηνικό NMR.

Η σταθερότητα και η στερεοχημεία των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου (V) και του βορίου (III) καθορίζεται κυρίως από τις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χηλικών υποκαταστατών των αμινοαλκοολών, όπως επίσης από το pH και τη θερμοκρασία. Ευελπιστούμε ότι η παρούσα μελέτη θα διευκολύνει την ανάπτυξη νέων ακινητοποιημένων καταλυτών οξειδωσης, οι οποίοι θα εμφανίζουν στερεοεκλεκτικότητα, όπως επίσης και την ανάπτυξη νέων υλικών για την εκλεκτική ρόφηση τόσο ιόντων όπως τα βορικά ή μεταλλοϊόντων.

ΕΥΓΕΝΙΟΣ ΕΥΓΕΝΙΟΥ

Πειραματικό μέρος

1. Αντιδραστήρια

Οι αντιδράσεις παρασκευής των σιλανο-αμινοαλκοόλων πραγματοποιηθήκαν υπό αδρανείς συνθήκες χρησιμοποιώντας τις τεχνικές Schlenk. Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν εκτός από τη μεθανόλη ξηράθηκαν με χρήση CaH_2 και αποστάχτηκαν πριν από τη χρήση τους. Η μεθανόλη ξηράθηκε με CH_3ONa . Μεταβαναδικό νάτριο (NaVO_3), (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο, 3-(διαιθοξυμεθυλοπυριτιο)προπυλαμίνη, (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο, [3-(2-αμινοαιθυλ)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο, το *R*- και το *S*- οπτικό ισομερές του 1,2-επόξυ προπανίου, η γλυκιδόλη, η *D*-γλυκονολακτόνη, η *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνη το *L*-ασκορβικό οξύ, η προπυλαμίνη, η 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδη, το 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ, η πυριδίνη, το 1-χλωροδεκάνιο, το H_3BO_3 και το MgSO_4 , αγοράστηκαν από την Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το ρακεμικό 1,2-επόξυ προπάνιο και η διαιθανολαμίνη αγοράστηκαν από Aldrich και ξηράθηκαν με χρήση CaH_2 . Το CF_3COOH , το θειόνυλο χλωρίδιο και ο οξικός ανυδρίτης αγοράστηκαν από την Merck και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, όπως επίσης και η Et_3N , το Na_2CO_3 και η $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, αντιδραστήρια τα οποία αγοράστηκαν από τη BDH. Τα αντιδραστήρια $\text{B}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$ και $\text{B}(\text{OPh})_3$ παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφία.^[210]

2. Σύνθεση

Σύνθεση της {(3-αμινοπροπυλο)(μέθοξυ)πυρίτιο}(4-αλδεΐδο)κατεχόλης (1). Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε με προσθήκη του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (0.25 mL, 1.6 mmol) σε μεθανολικό διάλυμα (10 mL) της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης (0.20 g, 1.6 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 5 λεπτά μέχρι να καταβυθιστεί κίτρινο στερεό. Το ίζημα διηθήθηκε, ξεπλύθηκε με CH_3OH και ξηράθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.28 g (76 %). ^1H NMR δ ($\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$) (ppm): 2.70 (m, 2H, H_1), 1.57 (m, 2H, H_2), 0.56 (m, 3H, H_3), 7.23

(s, H₅), 9.50 (s, H₇), 7.29 (d, H₈), 6.89 (d, H₉), 3.29 (s, H₁₁). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 70.

Σύνθεση του υδροξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βορίου (2). Ζεστό υδατικό (5 mL) διάλυμα H₃BO₃ (0.50 g, 8.1 mmol) αναμείχθηκε με υπό ανάδευση ζεστό υδατικό (10 mL) διάλυμα 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης (2.2 g, 2x8.1 mmol). Ακολούθησε προσθήκη πυριδίνης (0.800 mL). Το διάλυμα αναδεύτηκε για 1 λεπτό και ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου οπότε και καταβυθίστηκε καφέ λάδι. Στη συνέχεια έγινε ανακρυστάλλωση με H₂O (5 mL) με αποτέλεσμα να σχηματιστεί άσπρο ίζημα. Το στερεό διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 2.1 g (32 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 9.43 (s, H₁), 7.20 (d, H₃), 6.83 (m, H₄), 7.11 (s, H₇). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση του προποξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βορίου (3). B[O(CH₂)₂CH₃]₃ (0.5 mL, 4.2 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (10 mL) της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης (0.58 g, 4.2 mmol). Το καφέ διαυγές διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό. Στο στερεό υπόλειμμα προστέθηκε Et₂O και το καφέ στερεό διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.55 g (63.6 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 9.21 (s, H₁), 7.11 (d, H₃), 6.74 (m, H₄), 7.02 (s, H₇), 3.44 (t, 2H₈), 1.45 (m, 2H₉), 0.80 (m, 3H₁₀). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση του φαινόξο-[(4-αλδεΐδο)κατεχολάτο]βορίου (4). Αυτή η ένωση παρασκευάστηκε από μια διαδικασία ανάλογη με αυτή που περιγράφηκε για την ένωση **3**, χρησιμοποιώντας την B(OPh)₃ (0.50 g, 1.7 mmol) και την 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης (0.24 g, 1.7 mmol). Η απόδοση ήταν 0.29 g (71 %). ¹H-NMR δ (D₂O): 9.05 (s, H₁), 6.95 (d, H₃), 6.64 (m, H₄), 6.90 (s, H₇), 7.10 (m, 2H₁₁), 6.69-6.73 (m, 3H, 2H₁₂, H₁₃). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση της [δισ(δωδεκανο)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλης (5). Σε στερεή υπό ανάδευση 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδη (1.0 g, 7.3 mmol) σε Et₂O (5 mL) προστέθηκε 1-

χλωροδωδεκάνιο (3.4 mL, 15 mmol) και ξηρή Et₃N (2.1 mL, 29 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Το άσπρο στερεό διηθήθηκε και εκχυλίστηκε με υδατικό διάλυμα Na₂CO₃ 0.1 M (20x5 mL). Το οργανικό μέρος ξηράνθηκε με MgSO₄, διηθήθηκε και εξατμίστηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 1.3 g (40 %). ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm): 9.96 (s, H₁), 7.78 (d, H₃), 7.37 (d, H₄), 7.72 (s, H₇), 2.56 (t, 4H₁₄), 1.74 (m, 4H₁₅), 1.27 (m, 16H₁₆), 0.88 (t, H₁₇). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση της [δισ(οξικής)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλης (6). Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε με προσθήκη 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδη (0.79 g, 5.7 mmol) σε οξικό ανυδρίτη (20 mL). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 24 ώρες. Μέρος του διαλύτη εξατμίστηκε υπό κενό και το μίγμα αφαιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 2 μήνες. Από το διάλυμα καταβυθίστηκαν καφεκίτρινοι κρύσταλλοι οι οποίοι διηθήθηκαν και ξηράνθηκαν υπό κενό δίνοντας 0.85 g (67 %) του συμπλόκου **6**. ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm): 7.68 (s, H₁), 7.44 (d, H₃), 7.28 (d, H₄), 7.39 (s, H₇), 2.32 (s, H₂₀), 2.15 (s, H₂₁). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση της [δισ(βενζόυλο)(4-αλδεΐδο)]κατεχόλης (7). Η παρασκευή της ένωσης **7** έγινε με ανάλογη διαδικασία με τη αυτή που περιγράφηκε για την ένωση **5**, χρησιμοποιώντας βενζόυλο χλωρίδιο (8.5 mL, 72 mmol) και 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης (5.0 g, 36 mmol). Η απόδοση ήταν 2.5 g (20 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 10.0 (s, H₁), 7.95 (d, H₃), 7.36-7.42 (m, 3H, H₄, 2H₂₅), 7.90 (s, H₇), 8.05 (m, 4H₂₄), 7.60 (m, 2H₂₆). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 71.

Σύνθεση της [δισ(οξικής)(3-χλωροξικής)]κατεχόλης (9). Στερεό 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (1.0 g, 6.5 mmol), διαλύθηκε σε οξικό ανυδρίτη (20 mL). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 1 ώρα. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το στερεό υπόλειμμα (**8**) επαναδιαλύθηκε σε ζεστό ξηρό τολουόλιο (10 mL). Ακολούθησε προσθήκη θειόνυλο χλωριδίου (0.5 mL, 6.5 mmol) και το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 24 ώρες. Στη συνέχεια, έγινε εξουδετέρωση του θειόνυλο χλωριδίου με H₂O και εκχύλιση με CHCl₃ (10x5 mL). Το οργανικό μέρος

ξηράνθηκε με MgSO₄, διηθήθηκε και εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.95 g (57 %). ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm): 7.91 (d, H₃), 7.34 (m, H₄), 7.47 (d, H₅), 2.30 (s, H₂₀), 2.29 (s, H₂₁). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 72.

Σύνθεση του (3-αμινοπροπυλο)μεθόξυ{[N,N'-2,2'-[δισ(αιθανολάτο)]}πυριτίου (10). (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο (0.50 mL, 2.9 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση διάλυμα CH₂Cl₂ (10 mL) της (HOCH₂CH₂)₂NH (0.3 g, 2.9 mmol). Μέρος του διαλύτη εξατμίστηκε υπό κενό μέχρι να καταβυθιστεί κίτρινο στερεό ίζημα, το οποίο διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.60 g (93.4 %). ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm): 2.79 (m, 2H₁), 1.62 (m, 2H₂), 0.53 (m, 2H₃), 3.63 (t, 4H₄), 2.71 (t, 4H₅), 3.32 (s, 3H₆). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 73.

Σύνθεση του (3-αμινοπροπυλο){[N,N',N''-2,2',2''-[τρις(αιθανολάτο)]}πυριτίου (11). Με ανάλογη διαδικασία με αυτή που περιγράφηκε για την ένωση 10, παρασκευάστηκε η ένωση 11 με χρήση (HOCH₂CH₂)₃N (0.7 g, 4.6 mmol) και (3-αμινοπροπύλ)τριμεθόξυ πυριτίου (0.80 mL, 4.6 mmol). Η απόδοση ήταν 1.0 g (93.6 %). ¹H-NMR δ (CDCl₃): 2.90 (m, 2H₁), 1.71 (m, 2H₂), 0.62 (m, 2H₃), 3.68 (t, 4H₄), 2.77 (t, 4H₅). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 73.

Σύνθεση του Μεθοξυ{N,N',N''-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο}πυριτίου (12). Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε με τροποποίηση προηγούμενης σύνθεσης.^[17, 211] 1,2 επόξυ προπάνιο (32 mL, 0.46 mol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (100 mL) (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (40 mL, 0.23 mol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το άχρωμο ελαιώδες υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε ζεστό ξηρό εξάνιο. Το διάλυμα καταψύχθηκε 24 ώρες και το άσπρο κρυσταλλικό ίζημα το οποίο προέκυψε, διηθήθηκε. Το στερεό απομονώθηκε και ανακρυσταλλώθηκε με ζεστό εξάνιο (25 mL). Διήθηση και ξήρανση υπό κενό έδωσαν 41.0 g (77 %) άσπρους κρυστάλλους του συμπλόκου 12. ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm) *S,S*-12 και *R,R*-12: 2.32 (m, H_{1α}, J_{1α-1β}=12.2 Hz, J_{1α-2α}=4.90 Hz, J_{1α-2β}=13.5 Hz), 2.79 (m, H_{1β}, J_{1β-2α}=1.60 Hz, J_{1β-2β}=4.98 Hz), 1.68 (m, H_{2α}, J_{2α-2β}=14.4 Hz, J_{2α-3β}=1.60 Hz), 1.55 (m, H_{2β}, J_{2β}-

$_{3\beta}=5.80$ Hz), 0.49 (m $H_{3\alpha}$, $J_{3\alpha-3\beta}=15.6$ Hz, $J_{3\alpha-2\alpha}=7.94$ Hz, $J_{3\alpha-2\beta}=12.9$ Hz), 0.80 (m, $H_{3\beta}$, $J_{3\beta-1\beta}=1.30$ Hz), 2.21 (t, $H_{4\alpha}$, $J_{4\alpha-4\beta}=12.3$ Hz), 2.75 (m, $H_{4\beta}$), 2.20 (t, $H_{5\alpha}$, $J_{5\alpha-5\beta}=12.3$ Hz), 2.68 (d, $H_{5\beta}$), 3.86 (m, H_6 , $J_{6-4\alpha}=11.1$ Hz, $J_{6-4\beta}=3.72$ Hz, $J_{6-8}=6.08$ Hz), 3.96 (m, H_7 , $J_{7-5\alpha}=11.1$ Hz, $J_{7-5\beta}=3.72$ Hz, $J_{7-9}=6.08$ Hz), 1.18 (d, 3 H_8), 1.17 (d, 3 H_9), 3.41 (s, 3 H_{10}). *S,R-12*: 2.66 (d, 2H, H_1 , $J_{1-2}=12.4$ Hz), 1.67 (m, 2H, H_2 , $J_{2-3}=7.02$ Hz), 0.71 (t, 2H, H_3), 2.43 (q, $H_{4\alpha}$, $H_{5\alpha}$, $J_{4\alpha-4\beta}=12.6$ Hz, $J_{5\alpha-5\beta}=12.6$ Hz), 2.95 (q, $H_{4\beta}$, $H_{5\beta}$), 4.03 (m, 2H, H_6 , H_7 , $J_{6-4\alpha}=8.68$ Hz, $J_{6-4\beta}=5.0$ Hz, $J_{6-8}=6.2$ Hz, $J_{7-5\alpha}=8.68$ Hz, $J_{7-5\beta}=5.0$ Hz, $J_{7-9}=6.2$ Hz), 1.21 (d, 6H, 3 H_8 , 3 H_9), 3.44 (s, 3 H_{10}). *R,S-12*: 2.72 (d, 2H, H_1 , $J_{1-2}=12.4$ Hz), 1.70 (m, 2H, H_2 , $J_{2-3}=7.06$ Hz), 0.72 (t, 2H, H_3), 2.46 (q, $H_{4\alpha}$, $H_{5\alpha}$, $J_{4\alpha-4\beta}=12.6$ Hz, $J_{5\alpha-5\beta}=12.6$ Hz), 2.85 (q, $H_{4\beta}$, $H_{5\beta}$), 4.16 (m, 2H, H_6 , H_7 , $J_{6-4\alpha}=8.68$ Hz, $J_{6-4\beta}=5.0$ Hz, $J_{6-8}=6.2$ Hz, $J_{7-5\alpha}=8.68$ Hz, $J_{7-5\beta}=5.0$ Hz, $J_{7-9}=6.2$ Hz), 1.22 (d, 6H, 3 H_8 , 3 H_9), 3.43 (s, 3 H_{10}). $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm) *S,S-12* και *R,R-12*: 53.27 (C_1), 21.0 (C_2), 8.24 (C_3), 60.18 (C_4), 60.18 (C_5), 64.59 (C_6), 64.96 (C_7), 20.69 (C_8), 20.69 (C_9), 50.28 (C_{10}). *S,R-12*: 56.21 (C_1), 22.69 (C_2), 7.84 (C_3), 65.06 (C_4 , C_5), 67.13 (C_6 , C_7), 22.78 (C_8 , C_9), 50.45 (C_{10}). *R,S-12*: 59.41 (C_1), 22.1 (C_2), 9.82 (C_3), 63.19 (C_4 , C_5), 67.71 (C_6 , C_7), 22.39 (C_8 , C_9), 50.11 (C_{10}). $^{29}\text{Si-MR}$ δ (CDCl_3) (ppm) *S,S-12* και *R,R-12*: -63.8. *S,R-12*: -62.4. *R,S-12*: -61.4. Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 74. Στοιχ. Ανάλυση για $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$: C, 51.91; H, 9.15; N, 6.05; Υπολογ. βρέθηκε: C, 51.90; H, 9.12; N, 6.11.

Σύνθεση του *S,S-12*. Η αντίδραση του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (2.00 mL, 11.5 mmol) με το (*S*)-(-) 1,2-επόξυ προπάνιο (1.6 mL, 23 mmol) πραγματοποιήθηκε με παρόμοιο τρόπο με τη πορεία σύνθεσης του συμπλόκου **12**. Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. Η απόδοσή ήταν 2.1 g (79 %). Τα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR του *S,S-12* σε CDCl_3 έδωσαν ακριβώς τις ίδιες κορυφές με τα ισομερή *S,S-12* και *R,R-12* του ρακεμικού συμπλόκου **12**, το οποίο έχει περιγραφεί παραπάνω.

Σύνθεση του *R,R-12*. Το σύμπλοκο αυτό παρασκευάστηκε με τρόπο παρόμοιο του *S,S-12* με χρήση των αντιδραστηρίων (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (2.0 mL,

12 mmol) και (*R*)-(+)-1,2-επόξυ προπάνιο (1.6 mL, 23 mmol). Η απόδοση ήταν 2.1 g (77 %). Η ένωση έδωσε πανομοιότυπα φάσματα NMR με το *S,S*-12.

Σύνθεση του Μέθυλο{*N,N',N''*-2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο} πυριτίου (13). 1,2-επόξυ προπάνιο (3.3 mL, 48 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (30 mL) 3-(διεθοξυμέθυλπυριτιο)προπυλαμίνης (5.0 mL, 24 mmol). Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 12 ημέρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το άχρωμο ελαιώδες υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε ζεστό ξηρό εξάνιο. Το διάλυμα καταψύχθηκε για 24 ώρες και το άσπρο ίζημα το οποίο προέκυψε διηθήθηκε και ανακρυσταλλώθηκε με ζεστό εξάνιο (15 mL). Η απόδοση ήταν 4.0 g (78 %). ¹H-NMR δ (CDCl₃) (ppm) *S,S*-13 και *R,R*-13: 2.09 (m, H_{1α}), 2.58 (m, H_{1β}), 1.44 (m, H_{2α}), 1.35 (m, H_{2β}), 0.22 (m, H_{3α}), 0.47 (m, H_{3β}), 2.00 (t, 2H, H_{4α}, H_{5α}), 2.55 (d, H_{4β}), 2.49 (d, H_{5β}), 3.57 (m, H₆), 3.70 (m, H₇), 0.99 (d, 3H₈), 0.97 (d, 3H₉), 0.07 (s, 3H₁₆). *S,R*-13: 2.47 (d, 2H, H₁), 1.44 (m, 2H, H₂), 0.40 (t, 2H, H₃), 2.26 (q, 2H, H_{4α}, H_{5α}), 2.74 (q, 2H, H_{4β}, H_{5β}), 3.70 (m, 2H, H₆, H₇), 0.95 (d, 6H, 3H₈, 3H₉), 0.07 (s, 3H₁₆). *R,S*-13: 2.47 (d, 2H, H₁), 1.44 (m, 2H, H₂), 0.42 (t, 2H, H₃), 2.15 (q, 2H, H_{4α}, H_{5α}), 2.62 (q, 2H, H_{4β}, H_{5β}), 3.86 (m, 2H, H₆, H₇), 0.98 (d, 6H, 3H₈, 3H₉), 0.07 (s, 3H₁₆). ¹³C-NMR δ (CDCl₃) (ppm) *S,S*-13 και *R,R*-13: 52.40 (C₁), 21.14 (C₂), 13.35 (C₃), 59.52 (C₄), 59.61 (C₅), 63.90 (C₆), 64.02 (C₇), 22.23 (C₈), 22.13 (C₉), 2.82 (C₁₆). *S,R*-13: 56.54 (C₁), 23.33 (C₂), 10.40 (C₃), 65.36 (C₄, C₅), 66.78 (C₆, C₇), 22.65 (C₈, C₉), 3.32 (C₁₆). *R,S*-13: 58.05 (C₁), 21.67 (C₂), 15.17 (C₃), 61.90 (C₄, C₅), 66.37 (C₆, C₇), 22.06 (C₈, C₉), 2.49 (C₁₆). ²⁹Si-NMR δ (CDCl₃) (ppm) *S,S*-13 και *R,R*-13: -32.0. *S,R*-13: -31.3. *R,S*-13: -30.1. Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 74. Στοιχ. Ανάλυση για C₁₀H₂₁NO₂Si: C, 55.77; H, 9.83; N, 6.50; Υπολογ. βρέθηκε: C, 55.76; H, 9.80; N, 6.56.

Σύνθεση του Μέθοξυ{*N,N',N''*-2,2',3[δισ(1-αιθανολαιθανολατό)(προπυλο)]αμινο} πυριτίου (14). Γλυκιδόλη (4.6 mL, 69 mmol) προστέθηκε σε μεθανολικό (15 mL) (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (6.0 mL, 34 mmol) σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το άχρωμο υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε ζεστό ξηρό CH₃CN. Το διάλυμα

καταψύχθηκε για 24 ώρες και το άσπρο κρυσταλλικό ίζημα το οποίο προέκυψε διηθήθηκε και ξεπλύθηκε με ζεστό εξάνιο (10 mL). Η απόδοση ήταν 4.3 g (46 %).

$^1\text{H NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm) *S,S*-**14** και *R,R*-**14**: 2.36 (d, $\text{H}_{1\alpha}$, $J_{1\alpha-1\beta}=12.0$ Hz, $J_{1\alpha-2\alpha}=4.82$ Hz, $J_{1\alpha-2\beta}=13.3$ Hz), 2.96 (t, $\text{H}_{1\beta}$, $J_{1\beta-2\alpha}=1.1$ Hz, $J_{1\beta-2\beta}=4.82$ Hz), 1.92 (m, $\text{H}_{2\alpha}$, $J_{2\alpha-2\beta}=14.4$ Hz, $J_{2\alpha-3\alpha}=7.8$ Hz, $J_{2\alpha-3\beta}=1.2$ Hz), 1.68 (m, $\text{H}_{2\beta}$, $J_{2\beta-3\alpha}=12.1$ Hz, $J_{2\beta-3\beta}=6.02$ Hz), 1.14 (m, $\text{H}_{3\alpha}$, $J_{3\alpha-3\beta}=15.7$ Hz), 0.62 (m, $\text{H}_{3\beta}$), 2.72 (m, 4H, 2 H_4 , 2 H_5), 3.89 (m, H_6 , $J_{6-8\alpha}=3.61$ Hz, $J_{6-8\beta}=2.41$ Hz), 4.27 (m, H_7 , $J_{7-9\alpha}=3.61$ Hz, $J_{7-9\beta}=2.41$ Hz), 3.46 (d, 3 $\text{H}_{8\alpha}$, $J_{8\alpha-8\beta}=12.1$ Hz), 3.41 (d, $\text{H}_{8\beta}$), 3.66 (q, $\text{H}_{9\alpha}$, $J_{9\alpha-9\beta}=12.1$ Hz), 3.77 (q, $\text{H}_{9\beta}$), 3.38 (d, 3 H_{10}). *S,R*-**14**: 2.95 (m, 2H, H_1 , $J_{1-2}=11.6$ Hz), 1.77 (m, 2H, H_2 , $J_{2-3}=7.15$ Hz), 0.52 (d, 2H, H_3), 2.84 (d, 2H, H_4), 2.85 (d, 2H, H_5), 4.28 (m, 2H, H_6, H_7 , $J_{6-4}=8.43$ Hz, $J_{6-8\alpha}=4.82$ Hz, $J_{6-8\beta}=3.61$ Hz, $J_{7-5}=6.01$ Hz, $J_{7-9\alpha}=3.61$ Hz, $J_{7-9\beta}=4.82$ Hz), 3.47 (d, $\text{H}_{8\alpha}$, $J_{8\alpha-8\beta}=10.8$ Hz), 3.42 (d, $\text{H}_{8\beta}$), 3.85 (d, $\text{H}_{9\alpha}$, $J_{9\alpha-9\beta}=10.8$ Hz), 3.78 (d, $\text{H}_{9\beta}$), 3.39 (s, 3 H_{10}). *R,S*-**14**: 2.95 (m, 2H, H_1 , $J_{1-2}=12.3$ Hz), 1.83 (m, 2H, H_2 , $J_{2-3}=7.11$ Hz), 0.56 (d, 2H, H_3), 2.83 (d, 2H, H_4), 2.84 (d, 2H, H_5), 4.47 (m, 2H, H_6, H_7 , $J_{6-4}=6.01$ Hz, $J_{6-8\alpha}=3.61$ Hz, $J_{6-8\beta}=4.82$ Hz, $J_{7-5}=8.43$ Hz, $J_{7-9\alpha}=4.82$ Hz, $J_{7-9\beta}=3.61$ Hz), 3.46 (d, $\text{H}_{8\alpha}$, $J_{8\alpha-8\beta}=10.8$ Hz), 3.44 (d, $\text{H}_{8\beta}$), 3.78 (d, $\text{H}_{9\alpha}$, $J_{9\alpha-9\beta}=10.8$ Hz), 3.73 (d, $\text{H}_{9\beta}$), 3.39 (s, 3 H_{10}). $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm): *S,S*-**14** και *R,R*-**14**: 53.52 (C_1), 20.64 (C_2), 7.87 (C_3), 54.25 (C_4), 54.09 (C_5), 63.89 (C_6), 64.10 (C_7), 69.02 (C_8), 69.42 (C_9), 50.26 (C_{10}). *S,R*-**14**: 56.04 (C_1), 22.06 (C_2), 7.47 (C_3), 58.13 (C_4, C_5), 64.61 (C_6, C_7), 71.42 (C_8, C_9), 50.26 (C_{10}). *R,S*-**2**: 59.01 (C_1), 22.50 (C_2), 9.37 (C_3), 57.44 (C_4, C_5), 64.79 (C_6, C_7), 72.00 (C_8, C_9), 50.60 (C_{10}). $^{29}\text{Si-NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm) *S,S*-**14** και *R,R*-**14**: -63.6. *S,R*-**14**: -62.6. *R,S*-**14**: -60.8. Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 74. Στοιχ. Ανάλυση για $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Si}$: C, 45.61; H, 8.04; N, 5.32; Υπολογ. βρέθηκε: C, 45.21; H, 8.11; N, 5.41.

Σύνθεση του Μέθοξυ{*N,N',N''*-2,2',2'-[δισ(αιθανολάτο)(γλυκολπροπυλαιθερα)] αμινο}πυριτίου (15). (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο (20 mL, 91 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (25 mL) διαιθανολαμίνης (9.8 g, 91 mmol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 6 ημέρες. Προστέθηκε ξηρή CH_3OH (30 mL) και μετά από μια ημέρα στους 273 K σχηματίστηκε άσπρο στερεό. Το ίζημα διηθήθηκε, ξεπλύθηκε με εξάνιο και ξηράθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν

18 g (70 %). $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm): 3.37 (m, 2H, H_1 , $J_{1-2}=16.4$ Hz), 1.56 (m, 2H, H_2 , $J_{2-3}=16.4$ Hz), 0.26 (m, 2H, H_3), 3.71 (m, 4H, H_4 , H_5), 2.79 (m, 4H, H_6 , H_7), 3.46 (s, 3 H_{10}), 2.48 (m, $\text{H}_{11\alpha}$, $J_{11\alpha-11\beta}=11.7$ Hz, $J_{11\alpha-12}=11.7$ Hz), 2.96 (m, $\text{H}_{11\beta}$, $J_{11\beta-12}=4.14$ Hz), 3.92 (m, 1H, H_{12}), 3.61 (t, $\text{H}_{13\alpha}$, $J_{13\alpha-13\beta}=11.7$ Hz, $J_{13\alpha-12}=8.19$ Hz), 3.31 (m, $\text{H}_{13\beta}$, $J_{13\beta-12}=4.14$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm): 75.67 (C_1), 25.64 (C_2), 12.64 (C_3), 58.03 (C_4 , C_5), 52.33 (C_6), 51.82 (C_7), 51.06 (C_{10}), 54.79 (C_{11}), 66.84 (C_{12}), 73.49 (C_{13}). $^{29}\text{Si-NMR}$ δ (CDCl_3) (ppm): -68.0. Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 74. Στοιχ. Ανάλυση για $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{Si}$: C, 47.63; H, 8.36; N, 5.05; Υπολογ. βρέθηκε: C, 47.44; H, 8.19; N, 5.14.

Σύνθεση του Τριαιθανόλ{ N,N',N'' -2,2',3-[δισ(1-μεθυλαιθανολατο)(προπυλο)]αμινο}πυριτίου (16). Τριαιθανολαμίνη (1.8 g, 12 mmol) και (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο (2.2 mL, 12 mmol) αναμείχθηκαν σε ξηρό CH_2Cl_2 . Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. Μέρος του διαλύτη εξατμίστηκε υπό κενό μέχρι να καταβυθιστεί πορτοκαλί στερεό ίζημα, το οποίο ξεπλύθηκε με ζεστό ξηρό CHCl_3 (10 mL), διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 2.7 g (63 %). $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3) S,S -1/ R,R -1, S,R -1 και R,S -1: 2.1-2.9 (m, 12H, H_1 , H_4 , H_5 , H_{10}), 1.4-1.8 (m, 2 H_2), 0.4-0.9 (m, 2 H_3), 3.1-4.2 (m, 8H, H_6 , H_7 , H_{11}), 1.0-1.3 (m, 6H, H_8 , H_9). Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 76.

Σύνθεση του Μέθοξυ{3-[2-δισ(1-προπυλαμινο)(αιθυλ)]αμινοπροπύλ}διϋδροξυ πυριτίου (17). Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε με προσθήκη του [3-(2-αμινοαιθυλ)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυριτίου (4.0 g, 18 mmol) σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (15 mL) του 1,2 επόξυ προπάνιου (4.0 mL, 55 mmol). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε μέχρι ξηρού αφήνοντας άχρωμο λαδί, το οποίο επαναδιαλύθηκε σε ξηρό εξάνιο (15 mL). Το διάλυμα καταψύχθηκε για 24 ώρες οπότε και κατακρημνίστηκε στερεό. Το εξάνιο εκχύθηκε και το στερεό ανακρυσταλλώθηκε με ξηρό CH_3CN (15 mL). Το ίζημα διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 2.2 g (45 %). $^1\text{H-NMR}$ δ (D_2O) (ppm): 2.75 (m, 2 H_1), 1.5-1.8 (m, 4H, H_2 , H_{11}), 0.64 (m, 2 H_3), 2.4-2.9 (m, 6H, 2 H_4 , 2 H_5 , 2 H_{12}), 3.94 (m, 2H, H_6 , H_7), 1.19 (m, 6H, 3 H_8 , 3 H_9), 3.37 (s, 3 H_{10}). $^{13}\text{C-NMR}$ δ

(D₂O) (ppm): 47.87 (C₁), 22.54 (C₂), 10.85 (C₃), 65-67 (C_{6,7}), 20-22 (C_{8,9}), 49.18 (C₁₀), 19.62 (C₁₁), 46.15 (C₁₂). ²⁹Si-NMR δ (D₂O) (ppm): -40.5. Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 78.

Σύνθεση του Διμέθοξυ{3-[2-(2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο-2-αμιδο)]αμινοπροπυλο}υδροξυπυριτίου (18). (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίο (1.0 mL, 5.7 mmol) αναμίχθηκε σε διάλυμα 1,4-διοξανίου (15 mL) με *L*-ασκορβικό οξύ. Αμέσως μετά την ανάμιξη σχηματίστηκε άσπρο ίζημα. Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 3 h. Το ίζημα διηθήθηκε, ξεπλύθηκε με 1,4-διοξάνιο και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.9 g (89 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 3.01 (t, 2H₁), 1.78 (m, 2H₂), 0.72 (m, 2H₃), 4.63 (m, H₇), 4.02 (m, H₈), 3.73 (d, H_{9α}), 3.35 (s, H_{9β}), 3.76 (s, 3H₁₀). ¹³C-NMR δ (D₂O) (ppm): 42.02 (C₁), 20.95 (C₂), 8.97 (C₃), 176.93 (C₄), 114.53 (C₅), 171.35 (C₆), 69.71 (C₇), 78.18 (C₈), 62.74 (C₉), 49.18 (C₁₀). ²⁹Si-NMR δ (D₂O) (ppm): -39.3. Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 78.

Σύνθεση του Διμέθοξυ{3-[2-[(*E*)-2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο-2-αμιδο]]αμινοπροπυλο}υδροξυπυριτίου (19). Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε με προσθήκη της *D*-γλυκονολακτόνης (2.0 g, 11 mmol) σε υπό ανάδευση διάλυμα 1:1, μεθανόλης (25 mL) και 1,4-διοξανίου (25 mL) του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (2.0 mL, 11 mmol). Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 2 ημέρες. 1,4-διοξάνιο (50 mL) προστέθηκε στο παραπάνω διάλυμα μέχρι να καταβυθιστεί άσπρο στερεό. Το ίζημα διηθήθηκε, ξεπλύθηκε με 1,4-διοξάνιο και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 2.0 g (100 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 3.26 (t, 2H₁), 1.63 (m, 2H₂), 0.63 (m, 2H₃), 3.81 (m, H₅), 3.67 (m, H₆), 4.30 (d, H₇), 4.08 (m, H₈), 3.71 (d, H_{9α}), 3.34 (d, H_{9β}), 3.75 (s, 3H₁₀). ¹³C-NMR δ (D₂O) (ppm): 41.98 (C₁), 23.07 (C₂), 10.50 (C₃), 174.31 (C₄), 73.93 (C₅), 70.65 (C₆), 68.90 (C₇), 72.71 (C₈), 63.10 (C₉), 49.24 (C₁₀). Η αριθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 78.

Σύνθεση του Μέθοξυ{3-[2-(2,3,4,5,6-πενταϋδροξυεξανιο)(μεθυλο)]αμινοπροποξυπροπανολη-2}διϋδροξυπυριτίου (20). (3-γλυκιδόξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίο (0.5 mL, 2.3 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό διάλυμα (30 mL) *N*-

μέθυλο-*D*-γλυκαμίνης (0.5 g, 2.3 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 10 ημέρες οπότε και καταβυθίστηκε άσπρο ίζημα. Το στερεό διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.59 g (65 %). ¹H-NMR δ (D₂O) (ppm): 3.53 (m, 2H₁), 1.69 (m, 2H₂), 0.57 (m, 2H₃), 3.98 (m, H₅), 3.4-4.1 (m, 5H, H₆, H₇, H₈, 2H₉), 3.33 (s, 3H₁₀), 2.56 (m, 2H₁₁, H₁₄), 3.94 (m, H₁₂), 3.73 (m, 2H₁₃), 2.32 (m, 3H₁₅). ¹³C-NMR δ (D₂O) (ppm): 73.10 (C₁), 23.04 (C₂), 9.28 (C₃), 70.06 (C₅), 71.29 (C₆), 70.22 (C₇), 71.76 (C₈), 63.15 (C₉), 49.17 (C₁₀), 60.47 (C₁₁), 67.53 (C₁₂), 74.08 (C₁₃), 60.19 (C₁₄), 42.63 (C₁₅). ²⁹Si-NMR δ (D₂O) (ppm): -40.4. Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 78.

Σύνθεση του {[*N,N*-(προπυλο)]αμινο}δισ-προπαν-2-ολ (21). 1,2 Επόξυ προπάνιο (1.7 mL, 24 mmol) προστέθηκε σε υπό ανάδευση μεθανολικό (15 mL) διάλυμα προπυλαμίνης (1.0 mL, 12 mmol). Το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για 7 ημέρες. Ο διαλύτης εξατμίστηκε υπό κενό και το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε υδατικό HCl (12 M, 10 mL). Ο διαλύτης εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό κενό και το ελαιώδες καφετί υπόλειμμα διαλύθηκε στην ακετόνη (~30 mL). Ακολούθησε προσθήκη εξανίου (~50 mL) μέχρι να καταβυθιστεί άχρωμο λάδι. Στη συνέχεια έγινε έκχυση του διαλύτη και το λάδι ξεπλύθηκε με ζεστό οξικό αιθυλεστέρα με αποτέλεσμα να μετασχηματιστεί σε άσπρο στερεό. Το ίζημα διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό δίνοντας 1.1 g (43 %) άσπρου στερεού. ¹H-NMR δ (D₂O): 3.1-3.4 (m, 6H, H₁, H_{4,5}), 1.75 (m, 2H, H₂), 0.97 (q, 3H, H₃), 4.22 (m, H_{6,7}), 1.24 (m, 3H, H_{8,9}). ¹³C-NMR δ (D₂O) (ppm): 56.16 (C₁), 20.13 (C₂), 10.34 (C₃), 61.53 (C₄, C₅), 62.55 (C₆, C₇), 20.59 (C₈, C₉). Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 81. *Στοιχ. Ανάλυση* για C₉H₂₁NO₂: C, 61.67; H, 12.08; N, 7.99; *Υπολογ.* βρέθηκε: C, 61.74; H, 12.19; N, 7.73;

Σύνθεση του *S,S*-{[*N,N*-(προπυλο)]αμινο}δισ-προπαν-2-ολ (*S,S*-21). Αυτή η ένωση παρασκευάστηκε από μια διαδικασία ανάλογη με αυτή που περιγράφηκε για την ένωση **21**, χρησιμοποιώντας τη προπυλαμίνη (1.0 mL, 12 mmol) και το (*S*)-(-) 1,2 επόξυ προπάνιο (1.7 mL, 24 mmol). Η απόδοση ήταν 1.7 g (66 %). ¹H-NMR δ (D₂O): 3.1-3.4 (m, 6H, H₁, H_{4,5}), 1.76 (m, 2H, H₂), 0.97 (m, 3H, H₃), 4.18 (m, H_{6,7}), 1.25 (m,

^3H , H_8 , H_9). ^{13}C -NMR δ (D_2O) (ppm): 56.15 (C_1), 16.81 (C_2), 10.23 (C_3), 61.48 (C_4 , C_5), 61.56 (C_6 , C_7), 20.16 (C_8 , C_9). Η αρίθμηση είναι σύμφωνα με το Σχήμα 81.

3. Προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων των βαναδοπυριτικών

Τα διαλύματα των βαναδο-οργανοπυριτικών παρασκευάστηκαν με ανάμειξη προτύπων διαλυμάτων μεταβαναδικού νατρίου [NaVO_3 (1.50 M)] και οργανοπυριτικών ενώσεων (1.00 M) ή προϋδρολυμένων με τριφθοροξικό οξύ οργανοπυριτικών ενώσεων (1.00 M) σε διάλυμα D_2O στο pD ~ 9 ($\text{pD} = \text{pH} + 0.4$)^[212]. Για να φθάσουν στην ισορροπία τα διαλύματα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για έξι ημέρες και έπειτα το pD διορθώθηκε και πάλι. Η σύσταση των διαλυμάτων μελετήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Τα πρότυπα διαλύματα των προϋδρολυμένων με τριφθοροξικό οξύ οργανοπυριτικών (1.00 M) προετοιμάστηκαν με τη προσθήκη του τριφθοροξικού οξέος (5.0 mmol, 0.39 mL) σε υδατικό διάλυμα [D_2O (5.00 mL)] του πυριτίου (1.16 g, 5.00 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε για τρεις ώρες και στη συνέχεια το pD προσαρμόστηκε στο 7.0 με υδατικά (D_2O) διαλύματα NaOD (0.01-0.50 M). Όλα τα διαλύματα για τις μετρήσεις NMR επαναλήφθηκαν τρεις φορές και από τις διαφορές τους προσδιορίστηκαν τα στατιστικά σφάλματα.

4. Προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων των βόριο-οργανοπυριτικών

Τα διαλύματα των βόριο-οργανοπυριτικών παρασκευάστηκαν με ανάλογη διαδικασία με αυτή που περιγράφηκε για τη προετοιμασία των βαναδο-οργανοπυριτικών, με χρήση προτύπων διαλυμάτων βορικού οξέος [H_3BO_3 (1.000 M)] και οργανοπυριτικών (1.00 M) ή προϋδρολυμένων με τριφθοροξικό οξύ οργανοπυριτικών (1.00 M) σε διάλυμα D_2O στο pD ~ 9 .

5. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των μορίων είναι η κρυσταλλογραφία ακτίνων X που έγινε στο περιθλασίμετρο XCalibur III, διαθλασίμετρο 4-κύκλων ($\lambda=0.7107$ E), η φασματοσκοπία μάζας (ESI-MS) με χρήση του φασματόμετρου μάζας LCQ (ThermoFinnigan, UK), και διάφορες τεχνικές φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού όπως $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, $^{51}\text{V-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$, NMR μεταβλητών θερμοκρασιών (V.T), 2D- $\{^1\text{H}\}$ -COSY-45 NMR, 2D- $\{^1\text{H}\}$ -EXSY-NOESY ομοπυρηνικό NMR και HMQC ετεροπυρηνικό NMR που πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο 300 MHz AVANCE της BRUCKER. Η στοιχειακή ανάλυση των ενώσεων έγινε με το στοιχειακό αναλυτή EuroVector 3000 CHN.

Κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου *S,S*-12 έγινε στο περιθλασίμετρο XCalibur III, διαθλασίμετρο 4-κύκλων ($\lambda=0.7107$ E), από κρυστάλλους οι οποίοι απομονώθηκαν σε εξάνιο. Η επίλυση της δομής έγινε με τις άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-86.^[213] Η βελτιστοποίηση έγινε με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων SHELXS.^[214] Το πρόγραμμα SHELXS-86 αποτελεί μέρος του διαχειριστικού προγράμματος WinGX.

Φασματοσκοπία 1D NMR. Τα φάσματα 1D NMR ελήφθησαν σε φασματόμετρο Bruker Avance 300, το οποίο λειτουργεί σε συχνότητες 300 MHz, 75.5 MHz, 59.6 MHz και 78.9 MHz για τους πυρήνες ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - και ^{51}V - αντίστοιχα. Τα φάσματα ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - και ^{51}V -NMR καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας πλάτος σάρωσης 1000, 4500, 7000 και 30000 Hz αντίστοιχα, ενώ για τη διέγερση των πυρήνων έγινε χρήση παλμού 30° . Ο χρόνος συλλογής των δεδομένων για τους πυρήνες ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - και ^{51}V - ήταν 2, 5, 0.4 και 0.2 s αντίστοιχα, ενώ ο χρόνος καθυστέρησης d_1 (είναι ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποδιέγερση των πυρηνικών σπιν μετά τον πρώτο παλμό, $d_1=5xT_1$) ήταν 1, 2 και 10s για ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si - αντίστοιχα και 0.1 s για τους τετραπολικούς πυρήνες.

Για την ταυτοποίηση των διαφορετικών κορυφών του $^{29}\text{Si-NMR}$ χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη ορολογία: κάθε άτομο πυριτίου συμβολίζεται ως S_x^y με $0 < x + y < 3$, όπου x και y είναι ένας θετικός ακέραιος αριθμός. Το S^0 αναφέρεται στα μονομερή **1-3**, ενώ το x είναι ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων και το y ο αριθμός υδροξειδίων στα πυριτικά κέντρα.

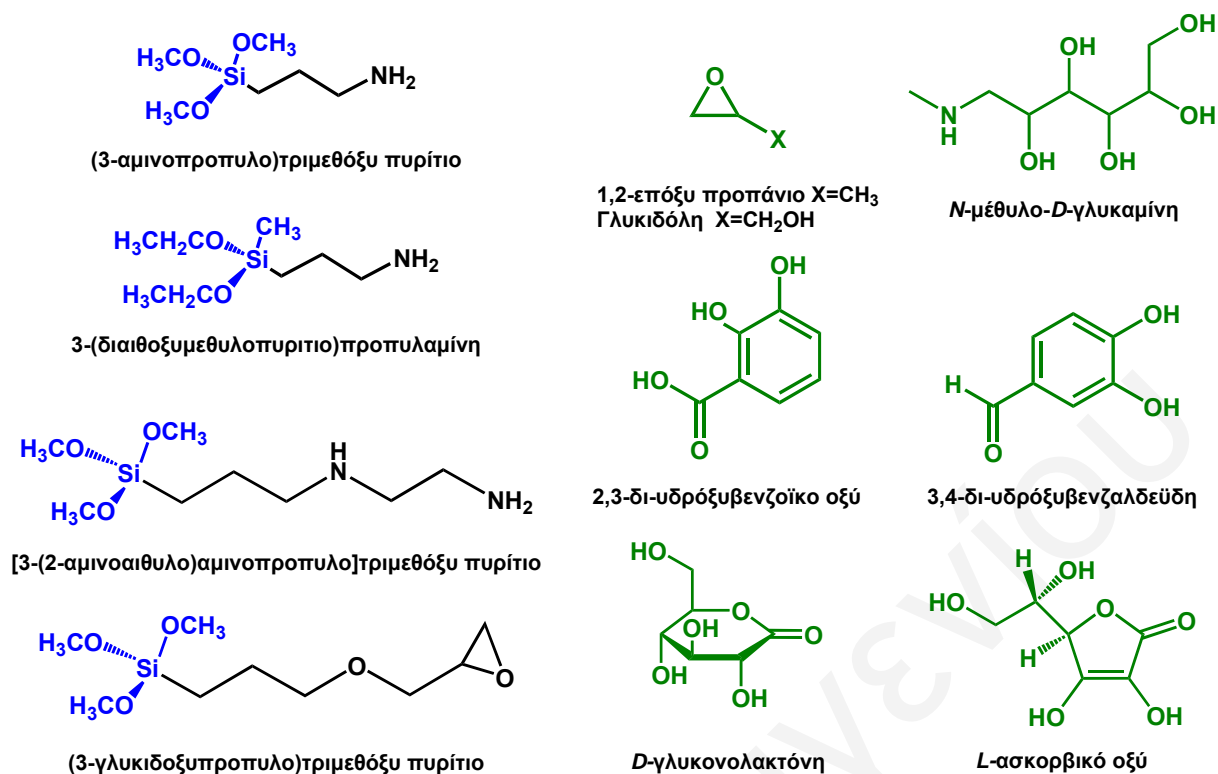
Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το λογισμικό πρόγραμμα της Bruker XWIN-NMR. Οι ακριβείς χημικές μετατοπίσεις, οι σταθερές σύζευξης (J) και τα ολοκληρώματα σε περιπτώσεις, όπου υπήρχε αλληλεπικάλυψη των κορυφών, υπολογίστηκαν από τη προσομοίωση των πειραματικών φασμάτων χρησιμοποιώντας το λογισμικό πρόγραμμα gNMR.^[205 12]

Φασματοσκοπία 2D NMR. Τα πειράματα 2D $^1\text{H NMR COSY-45}$ (ακολουθία παλμών $90^\circ\text{-}t_1\text{-}45^\circ$), 2D $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HETCOR και 2D $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HMQC πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας 256 σημεία (κάθε σημείο περιλαμβάνει 16 σαρώσεις) που καλύπτουν το πλήρες φάσμα (4.0 ppm στη διάσταση F1 και 70 στη διάσταση F2 αντίστοιχα). Ως αποτέλεσμα της ευαισθησίας της φάσης που παρουσιάζεται στα πειράματα HMQC, έγινε εμπλουτισμός με το φίλτρο BIRD και εφαρμόστηκε αποσύζευξη (90°) GARP στην αντίστροφη συσχέτιση H,C για τα 2D φάσματα HMQC. Στα πειράματα 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY-NOESY έγινε χρήση της πρότυπης ακολουθίας παλμών NOESY ($90^\circ\text{-}t_1\text{-}90^\circ$). Τα πειράματα διεξήχθησαν με ελεγχόμενη θερμοκρασία στους 25, 50, 80 και 150 °C, χρησιμοποιώντας 512 σημεία (κάθε σημείο περιλαμβάνει 16 σαρώσεις) που καλύπτουν το πλήρες φάσμα (4.0 ppm στις δυο διαστάσεις) με χρόνο ανάμιξης (t_m) 0.20-0.35 s.

Φασματοσκοπία Μάζας (ESI-MS). Τα πειράματα φασματοσκοπία μάζας με ιοντισμό με ψεκασμό ηλεκτρονίων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο μάζας LCQ (ThermoFinnigan, UK) στο Πανεπιστήμιο Κρήτης από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Σπύρου Α. Περγαντή. Σε όλα τα πειράματα, η ιονική πηγή που χρησιμοποιήθηκε ήταν θετική. Οι ρυθμίσεις του οργάνου βελτιστοποιήθηκαν για τη μέγιστη ένταση των αναμενόμενων μοριακών ιόντων. Οι

χαρακτηριστικές τιμές για τη δυνατότητα ιοντικού ψεκασμού ηλεκτρονίων κυμάνθηκαν από 4 έως 5 kV, με τις τριχοειδείς θερμοκρασίες μεταφοράς να κυμαίνονται από 200 έως 300 °C. Τα δείγματα εμποτίστηκαν με συνεχή ροή υπό μορφή διαλύματος στη πηγή ψεκασμού ηλεκτρονίων με ένα ρυθμό ροής 3 $\mu\text{L}/\text{min}$.

ΕΥΓΕΝΙΟΣ ΕΥΓΕΝΙΟΥ



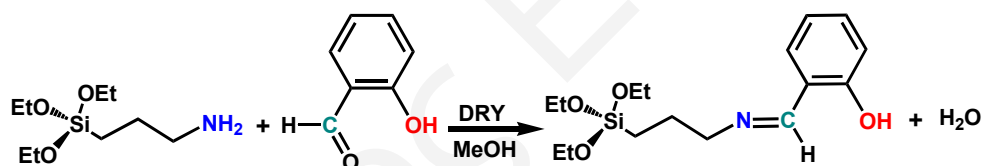
Σχήμα 67: Αρχικά αντιδραστήρια, όπου διακρίνονται η χηλική ομάδα (Πράσινο), η ομάδα πολυμερισμού (Μπλέ) και η ομάδα σύνδεσης της χηλικής ομάδας και της ομάδας πολυμερισμού (Μαύρο)

Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν αλκόξυ ομάδες, οι οποίες με υδρόλυση σχηματίζουν μεγάλου μοριακού βάρους πλέγματα διοξειδίου του πυριτίου. Παράλληλα, αποτελούνται από τις προπυλ-αμινικές αλυσίδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τις κατεχολικές αλδεΐδες σχηματίζοντας βάσεις του Schiff και με τα εποξειδία, τις λακτόνες και τις πολυαλκοόλες, σχηματίζοντας αμινοαλκοόλες. Τέτοιες ενώσεις είναι οι κατεχολικές αλδεΐδες 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδη και 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκό οξύ (Σχήμα 67), που σχηματίζουν βάσεις του Schiff με τις αμίνες μέσω της αλδεϋδομάδας που διαθέτουν και συμπλοκοποιούν ισχυρά ιόντα, όπως είναι το βόριο, με τις υδροξυλομάδες που βρίσκονται σε 1,2-θέση, σχηματίζοντας σταθερά χηλικά σύμπλοκα. Τα εποξειδία 1,2-επόξυ προπάνιο και γλυκιδόλη (Σχήμα 67) κατά την αντίδρασή τους με αμινικά μόρια, υπόκεινται σε διάνοιξη των εποξειδικών δακτυλίων μετά από πυρηνόφιλη προσβολή της αμινικής ομάδας στο δακτύλιο, δημιουργώντας ελεύθερο χηλικό άκρο. Αντίδραση των εποξειδίων με τις πυριτικές αμίνες σε αναλογία 2:1 οδηγεί στο σχηματισμό χηλικών ενώσεων και δευτέρου χηλικού άκρου. Με το τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ομοιοπολική δέσμευση δύο χηλικών υδροξυλικών

άκρων, στα αμινικά μόρια του πυριτίου, μετατρέποντάς τα σε χηλικούς υποκαταστάτες. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι λακτόνες, όπως για παράδειγμα η *D*-γλυκονολακτόνη και το *L*-ασκορβικό οξύ (Σχήμα 67). Η αμινική ομάδα δεσμεύεται ομοιοπολικά με το σακχάρο, ανοίγει ο δακτύλιος και μετατρέπονται σε γραμμικές πολυαλκοόλες που αποτελούν ισχυρούς χηλικούς υποκαταστάτες.

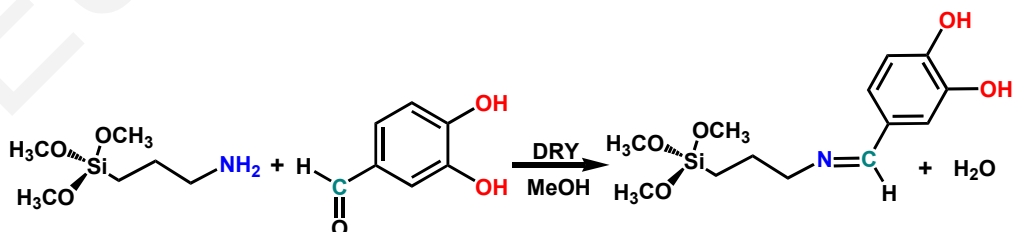
1.1 Σιλανοξείδια με κατεχολικές χηλικές ομάδες

Ένας τρόπος εισαγωγής κατεχολικών χηλικών ομάδων είναι ο σχηματισμός Schiff βάσεων, μεταξύ των προπυλοαμινών των πυριτικών ενώσεων και των κατεχολικών αλδευδών. Σύμφωνα με τις ερευνητικές ομάδες των Murphy και Chisem, τέτοιου είδους αντιδράσεις μπορούν να γίνουν εύκολα μεταξύ της σαλικυλικής αλδεύδης και του (3-αμινοπροπυλο)τριαιοξυ πυριτίου (APT) (Σχήμα 68).^[215, 216]



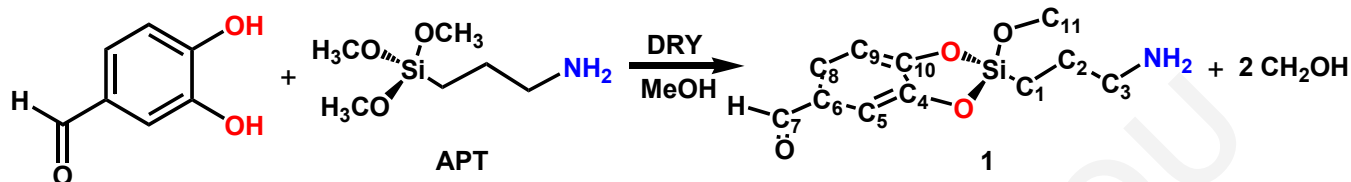
Σχήμα 68: Αντίδραση σύνθεσης της βάσης του Schiff με τη σαλικυλική αλδεύδη

Αναμενόταν λοιπόν με βάση την παραπάνω αντίδραση ότι, ανάμειξη του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθοξυ πυριτίου με το μεθανολικό διάλυμα της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεύδης θα έδινε την αντίστοιχη βάση του Schiff (Σχήμα 69).



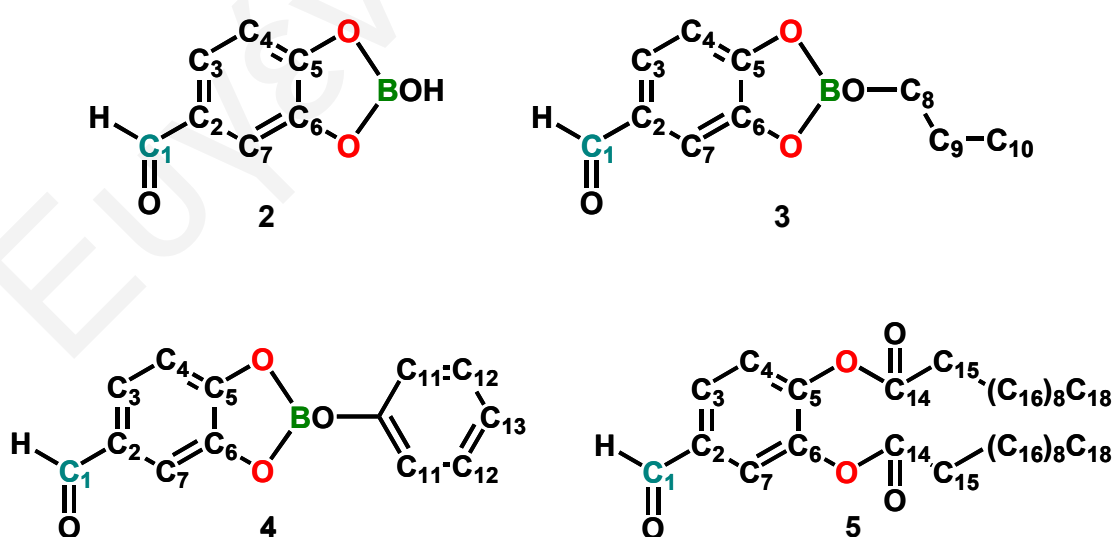
Σχήμα 69: Προτεινόμενη αντίδραση σύνθεσης της βάσης του Schiff με τη 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεύδη

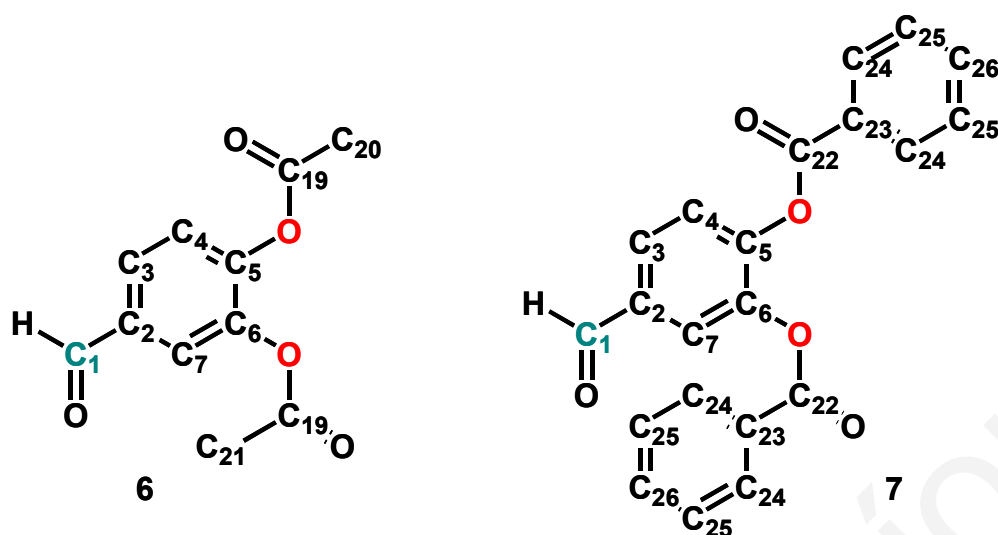
Παρόλα αυτά, το προϊόν της αντίδρασης αυτής δεν έδωσε τη βάση του Schiff αλλά έγινε υποκατάσταση πάνω στο άτομο του Si από την κατεχόλη με σχηματισμό κίτρινου στερεού (1), πιθανόν λόγω της ισχυρής συμπλεκτικής ικανότητας των κατεχολών για τα μεταλλοϊόντα (Σχήμα 70).



Σχήμα 70: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου 1. Αρίθμηση 1

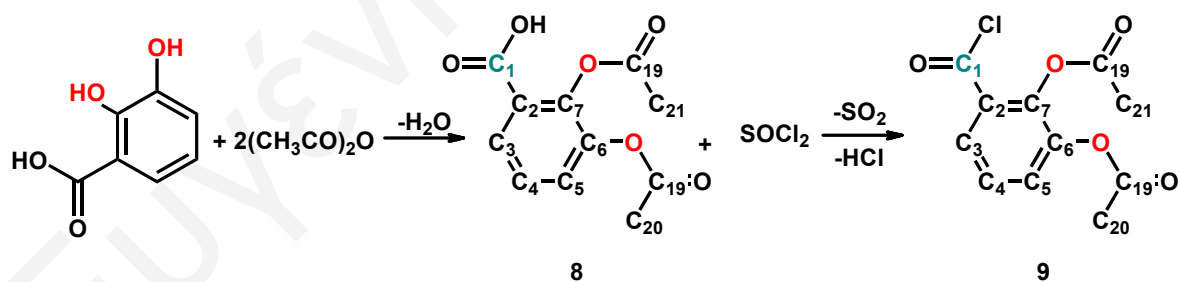
Αντίδραση της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης με περίσσεια **APT** δεν έδωσε πάλι βάση του Schiff, πιθανώς λόγω της δισδιαλυτότητας του συμπλόκου 1. Για να σταθεροποιήσουμε τη κατεχόλη και να κάνουμε τα μόρια που προκύπτουν κατά την αντίδραση της με το (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο, περισσότερο διαλυτά έγιναν αντιδράσεις με κατεχόλες, οι οποίες είχαν προηγουμένως προστατευθεί με εστερικούς δεσμούς ή με χηλική ένταξη με το βόριο (Σχήμα 71). Αντίδραση των μορίων αυτών με **APT** είχε ως αποτέλεσμα την υδρόλυση των εστερικών δεσμών ή την διάσπαση των χηλικών δακτυλίων και σχηματισμό του μορίου 1.





Σχήμα 71: Προστασία της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης

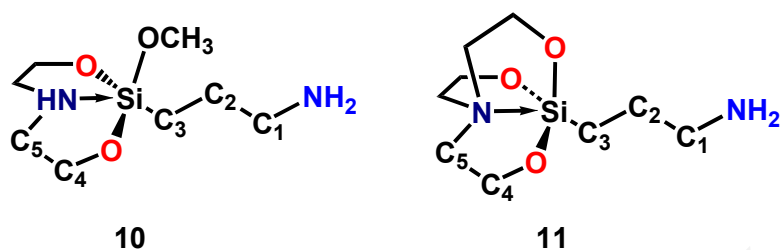
Στη προσπάθεια για σύνθεση του μορίου, η αλδεΐδη αντικαταστάθηκε με ακυλογλωρίδιο, το οποίο είναι περισσότερο δραστικό και αναμενόταν να σχηματίσει αμιδικό δεσμό με την αμίνη. Το ακυλογλωρίδιο του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος παρασκευάστηκε ως εξής (Σχήμα 72). Αρχικά έγινε προστασία των υδροξυλίων του οξέος με εστεροποίηση χρησιμοποιώντας οξικό ανυδρίτη και στη συνέχεια ακολούθησε αντίδραση με θειόνυλο χλωρίδιο σε τολουόλιο.^[217]



Σχήμα 72: Προστασία του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε αντίδραση με το (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο παρουσία Et₃N και molecular sieves 4Å σε ξηρό CH₂Cl₂. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός χηλικού συμπλόκου του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος με το πυρίτιο ενώ δεν είχαμε σχηματισμό αμιδικού δεσμού.

Σε μια άλλη προσπάθεια σχηματισμού των πυριτιο-κατεχολικών βάσεων του Schiff, έγινε αντικατάσταση των αλκόξυ ομάδων του πυριτίου με χηλικούς αλκοξυποκαταστάτες, όπως τριαιθανολαμίνη και διαιθανολαμίνη (Σχήμα 73).^[218, 219]



Σχήμα 73: Προστασία του πυριτίου του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με χρήση (HOCH₂CH₂)₂NH (**10**) και (HOCH₂CH₂)₃N (**11**)

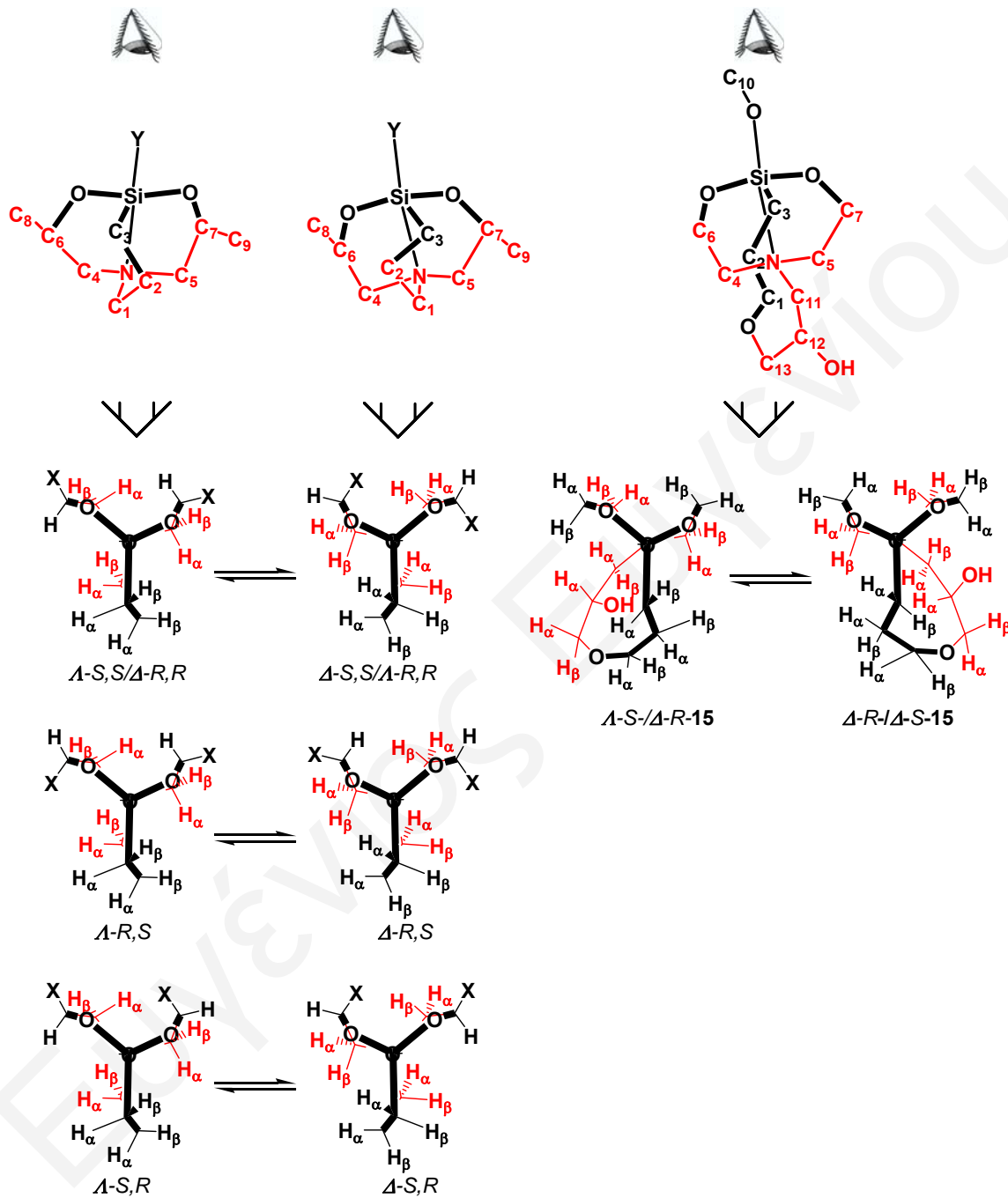
Τα μόρια αυτά του πυριτίου είναι αρκετά σταθερά και αναμένεται να παρεμποδίζουν το Si να αντιδράσει με την κατεχόλη. Η φασματοσκοπία ¹H-NMR έδειξε ότι ακόμα και σε αυτή τη περίπτωση δεν είχαμε σχηματισμό βάσεων του Schiff. Οι λόγοι για τους οποίους δεν σχηματίζονται οι βάσεις του Schiff με τις κατεχόλες και τις πυριτικές αμίνες δεν μελετήθηκαν περαιτέρω.

1.2 Καρβασιατράνια

Το επόμενο βήμα για την εισαγωγή των χηλικών ομάδων στα πυριτικά μόρια ήταν η χρήση άλλου είδους υδροξυλικών ομάδων. Μια ιδέα ήταν να χρησιμοποιηθούν τα καρβασιατράνια (Y₁= -CH₂, Y₂=Y₃= -O, Σχήμα 3). Τα μόρια αυτά είναι γνωστά στη βιβλιογραφία και περιέχουν χηλικές αμινο-υδροξυλομάδες, ομοιοπολικά ενωμένες με το πυρίτιο.

Τα καρβασιατράνια **12-15** παρασκευάστηκαν σε υψηλές αποδόσεις (50-80%) με τροποποίηση παλαιότερης μεθόδου.^[17] Η κυριότερη διαφορά της νέας μεθόδου σύνθεσης είναι ο καθαρισμός των ενώσεων **12** και **13** με ανακρυστάλλωση με εξάνιο και των ενώσεων **14** και **15** με CH₃CN και CH₃OH αντίστοιχα, σε αντίθεση με τη διαδικασία απόσταξης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην αρχική δημοσίευση. Αντίδραση του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με το ρακεμικό εποξειδίο έδωσε όλους τους

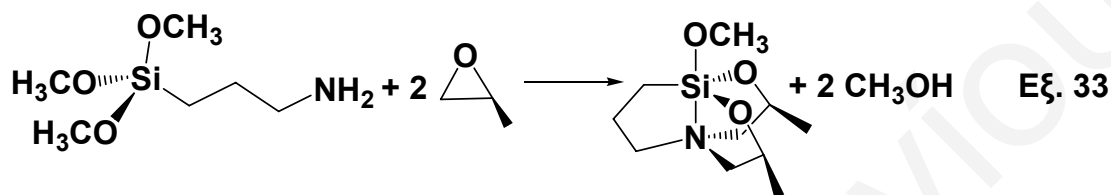
πιθανούς συνδυασμούς ισομερών των σιλτρανίων 12 και 14. Τα ισομερή αυτά φαίνονται στο Σχήμα 74.



- 12 [X= -CH₃, Y= -OCH₃]
 13 [X= -CH₃, Y= -CH₃]
 14 [X= -CH₂OH, Y= -OCH₃]

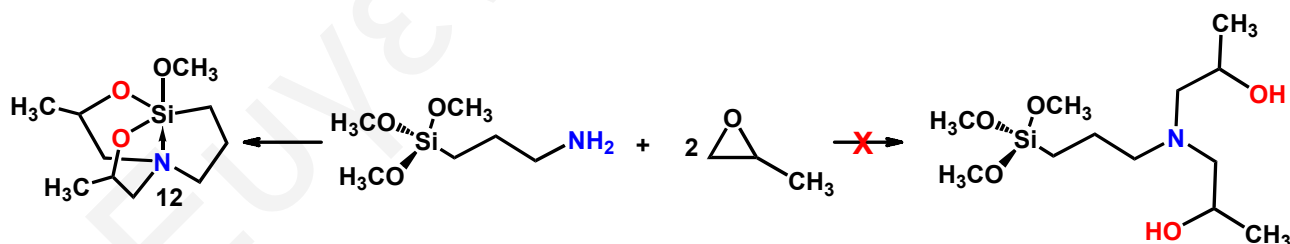
Σχήμα 74: Αρίθμηση και διαμορφώσεις (κάτοψη) διαστερεοϊσομερών 12-15

Το μόριο **15** (Σχήμα 74) απομονώθηκε από την αντίδραση του ρακεμικού (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με ξηρή διαιθανολαμίνη. Τα οπτικά ισομερή *S,S*-**12** (Εξίσωση 33) και *R,R*-**12** παρασκευάστηκαν από την αντίδραση του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με τα *S*- και *R*- 1,2-επόξυ προπάνιο αντίστοιχα και τέλος το μόριο **13** παρασκευάστηκε από την αντίδραση της 3-(διαιθοξυμέθυλοπυριτιο) προπυλαμίνης με το ρακεμικό εποξείδιο (Σχήμα 74).



Τα μόρια **12**, **14** και **15** είναι διαλυτά στο νερό και στους οργανικούς διαλύτες, ενώ το μόριο **13** είναι διαλυτό μόνο σε οργανικούς διαλύτες. Τα στερεά **12-14** είναι πολύ σταθερά για τουλάχιστον έξι μήνες σε αντίθεση με το μόριο **15**, το οποίο διασπάται αργά σε θερμοκρασία δωματίου ακόμα και στη στερεά κατάσταση με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η διαλυτότητά του.

Οι αμινοαλκοόλες είναι ισχυροί υποκαταστάτες για το πυρίτιο και τα μόρια αυτά προτιμούν να σχηματίζουν κυκλικές ενώσεις μεγάλης σταθερότητας (Σχήμα 75)



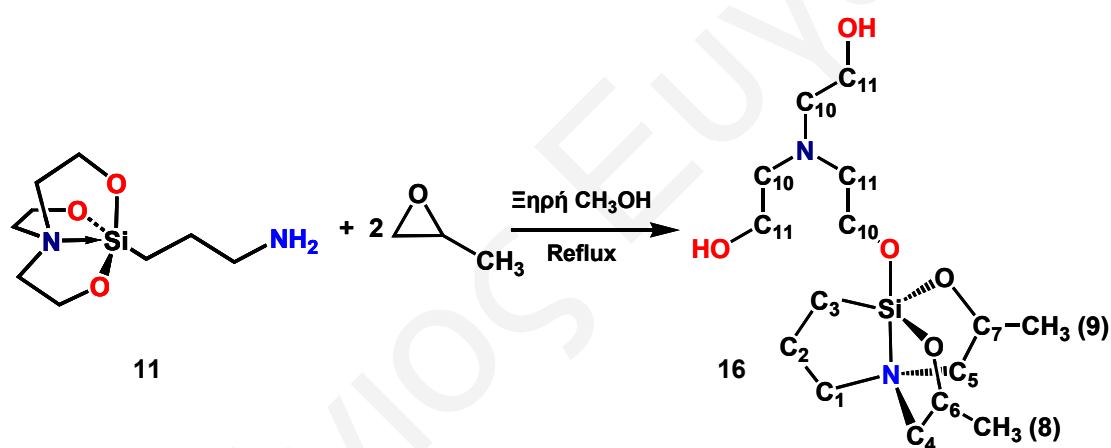
Σχήμα 75: Αντίδραση σύνθεσης του καρβασιλατρανίου **12**

Ο στόχος της εργασίας αυτής είναι φυσικά ο δακτύλιος αυτός να είναι ανοικτός έτσι ώστε οι αμινοαλκοόλες να μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες για ιόντα. Για να επιτευχθεί αυτό δοκιμάστηκαν τρεις μεθοδολογίες: α) σταθεροποίηση του σιλοξανίου με ένταξη του πυριτίου με τριαιθανολαμίνη, β) σύνθεση μορίων τέτοιων ώστε να μην

μπορεί να κλείσει για δομικούς λόγους ο ατρανικός δακτύλιος και γ) υδρόλυση σε όξινες συνθήκες ή παρουσία μεταλλοϊόντων.

1.2.1 Σταθεροποίηση ατρανικού δακτυλίου με τριαιθανολαμίνη

Η εισαγωγή της τριαιθανολαμίνης στο (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του σιλτρανίου **11** και τη δημιουργία του σταθερού ατρανικού δακτυλίου (Σχήμα 73). Η αντίδραση του μορίου **11** με το ρακεμικό εποξειδίο οδήγησε στη διάσπαση του ατρανικού δακτυλίου του σιλτρανίου **11** και στο σχηματισμό των ισομερών του σιλτρανίου **16** (Σχήμα 76), όπως επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία NMR.

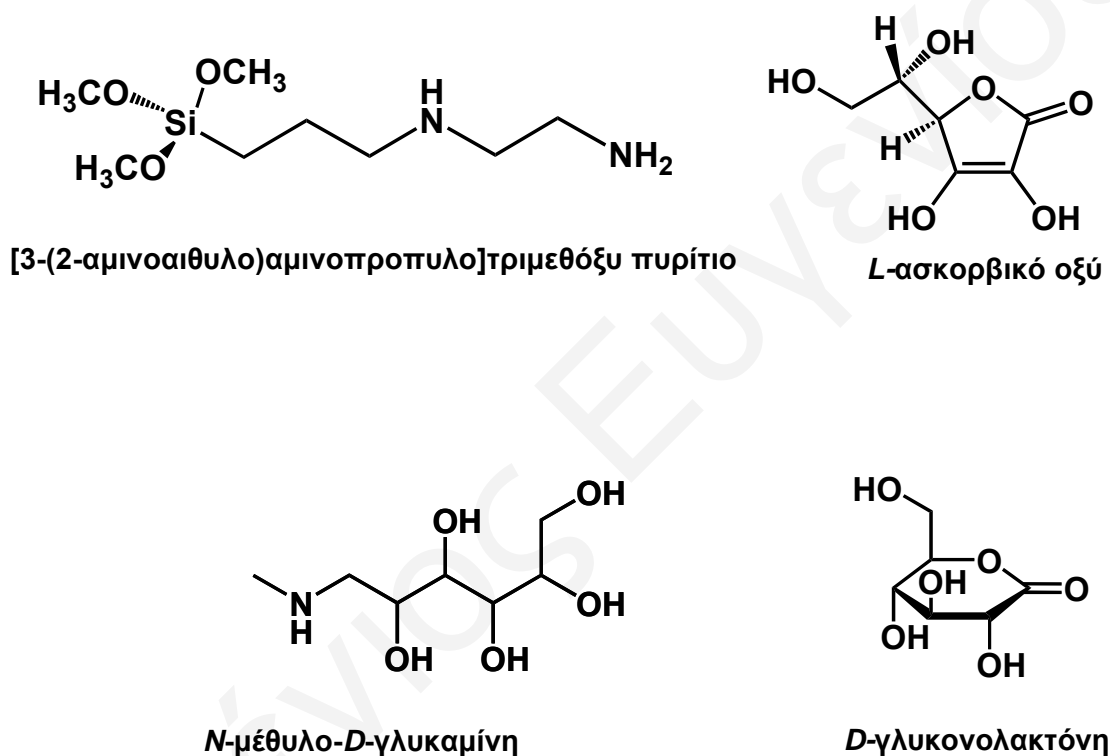


Σχήμα 76: Αντίδραση σχηματισμού του σιλτρανίου **16**

Σύμφωνα με την αντίδραση, το σιλτρανίο **16** σταθεροποιείται με χηλική ένταξη των υδροξυλίων που προέρχονται από τη διάνοιξη του ρακεμικού εποξειδίου και από το αμινικό άζωτο της ένωσης του πυριτίου, σχηματίζοντας τον υποκατεστημένο με μεθύλια, ατρανικό δακτύλιο. Στην αξονική θέση του σιλτρανίου βρίσκεται ενταγμένη η τριαιθανολαμίνη.

1.2.2 Δομική σταθεροποίηση ανοικτού ατρανικού δακτυλίου

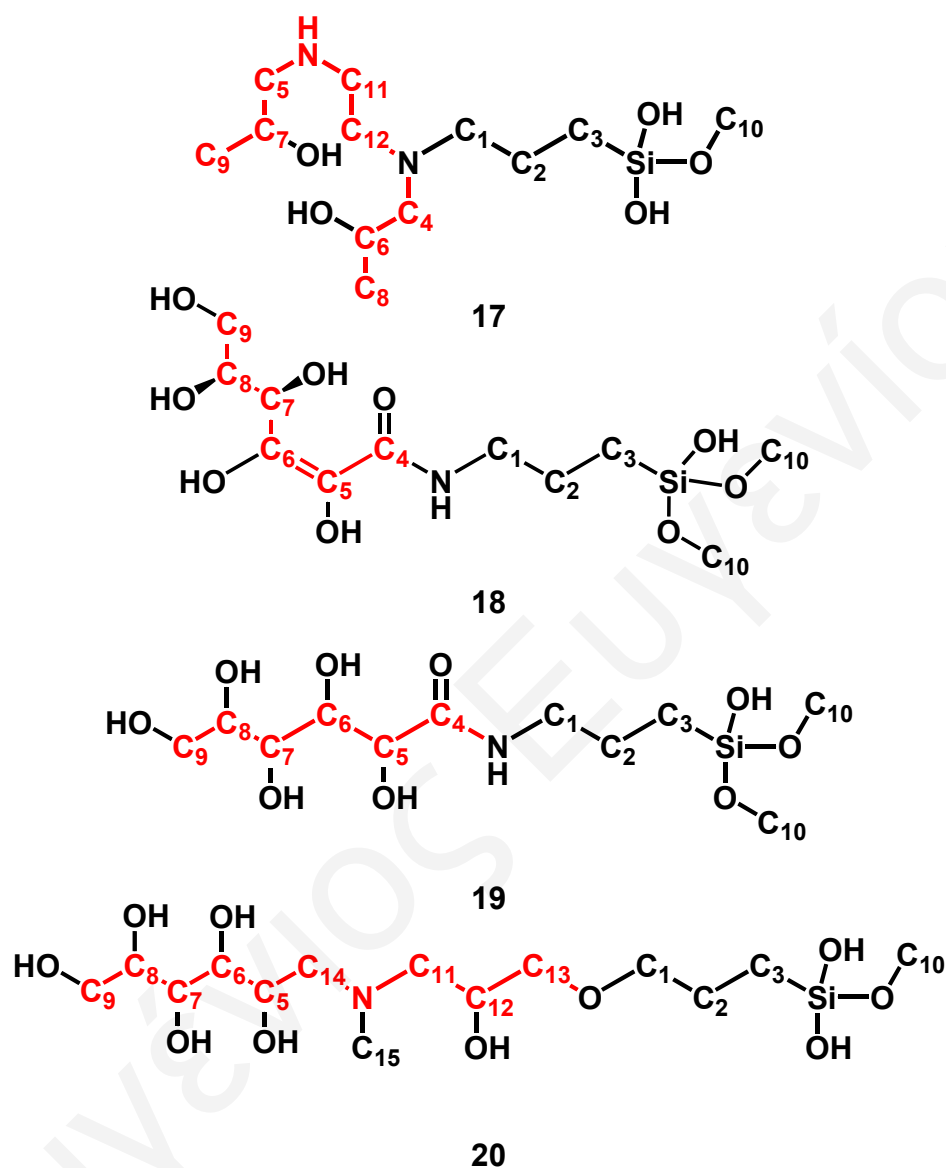
Στερεοχημική παρεμπόδιση με αύξηση του μήκους της αλυσίδας που συνδέει το Si με τη χηλική ομάδα, όπως και η χρήση μεγάλων πολυϋδροξυλικών χηλικών μορίων εμποδίζουν το σχηματισμό κυκλικών ατρανικών δακτυλίων. Τέτοια μόρια είναι ενώσεις του πυριτίου με πολυϋδροξυλικές και αμινικές ομάδες όπως οι ενώσεις [3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο, *L*-ασκορβικό οξύ, *D*-γλυκονολακτόνη και *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνη (Σχήμα 77)



Σχήμα 77: Ενώσεις [3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπρόπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο, *L*-ασκορβικό οξύ, *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνη και *D*-γλυκονολακτόνη

Οι πυριτικές αμινοαλκοόλες **17-20** (Σχήμα 78) παρασκευάστηκαν σε υψηλές αποδόσεις (45-95%) Το μόριο **17** απομονώθηκε από την αντίδραση του ρακεμικού εποξειδίου με το [3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο. Αντίδραση του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου με το αντιδραστήριο *L*-ασκορβικό οξύ σε διάλυμα 1,4-διοξανίου έδωσε το σύμπλοκο **18** και η αντίστοιχη αντίδραση με τη *D*-γλυκονολακτόνη σε διάλυμα 1:1 μεθανόλης/1,4-διοξανίου έδωσε το σύμπλοκο **19**. Το

σύμπλοκο **20** προέκυψε από την αντίδραση της *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνης με το (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο σε μεθανολικό διάλυμα.



Σχήμα 78: Αρίθμηση και διαμορφώσεις των πυριτικών αμινοαλκοολών 17-20

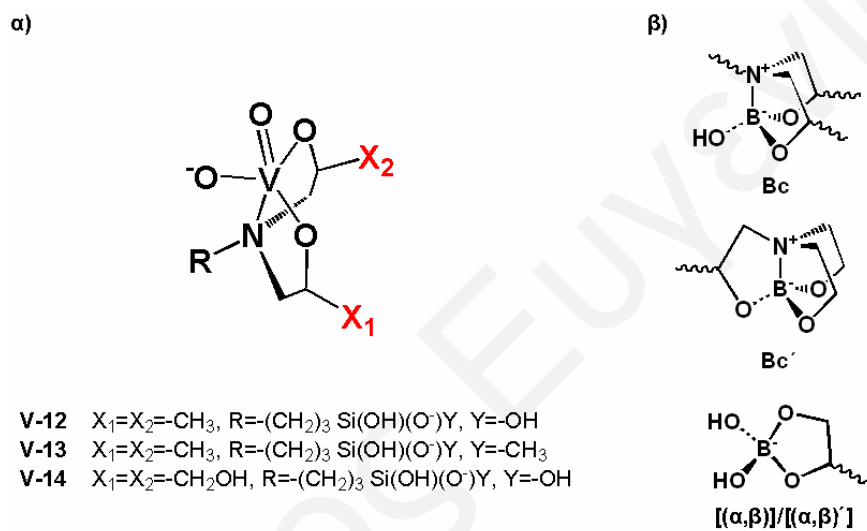
Τα μόρια αυτά είναι διαλυτά σε νερό, όπου υδρολύονται πολύ γρηγορότερα από τα καρβασιλατράνια ως αποτέλεσμα της ανοικτής τους δομής. Επίσης, τα μόρια αυτά υδρολύονται αργά προς οργανοπυριτικά σε θερμοκρασία δωματίου ακόμα και στη στερεά κατάσταση, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η διαλυτότητά τους.

1.2.3 Υδρόλυση των σιλατρανίων 12-14 σε όξινες συνθήκες ή παρουσία μεταλλοϊόντων

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα σιλατράνια είναι σχετικά σταθερά στην υγρασία. Σε σύγκριση με τα απλά αλκόξυ πυρίτια και τα ανάλογά τους, τα σιλατράνια παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα με αποτέλεσμα να υδρολύονται δυσκολότερα.^[71] Ωστόσο παρουσία οξέος, το ποσοστό υδρόλυσης των σιλατρανίων αυξάνει σημαντικά. Το πρώτο και αργό βήμα της όξινης υδρόλυσης είναι η πρωτονίωση του οξυγόνου με ταυτόχρονη πυρηνόφιλη προσβολή στο πυρίτιο.^[220] Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι η πρωτονίωση του οξυγόνου ευνοείται κινητικά σε σχέση με την πρωτονίωση του N. Όταν ο υποκαταστάτης R (R=F, Cl, CH₃ και SiH₃) είναι δότης ηλεκτρονίων, τότε τα σιλατράνια και τα ανάλογα τους παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια ως προς τη πρωτονίωση του οξυγόνου. Σύμφωνα με τη συγγένεια ως προς τα πρωτόνια, τα σιλατράνια RSi(OCH₂CH₂)₃N και η πυριτική ένωση RSi(OCH₂CH₂)₃CH, παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγγένεια ως προς την πρωτονίωση του οξυγόνου έναντι των πυριτικών ενώσεων RSi(CH₂CH₂)₃N, RSi(OCH₃)₃ και RSi(OCH₂)₃CH. Η πρωτονίωση στο οξυγόνο προκαλεί μεγάλες αλλαγές στη διαμόρφωση των μορίων και μειώνει το μήκος του ενδομοριακού δεσμού Si-N των σιλατρανίων. Για παράδειγμα, στη περίπτωση του σιλατρανίου RSi(OCH₂CH₂)₃N ο δεσμός Si-N πριν την πρωτονίωση είναι 2.531 Å (R=F), 2.555 Å (R=Cl), 2.733 Å (R=CH₃) και 2.702 Å (R=SiH₃) και μετά την πρωτονίωση ο δεσμός Si-N ελαττώνεται κατά ~0.4 Å [2.108 Å (R=F), 2.153 Å (R=Cl), 2.295 Å (R=CH₃) και 2.352 Å (R=SiH₃) αντίστοιχα]. Έχει βρεθεί από μελέτες που έγιναν, ότι η μεγάλη συγγένεια των σιλατρανίων ως προς τη πρωτονίωση του οξυγόνου προκύπτει από το γεγονός ότι κατά τη πρωτονίωση του οξυγόνου αυξάνει η ισχύς του δεσμού Si-N ενώ παράλληλα ο δεσμός αυτός αποκτά ομοιοπολικό χαρακτήρα. Επίσης, έχει βρεθεί ότι ο βαθμός της ισχύος του δεσμού Si-N μαζί με τη πιο πάνω επίδραση στο δεσμό R-Si-O καθορίζει τις αποστάσεις των δεσμών Si-R.^[26]

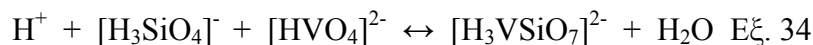
Η φασματοσκοπία ¹H- και ¹³C-NMR έδειξε ότι διάλυση των καρβασιλατρανίων **12-14** σε νερό δεν προκαλεί υδρόλυση στον ατρανικό δακτύλιο των μορίων. Η μόνη

υδρόλυση που παρατηρείται αφορά τη μονοδοτική μέθοξυ ομάδα των μορίων **12** και **14**, η οποία αντικαθίσταται με -OH αργά. Παρουσία τριφθοροξικού οξέος προκαλείται διάνοιξη των δακτυλίων και στα τρία καρβασιλατρανία (**12-14**) με αποτέλεσμα οι αμινοαλκοόλες να μπορούν να δράσουν ως χηλικοί υποκαταστάτες για μεταλλοϊόντα. Αντίδραση των καρβασιλατρανίων σε νερό με βαναδικά ή βορικά προκαλεί διάνοιξη των ατρανικών δακτυλίων με ταυτόχρονη συμπλοκοποίηση και σχηματισμό χηλικών συμπλόκων του βαναδίου (V) και του βορίου αντίστοιχα (Σχήμα 79).



Σχήμα 79: Πυριτικά χηλικά σύμπλοκα α) του βαναδίου (V) και β) του βορίου

Τα βαναδικά εκτός από τα χηλικά σύμπλοκα σχηματίζουν και βαναδοπυριτικά ολιγομερή, τα οποία εύκολα ανιχνεύονται με φασματοσκοπία ^{51}V -NMR (Εξίσωση 34).^[221]

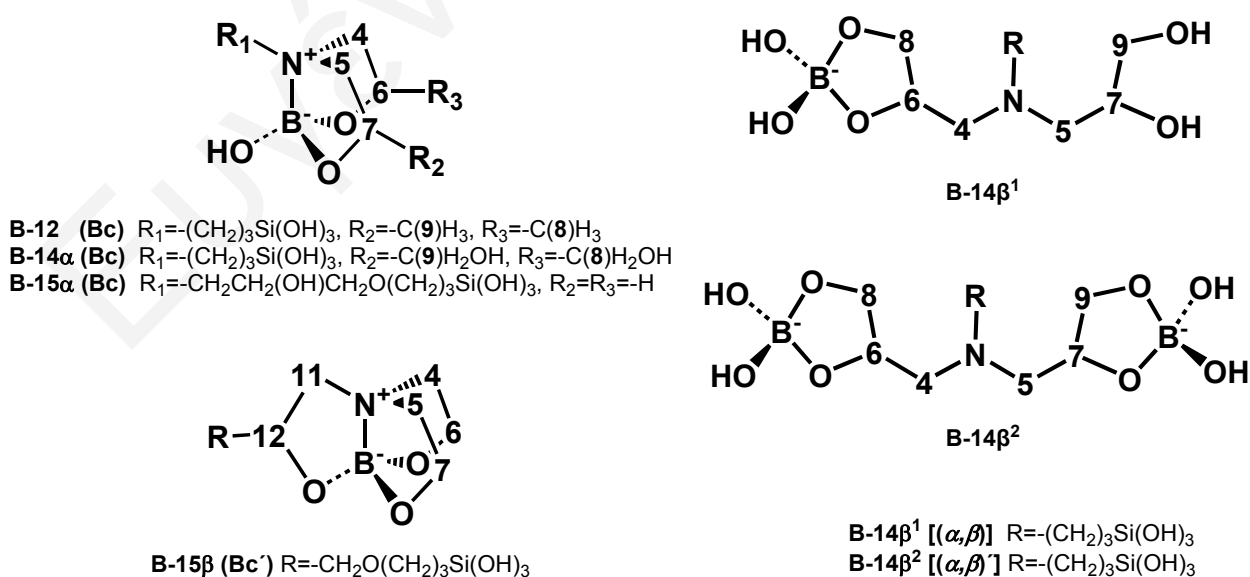


Τα διαλύματα αυτά διατηρούνται σταθερά, αλλά η συστασή τους επηρεάζεται από τη συγκέντρωση, το pH (pD) και τη θερμοκρασία.

Προσθήκη βαναδικών στα υδατικά διαλύματα των καρβασιλατρανίων **12-15** στους 25 °C οδηγεί στην υδρόλυση του ατρανικού δακτυλίου των σιλατρανίων και στη

παραγωγή χηλικών ενώσεων του βαναδίου (V) (Σχήμα 79α) και βαναδοπυριτικών (Εξίσωση 34). Η σύσταση και δομή των χηλικών συμπλόκων και των βαναδοπυριτικών, όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$ είναι η ίδια με τα σύμπλοκα που προκύπτουν από την αντίδραση του βαναδίου με τα προϋδρολυμένα καρβασιλατράνια.

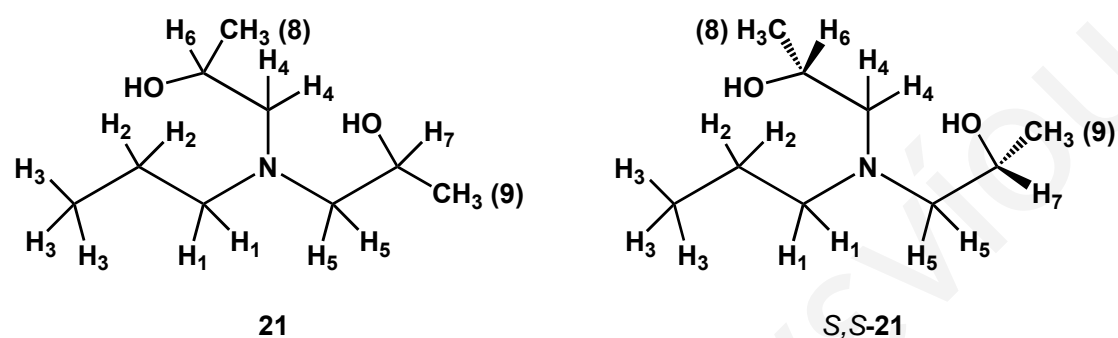
Αντίδραση των βορικών με τα καρβασιλατράνια **12**, **14** και **15** οδηγεί στη διάνοιξη των ατρανικών δακτυλίων και στο σχηματισμό βορικών συμπλόκων $\{\text{Bc, Bc}', [(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \beta)']\}$ σε pDs ~ 8.50 (Σχήμα 80). Η σύσταση και δομή των χηλικών συμπλόκων του βορίου είναι η ίδια με τα σύμπλοκα που προκύπτουν από την αντίδραση του με τα προϋδρολυμένα καρβασιλατράνια, όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία $^{11}\text{B-NMR}$. Αντίδραση του καρβασιλατρανίου **13** με το βορικό οξύ σε pDs ~ 8.50 δεν προκαλεί υδρόλυση του μορίου και ως εκ τούτου δεν επιτυγχάνεται συμπλοκοποίηση. Η αντίδραση του βορικού οξέος με τα υδατικά διαλύματα των προϋδρολυμένων με CF_3COOH καρβασιλατρανίων **12-15** σε pDs 7-10 οδηγεί στο σχηματισμό νέων συμπλόκων του βορίου $\{\text{Bc, Bc}', [(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \beta)']\}$. Η αρίθμηση και όλες οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **B-12–B-15** $\{\text{Bc, Bc}', [(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \beta)']\}$ που μπορούν να προκύψουν από τις αντιδράσεις σύνθεσής τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 80.



Σχήμα 80: Αρίθμηση και πιθανές διαμορφώσεις των μορίων **B-12–B-15**

1.3 Οργανικά μόρια 21 και S,S-21

Η σύνθεση των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21** έγινε σε ψηλές αποδόσεις [**21** (43 %) και *S,S*-**21** (66 %)] με τη αντίδραση της προπυλαμίνης με το ρακεμικό εποξειδίο και το οπτικό ισομερές *S*- 1,2 επόξυ προπάνιο αντίστοιχα (Σχήμα 81).



Σχήμα 81: Αρίθμηση και διαμορφώσεις των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21**

Τα μόρια αυτά είναι διαλυτά τόσο στο νερό όσο και στους οργανικούς διαλύτες. Η δομή τους όσον αφορά το οργανικό τμήμα είναι παρόμοια με τη δομή των μορίων **12-14**. Η σύνθεση των μορίων αυτών έγινε με σκοπό να συγκριθούν με τα σιλατράνια **12-15** όσον αφορά την αντίδραση τους με τα βαναδικά και τα βορικά. Η απουσία της πυριτικής ομάδας από τα μόρια **21** και *S,S*-**21** καθιστά τη μελέτη με τα βαναδικά και τα βορικά ευκολότερη. Η απουσία της ομάδας αυτής αποτρέπει την ύπαρξη των ολιγοπυριτικών που μπορούν να σχηματιστούν από την υδρόλυση της πυριτικής ομάδας, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει την αντίδραση είτε των βαναδικών είτε των βορικών με το πυρίτιο. Έτσι τα μόρια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των χηλικών συμπλόκων που σχηματίζουν με τα βαναδικά και τα βορικά και τη σύγκρισή τους με τα χηλικά σύμπλοκα των σιλατρανίων **12-15**.

2. Χαρακτηρισμός πυριτικών συμπλόκων στη στερεά κατάσταση

2.1 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

2.1.1 Καρβασιλατράνια

Το μόριο *S,S*-12 μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X και η δομή ORTEP παρουσιάζεται στο Σχήμα 84. Τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία, τα μήκη δεσμών και οι γωνίες δεσμών παρατίθενται στους πίνακες 3 και 4 αντίστοιχα.

Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου *A-S,S*-12

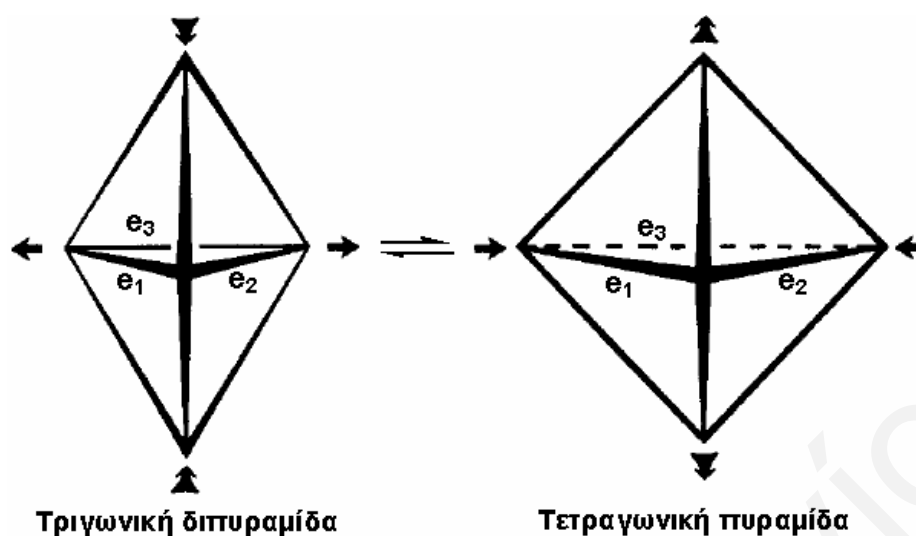
Εμπειρικός Τύπος	$C_{10}H_{21}NO_3Si$
Μέγεθος Κρυστάλλου (mm^3)	0.375 x 0.239 x 0.145
Μοριακό Βάρος	231.37
Θερμοκρασία	100(2) K
Μήκος Κύματος λ (Mo K α)	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου	$P2_12_12_1$
a (Å)	8.875(1)
b (Å)	9.703(1)
c (Å)	14.226(1)
Vol.(Å ³)	1225.1(2)
Z	4
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.254
Abs coeff(mm^{-1})	0.1814
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (deg)	4.23 to 31.08°
Περιοχή δεικτών Miller	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 19$
Αριθμός ανακλάσεων	8660
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	3586
Δεδομένα /Περιορισμοί/Παράμετροι	3586/0/220

Δεδομένα /Παράμετροι	16.3
Μέγιστο/Ελάχιστο $\Delta\rho$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0.348, -0.288
R, wR (παρατηρούμενα δεδομένα)	0.0286, 0.0782
R, wR (συνολικά δεδομένα)	0.0277, 0.0794
$\sigma(F)$	1.118
Μέθοδος βελτιστοποίησης	full -matrix least squares on F^2

Πίνακας 4: Μήκη δεσμών και γωνίες για το σύμπλοκο *A-S,S-12*

Μήκη δεσμών (Å)			
Si-C(3)	1.881(1)	O(2)-C(7)	1.425(1)
Si-O(1)	1.663(1)	O(3)-C(10)	1.411(1)
Si-O(2)	1.664(1)	C(1)-C(2)	1.523(2)
Si-O(3)	1.675(1)	C(2)-C(3)	1.531(2)
Si-N	2.244(1)	C(4)-C(6)	1.524(2)
N-C(1)	1.476(2)	C(5)-C(7)	1.521(2)
N-C(4)	1.463(2)	C(6)-C(8)	1.517(2)
N-C(5)	1.473(2)	C(7)-C(9)	1.514(2)
O(1)-C(6)	1.425(1)		
Γωνίες δεσμών (°)			
O(1)-Si-N	81.99(4)	O(1)-Si-C(3)	119.0(1)
O(2)-Si-N	82.29(4)	O(2)-Si-C(3)	119.4(1)
C(3)-Si-N	82.59(4)	O(1)-Si-O(2)	116.3(1)
O(1)-Si-O(3)	98.09(5)	C(3)-Si-O(3)	97.70(4)
O(2)-Si-O(3)	97.33(5)		

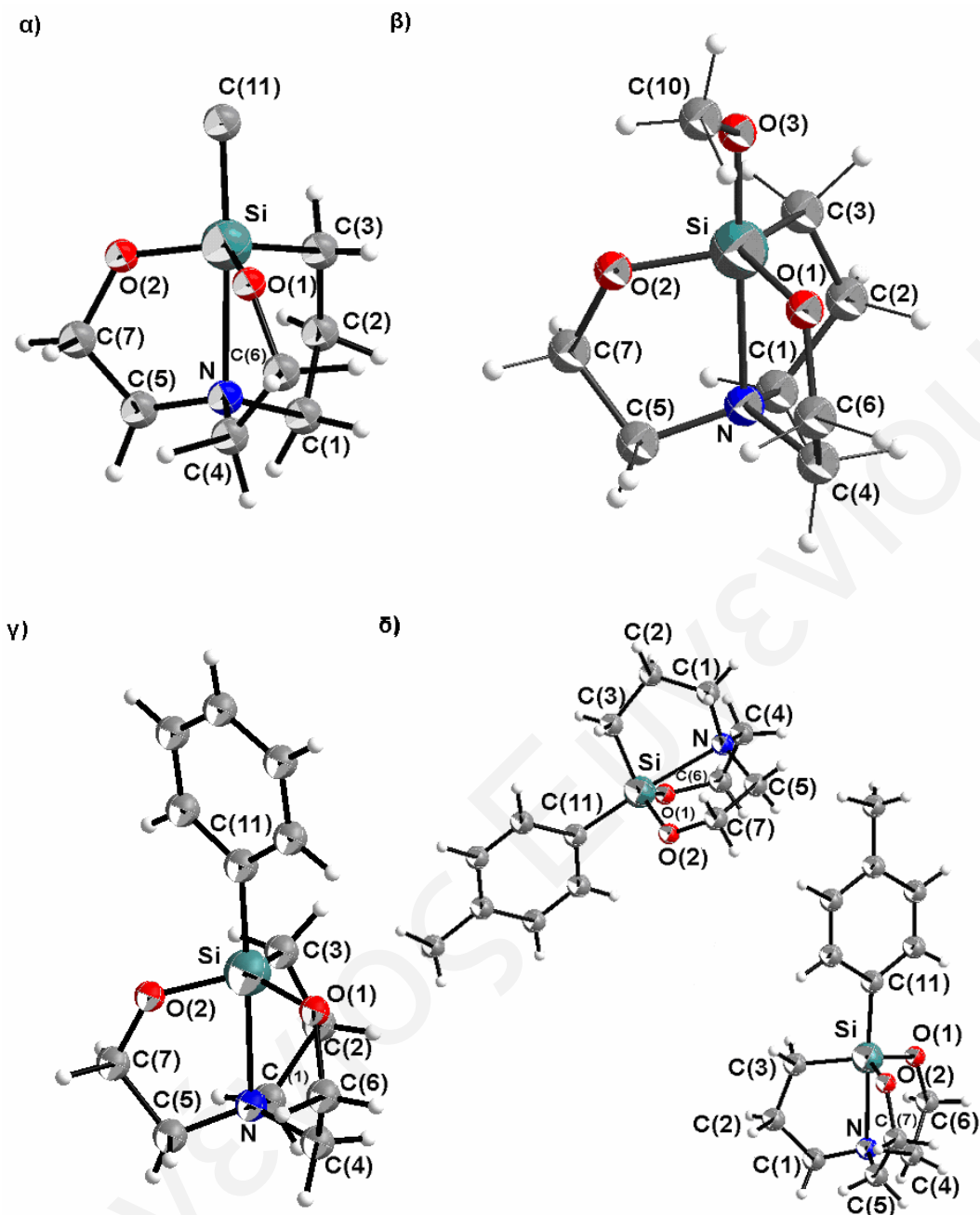
Οι γωνίες {**O(1)-Si-O(2)** [116.3 (1)], **O(2)-Si-C(3)** [119.4 (1)] και **O(1)-Si-C(3)** [119.0 (1)]} δείχνουν ότι η δομή του μορίου δεν είναι τριγωνική διπυραμίδα αλλά ούτε και τετραγωνική πυραμίδα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ενα μόριο παρουσιάζει δομή τριγωνικής διπυραμίδας όταν οι τρεις διέδρες γωνίες (e_1 , e_2 και e_3) είναι ίσες με 53.1° και δομή τετραγωνικής πυραμίδας όταν διέδρες γωνίες (e_1 , e_2 και e_3) είναι ίσες με 75.7° (Σχήμα 82).^[222]



Σχήμα 82: Δομές πενταενταγμένων μορίων. Τριγωνική διπυραμίδα και Τετραγωνική πυραμίδα
(όπου e_1 , e_2 και e_3 διέδρες γωνίες).

Η επίλυση της δομής έδειξε ότι πρόκειται για γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας. Το περιβάλλον ένταξης του ατόμου του πυριτίου στο *S,S*-12 αποτελείται από το μεθόξυ οξυγόνο και το άτομο αζώτου στις αξονικές θέσεις και τα δύο άτομα οξυγόνου και το άτομο άνθρακα που προέρχονται από τον ατρανικό δακτύλιο να καθορίζουν το ισημερινό επίπεδο της τριγωνικής διπυραμίδας του *S,S*-12.

Άλλες κρυσταλλικές δομές καρβασιλατρανίων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία είναι των 1-φαινυλοκαρβασιλατράνιου (DEYBOY),^[223] το μεθυλο-(2,2',3-νιτριλοδιαιοξυ πρόπυλο) πυρίτιο (MNPSIL),^[49] το *p*-τολουολο-καρβασιλατράνιο (SITBEC),^[224] το 1-*p*-τολουολο-καρβασιλατράνιο (SITBEC10)^[225] και το μεθοξυ{N,N',N''-2,2',3-3-[δισ(αιθανολατο)(προπυλο)]αμινο} πυρίτιο (MXCSIL)^[61] (Σχήμα 83).



Σχήμα 83: ORTEP διαγράμματα των κρυσταλλικών δομών με ελλειμοειδής 50% πιθανότητα, α) *MNPSIL* β) *MXCSIL* γ) *DEYBOY* και δ) *SITBEC10*

Παρά τις δομικές ομοιότητες μεταξύ του *S,S-12* και του μεθοξυ{N,N',N''-2,2',3-3-[δισ(αιθανολατο)(προπυλο)]αμινο} πυριτίου (Σχήμα 84, Σχήμα 83β), το μήκος δεσμών Si-N [2.244(1) Å] της πρώτης ένωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερο (0.0208 Å) από την αντίστοιχη απόσταση της δεύτερης ένωσης (2.223 Å)^[61] και προσεγγίζει τα μήκη δεσμού που παρατηρούνται για τα αλκυλικά-οργανοπυριτικά [(2.243-2.336

Å), R= CH₃ (MNPSIL), OCH₃ (MXCSIL), Ph (DEYBOY) και *p*-Tol (SITBEC10)]. (Σχήμα 83, Πίνακας 5).^[49, 223, 225] Οι στερικές αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από τη παρουσία των μεθυλικών ομάδων C₈ και C₉ στο *S,S*-12 πιθανώς να είναι ο λόγος για την παρατηρούμενη επιμήκυνση του δεσμού Si-N.

Στον πίνακα 5 φαίνονται τα μήκη και οι γωνίες δεσμών των καρβασιλατρανίων *A-S,S*-12,^[148] MNPSIL,^[49] MXCSIL,^[61] DEYBOY,^[223] και SITBEC10^[225].

Πίνακας 5: Μήκη δεσμών και γωνίες των καρβασιλατρανίων *A-S,S*-12,^[148] MNPSIL,^[49] MXCSIL,^[61] DEYBOY^[223] και SITBEC10^[225].

	<i>A-S,S</i> -12	MNPSIL	MXCSIL	DEYBOY	SITBEC10
	Μήκη δεσμών (Å)				
Si-C(3)	1.881(1)	1.898(5)	1.848	1.871(2)	1.852(3), 1.838(3) ^a
Si-C(11)	-	1.877(5)	-	1.897(1)	1.892(3), 1.905(3) ^a
Si-O(1)	1.663(1)	1.663(2)	1.656	1.655(1)	1.668(2), 1.666(2) ^a
Si-O(2)	1.664(1)	1.669(2)	1.656	1.658(1)	1.658(2), 1.662(2) ^a
Si-O(3)	1.675(1)	-	1.671	-	-
Si-N	2.244(1)	2.336(4)	2.223	2.291(1)	2.311(2), 2.269(3) ^a
N-C(1)	1.476(2)	1.486(5)	1.458	1.476(3)	1.472(4), 1.442(5) ^a
N-C(4)	1.463(2)	1.459(6)	1.471	1.463(3)	1.467(4), 1.427(5) ^a
N-C(5)	1.473(2)	1.472(5)	1.467	1.455(2)	1.459(4), 1.429(5) ^a
O(1)-C(6)	1.425(1)	1.431(5)	1.418	1.416(2)	1.416(4), 1.403(3) ^a
O(2)-C(7)	1.425(1)	1.425(4)	1.404	1.409(2)	1.421(4), 1.401(4) ^a
O(3)-C(10)	1.411(1)	-	1.405	-	-
C(1)-C(2)	1.523(2)	1.520(7)	1.497	1.507(2)	1.502(4), 1.411(5) ^a
C(2)-C(3)	1.531(2)	1.513(7)	1.508	1.513(3)	1.521(4), 1.482(5) ^a
C(4)-C(6)	1.524(2)	1.505(6)	1.481	1.500(3)	1.508(4), 1.395(6) ^a
C(5)-C(7)	1.521(2)	1.492(7)	1.497	1.505(3)	1.508(5), 1.442(6) ^a
C(6)-C(8)	1.517(2)	-	-	-	-
C(7)-C(9)	1.514(2)	-	-	-	-

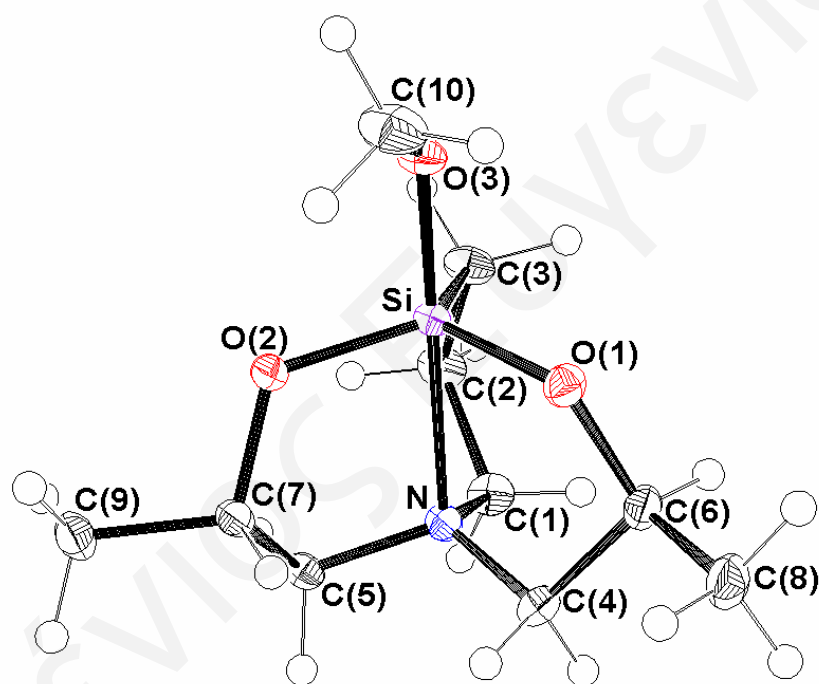
Γωνίες δεσμών (°)					
O(1)-Si-N	81.99(4)	80.5(1)	82.66	81.0(1)	80.7(2), 81.8(2) ^a
O(2)-Si-N	82.29(4)	80.2(1)	82.11	81.0(1)	80.9(2), 81.3(2) ^a
C(3)-Si-N	82.59(4)	80.0(2)	82.30	81.4(1)	81.1(2), 81.2(2) ^a
O(1)-Si-O(3)	98.09(5)	-	98.27	-	-
O(2)-Si-O(3)	97.33(5)	-	96.86	-	-
O(1)-Si-C(3)	119.0(1)	116.4(2)	117.70	118.5(1)	118.8(2), 117.3(2) ^a
O(2)-Si-C(3)	119.4(1)	118.4(2)	120.79	115.7(1)	116.7(2), 118.1(2) ^a
O(1)-Si-O(2)	116.3(1)	116.7(1)	116.28	118.8(1)	117.1(2), 118.0(2) ^a
C(3)-Si-O(3)	97.70(4)	-	97.82	-	-
C(3)-Si-C(11)	-	103.1(2)	-	102.8(1)	103.2(2), 101.4(2) ^a

^a αναφέρεται στο δεύτερο μόριο στη ασύμμετρη μονάδα

Τα μήκη δεσμών Si-N των καρβασιλατρανίων (Πίνακας 4, Πίνακας 5) δείχνουν μερική μείωση του θετικού φορτίου στο πυρίτιο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα του πυριτίου να δεχτεί επιπλέον αρνητικό φορτίο. Με βάση τον πίνακα, παρατηρείται ότι καθώς η ισχύς του δεσμού Si-N αυξάνει με τη σειρά **MNPSIL** 2.336(4) Å, **SITBEC10** 2.311(2), 2.269(3) Å, **DEYBOY** 2.291(1) Å, **A-S,S-12** 2.244(1) Å και **MXCSIL** 2.223 Å το πυρίτιο δέχεται μεγαλύτερο ποσοστό ηλεκτρονιακού νέφους από το άζωτο. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα μήκη δεσμών Si-N και Si-R [όπου R=CH₃ (**MNPSIL**), Ph (**DEYBOY**), *p*-Tol (**SITBEC10**), OCH₃ (**MXCSIL**) και OCH₃ (**A-S,S-12**)] που παρατηρούνται στα καρβασιλατράνια (Πίνακας 4, Πίνακας 5), διαπιστώνεται ότι ο ηλεκτραρνητικός χαρακτήρας που εμφανίζει η ομάδα R είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την αλληλεπίδραση του πυριτίου με το άζωτο. Για παράδειγμα η φαινολική ομάδα παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα ή μεγαλύτερη χωρητικότητα φορτίου από τη μεθυλομάδα και κατ' επέκταση ο δεσμός Si-R είναι μικρότερος στη περίπτωση του μορίου **DEYBOY** [1.871(2) Å, (R=Ph)] σε σχέση με το μόριο **MNPSIL** [1.898(5) Å, (R=CH₃)]. Η υποκατάσταση με την ηλεκτραρνητικότερη μεθοξύ ομάδα (OCH₃) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δεσμού Si-N στο μόριο **MXCSIL** [2.223(4) Å] και **A-S,S-12** [2.244(1) Å] καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος

μετατοπίζεται προς την ηλεκτραρνητική ομάδα και το πυρίτιο αυξάνει την ικανότητα του να δεχτεί τα ηλεκτρόνια από το άζωτο με αποτέλεσμα ο δεσμός να γίνεται μικρότερος και ισχυρότερος.

Το *S,S*-12 αποτελείται από τρεις πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους οι οποίοι μπορούν να πάρουν δύο διαφορετικές διαμορφώσεις, τις *Δ*- και *Λ*- μορφές με αριστερόστροφη και δεξιόστροφη έλικα (Σχήμα 74).^[29, 226, 227] Η κρυσταλλική δομή του μορίου δείχνει ότι μόνο *Λ-S,S*-12 διαμόρφωση είναι παρούσα στον κρύσταλλο στη στερεά κατάσταση (Σχήμα 84).



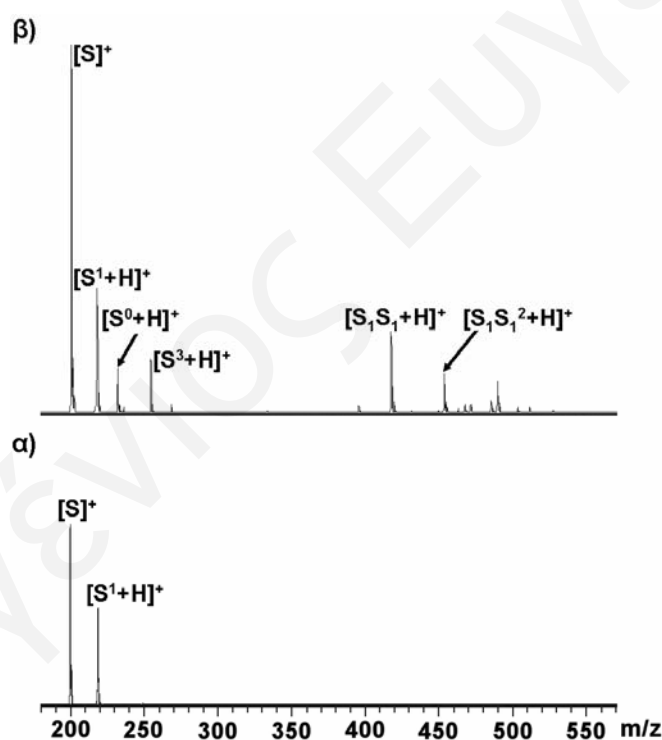
Σχήμα 84: ORTEP διαμόρφωση του μορίου *Λ-S,S*-12 με ελλειψοειδής 50% πιθανότητα.

3. Χαρακτηρισμός πυριτικών συμπλόκων στο διάλυμα

3.1 Φασματοσκοπίας Μάζας (ESI-MS)

3.1.1 Καρβασιλατράνια

Τα μόρια **12**, **14** και **15** σε υδατικό διάλυμα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων (ESI-MS). Ο βαθμός πολυμερισμού των ειδών που σχηματίζονται σε αυτά τα διαλύματα αυξάνεται με το χρόνο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη του μορίου **12**, δέκα και τριάντα ημέρες μετά τη διαλυτοποίηση του μορίου σε διάλυμα H_2O και H_2O/CH_3OH (1:1) αντίστοιχα (Σχήμα 85).

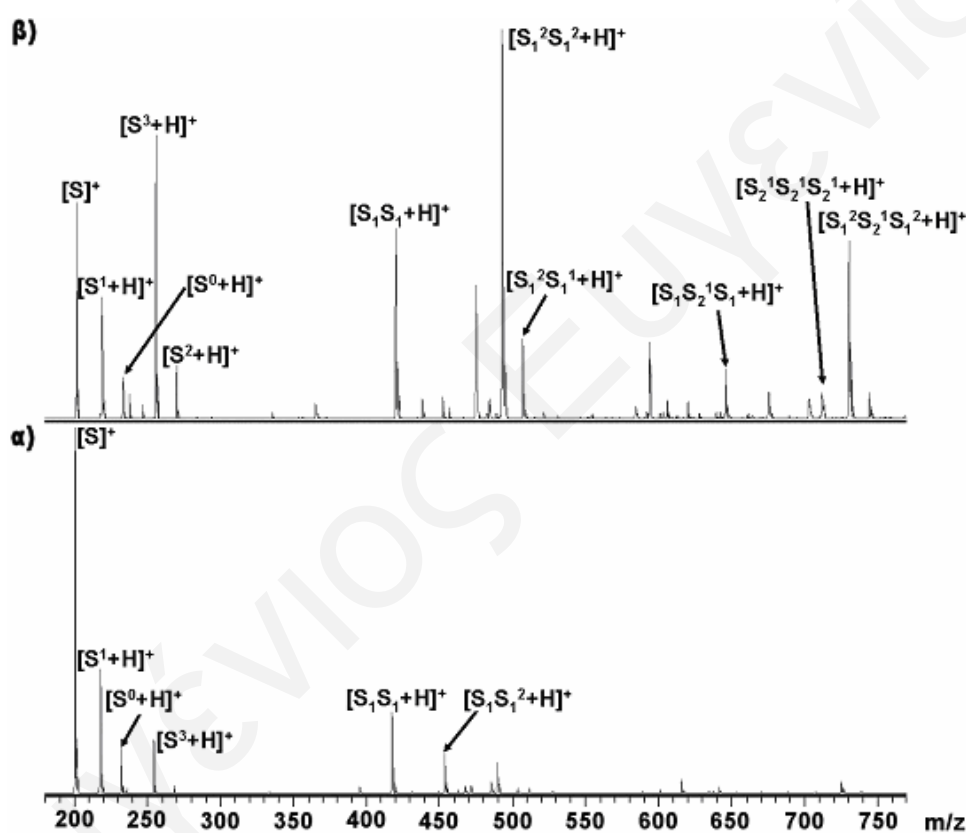


Σχήμα 85: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων διαλυμάτων που περιέχουν 0.04 M του μορίου **12**
 α) 10 και β) 30 ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση του σε διάλυμα H_2O και H_2O/CH_3OH (1:1)
 αντίστοιχα. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιοντικής πηγής

Σύμφωνα με τα φάσματα του Σχήματος 85 έχουμε υδρόλυση της μέθοξυ ομάδας τις πρώτες δέκα ημέρες και σχηματισμό των μονοπυρηνικών ειδών S^1 (217.8 Da) και

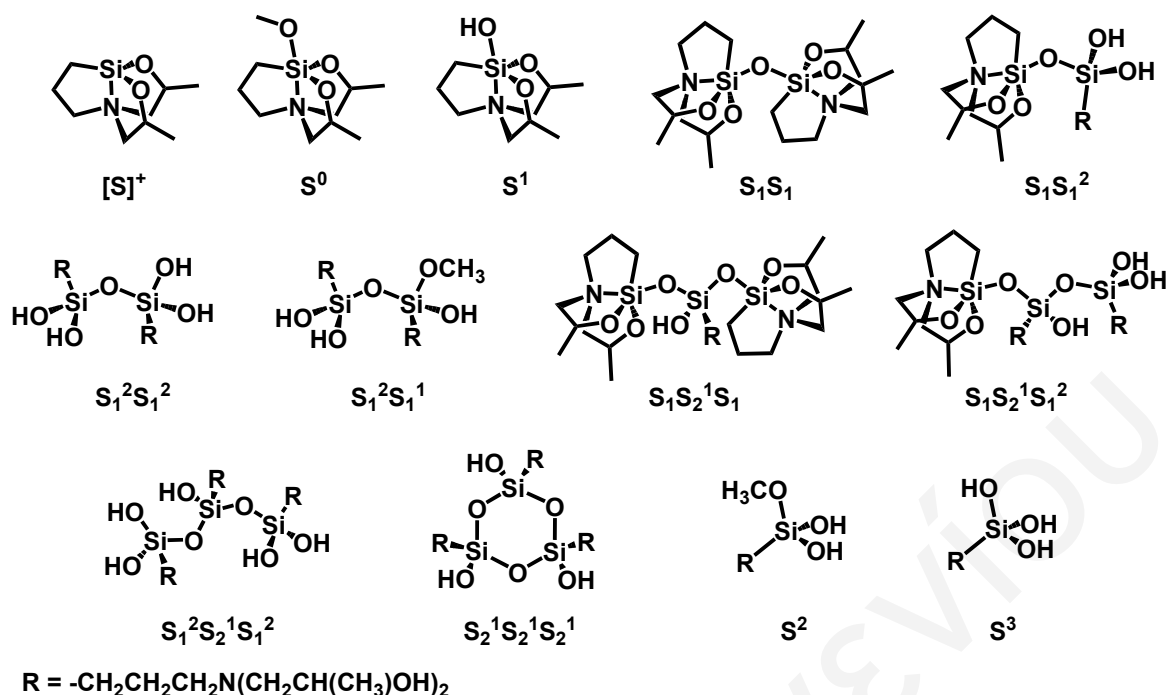
$[S]^+$ (200.3 Da), ενώ με τη πάροδο του χρόνου παρατηρείται ο σχηματισμός του μονοπυρηνικού είδους S^3 (254.2 Da) και των διπυρηνικών S_1S_1 (417.2 Da) και $S_1S_1^2$ (453.3 Da).

Διαλυτοποίηση του μορίου **12** σε H_2O/CH_3OH (1:1) και μελέτη του διαλύματος 30 ημέρες αργότερα, έδειξε υδρόλυση της μέθοξυ ομάδας, διάνοιξη του ατρανικού δακτυλίου και μερική ολιγοπυρήνωση των πυριτικών αλάτων (Σχήμα 86α), γεγονός που υποστηρίζεται και από τη φασματοσκοπία NMR.



Σχήμα 86: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων σε διάλυμα H_2O/CH_3OH (1:1) που περιέχει α) 0.04 M του μορίου **12** και β) 0.04 M του μορίου **12** και 0.2 M του CF_3COOH , 30 ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιονικής πηγής

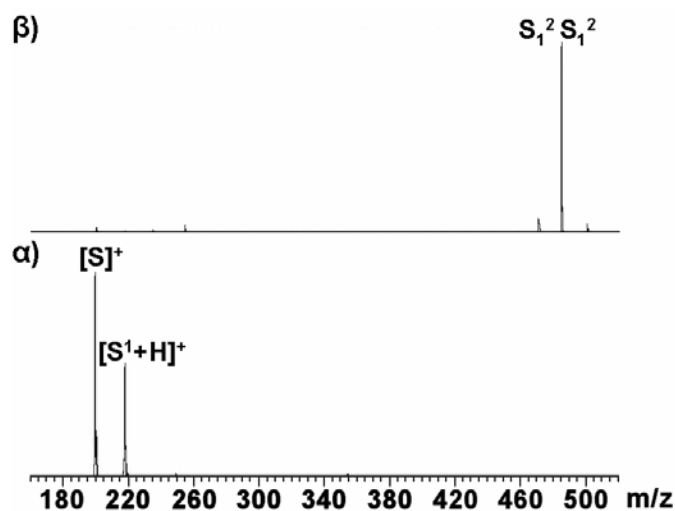
Παρά την πολύ αργή υδρόλυση των καρβασιλατρανίων στο H_2O , τα φάσματα μάζας των διαλυμάτων των μορίων **12**, **14** και **15** παρουσιάζουν το σχηματισμό των μονοπυρηνικών S^0 (232.0 Da), S^1 (217.9 Da) και S^3 (254.2 Da) και των διπυρηνικών ειδών S_1S_1 (417.2 Da) και $S_1S_1^2$ (453.3 Da) (Σχήμα 87).^[228]



Σχήμα 87: Προτεινόμενες δομές μερικών υδρολυμένων ειδών για το σύμπλοκο **12**, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τη φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων (ESI-MS). Το σύμβολο S_x^y αντιπροσωπεύει το άτομο πυριτίου που περιέχει x γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου και y τελικές ομάδες OH

Τα διπυρηνικά είδη δεν ανιχνεύθηκαν στα φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ των μορίων **12**, **14** και **15**, πιθανώς επειδή υπάρχουν σε μικρές ποσότητες. Διαλύματα $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ του μορίου **12**, στα οποία έγινε προσθήκη CF_3COOH , εκτός από τα μονοπυρηνικά και διπυρηνικά είδη βρέθηκαν να περιέχουν και τριπυρηνικά ολιγομερή $S_1S_2^1S_1$ (641.0 Da), $S_2^1S_2^1S_2^1$ (706.3 Da) και $S_1^2S_2^1S_1^2$ (724.3 Da) (Σχήμα 87).

Μελέτη των καρβασιλατρανίων **12**, **14** και **15** σε υδατικό διάλυμα παρουσία βαναδίου έδειξε ότι τα βαναδικά προκαλούν την υδρόλυση της μέθοξυ ομάδας και την διάνοιξη του ατρανικού δακτυλίου (Σχήμα 88), γεγονός που υποστηρίζεται και από τη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$.



Σχήμα 88: Φάσματα μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων σε διάλυμα H_2O/CH_3OH (1:1) που περιέχει α) 0.04 M του μορίου **12** και β) 0.04 M του μορίου **12** και 0.05 M του $NaVO_3$, 10 ημέρες μετά από την αντίδραση διαλυτοποίησης. Για τη διεξαγωγή του πειράματος έγινε χρήση θετικής ιονικής πηγής

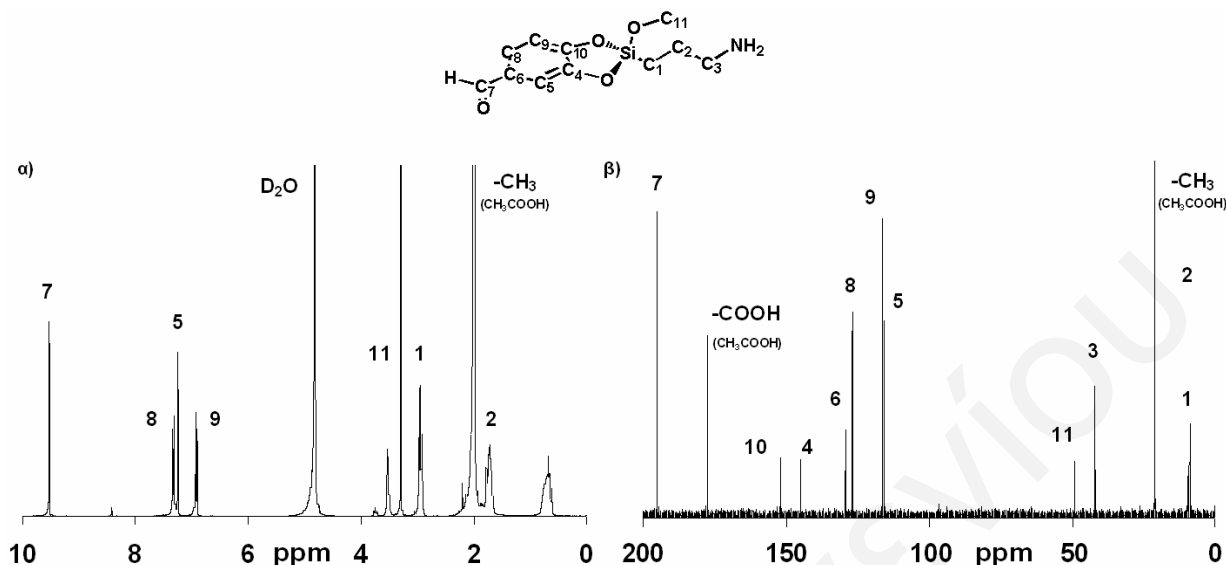
Τα φάσματα μάζας των διαλυμάτων των μορίων **12**, **14** και **15** δέκα ημέρες μετά την αντίδραση με τα βαναδικά υποδεικνύουν το σχηματισμό του διπυρηνικού είδους $S_1^2S_1^2$ (485.4 Da), (Σχήμα 88).

3.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR

3.2.1 Σιλανοξείδια με κατεχολικές χηλικές ομάδες

Ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου **1** έγινε με φασματοσκοπία 1H - και ^{13}C -NMR [$\delta(D_2O/CH_3COOH)$]. Στο Σχήμα 89α παρουσιάζεται το 1H -NMR του μορίου, όπου φαίνονται οκτώ κορυφές, τρεις στην αλειφατική περιοχή, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια H_1 (2.70 ppm), H_2 (1.57 ppm) και H_3 (0.56 ppm), μια κορυφή η οποία οφείλεται στη μέθοξυ ομάδα H_{11} (3.29 ppm) και τέσσερις στην αρωματική περιοχή H_5 (7.23 ppm), H_7 (9.50 ppm), H_8 (7.29 ppm) και H_9 (6.89 ppm). Το φάσμα ^{13}C -NMR του μορίου φαίνεται στο Σχήμα 89β, όπου διακρίνονται οι κορυφές του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθοξυ πυριτίου [C_1 (9.94 ppm), C_2 (20.92 ppm), C_3 (41.98 ppm) και C_{11} (49.13 ppm)] και της κατεχόλης [C_4 (144.80 ppm), C_5 (115.68 ppm), C_6

(129.28 ppm), C₇ (195.01 ppm), C₈ (126.84 ppm), C₉ (116.10 ppm) και C₁₀ (151.98 ppm)].



Σχήμα 89: Φάσματα ¹H- και ¹³C-NMR του συμπλόκου 1

Από τα δύο φάσματα φαίνεται καθαρά ότι έχουμε ένταξη της κατεχόλης στο πυρίτιο μέσω των οξυγόνων που βρίσκονται σε 1,2-θέση ενώ παράλληλα η απουσία κορυφής στα ~8.5 (¹H-NMR) και ~160 (¹³C-NMR) ppm δείχνει ότι δεν έχουμε σχηματισμό της βάσης του Schiff και ότι η αλδεΐδη είναι ελεύθερη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις κορυφές στα 9.50 (¹H-NMR) και 195.01 (¹³C-NMR) ppm που οφείλονται στην ομάδα της αλδεΐδης.

Οι προστατευμένες στα φαινολικά οξυγόνα 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδες (Σχήμα 71, Σχήμα 72) χαρακτηρίστηκαν επίσης με φασματοσκοπία NMR. Στο πίνακα 6 διακρίνονται οι χημικές μετατοπίσεις ¹H-NMR των προστατευμένων μορίων της 3,4-δι-υδροξυβενζαλδεΐδης 2-7 και του ενεργοποιημένου με θειόνυλο χλωρίδιο προστατευμένου μορίου του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος (9).

Πίνακας 6: Χημικές μετατοπίσεις ¹H-NMR των μορίων 2-4 σε D₂O και 5-7 και 9 σε CDCl₃

	2	3	4	5	6	7	9
H ₁ ^a	9.43	9.21	9.05	9.96	7.68	10.0	-

H ₂ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₃ ^α	7.20	7.11	6.95	7.78	7.44	7.95	7.91
H ₄ ^α	6.83	6.74	6.64	7.37	7.28	7.36-7.42	7.34
H ₅ ^α	-	-	-	-	-	-	7.47
H ₆ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₇ ^α	7.11	7.02	6.90	7.72	7.39	7.90	-
H ₈ ^α	-	3.44	-	-	-	-	-
H ₉ ^α	-	1.45	-	-	-	-	-
H ₁₀ ^α	-	0.80	-	-	-	-	-
H ₁₁ ^α	-	-	7.10	-	-	-	-
H ₁₂ ^α	-	-	6.69-6.73	-	-	-	-
H ₁₃ ^α	-	-	6.69-6.73	-	-	-	-
H ₁₄ ^α	-	-	-	2.56	-	-	-
H ₁₅ ^α	-	-	-	1.74	-	-	-
H ₁₆ ^α	-	-	-	1.27	-	-	-
H ₁₇ ^α	-	-	-	0.88	-	-	-
H ₁₈ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₁₉ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₂₀ ^α	-	-	-	-	2.32	-	2.30
H ₂₁ ^α	-	-	-	-	2.15	-	2.29
H ₂₂ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₂₃ ^α	-	-	-	-	-	-	-
H ₂₄ ^α	-	-	-	-	-	8.05	-
H ₂₅ ^α	-	-	-	-	-	7.36-7.42	-
H ₂₆ ^α	-	-	-	-	-	7.60	-

^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, ^β Η χημική μετατόπιση του H_{zα} είναι η ίδια με αυτή του H_{zβ} όπου z=είναι το ίδιο πρωτόνιο

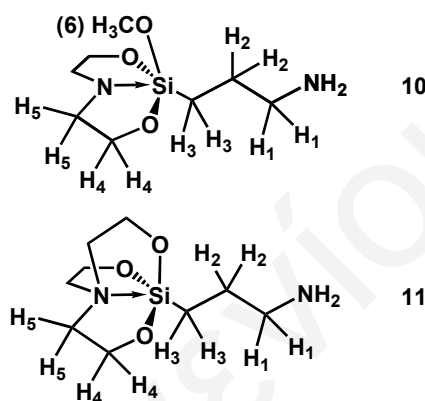
Κατά την αντίδραση των προστατευμένων μορίων της αλδεΐδης **2-7** με το **APT**, εννοείται η υδρόλυση των εστερικών δεσμών ή η διάσπαση των χηλικών δακτυλίων και ο σχηματισμός του μορίου **1**, όπως υποστηρίζεται από τη φασματοσκοπία NMR. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και κατά την αντίδραση του ενεργοποιημένου με θειόνυλο γλωρίδιο προστατευμένου μορίου του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος **9**, όπου σχηματίζεται το χηλικό σύμπλοκο του 2,3-δι-υδροξυβενζοϊκού οξέος.

Με φασματοσκοπία NMR χαρακτηρίστηκαν επίσης και τα προστατευμένα στο πυρίτιο, μόρια του (3-αμινοπροπυλο)τριμεθύξυ πυριτίου (Σχήμα 73). Στο πίνακα 7 διακρίνονται οι χημικές μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ των μορίων **10** και **11**.^[228]

Πίνακας 7: Χημικές μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$ και αρίθμηση των μορίων **10** και **11** σε CDCl_3

	10	11
H_1^a	2.79	2.90
H_2^a	1.62	1.71
H_3^a	0.53	0.62
H_4^a	3.63	3.68
H_5^a	2.71	2.77
H_6^a	3.32	-

^a Χημικές μετατοπίσεις σε ppm



Παρά τη σταθερότητα των μορίων αυτών κατά την αντίδραση με την 3,4-διυδροξυβενζαλδεΐδη δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός της βάσης του Schiff. Συγκεκριμένα εμφανίστηκαν κορυφές στα ~ 9.5 ($^1\text{H-NMR}$) και ~ 195.01 ($^{13}\text{C-NMR}$) ppm, οι οποίες υποδηλώνουν ξεκάθαρα ότι η αλδεΐδη είναι ελεύθερη ενώ παράλληλα δεν παρουσιάστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές στα ~ 8.5 ($^1\text{H-NMR}$) και ~ 160 ($^{13}\text{C-NMR}$) ppm γεγονός που αποδεικνύει το μη σχηματισμό της βάσης του Schiff.

3.2.2 Καρβασιλατράνια

3.2.2.1 Ταυτοποίηση των μορίων **12-15** με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε CDCl_3 .

Οι δομές των μορίων **12-15** μελετηθήκαν με ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR και 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR και 2D $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HMQC NMR σε CDCl_3 . Στο πίνακα 8 παρατίθενται οι χημικές μετατοπίσεις και οι σταθερές σύζευξης επιλεγμένων κορυφών των ενώσεων. Η αρίθμηση και όλες οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **12-15** που μπορούν να διαμορφωθούν από τις αντιδράσεις σύνθεσης τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 74.

Πίνακας 8: Χημικές μετατοπίσεις ¹H-NMR, ¹³C-NMR και ²⁹Si-NMR σε CDCl₃ και σταθερές σύζευξης ¹H-NMR των μορίων **12-15**

	<i>S,S</i> - 12 / <i>R,R</i> - 12	<i>R,S</i> - 12	<i>S,R</i> - 12	<i>S,S</i> - 13 / <i>R,R</i> - 13	<i>R,S</i> - 13	<i>S,R</i> - 13
C ₁ , H _{1α} , H _{1β} ^α	53.27, 2.32, 2.79	59.41, 2.72, 2.72	56.21, 2.66, 2.66	52.40, 2.09, 2.58	58.05, 2.47 ^β	56.54, 2.47 ^β
C ₂ , H _{2α} , H _{2β} ^α	21.00, 1.68, 1.55	22.10, 1.70, 1.70	22.69, 1.67, 1.67	21.14, 1.44, 1.35	21.67, 1.44 ^β	23.33, 1.44 ^β
C ₃ , H _{3α} , H _{3β} ^α	8.24, 0.49, 0.80	9.82, 0.72, 0.72	7.84, 0.71, 0.71	13.35, 0.22, 0.47	15.17, 0.42 ^β	10.40, 0.40 ^β
<i>J</i> _{1α-1β} , <i>J</i> _{1α-2α} , <i>J</i> _{1α-2β} ^β	12.2, 4.90, 13.5	12.4 ^γ	12.4 ^γ	-	-	-
<i>J</i> _{1β-2α} , <i>J</i> _{1β-2β} ^β	1.60, 4.98	-	-	-	-	-
<i>J</i> _{2α-2β} , <i>J</i> _{2α-3α} , <i>J</i> _{2α-3β} ^β	14.4, 7.94, 1.60	7.06 ^γ	7.02 ^γ	-	-	-
<i>J</i> _{2β-3α} , <i>J</i> _{2β-3β} , <i>J</i> _{3α-3β} ^β	12.9, 5.80, 15.6	-	-	-	-	-
C ₄ , H _{4α} , H _{4β} ^α	60.18, 2.21, 2.75	63.19, 2.46, 2.85	65.06, 2.43, 2.95	59.52, 2.00, 2.55	61.90, 2.15, 2.62	65.36, 2.26, 2.74
C ₆ , H ₆ ^α	64.59, 3.86	67.71, 4.16	67.13, 4.03	63.90, 3.57	66.37, 3.86	66.78, 3.70
C ₈ , H _{8α} , H _{8β} ^α	20.69, 1.18 ^δ	22.39, 1.22 ^δ	22.78, 1.21 ^δ	22.23, 0.99 ^β	22.06, 0.98 ^β	22.65, 0.95 ^β
<i>J</i> _{4α-4β} ^β	12.3	12.6	12.6	-	-	-
<i>J</i> _{6-4α} , <i>J</i> _{6-4β}	11.1, 3.72	8.68, 5.0	8.68, 5.0	-	-	-
<i>J</i> _{6-8α} , <i>J</i> _{6-8β} ^β	6.08 ^ε	6.2 ^ε	6.2 ^ε	-	-	-
<i>J</i> _{8α-8β} ^β	-	-	-	-	-	-
C ₅ , H _{5α} , H _{5β} ^α	60.18, 2.20, 2.68	63.19, 2.46, 2.85	65.06, 2.43, 2.95	59.61, 2.00, 2.49	61.90, 2.15, 2.62	65.36, 2.26, 2.74
C ₇ , H ₇ ^α	64.96, 3.96	67.71, 4.16	67.13, 4.03	64.02, 3.70	66.37, 3.86	66.78, 3.70
C ₉ , H _{9α} , H _{9β} ^α	20.64, 1.17 ^δ	22.39, 1.22 ^δ	22.78, 1.21 ^δ	22.13, 0.97 ^β	22.06, 0.98 ^β	22.65, 0.95 ^β
<i>J</i> _{5α-5β} ^β	12.3	12.6	12.6	-	-	-
<i>J</i> _{7-5α} , <i>J</i> _{7-5β}	11.1, 3.72	8.68, 5.0	8.68, 5.0	-	-	-
<i>J</i> _{7-9α} , <i>J</i> _{7-9β} ^β	6.08 ^ε	6.2 ^ε	6.2 ^ε	-	-	-
<i>J</i> _{9α-9β} ^β	-	-	-	-	-	-
²⁹ Si ^α	-63.8	-61.4	-62.4	-32.0	-30.1	-31.3

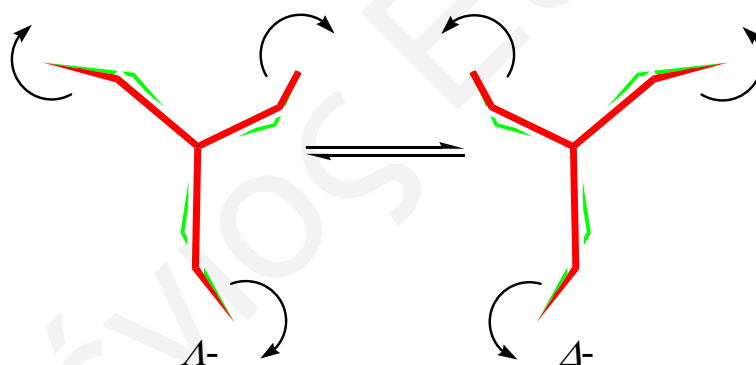
^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, ^β H₁-H₁ Σταθερές σύζευξης σε Hz, ^γ H₁-H₂ και H₂-H₃ Σταθερές σύζευξης σε Hz, ^δ Η χημική μετατόπιση του H_{8α} είναι η ίδια με αυτή του H_{8β} ή η χημική μετατόπιση του H_{9α} είναι η ίδια με αυτή του H_{9β}, ^ε J_{6-8α} = J_{6-8β} ή J_{7-9α} = J_{7-9β}

Πίνακας 8: Χημικές μετατοπίσεις $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{29}\text{Si-NMR}$ σε CDCl_3 και σταθερές σύζευξης $^1\text{H-NMR}$ των μορίων **12-15** (συνέχεια)

	<i>S,S</i> -14/ <i>R,R</i> -14	<i>R,S</i> -14	<i>S,R</i> -14	15
$\text{C}_1, \text{H}_{1\alpha}, \text{H}_{1\beta}^{\alpha}$	53.52, 2.36, 2.96	59.01, 2.95, 2.95	56.04, 2.95, 2.95	75.67, 3.37
$\text{C}_2, \text{H}_{2\alpha}, \text{H}_{2\beta}^{\alpha}$	20.64, 1.92, 1.68	22.50, 1.83	22.06, 1.77	25.64, 1.56
$\text{C}_3, \text{H}_{3\alpha}, \text{H}_{3\beta}^{\alpha}$	7.87, 1.14, 0.62	9.37, 0.56	7.47, 0.52	12.64, 0.26
$J_{1\alpha-1\beta}, J_{1\alpha-2\alpha}, J_{1\alpha-2\beta}^{\beta}$	12.0, 4.82, 13.3	12.3 $^{\gamma}$	11.6	16.4 $^{\gamma}$
$J_{1\beta-2\alpha}, J_{1\beta-2\beta}^{\beta}$	1.1, 4.82	-	-	-
$J_{2\alpha-2\beta}, J_{2\alpha-3\alpha}, J_{2\alpha-3\beta}^{\beta}$	14.4, 7.8, 1.2	7.11 $^{\gamma}$	7.15 $^{\gamma}$	16.4 $^{\gamma}$
$J_{2\beta-3\alpha}, J_{2\beta-3\beta}, J_{3\alpha-3\beta}^{\beta}$	12.1, 6.02, 15.7	-	-	-
$\text{C}_4, \text{H}_{4\alpha}, \text{H}_{4\beta}^{\alpha}$	54.25, 2.72, 2.72	57.44, 2.83, 2.83	58.13, 2.84, 2.84	58.03, 3.71, 3.71
$\text{C}_6, \text{H}_6^{\alpha}$	63.89, 3.89	64.79, 4.47	64.61, 4.28	52.33, 2.79
$\text{C}_8, \text{H}_{8\alpha}, \text{H}_{8\beta}^{\alpha}$	69.02, 3.46, 3.41	72.00, 3.46, 3.44	71.42, 3.47, 3.42	-
$J_{4\alpha-4\beta}^{\beta}$	-	-	-	-
$J_{6-4\alpha}, J_{6-4\beta}$	-	6.01	8.43	-
$J_{6-8\alpha}, J_{6-8\beta}^{\beta}$	3.61, 2.41	3.61, 4.82	4.82, 3.61	-
$J_{8\alpha-8\beta}^{\beta}$	12.1	10.8	10.8	-
$\text{C}_5, \text{H}_{5\alpha}, \text{H}_{5\beta}^{\alpha}$	54.09, 2.72, 2.72	57.44, 2.84, 2.84	58.13, 2.85, 2.85	58.03, 3.71, 3.71
$\text{C}_7, \text{H}_7^{\alpha}$	64.10, 4.27	64.79, 4.47	64.61, 4.28	51.82, 2.79
$\text{C}_9, \text{H}_{9\alpha}, \text{H}_{9\beta}^{\alpha}$	69.42, 3.66, 3.77	72.00, 3.78, 3.73	71.72, 3.85, 3.78	-
$J_{5\alpha-5\beta}^{\beta}$	-	-	-	-
$J_{7-5\alpha}, J_{7-5\beta}$	-	8.43	6.01	-
$J_{7-9\alpha}, J_{7-9\beta}^{\beta}$	3.61, 2.41	4.82, 3.61	3.61, 4.82	-
$J_{9\alpha-9\beta}^{\beta}$	12.1	10.8	10.8	-
$^{29}\text{Si}^{\alpha}$	-63.6	-60.8	-62.6	-68.0

$^{\alpha}$ Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, $^{\beta}$ $\text{H}_i\text{-H}_j$ Σταθερές σύζευξης σε Hz, $^{\gamma}$ $\text{H}_1\text{-H}_2$ και $\text{H}_2\text{-H}_3$ Σταθερές σύζευξης σε Hz, $^{\delta}$ H χημική μετατόπιση του $\text{H}_{8\alpha}$ είναι η ίδια με αυτή του $\text{H}_{8\beta}$ ή η χημική μετατόπιση του $\text{H}_{9\alpha}$ είναι η ίδια με αυτή του $\text{H}_{9\beta}$, $^{\epsilon}$ $J_{6-8\alpha} = J_{6-8\beta}$ ή $J_{7-9\alpha} = J_{7-9\beta}$

Η αντίδραση των ρακεμικών εποξειδίων (1,2 επόξυ προπάνιο και γλυκιδόλη) με το 3-(αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο και η αντίδραση της 3-(διαιθοξυμεθυλοπυριτιο)προπυλαμίνης με το ρακεμικό 1,2 επόξυ προπάνιο, οδηγεί στη δημιουργία τεσσάρων εναντιομερών οργανοπυριτικών, των Λ - S,S -/ Δ - R,R -, Λ - R,R -/ Δ - S,S -, Λ - S,R -/ Δ - S,R - και Λ - R,S -/ Δ - R,S -. Επειδή οι διαμορφώσεις Δ - και Λ - μετατρέπονται πολύ γρήγορα η μια στην άλλη μέσω του μηχανισμού έλικας^[226] (Σχήμα 90) οι Λ - S,S -/ Δ - R,R - και Λ - R,R -/ Δ - S,S - διαμορφώσεις δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους στην NMR φασματοσκοπία με αποτέλεσμα να έχουμε τρεις μη ισοδύναμες ομάδες κορυφών για τα οκτώ μόρια, τα οποία αναμένεται να εμφανιστούν στο NMR για κάθε ένα από τα μόρια **12-14**. Από την άλλη, μόνο δύο ζεύγη εναντιομερών, τα Λ - S -/ Δ - R - και Λ - R -/ Δ - S -, μπορούν να σχηματιστούν κατά την αντίδραση της διαιθανολαμίνης με το ρακεμικό (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο και κατά συνέπεια για το μόριο **15** μία ομάδα κορυφών αναμένεται, εξαιτίας της πολύ γρήγορης αλληλομετατροπής του Λ - \leftrightarrow Δ -.



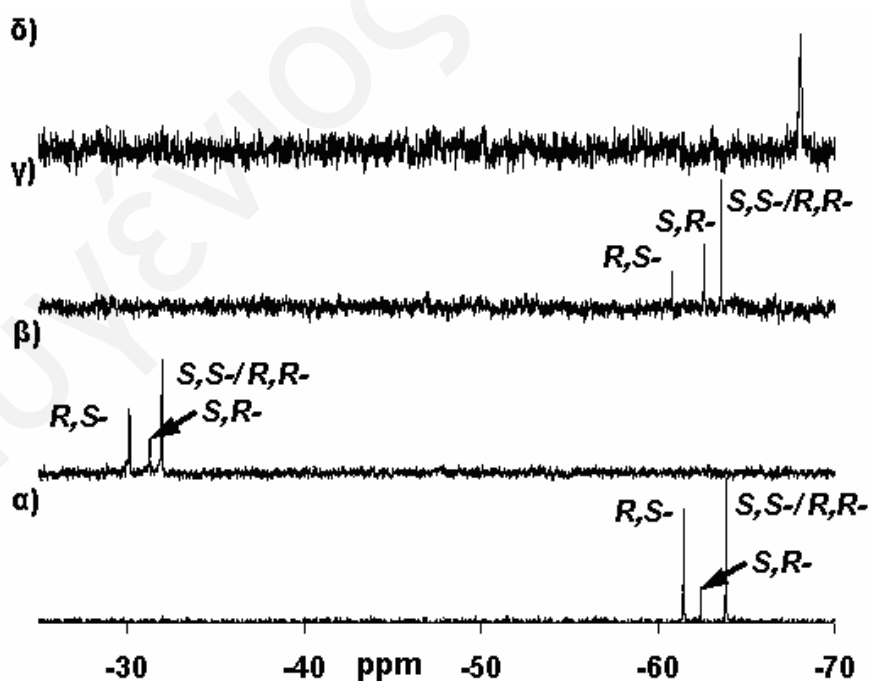
Σχήμα 90: Μηχανισμός Έλικας. Στη Λ -διαμόρφωση έχουμε προσανατολισμό αντίθετο με τη φορά του ρολογιού, ενώ στη Δ -διαμόρφωση έχουμε ίδιο προσανατολισμό ως προς τη φορά του ρολογιού

Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι η κινητική των μορίων **12**, **14** και **15** μελετήθηκε με πείραμα μεταβλητών θερμοκρασιών ^1H (VT) και 2D $\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπία EXSY σε μια σειρά θερμοκρασιών από -65 ως 150 $^\circ\text{C}$ σε CDCl_3 (χαμηλές θερμοκρασίες), CD_3CN και $\text{dmsO}-d_6$ (ψηλές θερμοκρασίες). Από τα φάσματα δεν παρατηρήθηκε διαχωρισμός μεταξύ των ισομερών Λ - και Δ - γεγονός που καταδεικνύει ότι και στους -65 $^\circ\text{C}$ συμβαίνει γρήγορη αλληλομετατροπή Λ - \leftrightarrow Δ .

Από τη άλλη, τα φάσματα 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY δεν παρουσίασαν καθόλου διασταυρούμενες κορυφές εκτός διαγωνίου, μεταξύ των πρωτονίων των χηλικών δακτυλίων ακόμα και στους 150 °C, αποδεικνύοντας ότι τα μόρια αυτά είναι κινητικά σταθερά.

3.2.2.1α Φασματοσκοπία $^{29}\text{Si-NMR}$

Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **12** σε CDCl_3 (Σχήμα 91α, Πίνακας 8), έδωσε τρεις κορυφές στα -61.4, -62.4 και -63.8 ppm με αναλογία 3:2:5 αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη κορυφή στα -63.8 ppm αντιστοιχεί στα $\Lambda\text{-}S,S\text{-}12/\Delta\text{-}R,R\text{-}12$ και $\Lambda\text{-}R,R\text{-}12/\Delta\text{-}S,S\text{-}12$ ισομερή. Η ταυτοποίηση της κορυφής αυτής έγινε με σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών που έδωσαν τα φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ των οπτικών ισομερών $S,S\text{-}12$ και $R,R\text{-}12$ στο CDCl_3 . Οι άλλες δύο κορυφές στα -62.4 και -61.4 ppm έχουν αποδοθεί στα ισομερή $S,R\text{-}12$ και $R,S\text{-}12$ αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός των κορυφών των ισομερών $S,R\text{-}12$ και $R,S\text{-}12$ επιβεβαιώθηκε και από τη φασματοσκοπία 2D NOESY^[133] και συζητείται στη συνέχεια του κειμένου.



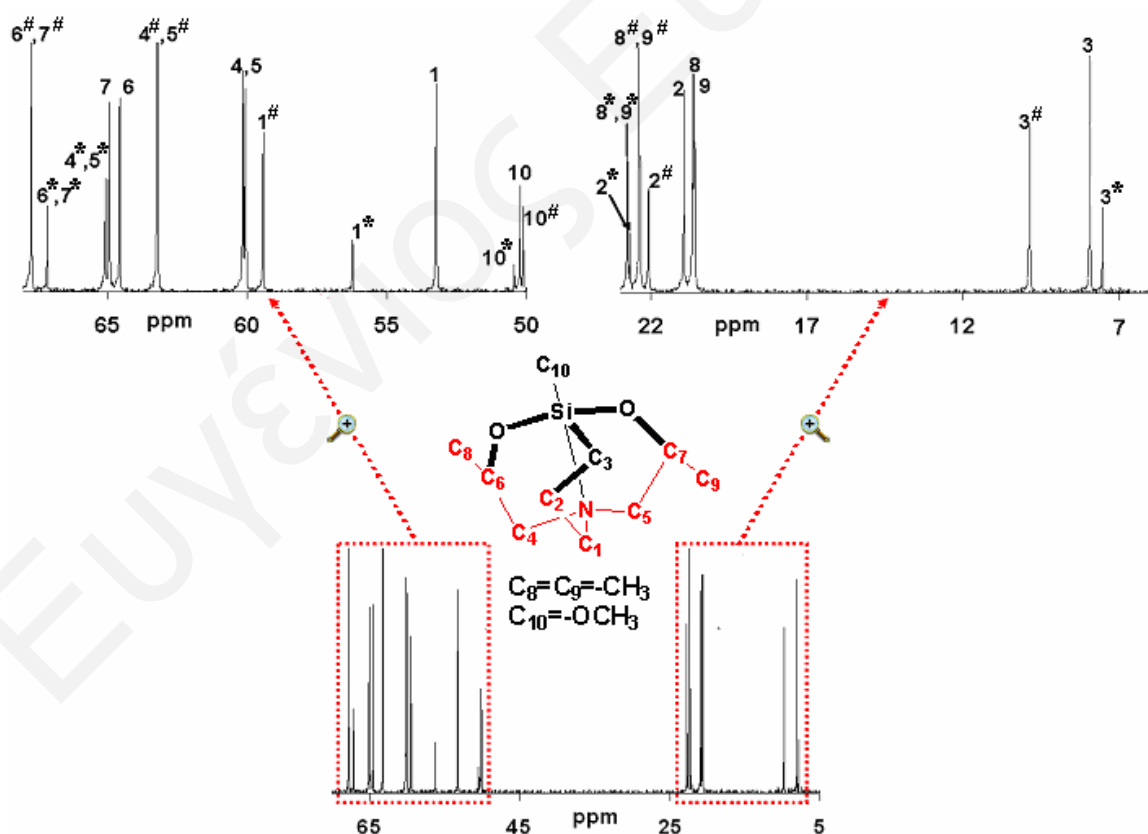
Σχήμα 91: Φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ σε CDCl_3 α) του συμπλόκου **12** β) του συμπλόκου **13** γ) του συμπλόκου **14** και δ) του συμπλόκου **15**

Η συσχέτιση μεταξύ των κορυφών των διαστεροϊσομερών *S,R-12* και *R,S-12* στη φασματοσκοπία $^{29}\text{Si-NMR}$ με τις αντίστοιχες κορυφές των διαστεροϊσομερών στο $^1\text{H-NMR}$, έγινε, σύμφωνα με την ένταση των κορυφών λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεων των ισομερών στο διάλυμα. Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **13** σε CDCl_3 (Σχήμα 91β, Πίνακας 8), έδωσε τρεις κορυφές στα -32.0, -30.1 και -31.3 ppm με αναλογία 3:1:6 αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη κορυφή στα -32.0 ppm αντιστοιχεί στα $\Lambda\text{-}S,S\text{-13}/\Delta\text{-}R,R\text{-13}$ και $\Lambda\text{-}R,R\text{-13}/\Delta\text{-}S,S\text{-13}$ ισομερή. Οι άλλες δύο κορυφές στα 31.3 και -30.1 ppm έχουν αποδοθεί στα ισομερή *S,R-13* και *R,S-13* αντίστοιχα. Η ταυτοποίηση των κορυφών των ισομερών του μορίου **13** έγινε με σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών που έδωσαν τα φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ των ισομερών $\Lambda\text{-}S,S\text{-12}/\Delta\text{-}R,R\text{-12}$ και $\Lambda\text{-}R,R\text{-12}/\Delta\text{-}S,S\text{-12}$ και *S,S-12* και *R,R-12* στο CDCl_3 . Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **14** σε CDCl_3 (Σχήμα 91γ, Πίνακας 8), έδωσε επίσης τρεις κορυφές στα -60.8, -62.6 και -63.6 ppm με αναλογία 1:2:4 αντίστοιχα, οι οποίες αποδόθηκαν στα ισομερή *R,S-14*, *S,R-14* και *S,S-14/R,R-14* αντίστοιχα. Αντίθετα, το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ (Σχήμα 91δ, Πίνακας 8) των ισομερών $\Lambda\text{-}S\text{-15}/\Delta\text{-}R\text{-15}$ και $\Lambda\text{-}R\text{-15}/\Delta\text{-}S\text{-15}$ σε CDCl_3 έδωσε μια κορυφή στα -68.0 ppm όπως ήταν αναμενόμενο.

Τα διαγράμματα συσχέτισης των χημικών μετατοπίσεων του $^{29}\text{Si-NMR}$ με το μήκος του δεσμού Si-N των σιλατρανίων έδειξαν μετατόπιση των κορυφών στο $^{29}\text{Si-NMR}$ σε ψηλότερο πεδίο με την αύξηση του μήκους του δεσμού.^[29, 218, 226] Τα διαγράμματα αυτά όμως δεν μπορούν να εφαρμοστούν στα παρόντα μόρια λόγω της έλλειψης κρυσταλλογραφικών δεδομένων γι' αυτό το τύπο των οργανοπυριτικών.^[61] Η τάση που έχει παρατηρηθεί για άλλους τύπους μορίων είναι ότι καθώς οι υποκαταστάτες γίνονται πιο ογκώδεις, τα σήματα μετατοπίζονται σε χαμηλότερο πεδίο.^[29] Παρόμοια τάση παρατηρείται για τα μόρια **12-14**, στα οποία οι κορυφές των στερικά παρεμποδισμένων *R,S-* και *S,R-* ισομερών εμφανίστηκαν σε χαμηλότερο πεδίο σε σύγκριση με τα λιγότερο παρεμποδισμένα *S,S-* και *R,R-* ισομερή (Σχήμα 74).

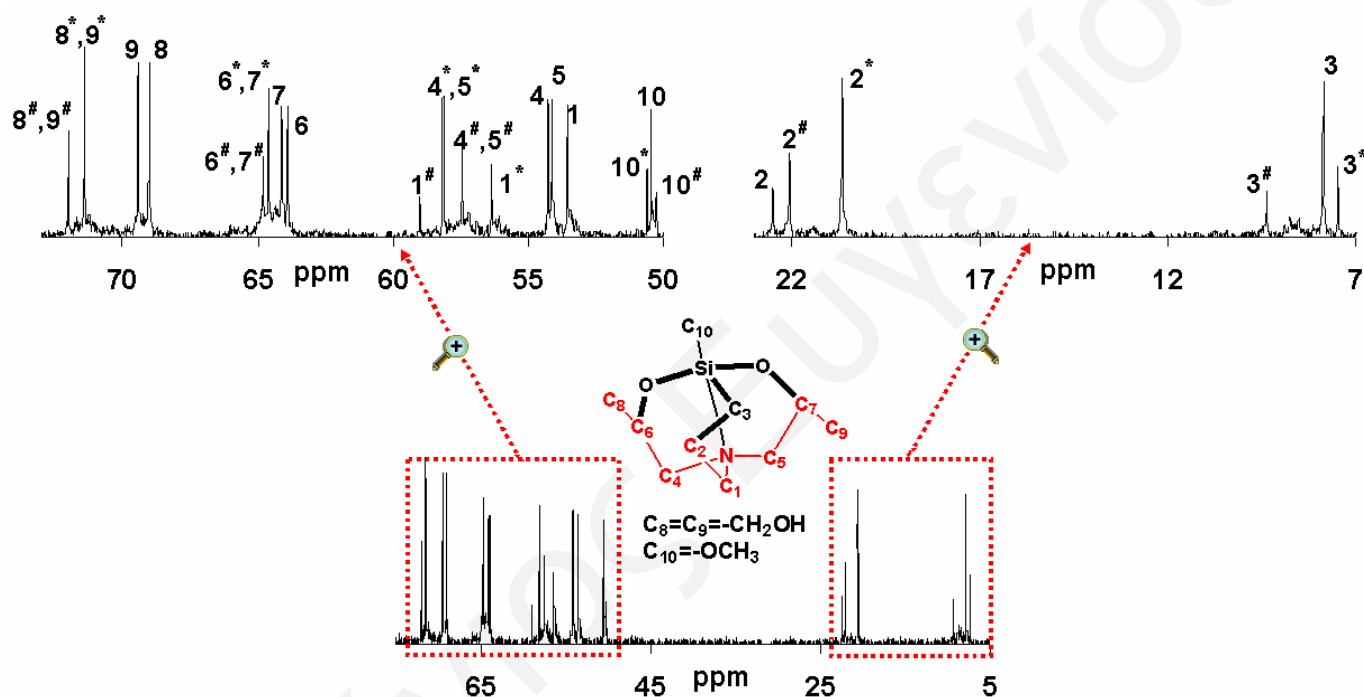
3.2.2.1β Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR

Λόγω της γρήγορης αλληλομετατροπής Λ -/ Δ - τα ισομερή R,S - και S,R - έχουν επίπεδο συμμετρίας, το οποίο καθορίζεται από το δακτύλιο Si-C-C-C-N. Κατά συνέπεια, μόνο επτά μη ισοδύναμοι πυρήνες άνθρακα αναμένονται για κάθε ένα από αυτά τα μόρια, τρεις από το δακτύλιο Si-C-C-C-N, τρεις από τους δύο δακτυλίους Si-O-CH(X)-CH₂-N (X=-CH₃, -CH₂OH) και ένα από την ομάδα -OCH₃ (**12** και **14**) ή -CH₃ (**13**). Όμως, τα εναντιομερή S,S - και R,R - δεν παρουσιάζουν οποιοδήποτε στοιχείο συμμετρίας, με αποτέλεσμα να έχουν 10 μη ισοδύναμους αλειφατικούς άνθρακες. Επίσης, αφαιρώντας τις κορυφές που οφείλονται στο CDCl₃, στο φάσμα ^{13}C -NMR του μορίου **12** εμφανίζονται 24 κορυφές (Σχήμα 92, Πίνακας 8), ακριβώς ο αριθμός των κορυφών που αναμένεται για τα τρία ισομερή που φαίνονται στο Σχήμα 74, επτά για το R,S -, επτά για το S,R - και 10 για το $S,S/R,R$ -.



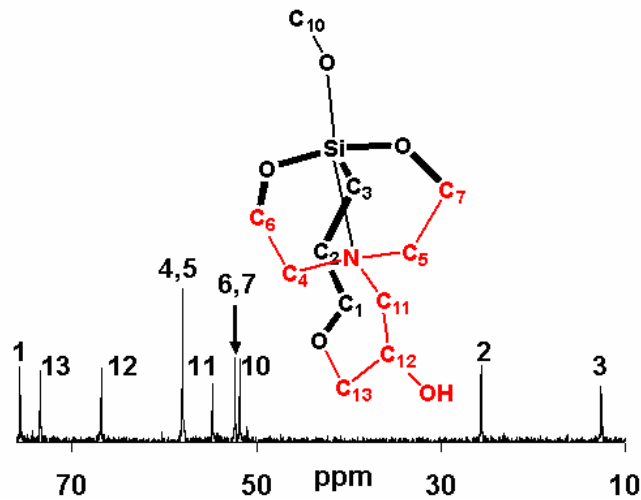
Σχήμα 92: Φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου **12** [$\delta(\text{CDCl}_3)$]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών R,S - (αρίθμηση με #), S,R - (αρίθμηση με *) και των $S,S/R,R$ - (απλή αρίθμηση)

Επιπλέον απόδειξη για τη σωστή ταυτοποίηση αποτελεί το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του καθαρού S,S -**12** ή του R,R -**12**. Κάθε ένα από αυτά τα φάσματα εμφάνισε 10 κορυφές, όπως αναμένεται. Αυτά τα πειραματικά συμπεράσματα είναι σε συμφωνία με την ασύμμετρη δομή του S,S -**12**, όπως αυτή καθορίστηκε στη στερεά κατάσταση από την κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (Σχήμα 84). Παρόμοιο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ παρατηρήθηκε και για το μόριο **14** (Σχήμα 93, Πίνακας 8) δείχνοντας ότι οι δομές στο διάλυμα των ισομερών του μορίου αυτού είναι παρόμοιες με τις δομές του μορίου **12**.



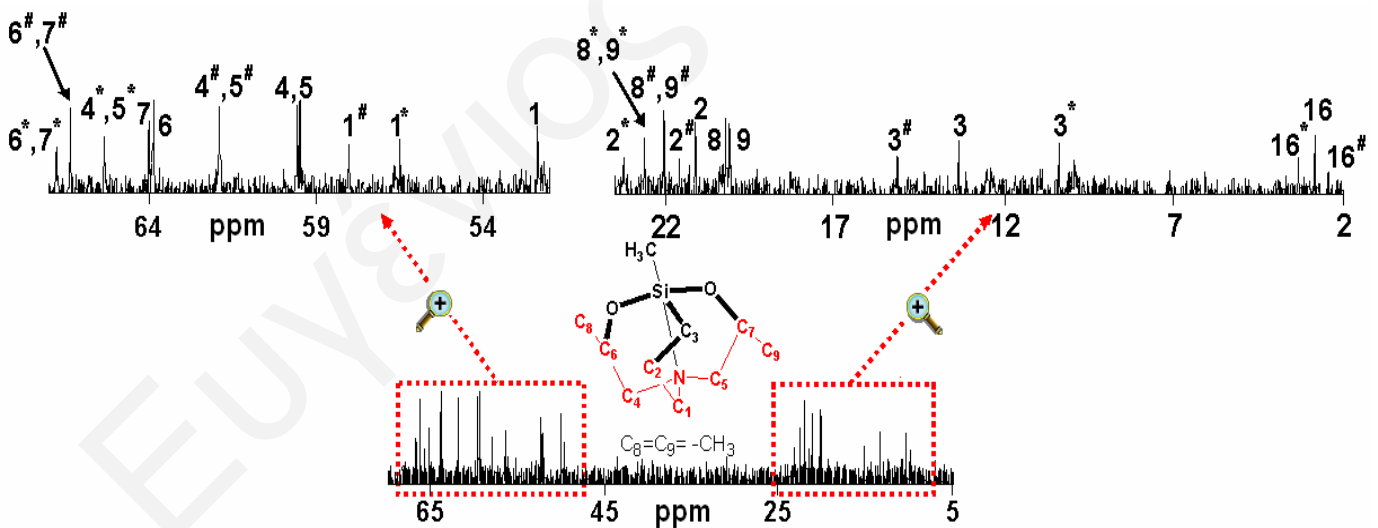
Σχήμα 93: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **14** [$\delta(\text{CDCl}_3)$]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών R,S - (αρίθμηση με #), S,R - (αρίθμηση με *) και των S,S -/ R,R - (απλή αρίθμηση)

Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου **15** έδωσε 10 κορυφές (Σχήμα 94, Πίνακας 8). Έξι κορυφές προέρχονται από το δακτύλιο $\text{Si-C-C-C-O-C-C(OH)-C-N}$, τρεις από τα άτομα άνθρακα των δύο διαστερεοτοπικών δακτυλίων Si-O-C-C-N και μία κορυφή από την ομάδα $-\text{OCH}_3$, υποστηρίζοντας τη δομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 74.



Σχήμα 94: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **15** [$\delta(\text{CDCl}_3)$]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών *R,S*- (αρίθμηση με #), *S,R*- (αρίθμηση με *) και των *S,S/R,R*- (απλή αρίθμηση)

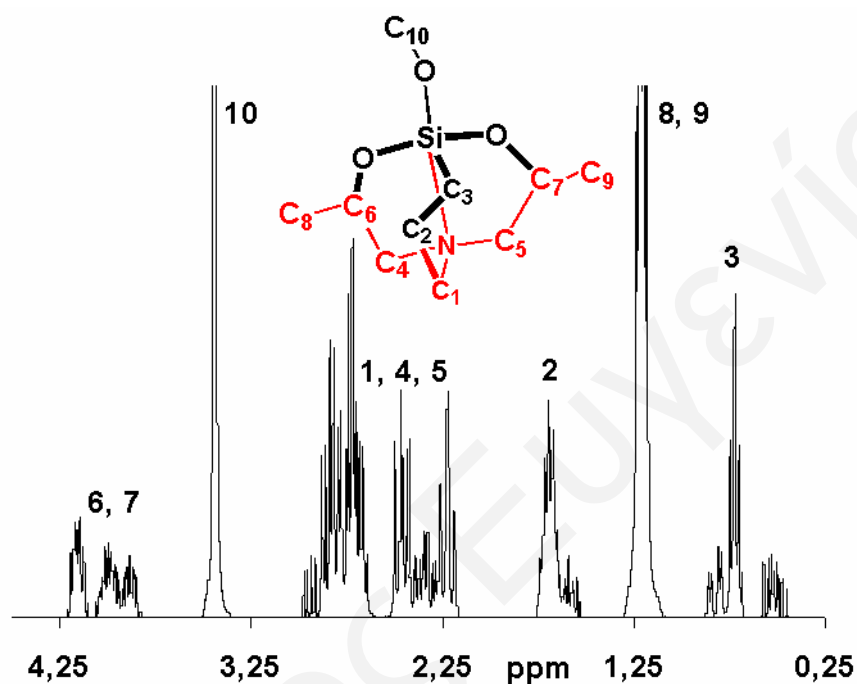
Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου **13** έδωσε επίσης 24 κορυφές, όπως και στη περίπτωση του μορίου **12** (Σχήμα 95, Πίνακας 8), επτά για το *R,S*-, επτά για το *S,R*- και 10 για το *S, S-/R, R*- υποστηρίζοντας τη δομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 74.



Σχήμα 95: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **13** [$\delta(\text{CDCl}_3)$]. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών *R,S*- (αρίθμηση με #), *S,R*- (αρίθμηση με *) και των *S,S/R,R*- (απλή αρίθμηση)

3.2.2.1γ Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των μορίων είναι περίπλοκα λόγω της αλληλεπικάλυψης των κορυφών των διάφορων ισομερών. Στο Σχήμα 96 βλέπουμε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μείγματος διαστερεοϊσομερών του μορίου **12**.

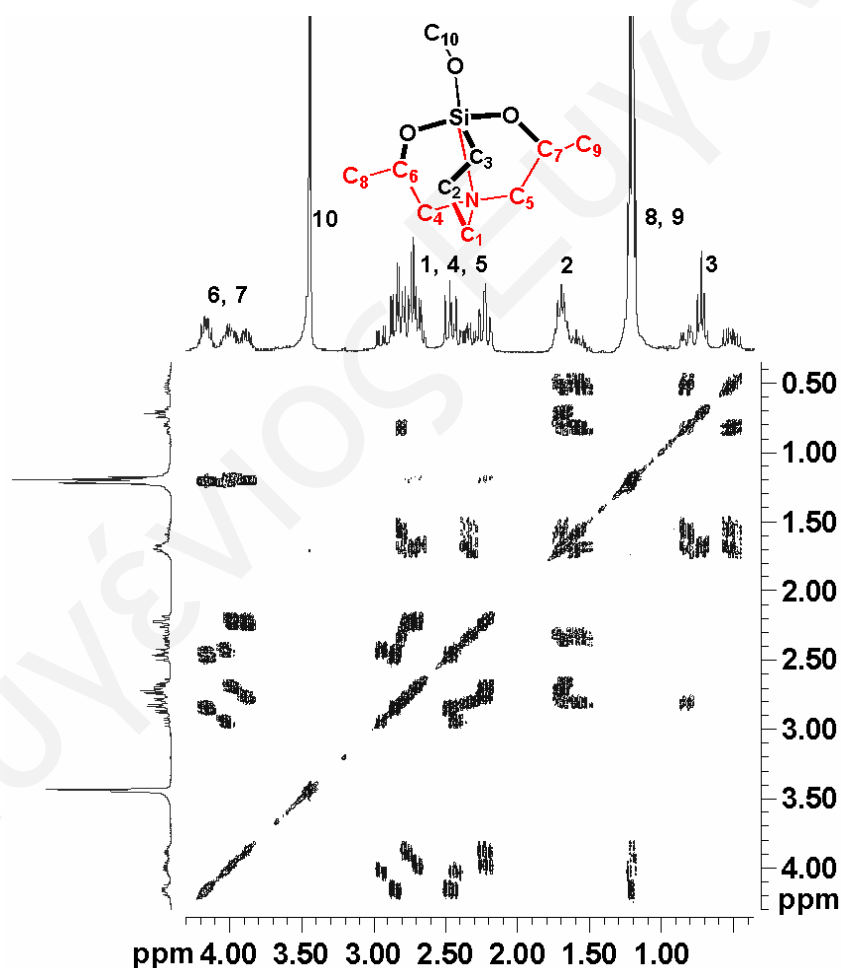


Σχήμα 96: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **12** σε CDCl_3

Διακρίνονται έξι περιοχές κορυφών που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των ισομερών Λ - S,S -/ Δ - R,R -// Λ - R,S -/ Δ - S,S -, Λ - S,R -/ Δ - S,R - και Λ - R,S -/ Δ - R,S - (Σχήμα 74). Στη πρώτη περιοχή μεταξύ 0.4 και 0.9 ppm βρίσκονται τα πρωτόνια H_3 , ακολουθεί η περιοχή 1.0 μέχρι 1.3 ppm, όπου εμφανίζονται τα πρωτόνια H_8 και H_9 , στη συνέχεια ακολουθεί η περιοχή των πρωτονίων H_2 μεταξύ 1.4 και 1.7 ppm, έπειτα εμφανίζονται μερικά από τα πρωτόνια H_1 , H_4 και H_5 στη περιοχή 2.0 ως 2.5 ppm, ενώ τα υπόλοιπα πρωτόνια H_1 , H_4 και H_5 βρίσκονται στη περιοχή μεταξύ 2.5 και 3.0 ppm. Τέλος, στη περιοχή 3.7 μέχρι 4.2 ppm εμφανίζονται τα πρωτόνια H_6 και H_7 . Είναι προφανές ότι η ταυτοποίηση των κορυφών και η διάκριση των πρωτονίων δεν είναι εφικτή με τη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, ως αποτέλεσμα της πολυπλοκότητας του φάσματος.

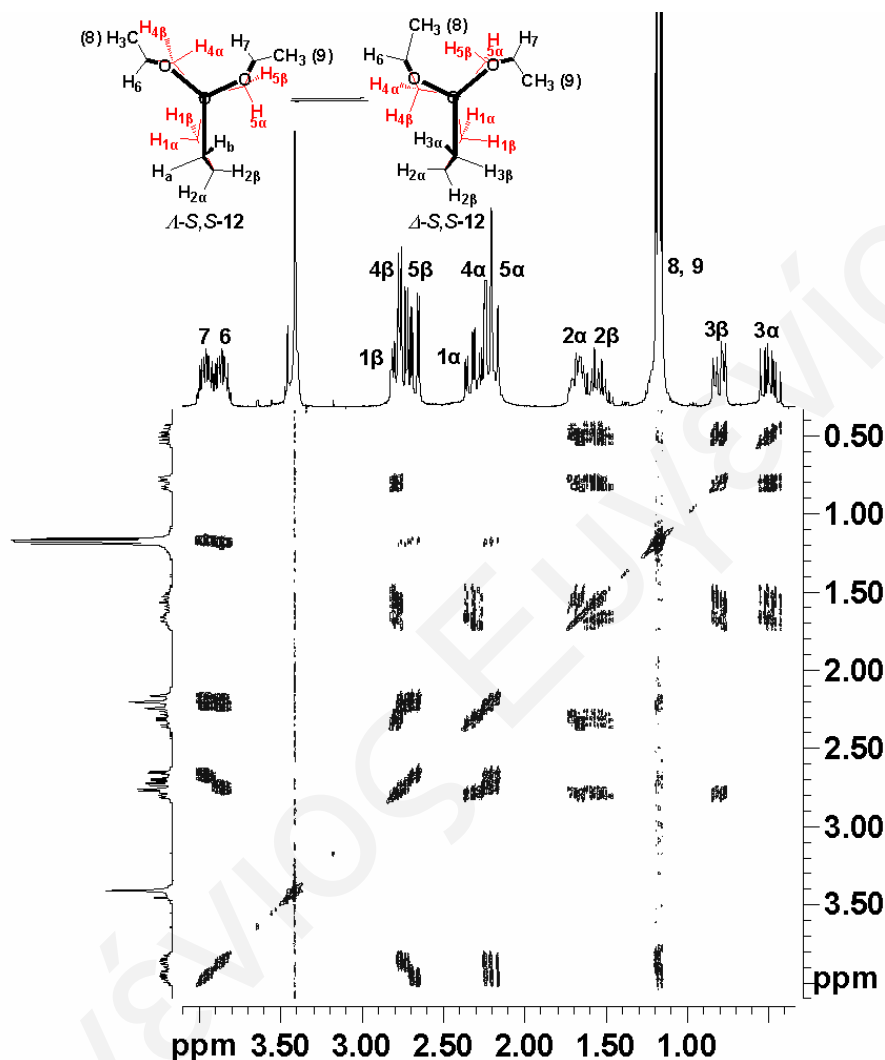
3.2.2.1δ Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR

Για τη διευκρίνιση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπίες 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR. Στο Σχήμα 97 φαίνεται το φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR του μορίου **12**, όπου διακρίνονται οι εκτός διαγώνιου διασταυρούμενες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις συζεύξεις των γειτονικών πρωτονίων (*geminal*), όπως ήταν αναμενόμενο. Η ύπαρξη των ισομερών του μορίου **12** καθιστά ακόμη και τα φάσματα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR αρκετά πολύπλοκα με αποτέλεσμα η ταυτοποίηση των κορυφών να μην μπορεί να γίνει αφού δεν είναι δυνατή η διάκριση των ισομερών μεταξύ τους.



Σχήμα 97: 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY φάσμα 0.05 M του συμπλόκου **12** σε CDCl_3 στους 25°C

Στη συνέχεια, προκειμένου να γίνει διάκριση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY (Σχήμα 98) και NOESY (Σχήμα 99) NMR του ισομερούς *S,S*-12.

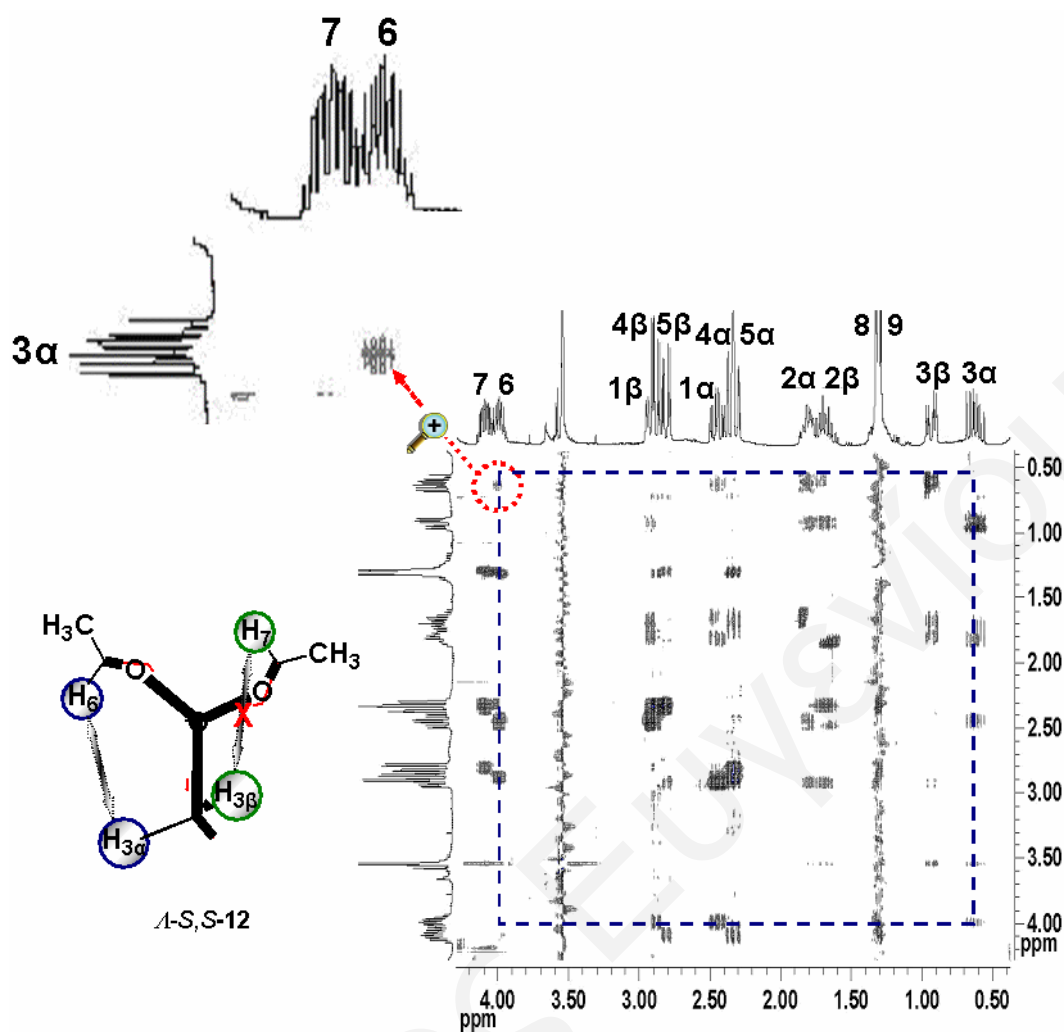


Σχήμα 98: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY 0.05 M του συμπλόκου *S,S*-12 σε CDCl_3 στους 25 °C

Στο Σχήμα 98 φαίνεται το φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR του μορίου *S,S*-12, το οποίο είναι σαφώς απλούστερο από το φάσμα του μείγματος του μορίου 12. Οι κορυφές στα 2.32 ppm δίνουν εκτός διαγωνίου διασταυρούμενες κορυφές με τις κορυφές στα 2.79 ppm, ενώ οι κορυφές στα 0.49 ppm συζεύγνυνται με τις κορυφές στα 0.80 ppm και οι κορυφές στη περιοχή 1.4-1.7 ppm συζεύγνυνται μεταξύ τους. Επίσης, οι κορυφές στα 2.21 και 2.20 ppm δίνουν σύζευξη με τις κορυφές στα 2.75 και 2.68 ppm αντίστοιχα.

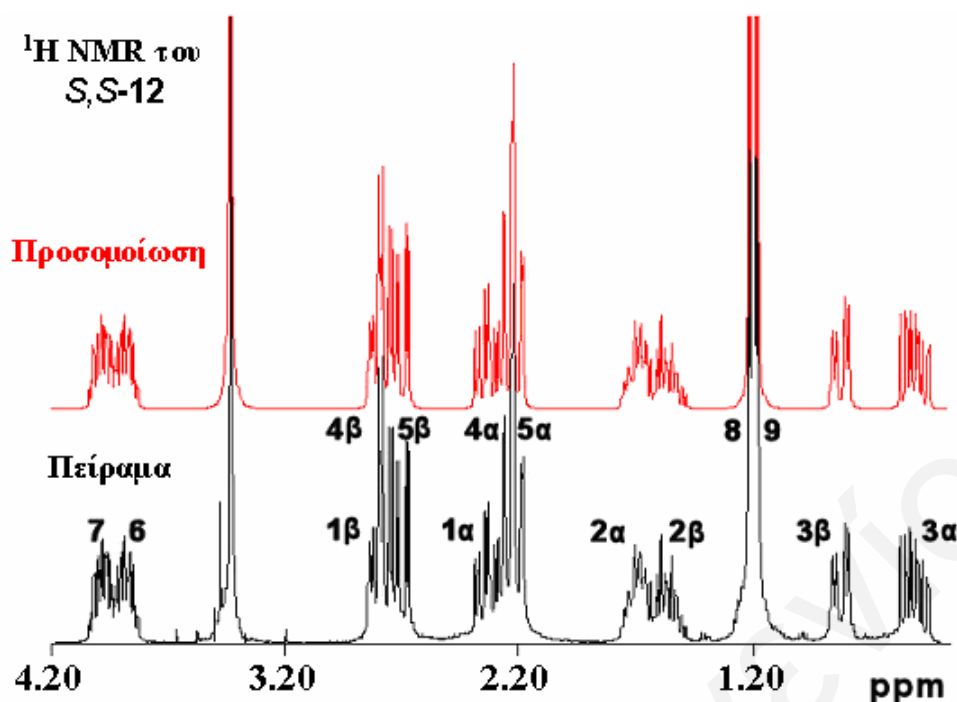
Οι συζεύξεις αυτές είναι μεταξύ γειτονικών πρωτονίων, τα οποία ανήκουν στο ίδιο άτομο άνθρακα και είναι τα $H_{1\alpha}/H_{1\beta}$, $H_{3\alpha}/H_{3\beta}$, $H_{2\alpha}/H_{2\beta}$, $H_{4\alpha}/H_{4\beta}$ και $H_{5\alpha}/H_{5\beta}$. Οι διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις των γειτονικών πρωτονίων οφείλονται στο ασύμμετρο περιβάλλον που βρίσκονται τα πρωτόνια. Παρατηρείται επίσης σύζευξη των κορυφών στα 3.86 (H_6) και 3.96 (H_7) ppm με τις κορυφές στα 1.18 (H_8) και 1.17 (H_9) ppm αντίστοιχα, σύζευξη των κορυφών στα 2.21/2.75 ($H_{4\alpha,\beta}$) ppm με τη κορυφή στα 3.86 (H_6) ppm και σύζευξη των κορυφών στα 2.20/2.68 ($H_{5\alpha,\beta}$) ppm με τη κορυφή στα 3.96 (H_7) ppm. Οι συζεύξεις αυτές οφείλονται σε πρωτόνια που ανήκουν σε γειτονικούς άνθρακες. Η μακρινή σύζευξη δεσμών που παρατηρείται μεταξύ των κορυφών στα 2.79 και 0.80 ppm οφείλεται στα πρωτόνια $H_{1\beta}$ και $H_{3\beta}$. Οι γωνίες των δεσμών που βρίσκονται μεταξύ των πρωτονίων αυτών, διαμορφώνονται κατάλληλα έτσι ώστε η αλληλεπίδραση των πυρήνων μέσω των ηλεκτρονιακών νεφών να είναι η μέγιστη και να δίνουν εκτός διαγώνιου διασταυρούμενες ισχυρές κορυφές.

Για τη διάκριση των πρωτονίων H_α και H_β χρησιμοποιήθηκε 2D $\{^1H\}$ NOESY φασματοσκοπία NMR του μορίου *S,S*-**12** (Σχήμα 99) όπου διακρίνονται οι διασταυρούμενες κορυφές λόγω της σύζευξης των πρωτονίων μέσω χώρου. Η κορυφή στα 2.32 ($H_{1\alpha}$) ppm παρουσιάζει ισχυρό φαινόμενο NOE, με τις κορυφές στα 0.49 ($H_{3\alpha}$) και 3.86 (H_6) ppm. Φαινόμενο NOE εμφανίζουν και οι κορυφές στα 0.80 ($H_{3\beta}$), 1.55 ($H_{2\beta}$) και 0.49 ($H_{3\alpha}$) ppm με τις κορυφές στα 1.17 (H_9), 2.20 ($H_{5\alpha}$) και 3.86 (H_6) ppm αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα της σύζευξης των κορυφών αυτών οφείλεται στη διαμόρφωση του μορίου *S,S*-**12** (Σχήμα 74), όπου τα πρωτόνια πλησιάζουν μεταξύ τους στο χώρο και εμφανίζουν ισχυρή σύζευξη. Βλέπουμε λοιπόν ότι τα πρωτόνια του ισομερούς *S,S*-**12**, τα οποία ανήκουν στους άνθρακες C_1 , C_2 και C_3 έδωσαν ισχυρές διαγώνιες NOE (Nuclear Overhauser Effect) κορυφές με το γειτονικό H_6 πρωτόνιο. Στο Σχήμα 99 διακρίνεται καθαρά η αλληλεπίδραση μέσω χώρου του πρωτονίου H_6 με το πρωτόνιο $H_{3\alpha}$, όπως φαίνεται και από τη διαμόρφωση *A,S*-**12**. Το πρωτόνιο H_7 δεν συζευγνύεται με το πρωτόνιο $H_{3\beta}$, διότι έχουν αντίθετη κατεύθυνση με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται κορυφή NOE.



Σχήμα 99: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY 0.05 M του ισομερούς *S,S*-12 σε CDCl_3 στους 25 °C, με χρόνο ανάμιξης για το NOESY $t_m = 860$ ms

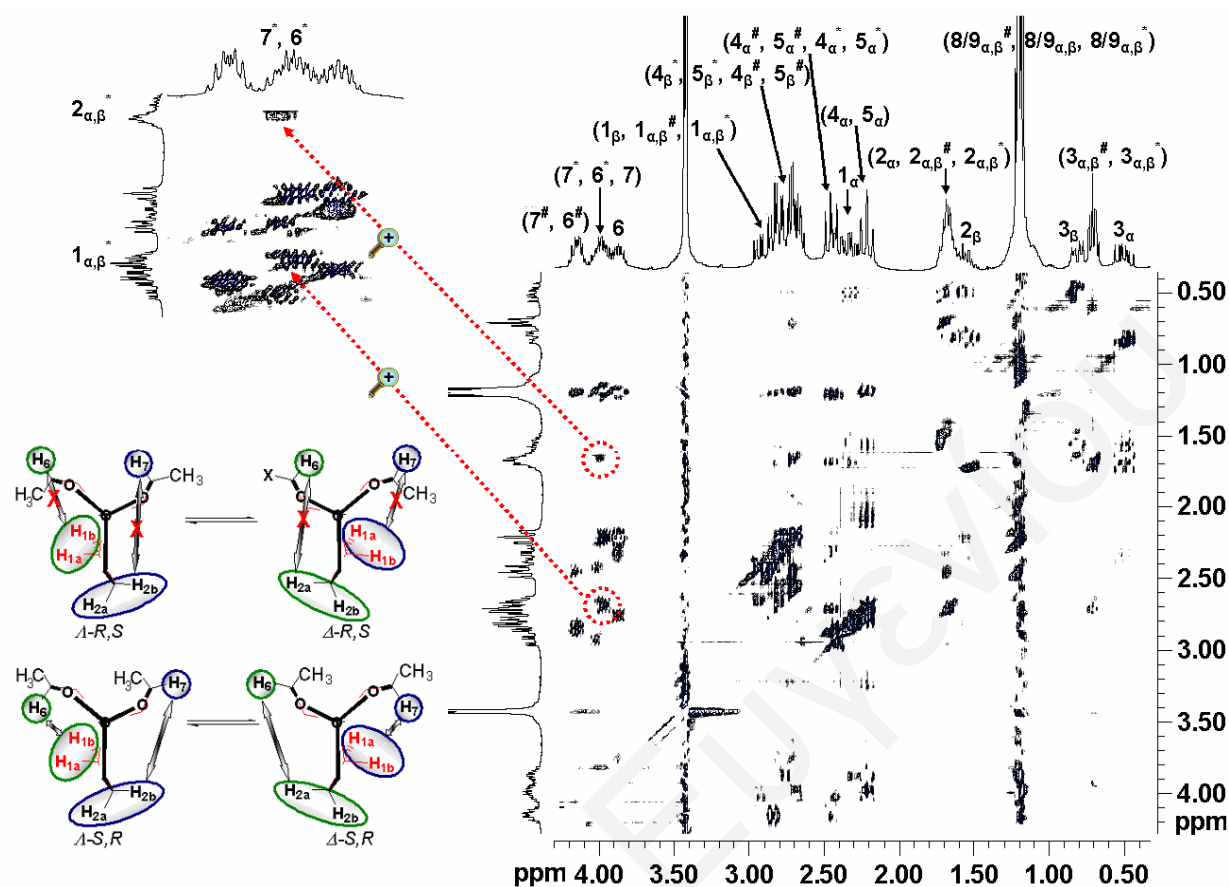
Λόγω της μεγάλης αλληλοεπικάλυψης που παρουσιάζουν οι κορυφές και της πολύπλοκης σύζευξης, υπάρχει μεγάλη δυσκολία στο να υπολογιστούν οι σταθερές σύζευξης και οι χημικές μετατοπίσεις μόνο από το ^1H NMR. Για να υπολογιστούν ακριβώς οι χημικές μετατοπίσεις και οι σταθερές σύζευξης (J), έγινε προσομοίωση των φασμάτων χρησιμοποιώντας το λογισμικό gNMR.^[205] Τα πειραματικά φάσματα και τα φάσματα, τα οποία προέκυψαν από τη προσομοίωση του μορίου *S,S*-12 φαίνονται στο Σχήμα 100 ως παράδειγμα.



Σχήμα 100: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **12** σε CDCl_3 . Πειραματικό φάσμα και προσομοίωση με τη βοήθεια του προγράμματος gNMR. Ταυτοποίηση των κορυφών

Οι χημικές μετατοπίσεις, οι σταθερές σύζευξης (J) και η ταυτοποίηση των κορυφών των $^1\text{H-NMR}$ των μορίων **12-15** παρατίθενται στον πίνακα 8. Η απουσία συμμετρίας στα S,S - και R,R - ισομερή των μορίων **12-14** δημιουργεί μη-ισοδύναμο περιβάλλον γύρω από τα πρωτόνια H_α και H_β του δακτυλίου Si-C-C-C-N (Σχήμα 74), με αποτέλεσμα να δίνουν ξεχωριστές κορυφές. Αντίθετα, τα αντίστοιχα πρωτόνια στα S,R - και R,S - ισομερή έδωσαν κορυφές στις ίδιες χημικές μετατοπίσεις, υποστηρίζοντας τις προτεινόμενες συμμετρικές δομές που αναφέρονται πιο πάνω και φαίνονται στο Σχήμα 74.

Για τη διάκριση του R,S -**12** ισομέρους από το S,R -**12** ισομερές χρησιμοποιήθηκε 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φασματοσκοπία NMR του μείγματος. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια H_7 και H_6 έδωσαν ισχυρές διαγώνιες NOE κορυφές με τα πρωτόνια H_2 και H_1 στο S,R -**12** ισομερές. Στη περίπτωση του R,S -**12** ισομερούς, οι διαγώνιες αυτές κορυφές απουσιάζουν επειδή η δομή του μορίου δεν επιτρέπει σε αυτά τα πρωτόνια να πλησιάσουν το ένα το άλλο (Σχήμα 101).



Σχήμα 101: Φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY του σιλτρανίου **12** σε CDCl_3 . Διακρίνονται τα ισομερή R,S - (αρίθμηση με #), S,R - (αρίθμηση με *) και S,S -/ R,R - (απλή αρίθμηση)

Συνοψίζοντας, τα φάσματα ^1H - και ^{13}C - NMR και η 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY φασματοσκοπία NMR των μορίων **12-15** είναι σε συμφωνία με τις προτεινόμενες δομές στο διάλυμα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 74.

3.2.2.2 Ταυτοποίηση των μορίων **12**, **14** και **15** με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε D_2O

Οι χημικές μετατοπίσεις και η ταυτοποίηση των μορίων **12**, **14** και **15** σε υδατικό (D_2O) διάλυμα (τα pD των διαλυμάτων για τα μόρια **12**, **14** και **15** ήταν 10.6, 10.5 και 9.3 αντίστοιχα) έγιναν με φασματοσκοπία ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR (Πίνακας 9).

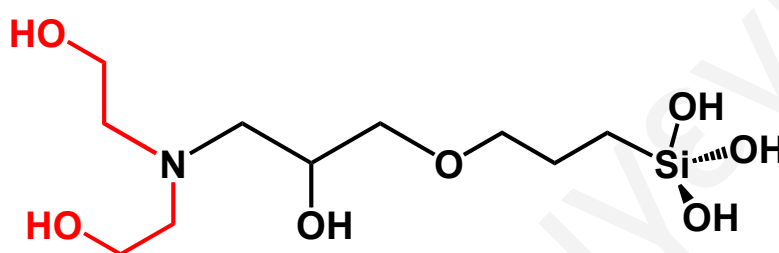
Πίνακας 9: Χημικές μετατοπίσεις ¹H-NMR, ¹³C-NMR και ²⁹Si-NMR σε D₂O των σιλατρανίων **12**, **14** και **15**

	<i>S,S</i> - 12 / <i>R,R</i> - 12	<i>R,S</i> - 12	<i>S,R</i> - 12	<i>S,S</i> - 14 / <i>R,R</i> - 14	<i>R,S</i> - 14	<i>S,R</i> - 14	15
C ₁ , H _{1α} , H _{1β} ^α	52.75, 2.37, 2.92	58.55, 2.71, 2.71	55.73, 2.63, 2.63	53.28, 2.32-3.12	57.56, 2.32-3.12	55.59, 2.32-3.12	73.74, 3.01
C ₂ , H _{2α} , H _{2β} ^α	19.36, 1.74, 1.60	20.93, 1.61, 1.61	20.65, 1.58, 1.58	19.23, 1.35-1.85	20.64, 1.35-1.85	20.39, 1.35-1.85	22.68, 1.61
C ₃ , H _{3α} , H _{3β} ^α	8.00, 0.43, 0.61	9.40, 0.56, 0.56	7.75, 0.55, 0.55	9.23, 0.35-0.85	10.31, 0.35-0.85	7.47, 0.35-0.85	8.80, 0.28
C ₄ , H _{4α} , H _{4β} ^α	58.76, 2.30, 2.86	61.43, 2.53, 2.92	62.63, 2.51, 2.99	53.02, 2.32-3.12	55.37, 2.32-3.12	56.71, 2.32-3.12	58.91, 3.56, 3.56
C ₅ , H _{5α} , H _{5β} ^α	58.76, 2.28, 2.78	61.43, 2.53, 2.92	62.63, 2.51, 2.99	52.76, 2.32-3.12	55.37, 2.32-3.12	56.71, 2.32-3.12	58.91, 3.56, 3.56
C ₆ , H ₆ ^α	64.79, 3.92	67.55, 4.08	66.89, 3.97	63.25, 3.72-4.10	64.18, 3.72-4.10	64.11, 3.72-4.10	56.45, 2.77
C ₇ , H ₇ ^α	65.19, 3.92	67.55, 4.08	66.89, 3.97	63.38, 3.72-4.10	64.18, 3.72-4.10	64.11, 3.72-4.10	56.45, 2.77
C ₈ , H _{8α} , H _{8β} ^α	19.46, 1.09 ^β	21.15, 1.17 ^β	21.22, 1.11 ^β	68.91, 3.35-3.70	71.19, 3.35-3.70	70.97, 3.35-3.70	-
C ₉ , H _{9α} , H _{9β} ^α	19.41, 1.08 ^β	21.15, 1.17 ^β	21.22, 1.11 ^β	69.23, 3.35-3.70	71.19, 3.35-3.70	70.97, 3.35-3.70	-
²⁹ Si ^α	-67.2	-64.9	-65.5	-65.8	-	-	-38.3

^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, ^β Η χημική μετατόπιση του H_{8α} είναι η ίδια με αυτή του H_{8β} ή η χημική μετατόπιση του H_{9α} είναι η ίδια με αυτή του H_{9β}

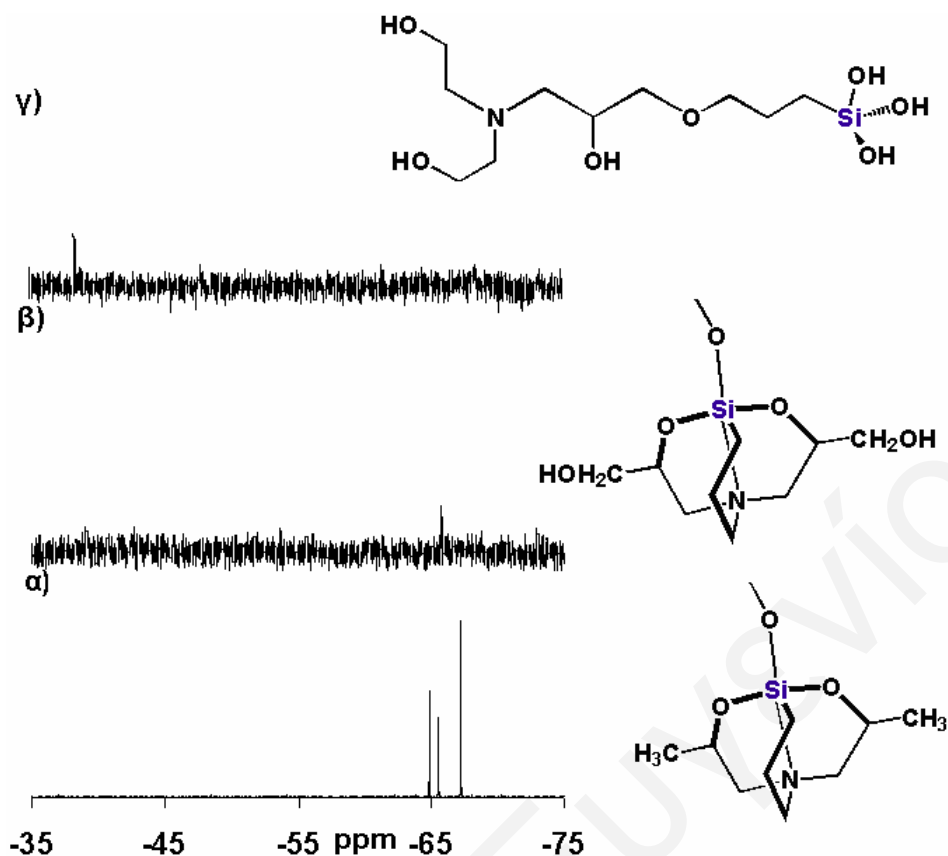
3.2.2.2α Φασματοσκοπία $^{29}\text{Si-NMR}$

Στα υδατικά διαλύματα η δομή των μορίων **12** και **14** παραμένει η ίδια με τη δομή η οποία χαρακτηρίστηκε στα αντίστοιχα οργανικά διαλύματα (CDCl_3) (Σχήμα 74), όπου διακρίνονται τα εναντιομερή Λ - S,S -/ Δ - R,R -, Λ - R,R -/ Δ - S,S -, Λ - S,R -/ Δ - S,R - και Λ - R,S -/ Δ - R,S -. Αντίθετα με τα μόρια **12** και **14**, το μόριο **15** (Σχήμα 74) μετά από τη διάνοιξη του ατρανικού δακτυλίου χάνει την αρχική του δομή και μετατρέπεται σε γραμμικό μόριο (Σχήμα 102).



Σχήμα 102: Δομή του μορίου **15** σε υδατικό διάλυμα

Στο Σχήμα 103α φαίνεται το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **12** σε D_2O (Πίνακας 9). Διακρίνονται τρεις κορυφές στα -64.9, -65.9 και -67.2 ppm με την ίδια αναλογία, η οποία παρατηρήθηκε στο CDCl_3 (3:2:5). Η μεγαλύτερη κορυφή στα -67.2 ppm αντιστοιχεί στα Λ - S,S -**12**/ Δ - R,R -**12** και Λ - R,R -**12**/ Δ - S,S -**12** ισομερή. Η ταυτοποίηση της κορυφής αυτής έγινε με σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών που έδωσαν τα φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ των οπτικών ισομερών S,S -**12** και R,R -**12** στο D_2O . Οι άλλες δύο κορυφές στα -64.9 και -65.5 ppm αποδόθηκαν στα ισομερή R,S -**12** και S,R -**12** αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός των κορυφών των ισομερών S,R -**12** και R,S -**12** έγινε με σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των κορυφών, των αντίστοιχων ισομερών στο CDCl_3 .



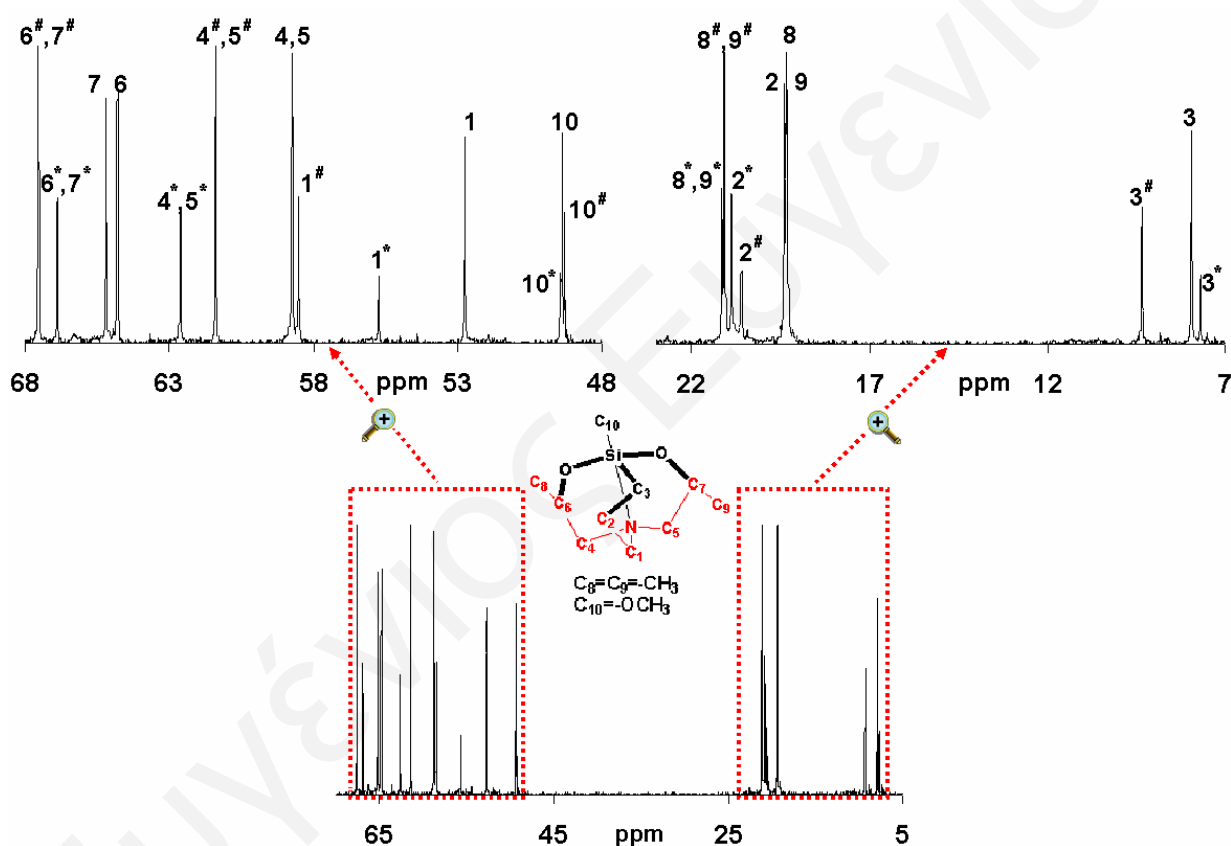
Σχήμα 103: Φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ σε D_2O , α) του συμπλόκου **12** β) του συμπλόκου **14** και γ) του συμπλόκου **15**

Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **14** σε D_2O (Σχήμα 103β, Πίνακας 9), έδωσε μόνο μία κορυφή στα -65.8 ppm, η οποία αποδόθηκε στα ισομερή *S,S*-**14**/*R,R*-**14**. Οι κορυφές των ισομερών *R,S*-**14** και *S,R*-**14** δεν διακρίνονται ως αποτέλεσμα της διεύρυνσής τους. Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ (Σχήμα 103γ, Πίνακας 9) του μορίου **15** σε D_2O έδωσε μια κορυφή στα -38.3 ppm γεγονός που δείχνει τη διάνοιξη του ατρανικού δακτυλίου, αφού η χημική μετατόπιση αυτή, είναι παρόμοια με τη χημική μετατόπιση του (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου (-41.8 ppm) που είναι γραμμικό μόριο και από αντίδραση του οποίου προήλθε το μόριο **15**.

3.2.2.2β Φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$

Τα ισομερή *R,S*- και *S,R*- των **12** και **14** λόγω της γρήγορης αλληλομετατροπής *A*-/*Δ*-, έχουν επίπεδο συμμετρίας, το οποίο καθορίζεται από το δακτύλιο Si-C-C-C-N. Αυτό

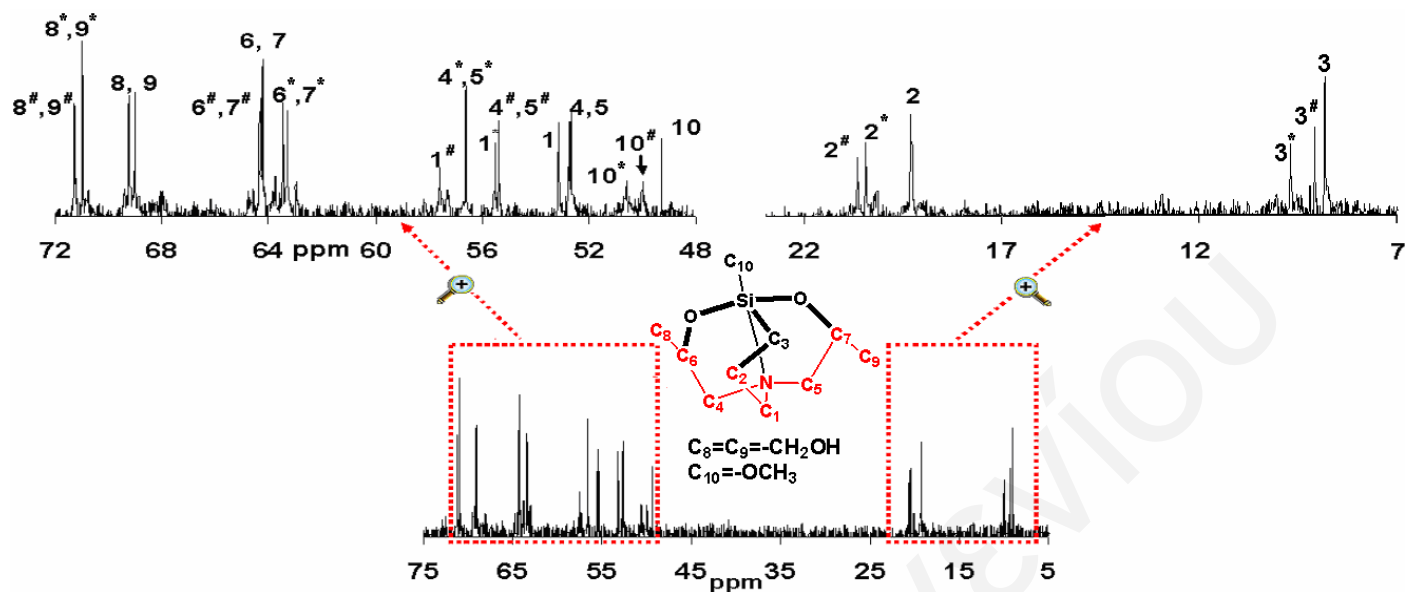
έχει σαν αποτέλεσμα και στο D₂O να εμφανίζονται τρεις μη ισοδύναμοι πυρήνες άνθρακα από τον δακτύλιο Si-C-C-N, τρεις από τους δύο δακτυλίους Si-O-CH(X)-CH₂-N (X=-CH₃, -CH₂OH) και ένας από την ομάδα -OCH₃. Λόγω της ασυμμετρίας των εναντιομερών *S,S*- και *R,R*- στο φάσμα ¹³C-NMR παρουσιάζονται 10 μη ισοδύναμοι αλειφατικοί άνθρακες. Στο Σχήμα 104 φαίνεται το φάσμα ¹³C-NMR του μορίου **12** σε D₂O όπου εμφανίζονται 24 κορυφές (Πίνακας 9), οι οποίες οφείλονται στα τρία ισομερή που φαίνονται στο Σχήμα 74, επτά για το *R,S*-, επτά για το *S,R*- και 10 για το *S,S*-, *R,R*-.



Σχήμα 104: Φάσμα ¹³C-NMR του συμπλόκου **12** σε D₂O. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών *R,S*- (αρίθμηση με #), *S,R*- (αρίθμηση με *) και των *S,S*-/*R,R*- (απλή αρίθμηση)

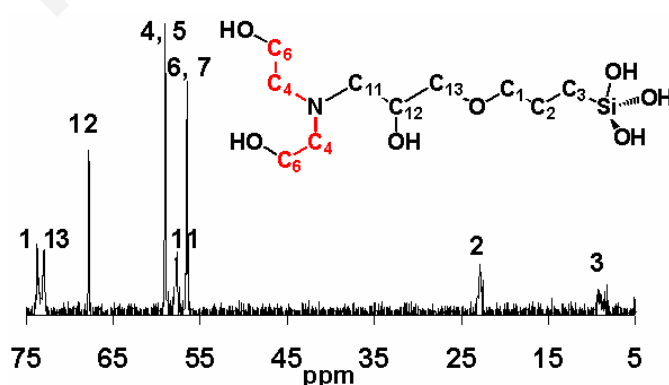
Επιπλέον απόδειξη για τη σωστή ταυτοποίηση αποτελεί το φάσμα ¹³C-NMR του καθαρού *S,S*-**12** ή του *R,R*-**12** σε D₂O και των φασμάτων ¹³C-NMR των μορίων **12**, *S,S*-**12** και *R,R*-**12** σε CDCl₃. Παρόμοιο φάσμα ¹³C-NMR παρατηρήθηκε και για το

μόριο **14** (Σχήμα 105, Πίνακας 9) σε D₂O, δείχνοντας ότι οι δομές στο διάλυμα των ισομερών του μορίου αυτού είναι παρόμοιες με τις δομές του μορίου **12**.



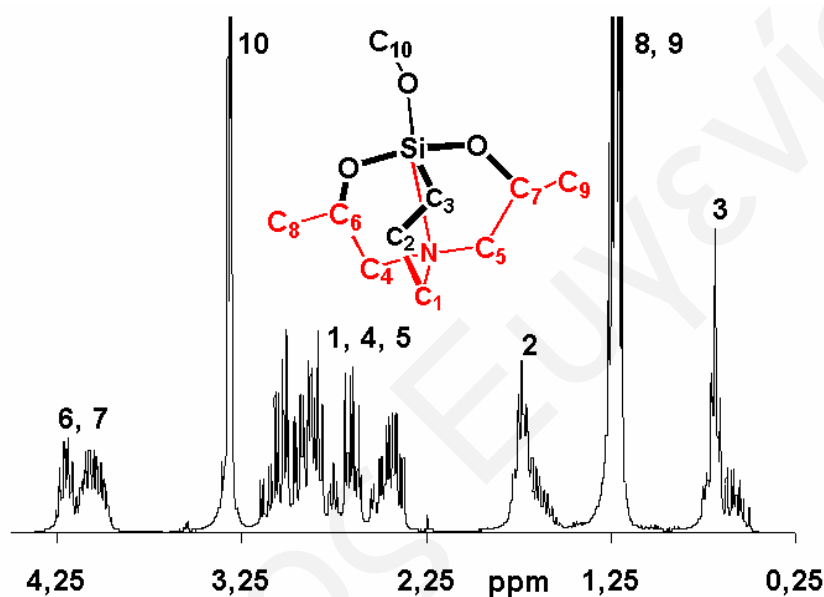
Σχήμα 105: Φάσμα ¹³C-NMR του συμπλόκου **14** σε D₂O. Διακρίνονται οι άνθρακες των ισομερών *R,S*- (αρίθμηση με #), *S,R*- (αρίθμηση με *) και των *S,S/R,R*- (απλή αρίθμηση)

Το φάσμα ¹³C-NMR του μορίου **15** έδωσε 9 κορυφές (Σχήμα 106, Πίνακας 9). Έξι κορυφές προέρχονται από τη γραμμική αλυσίδα Si-C-C-C-O-C-C(OH)-C-N, δύο από τα άτομα άνθρακα των δύο γραμμικών ομάδων Si-O-C-C-N και μία κορυφή από την ομάδα -OCH₃, υποστηρίζοντας τη διάνοιξη του ατρανικού δακτυλίου του μορίου **15** και τη δομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 102. Η διεύρυνση των κορυφών οφείλεται στα διάφορα μόρια που σχηματίζονται λόγω υδρόλυσης.



Σχήμα 106: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου 15 σε D_2O 3.2.2.2γ Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

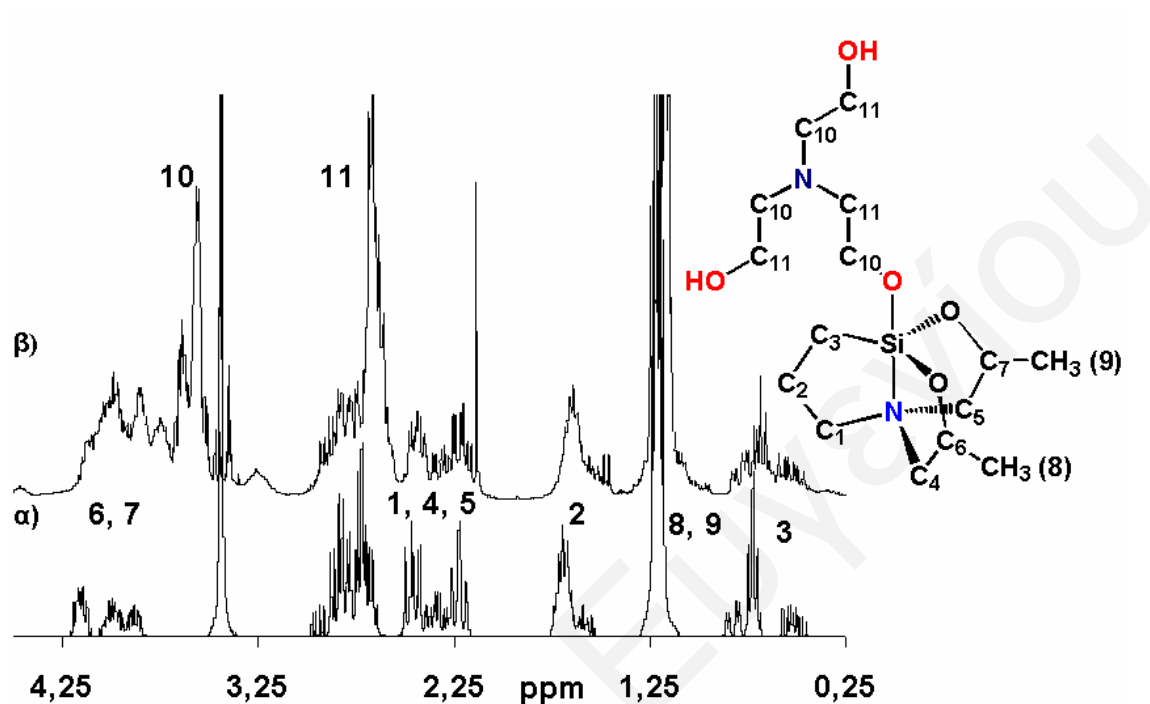
Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε D_2O των μορίων 12 και 14 είναι το ίδιο περίπλοκα λόγω της αλληλεπικάλυψης των κορυφών των διάφορων ισομερών όπως και στον οργανικό διαλύτη. Στο Σχήμα 107 βλέπουμε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μείγματος του μορίου 12 σε D_2O .

Σχήμα 107: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του μορίου 12 σε D_2O

Στο φάσμα αυτό, διακρίνονται τέσσερις περιοχές κορυφών που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των ισομερών $\Lambda\text{-}S,S\text{-}/\Delta\text{-}R,R\text{-}/\Lambda\text{-}R,R\text{-}/\Delta\text{-}S,S\text{-}$, $\Lambda\text{-}S,R\text{-}/\Delta\text{-}S,R\text{-}$ και $\Lambda\text{-}R,S\text{-}/\Delta\text{-}R,S\text{-}$ (Σχήμα 74). Στη πρώτη περιοχή μεταξύ 0.3 και 0.4 ppm βρίσκονται τα πρωτόνια H_3 , ακολουθεί η περιοχή 1.0 μέχρι 1.2 ppm, όπου εμφανίζονται τα πρωτόνια H_8 και H_9 , στη συνέχεια ακολουθεί η περιοχή των πρωτονίων H_2 μεταξύ 1.4 και 1.7 ppm, έπειτα εμφανίζονται τα πρωτόνια H_1 , H_4 και H_5 στη περιοχή 2.2 ως 3.1 ppm και τελευταία εμφανίζονται τα πρωτόνια H_6 και H_7 στη περιοχή μεταξύ 3.8 και 4.2 ppm. Για τη διευκρίνιση των φασμάτων NMR σε D_2O έγινε συσχέτιση με τα αντίστοιχα φάσματα σε CDCl_3 .

3.2.2.3 Ταυτοποίηση μορίου 16 με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ σε CDCl_3

Το μόριο **16** μελετήθηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 108).



Σχήμα 108: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε CDCl_3 των σιλτρανίων α) **12** και β) **16**

Η σύγκριση του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ του σιλτρανίου **16** με το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του σιλτρανίου **12**, έδειξε ότι η δομή των δύο μορίων είναι παρόμοια αφού εμφανίζονται οι κορυφές των εναντιομερών $\Lambda\text{-}S,S\text{-}/\Delta\text{-}R,R\text{-}$, $\Lambda\text{-}R,R\text{-}/\Delta\text{-}S,S\text{-}$, $\Lambda\text{-}S,R\text{-}/\Delta\text{-}S,R\text{-}$ και $\Lambda\text{-}R,S\text{-}/\Delta\text{-}R,S\text{-}$ στις περιοχές 2.1-2.9, 1.4-1.8, 0.4-0.9, 3.1-4.2 και 1.0-1.3 για τα πρωτόνια $\text{H}_1/\text{H}_4/\text{H}_5$, H_2 , H_3 , H_6/H_7 και H_8/H_9 αντίστοιχα. Στην αξονική θέση βρίσκεται ενταγμένη η τριαιθανολαμίνη στη θέση της μέθοξυ ομάδας, της οποίας οι κορυφές εμφανίζονται στις περιοχές 2.1-2.9 και 3.1-4.2 που αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_{10} και H_{11} .

3.2.3 Πυριτικές αμινοαλκοόλες

3.2.3.1 Ταυτοποίηση και μελέτη των μορίων 17-20 με φασματοσκοπίες ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε D_2O

Οι δομές των μορίων 17-20 μελετηθήκαν με ^1H -, ^{13}C - και ^{29}Si -NMR σε D_2O . Στο πίνακα 10 παρατίθενται οι χημικές μετατοπίσεις επιλεγμένων κορυφών των ενώσεων. Η αρίθμηση των μορίων και οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων 17-20 που μπορούν να προκύψουν από τις αντιδράσεις σύνθεσής τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 78.

Πίνακας 10: Χημικές μετατοπίσεις ^1H -NMR, ^{13}C -NMR και ^{29}Si -NMR των σιλατρανίων 17-20 σε D_2O

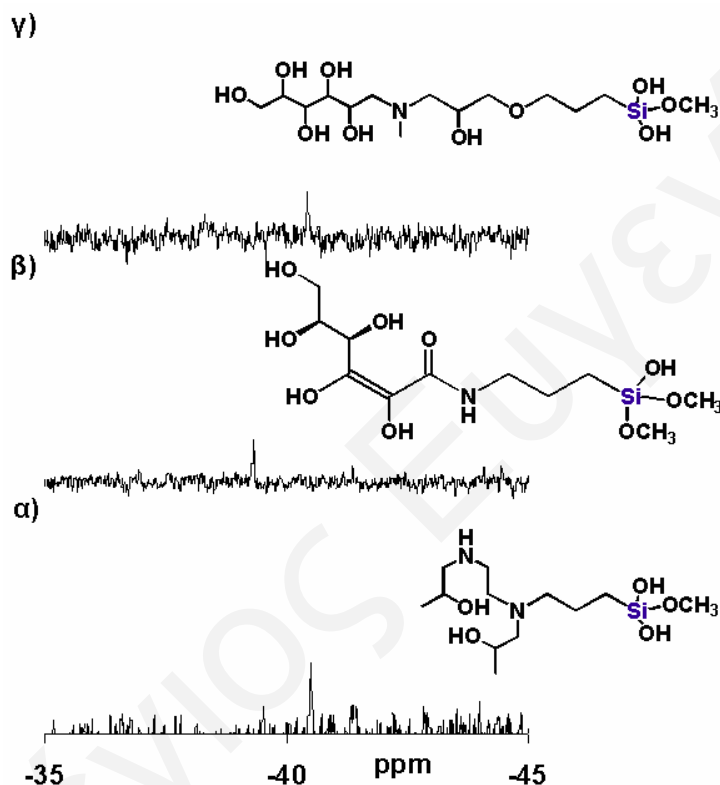
	17	18	19	20
$\text{C}_1, \text{H}_1^{\alpha}$	47.87, 2.75	42.02, 3.01	41.98, 3.26	73.10, 3.53
$\text{C}_2, \text{H}_2^{\alpha}$	22.54, 1.5-1.8	20.95, 1.78	23.07, 1.63	23.04, 1.69
$\text{C}_3, \text{H}_3^{\alpha}$	10.85, 0.64	8.97, 0.72	10.50, 0.63	9.28, 0.57
$\text{C}_4, \text{H}_4^{\alpha}$	2.4-2.9	176.93	174.31	-
$\text{C}_5, \text{H}_5^{\alpha}$	2.4-2.9	114.53	73.93, 3.81	70.06, 3.98
$\text{C}_6, \text{H}_6^{\alpha}$	65-67, 3.94	171.35	70.65, 3.67	71.29, 3.4-4.1
$\text{C}_7, \text{H}_7^{\alpha}$	65-67, 3.94	69.71, 4.63	68.90, 4.30	70.22, 3.4-4.1
$\text{C}_8, \text{H}_8^{\alpha}$	20-22, 1.19	78.18, 4.02	72.71, 4.08	71.76, 3.4-4.1
$\text{C}_9, \text{H}_9^{\alpha}$	20-22, 1.19 ^{β}	62.74, 3.75	63.10, 3.73	63.15, 3.4-4.1
$\text{C}_{10}, \text{H}_{10}^{\alpha}$	49.18, 3.37	49.18, 3.76	49.24, 3.75	49.17, 3.33
$\text{C}_{11}, \text{H}_{11}^{\alpha}$	19.62, 1.5-1.8	-	-	60.47, 2.56
$\text{C}_{12}, \text{H}_{12}^{\alpha}$	46.15, 2.4-2.9	-	-	67.53, 3.94
$\text{C}_{13}, \text{H}_{13}^{\alpha}$	-	-	-	74.08, 3.73
$\text{C}_{14}, \text{H}_{14}^{\alpha}$	-	-	-	60.19, 2.56
$\text{C}_{15}, \text{H}_{15}^{\alpha}$	-	-	-	42.63, 2.32
$^{29}\text{Si}^{\alpha}$	-40.5	-39.3	-	-40.6

^{α} Χημικές μετατοπίσεις σε ppm

^{β} Η χημική μετατόπιση του $\text{H}_{z\alpha}$ είναι η ίδια με αυτή του $\text{H}_{z\beta}$ όπου z=είναι το ίδιο πρωτόνιο

3.2.3.1α Φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR

Ο χαρακτηρισμός του μορίου **17** με φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR σε D_2O (Σχήμα 109α, Πίνακας 10), έδειξε ότι πρόκειται για μία ανοικτή πυριτική αμινοαλκοόλη (Σχήμα 78) αφού η χημική μετατόπιση της κορυφής αυτής στα -40.5 ppm είναι συγκρίσιμη με εκείνες που παρατηρούνται συνήθως για άλλα τριαλκόξυ- και τριϋδροξύ- πυρίτια.^[229]



Σχήμα 109: Φάσμα ^{29}Si -NMR σε D_2O α) του συμπλόκου **17**, β) του συμπλόκου **18** και γ) του συμπλόκου **20**

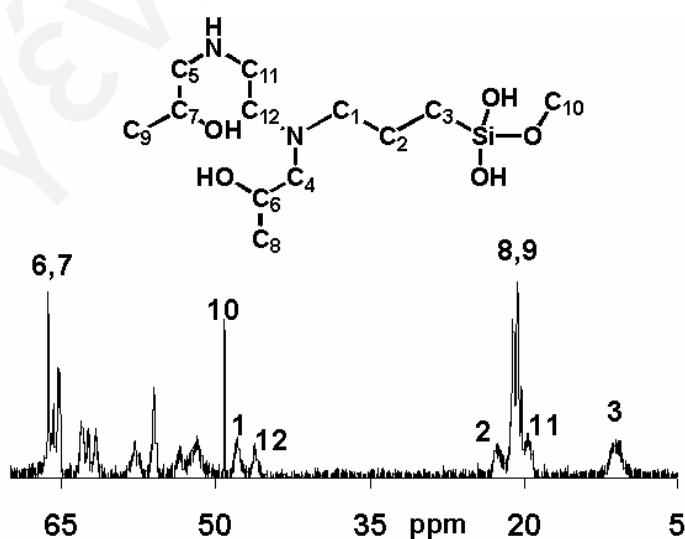
Το φάσμα ^{29}Si -NMR του συμπλόκου **18** (Σχήμα 109β, Πίνακας 10), έδωσε μια κορυφή στα -39.3 ppm. Η χημική μετατόπιση της κορυφής δείχνει ότι το μόριο **18** είναι μια πυριτική αμινοαλκοόλη με ανοικτή αλυσίδα (Σχήμα 78) και η διαφορά στη μετατόπιση κατά 2.5 ppm υποδηλώνει την αλλαγή της γεωμετρίας του μορίου.^[229] Στη περίπτωση του μορίου **19**, κατά τη μελέτη με φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR σε υδατικό διάλυμα (D_2O), παρουσιάζεται μερική υδρόλυση του μορίου. Οι κορυφές είναι αρκετά πλατιές λόγω των ολιγομερών του πυριτίου που σχηματίζονται, γι' αυτό στο ^{29}Si -NMR δεν

φαίνεται κορυφή ή κορυφές του πυριτίου. Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **20** (Σχήμα 109γ, Πίνακας 10), έδωσε μια κορυφή στα -40.6 ppm γεγονός που υποδηλώνει ότι πρόκειται για ανοικτή πυριτική αμινοαλκοόλη (Σχήμα 78).^[229]

Η ταυτοποίηση των φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ και $^1\text{H-NMR}$ των συμπλόκων **17-20** είναι σε συμφωνία με τις προτεινόμενες δομές των πυριτικών αμινοαλκοόλων στο διάλυμα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 78.

3.2.3.1β Φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$

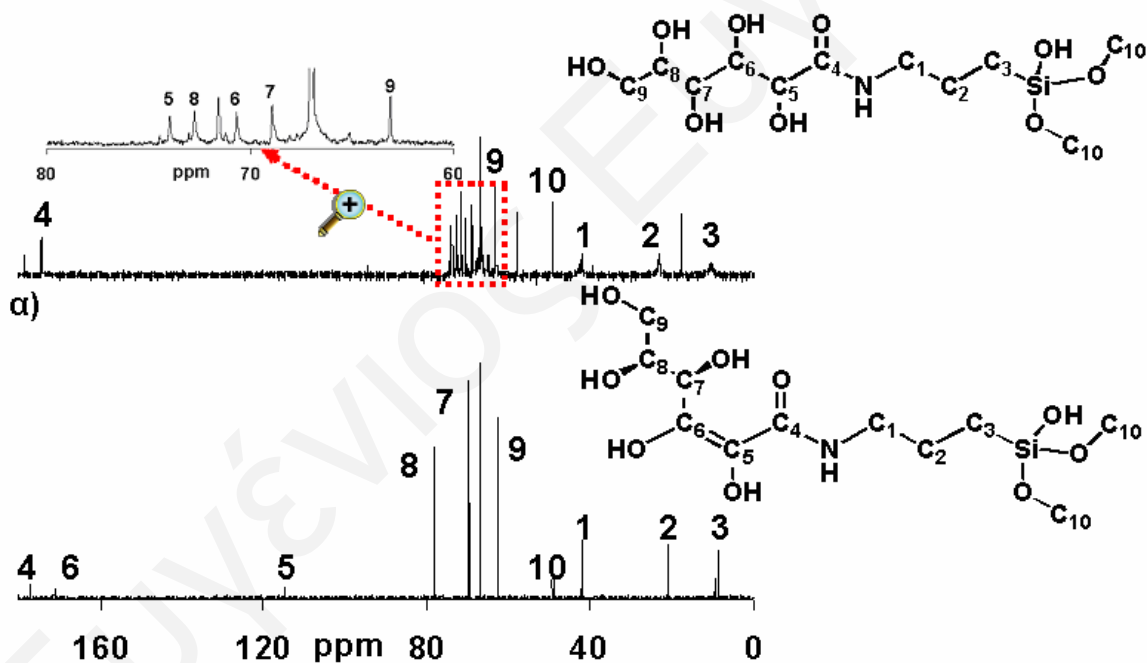
Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου **17** (Σχήμα 110, Πίνακας 10) εκτός από τις κορυφές που οφείλονται στο μόριο έδωσε και άλλες κορυφές ως αποτέλεσμα της μερικής υδρόλυσης του μορίου. Διακρίνονται καθαρά τρεις κορυφές που οφείλονται στους άνθρακες C_1, C_2 και C_3 της ομάδας $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-$ στα 47.87, 22.54 και 10.85 ppm αντίστοιχα, δύο κορυφές των ανθράκων C_{11} και C_{12} της ομάδας $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}-$ στα 19.62 και 46.15 ppm και μια κορυφή στα 49.18 ppm που αντιστοιχεί στη μέθοξυ ομάδα. Οι άνθρακες $\text{C}_{6,7}$ και $\text{C}_{8,9}$ της ομάδας $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$ εμφανίζονται στη περιοχή 65-67 και 20-22 ppm αντίστοιχα, ενώ οι κορυφές των ανθράκων $\text{C}_{4,5}$ δεν διακρίνονται.



Σχήμα 110: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **17** σε D_2O

Τα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ των μορίων **18** και **19** (Σχήμα 111, Πίνακας 10) παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα παρατηρείται πολύ μεγάλη διαφορά στη μετατόπιση των ανθράκων C_5 και C_6 (40.6 και 100.7 ppm αντίστοιχα) ως αποτέλεσμα της ύπαρξης του διπλού δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα στο σύμπλοκο **18**. Οι υπόλοιπες κορυφές εμφανίζονται περίπου στην ίδια χημική μετατόπιση στα δύο μόρια, με τη μόνη διαφορά ότι οι κορυφές των ανθράκων C_1, C_2 και C_3 στο μόριο **19** είναι πολύ πλατύτερες από τις κορυφές στο μόριο **18**. Η διεύρυνση των κορυφών οφείλεται στα διάφορα μόρια που σχηματίζονται λόγω υδρόλυσης του μορίου **19**. Εφόσον το μόριο **19** δίνει παρόμοιο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ με το σύμπλοκο **18**, είναι λογικό να έχει και παρόμοια δομή στο διάλυμα, υποστηρίζοντας τη δομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 78.

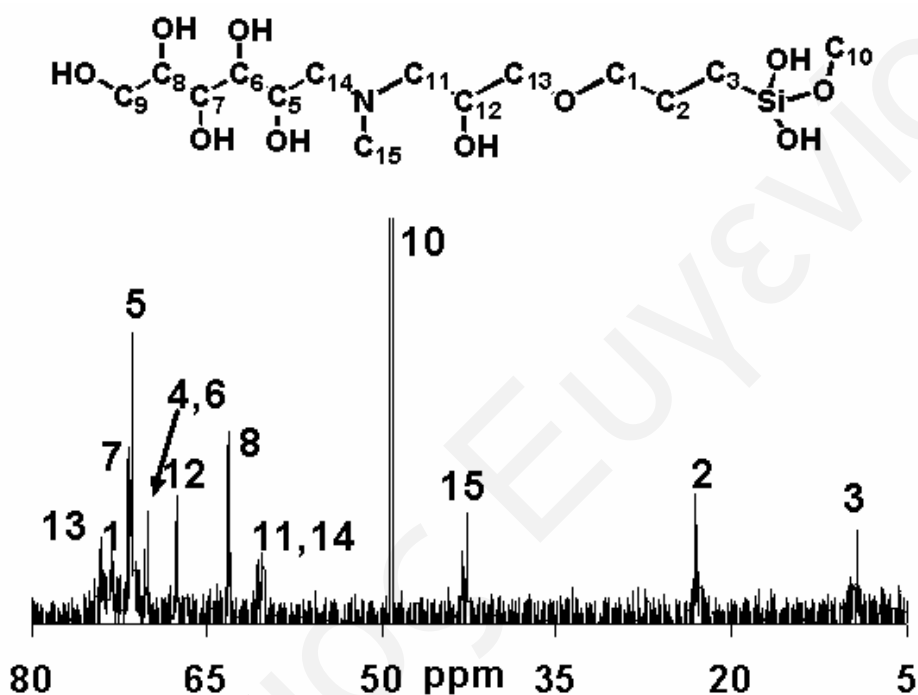
β)



Σχήμα 111: Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$, α) του συμπλόκου **18** και β) του συμπλόκου **19** σε D_2O

Το μόριο **20** δίνει 14 κορυφές στον $^{13}\text{C-NMR}$ (Σχήμα 112, Πίνακας 10). Παρουσιάζονται τρεις κορυφές, οι οποίες οφείλονται στους άνθρακες C_1, C_2 και C_3 (73.10, 23.04 και 9.28 ppm αντίστοιχα) της ομάδας $-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, τρεις κορυφές ανήκουν στους άνθρακες $\text{C}_{11}, \text{C}_{12}$ και C_{13} (60.47, 67.53 και 74.08 ppm αντίστοιχα) της

ομάδας $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}-$, δύο κορυφές οφείλονται στους άνθρακες C_{14} και C_{15} (60.19 και 42.63 ppm) της ομάδας $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$, μία κορυφή οφείλεται στον άνθρακα C_{10} (49.17 ppm) της μέθοξυ ομάδας και οι υπόλοιπες πέντε κορυφές αντιστοιχούν στους άνθρακες C_5-C_9 (70.06, 71.29, 70.22, 71.76 και 63.15 ppm αντίστοιχα της ομάδας $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}_2\text{OH}$, υποστηρίζοντας τη δομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 78.



Σχήμα 112: Φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου 20 σε D_2O

Συγκρίνοντας τα φάσματα ^{13}C -NMR των μορίων 12-15 και 17-20 με τα φάσματα των πυριτικών υποκαταστατών πριν από την αντίδραση, παρατηρείται γενικά αύξηση στη χημική μετατόπιση των ανθράκων. Για παράδειγμα ο άνθρακας C_3 , ο οποίος βρίσκεται δίπλα από το άτομο του Si παρουσιάζει αύξηση από ~ 2 μέχρι ~ 5 ppm στη περίπτωση των μορίων 17-20, ενώ στη περίπτωση των μορίων 12-15 η μετατόπιση που παρατηρείται είναι αρκετά μεγαλύτερη αφού εκτείνεται από ~ 1 μέχρι ~ 8 ppm (Πίνακας 11).

Πίνακας 11: Χημικές μετατοπίσεις ^{13}C -NMR του C_3 (Si-C) των πυριτικών μορίων **12-15** και (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο (**APT**), 3-(διαιθοξυμεθυλοπυριτιο)προπυλαμίνη (**APTE**), (3-γλυκιδόξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο (**GPT**), [3-(2-αμινοαιθυλο)αμινοπροπυλο]τριμεθόξυ πυρίτιο (**AAPT**) και προπυλαμίνης (**PA**) σε CDCl_3 και των μορίων **17-20** σε D_2O

Πριν την αντίδραση		Μετά την αντίδραση	
Σύμπλοκα	C_3^a	Σύμπλοκα	C_3^a
APT	6.74	<i>S,S-12/ R,R-12</i>	8.24
		<i>R,S-12</i>	9.82
		<i>S, R-12</i>	7.84
APTE	6.65	<i>S,S-13/ R,R-13</i>	13.35
		<i>R,S-13</i>	15.17
		<i>S, R -13</i>	10.40
APT	6.74	<i>S,S-14/ R,R-14</i>	7.87
		<i>R,S-14</i>	9.37
		<i>S, R-14</i>	7.47
GPT	4.69	15	12.64
AAPT	5.87	17	10.85
APT	6.74	18	8.97
APT	6.74	19	10.50
GPT	4.69	20	9.28

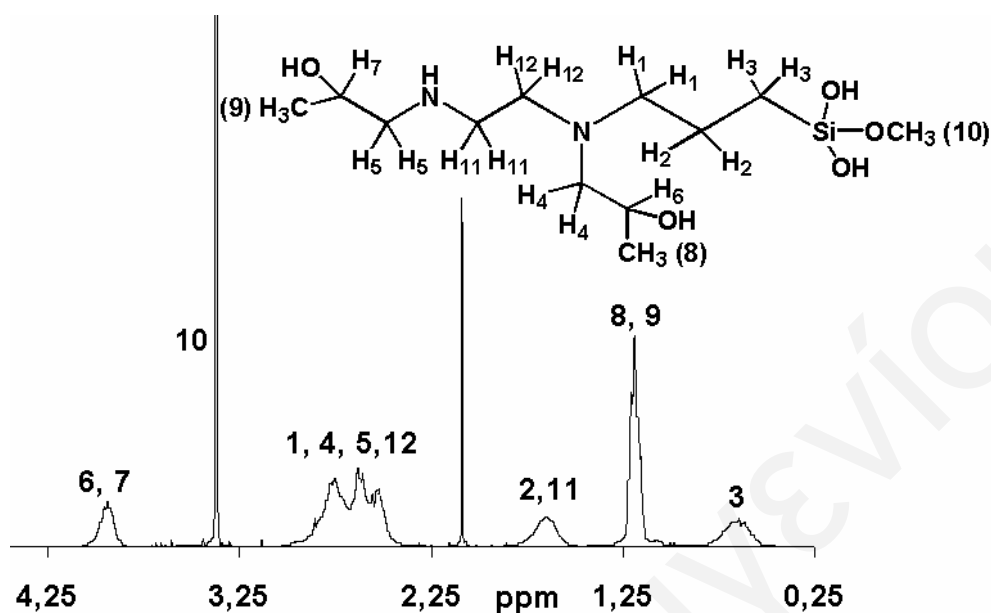
^a Χημικές μετατοπίσεις σε ppm

Η μετατόπιση του C_3 σε χαμηλότερο πεδίο οφείλεται στην αντικατάσταση των αλκόξυ ομάδων –OR που βρίσκονται ενταγμένες στο πυρίτιο σε CDCl_3 με –OH σε D_2O .

3.2.3.1γ Φασματοσκοπία ^1H -NMR

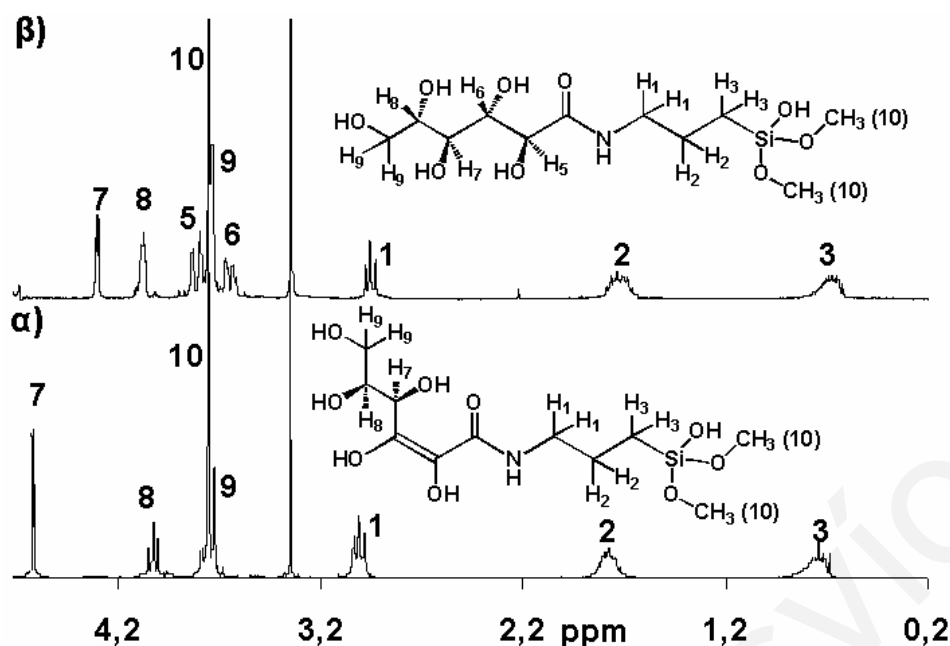
Τα φάσματα ^1H -NMR των μορίων **17-20** δεν είναι περίπλοκα όπως εκείνα των συμπλόκων **12-15**. Οι χημικές μετατοπίσεις και η ταυτοποίηση των κορυφών ^1H -NMR των μορίων **17-20** παρατίθενται στο πίνακα 10. Στο Σχήμα 113 φαίνεται το φάσμα ^1H -NMR του μορίου **17**, όπου διακρίνεται μια περιοχή με κορυφές μεταξύ 2.4 και 2.9 ppm, οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται και οφείλονται στα πρωτόνια H_1 , H_4 , H_5 και H_{12} αντίστοιχα και τέσσερις πλατιές κορυφές στα 1.50-1.80, 1.19, 0.64 και 3.94, οι οποίες

αντιστοιχούν στα πρωτόνια $H_{2,11}$, $H_{8,9}$, H_3 και $H_{6,7}$. Το εύρος των κορυφών οφείλεται στα διάφορα μόρια που σχηματίζονται λόγω υδρόλυσης του μορίου.



Σχήμα 113: Φάσμα 1H -NMR μορίου 17 σε D_2O

Ο σχηματισμός των μορίων **18** και **19** έχει ως αποτέλεσμα τη διάνοιξη των δακτυλίων του *L*-ασκορβικού οξέος και της *D*-γλυκονολακτόνης αντίστοιχα και το σχηματισμό γραμμικών μορίων. Στο Σχήμα 114α φαίνεται το φάσμα 1H -NMR του μορίου **18** σε D_2O (Πίνακας 10) όπου διακρίνονται 8 κορυφές, τρεις πολλαπλές κορυφές στα 3.01, 1.78 και 0.72 ppm, οι οποίες οφείλονται στα πρωτόνια H_1 , H_2 και H_3 της ομάδας Si-C-C-C-N, τέσσερις που προέρχονται από τη γραμμική αλυσίδα του *L*-ασκορβικού οξέος μετά τη διάνοιξη του μορίου, μια διπλή στα 4.63 ppm, μια πολλαπλή στα 4.02 ppm, και μια τετραπλή στα 3.73 ppm που οφείλονται στα πρωτόνια H_7 , H_8 , και H_9 αντίστοιχα και μία απλή κορυφή στα 3.76 ppm που προέρχεται από την ομάδα $-OCH_3$ (H_{10}). Η διάνοιξη του δακτυλίου και η μετατόπιση των κορυφών των πρωτονίων κατά ~ 0.3 ppm υποστηρίζει τον σχηματισμό του μορίου **18**.

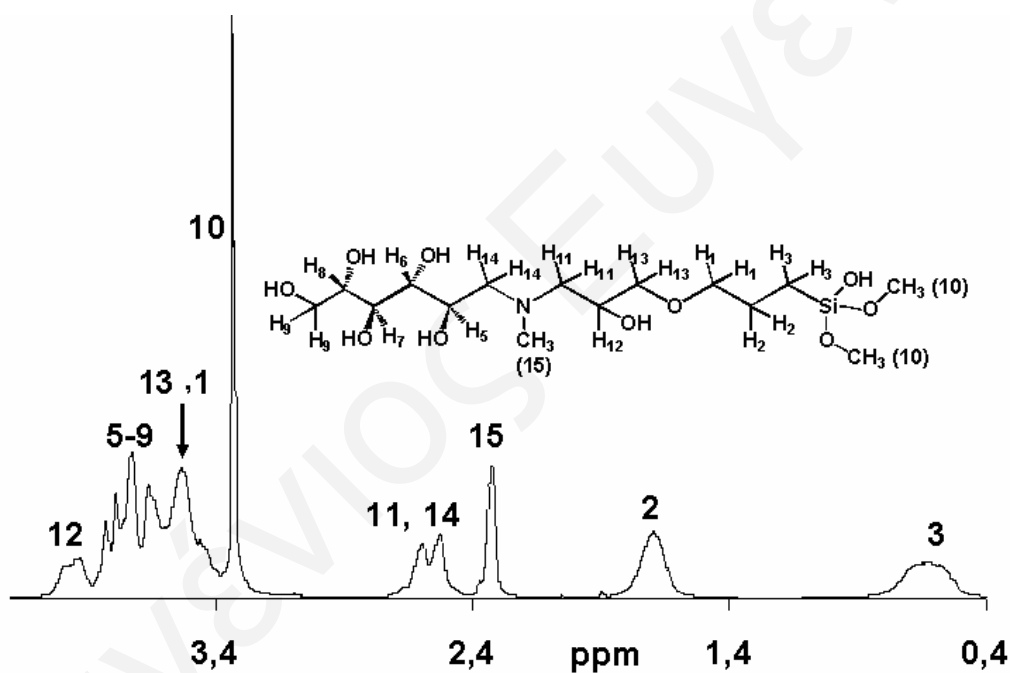


Σχήμα 114: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ α) του συμπλόκου **18** και β) του συμπλόκου **19** σε D_2O

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **19** σε D_2O (Σχήμα 114β, Πίνακας 10) εμφανίζονται οι κορυφές που εμφανίζονται και στο μόριο **18**. Οι κορυφές στα 3.26, 1.65 και 0.64 ppm προέρχονται από την ομάδα Si-C-C-C-N και αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_1 , H_2 και H_3 , ενώ οι κορυφές στα 4.30, 4.08, 3.71 και 3.75 προέρχονται από τη διάνοιξη του δακτυλίου της *D*-γλυκονολακτόνης και οφείλονται στα πρωτόνια H_7 , H_8 , H_9 και H_{10} αντίστοιχα. Επιπλέον, εμφανίζονται δυο πολλαπλές κορυφές στα 3.81 και 3.67 ppm που οφείλονται στα πρωτόνια H_5 και H_6 αντίστοιχα, της γραμμικής αλυσίδας της *D*-γλυκονολακτόνης. Η σημαντική διαφορά στη μετατόπιση της κορυφής του πρωτονίου H_7 στα δύο μόρια οφείλεται στην παρουσία του διπλού δεσμού στο μόριο **18**, ο οποίος προκαλεί μετατόπιση του γειτονικού πρωτονίου σε χαμηλότερο πεδίο. Στην ύπαρξη του διπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων C_5 - C_6 αποδίδεται και η απουσία των πρωτονίων H_5 και H_6 από το φάσμα του μορίου **18**. Η μετατόπιση των κορυφών της *D*-γλυκονολακτόνης κατά ~ 0.2 ppm αποδυνκνύει την διάνοιξη του δακτυλίου του μορίου και υποδηλώνει το σχηματισμό του συμπλόκου **19**.

Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **20** σε D_2O (Σχήμα 115, Πίνακας 10), έδωσε έξι πλατιές κορυφές στα 3.53, 1.69, 0.57, 2.56, 3.73 και 2.32 ppm που οφείλονται στα

πρωτόνια H_1 , H_2 , H_3 , $H_{11,14}$, H_{13} και H_{15} αντίστοιχα, μια κορυφή στα 3.33 ppm, η οποία ανήκει στα πρωτόνια H_{10} της μέθοξης ομάδας (OCH_3) και μια ομάδα κορυφών μεταξύ 3.4 και 4.1 ppm που οφείλεται στα πρωτόνια H_5 , H_6 , H_7 , H_8 και H_9 . Η διεύρυνση των κορυφών οφείλεται στα διάφορα μόρια που σχηματίζονται λόγω υδρόλυσης του μορίου **20**. Για τη διευκρίνιση του φάσματος χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία 2D $\{^1H\}$ COSY NMR σε D_2O . Η αλλαγή στη χημική μετατόπιση του πρωτονίου H_{12} κατά ~ 1 ppm δείχνει τη διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου του (3-γλυκιδοξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυριτίου και σε συνδυασμό με τη μετατόπιση των πρωτονίων H_1 και H_{15} της *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνης κατά ~ 1 ppm υποδηλώνει το σχηματισμό του μορίου **20**.



Σχήμα 115: Φάσματα 1H -NMR του συμπλόκου **20** σε D_2O

Συνοψίζοντας, τα φάσματα 1H -, ^{13}C -NMR και ^{29}Si -NMR των μορίων **17-20** είναι σε συμφωνία με τις προτεινόμενες δομές στο διάλυμα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 77.

3.2.4 Ταυτοποίηση των μορίων **21** και *S,S*-**21** με φασματοσκοπίες ^1H - και ^{13}C -NMR σε D_2O

Οι χημικές μετατοπίσεις και η ταυτοποίηση των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21** σε υδατικό (D_2O) διάλυμα έγιναν με φασματοσκοπία ^1H - και ^{13}C -NMR (Πίνακας 12).

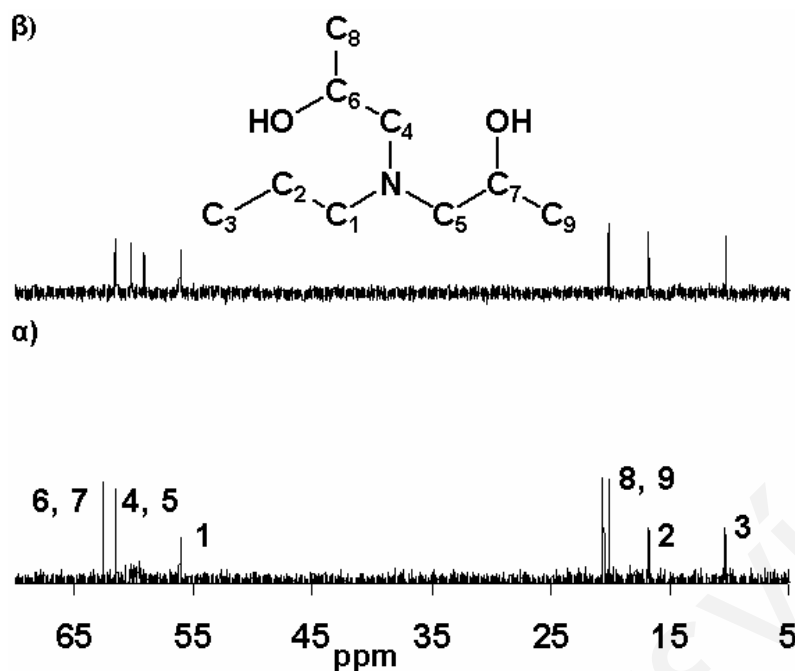
Πίνακας 12. Χημικές μετατοπίσεις ^1H -NMR και ^{13}C -NMR σε D_2O των μορίων **21** και *S,S*-**21**

	21	<i>S,S</i> - 21
$\text{C}_1, \text{H}_{1\alpha}, \text{H}_{1\beta}^{\alpha}$	56.16, 3.23 ^β	56.15, 3.23 ^β
$\text{C}_2, \text{H}_{2\alpha}, \text{H}_{2\beta}^{\alpha}$	20.13, 1.75 ^β	16.81, 1.76 ^β
$\text{C}_3, \text{H}_{3\alpha}, \text{H}_{3\beta}^{\alpha}$	10.34, 0.97 ^β	10.23, 0.97 ^β
$\text{C}_{4,5}, \text{H}_{4,5\alpha}, \text{H}_{4,5\beta}^{\alpha}$	61.53, 3.23 ^β	61.48, 3.23 ^β
$\text{C}_{6,7}, \text{H}_{6,7}^{\alpha}$	62.55, 4.22 ^β	61.56, 4.18 ^β
$\text{C}_{8,9}, \text{H}_{8,9\alpha}, \text{H}_{8,9\beta}^{\alpha}$	20.59, 1.24 ^β	20.16, 1.25 ^β

^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, ^β Η χημική μετατόπιση του $\text{H}_{z\alpha}$ είναι η ίδια με αυτή του $\text{H}_{z\beta}$ όπου z είναι το ίδιο πρωτόνιο

3.2.4.1 Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR

Το φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου **21** (Σχήμα 116α, Πίνακας 12) είναι σχεδόν πανομοιότυπο με το φάσμα ^{13}C -NMR του μορίου *S,S*-**21** (Σχήμα 116β, Πίνακας 12). Τρεις από τις έξι κορυφές των φασμάτων εμφανίζονται στην ίδια χημική μετατόπιση τόσο στο μόριο **21** όσο και στο μόριο *S,S*-**21**. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στα 61.53, 62.55 και 20.59 ppm και οφείλονται στους άνθρακες $\text{C}_{4,5}$, $\text{C}_{6,7}$ και $\text{C}_{8,9}$ αντίστοιχα. Όσον αφορά τις υπόλοιπες κορυφές στο φάσμα ^{13}C -NMR του συμπλόκου **21** (Σχήμα 116α) εμφανίζονται στα 56.16, 20.13 και 10.34 ppm και αντιστοιχούν στους άνθρακες C_1 , C_2 και C_3 . Οι κορυφές των αντίστοιχων ανθράκων C_1 , C_2 και C_3 στο μόριο *S,S*-**21** (Σχήμα 116β) εμφανίζονται στα 56.15, 16.81 και 10.23 ppm αντίστοιχα.

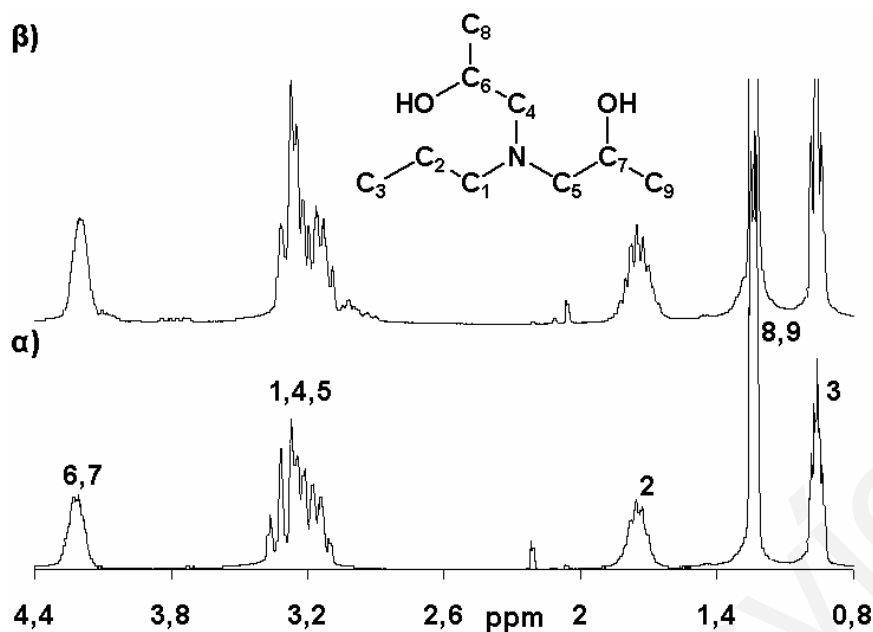


Σχήμα 116: Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ των οργανικών συμπλόκων α) **21** και β) *S,S*-**21** σε D_2O

Το γεγονός ότι το οπτικό ισομερές *S,S*-**21** παρουσιάζει πολύ μεγάλη ομοιότητα με το ρακεμικό μόριο **21** οφείλεται στη γρήγορη μετατροπή των ισομερών *S,S*-/*R,R*-, *S,R*- και *R,S*- μεταξύ τους λόγω της ελευθερίας του μορίου να περιστρέφεται.

3.2.4.2 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Η ομοιότητα των φασμάτων των συμπλόκων **21** και *S,S*-**21** παρατηρείται και στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ των δύο συμπλόκων (Σχήμα 117). Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **21** (Σχήμα 117α) εμφανίζει τέσσερις κορυφές στα 1.75, 0.97, 4.22 και 1.24 ppm, οι οποίες αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_2 , H_3 , $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{8,9}$, ενώ οι κορυφές μεταξύ 3.1 και 3.4 ppm οφείλονται στα πρωτόνια H_1 και $\text{H}_{4,5}$ αντίστοιχα. Τα ίδια αποτελέσματα εμφανίζονται και στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ του μορίου *S,S*-**21** (Σχήμα 117β). Τέσσερις κορυφές εμφανίζονται στα 1.76, 0.97, 4.18 και 1.25 ppm, οι οποίες αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_2 , H_3 , $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{8,9}$, ενώ οι κορυφές μεταξύ 3.1 και 3.4 ppm οφείλονται στα πρωτόνια H_1 και $\text{H}_{4,5}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 117: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των οργανικών συμπλόκων α) **21** και β) *S,S*-**21** σε D_2O

Η πλήρης διάκριση των κορυφών των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21** έγινε και στις δύο περιπτώσεις με σύγκριση, τόσο των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$, όσο και των φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$ των μορίων με τα αντίστοιχα φάσματα των σιλατρανίων **12-15** αφού το οργανικό μέρος των μορίων αυτών είναι σχεδόν πανομοιότυπο.

3.2.5 Χημικά σύμπλοκα του βαναδίου (V) με τα πυριτικά μόρια

Οι δομές των μορίων **V-12-V-15** και **V-21** μελετηθήκαν με ^1H -, ^{13}C -, $^{51}\text{V-NMR}$, 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY-NMR και 2D $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HMQC-NMR σε D_2O ενώ οι δομές των μορίων **V-17-V-20** μελετηθήκαν μόνο με φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$. Στο πίνακα 13 παρατίθενται οι χημικές μετατοπίσεις επιλεγμένων κορυφών των ενώσεων **V-12-V-15** και **V-21**. Η αρίθμηση των μορίων και οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **V-12-V-15** και **V-17-V-21**, που μπορούν να διαμορφωθούν από τις αντιδράσεις σύνθεσής τους, παρουσιάζονται στο Σχήμα 79α.

Πίνακας 13: Χημικές μετατοπίσεις ¹H-NMR, ¹³C-NMR και ⁵¹V-NMR σε D₂O των χηλικών συμπλόκων του V_c του βαναδίου(V) με τα καρβασιλατράνια.

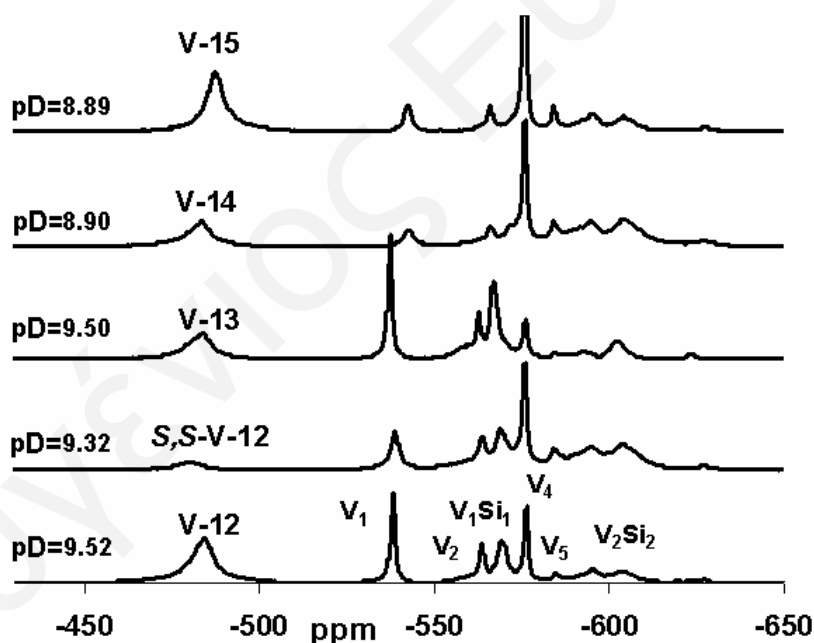
	<i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> -V-12	<i>R,S</i> -V-12/ <i>S,R</i> -V-12	<i>S,S</i> -/ <i>R,R</i> -V-13	<i>R,S</i> -V-13/ <i>S,R</i> -V-13	<i>R,S</i> -V-14/ <i>S,R</i> -V-14	V-15	V-21	<i>S,S</i> -V-21
C ₁ , H ₁ ^α	-	54.83, 3.14	-	53.98, 3.21	54.81, 3.18	79.80	54.07, 3.15	-
C ₂ , H ₂ ^α	-	18.63, 1.64	-	19.06, 1.79	19.29, 1.74	20.45	17.42, 1.64	-
C ₃ , H ₃ ^α	-	10.69	-	12.38	9.90	9.10	11.47, 0.89	-
C _{4,5} , H _{(4,5)α} , H _{(4,5)β} ^α	-	66.15, 2.15, 3.32	-	65.98, 2.13, 3.40	64.32, 2.32, 3.50	70.59, 2.79	66.15, 2.13, 3.39	2.4, 2.7
C _{6,7} , H _{6,7} ^α	-	76.34, 4.70	-	76.28, 4.69	80.87, 4.57	52.84, 4.03	76.30, 4.67	4.6
C _{8,9} , H _{(8,9)α} , H _{(8,9)β} ^α	-	20.56, 1.14	-	20.05, 1.12	67.88, 3.48-3.79	-	20.08, 1.05	-
<i>J</i> _{(4,5)α-(4,5)β} ^β	-	-	-	-	-	-	11.46	-
<i>J</i> _{6,7-(4,5)α} , <i>J</i> _{6,7-(4,5)β}	-	-	-	-	-	-	11.46, 2.69	-
<i>J</i> _{6,7-(8,9)α} , <i>J</i> _{6,7-(8,9)β} ^β	-	-	-	-	-	-	9.39 ^γ	-
⁵¹ V ^α	-481.0	-484.4	-484.0	-484.0	-483.7	-487.8	-484.0	-481.4

^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm, ^β H_i-H_j Σταθερές σύζευξης σε Hz, ^γ *J*_{6,7-(8,9)α} = *J*_{6,7-(8,9)β}

3.2.5.1 Φασματοσκοπία ^{51}V -NMR

Η αντίδραση των βαναδικών είτε άμεσα με τα υδατικά διαλύματα των καρβασιλατρανίων **12-15**, είτε με τα προϋδρολυμένα με CF_3COOH καρβασιλατράνια σε τιμές pD 8-10 οδηγεί στο σχηματισμό νέων συμπλόκων βαναδίου. Έξι και τέσσερις ημέρες για τη διαμόρφωση και υδρόλυση των διαλυμάτων απαιτούνται αντίστοιχα προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία. Τα διαλύματα, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία, έχουν την ίδια σύσταση όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR.

Στο Σχήμα 118 παρουσιάζονται τα φάσματα ^{51}V -NMR των υδατικών διαλυμάτων των βαναδικών με τα προ-υδρολυμένα καρβασιλατράνια **12-15** και *S,S*-**12** σε ισομοριακή αναλογία.

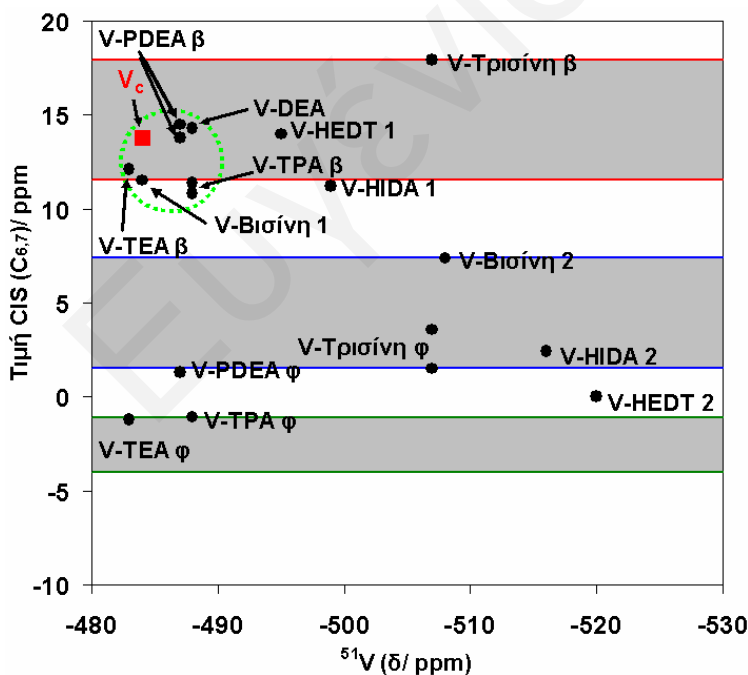


Σχήμα 118: Φάσματα ^{51}V -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) **12**, β) *S,S*-**12**, γ) **13**, δ) **14** και ε) **15** και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M . Οι τιμές pD των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD

Στα φάσματα διακρίνονται τέσσερις τουλάχιστον νέες κορυφές, εκτός από τις κορυφές που αντιστοιχούν στα ολιγομερή του βαναδίου (μονομερές V_1 , διμερές V_2 ,

τετραμερές V_4 και πενταμερές V_5), συμπεριλαμβανομένης της χηλικής ένωσης του βαναδίου [V_c (**V-12**, *S,S*-**V-12**, **V-13**, **V-14** και **V-15**)] με την αμινική αλκοόλη και τα βαναδοπυριτικά. Τα βαναδοπυριτικά έδωσαν μία κορυφή στα -569.1 ppm, η οποία ανήκει στο V_1Si_1 ($[O_3VOSiO(OH)R]^{3-}$) και ένα ζευγάρι πεπλατυσμένων κορυφών στα -599.4 και -603.8 ppm οι οποίες ανήκουν στο ολιγομερές V_2Si_2 .^[221] Οι χημικές μετατοπίσεις αυτών των κορυφών είναι πανομοιότυπες με αυτές που παρατηρούνται για τα υδατικά άλατα του πυριτίου που προέρχονται από την αντίδραση του μεταβαναδικού νατρίου και του μεταπυριτικού νατρίου σε pH 10.5. Σε αυτό το διάλυμα, το οργανοπυριτικό V_1Si_1 ($[O_3VOSiO(OH)_2]^{3-}$) έδωσε κορυφή στα -569 ppm και το V_2Si_2 μια ευρεία κορυφή στα -603 ppm.^[221]

Τα πενταενταγμένα μόρια των αμινικών διολών και τριολών στο βανάδιο, με αρνητικό φορτίο, σε υδατικά διαλύματα είναι πάρα πολύ καλά χαρακτηρισμένα. Στο Σχήμα 119 διακρίνεται το διάγραμμα των τιμών μετατόπισης CIS ($CIS = \delta_{\text{ενταγμένος υποκαταστάτης}} - \delta_{\text{ελεύθερος υποκαταστάτης}}$) για τα άτομα άνθρακα $C_{6,7}$ (άνθρακες δίπλα σε μια ομάδα υδροξυλίου) των αμινικών διϋδρόξυ και τριϋδρόξυ υποκαταστατών που βρίσκονται ενταγμένοι στα σύμπλοκα του βαναδίου (V), ως προς τη χημική μετατόπιση των συμπλόκων στη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR.^[230]



Σχήμα 119: Διάγραμμα των τιμών μετατόπισης

CIS για τα άτομα άνθρακα $C_{6,7}$ των συμπλόκων του βαναδίου (V), V-PDEA (β και φ), V-DEA, V-HEDT (1 και 2), V-TEA (β και φ), V-TPA (β και φ), V-HIDA (β και φ), V-Τρισίνη (β και φ), V-

Βισίνη (1 και 2) και V_c .

{όπου PDEA=(CH_2CH_2OH)₂N $CH_2CH(CH_3)OH$,

DEA=(CH_2CH_2OH)₂NH, TEA=(CH_2CH_2OH)₃N,

TPA=($CH_2CH(CH_3)OH$)₃N, HIDA=(CH_2COOH)₂N CH_2CH_2OH , Τρισίνη=(CH_2COOH)[C(CH_2OH)₃]NH,

Βισίνη=(CH_2CH_2OH)₂NCH₂COOH,

HEDT=(CH_2COOH)(CH_2CH_2OH)NCH₂CH₂N(CH_2COOH)₂,

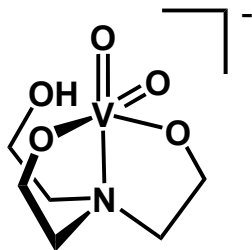
και V_c =Χηλικά σύμπλοκα του βαναδίου με τα σιλατράνια 12-

15 και το οργανικό μόριο 21}

Οι τιμές CIS περιγράφουν τις δομικές αλλαγές των μορίων και τις αντιδράσεις ανταλλαγής στα συγκεκριμένα σύμπλοκα και αποτελούν σημαντικό κριτήριο για τον καθορισμό της δομής του συμπλόκου που σχηματίζεται, λαμβάνοντας υπόψη τη φύση του άνθρακα και των ομάδων υποκατάστασης. Για παράδειγμα, τιμές CIS >10 ppm δείχνουν ισχυρή αλληλεπίδραση του βαναδίου με το οξυγόνο. Μικρότερες τιμές CIS στα 5 ppm, αντανακλούν αδύνατο συντονισμό και τιμές CIS γύρω στα 2 ppm δείχνουν ότι ο υποκαταστάτης δεν εντάσσεται στο βανάδιο.^[230]

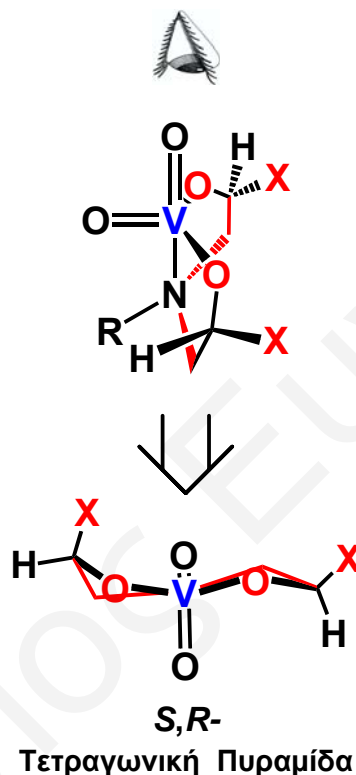
Τα σύμπλοκα του βαναδίου (V), που βρίσκονται στο διάγραμμα, χωρίζονται σε τρεις περιοχές με τιμές CIS από -4.0 μέχρι -1.1 ppm, 1.5 μέχρι 7.4 ppm και από 11.5 έως 17.9 ppm. Οι χαμηλότερες τιμές CIS αντικατοπτρίζουν την ύπαρξη ελεύθερης χηλικής ομάδας που δίνει τιμή CIS ~2 ppm. Οι τιμές πάνω από 11 ppm αντιπροσωπεύουν αμινικούς υδροξυλικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι προσδένονται ισχυρά στο βανάδιο, ενώ η κεντρική ομάδα μεταξύ 1.5 και 7.4 περιλαμβάνει σύμπλοκα που περιέχουν υποκαταστάτες με ελεύθερο χηλικό άκρο.

Τα σύμπλοκα **V-Βισίνη** 1, **V-PDEA** β, **V-DEA** και **V-TPA** β {όπου **Βισίνη**=(CH₂CH₂OH)₂NCH₂COOH, **PDEA**=(CH₂CH₂OH)₂NCH₂CH(CH₃)OH, **DEA**=(CH₂CH₂OH)₂NH και **TPA**=(CH₂CH(CH₃)OH)₃N} εμφανίζουν τιμές CIS από 11.4 μέχρι 14.3 ppm, γεγονός που φανερώνει ισχυρή ένταξη των υποκαταστατών στο βανάδιο. Στην ίδια περιοχή εμφανίζεται και η CIS τιμή του μορίου **21** (13.8 ppm), η οποία υπολογίστηκε με βάση τις τιμές μετατόπισης του ¹³C που προκαλούνται από το συντονισμό και συζητείται στη συνέχεια. Σύμφωνα με την Crans και τους συνεργάτες της, τα μόρια αυτά έχουν παρόμοια δομή με το πενταενταγμένο σύμπλοκο **V-TEA** β [**TEA**=(CH₂CH₂OH)₃N, CIS=12.1 ppm], το οποίο εμφανίζει δομή τριγωνικής διπυραμίδας με ένα χηλικό υποκαταστάτη ελεύθερο (Σχήμα 120).^[230]



Σχήμα 120: Δομή του συμπλόκου **V-TEA**

Τα σύμπλοκα αυτά δίνουν κορυφές στη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR σε μία πολύ στενή περιοχή μεταξύ -478 και -487 ppm.^[89, 230-233] Επομένως, οι κορυφές στα -481.0, -484.0, -483.7, -487.8 και -484.4 ppm (Σχήμα 118) ανήκουν στα πενταενταγμένα σύμπλοκα του βαναδίου με τις χηλικές δίοξο υδροξυλικές αμίνες, **V-12**, **V-13**, **V-14**, **V-15** και *S,S*-**V-12** (Σχήμα 121), αντίστοιχα, όπως επιβεβαιώθηκε με τα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{51}V - 1D και 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY-NMR.



- | | |
|-----------|--|
| 12 | X = -CH ₃ , R = -CH ₂ (CH ₂) ₂ Si(O) ₃ |
| 13 | X = -CH ₃ , R = -CH ₂ (CH ₂) ₂ Si(O) ₂ CH ₃ |
| 14 | X = -CH ₂ OH, R = -CH ₂ (CH ₂) ₂ Si(O) ₃ |
| 15 | X = -H, R = -CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(O) ₃ |
| 21 | X = -CH ₃ , R = -CH ₂ CH ₂ CH ₃ |

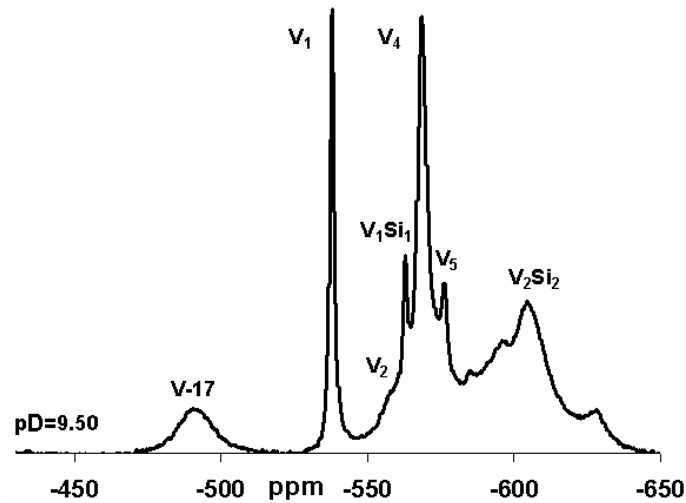
Σχήμα 121: Προτεινόμενη δομή (κάτοψη, τετραγωνική πυραμίδα /διαμόρφωση *S,R*-) των διαλυμάτων των χηλικών ενώσεων *Vc* με βάση τα πειραματικά δεδομένα από τα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{51}V - 1D και 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY-NMR

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει από τα φάσματα αυτά είναι η διαφορά μεταξύ της χημικής μετατόπισης του συμπλόκου του βαναδίου με το μείγμα των ισομερών του μορίου **V-12** και του οπτικού ισομερούς *S,S*-**V-12**. Συγκεκριμένα, η

κορυφή του *S,S*-**V-12** (-484.4 ppm) είναι -3.4 ppm μετατοπισμένη σε χαμηλότερο πεδίο σε σύγκριση με τη κορυφή του **V-12** (-481.0). Με βάση τα φάσματα ¹H- και ¹³C-NMR (που περιγράφονται κατωτέρω λεπτομερώς), φαίνεται ότι το ισομερές *S,R*-**V-12** αποτελεί περίπου το 94% του **V-12**. Για να μελετηθεί περαιτέρω αυτή η διαφορά στη χημική μετατόπιση, μελετήθηκαν τα φάσματα ⁵¹V-NMR των υδατικών διαλυμάτων των βαναδικών με τους υποκαταστάτες **21** και *S,S*-**21**. Οι δύο νέοι υποκαταστάτες δεν περιλαμβάνουν το πυρίτιο, αλλά διαθέτουν τις ίδιες χηλικές ομάδες όπως τα μόρια **12** και *S,S*-**12**. Οι κορυφές των πενταενταγμένων συμπλόκων του βαναδίου με τις χηλικές διόξο υδροξυλικές αμίνες **V-21** (κυρίως το *R,S*-**V-21** ισομερές) και *S,S*-**V-21** εμφανίζονται στα -484.0 και -481.4 ppm, επιδεικνύοντας παρόμοια συμπεριφορά με τα μόρια **V-12** και *S,S*-**V-12**. Η χημική διαφορά στη μετατόπιση οφείλεται πιθανώς στις δομικές διαφορές μεταξύ των δύο μορίων, ως αποτέλεσμα των διαφορετικών θέσεων των μεθυλομάδων στα ισομερή (Σχήμα 121).

Με φασματοσκοπία ⁵¹V-NMR μελετήθηκαν και τα σύμπλοκα του βαναδίου (V) με τις πυριτικές αμινοαλκοόλες **17**, **19** και **20**. Σε υδατικά διαλύματα τα βαναδικά αντιδρούν εύκολα με πολυπυρηνικούς υποκατάστατες, όπως είναι τα μόρια **17**, **19** και **20**, σχηματίζοντας πολύ σταθερά σύμπλοκα. [89, 90, 231, 234-236] Η σταθερότητα των μορίων αυτών εξαρτάται από τον υποκαταστάτη, τις συνθήκες συμπλοκοποίησης και ειδικότερα το pH.

Στο Σχήμα 122 διακρίνεται το φάσμα ⁵¹V-NMR του μορίου **V-17** σε υδατικό διάλυμα της πυριτικής αμινοαλκοόλης **17** και του μεταβαναδικού νατρίου σε ισομοριακή ποσότητα στο βέλτιστο pD (pD_{opt}=9.50).



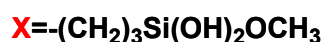
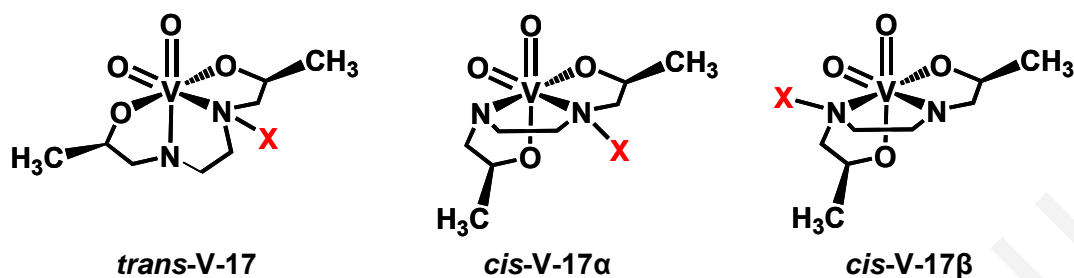
Σχήμα 122: Φάσμα ^{51}V -NMR του μορίου **17** σε 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$ με NaOD

Σύμφωνα με το φάσμα η πυριτική αμινοαλκοόλη **17** σχηματίζει εύκολα σύμπλοκο με τα βαναδικά σε υδατικό διάλυμα. Στο φάσμα διακρίνονται τα ολιγομερή του βαναδίου (μονομερές V_1 , διμερές V_2 , τετραμερές V_4 και πενταμερές V_5) και τουλάχιστο τέσσερις νέες κορυφές συμπεριλαμβανομένης της χηλικής ένωσης του βαναδίου (**V-17**) με την αμινική αλκοόλη και τα βαναδοπυριτικά.

Οι χημικές μετατοπίσεις των νέων κορυφών είναι διαφορετικές από τις κορυφές των ολιγομερών του βαναδίου^[237, 238] και των άκυκλων και κυκλικών εστέρων του βαναδίου (Σχήμα 25).^[81, 82, 239, 240] Οι διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις των νέων κορυφών με τις μετατοπίσεις των ολιγομερών του βαναδίου (-530 έως -580 ppm) και των κυκλικών και ακυκλικών εστέρων (-510 έως -540 ppm), δείχνουν ότι πρόκειται για μόρια, η δομή των οποίων διαφέρει από τη δομή των εστέρων και των ολιγομερών του βαναδίου.

Τα βαναδοπυριτικά έδωσαν μία κορυφή στα -562.9 ppm, η οποία ανήκει στο V_1Si_1 ($[\text{O}_3\text{VOSiO}(\text{OH})\text{R}]^{3-}$) και μια ομάδα πεπλατυσμένων κορυφών στα -584.1, -595.9, -604.5 και -628.2 ppm, οι οποίες ανήκουν στα βαναδοπυριτικά όπως το V_2Si_2 .^[221] Τα εξαενταγμένα σύμπλοκα του βαναδίου με αμινικές διόλες και τριόλες, δίνουν κορυφές στο ^{51}V -NMR σε μία περιοχή μεταξύ -493 και -521 ppm.^[89, 230] Επομένως η

πεπλατυσμένη κορυφή στα -493.8 ppm (Σχήμα 122) ανήκει στο εξαενταγμένο διόξο σύμπλοκο του βαναδίου **V-17** με τις χηλικές υδροξυλικές αμίνες (Σχήμα 123).

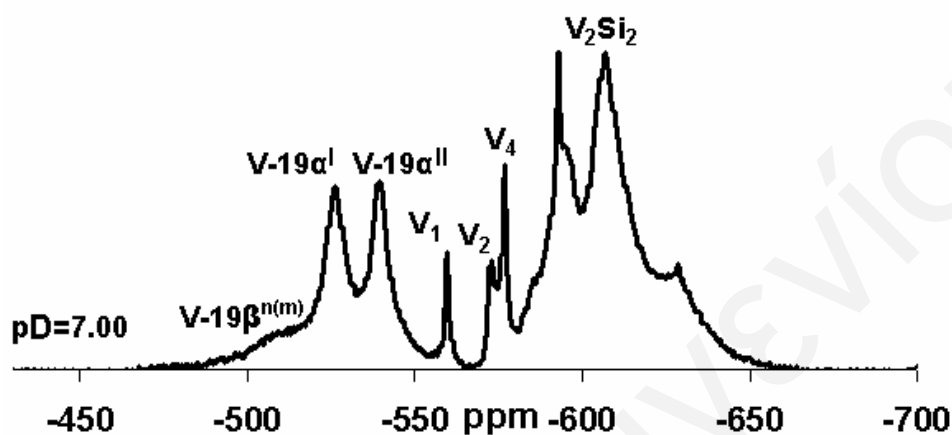


Σχήμα 123: Προτεινόμενες *trans*- και *cis*- δομές της χηλικής ένωσης **V-17**

Στο φάσμα $^{51}\text{V-NMR}$ η χηλική ένωση του βαναδίου (**V-17**) με την αμινική αλκοόλη εμφανίζει μια διευρυμένη κορυφή στα -493.8 ppm. Η χημική μετατόπιση της κορυφής αυτής είναι πανομοιότυπη με αυτή που παρατηρήθηκε για το σύμπλοκο V-EDDE {EDDE=[HO(CH₂)₂]HN(CH₂)₂NH[(CH₂)₂OH]}.^[230] Σύμφωνα με τους Crans και Shin, το μόριο V-EDDE ανήκει στη κατηγορία των εξαενταγμένων διόξο συμπλόκων του βαναδίου με οκταεδρική γεωμετρία. Το μόριο αυτό εμφανίζει κορυφή στα -493 ppm στο $^{51}\text{V-NMR}$ η οποία οφείλεται στην ένταξη του χηλικού υποκαταστάτη EDDE (N,N'-δισ(2-υδροξυαιθυλο)-αιθυλαμινοδιαμίνη) μέσω του αμινικού αζώτου και των υδροξυλίων, με πολύ μικρή χηλική σταθερότητα (0.2, pH=9.01), ενώ τη σφαίρα ένταξης συμπληρώνουν δύο όξο ομάδες.^[230]

Με βάση τα δεδομένα αυτά, το μόριο **V-17** παρουσιάζει οκταεδρική δομή όπου η πυριτική αμινοαλκόλη **17** εντάσσεται στο βανάδιο μέσω των αμινικών αζώτων και των υδροξυλίων με τρεις πιθανές διαμορφώσεις που οφείλονται στην *trans*- και *cis*-ισομέρεια (Σχήμα 123). Λόγω της γρήγορης ανταλλαγής μεταξύ των ισομερών στο υδατικό διάλυμα, οι τρεις διαμορφώσεις δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους στη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$ με αποτέλεσμα να παίρνουμε μια πλατιά κορυφή. Η υδρολυτική σταθερότητα του συμπλόκου αυτού είναι επίσης πολύ μικρή (6.8, $\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$).

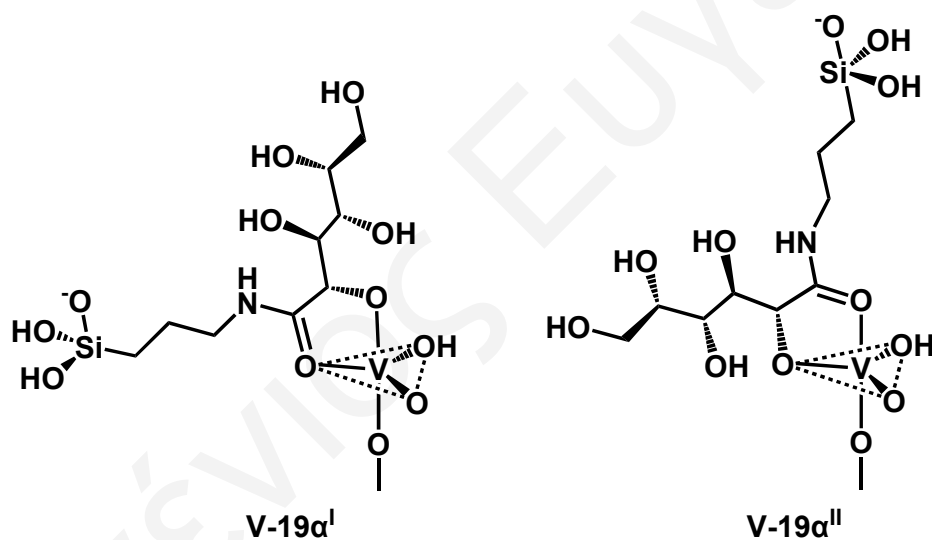
Αντίθετα με το μόριο **V-17**, το **V-19** παρουσιάζει κορυφές στη περιοχή των κυκλικών και ακυκλικών εστέρων (Σχήμα 25), εκτός από τις κορυφές των oligομερών του βαναδίου. Στο Σχήμα 124 διακρίνεται το φάσμα $^{51}\text{V-NMR}$ του μορίου **V-19** σε υδατικό διάλυμα της πυριτικής αμιδοαλκοόλης **19** και του μεταβαναδικού νατρίου σε ισομοριακή αναλογία στο βέλτιστο pD ($\text{pD}_{\text{opt}}=7.00$).



Σχήμα 124: Φάσμα $^{51}\text{V-NMR}$ του μορίου **19** σε 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=7.00$ με NaOD

Στο φάσμα διακρίνονται τα oligομερή του βαναδίου (μονομερές V_1 , διμερές V_2 και τετραμερές V_4) και τουλάχιστο έξι καινούργιες κορυφές, δύο από τις οποίες αντιστοιχούν στις χηλικές ενώσεις του βαναδίου (**V-19**) με το αμιδικό οξυγόνο και το γειτονικό υδροξύλιο, μία στους κυκλικούς εστέρες του βαναδίου **V-19β^{n(m)}** ($n=1-4$ και $m=I$ ή II) και τρεις στα βαναδοπυριτικά, τα οποία έδωσαν μια ομάδα πεπλατυσμένων κορυφών στα -592.8 , -606.8 , και -628.5 ppm που ανήκουν στο oligομερές V_2Si_2 .^[221] Όπως παρατηρείται, οι νέες κορυφές των χηλικών ενώσεων του βαναδίου εμφανίζονται σε παρόμοιες χημικές μετατοπίσεις με τις κορυφές των κυκλικών εστέρων του βαναδίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κυκλικοί εστέρες του βαναδίου με την αιθυλενό γλυκόλη και την 2,3-βουτανοδιόλη σχηματίζουν πενταεταγμένα σύμπλοκα του βαναδίου και εμφανίζουν κορυφές στο $^{51}\text{V-NMR}$ στα -521.7 και -525.6 ppm αντίστοιχα σε $\text{pD}=7.5$.^[82] Αντικατάσταση της αιθυλενό γλυκόλης και της 2,3-βουτανοδιόλης με την 1,2-προπανοδιόλη έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται δύο κορυφές στη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$ γύρω στα -522 ppm. Η

εμφάνιση των δύο κορυφών οφείλεται στο γεγονός ότι η 1,2-προπανεδιόλη είναι ασύμμετρο μόριο, με αποτέλεσμα η ένταξη στο βανάδιο να γίνεται με δύο τρόπους: α) με τη μεθυλική ομάδα να βρίσκεται στο οξυγόνο το οποίο εντάσσεται αξονικά στο βανάδιο και β) με τη μεθυλική ομάδα να βρίσκεται στο οξυγόνο το οποίο εντάσσεται στο ισημερινό επίπεδο της τριγωνικής διπυραμίδας του βαναδικού συμπλόκου.^[82] Επομένως οι κορυφές στα -526.2 και -539.3 ppm, στο φάσμα ^{51}V NMR του μορίου **V-19** (Σχήμα 124) ανήκουν στους κυκλικούς εστέρες **V-19a^I** και **V-19a^{II}**, αντίστοιχα. Η ένταξη στο βανάδιο γίνεται μέσω του οξυγόνου της πολυϋδρόξυ ομάδας και μέσω του γειτονικού οξυγόνου της αμιδομάδας της πυριτικής αμιδοαλκοόλης **19** όπως υποστηρίζεται από τη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR. Στο ισομερές **V-19a^I** το αμιδικό οξυγόνο βρίσκεται στο ισημερινό επίπεδο της τριγωνικής διπυραμιδικής δομής και στο ισομερές **V-19a^{II}** βρίσκεται σε αξονική θέση (Σχήμα 125).



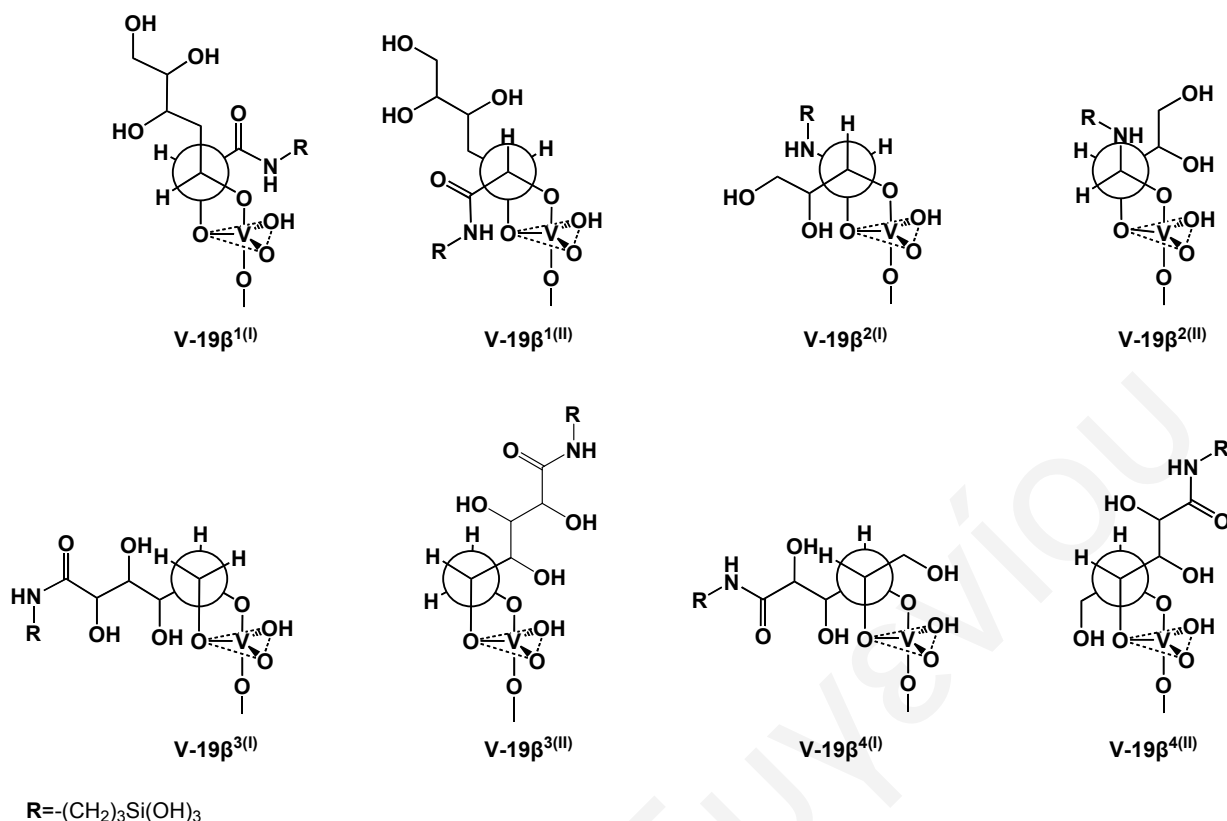
Σχήμα 125: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων **V-19a^I** και **V-19a^{II}**

Συγκρίνοντας τα φάσματα ^{51}V -NMR των μορίων **V-19** (Σχήμα 124) και **V-20** που αναφέρεται στη συνέχεια (Σχήμα 127), παρατηρείται ότι οι κορυφές στα -526.2 και -539.3 ppm που οφείλονται στο μόριο **V-19**, εξαφανίζονται από το φάσμα του μορίου **V-20**, ενώ εμφανίζεται μια καινούργια κορυφή στα -486.0 ppm. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην αντικατάσταση της αμιδομάδας του μορίου **19** με την αμινομάδα στο μόριο **20**, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του συμπλόκου **V-20a**. Η αλλαγή αυτή επιβεβαιώνει τις δομές των κυκλικών εστέρων **V-19a^I** και **V-19a^{II}** και δείχνει

καθαρά ότι η ένταξη στα μόρια αυτά γίνεται μέσω του οξυγόνου της αμιδομάδας και του γειτονικού υδροξυλίου.

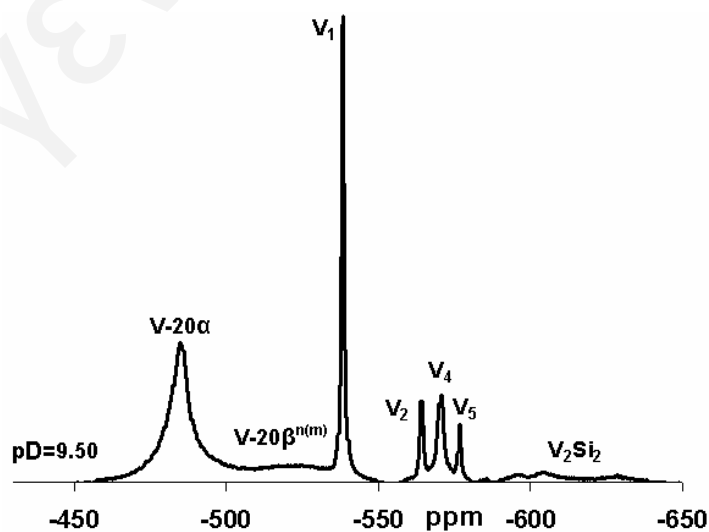
Η μεγαλύτερη διαφορά στη χημική μετατόπιση μεταξύ των κορυφών των κυκλικών εστέρων **V-19a^I** και **V-19a^{II}** (13 ppm) σε σχέση με τη διαφορά της χημικής μετατόπισης μεταξύ των κορυφών του κυκλικού εστέρα της 1,2-προπανοδιόλης^[82] (~6 ppm) οφείλεται στη μεγαλύτερη ασυμμετρία που παρουσιάζει η πυριτική αμινοαλκοόλη **19** σε σχέση με τη 1,2-προπανοδιόλη.

Η πεπλατυσμένη κορυφή στο φάσμα ⁵¹V-NMR των συμπλόκων **V-19β^{n(m)}** (n=1-4 και m=I ή II), στα -522.3 ppm (Σχήμα 124) είναι αποτέλεσμα της παρουσίας διαφορετικών πενταενταγμένων κυκλικών εστέρων του βαναδίου (Σχήμα 126) με τα ελεύθερα υδροξύλια της πυριτικής αμινοαλκοόλης **19**, όπως αναμένεται από τις ποτενσιομετρικές μελέτες που έγιναν σε γραμμικές πολυαλκοόλες.^[241] Εκεί τα κέντρα βαναδίου (V) παρουσιάζουν γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας. Στην πραγματικότητα, εκτεταμένες μελέτες της συμπλοκοποίησης του βαναδίου με διόλες,^[82, 236] τριόλες,^[236] δικαρβοξυλικά οξέα και υδροξυοξέα,^[86] με φασματοσκοπία ⁵¹V-NMR έδειξαν ότι τα πενταενταγμένα κέντρα του βαναδίου (V) εμφανίζονται από τα -500 έως -530 ppm, ενώ τα οκταεδρικά κέντρα εμφανίζονται από τα -535 μέχρι τα -545 ppm. Το μεγάλο εύρος των μετατοπίσεων των πενταενταγμένων μορίων είναι αποτέλεσμα των διαφόρων συνδυασμών συντονισμού, όπως οι συνδυασμοί κυκλικών και μη κυκλικών μονομερών και διμερών με αναλογία μετάλλου υποκαταστάτη 1:1 και 1:2 με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας και οι συνδυασμοί τριγωνικών διπυραμιδικών κέντρων με τα οκταεδρικά ή τετραεδρικά κέντρα στα διπυρηνικά σύμπλοκα.^[82, 86, 236] Μπορεί, επίσης, να προκύψει από τη σύνδεση των ετεροατόμων^[242], όπως τα άζωτα των αμινομάδων^[236], ή από τις κάμψεις των δομών ως αποτέλεσμα των μικρών δακτυλίων και του όγκου των υποκαταστατών.^[242]



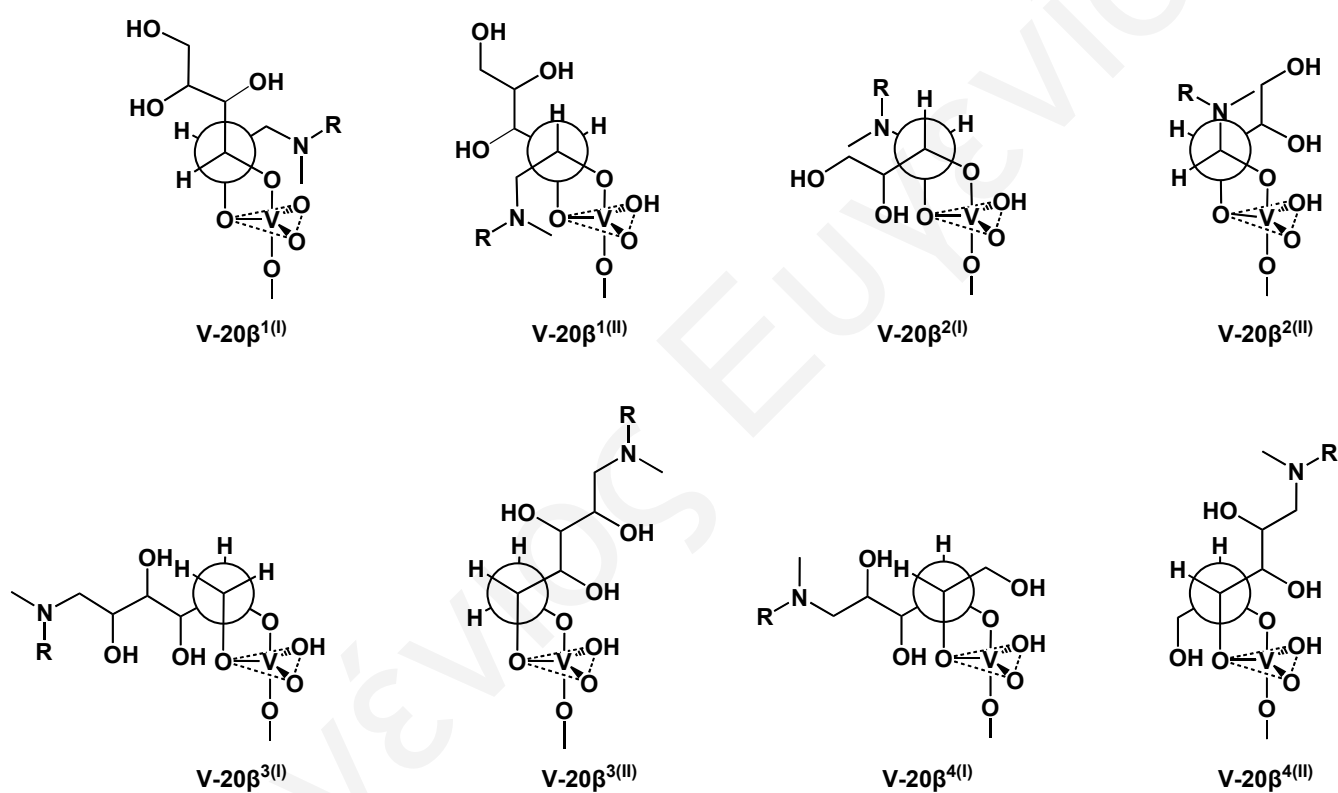
Σχήμα 126: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων $V-19\beta^{n(m)}$ ($n=1-4$ και $m=I$ ή II)

Στη περίπτωση του μορίου **V-20** η αμιδομάδα αντικαθίσταται με μια αμινομάδα. Στο Σχήμα 127 διακρίνεται το φάσμα $^{51}\text{V-NMR}$ του μορίου **V-20** σε υδατικό διάλυμα της πυριτικής αμινοαλκοόλης **20** παρουσία μεταβαναδικού νατρίου σε ισομοριακή αναλογία στο βέλτιστο pD ($\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$).



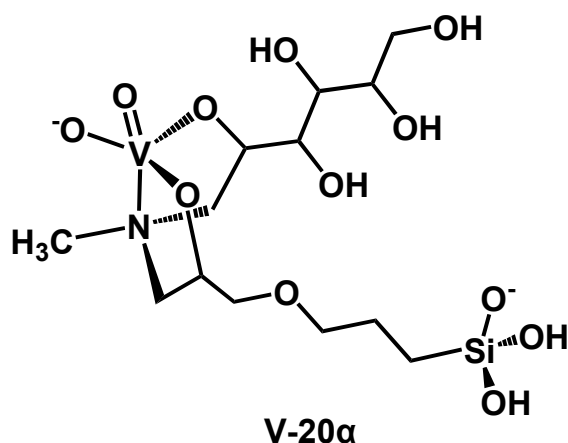
Σχήμα 127: Φάσματα $^{51}\text{V-NMR}$ του μορίου **20** παρουσία 0.05 M NaVO_3 σε D_2O . Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο $\text{pD}_{\text{opt}}=9.50$ με NaOD

Στο φάσμα του μορίου **V-20**, εμφανίζονται οι κορυφές των ολιγομερών του βαναδίου (μονομερές V_1 , διμερές V_2 και τετραμερές V_4) και των βαναδοπυριτικών, τα οποία έδωσαν μια ομάδα πεπλατυσμένων κορυφών στα -592.9, -605.1, και -631.0 ppm οι οποίες ανήκουν στο ολιγομερές V_2Si_2 .^[221] Επιπλέον, παρατηρείται η ύπαρξη της πεπλατυσμένης κορυφής των κυκλικών εστέρων του βαναδίου **V-20β^{n(m)}** ($n=1-4$ και $m=I$ ή II) στα -522.4 ppm ως αποτέλεσμα των διαφορετικών πενταενταγμένων κυκλικών εστέρων του βαναδίου με τα ελεύθερα υδροξύλια της πυριτικής αμινοαλκοόλης **20** (Σχήμα 128).^[82]



Σχήμα 128: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων **V-20β^{n(m)}** ($n=1-4$ και $m=I$ ή II)

Η κορυφή στα -486.0 ppm, στο φάσμα του μορίου **V-20**, αντιστοιχεί στο πενταενταγμένο σύμπλοκο του βαναδίου με τις χηλικές δίοξο υδροξυλικές αμίνες **V-20a** (Σχήμα 129).^[89, 230-233]



Σχήμα 129: Προτεινόμενη δομή του μορίου V-20α

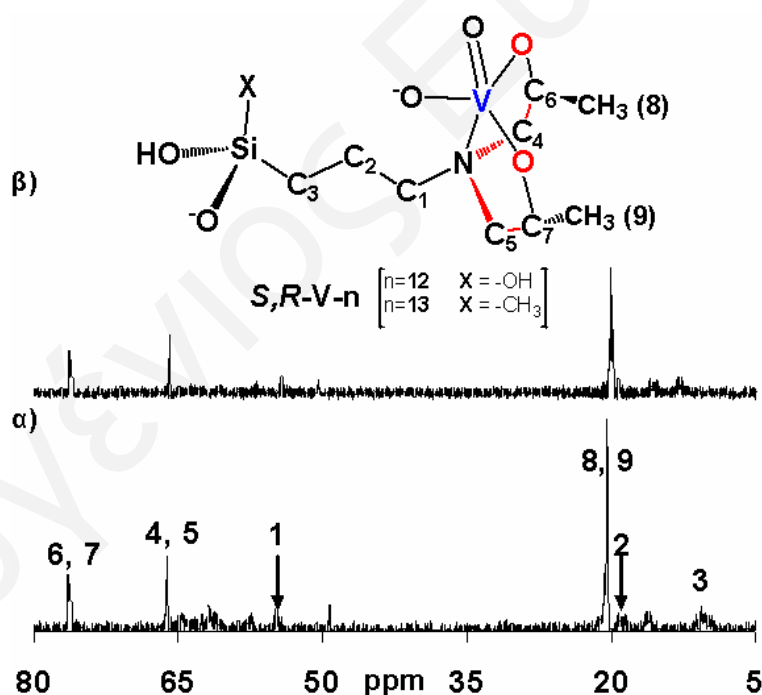
Η μελέτη του συμπλόκου V-18 σε υδατικό διάλυμα δεν είναι εφικτή διότι κατά την αντίδραση συμπλοκοποίησης της πυριτικής αμινοαλκοόλης **18** με τα βαναδικά ανάγεται το βανάδιο (V) σε βανάδιο (IV) [Το διάλυμα απέκτησε πράσινο σκούρο χρώμα που είναι ενδεικτικό της ύπαρξης του παραμαγνητικού βαναδίου (IV) στο διάλυμα] και οξειδώνεται ο υποκαταστάτης, πιθανώς λόγω της παρουσίας του διπλού δεσμού στο μόριο.

3.2.5.2 Φασματοσκοπία ^{13}C -NMR

Οι δομές των χηλικών ενώσεων του βαναδίου (Vc) στο διάλυμα, οι οποίες προέκυψαν από την αντίδραση με τα σιλατράνια **12-15** και **21** και με τα βαναδικά (V-**12**, V-**13**, V-**14**, V-**15** και V-**21** αντίστοιχα) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ^{13}C - και ^1H -NMR σε pH~9. Οι χημικές μετατοπίσεις των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου και η ταυτοποίηση των κορυφών των φασμάτων ^{13}C -και ^1H -NMR φαίνονται στον πίνακα 13. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια των 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY, 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY και 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC-NMR, όπου διακρίνεται ο συσχετισμός των πρωτονίων με τους άνθρακες. Τα φάσματα έδωσαν αρκετές κορυφές ως αποτέλεσμα της παρουσίας στο διάλυμα πολλών ενώσεων με παρόμοια δομή που προκύπτουν από την υδρόλυση των σιλατρανίων καθώς επίσης και από τη συμπλοκοποίηση των υδρολυμένων σιλατρανίων με τα βαναδικά. Τα φάσματα ^1H -

και $^{13}\text{C-NMR}$ των βαναδικών με τα προϋδρολυμένα σιλατράνια εμφάνισαν επίσης κορυφές που οφείλονται στην ελεύθερη ομάδα ατρανίου, στην ατρανική ομάδα που βρίσκεται ενταγμένη στο πυρίτιο και στην ατρανική ομάδα η οποία βρίσκεται ενταγμένη στο βανάδιο.

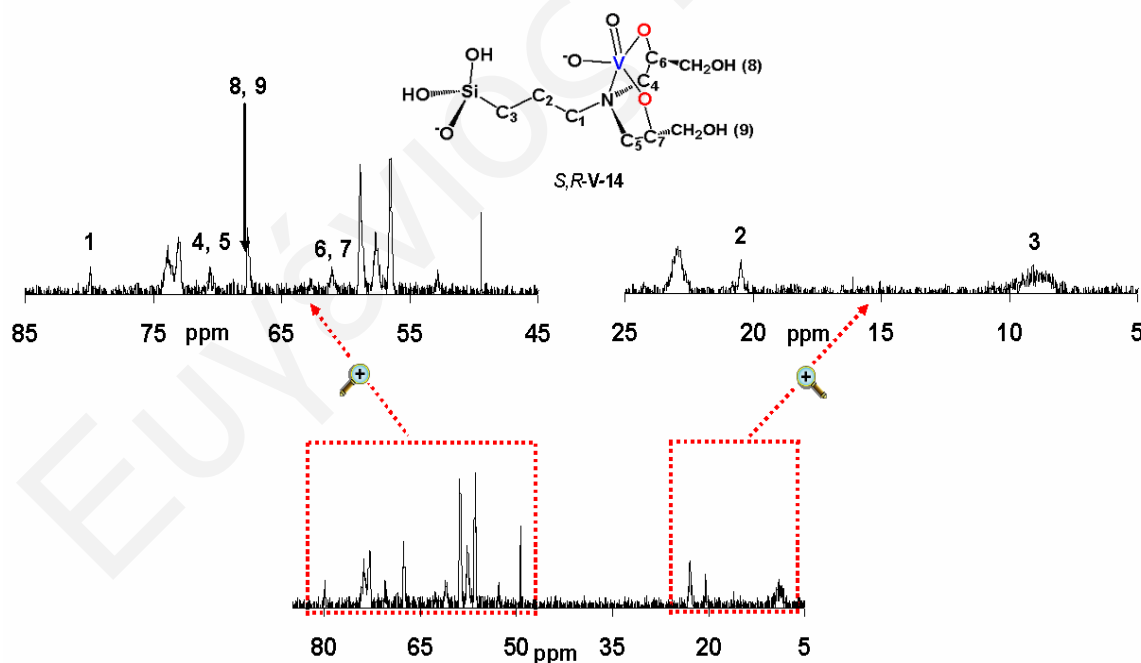
Στο Σχήμα 130α, φαίνεται το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **V-12**, όπου διακρίνονται έξι κορυφές των ισομερών *R,S-V-12*/*S,R-V-12* (Πίνακας 13). Τρεις από τις κορυφές εμφανίζονται στα 54.83, 18.63 και 10.69 ppm και οφείλονται στους άνθρακες C_1 , C_2 και C_3 αντίστοιχα της ομάδας Si-C-C-C-N ενώ οι υπόλοιπες κορυφές των ανθράκων $\text{C}_{4,5}$, $\text{C}_{6,7}$ και $\text{C}_{8,9}$ της ομάδας $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$ εμφανίζονται στα 66.15, 76.34 και 20.56 ppm αντίστοιχα. Το αντίστοιχο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του συμπλόκου **V-13** (Σχήμα 130β, Πίνακας 13) έδωσε τις αντίστοιχες κορυφές των ανθράκων C_1 , C_2 , C_3 , $\text{C}_{4,5}$ και $\text{C}_{6,7}$ στα 54.98, 19.06, 12.38, 65.98, 76.28 και 20.05 ppm αντίστοιχα.



Σχήμα 130: Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) **12** ($pD_{\text{opt}}=9.52$) και β) **13** ($pD_{\text{opt}}=9.50$) και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $pD_{\text{opt}}=9.52$. Τα pD_s των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD

Με την αντίδραση του μορίου **12** με το βανάδιο παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών των ανθράκων C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9} κατά ~ 1– ~ 9 ppm. Η σημαντική αυτή μετατόπιση των ανθράκων της ομάδας N[CH₂CH(CH₃)OH]₂ δείχνει την ένταξη του χηλικού υποκαταστάτη στο βανάδιο. Η διεύρυνση των κορυφών των ανθράκων του **V-12** οφείλεται στα διάφορα μόρια που σχηματίζονται λόγω υδρόλυσης. Το μόριο **13** δεν είναι διαλυτό σε υδατικό διάλυμα, ώστε να γίνει σύγκριση των φασμάτων πριν και μετά την αντίδραση με το βανάδιο. Σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων του μορίου **V-13** με αυτές του συμπλόκου **V-12** έδειξε ότι οι χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων των δυο μορίων είναι παραπλήσιες. Με βάση τα δεδομένα αυτά, το μόριο **13** εντάσσεται στο βανάδιο με το χηλικό υποκαταστάτη N[CH₂CH(CH₃)OH]₂.

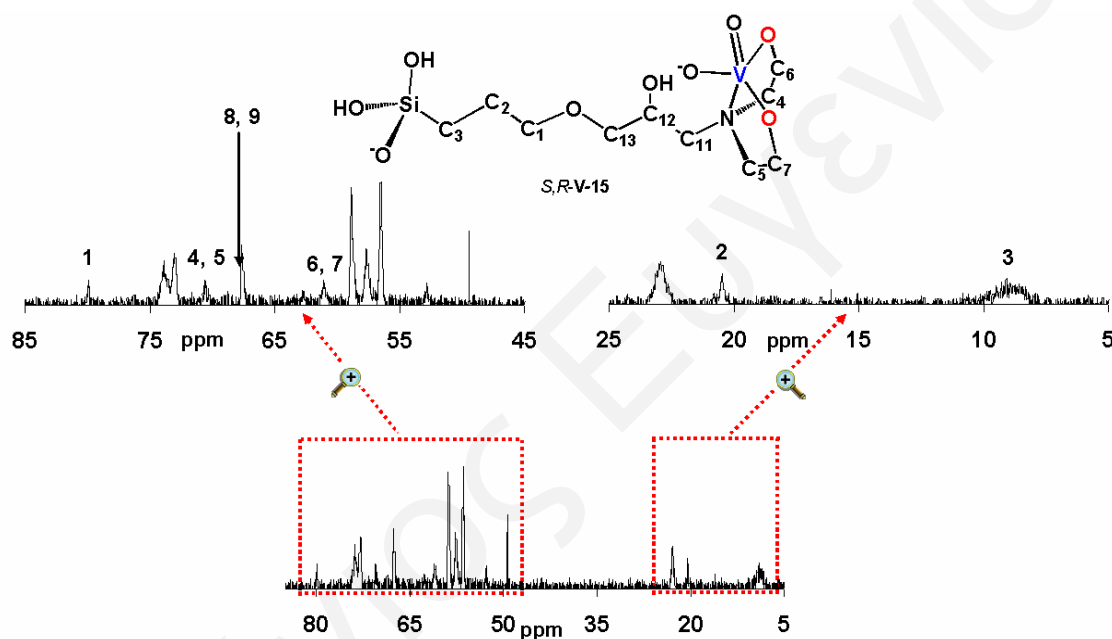
Η φασματοσκοπία ¹³C-NMR του συμπλόκου **V-14** (Σχήμα 131, Πίνακας 13) έδωσε, επίσης, έξι κορυφές που αντιστοιχούν στα ισομερή *R,S-V-14*/*S,R-V-14*. Οι κορυφές στα 54.81, 19.29 και 9.90 ppm οφείλονται στους άνθρακες C₁, C₂ και C₃ αντίστοιχα και οι κορυφές στα 64.32, 80.87 και 67.80 ppm οφείλονται στους άνθρακες C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9}.



Σχήμα 131: Φάσμα ¹³C-NMR του προϋδρολυμένου μορίου **14** και 0.05 M NaVO₃ σε D₂O παρουσία CF₃COOH 0.05 M σε pD_{opt}=8.90. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Κατά τη συμπλοκοποίηση του μορίου **14** με το βανάδιο οι κορυφές των ανθράκων C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9} μετατοπίζονται κατά ~ 2– ~ 20 ppm. Η μετατόπιση αυτή υποδηλώνει την ένταξη του συμπλόκου **14** στο βανάδιο μέσω της χηλικής ομάδας N[CH₂CH(CH₃)OH]₂.

Το φάσμα ¹³C-NMR του συμπλόκου **V-15** (Σχήμα 132, Πίνακας 13) εμφανίζει τις κορυφές των ανθράκων C₁, C₂, C₃, C_{4,5} και C_{6,7} στα 79.80, 20.45, 9.10, 70.59 και 52.84 ppm αντίστοιχα.

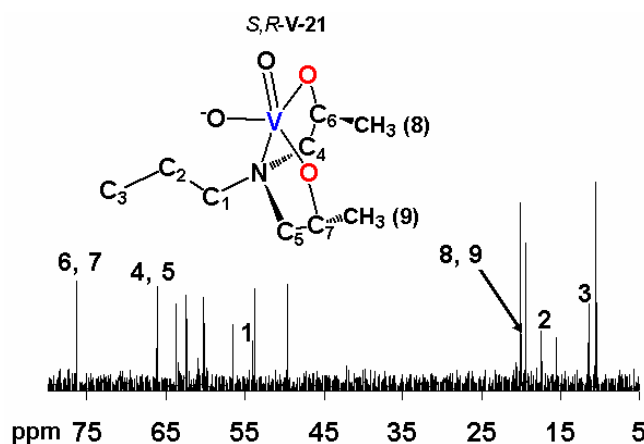


Σχήμα 132: Φάσμα ¹³C-NMR του προϋδρολυμένου μορίου **15** και 0.05 M NaVO₃ σε D₂O παρουσία CF₃COOH 0.05 M σε $pD_{opt}=8.89$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Η μετατόπιση που παρατηρείται στις κορυφές των ανθράκων C_{4,5} και C_{6,7} κατά την ένταξη του μορίου **15** στο βανάδιο είναι ~ 4– ~10 ppm. Η διαφορά στη μετατόπιση δείχνει την ένταξη του χηλικού υποκαταστάτη N[CH₂CH₂OH]₂ στο βανάδιο.

Στο Σχήμα 133 φαίνεται το φάσμα ¹³C-NMR του συμπλόκου **V-21**, όπου διακρίνονται οι κορυφές του χηλικού συμπλόκου μαζί με τις κορυφές του οργανικού μορίου **21** που δεν αντέδρασε με το βανάδιο. Οι κορυφές στα 54.07, 17.42 και 11.47 ppm οφείλονται στους άνθρακες C₁, C₂ και C₃ αντίστοιχα της ομάδας C-C-C-N και οι

κορυφές στα 66.15, 76.30 και 20.08 ppm οφείλονται στους άνθρακες C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9}.



Σχήμα 133: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του οργανικού μορίου **21** και 0.05 M NaVO₃ σε D₂O σε $pD_{\text{opt}}=8.90$.

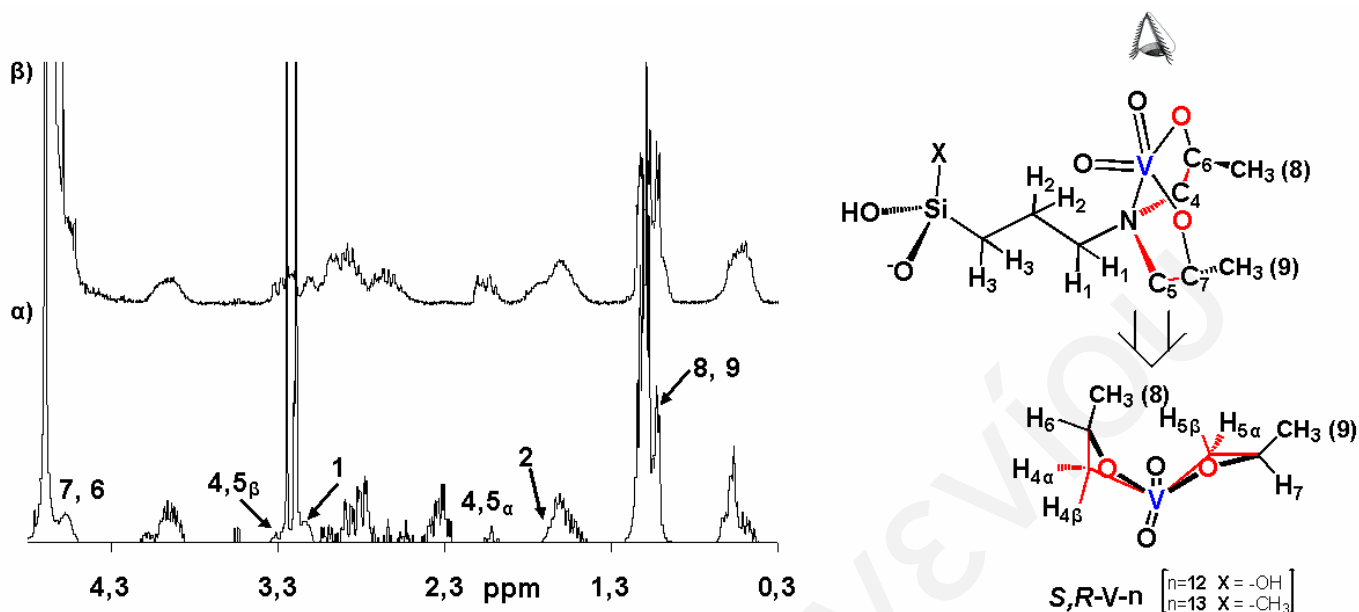
Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Η αντίδραση του οργανικού μορίου **21** με το βανάδιο έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστούν οι κορυφές των ανθράκων C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9} κατά ~ 0.5 – ~14 ppm, ένδειξη ότι το μόριο **21** εντάσσεται στο βανάδιο με τη χηλική ομάδα N[CH₂CH(CH₃)OH]₂.

3.2.5.3 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου **V-12** (Σχήμα 134α, Πίνακας 13), είναι αρκετά πολύπλοκο λόγω της αλληλεπικάλυψης των κορυφών. Εκτός από τις κορυφές της ελεύθερης και της ενταγμένης στο πυρίτιο ατρανικής ομάδας εμφανίζονται και νέες κορυφές που οφείλονται στο σύμπλοκο **V-12**. Οι κορυφές στα 3.14 και 1.64 ppm οφείλονται στα πρωτόνια H₁ και H₂ της ομάδα Si-C-C-C-N, ενώ το πρωτόνιο H₃ δεν μπορεί να διακριθεί λόγω της πολυπλοκότητας των φασμάτων. Στα 2.15, 3.32, 4.70 και 1.14 ppm εμφανίζονται οι κορυφές των πρωτονίων H_{(4,5)α}, H_{(4,5)β}, H_{6,7} και H_{(8,9)α}/H_{(8,9)β} αντίστοιχα, της χηλικής ομάδας N[CH₂CH(CH₃)OH]₂ με την οποία γίνεται η ένταξη στο βανάδιο. Η συμπλοκοποίηση του μορίου **12** με το βανάδιο έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των κορυφών των πρωτονίων H_{(4,5)α}, H_{(4,5)β}, H_{6,7} και

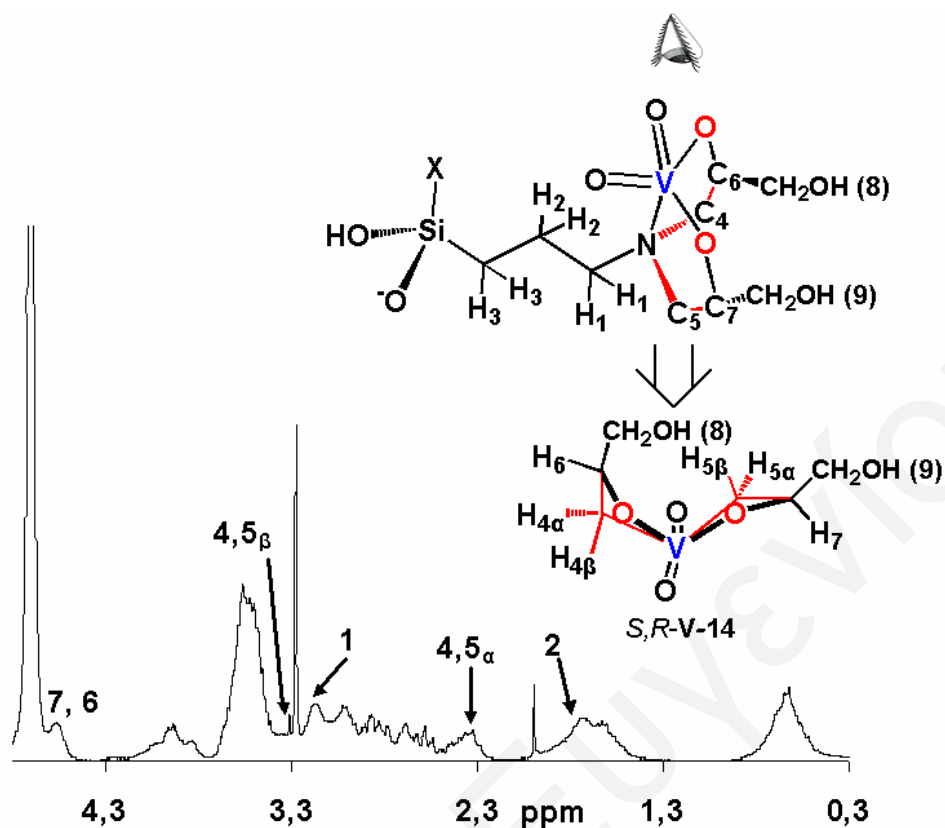
$H_{(8,9)\alpha}/H_{(8,9)\beta}$ της χηλικής ομάδας κατά $\sim 0.3 - \sim 0.5$ ppm, ενδεικτικό της ένταξης της ομάδας $N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$ στο βανάδιο.



Σχήμα 134: Φάσματα 1H -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) **12** ($pD_{opt}=9.52$) και β) **13** ($pD_{opt}=9.50$) και $0.05 M NaVO_3$ σε D_2O παρουσία CF_3COOH $0.05 M$ σε $pD_{opt}=9.52$. Τα pDs των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με $NaOD$

Στο Σχήμα 134β φαίνεται το φάσμα 1H -NMR του συμπλόκου **V-13** (Πίνακας 13) το οποίο έδωσε κορυφές στα 3.21, 1.79, 2.13, 3.40, 4.69 και 1.12 που αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_1 , H_2 , $H_{(4,5)\alpha}$, $H_{(4,5)\beta}$, $H_{6,7}$ και $H_{(8,9)\alpha}/H_{(8,9)\beta}$. Οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών των πρωτονίων του μορίου **V-13** είναι συγκρίσιμες με αυτές του **V-12** γεγονός που υποστηρίζει την ένταξη του υποκαταστάτη στο μόριο **13**.

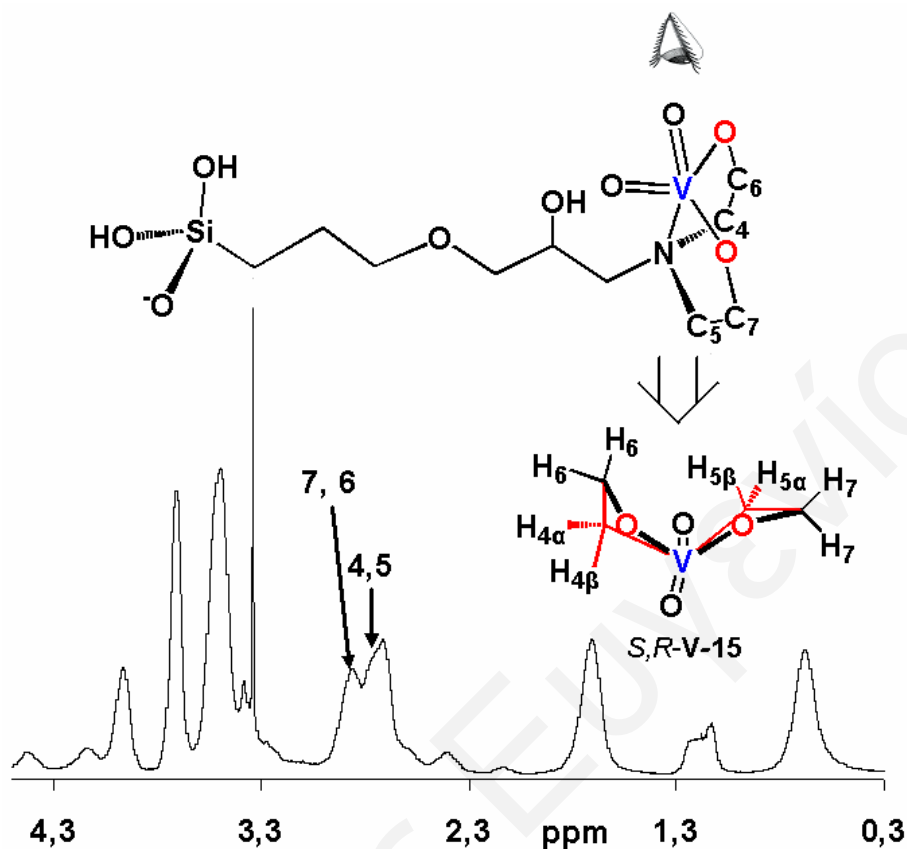
Το φάσμα 1H -NMR του συμπλόκου **V-14** (Σχήμα 135, Πίνακας 13) είναι πιο πολύπλοκο από τα φάσματα των συμπλόκων **V-12** και **V-13**. Ως αποτέλεσμα της αλληλεπικάλυψης των κορυφών διακρίνονται οι κορυφές στα 3.18, 1.74, 2.32, 3.50 και 4.57 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_1 και H_2 της ομάδα $Si-C-C-C-N$ και στα πρωτόνια $H_{(4,5)\alpha}$, $H_{(4,5)\beta}$ και $H_{6,7}$ της χηλικής ομάδας $N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$. Επίσης στη περιοχή 3.48-3.79 ppm εμφανίζονται οι κορυφές των πρωτονίων και $H_{(8,9)\alpha}/H_{(8,9)\beta}$.



Σχήμα 135: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του προϋδρολυμένου μορίου **14** και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.05 M σε $pD_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Η μετατόπιση που παρατηρείται στις κορυφές των πρωτονίων κατά την ένταξη του μορίου **14** στο βανάδιο είναι ~ 0.3 – ~ 1 ppm. Η διαφορά στη μετατόπιση δείχνει την ένταξη της χηλικής ομάδας $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$ στο βανάδιο.

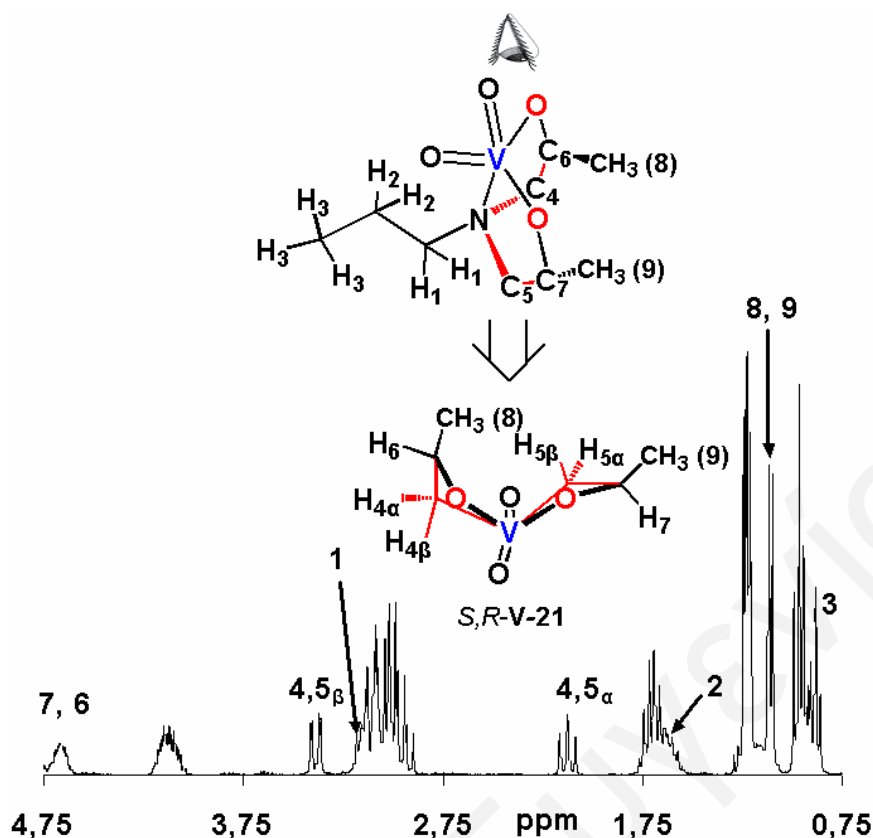
Στο Σχήμα 136 φαίνεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **V-15**. Διακρίνονται οι κορυφές των πρωτονίων $\text{H}_{(4,5)\alpha}/\text{H}_{(4,5)\beta}$ και $\text{H}_{6,7}$ στα 2.79 και 4.03 ppm αντίστοιχα. Η πολυπλοκότητα του φάσματος δεν επιτρέπει την περαιτέρω διάκριση των κορυφών του μορίου ούτε ακόμη και με φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR.



Σχήμα 136: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του μορίου **15** και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $\text{pD}_{\text{opt}}=8.89$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Οι κορυφές των πρωτονίων $\text{H}_{(4,5)\alpha}/\text{H}_{(4,5)\beta}$ και $\text{H}_{6,7}$ μετατοπίζονται κατά $\sim 1\text{ ppm}$ μετά τη συμπλοκοποίηση του μορίου **15** με το βανάδιο. Η μετατόπιση αυτή υποδηλώνει την ένταξη του συμπλόκου **15** στο βανάδιο μέσω της χηλικής ομάδας $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$.

Η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ του συμπλόκου **V-21** (Σχήμα 137, Πίνακας 13) εμφανίζει τις κορυφές των πρωτονίων H_1 , H_2 , H_3 , $\text{H}_{(4,5)\alpha}$, $\text{H}_{(4,5)\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{(8,9)\alpha}/\text{H}_{(8,9)\beta}$ στα 3.15, 1.64, 0.89, 2.13, 3.39, 4.67 και 1.05 ppm αντίστοιχα.

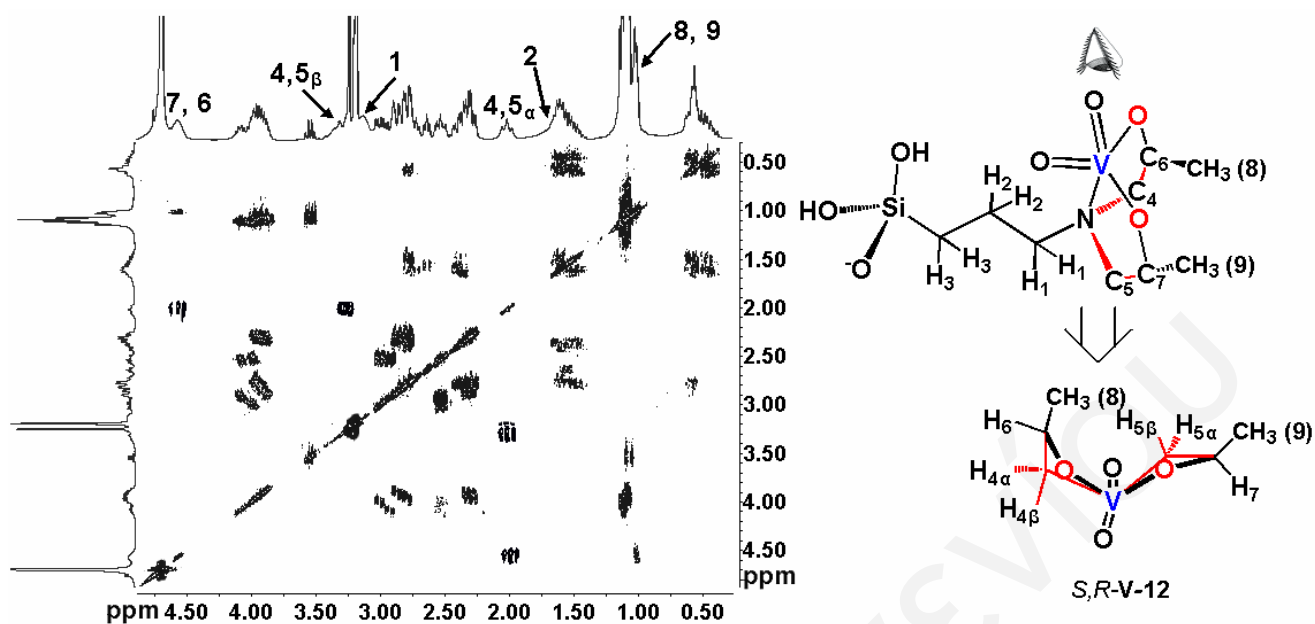


Σχήμα 137: Φάσμα ^1H -NMR του οργανικού μορίου **21** και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $pD_{\text{opt}}=8.90$. Το pD του διαλύματος ρυθμίστηκε στο pD_{opt} με NaOD

Η μετατόπιση που παρατηρείται στις κορυφές των πρωτονίων $\text{H}_{(4,5)\alpha}$, $\text{H}_{(4,5)\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{(8,9)\alpha}/\text{H}_{(8,9)\beta}$ κατά την ένταξη του οργανικού μορίου **4** στο βανάδιο είναι ~ 0.5 — ~ 1 ppm γεγονός που δείχνει την ένταξη του μορίου στο βανάδιο.

3.2.5.4 Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR

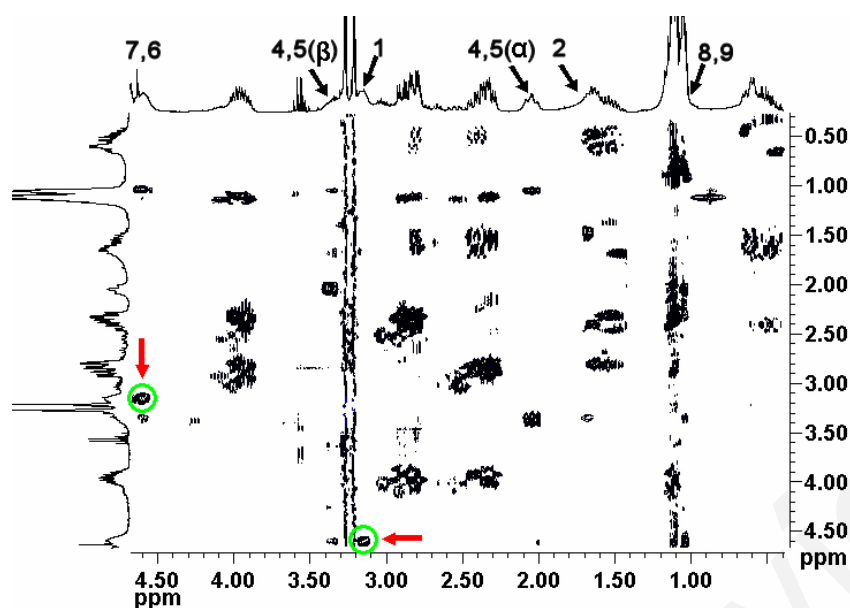
Για τη διευκρίνιση των φασμάτων ^1H - και ^{13}C - NMR των συμπλόκων του βαναδίου **V-12–V-15** και **V-21** χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπίες 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY ομοπυρηνικό NMR και 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC ετεροπυρηνικό NMR. Στο Σχήμα 138 φαίνεται το φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR του μορίου **V-12**, όπου διακρίνονται οι εκτός διαγωνίου διασταυρούμενες κορυφές, οι οποίες οφείλονται στις συζεύξεις των γειτονικών πρωτονίων (*geminal*).



Σχήμα 138: 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05 M **12** και 0.05M NaVO_3 σε $\text{pD}=9.3$, στους 25 °C. Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες

Οι κορυφές στα 2.15 ppm δίνουν εκτός διαγώνιου διασταυρούμενες κορυφές με τις κορυφές στα 3.32 ppm. Οι συζεύξεις αυτές είναι μεταξύ γειτονικών πρωτονίων τα οποία ανήκουν στο ίδιο άτομο άνθρακα και είναι τα $\text{H}_{4\alpha}/\text{H}_{4\beta}$ και $\text{H}_{5\alpha}/\text{H}_{5\beta}$. Οι διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις των γειτονικών πρωτονίων οφείλονται στο ασύμμετρο περιβάλλον που βρίσκονται τα πρωτόνια. Η σύζευξη που παρατηρείται μεταξύ των κορυφών στα 1.14 ($\text{H}_{8,9}$) και 2.15 ($\text{H}_{4,5\alpha}$) ppm με την κορυφή στα 4.70 ($\text{H}_{6,7}$) οφείλεται σε πρωτόνια που ανήκουν σε γειτονικούς άνθρακες.

Προκειμένου να διασαφηνιστεί η δομή του μορίου **V-12** και να γίνει καλύτερη διάκριση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY NMR (Σχήμα 139).

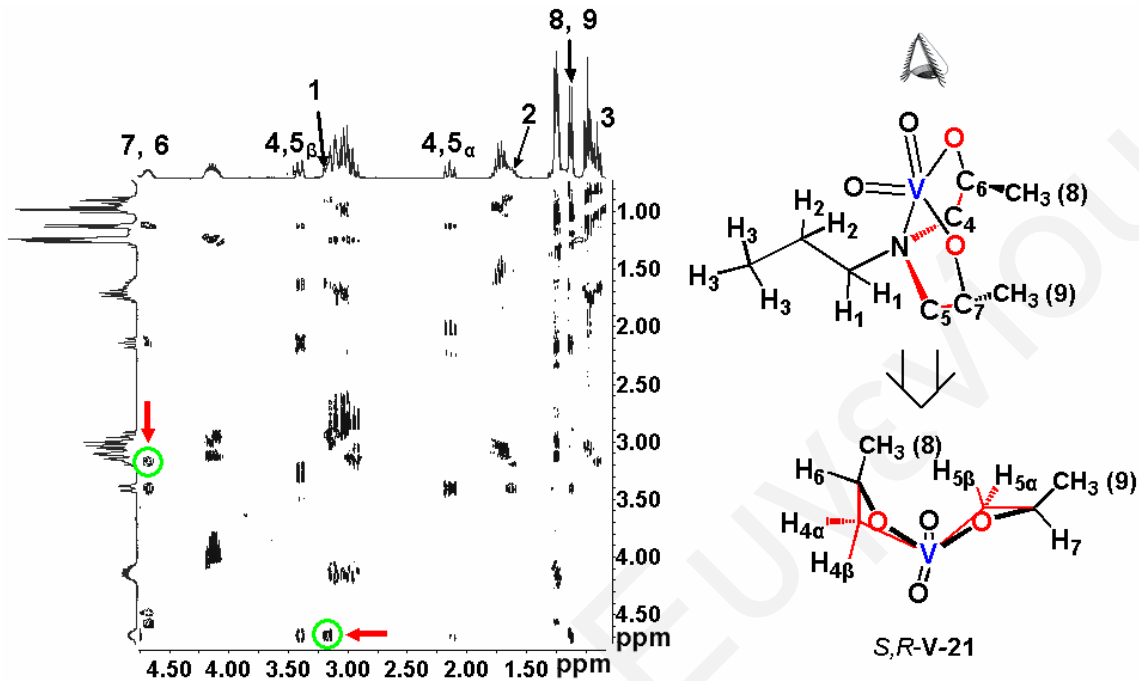


Σχήμα 139: 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05M **12** και 0.05M NaVO_3 σε $p\text{D} = 9.3$, στους 25°C χρησιμοποιώντας χρόνο ανάμιξης $t_m = 300\text{ ms}$. Το διάλυμα αφέθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες. Τα δύο βέλη στο φάσμα 2D παρουσιάζουν τις εκτός διαγωνίου κορυφές οπύ έχουμε την αλληλεπίδραση NOE μεταξύ των πρωτονίων $\text{H}_{7/6}$ και H_1

Εκτός από τις συζεύξεις, οι οποίες παρατηρήθηκαν στη φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY NMR, το σημαντικότερο NOE που παρατηρείται στο φάσμα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY NMR του μορίου **V-12** είναι αυτό των πρωτονίων $\text{H}_{6,7}$ (4.70 ppm) με τα πρωτόνια $\text{H}_{1\alpha,1\beta}$ (3.14 ppm) της προπυλικής αλυσίδας, που δείχνει ότι η απόλυτη διαμόρφωση των ασύμμετρων κέντρων του μορίου **V-12** είναι $\text{C}_6(\text{S})\text{-C}_7(\text{R})$ (Σχήμα 121).

Για να επιβεβαιωθεί ότι τα άλλα στερεοϊσομερή δεν σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα βαναδικά, τα μίγματα αντίδρασης των βαναδικών με το S,S-12 ή το R,R-12 ισομερές μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ^1H -, ^{13}C - και ^{51}V -NMR. Τα φάσματα αυτών των διαλυμάτων έδειξαν ότι μόνο μια πολύ μικρή ποσότητα συμπλόκου βαναδίου είναι παρούσα (4,6% του S,S-V-12) (Σχήμα 118), αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα NOE. Τα σύμπλοκα **V-13**, **V-14** και **V-21** έδωσαν παρόμοιες διαγώνιες κορυφές στα φάσματα 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY, δείχνοντας ότι αυτά τα μόρια έχουν $\text{C}_6(\text{S})\text{-C}_7(\text{R})$ διαμόρφωση παρόμοια με αυτή του μορίου **V-12** (Σχήμα 121).

Στο Σχήμα 140 φαίνεται το 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φάσμα του συμπλόκου **V-21** όπου διακρίνεται το ισχυρό NOE μεταξύ των πρωτονίων $\text{H}_{6,7}$ (4.67 ppm) με τα πρωτόνια $\text{H}_{1a,1b}$ (3.15 ppm) της προπυλικής αλυσίδας επιβεβαιώνοντας τη διαμόρφωση $\text{C}_6(\text{S})$ - $\text{C}_7(\text{R})$ των ασύμμετρων κέντρων του μορίου **V-21**.



Σχήμα 140: 2D $\{^1\text{H}\}$ NOESY φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05M **21** και 0.05M NaVO_3 σε $\text{pD} = 8.90$, στους 25°C χρησιμοποιώντας χρόνο ανάμιξης $t_m = 289$ ms. Το διάλυμα αφήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες. Τα δύο βέλη στο φάσμα 2D παρουσιάζουν τις εκτός διαγωνίου κορυφές όπου έχουμε την αλληλεπίδραση NOE μεταξύ των πρωτονίων $\text{H}_{7/6}$ και H_1

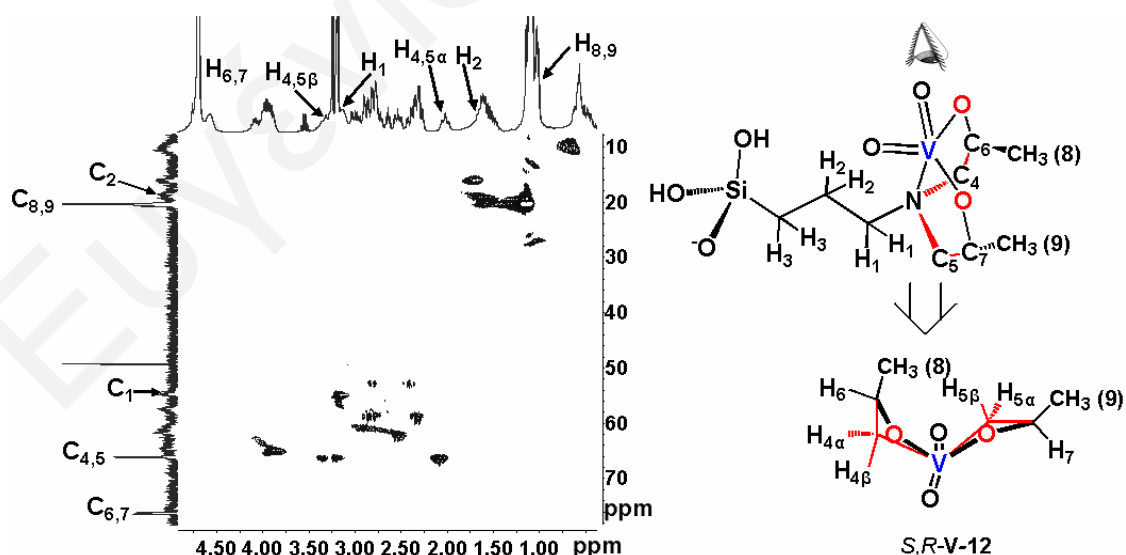
Οι κορυφές στα 2.13 ppm δίνουν εκτός διαγωνίου διασταυρούμενες κορυφές με τις κορυφές στα 3.39 ppm. Οι συζεύξεις αυτές είναι μεταξύ γειτονικών πρωτονίων τα οποία ανήκουν στο ίδιο άτομο άνθρακα και είναι τα $\text{H}_{4\alpha}/\text{H}_{4\beta}$ και $\text{H}_{5\alpha}/\text{H}_{5\beta}$. Οι διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις των γειτονικών πρωτονίων οφείλονται στο ασύμμετρο περιβάλλον που βρίσκονται τα πρωτόνια. Η σύζευξη που παρατηρείται μεταξύ των κορυφών στα 1.05 ($\text{H}_{8,9}$) και 2.13 ($\text{H}_{4,5\alpha}$) ppm με τη κορυφή στα 4.67 ($\text{H}_{6,7}$) οφείλεται σε πρωτόνια που ανήκουν σε γειτονικούς άνθρακες.

Η δομή του μορίου **V-21** ερευνήθηκε στο διάλυμα χρησιμοποιώντας τις τιμές μετατόπισης του ^{13}C - που προκαλούνται από το συντονισμό (CIS= $\delta_{\text{ενταγμένος}}$

υποκαταστάτης-δελεύθερος υποκαταστάτης). Τα σύμπλοκα V-TEA/V-TPA (TEA=τριαιθανολ αμίνη, TPA=τριϊσοπροπυλοαμίνη) παρουσιάζουν τιμή μετατόπισης CIS ~15 ppm για τα άτομα άνθρακα C_{6,7}.^[230] Η αντίστοιχη τιμή CIS για το σύμπλοκο V-21 είναι 13.8 ppm. Αυτό δείχνει ότι στο διάλυμα ο πυρήνας του βαναδίου του μορίου αυτού έχει σφαίρα συντονισμού πολύ παρόμοια με το V-TEA/V-TPA (πενταενταγμένο άτομο βαναδίου). Λόγω του μεγάλου εύρους των κορυφών των υδρολυμένων οργανοπυριτικών δεν ήταν δυνατό να καθοριστούν οι τιμές CIS για τα Vc σύμπλοκα. Ωστόσο οι χημικές μετατοπίσεις ¹³C-NMR του μορίου V-21 είναι παρόμοιες με τις μετατοπίσεις των συμπλόκων V-12, V-13 και V-14 (Πίνακας 13), γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις δομές των μορίων αυτών έχουμε πενταενταγμένο βανάδιο (V).

3.2.5.5 Φασματοσκοπία 2D {¹H, ¹³C} HMQC NMR

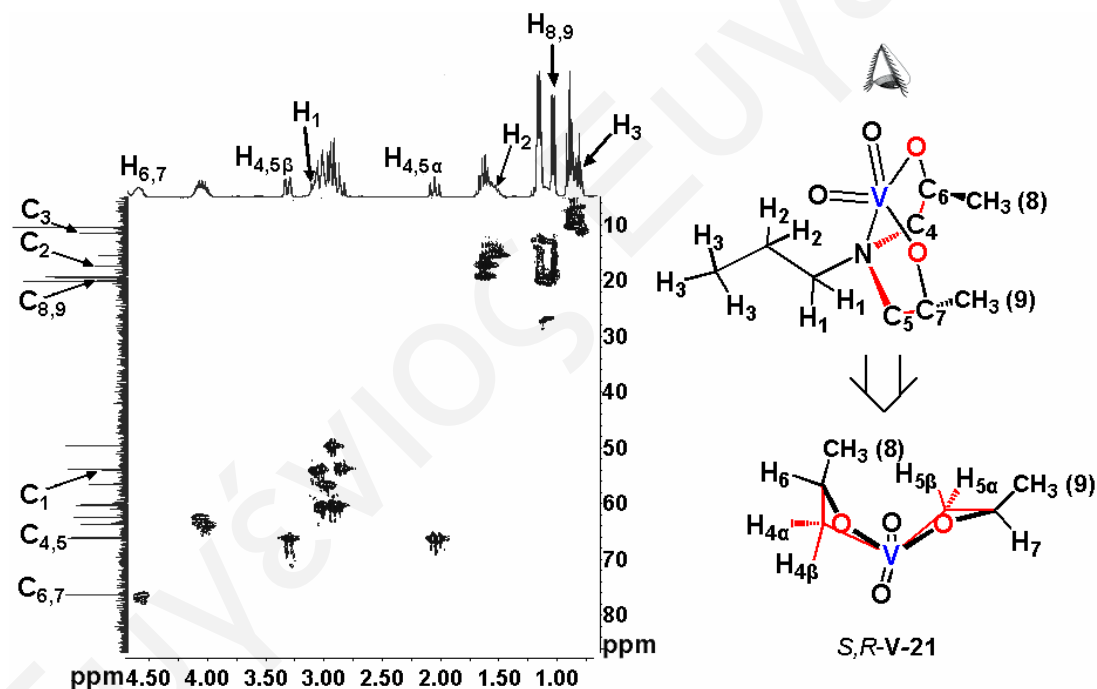
Η διάκριση των κορυφών των μορίων V-12–V-15 και V-21 στη φασματοσκοπία ¹³C-έγινε με χρήση 2D {¹H, ¹³C} HMQC NMR. Στο Σχήμα 141 φαίνεται το φάσμα HMQC του συμπλόκου V-12 όπου γίνεται συσχέτιση των πρωτονίων του μορίου με τους αντίστοιχους άνθρακες.



Σχήμα 141: 2D {¹H, ¹³C} HMQC φάσμα υδατικού διαλύματος D₂O που περιέχει 0.05M 12 και 0.05M NaVO₃ σε pD = 9.39, στους 25 °C. Το διάλυμα αφέθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες

Οι κορυφές που εμφανίζονται στο 1D ^{13}C -NMR στα 54.83, 18.63, 66.15, 76.34 και 20.56 ppm, δίνουν κορυφές συσχέτισης με τις κορυφές του 1D ^1H -NMR στα 3.14, 1.64, 2.15, 3.32, 4.70 και 1.14 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια H_1 , H_2 , $\text{H}_{(4,5)\alpha}$, $\text{H}_{(4,5)\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και 1.14 $\text{H}_{(8,9)\alpha}/\text{H}_{(8,9)\beta}$ όπως υποστηρίζεται από τη φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ COSY και NOESY NMR του μορίου **V-12**. Επομένως οι κορυφές στα 54.83, 18.63, 66.15, 76.34 και 20.56 ppm στη φασματοσκοπία ^{13}C -NMR οφείλονται στους άνθρακες C_1 , C_2 , $\text{C}_{4,5}$, $\text{C}_{6,7}$ και $\text{C}_{8,9}$ αντίστοιχα

Το φάσμα του μορίου **V-21** στη φασματοσκοπία HMQC NMR (Σχήμα 142) έδωσε με συσχέτιση των κορυφών του 1D ^1H -NMR με τις κορυφές 1D ^{13}C -NMR τη ταυτοποίηση του φάσματος ^{13}C -NMR του συμπλόκου **V-21**.



Σχήμα 142: 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC φάσμα υδατικού διαλύματος D_2O που περιέχει 0.05M **21** και 0.05M NaVO_3 σε $p\text{D} = 8.90$, στους 25°C . Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες

Συγκεκριμένα οι κορυφές του 1D ^{13}C -NMR στα 79.80, 20.45, 9.10, 70.59 και 52.84 ppm δίνουν κορυφές συσχέτισης με τις κορυφές των πρωτονίων H_1 , H_2 , H_3 , $\text{H}_{(4,5)\alpha}$, $\text{H}_{(4,5)\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{(8,9)\alpha}/\text{H}_{(8,9)\beta}$ του 1D ^1H -NMR στα 3.15, 1.64, 0.89, 2.13, 3.39, 4.67 και 1.05 ppm αντίστοιχα. Επομένως, οι κορυφές στη φασματοσκοπία ^{13}C -NMR στα

79.80, 20.45, 9.10, 70.59 και 52.84 ppm οφείλονται στους άνθρακες C₁, C₂, C_{4,5}, C_{6,7} και C_{8,9} αντίστοιχα.

Συνοψίζοντας τα φάσματα ¹H- και ¹³C-NMR και η 2D {¹H}COSY και NOESY φασματοσκοπία NMR των μορίων **V-12–V-15** και **V-21** είναι σε συμφωνία με τις προτεινόμενες δομές στο διάλυμα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 121.

3.2.6 Χηλικά σύμπλοκα του βορίου με τα πυριτικά μόρια

Οι δομές των χηλικών ενώσεων του βορίου (**Bc–Bc''**) στο διάλυμα οι οποίες παρασκευάστηκαν από την αντίδραση με τα σιλατράνια **12-15** (**B-12**, **B-13**, **B-14** και **B-15** αντίστοιχα) και το οργανικό μόριο **21** (**B-21**) με το βορικό οξύ μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ¹¹B-NMR σε pD~8.5. Τα σύμπλοκα **B-12** και **B-15** μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία ¹H- και ¹³C-NMR, το σύμπλοκο **B-21** μελετήθηκε με φασματοσκοπία ¹H-, ¹³C- και 2D {¹H,¹³C} HMQC NMR, ενώ τα μόρια **B17–B-20** μελετήθηκαν μόνο με φασματοσκοπία ¹¹B-NMR σε pD~9.5. Οι χημικές μετατοπίσεις των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου και η ταυτοποίηση επιλεγμένων κορυφών των φασμάτων ¹H- και ¹³C-NMR φαίνονται στο πίνακα 14. Τα φάσματα έδωσαν αρκετές κορυφές ως αποτέλεσμα της παρουσίας στο διάλυμα πολλών ενώσεων με παρόμοια δομή που προκύπτουν από την υδρόλυση των σιλατρανίων καθώς επίσης και από την συμπλοκοποίηση των υδρολυμένων σιλατρανίων με το βορικό οξύ. Τα φάσματα ¹H- και ¹³C-NMR των βορικών με τα προϋδρολυμένα σιλατράνια εμφάνισαν επίσης κορυφές που οφείλονται στην ελεύθερη ομάδα ατρανίου, στην ατρανική ομάδα που βρίσκεται ενταγμένη στο πυρίτιο και στην ατρανική ομάδα, η οποία βρίσκεται ενταγμένη στο βόριο.

Πίνακας 14: Χημικές μετατοπίσεις ^1H - και ^{13}C -NMR των $\text{H}_{4,9}$ και $\text{C}_{4,9}$ των χηλικών συμπλόκων με το βόριο **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-21** και *S,S*-**B-21** σε D_2O και ^{11}B -NMR των χηλικών συμπλόκων **B-12–B-15** και **B-17–B-21**

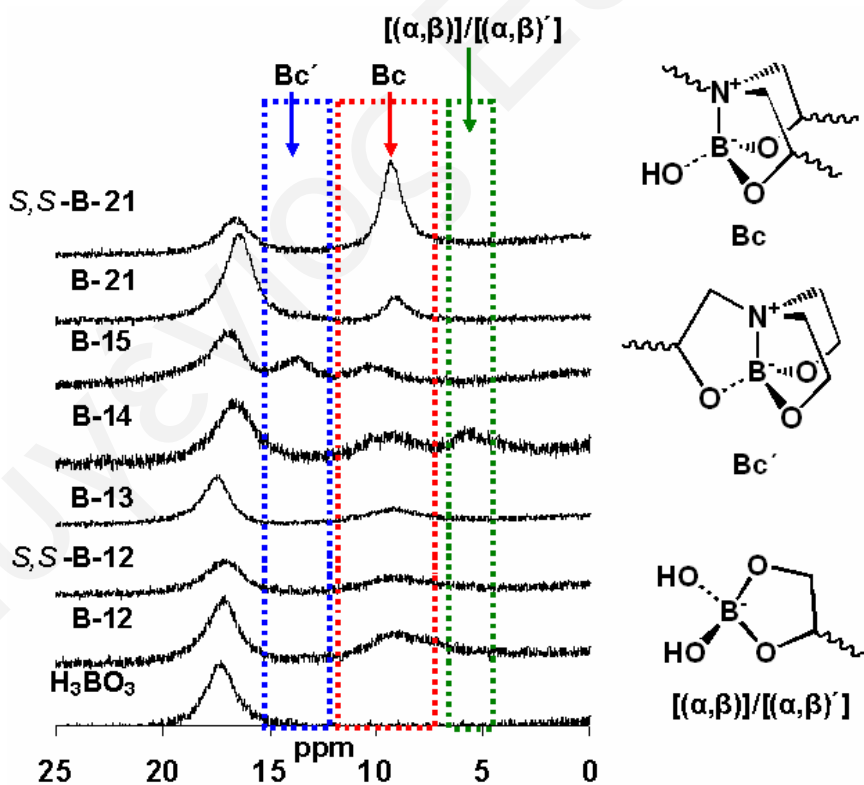
	B-12	<i>S,S</i> - B-12	B-13	B-14	B-15	B-19	B-20α	B-21	<i>S,S</i> - B-21
$\text{C}_1, \text{H}_1^\alpha$	57.79, 2.4-3.3	57.80, 2.7-3.4	58.07, 2.7-3.2	-	-	-	-	57.22, 2.7-3.1	57.22, 2.6-3.1
$\text{C}_2, \text{H}_2^\alpha$	17.84, 1.6-1.9	17.85, 1.7-2.0	17.46, 1.1-1.3	-	-	-	-	17.34, 1.6-1.8	17.42, 1.5-1.8
$\text{C}_3, \text{H}_3^\alpha$	10.30, 0.6-0.8	9.99, 0.6-0.9	13.25, 0.6-0.7	-	-	-	-	11.06, 0.9-1.0	10.96, 0.94
$\text{C}_4, \text{H}_{4\alpha}, \text{H}_{4\beta}^\alpha$	60.39, 2.44, 3.49	60.34, 2.45, 3.49	60.32, 2.43, 3.47	-	-	-	-	63.91, 2.56, 3.45	60.34, 2.57, 3.46
$\text{C}_5, \text{H}_{5\alpha}, \text{H}_{5\beta}^\alpha$	63.87, 2.44, 3.49	63.88, 2.45, 3.49	63.29, 2.43, 3.47	-	-	-	-	63.91, 2.42, 3.34	63.84, 2.42, 3.17
$\text{C}_6, \text{H}_6^\alpha$	66.01, 4.07	65.99, 4.07	66.01, 4.09	-	-	-	-	65.96, 4.06	65.97, 4.04
$\text{C}_7, \text{H}_7^\alpha$	67.06, 4.07	67.06, 4.07	67.06, 4.09	-	-	-	-	67.03, 4.06	67.04, 4.04
$\text{C}_8, \text{H}_8^\alpha$	20.25, 1.19	20.27, 1.23	20.20, 1.21	-	-	-	-	20.31, 1.17	20.21, 1.20
$\text{C}_9, \text{H}_9^\alpha$	19.43, 1.19	19.39, 1.23	19.76, 1.21	-	-	-	-	19.69, 1.17	19.60, 1.20
$^{11}\text{B}(\text{Bc})^\alpha$	9.17	9.19	9.11	9.26	9.24	9.5	9.4	9.08	9.25
$^{11}\text{B}(\text{Bc}')^\alpha$	-	-	-	-	13.6			-	-
$^{11}\text{B}[(\alpha, \beta)]^\alpha$	-	-	-	5.65		6.1	6.1	-	-
$^{11}\text{B}[(\alpha, \beta)']^\alpha$	-	-	-	5.65		5.2	4.2	-	-

^α Χημικές μετατοπίσεις σε ppm

3.2.6.1 Φασματοσκοπία ^{11}B -NMR

Η φασματοσκοπία ^{11}B -NMR χρησιμοποιείται από την αρχή της δεκαετίας του '70 για το προσδιορισμό και τη ταυτοποίηση των εστέρων των βορικών αλάτων των οργανικών υδροξυ ενώσεων. Οι μελέτες ^{11}B -NMR παρέχουν δομικές πληροφορίες των συμπλόκων του βορίου που σχηματίζονται στο διάλυμα και επιτρέπουν τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της πυρηνικότητας των συμπλόκων, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στη βιβλιογραφία.^[154, 169, 243]

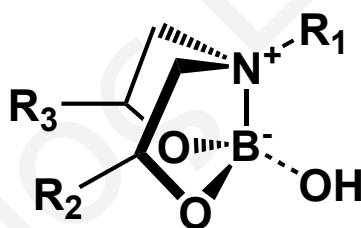
Στο Σχήμα 143 διακρίνονται τα φάσματα ^{11}B NMR και οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **B-12–B-15** και **B-21** {**Bc–Bc'**, [(α,β)] και [(α,β)']} σε υδατικά διαλύματα των σιλατρανίων **12–15**, **21** και του βορικού οξέος σε ισομοριακή αναλογία, σε $pD=8.50$.



Σχήμα 143: Φάσματα ^{11}B -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων **12**, *S,S*-**12**, **13**, **14**, **15** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.1M σε $pD=8.50$, των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21** και πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων **Bc–Bc'**, [(α,β)] και [(α,β)']

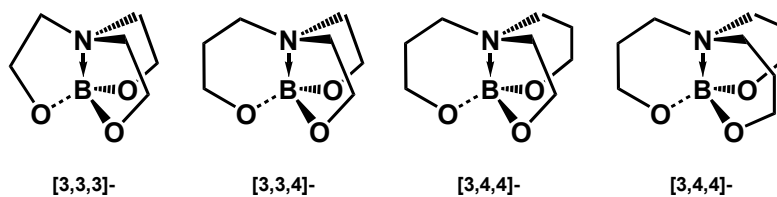
Στα φάσματα των χηλικών συμπλόκων του βορίου **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-21** και *S,S*-**B-21** εμφανίζεται μια καινούργια πεπλατυσμένη κορυφή στα ~9.3 ppm, εκτός από τις κορυφές^[158] που αντιστοιχούν στο βορικό οξύ. Η ίδια κορυφή εμφανίζεται και στα φάσματα των μορίων **B-14** και **B-15** μαζί με δύο νέες κορυφές στα ~5.7 (**B-14**) και ~13.6 (**B-15**) ppm. Οι νέες κορυφές οφείλονται στις νέες χηλικές ενώσεις του βορίου {**Bc**-**Bc'**, [(α,β)] και [(α,β)']} με τις αμινικές αλκοόλες και το βορικό οξύ.

Οι χηλικές ενώσεις **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14a**, **B-15a**, **B-21** και *S,S*-**B-21** έδωσαν στο ¹¹B-NMR κορυφές στα 9.17, 9.19, 9.11, 9.26, 9.24, 9.08 και 9.25 ppm αντίστοιχα (Σχήμα 143, Bc). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά την αντίδραση των βορικών με υποκατεστημένες αμινοαλκοόλες παρατηρείται ένταξη στο βόριο από την 1,2-διόλη και το αμινικό άζωτο, με σχηματισμό ενός τετραέδρου, το οποίο συμπληρώνεται από μία τέταρτη ομάδα υιοθετώντας *cis* γεωμετρία (Σχήμα 144) στην ένταξή του αζώτου στο βόριο (B-N).^[187, 244, 245]



Σχήμα 144: *cis* γεωμετρία στην ένταξη του αζώτου στο βόριο (B-N)

Μελέτες ¹¹B-NMR μορίων με τη χαρακτηριστική αυτή δομή έδειξαν ότι η χημική μετατόπιση των μορίων αυτών καθορίζεται από το μέγεθος των δακτυλίων με τους οποίους συμπληρώνεται η ένταξη των αμινικών υποκαταστατών στο βόριο. Χαρακτηριστικά οι κυκλικοί εστέρες του βορίου με τις χηλικές αμινικές αλκοόλες [3,3,3]-, [3,3,4]-, [3,4,4]- και [4,4,4]- (Σχήμα 145) εμφανίζουν κορυφές στα ~14, ~10, ~4 και ~2 μέχρι ~1 ppm, αντίστοιχα.^[184]



Σχήμα 145: Κυκλικές δομές εστέρων του βορίου με τις χηλικές αμινικές αλκοόλες [3,3,3]-, [3,3,4]-, [3,4,4]- και [4,4,4].^[184]

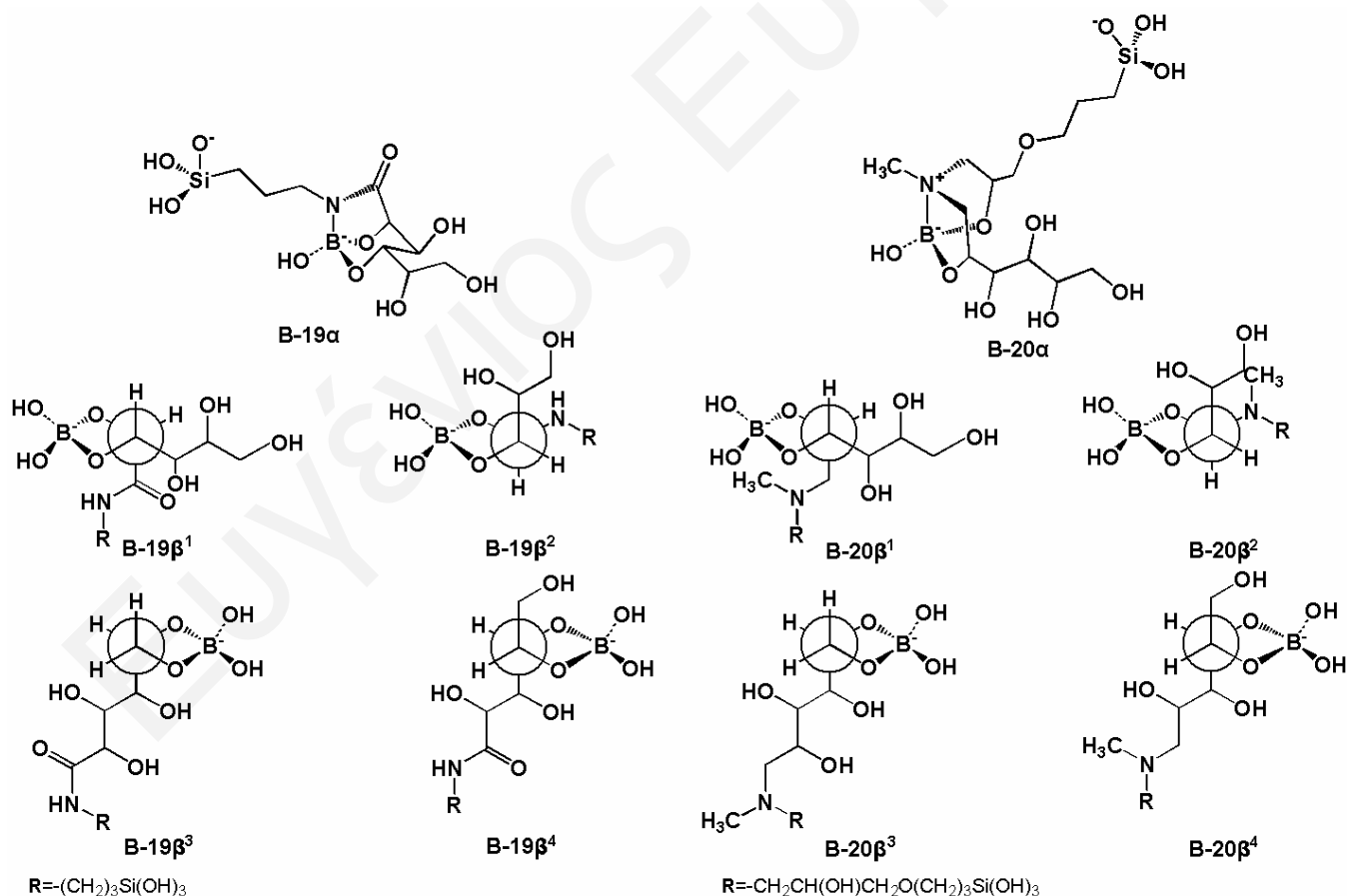
Με βάση τα δεδομένα αυτά οι δομές των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14a**, **B-15a**, **B-21** και *S,S*-**B-21** (Σχήμα 80) πιθανόν να είναι οι ίδιες με τη δομή του μορίου [3,3,4]- με τη διαφορά ότι τη σφαίρα ένταξης συμπληρώνει ένα υδροξύλιο ή ένα μόριο νερού έναντι της προπόξυ ομάδας. Η αντικατάσταση της προπόξυ ομάδας από ένα υδροξύλιο ή ένα μόριο νερού προκαλεί μικρή μετατόπιση (~0.8 ppm) προς ισχυρότερο πεδίο γεγονός το οποίο αναμένεται. Εκτός από τη διαμόρφωση **B-15a** το σύμπλοκο **B-15** μπορεί να λάβει και δεύτερη διαμόρφωση, τη διαμόρφωση **B-15β** (Σχήμα 80) η οποία έδωσε κορυφή στο ¹¹B-NMR στα 13.6 ppm. Η δομή του μορίου με βάση τη βιβλιογραφία είναι η ίδια με τη δομή του μορίου [3,3,3]- (Σχήμα 145) όπου έχουμε ένταξη τριών αιθόξυ ομάδων στο βόριο.

Τα χηλικά μόρια του βορίου **B-14β¹** $\{[(\alpha,\beta)]\}$ και **B-14β²** $\{[(\alpha,\beta)']\}$, τα οποία μπορούν να συνυπάρχουν στο υδατικό διάλυμα, έδωσαν στο ¹¹B-NMR μία κορυφή στα 5.65 ppm. Η χημική μετατόπιση των κορυφών αυτών είναι πανομοιότυπη με αυτές που παρατηρούνται για τα υδατικά διαλύματα του βορίου που προέρχονται από την αντίδραση του βορικού οξέος με τις 1,2 διόλες στο pH 12. Η αντίδραση των 1,2 διολών με τα ανιόντα των βορικών αλάτων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των ανιοντικών συμπλόκων του βορίου με στοιχειομετρία 1:1 και 1:2 που εμφανίζουν κορυφές στα ~ 6.0 ppm και ~ 10.0 ppm, αντίστοιχα.^[158] Επομένως η κορυφή στα 5.65 ppm (Σχήμα 143, **B-14**) ανήκει στο μονοπυριτικό (**B-14β¹**) και στο διπυριτικό (**B-14β²**) σύμπλοκο του βορίου **B-14** με τις χηλικές διόξο υδροξυλικές αμίνες (Σχήμα 80).

Η συμπλοκοποίηση των βορικών με γραμμικές πολυαλκοόλες και σακχάρα αυξάνει δραματικά την ικανότητα δέσμευσης του βορίου έναντι των απλών αλκοολών σε

υδατικά διαλύματα, ως αποτέλεσμα του μεγαλύτερου αριθμού υδροξυλίων και οδηγεί στο σχηματισμό σταθερότερων μονοϋποκατεστημένων και δυσυποκατεστημένων βορικών εστέρων με στοιχειομετρία 1:1 και 1:2. Η σταθερότητα των μορίων αυτών εξαρτάται, όπως και στη περίπτωση των 1,2 διολών, από τον υποκαταστάτη, τις συνθήκες συμπλοκοποίησης και ειδικότερα από το pH.^{[185, 193, 195]}}

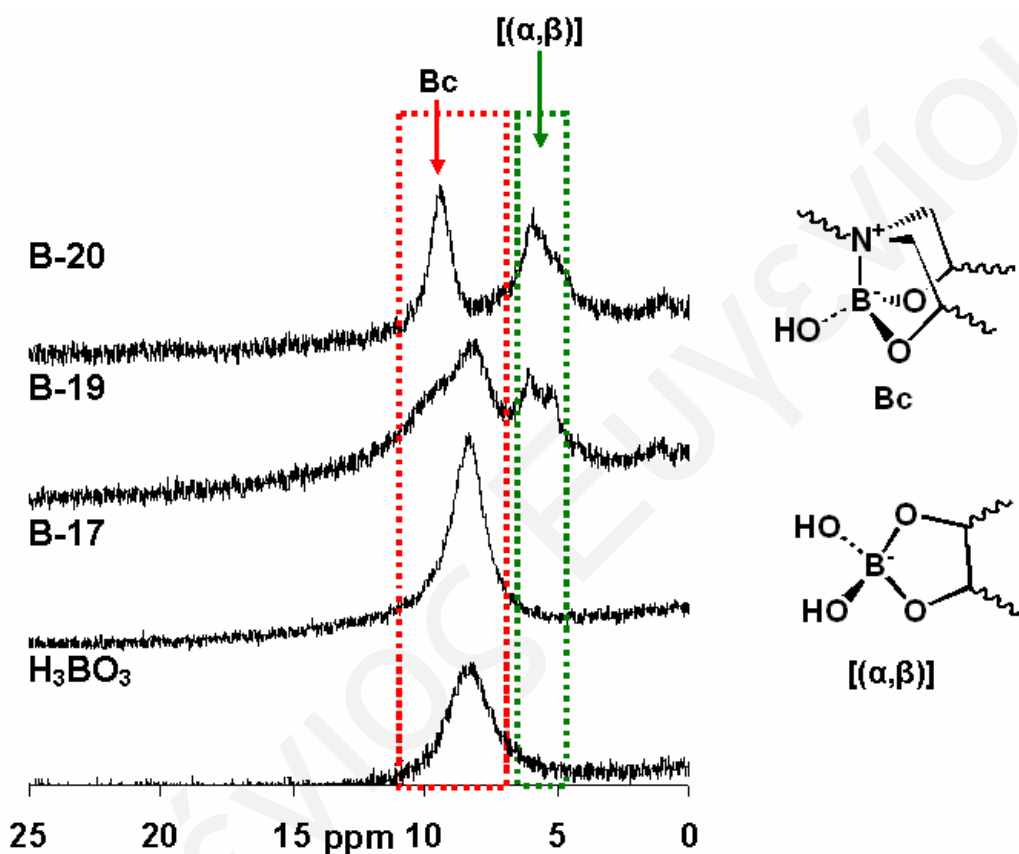
Η αντίδραση των υδατικών διαλυμάτων των πυριτικών αμινοαλκοολών **17-20** με το βορικό οξύ σε τιμές pH 7-10 έδωσε όπως αναμενόταν νέα σύμπλοκα του βορίου. Για να επιτευχθεί ισορροπία στα διαλύματα των νέων συμπλόκων **B-17–B-20** απαιτούνται τέσσερις ημέρες όπως γίνεται αντιληπτό με NMR. Στο Σχήμα 146 παρουσιάζονται όλες οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **B-19 α** , **B-19 β^n** ($n=1-4$), **B-20 α** και **B-20 β^n** ($n=1-4$) που μπορούν να σχηματιστούν από τις αντιδράσεις σύνθεσής τους.



Σχήμα 146: Πιθανές διαμορφώσεις των μορίων **B-19 α** , **B-19 β^n** ($n=1-4$), **B-20 α** και **B-20 β^n** ($n=1-4$)

$\{[(\alpha,\beta)]\}$

Τα σύμπλοκα **B-17**, **B-19** και **B-20** μελετήθηκαν με φασματοσκοπία $^{11}\text{B-NMR}$. Στο Σχήμα 147 διακρίνονται το φάσμα $^{11}\text{B-NMR}$ του βορικού οξέος 0.125 M και τα φάσματα $^{11}\text{B-NMR}$ των πυριτικών αμινοαλκοολών **17**, **19** και **20** παρουσία βορικού οξέος σε αναλογία υποκαταστάτη/βορίου 1:1 σε υδατικά διαλύματα 0.125 M και οι πιθανές γεωμετρικές διαμορφώσεις των μορίων **B-19** και **B-20**.



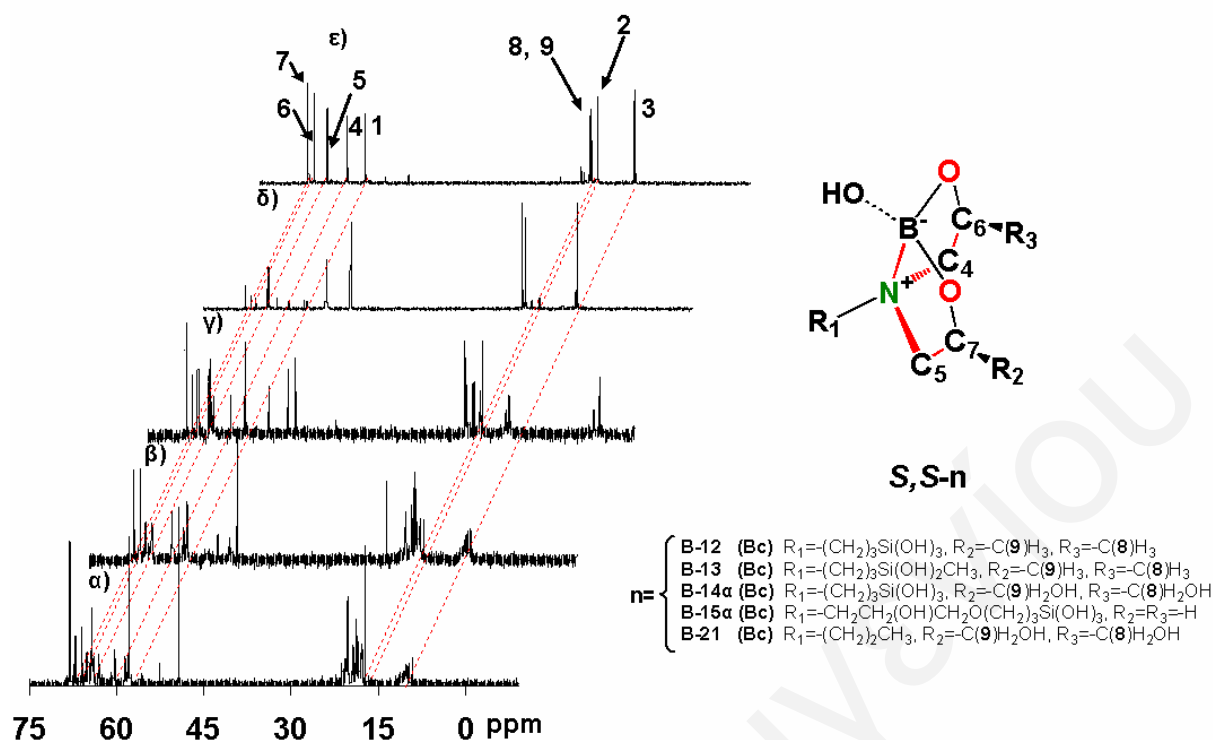
Σχήμα 147: Φάσματα $^{11}\text{B-NMR}$ των διαλυμάτων **17**, **19**, **20** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O σε $\text{pD}=9.5$ και πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων $\{\text{Bc}$ και $[(\alpha,\beta)]\}$

Όπως φαίνεται από το φάσμα $^{11}\text{B-NMR}$ του μορίου **B-17** (Σχήμα 147, **B-17**), δεν παρατηρείται αντίδραση του βορικού οξέος με την πυριτική αμινοαλκοόλη **17** αφού οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών του φάσματος είναι πανομοιότυπες με τις χημικές μετατοπίσεις του βορικού οξέος (Σχήμα 147, H_3BO_3) σε όλο το εύρος του pD όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη συμπλοκοποίησης του **B-17**. Στο φάσμα του μορίου **B-19** (Σχήμα 147, **B-19**) εκτός από τις κορυφές^[158] που αντιστοιχούν στο

βορικό οξύ εμφανίζονται τρεις καινούργιες πεπλατυσμένες κορυφές. Η κορυφή στα ~9.5 ppm οφείλεται στο σύμπλοκο **B-19a** και οι κορυφές στα ~6.1 και ~5.2 ppm είναι αποτέλεσμα της παρουσίας διαφορετικών μορίων του βορίου (**B-19β¹**, **B-19β²**, **B-19β³** και **B-19β⁴**) που προέρχονται από τους διαφορετικούς τρόπους ένταξης των ελευθέρων υδροξυλίων της πυριτικής αμινοαλκοόλης **19**. Οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται και στο φάσμα του μορίου **B-20** (Σχήμα 147, **B-20**) στα ~9.4, ~6.1 και ~4.2 ppm και οφείλονται στα σύμπλοκα **B-20a** και στην ομάδα **B-20β¹**, **B-20β²**, **B-20β³** και **B-20β⁴** αντίστοιχα, ενώ δεν παρατηρούνται οι κορυφές οι οποίες οφείλονται στο βορικό οξύ. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι το μόριο **B-20** μελετήθηκε σε περιοχή pD μεταξύ 9.0 και 10.0 επειδή σε pD<9.0 σχηματίζεται αμέσως πήγμα, ενώ αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι τέσσερις ώρες μετά τη προσαρμογή του pD σε pD=9.0 και pD=9.3 σχηματίζεται επίσης πήγμα. Η απουσία των κορυφών του βορικού οξέος από τα φάσματα του μορίου **B-20** αποδεικνύει καθαρά ότι η δέσμευση του βορίου από την πυριτική αμινοαλκοόλη **20** είναι 100%. Κατά την αντίδραση της πυριτικής αμιδοαλκοόλης **18** με το βορικό οξύ διαπιστώθηκε καταβύθιση άσπρου αδιάλυτου στερεού με αποτέλεσμα η μελέτη του μορίου στο υδατικό διάλυμα παρουσία βορικών να μην είναι εφικτή.

3.2.6.2 Φασματοσκοπία ¹³C-NMR

Η ταυτοποίηση των ανθράκων C₁-C₉ των φασμάτων ¹³C-NMR σε D₂O των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13** και **B-21** έγινε με τη βοήθεια του φάσματος ¹³C-NMR του μορίου *S,S*-**B-21**. Στο Σχήμα 148 διακρίνονται τα φάσματα ¹³C-NMR των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, *S,S*-**B-21** και **B-21** (Πίνακας 14), σε συγκέντρωση 1.25 M στο pD_{opt}.

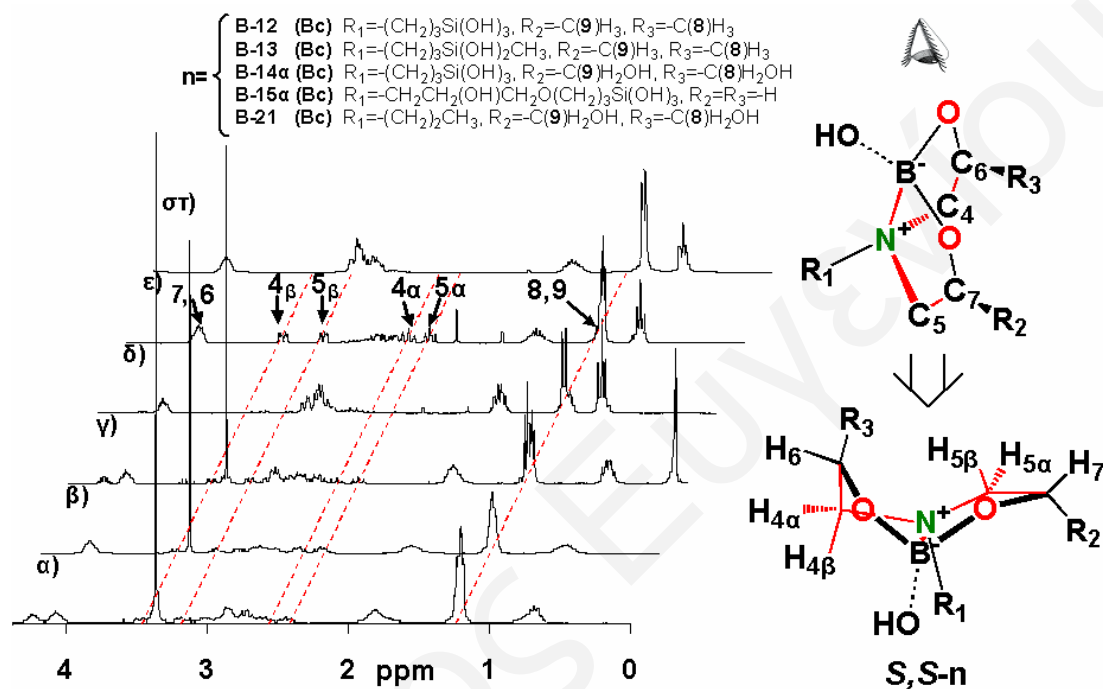


Σχήμα 148: Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) **12**, β) *S,S*-**12** και γ) **13** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.1 M και των οργανικών μορίων δ) **21** και ε) *S,S*-**21** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O στο $p\text{D}_{\text{opt}}$

Η απουσία της πυριτικής ομάδας από το οργανικό μόριο *S,S*-**21** έχει ως αποτέλεσμα το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου *S,S*-**B-21** να είναι απλούστερο από το φάσμα του μορίου *S,S*-**B-12**. Η φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου *S,S*-**B-21** έδωσε εννέα κορυφές που οφείλονται στους άνθρακες C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈ και C₉ στα 57.22, 17.42, 10.96, 60.34, 63.84, 65.97, 67.04, 20.21 και 19.60 ppm. Η ταυτοποίηση του φάσματος έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων ^1H - και 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC-NMR για τα οποία γίνεται συζήτηση στη συνέχεια. Ο προσδιορισμός των χημικών μετατοπίσεων των ανθράκων C₁–C₉ (Πίνακας 14) των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13** και **B-21** έγινε συγκρίνοντας τα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ των μορίων αυτών με το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου *S,S*-**B-21**. Η μετατόπιση στις κορυφές των ανθράκων C₁–C₉ στα μόρια **B-12** και *S,S*-**B-12** κατά ~ 1–~ 4 ppm και στα μόρια **B-21**, *S,S*-**B-21** και **B-5** κατά ~ 2 ppm αντίστοιχα, είναι ενδεικτική της χηλικής ένταξης των μορίων **12**, *S,S*-**12**, **13**, **21** και *S,S*-**21** στο βόριο.

3.2.6.3 Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Στο Σχήμα 149 φαίνονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ σε D_2O των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-21** και *S,S*-**B-21** (Πίνακας 14) και του οργανικού μορίου *S,S*-**21**, σε συγκέντρωση 1.25 M στο pD_{opt} .



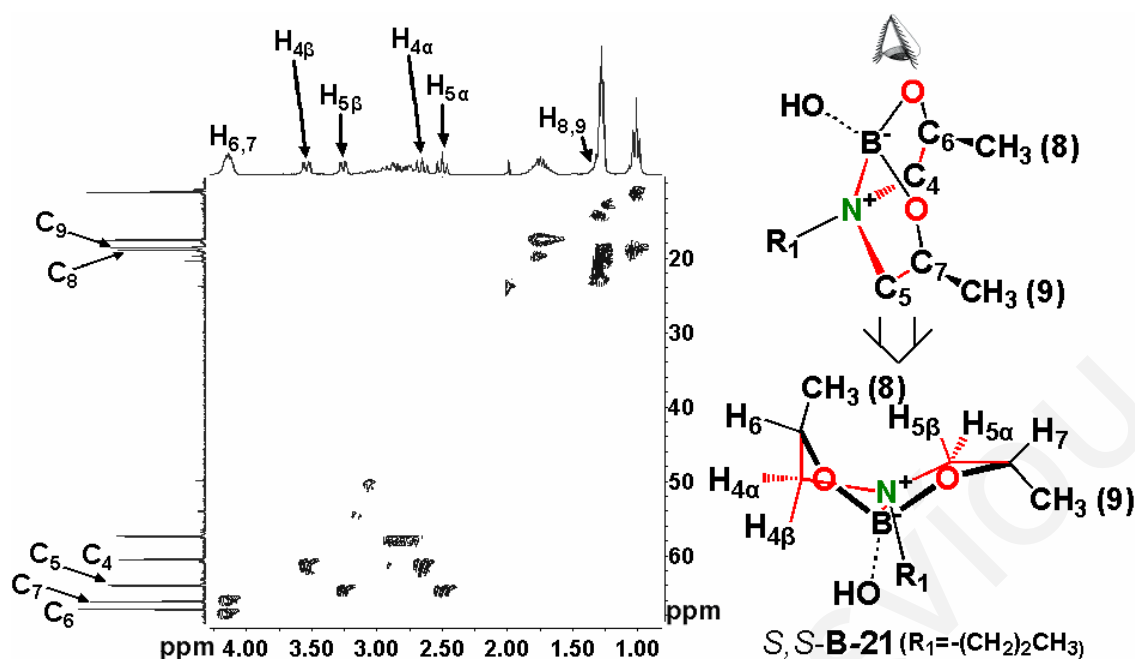
Σχήμα 149: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) **12**, β) *S,S*-**12** και γ) **13** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.1 M και των οργανικών μορίων δ) **21** και ε) *S,S*-**21** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1 και του οργανικού υποκαταστάτη στ) *S,S*-**21** σε D_2O στο pD_{opt}

Το χαρακτηριστικότερο φάσμα, από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των συμπλόκων του βορίου, είναι αυτό του μορίου *S,S*-**B-21** (Σχήμα 149ε). Συγκρίνοντας το φάσμα του μορίου *S,S*-**B-21** με το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη *S,S*-**21** (Σχήμα 149στ), διαπιστώνει κανείς ότι εμφανίζονται νέες κορυφές στο φάσμα του βορικού συμπλόκου στα 2.57, 3.46, 2.42, 3.17, 4.04 και 1.20 ppm λόγω της επιπρόσθετης ασυμμετρίας που δημιουργείται με την ένταξη του υποκαταστάτη στο βόριο. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στα πρωτόνια $\text{H}_{4\alpha}$, $\text{H}_{4\beta}$, $\text{H}_{5\alpha}$, $\text{H}_{5\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{8,9}$. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με σύγκριση των φασμάτων του συμπλόκου του

βορίου (*S,S*-**B-21**) με τα φάσματα των συμπλόκων των οργανικών μορίων **21** και *S,S*-**21** με το βανάδιο (*S,S*-**V-21** και **V-21**). Η σύγκριση έδειξε ότι η ένταξη του υποκαταστάτη στο βόριο είναι στερεοεκλεκτική, με το σύμπλοκο του βορίου να λαμβάνει την *S,S*-/*R,R*- διαμόρφωση. Ο χαρακτηρισμός των κορυφών των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13** και **B-21** στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ έγινε με σύγκριση των φασμάτων του μορίου *S,S*-**B-21** με τα υπόλοιπα φάσματα ($^1\text{H-NMR}$ των συμπλόκων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13** και **B-21**). Η ταυτοποίηση στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων $\text{H}_{4\alpha}$, $\text{H}_{4\beta}$, $\text{H}_{5\alpha}$, $\text{H}_{5\beta}$, $\text{H}_{6,7}$ και $\text{H}_{8,9}$ φαίνεται στον πίνακα 14. Η μετατόπιση στις κορυφές των πρωτονίων στα μόρια **B-12** και *S,S*-**B-12** κατά ~ 0.1 – ~ 0.5 ppm και στα μόρια **B-13**, **B-21** και *S,S*-**B-21** κατά ~ 0.1 – ~ 1 ppm αντίστοιχα, δείχνει την ένταξη του χηλικού υποκαταστάτη $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$ των μορίων **12**, *S,S*-**12**, **13**, **21** και *S,S*-**21** στο βόριο. Συγκρίνοντας το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του μορίου *S,S*-**B-21** με τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των μορίων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13** και **B-21** φαίνεται ότι οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στην ατρανική ομάδα, η οποία βρίσκεται ενταγμένη στο βόριο είναι παρόμοιες δείχνοντας ότι τα χηλικά σύμπλοκα του βορίου λαμβάνουν την *S,S*-/*R,R*- διαμόρφωση. Οι υπόλοιπες κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα των μορίων **B-12**, *S,S*-**B-12** και **B-13** οφείλονται στη υδρόλυση των σιλτρανίων, στην ελεύθερη ομάδα ατρανίου και στην ατρανική ομάδα που βρίσκεται ενταγμένη στο πυρίτιο.

3.2.6.4 Φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMQC-NMR

Η συσχέτιση των κορυφών του 1D $^1\text{H-NMR}$ με τις κορυφές 1D $^{13}\text{C-NMR}$ στη φασματοσκοπία HMQC-NMR του συμπλόκου *S,S*-**B-21** (Σχήμα 150) έδωσε τη ταυτοποίηση του φάσματος $^{13}\text{C-NMR}$ του μορίου *S,S*-**B-21**.



Σχήμα 150: $2D \{^1H, ^{13}C\}$ HMQC οργανικού μορίου *S,S*-**21** και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1 και σε D_2O στο $pD_1=9.0$, στους $25^\circ C$. Το διάλυμα αφαιήθηκε να έρθει σε ισορροπία για 7 ημέρες

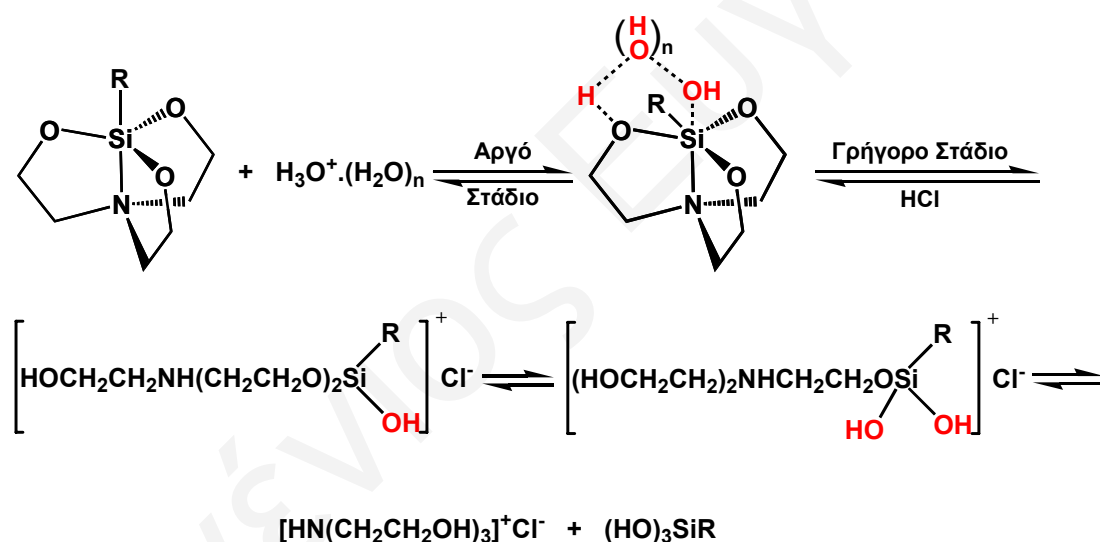
Το φάσμα HMQC του μορίου *S,S*-**21** έδωσε εκτός διαγώνιου διασταυρούμενες κορυφές των πρωτονίων $H_{4\alpha}$, $H_{4\beta}$, $H_{5\alpha}$, $H_{5\beta}$, $H_{6,7}$ και $H_{8,9}$ του $1D \ ^1H$ -NMR στα 2.57, 3.46, 2.42, 3.17, 4.04 και 1.20 ppm με τις κορυφές του $1D \ ^{13}C$ -NMR στα 60.34, 63.84, 65.97, 20.21 και 19.60 ppm αντίστοιχα. Επομένως, οι κορυφές στη φασματοσκοπία ^{13}C -NMR στα 60.34, 63.84, 65.97, 20.21 και 19.60 ppm οφείλονται στους άνθρακες C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 και C_9 αντίστοιχα.

Με βάση τα στοιχεία που προκύπτουν από τις φασματοσκοπίες ^{11}B -, 1H -, ^{13}C - NMR και $2D \{^1H, ^{13}C\}$ HMQC-NMR κατά την αντίδραση των πυριτικών μορίων **12-15**, **19**, **20** και **21** με το βορικό οξύ επιτυγχάνεται συμπλοκοποίηση με ένταξη των αμινικών διολών στο βόριο και σχηματισμός των διαφορετικών στερεοϊσομερών που περιγράφηκαν πιο πάνω. Η φασματοσκοπία 1H - και ^{13}C - NMR των συμπλόκων *S,S*-**B-12** και *S,S*-**B-21** (**Bc**) δείχνει ότι οι ενώσεις **B-12**, **B-13** και **B-21** είναι διαστεροχημικά καθαρές (~99% του *S,S*- /*R,R*-ισομερούς), λόγω του ότι η ένταξη των αμινοδιολικών υποκαταστατών στο άτομο του βορίου είναι στερεοεκλεκτική.

4. Υδρόλυση των καρβασιλατρανίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα

4.1 Υδρολύσεις των μορίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα απουσία και παρουσία οξέος (CF₃COOH)

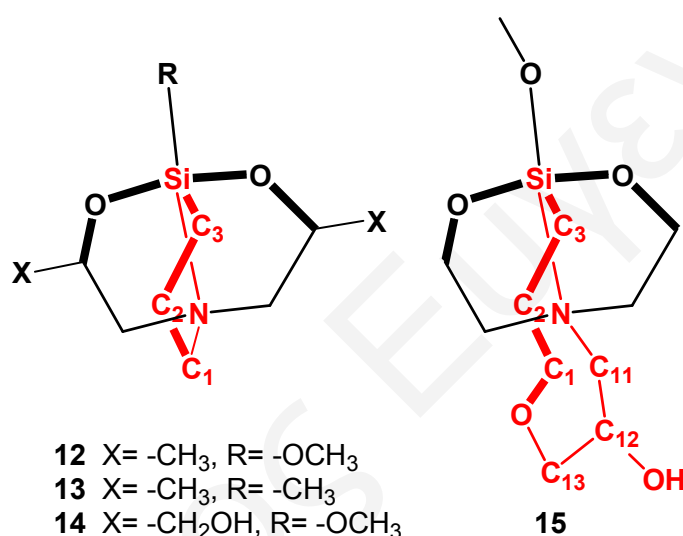
Σε σύγκριση με τα τριαιθοξυπυρίτια, τα σιλατρανία (όπως είναι τα μόρια **12-15**) είναι πολύ δύσκολο να υδρολυθούν.^[71] Ωστόσο, παρουσία οξέος, το ποσοστό υδρόλυσης αυξάνεται σημαντικά. Το πρώτο και αργό βήμα της όξινης υδρόλυσης είναι η πρωτονίωση ενός από τα οξυγόνα με ταυτόχρονη πυρηνόφιλη προσβολή στο πυρίτιο (Σχήμα 151).^[220] Πρόσφατοι θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι η πρωτονίωση του οξυγόνου ευνοείται κινητικά σε σχέση με την πρωτονίωση του N.^[26]



Σχήμα 151: Μηχανισμός υδρόλυσης σιλατρανίων

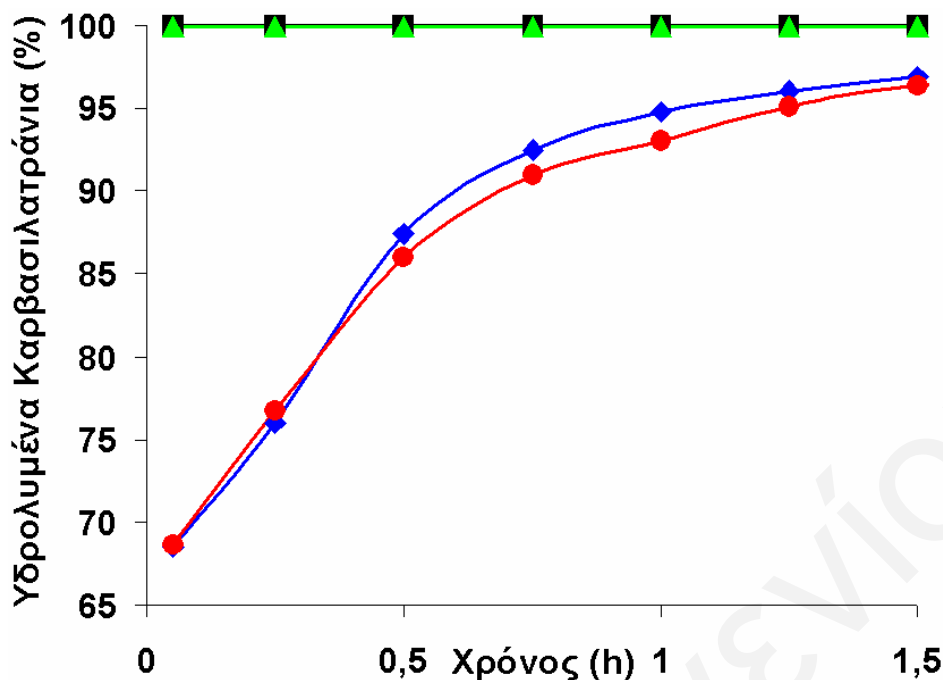
Η υδρόλυση των μορίων **12**, **14** και **15** σε υδατικό διάλυμα μελετήθηκε με φασματοσκοπία NMR σε διάφορα pH. Τα μόρια **12** και **14** έδωσαν στο ¹H-NMR κορυφές από όλα τα ισομερή, τα οποία ταυτοποιήθηκαν προηγουμένως σε CDCl₃ (Πίνακας 8). Σε αλκαλικό διάλυμα τα μόρια **12** και **14** άρχισαν να υδρολύεται μόνο στη CH₃O⁻ δύο ώρες μετά τη διαλυτοποίηση των μορίων. Τα καρβασιλατρανία **12** και **14** είναι επομένως ιδιαίτερα σταθερά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μόριο **12** του οποίου η υδρόλυση της CH₃O⁻ ομάδας φτάνει το 60 % μετά από 3

μήνες, ενώ ο ατρανικός δακτύλιος παραμένει κλειστός. Το ποσοστό υδρόλυσης της CH_3O - στο μόριο **12** αυξάνεται σε ψηλότερα pH. Αντίθετα, το μόριο **15** υδρολύεται αμέσως κατά την διάλυση του στο υδατικό διάλυμα. Η μεγαλύτερη αστάθεια του μορίου **15** σε σχέση με τα μόρια **12** και **14** μπορεί να αποδοθεί στις δομικές διαφορές των χηλικών δακτυλίων (Σχήμα 152). Το μόριο **15** αποτελείται από τον εννεαμελή δακτύλιο $\text{Si-C-C-C-O-C-C}(\text{OH})\text{-C-N}$, άρα η σταθεροποίηση του μορίου **15** είναι πολύ δυσκολότερη από τα μόρια **12** και **14** τα οποία σταθεροποιούνται με τους πενταμελείς δακτυλίους Si-C-C-C-N .



Σχήμα 152: Δομικές διαφορές των χηλικών δακτυλίων των μορίων **12-15**

Προσθήκη τριφθοροξικού οξέος (CF_3COOH) οδηγεί στην επιτάχυνση της υδρόλυσης των ατρανικών δακτυλίων, το ποσοστό της οποίας αυξάνεται με την αύξηση του οξέος. Μελέτη της ταχύτητας υδρόλυσης των μορίων **12-15** με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, σε διάφορους χρόνους, μετά από τη διαλυτοποίησή τους σε D_2O και μετά από τη προσθήκη δύο ισοδύναμων CF_3COOH έδειξε ότι τα μόρια **12** και **14** υδρολύονται πλήρως παρουσία οξέος μετά από τρεις ώρες, ενώ τα μόρια **13** και **15** υδρολύονται αμέσως (Σχήμα 153).

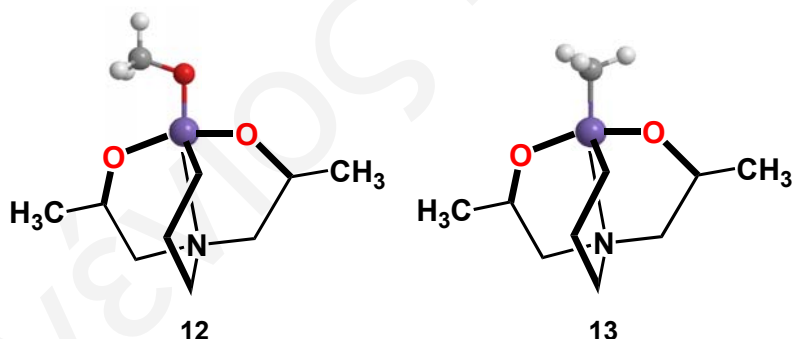


Σχήμα 153: Διάγραμμα των υδρολυμένων καρβασιλατρανίων (%) σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των διαλυμάτων α) **12** μπλε ρόμβοι, β) **13** πράσινα τρίγωνα, γ) **14** κόκκινοι κύκλοι και δ) **15** μαύρα τετράγωνα. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D_2O παρουσία δύο ισοδύναμων CF_3COOH

Η άμεση υδρόλυση του ατρανικού δακτυλίου του συμπλόκου **13** σε σχέση με το **12** παρουσία οξέος, πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη της μεθυλομάδας στην αξονική θέση του μορίου. Συγκρίνοντας τα μόρια **12** και **13** (Σχήμα 152) παρατηρείται ότι η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι ο υποκαταστάτης **R** [**R**=-OCH₃ (**12**) και **R**=-CH₃ (**13**)] ο οποίος βρίσκεται ενταγμένος αξονικά στο Si. Όσο πιο ηλεκτραρνητικός είναι ο υποκαταστάτης αυτός (**R**) τόσο πιο πολύ αυξάνει η ισχύς του δεσμού Si-N.^[26, 36, 49, 227, 246] Καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος μετατοπίζεται από το Si προς την ηλεκτραρνητική ομάδα **R**, το πυρίτιο αυξάνει την ικανότητα του να δεχτεί τα ηλεκτρόνια του ελεύθερου ζεύγους του αζώτου με αποτέλεσμα ο δεσμός να γίνεται μικρότερος και επομένως ισχυρότερος. Για παράδειγμα, η αντικατάσταση της φαινυλονίτριλο ομάδας στο μόριο φαινυλονίτριλο τριαιθοξυσιλατράνιο με την πιο ηλεκτροαρνητική *m*-φαινυλονίτριλο ομάδα, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δεσμού Si-N από 2.193 σε 2.116 Å,^[49] φαινόμενο το οποίο παρατηρείται και κατά την αντικατάσταση της μεθυλομάδας στο μόριο **MNPSIL** με την πιο ηλεκτραρνητική

μέθοξυ ομάδα στο μόριο **MXCSIL**, όπου και πάλι ο δεσμός Si-N μειώνεται από 2.336 σε 2.223 Å.^[49, 61] Η μείωση της απόστασης του δεσμού Si-N οφείλεται αποκλειστικά σε ηλεκτρονιακούς παράγοντες της αξονικής ομάδας, καθώς η υποκατάσταση στο ισημερινό επίπεδο δεν επηρεάζει το φαινόμενο αυτό. Η αντικατάσταση ενός από τα οξυγόνα του ισημερινού επιπέδου με μια μεθυλομάδα η οποία είναι λιγότερο ηλεκτραρνητική, θα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του μήκους του δεσμού Si-N αν επηρέαζε την ισχύ του δεσμού. Το αποτέλεσμα όμως είναι αντίθετο. Η ικανότητα του πυριτίου να δεσμεύει τα ηλεκτρόνια από το άζωτο μειώνεται και ο δεσμός Si-N αυξάνει (2.336 Å).^[49]

Επιπλέον η αξονική μεθυλομάδα (**R**) στο σύμπλοκο **13** (Σχήμα 154) είναι πιο ογκώδης υποκαταστάτης σε σχέση με το οξυγόνο της μέθοξυ ομάδας, στο σύμπλοκο **12** (Σχήμα 154), με αποτέλεσμα πιθανόν να προκαλείται μερική στερεοχημική παρεμπόδιση κατά το σχηματισμό του συμπλόκου **13** και να μειώνεται η σταθερότητά του.



Σχήμα 154: Καρβασιλατράνια **12** και **13**

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα μήκη Si-O₁ και Si-O₂ και οι γωνίες δεσμών R-Si-O₁ και R-Si-O₂ των πενταενταγμένων καρβασιλατρανίων **MNPSIL** (R=CH₃), **MXCSIL** (R=OCH₃), **DEYBOY** (R=Ph), **SITBEC10** (R=*p*-Tol) δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές (Πίνακας 15). Όσον αφορά τα μήκη δεσμών Si-R, παρατηρείται ότι το μήκος του δεσμού αυξάνει με τη σειρά *p*-Tol [1.905(3) Å και 1.892(3) Å, **SITBEC10**] > Ph [1.897(1) Å, **DEYBOY**] > CH₃ [1.877(5) Å, **MNPSIL**] >

OCH₃ [1.675(1) Å, Λ-S,S-12]~ OCH₃ [1.671 Å, MXCSIL] παρόλο που η σειρά μείωσης του μήκους του δεσμού Si-N σύμφωνα με τους ηλεκτρονιακούς παράγοντες ακολουθεί τη σειρά CH₃ [2.336(4) Å, MNPSIL] > *p*-Tol [2.311(3) Å και 2.269(3) Å, SITBEC10] > Ph [2.291(1) Å, DEYBOY] > OCH₃ [2.244(1) Å, Λ-S,S-12]~ OCH₃ [2.223 Å, MXCSIL] (Πίνακας 15). Η διαφορά αυτή δείχνει ότι το μέγεθος του υποκαταστάτη **R** που εντάσσεται σε αξονική θέση ως προς το **Si** παίζει μικρό αλλά σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα του μορίου. Ο δεσμός Si-R και κατ' επέκταση ο δεσμός Si-N, με βάση τη βιβλιογραφία μπορεί να καθορίζεται από την ηλεκτραρνητικότητα της ομάδας **R**. Εντούτοις, η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλείται από ογκώδεις υποκαταστάτες όπως είναι για παράδειγμα το *p*-Tol, το Ph και το CH₃, δεν μπορεί ν' αγνοηθεί.

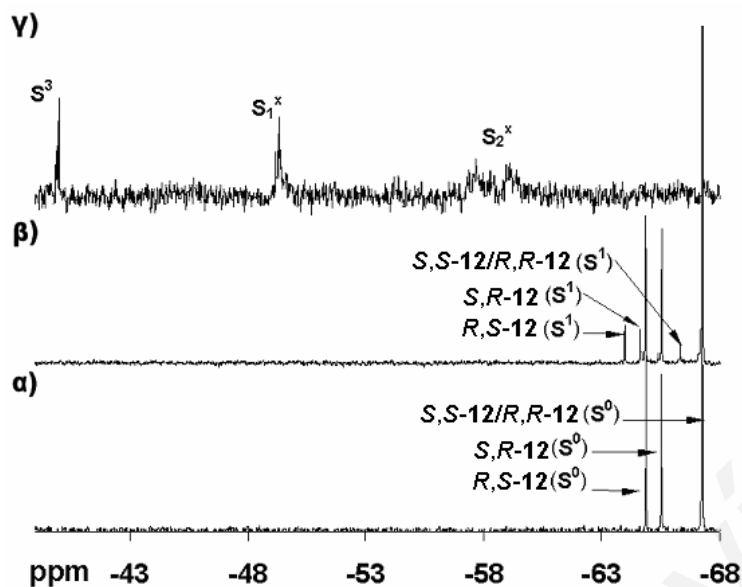
Πίνακας 15: Μήκη δεσμών και γωνίες των κρυσταλλικών δομών των πενταενταγμένων σιλατρανίων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία

Μήκη δεσμών (Å)							
Σύμπλοκο	R	Si-R	Si-O ₁	Si-O ₂	Si-N	Αναφορά	Δομή
MNPSIL	C	1.877(5)	1.663(2)	1.669(2)	2.336(4)	[49]	Σχήμα 83α
MXCSIL	O	1.671	1.656	1.656	2.223	[61]	Σχήμα 83β
DEYBOY	C	1.897(1)	1.655(1)	1.658(1)	2.291(1)	[223]	Σχήμα 83γ
SITBEC10	C	1.892(3)	1.668(2)	1.658(2)	2.311(2)	[225]	Σχήμα 83δ
		1.905(3) ^a	1.666(2) ^a	1.662(2) ^a	2.269(3) ^a		
Λ-S,S-12	O	1.675(1)	1.663(1)	1.664(1)	2.244(1)	[148]	Σχήμα 84
Γωνίες δεσμών (°)							
Σύμπλοκο	R	C ₃ -Si-R	R-Si-O ₁	R-Si-O ₂	Αναφορά	Δομή	
MNPSIL	C	103.1(2)	98.2(2)	97.9(1)	[49]	Σχήμα 83α	
MXCSIL	O	97.82	98.27	96.86	[61]	Σχήμα 83β	
DEYBOY	C	102.8(1)	97.2 (1)	96.7(1)	[223]	Σχήμα 83γ	
SITBEC10	C	103.2(2)	97.0(2)	97.0(2)	[225]	Σχήμα 83δ	
		101.4(2) ^a	97.6(2) ^a	96.6(2) ^a			
Λ-S,S-12	O	97.70(4)	98.09(5)	97.33(5)	[148]	Σχήμα 84	

^a αναφέρεται στο δεύτερο μόριο στην ασύμμετρη μονάδα

Συγκρίνοντας, όμως, τα μήκη δεσμών **Si-R**, **Si-O₁** και **Si-O₂** των πενταενταγμένων μέθοξυ καρβασιλατρανίων **MXCSIL** (1.671 Å, 1.656 Å και 1.656 Å αντίστοιχα) και **Λ-S,S-12** [1.675(1), 1.663(1) Å και 1.664(1) Å], παρά τις δομικές ομοιότητες μεταξύ τους, παρατηρείται μικρή αλλά σημαντική διαφορά στα μήκη τους γύρω από τον πυρήνα του Si. Η διαφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στη παρουσία των μεθυλομάδων στον ατρανικό δακτύλιο. Η διαφορά στα μήκη των δεσμών **Si-R**, **Si-O₁** και **Si-O₂** των μεθόξυ συμπλόκων **MXCSIL** (**R=OCH₃**) και **Λ-S,S-12** (**R=OCH₃**) σε σχέση με τα μήκη των αντίστοιχων δεσμών στο σύμπλοκο **MNPSIL** [**R=CH₃**, 1.877(5), 1.663(2) Å και 1.669(2) Å], είναι πολύ μεγαλύτερη. Αναμένεται λοιπόν ότι και τα μήκη δεσμών του συμπλόκου **13** (**R=CH₃**) θα είναι πιθανώς λίγο μεγαλύτερα από τα μήκη δεσμών του συμπλόκου με τη μεθυλομάδα (**MNPSIL**) και σίγουρα πολύ μεγαλύτερα από τα μήκη δεσμών του συμπλόκου **Λ-S,S-12**. Επομένως, η μικρότερη σταθερότητα του μορίου **13** σε σχέση με το μόριο **12** οφείλεται στους ηλεκτρονιακούς και στερεοχημικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

Η υδρόλυση των μορίων **12-15** μελετήθηκε και με φασματοσκοπία ²⁹Si-NMR. Το ²⁹Si-NMR είναι πολύ ευαίσθητη τεχνική και μπορεί να δείξει ποσοτικά και ποιοτικά το βαθμό υδρόλυσης και τα μόρια των ολιγομερών πυριτικών ενώσεων που σχηματίζονται.^[229, 247, 248] Στο Σχήμα 155 παρουσιάζονται τα φάσματα ²⁹Si-NMR και η ταυτοποίηση των κορυφών του μορίου **12** σε D₂O απουσία ή παρουσία δύο ισοδύναμων CF₃COOH. Το ²⁹Si-NMR φάσμα του μορίου **12** σε D₂O, την πρώτη μέρα, περιέχει κορυφές μόνο από τα τρία ισομερή **R,S-12**, **S,R-12** και **S,S-/R,R-12** (S⁰). Το φάσμα του ίδιου διαλύματος 10 ημέρες αργότερα φανερώνει τρεις νέες κορυφές, οι οποίες προέρχονται από τα ισομερή **R,S-**, **S,R-** και **S,S-/R,R-** των ειδών που υδρολύθηκαν στη μέθοξυ ομάδα (S¹).

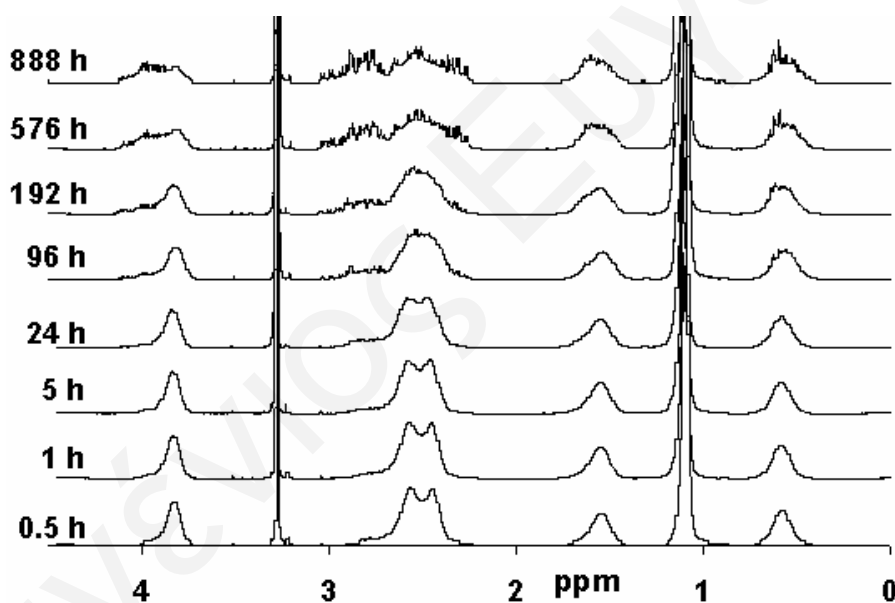


Σχήμα 155: Φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ του συμπλόκου **12** (0.05 M) α) μετά από μια ημέρα σε D_2O , β) μετά από δέκα ημέρες σε D_2O και γ) δύο ημέρες μετά από τη διαλυτοποίηση της ένωσης σε D_2O και 0.10 M CF_3COOH

Οι -OH ομάδες είναι πιο ηλεκτραρνητικές από τις -OCH₃ ομάδες με αποτέλεσμα οι κορυφές των υδρολυμένων ειδών S^1 να μετατοπίζονται σε χαμηλότερο πεδίο από τις κορυφές των ειδών S^0 . Με έκπληξη παρατηρήθηκε ότι τα ισομερή R,S - και S,R -υδρολύονται γρηγορότερα από τα ισομερή S,S -/ R,R -, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις περισσότερες στελικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που παρουσιάζονται στη δομή των R,S -, S,R - έναντι των S,S -/ R,R - ισομερών. Το φάσμα $^{29}\text{Si-NMR}$ του μορίου **12** σε D_2O , την πρώτη μέρα, παρουσία δύο ισοδύναμων CF_3COOH , έδωσε κορυφές οι οποίες ταυτοποιήθηκαν στα πλήρως υδρολυμένα ανοικτά σιλατράνια S^3 , S_1^2S_1^2 , $\text{S}_1^2\text{S}_2^1\text{S}_1^2$ και $\text{S}_2^1\text{S}_2^1\text{S}_2^1$ (Σχήμα 87). Οι χημικές μετατοπίσεις αυτών των κορυφών είναι συγκρίσιμες με εκείνες που παρατηρούνται συνήθως για άλλα τριαλκόξυ- και τριϋδρόξυ- πυρίτια. Για παράδειγμα το (3-αμινοπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο έδωσε κορυφές περίπου στα -44 ppm για τα είδη T_1^x , -53 ppm για τα είδη T_1^x και -62 ppm για τα είδη T_2^x ($x=0-3$) (όπου T_y^x αντιπροσωπεύει το άτομο πυριτίου με x γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου και y τελικές ομάδες -OH).^[229] Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τις μελέτες φασματοσκοπίας μάζας. Σύμφωνα με το φάσμα μάζας του μορίου **12**, δέκα ημέρες

μετά τη διαλυτοποίηση του μορίου σε H₂O (Σχήμα 85) παρουσιάζονται δυο κορυφές οι οποίες οφείλονται στα είδη S¹ και [S]⁺ (Σχήμα 87). Παρουσία οξέος (Σχήμα 86β), εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πολυπυρηνικά είδη, όπως είναι για παράδειγμα τα τριπυρηνικά ολιγομερή S₁²S₂¹S₁² και S₂¹S₂¹S₂¹.

Τα φάσματα ¹H- και ²⁹Si-NMR των προϋδρολυμένων με CF₃COOH μορίων **12** (Σχήμα 156), **13** και **14**, σε διάφορους χρόνους μετά από τη ρύθμιση του pD περίπου στο 9, έδειξαν ότι οι ενώσεις παραμένουν υδρολυμένες για 4 ημέρες. Εντούτοις, σε αλκαλικό περιβάλλον οι ατρανικοί δακτύλιοι σχηματίζουν αργά κυκλικές χηλικές ενώσεις με το άτομο πυριτίου και 40 ημέρες μετά τη ρύθμιση του pD επανασηματίζεται περισσότερο από 60% του σιλατρανικού μορίου για το σύμπλοκο **12**.



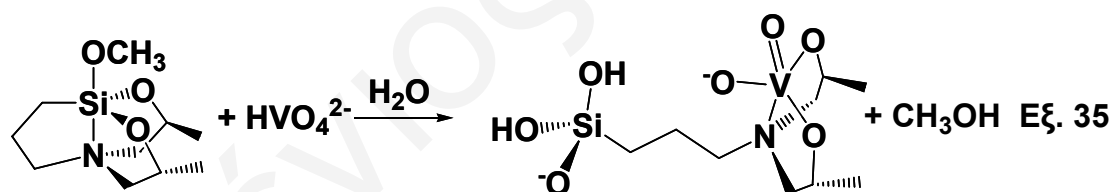
Σχήμα 156: Μελέτη του υδρολυμένου μορίου **12** παρουσία οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο με φασματοσκοπία ¹H-NMR σε pD=9.5

Κατά την υδρόλυση, συνεπώς, των ατρανικών δακτυλίων των καρβασιλατρανίων **12-15** σε υδατικό διάλυμα, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός ανοικτών πυριτικών αμινοαλκοολών, οι οποίες μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες για μεταλλοϊόντα. Οι αμινοαλκοόλες αυτές περιέχουν διδοντικούς ή/και τριδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι γεφυρώνουν τους πυρήνες και λειτουργούν ως συνδετικοί

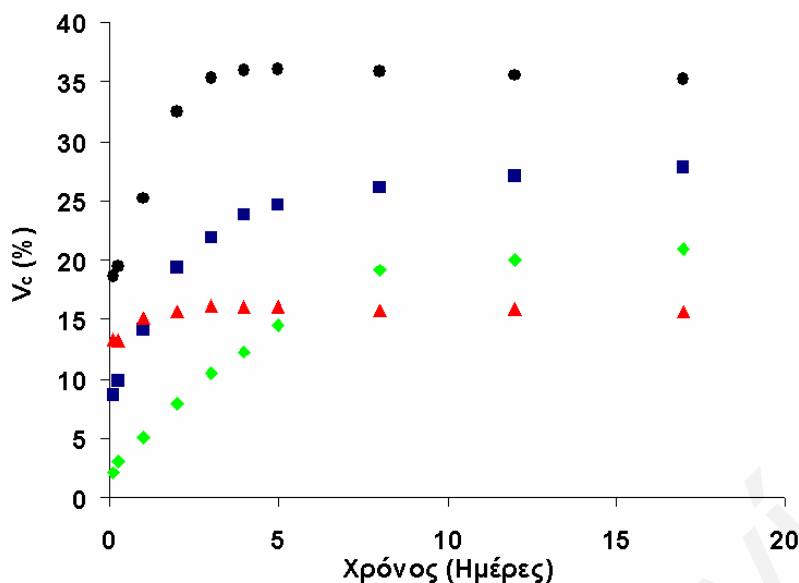
κρίκοι, με αποτέλεσμα να μπορούν να δεσμεύσουν και να σταθεροποιήσουν ισχυρά διάφορα ιόντα όπως το V και το B.

4.2 Υδρολύσεις των μορίων 12-15 σε υδατικό διάλυμα παρουσία Βαναδικών

Οι υδρολύσεις των μορίων 12-15 σε αλκαλικές υδατικές συνθήκες παρουσία βαναδικών (pD=9) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ^1H - και ^{51}V -NMR στους 25 °C και 80 °C. Τα βαναδικά διαλύματα δεν μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR λόγω της διεύρυνσης των κορυφών που προκαλείται από τη σύζευξη ^{51}V - ^{29}Si .^[221] Προσθήκη βαναδικών στα υδατικά διαλύματα των καρβασιλατρανίων 12-15 στους 25 °C οδηγεί στην αύξηση των ποσοστών υδρόλυσης των σιλατρανίων (τόσο της μέθοξης ομάδας όσο και του ατρανικού δακτυλίου) και στη παραγωγή των νέων ειδών βαναδίου (βαναδοπυριτικών και χηλικών ενώσεων του βαναδίου), όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία ^{51}V -NMR. Ο σχηματισμός της χηλικής ένωσης του βαναδίου με επακόλουθο το άνοιγμα των ατρανικών δακτυλίων του *S,R*-12 παρουσιάζεται στην εξίσωση 35.



Οι μετρήσεις του ποσοστού συμπλοκοποίησης της χηλικής ένωσης του βαναδίου σε συνάρτηση με το χρόνο, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ^{51}V -NMR, δείχνουν ότι τα διαλύματα χρειάζονται περισσότερο από πέντε ημέρες για να φθάσουν σε ισορροπία στη θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 1575). Αύξηση της θερμοκρασίας των διαλυμάτων στους 80 °C αυξάνει τη ταχύτητα υδρόλυσης και ευνοεί το σχηματισμό υψηλότερης πυρηνοφιλίας βαναδοπυριτικών.



Σχήμα 157: Διάγραμμα του ποσοστού των χηλικών ενώσεων του βαναδίου ως προς το συνολικό βανάδιο σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα ^{51}V NMR των διαλυμάτων α) 12, μπλε τετράγωνα β) 13, πράσινοι ρόμβοι γ) 14, κόκκινα τρίγωνα και δ) 15, μαύροι κύκλοι. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν τις τιμές τριών ξεχωριστών πειραμάτων που διεξήχθησαν για κάθε ένωση. Η απόκλιση ήταν λιγότερο από 5% των μέσων τιμών. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D_2O

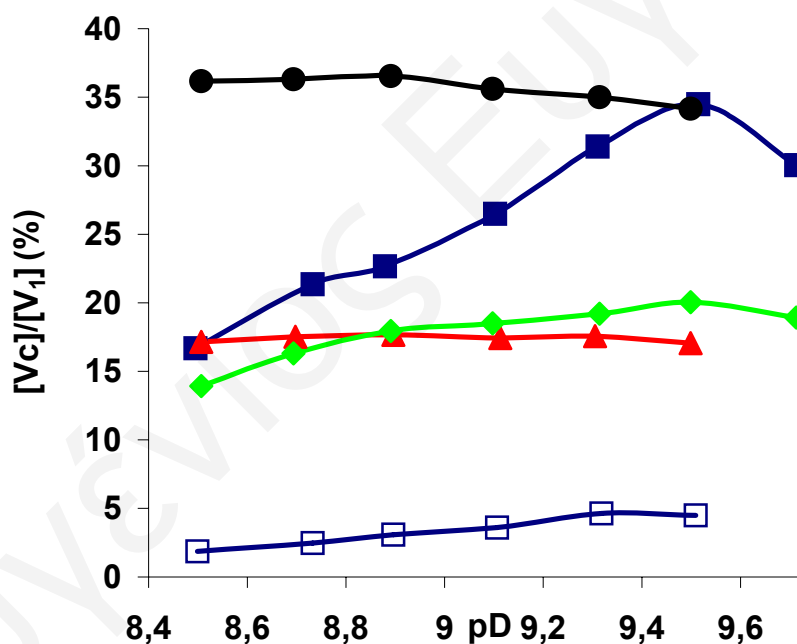
Το διάγραμμα του ποσοστού των χηλικών ενώσεων του βαναδίου ως προς το συνολικό βανάδιο σε συνάρτηση με το χρόνο (Σχήμα 157) δείχνει ότι, τα καρβασιλατράνια 12-15 παρουσία βαναδικών υδρολύονται με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με το ρυθμό υδρόλυσης που παρατηρήθηκε στην παρουσία οξέος (Σχήμα 153). Αντίθετα το ποσοστό συμπλοκοποίησης των καρβασιλατρανίων 12, 14 και 15 είναι αυξημένο κατά ~2% μέχρι ~4%, σε σχέση με το ποσοστό συμπλοκοποίησης με το βανάδιο, των αντίστοιχων προϋδρολυμένων μορίων παρουσία οξέος, που συζητείται στη συνέχεια. Οι διαφορές που παρατηρούνται οφείλονται στο σχηματισμό των ολιγομερών του πυριτίου (Σχήμα 87, μόριο 12), που προκύπτουν κατά τη προϋδρόλυση των μορίων 12, 14 και 15 και κατ' επέκταση στη μείωση της συγκέντρωσης των βαναδοπυριτικών που λαμβάνουν μέρος στις ισορροπίες των αντιδράσεων. Στη περίπτωση του καρβασιλατρανίου 13, το ποσοστό συμπλοκοποίησης των βαναδικών δεν αλλάζει σε σχέση με την προϋδρόλυση ή μη προϋδρόλυση του μορίου αφού η παρουσία της μεθυλομάδας στο μόριο περιορίζει το σχηματισμό των βαναδοπυριτικών.

5. Σταθερότητα των ενώσεων του βαναδίου

Η σταθερότητα των συμπλόκων του βαναδίου V-12–V-15 και V-17–V-21 ποικίλλει με τον υποκαταστάτη και τις συνθήκες της αντίδρασης, καθώς ιδιαίτερο και σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το pD.

5.1 Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου από το pD

Τα διαγράμματα $[V_c]/[V_1]$ σε συνάρτηση με το pD έδωσαν καμπύλες (Σχήμα 158), παρόμοιες με αυτές που συναντούμε στη βιβλιογραφία για άλλα σύμπλοκα του βαναδίου (V).^[233]



Σχήμα 158: Διάγραμμα του ποσοστού των χηλικών ενώσεων του βαναδίου ως προς το συνολικό βανάδιο σε συνάρτηση με το pD, όπως υπολογίστηκε από τα φάσματα ^{51}V -NMR των διαλυμάτων α) 12, μπλε τετράγωνα(κλειστά) β) S,S-12, μπλε τετράγωνα (ανοικτά) γ) 13, πράσινοι ρόμβοι δ) 14, κόκκινα τρίγωνα και ε) 15, μαύροι κύκλοι. Τα δεδομένα αυτά αποτελούν τις τιμές τριών ξεχωριστών πειραμάτων που διεξήχθησαν για κάθε ένωση. Η απόκλιση ήταν λιγότερο από 5% των μέσων τιμών. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D_2O

Το βέλτιστο pD (pD_{opt} , το pD όπου το σύμπλοκο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα) για κάθε σύμπλοκο του βαναδίου (V) υπολογίστηκε από τα διαγράμματα αυτά και παρατίθεται στον πίνακα 16.

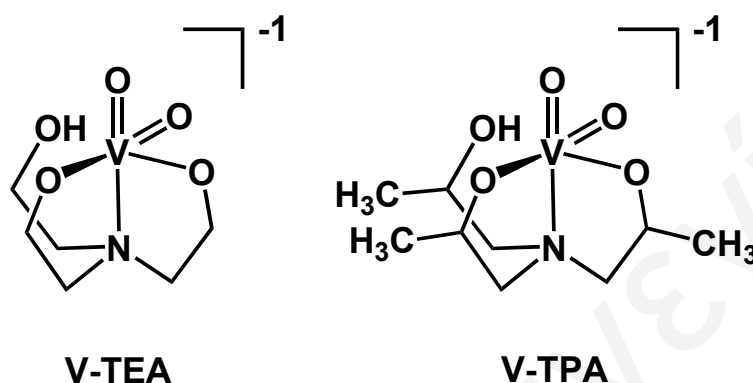
Πίνακας 16: Σταθερότητα των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου(V) 12-15 και 17-21 με τους υποκαταστάτες της αμινικής αλκοόλης.^a

Σύμπλοκο	V_c^{β}	$V_c^{\prime\beta}$	$V_c^{\prime\prime\beta}$	$V_c^{\prime\prime\prime\beta}$	V_c^{γ}	$V_c^{\prime\gamma}$	$V_c^{\prime\prime\gamma}$	$V_c^{\prime\prime\prime\gamma}$	pD_{opt}
V-12	-484.4	-	-	-	23	-	-	-	9.52
S,S-V-12	-481.0	-	-	-	4.6	-	-	-	9.32
V-13	-484.0	-	-	-	20	-	-	-	9.50
V-14	-483.7	-	-	-	15	-	-	-	8.90
V-15	-487.8	-	-	-	33	-	-	-	8.89
V-17	-	-493.0	-	-	-	7	-	-	9.50
V-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V-19	-	-	-522.3	-526.2, -539.3	-	-	4	13, 13	7.00
V-20	-485.0	-	-522.4	-	10	-	42	-	7.00
V-20	-485.0	-	-522.4	-	47	-	11	-	9.50
V-21	-484.0	-	-	-	45	-	-	-	8.90
S,S-V-21	-481.4	-	-	-	20	-	-	-	8.90

^a Οι αντιδράσεις σε αυτή την πειραματική εργασία μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 50 mM σιλατρανίου και 50 mM βαναδικού. Τα φάσματα NMR αποκτήθηκαν τέσσερις ημέρες μετά από την προετοιμασία των διαλυμάτων, ^β Χημικές μετατοπίσεις ⁵¹V-NMR σε ppm. ^γ % ποσοστό επί του συνολικού βαναδίου. V_c =χηλικά σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες της αμινικής αλκοόλης 12-15, 20 και 21, V_c^{\prime} =εξαενταγμένα χηλικά σύμπλοκα του υποκαταστάτη 17, $V_c^{\prime\prime}$ =κυκλικοί εστέρες του βαναδίου με τους υποκαταστάτες 19 και 20 και $V_c^{\prime\prime\prime}$ = χηλικά σύμπλοκα με την αμιδική ομάδα του υποκαταστάτη 19

Οι τιμές pD_{opt} για τα σύμπλοκα V-12–V-15 και V-21 διακυμάνθηκαν από 8.5 έως 9.5. Οι τιμές αυτές βρίσκονται κοντά στο βέλτιστο pD (8-9), το οποίο έχει παρατηρηθεί σε πιο απλά σύμπλοκα του βαναδίου (V).^[233] Έχει αποδειχθεί προηγουμένως ότι το pKa της πρωτονιομένης αμινοαλκοόλης και η άλυτο αντικατάσταση στον υποκαταστάτη είναι σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν τη σταθερότητα των συμπλόκων του βαναδίου (V) με τις αμινοαλκοόλες.^[233] Για παράδειγμα το MeDEA

($pK_a=8.52$) διαμορφώνει σταθερότερα σύμπλοκα από τα DEA, EtDEA ($pK_a= 8.88$ και 8.66 αντίστοιχα). Η παρουσία μιας πρόσθετης χηλικής ομάδας (**V-TPA**, **V-TEA**) (Σχήμα 159), ακόμη και όταν είναι ελεύθερη η μια χηλική ομάδα με την οποία εντάσσεται στο βανάδιο στο υδατικό διάλυμα,^[230] μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της σταθερότητας του συμπλόκου του βαναδίου (V).

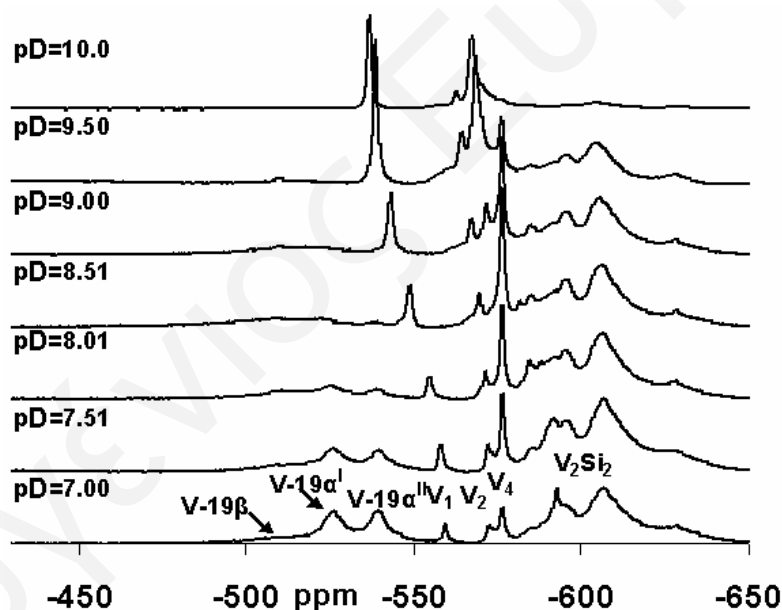


Σχήμα 159: Χηλικά σύμπλοκα του βαναδίου **V-TEA** και **V-TPA** με ελεύθερο ένα χηλικό υποκαταστάτη

Τα χηλικά σύμπλοκα V_c που σχηματίζονται από την αντίδραση του βαναδίου με το μίγμα των διαστερεοϊσομερών των πυριτικών μορίων εμφανίζονται να ακολουθούν παρόμοιους κανόνες σταθερότητας, με τη σειρά σταθερότητας **V-15**>**V-12**~**V-13**~**V-14** (Πίνακας 15). Ωστόσο, οι σταθερότητες των συμπλόκων του βαναδίου (V) **V-12**, **V-13** και **V-14** περιλαμβάνουν τις σταθερότητες όλων των ισομερών του βαναδίου που σχηματίζονται από την αντίδραση του βαναδίου με το μίγμα των διαστερεοϊσομερών *S,S*-, *R,R*-, *R,S*- και *S,R* των συμπλόκων **12** ή **13** ή **14**, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των *S,S/R,R-V-12* στο υδατικό διάλυμα που περιέχει ισομοριακές ποσότητες (0.050 M) βαναδίου και μορίου **12** στο pD_{opt} βρέθηκε να είναι 15 φορές μικρότερη από τη συγκέντρωση του *S,R-V-12*, ενώ δεν ανιχνεύθηκε καθόλου το σύμπλοκο *R,S-V-12*, όπως αποδεικνύεται από την πολυπυρηνική φασματοσκοπία NMR.

Τα ισομερή του συμπλόκου **V-17** σταθεροποιούνται σε $pD=9.50$. Σε χαμηλότερο pD από το pD_{opt} μειώνεται η συγκέντρωση του βαναδικού συμπλόκου και αυξάνονται τα ολιγομερή του βαναδίου, ενώ σε $pD>9.50$ αυξάνεται η συγκέντρωση των βαναδοπυριτικών (V_1Si_1 και V_2Si_2).

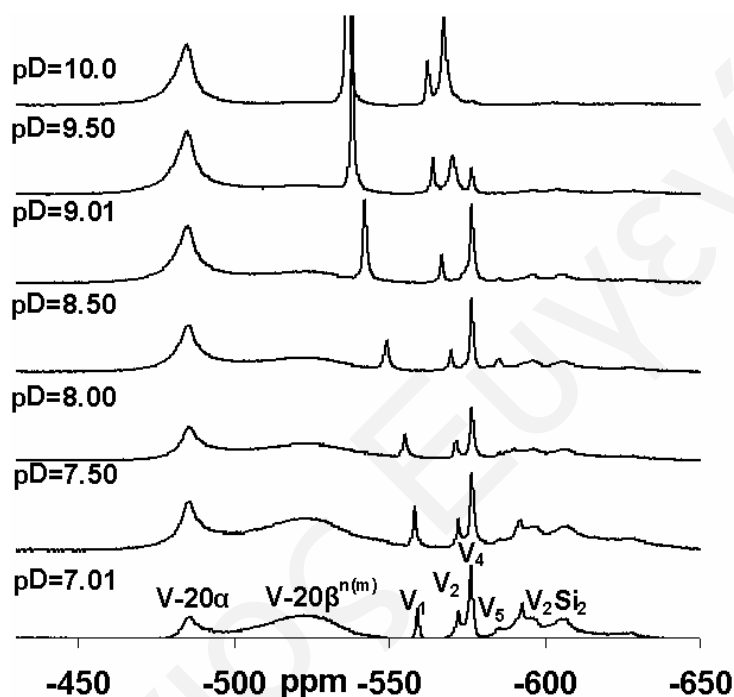
Η σταθερότητα των ισομερών του συμπλόκου **V-19** (Σχήμα 160) αλλάζει με την αύξηση του pD . Σε $pD=7.00$ εμφανίζεται το βέλτιστο pD των ισομερών **V-19 α^m** ($m=I$ ή II), των οποίων η σταθερότητα μειώνεται σε $pD>7.0$ αφού αρχίζει να αυξάνεται η συγκέντρωση των βαναδοπυριτικών (V_1Si_1 και V_2Si_2) στο διάλυμα. Η μεγαλύτερη σταθερότητα των ισομερών **V-19 $\beta^{n(m)}$** ($n=1-4$ και $m=I$ ή II) παρουσιάζεται σε $pD\sim 7.0$. Με την αύξηση του pD μειώνεται η σταθερότητα των ισομερών αυτών παράλληλα με τη μείωση των ισομερών **V-19 α^m** ($m=I$ ή II).



Σχήμα 160: Φάσματα ^{51}V -NMR του μορίου **19** και $0.05 M NaVO_3$ σε D_2O σε $pD=7.0-10.0$. Τα pDs των διαλυμάτων ρυθμίστηκαν με $NaOD$

Σε $pD<7.0$ δεν μελετήθηκε η σταθερότητα των μορίων, διότι η ένωση του αμιδικού οξυγόνου στο μεταλλοϊόν προκαλεί αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του βαναδίου με αποτέλεσμα να οξειδώνει τον υποκαταστάτη και να ανάγεται σε βανάδιο (IV).

Όσον αφορά τα ισομερή του **V-20** (Σχήμα 161), σταθερότερα σε pD 7.0 είναι τα ισομερή **V-20β^{n(m)}** ($n=1-4$ και $m=I$ ή II). Αυξάνοντας το pD έχουμε σταθεροποίηση του ισομερούς **V-20α** με $pD_{opt}=9.50$, γεγονός που αναμένεται, αφού η διαμόρφωση που υιοθετεί το μόριο είναι ανάλογη με αυτή που παρατηρείται στα σύμπλοκα **V-12–V-15**. Σε $pD>9.50$ μειώνεται η σταθερότητα του χηλικού συμπλόκου **V-20α** και αυξάνεται η συγκέντρωση των βαναδοπυριτικών (**V₁Si₁** και **V₂Si₂**).



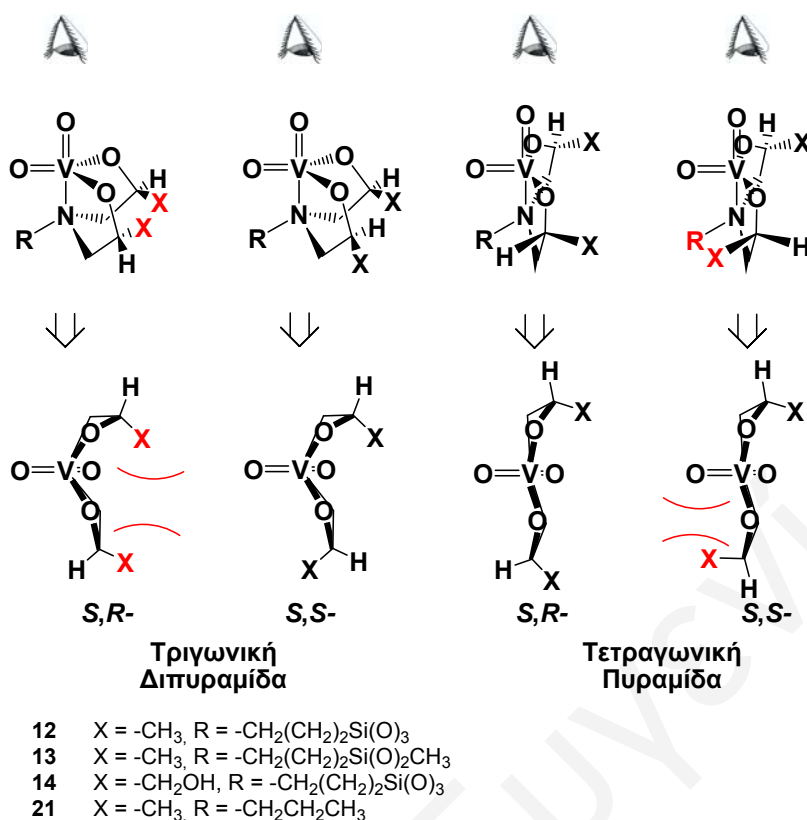
Σχήμα 161: Φάσματα $^{51}\text{V-NMR}$ του μορίου **20** και 0.05 M NaVO_3 σε D_2O σε $pD=7.0-10.0$. Τα pDs των διαλυμάτων ρυθμίστηκαν με NaOD

Η σημαντική αύξηση του ποσοστού του συμπλόκου του βαναδίου (V) του ισομερούς **V-20α** ως προς τα ισομερή του ίδιου τύπου (**V-12**, **V-13**, **V-14** και **V-15**) οφείλεται κυρίως στην αλκυλίωση του αμινικού αζώτου, ^[89] διαμορφώνοντας έτσι τη σειρά σταθερότητας των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου (V) τύπου V_c ως εξής: **V-20α**>**V-15**>**V-12**~**V-13**~**V-14** (Πίνακας 15).

5.2 Εξάρτηση της σταθερότητας των ενώσεων του βαναδίου από τη δομή τους

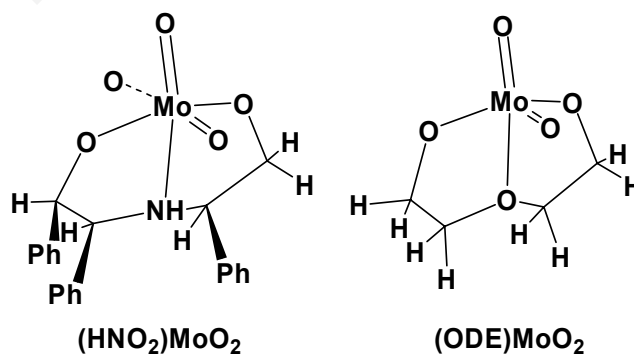
Η μεγάλη διαφορά σταθερότητας μεταξύ των στερεοϊσομερών *S,S/R,R-V-12* και *S,R-V-12* δεν μπορεί να αποδοθεί ούτε στη προσφορά ηλεκτρονίων από το άτομο αζώτου, ούτε στο pK_a του υποκαταστάτη αλλά ούτε και στην επιδιалύτωση. Αποδίδεται στους στερεοχημικούς παράγοντες των στερεοϊσομερών υποκαταστατών ως αποτέλεσμα του διαφορετικού προσανατολισμού της υποκατάστασης **X** (Σχήμα 121). Για αποφυγή οποιωνδήποτε πιθανών περιπλοκών που θα μπορούσαν να προκληθούν από τα πυριτικά άλατα, παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τους υποκαταστάτες **21** και *S,S-21*, οι οποίοι όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως δεν περιέχουν πυρίτιο. Η συγκέντρωση του συμπλόκου *S,R-V-21* βρέθηκε να είναι 12 φορές υψηλότερη από εκείνη των *S,S/R,R-*ισομερών, υποστηρίζοντας το επιχείρημα ότι οι στερεικοί παράγοντες είναι υπεύθυνοι για τις διαφορές σταθερότητας που έχουν παρατηρηθεί.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο λίγα παράγωγα χηλικών ενώσεων της τριαιθανολαμίνης με οξοβανάδιο, των οποίων έχει αναφερθεί ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός.^[232, 249, 250] Τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας, με το άζωτο και τα τελικά όξο άτομα να βρίσκονται στην αξονική θέση. Σε όλες αυτές τις μελέτες, οι υποκαταστάτες στη στερεά κατάσταση βρέθηκαν να είναι ομοχειρικοί. Αν και για τη σύνθεση του οξοβαναδίου (V) τρι-2-προπανολαμίνη, η Crans και οι συνεργάτες της χρησιμοποίησαν το ρακεμικό αντιδραστήριο τρι-2-προπανολαμίνη, το μεγαλύτερο μέρος του στερεού αποτελείται από το ομοχειρικό ισομερές. Αυτό δείχνει ότι ακόμη και μικρή υποκατάσταση, όπως μεθυλομάδες (-CH₃) στις ενώσεις αυτές έχει ως αποτέλεσμα τον έλεγχο της στερεοχημείας μέσω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων.^[232] Δυστυχώς, μέχρι σήμερα, δεν υπάρχει κανένα κρυσταλλογραφικό στοιχείο, όσον αφορά τα πενταενταγμένα δινόξο σύμπλοκα του βαναδίου (V) με αμινικούς υποκαταστάτες της αλκοόλης. Ωστόσο, μια γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας για τις δινόξο ενώσεις του βαναδίου (V) πρέπει να σταθεροποιεί καλύτερα τα ομοχειρικά *S,S-* και *R,R-* σύμπλοκα από τα μέσο-ισομερή, λόγω των στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 162).



Σχήμα 162: Προτεινόμενες δομές, τριγωνική διπυραμίδα και τετραγωνική πυραμίδα (διαμορφώσεις *S,R*- και *S,S*-) των διαλυμάτων των χηλικών ενώσεων *Vc*

Τα σύμπλοκα αυτά, είναι δυνατόν, να παρουσιάζουν δομές παρόμοιες με εκείνες των ανάλογων διόξο πενταενταγμένων συμπλόκων του μολυβδαινίου (VI), *cis*-διόξο-(2,2'-οξυδιαιθανολατο-O,O',O'')-όξομολυβδαίνιο(VI) [(ODE)MoO₂] και *catena*-((μ₂-οξο)-(*N*-(φαινυλοξυαιθυλο)-*N*-(1,2-διφαιλυλοξυαιθυλο)αμινο)-οξομολυβδαίνιο (VI) [(HNO₂)MoO₂] (Σχήμα 163).^[251, 252]



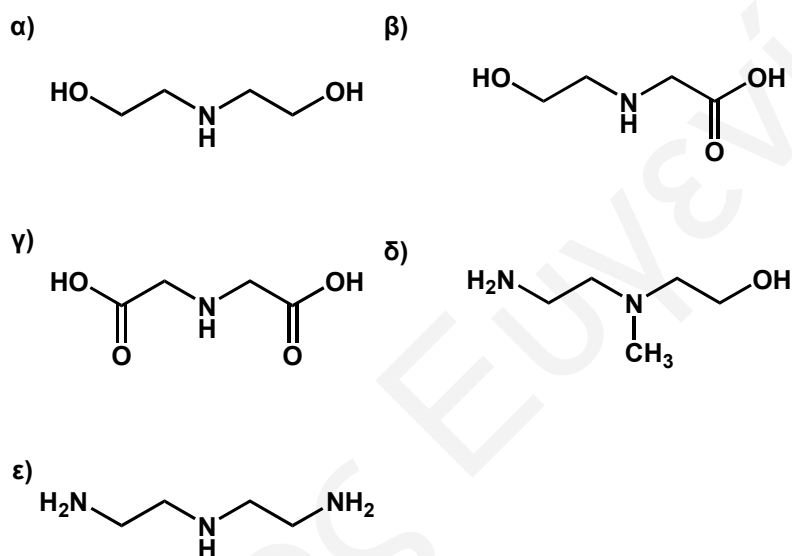
Σχήμα 163: Δομές των συμπλόκων [(ODE)MoO₂] και [(HNO₂)MoO₂]

Αυτά τα σύμπλοκα παρουσιάζουν παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία, με τους δύο αιθανολικούς δακτυλίους και μια από τις δύο όξο ομάδες να καθορίζουν το επίπεδο της πυραμίδας. Η προσεκτική εξέταση της γεωμετρίας αυτής για τα ισομερή *S,S*-, *R,R*-, *R,S*- και *S,R*- δείχνει ότι το ισομερές *S,R*- θα είναι η λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη δομή. Συγκεκριμένα, οι δύο μεθυλικές ομάδες στο ισομερές *S,R*- έχουν περισσότερο χώρο, ενώ η μια μεθυλική ομάδα στο *S,S*- ή *R,R*- και οι δύο στο ισομερές *R,S*-, είναι πολύ κοντά στην προπυλική ομάδα, προκαλώντας έτσι την αποσταθεροποίηση των διαμορφώσεων αυτών, γεγονός που συμφωνεί και με τα πειραματικά στοιχεία (Σχήμα 162).

Όσον αφορά τα σύμπλοκα **V-17** έως **V-20** οι τιμές pD_{opt} διακυμάνθηκαν από 7.0 μέχρι 9.5. Οι τιμές αυτές όπως και στη περίπτωση των μορίων **V-12–V-15** και **V-21** βρίσκονται κοντά στο βέλτιστο pD (7-9) όπως προκύπτει από πιο απλά σύμπλοκα του βαναδίου (V).^[82, 230, 253] Η σημαντική διαφορά που παρατηρείται στη σταθερότητα των μορίων **V-19a** (Σχήμα 125) και **V-20a** (Σχήμα 129) οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το σχηματισμό των ισομερών του μορίου **V-19a**, η ένταξη γίνεται από το καρβονυλικό οξυγόνο των αμιδίων, που ως γνωστό είναι ασθενέστερος δότης ηλεκτρονίων και το μόριο σταθεροποιείται με το σχηματισμό ενός χηλικού δακτυλίου. Η σταθερότητα του μορίου **V-20a**, οφείλεται και στην αλκυλίωση^[89] της αμίνης της πυριτικής αμινοαλκοόλης **20** και στο γεγονός ότι η ένταξη γίνεται από το άζωτο και τα οξυγόνα της αμίνης που είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων, σταθεροποιώντας το σύμπλοκο με χηλική ένταξη δύο χηλικών δακτυλίων.

Οι δομικές απαιτήσεις των υποκαταστατών έτσι ώστε να είναι σε θέση να αντιδράσουν με τα βαναδικά και να σχηματίσουν χηλικά σύμπλοκα έχει καθοριστεί ως προς τον αριθμό των χηλικών λειτουργικών ομάδων της χηλικής ένωσης (τριδοντικοί, τετραδοντικοί και πολυδοντικοί υποκαταστάτες), τη φύση των λειτουργικών ομάδων (αμίνες, οξέα, αιθέρες, σουλφίδια και αλκοόλες) και τη φύση του κεντρικού ατόμου του χηλικού υποκαταστάτη (N και S) με βάση τη φασματοσκοπία ⁵¹V-NMR.^[89] Για παράδειγμα, η αντικατάσταση μιας λειτουργικής ομάδας αιθανόλης στο μόριο της διαιθανολαμίνης (DEA) (Σχήμα 164a) με μία ή δύο

χηλικές καρβοξυλικές ομάδες (Σχήμα 164β και 164γ) αυξάνει την ένταση της κορυφής που παρατηρείται στη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$ γεγονός που υποδηλώνει ότι η εισαγωγή των καρβοξυλικών ομάδων αυξάνει την ικανότητα του νέου υποκαταστάτη να σχηματίζει σύμπλοκα με τα βαναδικά. Αύξηση του ποσοστού του συμπλόκου του βαναδίου (V) με τους υποκαταστάτες της διαιθανολαμίνης επιτυγχάνεται και με την αλκυλίωση του αμινικού αζώτου (Σχήμα 164δ) {5.5 [Σύμπλοκο βαναδίου]/[V₁], (pH=8.88)}.^[89]

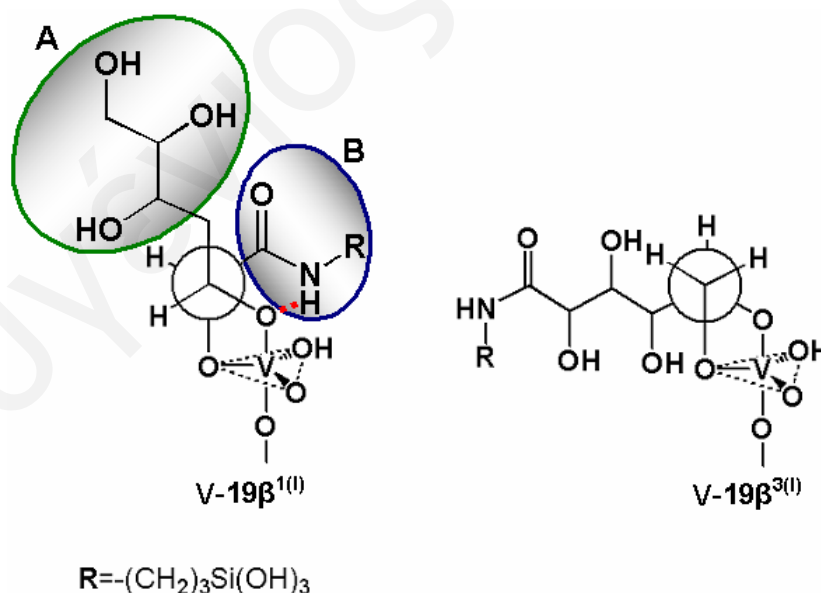


Σχήμα 164: Τριδοντικοί αμινικοί υποκαταστάτες

Η αντικατάσταση μια ομάδας αιθανόλης στη διαιθανολαμίνη {[Σύμπλοκο βαναδίου]/[V₁]=1.9, (pH=8.88)} με την αιθυλαμίνη διατηρεί τη δυνατότητα της (2-αμινοαιθυλο)αιθανολαμίνης να συμπλοκοποιείται με το βανάδιο, αλλά το ποσοστό του συμπλόκου που σχηματίζεται μειώνεται σημαντικά {[Σύμπλοκο βαναδίου]/[V₁]=0.16, (pH=8.4)} σε σχέση με το σύμπλοκο του βαναδίου με τη διαιθανολαμίνη {[Σύμπλοκο βαναδίου]/[V₁]=1.9, (pH=8.88)}. Αντικατάσταση και της δεύτερης ομάδας της αιθανόλης με αιθυλαμίνη έχει ως αποτέλεσμα, το σχηματισμό του μορίου της διαιθυλενοτριαμίνης (Σχήμα 164ε), το οποίο δεν έχει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκο με το βανάδιο, όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$.^[89]

Με βάση τα στοιχεία αυτά η χαμηλή σταθερότητα που επιδεικνύει το εξαενταγμένο σύμπλοκο **V-17** σε σύγκριση με τα πενταενταγμένα σύμπλοκα (Πίνακας 15) είναι απολύτως δικαιολογημένη και οφείλεται στην ύπαρξη των αμινικών ομάδων στην πυριτική αμινοαλκοόλη **17**.

Μελέτες με φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$ έδειξαν ότι κατά την αντίδραση σακχάρων με βαναδικά σχηματίζονται αμέσως εστέρες του βαναδίου (V) με δομή τριγωνικής διπυραμίδας.^[81, 87, 253] Η ύπαρξη πολλών υδροξυλίων σε 1,2-θέση σε ένα σάκχαρο οδηγεί σε πολλούς διαφορετικούς συνδυασμούς, με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η ένταξη του σακχάρου στο βανάδιο. Έτσι η σταθερότητα των ενώσεων αυτών καθορίζεται από τον παράγοντα στεreoχημικής παρεμπόδισης αλλά και από άλλους παράγοντες, όπως είναι για παράδειγμα οι δεσμοί υδρογόνου. Παρατηρώντας τα μόρια **V-19β¹⁽¹⁾** και **V-19β³⁽¹⁾** (Σχήμα 165) μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι στο μόριο **V-19β¹⁽¹⁾** υπάρχει στεreoχημική παρεμπόδιση μεταξύ των ομάδων **A** και **B** και πιθανώς να μην ευνοείται ο σχηματισμός του μορίου **V-19β¹⁽¹⁾** σε σχέση με το μόριο **V-19β³⁽¹⁾**.

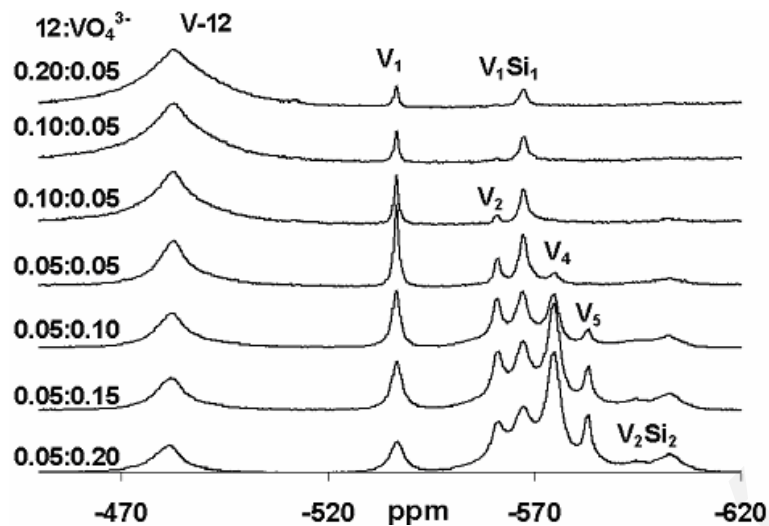


Σχήμα 165: Προτεινόμενες δομές των κυκλικών εστέρων **V-19β¹⁽¹⁾** και **V-19β³⁽¹⁾**

Αν εξετάσουμε, όμως, τις δυο δομές με μεγαλύτερη προσοχή, θα διαπιστώσουμε ότι μπορεί στο μόριο **V-19β¹⁽⁴⁾** να υπάρχει στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ των ομάδων **A** και **B** αλλά πιθανώς να αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου (-N-H- - -O-V-) στο μόριο αυτό με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό από το μόριο **V-19β³⁽⁴⁾**. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στα ισομερή του συμπλόκου **V-20**, με τη διαφορά ότι δεν μπορεί να δημιουργηθεί δεσμός υδρογόνου του ίδιου τύπου με τα ισομερή του συμπλόκου **V-19**, αφού στα ισομερή **V-20β** του συμπλόκου **V-20** έχουμε αλκυλίωση του αμινικού αζώτου. Μπορεί να υπάρξουν, όμως, δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα ελεύθερα υδροξύλια και τα οξυγόνα που βρίσκονται ενταγμένα στο βανάδιο φαινόμενο το οποίο μπορεί να εμφανιστεί και στα ισομερή **V-19β** του συμπλόκου **V-19**. Αυτό μπορεί να επιφέρει περαιτέρω σταθεροποίηση στα ισομερή και των δυο συμπλόκων.

5.3 Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου από τη συγκέντρωση

Με σκοπό να διερευνηθεί η στοιχειομετρία και η σταθερότητα των συμπλόκων του βαναδίου μελετήθηκε με ⁵¹V-NMR ο βαθμός συμπλοκοποίησης στο βέλτιστο pH. Η μελέτη έγινε σε μια σειρά διαλυμάτων, με μεταβολή τόσο στις συγκεντρώσεις των βαναδικών όσο και στις συγκεντρώσεις των υποκαταστατών. Το διάγραμμα της συγκέντρωσης [**V-21**] σε συνάρτηση με το γινόμενο [**V₁**][**21**] έδωσε μια ευθεία γραμμή, η οποία αποδεικνύει ότι ο σχηματισμός είναι μονοπυρηνικός. Αντίθετα, τα αντίστοιχα διαγράμματα των συμπλόκων των χηλικών ενώσεων του βαναδίου με τα οργανοπυριτικά δεν ήταν γραμμικά. Η έλλειψη γραμμικότητας οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη διάφορων άλλων ισορροπιών μεταξύ των πυριτικών αλάτων και των βαναδικών που δεν μπορούν να παρατηρηθούν λόγω της επικάλυψης των κορυφών στα φάσματα ⁵¹V-NMR. Η αύξηση της συγκέντρωσης των πυριτικών στο διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερης χηλικής ένωσης **Vc**, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης των βαναδικών ευνοεί τα υψηλότερης πυρηνικότητας βαναδοπυριτικά **V₂Si₂** (Σχήμα 166).

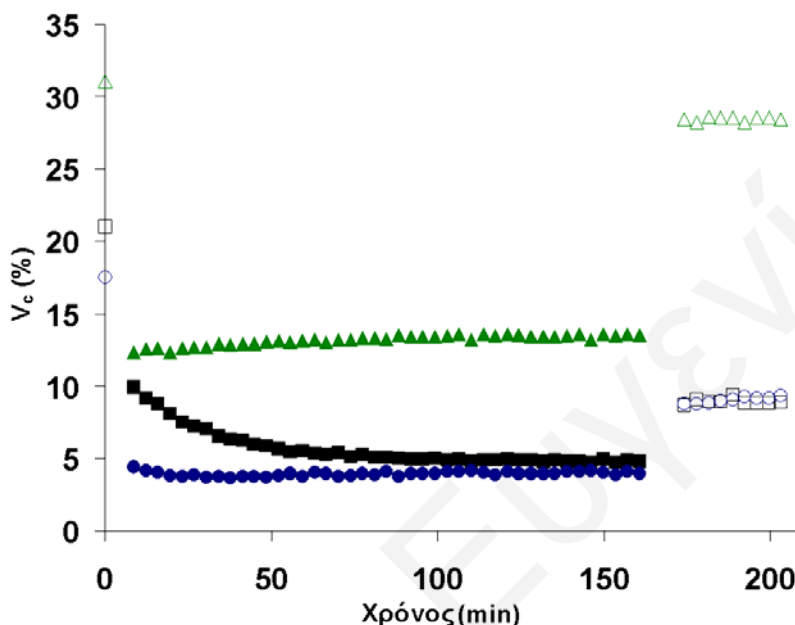


Σχήμα 166: Φάσματα $^{51}\text{V-NMR}$ και ταυτοποίηση των υδατικών διαλυμάτων D_2O που περιέχουν τις διάφορες συγκεντρώσεις (mM) του βαναδίου και του προϋδρολυμένου με CF_3COOH μορίου **12**

5.4 Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βαναδίου V-12–V-14 από τη θερμοκρασία με φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$

Η μελέτη της σταθερότητας των συμπλόκων V-12–V-14 με τη θερμοκρασία σε συνάρτηση με το χρόνο, απουσία οξέος, μελετήθηκε με φασματοσκοπία $^{51}\text{V-NMR}$. Αρχικά, έγινε μελέτη των συμπλόκων στους 298.15 K, δέκα ημέρες μετά τη παρασκευή των διαλυμάτων των μορίων V-12–V-14. Στη συνέχεια αφού ρυθμίστηκε η θερμοκρασία στους 353.15 K μελετήθηκε η σταθερότητα των μορίων με το χρόνο μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία και ακολούθως επαναλήφθηκε η μελέτη στους 298.15 K. Στο Σχήμα 167 φαίνεται το διάγραμμα της συγκέντρωσης του χηλικού συμπλόκου V_c των συμπλόκων V-12–V-14 σε συνάρτηση με το χρόνο, στις θερμοκρασίες των 353.15 K (γεμάτα σημεία) και 298.15 K (άδεια σημεία), πριν και μετά την μελέτη στη θερμοκρασία των 353.15 K. Από το διάγραμμα αυτό (Σχήμα 167) παρατηρείται ότι στη θερμοκρασία των 298.15 K πριν ανεβάσουμε τη θερμοκρασία στους 353.15 K το ποσοστό του χηλικού συμπλόκου V_c ως προς το ποσοστό της συνολικής συγκέντρωσης του βαναδίου είναι 21.0%, 17.5% και 31.0% για τα χηλικά σύμπλοκα V_c των μορίων V-12–V-14, αντίστοιχα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 353.15 K παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των χηλικών

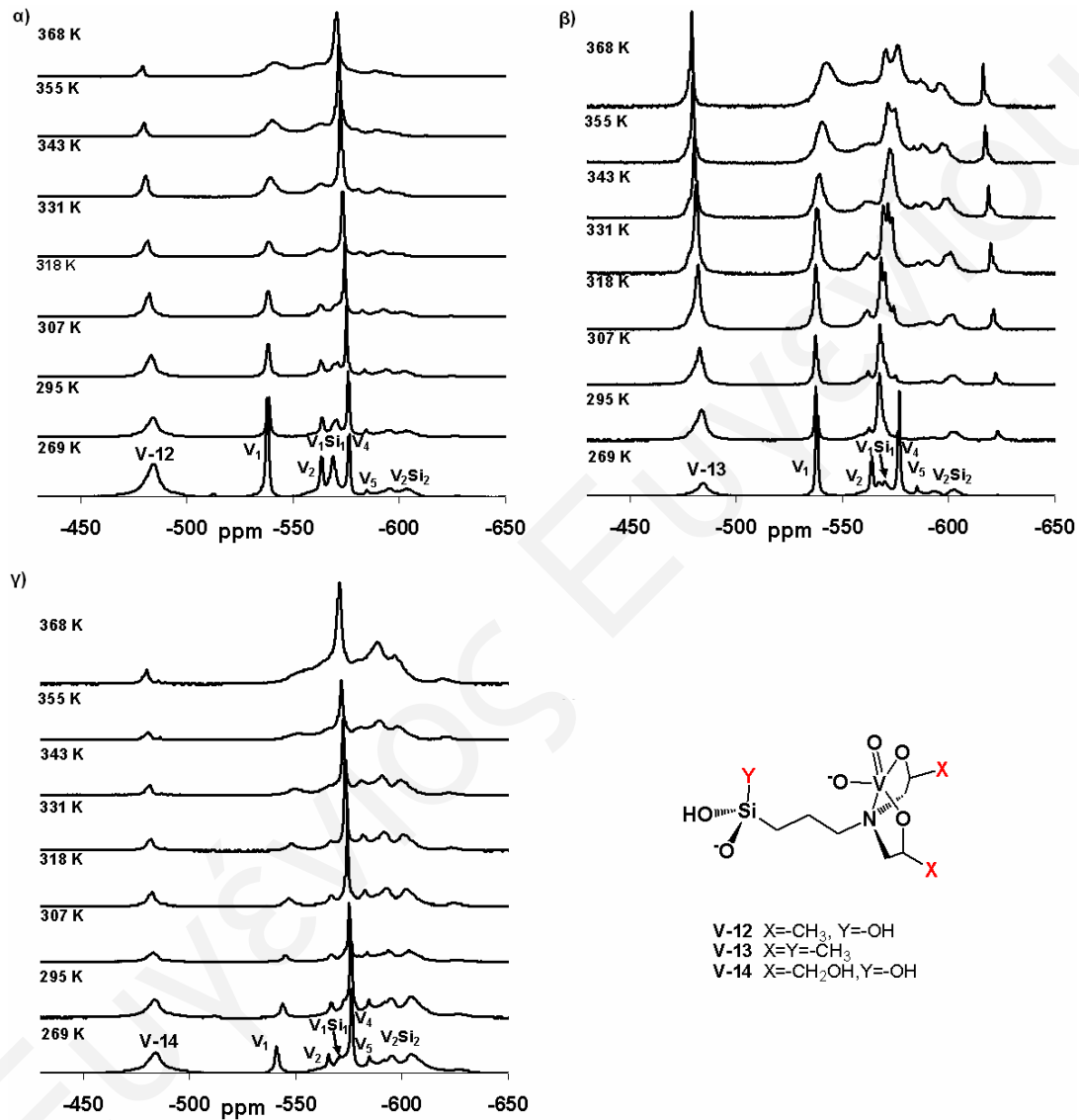
συμπλόκων κατά 11.1%, 13.1% και 18.6%, αντίστοιχα [V-12 (9.9%), V-13 (12.4%) και V-14 (4.4%)], ~10min μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας, ενώ ~2h μετά έχουμε ισορροπία στα τρία μόρια με τις τελικές συγκεντρώσεις των μορίων να σταθεροποιούνται στα 4.4%, 13.5% και 4.0% για τα χηλικά σύμπλοκα V_c των μορίων V-12, V-13 και V-14, αντίστοιχα.



Σχήμα 167: Διάγραμμα V_c (%) ως προς το χρόνο (min) των διαλυμάτων V-12 (μαύρα τετράγωνα), V-13 (πράσινα τρίγωνα) και V-14 (μπλε κύκλοι) στις θερμοκρασίες των 298.15 K (άδεια σημεία) και 353.15 K (γεμάτα σημεία). Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D₂O. Οι τιμές pD των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{ορι} με NaOD

Μελέτη των μορίων V-12–V-15 στη θερμοκρασία των 277.15 K έδειξε ότι όσον αφορά τα μόρια V-12 και V-14, παρουσιάστηκε αύξηση του ποσοστού του χηλικού συμπλόκου V_c κατά 9.3% και 3.4%, αντίστοιχα [V-12 (30.3%) και V-14 (20.9%)], ενώ στη περίπτωση του χηλικού συμπλόκου V_c του μορίου V-13 παρουσιάστηκε δραματική μείωση κατά 16.8% [V-13 (12.4%)]. Με βάση τα δεδομένα αυτά, συμπεραίνουμε ότι τα χηλικά σύμπλοκα V_c των μορίων V-12 και V-14, ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με το χηλικό σύμπλοκο V_c του μορίου V-13, το οποίο παρουσιάζει τη μέγιστη συγκέντρωσή του στη θερμοκρασία των 298.15 K. Παράλληλα, έγινε μελέτη της σταθερότητας των συμπλόκων V-12–V-14 απουσία οξέος με φασματοσκοπία μεταβλητών θερμοκρασιών (VT-NMR) ⁵¹V-NMR σε μια

σειρά θερμοκρασιών από 269 K έως 368 K σε D₂O, για να καθοριστούν οι αλλαγές στην αναλογία $[V_c]/[V_aSi_\beta]$ (όπου α και β μπορούν να πάρουν τιμές 1 και 2). Στο Σχήμα 168 διακρίνονται τα φάσματα μεταβλητών θερμοκρασιών ⁵¹V-NMR των συμπλόκων V-12, V-13 και V-14.

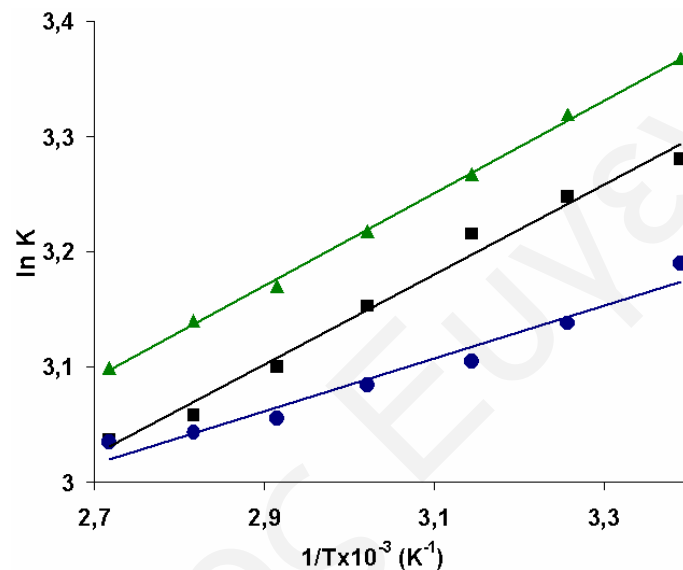


Σχήμα 168: Φάσματα ⁵¹V-NMR μεταβλητών θερμοκρασιών των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12, β) 13 και γ) 14 και 0.05 M NaVO₃ σε D₂O παρουσία CF₃COOH 0.05 M. Οι τιμές pD των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με NaOD

Από τα φάσματα διακρίνεται ότι στις ψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούνται τα βαναδοπυριτικά V_αSi_β (όπου α και β μπορούν να πάρουν τιμές 1 και 2) και στις

χαμηλές θερμοκρασίες τα χηλικά σύμπλοκα V_c . Οι θερμοδυναμικές παράμετροι από την ισορροπία των συμπλόκων $[V_c]$ για τα τρία σύμπλοκα (V-12–V-14) καθορίστηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης Van't Hoff (Εξίσωση 36) και του διαγράμματος $\ln K$ ως προς το $1/T$ (Σχήμα 169). Τα στοιχεία που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 17.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Εξ. 36}$$



Σχήμα 169: Διαγράμματα $\ln K$ ως προς το $1/T$ των διαλυμάτων των α) V-12 μαύρα τετράγωνα β) V-13 πράσινα τρίγωνα και γ) V-14 μπλε κύκλοι. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ήταν 0.05 M και η μελέτη έγινε σε D_2O . Οι τιμές pD των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν στο pD_{opt} με $NaOD$

Οι σταθερές σχηματισμού, $K\text{ (M}^{-1}\text{)}^{[233]}$ των χηλικών συμπλόκων του βαναδίου ($V_c=VOL^+$) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 37 και 38.



$$K = \frac{[VOL^+]}{[VO_4^{3-}][L_{free}]} \quad \text{Εξ. 38}$$

Στο διάλυμα, μαζί με τις ισορροπίες που περιγράφονται από τις εξισώσεις 37 και 38 υπάρχουν και άλλες ισορροπίες που περιγράφονται από τις εξισώσεις 39-42.



Στη πολυπλοκότητα αυτή έρχονται να προστεθούν και ισορροπίες από τη πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των βαναδικών και πυριτικών ενώσεων. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις 37-42, αναμένεται ότι ο σχηματισμός του χηλικού συμπλόκου VOL^+ θα έχει θετική εντροπία ενώ ο σχηματισμός των βαναδοπυριτικών V_1Si_1 και V_2Si_2 και των ολιγομερών V_2 και V_4 αρνητική εντροπία.

Πίνακας 17: Θερμοδυναμικές παράμετροι των χηλικών συμπλόκων V-12–V-14.^a

V_c	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^b (298 K) (kJmol ⁻¹)
V-12	-3.2 ± 0.2	16.4 ± 0.5	-8.1 ± 0.1
V-13	-3.35 ± 0.06	16.6 ± 0.2	-8.31 ± 0.05
V-14	-1.9 ± 0.2	20.0 ± 0.5	-7.8 ± 0.1

^a Οι αντιδράσεις σε αυτή την πειραματική εργασία μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις 50 mM σιλατρανίου και 50 mM βαναδικού. Τα φάσματα NMR αποκτήθηκαν δέκα ημέρες μετά από την προετοιμασία των διαλυμάτων.^b $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ (T=298 K)

Οι πειραματικές τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων των χηλικών συμπλόκων V-12–V-14 (Πίνακα 17) δείχνουν ότι πράγματι ο σχηματισμός των συμπλόκων V_c (VOL^+) έχει θετική εντροπία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα ελεύθερα βαναδικά καταναλώνονται στο σχηματισμό των βαναδοπυριτικών V_aSi_b (όπου a και b μπορούν να πάρουν τιμές 1 και 2) και γι' αυτό το λόγο παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των χηλικών συμπλόκων V_c (VOL^+). Η αύξηση της εντροπίας πιθανώς να οφείλεται σε αποδιοργάνωση της δεύτερης σφαίρας ένταξης με μόρια διαλύτη των μονομερών.

6. Σταθερότητα των ενώσεων του βορίου

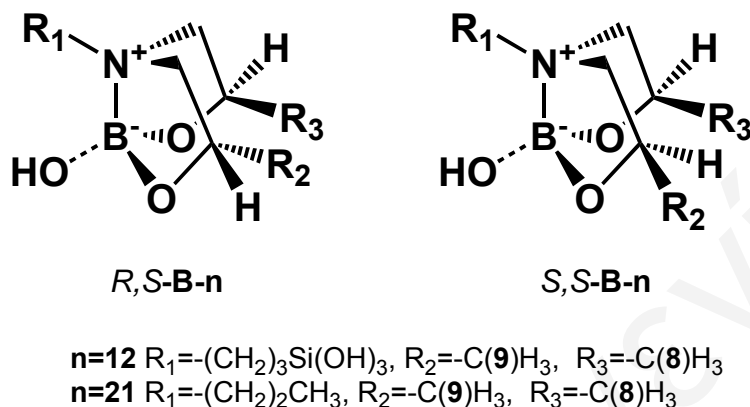
Η σταθερότητα των μορίων του βορίου **B-12**, *S,S-B-12*, **B-13**, **B-14**, **B-15**, **B-19**, **B-20**, **B-21**, και *S,S-B-21* εξαρτάται από τη δομή του υποκαταστάτη και από το pH.

6.1 Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βορίου από τη δομή

Η χημική μετατόπιση στη φασματοσκοπία $^{11}\text{B-NMR}$ μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση ανάλογη προς την ηλεκτρονιακή προστασία γύρω από έναν πυρήνα βορίου όταν η σύγκριση γίνεται σχετικά με παρόμοια μοριακά είδη. Οι υψηλότερες τιμές των χημικών μετατοπίσεων στο $^{11}\text{B-NMR}$ δείχνουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή προστασία γύρω από το πυρήνα του βορίου.^[184] Οι χημικές μετατοπίσεις των χηλικών συμπλόκων του βορίου ακολουθούν τη σειρά (**B-14 β^1** ~**B-14 β^2**)>(**B-12**~*S,S-B-12*~**B-14 α** ~**B-15 α** ~**B-21**~*S,S-B-21*~**B-13**)>**B-15 β** .

Ένα από τα σημαντικά αποτελέσματα που διακρίνονται στα φάσματα $^{11}\text{B-NMR}$ (Σχήμα 143) είναι η διαφορά στην ένταση των κορυφών (συγκέντρωση) του συμπλόκου του βορίου όταν τα βορικά αντιδρούν με το μείγμα των ισομερών του μορίου **12** και του οπτικού ισομερούς *S,S-12*. Συγκεκριμένα η κορυφή του *S,S-B-12* είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη κορυφή του **B-12**. Με βάση τα φάσματα ^1H και $^{13}\text{C-NMR}$ [Σχήμα 148 ($^1\text{H-NMR}$) και 149 ($^{13}\text{C-NMR}$)], φαίνεται ότι τα *S,S-B-12/R,R-B-12* ισομερή αποτελούν το ~99 % του **B-12**. Οι κορυφές των συμπλόκων, όμως, στο $^{11}\text{B-NMR}$ είναι αρκετά πλατιές λόγω της ύπαρξης των ολιγομερών του πυριτίου και της τετραπολικότητας του πυρήνα του βορίου με αποτέλεσμα η διαφορά αυτή να μην διακρίνεται εύκολα. Για να μελετηθεί περαιτέρω αυτή η διαφορά στην ένταση των κορυφών (συγκέντρωση), μελετήθηκαν τα φάσματα $^{11}\text{B-NMR}$ των υδατικών διαλυμάτων των βορικών με τους υποκαταστάτες **21** και *S,S-21* (οι υποκαταστάτες αυτοί δεν περιλαμβάνουν το πυρίτιο, αλλά διαθέτουν τις ίδιες χηλικές ομάδες όπως τα μόρια **12** και *S,S-12*). Τα τετραενταγμένα σύμπλοκα του βορίου με τις χηλικές διόξο υδροξυλικές αμίνες **B-21** (κυρίως το *S,S-B-21* ισομερές) και *S,S-B-21* επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά με τα μόρια **B-12** και *S,S-B-12*. Η διαφορά στην ένταση των

κορυφών στα σύμπλοκα αυτά είναι πολύ μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να είναι εμφανές ότι, κατά τη συμπλοκοποίηση του βορίου με το μόριο **12** προτιμάται η *S,S*-/*R,R*- διαμόρφωση ενισχύοντας την άποψη ότι η ένταξη των αμινοδιολικών υποκαταστατών στο άτομο του βορίου είναι στερεοεκλεκτική (Σχήμα 170).



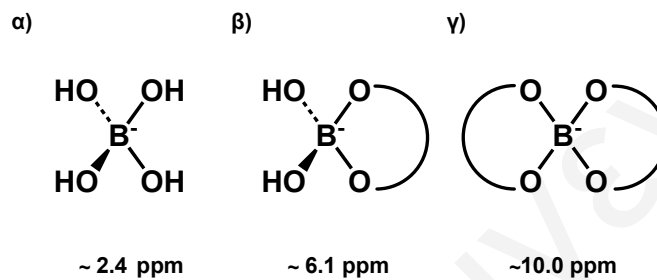
Σχήμα 170: Δομές των *R,S*-**B-n** και *S,S*-**B-n** ($n=12$ και 21)

Η σταθεροποίηση της διαμόρφωσης *S,S*-/*R,R*- και η μεγάλη διαφορά σταθερότητας με τα διαστερεοϊσομερή *S,R*- και *R,S*- οφείλεται στη στερεοχημική παρεμπόδιση ως αποτέλεσμα του διαφορετικού προσανατολισμού των R (Σχήμα 170).

Η σταθερότητα των μορίων, αν συμπεριλάβουμε όλα τα ισομερή (**Bc**, **Bc'**, $[(\alpha,\beta)]$ και $[(\alpha,\beta)']$) που προκύπτουν από τις αντιδράσεις των μορίων **12-15** και **19-21** με τα βορικά διαμορφώνεται ως εξής: **B-20a** >> *S,S*-**B-21** > **B-19a** > **B-21** > *S,S*-**B-12** ~ **B-12** ~ **B-13** > **B-14** ~ **B-15**. Η μεγάλη σταθερότητα που παρουσιάζει ο υποκαταστάτης **20** οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του αλκυλιωμένου αζώτου του μορίου που επιφέρει σημαντική σταθεροποίηση στο χηλικό σύμπλοκο **B-20a**, ανεξαρτήτως της τελικής διαμόρφωσης του συμπλόκου που προκύπτει (*S,S*-/*R,R*- ή *S,R*-/*R,S*-). Η σειρά σταθερότητας των βορικών εστέρων $[(\alpha,\beta)]$ και $[(\alpha,\beta)']$ των μορίων **14**, **19** και **20** ακολουθεί τη σειρά **B-20βⁿ** >> **B-19βⁿ** > **B-14(β¹ και β²)**. Η μεγαλύτερη σταθεροποίηση που παρατηρείται στα μόρια **B-20** και **B-19** έναντι του μορίου **B-14** οφείλεται στην ύπαρξη των πολλών υδροξυλίων των πολυαλκοόλων **19** και **20** (Σχήμα 146) σε αντίθεση με τον υποκαταστάτη **14** (Σχήμα 80).

6.2 Σταθερότητες και εξάρτηση των ενώσεων του βορίου από το pH

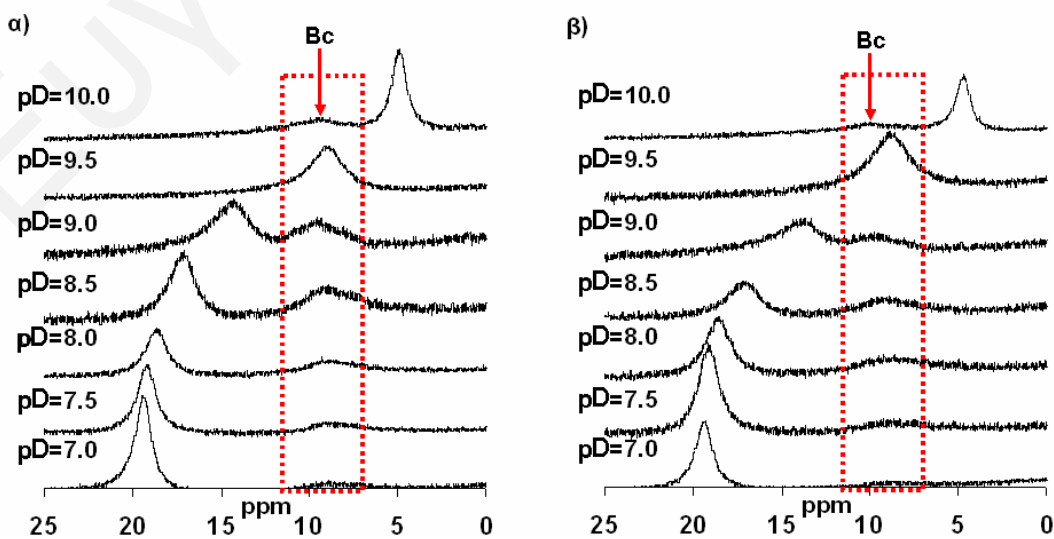
Η σταθερότητα των βορικών μορίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Για παράδειγμα, σε pH=12 κατά την αντίδραση των 1,2 διολών με τα ανιόντα των βορικών αλάτων σχηματίζονται τα ανιοντικά σύμπλοκα του βορίου με στοιχειομετρία 1:1 και 1:2, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία (Σχήμα 171).^[158] Ο ρυθμός ανταλλαγής μεταξύ $B(OH)_4^-$, διεστέρα και τριεστέρα είναι αργός σε θερμοκρασία δωματίου όπως φαίνεται από την φασματοσκοπία ^{11}B -NMR.^[165]

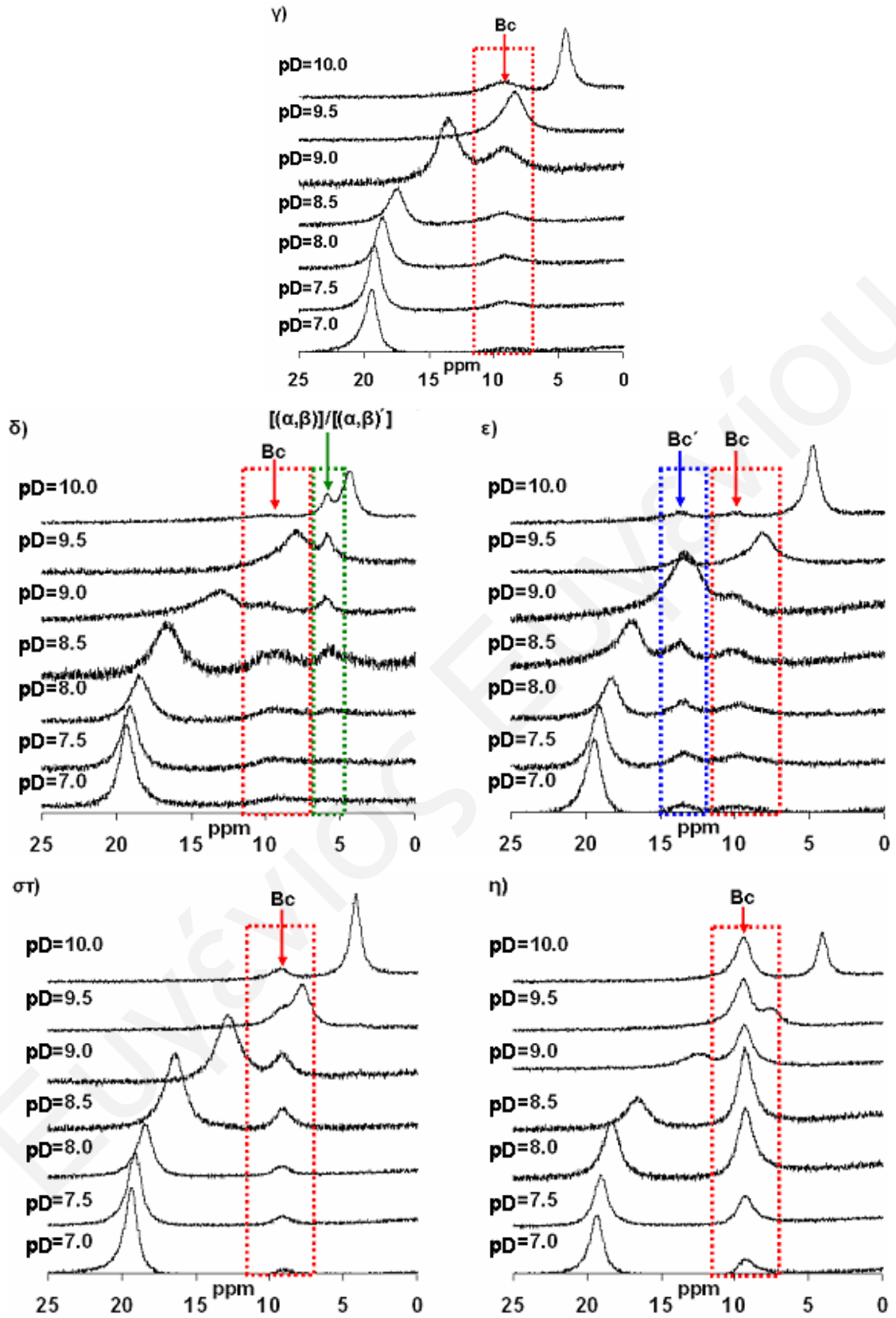


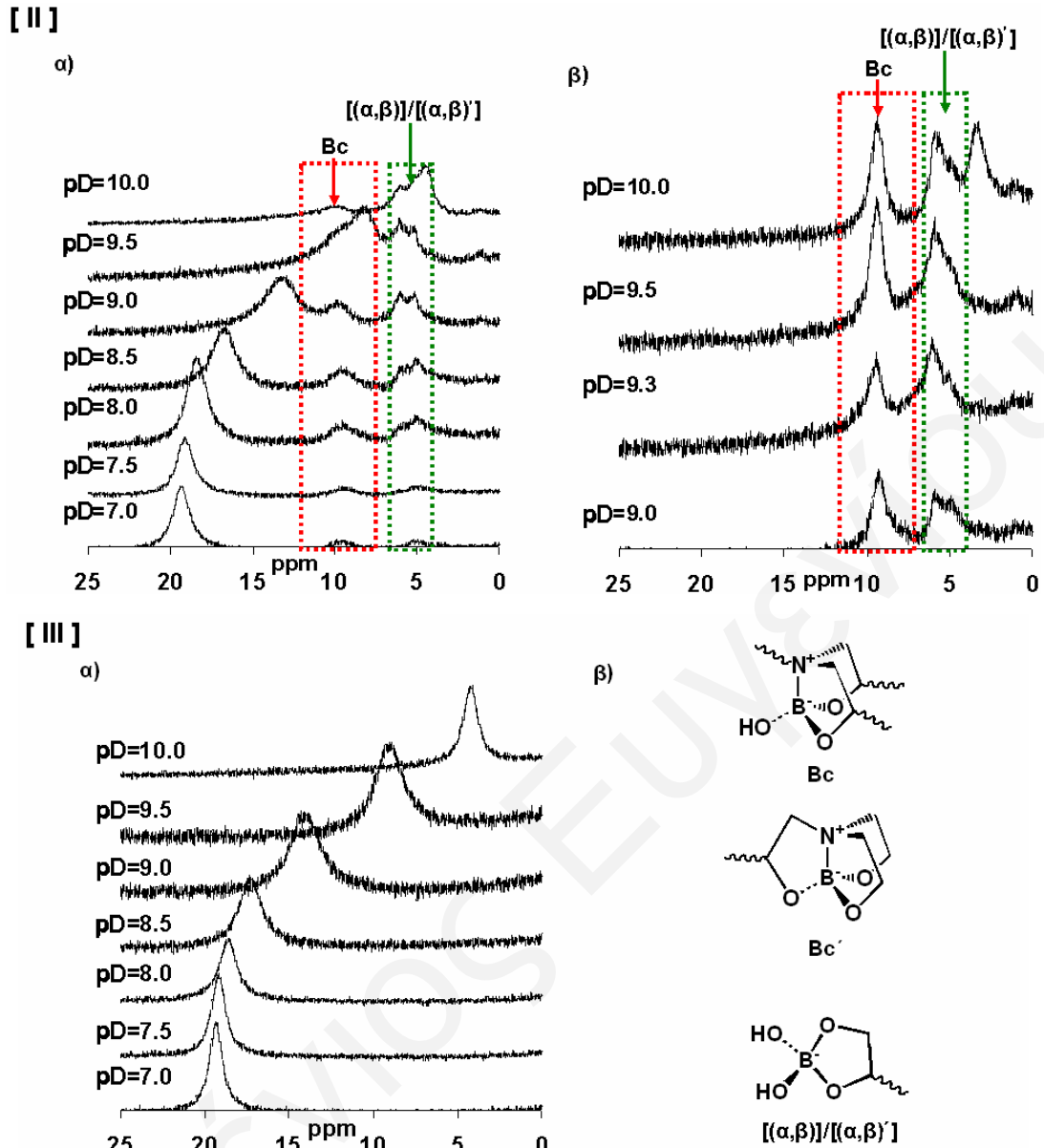
Σχήμα 171: Χημικές μετατοπίσεις ^{11}B -NMR (δ ppm) σε D_2O α) του $B(OH)_4^-$ β) του διεστέρα και γ) του τριεστέρα παρουσία υποκατεστημένων 1,2-διολών σε pH=12

Στο Σχήμα 172 φαίνεται η σταθερότητα των μορίων **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14**, **B-15**, **B-19**, **B-20**, **B-21** και *S,S*-**B-21** σε σχέση με το pD. Η μελέτη των μορίων πραγματοποιήθηκε σε pD=7.0-10.0, με εξαίρεση το σύμπλοκο **B-20**, το οποίο μελετήθηκε σε pD=9.0-10.0 επειδή σε pD<9.0 σχηματίζεται πήγμα.

[11]







Σχήμα 172: [II] Φάσματα ^{11}B -NMR των προϋδρολυμένων διαλυμάτων α) 12, β) S,S-12, γ) 13, δ) 14, ε) 15, στ) 21, η) S,S-21 και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O παρουσία CF_3COOH 0.1, [III] φάσματα ^{11}B -NMR των διαλυμάτων α) 19 και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O σε $\text{pD}=7.0$ -10.0, β) 20 και H_3BO_3 0.125 M σε αναλογία 1:1, σε D_2O σε $\text{pD}=9.0$ -10.0 και [III] α) φάσμα ^{11}B NMR του H_3BO_3 0.125M σε $\text{pD}=7.0$ -10.0 και β) πιθανές διαμορφώσεις των συμπλόκων **Bc**, **Bc'**, **[(α,β)]** και **[(α,β)']**

Το εύρος των κορυφών και η αλληλεπικάλυψη των κορυφών του βορικού οξέος με τις κορυφές των συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την αύξηση του pD καθιστά δύσκολο το καθορισμό του βέλτιστου pD (pD_{opt}) σχηματισμού των συμπλόκων του

βορίου. Όσον αφορά τα σύμπλοκα **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14a**, **B-15a**, **B-19a**, **B-20a**, **B-21**, και *S,S*-**B-21** (**Bc**), με βάση το δεδομένο ότι κατά την αντίδραση σχηματισμού των συμπλόκων αυτών όλες οι ενώσεις είναι διαστεροχημικά καθαρές (~99% του *S,S*- ισομερές), θα μπορούσε κάποιος να προβλέψει με βάση το φάσμα ¹¹B-NMR του οργανικού μορίου *S,S*-**B-21** (Σχήμα 172Iη) ότι το βέλτιστο pD σχηματισμού (pD_{opt}) των μορίων αυτών βρίσκεται γύρω στο pD ~9. Η απουσία της πυριτικής ομάδας από το οργανικό τμήμα του μορίου έχει ως αποτέλεσμα να μην προκαλείται πολυμερισμός και παρουσία πυριτικών ολιγομερών στο διάλυμα. Ως εκ τούτου να παρατηρείται μείωση του εύρους των κορυφών. Στη περίπτωση του μορίου **B-15β** (**Bc'**), σύμφωνα με τη φασματοσκοπία ¹¹B NMR του μορίου **B-15** (Σχήμα 172Iε) το μέγιστο pD σχηματισμού του μορίου είναι μεταξύ 8.5-9.5. Είναι εμφανές από τα φάσματα ότι σε pD>8.5 και pD<9.5 η συγκέντρωση του μορίου **B-15** είναι μεγαλύτερη. Όμως η επικάλυψη της κορυφής του συμπλόκου από τη κορυφή του H₃BO₃ στο pD=9.0, σε συνδυασμό με τους λόγους που αναφέρθηκαν πιο πάνω (τετραπολική ροπή βορίου και παρουσία πυριτικών ολιγομερών στο διάλυμα) δεν επιτρέπει το προσδιορισμό του pD_{opt} με ακρίβεια.

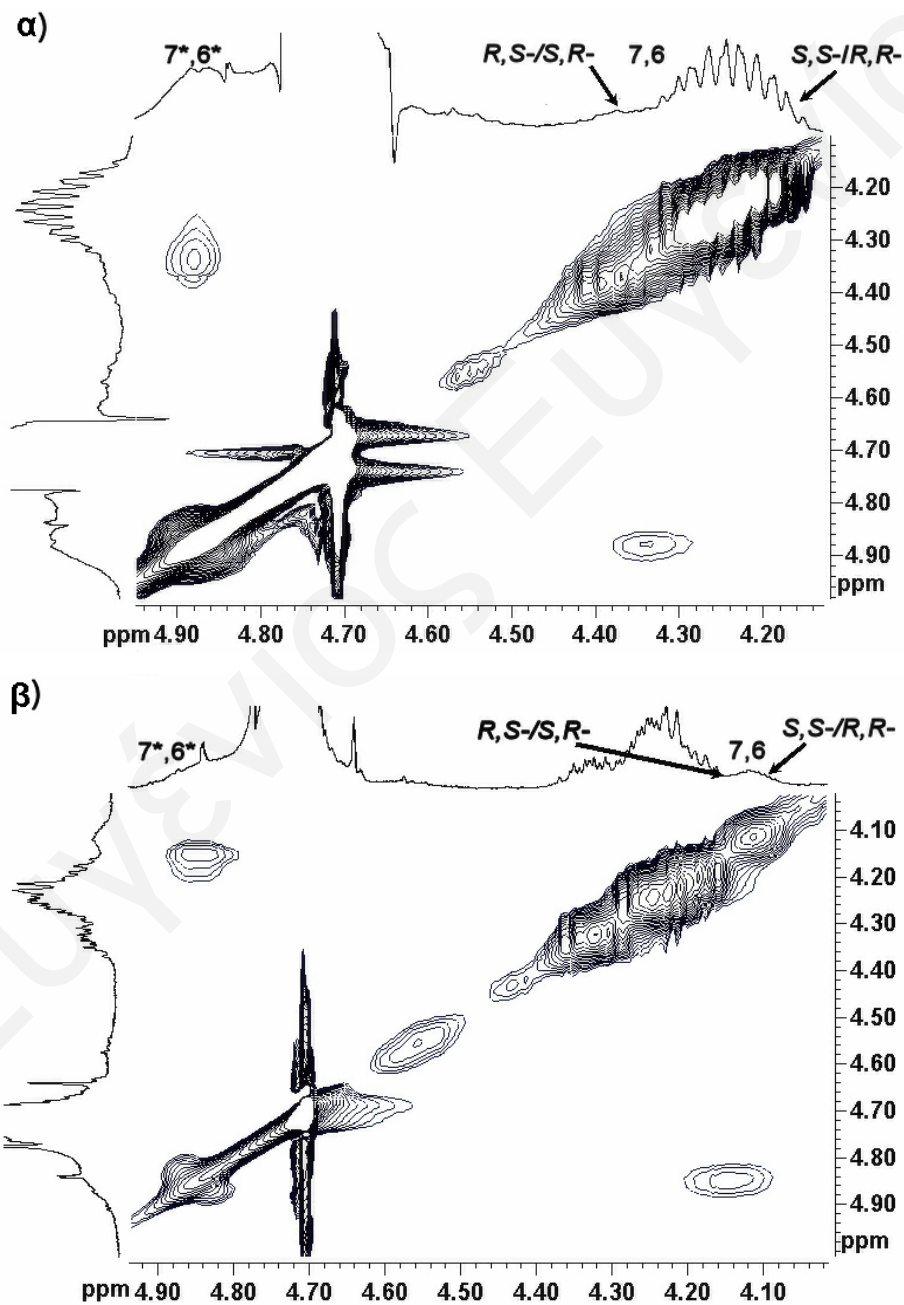
Αναφορικά με τα σύμπλοκα **B-14β¹**, **B-14β²**, **B-19βⁿ** και **B-20βⁿ** (n=1-4), το βέλτιστο pD σχηματισμού (pD_{opt}) θα μπορούσε να προσδιοριστεί στο pD ~9.5. Σύμφωνα με το φάσμα ¹¹B-NMR του μορίου **B-14** (Σχήμα 172Iδ), η μέγιστη συγκέντρωση των μορίων **B-14β¹** και **B-14β²** παρατηρείται σε pD=9.5, παρόλο που η κορυφή επικαλύπτεται μερικώς από τη κορυφή του βορικού οξέος. Τα φάσματα ¹¹B-NMR (Σχήμα 172IIα και 172IIβ) των μορίων **B-19βⁿ** και **B-20βⁿ** (n=1-4) δείχνουν ότι το μέγιστο pD σχηματισμού (pD_{opt}) των ισομερών είναι στο pD ~9.5. Οι μετρήσεις αυτές δεν είναι ωστόσο ακριβείς, λόγω της ύπαρξης πολλών ισομερών που δυσκολεύει τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης του καθενός.

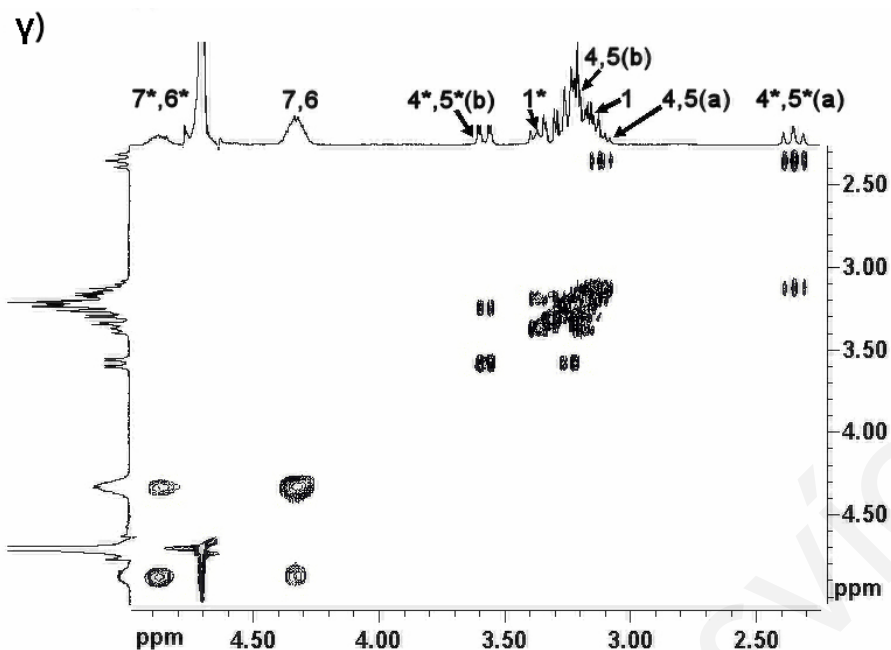
Η σταθερότητα των συμπλόκων **Bc** σε pD ~9 διαμορφώνεται ως εξής: **B-20a**>>*S,S*-**B-21**>**B-21**>**B-19a**>*S,S*-**B-12**~**B-12**~**B-13**>**B-14a**~**B-15a**. Η μεγάλη σταθερότητα που παρουσιάζει ο υποκαταστάτης **20** οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του αλκυλιωμένου αζώτου του μορίου που επιφέρει σημαντική σταθεροποίηση στο

χηλικό σύμπλοκο **B-20a**. Με την αύξηση του pD οι συγκεντρώσεις των συμπλόκων **B-14a** και **B-15a** μειώνονται και αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των βορικών εστέρων **B-14β¹** και **B-14β²** του μορίου **B-14** και του χηλικού μορίου **Bc'** του συμπλόκου **B-15** αντίστοιχα. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα ισομερή του συμπλόκου **B-19**. Με την αύξηση του pD αυξάνεται η συγκέντρωση των βορικών εστέρων **B-19βⁿ** (n=1-4) και μειώνεται η συγκέντρωση του χηλικού συμπλόκου **B-19a**. Αντίθετα το χηλικό σύμπλοκο **B-20a** ευνοείται με την αύξηση του pD ενώ μειώνεται η συγκέντρωση των βορικών εστέρων **B-20βⁿ** (n=1-4). Σε pD > 9.5 εμφανίζονται στο διάλυμα και τα βορικά ανιόντα.

7. Κινητική μελέτη των ενώσεων του βαναδίου με τα σιλατράνια 12, 14 και 21

Οι αντιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ του ελεύθερου υποκαταστάτη και των συμπλόκων του βαναδίου V-12, V-14 και V-21 μελετήθηκαν με φασματοσκοπία 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY (Σχήμα 173).^[254]

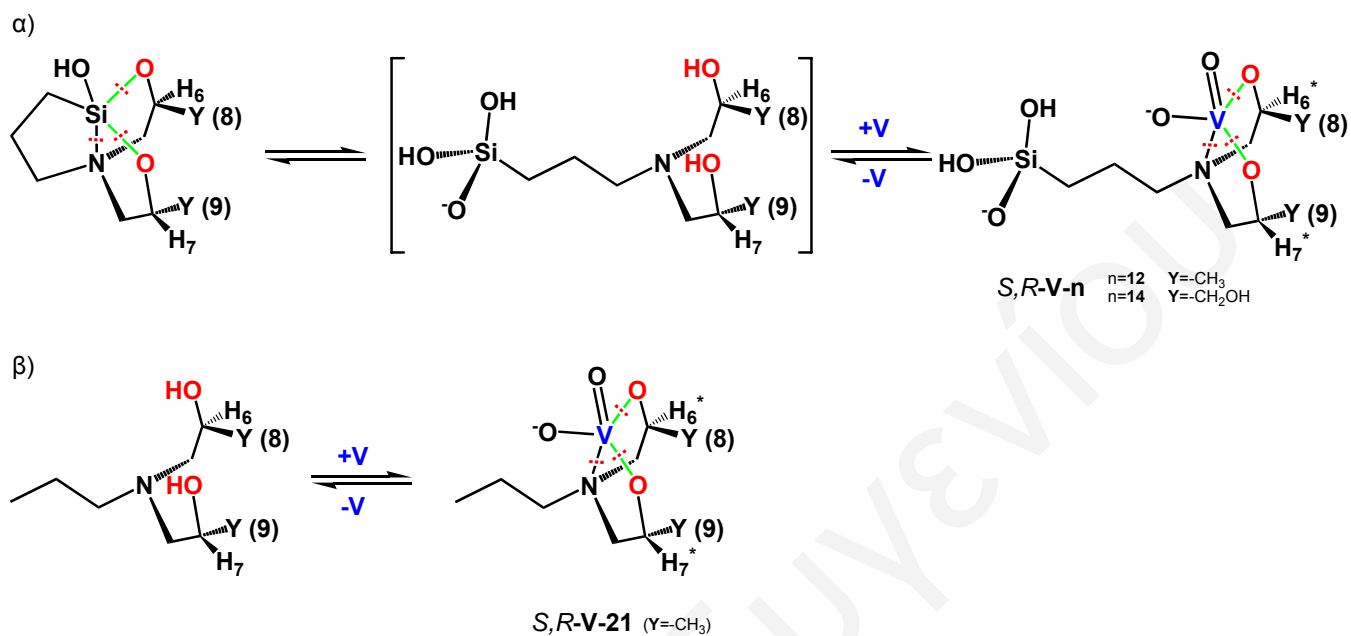




Σχήμα 173: Μερικά 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY φάσματα υδατικών διαλυμάτων D_2O που περιέχουν 0.05 M NaVO_3 και 0.05 M α) του μορίου **12** σε pD 9.5, $t_m = 250$ ms, β) του μορίου **14** σε pD 9.6, $t_m = 360$ ms και γ) του μορίου **21** σε pD 9.6, $t_m = 700$ ms, στους 50°C . Τα διαλύματα α) και β) έχουν αφαιρεθεί να έρθουν σε ισορροπία για 7 ημέρες. Οι αριθμοί με το αστέρι αναφέρονται στα πρωτόνια των χηλικών συμπλόκων Vc , ενώ οι αριθμοί χωρίς αστέρι αναφέρονται στα πρωτόνια των καρβασιλατρανίων

Τα πειράματα 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY πραγματοποιήθηκαν στους 25°C και στους 50°C , σε δείγματα, τα οποία περιείχαν 50 mM μεταβαναδικού νατρίου και 50 mM του σιλατρανίου. Τα 2D φάσματα παρουσιάζουν ανταλλαγή μεταξύ των κορυφών των συμπλόκων του βαναδίου Vc και των κορυφών των ισομερών R,S - και S,R - των καρβασιλατρανίων. Τα ισόμερη S,S - και R,R - δεν έδωσαν κορυφές εκτός διαγώνιου, ως αποτέλεσμα της μικρής ποσότητας των συμπλόκων S,S -/ R,R - Vc . Λόγω της αλληλεπικάλυψης των κορυφών της διαγώνιου, οι ταχύτητες ανταλλαγής δεν μπορούν να υπολογιστούν ακριβώς. Ωστόσο μια πρόχειρη προσέγγιση των ταχυτήτων ανταλλαγής, χρησιμοποιώντας τις αναλογίες των εντάσεων των εκτός διαγώνιου κορυφών με τις κορυφές της διαγώνιου που μετρήθηκαν στα φάσματα 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY των μορίων **V-21** και **V-12**, έδειξε ότι οι ανταλλαγές στο σύμπλοκο **V-21** γίνονται ταχύτερα από ότι στο **V-12**. Αυτή η διαφορά εξηγείται από το γεγονός ότι για να γίνει η χηλική ένταξη του αμινικού υποκαταστάτη της αλκοόλης στο βανάδιο

απαιτείται ένα επιπρόσθετο βήμα για να ανοίξει ο χηλικός δακτύλιος του καρβασιλατρανίου **12** (Σχήμα 174).



Σχήμα 174: Προτεινόμενος μηχανισμός ανταλλαγής των χηλικών συμπλόκων *V-12*, *V-14* και *V-21* με τα αντίστοιχα *R,S*- και *S,R*- ισομερή των καρβασιλατρανίων **12**, **14** και **21**

Συμπεράσματα

Η διατριβή αυτή διαπραγματεύεται την σύνθεση, το δομικό χαρακτηρισμό στη στερεά κατάσταση και διάλυμα καθώς και την υδρολυτική σταθερότητα των καρβαμινοαλκοολικών σιλανίων και των προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση τους με τα βαναδικά και τα βορικά σε υδατικό διάλυμα.

Για τη μελέτη των ενώσεων αυτών χρησιμοποιήθηκαν φυσικοχημικές τεχνικές όπως η κρυσταλλογραφία ακτίνων X και η φασματοσκοπία NMR. Στη διατριβή αυτή κατανοήθηκαν καλύτερα οι ιδιότητες των καρβαμινοαλκοολικών σιλανίων σε διαλύματα sol, πριν δηλαδή τον πολυμερισμό των μορίων αυτών προς πολυμερή πυριτικά υλικά. Για πρώτη φορά μελετήθηκε με NMR η δραστικότητα των μορίων αυτών ως προς τα βαναδικά και τα βορικά. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι τα ανιόντα αυτά υδρολύουν τα σιλατράνια και σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα του V (V) ή του B (III). Για πρώτη φορά αποδείχθηκε ότι το pH, η δομή των σιλανίων, η συγκέντρωση και η θερμοκρασία επηρεάζουν τα είδη των μορίων που βρίσκονται στο διάλυμα sol και αποτελούν σημαντική πληροφορία για την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού των πυριτικών πολυμερών που θα ληφθούν από μια διαδικασία sol-gel.

Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση των πυριτικών μορίων **12-14** και **17** έγινε με αντίδραση των πυριτικών αμινών με τα ρακεμικά εποξειδία. Τα οπτικά ισομερή *S,S-/R,R*-**12** απομονώθηκαν από την αντίδραση των αντίστοιχων *S*- και *R*- εποξειδίων με την πυριτική αμίνη ενώ τα μόρια **15** και **20** συντέθηκαν από την αντίδραση της διαιθανολαμίνης και της *N*-μέθυλο-*D*-γλυκαμίνης με το ρακεμικό (3-γλυκιδόξυπροπυλο)τριμεθόξυ πυρίτιο, αντίστοιχα. Οι πυριτικές αμινοαλκοόλες **18** και **19** απομονώθηκαν από την αντίδραση των πυριτικών αμινών με τις λακτόνες και τα οργανικά μόρια **21** και *S,S*-**21** παρασκευάστηκαν με αντίδραση της προπυλαμίνης με το ρακεμικό εποξειδίο και το οπτικό ισομερές *S*- 1,2 επόξυ προπάνιο, αντίστοιχα.

Στη στερεά κατάσταση, το μόριο *S,S*-**12** μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η επίλυση της δομής έδειξε ότι πρόκειται για γεωμετρία παραμορφωμένης

τριγωνικής διπυραμίδας. Αποτελείται από τρεις πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους, οι οποίοι μπορούν να πάρουν δύο διαφορετικές διαμορφώσεις, τις Δ- και Λ- μορφές με αριστερόστροφη και δεξιόστροφη έλικα. Η κρυσταλλική δομή του μορίου έδειξε ότι μόνο η Λ-*S,S*-**12** διαμόρφωση είναι παρούσα στον κρύσταλλο στη στερεά κατάσταση.

Τα σιλατράνια **12-15** μελετήθηκαν σε CDCl₃ με πολύπυρηνική φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, NMR μεταβλητών θερμοκρασιών (V.T), 2D-¹H}-COSY-45 NMR, 2D-¹H}-EXSY-NOESY ομοπυρηνικό NMR και HMQC ετεροπυρηνικό NMR. Στα διαλύματα των σιλατρανίων **12-14**, σχηματίζονται από την αντίδραση σύνθεσης μεταξύ των πυριτικών αμινών με το ρακεμικό εποξείδιο, τέσσερις ομάδες εναντιομερών οργανοπυριτικών, τα Λ-*S,S*-/Δ-*R,R*-, Λ-*R,R*-/Δ-*S,S*-, Λ-*S,R*-/Δ-*S,R*- και Λ-*R,S*-/Δ-*R,S*-. Οι Λ-*S,S*-/Δ-*R,R*- και Λ-*R,R*-/Δ-*S,S*- διαμορφώσεις δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους στην φασματοσκοπία NMR, λόγω της πολύ γρήγορης αλληλομετατροπής των διαμορφώσεων Δ- και Λ- μέσω του μηχανισμού έλικας. Στο NMR, διακρίνονται τρεις μη ισοδύναμες ομάδες κορυφών για τα οκτώ συνολικά είδη μορίων, για κάθε ένα από τα καρβασιλατράνια **12**, **13** και **14**. Η γρήγορη αλληλομετατροπή μεταξύ Λ- ↔ Δ- διαμόρφωσης των μορίων **12**, **14** και **15** μελετήθηκε με πείραμα μεταβλητών θερμοκρασιών ¹H (VT) και 2D ¹H} NMR φασματοσκοπία EXSY σε μια σειρά θερμοκρασιών από -65 ως 150 °C σε CDCl₃ (χαμηλές θερμοκρασίες), CD₃CN και dmsο-d₆ (ψηλές θερμοκρασίες) και έδειξε ότι ακόμα στους -65 °C η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη. 2D ¹H} EXSY φάσματα των παραπάνω μορίων δεν παρουσίασαν, εκτός διαγωνίου, διασταυρούμενες κορυφές μεταξύ των πρωτονίων των χηλικών δακτυλίων ακόμα και στους 150 °C αποδεικνύοντας ότι τα μόρια αυτά είναι αδρανή και πολύ σταθερά.

Τα είδη των μορίων **12-15** και **17-21** σε υδατικό διάλυμα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ¹H-, ¹³C- και ²⁹Si-NMR σε αλκαλικές και όξινες τιμές pD ενώ τα μόρια **12**, **14** και **15** μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία μάζας ψεκασμού ηλεκτρονίων με ιοντισμό (ESI-MS). Από τις μελέτες φάνηκε ότι τα μόρια **12**, **13** και **14** είναι υδρολυτικά σταθερά. Η σύσταση των διαλυμάτων των μορίων αυτών

μεταβάλλεται με τη δομή, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και το pH (pD) με τα περισσότερα μόρια να σταθεροποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλή συγκέντρωση σιλανίου και pD από 8.0-9.5. Σε υψηλό και ουδέτερο pD, οι ατρανικοί δακτύλιοι διατηρούνται σταθεροί σε υδατικό διάλυμα. Αντίδραση των ενώσεων αυτών με βαναδικά ή βορικά σε αλκαλικό pD επιταχύνει το άνοιγμα των ατρανικών δακτυλίων με σχηματισμό χηλικών συμπλόκων του βαναδίου ή του βορίου με τις αμινοαλκοόλες. Τα φάσματα ^1H -, ^{13}C - και ^{51}V -NMR παρουσιάζουν το σχηματισμό των βαναδοπυριτικών (V_1Si_1 και V_2Si_2) και των πενταενταγμένων διολικών και τριολικών δίοξο χηλικών ενώσεων του βαναδίου **V-12**, *S,S*-**V-12**, **V-13**, **V-14** και **V-15**, ενώ παράλληλα η φασματοσκοπία ^{11}B -NMR σε συνδυασμό με τα φάσματα ^1H - και ^{13}C -NMR έδειξαν το σχηματισμό των τετραεδρικών συμπλόκων του βορίου **B-12**, *S,S*-**B-12**, **B-13**, **B-14a**, **B-14b**¹, **B-14b**², **B-15a**, **B-15b**, **B-21** και *S,S*-**B-21**. Μελέτη της υδρόλυσης των μορίων **12-15** με φασματοσκοπία ^{29}Si -NMR έδειξε επίσης ότι τα ισομερή *R,S*- και *S,R*- υδρολύονται γρηγορότερα από τα ισομερή *S,S*-/*R,R*-, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη στερική παρεμπόδιση των *R,S*-, *S,R*- έναντι των *S,S*-/*R,R*- ισομερών.

Τα ανοικτά αμινοπολυδροξυλικά σιλάνια αντιδρούν με τα βαναδικά και τα βορικά σχηματίζοντας ποικιλία συμπλόκων, ως αποτέλεσμα των ελεύθερων υδροξυλίων που βρίσκονται σε 1,2-θέση στα μόρια αυτά. Τα περισσότερα μόρια με αμινοπολυδροξυλικά σιλάνια είναι σταθερά σε pD 9.5, εκτός από το άμιδο σύμπλοκο που σταθεροποιείται σε pD 7.0. Εκτός από τα σύμπλοκα που σχηματίζονται με τα ελεύθερα υδροξύλια, στην περίπτωση της πυριτικής αμιδοπολυαλκοόλης **19** η παρουσία της αμιδικής ομάδας έχει ως αποτέλεσμα την ένταξη στο βανάδιο μέσω του οξυγόνου της πολυυδροξυ ομάδας και του γειτονικού οξυγόνου της αμιδομάδας και το σχηματισμό του πενταενταγμένου κυκλικού εστέρα.

Τα χηλικά σύμπλοκα που σχηματίζονται από την αντίδραση του βαναδίου με τα καρβασιλατράνια **12-15** και το ανοικτό αμινοπολυδροξυλικό σιλάνιο **20** ακολουθούν τη σειρά σταθερότητας **V-20a**>**V-15**>**V-12**~**V-13**~**V-14**. Η συγκέντρωση των *S,S*/*R,R*-**V-12** στο υδατικό διάλυμα που περιέχει ισομοριακές ποσότητες (0.050 M) βαναδίου και μορίου **12** στο pD_{opt} βρέθηκε να είναι 15 φορές

μικρότερη από τη συγκέντρωση του *S,R*-**V-12**, ενώ το σύμπλοκο *R,S*-**V-12** δεν ανιχνεύθηκε, όπως αποδεικνύεται από την πολυπυρηνική φασματοσκοπία NMR. Η σειρά σταθερότητας των συμπλόκων από την αντίδραση των βορικών με τα καρβασιλατράνια **12-15** και τις ανοικτές πυριτικές πολυαλκοόλες **19** και **20** διαμορφώνεται ως εξής: [**B-20α~B-20βⁿ** (n=1-4)]>[**B-19βⁿ~B-19βⁿ** (n=1-4)]>(**B-14β¹~B-14β²**)>(**B-19α~B-20α**)>(**B-12~S,S-B-12~B-13~B-14α~B-15α~B-21 ~S,S-B-21**)>**B-15β**.

Παρόλο που έγινε χρήση των ρακεμικών μορίων **12-14** για τη συμπλοκοποίηση με τα βαναδικά και τα βορικά, η φασματοσκοπία NMR έδειξε ότι κατά την ένταξη των αμινικών διολών στο βανάδιο και το βόριο, τα χηλικά σύμπλοκα που παράγονται είναι διαστεροεχνημικά καθαρά, υποδηλώνοντας ότι η ένταξη των αμινοδιολικών υποκαταστατών στο άτομο του βαναδίου (V) και του βορίου αντίστοιχα είναι στερεοεκλεκτική. Η στερεοεκλεκτικότητα αυτή έχει αποδοθεί στις στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεθυλικών (**12** και **13**) ή υδροξυμεθυλικών ομάδων (**14**) και των ατόμων άνθρακα των ατρανικών δακτυλίων των χηλικών ενώσεων. Η εξέταση των δομών και η σύγκριση με άλλες δομές της βιβλιογραφίας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση των συμπλόκων του βαναδίου μόνο η τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία επιτρέπει τη σταθεροποίηση του ισομερούς *S,R*- ενώ όσον αφορά τα σύμπλοκα του βορίου η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με την ισομέρεια *S,S*-/*R,R*-.

Κινητική μελέτη των συμπλόκων του βαναδίου **V-12**, **V-14** και **V-21** με φασματοσκοπία 2D {¹H} EXSY στους 25 °C και στους 50 °C έδειξε ότι η ανταλλαγή μεταξύ του ελεύθερου υποκαταστάτη και των εκάστοτε συμπλόκων γίνεται γρηγορότερα στο σύμπλοκο **V-21** σε σχέση με το **V-12**. Η γρήγορη ανταλλαγή στο μόριο **V-21** αποδόθηκε στο επιπρόσθετο βήμα διάνοιξης του χηλικού δακτυλίου του καρβασιλατρανίου **12**.

Συνοψίζοντας, φαίνεται από αυτή την εργασία ότι η σύσταση των sol διαλυμάτων που προκύπτουν από τα αμινοϋδροξυλικά σιλάνια και τα βαναδικά ή βορικά εξαρτάται από τη δομή των καρβασιλατρανίων, το pH, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία. Μέχρι σήμερα ο πολυμερισμός αλκόξυ ενώσεων πραγματοποιείται με μη οργανωμένο τρόπο χωρίς να είναι γνωστές οι ιδιότητες των αρχικών μορίων. Ως

εκ τούτου οι ιδιότητες των τελικών υλικών γίνονται γνωστές μετά την παραγωγή τους.

Η στρατηγική που ακολουθήσαμε με τη χρήση κινητικά σταθερών καρβαμινοαλκοολικών σιλανίων, έδειξε ότι μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση των sol διαλυμάτων και κατ' επέκταση τους μηχανισμούς σχηματισμού των πολυμερών υλικών.

Η γνώση της ακριβούς σύστασης των διαλυμάτων sol, των σιλανο-αμινοαλκοόλων σε συνάρτηση με τους παράγοντες που καθορίζουν την συμπεριφορά τους στα υδατικά διαλύματα θα οδηγήσει στην επιθυμητή σύνθεση νέων υλικών. Η ελεγχόμενη και προβλεπόμενη πορεία πολυμερισμού των σιλανο-αμινοαλκοόλων θα έχει ως αποτέλεσμα το καθορισμό των ιδιοτήτων των τελικών υλικών, αφού οι συνθήκες πολυμερισμού των διαλυμάτων αυτών αναμένεται να επηρεάσουν τη δομή αλλά και τις ιδιότητες των τελικών πυριτικών υλικών που λαμβάνονται.

Τα πυριτικά υλικά που παράγονται από τέτοια διαλύματα ανάλογα με τις συνθήκες μελετάται ήδη σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη. Ο τελικός στόχος θα είναι φυσικά να μπορούμε με μετρήσεις των sol διαλυμάτων να προβλέπουμε τις τελικές δομικές και φυσικές ιδιότητες των υλικών που παρασκευάζονται.

Μελλοντική Εργασία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την κατανόηση των ιδιοτήτων των αμινοϋδροξυλικών σιλανίων, σε διαλύματα sol πριν τον πολυμερισμό των μορίων προς πολυμερή πυριτικά υλικά, μπορεί να ακολουθηθεί γενικά για άλλες πυριτικές ενώσεις. Νέα πυριτικά μόρια σε συνδυασμό με νέους χηλικούς υποκαταστάτες όπως τα καρβοξυλικά και οι θειόλες, θα προσδώσουν διαφορετικές ιδιότητες στα υλικά. Τα μόρια αυτά και τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση τους με διάφορα μεταλλοΐοντα, μπορούν να μελετηθούν με παρόμοιο τρόπο και να προβλεφθούν από το χαρακτηρισμό των sol διαλυμάτων οι χημικές ιδιότητες των τελικών υλικών.

Η υδρολυτική σταθερότητα των καρβαμινοαλκοολικών σιλανίων και των προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση τους με τα βαναδικά και τα βορικά σε υδατικό διάλυμα, κάνει τις ενώσεις αυτές ιδανικά μόρια για το πολυμερισμούς sol-gel. Άλλα ιόντα πέραν των βαναδικών και των βορικών όπως είναι για παράδειγμα το Τιτάνιο (Ti) και το Μολυβδαίνιο (Mo), μεταλλοΐοντα, με διαφορετικές ιδιότητες από το Βανάδιο (V) και το Βόριο (B), θα μπορούσαν επίσης να μελετηθούν με την μεθοδολογία που ακολουθήσαμε.

Βιβλιογραφία

- [1] Jovica D. Badjic, Nenad M. Kostic, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 11081.
- [2] Eamonn F. Murphy, Leo Schmid, Thomas Burgi, Marek Maciejewski, Alfons Baiker, Detlef Gunther, M. Schneider, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1296.
- [3] Baum K., Baum J. C., Ho T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2993.
- [4] Price P. M., Clark J. H., Macquarrie D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 101.
- [5] Corma A., Garcia H., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3837.
- [6] Wight A. P., Davis M. E., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3589.
- [7] Greenwood N. N., Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, **1984**.
- [8] Steven M. Damo, Kin-Chung Lam, Arnold Rheingold, Marc A. Walters, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1635.
- [9] Frank Rioux, Michael W. Schmidt, Mark S. Gordon, *Organometallics*, **1997**, *16*, 158.
- [10] Tim Kemmitt, Najeh I. Al-Salim, Graeme J. Gainsford, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 6067.
- [11] Reis P. M., Silva J. A. L., Silva J. J. R. F., Pombeiro A. J. L., *Chem. Comm.*, **2000**, *19*, 1845.
- [12] Santoni G., Licini G., Rehder D., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4700.
- [13] Kazuhisa Yoshimura, R. Kariya, Toshikazu Tarutani, *Anal. Chim. Acta* **1979**, *109*, 115.
- [14] Kazuhisa Yoshimura, Yoshinobu Miyazaki, Fumio Ota, S. Matsuoka, Hirofumi Sakashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 683.
- [15] Marie-Odile Simonnot, Christophe Castel, Miguel Nicolaie, Christophe Rosin, Michel Sardin, Herni Jauffret, *Wat.Res.*, **2000**, *34*, 109.
- [16] Lindner E., Schneller T., Auer F., Mayer H. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *116*, 348.
- [17] Morehouse E. L., U. S., 3.032.576, **1962**.
- [18] M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *233*, 1.

- [19] Frye C. L., Vogel G. E., Hall J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 996.
- [20] Isshiki, Minoru, Yamakawa, Kimio, Ushio, Yoshito, Shima, Ryoto, Mine, Katsutoshi, U. S., 6.379.792, **2002**.
- [21] Sakamoto, Kazuhiko, Nakatsuji, Toshiharu, Mototani, Hideo, Kamoshita, Katsuzo, Nakayama, Isamu, Kato, Toshiro, U. S., **1987**.
- [22] Higgs, Bruce S, White, William C, U. S., 5.064.613, **1991**.
- [23] Higgs, Bruce S, White, William C, U. S., 5.359.104, **1994**.
- [24] Voronkov, Mikhail Grigorievich, Platonova, Ada Timofeevna, Mansurova, Ljudmila Andreevna, Kuznetsov, Igor Georgievich, Zelchan, Gunar Izidorovich, Dyakov, Valery Mikhailovich, U. S., 4.055.637, **1977**.
- [25] Laine, Richard M, Mueller, Brian L, Hinklin, Tom, U. S., 5.418.298, **1995**.
- [26] Yoshikawa A., Gordon M. S., Sidorkin V. F., Pestunovich V. A., *Organometallics*, **2001**, 20, 927.
- [27] Myong W. Kim, Dong Seon Uh, Sangsoo Kim, Youogkyu D, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5883.
- [28] Hengqin Cheng, Richard M. Laine, *New Journal of Chemistry*, **1999**, 23, 1181.
- [29] Tasaka M., Hirotsu M., Kojima M., Utsuno S., Yoshikawa Y., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6981.
- [30] Yoshitake, Makoto, Onishi, Masayuki, U. S., 5.936.110, **1999**.
- [31] Yoshitake, Makoto, U. S., 5.945.555, **1999**.
- [32] Pletka, Hans-Dieter, Michel, Rudolf, U. S., 4.072.701, **1978**.
- [33] June W. Turley, F. Peter Boer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4026.
- [34] Joseph H. Iwamiya, Gary E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6835.
- [35] Trofimov A. B., Zakrzewski V. G., Dolgounitcheva O., Ortiz J. V., Sidorkin V. F., Belogolova E. F., Belogolov M., Pestunovich V. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 986.
- [36] C. L. Frye, G. A. Vincent, W. A. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6805.
- [37] J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 54.
- [38] Arne Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 992.

- [39] Stephen Cradock, E. A. V. Ebsworth, Irene B. Muiry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 1, 25.
- [40] M. G. Voronkov, E. I. Brodskaya, V. V. Belyaeva, D. D. Chuvashov, D. D. Toryashinova, A. F. Ermikov, V. P. Baryshok, *J. Org. Chem.*, **1986**, 311, 9.
- [41] E. I. Brodskaya, M. G. Voronkov, D. D. Toryashinova, V. P. Baryshok, G. V. Ratovski, D. D. Chuvashov, V. G. Efremov, *J. Org. Chem.*, **1987**, 336, 49.
- [42] J. Barrie Peel, Wang Dianxun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 7, 1963.
- [43] Anglada J. M., Bo C., Bofill J. M., Crehuet R., Poblet J. M., *Organometallics*, **1999**, 18, 5584.
- [44] Michael W. Schmidt, Theresa L. Windus, Mark S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7480.
- [45] Mark S. Gordon, Marshall T. Carroll, Jan H. Jensen, Larry P. Davis, Larry W. Burggraf, R. Martin Guidry, *Organometallics*, **1991**, 10, 2657.
- [46] R. J. P. Corriu, *J. Org. Chem.*, **1990**, 400, 81.
- [47] Claude Chuit, Robert J. P. Corriu, Catherine Reye, J. Colin Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.
- [48] K. Jurkschat, A. Tzschach, Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 317, 145.
- [49] Boer F. P., Turley J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4134.
- [50] Kupce E., Liepin E., Lapsina A., Zelcans G., Lukevits E., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, 1.
- [51] Dietrich Gudat, Lee M. Daniels, John G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8520.
- [52] J. Woning, John G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 944.
- [53] A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, A. Lapsia, G. Zelns, E. Lukevics, *J. Org. Chem.*, **1988**, 349, 23.
- [54] Dietrich Gudat, John G. Verkade, *Organometallics*, **1989**, 8, 2772.
- [55] Dietrich Gudat, Lee M. Daniels, John G. Verkade, *Organometallics*, **1990**, 9, 1464.
- [56] Dietrich Gudat, John G. Verkade, *Organometallics*, **1990**, 9, 2172.

- [57] Jan Woning, Lee M. Daniels, John G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4601.
- [58] J. Woning, John G. Verkade, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2259.
- [59] Yanjian Wan, John G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 141.
- [60] Jurkschat K., Mugge C., Schmidt J., Tzschach A., *J. Org. Chem.*, **1985**, *287*, C1.
- [61] Kemme A., Bleidelis Ya. , Zelchan G. I., Urtane I. P., Lukevits E. Ya., *Zh. Strukt. Khim. (Russ)*, **1977**, *18*, 343.
- [62] Lukevits E., Zekhan G. I., Solomennikova I. I., Liepinsh E. E., Yankevskaya I. S., Mazheika I. B., *J. Gen. Chem. USSR (English Translation)*, **1977**, *47*, 98.
- [63] M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Petukhov, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *358*, 39.
- [64] Moyad T. Attar-bashi, Colin Eaborn, Josef Vencl, David R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *117*, C87.
- [65] Manfred Schlosser, Ruth Lehmann, Titus Jenny, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *389*, 159.
- [66] Clifton E. F. Rickard, Warren R. Roper, Scott D. Woodgate, L. James Wright, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *609*, 177.
- [67] Akira Hosomi, Hideki Sakurai, *Tetrahedron Letters*, **1976**, *17*, 1295.
- [68] Genevieve Cerveau, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu, Catherine Reye, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *328*, C17.
- [69] Narula S. P., Shankar R., Kumar M., Chadha R. K., Janaik C., *Inorg. Chem.*, **1997**, *6*, 1268.
- [70] Natalya F. Lazareva, Vadim A. Pestunovich, Alexander I. Albanov, Mikhail G. Vesnin , Mikhail G. Voronkov, *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 4823.
- [71] Voronkov M. G., Zelchan G. I., *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, **1969**, 450.
- [72] Korlyukov A. A., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Kirin V. N., Chernyshev E. A., Knyazev S. P., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5043.
- [73] R. J. Garant, L. M. Daniels, S. K. Das, M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5728.
- [74] Cotton and Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*.

- [75] H. Sakurai, Y. Fujisawa, S. Fujimoto, H. Yasui, T. Takino, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, **1999**, *12*, 393.
- [76] S. W. Taylor, B. Kammerer, E. Bayer, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 333.
- [77] Hirao T., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2707.
- [78] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 297.
- [79] J. O. Nriagu, *Vanadium in the Environment, Part One: Chemistry and Biochemistry*, **1998**.
- [80] Debbie C. Crans, Jason J. Smee, Ernestas Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 849.
- [81] Gresser M. J., Tracey A. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4215.
- [82] Gresser M. J., Tracey A. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1935.
- [83] Amani F. Nour-Eldeen, Marcia M. Craig, Michael J. Gresser, *J. Biol. Chem.*, **1985**, *260*, 6836.
- [84] M. Zhang, M. Zhou, R. L. Van Etten, C. V. Stauffacher, *Biochemistry*, **1997**, *36*, 15.
- [85] L. Taberner, B. N. Evans, P. A. Tishmack, R. L. Van Etten, C. V. Stauffacher, *Biochemistry*, **1999**, *38*.
- [86] Alan S. Tracey, Michael J. Gresser, K. M. Parkinson, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 629.
- [87] Michael J. Gresser, Alan S. Tracey, Kevin M. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6229.
- [88] Alan S. Tracey, Michael J. Gresser, Bruno Galeffi, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 157.
- [89] D. C. Crans, P. K. Shin, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1797.
- [90] Rehder D., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4312.
- [91] Russ Hille, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2757.
- [92] S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, C. Sanchez, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4439.
- [93] Katherine H. Thompson, John H. McNeill, Chris Orvig, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2561.
- [94] C. Hiort, J. Coodisman, C. J. Dabrowiak, *Biochemistry*, **1996**, *35*, 12354.

- [95] Takashi Itoh, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Shiichiro Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 159.
- [96] M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4368.
- [97] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- [98] Murase N., Hoshino Y., Oishi M., Yamamoto H., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 338.
- [99] Colpas G. J., Hamstra B. J., Kampf J. W., Pecoraro V. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3469.
- [100] Butler A., Clague M. J., Meister G. E., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 625.
- [101] Mimoun H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fischer J., Weiss R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3101.
- [102] Hamstra B. J., Colpas G. J., Pecoraro V. L., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 949.
- [103] Suss-Fink G., S. S., Shul'pin G. B., Nizova G. V., Stoelki-Evans H., Neels A., Bobillier C., Claude S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3169.
- [104] Shilov A. E., Shulpin G. B., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2879.
- [105] Blaser H. U., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 935.
- [106] Kagan H. B., Riant O., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1007.
- [107] R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1990.
- [108] Hubert Mimoun, Michel Mignard, Philippe Brechot, Lucien Saussine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3711.
- [109] Michel Madesclaire, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 5457.
- [110] Francesco P. Ballistreri, Gaetano A. Tomaselli, Rosa Maria Toscano, Valeria Conte, Fulvio Di Furia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6209.
- [111] V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 1665.
- [112] Arlene F. Ghiron, Richard C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4457.
- [113] Fernando Secco, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2722.
- [114] Roger I. De la Rosa, Melissa J. Clague, Alison Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 760.
- [115] M. N. Bhattacharjee, M. K. Chaudhuri, N. S. Islam, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2420.

- [116] Bond G. C., Tahir S. F., *Appl. Catal.*, **1991**, 71, 1.
- [117] B. Mahipal Reddy, K. Narsimha, Ch. Sivaraj, P. Kanta Rao, *Appl. Catal.*, **1989**, 55, L1.
- [118] J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun, *J. Catal.*, **1986**, 101, 1.
- [119] G. Busca, F. Cavani, F. Trifiro, *J. Catal.*, **1987**, 106, 471.
- [120] Y. Murakami, M. Niwa, T. Hattori, S.I. Osawa, I. Iguski, H. Ando, *J. Catal.*, **1977**, 49, 83.
- [121] P. Cavelli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifirb, *Catal. Today*, **1987**, 1, 245.
- [122] A. Andersson, J. O. Bovin, P. Walter, *J. Catal.*, **1986**, 98, 204.
- [123] A. Andersson, *J. Catal.*, **1981**, 69, 465.
- [124] V. Fornes, C. Lopez, H. H. Lopez, A. Martinez, *Appl. Catal.A*, **2003**, 249, 345.
- [125] Robert B. Bjorklund, C. U. Ingemar Odenbrand, Jan G. M. Brandin, Lars A. H. Andersson, Bo Liedberg, *J. Catal.*, **1989**, 119, 187.
- [126] Rajeev A. Rajadhyaksha, Gunter Hausinger, Helmut Zeulinger, Asbjorn Ramstetter, Helmut Schmelz, Helmut Knozinger, *Appl. Catal.*, **1989**, 51, 67.
- [127] E. T. C. Vogt, A. J. van Dillen, J. W. Geus, F. J. J. G. Janssen, *Catal. Today*, **1988**, 2, 569.
- [128] Brent E. Handy, Alfons Baiker, Matthias Schraml-Marth, Alexander Wokaun, *J. Catal.*, **1992**, 133, 1.
- [129] R. M. Caraba, S. G. Masters, K. M. Eriksen, V. I. Parvulescu, R. Fehrmann, *Appl. Catal. B*, **1991**, 34, 191.
- [130] L. Lietti, J. L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal. Today*, **1996**, 29, 143.
- [131] Trypuc M., Chalat M., Mazurek K., *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, ASAP Article.
- [132] J. L. G. Fierro, L. A. Arrua, J. M. Lopez Nieto, G. Kremenic, *Appl. Catal.*, **1988**, 37, 323.
- [133] H. Roussel, B. Mehloakulu, F. Belhadj, E. v. Steen, J. M. M. Millet, *J. Catal.* **2002**, 205, 97.
- [134] Qinghong Zhang, Ye Wang, Yoshihiko Ohishi, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira, *J. Catal.*, **2001**, 202, 308.

- [135] Chatterjee M., Iwasaki T., Hayashi H., Onodera Y., Ebina T., Nagase T., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1368.
- [136] Weiner H., Finke R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9831.
- [137] Yin C.-X., Finke R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9003.
- [138] Liu Z., Anson F. C., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1329.
- [139] Hagen H., Bezemer C., Boersma J., Kooijman H., Lutz M., Spek A. L., van Koten G., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3970.
- [140] Taniguchi Y., Hayashida T., Shibasaki H., Piao D., Kitamura T., Yamaji T., Fujiwara Y., *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 557.
- [141] Lattanzi A., Leadbeater N. E., *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 1519.
- [142] Georg Suss-Fink, Laura Gonzalez Cuervo, Bruno Therrien, Helen Stoeckli-Evans, G. B. Shulpin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 475.
- [143] Francisco Montilla, Antonio Pastor, Agustin Galindo, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 993.
- [144] Busca G., Centi G., Marchetti L., Trifiro F., *Langmuir*, **1986**, *2*, 568.
- [145] Rice G. L., Scott S. L., *Langmuir*, **1997**, *13*, 1545.
- [146] Wang X., Liu L., Zhang G., Jacobson A. J., *Chem. Comm.*, **2001**, 2472.
- [147] Gontier S., Tuel A., *Microporous Mater*, **1995**, *5*, 161.
- [148] Evgeniou E. M., Pergantis S. A., Leontidis E., Keramidas A. D., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7511.
- [149] Robert K. Momii, Norman H. Nachtrieb, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 1189.
- [150] Hampton D. Smith, Richard J. Wiersema, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1152.
- [151] Maya L., *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2179.
- [152] Christopher G. Salentine, *Inorg. Chem* **1983**, *22*, 3920.
- [153] Steve W. Sinton, *Macromolecules*, **1986**, *20*, 2430.
- [154] Koji Ishihara, Akira Nagasawa, Kimiko Umemoto, Hideaki Ito, Kazuo Saito, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3811.
- [155] Kenneth Kustin, Richard Pizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 317.
- [156] Oertel R. P., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 544.
- [157] R. Pizer, L. Babcock, *Inorg. Chem.*, **1977**, 1677.

- [158] W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy, E. F. Mooney, *Carbohydrate Research*, **1973**, 28, 1.
- [159] Lucia Babcock, Richard Pizer, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 56.
- [160] Lucia Babcock, Richard Pizer, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 174.
- [161] Thomas Onak, Herbert Landesman, Robert Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 1533.
- [162] Lorand J. P., Edwards J. O., *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 769.
- [163] Knoeck J., Taylor J., *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1730.
- [164] M. Van Duin, J.A. Peters, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 2901.
- [165] M. Van Duin, J.A. Peters, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3411.
- [166] Mitsuhiro Shibayama, Masahiro Sato, Yoshiharu Kimura, Hiroshi Fujiwara, Shunji Nomura, *Polymer*, **1988**, 29, 336.
- [167] E. Pezron, Ludwik Leibler, F. Lafuma, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2656.
- [168] Hidenobu Kurokawa, Mitsuhiro Shibayama, Takeshi Ishimaru, Shunji Nomura, Wei-li Wu, *Polymer*, **1992**, 33, 2182.
- [169] Richard Pizer, P. J. Ricatto, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2402.
- [170] R. D. Pizer, C. A. Tihal, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3411.
- [171] S. Friedman, B. Pace, R. Pizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 5381.
- [172] S. Friedman, R. Pizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 6059.
- [173] G. Lorber, R. Pizer, *Inorg. Chem.*, **1976**, 978.
- [174] Koji Ishihara, Yasuko Mouri, Shigenobu Funahashi, Motoharu Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2356.
- [175] Shuji Kagawa, Ken-Ichi Sugimoto, Shigenobu Funahashi, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 231, 115.
- [176] Richard Pizer, Russell Selzer, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3023.
- [177] Y. Miyazaki, K. Yoshimura, Y. Miura, H. Sakashita, K. Ishimaru, *Polyhedron* **2003**, 22, 909.
- [178] E. Pezron, A. Ricard, F. Lafuma, R. Audebert, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1121.

- [179] Malcolm E. W., Green J. W., Swenson H. A., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4469.
- [180] Chaoying Shao, Yoshinobu Miyazaki, Shiro Matsuoka, Kazuhisa Yoshimura, Hirofumi Sakashita, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 19.
- [181] Wilson M. E., Najdi S., Krochta J. M., Hsieh Y.-L., Kurth M. J., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4486.
- [182] Ide N., Sato T., Miyamoto T., Fukuda T., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8878.
- [183] Herbert C. Brown, Edward A. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 2808.
- [184] T.P. Onak, R.E. Williams, R Swidler, *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*, 1741.
- [185] Kazuhisa Yoshimura, Yoshinobu Miyazaki, Fumio Ota, Shiro Matsuoka , Hirofumi Sakashita, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 683.
- [186] M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **1956**, *56*, 959.
- [187] Paul D. Woodgate, Gillian M. Horner, N. Paul Maynard, Clifton E.F. Rickard, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, *595*, 215.
- [188] Paul D. Woodgate, Gillian M. Horner, N. Paul Maynard, Clifton E.F. Rickard, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, *592*, 180.
- [189] Okay O., Guclu H., Soner E., Balkas T., *Wat.Res.*, **1985**, *19*, 857.
- [190] Yasumoto Magara, Akihisa Tabata, Minoru Kohki, Mutsuo Kawasaki, Masahiko Hirose, *Desalination*, **1998**, *118*, 25.
- [191] D. Prats, M. F. Chillon-Arias, M. Rodriguez-Pastor, *Desalination*, **2000**, *128*, 269.
- [192] Kazuhisa Yoshimura, Ruri Kariya, Toshikazu Tarutani, *Anal. Chim. Acta*, **1979**, *109*, 115.
- [193] K. Yoshimura, Y. Miyazaki, S. Sawada, H. Waki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 651.
- [194] Niyazi Bicak, H. Onder Ozbelge, Levent Yilmaz, B. Filiz Senkal, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**.
- [195] Tao Qi, Akinari Sonoda, Yoji Makita, Hirofumi Kanoh, Kenta Ooi, Takahiro Hirotsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 133.
- [196] S. L. Johnson, K. W. Smith, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 2580.
- [197] Steve W. Sinton, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2430.

- [198] Mitsuhiro Shibayama, Hiroyuki Yoshizawa, Hidenobu Kurokawa, Hiroshi Fujiwara, Shunji Nomura, *Polymer*, **1988**, 29, 2066.
- [199] Akihiro Koike, Norio Nemoto, Tadashi Inoue, Kunihiro Osaki, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2339.
- [200] Nemoto N., Koike A., Osaki K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 1445.
- [201] Takada A., Nishimura M., Koike A., Nemoto N., *Macromolecules*, **1998**, 31, 436.
- [202] E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, F. Lafuma, R. Audebert, *Macromolecule*, **1989**, 22, 1169.
- [203] E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, R. Audebert, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1126.
- [204] Subramanian Kesavan, Robert K. Prudhomme, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2026.
- [205] Budzelaar H. M. P., Cherwell Scientific Publishing, Oxford, U.K., **1999**.
- [206] S. A. H. R. Bakhtiar, and R. D. Smith, *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73, 118.
- [207] C. E. C. A. Hop, R. Bakhtiar, *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73, 162.
- [208] John B. Fenn, Matthias Mann, Chin Kai Meng, Shek Fu Wong, C. M. Whitehouse., *Science*, **1989**, 246, 65.
- [209] L. Voress, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 481.
- [210] Α. Κεραμιδάς, *CHEM 555:Εργαστηριακές Ασκήσεις (Μέρος Γ)*, **2004**.
- [211] Morehouse E. L., Canadian, **1961**.
- [212] Paule K. Glasoe, F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, **1960**, 64, 188.
- [213] Sheldrick G. M., University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1990**.
- [214] Sheldrick G. M., University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1997**.
- [215] Murphy E. F., Schmid L., Burgi T., Maciejewski M., Baiker A., Gunther D., Schneider M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13(4), 1296.
- [216] Ian C. Chisem, John Rafelt, Janet Chisem (nee Bovey), James H. Clark, Duncan Macquarrie, M. Tantoh Shieh, Roshan Jachuck, Colin Ramshaw, Keith Scott, *Chem. Commun.*, **1998**, 1949.
- [217] Alfred W. Scott, W. O. Kears, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 598.

- [218] Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1066.
- [219] Suraj P. Narula, Ravi Shankar, Manish Kumar, Raj K. Chadha, C. Janaik, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1268.
- [220] Voronkov M. G., Emelianov I. S., Dyakov V. M., Vitkovski V. Y., Kapranova L. V., Baryshok V. P., *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, **1976**, 1344.
- [221] Howarth O. W., Hastings J. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4189.
- [222] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1748.
- [223] Hencsei P., Kovacs I., Parkanyi L., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *293*, 185.
- [224] I. Kovacs, P. Hencsei, V. Fulop, *Proc. Conf. Coord. Chem.*, **1989**, *12*, 175.
- [225] Parkanyi L., Fulop V., Hencsei P., Kovacs I., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *418*, 173.
- [226] Timosheva N. V., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R., *Organometallics*, **2000**, *19*, 5614.
- [227] Timosheva N. V., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R., *Organometallics*, **2001**, *20*, 2331.
- [228] Bossio R. E., Callahan S. D., Stiegman A. E., Marshall A. G., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2097.
- [229] Rousseau F., Poinsignon C., Garcia J., Popall M., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 828.
- [230] D. C. Crans, K. P. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1305.
- [231] Crans D. C., Ehde P. M., Shin P. K., Pettersson L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3728.
- [232] Crans D. C., Chen H., Anderson O. P., Miller M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6769.
- [233] Crans D. C., Buoukhobza I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8069.
- [234] D. C. Crans, R. L. Bunch, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7597.
- [235] Jaswal J. S., Tracey A. S., *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 1600.
- [236] Tracey A. S., Gresser M. J., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1269.
- [237] Habayeb M. A., Hileman O. E., *Can. J. Chem.*, **1980**, *58*, 2255.
- [238] Heath E., Howarth O. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1105.

- [239] Kustin K., Liu S.-T., Nicolini C., Toppen D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7410.
- [240] Ferguson J. H., Kustin K., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 3349.
- [241] M. Bartusek, V. Sustacek, *Coil. Czech. Chem. Commun.*, **1983**, *48*, 2785.
- [242] Dieter Rehder, Carola Weidemann, Andreas Duch, Wolfgang Priebisch, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 584.
- [243] Richard Pizer, P. J. Ricatto, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4985.
- [244] Christopher D. Davies, Stephen P. Marsden, Elaine S. E. Stokes, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 8513.
- [245] Paul D. Woodgate, Gillian M. Horner, N. Paul Maynard, Clifton E.F. Rickard, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, *590*, 52.
- [246] Robert C. Gray, David M. Hercules, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1426.
- [247] Innosenzi P., Brusatin G., Licoccia S., Vona M. L., Babonneau F., Alonso B., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4790.
- [248] Artaki I., Bradley M., Zerda T. W., Jonas J., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4399.
- [249] Nugent W. A., Harlow R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6142.
- [250] Kemme A., Bieidelis Ya., *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, **1976**, 322.
- [251] Wilson A. J., Penfold B. R., Wilkins C. J., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1983**, *39*, 329.
- [252] Barbaro P., Belderrain T. R., Bianchini C., Scapacci G., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3362.
- [253] Carlos F. G., C. Gerales, M. Margarida, C. A. Castro, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1989**, *35*, 79.
- [254] Crans D. C., Jiang F., Boukhobza I., Bodi I., Kiss T., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3275.

Παράρτημα

1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα

Πίνακας 1: Crystal data and structure refinement for **12**

Empirical formula	C ₁₀ H ₂₁ N O ₃ Si
Formula weight	231.37
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.8751(6) Å alpha = 90 deg. b = 9.7031(7) Å beta = 90 deg. c = 14.2263(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	1225.11(16) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.254 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.1814 mm ⁻¹
F(000)	504
Crystal size	0.37546 x 0.23858 x 0.14482 mm
Theta range for data collection	4.23 to 31.08 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	8660 / 3586 [R(int) = 0.0142]
Completeness to theta = 31.08	93.9 %
Absorption correction	Numeric analytical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3586 / 0 / 220
Goodness-of-fit on F ²	1.133
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.348, wR ₂ = 0.0782
R indices (all data)	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0794
Absolute structure parameter	-0.01(8)
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.288 e.Å ⁻³

Πίνακας 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **12**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	8554(1)	4963(1)	271(1)	12(1)
O(2)	8405(1)	6443(1)	854(1)	15(1)
O(1)	8409(1)	3533(1)	909(1)	17(1)
O(3)	10430(1)	4973(1)	144(1)	18(1)
N	6042(1)	4960(1)	450(1)	15(1)
C(5)	5731(1)	6346(1)	826(1)	16(1)
C(10)	11387(1)	4976(2)	936(1)	28(1)
C(4)	5762(1)	3856(1)	1128(1)	18(1)
C(9)	7114(2)	8245(1)	1685(1)	21(1)
C(7)	7105(1)	6739(1)	1406(1)	15(1)
C(8)	7143(2)	1894(1)	1898(1)	23(1)
C(6)	7029(1)	2804(1)	1034(1)	18(1)
C(1)	5391(1)	4702(1)	-488(1)	20(1)
C(3)	8045(1)	4903(2)	-1011(1)	20(1)
C(2)	6425(1)	5353(1)	-1218(1)	22(1)

Πίνακας 3: Bond lengths [Å] and angles [°] for **12**.

Si-O(1)	1.6630(9)
Si-O(2)	1.6635(9)
Si-O(3)	1.6751(8)
Si-C(3)	1.8805(11)
Si-N	2.2438(9)
O(2)-C(7)	1.4250(14)
O(1)-C(6)	1.4252(14)
O(3)-C(10)	1.4107(14)
N-C(4)	1.4631(16)
N-C(5)	1.4732(16)
N-C(1)	1.4755(15)
C(5)-C(7)	1.5210(16)
C(4)-C(6)	1.5244(17)
C(9)-C(7)	1.5143(17)
C(8)-C(6)	1.5172(17)
C(1)-C(2)	1.5225(18)
C(3)-C(2)	1.5306(17)
O(1)-Si-O(2)	116.25(4)
O(1)-Si-O(3)	98.09(5)
O(2)-Si-O(3)	97.33(5)
O(1)-Si-C(3)	119.01(6)
O(2)-Si-C(3)	119.43(6)
O(3)-Si-C(3)	97.70(4)
O(1)-Si-N	81.99(4)
O(2)-Si-N	82.29(4)
O(3)-Si-N	179.61(5)
C(3)-Si-N	82.59(4)
C(7)-O(2)-Si	120.85(7)
C(6)-O(1)-Si	123.26(8)

C(10)-O(3)-Si	120.80(7)
C(4)-N-C(5)	113.42(9)
C(4)-N-C(1)	113.90(10)
C(5)-N-C(1)	114.24(9)
C(4)-N-Si	104.12(7)
C(5)-N-Si	103.06(7)
C(1)-N-Si	106.65(7)
N-C(5)-C(7)	106.01(9)
N-C(4)-C(6)	107.92(9)
O(2)-C(7)-C(9)	109.53(10)
O(2)-C(7)-C(5)	107.44(9)
C(9)-C(7)-C(5)	112.84(10)
O(1)-C(6)-C(8)	109.44(10)
O(1)-C(6)-C(4)	108.22(9)
C(8)-C(6)-C(4)	111.59(10)
N-C(1)-C(2)	108.06(9)
C(2)-C(3)-Si	113.77(8)
C(1)-C(2)-C(3)	108.46(10)

Πίνακας 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **12**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si	12(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
O(2)	13(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
O(1)	16(1)	16(1)	20(1)	3(1)	0(1)	0(1)
O(3)	13(1)	24(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
N	14(1)	15(1)	15(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(5)	14(1)	17(1)	18(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(10)	15(1)	42(1)	26(1)	-8(1)	-4(1)	3(1)
C(4)	17(1)	18(1)	20(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
C(9)	26(1)	16(1)	22(1)	-4(1)	2(1)	3(1)
C(7)	16(1)	15(1)	14(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(8)	33(1)	16(1)	20(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	21(1)	14(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(1)	16(1)	27(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	-2(1)
C(3)	18(1)	29(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C(2)	21(1)	30(1)	14(1)	0(1)	-3(1)	3(1)

Πίνακας 5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **12**.

	x	y	z	U(eq)
H(42)	4780(20)	3466(19)	1041(13)	27(5)
H(43)	4720(20)	6360(20)	1220(15)	38(5)
H(71)	7096(17)	6181(16)	1962(12)	14(3)
H(11)	4340(20)	5050(20)	-516(12)	30(4)
H(44)	5626(18)	6986(16)	316(11)	17(4)
H(21)	6310(20)	6394(19)	-1158(14)	29(5)
H(22)	6077(18)	5125(19)	-1844(12)	25(4)
H(61)	6858(17)	2229(15)	489(10)	11(3)
H(41)	5760(18)	4246(17)	1766(12)	19(4)
H(12)	5360(20)	3740(18)	-574(12)	21(4)
H(32)	8190(20)	3900(20)	-1223(14)	37(5)
H(31)	8770(20)	5510(20)	-1358(17)	48(6)
H(10A)	12440	4982	728	41
H(10B)	11198	4149	1313	41
H(10C)	11188	5799	1316	41
H(9A)	8020	8442	2055	32
H(9B)	6217	8448	2062	32
H(9C)	7111	8819	1118	32
H(8A)	7966	1232	1815	34
H(8B)	6193	1395	1986	34
H(8C)	7343	2467	2452	34

2. Cif File σιλατρανίου S,S-12

```

_audit_creation_method          SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
?
;
_chemical_name_common           ?
_chemical_melting_point         ?
_chemical_formula_moiety        ?
_chemical_formula_sum           'C30 H30 N3 O3 Si'
_chemical_formula_weight        508.66

loop_
  _atom_type_symbol
  _atom_type_description
  _atom_type_scatter_dispersion_real
  _atom_type_scatter_dispersion_imag
  _atom_type_scatter_source
  'C' 'C' 0.0033 0.0016
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'H' 'H' 0.0000 0.0000
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'O' 'O' 0.0106 0.0060
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'N' 'N' 0.0061 0.0033
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
  'Si' 'Si' 0.0817 0.0704
  'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting          ?
_symmetry_space_group_name_H-M ?

loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y+1/2, -z'

_cell_length_a                  9.803(2)
_cell_length_b                  8.9880(18)
_cell_length_c                  14.326(3)
_cell_angle_alpha               90.00
_cell_angle_beta                90.08(3)
_cell_angle_gamma               90.00
_cell_volume                    1262.3(4)
_cell_formula_units_Z           2
_cell_measurement_temperature    293(2)
_cell_measurement_reflns_used    ?
_cell_measurement_theta_min      ?
_cell_measurement_theta_max      ?

_exptl_crystal_description      ?
_exptl_crystal_colour           ?
_exptl_crystal_size_max         ?
_exptl_crystal_size_mid         ?
_exptl_crystal_size_min         ?
_exptl_crystal_density_meas     ?
_exptl_crystal_density_diffn    1.338

```

```

_exptl_crystal_density_method      'not measured'
_exptl_crystal_F_000              538
_exptl_absorpt_coefficient_mu      0.132
_exptl_absorpt_correction_type     ?
_exptl_absorpt_correction_T_min    ?
_exptl_absorpt_correction_T_max    ?
_exptl_absorpt_process_details     ?

_exptl_special_details
;
?
;

_diffrn_ambient_temperature        293(2)
_diffrn_radiation_wavelength       0.71073
_diffrn_radiation_type             MoK\alpha
_diffrn_radiation_source            'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator     graphite
_diffrn_measurement_device_type     ?
_diffrn_measurement_method         ?
_diffrn_detector_area_resol_mean   ?
_diffrn_standards_number           ?
_diffrn_standards_interval_count    ?
_diffrn_standards_interval_time    ?
_diffrn_standards_decay_%          ?
_diffrn_reflns_number              1310
_diffrn_reflns_av_R_equivalents     0.1114
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI      0.1128
_diffrn_reflns_limit_h_min          0
_diffrn_reflns_limit_h_max          9
_diffrn_reflns_limit_k_min          0
_diffrn_reflns_limit_k_max          8
_diffrn_reflns_limit_l_min          -13
_diffrn_reflns_limit_l_max          13
_diffrn_reflns_theta_min            3.07

_diffrn_reflns_theta_max            19.98
_reflns_number_total                1227
_reflns_number_gt                   736
_reflns_threshold_expression         >2sigma(I)

_computing_data_collection          ?
_computing_cell_refinement          ?
_computing_data_reduction           ?
_computing_structure_solution       'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement     'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics       ?
_computing_publication_material     ?

_refine_special_details
;
Refinement of F2 against ALL reflections. The weighted R-factor
wR and
goodness of fit S are based on F2, conventional R-factors R are
based
on F, with F set to zero for negative F2. The threshold expression
of
F2 > 2sigma(F2) is used only for calculating R-factors(gt) etc.
and is
not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors
based

```

on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.
;

```

_refine_ls_structure_factor_coef  Fsqd
_refine_ls_matrix_type            full
_refine_ls_weighting_scheme       calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.1000P)^2^+0.0000P] where
P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary      direct
_atom_sites_solution_secondary    difmap
_atom_sites_solution_hydrogens    geom
_refine_ls_hydrogen_treatment     mixed
_refine_ls_extinction_method      SHELXL
_refine_ls_extinction_coef        0.002(4)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc**^=kFc[1+0.001xFc^2^\l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack    -0.9(9)
_refine_ls_number_reflns          1227
_refine_ls_number_parameters      272
_refine_ls_number_restraints      13
_refine_ls_R_factor_all           0.1403
_refine_ls_R_factor_gt            0.0778
_refine_ls_wR_factor_ref          0.2223
_refine_ls_wR_factor_gt          0.1713
_refine_ls_goodness_of_fit_ref    1.145
_refine_ls_restrained_S_all       1.140
_refine_ls_shift/su_max           0.416
_refine_ls_shift/su_mean          0.095

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_U_iso_or_equiv
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_calc_flag
  _atom_site_refinement_flags
  _atom_site_disorder_assembly
  _atom_site_disorder_group
Si1 Si 0.7576(7) 0.0357(8) 0.4696(4) 0.052(2) Uani 1 1 d . . .
O4  O 0.6122(13) 0.0231(18) 0.4135(10) 0.051(5) Uani 1 1 d . . .
O5  O 0.8970(16) 0.020(2) 0.4081(9) 0.053(5) Uani 1 1 d . . .
O6  O 0.7574(16) 0.221(2) 0.4818(11) 0.068(6) Uani 1 1 d . . .
C10 C 0.766(3) -0.006(4) 0.5984(17) 0.076(10) Uani 1 1 d . . .
H10A H 0.8579 0.0116 0.6216 0.091 Uiso 1 1 calc R . .
H10B H 0.7040 0.0580 0.6322 0.091 Uiso 1 1 calc R . .
C11 C 0.576(2) -0.108(3) 0.3635(15) 0.055(7) Uani 1 1 d . . .
H11A H 0.6307 -0.1081 0.3064 0.066 Uiso 1 1 calc R . .
C14 C 0.786(3) -0.275(4) 0.5443(18) 0.083(10) Uani 1 1 d . . .
H14A H 0.8831 -0.2855 0.5545 0.099 Uiso 1 1 calc R . .
H14B H 0.7435 -0.3719 0.5494 0.099 Uiso 1 1 calc R . .
C15 C 0.4324(19) -0.112(4) 0.3330(15) 0.080(9) Uani 1 1 d . . .

```

H15A H 0.4122 -0.0233 0.2983 0.121 Uiso 1 1 calc R . . .
H15B H 0.3740 -0.1175 0.3866 0.121 Uiso 1 1 calc R . . .
H15C H 0.4176 -0.1975 0.2941 0.121 Uiso 1 1 calc R . . .
N18 N 0.7596(19) -0.211(2) 0.4531(13) 0.047(6) Uani 1 1 d U . . .
C22 C 0.619(3) -0.236(3) 0.4162(16) 0.055(7) Uani 1 1 d
H22A H 0.6185 -0.3235 0.3766 0.066 Uiso 1 1 calc R . . .
H22B H 0.5569 -0.2530 0.4676 0.066 Uiso 1 1 calc R . . .
Si2 Si 0.2561(6) 0.3295(8) 0.0300(5) 0.054(2) Uani 1 1 d
N3 N 0.2575(18) 0.579(3) 0.0466(13) 0.050(7) Uani 1 1 d U . . .
O7 O 0.3971(17) 0.346(2) 0.0929(11) 0.072(6) Uani 1 1 d
O8 O 0.1120(14) 0.342(2) 0.0850(11) 0.061(5) Uani 1 1 d
C9 C 0.124(2) 0.608(4) 0.0840(15) 0.073(9) Uani 1 1 d
H9A H 0.0601 0.6293 0.0336 0.087 Uiso 1 1 calc R . . .
H9B H 0.1264 0.6943 0.1250 0.087 Uiso 1 1 calc R . . .
O12 O 0.2533(16) 0.148(2) 0.0154(12) 0.066(6) Uani 1 1 d
C13 C 0.223(3) 0.539(4) -0.1160(17) 0.079(9) Uani 1 1 d
H13A H 0.1246 0.5501 -0.1176 0.095 Uiso 1 1 calc R . . .
H13B H 0.2584 0.5635 -0.1774 0.095 Uiso 1 1 calc R . . .
C16 C 0.259(2) 0.054(4) 0.089(2) 0.082(10) Uani 1 1 d
H16A H 0.2564 -0.0468 0.0677 0.124 Uiso 1 1 calc R . . .
H16B H 0.1820 0.0721 0.1295 0.124 Uiso 1 1 calc R . . .
H16C H 0.3416 0.0710 0.1236 0.124 Uiso 1 1 calc R . . .
C17 C -0.0738(19) 0.475(3) 0.1660(15) 0.064(8) Uani 1 1 d
H17A H -0.0944 0.5652 0.1986 0.097 Uiso 1 1 calc R . . .
H17B H -0.0910 0.3912 0.2062 0.097 Uiso 1 1 calc R . . .
H17C H -0.1302 0.4673 0.1114 0.097 Uiso 1 1 calc R . . .
C20 C 0.078(2) 0.475(3) 0.1368(15) 0.060(7) Uani 1 1 d
H20A H 0.1318 0.4722 0.1946 0.072 Uiso 1 1 calc R . . .
C21 C 0.363(2) 0.610(3) 0.1142(16) 0.069(8) Uani 1 1 d
H21A H 0.3243 0.6161 0.1765 0.083 Uiso 1 1 calc R . . .
H21B H 0.4076 0.7036 0.1001 0.083 Uiso 1 1 calc R . . .
C23 C 0.259(2) 0.386(4) -0.0916(14) 0.063(8) Uani 1 1 d
H23A H 0.3507 0.3677 -0.1150 0.076 Uiso 1 1 calc R . . .
H23B H 0.1983 0.3205 -0.1257 0.076 Uiso 1 1 calc R . . .
C31 C 0.464(2) 0.479(3) 0.1069(16) 0.062(7) Uani 1 1 d
H31A H 0.5222 0.4968 0.0524 0.074 Uiso 1 1 calc R . . .
C33 C 0.559(2) 0.464(4) 0.1938(16) 0.091(10) Uani 1 1 d
H33A H 0.6206 0.3822 0.1846 0.137 Uiso 1 1 calc R . . .
H33B H 0.5041 0.4451 0.2483 0.137 Uiso 1 1 calc R . . .
H33C H 0.6094 0.5539 0.2023 0.137 Uiso 1 1 calc R . . .
C1 C 1.054(2) -0.103(4) 0.3113(15) 0.090(11) Uani 1 1 d
H1A H 1.1146 -0.0209 0.3199 0.135 Uiso 1 1 calc R . . .
H1B H 0.9985 -0.0868 0.2569 0.135 Uiso 1 1 calc R . . .
H1C H 1.1056 -0.1931 0.3035 0.135 Uiso 1 1 calc R . . .
C2 C 0.867(2) -0.234(3) 0.3841(17) 0.062(8) Uani 1 1 d
H2A H 0.9103 -0.3302 0.3942 0.074 Uiso 1 1 calc R . . .
H2B H 0.8286 -0.2335 0.3217 0.074 Uiso 1 1 calc R . . .
C3 C 0.753(3) 0.320(3) 0.403(2) 0.094(11) Uani 1 1 d
H3A H 0.7526 0.4209 0.4240 0.141 Uiso 1 1 calc R . . .
H3B H 0.6712 0.3010 0.3672 0.141 Uiso 1 1 calc R . . .
H3C H 0.8311 0.3030 0.3639 0.141 Uiso 1 1 calc R . . .
C4 C 0.965(3) -0.118(5) 0.3935(17) 0.089(9) Uani 1 1 d
H4A H 1.0227 -0.1388 0.4481 0.106 Uiso 1 1 calc R . . .
C6 C 0.727(3) -0.171(4) 0.6137(18) 0.091(11) Uani 1 1 d
H6A H 0.7564 -0.2015 0.6755 0.109 Uiso 1 1 calc R . . .
H6B H 0.6281 -0.1799 0.6117 0.109 Uiso 1 1 calc R . . .
C100 C 0.283(2) 0.643(3) -0.0445(15) 0.065(8) Uani 1 1 d
H10C H 0.3800 0.6537 -0.0546 0.078 Uiso 1 1 calc R . . .
H10D H 0.2405 0.7399 -0.0493 0.078 Uiso 1 1 calc R . . .

loop_

```

_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
Si1 0.059(5) 0.059(6) 0.039(5) 0.003(4) -0.009(4) -0.005(4)
O4 0.036(8) 0.037(11) 0.080(11) 0.013(10) -0.014(8) 0.002(9)
O5 0.063(11) 0.065(14) 0.030(9) -0.007(10) 0.007(8) -0.012(11)
O6 0.086(14) 0.074(18) 0.043(11) -0.011(12) -0.003(9) -0.016(11)
C10 0.078(17) 0.09(3) 0.063(19) -0.031(18) -0.013(13) -0.026(18)
C11 0.062(16) 0.054(18) 0.050(14) -0.014(15) -0.015(12) -0.016(15)
C14 0.10(2) 0.08(2) 0.064(19) 0.031(17) -0.025(16) 0.010(19)
C15 0.043(13) 0.13(3) 0.066(15) 0.019(18) -0.021(11) -0.004(16)
N18 0.045(9) 0.054(10) 0.043(9) 0.007(7) -0.004(7) -0.003(7)
C22 0.09(2) 0.025(15) 0.051(15) -0.007(13) 0.035(13) -0.007(14)
Si2 0.048(4) 0.078(7) 0.035(4) -0.007(4) 0.000(3) 0.002(4)
N3 0.046(10) 0.066(11) 0.037(9) 0.001(8) 0.000(8) -0.007(8)
O7 0.072(12) 0.086(17) 0.058(11) -0.004(12) 0.008(9) -0.018(13)
O8 0.049(10) 0.063(14) 0.070(11) -0.009(10) 0.007(8) -0.001(9)
C9 0.051(17) 0.13(3) 0.035(14) 0.010(17) 0.009(11) 0.012(17)
O12 0.093(14) 0.066(17) 0.040(11) -0.006(11) 0.005(9) 0.009(11)
C13 0.14(2) 0.07(2) 0.031(14) -0.020(17) -0.019(14) 0.01(2)
C16 0.071(18) 0.08(3) 0.09(2) -0.03(2) -0.001(16) 0.015(17)
C17 0.046(13) 0.07(2) 0.078(16) -0.034(15) 0.020(12) 0.004(13)
C20 0.058(16) 0.07(2) 0.052(16) -0.025(15) -0.027(12) 0.002(15)
C21 0.027(13) 0.11(2) 0.066(15) 0.006(17) -0.015(12) -0.001(16)
C23 0.092(18) 0.07(2) 0.023(14) 0.015(14) 0.010(11) -0.008(17)
C31 0.062(16) 0.05(2) 0.068(17) -0.001(14) -0.001(13) 0.015(15)
C33 0.067(16) 0.12(3) 0.082(17) 0.021(19) -0.028(13) 0.009(18)
C1 0.055(14) 0.16(3) 0.059(14) 0.03(2) -0.007(12) -0.005(19)
C2 0.055(16) 0.047(18) 0.084(19) -0.034(15) 0.004(14) -0.011(14)
C3 0.14(3) 0.04(2) 0.09(2) 0.050(19) -0.026(19) -0.003(18)
C4 0.064(18) 0.15(3) 0.055(17) 0.01(2) 0.007(14) 0.02(2)
C6 0.14(2) 0.10(3) 0.029(15) -0.001(17) -0.001(15) -0.03(2)
C100 0.11(2) 0.041(17) 0.044(16) -0.005(13) 0.021(14) -0.001(15)

_geom_special_details
;
All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s.
planes)
are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are
taken
into account individually in the estimation of esds in distances,
angles
and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are
only
used when they are defined by crystal symmetry. An approximate
(isotropic)
treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s.
planes.
;

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2
_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag
Si1 O5 1.633(17) . ?

```

Si1 O4 1.639(14) . ?
 Si1 O6 1.67(2) . ?
 Si1 C10 1.89(3) . ?
 Si1 N18 2.23(2) . ?
 O4 C11 1.43(3) . ?
 O5 C4 1.42(4) . ?
 O6 C3 1.44(3) . ?
 C10 C6 1.55(4) . ?
 C11 C22 1.44(3) . ?
 C11 C15 1.47(2) . ?
 C14 N18 1.45(3) . ?
 C14 C6 1.48(4) . ?
 N18 C2 1.46(3) . ?
 N18 C22 1.49(3) . ?
 Si2 O8 1.623(16) . ?
 Si2 O7 1.657(18) . ?
 Si2 O12 1.64(2) . ?
 Si2 C23 1.81(2) . ?
 Si2 N3 2.26(3) . ?
 N3 C21 1.44(3) . ?
 N3 C9 1.44(3) . ?
 N3 C100 1.45(3) . ?
 O7 C31 1.37(3) . ?
 O8 C20 1.45(3) . ?
 C9 C20 1.49(4) . ?
 O12 C16 1.36(3) . ?
 C13 C23 1.47(4) . ?
 C13 C100 1.50(3) . ?
 C17 C20 1.55(3) . ?
 C21 C31 1.55(3) . ?
 C31 C33 1.56(3) . ?
 C1 C4 1.47(3) . ?
 C2 C4 1.43(4) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
 _geom_angle_atom_site_label_2
 _geom_angle_atom_site_label_3
 _geom_angle
 _geom_angle_site_symmetry_1
 _geom_angle_site_symmetry_3
 _geom_angle_publ_flag
 O5 Si1 O4 117.2(9) . . ?
 O5 Si1 O6 98.4(10) . . ?
 O4 Si1 O6 96.8(9) . . ?
 O5 Si1 C10 118.3(10) . . ?
 O4 Si1 C10 120.2(10) . . ?
 O6 Si1 C10 95.5(13) . . ?
 O5 Si1 N18 81.2(9) . . ?
 O4 Si1 N18 83.5(8) . . ?
 O6 Si1 N18 179.6(9) . . ?
 C10 Si1 N18 84.5(12) . . ?
 C11 O4 Si1 121.3(13) . . ?
 C4 O5 Si1 123.5(17) . . ?
 C3 O6 Si1 122.1(16) . . ?
 C6 C10 Si1 108.6(19) . . ?
 O4 C11 C22 108.9(15) . . ?
 O4 C11 C15 114(2) . . ?
 C22 C11 C15 115(2) . . ?
 N18 C14 C6 107(2) . . ?
 C14 N18 C2 115(2) . . ?

C14 N18 C22 115.0(19) . . ?
 C2 N18 C22 113.9(17) . . ?
 C14 N18 Si1 107.4(18) . . ?
 C2 N18 Si1 102.8(15) . . ?
 C22 N18 Si1 100.3(14) . . ?
 C11 C22 N18 109.9(19) . . ?
 O8 Si2 O7 117.1(9) . . ?
 O8 Si2 O12 96.5(9) . . ?
 O7 Si2 O12 100.1(11) . . ?
 O8 Si2 C23 117.7(11) . . ?
 O7 Si2 C23 118.8(11) . . ?
 O12 Si2 C23 99.0(13) . . ?
 O8 Si2 N3 83.5(9) . . ?
 O7 Si2 N3 81.1(9) . . ?
 O12 Si2 N3 178.6(9) . . ?
 C23 Si2 N3 79.8(12) . . ?
 C21 N3 C9 111.5(18) . . ?
 C21 N3 C100 114.1(19) . . ?
 C9 N3 C100 115(2) . . ?
 C21 N3 Si2 105.5(17) . . ?
 C9 N3 Si2 102.3(18) . . ?
 C100 N3 Si2 107.2(16) . . ?
 C31 O7 Si2 123.8(17) . . ?
 C20 O8 Si2 120.4(14) . . ?
 N3 C9 C20 108(2) . . ?
 C16 O12 Si2 121.1(17) . . ?
 C23 C13 C100 109(2) . . ?
 O8 C20 C9 109.7(19) . . ?
 O8 C20 C17 111.1(19) . . ?
 C9 C20 C17 115(2) . . ?
 N3 C21 C31 106(2) . . ?
 C13 C23 Si2 119(2) . . ?
 O7 C31 C33 109(2) . . ?
 O7 C31 C21 111(2) . . ?
 C33 C31 C21 113(2) . . ?
 C4 C2 N18 108(2) . . ?
 O5 C4 C2 109.4(19) . . ?
 O5 C4 C1 109(3) . . ?
 C2 C4 C1 113(3) . . ?
 C14 C6 C10 114(3) . . ?
 N3 C100 C13 108(2) . . ?

_diffn_measured_fraction_theta_max	0.959
_diffn_reflns_theta_full	19.98
_diffn_measured_fraction_theta_full	0.959
_refine_diff_density_max	0.298
_refine_diff_density_min	-0.331
_refine_diff_density_rms	0.066

Εισαγωγή

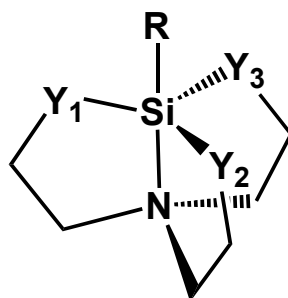
1. Σιλατράνια

Τα σιλατράνια είναι κλειστά πενταεναγμένα μόρια του πυριτίου με δομή παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας όπου οι τρεις ισημερινές ομάδες είναι οξυγόνα (Σχήμα 3). Ο ορός "σιλατράνια" έκανε την εμφάνιση του το 1963 και αφού έγινε ευρέως αποδεκτός, συμπεριλήφθηκε στη διεθνή χημική ονοματολογία.^[18] Συγκεκριμένα τα σιλατράνια (Σχήμα 3) έχουν μελετηθεί εκτενώς από το 1961 όποτε ο Frye και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν τις πρώτες ενώσεις.^[19] Από τότε τα σιλατράνια χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Εφαρμογές σιλατρανίων

Είδος Σιλατρανίου	Εφαρμογές	Αναφορά
Σιλατράνια	Υλικά πλήρωσης	
	Παρασκευή Γυαλιών	
	Ηλεκτρονικά συστατικά	
	Τσιπ ημιαγωγών	
	Τμήμα σύνδεσης τσιπ	
	Συγκολλητικά φύλλα πυριτίου	
	Καλωδίωση κυκλωμάτων	
	Σύνδεση καλωδίων	
	Ρητίνες για σφραγίσματα	[18-32]
	Στεγανωτικές ουσίες	
	Φυτοφάρμακα/Μυκητοκτόνικα	
	Παραγωγή σπρέι	
	Εμποτισμό ξύλινων κατασκευών	
	Προστασία υλικών	
	Αντιρρυπαντικά	
	Ιατρική	
Χημεία		
Βιολογική δράση		

Η δομή του σιλατρανίου αποτελείται από μια παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα στο Si, με σχεδόν ισημερινά τα άτομα $Y_1=Y_2=Y_3=O$. Το αξονικό άζωτο βρίσκεται σε τέτοια θέση έτσι ώστε να εντάσσεται στο Si με το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει και να δημιουργεί ένα ενδομοριακό δεσμό Si-N.^[19]



Σχήμα 3: Σιλατράνιο

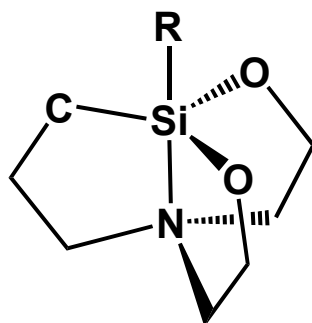
Ο σχηματισμός του ενδομοριακού δεσμού Si-N στα σιλατράνια αποδείχθηκε από τους Turley και Boer μέσω της μελέτης με ακτίνες X του μονοκρυστάλλου του συμπλόκου φαίνυλ-(2,2',2''-νιτριλοτριαιθόξυ)πυριτίου.^[33] Η απόσταση πυριτίου-αζώτου ($r_{\text{Si-N}}$) κυμαίνεται από 2.02 Å για το χλώρο σύμπλοκο (R=Cl) μέχρι 2.89 Å για το *trans*- παράγωγο του λευκόχρυσου διμεθυλοφαινυλοφωσφίνης, με τις χαρακτηριστικές αποστάσεις για το αίθυλο παράγωγο να κυμαίνονται μέχρι 2.22 Å.^[34] Παρόλο που οι αποστάσεις αυτές είναι πολύ μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals (~3.5 Å), είναι μεγαλύτερες από το μέσο όρο ομοιοπολικού δεσμού πυριτίου-αζώτου που είναι 1.7-1.8 Å για τετραεδρικές ενώσεις του πυριτίου,^[33, 35] γι' αυτό και οι σχηματιζόμενοι δεσμοί Si-N θεωρούνται ασθενείς.^[18] Άλλες μελέτες έδειξαν ότι το μήκος του δεσμού αυτού εξαρτάται από το είδος του υποκαταστάτη R, από τις δομικές τροποποιήσεις της ατρανικής ομάδας και το φυσικό περιβάλλον του μορίου, π.χ. αν είναι στερεό, υγρό, αέριο ή διάλυμα.^[18] Ο πραγματικός μηχανισμός ένταξης του δεσμού Si-N δεν είναι πλήρως κατανοητός. Ο βασικός ρόλος του ελευθέρου ζεύγους ηλεκτρονίων του N είναι αναμφισβήτητος, αλλά υπάρχει διαφωνία για τον τρόπο σύνδεσης του N με το Si. Ειδικότερα, είναι ασαφές εάν το ζεύγος ηλεκτρονίων του N προσελκύεται μόνο από το θετικό φορτίο του πυριτίου, ή εάν υπάρχει επίσης μεταφορά φορτίου στα μη κατειλημμένα ατομικά

τροχιακά του (3d, 4s, ή 4p).^[33, 36] Επίσης, δεν υπάρχει καμία συμφωνία όσον αφορά το κατά πόσο ο δεσμός αυτός είναι ομοιοπολικός.^[37, 38] Το μεγάλο ενδιαφέρον για την ηλεκτρονική και μοριακή δομή των σιλτρανίων απεικονίζεται πολύ καλά σε πολλές πειραματικές^[39-42] και θεωρητικές εργασίες.^[26, 37-45] Μεγάλο μέρος των εργασιών αυτών έχει αφιερωθεί στο φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό του τρόπου σύνδεσης των σιλτρανίων. Ειδικότερα, η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υιοθετήθηκε για να εξετάσει τη δομή των τροχιακών και να μελετήσει τις σχετικές τάσεις ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη στο άτομο του πυριτίου.^[39-42] Εντούτοις, κατά την προσπάθεια να ερμηνευθούν τα προκύπτοντα φάσματα προέκυψαν δυσκολίες με αποτέλεσμα να μην επιλυθούν πλήρως, ακόμη και με τη βοήθεια των θεωρητικών μελετών.^[41, 42] Ένα τέτοιο πρόβλημα αφορά τη φύση της ζώνης φωτοηλεκτρονίων που παρατηρείται στο χαμηλότερο ενεργειακό μέρος των φασμάτων των σιλτρανίων. Η ζώνη αυτή είναι πλατιά (π.χ. σε σιλτρανία με R=-CH₃, -CH₂Cl και -(CH₂)₃Cl, όπου R είναι ο υποκαταστάτης στο Si, Σχήμα 3) ή εμφανίζεται σαν ώμος (π.χ. σε σιλτρανία με R=-H, -F και -EtO, όπου R είναι ο υποκαταστάτης στο Si, Σχήμα 3)^[39, 42] με αποτέλεσμα να μη μπορεί να καθοριστεί με σαφήνεια. Για παράδειγμα, σε σιλτρανίο με υποκατάσταση R=-CH₃ επικρατούν δυο αντίθετες απόψεις στη βιβλιογραφία σχετικά με τη προέλευση της ζώνης φωτοηλεκτρονίων. Η πρώτη άποψη υποστηρίζει ότι η ζώνη οφείλεται σε μόλυνση από τις ακαθαρσίες (π.χ. προϊόντα της μερικής υδρόλυσης του σιλτρανίου), ανήκει δηλαδή σε μια άλλη ουσία,^[40] ενώ η δεύτερη αναφέρει ότι η ζώνη φωτοηλεκτρονίων οφείλεται στον ιονισμό των σιλτρανίων.^[39, 42] Η ανάλυση των διαθέσιμων στοιχείων δεν επιτρέπει να διασαφηνιστεί ποια από τις δύο απόψεις είναι η ορθή και μόνο συστηματικότερη θεωρητική μελέτη μπορεί να διευκρινίσει το πρόβλημα αυτό.

Πολλοί ερευνητές, συμπεριλαμβανομένων τους Voronkov, Lukevits, Corriu, Hencsei και των συνεργατών τους έχουν μελετήσει τα σιλτρανία ως προς τη δομή τους^[18, 46, 47] και επιπλέον ερεύνησαν δύο άλλες κατηγορίες των σιλτρανίων τα καρβασιλτρανία^[48, 49] (Y₁=CH₂, Y₂=Y₃=O, Σχήμα 3) και τα αζασιλτρανία^[50-59] (Y₁=Y₂=Y₃= NH ή NCH₃, Σχήμα 3).

2. Καρβασιλατράνια

Τα καρβασιλατράνια είναι είδος σιλατρανίου όπου η μια από τις τρεις ισημερινές ομάδες είναι άνθρακας και οι άλλες δύο είναι οξυγόνα (Σχήμα 4). Τα πρώτα καρβασιλατράνια με $R=-CH_3$, $-OC_2H_5$ και $-OC_3H_7$ αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία το 1961,^[19] ενώ το 1985 δημοσιεύτηκε το καρβασιλατράνιο με $R=-Cl$.^[60]

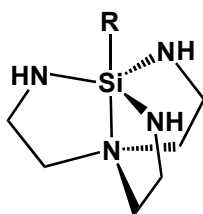


Σχήμα 4: Καρβασιλατράνιο

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αιθέρα του δις-καρβασιλατρανίου^[48] έδειξε γραμμική διαμόρφωση για το δεσμό Si-O-Si, με την απόσταση Si-N ίση με 2.477 Å. Τη δεκαετία του 1970 δημοσιεύτηκαν δύο σιλατράνια όπου το ένα $Y=-CH_2$ και τα άλλα δύο $Y=-O$ (Σχήμα 4). Το μεθυλμονοκαρβασιλατράνιο, $R=-CH_3$ ^[49] έχει κοντύτερο αξονικό δεσμό Si-C (1.877 Å) από τον ισημερινό δεσμό (1.898 Å). Αφ' ετέρου, το μεθοξυμονοκαρβασιλατράνιο, $R=-OCH_3$ ^[61] έχει το αξονικό δεσμό Si-O (1.672 Å) μακρύτερο από τον ισημερινό δεσμό (1.656 Å) όπως αναμένεται. Λόγω της ασυμμετρίας τους, συνήθως η τριγωνική διπυραμίδα στα μονοκαρβασιλατράνια είναι παραμορφωμένη. Το σημαντικότερο συμπέρασμα είναι ότι η απόσταση δεσμών Si-N είναι μεγαλύτερη απ' ότι στα ανάλογα σιλατράνια. Για παράδειγμα στη περίπτωση όπου $R=-CH_3$, η απόσταση του Si-N είναι 2.336 Å στο καρβασιλατράνιο και 2.175 Å στο σιλατράνιο, ενώ στη περίπτωση που $R=-OCH_3$, η απόσταση του Si-N είναι 2.223 Å στο καρβασιλατράνιο και 2.11 Å στο σιλατράνιο.^[44]

3. Αζασιλατράνια

Όπως και στη περίπτωση των καρβασιλατρανίων τα αζασιλατράνια αποτελούν είδος της ομάδας των σιλατρανίων όπου οι ισημερινές ομάδες είναι συνήθως αλκυλιωμένα ή μη αλκυλιωμένα άζωτα (Σχήμα 5).



Σχήμα 5: Αζασιλατράνιο

Το πρώτο αζασιλατράνιο δημοσιεύθηκε το 1977,^[62] για $R=-H$, αλκύλιο, και αρυλομάδα. Η χημεία αυτών των μορίων έχει εξερευνηθεί από τις ομάδες του Lukevits^[50, 53, 62] και του Verkade^[51, 52, 54-59] για $Y=-NCH_3$ ή με ογκώδεις ομάδες όπως για παράδειγμα $Si(CH_3)_3$ στα ισημερινά N. Από τις μελέτες αυτές έχει διαφανεί ότι οι πολύ ογκώδεις ομάδες καταστρέφουν τον δεσμό $Si-N_{\text{αμινικό}}$.^[51] Όσον αφορά την ισχύ του δεσμού έχει φανεί από πληροφορίες, οι οποίες προκύπτουν από τη κρυσταλλογραφία ακτίνων X, ότι οι αποστάσεις δεσμών $Si-N_{\text{αμινικό}}$ είναι ουσιαστικά οι ίδιες με εκείνες των ανάλογων σιλατρανίων. Η φασματοσκοπία NMR όμως δείχνει ότι ο δεσμός $Si-N$ των αζασιλατρανίων είναι ισχυρότερος από αυτό των σιλατρανίων στο διάλυμα.^[50] Η σειρά των ομάδων R που έχουν μελετηθεί για τα αζασιλατράνια είναι εκτεταμένη και αποτελείται από $-H$, αλκύλ ομάδες, αρυλ ομάδες, αλογόνα, $-N(CH_3)_2$, $-N_3$, $-NCS$, $-SCN$ και $-OC_2H_5$.

4. Χημεία Σιλατρανίων

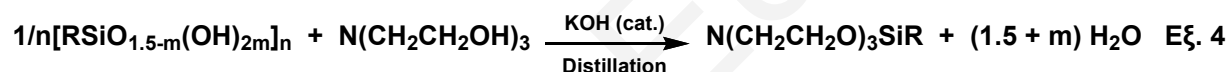
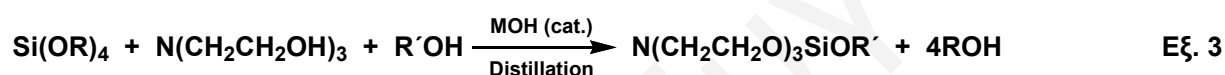
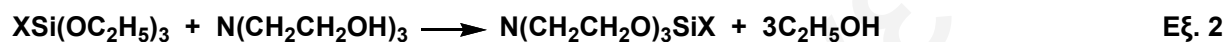
Η σύνθεση των σιλατρανίων ξεκίνησε το 1961 όταν ο Frye και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν τις πρώτες ενώσεις. Η πορεία σύνθεσης των ενώσεων φαίνεται στην

εξίσωση 1 όπου με αλκοόλυση των τριαλκόξυ ενώσεων του πυριτίου από την τριαλκανολαμίνη προκύπτουν τα σιλατράνια.^[19]



όπου Z=-H, 5-methyl, 3,5-dimethyl, 5-octadecyl, 5- α -phenethyl, 5-vinyl, 5-phenyl, 3-methyl-5-phenyl, 5-ethoxy, 5-(-)-methoxy

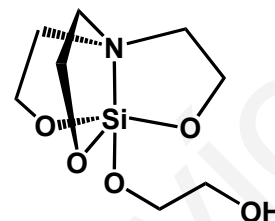
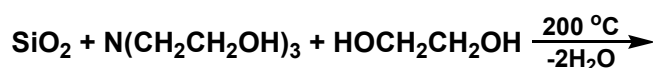
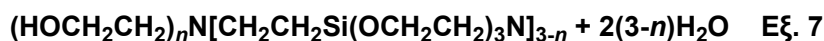
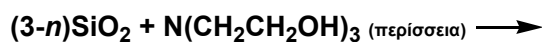
Ακολούθως διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό του σιλατρανίου αυξάνεται όταν κατά την αντίδραση σύνθεσης των σιλατρανίων απομακρύνεται η αλκοόλη (Εξίσωση 6) που παράγεται κατά την αντίδραση. Οι νέες συνθετικές πορείες που αναπτύχθηκαν συνοψίζονται στις εξισώσεις 2-6.^[18, 28, 36]



Κατά την αντίδραση υποκατάστασης του μονοδοτικού υποκαταστάτη, όταν αυτός είναι αλκοόλη (Εξίσωση 6), είναι προτιμότερο το σημείο βρασμού της αντιδρούσας αλκοόλης R'OH να είναι ψηλότερο από αυτό της ενταγμένης αλκοόλης ROH έτσι ώστε η αντίδραση να μπορεί να προχωρήσει προς τα δεξιά με απλή απόσταξη.

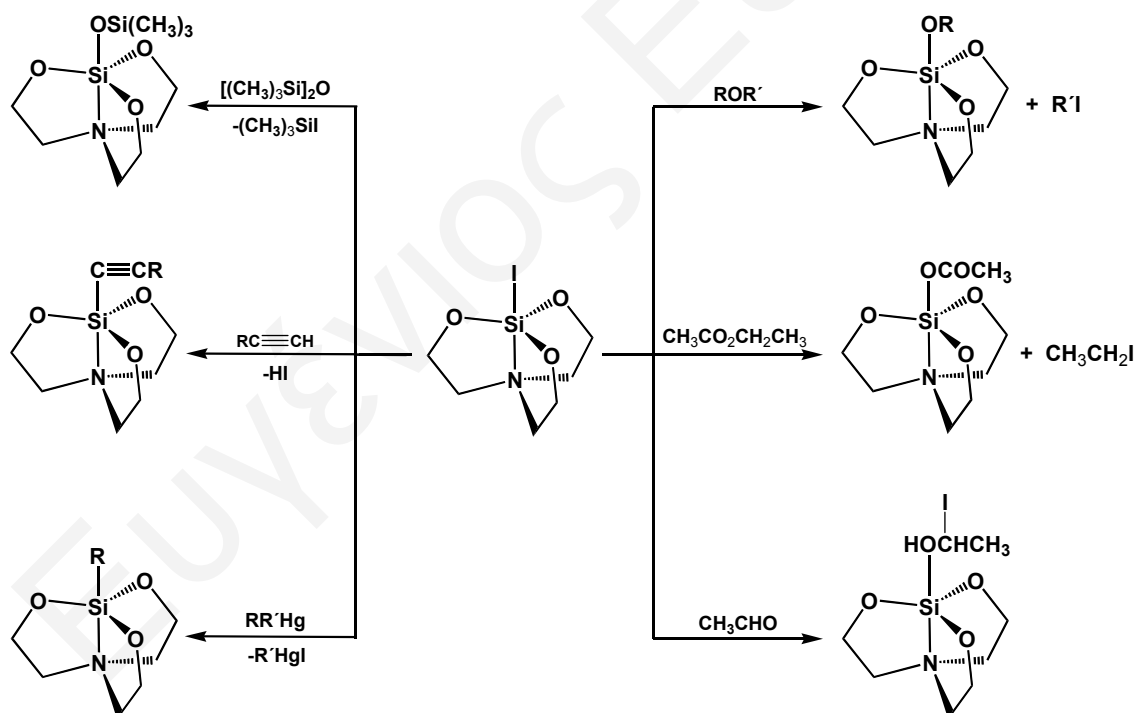
Εκτός από τη σύνθεση των σιλατρανίων με αλκοόλυση των τριαλκόξυ ενώσεων του πυριτίου, έχει μελετηθεί επίσης και η άμεση σύνθεση των σιλατρανίων με αρχική πηγή πυριτίου το SiO₂. Το 1971 ο Frye^[36] και οι συνεργάτες του κάνουν αναφορά στην αντίδραση του πυριτίου (SiO₂) με τριαιθανολαμίνη (Εξίσωση 7) για τη παραγωγή του ολιγομερούς, το οποίο έχει μοριακό τύπο (HOCH₂CH₂)N_n[CH₂CH₂OSi(OCH₂CH₂)₃N]_{3-n}. Το 1997 ο Laine^[28] και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν τη σύνθεση του σιλατρανίου της γλυκόλης από SiO₂ σε ένα βήμα

(Εξίσωση 8) στη προσπάθεια τους να βρουν τρόπους σύνθεσης ενώσεων για τη παραγωγή κεραμικών υλικών με χαμηλό κόστος.



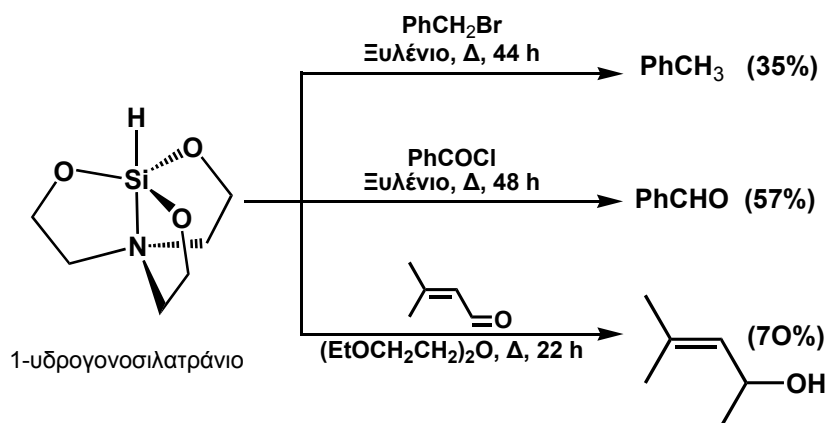
Εξ. 8

Η αντίδραση των σιλτρανίων που έχει μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό είναι η αντίδραση υποκατάστασης της ομάδας R (Σχήμα 3).^[18] Στο Σχήμα 6 φαίνονται οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του μορίου 1-ιωδο-σιλατρανίου.^[63]



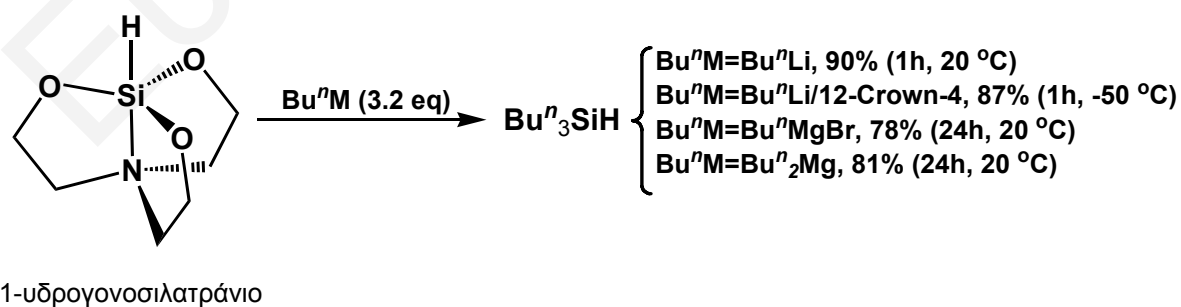
Σχήμα 6: Αντιδράσεις υποκατάστασης της ομάδας R του 1-ιωδοσιλατρανίου

Σε άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι το 1-υδρογονοσιλατράνιο προκαλεί την αναγωγή μερικών καρβονυλικών ενώσεων, του αζοξυβενζολίου, του βενζοϋλχλωριδίου και του βενζυλοβρωμιδίου (Σχήμα 7).^[64]



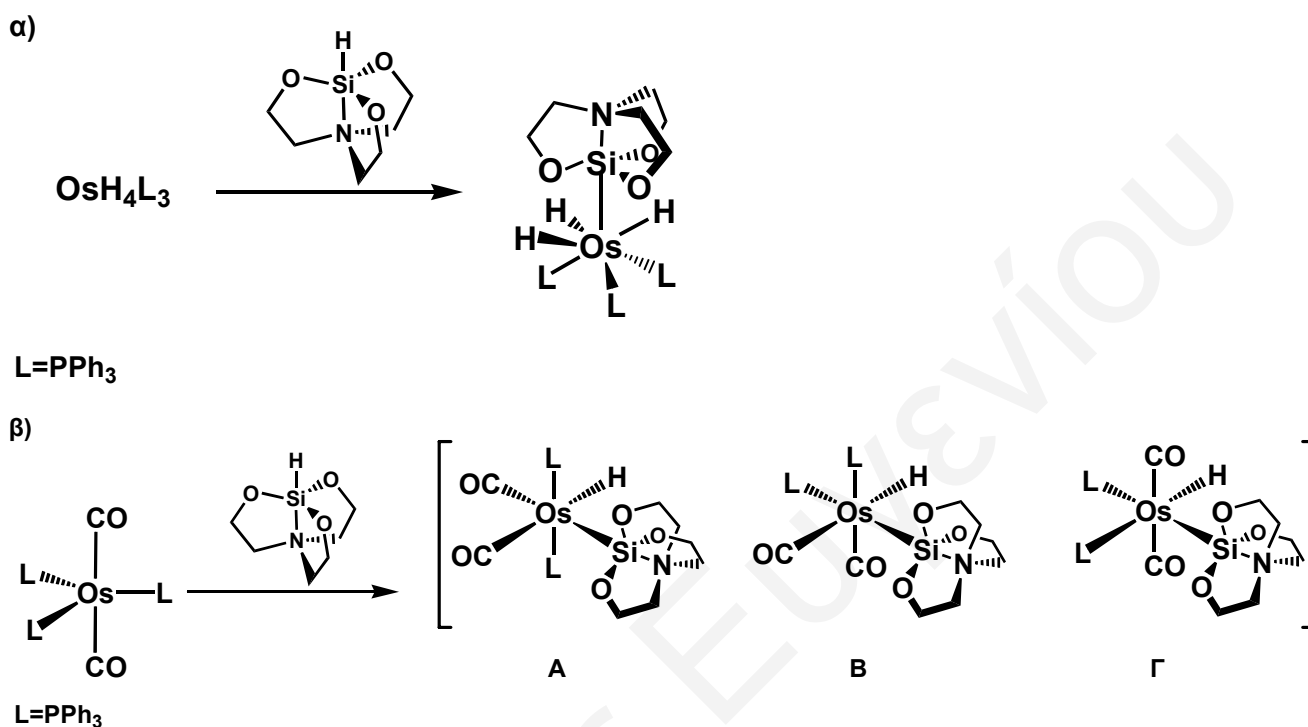
Σχήμα 7: Αντιδράσεις αναγωγής του 1-υδρογονοσιλατρανίου

Παρόλα αυτά, η δραστηριότητα του 1-υδρογονοσιλατρανίου είναι μικρή. Οι αντιδράσεις του είναι μακροχρόνιες και απαιτούνται ψηλές θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθούν. Παράλληλα έγιναν μελέτες των συμπλόκων 1-υδρογονοσιλατρανίου με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.^[65] Από τις μελέτες αυτές φάνηκε ότι το σύμπλοκο του σιλατρανίου αντιδρά με το *n*-βουτυλολίθιο σχηματίζοντας το τρι-*n*-βουτυλοσιλάνιο (Σχήμα 8). Το πρώτο και καθοριστικό στάδιο της πυρηνόφιλης προσβολής είναι το σπάσιμο ενός από τους δεσμούς πυρίτιο-οξυγόνο. Παρουσία του αιθέρα 12-crown-4, η αντίδραση προχωρεί γρηγορότερα, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σπάσιμο του δεσμού πυρίτιο-οξυγόνο προκύπτει από την άμεση πυρηνόφιλη προσβολή στο πυρίτιο και ότι η αλληλεπίδραση του ατόμου του σιλατρανικού αζώτου με το κατιόν του λιθίου δεν εμπλέκεται στην αντίδραση αυτή. Το σιλατράνιο αυτό αντιδρά επίσης με τα αντιδραστήρια Grignard, αλλά με πιο αργό ρυθμό (Σχήμα 8).



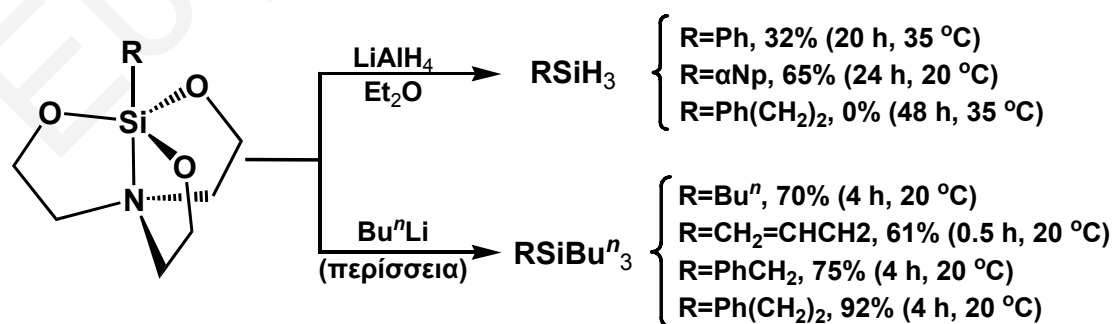
Σχήμα 8: Αντιδράσεις 1-υδρογονοσιλατρανίου με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια

Αντίδραση του 1-υδρογονοσιλατρανίου με το σύμπλοκο $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ οδηγεί στο σχηματισμό τριών ισομερών του συμπλόκου $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ με αναλογία 5:5:1 (Α:Β:Γ, Σχήμα 9α) ενώ κατά την αντίδρασή του με το σύμπλοκο $\text{OsH}_4(\text{PPh}_3)_3$ προκύπτει το σύμπλοκο $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}_3(\text{PPh}_3)_3$ (Σχήμα 9β).^[66]



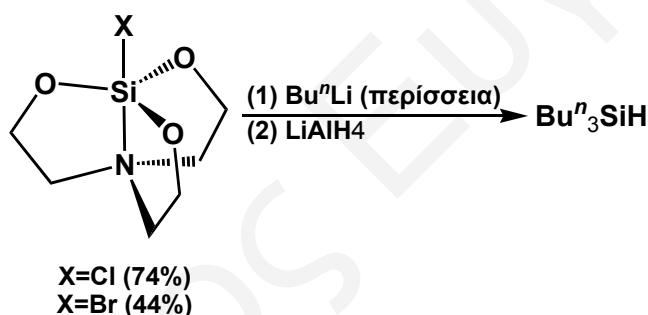
Σχήμα 9: Σύμπλοκα α) $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}_3(\text{PPh}_3)_3$ και β) $\text{Os}[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{H}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

Τα αρυλοσιλατράνια σε αντίθεση με τα αλκυλοσιλατράνια, ανάγονται από το υδρίδιο αργιλίου του λιθίου στα αντίστοιχα αρυλοσιλάνια. Παρουσία Bu^nLi , τόσο τα αρυλοσιλατράνια όσο και τα αλκυλοσιλατράνια μετατρέπονται στα αντίστοιχα τετραοργανοπυριτικά μόρια (Σχήμα 10).



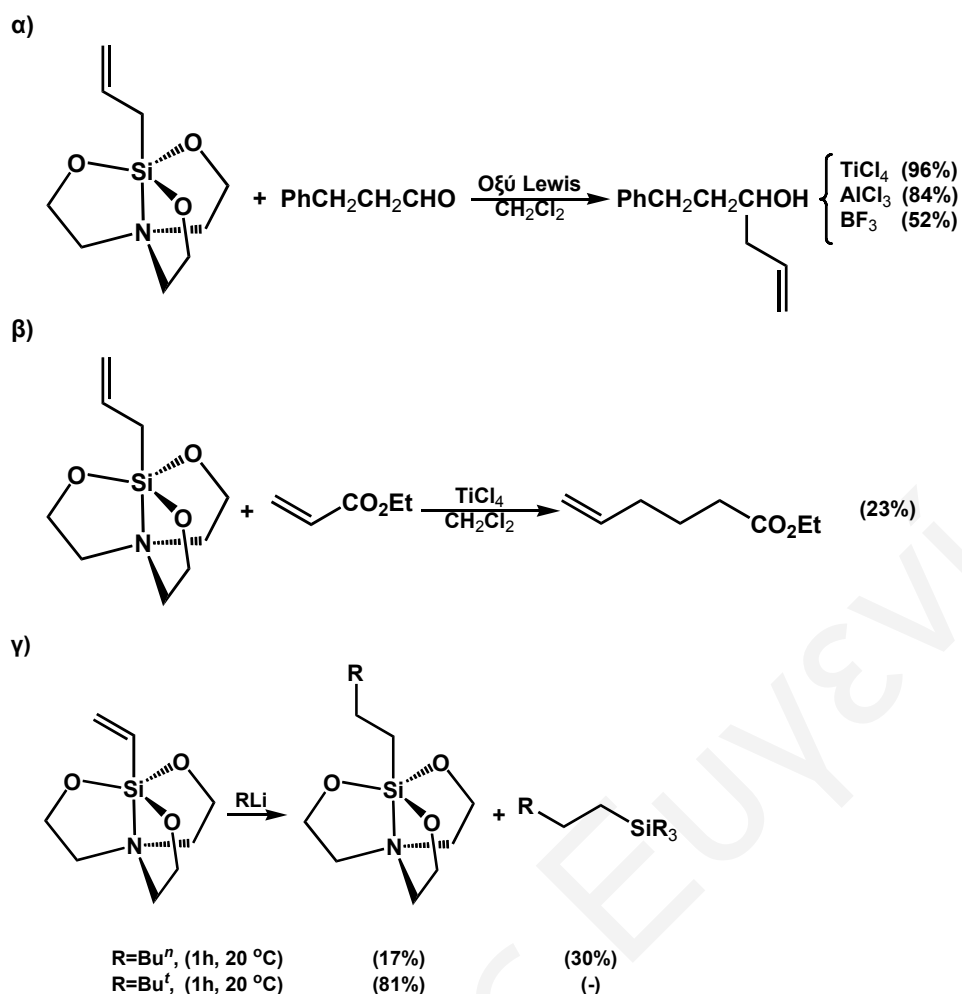
Σχήμα 10: Αντιδράσεις αρυλοσιλατρανίων και αλκυλοσιλατρανίων

Τα χλώρο- και βρωμοσιλατράνια βρέθηκε ότι αντιδρούν με το Bu^nLi για να δώσουν, μετά από αναγωγή από το LiAlH_4 , το τρι-*n*-βουτυλοσιλάνιο ως το κύριο προϊόν ακόμα και με περίσσεια Bu^nLi (Σχήμα 11). Παράλληλα επιβεβαιώθηκε ότι κατά την αντίδραση του χλωροσιλατρανίου με το Bu^nLi δεν παράχθηκε καθόλου Bu^n_4SiCl πριν την αναγωγή. Επιπλέον, δεδομένου ότι κατά την αντίδραση αυτή σχηματίζεται πολύ μικρή ποσότητα Bu^n_4Si ακόμα και σε περίσσεια Bu^nLi , μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αρχική αντικατάσταση περιλαμβάνει το σπάσιμο ενός δεσμού Si-O αντί του δεσμού Si-Cl. Η μειωμένη ικανότητα του χλωροσιλατρανίου να λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις συνδέεται με την ασυνήθιστη γεωμετρία του μορίου,^[18] δεδομένου ότι η προσβολή από την πίσω πλευρά του μορίου αποκλείεται λόγω στερικής παρεμπόδισης και η προσβολή από το πλευρικό μέρος του μορίου δεν ευνοείται λόγω του μικρού s χαρακτήρα του δεσμού Si-Cl.^[47]



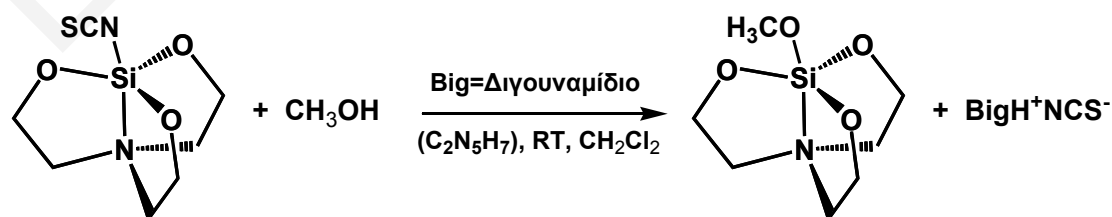
Σχήμα 11: Αντίδραση αλογονοσιλατρανίων

Τα βυνιικά σιλατράνια επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τις αντιδράσεις με τα οργανικά αντιδραστήρια του λιθίου,^[65] κατά το σχηματισμό των αντίστοιχων τετραενταγμένων ενώσεων του πυριτίου,^[47] όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 12γ. Τα αρυλοσιλατράνια και τα αλλυλοσιλατράνια^[67] στη παρουσία ενός οξέος Lewis,^[68] το οποίο δρα σαν καταλύτης, αντιδρούν με τις καρβονυλικές ενώσεις (Σχήμα 12α-β). Δεν αντιδρούν με τις καρβονυλικές ενώσεις μετά από πυρηνόφιλη ενεργοποίηση με KF ή NaOMe .^[68]



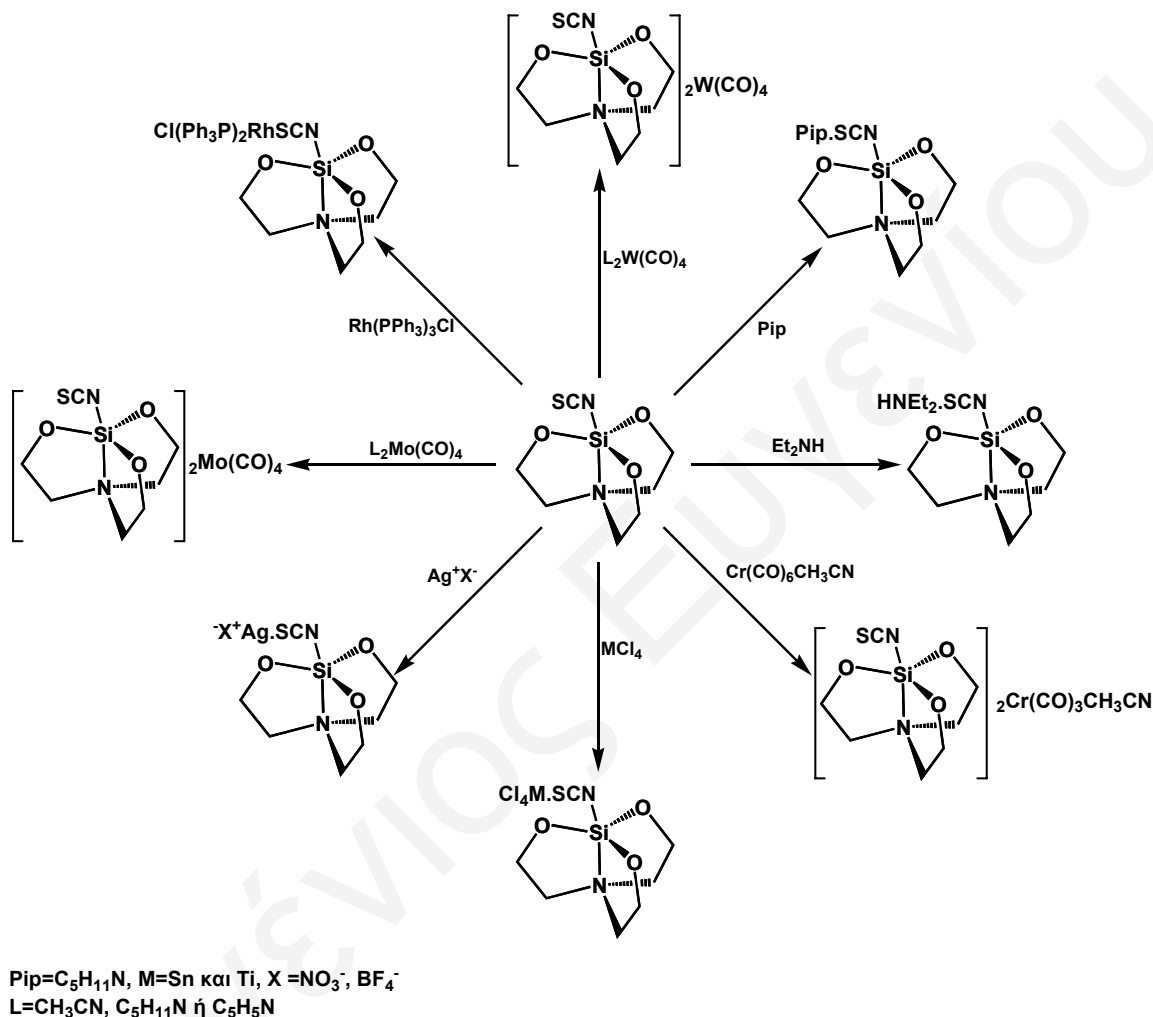
Σχήμα 12: Αντιδράσεις των βνυλοσιλατρανίων, αρυλοσιλατρανίων και αλλυλοσιλατρανίων

Το ισοθειοκυανατοσιλατράνιο είναι σταθερό τόσο στην υδρόλυση όσο και στην αλκοόλυση. Παρουσία ισχυρής βάσης, όπως είναι για παράδειγμα το διγουναμίδιο (C₂N₅H₇), το σιατράνιο υποβάλλεται σε αντίδραση αντικατάστασης με τη μεθανόλη με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το 1-μεθοξυσιλατράνιο (Σχήμα 13).^[69]



Σχήμα 13: Αντίδραση αντικατάστασης του ισοθειοκυανατοσιλατρανίου

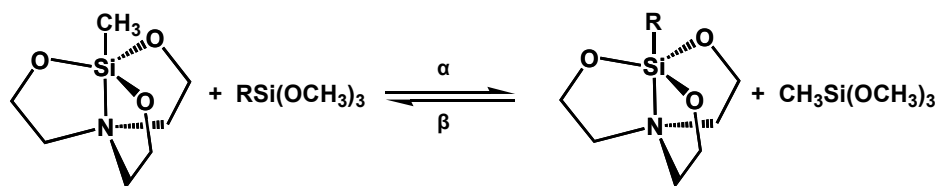
Αντίδραση του ισοθειοκυανατοσιλατρανίου με διάφορα οξέα Lewis έχει ως αποτέλεσμα τη παρασκευή νέων υποκατεστημένων σιλατρανίων (Σχήμα 14). Όλα τα νέα σύμπλοκα είναι σταθερά, υγροσκοπικά στερεά και είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες όπως CH_3CN , CH_2Cl_2 , DMSO και DMF .^[69]



Σχήμα 14: Αντιδράσεις του ισοθειοκυανατοσιλατρανίου με διάφορα οξέα Lewis

Μελέτη της μεταφοράς ομάδων των σιλατρανίων με αντίδραση με τριμεθοξυσιλάνια έδειξε ότι η αντίδραση είναι αμφίδρομη με την ισορροπία να μετατοπίζεται προς το σχηματισμό του σιλατρανίου με τον ισχυρότερο δεσμό Si-N. Κατά συνέπεια, η αντίδραση μεταξύ του 1-μεθυλοσιλατρανίου και των τριμεθοξυσιλανίων (Σχήμα 15α) οδηγεί στο σχηματισμό του μεθυλοτριμεθοξυσιλατρανίου και των υποκατεστημένων σιλατρανίων με τις ομάδες **R**, ενώ η αντίθετη αντίδραση (Σχήμα 15β) οδηγεί στα

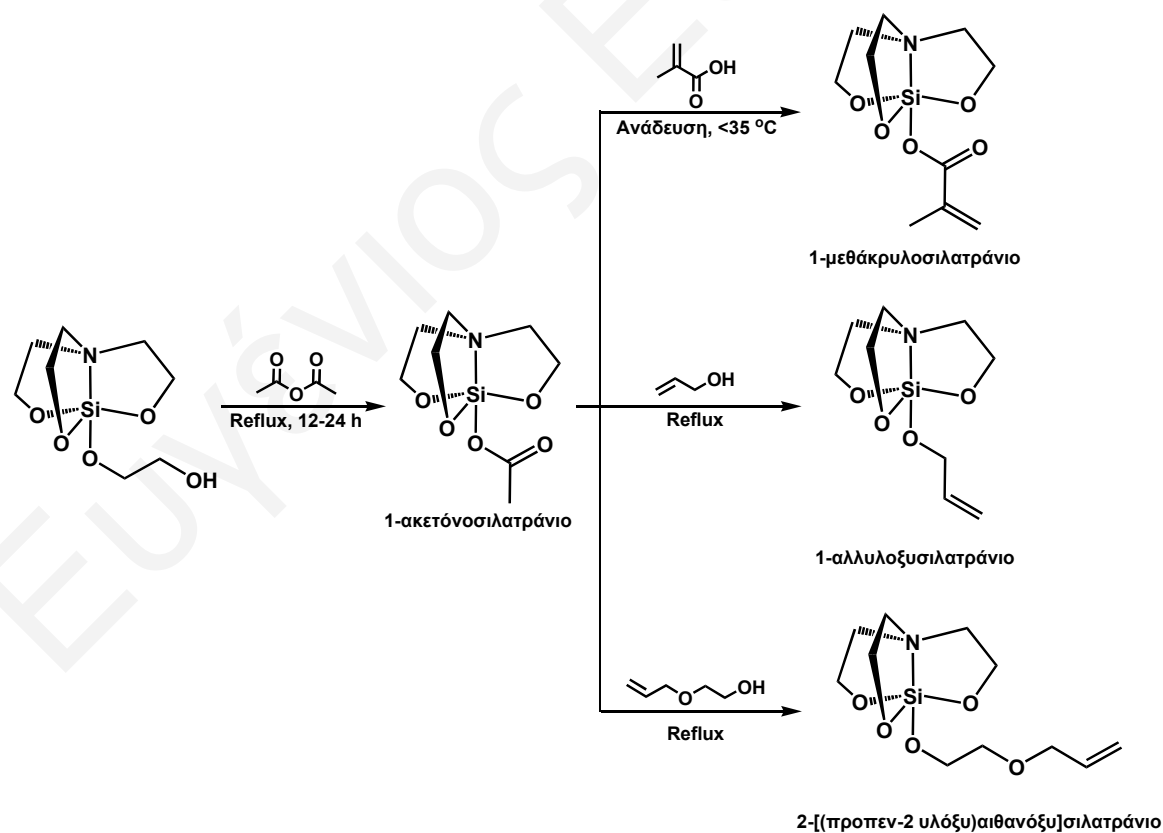
αρχικά αντιδραστήρια που είναι το 1-μεθυλοσιλατράνιο και τα υποκατεστημένα τριμεθοξυπυρίτια.^[70]



R=ClCH₂, Cl₂CH, βινυλική ομάδα, Ph, CH₃O και Cl

Σχήμα 15: Μελέτη της μεταφοράς ομάδων στα σιατράνια

Το σιατράνιο της γλυκόλης αντιδρά με τον οξικό ανυδρίτη σχηματίζοντας το 1-ακετονοσιλατράνιο (Σχήμα 16). Τα ενταγμένα οξικά μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από αλκοόλες με αποτέλεσμα το σχηματισμό δραστικών ενώσεων, όπως το 1-μεθακρυλοσιλατράνιο, το 1-αλλυλοξυσιλατράνιο και το 2-[(προπεν-2 υλόξυ)αιθανόξυ]σιλατράνιο (Σχήμα 16).



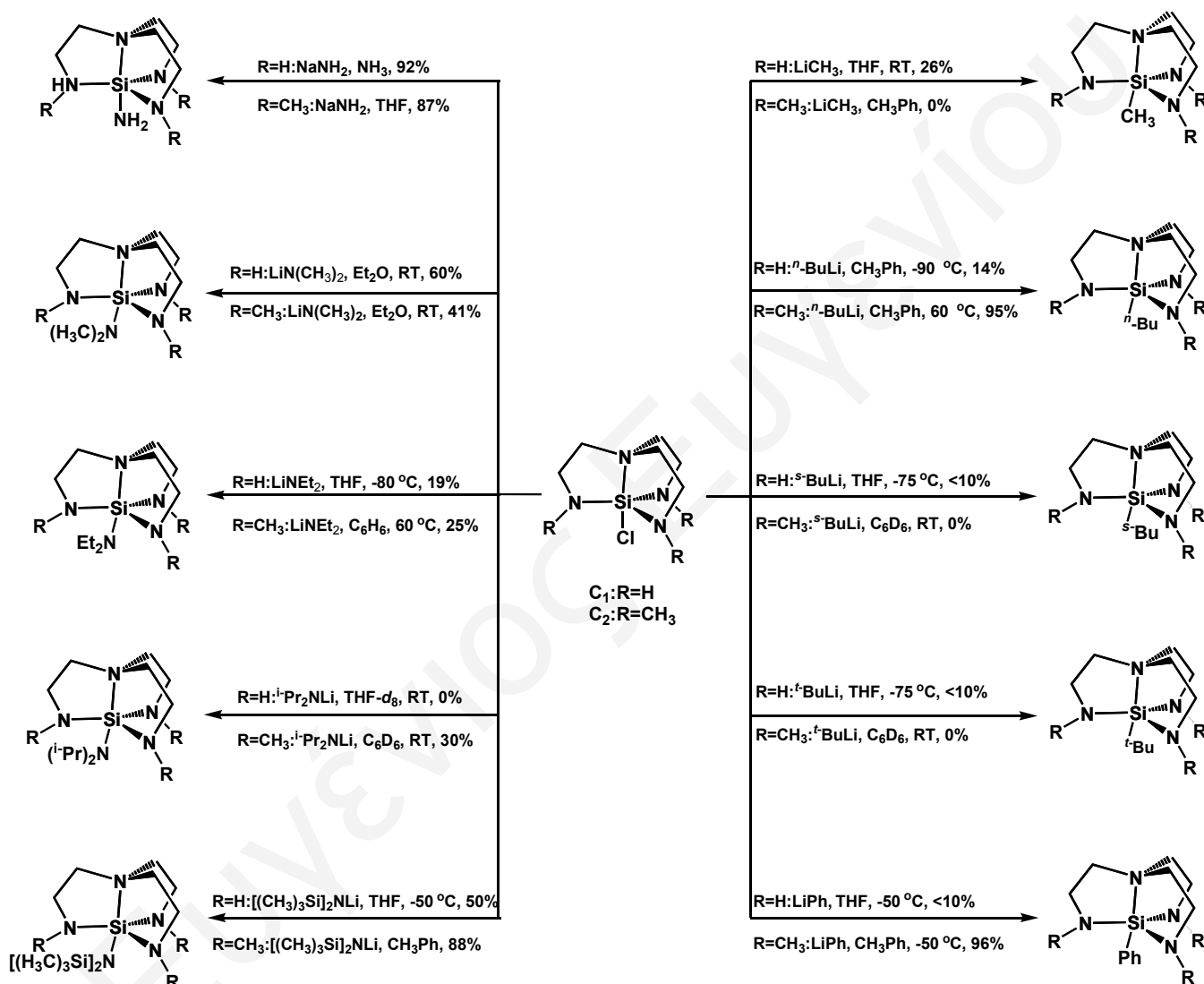
Σχήμα 16: Αντίδραση σχηματισμού του 1-ακετονοσιλατράνιου και αντιδράσεις του μορίου με αλκοόλες

Σε σύγκριση με τα απλά αλκόξυ πυρίτια και τα ανάλογά τους, τα σιλατράνια παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα στην υγρασία με αποτέλεσμα να υδρολύονται δυσκολότερα.^[71] Η υψηλή σταθερότητα που παρατηρείται στα σιλατράνια οφείλεται σε διάφορους παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας είναι η παρουσία των ατρανικών δακτυλίων οι οποίοι σχηματίζουν ένα πλέγμα γύρω από το κεντρικό άτομο του Si και το προστατεύουν από την προσβολή ενός αντιδραστηρίου, όπως είναι για παράδειγμα το νερό. Ο δεύτερος παράγοντας είναι η μείωση του θετικού φορτίου του Si λόγω της ένταξης και του αζώτου στο άτομο του Si. Η συνεργιστική δράση αυτών των παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη σταθερότητα ως προς την υδρόλυση.^[72] Οι υποκαταστάτες R (ή OR) έχουν σημαντική ηλεκτρονιακή πυκνότητα με αποτέλεσμα να μπορούν να δεχθούν προσβολή από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Το αποτέλεσμα είναι ότι όξινα διαλύματα ευνοούν την υδρόλυση των σιλατρανίων (R= αλκυλικό, αλκυλοαλογονίδιο και αλκοξείδιο, Σχήμα 3), όπου προκαλείται άνοιγμα των ατρανικών δακτυλίων γρηγορότερα απ' ότι στα ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα όπου τα μόρια αυτά παραμένουν σταθερά. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η δραστηριότητα ως προς την όξινη υδρόλυση μειώνεται με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας της ομάδας R.^[73]

5. Χημεία Αζασιλατρανίων

Σύμφωνα με τον Gudat και τους συνεργάτες του το 1-υδρογονοαζασιλατράνιο αντιδρά αργά με CCl_4 , για να δώσει το 1-χλωροαζασιλατράνιο.^[54] Η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται μετά την προσθήκη ενός καταλυτικού μέσου της δις(φώσφινο)πλατίνας ή του διχλωριδίου του παλλάδιου. Έξι χρόνια αργότερα ο Wan και οι συνεργάτες του προχώρησαν στη σύνθεση του 1-χλωροαζασιλατρανίου από το 1-υδρογονοαζασιλατράνιο χωρίς τη χρήση καταλύτη, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης (60-70%) παρά το γεγονός ότι η αντίδραση γίνεται μέσα σε μερικές ημέρες σε αντίθεση με τη χρήση καταλύτη, όπου η αντίδραση ολοκληρώνεται μέσα σε 10 min.^[59] Παράλληλα, αντίδραση του 1-*N,N,N*-τριμεθυλαζασιλατρανίου με το *N*-χλωροηλεκτροϊμίδιο σε CH_2Cl_2 στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ έδωσε το κρυσταλλικό 1-χλωρο-*N,N,N*-τριμεθυλαζασιλατράνιο.^[59]

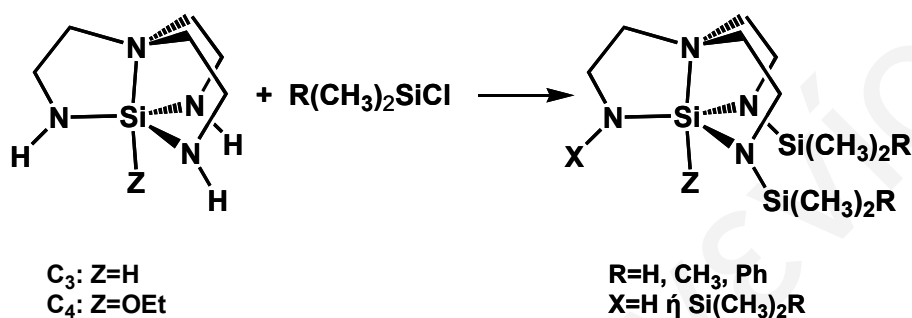
Όπως και στη περίπτωση των σιλτρανίων, η αντίδραση υποκατάστασης της ομάδας R (Σχήμα 3) είναι από τις σημαντικότερες αντιδράσεις που παρατηρείται στα αζασιλτρανία. Στο Σχήμα 17 φαίνονται οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των μορίων 1-χλωροαζασιλτρανίου (C_1) και 1-χλώρο-*N,N,N*-τριμεθυλ αζασιλτρανίου (C_2).^[59]



Σχήμα 17: Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των μορίων 1-χλωροαζασιλτρανίου (C_1) και 1-χλώρο-*N,N,N*-τριμεθυλαζασιλτρανίου (C_2)

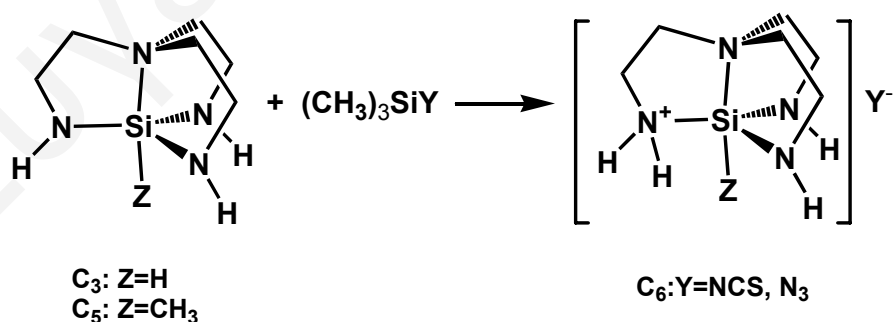
Η αμιδική ομάδα NH^- των αζασιλτρανίων έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά πυρηνόφιλη και αντιδρά με χλωροσιλάνια.^[54] Ο βαθμός της υποκατάστασης εξαρτάται από τη φύση του αζασιλτρανίου και του χλωροσιλανίου. Το 1-υδρογονοαζασιλτρανίο (C_3)

αντιδρά με περίσσεια ενός χλωροπυριτίου του τύπου $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 ή Ph) για να δώσει πυρίτωση των ισημερινών λειτουργικών ομάδων NH (Σχήμα 18). Με το 1-αιθοξυαζασιλατράνιο (C_4) επιτυγχάνεται υποκατάσταση και των τριών αμινο ομάδων με $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, με $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ και $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2$ ενώ δεν παρατηρείται υποκατάσταση με $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Bu}^t$. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει διατήρηση των ατρανικών δακτυλίων.



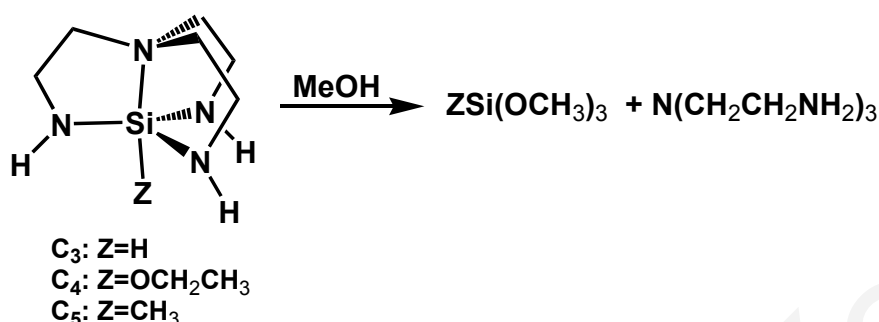
Σχήμα 18: Αντίδραση του 1-υδρογονοαζασιλατράνιου (C_3) και του 1-αιθοξυαζασιλατράνιου (C_4) με χλωροπυρίτιο

Όταν τα 1-μεθύλ- (C_5) και 1-υδρογονοαζασιλατράνιο των οποίων ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας είναι μικρός, αντιδράσουν με το μόριο $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ ή $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ (C_6), τότε προτιμάται να γίνει αντικατάσταση του μονοδοτικού υποκαταστάτη (Σχήμα 19).^[58]



Σχήμα 19: Αντίδραση υποκατάστασης των 1-μεθύλ- (C_5) και 1-υδρογονοαζασιλατράνιων (C_3)

Τα αζασιλατράνια C₃, C₄ και C₅ σολβόλονται στη μεθανόλη, σε θερμοκρασία δωματίου, για να δώσουν τα αντίστοιχα τριμεθοξυπυρίτια (Σχήμα 20).^[56]



Σχήμα 20: Αντίδραση σολβόλυσης των αζασιλατρανίων C₃, C₄ και C₅

Στα αζασιλατράνια (Σχήμα 5) συναντούμε τους πιο μικρούς δεσμούς Si-N, ακολουθούν τα σιλατράνια και τα καρβασιλατράνια με το μεγαλύτερο μήκος δεσμού Si-N. Ο δεσμός Si-N είναι ασθενής και απαιτείται ενέργεια μικρότερη από 8 kcal/mol για να επιμηκυνθεί περισσότερο από 1 Å. Αυτή η ευελιξία, σε συνδυασμό με το διπολικό χαρακτήρα που εμφανίζεται στιγμιαία στον ατρανικό δακτύλιο, έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη ποικιλία στη γεωμετρία αυτών των ενώσεων. Σε σχέση με τα σιλατράνια και καρβασιλατράνια τα αζασιλατράνια είναι περισσότερο δραστικά.^[44]

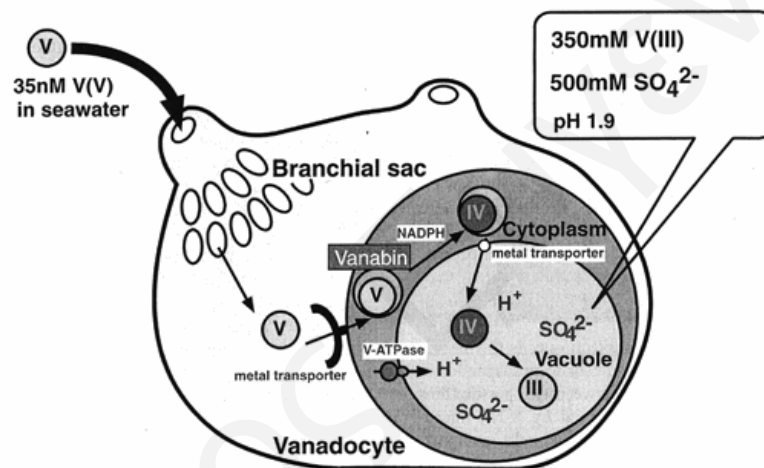
6. Χημεία Βαναδίου

Το βανάδιο ανήκει στην κατηγορία των d-μετάλλων μετάπτωσης και συναντάται στο φυσικό περιβάλλον, με μέση συγκέντρωση γύρω στα 35 ppm (μg/g). Απαντάται στο νερό της θάλασσας σε συγκέντρωση περίπου 2 ppm,^[74, 75] ενώ παράλληλα έχει βρεθεί ότι αποθηκεύεται από τα ασκίδια (θαλάσσιοι οργανισμοί) και χρησιμοποιείται κατά την αναγωγή του βαναδίου (V), που βρίσκεται στο θαλασσινό νερό, σε βανάδιο (III) στα κύτταρα των θαλάσσιων οργανισμών tunicates (Σχήμα 21).^[76]

α)

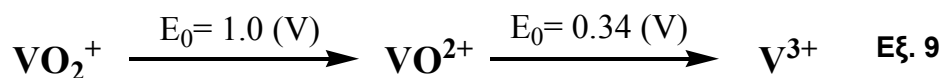


β)

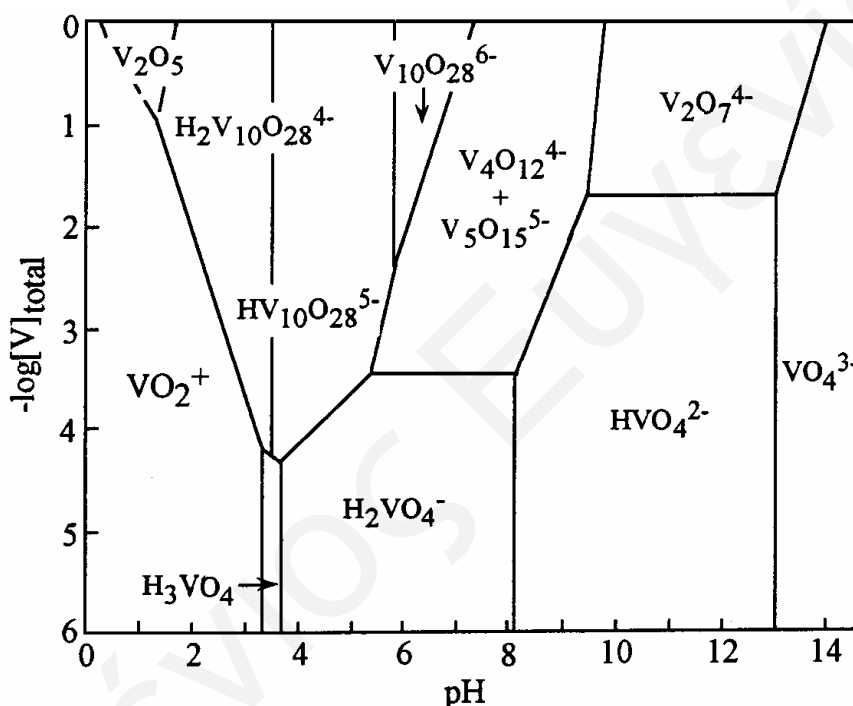


Σχήμα 21: α) Θαλάσσιος οργανισμός tunicate (*Clavelina Puertosecensis*) και β) Πορεία αναγωγής και αποθήκευσης του βαναδίου (V) σε βανάδιο (III) στα tunicate

Επίσης συναντάται σε δυο μεγάλες κατηγορίες μεταλλοενζύμων τις υπεροξειδάσες και τις νιτρογενάσες. Παρουσιάζει πλούσια οξειδοαναγωγική χημεία με κυριότερες οξειδωτικές καταστάσεις τις III, IV και V. Οι σταθερότερες οξειδωτικές καταστάσεις του βαναδίου είναι η V και η IV ενώ η οξειδωτική κατάσταση III, παρουσία οξυγόνου της ατμόσφαιρας οξειδώνεται σε V(IV) ή V(V).^[74, 77, 78] Η οξείδωση και η αναγωγή του βαναδίου επηρεάζεται από τη σφαίρα ένταξής του.^[78] Το δυναμικό οξειδοαναγωγής των ανόργανων ενώσεων του βαναδίου V(IV) και V(V) σε υδατικό διάλυμα (pH = 0), φαίνεται στην εξίσωση 9:

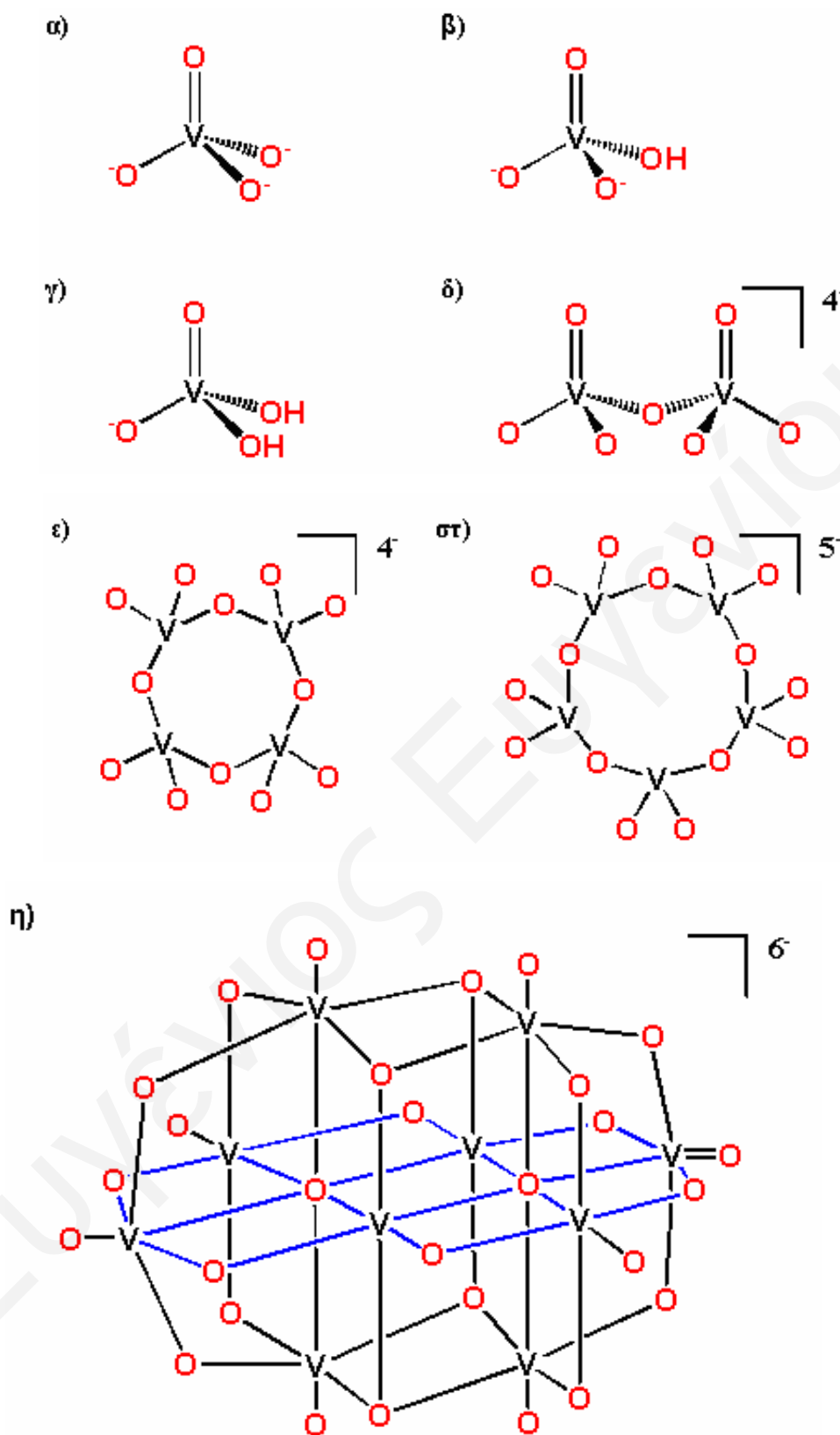


Τα ανόργανα μόρια του βαναδίου (V) στο διάλυμα σχηματίζουν πολυοξομεταλλικές ενώσεις των οποίων η δομή εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση του βαναδίου. Στο Σχήμα 22 διακρίνεται το διάγραμμα με τα ολιγομερή του βαναδίου (V) όπου φαίνονται τα κυριότερα είδη, σε σχέση με το pH και το λογάριθμο της ολικής συγκέντρωσης του βαναδίου.^[79]



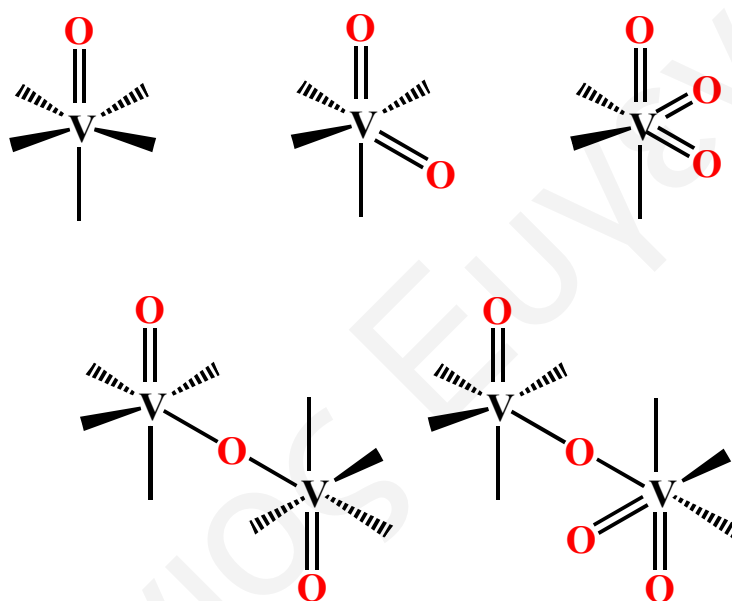
Σχήμα 22: Διάγραμμα με τα κυρίαρχα είδη του βαναδίου, σε σχέση με το pH και το λογάριθμο της ολικής συγκέντρωσης του βαναδίου (V) ^[79]

Τα ιόντα του βαναδίου στην οξειδωτική κατάσταση V(V) ενώνονται με άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας όξο παράγωγα (VO_4^{3-} και VO_2^+) και πολυοξομεταλλικές ενώσεις μέσω γεφυρών (V-O-V) (Σχήμα 23).^[80]



Σχήμα 23: Ολιγομερή πολυοξομεταλλικών ενώσεων του βαναδίου (V). α-γ) Μονομερές, δ) διμερές, ε) τετραμερές, στ) πενταμερές και η) δεκαμερές

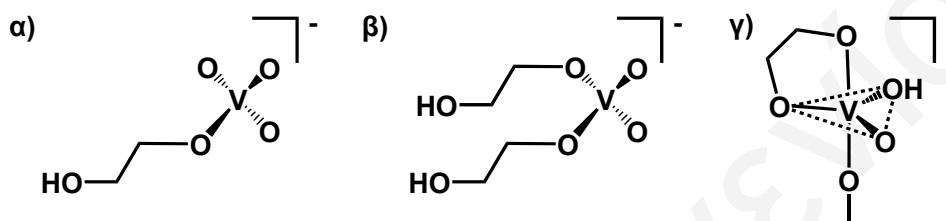
Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται οι δομές του βαναδίου στις οξειδωτικές καταστάσεις V(IV) και V(V), οι οποίες υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης και χαρακτηρίζονται από τη τάση τους να ενώνονται με όξο υποκαταστάτες σε υδατικά διαλύματα.^[78] Στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση το βανάδιο έχει την ικανότητα να ενώνεται και με δεύτερη όξο ομάδα ως αποτέλεσμα της έλλειψης ηλεκτρονίων από το d τροχιακό. Επίσης, εκτός από τις τελικές όξο ομάδες μπορεί να σχηματίσει γέφυρες μέσω ιόντων οξυγόνου (O^{2-}).



Σχήμα 24: Δομές ένταξης του βαναδίου με υποκαταστάτη το άτομο του οξυγόνου στις οξειδωτικές καταστάσεις IV και V

Οι όξο ομάδες διευθετούνται σε *cis*- θέση ή μια ως προς την άλλη πιθανώς λόγω του ισχυρού δεσμού που σχηματίζουν με τα d τροχιακά. Ο τελευταίος δεν επιτρέπει το διαμοιρασμό των τροχιακών από δυο όξο ομάδες σε *trans*- θέση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το ισχυρό φαινόμενο *trans*, το οποίο παρουσιάζουν οι όξο ομάδες στους υποκαταστάτες που βρίσκονται σε *trans*- θέση ως προς αυτές. Στο φαινόμενο αυτό οι αποστάσεις των δεσμών των ατόμων δοτών που βρίσκονται σε *trans*- θέση είναι αρκετά μεγαλύτερη από ότι όταν είναι σε *cis*- θέση.

Η χημεία των υδατικών διαλυμάτων των βαναδικών ανιόντων είναι πολύ πολύπλοκη, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού των διάφορων μορφών ολιγομερών. Σε συνδυασμό με υδροξυλικούς υποκαταστάτες, το βανάδιο (V) σχηματίζει μη κυκλικούς μονο- και διεστέρες,^[81] ενώ όταν τα υδροξύλια βρίσκονται σε 1,2 θέση, διαμορφώνουν κυκλικά και μη κυκλικά σύμπλοκα.^[82] Στη περίπτωση των μη κυκλικών μορίων η γεωμετρία του βαναδίου είναι τετραεδρική (Σχήμα 25α και 25β), ενώ στις περιπτώσεις των κυκλικών μορίων έχει προταθεί η τριγωνική διπυραμίδα (Σχήμα 25γ).^[82]

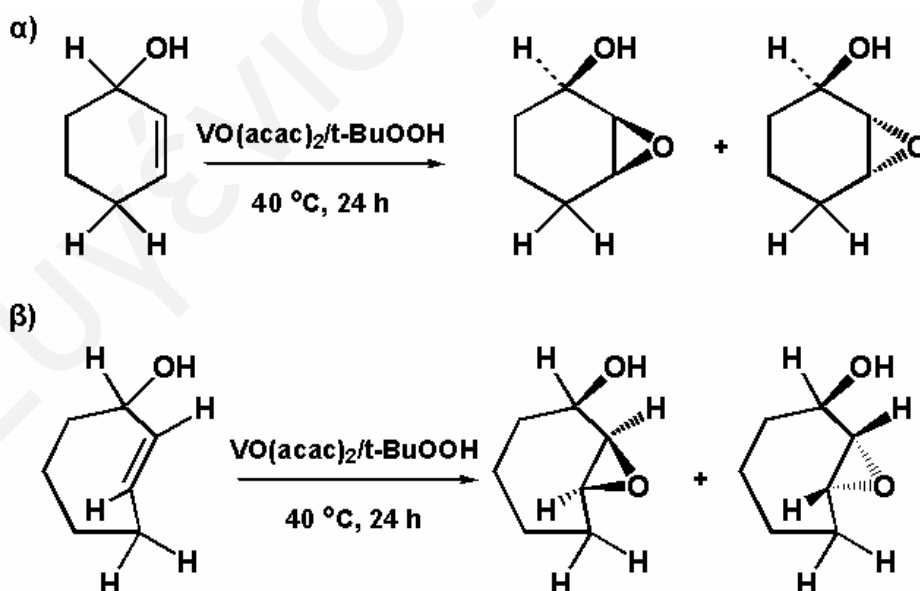


Σχήμα 25: Κυκλικοί και μη κυκλικοί εστέρες του βαναδίου με την αιθυλένο γλυκόλη, α) μονοεστέρας, β) διεστέρας και γ) κυκλικός εστέρας

Η ευχέρεια που παρουσιάζεται στις ενώσεις του βαναδίου ως προς το σχηματισμό των εστέρων του βαναδίου και η ευκολία με την οποία υιοθετούν τις διαφορετικές γεωμετρίες, έχει ως αποτέλεσμα τη σπουδαία βιολογική τους δράση. Για παράδειγμα, ενώσεις του βαναδίου ενεργούν ως ανάλογα των φωσφορικών ενώσεων αναστέλλοντας τη δράση της φωσφατάσης της τυροσίνης. Συγκεκριμένα, τα βαναδικά ενώνονται ομοιοπολικά με το θείο μιας κυστεΐνης στο ενεργό κέντρο της τυροσινάσης με αποτέλεσμα τα μόρια του βαναδίου να μιμούνται τα κανονικά φωσφορυλιωμένα υποστρώματα και να αναστέλλουν τη δράση του ενζύμου.^[83-85] Η ιδιότητα αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι οι ενώσεις του βαναδίου παρουσιάζουν παρόμοιες γεωμετρίες και παρόμοια pKa με τα φωσφορικά. Εκτός από την ικανότητα των ενώσεων του βαναδίου να μιμούνται στην ουσία το ρόλο των φωσφορικών ενώσεων, έχει βρεθεί ότι τα βαναδικά αλληλεπιδρούν με βιολογικά μόρια μέσω διάφορων λειτουργικών ομάδων, όπως για παράδειγμα τα υδροξύλια,^[81, 82] καρβοξυλικά οξέα,^[86] φωσφορικά,^[87, 88] και αμινο ομάδες,^[89, 90] λειτουργώντας ως αναστολείς δράσης των ενζύμων, με τα ιόντα του βαναδίου να παίρνουν τη γεωμετρία της μεταβατικής κατάστασης στο ενεργό κέντρο του ενζύμου.

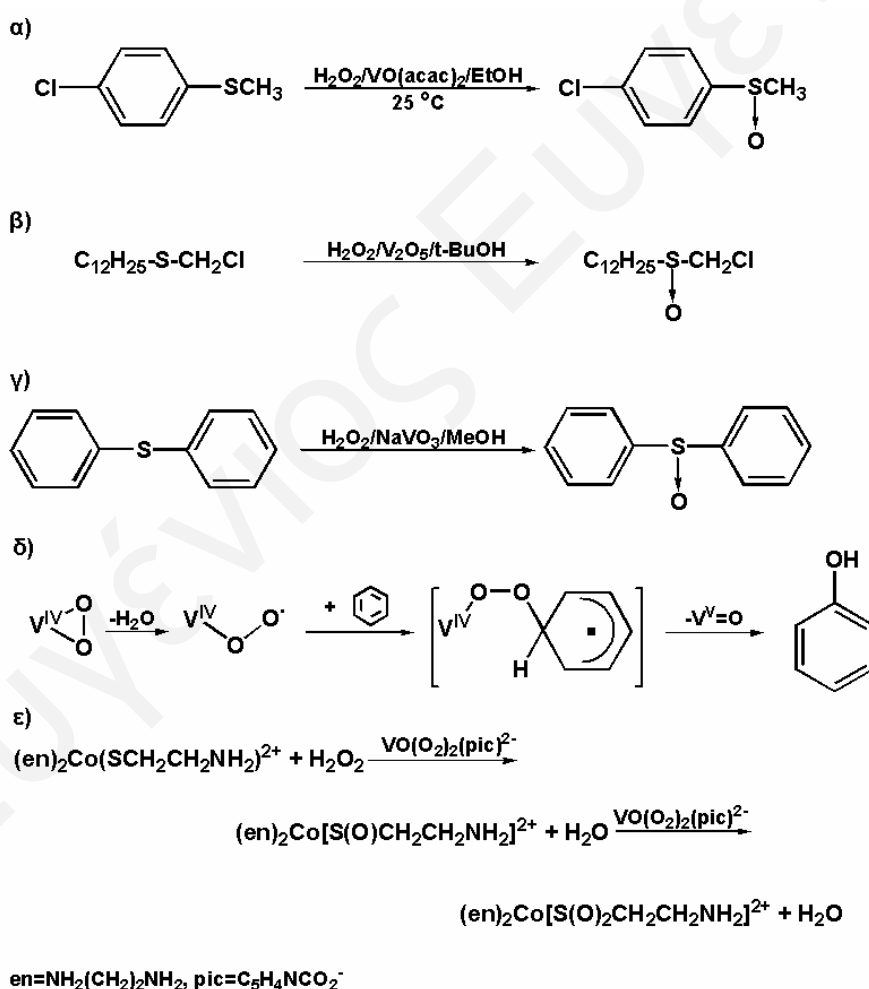
Η βιολογική σημασία του βαναδίου είναι ευρέως αναγνωρισμένη. Σε ψηλές οξειδωτικές καταστάσεις, V(IV) και V(V), παρουσιάζει μεγάλη επίδραση στη λειτουργία πολλών ενζύμων,^[80, 91] προωθώντας τη δράση μερικών και παρεμποδίζοντας τη δράση άλλων,^[92] με πιθανή χρήση στη θεραπεία ασθενειών όπως για παράδειγμα ο διαβήτης^[75, 93], η δρεπανοκυτταρική αναιμία^[92] και ο καρκίνος^[94].

Μια άλλη εφαρμογή του βαναδίου είναι η ανάπτυξη νέων ομοιογενών ή ετερογενών καταλυτών που βασίζονται στο βανάδιο και καταλύουν εκλεκτικά τις οργανικές αντιδράσεις σε ψηλές αποδόσεις. Συγκεκριμένα, πολλά σύμπλοκα του βαναδίου (V) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως καταλύτες για την οξείδωση των ολεφινών από H₂O₂ ή ROOH. Ειδικά σχεδιασμένα σύμπλοκα του βαναδίου επιδεικνύουν σημαντική στερεοεκλεκτικότητα στις αντιδράσεις οξείδωσης των αλλυλικών αλκοολών (Σχήμα 26α-β).^[95] Παράλληλα, έχουν χρησιμοποιηθεί από τους ερευνητές ενώσεις του βαναδίου (V) για να μελετήσουν τη δομή και τη λειτουργία των βαναδικών αλογονοϋπεροξειδασών. Το πεντοξείδιο του βαναδίου (V₂O₅) είναι ο απλούστερος καταλύτης του βαναδίου που προκαλεί καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου από το H₂O₂ σε κυκλοεξ-1-εν-3-όλη και κυκλοεξ-1-εν-3-νόνη.^[11, 12, 77, 78, 96-106]



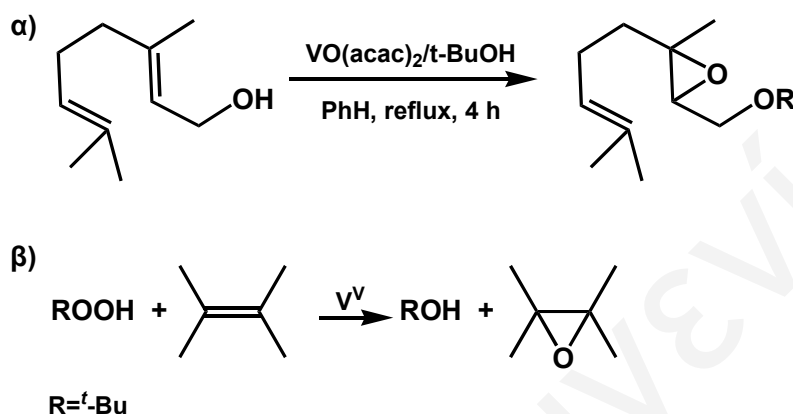
Σχήμα 26: α-β) Στερεοεκλεκτική οξείδωση των αλλυλικών αλκοολών με VO(acac)₂

Οι ενώσεις αυτές, όπως τα υπερόξο σύμπλοκα του βαναδίου (V), δρουν επίσης ως καταλύτες στην εποξειδωση και υδροξυλίωση των αλκενίων και των αλλυλικών αλκοολών,^[97, 100, 101, 107, 108] στην οξειδωση των σουλφιδίων (R_2S) σε σουλφοξειδία (R_2SO) και στη συνέχεια σε σουλφόνες (R_2SO_2) (Σχήμα 27α-γ),^[109, 110] στην υδροξυλίωση του βενζολίου (Σχήμα 27δ), άλλων αρενίων και αλκανίων,^[96, 101] στην οξειδωση αλκοολών προς ακετόνες και αλδεύδες,^[111] στην οξειδωση του θειολικού συμπλόκου του Co(III) σε σουλφανάτο ($S=O$) (Σχήμα 27ε),^[112] στην οξειδωση της 2,2-διπυριδίνης προς το πικολινικό οξύ παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου,^[100] στην οξειδωση των αλογόνων προς τα οξειδωμένα είδη^[113, 114] και στην οξειδωση του διοξειδίου του θείου (SO_2) σε θειϊκά (SO_4)⁻².^[115]



Σχήμα 27: α-γ) οξειδωση των σουλφιδίων (R_2S) σε σουλφοξειδία (R_2SO) και στη συνέχεια σε σουλφόνες (R_2SO_2), δ) υδροξυλίωση του βενζολίου και ε) οξειδωση του θειολικού συμπλόκου του Co(III) σε σουλφανάτο ($S=O$)

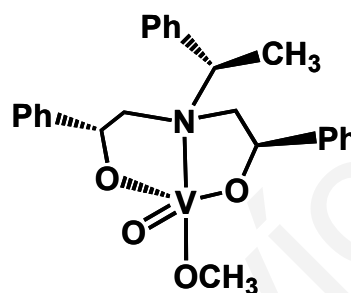
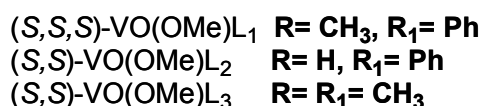
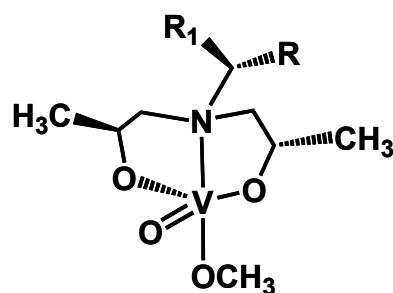
Σύμπλοκα του βαναδίου (V) που περιέχουν τον υποκαταστάτη pic [(2-καρβοξυλική πυριδίνη)], π.χ. το σύμπλοκο $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{PIC})(\text{H}_2\text{O})_2]$, έχει βρεθεί ότι προκαλούν την υδροξυλίωση αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης καταλύουν το μετασχηματισμό των ολεφινών στα εποξειδία και τα οξειδωτικά προϊόντα διάσπασης (Σχήμα 28β).^[96, 101]



Σχήμα 28: α) στερεοεκλεκτική εποξείδωση της 4-β-υδροξυχοληστερόλης και β) μετασχηματισμός του προπυλενίου στο εποξειδίό του

Η συμπλοκοποίηση του βαναδίου με οργανικούς υποκαταστάτες έδειξε ότι αυξάνει τη στερεοεκλεκτικότητα στις αντιδράσεις οξείδωσης. Οργανικοί υποκατάστατες με χειρικά κέντρα είναι σε θέση να αναγνωρίζουν υποστρώματα με συγκεκριμένη χειρικότητα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ο έλεγχος στη στερεοεκλεκτικότητα των αντιδράσεων οξείδωσης. Για παράδειγμα, οπτικά ενεργά σύμπλοκα του βαναδίου (V) όπως χειρικά υδροξυμικά οξέα καταλύουν την ασύμμετρη εποξείδωση των αλλυλικών αλκοολών από το tBuOOH ,^[107] ενώ το $\text{VO}(\text{acac})_2$ είναι ένα πρόδρομο μόριο για την στερεοεκλεκτική εποξείδωση των αλλυλικών αλκοολών και τη στερεοεκλεκτική εποξείδωση της 4-β-υδροξυχοληστερόλης σε διάλυμα βενζολίου (Σχήμα 28α).^[97] Επίσης, κατά την καταλυτική οξείδωση των σουλφιδίων από τα χειρικά σύμπλοκα του βαναδίου $(S,S,S)\text{-VO}(\text{OMe})\text{L}_1$, $(S,S)\text{-VO}(\text{OMe})\text{L}_2$, $(S,S)\text{-VO}(\text{OMe})\text{L}_3$, και $(R,R,R)\text{-VO}(\text{OMe})\text{L}_4$ [Σχήμα 29, $\text{H}_2\text{L}_1=(S,S)$ -δισ(2-υδροξυπροπυλο)-(S)-1-φαινυλαιθυλαμίνη, $\text{H}_2\text{L}_2=(S,S)$ -δισ(2-υδροξυπροπυλο)βενζυλαμίνη, $\text{H}_2\text{L}_3=(S,S)$ -δισ(2-υδροξυπροπυλο)ισοπροπυλαμίνη, και $\text{H}_2\text{L}_4=(R,R)$ -δισ(2-

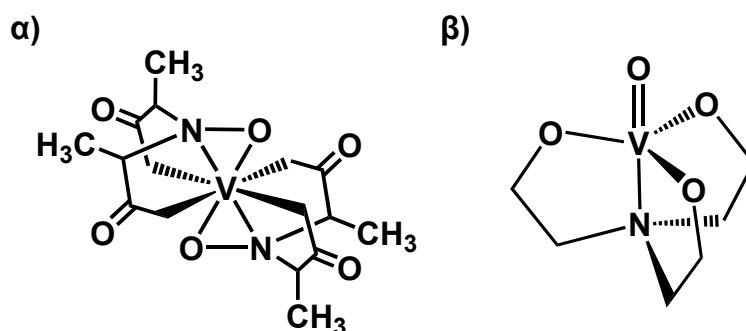
φαινυλοαιθανολο)-(R)-1-φαινυλαιθυλαμίνη], έχει διαπιστωθεί ότι μόρια με περισσότερα χειρικά κέντρα, όπως τα μόρια (S,S,S)-VO(OMe)L₁ και (R,R,R)-VO(OMe)L₄, έναντι των μορίων (S,S)-VO(OMe)L₂ και (S,S)-VO(OMe)L₃, αυξάνουν τη στερεοεκλεκτικότητα των αντιδράσεων οξείδωσης.^[12]



H₂L₁=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο)-(S)-1-φαινυλαιθυλαμίνη
 H₂L₂=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο) βένζυλαμίνη
 H₂L₃=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο)ισοπροπυλαμίνη) και
 H₂L₄=(R,R)-δισ(2-φαινυλαιθανόλο)-(R)-1-φαινυλαιθυλαμίνη

Σχήμα 29: Χειρικά σύμπλοκα του βαναδίου (S,S,S)-VO(OMe)L₁, (S,S)-VO(OMe)L₂, (S,S)-VO(OMe)L₃, και (R,R,R)-VO(OMe)L₄ [H₂L₁=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο)-(S)-1-φαινυλαιθυλαμίνη, H₂L₂=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο) βενζυλαμίνη, H₂L₃=(S,S)-δισ(2-υδροξυπρόπυλο)ισοπροπυλαμίνη), και H₂L₄=(R,R)-δισ(2-φαινυλαιθανόλο)-(R)-1-φαινυλαιθυλαμίνη]

Επίσης, κατά την οξείδωση των βρομοϋπεροξειδασών από τα μόρια Ca[V(HIDPA)₂] και Ca[V(HIDA)₂] [HIDPA=(S,S)-2,2'-(υδροξυϊμινο)διπροπιοικό οξύ και HIDA=2,2'-(υδροξυϊμινο)διοξικό οξύ] (Σχήμα 30), η οργανική ομάδα αυξάνει τη διαλυτότητα των συμπλόκων του βαναδίου (V) τόσο στην οργανική φάση όπου γίνεται η αλογόνωση του οργανικού υποστρώματος όσο και στην υδατική φάση όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του Br⁻ σε HOBr. Αποτέλεσμα, είναι η οξείδωση, να επιτυγχάνεται πολύ εύκολα ακόμη και στην απουσία της φάσης μεταφοράς, ενώ η χειρικότητα του μορίου Ca[V(HIDPA)₂] έχει ως αποτέλεσμα τη στερεοεκλεκτική οξείδωση του οργανικού υποστρώματος.^[11]



Σχήμα 30: α) $Ca[V(HIDPA)_2]$ και β) $Ca[V(HIDA)_2]$ όπου $HIDPA=(S,S)$ -2,2'-(υδροξυμίμο)διπροπιονικό οξύ και $HIDA=2,2'$ -(υδροξυμίμο)διοξικό οξύ

Τα σύμπλοκα του βαναδίου με άμινο αλκοόλες (π.χ. $\{VO[N(CH_2CH_2O)_3]\}$) προκαλούν οξείδωση του βενζολίου και του κυκλοεξανίου με σημαντική στερεοεκλεκτικότητα.^[11] Παράλληλα, η εισαγωγή των χειρικών κέντρων στους υποκαταστάτες των αμινοαλκοολών ($R'N(CH_2CHROH)_2$ $R'=-Me$ ή $-Ph$) βρέθηκε να προκαλεί εναντιοεκλεκτική κατάλυση στις αντιδράσεις σουλφοοξείδωσης.^[12, 42] Οι χηλικές αλκοόλες είναι μερικοί υποκατάστατες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση υψηλής στερεοεκλεκτικότητας καταλυτών του βαναδίου.^[11, 12, 77, 98] Επιπρόσθετοι καταλυτές, οι οποίοι περιέχουν βανάδιο στη σύνθεσή τους, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων, την οξείδωση των αλκοολών, του SO_2 και την εκλεκτική καταλυτική μείωση των NO_x (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Καταλυτικές αντιδράσεις ενώσεων του βαναδίου

Καταλύτης	Αντίδραση κατάλυσης	Αναφορά
$V_2O_5/M_nX_m^a$	Εκλεκτική οξείδωση του ο-ξυλολίου	[116]
	Οξείδωση μεθανόλης	[117, 118]
	Οξείδωση επτανόλης	[118]
	Οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων	[119-123]
	Οξείδωση οργανικών ενώσεων	[124]

$V_2O_5/M_nX_m^a$	Εκλεκτική καταλυτική μείωση των NO_x Οξείδωση SO_2 Οξείδωση ολεφινών	[121-123, 125-130] [131] [132]
NH_4VO_3	Οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων	[133]
VOC_2O_4	Οξείδωση οργανικών ενώσεων Οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων	[134] [135]
$(^nBu_4N)_7SiW_9V_3O_{40}$ ή $(^mBu_4N)_9P_2W_{15}V_3O_{62}$	Οξείδωση διοξυγενασών	[136, 137]
Βαναδικά (V) σύμπλοκα βάσεων του Schiff	Ηλεκτροαναγωγή O_2	[138]
$VOCl_2(OCMe_2([2]-Py))$ και $[V(dN-p-Tol)C_{12}(OCMe_2([2]-Py))]$	Πολυμερισμός αιθενίου	[139]
$VO(acac)_2$	Μετασχηματισμός CH_3 και CO_2 σε CH_3COOH Εποξείδωση αλλυλικών αλκοολών	[140] [141]
Μόνο- και ολιγοπυρηνικά σύμπλοκα του βαναδίου (V) με χηλικές ομάδες N,O-, N_3 -και O_2 -	Οξείδωση αλκανίων	[142]
$V(N-2,6-iPr_2C_6H_3)Cl_3$	Αντίδραση σχηματισμού γουανιδινών	[143]

^a n=1-2, m=Sn, Al, Mg, Ti

^b X=Cl ή OⁱPr

Η συνεργιστική δράση των καταλυτικών ιδιοτήτων του βαναδίου (V) σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα μεικτά οξείδια θα οδηγήσει στη δημιουργία καταλυτών με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από αυτή που παρουσιάζει το

πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5)^[144, 145]. Αν και το βανάδιο (V) είναι ευρέως γνωστό ότι συνδυάζεται με τα πυριτικά άλατα^[146] και τους πυριτικούς μεσοπόρους,^[147] υπάρχει μόνο μια αναφορά στη βιβλιογραφία σχετικά με τα απλά υδατικά άλατα βαναδίου-πυριτίου ενώ δεν έχει δημοσιευτεί καμία αναφορά μέχρι σήμερα σχετικά με την αλληλεπίδραση των οργανοπυριτικών με τα βαναδικά ή τα ολιγομερή τους, εκτός από την παρούσα εργασία.^[148]

7. Χημεία Βορίου

Η χημεία του βορίου μοιάζει σε μεγάλο βαθμό με τη χημεία του πυριτίου. Τα βορικά και τα πυριτικά αναπτύσσουν το ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα και σχηματίζουν δακτυλίους και γέφυρες με άτομα οξυγόνου, ενώ τα υδρογονίδια τόσο του βορίου (Βοράνια) όσο και του πυριτίου είναι πτητικά και εύφλεκτα. Η ηλεκτρονιακή δομή του βορίου αποτελείται από ένα κενό π-τροχιακό. Για το λόγο αυτό, το βόριο χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρονιόφιλο στοιχείο. Οι ενώσεις του βορίου συμπεριφέρονται συχνά ως οξέα Lewis και αντιδρούν πολύ εύκολα με ενώσεις πλούσιες σε ηλεκτρόνια. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το βόριο είναι φτωχός ηλεκτρικός αγωγός αλλά στις υψηλές θερμοκρασίες είναι καλός αγωγός. Είναι γνωστό ότι το βόριο βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον κυρίως με τη μορφή του βορικού οξέος και των βορικών αλάτων. Το σπουδαιότερο ορυκτό του βορίου είναι ο βόρακας ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), από τον οποίο εξάγονται οι μεγαλύτερες ποσότητες βορίου (Σχήμα 31).



Σχήμα 31: Βόρακας

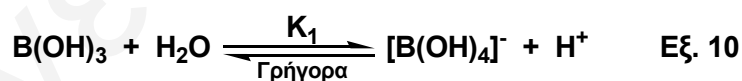
Ο βόρακας είναι ένα σύνθετο μέταλλευμα βορικών αλάτων. Η βασική του δομή περιέχει τις αλυσίδες των τριγώνων $BO_2(OH)$ και των τετραέδρων $BO_3(OH)$ που

συνδέονται με τις οκταεδρικές αλυσίδες του νατρίου και του νερού. Τα περισσότερα παλαιά ορυκτά του βόρακα έχουν ελαφρύ λευκοκίτρινο χρώμα λόγω της αφυδάτωσης. Κατά την αφυδάτωση με την απώλεια νερού, το ορυκτό αλλάζει (τουλάχιστον στην επιφάνειά του) και μετατρέπεται στο ορυκτό tincalconite $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, (Σχήμα 32). Αυτό το είδος μετατροπής από το ένα μέταλλευμα σε άλλο, αφήνει την αρχική μορφή του κρυστάλλου αναλλοίωτη. Το προϊόν ονομάζεται από τους γεωλόγους ως ψευδομορφή ή "πλαστή μορφή".



Σχήμα 32: Tincalconite

Πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των περισσότερων οξοανιόντων των μη μεταλλικών στοιχείων δεν προκαλεί ουσιαστική αλλαγή στη δομή τους. Το βόριο, υπό μορφή του βορικού άλατος ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), όταν βρεθεί σε βασικό υδατικό διάλυμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετατρέπεται πλήρως σε βορικό οξύ $[\text{B}(\text{OH})_3]$ με επίπεδη γεωμετρία και σε μονοβορικά οξοανιόντα $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ με τετραεδρική διαμόρφωση, σύμφωνα με την εξίσωση 10 και σταθερά ισορροπίας $pK_1 = -5.0$.^[149-154]



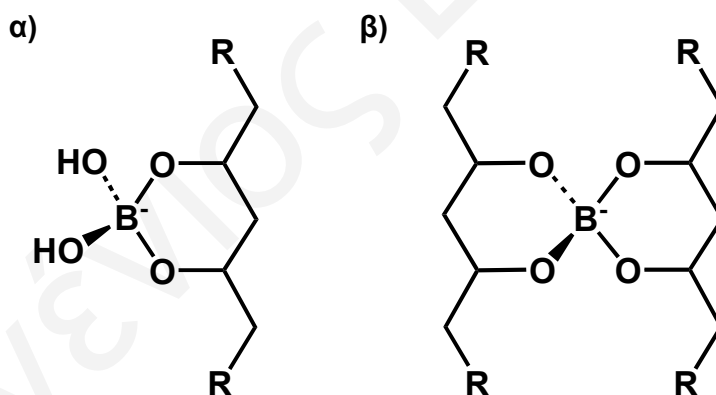
Ωστόσο, στο διάλυμα έχει διαπιστωθεί, η παρουσία των πολυβορικών ιόντων με κρυσκοπικές μεθόδους, με πυρηνική φασματοσκοπία NMR, με φασματοσκοπία IR, με μελέτες αγωγιμότητας, με τιτλοδοτήσεις pH και τεχνικές ανύψωσης της θερμοκρασίας. Οι μελέτες αυτές έχουν δείξει ότι η ισορροπία μεταξύ των πολυβορικών ειδών εκφράζεται από τις εξισώσεις 11 και 12 με σταθερές ισορροπίας $pK_3 = -1.92$ και $pK_5 = -2.05$ αντίστοιχα.^[149-152]



Τα μονοβορικά $[\text{B(OH)}_4]^-$ ανιόντα αντιδρούν με τις οργανικές πολυαλκοόλες σχηματίζοντας τους εστέρες του βορίου με στοιχειομετρίες 1:1 και 2:1 σύμφωνα με τις εξισώσεις 13 και 14.^[155-158]

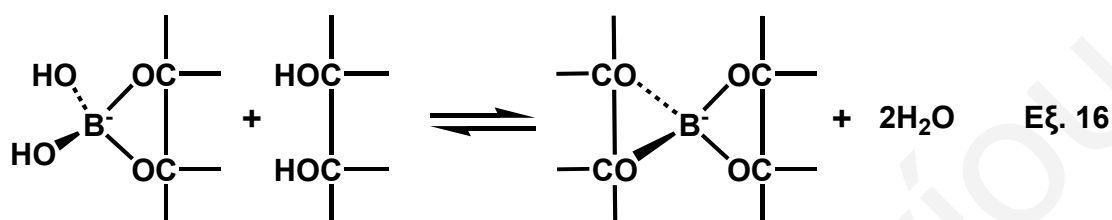
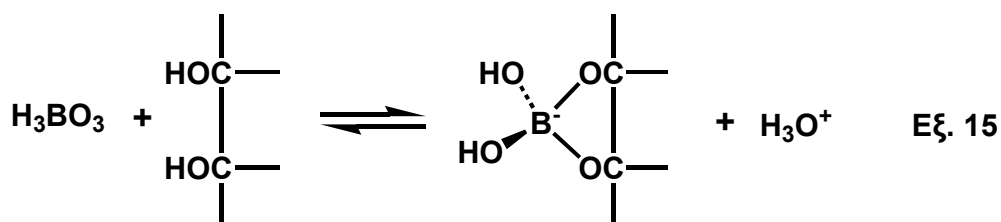


Για παράδειγμα, η αντίδραση του βορικού ανιόντος με υποκατεστημένες γραμμικές 1,3-πολυαλκοόλες έχει ως αποτέλεσμα τη συμπλοκοποίηση του βορίου μέσω των οξυγόνων της αλκοόλης και το σχηματισμό των συμπλόκων με αναλογία 1:1 (Σχήμα 33α) και 2:1 (Σχήμα 33β).^[153]



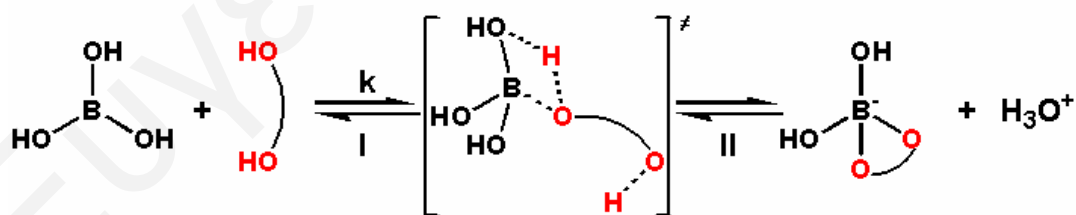
Σχήμα 33: Εστέρες του βορίου με υποκατεστημένες γραμμικές 1,3-πολυαλκοόλες με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου α) 1:1 και β) 2:1

Εκτός από τα 1,2 διαλκόξυ οργανικά μόρια, το βορικό οξύ (H_3BO_3)^[159, 160] και τα οργανικά βορικά οξέα $[\text{RB(OH)}_2]$ ($\text{R} = -\text{Ph}$, $-\text{PhNO}_2$ και $-\text{CH}_3$)^[159], είναι σε θέση να σχηματίζουν ανιονικά τετραενταγμένα σύμπλοκα με 1,2 διϋδρόξυ χηλικούς υποκαταστάτες (εστέρες του βορίου) σε υδατικά διαλύματα σύμφωνα με τις εξισώσεις 15 και 16.^[161]



Εκτός από αλκοόλες και πολυαλκοόλες,^[156, 162-170] τέτοιοι υποκαταστάτες μπορεί να είναι οι κατεχόλες^[157, 162], τα α-υδροξυκαρβοξυλικά οξέα^[155, 171] και τα δικαρβοξυλικά οξέα.^[172, 173]

Η ισορροπία και η κινητική των συμπλόκων των βορικών οξέων με τις όξινες πολυυδρόξυ ενώσεις έχει μελετηθεί εκτεταμένα.^[155, 170, 174-176] Η πορεία της αντίδρασης συμπεριλαμβάνει μια αντίδραση προσθήκης και μια αντίδραση αντικατάστασης, όπου η μεταφορά πρωτονίων παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπλοκοποίηση (Σχήμα 34).



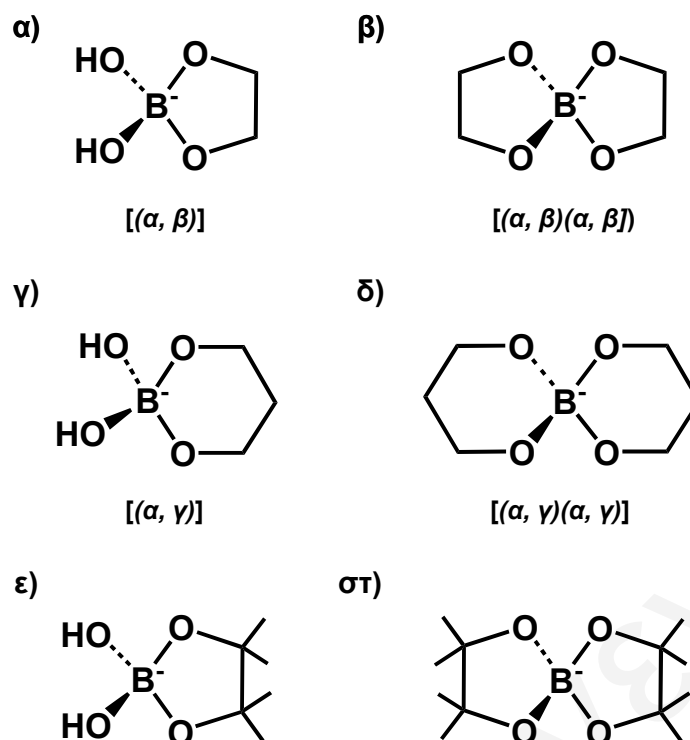
Σχήμα 34: Μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίων

Στο πρώτο στάδιο (I) του μηχανισμού η ομάδα του υδροξυλίου της αλκοόλης δεσμεύεται στο βόριο $[\text{B}(\text{OH})_3]$ μέσω του οξυγόνου, σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο, όπου έχουμε αλλαγή του αριθμού ένταξης από 3 (sp^2 υβριδισμός) σε 4 (sp^3 υβριδισμός). Στη συνέχεια το πρωτόνιο του υδροξυλίου της αλκοόλης

αλληλεπιδρά στο μεταβατικό στάδιο του μηχανισμού, με ένα υδροξύλιο του βορίου με δεσμό υδρογόνου. Ακολουθεί στη συνέχεια στο δεύτερο στάδιο (II), η ένταξη του δεύτερου υδροξυλίου στο βόριο, σχηματίζοντας τον εστέρα, ενώ τα υδρογόνα μαζί με το υδροξύλιο του βορίου που φεύγουν από το μόριο μετατρέπονται σε H_3O^+ . Η πορεία αυτή έχει γίνει γενικά αποδεκτή, αν και υπάρχουν διαφορές στα καθοριστικά βήματα και τα μεταβατικά στάδια. Όσον αφορά την αντίδραση των τετραεδρικών ανιόντων των βορικών αλάτων ή των ανάλογων συμπλόκων με αναλογία 1:1 δεν εμφανίζεται αλλαγή στον αριθμό ένταξης του βορίου. Εντούτοις, είναι ασαφές ακόμα εάν η μεταφορά πρωτονίων διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό, δεδομένου ότι δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς.

Μελέτη της αντίδρασης του βορίου με τις αλκοόλες 2,4-πεντανοδιόλη και 2,3-βουτανοδιόλη με φασματοσκοπία NMR έδειξε το σχηματισμό των χηλικών συμπλόκων του βορίου με τις αντίστοιχες χηλικές ενώσεις με αναλογία υποκαταστάτη βορίου 1:1 και 2:1. Αντίστοιχη μελέτη με την 1,5-πεντανοδιόλη δεν έδειξε το μόριο να αντιδρά με τα βορικά. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η συμπλοκοποίηση των μορίων αυτών με το βόριο ευνοείται όταν διαμορφώνονται πενταμελείς και εξαμελείς δακτύλιοι, ενώ όταν διαμορφώνονται δομές μεγαλύτερων δακτυλίων αυτές δεν ευνοούνται, λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται στο χηλικό δακτύλιο.^[153]

Οι σταθερές ισορροπίας K των αντιδράσεων συμπλοκοποίησης της 1,3-προπανοδιόλης με τα βορικά είναι διπλάσιες από τις αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας της 1,2-αιθανοδιόλης (Σχήμα 35α-δ).^[158]



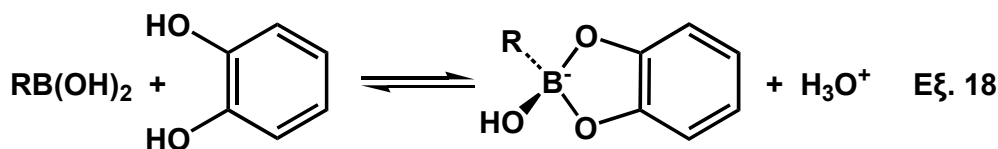
Σχήμα 35: Σύμπλοκα του βορίου με την 1,2-αιθανοδιόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, α) 1:1 και β) 2:1, με την 1,3-προπανοδιόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, γ) 1:1 και δ) 2:1 και με την 2,3-διμέθυλβουτανο-2,3-διόλη με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου, ε) 1:1 και στ) 2:1

Οι σταθερές ισορροπίας K της συμπλοκοποίησης του βορίου με υποκαταστημένες 1,2-διόλες, όπως είναι η πρόπανο-1,2-διόλη (αύξηση K κατά 2 φορές ως προς τις μη υποκατεστημένες 1,2-διόλες) και η 2,3-διμέθυλβουτανο-2,3-διόλη (αύξηση K κατά 10 φορές ως προς τις μη υποκατεστημένες 1,2-διόλες) (Σχήμα 36ε και 36στ), υποδεικνύουν ότι η αύξηση της υποκατάστασης των ατόμων υδρογόνου με μεθυλομάδες στις 1,2-διόλες ενισχύει την ικανότητα συμπλοκοποίησης με το βόριο [158]

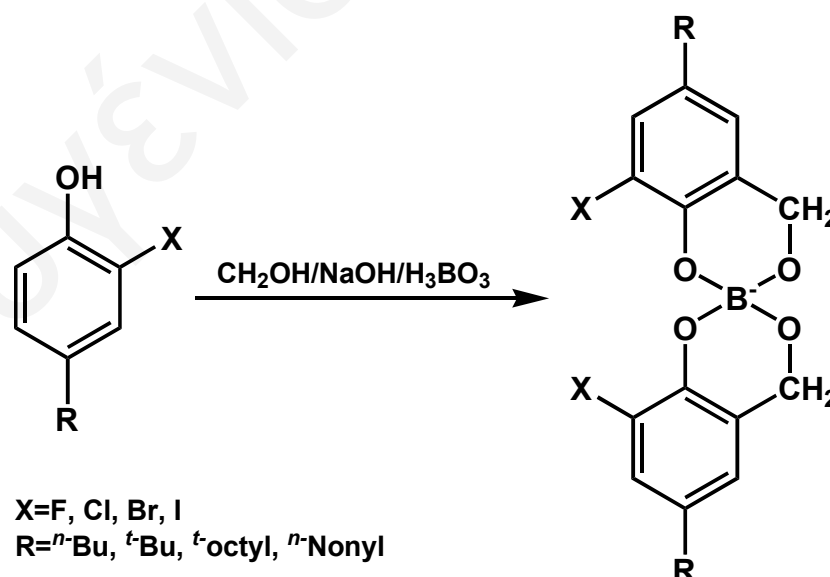
Τα οργανικά οξέα του βορίου $[RB(OH)_2]$, είναι μια πρόσθετη κατηγορία μορίων του βορίου, που είναι σε θέση να αντιδράσουν με υποκατεστημένες ή μη κατεχόμενες (π.χ. κατεχόμελη, 4-μεθυλκατεχόμελη και 4-νιτροκατεχόμελη) και να σχηματίσουν τετραεδρικά σύμπλοκα του βορίου σύμφωνα με την εξίσωση 17. [157, 159, 160]



Για παράδειγμα η αντίδραση της κατεχόλης με το φαινυλοβορικό οξύ $[\text{PhB}(\text{OH})_2]$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του τετραεδρικού συμπλόκου του βορίου με αναλογία 1:1 (Εξίσωση 18).^[157]

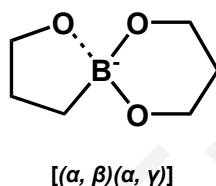


Η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση προσθήκης (ένα άτομο οξυγόνου του χηλικού υποκαταστάτη κατεχόλη καταλαμβάνει μια κενή θέση στο βόριο) και αντίδραση αντικατάστασης ταυτόχρονα (το δεύτερο άτομο οξυγόνου του υποκαταστάτη αντικαθιστά ένα $-\text{OH}$ που βρίσκεται ενταγμένο στο βόριο).^[157] Παράλληλα, κατά την αντίδραση της 4-μεθυλοκατεχόλης με το βόριο διαπιστώθηκε ο σχηματισμός του τετραεδρικού ανιόντος του βορίου $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{B}^-$ με αναλογία 1:1 και απομονώθηκε το άλας $\text{K}[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{B}]$.^[160] Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και μια σειρά συμπλόκων του βορίου που σχηματίζονται από την ορθο υδροξυμεθυλίωση της 2-αλογονο-4-αλκυλοφαινόλης παρουσία φορμαλδεΐδης, βορικού οξέος και NaOH (Σχήμα 36), με τη διαφορά ότι στη περίπτωση αυτή σχηματίζονται τα σύμπλοκα με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου 2:1.



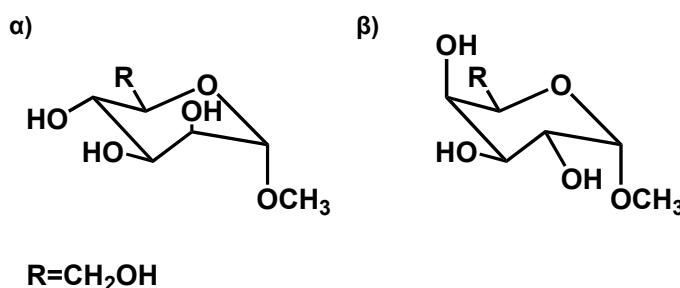
Σχήμα 36: Σύμπλοκα του βορίου με κατεχόλη που προκύπτουν από την ορθο υδροξυμεθυλίωση της 2-αλογονο-4-αλκυλοφαινόλης παρουσία φορμαλδεΐδης με αναλογία υποκαταστάτη: βορίου 2:1

Η αλληλεπίδραση του βορίου με τους πολυσακχαρίτες και τα παράγωγά τους επιδεικνύει παρόμοια συμπεριφορά με την αλληλεπίδραση του με τις απλές διόλες. Η σημαντική διαφορά που εμφανίζουν, όμως, οι πολυσακχαρίτες έγκειται στην παρουσία του αυξημένου αριθμού υδροξυλίων στη δομή τους και στους συνδυασμούς με τους οποίους μπορεί να γίνει η ένταξη στο βόριο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφορετικών ισομερών. Για παράδειγμα όταν οι απλές αλκοόλες, όπως η 1,2-αιθανοδιόλη και η 1,3-προπανοδιόλη αντιδράσουν με το βόριο, προκύπτουν στα αντίστοιχα σύμπλοκα με αναλογία 1:1 και 2:1 (Σχήμα 35α-δ), ενώ ο συνδυασμός των δύο αλκοολών παρουσία βορίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός 2:1 συμπλόκου, όπου έχουμε ένταξη και των δύο χηλικών υποκατάστατων στο βόριο (Σχήμα 37).^[177]



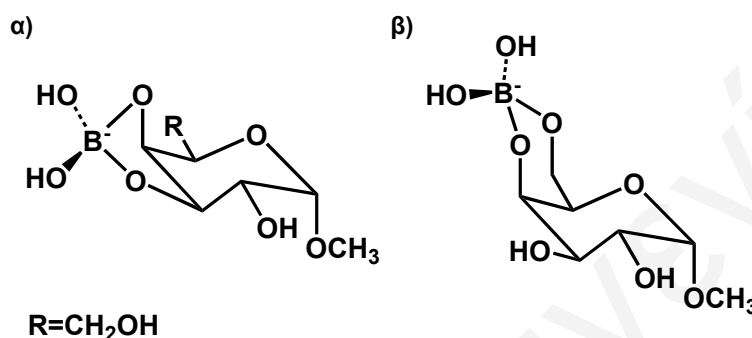
Σχήμα 37: Σύμπλοκο του βορίου με την 1,2-αιθανοδιόλη και την 1,3-προπανοδιόλη

Δεδομένου ότι οι σακχαρίτες α -μεθυλο-*D*-γλυκοπυρανοζίτης, α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτης (Σχήμα 38α) και δεξτράνη έχουν και τις δύο ομάδες χηλικών συμπλόκων [(α , β) και (α , γ), Σχήμα 38α-δ], οι αντιδράσεις του βορίου με τις ενώσεις αυτές οδηγεί τουλάχιστον σε πέντε ισομερή χηλικών ενώσεων, τα οποία είναι [(α , β)], [(α , β)(α , β)], [(α , γ)], [(α , γ)(α , γ)] και [(α , β)(α , γ)].^[177]



Σχήμα 38: Σάκχαρα α) α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτης και β) α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτης

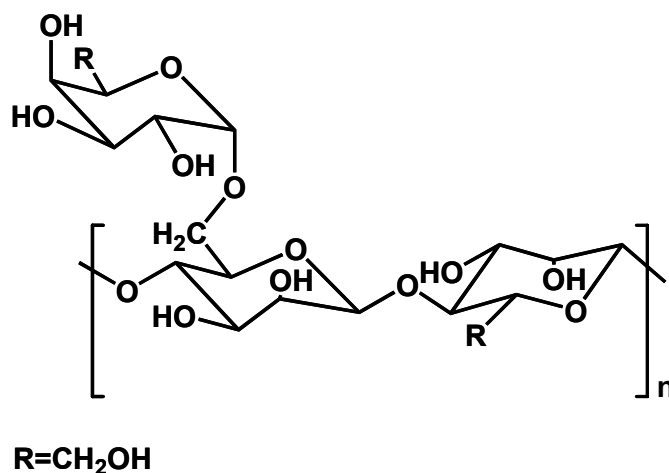
Κατά την αντίδραση, όμως, του α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη (Σχήμα 38β) με το βόριο προκύπτουν τα ισομερή $[(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \gamma)]$ (Σχήμα 39) με σταθερά σχηματισμού και για τα δύο ισομερή σύμπλοκα, $K=18$ ($T=23$ °C), σε αντίθεση με την αντίδραση του α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτη όπου σχηματίζεται το ισομερές $[(\alpha, \beta)]$ με σταθερά σχηματισμού $K=10.9$ ($T=23$ °C) και δεν παρατηρείται ο σχηματισμός του ισομερούς $[(\alpha, \gamma)]$.^[178]



Σχήμα 39: Ισομερές α) $[(\alpha, \beta)]$ και β) $[(\alpha, \gamma)]$ της ένωσης του βορίου με τον α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη

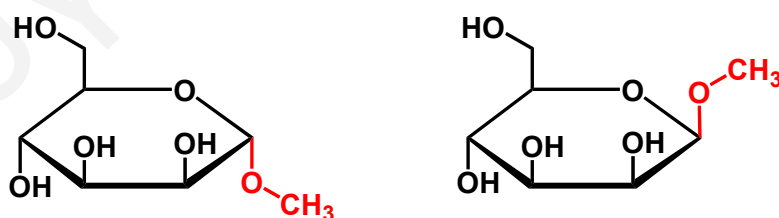
Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στις θέσεις των υδροξυλίων με τα οποία γίνεται η ένταξη στο βόριο, δεδομένου ότι για τον α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη βρίσκονται σε *syn*-θέση και για τον α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτη βρίσκονται σε *anti*-θέση.^[178]

Παρόμοια συμπεριφορά με τα σάκχαρα α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη και α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτη παρουσιάζει και ο πολυσακχαρίτης (υδροξυπρόπυλ) guaran (Σχήμα 40), σχηματίζοντας τα ισομερή σύμπλοκα του βορίου $[(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \gamma)]$ με σταθερά σχηματισμού και για τα δύο ισομερή $K=11.4$ ($T=23$ °C), η οποία βρίσκεται ανάμεσα στις σταθερές σχηματισμού των βορικών συμπλόκων των σακχάρων α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη και α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτη [$K=18$ και $K=10.9$ αντίστοιχα, ($T=23$ °C)].



Σχήμα 40: Χαρακτηριστική μονάδα της δομής του πολυσακχαρίτη guaran

Η μελέτη σχηματισμού των βορικών συμπλόκων του πολυσακχαρίτη (υδροξυπρόπυλο)guaran με φασματοσκοπία NMR είναι πολύπλοκη σε αντίθεση με την μελέτη των πολυσακχαριτών α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτη και α -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτη, λόγω της δημιουργίας πηκτώματος. Μελέτες, όμως, που έγιναν από τους Foster,^[178] Malcom^[179], Gorin^[178] και τους συνεργάτες τους, με ιοντοφορητικές μετρήσεις, με μετρήσεις διαθλαστικών δεικτών και οπτικής περιστροφής και με φασματοσκοπία 1H -NMR, έδειξαν ότι το σάκχαρο β -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτης (Σχήμα 41β), δεν σχηματίζει σύμπλοκα με το βόριο τόσο εύκολα όσο το σάκχαρο α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτης (Σχήμα 41α), λόγω της στερικής παρεμπόδισης που προκαλείται από τη μέθοξυ ομάδα.

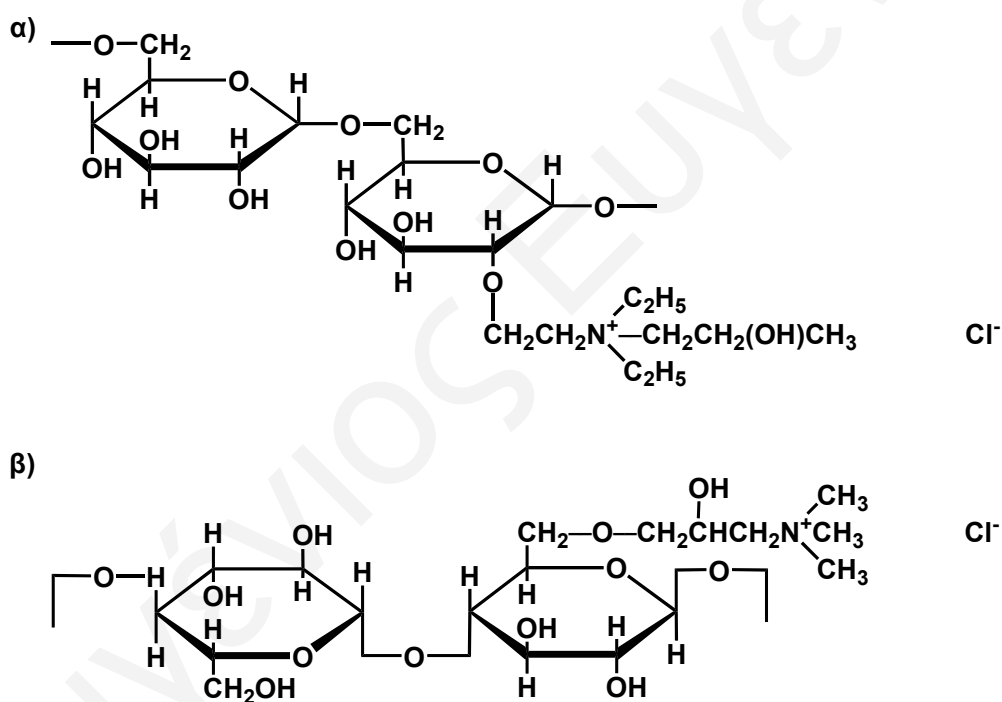


Σχήμα 41: Σάκχαρα α) α -μεθυλο-*D*-γαλακτοπυρανοζίτης και β) β -μεθυλο-*D*-μαννοπυρανοζίτης

Στη περίπτωση του μορίου (υδροξυπρόπυλο)guaran, οι επιμέρους μανοπυρανοζιτικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο ώστε να μη μπορούν να

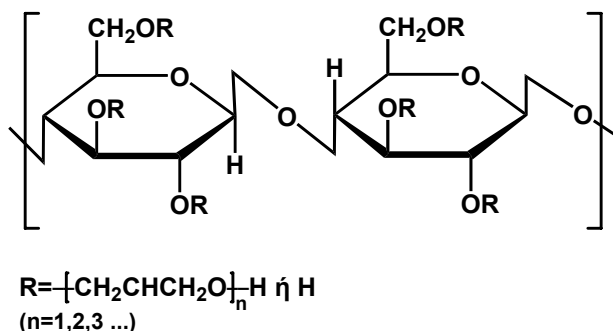
σχηματίσουν σύμπλοκα με το βόριο. Έτσι, ο σχηματισμός των συμπλόκων γίνεται με τις ομάδες της γαλακτόζης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη φασματοσκοπία NMR και συμφωνεί επίσης με τις σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων του βορίου με γαλακτόζη.^[178]

Αντίδραση των γλυκοπυρανοζιτικών πολυσακχαριτών QAE και QA (Σχήμα 42), [είναι πολυσακχαρίτες που περιέχουν τεταρτοταγείς αμίνες με την διαιθυλο(2-υδροξυπροπυλο)ομάδα] με το βόριο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των χηλικών συμπλόκων του τύπου $[(\alpha, \beta)]$ και $[(\alpha, \gamma)]$ στη πρώτη περίπτωση και του $[(\alpha, \beta)]$ στη δεύτερη περίπτωση.^[180]



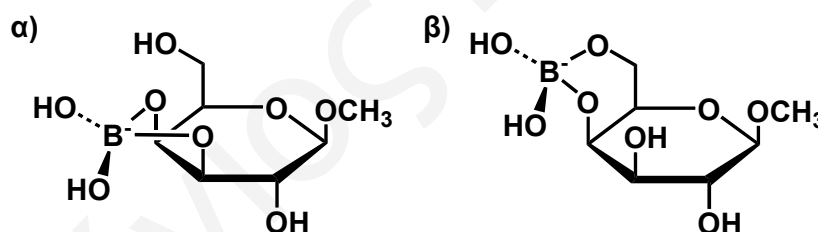
Σχήμα 42: Λειτουργικές ομάδες των ανιόντων α) QAE και β) QA

Παρόμοια συμπεριφορά με τους πολυσακχαρίτες της γλυκοπυρανόζης παρουσιάζεται και στις αντιδράσεις του πολυμερούς και του μονομερούς 1-(ακρυλαμίδιο)-1-δεοξακτινόλη με το βόριο, όπως επίσης και στην αντίδραση της β-μέθυλο-D-γαλακτοπυρανόζης και της O-(2,3-διυδροξυπρόπυλο)κυτταρίνης (Σχήμα 43).



Σχήμα 43: O-(2,3-διυδροξυπρόπυλο)κυτταρίνη

Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση της β-μέθυλο-D-γαλακτοπυρανόζης (Σχήμα 44) και του μονομερούς 1-(ακρυλαμιδο)-1-δεοξακτινόλη με το βόριο σχηματίστηκαν τα σύμπλοκα, του τύπου [(α, β)], [(α, β)(α, β)] και [(α, γ)],^[181] ενώ κατά την αντίδραση του πολυμερούς πολυ-[1-(ακρυλαμιδο)-1-δεοξακτινόλη]^[181] και της O-(2,3-διυδροξυπρόπυλο)κυτταρίνης^[182] προέκυψαν μόνο τα σύμπλοκα, του τύπου [(α, β)] και [(α, β)(α, β)].

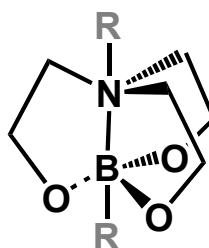


Σχήμα 44: Σύμπλοκα της β-μεθυλο-D-γαλακτοπυρανόζης με το βόριο, με αναλογία 1:1, α) [(α, β)] και β) [(α, γ)]

Η αντίδραση του βορίου με τις διόλες και γενικά με τις πολυαλκοόλες οδηγεί στο σχηματισμό των τετραεδρικών συμπλόκων του βορίου με όλες τις πιθανές γεωμετρίες που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Εισαγωγή του ατόμου του αζώτου στους υποκαταστάτες της αλκοόλης, η χρήση δηλαδή αμινοαλκοόλων κατά την αντίδραση με το βόριο, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κλειστών κυκλικών μορίων και το σχηματισμό των βορατρανίων (Σχήμα 45). Η δομή των μορίων αυτών είναι ανάλογη με τη δομή των σιλτρανίων, όπου το άζωτο εντάσσεται στο B με το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων

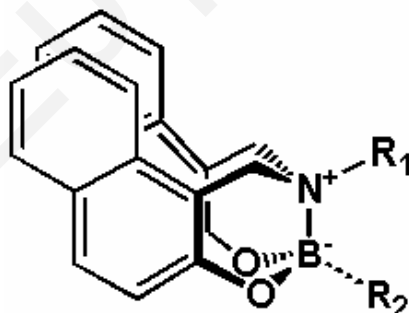
που διαθέτει, δημιουργώντας ένα ενδομοριακό δεσμό B-N, με τη διαφορά ότι το περιβάλλον του βορίου είναι παραμορφωμένο και υιοθετείται *cis* γεωμετρία στο δεσμό B-N ως προς τις ομάδες R σε σχέση με το περιβάλλον του Si όπου η δομή είναι τριγωνική διπυραμίδα (Σχήμα 3).^[183, 184]

Η σταθερότητα, των συμπλόκων του βορίου με τις αμινοαλκοόλες αυξάνεται σε υψηλότερα pH σε σχέση με τις αλκοόλες.^[185]



Σχήμα 45: Βορατράνιο

Η ύπαρξη του ατόμου του αζώτου και η δημιουργία των ατρανικών δακτυλίων οδηγεί στην αύξηση της σταθερότητας των συμπλόκων των βορατρανίων σε σχέση με τους απλούς εστέρες του βορίου.^[183, 184, 186] Η μελέτη της δομής και της ένταξης των *N*-υποκατεστημένων-δισ-(2-υδρόξυαρυλο)αμινοαιθυλοαμιनों στο βόριο έχει οδηγήσει στη σύνθεση διάφορων βορατρανίων (Σχήμα 46), τα οποία επέδειξαν μεγάλη σταθερότητα ως προς την υδρόλυση.^[187]

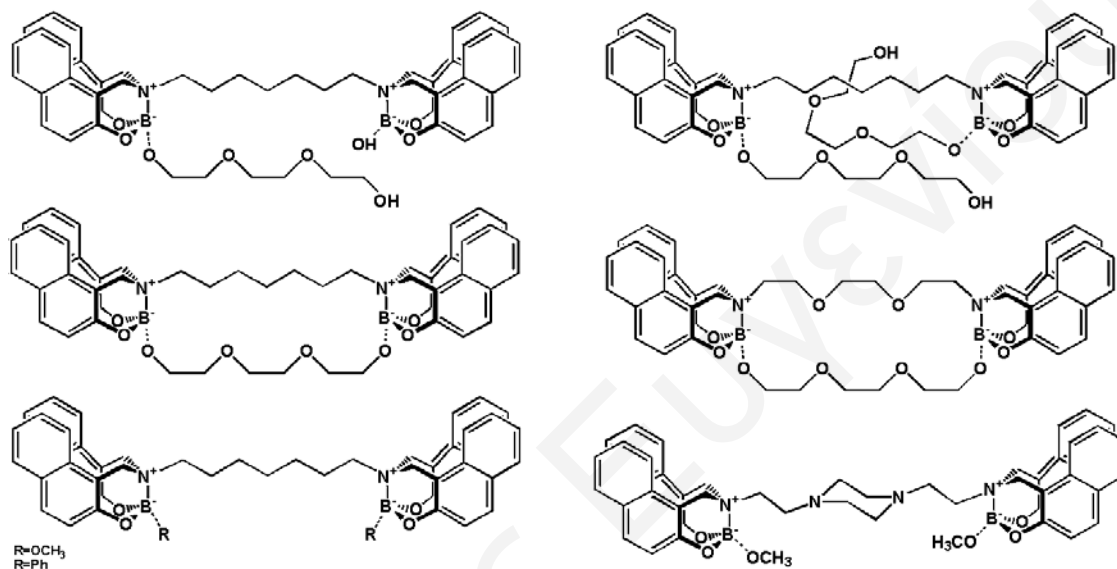


cis-Ισομερή

R ₂ =OCH ₃	R ₁ =CH ₃	89%
R ₂ =C ₆ H ₅	R ₁ =CH ₃	80%
R ₂ =OCH ₂ CH ₂ OH	R ₁ =CH ₃	75%
R ₂ =OCH ₂ C ₆ H ₅	R ₁ =CH ₃	72%
R ₂ =OC ₉ H ₁₉	R ₁ =CH ₃	64%
R ₂ =OCH(CH ₃) ₂	R ₁ =CH ₃	46%
R ₂ =OC(CH ₃) ₃	R ₁ =CH ₃	>1%
R ₂ =OC ₆ H ₅	R ₁ =CH ₃	>1%
R ₂ =OCH ₃	R ₁ = <i>n</i> -octyl	73%
R ₂ =OCH ₂ C ₆ H ₅	R ₁ = <i>n</i> -octyl	43%
R ₂ =OCH(CH ₃) ₂	R ₁ = <i>n</i> -octyl	46%
R ₂ =OC ₉ H ₁₉	R ₁ = <i>n</i> -octyl	>1%

Σχήμα 46: Βορατράνια των *N*-υποκατεστημένων-δισ-(2-υδρόξυαρυλο)αμινοαιθυλοαμιनों

Τόσο η μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X όσο και οι μελέτες με φασματοσκοπία NMR έδειξαν ότι κατά την ένταξη του αζώτου στο βόριο υιοθετείται *cis* γεωμετρία ως προς τις ομάδες R₁ και R₂ στο δεσμό B-N.^[188] Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισαν και τα βορατράνια που προήλθαν από την αντίδραση του βορίου και πάλι με υποκατεστημένες *N,N'*-αλκυλογεφυρωμένες-δισ-(2-υδροξύβενζυλο)αμινοαιθυλοαμίνες (Σχήμα 47).^[187]



Σχήμα 47: Βορατράνια των *N,N'*-αλκυλογεφυρωμένων-δισ-(2-υδροξύβενζυλο)αμινοαιθυλοαμινών

Εκτός από τις σημαντικές ιδιότητες και την πλούσια χημεία που εμφανίζει το βόριο, είναι επίσης απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο, πάντα όμως σε ένα πολύ στενό εύρος συγκεντρώσεων όσον αφορά την έλλειψη και τη τοξικότητα του. Το αποδεκτό όριο για το βόριο στο πόσιμο και αρδεύσιμο νερό είναι 1 ppm (mg/L), ενώ πρόσφατα έχει θεσπιστεί από την παγκόσμια οργάνωση υγείας (WHO), σαν επιθυμητό όριο για το βόριο στο πόσιμο νερό, η συγκέντρωση 0.3 ppm (mg/L).^[15] Τα περισσότερα υπόγεια και επιφανειακά νερά βρίσκονται κάτω από το όριο αυτό με εξαίρεση τα νερά τα οποία βρίσκονται κοντά σε ορυχεία βορικών αλάτων^[189] ή βιομηχανίες,^[15] όπου οι συγκεντρώσεις βορίου μπορούν να φτάσουν σε συγκέντρωση 7 ppm (mg/L). Το θαλασσινό νερό περιέχει βόριο σε συγκέντρωση 5 ppm (mg/L), ενώ μερικά μεταλλικά νερά περιέχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση.^[15]

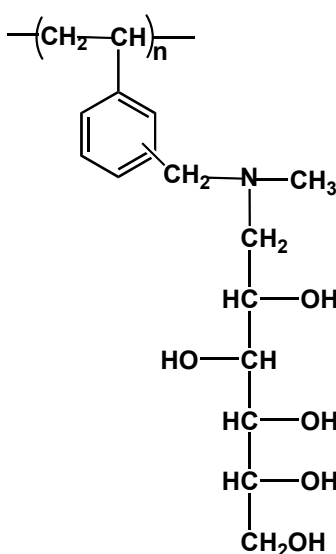
Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μέθοδοι για την απομάκρυνση του βορίου από τα υδατικά συστήματα, αλλά λόγω αρκετών προβλημάτων που παρουσιάζουν κρίνεται αναγκαία η έρευνα για την ανάπτυξη νέων ροφητικών υλικών για την απομάκρυνση του βορίου. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι ανθεκτικότερα, φιλικά προς το περιβάλλον και πιο οικονομικά.

Τα προηγούμενα χρόνια χρησιμοποιήθηκαν αρκετές μέθοδοι για την απομάκρυνση του βορίου από το επιφανειακό, υπόγειο και αφαλατωμένο νερό. Τέτοιες είναι η ρόφηση σε ενεργό άνθρακα ή κυτταρίνη, η ιοντοεναλλαγή με βασικές ρητίνες, η συμπλοκοποίηση-εκχύλιση και η ρόφηση σε ειδικές ρητίνες με ομάδες 1,2-διολών που απορροφούν εκλεκτικά το βόριο.^[15] Από όλες αυτές τις μεθόδους έχει αποδειχθεί ότι μόνο η τελευταία μέθοδος μπορεί να απομακρύνει εκλεκτικά το βόριο από το νερό και να μειώσει την περιεκτικότητά του στα επιτρεπτά όρια για τη χρήση του ως πόσιμο. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το σημαντικό κόστος ανάκτησης των ρητινών.

Κατά το παρελθόν η ρόφηση του βορίου σε πολυμερικές ρητίνες δεν κρινόταν αναγκαία στα εργοστάσια αφαλάτωσης καθώς οι μεμβράνες ήταν κατασκευασμένες από υλικά, στα οποία οι χημικές ομάδες κατακρατούσαν το βόριο σε σημαντικό βαθμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι μεμβράνες υψηλής πίεσης από πολυαμίδιο, οι οποίες χρησιμοποιούνταν στο πρόσφατο παρελθόν και είχαν την ικανότητα να μειώνουν τη συγκέντρωση του βορίου κάτω από το 1 ppm, ενώ παράλληλα κατακρατούσαν και το NaCl.^[190, 191] Οι μεμβράνες νέας γενιάς δεν μπορούν να μειώσουν τα επίπεδα του βορίου σε τόσο χαμηλά επίπεδα, τουλάχιστο για μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας.^[191] Ως αποτέλεσμα, το ζήτημα της απομάκρυνσης του βορίου από το αφαλατωμένο νερό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που απασχολεί σοβαρά την επιστημονική κοινότητα. Με την υπάρχουσα τεχνολογία το επεξεργασμένο νερό που προκύπτει κατά τη διάρκεια της αφαλάτωσης πρέπει να περάσει από τις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης δύο φορές ώστε η συγκέντρωση του βορίου να κατέλθει στα επιθυμητά επίπεδα, γεγονός που αυξάνει το κόστος του παραγόμενου νερού κατά 15-20%, δημιουργώντας παράλληλα, μεγάλα τεχνικά

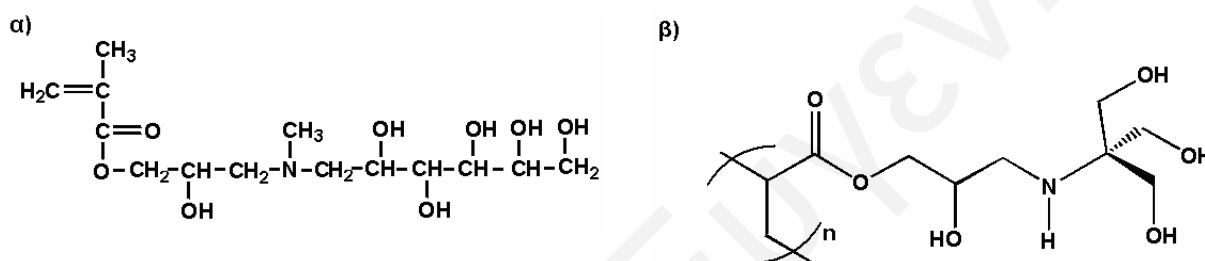
προβλήματα, καθώς προϋποθέτει ότι οι μεμβράνες αυτές θα χρησιμοποιούνται σε συνεχή βάση σε pH ~10. Επίσης, οι προσπάθειες ρύθμισης του βορίου με ρύθμιση της πίεσης και του pH λειτουργίας του συστήματος αφαλάτωσης^[190, 191] αποτελούν προσωρινές λύσεις και δεν μπορούν να βοηθήσουν ουσιαστικά στην επίλυση του προβλήματος, στην επίτευξη δηλαδή μείωσης του επιπέδου του βορίου κάτω από τα 0.3 ppm.

Στη περίπτωση της αντίστροφης ώσμωσης, η κατακράτηση του βορίου από τις μεμβράνες στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση των βορικών από τα υδροξύλια που περιέχονται στα πολυμερή της μεμβράνης. Οι ρητίνες πολυυδροξυλικών ενώσεων παρουσιάζουν μεγάλη επιλεκτικότητα στην απομάκρυνση των βορικών κατά το καθαρισμό του νερού.^[192, 193] Συγκεκριμένα, οι ρητίνες Amberlite IRA-743 θεωρούνται σήμερα οι καταλληλότερες για το σκοπό αυτό.^[15] Αποτελούνται από πολυστυρένιο, το οποίο φέρει τη χηλική ομάδα *N*-μεθυλο-γλυκαμίνη (Σχήμα 48). Οι υδροξυλομάδες του σακχάρου αυτού που βρίσκονται σε 1,2 θέση έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούν ισχυρά τα βορικά και να τα απομακρύνουν από το νερό. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η παρουσία του ατόμου του αζώτου στα μόρια αυτά παίζει σημαντικό ρόλο στην αύξηση του εύρους του pH, όπου οι ρητίνες εμφανίζουν τη μέγιστη απορροφητικότητα σε βόριο.^[185]



Σχήμα 48: Ρητίνη Amberlite IRA-743 όπου διακρίνεται η χηλική ομάδα *N*-μέθυλο-γλυκαμίνη

Ο Bicak και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι το πλέγμα, το οποίο προέρχεται από το πολυμερισμό του 3-(*N*-γλυκιδολ-*N*-μεθυλο)-2-(υδροξυπρόπυλο)μεθακρυλίου (Σχήμα 49α) παρουσιάζει υψηλή δέσμευση του βορικού άλατος και λειτουργεί αποτελεσματικά στην μείωση του βορικού άλατος σε επίπεδα ppm.^[194] Επίσης, ο Maeda και οι συνεργάτες του σε έρευνα που πραγματοποίησαν αναφέρουν ότι το μακροπορώδες πολύ(GMA) (GMA: γλυκιδυλο μεθακρύλιο) όταν τροποποιηθεί με την 2-αμινο-2-(υδροξυμεθυλο)-1,3-προπανοδιόλη (Σχήμα 49β) επιδεικνύει μεγάλη συγγένεια για το βόριο και χρησιμοποιείται για την εκλεκτική δέσμευση των βορικών από τα υδατικά απόβλητα των γεωθερμικών σταθμών.^[195]



Σχήμα 49: α) 3-(*N*-γλυκιδολ-*N*-μεθυλο)-2-(υδροξυπρόπυλο)μεθακρύλιο και β) πολύ(GMA)-2-αμινο-2-(υδροξυμέθυλο)-1,3-προπανοδιόλη (GMA: γλυκιδυλο μεθακρύλιο)

Από τη μελέτη 46 ανόργανων και 12 οργανικών προσροφητικών μορίων κατά τη παραγωγή άλατος από το νερό της θάλασσας επιβεβαιώθηκε ότι οι ρητίνες του τύπου γλυκαμίνης, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης των βορικών.^[195]

Η ανάπτυξη των νέων ρητινών με χηλικούς υποκαταστάτες, μεγάλης περιεκτικότητας, υψηλής επιλεκτικότητας και υψηλού ποσοστού δέσμευσης του βορίου έχει αποκτήσει τα τελευταία χρόνια πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, κυρίως για α) το διαχωρισμό ισοτόπων βορίου και για την αποκατάσταση και την αφαίρεση των βορικών αλάτων από γεωθερμικά νερά και β) για τον περιορισμό και έλεγχο υδατικών αποβλήτων στα οποία εμπεριέχεται βόριο. Η χαμηλή τοξικότητα σε συνδυασμό με τη μεγάλη σταθερότητα που παρουσιάζουν οι ρητίνες τις καθιστούν χρήσιμες σε πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι για παράδειγμα η χρήση της ρητίνης Amberlite IRA-743 για το καθαρισμό του νερού από τα βορικά που αναφέρθηκε

προηγουμένως.^[192, 193] Η επαφή της ρητίνης με το νερό κατά την επεξεργασία καθαρισμού δεν προκαλεί επιπτώσεις στο ανθρώπινο οργανισμό αλλά ούτε στο περιβάλλον. Ο συνδυασμός των ρητινών με τα πυριτικά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα λόγω της μικρής διαλυτότητάς τους, αυξάνει τη σταθερότητα των ρητινών και μειώνει τη πιθανότητα να εμφανίσουν τοξική δράση.

Σε ένα εντελώς διαφορετικό τομέα, οι ενώσεις βορίου παρουσιάζουν βιοκτόνες ιδιότητες ελευθερώνοντας ιόντα των βορικών αλάτων. Στη Νέα Ζηλανδία, για παράδειγμα, βορικές ενώσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν ανόργανα βορικά άλατα και βορικούς εστέρες, χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα και συντηρητικά ξυλείας για τα μαλακά ξύλα φυτειών και ειδικά για ένα είδος πεύκου που ονομάζεται *radiata*.^[188] Επομένως, η γνώση των συνθηκών δέσμευσης και αποδέσμευσης του βορίου αποτελεί σημαντικό παράγοντα όσον αφορά το σχεδιασμό μορίων τέτοιων, ώστε η απελευθέρωση των βορικών ανιόντων να είναι πολύ αργή αλλά ισόμετρη με τη βιοαποδοτικότητα που απαιτείται. Παράλληλα, έχει υπάρξει μια αυξανόμενη ζήτηση για το βόριο στη παραγωγή των βιομηχανικών υλικών, όπως τα ανθεκτικά στη θερμότητα γυαλιά, κεραμικά, και επίσης ως υλικό πρόσμιξης για τους ημιαγωγούς.^[14] Όσον αφορά τα οξέα του βορίου και τα σύμπλοκά τους, έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές στις διάφορες μελέτες των ενζυμικών αντιδράσεων ως αναστολείς δράσης των ενζύμων με τα μόρια που περιέχουν βόριο να είναι ανάλογα της μεταβατικής κατάστασης στο ενεργό κέντρο του ενζύμου.^[196]

Η συμπλοκοποίηση των ιόντων των βορικών αλάτων με πολυμερή που περιέχουν υδροξυλικές ομάδες αποτελεί μια διαδικασία ιδιαίτερου πρακτικού ενδιαφέροντος. Υδατικά διαλύματα των πολυβινυλοαλκοολών,^[166-168, 197-201] των πολυμερών του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα,^[202] και πολυσακχαριτών,^[178, 181, 182, 193, 203, 204] παρουσία του βορικού άλατος, σχηματίζουν ρευστά με κινητικά-ελεγχόμενο ιξώδες. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των μορίων αυτών, όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός πηκτώματος και η ρεολογική συμπεριφορά, ελέγχονται από το σχηματισμό

συμπλόκων των βορικών με διόλες και τριόλες. Επομένως, ο σχεδιασμός χηλικών υποκαταστατών που συμπλοκοποιούν ισχυρά τα βορικά είναι επιτακτικός.

8. Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού

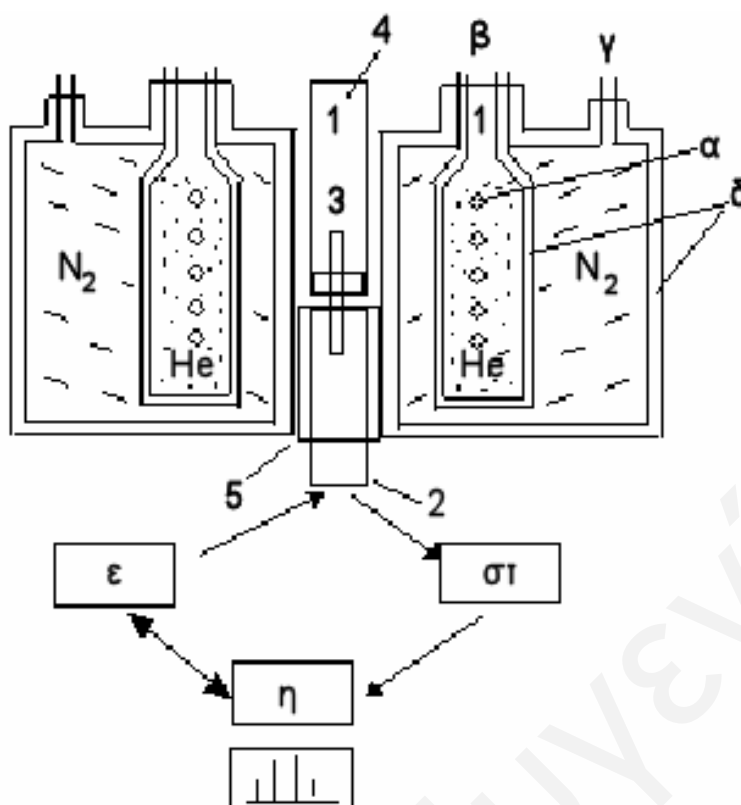
8.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία NMR παρουσιάστηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος πρότεινε ότι ορισμένοι ατομικοί πυρήνες θα πρέπει να έχουν ιδιότητες αυτοστροφορμής (spin) και μαγνητικής ροπής με αποτέλεσμα η έκθεσή τους σε μαγνητικό πεδίο να οδηγεί σε διαχωρισμό των ενεργειακών τους επιπέδων. Το 1946 ο Bloch και ο Purcell, οι οποίοι εργάζονταν ανεξάρτητα στο Stanford και στο Harvard αντίστοιχα, έδειξαν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όταν βρίσκονται εντός ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου ως συνέπεια του μαγνητικώς επαγόμενου διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων. Για την εργασία αυτή οι δύο φυσικοί μοιράστηκαν το Βραβείο Nobel το 1952.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 900 MHz). Η μέτρηση δίνεται σε μονάδες συχνότητας (Hertz) και λαμβάνει χώρα σε συχνότητες μικρότερες των 1.2×10^9 Hz. Σε αντίθεση με την απορρόφηση υπεριώδους, ορατού και υπέρυθρου, στη διαδικασία της απορρόφησης στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια.

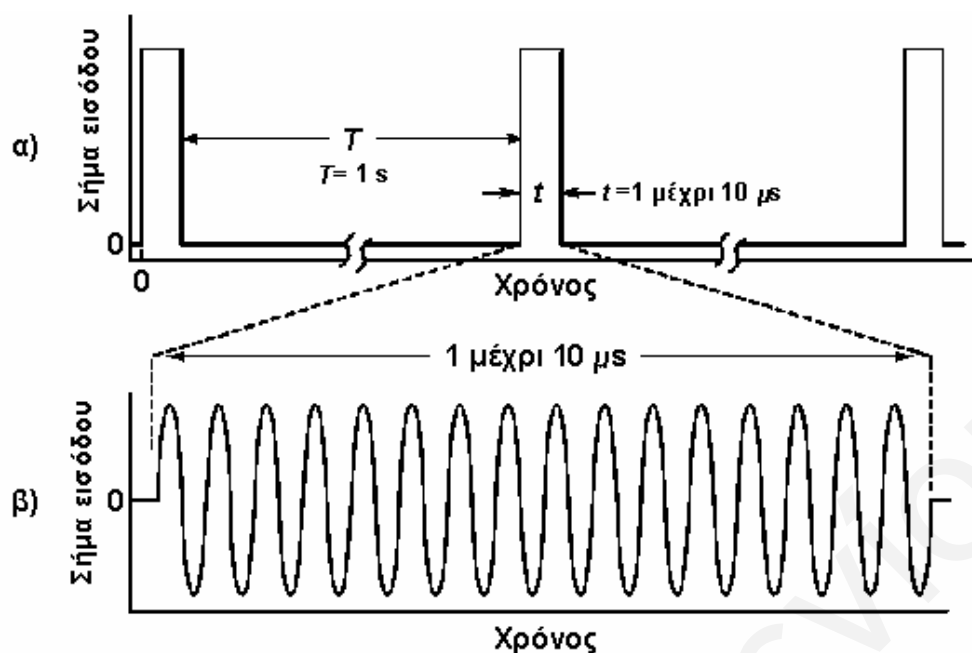
Σήμερα χρησιμοποιούνται δύο τύποι οργάνων NMR: τα φασματόμετρα **συνεχούς κύματος** (CW) και τα **παλμικά** (pulsed) ή φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR). Όλες οι αρχικές μελέτες έγιναν με τα όργανα συνεχούς κύματος, ενώ από το 1970 άρχισε η χρήση των οργάνων FT-NMR.

Και στους δύο τύπους οργάνων, το δείγμα τοποθετείται εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 50) το οποίο έχει ένταση αρκετών tesla.



Σχήμα 50: Σχηματική αναπαράσταση του φασματομέτρου NMR. 1) Σύστημα κρυομαγνήτη, 2) Probe-head, 3.) Δείγμα, 4) Οδηγός του δείγματος, 5) Πηνία του Shim, α) Πηνίο Υπεραγωγίμου Μαγνήτη, β) και γ) Κολώνες για το γέμισμα των Dewars με υγρό He και N_2 , αντίστοιχα, δ) Θερμομόνωση με κενό, ε) Διεγέρτης, στ) Ενισχυτής/Δέκτης, η) Ηλεκτρονικός Υπολογιστής

Η θεωρία των φασματομέτρων συνεχούς κύματος παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τα όργανα οπτικής απορρόφησης στο γεγονός ότι καθώς η συχνότητα της πηγής σαρώνεται αργά, καταγράφεται ένα σήμα απορρόφησης. Σε μερικά όργανα, η συχνότητα της πηγής διατηρείται σταθερή, ενώ μεταβάλλεται η ένταση του πεδίου. Στα παλμικά όργανα το δείγμα ακτινοβολείται με περιοδικούς παλμούς ενέργειας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 51. Οι παλμοί αυτοί κατευθύνονται μέσα στο δείγμα, σε διεύθυνση κάθετη προς το μαγνητικό πεδίο.



Σχήμα 51: Τυπικό σήμα εισόδου παλμικού NMR: (α) αλληλουχία παλμών, (β) χρονικά διευρυμένως παλμός ραδιοσυχνότητας, με τυπική συχνότητα αρκετών εκατοντάδων MHz. Η κλίμακα στον χρόνο δεν είναι ενιαία

Ο παλμός αυτός περιλαμβάνει ένα εύρος συχνοτήτων που συντονίζει όλους τους ενεργούς πυρήνες στο NMR στην αντίστοιχη συχνότητα Larmor ($\omega = 2\pi\nu$). Ο ανιχνευτής του φασματόμετρου NMR παρακολουθεί τις μεταβολές στο μαγνητισμό, καθώς οι διεγερμένοι πυρήνες αποδιεγείρονται στην αρχική ενεργειακή τους κατάσταση. Το διάγραμμα του μαγνητισμού συναρτήσει του χρόνου ονομάζεται **Free Induction Decay (FID)**. Με τη μετατροπή Fourier του FID, παίρνουμε το «κανονικό» φάσμα NMR.

Το φασματόμετρο FT-NMR έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι του CW-NMR. Για παράδειγμα, αφού όλες οι συχνότητες διεγείρονται ταυτόχρονα, το πείραμα είναι γρηγορότερο από το CW-NMR, όπου οι συχνότητες σαρώνονται αργά η μία μετά την άλλη. Η ταχύτητα αυτή επιτρέπει στο όργανο να κάνει πολλαπλές σαρώσεις, γι' αυτό και οι τεχνικές ονομάζονται NMR πολλαπλού παλμού. Με τις πολλαπλές σαρώσεις ενός δείγματος, οι κορυφές είναι ισχυρότερες και ο θόρυβος μειώνεται. Έτσι ο λόγος S/N αυξάνεται κατά \sqrt{N} , όπου N είναι ο αριθμός των σαρώσεων. Η ταχύτητα με την

οποία γίνεται μια σάρωση εξαρτάται από το χρόνο που χρειάζεται ο πυρήνας για να επανέλθει στην αρχική ενεργειακή του κατάσταση μετά την εφαρμογή του παλμού. Στην πράξη, μεσολαβεί μια περίοδος περίπου $5 \times T_1$ μεταξύ των παλμών. Μια τυπική τιμή του T_1 για πυρήνες με $I=1/2$ είναι της τάξης των 2 s. Οι τεχνικές πολλαπλού παλμού επιτρέπουν στο χημικό να ερευνησει πυρήνες με μικρή ευαισθησία (μικρότερη ή ίση με τον ^{13}C), πράγμα πολύ δύσκολο για το CW-NMR.

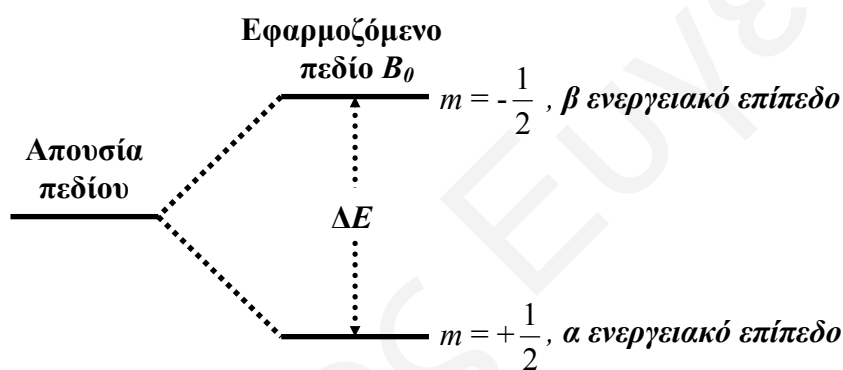
8.2 Αρχή της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Πολλοί πυρήνες έχουν την ικανότητα να περιστρέφονται γύρω από ένα άξονα και έτσι παρουσιάζουν την ιδιότητα της *αυτοστροφορμής* (spin). Οι πυρήνες με spin παρουσιάζουν στροφορμή (angular momentum) p που οδηγεί στη δημιουργία μαγνητικού πεδίου με αποτέλεσμα να είναι ενεργοί στο NMR, σε αντίθεση με τους πυρήνες που δεν έχουν spin και είναι ανενεργοί στο NMR. Η μέγιστη παρατηρούμενη συνιστώσα αυτής της στροφορμής είναι κβαντισμένη και πρέπει να είναι ακέραιο ή ημιακέραιο πολλαπλάσιο του $h/2\pi$, όπου h η σταθερά του Planck. Ο μέγιστος αριθμός των συνιστωσών του spin, ή των τιμών του p για ένα συγκεκριμένο πυρήνα, είναι ο *κβαντικός αριθμός του spin* I . Ο πυρήνας λοιπόν θα έχει $2I + 1$ διακριτές ενεργειακές καταστάσεις. Η συνιστώσα της στροφορμής για αυτές τις στάθμες σε κάθε συγκεκριμένη κατεύθυνση θα έχει τις τιμές $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$. Απουσία εξωτερικού πεδίου, οι διάφορες αυτές καταστάσεις *θα έχουν την ίδια ενέργεια*. Τα πυρηνικά spin προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο με αποτέλεσμα η συνολική μαγνητική ροπή να είναι $M=0$. Το άθροισμα όλων των μαγνητικών ροπών εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση 19.

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad \text{Εξ. 19}$$

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 52, όταν ένας πυρήνας εισέλθει μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο B_0 , η μαγνητική ροπή των NMR ενεργών πυρήνων (με $I=1/2$) προσανατολίζεται σε μία από τις δύο διευθύνσεις σε σχέση με το πεδίο, οι οποίες εξαρτώνται από τη μαγνητική κβαντική κατάσταση του πυρήνα. Τα δυο διαφορετικά

ενεργειακά επίπεδα, αντιστοιχούν στους πυρήνες που διευθετούνται με την ίδια φορά με το μαγνητικό πεδίο (ονομάζεται α), και στους πυρήνες που διευθετούνται με αντίθετη φορά με το μαγνητικό πεδίο (ονομάζεται β). Η κατάσταση, όπου η διευθέτηση των πυρήνων είναι με την ίδια φορά με το μαγνητικό πεδίο, αντιστοιχεί σε χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με τη κατάσταση όπου η διευθέτηση των πυρήνων είναι με αντίθετη φορά με το μαγνητικό πεδίο. Εάν οι πυρήνες απορροφήσουν ενέργεια (ΔE) ίση με τη διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων (Σχήμα 52), τότε οι πυρήνες θα μεταπηδήσουν από το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο στο υψηλότερο, με αποτέλεσμα να έχουμε αναστροφή του σπιν. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέμε ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί. Η μετάπτωση αυτή προκαλεί εμφάνιση του σήματος του NMR.



Σχήμα 52: Ενεργειακές στάθμες για ένα πυρήνα με κβαντικό αριθμό spin $\pm 1/2$

Η διαφορά ενέργειας, ΔE , μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου που προκαλεί ο μαγνήτης του φασματόμετρου NMR. Για να είναι ευδιάκριτες οι πυρηνικές μεταπτώσεις, πρέπει οι πληθυσμοί των δύο ενεργειακών καταστάσεων να διαφέρουν όσο το δυνατόν περισσότερο. Η ιδανικότερη περίπτωση θα ήταν εάν βρίσκονταν όλοι οι πυρήνες στο επίπεδο α και κανένας στο επίπεδο β . Από το πιο πάνω διάγραμμα φαίνεται ότι ο ευκολότερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι το ΔE να είναι όσο μεγαλύτερο γίνεται.

Μετά την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και την επαγωγή θερμικής ισορροπίας (εξίσωση θερμικής ισορροπίας Eyring), η συνισταμένη μαγνητική ροπή M_0 δίδεται από εξίσωση 20.

$$|M_0| = \left(\frac{N_0 \mu^2}{3K_B T} \right) I(I+1) H_0$$

Εξ. 20

$$K = \chi \left[\frac{(K_B T)}{h} \right] e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

όπου K = σταθερά ισορροπίας

N_0 = αριθμός μαγνητικών σπιν ανά μονάδα όγκου

K_B = σταθερά Boltzmann

H_0 = ένταση επαγόμενου μαγνητικού πεδίου

h = σταθερά του Planck

T = θερμοκρασία (K),

ΔG = μεταβολή ελεύθερης ενέργειας κατά την διέγερση

M_0 = συνισταμένη μαγνητική ροπή

χ = συντελεστής εκπομπής ακτινοβολίας

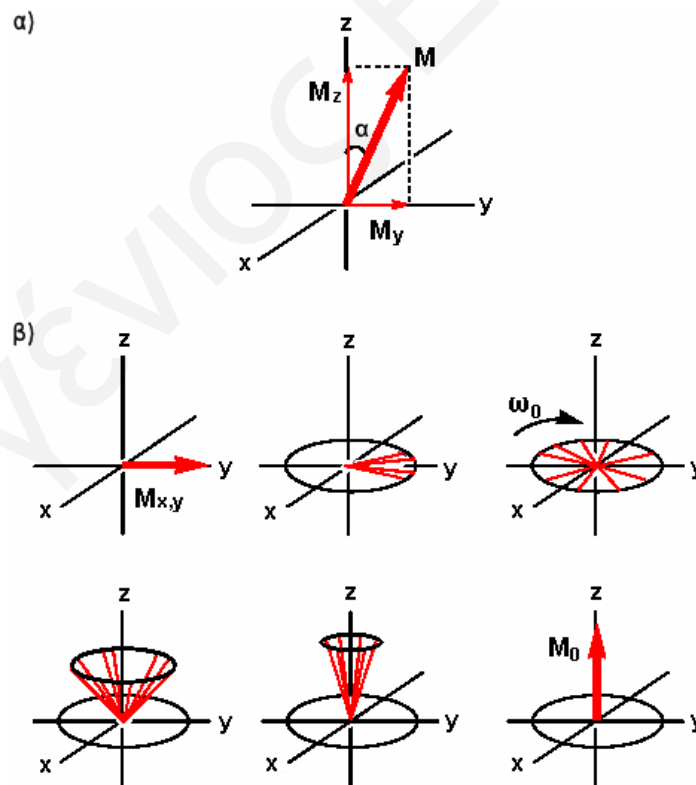
I = ένταση μαγνητικής ροπής

R = παγκόσμια σταθερά αερίων

μ = συνιστώσα μαγνητικής ροπής

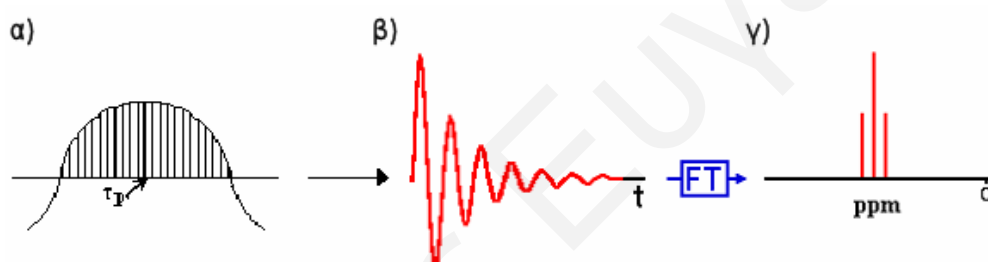
Στη τεχνική FT-NMR, η οποία χρησιμοποιείται στα σύγχρονα φασματομέτρα, το δείγμα τοποθετείται σε ένα μαγνητικό πεδίο σταθερής ισχύος και ακτινοβολείται με ένα σύντομο ισχυρό παλμό τ_p (Σχήμα 54α) μικρής χρονικής διάρκειας t , στο κέντρο της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων. Ο παλμός αυτός περιλαμβάνει ένα εύρος συχνοτήτων που συντονίζει όλους τους ενεργούς πυρήνες στο NMR στην αντίστοιχη συχνότητα Larmor ($\omega = 2\pi\nu$). Διεγείρεται λοιπόν όλη η περιοχή συχνοτήτων λόγω της θεωρίας της αβεβαιότητας, οπότε όσες κορυφές υπάρχουν στη περιοχή αυτή που διεγείρεται θα απορροφήσουν, με αποτέλεσμα να έχουμε αναστροφή του πληθυσμού. Η διάρκεια κάθε παλμού τ είναι συνήθως μικρότερη από 10 μ s και η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι της τάξης των 10^2 έως 10^3 MHz. Ο ανιχνευτής του φασματομέτρου NMR παρακολουθεί τις μεταβολές στο μαγνητισμό. Μόλις η παλμική διέγερση σταματήσει οι διεγερμένοι πυρήνες αποδιεγείρονται στην αρχική ενεργειακή τους κατάσταση ως αποτέλεσμα των χρόνων αποδιέγερσης T_1 (σπιν-πλέγμα) και T_2 (σπιν-σπιν). Χρόνος ημιζωής T_1 , ονομάζεται ο χρόνος που χρειάζεται για να επανέλθει ο μαγνητισμός (M) στην αρχική ενεργειακή του κατάσταση (M_0) και

διαρκεί συνήθως από ένα έως αρκετά δευτερόλεπτα. Στην ουσία είναι ο χρόνος που χρειάζεται ο μαγνητισμός για να μεταφερθεί από τον άξονα y (M_y) στον άξονα z (M_z). Εξαρτάται από το σπιν και από το περιβάλλον (lattice) αφού η αποδιέγερση γίνεται με την αλληλεπίδραση των πυρήνων με τα ταλαντευόμενα τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία δημιουργούνται από το ατομικό και ηλεκτρονιακό περιβάλλον τους. Κατά την αποδιέγερση, η συνιστώσα M_z αυξάνει σε μέγεθος και τείνει προς την αρχική τιμή M_0 , ενώ η συνιστώσα M_y φθίνει προς την τιμή μηδέν (Σχήμα 53α). Καθώς η συνιστώσα M_y φθίνει, οι πυρήνες περιστρέφονται με διαφορετική συχνότητα ω_0 στο επίπεδο $x-y$ (Σχήμα 53β). Ο χρόνος αποδιέγερσης T_2 , αντιπροσωπεύει τη διάρκεια ζωής του σήματος στο επίπεδο $x-y$. Κατά τη διεργασία αυτή γίνεται ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ των διεγερμένων πυρήνων και των πυρήνων που βρίσκονται στη βασική κατάσταση με αποτέλεσμα η ενέργεια να μη χάνεται. Αυτό που αλλάζει είναι η εντροπία του συστήματος σε αντίθεση με το χρόνο T_1 όπου χάνεται ενέργεια και έχουμε φαινόμενο ενθαλπίας (Η ενέργεια χάνεται υπό μορφή θερμότητας).



Σχήμα 53: Αποδιέγερση πυρήνων μετά το τέλος της παλμικής διέγερσης, α) Χρόνος ημιζωής (σπιν-πλέγμα) T_1 και β) χρόνος αποδιέγερσης T_2 (σπιν-σπιν)

Κατά το διάστημα αυτό οι πυρήνες επανέρχονται στη κατάσταση ισορροπίας εκπέμποντας ένα σήμα ραδιοσυχνότητας ως προς τον χρόνο, γνωστό ως ελεύθερη επαγωγική απόσβεση (Free Induction Decay, FID, Σχήμα 54β). Το σήμα FID ανιχνεύεται με ένα πηνίο ραδιοδέκτη τοποθετημένο κάθετα στο στατικό μαγνητικό πεδίο. Το αναλογικό σήμα FID ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται σε ένα υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων. Συνήθως, τα σήματα FID από πολλούς διαδοχικούς παλμούς προστίθενται σημείο προς σημείο για τη βελτίωση του λόγου του σήματος ως προς το θόρυβο. Στη συνέχεια το FID μετατρέπεται σε σήμα ως προς τη συχνότητα με μετασχηματισμό Fourier με αποτέλεσμα να παίρνουμε το «κανονικό» φάσμα NMR (Σχήμα 54γ) όμοιο με αυτό που λαμβάνεται με τα όργανα συνεχούς κύματος (ένταση ως προς συχνότητα).



Σχήμα 54: α) Παλμός τ_p στο κέντρο της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων. β) Free induction decay (FID) και γ) κανονικό φάσμα

8.3 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 1D NMR

Στα πειράματα 1D ^1H - και ^{13}C -NMR γίνεται χρήση των παλμών 30° και 90° , αντίστοιχα. Με το τέλος της ακολουθίας των παλμών ακολουθεί η διαδικασία της αποδιέγερσης των πυρηνικών σπίν με αποτέλεσμα η συνιστώσα M_z να επανέρχεται στην θέση ισορροπίας στον άξονα z ενώ παράλληλα οι συνιστώσες M_x και M_y στους άξονες x και y αντίστοιχα μηδενίζονται. Η πολυπλοκότητα της μετατόπισης των διανυσμάτων μαγνήτισης των πυρήνων παρουσία επαγόμενου μαγνητικού πεδίου και η διαδικασία της αποδιέγερσής τους έχουν αναλυθεί μαθηματικά από τον F. Bloch. Με την παραδοχή ότι η διαδικασία αποδιέγερσης είναι πρώτης τάξης και ότι μπορεί να περιγραφεί με δύο διαφορετικούς χρόνους αποδιέγερσης T_1 και T_2 ο Bloch

περιέγραψε, το ρυθμό αποδιέγερσης των πυρήνων, συναρτήσει των χρόνων T_1 και T_2 σε σύστημα συντεταγμένων x, y, z με τις εξισώσεις που ακολουθούν και είναι γνωστές ως εξισώσεις Bloch (Εξισώσεις 21-24):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\left(\frac{M_z - M_0}{T_1}\right) \quad \text{Εξ. 21}$$

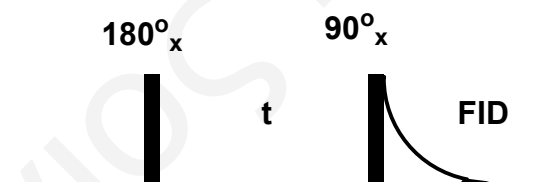
$$\frac{dM'_x}{dt} = -\left(\frac{M'_x}{T_2}\right) \quad \text{Εξ. 22}$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = -\left(\frac{M'_y}{T_2}\right) \quad \text{Εξ. 23}$$

όπου T_1 = χρόνος αποδιέγερσης και

T_2 = εγκάρσιος χρόνος αποδιέγερσης

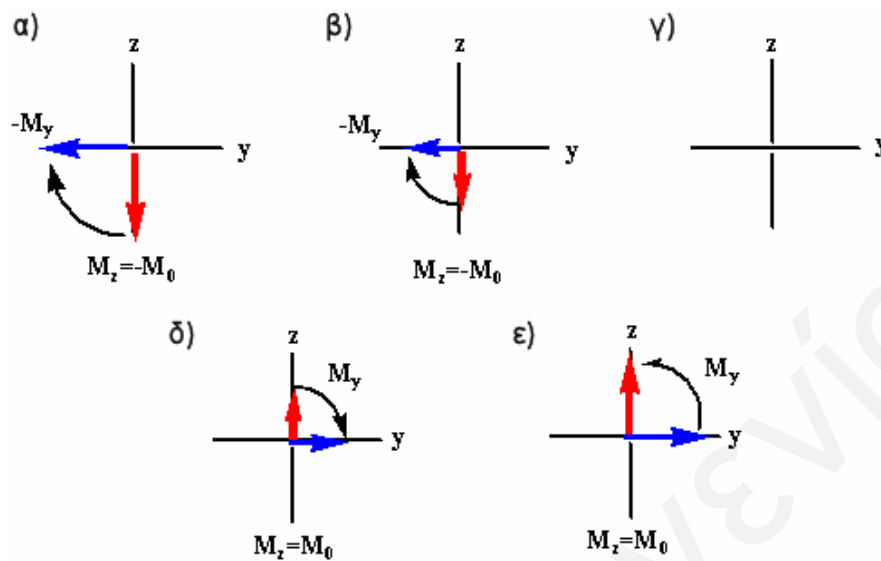
Ο χρόνος αποδιέγερσης T_1 μπορεί να προσδιοριστεί με τη βοήθεια του πειράματος *inversion recovery*. Στο πείραμα *inverse recovery* του πυρήνα ^{13}C του χλωροφορμίου γίνεται χρήση της αλληλουχίας παλμών $180^\circ_x - t - 90^\circ_x - \text{FID}$ (Σχήμα 55).



Σχήμα 55: Αλληλουχία παλμών $180^\circ_x - t - 90^\circ_x - \text{FID}$ για προσδιορισμό του χρόνου αποδιέγερσης T_1 κατά τη διάρκεια του πειράματος *inverse recovery* του πυρήνα ^{13}C του χλωροφορμίου

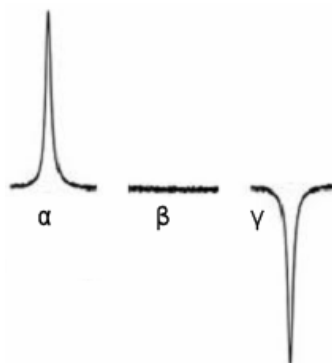
Αρχικά η συνολική μαγνήτιση $M_0 (=M_z)$ βρίσκεται στον άξονα z . Μετά τον πρώτο παλμό των 180°_x το διάνυσμα M_0 μεταπίπτει στην αρνητική κατεύθυνση του άξονα z (Σχήμα 56α) οπότε σε χρόνο $t=0$ η συνιστώσα $M_0=-M_z$. Για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο $t>0$ η συνιστώσα M_0 εξακολουθεί να παραμένει στην αρνητική κατεύθυνση του άξονα z (Σχήμα 56β) και στη περίπτωση που το $t=t_0$ η συνιστώσα M_z μηδενίζεται (Σχήμα 56γ). Για $t>t_0$ η συνιστώσα M_z επανέρχεται στη θετική κατεύθυνση του άξονα z (Σχήμα 56δ) και τέλος για χρόνο $t>5T_1$ το σύστημα επανέρχεται σε κατάσταση ισορροπίας οπότε $M_0=M_z$. Στη συνέχεια ακολουθεί

παλμός 90°_x (Σχήμα 55) έτσι ώστε η συνισταμένη M_z να μεταφερθεί στον άξονα y και να γίνει η λήψη του σήματος.



Σχήμα 56: Διάγραμμα μετάπτωσης των διανυσμάτων μαγνητικής ροπής M_0 για $t = 0$ (α), για $t > 0$ (β), για $t = t_0$ (γ), για $t >> 0$ (δ) και για $t > 5T_1$

Η ένταση των κορυφών που προκύπτουν από το μετασχηματισμό Fourier αφορά τη συνιστώσα M_z . Για το λόγο αυτό στη περίπτωση όπου η M_z βρίσκεται στην αρνητική κατεύθυνση του άξονα y λαμβάνεται αρνητικό σήμα (Σχήμα 57γ), όταν η συνιστώσα M_z είναι στον άξονα y λαμβάνεται θετικό σήμα (Σχήμα 57α) και όταν η συνιστώσα M_0 μηδενιστεί τότε δεν παρατηρείται καθόλου σήμα (Σχήμα 57β).



Σχήμα 57: Σήμα που λαμβάνεται κατά τη μετατροπή Fourier, (α) $M_z > 0$, (β) $M_0 = 0$ και (γ) $M_z < 0$

Η εξίσωση στην κατεύθυνση z αφορά τον ρυθμό αποδιέγερσης των πυρήνων που ρυθμίζεται από τον χρόνο αποδιέγερσης T_1 (Εξίσωση 24):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad \text{Εξ. 24}$$

Έπειτα από ολοκλήρωση του ρυθμού αποδιέγερσης προκύπτει η εξίσωση (Εξίσωση 25):

$$M_0 - M_z = Ae^{\frac{-t}{T_1}} \quad \text{Εξ. 25}$$

όπου M_z = συνιστώσα της μαγνητικής ροπής στον άξονα z τη χρονική στιγμή $t=\tau$
 A =σταθερά της οποίας η τιμή εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες.

Στο πείραμα *inversion recovery*, αμέσως μετά τον πρώτο παλμό των 180° ο χρόνος t είναι 0 και η συνιστώσα $M_z = -M_0$ όποτε το A είναι ίσο με $2M_0$. Επομένως:

$$M_0 - M_z = 2M_0 e^{\frac{-t}{T_1}} \Rightarrow \ln(M_0 - M_z) = \ln(2M_0) - \frac{t}{T_1} \quad \text{Εξ. 26}$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 26 την μαγνητική ροπή με την ένταση λαμβάνεται η εξίσωση 27:

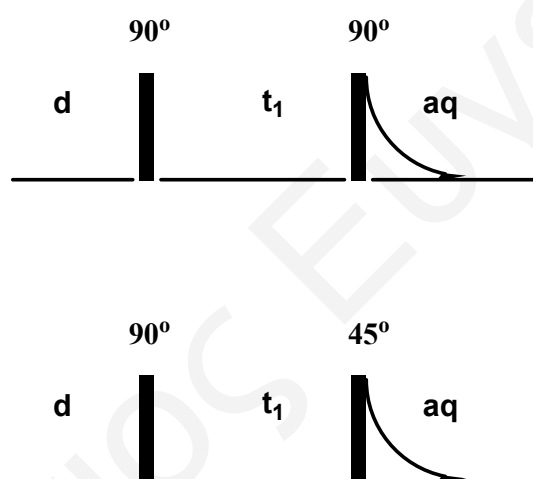
$$\ln(I_0 - I_z) = \ln(2I_0) - \frac{t}{T_1} \quad \text{Εξ. 27}$$

όπου I_0 είναι η μέγιστη ένταση του σήματος και I_z είναι η ένταση του σήματος την χρονική στιγμή t . Η κλίση της γραφικής παράστασης $\ln(I_0 - I_z) = f(t)$ ισούται με μείον το αντίστροφο του χρόνου της αποδιέγερσης ($1/T_1$). Η χρονική στιγμή t_0 κατά την οποία το I_z είναι ίσο με 0 προκύπτει από τη σχέση $t_0 = T_1 \ln 2$.

8.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού 2D NMR

8.4.1 Φασματοσκοπία δύο διαστάσεων 2D NMR, [$\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ -COSY]

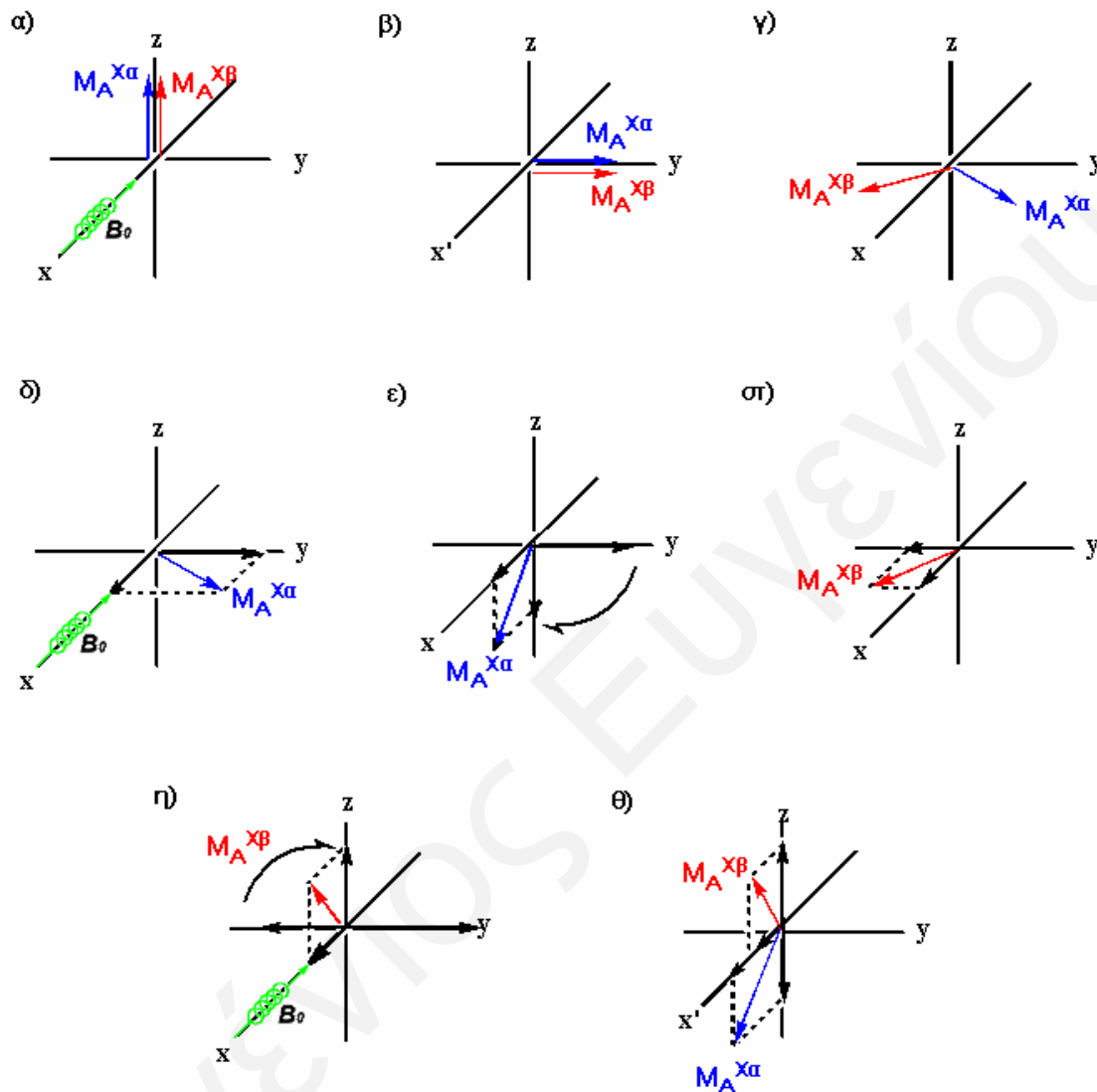
Η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων 2D $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ -COSY (COrrelation SpectroscopY) NMR αποσκοπεί στον καθορισμό της σύνδεσης των πρωτονίων ενός μορίου και βασίζεται στη σύζευξη μεταξύ των πυρήνων των πρωτονίων. Η τεχνική του πειράματος βασίζεται στην αλληλουχία των παλμών $90^\circ_X-t_1-\Theta_X$, όπου Θ_X μπορεί να είναι 90° είτε 45° (Σχήμα 58).



Σχήμα 58: Αλληλουχία παλμών α) COSY 90° και β) COSY 45° NMR

Έστω σύστημα πυρήνων πρωτονίων **A** και **X** με σταθερά σύζευξης $J(\mathbf{A},\mathbf{X})$. Με το πρώτο παλμό των 90°_X τα δύο διανύσματα M_A και M_X των πυρήνων **A** και **X**, αντίστοιχα, μετατοπίζονται στον άξονα y (Σχήμα 59β). Τα διανύσματα των πυρήνων **A** (M_A) και **X** (M_X) αναλύονται στις συνιστώσες $M_A^{X\alpha}$ και $M_A^{X\beta}$ για τον πυρήνα **A** και $M_X^{A\alpha}$ και $M_X^{A\beta}$ για τον πυρήνα **X**. Τα τέσσερα αυτά διανύσματα περιστρέφονται στο επίπεδο x, y γύρω από τον άξονα z με συχνότητες $\nu_A \pm J(\mathbf{A},\mathbf{X})/2$ και $\nu_X \pm J(\mathbf{A},\mathbf{X})/2$. Κατά τη χρονική στιγμή t_1 τα διανύσματα βρίσκονται στο επίπεδο x, y και περιστρέφονται με γωνίες ίσες με $\varphi_\alpha=2\pi(\nu_A-J(\mathbf{A},\mathbf{X})/2)t_1$ και $\varphi_\beta=2\pi(\nu_A+J(\mathbf{A},\mathbf{X})/2)t_1$ για

το πρωτόνιο A και $\varphi_\alpha = 2\pi(\nu_X - J(A, X)/2)t_1$ και $\varphi_\beta = 2\pi(\nu_X + J(A, X)/2)t_1$ για το πρωτόνιο X , όπως φαίνεται στο Σχήμα 59.



Σχήμα 59: Διάγραμμα διανυσμάτων των $M_A^{X\alpha}$ και $M_A^{X\beta}$ σε σύστημα συντεταγμένων x, y, z . α-γ) μετατοπίσεις των διανυσμάτων του πρωτονίου A , δ-ε) μετατόπιση του διανύσματος $M_A^{X\alpha}$ και στ-η) μετατόπιση του διανύσματος $M_A^{X\beta}$, μετά την επίδραση του δεύτερου παλμού των 90°_x στο επίπεδο x, y αντίστοιχα και θ) διανύσματα $M_A^{X\alpha}$ και $M_A^{X\beta}$

Μετά το δεύτερο παλμό των 90°_x οι συνιστώσες των διανυσμάτων που βρίσκονται στον άξονα $-y$ μετατοπίζονται στην αρνητική και θετική κατεύθυνση στον άξονα z . Σ' αυτό το στάδιο πραγματοποιείται μεταφορά μαγνητισμού μέσω του ηλεκτρονιακού νέφους των γειτονικών ατόμων μεταξύ πυρηνικών διπόλων που βρίσκονται σχετικά κοντά. Το ποσό του μαγνητισμού, που μεταφέρεται, εξαρτάται

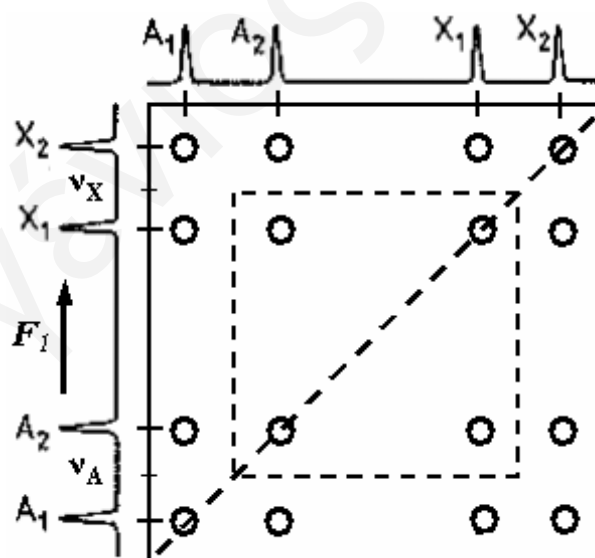
από την κατάσταση των πυρηνικών σπιν τη χρονική στιγμή t_1 και από τις συχνότητες Larmor ν_A και ν_X . Οι συνιστώσες των διανυσμάτων στον άξονα x , οι οποίες περιστρέφονται στο επίπεδο x, y δίνουν το φάσμα 1D μετά τη μετατροπή Fourier του FID σε χρονική διάρκεια t_2 . Στο 1D εμφανίζονται τέσσερις κορυφές με τις συχνότητες:

$$\nu_A + \frac{J(A, X)}{2}, \nu_A - \frac{J(A, X)}{2}$$

$$\nu_X + \frac{J(A, X)}{2}, \nu_X - \frac{J(A, X)}{2}$$

Στη συνέχεια ακολουθεί δεύτερος μετασχηματισμός Fourier σε διαφορετικούς χρόνους t_1 με αποτέλεσμα να εξάγεται το φάσμα δύο διαστάσεων.

Στο Σχήμα 60 φαίνεται το φάσμα $\{^1H, ^1H\}$ -2D COSY των πυρήνων AX. Στους άξονες F_1 και F_2 παρατίθεται τα φάσμα 1D του μορίου. Οι κορυφές της διαγωνίου αντιστοιχούν στις κορυφές του φάσματος 1D και οι κορυφές εκτός της διαγωνίου υποδεικνύουν τις συζεύξεις μεταξύ των γειτονικών πρωτονίων.

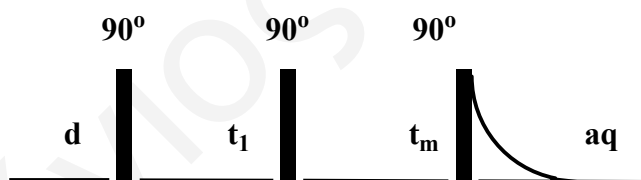


Σχήμα 60: Φάσμα $\{^1H, ^1H\}$ -2D COSY των πυρήνων AX, όπου A και X είναι πρωτόνια

8.4.2 Φασματοσκοπία ανταλλαγής δύο διαστάσεων 2D $\{^1\text{H}\}$ EXSY-NOESY NMR

Η μεταφορά μαγνητισμού μεταξύ δύο πυρήνων, στη φασματοσκοπία 2D COSY (COrrelation SpectroscopY) NMR είναι αποτέλεσμα της σύζευξης που αναπτύσσεται μέσω δεσμών. Στη φασματοσκοπία 2D NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) NMR, η μεταφορά μαγνητισμού γίνεται μέσω των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου σε πυρήνες, οι οποίοι βρίσκονται σε κάποια απόσταση μεταξύ τους, ενώ στη φασματοσκοπία 2D EXSY (EXchange SpectroscopY) NMR ο μαγνητισμός μεταφέρεται με τη διαδικασία της χημικής ανταλλαγής μεταξύ των δύο πυρήνων.

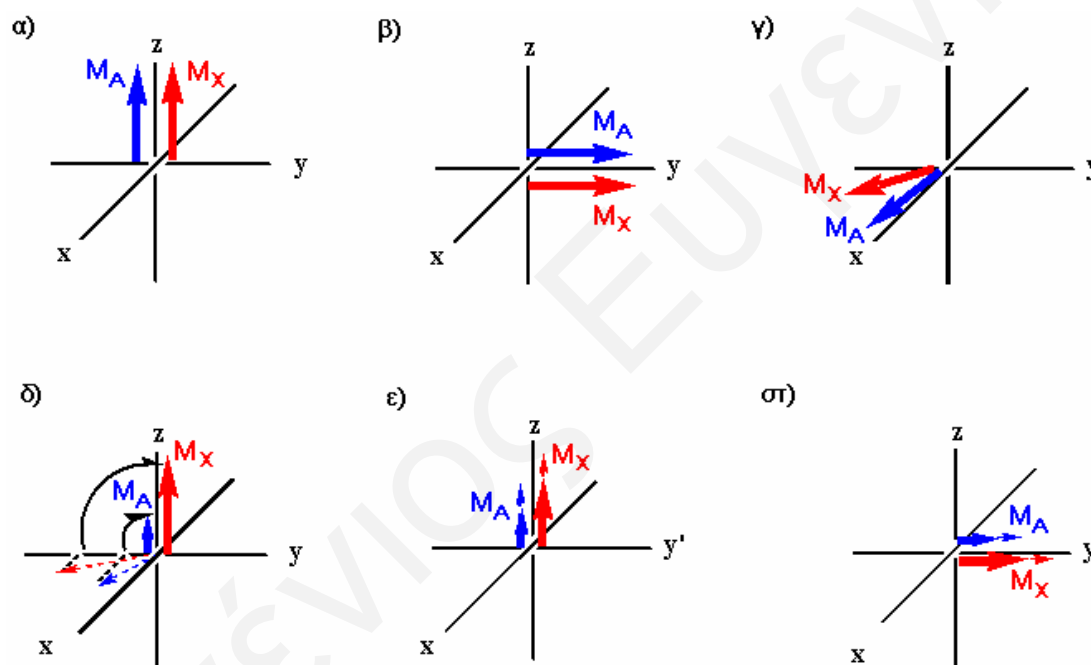
Στη φασματοσκοπία 2D NOESY NMR, αν θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα σύμπλοκο AX το οποίο αποτελείται από τους πυρήνες A και X, πολώνεται ο ένας από τους δύο πυρήνες και στη συνέχεια γίνεται η μέτρηση του μαγνητισμού που μεταφέρεται στον άλλο πυρήνα. Η τεχνική του πειράματος βασίζεται στην αλληλουχία των παλμών $90^\circ_x-t_1-90^\circ_x-t_m-90^\circ_x$ -FID (Σχήμα 61).



Σχήμα 61: Αλληλουχία παλμών 2D NOESY-EXSY

Αρχικά τα διανύσματα M_A και M_X βρίσκονται στον άξονα z παράλληλα με την κατεύθυνση του επαγόμενου μαγνητικού πεδίου B_0 . Μετά τον πρώτο παλμό των 90°_x τα δύο διανύσματα μετατοπίζονται στον άξονα y. Κατά τη περίοδο αυτή (t_1) τα δύο διανύσματα M_A και M_X περιστρέφονται γύρω από τον άξονα z με διαφορετικές συχνότητες Larmor. Ακολουθεί στη συνέχεια ο δεύτερος παλμός 90°_x με αποτέλεσμα να προκαλείται μετατόπιση των συνιστωσών των μαγνητικών ροπών των πυρήνων A και X του άξονα y στον κάθετο z. Οι δύο συνιστώσες έχουν θετική κατεύθυνση στον άξονα z με διαφορετικό μέτρο. Στο χρονικό διάστημα ανάμιξης t_m (mixing time)

ακολουθεί αποδιέγερση των πυρήνων με ταυτόχρονη μεταφορά μαγνητισμού μεταξύ των πυρήνων M_A και M_X . Τέλος ακολουθεί ο τρίτος παλμός των 90° έτσι ώστε οι συνιστώσες να μεταφερθούν στον άξονα y , να γίνει η λήψη του σήματος και ανάλυση των δεδομένων (FID). Οι μετατροπές Fourier τη χρονική περίοδο t_1 και t_2 δίνουν το φάσμα των δύο διαστάσεων (2D) δίνοντας δύο σήματα (v_A, v_A) , (v_X, v_X) στη διαγώνιο και δύο σήματα (v_A, v_X) , (v_X, v_A) εκτός της διαγωνίου. Κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάμιξης (t_m) παρατηρείται μεταφορά μαγνητισμού μεταξύ των συνιστωσών των πυρήνων στον άξονα z και γι' αυτό το λόγο ο χρόνος ανάμιξης (t_m) δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο αποδιέγερσης T_1 (Σχήμα 62).



Σχήμα 62: Διάγραμμα των διανυσμάτων των μαγνητικών ροών των πυρήνων. Γίνεται η υπόθεση ότι τα δύο πρωτόνια A και X ανήκουν στο ίδιο μόριο και δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ τους. Στο στάδιο ϵ όπου έχουμε χρόνο ανάμιξης (t_m) παρατηρείται μεταφορά μαγνητισμού μεταξύ των πυρήνων A και X

Στο πείραμα EXSY NMR χρησιμοποιείται η ίδια αλληλουχία παλμών με αυτή της φασματοσκοπίας 2D NOESY. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στο πείραμα NOESY η ανταλλαγή μαγνητισμού γίνεται μεταξύ των πυρήνων A και X κατά το χρονικό διάστημα της ανάμιξης t_m . Στη φασματοσκοπία EXSY NMR η μεταφορά μαγνητισμού πραγματοποιείται μέσω χημικής ανταλλαγής μεταξύ των πυρήνων και

εξαρτάται από τη σταθερά ρυθμού της χημικής ανταλλαγής. Γι' αυτό, ο χρόνος ανάμιξης t_m πρέπει να είναι της ίδιας τάξης με τη σταθερά k . Τέλος σ' ένα φάσμα 2D NOESY-EXSY, οι κορυφές που αντιστοιχούν στη φασματοσκοπία EXSY έχουν την ίδια φάση με τις κορυφές της διαγωνίου, ενώ αυτές τις NOESY φασματοσκοπίας έχουν αντίθετη φάση με τις κορυφές της διαγωνίου.

8.5 Λογισμικό πρόγραμμα προσομοίωσης gNMR

Το gNMR είναι ένα ευέλικτο λογισμικό πρόγραμμα προσομοίωσης και ανάλυσης φάσματος ιδιαίτερα σε πολύπλοκα συστήματα. Κυριότερη εφαρμογή του gNMR είναι η προσομοίωση του μονοδιάστατου φάσματος NMR ενός ενεργού πυρήνα. Η προσομοίωση με το πρόγραμμα gNMR μπορεί να εξετάσει πολλούς διαφορετικούς πυρήνες ενεργούς στο NMR, συμπεριλαμβανομένων των τετραπολικών πυρήνων και των πυρήνων με σπίν μεγαλύτερο από $\frac{1}{2}$. Τα φάσματα προσομοίωσης που προκύπτουν από το gNMR περιέχουν όλα τα χαρακτηριστικά που συνθέτουν ένα πραγματικό, πειραματικό φάσμα NMR, όπως για παράδειγμα την αδύνατη και ισχυρή σύζευξη, το εύρος των κορυφών, τις ταχύτητες ανταλλαγής, τα είδη των μορίων και την ένταση των κορυφών. Το λογισμικό μπορεί να συγκρίνει το πειραματικό φάσμα με το φάσμα προσομοίωσης και κάνοντας χρήση των πειραματικών στοιχείων να βελτιστοποιήσει τις διάφορες μεταβλητές που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο της προσομοίωσης ώστε να προσαρμόσει απόλυτα το πειραματικό φάσμα στο φάσμα προσομοίωσης.

Με τη προσομοίωση του φάσματος παρέχεται η δυνατότητα να υπολογιστούν οι σταθερές χημικών ανταλλαγών που υπάρχουν στο σύστημα το οποίο μελετάται. Για να γίνει προσομοίωση απαιτείται ο καθορισμός των παραμέτρων του συστήματος, το οποίο πρόκειται να μελετηθεί. Πρέπει λοιπόν να καθοριστεί ο τύπος του πυρήνα, ο αριθμός των ισοδύναμων πυρήνων αν υπάρχουν, οι χημικές μετατοπίσεις, οι σταθερές σύζευξης, το εύρος των κορυφών και η ανταλλαγή των πυρήνων με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Για τα μικρά μόρια στα απλά συστήματα, η διαδικασία αυτή είναι απλή. Στη περίπτωση, όμως, των μεγάλων μορίων είναι αρκετά δύσκολη η

εισαγωγή των παραμέτρων αυτών και απαιτείται προσοχή. Μετά την εισαγωγή των παραμέτρων στο πρόγραμμα ακολουθεί η προσομοίωση του φάσματος από το πρόγραμμα gNMR όπου γίνεται βελτιστοποίηση των χημικών μετατοπίσεων, των σταθερών σύζευξης, του εύρους των κορυφών, της συγκέντρωσης και των ταχυτήτων ανταλλαγής στο προσομοιωμένο φάσμα, έτσι ώστε να προσαρμοστεί στο πειραματικό φάσμα. Ο χρόνος που απαιτείται για τους υπολογισμούς εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του συστήματος το οποίο μελετάται.

Στη περίπτωση ενός πυρήνα, τα φάσματα NMR μπορούν να χαρακτηριστούν πλήρως από ένα σύνολο θέσεων κορυφών και των σχετικών εντάσεων. Στη πραγματικότητα οι κορυφές έχουν ένα συγκεκριμένο εύρος. Σε συχνότητα f_0 , η απορρόφηση του εύρους των κορυφών περιγράφεται από την εξίσωση Lorentz (Εξίσωση 28) με το πλάτος στο μισό-ύψος να ορίζεται από τον τύπο $W_{1/2} = (\pi T_2)^{-1}$.

$$S(f) = \frac{W}{\left(\frac{W}{2}\right)^2 + (f - f_0)^2} \quad \text{Εξ. 28}$$

Στη πράξη, όμως, αυτή η ιδανική συμπεριφορά αποδιέγερσης παρατηρείται σπάνια. Το πραγματικό εύρος εξαρτάται από την ανομοιογένεια του πεδίου, οπότε σ' αυτή τη περίπτωση το εύρος δίδεται από μια κανονική (Gaussian) κατανομή (Εξίσωση 29)

$$S(f) = \frac{1}{W} e^{-\left(\frac{f-f_0}{W}\right)^2} \quad \text{Εξ. 29}$$

Για συστήματα που αποτελούνται από πολλούς πυρήνες, τα περισσότερα προγράμματα προσομοίωσης, όπως το gNMR, χρησιμοποιούν συνήθως ενιαίο εύρος για όλες τις κορυφές, για ολόκληρο το φάσμα, γεγονός το οποίο δεν είναι ικανοποιητικό. Στη πράξη, οι διαφορετικοί πυρήνες έχουν διαφορετικούς χρόνους αποδιέγερσης και άρα δεν είναι σωστό να ορίζεται ένας ενιαίος χρόνος αποδιέγερσης σε κάθε πυρήνα: οι διαδικασίες αποδιέγερσης των πυρήνων συνδέονται και απαιτείται επεξεργασία των χρόνων αυτών για μια ακριβή περιγραφή. Παρόλα αυτά η ύπαρξη διαφορετικού χρόνου αποδιέγερσης για κάθε πυρήνα είναι συνήθως

ικανοποιητική με εξαιρέσεις να εμφανίζονται σε περιπτώσεις με χημική ανταλλαγή ή με τετραπολική αποδιέγερση. Επομένως, το πρόγραμμα gNMR ορίζει σε κάθε κορυφή ένα εύρος, βασισμένο στη "σύνθεση" της αντίστοιχης μετάβασης, χρησιμοποιώντας ένα είδος ανάλυσης πληθυσμών. Η μέθοδος αυτή εμφανίζεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ακόμη και για τους συζευγμένους πυρήνες με πολύ διαφορετικό εύρος.^[205]

8.6 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

8.6.1 Αρχή της Ατομικής Φασματομετρίας Ακτίνων X

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^{-5} Å έως 100 Å, αν και η συνήθης φασματοσκοπία ακτίνων X περιορίζεται στη περιοχή 0.1 Å έως 25 Å. Όπως όλες οι τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας, έτσι και η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στη μέτρηση της εκπομπής, απορρόφησης, σκέδασης, φθορισμού και περίθλασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες X λαμβάνονται για αναλυτικούς σκοπούς με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: (α) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, (β) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη ακτίνων X, ώστε να παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων X, (γ) με χρήση ραδιενεργού πηγής, της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων X (Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παραγόμενη με ραδιενεργές πηγές συνήθως ονομάζεται γάμμα ακτινοβολία. Η γάμμα ακτινοβολία δεν διακρίνεται από την ακτινοβολία ακτίνων X) και (δ) από πηγές ακτινοβολίας σύγχροτου.

Όπως συμβαίνει και στη περίπτωση εκπομπής υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, οι πηγές ακτίνων X είναι δυνατόν να εκπέμπουν συνεχή ή γραμμικά φάσματα. Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται και στην περίπτωση των ακτίνων X

λευκή ακτινοβολία ή *Bremsstrahlung*, που σημαίνει ακτινοβολία παραγομένη από επιβράδυνση σωματιδίων. Ακτινοβολίες του είδους αυτού είναι συνήθως συνεχείς.

8.6.2 Περίθλαση ακτίνων-X (X-ray Diffraction)

Όπως και στους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή απόσβεσης) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X, ανακαλύφθηκε το 1912 από τον Von Laue. Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού και έχει προσφέρει μια μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και τη βιομηχανία. Ότι είναι γνωστό σήμερα σχετικά με τη διάταξη και τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έχει προσδιορισθεί άμεσα με μελέτες περίθλασης. Επιπλέον, παρόμοιες μελέτες οδήγησαν στη πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων.

Η περιοδικότητα, η οποία προκύπτει με τη τρισδιάστατη περιοδική διάταξη της δομικής μονάδας κατά μήκος κάθε κρυσταλλογραφικού άξονα αποτελεί σημαντική ιδιότητα των κρυσταλλικών στερεών. Στους απλούς κρυστάλλους, η δομική μονάδα είναι ένα μόνο άτομο, ενώ στη περίπτωση των κρυστάλλων των ανόργανων και των οργανικών ενώσεων η δομική μονάδα είναι αρκετά άτομα ή μόρια.

Η περίθλαση που εμφανίζεται σε ένα κρυσταλλικό στερεό προκύπτει από την αλληλεπίδραση των ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι ακτίνες X προσβάλλουν τις τρισδιάστατες δομές των κρυστάλλων, προκαλούν δόνηση των ηλεκτρονίων, τα οποία συναντούν στη διαδρομή τους με συχνότητα ίδια με τη συχνότητα της συγκεκριμένης ακτινοβολίας X. Τα δονούμενα ηλεκτρόνια του

κρυσταλλικού πλέγματος απορροφούν μερική από την ενέργεια των ακτίνων X και ενεργούν ως πηγή νέων κυμάτων, εκπέμποντας ενέργεια του ίδιου μήκους κύματος. Η διαδικασία αυτή λέγεται διασπορά. Η συνεταιριστική διασπορά από ένα τρισδιάστατο πλέγμα, είναι γνωστή ως περίθλαση και εκφράζεται από την εξίσωση Bragg.

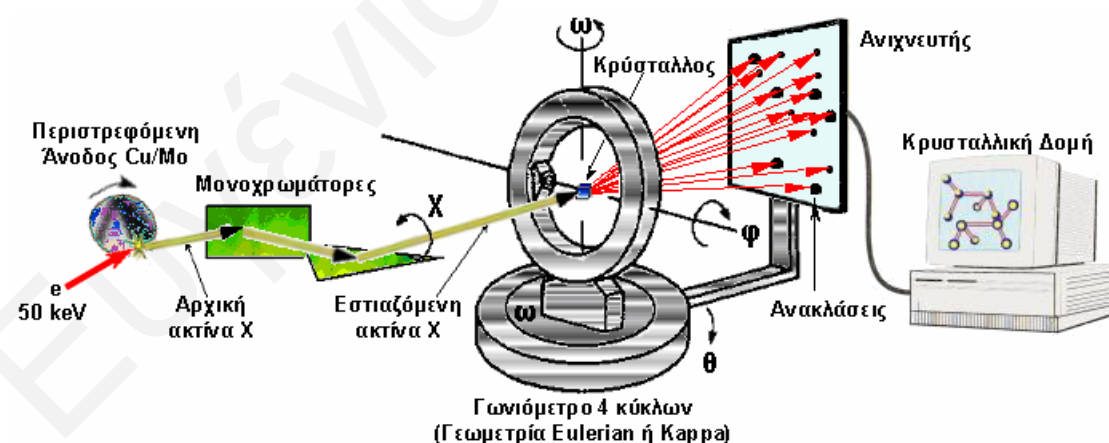
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Εξ. 30}$$

Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση (Εξίσωση 31):

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Εξ. 31}$$

Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική.

Οι ακτίνες X, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, παράγονται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας χτυπήσουν σε ένα στερεό στόχο όπως για παράδειγμα φύλλα Χαλκού/Μολυβδαινίου (Σχήμα 63).

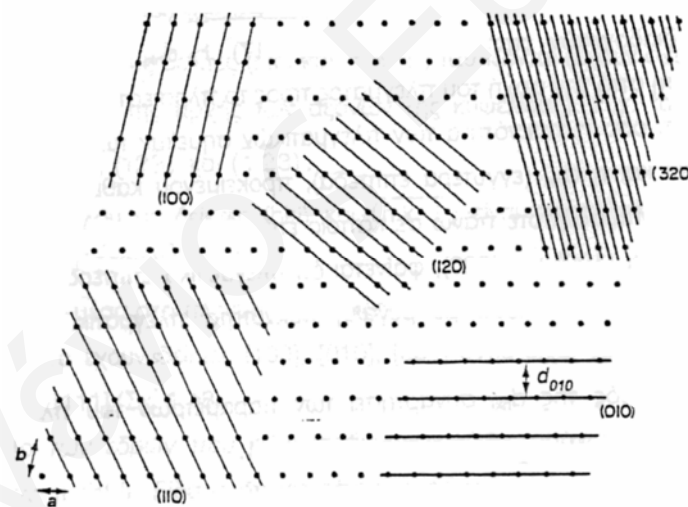


Σχήμα 63: Διάταξη του περιθλασίμετρο ακτίνων X

Ακολουθως, μέσω κατάλληλα διατεταγμένων μονοχρωματόρων, η δέσμη ακτίνων X καταλήγει στο κρυσταλλικό στερεό. Οι εντάσεις των περιθλώμενων ακτίνων μπορούν

να αποτυπωθούν σε φιλμ ή να μετρηθούν από ανιχνευτή ακτίνων X με αποτέλεσμα να προκύπτει το φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτελείται από μερικές δεκάδες έως χιλιάδες ανακλάσεις. Κάθε μια από τις ανακλάσεις αυτές αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο επίπεδο ηλεκτρονιακής πυκνότητας και έχει δείκτες Miller hkl . Οι δείκτες Miller hkl χαρακτηρίζουν κάθε οικογένεια παραλλήλων και ισαπεχόντων επιπέδων του πλέγματος και αποδίδουν παραστατικά τη θέση και τον προσανατολισμό των επιπέδων αυτών στον κρυσταλλικό χώρο.

Λόγω της περιοδικής επανάληψης των σημείων του πλέγματος, μπορούμε να φέρουμε μέσα στο πλέγμα διάφορες οικογένειες (ομάδες) από παράλληλα και ισαπέχοντα επίπεδα (με διαφορετικό προσανατολισμό η καθεμιά) ώστε, για κάθε τέτοια οικογένεια, όλα τα σημεία του πλέγματος να βρίσκονται πάνω στα παράλληλα και ισαπέχοντα επίπεδα αυτής (Σχήμα 64).



Σχήμα 64: Οικογένειες παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων ενός διδιάστατου πλέγματος (το $I=0$) και οι δείκτες Miller αυτών

Καθώς τα παράλληλα επίπεδα μιας ομάδας διέρχονται δια μέσου του πλέγματος, τέμνουν τους τρεις κρυσταλλογραφικούς άξονες και διαιρούν τις παραμέτρους τις κυψελίδας a , b και c σε ακέραιο πάντοτε αριθμό ίσων τμημάτων. Έτσι προκύπτει μια ομάδα τριών ακέραιων αριθμών (Δείκτες Miller hkl) οι οποίοι παριστάνουν τον αριθμό των ίσων τμημάτων στα οποία διαιρούνται οι παράμετροι a , b και c

αντίστοιχα από την οικογένεια των παραλλήλων και ισαπέχοντων δικτυωτών επιπέδων (π.χ. τα παράλληλα επίπεδα της οικογένειας (231) τέμνουν την παράμετρο a σε 2 ίσα τμήματα, την παράμετρο b σε 3 ίσα τμήματα και την παράμετρο c σε 1 τμήμα).

Με τα δεδομένα αυτά προσδιορίζονται αρχικά οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας και η ομάδα συμμετρίας χώρου του πλέγματος. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της εξίσωσης 32, γίνεται υπολογισμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho(x, y, z)$ και υπολογίζονται οι ακριβείς θέσεις x, y, z των ατόμων της κυψελίδας.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi\{(hx + ky + lz) - \phi(hkl)\} \quad \text{Εξ. 32}$$

όπου x, y, z = οι κλασματικές συντεταγμένες ($0 \leq x, y, z \leq 1$) των σημείων στα οποία υπολογίζεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

V = ο όγκος της κυψελίδας.

$\Sigma\Sigma\Sigma$ = το τριπλό άθροισμα αναφέρεται σε όλες τις παρατηρούμενες ανακλάσεις hkl στον τρισδιάστατο χώρο (θεωρητικά από $-\infty$ μέχρι $+\infty$). Στην πράξη, ο υπολογισμός της $\rho(x, y, z)$ γίνεται από πεπερασμένο αριθμό πειραματικών ανακλάσεων, λόγω περιορισμών που προέρχονται από τη φύση του κρυστάλλου (ποιότητα) και τις πειραματικές συνθήκες.

$|F(hkl)|$ = είναι μεγέθη που υπολογίζονται από τις πειραματικά μετρούμενες εντάσεις $I(hkl)$ των περιθλασμένων ακτίνων hkl .

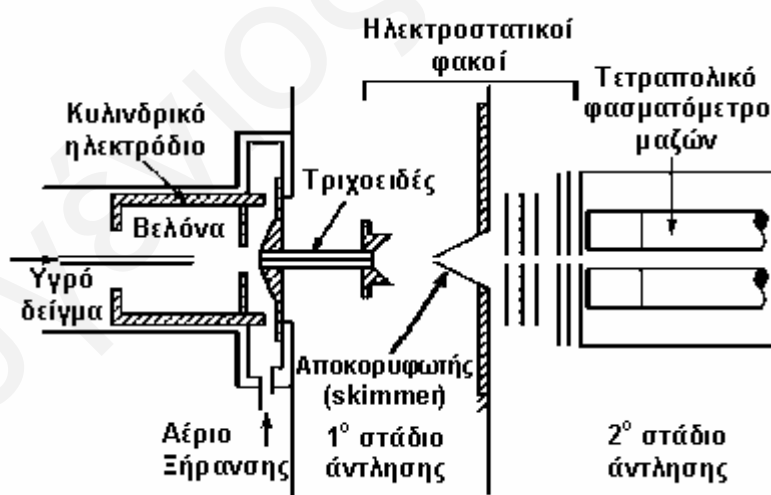
$\phi(hkl)$ = είναι η φάση κάθε περιθλασμένης ακτίνας hkl . Είναι το μόνο μέγεθος που δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά και το πρόβλημα που δημιουργείται από την έλλειψη αυτής της πληροφορίας ονομάζεται πρόβλημα φάσεων. Οι φάσεις $\phi(hkl)$ προσδιορίζονται μέσω μαθηματικών μεθόδων και έτσι υπολογίζεται τελικά η $\rho(x, y, z)$.

Ο υπολογισμός της πυκνότητας $\rho(x, y, z)$ σε διάφορα σημεία x, y, z μέσα στη κυψελίδα δίνει τη λεπτομερή μορφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μονοκρυστάλλου. Τα αποτελέσματα της σύνθεσης Fourier αποτυπώνονται γραφικά δίνοντας δισδιάστατους ή τρισδιάστατους χάρτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα άτομα του κρυσταλλικού στερεού με το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό δίνουν ισχυρότερα μέγιστα στο χάρτη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, σε αντίθεση με τα

μικρότερα ηλεκτρονιακά άτομα, όπως το υδρογόνο. Το πλεονέκτημα αυτό που παρουσιάζουν τα άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό αποτελεί συγχρόνως και μειονέκτημα, διότι η ισχυρή ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων αυτών δυσκολεύει μερικές φορές τον εντοπισμό ατόμων με μικρό ατομικό αριθμό. Η ποιότητα του χάρτη εξαρτάται από τη σκεδαστική ικανότητα του κρυστάλλου και από τη ποιότητά του, το σχήμα και τη μορφή του. Ακολουθώντας, υπολογίζονται τα γεωμετρικά στοιχεία (μήκη, γωνίες δεσμών, διαμοριακές αποστάσεις, διέδρες γωνίες κ.α) που περιγράφουν πλήρως μια κρυσταλλική δομή.

8.7 Φασματοσκοπία Μάζας με Ιοντισμό με ψεκασμό ηλεκτρονίων (ESI-MS)

Η φασματοσκοπία μαζών με ιοντισμό με ψεκασμό ηλεκτρονίων (electrospray ionization / mass spectrometry, ESI/MS) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1984. Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες τεχνικές για την ανάλυση βιομορίων με μοριακά βάρη ≥ 100.000 Da, όπως πολυπεπίδια, πρωτεΐνες και ολιγονουκλεοτίδια.^[206] Επιπλέον, η τεχνική αυτή έχει αρχίσει να βρίσκει εφαρμογές στο χαρακτηρισμό ανόργανων ουσιών και συνθετικών πολυμερών.^[207]



Σχήμα 65: Συσκευή για ιοντισμό με ψεκασμό ηλεκτρονίων.^[208]

Ο ιοντισμός με ψεκασμό ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 65 διακρίνεται μια συσκευή ιοντισμού με

ψεκασμό ηλεκτρονίων. Αρχικά το διάλυμα του δείγματος αντλείται μέσω μιας ανοξειδωτής τριχοειδούς βελόνας με ταχύτητα μερικών $\mu\text{L}/\text{min}$. Η τριχοειδής αυτή βελόνα παρουσιάζει ηλεκτρικό δυναμικό αρκετών kV ως προς ένα κυλινδρικό ηλεκτρόδιο που τη περιβάλλει. Οι φορτισμένες μικρές σταγόνες που δημιουργούνται διέρχονται μέσω ενός τριχοειδούς, όπου έχουμε εξάτμιση του διαλύτη και φόρτιση των μορίων του αναλυτή. Καθώς οι σταγόνες μικραίνουν, λόγω της εξαέρωσης του διαλύτη, η πυκνότητα του φορτίου αυξάνει, με αποτέλεσμα ν' ακολουθεί εκρόφιση των ιόντων στο περιβάλλον αέριο.

Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της διαδικασίας ψεκασμό ηλεκτρονίων είναι το γεγονός ότι κατά τη θραύση περιορίζεται η καταστροφή μεγάλων και θερμικά ευπαθών βιομορίων. Επιπλέον, τα ιόντα που παράγονται είναι πολυσθενή, οπότε οι τιμές m/z είναι μικρές και ανιχνεύονται εύκολα με τετραπολικά όργανα, τα οποία καλύπτουν μία περιοχή μοριακών βαρών από $1500\text{g}/\text{mol}$ και κάτω.^[209]

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Δομή και Δραστικότητα
Σιλανο-Αμινοαλκοολών με Σύμπλοκα
Οξοβαναδίου και Βορίου σε Υδατικό Διάλυμα**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

του

Ευγενίου Ευγένιου

Ερευνητικός Σύμβουλος

Επικ Καθ Αναστάσιος Κεραμιδάς

Επιτροπή

Καθ Χάρης Ρ. Θεοχάρης

Καθ Κεσίσογλου Π. Δημήτρης

Αναπλ Καθ Επαμεινώνδας Λεοντίδης

Αναπλ Καθ Σαλίφογλου Αθανάσιος

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2006