

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ**  
**ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΝΤΟΘΕΟΔΩΡΟΥ**  
**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**  
**ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2011**

## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**“ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ”**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΝΤΟΘΕΟΔΩΡΟΥ**

**A.M.: 82440**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΣΤΑΜΠΑΚΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΣΤΑΜΠΑΚΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΧΡΙΣΤΙΑΝΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΚΑΡΑΛΙΩΤΑ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΣΤΑΜΠΑΚΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΕΡΤΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΧΡΙΣΤΙΑΝΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΧΡΥΣΑ ΤΖΟΥΓΚΡΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΠΑΤΡΙΝΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ, Λέκτορας ΕΚΠΑ

“Η επιστήμη είναι μια πνευματική περιπέτεια που  
δεν έχει όρια και δεν αναγνωρίζει κανόνες,  
ούτε καν τους κανόνες της λογικής”

**Paul Feyerabend**

(Καθηγητής Φιλοσοφίας και Επιστημολογίας, BERKELEY)

### **Περίληψη**

Σκοπός αυτής της διατριβής είναι να εμβαθύνει στη μελέτη της χημείας των ανόργανων συμπλόκων του Τανταλίου, εξαιρώντας την πληθώρα των οργανομεταλλικών ενώσεων στις οποίες αυτό λαμβάνει μέρος. Η δομή των

κεφαλαίων της περιγραφής των συμπλόκων στην παρούσα εργασία θα κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τους υποκαταστάτες που συμπλέκονται.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση των δι-υδροξυβενζοϊκών οξέων (DHBA's) στις αλκόξο ενώσεις  $[\text{TaCl}_{5-x}(\text{OMe})_x]$ , που σχηματίζονται με διάλυση του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{MeOH}$ . Το 2,3DHBA και το 3,4DHBA συμπλέκονται στο μέταλλο, αντικαθιστώντας τερματικές  $\text{MeO}$ -ομάδες. Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σύμπλοκα με τους υποκαταστάτες αυτούς, μεταξύ των οποίων και ενός κρυσταλλικού συμπλόκου με το 2,3DHBA. Η μελέτη της θερμικής διάσπασης των παραπάνω στερεών στους  $500^\circ\text{C}$  αποδεικνύει το σχηματισμό κάποιου τύπου οξειδίου του μετάλλου, που εμφανίζει σημαντικές ιδιότητες όπως η πορώδης επιφάνεια και η συγκράτηση  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια του. Από την άλλη πλευρά, με θέρμανση έως τους  $900^\circ\text{C}$  σχηματίζεται το κρυσταλλικό οξείδιο του Τανταλίου, που κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική β-μορφή ( $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ). Παράλληλα, μελετήθηκε η αντίδραση υδρόλυσης του  $\text{CH}_3\text{CN}$  προς  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , παρουσία  $\text{Ta(V)}$  και 3,4DHBA. Μελετήθηκαν επίσης τα περόξο-σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτη την 8-υδροξυκινολίνη. Απομονώθηκε και μελετήθηκε ένα υδατοδιαλυτό περόξο-σύμπλοκο με την υδροξυκινολίνη που εμφανίζει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να ανάγει το  $\text{Ta(V)}$  προς  $\text{Ta(IV)}$ . Από την άλλη πλευρά, παρασκευάστηκαν σύμπλοκα με υποκαταστάτη τις μορφές τις ακετυλακετόνης ( $\text{acacH}$  και  $\text{acac}^-$ ). Κάποια από αυτά είναι επίσης υδατοδιαλυτά και έχουν την ίδια τάση αναγωγής του μετάλλου.

Η ερευνητική εργασία καταλήγει με τη μελέτη της επίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  στο  $\text{DMSO}$ , κατά την οποία σχηματίζονται και απομονώνονται παράγωγα του μετάλλου. Η περαιτέρω παρατήρηση της αντίδρασης αποδεικνύει το σχηματισμό παραπροϊόντων από τη διάσπαση του  $\text{DMSO}$ .

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Σύμπλοκες ενώσεις του Τανταλίου

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** υδατοδιαλυτά σύμπλοκα του Τανταλίου,  $\text{Ta(IV)}$ , υδρόλυση  $\text{CH}_3\text{CN}$  προς  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , διάσπαση του  $\text{DMSO}$ , κρύσταλλοι  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$

### Abstract

In this thesis, the chemistry of the “mainly” inorganic complexes of Tantalum was studied, leaving out the plenty of the organometallic

compounds of this metal. The categorization of the text into chapters has been made taking into account the type of the ligands.

In the first place, the reaction between the dihydroxy benzoic acids (DHBA's) and the chloro-alkoxo compounds of the type  $[\text{TaCl}_{5-x}(\text{OMe})_x]$ , that are formed by the dissolution of  $\text{TaCl}_5$  in MeOH has been studied. Ligands 2,3DHBA and 3,4DHBA are bound to the metal by replacing the methoxy-groups. Several complexes of these compounds, with tantalum, have been isolated and among them a crystal solid with 2,3DHBA. Studying the thermal degradation of these solids, at about  $500^\circ\text{C}$ , the formation of a tantalum oxide was proved, which showed such properties similar to a porous-like surface and the ability to bind  $\text{CO}_2$  molecules on it. Heating at  $900^\circ\text{C}$  leads to the synthesis of the crystalline tantalum oxide that adopts the orthorhombic  $\beta$ -type structure ( $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ). In addition, the catalytic reaction of the hydrolysis of  $\text{CH}_3\text{CN}$  to  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in the presence of Ta(V) and 3,4DHBA, was also studied.

Another point of this thesis was the study of the peroxo complexes of the metal, which exhibit water solubility. In that direction, the synthesis of a peroxo complex of Tantalum with the 8-hydroxyquinoline ligand was reported. This water-soluble compound comprises a system with an "unpaired" electron that may reduce the Ta(V) ion to Ta(IV). Another class of compounds has been synthesized by the different forms of the acetylacetonate ligand, such as  $\text{acacH}$  and  $\text{acac}^-$ . Some of them are also water soluble and tend to reduce the metal ion.

The reaction of Ta(V) with DMSO and the adducts of the metal that are formed in different conditions of these solutions has been studied. A further observation of this reaction proves the catalytic synthesis of a number of by-products from the degradation of DMSO.

**SUBJECT AREA:** Tantalum complexes

**KEYWORDS:** water-soluble tantalum complexes, Ta(IV),  $\text{CH}_3\text{CN}$  hydrolysis to  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , DMSO degradation,  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  crystals

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα ερευνητική εργασία, που εκπονήθηκε στο πλαίσιο της διδακτορικής μου διατριβής, πραγματοποιήθηκε στον τομέα Ανόργανης Χημείας και Χημικής Τεχνολογίας, του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες στον τομέα της Ανόργανης Χημείας του ΕΚΠΑ για την στήριξη των καθηγητών του και την παροχή του υλικότεχνικού εξοπλισμού του.

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Δέσποινα Σταμπάκη, η οποία ήταν η επιβλέπουσα καθηγήτρια, τόσο για την ανάθεση του θέματος, όσο και για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή της όλα αυτά τα χρόνια στην ολοκλήρωση της. Επίσης θερμές ευχαριστίες οφείλω και στην αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Αλεξάνδρα Καραλιώτα, με την οποία συνεργαζόμαστε από τη περίοδο εκπόνησης του διπλώματος ειδίκευσης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τόσο για την αποδοχή τους, όσο και την επιμέρους βοήθεια που μπορεί να μου έχουν δώσει κατά καιρούς σε διάφορες δυσκολίες που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής. Ευχαριστώ λοιπόν τον καθένα ξεχωριστά τα μέλη του τομέα της Ανόργανης Χημείας κ.κ. Χριστιάννα Μητσοπούλου, Κωνσταντίνο Μερτή, Παναγιώτη Κυρίτση, Ιωάννη Παπαευσταθίου, Πατρίνα Παρασκευοπούλου, καθώς και την καθηγήτρια του τομέα Οργανικής Χημείας κ. Χρύσα Τζουγκράκη.

Ιδιαίτερη στήριξη στο επιστημονικό κομμάτι μου προσέφερε και ο Παναγιώτης Πετροπουλέας, η συνεργασία με τον οποίο οδήγησε στη δημιουργία μίας αληθινής φιλικής σχέσης. Παράλληλα, ευχαριστίες οφείλονται και σε όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες του τομέα για τις φιλικές και επιστημονικές διενέξεις που είχαμε αυτά τα χρόνια, αλλά η αναφορά τους ατομικά αποφεύγεται σκόπιμα για να μην αδικηθεί κανείς και γιατί η εκτίμηση σε αυτούς προσφέρεται με την προσωπική μας επαφή στο εργαστήριο και εκτός.

Καταλήγοντας, δεν θα είναι δυνατό μέσα σε λίγες γραμμές να αποδώσω την παραγματική μου ευγνωμοσύνη στην οικογένεια μου, οι οποίοι όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών έχουν σταθεί δίπλα μου, στηρίζοντας τη προσπάθεια μου με ειλικρινή και ανεξάντλητη υπομονή. Εγώ από πλευράς μου το αναγνωρίζω και τους ευχαριστώ θερμά.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| <b>A.</b>         | <b>Θεωρητικό</b> |
| <b>Μέρος.....</b> | <b>1</b>         |

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Το Ταντάλιο.....</b>                                                                | <b>1</b>  |
| 1.1 Ιστορία.....                                                                                      | 1         |
| 1.2 Φυσικές<br>Ιδιότητες.....                                                                         | 2         |
| 1.3 Χημικές<br>Ιδιότητες.....                                                                         | 2         |
| 1.4 Παραγωγή Τανταλίου.....                                                                           | 4         |
| 1.5 Ανεύρεση-Εξόρυξη.....                                                                             | 5         |
| 1.6 Χρήσεις<br>Τανταλίου.....                                                                         | 7         |
| <br><b>2.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Ενώσεις - Χημεία του Τανταλίου.....</b>                                          | <b>10</b> |
| 2.1 Γενικά.....                                                                                       | 10        |
| 2.2 Ενώσεις του μετάλλου με ηλεκτρονική διαμόρφωση $d^0$ (Ta(V)).....                                 | 14        |
| 2.2.1 Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλογονοϋποκαταστάτες.....                                             | 14        |
| 2.2.2 Σύμπλοκα του Τανταλίου με όξο-αλογονοϋποκαταστάτες.....                                         | 18        |
| 2.2.3 Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλογόνα και υποκαταστάτες που έχουν<br>δότες-O.....                   | 19        |
| 2.2.4 Σύμπλοκα Τανταλίου με αλογόνα και υποκαταστάτες με δότες-N.....                                 | 21        |
| 2.2.5 Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτες με δότες-O.....                                         | 25        |
| 2.2.5<br>Αλκοξειδία.....                                                                              | 25        |
| 2.2.5 Α) Γενικά.....                                                                                  | 25        |
| 2.2.5 Β) Μέθοδοι παρασκευής.....                                                                      | 26        |
| 2.2.5 Γ) Δομή αλκοξειδίων του Τανταλίου.....                                                          | 27        |
| 2.2.5 Δ) Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλκόξο-υποκαταστάτες.....                                          | 28        |
| 2.2.6 Σύμπλοκα του Τανταλίου με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.....                                      | 37        |
| 2.2.7 Υπεροξειδικά σύμπλοκα του τανταλίου.....                                                        | 42        |
| 2.2.7 Α) Γενικά.....                                                                                  | 42        |
| 2.2.7 Β) Σύμπλοκα του Τανταλίου με περόξο υποκαταστάτες - Ομοληπτικά<br>περόξο-σύμπλοκα.....          | 44        |
| 2.2.7 Γ) Ετεροληπτικά Περόξο-σύμπλοκα - Ετεροληπτικά περόξο σύμπλοκα<br>με αλογονο-υποκαταστάτες..... | 48        |
| 2.2.7 Δ) Μη αλογονούχα, ετεροληπτικά, περόξο σύμπλοκα.....                                            | 53        |
| 2.2.7 Ε) Μονοπυρηνικά περόξο-καρβοξυλικά σύμπλοκα.....                                                | 56        |
| 2.2.8 Μονοπυρηνικά Πολυάμινο-καρβοξυλικά Σύμπλοκα.....                                                | 59        |
| 2.2.9 Μονοπυρηνικά σύμπλοκα με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες που<br>περιέχουν N.....                   | 61        |
| 2.2.10 Διπυρηνικά όμο- και ετερομεταλλικά σύμπλοκα.....                                               | 62        |
| 2.3 Ενώσεις του μετάλλου με ηλεκτρονική διαμόρφωση $d^1$ (Ta(IV)).....                                | 64        |
| 2.3.1<br>Εισαγωγή.....                                                                                | 64        |

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.2 Αλογονοενώσεις του Ta(IV).....                                                   | 65 |
| 2.3.3 Όξο-αλογόνο-σύμπλοκα του Τανταλίου (IV).....                                     | 68 |
| 2.3.4 Σύμπλοκα του Τανταλίου(IV), που παράγονται από αλογονοσύμπλοκα του μετάλλου..... | 68 |
| 2.3.5 Οξειδία του Ta(IV).....                                                          | 72 |

## **B. Πειραματικό Μέρος - Συζήτηση**

|                                                                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτη το 2,3DHBA.....</b>                                                              | <b>73</b> |
| 3.1 Πειραματικό Μέρος.....                                                                                                                | 73        |
| 3.1.1 Επίδραση του 2,3-διϊδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) (παρουσία αέρα).....                            | 73        |
| 3.1.2 Επίδραση του 2,3-διϊδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) (σε αναερόβιες συνθήκες).....                   | 73        |
| 3.1.3 Απομόνωση του στερεού 1 .....                                                                                                       | 73        |
| 3.1.4 Απομόνωση του στερεού 2.....                                                                                                        | 74        |
| 3.2 Συζήτηση.....                                                                                                                         | 75        |
| 3.2.1 Επίδραση του 2,3-διϊδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) (παρουσία αέρα και σε αναερόβιες συνθήκες)..... | 75        |
| 3.2.2 Επίδραση του 2,3-διϊδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) (σε αναερόβιες συνθήκες).....                   | 79        |
| 3.2.3 Α) Μελέτη του στερεού 1.....                                                                                                        | 80        |
| 3.2.3 Β) Θερμική Διάσπαση.....                                                                                                            | 89        |
| 3.2.3 Γ) SEM – XRD.....                                                                                                                   | 93        |
| 3.2.3 Δ) Υδρολυτικές/Καταλυτικές Διαδικασίες.....                                                                                         | 95        |
| 3.2.3 Ε) Ηλεκτροχημεία.....                                                                                                               | 98        |
| 3.2.3 ΣΤ) Θεωρητικοί Υπολογισμοί.....                                                                                                     | 100       |
| 3.2.3 Η) Συμπεράσματα.....                                                                                                                | 106       |
| 3.2.4 Α) Μελέτη του στερεού 2.....                                                                                                        | 108       |
| 3.2.4 Β) Ηλεκτροχημεία.....                                                                                                               | 113       |
| 3.2.4 Γ) Θεωρητικοί υπολογισμοί.....                                                                                                      | 115       |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτη το 3,4DHBA.....118**

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 Πειραματικό Μέρος .....                                                                                                               | 118 |
| 4.1.1 Μελέτη της επίδρασης του 3,4-δι-υδρόξυ βενζοϊκού οξέος (3,4-DHBA) σε διαλύματα Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) με φασματοσκοπία NMR..... | 118 |
| 4.1.2 Απομόνωση στερεών με το 3,4-DHBA.....                                                                                               | 118 |
| 4.2 Συζήτηση.....                                                                                                                         | 119 |

|        |                                                                                                                                     |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.1  | Μελέτη της επίδρασης του 3,4-δι-υδρόξυ βενζοϊκού οξέος (3,4-DHBA) σε διαλύματα Ta(V) (TaCl <sub>5</sub> ) με φασματοσκοπία NMR..... | 119 |
| 4.2.2  | Απομόνωση και μελέτη στερεών με το 3,4-DHBA.....                                                                                    | 123 |
| 4.2.3  | Θερμική Διάσπαση.....                                                                                                               | 126 |
| 4.2.4  | SEM – XRD.....                                                                                                                      | 128 |
| 4.2.5  | Υδρολυτικές Διαδικασίες.....                                                                                                        | 129 |
| 4.2.6  | Θεωρητικοί Υπολογισμοί.....                                                                                                         | 133 |
| 4.3    | Υδρόλυση του ακετονιτριλίου παρουσία TaCl <sub>5</sub> (και 3,4DHBA).....                                                           | 137 |
| 4.3.1  | Εισαγωγή.....                                                                                                                       | 137 |
| 4.3.2  | Πειραματικό μέρος. Α) Υδρόλυση CH <sub>3</sub> CN προς NH <sub>4</sub> Cl παρουσία TaCl <sub>5</sub> .....                          | 137 |
| 4.3.2  | Πειραματικό μέρος. Β) Μελέτη του μηχανισμού υδρόλυση με φασματοσκοπία NMR.....                                                      | 138 |
| 4.3.3  | Συζήτηση. Α) Παρασκευή και μελέτη των κρυστάλλων από την υδρόλυση CH <sub>3</sub> CN προς NH <sub>4</sub> Cl (παρουσία Ta(V)).....  | 141 |
| 4.3.3. | Β) Μελέτη του μηχανισμού υδρόλυσης με φασματοσκοπία NMR.....                                                                        | 141 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Περόξο Σύμπλοκα του Τανταλίου.....149**

|           |                                                                    |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1       | Πειραματικό Μέρος.....                                             | 149 |
| 5.1.1     | Παρασκευή περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου.....                      | 149 |
| 5.1.1 Α)  | Παρασκευή του στερεού 5.....                                       | 149 |
| 5.1.1 Β)  | Εναλλακτική παρασκευή του στερεού 5 (στερεό 5β).....               | 150 |
| 5.1.2 Α)  | Παρασκευή του στερεού 6.....                                       | 151 |
| 5.1.2 Β)  | Εναλλακτική παρασκευή του στερεού 6 (στερεό 6β).....               | 153 |
| 5.2       | Μελέτη των περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου.....                     | 154 |
| 5.2.1     | Α) Μελέτη του στερεού 5.....                                       | 154 |
|           | Β) Μελέτη του στερεού 5β.....                                      | 157 |
| 5.2.2     | Μελέτη περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου με την 8-υδροξυκινολίνη..... | 158 |
| 5.2.2 Α)  | Μελέτη του υποκαταστάτη 8- υδροξυκινολίνη.....                     | 158 |
| 5.2.2 Β)  | Επίδραση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στην 8- υδροξυκινολίνη..... | 162 |
| 5.2.2 Γ)  | Κυκλική βολταμετρία (CV) της 8- υδροξυκινολίνη.....                | 163 |
| 5.2.3     | Μελέτη του στερεού 6.....                                          | 167 |
| 5.2.3 Α)  | Φάσματα υπερύθρου (IR).....                                        | 167 |
| 5.2.3 Β)  | Φάσματα NMR.....                                                   | 169 |
| 5.2.3 Γ)  | Μελέτη με ESR.....                                                 | 173 |
| 5.2.3 Δ)  | Θεωρητικοί Υπολογισμοί.....                                        | 175 |
| 5.2.3 Ε)  | Ηλεκτρονικά φάσματα.....                                           | 179 |
| 5.2.3 ΣΤ) | Κυκλική βολταμετρία (CV).....                                      | 183 |

## 6.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Στερεά με τους υποκαταστάτες $acacH$ και $acac^-$ .....185

|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1 A) Εισαγωγή.....                                                                                                                 | 185 |
| 6.1 B) Σκοπός.....                                                                                                                   | 187 |
| 6.2.1 Πειραματικό Μέρος.....                                                                                                         | 188 |
| 6.2.1 Φάσματα του υποκαταστάτη ( $acacNa$ ) και της αντίδρασης του με $TaCl_5$ .....                                                 | 188 |
| 6.2.1A) Υπέρυθρο φάσμα.....                                                                                                          | 188 |
| 6.2.1B) Ηλεκτρονικά φάσματα της αντίδρασης του $TaCl_5$ με $acacNa$ .....                                                            | 188 |
| 6.2.1Γ) Κυκλική βολταμετρία (CV) του μίγματος $TaCl_5$ με την $acacNa$ .....                                                         | 189 |
| 6.2.1Δ) Φάσματα $^1H$ -NMR του υποκαταστάτη ακετυλακετόνης ( $acac$ και $acac^-$ ) και της αντίδρασης του $TaCl_5$ με $acacNa$ ..... | 190 |
| 6.2.2 Παρασκευή στερεού 7.....                                                                                                       | 191 |
| 6.2.3 Παρασκευή του στερεού 8 με υποκαταστάτη την $acacH + Na_2CO_3$ .....                                                           | 192 |
| 6.2.4 Παρασκευή στερεών με μικτούς υποκαταστάτες.....                                                                                | 193 |
| 6.2.4.1 Επίδραση $acacH$ στο στερεό 1.....                                                                                           | 193 |
| 6.2.4.2 Παρασκευή του στερεού 9.....                                                                                                 | 194 |
| 6.2.4.3 Παρασκευή του στερεού 9β.....                                                                                                | 194 |
| 6.2.4.4 Επίδραση του $acacNa$ στο στερεό 4.....                                                                                      | 195 |
| 6.2.4.5 Παρασκευή του στερεού 10.....                                                                                                | 195 |
| 6.2.4.6 Παρασκευή του στερεού 10β.....                                                                                               | 196 |
| 6.3 Συζήτηση - Μελέτη της αντίδρασης της $acacH$ , είτε του $acacNa$ σε σύμπλοκα του Τανταλίου.....                                  | 197 |
| 6.3.1 Μελέτη της αντίδρασης του $TaCl_5$ με $acacH/acacNa$ .....                                                                     | 197 |
| 6.3.2 Κυκλική βολταμετρία (CV).....                                                                                                  | 200 |
| 6.3.3 A) Φάσματα NMR των μορφών της ακετυλακετόνης.....                                                                              | 202 |
| 6.3.3 B) Μελέτη της αντίδρασης του $TaCl_5$ με την $acac^-$ .....                                                                    | 204 |
| 6.3.4 Μελέτη του στερεού 7.....                                                                                                      | 207 |
| 6.3.4 A) Υπέρυθρη φασματοσκοπία.....                                                                                                 | 208 |
| 6.3.4 B) Φάσματα NMR του στερεού 7.....                                                                                              | 209 |
| 6.3.4 Γ) Μελέτη με ESR του στερεού 7.....                                                                                            | 210 |
| 6.3.5 Μελέτη του στερεού 8.....                                                                                                      | 211 |
| 6.3.5 A) Υπέρυθρη φασματοσκοπία.....                                                                                                 | 211 |
| 6.3.5 B) Φάσματα NMR του στερεού 8.....                                                                                              | 212 |
| 6.3.5 Γ) Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 8.....                                                                                      | 214 |
| 6.3.5 Δ) ESR του στερεού 8.....                                                                                                      | 215 |
| 6.3.6 Μελέτη στερεών με μικτούς υποκαταστάτες.....                                                                                   | 216 |
| 6.3.6.1 Μελέτη της επίδρασης της $acacH$ και του $acacNa$ στο στερεό 1.....                                                          | 218 |
| 6.3.6.1 A) Φάσματα NMR του στερεού 1 με προσθήκη $acacH$ .....                                                                       | 218 |
| 6.3.6.1 B) Φάσματα NMR του στερεού 1 με προσθήκη $acacNa$ .....                                                                      | 219 |
| 6.3.6.1 Γ) Επίδραση $acacNa$ στα στερεά 1 και 4 (ηλεκτρονικά φάσματα).....                                                           | 221 |
| 6.3.6.1 Δ) Κυκλική βολταμετρία (CV) του στερεού 1 με προσθήκη $acacNa$ .....                                                         | 224 |

|                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.6.2 Μελέτη του στερεού 9.....                                                               | 225        |
| 6.3.6.2 Α) Υπέρυθρη φασματοσκοπία του στερεού 9.....                                            | 225        |
| 6.3.6.2 Β) Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 9.....                                             | 226        |
| 6.3.6.2 Γ) Φάσματα NMR του στερεού 9.....                                                       | 227        |
| 6.3.6.2 Δ) Κυκλική βολταμετρία του στερεού 9.....                                               | 229        |
| 6.3.6.3 Μελέτη του στερεού 9β.....                                                              | 231        |
| 6.3.6.3 Α) Υπέρυθρη φασματοσκοπία του στερεού 9β.....                                           | 231        |
| 6.3.6.3 Β) Φάσματα NMR του στερεού 9β.....                                                      | 232        |
| 6.3.6.4 Επίδραση acacNa στο στερεό 4.....                                                       | 234        |
| 6.3.6.5 Α) Φάσματα NMR του μίγματος στερεό 4/acacNa.....                                        | 234        |
| 6.3.6.5 Β) Ηλεκτρονικά φάσματα.....                                                             | 236        |
| 6.3.6.5 Μελέτη των στερεών 10 και 10β.....                                                      | 237        |
| 6.3.6.5 Α) Υπέρυθρα φάσματα.....                                                                | 237        |
| 6.3.6.6 Μελέτη των στερεών με θεωρητικούς DFT υπολογισμούς.....                                 | 239        |
| <br><b>7.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Αντίδραση του Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) με το διμεθυλοσουλφοξείδιο.....</b> | <b>245</b> |
| 7.1 Εισαγωγή.....                                                                               | 245        |
| 7.2 Πειραματικό Μέρος.....                                                                      | 246        |
| 7.2.1 Αντίδραση του πεντα-χλωριούχου Τανταλίου (TaCl <sub>5</sub> ) με το DMSO...246            |            |
| 7.2.2 Παρασκευή παραγώγων της αντίδρασης TaCl <sub>5</sub> /DMSO (στερεό 11)...247              |            |
| 7.3 Μελέτη και επεξεργασία της αντίδρασης TaCl <sub>5</sub> /DMSO.....                          | 248        |
| 7.3.1 Γενικά.....                                                                               | 248        |
| 7.3.2 Μελέτη σε διάλυμα DMSO.....                                                               | 249        |
| 7.4 Κυκλική Βολταμετρία.....                                                                    | 256        |
| 7.5 Απομόνωση και χαρακτηρισμός του στερεού 11.....                                             | 257        |
| 7.6 Υδρολυτική καταλυτική δράση του TaCl <sub>5</sub> στο DMSO.....                             | 261        |
| 7.7 Η αντίδραση του TaCl <sub>5</sub> με το DMSO σε CD <sub>3</sub> CN.....                     | 267        |
| <br><b>8. Συμπεράσματα.....</b>                                                                 | <b>275</b> |
| <br><b>9. Βιβλιογραφία.....</b>                                                                 | <b>277</b> |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

**Σχήμα 2.1 (α)** Μοναδιαία κυψελλίδα του πολυμερούς κρυστάλλου  $Ta_2Cl_{10}$ , **(β)** Δομή του κατιόντος  $[TaF_4(\kappa^2-MeOCH_2CH_2OMe)_2]^+$  της ένωσης  $[TaF_4(\kappa^2-dme)_2][TaF_6]$  (σελ. 16)

**Σχήμα 2.2 (Α)** Δομή του συμπλόκου  $[TaCl_2(2,6-di-tert-butylphenoxide)_3]$ , **(Β)** Δομή γεφυρών του διμερούς συμπλόκου  $[Ta_2Cl(\mu-C1)_2(2,6-di-isopropylphenoxide)_5(\mu-O)]$  (σελ. 19)

**Σχήμα 2.3** Προτεινόμενη δομή για σύμπλοκα του τύπου  $MCl_3L_2$  με υποκαταστάτες φαίνυλο-καρβοξυλικά οξέα (σελ. 20)

**Σχήμα 2.4** Δομή της ομάδας ενώσεων με τύπο  $A_3[MNX_5]$  (όπου  $M=Ta$  ή  $Nb$ ) (σελ. 21)

**Σχήμα 2.5** Δομές των συμπλόκων  $[TaF_5(LH)]$ : **(Α)** με το πικολινικό οξύ, **(Β)** με την εξαφαινόξυ-κυκλοφωσφαζόλιο (σελ. 22)

**Σχήμα 2.6 (Α)** Δομή του διπυρηνικού συμπλόκου  $[TaCl(\mu-Cl)(NBu^t)(NHBu^t)(NH_2Bu^t)]_2$ , **(Β)** Δομή του συμπλόκου  $[Cl_3(bpy)Ta\equiv NOME]$ , **(Γ)** Δομή του λευκού συμπλόκου  $[Ta(NCMe_3)(\mu-OEt)Cl_2(NH_2CMe_3)]_2$  (σελ. 23)

**Σχήμα 2.7** Δομές των συμπλόκων  $[TaCl_3C_{15}H_{12}O_4N_2]$  και  $[TaClC_{15}H_{12}O_5N_2]$  (σελ. 24)

**Σχήμα 2.8** Δομές σύμπλεξης της αλκόξο-ομάδας με το μεταλλικό κέντρο (σελ. 27)

**Σχήμα 2.9** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$ , **(Β)**  $Ta_7O_9(OPr^i)_{17}$  (σελ. 30)

**Σχήμα 2.10** Δομές των συμπλόκων  $(OR)_{5-n}Ta(\beta-diketones)_n$  (όπου  $OR = OEt$ , ή  $OBu^t$ , και  $R' = -CH_3$  ή  $-C_6H_5$ ) (σελ. 31)

**Σχήμα 2.11** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $[Ta(OCH_3)_4(tmhd)]$ , **(Β)**  $[TaCl_2(OCH_3)_2(tmhd)]$ , **(Γ)**  $[Ta(OCH_3)_4(acac)]$ , **(Δ)**  $[TaCl_2(OCH_3)_2(acac)]$  (σελ. 32)

**Σχήμα 2.12** Δομές των συμπλόκων ενώσεων: **(Α)**  $Nb(cat)_2(cat-H)(py)$ , **(Β)**  $Ta(cat)_2(cat-H)(py)$  (σελ. 33)

**Σχήμα 2.13** Προτεινόμενες δομές για τα σύμπλοκα: **(Α)**  $Cr[M(OR)_6]_3$ , **(Β)**  $Ni[M(OR)_6]_2$  (τετραεδρική γεωμετρία), **(Γ)**  $Ni[M(OR)_6]_2$  (οκταεδρική γεωμετρία) (σελ. 34)

**Σχήμα 2.14** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $[TaM'(OPr^i)_8]$  ( $M' = Al$  ή  $Ga$ ), **(Β)**  $[TaM''_2(OPr^i)_{11}]$  ( $M'' = Al$  ή  $Ga$ ), **(Υ)**  $[(Pr^iO)_4Ta(\mu-OPr^i)_2Be(\mu-OPr^i)_2Al(OPr^i)_2]$  (σελ. 35)

**Σχήμα 2.15** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $Ta_4O_2(OEt)_{14}(ReO_4)_2$  σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $22^\circ C$ , **(Β)**  $Ta_4O_2(OEt)_{14}(ReO_4)_2$  σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $-15^\circ C$ , **(Γ)**  $(Nb_xTa_{x-1})_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) (σελ. 36)

**Σχήμα 2.16** Δομές των ενώσεων: **(Α)** Σύμπλοκο του τύπου  $M(OEt)_3L_2$ , **(Β)** Ετεροκυκλικοί καρβοξυλικοί υποκαταστάτες (σελ. 37)

**Σχήμα 2.17** Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης εστεροποίησης, των δομικά επιβεβαιωμένων ενώσεων, που σχηματίζονται από σύμπλοκα των μετάλλων της 5<sup>ης</sup> ομάδας (σελ. 40)

**Σχήμα 2.18** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $Ta_2(O)(OBc)_2(ONep)_6$ , **(Β)**  $Ta_2(ONc)_2(ONep)_8$ , **(Γ)**  $[Ta(ONc)(ONep)_3]_2(O)$ , **(Δ)**  $[Ta(O)(OBc)(ONep)_2]_4 \cdot (toluene)$ , **(Ε)**  $Ta_4(O)_4(ONc)_4(ONep)_8 \cdot (THF)$  (σελ. 41)

**Σχήμα 2.19** Μορφές σύμπλεξης της περόξο-ομάδας σε μέταλλα (σελ. 42)

**Σχήμα 2.20** Δομή του  $[M(O_2)_4]^{3-}$  (σελ. 47)

**Σχήμα 2.21 (Α)** Γεωμετρία σύμπλεξης των συμπλόκων  $[M_2O(O_2)_2F_4(bpy)_2]$  (όπου  $M = Nb$  ή  $Ta$ ), **(Β)** Δομή του ανιόντος  $[M(O_2)_2F_4]^{3-}$ , όπου φαίνεται η ψευδό-οκταεδρική γεωμετρία. Τα άτομα φθορίου αναπαρίστανται με λευκές σφαίρες, ενώ τα άτομα οξυγόνου με μαύρες (σελ. 51)

**Σχήμα 2.22** Δομή του διμερούς μ-όξο-διπερόξο-οκτάφθορο-διτανταλικού ανιόντος  $[Ta_2O(O_2)_2F_8]^{4-}$ , που έχει παρατηρηθεί στην ένωση  $K_6[Ta_3(O_2)_3OF_{13}] \cdot H_2O$  (σελ. 51)

**Σχήμα 2.23** Το περιβάλλον του μεταλλικού ατόμου, όπως έχει αναφερθεί για μη αλογονούχα, ομομεταλλικά, περόξο σύμπλοκα του Τανταλίου και του Νιόβιου, που προέρχονται από το αντίστοιχο τετραπερόξο μεταλλικό είδος (σελ. 54)

**Σχήμα 2.24** Δισχιδής σύμπλεξη των: (Α) οξαλικό, (Β) κιτρικό, (Γ) ταρταρικό και (Δ) γλυκολικό υποκαταστατών στα περόξο-καρβοξυλάτο σύμπλοκα του Τανταλίου (και Νιόβιου), όπου φαίνεται ο σχηματισμός των πενταμελών χειλικών δακτυλίων (σελ. 58)

**Σχήμα 2.25** Δομή του ανιονικού συμπλόκου  $[Nb(O_2)_3(quin-2-c)]^{2-}$  (σελ. 58)

**Σχήμα 2.26** (Α) Μοριακή δομή του  $[Nb(O_2)_2(edtaO_2)]^{3-}$  και (Β) Το πολυέδρο σύμπλεξης γύρω από το άτομο του Νιόβιου (σελ. 60)

**Σχήμα 2.27** Δομή των συμπλόκων ενώσεων: (Α)  $[Ta_2(O_2)_6(tart)]^{6-}$ , (Β)  $[Ta_2(C_3H_4O_3)_4(O_2)_2O]^{4-}$  (σελ. 63)

**Σχήμα 2.28** Πειραματικά υπολογισμένα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής για τα στοιχεία της 5<sup>ης</sup> ομάδας μετάπτωσης και του Πρωτακτινίου (σελ. 64)

**Σχήμα 2.29** Δομή της ένωσης  $[Ta_2Cl_9]^{2-}$ , όπως εμφανίζεται στο κρυσταλλικό άλας με  $Sn(II)$  (σελ. 66)

**Σχήμα 2.30** Διάγραμμα παρασκευής ενώσεων του  $Ta$  σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση από  $Ta_2X_{10}(\gamma-pic)_4$  (σελ. 70)

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

**Σχήμα 3.1** Ουδέτερη μορφή του 2,3DHBA- $H_3$  (σελ. 76)

**Σχήμα 3.2** Φάσματα  $^1H$ -NMR κατά την αντίδραση  $TaCl_5$  με 2,3DHBA, σε MeOD (0.2 M,  $TaCl_5$ ): **(Α)** Άμεση λήψη μετά τη παρασκευή του διαλύματος, **(Β)** μετά από παραμονή 1 μέρας (παρουσία αέρα), **(Γ)** μετά από παραμονή 14 μερών (σελ. 77)

**Σχήμα 3.3** Φάσματα  $^1H$ -NMR της αντίδρασης του μίγματος  $TaCl_5$ -2,3DHBA, με διέλευση  $Ar$  (αναερόβιες συνθήκες) (σελ. 79)

**Σχήμα 3.4** Φάσμα υπερύθρου του στερεού 1 σε θερμοκρασία δωματίου (σελ. 81)

**Σχήμα 3.5** Φάσμα ορατού-υπεριώδους του στερεού 1 σε  $H_2O$  (σελ. 82)

**Σχήμα 3.6** **(Α)** Φάσμα  $^1H$ -NMR του στερεού 1 σε  $^2H_6$ -dmsο, **(Β)** επανάληψη φάσματος στο ίδιο διάλυμα μετά από 20 μέρες, **(Γ)** λήψη φάσματος μετά από προσθήκη στο διάλυμα ποσότητας acac (σελ. 83)

**Σχήμα 3.7** **(Α)** Φάσμα 2D-NMR (COSY) του στερεού 1 σε dmsο, **(Β)** Φάσμα 2D-NMR (NOESY) του στερεού 1 σε dmsο (σελ. 86)

**Σχήμα 3.8** Φάσμα ESR των: **(Α)** στερεό 1 (σε στερεά κατάσταση), **(Β)** στερεό 1 σε dmsο (στους 4.2<sup>0</sup> K) (σελ. 87)

**Σχήμα 3.9** Φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού 1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες (σελ. 91)

**Σχήμα 3.10** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 1: **(Α)** παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, **(Β)** παρουσία  $N_2$  (σελ. 92)

**Σχήμα 3.11 (Α)** Εικόνα SEM του υπολείμματος του στερεού 1, μετά από θέρμανση στους 500<sup>0</sup> C για 1 ώρα, **(Β)** XRD φάσμα του υπολείμματος του στερεού 1, μετά από θέρμανση στους 900<sup>0</sup> C για 1 ώρα (σελ. 93-94)

**Σχήμα 3.12** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε: **(Α)** MeOD, **(Β)** διάλυμα (Α) με προσθήκη D<sub>2</sub>O, **(Γ)** προσθήκη του 2,3-DHBA στο διάλυμα (Β), **(Δ)** αποθήκευση και επανάληψη μετά από 30 μέρες (σελ. 96)

**Σχήμα 3.13** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 1: **(Α)** σε D<sub>2</sub>O, διαδικασία υδρόλυσης (προσθήκη NaOD) σε συνάρτηση με το χρόνο, **(Β)** φάσμα μετά τη προσθήκη της βάσης, **(Γ)-(Ε)** επανάληψη φάσματος μετά από 3, 5, 18 μέρες (σελ. 97)

**Σχήμα 3.14** Κυκλικά βολταμμογραφήματα του στερεού 1 σε: **(Α)** διάλυμα dmsο, **(Β)** διάλυμα MeOH (σελ. 99)

**Σχήμα 3.15** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (σελ. 103)

**Σχήμα 3.16** Φάσματα του στερεού 2 (κίτρινοι κρύσταλλοι): **(Α)** υπέρυθρου (IR), **(Β)** <sup>1</sup>H-NMR σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο (σελ. 109)

**Σχήμα 3.17** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 2 σε DMSO-d<sub>6</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 111)

**Σχήμα 3.18** Φάσματα NMR του στερεού 2 σε DMSO-d<sub>6</sub>: **(Α)** <sup>13</sup>C-NMR, **(Β)** 2D-NMR (σελ. 112)

**Σχήμα 3.19** Κυκλικά βολταμμογραφήματα του στερεού 2: **(Α)** σε MeOH, **(Β)** σε DMSO (σελ. 114)

**Σχήμα 3.20** DFT θεωρητικοί υπολογισμοί: **(Α)** Μοντέλο για το στερεό 2, **(Β)** HOMO-τροχιακά, **(Γ)** LUMO-τροχιακά (σελ. 117)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**Σχήμα 4.1.** 3,4-διϋδρόξυ βενζοϊκό οξύ και ο εστέρας του (σελ. 119)

**Σχήμα 4.2** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR της αντίδρασης του TaCl<sub>5</sub> με το 3,4-DHBA (σε συνάρτηση με το χρόνο) (σελ. 121-122)

**Σχήμα 4.3** Φάσματα υπέρυθρου: (Α) στερεό 3, (Β) στερεό 4 (σελ. 125)

**Σχήμα 4.4** Φάσμα υπέρυθρου (IR) του στερεού 4 σε διαφορετικές θερμοκρασίες (σελ. 127)

**Σχήμα 4.5** Εικόνες SEM του υπολείμματος του στερεού 4, μετά από θέρμανση στους 500<sup>0</sup> C για 1 ώρα, σε κλίμακα: **(Α)** 10 μm, **(Β)** 5 μm, **(Γ)** 2 μm, **(Δ)** Φάσμα XRD του στερεού 4 (σελ. 128)

**Σχήμα 4.6** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR για το μίγμα TaCl<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>O/3,4dhba (σε MeOD) (σελ. 131)

**Σχήμα 4.7.** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR για το μίγμα TaCl<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>O/3,4dhba (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 132)

**Σχήμα 4.8** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα για το στερεό 4 (σελ. 136)

**Σχήμα 4.9.** **(Α)** Υπέρυθρο φάσμα των λευκών κρυστάλλων, **(Β)** Σύγκριση του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR των λευκών κρυστάλλων και του NH<sub>4</sub>Cl (σε D<sub>2</sub>O) (σελ. 138)

**Σχήμα 4.10** Φάσματα του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/3,4DHBA σε CD<sub>3</sub>OD, σε συνάρτηση με το χρόνο: **(Α)** αρχικό μίγμα, **(Β)** μετά από προσθήκη CH<sub>3</sub>CN (σελ. 139)

**Σχήμα 4.11** Φάσματα του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/3,4DHBA σε MeOD σε συνάρτηση με το χρόνο: **(Α)** αρχικό μίγμα, **(Β)**, **(Γ)**, **(Δ)** μετά από προσθήκη CH<sub>3</sub>CN (σελ. 139-140)

**Σχήμα 4.12** Φάσματα του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub>CN σε CD<sub>3</sub>OD (παρουσία D<sub>2</sub>O σε αναλογία 1:5) σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 140)

**Σχήμα 4.13** Διάγραμμα ολοκληρωμάτων των κυριότερων ταινιών του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (σελ. 144)

**Σχήμα 4.14** Διάγραμμα ολοκληρωμάτων των κυριότερων ταινιών του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{MeOD}$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 146)

**Σχήμα 4.15** Προτεινόμενος μηχανισμός για την καταλυτική (από το  $\text{Ta(V)}$ ) υδρόλυση του  $\text{CH}_3\text{CN}$  (σελ. 148)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

**Σχήμα 5.1** Φάσματα IR: **(A)** της ανθρακικής γουανιδίνης, **(B)** του παρασκευασμένου σε αυτή την εργασία  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  (στερεό 5) (σελ. 150)

**Σχήμα 5.2** Φάσμα IR του στερεού 5β (σελ. 150)

**Σχήμα 5.3.** Σύγκριση φασμάτων υπέρυθρου: **(A)** στερεό 6, **(B)** στερεό 6α (σελ. 151)

**Σχήμα 5.4** Φάσμα IR στερεού υπολείμματος από την παρασκευή του στερεού 6 (σελ. 152)

**Σχήμα 5.5** Σύγκριση φασμάτων υπέρυθρου των στερεών 6 και 6β (σελ. 153)

**Σχήμα 5.6** Κυκλική βολταμμετρία του  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  (ηλεκτρόδιο  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και ηλεκτρόδιο εργασίας C (καλομέλανα), φέρων ηλεκτρολύτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), σε  $\text{H}_2\text{O}$ : **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση (σελ. 156)

**Σχήμα 5.7** Δομή της υδροξυκινολίνης (8-hydroxyquinoline) (σελ. 158)

**Σχήμα 5.8** Φάσματα της υδροξυκινολίνης: **(A)** υπέρυθρο φάσμα, **(B)** φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  σε  $\text{DMSO-d}_6$ , **(Γ)** φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  σε  $\text{D}_2\text{O}$  (σελ. 159)

**Σχήμα 5.9** Φάσματα UV-Vis της υδροξυκινολίνης σε: **(A)**  $\text{DMSO}$  (ορατή περιοχή,  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), **(B)**  $\text{DMSO}$  (περιοχή UV,  $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), **(Γ)** σε  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0.01 \text{ M}$ ) (σελ. 161)

**Σχήμα 5.10** Σύγκριση φασμάτων UV-Vis της υδροξυκινολίνης σε  $\text{DMSO}$ : **(A)** φάσμα της υδροξυκινολίνης (κάτω,  $\text{C}_{\text{hq}}=6.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) και αντίστοιχο φάσμα με προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (αναλογία 1/2) (πάνω,  $\text{C}_{\text{hq}}=3.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), **(B)** άμεση λήψη μετά τη παρασκευή (κάτω) και λήψη μετά από 23 μέρες (πάνω) (σελ. 162)

**Σχήμα 5.11** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροξυκινολίνης σε  $\text{DMSO}$  (ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και  $\text{Pt}$ , ηλεκτρολύτης  $\text{but}_4\text{NPF}_6$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση (σελ. 164)

**Σχήμα 5.12** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροξυκινολίνης σε  $\text{H}_2\text{O}$  (ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και C, ηλεκτρολύτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση

**Σχήμα 5.13** **(A)** Προτεινόμενος μηχανισμός για την οξείδωση της υδροξυκινολίνης, **(B)** Προτεινόμενη διαδικασία κατά την αναγωγή της υδροξυκινολίνης (με ταυτόχρονο διμερισμό), **(Γ)** Οξεοβασική ισορροπία της υδροξυκινολίνης (1-3) και των παραγώγων της για διαδικασίες οξείδωσης ενός (4-6) και δύο (7-9) ηλεκτρονίων (σελ. 165)

**Σχήμα 5.14** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροξυκινολίνης σε H<sub>2</sub>O με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (αναλογία 1/1) (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και C, ηλεκτρολύτης Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση (σελ. 166)

**Σχήμα 5.15** Σύγκριση φασμάτων υπερύθρου: **(A)** στερεού 6, **(B)** υδροξυκινολίνης, **(Γ)** συμπλόκου (gu)<sub>3</sub>[Ta(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (στερεό 5) (σελ. 168)

**Σχήμα 5.16** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 6: **(A)** σε D<sub>2</sub>O, **(B)** σε DMSO-d<sub>6</sub> (σελ. 170)

**Σχήμα 5.17** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 6 σε DMSO-d<sub>6</sub>: **(A)** σε συνάρτηση με το χρόνο (0 (κίτρινο δ/μα), 1 (πράσινο δ/μα), 6 (πράσινο δ/μα), 12 (πράσινο δ/μα) μέρες), **(B)** λεπτομέρεια (5.5-9.5 ppm) για το φρέσκο διάλυμα και 1 μέρα μετά (σελ. 172)

**Σχήμα 5.18** Φάσματα ESR: **(A)** του στερεού 6, **(B)** του στερεού 6 σε DMSO (φρέσκο δ/μα – κίτρινο), **(Γ)** του στερεού 6 σε DMSO (1 μέρα μετά – πρασινοκίτρινο), **(Δ)** του στερεού 6 σε DMSO (1 μήνα μετά – πράσινο) (σελ. 173)

**Σχήμα 5.19** Θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα 1-3 (στο θεωρητικό επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) (σελ. 177)

**Σχήμα 5.20** Θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα 4-6 (στο θεωρητικό επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) (σελ. 178)

**Σχήμα 5.21** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO: **(A)** ορατή περιοχή (C<sub>Ta</sub>=3.6·10<sup>-3</sup> M), **(B)** υπ-vis περιοχή (C<sub>Ta</sub>=1.8·10<sup>-4</sup> M), **(Γ)** Σύγκριση φασμάτων UV-Vis της υδροξυκινολίνης (με προσθήκη σε αναλογία 1/2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και του στερεού 6 σε DMSO (σελ. 179)

**Σχήμα 5.22** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO, σε συνάρτηση με το χρόνο: **(A)** ορατή περιοχή 20 ώρες μετά την παρασκευή, **(B)** ορατή περιοχή 4 μέρες μετά την παρασκευή, **(Γ)** υπ-vis περιοχή 4 μέρες μετά την παρασκευή, **(Δ)** ορατή περιοχή 24 μέρες μετά την παρασκευή (σελ. 180)

**Σχήμα 5.23** Μηχανισμοί οξειδοαναγωγικής πορείας του στερεού 6 σε DMSO (σελ. 182)

**Σχήμα 5.24** Κυκλική βολταμετρία του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, ηλεκτρολύτης (Bu<sub>t</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>): **(A)** φρέσκο διάλυμα (ανοδική σάρωση), **(B)** 2 μέρες μετά τη παρασκευή του διαλύματος (καθοδική σάρωση) (σελ. 183)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**Σχήμα 6.1** **(A)** Τρόποι σύμπλεξης της ακετυλακετόνης (I: ανόργανη χηλική σύμπλεξη, II, III: οργανομεταλλική), **(B)** Προσεγγιστική σύγκριση των μεγεθών όγκου και γωνίας, που καταλαμβάνουν οι β-δικετόνες κατά τη χηλική σύμπλεξη τους (σελ. 185)

**Σχήμα 6.2** Τύποι συμπλόκων του Νιοβίου και του Τανταλίου με τις β-δικετόνες, που έχουν απομονωθεί (όπου M = Nb ή Ta, OR = OEt ή Obu<sup>t</sup>, R' = CH<sub>3</sub>- ή C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) (σελ. 186)

**Σχήμα 6.3** Υπέρυθρο φάσμα της ακετυλακετόνης (σελ. 188)

**Σχήμα 6.4** Ηλεκτρονικό φάσμα της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με  $\text{acacNa}$  (η αναλογία  $\text{Ta}/\text{acac}$  είναι 1:1,  $C_{\text{Ta}} = 10^{-2} \text{ M}$ , διαλύτης  $\text{MeOH}$ ) (σελ. 188)

**Σχήμα 6.5** Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του μίγματος της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με περίσσεια  $\text{acacNa}$  (σε  $\text{MeOH}$ ) (ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και  $\text{Pt}$ , ηλεκτρολύτης  $(\text{But})_4\text{NPF}_6$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση (σελ. 189)

**Σχήμα 6.6** Θεωρητικά μοντέλα της ακετυλακετόνης: **(A)**  $\text{acacH}$ , **(B)**  $\text{acac}^-$  (σελ. 198)

**Σχήμα 6.7** Ηλεκτρονικό φάσμα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$  σε μεθανόλη (η αναλογία  $\text{Ta}/\text{acac}$  είναι 1:1,  $C_{\text{Ta}} = 10^{-2} \text{ M}$ ) (σελ. 199)

**Σχήμα 6.8** Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του μίγματος της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με περίσσεια  $\text{acacNa}$  (σε  $\text{MeOH}$  με ηλεκτρολύτη  $\text{But}_4\text{NPF}_6$ , ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και  $\text{Pt}$ ) (σελ. 200)

**Σχήμα 6.9** HOMO και LUMO τροχιακά για δύο θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (σελ. 201)

**Σχήμα 6.10** **(A)** Ισορροπία μορφών της ακετυλακετόνης, **(B)** Συντονισμός της ακετυλακετόνης (σελ. 202)

**Σχήμα 6.11** Φάσματα NMR: **(A)**  $^1\text{H}$ -NMR της  $\text{acacH}$   $\text{dmsO-d}_6$ , **(B)**  $^1\text{H}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{dmsO-d}_6$ , **(Γ)**  $^1\text{H}$ -NMR της  $\text{acacH}$  σε  $\text{MeOD}$ , **(Δ)**  $^{13}\text{C}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{MeOD}$  (σελ. 203)

**Σχήμα 6.12** Φάσματα NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acac}^-$  σε  $\text{MeOD}$ : **(A)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR αμέσως μετά την ανάμιξη, **(B)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR μετά από 5 μέρες, **(Γ)** φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR μετά από 5 μέρες, **(Δ)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{MeOD}$ , **(E)** σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acac}^-$  σε  $\text{MeOD}$  (γαλάζιο) και του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{MeOD}$  (κόκκινο) (σελ. 204)

**Σχήμα 6.13** Δομές δύο θεωρητικά υπολογισμένων μοντέλων στο επίπεδο B3LYP/LANL2DZ (σελ. 207)

**Σχήμα 6.14** Υπέρυθρο φάσμα του στερεού 7 (πάνω) και του  $\text{acacNa}$  (κάτω) (σελ. 208)

**Σχήμα 6.15** **A)** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 7 σε  $\text{dmsO-d}_6$ , **B)** φρέσκο διάλυμα του στερεού 7 (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ) και σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, **Γ)** σύγκριση της ουδέτερης  $\text{acacH}$  με τα διαλύματα του στερεού 7 (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ), **Δ)** ESR του στερεού 7 στους  $4.2^0 \text{ K}$  (σελ. 210)

**Σχήμα 6.16** Φάσμα υπερύθρου του στερεού 8 (σελ. 211)

**Σχήμα 6.17** **A)** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 8 σε  $\text{dmsO-d}_6$ , **B)** σύγκριση των  $^1\text{H}$ -NMR φασμάτων της ελεύθερης  $\text{acacH}$  (κόκκινη γραμμή) και του στερεού 8 (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ), **Γ)** σύγκριση των  $^1\text{H}$ -NMR φασμάτων του στερεού 8 και του ελεύθερου  $\text{acac}^-$  (σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα) (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ) (σελ. 213)

**Σχήμα 6.18** **(A)** ηλεκτρονικό φάσμα σε  $\text{H}_2\text{O}$  (ορατή περιοχή), **(B)** ηλεκτρονικό φάσμα σε  $\text{H}_2\text{O}$  (υπεριώδης περιοχή) (σελ. 214)

**Σχήμα 6.19** ESR του στερεού 8 στους  $4.2^0 \text{ K}$  (σελ. 215)

**Σχήμα 6.20** Φάσματα του στερεού 1 με προσθήκη  $\text{acacH}$  (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ) (σελ. 216)

**Σχήμα 6.21** Φάσματα του στερεού 1 με σταδιακά αυξανόμενη ποσότητα acacH (σε dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>) (σελ. 217)

**Σχήμα 6.22 Α)** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο (από κάτω προς τα πάνω: φρέσκο διάλυμα, 3, 4, 6 και 18 μέρες μετά) **Β)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD, 18 μέρες μετά την αρχική ανάμιξη), **Γ)** Φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD) (σελ. 218)

**Σχήμα 6.23** Ηλεκτρονικά φάσματα διαλύματος του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOH): **(Α)** ορατή περιοχή, **(Β)** υπεριώδης περιοχή (σελ. 223)

**Σχήμα 6.24 (Α)** Φάσμα UV-Vis του στερεού 9 σε MeOH, **(Β)** φάσμα UV-Vis του στερεού 9 σε MeOH (αραίωση 1/40) (σελ. 223)

**Σχήμα 6.25** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 4 με προσθήκη acacNa (σε MeOH): **(Α)** ορατή περιοχή, **(Β)** υπεριώδης περιοχή (σελ. 223)

**Σχήμα 6.26** Κυκλικά βολταμετρήματα του μίγματος στερεό 1/acacNa, (σε ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, με ηλεκτρολύτη but<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) σε MeOH: **(Α)** 6 μέρες μετά την ανάμιξη (οξειδωση πρώτα), **(Β)** 6 μέρες μετά την ανάμιξη (αναγωγή πρώτα), **(Γ)** 14 μέρες μετά την ανάμιξη (ανοδική σάρωση), **(Δ)** 14 μέρες μετά την ανάμιξη (καθοδική σάρωση) (σελ. 224)

**Σχήμα 6.27 (Α)** Φάσμα υπέρυθρου του στερεού 9, **(Β)** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 9 (σελ. 225)

**Σχήμα 6.28** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 9: **(Α)** σε DMSO-d<sub>6</sub>, **(Β)** D<sub>2</sub>O, **Γ)** σύγκριση των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 9 σε DMSO-d<sub>6</sub> και D<sub>2</sub>O (σελ. 228)

**Σχήμα 6.29** Κυκλικό βολταμμογράφημα του στερεού 9 (σε dms<sub>o</sub>, ηλεκτρόδιο Pt φέρων ηλεκτρολύτης But<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, καθοδική σάρωση) (σελ. 229)

**Σχήμα 6.30** Κυκλικό βολταμμογράφημα του στερεού 9 (σε H<sub>2</sub>O, ηλεκτρόδιο εργασίας C, φέρων ηλεκτρολύτης Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ανοδική σάρωση) (σελ. 230)

**Σχήμα 6.31** Υπέρυθρο φάσμα του στερεού 9β (σελ. 231)

**Σχήμα 6.32** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 9β: **(Α)** σε dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, **(Β)** σε D<sub>2</sub>O (σελ. 233)

**Σχήμα 6.33** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος στερεό 4/acacNa (σε MeOD): **(Α)** 1 μέρα μετά την ανάμιξη, **(Β)** 4 μέρες μετά την ανάμιξη, **(Γ)** 7 μέρες μετά την ανάμιξη (σελ. 235)

**Σχήμα 6.34** Υπέρυθρα φάσματα των: **(Α)** στερεό 10, **(Β)** στερεό 10β, **(Γ)** στερεό 4 (σελ. 237)

**Σχήμα 6.35** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα για τα στερεά 7, 8, 9, 9β, 10 και 10β (σελ. 243)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

**Σχήμα 7.1 Α)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub> με άμεση λήψη μετά την ανάμιξη (κάτω) μετα από παραμονή 20 ωρών (πάνω) (C<sub>Ta</sub>: 0.133M), **Β)** Φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του φρέσκου διαλύματος της ανάμιξης TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub> (C<sub>Ta</sub> = 0.08

M), **(Γ)** Διάγραμμα μεταβολής της ταινίας στα 14ppm, ως προς τη θέση, και την ένταση της, σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του Ta (σε πρόσφατα παρασκευασμένα διαλύματα) (σελ. 250)

**Σχήμα 7.2** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) (σελ. 254)

**Σχήμα 7.3** Δομή και HOMO κατανομή του θεωρητικά υπολογισμένου μοντέλου **2** (σε B3LYP/LANL2DZ επίπεδο θεωρίας) (σελ. 255)

**Σχήμα 7.4** Σήμα κυκλικής βολταμετρίας του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO με φέροντα ηλεκτρολύτη το TBA-PF<sub>6</sub> και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (σελ. 257)

**Σχήμα 7.5 (Α)** Φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού **11**, **(Β)** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού **11** (σελ. 258)

**Σχήμα 7.6** Θεωρητικά μοντέλα σχεδιασμένα με βάση πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (TGA) (σελ. 260)

**Σχήμα 7.7 (Α)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του διαλύματος TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, πριν (μπλε) και μετά την απαέρωση με Ar (κόκκινη γραμμή), **(Β)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, αμέσως μετά την απαέρωση (γαλάζιο) και 5 ημέρες μετά (κόκκινο) (σελ. 261)

**Σχήμα 7.8 (Α)** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, 3 μέρες (κόκκινη γραμμή) και 20 μέρες (μπλε) μετά την απαέρωση, **(Β)** Διάγραμμα σχετικών μεταβολών των εντάσεων ταινιών στα 2.04 ppm και στα 6-7 ppm σε σχέση με τη ταινία του DMSO (ο οριζόντιος άξονας με τιμές 1-8 αντιστοιχεί σε 1,3,9,14,20,23,27 και 31 μέρες από την αρχική παρασκευή) (σελ. 262)

**Σχήμα 7.9 (Α)** Φάσμα <sup>13</sup>C-NMR του μίγματος της αντίδρασης του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub> μετά από 20 μέρες (C<sub>Ta</sub> = 0.08 M), **(Β)** Φάσμα HSQC μετά από αντίδραση για 30 μέρες του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub> (σελ. 264)

**Σχήμα 7.10** Φάσμα DOSY-NMR του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/DMSO (C<sub>Ta</sub>=0.199 M) (σελ. 266)

**Σχήμα 7.11** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος TaCl<sub>5</sub>:DMSO σε αναλογία 1:1, σε CD<sub>3</sub>CN, με άμεση λήψη μετά τη παρασκευή (κάτω) και μετά από παραμονή για 3 μέρες (πάνω): **(Α)** περιοχή 16-6 ppm, **(Β)** περιοχή 6-4 ppm, **(Γ)** περιοχή 4-0 ppm (σελ. 268)

**Σχήμα 7.12** Σύγκριση των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/DMSO: επίδραση της υγρασίας (κόκκινη γραμμή), επίδραση του CD<sub>3</sub>CN (μπλε γραμμή) (σελ. 270)

**Σχήμα 7.13** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του μίγματος Ta/DMSO σε CD<sub>3</sub>CN σε αναλογίες: 1/1, 1/2 και 1/3, (C<sub>Ta</sub>:0.279 M) (σελ. 271)

**Σχήμα 7.14** Φάσμα <sup>13</sup>C- NMR σε μοριακή αναλογία Ta:dmsο 1/1 και 1/3 (C<sub>Ta</sub>:0.279 M) (σελ. 272)

**Σχήμα 7.15** Φάσμα HSQC για το μίγμα Ta/dmsο (αναλογίας 3/1) σε CD<sub>3</sub>CN (C<sub>Ta</sub>: 0.308 M) (σελ. 273)

**Σχήμα 7.16** Φάσματα 2D-COSY για τις μοριακές αναλογίες Ta/dmsο 1/1: **(Α)** σε CD<sub>3</sub>CN (C<sub>Ta</sub>: 0.279 M), **(Β)** Φάσμα HETERO-COSY μετά από αντίδραση για 20 μέρες του μίγματος TaCl<sub>5</sub>/DMSO (1/1) σε CD<sub>3</sub>CN (σελ. 274)

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

**Πίνακας 1.1** Ατομικές ιδιότητες του Τανταλίου (σελ. 4)

**Πίνακας 1.2** Παραγωγή Τανταλίου και ποσόστωση αυτής ανά τον κόσμο για το 2008 (σελ. 6)

**Πίνακας 1.3** Εφαρμογές του Τανταλίου σε σχέση με την πρωτογενή ένωση και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της εφαρμογής (σελ. 8)

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

**Πίνακας 2.1** Θερμοδυναμικά δεδομένα για τις μορφές του Τανταλίου στους 298<sup>0</sup> C (σελ. 11)

**Πίνακας 2.2** Οξειδία των μετάλλων της ομάδας V<sub>B</sub> (σελ. 11)

**Πίνακας 2.3** Οξειδωτικές Καταστάσεις και Στερεοχημεία των Ενώσεων του Τανταλίου και του Νιοβίου (σελ. 13)

**Πίνακας 2.4** Τετραπρόξο σύμπλοκα του Τανταλίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (σελ. 46)

**Πίνακας 2.5** Εξάρτηση από το pH της ανταλλαγής φθόρο-υποκαταστατών από περόξο-ομάδες σε σύμπλοκα του Τανταλίου (σελ. 49)

**Πίνακας 2.6** Μη αλογονούχα, ετεροληπτικά, περόξο σύμπλοκα του Τανταλίου (σελ. 55)

**Πίνακας 2.7** Σύμπλοκα του Ta(IV) που παρασκευάζονται από TaX<sub>4</sub> (X = Cl, Br ή I) (σελ. 69)

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

**Πίνακας 3.1** Πειραματικές τιμές του 2,3DHBA και των ιονισμένων μορφών του σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO (σελ. 76)

**Πίνακας 3.2** Πειραματικές τιμές ταινιών των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR του 2,3DHBA-H<sub>3</sub> σε κάποιους διαλύτες (σελ. 76)

**Πίνακας 3.3** Πειραματικές τιμές ταινιών των φασμάτων <sup>13</sup>C-NMR του 2,3DHBA-H<sub>3</sub> και της ιονισμένης μορφής [2,3DHBA]<sup>-3</sup> σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO (σελ. 76)

**Πίνακας 3.4:** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/TZVP) των τιμών NMR του 2,3DHBA και των ιονισμένων μορφών του (ως προς το TMS) (σελ. 77)

**Πίνακας 3.5** Πειραματικές ταινίες  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) του μίγματος  $\text{TaCl}_5$ -2,3DHBA (σε μοριακή αναλογία 1:1) σε διάλυμα MeOD (0.2 M,  $\text{TaCl}_5$ ) (σελ.77)

**Πίνακας 3.6** Ταινίες των φασμάτων  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ - NMR του στερεού 1 σε  $^2\text{H}_6$ -dmsO (σελ. 82)

**Πίνακας 3.7** Τιμές g για το στερεό 1: (A) σε στερεά κατάσταση, (B) σε dmsO (σελ. 88)

**Πίνακας 3.8** Απόδοση των ταινιών IR του υπολείμματος μετά από θερμική κατεργασία του στερεού 1, στους 900  $^{\circ}\text{C}$  (σελ. 92)

**Πίνακας 3.9** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 1 (σε dmsO) (σελ. 99)

**Πίνακας 3.10** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών των θεωρητικών μοντέλων 1-5 (σελ. 104)

**Πίνακας 3.11** Θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις δεσμών C-C (με τη θεωρητική βάση B3LYP/TZVP) (σελ. 105)

**Πίνακας 3.12** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των συχνοτήτων IR για τα μοντέλα 1-5 (σελ. 105)

**Πίνακας 3.13** Ταινίες των φασμάτων  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR του στερεού 2 σε  $^2\text{H}_6$ -dmsO (σελ. 111)

**Πίνακας 3.14** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 2 (σε MeOH) (σελ. 113)

**Πίνακας 3.15** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 2 (σε dmsO) (σελ. 114)

**Πίνακας 3.16** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών του θεωρητικού μοντέλου για το στερεό 2 (σελ. 116)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**Πίνακας 4.1** Ταινίες των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) για την αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  (0.096 M) με το 3,4-DHBA σε MeOD (σελ. 120)

**Πίνακας 4.2** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) των μορφών του 3,4DHBA (σελ. 121)

**Πίνακας 4.3** Συγκριτικός πίνακας των ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) του 3,4 DHBA, του μίγματος του με  $\text{TaCl}_5$  και των θεωρητικά υπολογισμένων μορφών του (σελ. 121)

**Πίνακας 4.4** Απόδοση ταινιών (σε ppm) των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{H}_2\text{O}/3,4\text{dhba}$  (σε MeOD) (σελ. 130)

**Πίνακας 4.5** Απόδοση ταινιών (σε ppm) των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{H}_2\text{O}/3,4\text{dhba}$  (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 132)

**Πίνακας 4.6** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών των θεωρητικών μοντέλων 1 και 2 (σελ. 135)

**Πίνακας 4.7** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) (σελ. 144)

**Πίνακας 4.8** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{MeOD}$ ) (σελ. 147)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

**Πίνακας 5.1** Πειραματικές και βιβλιογραφικά αναμενόμενες ταινίες ( $\text{cm}^{-1}$ ) υπερύθρου για το σύμπλοκο  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  (σελ. 154)

**Πίνακας 5.2** Σύγκριση των πειραματικών, βιβλιογραφικά αναμενόμενων και DFT θεωρητικά υπολογισμένων (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) ταινιών ( $\text{cm}^{-1}$ ) υπερύθρου για την υδροξυκινολίνη (σελ. 160)

**Πίνακας 5.3** Σύγκριση των πειραματικών, βιβλιογραφικά αναμενόμενων και DFT θεωρητικά (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) υπολογισμένων ταινιών (ppm) των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  της υδροξυκινολίνης (σελ. 160)

**Πίνακας 5.4** Ταινίες IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) για την υδροξυκινολίνη και το στερεό 6 (σελ. 168)

**Πίνακας 5.5** Σύγκριση των ταινιών (ppm) των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  της υδροξυκινολίνης και του στερεού (σε  $\text{DMSO-d}_6$ ) (σελ. 171)

**Πίνακας 5.6** Σύγκριση των ταινιών (ppm) των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  της υδροξυκινολίνης και του στερεού (σε  $\text{DMSO-d}_6$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο (σελ. 172)

**Πίνακας 5.7** Θεωρητικά υπολογισμένες (B3LYP/LANL2DZ) αποστάσεις δεσμών και ενέργειες για τα αντιπροσωπευτικά στερεά 2, 3 και 6 (σελ. 178)

**Πίνακας 5.7** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 1 (σε  $\text{dmsO}$ ), 2 μέρες μετά από τη παρασκευή του διαλύματος (σελ. 184)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**Πίνακας 6.1** Σύγκριση των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογισμένων (στο επίπεδο B3LYP/LANL2DZ) ταινιών ( $\text{cm}^{-1}$ ) υπερύθρου για  $\text{acacH}$  και το  $\text{acac}^-$  (σελ. 197)

**Πίνακας 6.2** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  (ppm) της  $\text{acac}$  και της  $\text{acac}^-$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  και  $\text{MeOD}$  (σελ. 202)

**Πίνακας 6.3** Ταινίες  $^1\text{H-}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$  (ppm), για το σύμπλοκο  $^{216}[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$  και το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$  (σελ. 205)

**Πίνακας 6.4** Θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις δεσμών και ενέργειες για τα μοντέλα 1 και 2 (σελ. 208)

**Πίνακας 6.5** Ταινίες φάσματος υπερύθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ), για το σύμπλοκο  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$ , το στερεό **7** και τα DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (σελ. 209)

**Πίνακας 6.6** Ταινίες υπερύθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ) του στερεού **8** και των συμπλόκων  $\text{M}(\text{acac})_2\text{X}_2$  και  $\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})$  (σελ. 212)

**Πίνακας 6.7** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό **8** (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ) (σελ. 214)

**Πίνακας 6.8** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό **1** (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ), με προσθήκη  $\text{acacH}$  (σελ. 217)

**Πίνακας 6.9** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το μίγμα στερεό **1**/ $\text{acacNa}$  (σε  $\text{MeOD}$ ) (σελ. 220)

**Πίνακας 6.10** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό **9** (σε  $\text{dmsO-d}_6$  και  $\text{D}_2\text{O}$ ) (σελ. 227)

**Πίνακας 6.11** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού **9** (σε Volt) (σελ. 229)

**Πίνακας 6.12** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό **9β** (σε  $\text{dmsO-d}_6$  και  $\text{D}_2\text{O}$ ) (σελ. 232)

**Πίνακας 6.13** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το μίγμα στερεό **4**/ $\text{acacNa}$  (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ) (σελ. 236)

**Πίνακας 6.14** Ταινίες φάσματος υπερύθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ) για τα στερεά **10** και **10β** (σελ. 238)

**Πίνακας 6.15** Ενεργειακά και δομικά χαρακτηριστικά (σε Å) των θεωρητικών μοντέλων για τα στερεά **7**, **8**, **9**, **9β**, **10** και **10β** (σελ. 242)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

**Πίνακας 7.1** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  (σε ppm) του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  (σελ. 251)

**Πίνακα 7.2** Θεωρητικά υπολογισμένες (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) αποστάσεις δεσμών για τα μοντέλα **1-5** (σελ. 255)

**Πίνακας 7.3** Θεωρητικά υπολογισμένες ταινίες υπερύθρου (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) για τα μοντέλα **7-9** (σελ. 260)

**Πίνακας 7.4** Φασματοσκοπικά δεδομένα NMR του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  και σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  μετά από 17 μέρες από την αρχική ανάμιξη (σελ. 265)

### Πίνακας συχνά εμφανιζόμενων συντμήσεων

| Σύντμηση | Βιβλιογραφική ονομασία             | Ελληνική απόδοση                |
|----------|------------------------------------|---------------------------------|
| UV-Vis   | Ultraviolet – Visible spectroscopy | Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού |
| IR       | Infrared spectroscopy              | Υπέρυθρη φασματοσκοπία          |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance         | Φασματοσκοπία πυρηνικού         |

|                   |                                   |                                                         |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                   |                                   | μαγνητικού συντονισμού                                  |
| DOSY              | Diffusion Ordered Spectroscopy    | Φασματοσκοπία NMR συνδυασμένη με το συντελεστή διάχυσης |
| TGA               | Thermogravimetric Analysis        | Θερμοσταθμική Ανάλυση                                   |
| ESR / EPR         | Electron Spin Resonance           | Φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin         |
| DFT               | Density Functional Theory         | -                                                       |
| 2,3DHBA / 3,4DHBA | 2,3-, 3,4- dihydroxy benzoic acid | 2,3-, 3,4- διϋδροξυ- βενζοϊκό οξύ                       |
| acacH             | acetylacetone                     | ακετυλακετόνη                                           |
| 8-hq              | 8-hydroxyquinoline                | 8-υδροξυκινολίνη                                        |

## A. Θεωρητικό Μέρος

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Το Ταντάλιο

#### 1.1 Ιστορία

Το Ταντάλιο ανακαλύφθηκε το 1802 από το σουηδό A. G. Ekeberg<sup>1,2</sup> σε ένα ορυκτό της Φινλανδίας και της Σουηδίας. Το νέο αυτό στοιχείο έμοιαζε με το κολόμπιο (το οποίο αργότερα ονομάστηκε Νιόβιο<sup>2</sup>) και παρουσίαζε μεγάλη αντίσταση σε κάθε προσβολή από οξέα. Το Ταντάλιο στα ορυκτά του βρίσκεται σχεδόν πάντα μαζί με το Νιόβιο (Nb) και η ομοιότητα των ιδιοτήτων των δύο στοιχείων οδήγησε στην υπόθεση ότι πρόκειται για το ίδιο στοιχείο. Το 1809 ο άγγλος χημικός W. H. Wollaston συνέκρινε τα δύο οξειδία (κολομπίου και τανταλίου) που προέρχονταν από το ορυκτό κολομπίτη και συμπέρανε ότι πρόκειται για το ίδιο στοιχείο, παρά τη μικρή διαφορά στις τιμές των πυκνοτήτων τους<sup>4</sup>. Αργότερα ο F. Wohler επιβεβαίωσε τα ίδια λανθασμένα αποτελέσματα. Τα στοιχεία συγχέονταν μέχρι το 1844 όταν ο Γερμανός H. Rose το διαχώρισε φτιάχνοντας μεταλλικό Ταντάλιο από αναγωγή του  $\text{Na}_2\text{TaF}_7$  με μεταλλικό νάτριο. Η επίσημη ταυτοποίηση για τη διαφορετικότητα των δύο μετάλλων δημοσιεύτηκε μόλις το 1864 από τους C. W. Blomstrand και H. E. Sainte-Claire Deville, καθώς επίσης και από τον L. J. Troost που το 1865 προσδιόρισε τους εμπειρικούς τύπους μερικών ενώσεων τους. Ακόμα σαφέστερη πιστοποίηση ήρθε αργότερα μέσα στην ίδια χρονιά όταν ο J. C. G. De Marignac απομόνωσε μεταλλικό Ταντάλιο, με αναγωγή του χλωριδίου, παρουσία υδρογόνου, σε υψηλή θερμοκρασία<sup>4</sup>. Οι ερευνητές για πολλά χρόνια απομόνωναν ακάθαρμο στερεό, ενώ σχετικά καθαρό μέταλλο πήρε για πρώτη φορά ο W. von Bolton το 1903 με αναγωγή, αλλά από καθαρότερη αρχική ύλη<sup>1,4</sup>.

Εξαιτίας της χαρακτηριστικής του δυσκολίας ως προς το διαχωρισμό του πήρε και το όνομα του από την Ελληνική Μυθολογία<sup>2,3</sup> (σύμφωνα με το μύθο ο βασιλιάς της Φρυγίας Τάνταλος καταδικάστηκε από το Δία στο αιώνιο μαρτύριο της πείνας και της δίψας, όμοια και το χημικό στοιχείο όπου το όνομα του αντιπροσωπεύει την δυσκολία στην απομόνωση και τον καθαρισμό του). Όταν μάλιστα επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός του από το τότε γνωστό στοιχείο Κολόμπιο, το τελευταίο μετονομάστηκε σε Νιόβιο (Nb) από το όνομα

της Νιόβης, κόρης του Ταντάλου (μυθολογικά η Νιόβη είχε παρόμοια τραγική μοίρα με τον πατέρα της όταν είδε τα δεκατέσσερα παιδιά της σκοτωμένα από τον Απόλλωνα και την Άρτεμη κι από τη φρίκη της απολιθώθηκε).

## 1.2 Φυσικές Ιδιότητες

Το Ταντάλιο είναι σκοτεινού γκρι χρώματος, όλκιμο, ελατό, εύκολα επεξεργάσιμο στη μεταλλική του μορφή, ενώ είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού<sup>4,5,6</sup>. Η ιδιότητα που το χαρακτηρίζει είναι η εκπληκτική ανθεκτικότητα στη διάβρωση από την επίδραση των οξέων σε σημείο που να παραμένει αδρανές σε διάλυμα 'βασιλικού' νερού μέχρι και στους 150 °C. Διαλύεται σε υδροφθορικό οξύ (HF), όξινα διαλύματα που περιέχουν ιόντα φθορίου και τριοξείδιο του θείου, καθώς επίσης και με πυκνό διάλυμα KOH<sup>4</sup>. Εμφανίζει εξαιρετικά υψηλό Σημείο Τήξης στους 3017 °C (σημείο ζέσεως 5458 °C), που αποτελεί την υψηλότερη τιμή σημείου τήξης μετά τα μέταλλα Βολφράμιο (W) και Ρήνιο (Rh), και τον Άνθρακα (C)<sup>4,5</sup>.

Παράλληλα εμφανίζεται σε δύο κρυσταλλικές μορφές, την α (alpha) και τη β (beta). Η α-δομή είναι σχετικά μαλακή, όλκιμη και έχει κυβική δομή, ενώ η β-δομή είναι σκληρή και εύθραστη, με τετραγωνική κρυσταλλική συμμετρία. Η β-δομή είναι μετασταθής και μετατρέπεται στην αντίστοιχη α-δομή με θέρμανση στους 750-770 °C<sup>4,6</sup>. Το Ταντάλιο κρυσταλλώνεται σχεδόν εξολοκλήρου με την α-δομή, ενώ η β-δομή σχηματίζεται με χημική ή ηλεκτροχημική εναπόθεση από τα άλατα του μετάλλου κατά την παρασκευή λεπτά films (thin films)<sup>4</sup>.

## 1.3 Χημικές Ιδιότητες

Το Ταντάλιο ((Ta), A.B.=180.9479, Z=73) ανήκει στη τρίτη σειρά των στοιχείων μεταπτώσεως και είναι το δεύτερο στοιχείο (με πρώτο το Άφνιο (Hf)) μετά τις λανθανίδες και τη λανθανιδική συστολή<sup>1</sup>. Σχηματίζει συνήθως ενώσεις με αριθμό οξείδωσης +5, αλλά μπορεί να απαντηθεί και σε ενώσεις με τιμές από 0 έως +4 και πολύ σπάνια με την τιμή -1.

Το μέταλλο σχηματίζει τα οξείδια Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (+5) και TaO<sub>2</sub> (+4), από τα οποία το πρώτο, που είναι και το σταθερότερο, αποτελεί πρώτη ύλη για

αρκετές ενώσεις του. Η παρασκευή αυτών των ενώσεων πραγματοποιείται είτε με διάλυση του πεντοξειδίου του τανταλίου σε αλκαλικά διαλύματα, είτε μέσω τήξης του ίδιου οξειδίου παρουσία άλλων μεταλλικών οξειδίων. Με αυτές τις διαδικασίες παρασκευάζονται ενώσεις όπως το τανταλικό λίθιο ( $\text{LiTaO}_3$ ) και το τανταλικό λανθάνιο ( $\text{LaTaO}_4$ ). Χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι ότι ενώ κατά τη διάλυση του τανταλικού λανθανιδίου λαμβάνεται το τετραεδρικό ανιόν  $\text{TaO}_4^{3-}$ , το τανταλικό λίθιο δεν δίνει το αναμενόμενο ανιόν  $\text{TaO}_3^-$ , αλλά αντί αυτού σχηματίζει το οκταεδρικό  $\text{TaO}_6^{7-}$  από το οποίο οδηγείται κανείς σε τρισδιάστατες δομές (perovskite frameworks)<sup>4</sup>.

Επίσης γνωστές είναι και οι ενώσεις του μετάλλου με αλογονίδια, στις οποίες εμφανίζεται με αριθμό οξειδωσης +5, +4, +3 με τη μορφή  $\text{TaX}_5$ ,  $\text{TaX}_4$ ,  $\text{TaX}_3$ , ενώ έχουν απομονωθεί και πολυπυρηνικά σύμπλοκα του μετάλλου με χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες<sup>7,8</sup>. Τα φθορίδια του τανταλίου χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του από το Νιόβιο<sup>9</sup>, ενώ το πενταχλωριούχο ταντάλιο υδρολύεται σε υδατικά διαλύματα και μπορεί να αντιδράσει με επιπρόσθετη ποσότητα μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου σχηματίζεται το έντονα υγροσκοπικό, μαύρου χρώματος τετραχλώρο Ταντάλιο ( $\text{TaCl}_4$ ). Οι τριαλογονούχες ενώσεις του μετάλλου παρασκευάζονται με αναγωγή των πεντααλογονιδίων, παρουσία υδρογόνου, ενώ οι διαλογονούχες ενώσεις αυτού δεν υπάρχουν. Μόλις πρόσφατα, το 2008, αναφέρθηκε<sup>10</sup> ο σχηματισμός ενώσεων του μετάλλου με οξειδωτική κατάσταση της τάξης του -1.

Όπως συμβαίνει και με άλλα μέταλλα, που εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στη θέρμανση, έτσι και εδώ, οι πιο γνωστές όσον αφορά στη σκληρότητα ενώσεις είναι τα εξαιρετικά σταθερά νιτρίδια και τα καρβίδια. Το καρβίδιο του τανταλίου ( $\text{TaC}$ ) αποτελεί ένα πολύ σκληρό και ανθεκτικό κεραμικό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή κοπτικών εργαλείων, ενώ από το αντίστοιχο νιτρίδιο του τανταλίου παρασκευάζονται thin films για την επίστρωση συσκευών της μικροηλεκτρονικής<sup>11</sup>. Μια ομάδα χημικών στο ερευνητικό κέντρο 'Los Alamos National Laboratory' των Η.Π.Α. έχει αναπτύξει την παρασκευή ενός συνθετικού υλικού από καρβίδιο του τανταλίου και γραφίτη, το οποίο συγκαταλέγεται μεταξύ των σκληρότερων υλικών που έχουν κατασκευαστεί ποτέ σε εργαστήριο, ενώ ερευνητές από την Κορέα

έχουν παρασκευάσει ένα άμορφο κράμα Ta-W-Cu, που είναι πιο ελαστικό και δύο με τρεις φορές πιο ανθεκτικό από τα κοινά κράματα ατσαλιού<sup>4</sup>.

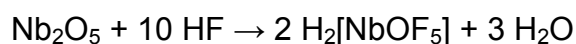
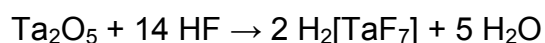
Υπάρχουν επίσης δύο απομονωμένες ενώσεις του Τανταλίου με το αργίλιο (Al), οι Ta<sub>3</sub>Al και TaAl<sub>3</sub>, οι οποίες έχουν προταθεί προς χρήση ως επίστρωση σε καθρέπτες υπέρυθρης ακτινοβολίας<sup>12</sup>.

**Πίνακας 1.1** Ατομικές Ιδιότητες του Τανταλίου<sup>18,27</sup>

|                                       |                                                      |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Ηλεκτρονική Απεικόνιση                | [Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> |
| Αριθμός Ισοτόπων                      | 47 (2 φυσικά)                                        |
| Ενέργεια α' Ιονισμού (kJ/mol)         | 680                                                  |
| Ενέργεια β' Ιονισμού (kJ/mol)         | 1440                                                 |
| Ενέργεια γ' Ιονισμού (kJ/mol)         | 2250                                                 |
| Ηλεκτραρνητικότητα                    | 31.1                                                 |
| Πολωσιμότητα (Å <sup>3</sup> )        | 13.1                                                 |
| Ατομικός Όγκος (cm <sup>3</sup> /mol) | 10.9                                                 |
| Ατομική Ακτίνα (pm)                   | 146                                                  |
| Ιονική Ακτίνα <sup>3+</sup> (pm)      | 86                                                   |
| Κύρια Οξειδωτική Βαθμίδα              | +5                                                   |
| Εναλλακτικές Οξειδωτικές Βαθμίδες     | -2, -1, +2, +3, +4                                   |

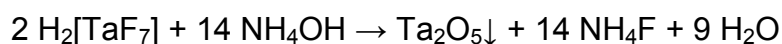
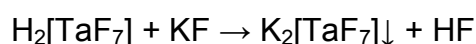
## 1.4 Παραγωγή Τανταλίου

Υπάρχουν αρκετά βήματα που ακολουθούνται κατά την απομόνωσή του. Καταρχήν το ορυκτό συλλέγεται και θρυμματίζεται. Στη συνέχεια ακολουθεί ο χημικός διαχωρισμός, όπου το ορυκτό διαλύεται σε μίγμα υδροφθορικού (HF) και θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) σε θερμοκρασία πάνω από 90 °C, οπότε σχηματίζονται οι φθοριούχες ενώσεις του Τανταλίου και του Νιοβίου και διαχωρίζονται από τις προσμίξεις:



Ο πρωτοβάθμιος βιομηχανικός διαχωρισμός, που αναπτύχθηκε από τον Marignac, βασίστηκε στη διαφορετική διαλυτότητα στο νερό των συμπλόκων

ενώσεων  $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$  και  $K_2[TaF_7]$  που σχηματίζονται. Οι πιο σύγχρονες μέθοδοι χρησιμοποιούν διαδικασίες διαχωρισμού μέσω εκχύλισης των φθοριούχων συμπλόκων από το υδατικό διάλυμα με οργανικούς διαλύτες, όπως το κυκλοεξάνιο<sup>9</sup>. Έτσι, τα σύμπλοκα διαχωρίζονται μέσω της εκχύλισης και καταβυθίζονται, είτε με προσθήκη φθοριούχου καλίου προς σχηματισμό του μετά καλίου φθοριούχου συμπλόκου άλατος, είτε με αμμωνία προς σχηματισμό του πεντοξειδίου<sup>7</sup>:



Το άλας του φθοριούχου τανταλίου με κάλιο που προκύπτει, κατεργάζεται με τήγμα νατρίου, οπότε παράγεται ποσοτικά σκόνη τανταλίου.

### 1.5 Ανεύρεση-Εξόρυξη

Η ποσότητα του Τανταλίου υπολογίζεται ότι σε αναλογία κατά βάρος ως προς το φλοιό της Γης είναι της τάξης των 1-2 ppm<sup>8,13</sup>. Παρότι υπάρχουν πάρα πολλά είδη ορυκτών με περιεκτικότητα σε Ταντάλιο (περίπου 70 είναι γνωστά), μόνο μερικά από αυτά χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα από τη βιομηχανία ως πρωτογενή υλικά. Σημαντικότερο παράδειγμα μεταξύ αυτών αποτελεί ο τανταλίτης  $((Fe, Mn)Ta_2O_6)$ , που έχει παρόμοια δομή με το εξίσου σημαντικό ορυκτό κολουμπίτη  $((Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6)$ . Ουσιαστικά πρόκειται για το ίδιο ορυκτό, του οποίου η ονομασία αλλάζει ανάλογα με την ποσότητα Τανταλίου σε αυτό<sup>4</sup>. Γενικά τα ορυκτά που περιέχουν Ταντάλιο σε μεγαλύτερο ποσοστό από Νιόβιο είναι<sup>1,5,6</sup>:

- Τανταλίτης (tantalite):  $(Fe, Mn)Ta_2O_6$
- Μικρολίτης (microlyte) (κιτρινοκάστανο):  $Na_2(O, OH, F)Ta_2O_6$
- Νεοτανταλίτης (neotantalite):  $Na_2(O, OH, F)Ta_2O_6$
- Σιμψωνίτης (simpsonite) (λευκό):  $Al_2Ta_2O_8$
- Αλβαρολίτης (alvarolite) (καφεκόκκινο):  $MnTa_2O_6$
- Ταπιολίτης (tapiolite):  $FeTa_2O_6$

- Αντιμονιοτανταλίτης (stibiotantalite):  $\text{SbTaO}_4$  – ( $\text{BiTaO}_4$ )
- Φορμανίτης (formanite) (κιτρινοκάστανο):  $\text{YTaO}_4$  (περιέχει και οξείδιο του Ουρανίου)
- Υτριοτανταλίτης (ytriotantalite) (μαύρο):  $\text{Y}_4[\text{Ta}_2\text{O}_7]_3$  (περιέχει Ουράνιο)
- Τζαλμαϊτης (djalmaite) (καφέ ή κιτρινοπράσινο): μείγμα οξειδίων του Ta και του U

Η Αυστραλία παράγει το μεγαλύτερο ποσοστό του ορυκτού τανταλίτη παγκοσμίως, σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα στοιχεία<sup>4</sup>, ενώ η γενικά μέγιστη ποσότητα του μετάλλου ετησίως παράγεται στη Νότια Αμερική και συγκεκριμένα στη Βραζιλία<sup>14</sup>. Άλλες χώρες με μεγάλη εξορυκτική δύναμη σε ορυκτά του Τανταλίου είναι ο Καναδάς, η Κίνα και η Αιθιοπία.

**Πίνακας 1.2** Παραγωγή Τανταλίου και ποσόστωση αυτής ανά τον κόσμο για το 2008<sup>14</sup>

| Πηγή                         | Παραγωγή (Mlb) | Ποσόστωση<br>(επί της παγκόσμιας<br>παραγωγής) |
|------------------------------|----------------|------------------------------------------------|
| Νότια Αμερική                | 285            | 40%                                            |
| Αυστραλία                    | 145            | 21%                                            |
| Κίνα και Νοτιοανατολική Ασία | 73             | 10%                                            |
| Ρωσία και Μέση Ανατολή       | 69             | 10%                                            |
| Κεντρική Αφρική              | 63             | 9%                                             |
| Υπόλοιπη Αφρική              | 47             | 7%                                             |
| Βόρεια Αμερική               | 12             | 2%                                             |
| Ευρώπη                       | 5              | 1%                                             |
| <b>Παγκόσμια Παραγωγή</b>    | <b>698</b>     |                                                |

Ο νεολογισμός COLTAN, είναι μια λέξη που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα ορυκτά του Τανταλίου και του Νιοβίου (από τα αρχικά COLumbium-TANTalium). Σύμφωνα με αναφορές του Ινστιτούτου Γεωλογικής Επιθεώρησης των Ηνωμένων Πολιτειών στη περιοχή της Κεντρικής Αφρικής εξορύσσεται ποσότητα Τανταλίου που μετά βίας πλησιάζει το 1% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ το 2000 και το 2008 έφτασε μέχρι και το 10%. Παρά το σχετικά μικρό ποσοστό εξόρυξης, τα τελευταία χρόνια στην περιοχή Μπασίν του Κονγκό μαίνεται ένας εμφύλιος πόλεμος για τη διαχείριση των ορυχείων, που εγείρει ηθικά ερωτήματα για την υπευθυνότητα των εταιριών, την καταστρατήγηση των ανθρωπίνων δικαιωμάτων και τον κίνδυνο που ενέχει μια ένοπλη μάχη σε σχέση με τη διατάραξη της πανίδας στην περιοχή<sup>15</sup>. Σύμφωνα με τις αναφορές των Ηνωμένων Εθνών οι αιτίες που συντηρούν τον εμφύλιο του Κονγκό είναι το λαθρεμπόριο και η εξαγωγή του 'coltan'. Η κρίση αυτή, που αριθμεί την απώλεια 5.4 εκατομμυρίων ανθρώπινων ζώων από το 1998, έχει καταγραφεί ως η πιο αιματηρή σύγκρουση στην ανθρωπότητα μετά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο<sup>16</sup>.

## 1.6 Χρήσεις του Τανταλίου

Το Ταντάλιο είναι ένα μέταλλο που στις μέρες μας χρησιμοποιείται σε πληθώρα προϊόντων. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του (πυρίμαχο, σκληρό υλικό, ανθεκτικό στη διάβρωση) συμβάλλουν στην ευρεία διάδοση του σε τομείς της τεχνολογίας όπως η ηλεκτρονική, η οπτική, η παραγωγή κραμάτων και υλικών με ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές στην κοσμηματολογία, την παρασκευή εκρηκτικών υλών και αλλού.

Η κύρια χρήση του ως μεταλλική σκόνη είναι στην ηλεκτρονική και συγκεκριμένα στην παρασκευή πυκνωτών και αντιστάσεων υψηλής αντοχής<sup>4,18,19</sup>. Οι πυκνωτές ηλεκτρολυτικού τύπου του τανταλίου στηρίζονται στην ικανότητα του μετάλλου να σχηματίζει στρώματα οξειδίου, τα οποία προστατεύουν την επιφάνεια του πυκνωτή και λειτουργούν ως διηλεκτρικά μέσα, γεγονός που οφείλεται στην ιδιότητα του οξειδίου να δρα ως ημιαγωγός. Μάλιστα η ικανότητα σχηματισμού πολύ λεπτών επιφανειακών φιλμς επιτρέπει την εφαρμογή πολλαπλής επίστρωσης στον ίδιο όγκο και έτσι αυξάνεται εντυπωσιακά η χωρητικότητα<sup>4,19</sup> τους. Η ευελιξία που παρέχουν οι

πυκνωτές αυτοί είναι ο μικρός όγκος και βάρος ταυτόχρονα, που τους κάνει εύχρηστους σε συσκευές κινητών τηλεφώνων και φορητούς υπολογιστές.

**Πίνακας 1.3** Εφαρμογές του Τανταλίου σε σχέση με την πρωτογενή ένωση και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της εφαρμογής<sup>14</sup>

| Πρώτη Ύλη                                                     | Εφαρμογή                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Τεχνικό Χαρακτηριστικό                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Καρβίδιο του Τανταλίου (TaC)                                  | Κοπτικά εργαλεία                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Αντοχή στη παραμόρφωση                                                                                                                                                                                                                                              |
| Τανταλικό Λίθιο                                               | Επιστρώσεις σε φίλτρα συσκευών ακουστικών κυμάτων, όπως κινητά τηλέφωνα και τηλεοπτικοί δέκτες                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Απόσβεση των κυμάτων του ηλεκτρονικού σήματος για φυσικότερο οπτικοακουστικό αποτέλεσμα                                                                                                                                                                             |
| Οξειδίο του Τανταλίου (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Φακοί προβολής, ψηφιακές μηχανές και κινητή τηλέφωνα</li> <li>- Φιλμ ακτίνων-X</li> <li>- Εκτυπωτές τύπου Ink Jet</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Το Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> παρέχει υψηλό δείκτη διάθλασης, άρα για δεδομένη εστίαση-λεπτότεροι φακοί</li> <li>- Το φωσφορούχο τανταλικό ύτριο μειώνει την εκπομπή ακτίνων-X και παρέχει ευκρινέστερη εικόνα</li> </ul> |
| Ταντάλιο σε μορφή σκόνης                                      | <p>Πυκνωτές Τανταλίου για ηλεκτρονικές συσκευές σε:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ιατρικά όργανα (ακουστικά βαρηκοΐας και βηματοδότες)</li> <li>- Όργανα αυτοκινήτων όπως ABS, GPS, ενεργοποιητές αερόσακου</li> <li>- Φορητοί υπολογιστές, κυψελωτά/κινητά τηλέφωνα, συσκευές μαγνητοσκοπήσης</li> <li>- Άλλες συσκευές όπως DVD players, επίπεδες τηλεοράσεις, κονσόλες βιντεοπαιχνιδιών, φορτιστές μπαταρίας</li> </ul> | Χαρακτηριστικά υψηλής αξιοπιστίας, χρήση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος από -55 έως +200°C, αντοχή συσκευών σε υψηλές δυνάμεις καταπόνησης, μεγάλη χωρητικότητα σε μικρές συσκευές                                                                                   |
| Βιομηχανικά επεξεργασμένα φύλλα και επιμεταλλώσεις Τανταλίου  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Συσκευές χημικών διεργασιών όπως θερμαντικοί μανδύες, δεξαμενές, βαλβίδες, εναλλάκτες θερμότητας</li> <li>- Συστήματα προστασίας καθόδου για αστάλινες συσκευές όπως γεφυρές και δεξαμενές νερού</li> <li>- Αντιδιαβρωτικές χρήσεις</li> </ul>                                                                                                                                                   | Τέλεια αντιδιαβρωτική προστασία – ανάλογη με το γυαλί                                                                                                                                                                                                               |
| Βιομηχανικά επεξεργασμένα φύλλα, καλώδια Τανταλίου            | - Προσθετικά μέλη – χρήση για την επισκευή οστών που απομακρύνονται μετά από καρκινοπαθήσεις                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Αντοχή στην επίδραση των βιολογικών υγρών, υψηλή βιοσυμβατότητα                                                                                                                                                                                                     |
| Βιομηχανικά επεξεργασμένα φύλλα, καλώδια, κύλινδροι Τανταλίου | - Μέρη φούρνων υψηλών θερμοκρασιών                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Σημείο Τήξης 2996°C (απαιτείται προστατευτική ατμόσφαιρα ή υψηλό κενό)                                                                                                                                                                                              |

|                                              |                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Χυτευμένο τεμάχιο Τανταλίου σε σχήμα πλίνθου | - Sputtering targets                                                                                               | Εφαρμογές λεπτών επιστρώσεων Τανταλίου, οξειδίου και νιτρίδιου αυτού σε ημιαγωγούς προς αποφυγή μετάθεσης-μετακίνησης του Cu                                                                              |
| Χυτευμένο τεμάχιο Τανταλίου σε σχήμα πλίνθου | - Κράματα υψηλής θερμοκρασίας για: τουρμπίνες αέρους ή επίγειες (μηχανές αεροσκαφών, λεπίδες)<br>- Ράβδοι πυραύλων | Συνθετικά κράματα με περιεκτικότητα 3-11% σε Ταντάλιο παρέχουν αντοχή στη διάβρωση από θερμά αέρια, επιτρέπουν τη χρήση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παρέχουν αποτελεσματικότητα και οικονομία καυσίμου |
| Χυτευμένο τεμάχιο Τανταλίου σε σχήμα πλίνθου | - Σκληροί δίσκοι υπολογιστικών συστημάτων                                                                          | Ένα κράμα περιεκτικότητας 6% τανταλίου παρέχει σημαντικές αποθηκευτικές ιδιότητες                                                                                                                         |
| Χυτευμένο τεμάχιο Τανταλίου σε σχήμα πλίνθου | - Εκρηκτική προωθητική ύλη για το πυραυλικό σύστημα TOW-2                                                          | Η ισορροπία πυκνότητας και διαπλαστικότητας επιτρέπει τη δημιουργία ελαφρύτερων και αποδοτικότερων συσκευών                                                                                               |

Επίσης το μέταλλο χρησιμοποιείται στην παραγωγή κραμάτων με υψηλά σημείο τήξης, σκληρότητα και ολκιμότητα. Οι ιδιαίτερες ιδιότητες των κραμάτων αυτών βρίσκουν εφαρμογή στην παρασκευή σιδηρουργικών εργαλείων, ως συστατικά στην κατασκευή κινητήρων αεροσκαφών, οργάνων χημικού εξοπλισμού, πυρηνικών αντιδραστήρων και πυραύλων<sup>20,21</sup>. Οι εφαρμογές του περιλαμβάνουν ακόμα την παραγωγή καλωδίων, ενώ το γεγονός ότι είναι αδρανές στα υγρά του ανθρώπινου σώματος και αντιαλλεργικό το καθιστά εξαιρετικό υλικό στην παρασκευή χειρουργικών οργάνων και εμφυτευμάτων.

Παράλληλα η αδράνεια του μετάλλου ως προς την επίδραση των οξέων με εξαίρεση το υδροφθορικό, τοθειϊκό οξύ και τα θερμά αλκαλικά διαλύματα, το κάνει εξαιρετικό για την παρασκευή αντιδραστήρων για χημικές αντιδράσεις και συσκευών ογκομέτρησης διαβρωτικών υγρών. Άλλες χρήσεις του μετάλλου είτε ως υλικό, είτε ως οξείδιο του τανταλίου περιλαμβάνουν την κατασκευή ραδιοφωνικών πομπών υψηλών συχνοτήτων, φακών για φωτογραφικές μηχανές, εσωτερικών υλικών σε φούρνους υψηλής θερμοκρασίας και ρολογιών σύγχρονης τεχνολογίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Ενώσεις - Χημεία του Τανταλίου

### 2.1 Γενικά

Η χημεία του Τανταλίου μοιάζει με αυτή του Νιοβίου λόγω της ίδιας ατομικής (1.47 Å) και ιονικής (για την +5 οξειδωτική κατάσταση – 0.68 και 0.69 Å) ακτίνας, παρόλο που το Ταντάλιο έχει 32 e<sup>-</sup> περισσότερα από το Νιόβιο. Αυτή η μη αύξηση της ακτίνας οφείλεται στη λανθανιδική συστολή και παρατηρείται και σε άλλες περιπτώσεις όπως στα στοιχεία Άφνιο-Ζιρκόνιο (Hf-Zr) και σε μικρότερη έκταση στα στοιχεία Βολφράμιο-Μολυβδαίνιο (W-Mo). Είναι λοιπόν λογικό το μεγαλύτερο ποσοστό των χαρακτηρισμένων ενώσεων του Τανταλίου να έχουν οξειδωτική βαθμίδα +5 σε σχέση με χαμηλότερες από αυτήν (+4 έως και -2, σε ακραίες περιπτώσεις)<sup>27</sup>. Ταυτόχρονα στα σύμπλοκα του, ως μέλους των αρχικών στοιχείων μεταπτώσεως (early transition metals) υιοθετεί αριθμούς σύνταξης 6 και πάνω<sup>1,2,3,22</sup>.

Τα στοιχεία της ομάδας V<sub>B</sub> σχηματίζουν ποικιλία δυαδικών ενώσεων, όπως υδρίδια, βορίδια, καρβίδια, αλογονίδια, και οξείδια. Οι χημικές ιδιότητες του Τανταλίου και των ενώσεών του είναι σε γενικές γραμμές όμοιες με τις αντίστοιχες του Νιοβίου. Το μεταλλικό Βανάδιο, Νιόβιο και Ταντάλιο εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στις αντιδράσεις τους, αν και το τελευταίο παρουσιάζει εξαιρετική βραδύτητα όσον αφορά στη μεταβολή της οξειδωτικής

του βαθμίδας στις διάφορες χρήσεις του. Μάλιστα αυτή η σταθερότητα φτάνει σε τέτοιο βαθμό ώστε το μέταλλο να αντιδρά αυθόρμητα σε θερμοκρασία δωματίου μόνο με μίγμα  $\text{HNO}_3$  με  $\text{HF}$ <sup>1,2,3,22,25</sup>.

Το Νιόβιο και το Ταντάλιο σχηματίζουν διάφορα οξείδια, τα οποία σχετικά πρόσφατα μελετώνται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς λαμβάνουν μέρος σε ένα μεγάλο εύρος καταλυτικών αντιδράσεων<sup>26,27</sup>, στις οποίες συνήθως παίζουν ρόλο στο σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, είτε διαδραματίζουν πιο ενεργό ρόλο με τη μορφή πολυπυρηνικών συμπλόκων ενώσεων (cluster) .

**Πίνακας 2.1** Θερμοδυναμικά δεδομένα για τις μορφές του Τανταλίου στους 298 °C [25]

| Κατάσταση                          | $\Delta H_f^0$ (kcal·mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G_f^0$ (kcal·mol <sup>-1</sup> ) | $S^0$ (cal·deg <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Ta(c)                              | 0                                        | 0                                        | 9.92                                              |
| Ta(g)                              | 187                                      | 177                                      | 44.29                                             |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c) | -489.2                                   | -457.0                                   | 34.2                                              |
| TaF <sub>5</sub> (c)               | -455.0                                   | -428                                     | (41)                                              |
| TaF <sub>5</sub> (g)               | (-435)                                   | (-422)                                   | (88)                                              |
| TaCl <sub>3</sub> (c)              | -139                                     | -123                                     | (37)                                              |
| TaCl <sub>4</sub> (c)              | -170                                     | -149                                     | (46)                                              |
| TaCl <sub>4</sub> (g)              | -139                                     | -131                                     | (89)                                              |
| TaCl <sub>5</sub> (c)              | -205.5                                   | -179                                     | (55)                                              |
| TaCl <sub>5</sub> (g)              | -182                                     | -169                                     | (101)                                             |
| TaBr <sub>5</sub> (c)              | -143.0                                   | -132                                     | (65)                                              |
| TaBr <sub>5</sub> (g)              | -166                                     | -119                                     | (112)                                             |
| TaOCl <sub>3</sub> (c)             | (-213)                                   | (-191)                                   | (42)                                              |
| TaOCl <sub>3</sub> (g)             | -187                                     | -179                                     | 87                                                |
| NaTaCl <sub>6</sub> (c)            | -308                                     | -                                        | -                                                 |
| KTaCl <sub>6</sub> (c)             | -320                                     | -                                        | -                                                 |
| RbTaCl <sub>6</sub> (c)            | -326                                     | -                                        | -                                                 |
| CsTaCl <sub>6</sub> (c)            | -337                                     | -                                        | -                                                 |
| Ta <sub>2</sub> N(c)               | ~ -65                                    | -                                        | -                                                 |
| TaN(c)                             | -60                                      | -53                                      | (10)                                              |
| Ta <sub>2</sub> C(c)               | ~ -47                                    | ~ -46                                    | (19)                                              |
| TaC(c)                             | -35.5                                    | -35.0                                    | 9.7                                               |
| “TaB <sub>2</sub> ”(c)             | -44                                      | -43                                      | 10.6                                              |

Τα πεντοοξείδια του Νιοβίου και Τανταλίου είναι οι πιο σταθερές, μεταξύ των ενώσεων του μετάλλου και ανάγονται δύσκολα. Καθώς διαλύονται σε

πυκνό HF και σε τήγματα αλκαλίων μπορούν να θεωρηθούν ως επαμφοτερίζοντα, αλλά το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η αδράνεια<sup>22</sup>. Κατά παρόμοιο τρόπο με άλλες ιδιότητες, το βασικό οξείδιο του Τανταλίου ( $Ta_2O_5$ ) είναι λιγότερο δραστικό από το αντίστοιχο του Νιοβίου ( $Nb_2O_5$ )<sup>25</sup>. Ακόμα το Ταντάλιο είναι λιγότερο επιρρεπές στο σχηματισμό οξειδίων σε χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις, με μοναδικό γνωστό αντιπρόσωπο το  $TaO_2$ .

**Πίνακας 2.2** Οξείδια των μετάλλων της ομάδας  $V_B$  [22]

| Κατάσταση Οξειδώσεως | +5        | +4      | +3       | +2    |
|----------------------|-----------|---------|----------|-------|
| V                    | $V_2O_5$  | $VO_2$  | $V_2O_3$ | VO    |
| Nb                   | $Nb_2O_5$ | $NbO_2$ | -        | NbO   |
| Ta                   | $Ta_2O_5$ | $TaO_2$ | -        | (TaO) |

Κατά τη σύντηξη  $Nb_2O_5$  και  $Ta_2O_5$  με περίσσεια υδροξειδίων των αλκαλίων ή ανθρακικών και διάλυση σε νερό δίνει διαλύματα ισοπολιανιόντων, αλλά όχι σε ποικιλία αντίστοιχη του Βαναδίου. Φαίνεται ότι σε  $pH \sim 11$  υφίστανται τα ιόντα  $[M_6O_{19}]^{8-}$ . Σε τιμές του  $pH$  χαμηλότερες του 10 καταβυθίζονται ενυδατωμένα οξείδια, ενώ άλατα όπως το  $K_8Ta_6O_{19} \cdot H_2O$  κρυσταλλώνονται από αλκαλικά διαλύματα και περιέχουν τα ιόντα  $[M_6O_{19}]^{8-}$ , που συναποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες  $MO_6$ <sup>22</sup>. Παράλληλα οι Pore και Dale<sup>26</sup> έχουν δημοσιεύσει σε άρθρο ανασκόπησης την έρευνα τους στις ισοπολυμεταλλικές ενώσεις του Τανταλίου, στο οποίο προτείνουν ξεκάθαρα την ύπαρξη εξαμερών ανιονικών ειδών του μετάλλου με δομές όμοιες με τις αντίστοιχες ισοπολυμεταλλικές ενώσεις του Νιοβίου. Ελάχιστες απομονωμένες στερεές ενώσεις της ίδιας στοιχειομετρίας έχουν δημοσιευτεί και είναι καλά χαρακτηρισμένες, αλλά για αυτές δεν υπάρχουν επαρκή θερμοδυναμικά δεδομένα<sup>25</sup>.

Το Ταντάλιο γενικά σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες, που ποικίλουν από +5 έως -2. Παρόλα αυτά, όπως συμβαίνει και με το Νιόβιο, οι περισσότερες ενώσεις του μετάλλου με χαμηλότερους αριθμούς οξειδωσης σταθεροποιούνται με οργανικούς υποκαταστάτες, σε οργανομεταλλικές ενώσεις<sup>30</sup>.

Σκοπός αυτής της διατριβής είναι να εμβαθύνει στη μελέτη των ανόργανων συμπλόκων του Τανταλίου, εξαιρώντας την πληθώρα των οργανομεταλλικών ενώσεων στις οποίες αυτό λαμβάνει μέρος. Ακόμα η δομή,

των κεφαλαίων της περιγραφής των συμπλόκων στην παρούσα εργασία θα κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τους υποκαταστάτες που συμπλέκονται, ενώ θα γίνει προσπάθεια να ξεχωριστούν τα σύμπλοκα με οξειδωτική βαθμίδα +5 σε σχέση με τις χαμηλότερες από αυτήν. Ενίοτε αυτοί οι διαχωρισμοί μπορεί να υπερκαλύπτονται εξαιτίας των ενώσεων μικτών υποκαταστατών.

**Πίνακας 2.3** Οξειδωτικές Καταστάσεις και Στερεοχημεία των Ενώσεων του Τανταλίου και του Νιοβίου<sup>29</sup>

| Οξειδωτική Κατάσταση | Ηλεκτρονική Διαμόρφωση | Αριθμός Ένταξης | Δομή Πολυέδρου                                                     | Χαρακτηριστικά παραδείγματα                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------|------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M(V)                 | $d^0$                  | 4               | Τετράεδρο                                                          | $[\text{NbO}_4]^{3-}$ , $[\text{NbO}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                      |                        | 5               | Τριγωνική Διπυραμίδα                                               | $[\text{MCl}_5]$ (vapor), $[\text{TaMe}_5]$                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                      |                        |                 | Παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα                                 | $[\text{M}\{\text{NMe}_2\}_5]$ , $[\text{NbOCl}_4]^-$ , $[\text{NbSCl}_3\{\text{Ph}_3\text{PS}\}]$                                                                                                                                                                                                                                      |
|                      |                        | 6               | Οκτάεδρο                                                           | $[\text{Nb}(\text{SO}_4)_6]^{7-}$ , $[\text{NbCl}_5\text{-OPCl}_3]$ , $[\text{Nb}(\text{OMe})_5]_2$ , $[\text{MCl}_3(\text{OR})_2]_2$ , $[\text{TaCl}_5\text{-S}(\text{CH}_3)_2]$                                                                                                                                                       |
|                      |                        | 7               | Τριγωνική Πρισματική Παραμορφωμένη Πενταγωνική Διπυραμίδα          | $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$ , $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ , $[\text{Nb}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{2-}$ , $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , $[\text{Ta}=\text{S}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ , $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ , $[\text{Ta}(\text{Me})_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ |
|                      |                        | 8               | “Επιστεγασμένο” Τριγωνικό Πρίσμα Τετραγωνικό Αντίπρισμα Δωδεκάεδρο | $[\text{TaF}_7]^{2-}$ , $[\text{TaF}_8]^{3-}$ , $[\text{Ta}(\text{PS}_4)_2\text{S}_2]$ , $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ , $[\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]^+$ , $[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$                                                                                                       |
|                      |                        | 9               | -                                                                  | $[(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3]$ , $[\{\text{NbCl}_2(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_2\text{O}]$ , $[\text{NbC}_{12}(\text{O}_2\text{CCOOH})_5]$                                                                                                                                                                |
|                      |                        | 10              | -                                                                  | $[\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                      |                        | 4               | $D_{2d}$ Τετράεδρο                                                 | $[\text{NbH}_2(\text{OSiBu}^t_3)_2]_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                      |                        | 5               | Τριγωνική Διπυραμίδα                                               | $[\text{NbCl}_6]^{2-}$ , $[\text{TaCl}_4(\text{py})_2]$                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| M(IV)                | $d^1$                  | 6               | Οκτάεδρο                                                           | $[\text{NbF}_7]^{3-}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                      |                        | 7               | Παραμορφωμένη Πενταγωνική Διπυραμίδα                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                      |                        | 8               | “Επιστεγασμένο” Οκτάεδρο Δωδεκάεδρο                                | $[\text{NbCl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ , $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|                      |                        |                 | Τετραγωνικό Αντίπρισμα                                             | $[\text{Nb}_2\text{Cl}_8(\text{PMe}_3)_4]$                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M(III)               | $d^2$                  | >8              | -                                                                  | $[(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbMe}_2]$                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|                      |                        | 6               | Οκτάεδρο                                                           | $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ , $[\text{NbCl}_3(\text{py})_3]$ , $[\text{Ta}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl}_2)(\text{SMe}_2)_4]$                                                                                                                                                                                                          |
|                      |                        | 7               | Τριγωνική Πρισματική (ανάμικτη δομή)                               | $\text{LiNbO}_2$ , $[\text{TaCl}_3(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ , $[\text{TaH}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{dmpe})_2]$                                                                                                                                                                                                         |
|                      |                        | 8               | Δωδεκάεδρο                                                         | $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{5-}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

|         |       |   |                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------|-------|---|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M(II)   | $d^3$ | 4 | Τετράγωνο                                                                             | NbO                                                                                                                                                                                                                                        |
|         |       | 6 | Οκτάεδρο                                                                              | $[\text{NbCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$                                                                                                                                                                                                          |
|         |       | 8 | Τριγωνική Πρισματική<br>Δωδεκάεδρο                                                    | NbS<br>$[\text{TaH}_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_4]$                                                                                                                                                                                         |
| M(I)    | $d^4$ |   | Τετραγωνικό Αντίπρισμα                                                                | $[\text{TaH}_2\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$                                                                                                                                                                                                 |
|         |       | 5 | Πενταγωνική Διπυραμίδα                                                                | $[\text{TaL}_2\text{R}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$                                                                                                                                                                                           |
|         |       | 6 | -                                                                                     | $[\text{Nb}(\text{n}^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{n}^3\text{Meallyl})]$                                                                                                                                                                 |
|         |       | 7 | “Επιστεγασμένο” Οκτάεδρο<br>“Επιστεγασμένο” Τριγωνικό Πρίσμα<br>“4-legged pianostool” | $[\text{TaH}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2]$ , $[\text{Ta}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_4]^+$<br>$[\text{TaX}(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2]$ , $[\text{NbCl}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$<br>$[\text{Nb}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)]$ |
| M(0)    | $d^5$ | 6 | Οκτάεδρο                                                                              | $[\text{Nb}(\text{dmpe})_3]$                                                                                                                                                                                                               |
| M(-I)   | $d^6$ | 6 | Οκτάεδρο                                                                              | $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$                                                                                                                                                                                                               |
| M(-III) | $d^8$ | 5 | Τριγωνική Διπυραμίδα                                                                  | $[\text{Ta}(\text{CO})_5]^{3-}$                                                                                                                                                                                                            |
|         |       | 6 | -                                                                                     | $[\text{Ta}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]^{2-}$                                                                                                                                                                                      |

## 2.2 Ενώσεις του μετάλλου με ηλεκτρονική διαμόρφωση $d^0$ (Ta(V))

### 2.2.1 Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλογονοϋποκαταστάτες

Το πεντασθενές Ταντάλιο είναι ένα ισχυρό οξύ κατά Lewis, καθώς έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση  $d^0$  και συνεπώς τα κενά d-τροχιακά του είναι επιδεκτικά σε πρόσληψη ζευγών ηλεκτρονίων κατά το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων. Ως τέτοιο προτιμάει τη σύμπλεξη με αντίστοιχες ισχυρές βάσεις κατά Lewis, όπως είναι τα  $\text{X}^-$  της 17<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα. Παρά το γεγονός ότι πολλά από αυτά τα σύμπλοκα έχουν μελετηθεί επαρκώς, υπάρχουν “σκοτεινές” περιοχές που η έρευνα συνεχίζεται όπως η προσπάθεια απομόνωσης των ενώσεων αυτών σε κρυσταλλική μορφή<sup>30,31</sup>, μια διαδικασία που μέχρι πρόσφατα αποδεικνύεται ανεπιτυχής.

Σύμφωνα με την εκτενή μελέτη της M. Hargittai<sup>32</sup> πάνω στη δομή των αλογονιδίων των μετάλλων, αποδεικνύεται ότι αυτά έχουν ως χαρακτηριστική φυσική κατάσταση τη στερεά και μόνο μερικά μεταλλικά αλογονίδια σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες είναι υγρά σε κανονικές συνθήκες. Τα περισσότερα αλογονίδια των μετάλλων σχηματίζουν ιοντικές πολυκρυσταλλικές δομές, στις οποίες τα μέταλλα υϊοθετούν το μεγαλύτερο δυνατό αριθμό ένταξης, όπου δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός των επιμέρους ‘μορίων’. Ελάχιστες από τις ενώσεις αυτής της μορφής σχηματίζουν κρυστάλλους που να μπορούν να διαχωριστούν και να μελετηθούν. Συνήθως οι δομές αυτών των μορίων

καθορίζονται με μεθόδους στις οποίες πραγματοποιείται εξάχνωση των διαλυμάτων τους.

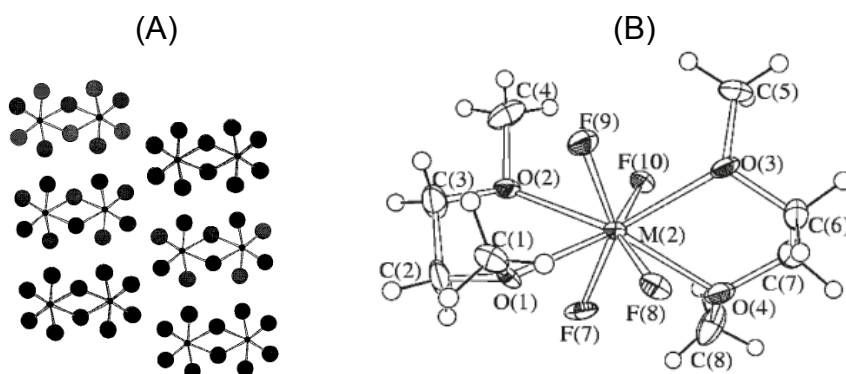
Τα πεντααλογονίδια του Τανταλίου ( $\text{TaX}_5$ ) είναι μάλλον τα πιο παραγωγικά (ως πρώτες ύλες) όσον αφορά στη χημεία διαλυμάτων τους, καθώς κατά την συμπύκνωση τους σχηματίζουν εκτός από τα μονομερή και διάφορα πολυμερικά είδη. Οι δομές τους παρουσιάζουν κάποιες αποκλίσεις. Το μονομερές πενταφθορίδιο ( $\text{TaF}_5$ ) του Τανταλίου, που έχει μελετηθεί<sup>32</sup> με περιθλασιόμετρο ηλεκτρονίων (electron diffraction) στην αέρια κατάσταση, έχει δομή συμμετρίας  $D_{3h}$ , ενώ σε στερεά κατάσταση είναι ένα τετραμερές ( $\text{Ta}_4\text{F}_{10}$ ) με ρομβοεδρική παραμόρφωση<sup>29</sup>. Υπάρχουν ακόμα θερμοδυναμικά<sup>29,32</sup> δεδομένα για την ύπαρξη διαφόρων φθοριδίων του μετάλλου σε αέρια κατάσταση, όπως για τις ενώσεις  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{F}_{10}$  και  $\text{Ta}_4\text{F}_{20}$ .

Παράλληλα έχουν μελετηθεί δομικά<sup>27,30</sup> και θερμοδυναμικά<sup>32</sup> και τα άλλα πεντααλογονίδια του Τανταλίου ( $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$  και  $\text{TaI}_5$ ), με τα πενταχλωρίδιο ( $\text{TaCl}_5$ ) και πενταβρωμίδιο ( $\text{TaBr}_5$ ) να εμφανίζονται με διμερείς<sup>32</sup> μορφές. Στις διμερείς αυτές μορφές τα δύο αλογονίδια γεφυρώνουν και οι υπόλοιποι αλογονοϋποκαταστάτες τερματικοί. Τα τερματικά αλογονίδια που είναι σε αξονική θέση εμφανίζουν μία κλίση προς το δακτύλιο των γεφυρωμένων, διότι οι δεσμοί των γεφυρωμένων είναι μακρύτεροι και ασθενέστεροι<sup>32</sup> (σχήμα 2.1(A)). Με παρεμβολή μορίων  $\text{TaF}_5$  (και  $\text{NbF}_5$ ) σε γραφίτη, παρουσία χλωρίου ( $\text{Cl}_2$ ), σχηματίζονται μικτά ανιοντικά χλωρο-φθορο σύμπλοκα της μορφής  $\text{TaF}_5\text{Cl}^-$ .

Σε μελέτες<sup>33</sup> με φασματοσκοπία  $^{181}\text{Ta}$ -NMR έχει αποδειχθεί ότι με διάλυση κορεσμένου διαλύματος  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  σε διάλυμα 48% HF προκαλείται μια ισορροπία αμοιβαίας ανταλλαγής ανιόντων  $\text{F}^-$  και στο διάλυμα συνυπάρχουν τα ανιοντικά σύμπλοκα  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_7^{2-}$  και  $\text{TaF}_8^{3-}$ . Η συμπύκνωση του παραπάνω διαλύματος οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης μόνο του ιόντος  $\text{TaF}_7^{2-}$ . Το οκταεδρικό ανιόν  $\text{TaF}_6^-$  μπορεί πλέον να θεωρείται κλασική ένωση του μετάλλου, καθώς έχει κρυσταλλωθεί με όλα τα αλκάλια ως αντισταθμιστικά ιόντα  $\text{A}[\text{TaF}_6]$  (όπου  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{ή Cs}$ )<sup>29,30,31</sup>. Άλλες παρόμοιες απομονωμένες κρυσταλλικές δομές, που έχουν χαρακτηριστεί, είναι οι ανοιχτόχρωμες μπλε ενώσεις του Τανταλίου (και Νιοβίου) με το δισθενή Άργυρο ( $\text{Ag}[\text{MF}_6]_2$  όπου  $\text{M} = \text{Nb or Ta}$ )<sup>34</sup>, και οι λαμπερόι κρύσταλλοι  $\text{Hg}_3[\text{MF}_6]$  and  $\text{Hg}_{3-x}[\text{MF}_6]$  ( $\text{M} = \text{Ta και Nb}$ )<sup>35</sup>.

Το πενταφθορίδιο του μετάλλου έχει χαρακτηριστικές ιδιότητες δέκτη ηλεκτρονίων κι έτσι εμφανίζεται και με μεγαλύτερους αριθμούς ένταξης. Η ένωση  $\text{Na}_3\text{TaF}_8(\text{c})$  έχει απομονωθεί<sup>37</sup> και βρέθηκε ότι αποτελείται από τα οκτα-υποκατεστημένα φθοροανιόντα του μετάλλου ( $\text{TaF}_8^{-3}$ ), όπως και το αντίστοιχο επτα-υποκατεστημένο ( $\text{TaF}_7^{2-}$ )<sup>36</sup>. Οι Varga και Freund χρησιμοποιώντας ποτενσιομετρικές και ιονανταλλακτικές μελέτες<sup>38</sup> απέδειξαν ότι σε υδατικά διαλύματα μπορούν να σχηματιστούν διάφορες ενώσεις της μορφής  $\text{TaF}_n^{(5-n)+}$  ( $n=4-9$ )<sup>38</sup>.

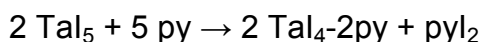
Παρουσία πυριδίνης (py) το πενταφθορίδιο δίνει το σύμπλοκο  $\text{TaF}_5\text{-py}_2$ , ενώ με προσθήκη διμεθυλαιθέρα σχηματίζεται η ένωση  $\text{TaF}_5\text{-2}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ <sup>36</sup>. Παράλληλα, το  $\text{TaF}_5$  δίνει αντιδράσεις, σε υψηλή απόδοση, με διάφορους διαιθέρες ( $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OR}''$ ) προς τη δημιουργία ιοντικών παραγώγων της μορφής  $[\text{MF}_4\{\kappa^2\text{-ROCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OR}''\}_2][\text{MF}_6]$  ή  $[\text{MF}_4\{\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OR}''\}_2][\text{M}_2\text{F}_{11}]$ , ανάλογα με την αναλογία μετάλλου προς διαιθέρα που χρησιμοποιείται. Στην ίδια εργασία<sup>39</sup> ανακοινώνεται η απομόνωση και μελέτη των κρυσταλλικών δομών στις ενώσεις  $[\text{MF}_4(\kappa^2\text{-dme})_2][\text{MF}_6]$  (όπου  $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$  και  $\text{dme}=\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) (σχήμα 2.1(B)).



**Σχήμα 2.1** (A) Μοναδιαία κυψελίδα του πολυμερούς κρυστάλλου  $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ , (B) Δομή του κατιόντος  $[\text{TaF}_4(\kappa^2\text{-MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]^+$  της ένωσης  $[\text{TaF}_4(\kappa^2\text{-dme})_2][\text{TaF}_6]$ , [32, 39]

Αντίστοιχες αντιδράσεις προσθήκης με υποκαταστάτες που περιέχουν δότες όπως οξυγόνο, άζωτο και θείο δίνουν και τα πενταχλωρίδιο ( $\text{TaCl}_5$ ) και πενταβρωμίδιο ( $\text{TaBr}_5$ ) προς σχηματισμό των αντίστοιχων ενώσεων με αναλογίες 1:1 και 1:2. Παρουσία πυριδίνης έχουν αναφερθεί τα σύμπλοκα  $\text{TaCl}_5\text{-py}$ ,  $\text{TaCl}_5\text{-2py}$  και  $\text{TaCl}_4\text{-2py}$ , καθώς και το αντίστοιχο  $\text{TaBr}_4\text{-2py}$ . Το

πενταϊώδο Ταντάλιο ( $\text{TaI}_5$ ) ανάγεται προς την οξειδωτική κατάσταση (IV) σύμφωνα με την αντίδραση:



Παράλληλα έχουν απομονωθεί οι ενώσεις  $\text{TaCl}_5 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{N}$  και  $\text{TaCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , όπου είναι εμφανές ότι στο δεύτερο προϊόν της προσθήκης προτιμάται η αναλογία 1:1 εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης της ογκοδέστερης τριαιθυλαμίνης  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})^{36}$ . Τα πενταχλωρίδια του Τανταλίου και του Νιοβίου ( $\text{MCl}_5$ ) αντιδρούν<sup>27</sup> με περίσσεια τρισθειοάμινο χλωρίδιο  $((\text{NSCl})_3)$  σε τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ) και σχηματίζουν τις ιονικές ενώσεις  $[\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ , ενώ με περαιτέρω προσθήκη του  $\text{SCl}_2$  παράγονται οι αντίστοιχες ενώσεις του τύπου  $[\text{N}(\text{SCl})_2][\text{MCl}_6]$ .

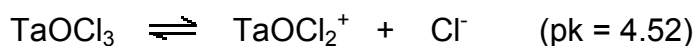
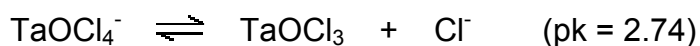
Τα εξα-αλογονο-υποκατεστημένα ανιόντα του Τανταλίου έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμα εξαιτίας της ικανότητας τους να σταθεροποιούν δραστικές ή περίεργες, ως προς τη δομή τους, ανιοντικές ενώσεις, όπως άλλωστε συμβαίνει και με αντίστοιχα ανιόντα του Νιοβίου. Για αυτούς ακριβώς τους σκοπούς χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα της μορφής  $[\text{TaX}_6]^-$ , τα οποία εμφανίζουν ιδιότητες όπως υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα και τάση για σχηματισμό κρυστάλλων<sup>31</sup>. Χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι το σύμπλοκο  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]^+[\text{TaCl}_6]^-$ , το οποίο έχει απομονωθεί και κατά τη μελέτη του αποδείχθηκε ότι κρυσταλλώνεται ορθορομβικά με ομάδα συμμετρίας  $\text{Pnma}$ . Όπως είναι αναμενόμενο, το ανιόν  $[\text{TaCl}_6]^-$  είναι οκταεδρικό με τις αποστάσεις  $\text{Ta}-\text{Cl}$  να είναι μεταξύ 2.317 μέχρι 2.362 Å. Ένα πολύ χαρακτηριστικό φαινόμενο της κατηγορίας είναι η απομόνωση του δραστικού κατιόντος  $[\text{ClF}_2]^+$  από ένα συνδυασμό των ανιόντων  $[\text{TaF}_6]^-$  και  $[\text{NbF}_6]^-$ . Στο σύστημα αυτό το τανταλικό ανιόν εμφανίζεται ισοδομικό με το αντίστοιχο του Νιοβίου<sup>31</sup>.

Επίσης έχει αναφερθεί<sup>29</sup> η παρασκευή των εξαιρετικά σταθερών ενώσεων της μορφής  $\text{CaTaF}_7$ ,  $\text{BaTaF}_7$ ,  $\text{SrTaF}_7$ ,  $\text{Ba}_3(\text{TaF}_8)_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$  και  $\text{Ba}(\text{TaF}_6)_2$ , με προσθήκη  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  σε  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  παρουσία των αντίστοιχων φθοριδίων των αλκαλικών γαιών. Από την άλλη πλευρά, το σύμπλοκο επταφθορο-τανταλικό υδραζίδιο  $((\text{N}_2\text{H}_4)\text{TaF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$  διασπάται σε τέσσερα στάδια προς τις ενώσεις  $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{TaF}_7$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{TaF}_6$  και  $(\text{NH}_4)\text{TaF}_6$ .

### 2.2.2 Σύμπλοκα του Τανταλίου με όξο-αλογονοϋποκαταστάτες

Η αντίδραση των  $TaF_5$  και  $NbF_5$  με το  $SiO_2$  σε διάφορες συνθήκες οδηγεί στο σχηματισμό μιας ποικιλίας ενώσεων της μορφής  $TaOF_3$ ,  $TaO_2F$  και των αντίστοιχων του Νιοβίου. Σε αντίστοιχες δοκιμές, αλλά και με διαφορετικούς τρόπους παρασκευής έχει παρασκευαστεί μεγάλη γκάμα συμπλόκων ενώσεων του Νιοβίου με υποκαταστάτες οξο-φθορίδια, τα οποία κρυσταλλώνονται με διαφορετικές ομάδες συμμετρίας. Αντίθετα η βιβλιογραφία των αντίστοιχων ενώσεων του Τανταλίου είναι ιδιαίτερα φτωχή. Υψηλό ενδιαφέρον παρουσιάζει η κρυσταλλική δομή του άλατος  $(Hg_3)[(MF_5)_2SO_4]$  (όπου  $M = Ta$  ή  $Nb$ ), στην οποία τα ιόντα  $[(MF_5)_2SO_4]^{2-}$  εμφανίζονται με μια περίεργη γεωμετρία σύνδεσης της μορφής  $MF_5-O-SO_2-O-MF_5$ , η οποία είναι και αναπάντεχα σταθερή<sup>29</sup>. Αρκετές είναι επίσης και οι μικτές, απομονωμένες οξο-φθόρο ενώσεις με συνδυασμό Τανταλίου, Νιοβίου και άλλων μετάλλων.

Άλλες οξο-αλογονοενώσεις του Τανταλίου παρασκευάζονται με τη μέθοδο της ατμοποίησης διαφόρων πρωτογενών ενώσεων του μετάλλου από την υγρή ή τη στερεά κατάσταση. Με αυτό τον τρόπο παράγονται ενώσεις όπως  $TaOCl_3$ ,  $TaO_2Cl$ ,  $TaOBr_3$ ,  $TaO_2Br$ ,  $TaOI_3$ ,  $TaO_2I$  και  $Ta_3O_7Cl$ . Τέτοιες ενώσεις του Τανταλίου (και του Νιοβίου) μπορούν να παρασκευαστούν και με ποτενσιομετρικές μεθόδους<sup>29</sup>, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

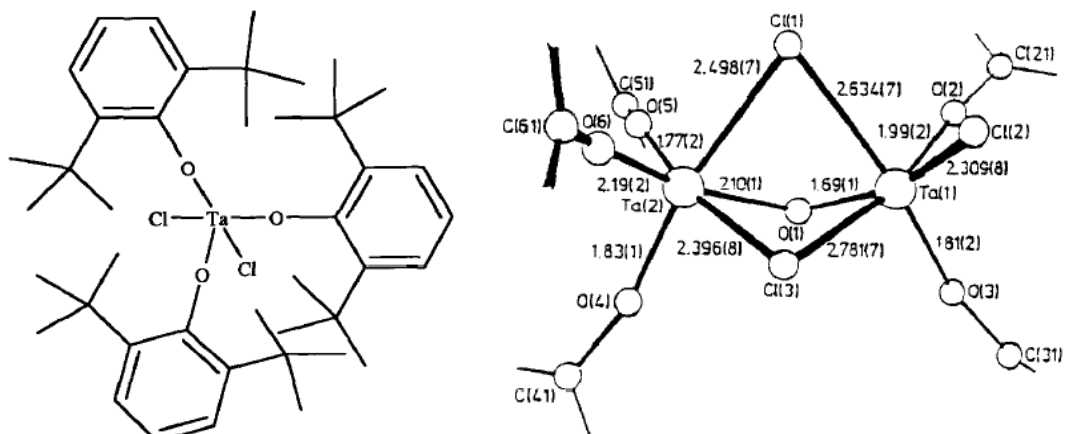


### 2.2.3 Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλογόνα και υποκαταστάτες που έχουν δότες-O

Η αντίδραση του  $\text{M}(\text{OPh})_5$  ( $\text{M}=\text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ) με αιθυλοχλωρίδιο ( $\text{EtCl}$ ) ή χλωροβενζόλιο ( $\text{PhCl}$ ), σε διάφορες αναλογίες, οδηγεί στην αντικατάσταση των φαινόξυ-ομάδων από χλωρίδια. Εφαρμόζοντας θέρμανση και χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες αναλογίες υποκαταστάτη απομονώνονται οι ενώσεις  $\text{MCl}_3(\text{OPh})_2\text{RCO}_2\text{Ph}$  και  $\text{MOCl}_3\text{RCO}_2\text{Ph}$  (όπου  $\text{R} = \text{CH}_3$  (μεθύλιο) ή  $\text{C}_6\text{H}_5$  (φαινύλιο))<sup>29</sup>. Από την άλλη πλευρά έχει αναφερθεί η αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με το μετά Λιθίου ( $\text{Li}$ ) άλας του δις-tert-βούτυλο-φαινοξειδίου σε διάλυμα βενζολίου για το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων της μορφής  $[\text{TaCl}_n\text{L}_{5-n}]$  (όπου  $n=2$  ή  $3$  και  $\text{L}=\text{δισ-tert-βούτυλο-φαινοξείδιο}$ ). Η απομονωμένη<sup>40</sup> κρυσταλλική ένωση  $[\text{TaCl}_2(2,6\text{-di-tert-butylphenoxide})_3]$ , από την παραπάνω αντίδραση είναι ένα μονομέρες που υιοθετεί δομή τετραγωνικής πυραμίδας γύρω από το μεταλλικό άτομο. Η ανάλογη αντίδραση χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη το άλας με Λίθιο του δις-2,6-ισοπρόπυλο-φαινοξειδίου δίνει το σύμπλοκο  $[\text{TaCl}_2(\text{diethylether})(2,6\text{-di-isopropylphenoxide})_3]$ , το οποίο με ανακρυστάλλωση παρουσία αέρα σχηματίζει τη διπυρηνική κρυσταλλική ένωση  $[\text{Ta}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2(2,6\text{-di-isopropylphenoxide})_5(\mu\text{-O})]^{29,40}$ . Στη δομή αυτή παρατηρείται η μεταστροφή των βενζοϊκών δακτυλίων για να επιτευχθεί ο περιορισμός των στερεοχημικών παρεμποδίσεων, που προκαλούν τα ισοπροπύλια στις θέσεις 2- και 6- (σχήμα 2.2).

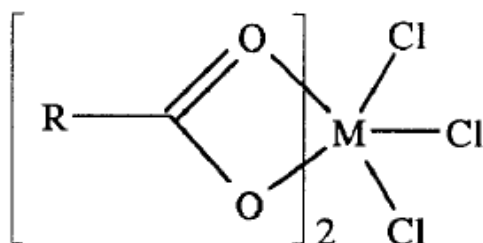
(α)

(β)



**Σχήμα 2.2** (α) Δομή του συμπλόκου  $[\text{TaCl}_2(2,6\text{-di-tert-butylphenoxide})_3]$ , (β) Δομή γεφυρών του διμερούς συμπλόκου  $[\text{Ta}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2(2,6\text{-di-isopropylphenoxide})_5(\mu\text{-O})]$ , [29, 40]

Επίσης έχει αναφερθεί<sup>29</sup> η αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με άλλους υποκαταστάτες όπως 5,5-μεθυλ-δισ-σαλικυλική αλδεΐδη, σε διάφορες συνθήκες (παρουσία ή απουσία οξυγόνου) και σε οργανικούς διαλύτες (όπως το DMF), όπου καταβυθίζεται κάποιο διαμαγνητικό σύμπλοκο και δυσδιάλυτο σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Χρησιμοποιώντας τις κλασικές μεθόδους προσδιορισμού δομής έχουν προταθεί δύο μοριακοί τύποι για το στερεό αυτό  $[\text{TaCl}_3\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4]$  και  $[\text{TaClC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5]$ , στις οποίες το μέταλλο θεωρείται επταϋποκατεστημένο και πενταϋποκατεστημένο αντίστοιχα. Άλλες ενώσεις του μετάλλου (σε μορφή σκόνης) έχουν απομονωθεί με υποκαταστάτες κυκλικά καρβοξυλικά οξέα, όπως το 2-φαινυλοκαρβοξυλικό (HTCA) και το 2-φαινυλο-οξικό οξύ (HTAA). Τόσο το Ταντάλιο όσο και το Νιόβιο έχουν δώσει ενώσεις του τύπου  $\text{MCl}_{5-n}\text{L}_n$  ( $\text{M}=\text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$  και  $\text{L}=\text{HTCA}$  ή  $\text{HTAA}$ ,  $n=1\text{-}3$ )<sup>29</sup>. Για το σύμπλοκο  $\text{MCl}_3\text{L}_2$  με τους παραπάνω υποκαταστάτες έχει προταθεί μια δομή με αριθμό ένταξης 7 (σχήμα 2.3)<sup>29,41</sup>.

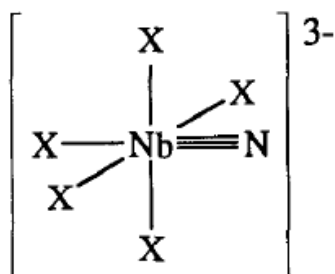


**Σχήμα 2.3** Προτεινόμενη δομή για σύμπλοκα του τύπου  $\text{MCl}_3\text{L}_2$  με υποκαταστάτες φαινυλοκαρβοξυλικά οξέα, [29]

Μια ομάδα λευκών κρυσταλλικών στερεών του τύπου  $\text{NbCl}_4(\text{OOCR})$  και  $\text{TaCl}_4(\text{OOCR})$  έχει απομονωθεί<sup>29</sup> με αντίδραση ισομοριακών ποσοτήτων του  $\text{TaCl}_5$  με το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ ( $\text{RCOOH}$  με  $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}_2$  και  $\text{CCl}_3$ ). Από την άλλη πλευρά, οι ανυδρίτες των καρβοξυλικών οξέων ( $(\text{RCO})_2\text{O}$  με  $R = \text{CH}_3$  και  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) αντιδρούν προς καφέ πολυμερικά στερεά με τύπους  $\text{NbOCl}(\text{OOCR})_2$  και  $\text{TaOCl}(\text{OOCR})_2$ .

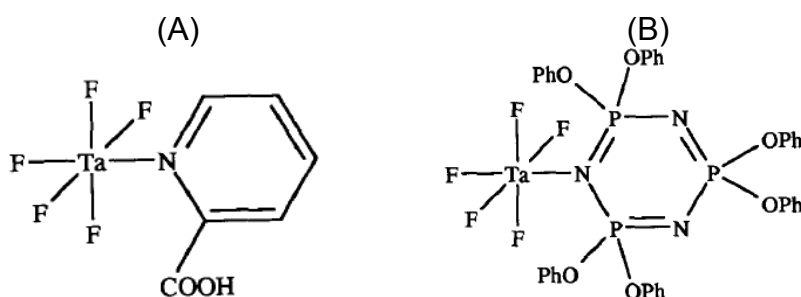
#### 2.2.4 Σύμπλοκα Τανταλίου με αλογόνα και υποκαταστάτες με δότες άτομα N

Σε αυτή τη κατηγορία ενώσεων του Τανταλίου ανήκουν οι ενώσεις με γενικό τύπο  $\text{A}_3[\text{MNX}_5]$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ,  $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ph}_4\text{P}$ ,  $\text{TEBA} =$  τριαιθυλοβενζυλαμμώνιο και  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ), που δημιουργούνται με θέρμανση ξηρών μιγμάτων  $\text{MCl}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{ACl}$  (όπου  $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ph}_4\text{P}$ ) σε ατμόσφαιρα Αργού ( $\text{Ar}$ ). Αυτά είναι τα πρώτα σύμπλοκα που αναφέρθηκαν<sup>29,42</sup>, στα οποία το άζωτο σχηματίζει τριπλό δεσμό με το Ταντάλιο και το Νιόβιο (σχήμα 2.7). Παράλληλα έχει αναφερθεί<sup>29,43</sup> η ασυνήθιστη συνθετική πορεία των ενώσεων  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]$  και  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}_2\text{NI}_{10}]$ . Αυτές παρασκευάζονται με αμμωνόλυση του  $\text{TaBr}_5$  ή  $\text{TaI}_5$  αντίστοιχα, με  $\text{NH}_4\text{Br}$  σε  $\text{HBr}$ , και η αντίδραση πραγματοποιείται σε γυάλινη σφραγισμένη αμπούλα στους  $400^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 2.4** Δομή της ομάδας ενώσεων με τύπο  $\text{A}_3[\text{MNX}_5]$  (όπου  $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ) [29, 43]

Επίσης το  $TaF_5$  αντιδρά με την τριαιθυλαμίνη (σε διάλυμα μεθυλοχλωριδίου) και σχηματίζει την ένωση  $[TaF_5L]$ , στην οποία το μέταλλο συμπλέκεται μονοσχιδώς με την τριαιθυλαμίνη, ενώ και το πικολινικό οξύ συμπλέκεται μονοδοντικά με το Ταντάλιο, σε διάλυμα ακετονιτριλίου και σε αναλογίες 1:1 και 1:2, σχηματίζοντας τα εξαϋποκατεστημένα σύμπλοκα  $[TaF_5(LH)]$  and  $[TaF_4(LH)_2]$ <sup>29</sup>. Αρκετές ενώσεις με το γενικό τύπο  $[TaF_5L]$ , στις οποίες ο υποκαταστάτης (L) είναι ένα μόριο με δότη άτομο αζώτου, όπως το σύμπλοκο με το εξαφαινόξυ-κυκλοφωσφαζόλιο που παρουσιάζεται στο σχήμα 5β.



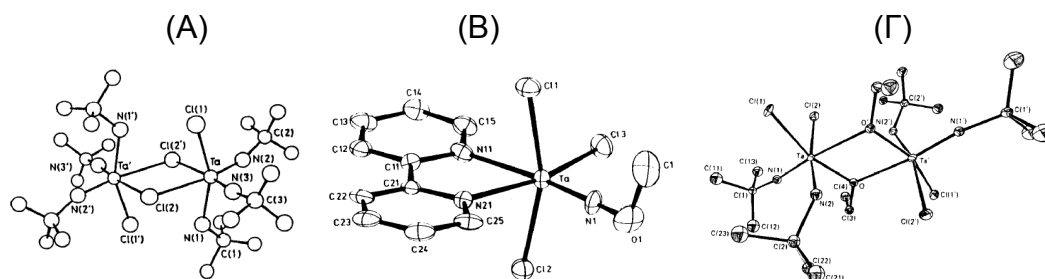
**Σχήμα 2.5** Δομές των συμπλόκων  $[TaF_5(LH)]$ : **(A)** με το πικολινικό οξύ, **(B)** με την ένωση εξαφαινόξυ-κυκλοφωσφαζόλιο [29]

Τα πενταχλωρίδια του Τανταλίου και του Νιοβίου αντιδρούν με το τρις θειοαμινο-χλωρίδιο, σε διάλυμα τετραχλωράνθρακα ( $CCl_4$ ), και σχηματίζουν τις ενώσεις  $MCl_5 \cdot NSCl$  και  $(MCl_5)_2 \cdot N_2S_2$ , ενώ αν αντιδράσουν με πρωτοταγείς αμίνες δίνουν σύμπλοκα με γενικό τύπο  $[M(NR)(NHR)Cl_2(NH_2R)]$ , τα οποία εμφανίζουν αμίδο-, ιμίδο- και αμίνο-υποκαταστάτες συμπλεγμένους συγχρόνως στο ίδιο μεταλλικό κέντρο<sup>29</sup>. Παράλληλα οι ενώσεις αυτές, σε βενζολικά διαλύματα, αντιδρούν με 2,2'-διπυριδίνη (bipy), N, N, N', N'-τετραμεθυλ-αιθυλενοδιαμίνη (tmed) και σχηματίζονται τα σύμπλοκα  $[Ta(NCMe_3)Cl_3(bipy)_2] \cdot 1/3C_6H_6$ ,  $[Ta(NCHMe_2)(NHCHMe_2)Cl_2(bipy)]$ ,  $[Ta(NCMe_3)(NHCHMe_3)Cl_2(bipy)] \cdot 1/2C_6H_6$ ,  $[Ta(NEt)Cl_3(NH_2Et)]_2$  και  $[Ta(NCMe_3)Cl_3(tmed)] \cdot 1/6C_6H_6$ . Ενώ η κρυσταλλική δομή<sup>29,45</sup> του απομονωμένου συμπλόκου  $[TaCl(\mu-Cl)(NBu^t)(NHBu^t)(NH_2Bu^t)]_2$  περιέχει

ίμιδο-, άμιδο-, και άμινο-υποκαταστάτες τερματικά συμπλεγμένους ( $\text{Bu}^t$ =τριτοταγής βουτυλομάδα).

Το πενταχλωρίδιο του Τανταλίου αντιδρά με την Ο-μεθυλ-υδροξυλαμίνη, παρουσία 2,2'-διπυριδίνης (bpy) και σχηματίζει κόκκινο μονομερές κρυσταλλικό στερεό  $[\text{Cl}_3(\text{bpy})\text{Ta}\equiv\text{NOMe}]^{45}$ . Στο σύμπλοκο αυτό ο τριπλός δεσμός  $\text{Ta}\equiv\text{N}$  έχει μήκος 1.744 Å και η γωνία Ta-N-O είναι της τάξης των  $174^\circ$ , δηλαδή η γεωμετρία είναι σχεδόν γραμμική. Ενώ μια άλλη ιδιόμορφη αντίδραση αποτελεί η παρασκευή των ενώσεων  $\text{TaCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})$  και  $\text{TaCl}_3[\text{O}_2\text{S}(\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl})_2]$ . Η σύνθεση αυτών των ενώσεων πραγματοποιείται με διάλυση του πενταχλωριδίου σε ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) και ολοκληρώνεται μόνο όταν διοχετευθεί στο διάλυμα  $\text{SO}_2$ . Κατά την αντίδραση αυτή λαβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις υδρόλυσης και κυκλομερισμού, οπότε σχηματίζεται και το σύμπλοκο  $[\text{TaOCl}\{\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}\}\{\text{OS}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_3)\}]$ . Εκτεταμένη δουλειά<sup>29</sup> έχει γίνει και προς την κατεύθυνση της ανεύρεσης νέων, ευκολότερων και αποδοτικότερων διαδικασιών για τη παρασκευή οργανο-ιμίδο συμπλόκων του μετάλλου με αντιδράσεις του πενταχλωριδίου με αμίνες. Έτσι απομονώθηκαν ενώσεις όπως τα μονοαλκυλο-άμιδο σύμπλοκα  $\text{Ta}(\text{NHR})_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{R})$  με  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$  and  $\text{Bu}^n$ .

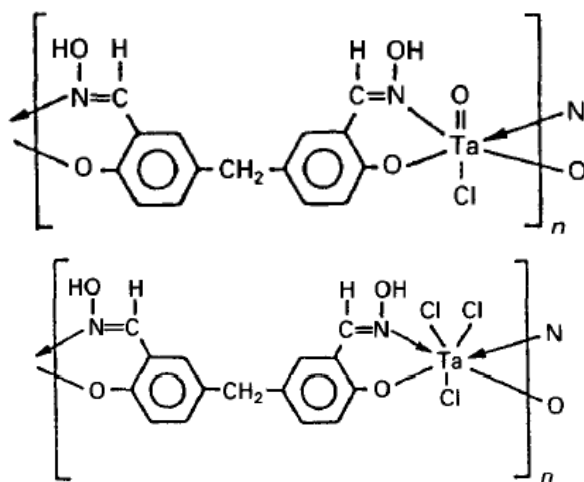
Παράλληλα η αντίδραση του  $\text{MCl}_5$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ) με το  $\text{Me}_3\text{SiNHCM}_3$  οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων του τύπου  $\text{M}(\text{NCMe}_3)\text{Cl}_3(\text{NH}_2\text{CMe}_3)$ , που αναμένεται να έχουν οκταεδρική συμμετρία όπως και η μοναδική ένωση της κατηγορίας, της οποίας η δομή έχει αναλυθεί κρυσταλλογραφικά (σχήμα 6(Γ)). Αξιοπρόσεκτη είναι η γραμμικότητα που εμφανίζει το σύστημα δεσμών  $\text{Ta}\equiv\text{N}-\text{C}$  και τα μήκη των δεσμών Ta-N<sub>ιμίδο</sub> και Ta-N<sub>άμιδο</sub> που βρίσκονται στα 1.70 και 2.28 Å αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.6 (Α)** Δομή του διπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{TaCl}(\mu\text{-Cl})(\text{NBu}^t)(\text{NHBu}^t)(\text{NH}_2\text{Bu}^t)]_2$ , **(Β)** Δομή του συμπλόκου  $[\text{Cl}_3(\text{bpy})\text{Ta}\equiv\text{NOMe}]$ , **(Γ)** Δομή του λευκού συμπλόκου  $[\text{Ta}(\text{NCMe}_3)(\mu\text{-OEt})\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{CMe}_3)]_2$ , [29,45]

Έχει αναφερθεί<sup>29,46</sup> ο σχηματισμός ομάδας ενώσεων με γενικό τύπο  $[\text{Ta}(\text{NAr})\text{Cl}_3\text{L}_2]$ , με αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με  $\text{Me}_3\text{SiNHAr}$  ( $\text{NAr} = \text{N-2,4-C}_6\text{H}_3\text{-(Pr}^i)_2$ ), όπου σημαντική παράμετρος της σύνθεσης είναι η παρουσία κάπου συμπλεκτικού διαλύτη (L), όπως το τετραϋδροφουράνιο, το διμεθοξυ-αιθάνιο, η πυριδίνη, το τετραϋδροθειοφαίνιο, ή κάποιος παρόμοιος. Οι ιδιότητες και οι αντιδράσεις αυτών των ιμιδο-ενώσεων έχουν μελετηθεί<sup>46</sup>, ενώ από αυτή τη κατηγορία έχει απομονωθεί σε κρυσταλλική μορφή μόνο ένας αντιπρόσωπος, το σύμπλοκο  $[\text{Ta}(\text{NAr})(\text{O-2,6-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  που εμφανίζει οκταεδρική γεωμετρία.

Στη μεγάλη κατηγορία ενώσεων που περιλαμβάνει υποκαταστάτες της μορφής οξο-αλογονο-N-δότες έχουν απομονωθεί<sup>29,47</sup> και ενώσεις του μετάλλου με την δις-8-υδρόξυκινολίνη ( $\text{H}_2\text{BHQ} = \text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{OH})_2\text{N}_2$ ), όπως οι  $[\text{TaCl}_3(\text{BHQ})]$ ,  $[\text{TaOCl}(\text{BHQ})]$  και  $[\text{TaO}(\text{HBHQ})_3]$ , που είναι κίτρινα, άμορφα στερεά και δυσδιάλυτα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Τα άτομα δότες (οξυγόνο-O και άζωτο-N) αυτών των ενώσεων συμπλέκονται χηλικά με το μέταλλο, σχηματίζοντας χηλικούς δακτυλίους, με το μεταλλικό κέντρο να υιοθετεί τους αριθμούς ένταξης 7, 6 και 7 αντίστοιχα για τις παραπάνω ενώσεις. Παράλληλα έχει αναφερθεί<sup>29</sup> η αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με την 5,5'-μέθυλο-δισ-σαλικυλαλδοξίμη (MBSO) και έχει μελετηθεί η σύμπλεξη σε διάφορες συνθήκες (σε διάλυμα DMF ή σε διάλυμα οξαλικών, σε απαερωμένες συνθήκες με ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  ή παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα). Από αυτές τις μελέτες έχουν απομονωθεί τα πεντα- και επταϋποκατεστημένα σύμπλοκα  $[\text{TaCl}_3\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2]$  και  $[\text{TaClC}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2]$ , των οποίων οι προτεινόμενες δομές παρουσιάζονται στο σχήμα 2.7.



**Σχήμα 2.7** Δομές των συμπλόκων  $[TaCl_3C_{15}H_{12}O_4N_2]$  και  $[TaClC_{15}H_{12}O_5N_2]$ , [29, 47]

## 2.2.5 Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτες με δότες-O

### 2.2.5 Αλκοξειδία

#### 2.2.5. Α) Γενικά

Σε αυτή την κατηγορία των ενώσεων του Τανταλίου δεσπάζουν, εξαιτίας του μεγάλου όγκου εργασίας που έχει γίνει και συνεχίζεται ανελλιπώς, οι ενώσεις αλκοξειδίων. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές διαδικασίες σύνθεσης, τις πολυάριθμες εφαρμογές και την πληθώρα αναφορών και άρθρων ανασκόπησης, καθώς και τη σημασία αυτών των ενώσεων στη παρούσα διατριβή, θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνει μια σχετικά εκτενής παρουσίαση τους. Θα αναλυθούν οι βασικές διαδικασίες παρασκευής τους, αλλά και οι κύριοι και σημαντικότεροι αντιπρόσωποι των αλκοξειδίων του Τανταλίου.

Τα βασικά αλκοξειδία των μετάλλων  $(M(OR)_x)$ , με  $R$  = αλκύλιο ή αρύλιο) αποτελούσαν από την ανακάλυψη τους εξαιρετικές πρόδρομες ενώσεις για την εναπόθεση μεταλλικών οξειδίων. Πρόσφατα οι ενώσεις αυτές γνωρίζουν

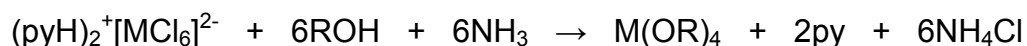
εκτενή χρήση σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας, επιστήμη των κεραμικών υλικών κι έτσι το ενδιαφέρον για αυτές αναθερμάνθηκε. Με δεδομένη την αυξανόμενη ζήτηση και χρήση των αλκοξειδίων ανακαλύφθηκαν και τελειοποιήθηκαν νέες μέθοδοι παρασκευής, απομόνωσης και μετατροπής τους, όπως η τεχνική των sol-gel και η αντίστοιχη MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Παρόλο που οι σύγχρονες συνθετικές μέθοδοι για τη παρασκευή των αλκοξειδίων είναι αρκετά επεξεργασμένες και παγιωμένες, η πρόοδος αυτή δεν επηρέασε τη χημεία των αλκοξειδίων του Τανταλίου. Αντίθετα οι μελέτες του Bradley πάνω στα αλκοξείδια των μετάλλων στις δεκαετίες '50 και '60 θεωρούνται πλέον κλασικές και αποτελούν τις βασικές μεθόδους για τη παρασκευή αλκοξειδίων του μετάλλου (Ta). Στις επόμενες γραμμές θα γίνει μια ανασκόπηση τους βασιζόμενη στις εκτενείς μελέτες του D. C. Bradley<sup>48</sup>.

### 2.2.5 B) Μέθοδοι παρασκευής

Η απλούστερη μέθοδος παρασκευής περιλαμβάνει την άμεση αντίδραση του μετάλλου M με κάποιο αντιπρόσωπο της ομάδας των αλκοολών (ROH).



Η χρήση της αντίδρασης αυτής περιορίζεται για τα πιο ηλεκτροθετικά μέταλλα και πραγματοποιείται αυθόρμητα με αλκάλια. Άλλη πολύ γνωστή αντίδραση παρασκευής αλκοξειδίων είναι η παρακάτω:



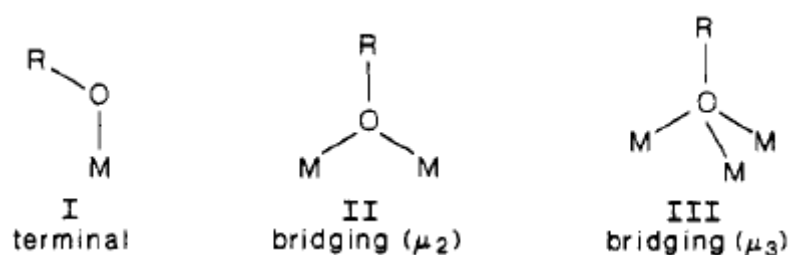
Υπάρχει μεγάλη ποικιλία επιπλέον μεθόδων<sup>49</sup> για τη παρασκευή των μεταλλικών αλκοξειδίων, που θα μπορούσαν να αναφερθούν, αλλά ξεφεύγουν από τους σκοπούς της συγκεκριμένης διατριβής. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη ότι μεγάλος όγκος δουλειάς για τη σύνθεση αλκοξειδίων του Ταντάλιου

και άλλων μετάλλων (όπως Sc, Ti, Y, Zr, Nb, Ga και Ge) έχει πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της άμεσης ηλεκτροχημικής αντίδρασης, κρίνεται αναγκαίο να γίνει η περιγραφή της μεθόδου<sup>50</sup>.

Σε αντίθεση με τις κλασικές χημικές μεθόδους, η ηλεκτροχημική φαίνεται να είναι μάλλον απλούστερη και παραγωγικότερη. Η σύνθεση πραγματοποιείται σε κυψελίδα με τη παρουσία της ανόδου και της καθόδου στον ίδιο χώρο, εξοπλισμένη με ρυθμιστή θερμοκρασίας και συμπυκνωτή. Η άνοδος αποτελείται από ένα μεταλλικό κύλινδρο Τανταλίου, ενώ η κάθοδος είναι μία πλάκα λευκοχρύσου ή ανοξειδωτου ατσαλιού. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε αλκοολικά διαλύματα με χλωριούχο Λίθιο (LiCl, 0.05-0.1 N) ως ηλεκτρολύτη και εφαρμογή τάσης της τάξης των  $V = 110-120V$  για 10-20 h. Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η αλκοόλη αποστάζεται υπό χαμηλή πίεση και τα αλκοξείδια λαμβάνονται με εκχύλιση με διαλύτες όπως εξάνιο ή τολουόλιο.

### 2.2.5 Γ) Δομή αλκοξειδίων του Τανταλίου

Οι συστηματικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν<sup>48,49</sup> τη δεκαετία του '50 στα αλκοξείδια έδειξαν ότι το φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης της αλκυλομάδας διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή και τη πτητικότητα των ενώσεων αυτών. Έτσι τα αλκοξείδια που έχουν λιγότερο ογκώδεις αλκυλομάδες (όπως μέθυλ- ή αίθυλ-) δείχνουν προτίμηση στο σχηματισμό ολιγομερών μορφών (διμερή, τριμερή και τετραμερή), εξαιτίας της τάσης της αλκόξυ ομάδας να συνδέεται μέσω του ατόμου οξυγόνου με γέφυρες σε δύο ( $\mu_2$ -) ή τρία ( $\mu_3$ -) μεταλικά κέντρα (σχήμα 2.8). Αιτία αυτού του φαινομένου είναι η εγγενής τάση των μετάλλων να επεκτείνουν τον αριθμό ένταξης τους σε υψηλότερες τιμές<sup>48</sup>.



## **Σχήμα 2.8** Δομές σύμπλεξης της αλκόξο-ομάδας με το μεταλλικό κέντρο<sup>48</sup>

Για τα περισσότερα αλκοξειδία η ισχύς της αλκόξο-γέφυρας ως υποκαταστάτη είναι επαρκής, ώστε να αποτρέπει κάποιο πιθανό εναλλακτικό μηχανισμό περαιτέρω αύξησης του αριθμού ένταξης, μεσω σύμπλεξης κάποιου άλλου υποκαταστάτη. Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με φασματογράφο μάζας έχουν δείξει ότι μερικά ολιγομερή αλκοξειδία εξασφαλίζουν τη δομική τους ολοκλήρωση σε κατάσταση ατμοποίησης και όπως είναι φυσικό απαιτείται πολύ περισσότερη ενέργεια για την ατμοποίηση ενός διμερούς ή τριμερούς σε σχέση με ένα μονομερές. Στα μονομερή αλκοξειδία ο σχηματισμός διαμοριακών δεσμών (γέφυρες) μπορεί να αποφευχθεί με χρήση αλκοξειδίων που έχουν πολύ ογκώδεις αλκυλομάδες κι έτσι προκαλούν πολύ έντονα στερεοχημικά φαινόμενα. Για αυτό το σκοπό μπορούν να χρησιμοποιούνται τριτοταγείς ομάδες αλκυλίων στα αντίστοιχα αλκοξειδία, οι οποίες αποτελούν την τέλεια μέθοδο αποφυγής του πολυμερισμού. Για το ταντάλιο, δεδομένης της μικρής ατομικής ακτίνας, η αποφυγή του παραπάνω φαινομένου μπορεί να επιτευχθεί με χρήση λιγότερο ογκωδών υποκαταστατών.

### **2.2.5 Δ) Σύμπλοκα του Τανταλίου με αλκόξο-υποκαταστάτες**

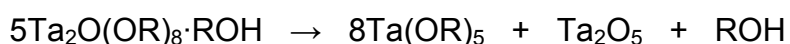
Τα ιόντα του Τανταλίου, σε αλκοολικά διαλύματα αντιδρούν, σχηματίζοντας διάφορα είδη αλκοξο-προϊόντων. Τα προϊόντα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες σε ποικίλους τύπους αντιδράσεων, όπως οξειδώσεις και πολυμερισμοί. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες πάνω σε σύμπλοκα της μορφής  $MCl_x(OR)_{5-x}$  ( $M=Nb$  ή  $Ta$ ), με υποκαταστάτες τις ομάδες RO και ROH ( $R=Me$ , Et, ή Pr) στη στερεά κατάσταση. Γενικά τέτοια σύμπλοκα με όξο- και μεθόξο-ομάδες παρέχουν πολύ καλά μοντέλα καταλυτών για την εκλεκτική οξείδωση της μεθανόλης προς φορμαλδεΐδη ή την οξείδωση γενικά πρωτοταγών αλκοολών προς δευτεροταγείς αλκοόλες.

Έχει μελετηθεί<sup>51</sup> η αντίδραση των  $TaCl_5$  και  $NbCl_5$  με τη μεθανόλη, ένα κλασσικό διαλύτη των ενώσεων, σε διάφορες συνθήκες (αρχικών συγκεντρώσεων, θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής). Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός χλωρο-αλκοξο-συμπλόκων και οργανικών προϊόντων, όπως το μεθυλοχλωρίδιο ( $MeCl$ ) και ο διμεθυλαιθέρας ( $Me_2O$ ). Αποδείχτηκε μάλιστα

ότι η (καταλυτική) αυτή διαδικασία πραγματοποιήθηκε μέσω δράσης των σχηματισθέντων χλωρο-αλκοξο-συμπλόκων του Τανταλίου και του Νιοβίου.

Οι πιο απλοί αντιπρόσωποι των αλκοξειδίων του Τανταλίου έχουν παρασκευασθεί με κλασικές χημικές διαδικασίες, αλλά είναι ευκολότερο να παρασκευαστούν με ηλεκτροχημικές μεθόδους όπως παρουσιάστηκαν και μελετήθηκαν<sup>50</sup> το 1996, σε ένα εκτενές άρθρο ανασκοπήσεως. Σύμφωνα με αυτό, η ομάδα ενώσεων  $Ta(OR)_5$  με  $R = Me, Et, \text{ ή } Bu^n$  και το σύμπλοκο  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$  έχουν απομονωθεί. Η πρώτη ένωση  $Ta(OMe)_5$  απομονώνεται με διάλυση της ανόδου μεταλλικού Τανταλίου σε διάλυμα  $MeOH$ , μετά από 20 h ηλεκτρόλυση. Το άχρωμο υγρό που σχηματίζεται δίνει με αργή συμπύκνωση άχρωμους κρυστάλλους. Η ένωση  $Ta(OEt)_5$  που σχηματίζεται μετά την αντίστοιχη ηλεκτρόλυση σε  $EtOH$  σχηματίζει ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο παρουσία  $LiCl$ , από το οποίο απομακρύνεται με προσθήκη εξανίου. Το σύμπλοκο  $Ta(OBu^n)_5$  παρασκευάζεται επίσης με την ίδια διαδικασία ηλεκτρόλυσης με την ιδιαιτερότητα ότι η αντίδραση είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με τις άλλες αλκοόλες. Από τις κρυσταλλικές δομές του μεθοξειδίου και ισοπροποξειδίου του Τανταλίου που μελετήθηκαν αποδείχθηκε ότι είναι όμοιες με τα αντίστοιχα παράγωγα με Νιόβιο. Πιο συγκεκριμένα σχηματίζονται διμερείς μορφές με δύο οκτεδρικούς πυρήνες  $[TaO_6]$  οι οποίοι έχουν μια κοινή κορυφή.

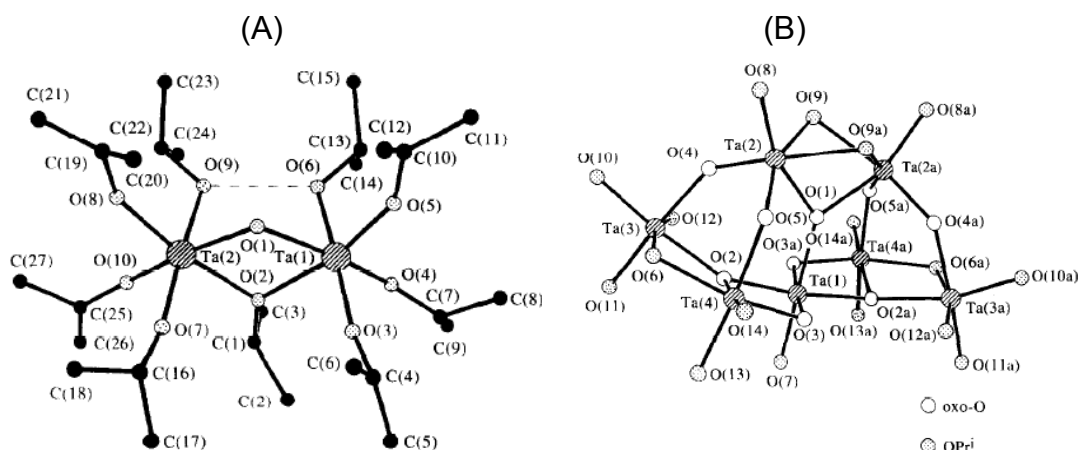
Το διμερές αλκοξείδιο,  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$ , παράγεται με ένα στάδιο επιπλέον από τα μονομερή. Αφού πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση, το υπόλειμμα συλλέγεται με προσθήκη εξανίου και στη συνέχεια με συμπύκνωση του διαλύτη απομονώνεται ένα ωχρό πράσινο υαλλώδες στερεό. Αυτό διαλύεται σε ελάχιστη ποσότητα  $Pr^iOH$  και με ψύξη του διαλύματος στους  $-10^\circ C$  καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι αυτοί με εξάχνωση στους  $200^\circ C$ , υπό πίεση  $10^{-3}$  mmHg δίνουν την ένωση  $Ta(OPr^i)_5$ , σύμφωνα με την παρακάτω γενική αντίδραση.



Από το μητρικό διάλυμα παρασκευής των κρυστάλλων της ένωσης  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$ , με συμπύκνωση και παραμονή στους  $4^\circ C$  για 1-2 μήνες καταβυθίζονται οι άχρωμοι κρύσταλλοι της ένωσης  $Ta_7O_9(OPr^i)_{17}$ <sup>50</sup>. Το μόριο

αυτό είναι επταπυρηνικό οξο-αλκοξειδίο νέου τύπου, το οποίο αποτελείται από ένα μεταλλικό πυρήνα με γεωμετρία τετραέδρου  $[Ta_4]$ , με κοινή κορυφή. Από την άλλη πλευρά, παρά τις αξιόλογες προσπάθειες<sup>50</sup>, η ένωση  $Ta(OC_2H_4OMe)_5$  δεν κατέστη δυνατό να παρασκευασθεί με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Παρασκευάστηκε όμως με άμεση ανταλλαγή αλκολών, από την αντίδραση του συμπλόκου  $Ta(OPr^i)_5$  με την 2-μεθοξο-αιθανόλη ( $MeOC_2H_4OH$ ), η οποία έδωσε την υγρή σε κανονικές συνθήκες ένωση  $(Ta(OC_2H_4OMe)_5)_2$ .

Παλιότερα έχει μελετηθεί<sup>52</sup> η αντίδραση μεταξύ του  $MCl_5$  (όπου  $M = Ta$  ή  $Nb$ ) με την  $EtOH$ , παρουσία  $Et_4N$  κι έχει απομονωθεί το σύμπλοκο  $Et_4N \cdot MCl_4(OEt)_2$ . Παράλληλα έχει μελετηθεί<sup>53</sup> η αντίδραση του  $Et_4N \cdot MCl_6$  (όπου  $M = Ta$  ή  $Nb$ ) με την μεθανόλη ( $MeOH$ ) και τη 2-μεθοξο-αιθανόλη ( $MeOC_2H_4OH$ ), προς σχηματισμό των αντίστοιχων συμπλόκων  $Et_4N \cdot MCl_4(OMe)_2$  και  $Et_4N \cdot MCl_4(OC_2H_4OMe)_2$ .



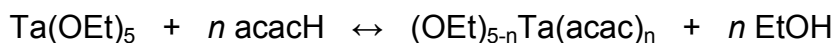
**Σχήμα 2.9** Δομές των συμπλόκων: **(A)**  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$ , **(B)**  $Ta_7O_9(OPr^i)_{17}$  [50]

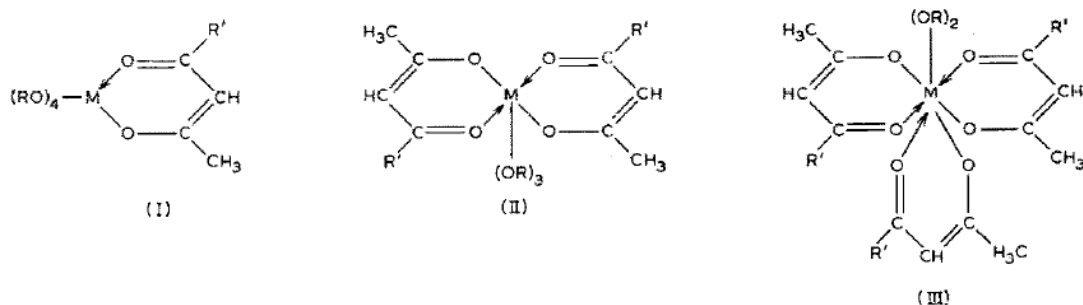
Ακόμα έχει αναφερθεί<sup>29</sup> η σύνθεση των ενώσεων του Τανταλίου και του Νιοβίου με τα 3-μεθυλο-1-πεντενιο-οξο-παραγώγων που έχουν μοριακό τύπο  $M(OC(C_2H_5)(CH_3)CH:CH_2)_6$ . Η κατηγορία των διμερών οξο-αλκοξειδίων, με γενικό τύπο  $Ta_2O(OR)_8$  του τανταλίου έχει επίσης μελετηθεί<sup>50</sup>. Η σύνθεση τέτοιων ενώσεων επιτυγχάνεται με αντίδραση της αντίστοιχης αλκοόλης σε μεγάλη περίσσεια (μέχρι και 200 φορές), με την ένωση  $Ta_2O(OPr^i)_8 \cdot Pr^iOH$  σε

εξάνιο στους 20 °C. Με τη μέθοδο αυτή έχουν απομονωθεί<sup>50</sup> τα σύμπλοκα  $Ta_2O(OMe)_8$ ,  $Ta_2O(OEt)_8$ ,  $Ta_2O(Obu^i)_8$  και  $Ta_2O(OPr^i)_8$ . Η A. Dibenedetto<sup>54</sup> με την ομάδα της στην προσπάθειά τους να συνθέσουν αλκοξείδια και να δοκιμάσουν την καταλυτική τους δράση για την καρβοξυλίωση των αλκοολών, παρασκεύασαν τα σύμπλοκα  $Ta(OMe)_4[OC(O)OMe]$  και  $Ta(OEt)_4[OC(O)OEt]$ , που έχουν ως υποκαταστάτες αλκοξείδια και αλκοξο-εστέρες.

Παράλληλα έχει αναφερθεί<sup>29,55</sup> η απομόνωση μιας ένωσης με σύμπλεξη μικτού υποκαταστάτη αλκυλοξειδίου και αρυλοξειδίου στο ίδιο μόριο. Οι λευκοί κρύσταλλοι του  $Ta_2(OC_6H_3Pr^i_2)_4(OCH_3)_6$  (όπου  $OC_6H_3Pr^i_2 = 2,6$ -δισ-ισοπροπυλ-φαινόξυ ομάδα), υιοθετούν οκταεδρική δομή με τα άτομα οξυγόνου γύρω από τα δύο μεταλλικά κέντρα, σχηματίζοντας κατά αυτό το τρόπο ένα δι-οκτάεδρο με κοινή κορυφή.

Η δραστηριότητα των αλκοξειδίων έχει μελετηθεί<sup>56,57,58</sup> αρκετά και πιο συγκεκριμένα η αντίδραση τους με τις β-δικετόνες. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες<sup>58</sup> το  $Ta_2(OEt)_{10}$  αντιδρά με περίσσεια βενζοϋλακετόνης ( $bzacH = benzoylacetone$ ) και σχηματίζει τη μονομερή ένωση  $Ta(OEt)_2(bzac)_3$ , στην οποία το μέταλλο εμφανίζεται οκταϋποκατεστημένο. Επίσης, μελετήθηκε<sup>58</sup> η συμπεριφορά του ίδιου αλκοξειδίου παρουσία ακετυλακετόνης ( $acac$ ), η οποία συμπλέκεται σύμφωνα με την αναλογία των αντιδρώντων προς την ένωση  $Ta(OEt)_x(acac)_{5-x}$  ( $x = 4, 3, 2$ ), όπου το Ταντάλιο είναι εξαϋποκατεστημένο (όταν  $x = 4$ ), επταϋποκατεστημένο (όταν  $x = 3$ ) και οκταϋποκατεστημένο αντίστοιχα (όταν  $x = 2$ ). Η απόδοση της αντίδρασης παρασκευής των ενώσεων αυτών, που παρουσιάζεται παρακάτω, εξαρτάται από την στερεοχημική παρεμπόδιση στα προϊόντα.



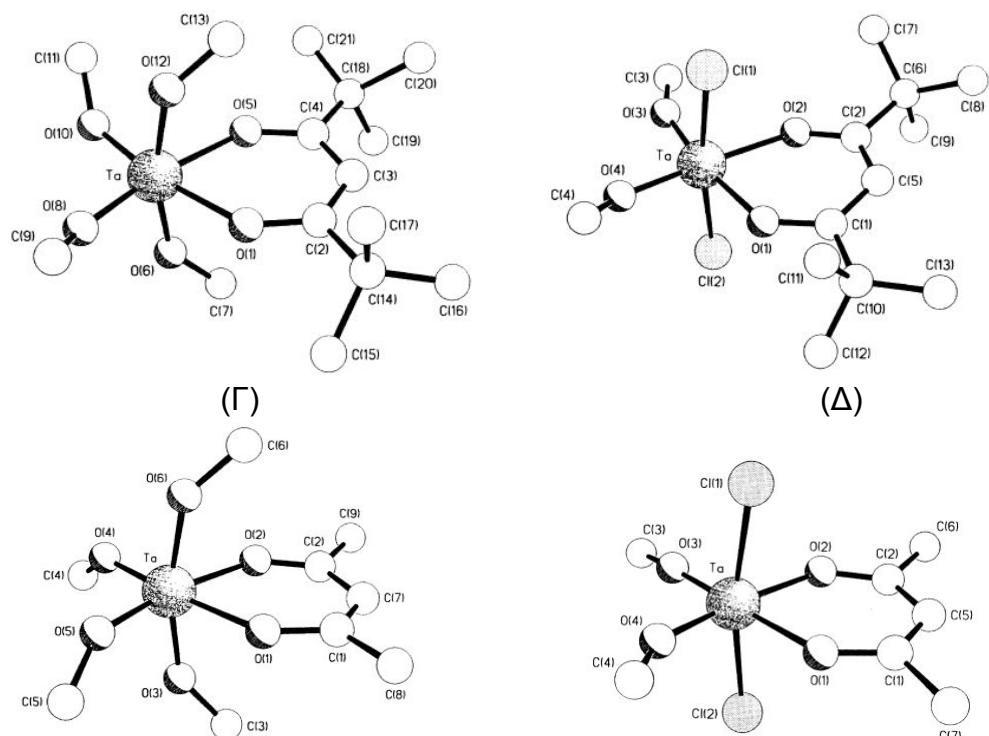


**Σχήμα 2.10** Δομές των συμπλόκων<sup>56</sup>  $(OR)_{5-n}Ta(\beta\text{-diketones})_n$  (όπου  $OR = OEt$ , ή  $OBu^t$ , και  $R' = -CH_3$  ή  $-C_6H_5$ ) [58]

Η αντίδραση του πενταμεθοξειδίου του Τανταλίου με τους υποκαταστάτες ακετυλακετόνη ( $acacH$ ) και 2,2,6,6-τετραμέθυλο-επτανο-3,5-διόνη ( $tmhdH$ ) έχει επίσης μελετηθεί<sup>59</sup> και έχουν απομονωθεί τα αντίστοιχα σύμπλοκα της μορφής  $[Ta(OCH_3)_4(L)]$ . Οι δομές αυτών των ενώσεων είναι παραμορφωμένα οκτάεδρα με τους υποκαταστάτες (β-δικετόνες) να καταλαμβάνουν ισημερινές θέσεις στο μόριο. Ταυτόχρονα έχουν απομονωθεί<sup>59</sup> και οι ενώσεις του τύπου  $trans,cis-[TaCl_2(OCH_3)_2(\beta\text{-δικετόνη})]$  (όπου β-δικετόνη =  $acacH$  ή  $tmhdH$ ), οι οποίες παρασκευάστηκαν από την αντίδραση της αντίστοιχης β-δικετόνης με  $TaCl_5$ . Η δομή των ενώσεων αυτών είναι παραμορφωμένη οκταεδρική, με τα άτομα Cl να κατέχουν σε  $trans$  διαμόρφωση τις αξονικές θέσεις, ενώ οι μεθύλο-ομάδες και οι β-δικετόνες βρίσκονται σε ισημερινή θέση. Ο H. Davies<sup>59</sup> και η ομάδα του έχουν συνθέσει και τα αντίστοιχα σύμπλοκα από την αντίδραση του πεντα-μεθοξειδίου του Τανταλίου με υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα N (όπου  $L'$  είναι οι ενώσεις  $dmae = N,N$ -διμέθυλο-αμινοαιθοξείδιο και  $bis-dmap = 1,3$ -δισ-(διμεθυλάμινο)-2-προποξείδιο), προς σχηματισμό των ενώσεων  $[Ta(OCH_3)_4(L')]$ .

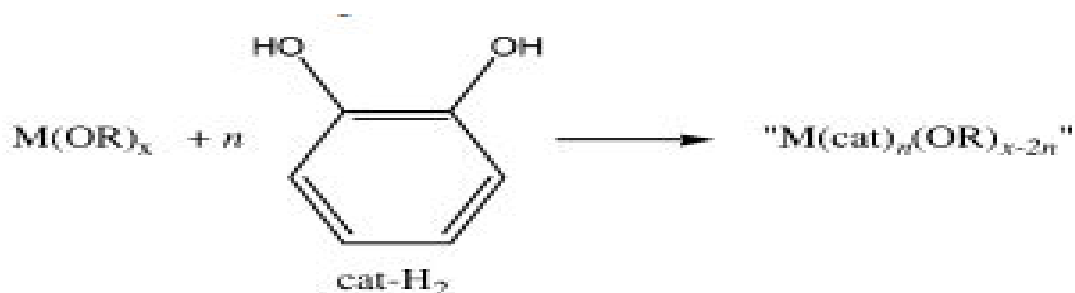
(A)

(B)

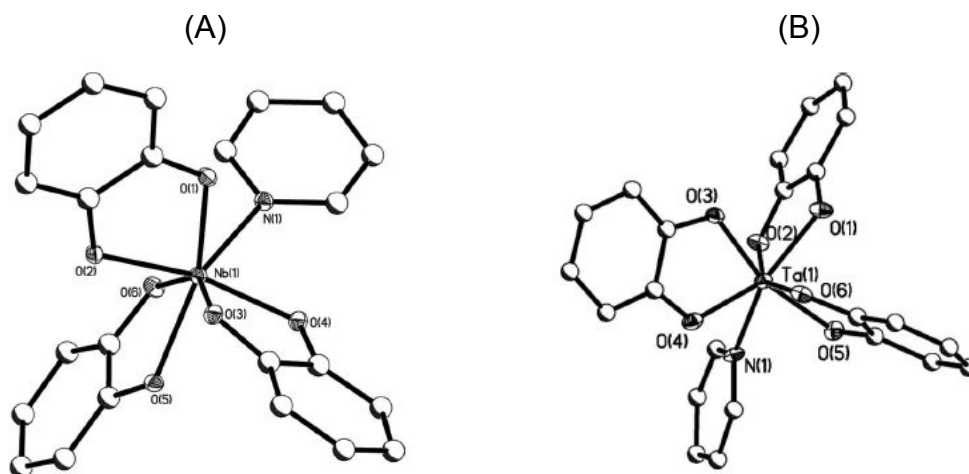


**Σχήμα 2.11** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $[\text{Ta}(\text{OCH}_3)_4(\text{tmhd})]$ , **(Β)**  $[\text{TaCl}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{tmhd})]$ , **(Γ)**  $[\text{Ta}(\text{OCH}_3)_4(\text{acac})]$ , **(Δ)**  $[\text{TaCl}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{acac})]$  [59]

Παράλληλα, σε ένα πολύ ενδιαφέρον άρθρο<sup>60</sup>, που δημοσιεύτηκε πρόσφατα, πάνω στη χημεία των αλκοξειδίων με μέταλλα της 4<sup>ης</sup> και 5<sup>ης</sup> ομάδας, προτάθηκε η προσθήκη-υποκατάσταση των αλκοξο-ομάδων με κατεχολικούς υποκαταστάτες. Χρησιμοποιώντας αυτό το νέο συνθετικό μονοπάτι, ο Timothy Boyle και η ομάδα του θέλησαν να σταθεροποιήσουν τις αλκόξο ενώσεις μειώνοντας την ευαισθησία τους ως προς την υδρόλυση, αλλά ταυτόχρονα να διατηρήσουν τις χρήσιμες ιδιότητες των αρχικών ενώσεων. Κατά αυτό το τρόπο πέτυχαν να συνθέσουν μια νέα ομάδα ενώσεων (με τα μέταλλα Ta, Nb, Ti, Zr, Hf) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Έτσι η αντίδραση<sup>60</sup> της ένωσης  $M(\text{OEt})_5$  ( $M = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ) με τριπλάσια περίσσεια κατεχόλης ( $\text{catH}_2$ ), σε διάλυμα πυριδίνης ( $\text{py}$ ), οδήγησε στο σχηματισμό των αντίστοιχων κίτρινων και κόκκινων διαλυμάτων. Με συμπύκνωση των διαλυμάτων αυτών καταβυθίστηκαν κρυσταλλικές ενώσεις με μοριακό τύπο  $M(\text{cat})_2(\text{cat-H})(\text{py})$ . Τα σύμπλοκα αυτά ( $\text{Ta}(\text{cat})_2(\text{cat-H})(\text{py})$  και  $\text{Nb}(\text{cat})_2(\text{cat-H})(\text{py})$ ) είναι μονοπυρηνικά, με κάθε μέταλλο να συμπλέκεται χηλικά με τις τρεις κατεχόλες, από τις οποίες η μία είναι πρωτονιομένη για λόγους εξισορρόπησης του φορτίου. Αξιόλογο είναι το γεγονός ότι αυτό το πρωτόνιο είναι απεντοπισμένο και θεωρείται ότι κινείται σε διάφορες θέσεις του μορίου. Οι επταϋποκατεστημένες δομές συμπληρώνονται με ένα μόριο πυριδίνης σε κάθε ένωση κι έτσι ολοκληρώνεται η επιστεγασμένη οκταεδρική γεωμετρία του μορίου (σχήμα 2.12).

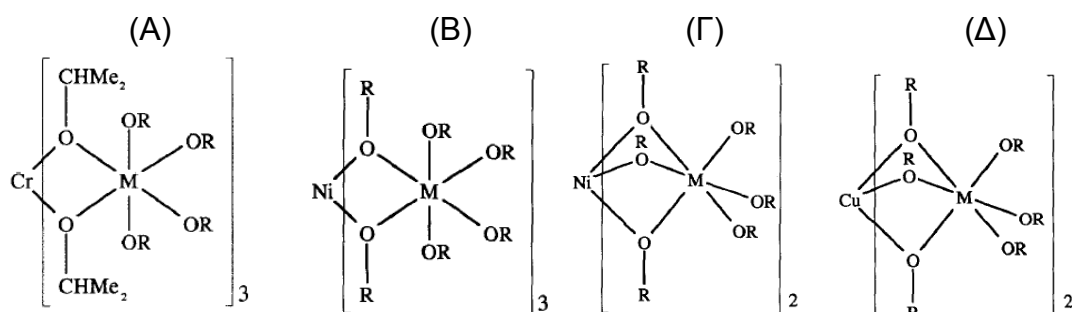


**Σχήμα 2.12** Δομές των συμπλόκων ενώσεων: **(A)**  $\text{Nb}(\text{cat})_2(\text{cat-H})(\text{py})$ , **(B)**  $\text{Ta}(\text{cat})_2(\text{cat-H})(\text{py})$  [60]

Εκτεταμένες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και άρθρα ανασκόπησης<sup>29</sup> έχουν δημοσιευτεί στο τομέα των πολυμερικών, πολυοξομεταλλικών τανταλικών συμπλόκων όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα, αλλά η παρουσίαση τους δεν είναι ο σκοπός αυτής της διατριβής. Εντούτοις οι Djordjevic και Katonic<sup>61</sup> κατάφεραν σε τέτοιες πολυοξομεταλλικές (με Ταντάλιο και Νιόβιο) μορφές να συμπλέξουν και άλλους υποκαταστάτες όπως αλκοξείδια και διπυριδίνη ( $\text{dipy}$ ). Έτσι παρασκευάστηκαν τα πολυμερικά όξο-

χλωρο-αιθοξο-διπυριδίνη σύμπλοκα των παραπάνω μετάλλων με τύπους  $\text{Nb}_4\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{dipy})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Ta}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{dipy})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

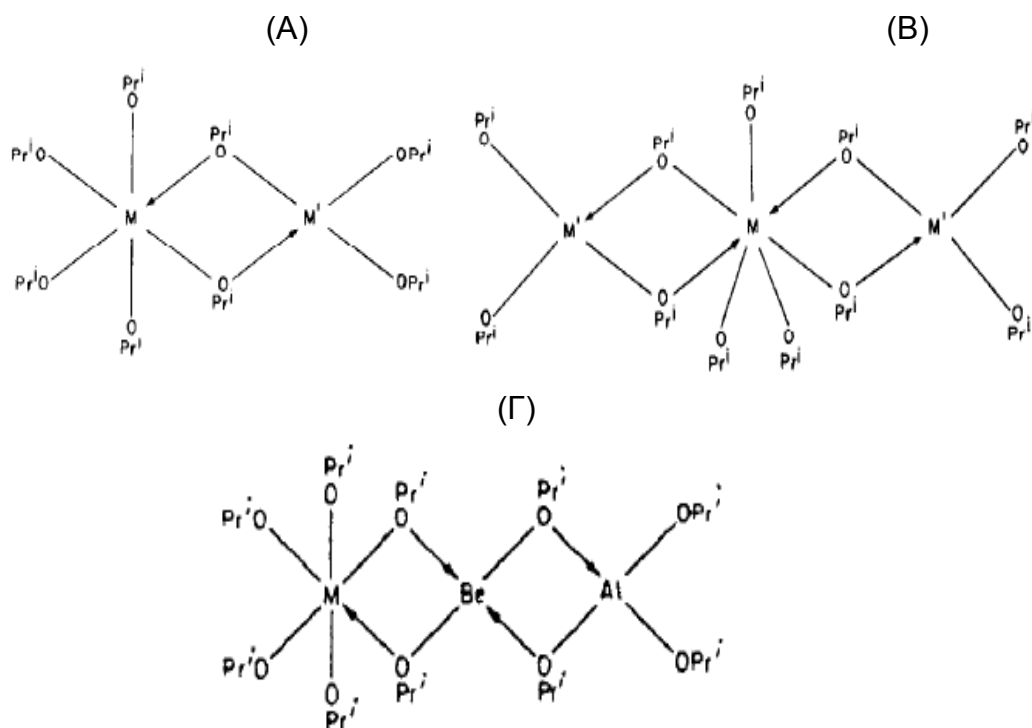
Μία άλλη κατηγορία αλκοξο-ενώσεων με αρκετό ενδιαφέρον είναι τα σύμπλοκα με γενικό τύπο  $\text{K}[\text{M}(\text{OR})_6]^{29}$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ). Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον αυτών των ενώσεων έγκειται στο γεγονός ότι μπορούν να αντιδράσουν με άλλα μεταλλικά σύμπλοκα και να παράγουν με αυτό τον τρόπο πληθώρα διμεταλλικών αλκοξο-ενώσεων. Έτσι η αντίδραση του  $\text{K}[\text{M}(\text{OPr}^i)_6]$  με το  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{THF}$  δίνει το σύμπλοκο  $\text{Cr}[\text{M}(\text{OPr}^i)_6]_3$ , ενώ η τελευταία ένωση μπορεί να επιδράσει με διάφορες αλκοόλες και άλλες ενώσεις κι έτσι να αντικατασταθούν ισοπροπυλοξυ-ομάδες και να σχηματισθούν νέες ενώσεις όπως  $\text{Cr}[\text{M}(\text{OPr}^i)_6]_3$  (με  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$  και  $\text{Pr}^i$ ) και  $\text{Cr}[\text{M}(\text{OPr}^i)_4(\text{acac})_2]_3$ . Στη τελευταία ένωση, όπου η ακετυλακετόνη συμπλέκεται χηλικά, το ταντάλιο εμφανίζεται οκταϋποκατεστημένο.



**Σχήμα 2.13** Προτεινόμενες δομές για τα σύμπλοκα: **(A)**  $\text{Cr}[\text{M}(\text{OR})_6]_3$ , **(B)**  $\text{Ni}[\text{M}(\text{OR})_6]_2$  (τετραεδρική γεωμετρία), **(Γ)**  $\text{Ni}[\text{M}(\text{OR})_6]_2$  (οκταεδρική γεωμετρία) [29]

Διμεταλλικές ενώσεις με το Ταντάλιο και το Νιόβιο δίνει και το Νικέλιο ( $\text{Ni}$  (II)). Σε αυτή τη κατηγορία έχουν αναφερθεί<sup>29</sup> οι ενώσεις με τύπο  $\text{Ni}[\text{M}(\text{OR})_6]_2$  (όπου  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}^n$ ,  $\text{Bu}^n$  και  $\text{Pr}^i$ ), στις οποίες φαίνεται να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ τετραεδρικής και οκταεδρικής γεωμετρίας. Παρόμοιες αντιδράσεις έχουν πραγματοποιηθεί και με Χαλκό<sup>29</sup> ( $\text{Cu}$  (II)) με σχηματισμό των ενώσεων  $\text{Cu}[\text{M}(\text{OPr}^i)_6]_2$  και  $\text{Cu}[\text{Ta}(\text{OPr}^i)_2(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ , αλλά και με άλλα μέταλλα<sup>29,62</sup> όπως Βυρήλλιο ( $\text{Be}$ ) και Αργίλιο ( $\text{Al}$ ) ή Γάλλιο ( $\text{Ga}$ ) και Αργίλιο, όπου σχηματίζονται οι διμεταλλικές και τριμεταλλικές ενώσεις

$[\text{TaM}'(\text{OPr}^i)_8]$ ,  $[\text{TaM}''_2(\text{OPr}^i)_{11}]$  και  $[(\text{Pr}^i\text{O})_4\text{Ta}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Be}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Al}(\text{OPr}^i)_2]$  αντίστοιχα.

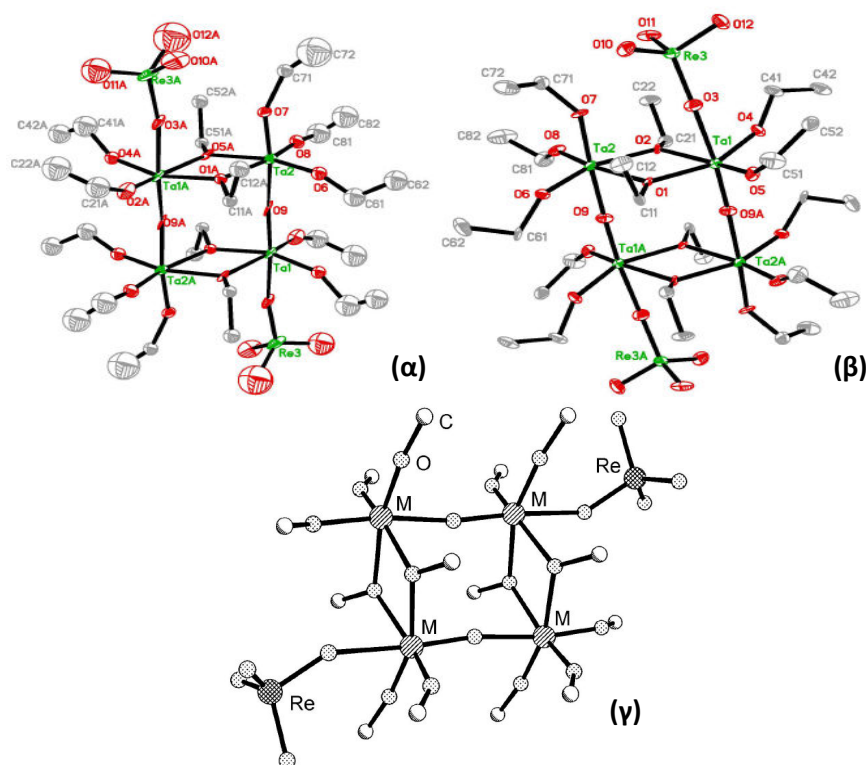


**Σχήμα 2.14** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $[\text{TaM}'(\text{OPr}^i)_8]$  ( $\text{M}' = \text{Al}$  ή  $\text{Ga}$ ), **(Β)**  $[\text{TaM}''_2(\text{OPr}^i)_{11}]$  ( $\text{M}'' = \text{Al}$  ή  $\text{Ga}$ ), **(Γ)**  $[(\text{Pr}^i\text{O})_4\text{Ta}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Be}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Al}(\text{OPr}^i)_2]$  [29, 62]

Αντίστοιχες πολυμεταλλικές αλκόξο-ενώσεις έχουν παρασκευαστεί και με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μόλις πρόσφατα έχουν δημοσιευθεί οι μελέτες της Ο. Α. Νικοπονα<sup>63</sup>, στις οποίες παρουσιάζει νέες μεθόδους για τη σύνθεση μόνο-, δι- και τριμεταλλικά αλκοξειδία των Ρηνίου, Νιοβίου και Τανταλίου καθώς και εκτενή αναφορά στις σημαντικές ιδιότητες και χρήσεις τους. Σε αυτές τις μελέτες παρασκευάζονται σε πρώτη φάση οι πολυμεταλλικές ενώσεις  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$ <sup>64</sup>,  $\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ <sup>65</sup> και  $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ <sup>66</sup>, με κλασικές ηλεκτροχημικές διαδικασίες και με πρωτογενή αντιδραστήρια τα γνωστά  $\text{Nb}_2\text{O}_{10}$  και  $\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ . Το σύμπλοκο του Τανταλίου υϊοθετεί δύο διαμορφώσεις, ανάλογα με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (δωματίου και χαμηλότερη θερμοκρασία), και η διαφορά τους έγγειται στα χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας και την συγκέντρωση των δειγμάτων. Όσον αφορά τις δομές τους, σχηματίζουν ένα τετραμεταλλικό πυρήνα της μορφής  $\text{Ta}_4(\mu\text{-}$

$O)_2(\mu-OR)_4X_{12}$  ( $X = OR, ReO_4$ ), με επίπεδη τετραγωνική  $[Ta_4]$  διαμόρφωση, στην οποία τα μέταλλα συνδέονται με σχεδόν γραμμικές οξο-γέφυρες.

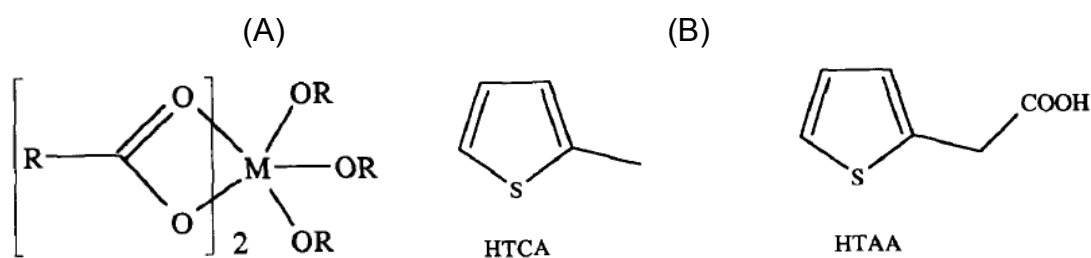
Από τις ενώσεις  $Nb_2O_{10}$  και  $Ta_2O_{10}$ , με προσθήκη στο διάλυμα τολουολίου κατάλληλης ποσότητας  $Re_2O_7$  και χρησιμοποιώντας τις προαναφερθείσες ηλεκτροχημικές μεθόδους παρασκευάζονται<sup>67</sup> οι αντίστοιχες τριμεταλλικές ενώσεις  $(Nb_{0.7}Ta_{0.3})_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$  και  $(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$ .



**Σχήμα 2.15** Δομές των συμπλόκων: **(Α)**  $Ta_4O_2(OEt)_{14}(ReO_4)_2$  σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $22^\circ C$ , **(Β)**  $Ta_4O_2(OEt)_{14}(ReO_4)_2$  σε θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $-15^\circ C$ , **(Γ)**  $(Nb_xTa_{x-1})_4O_2(OMe)_{14}(ReO_4)_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) [67]

## 2.2.6 Σύμπλοκα του Τανταλίου με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Μία ακόμα κατηγορία ενώσεων του Τανταλίου, που σχετίζεται με το αντικείμενο της παρούσας διατριβής, είναι τα σύμπλοκα με υποκαταστάτες καρβοξυλικά οξέα. Αντιδρώντας τα πενταχλωρίδια  $MCl_5$  ( $M = Ta$  ή  $Nb$ ) με περίσσεια διάφορων καρβοξυλικών οξέων ( $RCOOH = -H, -Me, -Et, -Pr^n, -CH_2Cl, -CHCl_2, -CHCl_3$ ), έχει παρασκευαστεί<sup>29</sup> μια ομάδα ενώσεων με γενικό τύπο  $MO_2(OOCR)$ . Παράλληλα έχουν παρασκευαστεί<sup>29</sup> ενώσεις του Τανταλίου και του Νιοβίου με ετεροκυκλικά καρβοξυλικά οξέα σε διαλύματα  $EtOH$ , όπως το 2-θειοφαινυλο-καρβοξυλικό οξύ (HTCA) και το 2-θειοφαινυλο-οξικό οξύ (HTAA). Οι υποκαταστάτες αυτοί έχουν συμπλεχθεί με το μέταλλο σχηματίζοντας τα αιθόξο-σύμπλοκα του τύπου  $M(OEt)_{5-n}L_n$  (όπου  $n = 1-3$  και  $L = TCA$  ή  $TAA$ ). Η προτεινόμενη δομή για το επταϋποκατεστημένο σύμπλοκο  $M(OEt)_3L_2$ , καθώς και οι δομές των υποκαταστατών παρουσιάζονται στο σχήμα 13. Στην ίδια ομάδα ενώσεων έχει αναφερθεί<sup>29</sup> και η αντίδραση σύμπλεξης του 5, 5-μεθυλένο-δισ-σαλικυλαλδεύδη (MBS) με το  $TaCl_5$ , που έχει μελετηθεί σε διάφορες συνθήκες, όπως διάλυμα THF ή οξαλικών και παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα ή απουσία αέρα (σε ατμόσφαιρα  $N_2$ ). Η δομή που προτείνεται για την απομονωμένη ένωση έχει αναλογία μετάλλου με υποκαταστάτη 1:3, εμφανίζει παραμαγνητικότητα και είναι αδιάλυτη στους κοινούς οργανικούς διαλύτες.



**Σχήμα 2.16** Δομές των ενώσεων: **(Α)** Σύμπλοκο του τύπου  $M(OEt)_3L_2$ , **(Β)** Ετεροκυκλικοί καρβοξυλικοί υποκαταστάτες [29]

Τα οξαλικά σύμπλοκα<sup>1</sup> του Τανταλίου (V) σχηματίζονται σε υδατικά διαλύματα όταν επιδράσουν τα  $C_2O_4^{2-}$  (είτε υπό μορφή  $H_2C_2O_4$ , είτε οξαλικού αλατος) σε Τανταλικό οξύ (που σχηματίζεται όταν το προϊόν συντήξεως του  $KHSO_4$  και άνυδρου  $Ta_2O_5$  διαλυθεί σε νερό). Οι Edmister και Albritton<sup>1</sup>, το 1932, διαλύοντας ένυδρο οξειδίο σε υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος

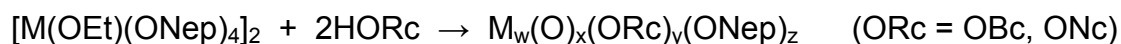
υποστήριξαν ότι πήραν διάλυμα συμπλόκου του τύπου  $H_5Ta(OX)_5$  ( $OX = Oxalate = C_2O_4^{2-}$ ). Φυσικά σε ένα τέτοιο διάλυμα υπάρχουν και άλλα σύμπλοκα και μάλιστα βρέθηκε ότι υπάρχουν σύμπλοκα με αναλογία οξαλικών προς Ταντάλιο 3:1, 2:1 και 1:2. Τα σύμπλοκα αυτά θεωρείται (από το φάσμα Raman) ότι περιέχουν δεσμό  $M=O$  και πρέπει να είναι μονομερή. Ο Nevznow<sup>1</sup> απομόνωσε το σύμπλοκο με αναλογία οξαλικών προς Ταντάλιο 1:1, το οποίο θεωρεί πως είναι πολυμερές.

Το μονο-οξαλοξικό παράγωγο του Τανταλίου έχει αναφερθεί<sup>1</sup> επίσης ότι σχηματίζεται σε  $pH = 4$ . Τα πολυμερή οξαλοσύμπλοκα του Τανταλίου σε υδατικά διαλύματα αναφέρθηκαν πρώτα το 1941, ενώ οι C. Djordjevic και η ομάδα<sup>1,62</sup> του απομόνωσαν πολυμερή με εμπειρικό τύπο:  $M_2Ta_4O_8(OX)_{3.2} \cdot H_2O$  ( $M = K^+, Na^+ \dots$ , και  $OX = C_2O_4^{2-}$ ). Η πολυμερής μορφή διαπιστώνεται από την πλατιά ταινία IR στα  $700-900\text{ cm}^{-1}$ , που είναι χαρακτηριστική της αλυσίδας  $-Ta-O-Ta-$ .

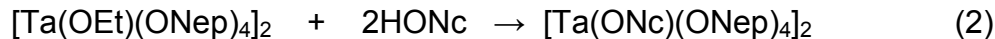
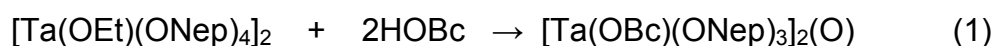
Η προσθήκη ενός καρβοξυλικού οξέος ( $HORc$ ,  $HOBc = HO_2CCMe_3$ ,  $HONc = HO_2CCH_2CMe_3$ ) σε ένα αλκοξείδιο  $M(OR)_x$  ( $ONep = OCH_2CMe_3$ ) οδηγεί σε σχηματισμό όξο-ομάδων, μέσω ενός μηχανισμού εστεροποίησης<sup>69</sup>. Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία, η αλκοόλη ( $ROH$ ) που απελευθερώνεται στο αρχικό στάδιο (αντικατάσταση της αλκόξο-ομάδας) αντιδρά με το προστιθέμενο καρβοξυλικό οξύ ( $HORc$ ) και σχηματίζει εστέρα και νερό. Το *in situ* παραγόμενο νερό, προκαλεί υδρόλυση και συμπύκνωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου  $M-O-M$ . Εναλλακτικά έχει προταθεί ένας μηχανισμός αιθεροποίησης για να εξηγηθεί ο σχηματισμός των όξο-υποκαταστατών. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποδεικνύεται πολύ χρήσιμη και για τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Ο χαρακτηρισμός της δομής των ενδιαμέσων σταδίων αυτού του μηχανισμού ή του προηγούμενου δεν είναι διαθέσιμος, λόγω του ότι τα στάδια της εστεροποίησης ή αιθεροποίησης συμβαίνουν ταχύτατα και του ότι αυτού του τύπου οι ενώσεις παρουσιάζουν πολύπλοκη και ανεξέλεγκτη δραστηριότητα.

Ο T. J. Boyle και η ομάδα<sup>69</sup> του, έχουν απομονώσει και χαρακτηρίσει αρκετά παράγωγα του Τανταλίου με καρβοξυλικά οξέα. Τα προϊόντα αυτά προέρχονται από αντιδράσεις απλής αντικατάστασης και είναι είδη μερικής έως και πλήρους υδρόλυσης. Αυτά βρέθηκαν να εξαρτώνται όχι μόνο από την

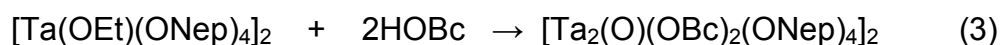
ανθρακική αλυσίδα του καρβοξυλικού οξέος, αλλά και από τη δραστικότητα του μεταλλικού κέντρου. Συγκεκριμένα εξετάσθηκαν οι αντιδράσεις μεταξύ του συμπλόκου  $[Ta(\mu-OEt)(ONep)_4]_2$  με κάποια καρβοξυλικά οξέα ( $HORc$ ) (όπου  $ORc = O_2CCMe_3$  ( $OBc$ ),  $O_2CCH_2CMe_3$  ( $ONc$ ), και  $ONep = -OCH_2CMe_3$ ), με σκοπό να ελεγχθούν τα προϊόντα εστεροποίησης που θα σχηματισθούν κατά τη γενική αντίδραση:



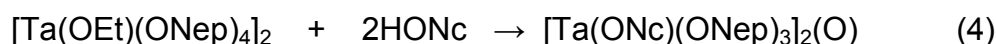
Τα προϊόντα που απομονώθηκαν κάτω από απολύτως άνυδρες και αναερόβιες συνθήκες (αντιδράσεις 1-4) είχαν τους χημικούς τύπους:  $[Ta(\mu-OBc)(ONep)_3]_2(\mu-O)$ ,  $[Ta(\mu-ONc)(ONep)_4]_2$ , και υπό θέρμανση:  $[Ta(\mu-O)(OBc)(ONep)_4]_2$ ,  $[Ta(\mu-ONc)(ONep)_3]_2(\mu-O)$  και  $[Ta(\mu-O)(\mu-ONc)(ONep)_2]_4$ .



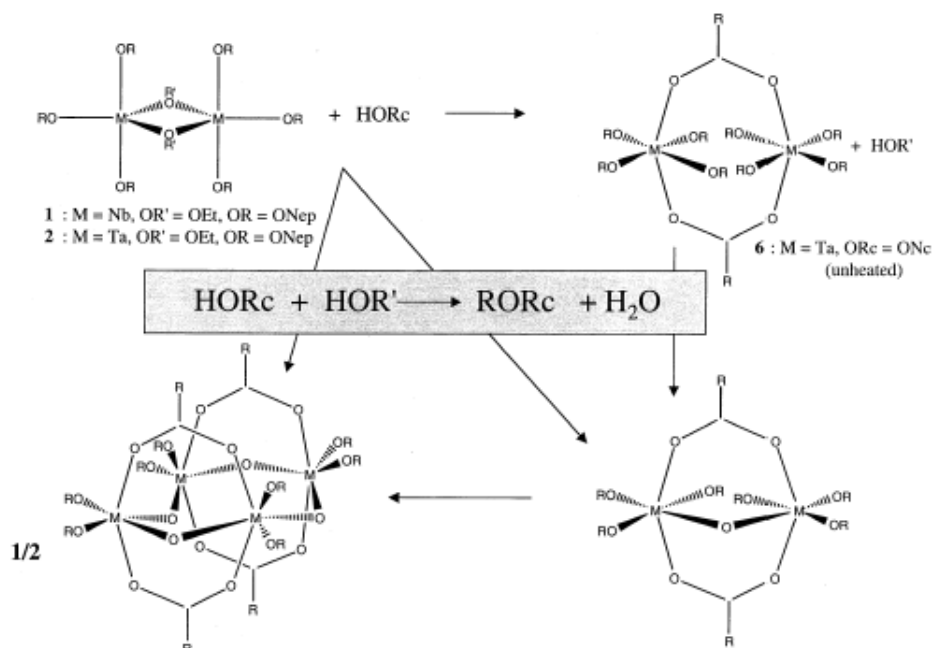
(Δ)



(Δ)



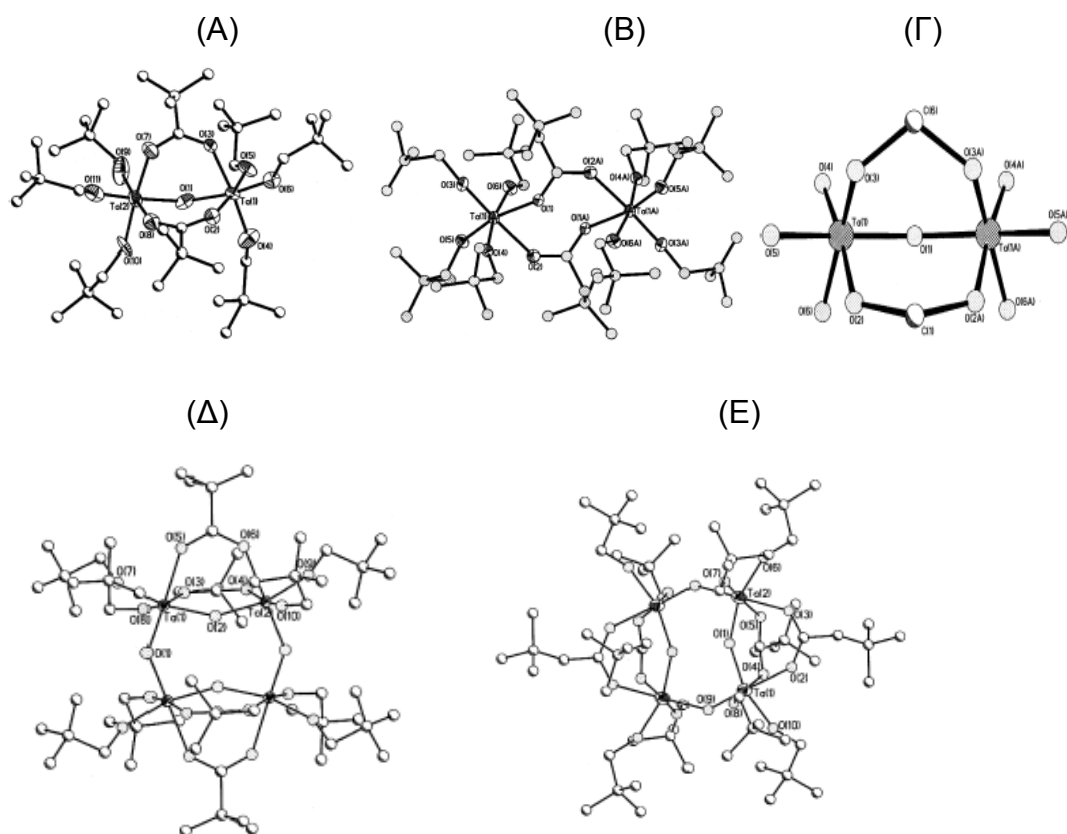
Γενικά αυτές οι αντιδράσεις και πολύ περισσότερο οι δομές των προϊόντων αυτών παρέχουν το 'μονοπάτι' της αντίδρασης εστεροποίησης των αλκοξειδίων του Τανταλίου. Η σχηματική απεικόνιση αυτής της διαδικασίας παρατίθεται στο σχήμα 2.17.



**Σχήμα 2.17** Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης εστεροποίησης, των δομικά επιβεβαιωμένων ενώσεων, που σχηματίζονται από σύμπλοκα των μετάλλων της 5<sup>ης</sup> ομάδας [69]

Από αυτή την οικογένεια ενώσεων, (που τα μέλη της μπορούν να αποκτήσουν εκρηκτικές ιδιότητες με έλεγχο του ποσοστού εστεροποίησης που συμβαίνει σε ένα τέτοιο sol-gel σύστημα) παρατηρούνται 3 ενδιαφέροντα φαινόμενα. Πρώτον, δεν υπάρχουν καθόλου OEt υποκαταστάτες σε όλες τις δομές που παρατηρήθηκαν-απομονώθηκαν, γεγονός που δηλώνει μια προτίμηση (για υποκατάσταση/υδρόλυση) προς τους ONep υποκαταστάτες. Δεύτερον, τα σύμπλοκα του Τανταλίου έδειξαν μικρότερη δεκτικότητα στη διαδικασία εστεροποίησης εν σχέσει με πειράματα που πραγματοποιηθήκαν σε άλλα μέταλλα της 5<sup>ης</sup> ομάδας και κυρίως εν συγκρίσει με το Νιόβιο. Τρίτον, τα είδη του Τανταλίου με υποκαταστάτη το ONc φέρονται να εμφανίζουν μεγαλύτερη αδράνεια (προστασία) ως προς την εστεροποίηση, σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα με υποκαταστάτη το OBc. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το ποσοστό των οξο-ομάδων που σχηματίζονται. Συγκεντρώνοντας τα δεδομένα και παρατηρώντας τις δομές συμπεραίνεται ότι η διαδικασία της εστεροποίησης ξεκινά με το σχηματισμό ενός οξικού εστέρα, στη θέση ενός αλκόξο υποκαταστάτη. Στη συνέχεια ακολουθεί ο σχηματισμός μιας όξο-γέφυρας μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων. Στην προσπάθεια να

προχωρήσει περαιτέρω η διαδικασία της εστεροποίησης με θέρμανση, σχηματίζεται ένωση της μορφής  $M_4(O)_4(ORc)_4(ONep)_8$ . Ταυτόχρονα τα φάσματα NMR υποδεικνύουν πως αυτές οι ενώσεις είναι σταθερές εν διαλύσει. Παρακάτω παρατίθενται οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων του Τανταλίου που συντέθηκαν μέσω αυτής της διαδικασίας (Σχήμα 2.18).



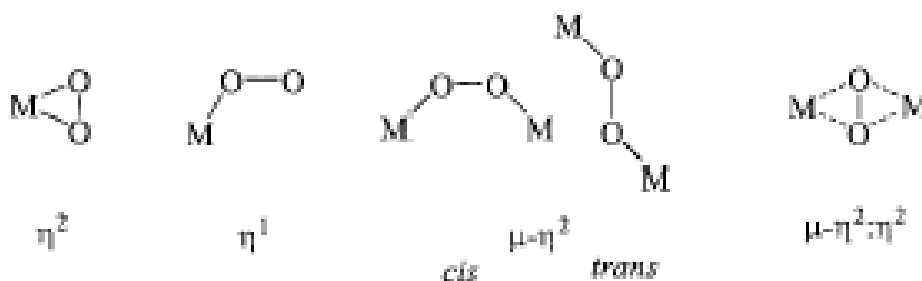
**Σχήμα 2.18** Δομές των συμπλόκων: **(A)**  $Ta_2(O)(OBc)_2(ONep)_6$ , **(B)**  $Ta_2(ONc)_2(ONep)_8$ , **(Γ)**  $[Ta(ONc)(ONep)_3]_2(O)$ , **(Δ)**  $[Ta(O)(OBc)(ONep)_2]_4 \cdot (toluene)$ , **(E)**  $Ta_4(O)_4(ONc)_4(ONep)_8 \cdot (THF)$  [69]

## 2.2.7 Υπεροξειδικά σύμπλοκα του τανταλίου

### 2.2.7 Α) Γενικά

Η έρευνα της χημείας των συμπλόκων του Τανταλίου και του Νιοβίου έχει βοηθήσει πολύ στην ανάπτυξη νέων μεθόδων, που σκοπό έχουν την ενσωμάτωση των στοιχείων αυτών σε ειδικά υλικά, ή την βελτίωση αυτών που ήδη υπάρχουν. Ειδικότερα, οι περόξο ενώσεις του Τανταλίου (αλλά και των Νιοβίου και Βαναδίου) έχουν προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν την ικανότητα να απελευθερώνουν 'ενεργό' οξυγόνο είτε χημικά, είτε με ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δρουν οξειδωτικά για διάφορα οργανικά και ανόργανα υποστρώματα<sup>70</sup>. Τέτοιες διαδικασίες, είτε στοιχειομετρικές, είτε καταλυτικές που απαιτούν υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) ή αλκυλ-υδροπεροξείδια ως οξειδωτικά, συνήθως πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες και συνδυάζουν την καλή απόδοση με την εκλεκτικότητα.

Τελικά, εξαιτίας του ότι σύμπλοκα των μετάλλων της 5<sup>ης</sup> ομάδας με υπεροξείδια είναι κατά βάση διαλυτά, τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό οξειδίων και ιδιαίτερα πολυμεταλλικών οξειδίων, από διαλύματα<sup>71,72,73</sup>. Τα κύρια πλεονεκτήματα μιας τέτοιας μεθόδου είναι ο σχηματισμός κρυσταλλικών και άλλων υλικών κάτω από σημαντικά πιο ήπιες συνθήκες, σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές μεθόδους στερεάς κατάστασης, όπως η μέθοδος δημιουργίας των κεραμικών υλικών.



Σχήμα 2.19 Μορφές σύμπλεξης της περόξο-ομάδας σε μέταλλα

Γενικά τα περόξο-σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης κατατάσσονται σύμφωνα με τον τρόπο σύνδεσης της περόξο-ομάδας. Συνεπώς για τη περίπτωση ενός μη γεφυρωμένου  $O_2^{2-}$  υποκαταστάτη διακρίνονται οι περιπτώσεις:  $n^1$  'σουπερόξο',  $n^1$  'υδροπερόξο' και  $n^2$  'περόξο'. Όσον αφορά τις γεφυρωμένες περόξο-ομάδες, αυτές μπορούν να υιοθετήσουν διευθετήσεις  $n^1$ :  $n^1$  (M-O-O-M),  $n^2$ :  $n^2$ ,  $n^1$ :  $n^2$  ή ακόμα και  $n^3$ :  $n^3$ . Συγκεκριμένα στη περίπτωση του Τανταλίου, όλα τα περόξο-σύμπλοκα που περιγράφονται στη βιβλιογραφία περιέχουν στο μόριο τους ένα ή περισσότερους περόξο-υποκαταστάτες, συμπλεγμένους μέσω μιας  $n^2$  διευθέτησης και αναφέρονται με τον όρο 'περόξο ενώσεις'.

### 2.2.7 Β) Σύμπλοκα του Τανταλίου με περόξο υποκαταστάτες

#### Ομοληπτικά Περόξο-σύμπλοκα

Στην αυγή του 20<sup>ου</sup> αιώνα, ο Balke ενώ πειραματιζόταν με το τανταλικό οξύ και το νιοβικό οξύ, παρατήρησε ότι αυτά μπορούν να διαλυθούν σε αλκαλικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Με αυτή τη διεργασία σχηματίζονται ενώσεις (σύμπλοκα) με το υψηλότερο κατά το δυνατόν ποσοστό σε περόξο ομάδες, και πιο συγκεκριμένα το τετρα-περόξο-μεταλλικό ανιόν  $[M(O_2)_4]^{3-}$ . Ένας μεγάλος αριθμός τετρα-περόξο-μεταλλικών ενώσεων έχει παρασκευασθεί, με μεγάλη ποικιλία αντισταθμιστικών ιόντων. Ως αντισταθμιστικά έχουν χρησιμοποιηθεί ιόντα αλκαλίων όπως το Νάτριο (Na), το Κάλιο (K), το Ρουβίδιο (Rb) και το Καίσιο (Cs), καθώς επίσης και ιόντα αμμωνίου και γουανιδίνης ( $CN_3H_6^+$ ,  $gu^+$ ). Επίσης μερικά διπλά άλατα (πίνακας 7) έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία<sup>70</sup>. Ο πίνακας 7 παρουσιάζει όλα τα τετραπεροξο-τανταλικά άλατα που έχουν παρασκευασθεί ως σήμερα και εμφανίζονται στη βιβλιογραφία<sup>70</sup>.

Έχουν περιγραφεί αρκετές μέθοδοι παρασκευής των ενώσεων της μορφής  $C_3[M(O_2)_4] \cdot nH_2O$  (όπου M: Ta, Nb) και όλες αυτές προτείνουν την αντίδραση μιας πρόδρομης ένωσης του Τανταλίου ή του Νιόβιου, παρουσία περίσσειας  $H_2O_2$  και μιας πηγής αντισταθμιστικού ιόντος. Σε όλες τις περιπτώσεις, το στερεό απομονώνεται από το διαυγές υδατικό διάλυμα με προσθήκη ακετόνης ή αιθανόλης. Ο Balke ήταν ο πρώτος που περιέγραψε τη παρασκευή του  $[Ta(O_2)_4]^{3-}$ , από υδροξείδιο του Τανταλίου,  $H_2O_2$  και υδροξείδιο του καλίου ή του νατρίου. Παράλληλα, τα διπλά άλατα παρασκευάστηκαν μέσω διπλής αποσύνθεσης-διάσπασης μιας τετραπερόξο-τανταλικής ένωσης, σε αλκαλικό περιβάλλον, με ένα διχλωρίδιο στοιχείου της 2<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π., όπως το  $CaCl_2$  και το  $MgCl_2$ . Προσφάτως έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις βασικοί τρόποι σύνθεσης των τετραπερόξο-μεταλλικών συμπλόκων του Τανταλίου: (α) Με διάλυση του τανταλικού οξέος, που συνήθως επιτυγχάνεται με διάλυση του πενταχλωριδίου του Τανταλίου σε βασικό διάλυμα, προσθήκη  $H_2O_2$  και παρουσία  $KOH$ <sup>74</sup>,  $NH_3$  ή  $gu_2CO_3$ <sup>74</sup>; (β) Με αντίδραση του  $TaCl_5$ , με  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  ή  $gu_2CO_3$ <sup>75</sup> και (γ) Με τήξη του πεντοξειδίου του Τανταλίου με υδροξείδιο αλκάλειος (K, Na), ή ανθρακικά (K, Rb, Cs)<sup>75</sup> και εν συνεχεία διάλυση του τήγματος με διάλυμα  $H_2O_2$ .

Επίσης εκτενής μελέτη έχει πραγματοποιηθεί και στο πεδίο της θερμικής συμπεριφοράς τέτοιων τετραπερόξο συμπλόκων, μέσω θερμικών αναλύσεων (TGA, SDTA, και DSC)<sup>75</sup>. Τα περισσότερα από αυτά δείχνουν αρκετά φτωχή θερμική αντοχή. Αποσυντίθενται με μια χαρακτηριστική εξώθερμη απορρόφηση, που παρατηρείται με τις μεθόδους SDTA και DSC, αντίστοιχα στο  $C_3^I MO_4$  ( $C^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ), ή στο πεντοξείδιο  $M_2O_5$  στη περίπτωση των ενώσεων με αμμώνιο και γουανιδίνη<sup>75</sup>. Έχουν μελετηθεί τα διαγράμματα αποσύνθεσης για τα σύμπλοκα με αμμώνιο και γουανιδίνη, καθώς επίσης και η κινητική της αποσύνθεσης του  $K_3[Ta(O_2)_4]$  στη στερεά κατάσταση, υπό ισοθερμικές συνθήκες. Παράλληλα έχουν συζητηθεί και τα ενεργειακά χαρακτηριστικά της εκρηκτικής συμπεριφοράς των συμπλόκων της μορφής  $(NH_4)_3[M(O_2)_4]$ .

Η υπέρυθη και Raman φασματοσκοπία των εν λόγω ενώσεων δίνει χαρακτηριστικές ταινίες, που οφείλονται στην παρουσία των συνδεδεμένων περόξο υποκαταστατών. Θεωρητικά αναμένονται δύο είδη δονήσεων:

- η περόξο δόνηση τάσης,  $\nu(O-O)$
- και η μέταλλο-περόξο τάση,  $\nu[M(O_2)]$

Αυτοί οι τρόποι δονήσεων δεν εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα στο υπέρυθρο παρατηρούνται μία ή δύο ταινίες της τάσης  $\nu(O-O)$  κι άλλες δύο τέτοιες στο Raman στα  $810\text{ cm}^{-1}$  [10, 31]. Όσον αφορά τώρα τις μέταλλο-περόξο δονήσεις τάσης, στο φάσμα εμφανίζονται με δύο τρόπους: η πρώτη (ασύμμετρη τάση)  $\nu_{as}[M(O_2)]$  παρατηρείται και στις δύο φασματοσκοπικές τεχνικές, ενώ η δεύτερη  $\nu_s[M(O_2)]$  εμφανίζεται μόνο στη φασματοσκοπία Raman. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται αντίστοιχα κοντά στα  $550$  και  $530\text{ cm}^{-1}$  [76, 77].

Πρόσφατα έχουν αναφερθεί δύο βασικές μελέτες για τη φασματοσκοπία δόνησης των τετραπεροξο-μεταλλικών συμπλόκων. Στην πρώτη, οι συγγραφείς καθορίζουν, για τα σύμπλοκα  $C_3^I[M(O_2)_4]$  ( $C^I = K^+, Rb^+, Cs^+$ ), τους διαφορετικούς τρόπους δόνησης του O-O και τις δονήσεις τάσης Ta-O, μέσω διερεύνησης του ανιόντος  $[Ta(O_2)_4]^{3-}$  με τη θεωρία ομάδων (ομάδα συμμετρίας  $D_{2d}$ )<sup>75</sup>. Η δεύτερη αναφέρεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς και

συνδυασμό με πειραματικές παρατηρήσεις, IR και Raman φασμάτων. Οι DFT υπολογισμοί δίνουν τους αναμενόμενους τρόπους δόνησης των περόξο υποκαταστατών, της αντίστοιχης συχνότητας τους και των ιδιοτήτων τους στη φασματοσκοπία IR και Raman<sup>76</sup>.

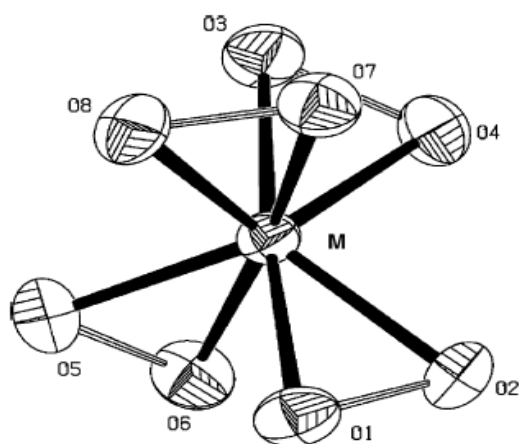
**Πίνακας 2.4** Τετραπερόξο σύμπλοκα του Τανταλίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (\*στις ενώσεις αυτές έχει αναλυθεί η κρυσταλλική τους δομή)

| Τετραπερόξο-τανταλικά σύμπλοκα                                    | Αναφορές |
|-------------------------------------------------------------------|----------|
| $\text{Na}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$                            | [70]     |
| $\text{Na}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$   | [70]     |
| $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^*$                           | [31]     |
| $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ | [70]     |
| $\text{KCa}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | [70]     |
| $\text{KCa}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$ | [70]     |
| $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^*$                          | [75]     |
| $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$                            | [75]     |
| $\text{KMg}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | [70]     |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$                        | [75]     |
| $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^*$                        | [74]     |

Αρκετές είναι και οι εργασίες στις οποίες περιγράφονται μετρήσεις διάθλασης ακτινών-Χ σε στερεά περόξο-σύμπλοκα Τανταλίου και Νιόβιου. Οι δομές που λαμβάνονται με τη μέθοδο του XRD, των συμπλόκων  $\text{K}_3[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{Rb}_3[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{Cs}_3[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ , υποδεικνύουν ότι είναι ισοδομικά και κρυσταλλώνονται σύμφωνα με τη δομή του  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ <sup>75</sup>.

Μερικές κρυσταλλικές δομές, όπως των  $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ <sup>75</sup> και  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  έχουν προσδιοριστεί. Συγκεκριμένα το ανιόν  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  αποδεικνύεται να κατέχει μια δωδεκαεδρική γεωμετρία ( $D_{2d}$ ), των τεσσάρων  $\eta^2\text{-O}_2^{2-}$  υποκαταστατών γύρω από το μεταλλικό άτομο, το οποίο συνεπώς

εμφανίζεται οκτα-υποκατεστημένο (σχήμα 2.20). Δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές στα μήκη δεσμών μεταξύ των συμπλόκων αυτών και των αντίστοιχων του Νιοβίου. Αυτά τα μήκη κυμαίνονται μεταξύ 1.993 και 2.066 Å, ενώ το μήκος του δεσμού O-O ποικίλει μεταξύ 1.491 έως 1.509 Å<sup>74,75</sup>. Σύμφωνα με κάποιους συγγραφείς, οι αποστάσεις ανάμεσα στο μέταλλο και τα δύο άτομα οξυγόνου της περόξο ομάδας δεν είναι ισοδύναμες, αλλά μόνο ελαφρώς διαφορετικές<sup>75</sup>.



**Σχήμα 2.20** Δομή του  $[M(O_2)_4]^{3-}$  [75]

### 2.2.7 Γ) Ετεροληπτικά Περόξο-σύμπλοκα

#### Ετεροληπτικά περόξο σύμπλοκα με αλογονο-υποκαταστάτες

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η πλειονότητα των ετεροληπτικών, περόξο συμπλόκων του Τανταλίου, που ως δεύτερο υποκαταστάτη έχει συμπλεγμένο κάποιο αλογόνο, καταδεικνύει ότι αυτό είναι το φθόριο (F). Εμφανώς μικρότερη έκταση καταλαμβάνουν οι αναφορές για αντίστοιχα σύμπλοκα, που στη σφαίρα ένταξης τους περιέχουν χλώρο-υποκαταστάτες.

Σε υδατικά διαλύματα του Τανταλίου, που περιέχουν σε περίσσεια υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και υδροφθορικό οξύ (HF), σχηματίζονται και περοξο-φθόρο σύμπλοκα. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν από το διάλυμα, ενώ η αναλογία περόξο:φθόρο υποκαταστάτη στα απομονωμένα άλατα εξαρτάται έντονα από τη ρύθμιση του pH<sup>70</sup>. Σε χαμηλές τιμές του pH, μία περοξο-ομάδα εισέρχεται στη σφαίρα σύνταξης και σχηματίζεται το μονοπεροξο-πεντάφθορο σύμπλοκο του Τανταλίου. Με αύξηση του pH μεταξύ 4-6, μία ακόμα περοξο-ομάδα ενσωματώνεται στο σύμπλοκο και σχηματίζεται το διπεροξο-τετράφθορο είδος (2:4). Αυξάνοντας περαιτέρω το pH όλοι οι φθορο-υποκαταστάτες αντικαθίστανται από περοξο-ομάδες, προς σχηματισμό του γνωστού τετραπεροξο-συμπλόκου. Από την άλλη πλευρά, διαλύοντας τη τετραπερόξο μορφή, προσθέτοντας ιόντα φθορίου και μειώνοντας το pH, σχηματίζονται τα διπεροξο-τετράφθορο σύμπλοκα. Πραγματικά, πρόκειται για μια διαδικασία πλήρως αντιστρεπτή. Η ανταλλαγή φθόρο-υποκαταστατών από περόξο φαίνεται στο πίνακα 2.5.

Επίσης έχουν συντεθεί και μερικές ενώσεις από το  $\text{TaCl}_5$  και με αντισταθμιστικό το  $\text{Cl}^-$  σε μίγμα  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ , κορεσμένο με αέριο  $\text{HCl}$ <sup>70</sup>. Παράλληλα έχουν σχηματισθεί οι περόξο-αλογόνο ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες,  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_3(\text{L})]$  και  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_4(\text{L}')]^{\text{70}}$  με  $\text{HL} = \text{Hacac}$ ,  $\text{HbdmH}$ ,  $\text{Hbtfa}$ ,  $\text{Httfa}$ ,  $\text{Hhfa}$  και  $\text{L}' = 2\text{-μέθυλπυριδίνη-N-oxide}$ , αντίστοιχα υδατο-μονοπεροξο-τετρααλογόνο είδη,  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ή  $\text{F}$ ), [οπου αντικαθίσταται από την σφαίρα ένταξης του συμπλόκου το μόριο του

ύδατος και ένα αλογονίδιο από τον οργανικό υποκαταστάτη, L ή L'. Μέσω της ίδιας διαδικασίας έχουν παρασκευαστεί τα σύμπλοκα  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_3(\text{L})]$  (L=φαίνυλ- ή οξείδιο της τρι-φαίνυλ αρσίνης), καθώς επίσης και τα διμερή σύμπλοκα με 2,2'-διπυριδίνη,  $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{O}_2)_2\text{F}_4(\text{bpy})_2]^{70}$ . Καταλήγοντας, πρόσφατα έχουν συντεθεί από τον Tarafder και την ομάδα<sup>70</sup> του, από το πενταχλωριούχο Ταντάλιο και παρουσία του υπεροξειδίου και του υποκαταστάτη, τα  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{L})]$  (L=πυριδίνη (N-oxide), 2-άμινο-πυριδίνη, οξείδιο της τριφαίνυλ-φωσφίνης, οξείδιο της τριφαίνυλ-αρσίνης).

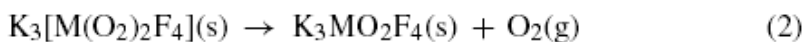
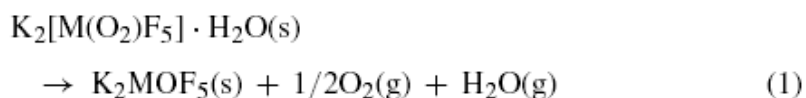
**Πίνακας 2.5** Εξάρτηση από το pH της ανταλλαγής φθόρο-υποκαταστατών από περόξο-ομάδες σε σύμπλοκα του Τανταλίου<sup>70</sup>.

| pH | Σύμπλοκα διαχωρισμένα από το διάλυμα |                                               |
|----|--------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1  | →                                    | $[\text{M}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{2-}$ 1:5   |
| 3  |                                      |                                               |
| 5  | →                                    | $[\text{M}(\text{O}_2)_2\text{F}_4]^{3-}$ 2:4 |
| 7  |                                      |                                               |
| 9  | →                                    | $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$               |

Τα περοξο-αλογόνο είδη είναι γενικά σταθερά παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου. Παράλληλα δεν απαιτείται κάποια ιδιαίτερη πρόληψη κατά την αποθήκευση ή το χειρισμό τους, υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Μεταξύ αυτών, τα είδη που δεν περιέχουν οργανικούς υποκαταστάτες είναι διαλυτά στο νερό και σε κάποιους κλασικούς οργανικούς διαλύτες, ενώ αυτά που περιέχουν, διαλύονται μόνο σε οργανικό περιβάλλον.

Σε αυτά τα περοξο-φθόρο σύμπλοκα του Τανταλίου έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα θερμικής ανάλυσης στη στερεά κατάσταση. Επιπλέον έχει μελετηθεί η κινητική της αποσύνθεσης των συμπλόκων  $\text{K}_2[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  και  $\text{K}_2[\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4]$  υπό ισοθερμικές συνθήκες<sup>70</sup>. Τα στάδια

της θερμικής αποσύνθεσης έχουν χαρακτηριστεί και παρουσιάζονται στις παρακάτω δύο αντιδράσεις:



Και τα δύο στάδια περιγράφονται ως εξώθερμα, μη αντιστρεπτά και παράγουν τα αντίστοιχα οξο-φθόρο-μεταλλικά στερεά. Επίσης έχει ερευνηθεί η κινητική της φωτοαποσύνθεσης για τα σύμπλοκα του Τανταλίου,  $\text{K}_2[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  και  $\text{K}_2[\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{F}_4]$ <sup>70</sup>.

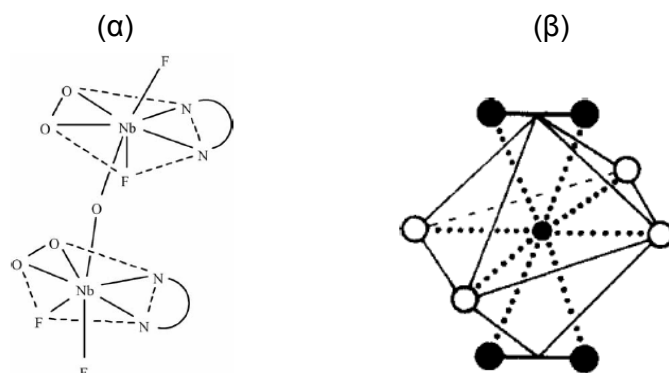
Για τον καθορισμό των δομών των παραπάνω (περόξο-φθόρο) συμπλόκων έχουν χρησιμοποιηθεί οι διάφορες φασματοσκοπίες δόνησης<sup>70</sup>, καθώς και το <sup>19</sup>F-NMR.

Μόνο ένα παράδειγμα εξα-υποκατεστημένου συμπλόκου του αυτού είδους έχει αναφερθεί από τον Tarafder και την ομάδα του, για τα σύμπλοκα της μορφής  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_2\text{Cl}(\text{L})]$ , με ένα μονοδοντικό (μονοσχιδή) υποκαταστάτη (L=πυριδίνη (N-oxide), τριφαινυλ-φωσφίνης, τριφαινυλ-αρσίνη), αλλά καμία δομική μελέτη δεν έχει εξακριβώσει αυτή την αξίωση.

Τα κοινά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στις φασματοσκοπίες IR και Raman των περόξο-φθόρο συμπλόκων γενικά, οφείλονται στους παρομοίους τρόπους δόνησης των πλευρικά συμπλεγμένων περοξο-υποκαταστατών και είναι σχεδόν ανεξάρτητο των υπολοίπων υποκαταστατών. Συγκεκριμένα αναφέρονται οι τάσεις  $\nu(\text{O-O})$ ,  $\nu_{\text{as}}[\text{M}(\text{O}_2)]$  και  $\nu_{\text{s}}[\text{M}(\text{O}_2)]$ , που στο φάσμα εμφανίζονται στις περιοχές  $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  και  $670\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα.

Ακόμα στη περίπτωση των διμερών ειδών, που περιγράφηκαν παραπάνω, με υποκαταστάτη την διπυριδίνη, η υπέρυθρη φασματοσκοπία αποδείχτηκε το σημαντικότερο εργαλείο για την επιβεβαίωση της σύμπλεξης του υποκαταστάτη και τον καθορισμό της δομής του συμπλόκου. Στο εν λόγω φάσμα για την ένωση  $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{O}_2)_2\text{F}_4(\text{bpy})_2]$  παρατηρείται μία έντονη και ευρεία ταινία στα  $830\text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδεται στη γέφυρα M-O-M<sup>70</sup>. Στην συγκεκριμένη εργασία έχει παρουσιαστεί μια μοριακή δομή για το αντίστοιχο σύμπλοκο του Νιόβιου. Σύμφωνα με αυτή, δύο μονομερείς μονάδες συνδέονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου (γωνία M-O-M  $\sim 170^\circ$ ) και η γεωμετρία σύμπλεξης

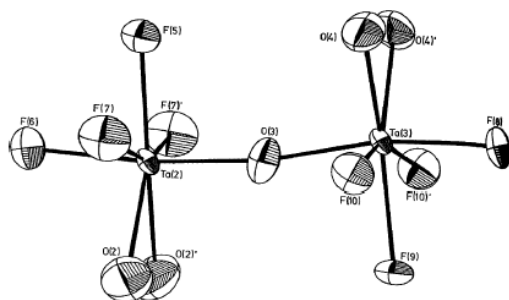
περιγράφεται ως δύο πενταγωνικές πυραμίδες, συνδεδεμένες από τις κορυφές τους. Η δομή αυτή για το παράδειγμα του Νιόβιου παρατίθεται στο σχήμα 2.21.



**Σχήμα 2.21 (Α)** Γεωμετρία σύμπλεξης των συμπλόκων  $[M_2O(O_2)_2F_4(bpy)_2]$  (όπου  $M = Nb$  ή  $Ta$ ), **(Β)** Δομή του ανιόντος  $[M(O_2)_2F_4]^{3-}$ , όπου φαίνεται η ψευδο-οκταεδρική γεωμετρία. Τα άτομα φθορίου αναπαρίστανται με λευκές σφαίρες, ενώ τα άτομα οξυγόνου με μαύρες [70]

Ταυτόχρονα η υπέρυθη φασματοσκοπία έχει ερμηνεύσει λεπτομερώς και τα σύμπλοκα της μορφής  $[M(O_2)Cl_5]^{2-}$ . Το πλήθος, όπως επίσης και η συμμετρία των δονήσεων έχουν καθοριστεί από το Wedling, με βάση τη Θεωρία Ομάδων και τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με τα πειραματικά δεδομένα<sup>70</sup>.

Επίσης έχει περιγραφεί η δομή ενός συμπλόκου του Τανταλίου, που περιέχει μια γεφυρωμένη μ-οξο ομάδα<sup>70</sup>. Η ένωση της μορφής  $K_6[Ta_3(O_2)_3OF_{13}] \cdot H_2O$ , παρουσιάζει ταυτόχρονα στο δομικό της πλέγμα μονοπερόξο-πεντάφθορο ανιόντα ( $[Ta(O_2)F_5]^{2-}$ ), μαζί με μ-οξο-διπεροξο-οκταφθορο-διτανταλικά ανιόντα,  $[Ta_2O(O_2)_2F_8]^{4-}$ .



**Σχήμα 2.22** Δομή του διμερούς μ-οξο-διπεροξο-οκταφθορο-διτανταλικού ανιόντος  $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{O}_2)_2\text{F}_8]^{4-}$ , που έχει παρατηρηθεί στην ένωση  $\text{K}_6[\text{Ta}_3(\text{O}_2)_3\text{OF}_{13}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [70]

Μία ακόμα δομή που έχει καταγραφεί είναι αυτή της περόξο-φθόρο ένωσης του Τανταλίου,  $(Et_4N)[Ta(O_2)F_4(L)]$ , με τον οργανικό υποκαταστάτη 2-μέθυλπυριδίνη οξειδωμένο στο άτομο του N (N-oxide)<sup>70</sup>. Στο μόριο του συμπλεγμένου ανιόντος, το άτομο του Τανταλίου περιβάλλεται από ένα μονοσχιδή (μονοδοντικό) υποκαταστάτη, την οξειδωμένη πυριδίνη, τέσσερα άτομα φθορίου και μία περόξο ομάδα. Το επταϋποκατεστημένο μέταλλο βρίσκεται στο κέντρο μιας πενταγωνικής διπυραμίδας, της οποίας το ισημερινό επίπεδο αποτελείται από την περόξο ομάδα, δύο άτομα φθορίου και το O του οργανικού υποκαταστάτη (οξειδωμένη πυριδίνη), το οποίο κείται απέναντι από το διδοντικό υποκαταστάτη. Οι δύο θέσεις που επιστεγάζουν τη γεωμετρία κατέχονται από τα δύο εναπομείναντα άτομα φθορίου<sup>70</sup>.

Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί καμία κρυσταλλική δομή για τα περοξο-χλώρο σύμπλοκα τόσο του Τανταλίου, όσο και Νιόβιου. Εντούτοις, έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες αναλύσεις XRD σε τέτοιες ενώσεις με αναλογία υποκαταστατών 1:5. Οι ενώσεις της μορφής  $(C^I)_2[M(O_2)Cl_5]$ , με  $C^I = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ , είναι ισοδομικές και κρυσταλλώνονται κατά το κυβικό σύστημα. Η παράμετρος πλέγματος  $a$ , στο εύρος των 9.90-10.25 Å, δε διαφέρει σημαντικά μεταξύ των ενώσεων του Τανταλίου και του Νιοβίου, σύμφωνα και με τη παρόμοια ιοντική ακτίνα των δύο αυτών στοιχείων. Με αυτή τη τεχνική δεν είναι δυνατόν να γίνει κάποια διάκριση, μεταξύ των περόξο και όξο ενώσεων, καθώς τα  $O^{2-}$  και  $O_2^{2-}$  ιόντα κατέχουν παρόμοιες διαμέτρους<sup>70</sup>.

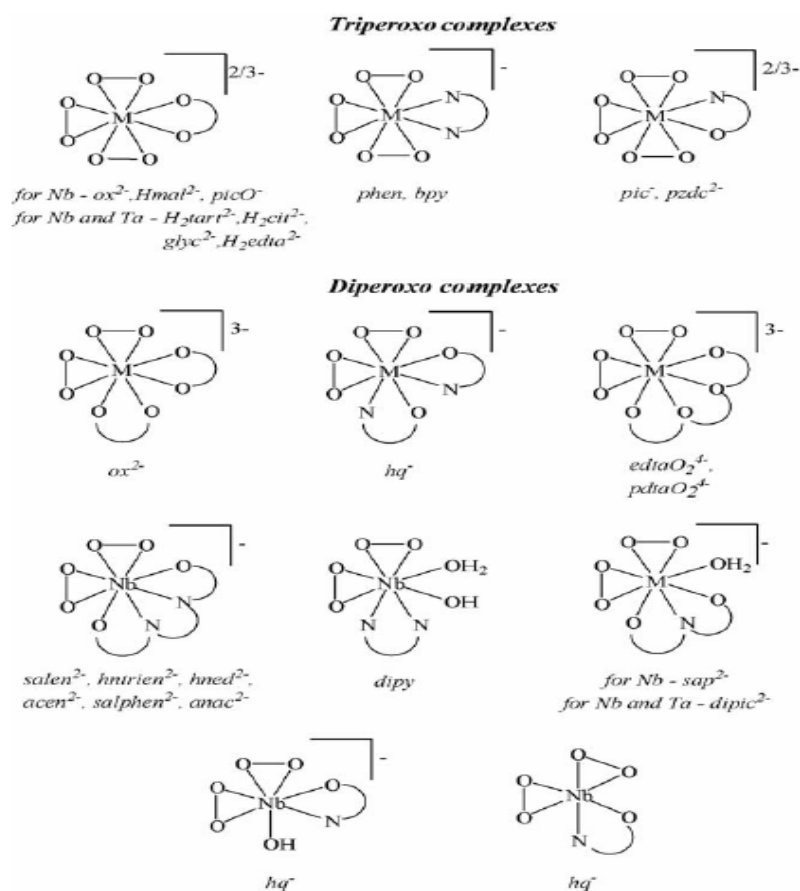
### 2.2.7 Δ) Μη αλογονούχα, ετεροληπτικά, περόξο σύμπλοκα

Στις τετραπερόξο ενώσεις της μορφής  $[M(O_2)_4]^{3-}$  είναι δυνατόν να αντικατασταθεί είτε μία περόξο-ομάδα από ένα διδοντικό υποκαταστάτη, είτε δύο περόξο-ομάδες από: (α) δύο διδοντικούς υποκαταστάτες, (β) ένα τριδοντικό και ένα μονοδοντικό υποκαταστάτη, (γ) ένα τετραδοντικό υποκαταστάτη. Η αντικατάσταση άνω των δύο περόξο-ομάδων, απουσία αλογόνων, δεν έχει αναφερθεί ως τώρα. Ο πίνακας 2.6 παρουσιάζει τα μη αλογονούχα, ετεροληπτικά, περόξο σύμπλοκα του Τανταλίου και του Νιόβιου που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία, ενώ το σχήμα 2.23 δείχνει τη δομή της ένωσης, όπως έχει περιγραφεί για τη περίπτωση τέτοιων ομομεταλλικών συμπλόκων.

Επίσης έχει επιτευχθεί ο σχηματισμός μερικών όμο- και έτερο-μεταλλικών ενώσεων του Τανταλίου με το τρυγικό οξύ και με πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα, με πολλά άτομα-δότες ( $H_5dtpa$ ,  $H_6ttha$ )<sup>72,74</sup>. Τα σύμπλοκα αυτού του είδους χαρακτηρίζονται από αριθμό ένταξης 8. Τη μοναδική εξαίρεση, σε αυτόν τον κανόνα για τα σύμπλοκα του Τανταλίου, αποτελεί η ένωση  $[Ta(O_2)_2(L)]^{70}$ , με  $L=hqn$  (hydroxyquinoline), για την οποία έχει αναφερθεί ο αριθμός ένταξης 6. Με τον ίδιο υποκαταστάτη (8-υδρόξυ-κινολίνη) έχουν απομονωθεί και δύο νέα περόξο σύμπλοκα του Νιόβιου, τα  $K[NbOH(O_2)_2Q] \cdot 2H_2O$  και  $K[Nb(O_2)_2Q_2] \cdot 3H_2O$ , τα οποία εμφανίζουν αριθμό ένταξης 7 και 8 αντίστοιχα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι παρασκευάστηκαν και παρατίθενται στο πειραματικό μέρος περόξο-σύμπλοκα με την υδρόξυ-κινολίνη, τα οποία όμως είχαν ως σκοπό να ενισχύσουν την φτωχή βιβλιογραφικά υδατική χημεία του Τανταλίου. Πιο συγκεκριμένα οι παρασκευές της παρούσας εργασίας στηρίχθηκαν στο υδατοδιαλυτό τετραπερόξο σύμπλοκο του Τανταλίου, σε αντίθεση με το στερεό που είχε απομονωθεί παλιότερα, που ακολουθούσε την πιο κλασική μέθοδο παρασκευής με πρόδρομη ένωση το  $TaCl_5$  σε μεθανολικά διαλύματα.

Αυτές οι ετεροληπτικές ενώσεις παρασκευάζονται σε υδατικά διαλύματα, ξεκινώντας από κάποια πρόδρομη ένωση του μετάλλου με παρουσία  $H_2O_2$ , και προσθέτοντας τον υποκαταστάτη  $L$  στη κατάλληλη αναλογία  $M/L$ . Σε κάθε τέτοια παρασκευή η πρόδρομη ένωση του Τανταλίου είναι το τετραπερόξο-τανταλικό ανιόν  $[Ta(O_2)_4]^{3-}$ , το οποίο είτε έχει απομονωθεί σε στερεά κατάσταση από προηγούμενη παρασκευή<sup>72,74,77,78</sup>, είτε σχηματίζεται *in situ* με

διάλυση του  $\text{KTaO}_3$ <sup>79</sup> ή του τανταλικού οξέος σε περίσσεια  $\text{H}_2\text{O}_2$  και παρουσία μιας πηγής αντισταθμιστικών ιόντων<sup>77,80</sup>. Όσον αφορά τα ετερομεταλλικά σύμπλοκα Ta/Nb με  $\text{H}_4\text{tart}$ ,  $\text{H}_5\text{dtpa}$ ,  $\text{H}_6\text{ttha}$ , προέρχονται από ανάμιξη της τετραπερόξο-μεταλλικής ένωσης και του εκάστοτε υποκαταστάτη σε ισομοριακή αναλογία. Παράλληλα έχουν σχηματισθεί κάποια σύμπλοκα της μορφής  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$ , με ανάμιξη  $\text{TaCl}_5$  και 8-υδροξυκινολίνης σε μεθανολικό διάλυμα.



**Σχήμα 2.23** Το περιβάλλον του μεταλλικού ατόμου, όπως έχει αναφερθεί για μη αλογονούχα, ομομεταλλικά, περόξο σύμπλοκα του Τανταλίου και του Νιόβιου, που προέρχονται από το αντίστοιχο τετραπερόξο μεταλλικό είδος [70]

Όλες αυτές οι μη αλογονούχες, ετεροληπτικές ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό και αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητα τους στο νερό ενισχύεται με τη παρουσία του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , καθώς σχηματίζεται το τετραπερόξο σύμπλοκο και γι'αυτό διαλύεται το ετεροληπτικό σύμπλοκο. Σε αυτό το χαρακτηριστικό φαίνεται και πάλι η διαφοροποίηση της εργασίας αυτής σε

σχέση με τη προαναφερθείσα βιβλιογραφία για υδροξυκινολίνη. Τα σύμπλοκα που παρασκευάζονται σε μεθανολικά διαλύματα δεν είναι αυθόρμητα υδατοδιαλυτά, αλλά απαιτείται η προσθήκη  $H_2O_2$  εν αντιθέσει με τα αποτελέσματα της μελέτης μας που οδηγούν σε ξεκάθαρα υδατοδιαλυτές ενώσεις.

**Πίνακας 2.6** Μη αλογονούχα, ετεροληπτικά, περόξο σύμπλοκα του Τανταλίου<sup>70</sup> (\*κρυσταλλικές δομές)

| Καρβοξυλικά                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Πολυάμινο-καρβοξυλικά                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $K_3[M(O_2)_2(ox)_2] \cdot H_2O$<br>$K_3[Nb(O_2)_2(ox)_2]$<br>$Rb_3[M(O_2)_2(ox)_2]$<br>$Cs_3[M(O_2)_2(ox)_2]$<br>$(NH_4)_3[M(O_2)_2(ox)_2]$<br>$(NH_4)_3[M(O_2)_2(ox)_2] \cdot H_2O^*$<br>$(gu)_3[M(O_2)_2(ox)_2] \cdot 2H_2O^*$<br>$K_3[Nb(O_2)_3(ox)]$<br>$Rb_3[Nb(O_2)_3(ox)]$<br>$Cs_3[Nb(O_2)_3(ox)]$<br>$(NH_4)_3[Nb(O_2)_3(ox)]$<br>$K_3[M(O_2)_3(H_2cit)] \cdot 2H_2O$<br>$(NH_4)_3[Nb(O_2)_3(H_2cit)]$<br>$K_3[M(O_2)_3(H_2tart)] \cdot H_2O$<br>$(NH_4)_3[Nb(O_2)_3(H_2tart)] \cdot 1.5H_2O$<br>$K_6[M_2(O_2)_6(H_2tart)] \cdot 2H_2O$<br>$(gu)_5[Nb_2(O_2)_4(tart)(Htart)] \cdot 4H_2O^*$<br>$(gu)_6[Ta_2(O_2)_4(tart)_2] \cdot 4H_2O^*$<br>$(gu)_5[NbTa(O_2)_4(tart)(Htart)] \cdot 4H_2O$<br>$K_3[Ta(O_2)_3(glyc)] \cdot 2H_2O$<br>$K_3[Nb(O_2)_3(Hmal)] \cdot H_2O$ | $K_3[Ta(O_2)_3(H_2edta)] \cdot nH_2O_2$ ( $n \leq 1$ )<br>$(NH_4)_3[Ta(O_2)_3(H_2edta)] \cdot nH_2O_2$ ( $n \leq 1$ )<br>$(NH_4)_3[Nb(O_2)_2(edtaO_2)] \cdot H_2O \cdot H_2O_2$<br>$(gu)_3[Nb(O_2)_2(edtaO_2)] \cdot 2H_2O$<br>$(gu)_3[Nb(O_2)_2(edtaO_2)] \cdot 3H_2O \cdot H_2O_2^*$<br>$(gu)_3[Ta(O_2)_2(edtaO_2)] \cdot 2H_2O^*$<br>$(gu)_3[Ta(O_2)_2(edtaO_2)] \cdot 2.32H_2O \cdot 0.68 H_2O_2^*$<br>$(gu)_3[Nb(O_2)_2(pdtaO_2)]^*$<br>$(gu)_3[Ta(O_2)_2(pdtaO_2)] \cdot H_2O$<br>$(gu)_3[Nb(O_2)_4(dtpaO_3)] \cdot 3H_2O$<br>$(gu)_3[Ta_2(O_2)_4(dtpaO_3)] \cdot 5H_2O$<br>$(gu)_3[Nb_2(O_2)_4(HtthaO_4)] \cdot 2H_2O$<br>$(gu)_3[Ta_2(O_2)_4(HtthaO_4)] \cdot 3H_2O$<br>$(gu)_3[NbTa(O_2)_4(dtpaO_3)] \cdot 2.5H_2O$<br>$(gu)_3[NbTa(O_2)_4(HtthaO_4)] \cdot 2H_2O$ |
| N-ετεροκυκλικά                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $K[Ta(O_2)_3(phen)]$<br>$K[Nb(O_2)_3(phen)] \cdot 3H_2O^*$<br>$K[Nb(O_2)_3(phen)] \cdot 3H_2O \cdot H_2O_2^*$<br>$K[M(O_2)_3(bpy)]$<br>$K[M(O_2)_2(hq)_2] \cdot 2H_2O_2$<br>$K[Nb(O_2)_2(hq)_2] \cdot 2H_2O$<br>$K[Nb(O_2)_2(OH)(hq)] \cdot 2H_2O$<br>$[Nb(O_2)_2(hq)]$<br>$(gu)_2[Nb(O_2)_3(pic)]$<br>$(gu)_2[Nb(O_2)_3(picO)]^*$<br>$(gu)_3[Nb(O_2)_3(pzdc)] \cdot H_2O$<br>$K[Ta(O_2)_2(H_2O)(dipic)] \cdot 2H_2O$<br>$[Nb(O_2)_2(OH)(H_2O)(bpy)]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

### 2.2.7 Ε) Μονοπυρηνικά περόξο-καρβοξυλικά σύμπλοκα

Σε αυτή τη κατηγορία συμπλόκων ενώσεων έχουν αναφερθεί αρκετά ανιοντικά σύμπλοκα του Νιόβιου με το οξαλικό οξύ. Όσον αφορά το Ταντάλιο, έχει αναφερθεί το διπερόξο σύμπλοκο  $K_3[Ta(O_2)_2(ox)_2] \cdot H_2O$ <sup>70</sup>. Παράλληλα έχει αναφερθεί<sup>70,79</sup> η παρασκευή ενώσεων με α-υδροξύ-καρβοξυλικά οξέα, που υπακούν στο γενικό τύπο  $(C^I)_3[M(O_2)_3(L)] \cdot xH_2O$  ( $C^I=K^+$  ή  $NH_4^+$ ,  $L=H_2cit^{2-}$ ,  $H_2tart^{2-}$ ,  $glyc^{2-}$  και  $Hmal^{2-}$ )<sup>70</sup>.

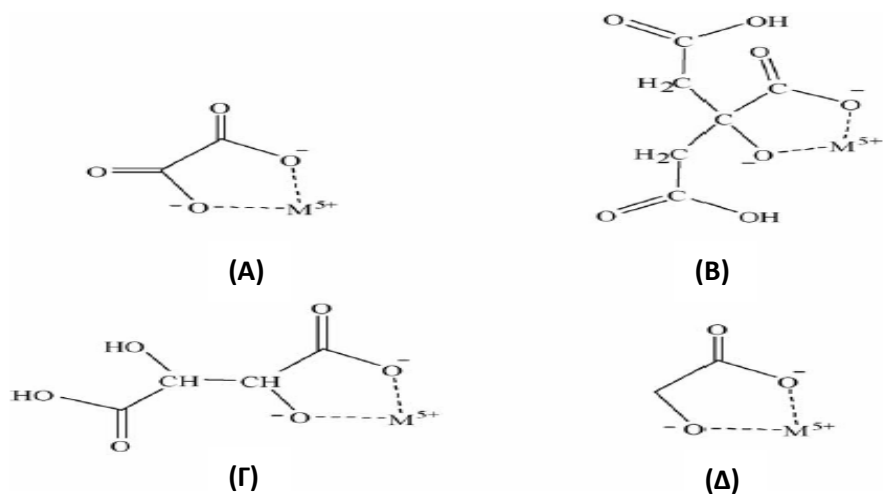
Η θερμική σταθερότητα αυτών των τετραπερόξο-ενώσεων ενδυναμώνεται με αντικατάσταση των περόξο-ομάδων από καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Για παράδειγμα, τέτοια σύμπλοκα του Νιόβιου με υποκαταστάτες τα οξαλικό, κιτρικό και τρυγικό οξέα αποσυντίθενται κοντά στη περιοχή των 600 °C, προς  $Nb_2O_5$ . Αντίστοιχα σύμπλοκα του Τανταλίου μπορούν να φτάσουν σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες, χωρίς να έχει καθοριστεί το ακριβές σημείο διάσπασης, λόγω αλλαγής της δομής του  $Ta_2O_5$ <sup>61,81</sup>. Να παρατηρηθεί εδώ, ότι κάποιες φορές οι ενώσεις αυτές με οξαλικό υποκαταστάτη, αν τεθούν υπό βίαιη θέρμανση μπορούν να προκαλέσουν εκρήξεις<sup>70</sup>.

Σχετικά με τη φασματοσκοπία IR και Raman αυτών των ενώσεων, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες των καρβοξυλικών ομάδων στην περιοχή μεταξύ των 1620-1730  $cm^{-1}$  και 1350-1450  $cm^{-1}$ , καθώς και οι δονήσεις των περόξο υποκαταστατών στη περιοχή 820-870  $cm^{-1}$  [71]. Ο αριθμός των ταινιών (δόνησης τάσης), που παρατηρούνται, εξαρτάται από τον αριθμό των περόξο-υποκαταστατών που βρίσκονται στη σφαίρα σύμπλεξης. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε για την περίπτωση των τετραπερόξο ενώσεων, έχει πραγματοποιηθεί μια θεωρητική ερμηνεία των πειραματικών παρατηρήσεων, που πραγματοποιήθηκαν με δονητική υπέρυθρη (και Raman) φασματοσκοπία. Αυτή η μελέτη έχει εκπονηθεί πρόσφατα σε στοιχειομετρικά μοντέλα συμπλόκων όπως τα ομοληπτικού τύπου  $[M(O_2)_4]^{3-}$ , όπως επίσης και τα ετεροληπτικού τύπου  $[M(O_2)_3L_2]^{x-}$ , cis και trans  $[M(O_2)_2L_4]^{y-}$ ,  $[M(O_2)L_6]^{z-}$ . Στην εν λόγω μελέτη<sup>76</sup> συμπεραίνεται ότι η παρουσία δύο ή τριών ταινιών στη περιοχή των  $\nu(O-O)$ , εξακριβώνει το σχηματισμό των διπερόξο και τριπερόξο ειδών αντίστοιχα<sup>74,77</sup>.

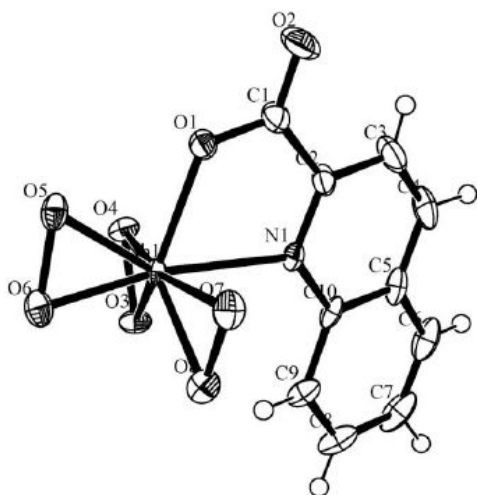
Ακόμα έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις  $^{13}\text{C}$ -NMR για τα περόξο-καρβοξυλάτο σύμπλοκα του Τανταλίου (και Νιόβιου). Για τη περίπτωση των ανιόντων  $[\text{M}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{cit})]^{3-}$ ,  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{tart})]^{3-}$  και  $[\text{M}(\text{O}_2)_3(\text{glyc})]^{3-}$ , η φασματοσκοπία αυτή υποδεικνύει ότι και οι δύο υποκαταστάτες συμπλέκονται δισχιδώς, με τα άτομα που συνδέονται να είναι τα άτομα οξυγόνου της καρβόξυλ-ομάδας<sup>70</sup>. Συνεπώς η σύμπλεξη με το μεταλλικό άτομο οδηγεί σε ένα πενταμελή, χηλικό δακτύλιο. Σύμφωνα με τους Dengel και Griffith<sup>82</sup>, αυτά τα περόξο-καρβοξυλικά σύμπλοκα του Τανταλίου σχηματίζονται μόνο από καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, που δύνανται να σχηματίσουν τέτοιου τύπου χηλικούς δακτυλίους.

Οι προσπάθειες να συντεθούν σύμπλοκα με το μηλονικό και το ηλεκτρικό οξύ αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές, αν και θα σχημάτιζαν τους αντίστοιχους εξα-μελείς δακτυλίους. Το σχήμα 2.24 επεξηγεί το σχηματισμό πενταμελών, χηλικών δακτυλίων, μέσω δισχιδούς σύμπλεξης υποκαταστατών όπως το οξαλικό, κιτρικό, τρυγικό και γλυκολικό με το μεταλλικό άτομο. Από την άλλη πλευρά έχει αναφερθεί η παρασκευή<sup>83,84</sup> και απομόνωση του ομοληπτικού περόξο συμπλόκου του Νιοβίου με το κινολινικό-2-καρβοξυλικό ανιόν (quinoline-2-carboxylate anion). Η ένωση αυτή, με μοριακό τύπο  $(\text{gu})_2[\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{quin-2-c})]$ , κρυσταλλώνεται κατά την τρικλινή ομάδα συμμετρίας P1. Το άτομο του Νιοβίου περιβάλλεται από οκτώ άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από τις τρεις  $\text{n}^2$ -περόξο ομάδες και την καρβοξυλομάδα και το άζωτο του κινολινικού υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο αυτό έχει αποδειχθεί<sup>84</sup> ότι εμφανίζει ινσουλινομιμητικές ιδιότητες και η δομή του παρατίθεται στο σχήμα 2.25.

Εν συγκρίσει με τις αντίστοιχες ενώσεις, που περιέχουν αλογόνα, ελάχιστες είναι οι κρυσταλλικές δομές των περόξο-καρβοξυλικών ενώσεων του Τανταλίου. Οι μοναδικές XRD μετρήσεις που έχουν αναφερθεί, έχουν πραγματοποιηθεί για διπερόξο-δισ-οξαλικά παράγωγα του Νιοβίου.



**Σχήμα 2.24** Δισχιδής σύμπλεξη των: **(Α)** οξαλικό, **(Β)** κιτρικό, **(Γ)** ταρταρικό και **(Δ)** γλυκολικό υποκαταστατών στα περόξο-καρβοξυλάτο σύμπλοκα του Τανταλίου (και Νιόβιου), όπου φαίνεται ο σχηματισμός των πενταμελών χηλικών δακτυλίων [70]



**Σχήμα 2.25** Δομή του ανιονικού συμπλόκου  $[Nb(O_2)_3(quin-2-c)]^{2-}$  [83, 84]

### 2.2.8 Μονοπυρηνικά Πολυάμινο-καρβοξυλικά Σύμπλοκα

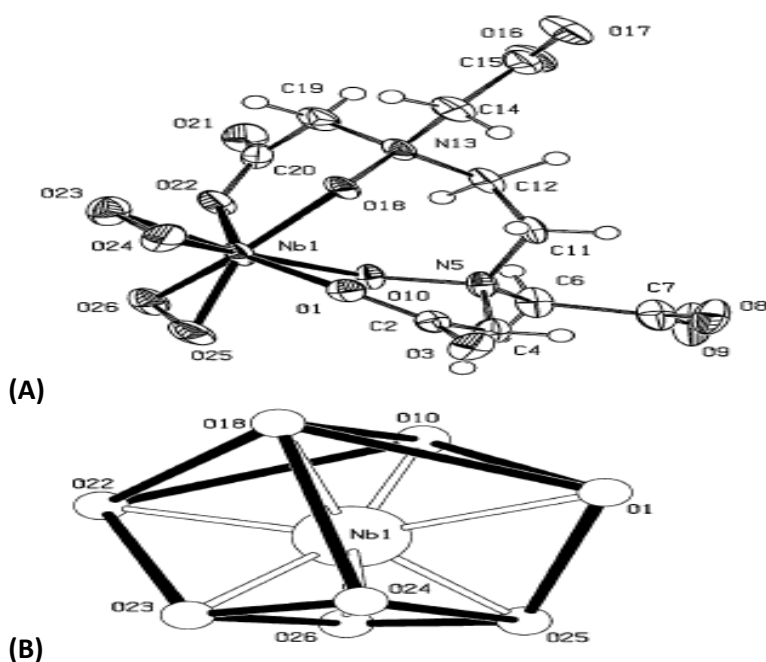
Πολύ λίγες είναι οι αναφορές για σύμπλοκες ενώσεις του Τανταλίου με πολυαμινοκαρβοξυλικού τύπου υποκαταστάτες (PAC, polyaminocarboxylate-type). Οι Vuletic και Prcic<sup>80</sup> έχουν παρασκευάσει τέτοιες ενώσεις με το αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ ( $H_4edta$ ), αλλά ο χαρακτηρισμός τους παραμένει φτωχός. Ο γενικός τύπος  $(C^I)_3[M(O_2)_3(H_2edta)] \cdot nH_2O_2$  με  $C^I = K^+$  ή  $NH_4^+$ , που έχει προταθεί, στηρίζεται μόνο σε χημικές αναλύσεις και δεδομένα φασματοσκοπίας IR<sup>80</sup>. Προσφάτως, έχουν περιγραφεί παρόμοιες ενώσεις με υποκαταστάτη, εκτός του  $H_4edta$ , το προπυλενο-διαμινοτετραοξικό οξύ ( $H_4pdta$ )<sup>74,77</sup>, αλλά σε αυτές οι συγγραφείς έχουν αποδείξει την *in situ* οξείδωση, των ατόμων N του PAC-υποκαταστάτη προς τις δις-οξειδωμένες ομάδες αζώτου (bis(N-oxide)), με περίσσεια  $H_2O_2$ . Τα σχηματισθέντα είδη υπακούν στο γενικό τύπο  $(CN_3H_6)_3[M(O_2)_2(LO_2)] \cdot xH_2O$ , όπου το  $H_4LO_2$  αναφέρεται στον δις-οξειδωμένο στο N, PAC-υποκαταστάτη ( $L = edta, pdta$ ). Οι ίδιες ενώσεις μπορούν επίσης να σχηματισθούν με αντίδραση των τετραπερόξο ειδών, με τους δις-οξειδωμένους στο N, PAC-υποκαταστάτες, οι οποίοι έχουν παρασκευαστεί και απομονωθεί νωρίτερα, με την προαναφερθείσα διαδικασία<sup>70</sup>.

Η *in situ* οξείδωση των ατόμων N, των PAC-υποκαταστατών έχει αποδειχθεί, από τη παρουσία, σε όλα τα φάσματα IR, της έντονης ταινίας στα  $900\text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδεται στη τάση  $\nu(N-O)$  (σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς). Παράλληλα, η υπέρυθρη φασματοσκοπία αυτών των ενώσεων εμφανίζει συστηματικά δύο  $\nu(O-O)$  ταινίες στη περιοχή  $855-875\text{ cm}^{-1}$ , παρατήρηση που αποδεικνύει το σχηματισμό των περόξο ειδών, καθώς και ταινίες που αποδίδονται στους PAC-υποκαταστάτες, όπως η χαρακτηριστική αντισυμμετρική τάση της συμπλεγμένης καρβοξυλομάδας,  $\nu_{as}(COO)$ , που απαντάται στη περιοχή  $1610-1650\text{ cm}^{-1}$ <sup>74,77</sup>.

Σε αντιστοιχία με την υπέρυθρη φασματοσκοπία, οι αναλύσεις των  $^{13}C$ -NMR και  $^{15}N$ -NMR επίσης φανερώνουν την οξείδωση των ατόμων N, των PAC-υποκαταστατών. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από την έντονη χημική μετατόπιση και των δύο ατόμων του N, αλλά και των γειτονικών προς αυτά ατόμων του C. Ταυτόχρονα, η πλήρης ανάλυση του φάσματος  $^{13}C$ -NMR επιτρέπει τον καθορισμό του τρόπου σύμπλεξης, του υποκαταστάτη πάνω

στο μεταλλικό άτομο: ο οξειδωμένος PAC-υποκαταστάτης είναι τετραδοντικός, με τα άτομα δότες να είναι τα οξυγόνα των δύο καρβοξυλίων (κάθε ένα συνδέεται με διαφορετικό άτομο N) και τα δύο οξυγόνα, που έχουν οξειδώσει τον υποκαταστάτη στα N<sup>74,77</sup>.

Αυτά τα συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από δομικές αναλύσεις ακτινών-Χ του  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_2(\text{edtaO}_2)] \cdot 2,32\text{H}_2\text{O} \cdot 0,68\text{H}_2\text{O}_2$  [74]. Στη δομή του ανιόντος του συμπλόκου, το μεταλλικό ιόν είναι όκταϋποκατεστημένο και περιβάλλεται από ένα τετραδοντικό υποκαταστάτη  $\text{PACO}_2$  και δύο διδοντικές περόξο-ομάδες. Το πολύεδρο που σχηματίζεται έχει περιγραφεί ως ένα δωδεκάεδρο, το οποίο είναι έντονα παραμορφωμένο στη μία του πλευρά. Τα τέσσερα άτομα O είναι ομοεπίπεδα (με ελάχιστο πειραματικό σφάλμα), ενώ από την άλλη πλευρά του δωδεκαέδρου τα τέσσερα άτομα O του υποκαταστάτη  $\text{PACO}_2$  δε βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Στο σχήμα 2.26 παρουσιάζεται η δομή του αντίστοιχου μοριακού ανιόντος του Nb ( $[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{edtaO}_2)]^{3-}$ ), καθώς και το πολύεδρο σύμπλεξης γύρω από το μεταλλικό κέντρο.



**Σχήμα 2.26 (Α)** Μοριακή δομή του  $[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{edtaO}_2)]^{3-}$  και **(Β)** Το πολύεδρο σύμπλεξης γύρω από το άτομο του Νιοβίου [74]

### 2.2.9 Μονοπυρηνικά σύμπλοκα με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν N

Τα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες, που περιέχουν N, παρουσιάζουν έναν αριθμό σύμπλεξης της τάξης του 8. Πολλά από αυτά έχουν στη σφαίρα σύμπλεξης τους μόνο περόξο ομάδες και τον (ή τους) οργανικό υποκαταστάτη. Σχηματίζονται διάφορες ενώσεις με γενικούς τύπους:  $K[M(O_2)_3(\text{phen})]$ ,  $K[M(O_2)_3(\text{bpy})]$ ,  $K[M(O_2)_2(\text{hq})_2] \cdot 2H_2O_2$  (hq = hydroxyl-quinoline)<sup>80</sup> στις οποίες ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης είναι πάντα συνδεδεμένος δισχιδώς, μέσω του ατόμου του N και/ή άτομα O.

Κάποια είδη από αυτά έχουν περιγραφεί με ένα μόριο νερού και/ή μια υδρόξο ομάδα συμπλεγμένη στο μεταλλικό άτομο, όπως το  $K[M(O_2)_2(H_2O)(\text{dipic})] \cdot 2H_2O_2$ <sup>80</sup>. Στις περιπτώσεις αυτές, ο διπικολινικός υποκαταστάτης φέρεται ως τριδοντικός και η διπυριδίνη ως διδοντικός, έτσι ώστε να επιτευχθεί η οκταμελής σύμπλεξη.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία για τα σύμπλοκα με ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες, που έχουν άτομο N, έχει καταγραφεί και είναι γνωστή. Κλασικά, ταυτόχρονα με δονήσεις που οφείλονται στους οργανικούς υποκαταστάτες παρατηρούνται και μόρια νερού ή υδρόξο ομάδων, καθώς και περόξο τάσεις  $\nu(O-O)$  στη περιοχή  $820-870\text{ cm}^{-1}$ . Παράλληλα, οι αναλύσεις Raman που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν οδηγήσει σε παρόμοια συμπεράσματα με αυτά της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, τουλάχιστον σε ό,τι αφορά τις περόξο ομάδες<sup>78</sup>. Πολύ σημαντική παρατήρηση είναι ότι κρυσταλλικές δομές για αυτή τη κατηγορία ενώσεων, με μεταλλικό κέντρο το Ταντάλιο δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Αυτό το γεγονός δίνει από μια άποψη ένα ευρύ πεδίο μελέτης και έρευνας, το οποίο η εργασία αυτή προσπάθησε να εκμεταλευτεί, αλλά ταυτόχρονα αποδεικνύει τη δυσκολία παρασκευής κρυσταλλικών ενώσεων αυτής της κατηγορίας υποκαταστατών με μεταλλικό κέντρο το Ταντάλιο.

### 2.2.10 Διπυρηνικά όμο- και ετερομεταλλικά σύμπλοκα

Οι Dengel και Griffith<sup>70,82</sup> έχουν μελετήσει διμεταλλικά άλατα με ταρταρικό οξύ της μορφής  $K_6[M_2(tart)(O_2)_6(tart)] \cdot 2H_2O$ . Για τη περίπτωση αυτών των συμπλόκων, η φασματοσκοπία IR και Raman εμφανίζουν ταινίες αποδιδόμενες στους περόξο υποκαταστάτες, όπως επίσης και δονήσεις του τρυγικού. Ταυτόχρονα οι συγγραφείς αυτοί, για το ανιόν της μορφής  $[M_2(O_2)_6(tart)]^{6-}$  έχουν προτείνει αριθμό ένταξης 8 για κάθε μεταλλικό κέντρο, με τρεις περόξο-ομάδες και ένα γεφυρωμένο τρυγικό ανιόν.

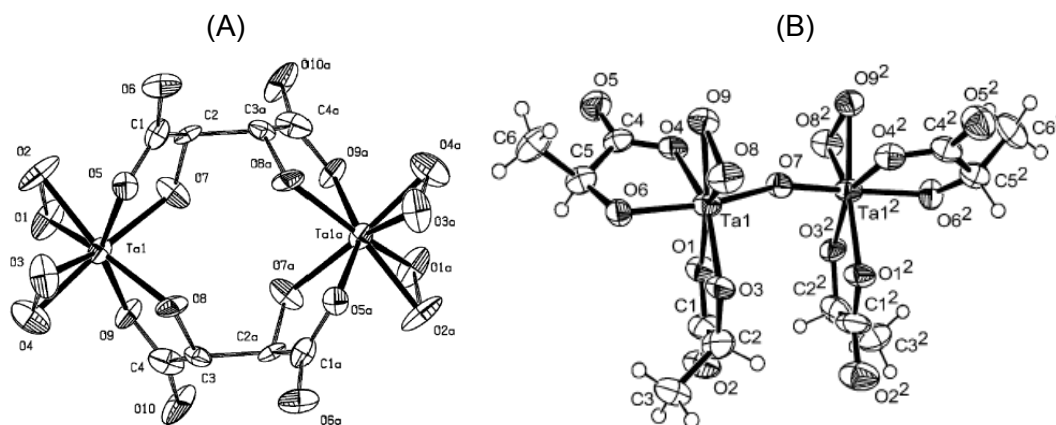
Από φασματοσκοπικής σκοπιάς έχουν ερευνηθεί τα διπυρηνικά, όμο-διμεταλλικά σύμπλοκα με τρυγικό οξύ  $(gu)_6[Ta_2(O_2)_4(tart)_2] \cdot 4H_2O$ <sup>71</sup>, και με οξειδωμένα στο N πολυαμινοκαρβοξυλικά οξέα,  $(gu)_3[M_2(O_2)_4(dtpaO_3)] \cdot xH_2O$  και  $(gu)_3[M_2(O_2)_4(HttaO_4)] \cdot xH_2O$ <sup>72</sup>, καθώς επίσης και τα αντίστοιχα διμεταλλικά  $(gu)_5[NbTa(O_2)_4(tart)(Htart)] \cdot 4H_2O$ <sup>71</sup>,  $(gu)_3[NbTa(O_2)_4(dtpaO_3)] \cdot 5/2H_2O$  και  $(gu)_3[NbTa(O_2)_4(Httha-O_4)] \cdot 2H_2O$ <sup>72</sup>.

Η θερμική συμπεριφορά αυτών έχει μελετηθεί και φαίνεται ότι δε διαφέρει σημαντικά από παρόμοιες μονοπυρηνικές ενώσεις. Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις για αυτές τις ενώσεις παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ετεροπυρηνικότητα τους: κάθε τέτοια ανάλυση εμφανίζει μία μικρή απώλεια βάρους κατά το τελευταίο στάδιο αποσύνθεσης, η οποία είναι χαρακτηριστική για τις ενώσεις Τανταλίου και Νιοβίου. Στην περίπτωση των ομομεταλλικών παραγώγων, αυτό το τελευταίο στάδιο εμφανίζεται στους 600-610 °C για τη περίπτωση του Νιόβιου και στους 730-750 °C, για το Ταντάλιο. Αν ληφθεί το θερμογράφημα ενός μίγματος, μοριακής αναλογίας 1:1 των δύο ομομεταλλικών ενώσεων, εμφανίζονται δύο διακριτά στάδια αποσύνθεσης στους 600-610 °C και στους 730-750 °C, που αντιστοιχούν στα ομομεταλλικά παράγωγα του Νιόβιου και του Τανταλίου, αντίστοιχα. Στα θερμογραφήματα όμως των διμεταλλικών ειδών Ta-Nb, εμφανίζεται ένα μόνο στάδιο στην ενδιάμεση θερμοκρασία των 680-690 °C, αποδεικνύοντας την ετερομεταλλική φύση αυτών των ενώσεων<sup>71,72</sup>.

Ένα ακόμα χρήσιμο εργαλείο για το καθορισμό της ετεροπυρηνικότητας αποτελεί επίσης και φασματομετρία μάζας. Το φάσμα μάζας των ετερομεταλλικών ενώσεων δείχνουν θραύσματα, που περιέχουν και τα δύο μεταλλικά άτομα<sup>71,72</sup>. Επιπλέον, οι αναλύσεις τύπου SEM/EDX έχουν

πραγματοποιηθεί σε μονοκρυσταλλικά στερεά της μορφής  $(\text{gu})_5[\text{NbTa}(\text{O}_2)_4(\text{tart})(\text{Htart})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , έχουν αποδείξει την παρουσία και των δύο μετάλλων σε ισομοριακή αναλογία<sup>71</sup>.

Ακόμα έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις τύπου XRD σε αυτά τα μονοκρυσταλλικά στερεά, καθώς και σε μονοκρυσταλλικά στερεά των αντίστοιχων ομοπυρηνικών συμπλόκων. Η μοριακή δομή των ανιόντων της μορφής  $[\text{M}_2(\text{O}_2)_6(\text{tart})]^{6-}$  φαίνονται στο σχήμα 2.27. Και οι δύο ταρταρικοί υποκαταστάτες είναι τετραδοντικοί και γεφυρώνουν τα δύο μεταλλικά άτομα, τα οποία είναι οκταϋποκατεστημένα. Η σύμπλεξη ολοκληρώνεται με δύο διδοντικούς περόξο υποκαταστάτες πάνω στο μεταλλικό κέντρο. Το μήκος του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου για τη περίπτωση του ανιόντος με Νιόβιο, δε διαφέρει σημαντικά εν σχέση με τα αντίστοιχα με Ταντάλιο. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες τύπου XRD σε κρυστάλλους της ετεροπυρηνικής ένωσης, που αποκαλύπτουν ότι είναι ισόμορφη με τα ομομεταλλικά ανάλογα και πως δεν έχει παρατηρηθεί καμία σημαντική διαφορά εν συγκρίσει με τις πειραματικές παραμέτρους, που λαμβάνονται από τα αντίστοιχα ομομεταλλικά σύμπλοκα<sup>71</sup>.



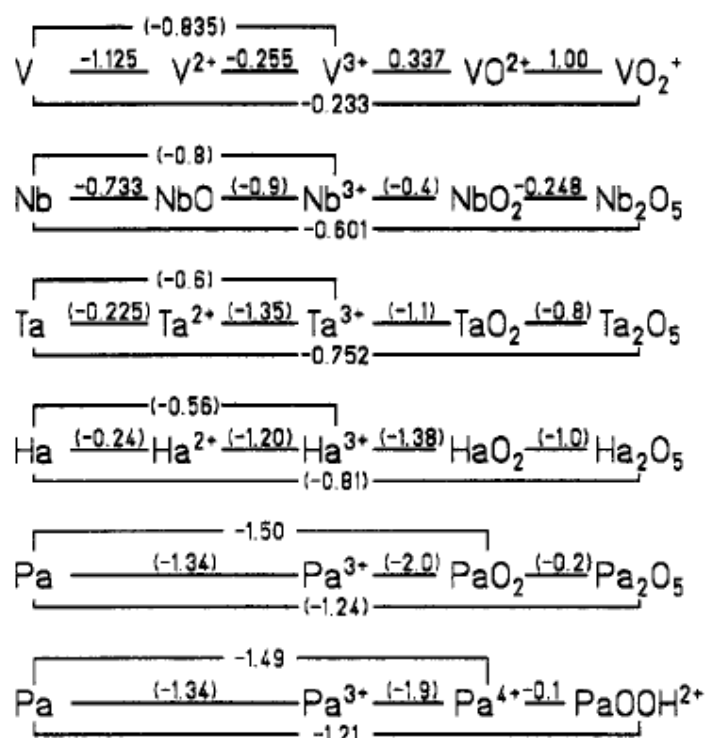
**Σχήμα 2.27** Δομή των συμπλόκων ενώσεων: **(A)**  $[\text{Ta}_2(\text{O}_2)_6(\text{tart})]^{6-}$ , **(B)**  $[\text{Ta}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_4(\text{O}_2)_2\text{O}]^{4-}$  [71, 72]

Πιο πρόσφατα έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί<sup>85</sup> η κρυσταλλική δομή του υδατοδιαλυτού περόξο-συμπλόκου του Τανταλίου με υποκαταστάτη το γαλακτικό οξύ ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ),  $(\text{NH})_4[\text{Ta}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_4(\text{O}_2)_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Οι κρύσταλλοι που απομονώθηκαν από την αντίδραση του τανταλικού οξέος με το γαλακτικό οξύ, παρουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$ , υϊοθετούν μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα και έχουν το χαρακτηριστικό ότι εμφανίζουν οπτική ισομέρεια.

## 2.3 Ενώσεις του μετάλλου με ηλεκτρονική διαμόρφωση $d^1$ (Ta(IV))

### 2.3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο για το Νιόβιο και το Ταντάλιο έχουν αναφερθεί<sup>86</sup> όλες οι οξειδωτικές καταστάσεις από +5 έως και -2. Εξαιτίας της σχετικά μικρής διαφοράς μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των s και d ηλεκτρονίων υπάρχει η δυνατότητα ενός μεγάλου εύρους οξειδωτικών βαθμίδων. Παρόλα αυτά οι οξειδωτικές καταστάσεις +4, +3 και +2 έχουν μελετηθεί ανεπαρκώς σε σχέση με τις αντίστοιχες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για το Βανάδιο<sup>87</sup>. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί<sup>87,88</sup> για το προσδιορισμό των κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής ( $E^0$ ), για τη μετατροπή  $M^{+5}/M^{+4}$  σε αντιδράσεις των ιόντων της ομάδας V των στοιχείων μετάπτωσης και του Πρωτακτινίου (Pa), έχουν οδηγήσει στον καθορισμό μιας προτεινόμενης σειράς για τη σταθερότητα των παραπάνω τετραθενών ιόντων:  $V \gg Pa > Nb > Ta$ . Η σταθερότητα των ιόντων της 5<sup>ης</sup> ομάδας των στοιχείων μετάπτωσης, βασιζόμενοι στα υπολογισμένα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.28.



**Σχήμα 2.28** Πειραματικά υπολογισμένα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής για τα στοιχεία της 5<sup>ης</sup> ομάδας μετάπτωσης και του Πρωτακτινίου [87, 88]

Μετά από λεπτομερή παρατήρηση του παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό, από τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής των ιόντων του Τανταλίου, ότι οι σύμπλοκες ενώσεις του Ta(IV) και Nb(IV) λόγω της δυσκολίας, ως προς τη παρασκευή τους, δεν έχουν μελετηθεί αρκετά. Ταυτόχρονα, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν συνήθως μεγάλη ευαισθησία στον αέρα και την υγρασία και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι αλογονούχες ενώσεις του Τανταλίου (V) δεν ανάγονται εύκολα<sup>89</sup>, μπορεί να ερμηνευτεί η σχετικά φτωχή βιβλιογραφία πάνω στο θέμα αυτό.

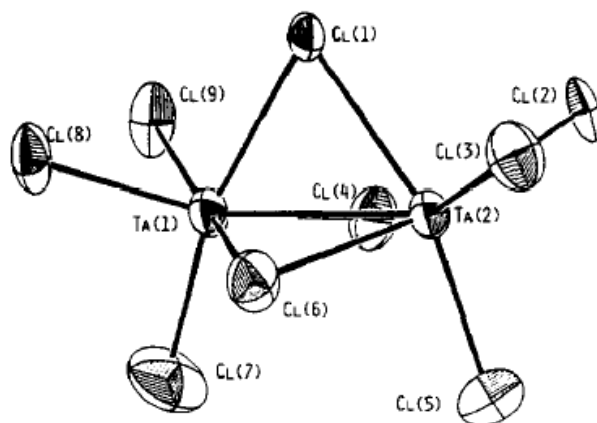
### 2.3.2 Αλογονοενώσεις του Ta(IV)

Οι μέθοδοι παρασκευής των τετρααλογόνων του Τανταλίου έχουν προσδιοριστεί επαρκώς<sup>90,91,92</sup>. Πρόκειται για διαμαγνητικές ενώσεις που σχηματίζουν σκοτεινόχρωμους κρυστάλλους, με τα TaCl<sub>4</sub> και TaBr<sub>4</sub> να είναι ισομορφικά με τα αντίστοιχα αλογόνα του Νιοβίου, υιοθετώντας ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα με τέσσερα μόρια TaX<sub>4</sub> η κάθε μια<sup>89</sup>. Το TaI<sub>4</sub> από την άλλη σχηματίζει δύο διαφορετικού τύπου μοναδιαίες κυψελίδες<sup>93</sup>, που διαφέρουν από τις ενώσεις του Νιοβίου και εξαρτώνται από την διαδικασία παρασκευής του. Η μια μορφή σχηματίζεται όταν οι κρύσταλλοι καταβυθίζονται με αναγωγή του TaI<sub>5</sub> με αργίλιο, υπό υψηλή θερμοκρασία, ενώ η άλλη με θερμική διάσπαση της ένωσης TaI<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>. Επίσης οι ενώσεις του τύπου [TaCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> έχουν απομονωθεί με αντισταθμιστικά κατιόντα τα Cs<sup>94</sup>, K<sup>95</sup> και Rb<sup>96</sup> και είναι θερμοδυναμικά σταθερές. Τα K<sub>2</sub>[TaCl<sub>6</sub>] και Rb<sub>2</sub>TaCl<sub>6</sub> κρυσταλλώνονται σε τετραγωνική γωμετρία, ενώ το Cs<sub>2</sub>TaCl<sub>6</sub> είναι ένα κυβικό άλας, όμοιο με το K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>].

Επίσης, όπως έχει αναφερθεί<sup>97</sup> το Ταντάλιο και το Νιόβιο όταν βρίσκονται σε ενώσεις όπως τα άλατα K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> και K<sub>2</sub>NbF<sub>2</sub> μπορούν να αναχθούν μερικώς προς την οξειδωτική τους κατάσταση IV, μετά από βομβαρδισμό με ιοντική δέσμη Ar<sup>+</sup> στα 4 keV. Παράλληλα, έχει παρασκευαστεί<sup>98</sup> ένα χλωρίδιο του Τανταλίου με αντισταθμιστικό ιόν τον Sn(II), με μοριακό τύπο Sn[Ta<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>], που έχει καταβυθιστεί ως πράσινο, διαμαγνητικό, κρυσταλλικό στερεό. Ο χαρακτηρισμός της δομής της ένωσης αυτής αποκαλύπτει κάποια εκπληκτικά δομικά χαρακτηριστικά, καθώς δύο

διακριτές μονάδες  $[\text{Ta}_2\text{Cl}_9]^{2-}$  με οκταεδρική δομή βρίσκονται αντικριστά και εμφανίζουν χειρόμορφη παραμόρφωση από την ομάδα συμμετρίας  $D_{3h}$ .

Όπως είναι γνωστό η πλειοψηφία των αλογονονιδίων των μετάλλων βρίσκονται σε στερεά κατάσταση, σε κανονικές συνθήκες, και μόνο μερικά αλογονίδια σε υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες είναι υγρά στις συνήθεις συνθήκες. Τα περισσότερα από αυτά σχηματίζουν ιονικές, κρυσταλλικές ενώσεις με μεγάλο αριθμό ένταξης και όχι διακριτά “μόρια”. Η M. Hargittai με την ομάδα της έχει πραγματοποιήσει<sup>99</sup> μια πλούσια μελέτη πάνω στη δομή των “μορίων” των αλογονιδίων των μετάλλων, που σχηματίζονται κατά την ατμοποίηση διαλυμάτων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτό το άρθρο ανασκόπησης γίνεται εκτενής μελέτη της “μοριακής” δομής των αλογονιδίων, όλης της γκάμας των μετάλλων σε κατάσταση-συνθήκες εξαχνώσεως. Αξίζει να παρατηρηθεί, υπό τη βάση της σταθερότητας της δομής του τετρασθενούς Τανταλίου, το γεγονός ότι καμία ένωση τετραϋποκατεστημένου αλογονιδίου δεν κατάφερε να σχηματισθεί, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα τετρααλογονίδια του Βαναδίου και του Νιοβίου ( $\text{VX}_4$ ,  $\text{NbX}_4$ ).



**Σχήμα 2.29** Δομή της ένωσης  $[\text{Ta}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ , όπως εμφανίζεται στο κρυσταλλικό άλας με  $\text{Sn(II)}$ <sup>98</sup>

Το Ταντάλιο και το Νιόβιο στις χαμηλότερες οξειδωτικές τους βαθμίδες κατέχουν πλούσια χημεία πολυπυρηνικών συγκροτημάτων ατόμων (cluster). Ο Pauling και η ομάδα του έχουν χαρακτηρίσει<sup>100</sup> μια ομάδα οκταεδρικών πολυπυρηνικών cluster, τα οποία συνδέονται με γεφυρωμένες αλογονομάδες και υπακούν σε γενικό μοριακό τύπο  $[\text{M}_6(\mu_2\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]_z$  (όπου  $\text{M} = \text{Ta}$  ή  $\text{Nb}$ ). Σε

όξινα, υδατικά διαλύματα με την παρουσία  $\text{SnCl}_2$  (για την αποφυγή της οξειδωσης) παρασκευάζονται<sup>101</sup> cluster με γενικό μοριακό τύπο  $\text{M}_6\text{X}_{14}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Οι ενώσεις  $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{x-}$  και  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{x-}$  είναι πολυπυρηνικά συγκροτήματα με ανάμεικτους αριθμούς οξειδωσης, στα οποία το Νιόβιο κατέχει πέντε (από +1 έως +5) και το Ταντάλιο τέσσερις (από +1 έως +4) οξειδωτικές καταστάσεις. Σε αυτά τα clusters οι αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα προκαλούν μεγάλη δυσκολία στην κατανόηση αυτών των συμπλόκων. Έτσι ο καθορισμός σχετικών αντιδράσεων, που θα αντικαθιστούσαν τις τερματικές αλογονομάδες δεν έχει ακόμα προταθεί, εξαιτίας των ανταγωνιστικών παράπλευρων αντιδράσεων που συνήθως πραγματοποιούνται σε τέτοια συστήματα<sup>101</sup>. Από την άλλη, ουδέτεροι και ανιονικοί υποκαταστάτες μπορούν να αντικαταστήσουν το συμπλεγμένο νερό σε ενυδατωμένα σύμπλοκα της μορφής  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  και  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Με ογκομέτρηση των παραπάνω συμπλόκων με υδροξείδια των αλκαλίων σε διαλύματα μεθανόλης σχηματίζονται διαλυτές ενώσεις με σύμπλεξη του διαλύτη και γενικό τύπο  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{102}$ . Εναλλακτικά, η διάλυση των ενυδατωμένων πολυπυρηνικών ενώσεων της μορφής  $[\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  σε διάφορες αλειφατικές αλκοόλες και κατόπιν συμπύκνωση των διαλυμάτων, καταβυθίζονται δυσδιάλυτα κρυσταλλικά στερεά με μοριακό τύπο  $[\text{M}_6\text{X}_{12}(\text{ROH})_6]\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  και  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$  και  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ , και  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ). Με παρόμοιες πειραματικές διαδικασίες μπορεί να παραχθεί<sup>101</sup> και μια πληθώρα πολυπυρηνικών ενώσεων με υποκαταστάτες διάφορες φωσφίνες και σουλφόνες, αλλά η παρουσίαση τους δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

### 2.3.3 Όξο-αλογόνο-σύμπλοκα του Τανταλίου (IV)

Αρκετά θερμοδυναμικά δεδομένα υπάρχουν για τις οξο-αλκόξο ενώσεις του Τανταλίου, της μορφής  $TaOX_2$  (όπου  $X = F, Cl, Br$  και  $I$ ) σε αέρια κατάσταση, αλλά επίσης αρκετά δεδομένα δίνονται σε άρθρο ανασκόπησης<sup>103</sup> για αυτή τη κατηγορία ενώσεων. Ακόμα, έχουν απομονωθεί<sup>104</sup> τα στερεά  $TaOCl_2$  και  $NbOCl_2$  και έχουν χαρακτηριστεί με τη μέθοδο του XRD. Οι ενώσεις αυτές βρέθηκαν να είναι ισοδομικές με τις αντίστοιχες ενώσεις  $NbOBr_2$ ,  $TaOBr_2$  και  $TaOI_2$ , που μελετήθηκαν<sup>105</sup> κι αυτές με X-ray diffraction. Από άλλη μελέτη<sup>89</sup> αναφέρεται ότι οι ενώσεις  $TaOCl_2$  και  $TaOI_2$  εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και φέρονται να σχηματίζουν δεσμό μετάλλου-μετάλλου μεταξύ των μεταλλικών τους κέντρων.

### 2.3.4 Σύμπλοκα του Τανταλίου(IV), που παράγονται από αλογονοσύμπλοκα του μετάλλου

Σύμπλοκα του τετρασθενούς Τανταλίου μπορούν να παρασκευαστούν επίσης με αρχική ύλη, είτε κάποιο τετρααλογονίδιο του μετάλλου ( $TaX_4$ ), είτε με αντίδραση αναγωγής του πεντααλογονιδίου του<sup>89</sup>. Τα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα του  $Ta(IV)$  εμφανίζουν εξαϋποκατεστημένη οκταεδρική συμμετρία. Η γεωμετρία μερικών από αυτές τις ενώσεις με υποκαταστάτες που έχουν ως δότες άτομα N, καθώς και οι αντίστοιχες με άτομα S μπορεί να προβλεφθεί με φάσματα υπερύθρου.

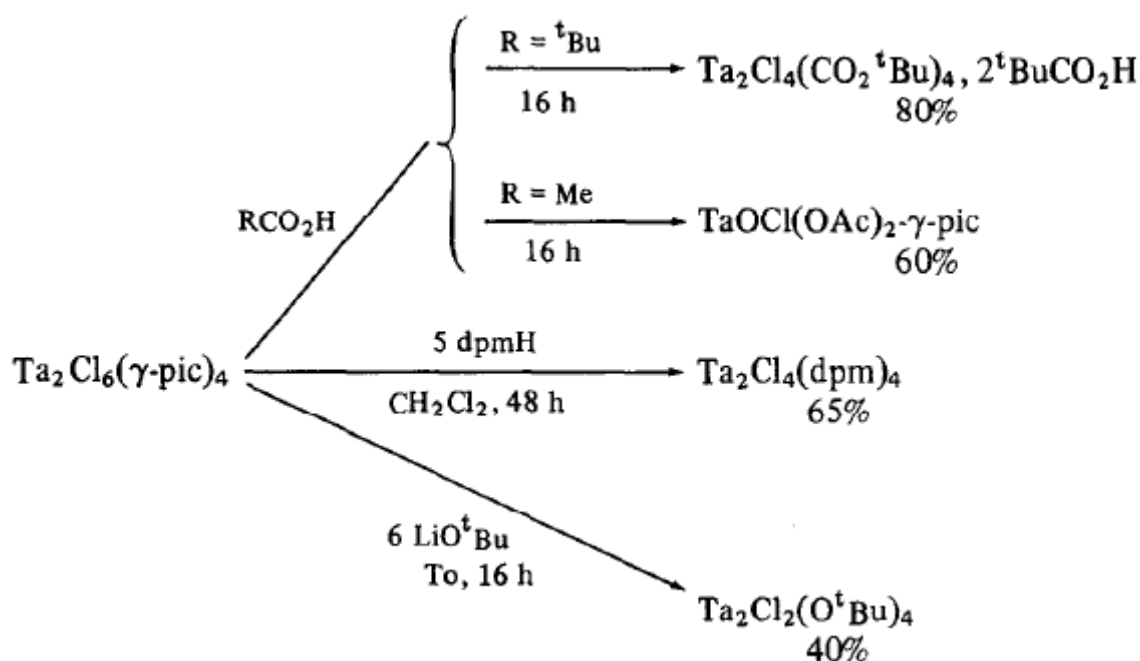
Η L. G. Hubert-Pfalzgraf και η ομάδα<sup>108</sup> της έχουν παρουσιάσει ένα νέο πειραματικό δρόμο για την παρασκευή συμπλόκων ενώσεων του Τανταλίου, σε χαμηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες το  $Ta_2X_{10}$  ανάγεται με Mg, παρουσία του υποκαταστάτη, όπου και σχηματίζονται τα παράγωγα του  $Ta_2X_{10}(\gamma\text{-picoline})_4$ , στα οποία το μέταλλο βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +3. Στη συνέχεια η αντίδραση των ενώσεων αυτών με υποκαταστάτες όπως οι β-δικετόνες και τα καρβοξυλικά οξέα δίνουν τις ενώσεις  $Ta_2Cl_4(dpm)_4$  και  $Ta_2Cl_4(^iBuCO_2)_4 \cdot 2^iBuCO_2H$ , στις οποίες το Ταντάλιο είναι τετρασθενές. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το δένδρογραμμα των παρασκευών αυτών.

**Πίνακας 2.7** Σύμπλοκα του Ta(IV) που παρασκευάζονται από TaX<sub>n</sub> (X = Cl, Br ή I)<sup>89,106,107,108</sup>

| Σύμπλοκη Ένωση                                                     | Χρώμα                     | Παρασκευή                                                        |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------|
| TaCl <sub>4</sub>                                                  | καφέ-μαύρο                | TaCl <sub>5</sub> , Ta, 280-630 <sup>0</sup> C                   |
| TaBr <sub>4</sub>                                                  | καφέ-μαύρο                | TaBr <sub>5</sub> , Al, 250-500 <sup>0</sup> C (7 μέρες)         |
| TaI <sub>4</sub>                                                   | καφέ-μαύρο                | TaI <sub>5</sub> , Al, 350-500 <sup>0</sup> C (7 μέρες)          |
| K <sub>2</sub> TaCl <sub>6</sub>                                   | μαύρο                     | Σύντηξη KCl και TaCl <sub>4</sub> , (20-25 ώρες)                 |
| Rb <sub>2</sub> TaCl <sub>6</sub>                                  | μαύρο                     | Σύντηξη RbCl και TaCl <sub>4</sub> , (20-25 ώρες)                |
| Cs <sub>2</sub> TaCl <sub>6</sub>                                  | μαύρο                     | P, CsTaCl <sub>6</sub> , CsCl, (20-25 ώρες)                      |
| TaCl <sub>4</sub> (phen) <sub>2</sub>                              | σκούρο-μπλε, πράσινο-γκρι | TaCl <sub>4</sub> και phen, 10 μέρες reflux                      |
| TaBr <sub>4</sub> (phen) <sub>2</sub>                              | σκούρο-μπλε, πράσινο      | TaBr <sub>4</sub> και phen, 5 μέρες reflux                       |
| TaCl <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub>                                | μωβ                       | TaCl <sub>5</sub> και pyridine, 5 βδομάδες, 50 <sup>0</sup> C    |
| TaBr <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub>                                | καφέ                      | TaBr <sub>5</sub> και pyridine, 8 μήνες, 20 <sup>0</sup> C       |
| TaCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>                | σκοτεινό καφέ             | TaCl <sub>4</sub> σε ακετονιτρίλιο, 2 βδομάδες                   |
| TaBr <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>                | σκοτεινό κόκκινο-καφέ     | TaBr <sub>4</sub> σε ακετονιτρίλιο, 2 βδομάδες                   |
| TaCl <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>  | -                         | TaCl <sub>4</sub> σε υποκαταστάτη, 16 ώρες, 25 <sup>0</sup> C    |
| TaBr <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>  | -                         | TaBr <sub>4</sub> σε υποκαταστάτη, 3 μέρες reflux                |
| TaCl <sub>4</sub> ·bipy                                            | σκούρο-πράσινο            | TaCl <sub>4</sub> και bipy, 6 μέρες reflux                       |
| TaBr <sub>4</sub> ·bipy                                            | σκούρο-πράσινο            | TaBr <sub>4</sub> και bipy, αρκετές μέρες reflux                 |
| TaCl <sub>4</sub> ·γ-picoline                                      | σκούρο-καφέ               | TaCl <sub>5</sub> και picoline, 6 μέρες, 20 <sup>0</sup> C       |
| TaBr <sub>4</sub> ·γ-picoline                                      | σκούρο-καφέ               | TaBr <sub>5</sub> και picoline, 5 μέρες, reflux                  |
| Ta(bz bz) <sub>4</sub>                                             | κίτρινο                   | TaCl <sub>4</sub> , τριαιθυλαμίνη, διβενζυλαμίνη, 2 λεπτά reflux |
| TaCl <sub>4</sub> [S(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | σκούρο-πράσινο            | TaCl <sub>4</sub> και υποκαταστάτης, αρκετές μέρες               |
| TaBr <sub>4</sub> [S(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | κόκκινο-καφέ              | TaBr <sub>4</sub> και υποκαταστάτης, αρκετές μέρες               |
| TaCl <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S) <sub>2</sub>   | σκούρο-πράσινο            | TaCl <sub>4</sub> και τετραϋδροθειοφαίνιο, αρκετές μέρες         |
| TaBr <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S) <sub>2</sub>   | καστανοκόκκινο            | TaBr <sub>4</sub> και υποκαταστάτης, αρκετές μέρες               |

Επίσης σύμφωνα με την V. Katovic και την ομάδα<sup>109</sup> της, η αντίδραση της ένωσης MX<sub>4</sub> με την 2,2',2''-terpyridine σε διάλυμα βενζολίου και θερμοκρασία δωματίου καταβυθίζοντας τις σύμπλοκες ενώσεις της μορφής MX<sub>4</sub>terpy και M<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>terpy (M = Nb (IV), Ta(IV) και X = Cl, Br). Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ ευαίσθητες στην υγρασία και τον ατμοσφαιρικό αέρα και θα πρέπει να παρασκευάζονται σε ξηρό περιβάλλον, απουσία οξυγόνου και διαλυτών. Χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι ότι τα σύμπλοκα με το Νιόβιο είναι παραμαγνητικά, με την πειραματικά υπολογισμένη μαγνητική επιδεκτικότητα

ανά άτομο μετάλλου να είναι της τάξης των  $\mu_{\text{eff}} = 1.38 \text{ BM}$  και  $0.39 \text{ BM}$  για τα σύμπλοκα  $\text{NbX}_4\text{terpy}$  και  $\text{Nb}_2\text{Br}_8\text{terpy}$ , αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Ta(IV) εμφανίζονται σύμφωνα με τις πειραματικές τιμές ( $\mu_{\text{eff}} \ll 1 \text{ BM}$ ) να είναι ουσιαστικά διαμαγνητικά. Αυτή η διαφοροποίηση αποδίδεται στη μεγαλύτερη σταθερά spin-orbit σύζευξης για το τετρασθενές Ταντάλιο.



**Σχήμα 2.30** Διάγραμμα παρασκευής ενώσεων του Ta σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση από  $\text{Ta}_2\text{X}_{10}(\gamma\text{-pic})_4$

Μερικά ακόμα χλωρο-σύμπλοκα του τετρασθενούς τανταλίου έχουν καταβυθιστεί με αλκόξο και αρυλαλκόξο υποκαταστάτες. Πιο συγκεκριμένα οι ενώσεις  $(\text{silox})_3\text{M}^{\text{V}}\text{Cl}_2$  μπορούν υποστούν αντίδραση αναγωγής ενός ηλεκτρονίου και να οδηγήσουν στο σχηματισμό των ενώσεων  $[(\text{silox})_3\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]^-$  [25]. Οι ενώσεις αυτές δεν είναι σταθερές και υπόκεινται σε αποβολή  $\text{Cl}^-$ , αλλά τα άλατα της μορφής  $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{silox})_3\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]$  σταθεροποιούνται και καταβυθίζονται σε μορφή σκόνης. Μάλιστα με διάλυση της ένωσης  $(\text{silox})_3\text{Nb}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$  σε διαλύτες όπως η πυριδίνη και το THF σχηματίζονται τα

παράγωγα της μορφής  $(\text{silox})_3\text{NbCl}\cdot\text{L}$  ( $\text{L} = \text{py}, \text{THF}$ ). Ακόμα, μια αρκετά εκτενής σειρά παραγώγων του τύπου  $\text{trans-M}^{\text{IV}}(\text{OAr})_2\text{X}_2\text{L}_2$  ( $\text{ArOH} = 2,6\text{-}$  ή  $2,4,6\text{-υποκτεστημένες φαινόλες: X=Cl, Br: L} = \text{py, PR}_3$ ) έχουν παρασκευαστεί<sup>111,112</sup> με αναγωγή των αντίστοιχων παραγώγων  $\text{M}^{\text{V}}(\text{OAr})_2\text{X}_3\text{L}_2$  παρουσία περίσσειας ποσότητας των υποκαταστατών  $\text{L}$ .

Η διάλυση του  $\text{TaCl}_4$  με το δις-βενζολικομεθάνιο σε ακετονιτρίλο και μετά από βρασμό με κάθετο ψυκτήρα καταβυθίζεται σε μικρή απόδοση το κόκκινο σύμπλοκο  $\text{TaCl}_4(\text{DBM})$  (όπου  $\text{DBM} = \text{δισ-βενζοϋλομεθάνιο}$ )<sup>113</sup>, ενώ αν η διαδικασία αυτή συνεχιστεί για αρκετή ώρα αποσπάται οξυγόνο και σχηματίζεται το κίτρινο σύμπλοκο  $[\text{TaCl}_3(\text{DBM})]_2\text{O}$ , το οποίο κατέχει μια γέφυρα οξυγόνου, που εμφανίζεται στο υπέρυθρο φάσμα με μια πολύ έντονη ταινία στα  $809\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.5 Οξείδια του Ta(IV)

Το μόριο  $\text{NbO}_2$  έχει χαρακτηριστεί θερμοδυναμικά με φασματομέτρο μάζας σε μια κυψελίδα τύπου Knudsen, ως προς τη σταθερότητα της στη διάσπαση<sup>114</sup>. Αντίστοιχα θερμοδυναμικά δεδομένα έχουν συλλεχθεί και παρουσιαστεί<sup>103</sup> για το αέριο οξείδιο του Ta(IV),  $\text{TaO}_2$ . Η ένωση  $\text{NbO}_2$  έχει μελετηθεί<sup>115</sup> με θεωρητικούς υπολογισμούς σε μικρά πολυπυρηνικά cluster, με σκοπό να εξηγηθεί η φωτο-ηλεκτρονική φασματοσκοπία. Από αυτή τη μελέτη έχουν καταρτιστεί τα διαγράμματα των μοριακών τροχιακών, καθώς και τα ατομικά φορτία για τις ενώσεις  $[\text{NbO}_5]^{6-}$  και  $[\text{NbO}_6]^{8-}$ . Οι θερμοσταθμικές μετρήσεις αποδεικνύουν ότι το  $\text{NbO}_2$  είναι ένα μέταλλο-ανεπαρκές οξείδιο, του οποίου το βασικό ελάττωμα είναι οι κενές θέσεις ουδέτερων ατόμων Νιοβίου στη δομή ρουτηλίου<sup>116</sup>. Η δομή ρουτηλίου του  $\text{Nb}_{0.94}\text{O}_2$  παρασκευάστηκε με διαδικασία τύπου shock reduction του  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ενώ με τον ίδιο τρόπο έχει παρασκευαστεί και το  $\text{TaO}_2$ , από το  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  και τα προϊόντα που απομονώθηκαν έχουν χαρακτηριστεί με τη βοήθεια της τεχνικής του X-ray diffraction (XRD)<sup>117,118</sup>. Το  $\text{TaO}_2$  είναι ασταθές, αλλά μπορεί να μελετηθεί σε ενώσεις του γενικού τύπου  $(\text{Ti},\text{Ta})\text{O}_2$ .

## **B. Πειραματικό Μέρος - Συζήτηση**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτη το 2,3DHBA**

#### **3.1 Πειραματικό Μέρος**

##### **3.1.1 Επίδραση του 2,3-διϋδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) (παρουσία αέρα)**

Σε 1 mL MeOD διαλύονται 75 mg TaCl<sub>5</sub> (0,2 mmol) και 32,7 mg 2,3-DHBA (0,21mmol). Το μίγμα αναδεύεται και λαμβάνεται φάσμα <sup>1</sup>H-NMR (σχήμα 3.2). 24 h μετά λαμβάνεται πάλι φάσμα <sup>1</sup>H-NMR στο ίδιο δείγμα (σχήμα 3.2). Λαμβάνεται και πάλι φάσμα στο δείγμα αυτό μετά από 14 d (σχήμα 3.2).

##### **3.1.2 Επίδραση του 2,3-διϋδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) (σε αναερόβιες συνθήκες)**

Διαλύονται 0.0396g (0.11 mmol) TaCl<sub>5</sub> σε 1 mL MeOD (0.11 M). Το διάλυμα αυτό είναι διαυγές άχρωμο και σε αυτό προστίθενται 0.0175g (0.11 mmol) 2,3DHBA και το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο διαυγές. Απαερώνεται για 20 min και στη συνέχεια λαμβάνονται <sup>1</sup>H-NMR σε συνάρτηση με το χρόνο (σχήμα 3.3).

##### **3.1.3 Απομόνωση του στερεού 1 ([Ta<sub>2</sub>(2,3-DHBA)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) (Cl)<sub>3</sub>(OMe)<sub>4</sub>])**

Διαλύονται 0.40 g TaCl<sub>5</sub> (1.12 mmol) σε 30 mL MeOH και στο άχρωμο διάλυμα που σχηματίζεται προστίθενται 0.18 g 2,3DHBA (1.12 mmol), το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο. Το μίγμα αυτό συμπυκνώνεται και το στερεό συλλέγεται και ξηραίνεται πάνω από CaCl<sub>2</sub> σε ξηραντήρα.

Θεωρητικά για το Ta<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ta: 37.5 %, C: 22.4 %, H: 2.07 %

Πειραματικά: Ta: 37.3 %, C: 22.74 %, H: 1.92 %

IR (cm<sup>-1</sup>): 1668, 1475, 1268, 1210-1007 (5 ταινίες), 879, 828, 324

NMR (dmsO-d<sub>6</sub>, σε ppm): 13.801, 11.227, 7.247, 7.016, 6.714, 6.500, 3.882, 3.788, 3.165

UV-Vis (H<sub>2</sub>O, σε nm): 207, 342

### 3.1.4 Απομόνωση του στερεού 2 $[\text{Ta}_2(2,3\text{-DHBA})_2(\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{OMe})_3(\text{OH})]$ (κρύσταλλοι)

#### Πειραματικό Μέρος (Διαδικασία 1)

Διαλύονται 1.3111 g  $\text{TaCl}_5$  (3.7 mmol) σε 35 mL MeOH (0.1 M) και προστίθενται στο διάλυμα 0.5627g 2,3DHBA (3.7 mmol). Το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο μετά την ανάμιξη και απαερώνεται με διαβίβαση Ar μέσα από αυτό για 30 min, οπότε και σφραγίζεται. Μετά από 3 μέρες το μίγμα έχει σχηματίσει κίτρινο φιλμ και το υπερκείμενο είναι κίτρινο διαυγές διάλυμα. Το υπερκείμενο μεταγγίζεται σε άλλη φιάλη και προστίθενται 15 mL acetonitrile. Το διάλυμα είναι διαυγές και μετά από μια μέρα καταβυθίζονται κίτρινοι κρύσταλλοι.

#### Πειραματικό Μέρος (Διαδικασία 2)

Επαναλαμβάνεται η πιο πάνω διαδικασία με διάλυση 0.8783 g  $\text{TaCl}_5$  (2.5 mmol) σε 35 mL MeOH (0.1 M) και προσθήκη 0.5627g 2,3dhba (3.7 mmol). Στο διαυγές υπερκείμενο διάλυμα προστίθενται 5 mL THF. Το διάλυμα είναι διαυγές και τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά από 11 μέρες παραμονή στο ψυγείο από το διάλυμα αυτό καταβυθίζονται κίτρινοι κρύσταλλοι.

#### Πειραματικό Μέρος (Διαδικασία 3)

Επαναλαμβάνεται και πάλι η πιο πάνω διαδικασία με διάλυση 1.0755 g  $\text{TaCl}_5$  (3.5 mmol) σε 35 mL MeOH (0.1 M) και προσθήκη 0.4620g 2,3dhba (3.5 mmol). Το υπερκείμενο διηθείται σε άλλη φιάλη, προστίθενται 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (το διάλυμα είναι διαυγές) και τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά από 11 μέρες παραμονή στο ψυγείο από το διάλυμα αυτό καταβυθίζονται κίτρινοι κρύσταλλοι.

Θεωρητικά για το  $\text{Ta}_2(2,3\text{-DHBA})_2(\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{OMe})_3(\text{OH})$ : Ta: 42.3%, C: 24.23%, H: 2.57% (N: 0.09%)

Πειραματικά: Ta: 42.8%, C: 24.14%, H: 2.38%

*IR* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1652, 1609, 1481, 1268, 1230-1024 (5 ταινίες), 885, 827, 337

*NMR* (*dms**o*-*d*<sub>6</sub>, σε ppm): (<sup>1</sup>H-) 7.200-6.500, 4.348, 3.885, 3.159, 3.058, (<sup>13</sup>C-) 161.9, 121.9, 121.1, 120.7, 120.8, 119.6, 119.0

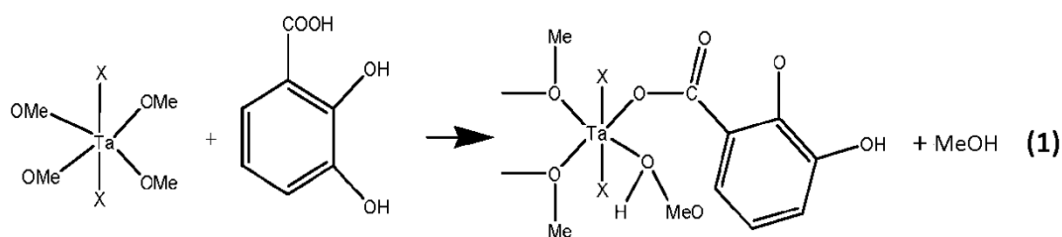
## 3.2 Συζήτηση

### 3.2.1 Επίδραση του 2,3-διϋδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) (παρουσία αέρα)

Όπως έχει μελετηθεί<sup>51</sup> και παλιότερα η διάλυση του TaCl<sub>5</sub> σε μεθανολικά διαλύματα οδηγεί στο σχηματισμό χλωρο-αλκόξο ειδών του τύπου [TaCl<sub>5-x</sub>(OMe)<sub>x</sub>]<sub>n</sub> (n≥2), ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται ο σχηματισμός οργανικών προϊόντων (όπως τα CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>).

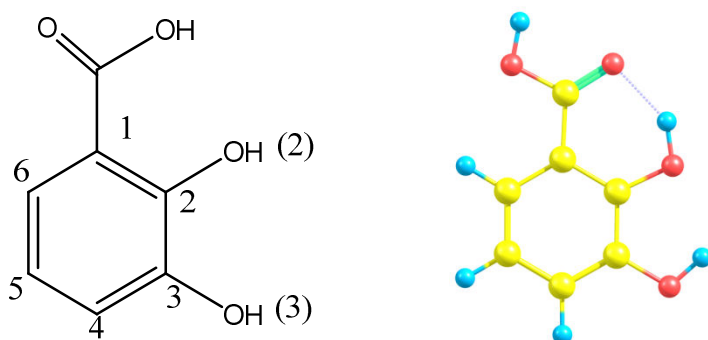
Η επίδραση του 2,3-DHBA στα προαναφερθέντα είδη που σχηματίζονται με διάλυση του TaCl<sub>5</sub> σε διαλύματα μεθανόλης έχει μελετηθεί επισταμένα με χρήση φασματοσκοπίας NMR. Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του ουδέτερου υποκαταστάτη (ελεύθερο 2,3-DHBA) διαλυμένου σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-DMSO δίνει τις εξής χαρακτηριστικές ταινίες: (α) μία πολύ ευρεία ταινία στα 12 ppm, που αποδίδεται στον πολύ ισχυρό δεσμό του πρωτονίου στο OH(2), (β) μία ταινία στα 9.4 ppm, που οφείλεται στο φαινολικό –OH και (γ) τις τρεις ισοδύναμης έντασης ταινίες<sup>119,120</sup> στα 7.236, 7.103 και 6.714 ppm των αντίστοιχων αρωματικών πρωτονίων H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>. Οι πειραματικές τιμές των ταινιών <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C- NMR για την ουδέτερη και τις ιονισμένες μορφές του υποκαταστάτη 2,3-DHBA, σε διαφορετικούς διαλύτες (<sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο, MeOD, D<sub>2</sub>O), καθώς επίσης και οι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των αρωματικών πρωτονίων των αντίστοιχων ενώσεων<sup>119,120</sup>, παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1, 3.2, 3.3 και 3.4.

Η ανάμιξη του TaCl<sub>5</sub> με το 2,3DHBA-H<sub>3</sub> (σε μοριακή αναλογία 1:1) σε MeOD δίνει ένα κίτρινο διάλυμα. Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR αποδεικνύει χαρακτηριστικά την αντίδραση του Ta(V) με τον υποκαταστάτη και την παράλληλη απελευθέρωση MeOH (αντίδραση 1, σχήμα 3.2, πίνακας 3.5).



**Πίνακας 3.1** Πειραματικές τιμές του 2,3DHBA και των ιονισμένων μορφών του σε  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}^{(120)}$

|              | 2,3DHBA- $\text{H}_3$ | [2,3DHBA- $\text{H}_2$ ] $^-$ | [2,3DHBA-sq] $^{2-}$ | [2,3DHBA] $^{3-}$ |
|--------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|
| $\text{H}_4$ | 7.103 (d)             | 6.777 (d)                     | 6.325 (d)            | 6.047 (d)         |
| $\text{H}_5$ | 6.714 (t)             | 6.480 (t)                     | 6.171(t)             | 6.387 (t)         |
| $\text{H}_6$ | 7.236 (d)             | 7.159 (d)                     | 6.725 (d)            | 6.030 (d)         |



**Σχήμα 3.1** Ουδέτερη μορφή του 2,3DHBA- $\text{H}_3$

**Πίνακας 3.2** Πειραματικές τιμές ταινιών των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  του 2,3DHBA- $\text{H}_3$  σε κάποιους διαλύτες

|              | $^2\text{H}_6\text{-DMSO}$ | MeOD  | $\text{D}_2\text{O}$ |
|--------------|----------------------------|-------|----------------------|
| $\text{H}_4$ | 7.103                      | 6.965 | 6.998                |
| $\text{H}_5$ | 6.714                      | 6.687 | 6.657                |
| $\text{H}_6$ | 7.236                      | 7.317 | 7.312                |
| <u>OH</u>    | 9.4                        | 4.954 | -                    |
| <u>COOH</u>  | ~12                        | -     | -                    |

**Πίνακας 3.3** Πειραματικές τιμές ταινιών των φασμάτων  $^{13}\text{C-NMR}$  του 2,3DHBA- $\text{H}_3$  και της ιονισμένης μορφής [2,3DHBA] $^{3-}$  σε  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}^{(119,120)}$

| 2,3DHBA- $\text{H}_3$ | [2,3DHBA] $^{3-}$        |
|-----------------------|--------------------------|
| 172.193               | 173.205                  |
| -                     | 158.712                  |
| 150.163               | 151.676                  |
| 145.664               | 145.745                  |
| 120.450               | 121.263                  |
| 119.225               | 120.527                  |
| 118.302               | 117.812 (br – 2 ταινίες) |
| 112.908               | 116.578 (br – 2 ταινίες) |

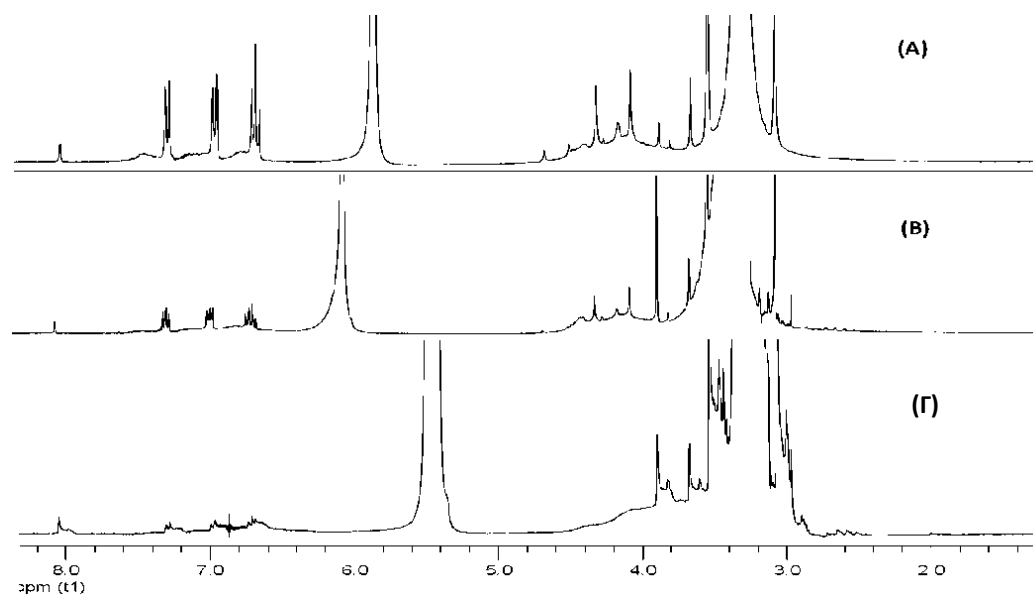
**Πίνακας 3.4:** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/TZVP) των τιμών NMR του 2,3DHBA και των ιονισμένων μορφών του (ως προς το TMS)

|                | 2,3DHBA-H <sub>3</sub> | [2,3DHBA-H] <sup>2-</sup> | [2,3DHBA-] <sup>3-</sup> | [2,3DHBA-sq] <sup>-</sup> | [2,3DHBA-sq] <sup>2-</sup> | [2,3DHBA-q] <sup>-</sup> |
|----------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| H <sub>4</sub> | 7.302                  | 5.889                     | 5.152                    | 5.997                     | 5.357                      | 5.363                    |
| H <sub>5</sub> | 6.941                  | 5.083                     | 5.136                    | 6.204                     | 5.614                      | 6.627                    |
| H <sub>6</sub> | 7.525                  | 6.703                     | 5189                     | 7.270                     | 5.640                      | 5.865                    |

**Πίνακας 3.5** Πειραματικές ταινίες <sup>1</sup>H-NMR (σε ppm) του μίγματος TaCl<sub>5</sub>-2,3DHBA (σε μοριακή αναλογία 1:1) σε διάλυμα MeOD (0.2 M, TaCl<sub>5</sub>)

| Λήψη φάσματος    | Αρωματικά H       | MeOH  | MeO <sub>br</sub> - | Άλλες ταινίες                       |
|------------------|-------------------|-------|---------------------|-------------------------------------|
| 0 <sup>(α)</sup> | 7.038,6.979,6.681 | 5.867 | 4.675-4.075         | 2.9, 3.66, 3.89, 4.07, 4.31, 8.039  |
| 1 μέρα           | 7.275,6.966,6.685 | 6.059 | 4.4-4.075           | 2.9-3.3, 2.5-2.9, 3.89, 4.07, 8.040 |
| 14 μέρες         | 7.298,6.988,6.680 | 5.424 | 4.321-4.026         | 3.54, 3.89, 8.04, 7.90              |

(α) Άμεση λήψη φάσματος μετά την ανάμιξη TaCl<sub>5</sub>-2,3DHBA



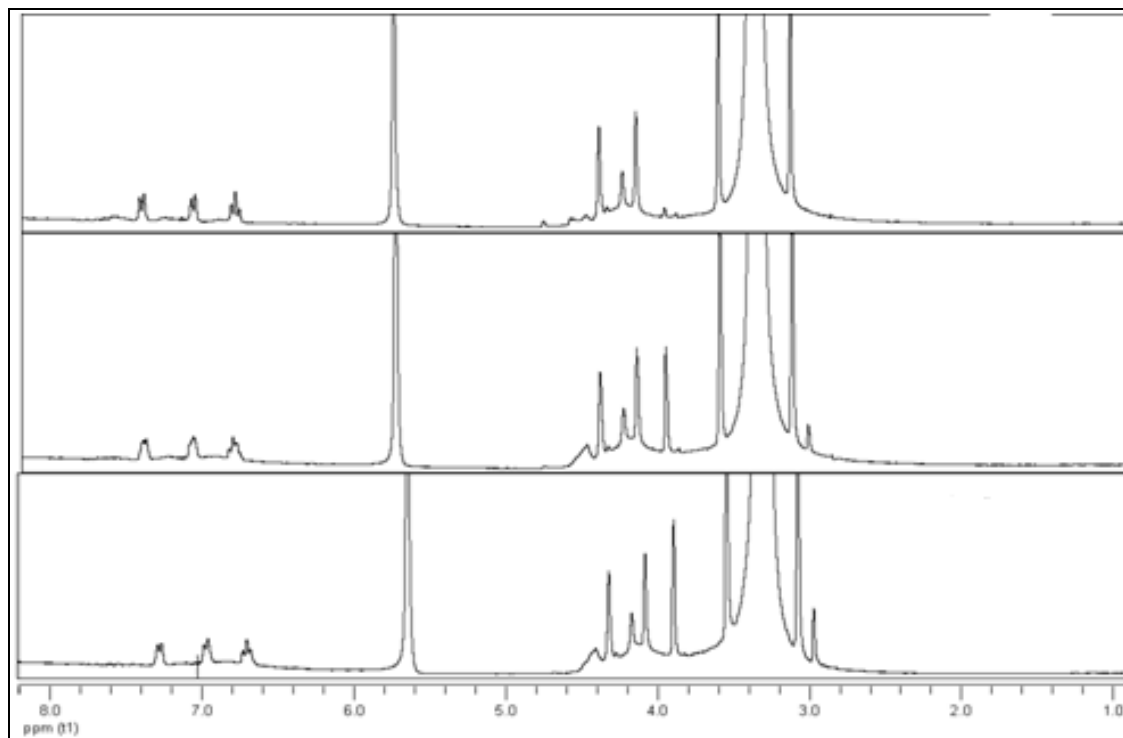
**Σχήμα 3.2** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR κατά την αντίδραση TaCl<sub>5</sub> με 2,3DHBA, σε MeOD (0.2 M, TaCl<sub>5</sub>): **(Α)** Άμεση λήψη μετά τη παρασκευή του διαλύματος, **(Β)** μετά από παραμονή 1 d (παρουσία αέρα), **(Γ)** μετά από παραμονή 14 d

Οι ταινίες στα 7.038, 6.979 και 6.681 ppm αποδίδονται στα αρωματικά πρωτόνια του 2,3-DHBA και εμφανίζονται μετατοπισμένες σε υψηλότερα πεδία (upfield), εξαιτίας της αντίδρασης του υποκαταστάτη με το Ta(V). Λαμβάνοντας υπόψη τις ταινίες των αρωματικών πρωτονίων του ιονισμένου 2,3-DHBA (7.189, 6.777 και 6.480 ppm σε  $^2\text{H}_6\text{-dmsO}$ ), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο υποκαταστάτης συμπλέκεται στο μέταλλο με τη μορφή  $[\text{2,3DHBA-H}_2]^-$ . Αρκετές ταινίες εμφανίζονται στη περιοχή 3.4-4.7 ppm και μπορούν να αποδωθούν σε MeO-ομάδες (συμπλεγμένες τερματικά και γεφυρωμένες).

Από την παρακολούθηση της αντίδρασης (μέσω φασματοσκοπίας NMR) (σχήμα 3.2B, 3.2Γ και πίνακας 3.5) παρατηρείται ότι: (1) οι εντάσεις των ταινιών των αρωματικών πρωτονίων προοδευτικά μειώνονται, ενώ υπάρχει ταυτόχρονη εμφάνιση νέων ταινιών γύρω από την περιοχή 2.5-3.5 ppm, (2) οι ταινίες που βρίσκονται στη περιοχή 4.0-4.7 ppm και αποδίδονται σε γεφυρωμένες  $\mu_2\text{-OMe}$  ομάδες μειώνονται σε ένταση με το χρόνο, εξαιτίας του σχηματισμού  $\mu_2\text{-oxo}$  γεφυρών, (3) οι ταινίες στη περιοχή των 3-4 ppm αυξάνονται ως προς την ένταση τους, γεγονός που στηρίζει την υπόθεση περί σχηματισμού οργανικών μέθυλο-προϊόντων (όπως τα  $\text{CH}_3\text{Cl}$  2.9 ppm,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  3.24 ppm), (4) η ισχυρή έντασης ταινία στα 5.8 ppm οφείλεται στην  $\text{MeOH}^{119,120}$ . Η ταινία αυτή μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο (downfield) καθώς η οξύτητα του διαλύματος αυξάνεται και upfield μετά την παραμονή του διαλύματος (οπότε και αυξάνεται το ιξώδες του διαλύματος).

### 3.2.2 Επίδραση του 2,3-διϋδρόξυ βενζοϊκού οξέος (2,3-DHBA) στο Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) (σε αναερόβιες συνθήκες)

Η πραγματοποίηση του πειράματος σε αναερόβιες συνθήκες (με προσθήκη Ar, σχήμα 3.3), αποδεικνύει ότι δεν υπάρχει σχηματισμός προϊόντων διάσπασης, ούτε η εμφάνιση της ταινίας στα 8.1 ppm. Εντούτοις, η διαδικασία της αλκοόλυσης προχωράει κατά ένα όμοιο τρόπο με την αντίδραση σε συνθήκες παρουσίας αέρα (η ταινία στα 3.891 ppm αυξάνει σε ένταση σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως παρατηρείται και στο σχήμα 3.2), αν και δεν εμφανίζονται νέες ταινίες. Οι ταινίες των αρωματικών πρωτονίων του 2,3DHBA παραμένουν अपαράλλαχτες, ενώ η ταινία στα 2.96 ppm (MeCl) αυξάνεται με πολύ αργό ρυθμό. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αντίδραση σύμπλεξης του ιονισμένου υποκαταστάτη 2,3DHBA-H<sub>2</sub><sup>-</sup> πραγματοποιείται με αντικατάσταση τερματικών MeO-ομάδων, ενώ δευτερογενώς ακολουθεί μια διαδικασία διάσπασης που ευνοείται μόνο από την παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

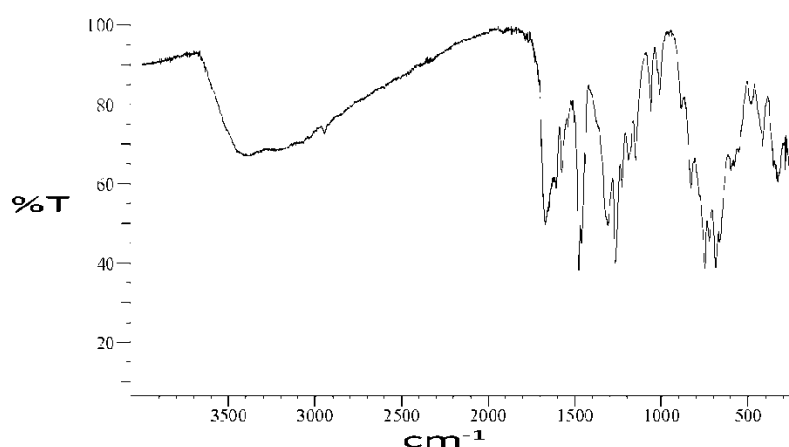


**Σχήμα 3.3** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR της αντίδρασης του μίγματος TaCl<sub>5</sub>-2,3DHBA, με διέλευση Ar (αναερόβιες συνθήκες)

### 3.2.3 Α) Απομόνωση του στερεού 1 ( $[\text{Ta}_2(2,3\text{-DHBA})_2(\text{O})_2(\text{Cl})_3(\text{OMe})_4]$ )

Η ανάμιξη του διαλύματος  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{MeOH}$  (άχρωμο), με ένα διάλυμα του ουδέτερου  $2,3\text{-DHBA-H}_3$  (σε αναλογία 1/1) στον ίδιο διαλύτη, οδηγεί στη καταβύθιση και απομόνωση του στερεού 1. Το χρώμα του διαλύματος μετά από την ανάμιξη είναι έντονο κίτρινο, ενδεικτικό της άμεσης σύμπλεξης του υποκαταστάτη. Με συμπύκνωση αυτού του διαλύματος παραλαμβάνεται το κίτρινου χρώματος στερεό 1. Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H και Ta) υποστηρίζουν το μοριακό τύπο  $[\text{Ta}_2(2,3\text{DHBA})_2(\text{O})_2\text{Cl}_3(\text{MeO})_4]$ , με ικανοποιητική συμφωνία σε σχέση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές. Η διαλυτότητα αυτού του στερεού είναι πολύ καλή σε  $\text{DMSO}$  και  $\text{THF}$ , ενώ εμφανίζει και κάποια μικροδιαλυτότητα στο νερό και την  $\text{MeOH}$  (ή την  $\text{EtOH}$ ). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου του στερεού 1 αποδεικνύει ότι πρόκειται για μια (θερμοδυναμικά) σταθερή ένωση παρουσία αέρα. Ο προτεινόμενος μοριακός τύπος υποστηρίζεται και από θερμοσταθμικές αναλύσεις (TGA), καθώς επίσης και από τις φασματοσκοπίες υπέρυθρου (IR) και NMR.

*Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)* Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) του στερεού 1 δείχνει τη σταθερότητα του συμπλόκου, καθώς τα φάσματα παραμένουν αμετάβλητα ακόμα και μετά την αποθήκευση του στερεού για ένα έτος παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Το φάσμα υπέρυθρου του στερεού 1 (σχήμα 3.4) είναι χαρακτηριστικό της σύμπλεξης του  $2,3\text{-DHBA}$ : η ταινία στα  $1668\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτική της συμπλεγμένης καρβοξυλικής ομάδας, ενώ οι μορφές της κινόνης/ημικινόνης του υποκαταστάτη του  $\text{DHBA}$  θα έδινε ταινίες στη περιοχή  $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ . Οι δονήσεις C-O και C-C των κατεχολών εμφανίζονται στα  $1475$  και  $1265\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι 5 ταινίες στην περιοχή  $1210\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν σε τάσεις των C-H, C-C, καθώς επίσης και σε συμπλεγμένες MeO-ομάδες<sup>54,61,76,121,122</sup>. Οι ταινίες στα  $879$  και  $828\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις τάσεις της περόξο-ομάδας O-O ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ  $755\text{-}485\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-O. Η απουσία ταινιών στα  $900\text{ cm}^{-1}$  της τάσης Ta=O είναι ενδεικτική του *in situ* σχηματισμού του  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , που συζητιέται στο κομμάτι της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Η πολύ καθαρή ταινία στα  $324\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-Cl.

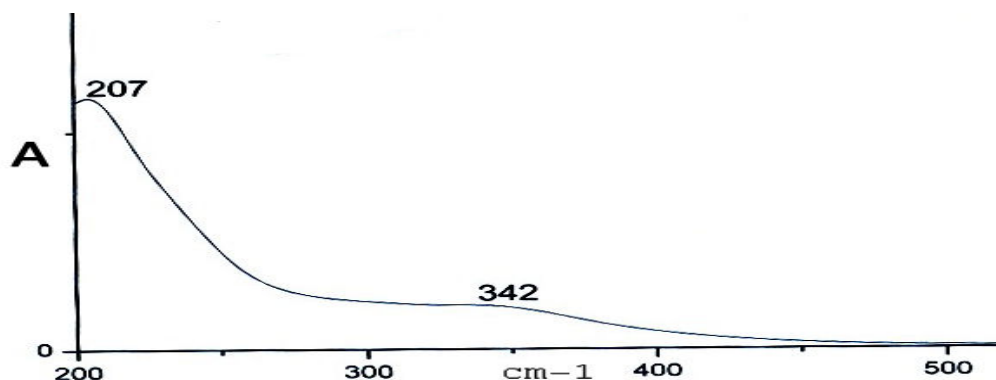


**Σχήμα 3.4** Φάσμα υπερύθρου του στερεού 1 σε θερμοκρασία δωματίου

*Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους* Παρά το γεγονός ότι το στερεό 1 είναι διαλυτό σε DMSO, η λήψη φασμάτων UV-Vis καθίσταται δύσκολη διαδικασία, εξαιτίας της αρνητικής απορρόφησης που παρατηρείται (πιθανόν το dmsο να αντιδρά με τις ενώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα). Η πολύ μικρή διαλυτότητα του στερεού 1 σε H<sub>2</sub>O επιτρέπει την καταγραφή φασμάτων UV-Vis και κατ' επέκταση την παρακολούθηση της υδρολυτικής διαδικασίας του στερεού.

Το φάσμα UV-Vis που λαμβάνεται αμέσως μετά την παρασκευή υδατικού διαλύματος του στερεού 1 εμφανίζει τρεις ταινίες στα 206, 240 και 318 nm (σχήμα 3.5). Σύμφωνα με το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα του ελεύθερου 2,3DHBA<sup>119,120</sup>, οι ταινίες στα 240 και 318 θα μπορούσαν να αποδοθούν σε συμπλεγμένο υποκαταστάτη. Από την άλλη πλευρά η ταινία στα 206 nm οφείλεται είτε στο συμπλεγμένο 2,3DHBA, ή σε μια ενυδατωμένη μορφή κάποιου οξειδίου του Τανταλίου (η οποία αναμένεται<sup>123</sup> στα 205 nm). Οι ταινίες του φάσματος συντείνουν στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν δύο πιθανές μορφές για το 2,3DHBA: η ουδέτερη μορφή 2,3DHBA-H<sub>3</sub> και/ή η μονο-ιονισμένη ημικινονοειδής μορφή [2,3-DHBA-H-sq(2)]<sup>-</sup> (οι θεωρητικά υπολογισμένες ταινίες αναμένονται για τις δύο αυτές μορφές στα 207-247-319 και 223-250-329 αντίστοιχα). Όλες αυτές οι ταινίες είναι χαρακτηριστικές της

μετάπτωσης  $\pi_{(\delta\alpha\kappa\tau\upsilon\lambda\acute{\iota}\omicron\upsilon)} \rightarrow \pi^*_{(\delta\alpha\kappa\tau\upsilon\lambda\acute{\iota}\omicron\upsilon)}$ , όπως δείχνουν τα δεδομένα των θεωρητικών υπολογισμών<sup>119,120</sup>.



Σχήμα 3.5 Φάσμα ορατού-υπεριώδους του στερεού 1 σε H<sub>2</sub>O

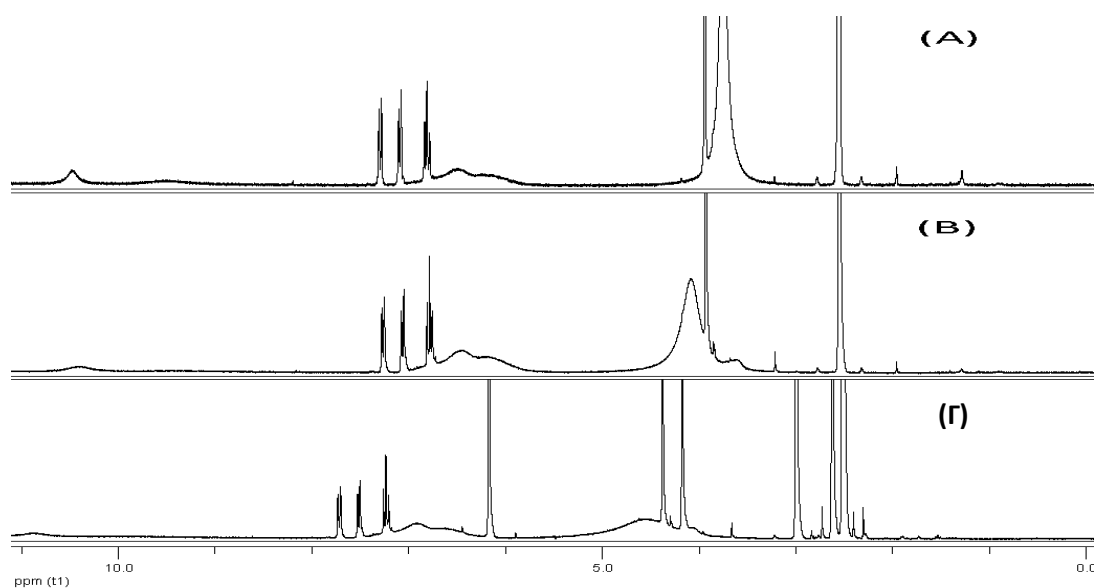
**Φασματοσκοπία NMR** Τα φάσματα NMR του στερεού 1, σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο (σχήμα 3.6), παρέχουν επιπλέον πληροφορίες για τις ενώσεις που σχηματίζονται στα διαλύματα αυτά. Στο πίνακα 3.6 συγκεντρώνονται οι ταινίες <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C- NMR που παρατηρούνται στα φάσματα των αντίστοιχων διαλυμάτων του στερεού 1 (σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>- dmsο).

Πίνακας 3.6 Ταινίες των φασμάτων <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C- NMR του στερεού 1 σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο

| <sup>1</sup> H (in ppm) | <sup>13</sup> C (in ppm) |
|-------------------------|--------------------------|
| 13.8 (br)               | 53                       |
| 11.2 (br)               | 113.1 m                  |
| 10.4 (br)               | 118.5                    |
| 9.3 (br)                | 118.9 w                  |
| 7.2 d                   | 119.5 w                  |
| 7.0 d                   | 119.9                    |
| 6.7 tr                  | 120.7                    |
| 6.5 (* br)              | 145.9 m                  |
| 3.9 s                   | 150.4 m                  |
| 3.8 s                   | 171.4 m                  |
| 3.2 s                   |                          |
| 1.9 s                   |                          |

br: ευρεία, m: μέτριας έντασης, w: χαμηλής έντασης, s: απλή

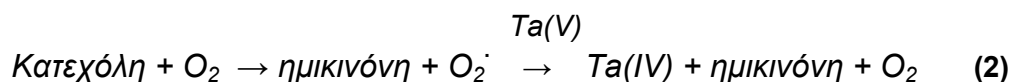
\* Η ταινία αυτή μετατρέπεται σε δύο διακριτές ταινίες στα 6.4 και 6.2 ppm μετά από παραμονή



**Σχήμα 3.6** (Α) Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 1 σε  $^2\text{H}_6$ -dms $_o$ , (Β) επανάληψη φάσματος στο ίδιο διάλυμα μετά από 20 d, (Γ) λήψη φάσματος μετά από προσθήκη στο διάλυμα ποσότητας acac

Η ύπαρξη ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR στη περιοχή 9-14 ppm και μιας ομάδας ταινιών στη περιοχή των αρωματικών πρωτονίων, σε συνδυασμό με την ευρεία ταινία στα 6.4-6.2 ppm και τη ταυτόχρονη εμφάνιση 9 ταινιών στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν περισσότερες από μία ενώσεις στο διάλυμα. Οι ισοδύναμης έντασης ταινίες στα 6.7-7.2 ppm, καθώς και οι ευρείες ταινίες στα 9.3 και 11.2 ppm αποδίδονται στο ελεύθερο 2,3-DHBA- $\text{H}_3$ , που απελευθερώνεται κατά τη διάλυση του στερεού λόγω μερικής διάσπασης της αρχικής ένωσης. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η upfield μετακίνηση της ταινίας, της ομάδας  $-\text{COOH}$  στα 11.2 ppm δεν αναιρεί τη χαλαρή σύμπλεξη του υποκαταστάτη από την ομάδα  $\text{COOH}$  (αντίδραση 1).

Η ευρεία ταινία στα 6.4-6.2 ppm, καθώς επίσης και οι ταινίες στα 13.8 ppm (και πιθανόν στα 10.4 ppm) εγείρουν κάποιον επιπλέον σχολιασμό: μπορούν να προβληθούν κάποιες πιθανές αιτίες για την ύπαρξη όσον αφορά την ύπαρξη ευρέων ταινιών στα φάσματα του Ta(V), το οποίο αναμένεται να είναι διαμαγνητικό (διαμόρφωση  $d^0$ ): (α) πιθανή ύπαρξη της ημικινονοειδούς ρίζας του 2,3-DHBA, (β) αναγωγή του Τανταλίου(V) προς Ταντάλιο(IV) μέσω μιας αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίου (αντίδραση 2).



(γ) σύμπλεξη του H<sub>2</sub>O ή του OH από το Ταντάλιο (V) με γρήγορα ανταλλάξιμα πρωτόνια.

Παράλληλα η ταινία <sup>1</sup>H-NMR, η οποία οφείλεται στην υγρασία του διαλύτη και εμφανίζεται στα 3.549 ppm αυξάνει σε ένταση και σε ευρύτητα. Η ταυτόχρονη όμως ύπαρξη των 9 διαφορετικών ταινιών στο φάσμα <sup>13</sup>C- NMR μάλλον συντίνει υπέρ της πρώτης υπόθεσης. Επιπλέον, (η πρόσφατη πειραματική και θεωρητική μας μελέτη πάνω στις ημικινόνες του 2,3-DHBA παρέχουν τη πληροφορία για) την ύπαρξη μιας ταινίας μετατοπισμένης downfield για το –COOH της ημικινονοειδούς μορφής του 2,3-DHBA και αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγήσει την ταινία στα 13.8 ppm. Επιπροσθέτως, οι παρατηρούμενες ευρείες ταινίες είναι όμοιες με εκείνες που εμφανίζονται στο ιονισμένο 2,3DHBA που είναι συμπλεγμένο σε ένα παραμαγνητικό ιόν Ni(II). Συνεπώς, δεν μπορεί να αποκλειστεί και η υπόθεση να δημιουργείται κάποια απεντοπισμένη ισορροπία μεταξύ των ταυτομερών μορφών [Ta<sup>IV</sup>-(2,3-DHBA-sq)] → [Ta<sup>V</sup>-(2,3-DHBA)], η οποία θα αποδειχθεί παρακάτω με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ESR. Ταυτόχρονα, η σύγκριση των ταινιών με τις αντίστοιχες θεωρητικά υπολογισμένες για τις κινονοειδείς και ημικινονοειδείς μορφές του 2,3-DHBA (πίνακας 3.4, αναφορές 119, 120), δεν μπορεί να αποκλείσει την ύπαρξη μιας οξειδωμένης μορφής του υποκαταστάτη με οξυγόνο.

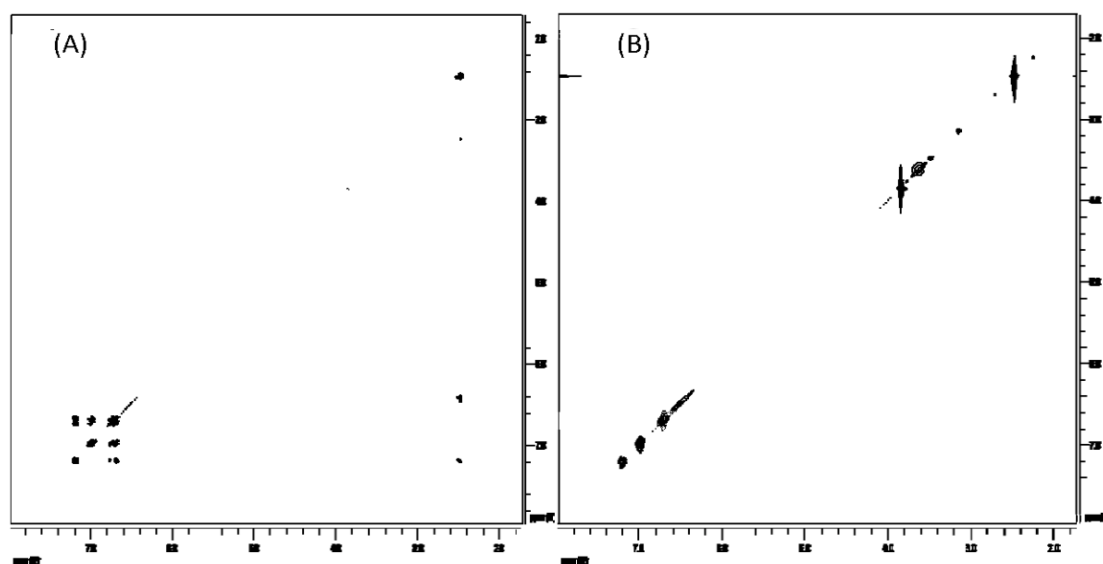
Οι ταινίες <sup>1</sup>H-NMR στη περιοχή 3-4 ppm (κυρίως η ισχυρή έντασης στα 3.882 ppm) σε συνδυασμό με την ταινία του φάσματος <sup>13</sup>C-NMR στα 53 ppm μπορεί να αποδοθεί σε συμπλεγμένες CH<sub>3</sub>O-ομάδες (όπως είναι φανερό στην υπέρυθρη φασματοσκοπία IR και τη θερμοσταθμική ανάλυση TGA).

Η απόδειξη της προέλευσης των ευρειών ταινιών στα 6.4-6.2 ppm απαιτεί την εκπόνηση κάποιων επιπλέον πειραματικών δοκιμών. Η αποθήκευση του διαλύματος σε σωληνάκι NMR παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (σχήμα 3.6), δείχνει ότι οι ταινίες στα 9.4, 11 και 13 ppm σχεδόν εξαφανίζονται. Η ταινία του νερού του διαλύτη μετατοπίζεται στα 4.040 ppm, η ένταση της ταινίας της CH<sub>3</sub>O-ομάδας στα 3.883 ppm αυξάνει σε ένταση, ενώ

μια νέα ομάδα ευρειών ταινιών εμφανίζεται (3.64-3.56 ppm). Παράλληλα οι ταινίες των αρωματικών πρωτονίων χαμηλώνουν σε ένταση (7.2, 7.0 και 6.748 ppm), ενώ οι ευρείες στα 6.404-6.206 καθώς και εκείνη στα 10.4 ppm παραμένουν αμετάβλητες. Συνεπώς η υδρολυτική διαδικασία δεν επηρεάζει την ευρεία ταινία, κι έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν οφείλεται στο συμπλεγμένο H<sub>2</sub>O.

Η προσθήκη ενός ισχυρού συμπλεκτικού υποκαταστάτη, όπως η ακετυλακετόνη (acac) στο διάλυμα του στερεού 1 (σχήμα 3.6), προκαλεί ουσιαστική αλλαγή στο φάσμα: (α) οι ευρείες ταινίες στα 6.5 παραμένουν αμετάβλητες, στηρίζοντας την υπόθεση ότι πρόκειται για μη συμπλεγμένες ομάδες νερού/OH, (β) η μετατόπιση όλων των ταινιών της acac αποδεικνύει τη σύμπλεξη της πάνω στο Ταντάλιο, (γ) μια νέα ευρεία ταινία κάνει την εμφάνιση της, που μπορεί να οφείλεται σε συμπλεγμένα H<sub>2</sub>O/OH με τα πρωτόνια τους να ανταλλάσσονται γρήγορα με τα αντίστοιχα της υγρασίας του διαλύτη (τέτοια OH ή ακόμα και H<sub>2</sub>O μπορεί να σχηματίζονται από τα ασταθή H της acac και των όξο/περόξο ομάδων του στερεού 1), (δ) άλλη μία νέα ταινία βρίσκεται στην παραμαγνητική περιοχή του φάσματος, υποστηρίζοντας την πιθανή ύπαρξη Ta(IV) (αντίδραση 2), το οποίο προκαλεί μεγάλη χημική μετατόπιση.

Τα φάσματα NMR δύο διαστάσεων (2D-NMR) που λήφθηκαν (ομοπυρηνικό COSY-NMR και NOESY-NMR, σχήμα 3.7) αποτελούν επιπλέον απόδειξη για την ύπαρξη δύο τύπων αρωματικών πρωτονίων, σε πολύ κοντινό μαγνητικό περιβάλλον. Από την άλλη πλευρά οι ευρείες ταινίες στα 6.5 – 6.0 ppm φαίνονται να συνδέονται με το διαλύτη (<sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο), πράγμα το οποίο σημαίνει ότι μόρια του διαλύτη πιθανόν να εισέρχονται στη σφαίρα ένταξης του Τανταλίου (με ταυτόχρονη αντικατάσταση τερματικών MeO-ομάδων ή ακόμα συμπλεγμένων περόξο-ομάδων). Το φάσμα HSQC του στερεού (σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο) δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον, με εξαίρεση το συνδυασμό των αρωματικών ταινιών H/C. Έτσι ένα σήμα που συνδυάζει τις ταινίες στα 6.4/180 ppm είναι μάλλον ενδεικτικό κάποιας οξειδωμένης μορφής του υποκαταστάτη.



**Σχήμα 3.7** (A) Φάσμα 2D-NMR (COSY) του στερεού 1 σε dmsο, (B) Φάσμα 2D-NMR (NOESY) του στερεού 1 σε dmsο

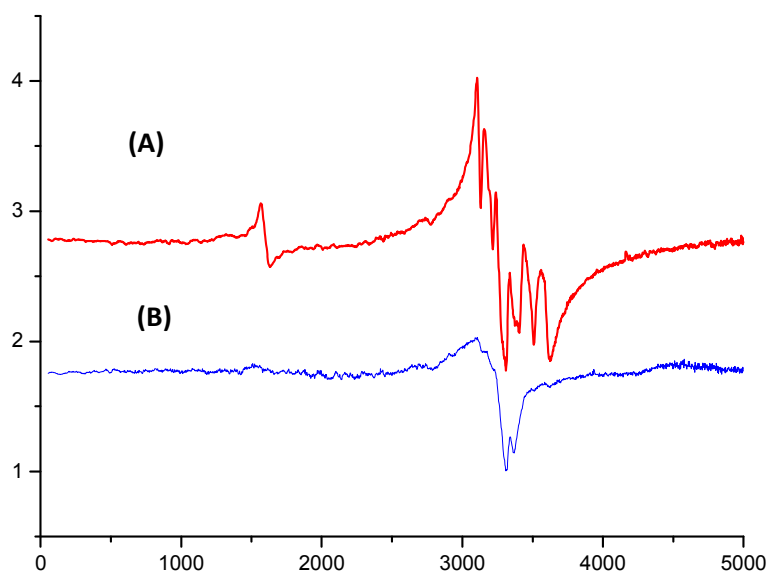
**Φασματοσκοπία ESR** Όπως προκύπτει από τη συζήτηση για τη φασματοσκοπία NMR του στερεού 1, προτείνεται η παρουσία παραμαγνητικών “ειδών” σε αυτό. Το φάσμα ESR του στερεού 1, που καταγράφηκε στους 4.2 K και παρέχεται στο σχήμα 3.8, εμφανίζει ένα πολλαπλό σήμα σε πεδίο κοντά στα  $g=2$ , καθώς και ένα σήμα στο μισό του πεδίου του κυρίως σήματος. Το πολλαπλό αυτό σήμα αποδίδεται σε σύμπλεξη της ριζικής μορφής του 2,3-DHBA (της ημικινόνης) πάνω στο Ταντάλιο.

Επίσης η ανίχνευση της ταινίας στα μισά του πεδίου της κύριας ταινίας μπορεί να είναι αποδεικτική της ύπαρξης ενός συστήματος πολλαπλού spin<sup>121,122</sup>. Η ημικινόνη του ελεύθερου υποκαταστάτη, που σχηματίζεται σε διάλυμα DMSO (πράσινου-μπλε χρώματος) δίνει μια ισχυρή ταινία στο φάσμα esr στην περιοχή πεδίου στα 3290 G [119], που είναι τυπική των ημικινονοειδών ριζών<sup>123,124</sup>. Στο φάσμα του στερεού 1, το κύριο σήμα εμφανίζεται ως μία επταπλέτα, με “κεντρική” ταινία στα  $g=2.064$  και την πιο ακραία ταινία στα  $g=1.870$  (πίνακας 7) και είναι σύμφωνο με τη βιβλιογραφία, για ένα απεντοπισμένο σύστημα που περιέχει Ta(IV)<sup>125,126</sup>. Οι διαφορετικές τοποθετήσεις των ταινιών στο φάσμα, καθώς και οι υψηλές τιμές τους (ειδικά αυτές που βρίσκονται στην ανώτερη περιοχή του φάσματος) αποδεικνύουν τη

παρουσία τόσο της ημικινονοειδούς ρίζας, όσο και του τετρασθενούς Τανταλίου(IV) στο στερεό 1. Η σχετική ένταση του κυρίου σήματος, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη που εμφανίζεται στο μισό του πεδίου, είναι αρκετά ισχυρή γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει μια σημαντική απόσταση μεταξύ των μονήρων ηλεκτρονίων της ένωσης<sup>121,122</sup>.

Η μορφή του φάσματος καθώς και οι τιμές του πεδίου g δεν μπορούν να στηρίξουν την παρουσία ομάδας υπεροξειδίου ( $O_2^{2-}$ )<sup>127-133</sup>, όμοια με τα αντίστοιχα σουπεροξειδικά σύμπλοκα των παραμαγνητικών μεταλλικών ιόντων του Rh(III) και Ti(III), που αναφέρονται στη βιβλιογραφία<sup>134,135,136</sup>. Συνεπώς τα φάσματα esr αποτελούν ισχυρή απόδειξη και δικαιολόγηση της αντίδρασης 2.

Το φάσμα esr του διαλύματος του στερεού 1, σε dmsο στους 4.2 °K, είναι ενδεικτικό της ύπαρξης μιας μόνο ρίζας, καθώς παρατηρείται μόνο ένα ευρύ σήμα σε πεδίο με g=2.058. Το σήμα στην περιοχή του μισού πεδίου είναι πολύ ασθενές σε σύγκριση με το κύριο σήμα. Έτσι η ρίζα μπορεί να οφείλεται είτε στην ημικιόννη του 2,3-DHBA, είτε σε ομάδα  $O_2^-$ . Το συμπέρασμα αυτό βασίζεται στην τιμή του g, καθώς επίσης και στη μορφή του σήματος.



**Σχήμα 3.8** Φάσμα ESR των: **(A)** στερεό 1 (σε στερεά κατάσταση), **(B)** στερεό 1 σε dmsο (στους 4.2 K)

Όλες οι παρατηρήσεις πάνω στα φάσματα esr αποτελούν επιπλέον στήριξη της συζήτησης των φασμάτων nmr. Έτσι η ευρεία ταινία στα 6.4 ppm μπορεί να αποδοθεί σε ημικινόνη του 2,3-DHBA μετατοπισμένη σε υψηλότερο πεδίο, εξαιτίας της σύμπλεξης της με το Ταντάλιο(V). Επιπροσθέτως, η παρουσία 2 ριζών στη στερεά κατάσταση ή ο συνδυασμός ενός συστήματος ρίζα-Ta(IV) στηρίζει τον προτεινόμενο διμερή εμπειρικό τύπο, σύμφωνα με τον οποίο υπάρχει ένας πυρήνας της μορφής [2,3DHBA-Ta•••Ta-2,3DHBA].

**Πίνακας 3.7** Τιμές g για το στερεό 1: (A) σε στερεά κατάσταση, (B) σε dmsο

| <b>(A) Στερεό 1</b> |          |
|---------------------|----------|
| <b>B (Gauss)</b>    | <b>g</b> |
| 1595.65             | 4.218    |
| 3119.83             | 2.157    |
| 3188.22             | 2.111    |
| 3261.50             | 2.064    |
| 3466.68             | 1.941    |
| 3598.58             | 1.870    |

| <b>(B) Στερεό 1 σε dmsο</b> |          |
|-----------------------------|----------|
| <b>B (Gauss)</b>            | <b>g</b> |
| 1578.58                     | 4.262    |
| 3268.83                     | 2.058    |

### 3.2.3 Β) Θερμική Διάσπαση

Στο στερεό 1 μετά από κατεργασία θέρμανσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες έχουν ληφθεί φάσματα υπερύθρου (IR) (σχήμα 3.9). Κατόπιν θέρμανσης του δείγματος για 1 ώρα στους 250 °C, το κίτρινο στερεό γίνεται καστανό. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία μετά από αυτή τη κατεργασία δίνει τις εξής χαρακτηριστικές μεταβολές: οι ταινίες στα 1140 και 1007  $\text{cm}^{-1}$  μειώνονται ως προς τις σχετικές τους εντάσεις (υποστηρίζοντας την ύπαρξη-απελευθέρωση μεθανόλης MeOH ή ακόμα κάποιου οργανικού μέθυλο-παραγώγου όπως το MeCl). Το υπόλοιπο μέρος του φάσματος παραμένει αμετάβλητο. Η περαιτέρω θέρμανση του δείγματος στους 300 °C για μία ώρα προκαλεί επίσης μικρές αλλαγές στο φάσμα IR: εμφανίζεται μία ταινία στα 980  $\text{cm}^{-1}$ , οι ταινίες στα 1220-1010  $\text{cm}^{-1}$  χαμηλώνουν πιο πολύ, ενώ διευρύνονται οι ταινίες στα 3000-2800, 1650-1590 και 750-480  $\text{cm}^{-1}$ .

Συνεχίζοντας την κατεργασία θέρμανσης του δείγματος στους 500 °C (σχήμα 3.9), το στερεό αποχρωματίζεται σε λευκό και παρατηρείται δραματική αλλαγή του φάσματος IR: οι ταινίες στα 3500-2800  $\text{cm}^{-1}$  μειώνονται σε ένταση και συμπυκνώνονται σε μια χαμηλή ευρεία ταινία, η οποία είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης του OH- (ενυδατωμένο οξείδιο<sup>137</sup>). Όλες οι ταινίες που οφείλονται στον υποκαταστάτη (DHBA) εξαφανίζονται, ενώ εμφανίζεται για πρώτη φορά μία ταινία στα 2328  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται<sup>138</sup> σε “συμπλεγμένο” CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά, μία ευρεία ταινία με διακριτές “κορυφές” (στα 1648, 1536, 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) αποδεικνύει ότι κάποιο πιθανό οργανικό υπόλειμμα παραμένει στο στερεό παρά την υψηλή θερμοκρασία του πειράματος. Η περιοχή όπου εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-O δείνει μια και μοναδική ευρεία ταινία στα 665  $\text{cm}^{-1}$ .

Περαιτέρω θέρμανση του δείγματος στους 700 °C (για 1 ώρα) (σχήμα 3.9) οδηγεί στην εξαφάνιση της ταινίας του CO<sub>2</sub> και των “ταινιών” του οργανικού υπολείμματος. Το φάσμα IR αποτελείται πλέον από ταινίες, που οφείλονται σε ενώσεις με δεσμούς Ta-O και Ta-H<sub>2</sub>O. Με συνέχιση της κατεργασίας θέρμανσης έως τους 900 °C (για 1 ώρα) (σχήμα 3.9) οι ταινίες στα 3400 and 1630  $\text{cm}^{-1}$  αποτελούν παρελθόν, ενώ 6 διακριτές ταινίες είναι ακόμα εμφανείς. Αξίζει να σημειωθεί η ομοιότητα αυτού του φάσματος με το βιβλιογραφικά<sup>139</sup> δημοσιευμένο φάσμα για το κρυσταλλικό Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> που σχηματίζεται μετά από θέρμανση του όξο-ενυδατωμένου-Ta στους 700 °C. Οι

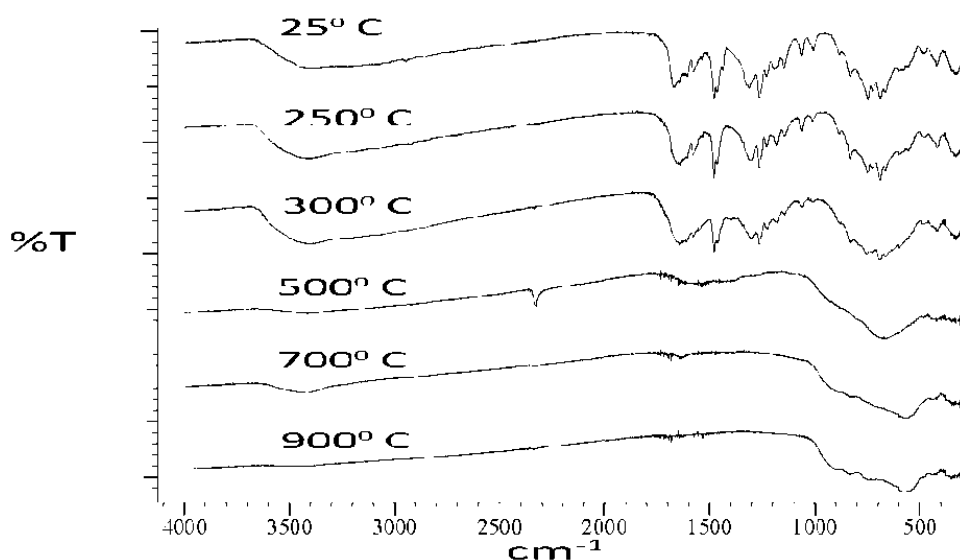
αποδόσεις των ταινιών του παραπάνω φάσματος συγκεντρώνονται στον πίνακα 3.7. Η ύπαρξη ενυδατωμένου οξειδίου του Τανταλίου σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες έχει αναφερθεί<sup>137</sup> από τον J. Gonzalez και την ομάδα του.

Η θερμοσταθμική TGA (και η διαφορική θερμική, DTA) ανάλυση του στερεού 1 (σχήμα 3.9A και B) δείχνει ότι η διαδικασία διάσπασης παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (με ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας 20 °C/min) (σχήμα 3.10A) αποτελείται από μια βαθμιαία μείωση του βάρους μέχρι τους 300 °C, και ένα (δεύτερο βήμα) με απότομη μείωση του βάρους στους 320-400 °C (32% μείωση βάρους). Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 400 °C δε προκαλεί σημαντικές μεταβολές. Λαμβάνοντας υπόψη τον προτεινόμενο εμπειρικό τύπο, καθώς επίσης και: (α) το πιθανό σχηματισμό του μέθυλο-χλωριδίου ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), (β) το γεγονός ότι ο δεσμός Ta-Cl είναι εμφανής στο προαναφερθέν φάσμα IR του στερεού 1 ακόμα και μετά από θέρμανση στους 300 °C, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα. Τα 2 κύρια βήματα που παρατηρούνται κατά τη θερμική διάσπαση, οφείλονται: (1) στην απελευθέρωση 2 μορίων  $\text{MeOH}$  και 2 μορίων  $\text{CH}_3\text{Cl}$  στο πρώτο βήμα (υπολογισμένη απώλεια 17.14 %, πειραματική απώλεια 17.63 %), ενώ (2) το δεύτερο βήμα αποδίδεται στην αποχώρηση του DHBA (υπολογισμένη απώλεια 31.6 %, πειραματική απώλεια 32.08 %). Η παρουσία διοξυγόνου στο στερεό 1 και η απελευθέρωση του κατά τη θερμική κατεργασία (TGA) (αντί της  $\text{MeOH}$ ) δεν μπορεί να διαπιστωθεί<sup>140,141</sup>.

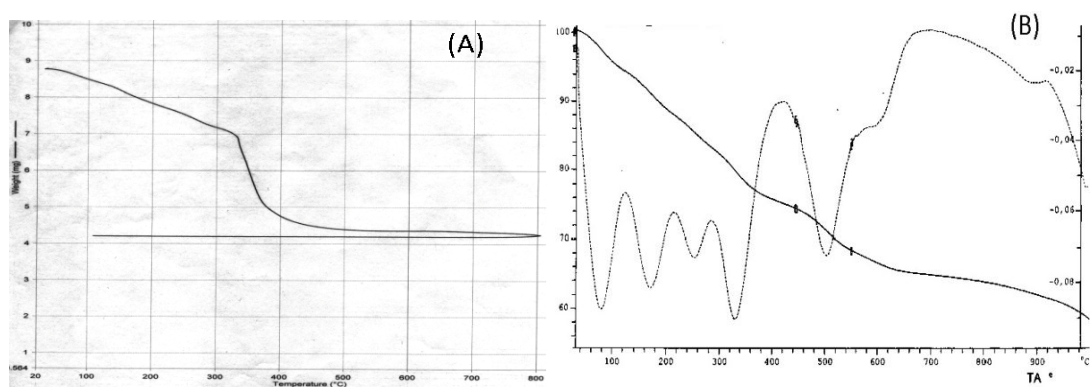
Η αντίστοιχη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με διέλευση  $\text{N}_2$  (10° C/min) φαίνεται αρκετά διαφορετική (σχήμα 3.10B): 3 ενδόθερμα βήματα διάσπασης πραγματοποιούνται, όπως δείχνει η διαφορική θερμική καμπύλη (DTA) κάτω από τους 300° C (με απώλειες βάρους 6.030, 6.658, 4.270 % στους 80, 170 °C και 260 °C αντίστοιχα). Δύο ακόμα ενδόθερμες διασπάσεις (με απώλειες βάρους 7.90 % η καθεμία στους 340 και 500 °C), ενώ κάποιες εξώθερμες διαδικασίες παρατηρούνται στους 460 και 700 °C, καθώς και μια βαθμιαία απώλεια βάρους έως και τους 900 °C. Η απώλεια βάρους κάτω από τους 300 °C είναι της τάξης του 16.95 %, που είναι πολύ κοντά στη θεωρητικά υπολογισμένη τιμή 17.14 %, που έχει αποδοθεί στην απελευθέρωση της  $\text{MeOH}$  και του  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Για άλλη μια φορά, η παρουσία κάποιου μορίου διοξυγόνου στο στερεό και η θερμική του διάσπαση (στη θέση της  $\text{MeOH}$ ) δεν μπορεί να υποστηριχθεί. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι με τη διέλευση  $\text{N}_2$ , το

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σχηματίζεται προσλαμβάνοντας άτομα οξυγόνου συμπλεγμένα (ή από άλλα συμπλεγμένα μόρια). Συνεπώς με αυτή τη κατεργασία διευκολύνεται ο σχηματισμός και η απελευθέρωση των μορίων του CH<sub>3</sub>Cl κατά το σχηματισμό του στερεού υπολείμματος της θερμικής διάσπασης (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Όπως είναι εμφανές και από τη βιβλιογραφία<sup>142</sup>, η διάσπαση του οργανικού μέρους είναι δυνατόν να εκτείνεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, και πιο συγκεκριμένα σε τιμές που φτάνουν τους 800 °C. Επιπροσθέτως, το φάσμα IR του στερεού μετά από θέρμανση στους 500 °C, αποδεικνύει ξεκάθαρα την ύπαρξη μορίου CO<sub>2</sub> 'συμπλεγμένου-συγκρατημένου' (εξαιτίας της πορώδους μορφής του στερεού), το οποίο μπορεί να απελευθερώνεται αργά καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Η διάσπαση του DHBA πιθανόν να προχωράει μέσα από μια διαδικασία δημιουργίας ενώσεων όπως οι λακτόνες. (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O: 7.060 %, ή C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 8.720 %, ή CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>: 5.600 %). Επίσης πιθανότατα απελευθερώνονται CO ή CO<sub>2</sub> (απώλεια βάρους 3.950 και 4.570 % αντίστοιχα).



**Σχήμα 3.9** Φάσμα υπεράυθρου (IR) του στερεού 1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες



**Σχήμα 3.10** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 1: **(Α)** παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, **(Β)** παρουσία  $N_2$

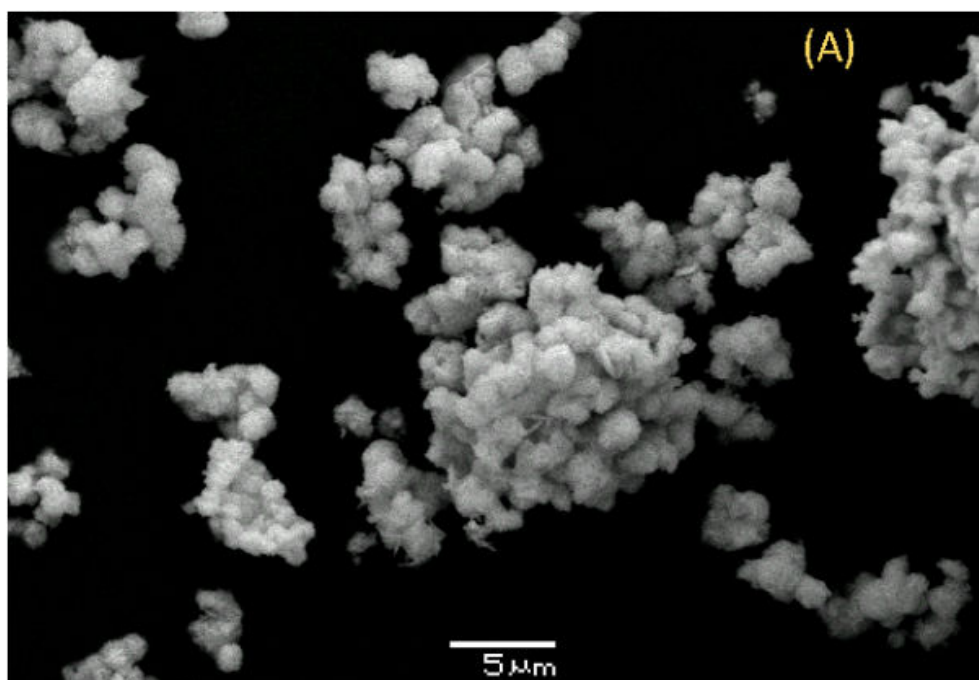
**Πίνακας 3.8** Απόδοση των ταινιών IR του υπολείμματος μετά από θερμική κατεργασία του στερεού 1, στους 900 °C

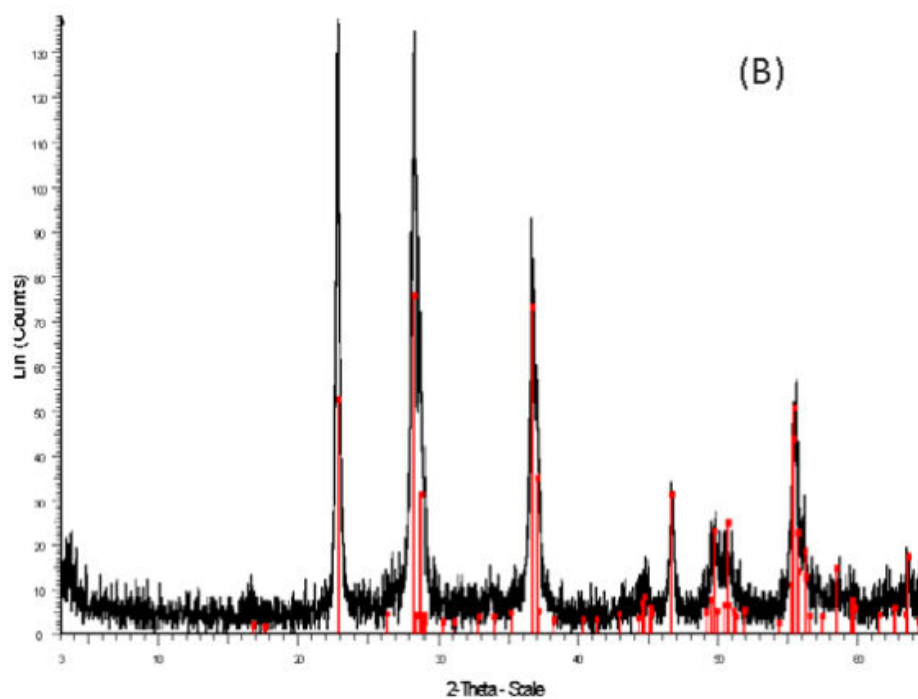
| Συχνότητες Ταινιών ( $cm^{-1}$ ) | Απόδοση                        |
|----------------------------------|--------------------------------|
| 888                              | Ta-O str                       |
| 829                              | -                              |
| 740                              | Ta-O-Ta asym                   |
| 569                              | Ta-O-Ta sym                    |
| 418                              | Ta-O                           |
| 350                              | κάμψη Ta-O σε 6-υποκατεστημένο |

### 3.2.3 Γ) SEM - XRD

Στο σχήμα 3.11(A) παρουσιάζεται μια εικόνα SEM των σωματιδίων που σχηματίζονται μετά από θέρμανση του στερεού 1 στους  $500^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα. Όπως είναι εμφανές και στην εικόνα, το οξείδιο που έχει σχηματισθεί, χαρακτηρίζεται από μία πορώδη φάση. Αυτή η μορφολογία συμβαδίζει εύκολα με το συμπέρασμα της κατακράτησης μορίων (όπως το  $\text{CO}_2$ ), που προτείνεται από το φάσμα IR (σχήμα 3.9). Αυτή η συμπεριφορά του στερεού παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς αντανakλά στη δυνατότητα χρησιμοποίησης του στερεού αυτού σε καταλυτικές διαδικασίες.

Το σχήμα 3.11(B) αποτελείται από το φάσμα XRD του υπολείμματος του στερεού 1, μετά από θέρμανση στους  $900^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα. Η ανάλυση του XRD αποκαλύπτει το σχηματισμό της β-μορφής του  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  σε ορθορομβική συμμετρία (σύμφωνα με τη διεθνή βάση δεδομένων για τη μελέτη στερεών με τη μέθοδο του XRD, JCPDS card 25-922), καθώς δίνει 3 έντονες ταινίες ((001), (100) και (101)) στις  $2\theta = 23^{\circ}$ ,  $28.2^{\circ}$  και  $36.7^{\circ}$  αντίστοιχα. Δύο επιπλέον ταινίες με χαμηλότερες εντάσεις εμφανίζονται στις  $46.6^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$  ( $49.9^{\circ} + 50.59^{\circ}$ ) και  $55.2^{\circ}$ . Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικά<sup>137,143,144</sup> δημοσιευμένες τιμές για την επίδραση της θερμικής κατεργασίας σε λεπτά φιλμ (thin films) των οξειδίων του Τανταλίου.





**Σχήμα 3.11 (A)** Εικόνα SEM του υπολείμματος του στερεού 1, μετά από θέρμανση στους  $500^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα, **(B)** XRD φάσμα του υπολείμματος του στερεού 1, μετά από θέρμανση στους  $900^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα

### 3.2.3 Δ) Υδρολυτικές/Καταλυτικές Διαδικασίες

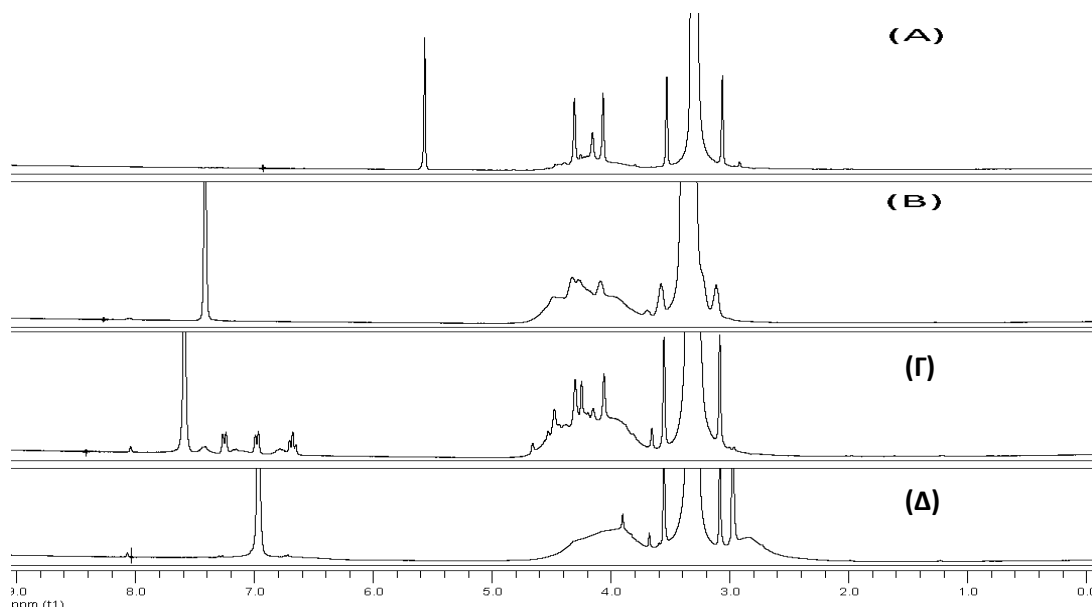
Η αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με τη  $\text{MeOD}$  έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία NMR. Το φάσμα δίνει αρκετές ταινίες στη περιοχή 4.523-4.053 ppm, οι οποίες είναι αποδεικτικές της ύπαρξης δύο διαφορετικών ειδών γεφυρωμένων  $\mu_2\text{-MeO}$  ομάδων<sup>51,145,146</sup>, δηλαδή δύο διμερών ειδών με ελαφρώς διαφορετικό περιβάλλον (διαφορετική διαμόρφωση). Η ταινία στα 6.983 ppm οφείλεται στη  $\text{MeOH}$  (σχήμα 3.11A).

Σκοπεύοντας στο να δοθεί έμφαση στην υδρολυτική διαδικασία των αλκοξο-ενώσεων, προστίθεται στο αρχικό διάλυμα πολύ μικρή ποσότητα (2 σταγόνες)  $\text{D}_2\text{O}$  (σχήμα 3.11B). Αμέσως παρατηρείται η διεύρυνση των ισχυρών ταινιών του φάσματος, καθώς επίσης και η εμφάνιση μιας νέας ταινίας (κοντά στα 3.9 ppm), η οποία συντείνει στο συμπέρασμα της σύμπλεξης μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  (ή  $\text{OH}$ ) πάνω στο ιόν του Τανταλίου. Παράλληλα η ταινία της  $\text{MeOH}$  μετατοπίζεται στα 7.426 ppm όπως είναι αναμενόμενο.

Στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη ποσότητας του υποκαταστάτη 2,3DHBA- $\text{H}_3$  σε αυτό το υδρολυμένο διάλυμα, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση των αντίστοιχων ταινιών των αρωματικών πρωτονίων (στα 7.273, 6.998 και 6.680 ppm) ελαφρώς μετατοπισμένων σε σχέση με το μίγμα  $\text{TaCl}_5$ -(2,3DHBA- $\text{H}_3$ ) σε διάλυμα  $\text{MeOD}$ . Ταυτόχρονα εμφανίζεται και μια δεύτερη ομάδα ταινιών με εμφανώς χαμηλότερη ένταση από τις αρχικές. Στη περιοχή μεταξύ 3.8-4.8 ppm, οι ταινίες των  $\text{MeO}$ -ομάδων επανεμφανίζονται (στα 4.463, 4.287, 4.232, 4.044 ppm), αν και η ευρεία ταινία κοντά στα 3.9 ppm υπάρχει ακόμα. Συνεπώς, το 2,3-DHBA αντικαθιστά τα συμπλεγμένα μόρια  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ , αν και η πρωτονίωση των όξο-ομάδων πρέπει να συσχετισθεί με την ευρεία ταινία στα 3.9 ppm. Η ταινία της  $\text{MeOH}$  μετατοπίζεται ακόμα περισσότερο (στα 7.598 ppm), καθώς αυξάνεται η οξύτητα του διαλύματος.

Η απομόνωση αυτού του διαλύματος για αρκετές μέρες οδηγεί στη σταδιακή εξαφάνιση των ταινιών των αρωματικών πρωτονίων, καθώς επίσης και των αντίστοιχων γεφυρωμένων  $\mu\text{-MeO}$  ομάδων. Στα 3.894 ppm εμφανίζεται μόνο μία ταινία (που αποδίδεται σε τερματική  $\text{MeO}$ -ομάδα<sup>51,145,146</sup>), η οποία επεκτείνεται σε μια ευρεία περιοχή του φάσματος (μεταξύ 3.9-4.3 ppm). Άλλη μία ευρεία ταινία αναπτύσσεται στα 2.818 ppm, καθώς και δύο στενές ταινίες στα 3.248 και 2.966 ppm. Οι τελευταίες δύο ταινίες μάλλον οφείλονται στο σχηματισμό οργανικών προϊόντων ( $\text{MeOMe}$  και

MeCl αντίστοιχα). Ο χαρακτηρισμός της ευρείας ταινίας στα 2.818 δεν είναι εύκολη υπόθεση. Η ταινία της MeOH μετατοπίστηκε upfield στα 6.966 ppm. Η προαναφερθείσα διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί ως μία καταλυτική διάσπαση του 2,3-DHBA-H<sub>3</sub> από μεθόξο-σύμπλοκα του Τανταλίου (V), παρουσία μικρής ποσότητας D<sub>2</sub>O.

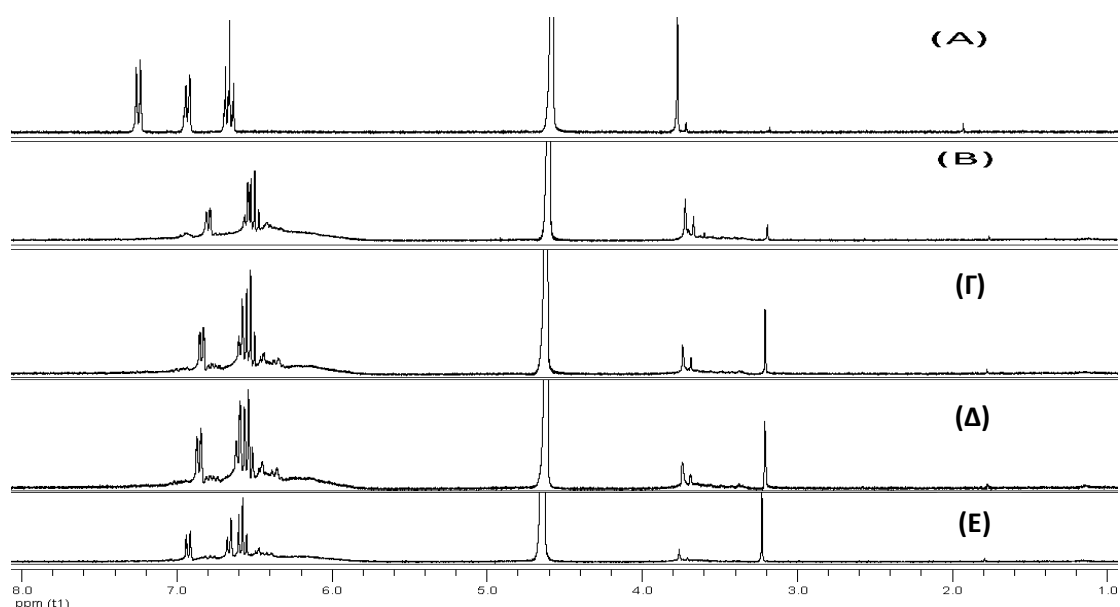


**Σχήμα 3.12** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε: **(Α)** MeOD, **(Β)** διάλυμα (Α) με προσθήκη D<sub>2</sub>O, **(Γ)** προσθήκη του 2,3-DHBA στο διάλυμα (Β), **(Δ)** αποθήκευση και επανάληψη μετά από 30 μέρες

Δεδομένου ότι το στερεό 1 είναι διαλυτό στο νερό (παρότι η διαλυτότητα είναι σχετικά μικρή), παρέχεται η δυνατότητα να μελετηθεί η διαδικασία υδρόλυσης του στερεού 1 μέσω φασματοσκοπίας NMR (σχήμα 3.12). Το διάλυμα του στερεού 1 σε D<sub>2</sub>O είναι υποκίτρινο και αποτελείται από τις ταινίες των αρωματικών πρωτονίων του 2,3-DHBA (στα 7.34, 7.06 και 6.744 ppm), τις ταινίες των MeO-ομάδων (στα 3.817, 3.760 και 3.214 ppm) ενώ μια χαμηλής έντασης ταινία στα 1.963 ppm μπορεί εύκολα να αποδοθεί στο σχηματισμό μικρής ποσότητας μεθυλεστέρα.

Η προσθήκη του NaOD (σε D<sub>2</sub>O) στο παραπάνω διάλυμα (σε μοριακή αναλογία 1:1:1, Ta/DHBA/NaOD) προκαλεί ουσιαστική αλλαγή στο φάσμα: (α) οι ταινίες των αρωματικών πρωτονίων μετατοπίζονται upfield, ενώ μία από τις ταινίες H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub> ενσωματώνεται στην ταινία του πρωτονίου H<sub>5</sub> (σύμφωνα με τα

βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>119,120</sup> πρόκειται για τη ταινία του πρωτονίου H<sub>4</sub>), (β) αρκετές άλλες νέες ταινίες αναπτύσσονται σε αυτή την περιοχή με πιο αξιοσημείωτη την ύπαρξη μιας ευρείας ταινίας (μεταξύ 6-7 ppm), σε αντιστοιχία με την ταινία που εμφανίζεται στα φάσματα των διαλυμάτων με <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο. Συνεπώς, δικαιολογείται η απόδοση της σε οξειδωμένη μορφή (ημικινόνη) του DHBA, (γ) οι ταινίες των MeO-ομάδων μετατοπίζονται στα 3.750, 3.694, ενώ εκείνη στα 3.214 ppm διευρύνεται, καθώς επίσης και αρκετές νέες ταινίες κάνουν την εμφάνισή τους. Αυτή η τελευταία παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από τη παρουσία-σχηματισμό νέων MeO-ομάδων, που συμβάλλουν σε περαιτέρω πολυμερισμό της ένωσης.



**Σχήμα 3.13** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 1: (Α) σε D<sub>2</sub>O, διαδικασία υδρόλυσης (προσθήκη NaOD) σε συνάρτηση με το χρόνο: (Β) φάσμα μετά την προσθήκη της βάσης, (Γ)-(Ε) επανάληψη φάσματος μετά από 3, 5 ,18 μέρες

### 3.2.3. Ε) Ηλεκτροχημεία

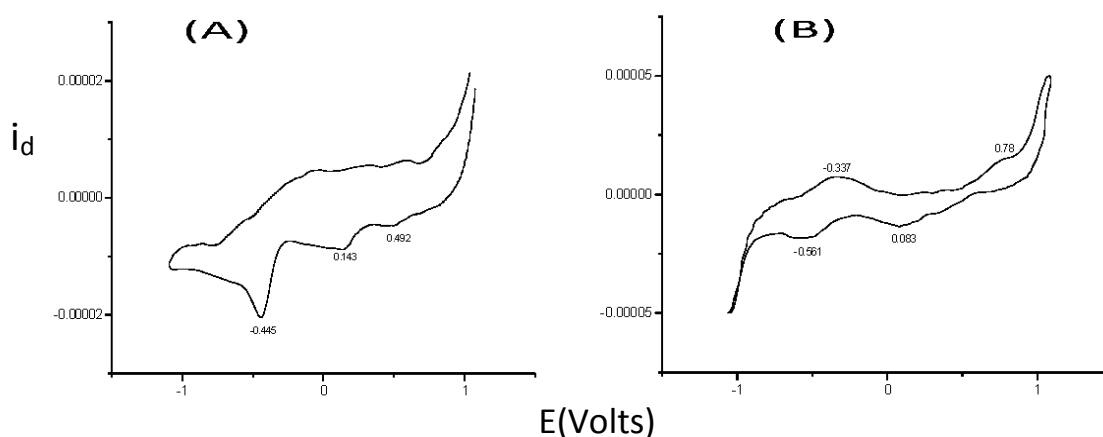
Το κυκλικό βολταμογράφημα (CV) του  $\text{TaCl}_5$ , σε  $\text{MeOH}$ , δείχνει ότι δεν υπάρχουν οξειδοαναγωγικές διαδικασίες στη περιοχή από (-1) έως (+1) V. Η οξειδοαναγωγική χημεία του 2,3-DHBA (και κάποιων συμπλόκων του) σε DMSO έχουν μελετηθεί από τους Δ. Χατζηπαναγιώτη<sup>119</sup> και την ομάδα της. Σύμφωνα με αυτούς μία ημιαντιστρεπτή κορυφή εμφανίζεται στα -1.23 V (vs SCE), που αποδίδεται στην αναγωγή του καρβοξυλικού πρωτονίου, καθώς και ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος αναμένεται, που οφείλεται στη μετατροπή 2,3DHBA-cat/2,3DHBA-sq με  $E_{1/2} = -0.65\text{V}$  (vs SCE). Ο ιονισμός του υποκαταστάτη οδηγεί στην εμφάνιση των μη αντιστρεπτών οξειδωτικών κορυφών στα -0.16 και +0.50V (vs SCE), που αποδίδονται στην ημικινονοειδή και την κινονοειδή μορφή αντίστοιχα. Παρουσία του  $\text{O}_2$  του ατμοσφαιρικού αέρα, οι προαναφερθείσες οξειδώσεις λαμβάνουν χώρα ευκολότερα.

Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα (CV) του στερεού 1 σε διαλύματα DMSO ή  $\text{MeOH}$  έχουν καταγραφεί και παρουσιάζονται στο σχήμα 3.14. Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση ότι σχεδόν όλες οι κορυφές είναι διπλές, γεγονός που δικαιολογεί τη διμερή μορφή του στερεού 1. Στο βολταμμογράφημα παρατηρούνται 4 ή 5 ημιαντιστρεπτά έως και αντιστρεπτά ζεύγη ταινιών. Η αντιστρεψιμότητα των σημάτων αποδεικνύει ξεκάθαρα ότι όλες οι κορυφές οφείλονται σε οξειδοαναγωγικές διαδικασίες του στερεού 1 (κι όχι στον ελεύθερο υποκαταστάτη). Επιπροσθέτως, το  $\text{Ta(V)}$  είναι πολύ δύσκολο να αναχθεί (προς  $\text{Ta(IV)}$ )<sup>147,148,149</sup>, καθώς τα δυναμικά θα πρέπει να είναι πιο αρνητικά από -1V, όπως έχει αναφερθεί για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Ta(V)/Ta(IV)}$ . Το σήμα I αποδίδεται σε μια ανηγμένη ομάδα του συμπλεγμένου υποκαταστάτη του στερεού 1. Σε αυτή τη περιοχή, ο ελεύθερος και ουδέτερος υποκαταστάτης ή κάποια (υ)περόξο-ομάδα συνδεδεμένη στο Ταντάλιο αναμένεται να δίνει ένα οξειδοαναγωγικό σήμα. Εντούτοις η εμφάνιση των πειραματικών σημάτων συντείνει στη δεύτερη υπόθεση. Τα σήματα III και IV μπορούν να αποδοθούν στα ζεύγη κατεχολικής-ημικινονοειδής μορφή και ημικινονοειδής-κίνονοειδής μορφή του 2,3-DHBA, συμπλεγμένου στο Ταντάλιο. Τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα (CV) σε διαλύματα  $\text{MeOH}$  αναπαράγουν παρόμοια σήματα με τα αντίστοιχα σε διαλύματα dmsο.

Η προσθήκη στα παραπάνω διαλύματα του στερεού 1, σε MeOH, ενός υποκαταστάτη όπως η acac, δείνει βολταμογραφήματα με τρία κυρίως σήματα στα -0.743, +0.2, +0.6 V (πολύ ευρεία σήματα) στην κάθοδο και στα -0.6, (0.18) – (+0.4), +0.734 V στην άνοδο. Το πρώτο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (-0.743/-0.6 V) θα πρέπει να αποδοθεί σε συμπλεγμένη περόξο-ομάδα, ενώ το δεύτερο στην οξείδωση του συμπλεγμένου υποκαταστάτη σε κατεχολική μορφή (2,3-DHBA-cat) προς την ημικινονοειδή του μορφή<sup>119,150</sup>. Το τελευταίο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (+0.6/+0.8V) οφείλεται στην οξειδοαναγωγή ημικινόνης/κινόνης του ελεύθερου υποκαταστάτη.

**Πίνακας 3.9** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 1 (σε dmsο)

| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c)    | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c)         |     |
|-------------------------|--------------|------------------------|-------------------|-----|
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |              | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |                   |     |
| -0.48                   | -0.76, -0.64 | -0.57                  | -                 | I   |
| -0.24                   | -0.445       | -0.22, -0.10           | -0.445            | II  |
| -                       | +0.158       | +0.3                   | +0.143 (2 σήματα) | III |
| -                       | -            | +0.57 (2 σήματα)       | +0.492 (2 σήματα) | IV  |



**Σχήμα 3.14** Κυκλικά βολταμμογραφήματα του στερεού 1 σε: **(A)** διάλυμα dmsο, **(B)** διάλυμα MeOH

### 3.2.3 ΣΤ) Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Καθώς οι προσπάθειες για την καταβύθιση του στερεού 1 σε κρυσταλλική μορφή απέτυχαν και σκοπεύοντας στην λήψη επιπλέον πληροφοριών για τη δομή της ένωσης πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί σε αρκετά μοριακά μοντέλα. Οι DFT θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/LANL2DZ ώστε να υπολογιστούν οι ενέργειες και κάποιες δομικές και φασματοσκοπικές παράμετροι των θεωρητικών μοντέλων (Πίνακας 3.10). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τη θεωρητική βάση LANL2DZ τόσο οι ενέργειες, όσο και μερικά δομικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών μορφών του 2,3DHBA έχουν υπολογιστεί και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.11.

Η πιστότητα-ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με σύγκριση ενός θεωρητικού μοντέλου (μοντέλο 1, σχήμα 3.15) όμοιου με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα του Mo και του W [151, 152], στα οποία το 2,3DHBA συμπλέκεται κατεχολικά. Για αυτά τα σύμπλοκα, τα υπολογισμένα μήκη δεσμών C-O ήταν της τάξης των 1.332/1.349 Å, που έρχονται σε ικανοποιητική συμφωνία με το μοντέλο 1 ( $[\text{Ta}(\text{L}^{-1})_2(\text{OMe})_2]$ , πίνακας 3.10).

Με βάση τον εμπειρικό τύπο, σχεδιάστηκαν αρκετά μοντέλα με διαφορετικά φορτία και πολλαπλότητες spin για να διευκολύνουν τη συζήτηση για το στερεό 1. Για τη διευκόλυνση της μελέτης των θεωρητικών μοντέλων που υπολογίστηκαν θα χωριστούν σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που έχουν στο τύπο τους μεθόξο-γέφυρες και σε αυτά που περιλαμβάνουν όξο-γέφυρες. Τα πειραματικά δεδομένα των φασμάτων NMR, σε MeOD, υποστηρίζουν την ύπαρξη μεθόξο-γεφυρών στα φάσματα του στερεού 1. Συνεπώς, μια δομή που να περιλαμβάνει μεθόξο-γεφυρωτικούς υποκαταστάτες είναι πιθανότερη για το στερεό 1, γεγονός που επεξηγεί τη διερεύνηση και τον υπολογισμό των συγκεκριμένων θεωρητικών μοντέλων. Τα όξο-γεφυρωμένα είδη μπορεί να αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της διαδικασίας υδρόλυσης κι έτσι σχεδιάστηκαν και αρκετά μοντέλα με αυτή τη δομή. Δύο από αυτά (τα μοντέλα 2 και 3, σχήμα 3.15) φαίνεται να είναι τα πιο ενδιαφέροντα καθώς παρέχουν το ιδανικότερο ταίριαγμα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο εμπειρικός τύπος  $\text{Ta}_2\text{L}_2\text{Cl}_4(\text{O})_2(\text{OMe})_4$  έχει φορτίο 0, ενώ τα φάσματα ESR αποκαλύπτουν την ύπαρξη 2 ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Συνεπώς, τα

θεωρητικά μοντέλα 2 και 3 που έχουν τον εμπειρικό τύπο του στερεού 1, έχουν οριστεί με ουδέτερο φορτίο και πολλαπλότητα spin 3. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι η σύμπλεξη του 2,3DHBA από το άτομο οξυγόνου του καρβοξυλίου είναι όμοια με την κρυσταλλική δομή του 3,4DHBA για το σύμπλοκο  $[\text{Cd}(\text{3,4DHBA})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{HCl} \cdot (\text{3,4DHBA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [150]. Το θεωρητικό μοντέλο 2 περιλαμβάνει δύο MeO-γέφυρες και δύο άτομα οξυγόνου μιας περόξο-ομάδας και έχει τον τύπο  $[(\text{L})\text{Ta}(\text{Cl})_2(\text{OMe})(\mu_2\text{-OMe})_2\text{Ta}(\text{L})(\text{Cl})(\text{O}_2)(\text{OMe})]$ .

Το μοντέλο 3 είναι ένα ισομερές σύμφωνα με τον εμπειρικό τύπο του στερεού 1 κι έχει σχηματισθεί με δύο όξο-γέφυρες ( $\mu_2\text{-O}$ ). Το σχήμα 3.15 περιλαμβάνει επίσης το μοντέλο 4, με εμπειρικό τύπο  $\text{Ta}_2\text{L}_2(\text{Cl})_2(\text{O})_4(\text{MeO})_2$  (Ta: 41.95 %, C: 22.19 %, H: 1.85 %) και πολλαπλότητα spin 3.

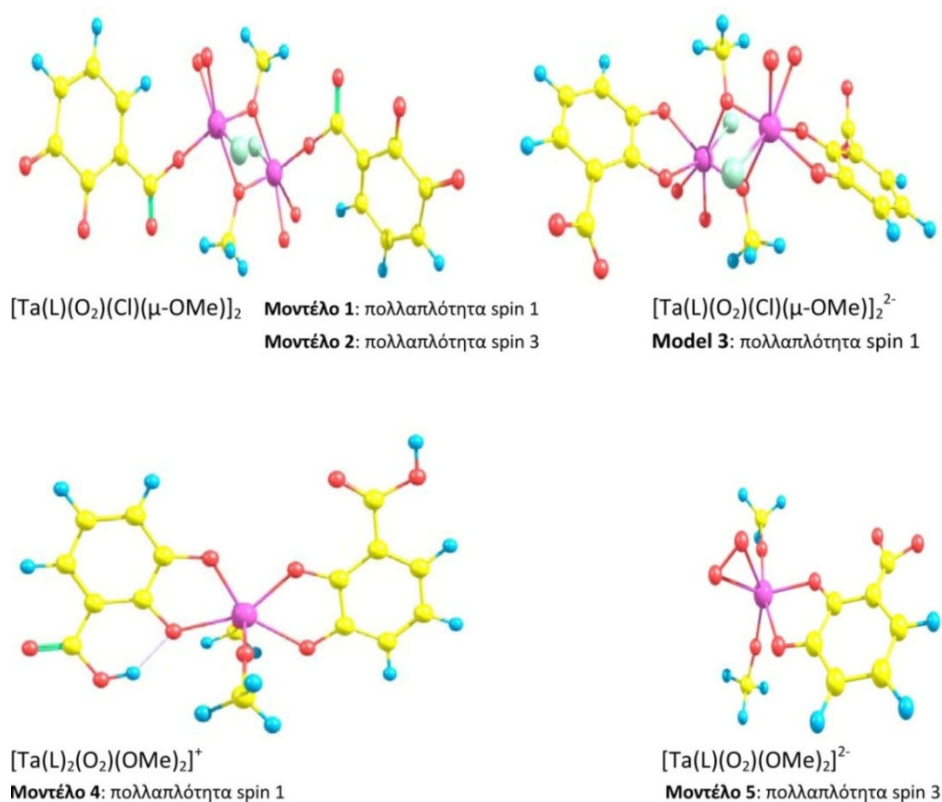
Αρκετά ακόμα θεωρητικά μοντέλα υπολογίστηκαν, τα οποία σχεδιάστηκαν είτε με μεθόξο-, είτε με όξο-γέφυρες, με διαφορετικά φορτία και πολλαπλότητες spin. Στην πλειονότητα τους, ο υποκαταστάτης 2,3DHBA αποσυνδέθηκε από το μέταλλο, κυρίως στα όξο-γεφυρωμένα μοντέλα, παρά το γεγονός ότι τα φορτία και οι πολλαπλότητες spin τέθηκαν ως 1. Από την άλλη πλευρά, τα μεθόξο-γεφυρωμένα μοντέλα φαίνεται να σταθεροποιούν καλύτερα τη σύμπλεξη του 2,3DHBA πάνω στο Ταντάλιο. Το μοντέλο 2 αναπαριστά ένα ασύμετρο διμερές που περιλαμβάνει μεθόξο-γεφυρωμένους υποκαταστάτες και 2  $\text{Cl}^-$  συμπλεγμένα στο μέταλλο, σε trans διαμορφωση το ένα με το άλλο, ενώ στο δεύτερο Ταντάλιο το άτομο χλωρίου είναι σε trans θέση ως προς την τερματική μεθόξο-ομάδα. Το πρώτο μόριο του 2,3DHBA είναι ομοεπίπεδο ως προς τον πυρήνα  $\text{Ta}_2(\mu_2\text{-OMe})_2$ , ενώ το άλλο βρίσκεται κάθετο σε αυτό το επίπεδο. Και τα δύο μορια του 2,3DHBA μόνο-αποπρωτονιωμένα, αλλά αυτό που βρίσκεται ομοεπίπεδο με τον πυρήνα είναι στην ημικινονοειδή του μορφή (C-O: 1.292, 1.352 Å), ενώ το άλλο στην κατεχολική του μορφή (C-O 1.386, 1.389 Å). Οι αποστάσεις των δεσμών C-C και C-O στο σύμπλοκο είναι όμοιες αλλά συμφωνούν με τις αντίστοιχες για τον ελεύθερο υποκαταστάτη (πίνακας 3.11). Θα πρέπει να τονιστεί ότι η καρβοξυλομάδα του 2,3DHBA είναι ομοεπίπεδη με τον αρωματικό δακτύλιο, καθώς συνδέεται με ισχυρό δεσμό-H με το γειτονικό  $\text{OH}(2)$  ( $\text{COO} \cdots \text{HO}(2)$ , 1.766 και 1.722 Å), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Μολυβδαινίου και του Βολφραμίου (1.73/1.74 Å

[151, 153]). Επιπλέον, ομοεπίπεδα με τον πυρήνα βρίσκονται η τέταρτη μεθόξο-ομάδα και μία απο τις συμπλεγμένες περόξο-ομάδες (O-O στα 1.383 Å) στο άλλο Ταντάλιο. Η σφαίρα ένταξης του ενός Τανταλίου αποτελείται απο μία ημικινόνη, δύο άτομα χλωρίου, μία μεθόξο τερματική ομάδα και δύο μεθόξο-ομάδες που το γεφυρώνουν με το άλλο μέταλλο, το οποίο είναι επταϋποκατεστημένο με ένα μόριο του 2,3DHBA σε κατεχολική μορφή, ένα άτομο χλωρίου, μία τερματική μεθόξο-ομάδα και μια πλευρικά συμπλεγμένη περόξο-ομάδα. Μια τέτοια διαμόρφωση έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εξηγήσει την πειραματικά παρατηρούμενη συμπεριφορά του στερεού 1. Τα δύο άτομα χλωρίου που βρίσκονται σε trans θέσεις αναμεταξύ τους και η τερματική MeO-ομάδα σε cis θέση ως προς τα άτομα χλωρίου μπορεί να εξηγήσει το σχηματισμό του CH<sub>3</sub>Cl [119], που αποδεικνύεται από τα πειραματικά δεδομένα των φασμάτων NMR. Καθώς η άλλη τερματική μεθόξο-ομάδα είναι κάθετη στον πυρήνα Ta<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OMe)<sub>2</sub> θα ήταν δύσκολο να αλληλεπιδράσει με την γεφυρωμένη MeO-ομάδα για να σχηματίσει CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> [119]. Σύμφωνα με την κατανομή του spin για το μοντέλο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι ένα ηλεκτρόνιο είναι απεντοπισμένο σε όλη την έκταση του μορίου της συμπλεγμένης ημικινόνης του 2,3-DHBA, χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση spin-spin με το μεταλλικό ιόν. Από την άλλη, ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο κατανέμεται ισοδύναμα στα δύο οξυγόνα της (σου)περόξο-ομάδας. Παρόλα αυτά, η δομή που αναπαριστά το θεωρητικό μοντέλο 2 με μία ημικινοξειδή ρίζα πάνω σε ένα Ταντάλιο και την περόξο-ρίζα στο δεύτερο δεν θάπρεπε να δείνει σήματα στο φάσμα ESR όμοια με αυτά που παρατηρούνται: ένα πιο απλό σήμα θα ήταν αναμενόμενο κοντά στη περιοχή πεδίου με g=2. Μόνο στη περίπτωση που το ηλεκτρόνιο κινείται μεταξύ της σουπερόξο-ρίζας και των κενών d-τροχιακών του Τανταλίου θα αναμενόταν ένα τέτοιο πολλαπλό σήμα στα φάσματα ESR.

Από την άλλη πλευρά, στο όξο-γεφυρωμένο μοντέλο 3, οι δεσμοί μεταξύ του Τανταλίου και του χλωρίου ενισχύονται (στα 1.538Å ενώ οι αναφερόμενες τιμές βρίσκονται στα 2.335Å [125]). Και τα δύο μόρια του 2,3DHBA βρίσκονται στην ημικινοξειδή τους μορφή. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από αυτό το μοντέλο είναι οι εξής: (1) τα άτομα του χλωρίου βρίσκονται σε cis-θέση το ένα με το άλλο, (2) τα παραπροϊόντα MeCl μπορεί να σχηματίζονται με ένα παρόμοιο τρόπο με το μοντέλο 2, αλλά ο MeOMe μπορεί να σχηματίζεται από

δύο μεθόξο-ομάδες που είναι σε cis-θέσεις πάνω στο ίδιο Τανταλικό ιόν, (3) τα δύο ηλεκτρόνια διαχέονται σε όλη την έκταση του διμερούς μορίου, που σημαίνει ότι το ένα ηλεκτρόνιο κατανέμεται στις δύο ημικινόνες και το δεύτερο στις γεφυρωμένες  $\mu_2$ -όξο-ομάδες. Ένα ακόμα μοντέλο με φορτίο -2 έχει υπολογιστεί με απόσπαση της μιας ημικινόνης και περαιτέρω απομάκρυνση των ατόμων χλωρίου. Αυτά τα μοντέλα μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των υδρολυτικών διαδικασιών που συζητήθηκαν.

Ο πίνακας 3.12 συγκεντρώνει τις θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες δόνησης για τα μοντέλα 1-5, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές των συχνοτήτων του φάσματος IR του στερεού 1 (σε θερμοκρασία δωματίου). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα μοντέλα 1 και 2, φαίνεται ότι υιοθετούν την κινονοειδή μορφή του DHBA, γεγονός που δικαιολογείται και από τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές συχνοτήτων του φάσματος υπερύθρου. Η σύγκριση του πειραματικού φάσματος του στερεού 1 στη περιοχή των  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  σε σχέση με τα μοντέλα 1 και 2, καθώς επίσης και της κίνησης του ελεύθερου υποκαταστάτη και της μορφής  $[2,3\text{-DHBA-H-sq}]^-$  ([119,120], πίνακας 3.12) στηρίζουν την υπόθεση ότι το στερεό 1 είναι όμοιο με το μοντέλο 1.



**Σχήμα 3.15** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (όπου  $\text{L} = 2,3\text{DHBA}$ )

Οι υπολογισμοί για τα μοντέλα 4 και 5 δεν δίνουν ταινίες σε αυτή τη περιοχή συχνοτήτων. Η υπόλοιπη περιοχή του φάσματος δεν είναι αρκετά διευκρινιστική, καθώς πολλές ταινίες μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικές δονήσεις. Κάποιες επιπλέον πληροφορίες μπορούν να προκύψουν από τις ταινίες στη περιοχή 500-600  $\text{cm}^{-1}$ . Διάφορες δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-O που εμφανίζονται σε αυτή τη περιοχή του πειραματικού φάσματος, έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές. Πιο συγκεκριμένα οι ταινίες στα 550 and 582  $\text{cm}^{-1}$ , που υπάρχουν και στο φάσμα υπερύθρου του στερεού 1, οφείλονται στο δεσμό Ta-(O)<sub>2</sub> ή τον Ta-OCO (πίνακας 3.11).

**Πίνακας 3.10** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών των θεωρητικών μοντέλων 1-5

|                                 | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| E(a.u.)                         | -1815.677   | -1815.652   | -1815.865   | -1428.014   | -1007.185   |
| HOMO (eV)                       | -7.759      | -6.882      | -1.096      | -9.622      | -14.959     |
| LUMO (eV)                       | -4.828      | -5.878      | -0.766      | -8.952      | -13.364     |
| C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> | 1.495       | 1.469/1.435 | 1.433/1.438 | 1.418/1.421 | 1.435       |
| C <sub>2</sub> – C <sub>3</sub> | 1.560       | 1.560/1.554 | 1.471/1.479 | 1.457/1.482 | 1.472       |
| C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub> | 1.3478      | 1.478/1.449 | 1.400/1.387 | 1.407/1.424 | 1.428       |
| C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub> | 1.363       | 1.363/1.386 | 1.408/1.420 | 1.399/1.388 | 1.405       |
| C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub> | 1.462       | 1.461/1.417 | 1.417/1.408 | 1.435/1.441 | 1.416       |
| C <sub>6</sub> – C <sub>1</sub> | 1.373       | 1.373/1.406 | 1.406/1.413 | 1.401/1.402 | 1.441       |
| C <sub>2</sub> – O              | 1.245       | 1.244/1.288 | 1.328/1.323 | 1.341/1.328 | 1.315       |
| C <sub>3</sub> – O              | 1.249       | 1.249/1.265 | 1.342/1.367 | 1.347/1.313 | 1.308       |
| C – COOH                        | 1.487       | 1.487/1.473 | 1.516/1.511 | 1.510/1.494 | 1.389       |
| O-O                             | 1.558       | 1.569       | 1.544/1.547 | -           | 1.399       |
| Ta-Cl                           | 2.396       | 2.410/2.408 | 2.428/2.470 | -           | -           |
| Ta-OMe                          | 2.009/2.188 | 2.081/2.077 | 2.053/2.163 | 1.842/1.842 | 1.810/1.815 |
| Ta-O <sub>2</sub>               | 1.981/1.955 | 1.955/1.942 | 1.979/1.970 | -           | 2.065/2.197 |
| Ta-OOCC                         | 1.878/1.869 | 1.880/1.887 | -           | -           | -           |
| Ta-O <sub>2</sub> (dhba)        | -           | -           | 2.083/2.170 | 2.164/1.328 | 1.315       |
| Ta-O <sub>3</sub> (dhba)        | -           | -           | 2.097/1.995 | 2.014/1.313 | 1.308       |

**Πίνακας 3.11** Θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις δεσμών C-C (με τη θεωρητική βάση B3LYP/TZVP)<sup>120</sup>

|                                      | 2,3DHBA-H <sub>3</sub> | [2,3DHBA-H <sub>2</sub> ] <sup>-1</sup> | [2,3DHBA-H-sq] <sup>-1</sup> | [2,3DHBA-q] <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| <b>C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub></b> | 1.406                  | 1.419                                   | 1.448                        | 1.492                     |
| <b>C<sub>2</sub> – C<sub>3</sub></b> | 1.405                  | 1.433                                   | 1.466                        | 1.579                     |
| <b>C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub></b> | 1.384                  | 1.374                                   | 1.371                        | 1.451                     |
| <b>C<sub>4</sub> – C<sub>5</sub></b> | 1.400                  | 1.413                                   | 1.411                        | 1.358                     |
| <b>C<sub>5</sub> – C<sub>6</sub></b> | 1.382                  | 1.381                                   | 1.392                        | 1.441                     |
| <b>C<sub>6</sub> – C<sub>1</sub></b> | 1.408                  | 1.409                                   | 1.396                        | 1.359                     |
| <b>C<sub>2</sub> – O</b>             | 1.354                  | 1.303                                   | 1.260                        | 1.212                     |
| <b>C<sub>3</sub> – O</b>             | 1.362                  | 1.372                                   | 1.354                        | 1.223                     |

**Πίνακας 3.12** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των συχνοτήτων IR για τα μοντέλα 1-5

| Στερεό<br>1 | Μοντέλο 1                                           | Μοντέλο 2                                                 | Μοντέλο 4                                                         | Μοντέλο 5                                                                       | Free ligand <sup>(a)</sup><br>[2,3DHBA-q] <sup>-</sup> | Free ligand <sup>(a)</sup><br>[2,3DHBA-sq]2 <sup>-</sup> |
|-------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1668        | 1717 as COO +<br>C(2)-O<br>1671 as COO +<br>C(3)-O  | 1713 as OCO + C(2)-O<br>1670 as OCO + C(3)-O<br>1650      | 1736 as OCO<br>1708 as OCO                                        | 1703 as OCO                                                                     | 1699 C(3)-O<br>1642 as COO                             | 1637 C-C                                                 |
| 1603        | 1622 C-O<br>1613 C-C                                | 1622 C(2)-O + C(3)-O<br>1615 as OCO                       |                                                                   |                                                                                 |                                                        |                                                          |
| 1577        |                                                     | 1586 C(5) – C(6)<br>1536 C-C                              | 1560 ring def<br>1577<br>1507 OOP C-H <sub>3</sub><br>1498 C(3)-O | 1568 r. d. + IPSCH                                                              | 1555 C-C                                               | 1548 as OCO                                              |
| 1475        | 1481 δ CH <sub>3</sub><br>1431 IP δ C-H             | 1486 OOP C-H <sub>3</sub><br>1485 C(3)-O                  | 1474 C(1) – C(2)                                                  | 1490 C-H methyl,<br>C(2)-O-Ta + C(3)-O<br>1485 δC-H methyl<br>1444 C(2)-O + C-C |                                                        | 1458 C-C                                                 |
| 1380        |                                                     | 1389 COC-C + C(2)-O                                       | 1380 C(3)-O + IP<br>δ C-H<br>1357 C(2)-O + δ<br>HOCO              | 1383 C(2)-O + C-C                                                               | 1366 s COO                                             | 1381 s COO                                               |
| 1265        | 1284 C(3)-C(2)-COO                                  | 1282 OOC-C + IP C-H<br>1260 OOC-C + C(2)-O,<br>C(2)-C(3)  | 1260 C(3)-O + IP<br>C-H                                           | 1257 s OCO + IP C-H                                                             | 1242 C-COO +<br>IP C-H                                 | 1290 C(3)-O<br>1250 C(2)-C(3)-C-COO                      |
| 879         | 872 δ Ta-(O <sub>2</sub> )<br>865 ring breath       | 912 O-CH <sub>3</sub><br>870 r. d. + Ta-(O <sub>2</sub> ) | 860 r. d.                                                         | 868 OOP C-H                                                                     |                                                        |                                                          |
| 587         | 588 Ta-O-CH <sub>3</sub><br>+ Ta-(O <sub>2</sub> )  | 588 δ OOC-ring                                            | 582 ring breath                                                   | 599 r. d. + Ta-O <sub>cat</sub>                                                 |                                                        |                                                          |
| 550         | 558 Ta-OCH <sub>3</sub><br>532 Ta-(O <sub>2</sub> ) | 552 Ta-(O <sub>2</sub> )                                  | 554 Ta-O <sub>cat</sub>                                           | 539 Ta-OCH <sub>3</sub>                                                         |                                                        |                                                          |
| 485         | 489 as ring def                                     | 489 Ta-OCH <sub>3</sub>                                   | 488 OOP C-C                                                       | 489 ring breath                                                                 |                                                        |                                                          |
| 416         | 418 rock (Ta-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>        | 413 as Ta-OCH <sub>3</sub>                                | 453 Ta-O <sub>cat</sub>                                           | 421 Ta-O <sub>cat</sub><br>+ ring breath                                        |                                                        |                                                          |
| 324         | 327 Ta-Cl (δ)                                       | 316 Ta-Cl<br>+ rock Ta-OCH <sub>3</sub>                   |                                                                   |                                                                                 |                                                        |                                                          |

\* IP: in plane, OOP: out of plane, r. d.: ring deformation, (α) [119,120]

### 3.2.3 Η) Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η επίδραση του 2,3-DHBA στις χλωρο-αλκόξο ενώσεις  $[\text{TaCl}_{5-x}(\text{OMe})_x]$ , που σχηματίζονται με διάλυση του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{MeOH}$ . Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το  $2,3\text{DHBA-H}_2^-$  συμπλέκεται αντικαθιστώντας τερματικές  $\text{MeO}$ -ομάδες, ενώ δευτερογενώς παρατηρείται μια διαδικασία διάσπασης της ένωσης (παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα).

Η ανάμιξη του  $\text{TaCl}_5$  με το ουδέτερο 2,3-DHBA, σε  $\text{MeOH}$ , οδηγεί στο σχηματισμό ενός κίτρινου στερεού (στερεό 1), το οποίο έχει απομονωθεί. Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H και Ta), καθώς και οι θερμοσταθμικές αναλύσεις, η υπέρυθρη φασματοσκοπία IR, η φασματοσκοπία NMR και τα ηλεκτρονικά φάσματα δικαιολογούν ένα εμπειρικό τύπο της μορφής  $\text{Ta}_2(2,3\text{DHBA})_2(\text{O})_2\text{Cl}_3(\text{MeO})_4$ .

Παράλληλα ο υποκαταστάτης (2,3-DHBA) έχει τη δυνατότητα να δρα ως φορέας  $\text{O}_2$  (μέσω σχηματισμού δεσμού H)<sup>119,120</sup> μεταφέροντας το στο μέταλλο, καταλήγοντας έτσι στο σχηματισμό περόξο-συμπλόκων.

Η μελέτη της θερμικής διάσπασης αυτού του στερεού αποδεικνύει τα εξής συμπεράσματα: (α) ο σχηματισμός κάποιου τύπου οξειδίου του μετάλλου, που επιτυγχάνεται με θέρμανση του στερεού 1 στους  $500^\circ\text{C}$ , εμφανίζει σημαντικές ιδιότητες όπως η πορώδης επιφάνεια και η συγκράτηση  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια του (όπως είναι ξεκάθαρο από την υπέρυθρη φασματοσκοπία). Αυτή η τελευταία ιδιότητα μπορεί πολύ εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές εφαρμογές. (β) Με θέρμανση του στερεού 1 έως τους  $900^\circ\text{C}$ , σχηματίζεται το κρυσταλλικό οξείδιο του Τανταλίου, που κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική β-μορφή ( $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ).

Από την άλλη πλευρά η προσθήκη του 2,3DHBA- $\text{H}_3$  σε διάλυμα με υδρολυμένο  $\text{TaCl}_5$  (διάλυμα  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{MeOH/D}_2\text{O}$ ), και κατόπιν παραμονής του διαλύματος, οδηγεί σε μια διαδικασία σταδιακής εξαφάνισης των ταινιών του των αρωματικών πρωτονίων, καθώς επίσης και των γεφυρωμένων μ- $\text{MeO}$  ομάδων. Η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως η καταλυτική διάσπαση του υποκαστάτη 2,3-DHBA- $\text{H}_3$ , από τα μεθόξο-σύμπλοκα του Τανταλίου (V) παρουσία μικρής ποσότητας  $\text{D}_2\text{O}$ .

Παράλληλα το στερεό 1 είναι υδατοδιαλυτό και η υδρολυτική του πορεία έχει μελετηθεί, με προσθήκη βάσης  $\text{NaOD}$  (σε  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Για την καλύτερη μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στη συμπεριφορά του συστήματος, σχεδιάστηκαν μερικά μοντέλα, που βασίζονται στον προτεινόμενο μοριακό τύπο για το στερεό 1. Κατά αυτόν τον τρόπο παραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί τύπου DFT, όπου υπολογίστηκαν οι ενέργειες, οι δομικές και φασματοσκοπικές παράμετροι με χρήση της θεωρητικής βάσης B3LYP/LANL2DZ.

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την αρχική σχεδίαση των θεωρητικών μοντέλων 1 και 2, το συμπλεγμένο διοξυγόνο ( $O_2$ ) πάνω στο Ταντάλιο (V) δίνει ένα μήκος δεσμού (O-O) της τάξης των 1.5 Å, που φαίνεται να είναι μη δεσμικό. Συνεπώς τα “τερματικά” αυτά άτομα O μπορούν εύκολα να πρωτονιωθούν ή να συνδεθούν με κάποιο άλλο μεταλλικό κέντρο Τανταλίου, διευκολύνοντας τον πολυμερισμό και εξηγώντας την αποτυχία κρυστάλλωσης του στερεού 1.

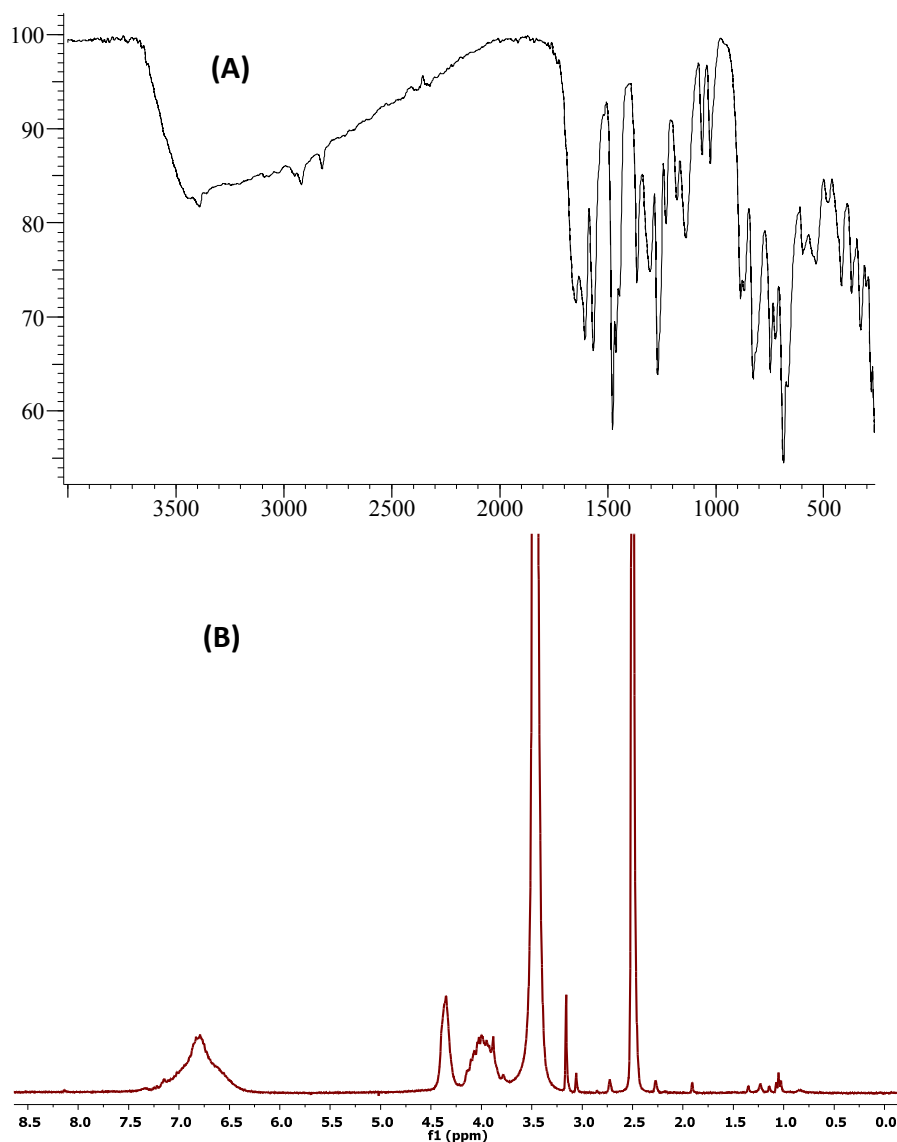
Οι θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις δεσμών για τα απλούστερα μοντέλα (όπως το μοντέλο 4), έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις ελάχιστες κρυσταλλικές δομές συμπλόκων με το 2,3-DHBA, που μπορεί να βρει κανείς στη βιβλιογραφία.

Οι θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες για τις δονήσεις τών δεσμών στα μοντέλα 1-5, συγκρινόμενες με τις πειραματικές μετρήσεις για την υπέρυθρη φασματοσκοπία του στερεού 1 (πίνακας 3.12) συντείνουν στο συμπέρασμα ότι το στερεό αυτό ομοιάζει με το θεωρητικό μοντέλο 1.

### 3.2.4 Α) Μελέτη του στερεού 2 $[\text{Ta}_2(2,3\text{-DHBA})_2(\text{O})(\text{Cl})(\text{OMe})_3(\text{OH})]$ (κίτρινοι κρύσταλλοι)

Στη προσπάθεια να κρυσταλλωθεί το στερεό 1 έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές διαφορετικές διαδικασίες παρασκευής. Η απαέρωση (με διαβίβαση Ar) του διαλύματος  $\text{TaCl}_5$  σε MeOH (άχρωμο), με προσθήκη του ουδέτερου υποκαταστάτη 2,3-DHBA- $\text{H}_3$  (σε αναλογία 1/1), παρουσία κάποιου διαλύτη (όπως acetonitrile, THF ή  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) οδηγεί στη καταβύθιση κίτρινων κρυστάλλων (στερεό 2). Συγκεκριμένα, η προσθήκη του acetonitrile απαιτεί ποσότητα έως και 1/1 ως προς το αρχικό διάλυμα, ενώ για τα THF ή  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  αρκεί μια μικρή ποσότητα της τάξης του 1/5. Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H και Ta) υποστηρίζουν τον εμπειρικό τύπο  $\text{Ta}_2(2,3\text{DHBA})_2(\text{O})\text{Cl}(\text{MeO})_3(\text{OH})$ , σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές. Επανελημμένες προσπάθειες για το καθορισμό της δομής της εν λόγω ένωσης μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X έχει αποδειχθεί άκαρπη. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου του στερεού 2 αποδεικνύει ότι πρόκειται για μια (θερμοδυναμικά) σταθερή ένωση παρουσία αέρα, ενώ ο προτεινόμενος τύπος υποστηρίζεται και από φασματοσκοπίες υπέρυθρου (IR) και NMR.

*Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)* Το υπέρυθρο φάσμα του στερεού 2 (σχήμα 3.16) είναι χαρακτηριστικό της σύμπλεξης του 2,3-DHBA: η ταινία στα  $1652\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτική της σύμπλεξης του υποκαταστάτη από την καρβοξυλική ομάδα, ενώ η ταινία στα  $1609\text{ cm}^{-1}$  είναι στη περιοχή ( $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ) που εμφανίζονται οι μορφές της κινόνης/ημικινόνης του υποκαταστάτη (2,3DHBA). Οι δονήσεις C-O και C-C των κατεχολών εμφανίζονται στα  $1481$  και  $1268\text{ cm}^{-1}$ , ενώ οι 5 ταινίες στη περιοχή  $1230\text{-}1024\text{ cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν στον αποσχηματισμό των C-H, C-C, καθώς επίσης και σε συμπλεγμένες MeO-ομάδες<sup>54,61,76,121,122</sup>. Οι ταινίες στα  $885$  και  $827\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις τάσεις της περόξο-ομάδας<sup>76,70-74</sup> O-O. Ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ  $747\text{-}480\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-O. Η έντονη ταινία στα  $337\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-Cl.



**Σχήμα 3.16** Φάσματα του στερεού 2 (κίτρινοι κρύσταλλοι): **(A)** υπέρυθρου (IR), **(B)**  $^1\text{H}$ -NMR σε  $^2\text{H}_6$ -dmso

*Φασματοσκοπία NMR* Στο πίνακα 3.13 συγκεντρώνονται οι ταινίες  $^1\text{H}$ - και  $^{13}\text{C}$ - NMR που παρατηρούνται στα φάσματα των αντίστοιχων διαλυμάτων του στερεού 2 (σε  $^2\text{H}_6$ - dmso).

Στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 2 εμφανίζεται μια ευρεία ταινία στην περιοχή 7.2-6.5 ppm η οποία μπορεί να οφείλεται σε συμπλεγμένη ημικινόνη του υποκαταστάτη (2,3DHBA-sq).

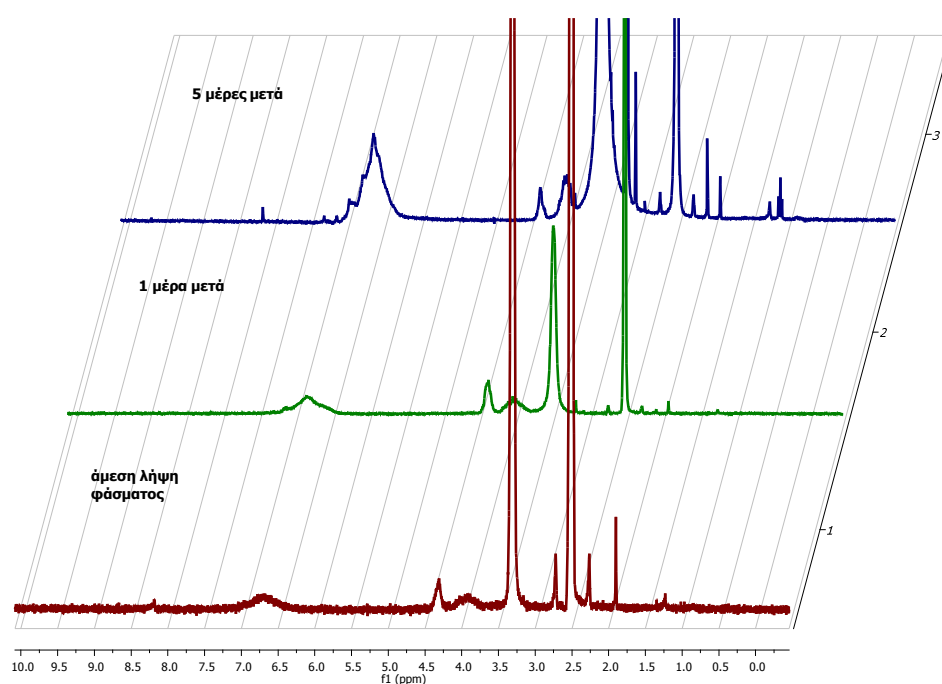
Στη συνέχεια του φάσματος υπάρχει μια μέτρια ταινία στα 4.348 ppm, που θα μπορούσε να αποδοθεί σε γεφυρωμένες μεθόξο-ομάδες, ενώ ακόμα 2 ταινίες στα 3.159 και 3.058 ppm σε τερματικές μεθόξο-ομάδες.

Ακόμα η πολύ έντονη ταινία στα 3.475 ppm οφείλεται στο H<sub>2</sub>O που έχει προσροφήσει ο δευτεριωμένος διαλύτης. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να δικαιολογήσει και την ευρεία ταινία στα 4.005 ppm, που μάλλον οφείλεται σε συμπλεγμένο H<sub>2</sub>O πάνω στο μεταλλικό κέντρο. Η πιο οξεία και μέτριας έντασης όμως ταινία στα 3.885 ppm φαίνεται ότι αποδεικνύει την ύπαρξη του συμπλεγμένου OH, όπως προτείνεται και από τον εμπειρικό τύπο.

Η δυσκολία διάλυσης του στερεού στους αναμενόμενους διαλύτες και η μέτρια διαλυτότητα του στερεού στο <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο δίνει μια εξήγηση για τη χαμηλή ένταση κάποιων ταινιών στα φάσματα <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C-NMR. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να δικαιολογήσει τον σχηματισμό κάποιου δεύτερου είδους σε αυτό το διαλύτη, σύμφωνα και με τις παρατηρήσεις του κεφαλαίου 7. Τα φάσματα του σχήματος 3.17 έχουν ληφθεί σε φρέσκο διάλυμα του στερεού 2 σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο και με παραμονή 1 και 5 μέρες αντίστοιχα. Η παρακολούθηση του φάσματος σε συνάρτηση με το χρόνο αποδεικνύει τη μέτρια διαλυτότητα του στερεού 2, καθώς μόλις 5 μέρες μετά το φάσμα εμφανίζει κάποια μεταβολή, όταν και η διάλυση του στερεού αυξάνεται. Συγκεκριμένα, οι ταινίες στην αρωματική περιοχή (στα 7.386, 7.167 και 6.964 ppm) φαίνεται ότι ξεκαθαρίζουν, όπως και η επιπλέον ταινία στα 3.074 ppm που αποδίδεται σε τερματική μεθοξο-ομάδα κάνει έντονη την εμφανισή της. Ταυτόχρονα, εμφανίζεται μια ταινία στα 2.100 ppm που μπορεί να αντιστοιχεί σε acetone, που έχει συγκαταβυθιστεί-συγκρατηθεί στο στερεό και απελευθερώνεται με τη διάλυση. Η σχετική αύξηση στην ένταση της ομάδας των ταινιών στα υψηλότερα πεδία του φάσματος μπορεί να δείχνει πιθανή συσχέτιση τους με την κύρια ένωση (στερεό 2).

Η ύπαρξη πολλών διαφορετικών ομάδων ταινιών στο φάσμα <sup>13</sup>C-NMR (σχήμα 3.18), παρά τη χαμηλή τους ένταση λόγω διαλυτότητας του στερεού, δίνει επιπλέον στήριξη στον προτεινόμενο εμπειρικό τύπο. Οι ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή που αναμένονται οι άνθρακες των αρωματικών ενώσεων (στα 120.8/119.6/119.0 ppm και στα 121.9/121.1/120.7 ppm) αποδεικνύουν ξεκάθαρα τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη (2,3DHBA) στην ένωση, ενώ η ταινία στα 161.9 ppm θα μπορούσε να αποδοθεί στην ομάδα του -COOH. Παράλληλα, η έντονη ταινία στα 48.7 ppm είναι χαρακτηριστική της σύμπλεξης των μεθοξο-ομάδων.

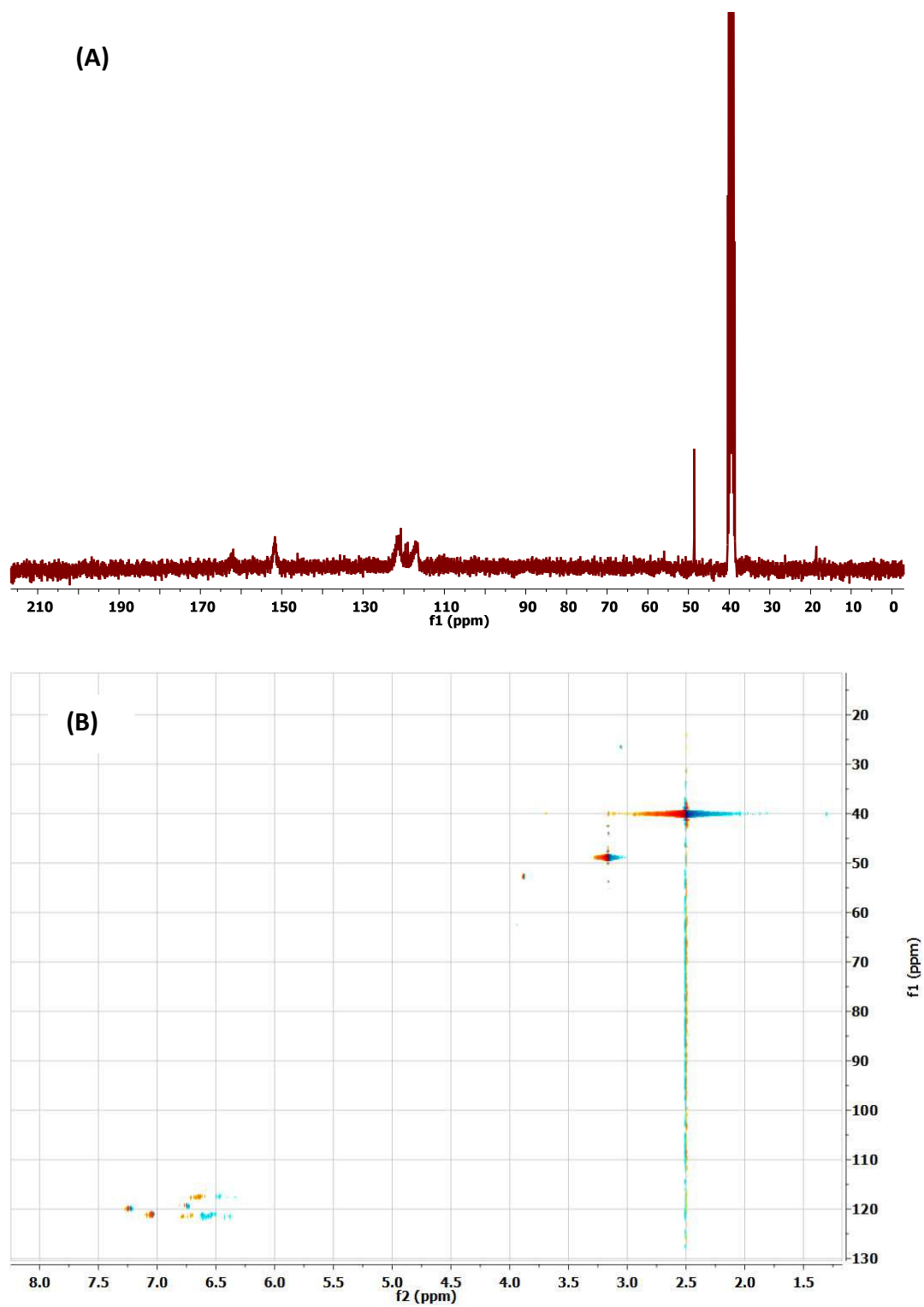
Το φάσμα 2D-NMR του στερεού 2, που παρατίθεται στο σχήμα 3.18(B), επικυρώνει τον προτεινόμενο τύπο και τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από την έως τώρα μελέτη. Σε αυτό είναι εμφανείς οι 5 αναμενόμενοι συνδυασμοί H/C για το προτεινόμενο σύμπλοκο. Οι τρεις συνδυασμοί για τα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη (2,3DHBA) εμφανίζονται στα 7.221/119.98, 7.047/121.08 και 6.747/119.44 ppm, αντίστοιχα για τα H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub> και H<sub>5</sub>. Παράλληλα, ο συνδυασμός στα 3.163/48.93 ppm οφείλεται σε τερματική μεθόξο-ομάδα, ενώ ο συνδυασμός στα 3.871/52.94 ppm σε γεφυρωμένη μεθόξο-ομάδα.



**Σχήμα 3.17** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 2 σε DMSO-d<sub>6</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο

**Πίνακας 3.13** Ταινίες των φασμάτων <sup>1</sup>H- και <sup>13</sup>C-NMR του στερεού 2 σε <sup>2</sup>H<sub>6</sub>-dmsο

| <sup>1</sup> H (in ppm)       | <sup>13</sup> C (in ppm) |
|-------------------------------|--------------------------|
| 7.2-6.5                       | 18.7                     |
| 4.348                         | 26.15                    |
| 4.005                         | 48.7                     |
| 3.881                         | 117.1                    |
| 3.475                         | 120.8/119.6/119.0        |
| 3.159                         | 121.9/121.1/120.7        |
| 3.063                         | 152.3 (151.7)            |
| 1.909/1.349/1.230/1.148/1.050 | 161.9                    |



Σχήμα 3.18 Φάσματα NMR του στερεού 2 σε DMSO-d<sub>6</sub>: (A)  $^{13}\text{C}$ -NMR, (B) 2D-NMR

### 3.2.4 Β) Ηλεκτροχημεία

Το κυκλικό βολταμογράφημα (CV) του  $\text{TaCl}_5$ , σε  $\text{MeOH}$ , δεν δίνει σήματα στη περιοχή από (-1) έως (+1) V. Σύμφωνα με τη μελέτη της Δ. Χατζηπανναγιώτη<sup>119</sup> και των συνεργατών της για το 2,3DHBA και σύμπλοκα του σε DMSO, αναμένονται μία ημιαντιστρεπτή κορυφή στα -1.23V (vs SCE), που αποδίδεται στην αναγωγή του καρβοξυλικού πρωτονίου, καθώς και ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, που οφείλεται στη μετατροπή 2,3DHBA-cat/2,3DHBA-sq με  $E_{1/2} = -0.65\text{V}$  (vs SCE). Ο ιονισμός του υποκαταστάτη οδηγεί στην εμφάνιση των μη αντιστρεπτών οξειδωτικών κορυφών στα -0.16 και +0.50V (vs SCE), που αποδίδονται στην ημικινονοειδή και την κινονοειδή μορφή αντίστοιχα. Παρουσία του  $\text{O}_2$  του ατμοσφαιρικού αέρα, οι παραπάνω οξειδώσεις γίνονται ευκολότερα.

Στο σχήμα 3.19 παρατίθενται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για το στερεό 2 (κίτρινοι κρύσταλλοι) στους διαλύτες  $\text{MeOH}$  και DMSO. Η συμπεριφορά του στερεού στη μεθανόλη αποτελείται από ένα αντιστρεπτό ζεύγος στα -0.59/-0.55 V και από μία μη αντιστρεπτή αναγωγή στα -0.026 V. Το δεύτερο οξειδοαναγωγικό σήμα μπορεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>2</sup>, να οφείλεται σε αλληλομετατροπή του υποκαταστάτη από κατεχόλη σε ημικινόνη, όπου η μικρή μετατόπιση από την αναμενόμενη τιμή να εξηγείται από τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη. Από την άλλη πλευρά σύμφωνα με τις μελέτες των B. E. Bursten, V. Katovic και της ομάδας<sup>154</sup> τους, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος -0.59/-0.50 V αποδίδεται η οξειδοαναγωγή του Τανταλίου ( $\text{Ta(V)/Ta(IV)}$ ) για τα χλώρο-ανιοντικά σύμπλοκα του μετάλλου.

**Πίνακας 3.14** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 2 (σε  $\text{MeOH}$ )

| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c) | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c) |    |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|----|
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |           | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |           |    |
| -0.59                   | -0.55     | -0.59                  | -0.52     | I  |
| -                       | -0.026    | -                      | -0.408    | II |

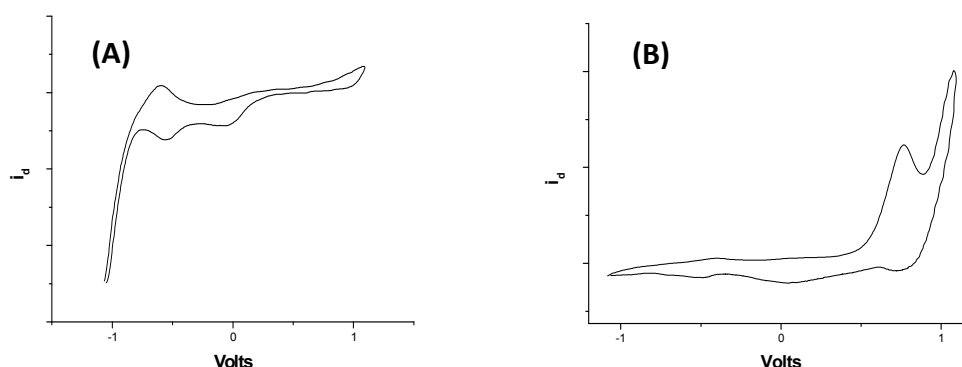
Η συμπεριφορά του στερεού 2 σε διαλύτη DMSO είναι διαφορετική, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί τόσο από τη διαφορετική διαλυτότητα του στερεού, όσο και από τη διαφορετική συμπεριφορά του μετάλλου στο διαλύτη

αυτό (βλ. κεφάλαιο 7). Πιο συγκεκριμένα, στο βολταμμογράφημα εμφανίζονται δύο ημιαντιστρεπτά έως αντιστρεπτά οξειδοαναγωγικά ζεύγη στα -0.372/-0.462 V και 0.773/0.766 V αντίστοιχα και ένα μη αντιστρεπτό αναγωγικό σήμα στα -0.041 V. Το πρώτο από αυτά τα ζεύγη με  $E_{1/2} = -0.42$  V μπορεί να οφείλεται στην οξειδοαναγωγική διαδικασία Ta(V)/Ta(IV), η οποία διευκολύνεται από την παρουσία του διαλύτη αυτού εξαιτίας της εισαγωγής του στη σφαίρα σύμπλεξης του συμπλόκου. Το άλλο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (0.773/0.766 V) μπορεί να αποδοθεί σε οξειδοαναγωγή ημικινόνης/κινόνης του υποκαταστάτη (2,3DHBA). Η διαδικασία αυτή μπορεί να στηριχθεί από την πιθανή σύμπλεξη του διαλύτη που αναπόφευκτα θα απελευθερώσει μόρια του υποκαταστάτη στο διάλυμα.

Το μη αντιστρεπτό κύμα στα -0.041 V έχει αποδοθεί (κεφάλαιο 7) στην παρουσία του DMSO στη σφαίρα σύμπλεξης του Τανταλίου.

**Πίνακας 3.15** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 2 (σε dmsο)

| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c) | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c) |            |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|------------|
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |           | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |           |            |
| <b>-0.372</b>           | -0.462    | 0.240                  | -         | <b>I</b>   |
| <b>0.773</b>            | 0.766     | 0.752                  | 0.763     | <b>II</b>  |
| -                       | -0.041    | -                      | -0.042    | <b>III</b> |
| -                       | -         | -                      | -0.508    | <b>IV</b>  |



**Σχήμα 3.19** Κυκλικά βολταμμογραφήματα του στερεού 2 (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, ηλεκτρολύτης  $\text{but}_4\text{NPF}_6$ ): **(A)** σε MeOH, **(B)** σε DMSO

### 3.2.4 Γ) Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Με σκοπό την λήψη επιπλέον πληροφοριών για τη δομή της ένωσης πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί σε δύο μοριακά μοντέλα, που ταιριάζουν στον προτεινόμενο εμπειρικό τύπο. Οι DFT θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/LANL2DZ ώστε να υπολογιστούν οι ενέργειες και κάποιες δομικές παράμετροι των θεωρητικών μοντέλων (πίνακας 3.16). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τη θεωρητική βάση LANL2DZ τόσο οι ενέργειες, όσο και μερικά δομικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών μορφών του 2,3DHBA έχουν υπολογιστεί και τα αποτελέσματα εκτίθενται στον πίνακα 3.11.

Η πιστότητα-ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με σύγκριση των θεωρητικών μοντέλων με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα του Mo και του W [151, 152], στα οποία το 2,3DHBA συμπλέκεται κατεχολικά. Για αυτά τα σύμπλοκα, τα υπολογισμένα μήκη δεσμών C-O ήταν της τάξης των 1.332/1.349 Å, που έρχονται σε αρκετά καλή συμφωνία με το υπολογισμένο μοντέλο του σχήματος 3.20.

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις φασματοσκοπίες (IR και NMR) για το στερεό 2 (κίτρινοι κρύσταλλοι) και στον προτεινόμενο τύπο  $(\text{Ta}_2(2,3\text{-DHBA})_2(\text{O})(\text{Cl})(\text{OMe})_3(\text{OH}))$  σχεδιάστηκαν δύο μοντέλα για να πραγματοποιηθούν θεωρητικοί υπολογισμοί και να ληφθούν πληροφορίες για τη πιθανή δομή του απομονωμένου στερεού. Τα δύο αυτά μοντέλα εμφάνιζαν μία διαφοροποίηση ως προς το τρόπο σύμπλεξης των κυρίως υποκαταστατών (2,3DHBA). Στο ένα μεν η σύνδεση ήταν κατεχολικής μορφής (σχήμα 3.20), ενώ στο άλλο η σύμπλεξη είχε σχεδιαστεί μέσω της ομάδας καρβοξυλίου του υποκαταστάτη. Μεταξύ αυτών, η δεύτερη δομή δεν απέδωσε καρπούς, καθώς η μη ολοκλήρωση του υπολογισμού αποδεικνύει ότι μια τέτοια δομή δεν είναι δυνατή από θεωρητικής απόψης. Για αυτό το λόγο δεν παρατίθεται η αποτυχημένη αυτή προσπάθεια.

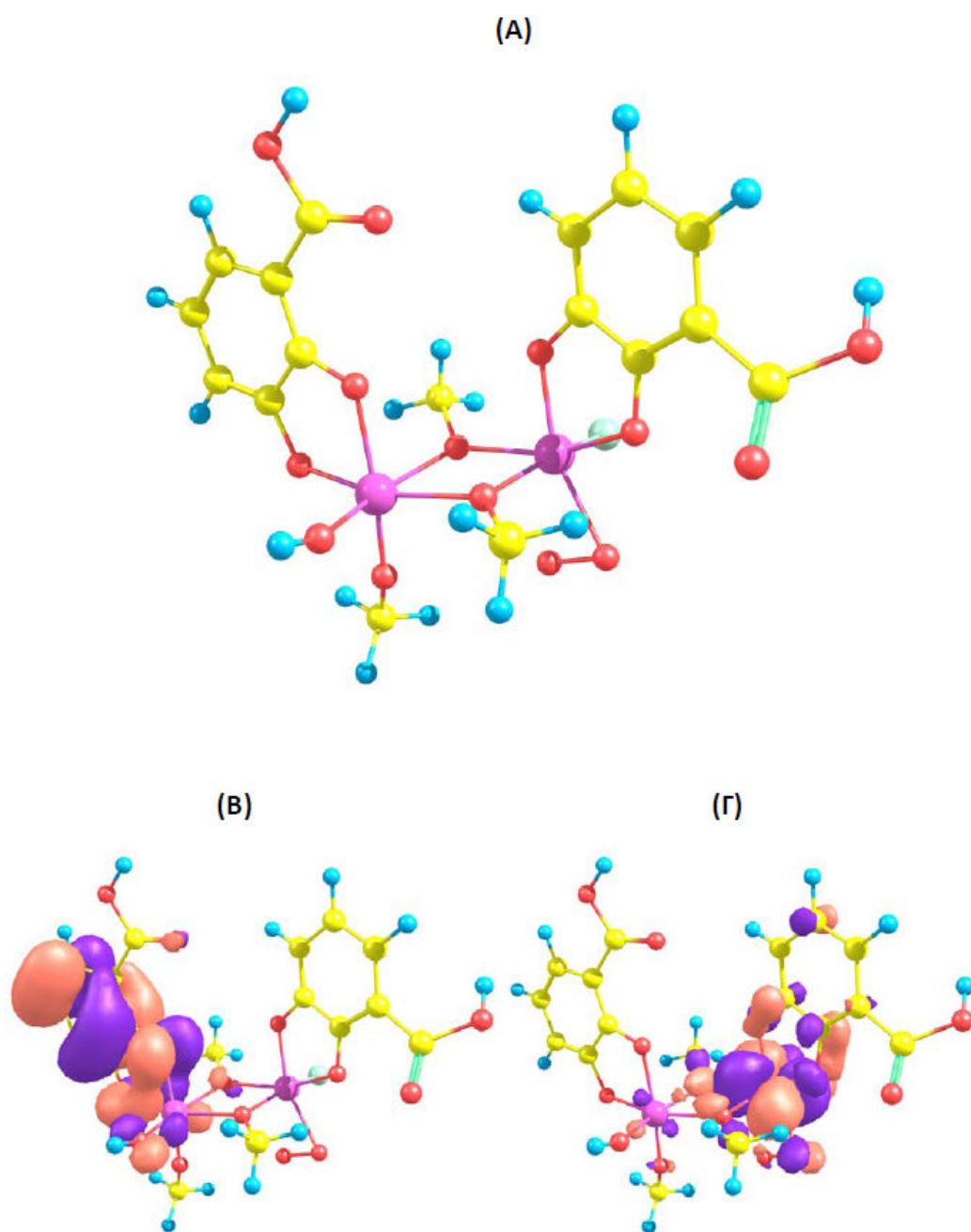
Από την άλλη πλευρά, το μοντέλο που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.20 έχει διατηρήσει την κατεχολική σύμπλεξη και φαίνεται ότι είναι μια σταθερή ενεργειακά ένωση (-1842.677 a.u.). Στη δομή αυτή, η μία μεθόξο-ομάδα έχει τεθεί ως τερματική, ενώ οι άλλοι δύο μεθόξο-υποκαταστάτες συνδέουν με γέφυρες τα δύο μεταλλικά κέντρα. Οι υπόλοιποι υποκαταστάτες, δηλαδή η περόξο-ομάδα, η ομάδα υδροξυλίου και το χλωράτομο έχουν κατανεμηθεί

ισοδύναμα στα δύο μέταλλα ώστε να εξισορροπούν το ολικό φορτίο του συμπλόκου, που έχει τεθεί ως ουδέτερο. Από πλευράς γεωμετρίας του μορίου παρατηρείται ότι έχει σχηματισθεί ένας δακτύλιος μεταξύ των ιόντων Τανταλίου και των γεφυρωμένων μεθόξο-ομάδων σχηματίζοντας ένα επίπεδο. Τα δύο μόρια του 2,3DHBA έχουν στραφεί κάθετα στο επίπεδο αυτό, λαμβάνοντας αξονικές θέσεις και μάλιστα κείτονται από την ίδια πλευρά του επιπέδου. Στην αντίθετη πλευρά του επιπέδου, τις αντίστοιχες αξονικές θέσεις καταλαμβάνουν η τερματική μεθόξο-ομάδα και η περόξο ομάδα, ενώ η ομάδα υδροξυλίου και το χλωροάτομο έχουν ισημερινή διάταξη και συμπληρώνουν το βασικό επίπεδο της ένωσης.

Το μοντέλο αυτό έχει ουδέτερο φορτίο, ενώ η πολλαπλότητα spin έχει τεθεί ως 2, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει κάποιο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στην ένωση αυτή. Το ηλεκτρόνιο αυτό θα μπορούσε να βρίσκεται είτε σε κάποιο από τα μόρια του 2,3DHBA, σχηματίζοντας την αντίστοιχη ημικινονοειδή μορφή του υποκαταστάτη, είτε στο διοξυγόνο που θα έπαιρνε τη μορφή σουπερόξο-ομάδας ( $O_2^{1-}$ ). Σύμφωνα με την θεωρητικά υπολογισμένη κατανομή spin για το κάθε άτομο της ένωσης αυτής αποδεικνύεται ότι το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται στην ομάδα διοξυγόνου που έχει ουσιαστικά μορφή σουπερόξο-ομάδας.

**Πίνακας 3.16** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών του θεωρητικού μοντέλου για το στερεό 2

| <i>E(a.u.)</i>   | -1842.677               |
|------------------|-------------------------|
| <b>HOMO (eV)</b> | -6.381                  |
| <b>LUMO (eV)</b> | -3.028                  |
| $C_1 - C_2$      | 1.412/1.402             |
| $C_2 - C_3$      | 1.428/1.417             |
| $C_3 - C_4$      | 1.392/1.393             |
| $C_4 - C_5$      | 1.416/1.412             |
| $C_5 - C_6$      | 1.401/1.408             |
| $C_6 - C_1$      | 1.424/1.420             |
| $C_2 - O$        | 1.365/1.381             |
| $C_3 - O$        | 1.390/1.384             |
| $C - COOH$       | 1.478/1.497             |
| $O-O$            | 1.388                   |
| $Ta-O_2$         | 2.017/1.976             |
| $Ta-O_3$         | 1.988/1.958             |
| $Ta-Cl$          | 2.406                   |
| $Ta-OMe_{ter}$   | 1.859                   |
| $Ta-OMe_{brr}$   | 2.155-2.120/2.052-2.063 |
| $Ta-OH$          | 1.877                   |



**Σχήμα 3.20** DFT θεωρητικοί υπολογισμοί: **(Α)** Μοντέλο για το στερεό 2, **(Β)** HOMO-τροχιακά, **(Γ)** LUMO-τροχιακά

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύμπλοκα του Τανταλίου με υποκαταστάτη το 3,4DHBA

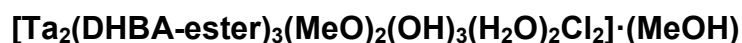
### 4.3 Πειραματικό Μέρος

#### 4.3.1 Μελέτη της επίδρασης του 3,4-δι-υδρόξυ βενζοϊκού οξέος (3,4-DHBA) σε διαλύματα Ta(V) (TaCl<sub>5</sub>) με φασματοσκοπία NMR

Διαλύονται 0.0248g TaCl<sub>5</sub> (0.07mmol) σε 1 ml CH<sub>3</sub>OD (0.07 M). Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 0.0108g 3,4-DHBA (0.07mmol). Στο μίγμα μετά από ανάδευση λαμβάνονται φάσματα <sup>1</sup>H-NMR σε συνάρτηση με το χρόνο.

#### 4.3.2 Απομόνωση στερεών με το 3,4-DHBA

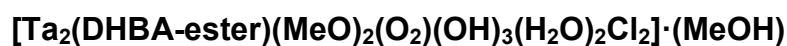
Στερεό 3) Διαλύονται 0.64 g TaCl<sub>5</sub> (1.79 mmol) σε 18.9 ml MeOH και στο διάλυμα προστίθεται ποσότητα 0.2750g 3,4dhba (1.79 mmol) και το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο μετά την ανάμιξη. Το κίτρινο διάλυμα συμπυκνώνεται και το κίτρινο στερεό που συλλέγεται ξηραίνεται σε ξηραντήρα, πάνω από CaCl<sub>2</sub>.



Θεωρητικά Ta: 32.6 %

Πειραματικά Ta: 32.8 %

Στερεό 4) Διαλύονται 1.88g (5.24 mmol) TaCl<sub>5</sub> σε 52 ml MeOH. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 1.61g (10.45 mmol) 3,4-dhba (Ta/3,4dhba-1/2). Το διάλυμα αυτό είναι κίτρινο, διαυγές και κρατείται προς συμπύκνωση. Το στερεό που συλλέγεται από τη παρασκευή αυτή ξηραίνεται πάνω από CaCl<sub>2</sub>.



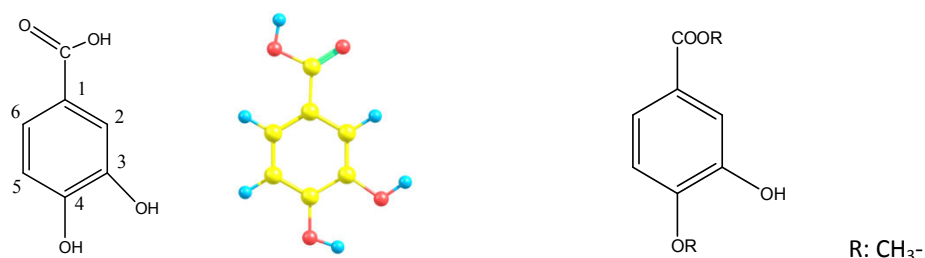
Θεωρητικά: Ta: 44.60 %, C: 16.30 %, H: 2.90 %

Πειραματικά: Ta: 44.10 %, C: 16.33 %, H: 2.77 %

## 4.2 Συζήτηση

### 4.2.1 Μελέτη της επίδρασης του 3,4-δι-υδρόξυ βενζοϊκού οξέος (3,4-DHBA) σε διαλύματα Ta(V) ( $\text{TaCl}_5$ ) με φασματοσκοπία NMR

Η επίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με το 3,4-DHBA μελετάται σε διαλύματα MeOD, με χρήση φασματοσκοπίας NMR, σε συνάρτηση με το χρόνο (πίνακας 4.1). Η επιλογή του διαλύτη (MeOD) έγινε με βάση τη διαλυτότητα του  $\text{TaCl}_5$ , με στόχο τη παρακολούθηση της μετακίνησης του μεθυλίου, καθώς επίσης και λόγω του ότι η συμπεριφορά του  $\text{TaCl}_5$  σε αυτό το διαλύτη είναι ήδη γνωστή<sup>51</sup>.



**Σχήμα 4.1.** 3,4-διϋδρόξυ βενζοϊκό οξύ και ο εστέρας του

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε αρχικά διαλύματα αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  (σε MeOD), παρουσία 3,4-DHBA σε μοριακή αναλογία του μετάλλου ως προς τον υποκαταστάτη 1:1. Η πορεία παρακολούθησης της αντίδρασης κάλυψε χρονικό διάστημα 12 ημερών. Όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης με το 2,3-DHBA, παρατηρείται κι εδώ η αλκοόλυση και η δημιουργία οργανικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα είναι σαφές ότι:

α) Οι ταινίες στα 4.325-4.086 ppm, που αποδίδονται σε γεφυρωμένες MeO-ομάδες, ελαττώνονται σε ένταση προφανώς λόγω της μετατροπής τους σε όξο-ομάδες,

β) Ενώ αρχικά (στο πρόσφατα παρασκευασμένο διάλυμα) μια ταινία στα 3.746 ppm είναι ελάχιστης έντασης, αυξάνεται πάρα πολύ στο τέλος της περιόδου παρακολούθησης της αντίδρασης. Αυτή έχει αποδοθεί στο σχηματισμό του μέθυλο-εστεροποιημένου υποκαταστάτη (μεθυλ-εστέρας του 3,4-DHBA)<sup>54,155</sup>,

γ) 2 νέες ταινίες στα 3.121 και 2.965 ppm, που επίσης αυξάνουν σε ένταση με τη παραμονή, αποδίδονται σε σχηματισμό των οργανικών προϊόντων MeOMe και MeCl αντίστοιχα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>51</sup>,

δ) Οι ταινίες των αρωματικών πρωτονίων εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αναμενόμενες ταινίες (πίνακας 4.3) για τον ελεύθερο υποκαταστάτη, ενδεικτικό της σύμπλεξης του. Παράλληλα παρατηρείται η τάση συγχώνευσης των ταινιών των αρωματικών πρωτονίων H<sub>2</sub>/H<sub>6</sub>, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην αντίδραση σχηματισμού κάποιας άλλης μορφής του υποκαταστάτη, όπως μέθυλο-εστεροποιημένου υποκαταστάτη.

ε) Παράλληλα με τις ταινίες του συμπλεγμένου υποκαταστάτη εμφανίζονται σε χαμηλή ένταση και ταινίες (στα 7.134, 6.548 ppm), που οφείλονται σε ελεύθερο υποκαταστάτη. Οι ταινίες αυτές μειώνονται συνεχώς, σε ένταση, με ταυτόχρονη ανάπτυξη των ταινιών του συμπλεγμένου 3,4-DHBA, που είναι χαρακτηριστικό της πορείας της αντίδρασης προς το σχηματισμό του συμπλόκου (σχήμα 4.2).

**Πίνακας 4.1** Ταινίες των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR (σε ppm) για την αντίδραση του TaCl<sub>5</sub> (0.096 M) με το 3,4-DHBA σε MeOD

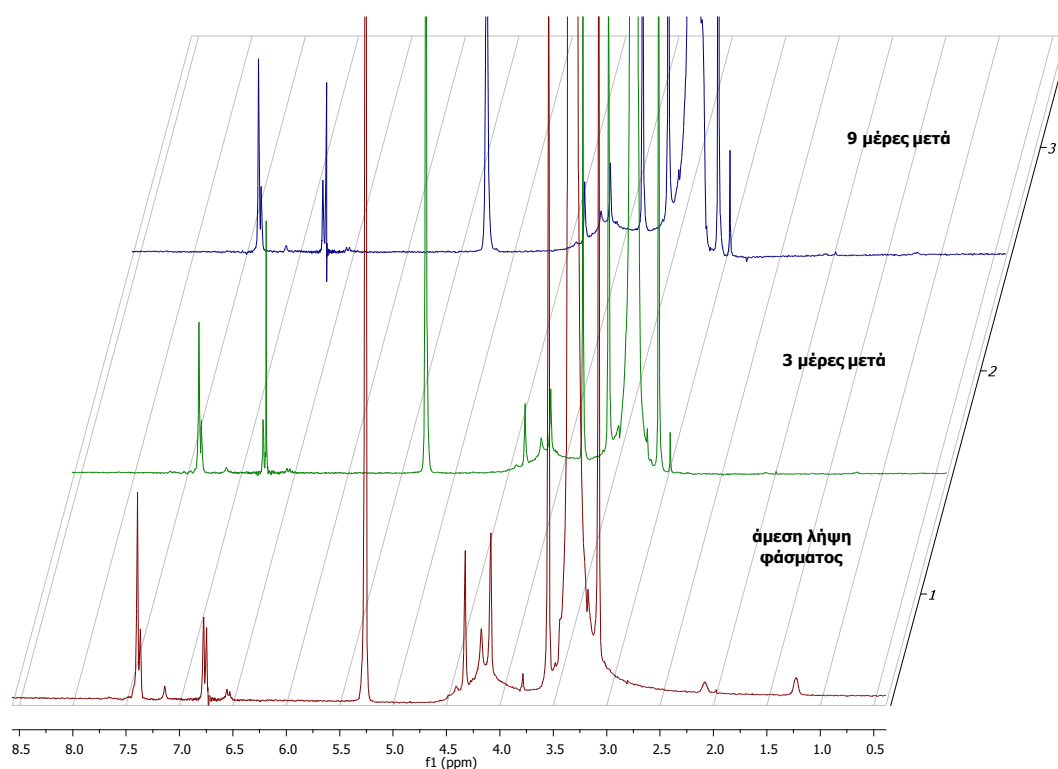
| Χρόνος<br>Αντίδρασης | Αρωματικά H       | ‘OH’<br>της MeOD | μ-MeO ομάδες      | Τερματικές<br>MeO-ομάδες | Άλλες<br>ταινίες |
|----------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------------|------------------|
| Άμεση λήψη φάσματος  | 7.392/7.366/6.774 | 5.256            | 4.325/4.174/4.086 | 3.783                    | 2.089/1.230      |
| 1 μέρα μετά          | 7.379/7.355/6.744 | 5.257            | 4.325/4.172/4.086 | 3.784/3.179              | 3.047            |
| 3 μέρες μετά         | 7.379/7.348/6.735 | 5.254            | 4.325/4.173/4.086 | 3.784                    | 2.948            |
| 9 μέρες μετά         | 7.379/7.356/6.749 | 5.245            | 4.325/4.171/4.086 | 3.783                    | 2.965            |
| 12 μέρες μετά        | 7.392/7.366/6.774 | 5.256            | 4.325/4.174/4.086 | 3.783                    | 2.077/1.220      |

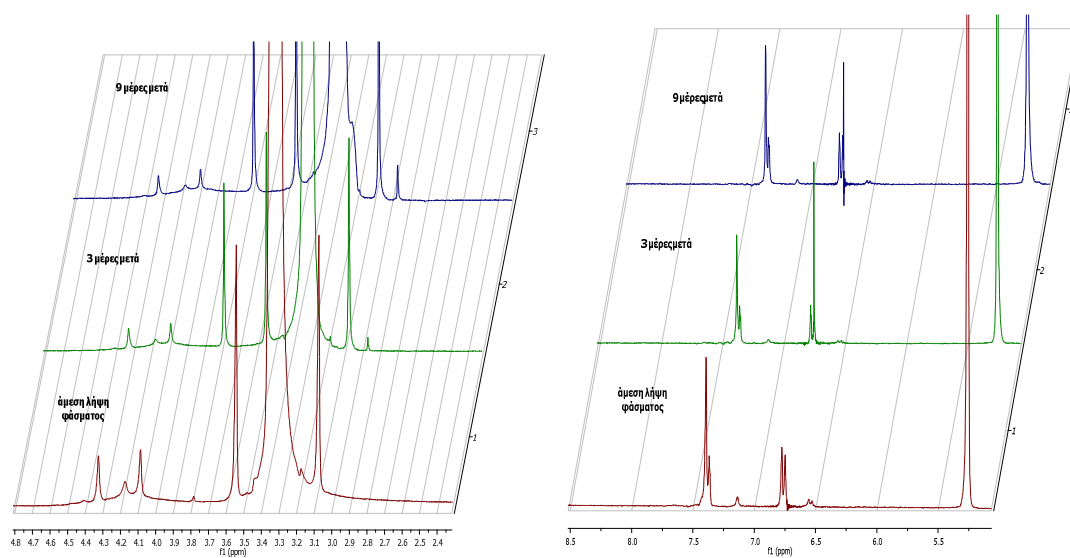
**Πίνακας 4.2** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές των ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) των μορφών του 3,4DHBA

|                | 3,4 DHBA-H <sub>3</sub> | [3,4-DHBA-H] <sup>-2</sup> | [3,4-DHBA] <sup>-3</sup> | [3,4-DHBA-sq] <sup>-1</sup> | [3,4-DHBA-sq] <sup>-2</sup> | [3,4-DHBA-q] <sup>-1</sup> |
|----------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> | 7.589                   | 7.478                      | 6.654                    | 7.471                       | 6.777                       | 6.636                      |
| H <sub>5</sub> | 7.078                   | 5.725                      | 5.339                    | 6.217                       | 5.515                       | 5.543                      |
| H <sub>6</sub> | 7.785                   | 7.378                      | 6.450                    | 8.715                       | 7.278                       | 8.830                      |

**Πίνακας 4.3** Συγκριτικός πίνακας των ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR (σε ppm) του 3,4DHBA, του μίγματος του με TaCl<sub>5</sub> και των θεωρητικά υπολογισμένων μορφών του

|                | 3,4 DHBA-H <sub>3</sub> (MeOD) | TaCl <sub>5</sub> /3,4-DHBA (MeOD) | 3,4 DHBA-H <sub>3</sub> (DFT) | [3,4-DHBA-H] <sup>-2</sup> (DFT) |
|----------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| H <sub>2</sub> | 7.398                          | 7.392                              | 7.589                         | 7.478                            |
| H <sub>5</sub> | 6.769                          | 6.774                              | 7.078                         | 5.725                            |
| H <sub>6</sub> | 7.375                          | 7.366                              | 7.785                         | 7.378                            |





**Σχήμα 4.2** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με το 3,4-DHBA (σε συνάρτηση με το χρόνο)

#### 4.2.2 Απομόνωση και μελέτη στερεών με το 3,4-DHBA

Η μελέτη που περιλαμβάνει την απομόνωση και τη συζήτηση της χημείας των διαλυμάτων των στερεών, που σχηματίστηκαν από την ανάμιξη του Τανταλίου με το πρωτοκατεχουϊκό οξύ (3,4-DHBA) ως υποκαταστάτη έχει γίνει στα πλαίσια του διπλώματος ειδίκευσης (με τίτλο *“Σύνθεση Και Μελέτη Συμπλόκων Ενώσεων Τανταλίου Με Υποκαταστάτες Κατεχολικά Παράγωγα”*). Μερικά συμπεράσματα της παραπάνω εργασίας είναι χρήσιμα στην περαιτέρω επεξεργασία των στερεών.

Τα στερεά 3 και 4 απομονώθηκαν με ανάμιξη των κατάλληλων ποσοτήτων του  $\text{TaCl}_5$  και του 3,4-DHBA- $\text{H}_3$  (στην ουδέτερη μορφή του), σε μοριακές αναλογίες 1:1 και 1:2 αντίστοιχα, σε διαλύματα MeOH, που είναι εξαιρετικός διαλύτης και για τα δύο στερεά. Ο χαρακτηρισμός τους έγινε με στοιχειακές αναλύσεις (C, H και Ta), θερμοσταθμικές αναλύσεις (TGA), κυκλική βολταμμετρία (CV), καθώς επίσης και με φασματοσκοπίες υπερύθρου (IR), ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) και NMR. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες, για τα στερεά αυτά προτείνεται ο τύπος  $[\text{Ta}_2(\text{L})_3(\text{MeO})_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot (\text{MeOH})$  για το στερεό 3, ενώ για το στερεό 4 προτείνεται ο τύπος  $[\text{Ta}_2(\text{L})(\text{MeO})_2(\text{O}_2)(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot (\text{MeOH})$ . Ο υποκαταστάτης L στους δύο αυτούς τύπους είναι ο μεθυλεστέρας του 3,4DHBA.

##### *Φάσματα υπερύθρου (IR)*

**Στερεό 3)** Το στερεό 3 έχει το υπέρυθρο φάσμα του σχήματος 3Α. Ο σχηματισμός συμπλόκου πιστοποιείται από το γεγονός ότι οι ταινίες του στερεού εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη (3,4-DHBA). Συγκεκριμένα η ταινία του υποκαταστάτη στα  $1522 \text{ cm}^{-1}$ , στο φάσμα μετατοπίζεται στα  $1511 \text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες στα  $1691$ ,  $1680$  και  $1393 \text{ cm}^{-1}$  φανερώνουν ότι ο υποκαταστάτης δε συμπλέκεται από το καρβοξύλιο ( $-\text{COOH}$ ), ενώ ισχυροποιούν την άποψη για παρουσία εστέρα. Από την άλλη οι δύο ταινίες του ελεύθερου 3,4-DHBA στα  $1441$  και  $1414 \text{ cm}^{-1}$ , αντικαθίστανται από την πολύ έντονη ταινία στα  $1438 \text{ cm}^{-1}$  ενώ η έντονη ταινία στα  $1491 \text{ cm}^{-1}$  είναι ισχυρή ένδειξη της ύπαρξης 3,4-sq και επίσης η αντίστοιχη έντονη στα  $1286 \text{ cm}^{-1}$  (str) μετατοπίζεται στα  $1293 \text{ cm}^{-1}$  (str). Οι ταινίες στα  $1491 \text{ cm}^{-1}$  και  $763 \text{ cm}^{-1}$  είναι ισχυρές ενδείξεις οξείδωσης

του υποκαταστάτη (3,4-DHBA). Παράλληλα σύμφωνα με την εργασία των A. Dibenedetto, C. Pastore, M. Aresta<sup>54</sup> πάνω στις καταλυτικές ιδιότητες των αλκόξο-συμπλόκων, των μετάλλων μετάπτωσης της 5<sup>ης</sup> ομάδας, έχουν χαρακτηρίσει για την ένωση τους Ta(OMe)<sub>4</sub>[OC(O)OMe] τις ταινίες: 1608 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  C=O), 1472 και 1362 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{sym}$  C=O), 1164 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-O) και 1108 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  C-O). Αντίστοιχες είναι και οι κορυφές που παρατηρούνται στο παραπάνω φάσμα στα: 1598 cm<sup>-1</sup>, 1393-1369 cm<sup>-1</sup> (br), 1194 cm<sup>-1</sup> (br) και 1113 cm<sup>-1</sup>.

Ακόμα σε εργασία των S. Govil, P.N. Kapoor, R.C. Mehrotra<sup>62</sup> για τα διπλά αλκοξείδια των Nb και Ta, οι ταινίες μεταξύ 1200-1000 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται σε τάσεις ( $\nu$  C-O) των αλκόξο-ομάδων των ενώσεων TaAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>, TaGa(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>, TaAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>11</sub>, TaGa(OPr<sup>i</sup>)<sub>11</sub>. Σε αντιστοιχία με αυτή τη παρατήρηση βρίσκονται και οι ταινίες στην ίδια περιοχή, στο φάσμα μας στα 1194, 1113 και 1092 cm<sup>-1</sup>. Ταυτόχρονα οι ταινίες που παρατηρούμε στα 598 και 633 cm<sup>-1</sup> (br), χαρακτηρίζονται από την προαναφερθείσα εργασία ως τάσεις  $\nu_{M-O}$ .

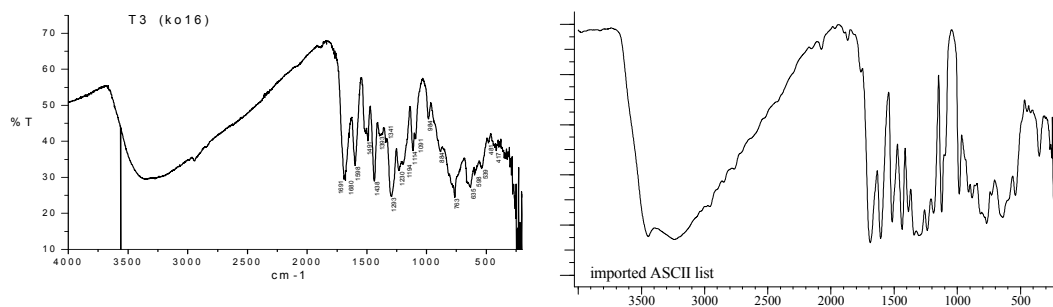
Συνεπώς από το φάσμα IR συμπεραίνουμε ότι το στερεό περιλαμβάνει σύμπλοκο του Τανταλίου με 3,4-sq, MeO-ομάδες που σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ των μεταλλικών ιόντων, αλλά και τερματικά συνδεδεμένες.

**Στερεό 4)** Το στερεό 4 έχει το υπέρυθρο φάσμα του σχήματος 3B, από το οποίο συμπεραίνεται η σαφής μετακίνηση των ταινιών του στερεού σε σχέση με τις αντίστοιχες του ελεύθερου υποκαταστάτη (3,4-DHBA).

Επιπλέον στο φάσμα αυτό εμφανίζεται μια ταινία στα 1490 cm<sup>-1</sup>, καθώς επίσης οι δύο ταινίες στα 1441 και 1414 cm<sup>-1</sup> αντικαθίστανται από την ακόμα εντονότερη στα 1434 cm<sup>-1</sup>. Τα φάσματα NMR, δείχνουν πιθανό σχηματισμό εστεροποιημένων ενώσεων. Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκουν κι εδώ βάση καθώς οι εστέρες έχουν ταινίες στα 1800-1650 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C=O)) και στα 1310-1100 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ (C-O)) σύμφωνα με τους I. Kooter και την ομάδα<sup>156</sup> του. Παράλληλα, ο μεθυλ-εστέρας του 3,4-DHBA αναφέρεται<sup>155,157</sup> ότι εμφανίζει ταινίες στα 1715 και 1605 cm<sup>-1</sup>. Σε αντιστοιχία με αυτές τις δύο εργασίες, στο φάσμα του στερεού 4 υπάρχουν έντονες ταινίες στα 1650, 1600 και 1300 cm<sup>-1</sup>.

Η περιοχή μεταξύ 1200-1000 cm<sup>-1</sup> σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά<sup>54</sup> δεδομένα κυριαρχείται από ταινίες που αποδίδονται σε MeO-ομάδες. Στο

φάσμα του στερεού 4 εμφανίζονται ακόμα 3 ταινίες, στα 1193, 1108 και 1098  $\text{cm}^{-1}$ . Μία νέα ταινία μέτριας εντάσεως εμφανίζεται στα 977  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία μπορεί να οφείλεται στη τάση  $\nu(\text{O-Me})$  του εστέρα. Η ταινία στα 886  $\text{cm}^{-1}$  μπορεί εύκολα να αποδοθεί σε περόξο-ομάδα (καθώς δεν υπάρχει στο DHBA) και δικαιολογείται βιβλιογραφικά<sup>158,159</sup>.



**Σχήμα 4.3** Φάσματα υπερύθρου: **(Α)** στερεό 3, **(Β)** στερεό 4

### Φάσματα NMR

Τα φάσματα NMR δίνουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά του συστήματος Ta-3,4DHBA. Πιο συγκεκριμένα τα φάσματα των στερεών σε  $\text{dms}\text{-d}_6$  είναι πιο χαρακτηριστικά καθώς φαίνεται να διατηρούν το στερεό στην αρχική του κατάσταση, ενώ τα αντίστοιχα σε  $\text{D}_2\text{O}$  φαίνεται να οδηγούν σε ισορροπίες, γεγονός που οδηγεί σε πολύπλοκα φάσματα. Επίσης όσον αφορά στα φάσματα σε  $\text{D}_2\text{O}$  παρατηρείται ότι:

α) Η σχετική διαλυτότητα των στερεών στο  $\text{H}_2\text{O}$  είναι γεγονός πολύ σημαντικό για τη χημεία του Τανταλίου,

β) Επειδή το 3,4-DHBA δεν είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο  $\text{D}_2\text{O}$ , το είδος που διαλύεται είναι το σύμπλοκο και έτσι μπορούμε να παρακολουθήσουμε την επίδραση του – τη διαδικασία ‘υδρόλυσης’ του (το 3,4-DHBA σαφώς δεν υδρολύεται, ενώ τα προϊόντα διάσπασης του στο  $\text{D}_2\text{O}$  έχουν μελετηθεί βιβλιογραφικά<sup>160</sup>).

Η ανάλυση των φασμάτων NMR που έχουν ληφεί για τα στερεά αυτά (δεν θα παρατεθούν για τους λόγους που προαναφέρθηκαν) ενισχύουν τους προτεινόμενους τύπους, αλλά ακόμα περισσότερο αποδεικνύουν ότι κατά τη διάλυση τους σε διαλύτες (όπως το  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{DMSO}$ ) οδηγούν σε ισορροπίες παραγώγων του 3,4-DHBA, γεγονός που καθιστά τη μελέτη τους ακόμα δυσκολότερη.

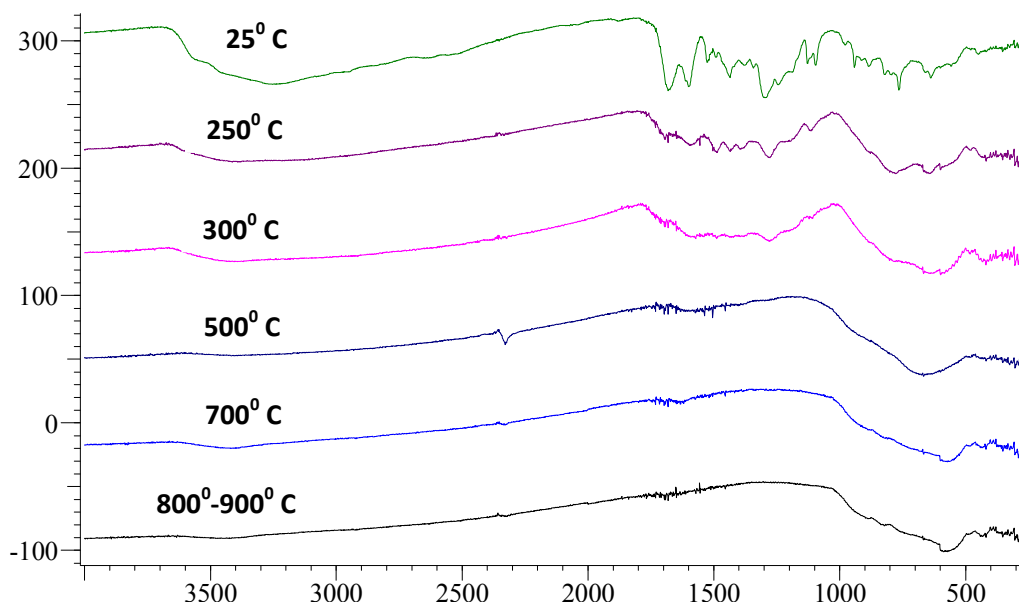
### 4.2.3 Θερμική Διάσπαση

Η θερμοσταθμική ανάλυση τύπου TGA και για τα δύο στερεά που απομονώθηκαν με υποκαταστάτη το 3,4-DHBA αποτέλεσε πολύ σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη των προτεινόμενων τύπων. Το στερεό 4, που εμφάνισε μεγαλύτερο ενδιαφέρον και έδωσε πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα μελετήθηκε ως προς τη συμπεριφορά του στη θερμική κατεργασία. Συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία, το εν λόγω στερεό τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, όπου υποβλήθηκε σε διαδοχικές θερμάνσεις, μεταξύ των οποίων ακολουθούσε αργή ψύξη του στερεού σε ξηραντήρα και λήψη φασμάτων υπέρυθρου (σχήμα 4.4).

Με θέρμανση του δείγματος για 1 ώρα στους  $250^{\circ}\text{C}$ , το κίτρινο στερεό γίνεται μαύρο και εμφανίζει μεγαλύτερες μεταβολές σε σχέση με την αντίστοιχη διαδικασία για το στερεό 1 (αντίστοιχο στερεό με 2,3-DHBA). Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετά από αυτή τη κατεργασία δίνει τις εξής χαρακτηριστικές μεταβολές: οι ταινίες στα  $1127$  και  $1097\text{ cm}^{-1}$  μειώνονται ως προς τις σχετικές τους εντάσεις (υποστηρίζοντας την ύπαρξη-απελευθέρωση μεθανόλης  $\text{MeOH}$  ή ακόμα κάποιου οργανικού μέθυλο-παραγώγου όπως το  $\text{MeCl}$ ). Οι ταινίες στα  $1684$  και  $1602\text{ cm}^{-1}$  μειώνονται δραστικά, ενώ παράλληλα εξαφανίζονται οι ταινίες στα  $945$ ,  $870$  και  $771\text{ cm}^{-1}$ . Η επιπλέον θέρμανση του δείγματος στους  $300^{\circ}\text{C}$  για μία ώρα προκαλεί ριζικές αλλαγές στο φάσμα IR: οι ταινίες στα  $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  μειώνονται σε ένταση και συμπυκνώνονται σε μια χαμηλή ευρεία ταινία, η οποία είναι χαρακτηριστική της δόνησης του  $\text{OH-}$  (ενυδατωμένο οξύδιο<sup>137</sup>), οι ταινίες που βρίσκονταν στην περιοχή μεταξύ  $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  έχουν πλέον αντικατασταθεί από μία ευρεία ταινία, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το οργανικό μέρος του συμπλόκου έχει αποσυντεθεί σχεδόν ολοκληρωτικά. Ταυτόχρονα η σύγκριση με την αντίστοιχη κατεργασία για το στερεό 1 δείχνει ότι το στερεό 4 είναι ασταθέστερο, καθώς διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Συνεχίζοντας την κατεργασία θέρμανσης του δείγματος στους  $500^{\circ}\text{C}$  (σχήμα 4.4), το στερεό γίνεται λευκό και όλες οι ταινίες που οφείλονται στον υποκαταστάτη (DHBA) έχουν πλέον εξαφανιστεί εντελώς, ενώ εμφανίζεται για πρώτη φορά μία ταινία στα  $2328\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται<sup>138</sup> σε “συμπλεγμένο”  $\text{CO}_2$ . Η ευρεία χαμηλής έντασης ταινία στα  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , με κάποιες διακριτές “κορυφές” (στα  $1700$ ,  $1684$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) υποδεικνύει ότι κάποιο

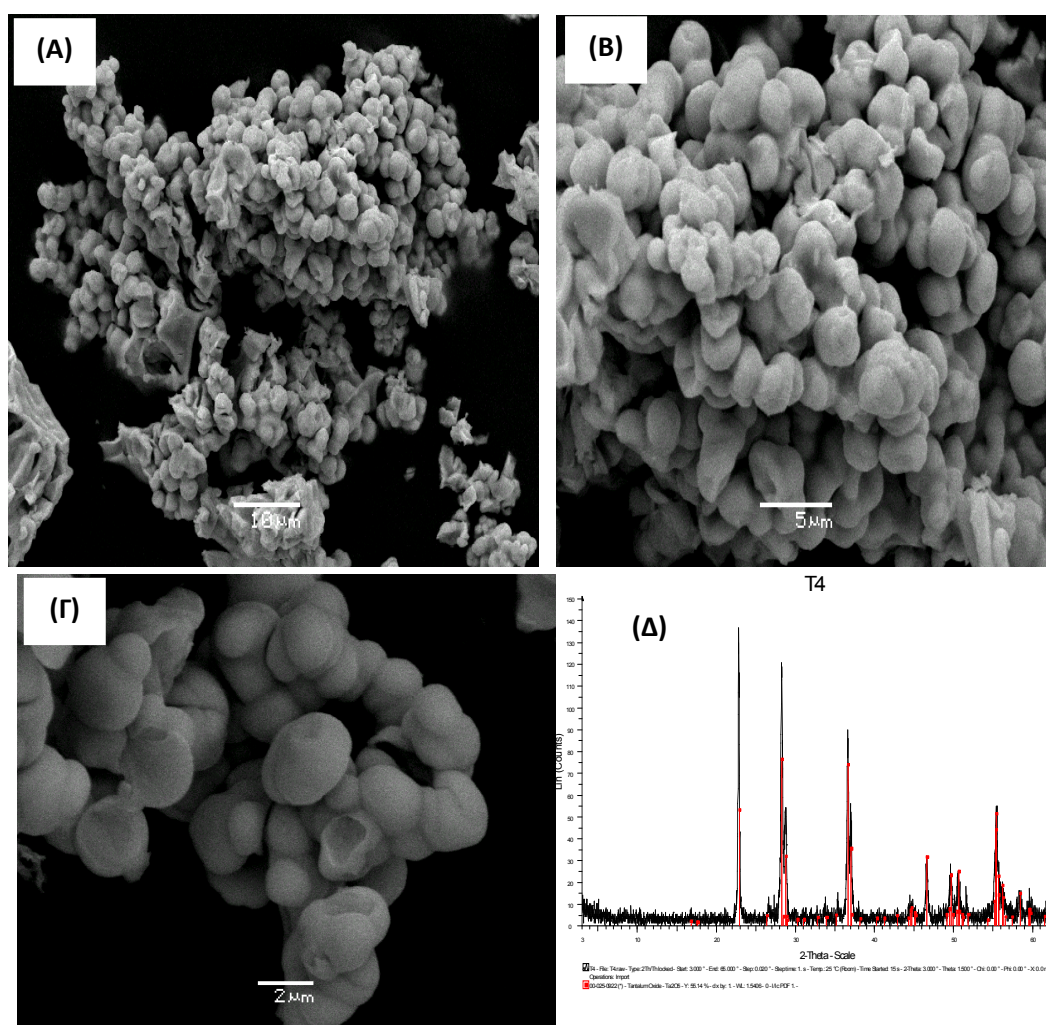
πιθανό οργανικό υπόλειμμα παραμένει στο στερεό παρά την υψηλή θερμοκρασία του πειράματος. Η περιοχή όπου εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης του δεσμού Ta-O δείνει μια ευρεία ταινία γύρω στα  $760\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Περαιτέρω θέρμανση του δείγματος στους  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (για 1 ώρα) (σχήμα 4.4) οδηγεί στην εξαφάνιση της ταινίας του  $\text{CO}_2$  και των “ταινιών” του οργανικού υπολείμματος. Το φάσμα IR αποτελείται πλέον από ταινίες, που οφείλονται σε ενώσεις με δεσμούς Ta-O και Ta-H<sub>2</sub>O [137,161]. Με συνέχιση της κατεργασίας θέρμανσης έως τους  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (για 1 ώρα) οι ταινίες στα  $3400$  και  $1600\text{ cm}^{-1}$  δεν υπάρχουν πια, παρά μόνο κάποιες διακριτές ταινίες στην περιοχή των δονήσεων τάσης των δεσμών Ta-O του οξειδίου του μετάλλου. Αξίζει να σημειωθεί η ομοιότητα αυτού του φάσματος με το βιβλιογραφικά<sup>161</sup> δημοσιευμένο φάσμα για το κρυσταλλικό  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  που σχηματίζεται μετά από θέρμανση του όξο-ενυδατωμένου-Ta στους  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Οι αποδόσεις των ταινιών για το οξείδιο του φάσματος στους  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  έχουν καταγραφεί σε πίνακα του προηγούμενου κεφαλαίου. Η ύπαρξη ενυδατωμένου οξειδίου του Τανταλίου σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες έχει αναφερθεί<sup>137</sup> από τον J. Gonzalez και την ομάδα του.



**Σχήμα 4.4** Φάσμα υπερύθρου (IR) του στερεού 4 σε διαφορετικές θερμοκρασίες

#### 4.2.4 SEM - XRD

Στο σχήμα 5(A, B, Γ) παρουσιάζονται τρεις εικόνες τύπου SEM των σωματιδίων που σχηματίζονται μετά από θέρμανση του στερεού 1 στους 500 °C για 1 ώρα και σε διάφορες κλίμακες της τάξης των 10, 5 και 2 μm. Όπως είναι εμφανές από τις εικόνες, το οξείδιο που έχει σχηματισθεί, χαρακτηρίζεται από μία πορώδη φάση. Αυτή η μορφολογία συμβαδίζει εύκολα με το συμπέρασμα της κατακράτησης μορίων (όπως το CO<sub>2</sub>), που προτείνεται από το φάσμα IR (σχήμα 4.7, στους 500 °C). Αυτή η συμπεριφορά του στερεού παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς όπως αναφέρεται και για το οξείδιο, που παράγεται από τη θέρμανση του στερεού 1, αντανακλά στη δυνατότητα χρησιμοποίησης του στερεού αυτού σε καταλυτικές διαδικασίες.



**Σχήμα 4.5** Εικόνες SEM του υπολείμματος του στερεού 4, μετά από θέρμανση στους 500 °C για 1 ώρα, σε κλίμακα: **(Α)** 10 μm, **(Β)** 5 μm, **(Γ)** 2 μm, **(Δ)** Φάσμα XRD του στερεού 4

Στο σχήμα 5(Δ) παρουσιάζεται το φάσμα XRD του υπολείμματος του στερεού 4, μετά από θέρμανση στους 900 °C για 1 ώρα. Η ανάλυση του XRD αποδεικνύει και πάλι (αντίστοιχα με το στερεό 1) το σχηματισμό της β-μορφής του β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε ορθορομβική συμμετρία (σύμφωνα με τη διεθνή βάση δεδομένων για τη μελέτη στερεών με τη μέθοδο του XRD, JCPBS card 25-922), καθώς δίνει τις ίδιες 3 έντονες ταινίες ((001), (100) και (101)) στις 2θ= 23°, 28.2° και 36.7° αντίστοιχα. Δύο επιπλέον ταινίες με χαμηλότερες εντάσεις εμφανίζονται στις 46.6°, 50° (49.9° + 50.59°) και 55.2°. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικά<sup>137,162,163</sup> δημοσιευμένες τιμές για την επίδραση της θερμικής κατεργασίας σε λεπτά φιλμ (thin films) των οξειδίων του Τανταλίου.

#### 4.2.7 Υδρολυτικές Διαδικασίες

Η αντίδραση του TaCl<sub>5</sub> με τη MeOD έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία NMR και τα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί<sup>51</sup> και παρατίθενται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Συγκεντρωτικά, η διάλυση του TaCl<sub>5</sub> στον διαλύτη αυτό δίνει ένα φάσμα με ταινίες στη περιοχή 4.523-4.053 ppm, οι οποίες είναι αποδεικτικές της ύπαρξης δύο διαφορετικών ειδών γεφυρωμένων μ<sub>2</sub>-MeO ομάδων<sup>51</sup>, δηλαδή δύο διμερών ειδών με ελαφρώς διαφορετικό περιβάλλον (διαφορετική διαμόρφωση). Η ταινία στα 6.983 ppm οφείλεται στη MeOH.

Σκοπεύοντας στο να δοθεί έμφαση στην υδρολυτική διαδικασία των αλκόξο-ενώσεων, προστίθεται στο αρχικό διάλυμα πολύ μικρή ποσότητα (2 σταγόνες) D<sub>2</sub>O (σχήμα 4.6). Η προσθήκη του H<sub>2</sub>O στο TaCl<sub>5</sub> θα οδηγούσε άμεσα στην υδρόλυση του μετάλλου προς το πολύ σταθερό και αδρανές οξείδιο του (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), αλλά η παρουσία της μεθανόλης (MeOH), που παίζει το ρόλο συμπλεχτικού διαλύτη-υποκαταστάτη αποτρέπει αυτή τη διαδικασία και επιτρέπει τη μελέτη του συστήματος. Αμέσως παρατηρείται η διεύρυνση των ισχυρών ταινιών του φάσματος στη περιοχή που εμφανίζονταν οι μεθοξο-ομάδες (4.321/4.178/4.079 ppm) και συγκεκριμένα οι γεφυρωμένες, ενώ παράλληλα η ταινία στα 5.585 ppm αυξάνεται πού έντονα και εμφανίζει μικρή

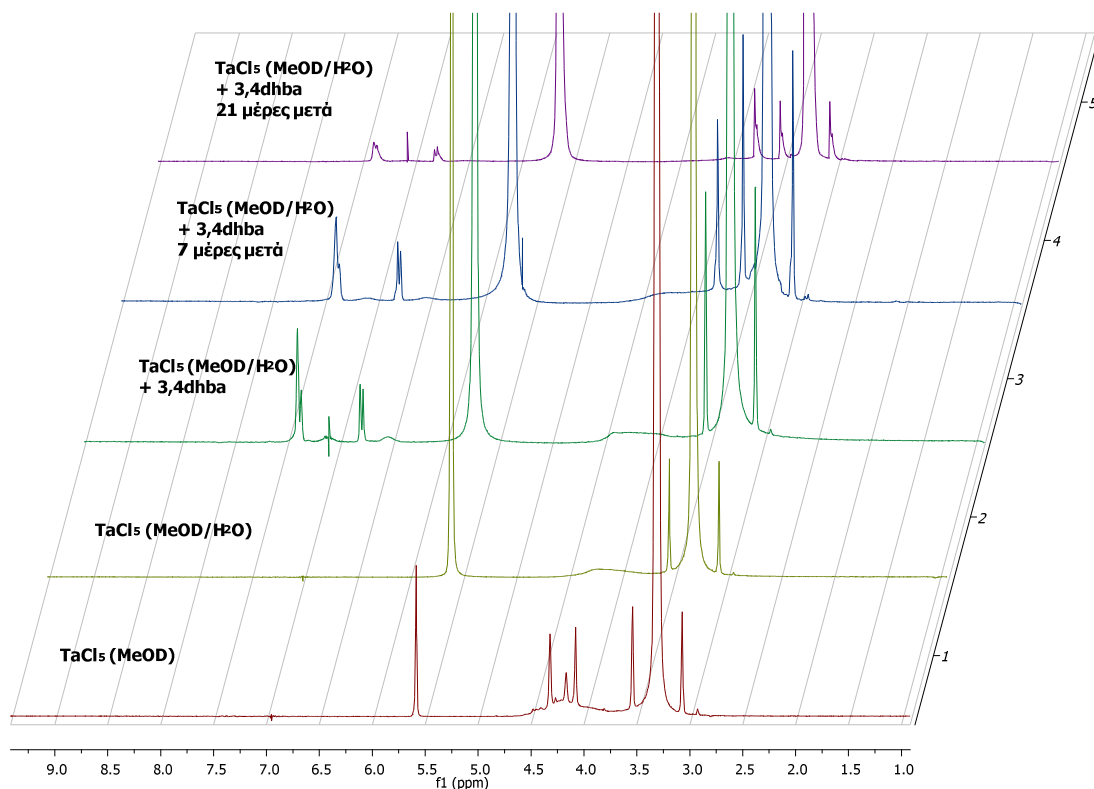
μετατόπιση στα 5.596 ppm. Η αύξηση της έντασης της ταινίας αυτής, με τη προσθήκη του D<sub>2</sub>O, αποδεικνύει την απόδοση της σε H<sub>2</sub>O/OH και συντίνει στο συμπέρασμα της σύμπλεξης των μορίων αυτών (H<sub>2</sub>O ή OH) πάνω στο ιόν του Τανταλίου.

**Πίνακας 4.4** Απόδοση ταινιών (σε ppm) των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR για το μίγμα TaCl<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>O/3,4dhba (σε MeOD)

| Μίγμα σε MeOD                                  | H <sub>2</sub> O/OH | MeO-ομάδες<br>(τερματικές) | MeO-ομάδες<br>(γέφυρες) | 3,4dhba (H <sub>2</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> ) |
|------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| TaCl <sub>5</sub>                              | 5.585               | -                          | 4.321/4.178/4.079       | -                                                           |
| TaCl <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O           | 5.596               | -                          | 4.526-3.820             | -                                                           |
| TaCl <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O + 3,4dhba | 5.722               | -                          | 4.520-3.890             | 7.398/6.807/7.364                                           |
| 3,4dhba                                        | -                   | -                          | -                       | -                                                           |

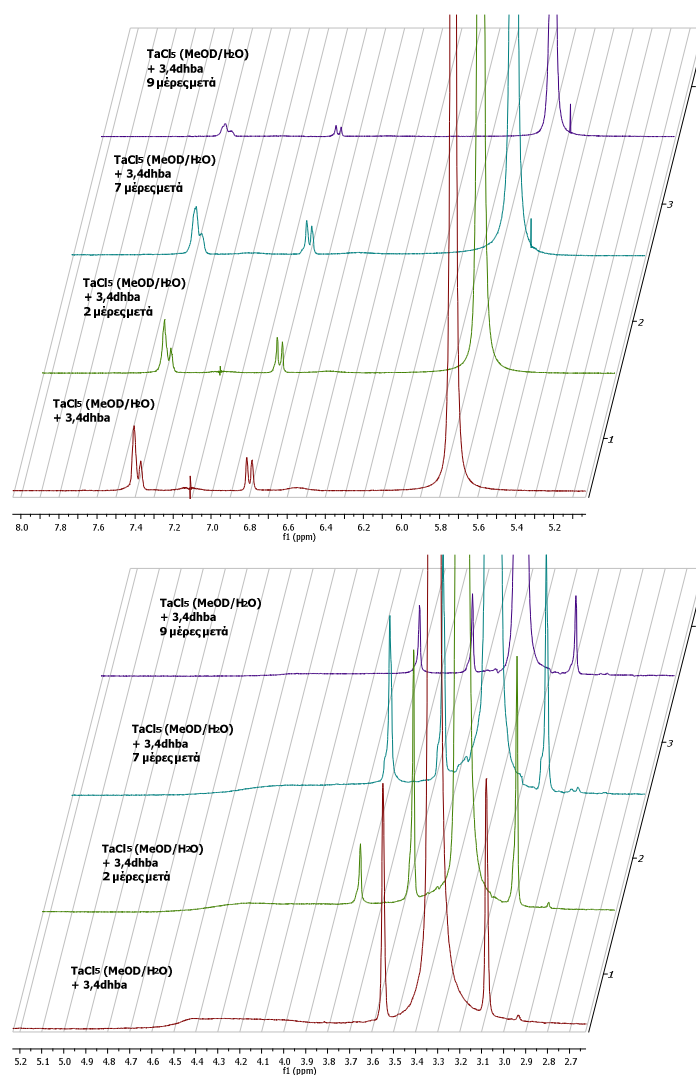
Στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη ποσότητας του υποκαταστάτη 3,4DHBA-H<sub>3</sub> σε αυτό το υδρολυμένο διάλυμα, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση των αντίστοιχων ταινιών των αρωματικών πρωτονίων (στα 7.398, 6.807 και 7.364 ppm) ελαφρώς μετατοπισμένες σε σχέση με το μίγμα TaCl<sub>5</sub>-(3,4DHBA-H<sub>3</sub>) σε διάλυμα MeOD. Ταυτόχρονα εμφανίζεται και μια δεύτερη ομάδα αρωματικών ταινιών με πολύ χαμηλότερη ένταση από τις αρχικές (στα 7.140 και 6.545 ppm).

Η παρατήρηση του φάσματος μία μέρα μετά την αρχική ανάμιξη αποκαλύπτει την εμφάνιση μιας ακόμα ταινίας στα 3.777 ppm. Αυτή η νέα ταινία που μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό τερματικών μεθόξο-ομάδων συνοδεύεται από ταυτόχρονη μεταβολή στην ευρεία ταινία στα 4.506-3.914 ppm. Έτσι μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι γεφυρωμένες MeO-ομάδες μετατρέπονται σε τερματικές. Παράλληλα, η εμφάνιση των χαμηλής έντασης αρωματικών ταινιών δίπλα στις βασικές αρωματικές ταινίες του υποκαταστάτη δείχνει το σχηματισμό ενός νέου είδους-συμπλόκου και μπορεί να συνδέεται με την ταυτόχρονη ελάτωση των γεφυρωμένων μεθόξο-ομάδων, καθώς συμπλέκεται το 3,4DHBA.



**Σχήμα 4.6** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{H}_2\text{O}/3,4\text{dhba}$  (σε  $\text{MeOD}$ )

Η συνεχής παρακολούθηση του μίγματος, μέσω φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$ -NMR (σχήμα 4.7, πίνακας 4.5), για τις επόμενες μέρες μετά την παρασκευή του αποδεικνύει εμφανώς την υπόθεση της αντικατάστασης των γεφυρωμένων από τερματικές μεθοξο-ομάδες λόγω αντίστροφης μεταβολής στις εντάσεις τους (αυξάνεται η ταινία στα 3.777 ppm με ταυτόχρονη μείωση της ευρείας ταινίας στα 4.506-3.914 ppm). Από την άλλη πλευρά, οι βασικές αρωματικές ταινίες του υποκαταστάτη (στα 7.400/6.806/7.366 ppm) παρουσιάζουν σημαντική ελάττωση ως προς την ένταση τους, χωρίς να μετατοπίζονται, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση για το σχηματισμό κάποιου νέου είδους στο διάλυμα. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να συσχετισθεί και με την ακαθόριστη μεταβολή της έντασης της ταινίας στα 5.730 ppm που έχει αποδοθεί σε  $\text{OH}$  της  $\text{MeOH}$ .



**Σχήμα 4.7.** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{H}_2\text{O}/3,4\text{dhba}$  (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο

**Πίνακας 4.5** Απόδοση ταινιών (σε ppm) των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{H}_2\text{O}/3,4\text{dhba}$  (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο

| $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2\text{O} + 3,4\text{dhba}$<br>(σε MeOD) | $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ | MeO-ομάδες<br>(τερματικές) | MeO-ομάδες<br>(γέφυρες) | 3,4dhba ( $\text{H}_2$ , $\text{H}_5$ , $\text{H}_6$ ) |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------|
| Άμεση λήψη φάσματος                                                | 5.728                          | -                          | 4.520-3.890             | 7.398/6.807/7.364                                      |
| 1 μέρα μετά                                                        | 5.730                          | 3.777                      | 4.506-3.914             | 7.399/6.806/7.366                                      |
| 2 μέρες μετά                                                       | 5.731                          | 3.784                      | 4.540-3.942             | 7.400/6.806/7.366                                      |
| 3 μέρες μετά                                                       | 5.674                          | 3.775                      | 4.506-3.940             | 7.395/6.799/7.368                                      |
| 7 μέρες μετά                                                       | 5.717/5.627                    | 3.785                      | 4.491-3.935             | 7.388/6.807/7.368                                      |
| 9 μέρες μετά                                                       | 5.661/5.575                    | 3.783                      | 4.435-3.975             | 7.387/6.807/7.365                                      |
| 21 μέρες μετά                                                      | 5.645                          | 3.783                      | 4.081                   | 7.382/6.809/7.355                                      |

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αρωματικές ταινίες του 'νεοσχηματιζόμενου' είδους δεν εμφανίζουν σημαντική αύξηση στην ένταση τους σε συνάρτηση με το χρόνο, ώστε να μπορεί αυτή να συσχετισθεί με την παράλληλη μείωση των βασικών αρωματικών ταινιών (στα 7.400/6.806/7.366 ppm). Αυτό δεν αποκλείει την βασική μας υπόθεση, καθώς το νέο είδος που σχηματίζεται είναι πιθανόν αδιάλυτο στο διαλύτη που χρησιμοποιείται (MeOH) κι έτσι καταβυθίζεται. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται από το θόλωμα που παρατηρείται στο σωληνάκι του NMR κατά την παραμονή του δείγματος για αρκετές μέρες. Έτσι εξηγείται η σταθερή ένταση των ταινιών του 'νέου' είδους, σε συνάρτηση με το χρόνο, καθώς βρίσκεται στο διάλυμα στα 'όρια' της μικρής διαλυτότητας του.

#### 4.2.8 Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Οι προσπάθειες για την καταβύθιση των παραπάνω στερεών σε κρυσταλλική μορφή απέτυχαν κι έτσι οι θεωρητικοί υπολογισμοί αποτέλεσαν μια επιπλέον στήριξη όσον αφορά την τρισδιάστατη δομή των προτεινόμενων μοριακών τύπων και τον σταθερότερο τρόπο σύμπλεξης του υποκαταστάτη. Προς αυτή τη κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκαν οι υπολογισμοί σε αρκετά μοριακά μοντέλα, μεταξύ των οποίων επιλέχθηκαν τα πιστότερα, ως προς τους μοριακούς τους τύπους, και σταθερότερα ενεργειακά. Οι DFT θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/LANL2DZ, ώστε να υπολογιστούν οι ενέργειες και κάποιες δομικές παράμετροι των θεωρητικών μοντέλων (Πίνακας 4.6). Αξίζει να παρατηρηθεί ότι η ακρίβεια της μεθόδου για τις δομές του 3,4DHBA έχει συγκριθεί με την κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη αυτού για το σύμπλοκο του με  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $[\text{Cd}(\text{3,4DHBA})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{HCl} \cdot (\text{3,4DHBA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [150]. Παράλληλα, η σύγκριση των αποστάσεων του δεσμού Ta-Cl για τερματική και γεφυρωμένη σύμπλεξη σε αντίστοιχα σύμπλοκα, που έχουν μελετηθεί κρυσταλλογραφικά<sup>164,165</sup> δείχνει μικρή απόκλιση. Συγκεκριμένα οι αποστάσεις αυτές, για τις κρυσταλλικές δομές είναι της τάξης των 2.335-2.370 Å για την τερματική σύνδεση του Cl και 2.498-2.781 Å για την γεφυρωμένη, ενώ τα

θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα δίνουν τις τερματικές αποστάσεις του δεσμού στα 2.479 και 2.480 Å για τα μοντέλα 1 και 2, αντίστοιχα.

Με βάση τον εμπειρικό τύπο, σχεδιάστηκαν μοντέλα με διαφορετικά φορτία και πολλαπλότητες spin για να διευκολύνουν τη συζήτηση για το στερεό 4. Από αυτά τα μοντέλα επιλέχθηκαν οι δύο δομές που σταθεροποιήθηκαν και συμφωνούν με τις παρατηρήσεις των πειραματικών δεδομένων του κεφαλαίου αυτού. Συγκεκριμένα, οι υπολογισμένες ενώσεις περιλαμβάνουν από ένα μόριο υποκαταστάτη, ο οποίος είναι στην εστεροποιημένη του μορφή σύμφωνα και με τα δεδομένα των υπέρυθρων φασμάτων και των φασμάτων NMR. Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ των δομών αυτών είναι ο τρόπος σύμπλεξης του μορίου του 3,4DHBA, όπου στο μοντέλο 1 πραγματοποιείται από το οξυγόνο του ατόμου του C(4), ενώ στο μοντέλο 2 από το οξυγόνο του C(3). Κατά τα άλλα δομικά τους χαρακτηριστικά ακολουθείται η ίδια λογική, πάντα με γνώμονα τα αποτελέσματα των πειραματικών αναλύσεων. Οι μεθόξο-ομάδες έχουν τεθεί ως γέφυρες των δύο μεταλλικών κέντρων, υποδεικνύουν και τα φάσματα NMR, ενώ τα συμπλεγμένα μόρια Cl, OH και H<sub>2</sub>O βρίσκονται αναλογικά μοιρασμένα στα δύο μέταλλα, ώστε να ικανοποιούν τα επιμέρους φορτία και τους αριθμούς σύνταξης που αναμένονται. Οι ενώσεις έχουν οριστεί αμφότερες ως ουδέτερες από πλευράς φορτίου και η πολλαπλότητα του spin τους λαμβάνει τη τιμή 1.

Οι ενέργειες στα δύο αυτά μοντέλα έχουν ανάλογες τιμές (πίνακας 4.6), με το μοντέλο 1 να είναι οριακά σταθερότερο. Η ύπαρξη πολλών ατόμων οξυγόνου και υδρογόνου (από τα μόρια του κυρίως υποκαταστάτη και των μορίων OH/H<sub>2</sub>O) οδηγεί στο σχηματισμό ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου, που φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τελική δομή. Καταρχάς, η ύπαρξη τους καθώς και η αλληλεπίδραση τους μπορεί να δώσει εξήγηση στις αντίστοιχες ταινίες στα 5.246 ppm (ως προς την ευρύτητα και ένταση τους) των φασμάτων NMR που αποδίδονται στα μόρια OH/H<sub>2</sub>O. Ταυτόχρονα, η ισχύς των δεσμών αυτών φαίνεται να καθορίζει την ύπαρξη της μίας γέφυρας MeO-ομάδας. Στο μοντέλο 1 ο ισχυρός δεσμός υδρογόνου μεταξύ των αξονικά τοποθετημένων μορίων OH/H<sub>2</sub>O (στα 1.515 Å), των διαφορετικών μεταλλικών κέντρων, δυσκολεύει τη χωροθέτηση του μορίου και οδηγεί στη διάσπαση της γεφυρωμένης μεθόξο-ομάδας προς τερματική. Από την άλλη

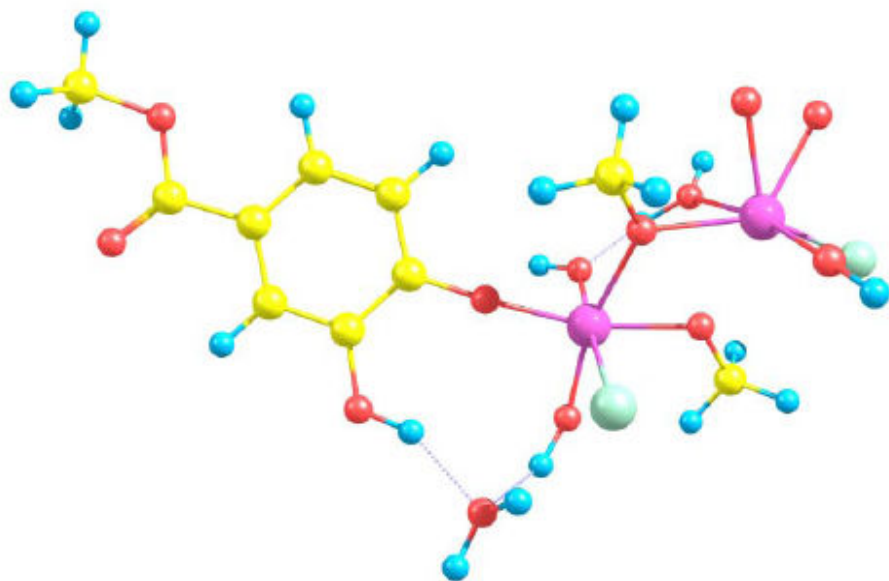
πλευρά, στο μοντέλο 2 εξαιτίας της σύμπλεξης του 3,4DHBA από το οξυγόνο στη θέση C(3) επιτρέπει στο οξυγόνο της θέση C(4) να πάρει τέτοια θέση ώστε σχηματίζοντας δεσμό υδρογόνου με την αντίστοιχη γεφυρομένη μεθόξο-ομάδα να τη διατηρήσει σταθερή. Στο μοντέλο αυτό, η διατήρηση και των δύο γεφυρών οριοθετεί ένα μικρότερου όγκου χωροταξικό περιβάλλον δημιουργώντας διαμοριακές απώσεις στους υποκαταστάτες, με αποτέλεσμα να αποσπώνται τα μόρια H<sub>2</sub>O από τα μέταλλα και να συγκρατούνται στο μόριο μέσω δεσμών υδρογόνου.

Οι υποκαταστάτες OH/H<sub>2</sub>O δείχνουν να προτιμούν τις αξονικές θέσεις (axial), ενώ η περόξο-ομάδα και τα άτομα Cl καταλαμβάνουν τις ισημερινές (equatorial) θέσεις. Ο κυρίως υποκαταστάτης στο μοντέλο 2 επηρεάζεται από τον δεσμό υδρογόνου που σχηματίζει με την γεφυρωμένη μεθόξο-ομάδα και καταλαμβάνει αξονική θέση ως προς το επίπεδο των μεταλλικών κέντρων και των γεφυρών, ενώ στο μοντέλο 1 ελλείπει δεσμού-H, ισημερινή.

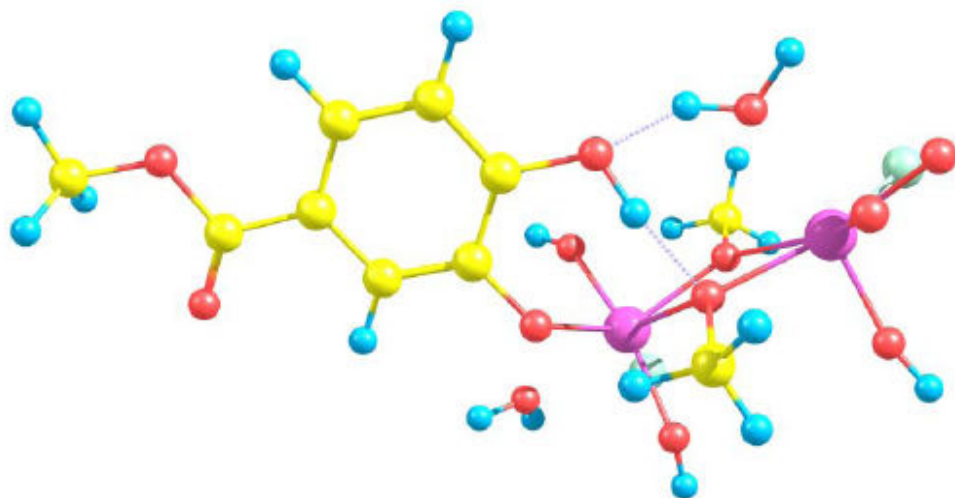
**Πίνακας 4.6** Υπολογισμένες (στο επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ) ενέργειες και αποστάσεις δεσμών των θεωρητικών μοντέλων 1 και 2 (για το στερεό 4)

|                                 | 1                       | 2           |
|---------------------------------|-------------------------|-------------|
| E(a.u.)                         | -1516.99                | -1517.02    |
| HOMO (eV)                       | -6.728                  | -6.606      |
| LUMO (eV)                       | -2.200                  | -2.741      |
| C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> | 1.412                   | 1.407       |
| C <sub>2</sub> – C <sub>3</sub> | 1.399                   | 1.406       |
| C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub> | 1.423                   | 1.422       |
| C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub> | 1.401                   | 1.410       |
| C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub> | 1.403                   | 1.399       |
| C <sub>6</sub> – C <sub>1</sub> | 1.412                   | 1.414       |
| C <sub>3</sub> – O              | 1.385                   | 1.377       |
| C <sub>4</sub> – O              | 1.396                   | 1.377       |
| C – COOH                        | 1.485                   | 1.489       |
| O-O                             | 1.537                   | 1.542       |
| Ta-Cl                           | 2.479/2.618             | 2.480/2.573 |
| Ta-(μ-OMe)                      | 2.183/2.141/2.078/2.153 | 2.048/2.163 |
| Ta-OMe <sub>ter</sub>           | -                       | 2.024       |
| Ta-O <sub>2</sub>               | 1.977/1.972             | 1.976/1.960 |

**Μοντέλο 1:**  $\text{Ta}(\text{DHBA-ester})(\text{O}_2)(\text{MeO})_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$



**Μοντέλο 2:**  $\text{Ta}(\text{DHBA-ester})(\text{O}_2)(\text{MeO})_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$



**Σχήμα 4.8** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα για το στερεό 4

### 4.3 Υδρόλυση του ακετονιτριλίου παρουσία $\text{TaCl}_5$ (και 3,4DHBA)

#### 4.3.1 Εισαγωγή

Στη προσπάθεια να απομονωθούν σε κρυσταλλική μορφή τα σύμπλοκα του Τανταλίου με το 3,4DHBA σε διαλύματα μεθανόλης, τελικά καταβυθίστηκαν λευκοί κρύσταλλοι  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Η διαφοροποίηση της παρασκευής αυτής, σε σχέση με τις προηγούμενες δοκιμές αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με τον υποκαταστάτη, ήταν αφενός η διαδικασία απαέρωσης του δείγματος με  $\text{Ar}$ , και αφετέρου η προσθήκη στο δείγμα του ακετονιτριλίου ( $\text{MeCN}$ ), ως διαλύτη που θα υποβοηθούσε την καταβύθιση. Καθώς όμως ο διαλύτης αυτός αποτελεί την μοναδική πηγή ατόμων N στο διάλυμα της αντίδρασης, εξάγεται το άμεσο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  οφείλεται σε υδρόλυση του ακετονιτριλίου παρουσία και της μικρής ποσότητας  $\text{H}_2\text{O}$  που υπάρχει στους διαλύτες. Η διαδικασία υδρόλυσης του ακετονιτριλίου είναι ένα ιδιαίτερα εντυπωσιακό φαινόμενο καθώς οι αντιπρόσωποι των νιτριλίων παρουσιάζουν γενικά μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση<sup>166</sup>. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μελετών πάνω στο μηχανισμό της αντίδρασης υδρόλυσης του ακετονιτριλίου.

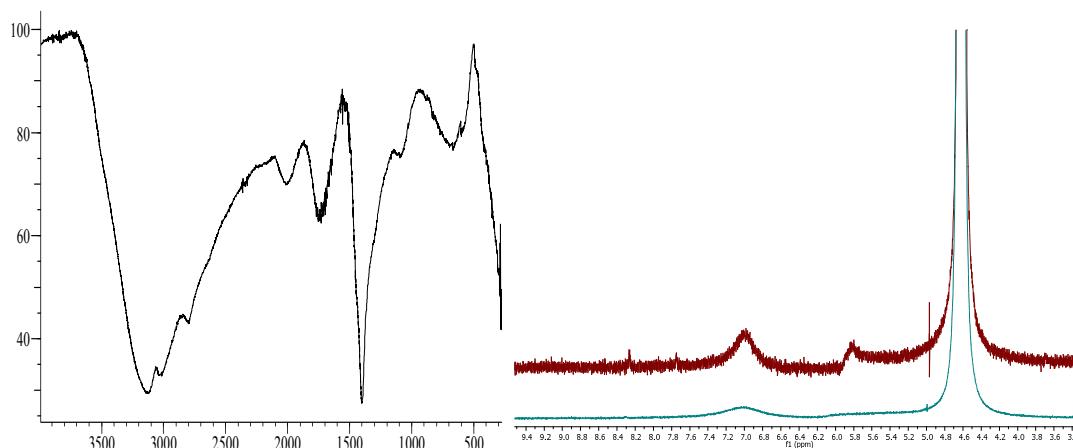
#### 4.3.2 Πειραματικό μέρος

##### A) Υδρόλυση $\text{CH}_3\text{CN}$ προς $\text{NH}_4\text{Cl}$ παρουσία $\text{Ta(V)}$ ( $\text{TaCl}_5$ )

Διαλύονται 3.3350g (9.4 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 62 ml  $\text{MeOH}$  (0.15 M) και προστίθενται 1.465g (9.5 mmol) 3,4DHBA και το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο, ενώ είναι θολό (έχει ποσότητα αδιάλυτο  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Ακολουθεί απαέρωση με διέλευση  $\text{Ar}$  για 40 min. Κατόπιν το δείγμα (κίτρινου χρώματος και θολό) σφραγίζεται και κρατείται σε κλειστή φιάλη στο ψυγείο. Μετά από 3 μέρες το μίγμα διηθείται και στο διαυγές υποκίτρινο διήθημα προστίθενται 10 mL ακετονιτρίλιο, οπότε και επανατοποθετείται στο ψυγείο. Μετά από 11 μέρες καταβυθίζονται λευκοί κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους. Οι λευκοί κρύσταλλοι έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία υπερέυθρου (IR) και NMR (σχήμα 4.9).

$\text{NH}_4\text{Cl}$ : Θεωρητικά: N: 26.20%, H: 7.50 %

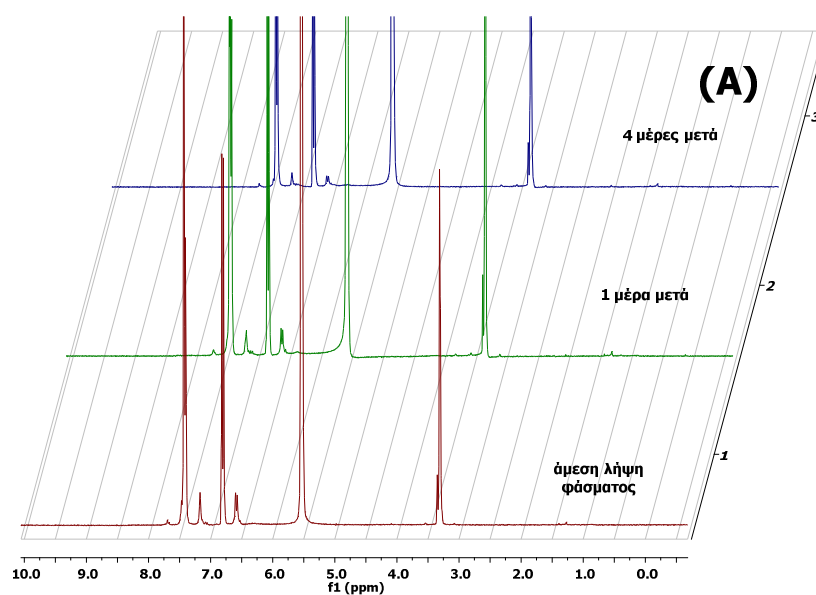
Πειραματικές αναλύσεις: N: 26.48%, H: 7.92 %

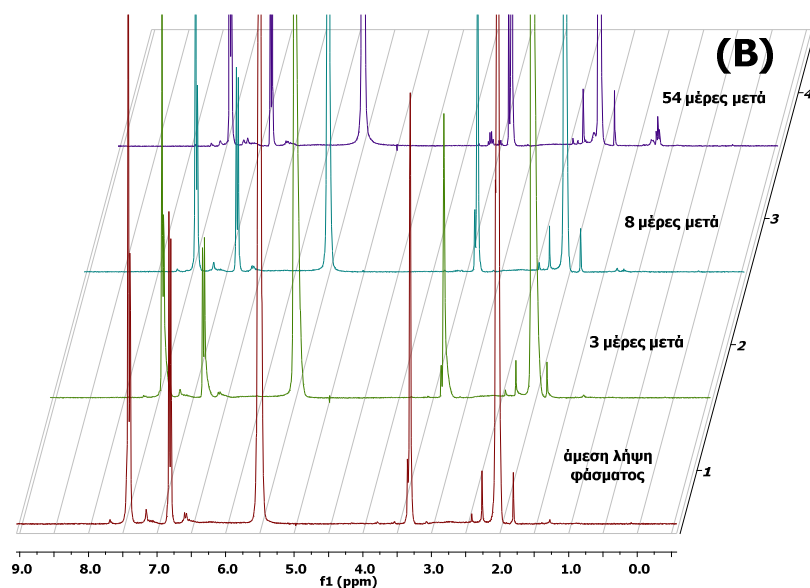


**Σχήμα 4.9. (Α)** Υπέρυθρο φάσμα των λευκών κρυστάλλων, **(Β)** Σύγκριση του φάσματος  $^1\text{H}$ -NMR των λευκών κρυστάλλων και του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (σε  $\text{D}_2\text{O}$ )

## Β) Μελέτη του μηχανισμού υδρόλυσης με φασματοσκοπία NMR

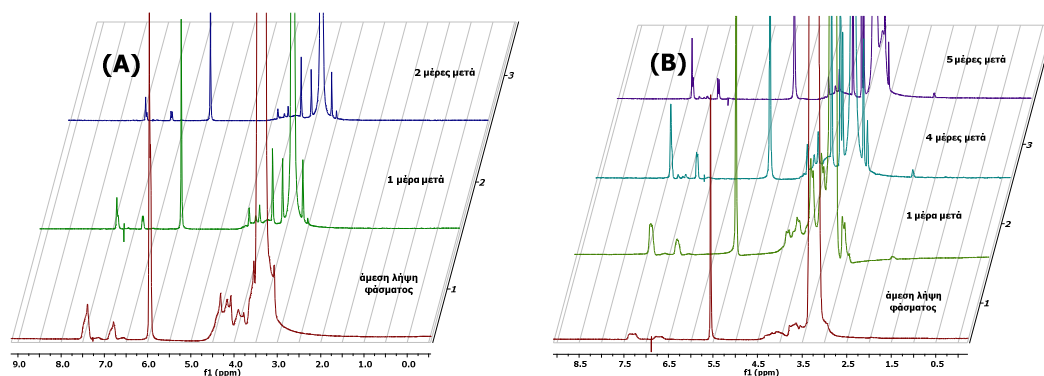
**( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):** Διαλύονται 0.0426 g (0.12 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 1.2 ml  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Το διάλυμα αυτό είναι διαυγές άχρωμο και σε αυτό προστίθενται 0.0184 g (0.12 mmol) 3,4DHBA και το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο διαυγές. Απαερώνεται για 15 min και στη συνέχεια λαμβάνονται φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR σε συνάρτηση με το χρόνο (σχήμα 4.10).

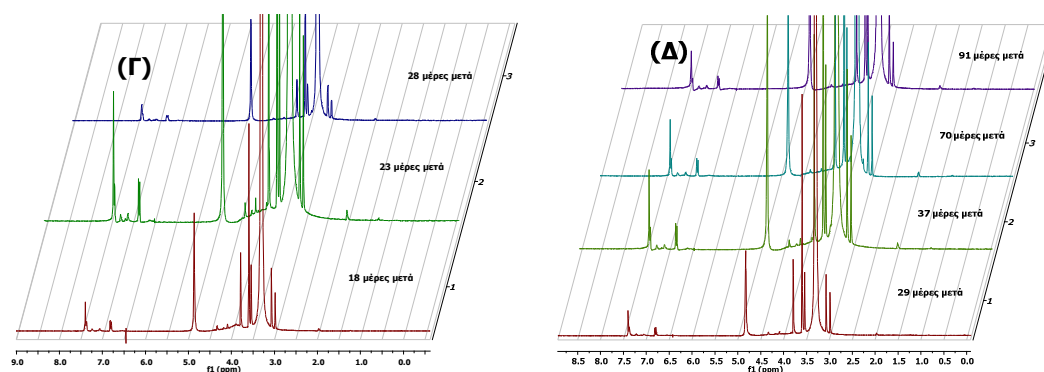




**Σχήμα 4.10** Φάσματα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}$  σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ , σε συνάρτηση με το χρόνο: **(A)** αρχικό μίγμα, **(B)** μετά από προσθήκη  $\text{CH}_3\text{CN}$

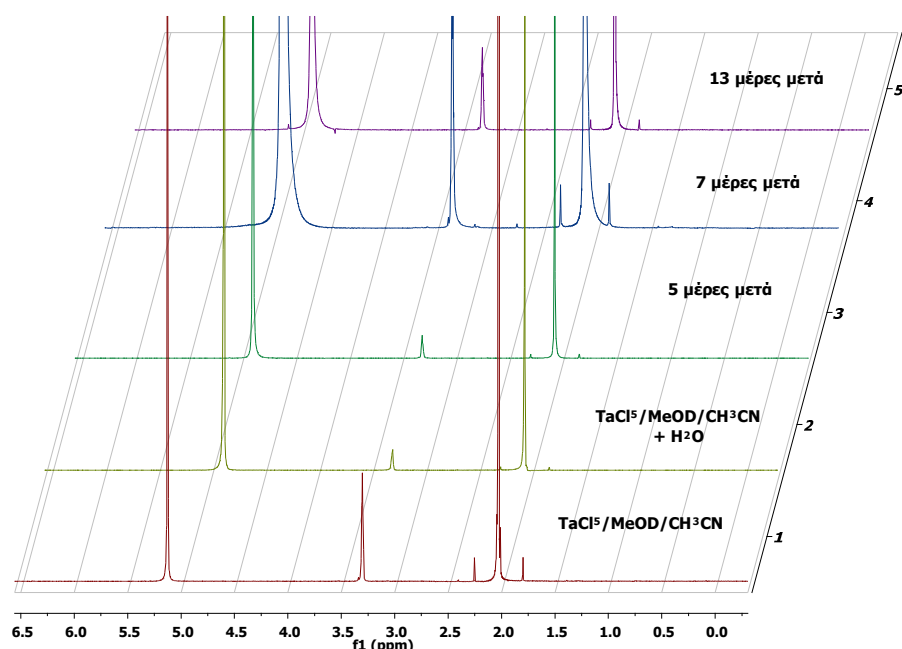
**(MeOD):** Διαλύονται 0.0396 g (0.11 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 1 mL MeOD. Το διάλυμα αυτό είναι διαυγές άχρωμο. Σε αυτό το διάλυμα προστίθενται 0.0172 g (0.11 mmol) 3,4DHBA και το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο διαυγές. Απαερώνεται για 15 min και στη συνέχεια λαμβάνονται φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR σε συνάρτηση με το χρόνο (σχήμα 4.11).





**Σχήμα 4.11** Φάσματα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/34\text{DHBA}$  σε  $\text{MeOD}$  σε συνάρτηση με το χρόνο: **(Α)** αρχικό μίγμα, **(Β)**, **(Γ)**, **(Δ)** μετά από προσθήκη  $\text{CH}_3\text{CN}$

**(D<sub>2</sub>O):** Διαλύονται 0.0373 g (0.10 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 1 mL  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Το διάλυμα αυτό είναι διαυγές άχρωμο και προστίθενται δύο σταγόνες  $\text{CH}_3\text{CN}$ , οπότε και λαμβάνεται φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ . Μετά από μία μέρα επαναλαμβάνεται το φάσμα του διαλύματος, προστίθενται 0.85 mL  $\text{D}_2\text{O}$  (αναλογία 1/5 ως προς το μεταλλικό κατιόν) και λαμβάνονται πάλι φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  σε συνάρτηση με το χρόνο.



**Σχήμα 4.12** Φάσματα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{CH}_3\text{CN}$  σε  $\text{CD}_3\text{OD}$  (παρουσία  $\text{D}_2\text{O}$  σε αναλογία 1:5) σε συνάρτηση με το χρόνο

#### 4.3.4 Συζήτηση

##### A) Παρασκευή και μελέτη των κρυστάλλων από την υδρόλυση $\text{CH}_3\text{CN}$ προς $\text{NH}_4\text{Cl}$ (παρουσία $\text{Ta(V)}$ )

Οι λευκοί κρύσταλλοι μετά από ξήρανση πάνω από  $\text{CaCl}_2$  ζυγίζονται και λαμβάνονται τα φάσματα IR και NMR σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$ . Το υπέρυθρο φάσμα και το φάσμα NMR (σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$ ) των κρυστάλλων (σχήμα 4.9(A)) αποδεικνύει πλήρη ταύτιση τους με τα αντίστοιχα φάσματα του  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Σε αυτό το συμπέρασμα συνεπικουρούν και οι στοιχειακές αναλύσεις N και H για τους λευκούς κρυστάλλους, οι οποίες είναι σχεδόν ταυτόσημες με τις θεωρητικά υπολογισμένες για το  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Η μάζα των κρυστάλλων του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  που σχηματίζονται στο διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο του εύρους της υδρόλυσης του ακετονιτριλίου, καθώς το άλας αυτό είναι πρακτικά αδιάλυτο στους διαλύτες της αντίδρασης ( $\text{MeOH}$  και  $\text{MeCN}$ )<sup>167</sup>. Έτσι ο αριθμός των moles των κρυστάλλων  $\text{NH}_4\text{Cl}$  που παράγονται μπορούν να είναι ενδεικτικοί για το αν η αντίδραση είναι καταλυτική ή όχι. Εάν αριθμός των επαναλήψεων της αντίδρασης ξεπερνά την τιμή 1, η αντίδραση αποδεικνύεται ότι είναι καταλυτική. Για να μετρηθεί ο αριθμός των επαναλήψεων της αντίδρασης υπολογίζεται ο λόγος των moles του παραγόμενου  $\text{NH}_4\text{Cl}$  προς τα moles της αρχικής ποσότητας του  $\text{TaCl}_5$ . Από αυτό το λόγο υπολογίζεται  $\frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{n(\text{Ta})} = 2.21$ , που σημαίνει ότι η αντίδραση επαναλαμβάνεται για περισσότερους από ένα κύκλο (2.21 κύκλους) και αποδεικνύει την καταλυτική δράση του  $\text{Ta(V)}$  στο σύστημα αυτό.

##### B) Μελέτη του μηχανισμού υδρόλυσης με φασματοσκοπία NMR

Παρά το γεγονός ότι τα νιτρίλια αντιστέκονται αρκετά σε διαδικασίες υδρόλυσης τους είναι γνωστό ότι μερικά μεταλλικά κατιόντα έχουν την ικανότητα να καταλύσουν ένα τέτοιο μηχανισμό. Έτσι, όπως έχει αναφερθεί, η υδρόλυση των νιτριλίων μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία  $\text{Co(III)}$ <sup>168</sup>,  $\text{Rh(III)}$ <sup>169</sup>,  $\text{Ir(III)}$ <sup>169</sup>,  $\text{Ru(III)}$ <sup>170,171,172</sup> και  $\text{W(II)}$ <sup>173</sup> όπου τα νιτρίλια συμπλέκονται στο μεταλλικό ιόν, καθώς και μέσω συμπλόκων των  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  στα

οποία τα νιτρίλια συνδέονται ομοιοπολικά με τους υποκαταστάτες των συμπλόκων αυτών<sup>174,175</sup>. Σε όλες αυτές τις αναφορές, το νιτρίλιο ενυδατώνεται προς το αντίστοιχο αμίδιο. Ομοίως και στη παρούσα περίπτωση, είναι εύλογο ότι το συμπλεγμένο ακετονιτρίλιο μπορεί να υδρολυθεί προς ακεταμίδιο και στη συνέχεια να αντιδράσει περαιτέρω προς σχηματισμό του χλωριούχου αμμωνίου και οξικό μεθυλεστέρα.

Για να διερευνηθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε η λήψη μιας σειράς φασμάτων NMR σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι μελέτες έπρεπε να γίνουν σε ένα συμπλεκτικό διαλύτη (ως προς το Ταντάλιο), διότι η παρουσία του  $H_2O$  (υγρασία των διαλυτών) στο διάλυμα θα οδηγούσε άμεσα στην υδρόλυση του  $TaCl_5$  προς το οξείδιο  $Ta_2O_5$ . Έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα του  $TaCl_5$  σε διαλύτες  $MeOD$  και  $CD_3OD$ . Η χρήση της  $MeOD$  επιλέχθηκε για να παρακολουθηθεί η μεταφορά της μεθόξο-ομάδας, με σκοπό να μελετηθεί η συνεισφορά του διαλύτη στην αντίδραση. Στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα ο υποκαταστάτης (3,4DHBA) σε αναλογία 1:1 και μετά από 3 μέρες μικρή ποσότητα (σταγόνες)  $CH_3CN$ .

**( $CD_3OD$ ):** Αρχικά μελετήθηκε η αντίδραση του μίγματος  $TaCl_5/3,4DHBA$  σε διαλύτη  $CD_3OD$ , παρουσία  $CH_3CN$ , με φασματοσκοπία NMR. Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των φασμάτων παρατίθενται στο πίνακα 1. Τα φάσματα του αρχικού μίγματος  $TaCl_5/3,4DHBA$  αποδεικνύουν ότι στο διάλυμα πραγματοποιείται όπως αναμένεται (έχει μελετηθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο) η αντίδραση σύμπλεξης του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Οι χαρακτηριστικές ταινίες των πρωτονίων ( $H_2/H_6/H_5$ ) του 3,4DHBA εμφανίζονται (πίνακας 4.7) ελαφρώς μετατοπισμένες λόγω της σύμπλεξης στα 7.430/7.404/6.818 ppm. Δίπλα σε αυτές τις ταινίες υπάρχουν οι αντίστοιχες ταινίες στα 7.173/7.168/6.596 ppm, που οφείλονται στη παρουσία ασύμπλεκτου υποκαταστάτη και που η ελάττωση της έντασης τους με το χρόνο αποδεικνύει την πρόοδο της αντίδρασης. Η ταινία στα 5.540 ppm είναι η ταινία της υγρασίας του διαλύτη ( $H_2O$ ), η οποία φαίνεται να παραμένει σταθερή μέχρι την προσθήκη του  $CH_3CN$ .

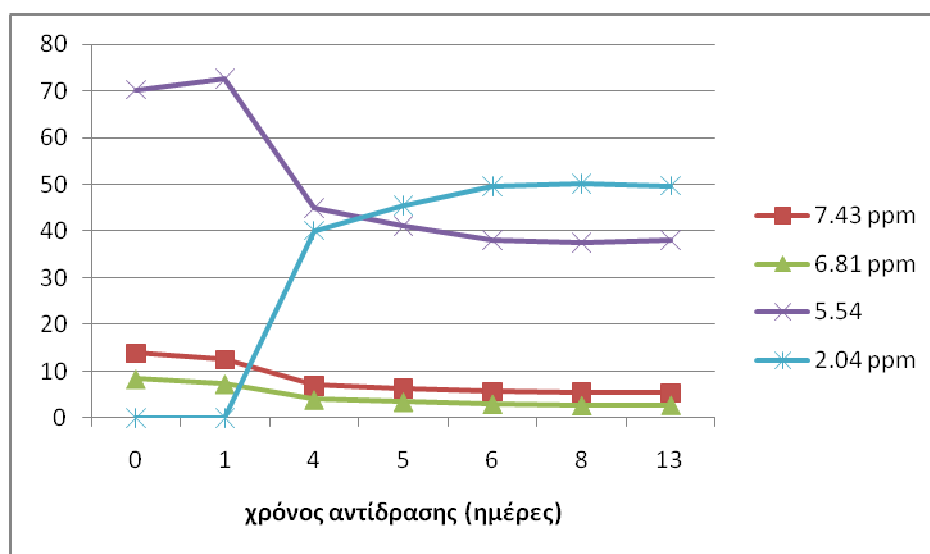
Μετά την προσθήκη του  $CH_3CN$ , οι ταινίες του 3,4DHBA δεν μεταβάλλονται σημαντικά αλλά αντιθέτως παρουσιάζουν σταθερότητα ακόμα και 54 μέρες μετά το αρχικό φάσμα. Αυτό το γεγονός αποτελεί ένδειξη του

σχηματισμού ενός συμπλόκου, στο οποίο η παρουσία του υποκαταστάτη αυτού είναι σταθερή. Από την άλλη πλευρά, εμφανίζεται η αναμενόμενη ταινία του  $\text{CH}_3\text{CN}$  στα 2.036 ppm και άλλη μία χαμηλής έντασης δίπλα στην προηγούμενη στα 2.412 ppm. Οι G. R. Lee και J. A. Crayston αναφέρουν<sup>167</sup> στην αντίστοιχη μελέτη τους για το μίγμα  $\text{NbCl}_5/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ότι το σύμπλοκο  $\text{NbOH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  που σχηματίζεται δίνει μία ταινία στα 2.35 ppm, ενώ αλλού αναφέρεται<sup>176</sup> ότι το διμερές σύμπλοκο του Αργύρου με το  $\text{CH}_3\text{CN}$  δίνει ταινία στα 2.75 ppm και το αντίστοιχο του Παλλαδίου<sup>177</sup> στα 2.78 ppm. Από τη μελέτη των ολοκληρωμάτων των ταινιών (σχήμα 4.13) καθίσταται σαφές ότι η καταλυτική διαδικασία ξεκινά με την προσθήκη του  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ημέρα 1 στο σχήμα 4.13), όπου στο αμέσως επόμενο φάσμα οι ταινίες του υποκαταστάτη μειώνονται σε ένταση, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει σαφής αλληλεπίδραση μεταξύ  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ . Η σταδιακά μικρή μείωση των ταινιών του συμπλεγμένου υποκαταστάτη πιθανόν οφείλεται στην αντικατάσταση του από μόρια του  $\text{CH}_3\text{CN}$  στη σφαίρα σύμπλεξης. Συνεπώς σχηματίζεται το χλωροπαράγωγο του Τανταλίου με υποκαταστάτες το 3,4DHBA το  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{MeO}$ -ομάδες (δεν δίνουν ταινίες σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ ), πάνω στο οποίο γίνεται η υδρόλυση του τελευταίου προς  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , όπως αναφέρεται<sup>2</sup> και στην αντίστοιχη διαδικασία για το Νιόβιο.

Οι διαδικασίες αυτές, σύμφωνα και με την παρατήρηση των ολοκληρωμάτων, φαίνεται να πραγματοποιούνται κυρίως τις 4 πρώτες μέρες μετά την προσθήκη του  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Μετά το πέρας αυτών οι εντάσεις των βασικών ταινιών της αντίδρασης δε μεταβάλλονται δραστικά. Επομένως κατά τον σχηματισμό του συμπλόκου-παραγώγου του Τανταλίου που αναφέρθηκε αρχίζει και η καταλυτική του δράση του, καθώς εμφανίζονται στο διάλυμα η ταινία στα 3.601 ppm, που αποδίδεται<sup>167</sup> σε  $\text{CH}_3\text{COOMe}$ , ενώ παράλληλα μειώνεται η ένταση της ταινίας του  $\text{H}_2\text{O}$ . Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την υπόθεση ότι η υδρόλυση πραγματοποιείται 'καταλυτικά' από το σύμπλοκο του Τανταλίου, καθώς επίσης ενισχύει τη θεωρία ενός αντίστοιχου μηχανισμού με αυτόν που προτείνεται<sup>167</sup> για το Νιόβιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με τη διαδικασία του μίγματος  $\text{Nb}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{CH}_3\text{CN}$ , όπου προτείνεται ως παραπροϊόν ο σχηματισμός μικρής ποσότητας  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , στη δράση του Τανταλίου δεν υπάρχουν ταινίες που να δικαιολογούν το σχηματισμό του. Πιθανότατα η μικρή ποσότητα υγρασίας να μην επαρκεί για την παράπλευρη υδρόλυση και το σχηματισμό αυτού του προϊόντος.

**Πίνακας 4.7** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

| $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}$ | 3,4DHBA ( $\text{H}_2/\text{H}_6/\text{H}_5$ ) | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{bound}}$ | $\text{CH}_3\text{COOMe}$ | Άλλες ταινίες |
|--------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------|
| Άμεση λήψη                     | 7.430/7.404/6.818                              | 5.540                | -                      | -                                     | -                         | -             |
| 1 μέρα μετά                    | 7.417/7.393/6.819                              | 5.537                | -                      | -                                     | -                         | -             |
| 4 μέρες μετά                   | 7.414/7.385/6.819                              | 5.542                | -                      | -                                     | -                         | -             |
| + $\text{CH}_3\text{CN}$       | 7.419/7.391/6.825                              | 5.506                | 2.036                  | 2.412                                 | -                         | 1.276         |
| 3 μέρες μετά                   | 7.421/7.396/6.827                              | 5.494                | 2.037                  | 2.412                                 | 3.573                     | 1.271         |
| 8 μέρες μετά                   | 7.422/7.395/6.828                              | 5.489                | 2.038                  | 2.414                                 | 3.605                     | 1.272         |
| 54 μέρες μετά                  | 7.421/7.396/6.825                              | 5.480                | 2.038                  | 2.413                                 | 3.601                     | 1.272         |

**Σχήμα 4.13** Διάγραμμα ολοκληρωμάτων των κυριότερων ταινιών του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

Παράλληλα, η καταλυτική διαδικασία φαίνεται να διαρκεί περισσότερο χρόνο σε σχέση με ό,τι αναφέρεται για την αντίστοιχη διαδικασία με το Νιόβιο<sup>2</sup>, όπου η αντίδραση ολοκληρώνεται σε ένα κύκλο 3 ημερών. Μία εξήγηση για αυτό δίνουν ο R.-S. Luo και η ομάδα<sup>176</sup> του, σύμφωνα με τους οποίους η παρουσία ενός ογκώδους υποκαταστάτη στο ενδιάμεσο σύμπλοκο που σχηματίζεται δυσκολεύει την εισχώρηση μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  στο συμπλεγμένο  $\text{CH}_3\text{CN}$ , γεγονός που καθυστερεί την ολοκλήρωση της αντίδρασης μέχρι και μερικούς μήνες μετά την έναρξη της. Η τελευταία παρατήρηση είναι συμβατή και στη παρούσα διαδικασία, όπου η ύπαρξη στη σφαίρα σύμπλεξης του 3,4DHBA φαίνεται να παίζει το ρόλο του ογκώδους υποκαταστάτη στο ενδιάμεσο προϊόν που μπλοκάρει την ταχεία ολοκλήρωση της καταλυτικής δράσης.

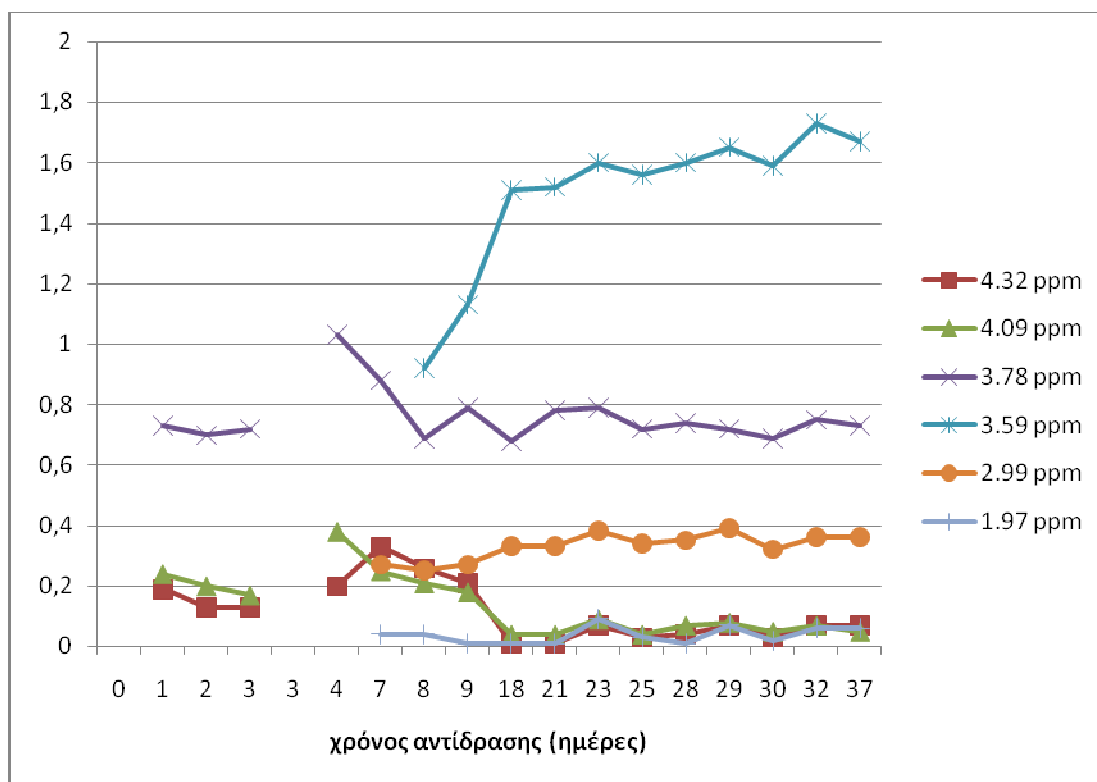
**(MeOD):** Η μελέτη της αντίδρασης του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}$  παρουσία  $\text{CH}_3\text{CN}$ , με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$  επεκτάθηκε και σε διαλύματα της MeOD. Η χρήση αυτού του διαλύτη, όπως προαναφέρθηκε, έχει γίνει για να διευκρινιστεί ο ρόλος των μεθόξο-ομάδων στην καταλυτική διαδικασία, καθώς οι χαρακτηριστικές αυτές ομάδες δε δίνουν ταινίες σε  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των φασμάτων παρατίθενται στον πίνακα 4.8. Τα φάσματα του αρχικού μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}$  σε MeOD αποδεικνύουν και εδώ την αναμενόμενη αντίδραση σύμπλεξης του υποκαταστάτη (3,4DHBA) στο μέταλλο, με τις χαρακτηριστικές ταινίες των πρωτονίων ( $\text{H}_2/\text{H}_6/\text{H}_5$ ) του 3,4DHBA να εμφανίζονται (πίνακας 4.8) μία μέρα μετά την αρχική ανάμιξη μετατοπισμένες λόγω της σύμπλεξης στα 7.372/7.344/6.783 ppm. Δίπλα σε αυτές τις ταινίες υπάρχουν οι αντίστοιχες ταινίες που οφείλονται στη παρουσία ασύμπλεκτου υποκαταστάτη και που η σχετική ελάττωση της έντασης τους με το χρόνο αποδεικνύει την πρόοδο της αντίδρασης. Η ταινία του  $-\text{OH}$  του διαλύτη εμφανίζεται αρχικά στα 5.961 ppm και στην πορεία της καταλυτικής δράσης η τιμή της συνεχώς μετατοπίζεται προς υψηλότερα πεδία (upfield) και φτάνει μέχρι την τιμή 4.811 ppm, μετά από 3 περίπου μήνες μετά την αρχική ανάμιξη.

Από την άλλη πλευρά, είναι φανερό ότι από τη πρώτη στιγμή της ανάμιξης σχηματίζονται οι αναμενόμενες ταινίες τόσο γεφυρωμένων (4.136, 4.164 και 4.076 ppm), όσο και τερματικών μεθόξο-ομάδων (3.904 ppm). Οι ταινίες αυτές φαίνεται να έχουν μικρές μετατοπίσεις κατά την πορεία της αντίδρασης, πιθανόν λόγω των διαφορετικών μορφών που παίρνει το ενδιάμεσο σύμπλοκο στα επιμέρους στάδια του μηχανισμού. Από την παρατήρηση του διαγράμματος των ολοκληρωμάτων (σχήμα 4.14) φαίνεται ότι μετά από το σχηματισμό του συμπλόκου (3 μέρες από την έναρξη της αντίδρασης) οι ταινίες των μεθόξο-ομάδων 4.32, 4.09 και 3.78 ppm εμφανίζουν αρχικά (για περίοδο 3 ημερών) απότομη και στη συνέχεια σταδιακή μείωση στην ένταση τους. Παράλληλα, η ταινία στα 3.59 ppm, που έχει αποδοθεί<sup>2</sup> σε  $\text{CH}_3\text{COOMe}$  ακολουθεί ακριβώς αντίθετη πορεία, με ξεκάθαρη αυξητική τάση και μάλιστα πολλαπλάσια των προηγούμενων. Αυτές οι παρατηρήσεις δικαιολογούν τον μηχανισμό που έχει προταθεί βιβλιογραφικά<sup>167</sup>, όπου σε ένα ενδιάμεσο στάδιο η MeOH προστίθεται στο σύμπλοκο που έχει συμπλεγμένο ένα μόριο ακεταμιδίου και σχηματίζει τον

αντίστοιχο εστέρα ( $\text{CH}_3\text{COOMe}$ ) και το τελικό ενδιάμεσο σύμπλοκο ( $[\text{TaCl}_4(\text{OMe})(\text{NH}_3)]$ ). Η αντίδραση αυτού με το  $\text{HCl}$ , που προέρχεται από την υδρόλυση του  $\text{TaCl}_5$  θα προκύψει το τελικό προϊόν (δηλαδή  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Οι ταινίες στα 1.990 και 2.412 ppm αποδίδονται σε  $\text{CH}_3\text{CN}$  'ελεύθερο' και συμπλεγμένο<sup>167,176,177</sup>, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των ολοκληρωμάτων αυτών των δύο ταινιών αποτελεί επιπλέον στήριξη στον προτεινόμενο μηχανισμό, καθώς τις πρώτες μέρες της αντίδρασης παρατηρείται μείωση της ποσότητας του 'ελεύθερου'  $\text{CH}_3\text{CN}$  με ταυτόχρονη αύξηση του συμπλεγμένου. Έτσι εξηγείται η σύμπλεξη του και ο σχηματισμός του ενδιάμεσου συμπλόκου.



**Σχήμα 4.14** Διάγραμμα ολοκληρωμάτων των κυριότερων ταινιών του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{MeOD}$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο

**Πίνακας 4.8** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  του μίγματος  $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}/\text{CH}_3\text{CN}$  (σε  $\text{MeOD}$ )

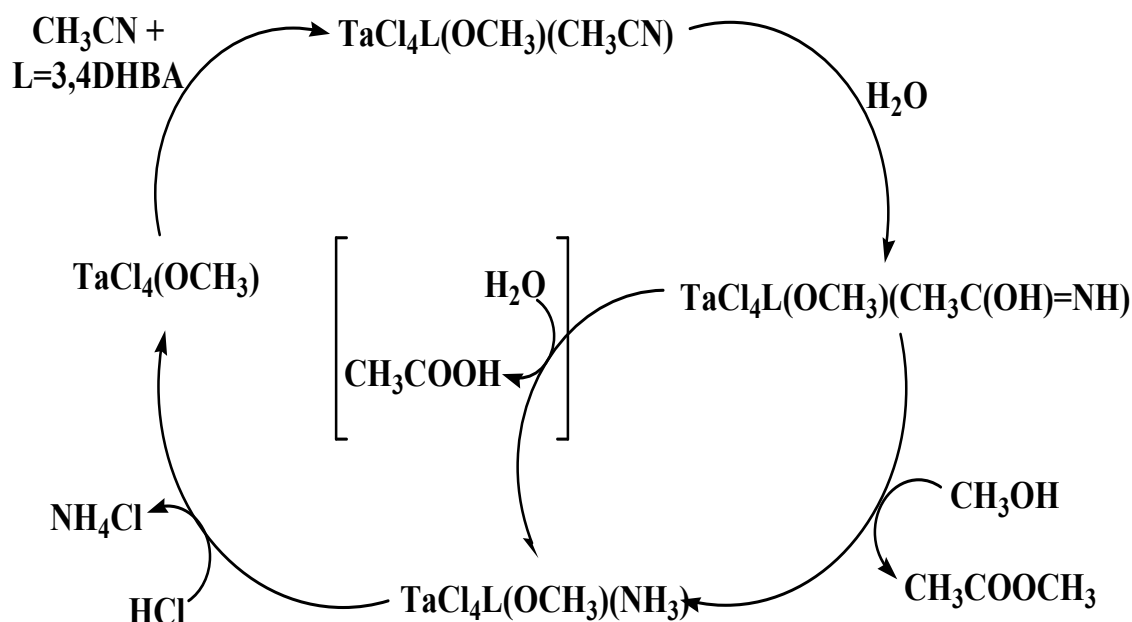
| $\text{TaCl}_5/3,4\text{DHBA}$ | $3,4\text{DHBA}$ ( $\text{H}_2/\text{H}_6/\text{H}_5$ ) | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MeOH}_{\text{br}}$ | $\text{MeOH}_{\text{ter}}$ | $\text{CH}_3\text{CN}$ | $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{bound}}$ | $\text{CH}_3\text{COOMe}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Άμεση λήψη                     | 7.390/6.789                                             | 5.961                | 4.316/4.164/4.076         | 3.778                      | -                      | -                                     | -                         |
| 1 μέρα μετά                    | 7.372/7.344/6.783                                       | 5.884                | 4.314/4.162/4.074         | 3.773                      | -                      | -                                     | -                         |
| 2 μέρες μετά                   | 7.371/7.339/6.782                                       | 8.872                | 4.313/4.162/4.074         | 3.771                      | -                      | -                                     | -                         |
| + $\text{CH}_3\text{CN}$       | 7.393/7.301/6.778                                       | 5.554                | 4.088                     | 3.782                      | 1.990                  | -                                     | -                         |
| 1 μέρα μετά                    | 7.3951/7.338/6.783                                      | 5.460                | 4.331/4.086               | 3.782                      | 1.991                  | 3.000                                 | -                         |
| 4 μέρες μετά                   | 7.395/6.816                                             | 5.172                | 4.333/4.180/4.089         | 3.784                      | 1.966                  | 2.982                                 | 3.590                     |
| 5 μέρες μετά                   | 7.396/7.368/6.818                                       | 5.099                | 4.335/4.180/4.091         | 3.786                      | 1.969                  | 2.984                                 | 3.598                     |
| 18 μέρες μετά                  | 7.399/7.370/6.821                                       | 4.867                | 4.338/4.183/4.094         | 3.789                      | 1.973                  | 2.986                                 | 3.596                     |
| 23 μέρες μετά                  | 7.399/7.374/6.819                                       | 4.859                | 4.389/4.184/4.094         | 3.790                      | 1.972                  | 2.986                                 | 3.592                     |
| 28 μέρες μετά                  | 7.399/6.817                                             | 4.860                | 4.343/4.195/4.097         | 3.790                      | 1.975                  | 2.987                                 | 3.596                     |
| 29 μέρες μετά                  | 7.398/7.366/6.815                                       | 4.829                | 4.337/4.207/4.093         | 3.789                      | 1.984                  | 2.984                                 | 3.595                     |
| 37 μέρες μετά                  | 7.400/7.375/6.819                                       | 4.820                | 4.339/4.185/4.096         | 3.790                      | 1.971                  | 2.985                                 | 3.597                     |
| 70 μέρες μετά                  | 7.400/7.375/6.819                                       | 4.823                | 4.340/4.096               | 3.791                      | 1.972                  | 2.986                                 | 3.597                     |
| 91 μέρες μετά                  | 7.400/7.374/6.819                                       | 4.811                | 4.338/4.094               | 3.789                      | 1.970                  | 2.985                                 | 3.596                     |

**( $\text{D}_2\text{O}$ ):** Η αντίδραση υδρόλυσης του  $\text{CH}_3\text{CN}$ , παρουσία  $\text{Ta(V)}$ , έχει μελετηθεί και απουσία του υποκαταστάτη  $3,4\text{DHBA}$  και με προσθήκη περίσσειας ποσότητας  $\text{H}_2\text{O}$ . Συγκεκριμένα, το  $\text{TaCl}_5$  διαλύθηκε σε  $\text{CD}_3\text{OD}$  και προστέθηκαν δύο σταγόνες  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Μετά από μία μέρα λαμβάνεται το φάσμα του διαλύματος, προστίθενται 0.85 ml  $\text{D}_2\text{O}$  (αναλογία 1/5 ως προς το μεταλλικό κατιόν) και λαμβάνονται και πάλι φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  σε συνάρτηση με το χρόνο (σχήμα 4.12).

Η παρατήρηση των φασμάτων έδειξε ότι η αντίδραση παρασκευής του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  δεν πραγματοποιήθηκε. Οι ταινίες που εμφανίζονται σε αυτά είναι μόνο οι δύο αναμενόμενες του  $\text{CH}_3\text{CN}$  (στα 2.028 ppm) και του  $\text{H}_2\text{O}$  (στα 5.126 ppm). Τα φάσματα παραμένουν αμετάβλητα με την πάροδο του χρόνου και η μοναδική παρατήρηση είναι η αναμενόμενη αύξηση της ταινίας στα 5.126 ppm μετά την προσθήκη του  $\text{D}_2\text{O}$ . Η εξήγηση που έχει προταθεί για αυτή τη συμπεριφορά του μίγματος είναι ότι η περίσσεια ποσότητα του  $\text{H}_2\text{O}$  στο διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων του τύπου  $\text{TaOCl}_3$  και  $\text{Ta(OH)Cl}_4$ , οι οποίες είναι καταλυτικά αδρανείς για το σύστημα που μελετάται. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία<sup>167</sup>, όπου στην αντίστοιχη διαδικασία για το Νιόβιο προτείνουν ότι ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών πραγματοποιείται μέσα σε λίγα λεπτά, αποκλείοντας τη

σύμπλεξη του  $\text{CH}_3\text{CN}$  κι έτσι την περαιτέρω καταλυτική πορεία. Μάλιστα στη μελέτη αυτή προτείνεται ότι η προσθήκη μέχρι διπλάσια το πολύ ποσότητα  $\text{H}_2\text{O}$  (ως προς το  $\text{TaCl}_5$ ) είναι αναγκαία και ικανή για να πραγματοποιηθεί ο καταλυτικός κύκλος της υδρόλυσης, χωρίς ταυτόχρονα η ποσότητα αυτή να καθίσταται ανασταλτικός παράγοντας για την όλη διαδικασία.

Συγκεντρώνοντας όλα τα παραπάνω συμπεράσματα και παρατηρήσεις μπορεί να προταθεί ένας μηχανισμός (σχήμα 4.15) για καταλυτική υδρόλυση του  $\text{CH}_3\text{CN}$  από σύμπλοκο του  $\text{Ta(V)}$  με το 3,4DHBA, σε  $\text{MeOH}$ , παρουσία υγρασίας. Σύμφωνα με αυτόν αρχικά σχηματίζεται το σύμπλοκο  $\text{TaCl}_4(\text{OCH}_3)$  και με τη προσθήκη  $\text{CH}_3\text{CN}$ , το σύμπλοκο  $\text{TaCl}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})$ . Ακολουθεί η υδρόλυση του συμπλεγμένου ακετονιτριλίου προς το αντίστοιχο συμπλεγμένο ακεταμίδιο. Έπειτα η αντίδραση του τελευταίου με τη  $\text{MeOH}$  που υπάρχει στο διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό του παραπροϊόντος οξικού μεθυλεστέρα ( $\text{CH}_3\text{COOMe}$ ) και του συμπλόκου  $\text{TaCl}_4(\text{OCH}_3)(\text{NH}_3)$ . Στο τελικό στάδιο, το σχηματισθέν σύμπλοκο αντιδρά με τα πρωτόνια ( $\text{H}^+$ ) που υπάρχουν στο διάλυμα από την αρχική υδρόλυση κατά τη διάλυση του  $\text{TaCl}_5$  και σχηματίζουν τους κρυστάλλους του  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Σχήμα 4.15** Προτεινόμενος μηχανισμός για την καταλυτική (από το  $\text{Ta(V)}$ ) υδρόλυση του  $\text{CH}_3\text{CN}$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Περόξο Σύμπλοκα του Τανταλίου

### 5.3 Πειραματικό Μέρος

#### 5.3.1 Παρασκευή περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου

##### 5.1.1 Α) Παρασκευή του στερεού 5 $\{(gu)_3[Ta(O_2)_4]\}$

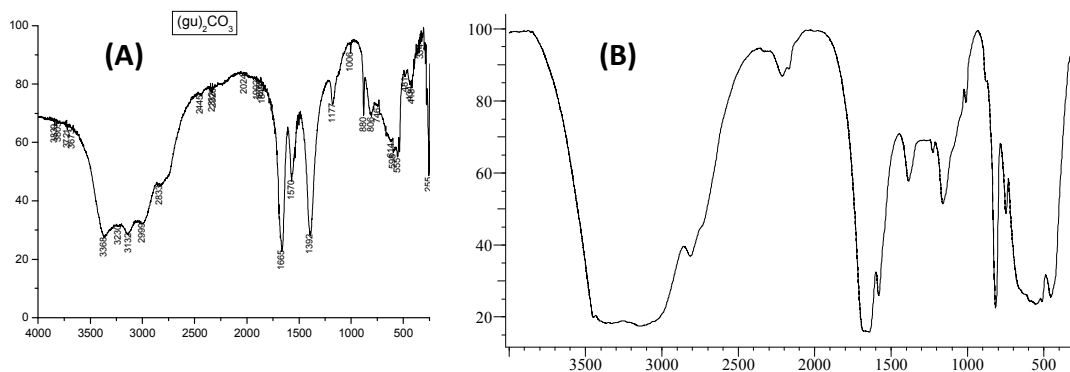
Διαλύονται 6.0304 g  $TaCl_5$  (0.038 mol) σε διάλυμα, όπου 4.8 mL  $NH_3$  (25%, 12 M) έχουν αναμιχθεί με 60 mL  $H_2O$ . Το μίγμα αυτό αναδεύεται για 1 ώρα και το λευκό πυκτό εναιώρημα που σχηματίζεται διηθείται κι εκπλένεται με  $H_2O$ . Οι εκπλύσεις συνεχίζονται μέχρις ότου το διήθημα να είναι αρνητικό σε τεστ  $Cl^-$ . Το στερεό αναμιγνύεται με 60 mL  $H_2O$  και προστίθενται 28+5 mL  $H_2O_2$  (30 %). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση επί 20 h. Προστίθενται 4.5034g  $gu_2CO_3$  και το μίγμα αφήνεται πάλι υπό ανάδευση. Δύο μέρες μετά το διάλυμα διηθείται και στο διαυγές διήθημα προστίθενται 100 mL acetone, οπότε και καταβυθίζεται λευκό κρυσταλλικό στερεό (στερεό 5) ποσοτικά το οποίο διηθείται και τοποθετείται σε ξηραντήρα προς ξήρανση πάνω από  $CaCl_2$ .

Η παραπάνω διεργασία επαναλαμβάνεται με τη χρήση 2.6795 g (7.47 mmol)  $TaCl_5$  σε διάλυμα 2.2 mL  $NH_3$  (25% - 12 M)/ 27 mL  $H_2O$  (12 M), 23.5 mL  $H_2O_2$  (30 %) και 3.77 g  $gu_2CO_3$ . Στο λευκό κρυσταλλικό στερεό που καταβυθίζεται, λαμβάνονται φάσματα υπερύθρου και πραγματοποιούνται στοιχειακές αναλύσεις (Ta, C, H, N).

Εμπειρικός Τύπος:  $(gu)_3[Ta(O_2)_4] - C_3N_9H_{18}TaO_8$

Πειραματικά: Ta: 36.29 %, C: 7.81%, H: 4.04%, N: 25.69%

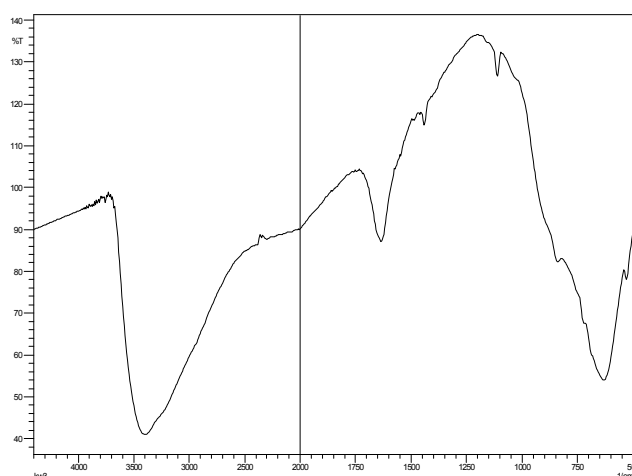
Θεωρητικά: Ta: 37.01 %, C: 7.42 %, H: 3.70 %, N: 25.96 %



**Σχήμα 5.1** Φάσματα IR: **(A)** της ανθρακικής γουανιδίνης, **(B)** του παρασκευασμένου σε αυτή την εργασία  $(gu)_3[Ta(O_2)_4]$  (στερεό 5)

### 5.1.1 B) Εναλλακτική παρασκευή του στερεού 5 (στερεό 5β)

Διαλύονται 2.6787 g (7.47 mmol)  $TaCl_5$  σε διάλυμα που περιέχει 2.2 mL  $NH_3$  (25% - 12 M), αραιωμένο με 27 mL  $H_2O$ . Το μίγμα (στο οποίο έχει καταβυθιστεί λευκό στερεό) αναδεύεται για 1 ώρα και διηθείται με ηθμό κι εκπλένεται με αρκετό θερμό απιονισμένο  $H_2O$ , μέχρι το διήθημα να είναι αρνητικό σε τεστ  $Cl^-$ . Στη συνέχεια το στερεό μεταφέρεται σε 15 mL  $H_2O$  και προστίθενται και 23.5 mL  $H_2O_2$  (30 %). Μετά από ανάδευση προστίθεται στο μίγμα ποσότητα  $(Ph)_4PCl$  και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Διηθείται και κρατείται προς ξήρανση πάνω από  $CaCl_2$ .



**Σχήμα 5.2** Φάσμα IR του στερεού 5β

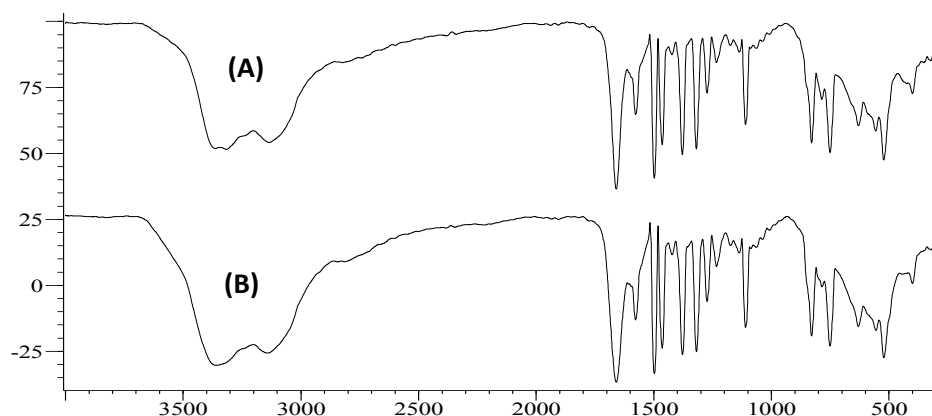
### 5.1.2 Α) Παρασκευή του στερεού 6 – ((gu)<sub>2</sub>[Ta<sub>2</sub>(hq)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>])

Διαλύονται 1.03 g (2.11 mmol) από το στερεό 5 σε 50 mL H<sub>2</sub>O. Το μίγμα αναδεύεται για 15 min και στη συνέχεια προστίθενται σταδιακά 0.3069 g (2.11 mmol) 8-υδροξυκινολίνη. Το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο αλλά είναι θολό. Θερμαίνεται ήπια για 10 min.

Μία μέρα μετά έχει καταβυθιστεί κίτρινο στερεό (στερεό 6), ενώ το υπερκείμενο είναι πορτοκαλί χρώματος. Διηθείται και το στερεό κρατείται σε ξηραντήρα πάνω από CaCl<sub>2</sub>. Το στερεό αυτό μελετάται με υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), φασματοσκοπίες NMR και ESR, καθώς και στοιχειακές αναλύσεις Ta, C, H, N.

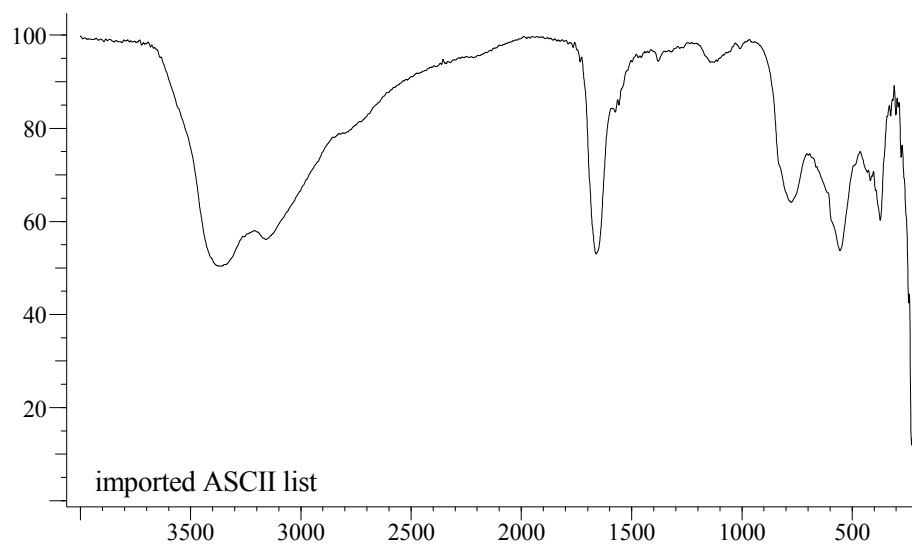
Στο διαυγές πορτοκαλί διήθημα προστίθενται 10 mL H<sub>2</sub>O και το μίγμα κρατείται. Μετά από 3 μέρες καταβυθίζεται πάλι κίτρινο στερεό (στερεό 6α), του οποίου το IR φάσμα είναι ακριβώς ίδιο με του στερεού 6.

**(gu)<sub>2</sub>[Ta<sub>2</sub>(hq)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]:** Θεωρητικά : Ta:30.26, C: 34.42%, N: 12.46%, H: 3.07%  
Πειραματικά: C: 34.41%, N: 13.39%, H: 2.76%



**Σχήμα 5.3.** Σύγκριση φασμάτων υπέρυθρου: **(A)** στερεό 6, **(B)** στερεό 6α

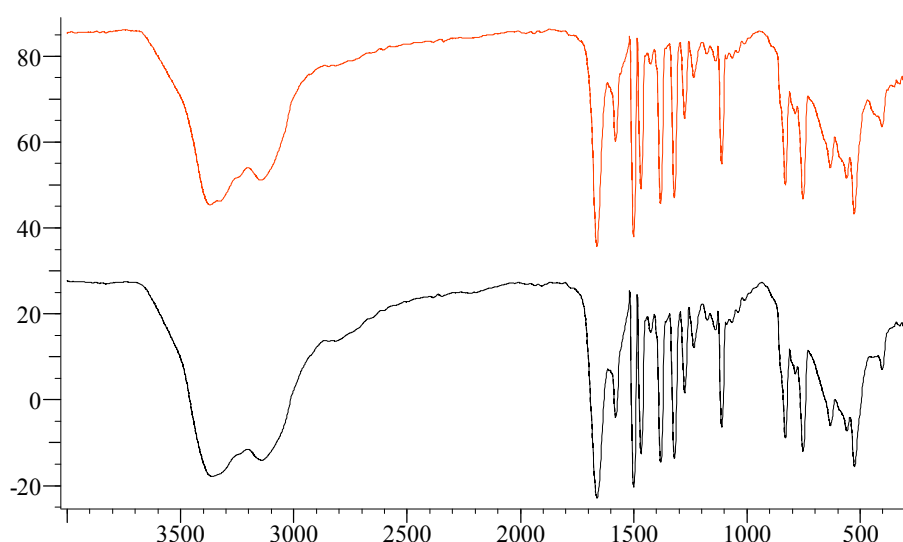
Από το πορτοκαλί διήθημα μετά από 2 μέρες καταβυθίζεται στερεό μπεζ χρώματος. Διηθείται και στο στερεό λαμβάνεται IR φάσμα (σχήμα 5.4), το οποίο δεν περιέχει 8-υδροξυκινολίνη.



**Σχήμα 5.4** Φάσμα IR στερεού υπολείμματος από την παρασκευή του στερεού 6

### 5.1.2 B) Εναλλακτική παρασκευή του στερεού 6 (στερεό 6β)

Διαλύονται 0.3114 g από το στερεό 5 σε 2.92 mL διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %). Στη συνέχεια διαλύονται υπό ανάδευση κι ήπια θέρμανση 0.0914 g 8-υδροξυκινολίνη σε 7.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  και το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο (υπάρχουν κι αδιάλυτοι κρύσταλλοι του υποκαταστάτη). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται (ρυθμίζεται το pH=7-8) και το μίγμα αναδεύεται για 15 min, όπου αρχίζει να καταβυθίζεται πορτοκαλί στερεό (με ταυτόχρονη διάλυση των κρυστάλλων) και τοποθετείται στο ψυγείο. Μια μέρα μετά έχει καταβυθιστεί πορτοκαλί στερεό, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με 4-5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Το στερεό (στερεό 6β) ξηραίνεται σε ξηραντήρα πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .



**Σχήμα 5.5** Σύγκριση φασμάτων υπερύθρου των στερεών 6 και 6β

## 5.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ. Μελέτη των περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου

### 5.4.1 Α) Μελέτη του στερεού 5

Η παρασκευή της περόξο κρυσταλλικής ενώσεως του Τανταλίου στηρίζεται στις μελέτες<sup>71,74,178,179,180,181</sup> των Michel Devillers και της ομάδας του, οι οποίοι έχουν καταφέρει με αυτή τη μέθοδο να κρυσταλλώσουν τα τετραπερόξο σύμπλοκα του Τανταλίου και του Νιοβίου με μια ποικιλία χηλικών (κατά κύριο λόγο) υποκαταστατών, καθώς επίσης και τα διπερόξο σύμπλοκα του Μολυβδαινίου<sup>158</sup>. Στη παρούσα εργασία η μέθοδος αυτή έχει τηρηθεί, με σκοπό την περαιτέρω αντίδραση με άλλους διδοντικούς υποκαταστάτες όπως η 8-υδροξυκινολίνη (8-hydroxyquinoline) και το κιναλδινικό οξύ (quinaldic acid).

Κατά την παρασκευή του τετραπερόξο συμπλόκου του Τανταλίου χρησιμοποιήθηκε ως αντισταθμιστικό ιόν καταβύθισης η ανθρακική γουανιδίνη ( $\text{gu}_2\text{CO}_3$ ). Το λευκό κρυσταλλικό στερεό που καταβυθίστηκε, χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), καθώς και με στοιχειακές αναλύσεις (Ta, C, H, N). Οι στοιχειακές αναλύσεις όπως φαίνεται συμφωνούν με τις αντίστοιχες αναφερόμενες πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας<sup>74</sup> και τις θεωρητικά αναμενόμενες.

**Πίνακας 5.1** Πειραματικές και βιβλιογραφικά<sup>74</sup> αναμενόμενες ταινίες ( $\text{cm}^{-1}$ ) υπερύθρου για το σύμπλοκο  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$

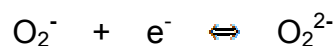
|                                    | $\nu(\text{O-O})$ | $\nu_{\text{s}}[\text{Ta}(\text{O}_2)]$ | $\nu_{\text{as}}[\text{Ta}(\text{O}_2)]$ |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| Βιβλιογραφία <sup>74,170,182</sup> | 817, 809          | 650                                     | 551                                      |
| Θεωρητικά (DFT) <sup>183</sup>     | 860-861           | -                                       | 502                                      |
| Πειραματικά                        | 812               | 658                                     | 552                                      |

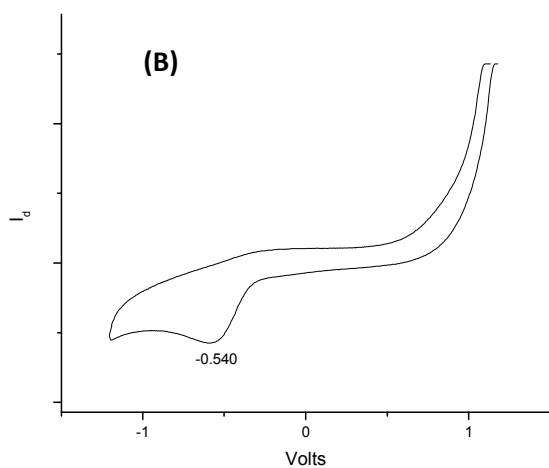
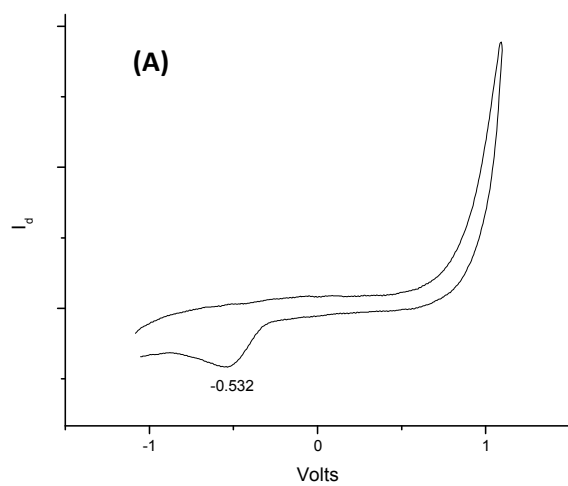
Στον πίνακα 5.1 καταγράφονται οι αναμενόμενες τιμές υπερύθρου για το σύμπλοκο  $(\text{gu})_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  (στερεό 5), καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά<sup>74,170,182,184</sup> δεδομένα, οι χαρακτηριστικές δονήσεις των τετραπερόξο ενώσεων του Τανταλίου για τις συμμετρικές και αντισυμμετρικές τάσεις μετάλλου-υποκαταστάτη ( $\nu_{\text{s}}[\text{Ta}(\text{O}_2)]$ ,  $\nu_{\text{as}}[\text{Ta}(\text{O}_2)]$ ) εμφανίζονται στη περιοχή  $670\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . Παράλληλα η τυπική δόνηση τάσης

της συμπλεγμένης περόξο-ομάδας ( $\nu_{(O-O)}$ ) αναμένεται μεταξύ 850-800  $\text{cm}^{-1}$ . Οι πειραματικές μας τιμές βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1, καθώς παρατηρούμε τις αντίστοιχες ταινίες στα 812, 552 και 658  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Η τελευταία από αυτές δεν είναι ευδιάκριτη στο φάσμα, καθώς όπως αναμένεται είναι μέτριας έντασης και καλύπτεται μερικώς από μια έντονη και ευρεία ταινία (660-500  $\text{cm}^{-1}$ ), ενώ μία ακόμα μέτριας έντασης στα 510  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται<sup>83</sup> σε τάση του δεσμού μέταλλο-περόξο ομάδα του συμπλόκου. Η ταινία στα 451  $\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί σε κάποιο τανταλικό σύμπλοκο με λιγότερες περόξο υποκατεστημένες ομάδες, που έχει σχηματισθεί σε μικρότερο ποσοστό. Η υπόλοιπη περιοχή του υπερύθρου φασματος κυριαρχείται από κάποιες έντονες ταινίες (1660, 1580, 1387, 1165 και 1010  $\text{cm}^{-1}$ ), που οφείλονται στο αντισταθμιστικό ιόν (ιόν της γουανιδίνης,  $\text{gu}^+$ ) (σχήμα 5.1(B)).

#### Κυκλική Βολταμετρία του στερεού 5 $\{(gu)_3[Ta(O_2)_4]\}$

Το τετραπερόξο-σύμπλοκο του Τανταλίου είναι υδατοδιαλυτό. Έτσι καταγράφηκαν τα CV του, σε διάφορους φέροντες ηλεκτρολύτες και ηλεκτρόδια. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται ένα μη αντιστρεπτό σήμα αναγωγής στα -0.545V (έως -0.510V). Η αναγωγή της περόξο-ομάδας δίνει  $\text{H}_2\text{O}$ , το οποίο θα συνδέεται πάνω στο Ταντάλιο, υδρολύοντας το. Η οξειδωση της περόξο-ομάδας θα έδινε  $\text{O}_2^- \cdot$  ή και  $\text{O}_2$ . Μια τέτοια πορεία μπορεί να θεωρηθεί ότι φαίνεται στο βολταμμογράφημα του σχήματος 5.6, όπου εμφανίζεται και ένα ρηχό ανοδικό σήμα στα -0.30 με -0.40V. Σε αυτή την περίπτωση το ημιαντιστρεπτό σήμα (-0.50/-0.40V) βρίσκεται κοντά στο βιβλιογραφικά<sup>185</sup> αναφερόμενο για την αντίδραση:





**Σχήμα 5.6** Κυκλική βολταμμετρία του  $(gu)_3[Ta(O_2)_4]$  (ηλεκτρόδιο  $Ag/AgCl$  και ηλεκτρόδιο εργασίας C (καλομέλανα), φέρων ηλεκτρολύτης  $Na_2SO_4$ ), σε  $H_2O$ : **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση

### 5.2.1

### B) Μελέτη του στερεού 5β

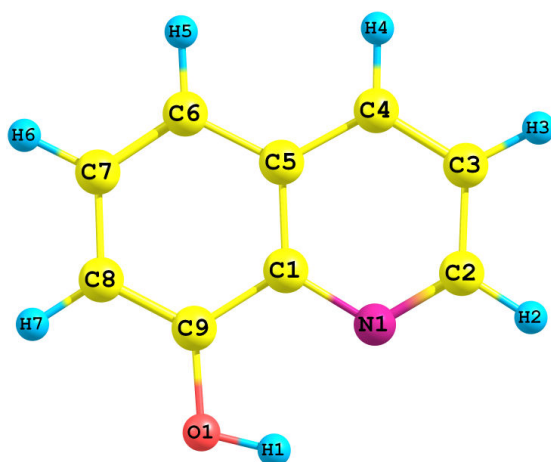
Η παρασκευή του τετραπερόξο-συμπλόκου του Τανταλίου επαναλαμβάνεται με σκοπό να επιτευχθεί κάποια παραλλαγή της καθιερωμένης παρασκευαστικής διαδικασίας των Michel Devillers και της ομάδας του<sup>71,74,178,179</sup>. Η συνταγή ακολουθείται πιστά με τη διαφορά ότι επιλέγεται ως αντισταθμιστικό ιόν το τετραφαινυλο-φωσφορικό ((Ph)<sub>4</sub>PCl). Η επιλογή έγινε βάσει του γεγονότος ότι το συγκεκριμένο ιόν καθώς είναι αρκετά ογκώδες ιόν θα μπορούσε εξίσου να καταβυθίσει σε κρυσταλλική μορφή το τετραπερόξο σύμπλοκο. Η προσπάθεια αυτή, όπως φαίνεται και από φάσμα υπέρυθρου του στερεού που καταβυθίστηκε (Σχήμα 5.2), δεν ευοδώθηκε. Οι χαρακτηριστικές ταινίες των δονήσεων της περόξο-ομάδας και των μέταλλο-περόξο τάσεων στις περιοχές 850-800 cm<sup>-1</sup> και 660-500 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα δεν υπάρχουν. Αντί αυτών, το φάσμα αποδεικνύει το σχηματισμό (τουλάχιστον σε μεγαλύτερο ποσοστό) κάποιου οξειδίου του Τανταλίου, καθώς εμφανίζει μια πολύ έντονη και ευρεία ταινία στη περιοχή 760-550 cm<sup>-1</sup>, χαρακτηριστική περιοχή των δονήσεων τάσης Ta-O και O-Ta-O, των οξειδίων του μετάλλου. Ο Y. Zhu και η ομάδα<sup>186</sup> του αποδίδουν τις παραπάνω δονήσεις, για τη σκόνη Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, στα 844, 704, 625 και 252 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα, ενώ ο N. Dharmaraj<sup>187</sup> παρασκευάζει λεπτές ίνες πεντοξειδίου του Τανταλίου, οι οποίες με θέρμανση δίνουν ένα πανομοιότυπο υπέρυθρο φάσμα (σε σχέση με το Σχήμα 3) με μια ευρεία ταινία στα 780-500 cm<sup>-1</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά επικυρώνονται και με περαιτέρω βιβλιογραφική<sup>188,189</sup> έρευνα σύμφωνα με την οποία η αντισυμμετρική και η συμμετρική δόνηση τάσης για το Ta-O-Ta αναμένονται στα 705 και 490 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

## 5.2.2 Μελέτη περόξο-συμπλόκων του Τανταλίου με την 8-hydroxyquinoline

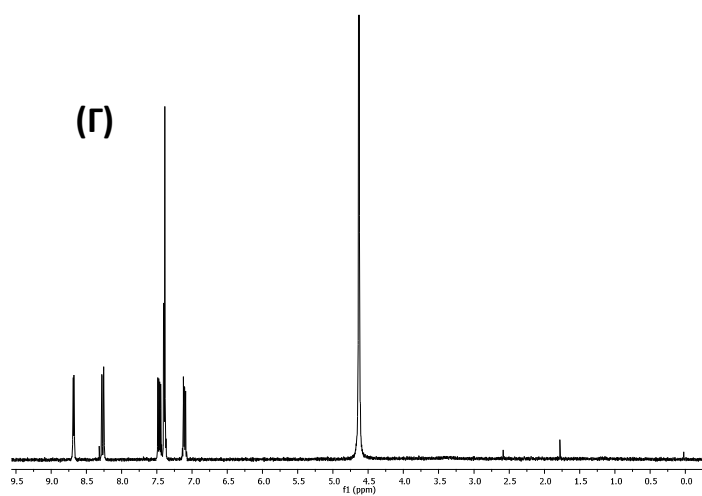
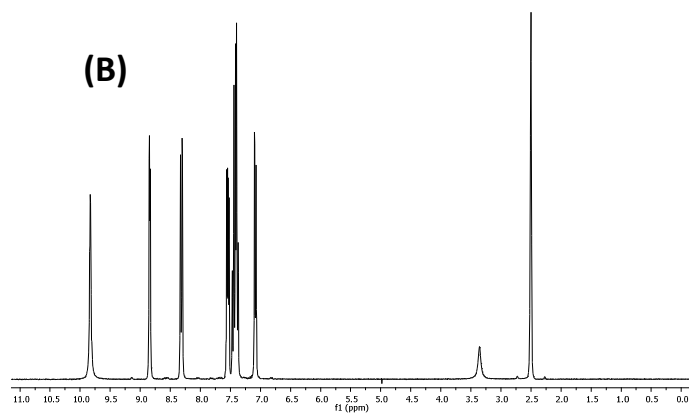
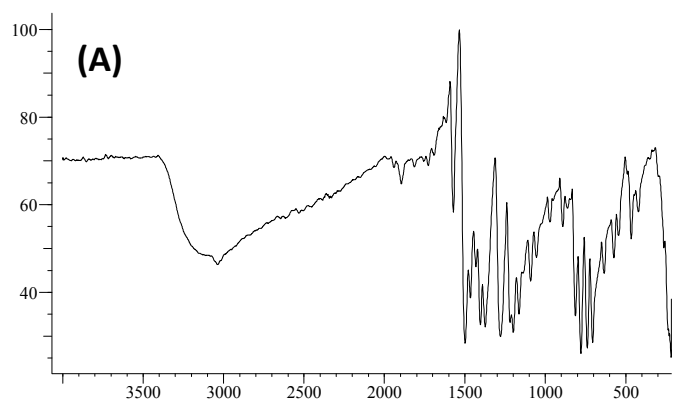
### 5.2.2 A) Μελέτη του υποκαταστάτη 8-hydroxyquinoline

Ο πίνακας 5.2 περιλαμβάνει τις ταινίες του υπέρυθρου φάσματος (IR) της υδροξυκινολίνης, το χαρακτηρισμό (σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>1185</sup>) των χαρακτηριστικότερων από αυτές, καθώς επίσης και τις DFT θεωρητικά υπολογισμένες (στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2DZ). Οι θεωρητικά υπολογισμένες τιμές είναι στη πλειοψηφία τους σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές, με εξαίρεση την δόνηση τάσης  $\nu_{(O-H)}$  και την τάση  $\nu_{(C-H)Ar}$  μεταξύ των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου. Όμως αυτές οι ταινίες στα πειράματά μας συμφωνούν με τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες.

Επίσης ο πίνακας 5.3 είναι κι αυτός συγκριτικός και συμπυκνώνει στις στήλες του τις ταινίες  $^1H-NMR$ , του εν λόγω υποκαταστάτη. Πρόκειται για τα φάσματα σε διαλύτες  $D_2O$  και  $DMSO-d_6$ , τις βιβλιογραφικά<sup>190</sup> χαρακτηρισμένες ταινίες (σε διαλύτη  $D_2O$ ) και τις αντίστοιχες DFT θεωρητικά υπολογισμένες (σύμφωνα με το επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2DZ). Οι τελευταίες εμφανίζουν μικρή απόκλιση από τις πειραματικές ταινίες (κυρίως οι  $H_6$  και  $H_7$ ), γεγονός που πρέπει να οφείλεται στην επίδραση του διαλύτη κάθε φορά (βρίσκονται όμως σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες). Παραταύτα, η καταγραφή τους γίνεται καθώς η απόκλιση είναι κατά βάση μικρή, ενώ στη πλειοψηφία τους είναι καθοριστικές για τον χαρακτηρισμό των πειραματικών ταινιών.



Σχήμα 5.7 Δομή της υδροξυκινολίνης (8-hydroxyquinoline)



**Σχήμα 5.8** Φάσματα της υδροξυκινολίνης: (A) υπέρυθρο φάσμα, (B) φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR σε DMSO- $d_6$ , (Γ) φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR σε  $\text{D}_2\text{O}$

**Πίνακας 5.2** Σύγκριση των πειραματικών, βιβλιογραφικά<sup>191</sup> αναμενόμενων και DFT θεωρητικά υπολογισμένων (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) ταινιών (cm<sup>-1</sup>) υπερύθρου για την υδροξυκινολίνη

|                             | $V_{(O-H)}$ | $V_{(C-H)ar}$ | $V_{(C=N)}$ | $V_{(C=C)}$ | $V_{(ring)}$ |      | $V_{(C-O)}$ |      | $V_{(C-H,O-H)}$ |
|-----------------------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|------|-------------|------|-----------------|
| Βιβλιογραφία <sup>191</sup> | 3213        | 3074          | 1577        | 1500        | -            | -    | 1284        | -    | -               |
| Θεωρητικά (DFT)             | 3533        | 3196          | 1614        | 1499        | 1474         | 1393 | 1286        | 1224 | 1211            |
| Πειραματικά                 | 3200        | 3041          | 1574        | 1500        | 1467         | 1375 | 1282        | 1222 | 1200            |

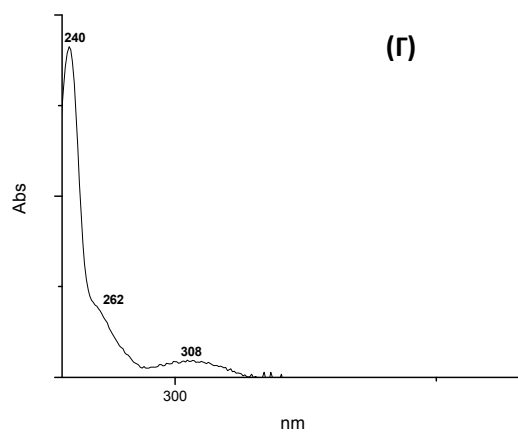
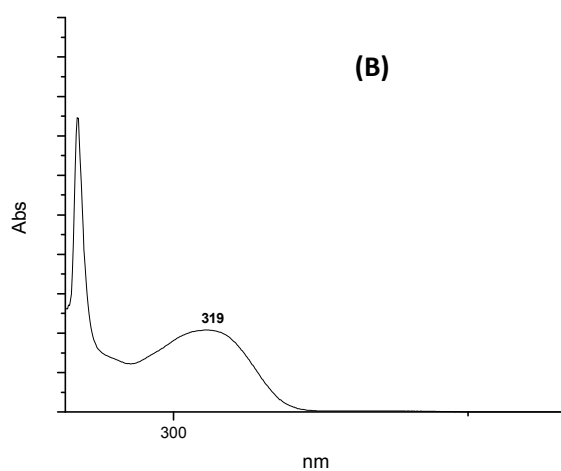
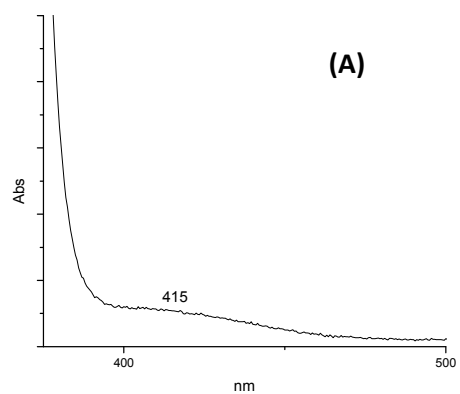
  

|                 | $V_{(C-H)}$ | $V_{(breathing)ar}$ | $V_{(breathing)ar}$ | $V_{(C-H)}$ | $V_{(ring)}$ | $V_{(ring)}$ | $V_{(C-H)}$ | $V_{(ring)}$ |
|-----------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
|                 |             |                     |                     | hetero-ring |              | stretch      | bending     | breathing    |
| Θεωρητικά (DFT) | 1174        | 1104                | 1072                | 982         | 897          | 821          | 792         | 711          |
| Πειραματικά     | 1165        | 1090                | 1060                | 973         | 895          | 817          | 781         | 710          |

**Πίνακας 5.3** Σύγκριση των πειραματικών, βιβλιογραφικά<sup>190</sup> αναμενόμενων και DFT θεωρητικά (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ) υπολογισμένων ταινιών (ppm) των φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR της υδροξυκινολίνης

|                                    | $H_1 (-OH)$ | $H_2$     | $H_3$     | $H_4$     | $H_5$    | $H_6$     | $H_7$    |
|------------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Βιβλιογραφία (D <sub>2</sub> O)    | -           | 8.72 (dd) | 7.50 (dd) | 8.29 (dd) | 7.43 (d) | 7.15 (dd) | 7.43 (d) |
| Θεωρητικά (DFT)                    | 8.79        | 9.09 (d)  | 7.76 (t)  | 8.27 (d)  | 7.54 (d) | 7.94 (t)  | 7.90 (d) |
| Πειραματικά (D <sub>2</sub> O)     | -           | 8.68 (dd) | 7.47 (dd) | 8.25 (d)  | 7.38     | 7.12 (dd) | 7.40 (d) |
| Πειραματικά (DMSO-d <sub>6</sub> ) | 9.79 (s)    | 8.85 (d)  | 7.55 (dd) | 8.30 (d)  | 7.40     | 7.10 (dd) | 7.44 (d) |

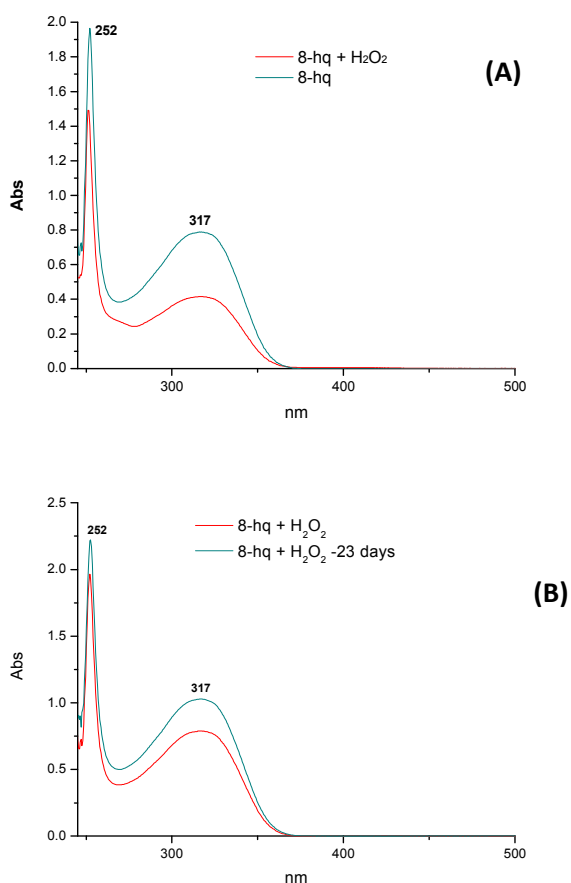
Το πειραματικό UV-Vis φάσμα της 8-υδροξυκινολίνης εμφανίζει ταινίες απορρόφησης στα 319 και 415 nm σε DMSO και στα 309 και 262 nm σε H<sub>2</sub>O. Οι απορροφήσεις αυτές είναι αντίστοιχες με τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία<sup>190,191</sup> (όπου σε DMF αναφέρονται οι ταινίες στα 294, 307 nm και 310 nm σε διαλύτη H<sub>2</sub>O<sup>192</sup>). Αυτές αποδίδονται σε π→π\*, ενώ οι ταινίες στα 372, 391 nm στην n→π\* μετάπτωση. Η μικρή μετατόπιση που φαίνεται να υπάρχει στις ταινίες οφείλεται στην επίδραση του διαλύτη.



**Σχήμα 5.9** Φάσματα UV-Vis της υδροξυκινολίνης σε: **(A)** DMSO (ορατή περιοχή,  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M), **(B)** DMSO (περιοχή UV,  $1.25 \cdot 10^{-4}$  M), **(Γ)** σε  $H_2O$  (0.01 M)

### 5.2.2 B) Επίδραση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην 8-hydroxyquinoline

Ηλεκτρονικά φάσματα έχουν ληφεί σε διαλύματα της υδροξυκινολίνης σε DMSO, στα οποία έχει προστεθεί και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του υποκαταστάτη σε αυτές τις συνθήκες και να συγκριθεί με την αντίστοιχη συμπεριφορά του στερεού 6 σε αυτό το διαλύτη. Στο σχήμα 5.10(A) παρουσιάζεται η σύγκριση των φασμάτων UV-Vis του υποκαταστάτη πριν και μετά τη προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, όπου φαίνεται ξεκάθαρα ότι το φάσμα δεν επηρεάζεται από την προσθήκη του οξειδωτικού. Τα ίδια συμπεράσματα μπορούν να αναχθούν και από την σύγκριση των ηλεκτρονικών φασμάτων με άμεση λήψη μετά τη παρασκευή του διαλύματος (του υποκαταστάτη), σε σχέση με το φάσμα που λαμβάνεται 23 μέρες μετά την ανάμιξη.



**Σχήμα 5.10** Σύγκριση φασμάτων UV-Vis της υδροξυκινολίνης σε DMSO: **(A)** φάσμα της υδροξυκινολίνης (κάτω,  $C_{\text{hq}}=6.7 \cdot 10^{-3}$  M) και αντίστοιχο φάσμα με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (αναλογία 1/2) (πάνω,  $C_{\text{hq}}=3.4 \cdot 10^{-4}$  M), **(B)** άμεση λήψη μετά τη παρασκευή (κάτω) και λήψη μετά από 23 μέρες (πάνω)

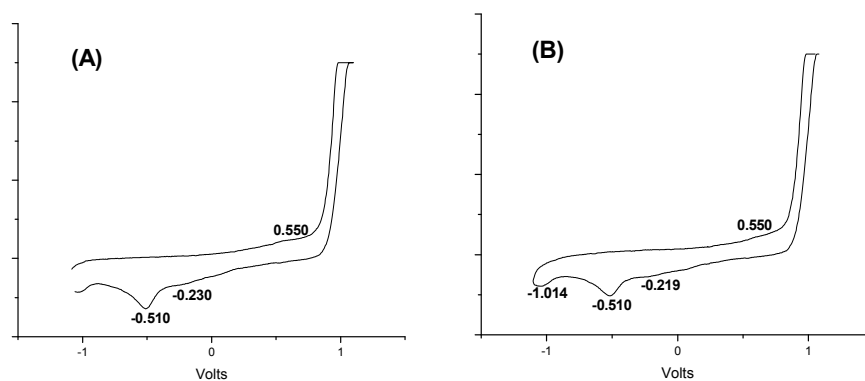
### 5.2.2 Γ) Κυκλική βολταμετρία (CV) της 8-hydroxyquinoline

Η περαιτέρω μελέτη του υποκαταστάτη περιλαμβάνει και τη κυκλική βολταμετρία. Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας έχουν ληφθεί φάσματα της υδροξυκινολίνης σε διαλύτη DMSO (σχήμα 5.11) (με ηλεκτρόδιο εργασίας Pt και ως φέροντα ηλεκτρολύτη την  $(\text{but})_4\text{NPF}_6$ ) και σε υδατικά διαλύματα (σχήμα 5.12) (με ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη C και ως ηλεκτρολύτη το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

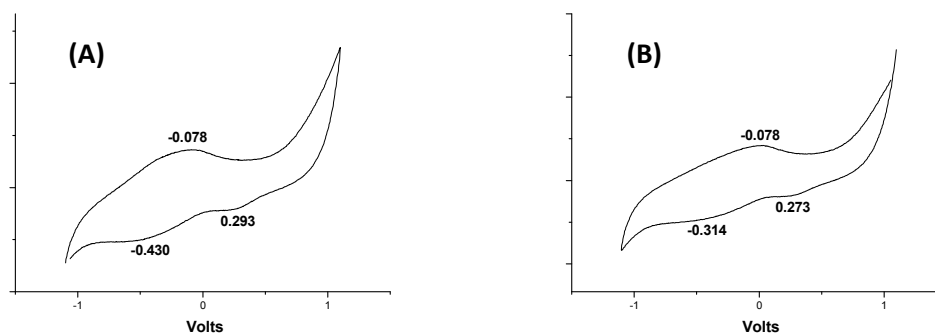
Τα σήματα που λαμβάνονται είναι διαφορετικά στους δύο διαλύτες, κάτι που είναι αναμενόμενο και από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, όπως θα συζητηθεί παρακάτω. Στο DMSO φαίνεται μια πολύ ρηχή, μη αντιστρεπτή οξειδωση (στην περιοχή έως τα 1V), ενώ είναι εμφανείς 2 τουλάχιστον αναγωγικές κορυφές στα -0.220 και -0.510V. Στο  $\text{H}_2\text{O}$  (και σε pH ελαφρώς όξινο) εμφανίζεται μια σαφής (περίπου ημιαντιστρεπτή) οξειδωση στα -0.078V, αντίστοιχη της αναγωγής στα -0.314 V και μια ακόμη μη αντιστρεπτή αναγωγή στα 0.273 V. Οι μηχανισμοί της οξειδωσης, που έχουν προταθεί<sup>192-196</sup> παρουσιάζονται στο σχήμα 5.13, ενώ τα δύο αναγωγικά κύματα που εμφανίζονται στα αντίστοιχα βολταμμογραφήματα αποδίδονται στην αναγωγή της υδροξυλομάδας της ένωσης αυτής και του είδους που οξειδώνεται στο ~1V, το οποίο μπορεί να είναι είτε η αναγωγή της πρωτονιομένης και στο άζωτο (N) υδροξυκινολίνης, είτε η αναγωγή ενός από τα είδη του μηχανισμού του σχήματος 5.13(Γ). Ο Baoxian Ye σε μια πολύ πρόσφατη εργασία<sup>195</sup> του έχει μελετήσει με κυκλική βολταμετρία τη συμπεριφορά κάποιων παραγώγων της υδροξυκινολίνης. Αξίζει να αναφερθεί ότι εκτός από τον διαλύτη που παίζει ρόλο στην οξειδοαναγωγική συμπεριφορά της ένωσης αυτής, η μεταβολή της τιμής του pH μπορεί να μετακινήσει τα αναμενόμενα σήματα ελεγχόμενα. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της τιμής του pH μετατοπίζει τα σήματα προς αρνητικότερες τιμές δυναμικών. Έτσι προτάθηκε<sup>195</sup> ότι για την υδροξυκινολίνη ένας συνδυασμός όξινων διαλυμάτων (pH= 3-4, ώστε να είναι πρωτονιομένη η υδροξυλομάδα  $-\text{OH}_2^+$ ) και παρουσία κατιονανταλλάκτη (Nafion) μπορεί να παρέχει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Πρόσφατα ο M. C. Stevic και η ομάδα του<sup>196</sup> επικύρωσαν τα παραπάνω αποτελέσματα και με θεωρητικούς υπολογισμούς των ενεργειών των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται κατά την οξειδωση της υδροξυκινολίνης.

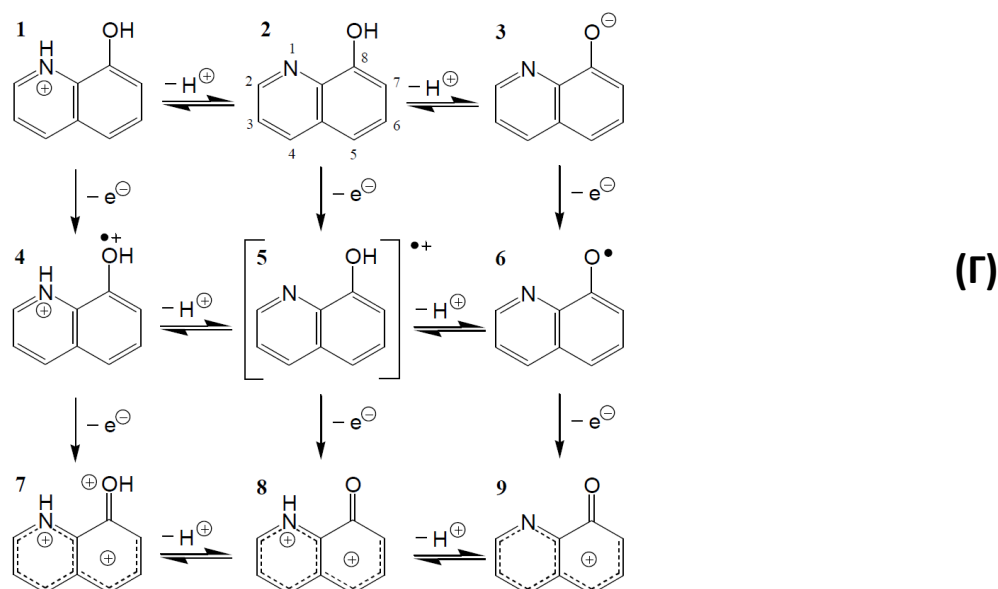
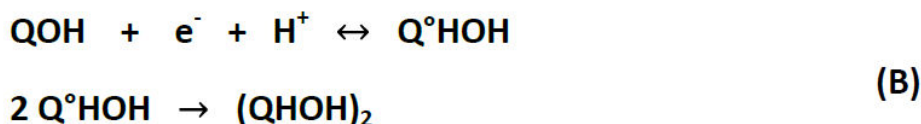
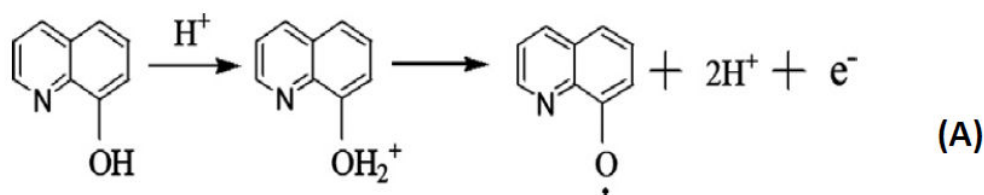
Παρόλα αυτά στην εργασία μας τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του υποκαταστάτη λήφθηκαν σε ελαφρώς όξινες τιμές του pH, καθώς ο σκοπός ήταν να μελετηθεί η ένωση αυτή στις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αντίδραση της με το  $\text{TaCl}_5$ .



**Σχήμα 5.11** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροϋκινολίνης σε DMSO (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, ηλεκτρολύτης  $\text{but}_4\text{NPF}_6$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση



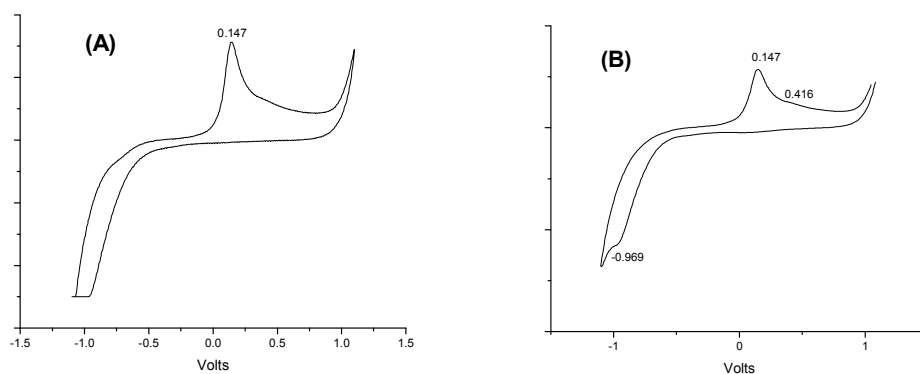
**Σχήμα 5.12** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροϋκινολίνης σε  $\text{H}_2\text{O}$  (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και C, ηλεκτρολύτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση



**Σχήμα 5.13 (Α)** Προτεινόμενος μηχανισμός<sup>193</sup> για την οξείδωση της υδροξυκινολίνης, **(Β)** Προτεινόμενη διαδικασία<sup>194</sup> κατά την αναγωγή της υδροξυκινολίνης (με ταυτόχρονο διμερισμό), **(Γ)** Οξεοβασική ισορροπία της υδροξυκινολίνης (1-3) και των παραγώγων της για διαδικασίες οξείδωσης ενός (4-6) και δύο (7-9) ηλεκτρονίων<sup>196</sup>

Τα βολταμογράφημα της υδροξυκινολίνης επαναλήφθηκαν σε διαλύτη  $\text{H}_2\text{O}$  (χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο εργασίας από Pt και ως ηλεκτρολύτη το  $(\text{but})_4\text{NPF}_6$ ), με προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Σε αυτά εμφανίζεται ένα κυρίως μη αντιστρεπτό οξειδωτικό σήμα στα 0.147V με έναν ώμο στα 0.416V. Επίσης εμφανίζεται ένα ξεκάθαρο μη αντιστρεπτό, αναγωγικό σήμα στα -0.969V. Το τελευταίο κύμα μπορεί να αποδοθεί σε αναγωγή του  $\text{O}_2$ . Από την άλλη η παρουσία του οξειδωτικού μέσου διευκολύνει την οξείδωση της υδροξυκινολίνης (μείωση του δυναμικού στα 0.416V σε σχέση τα 0.550V του

σήματος του σκέτου υποκαταστάτη), ενώ το μη αντιστρεπτό οξειδωτικό σήμα στα 0.147V έχει αποδοθεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>196</sup> σε οξειδωτικό διμερισμό του μορίου.



**Σχήμα 5.14** Κυκλικά βολταμμογραφήματα της υδροϋκινολίνης σε  $\text{H}_2\text{O}$  με προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (αναλογία 1/1) (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και C, ηλεκτρολύτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση

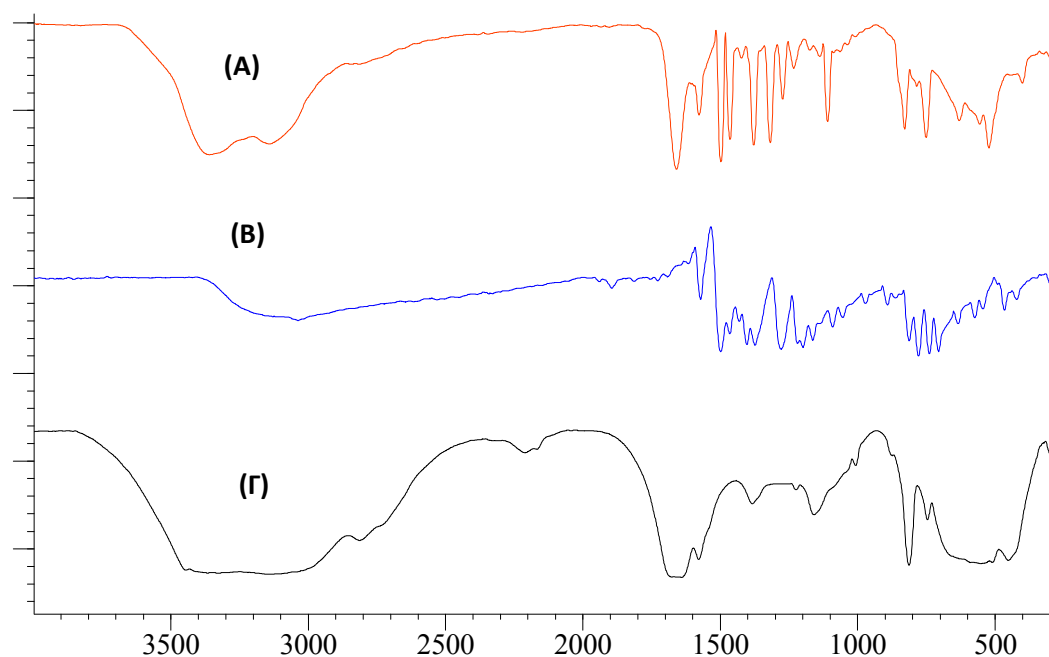
### 5.2.3 Μελέτη του στερεού 6

#### 5.2.3 A) Φάσματα υπερύθρου (IR)

Στο σχήμα 5.15 παρατίθεται η σύγκριση των φασμάτων υπερύθρου για το στερεό 6 και την υδροξυκινολίνη. Οι χαρακτηριστικές ταινίες (πίνακας 5.4) του υποκαταστάτη είναι εμφανώς μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες που εμφανίζονται στο φάσμα του απομονωμένου στερεού, γεγονός που επικυρώνει τη σύμπλεξη του με το Ταντάλιο. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται έντονη μετακίνηση της τάσης  $\nu_{(\text{O-H})}$  της υδροξυλομάδας στα  $3354 \text{ cm}^{-1}$ , σε συνδυασμό με αντίστοιχη έντονη μετακίνηση της out of plane bending  $\nu_{(\text{C-H, O-H})}$  στα  $1113 \text{ cm}^{-1}$  και της ταινίας στα  $1274 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{(\text{C-O})}$ ), αποδεικνύει τη σύμπλεξη από την υδροξυλομάδα, σε πλήρη συμφωνία και με αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας<sup>197</sup>. Η ταινία της γουανιδίνης, ( $\text{gu}^+$ ) βρίσκεται στα  $1661 \text{ cm}^{-1}$  που θα αποδοθεί στη παρουσία της ως αντισταθμιστικού ιόντος. Η ταινία στα  $1583 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται<sup>191,197</sup> στη δόνηση τάσης του διπλού δεσμού  $\nu_{(\text{C=N})}$  είναι κι αυτή μετατοπισμένη και οφείλεται στη σύμπλεξη του μετάλλου και από το άζωτο (N). Παράλληλα, στο φάσμα του στερεού, παρατηρείται η εξαφάνιση κάποιων ταινιών του υποκαταστάτη στα 1090, 1060, 973, 895 και  $817 \text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδονται σε δονήσεις στρέψης-παραμόρφωσης του δακτυλίου και επιμέρους κάμψης των δεσμών C-H του δακτυλίου, που εξηγείται αν ληφθεί υπόψη η ακαμψία του μορίου από τη σύμπλεξη του με το μέταλλο. Οι χαρακτηριστικές ταινίες των περόξο-ομάδων κάνουν την εμφάνισή τους σε χαμηλότερες συχνότητες και είναι ελαφρώς μετατοπισμένες. Συγκεκριμένα οι βιβλιογραφικά αναμενόμενες<sup>70,71,74,178,182,183</sup> ταινίες για τα περόξο-σύμπλοκα του Τανταλίου και του Νιοβίου εμφανίζονται στα 833, 636,  $528 \text{ cm}^{-1}$  για τις δονήσεις  $\nu_{(\text{O-O})}$ ,  $\nu_{\text{s}[\text{Ta}(\text{O}_2)]}$  και  $\nu_{\text{as}[\text{Ta}(\text{O}_2)]}$  αντίστοιχα. Αξίζει αναφοράς και η μέτριας έντασης ταινία στα  $404 \text{ cm}^{-1}$ , καθώς αποδίδεται<sup>191,198</sup> σε ασύμμετρη δόνηση μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου ( $\nu_{\text{as}(\text{M-O})}$ ) για σύμπλοκα της υδροξυκινολίνης, με τη συχνότητα όμως της αποδιδόμενης ταινίας να κυμαίνεται μεταξύ  $330\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η χαρακτηριστική διακύμανση οφείλεται στην επίδραση του μετάλλου στο δεσμό και έχει μερικώς μελετηθεί<sup>197</sup> από τον K. Nakamoto και την ομάδα του.

Η εναλλακτική δοκιμή παρασκευής του στερεού (στερεό 6β), καθώς και άλλες που δεν είναι άξιες αναφοράς, να παραλλαχθούν οι συνθήκες της

παρασκευής του στερεού 6 είχε ως σκοπό να παραληφθεί το σύμπλοκο σε κρυσταλλική μορφή. Οι προσπάθειες αυτές δεν απέδωσαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα και σε κάποιες περιπτώσεις καταβυθίστηκε το οξείδιο του Τανταλίου. Η παρασκευή του στερεού 6β, που αναφέρεται, όπως είναι εμφανές και από το υπέρυθρο φάσμα (σχήμα 5.6) οδηγεί εναλλακτικά στο σχηματισμό του στερεού 6.



**Σχήμα 5.15** Σύγκριση φασμάτων υπέρυθρου: **(Α)** στερεού 6, **(Β)** υδροϋκινολίνης, **(Γ)** συμπλόκου  $(gu)_3[Ta(O_2)_4]$  (στερεό 5)

**Πίνακας 5.4** Ταινίες IR ( $cm^{-1}$ ) για την υδροϋκινολίνη και το στερεό 6

|               | $V_{(O-H)}$ | $V_{(gu+)}$ | $V_{(C=N)}$ | $V_{(C=C)}$ | $V_{(ring)}$ | $V_{(C-O)}$ | $\delta_{(C-H,O-H)}$ | $\delta_{(C-H)}$ |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|----------------------|------------------|
| υδροϋκινολίνη | 3200        | -           | 1574        | 1500        | 1467         | 1375        | 1282                 | 1222             |
| Στερεό 6      | -           | 1661        | 1583        | 1500        | 1468         | 1382/1321   | 1274                 | 1235             |

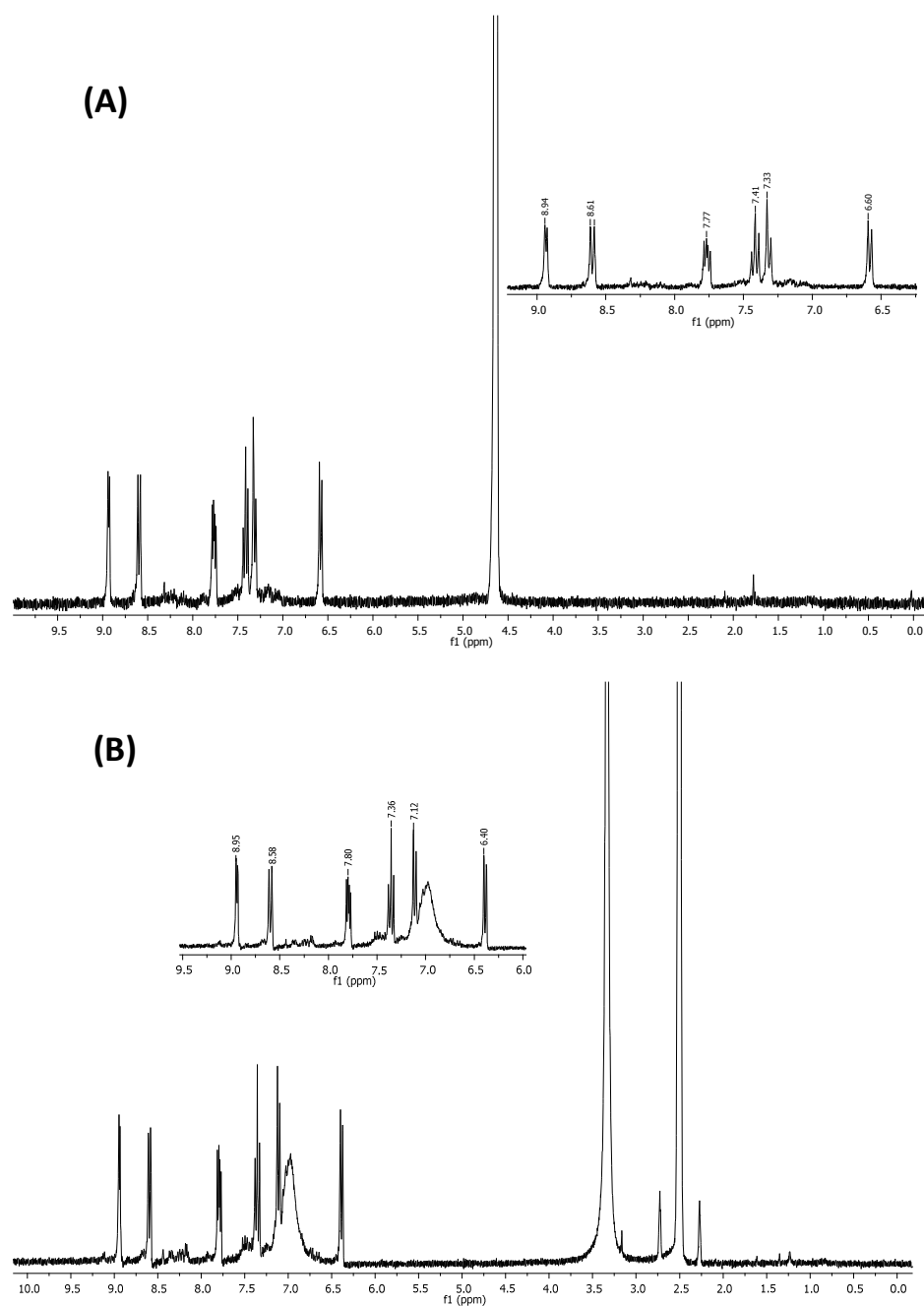
  

|               | (ring)<br>bretahing | (ring)<br>bretahing | (ring) | $V_{(O-O)}$ | (ring)<br>stretch | (C-H)<br>bending | $V_{S[Ta(O_2)]}$ | $V_{as[Ta(O_2)]}$ | $V_{as(M-O)}$ |
|---------------|---------------------|---------------------|--------|-------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------|
| υδροϋκινολίνη | 1090                | 1060                | 973    | 895         | -                 | 817              | 781              | -                 | -             |
| Στερεό 6      | -                   | -                   | -      | -           | 833               | -                | 754              | 636               | 528           |

### 5.2.3 B) Φάσματα NMR

Τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR επικυρώνουν το σχηματισμό του συμπλόκου και δίνουν ενισχυτικές πληροφορίες για τον προτεινόμενο τύπο. Ο πίνακας 6 είναι ενδεικτικός της σχετικής μετατόπισης των ταινιών (των φασμάτων του στερεού σε  $\text{D}_2\text{O}$  και  $\text{DMSO-d}_6$ ) σε σχέση με τις αντίστοιχες ταινίες του υποκαταστάτη, γεγονός που είναι χαρακτηριστικό της σύμπλεξης του υποκαταστάτη. Στο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού σε διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$  (σχήμα 5.16(A)) παρατηρούνται οι 6 αναμενόμενες ταινίες της υδροξυκινολίνης (στα 8.93, 7.77, 8.61, 6.60, 7.41 και 7.33 ppm των πρωτονίων  $\text{H}_2\text{-H}_7$ ), εμφανώς μετατοπισμένες σε υψηλότερες συχνότητες, σε αντιστοιχία με τα περόξο-κινολινικά σύμπλοκα της βιβλιογραφίας<sup>79</sup> με μεταλλικό κέντρο το Νιόβιο. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι οι μεγαλύτερες μετατοπίσεις εμφανίζονται στις ταινίες των πρωτονίων  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$  και  $\text{H}_7$ , δηλαδή σε αυτά που βρίσκονται στον δακτύλιο με την υδροξυλομάδα. Αυτό το γεγονός αποδεικνύει τη σύμπλεξη από την υδροξυλομάδα, καθώς έτσι εκχωρείται ηλεκτρονιακό νέφος προς το μέταλλο και χαλαρώνουν οι δεσμοί C-H του δακτυλίου.

Επίσης το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού σε  $\text{DMSO-d}_6$  (σχήμα 5.16(B)) δίνει 6 ταινίες της υδροξυκινολίνης (στα 8.95, 7.80, 8.58, 6.40, 7.36, και 7.12), που οφείλονται στα πρωτόνια  $\text{H}_2\text{-H}_7$  (βλέπε σχήμα 5.4). Πέρα από την χαρακτηριστική μετατόπιση των ταινιών του υποκαταστάτη, αποδεικνύεται και πάλι η σύμπλεξη από την υδροξυλομάδα (-OH), καθώς η ταινία αυτή αναμένεται στον ελεύθερο υποκαταστάτη στα 9.79 ppm, ενώ στο φάσμα του στερεού απουσιάζει εντελώς. Ακόμα στο φάσμα αυτό κάνει την εμφάνισή της μια ευρεία ταινία στα 7.06-6.94 ppm, η οποία δεν υπάρχει στο αντίστοιχο φάσμα του στερεού σε  $\text{D}_2\text{O}$  και μπορεί αποδωθεί με δύο διαφορετικές εξηγήσεις. Η μία πιθανότητα είναι η ύπαρξη μορίων συμπλεγμένου  $\text{H}_2\text{O}$  στο στερεό, που δεν θα έδινε ταινίες στο διαλύτη  $\text{D}_2\text{O}$  σε αντίθεση με το  $\text{DMSO-d}_6$ . Η άλλη εξήγηση, που εξετάζεται παρακάτω, και φαντάζει ως πιο επικρατής είναι η σύμπλεξη του διαλύτη ( $\text{DMSO}$ ) στην ένωση και αναμένεται<sup>199</sup> να δίνει μια τέτοιας μορφής ταινία με εύρος στα 6-7 ppm. Παράλληλα, υπάρχουν πρόσφατες αναφορές<sup>200,201</sup> για το σχηματισμό παραγώγων του Νιοβίου με τον εν λόγω διαλύτη ( $\text{DMSO}$ ), γεγονός που αποτελεί μια επιπλέον στήριξη προς το συγκεκριμένο επιχείρημα.



**Σχήμα 5.16** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού **6**: **(A)** σε  $\text{D}_2\text{O}$ , **(B)** σε  $\text{DMSO-d}_6$

Η διάλυση του στερεού **6** σε DMSO δίνει ένα διαυγές διάλυμα κίτρινου χρώματος (φάσμα 5.16(B)). Το διάλυμα αυτό μετά από 1 μέρα χρωματίζεται πράσινο και διατηρείται (στο χρώμα αυτό) για αρκετές μέρες μετά την αρχική του παρασκευή. Η διαδικασία αυτή έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ -NMR (σχήμα 5.17), για χρονικό διάστημα 15 μερών, μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση που πραγματοποιείται (σταθεροποίηση του φάσματος). Το φάσμα του στερεού, που λαμβάνεται άμεσα με τη παρασκευή του διαλύματος έχει

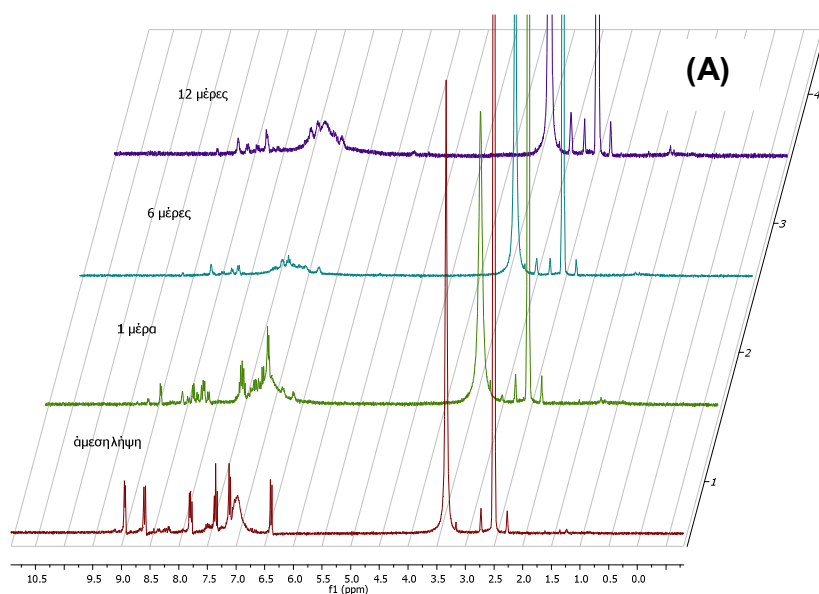
χαρακτηριστεί σε προηγούμενη παράγραφο. Το ενδιαφέρον προσεγγίζεται στα φάσματα που έχουν ληφθεί τις επόμενες μέρες και τα οποία αναδεικνύουν σημαντικές μεταβολές. Μία μέρα μετά την παρασκευή του διαλύματος του στερεού και από τον πίνακα 7 είναι εμφανής η μετατόπιση των ταινιών, που οφείλονται στην υδροξυκινολίνη. Οι χαρακτηριστικές ταινίες ( $H_2-H_7$ ) έχουν μια τάση μετατόπισης προς τις ταινίες του ελεύθερου υποκαταστάτη, ενώ ταυτόχρονα η ταινία στα 7.06 ppm που έχει αποδοθεί στη σύμπλεξη του διαλύτη αυξάνεται σε εύρος, σε πλήρη αντιστοιχία με τη μελέτη<sup>199</sup> που έχει γίνει για την αντίδραση του  $TaCl_5$  με το DMSO. Ταυτόχρονα, η λεπτομερής παρατήρηση στη κρίσιμη περιοχή του φάσματος μεταξύ 9.5 έως 5.5 ppm και πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 5.17(B), όπου γίνεται σύγκριση στα φάσματα του φρέσκου διαλύματος και μετά από 1 μέρα αποδεικνύει την εμφάνιση επιπλέον ταινιών δίπλα στις αρχικές. Η χαμηλή ένταση των νέων ταινιών και η πολυπλοκότητα του φάσματος καθιστά αδύνατη τη πλήρη απόδοση όλων των ταινιών, αλλά φαίνεται ότι η σύμπλεξη του διαλύτη στην ένωση οδηγεί σε απελευθέρωση μορίων της υδροξυκινολίνης. Η διαδικασία αυτή προχωράει σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής του διαλύματος στο σωληνάκι, όπου μετά από 12 μέρες παραμονής το φάσμα ξεκαθαρίζει αρκετά και είναι αποδεικτικό της αντίδρασης του συμπλόκου με το DMSO. Στο διάλυμα διακρίνονται πλέον πιο καθαρά οι ταινίες του ελεύθερου υποκαταστάτη (υδροξυκινολίνη), ενώ η ταινία γύρω από τα 7 ppm διευρύνεται ακόμα περισσότερο και προσεγγίζει τα φάσματα των παραγώγων που σχηματίζει το  $TaCl_5$  κατά την παραμονή του σε DMSO<sup>199</sup>. Η ύπαρξη μιας ακόμα ταινίας στα 2.95 ppm είναι ενισχυτική της παραπάνω άποψης.

**Πίνακας 5.5** Σύγκριση των ταινιών (ppm) των φασμάτων  $^1H$ -NMR της υδροξυκινολίνης και του στερεού 6

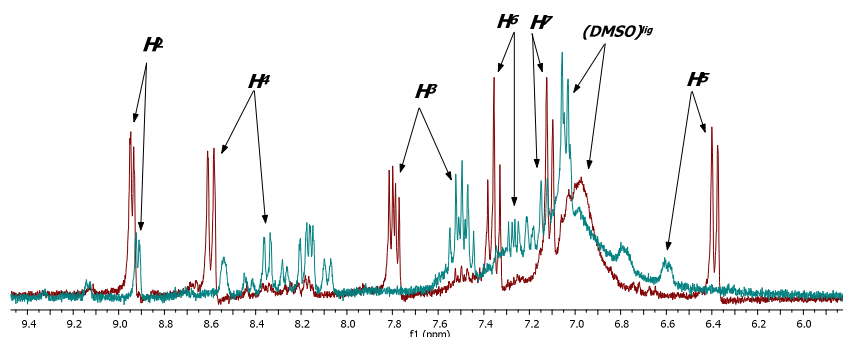
|                                       | $H_1$ (-OH) | $H_2$     | $H_3$     | $H_4$    | $H_5$    | $H_6$     | $H_7$    | άλλες ταινίες |
|---------------------------------------|-------------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|---------------|
| Υδροξυκινολίνη (D <sub>2</sub> O)     | -           | 8.68 (dd) | 7.47 (dd) | 8.25 (d) | 7.38     | 7.12 (dd) | 7.40 (d) | -             |
| Στερεό 6 (D <sub>2</sub> O)           | -           | 8.93 (d)  | 7.77 (dd) | 8.61 (d) | 6.60 (d) | 7.41 (t)  | 7.33 (d) | -             |
| Υδροξυκινολίνη (DMSO-d <sub>6</sub> ) | 9.79 (s)    | 8.85 (d)  | 7.55 (dd) | 8.30 (d) | 7.40     | 7.10 (dd) | 7.44 (d) | -             |
| Στερεό 6 (DMSO-d <sub>6</sub> )       | -           | 8.95 (d)  | 7.80 (dd) | 8.58 (d) | 6.40 (d) | 7.36 (t)  | 7.12 (d) | 7.06-6.94     |

**Πίνακας 5.6** Σύγκριση των ταινιών (ppm) των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR της υδροξυκινολίνης και του στερεού (σε DMSO- $d_6$ ) σε συνάρτηση με το χρόνο

|                               | $H_1$ (-OH) | $H_2$    | $H_3$     | $H_4$    | $H_5$    | $H_6$     | $H_7$    | άλλες ταινίες  |
|-------------------------------|-------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------------|
| Υδροξυκινολίνη                | 9.79 (s)    | 8.85 (d) | 7.55 (dd) | 8.30 (d) | 7.40     | 7.10 (dd) | 7.44 (d) | -              |
| Στερεό (1 <sup>η</sup> μέρα)  | -           | 8.95 (d) | 7.80 (dd) | 8.58 (d) | 6.40 (d) | 7.36 (t)  | 7.12 (d) | 7.06-6.94      |
| Στερεό (2 <sup>η</sup> μέρα)  | -           | 8.93 (d) | 7.50 (tt) | 8.34 (d) | 6.61 (d) | 7.27 (dd) | 7.15 (d) | 7.06 (dd)/2.96 |
| Στερεό (6 <sup>η</sup> μέρα)  | -           | 8.65 (d) | 7.52 (dd) | 8.29 (d) | 7.40 (d) | 7.29 (dd) | 7.21 (d) | 7.50-6.94/2.95 |
| Στερεό (12 <sup>η</sup> μέρα) | 9.12        | 8.77     | 7.50 (dd) | 6.28 (d) | 7.38 (d) | 7.10      | 7.36 (d) | 7.25/6.97/2.97 |



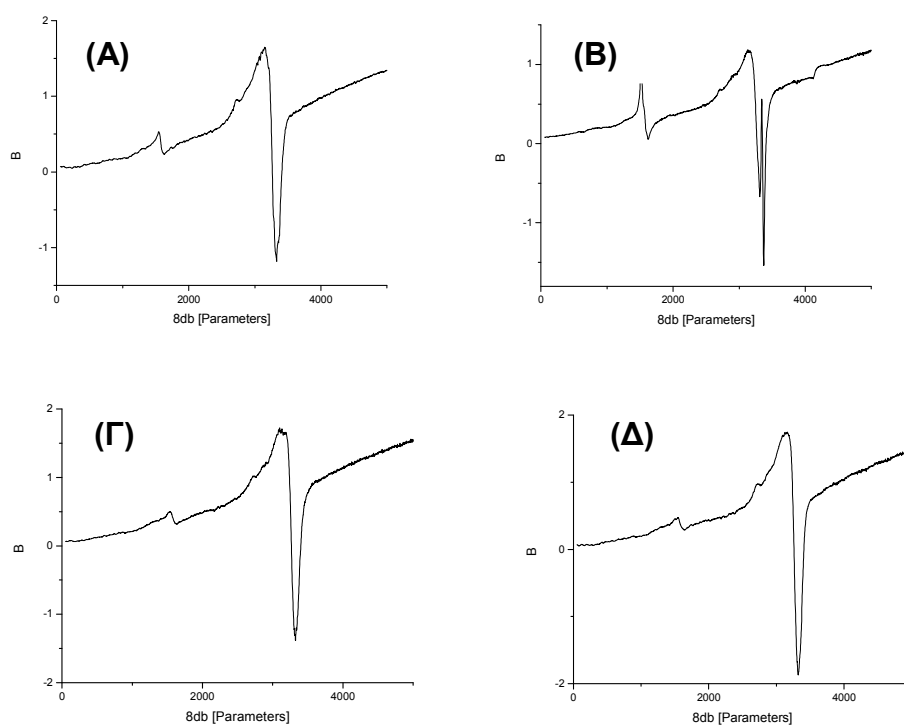
(B)



**Σχήμα 5.17** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 6 σε DMSO- $d_6$ : **(A)** σε συνάρτηση με το χρόνο (0 (κίτρινο δ/μα), 1 (πράσινο δ/μα), 6 (πράσινο δ/μα), 12 (πράσινο δ/μα) μέρες), **(B)** λεπτομέρεια (5.5-9.5 ppm) για το φρέσκο διάλυμα και 1 μέρα μετά

### 5.2.3 Γ) Μελέτη με ESR

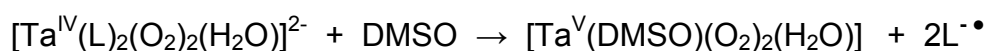
Με σκοπό να επεκταθεί η έρευνα του στερεού 6, καθώς επίσης να εξηγηθεί ακόμα περισσότερο η μελέτη της συμπεριφοράς του, κατά τη διάλυση του σε DMSO, καταγράφηκαν φάσματα ESR. Το φάσμα ESR του στερεού 6, που καταγράφηκε στους 4.2 K και παρέχεται στο σχήμα 5.18, εμφανίζει ένα διπλό σήμα σε πεδίο κοντά στα  $g=2$ , καθώς και ένα σήμα στο μισό του πεδίου του κυρίως σήματος. Το διπλό αυτό σήμα κατά τη λήψη του φάσματος σε στερεά μορφή αποδίδεται σε παρουσία ασύζευκτου ηλεκτρονίου, που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη  $Ta^{IV}$  και πιθανή αλληλεπίδραση με άλλη ρίζα.



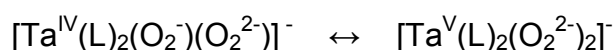
**Σχήμα 5.18** Φάσματα ESR: **(A)** του στερεού 6, **(B)** του στερεού 6 σε DMSO (φρέσκο δ/μα – κίτρινο), **(Γ)** του στερεού 6 σε DMSO (1 μέρα μετά – πρασινοκίτρινο), **(Δ)** του στερεού 6 σε DMSO (1 μήνα μετά – πράσινο)

Επίσης η ανίχνευση της ταινίας στα μισά του πεδίου της κύριας ταινίας μπορεί να είναι αποδεικτική της ύπαρξης ενός συστήματος πολλαπλού spin<sup>202, 203</sup>. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διάλυση του στερεού σε DMSO δίνει ένα κίτρινο διάλυμα, το οποίο μία μέρα μετά χρωματίζεται πράσινο. Τα

αντίστοιχα φάσματα ESR, που λαμβάνονται στα διαλύματα αυτά αποδεικνύουν την εξαφάνιση των σημάτων που οφείλονται στην ύπαρξη του ασύζευκτου ηλεκτρονίου και συνεπώς του  $Ta^{IV}$ . Επομένως συμπεραίνεται ότι κατά τη διάλυση του στερεού 6 στον διαλύτη αυτό πραγματοποιείται κάποια οξειδοαναγωγική αντίδραση, σύμφωνα με την οποία οξειδώνεται το μέταλλο με ταυτόχρονη αναγωγή κάποιου από τους υποκαταστάτες (πιθανόν την υδροξυκινολίνη). Κάποια τέτοια διαδικασία θα μπορούσε να οδηγήσει και σε προσωρινό διμερισμό<sup>194</sup> του υποκαταστάτη (σχήμα 5.14(B)), γεγονός που μπορεί να διακαιολογήσει και την πληθώρα των επιπλέον ταινιών που εμφανίζονται στο φάσμα  $^1H$ -NMR, μια μέρα μετά τη διάλυση του στερεού σε DMSO (σχήμα 5.17 (A)). Έτσι μπορεί να προταθεί η παρακάτω αντίδραση:



Εναλλακτικά, η εξαφάνιση του σήματος  $Ta(IV)$ -ρίζας μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μιας ταυτομέρειας της μορφής:



η οποία μετατοπίζεται προς τα δεξιά στο DMSO. Αυτό μπορεί να υποστηριχθεί και από την εμφάνιση και αύξηση της έντασης της ταινίας του NMR στα 2.9 ppm (για παράδειγμα η  $(CH_3)_2SO_2$ -σουλφόνη έχει ταινία στα 3.0 ppm).

### 5.2.3 Δ) Θεωρητικοί Υπολογισμοί

Οι προσπάθειες για την καταβύθιση του στερεού 6 σε κρυσταλλική μορφή απέτυχαν κι έτσι για τη λήψη επιπλέον πληροφοριών για τη δομή της ένωσης, αλλά και τις επιπτώσεις της πιθανής αναγωγής του στερεού πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί σε αρκετά μοριακά μοντέλα. Οι DFT θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο της θεωρητικής βάσης B3LYP/LANL2DZ ώστε να υπολογιστούν οι ενέργειες και κάποιες δομικές και φασματοσκοπικές παράμετροι των θεωρητικών μοντέλων μοντέλων. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τη θεωρητική βάση LANL2DZ τόσο οι ενέργειες, όσο και μερικά δομικά χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη (υδροξυκινολίνη) έχουν υπολογιστεί για να συγκριθούν με τα αντίστοιχα σύμπλοκα κι έχουν παρατεθεί στην αρχή του παρόντος κεφαλαίου.

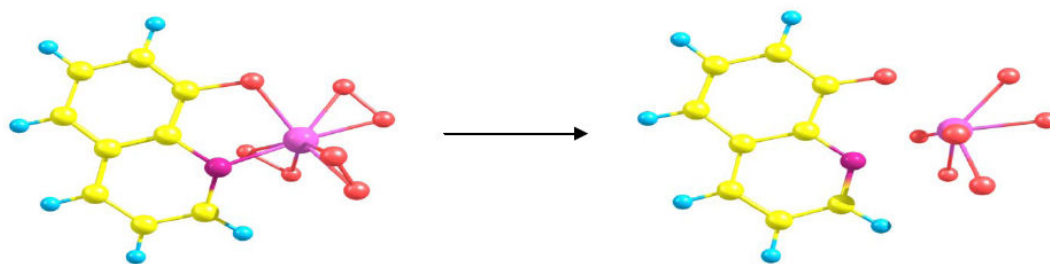
Χρησιμοποιώντας ως βάση τις στοιχειακές αναλύσεις, τα αποτελέσματα των φασμάτων που έχουν ληφθεί και συζητηθεί παραπάνω, τα βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>67-70,83,158,182</sup> για τα αντίστοιχα περόξο σύμπλοκα που έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά ή έχουν υπολογιστεί θεωρητικά<sup>183</sup>, σχεδιάστηκαν διάφορα μοντέλα μεταξύ των οποίων επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα πιο σημαντικά (σχήμα 5.19-20). Στα θεωρητικά αυτά πρότυπα μόρια έχουν τεθεί ως υποκαταστάτες ένα ή δύο μόρια υδροξυκινολίνης, περόξο-ομάδες και σε κάποια από αυτά ένα μόριο νερού. Τα φορτία των συμπλόκων εξαρτήθηκαν κυρίως από τον αριθμό των περόξο-ομάδων που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και από τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου που επιλέχθηκε (είτε IV, ή V) και πήραν ανιοντικές τιμές από -3 έως -1. Από την άλλη, ένας καθοριστικός παράγοντας όπως απέδειξαν και τα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι και η πολλαπλότητα spin των μοντέλων, η οποία τέθηκε στα μοντέλα που υπολογίστηκαν σε τιμές 1 ή 2 (κανένα ή ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο αντίστοιχα), σύμφωνα πάντα και με τα πειραματικά φάσματα ESR που αποδεικνύουν την ύπαρξη ασύζευκτου ηλεκτρονίου στο απομονωμένο στερεό. Τα θεωρητικά μόρια που υπολογίστηκαν ήταν πάντα οκταϋποκατεστημένα, με τον κύριο υποκαταστάτη (υδροξυκινολίνη) να είναι χηλικά συμπλεγμένος στα περισσότερα μοντέλα, με εξαίρεση αυτά που είχαν δύο υδροξυκινολίνες, όπου η μία από τις δύο συνδεόταν μόνο από το άτομο-δότη οξυγόνο.

Είναι σημαντικό ότι μεταξύ των όμοιων υπολογισμένων μοντέλων που υπήρχε χηλική σύμπλεξη ενός μόνο μορίου υδροξυκινολίνης με το Ταντάλιο (μοντέλα 1, 2 και 3), όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.19-20, μόνο τα μοντέλα με πολλαπλότητα spin 2 διατηρούν τη μορφή σταθερού συμπλόκου μετά το πέρας του υπολογισμού (2 και 3). Στα δύο αυτά μόρια υπάρχει ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, που οφείλεται είτε σε Ta(IV), είτε σε συμπλεγμένη σουπερόξο-ομάδα ( $O_2^{1-}$ ) γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των φασμάτων ESR. Παράλληλα, οι αποστάσεις δεσμών O-O σε αυτά τα μόρια είναι της τάξης των 1.562-1.567 Å (με εξαίρεση την σουπερόξο-ομάδα του μοντέλου 3 – 1.401 Å), που είναι λίγο μεγαλύτερες από τις αποστάσεις των δεσμών στα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα<sup>71,74</sup> σύμπλοκα (1.482-1.518 Å). Οι θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις των δεσμών M-O (των περόξο-ομάδων) έρχονται σε ακόμα καλύτερη συμφωνία με τα αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας.

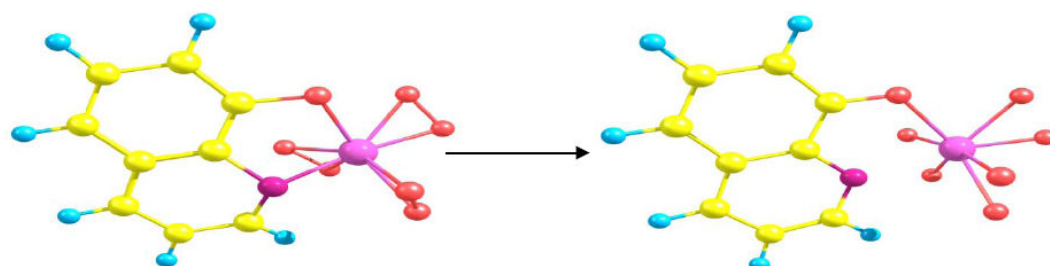
Το θεωρητικό μοντέλο 4 περιλαμβάνει τρεις περόξο-ομάδες και δύο υδροξυκινολίνες, οι οποίες συνδέονται μονοσχιδώς με το μέταλλο. Το φορτίο έχει οριστεί -3 και η πολλαπλότητα spin 1. Ο θεωρητικός υπολογισμός του μορίου αυτού οδήγησε στη διάσπαση του, αποβάλλοντας και τα δύο μόρια της υδροξυκινολίνης και κατέληξε σε ένα περόξο σύμπλοκο. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι για άλλη μια φορά η μη ύπαρξη ασύζευκτου ηλεκτρονίου στο σύμπλοκο μόριο καταλήγει σε αστάθεια του συστήματος.

Σε αντίστοιχο συμπέρασμα συντείνει και ο υπολογισμός των μοντέλων 5 και 6. Σε αυτά τα σύμπλοκα, δύο περόξο-ομάδες είναι συνδεδεμένες στο μέταλλο και δύο υδροξυκινολίνες μεταξύ των οποίων η μία μονοσχιδώς και η άλλη χηλικά. Υπάρχει ακόμα ένα άτομο νερού, που συμπληρώνει το μόριο και σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τη γειτονική υδροξυκινολίνη. Παρατηρείται κι εδώ το ίδιο φαινόμενο κατά το οποίο η ύπαρξη ασύζευκτου ηλεκτρονίου σταθεροποιεί το μόριο (μοντέλο 6), στο οποίο το Ταντάλιο είναι τετρασθενές, ενώ στο μοντέλο 5 που το μέταλλο τίθεται ως πεντασθενές ο υπολογισμός δεν δύναται να ολοκληρωθεί. Επιπλέον, το μόριο του νερού σταθεροποιείται σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τη γειτονική περόξο ομάδα και αποκόλλεται από το μέταλλο.

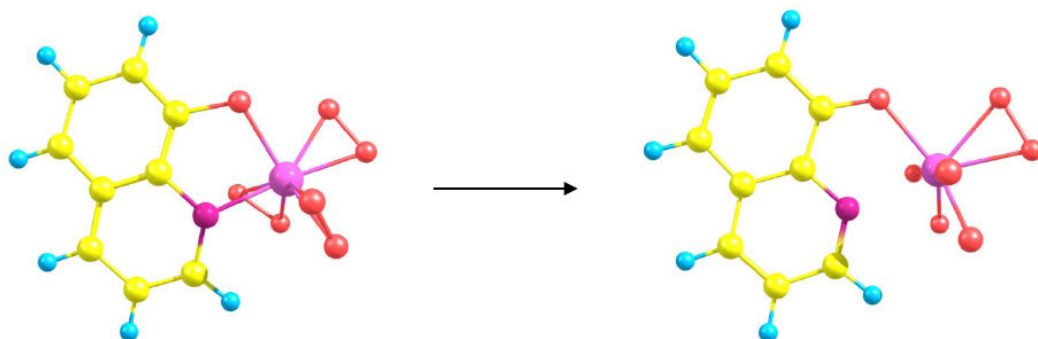
Μοντέλο 1 (φορτίο = -2, πολλαπλότητα spin = 1)



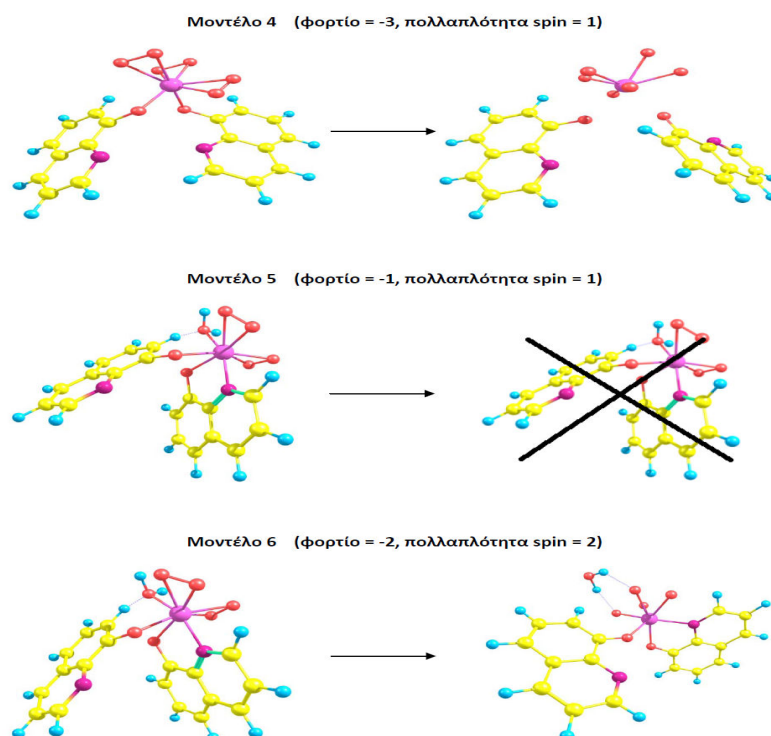
Μοντέλο 2 (φορτίο = -3, πολλαπλότητα spin = 2)



Μοντέλο 3 (φορτίο = -1, πολλαπλότητα spin = 2)



**Σχήμα 5.19** Θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα 1-3 (στο θεωρητικό επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ)



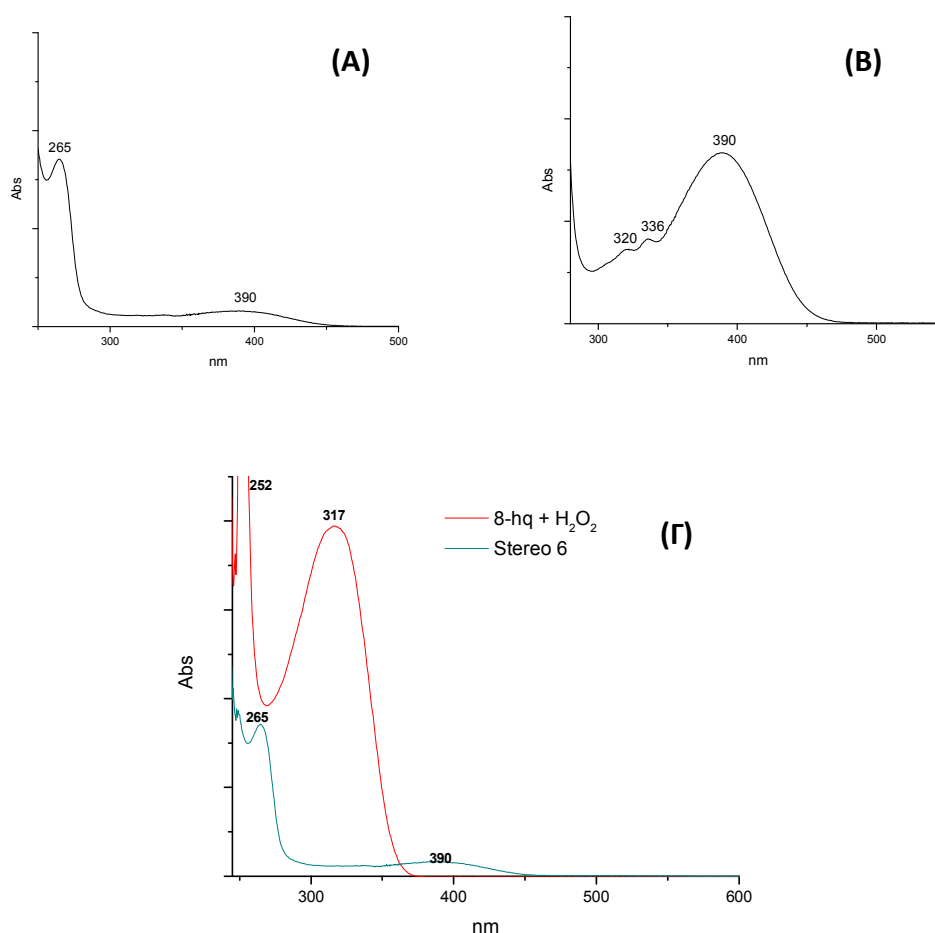
**Σχήμα 5.20** Θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα 4-6 (στο θεωρητικό επίπεδο της βάσης B3LYP/LANL2DZ)

**Πίνακας 5.7** Θεωρητικά υπολογισμένες (B3LYP/LANL2DZ) αποστάσεις δεσμών και ενέργειες για τα αντιπροσωπευτικά στερεά 2, 3 και 6

|                                | Μοντέλο 2   | Μοντέλο 3   | Μοντέλο 6   |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| E (a.u.)                       | -985.47     | -985.71     | -1388.25    |
| C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> | 1.437       | 1.427       | 1.427/1.453 |
| C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> | 1.436       | 1.429       | 1.429/1.423 |
| C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> | 1.415       | 1.397       | 1.409/1.397 |
| C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> | 1.415       | 1.423       | 1.415/1.413 |
| C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> | 1.427       | 1.403       | 1.411/1.414 |
| C <sub>9</sub> -C <sub>1</sub> | 1.434       | 1.440       | 1.409/1.458 |
| C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> | 1.443       | 1.429       | 1.442/1.431 |
| C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> | 1.440       | 1.392       | 1.423/1.389 |
| C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> | 1.398       | 1.423       | 1.394/1.429 |
| C <sub>2</sub> -N              | 1.373       | 1.336       | 1.395/1.336 |
| N-C <sub>1</sub>               | 1.394       | 1.375       | 1.409/1.379 |
| C <sub>9</sub> -O              | 1.343       | 1.338       | 1.357/1.330 |
| O-O                            | 1.563/1.567 | 1.401/1.565 | 1.541/1.567 |
| Ta-O                           | 2.193       | 2.113       | 2.071/2.036 |

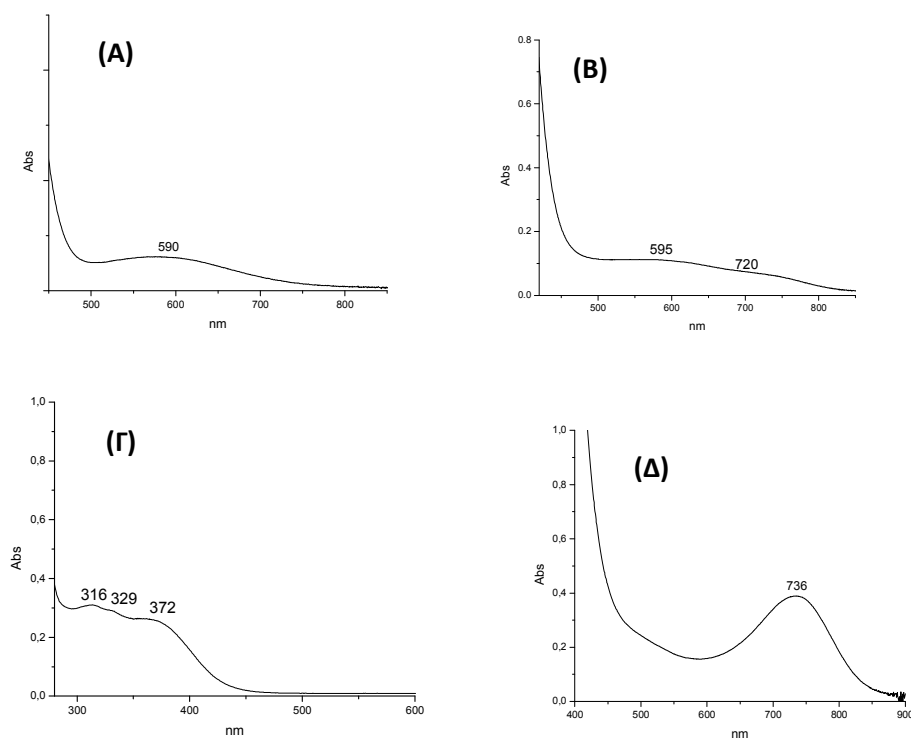
### 5.2.3 E) Ηλεκτρονικά φάσματα

Ηλεκτρονικά φάσματα έχουν ληφεί σε διαλύματα της υδροξυκινολίνης σε DMSO, στα οποία έχει προστεθεί και  $\text{H}_2\text{O}_2$  με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του υποκαταστάτη σε αυτές τις συνθήκες και να συγκριθεί με την αντίστοιχη συμπεριφορά του στερεού 6 σε αυτό το διαλύτη. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται γιατί το στερεό 6 έχει συμπλεγμένες περοξο-ομάδες, γεγονός που πιθανόν να επιδρά πάνω στη υδροξυκινολίνη.



**Σχήμα 5.21** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO: **(Α)** ορατή περιοχή ( $C_{\text{Ta}}=3.6 \cdot 10^{-3}$  M), **(Β)** UV-Vis περιοχή ( $C_{\text{Ta}}=1.8 \cdot 10^{-4}$  M), **(Γ)** Σύγκριση φασμάτων UV-Vis της υδροξυκινολίνης (με προσθήκη σε αναλογία 1/2  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και του στερεού 6 σε DMSO

Η σύγκριση του ηλεκτρονικού φάσματος του στερεού 6 σε DMSO (σχήμα 5.21(Γ)), που λαμβάνεται αμέσως μετά τη παρασκευή του διαλύματος σε σχέση με το φάσμα του υποκαταστάτη σε DMSO, παρουσία  $H_2O_2$  δείχνει ότι το φάσμα αλλάζει αρκετά. Οι ταινίες του υποκαταστάτη, που εμφανίζονταν στα 252 και 317 nm μετατοπίζονται στα 286 και 390 nm αντίστοιχα στο φάσμα του στερεού 6. Ανάλογη μετατόπιση στα ηλεκτρονικά φάσματα αναφέρεται<sup>204</sup> και για τα ηλεκτρονικά φάσματα του συμπλόκου  $[Ni(8-hq)_2]$ . Μάλιστα η ευρεία ταινία του φάσματος, που εκτείνεται μεταξύ των 360-420 nm, μπορεί να οφείλεται σε δύο μεταπτώσεις (390 και 455 nm για το φάσμα της ένωσης  $[Ni(8-hq)_2]$  σε ακετονιτρίλιο), που έχουν αποδοθεί<sup>197,204</sup> σε LLCT μεταξύ των υποκαταστατών μεταπτώσεις και σε μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στον υποκαταστάτη.



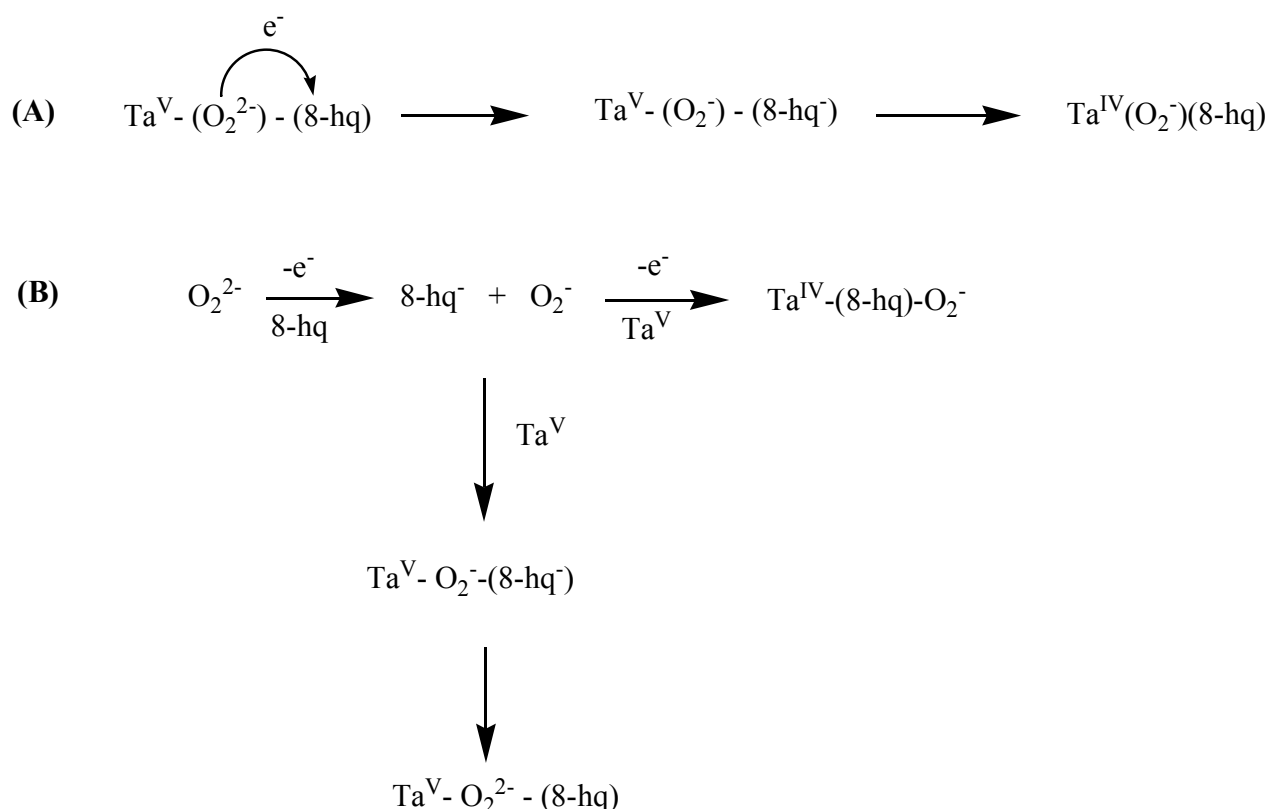
**Σχήμα 5.22** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO, σε συνάρτηση με το χρόνο: **(Α)** ορατή περιοχή 20 ώρες μετά την παρασκευή, **(Β)** ορατή περιοχή 4 μέρες μετά την παρασκευή, **(Γ)** υπ-υς περιοχή 4 μέρες μετά την παρασκευή, **(Δ)** ορατή περιοχή 24 μέρες μετά την παρασκευή

Το διάλυμα του σχήματος 5.22 (που περιλαμβάνει τα ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 6) κρατείται και λαμβάνονται ηλεκτρονικά φάσματα σε αυτό σε συνάρτηση με το χρόνο, για να μελετηθεί η συμπεριφορά του και πιο συγκεκριμένα η παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε πράσινο μία μέρα μετά τη παρασκευή του. Από τα φάσματα αυτά φαίνεται ότι αναπτύσσεται η ταινία στα 590 nm αρχικά (20 ώρες μετά την παρασκευή του διαλύματος) και μετά από 4 μέρες η ταινία στα 720 nm, η οποία και επικρατεί. Το εύρος της ταινίας στα 590 nm είναι πολύ μεγάλο ( $\Delta\nu \cong 7500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Η υδροξυκινολίνη δεν έχει ταινία στα 720 nm, ούτε στα σύμπλοκα της με το  $\text{Al}^{3+}$ , ή στα σύμπλοκα της με  $d^0$  στοιχεία μετάπτωσης<sup>205,206</sup>, ενώ η ταινία στα 590 nm μπορεί να σχετίζεται με την εμφανιζόμενη<sup>205</sup> σε  $V^V (d^0)$ -hq σύμπλοκα ταινία στα 535 nm, που αποδίδεται σε  $L \rightarrow MCT$  μετάπτωση και είναι πιθανή και στη περίπτωση του Τανταλίου. Από την άλλη η ταινία στα 720 nm δε βρέθηκε σε καμία βιβλιογραφική αναφορά για το V, το Mo, ή το W. Ανακεφαλαιώνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα, τα φάσματα ESR δείχνουν την ύπαρξη μιας μορφής  $\text{Ta}^{IV}\text{-O}_2^{\bullet-}$ , ενώ τα φάσματα NMR αποδεικνύουν τη σύμπλεξη της και του DMSO. Έτσι μια μετάπτωση της μορφής  $M \rightarrow LCT$ , όπου ο υποκαταστάτης μπορεί να είναι η υδροξυκινολίνη (8-hq) ή κάποιο από τα  $\text{O}_2^{2-}/\text{O}_2^{\bullet-}$  είναι πιθανή. Ακόμα, δεδομένου ότι η ταινία αυτή δεν εμφανίζεται στα αντίστοιχα διαλύματα  $\text{hq-H}_2\text{O}_2$  θα μπορούσε να αποδοθεί σε  $LLCT$ , δηλαδή μεταξύ  $\text{hq} \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}$ , μέσω  $\text{Ta}^{IV}/\text{Ta}^V$ .

Καταφεύγοντας σε DFT θεωρητικούς υπολογισμούς για μερικά θεωρητικά μοντέλα, που περιέχουν Ta, υδροξυκινολίνη και περόξο/σουπερόξο-ομάδες, όπου υπολογίστηκαν και τα ηλεκτρονικά φάσματα αυτών των μοντέλων με στόχο την εξήγηση των πειραματικών φασμάτων. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα μοντέλα που έχουν ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ( $\text{Ta(IV)}$  ή σουπερόξο ρίζα) υπολογίζεται ότι έχουν ταινίες στην ορατή περιοχή (στα 500, 550 nm για το 2<sup>ο</sup> μοντέλο και 650, 700 nm για το 6<sup>ο</sup> μοντέλο). Οι πειραματικές ταινίες είναι ευρύτερες (καλύπτουν όλη την ορατή περιοχή) στηρίζοντας την άποψη για εκτεταμένο ηλεκτρονικό απεντοπισμό. Τα αποτελέσματα αυτά είναι συγκρίσιμα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς όπου οι μεταπτώσεις που υπολογίζονται φαίνεται κάποιες φορές να είναι

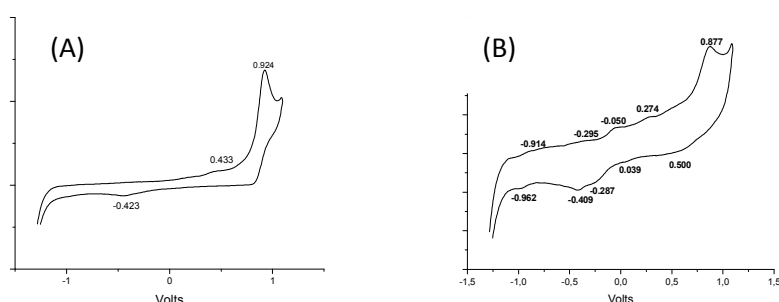
μεταξύ μη διακριτών τροχιακών διαφορετικών μορίων υποκαταστατών. Έτσι, οι ταινίες στα 500 και 550 nm για το 2<sup>ο</sup> μοντέλο αποδίδονται σε  $\pi_{O_2} \rightarrow \pi_{hq}^*$  LLCT, ενώ οι ταινίες στα 650 και 700 nm (6<sup>ο</sup> μοντέλο) σε  $\pi_{hq} \rightarrow \pi_{hq}^*$  LLCT. Από την άλλη, οι ταινίες που εμφανίζονται στην υπεριώδη περιοχή και συγκεκριμένα στα 351 και 373 nm για το 2<sup>ο</sup> μοντέλο οφείλονται σε  $\pi_{O_2} \rightarrow \pi_{hq}^*$  και  $\pi_{O_2} \rightarrow \pi_{O_2}^*$  LLCT και σε αντίστοιχες μεταπτώσεις για τις ταινίες στη περιοχή αυτή για τα μοντέλα 1 και 6. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι η ταινία στα 365 nm για το μοντέλο 1 αποδίδεται σε μετάπτωση από τη (σου)περόξο-ομάδα σε π-τροχιακό της υδροξυκινολίνης ( $\pi_{O_2} \rightarrow \pi_{hq}^*$ ), ενώ η ταινία στα 346 nm για το μοντέλο 6 σε L→M μετάπτωση ( $\pi_{hq} \rightarrow d_{xy}^*$ ). Συνδυασμός των δεδομένων (ESR, NMR, θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα) οδηγούν στη διαμόρφωση μηχανισμού της οξειδοαναγωγικής πορείας που συνοδεύει την εμφάνιση του πράσινου χρώματος.



**Σχημα 5.23** Μηχανισμοί οξειδοαναγωγικής πορείας του στερεού 6 σε DMSO

### 5.2.3 ΣΤ) Κυκλική βολταμετρία (CV)

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του συστήματος που σχηματίζεται κατά τη διάλυση του στερεού αυτού σε DMSO. Τα βολταμογράφημα του στερεού που καταγράφηκαν αμέσως μετά τη παρασκευή του διαλύματος φαίνονται στο σχήμα 5.24(A). Η κύρια παρατήρηση σε αυτά είναι η παρουσία του μη αντιστρεπτού σήματος στα 0.924V στην άνοδο, που είναι χαρακτηριστικό της ύπαρξης του υποκαταστάτη (υδροξυκινολίνης) στο σύμπλοκο<sup>207,208</sup>.



**Σχήμα 5.24** Κυκλική βολταμετρία του στερεού 6 σε διαλύτη DMSO (ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, ηλεκτρολύτης (But)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>): **(A)** φρέσκο διάλυμα (ανοδική σάρωση), **(B)** 2 μέρες μετά τη παρασκευή του διαλύματος (καθοδική σάρωση)

Επίσης τα σήματα οξείδωσης και αναγωγής, που παρατηρούνται και στο βολταμογράφημα του ελεύθερου υποκαταστάτη υπάρχουν και εδώ ελαφρώς μετατοπισμένα στα 0.433V και -0.423V αντίστοιχα. Η μετατόπιση μπορεί να αποδοθεί στην σύμπλεξη του υποκαταστάτη και συνεπώς στην αναμενόμενη αναδιευθέτηση των μοριακών τροχιακών, εξαιτίας της εκχώρησης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μεταλλικό κέντρο. Αντίθετα το μη αντιστρεπτό σήμα στην κάθοδο, που στον ελεύθερο υποκαταστάτη αποδόθηκε στον αναγωγικό διμερισμό του, εδώ είναι απόν. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί εύκολα από το γεγονός ότι είναι αδύνατο για την υδροξυκινολίνη να διμερισθεί λόγω σύνδεσης με το Ταντάλιο.

**Πίνακας 5.8** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 1 (σε dmsο), 2 μέρες μετά από τη παρασκευή του διαλύματος

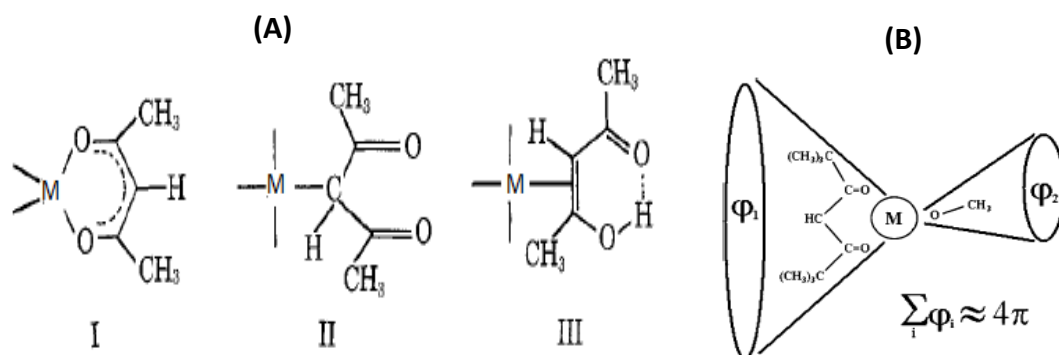
| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c) | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c) |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |           | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |           |
| <b>-0.914</b>           | -0.962    | -0.886                 | -0.974    |
| -                       | -         | -                      | -0.416    |
| <b>-0.295</b>           | -0.409    | -0.040                 | -0.265    |
| <b>-0.050</b>           | -0.287    | -                      | -         |
| -                       | +0.500    | -                      | -         |
| <b>+0.877</b>           | -         | +0.480                 | -         |
| -                       | -         | +0.873                 | -         |

Η σύγκριση των βολταμογραφημάτων του μίγματος 8-hq/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με τα αντίστοιχα του στερεού 6 αποδεικνύουν ότι η οξείδωση του υποκαταστάτη (8-hq) είναι δυσκολότερη παρουσία του Ta (από 0.146V μετατοπίζεται στα 0.924V). Ταυτόχρονα, η κορυφή στα 0.461V έχει αντιστροφή στα -0.380V κι έτσι μπορεί να αποδοθεί σε διμερές της υδροξυκινολίνης και την αργή (κινητικά αδρανή) διάσπαση της. Ύστερα από 2 μέρες παραμονή στο διάλυμα εμφανίζονται πολλά είδη. Η οξείδωση της συμπλεγμένης υδροξυκινολίνης γίνεται ευκολότερα αλλά μη αντιστρεπτά, ενώ ένα ζεύγος ημιαντιστρεπτό-μη αντιστρεπτό (-0.409V/-0.295V) μπορεί να αποδοθεί σε metal-centered οξειδοαναγωγική διαδικασία, δηλαδή σε Ta(IV)/Ta(V).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Στερεά με τους υποκαταστάτες acac και acac<sup>-</sup>

### 6.1 Α) Εισαγωγή

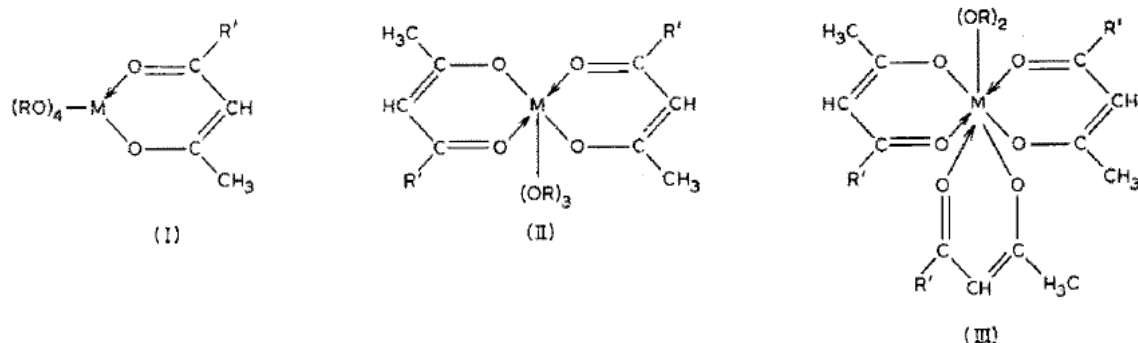
Οι υποκαταστάτες που είναι γνωστοί με την ονομασία β-δικετόνες, μεταξύ αυτών και η ακετυλακετόνη<sup>217</sup> (acac) είναι ευρέως διαδεδομένοι στη χημεία των συμπλόκων ενώσεων, καθώς είναι ισχυροί υποκαταστάτες και πολλαπλών εφαρμογών αντιδραστήρια. Η ένωση αυτή έχει τη δυνατότητα να συνδέεται με τα μέταλλα με τρεις διαφορετικούς τρόπους σύμπλεξης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.1(A), μεταξύ των οποίων η χηλική (δισχιδής, σχήμα 6.1I) δομή να είναι η πιο συχνά παρατηρούμενη. Σημαντικό χαρακτηριστικό της χηλικής σύμπλεξης της ακετυλακετόνης είναι τα στερεοχημικά φαινόμενα που αναπτύσσονται στη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου εξαιτίας της 'χωρικής' γωνίας και του μεγάλου όγκου που δημιουργούνται με αυτή τη δομή στο μόριο. Στο σχήμα 6.1(B) παρατίθεται η συγκριτική προσέγγιση μεταξύ μιας β-δικετόνης και ενός αλκόξο-υποκαταστάτη.



**Σχήμα 6.1 (A)** Τρόποι σύμπλεξης της ακετυλακετόνης<sup>217</sup> (I: ανόργανη χηλική σύμπλεξη, II, III: οργανομεταλλική), **(B)** Προσεγγιστική σύγκριση των μεγεθών όγκου και γωνίας, που καταλαμβάνουν οι β-δικετόνες κατά τη χηλική σύμπλεξη τους<sup>218</sup>

Η μελέτη των β-δικετονών και συγκεκριμένα της ακετυλακετόνης έχει επεκταθεί και στα μέταλλα Νιόβιο και Ταντάλιο<sup>56</sup>. Ο Funk<sup>219</sup> πρώτος απομόνωσε σε χηλική μορφή τις διχλωρο-διαλκοξο-ακετυλακετονικές ενώσεις των παραπάνω μετάλλων, με αντίδραση των πενταχλωριδίων των μετάλλων με ακετυλακετόνη, παρουσία αλκοόλης. Οι Djordjevic και Katovic<sup>220</sup>

πραγματοποίησαν φυσικοχημικές μελέτες σε παράγωγα του Τανταλίου και του Νιοβίου με την ακετυλακετόνη, σε ενώσεις της μορφής  $X_2M(OR)_2acac$ . Η έρευνα<sup>56,221</sup> επεκτάθηκε και στην αντίδραση των β-δικετονών με τα πεντα-αιθοξείδια του Τανταλίου και του Νιοβίου, όπου απομονώθηκαν τα μόνο-, δις- και τρις- υποκατεστημένα παράγωγα της μορφής  $M(OEt)_xL_{5-x}$  ( $OEt$  = αιθοξο-ομάδα,  $L$  = ακετυλακετόνη, βένζυλο-ακετυλακετόνη).

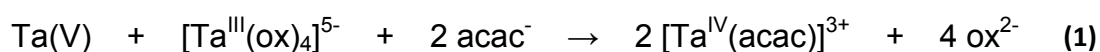


**Σχήμα 6.2** Τύποι συμπλόκων του Νιοβίου και του Τανταλίου με τις β-δικετόνες, που έχουν απομονωθεί (όπου  $M = Nb$  ή  $Ta$ ,  $OR = OEt$  ή  $Obu^t$ ,  $R' = CH_3$ - ή  $C_6H_5$ -)<sup>56</sup>

Η απομόνωση όλο και περισσότερων συμπλόκων ενώσεων των β-δικετονών επέκτεινε το ενδιαφέρον των ερευνητών για περαιτέρω μελέτη των συστημάτων που σχηματίζονται κατά τις αντιδράσεις αυτών με μέταλλα μετάπτωσης. Αξίζει να αναφερθεί η δουλειά που έχει πραγματοποιηθεί από τον K. Saito και την ομάδα του<sup>222</sup> πάνω στην δραστικότητα της ακετυλακετόνης, με πληθώρα μεταλλικών κέντρων, καθώς και της κινητικής των αντιδράσεων αυτών. Από την δεκαετία του '90 και μετά, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει μετακινηθεί (δημοσιεύσεις εργασιών και άρθρων ανασκόπησης<sup>223,215</sup>) προς τη μελέτη της φωτοχημείας και των φωτοχημικών ιδιοτήτων συμπλόκων ενώσεων, των 1,3-δικετονών.

### 6.1 Β) Σκοπός του κεφαλαίου

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτής της κατηγορίας, σε συνδυασμό με τις προαναφερθείσες ιδιότητες που παρέχουν, οδήγησαν και τη παρούσα εργασία προς αυτή την κατεύθυνση. Σε παλαιότερη εργασία είχε παρασκευασθεί το σύμπλοκο του Ta(IV)-ακετυλακετονικό από την αντίδραση του Ta(V) με το σύμπλοκο  $[\text{Ta}^{\text{III}}(\text{oxalate})_4]^{5-}$ , παρουσία ιονισμένης ακετυλακετόνης, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση<sup>1</sup>:

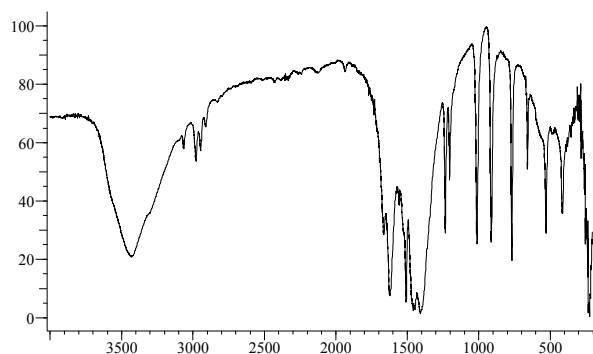


Στη παρούσα εργασία, το ερώτημα που θα χρειαστεί να απαντηθεί είναι αν ως αναγωγικό για το Ta(V) μπορεί να χρησιμοποιηθεί το σουπεροξειδίο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να αναπαραχθεί με απευθείας έκθεση στον αέρα, μέσω δέσμευσης του οξυγόνου με κάποιο μέσο, όπως οι διϋδροξυ-βενζοϊκοί υποκαταστάτες (DHBA's), που έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν το  $\text{O}_2$  και να το μετατρέπουν σε σουπεροξειδίο ( $\text{O}_2^-$ ), με ταυτόχρονη δημιουργία της αντίστοιχης ημικινόνης (sq). Έτσι μελετήθηκε η συμπεριφορά του  $\text{TaCl}_5$  κατά την αντίδραση με την ακετυλακετόνη ( $\text{acacH}$ ) και με το αντίστοιχο άλας της ( $\text{acacNa}$  ή  $\text{acac}^-$ ), σε διάφορους διαλύτες, με απομόνωση στερεών και χαρακτηρισμό τους. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε η επίδραση των  $\text{acac}$  και  $\text{acac}^-$  σε σύμπλοκα του Τανταλίου με διϋδροξυβενζοϊκούς υποκαταστάτες, που είχαν απομονωθεί από άλλες αντιδράσεις, για να μελετηθεί η πιθανή αναγωγή του Ta(V).

## 6.2 Πειραματικό Μέρος

### 6.2.1 Φάσματα του υποκαταστάτη (acacNa) και της αντίδρασης του με $\text{TaCl}_5$

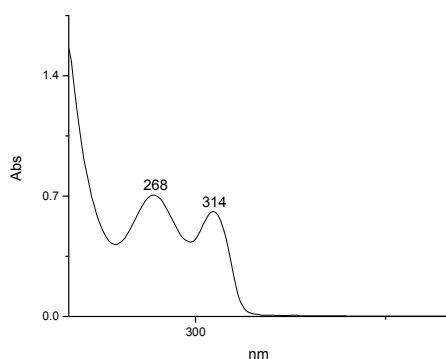
#### A) Υπέρυθρο φάσμα του ιόντος της ακετυλακετόνης



Σχήμα 6.3 Υπέρυθρο φάσμα του acacNa

#### B) Ηλεκτρονικά φάσματα της αντίδρασης του $\text{TaCl}_5$ με acacNa

Διαλύονται 0.2853 g (0.80 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 79 ml MeOH (0.01 M). Σε αυτό το διάλυμα προστίθενται 0.0970 g (0.80 mmol) acacNa. Στο διαυγές υποκίτρινο διάλυμα λαμβάνονται φάσματα UV-Vis σε κυψελίδα των 2



mm.

Σχήμα 6.4 Ηλεκτρονικό φάσμα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$  (η αναλογία Ta/acac είναι 1:1,  $C_{\text{Ta}} = 10^{-2}$  M, διαλύτης MeOH)

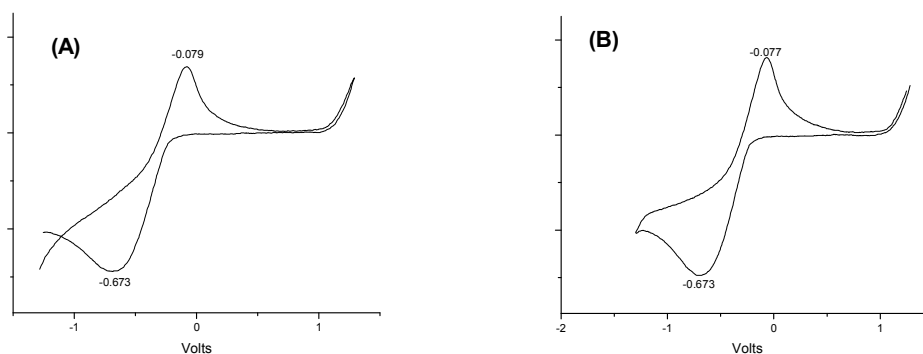
### Γ) Κυκλική βολταμετρία (CV) του μίγματος $\text{TaCl}_5$ με $\text{acacNa}$

#### Αναλογία μίγματος $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$ στα 1/2

Διαλύονται 0.1640 g (0.46 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 40 mL MeOH ( $C_{\text{Ta}} = 1.15 \cdot 10^{-2}$  M). Στο διαυγές αυτό το άχρωμο διάλυμα προστίθενται 0.1118 g (0.92 mmol)  $\text{acacNa}$  (1/2) και 1.5497g (4.1 mmol, 0.103 M)  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ως φέρων ηλεκτρολύτης. Ένα ηλεκτρόδιο  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Μετά από ανάδευση και απαέρωση το μίγμα βολταμετρείται με ηλεκτρόδιο εργασίας από Pt, υπό ατμόσφαιρα Ar.

#### Αναλογία μίγματος $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$ στα 1/4.5

Διαλύονται 0.1646 g (0.46 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 40 mL MeOH ( $C_{\text{Ta}} = 1.15 \cdot 10^{-2}$  M). Στο διαυγές αυτό το άχρωμο διάλυμα προστίθενται 0.2511 g (2.06 mmol)  $\text{acacNa}$  (1/4.5) και 1.5499 g (4.1 mmol)  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ως φέρων ηλεκτρολύτης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Μετά από ανάδευση και απαέρωση, το μίγμα βολταμετρείται με ηλεκτρόδιο εργασίας από Pt, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



**Σχήμα 6.5** Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του μίγματος της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με περίσσεια  $\text{acacNa}$  (σε MeOH) (ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και Pt, ηλεκτρολύτης  $(\text{Bu}_t)_4\text{NPF}_6$ ): **(A)** ανοδική σάρωση, **(B)** καθοδική σάρωση

**Δ) Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του υποκαταστάτη (acac και acac<sup>-</sup>) και της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με αυτά**

Τα φάσματα NMR των μορφών του υποκαταστάτη (acac και acac<sup>-</sup>) καταγράφηκαν σε dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, είτε σε MeOD (σχήμα 6.11).

Παράλληλα, έχουν ληφθεί φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acac}^-$  σε MeOD, καθώς επίσης και τα φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR του ίδιου μίγματος. Διαλύεται τυχαία ποσότητα  $\text{TaCl}_5$  σε 1.5 ml MeOD. Κατόπιν προστίθεται ποσότητα acacNa και στο διαυγές υποκίτρινο διάλυμα που σχηματίζεται λαμβάνονται φάσματα  $^1\text{H}$ - και  $^{13}\text{C}$ -NMR, σε συνάρτηση με το χρόνο (σχήμα 6.12).

## Παρασκευή στερεών με acacNa

### 6.2.2 Παρασκευή του στερεού 7 - $[\text{Ta}_2(\text{acac})(\text{Cl})_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})_2]_n$

Σε 15 mL MeOH διαλύονται 0.5378g  $\text{TaCl}_5$  (1.50 mmol) και στο διάλυμα που σχηματίζεται προστίθενται 0.8249g (6.76 mmol) acacNa (αναλογία Ta/acac - 1/4.5) και σχηματίζεται αδιάλυτο στερεό (η διαλυτότητα του acacNa σε MeOH είναι πολύ καλή). Το μίγμα αναδεύεται υπό βρασμό με κάθετο ψυκτήρα για 1 h. Μετά από το βρασμό το διάλυμα είναι κίτρινο, ενώ υπάρχει και ποσότητα λευκού στερεού. Το μίγμα αυτό κρατείται υπό ανάδευση. Μετά από ανάδευση παραμένει καταβυθισμένο λευκό στερεό, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα είναι κίτρινο. Ακολουθεί διήθηση και το στερεό ξηραίνεται σε ξηραντήρα πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .

Εμπειρικός τύπος:  $[\text{Ta}_2(\text{acac})(\text{Cl})_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})_2]_n$

Θεωρητικά: Ta: 50.45 %, C: 11.66 %, H: 2.36 %

Πειραματικά: Ta: 51.10 %, C: 11.67 %, H: 2.74 %

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 1683, 1576, 1535, 1428, 1354, 1291, 1021, 943, 666, 451, 422

NMR (ppm): 8.22, 3.34, 1.92, 1.37, 1.25

ESR (g): 4.36, 2.00

### 6.2.3 Παρασκευή του στερού 8 $\{[\text{Ta}(\text{acacH})(\text{MeO})_3]\text{CO}_3\}_n$

Διαλύονται 0.67 g  $\text{TaCl}_5$  (1.87 mmol) σε 18.7 mL  $\text{MeOH}$  και το διάλυμα διηθείται. Στο διήθημα προστίθενται 6 ml  $\text{acacH}$  (περίσσεια). Το μίγμα εμφανίζει θόλωμα και είναι άχρωμο. Μετά από 4 μέρες το διάλυμα είναι διαυγές κίτρινου χρώματος. Στο κίτρινο αυτό διαυγές διάλυμα προστίθεται ποσότητα 1:1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.94 g), ως προς την  $\text{acacH}$ . Το μίγμα έχει αδιάλυτη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και αφήνεται υπό ανάδευση, ενώ προστίθενται και 5 ml  $\text{MeOH}$ . Μετά από 1 h ανάδευση έχει πέσει κάποιο στερεό και το μίγμα φαίνεται να έχει υψηλό ιξώδες. Αυτό διηθείται και το διήθημα είναι κίτρινο. Μία μέρα μετά το μίγμα είναι διαυγές πορτοκαλί-κίτρινο. Μία ακόμα μέρα μετά έχει καταβυθιστεί λευκό στερεό, που διηθείται και το διήθημα είναι πορτοκαλί.

Εμπειρικός τύπος:  $[[\text{Ta}(\text{acacH})(\text{MeO})_3]\text{CO}_3]_n$

Θεωρητικά: Ta: 41.68 %, C: 24.90 %, H: 3.95 % (η αφαίρεση  $0.5 \cdot \text{MeO}$  από τον τύπο οδηγεί σε C: 24.40 %, H: 3.83 %, που μπορεί να συμβαίνει στη στερεά κατάσταση της ένωσης)

Πειραματικά: Ta: 43.90 %, C: 24.29 %, H: 3.81 %

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1579, 1405, 1366, 1008, 984, 667, 432

NMR (ppm): 5.63, 4.62, 3.62, 3.17, 3.09, 2.18 1.92, 1.74

UV-Vis (nm): 280, 393

## 6.2.4 Παρασκευή στερεών με μικτούς υποκαταστάτες

### 6.2.4.1 Επίδραση $\text{acacH}$ στο στερεό 1

#### A) Φάσματα NMR

( $\text{DMSO}-d_6$ ) Η επίδραση της ακετυλακετόνης στο στερεό 1 μελετάται με την προσθήκη ουδέτερης  $\text{acacH}$  σε διάλυμα του στερεού 1 σε  $\text{DMSO}-d_6$ , όπου η διαλυτότητα είναι ικανοποιητική. Σταδιακή αύξηση της ποσότητας της  $\text{acacH}$  διευκολύνει το χαρακτηρισμό των ταινιών. Τα φάσματα αυτά δίνονται στα σχήματα 6.20 και 6.21.

( $\text{MeOD}$ ) Η επίδραση της ακετυλακετόνης στο στερεό 1 μελετάται επίσης με την προσθήκη  $\text{acacNa}$  σε διάλυμα του στερεού 1 σε  $\text{MeOD}$ , όπου η διαλυτότητα είναι ικανοποιητική (σχήμα 6.22).

#### B) Ηλεκτρονικά φάσματα

Διαλύονται 0.1833 g (1.5 mmol)  $\text{acacNa}$  σε 15 mL  $\text{MeOH}$  (0.1 M). Το διαυγές διάλυμα που σχηματίζεται προστίθεται σε διάλυμα του στερεού 1 (41.2 mg σε 15 mL  $\text{MeOH}$ ). Το μίγμα αναδεύεται για 30 min και κατόπιν εμφανίζει αδιάλυτο κίτρινο στερεό και κίτρινο υπερκείμενο διάλυμα. Μία μέρα μετά το μίγμα αυτό συνεχίζει να έχει ποσότητα αδιάλυτου στερεού, το οποίο είναι καστανό, αλλά και το υπερκείμενο διάλυμα έχει χρωματισθεί κόκκινο. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος και λαμβάνονται στο κόκκινο διαυγές διάλυμα φάσματα UV-Vis (σχήμα 6.23).

#### Γ) Κυκλική βολταμετρία (CV) (του στερεού 1 με προσθήκη $\text{acacNa}$ )

Διαλύονται 0.0185 g  $\text{acacNa}$  (0.15 mmol) σε 30 mL  $\text{MeOH}$ . Στο διαυγές αυτό άχρωμο διάλυμα προστίθενται 28.4 mg από το στερεό 1 και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Μία μέρα μετά το διάλυμα είναι διαυγές κίτρινου χρώματος. Μετά από 6 μέρες το διάλυμα αυτό παραμένει διαυγές, αλλά πορτοκαλί χρώματος. Σε αυτό προστίθενται 0.9690 g του φέροντος ηλεκτρολύτη ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Μετά από ανάδευση το μίγμα βολταμετρείται, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, με ηλεκτρόδιο εργασίας από Pt και ηλεκτρόδιο αναφοράς  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (σχήμα 6.26).

#### 6.2.4.2 Παρασκευή του στερεού 9 - $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(2,3\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})(0,5\text{MeO})]_n$

Διαλύονται 0.1833 g acacNa (1.5 mmol) σε 15 mL MeOH και το διάλυμα που σχηματίζεται είναι διαυγές κίτρινο. Σε αυτό προστίθενται 41.4 mg στερεού 1 και το μίγμα που είναι κίτρινο και θολό αφήνεται υπό ανάδευση. Μετά από μια μέρα ανάδευση το διάλυμα είναι κόκκινο και έχει καταβυθιστεί καστανό στερεό. Ακολουθεί διήθηση και το στερεό τοποθετείται σε ξηραντήρα προς ξήρανση πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .

Εμπειρικός τύπος:  $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(2,3\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})(0,5\text{MeO})]_n$

Στοιχειακές Αναλύσεις: Θεωρητικά Ta: 46.29%, C: 26.85%, H: 3.20%

Πειραματικά: Ta: 46.29 %, C: 26.88 %, H: 3.65 %

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1626, 1485, 1356, 1334, 1271, 1230, 1067, 1012, 686, 650, 549, 516

NMR (ppm): (dms $\text{o-d}_6$ ) 6.50-6.00, 4.82, 3.56, 3.17, 3.09, 2.08 1.59,

( $\text{D}_2\text{O}$ ) 6.80-5.90, 3.80, 3.60, 3.21, 1.78

UV-Vis (nm): 344, 543 (Διαλυτότητα:  $\text{H}_2\text{O}$ )

ESR (g): 4.47, 2.00

#### 6.2.4.3 Παρασκευή του στερεού 9β - $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)(2,3\text{DHBA})(\text{MeO})(\text{O}_2)\text{Cl}]_n$

Διαλύονται 0.1833 g acacNa (1.5 mmol) σε 15 mL MeOH και το διάλυμα που σχηματίζεται είναι διαυγές κίτρινο. Σε αυτό προστίθενται 42.2 mg στερεό 1 και στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα αυτό 5 ml διαλύματος KOH σε MeOH (0.1 M), οπότε το διάλυμα γίνεται καστανό και θολό και κρατείται υπό ανάδευση. Μετά από μια μέρα στο διάλυμα καταβυθίζεται καστανό στερεό, το οποίο διηθείται και ξηραίνεται σε ξηραντήρα πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .

Εμπειρικός τύπος:  $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)(2,3\text{DHBA})(\text{MeO})(\text{O}_2)\text{Cl}]_n$

Στοιχειακές Αναλύσεις: Θεωρητικά: Ta: 51.15 %, C: 22.21 %, H: 1.85 %, H: 1.85 %

Πειραματικά: Ta: 52.56 %, C: 22.24 %, H: 1.64%

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1628, 1487, 1272, 1157, 1064, 689, 663, 552, 511, 418

NMR (ppm): (dms $\text{o-d}_6$ ) 6.50-5.90, 3.87, 3.56, 3.33, 3.17, 2.09, 1.84, 1.23

( $\text{D}_2\text{O}$ ) 6.80-5.80, 3.81, 3.60, 3.21, 1.77 (Διαλυτότητα:  $\text{H}_2\text{O}$ )

#### 6.2.4.4 Επίδραση acacNa στο στερεό 4

##### A) Φάσματα NMR

Σε 4.5 ml MeOD διαλύονται 0.0549 g (0.45 mmol) acacNa (0.1 M). Σε 1 mL από το παραπάνω διάλυμα προστίθενται 0.0047 g στερεού 4 και αφήνεται υπό ανάδευση για 40 min. Λαμβάνονται φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  (σχήμα 6.27).

##### B) Ηλεκτρονικά φάσματα

Διαλύονται 0.1830 g (1.5 mmol) acacNa σε 15 mL MeOH (0.1 M). Το διαυγές διάλυμα που σχηματίζεται αναμιγνύεται με 15 ml διαλύματος του στερεού 4 (47.1 mg από αυτό σε 15 mL MeOH). Δύο μέρες μετά την παρασκευή του το διάλυμα είναι διαυγές κόκκινου-ιώδους χρώματος. Λαμβάνονται ηλεκτρονικά φάσματα (UV-Vis) (σχήμα 6.24).

#### 6.2.4.5 Παρασκευή του στερεού 10 - $[\text{Ta}_2(\text{acac})_2(\text{O}_2)(\text{OH})\text{Cl}_4]_n$

Διαλύονται 0.1832 g acacNa (1.5 mmol) σε 15 mL MeOH και το διάλυμα που σχηματίζεται είναι διαυγές κίτρινο. Σε αυτό προστίθενται 47.3 mg από το στερεό 4 και το μίγμα που είναι κίτρινο και θολό αφήνεται υπό ανάδευση. Μετά από μια μέρα ανάδευσης το διάλυμα είναι κόκκινο. Μετά από 3 μέρες καταβυθίζεται καστανό στερεό, ενώ το υπερκείμενο είναι κόκκινο. Ακολουθεί διήθηση και το στερεό τοποθετείται σε ξηραντήρα προς ξήρανση πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .

Εμπειρικός τύπος:  $[\text{Ta}_2(\text{acac})_2(\text{O}_2)(\text{OH})\text{Cl}_4]_n$

Στοιχειακές Αναλύσεις: Θεωρητικά: Ta: 48.13%, C: 15.95%, H: 1.99%

Πειραματικά: Ta: 48.95%, C: 15.83%, H: 1.74%

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1575, 1553, 1506, 1496, 1417, 1349, 1120, 1026, 1094, 1055, 675, 650, 592, 578, 442, 420

#### 6.2.4.6 Παρασκευή στερεού 10β – $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(3,4\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})]_n$

Διαλύονται 0.1834 g acacNa (1.5 mmol) σε 15 mL MeOH και το διάλυμα που σχηματίζεται είναι διαυγές κίτρινο. Σε αυτό προστίθενται 48.5 mg ( $\text{T}_4$ ) και 5 mL διαλύματος KOH σε MeOH (0.1 M). Το διάλυμα που σχηματίζεται είναι καστανό και κρατείται υπό ανάδευση. Μετά από 4 μέρες καταβυθίζεται καστανό στερεό, το οποίο διηθείται με ηθμό, που ξηραίνεται σε ξηραντήρα πάνω από  $\text{CaCl}_2$ .

Εμπειρικός τύπος:  $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(3,4\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})]_n$

Στοιχειακές Αναλύσεις: Θεωρητικά Ta: 41.0%, C: 24.41%, H: 2.48%

Πειραματικά: Ta: 42.12%, C: 24.64 %, H: 2.37%

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1697, 1585, 1506, 1496, 1447, 1352, 1277, 1118, 1027, 836, 666, 651, 555, 518

## 6.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μελέτη της επίδρασης της  $\text{acacH}$ , είτε του  $\text{acacNa}$  σε σύμπλοκα του τανταλίου

### 6.3.1 Μελέτη της αντίδρασης του $\text{TaCl}_5$ με $\text{acacH}$ / $\text{acacNa}$

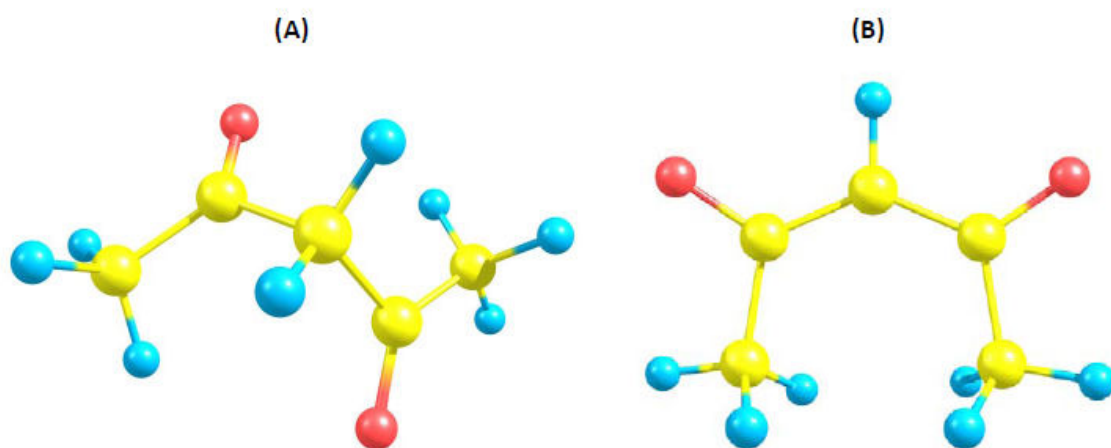
#### A. Υπέρυθρα φάσματα

Η ελεύθερη ακετυλακετόνη εμφανίζει ταινίες οι οποίες δίνονται στον πίνακα 6.1 (με *italics* οι αναφερόμενες στη βιβλιογραφία ταινίες). Στον ίδιο πίνακα καταγράφονται και οι πειραματικές ταινίες του  $\text{acacNa}$ . Για να χαρακτηριστούν οι εμφανιζόμενες ταινίες δημιουργήθηκαν τα DFT μοντέλα της ουδέτερης και της ιοντισμένης ακετυλακετόνης (σχήμα 6.6). Στον πίνακα δίνονται οι αποδόσεις των ταινιών IR που υπολογίστηκαν σε επίπεδο B3LYP/LANL2DZ για τα μοντέλα αυτά. Τα IR φάσματα των νέων συμπλόκων που παρασκευάστηκαν θα συζητηθούν παρακάτω.

**Πίνακας 6.1** Σύγκριση των πειραματικών και των θεωρητικά υπολογισμένων (στο επίπεδο B3LYP/LANL2DZ) ταινιών ( $\text{cm}^{-1}$ ) υπερύθρου για  $\text{acacH}$  και το  $\text{acac}^-$

|                                | $V_{\text{(C-H)}}$                | $V_{\text{as(CH}_3\text{)}}$      | $V_{\text{s(CH}_3\text{)}}$       | $V_{\text{as(C=O)}}$          | $V_{\text{as(C=C)}}$   | $V_{\text{s(C-O)}}$            | $V_{\text{bend(CH}_3\text{)}}$ |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Θεωρητικά (acacH)              | 3174/3098                         | 3180                              | 3044                              | 1675                          | -                      | -                              | -                              |
| Θεωρητικά (acac <sup>-</sup> ) | 3180                              | 3113                              | 3030                              | -                             | 1596                   | 1553                           | 1494                           |
| Πειραματικά                    | -                                 | -                                 | 3064                              | 1665                          | 1620                   | 1558                           | 1506                           |
|                                | <i>deg. def. (CH<sub>3</sub>)</i> | $V_{\text{wagging(CH}_3\text{)}}$ | $V_{\text{as(C-O)}}$              | $V_{\text{s(C}\div\text{C)}}$ | $V_{\text{bend(C-H)}}$ | $V_{\text{rock(CH}_3\text{)}}$ |                                |
| Θεωρητικά (acacH)              | -                                 | 1426                              | =                                 | -                             | 1284                   | 1221                           | -                              |
| Θεωρητικά (acac <sup>-</sup> ) | 1486                              | 1389                              | 1376                              | 1315                          | 1312                   | -                              | 1030                           |
| Πειραματικά                    | 1458                              | 1406                              | 1361                              | -                             | 1236                   | 1206                           | 1014                           |
|                                | $V_{\text{as(C-CH}_3\text{)}}$    | $V_{\text{s(C-CH}_3\text{)}}$     | $V_{\text{twist(C-CH}_3\text{)}}$ | $V_{\text{rock(C-O)}}$        | $V_{\text{bend(C-O)}}$ |                                |                                |
| Θεωρητικά (acacH)              | 967                               | 813 (781)                         | 500                               | -                             | -                      |                                |                                |
| Θεωρητικά (acac <sup>-</sup> ) | 866                               | 770                               | 591                               | 556                           | 432                    |                                |                                |
| Πειραματικά                    | 910                               | 769                               | 658                               | 529                           | 414                    |                                |                                |

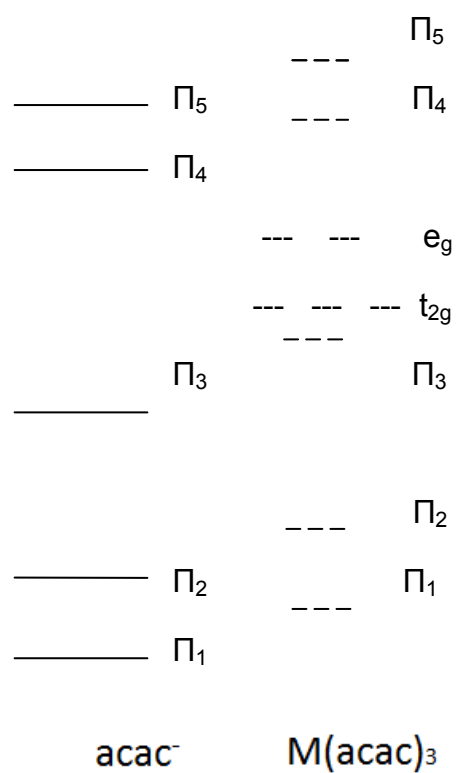
Με *italics* οι αναφερόμενες στη βιβλιογραφία ταινίες [11]



**Σχήμα 6.6** Θεωρητικά μοντέλα της ακετυλακετόνης: (A)  $\text{acacH}$ , (B)  $\text{acac}^-$

## Β. Ηλεκτρονικά φάσματα

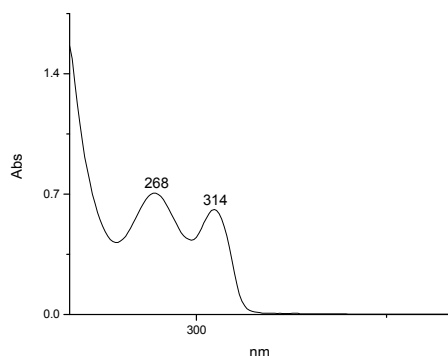
Το ιόν της ακετυλακετόνης  $\text{acac}^-$  έχει 5 π ενεργειακές στάθμες, στις 3 πρώτες από τις οποίες ( $\pi_1 - \pi_3$ ) κατανέμονται τα 6 π-ηλεκτρόνια



Η 1<sup>η</sup> μετάπτωση είναι η  $\pi_3 \rightarrow \pi_4$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) και αντιστοιχεί σε  $34300 \text{ cm}^{-1}$  (292 nm). Υπάρχει άλλη μια απαγορευμένη ( $S_0 \rightarrow T$ ) μετάπτωση (συνεπώς με χαμηλό συντελεστή απορρόφησης,  $\approx 0.2$ ) στα  $25824 \text{ cm}^{-1}$  (387 nm). Με τη σύμπλεξη όλες οι π-ενεργειακές στάθμες ανυψώνονται. Τα d-τροχιακά των μεταλλικών ιόντων "τοποθετούνται" μεταξύ των ενεργειακών σταθμών  $\pi_3$  και  $\pi_4$ . Αν υπάρχει και π-σύνδεση με το μέταλλο ο διαχωρισμός  $t_{2g}-e_g$  μεγαλώνει και η  $\pi_3 \rightarrow \pi_4$  επίσης αυξάνεται. Τα μεταλλικά ιόντα της 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> σειράς στοιχείων μετάπτωσης δημιουργούν σύμπλοκα που έχουν μεταπτώσεις  $\pi_3 \rightarrow \pi_4$  στα 274-277 nm [1] και τούτο ερμηνεύεται λαμβάνοντας υπόψη την ασθενέστερη επικάλυψη των d-τροχιακών με τα p-τροχιακά του ατόμου οξυγόνου της acac.

Εμφανίζονται επίσης ταινίες μεταφοράς φορτίου (charge transfer) που θα είναι της μορφής  $t_{2g} \rightarrow \pi_4$  ( $M \rightarrow L$ ,  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ ). Η π-σύνδεση με την acac στα σύμπλοκα της ενισχύει την ένταση των ταινιών των d-d μεταπτώσεων.

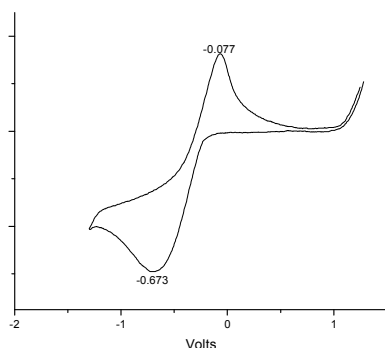
Στο σχήμα 6.7 δίνεται το φάσμα μίγματος  $\text{TaCl}_5$  και  $\text{acac}^-$  σε MeOH. Οι ταινίες είναι στα 268 και 314 nm και δείχνουν τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη στο μεταλλικό ιόν.



**Σχήμα 6.7** Ηλεκτρονικό φάσμα του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$  σε μεθανόλη (η αναλογία  $\text{Ta}/\text{acac}$  είναι 1:1,  $C_{\text{Ta}} = 10^{-2} \text{ M}$ )

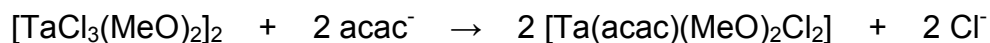
### 6.3.2 Κυκλική βολταμετρία (CV)

Το σήμα του βολταμμογραφήματος στο σχήμα 6.5 (και 6.8) είναι «ημιαντιστρεπτό». Το γεγονός ότι το σήμα δεν αλλάζει με την προσθήκη περίσσειας  $\text{acac}^-$  δείχνει ότι μπορεί να αποδοθεί σε οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Ta(V)}/\text{Ta(IV)}$ . Σε σύγκριση με τα βολταμμογραφήματα που αναφέρονται σε αυτό το ζεύγος οξειδοαναγωγικών καταστάσεων του τανταλίου, τα οποία εμφανίζονται σε πολύ αρνητικά δυναμικά (κάτω από τα  $-1\text{V}$ ), το CV του σχήματος 6.5 (και 6.8) δείχνει ότι η  $\text{acac}$ , καθώς συμπλέκεται στο  $\text{Ta(V)}$  διευκολύνει την αναγωγή του (πραγματοποιείται σε λιγότερο αρνητικά δυναμικά). Εντούτοις, συγκρίνοντας με το CV του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{MeOH}$ , όπου το αντίστοιχο σήμα φαίνεται στα  $-0.461/-0.171\text{V}$  ( $E_{1/2} = -0.316\text{V}$ , ημιαντιστρεπτό σήμα) φαίνεται ότι η σύμπλεξη με την  $\text{acac}^-$  σε μεθανόλη δυσκολεύει την αναγωγή του  $\text{TaCl}_5$  ( $-0.673/-0.079\text{V}$ ). Και στα δύο βολταμμογραφήματα (σε σκέτη  $\text{MeOH}$  και μετά από προσθήκη  $\text{acac}^-$ ) ο λόγος  $i_{\text{αν}}/i_{\text{καθ}}$  είναι περίπου 1 δίνοντας την “εντύπωση” της αντιστρεπτότητας.



**Σχήμα 6.8** Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του μίγματος της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  με περίσσεια  $\text{acacNa}$  (σε  $\text{MeOH}$  με ηλεκτρολύτη  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , ηλεκτρόδια  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  και  $\text{Pt}$ )

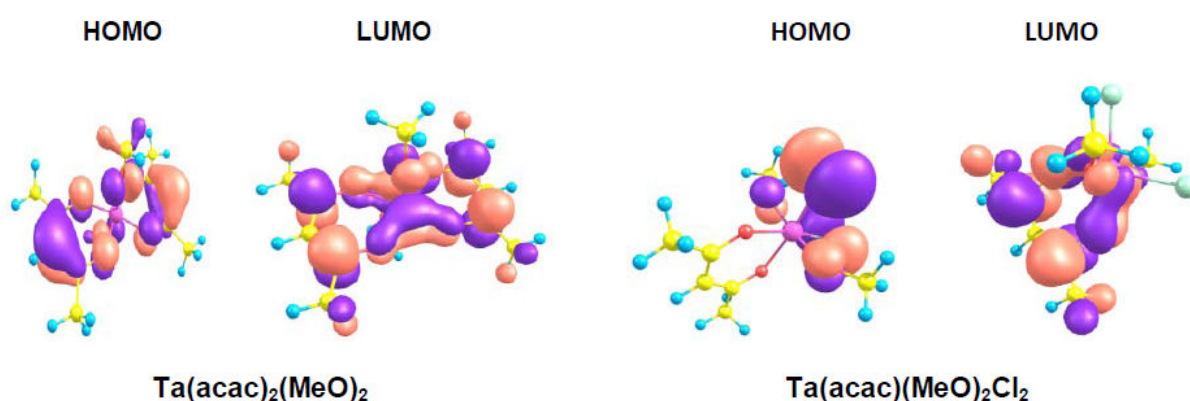
Η πιθανότερη μορφή στο διάλυμα είναι αυτή που θα περιέχει και άτομα  $\text{Cl}$ , επομένως θα θεωρηθεί ότι πραγματοποιείται η αντίδραση:



Για να εξηγηθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά (και όχι μόνον) δημιουργήθηκαν τα μοντέλα (με DFT υπολογισμούς σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2DZ)  $\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2$  και  $\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2$  και οι γεωμετρικές παράμετροι τους συγκρίθηκαν με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της βιβλιογραφίας<sup>216</sup>.

Ελέγχοντας τη διαφορά HOMO – LUMO των θεωρητικών μοντέλων  $\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2$  και  $\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2$ , αυτή βρίσκεται στα 4.319 και 4.466 eV αντίστοιχα.

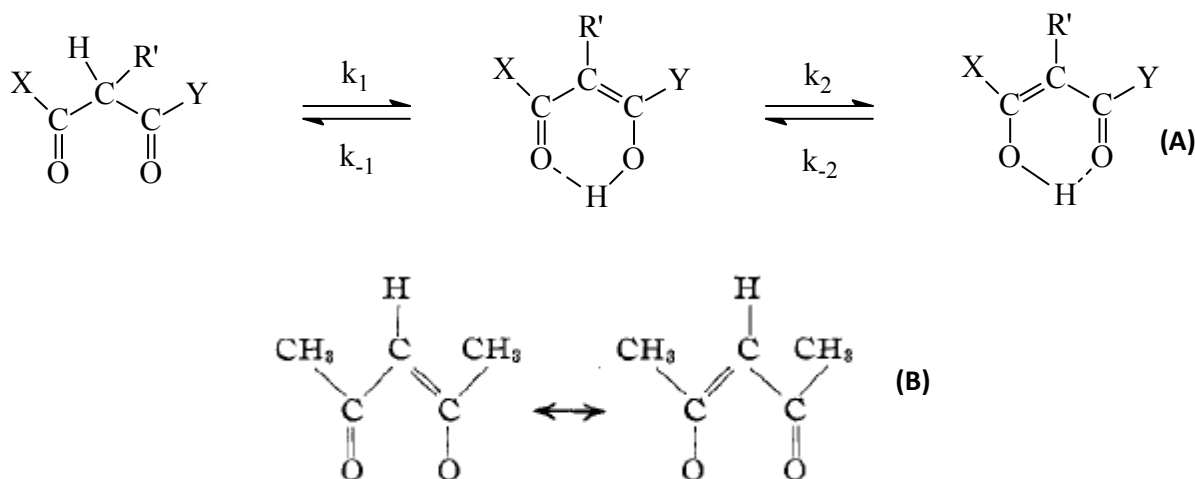
Η κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας των HOMO και για τα δύο αυτά μοντέλα περιλαμβάνει μη δεσμικά τροχιακά (κατανομή πάνω στην ανθρακική αλυσίδα C-C-C της acac στο 1<sup>ο</sup> μοντέλο και πάνω στα p-τροχιακά στο 2<sup>ο</sup> μοντέλο (σχήμα 6.9). Όμως τα LUMO που είναι σημαντικά για την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά έχουν κατανομή δεσμική μεταξύ των μορίων Ta-acac ( $\text{Ta}-(\text{O-acac})_2$ ,  $d_{xy}/d_{\pi-p\pi}$ ) στο 1<sup>ο</sup> και στο 2<sup>ο</sup> ( $d_{xz}-\text{O}p_z$ ). Αυτό μπορεί να συνδυαστεί με τη δυσκολία επαναφοράς-επαναμετατροπής από το  $\text{LUMO} \rightarrow \text{HOMO}$  ή με άλλα λόγια όταν το είδος μεταφέρει-αποκτήσει ηλεκτρόνια στα LUMO επειδή είναι σταθερή-δεσμική η κατανομή τους δυσκολεύεται να αποβάλει αυτό το ηλεκτρόνιο (οξειδωση) και να μεταπέσει στη μη δεσμική κατανομή των HOMO.



**Σχήμα 6.9** HOMO και LUMO τροχιακά για δύο θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα

### 6.3.3 Α) Φάσματα NMR των μορφών της ακετυλακετόνης

Η ουδέτερη ακετυλακετόνη υπάρχει σε δύο ταυτομερείς μορφές, την κετονική και την ενολική (σχήμα 6.10), ενώ στην ιονισμένη της μορφή μπορεί να υπάρχει συντονισμός. Στο πίνακα 6.2 εμφανίζονται οι πειραματικές ταινίες των φασμάτων NMR ( $^1\text{H}$ - &  $^{13}\text{C}$ -) των διαλυμάτων του  $\text{acac}^-$  σε διαλύτες DMSO- $d_6$  και MeOD.



**Σχήμα 6.10 (Α)** Ισορροπία μορφών της ακετυλακετόνης, **(Β)** Συντονισμός της ακετυλακετόνης<sup>217</sup>

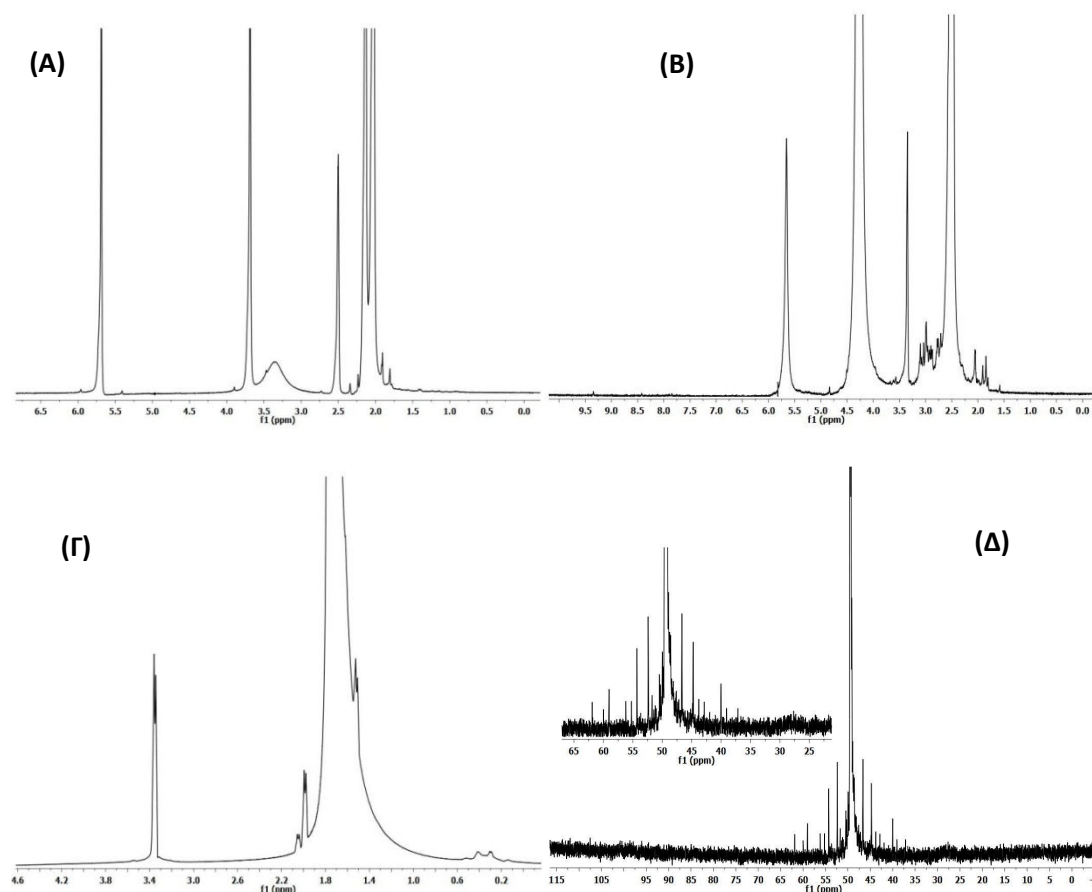
**Πίνακας 6.2.** Ταινίες NMR (σε ppm) της  $\text{acacH}$  και της  $\text{acac}^-$  σε DMSO- $d_6$  και MeOD

| Αποδόσεις ταινιών                           | $\text{acacH}$ (DMSO)                   | $\text{acac}^-$ (DMSO) | $\text{acac}^-$ (MeOD) | $\text{acac}^-$ (MeOD) |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                             | $^1\text{H}$ -NMR                       | $^1\text{H}$ -NMR      | $^1\text{H}$ -NMR      | $^{13}\text{C}$ -NMR   |
| $\text{CH}_3$ -enol                         | 2.02                                    | 1.61                   | -                      | 20.0/23.78             |
| $\text{CH}_3$ -keto                         | 2.13                                    | -                      | 1.89                   | 28.17 (br)             |
| $\text{CH}_2$ -keto                         | 3.68                                    | 3.36                   | 1.87                   | 48.65                  |
| CH-enol                                     | 5.69                                    | 4.84                   | 3.34                   | -                      |
| CH ( $\text{acacH}$ -enol)                  | -                                       | -                      | 5.13                   | -                      |
| -OH ενόλης                                  | μια ταινία στη<br>παραμαγνητική περιοχή | -                      | -                      | -                      |
| $\text{CH}_2$ -υδροξυλιωμένη $\text{acacH}$ | -                                       | -                      | -                      | 33.0                   |
| C(2)-υδροξυλιωμένη $\text{acacH}$           | -                                       | -                      | -                      | 67.0                   |
| C(3)-πολλών μορφών                          | -                                       | -                      | -                      | 100.0                  |
| C(2) και C(4)-πολλών μορφών                 | -                                       | -                      | -                      | 173-180.1-191.47       |

Από το πίνακα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει και ποσοστό πρωτονιωμένης  $\text{acacH}$  και πιθανότατα και κετονική μορφή.

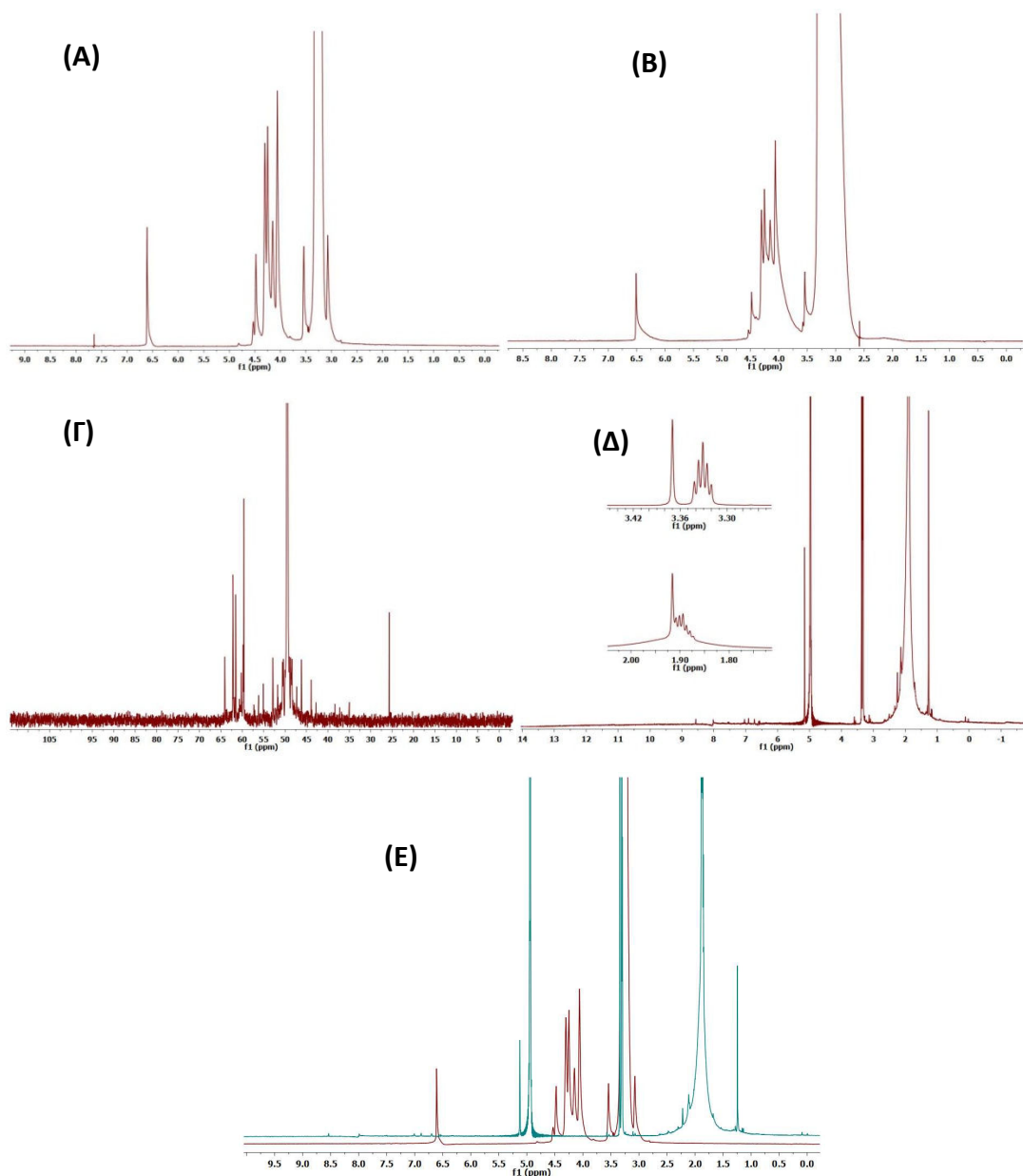
Το φάσμα της ουδέτερης μορφής της  $\text{acacH}$  (σχήμα 6.11) έχει ταινία στα 5.69 ppm, που είναι η πρωτονιομένη μορφή και στα 3.68 ppm που είναι η κετονική μορφή. Εδώ φαίνεται η ευρεία ταινία στα 3.34 ppm που δε μπορεί να είναι το  $\text{H}_2\text{O}$  του DMSO. Η ταινία αυτή γίνεται πολύ έντονη άρα είναι  $-\text{CH}_3$  και όχι  $\text{H}_2\text{O}$  (και τα δύο  $\text{CH}_3$  της κετονικής μορφής).

Από τον πίνακα 6.2 φαίνεται επίσης ότι στο DMSO η ουδέτερη μορφή υπάρχει όπως αναμένεται και στις 2 ταυτομερείς μορφές της. Στο φάσμα του  $\text{acac}^-\text{Na}^+$  εκτός από την ιονισμένη ενολική μορφή υπάρχει και η ουδέτερη ενόλη. Στο σχήμα 6.11(Γ), η ταινία στα 1.6 ppm δείχνει να περιέχει 2  $-\text{CH}_3$  (ξεχωρίζει και η δεύτερη ταινία), ενώ η 3.4 ppm αυξάνεται (υπερδιπλασιάζεται) σε ένταση. Μπορεί επομένως να θεωρηθεί ότι υπάρχει και η κετονική μορφή, αλλά και μια άλλη μορφή της ακετυλακετόνης.



**Σχήμα 6.11** Φάσματα NMR: **(Α)**  $^1\text{H}$ -NMR της  $\text{acacH}$  dmsO- $d_6$ , **(Β)**  $^1\text{H}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε dmsO- $d_6$ , **(Γ)**  $^1\text{H}$ -NMR της  $\text{acacH}$  σε MeOD, **(Δ)**  $^{13}\text{C}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε MeOD

## Β) Μελέτη της αντίδρασης του $\text{TaCl}_5$ με την $\text{acac}^-$



**Σχήμα 6.12** Φάσματα NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acac}^-$  σε  $\text{MeOD}$ : **(Α)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR αμέσως μετά την ανάμιξη, **(Β)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR μετά από 5 μέρες, **(Γ)** φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR μετά από 5 μέρες, **(Δ)** φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{MeOD}$ , **(Ε)** σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{acac}^-$  σε  $\text{MeOD}$  (γαλάζιο) και του  $\text{acacNa}$  σε  $\text{MeOD}$  (κόκκινο)

Στη μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ), οι ταινίες  $^1\text{H}$ -NMR είναι αντίστοιχες αλλά με διαφορετική σχέση εντάσεων, γεγονός που δείχνει ότι υπάρχουν-επικρατούν διαφορετικές μορφές από ότι στο  $\text{DMSO-d}_6$ . Για παράδειγμα η ταινία στα 1.82 ppm (σε  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) που είναι η μετατόπιση της ταινίας των 1.6 ppm στο  $\text{DMSO-d}_6$ ) εμφανίζεται ως μια επταπλέττα. Μπορεί να προταθεί η άποψη ότι η κετονική μορφή και η ενολική μορφή βρίσκονται σε παρόμοιες αναλογίες. Από την άλλη, το φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR της  $\text{acac}^-$  σε  $\text{CH}_3\text{OD}$  επιβεβαιώνει την ύπαρξη και των 2 ταυτομερών μορφών, καθώς η ταινία στα 191.47 αλλά και η ταινία στα 100 ppm είναι ευρείες. Μικρής έντασης ταινίες στα 67 ppm και η πολλαπλέττα στα 48.65 ppm προσιδεάζουν για πρωτονίωση της  $\text{acacH}$  προς μια 'υδρολυμένη' μορφή.

Εναλλακτικά (και πιο πιθανά) η ταινία στα 67 ppm μπορεί να αποδοθεί σε δευτεριωμένο παράγωγο της  $\text{acacH}$ , καθώς είναι γνωστό ότι το μεθινικό πρωτόνιο ( $\text{CH}$ ) της ενολικής μορφής είναι αρκετά 'όξινο'.

**Πίνακας 6.3** Ταινίες  $^1\text{H}$ - και  $^{13}\text{C}$ -NMR (ppm), για το σύμπλοκο<sup>216</sup>  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$  και το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$

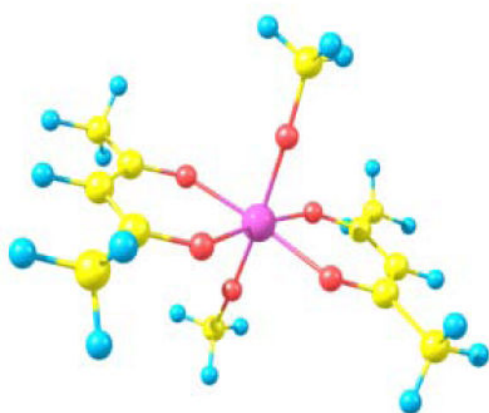
| <b><math>[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]</math></b> |                                   | <b>Μίγμα <math>\text{TaCl}_5/\text{acacNa}</math></b> |                                   |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b><math>^1\text{H}</math></b>                             | <b><math>^{13}\text{C}</math></b> | <b><math>^1\text{H}</math></b>                        | <b><math>^{13}\text{C}</math></b> |
| 5.08 ( $\gamma\text{-CH}$ )                                | 102.80 ( $\gamma\text{-CH}$ )     | 4.81                                                  | 104.16                            |
| 4.44 ( $\text{O-CH}_3$ )                                   | 60.94 ( $\text{O-CH}_3$ )         | 4.53                                                  | 63.63                             |
| 4.02 ( $\text{O-CH}_3$ )                                   | 57.93 ( $\text{O-CH}_3$ )         | 4.48                                                  | 63.56                             |
| 1.70 ( $\text{C-CH}_3$ )                                   | 26.22 ( $\text{C-CH}_3$ )         | 4.30                                                  | 61.72                             |
| -                                                          | 190.13 ( $\text{C=O}$ )           | 4.25                                                  | 61.07                             |
| -                                                          | -                                 | 4.15                                                  | 59.86                             |
| -                                                          | -                                 | 4.06                                                  | 59.20                             |
| -                                                          | -                                 | -                                                     | 59.18                             |
| -                                                          | -                                 | -                                                     | 25.37                             |

Το σύμπλοκο  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$  έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά από τον H. O. Davies<sup>216</sup> και την ομάδα του, αλλά με διαφορετικές συνθήκες παρασκευής και αρχική ύλη από αυτές τις δικιάς μας εργασίας. Σύμφωνα με αυτόν, οι αναμενόμενες ταινίες για φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR είναι αυτές που παρουσιάζονται στο πίνακα 6.3.

Οι ταινίες στα 104 και 25.37 ppm, στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR, επιβεβαιώνουν ότι η acac συμπλέκεται. Οι υπόλοιπες ταινίες θα αποδοθούν σε MeO-ομάδες. Άρα φαίνεται σαν να υπάρχουν κάποια είδη της μορφής  $[\text{Ta}(\text{MeO})_3(\text{acac})\text{Cl}]$  ή  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$ . Σύμφωνα με τον H. O. Davies<sup>216</sup>, οι MeO-ομάδες είναι ακραίες, αν και η θέση τους στο NMR θα μπορούσε να δείχνει ότι σχηματίζονται γέφυρες.

### 6.3.4 Μελέτη του στερεού 7 - $[\text{Ta}_2(\text{acac})(\text{OH})(\text{MeO})_2(\text{Cl})_5]_n$

Το στερεό αυτό παρασκευάζεται από ανάμιξη  $\text{TaCl}_5$  με το ανιόν της  $\text{acac}$  σε διάλυμα  $\text{MeOH}$  και καταβυθίζεται ύστερα από παραμονή του διαλύματος. Τα χαρακτηριστικά του στερεού συγκρίνονται με τα βιβλιογραφικά αναφερόμενα για το  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]^{216}$ . Επί πλέον, οι φασματοσκοπικές παράμετροι για τα μοντέλα  $\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2$  και  $\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2$  (με DFT υπολογισμούς σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2DZ) βοήθησαν στο χαρακτηρισμό των πειραματικών δεδομένων (πίνακας 6.4).



Μοντέλο 1  $[\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2]$



Μοντέλο 2  $[\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2]$

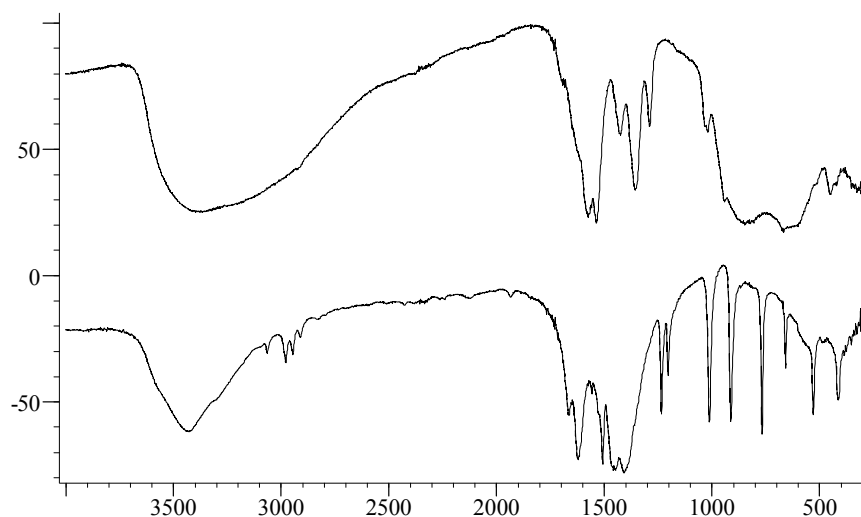
#### 6.13 Δομές δύο θεωρητικά υπολογισμένων μοντέλων στο επίπεδο B3LYP/LANL2DZ

Ο εμπειρικός τύπος δείχνει ότι στο  $\text{Ta}_2(\text{MeO})_4(\text{Cl})_6$  που υπάρχει στα μεθανολικά διαλύματα του χλωριδίου του τανταλίου, γίνεται μερική αντικατάσταση από το ανιόν της  $\text{acac}$ .

Αξίζει να αναφερθούν οι προσπάθειες αναγωγής του  $\text{TaCl}_5$  σε διάλυμα  $\text{MeOH}$ , παρουσία του ανιόντος της  $\text{acac}^-$ , από  $\text{Zn}$  σε αντιστοιχία με την αναγωγική πορεία που είχε ακολουθηθεί σε παλαιότερη διατριβή<sup>1</sup> σε υδατικά διαλύματα του τανταλίου. Τα αποτελέσματα στη παρούσα εργασία ήταν η δημιουργία κιτρινοπράσινων διαλυμάτων και καστανών στερεών που όμως δεν ήταν δυνατόν να καθαριστούν. Το υδατικό διάλυμα του μίγματος  $\text{Ta(III)-acacH}$  είναι επίσης κιτρινοπράσινο και δίνει μπεζ στερεό<sup>1</sup>.

### A) Υπερύθρη φασματοσκοπία του στερεού 7

Οι DFT θεωρητικά υπολογισμένες συχνότητες ταινιών, υπερύθρων φασμάτων, για τα μοντέλα της μορφής  $[\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2]^+$  και  $[\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2]$  δίνονται στο πίνακα 6.5. Παράλληλα, συγκρίνοντας με τις ταινίες που αναφέρουν οι Davies et al<sup>216</sup> παρατηρείται πλήρης αντιστοιχία, με εξαίρεση την περιοχή  $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . Το σύμπλοκο  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$  της βιβλιογραφίας<sup>216</sup> έχει 4 MeO-ομάδες (άρα αναμένονται ταινίες στη παραπάνω περιοχή), ενώ το στερεό 7 εμφανίζει μόνο μία ταινία εκεί. Γεγονός που αποδεικνύει ότι υπάρχουν λιγότερες αναλογικά MeO-ομάδες. Από την άλλη εμφανίζεται επιπλέον και η μέτριας έντασης ταινία στα  $451\text{ cm}^{-1}$  την οποία εμείς αποδίδουμε σε τάση(εις) Ta-O<sup>224</sup>.



Σχήμα 6.14 Υπερύθρο φάσμα του στερεού 7 (πάνω) και του acacNa (κάτω)

Πίνακας 6.4 Θεωρητικά υπολογισμένες αποστάσεις δεσμών και ενέργειες για τα μοντέλα 1 και 2

|                                        | Μοντέλο 1   | Μοντέλο 2 |
|----------------------------------------|-------------|-----------|
| E (a.u.)                               | -978.48     | -663.44   |
| $(\text{CH}_3\text{-C})_{\text{acac}}$ | 1.501/1.500 | 1.505     |
| $(\text{C-CH})_{\text{acac}}$          | 1.414/1.411 | 1.411     |
| C-O <sub>acac</sub>                    | 1.320/1.325 | 1.313     |
| Ta-O <sub>acac</sub>                   | 2.042/2.023 | 2.068     |
| Ta-O <sub>MeO-</sub>                   | 1.872       | 1.875     |
| Ta-Cl                                  | -           | 2.441     |

**Πίνακας 6.5** Ταινίες φάσματος υπερύθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ), για το σύμπλοκο<sup>216</sup>  $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]$ , το στερεό 7 και τα DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα

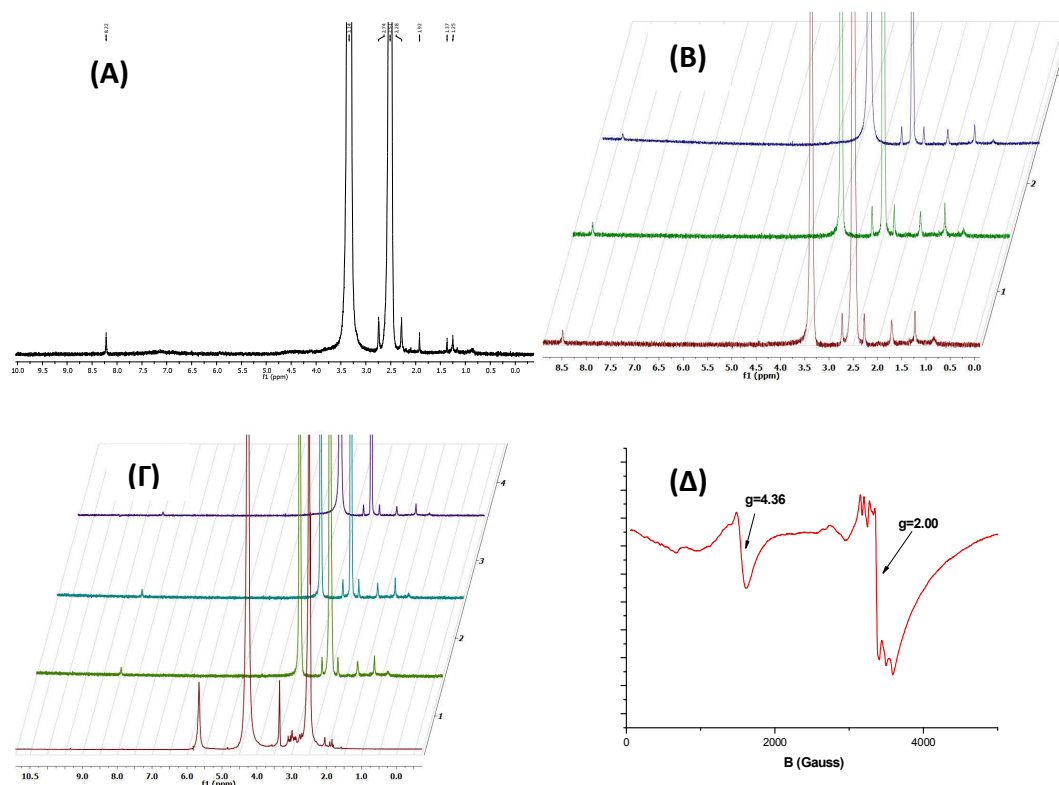
| χαρακτηρισμός                                            | $\text{Ta}(\text{acac})_2(\text{MeO})_2$ | $\text{Ta}(\text{acac})(\text{MeO})_2\text{Cl}_2$ | $[\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})]^{216}$ | Στερεό 7   |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}}$                            | 3265                                     | 3261                                              | 3400 s, br                                     | 3400 s, br |
| $\nu(\text{C-CH})$                                       | 1577                                     | 1576                                              | 1600 s                                         | 1683 w     |
| $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$                             | 1557                                     | 1568                                              | 1570 m                                         | 1576 s     |
| $\nu_{\text{bend}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3\text{O-}}$   | 1514                                     | 1514                                              | 1535 m                                         | 1535 s     |
| $\nu_{\text{rock}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3\text{-}}$    | 1503                                     | 1505                                              | 1505 m                                         | -          |
| $\nu_{\text{wagging}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3\text{-}}$ | 1444                                     | 1440                                              | -                                              | 1428 m     |
| $\nu_{\text{s}}(\text{C-CH}_3)$                          | 1351                                     | 1348                                              | -                                              | 1354 s     |
| $\nu_{\text{breath}}(\text{acac})$                       | 1218                                     | -                                                 | 1280 m                                         | 1291 m     |
| $\nu_{\text{bend}}(\text{C-CH}_3)$                       | 1054                                     | 1063                                              | 1030 s                                         | 1021 m     |
| $\nu_{\text{deform}}(\text{acac})$                       | 953                                      | 977                                               | 940 s                                          | 943 s      |
| $\nu_{\text{twist}}(\text{C-H})_{\text{CH-}}$            | 860                                      | 848                                               | 890 m                                          | 851 w      |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$              | 674                                      | 666                                               | 850 w                                          | 666 w      |
| $\nu(\text{Ta-O})$                                       | 463                                      | 456                                               | 660 m                                          | 451 m      |
| $\nu(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$                         | 417                                      | 422                                               | -                                              | 422 w      |

### **B) Φάσματα NMR**

Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (σε  $\text{DMSO-d}_6$ ) του στερεού 7 έχει μια πολύ έντονη, σύνθετη ταινία στα 3.34 - 3.315 ppm (sh) και μικρότερης έντασης ταινίες στα 1.25, 1.37, 1.92, και 8.22 ppm. Η έντονη ταινία θα πρέπει να αποδοθεί στην ιοντισμένη μορφή της acac, δηλαδή σε μια μορφή συντονισμού όπως φαίνεται και στο φάσμα του ακετυλακετονικού νατρίου στον ίδιο διαλύτη. Από το φάσμα φαίνεται η ύπαρξη  $\text{MeO}$ -ομάδας, ενώ οι υπόλοιπες μικρές ταινίες μπορούν να αποδοθούν στη συμμετοχή του  $\text{DMSO}$  στη σφαίρα σύνταξης (7.20 ppm). Η ευρεία ταινία στα 4.5 ppm μπορεί να είναι γεφυρωμένη  $\text{MeO}$ -ομάδα και η ταινία στα 8.2 ppm είναι  $\text{HCHO}$  από οξείδωση της  $\text{MeOH}$ . Εναλλακτικά, διαπιστώνοντας ότι οι εντάσεις των ταινιών στα 8.2 και 1.9 ppm είναι παρόμοιες, θα μπορούσαν να αποδοθούν σε acac συμπλεγμένη σε παραμαγνητικό κέντρο, στηριζόμενοι και στα αποτελέσματα του ESR φάσματος.

## Γ . ESR του στερεού 7

Το αξιοσημείωτο αυτού του στερεού είναι το ESR φάσμα του σε DMSO, το οποίο είναι πανομοιότυπο με αυτό που αναμένεται για το Ta(IV)<sup>125,227</sup>. Συγκεκριμένα το φάσμα αυτό του στερεού 7 δίνει μια πολλαπλή ταινία με  $g = 2.00$  και ένα ακόμα απλό σήμα στη περιοχή του ημίσιου πεδίου με  $g = 4.36$ . Εντούτοις, η  $acac^-$ , το μίγμα TaCl<sub>5</sub>-DMSO και το μίγμα TaCl<sub>5</sub>-MeOH δε δίνουν κανένα σήμα ESR στους 4.2 K. Άρα το σύστημα Ta- $acac^-$ -dmsο και πιθανότατα με τη παρουσία του O<sub>2</sub> δημιουργεί Ta(IV), δηλαδή ανάγει το αρχικά χρησιμοποιούμενο Ta(V). Η πολλαπλή ταινία στα  $g = 2.00$ , που είναι και το κύριο σήμα, φαίνεται να οφείλεται σε Ta(IV), ενώ σε συνδυασμό με το άλλο σήμα (με  $g = 4.36$ ) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι σχηματίζεται ένα σύστημα με απεντοπισμένο ηλεκτρόνιο που δημιουργεί αλληλεπίδραση μεταξύ του spin του ανηγμένου μετάλλου, της ρίζας της ακετυλακετόνης και πιθανότατα της σχηματιζόμενης σουπερόξο ρίζας (O<sub>2</sub><sup>-1</sup>).



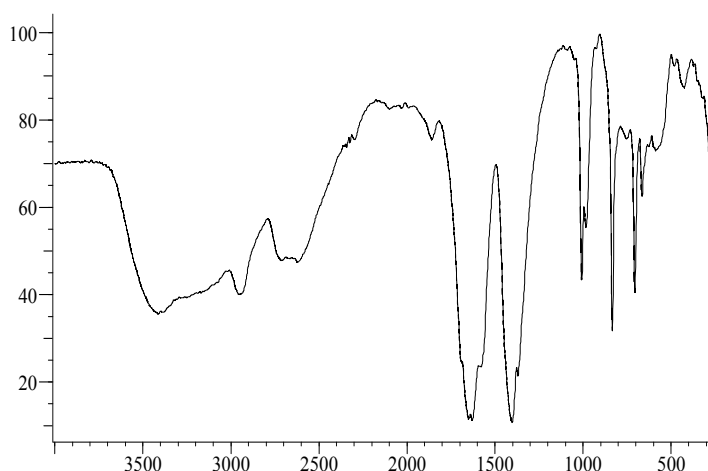
**Σχήμα 6.15** **A)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του στερεού 7 σε dmsο-d<sub>6</sub>, **B)** φρέσκο διάλυμα του στερεού 7 (σε dmsο-d<sub>6</sub>) και σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, **Γ)** σύγκριση της ουδέτερης  $acacH$  με τα διαλύματα του στερεού 7 (σε dmsο-d<sub>6</sub>), **Δ)** ESR του στερεού 7 στους 4.2 K

### 6.3.5 Μελέτη του στερεού 8 - $[\text{Ta}(\text{acacH})(\text{MeO})_3]\text{CO}_3$

Το στερεό αυτό παρασκευάζεται με ανάμιξη  $\text{TaCl}_5$  και ουδέτερης  $\text{acacH}$  η οποία εξουδετερώνεται με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  σε  $\text{MeOH}$ . Αντίστοιχη πορεία είχε χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα του  $\text{Ta(III)}$  για τη παρασκευή των συμπλόκων με ακετυλακετόνη  $[\text{Ta}(\text{acac})_2](\text{SO}_4)^1$ .

#### Α) Υπέρυθρη φασματοσκοπία

Το φάσμα υπερύθρου του στερεού 8 παρατίθεται στο σχήμα 6.16. Παράλληλα στον πίνακα 6.6 παρουσιάζεται η σύγκριση των χαρακτηριστικότερων ταινιών του φάσματος αυτού, σε σχέση με τα αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας<sup>216,225</sup>. Από τον πίνακα αυτό παρατηρείται η αντιστοίχιση των κυριότερων ταινιών της ακετυλακετόνης, όπως οι τάσεις των δεσμών C-O και C-C στη περιοχή γύρω από τα  $1579\text{ cm}^{-1}$ , οι τάσεις του δεσμού C-CH<sub>3</sub> στα  $984\text{ cm}^{-1}$ , καθώς επίσης και οι ταινίες στα  $1405$  και  $1366\text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδονται στα ακραία -CH<sub>3</sub> του υποκαταστάτη. Ταυτόχρονα, η σύμπλεξη της ακετυλακετόνης με το Ταντάλιο αποδεικνύεται από τις χαρακτηριστικές ταινίες του δεσμού M-O στα  $667$  και  $432\text{ cm}^{-1}$ . Η ταινία στα  $1008\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται σε MeO-ομάδα (αυτές αναμένονται στα  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ), όπως προτείνει και ο H. O. Davies<sup>216</sup> για τα μεθοξο-ακετυλακετονάτο σύμπλοκα του Τανταλίου που έχουν παρασκευάσει.



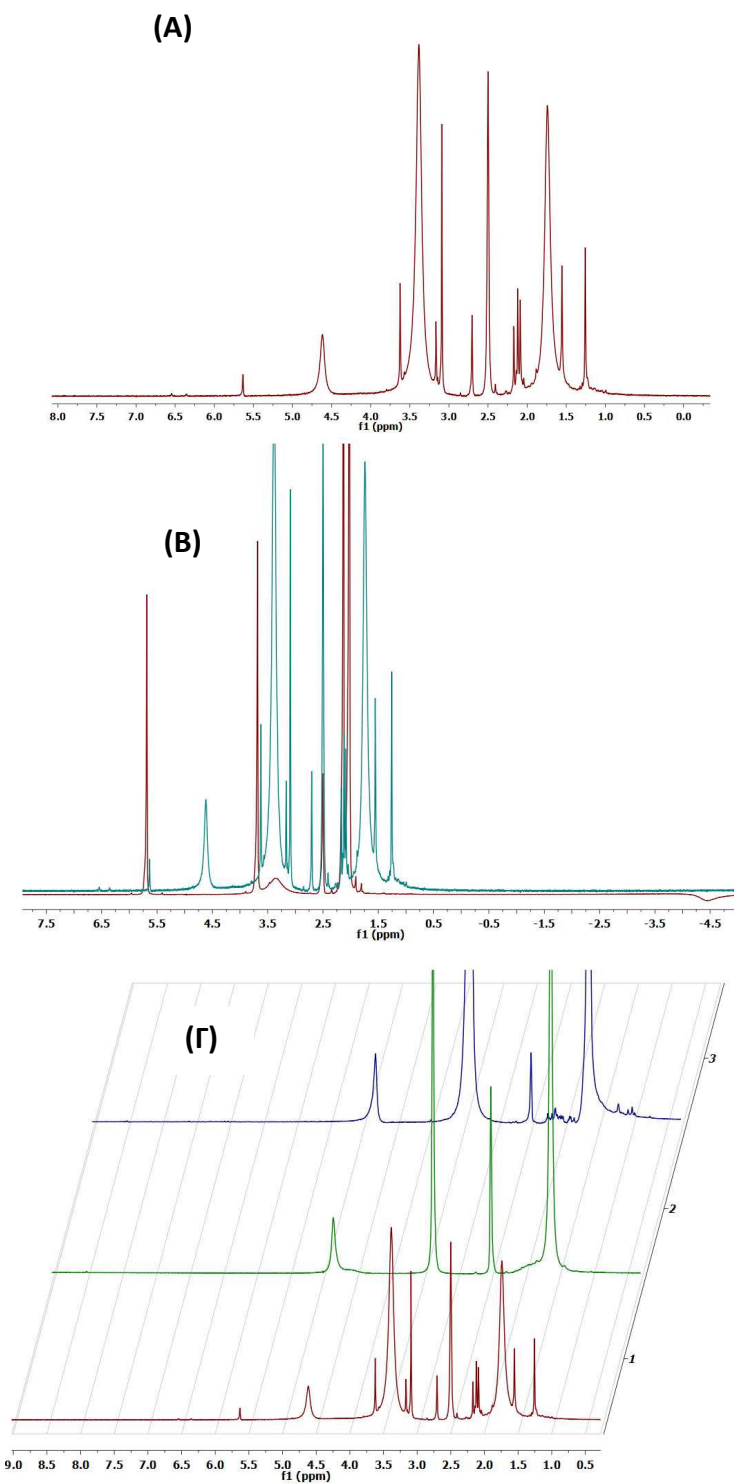
Σχήμα 6.16 Φάσμα υπερύθρου του στερεού 8

**Πίνακας 6.6** Ταινίες υπερύθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ) του στερεού **8** και των συμπλόκων  $\text{M}(\text{acac})_2\text{X}_2$  <sup>[225]</sup> και  $\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})$  <sup>[216]</sup>

| Στερεό <b>8</b> | $\text{M}(\text{acac})_2\text{X}_2$ <sup>[225]</sup> | $\text{Ta}(\text{MeO})_4(\text{acac})$ <sup>[216]</sup> | Απόδοση ταινιών                                                          |
|-----------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1656/1634       | -                                                    | -                                                       | $\text{CO}_3^{2-}$                                                       |
| 1579            | 1575                                                 | 1600/1570                                               | $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) / \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$ |
| 1405            | 1428                                                 | -                                                       | $\text{CH}_3$ deg def                                                    |
| 1366            | 1361                                                 | 1280                                                    | $\text{CH}_3$ sym def                                                    |
| 1006            | -                                                    | 1160/1030                                               | $\text{MeO}-$                                                            |
| 984             | 953                                                  | 940                                                     | $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$                                              |
| 836             | 802                                                  | 850/810                                                 | twist C-H                                                                |
| 667             | 663                                                  | 660                                                     | $\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{CH}_3)$                  |
| 585             | -                                                    | -                                                       | $\pi(\text{ring})$                                                       |
| 432             | 460/450                                              | -                                                       | (M-O)                                                                    |

## Β) Φάσματα NMR του στερεού **8**

Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού **8** παρατίθεται στο σχήμα 6.17, ενώ οι ταινίες και ο χαρακτηρισμός τους στον πίνακα 6.7. Όπως είναι φανερό και από τον παρακάτω πίνακα υπάρχουν οι ταινίες στα 4.62 και 1.74 ppm που είναι ενδεικτικές της σύμπλεξης του υποκαταστάτη, καθώς επίσης και οι άλλες χαρακτηριστικές ταινίες της ακετυλακετόνης, όπως στα 5.63 ppm του CH και στα 2.18 ppm του  $-\text{CH}_3$ . Επίσης αρκετές ταινίες εμφανίζονται στη περιοχή των μεθόξο-ομάδων (στα 3.62, 3.17 και 3.09 ppm), οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικές μορφές σύμπλεξης των ομάδων αυτών. Πρέπει να επισημανθεί ότι η ταινία της ουδέτερης  $\text{acacH}$  που εμφανίζεται εκτός διαμαγνητικής περιοχής (-4,5ppm) δεν υπάρχει στο διάλυμα του συμπλόκου **8** στον ίδιο διαλύτη (dms $\text{O}-d_6$ ), επιβεβαιώνοντας την απόδοσή της σε  $\text{OH}$  της ακετυλακετόνης.



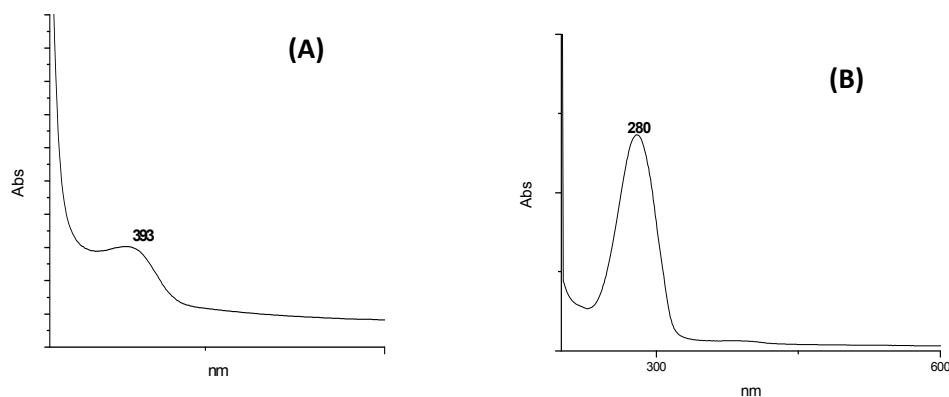
**Σχήμα 6.17** **A)** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού **8** σε  $\text{dmsO-d}_6$ , **B)** σύγκριση των  $^1\text{H}$ -NMR φασμάτων της ελεύθερης  $\text{acacH}$  (κόκκινη γραμμή) και του στερεού **8** (σε  $\text{dmsO-d}_6$ ), **Γ)** σύγκριση των  $^1\text{H}$ -NMR φασμάτων του στερεού **8** και του ελεύθερου  $\text{acac}^-$  (σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα) (σε  $\text{dmsO-d}_6$ )

**Πίνακας 6.7** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό 8 (σε  $\text{dmsO-d}_6$ )

| Ταινίες NMR (ppm) | Αποδόσεις ταινιών                                 |
|-------------------|---------------------------------------------------|
| 5.63              | CH ουδέτερου $\text{acacH}$                       |
| 4.62              | Σύμπλοκο Ta                                       |
| 3.62              | $\text{CH}_2$ -κετονικής μορφής / ή $\text{MeOH}$ |
| 3.38              | $\text{acac}^-$ ενδιάμεση μορφή                   |
| 3.17              | $\text{MeO-}$                                     |
| 3.09              | $\text{MeO-}$                                     |
| 2.70              | -                                                 |
| 2.18              | $\text{CH}_3$ -κετονικής μορφής                   |
| 1.74              | Σύμπλοκο Ta                                       |
| 1.56              | $\text{acac}^-$                                   |

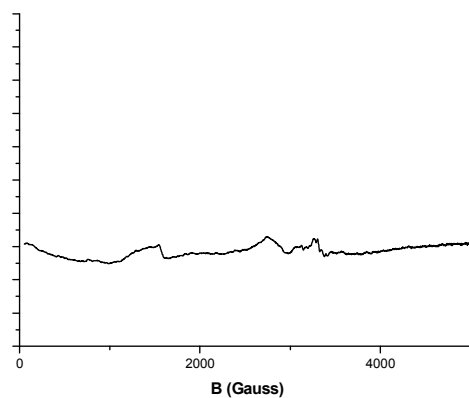
**Γ) Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 8**

Είναι ιδιαιτέρως αξιοσημείωτο ότι το στερεό αυτό είναι πολύ διαλυτό στο νερό όπως και τα σύμπλοκα με ακετυλακετόνη που δημιουργήθηκαν σε υδατικά διαλύματα<sup>125</sup>. Το ηλεκτρονικό φάσμα σε  $\text{H}_2\text{O}$  έχει ταινίες στα 280 και στα 393 nm, που αποδίδονται στην συμπλεγμένη ακετυλακετόνη όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο. Αξίζει η παρατήρηση ότι το φάσμα είναι ίδιο με το αντίστοιχο του συμπλόκου  $[\text{Ta}(\text{acac})_2](\text{SO}_4)$  σε όξινο υδατικό διάλυμα, όπου το Ταντάλιο είναι  $\text{Ta(III)}$  είτε  $\text{Ta(IV)}$ <sup>1</sup>. Φαίνεται λοιπόν ότι η πορεία είναι ανάλογη και σε μεθανολικά διαλύματα: η ακετυλακετόνη συμπλέκεται στο ταντάλιο δημιουργώντας τις συνθήκες για την αναγωγή του  $\text{Ta(V)}$ .

**Σχήμα 6.18 (A)** ηλεκτρονικό φάσμα σε  $\text{H}_2\text{O}$  (ορατή περιοχή), **(B)** ηλεκτρονικό φάσμα σε  $\text{H}_2\text{O}$  (υπεριώδης περιοχή)

### Δ) ESR του στερεού 8

Το ESR του στερεού 8 στους 4.2 K, που δίνεται στο σχήμα 6.19, δείχνει ότι δεν υπάρχει κανένα σήμα. Αποδεικνύεται δηλαδή ότι στην ένωση αυτή δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

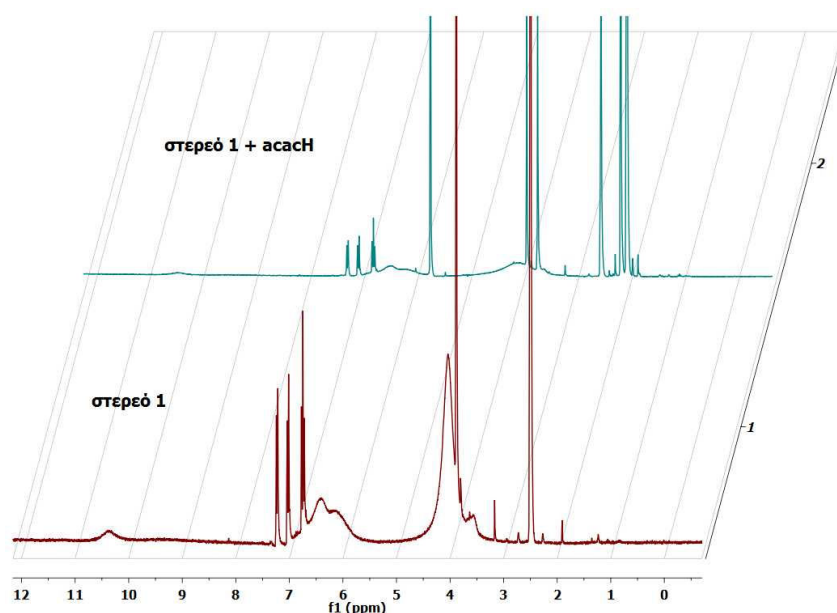


**6.19** ESR του στερεού 8 στους 4.2 K

### 6.3.6 Μελέτη στερεών με μικτούς υποκαταστάτες

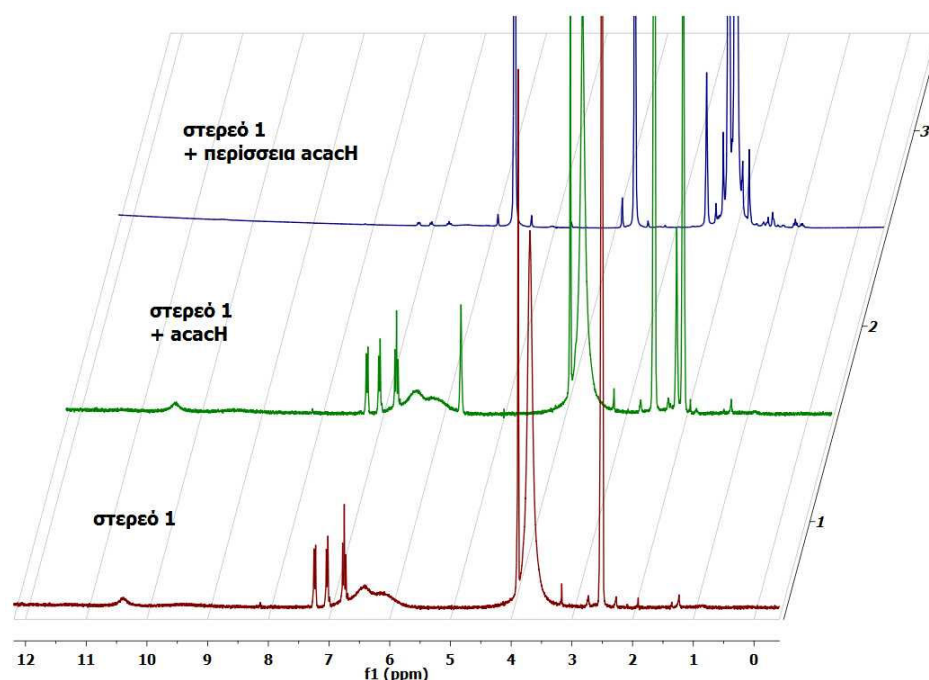
#### 6.3.6.1 Μελέτη της επίδρασης της acacH και του acacNa στο στερεό 1

##### A) Φάσματα NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacH



**Σχήμα 6.20** Φάσματα του στερεού 1 με προσθήκη acacH (σε dmsο-d6)

*Διαλύματα σε DMSO-d6* Η επίδραση της ακετυλακετόνης στο στερεό 1 έχει μελετηθεί με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ -NMR (σχήμα 6.20), με προσθήκη μικρής ποσότητας acacH, σε διάλυμα του στερεού σε dmsο-d6. Το φάσμα του στερεού 1 σε dmsο-d6 έχει χαρακτηριστεί επαρκώς σε προηγούμενο κεφάλαιο, αλλά η προσθήκη της ακετυλακετόνης στο διάλυμα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρουσες αλλαγές. Καταρχάς, οι χαρακτηριστικές ταινίες του 2,3dhba (στα 7.216/7.014/6.749 ppm) διατηρούνται σταθερές, ακόμα και τρεις μήνες μετά την αρχική ανάμιξη, αλλά μειωμένες σε ένταση, λόγω αντικατάστασης του συμπλεγμένου DHBA από την acac. Η ευρεία ταινία γύρω από τα 6.50 ppm, που έχει αποδοθεί σε  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$  φαίνεται, να μειώνεται σε ένταση γεγονός που θα αποδοθεί σε αντικατάστασή του από τον νεοεισελθόντα υποκαταστάτη. Παράλληλα, οι ταινίες των μεθοξο-ομάδων διατηρούνται σταθερές σε όλη τη διαδικασία και ταυτόχρονα εμφανίζονται και οι χαρακτηριστικές ταινίες της ακετυλακετόνης (στα 5.684, 3.682, 2.131, 2.022 και 1.804 ppm).



**Σχήμα 6.21** Φάσματα του στερεού 1 με σταδιακά αυξανόμενη ποσότητα acacH (σε dmsO-d6)

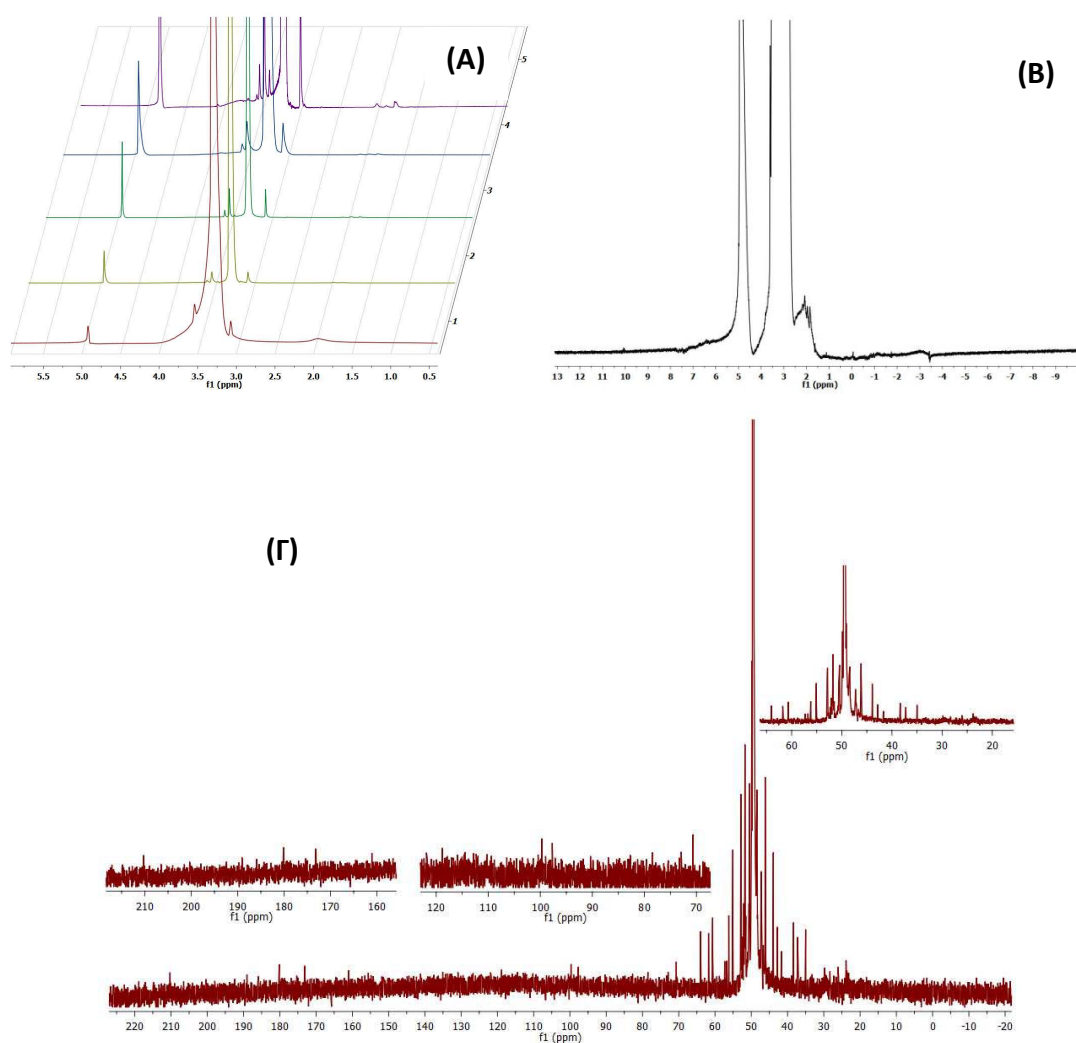
Η σταδιακή προσθήκη ακετυλακετόνης (σχήμα 6.21) στο διάλυμα του στερεού 1 σε dmsO-d6, διευκολύνει τον χαρακτηρισμό των βασικών ταινιών του υποκαταστάτη αυτού. Μετά από προσθήκη μέχρι και περίσσειας acacH οι αρωματικές ταινίες του 2,3DHBA φαίνεται ότι μειώνονται πολύ. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται σε αντικατάσταση του DHBA από την ακετυλακετόνη στο σύμπλοκο. Το πείραμα αυτό είναι αποδεικτικό της σύμπλεξης της ακετυλακετόνης, καθώς εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ταινίες στα 5.684 και 1.801 ppm, ενώ παρατηρείται και η χαρακτηριστική μείωση της ευρείας ταινίας στα 6.50 ppm. Η ύπαρξη μιας ταινίας στα -4.40 ppm, η οποία πιθανόν να βρίσκεται σε ακόμα αρνητικότερες τιμές, αλλά να περιορίζεται από τα όρια του φάσματος θα πρέπει να αποδοθεί σε OH της ακετυλακετόνης.

**Πίνακας 6.8** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό 1 (σε dmsO-d6), με προσθήκη acacH

|                  | 2,3DHBA        | H <sub>2</sub> O/OH <sub>coord</sub> | H <sub>2</sub> O | MeO <sub>br</sub> / MeO <sub>ter</sub> | acacH                    |       |
|------------------|----------------|--------------------------------------|------------------|----------------------------------------|--------------------------|-------|
| στερεό 1         | 7.22/7.01/6.75 | 6.43/6.16                            | 4.05             | 3.88/3.17                              | -                        | -     |
| στερεό 1 + acacH | 7.22/7.02/6.75 | 6.44/6.15                            | 4.11             | 3.88/3.17                              | 5.68/3.68/2.13/2.02/1.81 | -4.40 |

## Β) Φάσματα NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa

(Διαλύματα σε MeOD) Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της ακετυλακετόνης στο στερεό 1 έχουν ληφθεί φάσματα στο μίγμα του στερεού 1 σε MeOD με προσθήκη acacNa, σε συνάρτηση με το χρόνο. Μετά από 3 μέρες από την αρχική τους ανάμιξη τα διαλύματα χρωματίζονται κόκκινα. Στο σχήμα 6.22 παρατίθενται κάποια από αυτά τα φάσματα, ενώ στο πίνακα 6.8 παρατίθενται αναλυτικά όλες οι ταινίες και οι σχετικές αποδόσεις τους.



**Σχήμα 6.22** Α) Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD) σε συνάρτηση με το χρόνο (από κάτω προς τα πάνω: φρέσκο διάλυμα, 3, 4, 6 και 18 μέρες μετά) Β) Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD, 18 μέρες μετά την αρχική ανάμιξη), Γ) Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOD)

Από το φάσμα που λαμβάνεται αμέσως μετά την ανάμιξη του μίγματος του στερεού 1 με την αποπρωτονιωμένη  $acac^-$  φαίνεται ότι το αρχικό στερεό δεν έχει διαλυθεί πλήρως στη μεθανόλη και με δυσκολία διακρίνονται οι αναμενόμενες ταινίες, των αρωματικών πρωτονίων, του συμπλεγμένου 2,3DHBA (στα 6.975, 6.754 και 6.466 ppm). Παράλληλα, υπάρχει μία ταινία στα 4.92 ppm, που θα αναμένονταν για την πρωτονιωμένη μορφή της ακετυλακετόνης, γεγονός που συντείνει στο συμπέρασμα ότι πρωτονιώνεται, ενώ η ταινία στα 1.975 ppm είναι στη περιοχή που αναμένεται η συμπλεγμένη ακετυλακετόνη. Η διαδικασία αυτή της πρωτονίωσης της ακετυλακετόνης φαίνεται να επηρεάζει το συμπλεγμένο 2,3DHBA, καθώς οι αρωματικές ταινίες αυτού μία μέρα μετά την αρχική ανάμιξη και για όλη τη διάρκεια του πειράματος αποκτούν μια ευρύτητα (7.0-8.0 ppm). Σταδιακά εμφανίζονται στο φάσμα και άλλες ταινίες της ακετυλακετόνης στα 5.11 και 1.85 ppm, που οφείλονται σε  $-CH_3$  και  $-CH_2$  των ενδιάμεσων μορφών αυτής, όπως επίσης και ταινίες στα 3.61, 3.46 και 3.18 ppm που μπορούν να αποδοθούν είτε σε συμπλεγμένες μεθοξο-ομάδες, είτε στην ακετυλακετόνη.

Γενικότερα, όλο το σύστημα φαίνεται να αποσταθεροποιείται έντονα από αυτή τη δράση της ακετυλακετόνης καθώς η εμφάνιση ταινιών σε μη αναμενόμενες περιοχές του φάσματος, όπως στα 19.80, 16.36, -3.63, -10.90 και -21.74 ppm, αποδεικνύουν την ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων και το σχηματισμό παραμαγνητικών μορφών στο διάλυμα.

Μετά από 17 μέρες συνεχούς λήψης φασμάτων (από την αρχική ανάμιξη του διαλύματος) παρατηρείται ότι οι ταινίες παρουσιάζουν μια κινητικότητα-αστάθεια (σχήμα 6.22 (B)). Οι αρωματικές ταινίες του 2,3DHBA εναλλάσσονται μεταξύ διακριτών ταινιών στη περιοχή 6-8 ppm και τη μορφή μιας και μόνο ευρείας ταινίας γύρω από τα 7-8 ppm, γεγονός που συντείνει στο συμπέρασμα του σχηματισμού της κινονοειδούς-ημικινονοειδούς μορφής του υποκαταστάτη. Στα τελευταία φάσματα (πάνω από 10 μέρες μετά την αρχική ανάμιξη), σταθεροποιούνται οι ταινίες της ακετυλακετόνης που αποδίδονται<sup>225</sup> σε σύμπλοκα αυτής με το Ταντάλιο (στα 4.90, 1.95 και 1.85 ppm), όπως επίσης και οι ταινίες των μεθοξο-ομάδων στα 3.60 και 3.47 ppm. Παράλληλα, διατηρούνται και ταινίες που αποδεικνύουν την ύπαρξη παραμαγνητικών ειδών, όπως ταινίες στην αρνητική περιοχή του φάσματος και σε περιοχή >15 ppm.

**Πίνακας 6.9** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα στερεό 1/acacNa (σε MeOD)

|                  | <b>2,3DHBA</b> | <b>acac<sup>-</sup></b> | <b>MeO<sub>br</sub>/ MeO<sub>ter</sub></b> | <b>acac<sup>-</sup></b> |                     |
|------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Άμεση λήψη       | 6.98/6.75/6.47 | 5.11/4.92               | -                                          | 1.98                    | -                   |
| 1 <sup>(α)</sup> | 6-8            | 5.11/4.92               | 3.61/3.48                                  | 1.98/1.86               | -                   |
| 3                | 7-8            | 5.12/4.94               | 3.61/3.46/3.18                             | 1.97/1.86               | -                   |
| 4                | 7-8            | 5.10/4.93               | 3.60/3.47/3.12                             | 1.97/1.85               | -3.63/-10.91-21.74  |
| 7                | 6.37/7.30/6.52 | 5.08/4.95               | 3.88/3.60/3.48                             | 1.96/1.85               | -3.31/-10.91/-21.74 |
| 8                | 6-8            | 4.95                    | 3.60/3.48                                  | 1.96/1.85               | -1.13/-3.02/-10.90  |
| 17               | 7.25/7.12/6.50 | 4.90                    | 3.60/3.47                                  | 1.95/1.84               | -                   |

(α) οι αριθμοί αντιστοιχούν σε ημέρες παραμονής

### Γ) Επίδραση $\text{acacNa}$ στα στερεά 1 και 4 (ηλεκτρονικά φάσματα)

Το στερεό 1 διαλύεται σε  $\text{MeOH}$  και στο διάλυμα αυτό προστίθεται ποσότητα  $\text{acacNa}$ . Μετά από μία μέρα το διάλυμα αυτό είναι κόκκινου χρώματος και λαμβάνονται σε αυτό ηλεκτρονικά φάσματα. Παρόμοια είναι και η συμπεριφορά των ηλεκτρονικών φασμάτων του στερεού 9 (προέρχεται από την παραπάνω ανάμιξη) και της επίδρασης της  $\text{acac}^-$  στο στερεό 4 (βλ. παρακάτω). Μετά από την ανάμιξη του στερεού 4 και της  $\text{acac}^-$  και παραμονή για μία μέρα σχηματίζεται επίσης κόκκινο διάλυμα. Για αυτό το λόγο θα μελετηθούν μαζί τα ηλεκτρονικά τους φάσματα.

Οι ταινίες που εμφανίζονται κατά την ανάμιξη του στερεού 1 και της  $\text{acac}^-$  είναι στα 280, 344 και 520 nm (σχήμα 6.23). Η διάλυση του στερεού 9 σε  $\text{MeOH}$  δίνει τα φάσματα του σχήματος 6.24 και ταινίες στα 344 και 543 nm. Παράλληλα, η ανάμιξη του στερεού 4 με την  $\text{acac}^-$  δίνει μετά από μια μέρα παραμονή κόκκινα διαλύματα και το ηλεκτρονικό τους φάσμα (σχήμα 6.25) έχει ταινίες στα 238, 258 (ώμος), 280, 326 και 534 nm.

Παρατηρείται συνεπώς ότι τα κόκκινα αυτά διαλύματα έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά με ταινίες στα 530-540 nm, στη περιοχή των 350 nm περίπου και στα 280 nm. Ελαφρώς πιο πολύπλοκο εμφανίζεται το φάσμα του μίγματος στερεό 4/ $\text{acac}^-$  το οποίο έχει έναν ώμο στα 258 και μια επιπλέον ταινία στα 238 nm. Οι ταινίες των φασμάτων στα 280 και οι ώμοι στα 320-340 nm οφείλονται σε συμπλεγμένη ακετυλακετόνη.

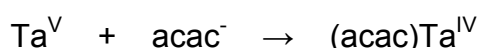
Ταυτόχρονα υπάρχει και η ταινία στην ορατή περιοχή που εμφανίζεται στα 3 διαλύματα στα 520, 543 και 534 nm. Τα στερεά 1 και 4 έχουν ελάχιστη διαλυτότητα σε  $\text{MeOH}$  και έχουν κίτρινο χρώμα. Από την άλλη το μίγμα  $\text{TaCl}_5/\text{acacNa}$  δεν απορροφά στην ορατή περιοχή ενώ το φάσμα του στερεού 8, που παρασκευάζεται με ανάμιξη  $\text{TaCl}_5$  και  $\text{acacNa}$ , έχει απορρόφηση στα 393 nm. Εξάλλου οι οξειδωμένες μορφές των διυδρόξυ βενζοϊκών οξέων (2,3- και 3,4-DHBA) έχουν διαφορετικές ταινίες στην ορατή περιοχή, οι οποίες κυμαίνονται στα 570-670 nm. Συνεπώς η ταινία στην ορατή περιοχή οφείλεται σε κάποιο είδος που περιέχει  $\text{Ta-acac-DHBA}$ .

Η βιβλιογραφική μελέτη δείχνει ότι υπάρχουν εκτεταμένες μελέτες πάνω στην οξείδωση της ακετυλακετόνης<sup>228</sup>. Ιδιαίτερα επηρεάζεται από την παρουσία  $\text{OH}^\bullet$  (ρίζα  $\text{OH}$ ) και μάλιστα έχει βρεθεί<sup>229</sup> ότι προσβάλεται ο C(3) δίνοντας ένα διϋδρόξυ υποκατεστημένο είδος της ακετυλακετόνης, παρουσία

Mo(IV) και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Επίσης η acac μπορεί να δημιουργεί ρίζες OH• με φωτόλυση όπως αποδεικνύουν<sup>230</sup> οι S. K. Kim et al. Εντούτοις, αυτό δεν θα ήταν αρκετό για να εξηγήσει την εμφάνιση της ταινίας στα 530-540 nm. Εκτεταμένη βιβλιογραφία<sup>231-235</sup> επίσης υπάρχει και για τη ρίζα της ακετυλακετόνης. Το ενδιάμεσα σχηματιζόμενο είδος, που θεωρείται<sup>236</sup> ότι είναι το acacOH, απορροφά στα 580 nm. Επίσης, έχει αναφερθεί<sup>237</sup> η οξείδωση και διάσπαση της ακετυλακετόνης όταν είναι συμπλεγμένη στο Pd από τους J. Vicente et al. Η οξείδωση γίνεται από το O<sub>2</sub> του αέρα και το φάσμα εμφανίζει μία κύρια ταινία στα 520 nm.

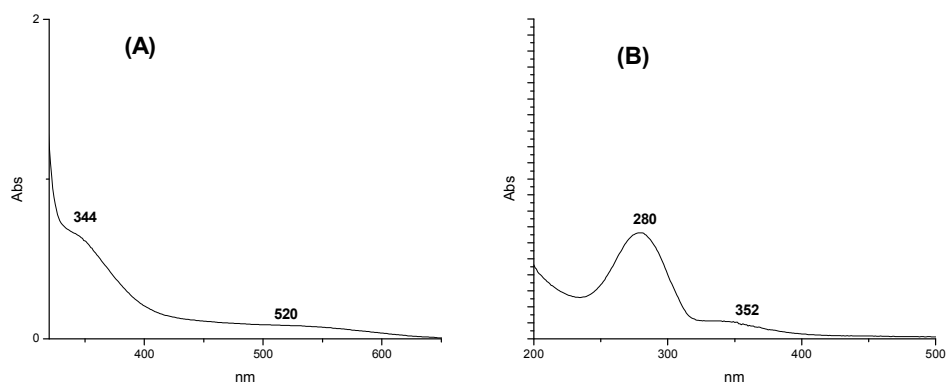
Επομένως, μία απόδοση των φασμάτων των κόκκινων διαλυμάτων με την ταινία στα 530-540 nm είναι να θεωρήσουμε ότι τα στερεά 1 και 4 'καταλύουν' τη δημιουργία ρίζας acac, η οποία καθώς συμπλέκεται στο είδος που περιέχει το Ta-DHBA δίνει την εμφανιζόμενη, στο ηλεκτρονικό φάσμα, ταινία. Παράλληλα, ένας εναλλακτικός μηχανισμός μπορεί να περιλαμβάνει την οξείδωση της acac από την (su)peroxo-ομάδα που υπάρχει στα στερεά 1 και 4. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να έχει η επίδραση του αέρα-O<sub>2</sub> στα διαλύματα του στερεού 9.

Η επίδραση της acac<sup>-</sup> στο Ta(V) δείχνει ότι η acac οξειδώνεται και το Ta(V) ανάγεται σε Ta(IV), το οποίο είναι εμφανές στο φάσμα ESR στους 4.2 K σε DMSO. Άρα έχουμε:

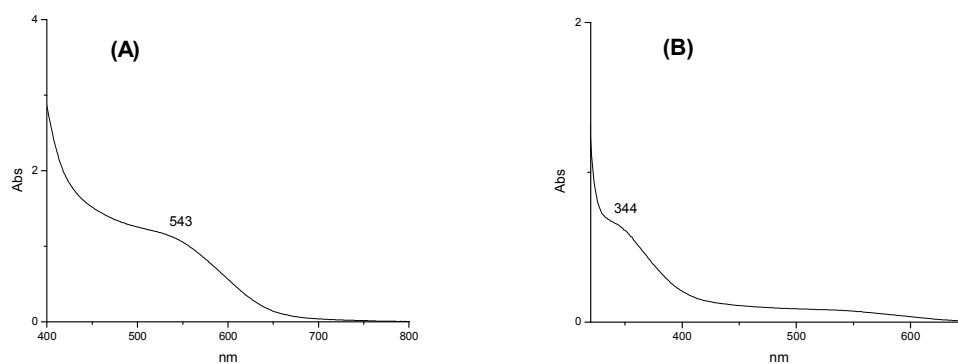


Μπορεί βέβαια η acac να δημιουργεί OH• παρουσία O<sub>2</sub> και αυτές να αποδίδουν το e<sup>-</sup> τους στο Ta<sup>V</sup> (στους 4.2 K, όπου καταγράφεται στο ESR).

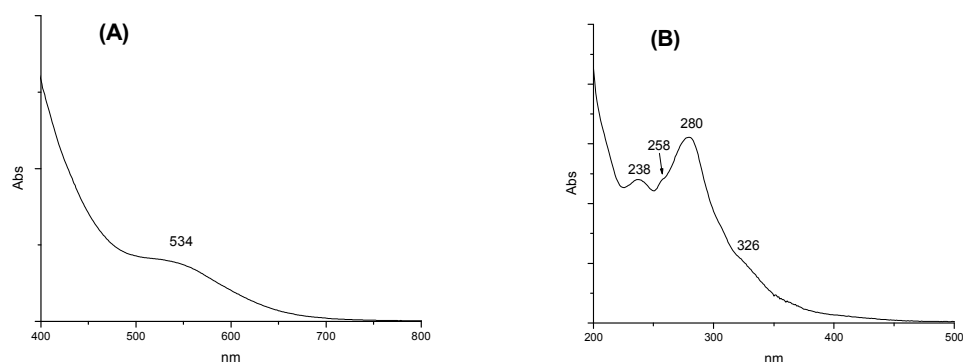
Τα DHBA ως φορείς O<sub>2</sub> δίνοντας sq-O<sub>2</sub> μπορούν να δώσουν παρουσία acac το Ta<sup>IV</sup>, είτε την ρίζα acac• που συμπλέκεται στο Ta και απορροφά κοντά στα 540 nm με μια ευρεία ταινία μεταφοράς φορτίου L→Met.



**Σχήμα 6.23** Ηλεκτρονικά φάσματα διαλύματος του στερεού 1 με προσθήκη acacNa (σε MeOH): **(A)** ορατή περιοχή, **(B)** υπεριώδης περιοχή



**Σχήμα 6.24 (A)** Φάσμα UV-Vis του στερεού 9 σε MeOH, **(B)** φάσμα UV-Vis του στερεού 9 σε MeOH (αραίωση 1/40)

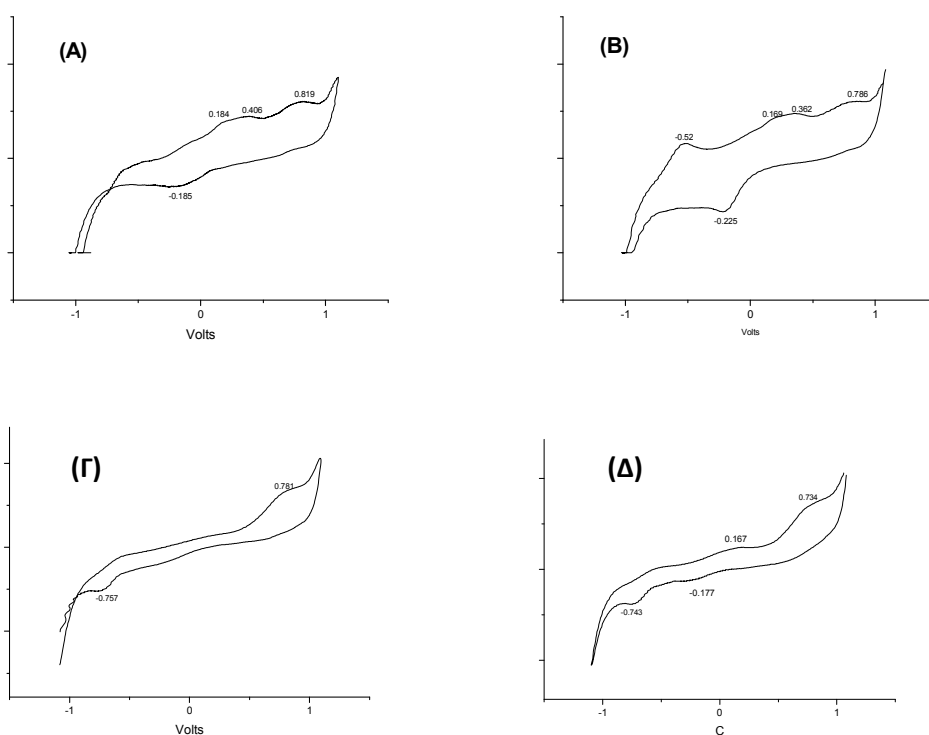


**Σχήμα 6.25** Ηλεκτρονικά φάσματα του στερεού 4 με προσθήκη acacNa (σε MeOH): **(A)** ορατή περιοχή, **(B)** υπεριώδης περιοχή

### Δ) Κυκλική βολταμετρία (CV) του στερεού 1 με προσθήκη acacNa

Τα κυκλικά βολταμμογράφημα των μεθανολικών διαλυμάτων των πρόσφατα παρασκευασθέντων μιγμάτων στερεό 1/acacNa δείχνουν την παρουσία του 2,3DHBA, με τις χαρακτηριστικές οξειδώσεις στα 0.184, 0.406 και 0.819V και την αντίστοιχη αναγωγή στα -0.185V του 2,3DHBA. Ξεκινώντας από την αναγωγή (σχήμα 6.26) εμφανίζεται μια ακόμη οξείδωση στα -0.52V. Καμιά από αυτές τις κορυφές δεν οφείλεται στο acacNa. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το μίγμα TaCl<sub>5</sub>/acacNa σε MeOH έχει σήμα στα -0.461V (αναγωγή) και στα -0.171V (οξείδωση), ενώ οι κορυφές του στερεού 1 είναι τελείως μετατοπισμένες.

Άρα από το κυκλικό βολταμμογράφημα φαίνεται ότι υπάρχουν και οι δύο υποκαταστάτες στο διάλυμα. Επίσης υπάρχει περόξο-ομάδα η οποία μπορεί να δικαιολογήσει την οξείδωση της συμπλεγμένης ακετυλακετόνης.

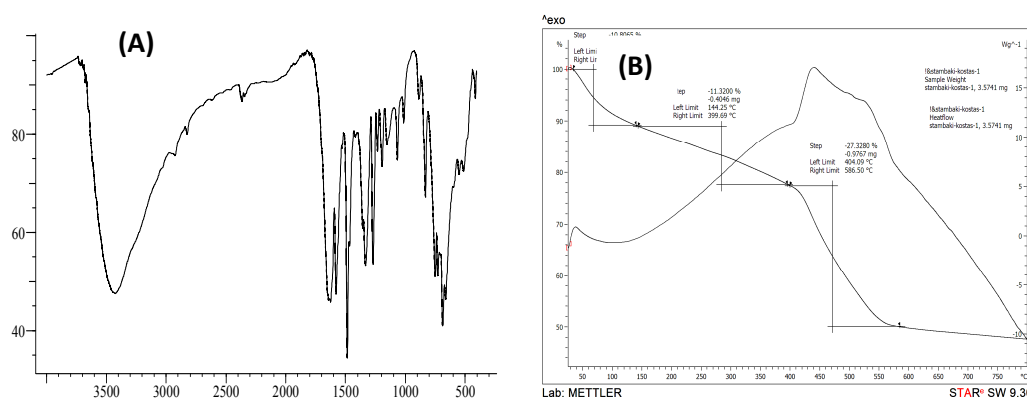


**Σχήμα 6.26** Κυκλικά βολταμετρήματα του μίγματος στερεό 1/acacNa, (σε ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt, με ηλεκτρολύτη but<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) σε MeOH: **(Α)** 6 μέρες μετά την ανάμιξη (οξείδωση πρώτα), **(Β)** 6 μέρες μετά την ανάμιξη (αναγωγή πρώτα), **(Γ)** 14 μέρες μετά την ανάμιξη (ανοδική σάρωση), **(Δ)** 14 μέρες μετά την ανάμιξη (καθοδική σάρωση)

### 6.3.6.2 Μελέτη του στερεού 9 - $[\text{Ta}_2(\text{acac})_2(2,3\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})(0,5\text{MeO})]_n$

#### A) Υπέρυθρη φασματοσκοπία του στερεού 9

Στο φάσμα υπέρυθρου του στερεού 9 (σχήμα 6.27(A)) εμφανίζονται χαρακτηριστικές ταινίες που συντείνουν στον προτεινόμενο τύπο. Ο υποκαταστάτης 2,3DHBA δίνει μία ταινία στα  $1626\text{ cm}^{-1}$  που αναμένεται για την ημικινονοειδή-κινονοειδή μορφή αυτού και στα  $1485$  και  $1271\text{ cm}^{-1}$ , που αναμένονται οι δονήσεις C-O και C-C, αντίστοιχα. Ακόμα στη περιοχή  $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται 3 ταινίες ( $1152$ ,  $1067$  και  $1012\text{ cm}^{-1}$ ), οι οποίες οφείλονται σε MeO-ομάδες και σε τάσεις  $\delta(\text{C-H})_{\text{acac}}$  της ακετυλακετόνης. Η ταινία στα  $1585\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται<sup>225</sup> σε  $\nu(\text{C-CH})_{\text{acac}}$ , ενώ οι ταινίες στα  $1356$  και  $1334\text{ cm}^{-1}$  σε  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{acac}}$  και  $\nu(\text{C-CH})_{\text{acac}}$  αντίστοιχα. Παράλληλα, η ταινία στα  $1230\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται<sup>225</sup> σε  $\nu_{\text{breath}}(\text{acac})$ , ενώ η σύμπλεξη της ακετυλακετόνης αποδεικνύεται από τις ταινίες στα  $686/660\text{ cm}^{-1}$  και  $549/516\text{ cm}^{-1}$  που έχουν αποδοθεί βιβλιογραφικά<sup>225</sup> σε  $\nu_{\text{s}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$  και  $\nu_{\text{as}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$ . Οι ταινίες στα  $882$  και  $830\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης της περόξο-ομάδας (O-O). Η ταινία στα  $420\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται από τους C. Djordjevic και V. Katonic<sup>220</sup> σε τάση του δεσμού M-O, στα αντίστοιχα οξο-χλωρο-ακετυλακετονάτο σύμπλοκα του Νιοβίου που έχουν παρασκευάσει και ταιριάζει με τη μέτρια ταινία στα  $416\text{ cm}^{-1}$  του δικού μας υπέρυθρου φάσματος.



**Σχήμα 6.27 (A)** Φάσμα υπέρυθρου του στερεού 9, **(B)** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 9

## **B) Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 9**

Η θερμική κατεργασία TGA (και η διαφορική θερμική ανάλυση, DTA) του στερεού 9 πραγματοποιήθηκε μεταξύ των θερμοκρασιών 20-750 °C (σχήμα 6.27(B)), αν και φαίνεται να συνεχίζεται και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, γεγονός που επικυρώνεται και από τη βιβλιογραφία<sup>226</sup>, όπου αναφέρεται ότι το οργανικό μέρος συμπλόκων του Τανταλίου μπορεί να διατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C. Τα δύο πρώτα στάδια διάσπασης του συμπλόκου, που εμφανίζονται σε θερμοκρασιακά εύρη μεταξύ 33-140 °C (10.81 %) και 140-400 °C (11.32 %) φαίνεται να είναι ένα και μοναδικό στάδιο, στο οποίο διασπώνται η περόξο-ομάδα (4.21 %) και οι μεθόξο-ομάδες (18.42 %). Σε πρώτη φάση αποσπάται η περόξο-ομάδα, ενώ η σταδιακή διάσπαση που δυσκολεύει τη διάκριση μεταξύ των δύο πρώτων σταδίων οφείλεται στις διαφορετικές μορφές σύμπλεξης των μεθόξο-ομάδων (τερματικές και γεφυρωμένες). Οι δύο κύριοι υποκαταστάτες (acac: 13.03 %, 2,3DHBA: 18.95 %) φαίνεται να διατηρούνται μέχρι το τελευταίο στάδιο διάσπασης, που πραγματοποιείται στους 404-600 °C (27.33 %). Η μικρή διαφορά που παρατηρείται μεταξύ του θεωρητικού και του πειραματικού ποσοστού (της τάξης του 4.65 %) φαίνεται να οφείλεται στο ότι η διάσπαση του συμπλόκου συνεχίζεται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που πραγματοποιήθηκε το πείραμα.

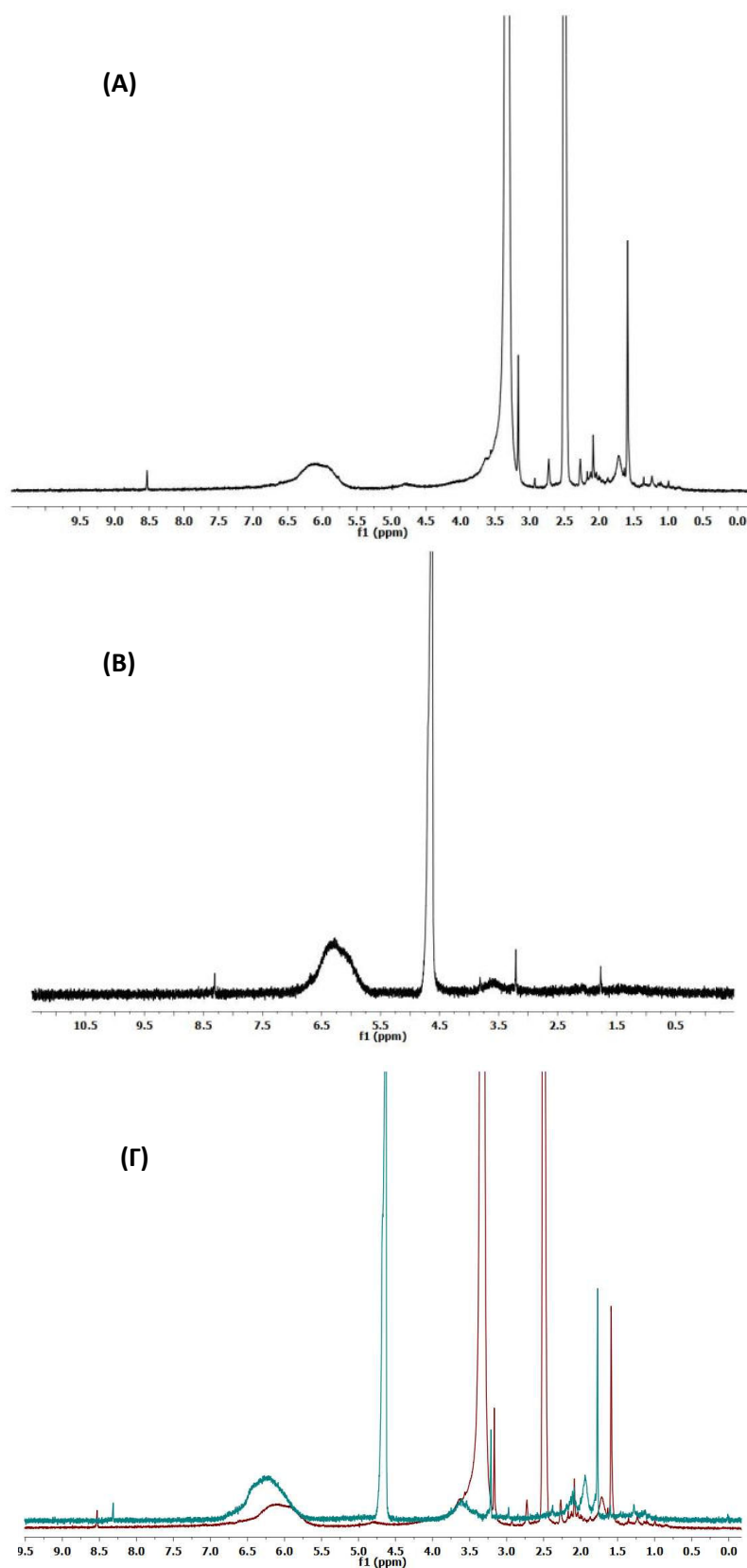
### Γ) Φάσματα NMR του στερεού 9

**Διαλύματα σε DMSO-d6** Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 9 σε DMSO-d6 (σχήμα 6.28(A)) φαίνεται να επιβεβαιώνει τον προτεινόμενο μοριακό τύπο. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται μια ευρεία ταινία στα 6.5-6.0 ppm που μπορεί να αποδοθεί σε ημικινονοειδή μορφή του 2,3DHBA, ενώ οι ταινίες στα 3.56, 3.33 και 3.17 ppm αποδίδονται στις διαφορετικές μορφές των μεθοξο-ομάδων. Η ταινία στα 3.33 ppm μπορεί να αποδοθεί και στο πρωτόνιο του  $-\text{CH}_2$  όπως προβλέπεται και από τα θεωρητικά υπολογισμένων NMR. Ακόμα οι ταινίες στα 4.82 και 1.71 ppm είναι χαρακτηριστικές της συμπλεγμένης ακετυλακετόνης, όπως αναφέρεται και βιβλιογραφικά<sup>225</sup> για τα σύμπλοκα αυτής με το Ταντάλιο. Επιπλέον, οι ταινίες στα 3.56 και 2.08 ppm θα μπορούσαν να αποδοθούν σε  $\text{CH}_2$ - και  $\text{CH}_3$ - της κετονικής μορφής του υποκαταστάτη, ενώ η ταινία στα 1.59 ppm οφείλεται όπως έχει αναφερθεί σε αποπρωτονιωμένη μορφή του υποκαταστάτη.

**Πίνακας 6.10** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR για το στερεό 9 (σε dmsO-d6 και D<sub>2</sub>O)

| διαλύτης         | 2,3DHBA | MeO <sub>br</sub> / MeO <sub>ter</sub> | acac                |
|------------------|---------|----------------------------------------|---------------------|
| dmsO-d6          | 6.5-6.0 | 3.56/3.17                              | 4.82/3.56/2.08/1.59 |
| D <sub>2</sub> O | 6.8-5.9 | 3.81/3.21                              | 3.60/1.78           |

**Διαλύματα σε D<sub>2</sub>O** Το αντίστοιχο φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 9 σε D<sub>2</sub>O (σχήμα 6.28(B)) φαίνεται επίσης να επιβεβαιώνει τον προτεινόμενο μοριακό τύπο. Πάλι στο φάσμα αυτό παρατηρείται η ευρεία ταινία στα 6.8-5.9 ppm, που έχει αποδοθεί σε ημικινόνη-κινόνη του 2,3DHBA. Επίσης οι ταινίες στα 3.81 και 3.21 ppm που είναι οι ταινίες των μεθόξο-ομάδων σε γεφυρωμένη και τερματική σύμπλεξη, αντίστοιχα. Η ταινία στα 1.78 ppm είναι χαρακτηριστική της σύμπλεξης της ακετυλακετόνης στο Ταντάλιο, ενώ η ευρεία ταινία στα 3.60 ppm μπορεί να οφείλεται είτε  $\text{CH}_2$ - της κετονικής μορφής της ακετυλακετόνης, είτε σε μεθόξο-ομάδα.



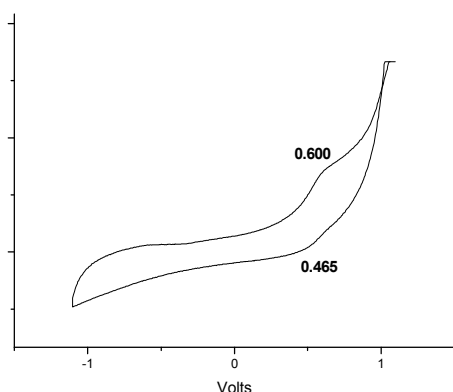
**Σχήμα 6.28** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 9: **(A)** σε  $\text{DMSO-d}_6$ , **(B)**  $\text{D}_2\text{O}$ , **Γ)** σύγκριση των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 9 σε  $\text{DMSO-d}_6$  (κόκκινο φάσμα) και  $\text{D}_2\text{O}$  (πράσινο φάσμα)

#### Δ) Κυκλική βολταμετρία του στερεού 9

Το στερεό 9 έχει μελετηθεί με κυκλική βολταμετρία σε διαλύτες DMSO και H<sub>2</sub>O. Στο πρώτο από αυτούς τους διαλύτες εμφανίζεται ένα σήμα στην άνοδο όταν η οξείδωση πραγματοποιείται πρώτα (στα 0.886 V), ενώ κανένα στη κάθοδο. Παράλληλα, όταν η αναγωγή πραγματοποιείται πρώτα υπάρχει ένα ζεύγος σημάτων (στα 0.800 και 0.486 V). Το σήμα I μπορεί να οφείλεται σε αναγωγή του Ta(IV), καθώς σύμφωνα και με το ESR το μέταλλο είναι ανηγμένο στην ένωση, ενώ το σήμα II οφείλεται σε μετατροπή της ημικινονοειδούς προς κινονοειδή μορφή του υποκαταστάτη (2,3DHBA).

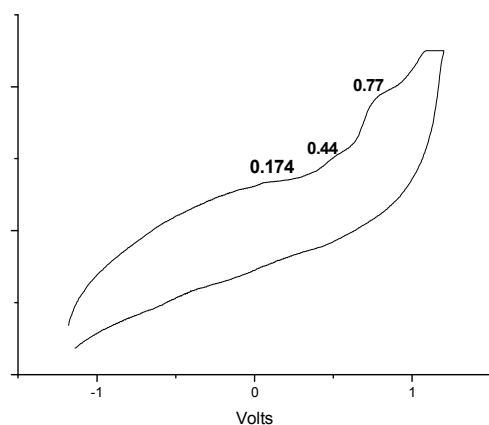
**Πίνακας 6.11** Ηλεκτροχημικές παράμετροι του στερεού 9 (σε Volt)

| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c) | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c) |                    |
|-------------------------|-----------|------------------------|-----------|--------------------|
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |           | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |           | (DMSO)             |
| 0.886                   | -         | 0.800                  | -         | I                  |
| -                       | -         | 0.486                  | -         | II                 |
| $E_p$ (a)               | $E_p$ (c) | $E_p$ (a)              | $E_p$ (c) |                    |
| 1 <sup>η</sup> Οξείδωση |           | 1 <sup>η</sup> Αναγωγή |           | (H <sub>2</sub> O) |
| 0.174                   | -         | 0.140                  | -         | I                  |
| 0.440                   | -         | 0.602                  | -         | II                 |
| 0.770                   | -         | 0.780                  | -         | III                |



**Σχήμα 6.29** Κυκλικό βολταμμογράφημα του στερεού 9 (σε dmsο, ηλεκτρόδιο Pt φέρων ηλεκτρολύτης But<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, καθοδική σάρωση)

Επίσης το στερεό 9 σε υδατικό διάλυμα παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Όταν πραγματοποιείται πρώτα η οξείδωση, η ένωση δίνει 3 σήματα (στα 0.174, 0.440 και 0.770 V), ενώ όταν έχουμε την αναγωγή πρώτα το σύμπλοκο δίνει και πάλι 3 σήματα (στα 0.140, 0.602 και 0.780 V), αλλά δεν φαίνεται ξεκάθαρα καμία αναγωγή. Συνεπώς μπορούμε κι εδώ να υποθέσουμε ότι τα σήματα I και II οφείλονται στις αλληλομετατροπές του υποκαταστάτη (2,3DHBA) μεταξύ κατεχόλης-ημικινόνης-κινόνης. Από την άλλη πλευρά το σήμα στα υψηλότερα δυναμικά (σήμα III) αποδίδεται σε οξείδωση του Ta(IV) προς Ta(V), σχηματίζοντας μία μορφή της ένωσης η οποία δεν είναι αντιστρεπτή στην αναγωγή σε αυτά τα δυναμικά και δεν αποδίδει κανένα σήμα κατά την καθοδική πορεία.



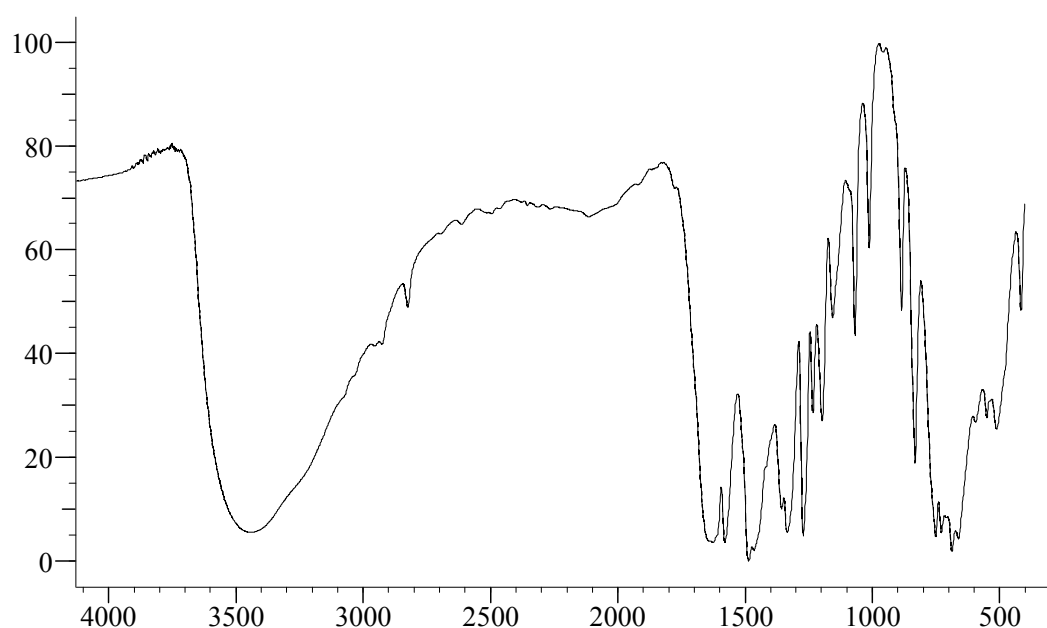
**Σχήμα 6.30** Κυκλικό βολταμμογράφημα του στερεού 9 (σε H<sub>2</sub>O, ηλεκτρόδιο εργασίας C, φέρων ηλεκτρολύτης Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ανοδική σάρωση)

### 6.3.6.3 Μελέτη του στερεού 9β - $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)(2,3\text{DHBA})(\text{MeO})(\text{O}_2\text{CI})]_n$

Το στερεό 9β είναι παρασκευασμένο με παρόμοιο τρόπο με το στερεό 9, με την επιπλέον προσθήκη βάσης (KOH) κατά την καταβύθιση και απομόνωση του. Η προσπάθεια να δημιουργηθούν συνθήκες καταβύθισης ενός κρυσταλλικού στερεού δεν απέδωσαν, αλλά παρόλα αυτά ένα ακόμα στερεό (στερεό 9β) με την ακετυλακετόνη απομονώθηκε και μελετήθηκε.

#### Α) Υπέρυθρη φασματοσκοπία του στερεού 9β

Στο φάσμα υπέρυθρου του στερεού 9β (σχήμα 6.31) υπάρχουν χαρακτηριστικές ταινίες που επικυρώνουν το προτεινόμενο μοριακό τύπο. Ο υποκαταστάτης 2,3DHBA εμφανίζει μία ταινία στα  $1628\text{ cm}^{-1}$  που αναμένεται για την ημικινονοειδή-κινονοειδή μορφή αυτού και στα  $1487$  (με 'ώμο' στα  $1468\text{ cm}^{-1}$ ) και  $1272\text{ cm}^{-1}$ , που αναμένονται οι δονήσεις C-O και C-C, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, στη περιοχή του φάσματος μεταξύ  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται 3 ταινίες ( $1157$ ,  $1064$  και  $1008\text{ cm}^{-1}$ ), οι οποίες οφείλονται σε MeO-ομάδες και η ταινία στα  $1198\text{ cm}^{-1}$  σε δονήσεις τάσης  $\delta(\text{C-H})_{\text{acac}}$  της ακετυλακετόνης. Η ταινία στα  $1576\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται<sup>225</sup> σε  $\nu(\text{C-CH})_{\text{acac}}$  της συμπλεγμένης ακετυλακετόνης, ενώ οι ταινίες στα  $1357(\text{sh})$  και  $1331\text{ cm}^{-1}$  σε  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{acac}}$  και  $\nu(\text{C-CH})_{\text{acac}}$  αντίστοιχα.



Σχήμα 6.31 Υπέρυθρο φάσμα του στερεού 9β

Παράλληλα, η ταινία στα  $1231\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται<sup>225</sup> σε  $\nu_{\text{breath}}(\text{acac})$ , ενώ η σύμπλεξη της ακετυλακετόνης αποδεικνύεται και από τις ταινίες στα  $689/663\text{ cm}^{-1}$  και  $552/511\text{ cm}^{-1}$  που έχουν αποδοθεί βιβλιογραφικά<sup>225</sup> σε  $\nu_{\text{s}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$  και  $\nu_{\text{as}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$ . Οι ταινίες στα  $886$  και  $830\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης της περόξο-ομάδας (O-O). Η ταινία στα  $418\text{ cm}^{-1}$  έχει αποδοθεί σε τάση του δεσμού Ta-O, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία<sup>220</sup>.

## Β) Φάσματα NMR του στερεού 9β

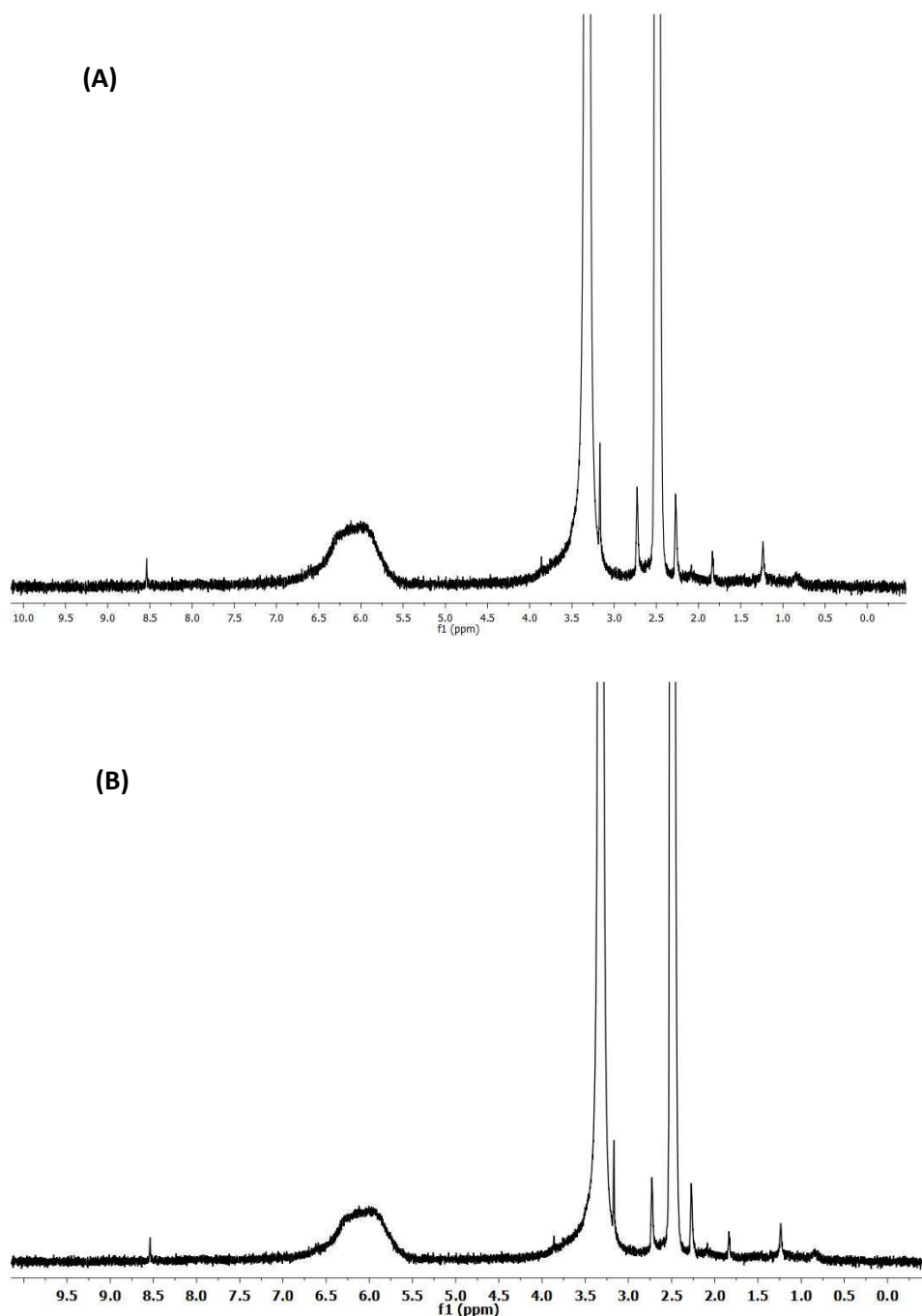
(DMSO-*d*6) Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του στερεού 9β σε DMSO-*d*6 που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.32(A), παρέχει επιπλέον στήριξη στον προτεινόμενο μοριακό τύπο. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται μια ευρεία ταινία στα 6.5-5.9 ppm που μπορεί να αποδοθεί σε ημικινονοειδή μορφή του 2,3DHBA, ενώ οι ταινίες στα 3.87, 3.33 και 3.17 ppm αποδίδονται σε γεφυρωμένες και τερματικές μορφές των μεθόξο-ομάδων. Η ταινία στα 3.33 ppm λόγω της έντασης της και με τη βοήθεια των DFT θεωρητικά υπολογισμένων NMR μπορεί οφείλεται στο πρωτόνιο του  $-\text{CH}_2$ , ενώ η ταινία στα 1.84 ppm είναι χαρακτηριστική της συμπλεγμένης ακετυλακετόνης, όπως αναφέρεται και βιβλιογραφικά<sup>225</sup> για τα σύμπλοκα αυτής με το Ταντάλιο. Επιπλέον, οι ταινίες στα 3.56 και 2.09 ppm θα μπορούσαν να αποδοθούν σε  $\text{CH}_2$ - και  $\text{CH}_3$ - της κετονικής μορφής του υποκαταστάτη, ενώ η ταινία στα 1.23 ppm οφείλεται όπως έχει αναφερθεί σε πρωτόνιο του  $-\text{CH}_3$ , της αποπρωτονιομένης μορφής του υποκαταστάτη.

**Πίνακας 6.12** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H-NMR}$  για το στερεό 9β (σε dmsO-*d*6 και D<sub>2</sub>O)

| διαλύτης         | 2,3DHBA | MeO <sub>br</sub> / MeO <sub>ter</sub> | acac <sup>-</sup>        |
|------------------|---------|----------------------------------------|--------------------------|
| dmsO- <i>d</i> 6 | 6.5-5.9 | 3.87/3.33/3.17                         | 3.56/3.33/2.09/1.84/1.23 |
| D <sub>2</sub> O | 6.8-5.8 | 3.81/3.21                              | 3.60/1.77                |

(D<sub>2</sub>O) Το αντίστοιχο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του στερεού 9 σε D<sub>2</sub>O που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.32(B) επίσης επιβεβαιώνει τον προτεινόμενο μοριακό τύπο. Στο φάσμα αυτό παρατηρείται η ευρεία ταινία στα 6.8-5.8 ppm, που έχει αποδοθεί σε ημικινόνη-κινόνη του 2,3DHBA. Επίσης οι ταινίες στα

3.81 και 3.21 ppm που είναι οι ταινίες των μεθοξο-ομάδων σε γεφυρωμένη και τερματική μορφή σύμπλεξης, αντίστοιχα. Η ταινία στα 1.77 ppm είναι χαρακτηριστική της σύμπλεξης της ακετυλακετόνης στο Ταντάλιο, ενώ η ευρεία ταινία στα 3.60 ppm μπορεί να οφείλεται είτε  $\text{CH}_2$ - της κετονικής μορφής της ακετυλακετόνης, είτε σε μεθοξο-ομάδα, είτε λόγω της ευρύτητας της και στις δύο αυτές ομάδες.



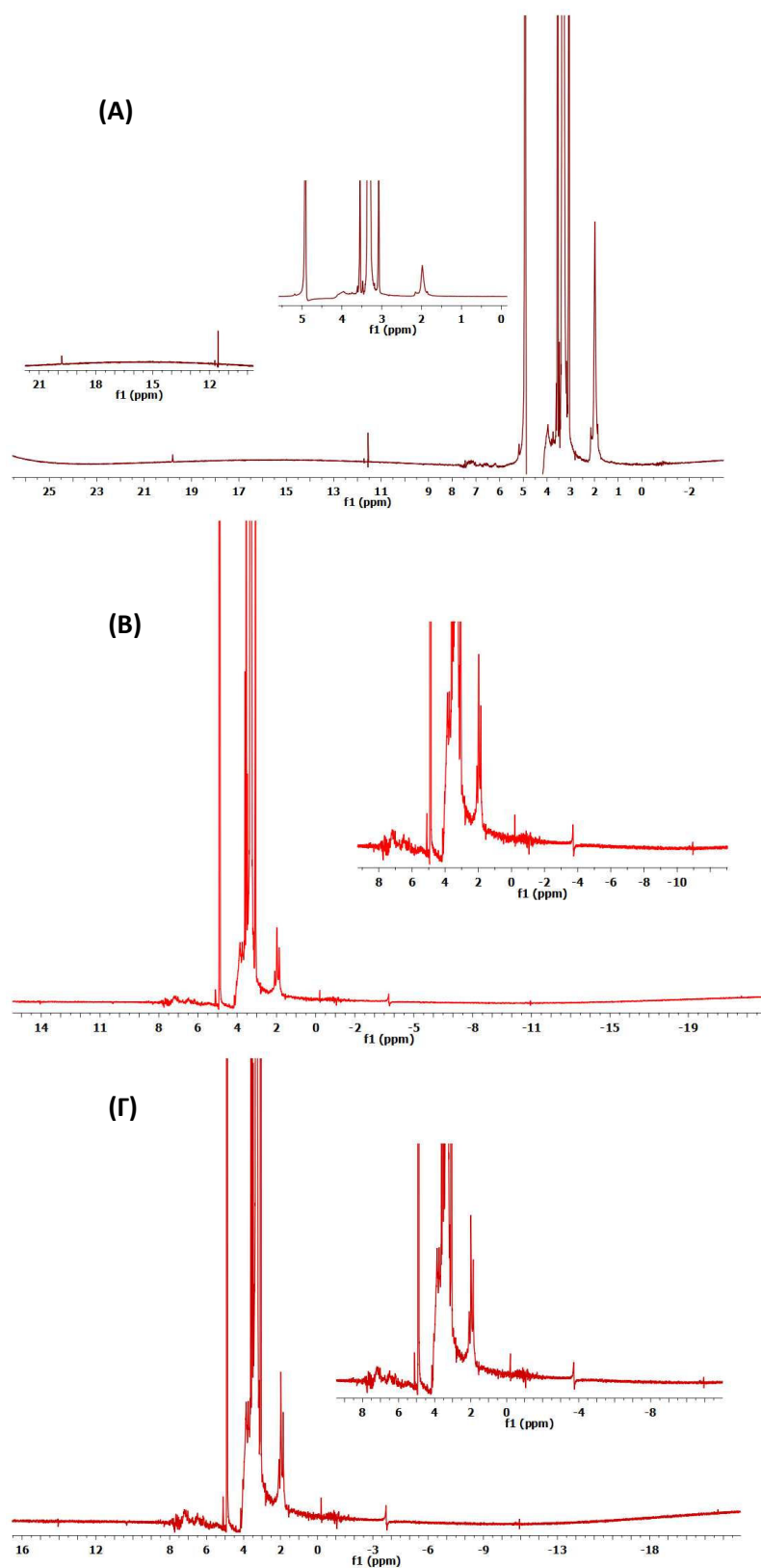
**Σχήμα 6.32** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του στερεού 9b: **(A)** σε  $\text{dmsO-d}_6$ , **(B)** σε  $\text{D}_2\text{O}$

#### 6.3.6.4 Επίδραση $\text{acacNa}$ στο στερεό 4

##### A) Φάσματα NMR του μίγματος στερεό 4/ $\text{acacNa}$

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της ακετυλακετόνης στο στερεό 4 έχουν ληφθεί φάσματα, όπου στο διάλυμα του στερεού 4 (σε  $\text{MeOD}$ ) προστέθηκε  $\text{acacNa}$ , σε συνάρτηση με το χρόνο. Στο σχήμα 6.33 παρατίθενται κάποια από αυτά τα φάσματα, ενώ στο πίνακα 6.13 παρατίθενται αναλυτικά όλες οι ταινίες και οι αποδόσεις τους.

Από το φάσμα που λαμβάνεται αμέσως μετά την ανάμιξη του μίγματος του στερεού 4 με την  $\text{acac}^-$  διακρίνονται οι αναμενόμενες ταινίες, των αρωματικών πρωτονίων, και των αναμενόμενων μεθόξο-ομάδων στα 3.74 ppm. Ταυτόχρονα, υπάρχουν οι ταινίες στα 5.16 και 4.92 ppm, που θα αναμένονταν για την πρωτονιομένη μορφή της ακετυλακετόνης, γεγονός που συντείνει στο συμπέρασμα ότι πρωτονιώνεται, ενώ η ταινία στα 1.96 ppm είναι στην περιοχή που αναμένεται η συμπλεγμένη ακετυλακετόνη. Η διαδικασία αυτή της πρωτονίωσης της ακετυλακετόνης φαίνεται να επηρεάζει το συμπλεγμένο 3,4DHBA, καθώς οι αρωματικές ταινίες αυτού μία μέρα μετά την αρχική ανάμιξη και για όλη τη διάρκεια του πειράματος αποκτούν μια ευρύτητα (7.50-6.50 ppm). Σταδιακά εμφανίζονται στο φάσμα οι ταινίες και άλλων των μορφών της ακετυλακετόνης στα 4.13 και 1.85 ppm, που οφείλονται σε  $-\text{CH}_3$  και  $-\text{CH}_2-$  των ενδιάμεσων μορφών αυτής. Γενικότερα, όλο το σύστημα φαίνεται να αποσταθεροποιείται έντονα από αυτή τη δράση της ακετυλακετόνης καθώς η εμφάνιση ταινιών σε μη αναμενόμενες περιοχές του φάσματος, όπως στα 19.80, -3.4, -3.7 και -10.80 ppm, αποδεικνύουν την ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων και το σχηματισμό παραμαγνητικών μορφών στο διάλυμα.



**Σχήμα 6.33** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος στερεό 4/acacNa (σε MeOD): **(A)** 1 μέρα μετά την ανάμιξη, **(B)** 4 μέρες μετά την ανάμιξη, **(Γ)** 7 μέρες μετά την ανάμιξη

**Πίνακας 6.13** Πίνακας ταινιών  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα στερεό 4/acacNa (σε dms $o$ -d $_6$ )

|                  |            | acacH               | MeO <sub>br</sub> / MeO <sub>ter</sub> | acac <sup>-</sup> |       |
|------------------|------------|---------------------|----------------------------------------|-------------------|-------|
| Άμεση λήψη       | 11.58      | 5.16/4.92           | 3.74                                   | 1.96              | -     |
| 1 <sup>(α)</sup> | 19.80/11.7 | 5.18/4.91/3.60      | 3.96/3.48/3.19                         | 1.98              | -     |
|                  | 7          |                     |                                        |                   |       |
| 4                | 14.05      | 5.11/4.91/4.13/3.60 | 3.87/3.75/3.48/3.15                    | 1.98/1.85         | -3.7  |
| 7                | 14.05      | 5.11/4.92/4.15/3.60 | 3.75/3.48                              | 1.98/1.84         | -3.4  |
| 8                | 14.16      | 5.16/4.92/4.84/3.60 | 3.75/3.54/3.47                         | 1.97/1.85         | -10.8 |
| 17               | 16.36/9.83 | 4.92/3.61           | 3.48/3.18                              | 1.96/1.86         | -     |
| 23               | 16.37/9.82 | 4.93/3.60/3.44      | 3.48/3.18                              | 2.80/1.96/1.8     | -     |
|                  |            |                     |                                        | 5                 |       |

(α) Οι αριθμοί αναφέρονται σε μέρες λήψης του φάσματος μετά την αρχική παρασκευή του διαλύματος

Μετά από 23 μέρες από την αρχική ανάμιξη του διαλύματος οι ταινίες εμφανίζουν μια σχετική σταθεροποίηση. Οι αρωματικές ταινίες του 3,4DHBA παίρνουν τη μορφή μιας και μόνο ευρείας ταινίας γύρω από τα 6.70 ppm, γεγονός που συντίνει στο συμπέρασμα του σχηματισμού της κινονοειδούς-ημικινονοειδούς μορφής του υποκαταστάτη. Σταθεροποιούνται οι ταινίες της ακετυλακετόνης που αποδίδονται<sup>225</sup> σε σύμπλοκα αυτής με το Ταντάλιο (στα 4.93, 1.96 και 1.85 ppm), όπως επίσης και οι ταινίες των περόξο-ομάδων στα 3.48 και 3.18 ppm. Παράλληλα, διατηρούνται και ταινίες που αποδεικνύουν την ύπαρξη παραμαγνητικών ειδών, όπως ταινίες με αρνητικές τιμές και τιμές >15 ppm.

## **Β) Ηλεκτρονικά φάσματα**

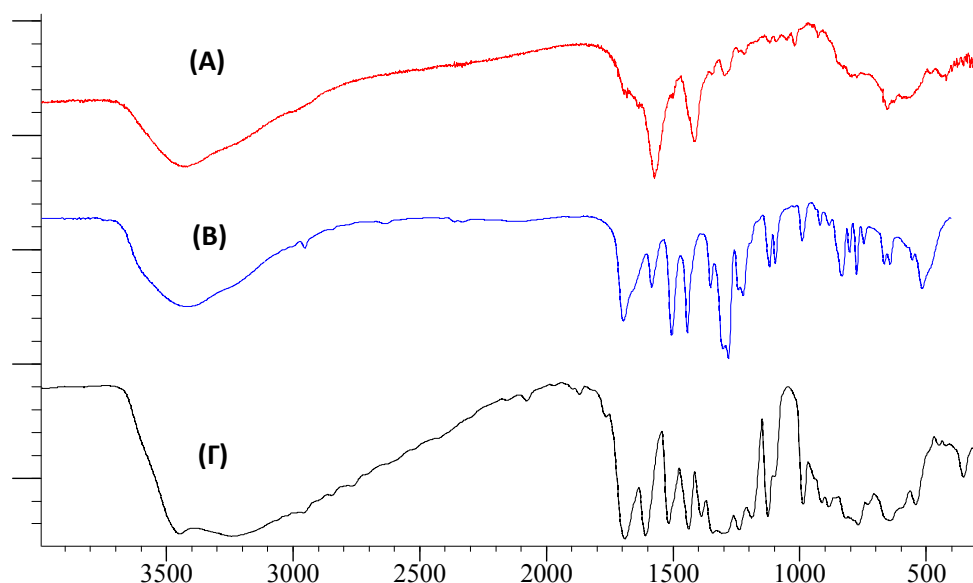
Τα ηλεκτρονικά φάσματα του μίγματος του στερεού 4 με την acac<sup>-</sup> συζητήθηκαν παραπάνω, μαζί με τα φάσματα του στερεού 9 και του μίγματος του στερεού 2 με την acac<sup>-</sup>, εξαιτίας της παρόμοιας συμπεριφοράς τους.

### 6.3.6.5 Μελέτη των στερεών 10 - $[\text{Ta}_2(\text{acac})_2(\text{O})_2(\text{OH})\text{Cl}_4]_n$

και 10β -  $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(3,4\text{DHBA})(\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})]_n$

#### Υπέρυθρα φάσματα

Το στερεό 10 προέρχεται από την ανάμιξη του στερεού 4 με προσθήκη  $\text{acacNa}$ , ενώ το στερεό 10β είναι επίσης ανάμιξη του στερεού 4 με το  $\text{acacNa}$ , παρουσία όμως  $\text{KOH}$ .



**Σχήμα 6.34** Υπέρυθρα φάσματα των: **(Α)** στερεό 10, **(Β)** στερεό 10β, **(Γ)** στερεό 4

Το υπέρυθρο φάσμα του στερεού 10 παρατίθεται στο σχήμα 6.34(A) και οι ταινίες του, με τους αντίστοιχους χαρακτηρισμούς στον πίνακα 6.14. Σύμφωνα με αυτές, το στερεό αυτό δεν εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ταινίες του 3,4DHBA, του υποκαταστάτη που προϋπάρχει στο στερεό 4, αλλά κυρίως ταινίες της ακετυλακετόνης. Μεταξύ άλλων πιο χαρακτηριστικές από αυτές είναι οι ταινίες στα  $1553\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{C-O})$ ),  $1575\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-CH})$ ),  $1417\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{wagging}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3-}$ ),  $1349\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{C-CH}_3)$ ),  $1094\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{twist}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3-}$ ) και  $833\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{twist}}(\text{C-H})_{\text{CH-}}$ ). Παράλληλα, υπάρχουν και οι χαρακτηριστικές ταινίες της συμπλεγμένης ακετυλακετόνης στα  $675/650\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$ ),  $592/578\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$ ) και  $420\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Ta-O})_{\text{acac}}$ ).

**Πίνακας 6.14** Ταινίες φάσματος υπέρυθρου ( $\text{cm}^{-1}$ ) για τα στερεά 10 και 10β

| χαρακτηρισμός                                                 | Στερεό 10 | Στερεό 10β |
|---------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| DHBA                                                          | -         | 1697       |
| DHBA                                                          | -         | 1277       |
| $\nu(\text{C}-\text{CH})$                                     | 1575      | 1585       |
| $\nu_s(\text{C}-\text{O})$                                    | 1553      | -          |
| $\nu_{\text{bend}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3\text{O}-}$ | 1506 w    | 1506       |
| $\nu_{\text{rock}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3\text{O}-}$ | 1496 w    | -          |
| $\nu_{\text{wagging}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3-}$      | 1417      | 1447       |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$                          | -         | -          |
| $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3)$                                 | 1349      | 1352       |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{CH}_3)$                       | -         | (1304)     |
| $\nu_{\text{breath}}(\text{acac})$                            | 1238/1220 | 1245/1224  |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Ta}-\text{OCH}_3)$                     | 1120/1026 | 1118       |
| $\nu_{\text{twist}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3-}$        | 1094      | 1097       |
| $\nu_{\text{bend}}(\text{C}-\text{CH}_3)$                     | 1055      | -          |
| $\nu_{\text{deform}}(\text{acac})$                            | 926       | 990/916    |
| $\nu_{\text{twist}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}-}$          | 833       | 836        |
| $\nu_s(\text{Ta}-\text{O})_{\text{acac}}$                     | 675/650   | 666/651    |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Ta}-\text{O})_{\text{acac}}$           | 592/578   | 555        |
| $\nu(\text{Ta}-\text{OCH}_3)$                                 | -         | 518        |
| $\nu(\text{Ta}-\text{O})$                                     | 442       | -          |
| $\nu(\text{Ta}-\text{O})_{\text{acac}}$                       | 420       | -          |

Από την άλλη πλευρά, η παρουσία της βάσης (KOH) κατά την παρασκευή του στερεού 10β φαίνεται να σταθεροποιεί το ήδη συμπλεγμένο 3,4DHBA, που προϋπάρχει στο στερεό 4. Το υπέρυθρο φάσμα του στερεού αυτού (σχήμα 6.34(B)) δίνει ταινίες στα 1697 και 1277  $\text{cm}^{-1}$ , που είναι χαρακτηριστικές για το συμπλεγμένο υποκαταστάτη, που αποδεικνύουν την παραπάνω παρατήρηση. Παράλληλα, υπάρχουν και εδώ οι χαρακτηριστικές ταινίες της ακετυλακετόνης στα 1585  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{CH})$ ), 1447  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{wagging}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3}$ ), 1352  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{C}-\text{CH}_3)$ ), 1097  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{twist}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3-}$ ) και 836  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{twist}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}-}$ ), όπως και οι ταινίες που αποδίδονται στη συμπλεγμένη ακετυλακετόνη, ήτοι στα 666/651  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{Ta}-\text{O})_{\text{acac}}$ ) και 555  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{Ta}-\text{O})_{\text{acac}}$ ). Στην περιοχή 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  υπάρχουν 2 ταινίες (στα 1118 και 1097  $\text{cm}^{-1}$ ), που μπορούν να αποδοθούν σε τάσεις των μεθοξο-ομάδων, συντείνοντας στην επαλήθευση και ταυτόχρονα ενίσχυση του εμπειρικού τύπου που προτείνεται.

### 6.3.6.6 Μελέτη των στερεών με θεωρητικούς DFT υπολογισμούς

Πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί σε αρκετά μοριακά μοντέλα σκοπεύοντας στην λήψη επιπλέον πληροφοριών για τη δομή των ενώσεων με ακετυλακετόνη που απομονώθηκαν. Οι DFT θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/LANL2DZ ώστε να υπολογιστούν οι ενέργειες και κάποιες δομικές κυρίως παράμετροι των θεωρητικών μοντέλων (σχήμα 6.35). Η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με σύγκριση ενός θεωρητικού μοντέλου (μοντέλο 2 – στερεό 8, σχήμα 6.35), το οποίο παρουσιάζει δομικές ομοιότητες με το κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένο σύμπλοκο του Ta με την ακετυλακετόνη<sup>216</sup>, στα οποίο υπάρχουν και μεθόξο-ομάδες. Για αυτό το σύμπλοκο, τα υπολογισμένα μήκη δεσμών Ta-O (για τα οξυγόνα της ακετυλακετόνης) ήταν της τάξης των 2.095(O<sub>1</sub>)/2.087(O<sub>2</sub>) Å, που έρχονται σε ικανοποιητική συμφωνία με το μοντέλο 2 (στερεό 8) 1.977(O<sub>1</sub>)/1.949(O<sub>2</sub>) Å.

Με βάση τον εμπειρικό τύπο, σχεδιάστηκαν αρκετά μοντέλα με διαφορετικά φορτία, πολλαπλότητες spin και δομές που να ταιριάζουν με τα πειραματικά δεδομένα για να διευκολύνουν τη συζήτηση για τα στερεά με υποκαταστάτη την ακετυλακετόνη. Για την διευκόλυνση της μελέτης των θεωρητικών μοντέλων που υπολογίστηκαν, μόνο οι επιτυχημένες δομές παρατίθενται στο σχήμα 6.35. Εξαίρεση αποτελεί το μοντέλο 1, για το στερεό 7, για το οποίο δεν κατέστη δυνατό να υπολογιστεί κάποιο μοντέλο με σταθερή δομή κι έτσι επιλέχθηκε και παρουσιάζεται το μοντέλο 1, που είναι πιο κοντά ενεργειακά με τα άλλα υπολογισμένα μοντέλα. Επίσης για την καλύτερη παρουσίαση των μοντέλων θα παρουσιαστούν χωριστά σε δύο κατηγορίες. Καταρχάς οι ενώσεις που έχουν ως υποκαταστάτη την ακετυλακετόνη (μοντέλα 1, 2 και 5) και στη συνέχεια οι ενώσεις με μικτούς υποκαταστάτες (acac και 2,3DHBA ή 3,4DHBA).

Στη πρώτη κατηγορία, οι δομές που υπολογίστηκαν βασιζόμενοι στον εμπειρικό τύπο για το στερεό 7, όπως προαναφέρθηκε, δεν σταθεροποιήθηκαν. Παρότι δοκιμάστηκαν αρκετά μοντέλα με κάπως διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά, εντούτοις το ποιο σταθερό αποδείχτηκε το μοντέλο 1 που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.35. Αυτό συμφωνεί πλήρως με το εμπειρικό τύπο  $[\text{Ta}_2(\text{acac})(\text{Cl})_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})_2]_n$  και ήταν το σταθερότερο

από τα μοντέλα που υπολογίστηκαν για το στερεό 7, ενώ η ενέργεια του πλησιάζει αυτήν της όμοιας σταθερής δομής του μοντέλου 5. Αυτό (μοντέλο 1) είναι ένα διμερές στο οποίο υπάρχει ένα επίπεδο που σχηματίζεται από τα δύο μεταλλικά κέντρα, που γεφυρώνονται από δύο μεθόξο-ομάδες. Οι δύο μεθόξο-ομάδες εμφανίζουν μικρή κλίση ως προς το προαναφερθέν επίπεδο, πιθανόν εξαιτίας στερεοαπώσεων από την χηλικά συμπλεγμένη ακετυλακετόνη, η οποία καταλαμβάνει αξονική θέση ως προς το επίπεδο. Σε αξονική θέση και από την πλευρά της ακετυλακετόνης κείται και η ομάδα υδροξυλίου, ενώ από την άλλη πλευρά του επιπέδου, τις αξονικές θέσεις καταλαμβάνουν δύο χλωροάτομα. Τα υπόλοιπα χλωροάτομα συνδέονται σε ισημερινές θέσεις συμπληρώνοντας έτσι τη δομή και καθιστώντας τα μεταλλικά κέντρα ως 6-υποκατεστημένα. Το σύμπλοκο έχει τεθεί ως ουδέτερο, ενώ η πολλαπλότητα του spin είναι 2, που υπονοεί την ύπαρξη ασύζευκτου ηλεκτρονίου, γεγονός που συμφωνεί και με το ESR του στερεού 7. Έτσι στη δομή αυτή εμφανίζεται να είναι μικτού σθένους, όπου το ένα ιόν Τανταλίου έχει αριθμό οξείδωσης +5, ενώ το άλλο έχει αριθμό +4. Αυτή η παρατήρηση στηρίζεται και στο γεγονός ότι από την υπολογισμένη κατανομή spin φαίνεται ότι το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο κατανέμεται μεταξύ του ενός μεταλλικού κέντρου και του συμπλεγμένου σε αυτό μορίου ακετυλακετόνης.

Παρόμοια είναι και η δομή που προτείνεται για το στερεό 10 (μοντέλο 5 – στερεό 10 -  $[\text{Ta}_2(\text{acac})_2(\text{O}_2)(\text{OH})\text{Cl}_4]_n$ ). Συγκεκριμένα και εδώ έχουμε να κάνουμε με διμερές σύμπλοκο, στο οποίο τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται με δύο διαφορετικές γεφυρωμένες ομάδες, μία ομάδα υδροξυλίου και ένα χλωροάτομο. Τα δύο άτομα Τανταλίου είναι πάλι 6-υποκατεστημένα, ενώ το σύμπλοκο είναι ουδέτερο με τη παρουσία επίσης ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου (πολλαπλότητα spin 2) Και εδώ το σύμπλοκο είναι μικτού σθένους με αριθμούς οξείδωσης +5 και +4 αντίστοιχα για τα ιόντα Τανταλίου. Και πάλι, η υπολογισμένη κατανομή spin αποδεικνύει ότι το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο κατανέμεται μεταξύ του ενός μεταλλικού κέντρου και του συμπλεγμένου σε αυτό μορίου ακετυλακετόνης. Τα δύο μόρια ακετυλακετόνης καταλαμβάνουν αξονικές θέσεις και μάλιστα από την ίδια πλευρά του επιπέδου και στην άλλη πλευρά στις αξονικές θέσεις βρίσκονται ένα άτομο χλωρίου και μία περοξο-ομάδα στα ιόντα Τανταλίου αντίστοιχα. Δύο ακόμα

άτομα χλωρίου συνδέονται σε ισημερινές θέσεις ως προς το επίπεδο της ένωσης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και το μοντέλο 2 (στερεό 8 -  $[\text{Ta}(\text{acacH})(\text{MeO})_3]\text{CO}_3$ ) που έχει επίσης ως κύριο υποκαταστάτη μόνο την ακετυλακετόνη και είναι μονομερές. Αυτό έχει σταθεροποιηθεί με φορτίο +2, καθώς έχει καταβυθιστεί με αντισταθμιστικό ιόν την ανθρακική ρίζα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), ενώ η πολλαπλότητα spin είναι 1, όπως υποδεικνύει και η μη ύπαρξη σήματος (δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια) στο ESR. Ως προς τη δομή της ένωσης, το μεταλλικό κέντρο είναι 5-υποκατεστημένο από 3 μεθοξο-ομάδες και από τη χηλικά συνδεδεμένη ακετυλακετόνη. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της δομής είναι και η δομή της ακετυλακετόνης, καθώς είναι συμπλεγμένη στην ουδέτερη μορφή της και η γεωμετρία της είναι κεκαμμένη, προσομοιάζοντας στη μορφή του ανακλίντρου.

Η άλλη κατηγορία μοντέλων που υπολογίστηκαν με θεωρητικούς υπολογισμούς περιλαμβάνει προσομοιώσεις των εμπειρικών τύπων των στερεών με μικτούς υποκαταστάτες (στερεό 9 – μοντέλο 3, στερεό 9β – μοντέλο 4 και στερεό 10β – μοντέλο 6). Το μοντέλο 3 αντιστοιχεί στο στερεό 9, που έχει εμπειρικό τύπο  $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(2,3\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})(0,5\text{MeO})]_n$ . Το μοντέλο αυτό είναι ένα διμερές, με έναν δακτύλιο που σχηματίζεται από τα δύο ιόντα Τανταλίου που γεφυρώνονται από μία μεθοξο-ομάδα και από μία ομάδα υδροξυλίου. Τα δύο ιονισμένα μόρια ακετυλακετόνης βρίσκονται χηλικά συμπλεγμένα σε αξονικές θέσεις από την ίδια πλευρά του δακτυλίου, ενώ από την άλλη πλευρά τις αξονικές θέσεις καταλαμβάνουν μία περόξο-ομάδα και το κατεχολικά συμπλεγμένο 2,3DHBA. Μάλιστα το υδρογόνο του καρβοξυλίου, του 2,3DHBA, σχηματίζει δεσμό-Η με το οξυγόνο που είναι συνδεδεμένο στο μεταλλικό κέντρο. Τα δύο ιόντα Τανταλίου είναι 6-υποκατεστημένα και το σύμπλοκο έχει ουδέτερο φορτίο. Η πολλαπλότητα spin είναι της τάξης του 3, γεγονός που συμφωνεί με το πολλαπλό σήμα του στερεού 9 στο αντίστοιχο ESR. Μάλιστα η υπολογισμένη κατά άτομο κατανομή του spin στην ένωση δείχνει ότι η ύπαρξη δύο ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι απεντοπισμένη στα άτομα της ένωσης.

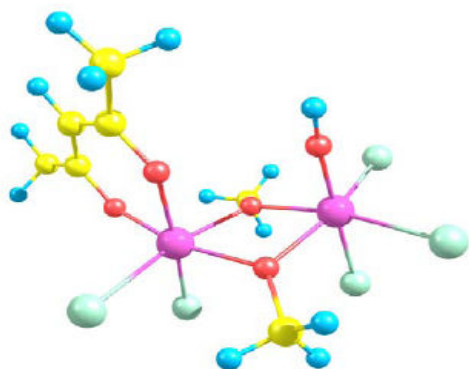
Το μοντέλο 4 είναι η προσπάθεια να προσεγγιστεί με θεωρητικούς υπολογισμούς η πιθανή δομή του στερεού 9β ( $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)(2,3\text{DHBA})(\text{MeO})(\text{O}_2)\text{Cl}]_n$ ). Αυτό είναι ένα διμερές ουδέτερο σύμπλοκο, με

υποκαταστάτες την αποπρωτονιωμένη ακετυλακετόνη, το 2,3DHBA, μια μεθόξο-ομάδα, μια περόξο-ομάδα και ένα χλωροάτομο. Η πολλαπλότητα spin είναι της τάξης του 3, άρα υπάρχουν δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια τα οποία μπορούν να οφείλονται σε δύο ιόντα Τανταλίου, τα οποία έχουν αριθμό οξείδωσης +4 (από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Από πλευράς δομής, ένας επίπεδος δακτύλιος σχηματίζεται από τα μεταλλικά κέντρα, τα οποία γεφυρώνονται από μία μεθοξο-ομάδα και μια οξο-γέφυρα. Το οξυγόνο της οξο-γέφυρας προέρχεται από μια περοξο-ομάδα, που είχε τεθεί στην αρχική δομή του υπολογισμού και έσπασε προς δύο διαφορετικές οξο-ομάδες, εκ των οποίων η δεύτερη κατέλαβε αξονική θέση ως προς το κεντρικό δακτύλιο. Την άλλη αξονική θέση έχει καταλάβει το χλωροάτομο, αλλά βρίσκεται από την άλλη πλευρά του δακτυλίου, ενώ οι δύο κύριοι υποκαταστάτες (acac και 2,3DHBA) βρίσκονται σε επικλινείς θέσεις σε σχέση με το κυρίως επίπεδο του μορίου (κεντρικός δακτύλιος).

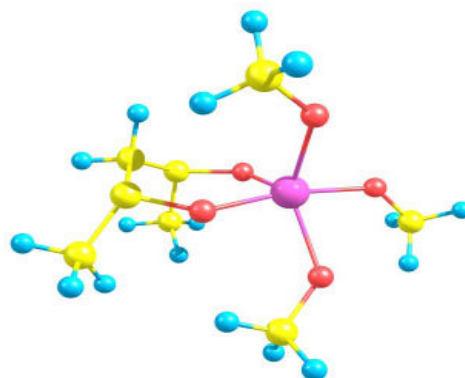
**Πίνακας 6.15** Ενεργειακά και δομικά χαρακτηριστικά (σε Å) των θεωρητικών μοντέλων για τα στερεά 7, 8, 9, 9β, 10 και 10β

|                                            | Μοντέλο 1   | Μοντέλο 2   | Μοντέλο 3   | Μοντέλο 4   | Μοντέλο 5   | Μοντέλο 6   |
|--------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| E (a.u.)                                   | -842.20     | -748.98     | -1717.77    | -1311.13    | -1092.50    | -1823.55    |
| CH <sub>3</sub> -C <sub>(acac)</sub>       | 1.500/1.502 | 1.546/1.585 | 1.500-1.502 | 1.499/1.501 | 1.500-1.505 | 1.501-1.508 |
| C-CH <sub>(acac)</sub>                     | 1.407/1.408 | 1.568/1.569 | 1.405-1.407 | 1.405/1.406 | 1.406-1.418 | 1.393-1.424 |
| C-O <sub>(acac)</sub>                      | 1.346/1.349 | 1.457/1.573 | 1.358-1.381 | 1.385/1.391 | 1.305-1.347 | 1.298-1.333 |
| Ta-OMe <sub>br</sub>                       | 2.069-2.119 | -           | 2.093/2.105 | 1.992/2.242 | -           | 2.127/2.183 |
| Ta-OMe <sub>ter</sub>                      | -           | 1.905-2.024 | -           | -           | -           | -           |
| Ta-OH <sub>br</sub> /Ta-O <sub>br</sub>    | -           | -           | 2.076-2.120 | 1.848/2.061 | 2.094/2.100 | -           |
| Ta-Cl                                      | 2.392-2.419 | -           | -           | 2.362       | 2.387-2.418 | 2.583       |
| Ta-O <sub>2</sub>                          | -           | -           | 1.950/1.968 | -           | 1.933/1.956 | 2.117/2.221 |
| C1-COOH <sub>DHBA</sub>                    | -           | -           | 1.503       | 1.473       | -           | 1.478       |
| C1-C2 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.403       | 1.401       | -           | 1.419       |
| C2-C3 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.415       | 1.418       | -           | 1.393       |
| C3-C4 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.394       | 1.393       | -           | 1.420       |
| C4-C5 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.416       | 1.417       | -           | 1.399       |
| C5-C6 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.404       | 1.403       | -           | 1.407       |
| C6-C1 <sub>DHBA</sub>                      | -           | -           | 1.417       | 1.420       | -           | 1.416       |
| C2-O <sub>DHBA</sub> /C4-O <sub>DHBA</sub> | -           | -           | 1.395       | 1.386       | -           | 1.377       |
| C3-O <sub>DHBA</sub>                       | -           | -           | 1.395       | 1.397       | -           | 1.374       |

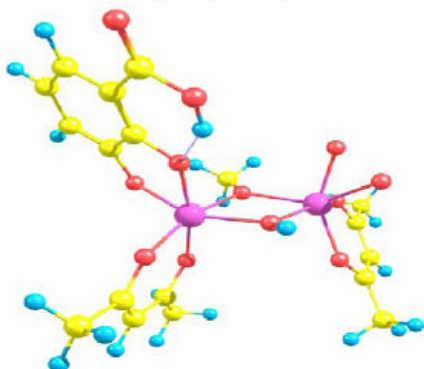
Μοντέλο 1 (στερεό 7 – μη ολοκληρωμένη δομή)



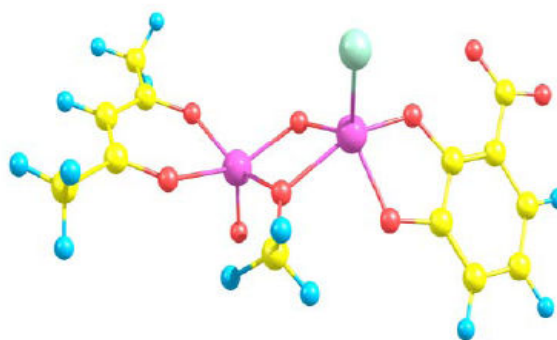
Μοντέλο 2 (στερεό 8)



Μοντέλο 3 (στερεό 9)



Μοντέλο 4 (στερεό 9β)



Μοντέλο 5 (στερεό 10)



Μοντέλο 6 (στερεό 10β)



**Σχήμα 6.35** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα για τα στερεά 7, 8, 9, 9β, 10 και 10β

Το μοντέλο 6 που είναι η θεωρητικά υπολογισμένη δομή για το στερεό 10β ( $[\text{Ta}_2(\text{acac}^-)_2(3,4\text{DHBA})(\text{O}_2)(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})]_n$ ) αποτελεί και την πιο πολύπλοκη ένωση. Πάλι εδώ έχουμε ένα διμερές, ουδέτερο σύμπλοκο με μικτούς υποκαταστάτες την  $\text{acac}^-$  και το 3,4DHBA. Τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται με μία μεθόξο γεφυρωμένη ομάδα και ένα γεφυρωμένο χλωροάτομο, το οποίο όμως βρίσκεται στο όριο της διάσπασης με αποστάσεις δεσμών της τάξης των 2.68 Å. Στο ένα μεταλλικό κέντρο συμπλέκεται μία περοξο-ομάδα και ένα χηλικά συνδεδεμένο μόριο ακετυλακετόνης, καταλαμβάνοντας αξονικές θέσεις σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο των γεφυρωμένων μεταλλικών κέντρων, ενώ στο άλλο μεταλλικό κέντρο 'στριμώχνονται', εξαιτίας των στερεοχημικών απώσεων το έτερο μόριο της ακετυλακετόνης και το κατεχολικά συνδεδεμένο 3,4DHBA. Η πολλαπλότητα spin είναι της τάξης του 2, άρα υπάρχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, που από τον υπολογισμό φαίνεται να κατανέμεται στην περοξο-ομάδα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Αντίδραση του Ta(V) ( $\text{TaCl}_5$ ) με το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)

### 7.1 Εισαγωγή

Το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) χρησιμοποιείται ευρέως στις αντιδράσεις οργανικής χημείας, εξαιτίας της ικανότητας του να διαλύει πληθώρα οργανικών ενώσεων, ενώ έχει επίσης εκτενώς χρησιμοποιηθεί ως οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση<sup>238</sup>. Πρόσφατα στη βιβλιογραφία έχουν κάνει την εμφάνιση τους πολλές εργασίες, που εστιάζουν στη χημεία των συμπλόκων του DMSO λόγω της διαπιστωμένης αντικαρκινικής τους δράσης. Ιδιαίτερη μνεία<sup>239-242</sup> γίνεται στα σύμπλοκα του Ρουθηνίου, με την εν λόγω ένωση, που έχουν γενικό μοριακό τύπο  $\text{RuX}_\alpha(\text{DMSO})_{6-\alpha}$ , όπου  $\alpha = 2-4$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ . Είναι γενικά αποδεκτό<sup>238,239,243-245</sup> ότι τα αλογονο-υποκατεστημένα σύμπλοκα των περισσότερων μετάλλων μετάπτωσης σχηματίζουν ενώσεις ένταξης με υποκαταστάτη το DMSO.

Παρόλα αυτά, τα πενταχλωρίδια του Νιοβίου και του Τανταλίου έχει αναφερθεί<sup>238</sup> ότι αποσπούν το άτομο οξυγόνου από το DMSO και σχηματίζουν οξο-αλογονοενώσεις<sup>246</sup>. Ο Corpley και συνεργάτες<sup>245</sup> αναφέρει την απόσπαση οξυγόνου από τα χλωρίδια των Nb και Ta, και δίνει μόνον τη παρασκευή ενός πολυμερούς-παραγώγου του τανταλίου με κατά προσέγγιση εμπειρικό τύπο  $[\text{Ta}_2\text{O}_6\text{Cl}_3(\text{DMSO})_3]_n$ . Παράλληλα, ενώ έχει αναφερθεί μια μελέτη πάνω στα παράγωγα του Νιόβιου με το DMSO<sup>244</sup>, δεν υπάρχει καμία ανάλογη εργασία για αντίστοιχες ενώσεις του Τανταλίου. Εξαιρώντας την εργασία του Corpley<sup>245</sup> δεν υπάρχει καμία αναφορά στη βιβλιογραφία πάνω στην αντίδραση του πενταχλωριούχου Τανταλίου με σουλφοξείδια (και ιδιαίτερα με το διμέθυλοσουλφοξείδιο), τουλάχιστον έως σήμερα.

Σκοπός λοιπόν αυτού του κεφαλαίου είναι να μελετηθεί η αντίδραση του  $\text{TaCl}_5$  με το DMSO και κατά μία έννοια των παραγώγων που σχηματίζονται από αυτήν. Η πορεία της αντίδρασης ακολουθήθηκε με φασματοσκοπία NMR και με ηλεκτροχημεία. Παράλληλα, με χρήση θεωρητικών DFT υπολογισμών επιχειρήθηκε μια εξήγηση στο μηχανισμό απόσπασης του οξυγόνου του DMSO από τα χλωρίδια του Τανταλίου. Από αυτή τη διαδικασία απομονώθηκαν κάποια στερεά, τα οποία χαρακτηρίστηκαν με θερμική

ανάλυση TGA, υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), καθώς και φασματοσκοπίες NMR και ηλεκτρονική.

## 7.2 Πειραματικό Μέρος

### 7.2.1 Αντίδραση του πεντα-χλωριούχου Τανταλίου ( $\text{TaCl}_5$ ) με το DMSO

Η αντίδραση του Τανταλίου (V) με το DMSO σε διάλυμα μελετήθηκε φασματοσκοπικά με διάφορες τεχνικές NMR και ηλεκτροχημικά. Το  $\text{TaCl}_5$  διαλύεται σε δευτεριωμένο  $\text{DMSO-d}_6$  σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (μεταξύ 0.081 και 0.133 M) και λαμβάνονται τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, για μια περίοδο περίπου δύο μηνών καθώς και κάποια φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR και HSQC. Για να μελετηθεί η επίδραση του οξυγόνου, αλλά και για να διευκολυνθεί η απόδοση ταινιών του NMR, σε μία σειρά δειγμάτων έγινε απαέρωση με αργό και μελετήθηκε η περαιτέρω συμπεριφορά του μίγματος αντίδρασης.

Σε επόμενη διαδικασία, το  $\text{TaCl}_5$  διαλύθηκε σε δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (σε ένα εύρος συγκεντρώσεων, μεταξύ 0.279 και 0.308 M), ενώ το DMSO ως υποκαταστάτης προστέθηκε στο μίγμα σε μοριακές αναλογίες  $\text{Ta:DMSO}$  των 1:1, 1:2, 1:3 και 3:1 και ακολούθησε καταγραφή των φασμάτων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR σε συνάρτηση με το χρόνο.

Φάσματα 2D-NMR (COSY, HETCOR, HSQC, HMBC, DOSY) χρησιμοποιήθηκαν για να αντληθούν πληροφορίες για τα είδη που δημιουργούνται στα διαλύματα. Τα σωληνάκια του NMR κρατήθηκαν ερμητικά κλειστά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ώστε να αποφεύγεται η επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και της υγρασίας.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του  $\text{TaCl}_5$  σε DMSO μελετήθηκε με κυκλική βολταμετρία, και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη συμπεριφορά διαλυμάτων του  $\text{TaCl}_5$  σε μεθανόλη. Τα πειράματα έγιναν με φέροντα ηλεκτρολύτη το  $\text{TBA-PF}_6$  και ηλεκτρόδιο αναφοράς  $\text{Ag/AgCl}$ .

### 7.2.2 Παρασκευή παραγώγων της αντίδρασης $\text{TaCl}_5/\text{DMSO}$ (στερεό 11)

Διαλύονται 1.481 g (4.130 mmol)  $\text{TaCl}_5$  σε 20.0 mL DMSO. Το μίγμα που σχηματίζεται είναι ένα άχρωμο διάλυμα, το οποίο καταβυθίζει ένα λευκό σε μορφή σκόνης στερεό. Το στερεό αυτό διηθείται και δίνει λευκό στερεό σε μορφή gel, το οποίο ξηραίνεται σε ξηραντήρα, πάνω από  $\text{CaCl}_2$ . Η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός του στερεού πραγματοποιείται με θερμική ανάλυση (TGA), υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR), φασματοσκοπία NMR και XRD.

Προτεινόμενος εμπειρικός τύπος:  $[\text{TaO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{DMSO})_4]_n$

Θεωρητικά (%): Ta: 29.45, DMSO: 50.77,  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.82 OH: 5.53, Cl: 5.80,

Πειραματικά (%): Ta: 27.88, DMSO+ $\text{H}_2\text{O}$ : 56.13, OH : 5.78, Cl: 4.55



### 7.3.2 Μελέτη σε διάλυμα DMSO

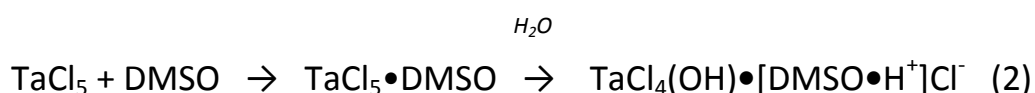
Τα φάσματα NMR του  $\text{TaCl}_5$  σε  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}$  δίνονται στο σχήμα 7.1. Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR παρατηρείται μια έντονη και οξεία ταινία στα 14.261 ppm και μια ομάδα ταινιών στη περιοχή μεταξύ 5-1 ppm.

Το φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του διαλύματος  $\text{TaCl}_5$  σε  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}$ , που λαμβάνεται αμέσως μετά την ανάμιξη (σχήμα 7.1B) εμφανίζει δύο πολλαπλές στα 16.38 και στα 41.38 ppm, καθώς και μία ευρεία ταινία στα 37 ppm.

Τα φάσματα των διαλυμάτων αμέσως μόλις παρασκευαστούν είναι απλά όπως αναμένεται από χαλαρή σύνδεση του διαλύτη στο  $\text{TaCl}_5$ .

Η απόδοση των εμφανιζόμενων ταινιών όμως θέλει συζήτηση καθώς δεν βρίσκονται στις αναμενόμενες περιοχές.

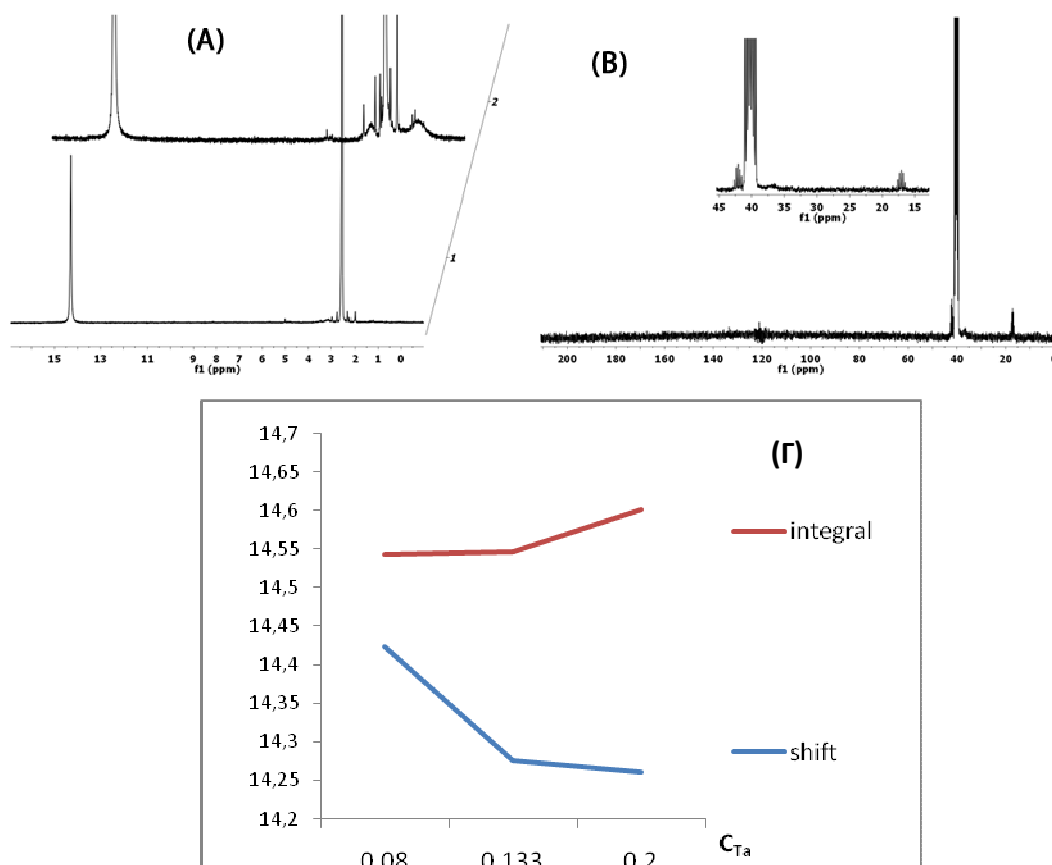
Η ταινία στα 14 ppm θα μπορούσε να οφείλεται: (α) είτε σε κάποιο σύμπλοκο του Τανταλίου με το DMSO, συμπλεγμένο από το οξυγόνο, όπως προκύπτει και από τη βιβλιογραφία<sup>239-242</sup>, (β) είτε σε ένα πολύ όξινο πρωτόνιο, που έχει παραχθεί από την υδρόλυση του  $\text{TaCl}_5$ , όπως δείχνει η εξίσωση 2:



Υπάρχουν αρκετοί λόγοι για τους οποίους η δεύτερη υπόθεση είναι λιγότερο πιθανή. Καταρχάς, διάλυμα  $\text{HCl}$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  δίνει μια ισχυρή ταινία στα 6.31ppm, κι έτσι μια μετατόπιση της τάξης των 8ppm δεν φαίνεται πιθανή. Ακόμα, στη διαδικασία αυτή το  $\text{H}_2\text{O}$  προέρχεται από την υγρασία του διαλύτη (<0.2%) κι έτσι η ποσότητα του πιθανά παραγόμενου  $\text{HCl}$ , και συνεπώς και η ένταση της ταινίας στα 14ppm θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του Τανταλίου, που έρχεται όμως σε αντίθεση με ό,τι παρατηρείται πειραματικά. Επίσης, απαέρωση του διαλύματος αυτού με  $\text{Ar}$ , για 40 λεπτά (με σκοπό να απομακρυνθεί το πιθανά παραγόμενο  $\text{HCl}$ ), δεν προκαλεί καμία μεταβολή στην ένταση και τη θέση της εν λόγω ταινίας. Η ταινία στα 14ppm αυξάνεται σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρώς προς υψηλότερο πεδίο με αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{TaCl}_5$ , στα φάσματα των πρόσφατα παρασκευασμένων διαλυμάτων (σχήμα 7.1(Γ)). Συνεπώς, η ταινία

μπορεί να αποδοθεί σε DMSO, που συμπλέκεται αργά μέσω του οξυγόνου με το Ταντάλιο. Η θέση αυτής της ταινίας σε πολύ χαμηλό πεδίο θα μπορούσε να συνδεθεί με την παρουσία παραμαγνητικών ειδών στο διάλυμα. Εντούτοις, το μίγμα  $\text{TaCl}_5$ -DMSO δεν δίνει κανένα σήμα κατά τη φασματοσκοπική μελέτη του με ESR στους 4.2 K.

Από τις ταινίες που βρίσκονται στη περιοχή μεταξύ 1 έως 5 ppm περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές που βρίσκονται στα 1.998 και 2.958 ppm. Αυτές αντιπροσωπεύουν αρχικά το 1% των προϊόντων και η πρώτη από αυτές αυξάνεται σε ένταση συναρτήσει του χρόνου. Η απόδοση τους μπορεί να συσχετισθεί με βιβλιογραφικά αναφερόμενα παραπροϊόντα όπως το διμεθυλοσουλφίδιο ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , 2.04 ppm) και η διμεθυλοσουλφώνη ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , 2.97 ppm), τα οποία είναι προϊόντα διάσπασης του  $\text{DMSO}^{247}$  (πίνακας 7.1).



**Σχήμα 7.1** **A)** Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  με άμεση λήψη μετά την ανάμιξη (κάτω) μετά από παραμονή 20 ωρών (πάνω) ( $\text{C}_{\text{Ta}}$ : 0.133M), **B)** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του φρέσκου διαλύματος της ανάμιξης  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\text{C}_{\text{Ta}}$  = 0.08 M), **(Γ)** Διάγραμμα μεταβολής της ταινίας στα 14ppm, ως προς τη θέση, και την ένταση της, σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις του Ta (σε πρόσφατα παρασκευασμένα διαλύματα)

**Πίνακας 7.1** Ταινίες  $^1\text{H-NMR}$  (σε ppm) του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$

| <b>A</b>     | <b>B</b> | <b>Απόδοση<sup>β</sup></b>                           |
|--------------|----------|------------------------------------------------------|
| <b>5.002</b> | 4.967    | $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{Cl})$          |
| 2.2          | 2.4      | -                                                    |
|              | 3.383    | $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$                    |
| 3.095        | 3.090    | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$                         |
| 2.946        | 2.913    | $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{Cl}\cdot\text{Cl}^-$ |
| 1.992        | 1.954    | $(\text{CH}_3)_2\text{S}$                            |

(Α) Άμεση λήψη μετά την ανάμιξη ( $\text{C}_{\text{Ta}}$ : 0.3M), (Β) αποθήκευση για 6 μέρες, (Β) χαρακτηρισμός στηριζόμενος στην αναφορά [247]

Η ευρεία ταινία στα 3.4-3.0ppm μπορεί να οφείλεται είτε στην υγρασία του διαλύτη είτε στο προϊόν της υδρολυτικής αντίδρασης (2), παρόλο που η ευρύτητα και η ένταση της μειώνεται κάπως σε συνάρτηση με το χρόνο περιορίζοντας τη 2<sup>η</sup> αυτή υπόθεση.

Στο φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$ , οι πολλαπλές στα 16.38 και στα 41.38 ppm, συνδυάζονται με τις ταινίες στα 1.998 ppm η πρώτη και στα 2.958ppm η δεύτερη και αποδίδονται σε διμεθυλοσουλφίδιο  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  και διμεθυλοσουλφόνη  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , που αναμένονται αντίστοιχα στα 19.4 και 42.5 ppm. Παράλληλα, η ευρεία ταινία στα 37 ppm στο φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  μπορεί να αποδοθεί σε σύμπλοκο Τανταλίου(V)–DMSO. Οι απροσδόκητες ταινίες στα 120.42 και 132.85 ppm υποδηλώνουν το σχηματισμό επιπλέον παραπροϊόντων από καταλυτική δράση του τανταλικού ιόντος.

Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συστήματος που μελετάμε υπάρχουν ακόμα μερικές πολύ χαμηλής έντασης ταινίες. Αυτές μπορεί να αποτελούν τα προϊόντα της υδρολυτικής διαδικασίας (αντίδραση 2), ή ακόμα προϊόντα της διάσπασης του  $\text{DMSO}^{247}$ . Οι αποδόσεις αυτών των ταινιών συγκεντρώνονται στο πίνακα 7.1. Τα παραπροϊόντα βασίζονται στην όξινη αντίδραση διάσπασης του  $\text{DMSO}^{247}$  και υπονοούν είτε την απομεθυλίωση του  $\text{DMSO}$ , είτε την χλωρίωση του μεθυλίου του.

Η μέχρι τώρα συζήτηση αξιώνει μερικά επιπλέον σχόλια. Η διάσπαση του  $\text{DMSO}$  προς  $\text{Me}_2\text{S}$  και  $\text{Me}_2\text{SO}_2$  έχει αναφερθεί ως αποτέλεσμα της

φωτόλυσης του μορίου αυτού, παρουσία  $\text{H}_2\text{O}$  ή ακετονιτριλίου<sup>248</sup>, ή προκύπτει από την αντίδραση του DMSO με  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρουσία  $\text{TaCl}_5$  σε ακετονιτρίλιο<sup>249</sup>. Στα πειράματα μας γίνεται άμεσα και χωρίς την προσθήκη άλλου αντιδραστήριου. Υποθέτουμε συνεπώς ότι το  $\text{TaCl}_5$ , ή πιο πιθανά το σύμπλοκο του με το DMSO, διευκολύνει τη διάσπαση του DMSO. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι απόσπαση οξυγόνου από  $\text{CH}_3\text{O}$ -ομάδα συμπλεγμένη στο  $\text{Ta(V)}$  ή στο  $\text{Nb(V)}$  και απελευθέρωση  $\text{CH}_3\text{Cl}$  έχει επίσης αναφερθεί<sup>51</sup> κατά τη μελέτη των μεθοξειδίων των ιόντων αυτών.

Παρατείνοντας το χρόνο παρακολούθησης της αντίδρασης (για 2-25 μέρες) εμφανίστηκαν απροσδόκητα αποτελέσματα, γεγονός που δηλώνει την περαιτέρω αντίδραση του συμπλόκου του Τανταλίου με το DMSO.

Τα φάσματα NMR του  $\text{TaCl}_5$  σε  $^2\text{H}_6$ -DMSO σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές (σχήμα 7.1(A)). Η ένταση της ταινίας στα 1.998ppm παρουσίασε αυξητική τάση με παραμονή του διαλύματος, γεγονός που εξηγείται με τον επιπλέον σχηματισμό του  $\text{Me}_2\text{S}$ , μέσω της απόσπασης του οξυγόνου του DMSO, από το ιόν του τανταλίου. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ένταση της ταινίας στα 2.9 ppm που έχει αποδοθεί στη σουλφόνη δεν αλλάζει σημαντικά. Άρα η απόσπαση του O συνεχίζεται ενώ η διάσπαση σταθεροποιείται. Εναλλακτική απόδοση της αύξησης της ταινίας των 1.998 ppm είναι η δημιουργία ενυδατωμένου-υδροξυλιωμένου DMSO όπως  $(\text{CH}_3)_2\text{SOH}$  ή  $(\text{CH}_3)_2\text{S(OH)}_2$ , ή ακόμα και  $\text{CH}_3\text{SOH}$ <sup>248</sup> (αναμενόμενα στα 2.05 ppm).

Παρατηρείται ακόμη η ανάπτυξη μιας δεύτερης ασθενούς, αλλά ευρείας ταινίας στα 1.1 ppm, που εμφανίζεται 20 ώρες μετά την παρασκευή του διαλύματος (σχήμα 7.1(A)) και μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία υδροξυλιωμένου συμπλόκου του τανταλίου είτε σε παράγωγο του Τανταλίου με το DMSO συμπλεγμένο από το άτομο  $\text{S}$ <sup>246</sup>.

Χαμηλής αρχικά έντασης ταινίες στα 3.44, 2.64 και 2.38ppm εμφανίζονται και ενισχύονται με το χρόνο. Αυτές μπορεί να αποδοθούν σε παράγωγα του DMSO (πίνακας 7.1) είτε σε κάποια είδη που περιέχουν Ta, DMSO, Cl σε διαφορετικές διευθετήσεις<sup>240</sup>.

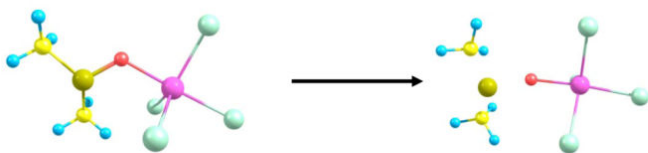
Σκοπεύοντας στη συλλογή επιπλέον πληροφοριών για το μηχανισμό απόσπασης του οξυγόνου από το DMSO πραγματοποιήθηκαν DFT θεωρητικοί υπολογισμοί (σε επίπεδο B3LYP/LANL2DZ) για κάποια μοντέλα

που περιείχαν Ταντάλιο, DMSO, Cl, και/ή οξυγόνο, όμοια με τα αντίστοιχα που έχουν προταθεί ως παράγωγα του NbCl<sub>5</sub> ή του SbCl<sub>5</sub>, είτε ακόμα και για σύμπλοκα του Ru<sup>245,250,251</sup>. Τα μοντέλα που κατασκευάστηκαν ήταν [TaCl<sub>4</sub>(O-DMSO)]<sup>+</sup> (**1**), [TaCl<sub>4</sub>(O-DMSO)(S-DMSO)]<sup>+</sup> (**2**), [TaCl<sub>3</sub>(O-DMSO)<sub>2</sub>(S-DMSO)]<sup>2+</sup> (**3**), [TaCl<sub>3</sub>(O)(O-DMSO)] (**4**), [TaCl<sub>2</sub>(O)(O-DMSO)(S-DMSO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**5**), που παρουσιάζονται στο σχήμα 7.2. Η σύγκριση των θεωρητικά υπολογισμένων αποστάσεων των δεσμών με τις αντίστοιχες αποστάσεις για τις κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένες δομές των συμπλόκων του Ru, Pt και Sb με DMSO<sup>240,252-255</sup>. αποδεικνύει ότι οι δικές μας θεωρητικές τιμές είναι μεγαλύτερες (Πίνακας 7.2). Στα θεωρητικά μοντέλα η σχεδίαση της σύνδεσης του DMSO από το οξυγόνο, οδήγησε τελικά **στη απόσπαση του οξυγόνου από το τανταλικό ιόν** και στη ταυτόχρονη χαλάρωση του δεσμού S-O (αύξηση της απόστασης). Στις περιπτώσεις που το DMSO σχεδιάστηκε να συνδέεται από το θείο, παρατηρήθηκε κάποια μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ του ατόμου του θείου και του μεταλλικού κέντρου, ενώ η απόσταση του δεσμού S-O αυξήθηκε στα 1.67-1.71Å, με το οξυγόνο να σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τα πρωτόνια της μεθυλομάδας (O•••HCH<sub>3</sub>, 1.86 Å).

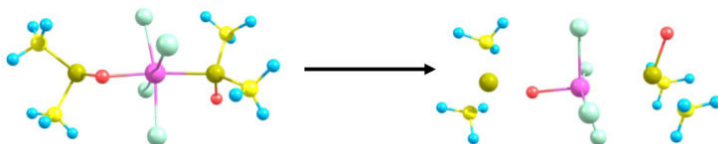
Το μοντέλο 2 (σχήμα 7.3) περιλαμβάνει δύο DMSO, ένα συμπλέκεται από το οξυγόνο και το άλλο από το θείο. Η κατανομή των HOMO τροχιακών της υπολογισμένης δομής αποδεικνύει ότι υπάρχει μία σ-αλληλεπίδραση μεταξύ των dz<sup>2</sup>(Ta)-p(S) τροχιακών, ενώ το οξυγόνο που είναι συμπλεγμένο στο Ταντάλιο δε δημιουργεί δεσμικό τροχιακό με τα p-τροχιακά του S. Η αντίστοιχη HOMO κατανομή των τροχιακών για τα μοντέλα 3, 4, 5 είναι επικεντρωμένη στο αντιδεσμικό τροχιακό του S-O.

Αυτά τα χαρακτηριστικά των θεωρητικών υπολογισμών στηρίζουν μια εξήγηση του χαλαρώματος του δεσμού S-O και ως εκ τούτου τον σχηματισμό του (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.

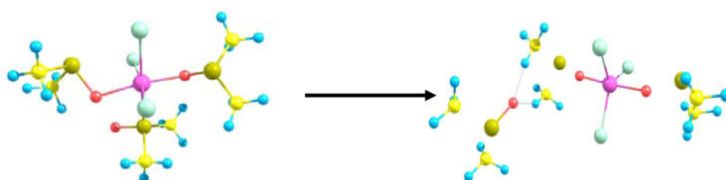
**Model 1: TaCl<sub>4</sub>(DMSO)** [Charge=1, Multiplicity=1]



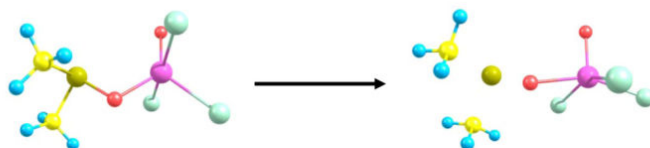
**Model 2: TaCl<sub>4</sub>(O-DMSO)(S-DMSO)** [Charge=1, Multiplicity=1]



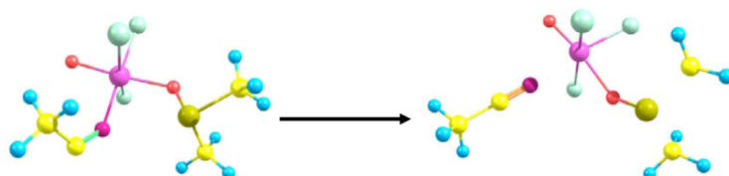
**Model 3: TaCl<sub>3</sub>(O-DMSO)<sub>2</sub>(S-DMSO)** [Charge=2, Multiplicity=1]



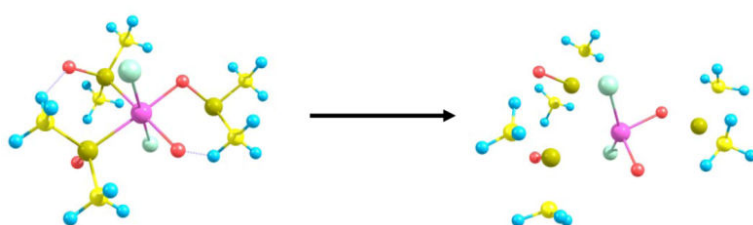
**Model 4(a): TaCl<sub>3</sub>(O)(DMSO)** [Charge=0, Multiplicity=1]



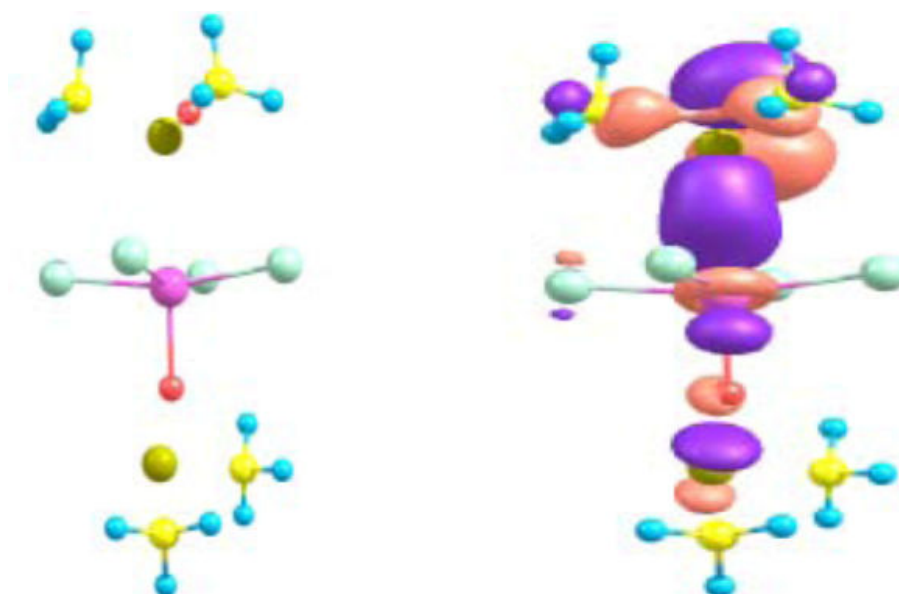
**Model 4(b): TaCl<sub>3</sub>(O)(DMSO)(CH<sub>3</sub>CN)** [Charge=0, Multiplicity=1]



**Model 5: TaCl<sub>2</sub>(O)(O-DMSO)(S-DMSO)<sub>2</sub>** [Charge=1, Multiplicity=1]



**Σχήμα 7.2** DFT θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα (σύμφωνα με τη θεωρητική βάση B3LYP/LANL2DZ)



**Σχήμα 7.3** Δομή και HOMO κατανομή του θεωρητικά υπολογισμένου μοντέλου **2** (σε B3LYP/LANL2DZ επίπεδο θεωρίας)

**Πίνακα 7.2** Θεωρητικά υπολογισμένες (σε επίπεδο B3LYP/LANL2DZ) αποστάσεις δεσμών για τα μοντέλα **1-5**

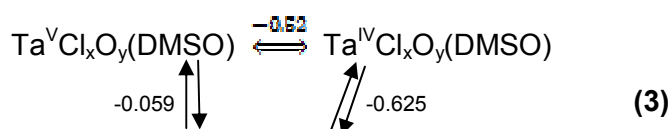
| Μοντέλα        | 1    | 2    | 3         | 4    | 5         |
|----------------|------|------|-----------|------|-----------|
| Ta-Cl          | 2.32 | 2.38 | 2.34      | 2.39 | 2.38      |
| Ta-S           | -    | 2.86 | 6.16      | -    | 2.23/2.85 |
| Ta-O           | 1.97 | 1.91 | 1.89/1.94 | 2.09 | 1.98      |
| S-O (O-bonded) | 1.73 | 1.76 | 1.72/1.73 | 1.74 | 1.74      |
| S-O (S-bonded) | -    | 1.67 | 1.71      | -    | 1.68      |
| S-C (O-bonded) | 1.89 | 1.89 | 1.90      | 1.88 | 1.89      |
| S-C (S bonded) | -    | 1.90 | 1.89      | -    | 1.89      |

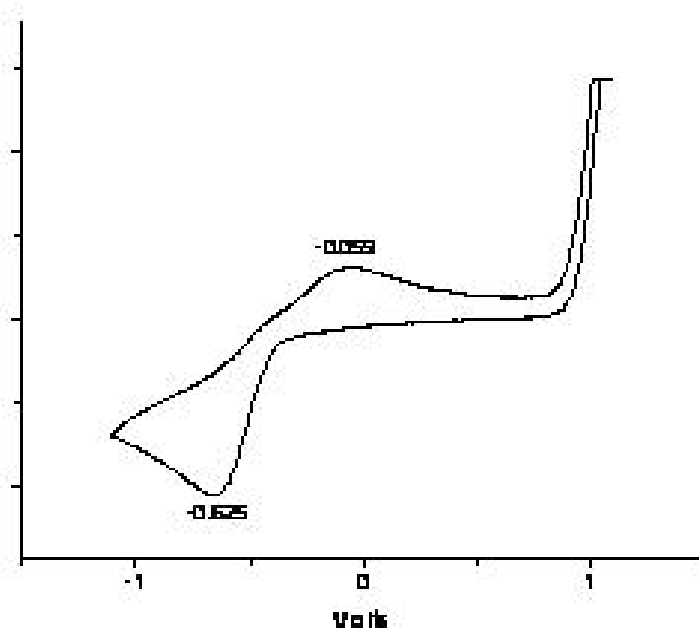
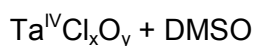
## 7.4 Κυκλική Βολταμετρία

Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του συστήματος  $\text{TaCl}_5\text{-DMSO}$  έχει ακόμα μελετηθεί με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, σε εύρος δυναμικών μεταξύ των +1V και -1V (σχήμα 7.4). Από τη μελέτη αυτού του διαλύματος παρατηρήθηκε ένα ‘ψευδοαντιστρεπτό’ οξειδοαναγωγικό ζεύγος στα  $E_c = -0.625 \text{ V}$ / $E_a = -0.416 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = -0.52 \text{ V}$ ) και ένα δεύτερο μη αντιστρεπτό σήμα στα -0.059 V. Η ένταση του καθοδικού κύματος είναι αρκετά υψηλή, ώστε να μπορεί να υποστηρίξει μια αναγωγική διαδικασία των δύο ηλεκτρονίων.

Για να γίνει απόδοση των σημάτων αυτών, έγινε λήψη του κυκλικού βολταμογραφήματος του  $\text{TaCl}_5$  σε MeOH στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Από αυτή τη διαδικασία λήφθηκε ένα ‘ψευδοαντιστρεπτό’ οξειδοαναγωγικό ζεύγος με  $E_{1/2} = -0.316 \text{ V}$ . Καθώς είναι γνωστό ότι στη μεθανόλη σχηματίζονται τα σύμπλοκα  $[\text{Ta}(\text{OMe})_x\text{Cl}_{5-x}]_n$ , θεωρούμε ότι η ομοιότητα των ηλεκτροχημικών σημάτων αντανακλά την αντίστοιχη δημιουργία συμπλόκου(ων) του τανταλίου με το διαλύτη DMSO. Στην εξίσωση (3) συμπυκνώνονται τα αποτελέσματα της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς του συστήματος, το οποίο είναι metal-centered δηλαδή επικεντρώνεται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος ( $\text{Ta(V)}/\text{Ta(IV)}$ ).

Το μη αντιστρεπτό σήμα στα -0.059V αποδίδεται στη παρουσία του DMSO στη σφαίρα σύμπλεξης του Τανταλίου, καθώς παρόμοιες ταινίες έχουν αναφερθεί<sup>250</sup> για τα σύμπλοκα του DMSO και μπορεί να οφείλεται είτε στη απόσπαση του υποκαταστάτη-DMSO (εξίσωση 3), είτε στην ισομερίωση. Στη πρώτη περίπτωση η περίσσεια του DMSO θα διευκόλυνε την αντίδραση με το μέταλλο. Από την άλλη, μια ισομερείωση του DMSO, του τύπου S-συμπλεγμένο/O-συμπλεγμένο θα ήταν δυνατή, όπως αναφέρεται για τα σύμπλοκα του Ru-DMSO<sup>239,250</sup>.





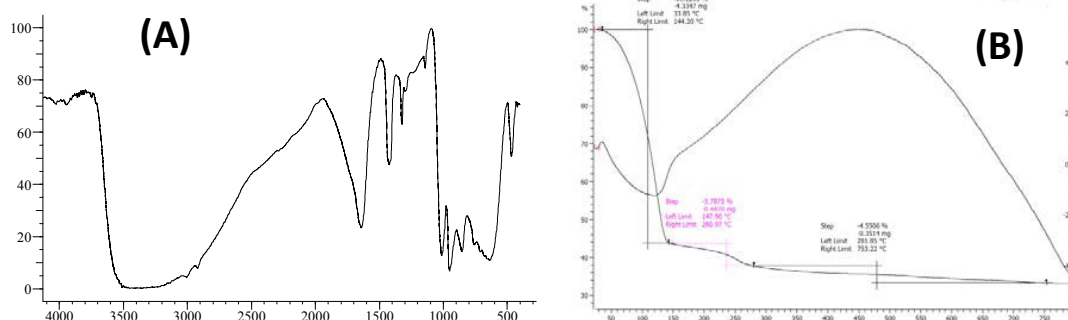
**Σχήμα 7.4** Σήμα κυκλικής βολταμετρίας του  $\text{TaCl}_5$  σε DMSO με φέροντα ηλεκτρολύτη το  $\text{TBA-PF}_6$  και ηλεκτρόδιο αναφοράς  $\text{Ag/AgCl}$

## 7.5 Απομόνωση και χαρακτηρισμός του στερεού 11

Το λευκό στερεό που καταβυθίζεται από την ανάμιξη διαλύματος 0.2 M  $\text{TaCl}_5$  σε DMSO (στερεό 11) απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με θερμική ανάλυση TGA (σε ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ ), υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) και φασματοσκοπία NMR.

Η θερμική ανάλυση TGA (σχήμα 7.5 (B)) αποτελείται από μία σημαντική απώλεια βάρους (56.13%) μέχρι τη θερμοκρασία των  $150^\circ\text{C}$ , και ακολουθείται από δύο διακριτά ακόμα βήματα (μεταξύ των θερμοκρασιών  $150^\circ - 290^\circ$  και  $300^\circ - 750^\circ\text{C}$ ), με απώλειες βάρους της τάξης των 5.79 και 4.55% αντίστοιχα. Η 'ψευδο-διαφορική' ανάλυση (DTG) αποδεικνύει ότι πρόκειται για μία εξώθερμη διαδικασία σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή (μεταξύ  $150^\circ - 750^\circ$ ). Οι Frost et al<sup>256</sup>, αναφέρουν αποβολή προσροφημένου DMSO σε θερμοκρασίες κάτω από  $170^\circ\text{C}$ . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε ένα προτεινόμενο εμπειρικό τύπο:  $[\text{TaO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{DMSO})_4]$ .

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) του στερεού 11 (σχήμα 7.5(A)) εμφανίζει ευρείες ταινίες στα 1142, 1012(s), 958(s), 855(s), μια πολύ ευρεία και ισχυρή ταινία στα 640 και μία μέτριας έντασης ταινία στα 475  $\text{cm}^{-1}$ . Τα σύμπλοκα του DMSO αναφέρεται<sup>257,258</sup> ότι εμφανίζουν έντονες ταινίες στα 1100-1140  $\text{cm}^{-1}$ , που αποδίδονται σε δόνηση τάσης του δεσμού S=O, οποία μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες κατά τη σύμπλεξη του DMSO από το άτομο S. Από την άλλη τα σύμπλοκα του DMSO που συμπλέκονται από το οξυγόνο δίνουν ταινίες στο υπέρυθρο φάσμα σε χαμηλότερες συχνότητες (στα 900-950  $\text{cm}^{-1}$  για τα παράγωγα του Νιοβίου). Συνεπώς, οι ταινίες που παρατηρούνται στα 1012 και 958  $\text{cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης του δεσμού S=O των συμπλεγμένων από το οξυγόνο μορίων του DMSO. Η σύμπλεξη από το οξυγόνο μειώνει την ισχύ του δεσμού S=O και ταυτόχρονα τις αναμενόμενες συχνότητες στα φάσματα υπέρυθρου. Ακόμα η ταινία στα 1142  $\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί σε είδη συμπλεγμένα από το S. Συγκρίνοντας το υπέρυθρο φάσμα του στερεού 11 με το αντίστοιχο φάσμα του ενυδατωμένου  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , που λαμβάνεται μετά από θερμική διάσπαση συμπλόκων του Τανταλίου<sup>224</sup>, συμπεραίνεται ότι η ευρεία ταινία στα 640  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη συμμετρική τάση του δεσμού Ta-O, ενώ η ταινία στα 855  $\text{cm}^{-1}$  σε ένα δεσμό Ta-O υψηλότερης τάξης. Η ταινία στα 475  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δόνηση τάσης του δεσμού Ta-O.



**Σχήμα 7.5 (A)** Φάσμα υπέρυθρου (IR) του στερεού 11, **(B)** Θερμοσταθμική ανάλυση του στερεού 11

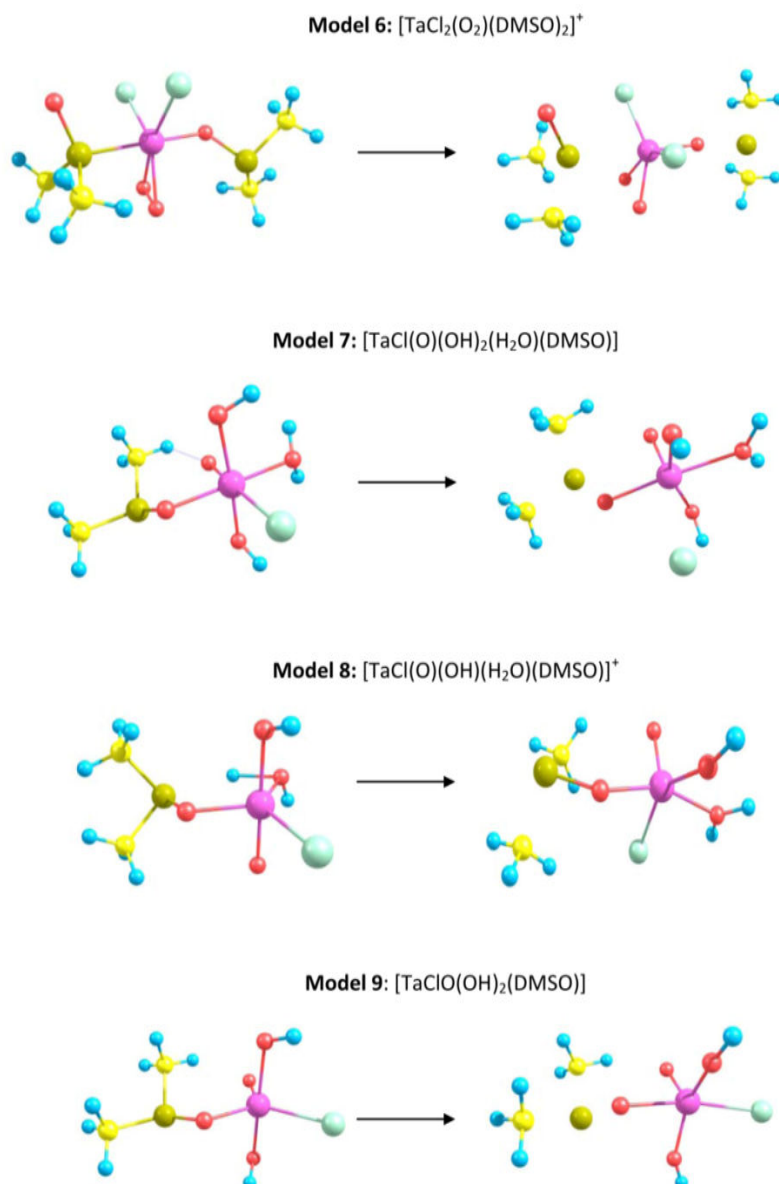
Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του στερεού 11, σε  $^2\text{H}_6\text{-DMSO}$ , δίνει μια πολύ ευρεία ταινία στα 4.75-5 ppm, η οποία μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο και γίνεται όλο και πιο ευρεία με τη πάροδο του χρόνου. Παράλληλα εμφανίζονται και ταινίες χαμηλής έντασης. Το φάσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη θερμική ανάλυση (TGA), και συγκεκριμένα με το συμπέρασμα ότι το OH (ίσως και νερό) περιλαμβάνονται στη σφαίρα ένταξης του Τανταλίου, ενώ το DMSO συνδέεται ασθενώς. Οι προσπάθειες για να απομακρυνθεί το DMSO, με εφαρμογή υψηλού κενού στο στερεό 11, οδήγησε σε μερική διάσπαση του μορίου και την εμφάνιση κίτρινου στερεού (στοιχειακό θείο).

Το φάσμα XRD του στερεού 11 δεν είναι αρκετά αποκαλυπτικό, καθώς αποτελείται από μία πολύ ευρεία ταινία. Είναι παρόλα αυτά σίγουρο ότι το στερεό 11 δεν περιέχει  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Επικαλούμενοι τη βοήθεια των DFT θεωρητικών υπολογισμών, τα μοντέλα **6-9** (σχήμα 7.6) έχουν σχεδιαστεί, βασισμένα στον εμπειρικό τύπο που προτείνεται και στηρίζονται στη σύμπλεξη του DMSO από το οξυγόνο (μοριακή αναλογία Ta/DMSO 1:1). Στα μοντέλα αυτά, το οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με το Ταντάλιο και προκαλεί την ταυτόχρονη αύξηση του μήκους δεσμού S-O και ακόμα μεγαλύτερη αύξηση των αποστάσεων των δεσμών

S-C. Ομάδες -OH, καθώς και νερό, είναι συμπλεγμένα στο μέταλλο, παρέχοντας μια εικόνα του μορίου, στηρίζοντας τις ευρείες ταινίες των φασμάτων NMR. Σε κάθε περίπτωση τα θεωρητικά μοντέλα περιλαμβάνουν από ένα πεντα-υποκατεστημένο ιόν Τανταλίου, ακόμα και στη περίπτωση των διμερών ενώσεων.

Οι θεωρητικά υπολογισμένες ταινίες των φασμάτων υπερύθρου για τα μοντέλα **7-9** περιλαμβάνονται στον πίνακα 7.3. Το συμπλεγμένο νερό αναμένεται να έχει μια ταινία στη περιοχή  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , εξηγώντας την απόδοση της αντίστοιχης πειραματικής ταινίας στα  $1650\text{ cm}^{-1}$  (IR φάσμα του στερεού 11). Ιδιαίτερη προσοχή αξίζουν οι υπολογισμένες ταινίες για τον ασθενή δεσμό S...O στα  $801\text{ cm}^{-1}$  για το μοντέλο **8** και στα  $688$  για το μοντέλο **7**. Η τάση του δεσμού Ta-OH υπολογίζεται στα  $783\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η τάση Ta-O του οξυγόνου που αποσπάται από το DMSO υπολογίζεται στα  $475\text{ cm}^{-1}$  δικαιώνοντας την εξήγηση-απόδοση της πειραματικής ταινίας.



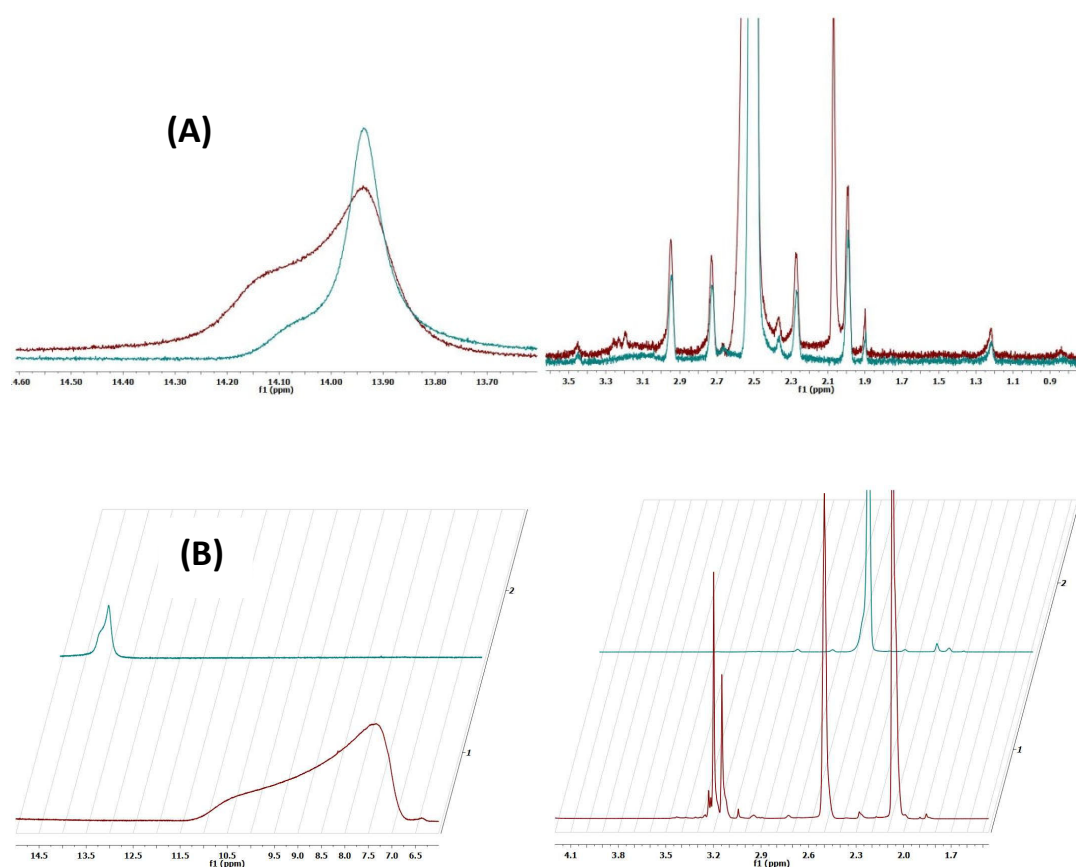
**Σχήμα 7.6** Θεωρητικά μοντέλα σχεδιασμένα με βάση πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (TGA)

**Πίνακας 7.3** Θεωρητικά υπολογισμένες ταινίες υπερύθρου (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) για τα μοντέλα 7-9

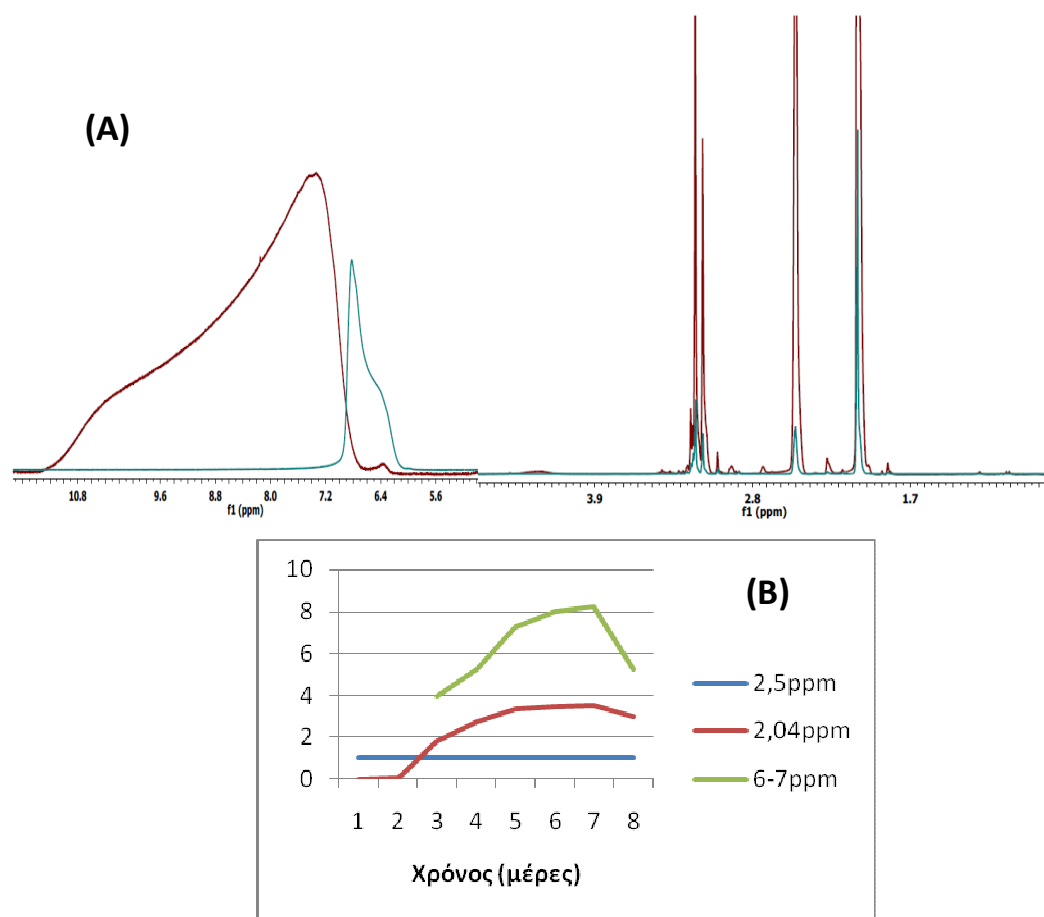
| Απόδοση                             | Μοντέλο 7 | Μοντέλο 8 | Μοντέλο 9 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\delta_{\text{OH}_2 - \text{coo}}$ | 1570      | 1616      | -         |
| Ta-O                                | 909       | 973       | 929       |
| $\delta_{\text{Ta-OH}}$             | 728       | 783       | 709       |
| TaO...S, S.....O                    | 745, 656  | 801       | 745, 717  |

## 7.6 Υδρολυτική / καταλυτική δράση του TaCl<sub>5</sub> στο DMSO

Η διαβίβαση Ar, σε διάλυμα TaCl<sub>5</sub> σε DMSO (C<sub>Ta</sub>: 0.08M) οδηγεί σε μη αναμενόμενα αποτελέσματα, γεγονός που δηλώνει την περαιτέρω αντίδραση του συμπλόκου του Τανταλίου με το DMSO. Αρχικά στη ταινία των 14ppm αναπτύσσεται ένας 'ώμος' και εμφανίζεται μια νέα ταινία στα 2.07ppm (σχήμα 7.7).



**Σχήμα 7.7 (A)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του διαλύματος TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, πριν (μπλε) και μετά την απαέρωση με Ar (κόκκινη γραμμή), **(B)** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, αμέσως μετά την απαέρωση (γαλάζιο) και 5 ημέρες μετά (κόκκινο)

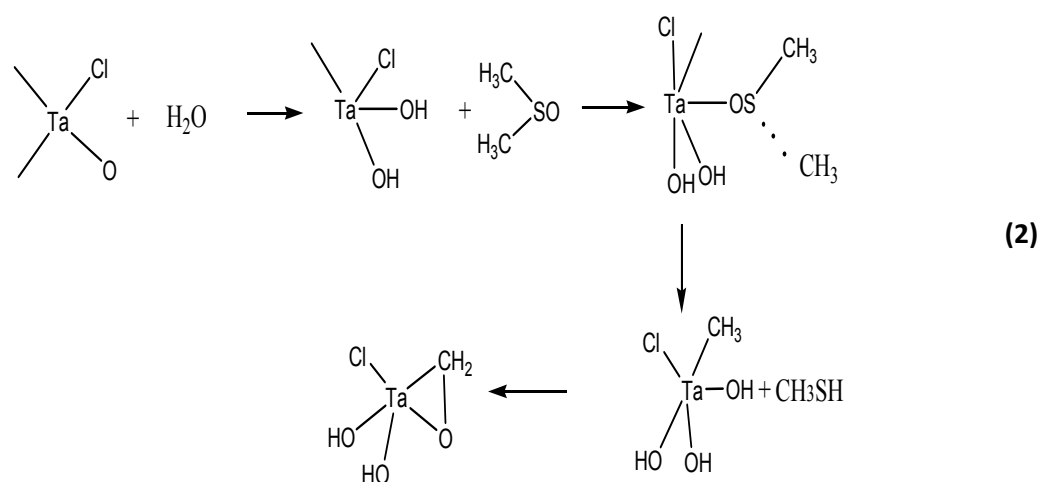


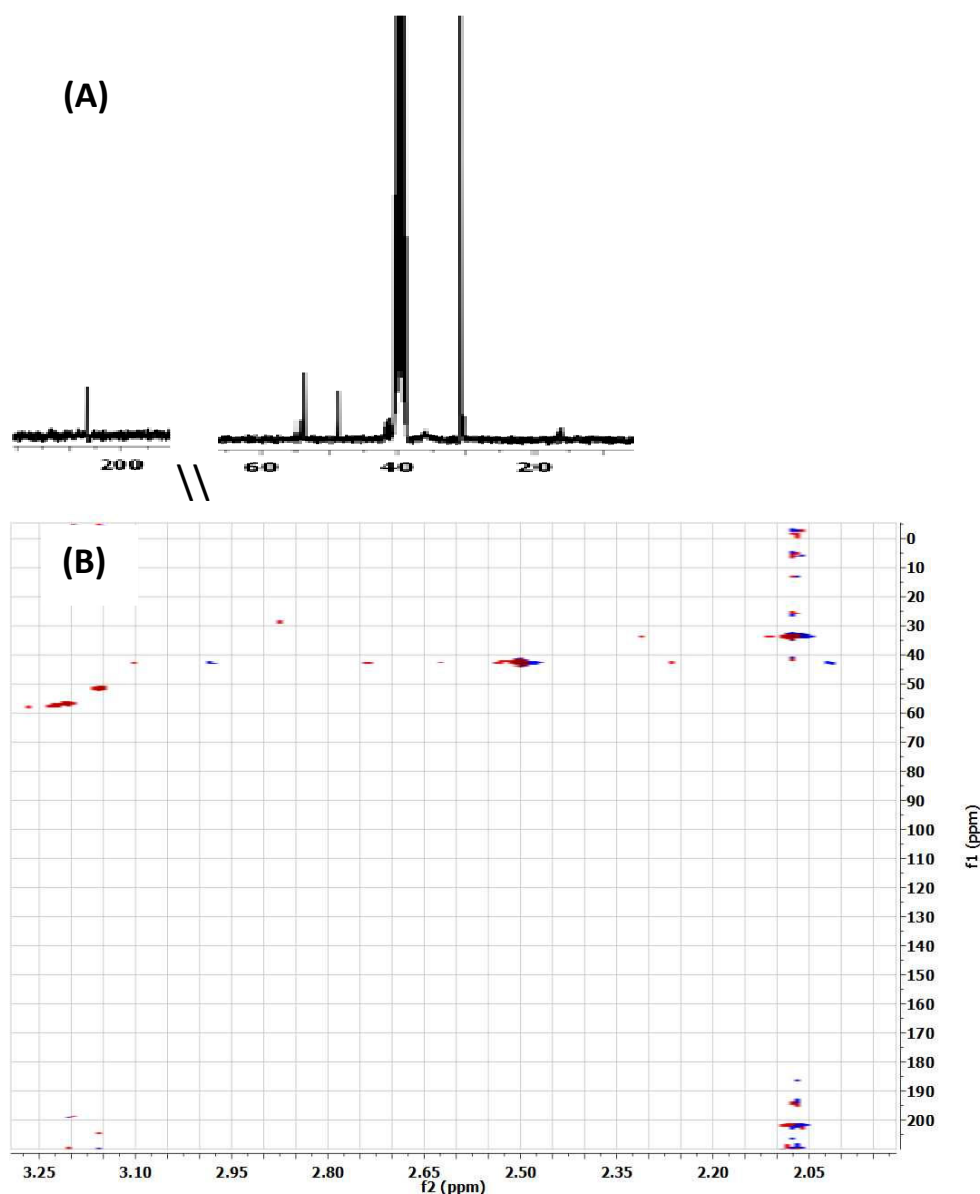
**Σχήμα 7.8 (Α)** Φάσματα <sup>1</sup>H-NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub>, 3 μέρες (κόκκινη γραμμή) και 20 μέρες (μπλε) μετά την απαέρωση, **(Β)** Διάγραμμα σχετικών μεταβολών των εντάσεων ταινιών στα 2.04 ppm και στα 6-7 ppm σε σχέση με τη ταινία του DMSO (ο οριζόντιος άξονας με τιμές 1-8 αντιστοιχεί σε 1,3,9,14,20,23,27 και 31 μέρες από την αρχική παρασκευή)

Το φάσμα του απαερωμένου διαλύματος με περαιτέρω παραμονή αλλάζει δραματικά (σχήμα 7.8(A)): (α) η ευρεία ταινία στα 14 ppm αντικαθίσταται από μία ευρύτερη στα 6.5-11 ppm (β) αναπτύσσεται μια ομάδα ταινιών στα 3.199 και 3.147 ppm, η οποία συνοδεύεται από ταινίες χαμηλότερης έντασης (στα 3.230 και 3.217 ppm) και (γ) η ταινία στα 2.07 ppm, αυξάνεται σε ένταση και φτάνει έως και 1.7 φορές μεγαλύτερη από την ταινία του DMSO. Αυτή η τελευταία παρατήρηση είναι αποδεικτική της καταλυτικής δράσης του Τανταλίου στο σύστημα αυτό, καθώς το είδος που προκαλεί αυτή την ταινία παράγεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του DMSO. Επί πλέον η συγκέντρωση του τανταλίου είναι μικρή (0.08M). Η ταινία στα 2.07 ppm φαίνεται να είναι σύνθετη, όπως δείχνουν και οι διαφορετικές τιμές των J που

εμφανίζονται κατά την ανάλυση της ταινίας (μετρώνται 2 τιμές J στα 9 και 21Hz). Καμία άλλη σημαντική ταινία δεν εμφανίζεται για αρκετές μέρες παραμονής, όπως φαίνεται και στο σχήμα. Αλλάζουν μόνο οι σχετικές εντάσεις των ταινιών.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευτούν σε σχέση με την εξίσωση 2 και με μία αρχικά απλή θεώρηση. Πιο συγκεκριμένα, καθώς απομακρύνεται με διαβίβαση Ar η μικρή ποσότητα του σχηματιζόμενου HCl, η αντίδραση (2) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και ως συνέπεια αυτού μειώνονται τα συμπλεγμένα χλώρια προς αύξηση των υδροξυλιωμένων ειδών<sup>240</sup> τα οποία δίνουν την ευρεία ταινία στα 6.5-11ppm . Η υγρασία που προσροφάται διευκολύνει την υδρογόνωση του O του DMSO και την περαιτέρω απόσπαση δι-μεθυλο-σουλφιδίου (αύξηση της ταινίας στα 2.04 ppm). Οι ταινίες στην περιοχή των 3.15-3.23ppm μπορούν να αποδοθούν σε είδη με το DMSO συμπλεγμένο από το S, όπως αναφέρεται για τα σύμπλοκα του ρουθενίου<sup>240</sup>.





**Σχήμα 7.9 (A)** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR του μίγματος της αντίδρασης του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$  μετά από 20 μέρες ( $C_{\text{Ta}} = 0.08 \text{ M}$ ), **(B)** Φάσμα HSQC μετά από αντίδραση για 30 μέρες του  $\text{TaCl}_5$  σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

Όμως από τα φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR και HSQC η ερμηνεία αυτή ανατρέπεται. Οι ταινίες του φάσματος  $^{13}\text{C}$ -NMR (σχήμα 7.9(A)), που λήφθηκε 20 μέρες μετά την έναρξη της αντίδρασης, συγκεντρώνονται στον πίνακα 7.4. Επί πλέον υπάρχουν στο φάσμα και οι πολλαπλέτες στα 42.06, 16.76 ppm και η ευρεία ταινία στα 36.65 ppm, που εμφανίζονται στο φάσμα του αρχικού διαλύματος. Οι πιο ισχυρές ταινίες στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR είναι στα 31.38, 49.24, 54.53 και η μη αναμενόμενη ταινία στα **207.58 ppm**.

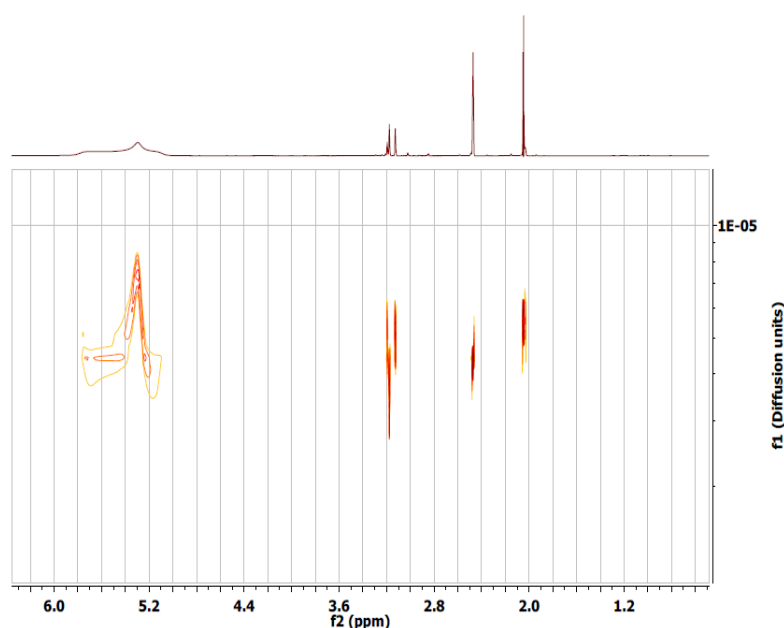
**Πίνακας 7.4** Φασματοσκοπικά δεδομένα NMR του TaCl<sub>5</sub> σε DMSO-d<sub>6</sub> και σε CD<sub>3</sub>CN μετά από 17 μέρες από την αρχική ανάμιξη

| <sup>13</sup> C-NMR          | HSQC                                  | <sup>13</sup> C-NMR       | HSQC                               |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| δ<br>( DMSO-d <sub>6</sub> ) | συνδυασμοί<br>( DMSO-d <sub>6</sub> ) | δ<br>(CD <sub>3</sub> CN) | συνδυασμοί<br>(CD <sub>3</sub> CN) |
| -                            | -                                     | 14.56, 16.43              | 2.05 / 16.8                        |
| 30.66                        | -                                     | 17.48, 18.25              | 2.69/17.5, 2.06/20.53              |
| 31.12                        | -                                     | 24.36                     | 2.91/23.9                          |
| 31.38(s), 36.65              | 2.07 /31.38                           | 36.69, 37.27              | -                                  |
| -                            | -                                     | 42.34                     | 2.93/42                            |
| 49.24                        | 3.15 / 49.3                           | 49.25                     | 3.33/48                            |
| -                            | -                                     | 50.26, 52.31              | 5.16/50.99                         |
| 54.53                        | 3.2 /54.53                            | 53.01                     | 4.8/52.07, 4.87/54.41              |
| 55.11                        | 3.23 /55.11                           | -                         | -                                  |
| -                            | -                                     | 61.7                      | 2.23/63.2                          |
| -                            | -                                     | 102.57, 117.76            |                                    |
| -                            | -                                     | 172.97, 131.25,           |                                    |
| 207.27                       | 2.08 / 207.58                         | 203.2                     |                                    |

Στο φάσμα HSQC (σχήμα 7.9(B)), μετά από 30 μέρες αντίδρασης, εμφανίζονται συζεύξεις ταινιών στα 2.06-31.15 και 207.58ppm, στα 3.15-49.3, και στα 3.2-55.11 ppm. Το σήμα στα 2.5/43.05 αποδίδεται στον διαλύτη. Το φάσμα HSQC του διαλύματος δεν εμφανίζει καμμία συσχέτιση ταινιών στην περιοχή 5-9ppm, γεγονός που είναι ενισχυτικό της απόδοσης των ταινιών της περιοχής στην ύπαρξη υδροξυλιωμένων ενώσεων του Τανταλίου. Είναι επίσης σαφές από το φάσμα αυτό ότι η ταινία στα 2.07 ppm δεν οφείλεται σε ελεύθερο δι-μεθυλοσουλφίδιο καθώς δεν υπάρχει ο αναμενόμενος συνδυασμός 2.04-16 ppm. Τα δεδομένα αυτά επιβάλουν μια πιο ριζοσπαστική ερμηνεία.

Για την περαιτέρω διερεύνηση των ενώσεων που σχηματίζονται σε αυτά τα διαλύματα, καταγράφηκε ένα φάσμα DOSY-NMR (**Diffusion Ordered Spectroscopy** σχήμα 7.10), δηλαδή μια χρωματογραφία-NMR, στο οποίο διαχωρίζονται οι ταινίες ανάλογα με το συντελεστή διάχυσης του είδους που συντονίζεται ή αλλιώς ανάλογα με τη μοριακή του μάζα. Σε αυτό, εκτός από το διαλύτη κάνουν την εμφάνιση τους 3 (τουλάχιστον) διαφορετικά είδη. Όπως στο HSQC έτσι και σε αυτό το φάσμα, η ευρεία ταινία στα 5.2-5.7 ppm

αποδίδεται σε OH συμπλεγμένα στο Ταντάλιο, καθώς το σχήμα της διάχυσης είναι ενδεικτικό της ευκινήσιας των ομάδων. Από την άλλη, η ταινία στα 2.07ppm φαίνεται επίσης να είναι σύνθετη, (επιβεβαιώνοντας αυτό που ήδη έχει αναφερθεί) αποτελούμενη από δύο κυρίως είδη. Επίσης είναι φανερό ότι η ταινία στα 3.20 ppm αντιστοιχεί σε μια ένωση με μικρότερο συντελεστή διάχυσης, ενώ οι ταινίες στα 3.23 και 3.15ppm αντιστοιχούν σε πιο ευκίνητα είδη και είναι το ίδιο ευκίνητα με το ένα είδος των 2.08 ppm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία του DOSY θα έπρεπε να υποθέσουμε ότι οι 3 αυτές ταινίες ανήκουν στο ίδιο είδος. Η σχέση των εντάσεων  $^1\text{H-NMR}$  (1:2:14) και  $^{13}\text{C-NMR}$  (σχήμα 7.9(A)), όμως δεν επιτρέπει μια τέτοια υπόθεση. Ετσι θα θεωρήσουμε ότι οι τρεις ταινίες αντιστοιχούν σε είδη που έχουν την ίδια ή παρεμφερή μοριακή μάζα. Δηλαδή οι ταινίες στα 3.23 και 3.15ppm θα αποδοθούν σε δύο ισομερή σύμπλοκα με το DMSO συνδεόμενο από το θείο, με λίγο διαφορετική διευθέτηση (πχ cis/trans) ως προς ομάδες OH ή Cl, αντίστοιχα των σύμπλοκων του ρουθενίου<sup>240,250</sup>. Η ταινία στα 2.08 ppm θα αποδοθεί είτε σε σύμπλοκο του τανταλίου με  $\text{Me}_2\text{S}$  που συνδιάζεται με την ταινία στα 31.38 στο  $^{13}\text{C-NMR}$  λαμβάνοντας υπ' όψιν την αναφορά των συμπλόκων του νιοβίου με δι-μέθυλοσουλφίδιο (στα 30ppm)<sup>262</sup>, είτε σε σύμπλοκο με ενυδατωμένο-υδροξυλιωμένο DMSO ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{OH})_2$ , 2.05/31.95). Η ταινία στα 3.2– 54.53 ppm θα πρέπει να αποδοθεί σε είδος βαρύτερο, και προτείνεται η απόδοση σε σύμπλοκο της μορφής  $[\text{Ta}(\text{DMSO})_2]$ , είτε σε διμερές.



**Σχήμα 7.10** Φάσμα DOSY-NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{DMSO}$  ( $C_{\text{Ta}}=0.199 \text{ M}$ )

Ένας πιο σοφιστικός χαρακτηρισμός των ταινιών στα 3.23 και 3.15ppm σε συνδυασμό με τις ταινίες του  $^{13}\text{C}$ -NMR (πίνακας 7.4) θα ήταν η απόδοση τους σε μεθόξο-σύμπλοκα του μετάλλου. Η δημιουργία μεθόξο-ομάδων έχει αναφερθεί ως αποτέλεσμα της δράσης ριζών  $\text{OH}^\cdot$  στο  $\text{DMSO}$ <sup>259-261</sup>.

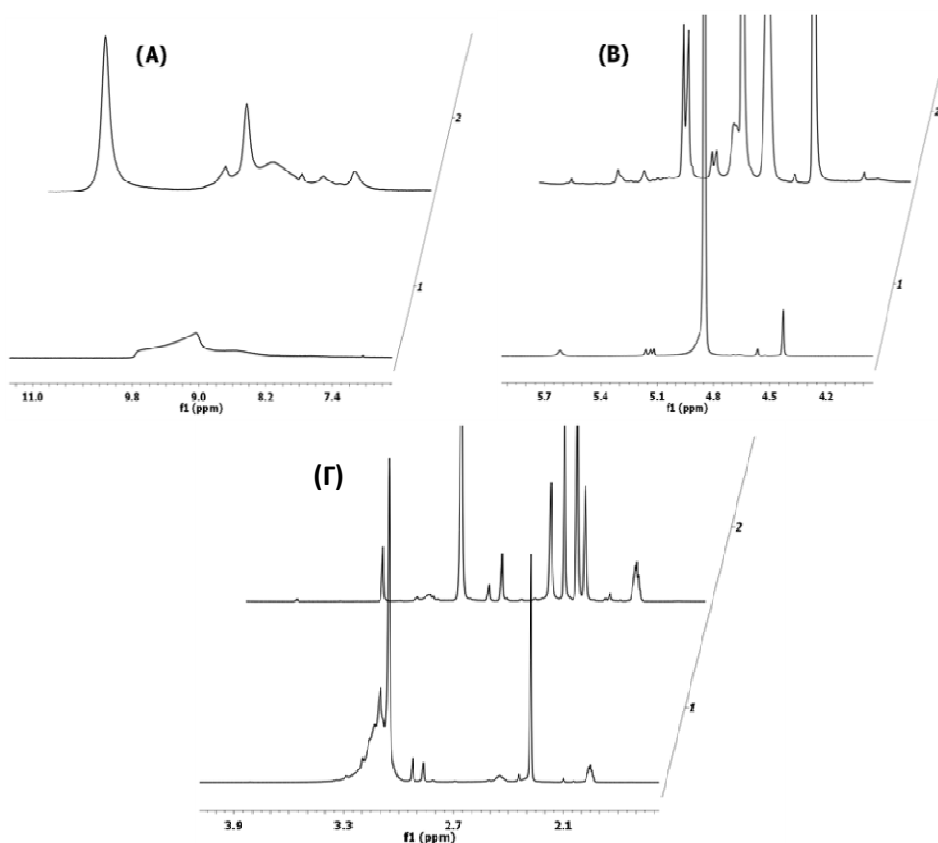
Ο συνδυασμός των 2.04-31-207 ppm δεν είναι εύκολο να ερμηνευθεί. Η ταινία στα 207 ppm μπορεί να οφείλεται σε: (α) σχηματισμό αλκυλιδένο-τανταλίου, (β) σχηματισμός καρβόνυλο-ένωσης. Οι ταινίες  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  για τα αλκυλιδένο-σύμπλοκα του Τανταλίου έχουν αναφερθεί στα 2.06/216.4 ppm<sup>262</sup>.

## 7.7 Η αντίδραση του $\text{TaCl}_5$ με το $\text{DMSO}$ σε $\text{CD}_3\text{CN}$

Για τον καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης του  $\text{DMSO}$  με πενταχλωριούχο Ταντάλιο λήφθηκαν φάσματα NMR διαφόρων μιγμάτων  $\text{TaCl}_5$ - $\text{DMSO}$ , με μοριακές αναλογίες 1:1, 1:2, 1:3 και 3:1 σε διαλύτη  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Σχήμα 7.13). Μια σχετική διαδικασία έχει αναφερθεί για το νιόβιο<sup>251</sup>.

Στα πρόσφατα διαλύματα του μίγματος  $\text{Ta}/\text{DMSO}$  (αναλογία 1:1) σε  $\text{CD}_3\text{CN}$ , η ταινία του  $\text{DMSO}$  εμφανίζεται στα 3.05ppm και μετατοπίζεται μέχρι τα 2.92ppm, με παραμονή του διαλύματος. Η απόδοση στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτή είναι η πιο έντονη ταινία, λαμβάνοντας υπόψη ότι το  $\text{DMSO}$  που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι δευτεριωμένο.

Στα φάσματα, που λαμβάνονται άμεσα μετά την παρασκευή των διαλυμάτων  $\text{Ta}/\text{DMSO}$  (σε αναλογία 1:1) σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  είναι εμφανής μία πολύ ευρεία ταινία με μέγιστο κοντά στα 9ppm. Η παραμονή του διαλύματος οδηγεί στη διάσχυση αυτής της ευρείας ταινίας προς μία ταινία που μετατοπίζεται προς τα 14ppm και προς μια ομάδα ταινιών στη περιοχή 7.5-9.5ppm (σχήμα 7.11). Όλες αυτές οι ταινίες αποδίδονται σε σύμπλοκα του Τανταλίου, καθώς εξαφανίζονται με προσθήκη δευτεριωμένης ακετόνης.



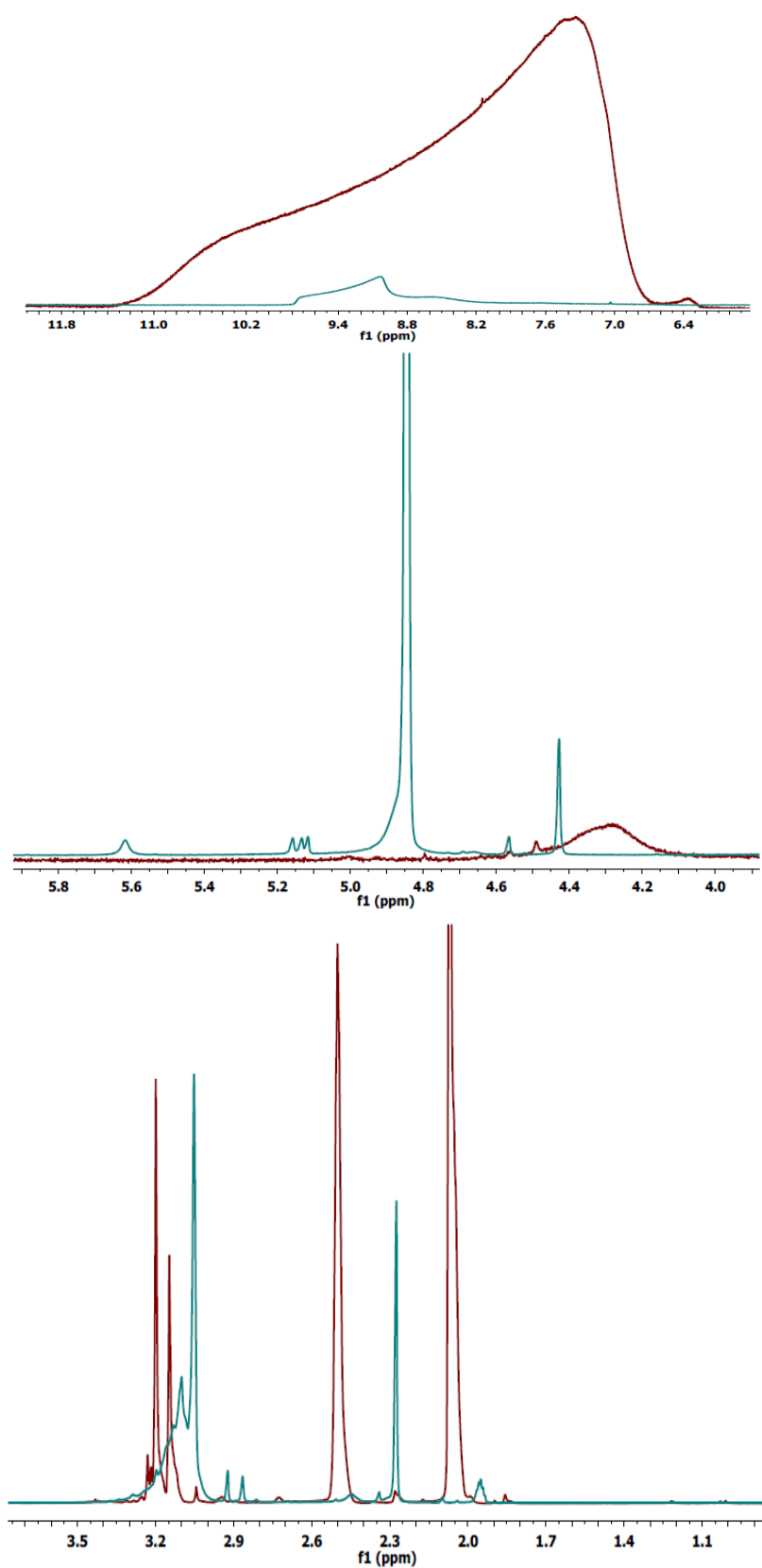
**Σχήμα 7.11** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5:\text{DMSO}$  σε αναλογία 1:1, σε  $\text{CD}_3\text{CN}$ , με άμεση λήψη μετά τη παρασκευή (κάτω) και μετά από παραμονή για 3 μέρες (πάνω): **(Α)** περιοχή 16-6 ppm, **(Β)** περιοχή 6-4 ppm, **(Γ)** περιοχή 4-0 ppm

Στη περιοχή 0-4ppm, του αρχικού διαλύματος, υπάρχουν 2 ίσης έντασης ταινίες (στα 2.87 και 2.95ppm), όμοιες με τη βιβλιογραφία<sup>251</sup> για τα παράγωγα τύπου  $\text{NbCl}_3\text{O}\cdot 2\text{DMSO}$ . Αυτές εξαφανίζονται και νέες ταινίες, με αυξανόμενες εντάσεις, παίρνουν τη θέση τους στην ίδια περιοχή (στα 2.69, 2.76, 3.34 και 3.6ppm). Όλες αυτές επίσης εξαφανίζονται με την προσθήκη της δευτεριωμένης ακετόνης.

Μεταξύ των ταινιών που αντέχουν στη προσθήκη ακετόνης οι πιο αξιόλογες είναι αυτές στην περιοχή 2.2-2.4ppm, οι οποίες αυξάνονται σε αριθμό και σε ένταση σε συνάρτηση με το χρόνο. Η ταινία στα 2.05ppm, που έχει προαναφερθεί και στα διαλύματα του DMSO, εμφανίζεται στα διαλύματα του  $\text{CD}_3\text{CN}$  μετά από 3 μέρες παραμονή του διαλύματος και στη συνέχεια αυξάνεται.

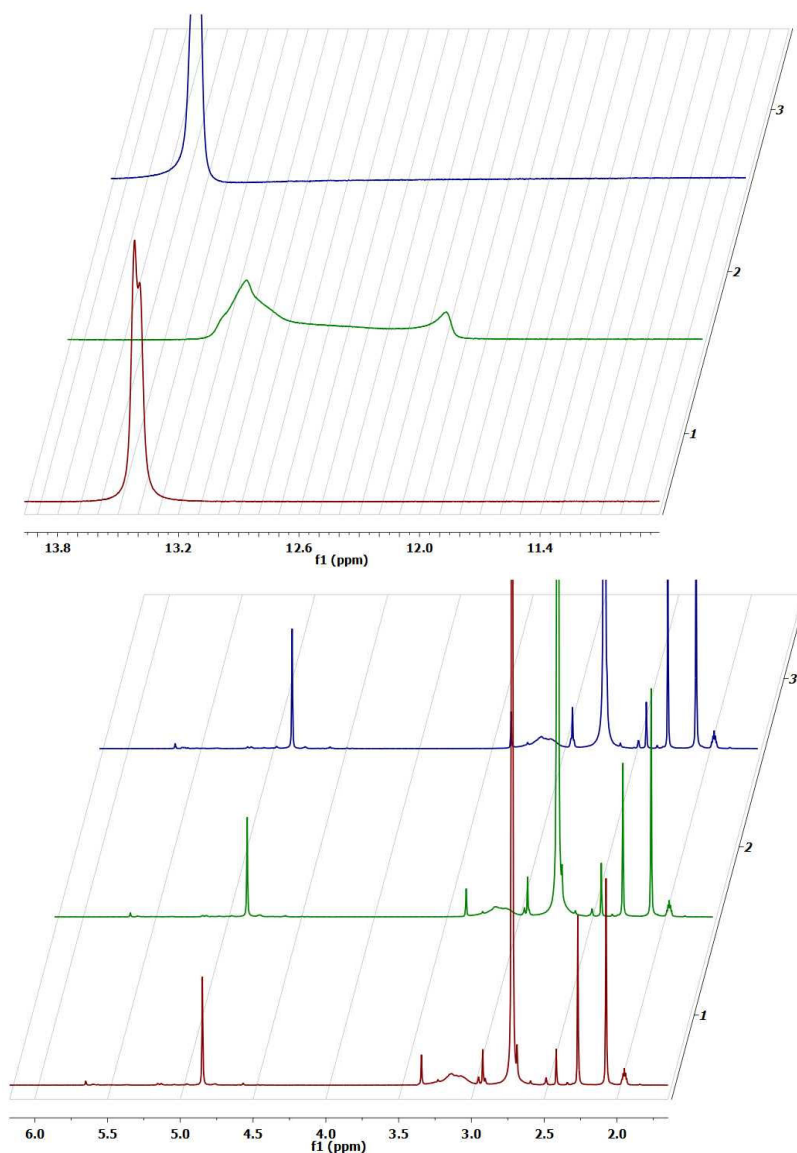
Από το φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR γίνεται αντιληπτό ότι οι ταινίες στη περιοχή 35-55ppm είναι ανάλογες με τις αντίστοιχες στο φάσμα του διαλύματος σε DMSO (πίνακας 7.4). Εν τούτοις, συσχετίζονται με διαφορετικά πρωτόνια, όπως φαίνεται στο HSQC-NMR φάσμα (πίνακας 7.4). Ακόμα μια ομάδα ταινιών εμφανίζεται στην περιοχή γύρω από τα 17 ppm. Στα 118.18 ppm εμφανίζεται η ταινία του CN του ακετονιτριλίου και επί πλέον υπάρχει μία ασθενής ταινία στα 105.612 ppm.

Η επίδραση του  $\text{CD}_3\text{CN}$  φαίνεται να ακολουθεί παρόμοια διαδικασία με αυτή που συμβαίνει μετά την απαέρωση των μιγμάτων  $\text{TaCl}_5$  σε DMSO όπως συνάγεται από το σχήμα 7.12. Υπάρχει μια ευκρινής διαφορά στη περιοχή 4-6ppm, ενώ κάποιες άλλες ταινίες εμφανίζονται ασθενέστερες ή μετατοπισμένες.

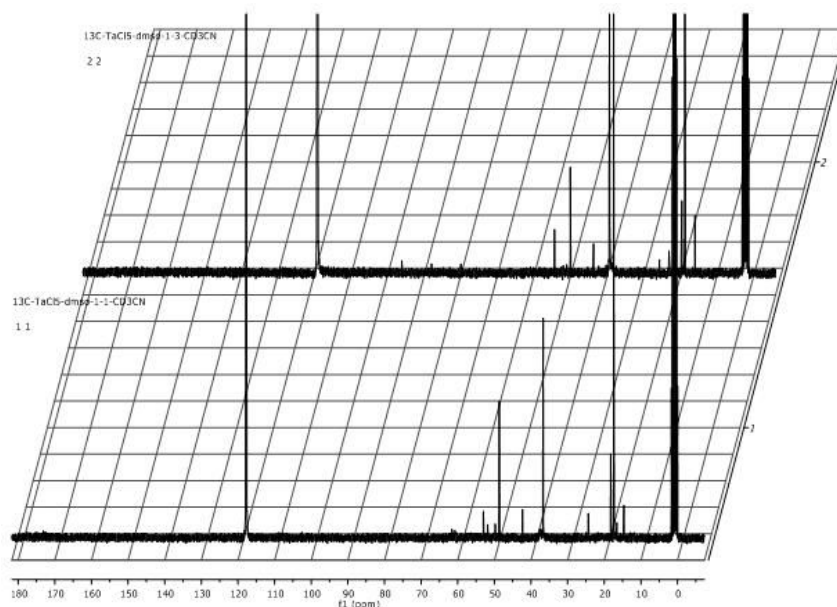


**Σχήμα 7.12** Σύγκριση των φασμάτων  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{DMSO}$ : επίδραση της υγρασίας (κόκκινη γραμμή), επίδραση του  $\text{CD}_3\text{CN}$  (μπλε γραμμή)

Η προσθήκη DMSO σε αναλογίες 1:2 ή 1:3, (σχήμα 7.13) δε δείχνει να επηρεάζει σημαντικά τα φάσματα NMR. . Από την άλλη, στα φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR αυτών των διαλυμάτων (αναλογία Ta/DMSO 1/1, και 1/3, σχήμα 7.14), παρατηρούνται αρκετές ταινίες, προσδιορίζοντας την ύπαρξη αρκετών ενώσεων.



**Σχήμα 7.13** Φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR του μίγματος Ta/DMSO σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  σε αναλογίες: 1/1, 1/2 και 1/3, ( $C_{\text{Ta}}$ : 0.279 M)



**Σχήμα 7.14** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ - NMR σε μοριακή αναλογία Ta:dmsd 1/1 και 1/3 ( $C_{\text{Ta}}$ :0.279 M)

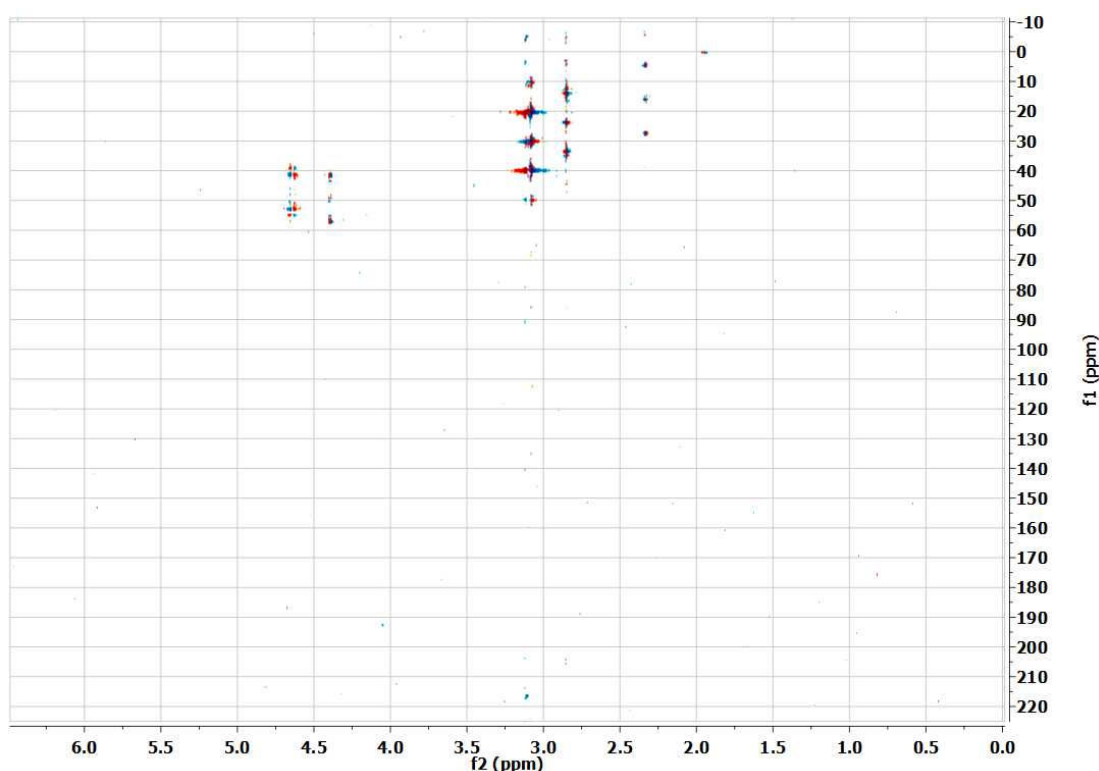
Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR για το μίγμα Ta/DMSO σε αναλογία 3:1, σε  $\text{CD}_3\text{CN}$ , έχει επίσης καταγραφεί. Η σύγκριση αυτών με τα φάσματα των μιγμάτων 1:1 διευκολύνουν την απόδοση μερικών ταινιών. Το φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR σε αυτό το μίγμα, εμφανίζει μια ασθενή ευρεία ταινία στα 15.56 ppm, καθώς και τις τρεις ομάδες ταινιών που αναφέρονται παραπάνω. Παρά την ομοιότητα με το αντίστοιχο φάσμα της αναλογίας 1:1 παρατηρούνται αλλαγές στον αριθμό και τη θέση των ταινιών, με κύριο χαρακτηριστικό τη σημαντική συμβολή του  $\text{CD}_3\text{CN}$ , το οποίο δείχνει συμπλεγμένο με το Ταντάλιο, προκαλώντας το σχηματισμό αρκετών νέων ενώσεων.

Το φάσμα 2D-COSY των παραπάνω διαλυμάτων, σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  (σχήμα 7.16(A)), δεν δείχνουν ότι υπάρχει κάποια σημαντική συσχέτιση ταινιών. Ουσιαστικά δεν αναμένονταν συσχετίσεις H-H είτε για το  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , είτε το  $\text{CD}_3\text{CN}$ , εκτός και αν ο τριπλός δεσμός του CN είχε αναχθεί(!).

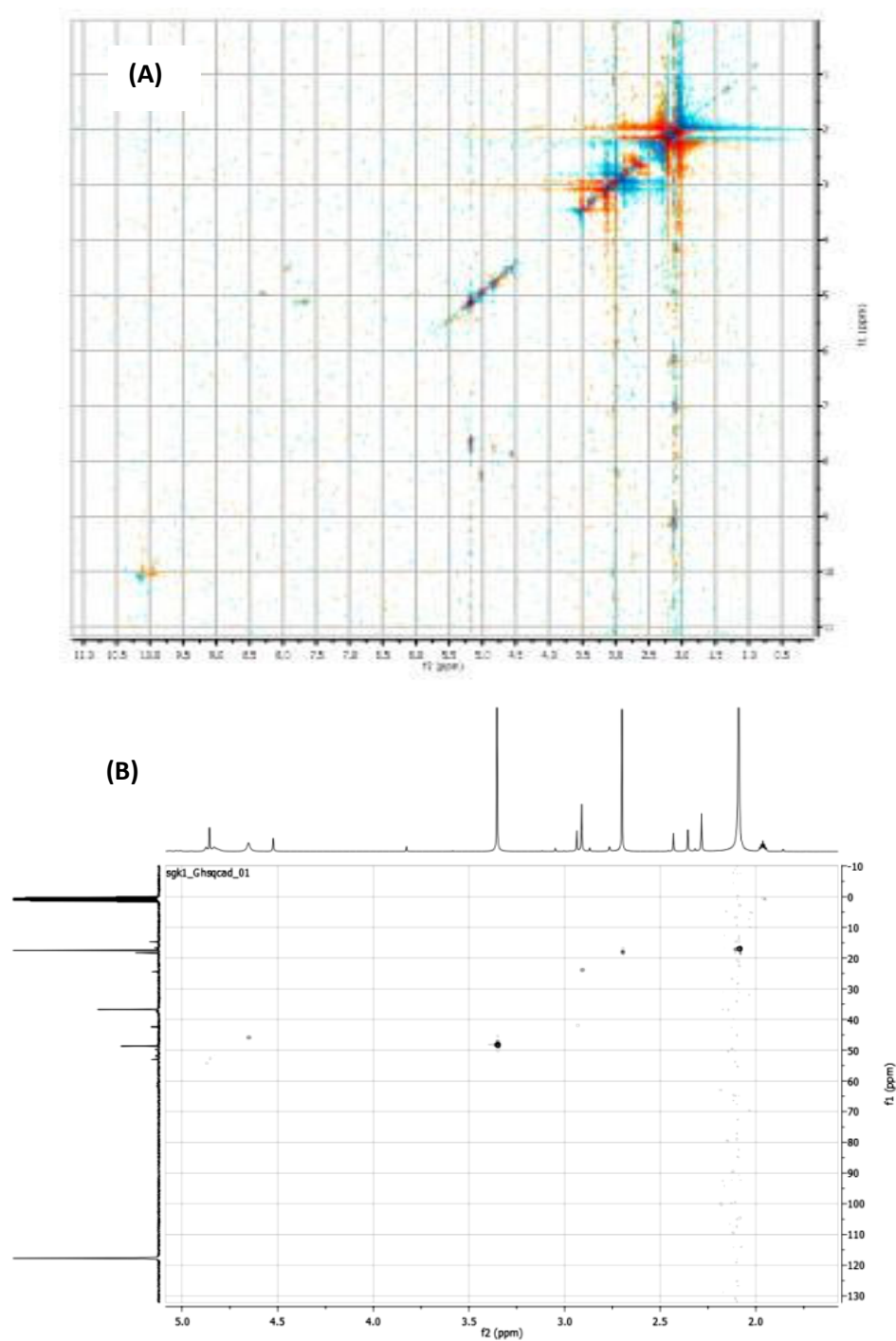
Το φάσμα HSQC-NMR, καθώς και το HETCOR φάσμα του 1:1 μίγματος, σε  $\text{CD}_3\text{CN}$ , μετά από παραμονή για 20 μέρες (σχήμα 7.16) δείχνουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις στα 2.05/16.8, 3.33/47.86 ppm, καθώς και στη περιοχή 4-5.5/45-55 ppm. Το ζεύγος 2.05/16.8ppm μπορεί εύκολα να αποδοθεί σε σχηματισμό  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (2.04/19.4ppm), άρα στο  $\text{CD}_3\text{CN}$  αποσπάται O από το

DMSO. Επίσης οι συσχετισμοί ταινιών στην περιοχή 4-5.5/45-55 ppm μπορούν να αποδοθούν σε παράγωγα του DMSO, των οποίων οι ταινίες στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  μετατοπίζονται με αλλαγή του διαλύτη. Σε αυτή τη περιοχή, η ισχυρή ταινία στα 3.33/49.25 ppm μπορεί να οφείλεται σε απευθέρωση  $\text{MeOH}$ , όπως στα διαλύματα σε DMSO, ενώ το ζεύγος 2.93/42ppm αποδίδεται σε DMSO (συμπλεγμένο ή ελεύθερο). Η ασθενής συσχέτιση ταινιών στα 2.91/23.9 ppm προέρχεται από το σχηματισμό μικρής ποσότητας  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ή σε σύμπλοκα του διμεθυλοσουλφιδίου όπου για τα αντίστοιχα σύμπλοκα του Νιοβίου αναφέρονται στα 2.63/22.7ppm<sup>256</sup>.

Κάποιες από τις ταινίες του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$ , όπως εκείνες στα 2.4 ή 2.82 ppm (ευρεία), καθώς και οι ταινίες των πρωτονίων στη περιοχή 7-15 ppm δεν εμφανίζονται ούτε στο φάσμα HSQC, ούτε και στο φάσμα HMBC και συνεπώς πρέπει να οφείλονται σε πρωτόνια που δεν συνδέονται σε C. Έτσι διευκολύνεται η απόδοσή τους σε H πάνω σε S, O, ή N.



**Σχήμα 7.15** Φάσμα HSQC για το μίγμα Ta/dmsο (αναλογίας 3/1) σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\text{C}_{\text{Ta}}$ : 0.308 M).



**Σχήμα 7.16** Φάσματα 2D-COSY για τις μοριακές αναλογίες Ta/dmsol 1/1: **(A)** σε  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $C_{\text{Ta}}$ : 0.279 M), **(B)** Φάσμα HETERO-COSY μετά από αντίδραση για 20 μέρες του μίγματος  $\text{TaCl}_5/\text{DMSO}$  (1/1) σε  $\text{CD}_3\text{CN}$

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το **2,3DHBA** συμπλέκεται με το  $\text{TaCl}_5$ , αντικαθιστώντας τερματικές  $\text{MeO}$ -ομάδες και σχηματίζει διμερές σύμπλοκο, στο οποίο το μέταλλο είναι σε οξειδωτική κατάσταση +4 ( $\text{Ta}^{\text{IV}}$ ). Παράλληλα, ο υποκαταστάτης (**2,3DHBA**) έχει τη δυνατότητα να δρα ως φορέας  $\text{O}_2$  (μέσω σχηματισμού δεσμού H) μεταφέροντας το στο μέταλλο και καταλήγοντας έτσι στο σχηματισμό περόξο-συμπλόκων.

Η θερμική διάσπαση του στερεού με το **2,3DHBA** (στερεό 1) αποδεικνύει ότι: (α) Με θέρμανση του στερεού 1 στους  $500^\circ\text{C}$  σχηματίζεται κάποιου τύπου οξείδιο του μετάλλου, που εμφανίζει σημαντικές ιδιότητες όπως η πορώδης επιφάνεια και η 'συγκράτηση'  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια του, ενώ (β) με θέρμανση έως τους  $900^\circ\text{C}$  σχηματίζεται το κρυσταλλικό οξείδιο του Τανταλίου, που κρυσταλλώνεται σε ορθορομβική β-μορφή ( $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ).

Από την άλλη πλευρά, το **2,3DHBA** συμπλέκεται με το  $\text{TaCl}_5$  (απουσία  $\text{O}_2$ ), με προσθήκη  $\text{CH}_3\text{CN}$  δίνοντας ένα κίτρινο κρυσταλλικό στερεό (στερεό 2), στο οποίο ο υποκαταστάτης είναι οξειδωμένος προς την ημικινόνη του.

Το **3,4DHBA** συμπλέκεται επίσης με το  $\text{TaCl}_5$  και σχηματίζει σύμπλοκα με το μέταλλο στην ανώτερη οξειδωτική κατάσταση  $\text{Ta(V)}$ . Μετά από θερμική κατεργασία οι απομονωμένες ενώσεις με το **3,4DHBA** (όπως το στερεό 4) εμφανίζουν όμοιες ιδιότητες με το στερεό 1 (πορώδη επιφάνεια και σχηματισμός του κρυσταλλικού σε β-μορφή ( $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ )). Αξίζει να αναφερθεί ότι το μέγεθος του  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , που σχηματίζεται από τη θερμική κατεργασία του στερεού 4 είναι μικρότερο από τα 2  $\mu\text{m}$ , δηλαδή στα όρια των νανοσωματιδίων.

Παράλληλα, η αντίδραση του **3,4DHBA** με το  $\text{TaCl}_5$  (απουσία  $\text{O}_2$ ), με προσθήκη  $\text{CH}_3\text{CN}$ , οδηγεί μέσω μηχανισμού καταλυτικής δράσης (με υδρόλυση του  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) στο σχηματισμό κρυσταλλικού  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Νέα περόξο-σύμπλοκα του Τανταλίου παρασκευάστηκαν με την **8-hydroxyquinoline**, με άμεση αντίδραση (σε υδατικά διαλύματα) από το κρυσταλλικό χαρακτηρισμένο τετραπερόξο σύμπλοκο του μετάλλου ( $\text{gu}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ). Το σύμπλοκο με την **8-hydroxyquinoline** (στερεό 6) είναι υδατοδιαλυτό, και αποδεινύεται ότι σχηματίζεται με αναγωγή του μετάλλου προς  $\text{Ta(IV)}$ , από ένα μηχανισμό ταυτόχρονης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης της περόξο-ομάδας με την **8-hq**.

Η αντίδραση της **acacH** με το  $\text{TaCl}_5$  (παρουσία  $\text{O}_2$ ) οδηγεί σε σχηματισμό συμπλόκων του Ta(V) (στερεό 7), ενώ η αντίστοιχη αντίδραση με την ιονισμένη μορφή της **acac<sup>-</sup>** οδηγεί σε σύμπλοκα του Ta(IV) (στερεό 8), αμφότερα υδατοδιαλυτά.

Επιπλέον, προτάθηκαν νέοι δρόμοι παρασκευής μικτών συμπλόκων της ακετυλακετόνης, μέσω των ήδη παρασκευασμένων και απομονωμένων συμπλόκων με 2,3- και 3,4-DHBA. Από αυτές τις πορείες σχηματίστηκε ομάδα συμπλόκων (στερεά 9, 9β και 10, 10β), που εμφανίζουν υδατοδιαλυτότητα καθώς και την ιδιότητα να είναι διμερή μικτού σθένους (Ta(IV)-Ta(V)), με το ασύζευκτο **e<sup>-</sup>** του τετραθενούς πυρήνα να είναι απεντοπισμένο στην ένωση.

Η μελέτη της επίδρασης του **DMSO** στο  $\text{TaCl}_5$  και των παράγωγων συμπλόκων που σχηματίζονται από την αντίδραση αυτή απέδειξε το σχηματισμό παραγώγων του Τανταλίου (στερεό 11), με το DMSO συμπλεγμένο από το άτομο O. Παράλληλα, παρατηρείται ο σχηματισμός παραπροϊόντων της αντίδρασης αυτής, τα οποία καθορίστηκαν με διάφορες τεχνικές NMR, όπως η σύγχρονη μέθοδος τύπου DOSY-NMR. Από αυτές τις μελέτες προτείνεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων από την απόσπαση O από το DMSO και κυρίως των διμέθυλοσουλφιδίου και διμέθυλοσουλφόνης.

## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «Παρασκευή και Μελέτη Συμπλόκων Ενώσεων του Τανταλίου σε Χαμηλές Οξειδωτικές Καταστάσεις», Δ. Σταμπάκη-Χατζηπαναγιώτη, Διδακτορική διατριβή (1982)
2. «Ανόργανος Χημεία των Στοιχείων Μεταπτώσεως» (τόμος 2<sup>ος</sup>), Ι. Μ. Τσαγκάρη, (2000)
3. «Μαθήματα Ανοργάνου Χημείας» (τόμος Β), Δ. Κατάκη, (1999)
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tantalum>
5. <http://periodic.lanl.gov/elements/73.html>
6. <http://www.chemicool.com/elements/tantalum.html>
7. Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007) "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*", 102nd ed. de Gruyter
8. Agulyansky, Anatoly (2004), "*The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds*", Elsevier
9. D. J. Soisson, J. J. McLafferty, J. A. Pierret, "Staff-Industry Collaborative Report: Tantalum and Niobium". *Ind. Eng. Chem.* 53 (11), (1961), 861–868
10. P. M. Morse, "Ethylene Complexes of the Early Transition Metals: Crystal Structures of  $[\text{HfEt}_4(\text{C}_2\text{H}_4)^{2-}]$  and the Negative-Oxidation-State Species  $[\text{TaHEt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3-3]$  and  $[\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)_3-4]$ ", *Organometallics* 27, (2008), (5): 984
11. S. Tsukimoto, M. Moriyama, M. Murakami, "Microstructure of amorphous tantalum nitride thin films". *Thin Solid Films* 460, (1961), (1-2): 222–226
12. Braun, Hilarion "Substance for front surface mirror" U.S. Patent 5,923,464
13. J. Emsley, (2001). "Tantalum". *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press. p. 420.
14. <http://tanb.org/tantalum>

15. K. Hayes, R. Burge, "*Coltan Mining in the Democratic Republic of Congo: How tantalum-using industries can commit to the reconstruction of the DRC*", 1– 64.
16. "Special Report: Congo". International Rescue Committee,  
<http://www.theirc.org/special-report/congo-forgotten-crisis.html>
17. <http://www.eoearth.org/article/Tantalum>
18. <http://www.ehow.com/Tantalum/uses/>
19. <http://www.engineersedge.com/denied.html>
20. "Commodity Report 2008: Tantalum", United States Geological Survey.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/niobium/mcs-2008-tanta.pdf>.
21. R. W. Buckman Jr., "New applications for tantalum and tantalum alloys". JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 52, (2000), (3): 40
22. «Μαθήματα Χημείας Στοιχείων Μεταπτώσεως», Γ. Α. Πνευματικάκη (1987)
23. P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff, R. E. McCarley, "Chemistry of the polynuclear metal halides. 13. Mixed-metal  $M_6X_{12}^{n+}$  species containing both tantalum and molybdenum, Inorg Chem, vol. 9, No. 7, (1970)
24. J. G. Converse, R. E. McCarley, "Tantalum Chlorides in Octahedral Cluster Chemistry: The Structures of  $Cs_2PbTa_6Cl_{18}$  and  $CsPbTa_6Cl_{18}$ " Inorg Chem, vol. 9, No. 6, (1970)
25. J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler, "Thermochemistry and oxidation potentials of vanadium, niobium, and tantalum", Chem. Rev., (1971), Vol. 1, No.1
26. Z. Gong, M. Zhou, L. Andrews, "Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxygen complexes", Chem. Rev., 109, (2009), 6765-6808

27. P. Jena, A. W. Castleman Jr., "Clusters: A bridge across the disciplines of Physics and Chemistry", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2006), *103*, 10560
28. M. T. Pope and B. W. Dale, "Isopoly-vanadates, -niobates and -tantalates", *Quart. Rev., Chem. Soc.*, *22*, 527, (1968)
29. R. W. Berg, "Progress in Niobium and Tantalum Coordination Chemistry", *Coord Chem Rev*, *113*, (1992), 1-130
30. T. P. Kee, "Tantalum", *Coord Chem Rev*, *127*, (1993), 171-185
31. T. P. Kee, "Niobium and Tantalum", *Coord Chem Rev*, *169*, (1998), 129-152
32. M. Hargittai, "Metal Halides Molecular Structures", *Chem. Rev.*, *100*, (2000), 2233-2301
33. D. Rehder, W. Basler, "Tantalum-181 solution NMR spectroscopy", *J. Magn. Reson.*, *68*, (1986) 157-160
34. B. G. Miller, *Angew. Chem.* *99*, 685, *Int. End. Engl.* *26*, (1987), 688-689
35. W. R. Datars, P. K. Ummat and R. J. Gillespie, *Mater. Res. Bull.* *20* (1985) 865
36. M. Webster, "Addition Of Compounds Of Group V Pentahalides", (1965)
37. J. L. Hoard, W. J. Martin, M. E. Smith, and J. F. Whitney, "Structures of complex fluorides. The structure of sodium octafluotantalate  $\text{Na}_3\text{TaF}_8$ ", *J. Amer. Chem. Soc.*, *76*, 3820 (1954)
38. L. P. Varga and H. Freund, "The formation constants of the Tantalum fluoride system. II. Tantalum electrode potential studies", *J. Phys. Chem.*, *66*, (1962), 22, 187
39. R. Bini, C. Chiappe, F. Marchetti, G. Pampaloni, and S. Zacchini, "Structures and Unusual Rearrangements of Coordination Adducts of  $\text{MX}_5$

- (M = Nb, Ta; X = F, Cl) with Simple Diethers. A Crystallographic, Spectroscopic and Computational Study”, *Inorg. Chem.*, 49, (2010), 339-351
40. G. R. Clark, A. J. Nielson and C. E. F. Rickard, “Sterically congested *tris* phenoxide complexes of tantalum(V). The x-ray crystal structures of  $[\text{TaCl}_2(2,6\text{-di-}t\text{-Butylphenoxide})_3]$  and  $[\text{Ta}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2(2,6\text{-diisopropylphenoxide})_5(\mu\text{-O})]$ ”, *Polyhedron* 6, (1987), 1765-1774
41. S. Gupta, B. Singh and R. N. Kapoor, “Heterocyclic Carboxylates of Nb(V) and Ta(V)”, *Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem*, 15, (1985)
42. S. M. Sinitsyn, N. A. Razorenova, *Russ.J.Inorg.Chem.*, 31, (1986)
43. K.-P. Frank, J. Strahle and J. Weidlein, “Preparation, vibrational spectra and crystal structure of decabromo-m-nitridoditantalate(V)  $\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$ . 3. A complex with symmetrical Ta:N:Ta bridge”, *Naturforsch.*, 35 b, (1980), 300-306
44. T. C. Jones, A. J. Nielson and C. E. F. Rickard, “ $[\text{TaCl}(\mu\text{-Cl})(\text{NBu}^t)(\text{NHBU}^t)(\text{NH}_2\text{Bu}^t)]_2$ : a tantalum(V) complex containing terminal imido, amido, and amino ligands”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984), 205
45. K. Haug, W. Hiller und J. Strahle, “Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von  $\text{Cl}_3(\text{bpy})\text{Ta} \equiv \text{NOCH}_3$ , einem Methoxynitrenkomplex des Tantals”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533, (1986), 49-57
46. Y.-W. Chao, P. A. Wexler and D. E. Wigley, “Preparation and properties of tantalum imido complexes and their reactions with alkynes. Coordination control through multiple metal-ligand bonding”, *Inorg. Chem*, 28, (1989), 3860-3868

47. S. Chomal and G. C. Shivahare, "Estudio de compuestos de coordinación del sistema tántalo (V)-bis-(8- hidroxiquinoleína)", *Anales de Química A* 82, (1986), 214-216
48. D. C. Bradley, "Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials", *Chem. Rev.*, 89, (1989), 1317-1322
49. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, P. D. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, London, New York, San Francisco, (1978)
50. N. Y. Turova, A. V. Korolev, D. E. Tchebukov, A. I. Belokon, A. I. Yanovsky, and Y. T. Struchkov, "Tantalum(V) alkoxides : Electrochemical synthesis, mass-spectral investigation and oxoalkoxocomplexes", *Polyhedron* vol. 15, No. 21, (1996), 3869-3880
51. A. Karaliota, M. Kamariotaki, D. Hatzipanayioti, "Spectroscopic studies of NbCl<sub>5</sub> and TaCl<sub>5</sub> in methanol solutions. An investigation of the alcoholysis and the formation of organic compounds, *Transition Met. Chem.*, 22, 1997, 411-417
52. D. Brown, C. E. F. Rickard, "Halogeno-, oxohalogeno-, and ethoxyhalogeno-complexes of quinquivalent protactinium, uranium, niobium, and tantalum", *J. Chem. Soc. A*, (1971), 81-87
53. A. A. Jones, J. D. Wilkins, "2-Methoxyethanol complexes of niobium and tantalum", *J. Inorg. nucl. Chem.*, Vol. 38, (1976), 95-97
54. A. Dibenedetto, C. Pastore, M. Aresta, "Direct carboxylation of alcohols to organic carbonates: Comparison of the Group 5 element alkoxides catalytic activity. An insight into the reaction mechanism and its key steps" *Catalysis Today*, vol 115, 1-4, (2006), 88-94

55. R. Wang, K. Folting, J. C. Huffman, L. R. Chamberlain and I. P. Rothwell, "Synthesis and solid state structure of tetra(2,6-di-isopropylphenoxy)-hexamethoxy-di-tantalum(V),  $\text{Ta}_2(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_2)_4(\text{OCH}_3)_6$ ", *Inorg. Chim. Acta*, 120, (1986), 81-83
56. P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, Organic compounds of niobium and tantalum IV. Reactions of niobium and tantalum pentaethoxides with  $\beta$ -diketones", *J. Less Common Metals*, 8, (1965), 339-346
57. C. Djordjevic, V. Katovic, "Cordination complexes of Niobium and Tantalum. I. Complex formation of Niobium and Tantalum pentahalides and Niobium(V) oxychloride with acetylacetone in alcohol solutions and formation of oxo-dichloro-acetylacetonato Niobium(V)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 25, (1963), 1099-1109
58. V. Krishnan, S. Gross, S. Muller, L. Armelao, E. Tondello, and H. Bertangolli, "Structural investigations on the hydrolysis and condensation behaviour of pure and chemically modified alkoxides: Part I – Transition metal (Hf and Ta) alkoxides", *J. Phys. Chem. B*, 111, (2007), 7501-7518
59. H. O. Davies, T. J. Leedham, A. C. Jones, P. O'Brien, A. J. P. White, D. J. Williams, "Some tantalum(V)  $\beta$ -diketonate and tantalum(V) aminoalcoholate derivatives potentially important in the deposition of tantalum-containing materials", *Polyhedron* 18, (1999), 3165-3172
60. T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge, G. P. Holland, "Catechol derivatives of Group 4 and 5 compounds", *Polyhedron* 24, (2005), 1143-1152
61. C. Djordjevic, V. Katovic, *J. Less Common Metals*, 21, (1970), 325-332

62. S. Govil, P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, "Double alkoxides of Niobium and tantalum with aluminium and gallium", *Inorg Chem Acta*, 15, (1975), 43-46
63. O. A. Nikonova, "Alkoxide Complexes Of Rhenium, Niobium and Tantalum", Uppsala (2009)
64. O. A. Nikonova, K. Jansson, V. G. Kessler, M. Sundberg, A. I. Baranov, A. V. Shelenkov, D. V. Drobot, G. A. Seisenbayeva, "Electrochemical synthesis, structural characterization, and decomposition of rhenium oxoethoxide,  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$ . Ligand influence on the structure and bonding in the high-valent tetranuclear planar rhenium alkoxide clusters", *Inorg. Chem.*, 47, (2008), 1295-1300
65. O. A. Nikonova, V. G. Kessler, G. A. Seisenbayeva, D. V. Drobot, P. A. Shcheglov, "Synthesis and X-ray single crystal study of niobium and tantalum oxo-ethoxo-perrhenates  $\text{M}_4^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OEt})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ", *Polyhedron* 26, 4, (2007), 862-866
66. O. A. Nikonova, G. A. Seisenbayeva, V. G. Kessler, P. A. Shcheglov, D. V. Drobot, "Comparative study of bimetal alkoxo complexes of rhenium, niobium, and tantalum by single-crystal x-ray diffraction and IR spectroscopy", *Russian Journal of Inorg. Chem*, 52 (11), (2007), 1687-1693
67. O. A. Nikonova, V. G. Kessler, G. A. Seisenbayeva, "Substitution features in the isomorphous replacement series for metal-organic compounds  $(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $x=0.7, 0.5, 0.3$ —Single-source precursors of complex oxides with organized porosity", *Journal Of Solid State Chemistry*, 181 (12), (2008), 3294-3302

- 68.V. Katovic, C. Djordjevic, "Coordination complexes of niobium and tantalum. VII. Preparation and infrared spectra of oxygen-18 labeled terminal and bridging monoxoniobium(V) complexes and the course of coordinated alkoxo group hydrolysis in mixed-ligand niobium complexes", *Inorganic Chemistry*, Vol. 9, No. 7, 1970, 1720-1723
- 69.T. J. Boyle, N. L. Andrews, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, J. M. Santana, B. L. Scott, "Crystallographic characterization of the esterification pathway of Group V alkoxides", *Polyhedron* 21, 2002, 2333-2345
- 70.D. Bayot, M. Devillers, "Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V)", *Coord Chem Rev*, 250, 2006, 2610-2626
- 71.D. Bayot, B. Tinant, and M. Devillers, "Homo- and Heterobimetallic Niobium (V) and Tantalum (V) Peroxo-tartrate Complexes and Their Use as Molecular Precursors for Nb-Ta Mixed Oxides, *Inorganic chemistry*", Vol. 44, No. 5, 2005, 1554-1562
- 72.D. Bayot, M. Degand, B. Tinant, and M. Devillers, "Synthesis and characterization of homo- and heterobimetallic niobium<sup>V</sup> and tantalum<sup>V</sup> peroxo-polyaminocarboxylato complexes and their use as single or multiple molecular precursors for Nb–Ta mixed oxides", *Journal Of Solid state Chemistry* 178, 2005, 2635-2642
- 73.Y. Narendar and G. L. Messing, Synthesis, "Decomposition and Crystallization Characteristics of Peroxo–Citrato–Niobium: An Aqueous Niobium Precursor", *Chem. Mater.*, 9, 1997, 580-587
- 74.D. Bayot, B. Tinant, and M. Devillers, "Spectroscopic and structural characterizations of novel water-soluble tetraperoxo and

diperoxo[polyaminocarboxylato bis(N-oxido)]tantalate(V) complexes”

Inorg Chem, Vol. 43, No. 19, 2004, 5999-6005

75. G. Haxhillazi, and H. Haeuseler, “Vibrational spectra of the peroxotantalates  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ,  $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  and  $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$  and the crystal structure of  $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ ”, Journal of Solid State Chemistry 177, 2004, 3045-3051
76. D. Bayot, M. Devillers, and D. Peeters, “Vibrational spectra of eight-coordinate niobium and tantalum complexes with peroxo ligands: a theoretical simulation”, Eur. J. Inorg. Chem., 2005, 4118-4123
77. D. Bayot, B. Tinant, B. Mathieu, J.-P. Declercq, and M. Devillers, “Spectroscopic and Structural Characterizations of Novel Water-Soluble Peroxo[polyaminocarboxylato bis(N-oxido)]niobate(V) Complexes”, Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 737-743
78. D. Bayot, M. Degand, B. Tinant, and M. Devillers, “Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands”, Inorganica Chimica Acta 359, 2006, 1390-1394
79. V. de Oliveira, R. A. da Silva San Gil, E. R. Lachter, “Synthesis and characterization of two new Niobium (V) diperoxo complexes containing 8-quinolate as the ligand” Polyhedron 20, 2001, 2647-2649
80. N. Vuletic and E. Prcic, “Co-ordination complexes of niobium and tantalum. XVIII. Peroxo-EDTA niobates(V) and tantalates(V)”, Z. anorg. Allg. Chem. 450, 1979, 67-69

81. J.-m. Hu, J.-q. Zhang, C.-n. Cao, "Thermolytic formation and microstructure of  $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  mixed oxide anodes from chloride precursors", *Thermochimica Acta* 403, 2003, 257-266
82. A. C. Dengel, W. P. Griffith, "Studies on Transition metal peroxo complexes—IX. Carboxylato peroxo complexes of niobium(V), Tantalum(V), Zirconium(IV) and Hafnium(IV)", *Polyhedron* Vol. 8, No. 11, (1989), 1371-1377
83. A. Maniatakou, C. Makedonas, C. A. Mitsopoulou, C. Raptopoulou, I. Rizopoulou, A. Terzis, A. Karaliota, "Synthesis, structural and DFT studies of a peroxo-niobate complex of the biological ligand 2-quinaldic acid", *Polyhedron* 27, (2008), 3398-3408
84. A. Maniatakou, S. Karaliota, M. Mavri, C. Raptopoulou, A. Terzis, A. Karaliota, "Synthesis, characterization and crystal structure of novel mononuclear peroxotungsten(VI) complexes. Insulinomimetic activity of W(VI) and Nb(V) peroxo complexes", *Journal Of Inorganic Biochemistry*, 103, (2009), 859-868
85. V. Petrykin, M. Kakihana, K. Yoshioka, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Tomita, Y. Nakamura, M. Shiro, A. Kudo, "Synthesis and Structure of New Water Soluble and Stable Tantalum Compound: Ammonium Tetralactatodiperoxo- $\mu$ -oxo-ditantalate (V)", *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 9251-9256
86. D. Brown, J. C. Bailar, "In Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford 1973, vol. 3, 553-622

87. G. V. Ionova, V. Pershina, E. Johnson, B. Fricke, M. Schadel, "Redox reactions for group 5 elements, including element 105, in aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 11096-11101
88. S. G. Batsch, "J. Phys. Chem.", ref data, 18, 1, 1989
89. D. A. Miller, R. D. Bereman, "The chemistry of  $d^1$  complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium and Hafnium", *Cood Chem Rev*, 9, (1973), 107-143
90. H. Schafer, H. Scholtz, R. Gerken, "Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXXV. Die niederen Chloride des Tantals", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307, (1964), 154
91. H. Schafer, L. Grau, Beiträage zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XIII. Sättigungsdrucke über festem Niob(IV)-chlorid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275, (1954), 198
92. H. Schafer, R. Gerken, H. Scholtz, "Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XXXVI. Niedere Tantalbromide", *Anorg. Allg. Chem.*, 335, (1965), 96
93. R. E. McCarley, J. C. Boatman, *Inorg Chem*, 2, (1963), 547
94. S. M. Horner, F. N. Collier, J. R. and S. Y. Tyree, "Reactions of metal chlorides and chlorometallate salts with red phosphorus", *J Less Common Metals*, 13, (1967), 85
95. E. K. Smirnova, I. V. Vasil'kona, *Zh. Neorg. Khim.*, 12, (1967), 566
96. V. V. Safonov, B. G. Korshunov, Z. N. Shevtsova, L. G. Shadrova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, (1964), 763
97. C. S. Sass, J. W. Rabalais, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 2072
98. F. A. Cotton, E. Babaian-Kibala, L. R. Falvello, M. Shang, *Inorg. Chem.*, 29, (1990), 2591

99. M. Hargittai, "Molecular structure of metal halides", *Chem. Rev.*, **100**, (2000), 2233-2301
100. P.A. Vaughan, J.H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 5477
101. T. G. Gray, "Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the Groups 4-7 metals with stabilizing p-donor ligands", *Coord Chem Rev*, **243**, (2003), 213-235
102. N. Brnicevic, H. Nothig-Hus, B. Kojic-Prodic, Z. Ruzic-Toros, Z. Danilovic, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **31**, (1992), 3924
103. G. Dittmer, U. Niemann, *Philips J. Res.* **40**, (1985), 55
104. D. V. Drobot and E. A. Pisarev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **29**, (1984), 1561, *Engl. Transl. of Zh. Neorg. Khim.*, **29**, (1984), 2723
105. H. Schafer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **534**, (1986), 209
106. G. W. A. Fowles, D. J. Tidmarsh, R. A. Walton, "A Study of the Stereochemistry and Magnetic and Spectral Properties of Coordination Compounds of the Niobium(IV) and Tantalum(IV) Chlorides and Bromides and of the Complex Anions  $\text{NbCl}_6^{2-}$  and  $\text{NbBr}_6^{2-}$ ", *Inorg Chem*, Vol 8, No 3, (1969), 631-638
107. G. W. A. Fowles, D. J. Tidmarsh, R. A. Walton, "Donor properties of sulphides-V[1,2]- Dimethylsulphide and tetrahydrothiophene Niobium (IV) and Tantalum (IV) halides", *J. Inorg. Nucl. Chem*, Vol. 31, 2373-2379
108. J. L. Morancais, L. G. Hubert-Pfalzgraf, P. Laurent, "Synthesis and Reactivity of Ta(III) Halide  $\gamma$ -Picoline Adducts. Formation of Ta(IV)  $\beta$ -

- Diketonate and Carboxylate, and Ta(III) Alkoxide”, *Inorganica Chimica Acta*, 71, (1983), 119-124
109. B. Vegolli, V. Valjak, V. Allegretti, V. Katovic, “Addition of compounds Nb(V), Nb(IV), Ta(V) and Ta(IV) halides with 2,2',2''-terpyridine, synthesis, characterization and electrochemistry”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 43, No. 11, 2785-2789
  110. A. S. Veige, T. S. Kleckley, R. M. Chamberlin, D. R. Neithamer, C. E. Lee, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, W. V. J. Glassey, “(Silox)<sub>3</sub>Nb( $\eta^2$ -N,C-4-picoline) as a source of (silox)<sub>3</sub>Nb: structure of [(silox)<sub>3</sub>Nb]<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ , $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (silox=<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>SiO)”, *Organomet. Chem.*, 591, (1999), 194–203
  111. S. W. Schweiger, E. E. Freeman, J. R. Clark, M. C. Potyen, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, “Studies of six-coordinate adducts all-*trans*-[M(OAr)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M=Nb, Ta; X=Cl, Br; L=tertiary phosphine, pyridine)” *Inorg. Chim. Acta*, 307, 2000, 63–70
  112. T. Waters, A. G. Wedd, M. Ziolek, I. Nowak, “Niobium and Tantalum”
  113. R. L. Deutscher, D. L. Kepert, “Eight Coordinate tetrakis-chelate complexes of Niobium(IV) and Tantalum(IV)”, *Inorg Chim Acta*, 44, (1970)
  114. G. Balducci, G. Gigli, M. Guido, “Thermochemical study of the gaseous molecules EuNbO/<sub>sub 3/</sub>, EuNbO/<sub>sub 2/</sub>, EuNb/<sub>sub 2/O/sub 6/</sub> and of the niobium oxides NbO and NbO/<sub>sub 2/</sub>”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, (1987), 635
  115. H. Yoshino, K. Shimokoshi, E. Miyazaki, “A theoretical study of photoelectron spectra of NbO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> by cluster models”, *J Electron Spectrosc.*, 36, (1985), 269

116. J.-F. Marucco, B. Poumellec, I. Gautron, P. Lemasson, "Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature", *J. Phys. Chem. Solids*, 46, (1985), 709
117. M. Kikuchi, K. Kusaba, K. Fukuoka, Y. Syono, "Formation of rutile-type  $\text{Nb}_{0.94}\text{O}_2$  by shock reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ", *J. Solid State Chem.*, 63, (1986), 386-390
118. Y. Syono, M. Kikuchi, T. Goto, K. Fukuoka, "Formation of Rutile-Type  $\text{Ta(IV)O}_2$  by Shock Reduction and Cation-Deficient  $\text{Ta}_{0.8}\text{O}_2$  by Subsequent Oxidation", *J Solid State Chem*, 50, (1983), 133-137
119. D. Hatzipanayioti, A. Karaliota, M. Kamariotaki, A. Veneris, P. Falaras, "Electrochemical and spectroscopic studies of 2,3-dihydroxybenzoic acid, its oxidation products and their interaction with manganese(II), in dimethyl sulfoxide solutions", *Trans Met Chem* 23, (1998), 407-416
120. D. Hatzipanayioti, G. Tzeferakos, P. Petropouleas, "DFT and experimental investigation of catecholate derivatives of benzoic acid and pyridine", *Chem Phys*, 345 (2008) 119-129
121. S. Eaton, K. More, B. Sawant, G. Eaton, "Use of the ESR half-field transition to determine the interspin distance and the orientation of the interspin vector in systems with two unpaired electrons", *J Am Chem Soc* 105 (1983) 6560-6567
122. M. Brown, A. El-Hadad, B. MacGarvey, R. Sung, A. Trikha, D. Tuck, "Comparative studies of electron transfer in orthoquinone derivatives of gallium, indium and thallium", *Inorg Chim Acta* 300-302 (2000) 613-621
123. S. Carter, A. Sia, M. Shaw, A. Heyduk, "Isolation and Characterization of a Neutral Imino-semiquinone Radical", *J Am Chem Soc* 130 (2008) 5838-5839
124. P. Lahti, Y. Liao, M. Julier, F. Palacio, "s-triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules", *Synthetic Met* 122 (2001) 485-493

125. A. Nguyen, K. Blackmore, S. Carter, R. Zarkesh, A. Heyduk, "One- and Two-Electron Reactivity of a Tantalum(V) Complex with a Redox-Active Tris(amido) Ligand", *J Am Chem Soc* 131 (2009) 3307-3316
126. L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, L. K. Smith, S. Wreford, "Interconversion of cis-trans isomers in  $\text{MX}(\text{CO})_2(\text{unsymmetric, bidentate, phosphine})_2$ ", *Inorg Chem* 16, (1977), 729
127. I. Zs-Nagy, R. Floyd, "ESR spin trapping studies on the  $\text{OH}^\bullet$  free radical reactions of idebenone", *Arch Gerontol Geriat* 11, (1990), 215-231
128. Y-Z Hu, L-J Jiang, "Generation of semiquinone radical anion and reactive oxygen ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  and  $^\bullet\text{OH}$ ) during the photosensitization of a water-soluble perylenequinone derivative", *J Photoch Photobio B* 33 (1996) 51-59
129. Z. May, L. Simandi, A. Vertes, "Iron-assisted, base-catalyzed biomimetic activation of dioxygen by dioximatoiron(II) complexes: Kinetics and mechanism of model catecholase activity", *J Mol Catal A-Chem* 266, (2007), 239-248
130. S. Fujita, K. Suzuki, M. Ohkawa, T. Mori, Y. Iida, Y. Miva, H. Masuda, S. Shimada; *J Mater Chem* 15 (2003) 255-263
131. D. Maricle, W. Hodgson; *Anal Chem* 37 (1965) 1563-1565
132. M. Murakami, I. Zs-Nagy, "Superoxide radical scavenging activity of idebenone in vitro studied by ESR spin trapping method and direct ESR measurement at liquid nitrogen temperature", *Arch Gerontol Geriat* 11, (1990), 199-214
133. S. Pickens, A. Martell, G. McLendon, A. B. P. Lever; *Inorg Chem* 17 (1978) 2190
134. M. Mosjner, "Water replacement on the decaqua-di-rhodium(II) cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands", *Inorg Chim Acta* 357, (2004), 3613-3620
135. I. J. Ellison, R.D. Gillard, J.P. Maher, "Ammonia-stabilized superoxo-rhodium species", *Polyhedron* 11 (1992) 2757-2758
136. L. Bonoldi, C. Busetto, A. Congiu, G. Marra, G. Rangino, M. Salvalaggio, G. Spano, E. Giamello, "An ESR study of titanium-silicalite in presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ", *Spectrochim Acta A* 58, (2002), 1143-1154

137. J. Gonzalez, M. del C Ruiz, J. Rivarola, "Kinetics of chlorination of tantalum pentoxide in mixture with sucrose carbon by chlorine gas", *J. Mat. Science*, 33 (1998) 4173-80
138. J. Dobrowolski, M. Jambroz, *J. Mol. Str*, 275 (1992) 211-219
139. Y. Chen, J. Fierro, T. Tanaka, I. Wachs, "*Supported Tantalum Oxide Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Probe Reaction*", *J. Phys. Chem, B* 107 (2003) 5243-50
140. Y. Narendar and G. L. Messing, Synthesis, "Decomposition and Crystallization Characteristics of Peroxo-Citrato-Niobium: An Aqueous Niobium Precursor", *Chem. Mater.*, 9, 1997, 580-587
141. I. Truijen, A. Hardy, M. K. Van Bael, H. Vander Rul, J. Mullens, "Study of the decomposition of aqueous citratoperoxo-Ti(IV)-gel precursors for titania by means of TGA-MS and FTIR" *Thermochim Acta*, (2007), 38-47
142. J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-U. Cao, "Degradation mechanism of long service life Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide anodes in sulphuric acid", *Thermochim Acta*, 403 (1998), 4173-4180
143. Zhongfa Zhu, Fang Yu, Yi Man, Qingyong Tian, Yu He and Nianzu Wu, "Preparation and performances of nanosized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder photocatalyst", *Journal of Solid Chem*, 178, (2005), 224-229
144. Weon-Pil Tai, "Synthesis and characterization of nanocrystalline potassium tantalum oxide by sol-gel processing", *Mat Sci and Engin B*, 103 (2003) 83-87
145. J. Hay, W. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals", *J Chim Phys* 82, (1985), 299-310
146. Z. J. Wu, Y. Kawazoe, J. Meng, "Geometries and electronic properties of Ta<sub>n</sub>, Ta<sub>n</sub>O and TaO<sub>n</sub> (n=1-3) clusters", *J Mol Struc: Theochem* 764 (2006) 123-132
147. J. Daff, M. Etienne, B. Donnadiou, S. Knottenbell, J. McGrady, "Stable formally zerovalent and diamagnetic monovalent Niobium and Tantalum complexes based on Diazadiene ligands", *J Am Chem Soc* 124 (2002) 3818-19
148. V. P. Chauke, E. Antunes, W. Chidawanyika, T. Nyokong, "Photocatalytic behaviour of tantalum (V) phthalocyanines in the presence

- of gold nanoparticles towards the oxidation of cyclohexene”, *J Mol Cat A: Chemical*, 335, (2011), 121-128
149. A. Antinolo, M. Fajardo, M. Galakhov, R. Gil-Sanj, C. Lopez-Mardomingo, A. Otero, D. Lucas, H. Cholet, Y. Mugnier, “Synthesis, electrosynthesis and structural studies of bis(silylcyclopentadienyl) niobium complexes with acetylene ligands”, *J Organomet Chem* 481, (1994), 27-36
  150. V. Aletras, N. Hadjiliadis, D. Stambaki, A. Karaliota, M. Kamariotaki, I. Butler, J. C. Plakatouras, S. Perlepes, “Preparation and characterization of the seven coordinate cadmium(II) complex  $[\text{Cd}(\text{3,4-H}_2\text{dhb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{HCl} \cdot (\text{3,4-H}_3\text{dhb}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ; the first structural determination of a complex containing the 3,4-dihydroxybenzoato(-1)(3,4-H<sub>2</sub>dhb<sup>-</sup>) ligand”, *Polyhedron*, 16, (1997), 1399-1402
  151. C. Litos, A. Karaliota, S. Parsons “Bis(tetraphenylphosphonium) bis(1-carboxybenzene-2,3-diolato- $\kappa^2\text{-O,O'}$ )-cis-dioxomolybdate(VI)”, *Acta Crystal*, E62 (2006) 928-930
  152. B. Monteiro, L. Cuhna-Silva, S. Gago, J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, I. Goncalves, M. Pillinger, “Tripyridinium cis-tetrachlorido-dioxidomolybdate(VI) chloride”, *Polyhedron*, 29 (2010), 719-730
  153. V. Aletras, M. Kamariotaki, D. Hatzipanayioti, N. Hadjiliadis, “Interaction of Ni(II) with 2,3-dihydroxybenzoic acid”, *Inorg Chim Acta*, 312, (2001), 151-162
  154. B. E. Bursten, M. R. Green, V. Katovic, J. R. Kirk, D. Lightner Jr, “Electrochemistry of Tantalum (IV) and Niobium (IV) complexes: Ligand addivity in d<sup>1</sup> octahedral complexes”, *Inorg Chem*, Vol. 25, No. 6, (1986), 831-824
  155. B. Reis, M. Martins, B. Barreto, N. Milhazes, E. M. Garrido, P. Silva, J. Garrido, F. Borges, “Structure-Property-Activity Relationship of Phenolic Acids and Derivatives. Protocatechuic Acid Alkyl Esters”, *J Agric Food Chem*, 58, (2010), 6986-6993
  156. I. M. Kooter, A. J. Pierik, M. Merks, B. A. Averill, N. Moguilevsky, A. Bollen, and R. Wever, “Difference Fourier Transform Infrared Evidence for Ester Bonds Linking the Heme Group in Myeloperoxidase,

- Lactoperoxidase, and Eosinophil Peroxidase”, J. Am. Chem. Soc., 119, 1997, 11542-11543
157. S. C. Huang, G.-C. Yen, L.-W. Chang, W.-J. Yen, P.-D. Duh, “Identification of an Antioxidant, Ethyl Protocatechuate, in Peanut Seed Testa”, J. Agric. Food Chem., 51, 2003, 2380-2383
  158. D. Bayot, B. Tinant, M. Devillers, “Spectroscopic and structural characterizations of novel-water soluble tetraperoxo and diperoxo[polyaminocarboxylatobis(N-oxido)] tantalate(V) complexes”, Inorg Chem, 43, (2004), 5999-6005
  159. S.-Q. Shi, Y.-G. Chen, J. Gong, Z.-M. Dai, L.-Y. Qu, “Syntheses, characterization and catalytic activity of peroxo tantalum polyoxotungstates”, Transition Metal Chemistry 30, 2005, 136-140
  160. D. Hatzipanayioti, A. Karaliota, M. Kamariotaki, V. Aletras and P. Petropouleas, “Theoretical and spectroscopic investigation of the oxidation and degradation of protocatechuic acid”, Chemical Physics 325, (2006), 341-350
  161. Y. Chen, J. Fierro, T. Tanaka, I. Wachs, “Supported Tantalum Oxide Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Chemical Probe Reaction”, J Phys Chem, B 107, (2003), 5243
  162. Z. Zhu, F. Yu, Y. Man, Q. Tian, Y. He, N. Wu, “Preparation and performances of nanosized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder photocatalyst”, Journal of Solid Chem, 178, (2005) 224-229
  163. Weon-Pil Tai, “Synthesis and characterization of nanocrystalline potassium tantalum oxide by sol–gel processing”, Mat Sci and Engin B, 103, (2003), 83-87
  164. G. R. Clark, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, “Sterically congested *tris* phenoxide complexes of Tantalum(V). The X-ray crystal structures of [TaCl<sub>2</sub>(2,6-di-*t*-butylphenoxide)<sub>3</sub>] and [Ta<sub>2</sub>Cl(μ-Cl)<sub>2</sub>(2,6-di-isopropylphenoxide)<sub>5</sub>(μ-O)]”, Polyhedron 6, No 9, (1987), 1765-1774
  165. R. Bini, C. Chiappe, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, “Structures and unusual rearrangements of coordination adducts of MX<sub>5</sub> (M = Nb, Ta; X = F, Cl) with simple diethers. A crystallographic, spectroscopic, and computational study”, Inorg Chem, 49, (2010), 339-351

166. R. W. Hay, "Comprehensive Coordination Chemistry, vol. 6", (edited by G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford (1978)
167. G. Robert Lee, J. A. Crayston, "Hydrolysis of acetonitrile in the presence of  $\text{NbCl}_5$ ", *Polyhedron* 15, No. 11, (1996), 1817-1821
168. D. A. Buckingham, F. R. Keene, A. M. Sargeson, "Base hydrolysis of coordinated acetonitrile", *J. Am. Chem. Soc.*, 95, (1973), 4649
169. N. J. Curtis, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1985), 625
170. A. W. Zanella, P. C. Ford, "Base hydrolyses of penta-ammineruthenium(III) complexes of organonitriles", *J Am Chem Soc, Chem Commun*, (1974), 795
171. A. W. Zanella, P. C. Ford, "Base hydrolysis of coordinated organonitriles. Reactions of ruthenium(III) and rhodium(III) complexes", *Inorg Chem*, 14, (1975), 42-47
172. P. F. B. Barnard, "Metal-promoted reactions of 2-cyanopyridine: Iron(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of O-methylpyridine-2-carboximidate", *J Chem Soc (A)*, 1969, 2140-2144
173. R. Breslow, R. Fairweather, J. Keana, "Metal-Catalyzed Hydration of Phenanthroline Nitrile", *J Am Chem Soc*, 89, (1967), 2135-2138
174. A. Singh, A. Pramanik, G. Das, B. Mondal, "Reduction of Coordinated Acetonitrile to Ethylamine in a Ruthenium Complex by *p*-Phenylenediamine or Hydroquinone", *Organometallics* 27 (24), (2008), 6403–6404
175. L. D. Field, N. G. Jones, P. Turner, "Reduction of a Coordinated Acetonitrile Ligand: Synthesis of an Ethylimido Complex of Tungsten", *Organometallics* 17 (12), (1998), 2394–2398
176. R.-S. Luo, X.-A. Mao, Z.-Q. Pan, Q.-H. Luo, "NMR observation of hydrolysis of acetonitrile to acetamide catalysed by binuclear silver cryptate", *Spectrochim Acta A*, 56, (2000), 1675-1680
177. S. R. Ananias, A. E. Mauro, "Thermal behavior and spectroscopic study of neutral and cationic mononuclear cyclopalladated compounds", *J Braz Chem Soc*, vol. 14, NO. 5, (2003), 764-770
178. D. Bayot, M. Degand, M. Devillers, "Synthesis and characterization of homo- and heterobimetallic niobiumv and tantalum peroxo-

- polyaminocarboxylato complexes and their use as single or multiple molecular precursors for Nb–Ta mixed oxides”, *Journal of Solid State Chemistry* 178, (2005), 2635–2642
179. D. Bayot, M. Degand, B. Tinant, M. Devillers, "Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands", *Inorg Chim Acta* 359 (2006), 1390–1394
  180. H. A. Szymanski, J. H. Archibald, "Niobium and Tantalum 8-Quinolates", *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (8), 1958, 1811-1812
  181. G. S. Walker, P. K. Weissenborn, "In situ study of the solution/solid interface between 8-hydroxyquinoline and tantalum pentoxide using ATR-FTIR", *Colloids and Surfaces*, 35 (1989), 105-113
  182. A. C. Denzel, W. P. Griffith, "Studies on transition metal peroxo complexes-IX. Carboxylato peroxo complexes of Niobium(V), Tantalum(V), Zirconium(IV) and Hafnium(IV)", *Polyhedron* Vol. 8, No. 11, 1371-1377, (1989)
  183. D. Bayot, M. Devillers, D. Peeters, "Vibrational Spectra of Eight-Coordinate Niobium and Tantalum Complexes with Peroxo Ligands: A Theoretical Simulation", *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), 4118-4123
  184. N. Uekawa, T. K. F. Mori, Y. Jun Wu, and K. Kakegawa, "Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol", *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 378–384
  185. Y. Zhu, F. Yu, Y. Man, Q. Tian, Y. He, and N. Wu, "Preparation and performances of nanosized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder photocatalyst", *Journal of Solid State Chem*, Vol. 178, Issue 1, Jan 2005, 224-229
  186. N. Dharmaraj, H. C. Park, C. H. Kim, P. Viswanathamurthi, H. Y. Kim, "Nanometer sized tantalum pentoxide fibers prepared by electrospinning", *Materials Research Bulletin* 41, (2006), 612-619
  187. Y. Chen, J. L. G. Fierro, T. Tanaka, and I. E. Wachs, "Supported Tantalum Oxide Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Chemical Probe Reaction", *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 5243-5250

188. T. Ohishi, S. Maekawa, and A. Katoh, "Synthesis and properties of tantalum oxide films prepared by the sol-gel method using photo-irradiation", *Journal of Non-Crystalline Solids* 147&148, (1992), 493-498
189. C. Bourvellec, D. Hauchard, A. Darchen, J.-L. Burgot, M.-L. Abasq Talanta, 75 (2008) 1098-1103
190. S. A. Shaker, Y. Farina, A. A. Salleh, "Synthesis and Characterization of Mixed Ligand Complexes of 8-Hydroxyquinoline and *o*-hydroxybenzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on with Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions", *European Journal of Scientific Research* Vol.33, No.4, (2009), pp.702-709
191. (α) M. Rajasekaran, P. Anbusrinivasan, S. C. Mojumdar, "Growth, spectral and thermal characterization of 8-hydroxyquinoline", *J Therm Anal Calorim* (2010) 100, 827-830, (β) M. Thompson, E. A. Stublely, "Ultraviolet photoelectron spectroscopy and oxidative electrochemistry of 8-hydroxyquinoline and its derivatives", *Analytica Chimica Acta*, 119, (1980), 179-185
192. Z. P. Yung, M. Alafandy, K. Boutakhrit, J.-M. Kauffmann, and J. Arcos, "Electrochemical Oxidation of 8-Hydroxyquinoline and Selective Determination of Tin(II) at Solid Electrodes", *Electroanalysis* 8, No. 1, (1996)
193. S. Guo, X. Wu, J. Zhou, J. Wang, B. Yang, B. Ye, "MWNT/Nafion composite modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for sensitive determination of 8-hydroxyquinoline in cosmetic", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 655, (2011), 45–49
194. (α) J. Claret, C. Muller, J. M. Feliu and J. Virgili, "Polarographic and Voltammetric Studies of 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxy-5-Quinoline Sulfonic Acid in Aqueous Solution-Basic Media, *Electrochimica Acta* Vol. 27, No. 10, (1982), 1475-1479, (β) C. Muller, J. Claret, M. Sarret, "Phase Transitions in mercury-quinoline derivative systems. Electrochemical adsorption and nucleation processes in 8-hydroxyquinoline solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 32, No. 2, (1987), 283-287
195. (α) S. Guo, X. Wu, J. Zhou, J. Wang, B. Yang, B. Ye, "MWNT/Nafion composite modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for sensitive determination of 8-hydroxyquinoline in cosmetic", *Journal of*

- Electroanalytical Chemistry 655, (2011), 45–49,(β) T. Fujinaga, K. Izutsu, K. Takaoka, “Polarographic reduction of 8-hydroxyquinoline in dimethylformamide”, J. Electroanal. Chem., 16 (1968), 89-97
196. M. C. Stević, L. M. Ignjatović, G. Ćirić-Marjanović, S. M. Stanišić, D. M. Stanković and J. Zima, “Voltammetric Behaviour and Determination of 8-Hydroxyquinoline Using a Glassy Carbon Paste Electrode and the Theoretical Study of its Electrochemical Oxidation Mechanism”, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011), 2509 - 2525
  197. L. Xiao, Y. Liu, Q. Xiu, L. Zhang, L. Guo, H. Zhang, C. Zhong, “Novel polymeric metal complexes as dye sensitizers for Dye-sensitized solar cells based on polythiophene containing complexes of 8-hydroxyquinoline with Zn(II), Cu(II) and Eu(III) in the side chain, Tetrahedron 66, (2010), 2835–2842
  198. N. Ohkaku and K. Nakamoto, “Metal Isotope Effect on Metal-Ligand Vibrations. VI. Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline”, *Inorganic Chemistry, Vol. 10, No. 4, (1971), 798-805*
  199. D. Stambaki, K. Kontotheodorou, (in press, Spectrochim Acta A)
  200. F. Rochon, Pi-Chang Kong, R. Melanson, “Molecular and crystal structures of cis-Pt(DMSO)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)Cl<sub>2</sub> and Cl(DMSO)Pt(μ-N(CH<sub>3</sub>)CHO)<sub>2</sub>Pt(DMSO)Cl”, *Inorg Chim Acta*, 216 (1994) 163-167
  201. B. Steinhoff, S. Fix, S. Stahl, “Mechanistic Study of Alcohol Oxidation by the Pd(OAc)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/DMSO Catalyst System and Implications for the Development of Improved Aerobic Oxidation Catalysts”, *J. Amer Chem Soc*, 124 (2002) 766-767
  202. S. Eaton, K. More, B. Sawant, G. Eaton, “Use of the ESR half-field transition to determine the interspin distance and the orientation of the interspin vector in systems with two unpaired electrons”, *J Am Chem Soc* 105, (1983), 6560-6567
  203. M. Brown, A. El-Hadad, B. MacGarvey, R. Sung, A. Trikha, D. Tuck, “Comparative studies of electron transfer in orthoquinone derivatives of gallium, indium and thallium” *Inorg Chim Acta* 300-302 (2000) 613-621
  204. M. S. Masalovich, L. P. Ardasheva, and G. A. Shagisultanova, “Nickel(II) Complex with 8-Hydroxyquinoline as a New Structural Unit for Electrochemical Synthesis of Photo- and Electroactive Polymers”,

*Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, Vol. 51, No. 9, pp. 1498–1503

205. T. Gosh, S. Bhattacharya, A. Das, G. Mukherjee, M. Drew, "Synthesis, structure and solution chemistry of mixed-ligand oxo-vanadium (IV) and oxo-vanadium (V) complexes incorporating tridentateONO donor hydrazone ligands", *Inorg Chim Acta* 358, (2005), 989-996
206. S. M. Aliwi, A. K. Hassan, "Interaction of thin films of hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) with ammonia vapour", *Sensors and actuators B*: 133, (2008), 521-525
207. R. Ganesan, B. Viswanathan, "Redox properties of bis(8-hydroxyquinoline)manganese(II) encapsulated in various zeolites", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 223 (2004), 21-29
208. D. Badocco, A. Dean, V. Di Marco, P. Pastore, "Electrochemical characterization of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonate/aluminium(III) aqueous solutions", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 7920-7926
209. G. T. Behnke and K. Nakamoto, "Infrared Spectra and Structure of Acetylacetonato Platinum(II) Complexes: I. Infrared Spectra and Normal Coordinate Analysis of Potassium Dichloro(acetylacetonato)platinate(II)", *Inorg Chem Vol. 6, No. 3, (1967)*, 433-440
210. V. G. Kessler, "Geometrical Molecular Structure Design Concept In Approach To Homo- and Heterometallic Precursors Of Advanced Materials In Sol-Gel Technology", *J Of Sol-Gel Science and Technology* 32, (2004), 11-17
211. H. Funk, *Ber.*, 67B, (1934) 1801
212. D. C. Bradley, *Progr Inorg Chem* 2, (1960), 320
213. K. Saito, H. Kido, A. Nagasawa, "Reactivity and reaction mechanism of acetylacetonato complexes of tervalent metal ions in solution", *Coord Chem Rev* 100, (1990), 427-452
214. B. Marciniak, G. E. Buono-Core, "Photochemical Properties Of 1,3-Diketonate Transition Metal Chelates", *J Of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry*, 52, (1990), 1-25
215. J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista and G. B. Shul'pin, "Aerobic Photooxidation and C-C Bond Cleavage of the Acetylacetonate Ligand in

- (2-Arylazo)arylplatinum(II) Complexes Induced by Visible Light”, J. Chem. Soc. DALTON TRANS, (1994), 1505-1510
216. H. O. Davies, T. J. Leedham, A. C. Jones, P. O'Brien, A. J. P. White, D. J. Williams, “Some tantalum(V)  $\beta$ -diketonate and tantalum(V) aminoalcoholate derivatives potentially important in the deposition of tantalum-containing materials”, Polyhedron 18, (1999), 3165-3172
217. G. T. Behnke and K. Nakamoto, “Infrared Spectra and Structure of Acetylacetonato Platinum(II) Complexes: I. Infrared Spectra and Normal Coordinate Analysis of Potassium Dichloro(acetylacetonato)platinate(II)”, Inorg Chem Vol. 6, No. 3, (1967), 433-440
218. V. G. Kessler, “Geometrical Molecular Structure Design Concept In Approach To Homo- and Heterometallic Precursors Of Advanced Materials In Sol-Gel Technology”, J Of Sol-Gel Science and Technology 32, (2004), 11-17
219. H. Funk, *Ber.*, 67B, (1934), 1801
220. C. Djordjevic, V. Katovic, J. Inorg Nucl Chem 25, (1963)
221. D. C. Bradley, *Progr Inorg Chem* 2, (1960), 320
222. K. Saito, H. Kido, A. Nagasawa, “Reactivity and Reaction Mechanism Of Acetylacetonato Complexes Of Tervalent Metal Ions In Solution”, Coord Chem Rev 100, (1990), 427-452
223. B. Marciniak, G. E. Buono-Core, “Photochemical Properties Of 1,3-Diketonate Transition Metal Chelates”, J Of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry, 52, (1990), 1-25
224. Hatzipanayioti, K. Kontotheodorou, *Spectrochim Acta A*, Volume 78, Issue 3, March 2011, 949-960
225. R. C. Fay, T. J. Pinnavaia, “Infrared and Raman spectra of some six-, and eight-coordinate acetylacetonato complexes of zirconium(IV) and hafnium(IV)”, Inorg Chem 7 (3), (1968), 508-514
226. J.-M. Hu, J. – Q. Zhang, C. –U. Cao, *Thermochimica Acta*, 403 (1998) 4173-4180
227. S. Datta, S. Wreford; *Inorg Chem* 16 (1977) 1134
228. G. D. Straganz, H. Hofer, W. Steiner, B. Nidetzky, “Electronic substituent effects on the cleavage specificity of a non-heme  $\text{Fe}^{2+}$ -

- dependent  $\beta$ -diketone dioxygenase and their mechanistic implications", J Am Chem Soc, 126 (39), 2004, 12202-12203
229. A.E. Gekhman, V. M. Nekipelov, S. G. Sakharov, K. I. Zamaraev, I. I. Moiseev, "Mechanism of the oxidation of acetylacetone by hydrogen peroxide, catalyzed by Mo(IV) complexes", Russ Chem Bulletin, vol. 35, 6, 1126-1130
  230. M.-C. Yoon, Y. S. Choi, S. K. Kim, "The OH production from the  $\pi$ - $\pi^*$  transition of acetylacetone", Chem Phys Let, vol 300, 1-2, (1999), 207-212
  231. C. M. McDade, T. M. Lenhardt, K. D. Bayers, "The rate of reaction of acetyl and benzoyl radicals with  $O_2$ ", J Photochem, 20, 1982, 1-7
  232. M. Kusaba, Y. Tsunawaki, "Production of CO by UV irradiation of acetylacetone", Radiation Physics and Chemistry, 76, 2007, 1447-1449
  233. C. Mottley, R. E. Robinson, R. P. Mason, "Free radical formation in the oxidation of malondialdehyde and acetylacetone by peroxidase enzymes", Archiv Biochem and Biophys, 289, 1991, 153-160
  234. P. Ulanski, E. Bothe, K. Hildenbrand, J. M. Rosiak, C. von Sonntag, "Hydroxyl-radical-induced reactions of poly (acrylic acid); a pulse radiolysis, EPR and product study. Part II. Oxygenated aqueous solutions", J Chem Soc, Perkin Trans 2, 1996, 23-28
  235. A. Stasko, A. Tkac, V. Laurinc, L. Malik, "The reactions of transition metal chelates with organometallic compounds and their paramagnetic products: IV – the anion radical of acetylacetonate", Organic Magnetic Resonance, 8, 1976, 237-239
  236. E. Kalecinska, J. Kalecinski, "Importance of acetylacetone and 2,2'-bipyridyl ligands in radiation-chemical processes of complex compounds", Radiation Physics and Chemistry, 39, 1992, 133-136
  237. J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista, G. Shul'pin, J Chem Soc Dalton Trans, 1994, 1505
  238. B. James, F. T. T. Ny (Miss), G. Rempel, "Catalytic reduction of dimethylsulfoxide by molecular hydrogen using Rhodium(III) complexes", Can J Chem, 47 (1969) 4521-26

239. D. Silva, H. Toma, "Linkage isomerization and electrochemical behavior of two geometrical isomers dichlorobis(dimethylsulfoxide)bis(*t*-dibutylpyridine) ruthenium(II)", *Can J Chem*, 72, (1994), 1705
240. M. Henn, E. Alessio, G. Mestroni, M. Calligaris, W. M. Attia, "Ruthenium(II)-dimethyl sulfoxide complexes with nitrogen ligands: synthesis, characterization and solution chemistry. The crystal structures of *cis, fac*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>) and *trans, cis, cis*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O", *Inorg Chim Acta*, 187, (1991), 39-50
241. E. Alessio, G. Balducci, A. Lutman, G. Mestroni, M. Calligaris, W. M. Attia, Synthesis and characterization of two new classes of ruthenium(III)-sulfoxide complexes with nitrogen donor ligands (L): Na[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(R<sub>2</sub>SO)(L)] and *mer, cis*-RuCl<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>SO)(R<sub>2</sub>SO)(L). The crystal structure of Na[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(DMSO)(NH<sub>3</sub>)] · 2DMSO, Na[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(DMSO)(Im)] · H<sub>2</sub>O, Me<sub>2</sub>CO (Im = imidazole) and *mer, cis*-RuCl<sub>3</sub>(DMSO)(DMSO)(NH<sub>3</sub>), *Inorg Chim Acta*, 203, (1993), 205-217
242. Q. A. de Paula, R. de A. Franco, M. Ribeiro, J. Ellena, E. Castellano, O. Nascimento, A. Batista, *J Mol Struct*, 891 (2008) 64-74
243. F. Rochon, Pi-Chang Kong, R. Melanson, "Molecular and crystal structures of *cis*-Pt(DMSO)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)Cl<sub>2</sub> and Cl(DMSO)Pt(μ-N(CH<sub>3</sub>)CHO)<sub>2</sub>Pt(DMSO)Cl", *Inorg Chim Acta*, 216 (1994) 163-167
244. B. Steinhoff, S. Fix, S. Stahl, *J. Amer Chem Soc*, 124 (2002) 766
245. D. Copley, F. Fairbrother, K. Grundy, A. Thomson, "The reactions of dimethylsulphoxide with niobium and tantalum pentafluorides", *J. Less-Common Met*, 6 (1964) 407-412
246. G. Mestroni, E. Alessio, G. Sava, S. Pacor, M. Coluccia, A. Boccarelli, "Water-Soluble Ruthenium(III)-Dimethyl Sulfoxide Complexes: Chemical Behaviour and Pharmaceutical Properties", *Polyhedron* 1, (1993), 41-63
247. J. Gauvreau, S. Poignant, G. Martin, *Tetrahedron Lett* 21, (1980) 1319-1322
248. (a) K. Gollnick, H. U. Stracke, *Tetrahedron Lett* 3, (1971), 207-210; (b) K. Gollnick, H. U. Stracke, *Tetrahedron Lett* 3, (1971), 203-206

249. (a) M. Kiriara, J. Yamamoto, T. Noguchi, Y. Hirai *Tetrahedron Lett* 5, (2009), 1180-83, (b) Kiriara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, Y. Hirai, *Tetrahedron* 62, (2009), 10477-10484
250. V. Mahalingam, N. Chitrapriya, F. Fronzek, K. Natarayan, *Polyhedron* 27 (2008) 2743-2750
251. J. G. Riess, R. Muller, M. Postel, *Inorg Chem*, 13 (1974) 1802-1804
252. S. Jorgensen, H. Kjaergaard *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4857-4863
253. E. Babian-Kibala, H. Chen, F.A. Cotton, L. Daniels, L. Falvello, G. Schmid, Z. Yao, "Synthesis and problematic crystal structures of  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{MCl}_6]_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  (M=Ta, Nb or Sb)" *Inorg Chim Acta*, 250 (1996), 359-364
254. A. I. Nguyen, K. J. Blackmore, S. M. Carter, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk, "One- and Two-Electron Reactivity of a Tantalum(V) Complex with a Redox-Active Tris(amido) Ligand", *J Amer Chem Soc*, 131 (2009) 3307-16
255. G. Wiley, T. Woodman, M. Drew, *Polyhedron* 16 (1997) 351-353
256. M. Kakeya, T. Fujihara, T. Kasaya, A. Nagasawa, *Organometallics*, 25 (2006) 4131-37
257. R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, "Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites DTA/TGA and Raman spectroscopic study", *Thermochim Acta* 327, (1999), 155-166
258. J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Waylandd, *Inorganic Chemistry*, Vol. 11, No.6, 1972, 1280-1284
259. Hatzipanayioti, K. Kontotheodorou, *Spectrochim Acta A*, Volume 78, Issue 3, March 2011, 949-960
260. C. Tai, J-F. Peng, J-F. Liu, G-B. Jiang, H. Zou, *Anal Chem* 527, (2004), 73-80
261. S. Yue Qian, M. Kadiiska, Q. Guo, R. Mason, *Free Radical Bio Med* 38, (2005), 125-135

262. M. Jerzykiewicz, I. Cwielag-Plasecka, M. Witwicki, A. Jezierski, Chem Phys 383, (2011), 27-34