



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**Σύνθεση, Δομή και Ιδιότητες Πολυλειτουργικών Ανόργανων-Οργανικών**  
**Υβριδικών Υλικών**

Εισηγήτρια  
ΓΙΑΣΕΜΗ Κ. ΑΓΓΕΛΗ

Επιβλέπων Καθηγητής

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΔΗΜΑΔΗΣ  
Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

*Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο 2010-2012 στα πλαίσια του Γενικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών.*

*Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Τζέλλα Γεωργαλά και Κωνσταντίνο Αγγελή για την πολύπλευρη υποστήριξη τους σε κάθε μου προσπάθεια.*

*Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κ. Δ. Δημάδη για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα τα χρόνια της συνεργασίας μας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Κ. Μήλιο και κ. Π. Τρικαλίτη που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησής μου και για το χρόνο που αφιέρωσαν στην εργασία μου, καθώς και τον καθηγητή κ. Aurelio Cabeza, και το Τμήμα Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου της Μάλαγα (Ισπανία) για την πολύτιμη τεχνική βοήθεια.*

*Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνάντησα όλα αυτά τα χρόνια εντός και εκτός της πανεπιστημιακής κοινότητας για ό,τι μου προσέφεραν..*

*Γιασεμή Αγγελή*

*Σε όλους εμάς!*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί σημαντική πρόοδος στα πεδία της υπερμοριακής χημείας, του σχεδιασμού των κρυστάλλων και της χημείας υλικών. Βασικό ρόλο έχει διαδραματίσει σε αυτό, η χρήση των φωσφονικών οξέων η εφαρμογή των οποίων έχει επεκταθεί σε τεχνολογικές και βιομηχανικές διεργασίες, όπως στη χημική επεξεργασία του νερού, εξόρυξη πετρελαίου, επεξεργασία ορυκτών, αντιδιαβρωτικό έλεγχο, συμπλοκοποίηση και απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων (κυρίως για τοξικά βαρέα μέταλλα).

Στη παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση δύο νέων οικογενειών μεταλλοφωσφονικών υβριδικών υλικών. Η πρώτη προέρχεται από το συνδιασμό του τετραφωσφονικού υποκαταστάτη BABBMP (*1,4-bis(aminomethyl)benzene-N,N'-bis(methanephosphonic acid)*) με δισθενή ιόντα αλκαλικών γαιών και στοιχείων μεταπτώσεως, ενώ η δεύτερη ομάδα προέρχεται από το συνδιασμό του τριφωσφονικού υποκαταστάτη AMP (*amino-tris(methylenephosphonic acid)*) με μεταλλικά ιόντα της ομάδας των λανθανιδών.

Τα παραπάνω υλικά χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά καθώς και δομικά, ενώ για τα υλικά της πρώτης ομάδας μελετήθηκε και η αντιδιαβρωτική τους δράση.

## ABSTRACT

The emerging fields of supramolecular chemistry, crystal engineering, and materials chemistry have made long strides forward with impressive growth during the last decades. The chemistry of phosphonate ligands has undoubtedly played an important role in widening these areas of research. Phosphonate ligands have attracted considerable attention in the context of fundamental research, but they have also been extensively used in several other technologically/industrially significant areas, such as water treatment, oilfield drilling, minerals processing, corrosion control, metal complexation, etc.

In this project we report the synthesis of two new families of metal phosphonate hybrid materials. The first group originates from the combination of the tetraphosphonic ligand BABBMP (*1,4-bis(aminomethyl)benzene- $N,N'$ -bis(methylenephosphonic acid)*) with alkaline earth and transition metal ions, while the second group originates from the combination of the ligand AMP (*amino-tris(methylenephosphonic acid)*) with lanthanide ions. All of these materials were characterized by physicochemical and structural methods, while the materials of the first group were studied for their anti-corrosive activity.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>3</b>
<b>1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Ο ΔΕΣΜΟΣ P-O ΣΤΑ «ΕΛΕΥΘΕΡΑ» ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΣΤΟΥΣ «ΣΥΝΑΡΜΟΣΜΕΝΟΥΣ» ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΕΝΤΡΑ ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.</b>	<b>5</b>
<b>1.3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ</b>	<b>8</b>
<b>1.3.1 ΡΗ</b>	<b>9</b>
<b>1.3.2 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ</b>	<b>9</b>
<b>1.4 ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ &amp; ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ</b>	<b>11</b>
<b>1.4.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ</b>	<b>11</b>
<b>1.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΩΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΝΕΣΗΣ.</b>	<b>12</b>
<b>1.5 ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΑ</b>	<b>14</b>
<b>1.6 AMP [AMINO-ΤΡΙΣ(ΜΕΘΥΛΕΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ), AMINO-TRIS(METHYLENE PHOSPHONIC ACID)]</b>	<b>16</b>
<b>1.7 BABBMP (1,4 -BIS (AMINOMETHYL)BENZENE -N-N'-BIS (METHANE-PHOSPHONIC ACID))</b>	<b>19</b>
<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ BABBMP ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ M - BABBMP (M = ZN<sup>2+</sup>, MG<sup>2+</sup>, CO<sup>2+</sup>)</b>	<b>21</b>
<b>2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>21</b>
<b>2.1.1 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2 ΣΥΝΘΕΣΗ BABBMP</b>	<b>22</b>
<b>2.1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ZN-BABBMP</b>	<b>22</b>
<b>2.1.4 ΣΥΝΘΕΣΗ MG-BABBMP</b>	<b>22</b>
<b>2.1.5 ΣΥΝΘΕΣΗ CO-BABBMP</b>	<b>23</b>
<b>2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FT -IR</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ TGA.</b>	<b>26</b>
<b>2.3 ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ BABBMP</b>	<b>28</b>
<b>2.3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ZN -BABBMP</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ MG-BABBMP</b>	<b>32</b>
<b>2.3.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ CO-BABBMP</b>	<b>34</b>
<b>2.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	<b>36</b>
<b>2.4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ M<sup>2+</sup> -BABBMP</b>	<b>36</b>
<b>ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ LN<sup>3+</sup> AMP (LN = HO<sup>3+</sup>, DY<sup>3+</sup>, PR<sup>3+</sup>, TB<sup>3+</sup>, GD<sup>3+</sup>, SM<sup>3+</sup>)</b>	<b>39</b>
<b>3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>39</b>
<b>3.1.1 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>	<b>39</b>

3.1.2 ΣΥΝΘΕΣΗ LN – AMP	40
<b>3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	<b>41</b>
3.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FT –IR	41
3.2.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ TGA.	43
<b>3.3 ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ</b>	<b>44</b>
3.3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ Ho – AMP	44
<b><u>ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ M<sup>2+</sup>-ΒΑΒΒΜΡ</u></b>	<b>49</b>
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	49
4.2 ΠΡΩΤΟΚΟΛΟ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	49
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	50
4.4 ΜΕΛΕΤΗ EDS ΤΩΝ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑ-ΤΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΧΑΛΥΒΑ.	56
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>59</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>67</b>

---





# Κεφάλαιο 1

---

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Εισαγωγή

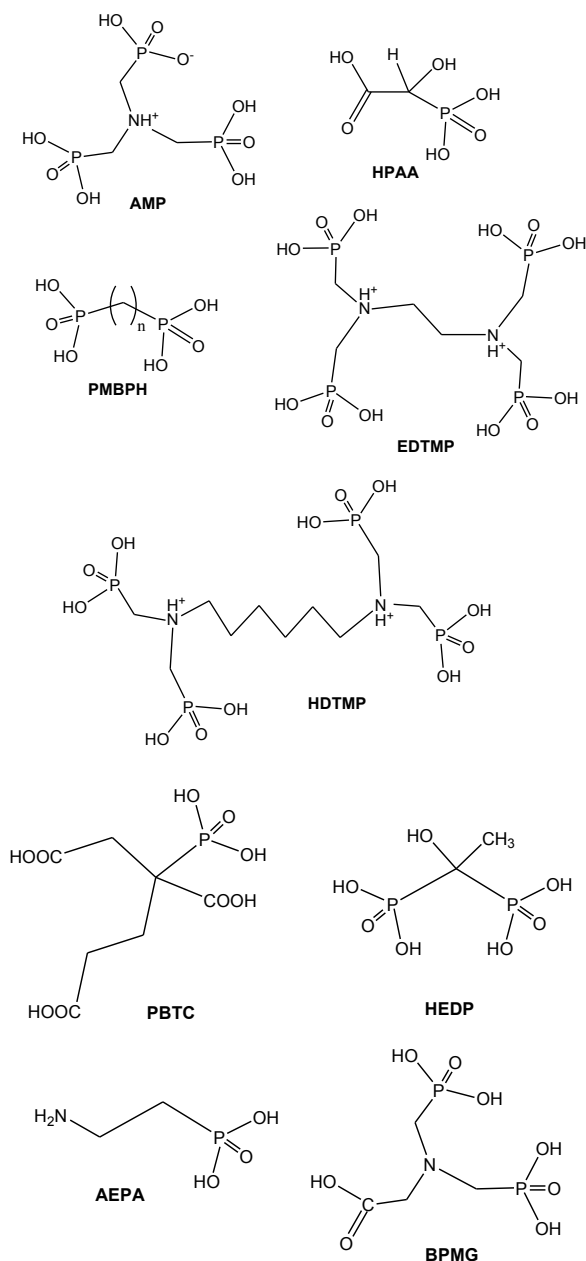
Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν σημειωθεί σημαντικά βήματα στους τομείς της υπερμοριακής χημείας (supramolecular chemistry), της μηχανικής κρυστάλλων (crystal engineering) καθώς και στον τομέα της χημείας των υλικών (materials chemistry). Τα παραπάνω επιστημονικά πεδία «συγκλίνουν» σε ένα κοινό θέμα, αυτό των ανόργανων-οργανικών υβριδίων. Τα υβριδικά υλικά απαρτίζονται από ένα ανόργανο τμήμα (μεταλλικό ιόν, ή μεταλλική πλειάδα) και ένα οργανικό τμήμα (υποκαταστάτης). Η συμβολή των φωσφονικών υποκαταστατών στους παραπάνω τομείς δεν θα μπορούσε να παραληφθεί.<sup>1-42</sup>

Οι φωσφονικοί υποκαταστάτες (Εικόνα 1.1.) έχουν ελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, από άποψη βασικής έρευνας, αλλά επίσης έχουν βρει εφαρμογή σε τομείς της τεχνολογίας και της βιομηχανίας όπως για παράδειγμα: επεξεργασία υδάτων<sup>43-46</sup>, παρεμπόδιση διάβρωσης,<sup>57-62</sup> ενζυμική παρεμπόδιση,<sup>69-71</sup> οδοντικά εμφυτεύματα,<sup>65-68</sup> γεωτρήσεις κοιτασμάτων πετρελαίου,<sup>47-54</sup> συμπλοκοποίηση μετάλλων<sup>63-64</sup> κτλ.

Στη βιβλιογραφία εμφανίζεται πληθώρα μεταλλο – φωσφονικών υλικών, οι κρυσταλλικές δομές των οποίων παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από μια ποικιλία μεταβλητών όπως: η φύση του μεταλλικού ιόντος  $M^{n+}$  με το οποίο συναρμόζεται ο υποκαταστάτης (οξειδωτική βαθμίδα, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής), ο αριθμός των φωσφονικών ομάδων στο σκελετό του υποκαταστάτη, η παρουσία επιπρόσθετων λειτουργικών ομάδων (καρβοξυλικές ή σουλφονικές ομάδες, υδροξυλομάδες ή αμινομάδες) καθώς και παράγοντες όπως η συγκέντρωση και μοριακή αναλογία των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, και η πίεση.

Τα μεταλλο-φωσφονικά υλικά συντίθενται κατά κύριο λόγο σε υδατικά διαλύματα (ή σε μίγματα ύδατος με άλλους οργανικούς πολικούς διαλύτες όπως αλκόολες, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) ή ακετόνη). Συνεπώς, είναι εύκολο να

δικαιολογηθεί η παρουσία μορίων  $H_2O$  στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και στη σφαίρα συναρμογής του μεταλλικού ιόντος.



**Εικόνα 1.1** Σχηματική αναπαράσταση των σκελετών μονο- και πολυ-φωσφονικών οξέων.( AMP: amino-tris-methylene phosphonic acid, HPAA: hydroxy-phosphono acetic acid, PMBPH: polymethylene bisphosphonic acid, EDTMP: ethylene-diamine-tetrakis methylene phosphonic acid, HDTMP: hexamethylene-diamine-tetrakis methylene phosphonic acid, PBTC: 2-phosphonobutane 1,2,4 tricarboxylic acid, HEDP: 1-hydroxy ethylidene 1,1 diphosphonic acid, AEPA amino ethyl-phosphonic acid, BMPG: bis-phosphono-methyl-glucine.

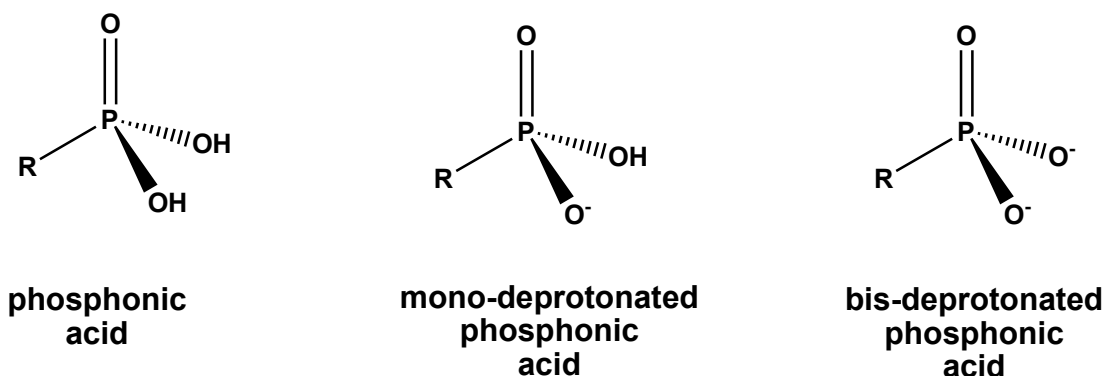
Τα προαναφερθέντα μόρια νερού του πλέγματος συμμετέχουν στο εκτενές δίκτυο δεσμών H, το οποίο παίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική διαμόρφωση των 1D, 2D και 3D υπερμοριακών σκελετών.<sup>79-81</sup>

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως αν και η πλειοψηφία των μεταλλο-φωσφονικών είναι πολυμερή συναρμογής (coordination polymers) και πλειάδες

(clusters, σε μικρότερη αναλογία), ωστόσο, υπάρχουν και αναφορές μοριακών μεταλλοφωσφονικών συμπλόκων.

### 1.2. Ο δεσμός P–O στα «ελεύθερα» φωσφονικά οξέα και στους «συναρμοσμένους» με μεταλλικά κέντρα φωσφονικούς υποκαταστάτες.

Η φωσφονική ομάδα αποτελεί μια ισυρή ανιοντική οντότητα.<sup>82</sup> Με αποτέλεσμα, να εμφανίζει την τάση να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς με μεταλλικά ιόντα  $M^{n+}$  ( $n = 1-4$ ). Η συμπεριφορά της φωσφονικής ομάδας  $R-PO_3H_2$  και των δύο αποπρωτονιωμένων μορφών της  $R-PO_3H^-$  και  $R-PO_3^{2-}$  παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα εξάρτηση από το pH (Εικόνα 1.2.).

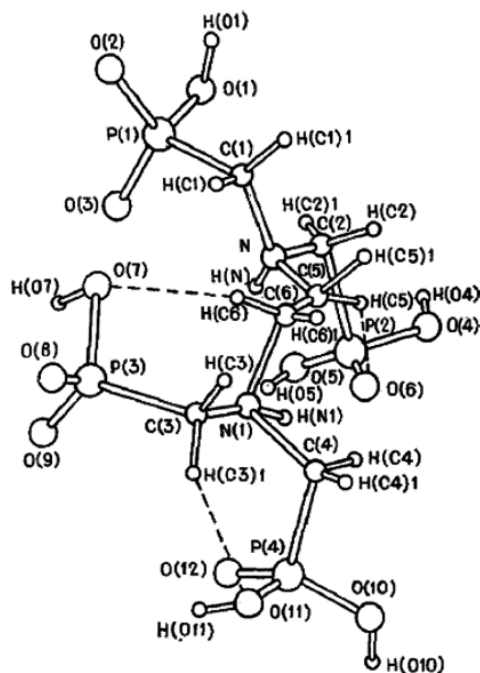


Εικόνα 1.2. Οι τρεις μορφές της όξινης φωσφονικής ομάδας.

Κατά βάση, το πρώτο πρωτόνιο είναι έντονα όξινο ενώ το δεύτερο είναι μερικές τάξεις μεγέθους λιγότερο όξινο.

Με σκοπό να δοθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη συμπεριφορά και τη γεωμετρία των φωσφονικών ομάδων, εστιάζουμε στο παράδειγμα του EDTMP.<sup>90</sup>

(ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid) (Εικόνα 1.3.). Λόγω του έντονου βασικού χαρακτήρα των ατόμων N παρατηρείται μια εσωτερική πρωτονίωση στο μόριο του EDTMP. Δύο πρωτόνια προερχόμενα από αντιδιαμετρικές φωσφονικές ομάδες πρωτονιώνουν τα άτομα του N. Το EDTMP περιγράφεται καλύτερα ως zwitterion ion με δύο πλήρως πρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες ( $-PO_3H_2$ ) και δύο μονοαποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες ( $-PO_3H^-$ ).



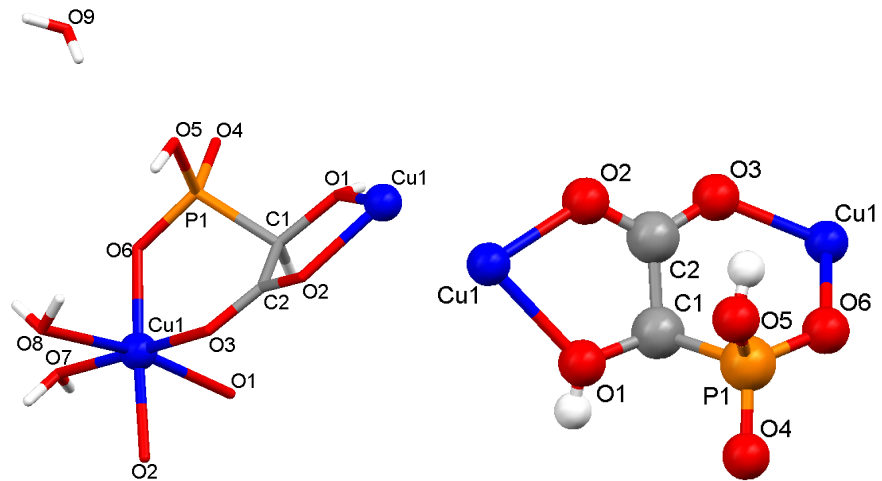
Εικόνα 1.3 Κρυσταλλική δομή του ένυδρου EDTMP.

Το μήκος δεσμού P–O των δύο όξινων φωσφονικών ομάδων είναι 1.529(3) Å, 1.547(3) Å και 1.476(3) Å. Παρατηρούμε λοιπόν την ύπαρξη ενός βραχέος και δύο μακρών δεσμών. Είναι προφανές πως ο βραχύς δεσμός 1.476(3) Å ανήκει στο δεσμό P=O ενώ οι δύο εκτεταμένοι στις ομάδες P–O(H). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν για μια πληθώρα φωσφονικών υποκαταστατών.

Ωστόσο όταν υπάρχει συναρμογή των οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων με μεταλλικά ιόντα προκύπτει ένας αριθμός δομικών αλλαγών που σχετίζονται με το μήκος δεσμού P–O. Η παραπάνω παρατήρηση αποδεικνύεται στη συνέχεια μέσω μερικών παραδειγμάτων γνωστών μεταλλοφωσφονικών υλικών.

Αρχικά εστιάζουμε στην 1D δομή του  $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 1.4)<sup>95</sup>. Το συγκεκριμένο υλικό διαθέτει μία μονοαποπρωτονιωμένη όξινη φωσφονική ομάδα η οποία συναρμόζεται μονοδοντικά στο μεταλλικό ιόν του  $\text{Cu}^{2+}$ .

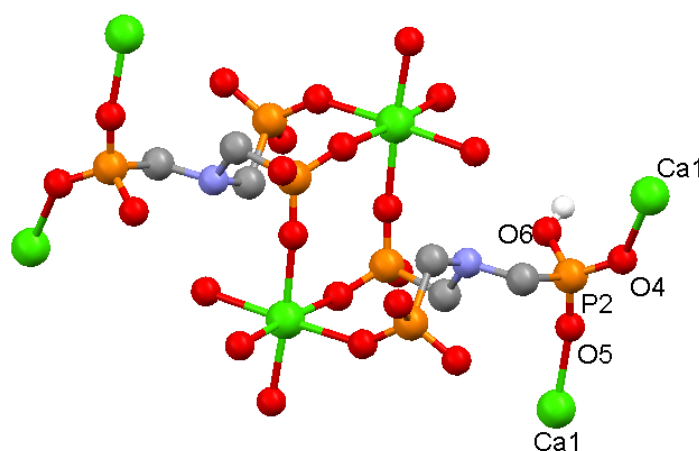
Τα τρία ενδεικτικά μήκη δεσμού P–O είναι P(1)–O(4) 1.4931(18) Å, P(1)–O(6) 1.5212(18) Å και P(1)–O(5) 1.5664(19) Å. Ο δεσμός με μήκος 1.5664(19) Å ανήκει στην όξινη ομάδα P–O(H). Η μικρότερη απόσταση των 1.4931(18) Å αντιστοιχεί στις ομάδες P=O, ενώ η “ενδιάμεση” απόσταση των 1.5212(18) Å αντιστοιχεί στο τμήμα P–O(Cu). Συμπερασματικά, στο συγκεκριμένο υλικό υπάρχει μια μονοαποπρωτονιωμένη αλλά όχι συναρμοσμένη με το μέταλλο ομάδα  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ .



**Εικόνα 1.4.** Ασύμμετρη μονάδα του  $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (αριστερά) και ο υποκαταστάτης στη διευθέτιση με την οποία συναρμόζεται χηλικά ή γεφυρώνοντας.

Στη συνέχεια εξετάζεται το φυλλόμορφο 2D υλικό  $[\text{Ca}(\text{AMP})(\text{H}_2\text{O})\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ . Στο υλικό αυτό ο φωσφονικός υποκαταστάτης AMP (amino-*tris*(methylene-phosphonate)) συνδέεται μονοδοντικά με το  $\text{Ca}^{2+}$ , αλλά στη μια περίπτωση η φωσφονική ομάδα είναι τερματική ενώ στη δεύτερη λειτουργεί ως γέφυρα (Εικόνα 1.5).

Εστιάζοντας στο τμήμα Ca –O –P –O –Ca παρατηρούμε τα ακόλουθα μήκη δεσμών P(2)–O(5) 1.4942(15) Å, P(2)–O(4) 1.5102(14) Å, P(2)–O(6) 1.5684(15) Å. Όπως προαναφέρθηκε ο εκτενής δεσμός μεταξύ P–O (1.5684(15) Å) ανήκει στο μη συναρμοσμένο τμήμα P–O(H). Ωστόσο, οι τιμές του μήκους των άλλων δύο δεσμών P –O τείνουν να είναι όμοιες. Αυτό συμβαίνει διότι πλέον το αρνητικό φορτίο απεντοπίζεται μέσω του τμήματος Ca–O–P–O–Ca και είναι σχεδόν αδύνατο να διαχωριστούν κρυσταλλογραφικά οι ομάδες P=O και P–O<sup>-</sup>. Το φαινόμενο αυτό συναντάται και πάλι, στην ανάλυση των κρυσταλλικών δομών των υλικών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.



**Εικόνα 1.5** Κρυσταλλική δομή του υλικού [Ca(AMP)(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>H<sub>2</sub>O].

### 1.3 Συνθετικοί Παράγοντες

Έρευνες έχουν αποδείξει πως αλλάζοντας τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα μια αντίδραση είναι πιθανόν να συντεθεί ένας αριθμός διαφορετικών υλικών ξεκινώντας από τον ίδιο συνδυασμό αντιδραστηρίων (Μεταλλικό ιόν – υποκαταστάτης). Τα υλικά αυτά έχουν διαφορετικές δομές και πολύ συχνά χαρακτηρίζονται από διαφορετικές αναλογίες μετάλλου φωσφονικού, γεγονός που οφείλεται στη διαφοροποίηση του φορτίου του υποκαταστάτη, παράγοντας που συχνά εξαρτάται από το pH του μείγματος. Μία άλλη πιθανή διαφοροποίηση των υλικών αυτών έγγειται στον αριθμό των μορίων H<sub>2</sub>O που θα περιέχει το τελικό προϊόν (συναρμοσμένα και πλεγματικά), με αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση του περιβάλλοντος συναρμογής του μετάλλου και τον τρόπο ανάπτυξης του δικτύου δεσμού H.

### 1.3.1 pH

Πρόσφατες έρευνες απέδειξαν τη σημασία της επίδρασης του pH στο σχηματισμό των τελικών δομών μεταλλοργανικών υβριδίων.<sup>100</sup> Αν και σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί στην πειραματική προσέγγιση η ακριβής πρόβλεψη της επίδρασης του pH στο τελικό αποτέλεσμα δεν μπορεί να είναι βέβαιη. Συγκεκριμένες επιδράσεις δεν μπορούν να προκαθαριστούν και συχνά περισσότερες από μια έρχονται στην επιφάνεια κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ποικιλίας σύνθετων δομών.

Επιπλέον, η οργάνωση των δομών στη στερεά κατάσταση πέρα από το pH επηρεάζεται από έναν αριθμό ενδομοριακών δυνάμεων. Συχνά η ισορροπία μεταξύ των δομών αυτών είναι τόσο λεπτή που είναι δύσκολο να εξηγηθεί με ακρίβεια.

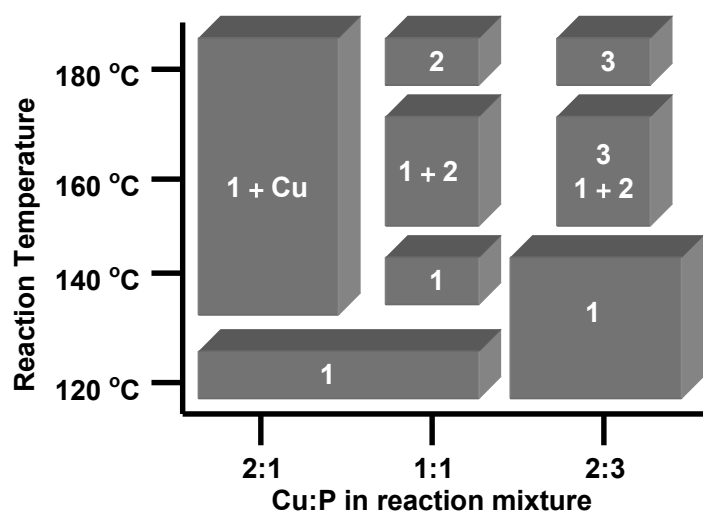
Ένα πειραματικό παράδειγμα μιας τέτοιας περίπτωσης αποτελεί ο συνδιασμός Sr και HPAA (hydroxy-phosphono acetic acid).<sup>98-99</sup> Συγκεκριμένα διατηρώντας τις ίδιες συνθήκες πέραν του pH έχουμε το σχηματισμό δύο διαφορετικών υλικών,  $Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O$  και  $Sr(HPAA)(H_2O)_2$ . Το πρώτο υλικό σχηματίζεται σε pH 2.0 ενώ το δεύτερο σε pH 2.7.

Η περαιτέρω πρόοδος καθώς και η πιο σαφής κατανόηση των διαφόρων επιδράσεων του pH στη σύνθεση εξαρτάται από συστηματικές μελέτες του αντικειμένου, για παράδειγμα, την απομόνωση ενδιάμεσων προϊόντων καθώς και υπολογιστικές μελέτες. Συνδιάζοντας δηλαδή, τα αποτελέσματα τόσο των ερευνητικών όσο και των υπολογιστικών παρατηρήσεων δίνεται η δυνατότητα ενός πιο στοχευμένου σχεδιασμού κρυσταλλικών υλικών με ενδιαφέροντα δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά.<sup>101-104</sup>

### 1.3.2 Θερμοκρασία

Με σκοπό να περιγραφεί επίδραση της θερμοκρασίας ως προς την διαμόρφωση διαφορετικών υλικών εξετάζεται μια συνθετική διαδικασία στην οποία χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες Cu:P σε διαφορετικές θερμοκρασίες<sup>95</sup> (Εικόνα 1.3) στο σύστημα copper acetate και phosphonoacetic acid. Τα προϊόντα 1, 2, και 3 είναι τα  $\alpha$ - $Cu_{1.5}(O_3PCH_2CO_2) \cdot H_2O$  (**1**),  $\beta$ - $Cu_{1.5}(O_3PCH_2CO_2) \cdot H_2O$  (**2**) και  $Cu(HO_3PCH_2CO_2) \cdot H_2O$  (**3**).





**Εικόνα 1.6.** Γραφημα των προϊόντων που σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ χαλκού acetate και του diethylphosphonoacetic acid (DPPA), υπό υδροθερμικές συνθήκες σε διαφορετικές θερμοκρασίες με ποικίλες αναλογίες αντιδρώντων (Ελήφθη από την βιβλιογραφική αναφορά 95).

Στο παραπάνω γράφημα παρατίθενται τα προϊόντα τα οποία προκύπτουν από τις διαφορετικές αναλογίες σε διάφορες θερμοκρασίες. Το αρχικό πείραμα που διεξήχθη κατά τη διερεύνηση του εν λόγω συστήματος αναφέρεται σε αναλογία 1:1 Cu : DPPA(diethyl-phosphonoacetic acid ) (Cu : P) στους 160 °C. Τα προϊόντα που ελήφθησαν σε αυτό το στάδιο από τους ερευνητές χαρακτηρίζονταν από τρεις φάσεις, μεγάλα σκούρα πράσινα κρύσταλλα (blocks), μεγάλα ανοιχτόχρωμα μπλε κρύσταλλα (plates) και μικρά τυρκουάζ κρύσταλλα (plates). Ο διαχωρισμός των φάσεων έγινε με το χέρι και έπειτα από πειράματα περίθλασης ακτίνων X αποδείχτηκε πως τα υλικά των δύο τελευταίων φάσεων είναι όμοια. Συνεπώς, το υλικό είναι διφασικό με κοινό μοριακό τύπο και για τις δύο φάσεις  $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)\text{H}_2\text{O}$ .

Η ίδια αναλογία Cu:P σε θερμοκρασία 140 °C έδωσε ένα μονοφασικό κρυσταλλικό υλικό το οποίο έπειτα από κρυσταλλογραφικές μελέτες αποδείχτηκε όμοιο με αυτό της δεύτερης φάσης της πρώτης αντίδρασης στους 160 °C. Το ίδιο υλικό λήφθηκε και στους 120 °C. Στους 180 °C η ίδια αναλογία δίνει το υλικό της πρώτης φάσης της αντίδρασης στους 160 °C. Η ταυτοποίηση γίνεται μέσω σύγκρισης των διαγραμμάτων που προκύπτουν από πειράματα περίθλασης ακτίνων X.

Στη συνέχεια εξετάστηκαν τα αποτελέσματα του συνδιασμού Cu : P σε αναλογία 2:3. Όπως και στην περίπτωση της 1:1 αναλογίας, στους 160 °C παρουσιάστηκε ένα μείγμα φάσεων. Ωστόσο σε αυτή την περίπτωση τα προϊόντα τα οποία προέκυψαν περιείχαν  $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)\text{H}_2\text{O}$  (1) και  $\text{Cu}_{1.5}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)\text{H}_2\text{O}$  (2) και ανοιχτά γαλάζια κρύσταλλα (blocks). Η ανάλυση των τελευταίων απέδειξε ότι

πρόκειται για το υλικό με μοριακό τύπο  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3). Όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε στους  $180\text{ }^\circ\text{C}$  το υλικό αυτό απομονώθηκε σε μία φάση. Επίσης ελέγχθηκαν τα προϊόντα της αντίδρασης σε αναλογία 2:3 στους  $140\text{ }^\circ\text{C}$  όπου σχηματίστηκε το υλικό (1). Η αναλογία 2:1 δεν έδωσε κάποιο νέο προϊόν, ενώ παρατηρήθηκε πως σε θερμοκρασία  $140\text{ }^\circ\text{C}$  προκύπτουν μίγματα του υλικού (1) και του μετάλλου.

Συνεπώς βάσει της παραπάνω μελέτης μπορούμε να παρούμε μια σχετικά ικανοποιητική ιδέα για τη σημασία της επίδρασης της θερμοκρασίας στη σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών υλικών.

## **1.4 Μεταλλική Διάβρωση & Φωσφονικά Οξέα**

### **1.4.1 Μεταλλική Διάβρωση**

Ο ορισμός της μεταλλικής διάβρωσης ποικίλλει ανάλογα με το επιστημονικό πεδίο που την εξετάζει. Ωστόσο, όλοι οι ορισμοί περιέχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, την ανεπιθύμητη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την οδηγία ISO 8044 η διάβρωση ορίζεται ως μια «φυσικοχημική» αλληλεπίδραση, ηλεκτροχημικής φύσης μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντος του, με αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του. Η αλλαγή αυτή έχει ως επακόλουθο την πρόκληση βλαβών τόσο στη δράση του μετάλλου, του περιβάλλοντος χώρου αυτού και του τεχνικού συστήματος που αυτά απαρτίζουν.<sup>105</sup>

Πέρα από την τεχνολογική του σημασία, ο τομέας της διάβρωσης αποτελεί ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον πεδίο και για τις διεθνείς αγορές. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες τα ποσά τα οποία διατίθενται από τις ανεπτυγμένες βιομηχανικά χώρες στον τομέα της αντιμετώπισης του ζητήματος της διάβρωσης αποτελούν το 1-5 % του εθνικού ΑΕΠ.<sup>106</sup> Σε παγκόσμιο επίπεδο το κόστος της διάβρωσης εκτιμάται περίπου στα 3 δισεκατομμύρια δολάρια το χρόνο. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε ότι τα ποσά αυτά δεν συμπεριλαμβάνουν τις ετήσιες απώλειες στην παραγωγή που μπρεί να προκληθούν λόγω της ανάγκης συντήρησης του διαβρωμένου εξοπλισμού.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Οργανισμού Electric Power Research Institute (EPRI) το κόστος που προέρχεται από ζητήματα διάβρωσης στη βιομηχανία ηλεκτρικής ενέργειας ανέρχεται στα 10 δισεκατομμύρια δολάρια το χρόνο<sup>107</sup>. Επίσης, σύμφωνα με άλλες αναφορές του EPRI η διάβρωση αποτελεί τη βασική αιτία για

περισσότερο από το 55 % του συνόλου των μη προγραμματισμένων διακοπών παροχής ενέργειας στις Ηνωμένες Πολιτείες και επιβαρύνει πάνω από 10 % τον ετήσιο λογαριασμό του ηλεκτρικού ρεύματος των νοικοκυριών.

Η επίδραση της διάβρωσης σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας είναι εμφανής. Για παράδειγμα το 1993 υπολογίστηκε πως το 60 % του κόστους συντήρησης για τις πλατφόρμες πετρελαίου στη Βόρεια Θάλασσα σχετίζονταν άμεσα ή έμμεσα με τη διάβρωση.

Η διαχείριση των προβλημάτων που προκύπτουν από τη διάβρωση μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, ένας από αυτούς βασίζεται σε χημικά μέσα. Συγκεκριμένα, τα χημικά πρόσθετα εισάγονται στην ροή της παραγωγής κι έτσι έρχονται σε επαφή με τις μεταλλικές επιφάνειες και δρουν προστατευτικά ως προς αυτές.

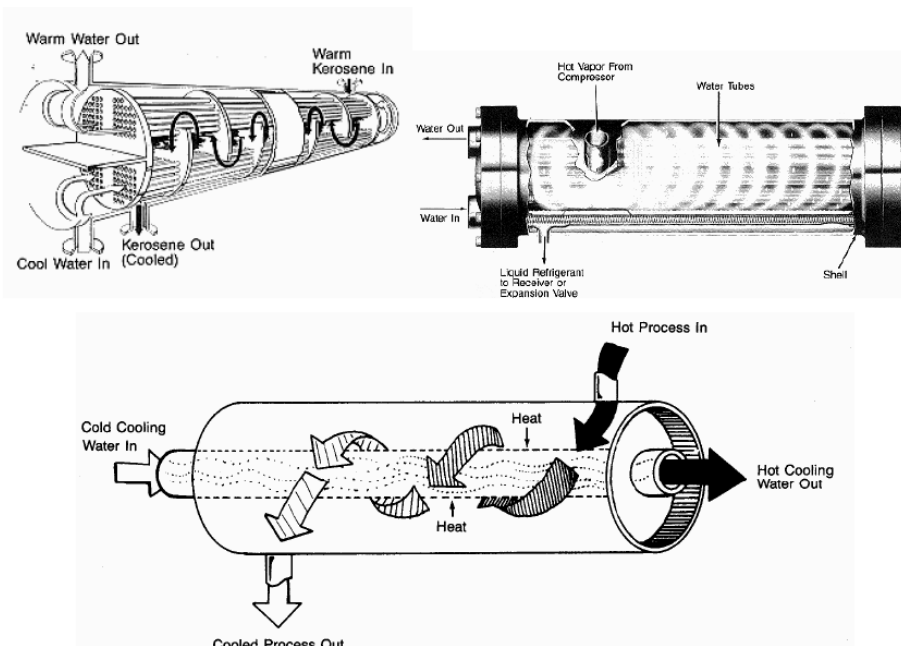
Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ονομάζονται παρεμποδιστές διάβρωσης και είναι χημικά πρόσθετα τα οποία καθυστερούν ή ιδανικά ακομή και σταματούν τη δράση της μεταλλικής διάβρωσης.<sup>108-109</sup>

#### **1.4.2 Εφαρμογές των φωσφορικών Οξέων στη Βιομηχανία ως παρεμποδιστές Διάβρωσης και Ιζηματογένεσης.**

Τα φωσφορικά οξέα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές ιζηματογένεσης.<sup>110-113</sup> 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).<sup>114</sup> 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 επικάθηση τους στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας.

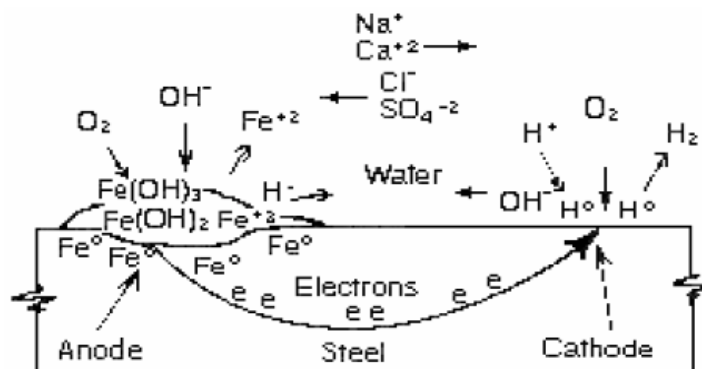
(Εικόνα 1.7)



Εικόνα 1.7. Σχηματική περιγραφή της καταβύθισης αλάτων στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας.

Τα συχνότερα σχηματιζόμενα ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες είναι ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Τα ιζήματα αυτά επικάθονται 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 αφορά κατά κύριο λόγο σωλήνες χάλυβα, εντός των οποίων λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Εικόνα 1.8)



Εικόνα 1.8 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση σωλήνων χάλυβα.

Στη χημική διεργασία των φυσικών υδάτων τα φωσφορικά πρόσθετα ( $\text{R-PO}_3\text{H}_2$ ) χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης ή ως παρεμποδιστές κρυστάλλωσης δυσδιάλυτων αλάτων.

Το pH των συστημάτων αυτών κυμαίνεται από 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 ως υδατοδιαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων. Κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ). 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 <sup>115</sup>
- 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. <sup>116</sup>

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

### **1.5 Λανθανίδια**

Τα λανθανίδια παρουσιάζουν παρόμοιες βιοχημικές ιδιότητες με το ασβέστιο εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας των ιόντων τους. Το γεγονός αυτό, συναρτήσει της ανάπτυξης βιοχημικών εφαρμογών γύρω από το ιόν του ασβεστίου, αποτέλεσε κινητήριο δύναμη για την ανάπτυξη των θεραπευτικών εφαρμογών τους από τις αρχές του εικοστού αιώνα. Αυτό εξηγείται με βάση το γεγονός ότι παρουσιάζουν ισχυρή τάση πρόσδεσης στις πλευρές των βιολογικών μορίων όπου προσδένονται τα ιόντα ασβεστίου. Κατά κύριο λόγο δρουν ως ανιχνευτές ή παρεμποδιστές του τελευταίου.

Τα λανθανίδια ( $Z = 57 - 51$ ) βρίσκονται στη φύση, με τη μορφή οξειδίων. Έχουν ηλεκτρονιακή δομή  $[Xe]4f^0$  έως  $[Xe]4f^{14}$ . Τα  $f$  ηλεκτρόνια σε αντίθεση με τα  $d$  δεν συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμών με άλλα ιόντα. Σε διαλύματα, τα περισσότερα λανθανίδια είναι σταθερά στη μορφή  $Ln^{3+}$  με εξαίρεση τα Ce, Eu που εμφανίζονται πρόσθετα στη μορφή  $Ce^{4+}$  και  $Eu^{2+}$ . Χαρακτηριστικό των ατόμων αυτών των στοιχείων είναι η μείωση της ατομικής τους ακτίνας με αύξηση του ατομικού αριθμού, φαινόμενο γνωστό ως «λανθανιδική συστολή». Ο αριθμός συναρμογής των ιόντων τους ποικίλλει από 6 μέχρι 12, με συνηθέστερους 8 και 9, σε αντίθεση με το ιόν του ασβεστίου που έχει συνηθέστερο αριθμό συναρμογής 6.

Σε γενικές γραμμές τα άλατα των λανθανιδίων δεν είναι τοξικά αφού δεν διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες. Επίσης, δεν απορροφούνται όταν καταποθούν. Ωστόσο, παρουσιάζεται τοξικότητα σε περίπτωση που χορηγηθούν ενδοφλεβίως με αποτέλεσμα πτώση της πίεσης, ακολουθούμενη από κατάρρευση του καρδιακού μυ. Αξίζει να σημειωθεί ότι χηλικές ενώσεις όπως το Gd-DTPA (DTPA = diethylenetriamine-pentakis(methylenephosphonate)) είναι έως και 50 φορές λιγότερο τοξικές σε σχέση με το  $GdCl_3$ .<sup>140</sup> Συμπερασματικά, οι επιδράσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτώνται τόσο από τη χημική μορφή της ένωσης που εισέρχεται σε αυτόν, όσο και την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου καθώς επίσης και από τον τρόπο χορήγησης της ένωσης.

Οι πρώτες θεραπευτικές εφαρμογές των λανθανιδίων έγκειται στη χρήση του συμπλόκου του δημητρίου με οξαλικό ως αντιεμετικό και μετέπειτα στη χορήγηση των αλάτων των λανθανιδίων στη θεραπεία της φυματίωσης.<sup>141</sup>

Περαιτέρω έρευνες αποκάλυψαν αντιπηκτικές ιδιότητες, επίδραση στο ανοσοποιητικό σύστημα και αυξανόμενη παρεμποδιστική δράση στη λειτουργία των διαύλων νατρίου με αύξηση της ατομικής ακτίνας.<sup>118</sup> Παράλληλα εμποδίζουν τη συστολή του λείου, καρδιακού και σκελετικού μυ ενώ δρουν και ως βιοχημικοί ανιχνευτές στη μεταφορά ασβεστίου από τα μιτοχόνδρια και άλλα οργανίδια.<sup>119</sup> Η επίδρασή τους στη λειτουργία εξαρτώμενων από το ασβέστιο νευροδιαβιβαστών (επινεφρίνη, σερετονίνη, ντοπαμίνη) καθώς και η αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου στις πρωτεΐνες έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση άλλοτε παρεμποδιστικής και άλλοτε ενισχυτικής δράσης στα ένζυμα.

Στα πλαίσια της αλληλεπίδρασης των λανθανιδίων με κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος,<sup>117-121</sup> είναι πλέον εξακριβωμένο φαινόμενο το ότι σε μικρές δόσεις ενισχύουν την ανοσοποιητική αντίδραση. Για παράδειγμα, συμβάλλουν

στο σχηματισμό αντισωμάτων και στην ενεργοποίηση λεμφοκυττάρων, ενώ μπορούν να έχουν θεραπευτική εφαρμογή στη ρευματοειδή αρθρίτιδα, στην αθηροσκλήρωση, στη νόσο Duchenne<sup>122</sup> και σε ασθένειες του ήπατος.

Η αντιμικροβιακή δράση των αλάτων των λανθανιδίων είναι γνωστή από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα.<sup>123</sup> Το γεγονός αυτό πυροδότησε εντατική έρευνα για το σχεδιασμό και τελικά τη χρήση φαρμακευτικών σκευασμάτων τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σκεύασμα Flammacerium<sup>124</sup> με στόχο την αντικατάσταση άλλων, ακριβότερων βιοσυνθετικών προϊόντων<sup>125</sup> σε περιπτώσεις εγκαυμάτων τρίτου βαθμού, όπου η εκδήλωση σηψαιμίας και η δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος οδηγούν τελικά σε σύνδρομο πολυοργανικής ρήξης με αναπόφευκτο αποτέλεσμα τον θάνατο του ασθενούς.

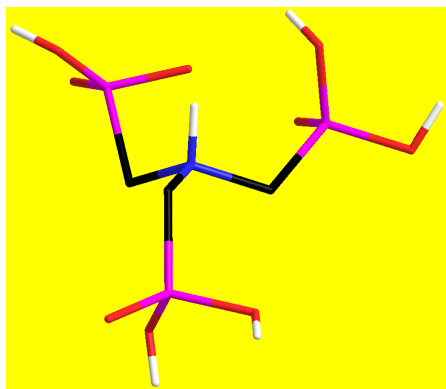
Οι σύμπλοκες ενώσεις των λανθανιδίων χρησιμοποιούνται ως παράγοντες αντίθεσης στην απεικόνιση όγκων (contrast imaging agents) στο μαγνητικό τομογράφο (MRI = Magnetic Resonance Imaging) καθώς επίσης και στη θεραπεία τους.<sup>126-127</sup> Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελεί η χρήση των σύμπλοκων ενώσεων των λανθανιδίων με τις τεξαφυρίνες (texaphyrins).<sup>128-130</sup> Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο Gd-texaphyrin εφαρμόζεται στη χημειοθεραπεία και τη ραδιοθεραπεία του καρκίνου εξαιτίας των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του.<sup>129-130</sup>

Τέλος, τα σύμπλοκα αυτά χρησιμοποιούνται στην αντιμετώπιση της υπερφωσφαταιμίας (hyperphosphatemia) των νεφρών.<sup>131</sup>

### **1.6 AMP [αμινο-τρεις(μεθυλενοφωσφονικό οξύ), amino-tris(methylene phosphonic acid)]**

Το AMP ανήκει στην κατηγορία των αμινομεθυλενοφωσφονικών οξέων και είναι ένα τριφωσφονικό οξύ (Εικόνα 1.9) Η κατηγορία αυτή των πολυφωσφονικών οξέων έχει την ιδιαιτερότητα ότι η παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας προσδίδει ένα «τοπικό» θετικό φορτίο που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην καταμέτρηση των επί μέρους φορτίων ώστε να υπολογιστεί το τελικό φορτίο του μορίου. Η ομάδα N-H<sup>+</sup> αποπρωτονιώνεται σε πολύ υψηλές τιμές pH (> 10). Το AMP είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, διαλυτό στο νερό και αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερό στην παρουσία άλλων οξέων ή βάσεων, σε ακραίες τιμές pH και σε θερμοκρασία T < 200 °C (σε T > 200 °C διασπάται σε διάφορα παραπροϊόντα).<sup>132</sup> Έχει χαμηλή τοξικότητα, δεν συσσωρεύεται σε βιολογικούς οργανισμούς ενώ είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμο παρουσία φωτός και μεταλλικών

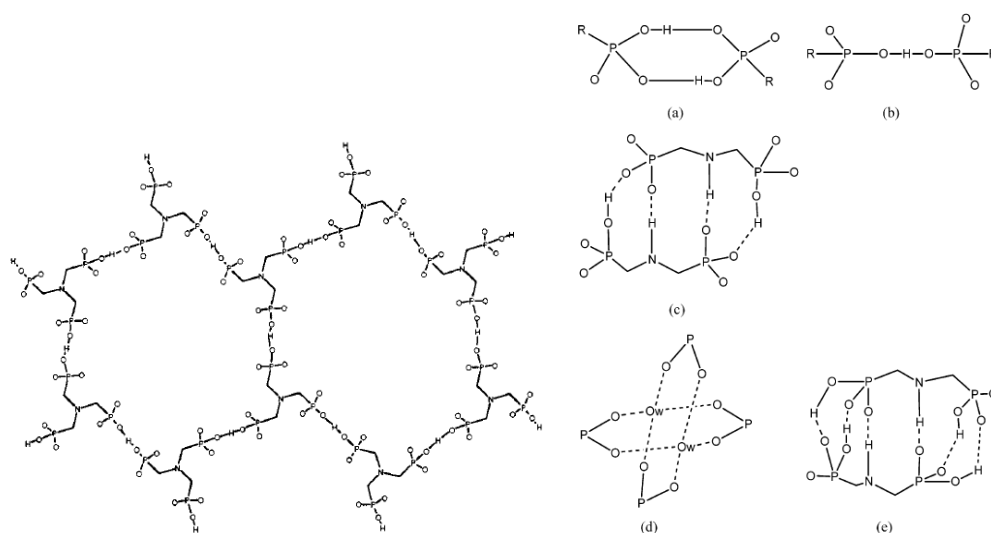
ιόντων όπως Mn.<sup>133</sup> Στο εμπόριο κυκλοφορεί ως υδατικό διάλυμα ~50 % w/v. Θεωρείται «φθινό» αντιδραστήριο και έχει διάφορες ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες και εφαρμογές.



**Εικόνα 1.9.** AMP (amino(tris)methylene phosphonic acid). Χρωματικοί κωδικοί: N = μπλε, C = μαύρο, P = μωβ, O = κόκκινο, H = λευκό.

Το AMP χρησιμοποιείται συστηματικά στη βιομηχανία ως παρεμποδιστής καταβύθισης και διάβρωσης στην επεξεργασία του φυσικού νερού, τόσο σε βιομηχανικούς πύργους ψύξης-θέρμανσης όσο και σε πηγάδια εξόρυξης πετρελαίου. Μπορεί να αποτελέσει ιδανικό χηλικό υποκαταστάτη για πολλά είδη κατιόντων σχηματίζοντας υδατοδιαλυτά πολυμερή.<sup>134,135</sup> Επίσης είναι δυνατό να σχηματίσει πορώδεις δομές με συγκεκριμένες ιδιότητες και εφαρμογές<sup>136</sup> (Εικόνα 1.10).

Τέλος, έχει ιδιότητες διασποράς στερεών (dispersion).

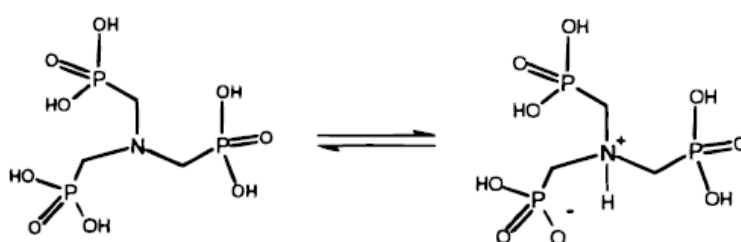
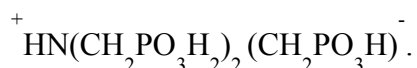


**Εικόνα 1.10.** Υποθετική πορώδης κρυσταλλική δομή του AMP (δεξιά). Ελήφθη από την παραπομπή [142]. Αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου που αναπτύσσονται γύρω από την φωσφονική ομάδα (αριστερά). Ελήφθη από την παραπομπή [143].



Το AMP κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα  $P2_1/c$  με  $a = 12.050 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.474 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.868 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104^\circ$ ,  $Z = 4$ . Η δομή του είναι πολυμερής και σταθεροποιείται από ένα πλέγμα ισχυρών διαμοριακών δεσμών H.<sup>137</sup>

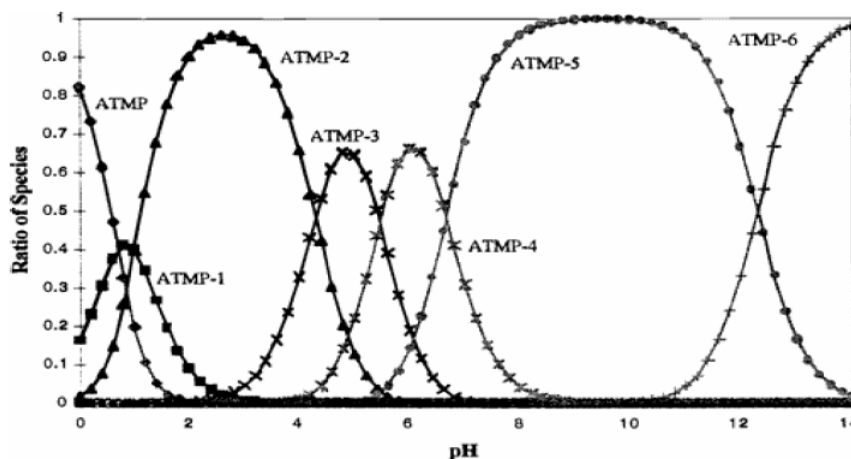
Η δομή του AMP τόσο σε στερεή κατάσταση όσο και σε υδατικό διάλυμα φαίνεται στην Εικόνα 1.11. Στο μόριο του AMP (στη μορφή του οξέος) η μία από τις τρεις φωσφονικές ομάδες είναι μονοαποπρωτονιωμένη με το πρωτόνιο να βρίσκεται στο άτομο του N. Κατά συνέπεια ο σωστός συντακτικός τύπος του AMP είναι:



Εικόνα 1.11. Ενδομοριακή αποπρωτονίση του AMP.

Η αποπρωτονίωση του AMP λαμβάνει χώρα σε πέντε διαδοχικά βήματα οδηγώντας τελικά στο ανιονικό είδος  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3^-)_3]^{5-}$ ,  $\text{HL}^{5-}$ . Η αποπρωτονίωση του υδρογόνου που είναι ενωμένο στο άτομο του N συμβαίνει μόνο σε πολύ υψηλές τιμές pH.<sup>138</sup> Η σύσταση και το ποσοστό των ανιονικών ειδών του AMP σε υδατικό διάλυμα είναι συνάρτηση του pH και της συνολικής ιονικής ισχύος του διαλύματος (Εικόνα 1.12).

Στον Πίνακα 1.1 δίνονται οι σταθερές αποπρωτονίωσης του AMP.<sup>139</sup>



Εικόνα 1.12. Κατανομή των ειδών του AMP με διαδοχικές αποπρωτονιώσεις, ανάλογα με την τιμή pH. Ελήφθη από την παραπομπή [139].

**Πίνακας 1.1.** Σταθερές αποπρωτονίωσης pKa (25 °C) του AMP (H<sub>6</sub>L) με βάση ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις σε C = 50 mmol/L AMP, 1M NaCl και τιτλοδότη 1M NaOH.

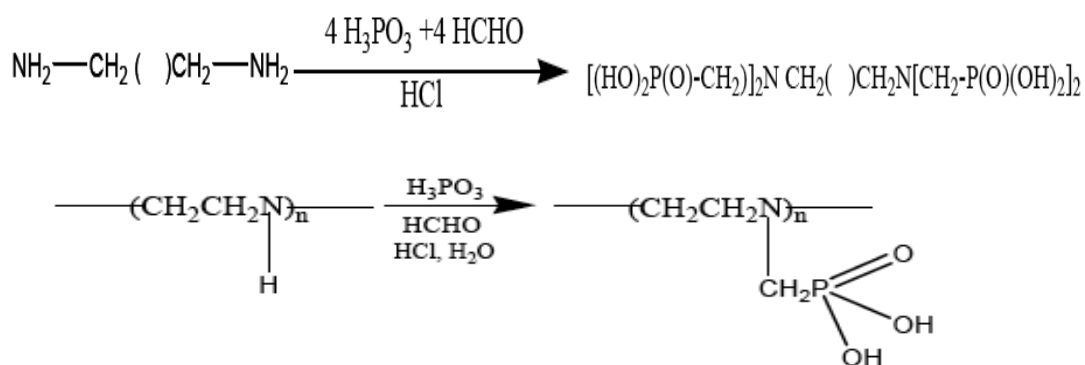
pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>	pK <sub>a4</sub>	pK <sub>a5</sub>	pK <sub>a6</sub>
0.5 (0.2)	1.2 (0.1)	4.39 (0.04)	5.48 (0.02)	6.64 (0.04)	12.07 (0.03)

### 1.7 BABBMP (1,4 -bis (aminomethyl)benzene -N-N'-bis (methane-phosphonic acid))

Το “BABBMP” είναι ένα άμινο πολυφωφονικό οξύ με τέσσερις φωσφονικές ομάδες και ένα βενζολικό δακτύλιο στο κέντρο της δομής του. Παρασκευάζεται εργαστηριακά και είναι ένα λευκό στερεό μοριακού βάρους, MB = 512, δυσδιάλυτο σε υδατικά διαλύματα χαμηλού pH (pH διάλυσης σε υδατικό διάλυμα ~ 6).

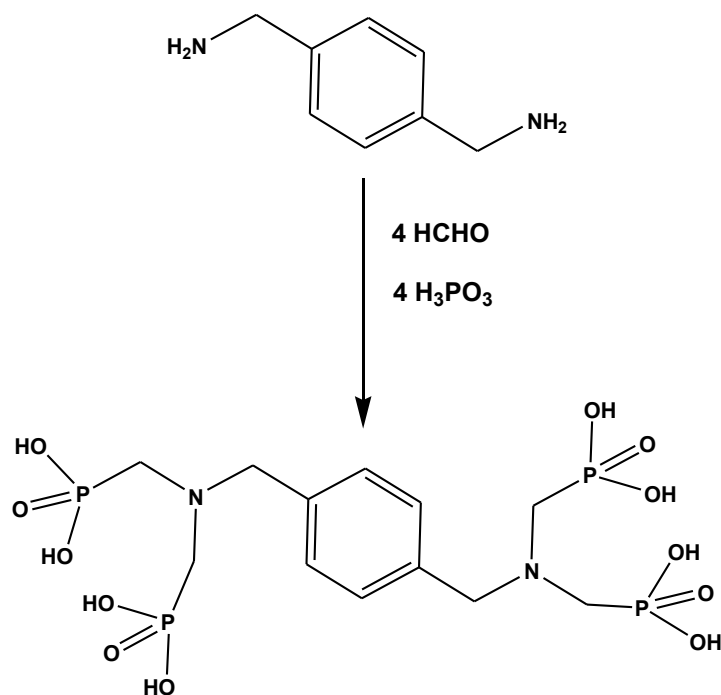
Η σύνθεση του BABBMP επιτυγχάνεται μέσω μιας αντίδρασης Irani – Moedritzer. Ο χρόνος αποπεράτωσης της παραπάνω αντίδρασης συνήθως είναι μεγάλος, για το λόγο αυτό για τη σύνθεση του παραπάνω υλικού συχνά επιλέγεται και η χρήση μικροκυμάτων ώστε να επιταχυνθεί η αντίδραση.

Η αντίδραση Irani – Moedritzer (Εικόνα 1.13) μπορεί να συγκριθεί με μία αντίδραση Mannich και λαμβάνει χώρα με την προσθήκη φωσφορώδους οξέος σε ιμινικό άλας μέσω μιας αντίδρασης φορμαλδεΰδης με αμίνη σε όξινο περιβάλλον.



**Εικόνα 1.13** - Αντίδραση Irani – Moedritzer.

Στην Εικόνα 1.14 δίνεται σχηματικά η πειραματική πορεία που οδηγεί στη σύνθεση και απομόνωση του υποκαταστάτη BABBMP.



**Εικόνα 1.14.** Εφαρμογή της αντίδρασης Irani – Moedritzer στην αρωματική διαμίνη para-xylenediamine, για την παρασκευή του υποκαταστάτη BABBMPP.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΒΑΒΒΜΡ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Μ – ΒΑΒΒΜΡ (Μ = Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)

#### 2.1 Πειραματικό Μέρος

##### 2.1.1 Όργανα και Αντιδραστήρια

###### Όργανα

- ❖ pH-meter wTw pH315i Ser-Nr: 08030708 wTw 82362 Weilheim with pH electrode wTw SeTix 41 A08024097.
- ❖ Ζυγός με ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο. Kern & Sohn GmbH, D-72336 Ballingen, Germany.
- ❖ Micropipette Eppendorf Research 100-1000μL No 4891977 με σφάλμα ± 0.005mL
- ❖ Πιπέτες Pasteur
- ❖ Το οπτικού φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FT-IR με ανιχνευτή DTGS KBr, του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

###### Αντιδραστήρια

- ❖ Zinc Sulfate Monohydrate ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O , MW: 179.47  
Cas No 7446-19-7
- ❖ Magnesium Sulfate Hexahydrate MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MW: 203.20  
Cas No 7791-18-6
- ❖ Cobalt (II) Chloride Hexahydrate CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O MW: 237.93  
Cas No 7791-13-1

### 2.1.2 Σύνθεση BABBMP

Το τετραφωσφονικό οξύ [(CH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(H)-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-N(H)-(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] συντέθηκε μέσω μιας αντίδρασης τύπου Mannich, ξεκινώντας από φωσφορώδες οξύ, xylelendiamine και φορμαλδεΐδη. Αναλυτικότερα, σε δόλιμη φιάλη των 50 mL εισάγονται 3.67 mmol (0.50 g) xylelendiamine, 14.68 mmol (1.20 g) φωσφορώδους οξέος, 3 mL HCl (πυκνού) και 3 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O. Αφού το διάλυμα θερμανθεί για 30 min ξεκινάει η στάγδην πρόσθηκη 16.14 mmol (1.3 mL) φορμαλδεΐδης, η οποία ολοκληρώνεται εντός 45 min. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται σε reflux για 150 min μέχρι την εμφάνιση υποκίτρινου ιζήματος στο υπερκείμενο διάλυμα. Μετά το πέρας των 150 min το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και το στερεό προϊόν απομονώνεται με διήθηση υπό κενό, γίνεται έκπλυση αυτού με ακετόνη και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Απόδοση ~ 65%.

### 2.1.3 Σύνθεση Zn-BABBMP

Ποσότητα BABBMP (0.119 g, 0.232 mmol) διαλύεται σε 10 mL απιονισμένου ύδατος με την προσθήκη διαλύματος NaOH. Το pH προσαρμόζεται στο 2 με την προσθήκη stock διαλύματος HCl. Στη συνέχεια προστίθεται ισομοριακή ποσότητα ZnSO<sub>4</sub> (0.042 g, 0.232 mmol) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό pH του διαλύματος προσαρμόζεται στο 2.2. Το διαυγές τελικό διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου κι έπειτα από 15 ημέρες εμφανίζεται σε αυτό μικροκρυσταλλική σκόνη. Το μικροκρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

### 2.1.4 Σύνθεση Mg-BABBMP

Σε 10 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O προστίθενται 0.3mmol (0.154g) στερεού υποκαταστάτη BABBMP και διαλύονται με προσθήκη διαλύματος NaOH (pH = 6). Με την προσθήκη HCl το pH του διαλύματος προσαρμόζεται στο 2. Εν συνεχεία, προστίθεται ισομοριακή ποσότητα MgCl<sub>2</sub> (0.061g) υπό συνεχή ανάδευση. Το τελικό pH του διαλύματος προσαρμόζεται στο 2.5. Το διαυγές άχρωμο διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζεται μικροκρυσταλλική

σκόνη, η οποία απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα. Απόδοση ~ 65 %.

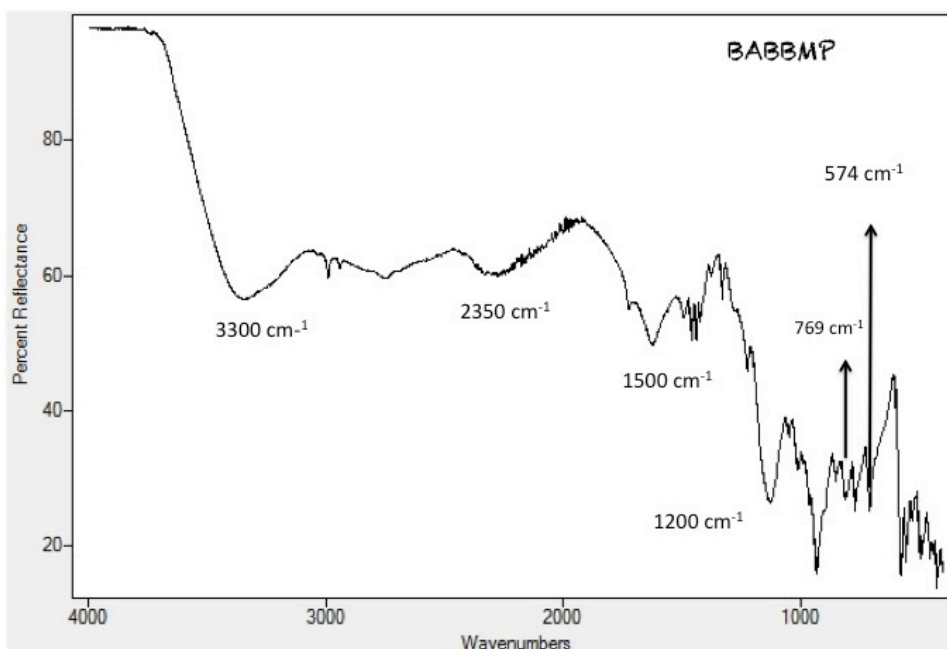
### **2.1.5 Σύνθεση Co-BABBMP**

Ποσότητα στερεού υποκαταστάτη BABBMP (0.154 g, 0.3 mmol) διαλύονται σε 20 mL απιονισμένου H<sub>2</sub>O με την προσθήκη NaOH. Το pH του διαλύματος προσαρμόζεται σε pH = 2 με την προσθήκη stock διαλύματος HCl. Στη συνέχεια ποσότητα CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.144 g, 0.6 mmol) προστίθενται στο παραπάνω διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του τελικού διαλύματος ρυθμίζεται στο 3 και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μερικές ημέρες στο διάλυμα εμφανίζεται ροζ μικροκρυσταλλική σκόνη. Το μικροκρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό εκπλύθηκε με απιονισμένο H<sub>2</sub>O και ξηράνθηκε στον αέρα. Απόδοση ~ 50 %.

## **2.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός**

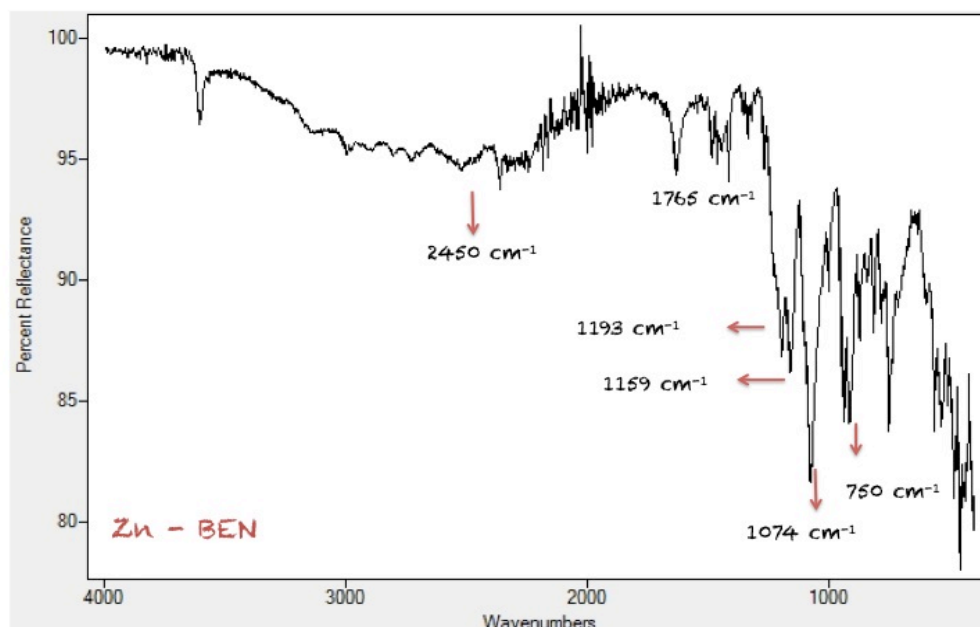
### **2.2.1 Φασματοσκοπία FT-IR**

Στο σχήμα 2.1 που ακολουθεί παρατίθεται φάσμα FT-IR του αμινοφωσφορικού υποκαταστάτη BABBMP. Οι πολλαπλές κορυφές στην περιοχή των 950 - 1300 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στην έκταση του διπλού δεσμού P=O. Στους 574 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στην κάμψη της ομάδας PO<sub>3</sub>, στους 769 cm<sup>-1</sup> παρατηρείται η έκταση του δεσμού P-C ενώ στους 869 cm<sup>-1</sup> η έκταση του απλού δεσμού P-O. Η κορυφή στους 848 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στην ταλάντωση της ομάδας -CH<sub>2</sub>-. Οι κορυφές στην περιοχή των 1100 - 1200 cm<sup>-1</sup> προέρχονται από την έκταση του δεσμού C-N. Κοντά στους 1500 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται η ομάδα κορυφών η οποία αντιστοιχεί στην ταλάντωση των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου. Ο ασθενής ώμος που παρατηρείται κοντά στους 2300 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στο δεσμό P-OH ενώ η ασθενής κορυφή στους 2600 cm<sup>-1</sup> προκύπτει λόγω της έκτασης του δεσμού N-H<sup>+</sup> και πιθανόν να υπάρχει αλληλεπικάλυψη με την κορυφή εκείνη που αντιστοιχεί σε έκταση του δεσμού P-OH. Τέλος η ευρεία κορυφή κοντά στους 3100 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στην συμμετρική και ασύμμετρη έκταση της -CH<sub>2</sub>-.



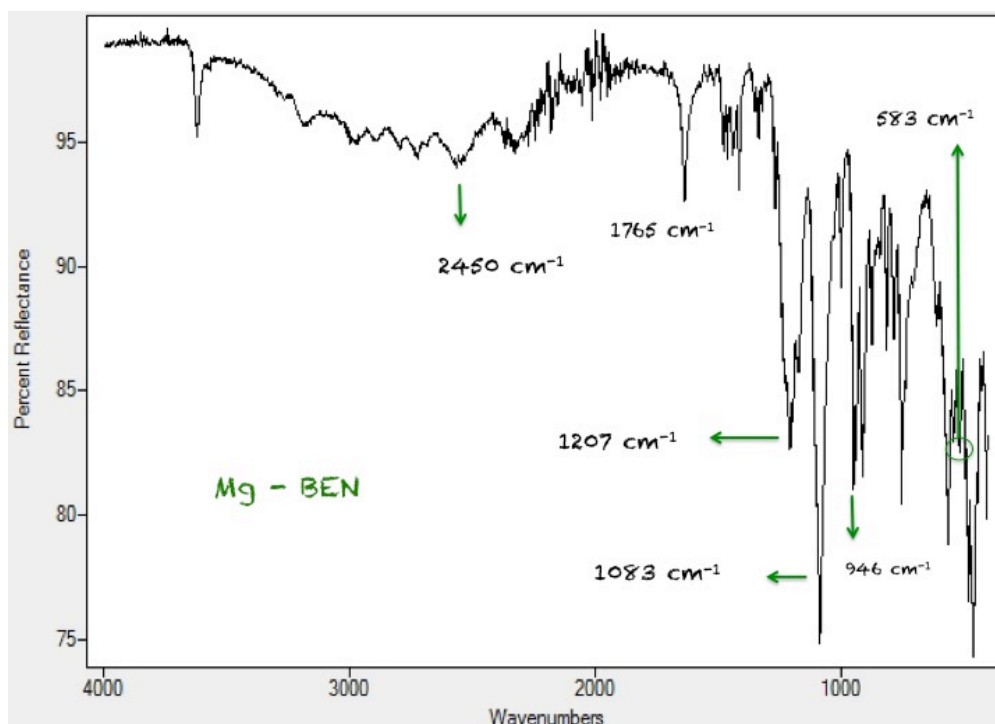
Εικόνα 2.1. FT-IR φάσμα του «ελεύθερου» υποκαταστάτη BABBMF.

Το φάσμα FT-IR του Zn-BABBMF δίνεται στην Εικόνα 2.2. Οι ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή των  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των φωσφονικών ομάδων  $-\text{PO}_3\text{H}$  και το καθιστούν ένα τυπικό φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού.



Εικόνα 2.2. Φάσμα FT-IR για το υλικό Zn-BABBMF.

Αναλυτικότερα η οξεία κορυφή στους  $945\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική τάση δόνησης της ομάδας  $\text{-POH}$ . Οι κορυφές στους  $1074\text{ cm}^{-1}$  και  $1159\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην ασύμμετρη δόνηση του διπλού δεσμού  $\text{P=O}$ . Η ευρεία κορυφή στους  $2460\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται επίσης στις φωσφονικές ομάδες (τάση δεσμού  $\text{-POH}$ ). Το εύρος της κορυφής αυτής οφείλεται στη συμμετοχή της ομάδας  $\text{-POH}$  στο δίκτυο δεσμών  $\text{H}$ . Στους  $590\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η κάμψη της  $\text{-PO}_3$ . Οι ομάδες  $\text{-CH}_2\text{-}$  εμφανίζουν τις τυπικές απορροφήσεις κάμψης (συμμετρικές και αντισυμμετρικές) στην περιοχή  $2800 - 2965\text{ cm}^{-1}$ , καθώς και τις απορροφήσεις παραμόρφωσης και αιώρησης κοντά στους  $1400\text{ cm}^{-1}$  και  $1200\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι πολλαπλές κορυφές στους  $1400\text{ cm}^{-1}$  και  $1200\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην έκταση του διπλού δεσμού  $\text{C=C}$  του αρωματικού δακτυλίου. Η κορυφή στους  $1765\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του συναρμοσμένου  $\text{H}_2\text{O}$ . Τέλος, στους  $750\text{ cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού  $\text{P-C}$ .

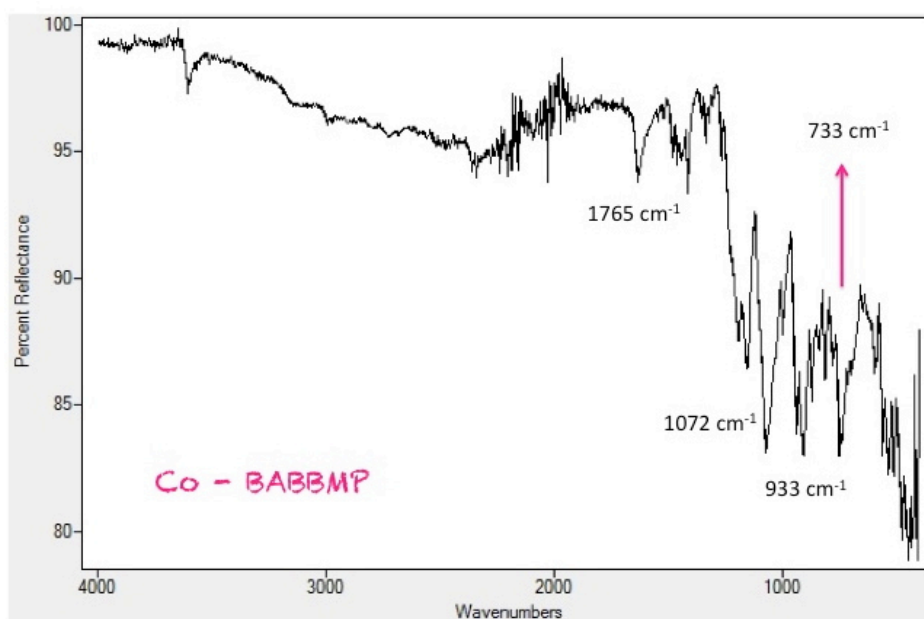


**Εικόνα 2.3.** Φάσμα FT-IR για το υλικό Mg-BABBMP.

Στην εικόνα 2.3 δίνεται το φάσμα FT-IR του υλικού Mg-BABBMP, παρατηρούμε ότι το φάσμα είναι όμοιο με αυτό του Zn-BABBMP. Οι έντονες απορροφήσεις στην περιοχή των  $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$  το καθιστούν ένα χαρακτηριστικό φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού. Η απόδοση των κορυφών του φάσματος είναι όμοια με αυτή που έγινε για το Zn-BABBMP.



Στην παρακάτω Εικόνα 2.4 απεικονίζεται το φάσμα FT-IR του Co-BABBMP. Όπως ήδη έχει αναφερθεί το συγκεκριμένο υλικό είναι ισοδομικό με τα Zn/Mg-BABBMP συνεπώς το φάσμα του παρουσιάζει ομοιότητες με αυτά των δύο προηγούμενων υλικών και εδώ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των φωσφονικών υλικών στην περιοχή των  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Στους  $1765 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του  $\text{H}_2\text{O}$ , ενώ στους  $777 \text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η δόνηση κάμψης του δεσμού P-C.



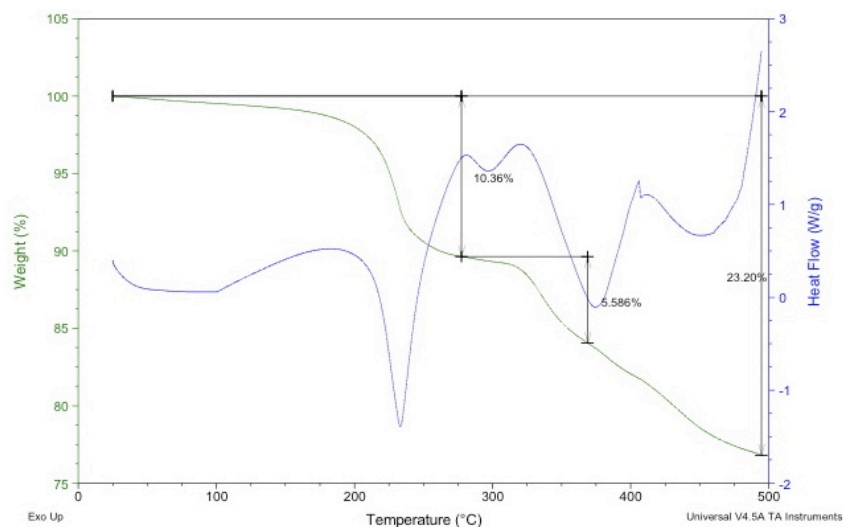
Εικόνα 2.4. Φάσμα FT-IR του υλικού Co-BABBMP.

### 2.2.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA.

Η αντίδραση του BABBMP με το  $\text{Zn}^{2+}$  σε μοριακή αναλογία 1:1 και pH 2.2 δίνει το μικροκρυσταλλικό πολυμερές συναρμογής  $\{\text{Zn}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

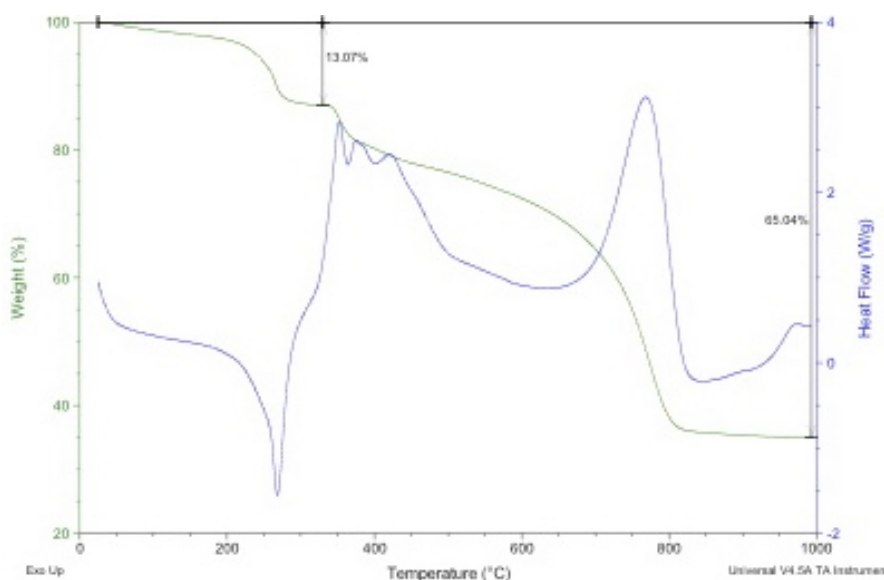
Η ίδια ένωση προκύπτει σε υδροθερμικές συνθήκες (ίδια αναλογία αντιδρώντων και ίδιες συνθήκες pH).

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA = thermogravimetric analysis)(Εικόνα 2.5) έδειξε πως το δείγμα χάνει σε ένα βήμα και τα 3 μόρια νερού (10.36 % της ολικής μάζας). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στους  $375 \text{ }^\circ\text{C}$  αρχίζει να αποσυντίθεται ο οργανικός σκελετός του υποκαταστάτη. Η καμπύλη της θερμοσταθμικής ανάλυσης για το υλικό Mg-BABBMP είναι όμοια με αυτή του Zn-BABBMP γι αυτό και δεν παρατίθεται.



**Εικόνα 2.5** Διάγραμμα θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) για το υλικό Zn –BABBMP.

Για την περίπτωση του υλικού Co-BABBMP η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA = thermogravimetric analysis)(Εικόνα 2.6) έδειξε πως το δείγμα χάνει σε ένα βήμα και τα 3 μόρια νερού (13.07 % της ολικής μάζας). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αποσύνθεση του οργανικού σκελετού του υποκαταστάτη.



**Εικόνα 2.6** Διάγραμμα θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) για το υλικό Co –BABBMP.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για τις παραπάνω ενώσεις είναι :

Για την ένωση Zn –BABBMP ( $C_{12}N_2O_{16}P_4ZnH_{25}$ ) με μοριακό βάρος MB 617.41

Θεωρητικό: 23.35%C 4.10%H 4.53%N

Πειραματικό: 22.30%C 4.05%H 4.67%N

Για την ένωση Mg –BABBMF (  $C_{12}N_2O_{16}P_4MgH_{25}$ ) με μοριακό βάρος MB 576.33

Θεωρητικό: 24.98%C 4.70%H 4.86%N

Πειραματικό: 24.20%C 4.75%H 4.80%N

Για την ένωση Co –BABBMF (  $C_{12}N_2O_{16}P_4CoH_{25}$ ) με μοριακό βάρος MB 529.85

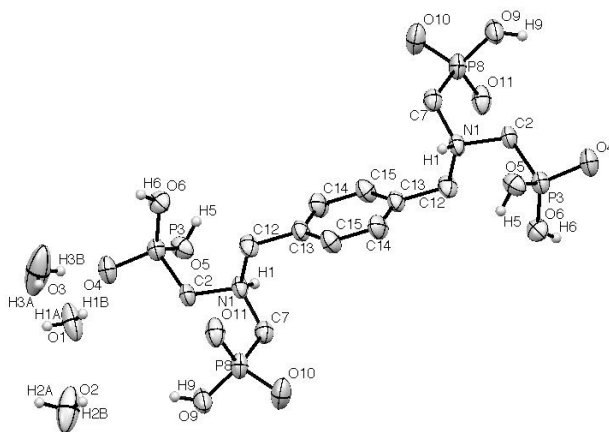
Θεωρητικό: 27.17%C 4.52%H 5.28%N

Πειραματικό: 23.33%C 4.49%H 4.70%N

## 2.3 Δομικός Χαρακτηρισμός

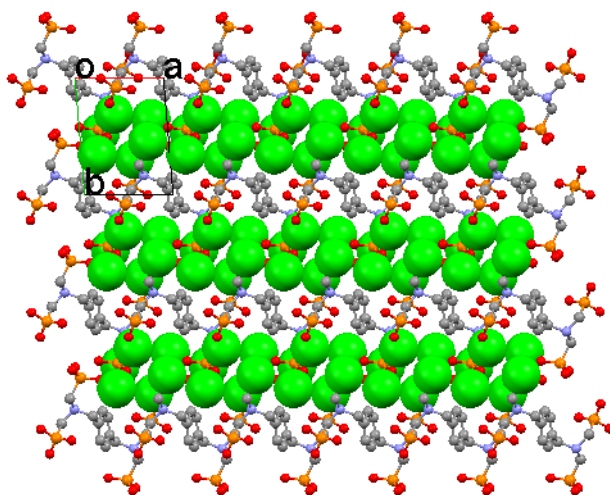
### 2.3.1 Κρυσταλλική δομή του BABBMF

Ο υποκαταστάτης BABBMF απομονώθηκε σε κρυσταλλική μορφή από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης  $C = 0.01$  M και  $pH = 1.2$ . Ο BABBMF κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα P -1, με διαστάσεις  $a = 6.8847(6)$  Å,  $b = 10.3002(9)$  Å,  $c = 10.6690(10)$  Å,  $\alpha = 61.750(5)^\circ$ ,  $\beta = 83.855(5)^\circ$ ,  $\gamma = 82.947(5)^\circ$ , και  $V_{\text{Cell}} = 660.384$  Å<sup>3</sup>. Δύο από τις φωσφονικές ομάδες είναι μόνο αποπρωτονιωμένες, ενώ οι άλλες δύο είναι πλήρως πρωτονιωμένες. Το μήκος του διπλού δεσμού P=O είναι 1.493(4)Å ενώ το μήκος των απλών δεσμών P(3)–O(5) και P(3)–O(6) είναι 1.560(3) Å και 1.496(3) Å αντίστοιχα. Ο δεσμός P–C έχει μήκος 1.825(4) Å και εμπίπτει στις αναμενόμενες τιμές (1.8 -1.9 Å) για τέτοιου τύπου δεσμούς.<sup>144</sup> Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού υλικού (Εικόνα 2.7).

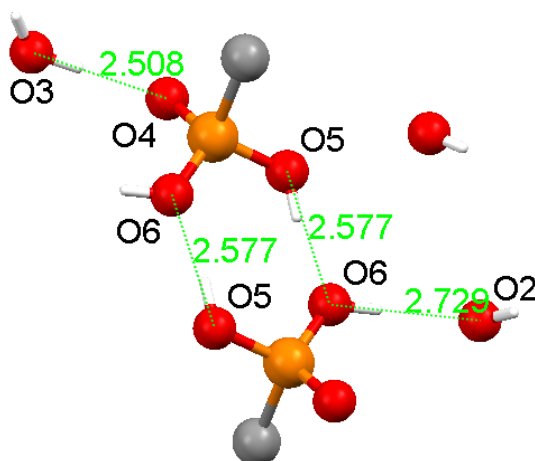


Εικόνα 2.7. Διάγραμμα ORTEP της κρυσταλλικής δομής του ένυδρου BABBMF.

Όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του BABBMF, στην κρυσταλλική δομή του συμπεριλαμβάνονται και τρία μόρια πλεγματικού H<sub>2</sub>O. Τα μόρια αυτά παρεμβάλλονται μεταξύ των μονάδων του υποκαταστάτη (Εικόνα 2.8) και συμμετέχουν σε ένα εκτενές δίκτυο δεσμών H (Εικόνα 2.9) το οποίο και σταθεροποιεί τη τελική δομή.



**Εικόνα 2.8.** Κρυσταλλική δομή του ένυδρου BABBMF, κατά τον άξονα c. Τα μόρια νερού πλέγματος παρουσιάζονται ως πράσινες ευμεγέθεις σφαίρες.

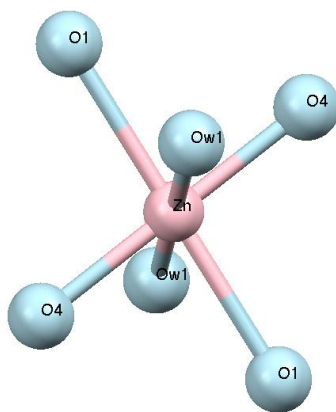


**Εικόνα 2.9.** Δίκτυο δεσμών υδρογόνου στην κρυσταλλική δομή του ένυδρου BABBMF.

### 2.3.2 Κρυσταλλική δομή του Zn -BABBMF

Το υβριδικό πολυμερές  $\{Zn[(HO_3PCH_2)_2N(H)CH_2C_6H_4CH_2N(H)(CH_2PO_3H)_2-(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα P-1, με διαστάσεις a =

6.9591(5)Å,  $b = 7.5805\text{Å}$ ,  $c = 10.6229(7)\text{Å}$ ,  $\alpha = 86.816^\circ (7)$ ,  $\beta = 81.464^\circ (6)$ ,  $\gamma = 73.592^\circ (5)$  και  $V_{\text{cell}} : 531.563$  και  $Z = 1$ . Η δομή του υλικού μπορεί να χαρακτηριστεί ως 1D αλυσίδα. Το μεταλλικό κέντρο του  $\text{Zn}^{2+}$  είναι συναρμοσμένο με 6 άτομα O, τα οποία σχηματίζουν μια οκταεδρική σφαίρα συναρμογής (Εικόνα 2.10).



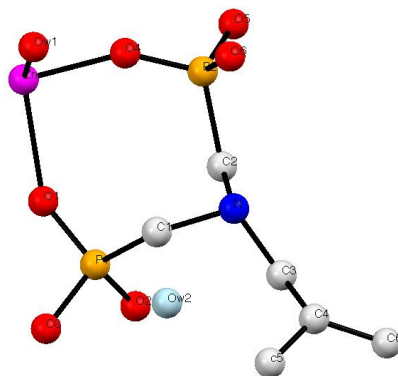
**Εικόνα 2.10.** Οκταεδρική Σφαίρα Συναρμογής του  $\text{Zn}^{2+}$ , με ροζ απεικονίζεται το μεταλλικό κέντρο ενώ με γαλάζιο τα συναρμοσμένα οξυγόνα.

Τα δύο άτομα O προέρχονται από συναρμοσμένα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  ενώ τα υπόλοιπα 4 από φωσφονικές ομάδες γειτονικών μορίων υποκαταστάτη. Η φωσφονική ομάδα που συναρμόζεται στο μέταλλο είναι μονο-αποπρωτονιωμένη ( $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ), με το οξυγόνο που έχει χάσει το πρωτόνιο να συναρμόζεται με το μέταλλο. Το μήκος του δεσμού  $\text{Zn}-\text{O}(\text{P})$  είναι  $2.26(2)\text{Å}$  για το  $\text{O1}(\text{P})$  και  $1.93(1)\text{Å}$  για το  $\text{O4}(\text{P})$  και οι γωνίες δεσμού είναι  $(\text{P})\text{O1}-\text{Zn}-\text{O1}(\text{P}) = 180.0(6)^\circ$  και  $(\text{P})\text{O4}-\text{Zn}-\text{O4}(\text{P}) = 180.0(7)^\circ$ . Το μήκος του δεσμού του μετάλλου με το οξυγόνο που προέρχεται από μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  είναι  $2.16(1)\text{Å}$  και η γωνία  $(\text{w})\text{O1}-\text{Zn}-\text{O1}(\text{w})$  είναι και αυτή  $180.0(7)^\circ$ .

Απο την Εικόνα 2.11, παρατηρούμε ότι υπάρχει ένα μόριο νερού πλέγματος ανά ασύμμετρη μονάδα, ενώ, επίσης είναι εμφανής ο σχηματισμός ενός οκταμελούς δακτυλίου κατά τη συναρμογή των φωσφονικών ομάδων με το μέταλλο.

Σε κάθε μόριο του υποκαταστάτη οι φωσφονικές ομάδες έχουν χάσει ένα πρωτόνιο με αποτέλεσμα οι τελευταίες να διακρίνονται σε  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$  (πρωτονιωμένες) και  $\text{P}-\text{O}^-$  αποπρωτονιωμένες.

Τα μήκη δεσμών φωσφόρου (P) με οξυγόνο (O) είναι  $1.55(2)\text{Å}$  για το δεσμό  $\text{P1}-\text{O1}$  και για τον  $\text{P1}-\text{O3}$ ,  $1.59(2)\text{Å}$  για τον  $\text{P1}-\text{O2}$ , ενώ για τους παρακάτω δεσμούς  $\text{P}-\text{O}$  τα μήκη είναι:  $\text{P2}-\text{O4} = 1.47(1)\text{Å}$ ,  $\text{P2}-\text{O5} = 1.49(2)\text{Å}$ , και  $\text{P2}-\text{O6} = 1.51(2)\text{Å}$ .



**Εικόνα 2.11.** Ασύμμετρη Μονάδα του Zn-BABBMP. Χρωματικοί κωδικοί: O = κόκκινο, P = πορτοκαλί, N = σκούρο μπλε, C = γκρι, Zn = φούξια.

Τα παρόμοια μήκη δεσμού μεταξύ οξυγόνου και φωσφόρου μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το αρνητικό φορτίο της φωσφονικής ομάδας απεντοπίζεται μέσω των ατόμων της ομάδας O-P-O. Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί ότι τα άτομα αζώτου παραμένουν πρωτονιωμένα.

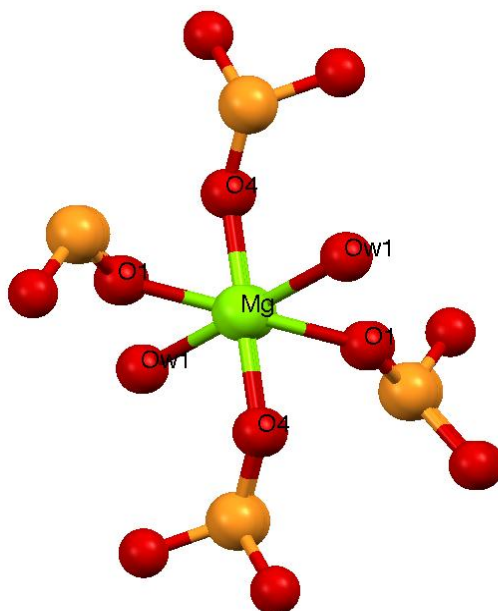
Κάθε μόριο του υποκαταστάτη συναρμόζεται με δύο μεταλλικά κεντρα από δύο φωσφονικές ομάδες, δρώντας ως γέφυρα μεταξύ δύο μεταλλικών ιόντων  $Zn^{2+}$ . Οι υπόλοιπες φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη αν και μονοαποπρωτονιωμένες δεν συναρμόζονται σε κάποιο μεταλλικό κέντρο, συμμετέχουν όμως σε ένα εκτενές δίκτυο δεσμών H.

Συνεπώς η δομή του κρυσταλλικού Zn-BABBMP σταθεροποιείται από το δίκτυο δεσμών H, το οποίο εκτείνεται και στις τρεις διαστάσεις ενώ παράλληλα ένα μόριο  $H_2O$  συμπληρώνει τα κενά του κρυσταλλικού πλέγματος και συμμετέχει και αυτό με τη σειρά του στο εκτενές δίκτυο δεσμών H.

### 2.3.2 Κρυσταλλική Δομή του Mg–BABBMp

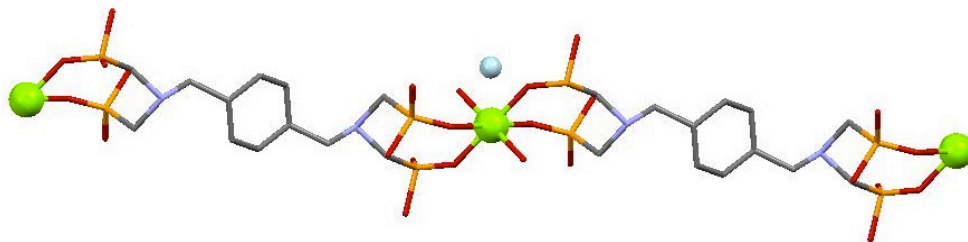
Το πολυμερές συναρμογής

$\{\text{Mg}[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  κρυσταλλώνει σε τρικλινές P-1 σύστημα, με διαστάσεις  $a = 6.95(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.57(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.65(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.07(16)^\circ$ ,  $\beta = 81.02(10)^\circ$ ,  $\gamma = 73.83(11)^\circ$ ,  $V_{\text{cell}} = 531.857 \text{ \AA}^3$  και  $Z = 1$ . Όπως και στην περίπτωση του Zn–BABBMp, η δομή χαρακτηρίζεται ως 1D αλυσίδα. Το μέταλλο είναι συναρμοσμένο με έξι οξυγόνα, δύο από μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και τέσσερα από γειτονικές φωσφονικές ομάδες BABBMp. (Εικόνα 2.13)



**Εικόνα 2.12.** Περιβάλλον συναρμογής του μεταλλικού κέντρου  $\text{Mg}^{2+}$  στο Mg–BABBMp, με κόκκινο απεικονίζονται τα άτομα O, με πράσινο το Mg και με πορτοκαλί ο P.

Και οι τέσσερις φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη είναι μονοαποπρωτονιωμένες ενώ τα άτομα του αζώτου παραμένουν πρωτονιωμένα. Ο συνδιασμός των θετικών και αρνητικών φορτίων στον υποκαταστάτη δίνουν το συνολικό φορτίο του, «2-». Τα μήκη δεσμών P=O, P–O–H και P–O<sup>-</sup> είναι αντίστοιχα με αυτά του Zn–BABBMp. Το μέταλλο συναρμόζεται με δύο φωσφονικές ομάδες από δύο μόρια BABBMp τα οποία γεφυρώνουν δύο διαφορετικά ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  οδηγώντας σε μια διαμόρφωση Mg–BABBMp–Mg (Εικόνα 2.14).



**Εικόνα 2.13.** Η μονοδιάστατη αλυσίδα Mg –BABBMP, όπως διαμορφώνεται στο χώρο. Με γαλάζιο περιγράφεται το H<sub>2</sub>O πλέγματος που συντελεί στη σταθεροποίηση της δομής.



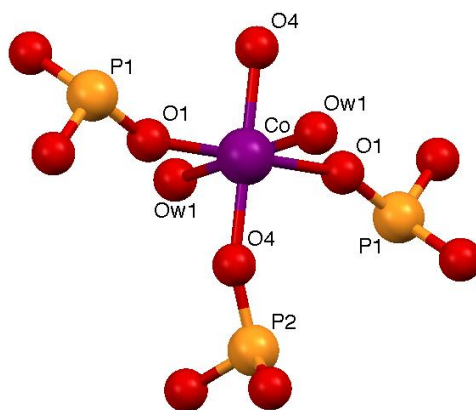
Τα μήκη δεσμού μεταξύ του μεταλλικού ιόντος και των οξυγόνων που προέρχονται από φωσφονικές ομάδες είναι: Mg –O1(P) = 2.22(2)Å και Mg –O4(P) = 1.90(1) Å και οι αντίστοιχες γωνίες O1 – Mg –O1 = 180,0°(7) και O4 – Mg –O4 = 180,0°(7) Παρατηρούμε πως τα μήκη δεσμών στην περίπτωση του μαγνησίου (Mg<sup>2+</sup>) είναι λίγο μικρότερα από ότι στο υλικό με τον ψευδάργυρο (Zn<sup>2+</sup>) ,ενώ οι γωνίες παραμένουν στις ίδιες τιμές και για τα δύο υλικά. Η τιμή του μήκους δεσμού του μετάλλου με τα οξυγόνα που προέρχονται από H<sub>2</sub>O είναι O(w) –Mg –O(w) : 2.16(2) και η αντίστοιχη γωνία O(w) –Mg –O(w) : 180,0 °(8) , τιμές όμοιες με εκείνες του υλικού Zn –BABBMF.

Η δομή του Mg –BABBMF όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι όμοια με αυτή του Zn –BABBMF. Συνεπώς και στην περίπτωση του συγκεκριμένου υλικού παρατηρούμε την ύπαρξη μονοαποπρωτονιωμένων φωσφονικών ομάδων οι οποίες δεν είναι συναρμοσμένες με κάποιο μεταλλικό κέντρο αλλά συμβάλλουν στο σχηματισμό του δικτύου δεσμού H, μαζί με τα κρυσταλλικά H<sub>2</sub>O και άλλες γειτονικές φωσφονικές ομάδες. Όπως ήδη έχει αναφερθεί ο σχηματισμός του δικτύου δεσμών H ευθύνεται για τη σταθεροποίηση της δομής.

### 2.3.3 Κρυσταλλική Δομή του υλικού Co–BABBMF

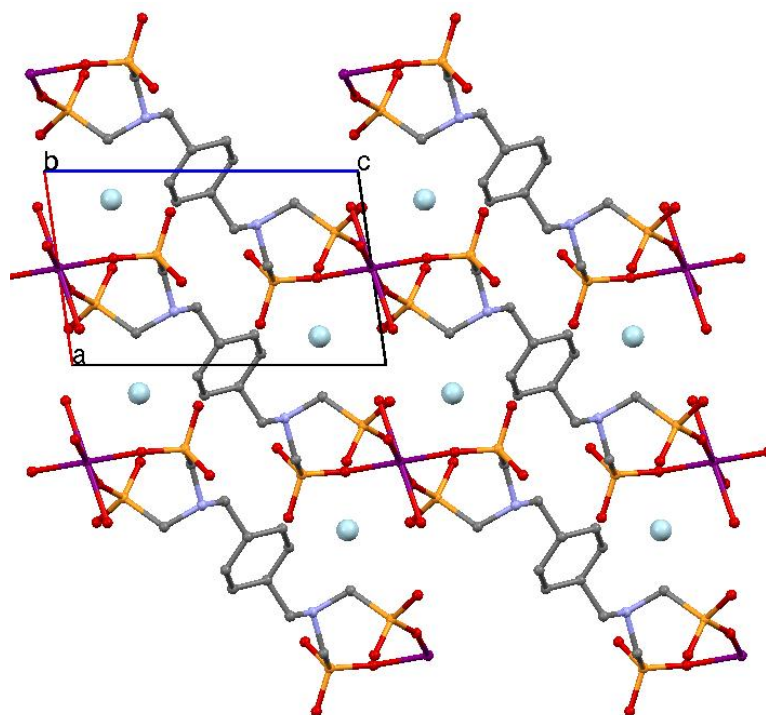
Το υβριδικό υλικό  $\{Co[(HO_3PCH_2)_2N(H)CH_2C_6H_4CH_2N(H)(CH_2PO_3H)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O\}_n$  κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα P-1. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι: a = 6.9303(12) Å, b = 7.5793(8) Å, c = 10.6441(15) Å και  $\alpha = 86.949^\circ$ ,  $\beta = 81.250^\circ$ ,  $\gamma = 73.514^\circ$ ,  $V_{cell} = 529.846 \text{ \AA}^3$  και  $Z = 1$ . Συνεπώς οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του Co–BABBMF είναι σχεδόν πανομοιότυπες με αυτές των δύο προηγούμενων υλικών. Το περιβάλλον συναρμογής του Co<sup>2+</sup> είναι οκταεδρικό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.15.

Τα μήκη δεσμού μεταξύ του Co<sup>2+</sup> και των οξυγόνων που προέρχονται από φωσφονικές ομάδες είναι Co–O(1)P 2.17(3)Å και Co–O(4)P 1.90(1) Å. Ενώ το μήκος δεσμού του μεταλλικού ιόντος με τα οξυγόνα που προέρχονται από συναρμοσμένα μόρια H<sub>2</sub>O είναι Co–O(w) 2.28(1) Å.



**Εικόνα 2.14.** Περιβάλλον συναρμογής κοβαλτίου. Με μωβ χρώμα απεικονίζεται το κοβάλτιο, με πορτοκαλί ο φώσφορος και με κόκκινο το οξυγόνο.

Και σε αυτό το υλικό οι φωσφονικές ομάδες χωρίζονται σε  $P=O$ ,  $P-O-H$  και  $P-O^-$ . Τα μήκη δεσμών P και O κυμαίνονται από  $1.53 - 1.55 \text{ \AA}$ . Συνεπώς, όπως και παραπάνω, η ομοιότητα στα μήκη δεσμών καθιστά δύσκολο την κατηγοριοποίησή τους με βάση κρυσταλλογραφικά δεδομένα, αλλά επιβεβαιώνει το γεγονός ότι ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου γίνεται μέσω του τμήματος  $Co-O-P-O-Co$ . Όπως ήδη έχει εανφερθεί και σε αυτή τη περίπτωση το υλικό σχηματίζει μονοδιάστατες αλυσίδες στο χώρο μεταξύ των οποίων βρίσκονται τα μόρια των πλεγματικών  $H_2O$  (Εικόνα 2.16)



**Εικόνα 2.15.** Απεικόνιση των μονοδιάστατων αλυσίδων Co-BABBMP κατά μήκος του άξονα b. Με γαλάζιο χρώμα απεικονίζονται τα μόρια του πλεγματικού  $H_2O$ .

## 2.4 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

### 2.4.1 Σύγκριση των υλικών της οικογένειας $M^{2+}$ -BABBMF

Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των μοναδιαίων κυψελίδων των υλικών της οικογένειας  $M^{2+}$ -BABBMF. Τα υλικά είναι ισοδομικά και όπως ήδη έχει αναφερθεί σχηματίζουν ελαφρώς στραμμένες 1D αλυσίδες στο χώρο. (Εικόνα 2.14 )

**Πίνακας 2.1** Συγκεντρωτικός Πίνακας των διαστάσεων των μοναδιαίων κυψελίδων των υλικών της οικογένειας  $Me^{2+}$ -BABBMF.

	Zn -BABBMF	Mg -BABBMF	Co -BABBMF
Formula	$C_{12}N_2O_{16}P_4Zn$	$C_{12}MgN_2O_{16}P_4$	$C_{12}CoN_2O_{16}P_4$
Ομάδα χώρου Συμμετρίας	P-1	P-1	P-1
a (Å)	6.9591(5)	6.9544(15)	6.9303(12)
b (Å)	7.5805(4)	7.5694(10)	7.5793(8)
c (Å)	10.6229(7)	10.6506(14)	10.6441(15)
$\alpha$	86.816(7)	87.071(16)	86.949(11)
$\beta$	81.464	81.018(10)	81.250(13)
$\gamma$	73.592(5)	73.831(11)	73.514(7)
$V_{cell}$	531.563	531.857	529.846
Z, Z'	Z:1, Z': 0	Z:1, Z': 0	Z:1, Z': 0

Με σκοπό να γίνει μια πιο ενδελεχής σύγκριση των υλικών αυτών στη συνέχεια δίνονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες με τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών των υλικών.

**Πίνακας 2.2.** Συγκεντρωτικός Πίνακας του μήκους δεσμού μεταξύ του εκάστοτε μεταλλικού κέντρου και των συναρμοσμένων σε αυτό οξυγόνων.

<b>Zn – O(1)P</b>	<b>Mg –O(1)P</b>	<b>Co –O(1)P</b>
2.26(2) Å	2.22(2) Å	2.17(3) Å
<b>Zn – O(4)P</b>	<b>Mg –O(4)P</b>	<b>Co –O(4)</b>
1.93(1) Å	1.90(1) Å	1.90(1) Å
<b>Zn – O(w)</b>	<b>Mg –O(w)</b>	<b>Co –O(w)</b>
2.16(1) Å	2.16(2) Å	2.28(1) Å

**Πίνακας 2.3** Συγκεντρωτικός Πίνακας του μήκους δεσμού μεταξύ P –O στα τρία υλικά  $M^{2+}$ -BABBBMP.

	<b>Zn-BABBBMP</b>	<b>Mg-BABBBMP</b>	<b>Co-BABBBMP</b>
<b>P1 –O1</b>	1.55(2) Å	1.49(3) Å	1.54(3) Å
<b>P1 –O2</b>	1.59(2) Å	1.58(2) Å	1.55(2) Å
<b>P1 –O3</b>	1.55(2) Å	1.52(2) Å	1.53(2) Å
<b>P2 –O4</b>	1.47(1) Å	1.49(2) Å	1.53(2) Å
<b>P2 –O5</b>	1.49(2) Å	1.62(2) Å	1.54(2) Å
<b>P2 –O6</b>	1.51(2) Å	1.47(2) Å	1.53(2) Å

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.2 παρατηρούμε ότι σε γενικά πλαίσια τα μήκη δεσμού μεταξύ μετάλλου και συναρμοσμένων οξυγόνων κυμαίνονται σε παρόμοιες τιμές. Ωστόσο, μπορούμε να δούμε ότι όσο αφορά το δεσμό μεταξύ μεταλλικού κέντρου και του O(1) η μεγαλύτερη τιμή σημειώνεται για το υλικό Zn – BABBBMP ενώ η μικρότερη για το υλικό του Co. Αντίθετα ,στην περίπτωση του δεσμού μεταλλικού κέντρου με το O που προέρχεται από μόριο H<sub>2</sub>O η μεγαλύτερη τιμή σημειώνεται για το Co–BABBBMP ενώ για τα Zn–BABBBMP και Mg-BABBBMP ο συγκεκριμένος δεσμός έχει την ίδια τιμή.

Στον Πίνακα 2.3 δίνονται οι τιμές του μήκους δεσμού μεταξύ φωσφόρου και οξυγόνου όπως αυτές διαμορφώνονται στο τελικό μεταλλοφωσφονικό υλικό. Με μια πρώτη εκτίμηση, μπορούμε να παρατηρήσουμε πώς τα μήκη δεσμών για το Co-BABBBMP είναι σχεδόν όμοια για όλα τα οξυγόνα με πολύ μικρές διακυμάνσεις στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Όσο αφορά τα άλλα δύο υλικά παρατηρούμε κάποιες μικρές διακυμάνσεις της τάξης των 0.1 Å. Ο εκτενέστερος δεσμός σημειώνεται στο υλικό Mg–BABBBMP μεταξύ των P2 –O5 1.62 Å ενώ ο βραχύτερος δεσμός

παρατηρείται στο Zn –BABBMF μεταξύ των P2 –O5 στα 1.47 Å ενώ η ίδια τιμή αντιστοιχεί και στο δεσμό P2 –O6 του Mg – BABBMF. Αναλυτικότερα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των υλικών της οικογένειας αυτής δίνονται στο Παραρτημα 3.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ $\text{Ln}^{3+}$ AMP ( $\text{Ln} = \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ )

#### 3.1 Πειραματικό Μέρος

##### 3.1.1 Όργανα και Αντιδραστήρια

###### Όργανα

- ❖ pH-meter wTw pH315i Ser-Nr: 08030708 wTw 82362 Weilheim with pH electrode wTw SeTix 41 A08024097.
- ❖ Ζυγός με ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο. Kern & Sohn GmbH, D-72336 Ballingen, Germany.
- ❖ Micropipette Eppendorf Research 100-1000 $\mu\text{L}$  No 4891977 με σφάλμα  $\pm 0.005\text{mL}$
- ❖ Πιπέτες Pasteur
- ❖ Το οπτικού φασματοφωτόμετρου Thermo-Electron Nicolet 6700 FT-IR με ανιχνευτή DTGS KBr, του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

###### Αντιδραστήρια

- ❖ AMP (amino(tris)methylene phosphonic acid) solution in water  
Cas No 6419-19-8 MW: 299.05, 48-52% w/w as active acid
- ❖ Gadolinium Nitrate Hexahydrate  $-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 451.36 Assay 99.5%  
Cas No 19598-90-4 Aldrich Chemical Company Inc USA.
- ❖ Terbium Nitrate Hexahydrate  $-\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 453.03 Assay 99.5%  
Cas No 13451-19-9 Aldrich Chemical Company Inc USA.
- ❖ Dysprosium Nitrate Hexahydrate  $-\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 456.61 Assay 99.5%  
Cas No 35725-30-5 Aldrich Chemical Company Inc USA.

- ❖ Holmium Nitrate Hexahydrate – $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 461.37 Assay 99.5%  
Cas No 35725-31-6 Aldrich Chemical Company Inc USA.
- ❖ Samarium Nitrate Hexahydrate – $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 444.47 Assay 99.5%  
Cas No 13759-83-6 Aldrich Chemical Company Inc USA.
- ❖ Praseodymium Nitrate Hexahydrate – $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MW: 435.04 Assay  
99.5% Cas No 15878-77-0 Aldrich Chemical Company Inc USA.

### 3.1.2 Σύνθεση Ln – AMP

Στις περιοχές του pH όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις ο υποκαταστάτης έχει συνολικό φορτίο «2-» και οι αντιδράσεις σχεδιάζονται βάσει της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας. Στη τελική δομή των υλικών συμπεριλαμβάνεται ένα αντισταθμιστικό ανιόν  $\text{Cl}^-$ , το οποίο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό του υλικού μιας και συμμετέχει στην εξουδετέρωση του «3+» θετικού φορτίου των λανθανιδίων. Η μοριακή αναλογία και οι αντίστοιχες ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συγκεκριμένων υλικών δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. ( Πίνακας 3.1)

**Πίνακας 3.1** Μοριακές Αναλογίες και Ποσοότητες Αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των υλικών Ln:AMP.

<i>ΥΛΙΚΟ</i>	<i>Ln<sup>3+</sup> ( moles)</i>	<i>m(gr)Ln</i>	<i>AMP(moles)</i>	<i>V(mL)AMP</i>	<i>V<sub>δ/τη</sub> (mL)</i>	<i>pH</i>
<i>Ho-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.40
<i>Sm-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$90 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.46
<i>Pr-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.30
<i>Dy-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$85 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.31
<i>Gd-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$104 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.40
<i>Tb-AMP</i>	$0.23 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$747 \cdot 10^{-3}$	40	0.29

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα η αναλογία της αντίδρασης είναι  $AMP:Ln = 5:1$ . Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι απιονισμένο  $H_2O$ . Η διαδικασία της σύνθεσης είναι όμοια για όλα τα περιγραφέντα υλικά.

Σε 20 mL απιονισμένου  $H_2O$  προστίθενται 1.15 mmol AMP (750 $\mu$ L). Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 1. Παράλληλα σε άλλα 20 mL απιονισμένου  $H_2O$  διαλύονται 0.23 mmol του εκάστοτε νιτρικού άλατος του λανθανιδίου. Το διάλυμα αυτό προστίθεται στάγδην και υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα του υποκαταστάτη. Στο υπερκείμενο διάλυμα καταβυθίζεται ίζημα, το οποίο διαλύεται με την σταδιακή προσθήκη HCl. Το τελικό pH ρυθμίζεται στην τιμή εκείνη όπου το διάλυμα παραμένει διαυγές. Στη συνέχεια τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα από ένα μήνα λαμβάνουμε από αυτά κρυσταλλικά προϊόντα. Αυτά, διηθούνται υπό κενό, εκπλένονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται στον αέρα να ξηρανθούν. Απόδοση ~ 60%.

## 3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

### 3.2.1 Φασματοσκοπία FT-IR

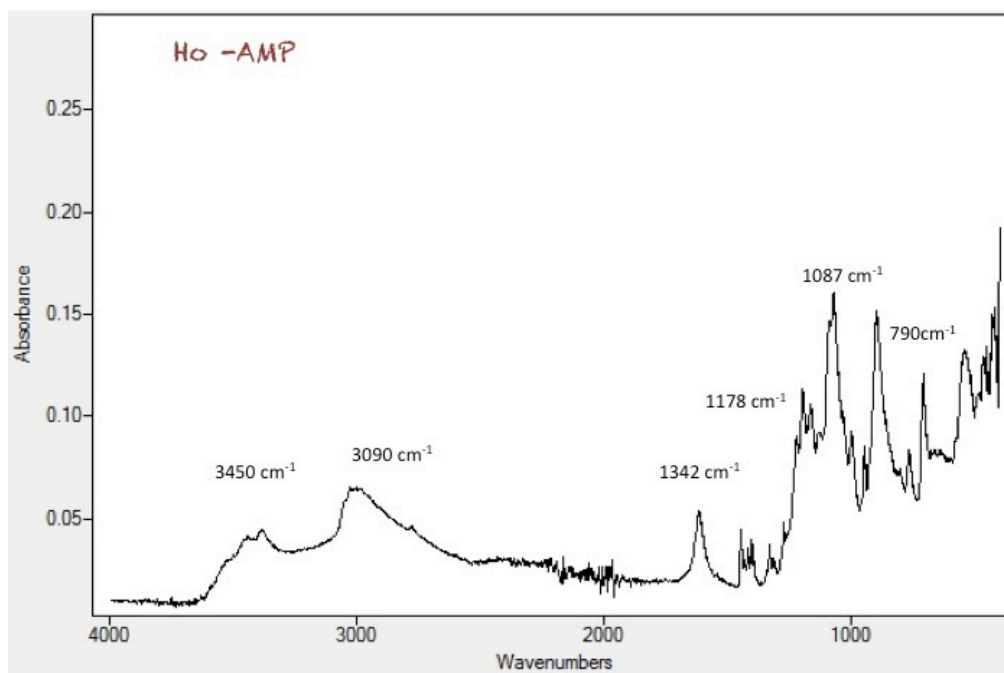
Το φάσμα απορρόφησης στο IR για την ένωση  $Ho-AMP$  δίνεται στην εικόνα 3.1. Η ομάδα κορυφών στην περιοχή 1178 – 1240  $cm^{-1}$  οφείλεται στην τάση δόνησης του δεσμού  $P=O$ . Η μέτρια έντασης κορυφή που εμφανίζεται στους 1660  $cm^{-1}$  οφείλεται στην ομάδα  $P-O-OH$ . Η δόνηση τάσης του δεσμού  $N-H$  εμφανίζεται σαν ασθενής ώμος στους 2700  $cm^{-1}$ , επίσης στην ίδια θέση εμφανίζεται κι η ένωση  $Me_3NH^+$ .

Η έντονη κορυφή στους 1087  $cm^{-1}$  προκύπτει λόγω της δόνησης τάσης του δεσμού  $C-N$ , ενώ η δόνηση παραμόρφωσης του συγκεκριμένου δεσμού εμφανίζεται στους 1342  $cm^{-1}$ . Στην ίδια θέση η ένωση  $Me_3NH^+$  εμφανίζει την τάση του δεσμού  $N-H$ . Μια ασθενής κορυφή στους 790  $cm^{-1}$  είναι αποτέλεσμα της δόνησης του δεσμού  $P-C$ .

Οι δονήσεις της τάσης δεσμού  $O-H$  του  $H_2O$  παρουσιάζονται ως φαρδιές κορυφές στους 3450  $cm^{-1}$  και 3260  $cm^{-1}$ . Οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές τάσεις δόνησης της ομάδας  $-CH_2-$  δίνουν ευρείες κορυφές στην περιοχή των 3090 – 2790  $cm^{-1}$ .

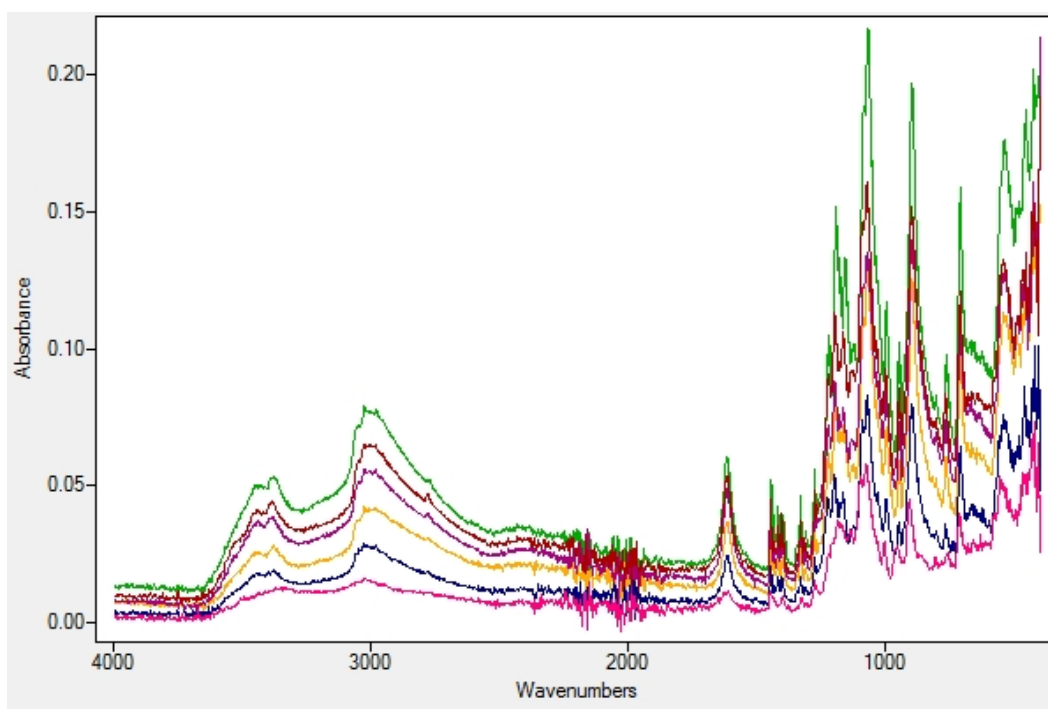
Τέλος, η δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας  $-CH_2-$  εμφανίζεται στους 1440  $cm^{-1}$





**Εικόνα 3.1.** Φάσμα FT-IR του μεταλλοφωσφονικού υλικού Ho-AMP.

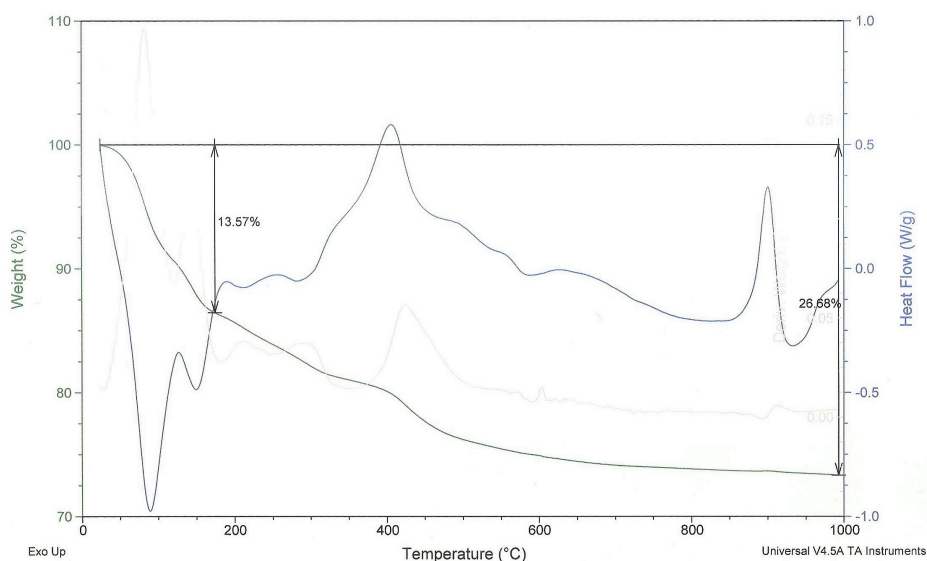
Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3.2) δίνονται συγκεντρωτικά όλα τα φάσματα των υλικών Ln-AMP. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε οι κορυφές των υλικών συμπίπτουν, γεγονός που αποτελεί απόδειξη ότι οι χημικές ομάδες που είναι παρούσες στα υλικά αυτά είναι πανομοιότυπες, και μια ισχυρή ένδειξη πως πρόκειται για ισοδομικά υλικά. Η ανάλυση που έγινε για το Ho-AMP ισχύει συνεπώς και για όλα τα υπόλοιπα υλικά της οικογένειας αυτής.



**Εικόνα 3.2.** Συγκεντρωτική Παράθεση των φασμάτων FT-IR των υλικών Ln-AMP.

### 3.2.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA.

Για θερμοσταθμική ανάλυση επιλέχτηκε το δείγμα του Dy -AMP. Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) έδειξε πως το δείγμα χάνει σε ένα μόνο βήμα και τα τέσσερα μόρια H<sub>2</sub>O ( που αποτελούν το 13.57% της ολικής του μάζας) κοντά στους 180°C , περαιτέρω έκθεση του δείγματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί στην αποσύνθεση του οργανικού σκελετού του υποκαταστάτη (Εικόνα 3.3).



**Εικόνα 3.3** Διάγραμμα θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) για το υλικό Dy-AMP.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για τις παραπάνω ενώσεις είναι :

Για την ένωση Ho -AMP ( C<sub>3</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>13</sub>ClHo) με μοριακό βάρος MB 568.47

Θεωρητικό: 6.33%C 2.99%H 2.46%N

Πειραματικό: 5.44%C 3.06%H 3.12%N

Για την ένωση Dy -AMP ( C<sub>3</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>13</sub>ClDy) με μοριακό βάρος MB 548.90

Θεωρητικό: 6.56%C 3.09%H 2.55%N

Πειραματικό: 6.05%C 2.99%H 2.50%N

Για την ένωση Pr -AMP ( C<sub>3</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>13</sub>ClPr) με μοριακό βάρος MB 545.45

Θεωρητικό: 6.60%C 3.12%H 2.57%N

Πειραματικό: 6.15%C 3.12%H 2.63%N

Για την ένωση Sm -AMP ( C<sub>3</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>13</sub>ClSm) με μοριακό βάρος MB 536.80

Θεωρητικό: 6.71%C 3.17%H 2.61%N

Πειραματικό: 6.12%C 3.18%H 2.56%N

Για την ένωση Tb -AMP (  $C_3H_{17}NO_{13}ClTb$ ) με μοριακό βάρος MB 545.33

Θεωρητικό: 6.60%C 3.12%H 2.57%N

Πειραματικό: 5.90%C 3.11%H 2.54%N

Για την ένωση Gd -AMP (  $C_3H_{17}NO_{13}ClGd$ ) με μοριακό βάρος MB 543.65

Θεωρητικό: 6.62%C 3.13%H 2.58%N

Πειραματικό: 6.21%C 2.98%H 2.49%N

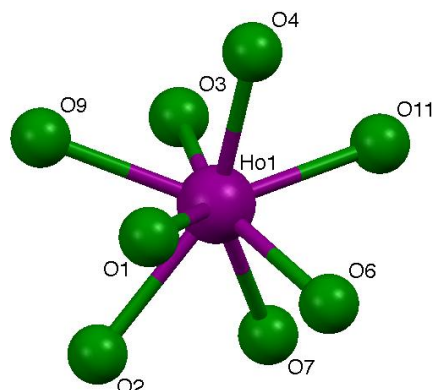
### 3.3 Δομικός Χαρακτηρισμός

#### 3.3.2 Κρυσταλλική Δομή Ho – AMP

Με σκοπό να γίνει ένας γενικός χαρακτηρισμός της διευθετησης των κρυσταλλικών δομών των παραπάνω ισοδομικών υλικών στο χώρο, στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η δομή του Ho-AMP.

Το πολυμερές προϊόν  $\{ Ho[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_2]Cl \cdot 2H_2O \}_n$  κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας Cc και διαστάσεις  $a:11.1005(10)\text{\AA}$   $b:17.6003(3)\text{\AA}$   $c: 8.5170(10)\text{\AA}$  και  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 115.4140^\circ(10)$  και  $V_{cell}: 1502.96$ .

Το μεταλλικό κέντρο του  $Ho^{3+}$  είναι οκτασυναρμοσμένο με 8 άτομα οξυγόνου, έξι από τα οποία προέρχονται από φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη και δύο από συναρμοσμένα μόρια  $H_2O$ , σχηματίζοντας έτσι ένα bicapped octahedron (Εικόνα 3.4).



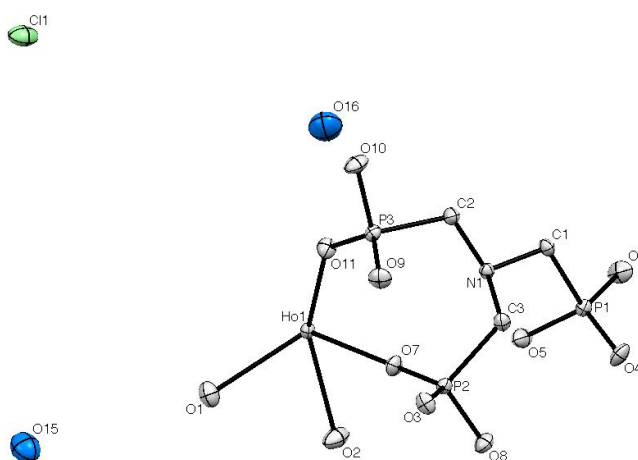
**Εικόνα 3.4** Σφαίρα συναρμογής του Μεταλλικού Κέντρου του  $Ho^{3+}$ . Το Ho συναρμόζεται με 8 οξυγόνα 6 από φωσφονικές ομάδες και 2 από μόρια  $H_2O$ . Με ροζ χρώμα απεικονίζεται το Ho ενώ με πράσινο τα οξυγόνα και με γκρι τα υδρογόνα.

Κάθε μόριο υποκαταστάτη συνδέεται με τέσσερα μεταλλικά ιόντα Ολμίου ( $\text{Ho}^{3+}$ ), μέσω των αποπρωτονιωμένων φωσφονικών ομάδων και αντίστοιχα κάθε μεταλλικό ιόν συναρμόζεται με τρία μόρια υποκαταστάτη. Οι υπόλοιπες φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη δεν συναρμόζονται σε κάποιο μεταλλικό κέντρο συμμετέχουν όμως σε ένα εκτενές δίκτυο δεσμών H το οποίο συντελεί στη σταθεροποίηση της δομής.

Οι φωσφονικές ομάδες κάθε μορίου υποκαταστάτη διακρίνονται σε  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$  (μονοαποπρωτονιωμένες) και  $\text{P}-\text{O}^-$  (αποπρωτονιωμένες). Η συναρμογή με το μεταλλικό κέντρο γίνεται μέσω των δύο αυτών τελευταίων κατηγοριών. Τα μήκη δεσμού  $\text{Ho}-\text{O}(\text{P})$  είναι:  $\text{Ho}-\text{O}7$ : 2.350(2) Å,  $\text{Ho}-\text{O}11$ : 2.353(2) Å,  $\text{Ho}-\text{O}3$ : 2.322(2) Å,  $\text{Ho}-\text{O}4$ : 2.281(2) Å,  $\text{Ho}-\text{O}6$ : 2.372 Å. Οι γωνίες  $(\text{P})\text{O}-\text{Ho}-\text{O}(\text{P})$  κυμαίνονται μεταξύ  $75.36^\circ(7) - 150.46^\circ(7)$ . (Αναλυτικά οι τιμές των γωνιών δίνονται στο Παράρτημα #). Τα μήκη δεσμού του Ολμίου με τα O των συναρμοσμένων  $\text{H}_2\text{O}$  είναι  $\text{Ho}-\text{O}1(\text{w})$ : 2.543(3) Å και  $\text{Ho}-\text{O}2(\text{w})$ : 2.408 Å.

Το μήκος δεσμού  $\text{P}-\text{O}(\text{H})$  κυμαίνεται στα 1.582(2) Å – 1.571(2) Å. Ενώ, τα μήκη δεσμών των  $\text{P}=\text{O}$  και  $\text{P}-\text{O}^-$  βρίσκονται στην περιοχή των 1.495(2) Å - 1.490(2) Å, με αποτέλεσμα οι δύο ομάδες να μην μπορούν να διαχωριστούν κρυσταλλογραφικά. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου της φωσφονικής ομάδας γίνεται μέσω των ατόμων της ομάδας  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ .

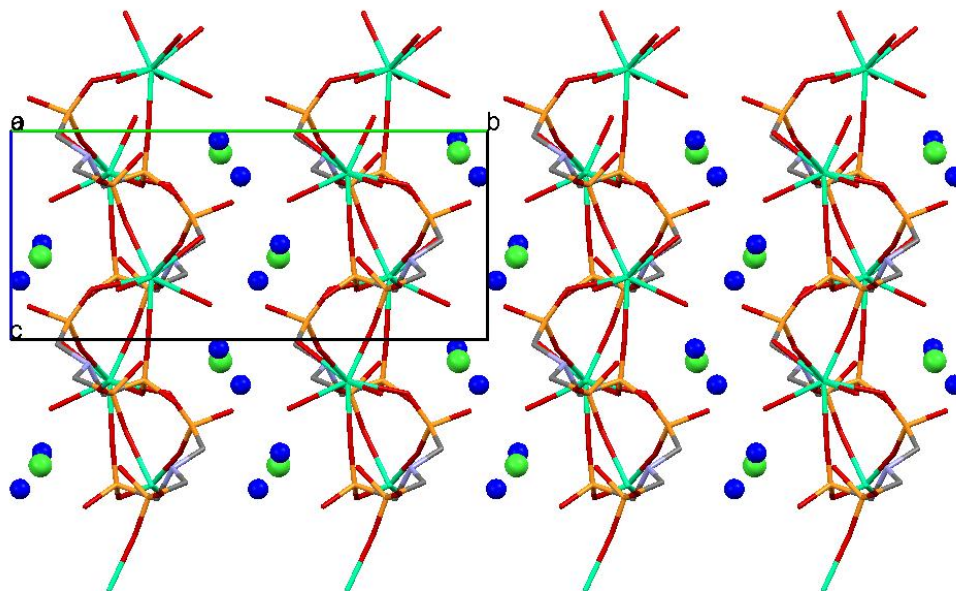
Στην Εικόνα 3.5 δίνεται η ασύμμετρη μονάδα του κρυσταλλικού υλικού  $\text{Ho}-\text{AMP}$ . Παρατηρούμε ότι κατά τη συναρμογή του  $\text{Ho}^{3+}$  με τον υποκαταστάτη σχηματίζεται ένας οκταμελής δακτύλιος.



**Εικόνα 3.5.** Διάγραμμα ORTEP της ασύμμετρης μονάδας του  $\text{Ho}-\text{AMP}$ , με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  πλέγματος, ενώ με πράσινο το ανιόν  $\text{Cl}^-$ .

Επίσης, παρατηρούμε ότι ανά ασύμμετρη μονάδα υπάρχουν τέσσερα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ , δύο εκ των οποίων συναρμόζονται στο μεταλλικό κέντρο ενώ τα άλλα δύο συμπληρώνουν τα «κενά» του κρυσταλλικού πλέγματος μέσω της συμμετοχής τους στο εκτενές δίκτυο δεσμών  $\text{H}$ . Τέλος, ανά ασύμμετρη μονάδα παρατηρείται η εμφάνιση ενός ανιόντος  $\text{Cl}^-$ , το οποίο συντελεί στην εξουδετέρωση του «+3» θετικού φορτίου του ολμίου.

Η δομή η οποία σχηματίζεται είναι φυλλόμορφη. Συγκεκριμένα, προκύπτει ο σχηματισμός κυματοειδών επιπέδων ανάμεσα στα οποία βρίσκονται τα μη συναρμόσιμα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  καθώς και τα ανιόντα  $\text{Cl}^-$ . Η αναπαράσταση αυτή δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 3.6), στο οποίο τα φύλλα της δομής φαίνονται κάθετα και μεταξύ τους διακρίνονται τα ανιόντα  $\text{Cl}^-$  (πράσινο) και τα μόρια πλεγματικού  $\text{H}_2\text{O}$  (μπλε).



**Εικόνα 3.6** Αναπαράσταση των κυματοειδών επιπέδων που σχηματίζει η δομή  $\text{Ho-AMP}$  κατά μήκος του άξονα  $a$ .

Με σκοπό να δώσουμε μια συγκεντρωτική εικόνα των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών των υλικών της οικογένειας  $\{\text{Ln}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  παρατίθενται στη συνέχεια μια σειρά από πίνακες με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του κάθε υλικού καθώς και με τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και τιμών γωνιών, που είναι απαραίτητα για μια πρώτη εκτίμηση της διαμόρφωσης τους στο χώρο. Αναλυτικά τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των υλικών δίνονται στο Παράρτημα 3.

**Πίνακας 3.1.** Συγκεντρωτικός Πίνακας των Διαστάσεων των Μοναδιαίων Κυβελίδων των υλικών Ln-AMP.

	<i>Ho-AMP</i>	<i>Dy-AMP</i>	<i>Tb-AMP</i>	<i>Pr-AMP</i>	<i>Gd-AMP</i>	<i>Sm-AMP</i>
<b>Ομάδα χώρου Συμμετρίας</b>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
<b>a (Å)</b>	11.10050(10)	11.12049(26)	11.14639(21)	11.2998(8)	11.17151(24)	11.21377(32)
<b>b (Å)</b>	17.6003(3)	17.6102(4)	17.63006(21)	17.7086(12)	17.62801(35)	17.64156(30)
<b>c (Å)</b>	8.51700(10)	8.53243(14)	8.55030(19)	8.6894(6)	8.56849 (21)	8.60123(32)
<b>α</b>	90°	90°	90°	90°	90°	90°
<b>β</b>	115.4140(10)	115.4000(11)	115.4404	115.830(2)	115.4150(13)	115.4099(22)
<b>γ</b>	90°	90°	90°	90°	90°	90°
<b>V<sub>cell</sub></b>	1502.96	1509.42	1517.3	1565.06	1524.1	1536.96
<b>Z, Z'</b>	Z:4, Z':0	Z:4, Z':0	Z:4, Z':0	Z:4, Z':0	Z:4, Z':0	Z:4, Z':0

Βάσει των παραπάνω δεδομένων παρατηρούμε πώς και τα έξι υλικά κρυσταλώνουν σε τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *Cc*. Το μεταλλικό κέντρο της εκάστοτε πολυμερικής ένωσης (όπως αναλυτικά περιγράφεται στην παράγραφο 3.2.2 ) είναι συναρμοσμένο με οχτώ οξυγόνα , έξι από τα οποία προέρχονται από γειτονικά μό-ρια υποκαταστάτη ενώ δύο από συναρμοσμένα μόρια H<sub>2</sub>O, σχηματίζοντας ένα bicapped octahedron .

Τα μήκη δεσμών μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των συναρμοσμένων σε αυτό οξυγόνων δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 3.2** Μήκη δεσμών μεταξύ μεταλλικού ιόντος και συναρμοσμένων οξυγόνων.

	<b>Ho<sup>3+</sup></b>	<b>Dy<sup>3+</sup></b>	<b>Tb<sup>3+</sup></b>	<b>Gd<sup>3+</sup></b>	<b>Sm<sup>3+</sup></b>	<b>Pr<sup>3+</sup></b>
<b>O1(w)</b>	2.543(3) Å	2.46(2) Å	2.48(2) Å	2.47(2) Å	2.49(2) Å	2.55(1) Å
<b>O2(w)</b>	2.408(3) Å	2.44(3) Å	2.50(1) Å	2.49(2) Å	2.54(2) Å	2.45(1) Å
<b>O5</b>	2.353(2) Å	2.41(2) Å	2.470(9) Å	2.525(9) Å	2.58(1) Å	2.61(1) Å
<b>O9</b>	2.372(2) Å	2.32(2) Å	2.32(1) Å	2.35(2) Å	2.17(2) Å	2.449(8) Å
<b>O1</b>	2.300(2) Å	2.42(2) Å	2.42(1) Å	2.54(1) Å	2.50 (2) Å	2.394(9)Å
<b>O3</b>	2.322(2) Å	2.39(2) Å	2.29(1) Å	2.51(2) Å	2.44(2) Å	2.43(1) Å
<b>O4</b>	2.281(2) Å	2.34(2) Å	2.43(2) Å	2.48(2) Å	2.47(3) Å	2.474(9)Å
<b>O7</b>	2.350(2) Å	2.35(2) Å	2.46(1) Å	2.41(1) Å	2.35(2) Å	2.41(1) Å

Στη συνέχεια, εξετάζοντας το μήκος του δεσμού μεταξύ P –O παρατηρούμε πως και για τα έξι υλικά οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 1.49 Å – 1.57 Å. (αναλυτικά οι τιμές δίνονται στο παράρτημα #). Η ομοιότητα αυτή στα μήκη των συγκεκριμένων δεσμών αποτελεί τη βασική μας ένδειξη ότι ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου γίνεται μέσω των ομάδων Me –O –P –O –Me .

Όσο αφορά την τελική διαμόρφωση των υλικών αυτών στο χώρο είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται για το Ho –AMP. Δηλαδή, μια φυλλόμορφη (2D) δομή που μεταξύ των φύλλων που σχηματίζονται υπάρχουν μη συναρμοσμένα μόρια H<sub>2</sub>O τα οποία συμμετέχουν σε ένα εκτενές δίκτυο δεσμών H καθώς και ανιόντα Cl<sup>-</sup>.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

## ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ $M^{2+}$ -BABBMΡ

### 4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η προστασία των μεταλλικών επιφανειών αποτελεί αίτημα καθοριστικής σημασίας για τη «βιωσιμότητα» του βιομηχανικού εξοπλισμού. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές τα πολυφωσφονικά οξέα έχουν την ικανότητα να προσροφώνται σε μεταλλικές επιφάνειες (mild steel, κράματα ψευδαργύρου, αργιλίου και χαλκού) και να ασκούν αντιδιαβρωτική προστασία.<sup>33</sup> Η αντιδιαβρωτική προστασία βασίζεται στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση –προσρόφηση του πολυφωσφονικού ανιόντος με τα μεταλλικά ιόντα της επιφάνειας και οδηγεί στο σχηματισμό ενός προστατευτικού υμενίου στην επιφάνεια<sup>25,33c,34</sup> ενάντια στην οξειδωτική δράση του  $O_2$ .

Με σκοπό να εξετάσουμε εάν ο τετραφωσφονικός υποκαταστάτης BABBMΡ σε συνέργεια με τα μεταλλικά ιόντα  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  και  $Zn^{2+}$  προστατεύει την επιφάνεια του χάλυβα πραγματοποιήθηκαν πειράματα βάσει των οποίων υπολογίστηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα των μεταλλοφωσφονικών υλικών/υμενίων. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υμενίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια και ευθύνονται για την αντιδιαβρωτική προστασία.

### 4.2 Πρωτόκολο Παρεμπόδισης Διάβρωσης

Το παρακάτω πρωτόκολλο παρεμπόδισης ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της αντιδιαβρωτικής ικανότητας, αλλά και της χημικής ταυτότητας των προστατευτικών υμενίων που αναπτύσσονται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Έτσι, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα BABBMΡ –  $Zn^{2+}$ , BABBMΡ –  $Ba^{2+}$  και BABBMΡ –  $Mg^{2+}$ , σε μοριακή αναλογία [φωσφονικού]: $[M^{2+}]$  1:1, και συγκέντρωση 0.001 M. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δύο τιμές pH, 2,5 και 5,0. Ο συνδιασμός BABBMΡ –  $Zn^{2+}$  εξαιρέθηκε από τις μελέτες σε pH = 5 μιας και σε αυτή την τιμή είχαμε άμεση καταβύθιση του προϊόντος. Επίσης παρασκευάστηκαν υδατικά



διαλύματα BABBMP απουσία μετάλλων συγκέντρωσης 0.001M σε pH 2.5 και pH 5 ώστε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της έρευνας.

Στη συνέχεια εμβυθίστηκαν δοκίμια χάλυβα (carbon steel specimen)<sup>36</sup> στα διαλύματα και η διαδικασία της διάβρωσης τέθηκε υπό παρακολούθηση για επτά ημέρες . Έπειτα τα προϊόντα της διάβρωσης αφαιρέθηκαν από τις μεταλλικές επιφάνειες των δοκιμίων και καθορίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης (corrosion rate) από την απώλεια μάζας των κουπονιών βάσει του τύπου:<sup>37</sup>

$$\text{Corrosion rate} = \frac{\text{απώλεια μάζας}(\text{gr}) \cdot 8.75 \cdot 10^4}{\text{πυκνότητα μετάλλου}(\text{gr}/\text{cm}^3) \cdot \text{επιφάνεια μετάλλου}(\text{cm}^2) \cdot \text{χρόνος έκθεσης}(\text{ώρες})}$$

### 4.3 Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισθέντες ρυθμοί διάβρωσης που προέκυψαν από τα παραπάνω πειράματα του BABBMP σε συνδιασμό με τα μέταλλα  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Πίνακας 4.1.** Ρυθμός διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας παρουσία του εκάστοτε προσθέτου.

ΠΡΟΣΘΕΤΟ	C ΠΡΟΣΘΕΤΟΥ	ΡΥΘΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (mm/year)	
		pH 2.5	pH 5.0
<b>CONTROL</b>	<i>0.001M</i>	<i>0.138</i>	<i>0.113</i>
<b>Free BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	<i>0.117</i>	<i>0.075</i>
<b>Zn –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	<i>0.069</i>	-
<b>Mg –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	<i>0.067</i>	<i>0.021</i>
<b>Ba –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	<i>0.077</i>	<i>0.018</i>

Στον πίνακα που ακολουθεί το % ποσοστό της παρεμπόδισης , για κάθε δείγμα.

Η τιμή αυτή υπολογίζεται βάσει της σχέσης :

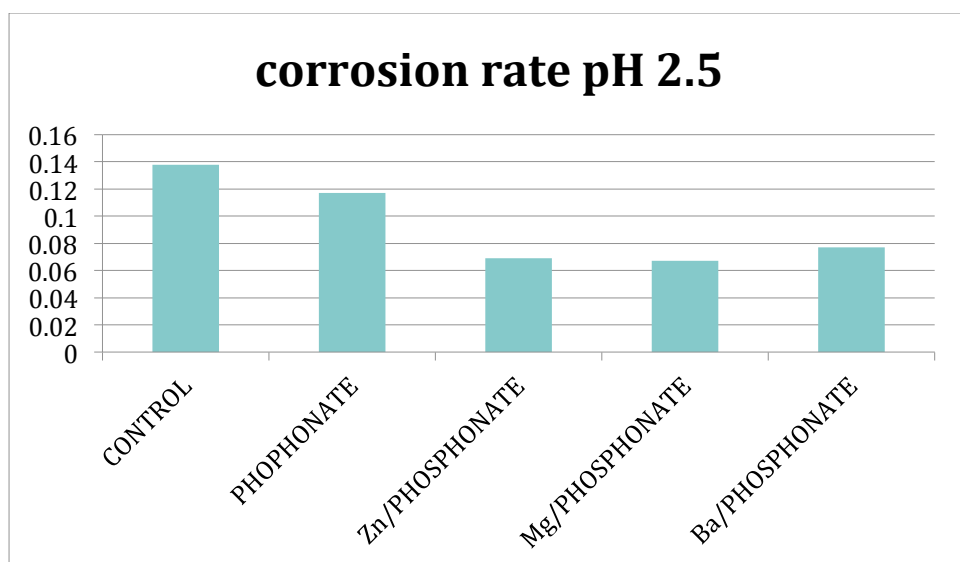
$$\% \text{ παρεμπόδιση} = [ ( CR_{CONTROL} - CR_{ΠΡΟΣΘΕΤΟΥ} ) / CR_{CONTROL} ] * 100$$

**Πίνακας 4.2.** Ποσοστά Παρεμπόδισης των προσθέτων σε pH 2,5 και pH 5,0.

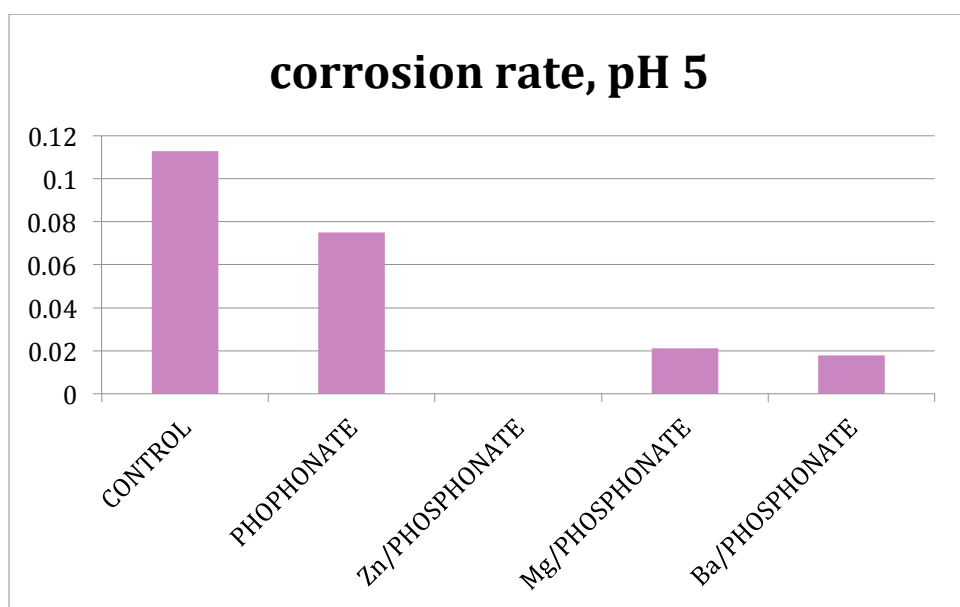
ΠΡΟΣΘΕΤΟ	C ΠΡΟΣΘΕΤΟΥ	% ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ	
		pH 2.5	pH 5.0
<b>BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	15.%	33.%
<b>Zn –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	50%	-
<b>Mg –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	51.%	81%
<b>Ba –BABBMP</b>	<i>0.001M</i>	44.%	84%

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα δεδομένα των Πινάκων 4.1 και 4.2 καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα. Καταρχάς, σε pH 2.5 παρατηρούμε πως το υλικό Mg – BABBMP εμφανίζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική δράση με % παρεμπόδιση 51% ενώ ακολουθεί το Zn –BABBMP με 50 % και τέλος το Ba –BABBMP με 44%. Επίσης, είναι εμφανές πως σε pH 5 τα ποσοστά της παρεμπόδισης αυξάνονται σημαντικά. Ενώ, στο pH αυτό η καλύτερη αντιδιαβρωτική δράση παρατηρείται από το υλικό Ba –BABBMP (84%).

Στη συνέχεια δίνονται τα γραφήματα με τα Corrosion Rates των υλικών σε pH 2.5 και pH 5 αντίστοιχα.



Εικόνα 4.1. Γράφημα του corrosion rate σε pH 2.5.

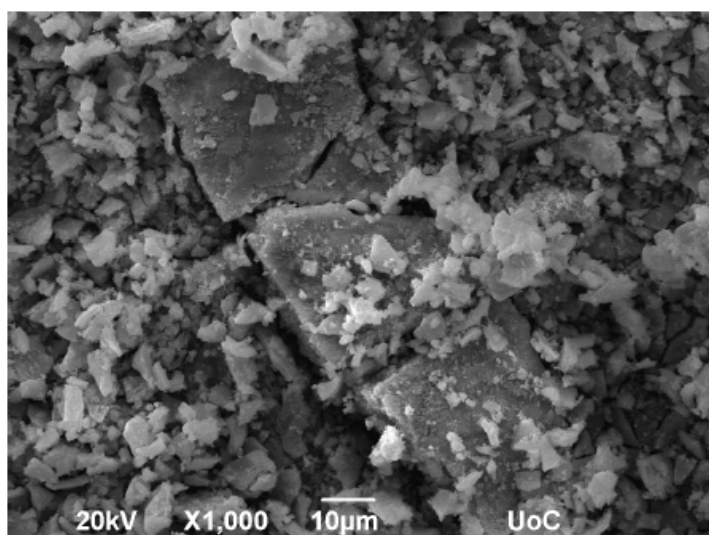


Εικόνα 4.2. Γράφημα του corrosion rate σε pH 2.5.

Όπως αναφέραμε ο συνεργιστικός συνδιασμός  $Zn^{2+}$  και BABBMP σε μοριακή αναλογία 1:1 ( Σε πανομοιότυπες συνθήκες με αυτές που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2 για την παρασκευή του κρυσταλλικού  $\{Zn(BABBMP)(H_2O)_2 \cdot H_2O\}_n$  pH 2.2 ) μας δίνει μια ικανοποιητική αντιδιαβρωτική προστασία στα δοκίμια χάλυβα. Η οπτική παρατήρηση αυτής δίνεται στις εικόνες που ακολουθούν .



**Εικόνα 4.3** Η αντιδιαβρωτική δράση του υλικού Zn –BABBMP σε χάλυβα σε pH 2.5. Η πρώτη εικόνα αντιστοιχεί στο “control” (απουσία προσθέτου), ενώ το δεύτερο είναι το δοκίμιο χάλυβα στο οποίο παρατηρούμε το προστατευτικό film στην επιφάνεια του.

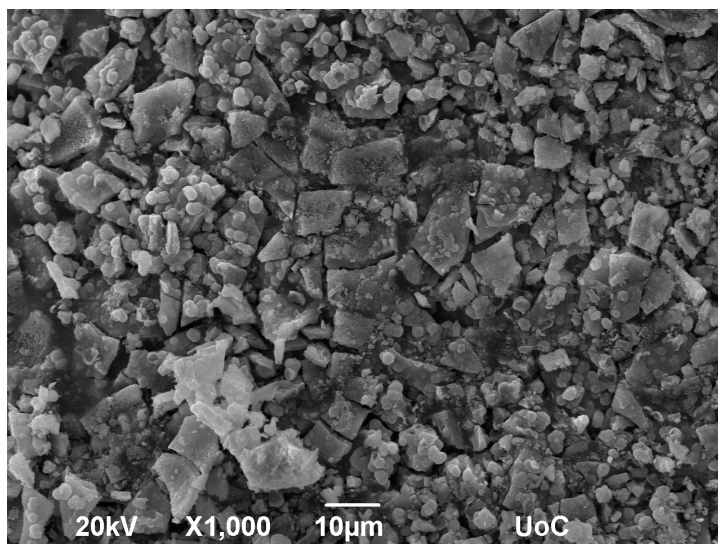


**Εικόνα 4.4** Απεικόνιση SEM προστατευτικού υμενίου Zn –BABBMP που σχηματίζεται στην επιφάνεια του χάλυβα. Λόγω της διαδικασίας ξήρανσης το υμένιο φαίνεται θρυματισμένο.

Ο συνεργιστικός συνδιασμός  $Mg^{2+}$  και BABBMP σε μοριακή αναλογία 1:1 (πανομοιοτυπές συνθήκες για το σχηματισμό του κρυσταλλικού  $\{Mg(BABBMP)(H_2O)_2 \cdot H_2O\}_n$  σε pH 2.5) φαίνεται να προσφέρει μια εξίσου σημαντική αντιδιαβρωτική δράση (Εικόνα 4.5). Σύμφωνα, με τις μετρήσεις που αναφέρονται παραπάνω ο ρυθμός διαβρώσης για το control είναι 0.138 mm/year ενώ παρουσία Mg –BABBMP είναι 0.067 mm/year.



**Εικόνα 4.5** Αντιδιαβρωτική δράση του Mg –BABBMP σε επιφάνεια χάλυβα. Το πρώτο δοκίμιο (επάνω) είναι το control (απουσία παρεμποδιστή) ενώ στο δεύτερο (κάτω) βλέπουμε το προστατευτικό υμένιο του Mg –BABBMP.



**Εικόνα 4.6** Απεικόνιση SEM προστατευτικού υμενίου Mg –BABBMP που σχηματίζεται στην επιφάνεια του χάλυβα. Λόγω της διαδικασίας ξήρανσης το υμένιο φαίνεται θρυματισμένο.

Για το Mg –BABBMP πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες μελέτες διάβρωσης σε pH 5 με μοριακή αναλογία 1:1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων το υλικό συμπεριφέρεται πιο αποτελεσματικά στο pH αυτό, δίνοντας μας ένα % ποσοστό παρεμπόδισης 81.4%, σε σχέση με το control.



**Εικόνα 4.7** Αντιδιαβρωτική δράση του Mg –BABBMP σε pH 5,0 σε επιφάνεια χάλυβα. Το πρώτο δοκίμιο (επάνω) είναι το control (απουσία παρεμποδιστή) ενώ στο δεύτερο (κάτω) φαίνεται το προστατευτικό υμένιο του Mg –BABBMP.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασία μελετήθηκε επίσης και η αντιδιαβρωτική ικανότητα του Ba –BABBMP σε pH 2.5 και pH 5.0. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και στις δύο τιμές pH το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει μια εξαιρετικά ικανοποιητική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά , ειδικά σε pH 5 όπου το % ποσοστό της παρεμπόδισης είναι 84= % σε σχέση με το control.



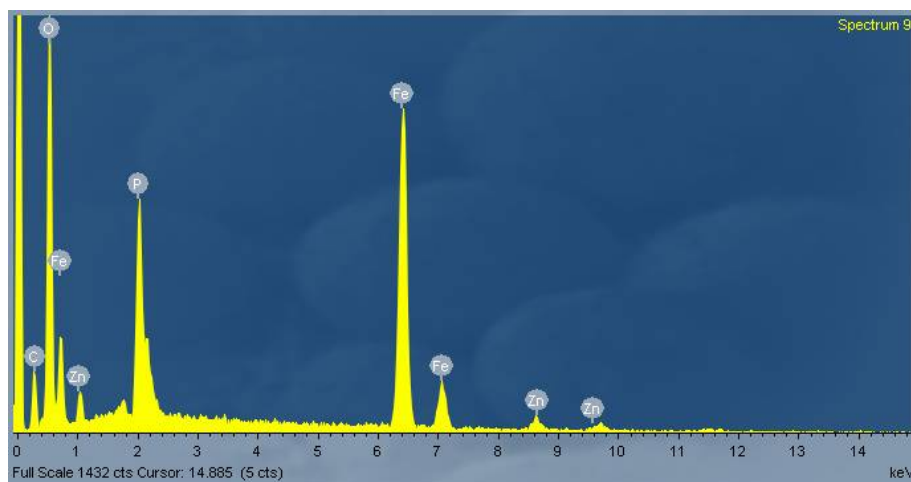
**pH = 2.5**

**pH = 5.0**

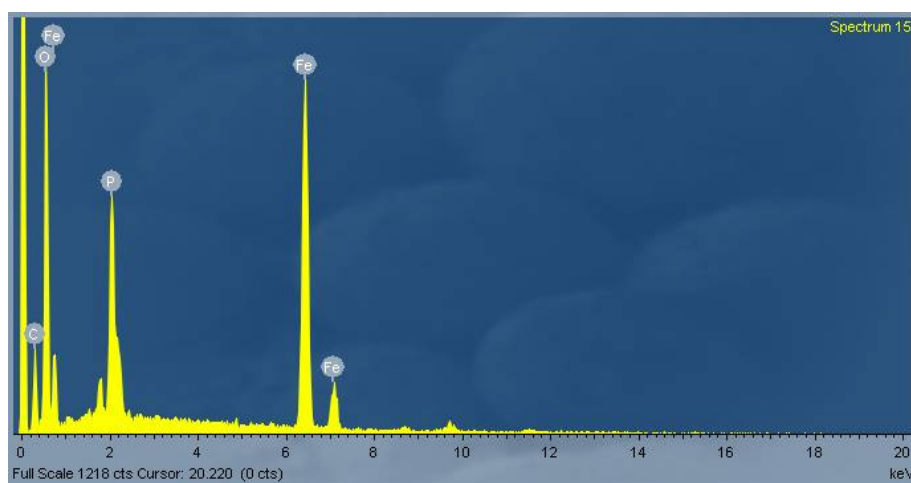
**Εικόνα 4.8** Αντιδιαβρωτική δράση του Ba –BABBMP σε pH 2.5 κ' pH 5(αριστερά κ δεξιά αντίστοιχα), σε επιφάνεια χάλυβα. Στην επάνω σειρά παρουσιάζονται τα control (απουσία παρεμποδιστή) ενώ στη δεύτερη βλέπουμε τα προστατευτικά υμένια του Ba –BABBMP στην επιφάνεια του δοκιμίου.

#### 4.4 Μελέτη EDS των προστατευτικών υμενίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα.

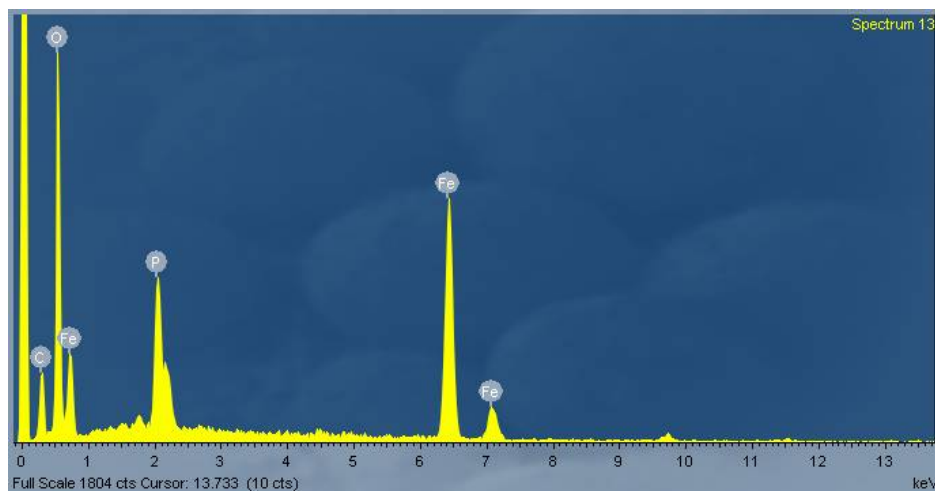
Για όλα τα προστατευτικά υμένια που σχηματίστηκαν στο δοκίμιο χάλυβα πραγματοποιήθηκε ανάλυση με την τεχνική EDS, και τα αποτελέσματα αυτής παρατίθενται στη συνέχεια.



Εικόνα 4.9 Φάσμα EDS του προστατευτικού υμενίου Zn –BABBMP pH 2.5.



Εικόνα 4.10 Φάσμα EDS του προστατευτικού υμενίου Mg –BABBMP pH 2.5



**Εικόνα 4.11** Φάσμα EDS του προστατευτικού υμενίου Ba –BABBMP pH 2.5.

Οι % περιεκτικότητες των ατόμων που προκύπτουν από τα αποτελέσματα του EDS είναι:

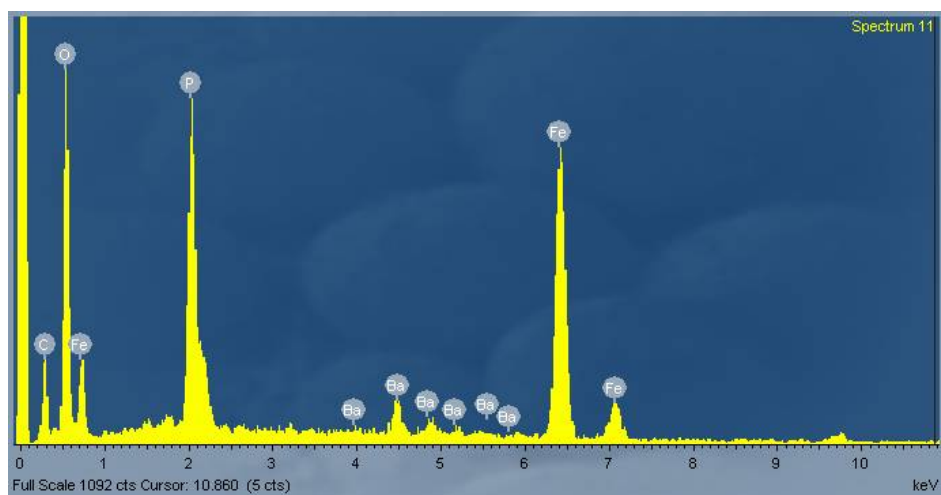
Zn –BABBMP : C: 22.75%  
 O: 53.68%  
 P: 4.78%  
 Fe: 17.62%  
 Zn: 1.17%

Mg –BABBMP : C: 33.44%  
 O: 45.44%  
 P : 4.76%  
 Fe: 16.35%

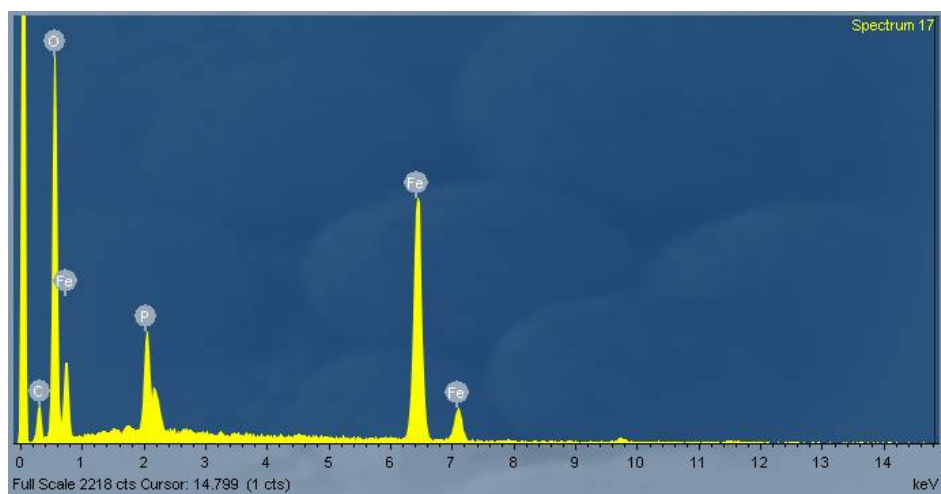
Ba –BABBMP : C: 29.90%  
 O: 52.17%  
 P: 3.89%  
 Fe: 14.05%

Παρατηρούμε ότι για το υμένιο του Zn –BABBMP η αναλογία P:Zn είναι 4 :1 δηλαδή τέσσερα μεταλλοκατιόντα αντιστοιχούν σε έναν υποκαταστάτη. Ο σίδηρος ο οποίος εμφανίζεται προέρχεται από το δοκίμιο χάλυβα.





**Εικόνα 4.12** Φάσμα EDS του προστατευτικού υμενίου Ba –BABBMP pH 5.0.



**Εικόνα 4.13** Φάσμα EDS του προστατευτικού υμενίου Mg –BABBMP pH 5.0.

Οι % περιεκτικότητες των ατόμων που προκύπτουν από τα φάσματα EDS που προέκυψαν από τα υμένια που σχηματίστηκαν σε pH 5.0 είναι:

Ba –BABBMP : C: 33.13%  
O: 45.38%  
P: 7.15%  
Fe: 13.54%  
Ba: 0.81%

Mg –BABBMP : C: 20.11%  
O: 57.86%  
P : 3.40%  
Fe: 18.62%

## Κεφάλαιο 5

---

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Clearfield, *Chem. Mater.* , **1998**, 10 , 2801.
2. K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.* , **2004**, 73 , 47.
3. K. D. Demadis, in *Solid State Chemistry Research Trends* , ed. R. W. Buckley, Nova Science Publishers, New York, **2007**, p. 109.
4. C. V. K. Sharma and A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* , **2000**, 122 , 4394.
5. A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* , **1998**, 47 , 371.
6. A. Vioux, L. Le Bideau, P. Hubert Mutin and D. Leclercq, *Top. Curr. Chem.* , **2004**, 232 , 145.
7. A. H. Mahmoudkhani and V. Langer, *Phosphorus Sulfur Silicon* , **2002**, 177 , 2941.
8. A. H. Mahmoudkhani and V. Langer, *J. Mol. Struct.* , **2002**, 609 , 97.
9. A. N. Lazar, A. Navaza and A. W. Coleman, *Chem. Commun.* , **2004**, 1052.
10. A. H. Mahmoudkhani and V. Langer, *Cryst. Growth Des.* , **2002**, 2 , 21.
11. Z.-Y. Du, A. V. Prosvirin and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* , **2007**, 46 , 9884.
12. Z.-Y. Du, H.-B. Xu and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* , **2006**, 45 , 6424.
13. B.-P. Yang and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* , **2005**, 44 , 566.
14. C. Lei, J.-G. Mao, Y.-Q. Sun, H.-Y. Zeng and A. Clearfield, *Inorg. Chem.* , **2003**, 42 , 6157.
15. A. K. Cheetham, G. Ferey and T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1999**, 38 , 3268.
16. P. M. Forster and A. K. Cheetham, *Top. Catal.* , **2003**, 24 , 79.
17. C. A. Merrill and A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* , **2007**, 46 , 278.
18. S. H. Jung, J. W. Yoon, J.-S. Hwang, A. K. Cheetham and J.-S. Chang, *Chem. Mater.* , **2005**, 17 , 4455.
19. C. A. Merrill and A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.* , **2005**, 44 , 5273.
20. M. M. Gomez-Alcantara, A. Cabeza, M. Martinez-Lara, M. A. G. Aranda, R. Suau, N. Bhuvanesh and A. Clearfield, *Inorg. Chem.* , **2004**, 43 , 5283.
21. A. Cabeza, O. Y. Xiang, C. V. K. Sharma, M. A. G. Aranda, S. Bruque and A. Clearfield, *Inorg. Chem.* , **2002**, 41 , 2325.

22. A. Cabeza, M. A. G. Aranda and S. Bruque, *J. Mater. Chem.* , **1999**, 9 , 571.
23. A. Turner, P.-A. Jaffres, E. J. MacLean, D. Villemin, V. McKee and G. B. Hix, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , **2003**, 1314.
24. G. B. Hix, D. S. Wragg, P. A. Wright and R. E. Morris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , **1998**, 3359.
25. A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne and E. J. MacLean, *J. Mater. Chem.* , **2002**, 12 , 3220.
26. N. Zakowsky, G. B. Hix and R. E. Morris, *J. Mater. Chem.* , **2000**, 10 , 2375.
27. N. Stock and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2004**, 43 , 749.
28. S. Bauer and N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2007**, 46 , 6857.
29. P. M. Forster, N. Stock and A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2005**, 44 , 7608.
30. S. Bauer, T. Bein and N. Stock, *J. Solid State Chem.* , **2006**, 179 , 145.
31. B. A. Breeze, M. Shanmugam, F. Tuna and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* , **2007**, 5185.
32. S. Langley, M. Helliwell, J. Raftery, E. I. Tolis and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* , **2004**, 142.
33. V. Baskar, M. Shanmugam, E. C. Sanudo, M. Shanmugam, D. Collison, E. J. L. McInnes, Q. Wei and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 37.
34. A. Harrison, D. K. Henderson, P. A. Lovatt, A. Parkin, P. A. Tasker and R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2003**, 4271.
35. C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle and G. Ferey, *Chem. Mater.* , **2006**, 18 , 1451.
36. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre and F. Millange, *Acc. Chem. Res.* , **2005**, 38 , 217.
37. C. Serre, C. Lorentz, F. Taulelle and G. Ferey, *Chem. Mater.* , **2003**, 15 , 2328.
38. K. Barthelet, M. Nogues, D. Riou and G. Ferey, *Chem. Mater.* , **2002**, 14 , 4910.
39. G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino and R. Vivani, *Adv. Mater.* , **1996**, 8 , 291.
40. R. Vivani, G. Alberti, F. Costantino and M. Nocchetti, *Microporous Mesoporous Mater.* , **2008**, 107 , 58.
41. R. Vivani, F. Costantino, U. Costantino and M. Nocchetti, *Inorg. Chem.* , **2006**, 45 , 2388.
42. U. Costantino, M. Nocchetti and R. Vivani, *J. Am. Chem. Soc.* , **2002**, 124 , 8428.
43. K. D. Demadis and S. D. Katarachia, *Phosphorus Sulfur Silicon* , **2004**, 179 , 627.

44. K. D. Demadis and P. Lykoudis, *Bioinorg. Chem. Appl.* , 2005, 3 , 135.
45. K. D. Demadis, *Phosphorus Sulfur Silicon* , 2006, 181 , 167.
46. K. D. Demadis and E. Mavredaki, *Env. Chem. Lett.* , 2005, 3 , 127.
47. S. J. Dyer, C. E. Anderson and G. M. Graham, *J. Pet. Sci. Eng.* , 2004, 43 , 259.
48. J. E. Oddo and M. B. Tomson, *Appl. Geochem.* , 1990, 5 , 527.
49. J. J. Xiao, A. T. Kan and M. B. Tomson, *Langmuir* , 2001, 17 , 4668.
50. S. J. Friedfeld, S. He and M. B. Tomson, *Langmuir* , 1998, 14 , 3698.
51. V. Tantayakom, H. S. Fogler, P. Charoensirithavorn and S. Chavadej, *Cryst. Growth Des.* , 2005, 5 , 329.
52. F. H. Browning and H. S. Fogler, *AIChE J.* , 1996, 42 , 2883.
53. R. Pairat, C. Sumeath, F. H. Browning and H. S. Fogler, *Langmuir* , 1997, 13 , 1791.
54. V. Tantayakom, H. S. Fogler, F. F. de Moraes, M. Bualuang, S. Chavadej and P. Malakul, *Langmuir* , 2004, 20 , 2220.
55. A.-L. Penard, F. Rossignol, H. S. Nagaraja, C. Pagnoux and T. Chartier, *Eur. J. Ceram. Soc.* , 2005, 25 , 1109.
56. M. J. Pearse, *Min. Eng.* , 2005, 18 , 139.
57. I. Sekine, T. Shimode and M. Yuasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1992, 31 , 434.
58. B. Mosayebi, M. Kazemeini and A. Badakhshan, *Br. Corr. J.* , 2002, 37 , 217.
59. Yu I. Kouznetsov, *Prot. Met.* , 2001, 37 , 434.
60. Yu V. Balaban-Irmenin, A. M. Rubashov and N. G. Fokina, *Prot. Met.* , 2006, 42, 133.
61. J. L. Fang, Y. Li, X. R. Ye, Z. W. Wang and Q. Liu, *Corrosion* , 1993, 49 , 266.
62. A. Paszternak, S. Stichleutner, I. Felhosi, Z. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, Z. Homonnay, G. Peto and E. Kalman, *Electrochim. Acta* , 2007, 53 , 337.
63. *Biogeochemistry of Chelating Agents* , ed. B. Nowack, J. M. Van Briessen, J. M. ACS Symposium Series, ACS, Washington DC, 2003, Vol. 910.
64. T. P. Knepper, *Trends Anal. Chem.* , 2003, 22 , 708.
65. K. Miyazaki, T. Horibe, J. M. Antonucci, S. Takagi and L. C. Chow, *Dent. Mater.* , 1993, 9 , 46.
66. M. Atai, M. Nekoomanesh, S. A. Hashemi and S. Amani, *Dent. Mater.* , 2004, 20, 663.
67. J. W. Nicholson and G. Singh, *Biomaterials* , 1996, 17 , 2023.
68. H. Tschernitschek, L. Borchers and W. Geurtsen, *J. Prosth. Dent.* , 2006, 96 , 12.

69. F. Cheng and E. Oldfield, *J. Med. Chem.* , **2004**, 47 , 5149.
70. C. Temperini, A. Innocenti, A. Guerri, A. Scozzafava, S. Rusconi and C. T. Supuran, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* , **2007**, 17 , 2210.
71. E. Davini, C. Di Leo, F. Norelli and P. Zappelli, *J. Biotechnol.* , **1993**, 28 , 321.
72. M. Bottrill, L. Kwok and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* , **2006**, 35 , 557.
73. I. G. Finlay, M. D. Mason and M. Shelley, *Lancet Oncol.* , **2005**, 6 , 392.
74. V. Kubicek, J. Rudovsky, J. Kotek, P. Hermann, L. Vander Elst, R. N. Muller, Z. I. Kolar, H. T. Wolterbeek, J. A. Peters and I. Lukes, *J. Am. Chem. Soc.* , **2005**, 127 , 16477.
75. H. Kung, R. Ackerhalt and M. Blau, *J. Nucl. Med.* , **1978**, 19 , 1027.
76. S. S. Padalecki and T. A. Guise, *Breast Cancer Res.* , **2001**, 4 , 35.
77. V. Stresing, F. Daubine, I. Benzaid, H. Monkkonen and P. Clezardin, *Cancer Lett.*, **2007**, 257 , 16.
78. R. Layman, K. Olson and C. Van Poznak, *Hematol. Oncol. Clinics North Am.* , **2007**, 21 , 341.
79. A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* , **2002**, 6 , 495.
80. A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* , **1996**, 1 , 268.
81. E. Barouda, K. D. Demadis, S. Freeman, F. Jones and M. I. Ogden, *Cryst. Growth Des.* , **2007**, 7 , 321.
82. K. Popov, H. Ronkkomaki and L. H. J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.* , **2001**, 73 , 1641.
83. M. Dyba, M. Jezowska-Bojczuk, E. Kiss, T. Kiss, H. Kozlowski, Y. Leroux and D. El Manouni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , **1996**, 1119.
84. E. Gumienna-Kontecka, J. Jezierska, M. Lecouvey, Y. Leroux and H. Kozlowski, *J. Inorg. Biochem.* , **2002**, 89 , 13.
85. E. Gumienna-Kontecka, R. Silvagni, R. Lipinski, M. Lecouvey, F. C. Marincola, G. Crisponi, V. M. Nurchi, Y. Leroux and H. Kozlowski, *Inorg. Chim. Acta* , **2002**, 339 , 111.
86. E. Matczak-Jon, B. Kurzak, A. Kamecka and P. Kafarski, *Polyhedron* , **2002**, 21 , 321.
87. B. Boduszek, M. Dyba, M. Jezowska-Bojczuk, T. Kiss and H. Kozlowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 973.
88. B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska and P. Kafarski, *Polyhedron* , **1998**, 17 , 4403.

89. E. Matczak-Jon, B. Kurzak, A. Kamecka, W. Sawka-Dobrowolska and P. Kafarski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3627.
90. G. V. Polyanchuk, L. M. Shkol'nikova, M. V. Rudomino, N. M. Dyatlova and S. S. Makarevich, *J. Struct. Chem.* , **1985**, 26 , 586.
91. G. B. Hix, V. Caignaert, J.-M. Rueff, L. Le Pluart, J. E. Warren and P.-A. Jaffres, *Cryst. Growth Des.* , **2007**, 7 , 208.
92. K. M. E. Jones, A. H. Mahmoudkhani, B. D. Chandler and G. K. H. Shimizu, *CrystEngComm* , **2006**, 8 , 303.
93. K. D. Demadis, R. G. Raptis and P. Baran, *Bioinorg. Chem. Appl.* , **2005**, 3 , 119.
94. K. D. Demadis, E. Barouda, H. Zhao and R. G. Raptis, *Polyhedron* , **2009**, 28 , 3361.
95. S. Lodhia, A. Turner, M. Papadaki, K. D. Demadis and G. B. Hix, *Cryst. Growth Des.* , **2009**, 9 , 1811.
96. K. D. Demadis, S. D. Katarachia, H. Zhao, R. G. Raptis and P. Baran, *Cryst. Growth Des.* , **2006**, 6 , 836.
97. K. D. Demadis, A. Panera, *unpublished results*.
98. K. D. Demadis, M. Papadaki, R. G. Raptis and H. Zhao, *J. Solid State Chem.* , **2008**, 181 , 679.
99. K. D. Demadis, M. Papadaki, R. G. Raptis and H. Zhao, *Chem. Mater.* , **2008**, 20, 4835.
100. L.-S. Long, *CrystEngComm* , **2010**, 12 , 1354.
101. R. G. Lin, L. S. Long, R. B. Huang and L. S. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* , **2007**, 10 , 1257.
102. S. J. Dalgarno, J. L. Atwood and C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.* , **2006**, 6 , 174.
103. C. Liu, F. Luo, W. P. Liao, D. Q. Li, X. F. Wang and R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* , **2007**, 7 , 2282.
104. S. J. Dalgarno, M. J. Hardie and C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.* , **2004**, 4 , 227.
105. Droffelaar, H. and J. T. N. Atkinson. **1995**. *Corrosion and its Control*. Houston, NACE International.
106. Sastri, V. S. **1998**. *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*. Chichester, Wiley, p. 720.
107. Editorial **2002**. *Chem. Process.* (December), 11.B.

108. Davidson, P. *USA Today*, July 9, **2006**.
109. Javaherdashti, R. **2000**. *Anti-Corr. Meth. Mater.*, 47(1): 30–34.
110. Kuznetsov, Yu. I. **1991**. *Prot. Met.*, 26: 736–744.
111. Z. Amjad, R.W. Zuhl, and J.F. Zibrida, *Association of Water Technologies Annual Convention*, September 17 – 20, **2003** Phoenix.
112. R. Engel, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 349.
113. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Anti-Corr. Meth. Mater.*, **1997**, 44 (4) 248.
114. L.A. Bromley, D. Cottier, R.J. Davey, B. Dobbs, S. Smith and B.R. Heywood, *Langmuir*, **1993**, 9, 3594-3599.
115. Marin-Cruz J., Cabrera-Sierra R., Pech-Canul M.A., Gonzalez I., *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1847–1854.
116. Demadis, K.D, Buckley, R.W. Ed.; *Nova Science Publishers*, New York, **2007**, 109-172.
117. K. Wang, Y. Cheng, X. Yang and R. Li, *Met. Ions Biol. Syst.*, **2003**, 40, 707.
118. C. H. Evans, *Trends Biochem. Sci.*, **1983**, 445.
119. D. R. Koop, B. Klopfenstein, Y. Iimuro and R. G. Thurman, *Mol. Pharmacol.*, **1997**, 51, 944.
120. C. A. Rivera, B. U. Bradford, K. J. Hunt, Y. Adachi, L. W. Schrum, D. R. Koop, E. R. Burchardt, R. A. Rippe and R. G. Thurman, *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver Physiol.*, **2001**, 281, G200.
121. E. B. Harstad and C. D. Klaassen, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **2002**, 180, 178.
122. E. W. Yeung, S. I. Head and D. G. Allen, *J. Physiol.*, **2003**, 552, 449.
123. M. A. Jakupec, P. Unfried and B. K. Keppler, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, **2005**, 153, 101.
124. J. P. Garner and P. S. Heppell, *Burns*, **2005**, 31, 379.
125. R. Papini, *Br. Med. J.*, **2004**, 329, 158.
126. For recent reviews on Lanthanides in medicine/MRI imaging see, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 6.
127. F. Rosch and E. Forssell-Aronsson, *Met. Ions Biol. Syst.*, **2004**, 42,77.
128. J. L. Sessler and R. A. Miller, *Biochem. Pharmacol.*, **2000**, 59, 733.
129. T. D. Mody, L. Fu and J. L. Sessler, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 49, **2001**.
130. A. M. Evens, *Curr. Opin. Oncol.*, **2004**, 16, 576.

131. F. Albaaj and A. Hutchison, *Drugs*, **2003**, 63, 577.
132. Kaslina NA, Polyakova IA, Kessenikh AV, Zhadanov BV, Rudomino MV, Churilina NV, Kabachnik MI, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, 55, 472–5.
133. B. L. Carlberg, *Oil Gas J.*, **1983**, 81, 152.
134. A. Cabeza, X. Ouyang, C.V.K. Sharma, M.A.G. Aranda, S. Bruque, and A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2325.
135. K. Sawada, T. Araki and T. Suzuki, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1199.
136. A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 268-278.
137. J.J. Daly and P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 212.
138. G. Grossmann, K.A. Burkov, G. Hagele, L.A. Myund, S. Hermens, C. Verwey, S. M. Arat-ool, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 797.
139. R. Pairat, C. Sumeath, F. H. Browning and H. S. Fogler, *Langmuir* **1997**, 13, 179
140. F. N. Shi, F. A. A. Paz, P. Girginova, J. Rocha, V. S. Amaral, J. Klinowski and T. Trindade, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 789, 200.
141. Clément O, Mühler A, Vexler V, Berthezène Y, Brasch RC *Investigative Radiology* **1992**, 27(8), 612.
142. S.P. Fricker *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 524.
143. Sharma, C.V.K.; Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4394.
144. Kong, D.; McBee, J.L.; Clearfield, A. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 643.





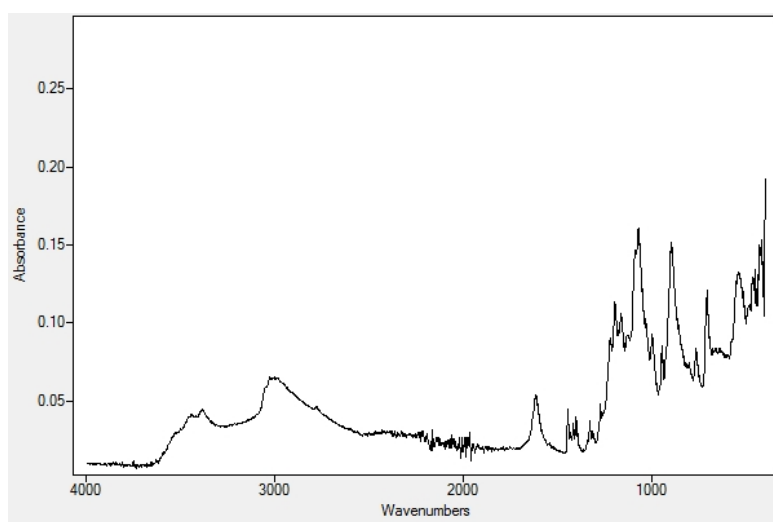
# Κεφάλαιο 6

---

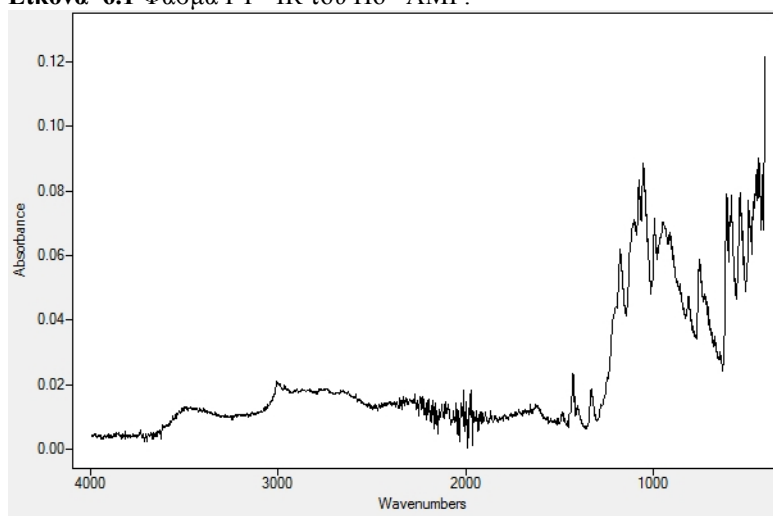
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

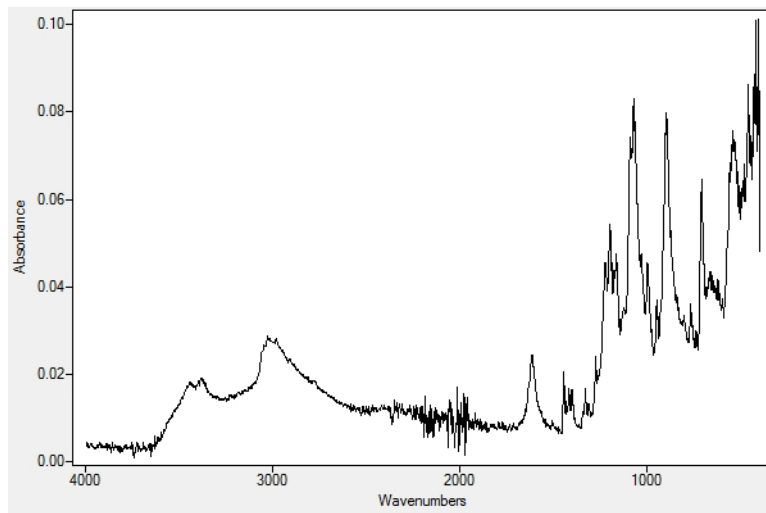
Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται όλα τα φάσματα FT –IR των υλικών Ln –AMP που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η απόδοση των κορυφών απορρόφησης των φασμάτων είναι σύμφωνη με την περιγραφή του φάσματος FT –IR του Ho –AMP που έγινε στο Κεφάλαιο 3.



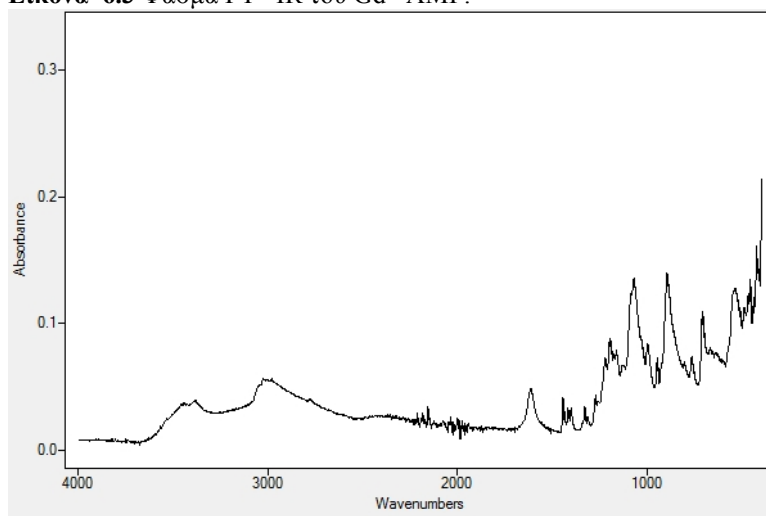
Εικόνα 6.1 Φάσμα FT –IR του Ho –AMP.



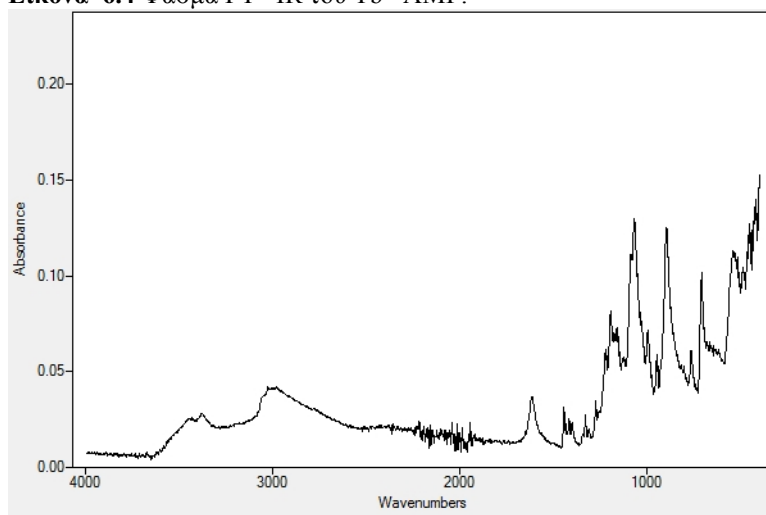
Εικόνα 6.2 Φάσμα FT –IR του Dy –AMP.



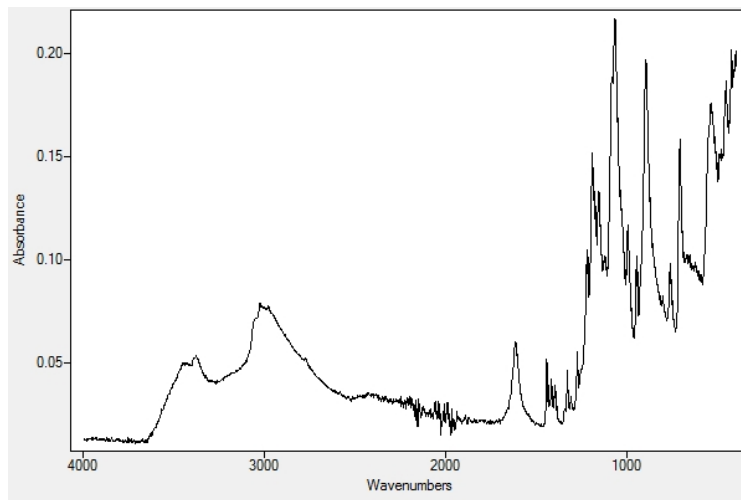
**Εικόνα 6.3** Φάσμα FT-IR του Gd-AMP.



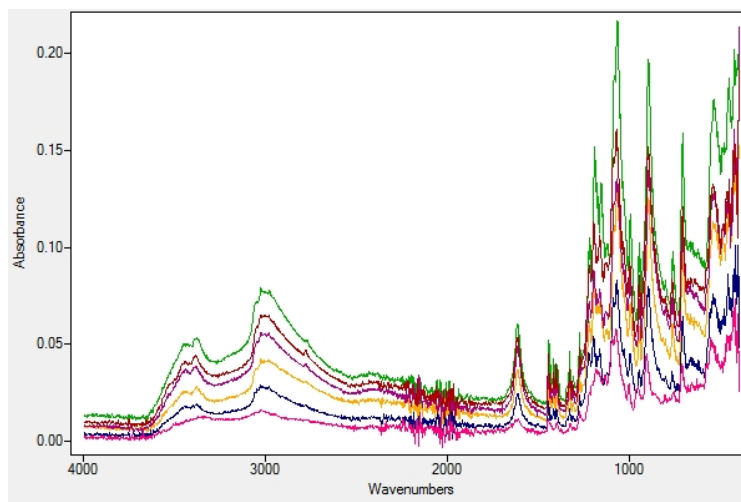
**Εικόνα 6.4** Φάσμα FT-IR του Tb-AMP.



**Εικόνα 6.5** Φάσμα FT-IR του Sm-AMP.



**Εικόνα 6.6** Φάσμα FT-IR του Pr-AMP.



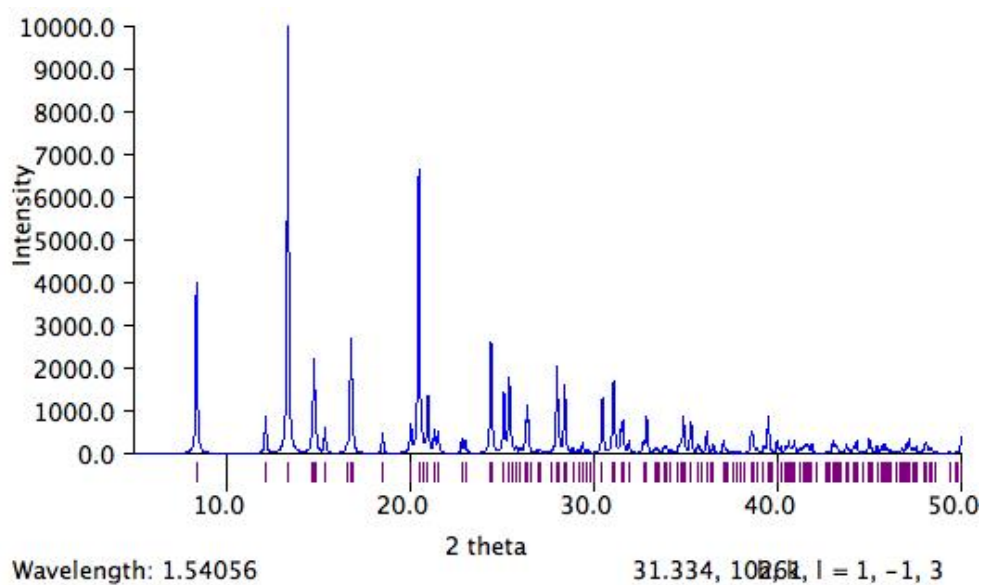
**Εικόνα 6.7** Συγκριτική Παράθεση των φασμάτων FT-IR των υλικών Ln-AMP.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Στο παράρτημα αυτό δίνονται όλα τα θεωρητικά και τα αντίστοιχα πειραματικά διαγράμματα XRD των υλικών που συζητήθηκαν στην εργασία αυτή.

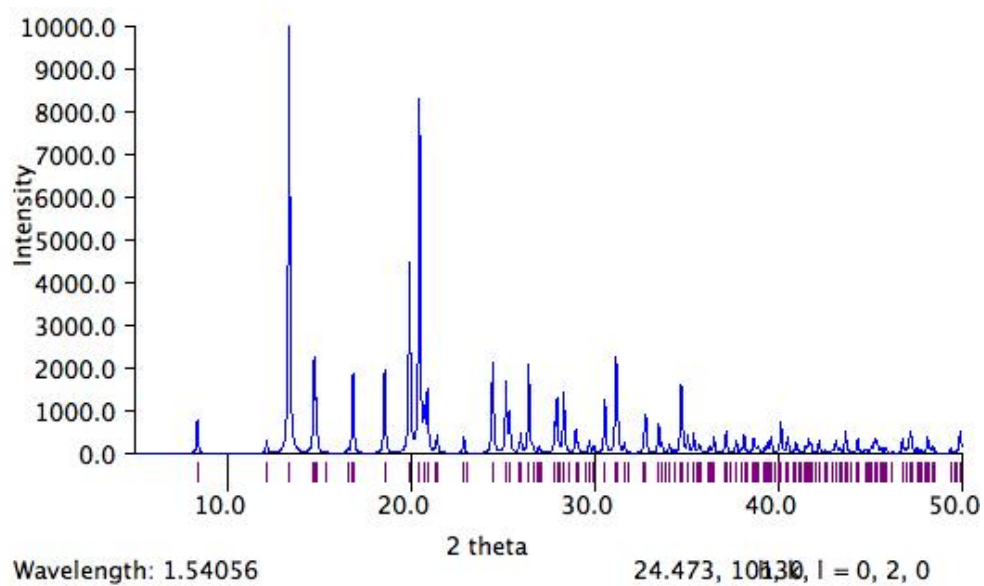
### Me<sup>2+</sup> - BABBMP

#### Zn - BABBMP



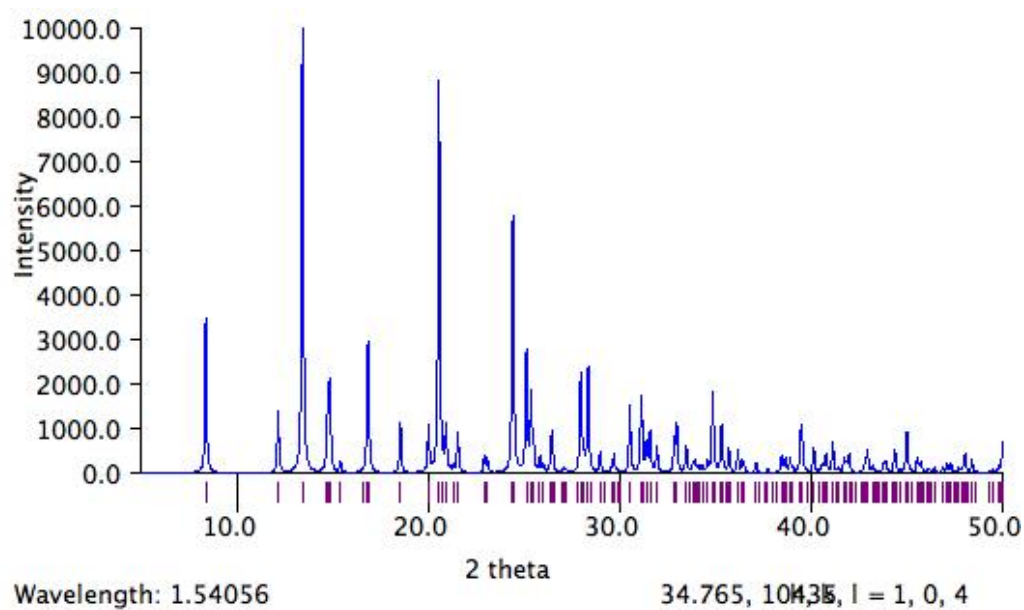
Εικόνα 6.8 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του υλικού Zn-BABBMP.

## Mg - BABBMF



Εικόνα 6.9 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του υλικού Mg –BABBMF.

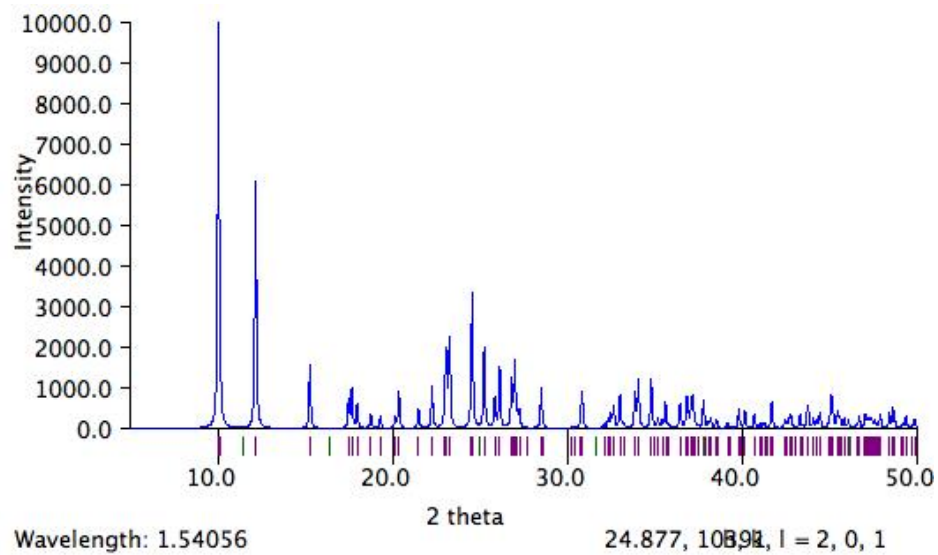
## Co - BABBMF



Εικόνα 6.10 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του υλικού Co –BABBMF.

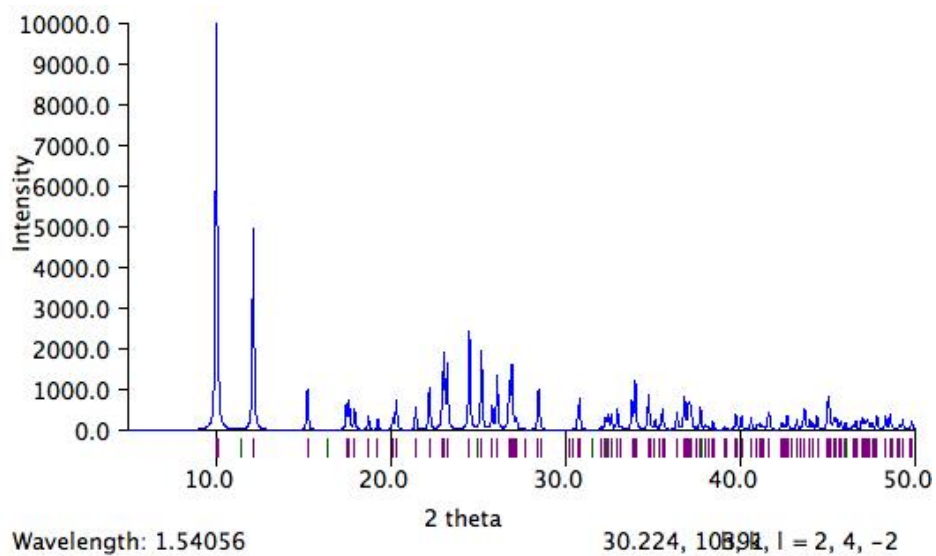
## Ln<sup>3+</sup> - AMP

### Ho - AMP

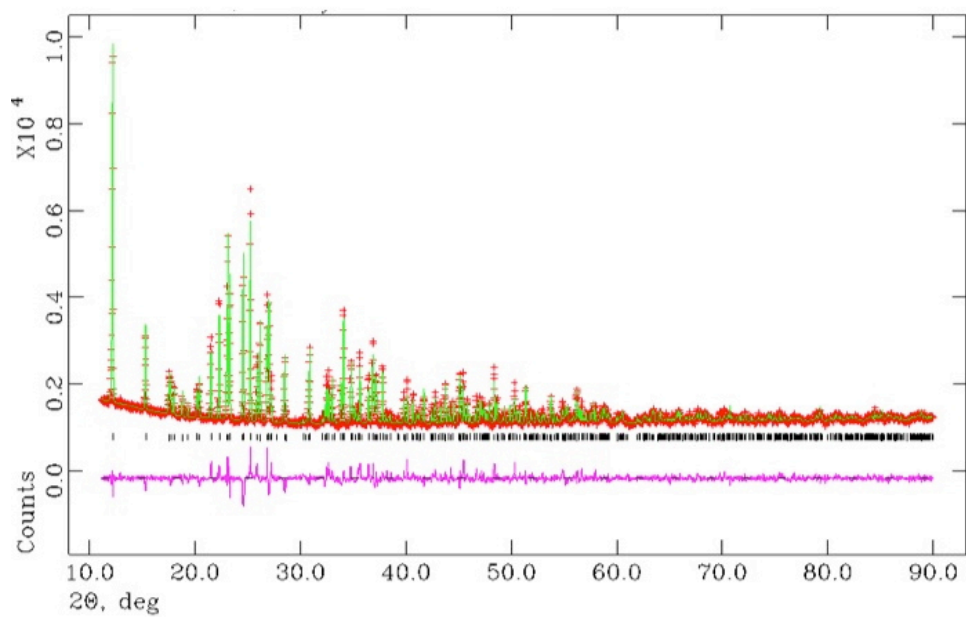


Εικόνα 6.11 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Ho -AMP.

## Dy - AMP



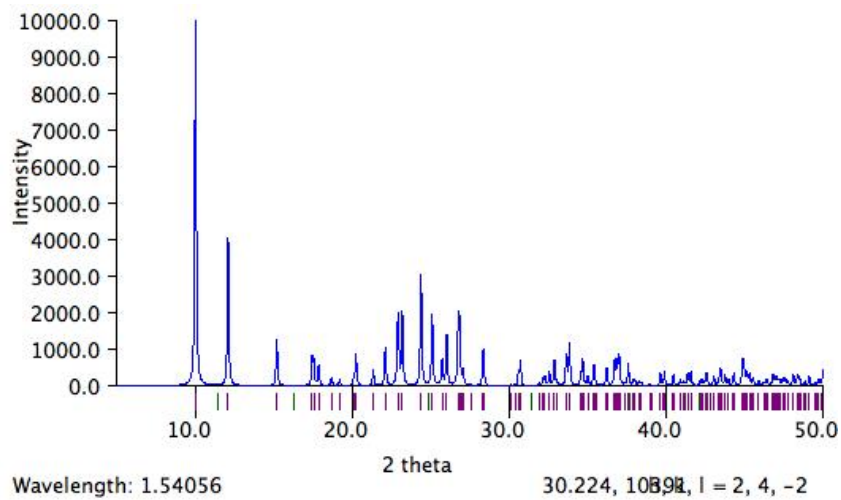
Εικόνα 6.12 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Dy –AMP.



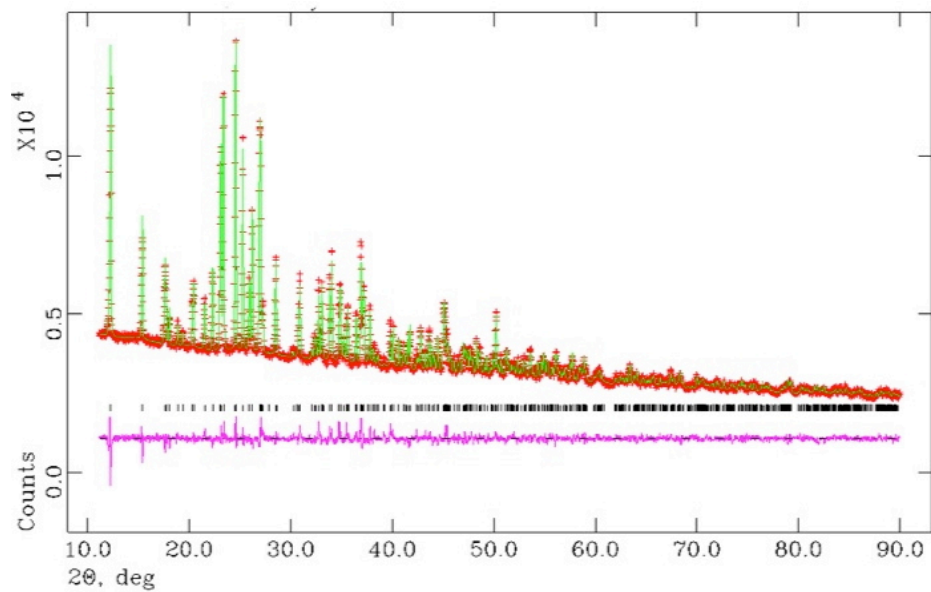
Εικόνα 6.13 Πειραματικό Διάγραμμα XRD για το Dy –AMP.



## Gd- AMP

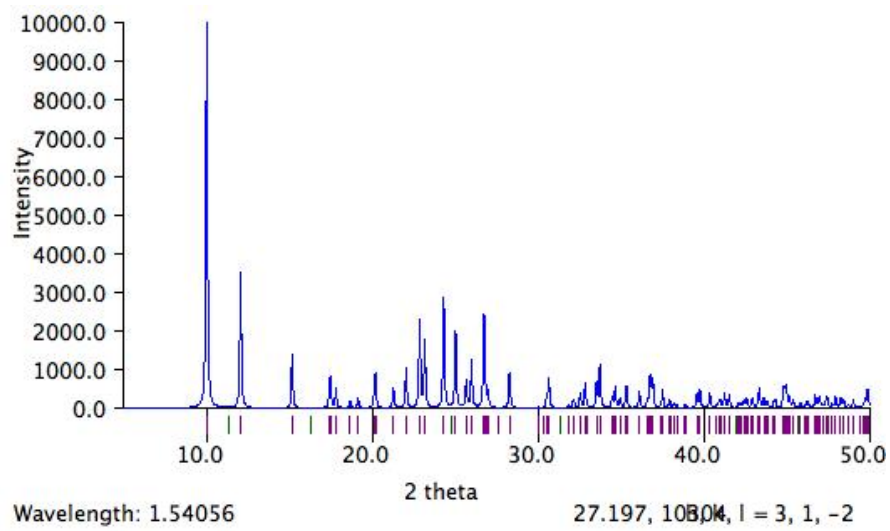


Εικόνα 6.14 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Gd –AMP.

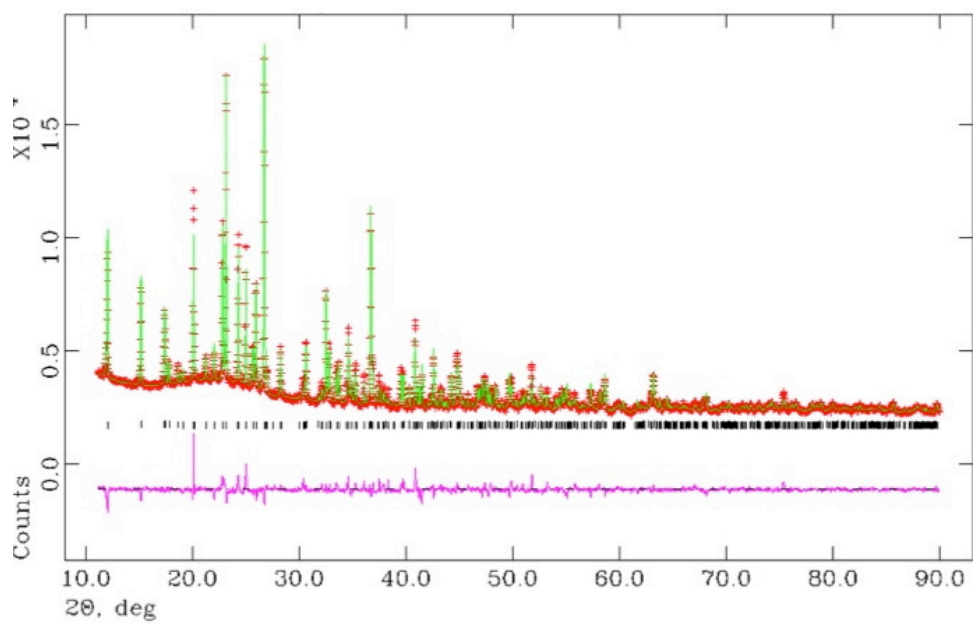


Εικόνα 6.15 Πειραματικό Διάγραμμα XRD για το Dy –AMP.

## Sm- AMP

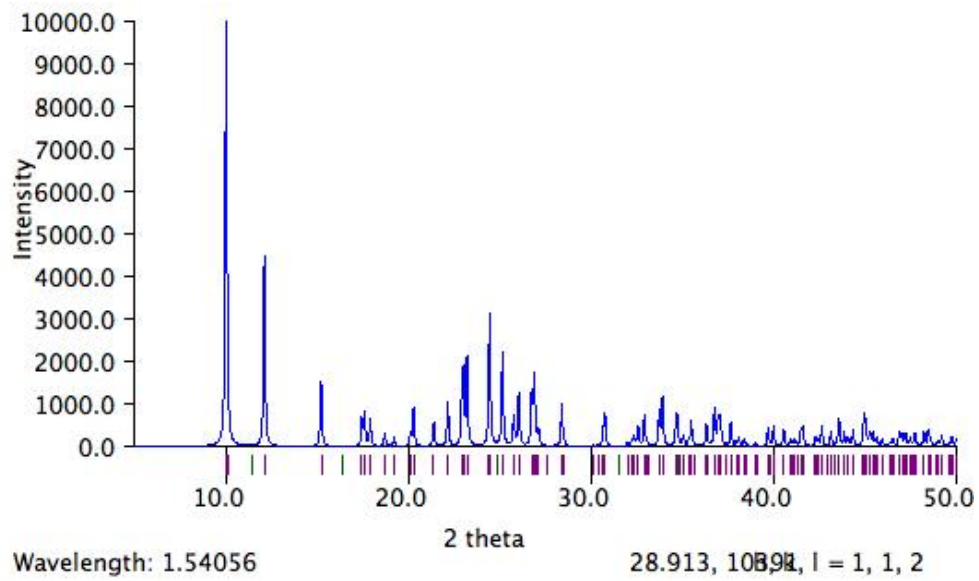


Εικόνα 6.16 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Sm –AMP.

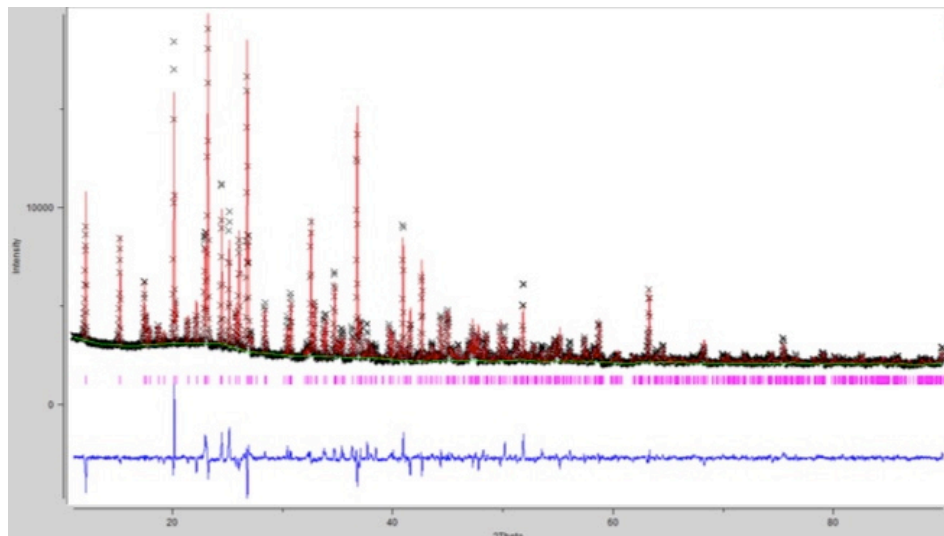


Εικόνα 6.17 Πειραματικό Διάγραμμα XRD για το Sm –AMP.

## Tb- AMP

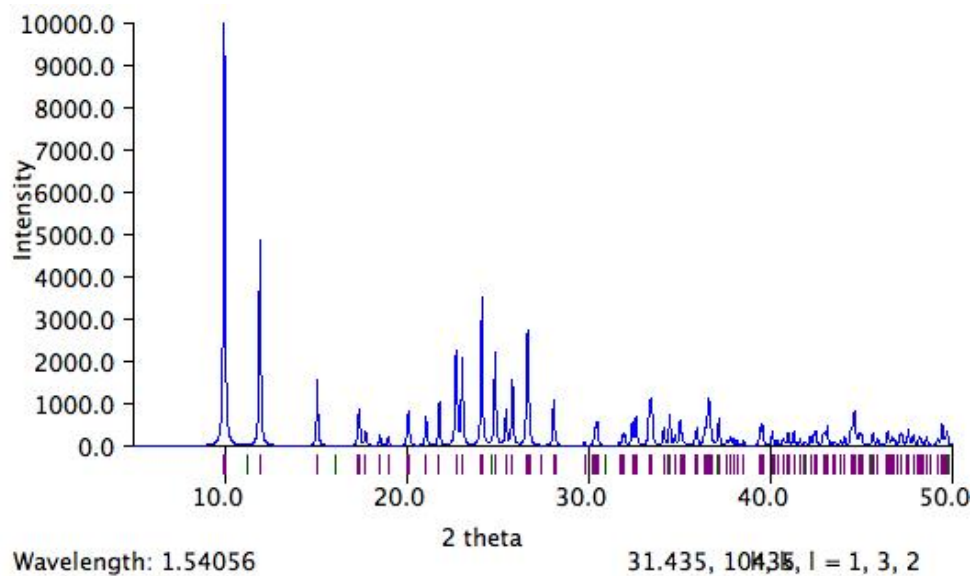


Εικόνα 6.18 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Tb –AMP.

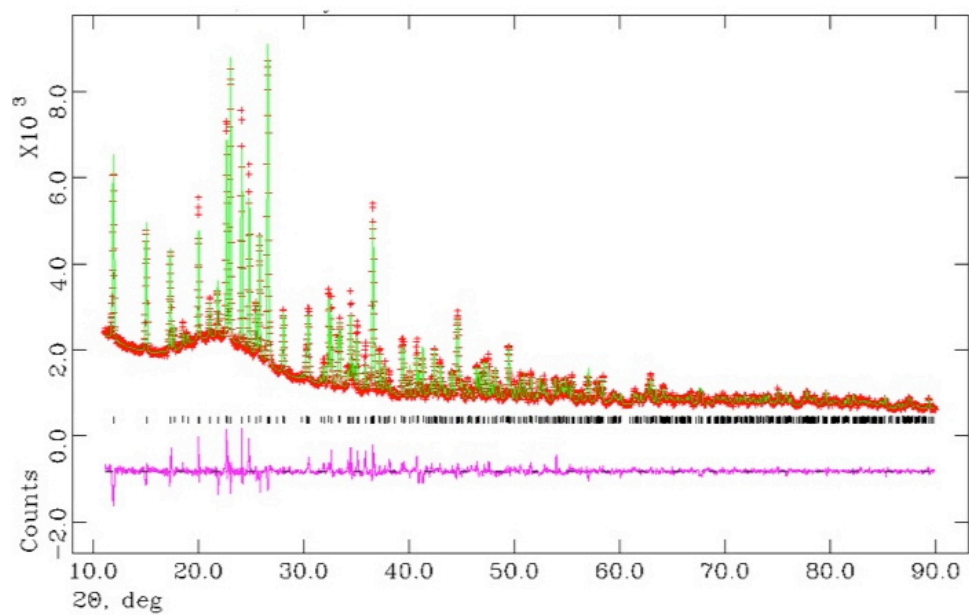


Εικόνα 6.19 Πειραματικό Διάγραμμα XRD για το Tb –AMP.

## Pr-AMP



Εικόνα 6.20 Θεωρητικό Διάγραμμα XRD του Pr-AMP.



Εικόνα 6.21 Πειραματικό Διάγραμμα XRD για το Tb-AMP

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3****ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ****Zn -BABBMP****1.Μήκη Δεσμών (Å)**

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Zn	O1	Unknown	no	2.26(2)	un
2	Zn	O4	Unknown	no	1.93(1)	un
3	Zn	Ow1	Unknown	no	2.16(1)	un
4	Zn	Ow1	Unknown	no	2.16(1)	un
5	Zn	O1	Unknown	yes	2.26(2)	un
6	Zn	O4	Unknown	yes	1.93(1)	un
7	P1	O1	Unknown	no	1.55(2)	un
8	P1	O2	Unknown	no	1.59(2)	un
9	P1	O3	Unknown	no	1.55(2)	un
10	P1	C1	Unknown	no	1.80(2)	1
11	P2	O4	Unknown	no	1.47(1)	un
12	P2	O5	Unknown	no	1.49(2)	un
13	P2	O6	Unknown	no	1.51(2)	un
14	P2	C2	Unknown	no	1.79(2)	1
15	C1	N	Unknown	no	1.52(2)	1
16	C2	N	Unknown	no	1.54(2)	1
17	N	C3	Unknown	no	1.51(3)	1
18	C3	C4	Unknown	no	1.50(3)	1
19	C4	c5	Unknown	no	1.39(3)	un
20	C4	C6	Unknown	no	1.42(3)	un
21	c5	C6	Unknown	no	1.42(4)	un
22	C6	c5	Unknown	no	1.42(4)	un
23	P1	O1	Unknown	no	1.55(2)	un
24	P1	O2	Unknown	no	1.59(2)	un
25	P1	O3	Unknown	no	1.55(2)	un
26	P1	C1	Unknown	no	1.80(2)	1
27	P2	O4	Unknown	no	1.47(1)	un
28	P2	O5	Unknown	no	1.49(2)	un
29	P2	C2	Unknown	no	1.79(2)	1
30	P2	O6	Unknown	no	1.51(2)	un
31	O1	Zn	Unknown	yes	2.26(2)	un
32	C1	N	Unknown	no	1.52(2)	1
33	O4	Zn	Unknown	yes	1.93(1)	un
34	C2	N	Unknown	no	1.54(2)	1
35	N	C3	Unknown	no	1.51(3)	1
36	C3	C4	Unknown	no	1.50(3)	1
37	C4	c5	Unknown	no	1.39(3)	un

38	C4	C6	Unknown	no	1.42(3)	un
----	----	----	---------	----	---------	----

## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Zn	O4	95.7(6)
2	O1	Zn	Ow1	110.8(6)
3	O1	Zn	Ow1	69.2(6)
4	O1	Zn	O1	180.0(6)
5	O1	Zn	O4	84.3(6)
6	O4	Zn	Ow1	76.9(7)
7	O4	Zn	Ow1	103.1(7)
8	O4	Zn	O1	84.3(6)
9	O4	Zn	O4	180.0(7)
10	Ow1	Zn	Ow1	180.0(7)
11	Ow1	Zn	O1	69.2(6)
12	Ow1	Zn	O4	103.1(7)
13	Ow1	Zn	O1	110.8(6)
14	Ow1	Zn	O4	76.9(7)
15	O1	Zn	O4	95.7(6)
16	O1	P1	O2	117(1)
17	O1	P1	O3	107(1)
18	O1	P1	C1	108.7(9)
19	O2	P1	O3	98(1)
20	O2	P1	C1	112.9(9)
21	O3	P1	C1	113.1(9)
22	O4	P2	O5	108(1)
23	O4	P2	O6	101(1)
24	O4	P2	C2	115(1)
25	O5	P2	O6	116(1)
26	O5	P2	C2	113(1)
27	O6	P2	C2	104(1)
28	Zn	O1	P1	143(1)
29	P1	C1	N	120(1)
30	Zn	O4	P2	150(1)
31	P2	C2	N	113(1)
32	C1	N	C2	103(1)
33	C1	N	C3	110(1)
34	C2	N	C3	111(1)
35	N	C3	C4	123(2)
36	C3	C4	c5	120(2)
37	C3	C4	C6	115(2)
38	c5	C4	C6	117(2)
39	C4	c5	C6	117(2)
40	C4	C6	c5	118(2)
41	O1	P1	O2	117(1)

42	O1	P1	O3	107(1)
43	O1	P1	C1	108.7(9)
44	O2	P1	O3	98(1)
45	O2	P1	C1	112.9(9)
46	O3	P1	C1	113.1(9)
47	O4	P2	O5	108(1)
48	O4	P2	C2	115(1)
49	O4	P2	O6	101(1)
50	O5	P2	C2	113(1)
51	O5	P2	O6	116(1)
52	C2	P2	O6	104(1)
53	P1	O1	Zn	143(1)
54	P1	C1	N	120(1)
55	P2	O4	Zn	150(1)
56	P2	C2	N	113(1)
57	C1	N	C2	103(1)
58	C1	N	C3	110(1)
59	C2	N	C3	111(1)
60	N	C3	C4	123(2)
61	C3	C4	c5	120(2)
62	C3	C4	C6	115(2)
63	c5	C4	C6	117(2)
64	C6	c5	C4	117(2)
65	c5	C6	C4	118(2)
66	O1	Zn	O4	95.7(6)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O4	Zn	O1	P1	32(2)
2	Ow1	Zn	O1	P1	-46(2)
3	Ow1	Zn	O1	P1	134(2)
4	O1	Zn	O1	P1	Undefined
5	O4	Zn	O1	P1	-148(2)
6	O1	Zn	O4	P2	15(2)
7	Ow1	Zn	O4	P2	125(2)
8	Ow1	Zn	O4	P2	-55(2)
9	O1	Zn	O4	P2	-165(2)
10	O4	Zn	O4	P2	Undefined
11	O2	P1	O1	Zn	-119(2)
12	O3	P1	O1	Zn	132(1)
13	C1	P1	O1	Zn	10(2)
14	O1	P1	C1	N	-99(1)
15	O2	P1	C1	N	32(2)
16	O3	P1	C1	N	142(1)
17	O5	P2	O4	Zn	113(2)
18	O6	P2	O4	Zn	-125(2)
19	C2	P2	O4	Zn	-14(3)

20	O4	P2	C2	N	-90(1)
21	O5	P2	C2	N	146(1)
22	O6	P2	C2	N	19(1)
23	P1	C1	N	C2	41(2)
24	P1	C1	N	C3	-77(2)
25	P2	C2	N	C1	88(1)
26	P2	C2	N	C3	-154(1)
27	C1	N	C3	C4	-79(2)
28	C2	N	C3	C4	168(2)
29	N	C3	C4	c5	71(3)
30	N	C3	C4	C6	-140(2)
31	C3	C4	c5	C6	116(2)
32	C6	C4	c5	C6	-32(3)
33	C3	C4	C6	c5	-118(2)
34	c5	C4	C6	c5	32(3)
35	C4	c5	C6	C4	32(3)
36	C4	C6	c5	C4	-32(3)
37	O2	P1	O1	Zn	119(2)
38	O3	P1	O1	Zn	-132(1)
39	C1	P1	O1	Zn	-10(2)
40	O1	P1	C1	N	99(1)
41	O2	P1	C1	N	-32(2)
42	O3	P1	C1	N	-142(1)
43	O5	P2	O4	Zn	-113(2)
44	C2	P2	O4	Zn	14(3)
45	O6	P2	O4	Zn	125(2)
46	O4	P2	C2	N	90(1)
47	O5	P2	C2	N	-146(1)
48	O6	P2	C2	N	-19(1)
49	P1	O1	Zn	O4	-32(2)
50	P1	C1	N	C2	-41(2)
51	P1	C1	N	C3	77(2)
52	P2	O4	Zn	O1	-15(2)
53	P2	C2	N	C1	-88(1)
54	P2	C2	N	C3	154(1)
55	C1	N	C3	C4	79(2)
56	C2	N	C3	C4	-168(2)
57	N	C3	C4	c5	-71(3)
58	N	C3	C4	C6	140(2)
59	C3	C4	c5	C6	-116(2)
60	C6	C4	c5	C6	32(3)
61	C3	C4	C6	c5	118(2)
62	c5	C4	C6	c5	-32(3)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm.Op"	Description	"Detailed-Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1



2	-x,-y,-z	"Inversion centre"	"Inversion at [0,0,0]"	2	-1
---	----------	-----------------------	---------------------------	---	----

## Mg -BABBMP

## 1.Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Mg	O1	Unknown	no	2.22(2)	un
2	Mg	O4	Unknown	no	1.90(1)	un
3	Mg	Ow1	Unknown	no	2.16(2)	un
4	Mg	Ow1	Unknown	no	2.16(2)	un
5	Mg	O1	Unknown	yes	2.22(2)	un
6	Mg	O4	Unknown	yes	1.90(1)	un
7	P1	O1	Unknown	no	1.49(3)	un
8	P1	O2	Unknown	no	1.58(2)	un
9	P1	O3	Unknown	no	1.52(2)	un
10	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
11	P2	O4	Unknown	no	1.49(2)	un
12	P2	O5	Unknown	no	1.62(2)	un
13	P2	O6	Unknown	no	1.47(2)	un
14	P2	C2	Unknown	no	1.77(3)	1
15	C1	N	Unknown	no	1.49(2)	1
16	C2	N	Unknown	no	1.49(3)	1
17	N	C3	Unknown	no	1.53(3)	1
18	C3	C4	Unknown	no	1.49(4)	1
19	C4	c5	Unknown	no	1.41(3)	un
20	C4	C6	Unknown	no	1.38(3)	un
21	c5	C6	Unknown	no	1.41(4)	un
22	C6	c5	Unknown	no	1.41(4)	un
23	P1	O1	Unknown	no	1.49(3)	un
24	P1	O2	Unknown	no	1.58(2)	un
25	P1	O3	Unknown	no	1.52(2)	un
26	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
27	P2	O4	Unknown	no	1.49(2)	un
28	P2	O5	Unknown	no	1.62(2)	un
29	P2	C2	Unknown	no	1.77(3)	1
30	P2	O6	Unknown	no	1.47(2)	un
31	O1	Mg	Unknown	yes	2.22(2)	un
32	C1	N	Unknown	no	1.49(2)	1
33	O4	Mg	Unknown	yes	1.90(1)	un
34	C2	N	Unknown	no	1.49(3)	1
35	N	C3	Unknown	no	1.53(3)	1
36	C3	C4	Unknown	no	1.49(4)	1
37	C4	c5	Unknown	no	1.41(3)	un
38	C4	C6	Unknown	no	1.38(3)	un



## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Mg	O4	77.8(7)
2	O1	Mg	Ow1	103.2(7)
3	O1	Mg	Ow1	76.8(7)
4	O1	Mg	O1	180.0(7)
5	O1	Mg	O4	102.2(7)
6	O4	Mg	Ow1	81.7(7)
7	O4	Mg	Ow1	98.3(7)
8	O4	Mg	O1	102.2(7)
9	O4	Mg	O4	180.0(7)
10	Ow1	Mg	Ow1	180.0(8)
11	Ow1	Mg	O1	76.8(7)
12	Ow1	Mg	O4	98.3(7)
13	Ow1	Mg	O1	103.2(7)
14	Ow1	Mg	O4	81.7(7)
15	O1	Mg	O4	77.8(7)
16	O1	P1	O2	112(1)
17	O1	P1	O3	115(1)
18	O1	P1	C1	107(1)
19	O2	P1	O3	112(1)
20	O2	P1	C1	103(1)
21	O3	P1	C1	107(1)
22	O4	P2	O5	107(1)
23	O4	P2	O6	121(1)
24	O4	P2	C2	96(1)
25	O5	P2	O6	97(1)
26	O5	P2	C2	96(1)
27	O6	P2	C2	134(1)
28	Mg	O1	P1	148(1)
29	P1	C1	N	109(1)
30	Mg	O4	P2	140(1)
31	P2	C2	N	135(2)
32	C1	N	C2	93(2)
33	C1	N	C3	115(2)
34	C2	N	C3	109(2)
35	N	C3	C4	118(2)
36	C3	C4	c5	121(2)
37	C3	C4	C6	117(2)
38	c5	C4	C6	118(2)
39	C4	c5	C6	119(2)
40	C4	C6	c5	118(2)
41	O1	P1	O2	112(1)
42	O1	P1	O3	115(1)
43	O1	P1	C1	107(1)
44	O2	P1	O3	112(1)
45	O2	P1	C1	103(1)

46	O3	P1	C1	107(1)
47	O4	P2	O5	107(1)
48	O4	P2	C2	96(1)
49	O4	P2	O6	121(1)
50	O5	P2	C2	96(1)
51	O5	P2	O6	97(1)
52	C2	P2	O6	134(1)
53	P1	O1	Mg	148(1)
54	P1	C1	N	109(1)
55	P2	O4	Mg	140(1)
56	P2	C2	N	135(2)
57	C1	N	C2	93(2)
58	C1	N	C3	115(2)
59	C2	N	C3	109(2)
60	N	C3	C4	118(2)
61	C3	C4	c5	121(2)
62	C3	C4	C6	117(2)
63	c5	C4	C6	118(2)
64	C6	c5	C4	119(2)
65	c5	C6	C4	118(2)
66	O1	Mg	O4	77.8(7)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O4	Mg	O1	P1	73(2)
2	Ow1	Mg	O1	P1	-5(3)
3	Ow1	Mg	O1	P1	175(3)
4	O1	Mg	O1	P1	Undefined
5	O4	Mg	O1	P1	-107(2)
6	O1	Mg	O4	P2	-88(2)
7	Ow1	Mg	O4	P2	17(2)
8	Ow1	Mg	O4	P2	-163(2)
9	O1	Mg	O4	P2	92(2)
10	O4	Mg	O4	P2	Undefined
11	O2	P1	O1	Mg	-116(2)
12	O3	P1	O1	Mg	114(2)
13	C1	P1	O1	Mg	-5(3)
14	O1	P1	C1	N	-103(2)
15	O2	P1	C1	N	15(2)
16	O3	P1	C1	N	133(1)
17	O5	P2	O4	Mg	-179(2)
18	O6	P2	O4	Mg	-69(2)
19	C2	P2	O4	Mg	83(2)
20	O4	P2	C2	N	-126(2)
21	O5	P2	C2	N	126(2)
22	O6	P2	C2	N	19(3)
23	P1	C1	N	C2	56(2)

24	P1	C1	N	C3	-57(2)
25	P2	C2	N	C1	91(2)
26	P2	C2	N	C3	-151(2)
27	C1	N	C3	C4	-92(2)
28	C2	N	C3	C4	164(2)
29	N	C3	C4	c5	62(3)
30	N	C3	C4	C6	-140(2)
31	C3	C4	c5	C6	132(3)
32	C6	C4	c5	C6	-26(4)
33	C3	C4	C6	c5	-133(2)
34	c5	C4	C6	c5	26(4)
35	C4	c5	C6	C4	26(4)
36	C4	C6	c5	C4	-26(4)
37	O2	P1	O1	Mg	116(2)
38	O3	P1	O1	Mg	-114(2)
39	C1	P1	O1	Mg	5(3)
40	O1	P1	C1	N	103(2)
41	O2	P1	C1	N	-15(2)
42	O3	P1	C1	N	-133(1)
43	O5	P2	O4	Mg	179(2)
44	C2	P2	O4	Mg	-83(2)
45	O6	P2	O4	Mg	69(2)
46	O4	P2	C2	N	126(2)
47	O5	P2	C2	N	-126(2)
48	O6	P2	C2	N	-19(3)
49	P1	O1	Mg	O4	-73(2)
50	P1	C1	N	C2	-56(2)
51	P1	C1	N	C3	57(2)
52	P2	O4	Mg	O1	88(2)
53	P2	C2	N	C1	-91(2)
54	P2	C2	N	C3	151(2)
55	C1	N	C3	C4	92(2)
56	C2	N	C3	C4	-164(2)
57	N	C3	C4	c5	-62(3)
58	N	C3	C4	C6	140(2)
59	C3	C4	c5	C6	-132(3)
60	C6	C4	c5	C6	26(4)
61	C3	C4	C6	c5	133(2)
62	c5	C4	C6	c5	-26(4)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm.Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	-x,-y,-z	"Inversion centre"	"Inversion at [0,0,0]"	2	-1



## Co -BABBMP

### 1.Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Co	O1	Unknown	no	2.17(3)	un
2	Co	O4	Unknown	no	1.90(1)	un
3	Co	Ow1	Unknown	no	2.28(1)	un
4	Co	Ow1	Unknown	no	2.28(1)	un
5	Co	O1	Unknown	yes	2.17(3)	un
6	Co	O4	Unknown	yes	1.90(1)	un
7	P1	O1	Unknown	no	1.54(3)	un
8	P1	O2	Unknown	no	1.55(2)	un
9	P1	O3	Unknown	no	1.53(2)	un
10	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
11	P2	O4	Unknown	no	1.53(2)	un
12	P2	O5	Unknown	no	1.54(2)	un
13	P2	O6	Unknown	no	1.53(2)	un
14	P2	C2	Unknown	no	1.79(2)	1
15	C1	N	Unknown	no	1.51(2)	1
16	C2	N	Unknown	no	1.50(2)	1
17	N	C3	Unknown	no	1.50(3)	1
18	C3	C4	Unknown	no	1.50(3)	1
19	C4	c5	Unknown	no	1.39(3)	un
20	C4	C6	Unknown	no	1.40(3)	un
21	c5	C6	Unknown	no	1.39(5)	un
22	C6	c5	Unknown	no	1.39(5)	un
23	P1	O1	Unknown	no	1.54(3)	un
24	P1	O2	Unknown	no	1.55(2)	un
25	P1	O3	Unknown	no	1.53(2)	un
26	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
27	P2	O4	Unknown	no	1.53(2)	un
28	P2	O5	Unknown	no	1.54(2)	un
29	P2	C2	Unknown	no	1.79(2)	1
30	P2	O6	Unknown	no	1.53(2)	un
31	O1	Co	Unknown	yes	2.17(3)	un
32	C1	N	Unknown	no	1.51(2)	1
33	O4	Co	Unknown	yes	1.90(1)	un
34	C2	N	Unknown	no	1.50(2)	1
35	N	C3	Unknown	no	1.50(3)	1
36	C3	C4	Unknown	no	1.50(3)	1
37	C4	c5	Unknown	no	1.39(3)	un
38	C4	C6	Unknown	no	1.40(3)	un





## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Co	O4	89.5(8)
2	O1	Co	Ow1	83.6(7)
3	O1	Co	Ow1	96.4(7)
4	O1	Co	O1	180.0(8)
5	O1	Co	O4	90.5(8)
6	O4	Co	Ow1	79.7(8)
7	O4	Co	Ow1	100.3(8)
8	O4	Co	O1	90.5(8)
9	O4	Co	O4	180.0(9)
10	Ow1	Co	Ow1	180.0(7)
11	Ow1	Co	O1	96.4(7)
12	Ow1	Co	O4	100.3(8)
13	Ow1	Co	O1	83.6(7)
14	Ow1	Co	O4	79.7(8)
15	O1	Co	O4	89.5(8)
16	O1	P1	O2	111(1)
17	O1	P1	O3	108(1)
18	O1	P1	C1	109(1)
19	O2	P1	O3	110(1)
20	O2	P1	C1	109(1)
21	O3	P1	C1	111(1)
22	O4	P2	O5	109(1)
23	O4	P2	O6	110(1)
24	O4	P2	C2	109(1)
25	O5	P2	O6	111(1)
26	O5	P2	C2	108(1)
27	O6	P2	C2	110(1)
28	Co	O1	P1	157(1)
29	P1	C1	N	117(1)
30	Co	O4	P2	158(1)
31	P2	C2	N	123(1)
32	C1	N	C2	107(1)
33	C1	N	C3	108(2)
34	C2	N	C3	106(1)
35	N	C3	C4	113(2)
36	C3	C4	c5	116(2)
37	C3	C4	C6	113(2)
38	c5	C4	C6	119(2)
39	C4	c5	C6	120(2)
40	C4	C6	c5	120(2)
41	O1	P1	O2	111(1)
42	O1	P1	O3	108(1)
43	O1	P1	C1	109(1)
44	O2	P1	O3	110(1)
45	O2	P1	C1	109(1)

46	O3	P1	C1	111(1)
47	O4	P2	O5	109(1)
48	O4	P2	C2	109(1)
49	O4	P2	O6	110(1)
50	O5	P2	C2	108(1)
51	O5	P2	O6	111(1)
52	C2	P2	O6	110(1)
53	P1	O1	Co	157(1)
54	P1	C1	N	117(1)
55	P2	O4	Co	158(1)
56	P2	C2	N	123(1)
57	C1	N	C2	107(1)
58	C1	N	C3	108(2)
59	C2	N	C3	106(1)
60	N	C3	C4	113(2)
61	C3	C4	c5	116(2)
62	C3	C4	C6	113(2)
63	c5	C4	C6	119(2)
64	C6	c5	C4	120(2)
65	c5	C6	C4	120(2)
66	O1	Co	O4	89.5(8)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O4	Co	O1	P1	9(4)
2	Ow1	Co	O1	P1	-70(4)
3	Ow1	Co	O1	P1	110(4)
4	O1	Co	O1	P1	Undefined
5	O4	Co	O1	P1	-171(4)
6	O1	Co	O4	P2	6(4)
7	Ow1	Co	O4	P2	89(4)
8	Ow1	Co	O4	P2	-91(4)
9	O1	Co	O4	P2	-174(4)
10	O4	Co	O4	P2	Undefined
11	O2	P1	O1	Co	-80(4)
12	O3	P1	O1	Co	160(3)
13	C1	P1	O1	Co	39(4)
14	O1	P1	C1	N	-92(2)
15	O2	P1	C1	N	29(2)
16	O3	P1	C1	N	150(1)
17	O5	P2	O4	Co	116(4)
18	O6	P2	O4	Co	-122(4)
19	C2	P2	O4	Co	-1(4)
20	O4	P2	C2	N	-95(2)
21	O5	P2	C2	N	147(1)
22	O6	P2	C2	N	26(2)
23	P1	C1	N	C2	30(2)

24	P1	C1	N	C3	-83(2)
25	P2	C2	N	C1	95(2)
26	P2	C2	N	C3	-151(1)
27	C1	N	C3	C4	-82(2)
28	C2	N	C3	C4	163(2)
29	N	C3	C4	c5	68(3)
30	N	C3	C4	C6	-149(2)
31	C3	C4	c5	C6	126(2)
32	C6	C4	c5	C6	-15(3)
33	C3	C4	C6	c5	-126(2)
34	c5	C4	C6	c5	15(3)
35	C4	c5	C6	C4	15(4)
36	C4	C6	c5	C4	-15(4)
37	O2	P1	O1	Co	80(4)
38	O3	P1	O1	Co	-160(3)
39	C1	P1	O1	Co	-39(4)
40	O1	P1	C1	N	92(2)
41	O2	P1	C1	N	-29(2)
42	O3	P1	C1	N	-150(1)
43	O5	P2	O4	Co	-116(4)
44	C2	P2	O4	Co	1(4)
45	O6	P2	O4	Co	122(4)
46	O4	P2	C2	N	95(2)
47	O5	P2	C2	N	-147(1)
48	O6	P2	C2	N	-26(2)
49	P1	O1	Co	O4	-9(4)
50	P1	C1	N	C2	-30(2)
51	P1	C1	N	C3	83(2)
52	P2	O4	Co	O1	-6(4)
53	P2	C2	N	C1	-95(2)
54	P2	C2	N	C3	151(1)
55	C1	N	C3	C4	82(2)
56	C2	N	C3	C4	-163(2)
57	N	C3	C4	c5	-68(3)
58	N	C3	C4	C6	149(2)
59	C3	C4	c5	C6	-126(2)
60	C6	C4	c5	C6	15(3)
61	C3	C4	C6	c5	126(2)
62	c5	C4	C6	c5	-15(3)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm.Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	-x,-y,-z	"Inversion centre"	"Inversion at [0,0,0]"	2	-1

## Ho -AMP

## 1.Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	C1	H1A	Unknown	no	0.970(2)	1
2	C1	H1B	Unknown	no	0.970(2)	1
3	C1	N1	Unknown	no	1.507(3)	1
4	C1	P1	Unknown	no	1.836(2)	1
5	C2	H2A	Unknown	no	0.970(2)	1
6	C2	H2B	Unknown	no	0.970(2)	1
7	C2	N1	Unknown	no	1.502(3)	1
8	C2	P3	Unknown	no	1.843(3)	1
9	C3	H3A	Unknown	no	0.970(2)	1
10	C3	H3B	Unknown	no	0.970(2)	1
11	C3	N1	Unknown	no	1.511(2)	1
12	C3	P2	Unknown	no	1.825(2)	1
13	H1C	O1	Unknown	no	0.81(8)	1
14	H1D	O1	Unknown	no	0.7(1)	1
15	Ho1	O1	Unknown	no	2.543(3)	1
16	Ho1	O2	Unknown	no	2.408(3)	1
17	Ho1	O7	Unknown	no	2.350(2)	un
18	Ho1	O11	Unknown	no	2.353(2)	un
19	Ho1	O3	Unknown	yes	2.322(2)	un
20	Ho1	O4	Unknown	yes	2.281(2)	un
21	Ho1	O6	Unknown	yes	2.300(2)	un
22	Ho1	O9	Unknown	yes	2.372(2)	un
23	N1	H1E	Unknown	no	0.910(2)	1
24	O2	H2D	Unknown	no	0.820(2)	1
25	O2	H2C	Unknown	no	0.820(2)	1
26	O3	P2	Unknown	no	1.506(2)	un
27	O3	Ho1	Unknown	yes	2.322(2)	un
28	O4	P1	Unknown	no	1.493(2)	un
29	O4	Ho1	Unknown	yes	2.281(2)	un
30	O5	H5A	Unknown	no	0.820(3)	1
31	O5	P1	Unknown	no	1.571(3)	1
32	O6	P1	Unknown	no	1.490(2)	un
33	O6	Ho1	Unknown	yes	2.300(2)	un
34	O7	P2	Unknown	no	1.495(2)	un
35	O8	P2	Unknown	no	1.582(2)	un

36	O9	P3	Unknown	no	1.494(2)	un
37	O9	Ho1	Unknown	yes	2.372(2)	un
38	O10	H10A	Unknown	no	0.819(2)	1
39	O10	P3	Unknown	no	1.580(2)	1
40	O11	P3	Unknown	no	1.495(2)	un
41	H15A	O15	Unknown	no	0.8(1)	1
42	H15B	O15	Unknown	no	0.81(8)	1
43	H16A	O16	Unknown	no	0.79(8)	1
44	H16B	O16	Unknown	no	1.05(9)	1

## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	H1A	C1	H1B	107.8(2)
2	H1A	C1	N1	109.1(2)
3	H1A	C1	P1	109.1(2)
4	H1B	C1	N1	109.1(2)
5	H1B	C1	P1	109.1(2)
6	N1	C1	P1	112.6(1)
7	H2A	C2	H2B	107.2(2)
8	H2A	C2	N1	107.9(2)
9	H2A	C2	P3	108.0(2)
10	H2B	C2	N1	107.9(2)
11	H2B	C2	P3	108.0(2)
12	N1	C2	P3	117.4(2)
13	H3A	C3	H3B	107.9(2)
14	H3A	C3	N1	109.3(2)
15	H3A	C3	P2	109.3(2)
16	H3B	C3	N1	109.3(2)
17	H3B	C3	P2	109.3(2)
18	N1	C3	P2	111.6(1)
19	O1	Ho1	O2	69.65(9)
20	O1	Ho1	O7	126.23(7)
21	O1	Ho1	O11	132.65(7)
22	O1	Ho1	O3	143.63(7)
23	O1	Ho1	O4	74.53(8)
24	O1	Ho1	O6	65.77(8)
25	O1	Ho1	O9	70.46(8)
26	O2	Ho1	O7	68.50(8)
27	O2	Ho1	O11	143.36(8)
28	O2	Ho1	O3	104.98(8)
29	O2	Ho1	O4	140.77(9)
30	O2	Ho1	O6	86.90(9)
31	O2	Ho1	O9	72.44(9)
32	O7	Ho1	O11	75.36(7)
33	O7	Ho1	O3	79.79(7)
34	O7	Ho1	O4	149.85(7)
35	O7	Ho1	O6	79.73(8)
36	O7	Ho1	O9	124.28(7)
37	O11	Ho1	O3	73.54(7)
38	O11	Ho1	O4	74.62(7)
39	O11	Ho1	O6	80.84(8)
40	O11	Ho1	O9	137.07(7)
41	O3	Ho1	O4	94.35(7)
42	O3	Ho1	O6	150.46(7)
43	O3	Ho1	O9	73.67(7)
44	O4	Ho1	O6	92.77(8)
45	O4	Ho1	O9	81.06(7)

46	O6	Ho1	O9	135.82(8)
47	C1	N1	C2	110.2(2)
48	C1	N1	C3	110.0(2)
49	C1	N1	H1E	108.0(2)
50	C2	N1	C3	112.5(2)
51	C2	N1	H1E	108.0(2)
52	C3	N1	H1E	108.0(2)
53	H1C	O1	H1D	124(10)
54	H1C	O1	Ho1	133(6)
55	H1D	O1	Ho1	92(8)
56	Ho1	O2	H2D	109.5(2)
57	Ho1	O2	H2C	109.5(2)
58	H2D	O2	H2C	141.1(4)
59	P2	O3	Ho1	137.9(1)
60	P1	O4	Ho1	155.0(1)
61	H5A	O5	P1	109.4(2)
62	P1	O6	Ho1	150.9(1)
63	Ho1	O7	P2	172.8(1)
64	P3	O9	Ho1	166.7(1)
65	H10A	O10	P3	109.5(2)
66	Ho1	O11	P3	137.9(1)
67	C1	P1	O4	111.0(1)
68	C1	P1	O5	98.4(1)
69	C1	P1	O6	105.5(1)
70	O4	P1	O5	111.3(1)
71	O4	P1	O6	116.8(1)
72	O5	P1	O6	111.9(1)
73	C3	P2	O3	109.0(1)
74	C3	P2	O7	106.2(1)
75	C3	P2	O8	102.8(1)
76	O3	P2	O7	119.1(1)
77	O3	P2	O8	108.0(1)
78	O7	P2	O8	110.5(1)
79	C2	P3	O9	109.6(1)
80	C2	P3	O10	98.6(1)
81	C2	P3	O11	110.1(1)
82	O9	P3	O10	111.3(1)
83	O9	P3	O11	118.8(1)
84	O10	P3	O11	106.6(1)
85	O3	Ho1	O9	73.67(7)
86	H15A	O15	H15B	104(10)
87	H16A	O16	H16B	148(9)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	H1A	C1	N1	C2	71.0(2)
2	H1A	C1	N1	C3	-53.5(2)



3	H1A	C1	N1	H1E	-171.2(2)
4	H1B	C1	N1	C2	-46.5(2)
5	H1B	C1	N1	C3	-171.1(2)
6	H1B	C1	N1	H1E	71.3(2)
7	P1	C1	N1	C2	-167.8(1)
8	P1	C1	N1	C3	67.7(2)
9	P1	C1	N1	H1E	-50.0(2)
10	H1A	C1	P1	O4	42.2(2)
11	H1A	C1	P1	O5	159.0(2)
12	H1A	C1	P1	O6	-85.3(2)
13	H1B	C1	P1	O4	159.8(2)
14	H1B	C1	P1	O5	-83.5(2)
15	H1B	C1	P1	O6	32.2(2)
16	N1	C1	P1	O4	-79.0(2)
17	N1	C1	P1	O5	37.8(2)
18	N1	C1	P1	O6	153.5(2)
19	H2A	C2	N1	C1	52.7(2)
20	H2A	C2	N1	C3	175.8(2)
21	H2A	C2	N1	H1E	-65.1(2)
22	H2B	C2	N1	C1	-62.9(2)
23	H2B	C2	N1	C3	60.3(2)
24	H2B	C2	N1	H1E	179.4(2)
25	P3	C2	N1	C1	174.9(1)
26	P3	C2	N1	C3	-62.0(2)
27	P3	C2	N1	H1E	57.1(2)
28	H2A	C2	P3	O9	-175.1(2)
29	H2A	C2	P3	O10	-58.8(2)
30	H2A	C2	P3	O11	52.4(2)
31	H2B	C2	P3	O9	-59.5(2)
32	H2B	C2	P3	O10	56.8(2)
33	H2B	C2	P3	O11	168.0(2)
34	N1	C2	P3	O9	62.7(2)
35	N1	C2	P3	O10	179.0(2)
36	N1	C2	P3	O11	-69.7(2)
37	H3A	C3	N1	C1	99.4(2)
38	H3A	C3	N1	C2	-23.8(2)
39	H3A	C3	N1	H1E	-142.9(2)
40	H3B	C3	N1	C1	-18.5(2)
41	H3B	C3	N1	C2	-141.8(2)
42	H3B	C3	N1	H1E	99.2(2)
43	P2	C3	N1	C1	-139.5(1)
44	P2	C3	N1	C2	97.2(2)
45	P2	C3	N1	H1E	-21.9(2)
46	H3A	C3	P2	O3	-13.9(2)
47	H3A	C3	P2	O7	115.5(2)
48	H3A	C3	P2	O8	-128.3(2)
49	H3B	C3	P2	O3	104.0(2)
50	H3B	C3	P2	O7	-126.5(2)

51	H3B	C3	P2	O8	-10.4(2)
52	N1	C3	P2	O3	-134.9(1)
53	N1	C3	P2	O7	-5.5(2)
54	N1	C3	P2	O8	110.7(1)
55	O2	Ho1	O1	H1C	-80(8)
56	O2	Ho1	O1	H1D	137(8)
57	O7	Ho1	O1	H1C	-121(8)
58	O7	Ho1	O1	H1D	96(8)
59	O11	Ho1	O1	H1C	135(8)
60	O11	Ho1	O1	H1D	-9(8)
61	O3	Ho1	O1	H1C	8(9)
62	O3	Ho1	O1	H1D	-136(8)
63	O4	Ho1	O1	H1C	84(8)
64	O4	Ho1	O1	H1D	-60(8)
65	O6	Ho1	O1	H1C	-176(8)
66	O6	Ho1	O1	H1D	41(8)
67	O9	Ho1	O1	H1C	-2(8)
68	O9	Ho1	O1	H1D	-146(8)
69	O1	Ho1	O2	H2D	56.3(2)
70	O1	Ho1	O2	H2C	-123.8(3)
71	O7	Ho1	O2	H2D	-158.2(3)
72	O7	Ho1	O2	H2C	21.6(2)
73	O11	Ho1	O2	H2D	-168.3(2)
74	O11	Ho1	O2	H2C	11.6(3)
75	O3	Ho1	O2	H2D	-85.8(2)
76	O3	Ho1	O2	H2C	94.0(2)
77	O4	Ho1	O2	H2D	31.0(3)
78	O4	Ho1	O2	H2C	-149.1(2)
79	O6	Ho1	O2	H2D	121.6(2)
80	O6	Ho1	O2	H2C	-58.6(2)
81	O9	Ho1	O2	H2D	-18.8(2)
82	O9	Ho1	O2	H2C	161.0(3)
83	O1	Ho1	O7	P2	-82(1)
84	O2	Ho1	O7	P2	-124(1)
85	O11	Ho1	O7	P2	50(1)
86	O3	Ho1	O7	P2	126(1)
87	O4	Ho1	O7	P2	45(1)
88	O6	Ho1	O7	P2	-33(1)
89	O9	Ho1	O7	P2	-172(1)
90	O1	Ho1	O11	P3	129.0(2)
91	O2	Ho1	O11	P3	12.5(3)
92	O7	Ho1	O11	P3	2.8(2)
93	O3	Ho1	O11	P3	-80.7(2)
94	O4	Ho1	O11	P3	179.9(2)
95	O6	Ho1	O11	P3	84.5(2)
96	O9	Ho1	O11	P3	-122.2(2)
97	Ho1	O3	P2	C3	70.2(2)
98	Ho1	O3	P2	O7	-51.7(2)

99	Ho1	O3	P2	O8	-178.8(1)
100	P2	O3	Ho1	O9	-9.7(2)
101	Ho1	O4	P1	C1	-152.8(3)
102	Ho1	O4	P1	O5	98.6(3)
103	Ho1	O4	P1	O6	-31.7(4)
104	H5A	O5	P1	C1	16.7(3)
105	H5A	O5	P1	O4	133.3(2)
106	H5A	O5	P1	O6	-93.9(3)
107	Ho1	O6	P1	C1	-153.8(3)
108	Ho1	O6	P1	O4	82.3(3)
109	Ho1	O6	P1	O5	-47.7(3)
110	Ho1	O7	P2	C3	-101(1)
111	Ho1	O7	P2	O3	22(1)
112	Ho1	O7	P2	O8	148(1)
113	Ho1	O9	P3	C2	-144.7(6)
114	Ho1	O9	P3	O10	107.3(6)
115	Ho1	O9	P3	O11	-17.0(7)
116	P3	O9	Ho1	O3	92.2(6)
117	H10A	O10	P3	C2	76.2(2)
118	H10A	O10	P3	O9	-168.8(2)
119	H10A	O10	P3	O11	-37.9(2)
120	Ho1	O11	P3	C2	69.7(2)
121	Ho1	O11	P3	O9	-57.8(2)
122	Ho1	O11	P3	O10	175.7(2)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	x,-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [0,0,1/2]"	2	-2
3	1/2+x,1/2+y,z	"Centring vector"	"Centring vector [1/2,1/2,0]"	1	1
4	1/2+x,1/2-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [1/2,0,1/2]"	2	-2

#### Dy -AMP

##### 1. Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Dy	O5	Unknown	no	2.41(1)	un
2	Dy	O9	Unknown	no	2.32(2)	un
3	Dy	Ow1	Unknown	no	2.44(3)	un

4	Dy	Ow2	Unknown	no	2.46(2)	un
5	Dy	O1	Unknown	yes	2.42(2)	un
6	Dy	O3	Unknown	yes	2.39(2)	un
7	Dy	O4	Unknown	yes	2.33(2)	un
8	Dy	O7	Unknown	yes	2.35(2)	un
9	P1	O1	Unknown	no	1.54(2)	un
10	P1	O2	Unknown	no	1.55(2)	un
11	P1	O3	Unknown	no	1.53(2)	un
12	P1	C1	Unknown	no	1.82(2)	1
13	P2	O4	Unknown	no	1.53(2)	un
14	P2	O5	Unknown	no	1.54(1)	un
15	P2	O6	Unknown	no	1.54(3)	un
16	P2	C2	Unknown	no	1.81(2)	1
17	P3	O7	Unknown	no	1.54(2)	un
18	P3	O8	Unknown	no	1.55(2)	un
19	P3	O9	Unknown	no	1.54(2)	un
20	P3	C3	Unknown	no	1.80(3)	1
21	O1	Dy	Unknown	yes	2.42(2)	un
22	O3	Dy	Unknown	yes	2.39(2)	un
23	C1	N1	Unknown	no	1.51(3)	1
24	O4	Dy	Unknown	yes	2.33(2)	un
25	C2	N1	Unknown	no	1.50(2)	1
26	O7	Dy	Unknown	yes	2.35(2)	un
27	C3	N1	Unknown	no	1.49(3)	1

## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O5	Dy	O9	76.9(7)
2	O5	Dy	Ow1	110.4(8)
3	O5	Dy	Ow2	67.3(8)
4	O5	Dy	O1	156.5(7)
5	O5	Dy	O3	77.6(7)
6	O5	Dy	O4	83.9(7)
7	O5	Dy	O7	114.3(7)
8	O9	Dy	Ow1	118.7(8)
9	O9	Dy	Ow2	138.8(9)
10	O9	Dy	O1	81.4(7)
11	O9	Dy	O3	64.0(7)
12	O9	Dy	O4	79.5(8)
13	O9	Dy	O7	148.9(8)
14	Ow1	Dy	Ow2	60.2(9)
15	Ow1	Dy	O1	72.5(7)
16	Ow1	Dy	O3	59.3(7)
17	Ow1	Dy	O4	158.4(8)
18	Ow1	Dy	O7	85.7(8)
19	Ow2	Dy	O1	128.3(8)

20	Ow2	Dy	O3	88.3(9)
21	Ow2	Dy	O4	115.0(9)
22	Ow2	Dy	O7	68.7(8)
23	O1	Dy	O3	84.8(7)
24	O1	Dy	O4	101.0(7)
25	O1	Dy	O7	89.1(7)
26	O3	Dy	O4	141.9(8)
27	O3	Dy	O7	144.7(8)
28	O4	Dy	O7	73.4(7)
29	O1	P1	O2	110(1)
30	O1	P1	O3	113(1)
31	O1	P1	C1	106(1)
32	O2	P1	O3	111(1)
33	O2	P1	C1	107(1)
34	O3	P1	C1	110(1)
35	O4	P2	O5	112(1)
36	O4	P2	O6	113(1)
37	O4	P2	C2	109(1)
38	O5	P2	O6	109(1)
39	O5	P2	C2	108(1)
40	O6	P2	C2	107(1)
41	O7	P3	O8	110(1)
42	O7	P3	O9	111(1)
43	O7	P3	C3	110(1)
44	O8	P3	O9	109(1)
45	O8	P3	C3	106(1)
46	O9	P3	C3	110(1)
47	P1	O1	Dy	138(1)
48	P1	O3	Dy	155(1)
49	P1	C1	N1	115(1)
50	P2	O4	Dy	141(1)
51	Dy	O5	P2	163(1)
52	P2	C2	N1	109(1)
53	P3	O7	Dy	156(1)
54	Dy	O9	P3	143(1)
55	P3	C3	N1	116(2)
56	C1	N1	C2	112(1)
57	C1	N1	C3	112(2)
58	C2	N1	C3	115(2)
59	O4	Dy	O7	73.4(7)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O9	Dy	O5	P2	19(4)
2	Ow1	Dy	O5	P2	-97(4)
3	Ow2	Dy	O5	P2	-140(5)
4	O1	Dy	O5	P2	-4(6)

5	03	Dy	05	P2	-47(4)
6	04	Dy	05	P2	100(4)
7	07	Dy	05	P2	168(4)
8	05	Dy	09	P3	29(2)
9	0w1	Dy	09	P3	135(2)
10	0w2	Dy	09	P3	58(3)
11	01	Dy	09	P3	-161(2)
12	03	Dy	09	P3	111(2)
13	04	Dy	09	P3	-58(2)
14	07	Dy	09	P3	-87(3)
15	02	P1	01	Dy	110(2)
16	03	P1	01	Dy	-15(2)
17	C1	P1	01	Dy	-135(2)
18	01	P1	03	Dy	125(3)
19	02	P1	03	Dy	2(4)
20	C1	P1	03	Dy	-116(3)
21	01	P1	C1	N1	-70(2)
22	02	P1	C1	N1	47(2)
23	03	P1	C1	N1	167(1)
24	05	P2	04	Dy	-76(2)
25	06	P2	04	Dy	161(2)
26	C2	P2	04	Dy	42(2)
27	04	P2	05	Dy	49(5)
28	06	P2	05	Dy	174(4)
29	C2	P2	05	Dy	-70(5)
30	04	P2	C2	N1	-133(1)
31	05	P2	C2	N1	-12(2)
32	06	P2	C2	N1	105(2)
33	08	P3	07	Dy	97(3)
34	09	P3	07	Dy	-24(4)
35	C3	P3	07	Dy	-146(3)
36	07	P3	09	Dy	-82(2)
37	08	P3	09	Dy	156(2)
38	C3	P3	09	Dy	41(3)
39	07	P3	C3	N1	50(2)
40	08	P3	C3	N1	169(2)
41	09	P3	C3	N1	-73(2)
42	P1	C1	N1	C2	68(2)
43	P1	C1	N1	C3	-160(2)
44	P2	O4	Dy	O7	3(2)
45	P2	C2	N1	C1	-123(1)
46	P2	C2	N1	C3	107(2)
47	P3	O7	Dy	O4	93(3)
48	P3	C3	N1	C1	180(2)
49	P3	C3	N1	C2	-50(2)

## 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed	Order	Type
--------	-------------	-------------	-----------	-------	------

			Description"		
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	x,-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide planeperpendicular to [0,1,0] with glide component [0,0,1/2]"	2	-2
3	1/2+x,1/2+y,z	"Centringvector"	"Centring vector [1/2,1/2,0]"	1	1
4	1/2+x,1/2-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide planeperpendicular to [0,1,0] with glide component [1/2,0,1/2]"	2	-2

### Sm-AMP

## 1.Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Sm	O5	Unknown	no	2.58(1)	un
2	Sm	O9	Unknown	no	2.17(2)	un
3	Sm	Ow1	Unknown	no	2.49(2)	un
4	Sm	Ow2	Unknown	no	2.54(2)	un
5	Sm	O1	Unknown	yes	2.50(2)	un
6	Sm	O3	Unknown	yes	2.44(2)	un
7	Sm	O4	Unknown	yes	2.47(3)	un
8	Sm	O7	Unknown	yes	2.35(2)	un
9	P1	O1	Unknown	no	1.54(2)	un
10	P1	O2	Unknown	no	1.53(2)	un
11	P1	O3	Unknown	no	1.54(2)	un
12	P1	C1	Unknown	no	1.80(2)	1
13	P2	O4	Unknown	no	1.53(2)	un
14	P2	O5	Unknown	no	1.54(2)	un
15	P2	O6	Unknown	no	1.53(3)	un
16	P2	C2	Unknown	no	1.80(2)	1
17	P3	O7	Unknown	no	1.55(2)	un
18	P3	O8	Unknown	no	1.53(2)	un
19	P3	O9	Unknown	no	1.56(2)	un
20	P3	C3	Unknown	no	1.80(4)	1
21	O1	Sm	Unknown	yes	2.50(2)	un
22	O3	Sm	Unknown	yes	2.44(2)	un
23	C1	N1	Unknown	no	1.52(3)	1
24	O4	Sm	Unknown	yes	2.47(3)	un
25	C2	N1	Unknown	no	1.50(2)	1
26	O7	Sm	Unknown	yes	2.35(2)	un
27	C3	N1	Unknown	no	1.53(3)	1

## 2. Γωνίες (deg)

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

1	05	Sm	09	74.0(7)
2	05	Sm	0w1	121.0(7)
3	05	Sm	0w2	63.1(9)
4	05	Sm	01	152.7(7)
5	05	Sm	03	88.0(7)
6	05	Sm	04	77.3(7)
7	05	Sm	07	119.5(7)
8	09	Sm	0w1	131.4(8)
9	09	Sm	0w2	135.3(9)
10	09	Sm	01	78.8(7)
11	09	Sm	03	77.6(8)
12	09	Sm	04	74.9(8)
13	09	Sm	07	140.3(8)
14	0w1	Sm	0w2	68.2(9)
15	0w1	Sm	01	76.7(7)
16	0w1	Sm	03	59.0(7)
17	0w1	Sm	04	149.2(8)
18	0w1	Sm	07	76.6(7)
19	0w2	Sm	01	142.5(9)
20	0w2	Sm	03	88.4(9)
21	0w2	Sm	04	106.0(9)
22	0w2	Sm	07	76.4(9)
23	01	Sm	03	84.5(7)
24	01	Sm	04	97.3(7)
25	01	Sm	07	83.2(7)
26	03	Sm	04	151.5(8)
27	03	Sm	07	135.5(8)
28	04	Sm	07	72.7(7)
29	01	P1	02	112(1)
30	01	P1	03	112(1)
31	01	P1	C1	106(1)
32	02	P1	03	109(1)
33	02	P1	C1	110(1)
34	03	P1	C1	107(1)
35	04	P2	05	111(1)
36	04	P2	06	112(1)
37	04	P2	C2	110(1)
38	05	P2	06	110(1)
39	05	P2	C2	108(1)
40	06	P2	C2	107(1)
41	07	P3	08	111(1)
42	07	P3	09	108(1)
43	07	P3	C3	106(1)
44	08	P3	09	114(1)
45	08	P3	C3	110(1)
46	09	P3	C3	108(1)
47	P1	O1	Sm	153(1)
48	P1	O3	Sm	157(1)



49	P1	C1	N1	98(1)
50	P2	O4	Sm	140(1)
51	Sm	O5	P2	167(1)
52	P2	C2	N1	106(1)
53	P3	O7	Sm	168(1)
54	Sm	O9	P3	152(1)
55	P3	C3	N1	125(2)
56	C1	N1	C2	112(2)
57	C1	N1	C3	104(2)
58	C2	N1	C3	112(2)
59	O4	Sm	O7	72.7(7)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O9	Sm	O5	P2	34(6)
2	Ow1	Sm	O5	P2	-95(6)
3	Ow2	Sm	O5	P2	-132(6)
4	O1	Sm	O5	P2	31(7)
5	O3	Sm	O5	P2	-43(6)
6	O4	Sm	O5	P2	112(6)
7	O7	Sm	O5	P2	174(6)
8	O5	Sm	O9	P3	10(3)
9	Ow1	Sm	O9	P3	128(3)
10	Ow2	Sm	O9	P3	27(3)
11	O1	Sm	O9	P3	-171(3)
12	O3	Sm	O9	P3	102(3)
13	O4	Sm	O9	P3	-71(3)
14	O7	Sm	O9	P3	-107(3)
15	O2	P1	O1	Sm	92(3)
16	O3	P1	O1	Sm	-32(3)
17	C1	P1	O1	Sm	-148(2)
18	O1	P1	O3	Sm	74(4)
19	O2	P1	O3	Sm	-51(4)
20	C1	P1	O3	Sm	-170(3)
21	O1	P1	C1	N1	-83(1)
22	O2	P1	C1	N1	39(2)
23	O3	P1	C1	N1	157(1)
24	O5	P2	O4	Sm	-63(2)
25	O6	P2	O4	Sm	174(2)
26	C2	P2	O4	Sm	55(2)
27	O4	P2	O5	Sm	37(6)
28	O6	P2	O5	Sm	162(6)
29	C2	P2	O5	Sm	-83(6)
30	O4	P2	C2	N1	-130(2)
31	O5	P2	C2	N1	-9(2)
32	O6	P2	C2	N1	108(2)
33	O8	P3	O7	Sm	80(6)

34	O9	P3	O7	Sm	-45(7)
35	C3	P3	O7	Sm	-160(6)
36	O7	P3	O9	Sm	-64(3)
37	O8	P3	O9	Sm	173(2)
38	C3	P3	O9	Sm	50(3)
39	O7	P3	C3	N1	57(2)
40	O8	P3	C3	N1	176(2)
41	O9	P3	C3	N1	-59(2)
42	P1	C1	N1	C2	79(2)
43	P1	C1	N1	C3	-160(1)
44	P2	O4	Sm	O7	2(2)
45	P2	C2	N1	C1	-142(1)
46	P2	C2	N1	C3	102(2)
47	P3	O7	Sm	O4	113(6)
48	P3	C3	N1	C1	174(2)
49	P3	C3	N1	C2	-66(2)

## 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	x,-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [0,0,1/2]"	2	-2
3	1/2+x,1/2+y,z	"Centring vector"	"Centring vector [1/2,1/2,0]"	1	1
4	1/2+x,1/2-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [1/2,0,1/2]"	2	-2

## Gd-AMP

## 1. Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Gd	O5	Unknown	no	2.525(9)	un
2	Gd	O9	Unknown	no	2.35(2)	un
3	Gd	Ow1	Unknown	no	2.47(2)	un
4	Gd	Ow2	Unknown	no	2.49(2)	un
5	Gd	O1	Unknown	yes	2.54(1)	un
6	Gd	O3	Unknown	yes	2.51(2)	un
7	Gd	O4	Unknown	yes	2.48(2)	un
8	Gd	O7	Unknown	yes	2.41(1)	un
9	P1	O1	Unknown	no	1.53(1)	un
10	P1	O2	Unknown	no	1.53(1)	un
11	P1	O3	Unknown	no	1.53(2)	un
12	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
13	P2	O4	Unknown	no	1.54(2)	un
14	P2	O5	Unknown	no	1.53(1)	un
15	P2	O6	Unknown	no	1.54(2)	un
16	P2	C2	Unknown	no	1.81(2)	1
17	P3	O7	Unknown	no	1.53(1)	un
18	P3	O8	Unknown	no	1.55(2)	un
19	P3	O9	Unknown	no	1.53(2)	un
20	P3	C3	Unknown	no	1.80(2)	1
21	O1	Gd	Unknown	yes	2.54(1)	un
22	O3	Gd	Unknown	yes	2.51(2)	un
23	C1	N1	Unknown	no	1.51(3)	1
24	O4	Gd	Unknown	yes	2.48(2)	un
25	C2	N1	Unknown	no	1.50(2)	1
26	O7	Gd	Unknown	yes	2.41(1)	un
27	C3	N1	Unknown	no	1.50(2)	1



## 2.Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O5	Gd	O9	77.2(5)
2	O5	Gd	Ow1	122.4(6)
3	O5	Gd	Ow2	62.5(6)
4	O5	Gd	O1	157.5(5)
5	O5	Gd	O3	80.6(5)
6	O5	Gd	O4	77.8(5)
7	O5	Gd	O7	123.8(5)
8	O9	Gd	Ow1	131.4(6)
9	O9	Gd	Ow2	139.7(7)
10	O9	Gd	O1	82.0(5)
11	O9	Gd	O3	86.9(6)
12	O9	Gd	O4	65.9(6)
13	O9	Gd	O7	127.7(6)
14	Ow1	Gd	Ow2	77.1(6)
15	Ow1	Gd	O1	66.8(5)
16	Ow1	Gd	O3	58.1(6)
17	Ow1	Gd	O4	153.3(6)
18	Ow1	Gd	O7	81.0(6)
19	Ow2	Gd	O1	138.1(6)
20	Ow2	Gd	O3	88.7(6)
21	Ow2	Gd	O4	101.4(7)
22	Ow2	Gd	O7	77.8(6)
23	O1	Gd	O3	89.8(5)
24	O1	Gd	O4	101.5(5)
25	O1	Gd	O7	76.2(5)
26	O3	Gd	O4	148.3(6)
27	O3	Gd	O7	139.0(6)
28	O4	Gd	O7	72.7(6)
29	O1	P1	O2	112.6(9)
30	O1	P1	O3	112(1)
31	O1	P1	C1	107.4(9)
32	O2	P1	O3	111(1)
33	O2	P1	C1	106.6(9)
34	O3	P1	C1	107.1(9)
35	O4	P2	O5	111(1)
36	O4	P2	O6	111(1)
37	O4	P2	C2	107.2(9)
38	O5	P2	O6	110(1)
39	O5	P2	C2	108.7(9)
40	O6	P2	C2	109.1(9)
41	O7	P3	O8	110(1)
42	O7	P3	O9	112(1)
43	O7	P3	C3	108.3(9)
44	O8	P3	O9	109(1)
45	O8	P3	C3	107(1)

46	O9	P3	C3	110.5(9)
47	P1	O1	Gd	141.2(8)
48	P1	O3	Gd	142(1)
49	P1	C1	N1	114(1)
50	P2	O4	Gd	141(1)
51	Gd	O5	P2	165(1)
52	P2	C2	N1	105(1)
53	P3	O7	Gd	175(1)
54	Gd	O9	P3	141(1)
55	P3	C3	N1	114(1)
56	C1	N1	C2	110(1)
57	C1	N1	C3	109(1)
58	C2	N1	C3	114(1)
59	O4	Gd	O7	72.7(6)

## 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O9	Gd	O5	P2	58(4)
2	Ow1	Gd	O5	P2	-74(4)
3	Ow2	Gd	O5	P2	-125(4)
4	O1	Gd	O5	P2	35(4)
5	O3	Gd	O5	P2	-31(4)
6	O4	Gd	O5	P2	125(4)
7	O7	Gd	O5	P2	-175(3)
8	O5	Gd	O9	P3	-23(1)
9	Ow1	Gd	O9	P3	99(2)
10	Ow2	Gd	O9	P3	-26(2)
11	O1	Gd	O9	P3	149(2)
12	O3	Gd	O9	P3	58(2)
13	O4	Gd	O9	P3	-105(2)
14	O7	Gd	O9	P3	-146(1)
15	O2	P1	O1	Gd	115(1)
16	O3	P1	O1	Gd	-10(2)
17	C1	P1	O1	Gd	-128(1)
18	O1	P1	O3	Gd	108(2)
19	O2	P1	O3	Gd	-19(2)
20	C1	P1	O3	Gd	-135(1)
21	O1	P1	C1	N1	-64(1)
22	O2	P1	C1	N1	57(1)
23	O3	P1	C1	N1	176(1)
24	O5	P2	O4	Gd	-69(2)
25	O6	P2	O4	Gd	168(1)
26	C2	P2	O4	Gd	49(2)
27	O4	P2	O5	Gd	23(4)
28	O6	P2	O5	Gd	146(3)
29	C2	P2	O5	Gd	-94(4)
30	O4	P2	C2	N1	-124(1)

31	O5	P2	C2	N1	-5(1)
32	O6	P2	C2	N1	116(1)
33	O8	P3	O7	Gd	-51(11)
34	O9	P3	O7	Gd	-172(11)
35	C3	P3	O7	Gd	66(11)
36	O7	P3	O9	Gd	-35(2)
37	O8	P3	O9	Gd	-156(1)
38	C3	P3	O9	Gd	86(2)
39	O7	P3	C3	N1	64(1)
40	O8	P3	C3	N1	-177(1)
41	O9	P3	C3	N1	-58(1)
42	P1	C1	N1	C2	67(1)
43	P1	C1	N1	C3	-168(1)
44	P2	O4	Gd	O7	14(2)
45	P2	C2	N1	C1	-126(1)
46	P2	C2	N1	C3	112(1)
47	P3	O7	Gd	O4	-121(11)
48	P3	C3	N1	C1	156(1)
49	P3	C3	N1	C2	-82(1)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	x,-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [0,0,1/2]"	2	-2
3	1/2+x,1/2+y,z	"Centring vector"	"Centring vector [1/2,1/2,0]"	1	1
4	1/2+x,1/2-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [1/2,0,1/2]"	2	-2

#### Tb-AMP

##### 1. Μήκη Δεσμών (Å)

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Tb	O5	Unknown	no	2.470(9)	un
2	Tb	O9	Unknown	no	2.32(1)	un
3	Tb	Ow1	Unknown	no	2.48(2)	un
4	Tb	Ow2	Unknown	no	2.50(1)	un
5	Tb	O1	Unknown	yes	2.42(1)	un
6	Tb	O3	Unknown	yes	2.29(1)	un
7	Tb	O4	Unknown	yes	2.43(2)	un
8	Tb	O7	Unknown	yes	2.46(1)	un

9	P1	O1	Unknown	no	1.53(1)	un
10	P1	O2	Unknown	no	1.53(1)	un
11	P1	O3	Unknown	no	1.54(2)	un
12	P1	C1	Unknown	no	1.81(2)	1
13	P2	O4	Unknown	no	1.54(1)	un
14	P2	O5	Unknown	no	1.53(1)	un
15	P2	O6	Unknown	no	1.54(2)	un
16	P2	C2	Unknown	no	1.81(1)	1
17	P3	O7	Unknown	no	1.53(1)	un
18	P3	O8	Unknown	no	1.55(2)	un
19	P3	O9	Unknown	no	1.54(1)	un
20	P3	C3	Unknown	no	1.80(3)	1
21	O1	Tb	Unknown	yes	2.42(1)	un
22	O3	Tb	Unknown	yes	2.29(1)	un
23	C1	N1	Unknown	no	1.52(2)	1
24	O4	Tb	Unknown	yes	2.43(2)	un
25	C2	N1	Unknown	no	1.50(1)	1
26	O7	Tb	Unknown	yes	2.46(1)	un
27	C3	N1	Unknown	no	1.50(2)	1

## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O5	Tb	O9	77.3(5)
2	O5	Tb	Ow1	122.1(5)
3	O5	Tb	Ow2	65.4(6)
4	O5	Tb	O1	153.5(5)
5	O5	Tb	O3	85.3(5)
6	O5	Tb	O4	78.3(5)
7	O5	Tb	O7	115.6(5)
8	O9	Tb	Ow1	130.9(5)
9	O9	Tb	Ow2	141.9(6)
10	O9	Tb	O1	76.2(5)
11	O9	Tb	O3	78.7(5)
12	O9	Tb	O4	76.0(5)
13	O9	Tb	O7	134.2(5)
14	Ow1	Tb	Ow2	68.8(6)
15	Ow1	Tb	O1	75.9(5)
16	Ow1	Tb	O3	60.9(5)
17	Ow1	Tb	O4	146.7(5)
18	Ow1	Tb	O7	81.6(5)
19	Ow2	Tb	O1	140.4(6)
20	Ow2	Tb	O3	89.9(6)
21	Ow2	Tb	O4	103.1(6)
22	Ow2	Tb	O7	73.3(6)
23	O1	Tb	O3	88.3(5)
24	O1	Tb	O4	96.4(5)
25	O1	Tb	O7	84.4(5)



26	O3	Tb	O4	152.3(6)
27	O3	Tb	O7	142.4(5)
28	O4	Tb	O7	65.3(5)
29	O1	P1	O2	112.6(9)
30	O1	P1	O3	112.8(9)
31	O1	P1	C1	106.9(8)
32	O2	P1	O3	109.4(9)
33	O2	P1	C1	106.7(8)
34	O3	P1	C1	108.1(8)
35	O4	P2	O5	110.7(9)
36	O4	P2	O6	111.5(9)
37	O4	P2	C2	107.1(8)
38	O5	P2	O6	110.3(9)
39	O5	P2	C2	107.9(8)
40	O6	P2	C2	109.2(8)
41	O7	P3	O8	111(1)
42	O7	P3	O9	111.5(9)
43	O7	P3	C3	107.2(9)
44	O8	P3	O9	111(1)
45	O8	P3	C3	107(1)
46	O9	P3	C3	109.4(9)
47	P1	O1	Tb	153.8(9)
48	P1	O3	Tb	157(1)
49	P1	C1	N1	103.7(9)
50	P2	O4	Tb	143.5(9)
51	Tb	O5	P2	168.6(9)
52	P2	C2	N1	110.0(9)
53	P3	O7	Tb	158.2(9)
54	Tb	O9	P3	140(1)
55	P3	C3	N1	118(1)
56	C1	N1	C2	111(1)
57	C1	N1	C3	107(1)
58	C2	N1	C3	116(1)
59	O4	Tb	O7	65.3(5)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O9	Tb	O5	P2	30(4)
2	Ow1	Tb	O5	P2	-101(5)
3	Ow2	Tb	O5	P2	-142(5)
4	O1	Tb	O5	P2	27(5)
5	O3	Tb	O5	P2	-50(5)
6	O4	Tb	O5	P2	108(5)
7	O7	Tb	O5	P2	163(4)
8	O5	Tb	O9	P3	8(1)
9	Ow1	Tb	O9	P3	130(1)
10	Ow2	Tb	O9	P3	21(2)

11	O1	Tb	O9	P3	-173(2)
12	O3	Tb	O9	P3	96(1)
13	O4	Tb	O9	P3	-73(1)
14	O7	Tb	O9	P3	-105(1)
15	O2	P1	O1	Tb	100(2)
16	O3	P1	O1	Tb	-25(2)
17	C1	P1	O1	Tb	-144(2)
18	O1	P1	O3	Tb	83(3)
19	O2	P1	O3	Tb	-43(3)
20	C1	P1	O3	Tb	-159(2)
21	O1	P1	C1	N1	-83(1)
22	O2	P1	C1	N1	38(1)
23	O3	P1	C1	N1	155(1)
24	O5	P2	O4	Tb	-60(2)
25	O6	P2	O4	Tb	177(1)
26	C2	P2	O4	Tb	57(2)
27	O4	P2	O5	Tb	42(5)
28	O6	P2	O5	Tb	165(4)
29	C2	P2	O5	Tb	-75(5)
30	O4	P2	C2	N1	-132(1)
31	O5	P2	C2	N1	-13(1)
32	O6	P2	C2	N1	107(1)
33	O8	P3	O7	Tb	61(3)
34	O9	P3	O7	Tb	-63(3)
35	C3	P3	O7	Tb	177(2)
36	O7	P3	O9	Tb	-56(2)
37	O8	P3	O9	Tb	179(1)
38	C3	P3	O9	Tb	62(2)
39	O7	P3	C3	N1	43(2)
40	O8	P3	C3	N1	163(1)
41	O9	P3	C3	N1	-78(1)
42	P1	C1	N1	C2	77(1)
43	P1	C1	N1	C3	-155(1)
44	P2	O4	Tb	O7	-4(1)
45	P2	C2	N1	C1	-135(1)
46	P2	C2	N1	C3	102(1)
47	P3	O7	Tb	O4	137(3)
48	P3	C3	N1	C1	-177(1)
49	P3	C3	N1	C2	-53(2)

#### 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	x,y,z	Identity	Identity	1	1
2	x,-y,1/2+z	"Glideplane"	"Glide plane perpendicular to [0,1,0] with glide component [0,0,1/2]"	2	-2

3	$1/2+x, 1/2+y, z$	"Centringvector"	"Centring vector [1/2,1/2,0]"	1	1
4	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	"Glideplane"	"Glide planeperpendicular to [0,1,0] with glide component [1/2,0,1/2]"	2	-2

**Pr-AMP****1.Μήκη Δεσμών (Å)**

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	Pr1	O6	Unknown	no	2.61(1)	un
2	Pr1	O11	Unknown	no	2.449(8)	un
3	Pr1	O14	Unknown	no	2.55(1)	un
4	Pr1	O19	Unknown	no	2.45(1)	un
5	Pr1	O8	Unknown	yes	2.394(9)	un
6	Pr1	O10	Unknown	yes	2.43(1)	un
7	Pr1	O13	Unknown	yes	2.474(9)	un
8	Pr1	O20	Unknown	yes	2.41(1)	un
9	P2	O10	Unknown	no	1.51(1)	un
10	P2	C17	Unknown	no	1.84(1)	1
11	P2	O19	Unknown	no	1.495(9)	un
12	P2	O24	Unknown	no	1.59(1)	1
13	P3	O8	Unknown	no	1.489(8)	un
14	P3	O15	Unknown	no	1.57(1)	1
15	P3	O20	Unknown	no	1.48(1)	un
16	P3	C22	Unknown	no	1.85(1)	1
17	P4	O11	Unknown	no	1.495(8)	un
18	P4	O12	Unknown	no	1.58(1)	1
19	P4	O13	Unknown	no	1.483(9)	un
20	P4	C18	Unknown	no	1.84(2)	1
21	O8	Pr1	Unknown	yes	2.394(9)	un
22	N9	H9	Unknown	no	0.909(8)	1
23	N9	C17	Unknown	no	1.50(1)	1
24	N9	C18	Unknown	no	1.50(2)	1
25	N9	C22	Unknown	no	1.50(2)	1
26	O10	Pr1	Unknown	yes	2.43(1)	un
27	O12	H12	Unknown	no	0.820(9)	1
28	O13	Pr1	Unknown	yes	2.474(9)	un
29	O15	H15	Unknown	no	0.82(1)	1
30	C17	H17A	Unknown	no	0.97(1)	1
31	C17	H17B	Unknown	no	0.97(2)	1
32	C18	H18A	Unknown	no	0.97(1)	1
33	C18	H18B	Unknown	no	0.97(1)	1
34	O20	Pr1	Unknown	yes	2.41(1)	un
35	C22	H22A	Unknown	no	0.97(1)	1
36	C22	H22B	Unknown	no	0.97(1)	1
37	O24	H24	Unknown	no	0.82(1)	1

38	O1	H1B	Unknown	no	0.85(2)	1
39	O1	H1A	Unknown	no	0.85(2)	1
40	O2	H2B	Unknown	no	0.85(2)	1
41	O2	H2A	Unknown	no	0.85(2)	1

## 2. Γωνίες (deg)

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O6	Pr1	O11	70.2(3)
2	O6	Pr1	O14	68.7(4)
3	O6	Pr1	O19	143.1(3)
4	O6	Pr1	O8	73.9(3)
5	O6	Pr1	O10	126.3(4)
6	O6	Pr1	O13	134.8(3)
7	O6	Pr1	O20	65.9(4)
8	O11	Pr1	O14	72.6(4)
9	O11	Pr1	O19	73.2(3)
10	O11	Pr1	O8	82.9(3)
11	O11	Pr1	O10	121.9(3)
12	O11	Pr1	O13	137.2(3)
13	O11	Pr1	O20	135.5(3)
14	O14	Pr1	O19	105.0(4)
15	O14	Pr1	O8	140.3(4)
16	O14	Pr1	O10	67.5(4)
17	O14	Pr1	O13	142.1(4)
18	O14	Pr1	O20	85.3(4)
19	O19	Pr1	O8	96.8(3)
20	O19	Pr1	O10	78.4(3)
21	O19	Pr1	O13	73.1(3)
22	O19	Pr1	O20	151.1(3)
23	O8	Pr1	O10	150.9(3)
24	O8	Pr1	O13	75.8(3)
25	O8	Pr1	O20	91.4(3)
26	O10	Pr1	O13	75.3(3)
27	O10	Pr1	O20	81.1(4)
28	O13	Pr1	O20	82.2(3)
29	O10	P2	C17	105.5(6)
30	O10	P2	O19	119.5(6)
31	O10	P2	O24	109.9(6)
32	C17	P2	O19	109.0(6)
33	C17	P2	O24	104.7(6)
34	O19	P2	O24	107.3(5)
35	O8	P3	O15	111.4(6)
36	O8	P3	O20	117.3(6)
37	O8	P3	C22	111.3(6)
38	O15	P3	O20	110.4(6)
39	O15	P3	C22	99.2(6)
40	O20	P3	C22	105.6(6)

41	O11	P4	O12	111.0(5)
42	O11	P4	O13	119.1(5)
43	O11	P4	C18	108.9(5)
44	O12	P4	O13	106.4(5)
45	O12	P4	C18	99.3(5)
46	O13	P4	C18	110.4(5)
47	P3	O8	Pr1	153.3(6)
48	H9	N9	C17	108.3(9)
49	H9	N9	C18	108.3(9)
50	H9	N9	C22	108.3(9)
51	C17	N9	C18	111.7(9)
52	C17	N9	C22	110.9(9)
53	C18	N9	C22	109.4(9)
54	P2	O10	Pr1	171.9(6)
55	Pr1	O11	P4	165.4(6)
56	P4	O12	H12	109.6(9)
57	P4	O13	Pr1	137.4(5)
58	P3	O15	H15	109(1)
59	P2	C17	N9	113.0(9)
60	P2	C17	H17A	109(1)
61	P2	C17	H17B	109(1)
62	N9	C17	H17A	109(1)
63	N9	C17	H17B	109(1)
64	H17A	C17	H17B	108(1)
65	P4	C18	N9	118.9(8)
66	P4	C18	H18A	107.5(9)
67	P4	C18	H18B	107.6(9)
68	N9	C18	H18A	108(1)
69	N9	C18	H18B	108(1)
70	H18A	C18	H18B	107(1)
71	Pr1	O19	P2	137.0(5)
72	P3	O20	Pr1	149.5(7)
73	P3	C22	N9	112.8(9)
74	P3	C22	H22A	109(1)
75	P3	C22	H22B	109(1)
76	N9	C22	H22A	109(1)
77	N9	C22	H22B	109(1)
78	H22A	C22	H22B	108(1)
79	P2	O24	H24	109.5(9)
80	O10	Pr1	O13	75.3(3)
81	H1B	O1	H1A	109(2)
82	H2B	O2	H2A	101(2)

### 3. Torsions

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Torsion
1	O6	Pr1	O11	P4	-81(2)
2	O14	Pr1	O11	P4	-154(2)

3	O19	Pr1	O11	P4	94(2)
4	O8	Pr1	O11	P4	-5(2)
5	O10	Pr1	O11	P4	158(2)
6	O13	Pr1	O11	P4	55(2)
7	O20	Pr1	O11	P4	-90(2)
8	O6	Pr1	O19	P2	-5(1)
9	O11	Pr1	O19	P2	-12.9(7)
10	O14	Pr1	O19	P2	-79.0(8)
11	O8	Pr1	O19	P2	67.6(8)
12	O10	Pr1	O19	P2	-141.6(8)
13	O13	Pr1	O19	P2	140.4(8)
14	O20	Pr1	O19	P2	172.9(7)
15	C17	P2	O10	Pr1	-96(5)
16	O19	P2	O10	Pr1	28(5)
17	O24	P2	O10	Pr1	152(4)
18	O10	P2	C17	N9	-6(1)
19	O10	P2	C17	H17A	115(1)
20	O10	P2	C17	H17B	-128(1)
21	O19	P2	C17	N9	-135.9(9)
22	O19	P2	C17	H17A	-15(1)
23	O19	P2	C17	H17B	103(1)
24	O24	P2	C17	N9	109.6(9)
25	O24	P2	C17	H17A	-129(1)
26	O24	P2	C17	H17B	-12(1)
27	O10	P2	O19	Pr1	-50(1)
28	C17	P2	O19	Pr1	71.0(9)
29	O24	P2	O19	Pr1	-176.2(7)
30	O10	P2	O24	H24	-61(1)
31	C17	P2	O24	H24	-174.1(9)
32	O19	P2	O24	H24	70(1)
33	O15	P3	O8	Pr1	101(1)
34	O20	P3	O8	Pr1	-27(1)
35	C22	P3	O8	Pr1	-149(1)
36	O8	P3	O15	H15	-29(1)
37	O20	P3	O15	H15	103(1)
38	C22	P3	O15	H15	-147(1)
39	O8	P3	O20	Pr1	83(1)
40	O15	P3	O20	Pr1	-46(1)
41	C22	P3	O20	Pr1	-153(1)
42	O8	P3	C22	N9	-76(1)
43	O8	P3	C22	H22A	45(1)
44	O8	P3	C22	H22B	162.7(9)
45	O15	P3	C22	N9	41(1)
46	O15	P3	C22	H22A	163(1)
47	O15	P3	C22	H22B	-80(1)
48	O20	P3	C22	N9	155.7(9)
49	O20	P3	C22	H22A	-83(1)
50	O20	P3	C22	H22B	34(1)

51	O12	P4	O11	Pr1	108(2)
52	O13	P4	O11	Pr1	-16(3)
53	C18	P4	O11	Pr1	-144(2)
54	O11	P4	O12	H12	41(1)
55	O13	P4	O12	H12	171.8(9)
56	C18	P4	O12	H12	-74(1)
57	O11	P4	O13	Pr1	-58(1)
58	O12	P4	O13	Pr1	176.2(7)
59	C18	P4	O13	Pr1	69.4(9)
60	O11	P4	C18	N9	63(1)
61	O11	P4	C18	H18A	-174.4(8)
62	O11	P4	C18	H18B	-59(1)
63	O12	P4	C18	N9	179.3(9)
64	O12	P4	C18	H18A	-58(1)
65	O12	P4	C18	H18B	57(1)
66	O13	P4	C18	N9	-69(1)
67	O13	P4	C18	H18A	53(1)
68	O13	P4	C18	H18B	168.3(8)
69	H9	N9	C17	P2	-20(1)
70	H9	N9	C17	H17A	-141(1)
71	H9	N9	C17	H17B	101(1)
72	C18	N9	C17	P2	99(1)
73	C18	N9	C17	H17A	-22(1)
74	C18	N9	C17	H17B	-140(1)
75	C22	N9	C17	P2	-138.7(9)
76	C22	N9	C17	H17A	100(1)
77	C22	N9	C17	H17B	-17(1)
78	H9	N9	C18	P4	56(1)
79	H9	N9	C18	H18A	-66(1)
80	H9	N9	C18	H18B	179(1)
81	C17	N9	C18	P4	-63(1)
82	C17	N9	C18	H18A	175(1)
83	C17	N9	C18	H18B	60(1)
84	C22	N9	C18	P4	174.3(8)
85	C22	N9	C18	H18A	52(1)
86	C22	N9	C18	H18B	-63(1)
87	H9	N9	C22	P3	-51(1)
88	H9	N9	C22	H22A	-173(1)
89	H9	N9	C22	H22B	70(1)
90	C17	N9	C22	P3	67(1)
91	C17	N9	C22	H22A	-54(1)
92	C17	N9	C22	H22B	-172(1)
93	C18	N9	C22	P3	-169.2(8)
94	C18	N9	C22	H22A	70(1)
95	C18	N9	C22	H22B	-48(1)
96	P2	O10	Pr1	O13	46(5)
97	P4	O13	Pr1	O10	1.8(8)

## 4. Στοιχεία Συμμετρίας

Number	"Symm. Op."	Description	"Detailed Description"	Order	Type
1	$x,y,z$	Identity	Identity	1	1
2	$x,-y,1/2+z$	"Glideplane"	"Glide planeperpendicular to $[0,1,0]$ with glide component $[0,0,1/2]$ "	2	-2
3	$1/2+x,1/2+y,z$	"Centringvector"	"Centring vector $[1/2,1/2,0]$ "	1	1
4	$1/2+x,1/2-y,1/2+z$	"Glideplane"	"Glide planeperpendicular to $[0,1,0]$ with glide component $[1/2,0,1/2]$ "	2	-2