

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ
ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

Εισηγήτρια: ΕΙΡΗΝΗ ΑΡΜΑΚΟΛΑ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2016

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN LABORATORY



Master Thesis

**SYNTHETIC AND STRUCTURAL STUDY OF METAL
PHOSPHONATE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF
SELECTED PROPERTIES**

Presenter: EIRINI ARMAKOLA

Master Thesis Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS

HERAKLION 2016

Εξεταστική Επιτροπή:

Κωνσταντίνος Δημάδης
Καθηγητής (Επιβλέπων)

Παντελής Τρικαλίτης
Καθηγητής

Κωνσταντίνος Μήλιος
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κατά τη χρονική περίοδο 2014-2016, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Τμήματος Χημείας.

Ευχαριστώ με όλη μου την καρδιά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την εμπιστοσύνη και τη συμβολή του στην εκπόνηση αυτής της εργασίας, καθώς επίσης και τους Doctors Gheorghe Ilia και Aurelia Visa από το Ινστιτούτο Χημείας στην Ακαδημία της Ρουμανίας, στην Τιμισοάρα που δέχτηκαν να με επιβλέψουν στα πλαίσια του προγράμματος «Erasmus Placement» που πραγματοποιήθηκε από 1-10-2015 έως και 31-12-2015.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας για τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό που μου παρείχε, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την άποψη συνεργασία.

Τέλος, ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Τρικαλίτη και κ. Μήλιο που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της 3-μελούς Επιτροπής μου και να αξιολογήσουν το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσής μου.

Ειρήνη Αρμακόλα

Ηράκλειο 2016

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

ΑΡΜΑΚΟΛΑ ΕΙΡΗΝΗ

Διεύθυνση: Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Πανεπιστημιούπολη Βουτών

Κινητό: +00306971953573

Διεύθυνση e-mail: a_eirini@hotmail.com

Ημερομηνία γέννησης: 26 Σεπτεμβρίου 1991

Εθνικότητα: Ελληνική

Εκπαίδευση – Εργαστηριακή Εμπειρία:

10/2014 - σήμερα:

Μεταπτυχιακή φοιτήτρια, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης και μεταπτυχιακή διπλωματική ερευνητική εργασία υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Δημάδη

10/2015 – 5/2015:

Πρακτική άσκηση στο εργαστήριο Οργανικής στο Ινστιτούτο Χημείας στην Ακαδημία της Τιμισοάρας της Ρουμανίας υπό την επίβλεψη του καθηγητή Gheorghe Iia

9/2009 – 7/2014:

Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Ελλάδα)

5/2013 – 5/2014:

Προπτυχιακή διπλωματική ερευνητική εργασία στο τμήμα χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Δημάδη

7/2012 – 9/2012:

Πρακτική εργασία ως χημικός στο βιοχημικό εργαστήριο του Νοσοκομείου Ρόδου

Υποτροφία:

10/2015 – 12/2015:

Τρίμηνη υποτροφία από το πρόγραμμα Erasmus placement για την πρακτική άσκηση στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας στο Ινστιτούτο Χημείας στην Ακαδημία της Τιμισοάρας

Διδακτική Εμπειρία:

2/2015 – 5/2015:

Βοηθός διδασκαλίας σε προπτυχιακό εργαστήριο Βιοχημείας

Συνέδρια:

- Παρουσίαση αναρτημένης εργασίας στο 18^ο Πανελλήνιο συνέδριο Χημείας, 26/5/2016
- Παρουσίαση αναρτημένης εργασίας με τίτλο « Coordination polymers based on N,N-bis(phosphonomethyl) glycine: Synthesis, characterization & structures» στο 16^ο Παγκόσμιο Συνέδριο International Conference on Polymers and Organic Chemistry, Hersonissos, Crete, Greece, 13-16 June, 2016.

Πιστοποιημένα Σεμινάρια:

- Διαπίστευση εργαστηρίων σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17025, 4-5/6/2016
- Σεμινάριο εισαγωγικό και προχωρημένων χειροποίητων φυσικών καλλυντικών (προχωρημένα), 18-20/4/2016
- Σεμινάριο εισαγωγικό και προχωρημένο στο σαπούνι γλυκερίνης – Σαπωνοποιία με την μέθοδο Melt and Pour, 15-16/2/2016
- Σεμινάριο ελαιολάδου: Προετοιμασία για Εξαγωγές και Οργανοληπτική Αξιολόγηση, 5-10-2014

Γνώσεις και δεξιότητες:

- Πτυχίο Αγγλικών (Examination for the Certificate of Competency in English, University of Michigan)
- Γνώσεις H/Y: Internet, Word, Excel, Power Point

Δημοσιεύσεις:

- K. D. Demadis, E. Armakola, K. E. Papathanasiou, G. Mezei, A. M. Kirillov, Structural Systematics and Topological Analysis of Coordination Polymers with Divalent Metals and a Glycine-Derived Tripodal Phosphonocarboxylate, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5234–5243.

CURRICULUM VITAE

ARMAKOLA EIRINI

Address: Department of Chemistry, University of Crete,
Vasilika Vouton 71003, Heraklion Crete, Greece

Mobile: +00306971953573

E-mail address: a_eirini@hotmail.com

Date of birth: September 26th, 1991

Nationality: Greek

Education – Laboratory Experience:

10/2014 – present:

Postgraduate student, Department of Chemistry, University of Crete and Postgraduate research thesis under the supervision of Prof. Konstantinos D. Demadis

10/2015 – 5/2015:

Training Placement in Organic Laboratory at Institute of Chemistry of Academy in Timisoara in Romania under the supervision of Prof. Gheorghe Ilia

9/2009 – 7/2014:

B. Sc. in Chemistry, at the University of Crete (Greece)

5/2013 – 5/2014:

Undergraduate research thesis in Department of chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. Konstantinos D. Demadis

7/2012 – 9/2012:

Training Placement as laboratory chemist in biochemistry laboratory in hospital of Rhodes

Fellowship:

10/2015 – 12/2015:

Fellowship of the Erasmus program Placement for Training Placement at Institute of chemistry in Academy of Timisoara in Romania

Teaching Experience:

2/2015 – 5/2015:

Teaching assistant in the undergraduate Biochemistry Laboratory

Conference:

- Presentation as a poster in the 18th National Conference of Chemistry, 26/5/2016
- Poster presentation entitled «Coordination polymers based on N,N-bis(phosphonomethyl) glycine: Synthesis, characterization & structures» at the 16th International Conference on Polymers and Organic Chemistry, Hersonissos, Crete, Greece, 13-16 June, 2016.

Certified Seminars:

- Laboratory accreditation according to the standard ISO/IEC 17025, 4-5/6/2016
- Introductory and advanced Seminar in the handmade natural cosmetics, 18-20/4/2016
- Introductory and advanced Seminar in glycerin soap – Soap with the method Melt and Pour, 15-16/2/2016
- Olive oil seminar: Preparation for Exports and Sensory Evaluation, 5-10-2014

Skills:

- Certificate of Competency in English, University of Michigan
- PC knowledge: Internet, Word, Excel, Power Point

Publication:

- K. D. Demadis, E. Armakola, K. E. Papathanasiou, G. Mezei, A. M. Kirillov, Structural Systematics and Topological Analysis of Coordination Polymers with Divalent Metals and a Glycine-Derived Tripodal Phosphonocarboxylate, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5234–5243.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημεία των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων αναπτύσσεται ταχέως τα τελευταία χρόνια λόγω των ποικίλων εφαρμογών σε πολλά τεχνολογικά πεδία, όπως: φαρμακευτική χημεία (καταπολέμηση οστεοπόρωσης), ιοντοανταλλαγή, απορρόφηση/ αποθήκευση αερίων, πρωτονιακή αγωγιμότητα, κατάλυση, χημική επεξεργασία του νερού κ. α.

Στην παρούσα εργασία αρχικά περιγράφεται η σύνθεση μεταλλοφωσφονικών πολυμερών συναρμογής και συμπλόκων χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες και δισθενή μεταλλικά ιόντα (Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Zn, Cu). Ανάλογα με το συνθετικό σχεδιασμό χρησιμοποιήθηκαν ετεροκυκλικοί υποκαταστάτες. Ο καρβοξυφωσφονικός υποκαταστάτης N,N-bisphosphonomethyl glycine (BPMGLY) σχημάτισε τέσσερις νέες ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Pb^{2+} . Ο διφωσφονικός υποκαταστάτης 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) σχημάτισε τρεις νέες ενώσεις, η μία με τον συνυποκαταστάτη ιμιδαζόλιο και το Co^{2+} , η δεύτερη με 2,2'-διπυριδίνη και Zn^{2+} και η τρίτη με 4,4'-διπυριδίνη και Zn^{2+} . Επιπλέον, ο υποκαταστάτης vinyl phosphonic acid (VPA) σχημάτισε ακόμη δύο νέες δομές με τον συνυποκαταστάτη 1,10-φαινανθρολίνη, με τα μεταλλικά ιόντα Cu^{2+} και Zn^{2+} .

Περιγράφεται επίσης ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων που προέκυψαν, $\{\text{Ca}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Sr}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Pb}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Ba}_{3.5}(\text{BPMGLY})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[(\text{HEDP})(\text{Im})_3\text{Co}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(2,2\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[(\text{VPA})(\text{phen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\{[(\text{VPA})_4(\text{phen})_4\text{Zn}_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2\}_n$.

Τέλος, μελετήθηκαν επιλεγμένες ιδιότητες όπως η πρωτονιακή αγωγιμότητα και η καταλυτική δράση ορισμένων ενώσεων.

Λέξεις Κλειδιά: Φωσφονικό οξύ, μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, BPMGLY, HEDP, VPA, Phen, Im, 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, πρωτονιακή αγωγιμότητα, κατάλυση

ABSTRACT

Metal phosphonate chemistry has been rapidly developing during the last years due to several potential applications in various technological fields, such as: pharmaceuticals (osteoporosis drugs), ion exchange, gas absorption/storage, proton conductivity, catalysis, chemical water treatment, etc.

In the present Thesis, the synthesis of metal phosphonate coordination polymers and complexes is described, by using three different phosphonate ligands and divalent metal ions (Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Zn, Cu). Depending on the synthesis design, co-ligands have been used. The carboxyphosphonate ligand N,N-bisphosphonomethyl glycine (BPMGLY) formed four new compounds with the metal ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Pb^{2+} . The bis-phosphonate ligand 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) gave three new compounds, the first one with Co^{2+} and imidazole as a co-ligand, the second one with Zn^{2+} and 2,2'-bpy as co-ligand and the third one with Zn^{2+} and 4,4'-bpy as co-ligand. In addition, the mono-phosphonate ligand vinyl phosphonic acid (VPA) formed two new compounds with 1,10-phenanthroline as co-ligand and the metal ions Cu^{2+} και Zn^{2+} .

The physicochemical characterization and crystal structures are also presented of the following compounds: $\{\text{Ca}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Sr}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Pb}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{\text{Ba}_{3.5}(\text{BPMGLY})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[(\text{HEDP})(\text{Im})_3\text{Co}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(2,2\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[(\text{VPA})(\text{phen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\{[(\text{VPA})_4(\text{phen})_4\text{Zn}_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2\}_n$.

Lastly, proton conductivity and catalytic properties were studied for selected compounds.

Λέξεις Κλειδιά: Phosphonic acid, Metal phosphonates compounds, BPMGLY, HEDP, VPA, Phen, Im, 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, proton conductivity, catalysis.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.	Φωσφονικά οξέα: Ιστορία, Σύνθεση και Ιδιότητες.....σελ.	15
1.2.	Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις	σελ. 19
1.3.	Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην Φαρμακευτική χημεία.....σελ.	21
1.4.	Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην βιομηχανία.....σελ.	27
1.5.	Συνυποκαταστάτες.....σελ	30
1.6.	Σκοπός της παρούσας εργασίας.....σελ	33
1.7.	Βιβλιογραφία.....σελ	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΔΙΦΩΣΦΟΝΙΚΗ ΓΛΥΚΙΝΗ ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

2.1.	Εισαγωγή.....σελ.	38
2.2.	Χημικά αντιδραστήρια και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.....σελ.	46
2.3.	Χημικές συνθέσεις.....σελ.	47
2.4.	Ανάλυση αποτελεσμάτων	
2.4.1.	Σύνθεση.....σελ.	48
2.4.2.	Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR).....σελ.	50
2.4.3.	Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ των μονοκρυστάλλων.....σελ.	51
2.4.4.	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των ενώσεων.....σελ.	61
2.4.5.	Μορφολογία των κρυστάλλων BPMGLY-Ca με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....σελ.	62
2.5.	Συμπεράσματα.....σελ.	64
2.6.	Βιβλιογραφία.....σελ.	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

3.1.	Εισαγωγή.....σελ. 66
3.2.	Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και μεθοδολογία.....σελ. 87
3.3.	Χημικές συνθέσεις.....σελ. 88
3.4.	Ανάλυση αποτελεσμάτων
3.4.1.	Σύνθεση.....σελ. 90
3.4.2.	Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR).....σελ. 92
3.4.3.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X των μονοκρυστάλλων.....σελ. 94
3.4.4.	Μελέτες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης - θερμοσταθμικής ανάλυσης (DSC - TGA).....σελ. 107
3.5.	Συμπεράσματα.....σελ. 111
3.6.	Βιβλιογραφία.....σελ. 112

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΒΙΝΥΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥ-ΦΑΙΝΑΝΘΡΟΛΙΝΗΣ

4.1.	Εισαγωγή.....σελ. 115
4.2.	Χημικά αντιδραστήρια και μέθοδοι.....σελ. 122
4.3.	Χημικές συνθέσεις.....σελ. 123
4.4.	Ανάλυση αποτελεσμάτων
4.4.1.	Σύνθεση.....σελ. 124
4.4.2.	Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR).....σελ. 125
4.4.3.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X των μονοκρυστάλλων.....σελ. 126
4.5.	Συμπεράσματα.....σελ. 134
4.6.	Βιβλιογραφία.....σελ. 135

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥ-
ΣΥΝΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ**

5.1.	Εισαγωγή	
5.1.1.	Πρωτονιακή αγωγιμότητα και φωσφονικά.....σελ.	136
5.1.2.	Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις ως καταλύτες.....σελ.	142
5.2.	Πειραματικό μέρος	
5.2.1.	Υδροκαρβοξυλίωση των κυκλοαλκανίων.....σελ.	148
5.2.2.	Ήπια οξείδωση κυκλοαλκανίων.....σελ.	149
5.3.	Μελέτες καταλυτικής δράσης	
5.3.1.	Καταλυτική δράση της ένωσης [(VPA)(phen)Cu(H ₂ O)]·4H ₂ O σε υδροκαρβοξυλίωση κυκλοαλκανίων.....σελ.	150
5.3.2.	Καταλυτική δράση της ένωσης [(VPA)(phen)Cu(H ₂ O)]·4H ₂ O σε οξείδωση κυκλοαλκανίων.....σελ.	151
5.4.	Μελέτες πρωτονιακής αγωγιμότητας.....σελ.	154
5.5.	Συμπεράσματα.....σελ.	160
5.6.	Βιβλιογραφία.....σελ.	161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

6.1.	Συμπεράσματα.....σελ.	163
6.2.	Προοπτικές.....σελ.	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....σελ.	167
---	------------

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

TGA: Thermogravimetric Analysis

DSC: Differential Scanning Calorimetry

BPMGLY: N,N- bis (phosphonomethyl) glycine

HEDP: 1-hydroxyethane 1,1-diphosphonic acid

VPA: Vinyl phosphonic acid

2,2'-bpy: 2,2'-Bipyridine

4,4'-bpy: 4,4'-Bipyridine

Phen: 1,10-phenanthroline

Im: Imidazole

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

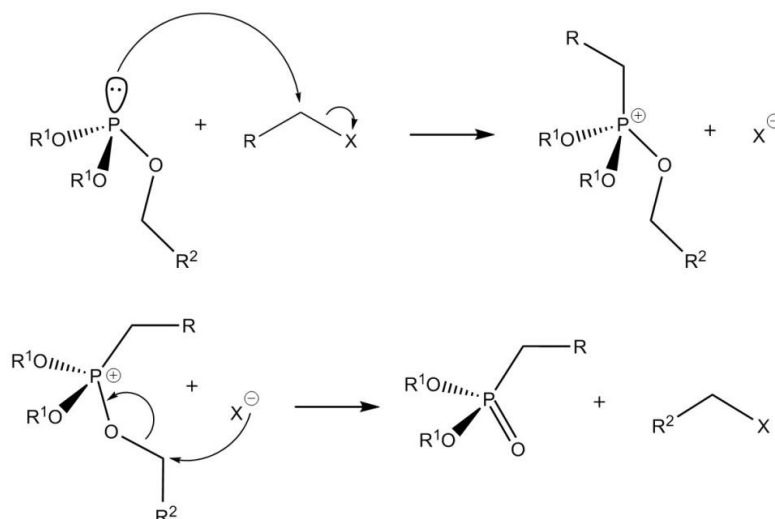
1.1. Φωσφονικά οξέα: Ιστορία, Σύνθεση και Ιδιότητες

Τα φωσφονικά οξέα είναι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον μία ομάδα $-PO_3H_2$ με απευθείας δεσμό φωσφόρου-άνθρακα. Τέτοιες ενώσεις ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε ζώντες οργανισμούς το 1959, όταν ο Horiguchi και ο Kandatsu απομόνωσαν το 2-αμινοαιθυλοφωσφονικό οξύ ($H_2NCH_2CH_2PO_3H_2$, ένωση 1), από θαλασσινές ανεμώνες.^{1,2,3} Τα φωσφονικά υπάρχουν σε πολλούς διαφορετικούς οργανισμούς, από προκαρυώτες σε βακτήρια και μύκητες, μαλάκια, έντομα, φυτά, θαλάσσιους οργανισμούς και τον ανθρώπινο οργανισμό. Η πιο σημαντική ανακάλυψη ήταν ο προσδιορισμός της ένωσης (1) στο ανθρώπινο σώμα.⁴ Έχει προσδιορισθεί σε μια ποικιλία από ανθρώπινους ιστούς συμπεριλαμβανομένων αυτών του εγκεφάλου, της καρδιάς, του ήπατος, των νεφρών, της σπλήνας και της αορτής. Η ύπαρξη αμινοφωσφονικών στους ανθρώπινους ιστούς απαιτεί περαιτέρω έρευνα του ρόλου τους στην ανθρώπινη βιοχημεία.⁵

Στην συνέχεια, το 1968 αναφέρθηκε από τους Horiguchi, Kittredge και Roberts, η βιοσύνθεση της ένωσης (1) από τον οργανισμό *Tetrahymena pyriformis*.⁶

Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων, έγινε δυνατή από το 1905, μετά την ανακάλυψη της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov.^{7,8} Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί βρώμο- ή ιώδο- παράγωγα. Ανακαλύφθηκε από τους Michaelis, Kaehne και αργότερα μελετήθηκε εκτεταμένα από τον Arbuzov. Απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 150-200 °C, εξαρτώμενες από την ομάδα R'.

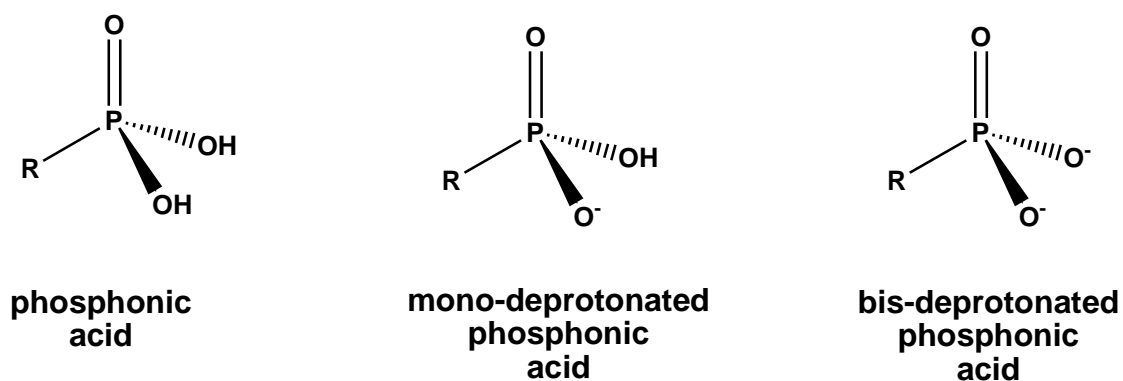
Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1, μέσω ενός ιονικού φωσφόνιου ενδιάμεσου, συνοδευόμενου από μια επέκταση των ηλεκτρονίων σθένους του φωσφόρου. Έπειτα ο εστέρας υδρολύεται σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ στο φωσφονικό οξύ.



Εικόνα 1.1: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov.

Ελήφθη από την παραπομπή 8.

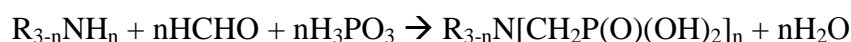
Ο μοριακός τύπος ενός μονοφωσφονικού οξέος είναι της μορφής RPO_3H_2 , όπου R είναι η ανθρακική αλυσίδα. Η οξεοβασική συμπεριφορά της ομάδας $-PO_3H_2$ εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το pH, αλλά και από την ύπαρξη άλλων λειτουργικών ομάδων στο σκελετό του μορίου. Σταδιακή αύξηση του pH θα επιφέρει και την σταδιακή αποπρωτονίωση του οξέος. Τα φωσφονικά οξέα είναι ισχυρά οξέα με $pK_{a1} \sim 1$ οπότε με αύξηση του pH παραμένουν ιοντισμένα σε υδατικό περιβάλλον. Η φωσφονική ομάδα μπορεί να αποπρωτονιωθεί μια φορά ($-PO_3H^-$) ή και να χάσει και τα δύο πρωτόνια ($-PO_3^{2-}$), Εικόνα 1.2.⁹



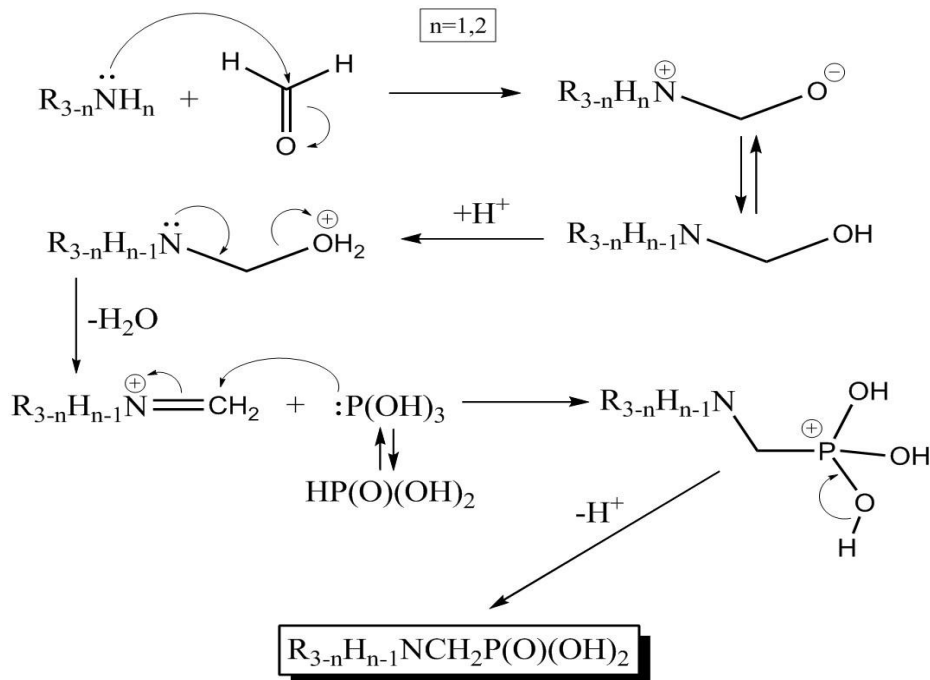
Εικόνα 1.2: Οι τρεις μορφές της φωσφονικής ομάδας: πλήρως πρωτονιωμένη (αριστερά), μονοαποπρωτονιωμένη (κέντρο), και δις-αποπρωτονιωμένη (δεξιά). Ελήφθη από παραπομπή 9.

Η φωσφονική ομάδα μπορεί να συνυπάρξει με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο, για παράδειγμα καρβοξυλική (-COOH), υδροξύλιο (-OH), σουλφονική (-SO₃H), αμινομάδα (-NH₂), και ποικιλία ετεροκυκλικών δακτυλίων (πυριδίνη, ιμιδαζόλιο, κτλ.). Μια κατηγορία φωσφονικών οξέων είναι τα αμινοφωσφονικά οξέα με μοριακό τύπο [RNH(CH₂PO₃H₂)]. Στην ανθρακική τους αλυσίδα μπορούν να είναι παρούσες πολλαπλές φωσφονικές ομάδες συνδεδεμένες με ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου. Το άτομο του N λόγω της ισχυρής βασικότητάς του βρίσκεται πρωτονιωμένο (σε pH < 10), και έτσι η παρουσία της πρωτονιωμένης πλέον αμινομάδας προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο, το οποίο θα πρέπει να καταμετρηθεί στο συνολικό φορτίο του (πολυ)φωσφονικού υποκαταστάτη. Τέτοια μόρια μπορούν να χαρακτηριστούν σαν «zwitterions».

Η σύνθεση των αμινοφωσφονικών οξέων γίνεται μέσω μιας αντίδρασης τύπου Mannich μεταξύ φωσφορώδους οξέος, φορμαλδεύδης και αμίνης (πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς).^{10,11,12,13} Οι τριτοταγείς αμίνες δεν είναι δραστικές στην αντίδραση Mannich.



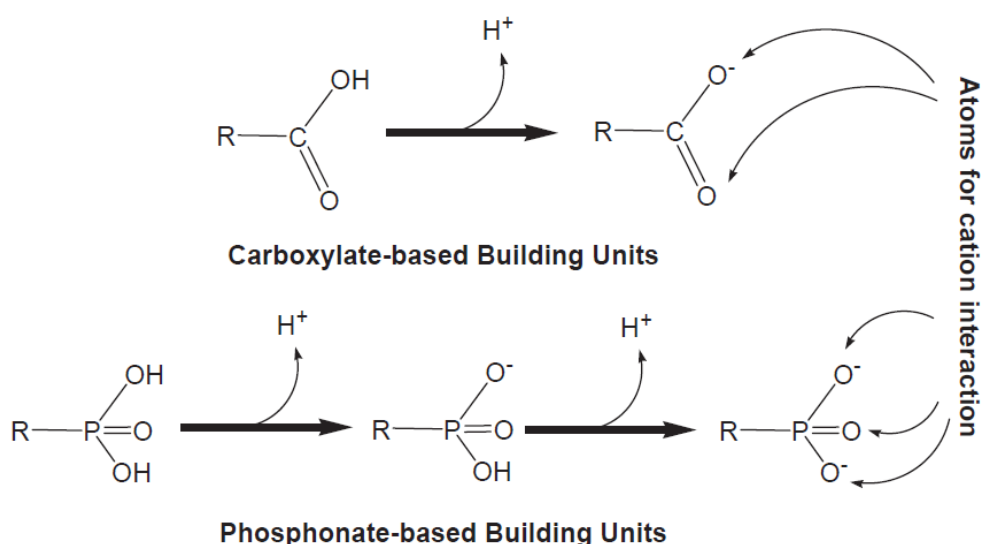
Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης τύπου Mannich δίνεται στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Mannich. Ελήφθη από την παραπομπή 8.

Τα φωσφονικά οξέα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως «συγγενικά» μόρια των καρβοξυλικών οξέων. Με βάση αυτή τη θεώρηση μπορούν να γίνουν τα παρακάτω χρήσιμα σχόλια:

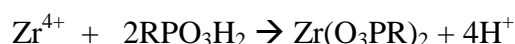
1. Στη φωσφονική ομάδα το άτομο φωσφόρου είναι συνδεδεμένο με τρία άτομα οξυγόνου, ενώ στην καρβοξυλική το άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα οξυγόνου.
2. Η φωσφονική ομάδα είναι ισχυρά ανιοντική, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με μεταλλικά ιόντα M^{n+} ($n = 1-4$).¹⁴
3. Η φωσφονική ομάδα αποπρωτονιώνεται σε δύο στάδια ανάλογα με το pH του διαλύματος, ενώ η καρβοξυλική αποπρωτονιώνεται σε ένα στάδιο, όπως φαίνεται στο Εικόνα 1.4. Έτσι, οποιαδήποτε αλλαγή στο pH του διαλύματος, επηρεάζει τον βαθμό αποπρωτονίωσης του φωσφονικού οξέος (π.χ. η μορφή $R-PO_3H^-$ παράγεται σε χαμηλά pH, ενώ η μορφή $R-PO_3^{2-}$ σε υψηλότερα pH). Έτσι, αλλάζοντας το φορτίο του υποκαταστάτη μπορούν να προκύψουν εντελώς διαφορετικά προϊόντα σε μια αντίδραση με μεταλλικά ιόντα, παρόλο που η μοριακή αναλογία των αντιδρώντων παραμένει η ίδια.¹⁵
4. Η φωσφονική ομάδα έχει τη δυνατότητα να εστεροποιηθεί δύο φορές,^{16,17} σε αντίθεση με την καρβοξυλική στην οποία μπορεί να γίνει μία μόνο εστεροποίηση, με αποτέλεσμα τη δομική ποικιλομορφία των τελικών ενώσεων.



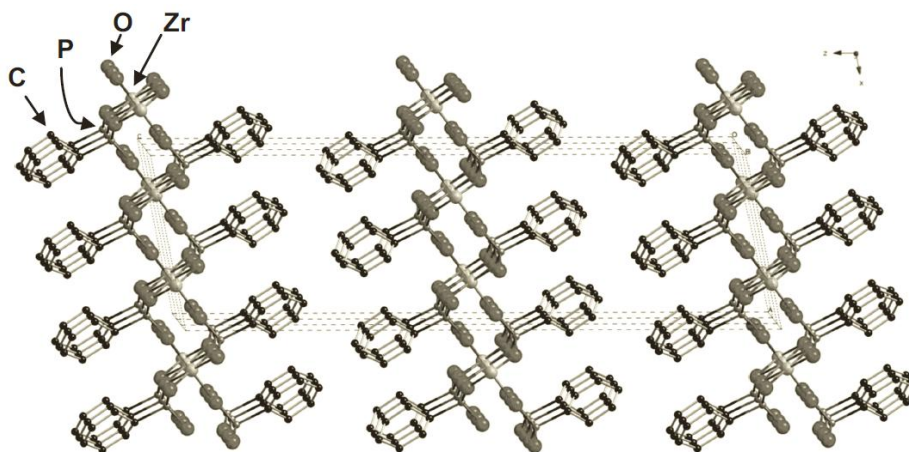
Εικόνα 1.4: Δομικές και λειτουργικές διαφορές, ανάμεσα στην καρβοξυλική και τη φωσφονική ομάδα. Ελήφθη από παραπομπή 17.

1.2. Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις

Το 1978 ο Giulio Alberti με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν τις πρώτες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, αντιδρώντας απλά μονοφωσφονικά οξέα με ιόντα Zr^{4+} .¹⁸ Οι δομές των προϊόντων προτάθηκαν ως φυλλόμορφες, αλλά δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητας των προϊόντων. Η παρασκευή τους έγινε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, όπου R αλκυλ- ή αρυλ- ομάδα.



Η πρώτη κρυσταλλική δομή αυτής της κατηγορίας ενώσεων (συγκεκριμένα του $Zr(O_3PC_6H_5)_2$) δημοσιεύτηκε το 1993 από τον Clearfield και τους συνεργάτες του,¹⁹ σε δείγμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του Alberti. Η ένωση, όπως είχε προταθεί, είχε φυλλόμορφη δομή (Εικόνα 1.5) και ήταν το προϊόν υδροθερμικής αντίδρασης διάρκειας 30 ημερών και σε θερμοκρασίες 190-200 °C.



Εικόνα 1.5: Η φυλλόμορφη δομή της ένωσης $Zr(O_3PC_6H_5)_2$. Ελήφθη από την παραπομπή 19.

Ακολουθώντας την ανακάλυψη του Alberti, συντέθηκε ένας μεγάλος αριθμός παρόμοιων ενώσεων με κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών, τη «αρχέτυπη» φυλλόμορφη δομή.

Ο Dines με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν μεταλλοφωσφονικά βασιζόμενα σε διφωσφονικούς υποκαταστάτες και ιόντα Zr^{4+} .²⁰ Οι δομές των ενώσεων αυτών ήταν φυλλόμορφες αλλά διέφεραν από τις πρώτες, καθώς οι υποκαταστάτες βρισκόταν σε κάθετη τοποθέτηση προς τα επίπεδα των δομών, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο χώρο μεταξύ των επιπέδων. Αυτές οι ενώσεις ήταν τα πρώτα παραδείγματα υποστηλωμένων δομών στη χημεία των μεταλλοφωσφονικών.

Δέκα χρόνια μετά τις πρώτες ενώσεις του Alberti, ο Mallouk με τους συνεργάτες του,²¹ παρουσίασε τις δομές των Mn, Zn, Co, Mg με φαινυλο- και αλκυλο- φωσφονικούς υποκαταστάτες, οι οποίες ήταν όλες φυλλόμορφες. Ο ίδιος συνέθεσε μεταλλοφωσφονικές ενώσεις χρησιμοποιώντας ιόντα λανθανιδών,²² $\text{LnH}(\text{O}_3\text{PMe})_2$ των οποίων όμως οι δομές δεν προσδιορίστηκαν λόγω του σχήματος και του μεγέθους των κρυστάλλων. Παραδόξως, οι δομές των φαινυλο παραγώγων με λανθάνιο είναι φυλλόμορφες. Έκτοτε, ακολούθησε η σύνθεση πληθώρας μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, με διάφορα φωσφονικά και με πολυποίκιλες δομές, προσπάθεια που έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία χρόνια.

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις σχηματίζουν κατά κύριο λόγο ανόργανα-οργανικά υβρίδια και μικροπορώδη στερεά με δομή φυλλόμορφη-υποστηλωμένη (pillared-layered). Οι ενώσεις αυτές λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογή σε πεδία όπως η κατάλυση²³, η ιονανταλλαγή²⁴, η προσρόφηση και η αποθήκευση αερίων²⁵ κ.α.

Η τελική δομή ενός μεταλλοφωσφονικού εξαρτάται:

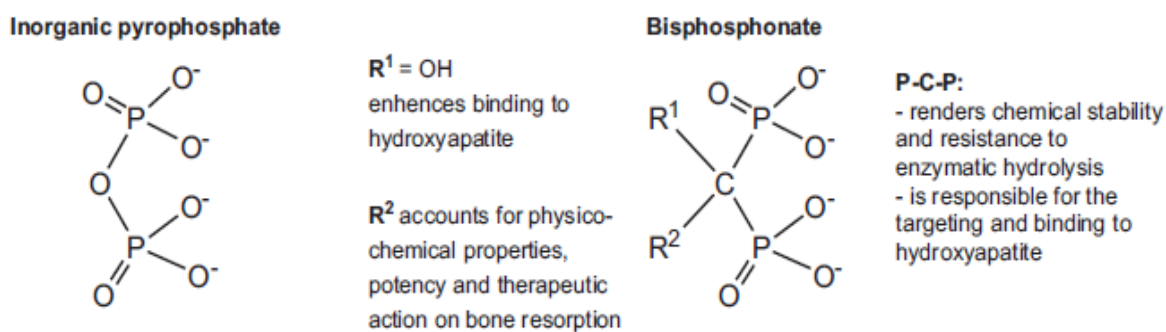
- από τη φύση του μεταλλικού ιόντος (οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής),
- από τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη,
- από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στο μόριο
- από τις συνθήκες σύνθεσης (αναλογία μετάλλου υποκαταστάτη, συγκέντρωση αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση και pH.)

Συνήθως η σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα ή μείγμα νερού και κάποιου πολικού οργανικού διαλύτη (π.χ. αλκοόλες). Έτσι συχνά το νερό συναντάται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται παίζει πρωταρχικό ρόλο στη σταθεροποίηση και το σχηματισμό 1D, 2D και 3D υπερμοριακών δομών.²⁶

Παρόλο που τα μεταλλοφωσφονικά τείνουν να δημιουργούν δισδιάστατες φυλλόμορφες δομές, αυξάνοντας τον αριθμό των υποκαταστατών με φωσφονικές ομάδες, είναι δυνατός ο σχηματισμός πολυπλοκότερων συστημάτων των οποίων η τελική δομή είναι δύσκολο να προβλεφθεί. Εξάλλου δεν είναι περίεργο το γεγονός ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δομικά χαρακτηρισμένα μεταλλοφωσφονικά με υποκαταστάτες που φέρουν περισσότερες από τέσσερις φωσφονικές ομάδες.

1.3. Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στη φαρμακευτική χημεία

Τα φωσφονικά οξέα στη φαρμακευτική χημεία βρίσκουν εφαρμογή στην καταπολέμηση της οστεοπόρωσης. Συγκεκριμένα, τα διφωσφονικά οξέα (*bis*-phosphonates ή *gem*-phosphonates) έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνουν την οστική μάζα και επιφέρουν μείωση κατά το ήμισυ στο ρυθμό διάσπασης της σπονδυλικής στήλης, του ισχίου καθώς και άλλων σημείων που προσβάλλονται από την οστεοπόρωση. Τα διφωσφονικά είναι ανάλογα των ενδογενών πυροφωσφορικών στα οποία ένα άτομο άνθρακα αντικαθιστά το κεντρικό άτομο οξυγόνου. Η υποκατάσταση του ατόμου του οξυγόνου που συνδέει δύο φωσφονικές μονάδες του ανόργανου πυροφωσφορικού (P-O-P) με ένα άτομο άνθρακα σε διφωσφονικά (P-C-P) όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6, καθιστά τα τελευταία χημικώς σταθερά, ανθεκτικά σε διάσπαση με ενζυματική υδρόλυση και κατάλληλα για χρήση *in vivo*.^{27,28,29}



Εικόνα 1.6: Σχηματική δομή του πυροφωσφορικού (αριστερά) και του διφωσφονικού (δεξιά).

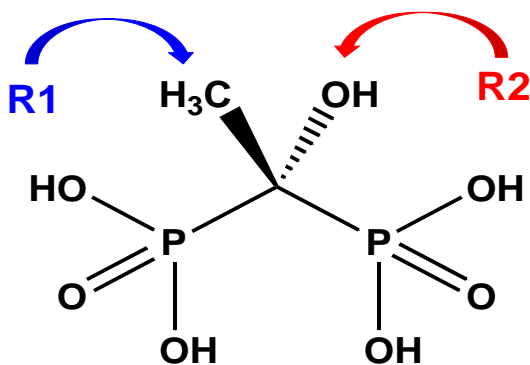
Ελήφθη από την παραπομπή 28.

Υπάρχουν δύο βασικά στοιχεία στο σχεδιασμό των φαρμάκων που έχουν ως βάση τα διφωσφονικά : α) η σχετική συγγένεια (affinity) με το μεταλλικό τμήμα των οστών και β) η αναστολή της οστικής απορρόφησης . Οι πτυχές αυτές πληρούνται από διαφορετικά μέρη των μορίων των διφωσφονικών και παλαιότερες μελέτες έδειξαν ότι δεν εξαρτώνται απαραίτητα το ένα από το άλλο. Η χαρακτηριστική ομάδα P-C-P επιτρέπει την εισαγωγή πολυάριθμων υποκαταστατών R1 και R2 που οδήγησαν στη σύνθεση μεγάλου αριθμού ενώσεων με διαφορετικές ιδιότητες. Γενικά οι δύο φωσφονικές ομάδες μαζί με μια ομάδα υδροξυλίου στη θέση R1 προσδίδουν υψηλή συγγένεια στο μεταλλικό τμήμα των οστών και δρουν σαν «αγκίστρι» (bone hook). Αυτές είναι υπεύθυνες για την στόχευση και την δέσμευση των διφωσφονικών από τα εκτιθέμενα ιόντα Ca²⁺ της επιφάνειας του υδροξυαπατίτη των οστών.

Όταν εντοπιστεί στο εσωτερικό του οστού, η δομή και τρισδιάστατη διαμόρφωση της πλευρικής αλυσίδας R2 (όπως και οι φωσφονικές ομάδες στο μόριο), προσδιορίζουν την βιολογική δραστηριότητα της ένωσης και επηρεάζουν την ικανότητα των φαρμάκων να αλληλεπιδρούν με συγκεκριμένους μοριακούς στόχους.

Η επιλεκτικότητα και η δραστικότητα των διφωσφονικών (στην ιδιότητά τους να εμποδίζουν την οστική επαναπορρόφηση) προέρχονται από τις παρεμβάσεις που έχουν γίνει στη χημική τους δομή. Επίσης, η παρουσία των δύο φωσφονικών ομάδων στον βασικό κορμό των διφωσφονικών (P-C-P) είναι υπεύθυνη για την μεγάλη εκλεκτική συγγένεια για δισθενή μεταλλικά ιόντα όπως ιόντα ασβεστίου.^{27,28,30}

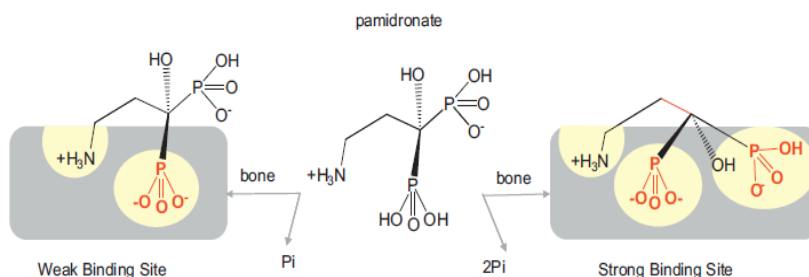
Η R2 πλευρική αλυσίδα του αλειφατικού άνθρακα είναι υπεύθυνη για την βιολογική δραστηριότητα των διφωσφονικών. Επιπλέον, όταν η R1 πλευρική αλυσίδα είναι μια υδροξυλομάδα, τα φωσφονικά έχουν την ικανότητα να συναρμοστούν χηλικά με ιόντα ασβεστίου πιο αποτελεσματικά με τριδοντικό (δια μέσου δύο φωσφονικών οξυγόνων και ενός υδροξυλικού οξυγόνου) παρά με διδοντικό (δια μέσου δύο φωσφονικών οξυγόνων) τρόπο. Αν παρατηρήσουμε την δομή της ετιδρονάτης (etidronic acid, Εικόνα 1.7) αποτελείται από μια μεθυλομάδα ως R1 πλευρική αλυσίδα και ένα υδροξύλιο ως R2. Όταν αυξήθηκε το μήκος της 2ης πλευρικής αλυσίδας από μια μεθυλομάδα σε μεγαλύτερη αλυσίδα αλκυλίων τότε είναι αξιοσημείωτο ότι επιτεύχθηκε η δημιουργία πιο ισχυρών ενώσεων.



Εικόνα 1.7: Σχηματική δομή της ετιδρονάτης (etidronic acid).

Περίπου 1000 φορές επαυξημένη εμφανίστηκε η δραστικότητα τους με την εισαγωγή μιας αμινομάδας στο άκρο της R2 αλυσίδας. Έτσι προέκυψαν τα αμινο-διφωσφονικά με μια δευτεροταγή/τριτοταγή αμινομάδα, τα οποία είναι ακόμα πιο αποτελεσματικά, ενώ μέγιστη δραστικότητα παρατηρήθηκε όταν το άτομο του αζώτου ανήκει σε ετεροκυκλικό δακτύλιο της R2 πλευρικής ομάδας.

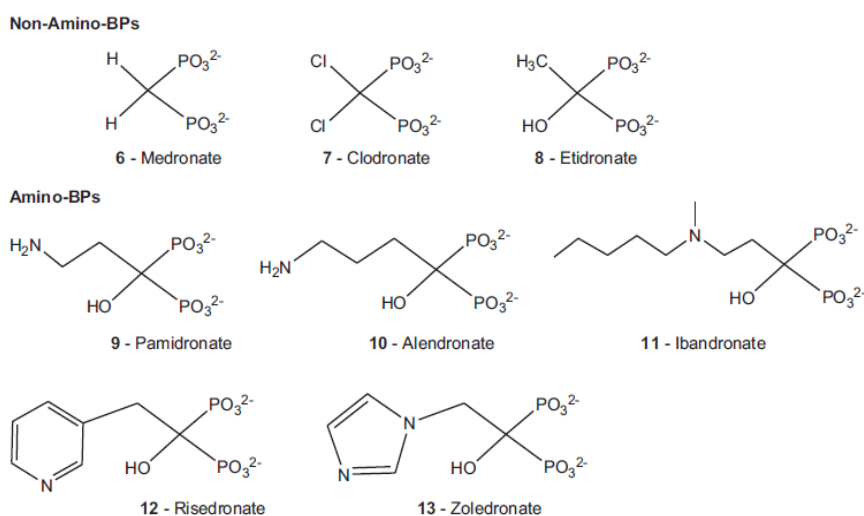
Πρόσφατες μελέτες δίνουν την πρώτη λεπτομερή θερμοδυναμική άποψη στη δέσμευση του διφωσφονικού με το οστό και καταδεικνύει την παρουσία δύο διαφορετικών, ασθενών και ισχυρών θέσεων σύνδεσης (Εικόνα 1.8).



Εικόνα 1.8: Δέσμευση διφωσφονικού με το οστό. Ελήφθη από παραπομπή 28.

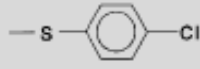

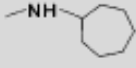
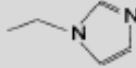

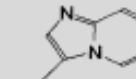
Η συγγένεια των διφωσφονικών με τον υδροξυαπατίτη των οστών, εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά του μορίου του ορθοφωσφορικού όταν εκτοπιστεί από τη μήτρα της επιφάνειας του οστού. Μόλις επιλεκτικά προσροφηθούν στην επιφάνεια του οστού και εισαχθούν από οστεοκλάστες επαναρρόφησης οστού, τα διφωσφονικά παρεμβαίνουν με ειδικές βιοχημικές διεργασίες.

Εξαιτίας των διαφορετικών μοριακών τρόπων δράσης, μπορούν να ταξινομηθούν σε τουλάχιστον 2 ομάδες, η πρώτη περιλαμβάνει τα μη-αζωτούχα διφωσφονικά που ίσως μοιάζουν περισσότερο με το πυροφωσφορικό και η δεύτερη αποτελείται από περισσότερο ισχυρά, αζωτούχα διφωσφονικά. Τα διφωσφονικά αυτά απεικονίζονται στην Εικόνα 1.9 και στον Πίνακα 1.1.^{29,30,31}



Εικόνα 1.9: Αζωτούχα και μη-αζωτούχα διφωσφονικά. Ελήφθη από παραπομπή 28.

Πίνακας 1.1: Διφωσφονικά και οι αντίστοιχες πλευρικές τους αλυσίδες.*

Bisphosphonate	R1	R2
Etidronic acid*	-OH	-CH ₃
Clodronic acid*	-Cl	-Cl
Pamidronic acid*	-OH	-(CH ₂) ₆ NH ₂
Tiludronic acid*	-H	
Alendronic acid*	-OH	-(CH ₂) ₆ NH ₂
Olapadronic acid	-OH	-(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂
Risedronic acid	-OH	
Neridronic acid	-OH	-(CH ₂) ₆ NH ₂
Ibandronic acid*	-OH	-(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₄ CH ₃
Cimadronic acid (Incadronic acid**)	-H	
Zoledronic acid	-OH	
EB-1053	-OH	
YM-529	-OH	

*Ελήφθη από την παραπομπή 31.

Τα μη αζωτούχα διφωσφονικά μεταβολίζονται στο κύτταρο σε ενώσεις που αντικαθιστούν το τελικό πυροφωσφορικό ήμισυ της τριφωσφορικής αδενοσύνης (ATP), σχηματίζοντας ένα μη λειτουργικό μόριο που συναγωνίζεται με το ATP στον κυτταρικό ενεργειακό μεταβολισμό. Τα αζωτούχα διφωσφονικά ενεργούν στον οστεομεταβολισμό μπλοκάροντας τον σχηματισμό του ενζύμου ένζυμο FPPS.

Σε περιπτώσεις όπου έχει επιβεβαιωθεί ότι ένα άτομο πάσχει από οστεοπόρωση, τα πρώτα φάρμακα που χρησιμοποιούνται είναι οι διφωσφονικές ενώσεις. Τα παραπάνω χορηγούνται και σε άλλους τύπους παθήσεων των οστών όπως η ασθένεια Paget και η οστεόλυση λόγω παρουσίας όγκου. Τα διφωσφονικά αποτελούν φάρμακα σχετικά νέας γενιάς και πολλοί τύποι από αυτά όπως τα etidronate και pamidronate χορηγούνται ήδη σε ευρωπαϊκές κλινικές για την θεραπεία της οστεοπόρωσης ενώ άλλοι τύποι βρίσκονται στο στάδιο των κλινικών δοκιμών.

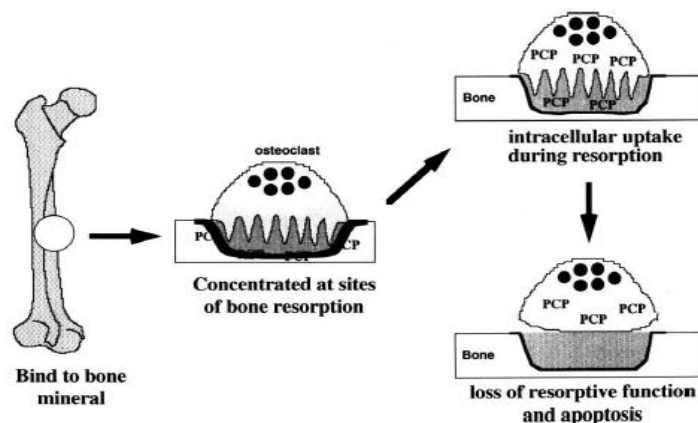
Τα διφωσφονικά κρίνονται χρήσιμα στην θεραπεία ασθενειών που σχετίζονται με τα οστά κυρίως λόγω της ιδιότητάς τους να αναστέλλουν την οστική απορρόφηση. Η οστική απορρόφηση είναι μια διαδικασία με την οποία οι οστεοκλάστες αποικοδομούν το οστό και απελευθερώνονται μεταλλικά στοιχεία με αποτέλεσμα την μετακίνηση ασβεστίου από το υγρό του οστού στην κυκλοφορία του αίματος. Οι οστεοκλάστες, είναι πολυπύρηνια κύτταρα που περιέχουν πολλαπλά μιτοχόνδρια και λυσοσώματα. Οι οστεοκλάστες είναι τα βασικώς υπεύθυνα κύτταρα για την απορρόφηση του οστίτη ιστού.

Η διαδικασία αρχίζει με την πρόσδεση του οστεοκλάστη στον οστεώνα. Ο οστεοκλάστης στη συνέχεια προκαλεί σύμπτυξη της κυτταρικής του μεμβράνης και εκκρίνει κολλαγενάση και άλλα ένζυμα που είναι σημαντικά για την απορρόφηση. Το αποτέλεσμα είναι η παρουσία υψηλών επιπέδων ασβεστίου, μαγνησίου, φωσφόρου και προϊόντων του κολλαγόνου στην εξωκυττάρια ουσία με την δημιουργία “σήραγγας” των οστεοκλαστών στο μεταλλοποιημένο οστό. Κατά την παιδική ηλικία ο ρυθμός σχηματισμού οστών είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό απορρόφησης ενώ κατά την αύξηση της ηλικίας οι ρυθμοί αντιστρέφονται.

Η απορρόφηση αποτελεί μια ελεγχόμενη διαδικασία που διεγείρεται ή αναστέλλεται μέσω σηματοδότησης από άλλα μέρη του σώματος ανάλογα με τις ανάγκες ασβεστίου. Στον παραθυρεοειδή αδένα ειδικοί υποδοχείς της μεμβράνης αντιλαμβάνονται τα επίπεδα ασβεστίου στην εξωκυττάρια ουσία και αν αυτά είναι χαμηλά, σηματοδοτείται η απελευθέρωση της παραθυρεοειδούς ορμόνης από ειδικά κύτταρα του αδένα.

Αντίθετα υψηλά επίπεδα ασβεστίου στο αίμα οδηγούν σε μειωμένη απελευθέρωση ορμόνης από τον αδένα με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας των οστεοκλαστών και της απορρόφησης. Ένα επιπλέον επίπεδο ρύθμισης είναι από το ανοσοποιητικό σύστημα και συγκεκριμένα από τα Τ λεμφοκύτταρα.

Όταν τα διφωσφονικά προσδεθούν πάνω σε ένα μέταλλο έχουν την ιδιότητα να αναστείλουν την ανάπτυξη κρυστάλλων. Οι περισσότερες από τις ενώσεις αυτές προσδέονται εξίσου στον υδροξυαπατίτη, σημαντικό βήμα στην αναστολή της απορρόφησης που μεσολαβείται από τους οστεοκλάστες (Εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10: Τρόπος δράσης των διφωσφονικών στους οστεοβλάστες για πρόληψη της απορρόφησης. Ελήφθη από την παραπομπή 32.

Σήμερα, αποτελεί γενική παραδοχή το γεγονός ότι τα διφωσφονικά επιτελούν ένα τρίπτυχο εργασιών σε κυτταρικό και σε επίπεδο οστεοκλάστη με αποτέλεσμα τη μείωση του μετασχηματισμού του οστού:

- 1) Έμμεση, με παρεμβολή των οστεοβλαστών, ή άμεση αναστολή της επιστράτευσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών,
- 2) αναστολή της δράσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών
- 3) τη μείωση της χρόνου ζωής των οστεοκλαστών κατά πάσα πιθανότητα μέσω κυτταρικής απόπτωσης.

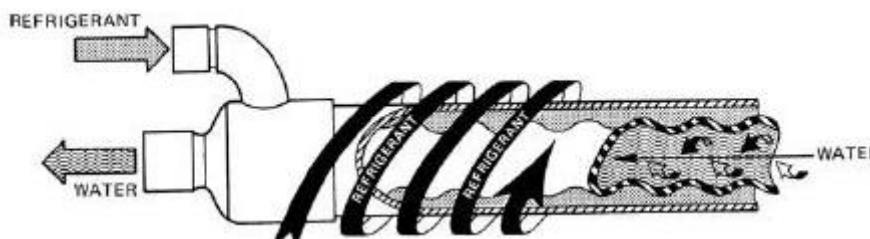
Ο πρώτος τρόπος δράσης των διφωσφονικών, με άμεση επίδραση στους οστεοβλάστες βασίζεται στην ιδιότητα των οστεοβλαστών να πραγματοποιούν σε μεγάλο βαθμό ενδοκύττωση. Άμεσο αποτέλεσμα της παραπάνω ιδιότητας είναι τα διφωσφονικά που υπάρχουν στο χώρο της απορρόφησης να ενδοκυτταρώνονται. Το φαινόμενο αυτό έχει αποδειχτεί πειραματικά με τη χρήση ραδιοεπισημασμένων διφωσφονικών, τα οποία μπαίνουν με ενδοκύττωση σε ενδοκυτταρικά κενοτόπια και σε άλλα υποκυτταρικά στοιχεία όπως ο πυρήνας, τα μιτοχόνδρια και το κυτταρόπλασμα. Μετά από την εισαγωγή τους στο εσωτερικό του οστεοκλάστη τα διφωσφονικά δρουν κατά πάσα πιθανότητα ως ανάλογα του πυροφωσφορικού παρεμβαίνοντας σε ενδοκυτταρικά μεταβολικά μονοπάτια που είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική κυτταρική λειτουργία και επιβίωση. Ένα παράδειγμα τέτοιας παρέμβασης είναι η παρεμβολή στο σχηματισμό του δακτυλίου ακτίνης του κυτταροσκελετού σε πολωμένους οστεοβλάστες που πραγματοποιούν απορρόφηση.^{28,30,31,32}

1.4. Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην βιομηχανία

Τα φωσφορικά οξέα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές ιζηματογένεσης.^{33,34,35} Η χρήση τους αυτή βασίζεται στην ικανότητα τους να προσροφούνται σε συγκεκριμένα επίπεδα του αυξανόμενου κρυστάλλου και να παρεμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη του (crystal poisoning). Στην επεξεργασία του φυσικού νερού τα φωσφορικά οξέα χρησιμοποιούνται ως χηλικοί υποκαταστάτες για πολλά είδη μεταλλικών κατιόντων, σχηματίζοντας μεταλλοφωσφορικά πολυμερή, εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη καταβύθιση ιζημάτων.

Το φυσικό νερό χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και του χαμηλού κόστους του. Ωστόσο, η παρουσία διαλυμένων μετάλλων και ανόργανων συστατικών μέσα σε αυτό συχνά συνεπάγεται την καταβύθιση και επικάλυψη τους στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας.

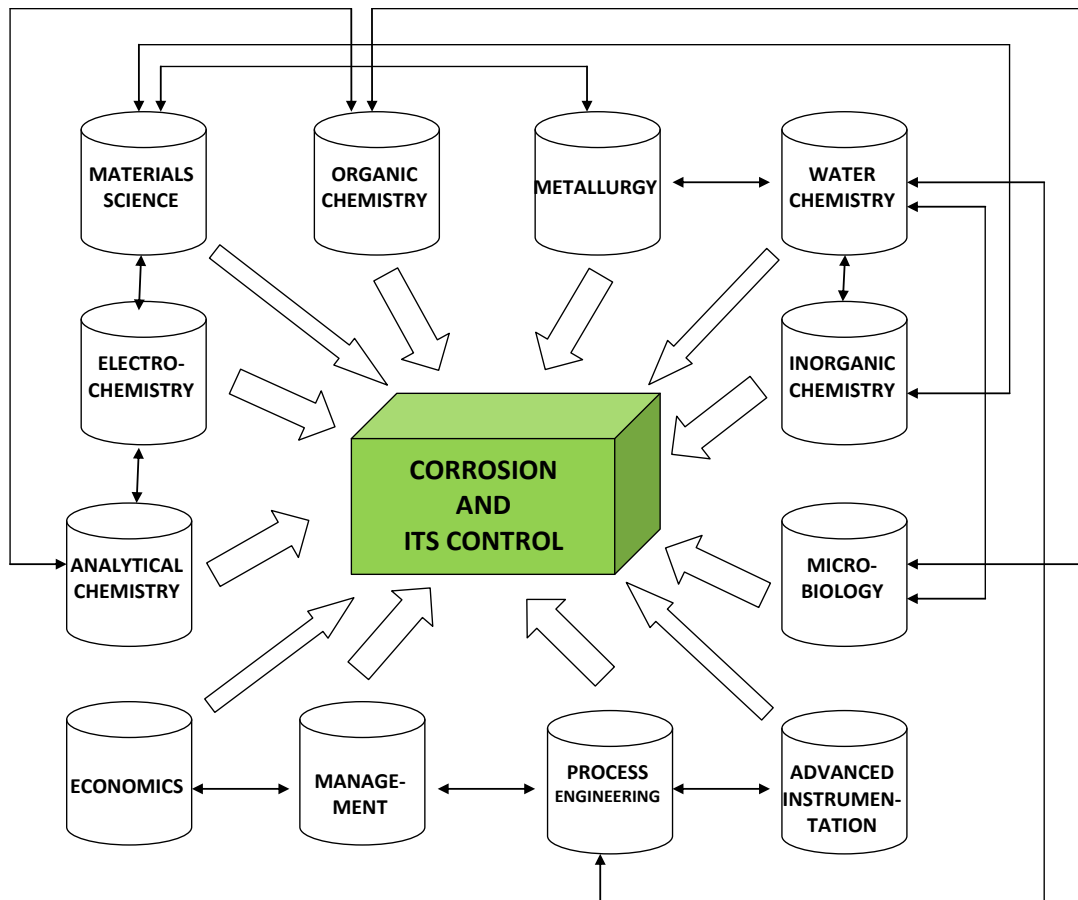
Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται στην Εικόνα 1.11.



Εικόνα 1.11: Σχηματική απεικόνιση ενός υδρόψυκτου μέσου που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία.

Τα συχνότερα σχηματιζόμενα ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες είναι ανθρακικά, φωσφορικά, θειικά και πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Τα ιζήματα αυτά επικάλυπται πάνω σε “κρίσιμες” επιφάνειες του θερμοεναλλάκτη, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ορθής λειτουργίας του, καθώς και την ομαλή ροή του νερού (λόγω των επικαθίσεων μειώνεται η εσωτερική διάμετρος των σωλήνων ροής). Επίσης, επακόλουθο των επικαθίσεων αυτών είναι η διάβρωση του συστήματος με αποτέλεσμα τη σπατάλη ενέργειας εφόσον το σύστημα απαιτεί υψηλότερες πιέσεις για να διοχετεύσει το νερό μέσα από τους διαβρωμένους σωλήνες.

Η «διάβρωση» είναι η σταδιακή αποικοδόμηση υλικών, συνήθως μετάλλου, μέσω χημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον. Όμως αποτελεί ευρύ επιστημονικό φάσμα (Εικόνα 1.12).

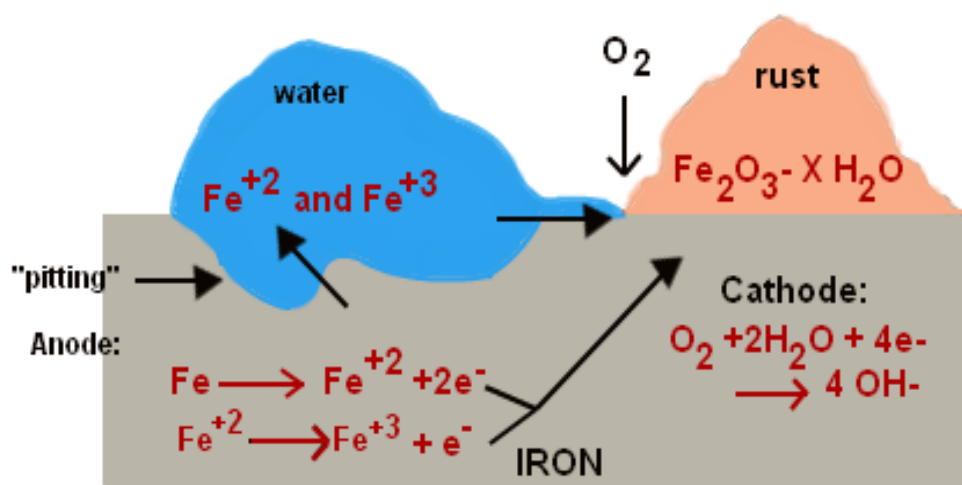


Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την πραγματική διεπιστημονική φύση της διάβρωσης, και πώς δημιουργεί συνέργειες μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών κλάδων' ελήφθη από παραπομπή 36.

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044, διάβρωση είναι μία "φυσικοχημική αλληλεπίδραση, που είναι συνήθως ηλεκτροχημικής φύσεως, μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντός του, που οδηγεί σε μεταβολές των ιδιοτήτων του μετάλλου και η οποία συχνά οδηγεί σε αστοχία της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος, ή του μηχανικού συστήματος της οποίας αυτά αποτελούν ένα μέρος".^{36,37}

Η διάβρωση, εκτός από τα μέταλλα, εμφανίζεται σε υλικά όπως τα κεραμικά και τα πολυμερή, με τον όρο αποσύνθεση. Πιο εμπειριστατωμένα, όπως σε κάθε οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση, έτσι και στη διάβρωση λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ηλεκτρονίων.

Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την χημική αντίδραση, οξείδωση, τοποθετούνται σε συγκεκριμένο χώρο, την άνοδο, όπου μεταφέρονται μέσω μιας μεταλλικής δίοδου και «καταναλώνονται» στη κάθοδο, σχηματίζοντας προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης δια μέσου της αναγωγής. Η παραπάνω διαδικασία έχει αρκετά κοινά με τη δομή μιας μπαταρίας. Προκειμένου, λοιπόν, ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να συμβούν, πρέπει τέσσερις παράγοντες να υφίστανται. Η άνοδος, η κάθοδος, ηλεκτρική (μεταλλική) δίοδος, και ηλεκτρόλυση. Οι παραπάνω οξειδαναγωγές παρουσιάζονται και στην παρακάτω Εκόνα 1.13.



Εικόνα 1.13: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις διάβρωσης σε σωλήνα χάλυβα.

Στη χημική διεργασία των φυσικών υδάτων τα φωσφορικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης ή ως παρεμποδιστές κρυστάλλωσης δυσδιάλυτων αλάτων. Το pH των συστημάτων αυτών κυμαίνεται σε pH 7 έως 9,8 τιμές στις οποίες τα φωσφορικά βρίσκονται πλήρως αποπρωτονιωμένα. Τα φωσφορικά εισάγονται στο σύστημα σε ποσότητες της τάξης των ppm ως οξέα ή σαν διαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων και σχηματίζουν κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH σταθερά σύμπλοκα με άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος.

Τα χαρακτηριστικά ενός “ιδανικού” φωσφορικού παρεμποδιστή διάβρωσης πρέπει να είναι τα ακόλουθα :

1) Δυνατότητα δημιουργίας μεταλλοφωσφορικών λεπτών υμενίων

2) Να μην σχηματίζουν διαλυτά ή ελάχιστα διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα ,μιας και κάτι τέτοιο συνεπάγεται τη μη ικανοποιητική εναπόθεση τους στην επιφάνεια και την παραμονή τους στο υδατικό διάλυμα.

3) Τα υμένια που δημιουργούνται οφείλουν να έχουν ανθεκτική δομή και να μην είναι πορώδη. Πορώδη υλικά θα επέτρεπαν την διείσδυση οξυγόνου και συνεπώς την οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας.

Η παρεμπόδιση των σχηματιζόμενων αλάτων επιτυγχάνεται επίσης με την προσρόφιση φωσφορικών πάνω σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα του σχηματιζόμενου πυρήνα κρυστάλλωσης του άλατος “δηλητηριάζοντας” με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη του (crystal poisoning).

1.5. Συνυποκαταστάτες

Σε σύγκριση με τη χρήση ενός μόνο υποκαταστάτη, τα πολυμερή συναρμογής που ενσωματώνουν δύο διαφορετικού χημικού είδους υποκαταστάτες παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς δημιουργούν ένα εκτενές δίκτυο δεσμών με τη συναρμογή τους σε μεταλλικά ιόντα. Παρ’ όλα αυτά πρέπει να ληφθεί υπόψη ο αριθμός των διαφόρων παραμέτρων που έχουν πρωτεύοντα ρόλο στην κατασκευή ανόργανων-οργανικών υβριδίων όπως: η διαλυτότητα των υποκαταστατών, ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαφορετικών υποκαταστατών για συναρμογή στο μεταλλικό ιόν, η θερμοδυναμική και κινητική σταθερότητα των προϊόντων, η δημιουργία και ανάπτυξη των κρυστάλλων, και άλλα. Έτσι, ο συνδυασμός των μεταλλικών ιόντων με διαφορετικούς πολυλειτουργικούς υποκαταστάτες δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης πληθώρας ανόργανων – οργανικών υβριδικών ενώσεων.

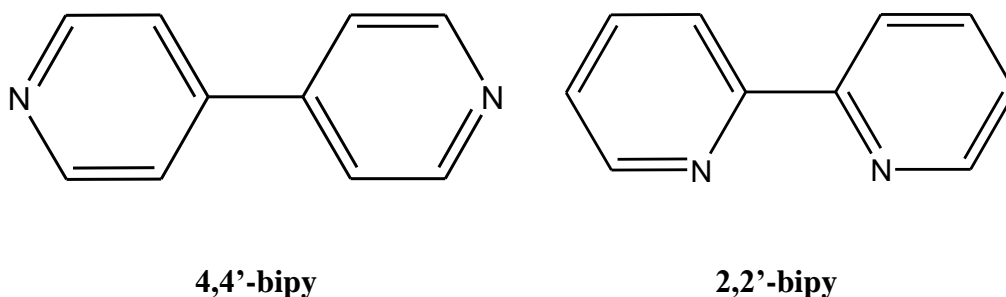
Η χρήση ενός και μοναδικού υποκαταστάτη στην κατασκευή πολυμερών συναρμογής απλοποιεί την πειραματική διαδικασία αλλά περιορίζει τον αριθμό των νέων δομών είναι δυνατόν να συντεθούν. Έτσι, η εισαγωγή και ενσωμάτωση ενός δεύτερου υποκαταστάτη επιφέρει μεν επιπρόσθετες πειραματικές δυσκολίες (λόγω των διαφορετικών παραγόντων που πρέπει να ληφθούν υπόψη), αλλά δημιουργεί νέου τύπου δομές με ελκυστικές ιδιότητες.

Ο συνδυασμός ενός μεταλλικού κέντρου με ένα γραμμικό μόριο που μπορεί να δράσει ως «γέφυρα» όπως η πυραζίνη και δομικά παρόμοια παράγωγά της (4,4'-διπυριδίνη, 1,2-δισ(4-πυριδύλο)αιθέριο, *trans*-4,4'-αζο-δι(πυριδίνη), και άλλα) μπορούν να επιφέρουν ποικίλες δομές από αλυσίδες 1D, 2D πλέγματα, έως και 3D δομές βασιζόμενα στις γεωμετρικές σύνταξης των μεταλλικών ιόντων.

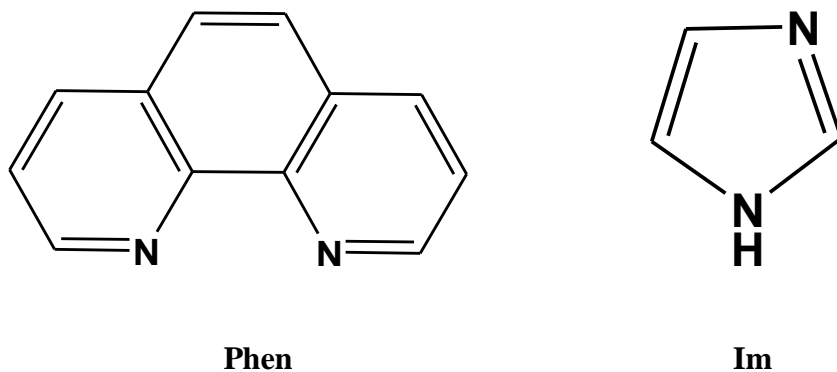
Τέτοιου είδους ενώσεις με γενικό μοριακό τύπο M_xL_y έχουν κατασκευαστεί με χρήση πολύπυριδινικών υποκαταστατών όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία.³⁸ Η χημεία των πολυμερών συναρμογής κυριαρχείται από τέτοιου είδους οργανικούς υποκαταστάτες καθώς και από την μίξη καρβοξυλικών και/ή (πολυ)πυριδινικών υποκαταστατών.³⁹

Η χρήση αρωματικών συνυποκαταστατών που είναι N-ετεροκυκλικές βάσεις (πολυπυριδίνες) όπως η 2,2'-διπυριδίνη, η 1,10-φαινανθρολίνη, το ιμιδαζόλιο και η 4,4'-διπυριδίνη, τα οποία χρησιμοποιούνται και στην παρούσα εργασία επιτρέπει την εν δυνάμει δημιουργία π - π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου C-H \cdots π δημιουργώντας υπερμοριακά συστήματα υψηλής σταθερότητας. Υπάρχουν και άλλου είδους συνυποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιων συστημάτων τα οποία είναι ανιονικά όπως τα oxalate, squarate, και 1,2,3-benzenetricarboxylate.

Οι σχηματικές δομές των 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy), 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), 1,10-phenanthroline (phen) και imidazole (Im) παρουσιάζονται στις εικόνες 1.14 και 1.15. Να σημειωθεί ότι ο συνυποκαταστάτης 4,4'-bpy μπορεί να δράσει αποκλειστικά ως γέφυρα, ενώ οι 2,2'-bpy και phen αποκλειστικά με χηλικό τρόπο.



Εικόνα 1.14: Σχηματικές δομές συνυποκαταστατών: γεφυρωτικός 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy), αριστερά, και χηλικός 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), δεξιά.

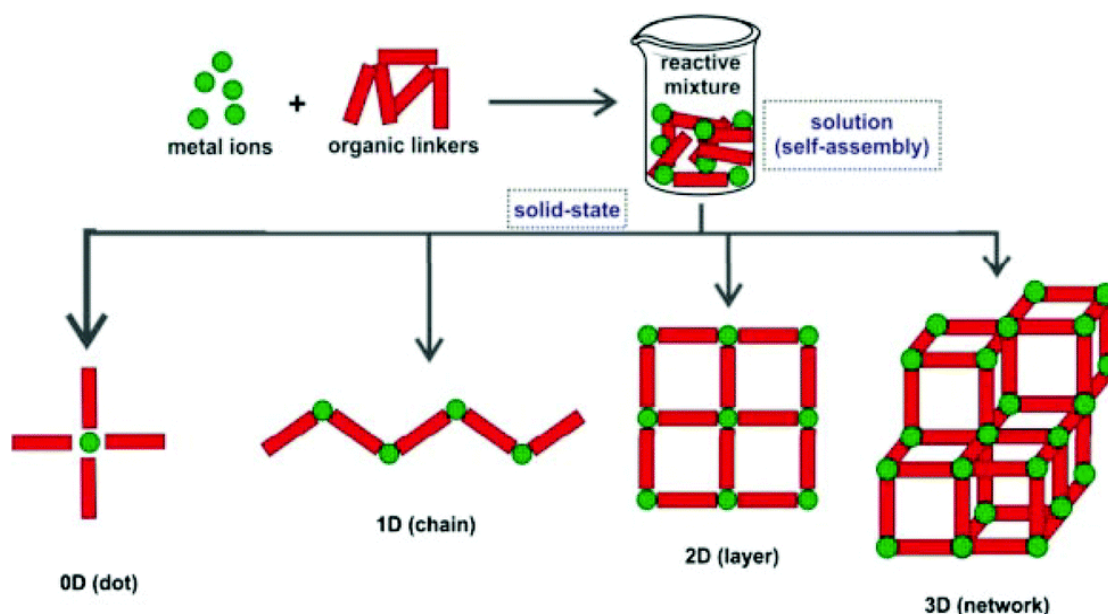


Εικόνα 1.15: Σχηματικές δομές των συνυποκαταστατών 1,10-phenanthroline (phen) και Imidazole (Im)

Η παρουσία των συνυποκαταστατών επιφέρει δραματικές δομικές αλλαγές στο τελικό προϊόν, το οποίο θα πρέπει να ενσωματώνει στο σκελετό του και τα τρία αρχικά υλικά/συστατικά, δηλαδή το μεταλλικό ιόν, τον φωσφονικό υποκαταστάτη, και τον συνυποκαταστάτη.

Η αρχιτεκτονική του τελικού προϊόντος που προκύπτει μπορεί να είναι 0D, 1D, 2D ή 3D (Εικόνα 1.16). Κάθε διαφορετικός συνυποκαταστάτης μπορεί να δώσει μία καινούρια ένωση, παραδείγματος χάριν η 4,4'-bipyridine χρησιμοποιείται για «γεφύρωση» των μεταλλικών ιόντων στα τελικά προϊόντα, ενώ χηλικοί υποκαταστάτες, όπως 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline χρησιμοποιούνται σαν «modifiers» δηλαδή είναι ικανά να αλλάξουν τη χωροδιάταξη ενός υλικού και να δημιουργήσουν εκ νέου δομές 1D, 2D ή 3D. Παρ' όλα αυτά η χρήση τέτοιου είδους χηλικών υποκαταστατών σε κάποιες περιπτώσεις δεν οδηγεί στην δημιουργία υψηλών διαστάσεων υλικών γιατί περιορίζει τις θέσεις πρόσδεσης των μεταλλικών κέντρων.⁴⁰

Preparation of Metal-Organic Frameworks



Εικόνα 1.16: Γεωμετρικές κατευθύνσεις 0-D, 1-D, 2-D και 3-D.

Σαν παράδειγμα δραματικής τροποποίησης των τελικών μεταλλοφωσφονικών προϊόντων απουσία και παρουσία ενός συνυποκαταστάτη (στη συγκεκριμένη περίπτωση 2,2'-bipyridine) μπορεί να αναφερθεί μια πρόσφατη δημοσίευση από την ερευνητική μας ομάδα.⁴¹

1.7. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Όπως έχει αναφερθεί οι φωσφονικοί υποκαταστάτες και συγκεκριμένα οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, είναι ένα κομμάτι έρευνας όπου οι δυνατότητες για την χαρτογράφησή του και για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων είναι πολλές. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να γίνει η διερεύνηση της χημείας συναρμογής μεικτών φωσφονικών υποκαταστατών (που περιέχουν φωσφονικές και καρβοξυλικές ομάδες) με δισθενή μεταλλικά ιόντα, παρουσία ή απουσία συνυποκαταστάτη με σκοπό την πρόσβαση σε νέους δομικούς τύπους μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Επίσης, επιδιώχθηκε και η μελέτη επιλεγμένων ιδιοτήτων μερικών από τις νέες ενώσεις (π.χ. κατάλυση).

Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η χημεία συναρμογής του διφωσφονικού/καρβοξυλικού υποκαταστάτη *N,N-bis(phosphonomethyl)glycine* (BPMGLY) με δισθενή μεταλλικά ιόντα. Στην συνέχεια, έγινε μελέτη της χημείας συναρμογής του διφωσφονικού υποκαταστάτη 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic Acid (HEDP) με συνυποκαταστάτες το ιμιδαζόλιο (Im), την χηλική 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy) και την γεφυρωτική 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy) με δισθενή μεταλλικά ιόντα.

Ακόμα, μελετήθηκε η χημεία συναρμογής ενός μονοφωσφονικού υποκαταστάτη βινυλοφωσφονικό οξύ (vinyl phosphonic acid, VPA) με τον χηλικό συνυποκαταστάτη 1,10-φαινανθρολίνη (1,10-phen) και δισθενή μεταλλικά ιόντα.

Τέλος, έγιναν μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης και διερεύνηση εφαρμογών όπως πρωτονιακή αγωγιμότητα και καταλυτική δράση.

1.8. Βιβλιογραφία

1. Horiguchi, M.; Kandatsu, M.; Nature, **1959**, 184, 901
2. Ternan, N.G.; Mc Grath, J.W.; Mc Mullan, G; Quinn, J.P.; World J. Microbiol. Biotechnol. **1998**, 14, 635
3. Moore, J.K.; Braymer, H.D.; Larson, A.D. **1983**, 46, 316
4. Mastalerz, P.; Kafarski, P. in Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity, John Wiley and Sons Publishers, 2000, Chapter 1, 1-31
5. Thayer, J.S. Appl. Organomet. Chem. **1989**, 3, 203
6. Horiguchi M.; Kittredge J. S; Roberts E. Biochim. Biophys. Acta, **1988**, 165, 164-166
7. Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G. Chem. Rev. **1981**, 81, 415.
8. Jon, J.; Garczarek, P.; Bialek, M. Synthesis of phosphonic acids and their esters as possible substrates for reticular chemistry, in Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds. The Royal Society of Chemistry: London 2012, Chapter 6, 170
9. Popov K.; Ronkkomaki H.; Lajunen L.H.J. Pure Appl. Chem. **2001**, 73, 1641.
10. Moedritzer, K.; Irani, R.R. J. Org. Chem, **1966**, 31, 1603
11. Carter, R.P. Jr.; Carroll, R.L.; Irani, R.R. Inorg. Chem. **1967**, 6, 939
12. Carter, R.P. Jr.; Crutchfield, M.M.; Irani, R.R. Inorg. Chem. **1967**, 6, 943
13. Carroll, R.L.; Irani, R.R. Inorg. Chem. **1967**, 6, 1994
14. Demadis, K.D; Stavgianoudaki, N. in Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds; Royal Society of Chemistry, 2012 Chapter 14, pp. 438-492
15. Popov K.; Ronkkomaki H.; Lajunen L.H.J. Pure Appl. Chem. **2001**, 73, 1641
16. Demadis K.D.; Sallis J.S.; Raptis R.G.; Baran P. J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 10129
17. Jokiniemi, J.; Peraniemi, S.; Vepsalainen, J.J.; Ahlgren, M. Cryst. Eng. Comm **2008**, 10, 1011
18. Alberti G.; Costantino U.; Allulli S.; Tomassini N. J. Inorg. Nucl. Chem. **1978**, 40, 1113
19. Poojary, D.M.; Hu, H.-L.; Campbell, F.L.; Clearfield, A. Acta Cryst. **1993**, B49, 996
20. DiGiacomo P.M.; Dines M.B. Polyhedron **1982**, 1, 61.
21. Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; Mallouk, T.E. Inorg. Chem. **1988**, 27, 2781.
22. Cao, G.; Lynch, V.M.; Swinea, J.S.; Mallouk, T.E. Inorg. Chem. **1990**, 29, 2112

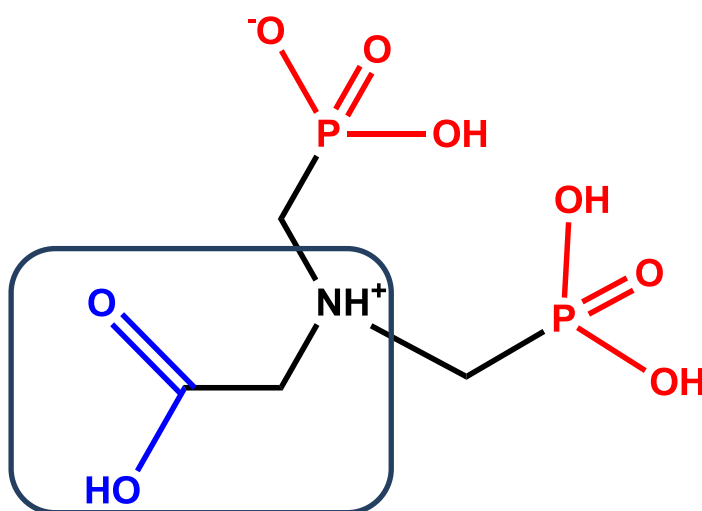
23. A. Clearfield, *J. Mol. Catal.* **1984**, 27, 251–262
24. G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 3–16
25. A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P.A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305–330
26. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375
27. S.A. Gittens, G. Bansal, R.F. Zernicke, H. Uludağ, *Advanced Drug Delivery Reviews* 57, **2005**, 1011 – 1036
28. J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, 256, 105– 124
29. T.J. Martin, V. Grill, *Aust Prescr* **2000**, 23, 130–132
30. H. Fleisch, *Development of bisphosphonates*, 2002
31. R. W. Sparidans, I.M. Twiss, S. Talbot, *Pharm. World Sci.*, **1998**, 20, 206–213
32. Hochberg, *Osteoporosis: An Evidence-Based Guide to Prevention and Management*, Chapter 1, 2002
33. Z. Amjad, P.D. Zuhl, R. W. Noveon, P.E. Zibrida, *Ann. Conv.*, **2003**, 17 – 20
34. R. Engel, *Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates*, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 3
35. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **1997**, 44, 248–25.
36. K.D. Demadis, M. Papadaki, D. Varouchas, in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, S.K. Sharma, Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. 2012, Chapter 9, pp. 243–296.
37. H. Droffelaar, J.T.N. Atkinson, *Corrosion and its Control*, NACE International, Houston, 1995
38. (a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553. (b) S. Barnett, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 145–168. (c) K. Harris, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6703. (d) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nature Chem.* **2011**, 3, 349.
39. (a) B.H. Ye, M. L. Tong, X. M. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 545. (b) W. M. Xuan, C. C. Ye, M. N. Zhang, Z. J. Chen, Y. Cui, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3154. (c) P. D. Southon, D. J. Price, P. K. Nielsen, C. J. McKenzie, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10885. (d) B. Li, R. J. Wei, J. Tao, R. B. Huang, L. S. Zheng, Z. P. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1558. (e) M. Du, Z. H. Zhang, L. F. Tang, X. G. Wang, X. J. Zhao, S. R. Batten, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2578.

40. Zaworotko, M. J.; Cryst. Growth Des. **2007**, 7, 4.
41. Demadis, K.D.; Panera, A.; Anagnostou, Z.; Varouhas, D.; Kirillov, A.M.; Cisarova, I.
Cryst. Growth Des. **2013**, 13, 4480.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΔΙΦΩΣΦΟΝΙΚΗ ΓΛΥΚΙΝΗ ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

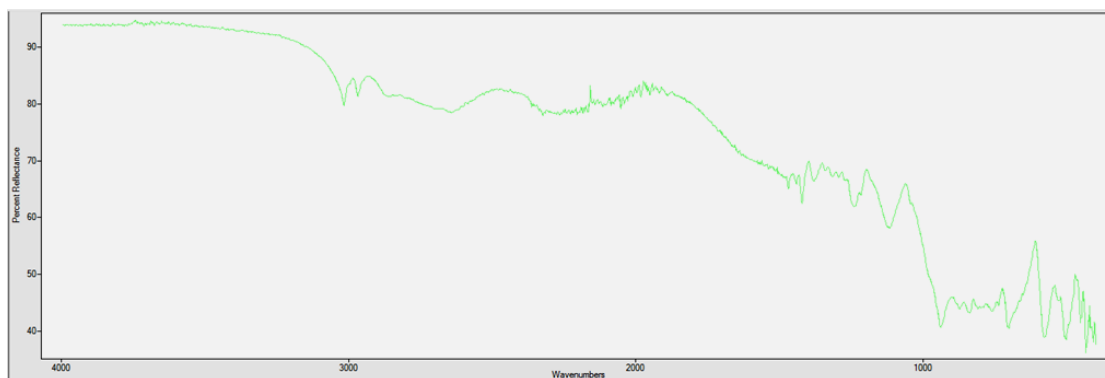
2.1. Εισαγωγή

Τα αμινοφωσφονικά, δηλαδή μόρια που διαθέτουν το τμήμα $-N-CH_2-PO_3H_2$, είναι μία πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία φωσφονικών ενώσεων. Εκτός από κάποια δομικά χαρακτηριστικά του (π.χ. τα άτομα N είναι πρωτονιωμένα σε $pH < 10$) και την εύκολη σύνθεση τους (αντίδραση τύπου Mannich), έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της χρήσης τους σε φαρμακευτικές εφαρμογές. Η φωσφονική ομάδα μπορεί να συνυπάρχει με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο του υποκαταστάτη. Έτσι, υπάρχουν διαθέσιμα καρβοξυφωσφονικά τα οποία αποτελούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι μπορεί να μελετηθεί η συναρμογή τους με μεταλλικά ιόντα και να προσδιοριστούν οι δομικές διαφορές τους με τις αρχικές μεταλλοφωσφονικές ενώσεις (οι οποίες δεν περιέχουν την καρβοξυλική ομάδα). Η δις(φωσφονομεθυλο)γλυκίνη (N,N-bis(phosphonomethyl)glycine ή BPMGLY ή BPHGLY ή BPMAA ή H5NTA2P) (Εικόνα 2.1) είναι ένας καρβοξυ-δι-φωσφονικός υποκαταστάτης, παράγωγο του αμινοξέος της γλυκίνης.



Εικόνα 2.1: Σχηματική δομή του υποκαταστάτη BPMGLY στην ιοντική μορφή του (zwitterion).

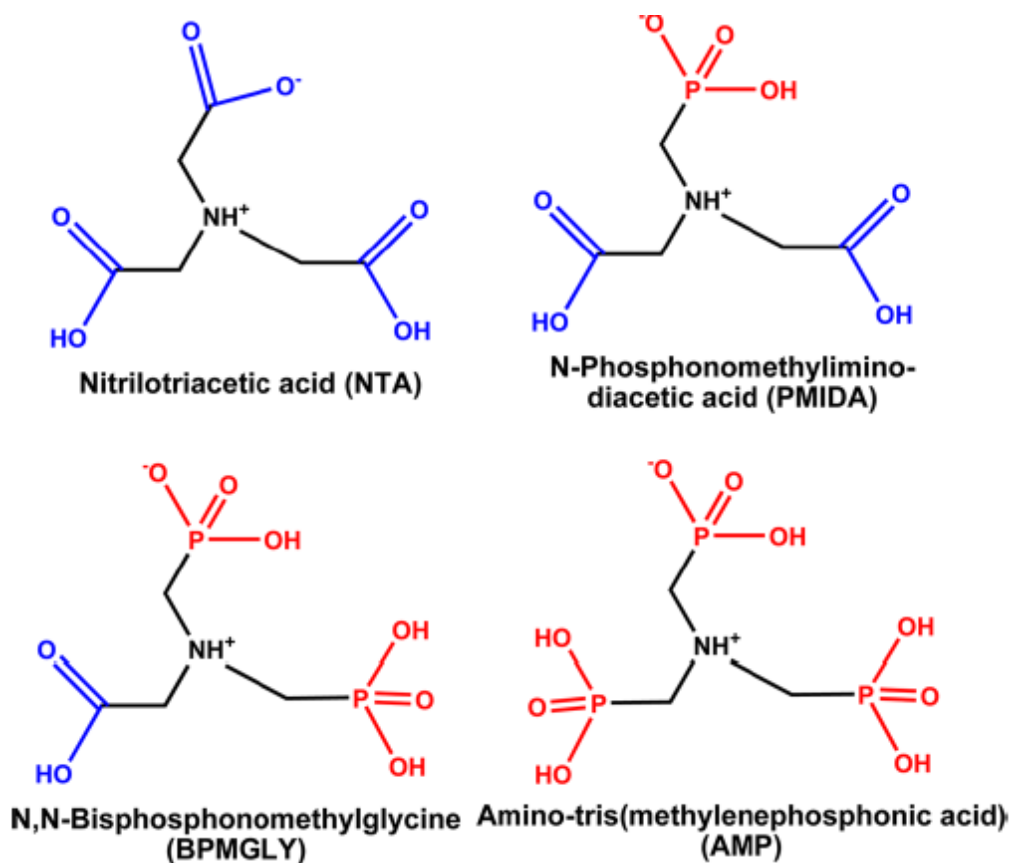
Το φάσμα υπερέθρου (FT-IR) παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.2 και αναλύεται παρακάτω.



Εικόνα 2.2: Φάσμα IR του υποκαταστάτη BPMGLY

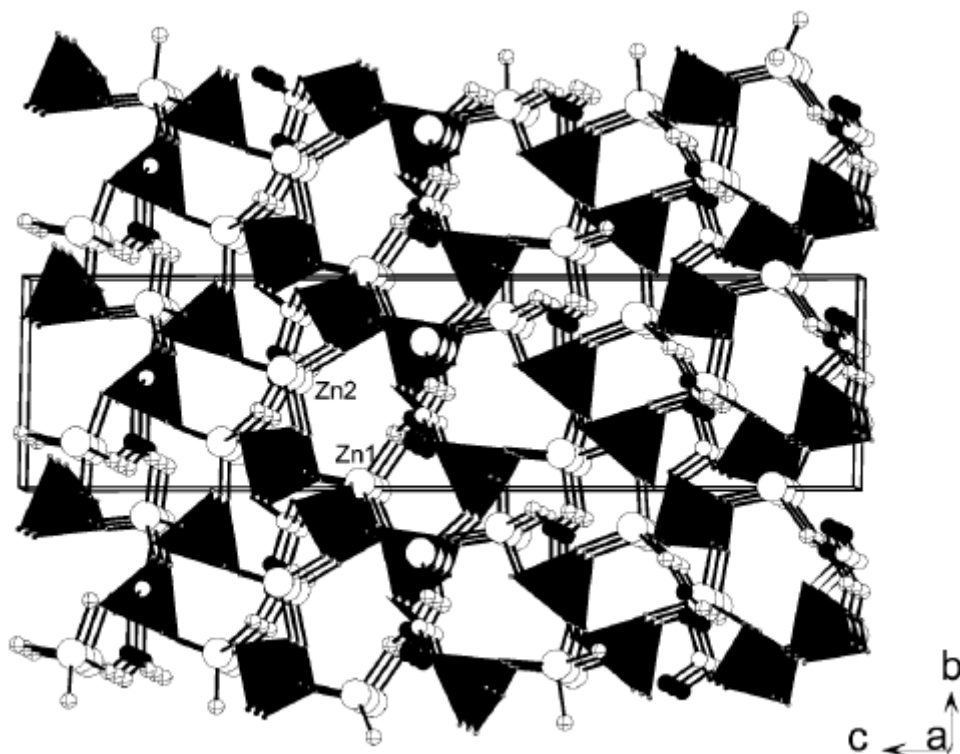
Ο υποκαταστάτης BPMGLY παρουσιάζει χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 1728 cm^{-1} από την ασύμμετρη δόνηση της «ελεύθερης» καρβοξυλικής ομάδας, στα 1203 cm^{-1} από την ασύμμετρη δόνηση του $-\text{PO}_3$ και στα 1074 cm^{-1} από την συμμετρική δόνηση του $-\text{PO}_3$. Κατά την συναρμογή του οι παραπάνω κορυφές αναμένονται να εμφανιστούν σε χαμηλότερες συχνότητες.

Η BPMGLY είναι ένας υποκαταστάτης με τρεις λειτουργικές ομάδες που μπορούν να συναρμοστούν με μεταλλικά ιόντα, και συνδυάζει μία $-\text{COOH}$ και δύο $-\text{PO}_3\text{H}_2$ χαρακτηριστικές ομάδες. Θα μπορούσε να θεωρηθεί «μέλος» μιας οικογένειας που ξεκινά από το NTA (nitrilo-triacetate) με την συστηματική αντικατάσταση καρβοξυλικών ομάδων με φωσφονικές. Με αυτόν τον τρόπο θα σχηματίζονται τρεις υποκαταστάτες ο PMIDA, BPMGLY, και AMP (Εικόνα 2.3).^{1,2}



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση δομών τεσσάρων τριδοντικών υποκαταστατών. Οι καρβοξυλικές ομάδες παρουσιάζονται με μπλε, και οι φωσφονικές ομάδες με κόκκινο. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

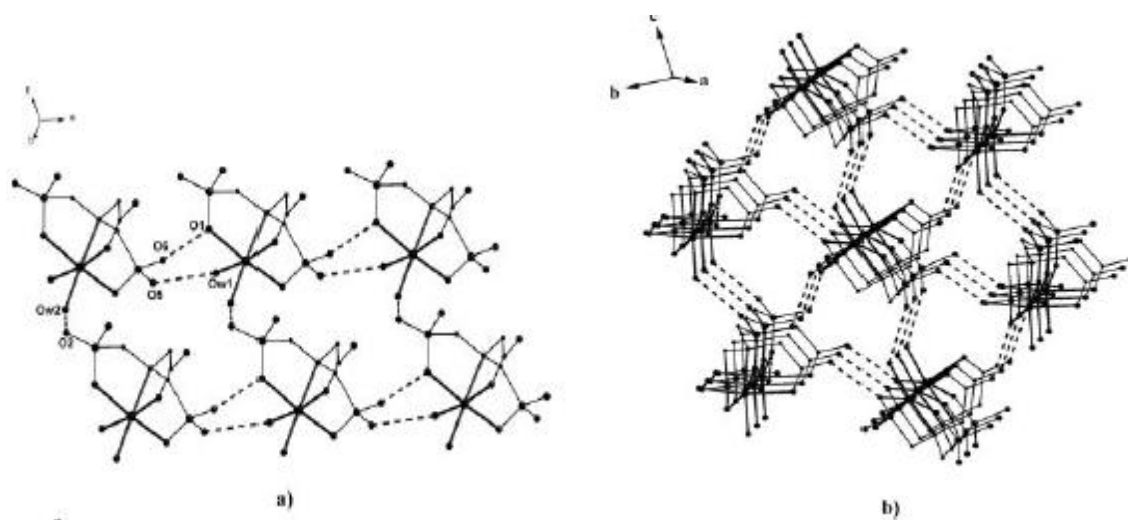
Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις με κρυσταλλικές δομές ενώσεων που περιέχουν τον υποκαταστάτη BPMGLY και μεταλλικά ιόντα. Από δισθενή μεταλλικά ιόντα, ο Clearfield και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μία 3-D δομή με τον υποκαταστάτη BPMGLY και Zn(II), η $Zn_2[O_2CCH_2NH(CH_2PO_3)_2]$ (Εικόνα 2.4).³



Εικόνα 2.4: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Zn_2[O_2CCH_2NH(CH_2PO_3)_2]$ κατά μήκος του άξονα a . Τα τετράεδρα με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στην ομάδα $C-PO_3$. Ελήφθη από την παραπομπή 3.

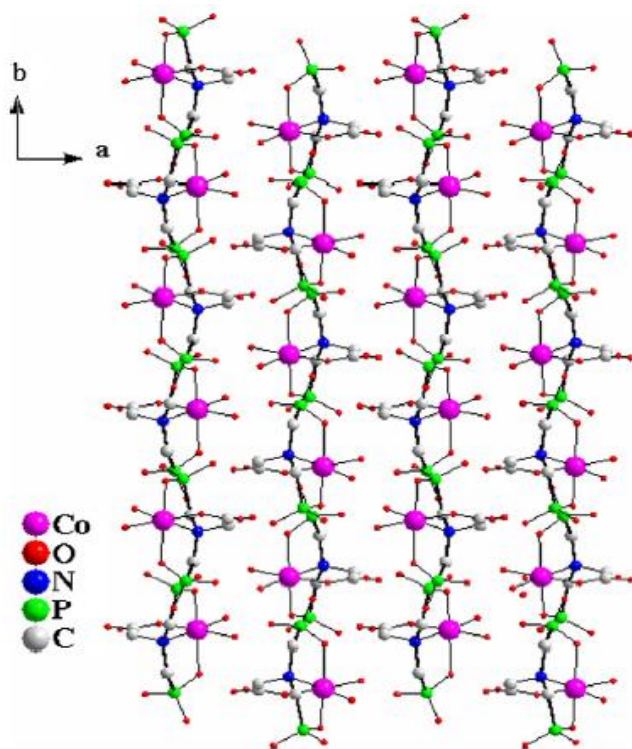
Ο υποκαταστάτης σε αυτή την ένωση έχει φορτίο «4-» με τις δύο φωσφορικές ομάδες πλήρως αποπρωτονιωμένες, την καρβοξυλική αποπρωτονιωμένη και το άζωτο πρωτονιωμένο. Δύο άτομα ψευδαργύρου συναρμόζονται και δίνουν μία ουδέτερη ένωση, η οποία απομονώθηκε από υδροθερμική αντίδραση.

Στην συνέχεια, η ερευνητική ομάδα του Salifoglou^{4,5} μελέτησε τη συναρμογή του Co^{2+} με BPMGLY παρασκευάζοντας δύο διαφορετικές ενώσεις, μία σε πολύ χαμηλό pH και μία δεύτερη σε υψηλό pH, από χαμηλές θερμοκρασίες 4 °C παρουσία αιθανόλης ως συνδιαλύτη. Η πρώτη ένωση κρυστάλλωσε σε $pH = 1.5$ και έχει μοριακό τύπο $[Co(C_4H_9O_8NP_2)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (Εικόνα 2.5) και η δεύτερη απομονώθηκε σε $pH = 8$ και είναι η $(NH_4)_3[Co(C_4H_6O_8NP_2)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (Εικόνα 2.6). Η γεωμετρία της σφαίρας συναρμογής του κοβαλτίου και στις δύο ενώσεις είναι οκταεδρική. Στην ένωση $(NH_4)_3[Co(C_4H_6O_8NP_2)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ τα κατιόντα NH_4^+ λειτουργούν ως αντισταθμιστικά του μεταλλοανιόντος $[Co(C_4H_6O_8NP_2)(H_2O)_2]^{3-}$.



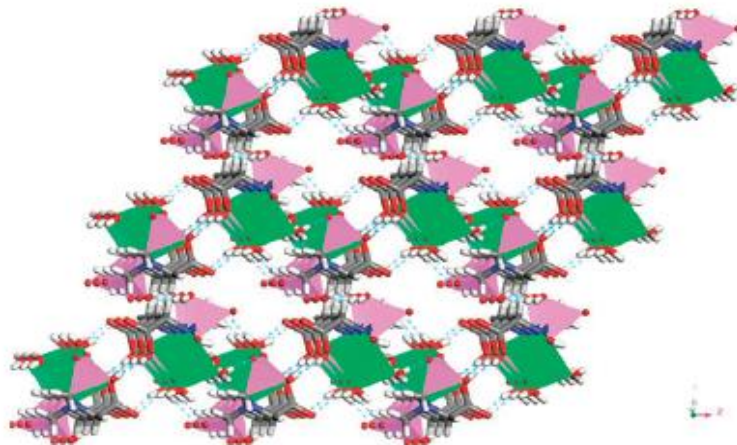
Εικόνα 2.5: α) Οι αλυσίδες του πολυμερούς της ένωσης $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά μήκος του άξονα a και της σύνδεσής του με τον άξονα c λόγω των δεσμών H (διακεκομμένες γραμμές), β) Το 3-D δίκτυο της ένωσης που αποτελείται από δεσμούς H κοιτάζοντας προς τα κάτω τον άξονα a .

Ελήφθη από την παραπομπή 4.



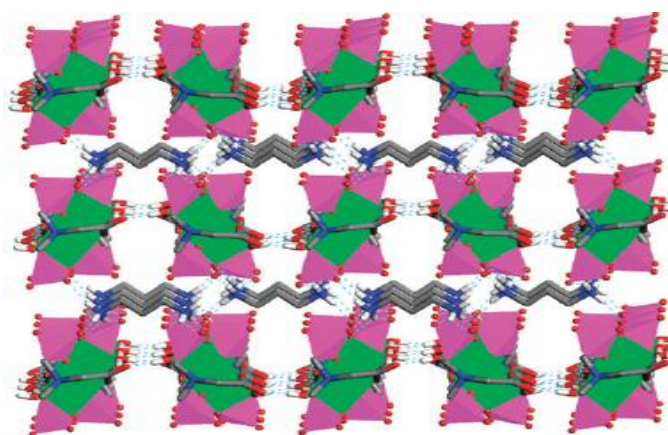
Εικόνα 2.6: Ανάπτυξη των παράλληλων αλυσίδων του ανιόντος στην ένωση $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στο επίπεδο ab του κρυσταλλικού πλέγματος. Ελήφθη από την παραπομπή 5.

Η ερευνητική ομάδα των Fan και Song⁶ συνέχισε τη διερεύνηση της χημείας συναρμογής του Co^{2+} απομονώνοντας μία νέα 3-D ένωση από αντίδραση σε υψηλή θερμοκρασία 170 °C, την $(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 2.7).

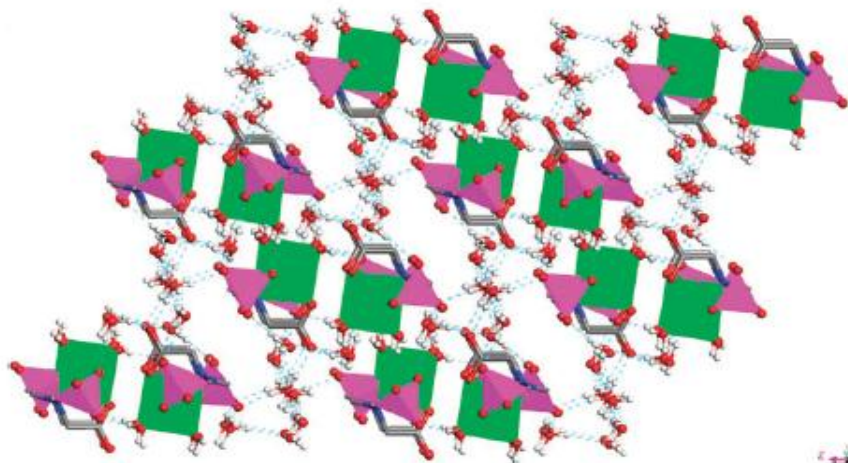


Εικόνα 2.7: Στην εικόνα απεικονίζεται το 3-D πλέγμα της ένωσης $(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Με γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου. Τα μόρια του νερού έχουν παραλειφθεί. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε την χημεία συναρμογής του Ni^{2+} με τον υποκαταστάτη BPMGLY σε υψηλές θερμοκρασίες 170 °C και κατάφεραν να απομονώσουν και να χαρακτηρίσουν δύο νέες ενώσεις, την $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3](\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Εικόνα 2.8) και την $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 2.9). Οι δύο αυτές ενώσεις έχουν τρισδιάστατη δομή.

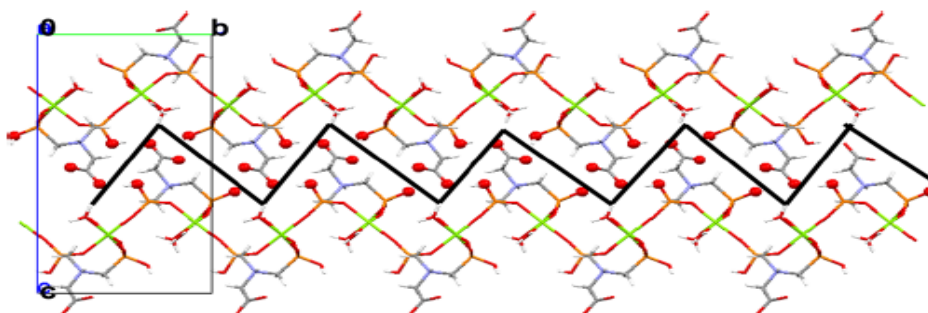


Εικόνα 2.8: Στην εικόνα απεικονίζεται το 3-D πλέγμα της ένωσης $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3](\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})]_2$ στο επίπεδο ab. Οι γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές είναι οι δεσμοί υδρογόνου. Τα ιόντα NH_4^+ παραλείπονται. Ελήφθη από την παραπομπή 6.



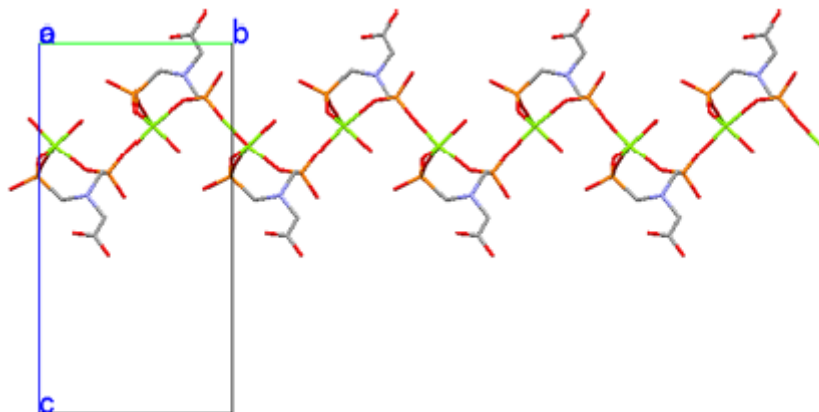
Εικόνα 2.9: Στην εικόνα απεικονίζεται το 3-D πλέγμα της ένωσης $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{NP}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ η οποία «χτίστηκε» με δεσμούς υδρογόνου από τις αλυσίδες του νερού. Οι δεσμοί H αναπαρίστανται με γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

Νέες ενώσεις με τον υποκαταστάτη BPMGLY έχουν ανακαλυφθεί, αναλυθεί και δημοσιευθεί από το εργαστήριο μας.^{1,2} Οι ενώσεις με το μαγνήσιο που δημοσιεύθηκαν είναι η $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Εικόνα 2.10), η $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ (Εικόνα 2.11) και η $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)$ (Εικόνα 2.12). Οι τρεις αυτές ενώσεις έχουν 2-D φυλλόμορφη δομή.



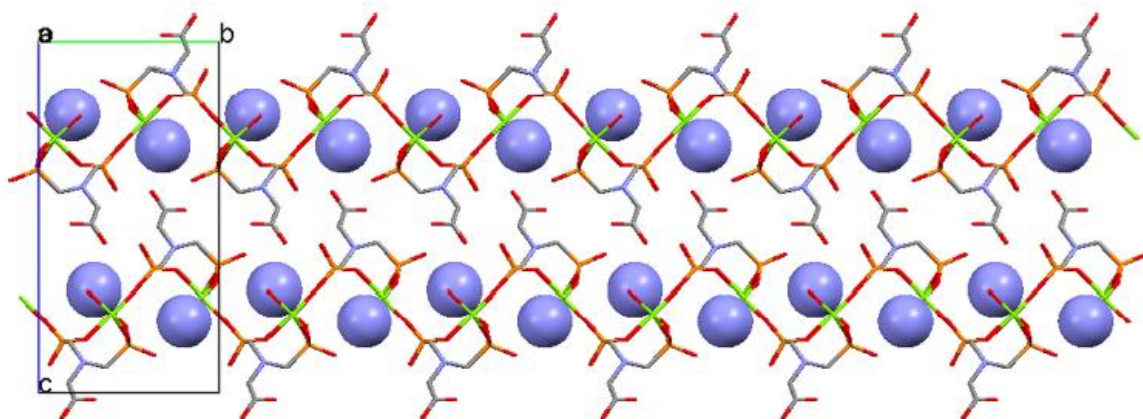
Εικόνα 2.10: Στην εικόνα αναπαρίστανται δύο «στρώματα» από τη φυλλόμορφη 2-D δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά μήκος του άξονα a. Τα οξυγόνα από τις καρβοξυλικές και τις φωσφονικές ομάδες κρατούν τα δύο στρώματα με δεσμούς H. Η τεθλασμένη γραμμή προστέθηκε για να βοηθήσει τον αναγνώστη. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

Η ένωση $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ απομονώθηκε μετά από ελεγχόμενη θέρμανση της ένωσης $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2$ με αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός μορίου νερού.



Εικόνα 2.11: Στην εικόνα αναπαρίσταται ένα στρώμα από τη φυλλόμορφη 2-D δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ κατά μήκος του άξονα a. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

Κατά την έκθεση της ένωσης $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$ σε αμμωνία, ένα μόριο αμμωνίας εισάγεται στο ενδιάμεσο των φύλλων και σταθεροποιείται με δεσμούς υδρογόνου, παράγοντας την ένωση $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)$.



Εικόνα 2.12: Στην εικόνα αναπαρίσταται δύο «στρώματα» από τη φυλλόμορφη 2-D δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)$ κατά μήκος του άξονα a. Τα μόρια αμμωνία απεικονίζονται με τις μπλε σφαίρες. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

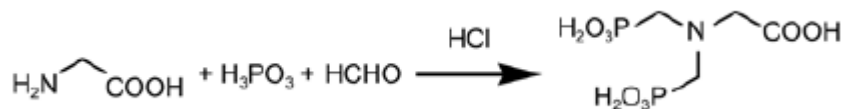
2.2. Χημικά αντιδραστήρια και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν TwpH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode. Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε ένα οπτικό φασματόμετρο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος $4000-400\text{ cm}^{-1}$, με ανάλυση 4 cm^{-1} και είχαν συσσωρευτεί 32 σαρώσεις.

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές των μεταλλικών ιόντων στις συνθετικές πορείες ήταν τα εξής: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 147.02$), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 266.61$), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 244.26$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($M_r = 331.2$). Οι προαναφερθείσες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης από εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα NaOH και HCl για την ρύθμιση του τελικού pH του διαλύματος της αντίδρασης.

Ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η δι-φωσφονομεθυλική γλυκίνη (BPMGLY), η οποία παρασκευάστηκε από μία αντίδραση τύπου Mannich με αρχικό αντιδραστήριο το αμινοξύ γλυκίνη, Εικόνα 2.13.⁷



Εικόνα 2.13: Αντίδραση τύπου Mannich για παραγωγή του υποκαταστάτη BPMGLY.

Ελήφθη από την παραπομπή 7.

Η σύνθεση του υποκαταστάτη αναλυτικά έγινε ως εξής:

Σε φιάλη των 500 ml τοποθετήθηκε ποσότητα 15.2gr (0.2 mol) γλυκίνης, η οποία αναμίχθηκε με υδροχλωρικό οξύ (50 ml), απιονισμένο νερό (50 ml) και φωσφορώδες οξύ (65.6 gr, 0.8 mol). Το μίγμα τοποθετήθηκε σε reflux στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα, και στην συνέχεια προστέθηκαν 100 gr φορμαλδεύδης στάγδην σε διάστημα μιας ώρας. Το μίγμα αφέθηκε σε reflux για 3 ώρες. Δημιουργήθηκε λευκή σκόνη με χρήση ακετόνης για την καταβύθιση του προϊόντος, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με ακετόνη. Αφού ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, η ταυτότητα του προϊόντος BPMGLY επιβεβαιώθηκε από το φάσμα FT-IR.

2.3. Χημικές συνθέσεις

Περιγράφονται παρακάτω οι συνθέσεις των ενώσεων $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4(H_2O)\}_n$. Οι αποδόσεις των συνθέσεων ήταν 60-80 %.

- Σύνθεση της ένωσης Pb-BPMGLY, $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής: 0.079 g (0.3 mmol) BPMGLY και 0.099 g (0.3 mmol) $Pb(NO_3)_2$ αναμίχθηκαν με 15 ml απιονισμένου νερού μέχρι να διαλυθούν. Το τελικό pH στο διάλυμα ρυθμίστηκε στο 1.4 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το διάλυμα αφέθηκε σε αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου για 7 μέρες. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

- Σύνθεση της ένωσης Ca-BPMGLY, $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε υδροθερμικές συνθήκες ως εξής, 0.026 g (0.1 mmol) BPMGLY και 0.015 g (0.1 mmol) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ αναμίχθηκαν σε 3 ml απιονισμένου νερού μέχρι να διαλυθούν. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 2.3 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon και τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 140 °C για 3 ημέρες. Η συσκευή αφέθηκε στον φούρνο μέχρι να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

- Σύνθεση της ένωσης Sr-BPMGLY, $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$

Η ένωση Sr-BPMGLY παρασκευάστηκε όπως και η Ca-BPMGLY με την διαφορά ότι το pH ρυθμίστηκε στο 3 αντί του 2.3 και χρησιμοποιήθηκαν 0.097 g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ αντί $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

- Σύνθεση της ένωσης Ba-BPMGLY, $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2 \cdot 2(H_2O) \cdot 4(H_2O)\}_n$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε υδροθερμικές συνθήκες ως εξής: 0.078 g (0.3 mmol) BPMGLY και 0.024 g (0.3 mmol) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ αναμίχθηκαν σε 3 ml απιονισμένου νερού μέχρι να διαλυθούν. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 4.2 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon και τοποθετήθηκε στον φούρνο στους 140 °C για 3 ημέρες. Έπειτα η συσκευή αφέθηκε στον φούρνο μέχρι να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

2.4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

2.4.1. Σύνθεση

Ορισμένοι παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό προϊόντων στα πλαίσια της χημείας των μεταλλοφωσφονικών. Αυτοί είναι η φύση του μεταλλικού ιόντος (φορτίο, ιοντική ακτίνα), η φύση του φωσφονικού (αριθμός φωσφονικών ομάδων, παρουσία άλλων ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν, ευκαμψία του υποκαταστάτη, κτλ. Στα πλαίσια του παρόντος κεφαλαίου μελετήθηκαν συνθέσεις μεταλλοφωσφονικών ενώσεων που περιέχουν ένα δισθενές μέταλλο (αλκαλικές γαίες ή Μόλυβδο) και το φωσφονικό BPMGLY.

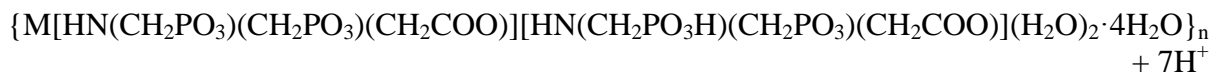
Συνήθως καταβάλλεται προσπάθεια η σύνθεση να γίνεται σε υδατικό διάλυμα του οποίου το pH να επιτρέπει στον υποκαταστάτη να έχει το ίδιο φορτίο (αρνητικό) με αυτό του μεταλλικού ιόντος (θετικό), με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η πρόσβαση σε μεταλλοργανικούς σκελετούς που είναι ουδέτεροι. Βέβαια, εάν το φορτίο του υποκαταστάτη είναι διαφορετικό από αυτό του μετάλλου (charge mismatch), τότε το τελικό προϊόν σχηματίζεται με ανάκτηση κατιόντων (π.χ. Na^+ , NH_4^+ , ή κατιόντα οργανοαμμωνίου) ή ανιόντων (π.χ. αλογόνα, νιτρικά) τα οποία συνυπάρχουν στο διάλυμα (λόγω της συγκεκριμένης βάσης ή οξέος που χρησιμοποιούνται για ρύθμιση του pH ή του άλατος του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό συστατικό).

Το μόριο του BPMGLY υφίσταται ως zwitterion, απουσία εξωτερικώς προστιθέμενης βάσης, καθώς η μία φωσφονική ομάδα είναι πάντα αποπρωτονιωμένη και το N πρωτονιωμένο. Το N αποπρωτονιώνεται σε υψηλά pH (> 10).

Ο υποκαταστάτης BPMGLY είναι δυνατόν να αποκτήσει μέγιστο φορτίο «5-» σε pH > 10, όπου οι δύο φωσφονικές ομάδες είναι διπλά αποπρωτονιωμένες, η καρβοξυλική είναι μονο-αποπρωτονιωμένη, και το N δεν έχει πρωτονιωθεί. Ωστόσο, στις τιμές pH της σύνθεσης (2-5), ο υποκαταστάτης συνήθως φέρει φορτίο «2-» με αποπρωτονιωμένη την ομάδα καρβοξυλίου (-COO⁻), με μονο-αποπρωτονιωμένες τις φωσφονικές ομάδες (-PO₃H⁻) και το N πρωτονιωμένο (-NH⁺). Σε αυτό το εύρος pH (2-5), ήταν δυνατό να συνθέσουμε ουδέτερες ενώσεις με δισθενή μεταλλικά ιόντα και BPMGLY. Ως εκ τούτου, οι παρακάτω εξισώσεις περιγράφουν τις αντιδράσεις σύνθεσης των τεσσάρων υλικών:



M = Ca, Sr, Pb

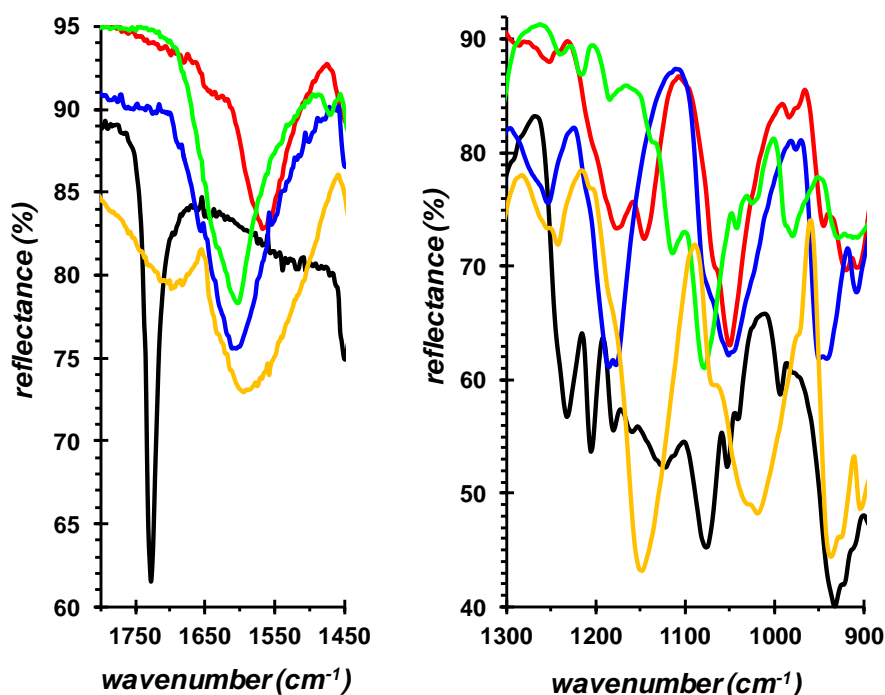


M = Ba

Στην περίπτωση του Ba²⁺ η σύνθεση έγινε σε pH = 4.5 και ο υποκαταστάτης βρέθηκε στην δομή να υφίσταται σε δύο μορφές, με δύο διαφορετικά φορτία «3-» και «4-» (αντί με φορτίο «2-» όπως θα αναμέναμε).

2.4.2. Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR)

Όλες οι ενώσεις δείχνουν μία αδύναμη και ευρεία κορυφή περίπου στα 3200 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση του δεσμού N-H^+ του υποκαταστάτη. Στην συνέχεια όπως φαίνεται και στην εικόνα, στο εύρος $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μία χαρακτηριστική μπάντα που σχετίζεται με την δόνηση του δεσμού -PO_3 (δεξιά στην Εικόνα 2.14). Είναι μία περιοχή που αποτελεί ένα χρήσιμο «δακτυλικό αποτύπωμα» όμως είναι δύσκολο να αναλυθεί. Παρατηρούμε ομοιότητες μεταξύ των πολυμερών Ca-BPMGLY και Sr-BPMGLY , αυτό οφείλεται στο ότι είναι ισοδομικά. Οι δονήσεις που σχετίζονται με την καρβοξυλική ομάδα μας δίνουν πληροφορίες για τον τρόπο συναρμογής του (αριστερά στην Εικόνα 2.14). Η ασύμμετρη δόνηση τάση (stretching) του C=O εμφανίζεται στον ελεύθερο (μη συναρμοσμένο) υποκαταστάτη BPMGLY ως μια ισχυρή και στενή κορυφή στα 1728 cm^{-1} , όπως αναμένεται για μια ελεύθερη χαρακτηριστική ομάδα καρβοξυλικού οξέος. Κατά την συναρμογή του με το μέταλλο, η δόνηση αυτή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, δηλαδή, 1578 (Ca) , 1618 (Sr) , 1598 (Ba) , και $1572\text{ (Pb)}\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 2.14: Φάσματα ATR-IR των τεσσάρων ενώσεων. Παρουσιάζονται δονήσεις που αντιστοιχούν σε δύο είδη κορυφών: του καρβοξυλικού (αριστερά) και του φωσφονικού (δεξιά). Αντιστοιχία χρωμάτων: ελεύθερος υποκαταστάτης BPMGLY (μαύρο), Ca-BPMGLY (κόκκινο), Sr-BPMGLY (μπλε), Ba-BPMGLY (πράσινο) και Pb-BPMGLY (κίτρινο).

2.4.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλων

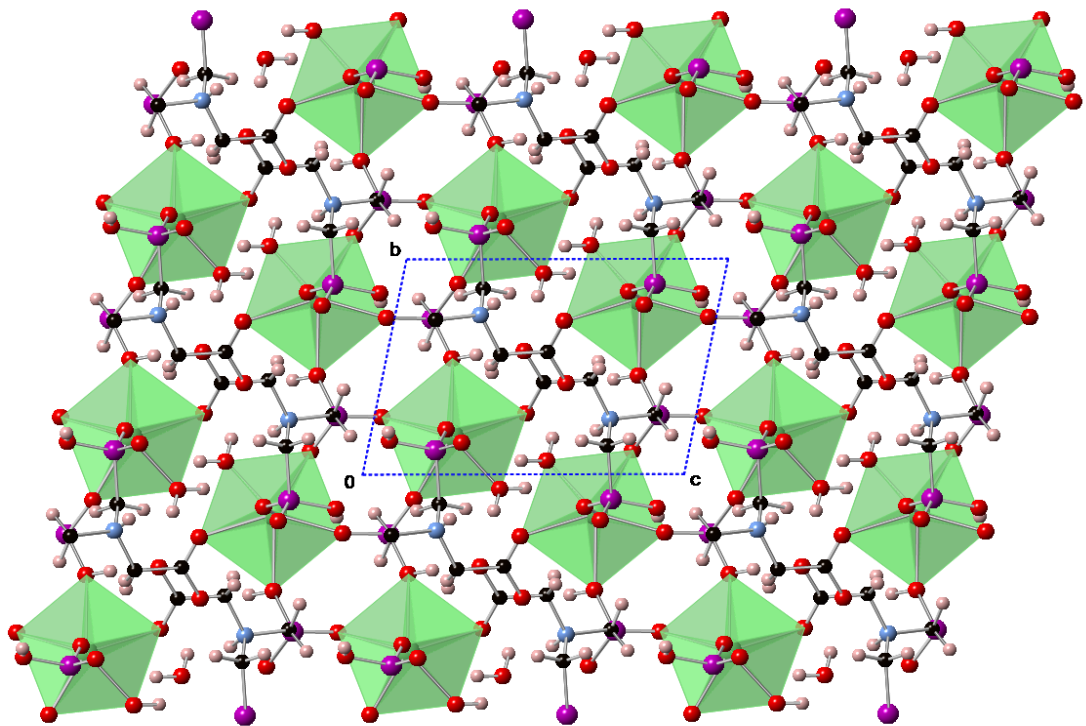
Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων μετάλλου-BPMGLY δίνονται στον Πίνακα 2.4.3. Πίνακες με μήκη δεσμών και οι γωνίες δίνονται στο Παράρτημα.

Πίνακας 2.4.3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ και $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$

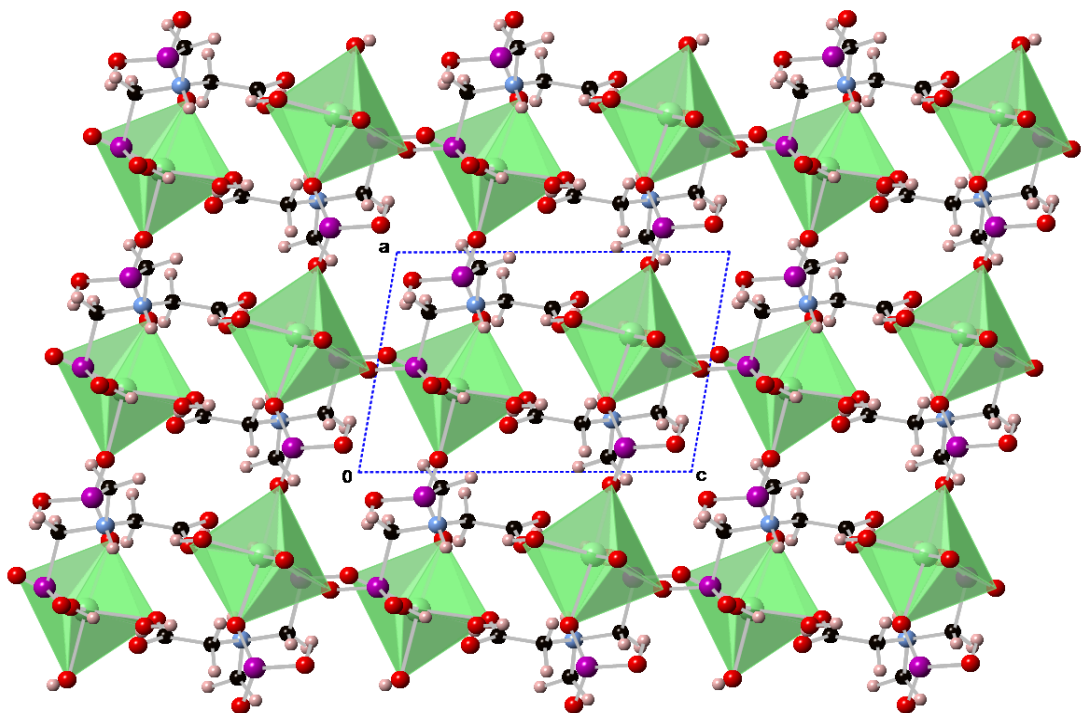
Ένωση	$\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$	$\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$	$\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$	$\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$
Μοριακός τύπος	$C_4H_{11}CaNO_9P_2$	$C_4H_{11}SrNO_9P_2$	$C_4H_{11}PbNO_9P_2$	$C_4H_{18}Ba_{3.5}N_2O_{22}P_4$
Μοριακό βάρος	319.16	366.70	486.27	1098.81
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	7.1200(4)	7.3371(2)	7.3135(2)	9.3466(2)
b (Å)	7.2986(5)	7.5180(2)	7.6312(2)	12.7982(3)
c (Å)	10.5043(6)	20.5697(5)	20.5697(5)	13.2133(3)
α (deg)	78.615(5)	90	90	67.255(1)
β (deg)	80.272(5)	100.074(1)	99.462(1)	74.391(1)
γ (deg)	88.585(5)	90	90	86.595(1)
Cell Volume	527.41(6)	1117.14(5)	1132.39(5)	1402.13(6)
Z, Z'	2, 0	4, 0	4, 0	2, 0
R-Factor (%)	4.17	2.7	2.25	2.46

- [Δομή της ένωσης \$\{Ca\(BPMGLY\)\(H_2O\)\}_n\$](#)

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού Ca-BPMGLY κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.15 και 2.16. Η ασύμμετρη δομική μονάδα, $Ca(BPMGLY)(H_2O)$, περιλαμβάνει ένα κατιόν Ca^{2+} έναν υποκαταστάτη BPMGLY με συνολικό φορτίο “-2-” και ένα μόριο νερού συναρμοσμένο στο κέντρο Ca^{2+} . Η δομή είναι τρισδιάστατη (3-D).

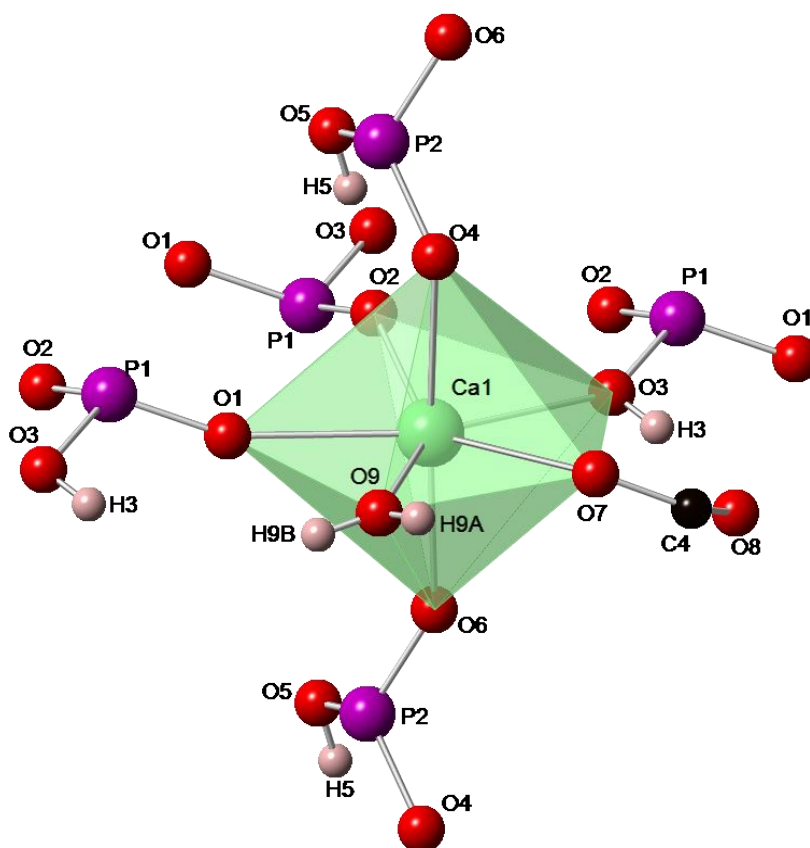


Εικόνα 2.15: Η ένωση $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ στον άξονα a



Εικόνα 2.16: Η ένωση $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ στον άξονα b

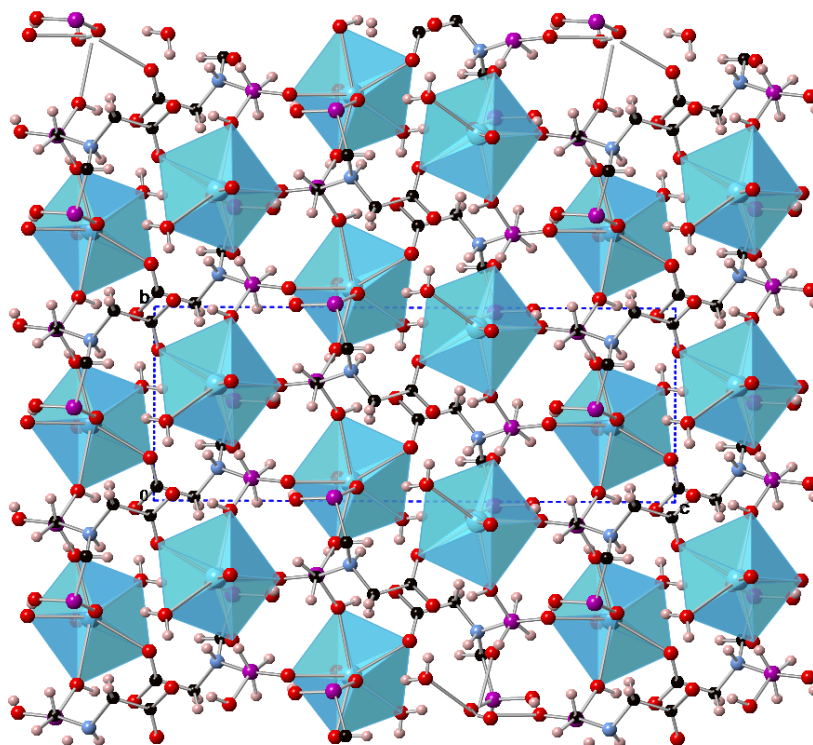
Το κατιόν του Ca^{2+} βρίσκεται σε περιβάλλον συναρμογής πενταγωνικής διπυραμίδας (αριθμός συναρμογής 7), και περιβάλεται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου (Εικόνα 2.17). Τέσσερα από αυτά προέρχονται από διαφορετικούς υποκαταστάτες BPMGLY, δύο από τις δύο φωσφονικές από έναν υποκαταστάτη και το έβδομο από ένα μόριο νερού που καταλαμβάνει μια θέση στη βάση της πενταγωνικής διπυραμίδας. Τα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη έχουν συναρμοστεί με το μέταλλο εκτός ένα της καρβοξυλικής και ένα πρωτονιωμένο της φωσφονικής. Το μέταλλο είναι συναρμοσμένο από δύο αξονικά άτομα O από τη φωσφονική ομάδα, δύο ισημερινά άτομα O από την φωσφονική ομάδα, ένα ισημερινό O από το νερό, ένα ισημερινό από το O από μια πρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα και ένα ισημερινό O από την καρβοξυλική ομάδα.



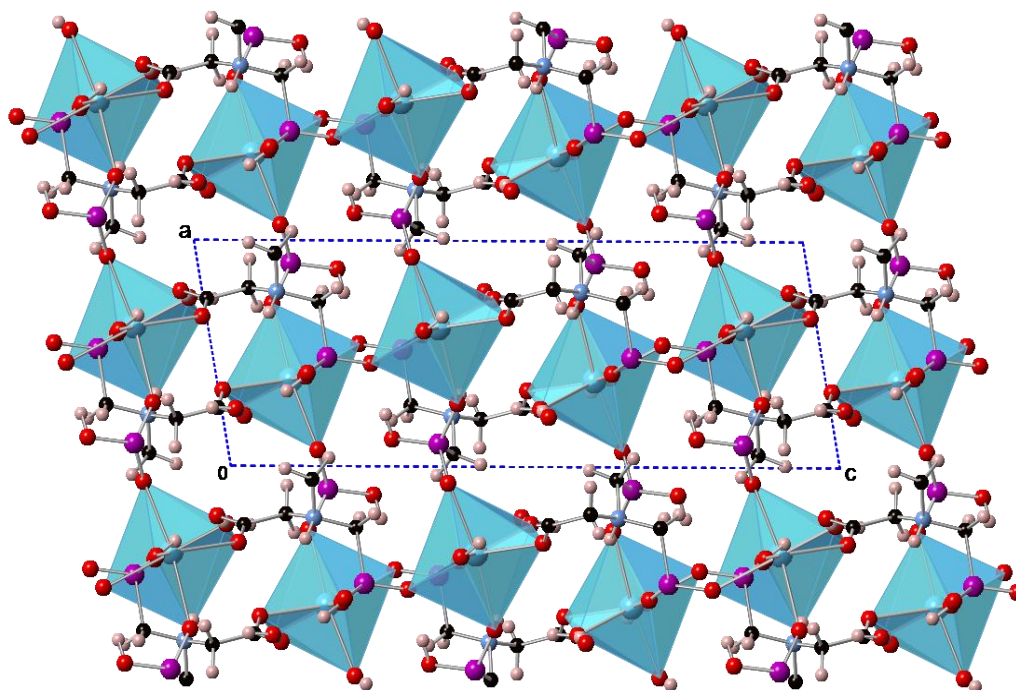
Εικόνα 2.17: Η σφαίρα συναρμογής του Ca^{2+} στην ένωση $\{\text{Ca}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$.

- Δομή της ένωσης $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού Sr-BPMGLY κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.18 και 2.19. Η ασύμμετρη δομική μονάδα, $Sr(BPMGLY)(H_2O)$, περιλαμβάνει ένα κατιόν Sr^{2+} έναν υποκαταστάτη BPMGLY με συνολικό φορτίο “2-” και ένα μόριο νερού συναρμοσμένο στο κέντρο Sr^{2+} . Η δομή είναι τρισδιάστατη (3-D).

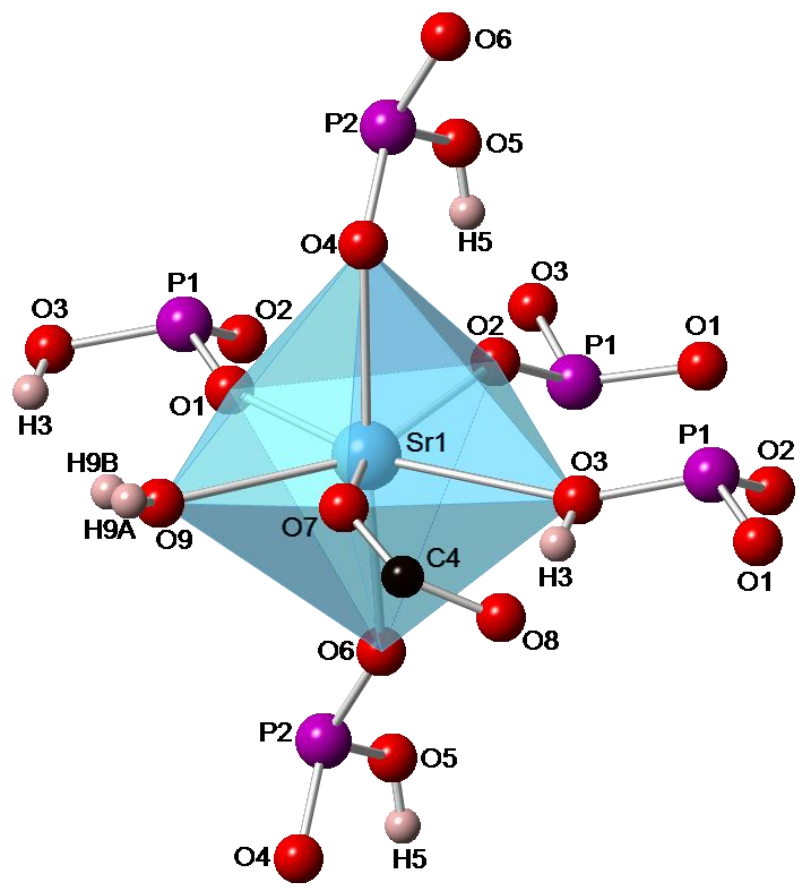


Εικόνα 2.18: Η ένωση $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ στον άξονα a



Εικόνα 2.19: Η ένωση $\{\text{Sr}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ στον άξονα b

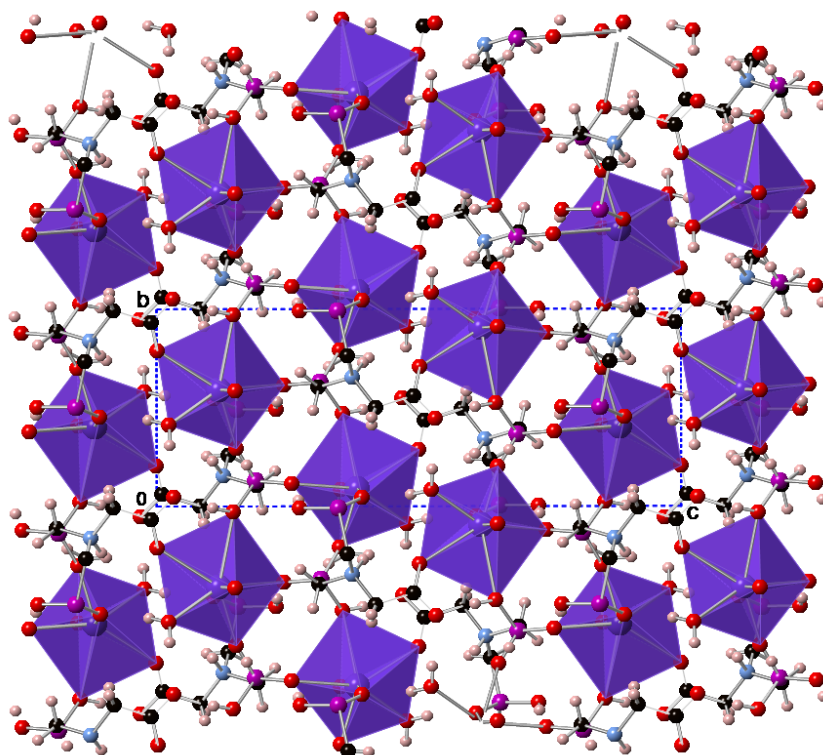
Το κατιόν του Sr^{2+} βρίσκεται σε περιβάλλον συναρμογής πενταγωνικής διπυραμίδας (αριθμός συναρμογής 7), και περιβάλεται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου (Εικόνα 2.20). Τα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη έχουν συναρμοστεί με το μέταλλο εκτός ένα της καρβοξυλικής και ένα πρωτονιωμένο της φωσφονικής. Το μέταλλο είναι συναρμοσμένο 2 αξονικά άτομα O από τη φωσφονική ομάδα, 2 ισημερινά άτομα O από την φωσφονική ομάδα, 1 ισημερινό O από το νερό, 1 ισημερινό από το O από την πρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα και 1 ισημερινό O από την καρβοξυλική ομάδα.



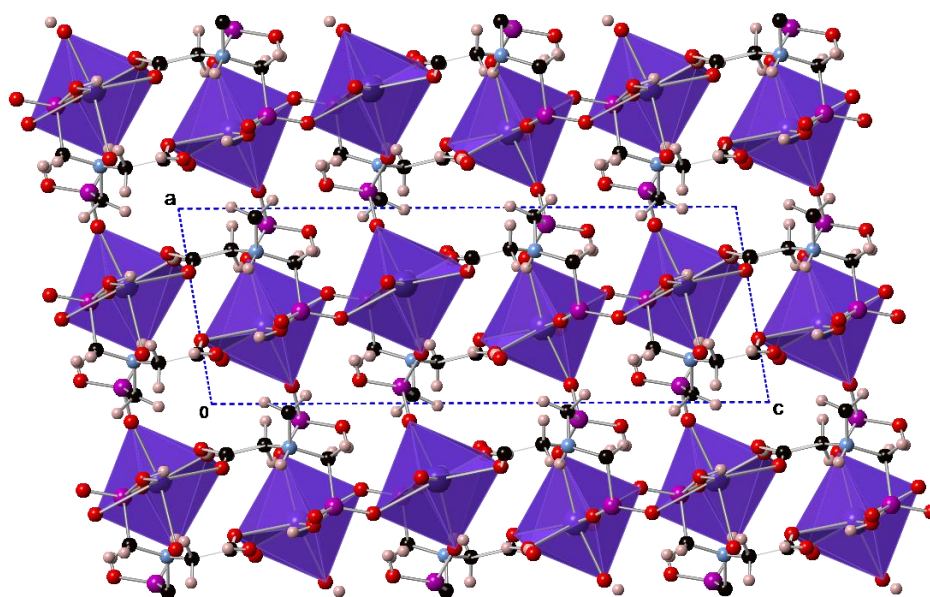
Εικόνα 2.20: Σφαίρα συναρμογής γύρω από το Sr^{2+} στην ένωση $\{\text{Sr}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$

- Δομή της ένωσης $\{\text{Pb}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφορικού Pb-BPMGLY κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.18 και 2.19. Η ασύμμετρη δομική μονάδα, $\text{Pb}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})$, περιλαμβάνει ένα κατιόν Pb^{2+} έναν υποκαταστάτη BPMGLY με συνολικό φορτίο “-2-” και ένα μόριο νερού συναρμοσμένο στο κέντρο Pb^{2+} . Η δομή είναι τρισδιάστατη (3-D).

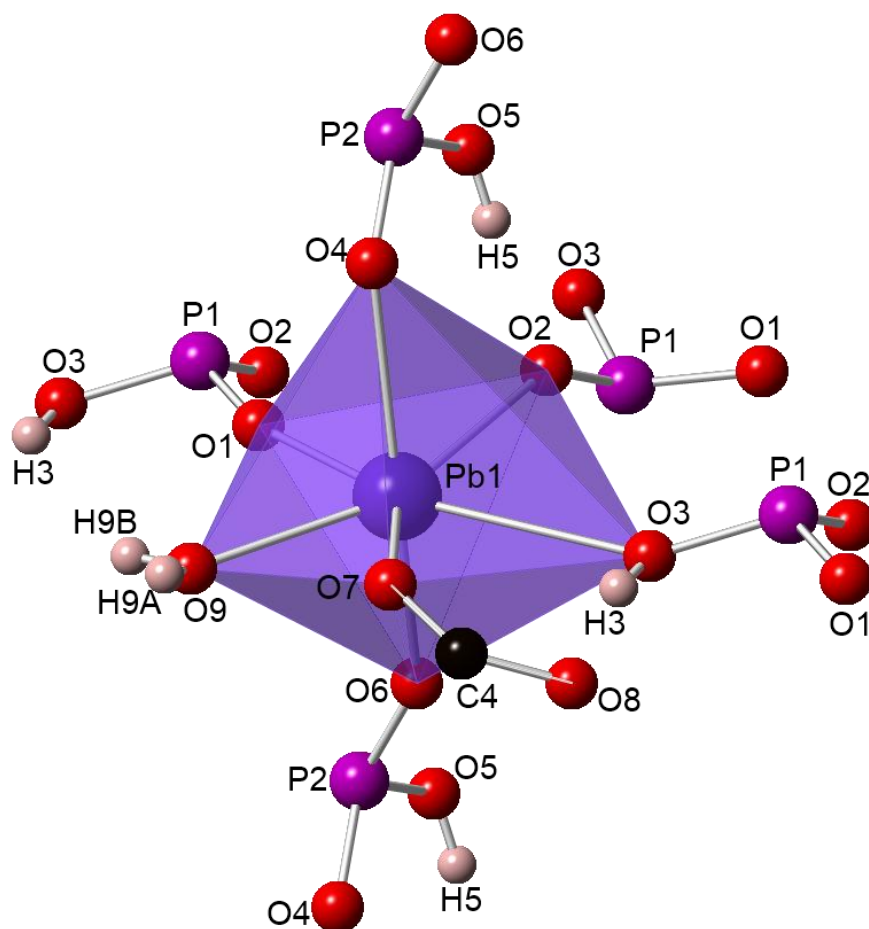


Εικόνα 2.21: Η ένωση $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ στον άξονα a



Εικόνα 2.22: Η ένωση $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ στον άξονα b

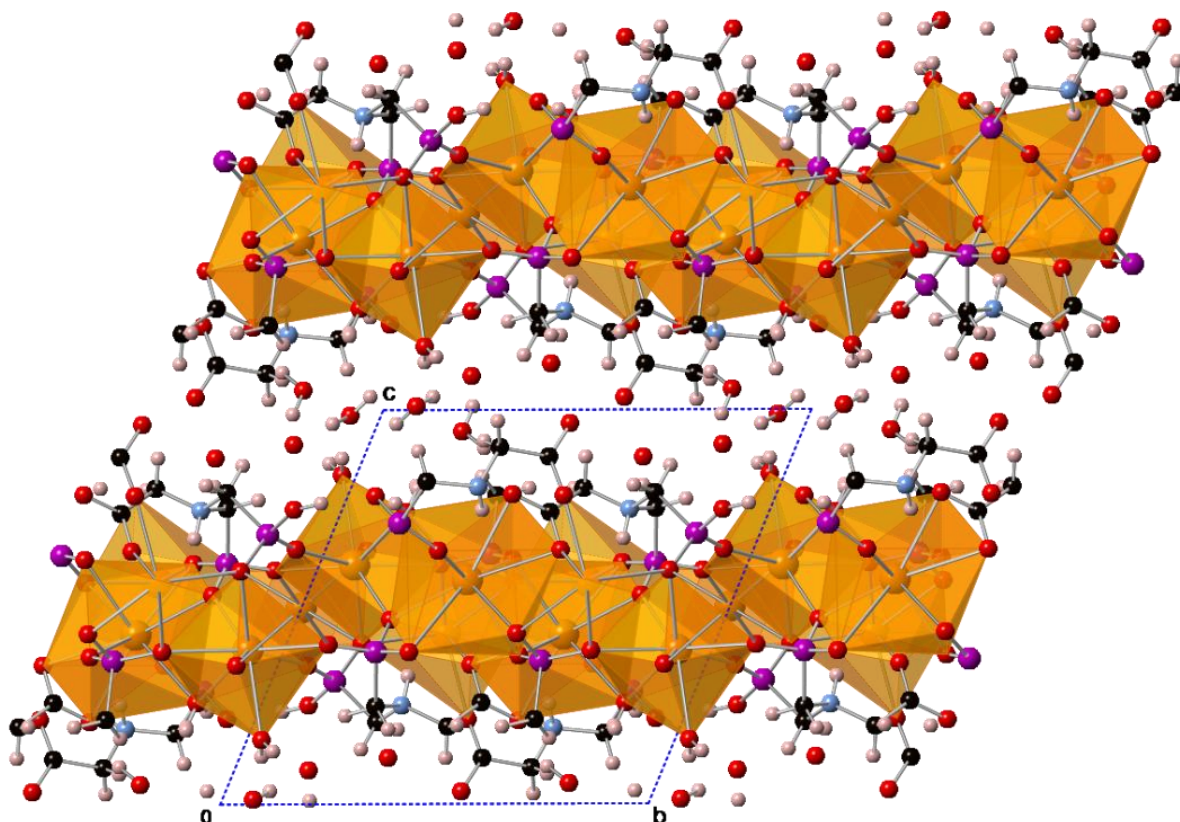
Τα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη έχουν συναρμοστεί με το μέταλλο εκτός ένα της καρβοξυλικής και ένα πρωτονιωμένο της φωσφονικής. Το μέταλλο έχει αριθμό συναρμογής 7 και έχει πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία (εικόνα 2.23). Το μέταλλο είναι συναρμοσμένο 2 αξονικά άτομα O από τη φωσφονική ομάδα, 2 ισημερινά άτομα O από την φωσφονική ομάδα, 1 ισημερινό O από το νερό, 1 ισημερινό από το O από την πρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα και 1 ισημερινό O από την καρβοξυλική ομάδα.



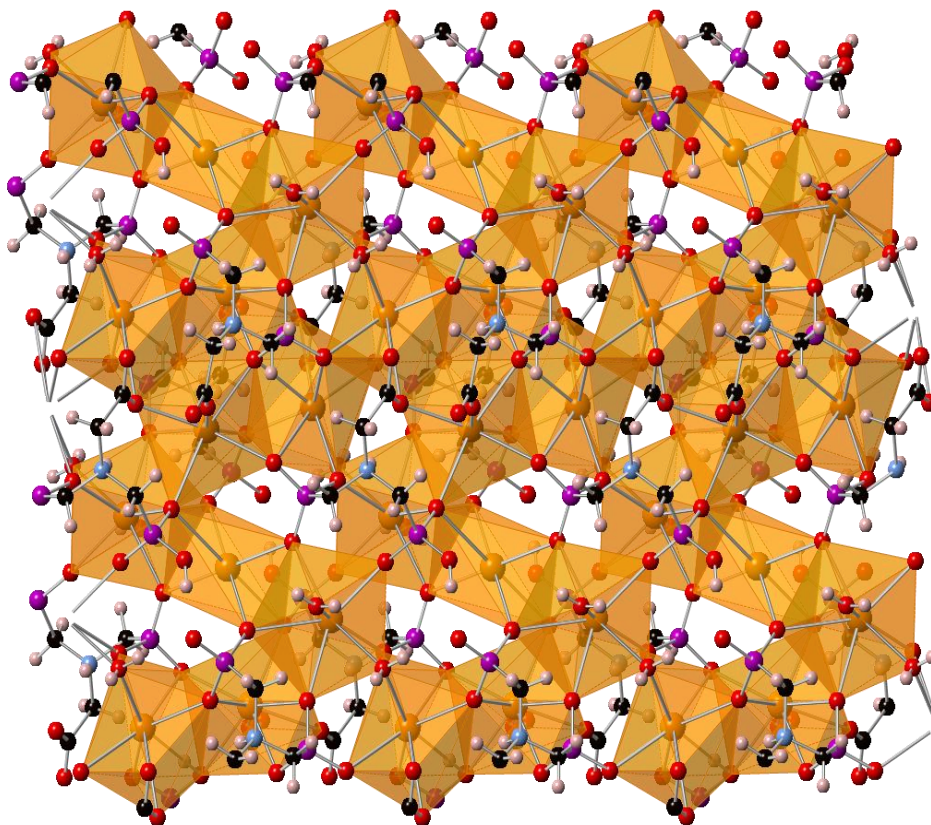
Εικόνα 2.23: Σφαίρα συναρμογής του μολύβδου της ένωσης $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$

- Δομή της ένωσης $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού Ba-BPMGLY κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.18 και 2.19. Η ασύμμετρη δομική μονάδα, $Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$, περιλαμβάνει κατιόντα Ba^{2+} , έναν υποκαταστάτη BPMGLY με συνολικό φορτίο “3-” και ένα με φορτίο “4-“, δύο μόρια νερού συναρμοσμένα με τα άτομα του Βαρίου και τέσσερα νερά πλέγματος. Η δομή είναι δύο διαστάσεων (2-D, layered).



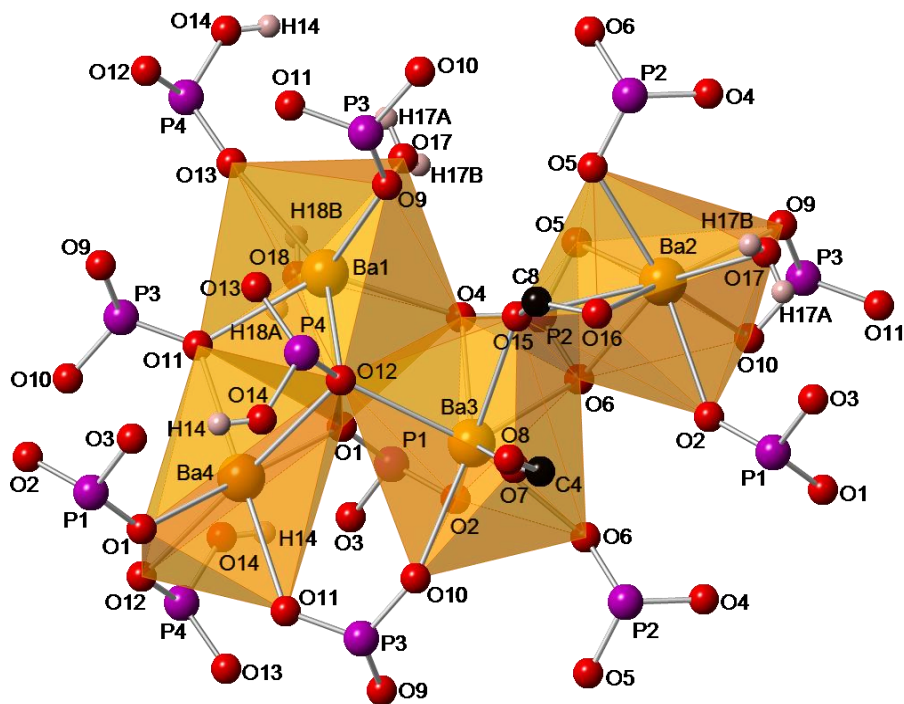
Εικόνα 2.24: Η ένωση $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ στον άξονα a



Εικόνα 2.25: Η ένωση $\{\text{Ba}_{3.5}(\text{BPMGLY})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ στον άξονα b

Ο υποκαταστάτης BPMGLY έχει φορτίο 4- με το άζωτο να είναι πρωτονιωμένο (NH^+), η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη (COO^-) και οι φωσφονικές ομάδες διπλά αποπρωτονιωμένες (PO_3^{2-}) και έχει φορτίο επίσης 3- με να είναι πρωτονιωμένο (NH^+), η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη (COO^-), η μία φωσφονική ομάδα διπλά αποπρωτονιωμένη (PO_3^{2-}) και η άλλη μονά αποπρωτονιωμένη (HPO_3^-).

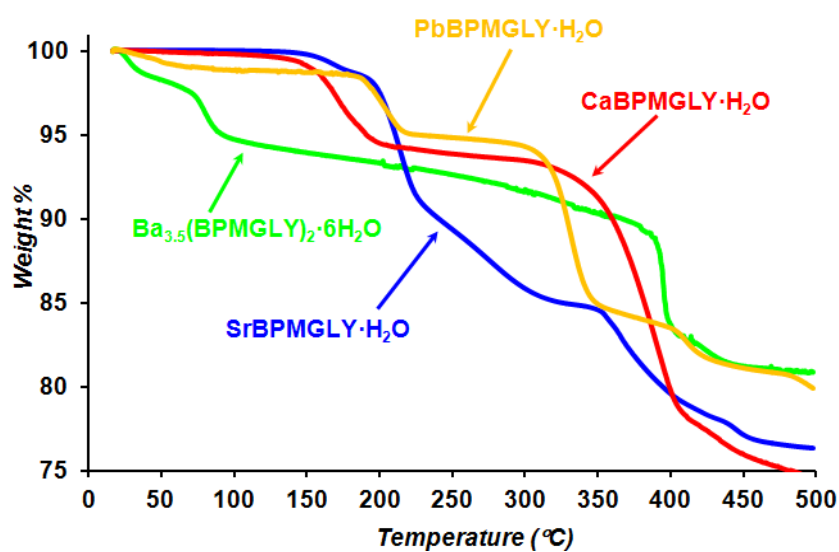
Όλα τα άτομα O του υποκαταστάτη συναρμόζονται με το βάριο εκτός το ένα της καρβοξυλικής ομάδας και το ένα O από τις φωσφονικές από τον υποκαταστάτη με το φορτίο 4- και ένα O της πρωτονιωμένης φωσφονικής από τον υποκαταστάτη 3-. Υπάρχουν 4 διαφορετικών ειδών Βαρίου, με αριθμό συναρμογής 8,9,8 και 6 (εικόνα 2.26). Τα 4 νερά της δομής βρίσκονται στο πλέγμα, το 5^ο νερό της δομής συναρμόζεται με το Ba1, το 6^ο γεφυρώνει το Ba1 και Ba2.



Εικόνα 2.26: Σφαίρα συναρμογής των ατόμων του Βαρίου

2.4.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των ενώσεων

Στην Εικόνα 2.27 αναπαρίσταται η θερμοσταθμική ανάλυση των τεσσάρων ενώσεων που συζητήθηκαν προηγουμένως.



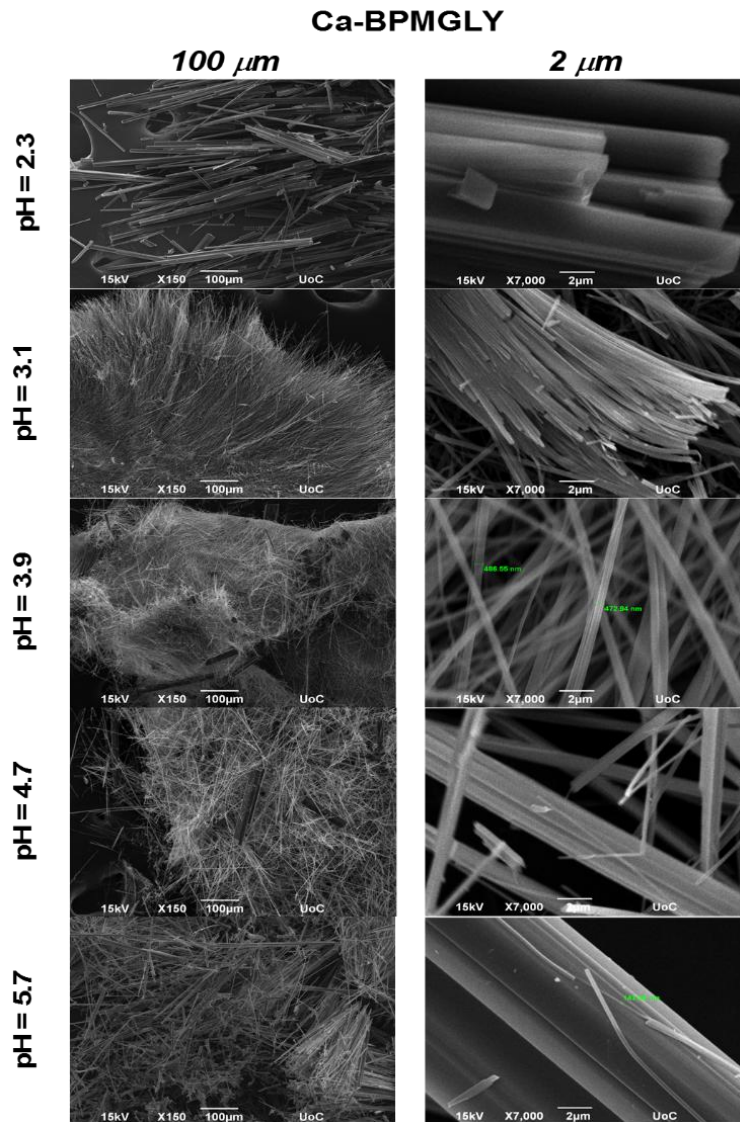
Εικόνα 2.27: Διάγραμμα TGA για τις τέσσερις ενώσεις που μελετήθηκαν.

Όπως φαίνεται στο σχήμα για την ένωση $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ το μόριο του νερού χάνεται στο διάστημα $\sim 130-220$ °C και η διάσπαση της άνυδρης ένωσης ξεκινά στους ~ 310 °C. Στην περίπτωση της ένωσης $\{Sr(BPMGLY)(H_2O)\}_n$, το μόριο του νερού απομακρύνεται μεταξύ $\sim 172-225$ °C και η διάσπαση της άνυδρης ένωσης ξεκινά στους ~ 300 °C. Στην ένωση $\{Pb(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ ξεκινάει να χάνει το μόριο του νερού στους ~ 145 °C και η ένωση διασπάται στους ~ 200 °C πριν ακόμα χάσει όλη την ποσότητα νερού από ολόκληρο το πολυμερές. Τέλος, στην ένωση $\{Ba_{3.5}(BPMGLY)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ η απομάκρυνση του νερού αρχίζει αμέσως μετά την θέρμανση, με το πρώτο μόριο νερού να απομακρύνεται στους 50 °C, το δεύτερο στους 80 °C και το τρίτο στους 90 °C. Τα υπόλοιπα 3 μόρια νερού απομακρύνονται αργά αργά ανάμεσα στους $\sim 90-380$ °C και στην συνέχεια ακολουθεί η ολική διάσπαση της άνυδρης ένωσης στους ~ 380 °C.

2.4.5. Μελέτη της μορφολογίας κρυστάλλων Ca-BPMGLY με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Είναι γνωστό ότι το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει την πορεία μιας συνθετικής αντίδρασης, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν αντιδραστήρια (όπως τα φωσφορικά οξέα) τα οποία είναι ευαίσθητα στο pH. Υπάρχουν παραδείγματα συνθέσεων κατά τις οποίες το pH επηρεάζει όχι μόνο την ταυτότητα του προϊόντος, αλλά και την ποιότητα και μορφολογία των κρυστάλλων που απομονώνονται. Με αυτή τη σκέψη, διεξήχθη μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των κρυστάλλων της ένωσης $\{Ca(BPMGLY)(H_2O)\}_n$ που ελήφθησαν ως προϊόντα από υδατικά διαλύματα με pH 2.3, 3.1, 3.9, 4.7 και 5.7. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.28 σε δύο μεγενθύνσεις. Η ίδια κρυσταλλική ένωση λαμβάνεται από όλες τις τιμές pH, γεγονός που επιβεβαιώθηκε με μελέτες FT-IR και XRD σκόνης. Παρατηρείται η ίδια βελονοειδής μορφολογία σε όλες τις τιμές του pH που μελετήθηκαν. Ωστόσο, το μέγεθος των κρυστάλλων φαίνεται να αλλάζει σημαντικά. Στο χαμηλότερο pH 2.3 οι βελόνες έχουν μέσο μήκος ~ 500 μm και το πλάτος τους είναι $\sim 3-5$ μm. Με αύξηση του pH παρατηρείται μείωση του πλάτους της βελόνας, αλλά καμία αλλαγή στο μήκος της. Στα pH 4.7 και 5.7 υπάρχουν μερικοί κρύσταλλοι ανάμεσα στους πιο λεπτούς, στους οποίους το πλάτος τους είναι μεγαλύτερο από ότι στο pH 2.3, αλλά αυτό συναντάται μόνο σε λίγους κρυστάλλους και όχι σε όλο το δείγμα.

Με βάση αυτή τη μελέτη, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο ενδεδειγμένος τρόπος για να επιτευχθεί το βέλτιστο μέγεθος κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου, θα πρέπει να μελετάται ένα μεγάλο εύρος pH διαλυμάτων κατά την διαδικασία της σύνθεσης.



Εικόνα 2.28: Επίδραση του pH στο μέγεθος και μορφολογία των κρυστάλλων της ένωσης $\{\text{Ca}(\text{BPMGLY})(\text{H}_2\text{O})\}_n$.

2.5. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο συζητήθηκε η χημεία συναρμογής του καρβοξυφωσφονικού υποκαταστάτη διφωσφονομεθυλική γλυκίνη με κατιόντα αλκαλικών γαιών και Pb^{2+} και παρουσιάστηκαν η σύνθεση, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και η ανάλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων που συντέθηκαν. Συγκεκριμένα, αναφέρθηκαν τέσσερις νέες υβριδικές μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν δισθενή μεταλλικά ιόντα (Ca, Sr, Ba, Pb) και ένα τριδοντικό υποκαταστάτη, παράγωγο του ανιμοξέος της γλυκίνη, την BPMGLY. Αυτές οι ενώσεις ελήφθησαν από υδροθερμικές αντιδράσεις σε όξινα υδατικά διαλύματα με εύρος τιμών pH 2.3-5.7.

Η δομική ανάλυση έδειξε ότι οι ενώσεις Ca-BPMGLY, Sr-BPMGLY και Pb-BPMGLY έχουν παρόμοια 3-D δομή, με τις δύο τελευταίες να είναι ισοδομικές. Ωστόσο, το Ba-BPMGLY έχει διαφορετική και πιο πολύπλοκη 2-D φυλλόμορφη δομή. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις τέσσερις ενώσεις και τέλος έγινε μια μορφολογική μελέτη των κρυστάλλων Ca-BPMGLY σε πέντε διαφορετικά pH, η οποία υπερτονίζει την επίρρεια του pH στο μέγεθος των κρυστάλλων.

2.6. Βιβλιογραφία

1. Demadis, K.D.; Armakola, E.; Papathanasiou, K.E.; Mezei G.; Kirillov, A.M.; *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 5234–5243
2. Demadis, K. D.; Famelis, N.; Cabeza, A.; Aranda, M.A.G.; Colodrero, R.M.P.; Infantes-Molina, A.; *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7889–7896
3. Mao, J. G.; Wang Z.; Clearfield, A.; *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1010–1014
4. Mateescu, C.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Salifoglou, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1945–1956.
5. Menelaou, M.; Daskalakis, M.; Mateescu, A.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Mateescu, C.; Tangoulis, V.; Jakusch, T.; Kiss, T.; Salifoglou, A.; *Polyhedron* **2011**, 30, 427–437.
6. Ma, K.; Xu, J.; Zhang, L.; Shi, J.; Zhang, D.; Zhu, Y.; Fan, Y.; Song, T.; *New J. Chem.*, **2009**, 33, 886–892.
7. Hui, N.; JinLiang, S.; MinQiang, H.; DeZhong, Y.; HongLei, F.; BuXing, H.; *Sci China Chem.* **2013**, 56, 1578

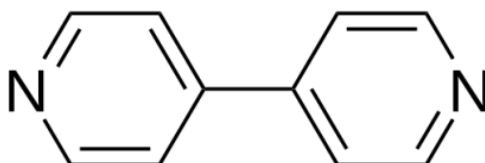
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

3.1. Εισαγωγή

Ο σχεδιασμός και η σύνθεση νέων ενώσεων/πολυμερών συναρμογής, με (ιδανικά) ελκυστικές ιδιότητες, βρίσκεται στο επίκεντρο του τομέα της χημείας συναρμογής και της χημείας στερεάς κατάστασης όπως έχει καταστεί σαφές και στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 1.

Έχουν υλοποιηθεί πολλές προσπάθειες για την συνθετική και δομική εξερεύνηση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων 2D και 3D διαστάσεων, λόγω των ελκυστικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν σε διάφορους τομείς με τεχνολογικό ενδιαφέρον, όπως προσρόφηση (αερίων ή ιόντων από διαλύματα), μαγνητισμό, κατάλυση, ιονανταλλαγή και οπτική.¹⁻⁶ Πιο κατάλληλα για την κατασκευή τέτοιου είδους μεταλλοφωσφονικών ενώσεων είναι τα διφωσφονικά μόρια χωρίς να αποκλείονται τα μονο- και πολυφωσφονικά μόρια, ενώ τα τελευταία χρόνια αρκετές επιστημονικές ομάδες έχουν επικεντρωθεί και στην εισαγωγή ενός δευτέρου υποκαταστάτη όπως *N*-ετεροκυκλικούς δότες στην τελική δομή τους.

Έτσι για την κατασκευή και μελέτη νέων και τροποποιημένων δομικών αρχιτεκτονικών 0D, 1D, 2D και 3D διαστάσεων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων εισήχθη ο γεφυρωτικός *N*-ετεροκυκλικός υποκαταστάτης 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy), Εικόνα 3.1, σε συγκεκριμένες συνθετικές πορείες, με στόχο την ενσωμάτωσή της στην τελική δομή του προϊόντος.



Εικόνα 3.1: Δομή του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bipyridine, 4,4'-bpy).

Η 4,4'-bpy εμφανίζει ενδιαφέρουσες ηλεκτρονιακές ιδιότητες όταν αυτή συναρμολογείται με μεταβατικά στοιχεία. Έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης σε διμερή μικτού σθένους Os(II)/Os(III) για τη μελέτη μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.⁷⁻¹⁰ Επίσης, είναι ένας αρκετά υποσχόμενος δομικός λίθος στην χημεία των ανόργανων-οργανικών υβριδίων λόγω της ικανότητας της να δημιουργεί π-π αλληλεπιδράσεις και να γεφυρώνει μεταλλικά κέντρα στις δομές, διαμορφώνοντας έτσι διαφορετικές δομικές και ηλεκτρονιακές απαιτήσεις κατά την δημιουργία νέων δομών. Η 4,4'-bpy και τα ανάλογα της έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό προς αυτή την κατεύθυνση και τα πολυμερή συναρμογής που έχουν παραχθεί εμφανίζουν ποικίλα δίκτυα με ενδιαφέρουσες τοπολογίες, όπως για παράδειγμα, αλυσίδες, σκάλες, πλέγματα και αδαμαντοειδή.

Επιπλέον, η 4,4'-bpy ως υποκαταστάτης έχει πλεονεκτήματα για την κατασκευή πορωδών οργανικών – ανόργανων υβριδικών ενώσεων:

(α) ο σκελετός της είναι αρκετά επιμήκης (μακρύς) και έτσι εν δυνάμει μπορεί να δημιουργήσει μικροπορώδη υλικά, εισάγοντας κανάλια ή μεγάλες κοιλότητες.

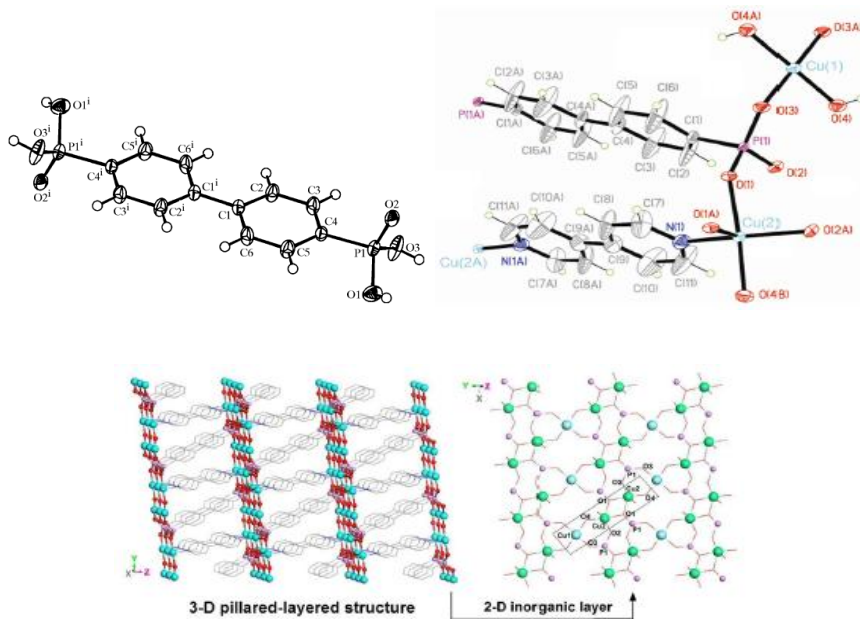
(β) ο σκελετός της είναι ευθύς και “άκαμπτος” (non-flexible) με αποτέλεσμα, αφού ενταχθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα να οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερικών ενώσεων (infinite grids) ή τύπου «σκάλας» (ladder) δομών.

(γ) λόγω της υδροφοβικότητας του σκελετού της, δεν μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου (βασικό κατευθυντήριο στοιχείο σε πληθώρα συνθετικών συστημάτων), αλλά μπορεί να συμμετέχει σε αλληλεπιδράσεις τύπου π-π, εισάγοντας έτσι υδρόφοβα τμήματα σε μια υπερμοριακή δομή.

Υλοποιώντας αυτή την ιδέα, ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στον χώρο των **Metal Organic Frameworks (MOFs)**, και ιδιαίτερα στο πεδίο των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, έχουν ασχοληθεί με αυτό το αντικείμενο με την παραγωγή ποικιλίας ενώσεων που ενσωματώνουν την 4,4'-bpy στο σκελετό τους.¹¹⁻¹⁶ Παρόλα αυτά, έχουν μέχρι τώρα αναφερθεί ελάχιστα παραδείγματα 0D (μονοπυρηνικά σύμπλοκα), 1D, 2D, ή 3D μεταλλοφωσφονικών ενώσεων που να ενσωματώνουν ταυτόχρονα δύο υποκαταστάτες όπως ένα (πολυ)φωσφονικό υποκαταστάτη και τον γεφυρωτικό 4,4'-bpy.

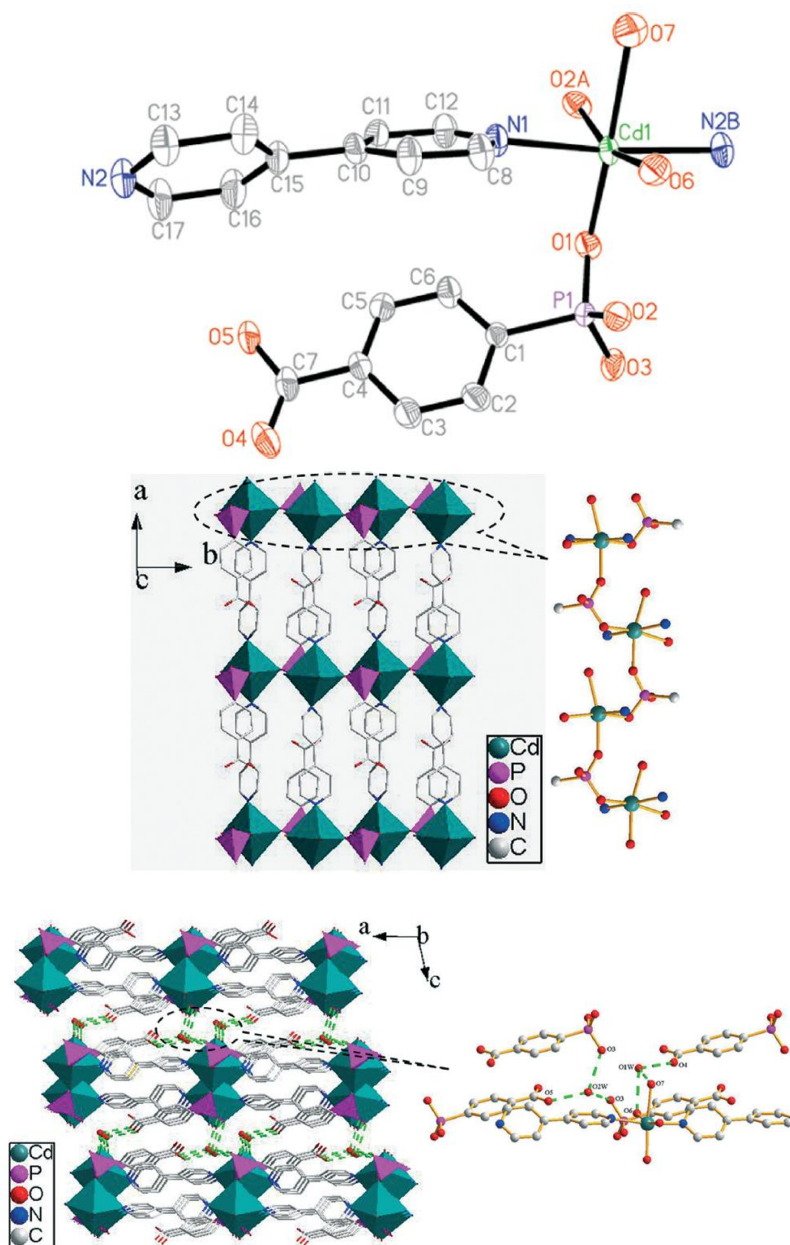
Θα καταβληθεί προσπάθεια να καλυφθεί με μια περιληπτική ανασκόπηση αυτή η (περιορισμένη) βιβλιογραφία σε αυτή την Εισαγωγή του Κεφαλαίου 3.

Ο συνδυασμός Cu^{2+} και των υποκαταστατών 4,4'-bpy και το διφωσφονικό $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (biphenyl-4,4'-diphosphonic acid),¹⁷ δημιουργούν μια πολύ ενδιαφέρουσα δομή, Εικόνα 3.2 Στην υποστυλωμένη αυτή δομή οι δύο υποκαταστάτες εναλλάσσονται στη σειρά των «στηλών».¹⁸



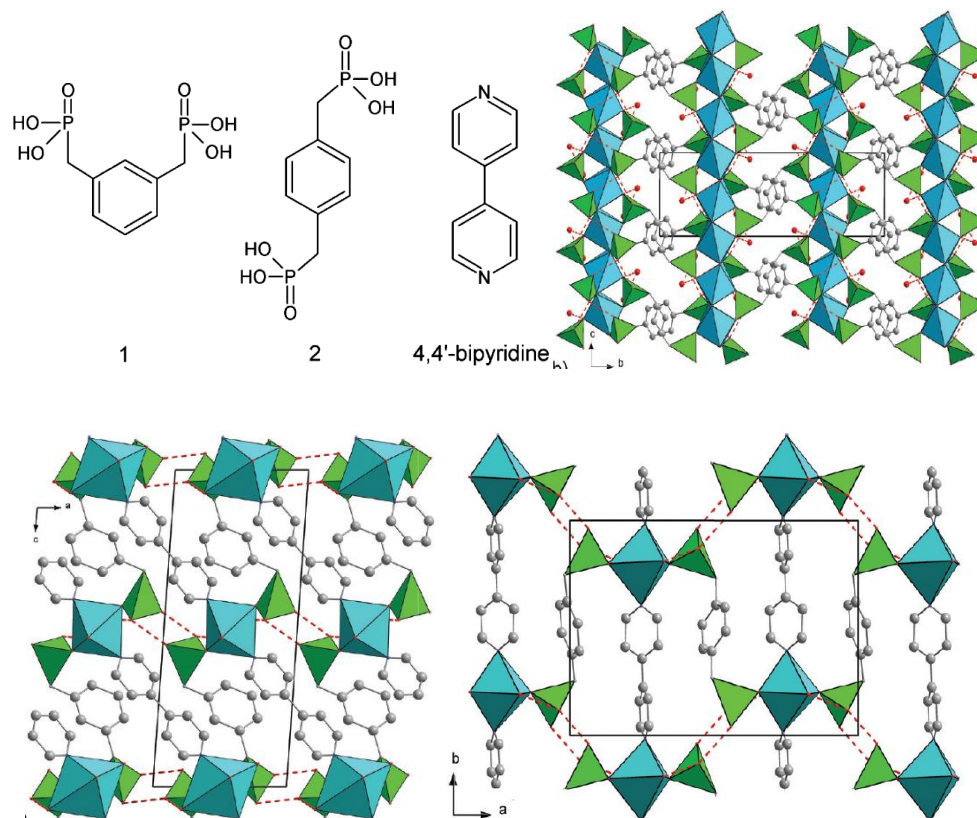
Εικόνα 3.2: Δομή του υποκαταστάτη $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (biphenyl-4,4'-diphosphonic acid, πάνω αριστερά) και του υποστηλωμένου υλικού $[\text{Cu}_3(\text{L})(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})_2]$. Ελήφθησαν από τις παραπομπές 17 και 18.

Η ερευνητική ομάδα των Sun *et al.*¹⁹ χρησιμοποίησαν τον (μικτό) καρβοξυφωσφονικό υποκαταστάτη 4-carboxyphenylphosphonic acid (4-cppH₃) και την 4,4'-bpy ως συνυποκαταστάτη για την κατασκευή της ένωσης $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(4\text{-cppH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Εικόνα 3.3. Η δομή είναι υποστυλωμένη (pillared), και τα άτομα N της 4,4'-bpy γεφυρώνουν δύο γειτονικά κέντρα Cd, ενώ μόνο η φωσφονική ομάδα του υποκαταστάτη 4-cppH₃ βρίσκεται συναρμοσμένη με το Cd, ενώ η καρβοξυλική ομάδα του 4-cppH₃ παραμένει ελεύθερη.



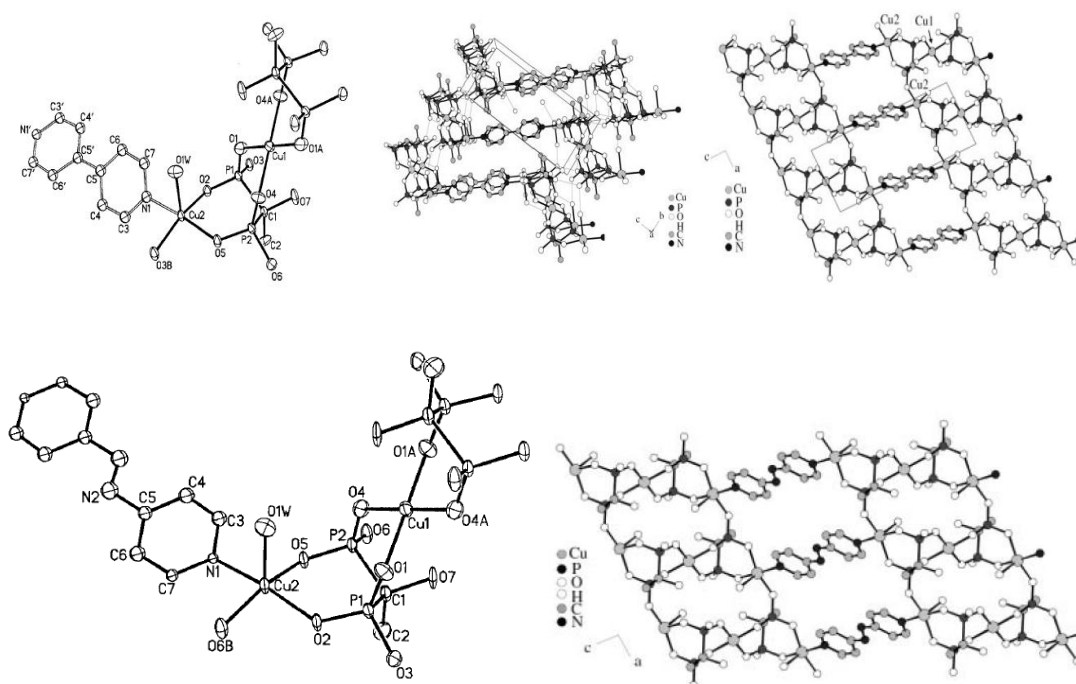
Εικόνα 3.3: Διάφορες απόψεις της δομής του υποστρωμένου υλικού $[\text{Cu}_3(\text{L})(4,4'\text{-bpy})(\text{OH})_2]$ ($\text{L} = 4\text{-carboxyphenylphosphonic acid}$). Ελήφθη από την παραπομπή 19.

Η ερευνητική ομάδα του Costantino χρησιμοποίησε τον συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy και τον συμπεριέλαβε σε συνθετικά συστήματα που περιείχαν ιόντα Cu^{2+} και τους διφωσφονικούς υποκαταστάτες που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.4.²⁰ Οι ενώσεις που παρήχθησαν και χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασιμετρία ακτίνων X σκόνης (οι δομές λύθηκαν με την μέθοδο Rietveldt) είναι αποκλειστικά 2D υποστρωμένα, και οι δομές τους φαίνονται επίσης στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Δομή των φωσφονικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υποστρωμάτων υλικών Cu/4,4'-bpy/diphosphonate. Ελήφθη από τις παραπομπή 20.

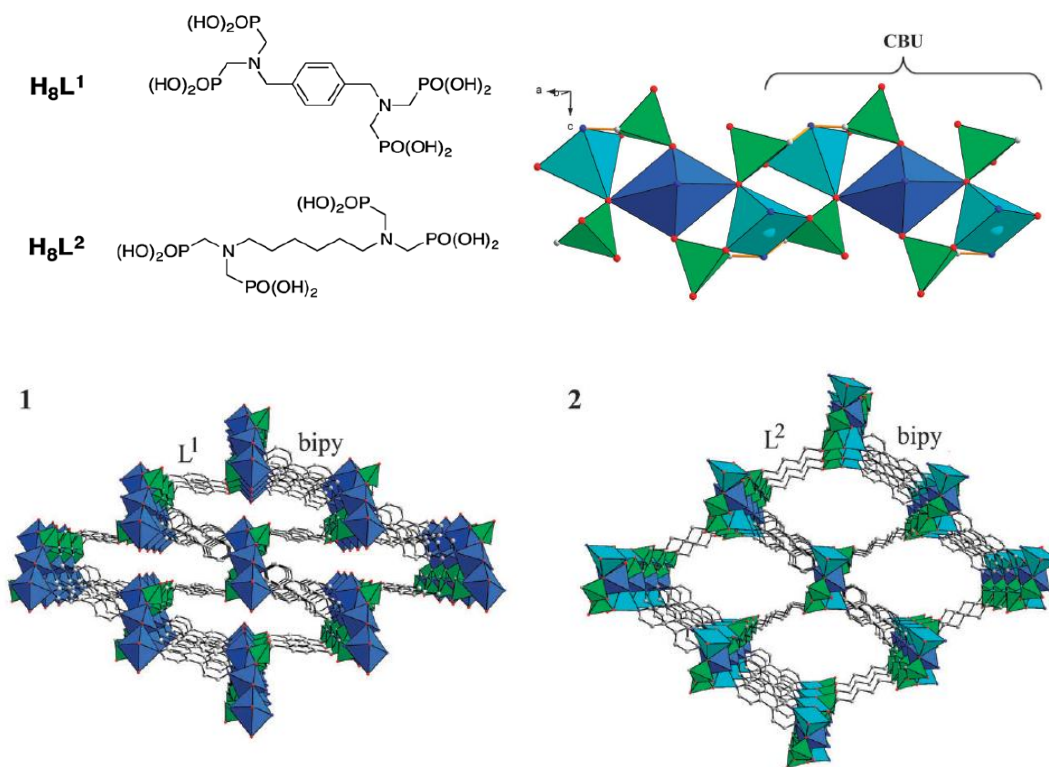
Η χρήση του συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy σε συνθετικά συστήματα $\text{Cu}^{2+}/\text{HEDP}$ ($\text{HEDP} = 1\text{-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonate}$) από την ομάδα της Li-Min Zheng απέδωσε 2D φυλλόμορφα προϊόντα, στα οποία και η 4,4'-bpy, αλλά και το διφωσφονικό HEDP ενσωματώνονται στο εσωτερικό της στιβάδας, Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5: Δομή των φυλλόμορφων υλικών Cu/4,4'-bpy/HEDP και Cu/4,4'-azpy/HEDP. Ελήφθη από την παραπομπή 21.

Αυτό είναι ένα στοιχείο που διαφοροποιεί τις ενώσεις αυτές από την πλειοψηφία των δημοσιευμένων ενώσεων στα οποία η 4,4'-bpy έχει υποστυλωτικό ρόλο. Οι ίδιοι ερευνητές έκαναν χρήση του παρόμοιου συνυποκαταστάτη 4,4'-azpy (4,4'-azobispyridine) λαμβάνοντας παρόμοιες ενώσεις με αυτές της 4,4'-bpy. Και στις δύο κατηγορίες των ενώσεων οι στιβάδες συγκρατούνται με δίκτυα δεσμών υδρογόνου, δημιουργώντας έτσι κανάλια τετραγωνικής γεωμετρίας.

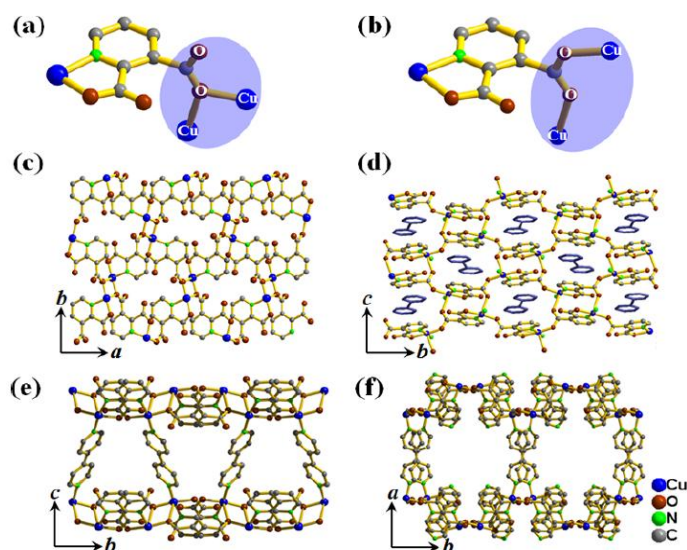
Η ερευνητική ομάδα του Costantino χρησιμοποίησε τον συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy και τον συμπεριέλαβε σε συνθετικά συστήματα που περιείχαν ιόντα Cu^{2+} και τους διφωσφονικούς υποκαταστάτες που παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.6.²² Οι ενώσεις αυτές εμφάνιζαν επιλεκτική απορρόφηση αερίων CO_2/N_2 σε χαμηλές πιέσεις. Ενώσεις (πολυμερή συναρμογής αλκαλικών γαιών και μετάλλων μεταπτώσεως) με αυτά τα δύο φωσφονικά έχουν ήδη δημοσιευτεί από την δική μας ερευνητική ομάδα.²³⁻²⁸



Εικόνα 3.6: Δομή των 3D υλικών Cu/4,4'-bpy/tetraphosphonate. Ελήφθη από την παραπομπή 22.

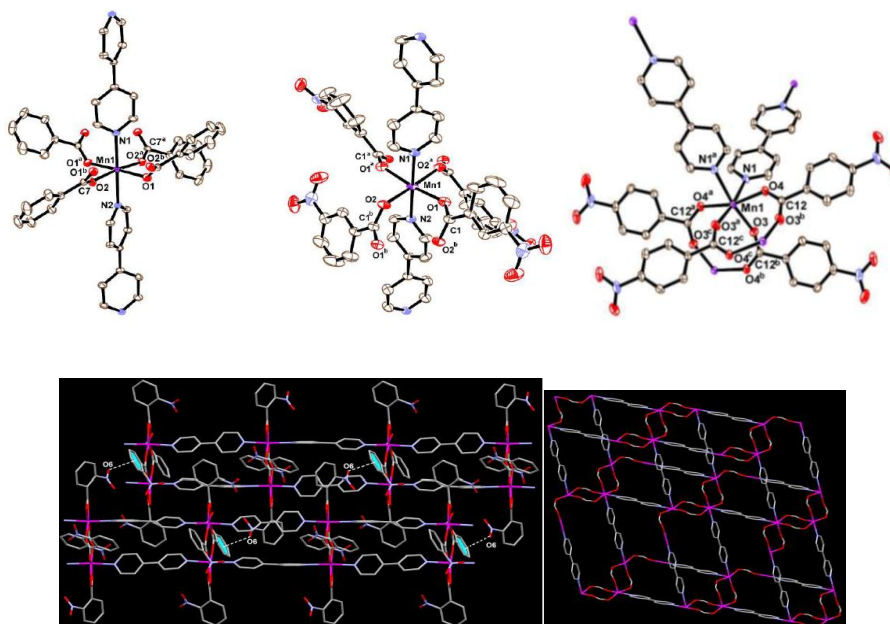
Χάριν πληρότητας, σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε μερικά παραδείγματα ενώσεων που περιέχουν τον συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy, αλλά στη θέση του φωσφονικού έχουν καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

Η ερευνητική ομάδα του Kitagawa παρασκεύασε δύο πολυμερή συναρμογής που περιέχουν Cu^{2+} , 4,4'-bpy και pyridine-2,3-dicarboxylate (pyrdc), τα $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{0.5}(\text{pyrdc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ και $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{0.5}(\text{pyrdc})] \cdot 0.5(4,4'\text{-bipy}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, Εικόνα 3.7. Να σημειωθεί ότι με απλή αλλαγή του συστήματος διαλυτών από MeOH/H₂O σε EtOH/H₂O, μπορεί να αλλάξει το αποτέλεσμα της αντίδρασης. Και τα δύο υλικά είναι 2D υποστυλωμένα, με μονοδιάστατα κανάλια, και εμφανίζουν προσροφητικές ιδιότητες για αέρια, τυπικές για μικροπορώδη υλικά.



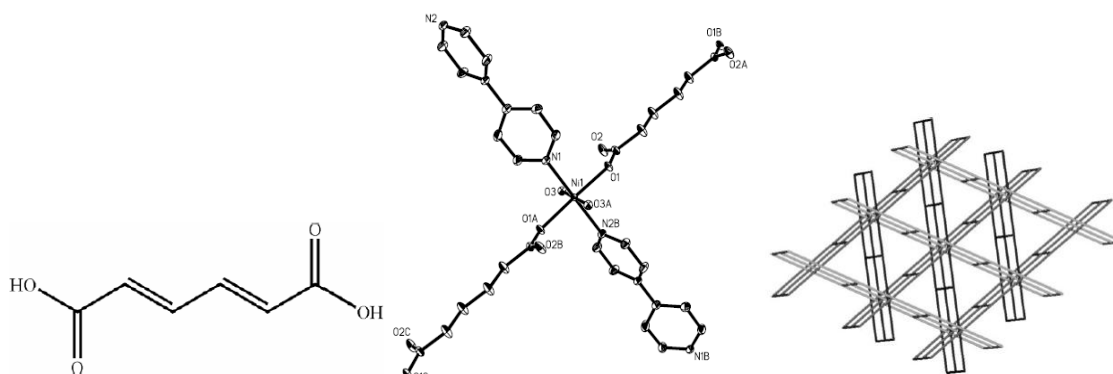
Εικόνα 3.7: Δομή των ενώσεων που παρασκευάστηκαν από το σύστημα Cu/4,4'-bpy/pyridine-2,3-dicarboxylate. Ελήφθη από τις παραπομπή 29.

Χρήση ιόντων Mn^{2+} , 4,4'-bpy και αρωματικών μονο- και δι-καρβοξυλικών οξέων, απέδωσε υλικά με διαφορετικές τοπολογίες, Εικόνα 3.8. Δομική ανάλυση των ενώσεων αυτών αποκάλυψε ότι σχηματίζονται από “συμπύκνωση” μονοδιάστατων αλυσίδων σχηματίζοντας γέφυρες με τα κέντρα Mn^{2+} , και επίσης σχηματίζουν συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων μέσω των N της 4,4'-bpy.



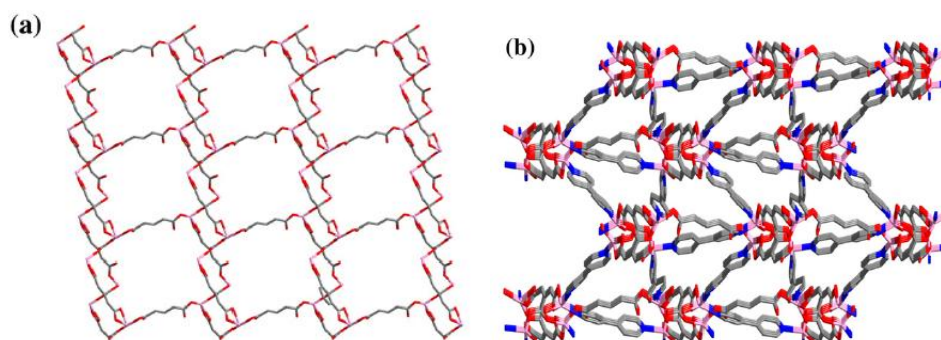
Εικόνα 3.8: Δομή των ενώσεων που παρασκευάστηκαν από το σύστημα Mn/4,4'-bpy/aromatic mono- ή di-carboxylate. Ελήφθη από την παραπομπή 30.

Το συνθετικό σύστημα $\text{Ni}^{2+}/4,4'$ -bpy/*trans,trans*-muconic acid, έδωσε μία 3D ένωση, η δομή της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 3.9.



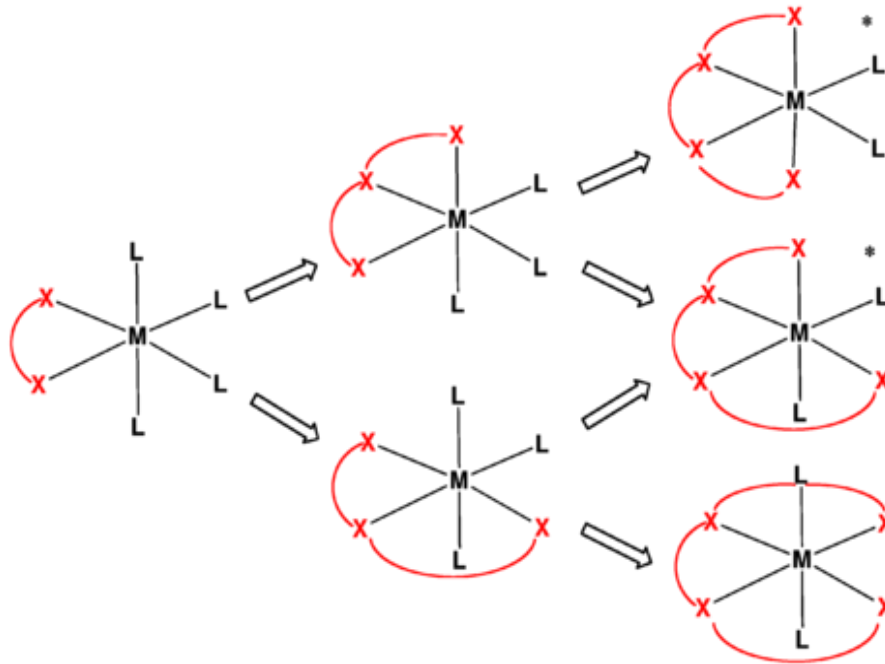
Εικόνα 3.9: Δομή της ένωσης που παρασκευάστηκε από το σύστημα $\text{Ni}^{2+}/4,4'$ -bpy/*trans,trans*-muconic acid. Ελήφθη από την παραπομπή 31.

Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες το σύστημα $\text{Zn}^{2+}/4,4'$ -bpy/1,2,3-benzenetricarboxylic acid (H_3bta) έδωσε το 3D πολυμερές συναρμογής $\{[\text{Zn}_4(\text{bta})_2(\text{Hbta})(4,4'\text{-bpy})_3](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$, η δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 3.10. Η δομή αυτής της ένωσης σχηματίζεται από γεφύρωση ελικοειδών μονοδιάστατων αλυσίδων.



Εικόνα 3.10: Δομή της ένωσης που παρασκευάστηκε από το σύστημα $\text{Zn}^{2+}/4,4'$ -bipyridyl/1,2,3-benzenetricarboxylic acid. Ελήφθη από την παραπομπή 32.

Μερικοί υποκαταστάτες έχουν δύο ή περισσότερα άτομα «δότες» τα οποία συναρμολογούνται ταυτόχρονα στο μεταλλικό ιόν σε διαφορετικές θέσεις πρόσδεσης. Αυτοί οι υποκαταστάτες ονομάζονται χηλικοί ή πολυδοντικοί. Παρακάτω, στην Εικόνα 3.11 φαίνεται η σχέση μεταξύ “γραμμικών”, δι-τρι- και τετρα-δοντικών υποκαταστατών (τονισμένοι με κόκκινο χρώμα), οι οποίοι συναρμολογούνται σε ένα μεταλλικό ιόν που βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον.³³



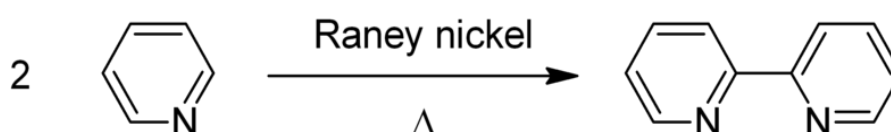
Εικόνα 3.11: Ποικιλία τρόπων πρόσδεσης δι-τρι- και τετρα-δοντικών υποκαταστατών σε οκταεδρικό περιβάλλον.

Οι χηλικοί υποκαταστάτες βρίσκουν εφαρμογές σε πολλά πεδία της χημείας και της ιατρικής όπως:

- Δέσμευση τοξικών ή βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό
- Καταλύτες ομογενούς κατάλυσης
- Χημική επεξεργασία νερού
- Απορρυπαντικά
- Παρεμποδιστές κρυστάλλωσης
- Παρεμποδιστές διάβρωσης
- Φαρμακευτικά σκευάσματα
- Καθαρισμός μολυσμένων εδαφών

Στο παρόν Κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκε ως χηλικός συν-υποκαταστάτης η 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy) σε συνθετικά συστήματα μετάλλου/(πολυ)φωσφονικού. Ο υποκαταστάτης 2,2'-bpy^{34,35} είναι οργανική ένωση με μοριακό τύπο C₁₀H₈N₂. Από την δομή της γίνεται προφανές πως η χηλική της δράση οφείλεται στα δυο γειτνιάζοντα άτομα αζώτου στο σκελετό του μορίου.

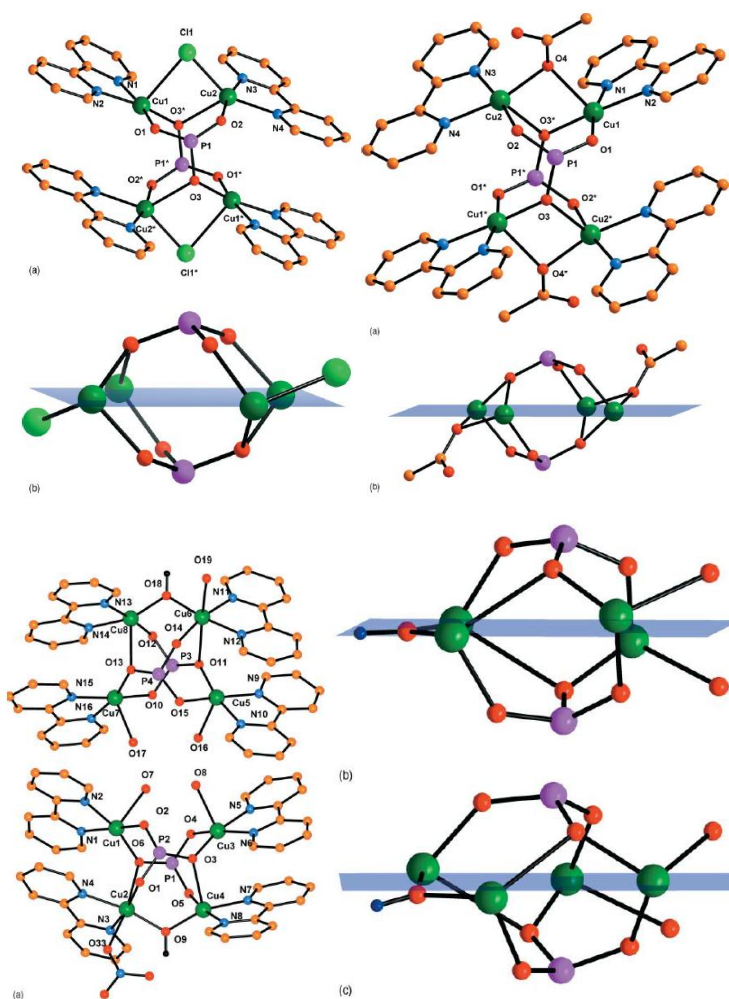
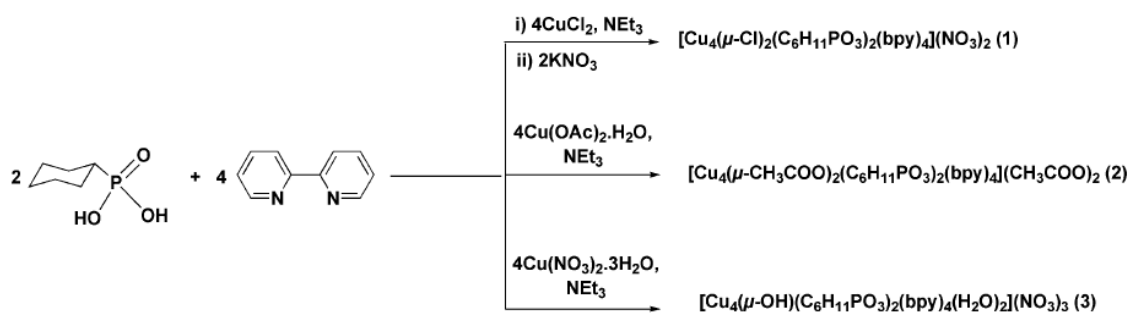
Η εργαστηριακή σύνθεση της 2,2'-bpy γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση αφυδάτωσης της πυριδίνης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.12.³³



Εικόνα 3.12: Εργαστηριακή σύνθεση της 2,2'-bpy, ελήφθη από παραπομπή 33.

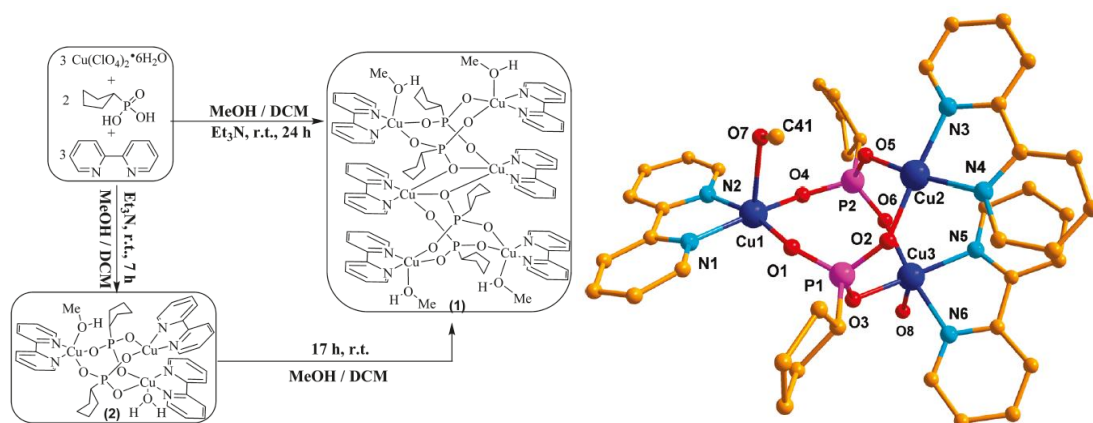
Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν επιλεγμένα παραδείγματα από τη βιβλιογραφία, δίνοντας έμφαση σε μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις που περιέχουν χηλικούς υποκαταστάτες.

Έχει δημοσιευτεί από τους Chandrasekhar *et al.* σειρά ενώσεων οι οποίες περιέχουν Cu²⁺, 2,2'-bpy, και κυκλοεξυλοφωσφονικό οξύ. Απομονώθηκαν ενώσεις που χαρακτηρίστηκαν ως τετραπυρηνικές πλειάδες (tetranuclear clusters) και περιέχουν το φωσφονικό ως γεφυρωτικό υποκαταστάτη.³⁶ Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζεται σχηματικά η συνθετική προσέγγιση, καθώς και κάποιες αντιπροσωπευτικές δομές που ενσωματώνουν και τον φωσφονικό υποκαταστάτη και την 2,2'-bpy.



Εικόνα 3.13: Συνθετική προσέγγιση, και αντιπροσωπευτικές δομές που ενσωματώνουν και τον φωσφονικό υποκαταστάτη και την 2,2'-bpy. Η αλκυλομάδα του φωσφονικού έχει παραληφθεί για λόγους απλοποίησης της δομής. Ελήφθη από την παραπομπή 36.

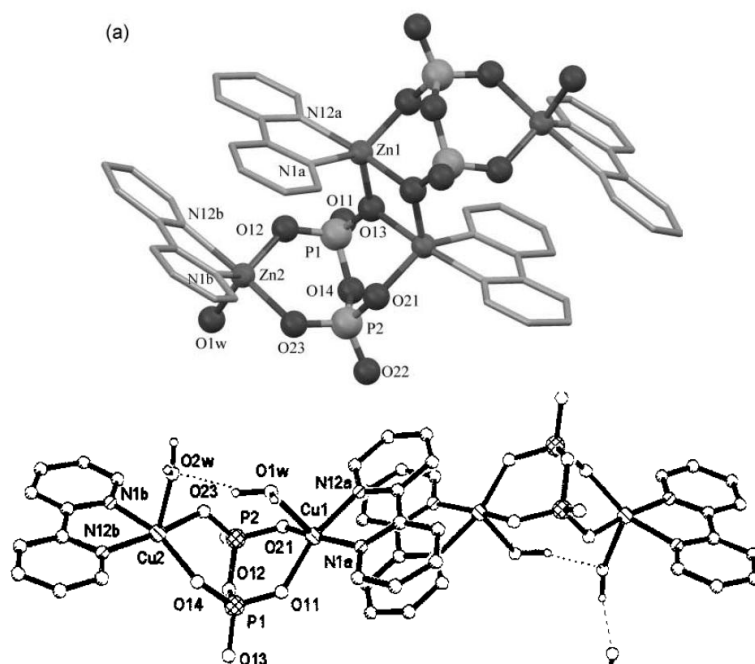
Σε άλλη αναφορά, η ίδια ομάδα χρησιμοποίησε διαφορετικά μονοφωσφονικά οξέα (κυκλοπέντυλο, ισοπρόπυλο, και τριχλωρομέθυλο) παρουσία του μεταλλικού ιόντος Cu^{2+} καθώς και της 2,2'-bpy τα οποία οδήγησαν στην κατασκευή τριπυρηνικών συμπλόκων.³⁷ Στην Εικόνα 3.14 παρουσιάζεται σχηματικά η συνθετική προσέγγιση, καθώς μία αντιπροσωπευτική δομή ενός τριπυρηνικού συμπλόκου.



Εικόνα 3.14: Συνθετική προσέγγιση, και μια αντιπροσωπευτική δομή που ενσωματώνει και τον φωσφορικό υποκαταστάτη και την 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 37.

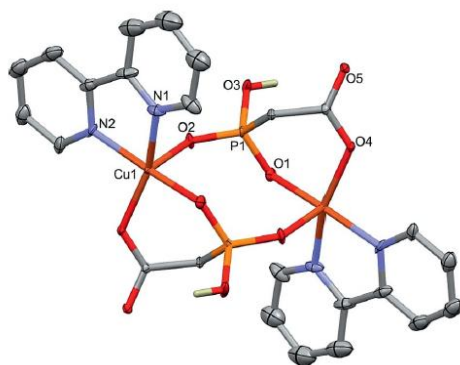
Να σημειωθεί ότι η τριπυρηνική πλειάδα της Εικόνας 3.14 διμερίζεται με παρατεταμένους χρόνους σύνθεσης και παράγει μια εξαπυρηνική πλειάδα, η οποία είχε προηγουμένως δημοσιευτεί από την ίδια ερευνητική ομάδα.³⁸

Η χρήση του πυροφωσφορικού ανιόντος (ενός ανόργανου αναλόγου των δις-φωσφορικών) και της 2,2'-bpy παρουσία ιόντων Cu^{2+} οδήγησε την αντίδραση προς σχηματισμό διπυρηνικών συμπλόκων.³⁹ Το πυροφωσφορικό σχημάτιζε εκτεταμένες γέφυρες στις δομές παρουσία ιόντων Na^+ .⁴⁰ Παραδείγματα χαρακτηριστικών δομών παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.15.



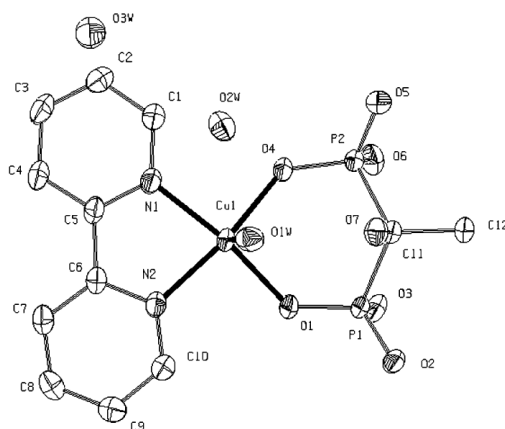
Εικόνα 3.15: Αντιπροσωπευτικές δομές που περιέχουν Cu^{2+} , πυροφωσφορικό και 2,2'-bpy. Ελήφθησαν από τις παραπομπές 39 και 40.

Η ερευνητική ομάδα του Vincente χρησιμοποίησε ιόντα Cu^{2+} , φωσφονοξικό οξύ (phosphonoacetic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}$) και 2,2'-bpy σε συνθετική πορεία που απέδωσε ένα διπυρηνικό σύμπλοκο, η δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 3.16.⁴¹ Ο φωσφονοξικός υποκαταστάτης δρα γεφυρωτικά προσφέροντας την φωσφονική ομάδα, ενώ η καρβοξυλική ομάδα δρα με τερματικό τρόπο, συμμετέχοντας σε χηλικό δακτύλιο με την φωσφονική.



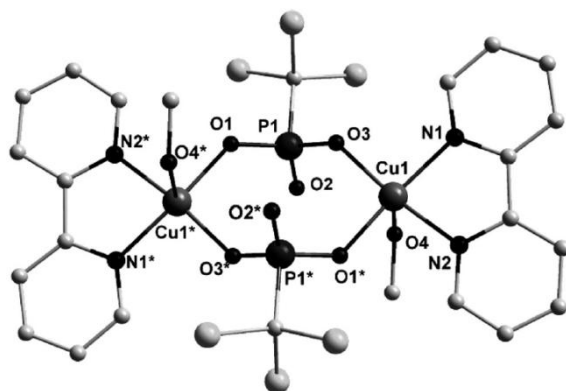
Εικόνα 3.16: Δομή του διπυρηνικού συμπλόκου που περιέχει Cu^{2+} , φωσφονοξικό και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 41.

Οι ερευνητική ομάδα του Yuan *et al.* Χρησιμοποίησε το σύστημα Cu^{2+} , HEDP (hydroxyethylidene-diphosphonic acid) και 2,2'-bpy σε συνθετική πορεία που απέδωσε ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο, η δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 3.17.⁴²



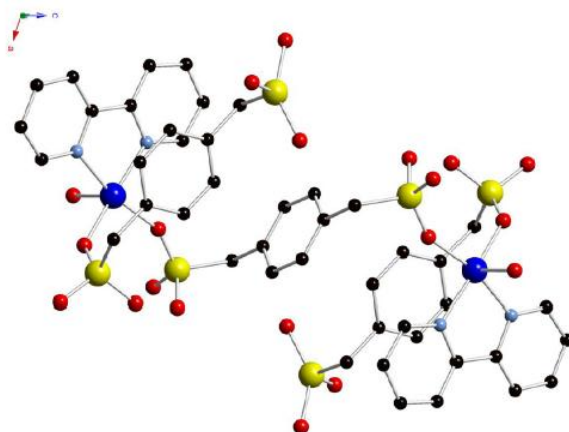
Εικόνα 3.17: Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου που περιέχει Cu^{2+} , HEDP και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 42.

Οι Chandrasekhar και συνεργάτες αντέδρασαν ιόντα Cu^{2+} , με τριχλωρομεθυλφωσφονικό οξύ και 2,2'-bpy σε συνθετική πορεία που απέδωσε ένα διπυρηνικό σύμπλοκο, η δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 3.18.⁴³ Ο τριχλωρομεθυλφωσφονικός υποκαταστάτης δρα γεφυρωτικά στα κέντρα του Cu^{2+} , ενώ κάθε ιόν Cu^{2+} περιέχει συναρμοσμένο ένα μόριο μεθανόλης (διαλύτης).



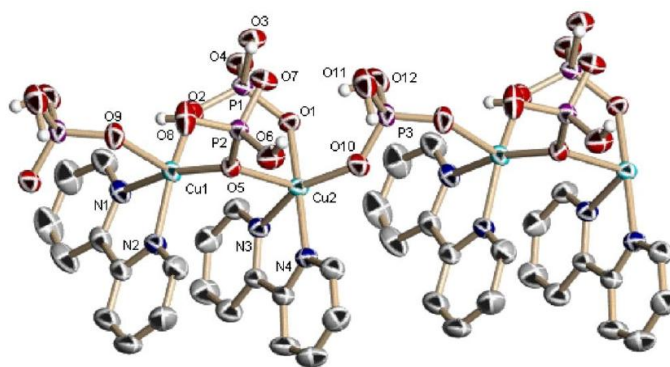
Εικόνα 3.18: Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου που περιέχει Cu^{2+} , τριχλωρομεθυλφωσφονικό οξύ και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 43.

Η ερευνητική ομάδα του Zubietta δημοσίευσε την δομή του 1D πολυμερούς συναρμογής που ενσωματώνει ιόντα Cu^{2+} , 1,4-xylyldisphosphonate και 2,2'-bpy.⁴⁴ Η δομή παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.19. Να σημειωθεί ότι ο διφωσφονικός υποκαταστάτης δρα γεφυρωτικά.



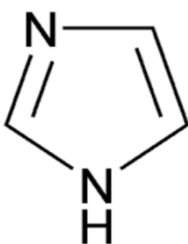
Εικόνα 3.19: Δομή του 1D πολυμερούς συναρμογής που ενσωματώνει ιόντα Cu^{2+} , 1,4-xylyldisphosphonate και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 44.

Η ερευνητική ομάδα του Youngme δημοσίευσε μια ενδιαφέρουσα δομή που αντί για φωσφονικό υποκαταστάτη περιέχει φωσφορικό, μαζί με ιόντα Cu^{2+} και 2,2'-bpy.⁴⁵ Η δομή είναι 1D πολυμερική και φαίνεται στην Εικόνα 3.20.



Εικόνα 3.20: Δομή του 1D πολυμερούς συναρμογής που ενσωματώνει ιόντα Cu^{2+} , φωσφορικά και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 45.

Τέλος, ένας ακόμη ετεροκυκλικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο είναι το Ιμιδαζόλιο, δομή του οποίου αναπαρίσταται στην εικόνα 3.21.



Εικόνα 3.21: Δομή Ιμιδαζολίου

Το ιμιδαζόλιο είναι μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση που ανήκει στην τάξη των αλκαλοειδών. Το ιμιδαζόλιο είναι ένας επίπεδος πενταμελής δακτύλιος. Απαντάται σε δύο ταυτομερείς μορφές, γιατί το πρωτόνιο μπορεί να εντοπίζεται είτε στο ένα, είτε στο άλλο άτομο αζώτου. Είναι ισχυρά πολική ένωση, όπως προκύπτει από την διπολική ροπή που ανέρχεται σε 3.61 D, και ως εκ τούτου διαλύεται εύκολα στο νερό. Επίσης είναι επαμφοτερίζουσα ένωση, δηλαδή μπορεί να συμπεριφερθεί είτε ως οξύ, είτε ως βάση.

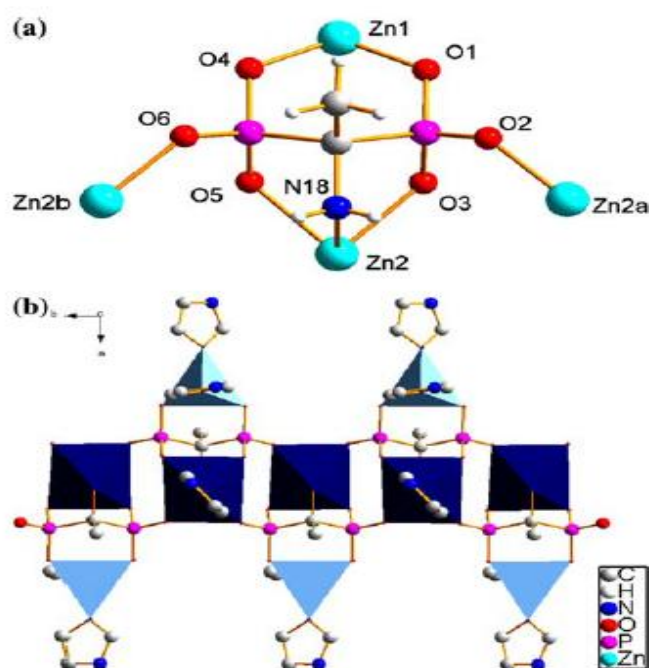
Πολλές εφαρμογές του ιμιδαζολίου είναι σε φαρμακευτικές ουσίες, όπως η μερκαπτοπουρίνη, που χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση της λευχαιμίας. Επίσης, συνθετικά παράγωγα του ιμιδαζολίου υπάρχουν σε πολλά μυκητοκτόνα, αντιμυκητιακά και αντιυπερτασικά σκευάσματα. Η ένωση αυτή είναι μέρος του μορίου της θεοφυλλίνης, μιας ουσίας που απαντάται στα φύλλα του τσαγιού και στους κόκκους του καφέ και η οποία δρα ως διεγερτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος.

Επιπλέον, το ιμιδαζόλιο χρησιμοποιείται ευρέως ως αντιδιαβρωτικό σε κάποια μεταβατικά μέταλλα όπως ο χαλκός. Η προστασία του χαλκού από τη διάβρωση, ιδιαίτερα σε υδατικά συστήματα, είναι σημαντική γιατί η διάβρωση ελαττώνει την αγωγιμότητα του μετάλλου.

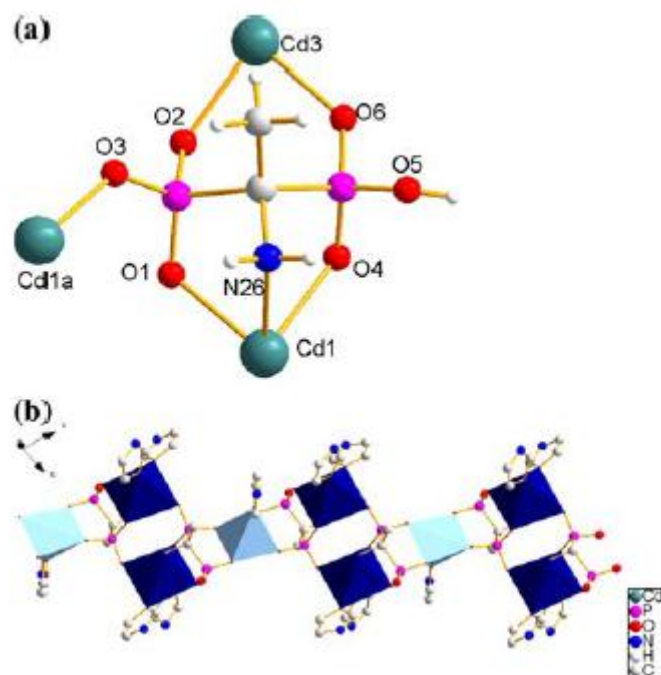
Τέλος, ο συνυποκαταστάτης ιμιδαζόλιο δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με τις φωσφονικές ομάδες, οι οποίοι βοηθούν στη σταθεροποίηση του 2-D πλαισίου και μπορεί να οδηγήσουν σε μια δομή 3-D δομή.

Στη συνέχεια, αναφέρονται ορισμένα παραδείγματα ενώσεων που περιέχουν φωσφονικά και ιμιδαζόλιο. Έχουν δημοσιευθεί από την ερευνητική ομάδα του Chen. Δύο ενώσεις που περιέχουν ιμιδαζόλιο, 1-aminoethylidenediphosphonic acid (AEDPH₄) και μεταλλικά ιόντα, ψευδάργυρο και κάδμιο.⁴⁶

Οι ενώσεις απομονώθηκαν από υδροθερμικές αντιδράσεις και τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από πηγή οξειδίων. Οι δομές των ενώσεων αναπαρίστανται στις Εικόνες 3.22 και 3.23.



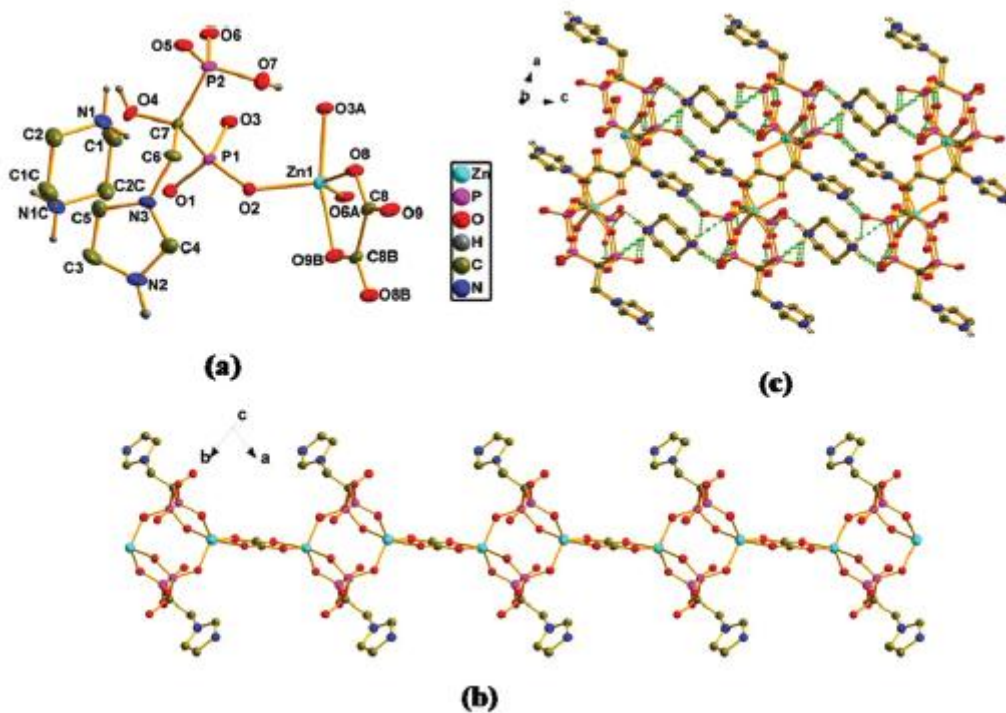
Εικόνα 3.22: a) περιβάλλον συναρμογής των ιόντων AEDP⁴⁻ στην ένωση Zn₂(AEDP)(Im)₃·H₂O. b) Πολυμερές συναρμογής 1-D, τα τετράεδρα {ZnO₂N₂} και τα οκτάεδρα {ZnO₄N₂} είναι σκιασμένα ανοικτόχρωμα και σκουρόχρωμα, αντίστοιχα. Ελήφθη από παραπομπή 46.



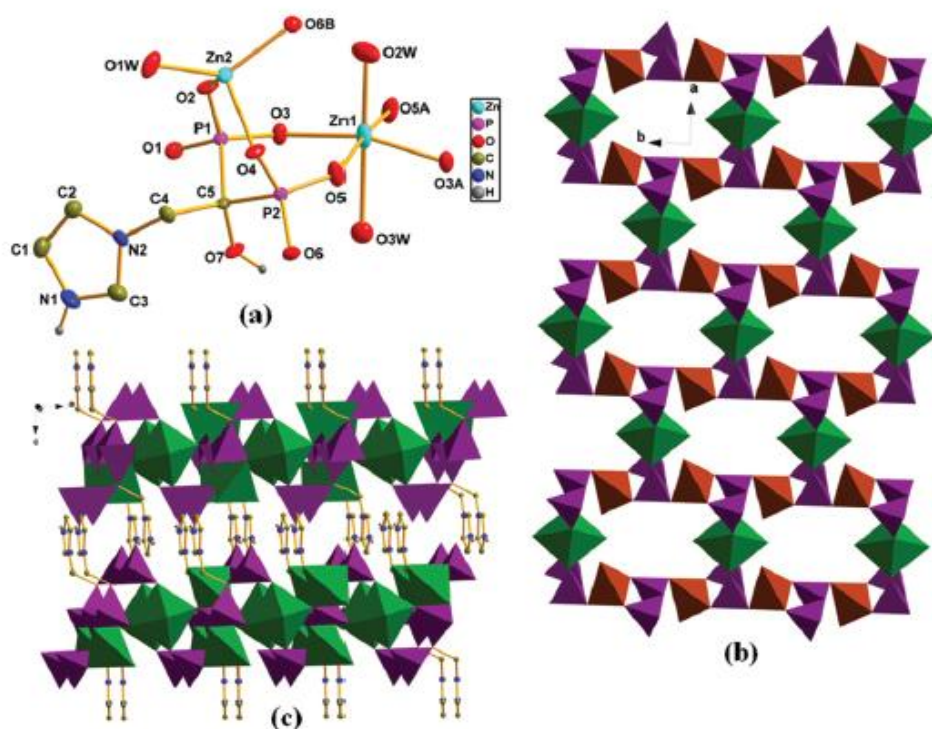
Εικόνα 3.23: a) περιβάλλον συναρμογής των ιόντων AEDPH³⁻ στην ένωση Cd₃(AEDPH)₂(Im)₅·Im.

b) Πολυμερές συναρμογής 1-D, οι τετραφωνικές πυραμίδες {CdO₄N} και τα οκτάεδρα {CdO₃N₃} είναι σκιασμένα ανοικτόχρωμα και σκουρόχρωμα, αντίστοιχα. Ελήφθη από παραπομπή 46.

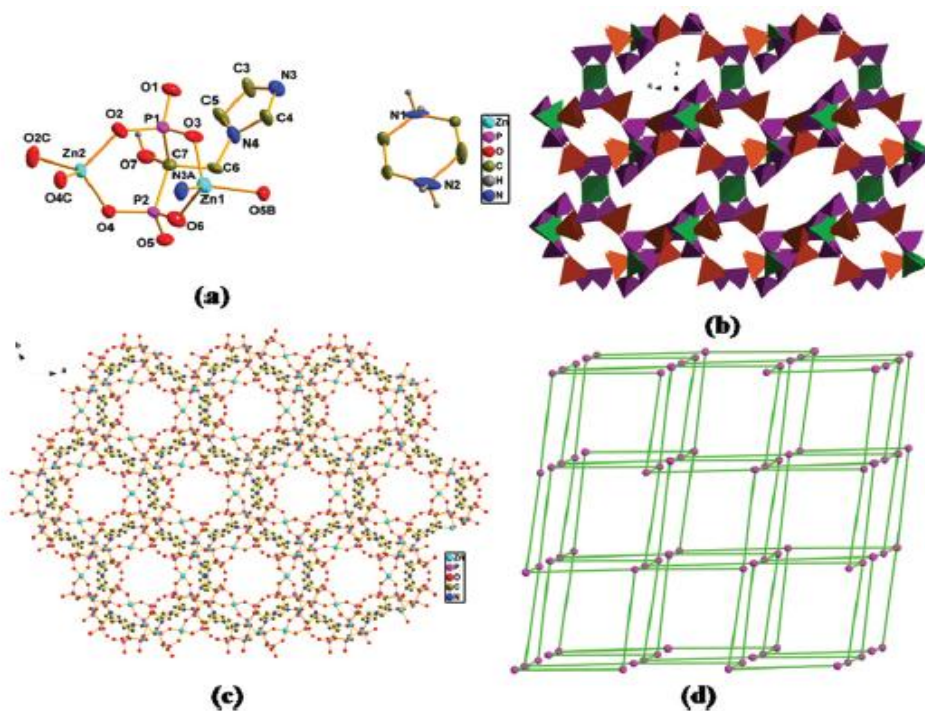
Επίσης έγιναν μελέτες από την ερευνητική ομάδα του Zhang με Zn²⁺, χρησιμοποιώντας IMHEDP, όπου HEDP είναι και ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και θα αναλυθεί παρακάτω. Από αυτή τη μελέτη απομονώθηκαν από υδροθερμικές αντιδράσεις και δημοσιεύθηκαν τρεις νέες δομές. Η ένωση [Zn₂(ImhedpH₂)₂(ox)]·(H₂ppz) (1), όπου ox = oxalate και ppz = piperazine, σχηματίζει μια 3-D δομή με ισχυρούς δεσμούς N-H···O και O-H···O μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων που σχηματίζονται από τον υποκαταστάτη oxalate και την μονάδα [Zn₂(ImhedpH₂)₂] (Εικόνα 3.24). Η ένωση Zn₃(ImhedpH)₂(H₂O)₄ (2) σχηματίζει 2-D υποστηλωμένη δομή με «κολώνες» μεταξύ των δύο γειτονικών φύλλων να είναι πρωτονιωμένα Ιμιδαζόλια (Εικόνα 3.25). Η ένωση [Zn₃(Imhedp)₂](H₂ppz) (3) σχηματίζει 3-D δομή με κατιόντα H₂ppz²⁺ που συγκρατούν τη δομή (Εικόνα 3.26).⁴⁷



Εικόνα 3.24: α) Τοπική γεωμετρία συναρμογής του κεντρικού ατόμου Zn στην ένωση 1, β) δομή της ένωσης 1, γ) αλληλεπιδράσεις δεσμού Η μεταξύ των αλυσίδων, παραπομπή 47.

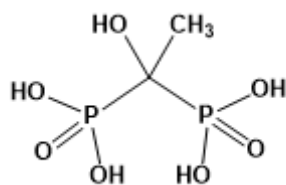


Εικόνα 3.25: α) Τοπική γεωμετρία συναρμογής του κεντρικού ατόμου Zn στην ένωση 2, β) το πολύεδρο του ανόργανου στρώματος ($ZnO_6 \rightarrow$ πράσινο χρώμα, $ZnO_4 \rightarrow$ καφέ, $PO_3C \rightarrow$ μωβ) γ) δομή της ένωσης 2, παραπομπή 47.



Εικόνα 3.26: α) Τοπική γεωμετρία συναρμογής του κεντρικού ατόμου Zn στην ένωση 3, β) το τετραεδρικό 3-D πλαίσιο της ένωσης 3 (ZnO₃N → καφέ, ZnO₄ → πράσινο, PO₃C → βιολετί) γ) δομή στο χώρο της ένωσης 3, δ) τοπολογική αναπαράσταση της ένωσης 3 (4-connected qtz net), παραπομπή 47.

Ο φωσφονικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο είναι ένα διφωσφονικό, Etidronic acid ή 1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid (HEDP),^{46,47} αναπαρίσταται στην Εικόνα 3.27.

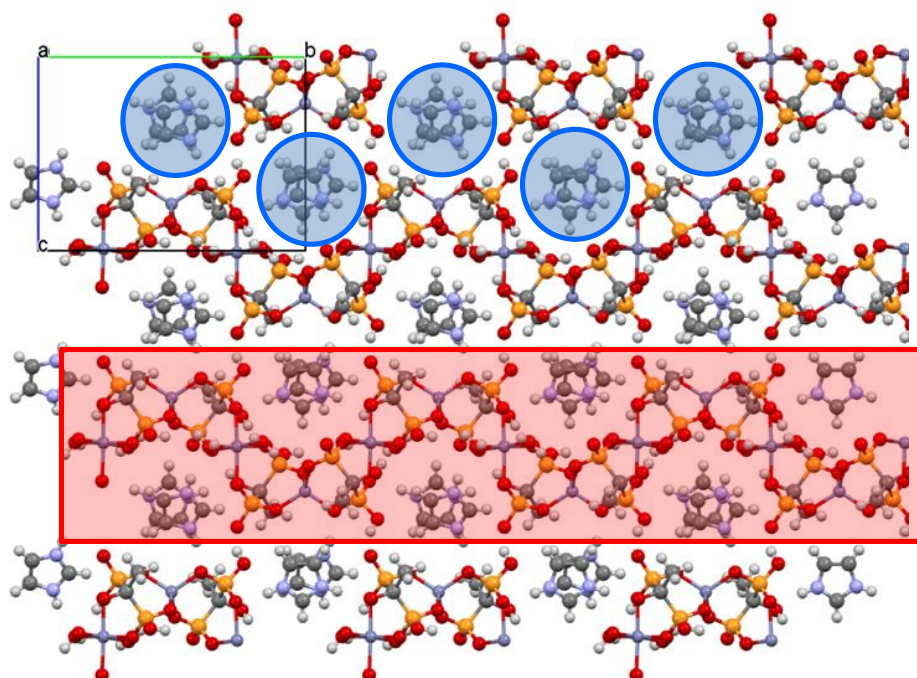


Εικόνα 3.27: Σχηματική δομή του δις-φωσφονικού HEDP (hydroxyethylidene-diphosphonic acid).

Το HEDP είναι ένας όξινος οργανοφωσφονικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιείται κυρίως ως παρεμποδιστής διάβρωσης και ως θεραπευτικός παράγοντας στην θεραπεία της οστεοπενίας. Σχηματίζει σταθερές χηλικές ενώσεις συναρμοζόμενος με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως Fe, Cu, Zn, και μπορούν να διαλύσουν τα οξειδωμένα υλικά στις επιφάνειες αυτών των μετάλλων. Παρουσιάζει εξαιρετική παρεμποδιστική ικανότητα κάτω από τους 250°C.

Λόγω της υψηλής καθαριστικής ικανότητας του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καθαριστικό σε ηλεκτρονικό τομέα και ως πρόσθετο σε καθημερινά χημικά προϊόντα καθαρισμού. Άλλες εφαρμογές βρίσκει στην κατεργασία βιομηχανικών λυμάτων, στην επεξεργασία του νερού, σε δημοτικά συστήματα νερού, σε απορρυπαντικά και σε καλλυντικά.⁴⁸

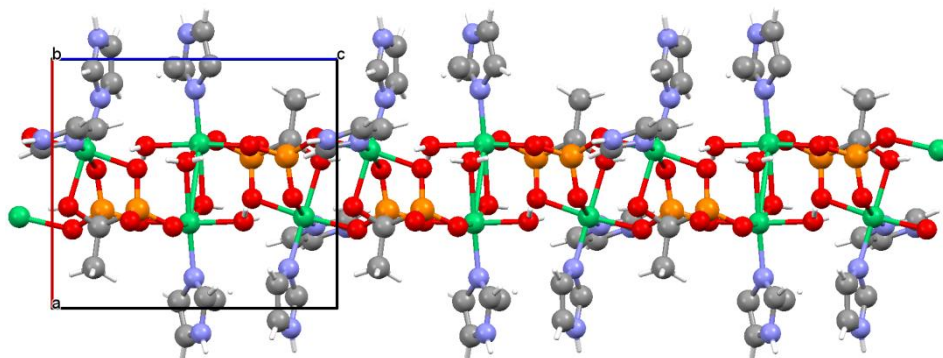
Σε προηγούμενες μελέτες στο εργαστήριο μας, απομονώθηκαν δύο νέες δομές με τον υποκαταστάτη HEDP, το ιμιδαζόλιο και δισθενή μεταλλικά ιόντα (Zn^{2+} και Ni^{2+}). Η σύνθεση και των δύο έγινε σε υδροθερμικές αντιδράσεις, σε βόμβες όπου το εσωτερικό είχε επένδυση Teflon, σε 80 °C. Η δομή του HEDP-Im-Zn είναι μονοδιάστατη (1-D), δομή «κοχλία», με το Ιμιδαζόλιο να μην δημιουργεί δεσμό με το φωσφονικό, ούτε με το μέταλλο αλλά σταθεροποιεί την δομή με δεσμούς υδρογόνου. Η δομή παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.28.



Εικόνα 3.28: Δομή κοχλία του Zn-HEDP-Im κατά τον a-άξονα. Το κατιόν ιμιδαζολίου τονίζεται μέσα σε μπλε κύκλους, ενώ ο «κοχλίας» Zn-HEDP βρίσκεται μέσα στο κόκκινο ορθογώνιο.

Η δομή HEDP-Im-Ni είναι επίσης μονοδιάστατη (1-D), αλλά διαφορετική από αυτή του HEDP-Im-Zn. Η δομή φαίνεται στην Εικόνα 3.29. Η βασική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το Ιμιδαζόλιο βρίσκεται συναρμοσμένο με το μεταλλικό κέντρο του Ni, σε αντίθεση με τη δομή του HEDP-Im-Zn όπου το πρωτονιωμένο Ιμιδαζόλιο διαδραματίζει αντισταθμιστικό ρόλο. Επιπρόσθετα, στη δομή υπάρχουν δύο διαφορετικά κέντρα Ni. Στο ένα από αυτά συναρμόζεται ένας υποκαταστάτης Ιμιδαζολίου, ενώ στο άλλο με δύο. Η δομή φαίνεται στην Εικόνα 3.29.

Δυστυχώς, αυτή η συνθετική πορεία είχε πολύ μικρή απόδοση και το ίζημα περιείχε προσμίξεις. Έτσι, δοκιμάστηκε μία νέα συνθετική πορεία η οποία παράγει την ίδια ένωση και αναφέρεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 3.3.



Εικόνα 3.29: Δομή 'κοχλία' του Ni-HEDP-Im κατά τον a-άξονα, με πράσινο τα άτομα του Ni.

Το Ιμιδαζόλιο είναι ένας υποκαταστάτης που μπορεί να έχει εφαρμογές σε διάφορα πεδία όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η μοναδική δομή του Ιμιδαζολίου, όπου υπάρχουν 2 πανομοιότυπα άτομα αζώτου, υπάρχει η δυνατότητα να πάρει ένα πρωτόνιο σε ένα από τα άτομα N και να σχηματιστεί ένα κατιόν και ταυτόχρονα να «παραδώσει» ένα άλλο υδρογόνο από το άλλο άτομο N σε μία δεύτερη θέση και έτσι να γίνεται μεταφορά πρωτονίου.⁴⁹

3.2. Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και μεθοδολογία

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν TwpH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode. Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε ένα οπτικό φασματόμετρο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000-400 cm^{-1} , με ανάλυση 4 cm^{-1} και είχαν συσσωρευτεί 32 σαρώσεις. Ο φούρνος μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο MAS II της SINEO.

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές των μεταλλικών ιόντων στις συνθετικές πορείες ήταν τα εξής: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 291,03$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 290,79$) και $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 297,47$). Οι προαναφερθείσες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Το φωσφορικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης είναι ο 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) (aqueous solution 60% by Solutia U.K) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ως συν-υποκαταστάτες ήταν 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy, Mr = 156,19), 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy, Mr = 156,19) και Imidazole (Im, Mr= 68,08)

Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης από εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα NaOH και HCl για την ρύθμιση του τελικού pH του διαλύματος της αντίδρασης.

3.3. Χημικές συνθέσεις

- Σύνθεση της ένωσης Co-Im-HEDP, {[HEDP(Im)₃Co₂]}·3H₂O_n

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής, 14 μl (0.1 mmol) HEDP (aqueous solution 60%) τοποθετήθηκε σε 10 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε 0.054 g (0.8 mmol) Ιμιδαζολίου και 0.013 g (0.1 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O σε συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 7.7 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα αφήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου αφού πρώτα καλύφθηκε με parafilm και δημιουργήθηκαν μερικές τρύπες ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα μετά από 7 ημέρες, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Απόδοση: 0.030 g (75% με βάση το HEDP)

- Σύνθεση της ένωσης Ni-Im-HEDP, {[HEDP(Im)₃Ni₂]}·3H₂O_n

Η ένωση παρασκευάστηκε σε ένα φούρνο μικροκυμάτων (μοντέλο MASS II) ως εξής: 141 μl (1 mmol) HEDP (aqueous solution 60%) τοποθετήθηκε σε 20 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε 0.545 g (8 mmol) Ιμιδαζολίου και 0.291 g (1 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O σε συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 6.6 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη και τοποθετήθηκε στο φούρνο μικροκυμάτων. Αφού πρώτα ανοίχθηκε το νερό του ψυκτήρα, για να μην υπάρχει απώλεια του διαλύματος, ξεκίνησε η λειτουργία των μικροκυμάτων σε 3 στάδια:

1. Θερμοκρασία 50 °C, δύναμη των μικροκυμάτων 300 για 60 λεπτά
2. Θερμοκρασία 60 °C, δύναμη των μικροκυμάτων 400 για 60 λεπτά
3. Θερμοκρασία 70 °C, δύναμη των μικροκυμάτων 500 για 90 λεπτά

Μετά το πέρας 210 λεπτών, σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Το διάγραμμα περιθλασιμετρίας σκόνης έδειξε ότι η ένωση αυτή είναι η ίδια με την ένωση που είχε συντεθεί παλαιότερα στο το εργαστήριο μας (βλ. υποκεφάλαιο 3.1). Απόδοση: 0,420 g (74% με βάση το HEDP)

- Σύνθεση της ένωσης Zn-2,2'-bpy-HEDP, $\{[Zn(2,2'-bpy)(HEDP)(H_2O)] \cdot 3H_2O\}_n$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής, 14 μl (0.1 mmol) HEDP (aqueous solution 60%) τοποθετήθηκε σε 10 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε 0.016 g (0.1 mmol) 2,2'-διπυριδίνης (2,2'-bpy) και 0.029 g (0.1 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ σε συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 3.8 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου αφού πρώτα καλύφθηκε με parafilm και δημιουργήθηκαν μερικές τρύπες ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα μετά από 7 ημέρες, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Απόδοση: 0.055 g (85%)

- Σύνθεση της ένωσης Zn-4,4'-bpy-HEDP, $\{[Zn(4,4'-bpy)(HEDP)] \cdot 3H_2O\}_n$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής, 14 μl (0.1 mmol) HEDP (aqueous solution 60%) τοποθετήθηκε σε 20 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε 0.016 g (0.1 mmol) 4,4'-Διπυριδίνης και 0.029 g (0.1mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ σε συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 4.3 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου αφού πρώτα καλύφθηκε με parafilm και δημιουργήθηκαν μερικές τρύπες ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα μετά από 7 ημέρες, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Απόδοση: 0.037 g (57 %).

3.4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

3.4.1. Σύνθεση

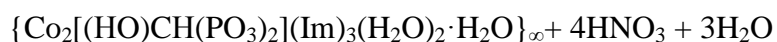
Ορισμένοι παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό προϊόντων στα πλαίσια της χημείας των μεταλλοφωσφονικών. Αυτοί είναι η φύση του μεταλλικού ιόντος (φορτίο, ιοντική ακτίνα), η φύση του φωσφονικού (αριθμός φωσφονικών ομάδων, παρουσία άλλων ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν, ευκαμψία του υποκαταστάτη, κτλ.⁵⁰ Στα πλαίσια του παρόντος κεφαλαίου μελετήθηκαν σύνθετες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις μετάλλου/φωσφονικού/συν-υποκαταστάτη [ως συν-υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν οι 2,2'-διπυριδίνη (χηλικός), 4,4'-διπυριδίνη (γεφυρωτικός) και ιμιδαζόλιο (τερματικός, ή γεφυρωτικός)].

Συνήθως καταβάλλεται προσπάθεια η σύνθεση να πραγματοποιείται σε υδατικό διάλυμα του οποίου το pH να επιτρέπει στον υποκαταστάτη να έχει το ίδιο φορτίο (αρνητικό) με αυτό του μεταλλικού ιόντος (θετικό) δεδομένου του γεγονότος ότι οι συνυποκαταστάτες που εισάγονται (τουλάχιστον στην παρούσα εργασία) είναι ουδέτερα μόρια. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η πρόσβαση σε προϊόντα που είναι ουδέτερα. Βέβαια, εάν το φορτίο του υποκαταστάτη είναι διαφορετικό από αυτό του μετάλλου (charge mismatch), τότε το τελικό προϊόν σχηματίζεται με ανάκτηση κατιόντων (π.χ. Na^+ , NH_4^+ , ή κατιόντα οργανοαμμωνίου) ή ανιόντων (π.χ. αλογόνα, νιτρικά) τα οποία συνυπάρχουν στο διάλυμα (λόγω της συγκεκριμένης βάσης ή οξέος που χρησιμοποιούνται για ρύθμιση του pH ή του άλατος).

- **$[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$** :

Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HEDP, στις τιμές pH = 7.7 της σύνθεσης, το μόριο του HEDP, έχει χάσει τέσσερα πρωτόνια με αποτέλεσμα να είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο και το φορτίο του να είναι “-4”, $[(\text{CH}_3)(\text{HO})\text{CH}(\text{PO}_3)_2]^{4-}$.¹⁷ Με προσθήκη διπλάσιας συγκέντρωσης ιόντων Co^{2+} σε μοριακή αναλογία 2:1 και του ουδέτερου μορίου του Ιμιδαζολίου σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται ουδέτερο 1D πολυμερές .

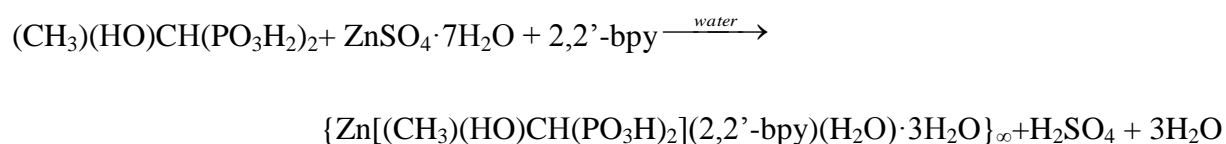
Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς συναρμογής είναι η εξής:



- **[Zn(2,2'-bpy)(HEDP)(H₂O)]·3H₂O:**

Σύμφωνα με τις τιμές pK_a του HEDP, στις τιμές pH = 3.6 της σύνθεσης, το μόριο του HEDP, έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι “-2”, [(CH₃)(HO)CH(PO₃H)₂]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Zn²⁺ σε μοριακή αναλογία 1:1 και του ουδέτερου μορίου της 2,2'-bpy σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται ουδέτερο 1D πολυμερές .

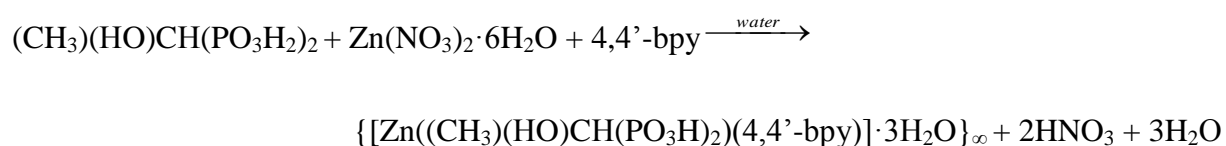
Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς συναρμογής είναι η εξής:



- **[Zn(4,4'-bpy)(HEDP)]·3H₂O:**

Σύμφωνα με τις τιμές pK_a του HEDP, στην τιμή του pH = 4.3 της σύνθεσης, το μόριο του HEDP, έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι “-2”, δηλαδή [(HO)CH(PO₃H)₂]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Zn²⁺ σε μοριακή αναλογία 1:1 και του ουδέτερου μορίου της 4,4'-bpy σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο 3D πολυμερές συναρμογής.

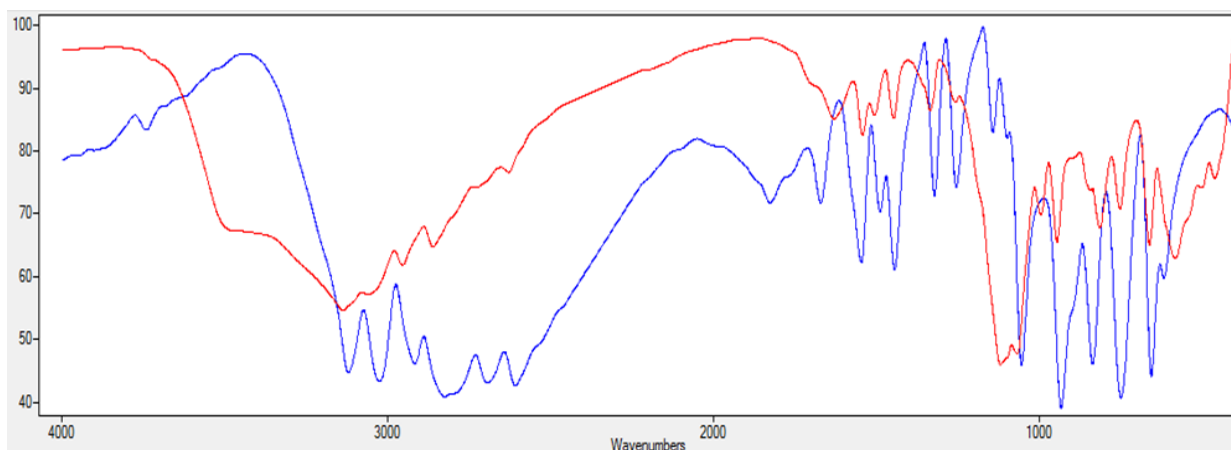
Η αντίδραση σχηματισμού του είναι η εξής:



3.4.2. Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR)

Ανάλυση φάσματος FT-IR του $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^{51,52}

Το φάσμα FT-IR της ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ δίνεται στην Εικόνα 3.30, μαζί με το φάσμα του ιμιδαζολίου για σύγκριση. Το εύρος δόνησης μεταξύ $2600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στην stretching δόνηση του δεσμού N-H και στην συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση του δεσμού C-H του ετεροκυκλικού αρωματικού δακτυλίου του Ιμιδαζολίου. Στο φάσμα της ένωσης HEDP-Im-Co, το εύρος $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικό για τις δονήσεις P-O-H, P=O της $-\text{PO}_3$ του HEDP. Οι άλλες συχνότητες μεταξύ $1440\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης (stretching) των C=C και C=N του ετεροκυκλικού αρωματικού δακτυλίου. Τέλος, η δόνηση στην περιοχή $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις εκτός επιπέδου (out of plane) κάμπεις των δεσμών C-H του ετεροκυκλικού αρωματικού δακτυλίου του Ιμιδαζολίου.

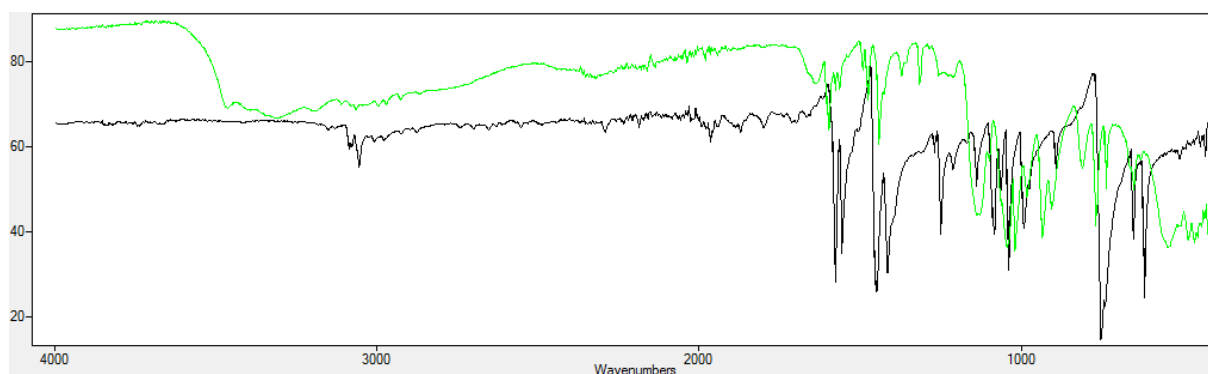


Εικόνα 3.30: Φάσματα ATR-IR του ελεύθερου συνυποκαταστάτη Ιμιδαζόλιο (μπλε), και HEDP-Im-Co (κόκκινο).

Ανάλυση φάσματος FT-IR του $\text{HEDP}(2,2'\text{-bpy})\text{Zn}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^{51,53}

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.31, οι ευρείες απορροφήσεις στα $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού καθώς και για τις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H του οξειδίου του φωσφονικού. Οι απορροφήσεις στα $1438\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=N, C=C των πυριδινικών δακτυλίων της 2,2'-bpy. Οι δονήσεις τάσης της ομάδας P-OH και P=O εμφανίζονται στην περιοχή 900 cm^{-1} έως 1170 cm^{-1} . Η δόνηση κάμψης της ομάδας $-\text{CPO}_3$ διακρίνεται στην περιοχή $715\text{-}820\text{ cm}^{-1}$.

Οι μικρότερες σε ένταση κορυφές στην περιοχή $910-950\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης του O-H, του υδροξυλίου του καρβοξυλικού άκρου της φωσφονικής ομάδας.

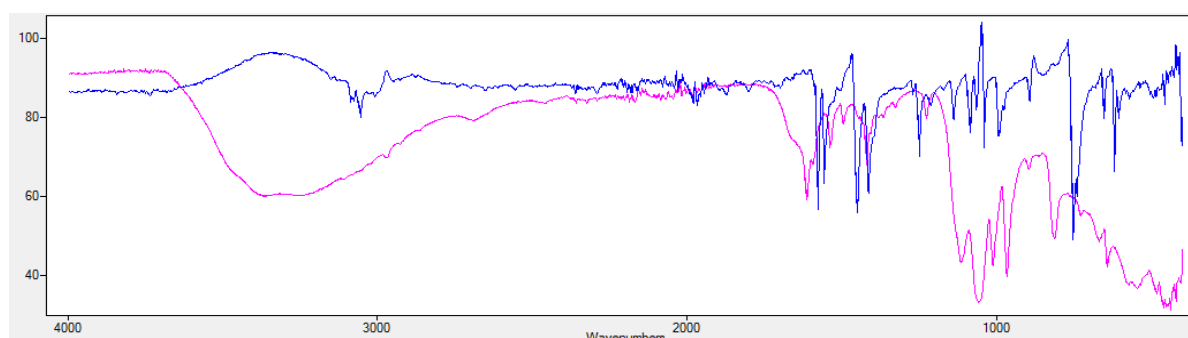


Εικόνα 3.31: Φάσματα ATR-IR δύο ενώσεων. Αντιστοιχία χρωμάτων: ελεύθερος συνυποκαταστάτης 2,2'-Διπυριδίνη (μαύρο), HEDP-2,2-bpy -Zn (πράσινο).

Ανάλυση φάσματος FT-IR του HEDP(4,4'-bpy)Zn·3H₂O^{51,53}

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.32, οι ευρείες απορροφήσεις στα $3050-3500\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού καθώς και για τις δονήσεις τάσης της ομάδας O-H του οξειδίου του φωσφονικού. Οι απορροφήσεις στα $1420 - 1600\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=N, C=C των πυριδινικών δακτυλίων της 4,4'-bpy.

Οι δονήσεις τάσης της ομάδας P-OH και P=O εμφανίζονται στην περιοχή 900 cm^{-1} έως 1170 cm^{-1} . Η δόνηση κάμψης της ομάδας $-CPO_3$ διακρίνεται στην περιοχή $715-820\text{ cm}^{-1}$. Οι μικρότερες σε ένταση κορυφές στην περιοχή $910-950\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης του O-H, του υδροξυλίου του καρβοξυλικού άκρου της φωσφονικής ομάδας.



Εικόνα 3.32: Φάσματα ATR-IR δύο ενώσεων. Αντιστοιχία χρωμάτων: ελεύθερος συνυποκαταστάτης 4,4'-Διπυριδίνη (μπλε), HEDP-4,4-bpy - Zn (ροζ)

3.4.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλου

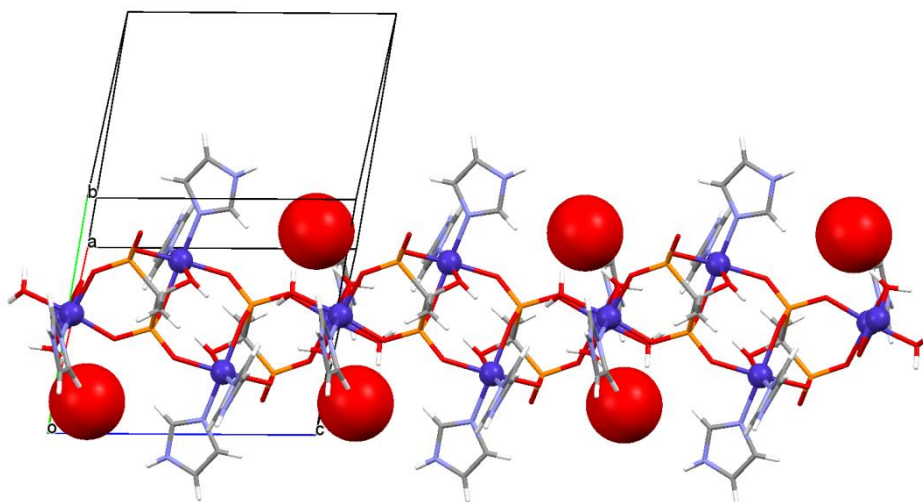
Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων μετάλλου-συνυποκαταστάτη-HEDP δίνονται στον Πίνακα 3.1. Πίνακες με μήκη δεσμών, γωνίες δίνονται στο Παράρτημα.

Πίνακας 3.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ένωση	$[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Co}_2$	$\text{C}_{13}\text{HN}_3\text{O}_9\text{P}_{2.5}\text{Zn}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Zn}_2$
Μοριακό βάρος	577,7	485,5	490,8
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P\bar{1}$	C 2	P 21/c
a (Å)	10.1384(7)	22.1628(3)	14.4564(6)
b (Å)	10.3942(6)	6.54500(10)	9.4650(4)
c (Å)	10.7260(7)	13.8126(2)	20.7205(7)
α (deg)	79.087(2)	90	90.00
β (deg)	85.240(2)	110.8510(10)	107.636(2)
γ (deg)	66.411(2)	90	90.00
Cell Volume	1017.1	1872.38	2701.93
Z, Z'	1,0	4, 0	4, 0
R-Factor(%)	2.82	2.76	9.32

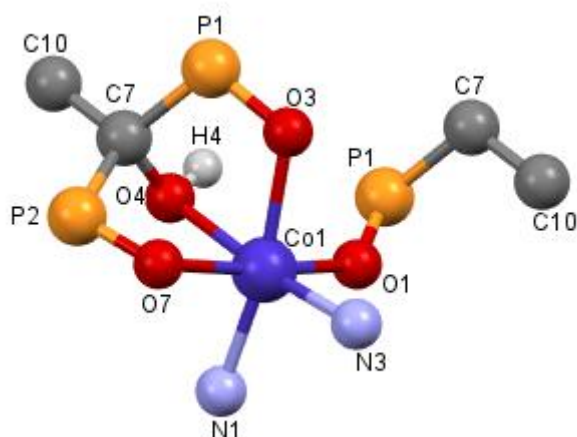
- Δομή της ένωσης $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές κρυσταλλώνει σε $P\bar{1}$ ομάδα χώρου συμμετρίας (τρικλινές σύστημα με $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \gamma \neq \beta$). Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=10.1384(7)$ Å, $b=10.3942(6)$ Å, $c=10.7260(7)$ Å, $\alpha=79.087(2)$ (deg), $\beta=85.240(2)$ (deg), $\gamma=66.411(2)$ (deg), $V=1017.1$ Å³, $Z=1$ και $Z'=0$. Ο παράγοντας R είναι 2.82 %. Η διεύθυνση των ατόμων οδηγεί σε μια 1D δομή, όπου σχηματίζεται μια δομή σαν κοχλίας, Εικόνα 3.33.



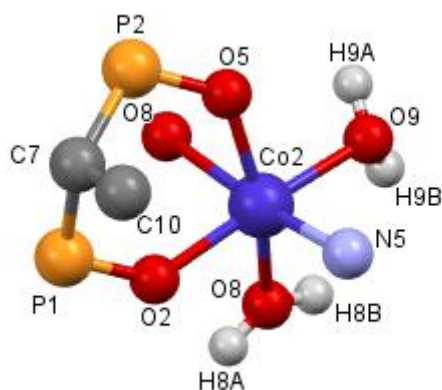
Εικόνα 3.33: Δομή της ένωσης $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Τα μόρια νερού πλέγματος αναπαριστώνται ως υπερμεγέθεις κόκκινες σφαίρες.

Το μεταλλικό ιόν Co^{2+} (1), Εικόνα 3.34, βρίσκεται σε ένα οκταεδρικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, το κάθε μεταλλικό ιόν (Co1) βρίσκεται συναρμοσμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου (O1, O3, O4, O7) και δύο άτομα αζώτου τα οποία προέρχονται από το ιμιδαζόλιο. Τρία (O1, O3, O7) από τα οξυγόνα αυτά προέρχονται από τις φωσφονικές ομάδες (P1, P2) και το O4 προέρχεται από την ομάδα υδροξυλίου του υποκαταστάτη HEDP.



Εικόνα 3.34: Σφαίρα συναρμογής του κέντρου Co(1). Τα άτομα N (1 και 3) προέρχονται από δύο διαφορετικά μόρια ιμιδαζολίου.

Το μεταλλικό ιόν Co^{2+} (2), Εικόνα 3.35, επίσης βρίσκεται σε ένα οκταεδρικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, το κάθε μεταλλικό ιόν (Co2) βρίσκεται συναρμοσμένο με πέντε άτομα οξυγόνου (O2, O5, O8, O9) και ένα άτομο αζώτου το οποίο προέρχεται από το ιμιδαζόλιο. Δύο (O2, O5) από τα οξυγόνα αυτά προέρχονται από τις φωσφονικές ομάδες (P1, P2), το O9 προέρχεται από το H_2O και τέλος τα δυο O8 που προέρχεται και αυτά από H_2O με την διαφορά πως αυτά ενώνονται και με ένα άλλο μεταλλικό κέντρο Co2.



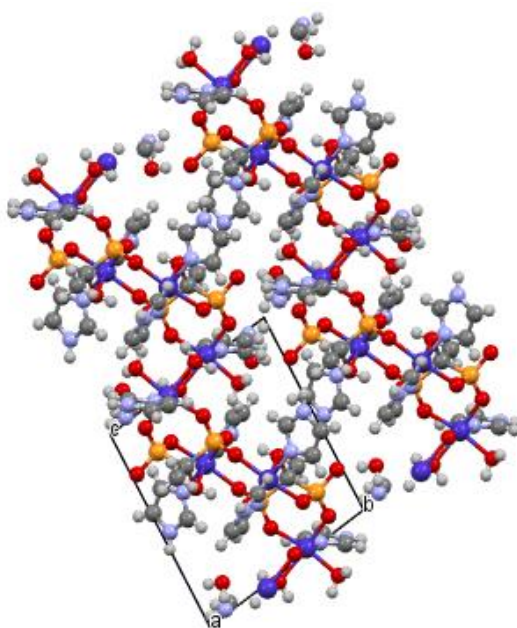
Εικόνα 3.35: Σφαίρα συναρμογής του Co(2).

Το φωσφονικό δρα σαν ένας τριδοντικός υποκαταστάτης ως προς το Co(1) και ως προς το Co(2) σαν ένας διδοντικός. Τα δύο άτομα P των φωσφονικών ομάδων συναρμόζονται με διαφορετικό τρόπο στο μεταλλικό κέντρο και διακρίνονται σε P1 και P2.

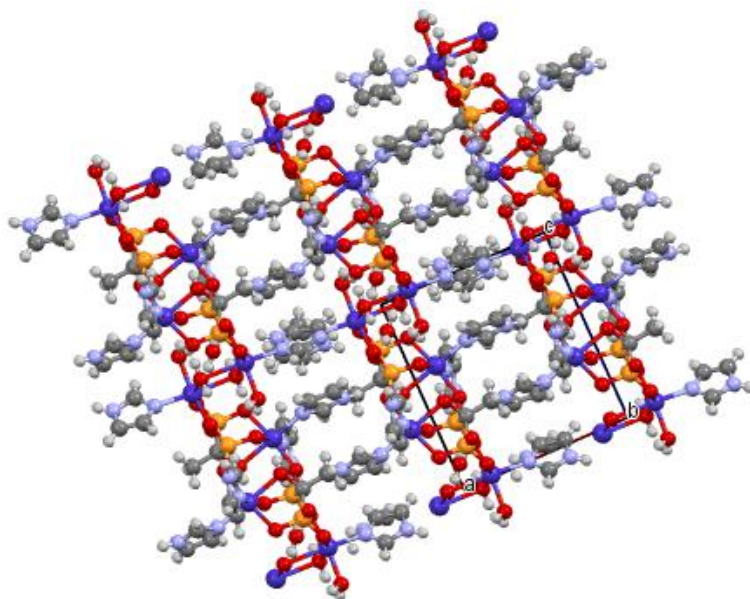
Ο φώσφορος P1 ενώνεται με έναν άνθρακα C6 και τρία οξυγόνα (O1, O2, O6) από τα οποία το O2 δεν δημιουργεί δεσμό συναρμογής με το κοβάλτιο σε σχέση με τα άλλα δυο, ενώ το O1 ενώνεται με το Co1 ενώ το O6 με το Co2 .

Σε αντίθεση με τον φώσφορο P1, ο φώσφορος P2 ενώνεται με έναν άνθρακα C6 και τρία οξυγόνα (O4, O5, O6) που δημιουργούν δεσμό συναρμογής με 3 διαφορετικά κοβάλτια, το O4 ενώνεται με το Co(1), το O5 με ένα άλλο Co(1) και τέλος το O6 με Co(2).

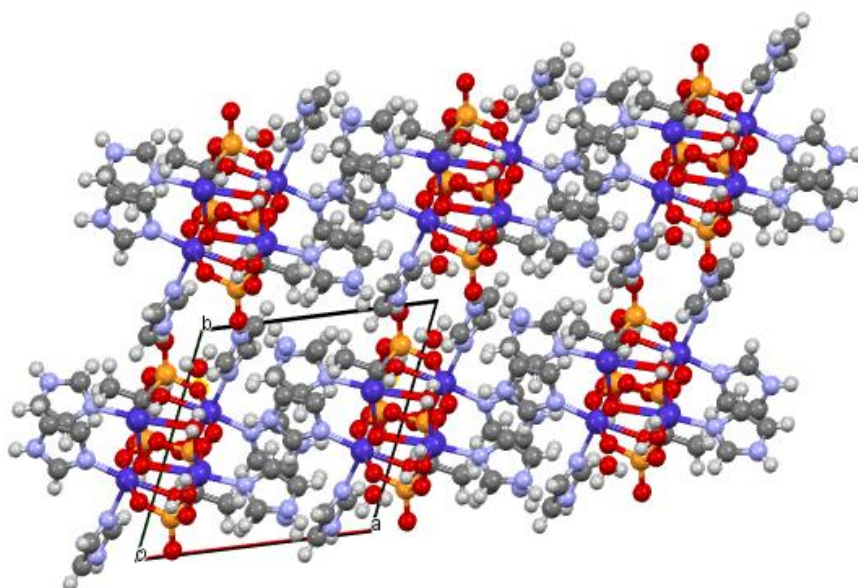
Το πακετάρισμα της δομής κατά τους άξονες a, b και c, φαίνεται στις Εικόνες 3.36, 3.37, και 3.38.



Εικόνα 3.36: Δομή 'κοιλία' του $\{[HEDP(Im)_3Co_2(H_2O)_2 \cdot H_2O]_n\}$ κατά τον a-άξονα, με σκούρο μπλε τα άτομα του Co.



Εικόνα 3.37: Δομή κοχλίας του $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n\}$ κατά τον b-άξονα, με σκούρο μπλε τα άτομα του Co.



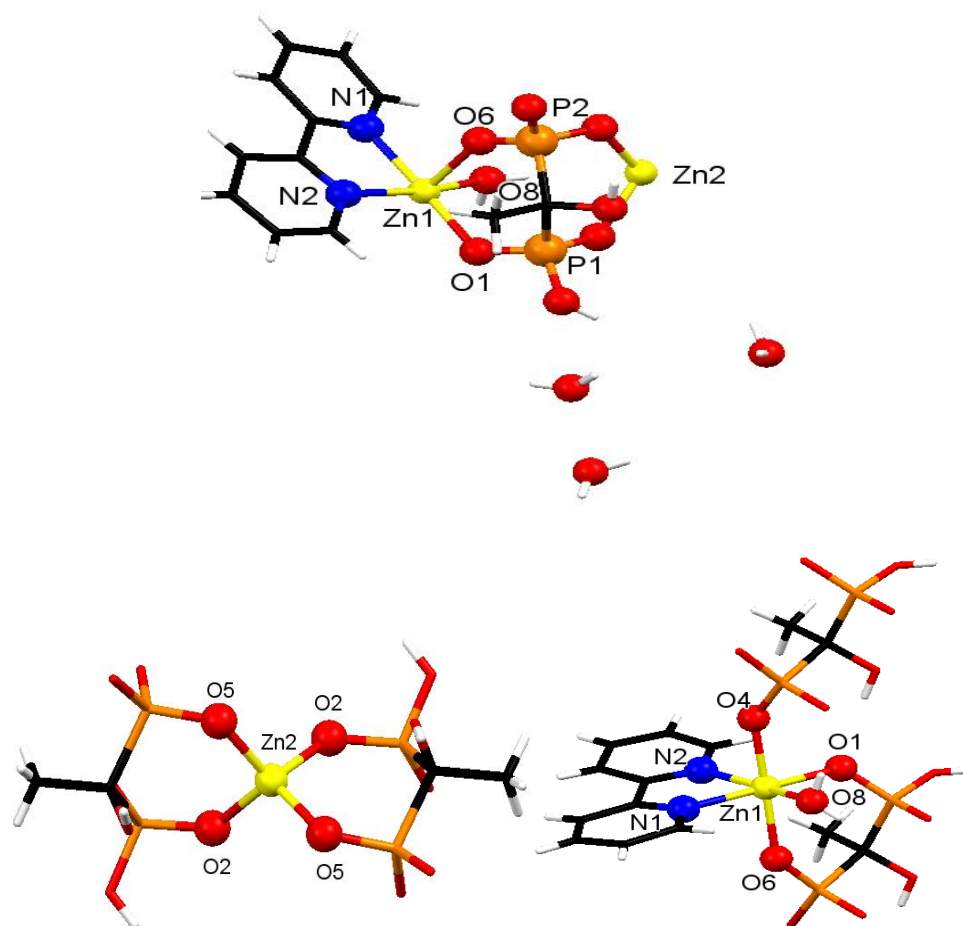
Εικόνα 3.38: Δομή κοχλίας του $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n\}$ κατά τον c-άξονα, με σκούρο μπλε τα άτομα του Co.

- Δομή της ένωσης $\{[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

Η ένωση $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, με C_2 ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Το προϊόν $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι 1D πολυμερές συναρμογής που ενσωματώνει τα ιόντα Zn^{2+} , τον υποκαταστάτη HEDP, και τον συνυποκαταστάτη 2,2'-bpy.

Στη δομή υπάρχουν δύο γεωμετρίες συναρμογής για τα ιόντα Zn^{2+} , μία τετραεδρική (Zn2), και μία οκταεδρική (Zn1), (Εικόνα 3.39).

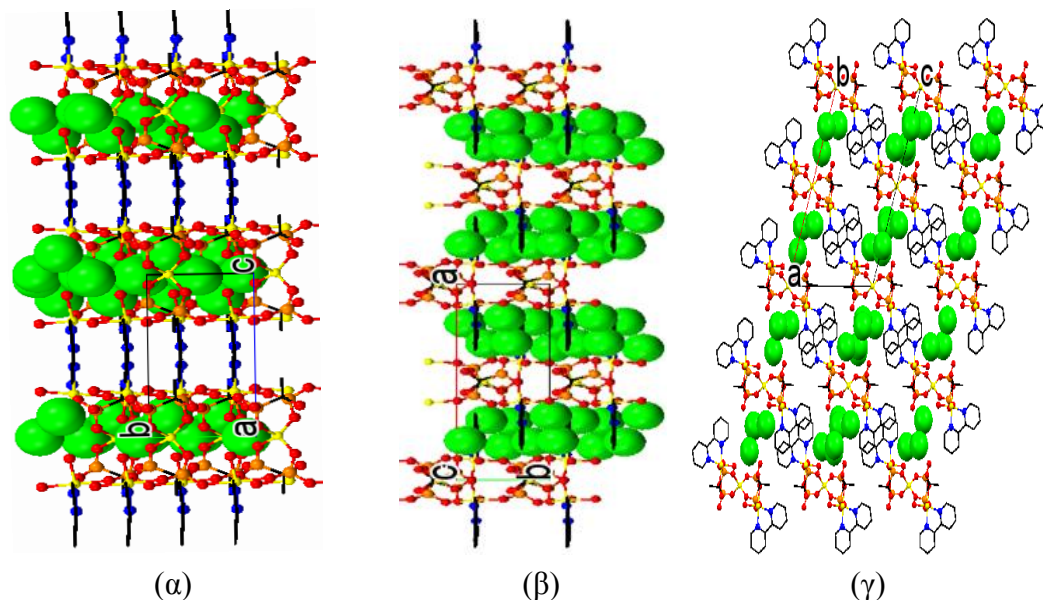


Εικόνα 3.39: Δομή της ασύμμετρης μονάδας του πολυμερούς συναρμογής $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, στην οποία φαίνονται και τα μόρια νερού πλέγματος (πάνω). Γεωμετρίες συναρμογής του τετραεδρικού κέντρου Zn (κάτω αριστερά) και του οκταεδρικού κέντρου Zn (κάτω δεξιά).

Είναι αξιοσημείωτο το ότι ο τετραεδρικός Zn2 συναρμόζεται αποκλειστικά με χηλικό τρόπο από οξυγόνα (O2, O5) που προέρχονται από δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες HEDP, ενώ ο οκταεδρικός Zn1 συναρμόζεται χηλικά με τα δύο N (N1, N2) από τον συνυποκαταστάτη 2,2'-bpy, χηλικά με τα οξυγόνα (O1, O6) του υποκαταστάτη HEDP, ένα οξυγόνο (O4) από ένα μονοδοντικό υποκαταστάτη HEDP, και ένα οξυγόνο (O8) από ένα μόριο νερού. Ο υποκαταστάτης HEDP επίσης δρα σαν γέφυρα μεταξύ των κέντρων Zn (κάθε ένας γεφυρώνει 3 κέντρα Zn με διαφορετικούς αριθμούς ένταξης) και στο ένα από τα δύο κέντρα Zn συναρμόζεται και ένα νερό.

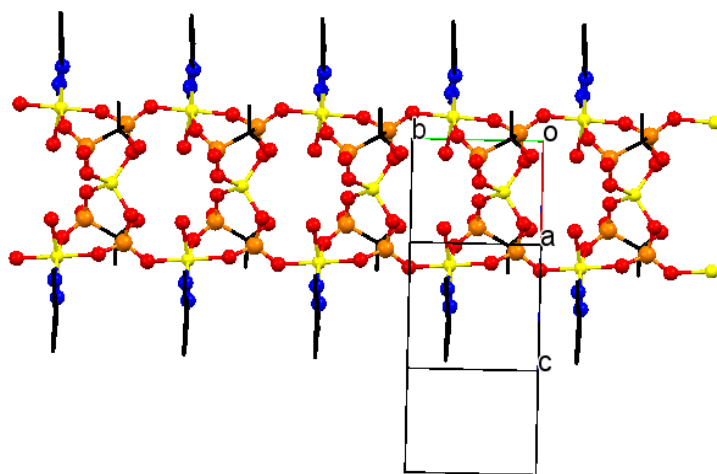
Το διφωσφονικό HEDP έχει πρωτονιωμένη την υδροξυλομάδα και μονοαποπρωτονιωμένη την κάθε μία φωσφονική ομάδα. Επίσης στην τελική δομή υπάρχουν και τρία μη συναρμοσμένα πλεγματικά μόρια νερού που όμως συμμετέχουν στην σταθεροποίηση της δομής με δεσμούς υδρογόνου.

Το πακετάρισμα της δομής του 1D πολυμερούς συναρμογής $[Zn(2,2'\text{-bpy})(HEDP)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.40.



Εικόνα 3.40: Packing της δομής του 1D πολυμερούς συναρμογής $[Zn(2,2'\text{-bpy})(HEDP)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ κατά μήκος: (α) του άξονα a, (β) του άξονα b, (γ) του άξονα c. Τα μόρια του πλεγματικού νερού είναι υπερτονισμένα με υπερμεγέθεις σφαίρες πράσινου χρώματος.

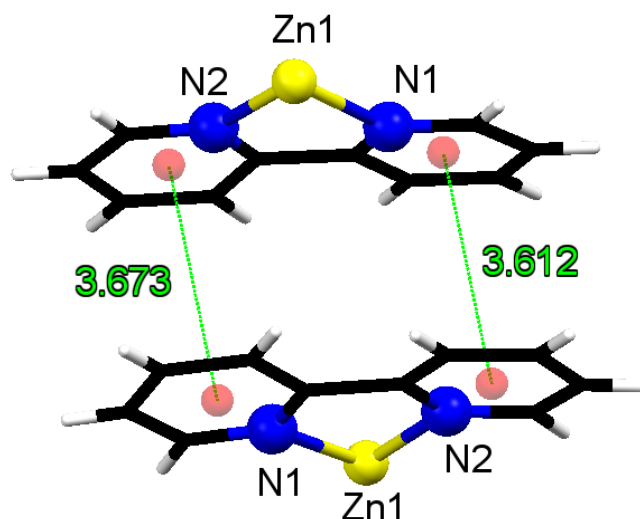
Είναι προφανές ότι υπάρχουν μονοδιάστατες αλυσίδες μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται μόρια πλεγματικού νερού. Στην Εικόνα 3.41, έχει απομονωθεί μία τέτοια μονοδιάστατη αλυσίδα. Φαίνεται ότι το πάνω και κάτω μέρος της αλυσίδας (βλέποντας δηλαδή την αλυσίδα κατά μήκος του άξονα c) είναι “υδρόφοβο”, αφού σε αυτές τις κατευθύνσεις εκτείνονται οι πυριδινικοί δακτύλιοι του συνυποκαταστάτη 2,2'-bpy. Αντιθέτως, στην κατεύθυνση εμπρός και πίσω από το επίπεδο του χαρτιού (οθόνης), δηλαδή κατά μήκος του άξονα a, βρίσκονται τα μόρια του πλεγματικού νερού, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια “υδρόφιλη” περιοχή.



Εικόνα 3.41: Άποψη μιας μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς συναρμογής $[Zn(2,2'$ -
bpy)(HEDP)(H₂O)]·3H₂O κατά μήκος του άξονα b.

Κλείνοντας, θα πρέπει να συζητηθούν και οι π-π αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων. Έτσι, στην Εικόνα 3.42 παρουσιάζεται μια “διπλή” π-π αλληλεπίδραση, στην οποία συμμετέχουν και οι δύο πυριδινικοί δακτύλιοι του συνυποκαταστάτη 2,2'-bpy. Έτσι, στην κάθε π-π αλληλεπίδραση “πακετάρονται” τέσσερις πυριδινικοί δακτύλιοι, δύο από κάθε 2,2'-bpy γειτονικών αλυσίδων.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί να λεχθεί ότι η υπερμοριακή δομή του μονοδιάστατου πολυμερούς $[Zn(2,2'$ -bpy)(HEDP)(H₂O)]·3H₂O ενσωματώνει ένα συνδυασμό δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεων.

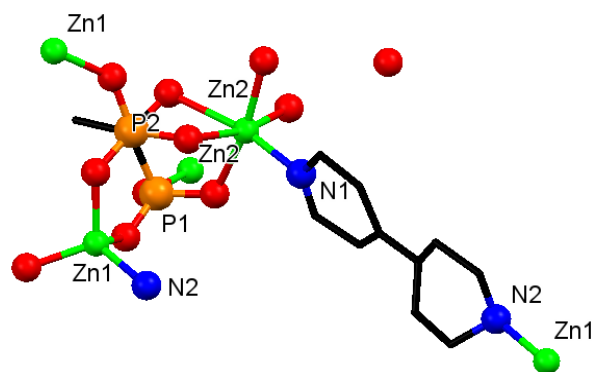


Εικόνα 3.42: Αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ γειτονικών 2,2'-bpy διαφορετικών αλυσίδων στο $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

- *Δομή της ένωσης $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$*

Η ένωση $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, με $P2_1/c$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

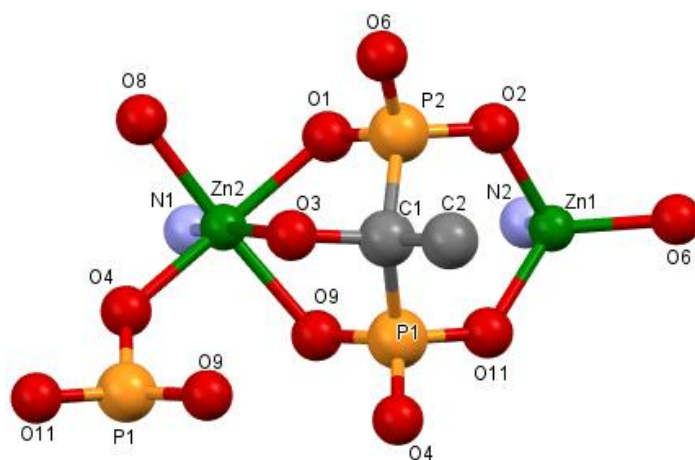
Το προϊόν αυτό είναι ένα υποστυλωμένο 2D πολυμερές συναρμογής που ενσωματώνει σε κάθε στιβάδα (φύλλο) τα ιόντα Zn^{2+} , τον υποκαταστάτη HEDP, ενώ ο συνυποκαταστάτης 4,4'-bpy δρα ως “υποστύλωμα” στις προαναφερθείσες στιβάδες. Υπάρχουν δύο είδη ιόντων Zn^{2+} στη δομή: τετραεδρικά (Zn1) και οκταεδρικά (Zn2). Η βασική μονάδα της δομής φαίνεται στην Εικόνα 3.43.



Εικόνα 3.43: Ασύμμετρη μονάδα της ένωσης $[Zn(4,4'-bpy)(HEDP)] \cdot 3H_2O$ όπου εντοπίζονται δύο είδη ιόντων Zn^{2+} : τετραεδρικά (Zn1) και οκταεδρικά (Zn2).

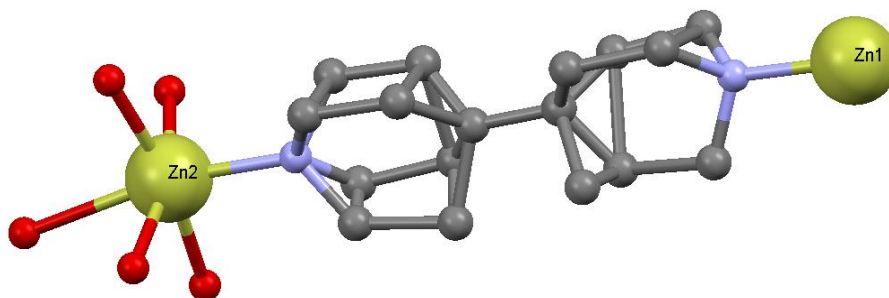
Στο πολυμερές $[Zn(4,4'-bpy)(HEDP)] \cdot 3H_2O$ υπάρχουν και τρία μη συναρμοσμένα νερά πλέγματος, τα οποία, όπως θα συζητηθεί και παρακάτω, συμμετέχουν σε εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

Εξετάζοντας προσεκτικά την Εικόνα 3.44, παρατηρείται ότι οι φωσφονικοί υποκαταστάτες δρουν σαν γέφυρες μεταξύ των κέντρων Zn και γεφυρώνουν συνολικά 5 διαφορετικά κέντρα Zn με διαφορετικούς αριθμούς ένταξης το κάθε ένα. Το οξυγόνο της υδροξυλομάδας του HEDP είναι συναρμοσμένο με τον Zn(2) σε ισημερινή θέση ενώ κάθε ένα από τα οξυγόνα των φωσφονικών ομάδων είναι συναρμοσμένο και με ένα κέντρο Zn. Συγκεκριμένα συναρμόζονται με δύο Zn(1) και ένα Zn(2) σε αξονικές θέσεις. Το κέντρο Zn(2) συναρμόζεται ταυτόχρονα στην υδροξυλομάδα και στα δύο οξυγόνα, ένα από κάθε φωσφονική ομάδα.



Εικόνα 3.44: Συναρμογή των ιόντων Zn^{2+} με τα μόρια του διφωσφονικού HEDP.

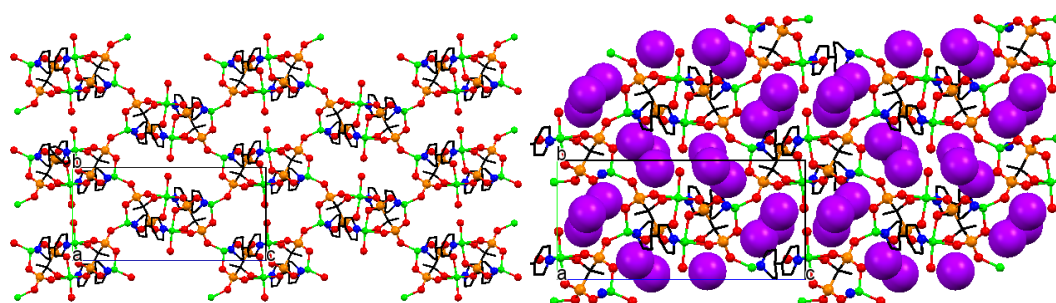
Το μόριο της 4,4'-bpy στη δομή του προϊόντος εμφανίζεται «disordered» (Εικόνα 3.45), λόγω της περιστροφής των δακτυλίων της. Έγινε προσπάθεια να γίνει modeling, με μερική επιτυχία, λόγω και της κακής ποιότητας των μονοκρυστάλλων.



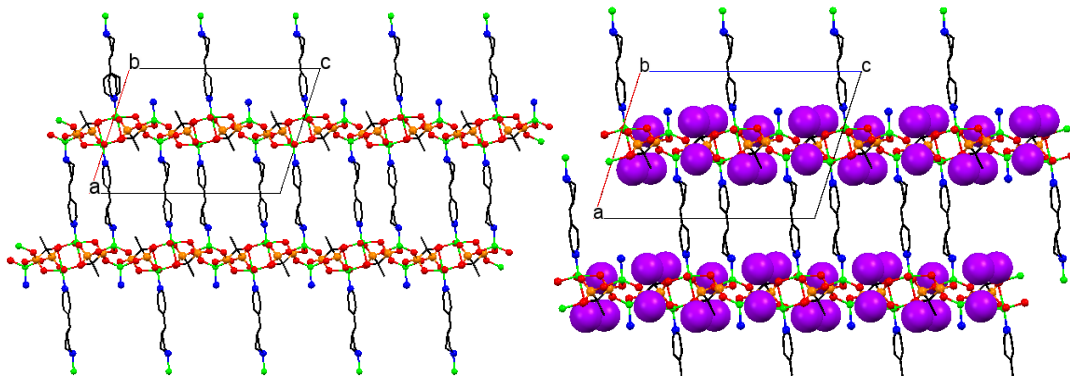
Εικόνα 3.45: Κομμάτι της ασύμμετρης μονάδας του υλικού $[Zn(4,4' - bpy)(HEDP)] \cdot 3H_2O$, όπου φαίνεται η «παραμόρφωση» (disorder) του μορίου της 4,4'-bpy.

Το μόριο της 4,4'-bpy συνδέεται μέσω των δύο ατόμων αζώτου και με τα δύο κέντρα Zn εναλλάξ γεφυρώνοντάς τα, δημιουργώντας μονοδιάστατες αλυσίδες-γέφυρες. Αυτό φαίνεται καθαρά στις Εικόνες 3.44 και 3.45.

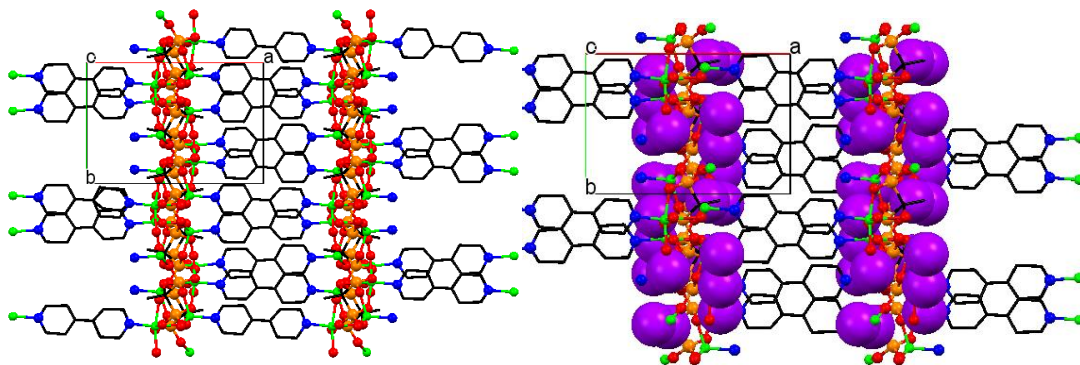
Στις Εικόνες 3.46 με 3.48 παρουσιάζεται το πακετάρισμα της δομής κατά τους τρεις άξονες a, b και c.



Εικόνα 3.46: Πακετάρισμα κατά μήκος του άξονα a. Αριστερά: χωρίς τα νερά πλέγματος. Δεξιά: με υπερτονισμένα νερά πλέγματος.

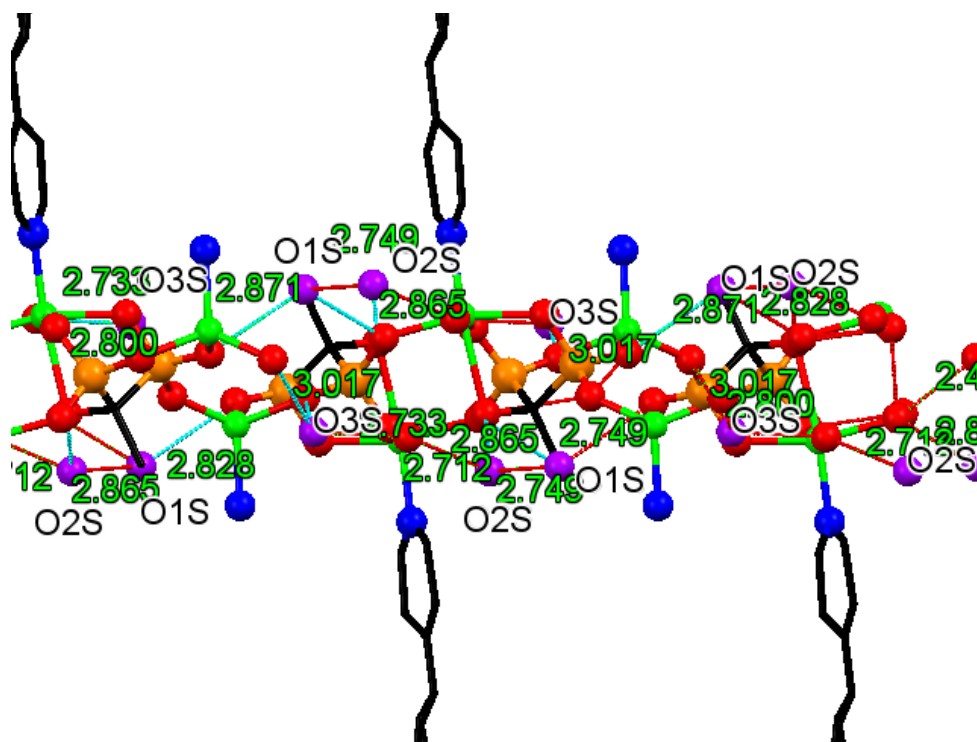


Εικόνα 3.47: Πακετάρισμα κατά μήκος του άξονα b. Αριστερά: χωρίς τα νερά πλέγματος. Δεξιά: με υπερτονισμένα νερά πλέγματος.



Εικόνα 3.48: Πακετάρισμα κατά μήκος του άξονα c. Αριστερά: χωρίς τα νερά πλέγματος. Δεξιά: με υπερτονισμένα νερά πλέγματος.

Τέλος, στην Εικόνα 3.49 παρουσιάζεται το πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου στο οποίο συμμετέχουν τα μόρια νερού του πλέγματος. Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται και μεταξύ τους, αλλά και μεταξύ των νερών πλέγματος και των φωσφονικών ομάδων του HEDP. Οι αποστάσεις O...O κυμαίνονται από ~ 2.8 Å μέχρι ~ 3.0 Å.



Εικόνα 3.49: Δίκτυο δεσμών υδρογόνου στη δομή του υλικού $[Zn(4,4'\text{-bpy})(HEDP)] \cdot 3H_2O$.

3.4.4. Μελέτες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης - θερμοσταθμικής ανάλυσης (DSC - TGA)

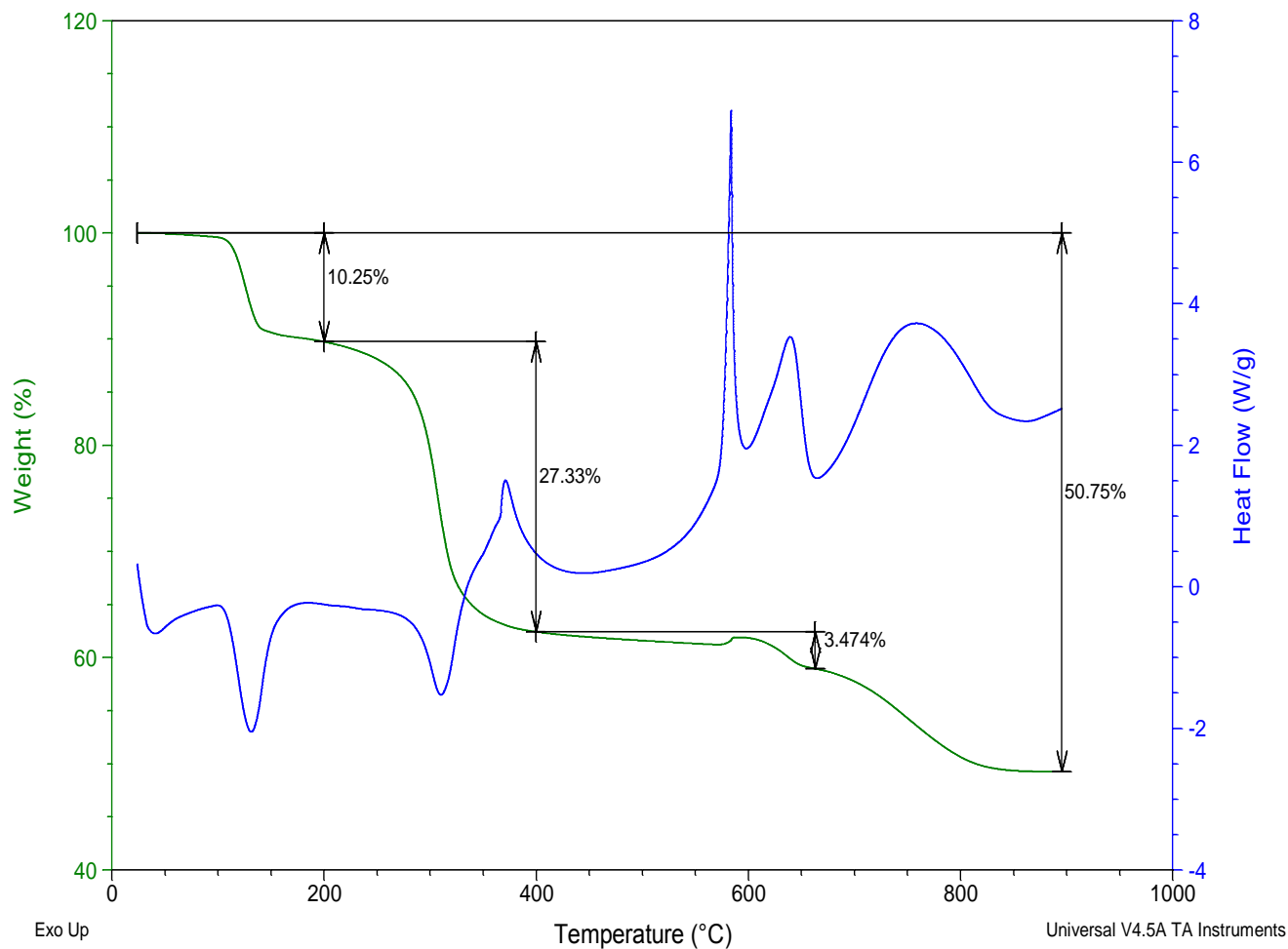
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών, όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.α. Η αρχή λειτουργία της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μια ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Κατά την εξέταση πολυμερών κυρίως μελετώνται η κρυστάλλωση (ποσοστό κρυσταλλικότητας), το σημείο τήξης, αποκοδόμηση πολυμερούς κ.α.

Στην θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis) μελετώνται οι αλλαγές στη μάζα ενός δείγματος, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης. Το πρόγραμμα θέρμανσης αποτελείται συνήθως από γραμμικές μεταβολές της θερμοκρασίας και ισόθερμες διεργασίες. Χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την θερμική σταθερότητα και το ποσοστό των πτητικών συστατικών μιας ουσίας, καταγράφοντας την μεταβολή της μάζας που συμβαίνει κατά την θέρμανση ενός δοκιμίου.

Σε τρία πολυμερή αυτής της εργασίας έγιναν μελέτες DSC και TGA πριν τις μετρήσεις πρωτονιακής αγωγιμότητας. Για να γίνουν σωστά οι μετρήσεις πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι αναγκαία η γνώση της θερμοκρασία όπου η ένωση είναι θερμικά σταθερή, δηλαδή π.χ. δεν αλλάζει το μοριακό βάρος.

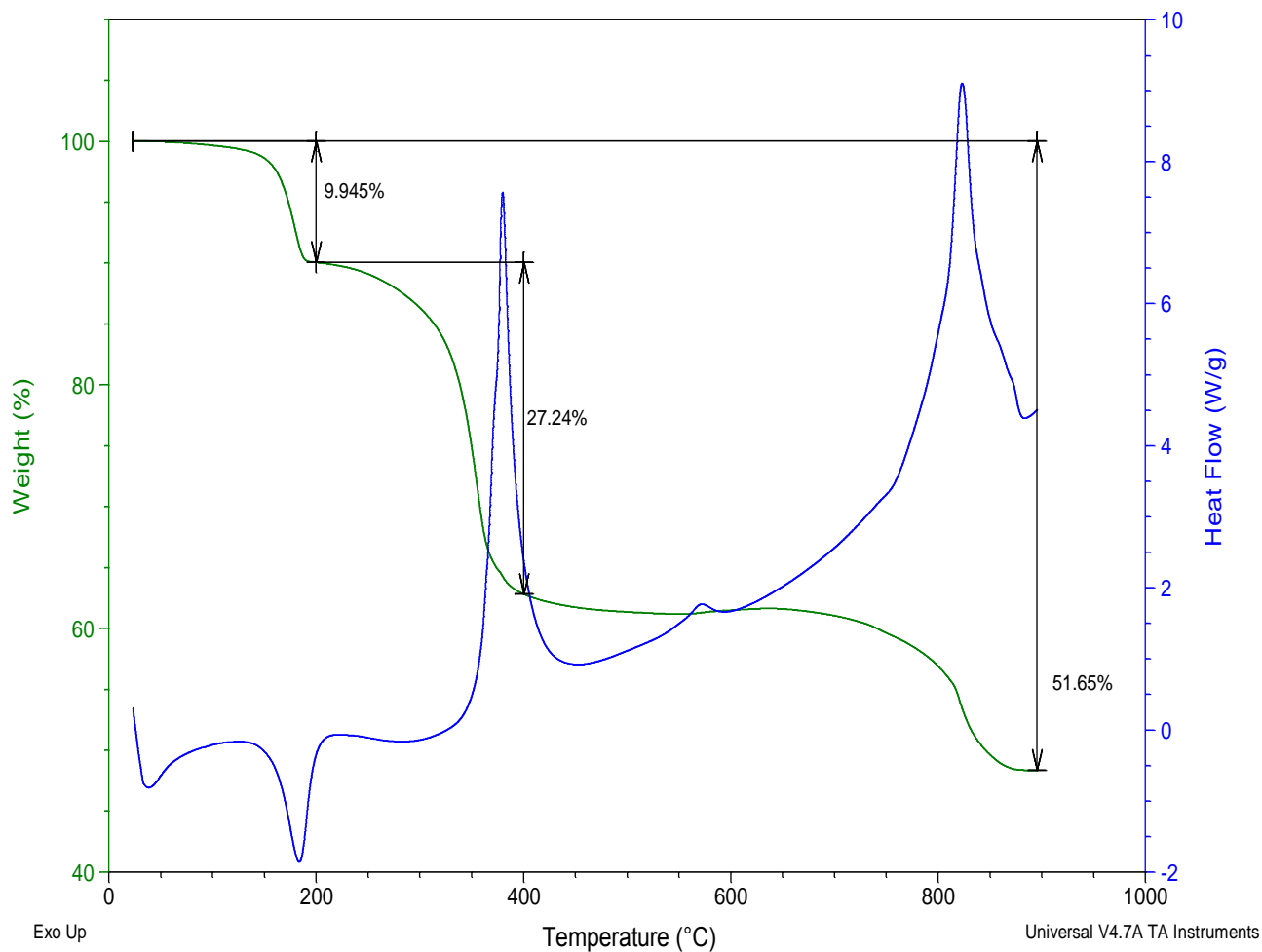
Η μέτρηση DSC συμφωνεί ότι η αρχή της αποικοδόμησης του πολυμερούς γίνεται στις ίδιες τιμές θερμοκρασίας όπου φαίνεται και στο διάγραμμα TGA ότι χάνεται το πρώτο ποσοστό του πολυμερούς (δηλαδή τα μόρια νερού). Στην συνέχεια αναπαρίστανται τα διαγράμματα DSC – TGA και γίνεται συζήτηση για τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων TGA.

Το διάγραμμα TGA της κρυσταλλικής ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Εικόνα 3.50) δείχνει ότι η θερμική του διάσπαση γίνεται σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας 10,25 % (~190 °C), το δεύτερο σε 27,33 % (~350 °C) και το τρίτο σε 3,474 % (~650 °C). Το πρώτο οφείλεται στην απώλεια των νερών του πλέγματων και στη συνέχεια έχουμε καταστροφή κάποιου μέρους της δομής. Η συνολική απώλεια μάζας 50,75% δείχνει ότι η μισή ένωση έχει καταστραφεί.



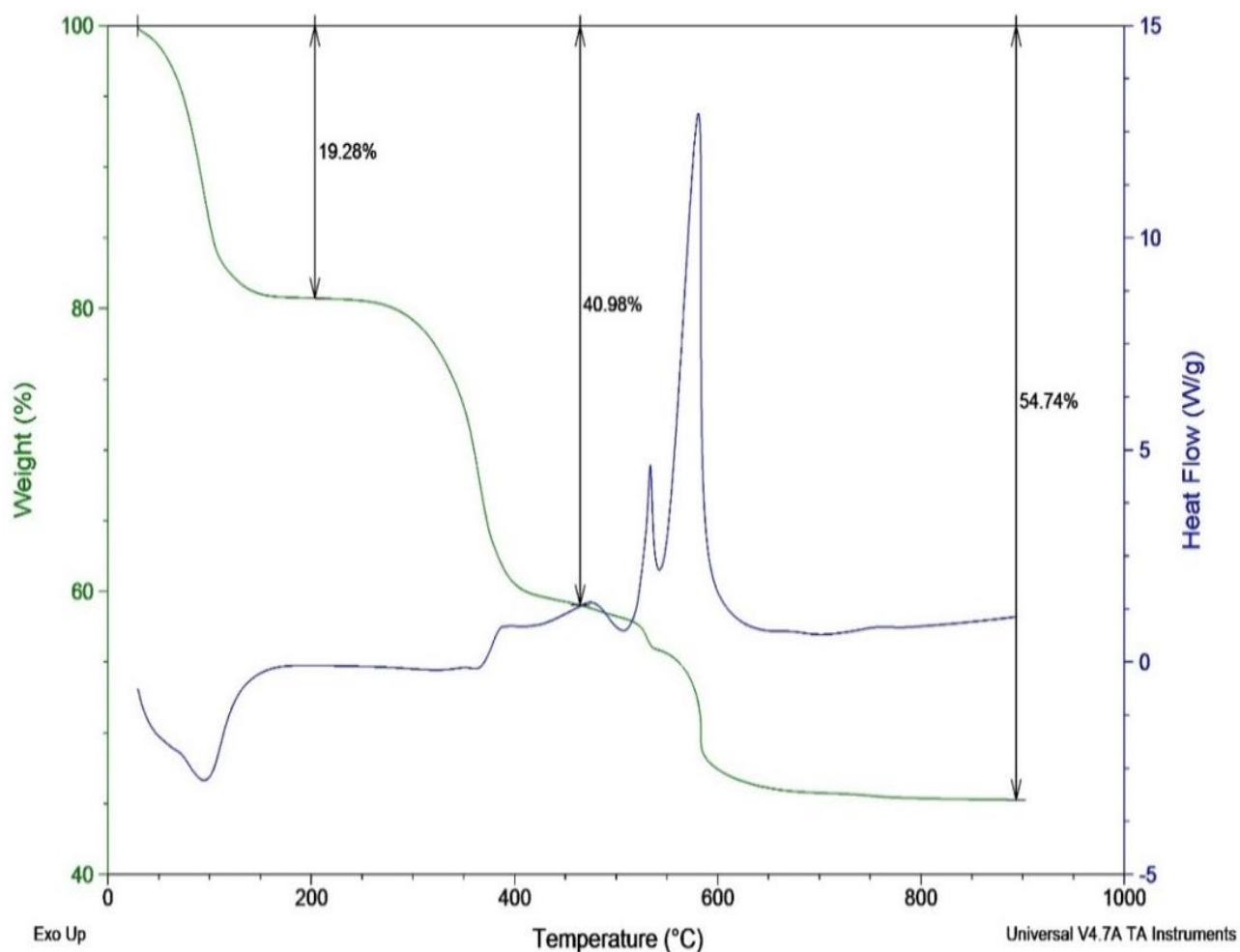
Εικόνα 3.50: Διάγραμμα DSC - TGA της ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Το διάγραμμα TGA της κρυσταλλικής ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 3.51) δείχνει ότι η θερμική του διάσπαση γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας 9,945 % (~190 °C), το δεύτερο σε 27,24 % (~370 °C). Το πρώτο οφείλεται στην απώλεια των νερών του πλέγματων και στη συνέχεια έχουμε καταστροφή κάποιου μέρους της δομής. Η συνολική απώλεια μάζας 51,65 % δείχνει ότι η μισή ένωση έχει καταστραφεί.



Εικόνα 3.51: Διάγραμμα DSC - TGA της ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Το διάγραμμα TGA της κρυσταλλικής ένωσης $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 3.52) δείχνει ότι η θερμική του διάσπαση γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας 19,28 % (~170 °C), το δεύτερο σε 21,7 % (~390 °C). Το πρώτο οφείλεται στην απώλεια των νερών του πλέγματων και στη συνέχεια έχουμε καταστροφή κάποιου μέρους της δομής. Η συνολική απώλεια μάζας 54,74 % δείχνει ότι η μισή ένωση έχει καταστραφεί.



Εικόνα 3.52: Διάγραμμα DSC - TGA της ένωσης $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.5. Συμπεράσματα

Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάστηκε αναλυτικά η σύνθεση, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, $\{[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ και $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις $\{[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και $\{[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ είναι πολυμερή συναρμογής 1-D ενώ η ένωση $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ είναι πολυμερές συναρμογής 2-D. Οι ενώσεις που παρουσιάστηκαν ήταν ουδέτερα πολυμερή, στα οποία καθοριστικό ρόλο στη χωροδιάταξή τους είχε η συνολική διευθέτηση των υποκαταστατών και των συνοποκαταστών γύρω από το μεταλλικό ιόν. Ο συνοποκαταστάτης 2,2'-bpy συναρμόζεται χηλικά με το μέταλλο ενώ η 4,4'-bpy, όπως αναμενόταν, γεφύρωνε δύο μεταλλικά ιόντα. Η συνεισφορά της στην υπερμοριακή δομή των δύο ενώσεων είναι η δημιουργία π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της, συνεισφέροντας έτσι στην σταθεροποίηση των δομών.

Τέλος, έγιναν μελέτες DSC-TGA στις ισομερικές ενώσεις $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με συνολική απώλεια μάζας 50.75%, 51.65% και 54,74% αντίστοιχα.

3.8. Βιβλιογραφία

1. Wharmby, M.T.; Mowat, J.P.S.; Thompson, S.P.; Wright, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1266
2. Adelani, P.O.; Oliver, A.G.; Albrecht-Schmitt, T.E. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1966.
3. Ma, K.-R.; Zhang, D.-J.; Zhu, Y.-L. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 452.
4. (Ma, K.-R.; Ma, F.; Zhu, Y.-L.; Yu, L.-J.; Zhao, X.-M.; Yang, Y.; Duan, W.-H. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9774.
5. Liu, Y.-S.; Tang, M.-F.; Li, K.-H. *Dalton Trans.* **2009**, 38, 9781.
6. Kirumakki, S.; Huang, S.; Subbiah, A.; Yao, J.-Y.; Rowland, J.-Y.; Smith, J.-Y.; Mukherjee, A.; Samarajeewa, S.; Clearfield, A. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2593.
7. Demadis, K.D.; Meyer, T.J.; White, P.S. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5678.
8. Demadis, K.D.; Neyhart, G.A.; Kober, E.M.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7121.
9. Demadis, K.D.; Neyhart, G.A.; Kober, E.M.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5948.
10. Demadis, K.D.; Hartshorn, C.M.; Meyer, T.J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655.
11. Kim, J.; Lee, U.; Koo, B.K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, 918.
12. Zhao, X.-M.; *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 388, 33.
13. Yin, P.; Zheng, L.-M.; Gao, S.; Xin, X.-Q. *Chem. Commun.* **2001**, 2346.
14. Merz, L.; Haase, W.J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 875.
15. Ma, Y.-S.; Song, Y.; Du, W.-X.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. *Dalton Trans.* **2006**, 3228.
16. Loran, J.S.; Naylor, R.A.; Williams, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1976**, 2, 1444.
17. Prochniak, G.; Zon, J.; Daszkiewicz, M.; Pietraszko, A.; Videnova-Adrabinska, V. *Acta Cryst.* **2007**, C63, 434.
18. Zhao, X.-M.; Ma, K.-R.; Zhang, Y.; Yang, X.-J.; Cong, M.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 388, 33.
19. Sun, Z.-G. et al. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, 16, 5050.
20. Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Castelli, L. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 2327.
21. Yin, P.; Peng, Y.; Zheng, L.-M.; Gao, S.; Xin, X.-Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 726.
22. Taddei, M.; Costantino, F.; Lenco, A.; Comotti, A.; Daud, P.V.; Cohen, S.M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1315.

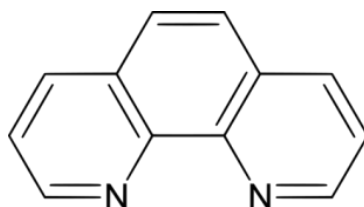
23. Barouda, E.; Demadis, K.D.; Freeman, S.; Jones, F.; Ogden, M. I. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 321.
24. Demadis, K.D.; Barouda, E.; Raptis, R.G.; Zhao, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 819.
25. Colodrero, R.M.P.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Infantes-Molina, A.; Barouda, E.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6612.
26. Akyol, E.; Öner, M.; Barouda, E.; Demadis, K.D. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5145.
27. Demadis, K.D.; Mantzaridis, C.; Raptis, R.G.; Mezei, G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4469.
28. Colodrero, R.M.P.; Angeli, G.K.; Bazaga-Garcia, M.; Olivera-Pastor, P.; Villemin, D.; Losilla, E.R.; Martos, E.Q.; Hix, G.B.; Aranda, M.A.G.; Demadis, K.D.; Cabeza, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8770.
29. Kanoo, P.; Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kumar Maji, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9141.
30. Kar, P.; Biswas, R.; Ida, Y.; Taayuki Ishida, T.; Ghosh, A. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5305.
31. Chen, B.; Jiang, F.; Han, L.; Wu, B.; Yuan, D.; Wu, M.; Hong, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 371.
32. Ma, L.-F.; Qin, J.-H.; Han, M.-L.; Wang, L.Y.; Du, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1584.
33. King, R.B.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Wiley, Chichester, 2005.
34. Sasse, W. H. F. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 102.
35. Smith, A.P.; Fraser, C.L. in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, McCleverty, J.A.; Meyer, T.J. Eds., Elsevier, **2003**, Vol. 1, p. 1-23.
36. Chandrasekhar, V.; Azhakar, R.; Senapati, T.; Thilagar, P.; Ghosh, S.; Verma, S.; Boomishankar, R.; Steiner, A.; Kogerler, P. *Dalton Trans.* **2008**, 1150.
37. Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Clérac, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1640.
38. Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Sanudo, E. C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9553.
39. Doyle, R. P.; Nieuwenhuyzen, M.; Kruger, P. E. *Dalton Trans.* **2005**, 3745.
40. Kruger, P. E.; Doyle, R. P.; Julve, M.; Lloret, F.; Nieuwenhuyzen, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1726.
41. Mautner, F.A.; Salah El Fallah, M.; Roubeau, O.; Speed, S.; Teat, S.J.; Vicente, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3483.
42. Xiang, J.; Li, M.; Wu, S.; Yuan, L.-J.; Sun, J. J. *Mol. Struct.* **2007**, *826*, 143.

43. Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Clérac, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1640.
44. Smith, T.M.; Vargas, Symester, J.D.; Tichenor, M.; O'Connor, C.J.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 403, 63.
45. Phuengphai, P.; Youngme, S.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; van Albada, G.A.; Quesada, M.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2006**, 25, 2198.
46. Chen, S.P.; Li, M.; Chen, Q.L.; Guo, Y.; Wu, S.; Yuan, L.J.; Sun, J.T.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2007**, 17, 665–672.
47. Zhang, X.L.; Cheng, K.; Wanga, F.; Zhang, J.; *Dalton T.*, **2014**, 43, 285.
48. Hao, L.; Wei, H.; *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 1679–1681.
49. Scheiner, S.; Yi, M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9235-9241.
50. Dua, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1282.
51. Zenobi, M.C.; Luengo, C.V.; Avena, M.J.; Rueda, E.H.; *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, 70, 270–276.
52. Abood, N.A.; AL-Askari, M.; Saeed, B.A.; *Basrah J. Sci.* **2012**, 30, 119-131.
53. Niven, M.L.; Percy, G.C.; *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 267-271.
54. Castellucci, E.; Angeloni, L.; *Chem. Phys.* **1979**, 43, 365-373.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΒΙΝΥΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥ-ΦΑΙΝΑΝΘΡΟΛΙΝΗΣ

4.1. Εισαγωγή

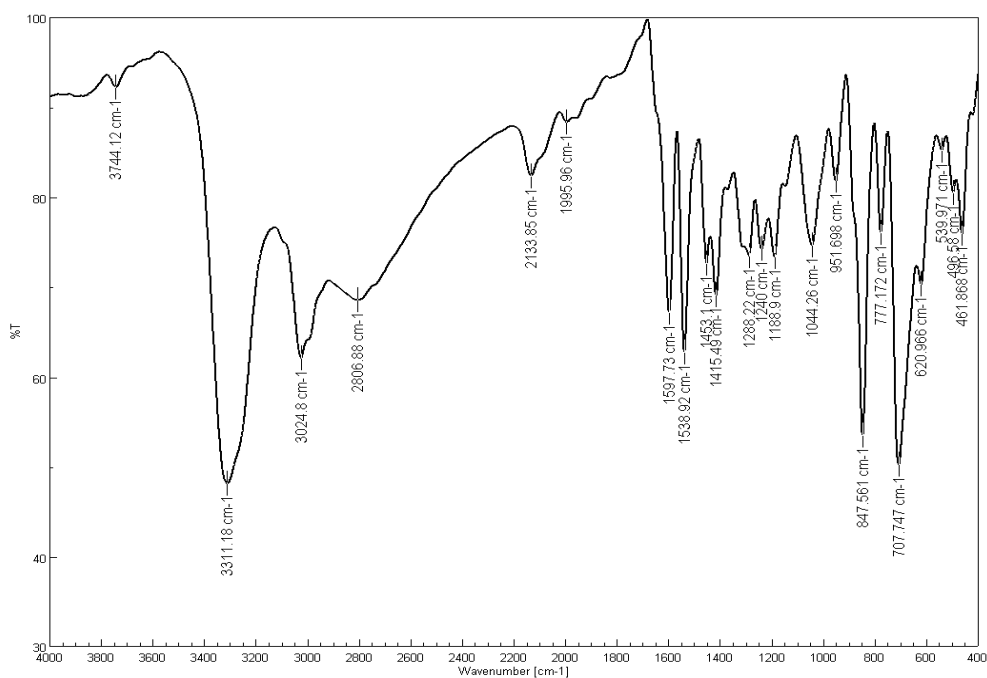
Η φαινανθρολίνη (1,10-phenanthroline, **phen**) είναι μια αρωματική N-ετεροκυκλική οργανική ένωση με μοριακό τύπο $C_{12}H_8N_2$. Όπως και στην 2,2'-bpy τα άτομα αζώτου στις θέσεις «1» και «10» (βλ. Εικόνα 4.1) είναι υπεύθυνα για την χηλική της ικανότητα και δράση. Στη διάρκεια αυτού του Κεφαλαίου και χάριν απλότητας, θα χρησιμοποιηθεί η συντομογραφία “phen”, εννοώντας “1,10-phenanthroline”.



Εικόνα 4.1: Σχηματική δομή της 1,10-φαινανθρολίνης.

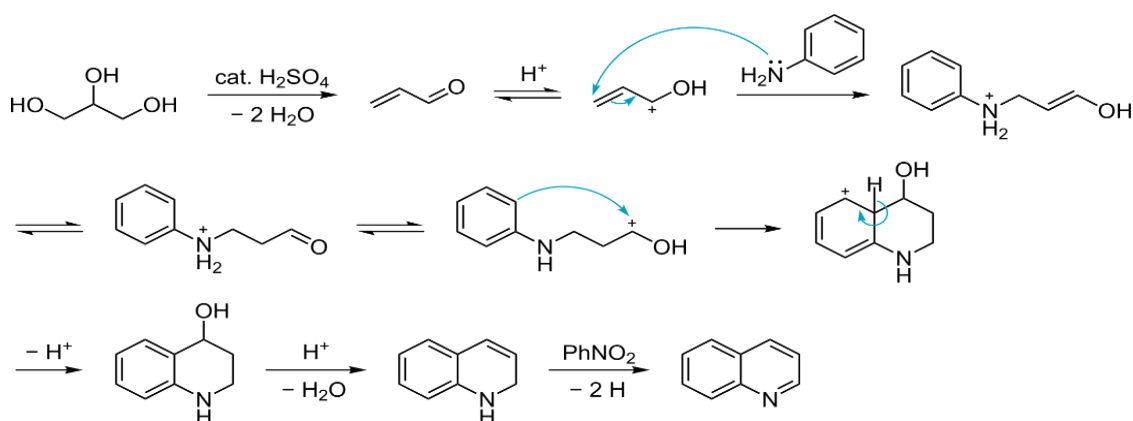
Το φάσμα δόνησης των δεσμών της phen αναπαρίσταται στην Εικόνα 4.2 και κατόπιν αναλύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δονήσεων του αρωματικού σκελετού.

Στο φάσμα υπερύθρου της phen παρατηρούμε στα $700-850\text{ cm}^{-1}$ ισχυρές out of plane κάμψεις των ατόμων του υδρογόνου στους ετεροκυκλικούς δακτύλιους. Οι μπάντες $1125-1250\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε in plane κάμψεις ατόμων υδρογόνου ή ενδεχομένως σε δονήσεις του δακτυλίου. Επιπλέον, η συχνότητα δόνησης των δεσμών C=C και C=N εμφανίζονται στα $1400-1600\text{ cm}^{-1}$. Τέλος, οι μπάντες που εμφανίζονται στα $2800-3050\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών C-H του αρωματικού ετεροκυκλικού δακτυλίου.¹



Εικόνα 4.2: Φάσμα υπερέθρου του 1,10-phenanthroline chloride monohydrate.

Η εργαστηριακή παραγωγή της φαινανθρολίνης πραγματοποιείται από δύο διαδοχικές αντιδράσεις Skraup (Εικόνα 4.3) της γλυκερίνης ($C_3H_8O_3$) με ο-φαινυλοδιαμίνη ($C_6H_8N_2$), με καταλύτη θεικό οξύ και ένα οξειδωτικό παράγοντα, συνήθως διάλυμα αρσενικού οξέος ή νιτροβενζόλιο ($C_6H_5NO_2$).² Η αφυδάτωση της γλυκερίνης δίνει ακρολεΐνη (C_3H_4O), η οποία συμπυκνώνεται με την αμίνη και ακολουθεί κυκλοποίηση με προϊόν την φαινανθρολίνη.

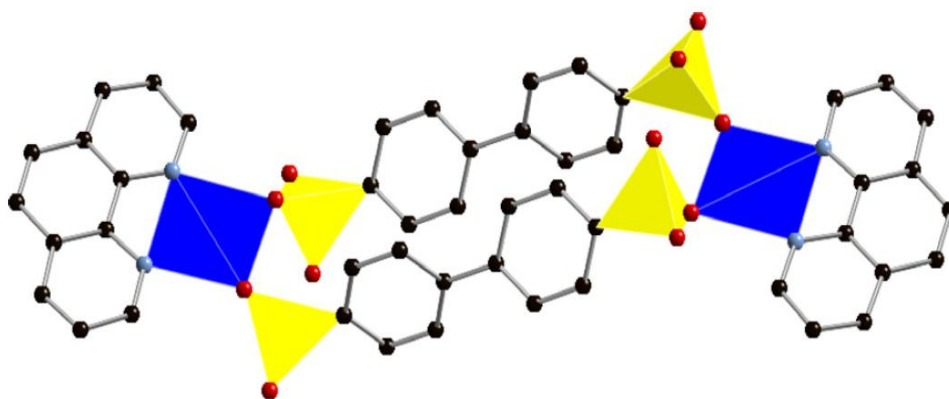


Εικόνα 4.3: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Skraup.

Παρόμοια με την 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy), βλ. Κεφάλαιο 3, η phen μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προσεκτικά σχεδιασμένες συνθέσεις με σκοπό την συνθετική πρόσβαση σε νέες δομές μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, τα οποία θα ενσωματώνουν εκτός από το μεταλλικό ιόν και τον φωσφονικό υποκαταστάτη, και έναν δεύτερο οργανικό υποκαταστάτη (συνυποκαταστάτη).³⁻⁵ Αποτελέσματα από διάφορες ερευνητικές ομάδες, καθώς και την δική μας,⁶ αποδεικνύουν ότι η εισαγωγή ενός δεύτερου οργανικού υποκαταστάτη είναι μια ικανοποιητική συνθετική μέθοδος για παραγωγή μεταλλοφωσφονικών υλικών που παρουσιάζουν νέου τύπου δομές με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Πρόσφατα δημοσιεύτηκε ένα άρθρο ανασκόπησης που παρουσιάζει πληθώρα παραδειγμάτων (και όχι μόνο σχετικά με τα φωσφονικά) ενώσεων που ενσωματώνουν περισσότερους από έναν υποκαταστάτες.⁷

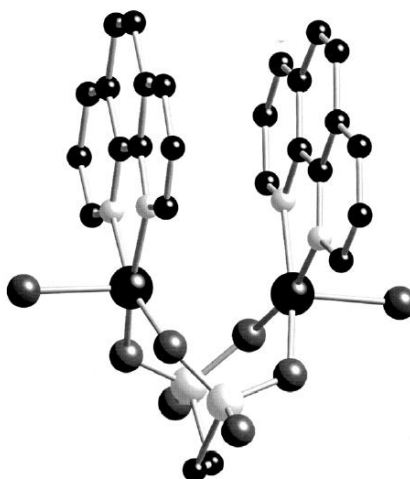
Παρακάτω, παρουσιάζεται μια περιληπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση άρθρων που αναφέρονται σε ενώσεις στις οποίες ενσωματώνουν μεταλλικά ιόντα, (πολυ)φωσφονικούς υποκαταστάτες και τον συνυποκαταστάτη phen.

Από την ομάδα του Zubietta δημοσιεύτηκαν ενώσεις οι οποίες αναφέρονται σαν μεταλλοφωσφονικά υβρίδια με «μικτούς» (mixed) υποκαταστάτες και φέρουν στο σκελετό τους χηλικούς υποκαταστάτες όπως την phen με μεταβατικά μέταλλα,⁸ τα οποία συνθέτουν 3D δομές (με αλυσίδες ή/και φύλλα ανόργανων/οργανικών μορίων). Ένα παράδειγμα δίνεται στην Εικόνα 4.4, στην οποία απεικονίζεται μια ένωση του Cu^{2+} που ενσωματώνει το διφωσφονικό *bis*-phenyl-*bis*-phosphonic acid και τον συν-υποκαταστάτη phen.



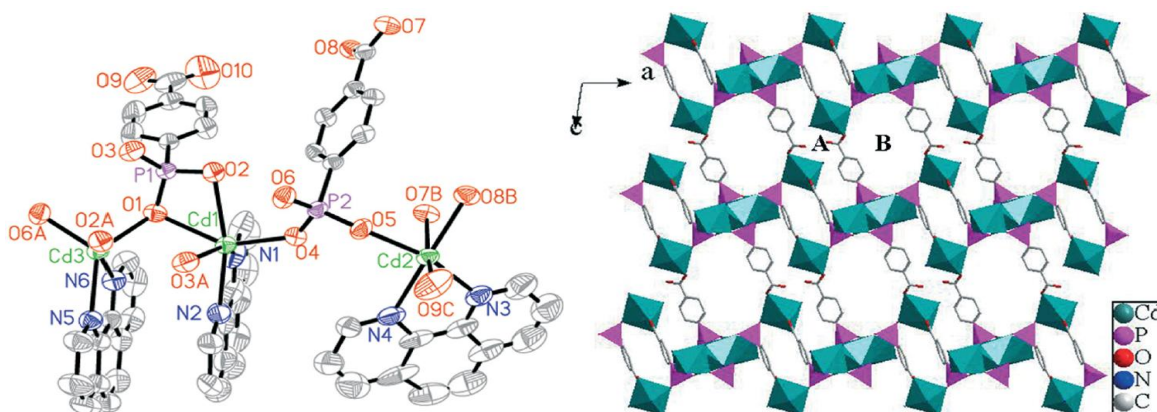
Εικόνα 4.4: Δομή της ένωσης Cu/phen/*bis*-phenyl-*bis*-phosphonate. Ελήφθη από την παραπομπή 8.

Η ομάδα του Zubieta επίσης δημοσίευσε ένα σύμπλοκο, το οποίο παρουσίαζε δομικό ενδιαφέρον και περιείχε Cu^{2+} με φαινανθρολίνη και 1,2-ethanediphosphonic acid (EDPA, βλ. Κεφάλαιο 2). Σε αυτό το διπυρηνικό σύμπλοκο, Εικόνα 4.5, το φωσφονικό είχε το ρόλο χηλικού αλλά και γεφυρωτικού παράγοντα ταυτόχρονα ενώ τα δύο μόρια της φαινανθρολίνης συμμετέχουν σε ενδομοριακές αντιδράσεις τύπου π-π.⁹



Εικόνα 4.5: Δομή του διπυρηνικού συμπλόκου Cu/rhen/EDPA. Ελήφθη από την παραπομπή 9.

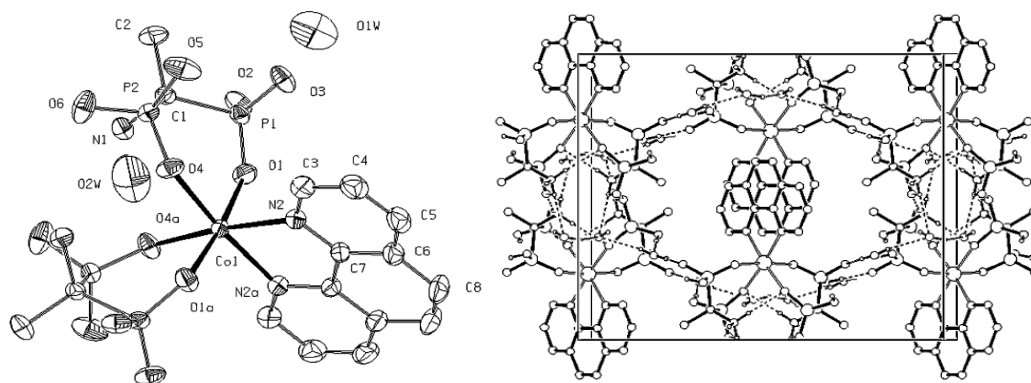
Μια άλλη ερευνητική ομάδα παρουσίασε ένα υλικό που περιείχε ιόντα Cd^{2+} με rhen και τον 4-καρβοξυ-φαινυλοφωσφονικό υποκαταστάτη, όπου πάλι το φωσφονικό δρούσε ως γέφυρα μεταξύ των επιπέδων που αποτελούνταν από πολύεδρα $\{\text{Cd}(1)\text{O}_4\text{N}_2\}$, $\{\text{Cd}(2)\text{O}_4\text{N}_2\}$, $\{\text{Cd}(3)\text{O}_3\text{N}_2\}$ και $\{\text{CPO}_3\}$ σχηματίζοντας φύλλα 2D τα οποία με περαιτέρω συναρμογή με τα γειτονικά φύλλα δημιουργούν μια 3D υπερμοριακή δομή μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.¹⁰



Εικόνα 4.6: Δομή του πολυμερούς συναρμογής Cd/rhen/4-carboxyphenyl phosphonate. Ελήφθη από την παραπομπή 10.

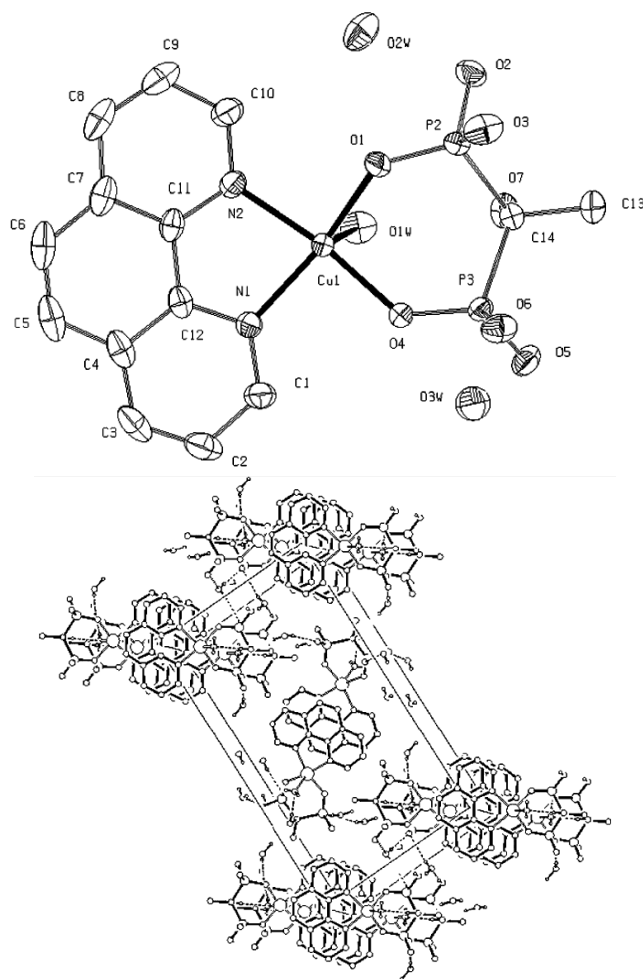
Το 2007 δημοσιεύτηκαν κάποια μεταλλοφωσφονικές ενώσεις με μεταβατικά στοιχεία με μια τεχνική που οι ερευνητές ονόμασαν «rheological phase synthesis». Σύμφωνα με αυτή, τα αρχικά υλικά αναμιγνύονται πλήρως ως στερεά και με την κατάλληλη ποσότητα νερού (0,5 mL) τοποθετούνται σε κλειστό δοχείο στους 80 °C για κάποιες ημέρες. Η προσθήκη ενός δεύτερου υποκαταστάτη όπως η phen έδειξε ότι αυξάνει την διαλυτότητα των υλικών και κρίνεται αναγκαία για την παραγωγή κρυσταλλικών προϊόντων.

Έτσι σε μια τέτοιου είδους τυπική αντίδραση από την αναφερθείσα ερευνητική ομάδα συντέθηκαν διάφορα υλικά όπως το $\text{Co(phen)(AEDPH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (όπου $\text{AEDPH}_4 = 1\text{-aminoethylidenediphosphonic acid}$). Το ιόν Co^{2+} είναι εξασυναρμοσμένο και το υλικό εμφανίζει παραμορφωμένη οκταεδρική διάταξη, Εικόνα 4.7, αριστερά. Καθώς οι μονάδες $\text{Co(phen)(AEDPH}_3)_2$ «πακετάρονται» δημιουργούν μια 3D δομή που σταθεροποιείται μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεις, Εικόνα 4.7 δεξιά.¹¹



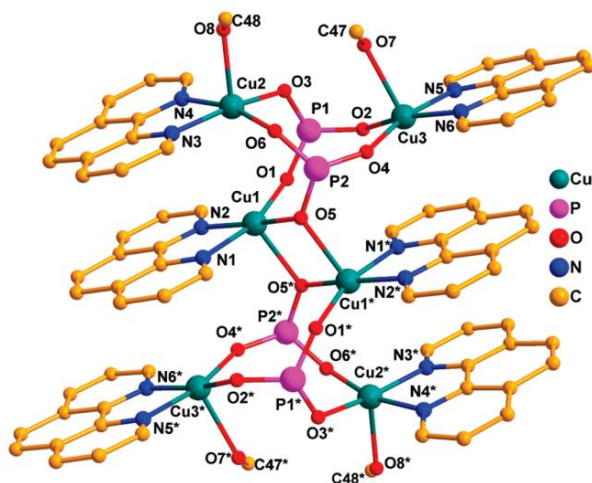
Εικόνα 4.7: Δομή του οκταεδρικού συμπλόκου $\text{Co(phen)(AEDPH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (αριστερά) και πακετάρισμα της δομής (δεξιά). Ελήφθη από την παραπομπή 11.

Η ίδια ομάδα επίσης δημοσίευσε την ένωση $\text{Cu(phen)(H}_2\text{O)(HEDP)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HEDP} = 1\text{-hydroxyethylidenediphosphonic acid}$), Εικόνα 4.8. Το κέντρο του Cu βρίσκεται σε τετραγωνική πυραμιδική διάταξη, και η ένωση δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά σύμπλοκο.



Εικόνα 4.8: Δομή του τετραγωνικού πυραμιδικού συμπλόκου $\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{HEDP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (πάνω) και πακετάρισμα της δομής (κάτω). Ελήφθη από την παραπομπή 11.

Η ερευνητική ομάδα του Chandrasekhar δημοσίευσε υλικά προερχόμενα από την αντίδραση $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με κυκλοπεντυλοφωσφονικό οξύ και 1,10-φαινανθρολίνη (phen) παρουσία τριαιθυλαμίνης (βάση για την αποπρωτονίωση του φωσφονικού) σε διαλύτη μεθανόλη (MeOH).¹² Αυτά τα υλικά περιείχαν πεντασυναρμοσμένα κέντρα χαλκού (τετραγωνικά πυραμιδικά). Κάθε άτομο χαλκού συναρμόζεται χηλικά με ένα μόριο φαινανθρολίνης (η οποία, όπως αναμένεται, παρουσιάζει χηλική συναρμογή), δύο φωσφονικά O, και, στην κορυφή της πυραμίδας, από ένα μόριο μεθανόλης. και κάθε ένα από τα δύο τερματικά ζευγάρια ατόμων χαλκού περιέχουν συναρμοσμένα μόρια MeOH , Εικόνα 4.9.

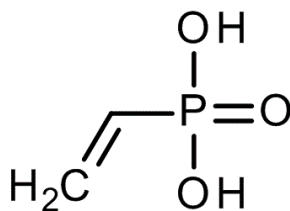


Εικόνα 4.9: Δομή της εξαπυρηνικής πλειιάδας $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{cyclopentylphosphonate})(\text{MeOH})]_6$. Ελήφθη από την παραπομπή 12.

Αυτά τα μόρια MeOH μπορούν να αντικατασταθούν με τον γεφυρωτικό υποκαταστάτη 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp) και να δώσουν το υλικό $[\text{Cu}_6(\text{C}_5\text{H}_9\text{PO}_3)_4(1,10\text{-phen})_6(\text{bpp})_2](\text{ClO}_4)_4$ όπου το μόριο της γεφυρωτικής διπυριδίνης «κλείνει» τα δυο άκρα του ανοιχτού εξαπυρηνικού κελιού.¹²

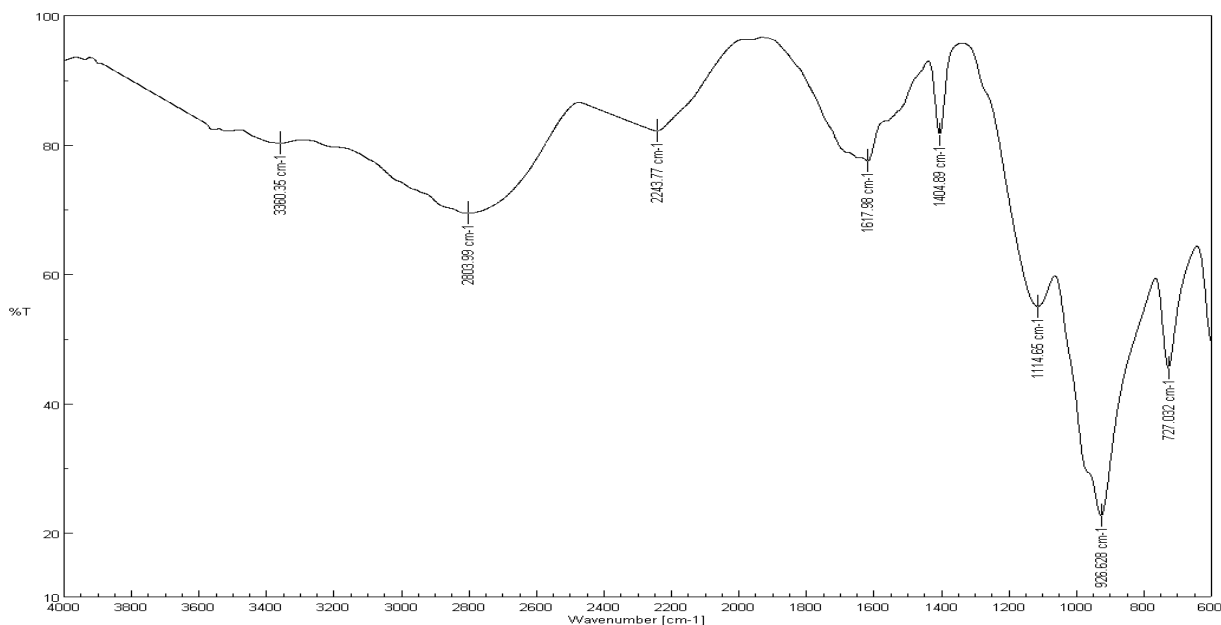
Στο παρόν κεφάλαιο μελετώνται η σύνθεση, φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός του χηλικού συνυποκαταστάτη φαινανθρολίνη με το φωσφονικό υποκαταστάτη vinylphosphonic (VPA) και δισθενή μεταλλικά ιόντα (Cu^{2+} και Zn^{2+}) στις ενώσεις που παρήχθησαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Στην Εικόνα 4.10 αναπαρίσταται ο υποκαταστάτης vinylphosphonic acid (VPA) που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την μελέτη.



Εικόνα 4.10: Σχηματική δομή του VPA στην πλήρως πρωτονιωμένη του μορφή.

Στην Εικόνα 4.11 δίνεται το φάσμα δόνησης IR με κάποιες χαρακτηριστικές απορροφήσεις.¹³ Από το φάσμα υπερέθρου παρατηρούμε τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές, στα 1618 cm^{-1} είναι η δόνηση του διπλού δεσμού C=C και στα $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ είναι η δόνηση του P=O και του P-O-H της ομάδας -PO_3 .



Εικόνα 4.11: Φάσμα υπερέθρου του μονοφωσφονικού υποκαταστάτη VPA.

4.2. Χημικά αντιδραστήρια και μέθοδοι

Τα όργανα και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2.

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές των μεταλλικών ιόντων στις συνθετικές πορείες ήταν τα εξής: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 249,69$) και $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 297,47$). Το φωσφονικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτη ήταν το vinylphosphonic acid, καθαρότητας 97 %. Οι προαναφερθείσες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης από εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα NaOH και HCl για την ρύθμιση του τελικού pH του διαλύματος της αντίδρασης.

4.3. Χημικές συνθέσεις

- Σύνθεση του VPA-phen-Cu, $[\text{VPA}(\text{phen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής: 8 μl (0.1 mmol) VPA (aqueous solution 97%) τοποθετήθηκαν σε 10 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκαν 0.023 g (0.1 mmol) φαινανθρολίνης και 0.025 g (0.1 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 6.8 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου αφού πρώτα καλύφθηκε με parafilm και δημιουργήθηκαν μερικές τρύπες ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα μετά από 7 ημέρες, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Απόδοση: 0.054 g (94 %).

- Σύνθεση του VPA-Phen-Zn, $\{[\text{VPA}]_4(\text{phen})_4\text{Zn}_5(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{NO}_3)_2$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής: 8 μl (0.1 mmol) VPA (aqueous solution 97%) τοποθετήθηκαν σε 10 ml απιονισμένο νερό. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκαν 0.023 g (0.1 mmol) φαινανθρολίνης και 0.029 g (0.1 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 5.4 με stock διαλύματα NaOH και HCl. Το τελικό διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου αφού πρώτα καλύφθηκε με parafilm και δημιουργήθηκαν μερικές τρύπες ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση. Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα μετά από 7 ημέρες, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Απόδοση: 0.051 g (82 %).

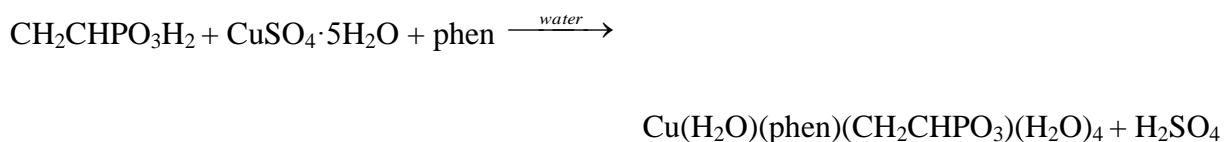
4.4. Ανάλυση αποτελεσμάτων

4.4.1. Σύνθεση

Όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 3, οι παράγοντες που επηρεάζουν την τελική δομή του προϊόντος σε “σύνθετα” συστήματα μετάλλου/φωσφονικού/συνυποκαταστάτη είναι ποικίλοι: η φύση του μεταλλικού ιόντος, οι διαφορετικού τύπου υποκαταστάτες και συνυποκαταστάτες, η φύση του διαλύτη (πολικότητα) και το pH του διαλύματος σύνθεσης. Για τις συνθέσεις που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά απιονισμένο νερό ως διαλύτης και κλίμακα pH με τιμές που κυμαίνονται από 5-7.

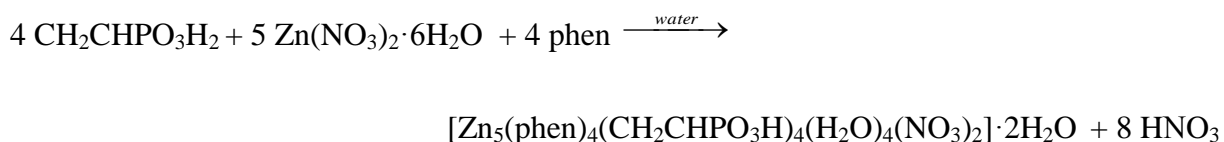
- [(VPA)(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O

Στην τιμή του pH = 6,8 της σύνθεσης έχουν απομακρυνθεί δύο πρωτόνια από την φωσφονική ομάδα. Έτσι, το μόριο του VPA έχει φορτίο «2-», δηλαδή (CH₂CHPO₃)²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Cu²⁺ σε μοριακή αναλογία 1:1 και του ουδέτερου μορίου της phen σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται ουδέτερο πολυμερές. Η αντίδραση σχηματισμού του προϊόντος είναι η εξής:



- {[(VPA)₄(phen)₄Zn₅(H₂O)₄] · (H₂O)₂(NO₃)₂ }_n

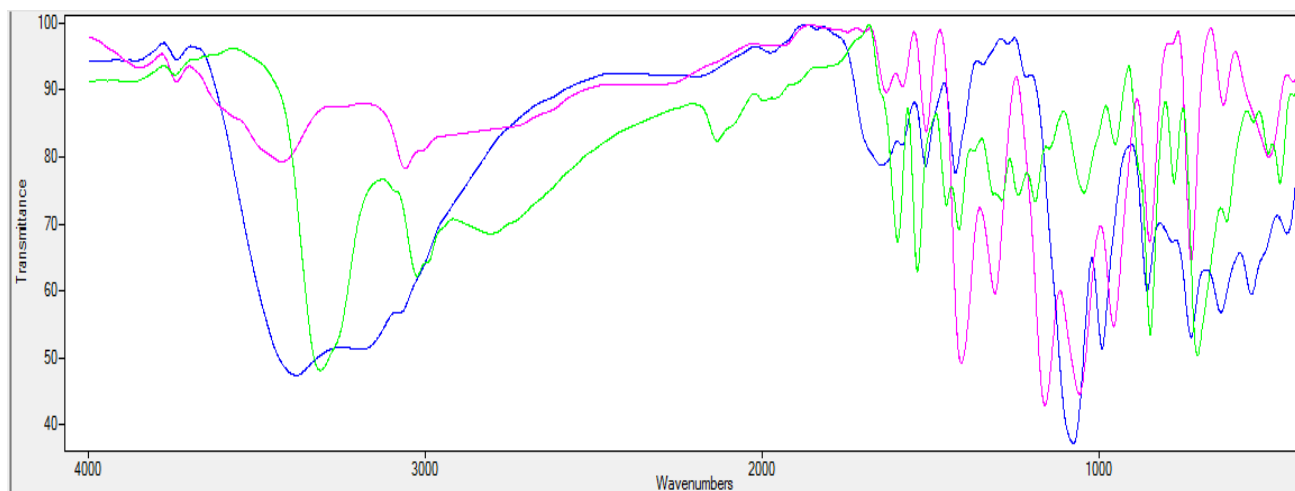
Το διφωσφονικό VPA έχει χάσει 2 πρωτόνια από την φωσφονική ομάδα στην τιμή του pH = 5,4 της σύνθεσης. Έτσι, το μόριο του VPA έχει φορτίο «2-» (CH₂CH₂PO₃)²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Zn²⁺ και του ουδέτερου μορίου της phen σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίστηκε ένα σύμπλοκο με αναλογία μετάλλου-φωσφονικού-συνυποκαταστάτη 5:4:4 αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σύμπλοκο VPA-Phen-Zn να έχει φορτίο «2+» και 2 NO₃⁻ παίζουν αντισταθμιστικό ρόλο στο σύμπλοκο. Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς συναρμογής είναι η εξής:



4.4.2. Δονητική φασματοσκοπία (FT-IR)

Ανάλυση φασμάτων FT-IR των ενώσεων [VPA(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O και $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$

Στα φάσματα στην Εικόνα 4.12 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική μπάντα στα 700–850 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στην out of plane κάμψη του δεσμού C-H του ετεροκυκλικού αρωματικού δακτυλίου της φαινανθρολίνης, όπου παρατηρείται και στα τρία φάσματα. Στις ενώσεις VPA-phen-Cu και VPA-phen-Zn, παρατηρούμε το εύρος 900–1200 cm⁻¹ το οποίο είναι χαρακτηριστικό για την δόνηση τάσης των δεσμών P-O-H και P=O του -PO₃ του VPA. Το εύρος αυτό είναι αρκετά διαφορετικό στις δύο ενώσεις, γεγονός που οφείλεται στα διαφορετικά μέταλλα και στον διαφορετικό τρόπο σύνδεσής τους με τους υποκαταστάτες που τα περιβάλλουν. Στο εύρος ~1400–1600 cm⁻¹ οι κορυφές αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών C=C και C=N των ετεροκυκλικών δακτυλίων της φαινανθρολίνης και του δεσμού C=C του VPA. Η διπλή κορυφή στα 1300-1400 cm⁻¹ στο φάσμα του VPA-phen-Zn αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού N-O των ανιόντων NO₃⁻ τα οποία είναι ενσωματωμένα στην δομή ως αντισταθμιστικά.



Εικόνα 4.12: Φάσματα FT-IR τριών ενώσεων. Αντιστοιχία χρωμάτων: ελεύθερος συνυποκαταστάτης φαινανθρολίνη (πράσινο), VPA-Phen-Zn (ροζ), VPA-Phen-Cu (μπλε).

4.4.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλου

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων μετάλλου-φωσφονικού-φαινανθρολίνης δίνονται στον Πίνακα 5.1. Πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα.

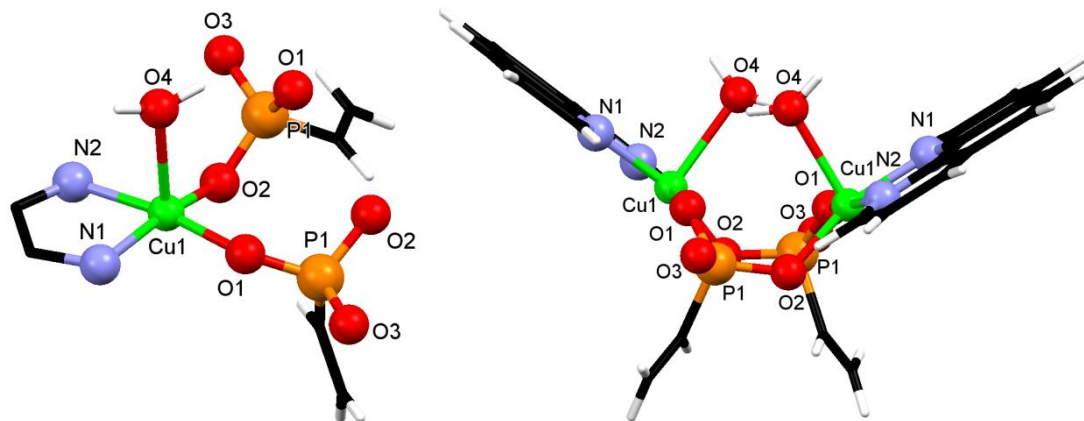
Πίνακας 5.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις $[(VPA)(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ και του $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2\}(NO_3)_2$.

Ενώση	$[VPA(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$	$\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2\}(NO_3)_2$
Μοριακός τύπος	$CuC_{14}H_{21}N_2O_8P$	$C_{56}H_{64}N_{10}O_{28}P_4Zn_5$
Μοριακό βάρος	439,84	1775,9
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$C 2/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	27.720(8)	13.004(4)
b (Å)	8.091(2)	16.181(5)
c (Å)	20.036(7)	16.364(5)
α (deg)	90	99.079(15)
β (deg)	127.944(9)	96.816(10)
γ (deg)	90	91.181(12)
Cell Volume	3543.81	3373.39
Z, Z'	8,0	2,0
R-Factor (%)	3.93	4.38

- Ανάλυση δομής της ένωσης $\{[(VPA)(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O\}_2$

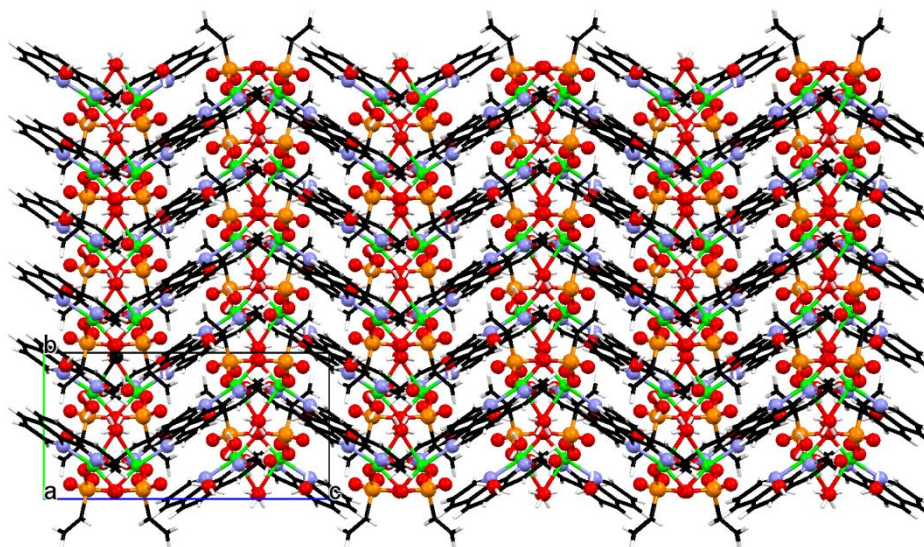
Το μεταλλοφωσφονικό έχει δομική μονάδα $[VPA(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$. Η ένωση αυτή δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά ένα διπυρηνικό σύμπλοκο, με δομή «πεταλούδας», Εικόνα 4.13 (δεξιά), και θεωρείται στερεό «μηδενικής δομής» (0-D).

Το μεταλλικό κέντρο του Cu^{2+} έχει αριθμό συναρμογής 5 (Εικόνα 4.13, αριστερά) και περιγράφεται ως τετραγωνική πυραμίδα. Είναι συναρμοσμένο χηλικά με τα δύο άτομα αζώτου (N1 και N2) της phen, με δύο O (O1 και O2) από φωσφονικές ομάδες από τον υποκαταστάτη VPA και με ένα O (O4) από ένα μόριο νερού. Στην δομή υπάρχουν επίσης και τέσσερα νερά πλέγματος.

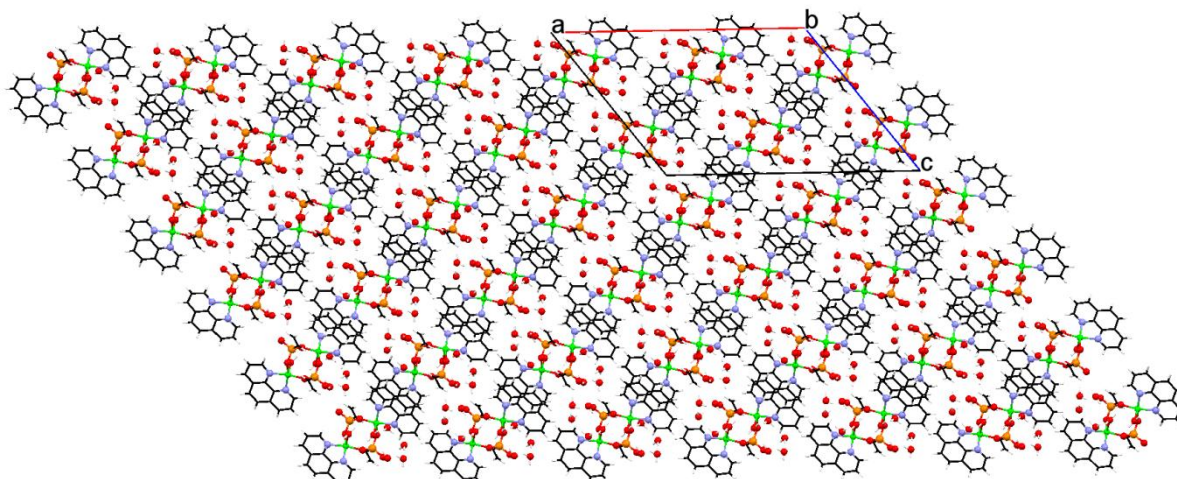


Εικόνα 4.13: Σφαίρα συναρμογής του Cu^{2+} στην ένωση $[(\text{VPA})(\text{phen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (αριστερά, οι δακτύλιοι της phen έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας) και δομή «πεταλούδας» του διπυρηνικού συμπλόκου (δεξιά).

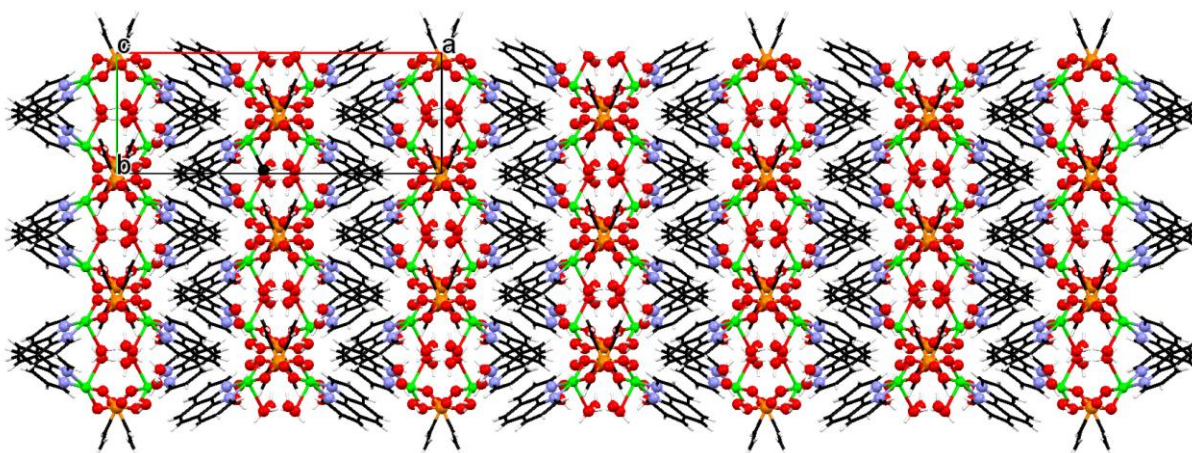
Στις Εικόνες 4.14, 4.15, και 4.16 παρουσιάζεται το πακετάρισμα της δομής στους άξονες a, b, και c.



Εικόνα 4.14: Η ένωση $[\text{VPA}(\text{phen})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στον άξονα a

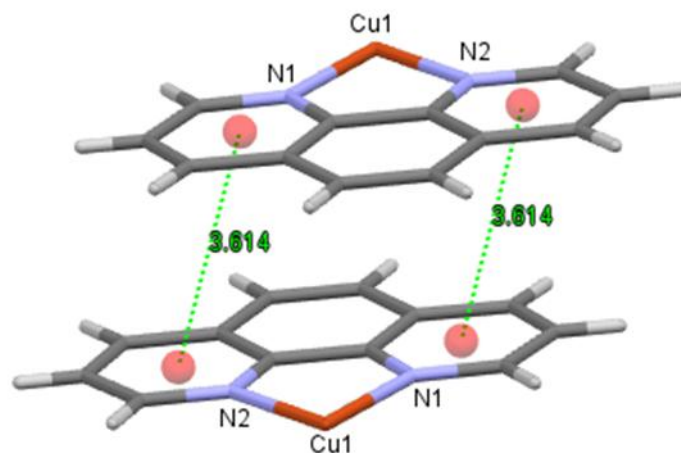


Εικόνα 4.15: Η ένωση $[VPA(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ στον άξονα b



Εικόνα 4.16: Η ένωση $[VPA(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ στον άξονα c.

Επίσης, πρέπει να συζητηθούν και οι π-π αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων. Έτσι, στην Εικόνα 4.17 παρουσιάζεται μια “διπλή” π-π αλληλεπίδραση, στην οποία συμμετέχουν οι δύο πυριδινικοί δακτύλιοι του συνυποκαταστάτη phen. Έτσι, στην κάθε π-π αλληλεπίδραση “πακετάρονται” τέσσερις πυριδινικοί δακτύλιοι, δύο από κάθε phen γειτονικών αλυσίδων.



Εικόνα 4.17: Αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ γειτονικών μορίων phen διαφορετικών αλυσίδων στην ένωση $[VPA(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$.

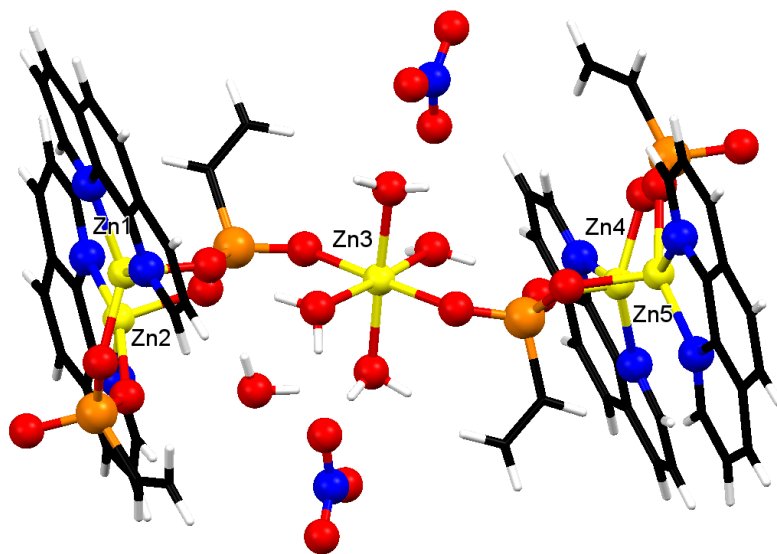
- **Δομή της ένωσης $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$**

Το μεταλλοφωσφονικό έχει δομική μονάδα $[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2$. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Η δομή της ένωσης είναι ένα μονοδιάστατο πολυμερές συναρμογής (1-D) αποτελούμενο από κατιόντα Zn^{2+} που συνδέονται μεταξύ τους με τον υποναταστάτη VPA, και το οποίο «διακοσμείται» (decorated) με τον χηλικό υποκαταστάτη phen. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.18. Υπάρχουν δύο είδη κέντρων Zn^{2+} . Το Zn(3) κατέχει οκταεδρική δομή, ενώ τα Zn(1), Zn(2), Zn(4) και Zn(5) εμφανίζουν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία.

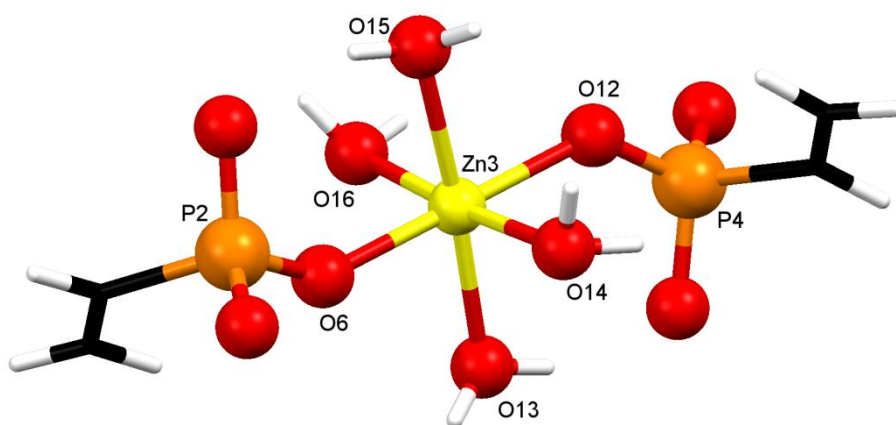
Οι γεωμετρίες συναρμογής των δύο ειδών κέντρων παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.19 και 4.20. Συγκεκριμένα, ο Zn1 συναρμόζεται με χηλικό δεσμό με δύο N της phen (N1, N2), 3 άτομα οξυγόνου από το VPA (O2, O3, O5). Ο Zn2 συναρμόζεται με χηλικό δεσμό με δύο N της phen (N3, N4), 3 άτομα οξυγόνου από το VPA (O1, O3, O4). Ο Zn4 συναρμόζεται με χηλικό δεσμό με δύο N της phen (N5, N6), 3 άτομα οξυγόνου από το VPA (O8, O9, O10). Ο Zn5 συναρμόζεται με χηλικό δεσμό με δύο N της phen (N7, N8), 3 άτομα οξυγόνου από το VPA (O7, O9, O11).

Το άλλο άτομο ψευδαργύρου (Zn3) έχει αριθμό συναρμογής 6 και συναρμόζεται με δύο O από το VPA (O6, O12) και τέσσερα O από μόρια νερού (O13, O14, O15, O16). Τα 4 μόρια υποκαταστάτη VPA φέρουν το καθένα φορτίο «2-», ο κάθε ψευδάργυρος φέρει φορτίο «2+» και η rhen είναι ουδέτερη.

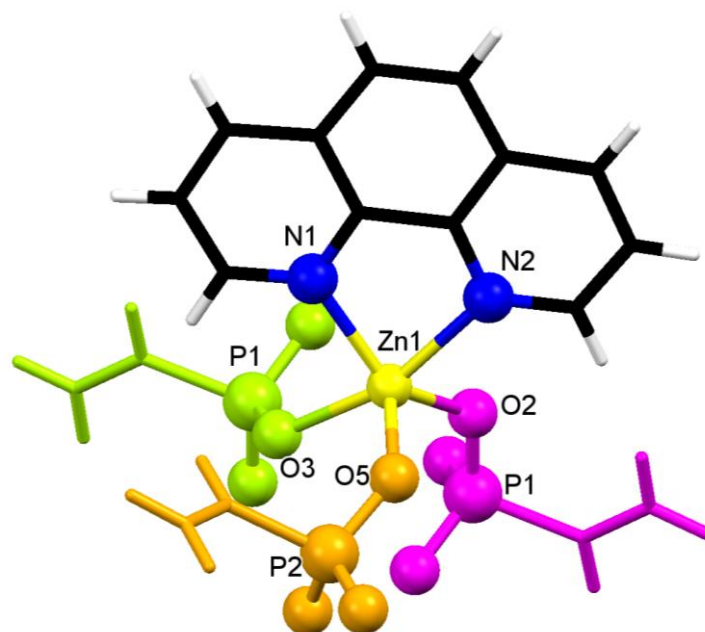
Το σύμπλοκο φέρει φορτίο «2+» γιατί έχουμε 4 VPA (8-) και 5 Zn (10+), οπότε τα 2 NO₃⁻ λειτουργούν σαν αντισταθμιστικά και καθιστούν το σύμπλοκο ουδέτερο.



Εικόνα 4.18: Ασύμμετρη μονάδα της ένωσης $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$. Φαίνονται επίσης τα αντισταθμιστικά νιτρικά, καθώς και τα μόρια νερού πλέγματος.

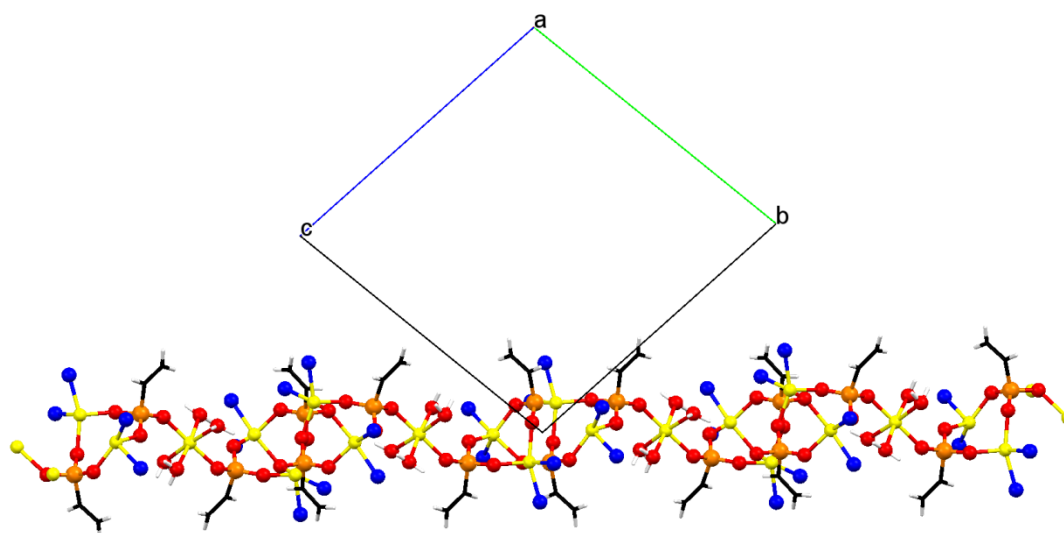


Εικόνα 4.19: Περιβάλλον συναρμογής του οκταεδρικού κέντρου Zn3 στην ένωση $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$.

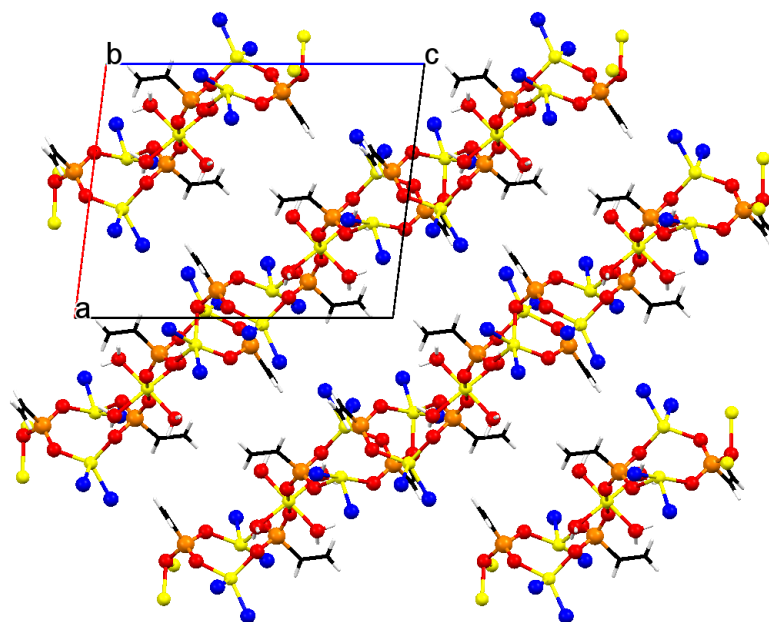


Εικόνα 4.20: Περιβάλλον συναρμογής των τετραγωνικών πυραμιδικών κέντρων Zn(1), Zn(2), Zn(4) και Zn(5) στην ένωση $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$. Χάριν ευκρίνειας, οι τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες VPA έχουν χρωματιστεί διαφορετικά.

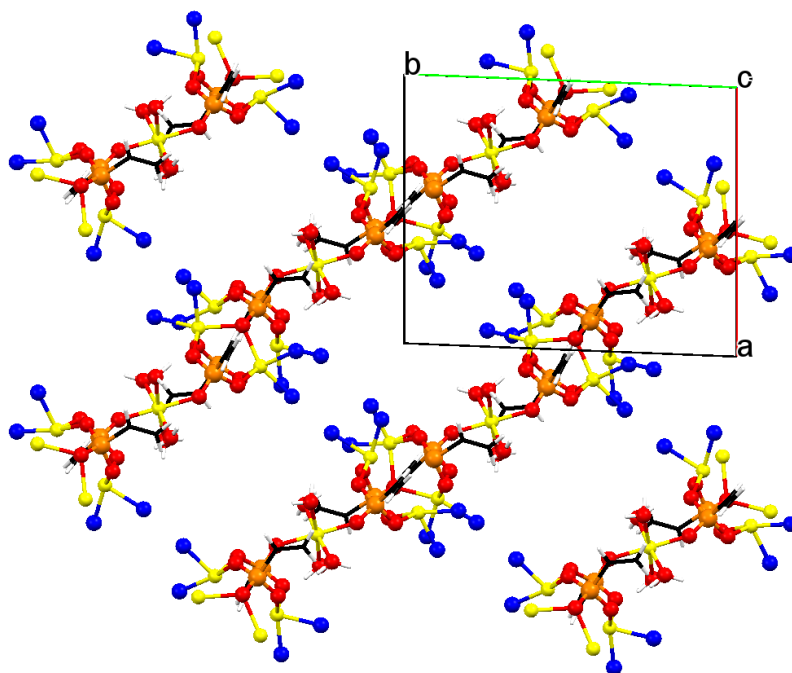
Το πακετάρισμα της δομής κατά τους τρεις άξονες a, b, και c παρουσιάζεται στις Εικόνες 4.21, 4.22, και 4.23. Χάριν απλότητας, έχουν παραλειφθεί οι αρωματικοί δακτύλιοι της phen.



Εικόνα 4.21: Πακετάρισμα της δομής της ένωσης $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$ στον άξονα a.

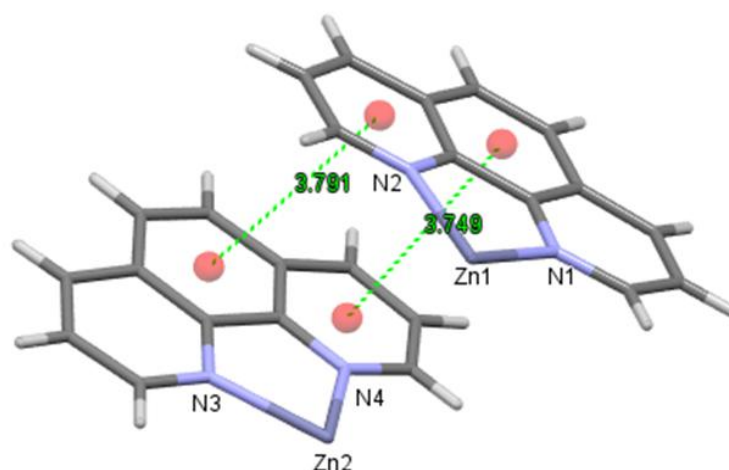


Εικόνα 4.22: Πακετάρισμα της δομής της ένωσης $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$ στον άξονα b.



Εικόνα 4.23: Πακετάρισμα της δομής της ένωσης $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$ στον άξονα c.

Επίσης, πρέπει να συζητηθούν και οι π - π αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων. Έτσι, στην Εικόνα 4.24 παρουσιάζεται μια “διπλή” π - π αλληλεπίδραση, στην οποία συμμετέχουν οι δύο πυριδινικοί δακτύλιοι του συνυποκαταστάτη phen. Έτσι, στην κάθε π - π αλληλεπίδραση “πακετάρονται” τέσσερις πυριδινικοί δακτύλιοι, δύο από κάθε phen γειτονικών αλυσίδων.



Εικόνα 4.24: Αλληλεπιδράσεις τύπου π - π μεταξύ γειτονικών μορίων phen διαφορετικών αλυσίδων στο $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$.

4.5. Συμπεράσματα

Σε αυτό το Κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αναλυτικά η σύνθεση, φυσικοχημικός χαρακτηρισμός, και οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων $[(VPA)(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ και του $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$. Η ένωση $[(VPA)(phen)Cu(H_2O)] \cdot 4H_2O$ είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο (0-D), ενώ η ένωση $\{[(VPA)_4(phen)_4Zn_5(H_2O)_4] \cdot (H_2O)_2(NO_3)_2\}_n$ είναι κατιοντικό μονοδιάστατο πολυμερές συναρμογής (1-D).

Το μόριο του συνυποκαταστάτη της phen συναρμόζεται χηλικά και με τα δύο ιόντα Cu^{2+} και Zn^{2+} , όπως αναμένεται. Η συνεισφορά της στην υπερμοριακή δομή των δύο ενώσεων είναι η δημιουργία π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων της, συνεισφέροντας έτσι στην σταθεροποίηση των δομών.

Και στις δύο ενώσεις υπάρχουν μόρια νερού που συναρμόζονται με τα μεταλλικά κέντρα, και συγκεκριμένα ένα με το Cu^{2+} και τέσσερα με το Zn^{2+} . Παρατηρείται ότι τόσο στην συναρμογή της phen όσο και της 2,2'-bpy (βλ. Κεφάλαιο 2) τέτοιου είδους χηλικοί υποκαταστάτες συναρμόζονται πάνω στο μεταλλικό κέντρο περιορίζοντας τις θέσεις πρόσδεσης άλλων υποκαταστατών και διευθετούν το υλικό σε “εναλλακτικές” δομικές διατάξεις λόγω των αλληλεπιδράσεων που προκαλούν, με πιο συνηθισμένες τις π-π αλληλεπιδράσεις.

4.6. Βιβλιογραφία

1. Schilt, A.A.; Taylor, R.C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, Vol. 9, pp. 211-221
2. Finar, I. L.; *Organic Chemistry*, **1973**, 1, 857.
3. Wang, P.F.; Duan, Y.; Cao, D.K.; Li, L.M. Zheng, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4559.
4. Wu, H.Y.; Yang, W.T.; Sun, Z.M. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4669.
5. Du, Z.Y.; Xu, H.B.; Li, X.L.; Mao, J.G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4520.
6. Demadis, K.D.; Panera, A.; Anagnostou, Z.; Varouhas, D.; Kirillov, A.M.; Cisarova, I. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 4480.
7. Dua, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1282.
8. De Burgomaster, P.; Darling, K.; Jones, S.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 364, 150.
9. Finn, R. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 332, 191.
10. Dai, L.-L.; Zhu, Y.-Y.; Jiao, C.-Q.; Sun, Z.-G.; Shi, S.-P.; Zhou, W.; Li, W.-Z.; Sun, T.; Luo, H.; Ma, M.-X. *CrystEngComm.* **2014**, 16, 5050.
11. Xiang, J.; Li, M.; Wu, S.; Yuan, L.-J.; Sun, J. *J. Mol. Struct.* **2007**, 826, 143.
12. Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Sanudo, E.C. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9553.
13. Yamada, M.; Honma, I.; *Polymer*, **2005**, 46, 2986–2992
14. (a) Blatov, V.A.; *IUCr Comp. Comm. Newsletter*, **2006**, 7, 4 (b) Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M.; *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 3576.
15. (a) O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 675 (b) Li, M.; Li, D.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; *Chem.* **2014**, 114, 1343.

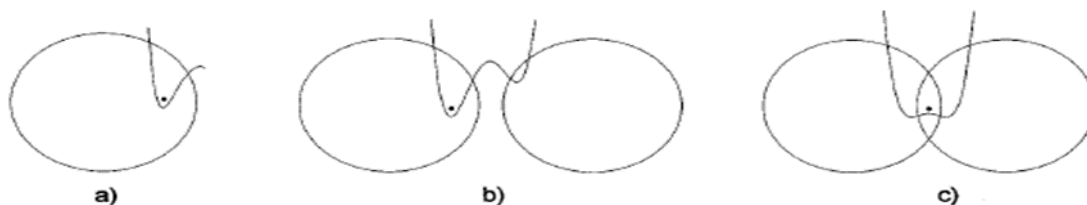
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥ- ΣΥΝΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ: ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

5.1. Εισαγωγή

5.1.1. Πρωτονιακή αγωγιμότητα και φωσφονικά

Το πρωτόνιο είναι το μόνο ιόν το οποίο δεν έχει δικό του περίβλημα ηλεκτρονίων. Έτσι, αλληλεπιδρά ισχυρά με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του περιβάλλοντος του, όπου στην συνέχεια παίρνει ένα $H1s$ χαρακτήρα.

Σε μη μεταλλικές ενώσεις, το πρωτόνιο αλληλεπιδρά έντονα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σθένους σε μόνο ένα ή δύο πιο κοντινούς γείτονες. Εάν αυτό είναι ένα άτομο οξυγόνου, διαχωρισμένο από άλλα ηλεκτραρνητικά άτομα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δεσμού O-H ο οποίος είναι μικρότερος από 100 pm σε μήκος σε σχέση με το 140 pm για την ιοντική ακτίνα του ιόντος οξειδίου. Το πρωτόνιο βρίσκει τη θέση ισορροπίας του ενσωματωμένο βαθιά στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων σθένους του οξυγόνου (Εικόνα 5.1a). Για μεσαίες αποστάσεις οξυγόνου, π.χ. από ένα άλλο οξυγόνο, το πρωτόνιο μπορεί να εμπλακεί σε 2 δεσμούς: ένα μικρού μήκους, ισχυρό δεσμό με τον δότη πρωτονίων και ένα μεγάλου μήκους ασθενή δεσμό με ένα δέκτη πρωτονίων. Αυτή είναι η περίπτωση ασύμμετρου δεσμού υδρογόνου η οποία έχει κατευθυντικό χαρακτήρα (Εικόνα 5.1b). Για πολύ μικρού μήκους διαχωρισμό οξυγόνων, μπορεί να σχηματιστεί ένας συμμετρικός δεσμός υδρογόνου, δηλαδή το πρωτόνιο συμμετέχει σε δύο ισοδύναμους δεσμούς (Εικόνα 5.1c).^{1,2,3,4}

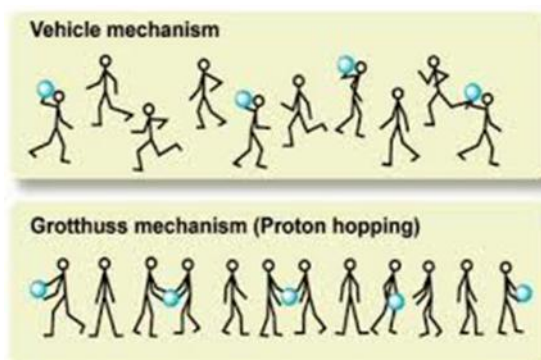


Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών περιπτώσεων δέσμευσης του πρωτονίου σε ένα μη μεταλλικό περιβάλλον. Ελήφθη από την παραπομπή 4.

Στα τέλη του 1960, ο Fischer, ο Hofacker, και ο Rathner ανακάλυψαν ότι η σύζευξη πρωτονίου-φωνονίου μπορεί να βοηθήσει στην διάχυση του πρωτονίου, δηλαδή η δυναμική του περιβάλλοντος του πρωτονίου εμπλέκεται σε πρωτονιακή αγωγιμότητα. Δύο βασικοί μηχανισμοί περιγράφουν την διάχυση πρωτονίων με τέτοιο τρόπο ώστε το πρωτόνιο να παραμένει προστατευμένο από κάποια ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά μήκος ολόκληρης της διαδρομής της διάχυσης, δηλαδή απαιτείται να μην υπάρχει ούτε στιγμιαία ελεύθερο πρωτόνιο (Εικόνα 5.2).

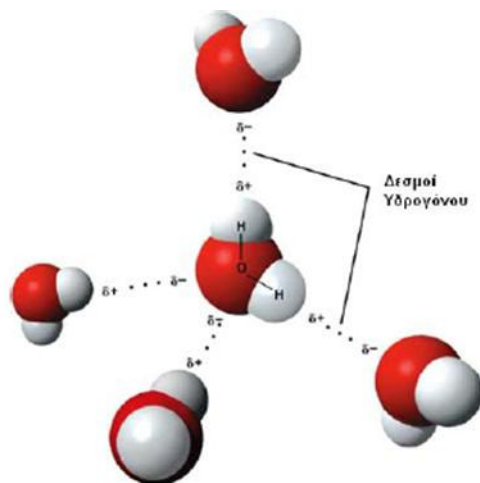
Μηχανισμός οχήματος (vehicle): Το πρωτόνιο συνήθως μεταφέρεται μαζί με ένα μόριο-οχήμα «vehicle» (π.χ. H_3O^+), όπου το αντισταθμιστικό διάχυσης του μη πρωτονιωμένου μορίου-«οχήματος» (H_2O) επιτρέπει την καθαρή μεταφορά των πρωτονίων.

Μηχανισμός Grotthuss: Σε αυτό το μηχανισμό γίνεται μεταφορά πρωτονίων μέσα σε δεσμούς υδρογόνου από το ένα μόριο στο άλλο. Η ενέργεια ενεργοποίησης που αποδίδεται σε έναν Grotthuss μηχανισμό μεταφοράς, μέσω μορίων νερού είναι 0.1-0.4 eV.⁵



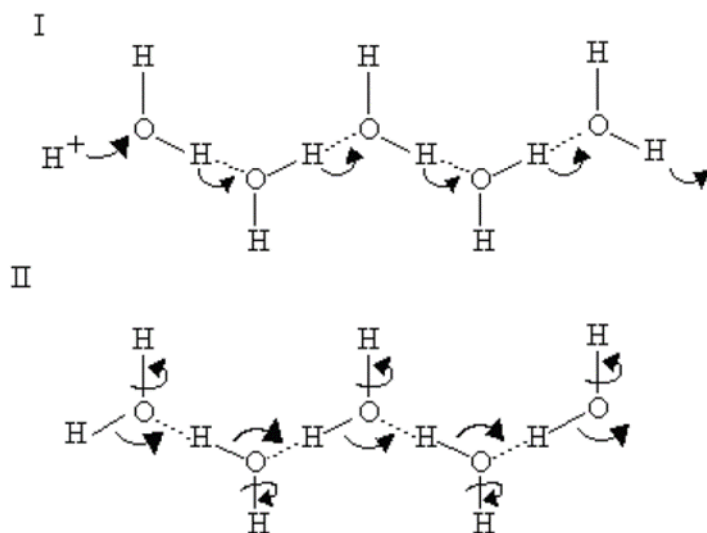
Εικόνα 5.2: Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών πρωτονιακής μεταφοράς (μηχανισμοί Vehicle και Grotthuss). Ελήφθη από την παραπομπή 1.

Το νερό είναι καλός αγωγός πρωτονίων εξαιτίας των δικτύων των δεσμών του υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια του νερού (Εικόνα 5.3), οι οποίοι δίνουν στο νερό τις φυσικές ιδιότητες του, δηλαδή το υψηλό σημείο τήξεως και βρασμού και τη μεγάλη θερμοχωρητικότητα. Στον πάγο τα δίκτυα των δεσμών υδρογόνου είναι ακόμα πιο εκτεταμένα και ο πάγος είναι καλύτερος αγωγός πρωτονίων από το υγρό νερό.



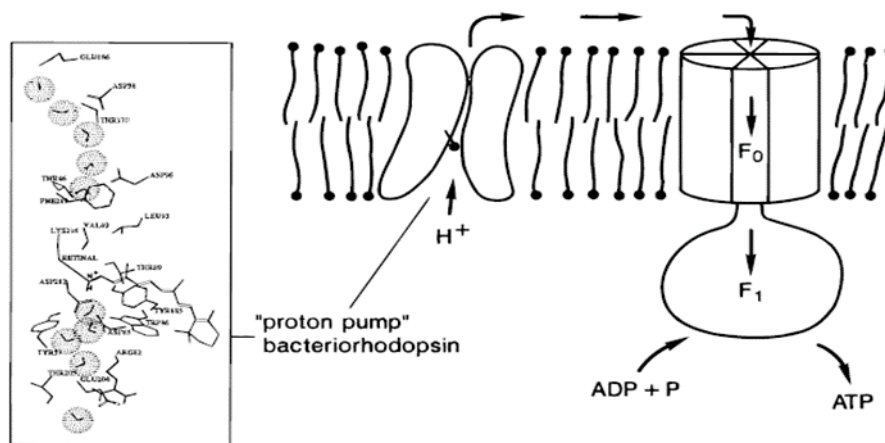
Εικόνα 5.3: Δεσμοί υδρογόνου στα μόρια του νερού.

Η αγωγή συμβαίνει με ένα μηχανισμό «αναπήδησης-περιστροφής» (hop-turn mechanism) ο οποίος προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Grotthus και συχνά αναφέρεται σαν μηχανισμός Grotthus. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4 στην δομή I, ένα πρωτόνιο αναπηδάει από το ένα άκρο της αλυσίδας δεσμών υδρογόνου σε μια γειτονική ομάδα μεταφέροντας τη δύναμη του δεσμού υδρογόνου και επιτρέποντας να αντικατασταθεί ο δεσμός υδρογόνου από ένα δεσμό υδρογόνου στην άλλη μεριά ώστε να δημιουργηθεί η δομή II.²



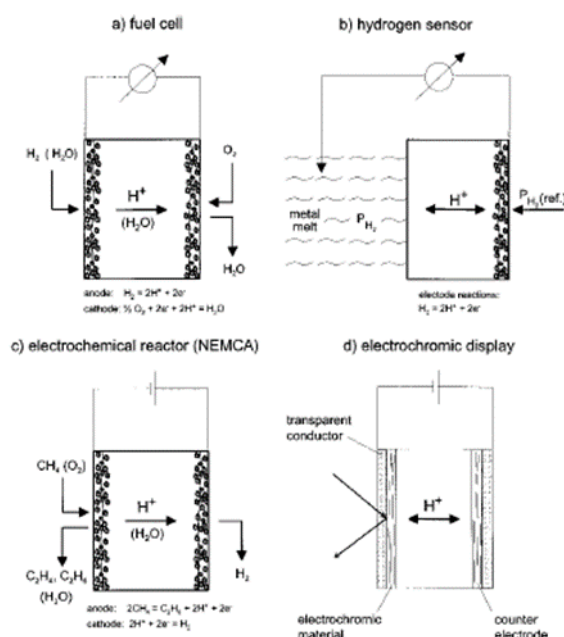
Εικόνα 5.4: Μηχανισμός πρωτονιακής αγωγιμότητας του νερού. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

Το νερό είναι συχνά διατεταγμένο σε επιφάνειες και έχει υποστηριχθεί ότι η αγωγή δια της επιφάνειας είναι ο ευνοϊκότερος διάδρομος για την πρωτονική αγωγή. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή της πρωτονιακής αγωγιμότητας συνδέεται με το μέγεθος των κόκκων διότι μικρότεροι κόκκοι αυξάνουν τη συνολική επιφάνεια από την οποία προσροφάται το νερό.³ Ενώσεις με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι υποψήφια για εφαρμογές σε βιολογικά συστήματα όπως ο σχηματισμός ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης (Εικόνα 5.5).



Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση της ροής πρωτονίων κατά τη διάρκεια της παραγωγής του ATP. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

Μόρια με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα χρησιμοποιούνται επίσης σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως η μετατροπή ενέργειας, μεταφορά σήματος-πληροφορίας, ηλεκτροχημικοί αισθητήρες, μπαταρίες, κυψέλες καυσίμων (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας), ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και σε ηλεκτροχρωμικές συσκευές (οθόνες, παράθυρα, καθρέφτες) (Εικόνα 5.6).^{4,6}

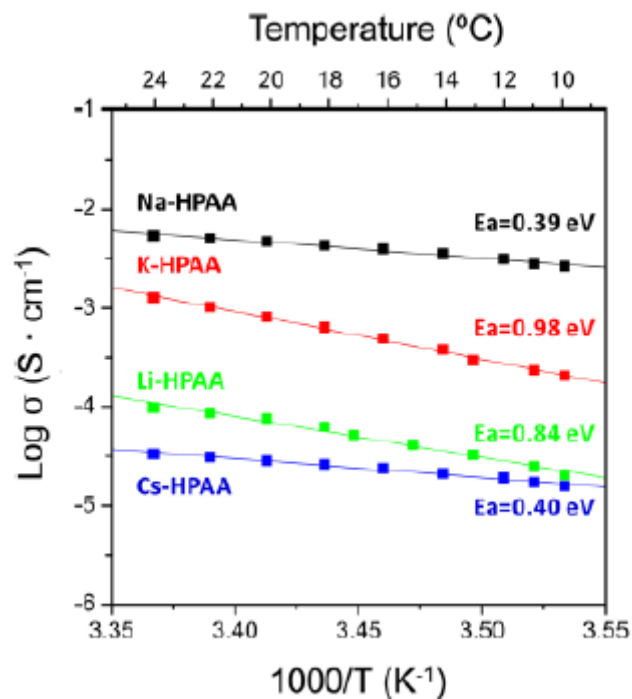


Εικόνα 5.6: Σχηματική απεικόνιση της εφαρμογής των αγωγών πρωτονίων a) κυψέλες καυσίμων (ηλεκτρόλυση) b) ηλεκτροχημικός αισθητήρας υδρογόνου c) ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας d) ηλεκτροχρωμική οθόνη. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

Μόρια με ετεροκυκλικούς δακτύλιους (π.χ. ιμιδαζόλιο) έχουν καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Ο βασικός χαρακτήρας του αζώτου μπορεί να δράσει ως ισχυρός δέκτης πρωτονίων σχηματίζοντας έτσι φορείς πρωτονικού φορτίου.⁷ Φωσφορικοί και φωσφονικοί υποκαταστάτες θεωρούνται πολύ ελπιδοφόρα μόρια για υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης μεταφοράς φορτίου, της θερμικής σταθερότητας και της οξειδωτικής αντίστασης της πρωτογενούς ομάδας.⁸ Η πλήρως αποπρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα ($R-PO_3^{2-}$) διαθέτει τρία άτομα οξυγόνου και αυτά μπορούν να δράσουν ως περαιτέρω δέκτες δεσμών υδρογόνου. Αυτές οι ομάδες μπορούν να χρησιμεύσουν για την αγκύλωση μορίων φορέων ή να μεταφέρουν πρωτόνια σε μια διαδικασία πρωτονιακής αγωγιμότητας.⁹ Στην περίπτωση που η φωσφονική ομάδα είναι μερικώς αποπρωτονιωμένη ($R-PO_3H$), μπορεί να προσφέρει όξινο πρωτόνιο ($-P-O-H$). Τα μεταλλοφωσφονικά προσφέρουν κρυσταλλικές αρχιτεκτονικές οι οποίες μπορούν να διευκολύνουν τη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς πρωτονίων.¹⁰

Συγκεκριμένα, για την ένωση $Zr[O_3P-(CH_2)_n-COOH]_2$ ($n = 1-5$) οι τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας κυμαίνονται από 10^{-10} S/cm για τις άρτιες τιμές του n και έως 10^{-7} S/cm για τις περιττές τιμές του n , ενώ για το υλικό $Ce(O_3PC_6H_4SO_3H)_2$ η πρωτονιακή αγωγιμότητα βρέθηκε να είναι 10^{-2} S/cm στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και σε σχετική υγρασία 100% .^{11,12}

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε από την Ομάδα μας η δομή των ενώσεων M-HPAA (HPAA = hydroxyphosphonoacetic acid, M = Li, Na, K και Cs). Δημιουργούνται ισχυρά δίκτυα δεσμών υδρογόνου, ακόμη και απουσία μορίων νερού πλέγματος, όπως συμβαίνει στην ένωση Cs-HPAA. Ως αποτέλεσμα, όλες οι ενώσεις εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα στην περιοχή 3.5×10^{-5} S/cm (Cs-HPAA) έως 5.6×10^{-3} S/cm (Na-HPAA) σε 98 % RH και $T = 24^\circ$. Το διάγραμμα $\log \sigma$ προς $1000/T$ αυτών των ενώσεων φαίνεται στην εικόνα 5.7. Οι διαφορές στους μηχανισμούς πρωτονιακής αγωγιμότητας, Grotthuss (Na^+ και Cs^+) ή «οχήματος» (Li^+ και K^+), αποδίδονται στους διαφορετικούς ρόλους που διαδραματίζουν τα μόρια του νερού ή/και των οδών μεταφοράς πρωτονίων μεταξύ φωσφονικής και καρβοξυλικής ομάδας του υποκαταστάτη HPAA.¹³

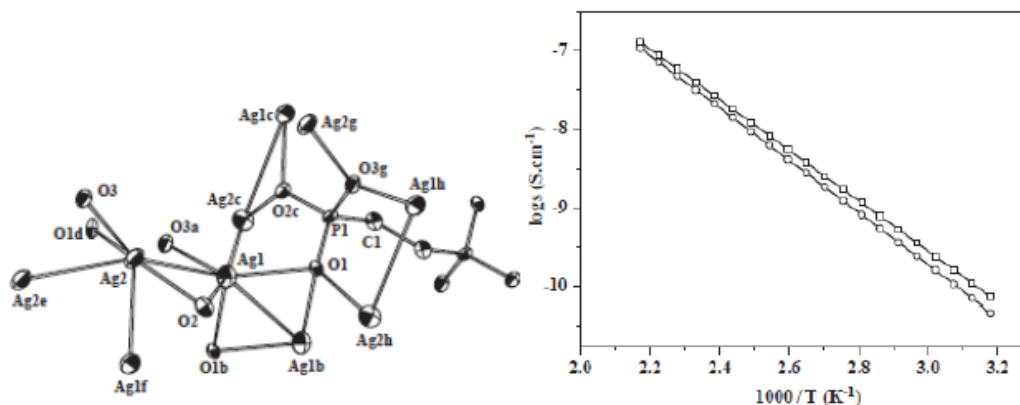


Εικόνα 5.7: Το διάγραμμα $\text{Log } \sigma$ προς $1000/T$ για τις ενώσεις M-HPAA (M = Li, Na, K και Cs).

Ελήφθη από την παραπομπή 13.

Οι Fu και συνεργάτες δημοσίευσαν τη δομή του $\text{Ag}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)$ η οποία έχει αγωγιμότητα όπως των ημιαγωγών (εικόνα 5.8), σύμφωνα με τον ορισμό του Kittel⁵⁸ που λέει πως η αγωγιμότητα των ημιαγωγών είναι $10^{-9} - 10^2$ S/cm, σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 100-170 °C.

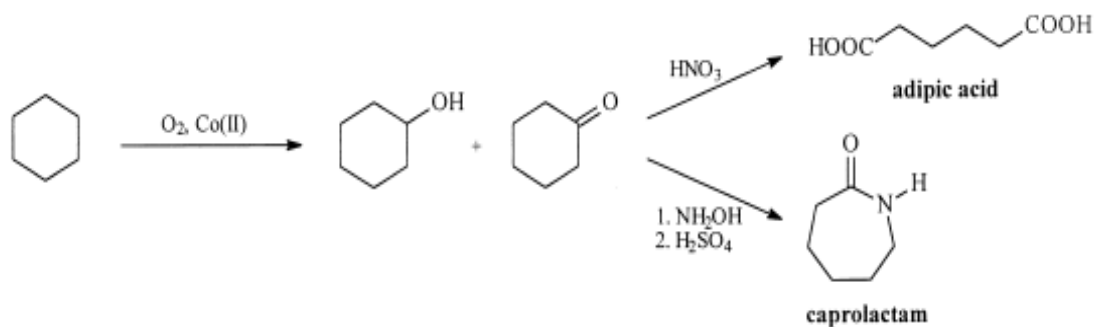
Οι ενέργειες ενεργοποίησης που συνδέονται με την αγωγιμότητα στο εσωτερικό των κόκκων είναι 0,70 και 0,67 eV με βάση τη αύξηση και μείωση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα. Στο 170 °C οι μέγιστες αγωγιμότητες ανήλθαν σε $6,5 \times 10^{-7}$ και $7,3 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ανάλογα με τη αύξηση και τη μείωση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα.¹⁴



Εικόνα 5.8: Η δομή $\text{Ag}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)$ (αριστερά). Το διάγραμμα $\text{Log } s$ προς $1000/T$ για την ένωση $\text{Ag}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)$ (δεξιά). Ελήφθη από την παραπομπή 14.

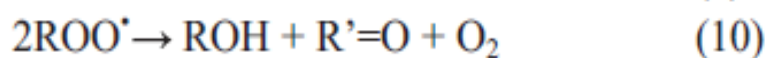
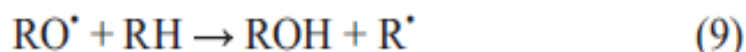
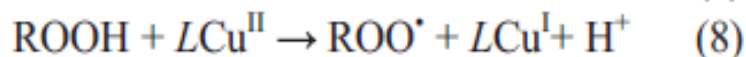
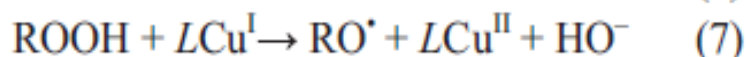
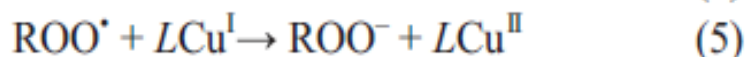
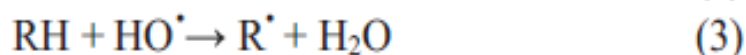
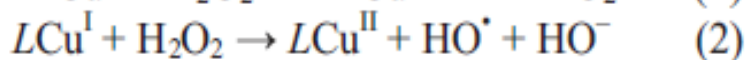
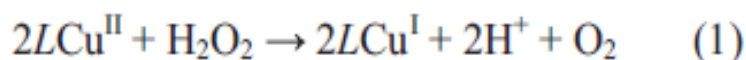
5.1.2. Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις ως καταλύτες

Η χημική ενεργοποίηση των αλκανίων, τα οποία προέρχονται από φυσικές πηγές υδρογονανθράκων όπως φυσικό αέριο και πετρέλαιο, αποτελεί στις μέρες μας αντικείμενο υψηλότατου τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Η φύση διαθέτει σε μεγάλη αφθονία πηγές υδρογονανθράκων οι οποίοι αποτελούν για την χημική βιομηχανία την κύρια πηγή πρώτων υλών. Γι' αυτό το λόγο, η επιλεκτική και καταλυτική οξείδωση αυτών των οργανικών πρώτων υλών αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας στη χημική βιομηχανία γιατί υπάρχει μεγάλη ζήτηση οξυγονωμένων χημικών μορίων – προϊόντων και παραγώγων αυτών, με πολλαπλάσια προσθετική αξία. Για παράδειγμα το Nylon-6 και το Nylon-6,6' παρασκευάζονται κάθε χρόνο σε κλίμακα εκατομμυρίων τόνων από καπρολακτάμη και αδιπικό οξύ που με τη σειρά τους παράγονται από κυκλοεξανόνη η οποία συντίθεται από οξείδωση του κυκλοεξανίου (Εικόνα 5.9).¹⁵



Εικόνα 5.9: Μετατροπή του κυκλοεξανίου σε αδιτικό οξύ ή καπρολακτάμη. Ελήφθη από παραπομπή 15.

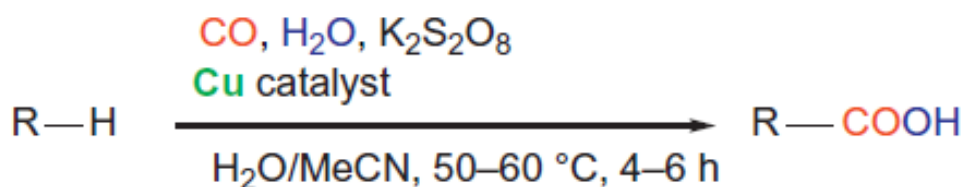
Οι ενώσεις του χαλκού (αποδεκτό περιβαλλοντικά και φθινό μέταλλο) είναι γνωστό ότι καταλύουν οξυγονώσεις υδρογονανθράκων με υπεροξείδια ή μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικά. Ένας απλοποιημένος μηχανισμός αναπαρίσταται στην Εικόνα 5.10.



Εικόνα 5.10: Απλοποιημένος μηχανισμός οξείδωσης των αλκανίων (RH) σε αλκυλο υδρουπεροξείδια (ROOH), αλκοόλες (ROH) και κετόνες ($R^{\bullet} = O$), με καταλύτη μία ένωση χαλκού και H_2O_2 ως οξειδωτικό. Η πρόδρομη ένωση του χαλκού καθώς και τα παράγωγά της απεικονίζονται ως $LCu(II)$ και $LCu(I)$. Ελήφθη από παραπομπή 16.

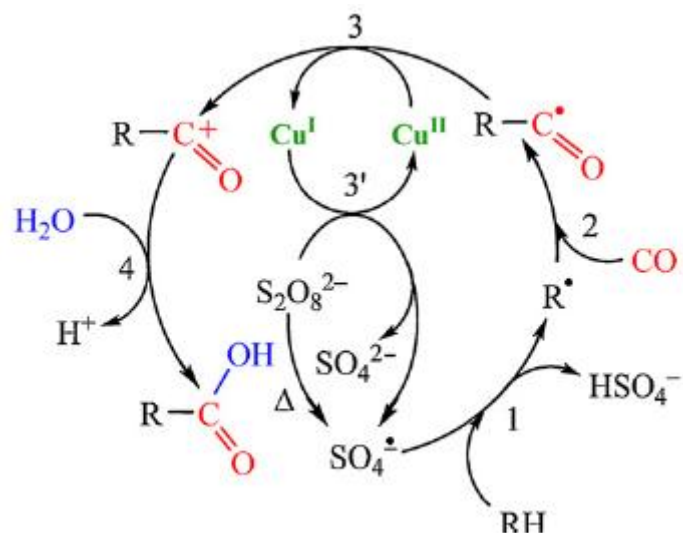
Η απευθείας καρβοξυλίωση των αλκανίων με CO προς σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων είναι ένας ιδιαίτερα ελκυστικός μετασχηματισμός, δεδομένου ότι καρβοξυλικά οξέα είναι σημαντικά χημικά προϊόντα. Ωστόσο, οι βιομηχανικές συνθετικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται εξακολουθούν να έχουν κάποιους περιορισμούς, όπως η χρήση σχετικά ακριβών ολεφινών και αλδευδών ως πρώτες ύλες, οι έντονες συνθήκες αντίδρασης και οι ακριβοί μεταλλικοί καταλύτες.

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί μια νέα και καθαρότερη μέθοδος για την αποτελεσματική μετατροπή των διαφόρων αλκανίων C_n σε αντίστοιχα C_{n+1} καρβοξυλικά οξέα. Βασίζεται σε αντίδραση υδροκαρβοξυλίωσης ενός αλκανίου με μονοξείδιο του άνθρακα και νερό, παρουσία περοξυσουλφιδικού οξειδωτικού (Εικόνα 5.11).¹⁶



Εικόνα 5.11: Υδροκαρβοξυλίωση αλκανίων C_n σε C_{n+1} καρβοξυλικά οξέα.

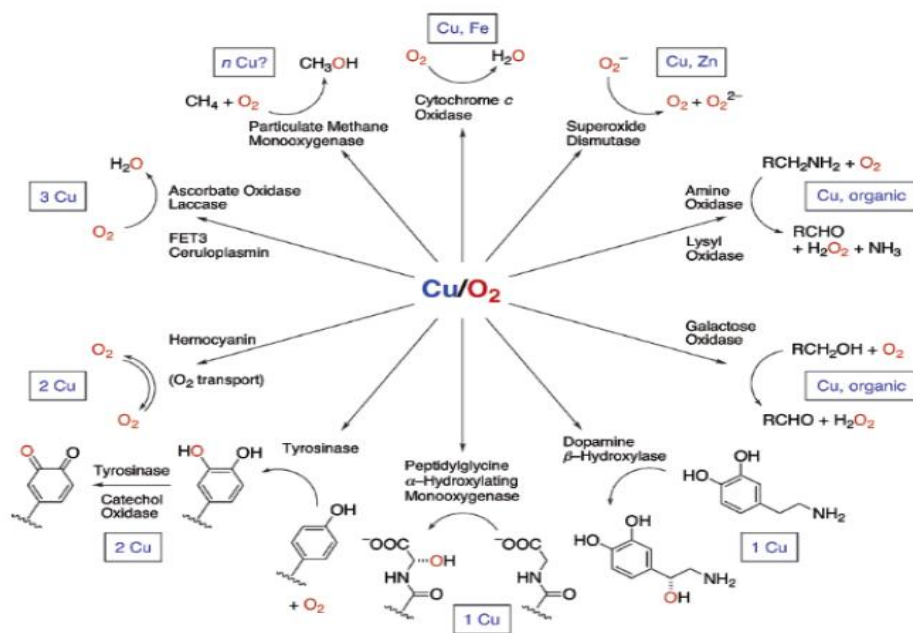
Είναι ενδιαφέρον το ότι αυτή η υδροκαρβοξυλίωση μπορεί να υλοποιηθεί και σε συστήματα απουσία μετάλλου, αλλά η απόδοση της αντίδρασης βελτιώνεται με την παρουσία του. Συγκεκριμένα από την ποικιλία καταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης, σύμπλοκα ή πολυμερή συναρμογής, αυτά που περιέχουν Cu(II) είναι τα πιο δραστικά. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός αναπαρίσταται στην Εικόνα 5.12.



Εικόνα 5.12: Προτεινόμενος μηχανισμός για την υδροκαρβοξυλίωση αλκανίων που καταλύεται με χαλκό με S₂O₈²⁻ ως οξειδωτικό. Ελήφθη από παραπομπή 16.

Έτσι, μια επιδοφόρα ερευνητική κατεύθυνση είναι η ανάπτυξη νέων καταλυτών, οι οποίοι με το κατάλληλο οξειδωτικό μέσο και συγκεκριμένες συνθήκες, μπορούν να μετατρέψουν τα αλκάνια σε άλλα προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο με αναγνωρισμένη βιολογική σημασία, αφού συναντάται σε ενεργά κέντρα πολλών ενζύμων που πραγματοποιούν καταλυτικές οξειδώσεις δεσμών C-H (εικόνα 5.13). Τα ενεργά κέντρα αυτά μπορεί να διαθέτουν ένα ή περισσότερα άτομα χαλκού και η λειτουργία τους έγκειται στην ενεργοποίηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, και εν τέλει στην οξείδωση υποστρωμάτων.¹⁷



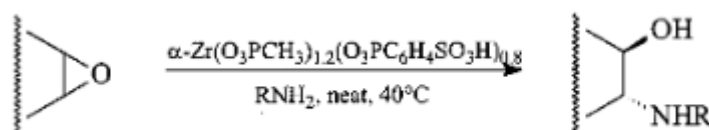
Εικόνα 5.13: Παραδείγματα ενζύμων που χρησιμοποιούν τον χαλκό και το οξυγόνο για τις βιολογικές τους λειτουργίες, ελήφθη από παραπομπή 17.

Είναι πολύ σημαντικό επομένως, αφού ο χαλκός συμμετέχει σε πολλά ένζυμα με διαφορετικές δομές, αριθμό ατόμων χαλκού και γεωμετρίες στο καθένα, να γίνει συστηματική μελέτη του τρόπου δράσης και οξείδωσης των δεσμών C-H. Η μελέτη δομών και μηχανισμών μπορεί να εμπνεύσει τον σχεδιασμό καταλυτικών συστημάτων με σημαντικά πλεονεκτήματα και δυνατότητες εφαρμογής στην οργανική σύνθεση και φαρμακευτική χημεία.

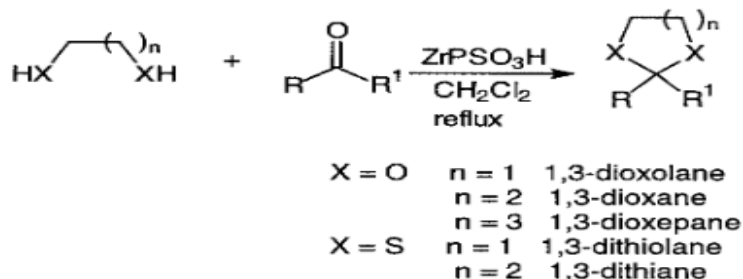
Η χημεία του χαλκού είναι πολύ πλούσια καθώς μπορεί να μεταβεί εύκολα σε οξειδωτική κατάσταση Cu^{2+} και Cu^{1+} , συνήθως μέσω διεργασιών ενός ηλεκτρονίου. Ο Cu λαμβάνει μέρος σε πολλές βιολογικές λειτουργίες όπως μεταφορά ηλεκτρονίων, κατάλυση, ιατρική χημεία (καρκίνος και Alzheimer), κ.α. Οι διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης αλληλοεπιδρούν με ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών λειτουργικών ομάδων μέσω αλληλεπιδράσεων οξέος κατά Lewis ή π -συντονισμού.^{18,19,20}

Παρακάτω παρατίθεται βιβλιογραφία με επιλεγμένες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις.

Το 1991 ανακαλύφθηκε ότι η εστεροποίηση, ο σχηματισμός ακετάλης και κετάλης των αλκοολών καταλύεται από την ένωση $[\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}]$ (ZrSPP= zirconium sulforphenylphosphonate).²¹ Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το ZrSPP σαν καταλύτης, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από τον Curini και τους συνεργάτες του. Στις αντιδράσεις που ανέφεραν περιλαμβάνονται η σύνθεση κυκλικών και άκυκλων β-αμινο αλκοολών με προσθήκη αμινών σε εποξειδία²² (εικόνα 5.14) και η σύνθεση κυκλικών κεταλών και θειοκεταλών από αλδεύδες και κετόνες (εικόνα 5.15).²³

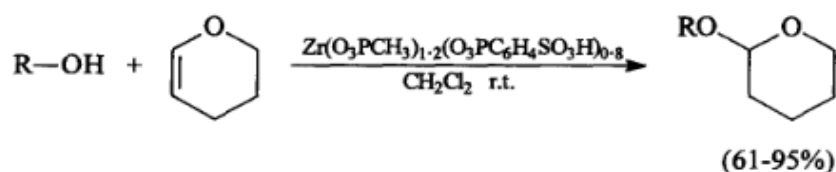


Εικόνα 5.14: Αντίδραση σχηματισμού 1,2-αμινο αλκοολών από εποξειδία. Ελήφθη από παραπομπή 22.



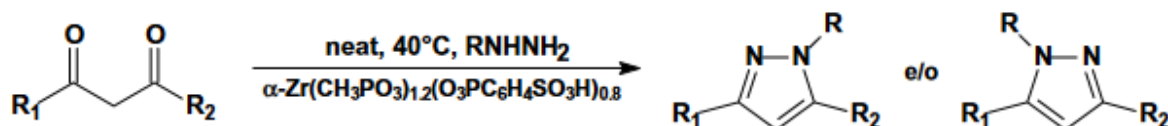
Εικόνα 5.15: Αντίδραση σχηματισμού κυκλικών κεταλών και θειοκεταλών από αλδεύδες και κετόνες. Ελήφθη από παραπομπή 23.

Προηγούμενες δημοσιεύσεις του Curini και των συνεργατών του χρησιμοποιούσαν ένα μίγμα του καταλύτη $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{1.2}(\text{O}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.8}$, όπου βρέθηκε να είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης για τετραυδροπυρανυλίωση των αλκοολών και φαινολών (εικόνα 5.16).^{24,25}

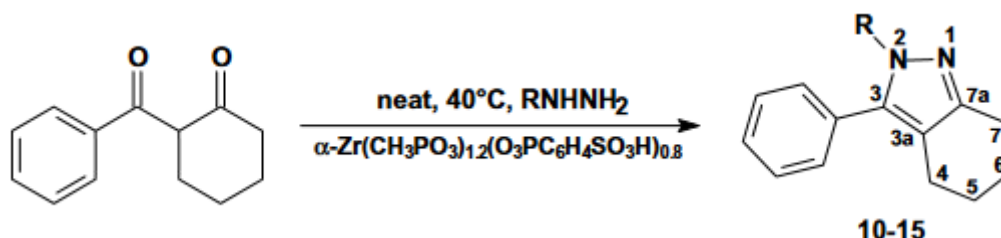


Εικόνα 5.16: Γενική αντίδραση τετραυδροπυρανυλίωσης των αλκοολών και φαινολών. Ελήφθη από παραπομπή 24.

Επίσης, μία ακόμη έρευνα έδειξε ότι ένα μίγμα του καταλύτη $Zr(O_3PCH)_{1.2}(O_2PC_6H_4SO_3H)_{0.8}$ μπορεί να είναι χρήσιμο για τη σύνθεση των δύο πυραζολίων (εικόνα 5.17) και σε μια εκλεκτική σύνθεση του 2,3-δισυποκατεστημένου τετραϋδρο-2H-ινδαζολίου (εικόνα 5.18). Η αξιολόγηση των ενώσεων αυτών που έγινε in vivo απέδειξε ότι υπάρχει αντιφλεγμονώδης δραστηριότητα χωρίς παρενέργειες στη γαστρική οδό.²⁶



Εικόνα 5.17: Αντίδραση σχηματισμού των παραγώγων πυραζολίου που καταλύεται από το σουλφοφαινυλικό φωσφονικό ζirkονίου. Ελήφθη από παραπομπή 26.



Εικόνα 5.18: Αντίδραση σχηματισμού του 2,3-δισυποκατεστημένου τετραϋδρο-2H-ινδαζολίου που καταλύεται από το σουλφοφαινυλικό φωσφονικό ζirkονίου. Ελήφθη από παραπομπή 26.

5.2. Πειραματικό μέρος

5.2.1. Υδροκαρβοξυλίωση των κυκλοαλκανίων

Σε μια τυπική πειραματική διαδικασία, τα μίγματα της αντίδρασης παρασκευάζονται ως εξής: σε ένα autoclave από ανοξείδωτο χάλυβα (20 ml) εξοπλισμένο με μία μαγνητική ράβδο με επένδυση από Teflon, που περιείχε την ένωση 1 (0.01 mmol), $K_2S_2O_8$ (1.5 mmol), H_2O (2 ml) και MeCN (4 ml: συνολικός όγκος του διαλύτη ήταν 6 ml) και κυκλοαλκάνιο (1 mmol). Στη συνέχεια, το autoclave έκλεισε και εκκενώθηκε τρεις φορές με CO για να απομακρυνθεί εντελώς ο αέρας και τελικά αφήνεται υπό πίεση 20 atm CO.

*ΠΡΟΣΟΧΗ: λόγω της τοξικότητας του CO, όλες οι εργασίες πρέπει να πραγματοποιούνται σε καλά αεριζόμενο απαγωγό!

Το τελικό μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 3 ώρες στους 60 °C χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα και ελαιόλουτρο, ψύχθηκε χρησιμοποιώντας πάγο, απαερώθηκε, ανοίχθηκε και μεταφέρθηκε σε μια φιάλη με βρυσάκι.

Στη συνέχεια, προστέθηκαν διαλύματα διαιθυλαιθέρα (9 ml) και κυκλοεπτανόνη (45 ml). Το τελικό μίγμα αναδεύτηκε έντονα για 10 λεπτά με μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα, η οργανική στιβάδα αναλύθηκε με αέρια χρωματογραφία (με τη μέθοδο εσωτερικού προτύπου), όπου και αποκαλύφθηκε ο σχηματισμός των αντίστοιχων μονοκαρβοξυλικών οξέων, ως τα κυρίαρχα προϊόντα, καθώς και προϊόντα οξείδωσης, κυκλικές αλκοόλες και κετόνες. Για την σύγκριση των κορυφών χρησιμοποιήθηκαν χρωματογραφήματα από αυθεντικά δείγματα. Η συσκευή αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν Agilent Technologies 7820A series (αέριο φορέας: He) με ανιχνευτή FID και BP20/SGE (30 m × 0.22 mm × 0.25 μm) με τριχοειδή στήλη.

5.2.2. Ήπια οξείδωση κυκλοαλκανίων



Οι αντιδράσεις οξείδωσης των κυκλοαλκανίων διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρικό αέρα σε θερμοστατούμενο ποτήρι εξοπλισμένο με ένα συμπυκνωτή υπό έντονη ανάδευση στους 50 °C και χρησιμοποιώντας MeCN ως διαλύτη (έως 5 ml συνολικό όγκο). Σε ένα τυπικό πείραμα χρησιμοποιήθηκαν: καταλύτης (0.01 mmol), εσωτερικό πρότυπο αέριας χρωματογραφίας (MeNO₂, 50 μl) εισήχθησαν σε διάλυμα MeCN, ακολουθούμενη από την προσθήκη ενός οξέος ως υποκινητή (0.1 mmol τριφθοροξικού οξέος, προαιρετικά) χρησιμοποιείται ως stock διάλυμα σε MeCN. Στη συνέχεια, προστέθηκε ένα υπόστρωμα αλκανίου (2 mmol) και η αντίδραση ξεκίνησε με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου (50 % σε H₂O, 10 mmol) σε ένα τμήμα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης ελέγχονταν με την απόσυρση μικρών δειγμάτων σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με PPh₃ για την μείωση των H₂O₂ και αλκυλο-υδροπεροξίδια που σχηματίζονται ως προϊόντα κατά την οξείδωση των αλκανίων.²⁷ Κατόπιν, τα δείγματα αναλύθηκαν με GC χρησιμοποιώντας νιτρομεθάνιο ως εσωτερικό πρότυπο. Για την σύγκριση των κορυφών χρησιμοποιήθηκαν χρωματογραφήματα από αυθεντικά δείγματα. Η συσκευή αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν Agilent Technologies 7820A series (αέριο φορέας: He) με ανιχνευτή FID και BP20/SGE (30 m × 0.22 mm × 0.25 μm) με τριχοειδή στήλη.

5.3. Μελέτες καταλυτικής δράσης

5.3.1. Καταλυτική δράση της ένωσης [(VPA)(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O σε υδροκαρβοξυλίωση κυκλοαλκανίων

Η ένωση [VPA(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O (ένωση 1) εφαρμόζεται ως ένας αποτελεσματικός καταλύτης για την υδροκαρβοξυλίωση του κυκλοπεντανίου και του κυκλοεξανίου. Αυτές οι αντιδράσεις υλοποιούνται με την κατεργασία ενός υποστρώματος κυκλοαλκανίου με CO (πηγή καρβονυλίου), περοξοδισουλφιδικό κάλιο (οξειδωτικό) και H₂O (πηγή υδροξυλίου) για να σχηματίσουν ένα κυκλοαλκανοκαρβοξυλικό οξύ με ένα μόνο βήμα.²⁸ Οι αντιδράσεις γίνονται σε 60 °C σε H₂O/MeCN και απαιτούν την χρήση ενός καταλύτη που περιέχει μέταλλο. Τα αποτελέσματα που έδωσε η ένωση 1 αναπαρίσταται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Single-pot υδρογοκαρβοξυλίωση των C_n (n = 5-8) κυκλοαλκανίων στα αντίστοιχα C_{n+1} κυκλοαλκανοκαρβοξυλικά οξέα.^a

Entry	Cycloalkane	Catalyst	Product yield, % ^b			
			Carboxylic acid	Ketone	Alcohol	Total ^c
1		1	30.2	0.5	0.1	30.8
2		1	28.6	3.2	0.8	32.6

^a Ως προϊόντα της οξείδωσης των κυκλοαλκανίων σχηματίζονται επίσης κυκλικές κετόνες και αλκοόλες. Οι συνθήκες της αντίδρασης (εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) είναι: κυκλοαλκάνιο (1 mmol), ένωση 1 (0.01 mmol), p(CO)= 20 atm, K₂S₂O₈ (1.5 mmol), H₂O (2 ml)/MeCN (4 ml), 60 °C, 3 ώρες σε autoclave (χωρητικότητα 20 ml).^b Moles του προϊόντος/100 mole αλκανίου που προσδιοτίστηκε με ανάλυση GC (αέρια χρωματογραφία).^c Απόδοση όλων των προϊόντων.

Η υδροκαρβοξυλίωση των κυκλοπεντανίων και κυκλοεξανίων έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός προϊόντος μονοκαρβοξυλικού οξέος λόγω της παρουσίας ενός μόνο τύπου ατόμου άνθρακα στα μόρια του υποστρώματος. Κυκλοπεντανοκαρβοξυλικά ή κυκλοεξανοκαρβοξυλικά οξέα παράχθηκαν με απόδοση 30 ή 29 % αντίστοιχα. Στο εξής όλες οι αποδόσεις είναι σχετικές με ένα υπόστρωμα κυκλοαλκανίου.

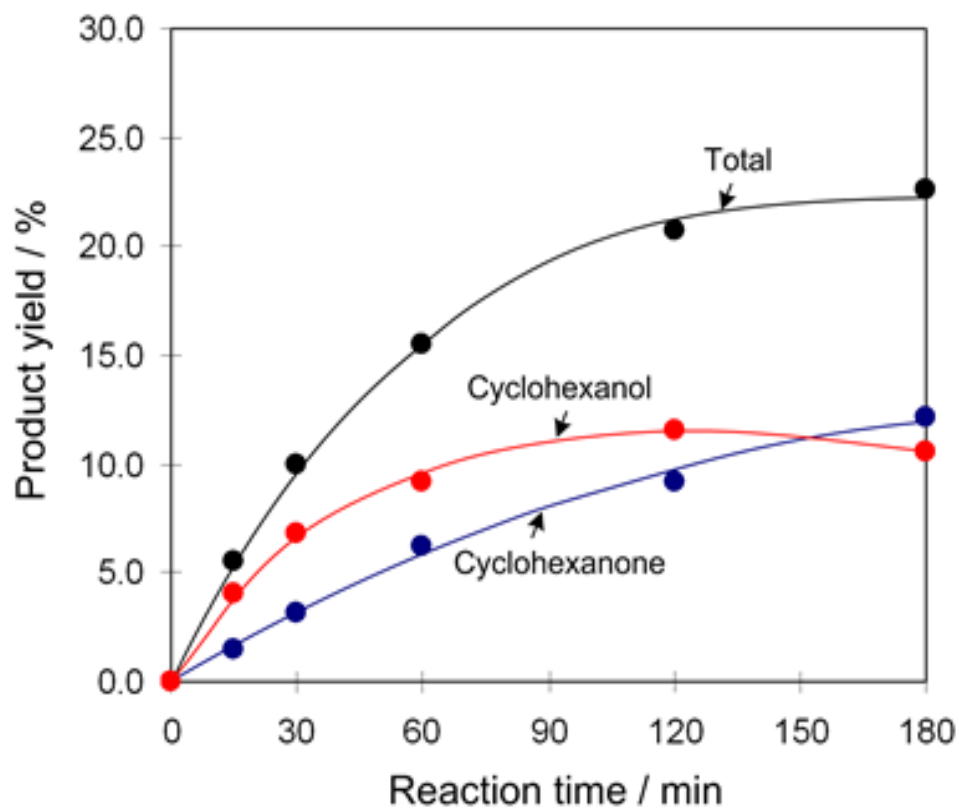
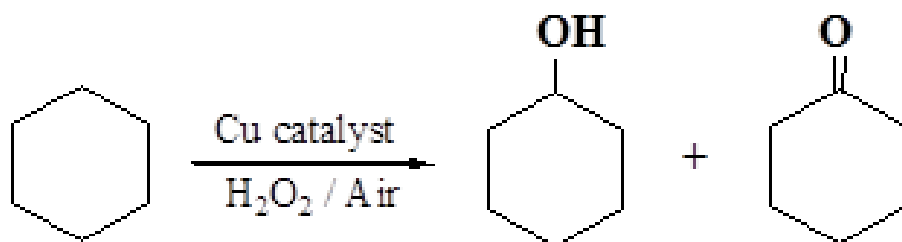
Κατά την διάρκεια των αντιδράσεων δεν σχηματίστηκε κανένα δικαρβοξυλικό οξύ. Εντούτοις, οι αντίστοιχες κυκλικές κετόνες και αλκοόλες που σχηματίζονται είναι επίσης αποτέλεσμα της μερικής οξείδωσης του αλκανίου. Η συνολική απόδοση των οξυγονούχων ενώσεων (η κετόνη σχηματίζεται κυρίως προς αλκοόλη) αυξάνει με το μέγεθος του υδρογονάνθρακα, συγκεκριμένα από 0.6 % για το C₅H₁₀ έως 4 % για το C₆H₁₂.

5.3.2. Καταλυτική δράση της ένωσης [(VPA)(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O σε οξείδωση κυκλοαλκανίων

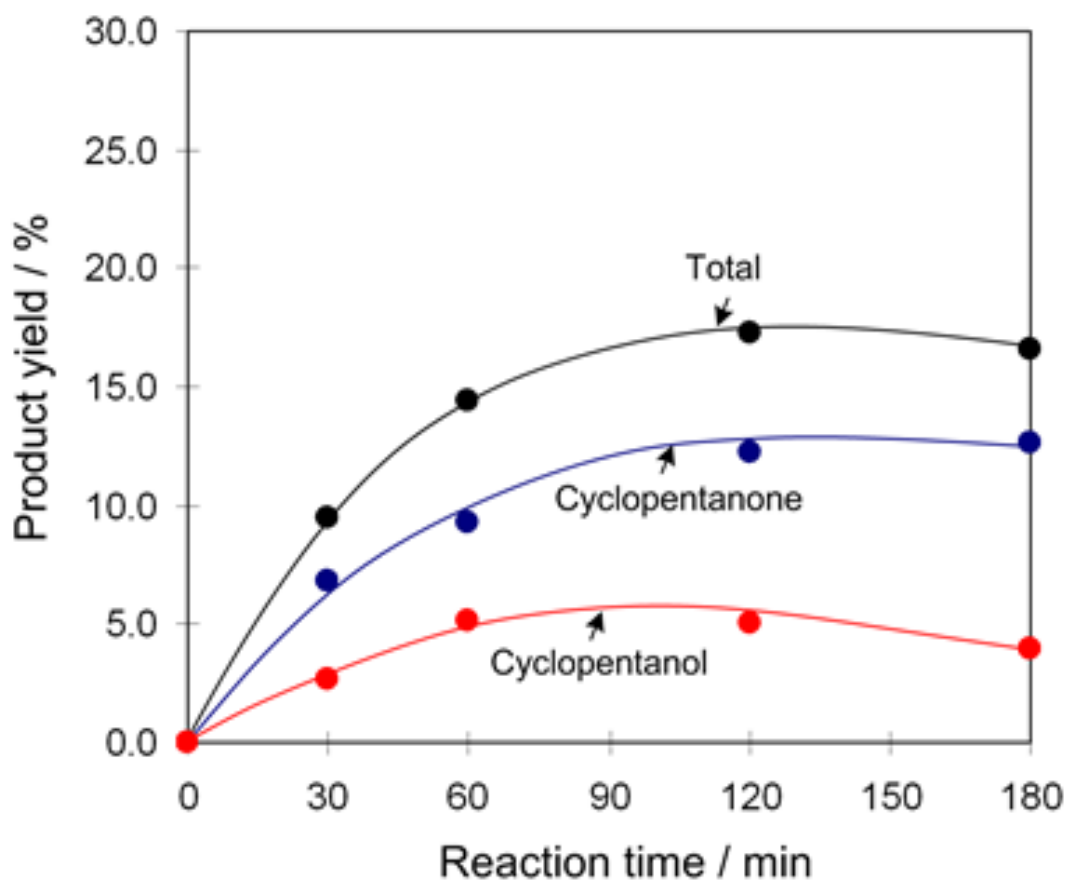
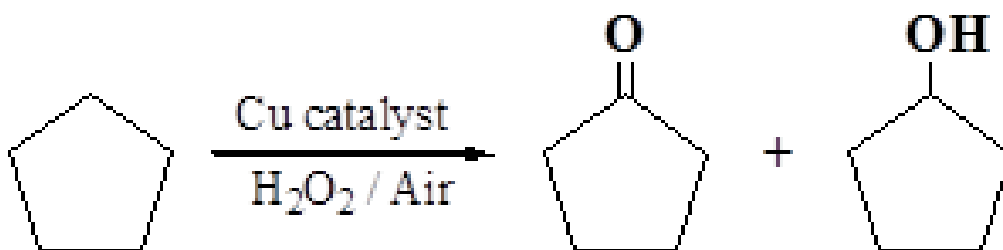
Η ένωση 1 μελετήθηκε επίσης στην ήπια ομοιογενή οξείδωση του κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου, με υδατικό H₂O₂ σε MeCN/H₂O στους 50 °C, για να δώσει ένα μίγμα της αντίστοιχης αλκοόλης και κετόνης. Η οξείδωση των δύο κυκλοαλκανίων προχωρά σε συγκρίσιμους ρυθμούς αντίδρασης αλλά οδηγεί σε διαφορετικές συνολικές μέγιστες αποδόσεις (Εικόνα 5.19 και 5.20). Εκ τούτου, η οξείδωση κυκλοεξανίου είναι πιο αποτελεσματική (μέγιστη συνολική απόδοση προϊόντος από ~23%) σε σχέση με του κυκλοπεντανίου (συνολική απόδοση ~17 %). Η οξείδωση και στα δύο κυκλοαλκάνια προάγεται από την προσθήκη καταλυτικής ποσότητας τριφθορικού οξέος (TFA).

Στην περίπτωση της οξείδωσης του κυκλοεξανίου (Εικόνα 5.19) σχηματίζεται κατά κύριο λόγο κυκλοεξανόλη (~μοριακή αναλογία 2:1) προς κυκλοεξανόνη στην αρχή της αντίδρασης. Με τον χρόνο οι αποδόσεις τους καθίσταται συγκρίσιμες. Στην περίπτωση του κυκλοπεντανίου (Εικόνα 5.20) κυκλοπεντανόνη σχηματίζεται κυρίως σε κυκλοπεντανόλη καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Οι λαμβανόμενες αποδόσεις οξυγονούχων ενώσεων μπορούν να θεωρηθούν αρκετά ικανοποιητικές στον τομέα της ήπιας οξείδωσης των αλκανίων.^{28,29} Για παράδειγμα, μια βιομηχανική μέθοδος DuPont της οξείδωσης του κυκλοεξανίου πραγματοποιείται με ένα ομοιογενή καταλύτη ναφθενικού κοβαλτίου και εξελίσσεται μόνο με 4-5 % μετατροπή κυκλοεξανίου κάτω από σκληρότερες συνθήκες αντίδρασης.³⁰



Εικόνα 5.19: Οξείδωση του κυκλοεξανίου (απόδοση των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου) με H_2O_2 καταλύεται από την ένωση 1 παρουσία του υποκινητή TFA. Συνθήκες αντίδρασης: ένωση 1 (0.01 mmol), TFA (0.1 mmol), κυκλοεξάνιο (2 mmol), H_2O_2 (10 mmol: 50 % H_2O), CH_3CN (μέχρι 5 ml τελικός όγκος), 50 °C.

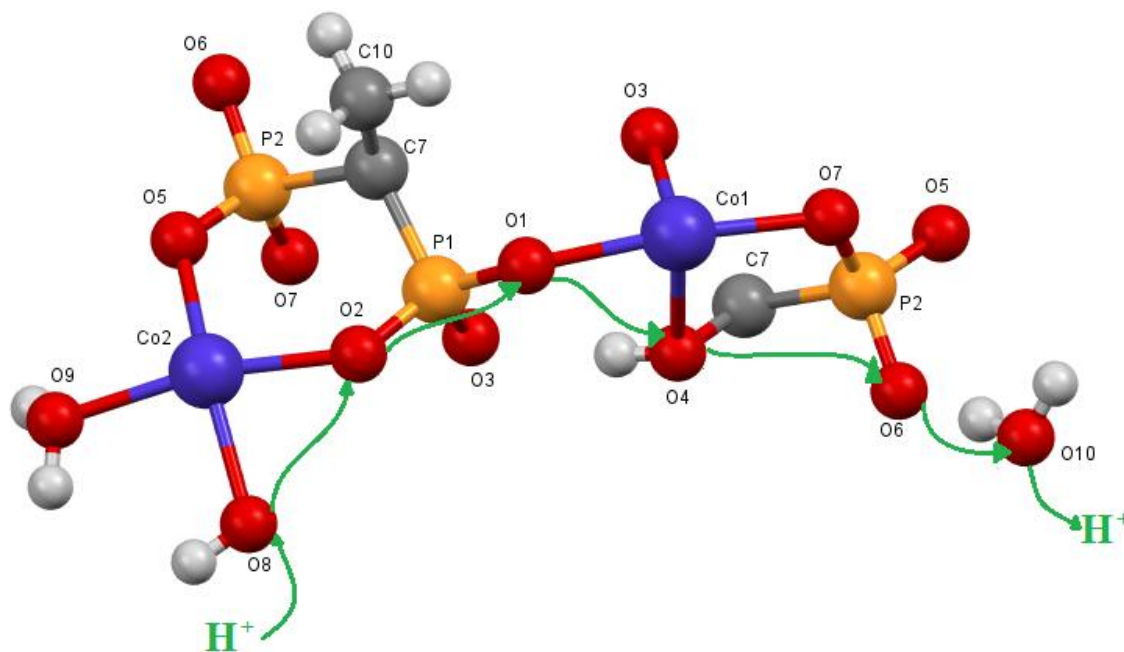


Εικόνα 5.20: Οξείδωση του κυκλοπεντανίου (απόδοση των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου) με H_2O_2 καταλύεται από την ένωση 1 παρουσία του υποκινητή TFA. Συνθήκες αντίδρασης: ένωση 1 (0.01 mmol), TFA (0.1 mmol), κυκλοπεντάνιο (2 mmol), H_2O_2 (10 mmol: 50 % H_2O), CH_3CN (μέχρι 5 ml τελικός όγκος), 50 °C.

5.4. Μελέτες πρωτονιακής αγωγιμότητας

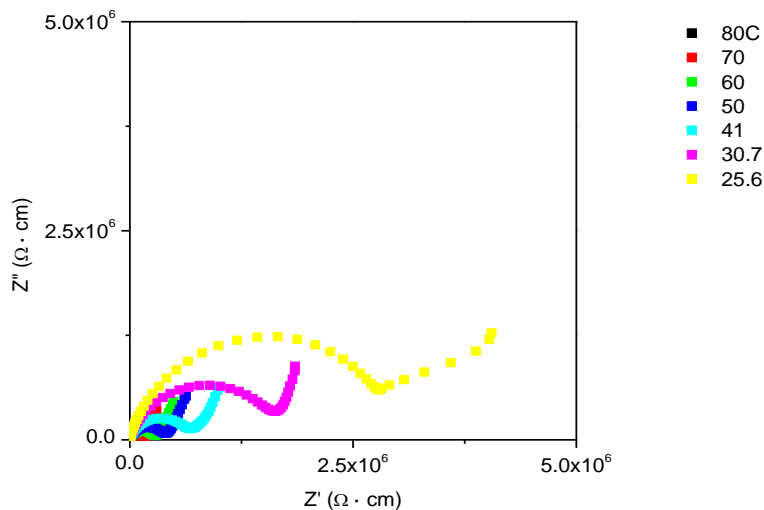
Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα μπορούν να αποτελέσουν υποψήφια υλικά προς διερεύνηση πιθανών εφαρμογών στη λειτουργία των κυψελών καυσίμων (fuel cells). Η ανάπτυξη τέτοιων ενώσεων παραμένει δύσκολη επειδή η μεταφορά των πρωτονίων, βασίζεται στις μικροδομές των μορίων του νερού, που συνήθως απομακρύνονται σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο ζέσεως. Η τεχνολογία κυττάρων καυσίμων μετατροπής υδρογόνου απαιτεί πρωτονιακά αγωγικά υλικά με υψηλή αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έως 120 °C.³¹

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας μελετήθηκε η πρωτονιακή αγωγιμότητα της ένωσης [HEDP(Im)₃Co₂(H₂O)₂] \cdot H₂O διότι ο προσδιορισμός της δομής του έδειξε ότι υπάρχουν πιθανά καθορισμένα μονοπάτια μεταφοράς πρωτονίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.21.



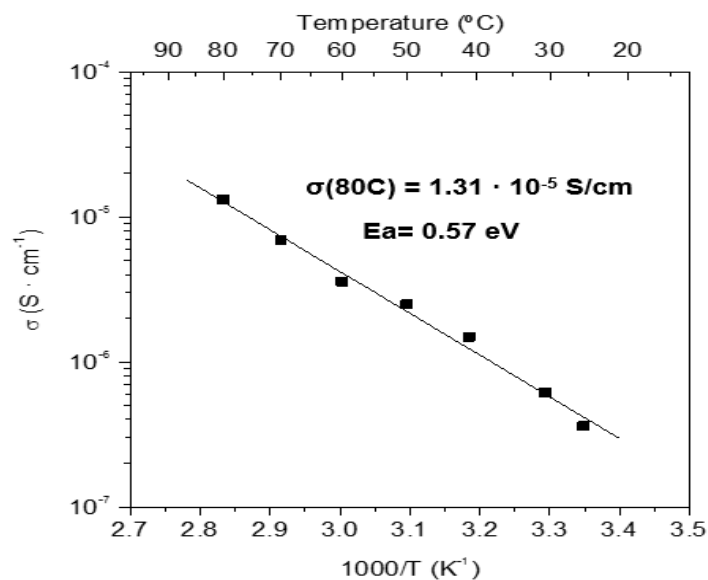
Εικόνα 5.21: Πιθανό μονοπάτι μεταφοράς πρωτονίου στο υλικό [HEDP(Im)₃Co₂(H₂O)₂] \cdot H₂O

Στην Εικόνα 5.22 φαίνεται το πραγματικό (Z') και το φανταστικό (Z'') μέρος από τα δεδομένα εμπέδησης για την ένωση [HEDP(Im)₃Co₂(H₂O)₂] \cdot H₂O, σε διάφορες θερμοκρασίες.



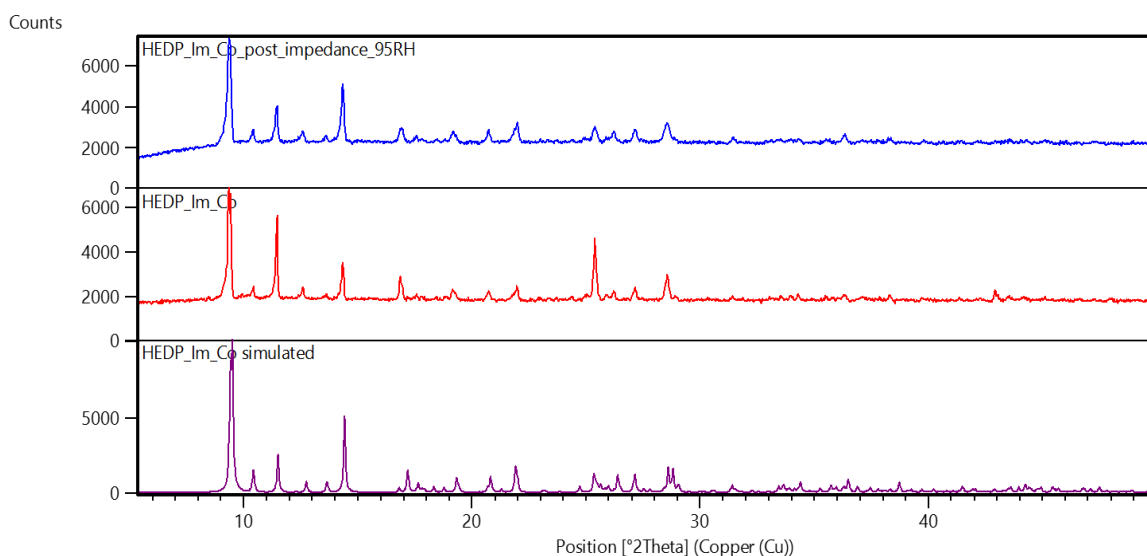
Εικόνα 5.22: Δεδομένα εμπέδησης για την ένωση $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ με σχετική υγρασία 95 % και σε επτά διαφορετικές θερμοκρασίες: 353 °K (μαύρο), 343 °K (κόκκινο), 333 °K (πράσινο), 323 °K (μπλε), 314 °K (κυανό), 303,7 °K (μωβ) και 298,6 °K (κίτρινο).

Η προσαρμογή (fitting) του κυκλικού τόξου Cole-Cole έδωσε τιμή $1.31 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για την πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους 80 °C και σε σχετική υγρασία 95 % (Εικόνα 5.23). Στην ίδια εικόνα φαίνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) της μεταφοράς πρωτονίου σε σχέση με τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα Arrhenius δείχνει μια γραμμική συμπεριφορά και ενέργεια ενεργοποίησης 0.57 eV.



Εικόνα 5.23: Ενέργειες ενεργοποίησης (E_{act}) της μεταφοράς πρωτονίου το υλικό $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε σχέση με τη θερμοκρασία, με τιμή σχετικής υγρασίας 95 %.

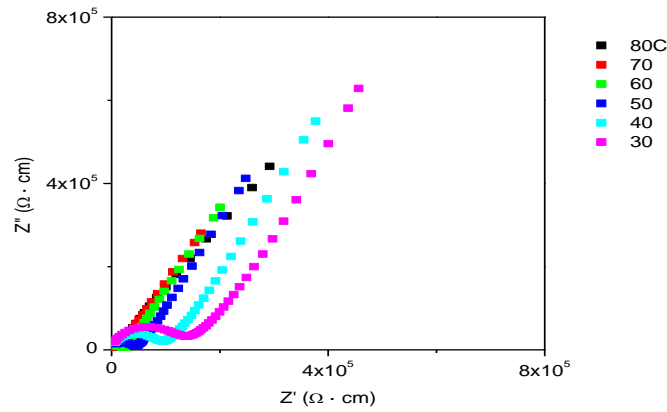
Διαγράμματα XRD σκόνης ελήφθησαν από το δείγμα πριν και μετά την μελέτη της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Η σύγκρισή τους επιβεβαίωσε ότι δεν υπάρχουν δομικές αλλαγές στο υλικό μετά την έκθεσή του στις συνθήκες του πειράματος (Εικόνα 5.24).



Εικόνα 5.24: Διαγράμματα PXRD της ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Θεωρητικό διάγραμμα (μωβ), πριν τη μέτρηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας (κόκκινο), μετά τη μέτρηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας RH (μπλε). Δεν παρατηρείται καμία αλλαγή.

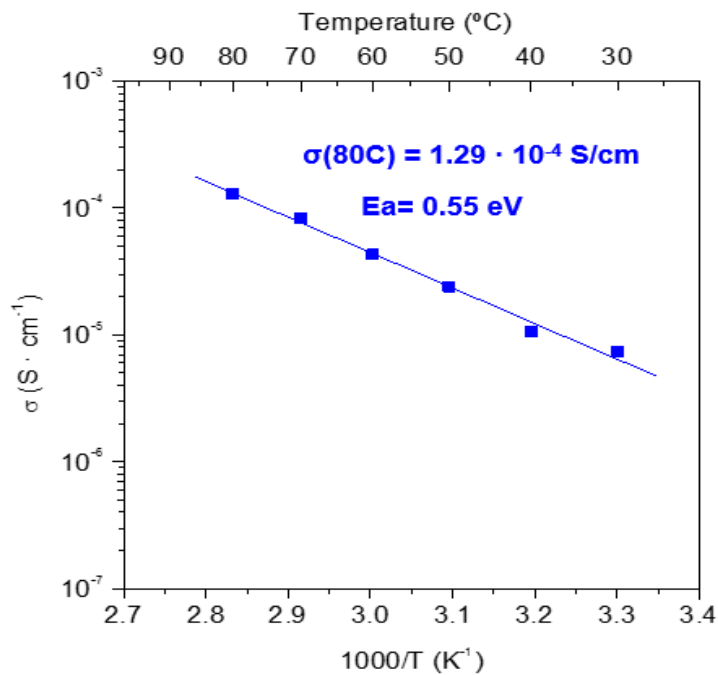
Μελέτες πρωτονιακής αγωγιμότητας έγιναν επίσης στην ένωση $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, η οποία είναι ισοδομική με την $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Στην Εικόνα 5.25 φαίνεται το πραγματικό (Z') και το φανταστικό (Z'') μέρος από τα δεδομένα εμπέδησης για το υλικό $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, σε διάφορες θερμοκρασίες.



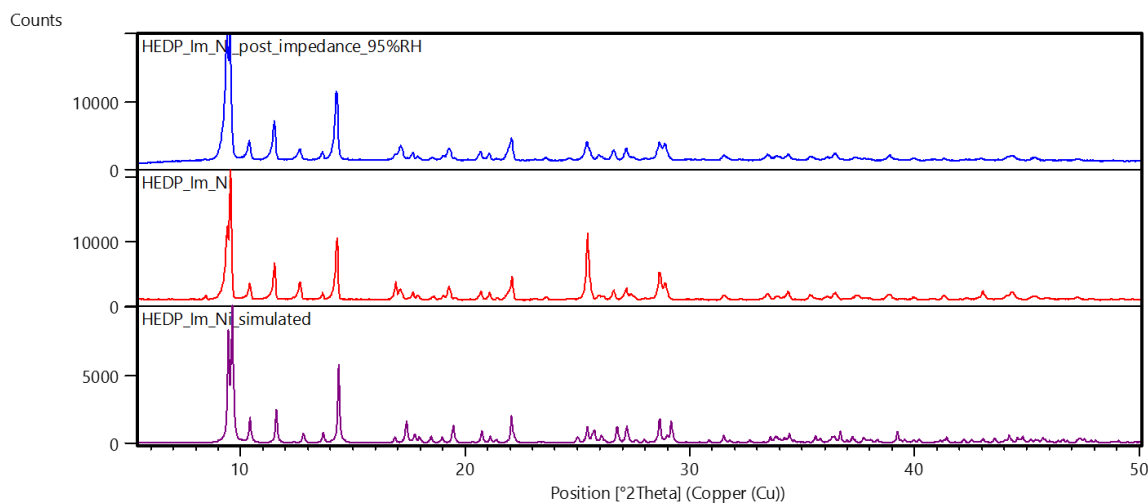
Εικόνα 5.25: Δεδομένα εμπέδησης για την ένωση $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ με σχετική υγρασία 95 % και σε έξι διαφορετικές θερμοκρασίες: 353 °K (μαύρο), 343 °K (κόκκινο), 333 °K (πράσινο), 323 °K (μπλε), 313 °K (κυανό) και 303 °K (μωβ).

Η προσαρμογή (fitting) του κυκλικού τόξου Cole-Cole έδωσε τιμή $1.29 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για την πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους 80 °C και σε σχετική υγρασία 95 % (Εικόνα 5.26). Στην ίδια εικόνα φαίνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης (E_{act}) της μεταφοράς πρωτονίου σε σχέση με τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα Arrhenius δείχνει μια γραμμική συμπεριφορά και ενέργεια ενεργοποίησης 0.55 eV.



Εικόνα 5.26: Ενέργειες ενεργοποίησης (E_{act}) της μεταφοράς πρωτονίου το υλικό $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε σχέση με τη θερμοκρασία, με τιμή σχετικής υγρασίας 95 %.

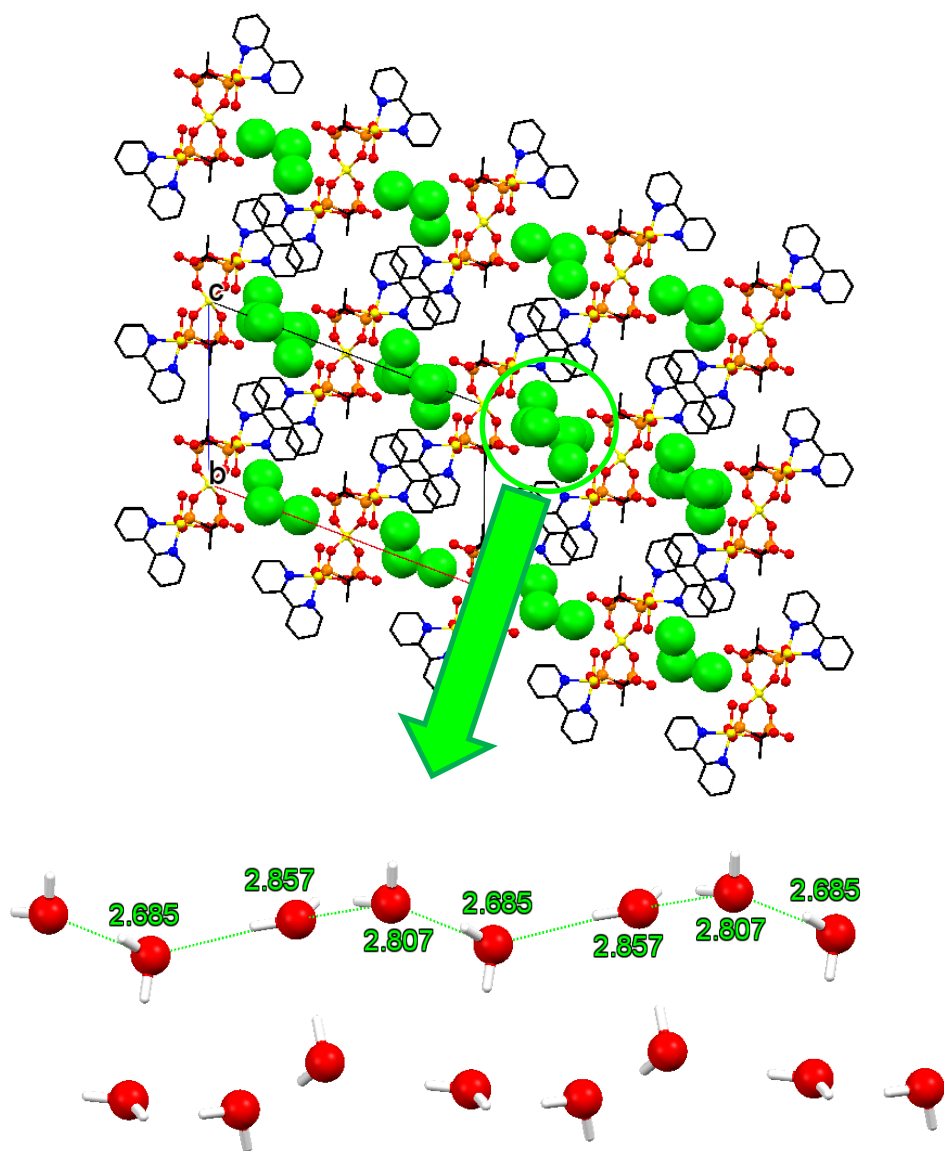
Διαγράμματα XRD σκόνης ελήφθησαν από το δείγμα πριν και μετά την μελέτη της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Η σύγκρισή τους επιβεβαίωσε ότι δεν υπάρχουν δομικές αλλαγές στο υλικό μετά την έκθεσή του στις συνθήκες του πειράματος (Εικόνα 5.27).



Εικόνα 5.27: Διαγράμματα PXRD της ένωσης $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Θεωρητικό διάγραμμα (μωβ), πριν τη μέτρηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας (κόκκινο), μετά τη μέτρηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας RH (μπλε). Δεν παρατηρείται καμία αλλαγή.

Επιπλέον, μελέτες πρωτονιακής αγωγιμότητας έγιναν και στην ένωση $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, δυστυχώς η πρωτονιακή αγωγιμότητα ήταν πολύ χαμηλή $\sigma(80\text{ }^\circ\text{C}) = 1.29 \times 10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Τέλος, σε εξέλιξη βρίσκονται πειράματα πρωτονιακής αγωγιμότητας για την ένωση $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{HEDP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Η συνεισφορά των τριών μορίων νερού που βρίσκονται μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων του πολυμερούς (Εικόνα 5.28) είναι να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου τόσο μεταξύ τους όσο και με το συναρμοσμένο μόριο του νερού. Ο συγκεκριμένος προσανατολισμός των μορίων νερού καθιστά αυτή την ένωση καλό υποψήφιο για μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, αφού παρουσιάζει καλά καθορισμένα κανάλια μεταφοράς πρωτονίων.



Εικόνα 5.28: Θέσεις των μορίων νερού πλέγματος μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων του πολυμερούς συναρμογής $[Zn(2,2'-bpy)(HEDP)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (πράσινες υπερτονισμένες σφαίρες, επάνω), και δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των νερών πλέγματος (κάτω) .

5.5. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν μελέτες της ένωσης [(VPA)(phen)Cu(H₂O)]·4H₂O ως καταλύτης στις αντιδράσεις υδροκαρβοξυλίωσης του κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου προς παραγωγή κυκλοπεντανοκαρβοξυλικού και κυκλοεξανοκαρβοξυλικού οξέος σε μία ικανοποιητική απόδοση 30 και 29 % αντίστοιχα. Επίσης, μελετήθηκε εξίσου ως καταλύτης στην αντίδραση της οξειδωσης του κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου για να δώσει μίγμα της αντίστοιχης αλκοόλης και κετόνης με αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις στα 23 και 17 % αντίστοιχα.

Ακολούθησαν μελέτες πρωτονιακής αγωγιμότητας στις ενώσεις [HEDP(Im)₃Co₂(H₂O)₂]·H₂O, [HEDP(Im)₃Ni₂(H₂O)₂]·H₂O και [Zn(4,4'-bpy)(HEDP)]·3H₂O στους 80 °C και σχετική υγρασία 95%. Τα αποτελέσματα ήταν $1.31 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1.29 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ και $1.29 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Η ένωση του Νικελίου παρουσιάζει καλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Τέλος, σε εξέλιξη βρίσκονται πειράματα πρωτονιακής αγωγιμότητας για την ένωση [Zn(2,2'-bpy)(HEDP)(H₂O)]·3H₂O.

5.6. Βιβλιογραφία

1. Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities. *Macromolecules* **2008**, 41, 3739–3749
2. Hertz, H.G.; Braun, B.M.; Miiller, K.J.; Maurer, R.; *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64 (9), 777
3. Ahmed, I.; Eriksson, S.G.; Ahlberg, E.; Knee, C.S.; Karlsson, M.; Matic, A.; Engberg, D.; Börjesson, L.; *Solid State Ionics*, **2006**, 117, 2357–2362
4. Norby, T.; *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 1–11
5. Colomban, P.; *Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 2, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **1992**.
6. Kreuer, K.D.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610-641
7. Kreuer, K.D.; Fuchs, A.; Ise, M. Spaeth, M.; Maier, J.; *Electroch. Acta*, **1998**, 43, 1281-1288
8. Kaltbeitzel, A.; Schauff, S.; Steininger, H.; Bingöl, B.; Brunklaus, G.; Meyer, W.H.; Spiess, H.W.; *Solid State Ionics*, **2007**, 178, 469–474
9. Taylor, J.M.; Mah, R.K.; Moudrakovski, I.L.; Ratcliffe, C.I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G.K.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14055.
10. Shimizu G. K. H.; Taylor J. M. and Dawson K. W. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, **2012**, Chapter 15, pp. 493.
11. Alberti G.; Costantino U.; Casciola M.; Vivani R.; Peraio A. *Solid State Ionics* **1991**, 46, 61.
12. Jang M. Y.; Park Y. S.; Y. Yamazaki Y. *Electrochemistry* **2003**, 8, 691.
13. García M.B.; Papadaki M.; Colodrero R.M.P.; Pastor P.O.; Losilla E. R. ;Ortega B.N.; Aranda M.G.A.; Lazarte D.C.; Cabeza A.; and Demadis K.D. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 424–435.
14. Fu R.; Xia S.; Xiang S.; Hu S.; Wu X. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 4626–4631
15. Schuchardt, U.; Cardoso, D.; Sercheli, R.; Pereira, R.; Cruz, R.S. Guerreiro, M.C.; Mandelli, D.; Spinacé, E.V.; Pires, E.L.; *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 211, 1–17
16. Kirillov, A.M.; Kirillova, M.V.; Pombeiro, A.J.L.; *Coordin. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 2741– 2759
17. Mirica, L.M.; Ottenwaelder, X.; Stack, T.D.P.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013-1045

18. Allen, S.E.; Walvoord, R.R.; Padilla-Salinas, R.; Kozlowski, M.C.; *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6234–6458
19. Brissos, R.F.; Garcia, S.; Presa, A.; Gamez, P.; *Com. Inorg. Chem.* **2011**, 32, 219–245
20. McCann, S.D.; Stahl, S.S.; *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48 (6), 1756–1766
21. Fu, X.; Luo, B.; Lei, Q.; *Yingong Huaxue*, **1991**, 8, 6
22. Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M.C.; Rosati, O.; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4149 - 4152
23. Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M.C.; Rosati, O.; *Synlett* **2001**, 7, 1182 – 1184
24. Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M.C.; Rosati, O.; Constantino, U.; *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 8159-8162
25. (a) Curini, M.; Rosati, O.; Pisani, E.; Constantino, U.; *Synlett*, **1996**, 333 (b) Curini, M.; Marcotullio, M.C.; Rosati, O.; Pisani, E.; Constantino, U.; *Synlett*, **1997**, 769 (c) Curini, M.; Epifano, F.; Marcotullio, M.C.; Rosati, O.; Constantino, U.; *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 541
26. Rosati, O.; Curini, M.; Marcotullio, M.C.; Macchiarulo, A.; Perfumi, M.; Mattioli, L.; Rismondo, F.; Cravotto, G.; *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 3463
27. Kirillov, A.M.; Kirillova, M.V.; Pombeiro, A.J.L.; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2741.
28. (a) Kirillov, A.M.; Shul'pin, G.B.; *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 732. (b) Shilov, A.E.; B. Shulpin, G.B.; *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2000. (c) Olah, G.A.; Molnar, A.; *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, 2003. (d) Bäckvall, J.E.; *Modern Oxidation Methods*, Wiley, 2011.
29. Schuchardt, U.; Cardoso, D.; Sercheli, R.; Pereira, R.; Cruz, R.S.; Guerreiro, M.C.; Mandelli, D.; Spinace, E.V.; Pires, E.L.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 211, 1.
30. (a) Shul'pin, G.B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 39. (b) Shul'pin, G.B.; *Mini-Rev. Org. Chem.* **2009**, 6, 95.
31. Ponomareva V. G.; Kovalenko K. A.; Chupakhin A. P.; Dybtsev D. N.; Shutova E. S.; Fedin V. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15640.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

6.1. Συμπεράσματα

Οι μελέτες για νέες ενώσεις με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (βλ. κεφάλαιο 1) γίνονται χρόνια τώρα και στόχος είναι να υπάρξουν νέες ενώσεις οι οποίες να μπορούν να συναγωνιστούν τις ήδη υπάρχουσες, ως προς την απόδοσή τους σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή καθώς και να έχει το μικρότερο δυνατό χρόνο και κόστος παραγωγής. Πρόσφατα μελετούνται και υβριδικές οργανικές ενώσεις που φέρουν μέταλλα στο σκελετό τους και εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φωσφονική ομάδα που εισάγεται στον σκελετό μιας ένωσης την καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτική όταν αυτή συναρμόζεται με μέταλλα.

Στην παρούσα εργασία έγινε χαρτογράφηση της χημείας συναρμογής μεικτών φωσφονικών υποκαταστατών με ή χωρίς συνυποκαταστάτη και με δισθενή μεταλλικά ιόντα. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η χημεία συναρμογής του διφωσφονικού τριδοντικού υποκαταστατή, παράγωγο του αμινοξέος της γλυκίνης, N,N-bis(phosphonomethyl)glycine (BPMGLY) με δισθενή μεταλλικά ιόντα και απομονώθηκαν τέσσερις νέες δομές με τα δισθενή μέταλλα Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Pb^{2+} . Στην συνέχεια, έγινε μελέτη της χημείας συναρμογής του διφωσφονικού υποκαταστατή 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) με συνυποκαταστάτες το Ιμιδαζόλιο (Im), την 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy) και την 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy) με δισθενή μεταλλικά ιόντα και απομονώθηκαν τρεις διαφορετικοί μονοκρυστάλλοι, HEDP-Im-Co, HEDP-2,2'-bpy-Zn και HEDP-4,4'-bpy-Zn, που αντιστοιχούν σε νέες δομές. Ακόμα, μελετήθηκε επίσης η χημεία συναρμογής ενός μονοφωσφονικού υποκαταστατή Vinyl phosphonic acid (VPA) με συνυποκαταστάτη τη 1,10-φαινανθρολίνη (phen) και δισθενή μεταλλικά ιόντα. Απομονώθηκαν μονοκρυστάλλοι με VPA-Phen-Cu και VPA-Phen-Zn. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου εκτός από την σύνθεση των Ca-BPMGLY, Sr-BPMGLY και Pb-BPMGLY όπου έγιναν σε υδροθερμικές αντιδράσεις σε σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση Teflon στους 140 °C. Η συναρμογή των νέων δομών ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία FT-IR, ενώ οι πληροφορίες για τον πλήρη δομικό χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών προϊόντων αντλήθηκαν από τον προσδιορισμό δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Οι φωσφονικές ενώσεις με τον υποκαταστάτη BPMGLY μελετήθηκαν και με θερμοσταθμική ανάλυση και οι κρυστάλλοι του BPMGLY-Ca μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την σύγκριση της διαφοροποίησης των κρυστάλλων σε 5 διαφορετικά pH από

2.3-5.7. Η θερμοσταθμική ανάλυση μελετήθηκε και στην ένωση $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, καθώς και στις ισοδομικές ενώσεις $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ και $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Επιπλέον, διεξήχθησαν μελέτες για εφαρμογές των νέων ενώσεων που παρουσιάστηκαν. Συγκεκριμένα, το πολυμερές VPA–phen–Cu μελετήθηκε ως καταλύτης στις εξής αντιδράσεις:

1. Υδροκαρβοξυλίωση του κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου προς παραγωγή κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό και κυκλοεξανοκαρβοξυλικό οξύ σε μία ικανοποιητική απόδοση 30 % και 29 % αντίστοιχα.
2. Οξειδωση του κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου για να δώσει μίγμα της αντίστοιχης αλκοόλης και κετόνης με αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις στα 23 % και 17 % αντίστοιχα.

Και οι ενώσεις $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{HEDP}(\text{Im})_3\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})(\text{HEDP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ μελετήθηκαν ως προς την πρωτονιακή τους αγωγιμότητα στους 80 °C και σχετική υγρασία 95%. Τα αποτελέσματα ήταν $1.31 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1.29 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ και $1.29 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα.

Τέλος, ακολουθούν κάποια γενικά συμπεράσματα που αφορούν όλες τις νέες ενώσεις που έχουν συζητηθεί παραπάνω.

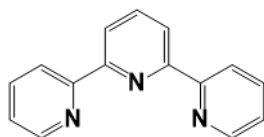
1. Μικρές αλλαγές του pH μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα των κρυστάλλων.
2. Η αντικατάσταση, η αφαίρεση ή η αλλαγή της ποσότητας ενός αντιδρώντος μπορεί να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα. Μπορεί να αλλάξει την μορφολογία των κρυστάλλων, να υπάρξει καταβύθιση άλλου προϊόντος ή να μην υπάρξει καμία καταβύθιση.
3. Χηλικοί N-ετεροκυκλικοί υποκαταστάτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις συνθετικές πορείες των μεταλλοφωσφονικών υλικών και να επηρεάσουν δραματικά το τελικό προϊόν της σύνθεσης όσον αφορά δομή και διαστάσεις, με αποτέλεσμα να παράγονται υλικά με κατευθυνόμενη κατά κάποιον τρόπο σύνθεση δημιουργώντας είτε πόρους είτε κανάλια τα οποία δύναται να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

4. Όλοι οι συνυποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν Ιμιδαζόλιο, χηλικοί (2,2'-bpy, phen) ή γεφυρωτικοί (4,4'-bpy) συναρμόζονται στα μεταλλικά ιόντα που ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}), παρουσία διαφόρων φωσφονικών υποκαταστατών (HEDP & PPA) δίνοντας ιοντικά σύμπλοκα ή πολυμερή συναρμογής διαστάσεων 1D, 2D, ή 3D.
5. Βασικός παράγοντας για την διαμόρφωση και την τελική δομή των υλικών ήταν οι αλληλεπιδράσεις τύπου π - π μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των N-ετεροκυκλικών μορίων που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και από τους σχηματιζόμενους δεσμούς υδρογόνου.

6.2. Προοπτικές

Κατά την διάρκεια αυτής της ερευνητικής εργασίας, έγιναν πολλές μελέτες με διάφορους φωσφονικούς υποκαταστάτες, ετεροκυκλικούς συνυποκαταστάτες και δισθενή μεταλλικά ιόντα. Αυτές οι ερευνητικές προσπάθειες θα μπορούσαν να κινηθούν μελλοντικά ως εξής:

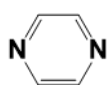
1. Χρήση συνυποκαταστατών με τον υποκαταστάτη BPMGLY και δισθενή μεταλλικά ιόντα.
2. Χρήση μεταλλικών ιόντων υψηλότερου σθένους/φορτίου, π.χ. +3 και +4.
3. Ένταξη πολυπυριδινικών υποκαταστατών με περισσότερες θέσεις πρόσδεσης, όπως π.χ. 2,2':6',2''-tpy



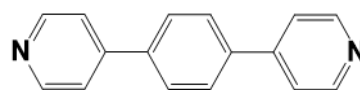
Δομή της 2,2':6',2''-tpy

Βέβαια, να σημειωθεί ότι όταν αυξάνουν οι θέσεις πρόσδεσης του συν-υποκαταστάτη, μειώνεται η “διάσταση” (dimensionality) του υλικού.

4. Χρησιμοποίηση γεφυρωτικών συν-υποκαταστάτων με μήκη είτε μικρότερα της 4,4'-bpy (π.χ. pyrazine), είτε μεγαλύτερα (π.χ. 1,4-bis-pyridylbenzene).



pyrazine



1,4-bis-pyridylbenzene

5. Τα τέσσερα νέα πολυμερή με τον υποκαταστάτη BPMGLY και τα δισθενή μέταλλα, θα μπορούσαν να μελετηθούν για παρεμπόδιση της διάβρωσης καθώς είναι γνωστό ότι τα φωσφονικά υλικά μπορούν και σχηματίζουν λεπτά «φιλμ» στην επιφάνεια του χάλυβα και εμποδίζουν το οξυγόνο να περάσει και να διαβρώσει την επιφάνεια.
6. Τα υπόλοιπα καινούρια ανόργανα-οργανικά υβριδικά υλικά που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία θα μπορούσαν να μελετηθούν για πρωτονική αγωγιμότητα, καθώς θα μπορούν να έχουν μια καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα λόγω των ετεροκυκλικών συνυποκαταστατών και των σταθερών φωσφονικών.

Τέλος, να σημειωθεί ότι το ερευνητικό πεδίο είναι πλούσιο και γεμάτο με ευκαιρίες που περιορίζονται μόνο από τα διαθέσιμα υλικά του εργαστηρίου και την φαντασία του ερευνητή. Καθώς εάν λάβει κανείς υπ' όψιν το πλήθος των μεταλλικών ιόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (φορτίο, αριθμός συναρμογής), την ποικιλία των συν-υποκαταστών (γεωμετρία, θέσεις πρόσδεσης) και την πληθώρα των φωσφονικών υποκαταστατών (αριθμός φωσφονικών ομάδων, ύπαρξη άλλων λειτουργικών ομάδων στο μόριο, ποικιλία “οργανικού τμήματος”), η έρευνα σε αυτό το πεδίο μπορεί να συνεχιστεί για πολλά ακόμη χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Πίνακας 1: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης BPMGLY - Ca

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Ca1	O1	2.406(3)
2	Ca1	O4	2.368(2)
3	Ca1	O9	2.360(3)
4	Ca1	O7	2.541(3)
5	Ca1	O2	2.422(2)
6	Ca1	O3	2.576(2)
7	Ca1	O6	2.302(2)
8	O2	Ca1	2.422(2)
9	O3	Ca1	2.576(2)
10	O6	Ca1	2.302(2)
11	O7	Ca1	2.541(3)
12	Ca1	O1	2.406(3)
13	Ca1	O4	2.368(2)
14	Ca1	O9	2.360(3)
15	Ca1	O2	2.422(2)
16	Ca1	O3	2.576(2)
17	Ca1	O6	2.302(2)
18	O2	Ca1	2.422(2)
19	O3	Ca1	2.576(2)
20	O6	Ca1	2.302(2)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ca1	O4	90.53(9)
2	O1	Ca1	O9	71.6(1)
3	O1	Ca1	O7	137.5(1)
4	O1	Ca1	O2	77.50(8)
5	O1	Ca1	O3	150.93(9)
6	O1	Ca1	O6	92.31(9)
7	O4	Ca1	O9	86.2(1)
8	O4	Ca1	O7	81.92(9)
9	O4	Ca1	O2	82.20(8)
10	O4	Ca1	O3	93.42(8)

11	O4	Ca1	O6	175.20(9)
12	O9	Ca1	O7	66.2(1)
13	O9	Ca1	O2	146.8(1)
14	O9	Ca1	O3	137.4(1)
15	O9	Ca1	O6	91.0(1)
16	O7	Ca1	O2	141.39(9)
17	O7	Ca1	O3	71.55(9)
18	O7	Ca1	O6	93.38(9)
19	O2	Ca1	O3	74.53(8)
20	O2	Ca1	O6	102.19(8)
21	O3	Ca1	O6	85.97(8)
22	P1	O1	Ca1	160.6(2)
23	P1	O2	Ca1	146.1(1)
24	P1	O3	Ca1	149.0(1)
25	H3	O3	Ca1	101(2)
26	P2	O4	Ca1	137.1(1)
27	P2	O6	Ca1	145.1(2)
28	C4	O7	Ca1	131.8(3)
29	Ca1	O9	H9A	122(3)
30	Ca1	O9	H9B	128(3)
31	O7	Ca1	O1	137.5(1)
32	O7	Ca1	O4	81.92(9)
33	O7	Ca1	O9	66.2(1)
34	O7	Ca1	O2	141.39(9)
35	O7	Ca1	O3	71.55(9)
36	O7	Ca1	O6	93.38(9)
37	O1	Ca1	O4	90.53(9)
38	O1	Ca1	O9	71.6(1)
39	O1	Ca1	O2	77.50(8)
40	O1	Ca1	O3	150.93(9)
41	O1	Ca1	O6	92.31(9)
42	O4	Ca1	O9	86.2(1)
43	O4	Ca1	O2	82.20(8)
44	O4	Ca1	O3	93.42(8)
45	O4	Ca1	O6	175.20(9)
46	O9	Ca1	O2	146.8(1)

47	O9	Ca1	O3	137.4(1)
48	O9	Ca1	O6	91.0(1)
49	O2	Ca1	O3	74.53(8)
50	O2	Ca1	O6	102.19(8)
51	O3	Ca1	O6	85.97(8)
52	P1	O1	Ca1	160.6(2)
53	P1	O2	Ca1	146.1(1)
54	P1	O3	Ca1	149.0(1)
55	H3	O3	Ca1	101(2)
56	P2	O4	Ca1	137.1(1)
57	P2	O6	Ca1	145.1(2)
58	Ca1	O7	C4	131.8(3)
59	Ca1	O9	H9A	122(3)
60	Ca1	O9	H9B	128(3)

Πίνακας 2: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης BPMGLY – Sr

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Sr1	O1	2.660(1)
2	Sr1	O9	2.514(1)
3	Sr1	O4	2.447(1)
4	Sr1	O3	2.522(1)
5	Sr1	O6	2.476(1)
6	Sr1	O7	2.682(1)
7	Sr1	O8	2.565(1)
8	O3	Sr1	2.522(1)
9	O4	Sr1	2.447(1)
10	O6	Sr1	2.476(1)
11	O7	Sr1	2.682(1)
12	O8	Sr1	2.565(1)
13	Sr1	O1	2.660(1)
14	Sr1	O9	2.514(1)
15	Sr1	O3	2.522(1)
16	Sr1	O6	2.476(1)
17	Sr1	O7	2.682(1)
18	Sr1	O8	2.565(1)
19	O3	Sr1	2.522(1)

20	O6	Sr1	2.476(1)
21	O7	Sr1	2.682(1)
22	O8	Sr1	2.565(1)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Sr1	O9	67.36(5)
2	O1	Sr1	O4	100.79(4)
3	O1	Sr1	O3	87.06(4)
4	O1	Sr1	O6	134.25(4)
5	O1	Sr1	O7	70.94(4)
6	O1	Sr1	O8	145.54(4)
7	O9	Sr1	O4	88.38(5)
8	O9	Sr1	O3	97.09(5)
9	O9	Sr1	O6	69.53(5)
10	O9	Sr1	O7	135.65(5)
11	O9	Sr1	O8	144.63(5)
12	O4	Sr1	O3	171.74(4)
13	O4	Sr1	O6	92.51(4)
14	O4	Sr1	O7	85.08(4)
15	O4	Sr1	O8	94.05(4)
16	O3	Sr1	O6	83.68(4)
17	O3	Sr1	O7	95.18(4)
18	O3	Sr1	O8	77.91(4)
19	O6	Sr1	O7	154.43(4)
20	O6	Sr1	O8	75.12(4)
21	O7	Sr1	O8	79.66(4)
22	Sr1	O1	C1	128.2(1)
23	P1	O3	Sr1	138.58(7)
24	P1	O4	Sr1	145.88(8)
25	P3	O6	Sr1	159.72(7)
26	P3	O7	Sr1	152.33(7)
27	H7	O7	Sr1	98(1)
28	P3	O8	Sr1	145.61(7)
29	Sr1	O9	H9A	130(2)
30	Sr1	O9	H9B	120(2)
31	O4	Sr1	O1	100.79(4)

32	O4	Sr1	O9	88.38(5)
33	O4	Sr1	O3	171.74(4)
34	O4	Sr1	O6	92.51(4)
35	O4	Sr1	O7	85.08(4)
36	O4	Sr1	O8	94.05(4)
37	O1	Sr1	O9	67.36(5)
38	O1	Sr1	O3	87.06(4)
39	O1	Sr1	O6	134.25(4)
40	O1	Sr1	O7	70.94(4)
41	O1	Sr1	O8	145.54(4)
42	O9	Sr1	O3	97.09(5)
43	O9	Sr1	O6	69.53(5)
44	O9	Sr1	O7	135.65(5)
45	O9	Sr1	O8	144.63(5)
46	O3	Sr1	O6	83.68(4)
47	O3	Sr1	O7	95.18(4)
48	O3	Sr1	O8	77.91(4)
49	O6	Sr1	O7	154.43(4)
50	O6	Sr1	O8	75.12(4)
51	O7	Sr1	O8	79.66(4)
52	Sr1	O1	C1	128.2(1)
53	P1	O3	Sr1	138.58(7)
54	Sr1	O4	P1	145.88(8)
55	P3	O6	Sr1	159.72(7)
56	P3	O7	Sr1	152.33(7)
57	H7	O7	Sr1	98(1)
58	P3	O8	Sr1	145.61(7)
59	Sr1	O9	H9A	130(2)
60	Sr1	O9	H9B	120(2)
61	Sr1	O6	83.68(4)	
62	O3	Sr1	O6	83.68(4)

Πίνακας 3: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του μεταλλικού κέντρου της ένωσης BPMGLY – Pb

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Pb1	O1	2.364(2)
2	Pb1	O4	2.650(2)

3	Pb1	O9	2.441(2)
4	Pb1	O7	2.815(2)
5	Pb1	O2	2.678(2)
6	Pb1	O5	2.381(2)
7	O2	Pb1	2.678(2)
8	O5	Pb1	2.381(2)
9	O7	Pb1	2.815(2)
10	Pb1	O1	2.364(2)
11	Pb1	O4	2.650(2)
12	Pb1	O9	2.441(2)
13	Pb1	O2	2.678(2)
14	Pb1	O5	2.381(2)
15	O2	Pb1	2.678(2)
16	O5	Pb1	2.381(2)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Pb1	O4	80.70(7)
2	O1	Pb1	O9	72.67(8)
3	O1	Pb1	O7	138.86(7)
4	O1	Pb1	O2	77.34(7)
5	O1	Pb1	O5	87.54(7)
6	O4	Pb1	O9	97.49(8)
7	O4	Pb1	O7	92.02(7)
8	O4	Pb1	O2	76.47(6)
9	O4	Pb1	O5	165.44(7)
10	O9	Pb1	O7	68.23(8)
11	O9	Pb1	O2	149.99(8)
12	O9	Pb1	O5	87.06(9)
13	O7	Pb1	O2	140.35(7)
14	O7	Pb1	O5	102.50(8)
15	O2	Pb1	O5	92.67(7)
16	Pb1	O1	P1	164.5(1)
17	P1	O2	Pb1	142.1(1)
18	Pb1	O4	P2	136.0(1)
19	P2	O5	Pb1	149.5(1)
20	C4	O7	Pb1	130.8(2)

21	Pb1	O9	H9A	121(3)
22	Pb1	O9	H9B	124(3)
23	O7	Pb1	O1	138.86(7)
24	O7	Pb1	O4	92.02(7)
25	O7	Pb1	O9	68.23(8)
26	O7	Pb1	O2	140.35(7)
27	O7	Pb1	O5	102.50(8)
28	O1	Pb1	O4	80.70(7)
29	O1	Pb1	O9	72.67(8)
30	O1	Pb1	O2	77.34(7)
31	O1	Pb1	O5	87.54(7)
32	O4	Pb1	O9	97.49(8)
33	O4	Pb1	O2	76.47(6)
34	O4	Pb1	O5	165.44(7)
35	O9	Pb1	O2	149.99(8)
36	O9	Pb1	O5	87.06(9)
37	O2	Pb1	O5	92.67(7)
38	Pb1	O1	P1	164.5(1)
39	P1	O2	Pb1	142.1(1)
40	Pb1	O4	P2	136.0(1)
41	P2	O5	Pb1	149.5(1)
42	Pb1	O7	C4	130.8(2)
43	Pb1	O9	H9A	121(3)
44	Pb1	O9	H9B	124(3)

Πίνακας 4: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης BPMGLY – Ba

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Ba1	O1	2.972(2)
2	Ba1	O4	2.687(2)
3	Ba1	O9	2.698(2)
4	Ba1	O12	2.850(3)
5	Ba1	O17	2.901(3)
6	Ba1	O18	2.767(3)
7	Ba1	O11	2.728(3)
8	Ba1	O13	2.675(2)
9	Ba2	O5	2.668(2)

10	Ba2	O9	2.722(3)
11	Ba2	O10	3.076(3)
12	Ba2	O17	2.873(2)
13	Ba2	O2	2.657(2)
14	Ba2	O5	2.741(2)
15	Ba2	O6	2.969(2)
16	Ba2	O15	2.959(3)
17	Ba2	O16	2.909(3)
18	Ba3	O10	2.682(3)
19	Ba3	O2	2.846(2)
20	Ba3	O4	2.888(2)
21	Ba3	O6	2.758(3)
22	Ba3	O6	2.744(2)
23	Ba3	O7	2.654(2)
24	Ba3	O12	2.783(2)
25	Ba3	O15	2.776(2)
26	Ba4	O11	2.659(3)
27	Ba4	O11	2.659(3)
28	Ba4	O1	2.682(3)
29	Ba4	O1	2.682(3)
30	Ba4	O12	2.895(2)
31	Ba4	O12	2.895(2)
32	O1	Ba4	2.682(3)
33	O2	Ba2	2.657(2)
34	O2	Ba3	2.846(2)
35	O4	Ba3	2.888(2)
36	O5	Ba2	2.741(2)
37	O6	Ba2	2.969(2)
38	O6	Ba3	2.758(3)
39	O6	Ba3	2.744(2)
40	O7	Ba3	2.654(2)
41	O11	Ba1	2.728(3)
42	O12	Ba3	2.783(2)
43	O12	Ba4	2.895(2)
44	O13	Ba1	2.675(2)
45	O15	Ba2	2.959(3)

46	O15	Ba3	2.776(2)
47	O16	Ba2	2.909(3)
48	Ba1	O1	2.972(2)
49	Ba1	O4	2.687(2)
50	Ba1	O9	2.698(2)
51	Ba1	O12	2.850(3)
52	Ba1	O17	2.901(3)
53	Ba1	O18	2.767(3)
54	Ba1	O11	2.728(3)
55	Ba1	O13	2.675(2)
56	Ba2	O5	2.668(2)
57	Ba2	O9	2.722(3)
58	Ba2	O10	3.076(3)
59	Ba2	O17	2.873(2)
60	Ba2	O2	2.657(2)
61	Ba2	O5	2.741(2)
62	Ba2	O6	2.969(2)
63	Ba2	O15	2.959(3)
64	Ba2	O16	2.909(3)
65	Ba3	O10	2.682(3)
66	Ba3	O2	2.846(2)
67	Ba3	O4	2.888(2)
68	Ba3	O6	2.744(2)
69	Ba3	O6	2.758(3)
70	Ba3	O7	2.654(2)
71	Ba3	O12	2.783(2)
72	Ba3	O15	2.776(2)
73	O1	Ba4	2.682(3)
74	O2	Ba2	2.657(2)
75	O2	Ba3	2.846(2)
76	O4	Ba3	2.888(2)
77	O5	Ba2	2.741(2)
78	O6	Ba2	2.969(2)
79	O6	Ba3	2.744(2)
80	O6	Ba3	2.758(3)
81	O7	Ba3	2.654(2)

82	O11	Ba1	2.728(3)
83	O12	Ba3	2.783(2)
84	O12	Ba4	2.895(2)
85	O13	Ba1	2.675(2)
86	O15	Ba2	2.959(3)
87	O15	Ba3	2.776(2)
88	O16	Ba2	2.909(3)
89	Ba1	O1	2.972(2)
90	Ba1	O4	2.687(2)
91	Ba1	O12	2.850(3)
92	Ba1	O1	2.972(2)
93	Ba1	O4	2.687(2)
94	Ba1	O12	2.850(3)
95	Ba2	O5	2.668(2)
96	Ba2	O5	2.668(2)
97	Ba4	O11	2.659(3)
98	Ba4	O11	2.659(3)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ba1	O4	65.54(7)
2	O1	Ba1	O9	136.61(7)
3	O1	Ba1	O12	64.02(6)
4	O1	Ba1	O17	119.12(7)
5	O1	Ba1	O18	72.51(9)
6	O1	Ba1	O11	68.97(7)
7	O1	Ba1	O13	140.52(7)
8	O4	Ba1	O9	81.03(7)
9	O4	Ba1	O12	76.87(7)
10	O4	Ba1	O17	71.61(7)
11	O4	Ba1	O18	93.61(9)
12	O4	Ba1	O11	133.54(7)
13	O4	Ba1	O13	147.65(7)
14	O9	Ba1	O12	82.66(7)
15	O9	Ba1	O17	70.89(7)
16	O9	Ba1	O18	139.33(9)
17	O9	Ba1	O11	130.43(7)

18	O9	Ba1	O13	81.60(7)
19	O12	Ba1	O17	141.30(7)
20	O12	Ba1	O18	135.61(9)
21	O12	Ba1	O11	75.37(7)
22	O12	Ba1	O13	127.36(7)
23	O17	Ba1	O18	69.2(1)
24	O17	Ba1	O11	143.31(8)
25	O17	Ba1	O13	76.99(7)
26	O18	Ba1	O11	81.4(1)
27	O18	Ba1	O13	82.21(9)
28	O11	Ba1	O13	77.77(7)
29	O5	Ba2	O9	105.50(7)
30	O5	Ba2	O10	145.13(7)
31	O5	Ba2	O17	84.52(7)
32	O5	Ba2	O2	144.90(7)
33	O5	Ba2	O5	78.48(7)
34	O5	Ba2	O6	116.43(6)
35	O5	Ba2	O15	65.83(7)
36	O5	Ba2	O16	67.03(7)
37	O9	Ba2	O10	50.56(7)
38	O9	Ba2	O17	71.00(7)
39	O9	Ba2	O2	98.99(7)
40	O9	Ba2	O5	93.81(7)
41	O9	Ba2	O6	113.84(6)
42	O9	Ba2	O15	167.25(7)
43	O9	Ba2	O16	142.69(7)
44	O10	Ba2	O17	105.55(7)
45	O10	Ba2	O2	69.84(7)
46	O10	Ba2	O5	78.61(7)
47	O10	Ba2	O6	66.57(6)
48	O10	Ba2	O15	131.67(7)
49	O10	Ba2	O16	147.80(7)
50	O17	Ba2	O2	80.08(7)
51	O17	Ba2	O5	153.32(7)
52	O17	Ba2	O6	154.16(7)
53	O17	Ba2	O15	115.75(7)

54	O17	Ba2	O16	71.89(7)
55	O2	Ba2	O5	124.95(7)
56	O2	Ba2	O6	74.10(6)
57	O2	Ba2	O15	92.99(7)
58	O2	Ba2	O16	78.21(7)
59	O5	Ba2	O6	51.96(6)
60	O5	Ba2	O15	75.61(7)
61	O5	Ba2	O16	118.56(7)
62	O6	Ba2	O15	65.30(6)
63	O6	Ba2	O16	101.28(7)
64	O15	Ba2	O16	44.51(7)
65	O10	Ba3	O2	73.22(7)
66	O10	Ba3	O4	139.17(7)
67	O10	Ba3	O6	136.47(7)
68	O10	Ba3	O6	75.39(7)
69	O10	Ba3	O7	83.39(8)
70	O10	Ba3	O12	90.80(7)
71	O10	Ba3	O15	147.62(8)
72	O2	Ba3	O4	74.17(6)
73	O2	Ba3	O6	74.73(6)
74	O2	Ba3	O6	74.87(6)
75	O2	Ba3	O7	147.79(7)
76	O2	Ba3	O12	105.18(7)
77	O2	Ba3	O15	139.07(7)
78	O4	Ba3	O6	52.61(6)
79	O4	Ba3	O6	118.30(6)
80	O4	Ba3	O7	135.38(7)
81	O4	Ba3	O12	74.77(6)
82	O4	Ba3	O15	67.76(7)
83	O6	Ba3	O6	68.34(6)
84	O6	Ba3	O7	110.80(7)
85	O6	Ba3	O12	125.82(6)
86	O6	Ba3	O15	70.61(7)
87	O6	Ba3	O7	78.04(7)
88	O6	Ba3	O12	165.66(7)
89	O6	Ba3	O15	110.51(7)

90	O7	Ba3	O12	96.83(7)
91	O7	Ba3	O15	67.62(8)
92	O12	Ba3	O15	79.13(7)
93	O11	Ba4	O11	180.00(8)
94	O11	Ba4	O1	105.48(8)
95	O11	Ba4	O1	74.52(8)
96	O11	Ba4	O12	104.34(7)
97	O11	Ba4	O12	75.66(7)
98	O11	Ba4	O1	74.52(8)
99	O11	Ba4	O1	105.48(8)
100	O11	Ba4	O12	75.66(7)
101	O11	Ba4	O12	104.34(7)
102	O1	Ba4	O1	180.00(7)
103	O1	Ba4	O12	67.12(7)
104	O1	Ba4	O12	112.88(7)
105	O1	Ba4	O12	112.88(7)
106	O1	Ba4	O12	67.12(7)
107	O12	Ba4	O12	180.00(6)
108	Ba1	O1	P1	133.1(1)
109	Ba1	O1	Ba4	93.72(7)
110	P1	O1	Ba4	133.0(1)
111	P1	O2	Ba2	137.4(1)
112	P1	O2	Ba3	109.9(1)
113	Ba2	O2	Ba3	97.49(7)
114	Ba1	O4	P2	159.7(1)
115	Ba1	O4	Ba3	103.99(7)
116	P2	O4	Ba3	95.6(1)
117	Ba2	O5	P2	122.3(1)
118	Ba2	O5	Ba2	101.52(7)
119	P2	O5	Ba2	101.6(1)
120	P2	O6	Ba2	92.0(1)
121	P2	O6	Ba3	100.5(1)
122	P2	O6	Ba3	144.0(1)
123	Ba2	O6	Ba3	108.22(7)
124	Ba2	O6	Ba3	92.76(6)
125	Ba3	O6	Ba3	111.66(7)

126	C4	O7	Ba3	172.1(3)
127	Ba1	O9	Ba2	107.11(8)
128	Ba1	O9	P3	139.8(1)
129	Ba2	O9	P3	106.5(1)
130	Ba2	O10	Ba3	91.65(8)
131	Ba2	O10	P3	92.3(1)
132	Ba3	O10	P3	158.5(2)
133	Ba4	O11	P3	127.4(1)
134	Ba4	O11	Ba1	100.12(9)
135	P3	O11	Ba1	131.5(1)
136	Ba1	O12	P4	108.2(1)
137	Ba1	O12	Ba3	102.52(7)
138	Ba1	O12	Ba4	91.93(7)
139	P4	O12	Ba3	138.5(1)
140	P4	O12	Ba4	104.1(1)
141	Ba3	O12	Ba4	102.04(7)
142	P4	O13	Ba1	170.2(1)
143	C8	O15	Ba2	88.6(2)
144	C8	O15	Ba3	133.6(2)
145	Ba2	O15	Ba3	108.01(8)
146	C8	O16	Ba2	91.0(2)
147	Ba1	O17	Ba2	98.07(8)
148	Ba1	O17	H17A	123(3)
149	Ba1	O17	H17B	122(3)
150	Ba2	O17	H17A	99(3)
151	Ba2	O17	H17B	115(3)
152	Ba1	O18	H18A	125(4)
153	Ba1	O18	H18B	117(4)
154	O1	Ba1	O4	65.54(7)
155	O1	Ba1	O9	136.61(7)
156	O1	Ba1	O12	64.02(6)
157	O1	Ba1	O17	119.12(7)
158	O1	Ba1	O18	72.51(9)
159	O1	Ba1	O11	68.97(7)
160	O1	Ba1	O13	140.52(7)
161	O4	Ba1	O9	81.03(7)

162	O4	Ba1	O12	76.87(7)
163	O4	Ba1	O17	71.61(7)
164	O4	Ba1	O18	93.61(9)
165	O4	Ba1	O11	133.54(7)
166	O4	Ba1	O13	147.65(7)
167	O9	Ba1	O12	82.66(7)
168	O9	Ba1	O17	70.89(7)
169	O9	Ba1	O18	139.33(9)
170	O9	Ba1	O11	130.43(7)
171	O9	Ba1	O13	81.60(7)
172	O12	Ba1	O17	141.30(7)
173	O12	Ba1	O18	135.61(9)
174	O12	Ba1	O11	75.37(7)
175	O12	Ba1	O13	127.36(7)
176	O17	Ba1	O18	69.2(1)
177	O17	Ba1	O11	143.31(8)
178	O17	Ba1	O13	76.99(7)
179	O18	Ba1	O11	81.4(1)
180	O18	Ba1	O13	82.21(9)
181	O11	Ba1	O13	77.77(7)
182	O5	Ba2	O9	105.50(7)
183	O5	Ba2	O10	145.13(7)
184	O5	Ba2	O17	84.52(7)
185	O5	Ba2	O2	144.90(7)
186	O5	Ba2	O5	78.48(7)
187	O5	Ba2	O6	116.43(6)
188	O5	Ba2	O15	65.83(7)
189	O5	Ba2	O16	67.03(7)
190	O9	Ba2	O10	50.56(7)
191	O9	Ba2	O17	71.00(7)
192	O9	Ba2	O2	98.99(7)
193	O9	Ba2	O5	93.81(7)
194	O9	Ba2	O6	113.84(6)
195	O9	Ba2	O15	167.25(7)
196	O9	Ba2	O16	142.69(7)
197	O10	Ba2	O17	105.55(7)

198	O10	Ba2	O2	69.84(7)
199	O10	Ba2	O5	78.61(7)
200	O10	Ba2	O6	66.57(6)
201	O10	Ba2	O15	131.67(7)
202	O10	Ba2	O16	147.80(7)
203	O17	Ba2	O2	80.08(7)
204	O17	Ba2	O5	153.32(7)
205	O17	Ba2	O6	154.16(7)
206	O17	Ba2	O15	115.75(7)
207	O17	Ba2	O16	71.89(7)
208	O2	Ba2	O5	124.95(7)
209	O2	Ba2	O6	74.10(6)
210	O2	Ba2	O15	92.99(7)
211	O2	Ba2	O16	78.21(7)
212	O5	Ba2	O6	51.96(6)
213	O5	Ba2	O15	75.61(7)
214	O5	Ba2	O16	118.56(7)
215	O6	Ba2	O15	65.30(6)
216	O6	Ba2	O16	101.28(7)
217	O15	Ba2	O16	44.51(7)
218	O10	Ba3	O2	73.22(7)
219	O10	Ba3	O4	139.17(7)
220	O10	Ba3	O6	75.39(7)
221	O10	Ba3	O6	136.47(7)
222	O10	Ba3	O7	83.39(8)
223	O10	Ba3	O12	90.80(7)
224	O10	Ba3	O15	147.62(8)
225	O2	Ba3	O4	74.17(6)
226	O2	Ba3	O6	74.87(6)
227	O2	Ba3	O6	74.73(6)
228	O2	Ba3	O7	147.79(7)
229	O2	Ba3	O12	105.18(7)
230	O2	Ba3	O15	139.07(7)
231	O4	Ba3	O6	118.30(6)
232	O4	Ba3	O6	52.61(6)
233	O4	Ba3	O7	135.38(7)

234	O4	Ba3	O12	74.77(6)
235	O4	Ba3	O15	67.76(7)
236	O6	Ba3	O6	68.34(6)
237	O6	Ba3	O7	78.04(7)
238	O6	Ba3	O12	165.66(7)
239	O6	Ba3	O15	110.51(7)
240	O6	Ba3	O7	110.80(7)
241	O6	Ba3	O12	125.82(6)
242	O6	Ba3	O15	70.61(7)
243	O7	Ba3	O12	96.83(7)
244	O7	Ba3	O15	67.62(8)
245	O12	Ba3	O15	79.13(7)
246	Ba1	O1	P1	133.1(1)
247	Ba1	O1	Ba4	93.72(7)
248	P1	O1	Ba4	133.0(1)
249	P1	O2	Ba2	137.4(1)
250	P1	O2	Ba3	109.9(1)
251	Ba2	O2	Ba3	97.49(7)
252	Ba1	O4	P2	159.7(1)
253	Ba1	O4	Ba3	103.99(7)
254	P2	O4	Ba3	95.6(1)
255	Ba2	O5	P2	122.3(1)
256	Ba2	O5	Ba2	101.52(7)
257	P2	O5	Ba2	101.6(1)
258	P2	O6	Ba2	92.0(1)
259	P2	O6	Ba3	144.0(1)
260	P2	O6	Ba3	100.5(1)
261	Ba2	O6	Ba3	92.76(6)
262	Ba2	O6	Ba3	108.22(7)
263	Ba3	O6	Ba3	111.66(7)
264	C4	O7	Ba3	172.1(3)
265	Ba1	O9	Ba2	107.11(8)
266	Ba1	O9	P3	139.8(1)
267	Ba2	O9	P3	106.5(1)
268	Ba2	O10	Ba3	91.65(8)
269	Ba2	O10	P3	92.3(1)

270	Ba3	O10	P3	158.5(2)
271	Ba4	O11	P3	127.4(1)
272	Ba4	O11	Ba1	100.12(9)
273	P3	O11	Ba1	131.5(1)
274	Ba1	O12	P4	108.2(1)
275	Ba1	O12	Ba3	102.52(7)
276	Ba1	O12	Ba4	91.93(7)
277	P4	O12	Ba3	138.5(1)
278	P4	O12	Ba4	104.1(1)
279	Ba3	O12	Ba4	102.04(7)
280	P4	O13	Ba1	170.2(1)
281	C8	O15	Ba2	88.6(2)
282	C8	O15	Ba3	133.6(2)
283	Ba2	O15	Ba3	108.01(8)
284	C8	O16	Ba2	91.0(2)
285	Ba1	O17	Ba2	98.07(8)
286	Ba1	O17	H17A	123(3)
287	Ba1	O17	H17B	122(3)
288	Ba2	O17	H17A	99(3)
289	Ba2	O17	H17B	115(3)
290	Ba1	O18	H18A	125(4)
291	Ba1	O18	H18B	117(4)
292	O11	Ba1	O13	77.77(7)
293	O11	Ba1	O1	68.97(7)
294	O11	Ba1	O4	133.54(7)
295	O11	Ba1	O12	75.37(7)
296	O13	Ba1	O1	140.52(7)
297	O13	Ba1	O4	147.65(7)
298	O13	Ba1	O12	127.36(7)
299	O1	Ba1	O4	65.54(7)
300	O1	Ba1	O12	64.02(6)
301	O4	Ba1	O12	76.87(7)
302	O11	Ba1	O13	77.77(7)
303	O11	Ba1	O1	68.97(7)
304	O11	Ba1	O4	133.54(7)
305	O11	Ba1	O12	75.37(7)

306	O13	Ba1	O1	140.52(7)
307	O13	Ba1	O4	147.65(7)
308	O13	Ba1	O12	127.36(7)
309	O1	Ba1	O4	65.54(7)
310	O1	Ba1	O12	64.02(6)
311	O4	Ba1	O12	76.87(7)
312	O5	Ba2	O6	51.96(6)
313	O5	Ba2	O15	75.61(7)
314	O5	Ba2	O16	118.56(7)
315	O5	Ba2	O5	78.48(7)
316	O6	Ba2	O15	65.30(6)
317	O6	Ba2	O16	101.28(7)
318	O6	Ba2	O5	116.43(6)
319	O15	Ba2	O16	44.51(7)
320	O15	Ba2	O5	65.83(7)
321	O16	Ba2	O5	67.03(7)
322	O5	Ba2	O6	51.96(6)
323	O5	Ba2	O15	75.61(7)
324	O5	Ba2	O16	118.56(7)
325	O5	Ba2	O5	78.48(7)
326	O6	Ba2	O15	65.30(6)
327	O6	Ba2	O16	101.28(7)
328	O6	Ba2	O5	116.43(6)
329	O15	Ba2	O16	44.51(7)
330	O15	Ba2	O5	65.83(7)
331	O16	Ba2	O5	67.03(7)
332	O6	Ba3	O7	78.04(7)
333	O2	Ba3	O4	74.17(6)
334	O2	Ba3	O6	74.73(6)
335	O2	Ba3	O12	105.18(7)
336	O2	Ba3	O15	139.07(7)
337	O4	Ba3	O6	52.61(6)
338	O4	Ba3	O12	74.77(6)
339	O4	Ba3	O15	67.76(7)
340	O6	Ba3	O12	125.82(6)
341	O6	Ba3	O15	70.61(7)

342	O12	Ba3	O15	79.13(7)
343	O2	Ba3	O4	74.17(6)
344	O2	Ba3	O6	74.73(6)
345	O2	Ba3	O12	105.18(7)
346	O2	Ba3	O15	139.07(7)
347	O4	Ba3	O6	52.61(6)
348	O4	Ba3	O12	74.77(6)
349	O4	Ba3	O15	67.76(7)
350	O6	Ba3	O12	125.82(6)
351	O6	Ba3	O15	70.61(7)
352	O12	Ba3	O15	79.13(7)
353	O6	Ba3	O7	78.04(7)
354	O1	Ba4	O12	67.12(7)
355	O1	Ba4	O11	74.52(8)
356	O12	Ba4	O11	75.66(7)
357	O1	Ba4	O12	67.12(7)
358	O1	Ba4	O11	74.52(8)
359	O12	Ba4	O11	75.66(7)
360	Ba4	O1	Ba1	93.72(7)
361	Ba4	O1	Ba1	93.72(7)
362	Ba2	O2	Ba3	97.49(7)
363	Ba2	O2	Ba3	97.49(7)
364	Ba3	O4	Ba1	103.99(7)
365	Ba3	O4	Ba1	103.99(7)
366	Ba2	O5	Ba2	101.52(7)
367	Ba2	O5	Ba2	101.52(7)
368	Ba2	O6	Ba3	92.76(6)
369	Ba2	O6	Ba3	92.76(6)
370	Ba1	O11	Ba4	100.12(9)
371	Ba1	O11	Ba4	100.12(9)
372	Ba3	O12	Ba4	102.04(7)
373	Ba3	O12	Ba1	102.52(7)
374	Ba4	O12	Ba1	91.93(7)
375	Ba4	O12	Ba3	102.04(7)
376	Ba4	O12	Ba1	91.93(7)
377	Ba3	O12	Ba1	102.52(7)

Πίνακας 5: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης HEDP – Im – Co

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Co1	O1	2.064(1)
2	Co1	N1	2.101(2)
3	Co1	N3	2.077(2)
4	Co1	O3	2.202(2)
5	Co1	O7	2.083(1)
6	Co1	O4	2.269(1)
7	Co2	O2	2.021(1)
8	Co2	O5	2.062(2)
9	Co2	O9	2.112(1)
10	Co2	O8	2.152(2)
11	Co2	N5	2.073(2)
12	Co2	O8	2.449(2)
13	O3	Co1	2.202(2)
14	O7	Co1	2.083(1)
15	O8	Co2	2.449(2)
16	O4	Co1	2.269(1)
17	Co1	O1	2.064(1)
18	Co1	N1	2.101(2)
19	Co1	N3	2.077(2)
20	Co2	O2	2.021(1)
21	Co2	O5	2.062(2)
22	Co2	O9	2.112(1)
23	Co2	O8	2.152(2)
24	Co2	N5	2.073(2)
25	Co2	O8	2.449(2)
26	O8	Co2	2.449(2)
27	Co2	O8	2.152(2)
28	Co2	O8	2.152(2)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Co1	N1	88.12(7)
2	O1	Co1	N3	91.37(7)
3	O1	Co1	O3	93.45(6)
4	O1	Co1	O7	171.27(6)

5	O1	Co1	O4	87.42(6)
6	N1	Co1	N3	95.80(8)
7	N1	Co1	O3	169.17(7)
8	N1	Co1	O7	92.36(7)
9	N1	Co1	O4	89.43(7)
10	N3	Co1	O3	94.87(7)
11	N3	Co1	O7	97.25(7)
12	N3	Co1	O4	174.58(7)
13	O3	Co1	O7	84.48(6)
14	O3	Co1	O4	79.95(6)
15	O7	Co1	O4	83.87(6)
16	O2	Co2	O5	97.01(6)
17	O2	Co2	O9	168.10(7)
18	O2	Co2	O8	80.07(6)
19	O2	Co2	N5	97.69(7)
20	O2	Co2	O8	86.87(6)
21	O5	Co2	O9	91.96(6)
22	O5	Co2	O8	162.03(7)
23	O5	Co2	N5	95.01(7)
24	O5	Co2	O8	82.40(6)
25	O9	Co2	O8	88.98(6)
26	O9	Co2	N5	89.25(7)
27	O9	Co2	O8	86.59(6)
28	O8	Co2	N5	102.95(7)
29	O8	Co2	O8	79.74(6)
30	N5	Co2	O8	175.02(7)
31	P1	O3	Co1	113.65(9)
32	Co1	O1	P1	136.0(1)
33	Co2	O2	P1	133.5(1)
34	Co2	O5	P2	124.52(9)
35	P2	O7	Co1	113.27(9)
36	Co2	O9	H9A	110.7(1)
37	Co2	O9	H9B	110.4(1)
38	Co2	O8	H8A	110.1(1)
39	Co2	O8	H8B	109.7(1)
40	Co2	O8	Co2	100.26(7)

41	H8A	O8	Co2	92.7(1)
42	H8B	O8	Co2	89.5(1)
43	H4	O4	Co1	106(2)
44	C7	O4	Co1	101.6(1)
45	Co2	N5	C9	130.5(2)
46	Co2	N5	C7A	127.0(4)
47	Co1	N1	C3	130.6(2)
48	Co1	N1	C1	124.1(1)
49	Co1	N3	C4	123.1(2)
50	Co1	N3	C6	130.0(2)
51	O3	Co1	O7	84.48(6)
52	O3	Co1	O4	79.95(6)
53	O3	Co1	O1	93.45(6)
54	O3	Co1	N1	169.17(7)
55	O3	Co1	N3	94.87(7)
56	O7	Co1	O4	83.87(6)
57	O7	Co1	O1	171.27(6)
58	O7	Co1	N1	92.36(7)
59	O7	Co1	N3	97.25(7)
60	O4	Co1	O1	87.42(6)
61	O4	Co1	N1	89.43(7)
62	O4	Co1	N3	174.58(7)
63	O1	Co1	N1	88.12(7)
64	O1	Co1	N3	91.37(7)
65	N1	Co1	N3	95.80(8)
66	O2	Co2	O5	97.01(6)
67	O2	Co2	O9	168.10(7)
68	O2	Co2	O8	80.07(6)
69	O2	Co2	N5	97.69(7)
70	O2	Co2	O8	86.87(6)
71	O5	Co2	O9	91.96(6)
72	O5	Co2	O8	162.03(7)
73	O5	Co2	N5	95.01(7)
74	O5	Co2	O8	82.40(6)
75	O9	Co2	O8	88.98(6)
76	O9	Co2	N5	89.25(7)

77	O9	Co2	O8	86.59(6)
78	O8	Co2	N5	102.95(7)
79	O8	Co2	O8	79.74(6)
80	N5	Co2	O8	175.02(7)
81	Co1	O3	P1	113.65(9)
82	Co1	O1	P1	136.0(1)
83	Co2	O2	P1	133.5(1)
84	Co2	O5	P2	124.52(9)
85	Co1	O7	P2	113.27(9)
86	Co2	O9	H9A	110.7(1)
87	Co2	O9	H9B	110.4(1)
88	Co2	O8	H8A	110.1(1)
89	Co2	O8	H8B	109.7(1)
90	Co2	O8	Co2	100.26(7)
91	H8A	O8	Co2	92.7(1)
92	H8B	O8	Co2	89.5(1)
93	Co1	O4	H4	106(2)
94	Co1	O4	C7	101.6(1)
95	Co2	N5	C9	130.5(2)
96	Co2	N5	C7A	127.0(4)
97	Co1	N1	C3	130.6(2)
98	Co1	N1	C1	124.1(1)
99	Co1	N3	C4	123.1(2)
100	Co1	N3	C6	130.0(2)
101	N5	C7A	H7A	124.9(7)
102	N6A	C7A	H7A	124.8(8)
103	C9	C8	N6A	105.6(3)
104	C9	C8	H8AA	127.2(3)
105	N6A	C8	H8AA	127.2(4)
106	O8	Co2	O8	79.74(6)
107	O8	Co2	O8	79.74(6)
108	Co2	O8	Co2	100.26(7)
109	Co2	O8	Co2	100.26(7)

Πίνακας 6: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης HEDP – 2.2-bpy – Zn

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Zn1	O1	2.122(2)
2	Zn1	O6	2.095(2)
3	Zn1	O8	2.158(2)
4	Zn1	N1	2.158(3)
5	Zn1	N2	2.161(2)
6	Zn1	O4	2.058(2)
7	O2	Zn2	1.961(2)
8	O4	Zn1	2.058(2)
9	O5	Zn2	1.907(2)
10	Zn2	O2	1.961(2)
11	Zn2	O5	1.907(2)
12	Zn1	O1	2.122(2)
13	Zn1	O6	2.095(2)
14	Zn1	O8	2.158(2)
15	Zn1	N1	2.158(3)
16	Zn1	N2	2.161(2)
17	Zn1	O4	2.058(2)
18	O4	Zn1	2.058(2)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Zn1	O6	90.33(9)
2	O1	Zn1	O8	94.96(9)
3	O1	Zn1	N1	173.20(9)
4	O1	Zn1	N2	97.70(9)
5	O1	Zn1	O4	91.50(8)
6	O6	Zn1	O8	90.24(9)
7	O6	Zn1	N1	87.08(9)
8	O6	Zn1	N2	96.0(1)
9	O6	Zn1	O4	177.73(9)
10	O8	Zn1	N1	91.34(9)
11	O8	Zn1	N2	165.9(1)
12	O8	Zn1	O4	88.25(9)
13	N1	Zn1	N2	76.3(1)
14	N1	Zn1	O4	91.26(9)

15	N2	Zn1	O4	85.14(9)
16	Zn1	O1	P1	126.7(1)
17	P1	O2	Zn2	127.2(1)
18	P2	O4	Zn1	139.4(1)
19	P2	O5	Zn2	122.7(1)
20	Zn1	O6	P2	139.8(1)
21	Zn1	O8	H8A	109(3)
22	Zn1	O8	H8B	129(3)
23	Zn1	N1	C1	125.0(2)
24	Zn1	N1	C5	115.6(2)
25	Zn1	N2	C6	115.5(2)
26	Zn1	N2	C10	125.2(2)
27	O2	Zn2	O5	106.32(9)
28	O2	Zn2	O2	102.58(9)
29	O2	Zn2	O5	113.41(9)
30	O5	Zn2	O2	113.41(9)
31	O5	Zn2	O5	114.30(9)
32	O2	Zn2	O5	106.32(9)
33	O1	Zn1	O6	90.33(9)
34	O1	Zn1	O8	94.96(9)
35	O1	Zn1	N1	173.20(9)
36	O1	Zn1	N2	97.70(9)
37	O1	Zn1	O4	91.50(8)
38	O6	Zn1	O8	90.24(9)
39	O6	Zn1	N1	87.08(9)
40	O6	Zn1	N2	96.0(1)
41	O6	Zn1	O4	177.73(9)
42	O8	Zn1	N1	91.34(9)
43	O8	Zn1	N2	165.9(1)
44	O8	Zn1	O4	88.25(9)
45	N1	Zn1	N2	76.3(1)
46	N1	Zn1	O4	91.26(9)
47	N2	Zn1	O4	85.14(9)
48	Zn1	O1	P1	126.7(1)
49	Zn2	O2	P1	127.2(1)
50	P2	O4	Zn1	139.4(1)

51	Zn2	O5	P2	122.7(1)
52	Zn1	O6	P2	139.8(1)
53	Zn1	O8	H8A	109(3)
54	Zn1	O8	H8B	129(3)
55	Zn1	N1	C1	125.0(2)
56	Zn1	N1	C5	115.6(2)
57	Zn1	N2	C6	115.5(2)
58	Zn1	N2	C10	125.2(2)

Πίνακας 7: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης HEDP – 4.4-bpy – Zn

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Zn2	O8	2.072(8)
2	Zn2	O3	2.485(9)
3	Zn2	O1	2.055(7)
4	Zn2	N1	2.040(9)
5	Zn2	O9	2.127(7)
6	Zn2	O4	2.021(8)
7	O11	Zn1	1.932(8)
8	O4	Zn2	2.021(8)
9	O2	Zn1	1.948(7)
10	O6	Zn1	1.898(6)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O8	Zn2	O3	92.4(3)
2	O8	Zn2	O1	87.6(3)
3	O8	Zn2	N1	97.1(4)
4	O8	Zn2	O9	169.0(3)
5	O8	Zn2	O4	88.2(3)
6	O3	Zn2	O1	78.0(3)
7	O3	Zn2	N1	169.3(3)
8	O3	Zn2	O9	76.6(3)
9	O3	Zn2	O4	87.5(3)
10	O1	Zn2	N1	97.4(4)
11	O1	Zn2	O9	89.8(3)
12	O1	Zn2	O4	164.7(3)
13	N1	Zn2	O9	93.8(3)

14	N1	Zn2	O4	97.7(4)
15	O9	Zn2	O4	91.5(3)
16	P1	O11	Zn1	129.8(5)
17	P1	O4	Zn2	133.5(5)
18	Zn2	O3	C1	98.7(6)
19	P2	O2	Zn1	123.5(4)
20	Zn2	O1	P2	120.0(4)
21	P2	O6	Zn1	135.6(5)
22	Zn2	N1	C4	122(2)
23	Zn2	N1	C3	119(2)
24	Zn2	N1	C11	116(2)
25	Zn2	N1	C19	122(2)
26	Zn2	O9	P1	118.9(4)
27	C6	N2	Zn1	121(1)
28	C13	N2	Zn1	123(2)
29	C21	N2	Zn1	114(4)
30	O11	Zn1	O2	103.2(3)
31	O11	Zn1	O6	117.9(3)
32	O11	Zn1	N2	105.8(4)
33	O2	Zn1	O6	106.5(3)
34	O2	Zn1	N2	110.4(4)
35	O6	Zn1	N2	112.6(4)
36	O4	Zn2	O8	88.2(3)
37	O4	Zn2	O3	87.5(3)
38	O4	Zn2	O1	164.7(3)
39	O4	Zn2	N1	97.7(4)
40	O4	Zn2	O9	91.5(3)
41	O8	Zn2	O3	92.4(3)
42	O8	Zn2	O1	87.6(3)
43	O8	Zn2	N1	97.1(4)
44	O8	Zn2	O9	169.0(3)
45	O3	Zn2	O1	78.0(3)
46	O3	Zn2	N1	169.3(3)
47	O3	Zn2	O9	76.6(3)
48	O1	Zn2	N1	97.4(4)
49	O1	Zn2	O9	89.8(3)

50	N1	Zn2	O9	93.8(3)
51	P1	O11	Zn1	129.8(5)
52	Zn2	O4	P1	133.5(5)
53	Zn2	O3	C1	98.7(6)
54	P2	O2	Zn1	123.5(4)
55	Zn2	O1	P2	120.0(4)
56	P2	O6	Zn1	135.6(5)
57	Zn2	N1	C4	122(2)
58	Zn2	N1	C3	119(2)
59	Zn2	N1	C11	116(2)
60	Zn2	N1	C19	122(2)
61	Zn2	O9	P1	118.9(4)
62	C6	N2	Zn1	121(1)
63	C13	N2	Zn1	123(2)
64	C21	N2	Zn1	114(4)
65	O11	Zn1	O2	103.2(3)
66	O11	Zn1	O6	117.9(3)
67	O11	Zn1	N2	105.8(4)
68	O2	Zn1	O6	106.5(3)
69	O2	Zn1	N2	110.4(4)
70	O6	Zn1	N2	112.6(4)

Πίνακας 8: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του μεταλλικού κέντρου της ένωσης VPA – phen – Cu

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	Cu1	O1	1.906(3)
2	Cu1	N1	2.018(2)
3	Cu1	N2	2.024(3)
4	Cu1	O4	2.383(2)
5	Cu1	O2	1.926(2)
6	O2	Cu1	1.926(2)
7	Cu1	O1	1.906(3)
8	Cu1	N1	2.018(2)
9	Cu1	N2	2.024(3)
10	Cu1	O4	2.383(2)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
--------	-------	-------	-------	-------

1	O1	Cu1	N1	89.6(1)
2	O1	Cu1	N2	170.4(1)
3	O1	Cu1	O4	96.70(8)
4	O1	Cu1	O2	94.94(9)
5	N1	Cu1	N2	81.4(1)
6	N1	Cu1	O4	90.73(9)
7	N1	Cu1	O2	163.9(1)
8	N2	Cu1	O4	86.75(9)
9	N2	Cu1	O2	92.9(1)
10	O4	Cu1	O2	104.05(8)
11	Cu1	O1	P1	137.8(1)
12	Cu1	N1	C1	128.8(2)
13	Cu1	N1	C5	113.1(2)
14	P1	O2	Cu1	125.8(1)
15	Cu1	N2	C9	112.5(2)
16	Cu1	N2	C12	128.7(2)
17	Cu1	O4	H4A	110.3(2)
18	Cu1	O4	H4B	109.6(2)
19	O2	Cu1	O1	94.94(9)
20	O2	Cu1	N1	163.9(1)
21	O2	Cu1	N2	92.9(1)
22	O2	Cu1	O4	104.05(8)
23	O1	Cu1	N1	89.6(1)
24	O1	Cu1	N2	170.4(1)
25	O1	Cu1	O4	96.70(8)
26	N1	Cu1	N2	81.4(1)
27	N1	Cu1	O4	90.73(9)
28	N2	Cu1	O4	86.75(9)
29	Cu1	O1	P1	137.8(1)
30	Cu1	N1	C1	128.8(2)
31	Cu1	N1	C5	113.1(2)
32	Cu1	O2	P1	125.8(1)
33	Cu1	N2	C9	112.5(2)
34	Cu1	N2	C12	128.7(2)
35	Cu1	O4	H4A	110.3(2)
36	Cu1	O4	H4B	109.6(2)

Πίνακας 9: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των μεταλλικών κέντρων της ένωσης VPA – phen - Zn

Number	Atom1	Atom2	Bond Length
1	N1	Zn1	2.120(4)
2	O1	Zn2	2.055(3)
3	Zn1	N2	2.191(4)
4	Zn1	O2	1.986(3)
5	Zn1	O5	1.956(3)
6	Zn1	O3	2.167(3)
7	Zn2	N3	2.147(3)
8	Zn2	N4	2.121(4)
9	Zn2	O4	1.969(3)
10	Zn2	O3	2.130(3)
11	O3	Zn1	2.167(3)
12	O3	Zn2	2.130(3)
13	Zn3	O6	1.998(3)
14	Zn3	O12	2.041(3)
15	Zn3	O13	2.139(3)
16	Zn3	O14	2.125(3)
17	Zn3	O15	2.202(4)
18	Zn3	O16	2.155(4)
19	Zn4	N5	2.196(3)
20	Zn4	N6	2.129(4)
21	Zn4	O8	1.989(3)
22	Zn4	O10	1.962(3)
23	Zn4	O9	2.127(3)
24	Zn5	N7	2.146(4)
25	Zn5	O7	2.007(3)
26	Zn5	N8	2.152(3)
27	Zn5	O11	1.978(3)
28	Zn5	O9	2.141(3)
29	O9	Zn4	2.127(3)
30	O9	Zn5	2.141(3)
31	N1	Zn1	2.120(4)
32	O1	Zn2	2.055(3)
33	Zn1	N2	2.191(4)
34	Zn1	O2	1.986(3)

35	Zn1	O5	1.956(3)
36	Zn2	N3	2.147(3)
37	Zn2	N4	2.121(4)
38	Zn2	O4	1.969(3)
39	Zn3	O6	1.998(3)
40	Zn3	O12	2.041(3)
41	Zn3	O13	2.139(3)
42	Zn3	O14	2.125(3)
43	Zn3	O15	2.202(4)
44	Zn3	O16	2.155(4)
45	Zn4	N5	2.196(3)
46	Zn4	N6	2.129(4)
47	Zn4	O8	1.989(3)
48	Zn4	O10	1.962(3)
49	Zn4	O9	2.127(3)
50	Zn5	N7	2.146(4)
51	Zn5	O7	2.007(3)
52	Zn5	N8	2.152(3)
53	Zn5	O11	1.978(3)
54	Zn5	O9	2.141(3)
55	O9	Zn4	2.127(3)
56	O9	Zn5	2.141(3)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	C1	N1	Zn1	126.4(3)
2	Zn1	N1	C12	115.1(3)
3	P1	O1	Zn2	131.1(2)
4	N1	Zn1	N2	77.2(1)
5	N1	Zn1	O2	138.6(1)
6	N1	Zn1	O5	109.6(1)
7	N1	Zn1	O3	89.8(1)
8	N2	Zn1	O2	89.0(1)
9	N2	Zn1	O5	97.7(1)
10	N2	Zn1	O3	161.4(1)
11	O2	Zn1	O5	110.8(1)
12	O2	Zn1	O3	92.4(1)

13	O5	Zn1	O3	99.2(1)
14	Zn1	N2	C10	129.0(3)
15	Zn1	N2	C11	113.1(3)
16	P1	O2	Zn1	128.1(2)
17	O1	Zn2	N3	160.6(1)
18	O1	Zn2	N4	87.7(1)
19	O1	Zn2	O4	97.3(1)
20	O1	Zn2	O3	93.5(1)
21	N3	Zn2	N4	78.5(1)
22	N3	Zn2	O4	99.6(1)
23	N3	Zn2	O3	92.4(1)
24	N4	Zn2	O4	106.6(1)
25	N4	Zn2	O3	151.8(1)
26	O4	Zn2	O3	101.3(1)
27	Zn2	N3	C13	129.5(3)
28	Zn2	N3	C24	112.8(3)
29	P1	O3	Zn1	124.1(2)
30	P1	O3	Zn2	103.6(1)
31	Zn1	O3	Zn2	109.8(1)
32	O6	Zn3	O12	178.9(1)
33	O6	Zn3	O13	85.6(1)
34	O6	Zn3	O14	93.2(1)
35	O6	Zn3	O15	89.8(1)
36	O6	Zn3	O16	90.4(1)
37	O12	Zn3	O13	93.9(1)
38	O12	Zn3	O14	87.7(1)
39	O12	Zn3	O15	90.8(1)
40	O12	Zn3	O16	88.7(1)
41	O13	Zn3	O14	91.9(1)
42	O13	Zn3	O15	175.3(1)
43	O13	Zn3	O16	90.4(1)
44	O14	Zn3	O15	88.0(1)
45	O14	Zn3	O16	175.9(1)
46	O15	Zn3	O16	90.0(1)
47	Zn2	N4	C22	128.4(3)
48	Zn2	N4	C23	113.7(3)

49	P2	O4	Zn2	128.9(2)
50	N5	Zn4	N6	76.6(1)
51	N5	Zn4	O8	86.6(1)
52	N5	Zn4	O10	98.6(1)
53	N5	Zn4	O9	161.6(1)
54	N6	Zn4	O8	141.7(1)
55	N6	Zn4	O10	107.9(1)
56	N6	Zn4	O9	91.8(1)
57	O8	Zn4	O10	108.5(1)
58	O8	Zn4	O9	94.2(1)
59	O10	Zn4	O9	98.6(1)
60	Zn4	N5	C25	128.1(3)
61	Zn4	N5	C36	113.6(3)
62	Zn1	O5	P2	131.4(2)
63	N7	Zn5	O7	87.3(1)
64	N7	Zn5	N8	77.5(1)
65	N7	Zn5	O11	103.5(1)
66	N7	Zn5	O9	154.3(1)
67	O7	Zn5	N8	154.9(1)
68	O7	Zn5	O11	98.6(1)
69	O7	Zn5	O9	95.9(1)
70	N8	Zn5	O11	104.3(1)
71	N8	Zn5	O9	89.7(1)
72	O11	Zn5	O9	101.2(1)
73	Zn4	N6	C34	126.8(3)
74	Zn4	N6	C35	115.7(3)
75	P2	O6	Zn3	141.8(2)
76	Zn5	N7	C37	127.4(3)
77	Zn5	N7	C48	114.4(3)
78	P3	O7	Zn5	131.9(2)
79	Zn5	N8	C46	128.0(3)
80	Zn5	N8	C47	114.0(3)
81	P3	O8	Zn4	131.8(2)
82	P3	O9	Zn4	117.4(2)
83	P3	O9	Zn5	107.3(2)
84	Zn4	O9	Zn5	110.2(1)

85	P4	O10	Zn4	132.8(2)
86	P4	O11	Zn5	128.5(2)
87	Zn3	O12	P4	134.1(2)
88	Zn3	O13	H13A	109.9(2)
89	Zn3	O13	H13B	109.5(2)
90	Zn3	O14	H14A	110.6(3)
91	Zn3	O14	H14B	110.3(3)
92	Zn3	O15	H15A	110.5(3)
93	Zn3	O15	H15B	110.4(3)
94	Zn3	O16	H16A	110.6(3)
95	Zn3	O16	H16B	111.1(3)
96	C1	N1	Zn1	126.4(3)
97	Zn1	N1	C12	115.1(3)
98	P1	O1	Zn2	131.1(2)
99	O3	Zn1	N1	89.8(1)
100	O3	Zn1	N2	161.4(1)
101	O3	Zn1	O2	92.4(1)
102	O3	Zn1	O5	99.2(1)
103	N1	Zn1	N2	77.2(1)
104	N1	Zn1	O2	138.6(1)
105	N1	Zn1	O5	109.6(1)
106	N2	Zn1	O2	89.0(1)
107	N2	Zn1	O5	97.7(1)
108	O2	Zn1	O5	110.8(1)
109	Zn1	N2	C10	129.0(3)
110	Zn1	N2	C11	113.1(3)
111	P1	O2	Zn1	128.1(2)
112	O3	Zn2	O1	93.5(1)
113	O3	Zn2	N3	92.4(1)
114	O3	Zn2	N4	151.8(1)
115	O3	Zn2	O4	101.3(1)
116	O1	Zn2	N3	160.6(1)
117	O1	Zn2	N4	87.7(1)
118	O1	Zn2	O4	97.3(1)
119	N3	Zn2	N4	78.5(1)
120	N3	Zn2	O4	99.6(1)

121	N4	Zn2	O4	106.6(1)
122	Zn2	N3	C13	129.5(3)
123	Zn2	N3	C24	112.8(3)
124	Zn1	O3	Zn2	109.8(1)
125	Zn1	O3	P1	124.1(2)
126	Zn2	O3	P1	103.6(1)
127	O6	Zn3	O12	178.9(1)
128	O6	Zn3	O13	85.6(1)
129	O6	Zn3	O14	93.2(1)
130	O6	Zn3	O15	89.8(1)
131	O6	Zn3	O16	90.4(1)
132	O12	Zn3	O13	93.9(1)
133	O12	Zn3	O14	87.7(1)
134	O12	Zn3	O15	90.8(1)
135	O12	Zn3	O16	88.7(1)
136	O13	Zn3	O14	91.9(1)
137	O13	Zn3	O15	175.3(1)
138	O13	Zn3	O16	90.4(1)
139	O14	Zn3	O15	88.0(1)
140	O14	Zn3	O16	175.9(1)
141	O15	Zn3	O16	90.0(1)
142	Zn2	N4	C22	128.4(3)
143	Zn2	N4	C23	113.7(3)
144	P2	O4	Zn2	128.9(2)
145	N5	Zn4	N6	76.6(1)
146	N5	Zn4	O8	86.6(1)
147	N5	Zn4	O10	98.6(1)
148	N5	Zn4	O9	161.6(1)
149	N6	Zn4	O8	141.7(1)
150	N6	Zn4	O10	107.9(1)
151	N6	Zn4	O9	91.8(1)
152	O8	Zn4	O10	108.5(1)
153	O8	Zn4	O9	94.2(1)
154	O10	Zn4	O9	98.6(1)
155	Zn4	N5	C25	128.1(3)
156	Zn4	N5	C36	113.6(3)

157	Zn1	O5	P2	131.4(2)
158	N7	Zn5	O7	87.3(1)
159	N7	Zn5	N8	77.5(1)
160	N7	Zn5	O11	103.5(1)
161	N7	Zn5	O9	154.3(1)
162	O7	Zn5	N8	154.9(1)
163	O7	Zn5	O11	98.6(1)
164	O7	Zn5	O9	95.9(1)
165	N8	Zn5	O11	104.3(1)
166	N8	Zn5	O9	89.7(1)
167	O11	Zn5	O9	101.2(1)
168	Zn4	N6	C34	126.8(3)
169	Zn4	N6	C35	115.7(3)
170	P2	O6	Zn3	141.8(2)
171	Zn5	N7	C37	127.4(3)
172	Zn5	N7	C48	114.4(3)
173	P3	O7	Zn5	131.9(2)
174	Zn5	N8	C46	128.0(3)
175	Zn5	N8	C47	114.0(3)
176	P3	O8	Zn4	131.8(2)
177	P3	O9	Zn4	117.4(2)
178	P3	O9	Zn5	107.3(2)
179	Zn4	O9	Zn5	110.2(1)
180	P4	O10	Zn4	132.8(2)
181	P4	O11	Zn5	128.5(2)
182	Zn3	O12	P4	134.1(2)
183	Zn3	O13	H13A	109.9(2)
184	Zn3	O13	H13B	109.5(2)
185	Zn3	O14	H14A	110.6(3)
186	Zn3	O14	H14B	110.3(3)
187	Zn3	O15	H15A	110.5(3)
188	Zn3	O15	H15B	110.4(3)
189	Zn3	O16	H16A	110.6(3)
190	Zn3	O16	H16B	111.1(3)
191	Zn4	O9	Zn5	110.2(1)
192	Zn4	O9	Zn5	110.2(1)