ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΝΟΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΠΥΡΑΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΦΩΣΦΟΝΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΙΟΝΑΝΤΑΛΑΓΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Σ. ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗΣ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

НРАКЛЕІО 2021

UNIVERSITY OF CRETE DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN LABORATORY



MASTER THESIS

SYNTHESIS OF A MODIFIED PYRAZOLE LIGAND WITH PHOSPHONATE GROUPS AND STUDY OF ITS COORDINATION CHEMISTRY, WITH APPLICATIONS IN CATION EXCHANGE AND CATALYSIS

NIKOLAOS S. GIAKOUMAKIS

Thesis Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS

HERAKLION 2021

"Don't ever give up. Even if it's painful, even if it's agonizing. Don't try to take the easy way out"

Zenitsu

Σε αυτούς που με στήριζαν, στην οικογένεια μου.

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά):

Κωνσταντίνος Δημάδης Καθηγητής (Επιβλέπων)

Κωνσταντίνος Μήλιος *Καθηγητής*

Κωνσταντίνος Στούμπος

Αναπληρωτής Καθηγητής (Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2019-2021, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Τμήματος Χημείας. Η ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας επιτεύχθηκε χάρη στην πολύτιμη συνεισφορά ενός μεγάλου αριθμού ατόμων, τα οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων, που από την πρώτη μέρα με «αγκάλιασαν» και με έκαναν να νιώσω αμέσως ενεργό και ισότιμο μέλος του εργαστηρίου. Επίσης, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στον καθηγητή μου Κωνσταντίνο Δημάδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την καθοδήγησή του, και για το γεγονός πως μου παρείχε όλα τα θεμέλια προκειμένου να υλοποιήσω ένα μεγάλο κομμάτι όσων ονειρεύτηκα να πετύχω κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Πέρα από το Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων, θα ήθελα να ευχαριστήσω: τα εργαστήρια των καθηγητών του Τμήματος Χημείας, κ.Βασιλικογιαννάκη, κ.Στρατάκη, κ.Νεοχωρίτη, κ.Περγαντή, κ.Τρικαλίτη, καθώς και τα μέλη τους, Στέλλα, Γιάννη Κ., Γιάννη Ζ., Xiaofang, Σεμίνα, Κωστή, οι οποίοι μου προσέφεραν βοήθεια, όποτε τη χρειάστηκα. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω το πόσο σημαντική ήταν η συνεισφορά των «γειτονικών» εργαστηρίων. Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω θερμά το εργαστήριο του κ. Μήλιου και την Δρ. Θωμαή Τζιώτζη, καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου του κ. Στούμπου για την υπορούσαν. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους κ.Μήλιο και κ.Στούμπο που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μας στο εξωτερικό, τους καθηγητές κ.Duane Choquesilo-Lazarte, κ.Aurelio Cabeza-Diaz, κ.Petri Turhanen, καθώς και τον κ.Παπαδάκη Στέφανο του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, για την συνεισφορά τους.

Πολλά άτομα μου συμπαραστάθηκαν καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω: τους συμφοιτητές μου Ελευθερία, Μάνο, Μάγδα, Ηλία, Δημήτρη, Χαράλαμπο, στους οποίους εύχομαι να πραγματοποιήσουν όλους τους στόχους που έχουν θέσει στην ζωή τους, την οικογένεια μου και κυρίως τους γονείς μου για τους «αγώνες» που δίνουν, την κ.Ευτυχία και τον κ.Μανώλη που μου στάθηκαν σαν δεύτεροι γονείς, τους συνοδοιπόρους στα όνειρά μου Σταύρο, Μανού, τα «αδέρφια» κατ'επιλογή Γιαννη Κ., Ζωίτη, Ανθούλα, Σάββα από το χωριό μου τον Αρχάγγελο στην Ρόδο, καθώς και τον «χημικό» μου πατέρα Ζάγορα Φωτεινό. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην φίλη μου Μαρία Τ. για την ψυχολογική υποστήριξη και τις ώρες που δαπάνησε ακούγοντας τα προβλήματα μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Άρτεμη Μπόσβελη για την συμπαράστασή της όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και για το κίνητρο που μου έδινε, καθώς ο τρόπος εργασίας της, οι συμβουλές και τα επιτεύγματά της με ενέπνεαν προκειμένου να προσπαθώ να βελτιώνομαι συνεχώς ως ερευνητής και ως άνθρωπος.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φωσφονικά οξέα αποτελούν μια κατηγορία οργανικών ενώσεων οι οποίες έχουν μελετηθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες, παρουσιάζοντας αρκετές μοναδικές ιδιότητες. Η λειτουργική ομάδα των φωσφονικών οξέων αποτελείται από ένα άτομο φωσφόρου συνδεδεμένο με τρία άτομα οξυγόνου (δύο υδροξυλομάδες-P-OH και ένα διπλό δεσμό P=O) και ένα άτομο άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων που βρίσκονται στο οργανικό μόριο η φωσφονική ένωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοφωσφονική, διφωσφονική, τριφωσφονική κτλ. Υπό ορισμένες χημικές συνθήκες, η συγκεκριμένη λειτουργική ομάδα έχει την ικανότητα να δράσει ως υποκαταστάτης και να συναρμοστεί με έναν ποικίλο αριθμό μεταλλικών ιόντων. Αποτέλεσμα αυτής της συναρμογής είναι η δημιουργία ανόργανων-οργανικών υβριδικών πολυμερών υλικών, που ανήκουν πλέον στην γενική κατηγορία των μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν αξιοσημείωτη χημική και θερμική σταθερότητα και θεωρούνται ιδανικοί υποψήφιοι για την χρήση σε εφαρμογές όπως η πρωτονιακή αγωγιμότητα, η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση-εκρόφηση αερίων, ο διαχωρισμός αερίων, η μεταφορά φαρμάκων, η ετερογενής κατάλυση κτλ. Στα πλαίσια της ανάγκης για τη σύνθεση νέων άκαμπτων οργανικών φωσφονικών υποκαταστατών, και κατ'επέκταση για τη σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων υψηλής σταθερότητας, παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία η σύνθεση ενός νέου φωσφονικού υποκαταστάτη με το όνομα 3,5-δις(4-φωσφονοφαίνυλ)-1Ηπυραζόλιο, ή PZDP (pyrazole diphoshonate). Μετά από την επιτυχή σύνθεση του υποκαταστάτη, εξετάστηκε η χημεία συναρμογής του με μέταλλα των αλκαλικών γαιών, αλλά και με μέταλλα μεταπτώσεως. Η σύνθεση των νέων μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων επιτεύχθηκε μέσω διαλυτοθερμικών μεθόδων, και έπειτα από μια σειρά πειραμάτων απομονώθηκαν τα υλικά Ca,Sr,Ba-PZDP, Zn-PZDP και Co-PZDP. Σε κάθε περίπτωση πρόκειται για υλικά όπου τα δισδιάστατα ανόργανα «φύλλα» συνδέονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη που λειτουργεί ως μια «κολώνα» (2D-pillared ή layer-pillared υλικά). Μετά τον πλήρη γαρακτηρισμό των νέων ενώσεων μελετήθηκε η χρησιμότητα των υλικών Zn-PZDP και Co-PZDP (κατά κύριο λόγο) σε διάφορες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, το υλικό Zn-PZDP αποτελεί ένα ανιονικό πολυμερές συναρμογής και μελετήθηκε η χρήση του για ανταλλαγή ιόντων αλκαλίων, ενώ το υλικό Co-PZDP αποδείχθηκε αποτελεσματικός ετερογενής καταλύτης για την οξείδωση ολεφινών σε εποξείδια.

ABSTRACT

Phosphonic acids constitute a class of organic phosphorus compounds that have been widely studied in the last decades, presenting several unique properties. The functional group of phosphonic acids consists of a phosphorus atom bonded to three oxygen atoms (two hydroxy groups-P-OH and a double P=O bond) and a carbon atom. Depending on the number of phosphonate groups present in the organic molecule, the phosphonic compound can be monophosphonate, diphosphonate, triphosphonate, etc. Under specific chemical conditions, this functional group can act as a ligand and coordinate with various metal ions. This coordination leads to inorganic-organic hybrid polymeric materials, which belong to the general class of metal-phosphonate compounds. These materials possess remarkable chemical and thermal stability and are considered as ideal candidates for use in applications such as proton conductivity, ion exchange, gas absorption-desorption, gas separation, drug delivery, heterogeneous catalysis, etc. In the context of the need to synthesize novel rigid organic phosphonate linkers and consequently to synthesize novel metal-phosphonate compounds of high stability, the current dissertation presents the preparation of a new phosphonate linker, named 3,5-bis(4-phosphonophenyl)-1H-pyrazole, or PZDP (pyrazole diphosphonate). After its successful synthesis, its coordination chemistry with alkaline earth and transition metals was explored. The synthesis of novel metal-phosphonate compoundswas achieved via solvothermal methods and after a series of experiments, the materials Ca, Sr, Ba-PZDP, Zn-PZDP, and Co-PZDP were isolated. In each case, the 2D inorganic layers are connected through the organic linker that acts as a pillar (2D-pillared or layer-pillared materials). Complete characterization of these compounds was achieved, and applications of the materials Zn-PZDP and Co-PZDP were sought. Specifically, the material Zn-PZDP is an anionic coordination polymer, and therefore its use for alkali metal cation exchange was evaluated, while the material Co-PZDP proved to be an effective heterogeneous catalyst for the oxidation of olefins to epoxides.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Αριθμός σελίδας

Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή

1.1 Φωσφονικά οξεα	1
1.2 Κατηγορίες φωσφονικών ενώσεων	3
1.2.1 Άμινο-φωσφονικά οξέα	3
1.2.2 Καρβόξυ-φωσφονικά οξέα	4
1.2.3 Σουλφονο-φωσφονικά οξέα	5
1.2.4 Ετεροκυκλικές ενώσεις φωσφονικών οξέων	5
1.2.5 Μονοφωσφονικά, διφωσφονικά, πολυφωσφονικά οξέα	6
1.3 Συνήθεις μέθοδοι σύνθεσης φωσφονικών οξέων	8
1.3.1 Αντίδραση Michaelis-Arbuzov	8
1.3.2 Ένταξη φωσφωνικής ομάδας σε sp^2 άνθρακα: Cross-coupling καταλυτική αντίδραση	10
1.3.3 Μέθοδοι υδρόλυσης φωσφονικών εστέρων	14
1.3.4 Αντίδραση Moedritzer-Irani	15
1.3.5 Τροποποιημένες μέθοδοι σύνθεσης	16
1.4 Μεταλλο-φωσφονικά υλικά	19
1.4.1 Μεταλλο-οργανικές δομές (MOFs)	20
1.4.2 Τρόποι σύνθεσης υλικών	23
1.4.3 Υδροθερμική μέθοδος	25
1.4.4 Διαλυτοθερμική μέθοδος	26
1.5 Εφαρμογές μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων	27
1.5.1 Πρωτονιακή αγωγιμότητα	27
1.5.2 Προσρόφηση-εκρόφηση αερίων	28
1.5.3 Ανταλλαγή κατιόντων	29
1.5.4 Ετερογενής κατάλυση	30
1.6 Στόχοι της ερευνητικής εργασίας	31
1.7 Βιβλιογραφία	32
	VIII

Κεφάλαιο 2: Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.1 Εισαγωγή	38
2.2 Βασική κρυσταλλογραφία	38
2.2.1 Κρύσταλλοι	38
2.2.2 Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα	39
2.2.3 Δείκτες Miller	42
2.3 Περίθλαση ακτινών Χ	44
2.3.1 Ακτίνες Χ	44
2.3.2 Περίθλαση ακτινών Χ σε κρύσταλλο	46
2.3.3 Περίθλαση ακτινών Χ σε δείγμα σκόνης	47
2.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου στερεάς κατάστασης (IR)	49
2.4.1 Δονήσεις διατομικών μορίων	49
2.4.2 Δονήσεις πολυατομικών μορίων	50
2.4.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου στερεάς κατάστασης με μετασχηματισμό Fourier	52
2.5 Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης-X-ray φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς	54
2.6 Θέρμοσταθμική ανάλυση (TGA)	56
2.7 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	57
2.8 Οργανική στοιχειακή ανάλυση	59
2.9 Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος μάζας (ICP-MS)	60
2.10 Βιβλιογραφία	60

Κεφάλαιο 3: Σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών υλικών

3.1 Εισαγωγή	62
3.2 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού	62
3.3 Σύνθεση του υποκαταστάτη 3,5-δις(4-φωσφονοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο (PZDP)	63
3.4 Δομή 1:Απομόνωση των υλικών Ca, Sr, Ba-PZDP	69
3.4.1 Χαρακτηρισμός	70

IX

81
84
85
91
95
96
101
102

Κεφάλαιο 4: Χρήση του Zn-PZDP για ανταλλαγή κατιόντων

4.1 Εισαγωγή	104
4.2 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού	105
4.3 Ανταλλαγή αλκαλίων μέσω του υλικού Zn-PZPD	106
4.4 Συμπεράσματα σχετικά με την εφαρμογή	110
4.5 Βιβλιογραφία	110

Κεφάλαιο 5: Χρήση του Co-PZDP για ετερογενή κατάλυση

5.1 Εισαγωγή	112
5.2 Ετερογενής κατάλυση μέσω του υλικού Co-PZDP: Οξείδωση ολεφινών σε εποξείδια	113
5.3 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού	115
5.4 Αποτελέσματα	116
5.5 Συμπεράσματα σχετικά με την εφαρμογή	126
5.6 Βιβλιογραφία	126
Κεφάλαιο 6: Γενικά συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα	
6.1 Γενικά συμπεράσματα	128
6.2 Πιθανή μελλοντική έρευνα	129

<u>Παράρτημα 1</u> –Ca-PZDP-Γωνίες και αποστάσεις δεσμών	130
<u>Παράρτημα 2</u> –Sr-PZDP-Γωνίες και αποστάσεις δεσμών	135
<u>Παράρτημα3 –</u> Zn-PZDP-Γωνίες και αποστάσεις δεσμών	141
<u>Παράρτημα4 –</u> Σύγκριση P-XRD Co-PZDP με Ca-PZDP	154
<u>Παράρτημα5 –</u> Φάσματα ¹ Η-NMR για τον υποκαταστάτη PZDP	154
<u>Παράρτημα6</u> –Φάσματα ¹ Η-NMR για τα υποστρώματα της εποξείδωσης ολεφινών	162

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Φωσφονικά οξέα

Η λειτουργική ομάδα των φωσφονικών οξέων αποτελείται από δύο υδροξυλομάδες, έναν διπλό δεσμό P=O και έναν δεσμό άνθρακα-φωσφόρου. Η συγκεκριμένη λειτουργική ομάδα έχει ενσωματωθεί σε μια μεγάλη ποικιλία μορίων και πολυμερών με σκοπό να εισαγάγει και να προσδώσει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα στο νερό, η ικανότητα συναρμογής και κατ'επέκταση οι υπερμοριακές ιδιότητες¹. Ορισμένα βιβλία, κεφάλαια βιβλίων και επιστημονικά άρθρα, έχουν εστιάσει στην δημιουργία του δεσμού P-C², στην περιγραφή των διαφόρων κατηγοριών λειτουργικών ομάδων που περιέχουν φώσφορο³, σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπως η σύνθεση υβριδικών υλικών⁴, η τροποποίηση επιφανειών⁵, είτε περιγράφουν «οικογένειες» φωσφονικών ενώσεων (αμινοφωσφονικά οξέα⁶, καρβόξυφωσφονικά οξέα⁷, οργανομεταλλικά φωσφονικά οξέα^{8,9}).

Ο γενικός μοριακός τύπος των φωσφονικών οξέων είναι RPO(OH)₂ (Εικόνα 1.1) όπου το R είναι μια άλκυλ- ή άρυλ-ομάδα. Ανάλογα με τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων που βρίσκονται στο οργανικό μόριο, η φωσφονική ένωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοφωσφονική, διφωσφονική, τριφωσφονική κτλ. Το άτομο του φωσφόρου στην λειτουργική ομάδα βρίσκεται στην V οξειδωτική κατάσταση, και παρουσιάζει τετραεδρική γεωμετρία. Ωστόσο, σε ενώσεις που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, βρέθηκε ότι ένα φωσφονικό οξύ περιέχει έναν δεσμό P-O μικρότερο από τους άλλους δύο, καθώς ο συγκεκριμένος δεσμός αντιστοιχεί στον διπλό δεσμό P=O. Για παράδειγμα στο μεθυλοφωσφονικό οξύ (Εικόνα 1.1) το μήκος του δεσμού P=O ισούται με 1.4993(11) Å, οι άλλοι δυο δεσμοί έχουν μήκος 1.5441(11) Å και 1.5443(12) Å, ενώ ο δεσμός P-C έχει μήκος 1.7586(17) Å. Οι γωνίες δεσμού κυμαίνονται από 103.46(8) ° έως 112.86(7) ° υποδεικνύοντας πως στην πραγματικότητα πρόκειται για μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία¹.



Εικόνα 1.1-(a) Σχηματική απεικόνιση του γενικού μοριακού τύπου των φωσφονικών οξέων. (b) Δ ομή του μεθυλοφωσφονικού οξέος.¹

Ο δεσμός P-C αποτελεί ένασταθερό δεσμό καθώς είναι ανθεκτικός σε χημική υδρόλυση και θερμική διάσπαση. Επίσης, η φωσφονική λειτουργική ομάδα διαθέτει δύο όξινα πρωτόνια και οι τιμές pKa για τα συγκεκριμένα πρωτόνια κυμαίνονται από 0.5 έως 3 για το πρώτο πρωτόνιο και από 5 έως 9 για το δεύτερο πρωτόνιο (Εικόνα 1.2). Για παράδειγμα, στην περίπτωση που το R είναι αρωματικός δακτύλιος, η πρώτη τιμή pKa1 κυμαίνεται από 1.1 έως 2.3 ενώ η δεύτερη σταθερά αποπρώτονίωσης pKa₂ κυμαίνεται από 5.3 έως 7.2¹⁰. Γενικά η τιμές pKa εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες και την φύση της R ομάδας. Επομένως, όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα και ο βαθμός διακλάδωσης της, αυξάνονται και οι τιμές pKa λόγω του επαγωγικού φαινομένου. Επιπρόσθετα, η παρουσία πρόσθετων λειτουργικών ομάδων στην ένωση όπως η αμινομάδα, η σουλφονική, η καρβοξυλική ομάδα έχει ως αποτέλεσμα είτε την έλξη είτε την προσφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας, επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο τις σταθερές αποπρωτονίωσης pKa του φωσφονικού οξέος¹¹. Ανάλογα λοιπόν με το χημικό περιβάλλον και τις συνθήκες, ένα φωσφονικό οξύ μπορεί να είναι είτε ουδέτερο, είτε να έχει φορτίο «-1» (απλή αποπρωτονίωση) είτε να έχει φορτίο «-2» (διπλή αποπρωτονίωση). Σε τέτοιου είδους συνθήκες το φωσφονικό οξύ έχει δηλαδή την δυνατότητα να δράσει ως ένας υποκαταστάτης και να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς συναρμογής με μέταλλα M^{n+} , όπου n=1 έως 4¹².



Εικόνα 1.2-Οι τρεις μορφές της φωσφονικής ομάδας ανάλογα τον βαθμό αποπροτωνίωσης.¹³

1.2 Κατηγορίες φωσφονικών οξέων

Η ανάγκη για δημιουργίας πολυλειτουργικών μορίων με νέες, καινοτόμες ιδιότητες οδήγησε στην σύνθεση φωσφονικών οξέων που δεν περιορίζονται μόνο στην ύπαρξη της φωσφονικής λειτουργικής ομάδας. Έτσι, έχει επιτευχθεί η σύνθεση σύνθετων φωσφονικών οξέων που μπορεί να περιέχουν επιπλέον λειτουργικές ομάδες όπως αμίνες⁶, καρβοξυλικά οξέα, σουλφονικά οξέα, ετεροκυκλικοί δακτύλιοι, κτλ. Επιπλεόν, έχουν συντεθεί επίσης οργανομεταλλικά φωσφονικά οξέα προσδίδοντας ακόμα περισσότερη ποικιλία και ενδιαφέρον στην χημεία των συγκεκριμένων ενώσεων.

1.2.1 Αμινοφωσφονικά οξέα

Αρχικά, τα άμινοφωσφονικά οξέα (Εικόνα 1.3) ανήκουν σε μια από τις πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες κατηγορίες φωσφονικών οξέων, καθώς έχουν μελετηθεί τόσο για τις ιδιότητες τους σε εφαρμογές όπως η χρήση τους στη φαρμακευτική χημεία, η χρήση τους ως παρεμποδιστές διάβρωσης^{14,15,16} όσο και για την ικανότητα συναρμογής με πληθώρα μετάλλων προς σχηματισμό υβριδικών υλικών συναρμογής. Η χημεία των συγκεκριμένων ενώσεων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το χημικό περιβάλλον και κυρίως το pH. Έτσι, η αμινομάδα αποπρωτονιώνεται σε τιμές pH μεγαλύτερες του 10, ενώ σε τιμές μικρότερες του 10 είναι πρωτονιωμένη και φέρει θετικό φορτίο το οποίο αντισταθμίζεται μέσω εσωτερικής αποπρωτονίωσης της φωσφονικής ομάδας (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3-(a) Γενική μορφή ενός αμινοφωσφονικού οζέος, (b) Απεικόνιση του αμινο-άλκυλ-φωσφονικού οζέος EDTMP, ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid).^{6,12}

1.2.2 Καρβόξυ-φωσφονικά οξέα

Τα καρβόξυ-φωσφονικά οξέα αποτελούν ακόμα ένα παράδειγμα ετερολειτουργικών ενώσεων και ως επακόλουθο περιέχουν διαφορετικές όξινες ομάδες στο ίδιο μόριο. Οι οξύτητες μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την παρουσία επιπρόσθετων λειτουργικών ομάδων στην δομή του υποκαταστάτη. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα καρβόξυ-αλκυλ-φωσφονικά οξέα. Για παράδειγμα, το καρβόξυ-αίθυλ-φωσφονικό οξύ (**Εικόνα 1.4**) έχει δυο φωσφονικά πρωτόνια και ένα καρβοξυλικό πρωτόνιο με τιμές pKa 2.2, 4.6 (-PO₃H₂ ομάδα) και 7.7 (-COOH ομάδα), αντίστοιχα.¹⁷

Ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό τέτοιου είδους πολυλειτουργικών ενώσεων, είναι η ικανότητα τους να δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες. Γενικά, η σύνθεση σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα η καρβοξυλική ομάδα να μείνει πρωτονιομένη, ενώ η σύνθεση σε υψηλότερες τιμές pH μπορεί να οδηγήσει στην αποπρωτονίωση των δύο λειτουργικών ομάδων, οι οποίες συνδέονται πλέον με το μεταλλικό κέντρο. Για παράδειγμα, το 3-φωσφονοβενζοϊκό οξύ (Εικόνα 1.4) σε αντίδραση με ιόντα Zn²⁺ εμφανίζει μόνο την φωσφονική ομάδα συναρμοσμένη σε τιμές pH κάτω από 4.1, ενώ σε υψηλότερες τιμές συναρμόζονται και οι δυο λειτουργικές ομάδες οδηγώντας στον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου.¹⁸





Εικόνα 1.4 -(a) Δομή καρβόζυ-αίθυλ-φωσφονικού οζέος, (b) Δομή 3-φωσφονοβενζοϊκού οζέος ,(c) Δομές διαφόρων βιβλιογραφικά διαθέσιμων καρβοζυ-φωσφονικών οζέων.¹⁹

1.2.3 Σουλφονο-φωσφονικά οξέα

Ακόμα μια ενδιαφέρουσα κατηγορία πολύ-λειτουργικών οξέων αποτελούν τα σουλφονοφωσφονικά οξέα. Αυτή την φορά συνυπάρχουν στην ίδια χημική ένωση μια σουλφονική (-SO₃H) και μια φωσφονική ομάδα. Και σε αυτήν την κατηγορία υπάρχει δυνατότητα συναρμογής είτε της μιας ομάδας είτε και των δύο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυμερών υλικών συναρμογής. Τέτοιου είδους υλικά χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών αλλά η κύρια ιδιότητα για την οποία μελετώνται είναι η πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η εισαγωγή της σουλφονικης ομάδας αποσκοπεί στην ενίσχυση της αποτελεσματικότητας του υλικού ως αγωγός πρωτονίων. Τέτοιου είδους υλικά ήταν από τα πρώτα που μελετήθηκαν για την συγκεκριμένη ιδιότητα.²⁰ Η παρουσία των όξινων ομάδων (φωσφονικών και σουλφονικών) και η αλληλεπίδραση τους με τα μόρια του νερού στη κρυσταλλική δομή του υλικού μπορούν να καθορίσουν τα μονοπάτια πρωτονιακής αγωγιμότητας.²⁰ Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζονται μερικά βιβλιογραφικά παραδείγματα τέτοιου είδους πολυλειτουργικών οργανικών ενώσεων.^{20, 21}



Εικόνα 1.5-Δομές διάφορων βιβλιογραφικά διαθέσιμων σουλφονο-φωσφονικών οξέων.^{20,21}

1.2.4 Ετεροκυκλικές ενώσεις φωσφονικών οξέων

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις των φωσφονικών οξέων διευρύνουν ακόμα σε μεγαλύτερο βαθμό το πεδίο της χημείας των οργανικών ενώσεων που περιέχουν φώσφορο. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ετεροάτομα του δακτυλίου είναι άτομα αζώτου, με αποτέλεσμα να προσδίδουν ακόμα περισσότερες προοπτικές για να σχηματιστούν σταθερά υλικά μέσω της δημιουργίας δικτύων δεσμών υδρογόνου, ή μέσω της ικανότητας συναρμογής των ατόμων αζώτου. Επιπρόσθετα, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν φωσφονικά οξέα που εμπεριέχουν ετεροκυκλικούς δακτυλίους οι οποίοι μπορούν να δεσμεύσουν χηλικά ένα μέταλλο (για παράδειγμα μια πορφυρίνη, Εικόνα 1.6). Ο τρόπος συναρμογής αυτών των υποκαταστατών εξαρτάται, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, από το χημικό περιβάλλον. Η χρήση τους είναι ευρεία στο πεδίο της ηλεκτροχημείας, της φωτοχημείας αλλά και της σύνθεσης υλικών συναρμογής (Εικόνα 1.6).^{22, 23}



Εικόνα 1.6-Δομές διάφορων βιβλιογραφικά διαθέσιμων φωσφονικών οζέων που περιέχουν έναν ή περισσότερους ετεροκυκλικούς δακτυλίους.²²⁻²⁷

1.2.5 Μονοφωσφονικά, διφωσφονικά, πολυφωσφονικά οξέα

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, ανάλογα με τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων που βρίσκονται στο οργανικό μόριο, η φωσφονική ένωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοφωσφονική, διφωσφονική, τριφωσφονική, ή πολυφωσφονική. Η Εικόνα 1.7 συνοψίζει μερικά από τα φωσφονικά οξέα κάθε κατηγορίας, τα οποία αποτελούν συνήθεις υποκαταστάτες για την δημιουργία πολυμερών συναρμογής.

-Monophosphonic acids:



-Diphosphonic acids:









но

0=



(H₅L⁵)



-Tetraphosphonic acids:



-Hexaphosphonic acids:



Εικόνα 1.7-Δομές διαφόρων βιβλιογραφικά διαθέσιμων μονοφωσφονικών, διφωσφονικών και πολυφωσφονικών οξέων.^{28,29}

1.3 Συνήθεις μέθοδοι σύνθεσης φωσφονικών οξέων

Τα φωσφονικά οξέα έχουν μελετηθεί και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά φάρμακα για διάφορες ασθένειες όπως η υπερασβεστιαιμία. Επιπρόσθετα, αρκετά φωσφονικά ανάλογα βιολογικά ενεργών μορίων, συμπεριλαμβανομένων μεταβολιτών και φαρμάκων, δρούν ως αναστολείς ενζύμων ή φυσιολογικών διαδικασιών, και για αυτούς τους λόγους έχουν συγκεντρώσει όλα αυτά τα χρόνια την προσοχή και το ενδιαφέρον μεγάλου αριθμού επιστημονικών ομάδων ανά τον κόσμο. Μερικά παράγωγα των φωσφονικών οξέων μπορούν να δράσουν ως παρεμποδιστές διάβρωσης, επιβραδυντικά φλόγας, να δεσμεύσουν βαρέα μέταλλα, να δράσουν ως αντιδραστήρια σε οργανικές αντιδράσεις και να συναρμοστούν με διάφορα μέταλλα, δημιουργώντας υλικά με μοναδικές ιδιότητες. Επομένως, η σύνθεση φωσφονικών οξέων και των παραγώγων τους, όπως και η ανάγκη για εύρεση αντιδράσεων που οδηγούν στον σχηματισμό του δεσμού P-C, αποτελούν θεμελιώδες πεδίο έρευνας. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο βασικές αντιδράσεις για την σύνθεση φωσφονικών οξέων, αλλά και ορισμένες τροποποιήσεις αυτών των αντιδράσεων.³⁰

1.3.1 Αντίδραση Michaelis-Arbuzov

Η συγκεκριμένη αντίδραση ανακαλύφθηκε το 1898 από τον August Michaelis και ερευνήθηκε περαιτέρω από τον Aleksander Arbuzov. Η αναφερόμενη αντίδραση λόγω της απλότητάς της χρησιμοποιείται ευρέως για την εισαγωγή μια φωσφονικής ομάδας μέσω ενός διάλκυλφωσφονικού ενδιαμέσου. Συνοπτικά, η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός πυρηνόφιλου φωσφίτη και ενός ηλεκτρονιόφιλου αλκυλαλογονίδίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 130 °C εως 150 °C, σχηματίζοντας την διάλκυλ-φωσφονική ένωση σε μέτριες ως υψηλές αποδόσεις. Στη συνέχεια ο φωσφονικός εστέρας που παράγεται μπορεί να υδρολυθεί δίνοντας την αντίστοιχη φωσφονική ομάδα. Η υδρόλυση μπορεί να επιτευχθεί με ποικίλους τρόπους, με τον πιο συνηθισμένο να αποτελεί η χρήση ισχυρών οξέων, όπως HCl ή HBr.³²

Αναφορικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης, το πρώτο βήμα είναι η πυρηνόφιλη προσβολή από το άτομο φωσφόρου του τριαλκυλ-φωσφίτη στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα του αλκυλαλογονιδίου μέσω μηχανισμού S_N2 (Εικόνα 1.8), είτε η *in situ* δημιουργία ενός καρβοκατιόντος μέσω S_N1 μηχανισμού προς σχηματισμό ενδιάμεσου ιόντος φωσφονίου (Εικόνα 1.9). Το ανιόν αλογόνου που έχει απομακρυνθεί, αντιδρά σταδιακά με μια από τις αλκόξυ-οντότητες του ενδιάμεσου φωσφονίου μέσω S_N2 μηχανισμού σχηματίζοντας το 8 επιθυμητό προϊόν και το αντίστοιχο αλκυλαλογονίδιο (Εικόνα 1.8). Η κινητήριος δύναμη για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι η δημιουργία του δεσμού P=O.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, ένα πρόβλημα αποτελεί ο ανταγωνισμός μεταξύ του αντιδρώντος αλκυλαλογονιδίου και του παραγόμενου αλκυλαλογονιδίου. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με την χρήση αντιδραστηρίου αλκυλ-φωσφίτη που οδηγεί στην δημιουργία ενός λιγότερο δραστικού αλκυλαλογονιδίου από το ηλεκτρονιόφιλο υπόστρωμα. Διαφορετικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα φωσφονικό αντιδραστήριο με χαμηλό μοριακό βάρος όπως τριμέθυλ- ή τριαίθυλ-φωσφίτης, σχηματίζοντας ως παραπροϊόντα αλκυλαλογονίδια με χαμηλό σημείο βρασμού τα οποία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν. Επιπρόσθετα, ένα σημαντικό πρόβλημα αποτελούν οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, με αποτέλεσμα τόσο λειτουργικές ομάδες που είναι ευαίσθητες στην θέρμανση, όσο και ευκίνητες προστατευτικές ομάδες (π.χ. Boc), να έχουν αυξημένες πιθανότητες αποσύνθεσης.³²



Εικόνα 1.8-Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης Michaelis-Arbuzov. Όλα τα βήματα της αντίδρασης πραγματοποιούνται μέσω $S_N 2$ μηχανισμού.³⁰



Εικόνα 1.9-Το τριφαινυλ-μέθυλ-χλωρίδιο αποτελεί ένα παράδειγμα όπου το πρώτο στάδιο της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov πραγματοποιείται μέσω $S_N I$ μηχανισμού. Στην συνέχεια η προσβολή από το ανιόν αλογονιδίου ακολουθεί τον ίδιο $S_N 2$ μηχανισμό όπως και στην εικόνα 1.8.³¹

1.3.2 Ένταξη φωσφωνικής ομάδας σε sp² άνθρακα: Cross-coupling καταλυτική αντίδραση Προκειμένου να δημιουργηθεί ο δεσμός C-P σε έναν άνθρακα με sp² υβριδισμό είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου μεταλλικού καταλύτη. Οι αντιδράσεις διασταυρούμενης σύζευξης (ή cross-coupling) χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό προκειμένου να ενταχθεί η φωσφονική ομάδα σε ένα άτομο άνθρακα με sp² υβριδισμό. Η πρώτη cross-coupling αντίδραση ενός αρυλ-αλογονιδίου και ενός φωσφονικού διεστέρα πραγματοποιήθηκε στις αρχές του 1980 παρουσία καταλύτη Pd(0).^{32,35} Η αντίδραση βασίζεται στην χρήση του καταλύτη τετρακις-(τριφαινυλφωσφίνη) παλλάδιο και τριαιθυλαμίνης ως βάση, απουσία διαλύτη. Από τότε έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά αρκετές βελτιώσεις. Πιο πρόσφατα, η ένωση Pd(OAc)₂ έγινε ο καταλύτης που χρησιμοποιείται συχνότερα ως πηγή παλλαδίου.

Ο γενικά αποδεκτός προτεινόμενος μηχανισμός της cross-coupling αντίδρασης με καταλύτη Pd παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.10. Ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά με οξειδωτική προσθήκη του άρυλ-αλογονιδιου στο Pd(0) σχηματίζοντας το *cis*-Pd(II) ενδιάμεσο, το οποίο ισομερίζεται ταχύτατα προς το *trans*-ενδιάμεσο. Το δεύτερο βήμα αποτελεί η ανταλλαγή του αλογόνου με την διάλκυλ-φωσφονική ένωση σχηματίζοντας ένα *cis*-Pd(II)-ενδιάμεσο, το οποίο μέσω αναγωγικής απόσπασης δίνει το επιθυμητό προϊόν και αναγεννά τον ενεργό καταλύτη Pd(0).³²



Εικόνα 1.10-Προτεινόμενος μηχανισμός της cross-coupling αντίδρασης παρουσία καταλύτη παλλαδίου.³²

Πέρα από ενώσεις παλλαδίου, χρησιμοποιούνται για την αντίδραση cross-coupling και ενώσεις χαλκού (Ι). Για να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη αντίδραση σε ένα άρυλ ή βίνυλ-αλογονίδιο απαιτούνται η χρήση καταλύτη CuI, Cs₂CO₃ ως βάση, και διαλύτης τολουόλιο (**Εικόνα 1.11**).³³ Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης αυξάνεται με την προσθήκη ενός χηλικού υποκαταστάτη όπως η N,N'-διμεθυλαιθυλενοδιαμίνη. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αποτελεσματική και στην περίπτωση ογκωδών και ηλεκτρονιακά πλούσιων αρυλ-ιοδιδίων και γενικά παρέχει τα επιθυμητά προϊόντα σε σχετικά υψηλές αποδόσεις.³³ Επιπρόσθετα, αυτή η μέθοδος επιτρέπει την σύνθεση βινυλ-φωσφονικών οξέων από βρώμο και ιωδο-βίνυλ ενώσεις σε μέτριες προς καλές αποδόσεις.³³



Εικόνα 1.11-Γενικό σχεδιάγραμμα της αντίδρασης cross-coupling παρουσία καταλύτη Cul.³²

Οι ενώσεις Ni(II) αποτελούν ακόμα ένα παράδειγμα αποτελεσματικού καταλύτη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης cross-coupling.³⁵ Ωστόσο, αυτή η τάξη πυρηνόφιλων αντιδράσεων υποκατάστασης απαιτεί ακραίες συνθήκες προκειμένου να πραγματοποιηθεί. Αυτή η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη με την Michaelis-Arbuzov καθώς πραγματοποιείται παρουσία περίσσειας ενός τριαλκυλ-φωσφίτη, σε διαλύτη με πολύ υψηλό σημείο βρασμού και σε υψηλές θερμοκρασίες (140-200 °C). Η πιο συνηθισμένη πηγή καταλύτη Ni(II) που γρησιμοποιείται βιβλιογραφικά είναι το άλας NiBr2. Τα αρυλ-αλογονίδια αποτελούν τα υποστρώματα με τις υψηλότερες αποδόσεις επιθυμητού προϊόντος, ενώ η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά αποτελεσματική για την ταυτόχρονη εισαγωγή περισσότερων από μία φωσφονικές ομάδες. Ο προτεινόμενος μηγανισμός της αντίδρασης είναι παρεμφερής με αυτόν της αντίδρασης cross-coupling με καταλύτη παλλαδίου. Το πρώτο βήμα αποτελεί η δημιουργία του Ni[(POEt)₃]₂ όπου το Ni έχει οξειδωτική βαθμίδα 0. Έπειτα, ακολουθεί οξειδωτική προσθήκη του αρυλ-αλογονιδίου στον καταλύτη και στην συνέχεια πραγματοποιείται ανταλλαγή υποκαταστάτη προς σχηματισμό ενός ενδιαμέσου προϊόντος νικελίου-φωσφονίου. Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την πυρηνόφιλη προσβολή του αλογονιδίου στην αίθυλ-ομάδα επιτρέποντας την δημιουργία του δεσμού P=O. Τέλος ο καταλύτης αναγεννάται μέσω αναγωγικής απόσπασης (Eikóva 1.12).^{32,34}



Εικόνα 1.12-Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση cross-coupling παρουσία καταλύτη NiBr₂.^{30,32}

Συνοψίζοντας, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προκειμένου να εισαχθεί μια διαλκυλφωσφονική οντότητα σε ένα άτομο άνθρακα με sp² υβριδισμό είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη παλλαδίου. Λόγω των συνεχόμενων βελτιώσεων στην συγκεκριμένη αντίδραση, αυτή η μέθοδος παρέχει τα επιθυμητά προϊόντα σε υψηλές αποδόσεις για μεγάλο εύρος υποστρωμάτων. Η χρήση του χαλκού (Ι) ως καταλύτη αποτελεί μια εναλλακτική στρατηγική η οποία όμως, αν και αποτελεσματική, απαιτεί αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό τον λόγο η αντίδραση με χαλκό (Ι) έχει υποστεί διάφορες τροποποιήσεις, και με συγκεκριμένα υποστρώματα μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ηπιότερες συνθήκες.³⁶ Τέλος, η χρήση καταλυτών νικελίου (ΙΙ) είναι αρκετά αποτελεσματική έχοντας ως κύριο μειονέκτημα την απαίτηση πολύ υψηλών θερμοκρασιών για να επιτευχθεί η αντίδραση.

Στην παρούσα εργασία η μέθοδος που προτιμήθηκε είναι η τελευταία, αφού η σύνθεση του νέου διφωσφονικού υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε παρουσία καταλύτη NiBr₂, καθώς αποτελεί μια πολύ φθηνή πηγή μετάλλου και, όπως τονίστηκε προηγουμένως, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την ένταξη περισσοτέρων από μια φωσφονικών ομάδων στο αντιδρών υπόστρωμα.

1.3.3 Μέθοδοι υδρόλυσης φωσφονικών εστέρων

Οι συνθετικές μέθοδοι τις Ενότητας 1.3.2, οδηγούν στην σύνθεση μια διαλκυλ-φωσφονικής ένωσης η οποία πρέπει να υδρολυθεί προκειμένου να παραχθεί το ζητούμενο φωσφονικό οξύ. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.13 ο διαλκυλ-φωσφονικός εστέρας μπορεί να υδρολυθεί είτε σταδιακά, σχηματίζοντας τον μονοεστέρα και μετά μέσω ενός δεύτερου βήματος να παραχθεί το φωσφονικό οξύ, είτε σε ένα βήμα προς άμεσο σχηματισμό του προϊόντος.

Για την πλήρη υδρόλυση του εστέρα προς φωσφονικό οξύ, χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στην χρήση ισχυρού, συμπυκνωμένου, ανόργανου οξέως όπως HCl ή HBr, σε πολικό διαλύτη. Η συγκεκριμένη μέθοδος παράγει το ζητούμενο φωσφονικό οξύ σε υψηλές αποδόσεις (89-94%) και απαιτεί την χρήση υδατικού διαλύματος HCl σε συνθήκες reflux. Αντίθετα, με την χρήση HBr η υδρόλυση είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, από την στιγμή που χρησιμοποιούνται τόσο ισχυρά οξέα υπάρχει κίνδυνος να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονες αντιδράσεις σε υποστρώματα που είναι ευαίσθητα σε οξέα.

Η δεύτερη μέθοδος υδρόλυσης βασίζεται σε αντιδραστήρια όπως τριμέθυλ-σίλυλ-αλογονίδια όπως TMSBr, TMSI ή ένα συνδυασμό TMSCl και NaI, σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες όπως διχλωρομεθάνιο η ακετόνη. Αυτή η μέθοδος εξασφαλίζει την παραγωγή των φωσφονικών οξέων σε καλές αποδόσεις (72-89%). Υπό αυτές τις συνθήκες είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί υδρόλυση και άλλων ευκίνητων προστατευτικών ομάδων όπως οι ακετάλες, ενώ οι συνθήκες σε αυτή την μέθοδο είναι πολύ πιο ήπιες σε σχέση με την πρώτη, με αποτέλεσμα τα ευαίσθητα υποστρώματα να υδρολύονται προς σχηματισμό του φωσφονικού οξέος και όχι προς σχηματισμό παραπροϊόντων διάσπασης.³⁷



Εικόνα 1.13-Σχηματική απεικόνιση των γενικών μεθόδων υδρόλυσης φωσφονικών εστέρων.^{32,37}

Η μέθοδος που περιλαμβάνει την χρήση HCl προκειμένου να υδρολυθεί ο φωσφονικός εστέρας προς σχηματισμό φωσφονικού οξέος, προτιμήθηκε για την σύνθεση του νέου φωσφονικού υποκαταστάτη PZDP της παρούσας εργασίας, καθώς αποδείχθηκε μια φθηνή και αποτελεσματική μέθοδος για την σύνθεση του νέου υποκαταστάτη. Στην Εικόνα 1.14 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της υδρόλυσης του φωσφονικού εστέρα παρουσία HCl.



Εικόνα 1.14-Προτεινόμενος μηχανισμός υδρόλυσης του φωσφονικού διεστέρα παρουσία πυκνού HCl οξέως.

1.3.4 Αντίδραση Moedritzer-Irani

Η αντίδραση Moedritzer-Irani η οποία αναφέρεται και συχνά ως αντίδραση τύπου Mannich,³⁸ είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την δημιουργία N,N-διυποκατεστημένων αμινομέθυλ-φωσφονικών οξέων ή N-υποκατεστημένων ιμινοδις (μεθυλ-φωσφονικών οξέων). Αυτή η μέθοδος αποτελεί την πιο απλή και οικονομική λύση για την σύνθεση φωσφονικών υποκαταστατών καθώς απαιτεί συνηθισμένα αρχικά αντιδραστήρια όπως αμμωνία, πρωτοταγέίς η δευτεροταγείς αμίνες, φορμαλδεΰδη, φωσφορώδες οξύ και πυκνό υδατικό διάλυμα HCl 6M. Ωστόσο δεν παύουν να υπάρχουν συγκεκριμένα μειονεκτήματα και για αυτήν τη μέθοδο, όπως ο σχηματισμός παραπροϊόντων (πχ. υδροξυμέθυλ-φωσφονικό οξύ), η οξείδωση του φωσφορώδους οξέως σε φωσφορικό οξύ, που επηρεάζει την στοιχειομετρία της αντίδρασης και εντοπίζεται στο τελικό προϊόν.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.15. Το πρώτο στάδιο αποτελεί η πυρηνόφιλη προσβολή του ηλεκτρονιόφιλου ατόμου άνθρακα της φορμαλδεΰδης από το άτομο αζώτου της αμίνης. Με αναδιάταξη σχηματίζεται η Ν-

υδροξυμέθυλ-αμίνη η οποία μετατρέπεται προς το αντίστοιχο άλας ιμίνης, έπειτα από απώλεια ενός μορίου νερού λόγω των ισχυρά όξινων συνθηκών.³⁹ Το φωσφορώδες οξύ υπό αυτές τις όξινες συνθήκες δρα ως πυρηνόφιλο και επομένως προσβάλει το ηλεκτρονιόφιλο άλας της ιμίνης. Το ενδιάμεσο προϊόν, που φέρει ένα θετικά φορτισμένο άτομο φωσφόρου, σταθεροποιείται μέσω της απώλειας πρωτονίου προς σχηματισμό του Ν,Ν-διυποκατεστημένουαμινομέθυλ-φωσφονικού οξέως. Το Ν-υποκατεστημένο ιμινο δις (μεθυλφωσφονικό οξύ) σχηματίζεται εάν ως αρχική αμίνη χρησιμοποιηθεί μια πρωτοταγής αλκυλαμίνη και ακολουθήσουν τα βήματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

> Γενική αντίδραση: $R_{3-n}NH_n + nHCHO + nHP(O)(OH)_2 \xrightarrow{HCl} R_{3-n}N[CH_2P(O)(OH)_2]_n + nH_2O$ where n = 1, 2, 3

Προτεινόμενος μηχανισμός:



Εικόνα 1.15-Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης Moedritzer-Irani.³⁰

1.3.5 Τροποποιημένες μέθοδοι σύνθεσης

Οι αντιδράσεις Michaelis-Arbuzov, cross-coupling και Moedritzer-Irani, όπως τονίστηκε, αποτελούν τις πιο βασικές μεθόδους για τον σχηματισμό φωσφονικών οξέων. Ωστόσο, έχουν βρεθεί αρκετές εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης με ποικίλες τροποποιήσεις, ώστε να αποφευχθούν ορισμένα από τα προβλήματα που εμφανίζουν οι παραδοσιακές μέθοδοι.

Αρχικά, η αντίδραση Michaelis-Becker, αποτελεί μια παρεμφερή αντίδραση της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρονιόφιλο είναι και πάλι ένα αλκυλαλογονίδιο,

ωστόσο στη θέση του τριάλκυλ-φωσφίτη χρησιμοποιείται ως πυρηνόφιλο ένας διαλκυλφωσφίτης παρουσία βάσης.⁴⁰ Το NaH αποτελεί τη βάση που συνήθως χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη αντίδραση και αποπρωτονιώνει τον διαλκυλ-φωσφίτη, ενεργοποιώντας την πυρηνόφιλη προσβολή του αλκυλαλογονιδίου μέσω S_N2 μηχανισμού (Εικόνα 1.16). Σημαντικό πλεονέκτημα της αντίδρασης Michaelis-Becker αποτελεί το γεγονός ότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και επομένως είναι κατάλληλη για ενώσεις που είναι ευαίσθητες σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 1.16-Γενικό διάγραμμα της αντίδρασης Michaelis-Becker και προτεινόμενος μηχανισμός.³²

Ένας άλλος τρόπος να εισαχθεί η διάλκυλ-φωσφονική ομάδα είναι να δημιουργηθεί ένας πυρηνόφιλος άνθρακας μέσω ανταλλαγής μετάλλου-αλογόνου. Με αυτόν τον τρόπο ο πυρηνόφιλος άνθρακας αντιδρά με το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο φωσφόρου (διαλκυλχλωροφωσφονικό υπόστρωμα) σχηματίζοντας το επιθυμητό προϊόν (**Εικόνα 1.17**). Γενικά, η ανταλλαγή μετάλλου-αλογόνου πραγματοποιείται παρουσία ισχυρής βάσης όπως n-BuLi ή t-BuLi στους 78 °C. Εναλλακτικά, αντιδραστήρια Grignard παράγονται από την ένταξη μαγνησίου (0) ανάμεσα στον δεσμό άνθρακα-αλογόνο σε θερμοκρασία δωματίου. Το ανάλογο λίθιο ή Grignard-αντιδραστήριο αντιδρά με τον ηλεκτρονιόφιλο διαλκυλ-χλωρο-φωσφονικό υπόστρωμα παράγοντας το επιθυμητό προϊόν σε μέτριες αποδόσεις (20-70%).⁴¹

$$R^{1} + CI - R^{1} - OR^{2} \xrightarrow{BuLi \text{ or } Mg} R^{1} - R^{1} - OR^{2} \xrightarrow{O} OR^{2}$$

Εικόνα 1.17-Γενική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την εισαγωγή διάλκυλ-φωσφονικής ομάδας μέσω ανταλλαγής μετάλλου-αλογόνου η μέσω αντιδραστηρίων Grignard.³²

Όπως αναφέρθηκε η αντίδραση Michaelis-Arbuzov απαιτεί αρκετά υψηλές θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό τοξικών προϊόντων όπως το EtBr. Επομένως έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες προκειμένου να επιλυθεί το μεγαλύτερο μέρος των μειονεκτημάτων της συγκεκριμένης αντίδρασης. Μια εναλλακτική μέθοδος αποτελεί η χρήση αλκοολών ως αρχικά αντιδραστήρια, αντικαθιστώντας τα αλογονίδια που χρησιμοποιούνται στην κλασσική μέθοδο.42 Η τροποποιημένη αυτή συνθετική μέθοδος λαμβάνει χώρα παρουσία τριάλκυλ-φωσφίτη και καταλύτη n-Bu₄NI σε ηπιότερες θερμοκρασίες (125°C) δίνοντας ως παραπροϊόν την πολύ λιγότερο τοξική αλκοόλη (Εικόνα 1.18). Άλλη μια αποτελεσματική τροποποιημένη μέθοδος παρασκευής του άρυλμέθυλ ή ετεροαρυλμέθυλ-φωσφονικού διεστέρα σε ήπιες συνθήκες, αποτελεί η αντίδραση η οποία πραγματοποιείται παρουσία ZnBr₂ που δρα ως οξύ κατά Lewis. Το μίγμα της αντίδρασης περιλαμβάνει λοιπόν τον καταλύτη ZnBr₂, τον τριάλκυλ-φωσφίτη, διαλύτη διχλωρομεθάνιο και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 1.19)⁴³. Τέλος, η φωτοκαταλυόμενη αντίδραση Michaelis-Arbuzov προς σχηματισμό άρυλ-φωσφονικών εστέρων, αποτελεί ακόμα μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική μέθοδο σύνθεσης. Στην συγκεκριμένη μέθοδο δεν απαιτείται καταλύτης μετάλλου προκειμένου να δημιουργηθεί ο δεσμός μεταξύ του φωσφόρου και του sp² υβριδισμένου άνθρακα και οι συνθήκες τις αντίδρασης είναι αρκετά ήπιες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η ροδαμίνη 6G (Rh.6G) ως φωτοκαταλύτης σχηματίζοντας αρυλ-ρίζες παρουσία μπλε φωτός. Η σύζευξη των ριζών με τριάλκυλ-φωσφίτη έγει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση του φωσφονικού εστέρα σε αποτελεσματικές αποδόσεις (Εικόνα 1.20).⁴⁴ Οι ήπιες συνθήκες της αντίδρασης επιτρέπουν την εισαγωγή της φωσφονικής ομάδας σε περίπλοκα και ευαίσθητα φαρμακευτικά ενεργά μόρια μέσω της ενεργοποίησης του δεσμού άνθρακα-αλογόνου.44

 $R \longrightarrow OH + P(OEt)_3 \xrightarrow{\text{cat.n-Bu}_4\text{NI}} R-P(O)(OEt)_2 + EtOH$ ROH= benzylic, allylic, aliphatic alcohols and diols

Εικόνα 1.18-Γενική αντίδραση Michaelis-Arbuzov με αλκοόλη ως αρχικό υπόστρωμα.⁴²



Εικόνα 1.19-Αντίδραση Michaelis-Arbuzov που πραγματοποιείται παρουσία ZnBr₂ οζέως κατά Lewis και σε θερμοκρασία δωματίου.⁴³



Εικόνα 1.20-Φώτο-Arbuzov αντίδραση άρυλ-βρωμιδίων και τριάλκυλ-φωσφίτη προς σχηματισμό άρυλφωσφονικών εστέρων.⁴⁴

1.4 Μεταλλο-φωσφονικά υλικά

Τα φωσφονικά οξέα αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά μόρια στη χημεία των υλικών, καθώς υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες και να συναρμοστούν με πληθώρα μετάλλων. Αποτέλεσμα αυτού του είδους συναρμογής είναι η δημιουργία υβριδικών ανόργανων-οργανικών υλικών και πολυμερών συναρμογής. Τα υλικά αυτά ανήκουν πλέον στην ευρύτερη κατηγορία των μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων, οι οποίες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας των μοναδικών τους χαρακτηριστικών.

Τα πρώτα μεταλλο-φωσφονικά σύμπλοκα συντέθηκαν το 1978 από τον Giulio Alberti και τους συνεργάτες του, οι οποίοι πραγματοποίησαν αντίδραση μεταξύ Zr^{4+} και άλκυλ ή άρυλ-φωσφονικών οξέων. Η δομή αυτών των ενώσεων παρέμεινε άγνωστη μέχρι το 1993 που επιλύθηκε η ένωση $Zr(O_3PC_6H_5)_2$ (**Εικόνα 1.21**) από τον Ροοjary και τους συνεργάτες του, οι οποίοι βασίστηκαν στα πειράματα του Alberti.⁴⁵ Τα συγκεκριμένα γεγονότα αποτέλεσαν την αφετηρία για την ενασχόληση όλο και περισσότερων ερευνητικών ομάδων με την χημεία

συναρμογής των φωσφονικών οξέων. Έκτοτε συντέθηκε όλο και μεγαλύτερος αριθμός υποκαταστατών και κατ'επέκταση υλικών δισθενών, τρισθενών μετάλλων, λανθανιδίων κτλ.⁴⁵



Εικόνα 1.21-Δομή της ένωσης $Zr(O_3PC_6H_5)_2$.⁴⁵

1.4.1 Μεταλλο-οργανικές δομές (MOFs)

Οι μεταλλο-οργανικές δομές (Metal-organic frameworks, MOFs), αποτελούν μια κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών. Τα MOFs θεωρούνται υβριδικά υλικά όπου κατιόντα μετάλλων η οξομεταλλικές πλειάδες, συνδέονται μεταξύ τους μέσω οργανικών υποκαταστατών (Εικόνα 1.22). Το πορώδες αυτών των υλικών μπορεί να ρυθμιστεί αλλάζοντας την γεωμετρία και το μέγεθος των οργανικών υποκαταστατών (οι υποκατάστατες μπορεί να είναι καρβοξυλικά οξέα, φωσφονικά οξέα, σουλφονικά οξέα κτλ.)⁴⁶.

Τα MOFs με καρβοξυλάτο υποκαταστάτες είναι υλικά με τις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες που φθάνουν έως και μερικές χιλιάδες m²/g. Οι πόροι των συγκεκριμένων υλικών περιέχουν συνήθως παγιδευμένα μόρια διαλύτη τα οποία μπορεί να απομακρυνθούν αφήνοντας κενό χώρο με ταυτόχρονη διατήρηση της δομής. Αυτός ο κενός χώρος μπορεί να αξιοποιηθεί για προσρόφηση αερίων όπως υδρογόνο, μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, αλλά να χρησιμοποιηθεί επίσης και για διαχωρισμό αερίων. Το MOF-5 αποτελεί το πρώτο παράδειγμα καρβοξυλικού MOF το οποίο διατηρεί την δομή του και το πορώδες του μετά την αφαίρεση των παγιδευμένων μορίων διαλύτη (**Εικόνα 1.22**).⁴⁷ Μετά την ανακάλυψη του MOF-5 το πεδίο των καρβοξυλικών MOF έχει εκτοξευθεί καθώς οι ερευνητές μελέτησαν μεγάλο αριθμό συνδυασμών υποκαταστατών, μετάλλων, συν-υποκαταστατών και άλλων παραγόντων που κατευθύνουν καικαθορίζουν την τοπολογία του παραγόμενου υλικού. Το κύριο μειονέκτημα των

καρβοξυλικών MOFs είναι η έλλειψη σταθερότητας στον αέρα και στο νερό, γεγονός που περιορίζει σε μεγάλο βαθμό την χρήση τους σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα δισθενή μεταλλοκαρβοξυλικά υλικά είναι ευαίσθητα στην υδρόλυση και αρκετά διαλυτά σε όξινα διαλύματα.



Εικόνα 1.22-Σχηματική απεικόνιση της δομής του MOF-5. Οι κίτρινες και πορτοκαλί σφαίρες αντιστοιχούν στον κενό χώρο που δημιουργείται έπειτα από αφαίρεση των μορίων διαλύτη που είναι παγιδευμένα στους πόρους.⁴⁷

Τα φωσφονικά οξέα σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς σε σχέση με τα καρβοξυλικά και ως φυσικό επακόλουθο οι ερευνητές προσπαθούν να συνθέσουν MOFs που βασίζονται σε φωσφονικούς υποκαταστάτες. Τα μονοσθενή μέταλλο-φωσφονικά υλικά είναι αρκετά ευδιάλυτα, αν και κρυσταλλώνουν προς σχηματισμό υπερμοριακών δομών. Γενικά όσο αυξάνει η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου, τόσο μειώνεται η διαλυτότητα του παραγόμενου υλικού. Τα δισθενή μεταλλο-φωσφονικά είναι αρκετά ευδιάλυτα με αποτέλεσμα να είναι εφικτό να απομονωθούν σε μορφή μονοκρυστάλλου με υδροθερμική η διαλυτοθερμική μέθοδο, ενώ τα τρισθενή και τα τετρασθενή μεταλλο-φωσφονικά σπάνια είναι αρκετά τα τετρασθενή μεταλλο-φωσφονικά είναι αδιάλυτα ακόμα και σε διαλύματα ισχυρών οξέων.⁴⁶

Το άτομο του P στα φωσφονικά οξέα προσφέρει τρία άτομα οξυγόνου που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς με μέταλλα. Επιπρόσθετα, μπορούν να συναρμοστούν με μέταλλα σε οποιαδήποτε από τις μορφές τους (μονοαποπρωτονιωμένη, πλήρως αποπρωτονιωμένη, ακόμη και πλήρως πρωτονιωμένη). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός τρόπων συναρμογής της λειτουργικής ομάδας και να δημιουργούνται δομές που δεν μπορούν να προβλεφθούν (Εικόνα 1.23).⁴⁸ Η πλειονότητα αυτών των δομών δεν διαθέτει πορώδες και επομένως αυτές οι ενώσεις δεν θεωρούνται MOFs (Εικόνα 1.24).⁴⁶ Ωστόσο υπάρχουν ορισμένα

αποτελούν τα υλικά με την ονομασία «STA» (University of St.Andrews). Στα συγκεκριμένα υλικά, οι αλυσίδες οκταέδρων δισθενούς μετάλλου συνδέονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη (Εικόνα 1.25).⁴⁶



Εικόνα 1.23-Πιθανοί τρόποι συναρμογής της φωσφονικής ομάδαςμε μεταλλικά κέντρα Μ. Οι αριθμοί που αναγράφονται αντιστοιχούν στην χρήση συμβόλων Harris τα οποία υποδεικνύουν τον τρόπο συναρμογής της φωσφονικής ομάδας. Για παράδειγμα στον συμβολισμό 6.222, το 6 είναι ο συνολικός αριθμός μετάλλων που έχει δεσμευτεί από τον υποκαταστάτη ενώ το 2 αναφέρεται στον αριθμό των μετάλλων που είναι συναρμοσμένα με ένα άτομο δότη, δηλαδή το οζυγόνο. Στο 6.222 κάθε άτομο οζυγόνου δεσμεύει δύο μέταλλα.⁴⁹



Εικόνα 1.24-Οι δομές των $Cu_2[O_3PC_6H_4PO_3] \cdot 2H2O$ (A), και $Cu[HO_3PC_{12}H_8PO_3H]$ (B). Και στις δυο περιπτώσεις πρόκειται για layered-pillared δομές με υψηλή πυκνότητα, χωρίς ύπαρζη πόρων.⁴⁶



Εικόνα 1.25-Δομές των φωσφονικών MOFs STA-12 και STA-16.46

1.4.2 Τρόποι σύνθεσης υλικών

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, τις τελευταίες δεκαετίες έχει συντεθεί μεγάλος αριθμός μεταλλο-φωσφονικών υλικών, και έχουν δοκιμαστεί σχεδόν όλα τα μεταλλικά ιόντα στην χημεία συναρμογής των φωσφονικών οξέων. Για την σύνθεση των συγκεκριμένων υλικών έχει δοκιμαστεί πληθώρα μεθόδων σύνθεσης με τις πιο κοινές να αποτελούν τα πειράματα θερμοκρασίας δωματίου (αργή εξάτμιση διαλύτη), η διάχυση μίγματος διαλυτών, και η μέθοδος sol-gel. Ωστόσο, τα περισσότερα μεταλλο-φωσφονικά έχουν συντεθεί μέσω διαλυτοθερμικής (solvothermal), ή υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στην μέθοδο της θερμοκρασίας δωματίου οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η αργή εξάτμιση του διαλύτη και η διάχυση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας. Στην περίπτωση της αργής εξάτμισης ο φωσφονικός υποκαταστάτης αναμιγνύεται με την πηγή μετάλλου σε κάποιον οργανικό διαλύτη, ή νερό, ή μείγμα κατάλληλων διαλυτών, και το σύστημα αφήνεται σε

θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση του διαλύτη και να σχηματιστεί το κρυσταλλικό προϊόν.

Η μέθοδος διάχυσης διαλυτών περιλαμβάνει την ανάμιξη διαλυτών διαφορετικής πολικότητας. Αρχικά ο υποκαταστάτης και η πηγή μετάλλου διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και σε αυτό το ομογενές διάλυμα προστίθεται προσεκτικά μια ακόμα «στοιβάδα» ενός δεύτερου διαλύτη χαμηλότερης πυκνότητας, δημιουργώντας δύο φάσεις. Αυτές είναι εφικτό να αναμιχθούν μεταξύ τους με πολύ αργό ρυθμό και καθώς αλλάζει η πολικότητα του συστήματος υπάρχουν αυξημένες πιθανότητες για να συντεθεί το ζητούμενο κρυσταλλικό υλικό (Εικόνα 1.26). Σε αυτήν την τεχνική σύνθεσης μπορεί να ενταχθεί και η μέθοδος σύνθεσης υλικών μέσω αργής διάχυσης ατμών. Και σε αυτήν την περίπτωση τα αρχικά αντιδραστήρια βρίσκονται σε ένα ομογενές διάλυμα. Έξω από το διάλυμα υπάρχει πτητικός διαλύτης διαφορετικής πολικότητας και το σύστημα είναι σφραγισμένο. Με την πάροδο του χρόνου οι ατμοί του πτητικού διαλύτη διαχέονται στο ομογενές διάλυμα, μεταβάλλοντας την πολικότητα του συστήματος, οδηγώντας στον σχηματισμό προϊόντος (Εικόνα 1.27).



Εικόνα 1.26-Σύνθεση υλικών μέσω της μεθόδου αργής διάχυσης διαλυτών.⁵⁰



Εικόνα 1.27-Σύνθεση υλικών μέσω της μεθόδου αργής διάχυσης ατμών.⁵¹

Η μέθοδος sol-gel αποτελεί ακόμα μια συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο σύνθεσης υλικών. Σε αυτήν την τεχνική το διάλυμα του υποκαταστάτη (συνήθως υδατικό) αναμιγνύεται αργά με ένα διάλυμα πηγής μετάλλου (συνήθως υδατικό διάλυμα και σε αυτήν την περίπτωση) υπό συνεχή ανάδευση, μέχρι να σχηματιστεί ένα κολλοειδές μίγμα. Το μίγμα αυτό αφήνεται σε ηρεμία για συγκριμένο χρονικό διάστημα (περίοδος ωρίμανσης) και σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο η επιθυμητή γέλη, η οποία στην συνέχεια πλένεται με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα που δεν αντέδρασαν. Τέλος η γέλη αφήνεται να στεγνώσει είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε σε υψηλές θερμοκρασίες και με αυτόν τον τρόπο απομονώνεται το μεταλλο-φωσφονικό υλικό.⁵²

Σε κάθε μια από τις προαναφερθείσες τεχνικές ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για τον σχηματισμό και την κρυσταλλικότητα του μεταλλο-φωσφονικού υλικού διαδραματίζουν παράγοντες όπως το pH, οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο μοριακός λόγος των αντιδρώντων, ο χρόνος της αντίδρασης, η χρήση κάποιου οξέως η βάσεως, κτλ. Κάθε ένας από αυτούς τους παράγοντες πρέπει να εξεταστεί προσεκτικά προκειμένου να ληφθούν υλικά υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας.

1.4.3 Υδροθερμική μέθοδος

Οι περισσότερες μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις συντίθενται μέσω της απευθείας αντίδρασης ενός κατάλληλου άλατος μετάλλου και ενός επιλεγμένου φωσφονικού οξέως σε υδατικά διαλύματα και σε υψηλές θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 100-200 °C (υδροθερμική μέθοδος). Το μίγμα της αντίδρασης παραμένει ερμητικά κλειστό σε δοχεία από τεφλόν (PTFE, polytetrafluoroethylene) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (από ώρες έως μέρες), σε συνθήκες αυτογενούς πίεσης. Συχνά χρησιμοποιούνται πρόσθετα αντιδραστήρια όπως NH₄X (X=F, Cl), HF και άλλα διάφορα ανόργανα οξέα και βάσεις. Αυτά τα πρόσθετα χαρακτηρίζονται συνήθως ως ρυθμιστές κρυστάλλωσης και ο ρόλος τους έγκειται στον σχηματισμό προϊόντων υψηλής κρυσταλλικότητας. Για παραφδειγμα, το HF χρησιμοποιείται συχνά για να αυξήσει την διαλυτότητα των παραγόμενων ενώσεων προκειμένου να επιβραδυνθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης και να ληφθούν κρύσταλλοι κατάλληλοι για ανάλυση και χαρακτηρισμό. Η γενική αρχή της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι τα ενδιάμεσα σύμπλοκα που οδηγούν στον σχηματισμό του υλικού είναι αδιάλυτα σε συνθήκες
περιβάλλοντος, αλλά ευδιάλυτα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Σε αυτές τις ακραίες συνθήκες και σε αυτό το ομογενές διάλυμα είναι πιθανό να σχηματιστούν τα επιθυμητά υλικά είτε απευθείας είτε μετά από αργή ψύξη του μεταλλικού αντιδραστήρα.¹⁹

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να εξεταστούν προσεκτικά παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH του αρχικού μίγματος, οι συγκεντρώσεις, ο λόγος μετάλλου-υποκαταστάτη, ο χρόνος της αντίδρασης, η φύση και η συγκέντρωση μιας οργανικής «μήτρας» (εάν χρησιμοποιηθεί για να δημιουργηθούν ενδιάμεσα σύμπλοκα που οδηγούν στο τελικό προϊόν), η φύση και η συγκέντρωση των ρυθμιστών κρυστάλλωσης και άλλα. Μεταξύ αυτών των παραγόντων ο πιο καθοριστικός είναι η ρύθμιση του pH, καθώς επηρεάζει και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον τρόπο με τον οποίο θα συναρμοστεί ο φωσφονικός υποκαταστάτης.¹⁹

1.4.4 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Όπως και στην υδροθερμική μέθοδο, έτσι και στην διαλυτοθερμική χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες από τεφλόν σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και αυτογενούς πίεσης. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι πλέον αντί για νερό ως διαλύτης αντίδρασης, χρησιμοποιείται κάποιος οργανικός διαλύτης, ή μίγμα διαλυτών. Και σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται ανόργανα οξέα, βάσεις ως ρυθμιστές κρυστάλλωσης αλλά και ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως «μήτρα» (template) για τον σχηματισμό πρόδρομων ενδιαμέσων που θα οδηγήσουν στο τελικό επιθυμητό προϊόν. Αυτά τα μόρια «μήτρες» υπάρχει πιθανότητα να δράσουν με διάφορους ρόλους όπως να καθορίσουν-κατευθύνουν την ανάπτυξη του πλέγματος, να γεμίζουν κενούς χώρους, αν προκύπτει κάποιο πορώδες υλικό, να δράσουν ως δεύτεροι υποκαταστάτες στα μέταλλα, να δράσουν ως αντισταθμιστικά ιόντα και άλλα.¹⁹

Ο πιο κοινός διαλύτης που χρησιμοποιείταισε αυτή τη μέθοδο είναι το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) ή μίγματα διαλυτών όπως DMF/H₂O/EtOH. Το DMF αποτελεί έναν εξαιρετικά ενδιαφέρον διαλύτη με καθοριστικό ρόλο στην χημεία υλικών. Ένας από τους λόγους για την ευρεία χρήση του, είναι η δυνατότητά του να υδρολύεται υπό ορισμένες συνθήκες ή να διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες απελευθερώνοντας διμεθυλαμίνη. Η διμεθυλαμίνη μπορεί να δράσει ως βάση που θα αποπρωτονιώσει των φωσφονικό υλικού. Η απελευθέρωση της

διμεθυλαμίνης γίνεται με αργό ρυθμό και συνεπώς η αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη γίνεται σταδιακά, εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο στο σύστημα τον χρόνο που χρειάζεται προκειμένου να σχηματιστούν υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στις οποίες η παραγόμενη διμεθυλαμίνη πρωτονιώνεται και δρα σαν αντισταθμιστικό κατιόν σε ανιοντικές μεταλλο-φωσφονικές δομές.

Η διαλυτοθερμική μέθοδος επιλέχθηκε ως κύρια μέθοδος σύνθεσης στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα τα υλικά συντέθηκαν σε μίγμα DMF/H₂O παρουσία οξέος, το οποίο καταλύει την όξινη υδρόλυση του DMF, ελέγχει την σταδιακή αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη και σε ορισμένες περιπτώσεις έχει την ικανότητα να συναρμοστεί με το μέταλλο δημιουργώντας πρόδρομα σύμπλοκα που θα οδηγήσουν στην σύνθεση του τελικού επιθυμητού μέταλλοφωσφονικού υλικού.

1.5 Εφαρμογές μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων

Τα μεταλλο-φωσφονικά υλικά εμφανίζουν υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα λόγω της ισχύος και της ανθεκτικότητας του δεσμού P-O-M. Αυτού του είδους η σταθερότητα τα καθιστά ιδανικά υλικά για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών όπως η πρωτονιακή αγωγιμότητα, η προσρόφηση-εκρόφηση μικρών μορίων, ο διαχωρισμός αερίων, η ανταλλαγή ιόντων, η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, η ετερογενής κατάλυση, κτλ. Σε αυτήν την ενότητα θα σχολιαστούν μερικές από τις κύριες εφαρμογές αυτών των υβριδικών υλικών, αλλά και εφαρμογές που μελετήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

1.5.1 Πρωτονιακή αγωγιμότητα

Αρχικά, η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι μια από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές των μεταλλοφωσφονικών υλικών. Τα πρωτονιακά αγώγιμα υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες σε αισθητήρες, μπαταρίες, κυψέλες καυσίμων και άλλα. Ειδικά για κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), τέτοια υλικά έχουν καθοριστικό ρόλο στο να διαχωρίζουν ηλεκτρονιακά της ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, επιτρέποντας όμως τα πρωτόνια να περάσουν μέσω της μεμβράνης προκειμένου να ολοκληρωθεί η πλήρης κύρια αντίδραση. Ένας ιδανικός αγωγός πρωτονίων που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης σε PEMFCs θα προσφέρει την κατάλληλη μόνωση και σταθερότητα, ώστε να γίνει αποτελεσματική μεταφορά ενός ευκίνητου πρωτονίου και στις τρείς κατευθύνσεις με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.⁵³

Προκειμένου να βελτιωθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα των υβριδικών υλικών, είναι σημαντικό να αυξηθεί η συγκέντρωση και η κινητικότητα των φορέων πρωτονίων. Η συγκέντρωση των φορέων πρωτονίων εξαρτάται από την συνολική οξύτητα των πηγών πρωτονίων. Η κινητικότητα διευκολύνεται μέσω της παρουσίας εκτενούς δικτύου δεσμών υδρογόνου. Αυτά τα δίκτυα μπορούν να ενισχυθούν με την ενσωμάτωση υδρόφιλων χημικών ειδών στην δομή της ένωσης. Υπάργουν τουλάγιστον τρία είδη πρωτονίων σε τέτοιου είδους πολυμερή συναρμογής. Το πρώτο είδος είναι τα συναρμοσμένα στο μέταλλο μόρια νερού, τα οποία λόγω της δέσμευσής τους με το μέταλλο εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές pKa σε σύγκριση με το καθαρό νερό. Το δεύτερο είδος είναι οι όξινες οντότητες που περιέχει η δομή, όπως π.γ. καρβοξυλικά, σουλφονικά, ή φωσφονικά οξέα. Το τρίτο είδος πρωτονίων αποτελούν οι εισαγόμενες όξινες οντότητες όπως ιόντα οξωνίου, οργανικά, ανόργανα οξέα, κατιόντα αμμωνίου, κτλ. Η σταθερότητα και η ικανότητα των μεταλλο-φωσφονικών υλικών να παρέχουν πηγές πρωτονίων, είτε από την μερική πρωτονίωση της φωσφονικής ομάδας σε χαμηλές τιμές pH, είτε από την εισαγωγή όξινων λειτουργικών ομάδων, καθιστούν αυτά τα υλικά εξαιρετικά γρήσιμα για την γρήση τους στον τομέα της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Τα πρώτα μεταλλο-φωσφονικά υλικά που μελετήθηκαν για πρωτονιακή αγωγιμότητα ήταν ενώσεις Zr(IV) που συντέθηκαν από τον Alberti και τους συνεργάτες τους.53

1.5.2 Προσρόφηση-εκρόφηση αερίων

Η προσρόφηση αερίων αποτελεί μια από τις εφαρμογές που έχουν ερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό στην επιστήμη των υλικών και πιο συγκεκριμένα στο πεδίο των MOFs. Τα παραδείγματα σχετίζονται συνήθως με διάφορα αέρια (είτε μεμονωμένα αέρια, είτε μίγμα αερίων προκειμένου να μελετηθεί η ικανότητα του υλικού για εκλεκτική προσρόφηση) που προσροφώνται είτε με «φυσικό» τρόπο (physisorption), είτε με «χημικό» τρόπο (chemisorption) σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα καρβοξυλικά MOFs διαθέτουν πορώδες και μεγάλες ειδικές επιφάνειες ανά γραμμάριο υλικού, έχοντας την δυνατότητα να αποθηκεύουν στο εσωτερικό τους μοριακό υδρογόνο σε κρυογονικές συνθήκες. Το ενδιαφέρον για προσρόφηση υδρογόνου έχει εξασθενίσει καθώς τα υλικά που έχουν συντεθεί έως τώρα διαθέτουν περιορισμένο αποθηκευτικό χώρο ο οποίος δεν είναι επαρκής για πρακτικές εφαρμογές όπως πχ. κυψέλες καυσίμων σε θερμοκρασίες πάνω από τους 196 °C. Ως επακόλουθο, η έρευνα έχει στραφεί προς την αποθήκευση/διαχωρισμό άλλων αερίων με περιβαλλοντικό/ενεργειακό ενδιαφέρον όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, υδρογονάνθρακες μικρής αλυσίδας όπως το αιθυλένιο, ακετυλένιο, εξάνια ή χημικούς παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν σε πολεμικές περιόδους όπως το δις (2-χλωροαιθυλ) σουλφίδιο ή το υδρόθειο (H₂S).⁵⁴

Οι μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις ήταν ανάμεσα στα πρώτα μικροπορώδη οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά που μελετήθηκαν για προσρόφηση. Παρόλο που έχουν αρκετές προοπτικές για την συγκεκριμένη εφαρμογή, το μέγεθος των πόρων τους, περιορίζει την αποτελεσματικότητά τους, οδηγώντας στην αποθήκευση χαμηλής ποσότητας προσροφόμενων μορίων. Τα υλικά STA-12 αποτέλεσαν το πρώτο παράδειγμα φωσφονικών MOFs που το μέγεθος των πόρων τους πλησιάζει τα 10 Å. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν για την προσρόφηση H₂ και CO σε χαμηλές θερμοκρασίες και CO₂, CH₃OH, CD₃CN, CH₄ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.¹²

Το μέγεθος των πόρων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για την προσρόφηση αερίων. Αυτός είναι ο κύριος λόγος για την προτίμηση των καρβοξυλικών MOFs για την συγκεκριμένη εφαρμογή έναντι των φωσφονικών MOFs. Ωστόσο, τα καρβοξυλικά MOFs υστερούν στη χημική και θερμική σταθερότητα, και επομένως η σύνθεση φωσφονικών MOFs με μεγάλο πορώδες αποτελεί μια ενδιαφέρουσα μελλοντική πρόκληση.¹²

1.5.3 Ανταλλαγή κατιόντων

Η ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων είναι μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα που παρουσιάζουν τα ανιοντικά ή κατιοντικά, αντίστοιχα, πολυμερή συναρμογής. Σε υλικά τα οποία φέρουν φορτίο, τα αντισταθμιστικά ιόντα έχουν καθοριστικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις συναρμογής. Στα ανιοντικά πολυμερή συναρμογής τα κατιόντα ισοσταθμίζουν το φορτίο ή δρουν ως «μήτρες» καλύπτοντας τους κενούς χώρους, προσδίδοντας επιπλέον σταθερότητα στην δομή.⁵⁵ Όπως τονίστηκε στην Ενότητα 1.4.4, μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους σύνθεσης αποτελεί η διαλυτοθερμική. Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται το DMF ως διαλύτης, το οποίο σε συγκεκριμένες συνθήκες είναι δυνατό να υδρολυθεί παράγοντας διμεθυλαμίνη. Αναλόγως του pH του μίγματος της αντίδρασης, είναι συχνό φαινόμενο η διμεθυλαμίνη να πρωτονιώνεται σχηματίζοντας *in situ* το αντίστοιχο κατιόν διμεθυλαμμωνίου (HDMA⁺, dimethylammonium ion), το οποίο δρα πλέον ως αντισταθμιστικό κατιόν σε ένα ανιοντικό πολυμερές συναρμογής. Το ανιοντικό υλικό που προκύπτει έχει την ικανότητα να υποστεί μετα-συνθετική τροποποίηση, δηλαδή τα κατιόντα διμεθυλαμμωνίου μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα επιλεγμένα κατιόντα αφήνοντας την πλεγματική δομή του υλικού ανεπηρέαστη. Η διαδικασία ιονανταλλαγής μπορεί να γίνει πολύ εύκολα εκθέτοντας απλά το υλικό σε κορεσμένο διάλυμα του κατιόντος που επιθυμούμε να αντικαταστήσει το HDMA⁺ (με την προϋπόθεση ότι το υλικό είναι σταθερό στις συγκεκριμένες συνθήκες). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα το διάλυμα του κατιόντος αντικαθίσταται με φρέσκο διάλυμα και στο τέλος ακολουθούν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα διαλύτη προκειμένου να απομακρυνθούν τα ιόντα που δεν ενσωματώθηκαν στην δομή.^{55,56}

Το υλικό Zn-PZDP που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αποτελεί ένα ανιοντικό πολυμερές συναρμογής που έχει ενσωματωμένα κατιόντα HDMA⁺ στη δομή του,τα οποία προκύπτουν *in situ* κατά τον σχηματισμό του υλικού.

1.5.4 Ετερογενής κατάλυση

Τα μεταλλο-φωσφονικά υλικά αποτελούν μια εξαιρετική περίπτωση ετερογενών καταλυτών καθώς παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα σε μεγάλο αριθμό διαλυτών και ανθεκτικότητα σε πληθώρα χημικών συνθηκών. Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς κατάλυσης είναι αρκετά σε σύγκριση με την ομογενή. Μερικά από αυτά είναι η ευκολία απομάκρυνσης του καταλύτη, ο μεγάλος αριθμός καταλυτικών κύκλων και η ικανότητα αναγέννησης του καταλύτη χωρίς απώλεια της δραστικότητάς του, η αμελητέα έως και μηδαμινή απώλεια μετάλλου από την δομή του πολυμερούς συναρμογής (metal leaching), οι καλύτερες αποδόσεις σε σύγκριση με αυτές της ομογενούς κατάλυσης εξαιτίας των μεγάλων ειδικών επιφανειών, αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις, της ύπαρξης πόρων που επιτρέπουν την καλύτερη αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το ενεργό μεταλλικό κέντρο, η ύπαρξη ασύμμετρων τμημάτων στην δομή του καταλύτη που προσφέρουν την δυνατότητα να πραγματοποιηθεί ασύμμετρη κατάλυση στο υλικό κτλ.⁵⁷

Μερικές από τις αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί είναι ορισμένες οξειδώσεις (π.χ. οξείδωση ολεφινών, οξείδωση αλκοολών), η συμπύκνωση Knoevenagel, η αντίδραση κυκλοπροσθήκης του CO₂ σε εποξείδια, ο πολυμερισμός του στυρενίου, και αντιδράσεις τριών συστατικών (**Εικόνα 1.28, Εικόνα 1.29**).^{54,57}



Εικόνα 1.28-Σύνοψη ορισμένων καταλυτικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παρουσία μεταλλοφωσφονικών υλικών.^{54,57}



Εικόνα 1.28-Χαρακτηριστικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται παρουσία μεταλλο-φωσφονικών υλικών. ^{54,57}

1.6 Στόχοι της ερευνητικής εργασίας

Οι στόχοι της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι οι εξής:

 Η σύνθεση ενός νέου διφωσφονικού υποκαταστάτη (PZDP) και η μελέτη της χημείας συναρμογής του με μέταλλα αλκαλικών γαιών και με μέταλλα μετάπτωσης.

- Ο πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών Ca, Sr, Ba-PZDP, Co-PZDP, Zn-PZDP χρησιμοποιώντας ποικιλία αναλυτικών τεχνικών.
- 3) Η μελέτη του υλικού Zn-PZDP για κατιονανταλλαγή (με αλκαλιμέταλλα).
- 4) Ο έλεγχος της καταλυτικής δραστικότητας του υλικού Co-PZDP στην αντίδραση οξείδωσης ολεφινών προς σχηματισμό εποξειδίων και η σύγκρισή του με άλλους βιβλιογραφικά διαθέσιμους ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την συγκεκριμένη αντίδραση.

1.7 Βιβλιογραφία

- 1) C.M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon, P. Jaffrès, Phosphonic acid: preparation and applications, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 2186-2213.
- C. S. Demmer, N. Krogsgaard-Larsen, L. Bunch, Review on Modern Advances of Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group, *Chem. Rev.* 2011, 111, 7981–8006.
- C. M Timperley, Best Synthetic Methods: Organophosphorus (V) Chemistry, Academic Press, 2015, 1-2, 1-325.
- E. Brunet, J. L. Colón, A. Clearfield, Tailored Organic-Inorganic Materials, Wiley, 2015,9, 341-387.
- C. Queffélec, M. Petit, P. Janvier, D. A Knight, B Bujoli, Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters, *Chem. Rev.* 2012, 112, 3777–3807.
- M. F. Mady, M. A.Kelland, Overview of the Synthesis of Salts of Organophosphonic Acids and Their Application to the Management of Oilfield Scale, *Energy Fuels*, 2017, 31, 4603–4615.
- Z.H. Kudzin, M.H. Kudzin, J. Drabowicz, C.V. Stevens, Aminophosphonic acidsphosphorus analogues of natural amino acids. Part 1: Syntheses of α-aminophosphonic acids, *Curr. Org. Chem.* 2011, 15, 2015–2071.
- T. L Schull, D. A. Knight, Organometallic phosphonic acids: synthesis and coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1269–1282.
- M. Braumüller, M. Schulz, M. Staniszewska, D.S. Wunderlin, J. Popp, J. Guthmuller, B. Dietzek, S. Rau, Synthesis and characterization of ruthenium and rhenium dyes with phosphonate anchoring groups, *Dalton Trans.* 2016,45, 9216-9228.

- 10) R. G.Franz Comparisons of pKa and log P values of some carboxylic and phosphonic acids: Synthesis and measurement, *AAPS PharmSci.* **2001**, 3, 1–13.
- 11) J. Zon, P. Garczarek, M. Bialek, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, *Roy. Soc. Chem.* **2012**, *6*, 170-191.
- 12) K.D. Demadis, N. Stavgianoudaki, Structural Diversity in Metal Phosphonate Frameworks: Impact on Applications, *Roy. Soc. Chem.* **2012**, 14, 438-492.
- 13) K. Popov, H. Ronkkomaki, L.H.J. Lajunen, Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1641-1677.
- Z. Amjad, R.W. Zuhl, J.F. Zibrida, Association of Water Technologies, *Inc. Ann. Conv.*, 2003, 17-20.
- 15) R. Engel, Phosphonates as analogues of natural phosphates, *Chem. Rev.* 1977, 77, 3, 349-367.
- G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, Inhibition by phosphonic acids - an overview, *Anti-Corros. Methods Mater.* 1997, 44, 248–259.
- 17) F. Serpaggi, G. Ferey, Hybrid Organic–Inorganic Frameworks (MIL-*n*). Hydrothermal Synthesis of a Series of Pillared Lanthanide Carboxyethylphosphonates and X-ray Powder ab Initio Structure Determination of MIL-19, Pr[O₃P(CH₂)₂CO₂], *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4741.
- 18) J.M. Rueff, V. Caignaert, S. Chausson, A. Leclaire, C. Simon, O. Perez, L. Le Pluart, P.A Jaffrès, *meta*-Phosphonobenzoic Acid: A Rigid Heterobifunctional Precursor for the Design of Hybrid Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 4117-4125.
- 19) A. Cabeza, M.A.G. Aranda, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, *Roy. Soc. Chem.* **2012**, 4, 107-132.
- 20) M. Bazaga-García, I.R. Salcedo, R.- M. P. Colodrero, K. Xanthopoulos, D. Villemin, N. Stock, M. López-González, C. del Río, E. R. Losilla, A. Cabeza, K.D. Demadis, P. Olivera-Pastor, Layered Lanthanide Sulfophosphonates and Their Proton Conduction Properties in Membrane Electrode Assemblies, *Chem. Mater.*, **2019**, 31 (23), 9625-9634.
- O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Lüning, Synthesis of phosphonosulfonic acid building blocks as linkers for coordination polymers, *New J. Chem.* 2017,41, 8870-8876.

- 22) T. Rhauderwiek, H. Zhao, P. Hirschle, M. Döblinger, B. Bueken, H. Reinsch, D. De Vos, S. Wuttke, U. Kolb, N. Stock, Highly stable and porous porphyrin-based zirconium and hafnium phosphonates electron crystallography as an important tool for structure elucidation, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5467-5478.
- 23) Yu Chen, Yan-Hui Su, Li-Min Zheng, Xing-Hua Xia, A pH responsive electrochemical switch sensor based on Fe(notpH₃) [notpH₆ = 1,4,7-triazacyclononane-1,4,7-triyltris(methylene-phosphonic acid)], Talanta, **2010**, 83, 145-148.
- 24) N. Souri, P. Tian, A. Lecointre, Z. Lemaire, S. Chafaa, J.-M. Strub, S. Cianférani, M. Elhabiri, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, Step by Step Assembly of Polynuclear Lanthanide Complexes with a Phosphonated Bipyridine Ligand, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 12962–12974.
- 25) M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani, R. Vivani, The first route to highly stable crystalline microporous zirconium phosphonate metal–organic frameworks, *Chem. Commun.* 2014, 50, 14831-14834.
- 26) N. Hermer, N. Stock, The new triazine-based porous copper phosphonate [Cu₃(PPT)(H₂O)₃]·10H₂O, Dalton Trans. **2015**, 44, 3720–3723.
- 27) Z. H. Fard, Y. Kalinovskyy, D. M. Spasyuk, B. A. Blight, G. K. H. Shimizu, Alkalineearth phosphonate MOFs with reversible hydration-dependent fluorescence, *Chem. Commun.* 2016, 52, 12865-12868.
- S.-S. Bao, G. K. H. Shimizu, L.-M. Zheng, Proton conductive metal phosphonate frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 2019, 378, 577–594.
- 29) L. Jimenez, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, Phosphonated Hexaphenylbenzene: A Crystalline Proton Conductor, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9951–9953.
- J. Zon, Piotr Garczarek, Michal Bialek, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, *Roy. Soc. Chem.* 2012, 6, 170-191.
- R. Palchaudhuri, V. Nesterenko, P. J. Hergenrother, The Complex Role of the Triphenylmethyl Motif in Anticancer Compounds J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10274-10281.
- 32) C. S. Demmer, N. Krogsgaard-Larsen, L. Bunch, Review on Modern Advances of

Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group, *Chem. Rev.* 2011, 111, 7981-8006.

- 33) Gelman, D. Jiang, L. Buchwald, S. L., Copper-Catalyzed C–P Bond Construction via Direct Coupling of Secondary Phosphines and Phosphites with Aryl and Vinyl Halides, *Org. Lett.* 2003, 5, 2315-2318.
- 34) M.A. Kazankova, I.G. Trostyanskaya, S.V. Lutsenko, I.V. Efimova, I.P. Beletskaya Synthesis of 1- and 2-alkoxy- and dialkylaminoalkenyl-phosphonates, catalyzed by transition metal complexes, *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 452–458.
- 35) T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, Stereoselective synthesis of vinylphosphonate, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3595-3598.
- 36) S. Thielges, P. Bisseret, J. Eustache, Copper-Mediated Cross-Coupling of H-Phosphonates with Vinyliodonium Salts: A Novel Very Mild Synthesis of 2-Arylvinylphosphonates, J. Org. Lett. 2005, 7, 681-684.
- 37) (a) S. Kralikova, M. Budesinsky, I. Tomeckova, I. Rosenberg, Oxidative cleavage of ribofuranose 5-(α-hydroxyphosphonates): a route to erythrofuranose-based nucleoside phosphonic acids, *Tetrahedron*, 2006, 62, 9742-9750. (b) W.-Q Liu, , M. Vidal, C. Olszowy, E. Million, C. Lenoir, H. Dhøtel, C. J. Garbay, Structure–Activity Relationships of Small Phosphopeptides, Inhibitors of Grb2 SH2 Domain, and Their Prodrugs, *J.Med. Chem.* 2004, 47, 1223-1233. (c) D. Ma, W. Zhy, Synthesis of (*S*)-α-Cyclopropyl-4- phosphonophenylglycine, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 348-350.
- 38) K. Moedritzer, R. R. Irani, The Direct Synthesis of α-Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid, J. Org. Chem. 1966, 31, 1603-1607.
- 39) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren and P. Wothers, Organic Chemistry, *Oxford University Press*, 2001.
- 40) (a) R. J. Cohen, , D. L. Fox, J. F. Eubank, R. N. Salvatore, Mild and efficient Cs₂CO₃-promoted synthesis of phosphonates, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 8617-8621. (b) R. P. Van Summeren, B. L. Feringa, A. Minnaard, New approaches towards the synthesis of the side-chain of mycolactones A and B, *Org. Biomol. Chem.* 2005, 3, 2524-2533. (c) C. E. Hubbard, A. M. Barrios, A highly efficient route to enantiomerically pure L-*N*-Bz-

Pmp(t-Bu)₂-OH and incorporation into a peptide-based protein tyrosine phosphatase inhibitor, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008, 18, 679-681. (d) S. A. Snyder, S. P. Breazzano, A. G. Ross, Y. Lin, A. L. Zografos, Total Synthesis of Diverse Carbogenic Complexity within the Resveratrol Class from a Common Building Block, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1753-1765. (e) Z. Hasnik, R. Pohl, M. Hocek, Synthesis of (purin-6-yl) methylphosphonate bases and nucleosides, *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 2464-2466.

- 41) C. W. Barfoot, J. E Harvey, M. N. Kenworthy, J. P. Kilburn, M. Ahmed, R.J.K Taylor, Highly functionalised organolithium and organoboron reagents for the preparation of enantiomerically pure α-amino acids, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 3403–3417.
- 42) X. Ma, Q. Xu, H. Li, C. Su, L. Yu, X. Zhang, H. Cao, L. Han, Alcohol-based Michaelis– Arbuzov reaction: an efficient and environmentally-benign method for C–P(O) bond formation, *Green Chem.*, **2018**, 20, 3408.
- 43) G. G. Rajeshwaran, M. Nandakumar, R. Sureshbabu, A. K. Mohanakrishnan, Lewis Acid-Mediated Michaelis–Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosphonates, *Org. Lett.* **2011**, 13 (6), 1270-1273.
- 44) R. S. Shaikh, S. J. S. Düsel, B. König, Visible-Light Photo-Arbuzov Reaction of Aryl Bromides and Trialkyl Phosphites Yielding Aryl Phosphonates, ACS Catal. 2016, 6 (12), 8410-8414.
- 45) A. Clearfield, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, *Roy. Soc. Chem.* 2012, 1, 1-44.
- 46) K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield, Conventional and Unconventional Metal– Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs, *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 1034-1054.
- 47) M. E. Braun, C. D. Steffek, J. Kim, P. G. Rasmussen, O. M. Yaghi, 1,4-Benzenedicarboxylate derivatives as links in the design of paddle-wheel units and metal–organic frameworks, *Chem. Commun.* **2001**, 2532-2533.
- 48) G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker, J. Beckmann, Metal-organic solids derived from arylphosphonic acids, *Coord. Chem. Rev.* 2018, 105-122.
- 49) G.K. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J.M. Taylor, Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1430–1449.

- 50) en.m.wikipedia.org/wiki/File:X-ray_crystals_-_slow_gas_diffusion_2_solvent.png
- 51) chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_ Crystals_Part_3.html
- 52) T. F. Parangi, U. V. Chudasama, Synthesis, Characterization, and Proton Conduction Behavior of Thorium and Cerium Phosphonates, ACS Omega, 2019, 4 (2), 3716-3725
- 53) S.-S. Bao, G.K.H. Shimizu, L.-M. Zheng, Proton conductive metal phosphonate frameworks, Coord.Chem. Rev. **2019**, 378, 577-594.
- 54) G. Mercuri, G. Giambastiani, C. Di Nicola, C. Pettinari, S. Galli, R. Vismara, R. Vivani, F. Costantino, M. Taddei, C. Atzori, F. Bonino, S. Bordiga, B. Civalleri, A. Rossin, Metal–Organic Frameworks in Italy: From synthesis and advanced characterization to theoretical modeling and applications, *Coord. Chem. Rev.* 2021, 437, 213861.
- 55) Yasamin Noori, Kamran Akhbari, Post-synthetic ion-exchange process in nanoporous metal–organic frameworks; an effective way for modulating their structures and properties, *RSC Adv*.
 2017, 7, 1782.
- 56) Saeideh Beheshti, Ali Morsal, Post-synthetic cation exchange in anionic metal–organic frameworks; a novel strategy for increasing the catalytic activity in solvent-free condensation reactions, *RSC Adv.* **2014**, 4, 41825.
- 57) Piyali Bhanja, Asim Bhaumik, Organic–Inorganic Hybrid Metal Phosphonates as Recyclable Heterogeneous Catalysts, *Chem. Cat. Chem.* **2016**, 8(9), 1607–1616.

Κεφάλαιο 2: Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.1 Εισαγωγή

Βασικός σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η διερεύνηση της χημείας του νέου φωσφονικού υποκαταστάτη PZDP, αλλά και των πολυμερών συναρμογής που συντέθηκαν. Επίσης, είναι σημαντικό να εξεταστεί η χρήση των υλικών σε διάφορες εφαρμογές, και συγκεκριμένα στα πεδία που εμπίπτουν στην παρούσα εργασία, δηλ. της ανταλλαγής κατιόντων και της ετερογενούς κατάλυσης. Για να επιτευχθεί αυτό, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου, χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές όπως, περίθλαση ακτίνων Χ, δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου στερεάς κατάστασης (Attenuated Total Reflectance IR, ATR-IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), X-ray φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-ray, EDX), θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA), οργανική στοιχειακή ανάλυση C, Η, N (CHN elemental analysis), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού βασικά στοιχεία για κάθε μια από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας.

2.2 Βασική κρυσταλλογραφία¹⁻³

2.2.1 Κρύσταλλοι

Οι δομές των κρυσταλλικών υλικών αποτελούν διατάξεις ατόμων που διαθέτουν συμμετρία και περιγράφονται ως ένα πλέγμα που αποτελεί μια άπειρη περιοδική συστοιχία σημείων (πλεγματικά σημεία). Η κρυσταλλική δομή μπορεί να περιγραφεί ως η διάταξη των ατόμων σε αυτά τα πλεγματικά σημεία. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελεί την στοιχειώδη δομική μονάδα η οποία όταν επαναληφθεί με περιοδικό τρόπο και κατάλληλες πράξεις συμμετρίας, περιγράφει την δομή ενός κρυσταλλικού στερεού. Αυτή η δομική μονάδα χαρακτηρίζεται από τρία μήκη (a, b, c) και τρείς γωνίες (α, β, γ) που ορίζονται μεταξύ των συγκεκριμένων μηκών. Με βάση την διάταξη των πλεγματικών σημείων στην μοναδιαία κυψελίδα και τον τρόπο που αυτά συνδέονται, διαφορετικοί τύποι πλεγμάτωνείναι δυνατόν να προκύψουν (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1-Πιθανές διατάζεις πλεγματικών σημείων.(a) Face centred lattice (F): διαθέτει πλεγματικά σημεία σε κάθε γωνία και στο κέντρο κάθε πλευράς, (b) Side centred lattice (C): διαθέτει πλεγματικά σημεία σε κάθε γωνία και στο κέντρο ενός ζεύγους απέναντι εδρών, (c) Body centred lattice (I): διαθέτει πλεγματικά πλεγματικά σημεία στις γωνίες και στο κέντρο της κυψελίδας, (d) Primitive lattice (P): διαθέτει πλεγματικά σημεία μόνο στις γωνίες.⁶

2.2.2 Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα

Τα επτάκρυσταλλικά συστήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1, αποτελούν τις επτά ανεξάρτητες μορφές της μοναδιαίας κυψελίδας που είναι πιθανόν να βρεθούν σε οποιαδήποτε τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή.⁶

Πίνακας	2.1-	$T\alpha$	επτά	κουο	σταλλ	ικά	συστήματα	. ð
1100 0000			0	p. 0 0			o o o u promo	

Κρυσταλλικό Σύστημα	Μήκη Πλευρών	Γωνίες	Βασική Συμμετρία	Επιτρεπόμενα Πλέγματα
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$ α \neq β \neq γ $ Καμία		Р
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ\ \gamma\geq90^\circ$	Διπλός άζονας ή κατοπτρικό επίπεδο	Р, С
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Τρείς διπλούς άζονες ή κατοπτρικά επίπεδα	P, C, F, I
Τετραγωνικό	$a=b\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	Τετραπλός άξονας	P, I
Τριγωνικό	a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma\leq 120^\circ$	Τριπλός άξονας	P, R
Εξαγωνικό	$a=b\neq c$	$\alpha = \beta = 90^{\circ} \gamma = 120^{\circ}$	Εξαπλός άξονας	Р
Κυβικό	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	Τέσσερεις τριπλούς άζονες	P, F, I

Ο συνδυασμός του κρυσταλλικού συστήματος και του τύπου πλέγματος οδηγούν στον σχηματισμό 14 πλεγμάτων Bravais (Εικόνα 2.2). Επιπρόσθετα, τα επτά κρυσταλλικά συστήματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω με βάση τα στοιχεία συμμετρίας που τα γαρακτηρίζουν. Υπάργουν 32 ομάδες σημείων συμμετρίας οι οποίες περιγράφουν τους άξονες συμμετρίας, τα κατοπτρικά επίπεδα, τα κέντρα συμμετρίας, τους άξονες περιστροφής και αναστροφής, που γαρακτηρίζουν κάθε ένα από τα κρυσταλλικά συστήματα. Επιπρόσθετα, υπάρχουν τα στοιχεία συμμετρίας χώρου: 1) το επίπεδο ολίσθησης (glide plane), 2) ο άξονας μετακίνησης και περιστροφής (screw axis). Το επίπεδο ολίσθησης προκύπτει έπειτα από μετατόπιση και αντανάκλαση. Η μετατόπιση μπορεί να είναι παράλληλη ως προς οποιοδήποτε από τους άξονες a, b, c της μοναδιαίας κυψελίδας, την διαγώνιο μιας έδρας (n) ή την διαγώνιο από την μια κορυφή της κυψελίδας στην άλλη (body diagonal, d). Τα a, b, c, n επίπεδα ολίσθησης έχουν βήμα μετατόπισης που ισοδυναμεί με το μισό της πλευράς προς την συγκεκριμένη διεύθυνση (πχ. μετατόπιση ως προς τον a άξονα σημαίνει βήμα a/2, όπου a=το μήκος της πλευράς a στην μοναδιαία κυψελίδα), ενώ το d έχει βήμα μετατόπισης που αντιστοιχεί στο ¼ της διαγωνίου. Ο άξονας μετατόπισης και περιστροφής συμβολίζεται με Χγ που υποδηλώνει μετατόπιση με βήμα που ισοδυναμεί με Υ/Χ της πλευράς της μοναδιαίας κυψελίδας στην κατεύθυνση του συγκεκριμένου άξονα, μαζί με μια περιστροφή κατά 360/Χ μοίρες. Έτσι, ο άξονας 42 που είναι παράλληλος στο a περιλαμβάνει μετατόπιση κατά a/2 και περιστροφή κατά 90°.6

Συνδυάζοντας όλα τα πιθανά στοιχεία συμμετρίας προκύπτουν λοιπόν 230 ομάδες συμμετρίας χώρου, που αποτελούν τους 230 τρόπους με τους οποίους τα αντικείμενα μπορούν να διαταχθούν στον χώρο. Ο Πίνακας 2.2 παραθέτει τα πλέγματα Bravais, και τα στοιχεία των ομάδων συμμετρίας χώρου μαζί με τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται για να τα περιγράψουν. Τα σύμβολα αυτά παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο του πλέγματος και την συσχέτιση των στοιχείων συμμετρίας με τους κύριους άξονες της κυψελίδας. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός Pnma αναφέρεται ένα ορθορομβικό σύστημα που έχει primitive (P) μοναδιαία κυψελίδα με ένα n-επίπεδο ολίσθησης κάθετο στον άξονα a, ένα κατοπτρικό επίπεδο (m) κάθετο στον b άξονα και ένα a-επίπεδο ολίσθησης κάθετο στον c άξονα.⁸



Εικόνα 2.2-Οι μοναδιαίες κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais.⁶

Πλέγμα Bravais	Κρυσταλλικό Σύστημα		
Р	Τρικλινές, Μονοκλινές, Ορθορομβικό, Τετραγωνικό, Τριγωνικό, Εξαγωνικό, Κυβικό		
С	Μονοκλινές, Ορθορομβικό		
Ι	Ορθορομβικό, Τετραγωνικό, Κυβικό		
F	Ορθορομβικό, Κυβικό		
Στοιχείο Συμμετρίας	Σύμβολο		
Κέντρο αναστροφής	-1		
Κατοπτρικό επίπεδο	m(ή-2)		
Επίπεδο ολίσθησης	a, b, c, n, d		
Άξονας περιστροφής	2, 3, 4, 6		
Screw axis	2 ₁ , 3 ₁ , 3 ₂ , 4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃ , 6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅		
Άξονας αναστροφής	-3, -4, -6		

Πίνακας 2.2-Πλέγματα Bravais και στοιχεία συμμετρίας.^{6,8}

2.2.3 Δείκτες Miller^{1-3,6}

Όπως προαναφέρθηκε, τα πλεγματικά σημεία χρησιμοποιούνται για την περιγραφή μια κρυσταλλικής δομής. Εάν θεωρήσουμε μια δισδιάστατη συστοιχία πλεγματικών σημείων όπως στην Εικόνα 2.3, τότε αυτή η συστοιχία μπορεί να διαχωριστεί σε πολλά διαφορετικά σετ από ευθείες και για κάθε σετ να υπάρχει χαρακτηριστική απόσταση d μεταξύ των κάθετων ευθειών. Στις τρείς διαστάσεις, αυτές οι ευθείες γραμμές ονομάζονται πλέον πλεγματικά επίπεδα, με τα γειτονικά επίπεδα να απέχουν κατά απόσταση d μεταξύ τους.

Τα πλεγματικά επίπεδα επισημαίνονται με την χρήση τριών αριθμών που είναι γνωστοί ως δείκτες Miller για κάθε μια από τις οικογένειες πλεγματικών επιπέδων. Συχνά αναγράφονται μέσα σε παρένθεση (hkl) και η ανάθεση τους μπορεί να επιτευχθεί ακολουθώντας τα εξής βήματα:

 Από την συστοιχία των σημείων συμμετρίας ή την κρυσταλλική δομή, καθορίζουμε την μοναδιαία κυψελίδα, επιλέγουμε το σημείο αναφοράς (αρχή αξόνων) και ορίζουμε τις πλευρές a, b,c και τις γωνίες α, β, γ.

- Για μια συγκεκριμένη ομάδα πλεγματικών επιπέδων, προσδιορίζουμε το επίπεδο που είναι γειτονικό με αυτό το οποίο διέρχεται από το σημείο αναφοράς.
- 3) Βρίσκουμε τα σημεία στα οποία τέμνει το συγκεκριμένο επίπεδο τους τρείς άξονες και τα αναγράφουμε ως κλάσματα των ακμών της μοναδιαίας κυψελίδας. Για παράδειγμα, το επίπεδο στην Εικόνα 2.3 τέμνει τον χάξονα στο a/2, τον y άξονα στο b και τον z στο c/3. Επομένως τα κλάσματα είναι ¹/₂, 1, ¹/₃
- 4) Παίρνουμε τα κλάσματα, τα αντιστρέφουμε και έτσι προκύπτει η οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (2 1 3) όπου κάθε επίπεδο που ανήκει στην συγκεκριμένη οικογένεια ισαπέχει από το γειτονικό του κατά απόσταση d.⁶



Εικόνα 2.3-(a) Δισδιάστατη συστοιχία πλεγματικών σημείων από την οποία είναι εφικτό να διέρχονται άπειρες οικογένειες πλεγματικών επιπέδων, (b) Η πλεγματική οικογένεια (213), (c) Η πλεγματική οικογένεια (101) (σημεία τομής με τους άζονες: x στο a, z στο ∞ , y στο $c \rightarrow$ τα κλάσματα που προκύπτουν είναι : $\frac{1}{1}$, $\frac{\infty}{1^21}$ και επομένως οι δείκτες Miller που για την συγκεκριμένη οικογένεια πλεγματικών επιπέδων είναι : $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{\infty^21} \rightarrow$ (101)), (d) Η πλεγματική οικογένεια (100): σε αυτήν την περίπτωση για να προσδιορίσουμε τα σημεία τομής δεν ζεκινάμε από το επίπεδο 1 καθώς διέρχεται μέσα από την αρχή των αζόνων. Αντίθετα το επίπεδο 2 τέμνει τους άζονες στα 1a, ∞b, ∞c άρα οι αντίστοιχοι δείκτες Miller είναι (100), (e) Η πλεγματική οικογένεια (200): σε αυτήν την περίπτωση ζεκινάμε από το πλεγματικό επίπεδο που βρίσκεται πλησιέστερα στην αρχή των αζόνων δηλαδή το 2. Τα σημεία τομής με τους άζονες είναι α/2, ∞b, ∞c και συνεπώς οι δείκτες Miller είναι (200).⁶

2.3 Περίθλαση ακτινών Χ

Η περίθλαση των ακτινών X (XRD) αποτελεί μια πολύ ισχυρή τεχνική για την ανάλυση κρυσταλλικών δομών καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μια ρουτίνα ταυτοποίησης φάσεων έως την ακριβή επίλυση της δομής. Η περίθλαση πραγματοποιείται με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξεως με την περιοδικότητα μου μελετάται, και επομένως η ακτινοβολία X ταιριάζει για την διερεύνηση της διάταξης των ατόμων σε υλικά καθώς το μήκος κύματος (~1Å) και οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων κυμαίνονται σε παρόμοια κλίμακα.

2.3.1 Ακτίνες Χ

Οι ακτίνες Χ παράγονται σε εργαστηριακό επίπεδο έπειτα από επιτάχυνση ηλεκτρονίων, που εκπέμπονται από μια ηλεκτρικά θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου (10 έως 40 keV) και κατευθύνονται προς ένα μέταλλο-στόχο (πχ. Fe, Mo, Co, Cr αι Cu). Αποτέλεσμα της πρόσκρουσης των ηλεκτρονίων με το μέταλλο-στόχο είναι να παραχθούν δυο τύποι ακτινών Χ:

- Καθώς τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στο μέταλλο-στόχο επιβραδύνουν ή σταματούν.
 Όταν συμβεί αυτό χάνουν ενέργεια, μεγαλύτερο μέρος της οποίας μετατρέπεται σε θερμότητα. Κάποιο όμως μέρος αυτής της ενέργεια εκπέμπεται ως ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος (λευκή ακτινοβολία). Σε αυτό το φάσμα συμπεριλαμβάνονται και οι ακτίνες Χ.
- 2) Τα ηλεκτρόνια της πηγής έχουν αρκετή ενέργεια προκειμένου να διεγείρουν ηλεκτρόνια στο μέταλλο-στόχο και αυτά να ιονιστούν. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται κενές θέσεις σε χαμηλότερα τροχιακά. Αυτά τα κενά συμπληρώνονται από ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων που μεταπίπτουν στις χαμηλότερες στοιβάδες υπακούοντας την αρχή Aufbau. Κατά την διάρκεια αυτής της μετάπτωσης εκπέμπεται ενέργεια που οδηγεί στην δημιουργία ακτινών Χ. Οι μεταπτώσεις είναι κβαντισμένες και συνεπώς συγκεκριμένες τιμές ενέργειας συνδέονται με συγκεκριμένες μεταπτώσεις. Τέλος, οι μεταπτώσεις ακολουθούν τη συνθήκη Δl=±1 (πχ. p→s η d).⁸

Στην περίπτωση που αναφερόμαστε στον δεύτερο τύπο ακτινών X, το μήκος κύματος εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ηλεκτρονιακών στοιβάδων και την φύση του μετάλλουστόχου. Οι ακτίνες X που δημιουργούνται θα έχουν μήκη κύματος χαρακτηριστικά για κάθε μέταλλο-στόχο. Για παράδειγμα όταν χρησιμοποιείται ως μέταλλο-στόχος Cu, το κενό που δημιουργείται μετά από ιονισμό στην στοιβάδα 1s (K) μπορεί να συμπληρωθεί με ηλεκτρόνια είτε από την στοιβάδα 2p (L) είτε από την στοιβάδα 3p (M) (**Εικόνα 2.4**). Η μετάπτωση 2p→1s (L-K μετάπτωση) συμβολίζεται ως K_a και έχει μήκος κύματος λ =1.5418 Å, ενώ η μετάπτωση 3p→1s (M-K μετάπτωση) συμβολίζεται ως K_β και έχει μήκος κύματος λ =1.3922 Å. Η μετάπτωση K_a συμβαίνει πολύ πιο συχνά από την K_β, έχει υψηλότερη ένταση και η ακτινοβολία που παράγει είναι αυτή που χρησιμοποιείται για τα πειράματα περίθλασης. Για την ακρίβεια, η K_a μετάπτωση παράγει δυο ακτινοβολίες, μια K_{a1}=1.54051 Å και μια K_{a2}=1.54433 Å. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μετάπτωση 2s→1s έχει ελαφρώς διαφορετική ενέργεια για τις δυο πιθανές καταστάσεις spin των 2p ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην διαδικασία, σε σχέση με το spin της κενής 1s στοιβάδας. Πιο συγκεκριμένα, τα 2p ηλεκτρόνια έχουν συνολική γωνιακή ορμή που δίνεται από τον κβαντικό αριθμό j=l ± s, όπου το l είναι ο κβαντικός αριθμός τροχιάς και το s είναι ο κβαντικός αριθμός spin. Για ένα 2p ηλεκτρόνιο το l=1 και επομένως το j ισούται με 3/2 ή 1/2. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην ύπαρξη δυο πιθανών μεταπτώσεων:



Εικόνα 2.4-(a) Δημιουργία K_{α} ακτινών Cu. Αρχικά ιονίζεται ένα ηλεκτρόνιο 1s αφήνοντας ένα κενό (γαλάζιο τετράγωνο) και στη συνέχεια ένα 2p ηλεκτρόνιο μεταπίπτει στο κενό που έχει δημιουργηθεί προηγουμένως λόγω του ιονισμού, εκπέμποντας τις ακτίνες X, (b) Φάσμα εκπομπής ακτινών X Cu.⁶

Σε μερικά μέταλλα μετάπτωσης όπως Mn, Fe και Co, τα ηλεκτρόνια στα d τροχιακά έχουν παρεμφερείς ενέργειες θεμελιώδους κατάστασης με τα ηλεκτρόνια στα s και p τροχιακά. Δευτερογενείς ακτίνες X χαμηλής ενέργειας είναι πιθανόν να σχηματιστούν μέσω ιονισμού των ηλεκτρονίων των d τροχιακών από τις K_α ακτίνες του χαλκού. Αυτές οι δευτερογενείς ακτίνες X έχουν παρόμοια μήκη κύματος με αυτά που αντιστοιχούν στις K_α μεταπτώσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο υλικό. Παρόλα αυτά κάποιες φορές αυτές οι δευτερογενείς ακτίνες παρεμβάλλονται σε τεχνικές που βασίζονται στη συλλογή μονοχρωματικής ακτινοβολίας (πχ. περίθλαση ακτινών X) επηρεάζοντας τες αρνητικά.

2.3.2 Περίθλαση ακτινών X σε κρύσταλλο^{3,6}

Οι όροι της μοναδιαίας κυψελίδας, των πλεγματικών επιπέδων κτλ., αποτελούν παραδοχές προκειμένου να ερμηνευθεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν οι ακτίνες Χ προσπίπτουν στην επιφάνεια ενός υλικού. Ο Bragg χρησιμοποίησε αυτές τις παραδοχές και θεώρησε ότι το αρχικό φαινόμενο που πραγματοποιούταν ήταν ανάκλαση των ακτινών από τα πλεγματικά επίπεδα. Στην συνέχεια ανακαλύφθηκε όμως ότι το πραγματικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα ότων απο λαμβανε χώρα ήταν η περίθλαση των ακτινών Χ. Ωστόσο, η αρχική παραδοχή του Bragg μπορεί να ερμηνεύσει με αποτελεσματικό τρόπο τα γεγονότα που συμβαίνουν κατά την πρόσπτωση των ακτινών Χ σε ένα υλικό.⁸

Ο νόμος του Bragg αποτελεί ένα μαθηματικό κατασκεύασμα που περιγράφει το τι συμβαίνει όταν μια δέσμη ακτινών X προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό στερεό. Σύμφωνα με αυτήν την εξίσωση (Εικόνα 2.5), όταν μια δέσμη ακτινών X προσπέσει σε έναν κρύσταλλο, η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου ορίζεται ως θ. Οι ακτίνες X που φθάνουν στα χαμηλότερα επίπεδα του πλέγματος της κρυσταλλικής δομής διασχίζουν μεγαλύτερη απόσταση (AB+BA, Εικόνα 2.5). Αυτή η απόσταση είναι γνωστή ως η διαφορά μονοπατιού. Από την τριγωνομετρία, η διαφορά μονοπατιού μπορεί να γραφεί ως 2dsinθ. Για να πραγματοποιηθεί ενισχυτική συμβολή αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση η διαφορά μονοπατιού να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτίνας X (εικόνα 2.5).

Η ένταση της «ανάκλασης» ποικίλει, και γίνεται όλο και πιο «αδύναμη» καθώς το sinθ/λ αυξάνεται (υψηλότερες γωνίες σκέδασης). Στις χαμηλότερες γωνίες σκέδασης οι ακτίνες Χ που

παράγονται είναι πιο πιθανό να έχουν παρόμοια φάση με τις μη-σκεδαζόμενες ακτίνες. Σε υψηλότερες γωνίες σκέδασης, η αλληλεπίδραση της δέσμης ακτινών X με τα ηλεκτρόνια στις αντίθετες πλευρές του ατόμου είναι πιθανό να οδηγήσουν στην δημιουργία ακτινών X με διαφορά μονοπατιού, κυρίως λόγου του μεγέθους του ατόμου. Επομένως, μεγαλύτερη καταστρεπτική συμβολή λαμβάνει χώρα, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση της έντασης των ακτινών X σε υψηλότερες γωνίες σκέδασης.



 $AB = d \sin \theta$ Συνολική διαφορά μονοπατιού = 2AB = 2d sin θ Για ενισχυτική συμβολή: 2AB = nλ = 2d sin θ Νόμος Bragg: nλ = 2d sin θ

Εικόνα 2.5-Παραγωγή της εξίσωσης Bragg από την μελέτη δυο παράλληλων «ανακλώμενων» ακτινών Χ.8

2.3.3 Περίθλαση ακτινών Χ σε δείγμα σκόνης

Εάν ένα δείγμα δεν είναι δυνατόν να αναλυθεί με την περίθλαση ακτινών Χ μονοκρυστάλλου τότε χρησιμοποιείται η περίθλαση ακτινών Χ σε δείγμα σκόνης. Μικρή ποσότητα του δείγματος σκόνης τοποθετείται στο όργανο με τυχαίο προσανατολισμό προς τη δέσμη. Επομένως, για ένα σύνολο (hkl) επιπέδων υπάρχει μια δέσμη περίθλασης σε όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό ενός κώνου γύρω από την άμεση δέσμη, η επιφάνεια του οποίο σχηματίζεται από την συλλογή όλων των περιθλώμενων δεσμών για ένα σύνολο πλεγματικών επιπέδων. Τα μέγιστα της περίθλασης διασκορπίζονται σε ομόκεντρους κύκλους στην επιφάνεια του κώνου (**Εικόνα 2.6**). Σε ένα τυπικό όργανο περίθλασης ακτινών Χ, οι περιθλώμενες ακτίνες καταγράφονται από έναν ανιχνευτή που σαρώνει γωνίες 2θ από 1-90 °.

Η βάση δακτυλίου για κάθε κώνο περίθλασης καταγράφεται ως μια κορυφή (κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (hkl)) στο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X (Εικόνα 2.6, Εικόνα 2.7). Η ένταση της κορυφής αντιστοιχεί στην ένταση του δακτυλίου (αντιστοιχεί στην «λάμψη» που θα εμφάνιζε ο δακτύλιος αν υπήρχε φωτογραφικό φιλμ για την συλλογή δεδομένων). Συνεπώς, το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X αντιπροσωπεύει 3-D πληροφορίες σε μια 2-D κλίμακα.⁸



Εικόνα 2.6-Σύνοψη των βασικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την περίθλαση ακτινών Χ από δείγμα σκόνης.⁷



Εικόνα 2.7-Διαγραμμά περίθλασης ακτινών X για το υλικό Zn-PZDP από 4-40°. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων. Για παράδειγμα στο συγκεκριμένο διάγραμμα η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην οικογένεια (011).

2.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου στερεάς κατάστασης (IR)^{8,9}

2.4.1 Δονήσεις διατομικών μορίων

Όταν δυο άτομα αλληλεπιδράσουν προκειμένου να σχηματίσουν ένα ομοιοπολικό διατομικό μόριο υπάρχει μια εξισορρόπηση δυνάμεων. Τα δυο άτομα τοποθετούνται σε μια μέση απόσταση μεταξύ των πυρήνων έτσι ώστε οι δυνάμεις να εξισορροπούνται και η ενέργεια ολόκληρου του συστήματος να βρίσκεται στο ελάχιστο. Εάν τα άτομα πλησιάσουν μεταξύ τους τότε οι απωστικές δυνάμεις αυξάνονται ταχύτατα. Τα άτομα τείνουν να απομακρυνθούν περαιτέρω όμως η ελκτική δύναμη αντιστέκεται σε αυτή την άπωση. Οι αλλαγές στον κβαντικό αριθμό δόνησης δημιουργούν ένα φάσμα όταν η δόνηση αλληλεπιδρά με ακτινοβολία. Για παράδειγμα, για την φασματοσκοπία υπερύθρου, η προϋπόθεση είναι να συμβεί μια αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου προκειμένου να παραχθεί ένα φάσμα. Αυτό σημαίνει ότι φάσματα υπερύθρου αέριας φάσης θα παρατηρηθούν μόνο για ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, καθώς τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια δεν παρουσιάζουν αλλαγή στην διπολική ροπή με την δόνηση. Αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση που το ομοπυρηνικό διατομικό μόριο προσροφηθεί σε μια επιφάνεια. Η αλληλεπίδραση με την επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε πόλωση παράγοντας ένα δίπολο, με αποτέλεσμα οι δονήσεις να γίνονται ενεργές στην φασματοσκοπία υπερύθρου. Τα πραγματικά δυατομικά μόρια δεν υπακούουν τους νόμους μια απλής αρμονικής κίνησης που περιγράφεται από το νόμο του Hooke, καθώς όταν εφαρμόζεται τάση στον δεσμό υπάρχει ένα σημείο στο οποίο σπάει και διαχωρίζεται. Για μικρές συμπιέσεις και επεκτάσεις ο δεσμός είναι τέλεια ελαστικός, αλλά για μεγαλύτερες μεταβολές (μεγαλύτερες του 10% του μήκους δεσμού) μια πιο περίπλοκη συμπεριφορά λαμβάνει χώρα, που είναι γνωστή ως μη αρμονική κίνηση (Εικόνα 2.8). Οι κανόνες επιλογής για έναν μη αρμονικό ταλαντωτή, $\Delta v=\pm 1, \pm 2, \pm 3$ κτλ., έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση των διαφορών μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων. Τα άλματα μεταξύ των επιπέδων ενέργειας έχουν ταχεία πιθανότητα μείωσης και κανονικά μόνο οι περιπτώσεις με Δv=±1, ±2, ±3, έχουν ένταση που μπορεί να παρατηρηθεί. Η απόσταση μεταξύ των δονητικών επιπέδων είναι της τάξης του 10^3 cm⁻¹, και ο πληθυσμός της v=1 κατάστασης είναι μόνο το 1% του πληθυσμού της θεμελιώδους κατάστασης σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, μεταβάσεις που προέρχονται από το v=1 μπορούν να παραληφθούν και μόνο μεταβάσεις από $v=0 \rightarrow v=1$ (μεγάλη ένταση), v=0→v=2 (μικρή ένταση), v=0→v=3 (σχεδόν αμελητέα ένταση) λαμβάνονται υπόψη. Η μετάβαση v=0 \rightarrow v=1 είναι γνωστή ως η θεμελιώδης απορρόφηση, ενώ οι μεταβάσεις v=0 \rightarrow v=2, v=0 \rightarrow v=3 αποτελούν την πρώτη και τη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση.⁹



Εικόνα 2.8-Καμπύλη Morse. Η ενέργεια του διατομικού μορίου υποβάλλεται σε μη αρμονικές εκτάσεις και συμπιέσεις. Το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο v=0, έχει μια ελάχιστη ενέργεια. Το D_{eq} αποτελεί την ενέργεια διάσπασης του δεσμού, ενώ το r_{eq} είναι η κατάσταση μηδενικής ενέργειας.⁸

2.4.2 Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Σε ένα μόριο που περιέχει Ν άτομα, οι θέσεις των ατόμων καθορίζονται από τρείς συντεταγμένες, για παράδειγμα x, y, z. Ο συνολικός αριθμός των συντεταγμένων τιμών είναι 3N, που σημαίνει ότι το μόριο έχει 3N βαθμούς ελευθερίας. Όταν οι συντεταγμένες 3N είναι καθορισμένες, τότε οι γωνίες του δεσμού και οι αποστάσεις είναι επίσης καθορισμένες.

Το μόριο είναι ελεύθερο να κινηθεί στον χώρο χωρίς να αλλάξει τη μορφή του. Αυτή η μετατόπιση του μορίου από το ένα σημείο του χώρου στο άλλο χρησιμοποιεί τρεις από τους 3N βαθμούς ελευθερίας, αφήνοντας 3N-3. Η περιστροφή ενός μη γραμμικού μορίου μπορεί επίσης να αναλυθεί σε τρεις κάθετους άξονες, οι οποίοι απαιτούν ακόμα τρεις βαθμούς ελευθερίας. Επομένως, το μόριο έχει μείνει με 3N-6 βαθμούς ελευθερίας. Επιπρόσθετα, τα μόρια έχουν εσωτερικές δονήσεις, συνεπώς ένα μη γραμμικό μόριο N-ατόμων θα έχει 3N-6 θεμελιώδεις δονήσεις. Εάν το μόριο είναι γραμμικό δεν υπάρχει περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού, επομένως μόνο δυο βαθμοί ελευθερίας για την περιστροφή απαιτούνται. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν 3N-5 θεμελιώδεις δονήσεις για ένα γραμμικό πολυατομικό μόριο.

Καθώς ένα γραμμικό μόριο με N-άτομα έχει N-1 δεσμούς μεταξύ των ατόμων, N-1 των δονήσεων αποτελούν δονήσεις τάσης του δεσμού, ενώ οι άλλες 2N-5 (μη γραμμικό) ή 2N-4 (γραμμικό) αποτελούν δονήσεις κάμψης του δεσμού. Σε διατομικά μόρια όπου το N=2, οι γραμμικοί βαθμοί ελευθερίας είναι 3N-5=1 και μόνο μια θεμελιώδης δόνηση υπάρχει. Το νερό αποτελεί μη γραμμικό τριατομικό μόριο και στην εικόνα 2.9 παρουσιάζεται η δομή του και οι 3N-6 επιτρεπόμενες δονήσεις με βέλη που υποδηλώνουν την κίνηση κατά την δόνηση.⁹



Εικόνα 2.9-Δομή και συμμετρία του νερού με τους τρείς επιτρεπτούς τύπους δόνησης.

Προκειμένου οι τρόποι δόνησης να είναι ενεργοί στο υπέρυθρο πρέπει να υπάρχει αλλαγή στη διπολική ροπή, η οποία πρέπει να λαμβάνει χώρα κατά μήκος ενός άξονα συμμετρίας (παράλληλα ή ||) ή σε κατάλληλες γωνίες ως προς τον συγκεκριμένο άξονα (κάθετα ή [⊥]). Οι επιτρεπόμενες δονήσεις συμβολίζονται ως v₁, v₂, v₃. Οι συμμετρικές δονήσεις του νερού συμβολίζονται v₁ που αντιστοιχεί στην υψηλότερη συχνότητα (3652cm⁻¹) και v₂ που αντιστοιχεί στην επόμενη υψηλότερη συμμετρική δόνηση (1595cm⁻¹). Η αντι-συμμετρική δόνηση συμβολίζεται ως v₃ (3756cm⁻¹). Οι δονήσεις κάμψης συμβολίζονται επίσης ως δ. Στον Πίνακα 2.3 αναγράφονται οι επιτρεπόμενες δονήσεις για μόρια που μελετώνται ευρέος στο πεδίο της χημείας υλικών.

Πίνακας 2.3-Βασικές δονήσεις και συχνότητες υπερύθρου για μικρά πολυατομικά μόρια. Οι δονήσεις που είναι IR-ανενεργές απουσία διπόλου, μπορούν να γίνουν ενεργές όταν τα μόρια αυτά προσροφηθούν σε μία επιφάνεια (το δίπολο επάγεται από την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια).⁸

Μόριο	v ₁	v ₂	V ₃
H_2	4060 cm ⁻¹ IR-ανενεργή	-	-
CO	2140 cm ⁻¹	-	-
H ₂ O	$3650 \text{ cm}^{-1}()$	$1590 \text{ cm}^{-1}()$	$3750 \text{ cm}^{-1}(\bot)$
CO ₂	1330 cm ⁻¹ () IR-ανενεργή	$667 \text{ cm}^{-1} (\bot)$	$2349 \text{ cm}^{-1}()$

2.4.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου στερεάς κατάστασης με μετασχηματισμό Fourier

Στο φασματοφωτόμετρο FT, η κωδικοποίηση των πληροφοριών προκειμένου να συλλεχθεί το φάσμα, επιτυγχάνεται με διαμοίρασμό της ακτινοβολίας της πηγής σε δυο δέσμες όπου το μήκος της οπτικής διαδρομής μπορεί να μεταβάλλεται περιοδικά για να παραχθεί το συμβολόγραμμα. Στην συνέχεια ακολουθεί επεξεργασία δεδομένων με μετασχηματισμό Fourier.

Το δείγμα τοποθετείται στο όργανο και μετά από σύντομο χρονικό διάστημα το φάσμα IR είναι διαθέσιμο προς μελέτη. Η μέθοδος αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό υλικών καθώς συνεισφέρει στο να εντοπιστούν χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες της δομής του υλικού, αλλά και μόρια που μπορεί να είναι «παγιδευμένα» εντός αυτής της δομής (σε περίπτωση πορωδών υλικών). Όπως είδαμε και στην Ενότητα 2.4.2 τα μόρια έχουν συγκεκριμένους τρόπους δόνησης. Με εφαρμογή ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας οι τρόποι δόνησης μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις οδηγώντας σε ένα φάσμα IR όπου κάθε τρόπος δόνησης θα εμφανίζεται σε χαρακτηριστικές συχνότητες που αποτελούν ουσιαστικά την «ταυτότητα» του μορίου που μελετάται.¹¹ Με αντίστοιχό τρόπο λοιπόν και σε ένα υλικό το IR χρησιμοποιείται για την ανίχνευση συχνοτήτων δόνησης για χαρακτηριστικές ομάδες. Για παράδειγμα, τα μεταλλο-φωσφονικά υλικά που μελετώνται στην παρούσα επιστημονική διατριβή προέρχονται από την αντίδραση ενός φωσφονικού οξέως με ένα μέταλλο. Το φωσφονικό οξύ έχει δεσμούς που παρουσιάζουν συγκεκριμένες συχνότητες

δόνησης στο IR και επομένως βλέποντας αυτές τις χαρακτηριστικές συχνότητες μπορούν να εξαχθούν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα για το συντιθέμενο υλικό. Οι πιο σημαντικές χαρακτηριστικές δονήσεις για τις φωσφονικές ενώσεις στην φασματοσκοπία IR σχετίζονται με τις δονήσεις τάσεις και κάμψης v(P-OH), v(P-O⁻), v(P=O).¹² Αρχικά, η δόνηση τάσης v(P=O) εμφανίζεται συνήθως στην περιοχή 1225-970cm⁻¹, οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης v(P-OH), v(P-O⁻) στην περιοχή 1100-940cm⁻¹, ενώ η δόνηση κάμψης της φωσφονικής ομάδας v(P(O)(OH)₂) εμφανίζεται σε περιοχές από 400-600cm⁻¹. Η παρουσία συναρμοσμένων νερών (ή προσροφημένων) στην τελική δομή αποτελεί σύνηθες φαινόμενο. Τα μόρια νερού εμφανίζουν ισχυρές απορροφήσεις σε περιοχές 3000-3500cm⁻¹ και οφείλονται σε δονήσεις τάσης της ομάδας v(O-H).

Το φάσμα IR του ελεύθερου φωσφονικού υποκαταστάτη θα διαφέρει (θα είναι ελαφρώς μετατοπισμένο) σε σύγκριση με αυτό όπου ο υποκαταστάτης είναι δεσμευμένος με το μέταλλο, καθώς η παρουσία μετάλλου αλλάζει την ενέργεια που απαιτείται για την διέγερση του δεσμού και συνεπώς αλλάζει την συχνότητα δόνησης όπου εμφανίζεται ο συγκεκριμένος δεσμός στο φάσμα IR (Εικόνα 2.10)



Εικόνα 2.10-Φάσματα FT-IR, για τον ελεύθερο υποκαταστάτη PZDP (μαύρο φάσμα) και για το υλικό Sr-PZDP (κόκκινο φάσμα). Παρατηρείται μετατόπιση των χαρακτηριστικών δονήσεων όταν ο υποκαταστάτης συναρμοστεί με το μεταλλικό κέντρο.

2.5 Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης- X-ray φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς¹³

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) αποτελεί μια από τις κύριες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των νέων υλικών που συντέθηκαν με τη χρήση του υποκαταστάτη PZDP. Για τον σχηματισμό εικόνας σε ένα όργανο SEM (Εικόνα 2.12), μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από ένα θερμαινόμενο νήμα (συνήθως χρησιμοποιείται νήμα βολφραμίου), εστιάζεται με ακρίβεια σε ένα στερεό δείγμα και προσκρούει στην επιφάνεια του. Αποτέλεσμα αυτής της πρόσκρουσης είναι η δημιουργία διαφόρων τύπων σημάτων από τα οπισθοσκεδαζόμενα, δευτερογενή και ηλεκτρόνια Auger, από φωτόνια φθορισμού ακτινών Χ, και άλλα.¹⁴ Στην SEM τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι αυτά που συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς ανιγνεύονται και γρησιμοποιούνται για τον σγηματισμό του ειδώλου. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να δράσουν και ως κύματα, έχοντας μήκος κύματος (λ =0.00251 nm) πολύ μικρότερο από αυτό του ορατού φωτός (λ ~500 nm). Το γεγονός αυτό δίνει την δυνατότητα να σχηματιστούν είδωλα ακόμα και σε πολύ μικρή κλίμακα, με μεγέθυνση έως και μερικές χιλιάδες (Εικόνα 2.11). Η SEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για τη μορφολογία του δείγματος, το προφίλ της επιφάνειας και μίκρο-δομικές διευθετήσεις. Η δέσμη δεν περνά μέσα από το δείγμα, με την πληροφορία να λαμβάνεται από την επιφάνεια.



Εικόνα 2.11-Εικόνα SEM για το υλικό Zn-PZDP. Το δείγμα αποτελείται από κρυστάλλους μορφολογίας "rodlike".



Εικόνα 2.12-Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης που περιέχει ανιχνευτές ηλεκτρονίων και ακτινών Χ.¹⁴

Η δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί επίσης να οδηγήσει στην εκπομπή ακτινών Χ μέσω παρόμοιας διαδικασίας που περιγράφηκε στην Ενότητα 2.3.1 και στην Εικόνα 2.4. Καθώς οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων έχουν κβαντισμένες ενέργειες, οι ακτίνες Χ που παράγονται είναι έχουν χαρακτηριστικά μήκη κύματος που εξαρτώνται από τα άτομα που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτό σημαίνει ότι το φάσμα εκπεμπόμενων ακτινών Χ μπορεί να δώσει πληροφορίες για το ποια στοιχεία υπάρχουν στο δείγμα. Το EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να προσδιοριστεί η ανόργανη χημική σύσταση του υλικού, να προσδιοριστούν οι στοιχειακοί λόγοι και να μελετηθούν τροποποιήσεις των συντιθέμενων υλικών όπως η ανταλλαγή κάποιου ιόντος σε μια δομή η το «ντοπάρισμα» μια δομής με κάποια πηγή μετάλλου.⁸ Ένα παράδειγμα EDX παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.13 για το υλικό Ca-PZDP. Το φάσμα δείχνει τα στοιχεία που βρίσκονται στο υλικό, και οι άξονες αντιστοιχούν στην ένταση και στους παλμούς σε keV.



Εικόνα 2.13-Παράδειγμα ενός τυπικού φάσματος EDX για το υλικό Ca-PZDP.

2.6 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)¹⁵

Στην θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) μελετάται η μεταβολή της μάζας του δείγματος, σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα φέροντος αερίου (N₂, O₂, κτλ.), συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας. Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμόγάφημα (thermogram) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve).¹⁶ Η ανάλυση TGA αποτελείμια πολύ συνηθισμένη τεχνική χαρακτηρισμού υλικών, καθώς τα βήματα που αντιστοιχούν στην απώλεια βάρους κατά την θέρμανση, παρέχουν πληροφορίες για την ποσότητα των κρυσταλλικών νερών που υπάρχουν στο δείγμα, την ύπαρξη προσροφημένων μορίων στο υλικό, την ποσότητα του οργανικού υποκαταστάτη, κτλ. Ένα παράδειγμα θερμογραφήματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.14.



Εικόνα 2.14-ΤGΑ διάγραμμα για το υλικό Co-PZDP. Η απώλεια της τάξεως του 11% αντιστοιχεί στα μόρια νερού που είναι συναρμοσμένα στο μεταλλικό κέντρο κοβαλτίου και σε «guest» μόρια διαλυτών. Στους 478 °C ξεκινάει η θερμική διάσπαση του οργανικού υποκατάτη.

2.7 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η βασική αρχή στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι ότι πολλοί πυρήνες διαθέτουν στροφορμή (spin) και όλοι οι πυρήνες είναι ηλεκτρικά φορτισμένοι. Εάν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εφαρμοστεί, τότε είναι εφικτή η διέγερση του πυρήνα και η μετάβαση του σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση από τη θεμελιώδη. Αυτή η ενέργεια διέγερσης λαμβάνει χώρα σε μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων. Κατά την αποδιέγερση και την επιστροφή στη θεμελιώδη κατάσταση εκπέμπεται ενέργεια ίδιας συχνότητας. Το σήμα που αντιστοιχεί σε αυτή την αποδιέγερση μετράται και επεξεργάζεται προκειμένου να παραχθεί το φάσμα NMR για τον πυρήνα που μελετάται. Οι τέσσερεις σημαντικότεροι πυρήνες που μελετώνται ευρέως είναι ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F και ο κβαντικός αριθμός του spin τους είναι 1/2.¹⁷

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αποτελεί μια πολύ χρήσιμη τεχνική για την χημεία υλικών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της σύνθεσης και της 57 καθαρότητας των οργανικών υποκαταστατών που συναρμόζονται με τα μέταλλα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μορίων που υπάρχουν στη δομή, είναι εφικτό να επιβεβαιωθεί αν ένα υλικό περιέχει τον οργανικό υποκαταστάτη του ή αν έχει ενσωματωθεί αποτελεσματικά ένας δεύτερος υποκαταστάτης (mixed linkers materials), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτελεσματική απομάκρυνση του διαλύτη από το υλικό (χρήσιμη πληροφορία για υλικά που μελετάται η προσρόφηση τους) και να χρησιμοποιηθεί επιπρόσθετα για ποσοτικοποίηση ουσιών.

Στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε κυρίως το NMR ¹H, ³¹P για την μελέτη της επιτυχούς σύνθεσης και της καθαρότητας του υποκαταστάτη PZDP (**Εικόνα 2.15**). Επιπρόσθετα, για τον χαρακτηρισμό του υλικού Zn-PZDP, ποσότητα του υλικού διαλύθηκε σε πυκνό θειικό οξύ, NaOH και το διάλυμα μελετήθηκε με ¹H-NMR προκειμένου να εντοπιστούν τα ιόντα διμεθυλαμονίου που υποδεικνύονται στην κρυσταλλική δομή. Τέλος χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των αρχικών και τελικών προϊόντων κατά την μελέτη της οξείδωσης των ολεφινών προς εποξείδια.



Εικόνα 2.15-(a) του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης PZDP στην περιοχή 7.20-8.10 ppm. (DMSO, 500 MHz), (b) ³¹P-NMR φάσμα της ένωσης PZDP. (DMSO, 121.5 MHz).

Προκειμένου να γίνει η ποσοτικοποίηση της καταλυτικής αντίδρασης, παρασκευάστηκε ένα εσωτερικό πρότυπο διάλυμα 1,3,5 τριβρωμοβενζόλιο, το οποίο παρατηρείται ως απλή κορυφή στα 7.6 ppm σε διαλύτη CDCl₃. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές του εσωτερικού προτύπου, του αντιδρώντος, του προϊόντος και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 1 είναι εφικτό να προσδιοριστούν με καλή ακρίβεια τα mmol των συστατικών του μίγματος της αντίδρασης. Πιο αναλυτικό παράδειγμα σχετικά με την ποσοτικοποίηση θα παρουσιαστεί στο 5° κεφάλαιο.

$$Xmmol = \frac{P(std)}{P(x)} \times \frac{nH(std)}{nH(x)} \times \frac{A(x)}{A(std)} \times mmol(std)(\mathbf{1})$$

Όπου P(std):καθαρότητα εσωτερικού προτύπου, P(x):καθαρότητα αντιδρώντος, nH(std):αριθμός πρωτονίων εσωτερικού προτύπου στα οποία οφείλεται η κορυφή που ολοκληρώνεται, nH(x):αριθμός πρωτονίων αντιδρώντος ή προϊόντος στα οποία οφείλεται η κορυφή που ολοκληρώνεται, A(x):ολοκλήρωμα του αντιδρώντος ή προϊόντος, A(std):ολοκλήρωμα εσωτερικού προτύπου και mmol(std): τα mmol του εσωτερικού προτύπου. (Για τον προσδιορισμό του εποξειδίου, κύριο προϊόν της αντίδρασης που μελετάται, χρησιμοποιείται η εξίσωση 1 με την παραδοχή ότι η καθαρότητα του προϊόντος P(x)=1)¹⁸

2.8 Οργανική στοιχειακή ανάλυση¹⁹

Η στοιχειακή μικροανάλυση χρησιμοποιείται προκειμένου να προσδιοριστούν οργανικά είδη που περιέχονται στα δείγματα, μετρώντας τα ποσοστά άνθρακα, υδρογόνου και αζώτου. Το δείγμα προς ανάλυση ζυγίζεται πάνω σε μια κάψουλα κασσίτερου. Η ποσότητα που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση είναι 2-3 mg οργανικού δείγματος και σπάνια ξεπερνά τα 10 mg αν εξετάζεται ανόργανο υλικό με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Η κάψουλα διπλώνεται και το υλικό τοποθετείται στον αυτόματο δειγματολήπτη. Η κάψουλα κασσιτέρου που εμπεριέχει το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο αντίδρασης ο οποίος έχει κορεσμένη ατμόσφαιρα O2. Περίπου στους 990 °C το υλικό «μεταλλοποιείται» (mineralized). O σχηματισμός του CO είναι πιθανώς σε αυτήν τη θερμοκρασία, ακόμα και υπό αυτές τις συνθήκες περίσσειας, οξυγόνου. Η πλήρης οξείδωση επιτυγχάνεται με την χρήση καταλύτη τριοξειδίου του βολφραμίου που αλληλεπιδρά με τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης. Το μίγμα που προκύπτει περιέχει CO₂, H₂O₂ NO_x και κάποια ποσότητα από την περίσσεια O₂. Το συγκεκριμένο μίγμα διέρχεται μέσα από ένα σωλήνα πυριτίου συσκευασμένο με κόκκους χαλκού. Σε αυτή τη φάση το μίγμα κρατείται στους 500 °C και το οξυγόνο μαζί με τα νιτρικά/νιτρώδη οξείδια μειώνονται. Τα εναπομένοντα αέρια στο μίγμα είναι πλέον CO₂, H₂O και Ν₂. Ήλιο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο. Τελικά, το μίγμα αερίων περνά από αέριο χρωματογράφο και πραγματοποιείται με αυτόν τρόπο η ποσοτικοποίηση και ο διαγωρισμός των ειδών προς μελέτη.¹⁹

Τα αποτελέσματα από μια τέτοιου είδους ανάλυση είναι εξαιρετικά χρήσιμα για την χημεία υλικών καθώς προσδιορίζεται η ποσότητα του υποκαταστάτη που εμπεριέχεται στο υλικό, 59

προσδιορίζεται ο λόγος μετάλλου:υποκαταστάτη και εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για τον μοριακό τύπο της μεταλλο-φωσφονικής ένωσης που μελετάται.

2.9 Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος μάζας (ICP-MS)²⁰

Η φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) αποτελεί ακόμα μια τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, ικανή να ανιχνεύσει τα περισσότερα από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα σε κλίμακα που κυμαίνεται από χιλιοστό-γραμμάρια έως νάνο-γραμμάρια ανά λίτρο δείγματος. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιονισμού που έχει τη δυνατότητα να αποσυνθέσει ένα δείγμα στα συστατικά του στοιχεία και να μετατρέψει αυτά τα στοιχεία σε ιόντα. Η ποσοτικοποίηση επιτυγχάνεται με τη χρήση καμπυλών βαθμονόμησης, που αποδίδουν το λόγο του σήματος των ιόντων του αναλύτη σε σύγκριση με το σήμα των ιόντων ενός εσωτερικού προτύπου, συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το ICP-MS χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό Co²⁺ μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο εντοπίστηκε η ποσότητα του μετάλλου που «φεύγει» από τη δομή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (metal leaching), μια πληροφορία ιδιαίτερα σημαντική από τη στιγμή που η εργασία μελετά την χρήση μεταλλο-φωσφονικών υλικών ως ετερογενείς καταλύτες.

2.10 Βιβλιογραφία

- 1) C. Giacovazzo, H. L. Monacco, D. Viterloo, F. Scordari, G. Lulli, G. Zanottiand M. Catti, Fundamentals of Crystallography, *Oxford University Press*, **1992**.
- C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, *Oxford University Press*, 2006.
- **3**) V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterisation of Materials, *Springer*, **2005**.
- **4**) A. Boultif and D. Louer, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, 24, 987-993.
- A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Grazia, G. Moliterni and R. Rizzi, Automatic structure determination from powder data with *EXPO2004*, *J. Appl. Crystallogr.* 2004, 37, 1025-1028.

- Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed., Student Edition, Wiley, 2014, 1, 1-14.
- 7) https://www.researchgate.net/figure/Powder-x-ray-diffraction_fig50_265069950
- 8) http://hdl.handle.net/10023/823
- 9) C. N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, *McGraw-Hill Book Company*, 1972.
- 10) Golui, Dibya, Tunable Diode Laser Absorption Based Sensors for Combustion Diagnostics: Molecular Spectroscopic Modeling & Thermometry, 10.13140/RG.2.2.17394.32962
- 11) Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed., Student Edition, Wiley, 2014, 6, 293
- 12) E. Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter, Phosphorus compounds in Structure determination of organic compounds, Springer, 2000, 305-307
- 13) P. J. Goodhew and F. J. Humphreys, Electromicroscopy and Analysis, *Taylor and Francis*, 1988.
- 14) Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, *Thomson Brooks/Cole*, 2007, 21, 690-693.
- **15**) F. W. Fifield , D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry, *Blackie and Academic Professional*, 1990.
- 16) Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole, 2007, 31, 1025-1030.
- 17) http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/whatisnmr/whatisnmr.html
- 18) T. Rundlöf, M. Mathiasson, S. Bekiroglu, B. Hakkarainen, T. Bowden, T. Arvidsson, Survey and qualification of internal standards for quantification by ¹H NMR spectroscopy, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010, 52, 5, 645-651.
- 19) https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn_eng.htm
- 20) https://www.thermofisher.com
Κεφάλαιο 3:

Σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών υλικών

3.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής έγινε μια εισαγωγή στα μεταλλο-φωσφονικά υλικά συναρμογής. Οι διαδικασίες σύνθεσης των νέων υλικών περιγράφονται στο παρόν κεφάλαιο. Ξεκινώντας από την σύνθεση του νέου φωσφονικού υποκαταστάτη, ακολουθεί η διαλυτοθερμική σύνθεση των νέων υλικών και ο χαρακτηρισμός τους με διάφορες από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2. Τέλος θα συζητηθούν ορισμένες εφαρμογές για τα νέα αυτά υλικά στα Κεφάλαια 4 και 5.

3.2 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Ta χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νέων υλικών ήταν τα εξής: 4-βρωμοβενζαλδεΰδη 98%, 4'-βρωμοακετοφαινόνη 99% από την εταιρεία Fluorochem, τριαίθυλ-φωσφίτης 98%, NiBr₂ 99%, ξυλόλια 97+%, μονοϋδρίτης υδραζίνης 98%, Zn(NO₃)₂•6H₂O 98%, Co(NO₃)₂•6H₂O 98%, Co(CH₃COO)₂•4H₂O 98% από την εταιρεία Alfa Aesar, SrCl₂•6H₂O 99%, CaCl₂•2H₂O 99%, BaCl₂•2H₂O 99%, H₂O₂ 30% (w/w) σε H₂O από την εταιρεία Sigma-Aldrich, αιθανόλη, μεθανόλη, NaOH, διάλυμα αμμωνίας 25% (w/w), DMF, HCl 37%, οξικό οξύ 99%, H₂SO₄ 95-97% από την εταιρεία Scharlau.

Οι συνθέσεις των πολυμερών συναρμογής πραγματοποιήθηκαν σε διαλυτοθερμικές συνθήκες και σε αυτόκλειστους μεταλλικούς αντιδραστήρες με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20ml (Parr type Teflon autoclave), όπου τα αρχικά αντιδραστήρια αναμείχθηκαν πριν τοποθετηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Μετά το πέρας των αντίδρασεων τα υλικά απομονώθηκαν, εκπλύθηκαν με νερό και αιθανόλη και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου.

Ο χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη και των υλικών επιτεύχθηκε με την χρήση των παρακάτω οργάνων:

Τα διαγράμματα P-XRD (Powder X-ray Diffraction) συλλέχθηκαν με την χρήση του οργάνου Panalytical X'pert Pro MPD ακτινοβολίας CuK_α (λ=1.5418 Å), λειτουργίας 45 kV και 40 mA.

- Η ανάλυση των δομών με την τεχνική περίθλασης ακτινών Χ σε μονοκρύσταλλο (Single Crystal X-ray Diffraction, SC-XRD), πραγματοποιήθηκε με την χρήση του οργάνου Bruker D8 Venture εξοπλισμένο με ανιχνευτή Photon II και σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Cryostrem 800.
- Για την φασματοσκοπία ΙR χρησιμοποιήθηκε το όργανο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000-400 cm⁻¹, με ανάλυση 4 cm⁻¹ για 64 σαρώσεις.
- Για την θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε το όργανο Pyris Diamond TG/DTA από την εταιρεία PerkinElmer.
- Τα φάσματα ¹H-NMR λήφθηκαν σε όργανα Bruker είτε 300 MHz είτε 500 MHz, ενώ τα φάσματα ³¹P-NMR, λήφθηκαν σε όργανο Bruker 300MHz.
- Η περιεκτικότητα των υλικών σε C, H, N προσδιορίστηκε μέσω της χρήσης του οργάνου PerkinElmer 240 analyzer.
- Οι εικόνες SEM, και ο προσδιορισμός των ανόργανων στοιχείων με EDX πραγματοποιήθηκε στο όργανο JEOL JSM-6390LV.

3.3 Σύνθεση του υποκαταστάτη 3,5-δις(4-φωσφονοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο (PZDP)

Το ενδιάμεσο (4) έχει καθοριστικό ρόλο προκειμένου να παραχθεί το τελικό διφωσφονικό οξύ (5) (Εικόνα 3.2). Η ένωση (4) είναι εμπορικά διαθέσιμη, αλλά το κόστος είναι αρκετά υψηλό. Επομένως, διερευνήθηκε μια εναλλακτική συνθετική οδός για τη σύνθεση της συγκεκριμένης ένωσης. Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε με την εύρεση μιας βιβλιογραφικά διαθέσιμης, οικονομικής και απλής μεθόδου για τη σύνθεση 3,5-αρυλ-υποκατεστημένων πυραζολίων¹ (Εικόνα 3.1). Κατόπιν τροποποίησης της βιβλιογραφικής μεθόδου πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της ένωσης (4) και ακολούθησε στην συνέχεια η κλασσική cross coupling αντίδραση παρουσία καταλύτη NiBr₂ (Ενότητα 1.3.2), προκειμένου να δημιουργηθεί ο φωσφονικός εστέρας. Τέλος ο συγκεκριμένος εστέρας υδρολύθηκε παρουσία HCl 37% (Ενότητα 1.3.3) και απομονώθηκε το επιθυμητό προϊόν (5).



Εικόνα 3.1-Βιβλιογραφικά διαθέσιμη συνθετική πορεία για την σύνθεση του 3,5-διφαίνυλο-1-Ηπυραζολίου.¹



Εικόνα 3.2-Συνοψη της οργανικής σύνθεσης του υποκαταστάτη 3,5-δις(4-φωσφονοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο (PZDP) (5).

Τα βήματα και οι πειραματικές συνθήκες για καθένα από τα στάδια αναγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια:

1,3-δις(4-βρομοφαίνυλ)προπ-2-εν-1-ονη [(1), Εικόνα 3.2]:

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml προστέθηκαν 15 ml μεθανόλη, 4-βρωμοβενζαλδεΰδη (0.925 g, 5 mmol) και 4-βρωμοακετοφαινόνη (0.995 g, 5 mmol). Έπειτα προστέθηκε στάγδην 1 ml υδατικού διαλύματος NaOH 30% w/w και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικά δευτερόλεπτα παρατηρήθηκε σχηματισμός ιζήματος και η ανάδευση συνεχίστηκε για μιάμιση ώρα. Το ίζημα συλλέχθηκε, ακολούθησαν εκπλύσεις με μεθανόλη, νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, και τέλος ακολούθησε μια τελευταία έκπλυση με αιθανόλη. Τελικά, μετά από ξήρανση στους 100 °C για μια ώρα, απομονώθηκε το προϊόν **1** με την μορφή κίτρινου ιζήματος. Απόδοση αντίδρασης =1.729 g (95%).

¹**H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 8.08 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.95 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 7.85 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.77 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.71 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 7.65(d, *J*=8.5 Hz, 2H) ppm (Παράρτημα 5)

1,3-δις(4-βρομοφαίνυλ)-2,3-επόζυ-προπαν-1-όνη [(2), Εικόνα 3.2]:

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml προστέθηκαν 30 ml μεθανόλη, 0.4 ml υδατικού διαλύματος NaOH 30% w/w, η υποκατεστημένη χαλκόνη (1) (0.364 g, 1 mmol) και το μείγμα θερμάνθηκε. Όταν η θερμοκρασία του μείγματος έφτασε στους 50 °C προστέθηκε 1 ml υδατικού διαλύματος H₂O₂ 30% w/w και η σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε γρήγορα από την θερμαντική πλάκα στην συσκευή ανάδευσης. Κατά την διάρκεια της έντονης ανάδευσης το μείγμα μετατράπηκε σε κίτρινο διαυγές διάλυμα και στην συνέχεια παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού ιζήματος. Τότε, η σφαιρική μεταφέρθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε επιπλέον 1 ml υδατικού διαλύματος H₂O₂ 30% w/w. Μετά το πέρας τριών ωρών, ακολούθησε διήθηση του ιζήματος, το οποίο εκπλύθηκε με νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Έπειτα από ξήρανση, απομονώθηκε το προϊόν **2** με την μορφή λευκού ιζήματος. Απόδοση αντίδρασης= 0.267 g (70%)

¹**H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 7.93(d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.77 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.60 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.38 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 4.79 (d, *J*=1.9 Hz, 1H), 4.15 (d, *J*=1.8 Hz, 1H) ppm (Παράρτημα 5)

3,5-δις(4-βρομοφαίνυλ)-4,5-δίυδρο-1-Η-πυραζολ-4-όλη [(3), Εικόνα 3.2]:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 25 ml προστέθηκαν 15 ml αιθανόλη και το υποκατεστημένο εποξείδιο (2) (0.628 g, 1.6 mmol). Έπειτα, εφαρμόστηκε προσθετική φιάλη στο μείγμα της αντίδρασης, που περιείχε 5 ml αιθανόλης και NH₂NH₂•H₂O (0.6 ml, 12 mmol). Ακολούθησε θέρμανση του μείγματος. Όταν η θερμοκρασία έφθασε στους 80 °C, ξεκίνησε η στάγδην προσθήκη του διαλύματος υδραζίνης και όταν ολοκληρώθηκε, το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε reflux συνθήκες για έξι ώρες. Στην συνέχεια το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώθηκε μέχρι να σχηματιστεί λευκό ίζημα. Έπειτα από διήθηση το ίζημα εκπλύθηκε με κρύα αιθανόλη και το προϊόν (3) απομονώθηκε. Απόδοση αντίδρασης = 0.443 g (70%).

¹**H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 7.89 (d, *J*=3 Hz, 1H), 7.65 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.54 (d, *J*=2.4 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=2.3 Hz, 2H), 7.25 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.05 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.94 (t(dd), *J*=7.3 Hz, 1H), 4.52 (dd, *J*₁=6.9 Hz, *J*₂=3.0 Hz, 1H) ppm (Παράρτημα 5)

3,5-δις(4-βρομοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο [(4), Εικόνα 3.2]:

Σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 33 ml CH₃COOH, η ένωση (**3**) (0.500 g, 1.3 mmol) και το μείγμα ξεκίνησε να αναδεύεται. Έπειτα, στο μείγμα της αντίδρασης προστέθηκαν στάγδην 2 ml πυκνού H₂SO₄ με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα διαυγές υποκίτρινο διάλυμα. Μετά από μερικά λεπτά παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού ιζήματος και η αντίδραση συνεχίστηκε για δυο ώρες. Μετά το πέρας των δυο ωρών, στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε NH₄OH έως ότου το μείγμα να αποκτήσει ουδέτερο pH. Ακολούθησε διήθηση, εκπλύσεις με νερό και ξήρανση του λευκό ιζήματος (**4**). Απόδοση αντίδρασης = 0.466 g (97%).

¹**H-NMR** (300 MHz, DMSO): δ 13.44 (s,broad,1H), 7.78 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.66 (d,*J*=8.0 Hz, 4H), 7.28 (s, 1H) ppm (Παράρτημα 5)

3,5-δις(4- φ ωσ φ ονο φ αίνυλ)-1H- π υραζόλιο [(5), PZDP = Pyrazole Diphospsonate, Εικόνα 3.2]:

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 25 ml, υπό αδρανείς συνθήκες, προστέθηκαν 10 ml ξυλόλια, το υποκατεστημένο πυραζόλιο **4** (0.500 g, 1.32 mmol) και καταλύτης NiBr₂ (0.288 g, 1.32 mmol). Έπειτα, εφαρμόστηκε προσθετική φιάλη στο μείγμα της αντίδρασης, που περιείχε 5 ml ξυλόλιο και τριαίθυλ-φωσφίτη (1.8 ml, 10.50 mmol). Όταν η θερμοκρασία του μίγματος έφτασε στους 150 °C, ξεκίνησε η στάγδην προσθήκη του διαλύματος τριαίθυλ-φωσφίτη για διάστημα μισής ώρας. Αφού ολοκληρώθηκε η προσθήκη, το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό συνθήκες reflux για μια ημέρα. Την επόμενη μέρα το μίγμα της αντίδρασης απομακρύνθηκε από τη θερμαντική πλάκα και αφού έφθασε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολούθησε φιλτράρισμα του μίγματος ώστε να απομακρυνθεί μεγάλο μέρος της ποσότητας του καταλύτη που είχε αναχθεί. Στην συνέχεια έγινε απόσταξη του διαλύματος αφήνοντας στο τέλος ένα ελαιώδες ρευστό το οποίο αντιστοιχούσε στον φωσφονικό εστέρα που είχε παραχθεί κατά την αντίδραση cross coupling τύπου Arbuzov. Στον εστέρα προστέθηκαν 15 ml HCl 37% w/w προκειμένου να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση του, και το διάλυμα αφέθηκε υπό reflux συνθήκες για μία ημέρα. Μετά από εικοσιτέσσερις ώρες σχηματίστηκε λευκό ίζημα στο μίγμα της αντίδρασης και ακολούθησε διήθηση. Το λευκό ίζημα **5** πλύθηκε με πετρελαϊκό αιθέρα, διαιθυλαιθέρα, ακετόνη και ξηράθηκε. Απόδοση αντίδρασης = 0.351 g (70%).

¹**H-NMR** (500 MHz, DMSO): δ 7.90 (dd, J_1 =8.0 Hz, J_2 =2.9 Hz, 4H), 7.73 (dd, J_1 =12.6 Hz, J_2 =8.1 Hz, 4H), 7.31 (s, 1H) ppm (Παράρτημα 5)

³¹**P-NMR** (121.5 MHz, DMSO): δ 11.41 (s, 2P) (Παράρτημα 5)

Αύξηση κλίμακας σύνθεσης:

Ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφηκαν προηγουμένως ήταν εφικτή η σύνθεση του υποκαταστάτη σε μεγαλύτερη κλίμακα. Αρχικά απομονώθηκαν 8.281 g (1) με απόδοση 91%. Στη συνέχεια η ποσότητα αυτή χρησιμοποιήθηκε για σύνθεση 5.000 g της ένωσης (2) με απόδοση 60%, και στο επόμενο στάδιο από αυτά παρασκευάστηκαν 4.300 g της ένωσης (3) με απόδοση 82%. Η ένωση (4) απομονώθηκε με απόδοση 98% (3.970 g) αφού προηγουμένως χρησιμοποιήθηκαν τα 4.300 g της ένωσης (3). Τέλος χρησιμοποιώντας την ποσότητα της ένωσης (4) παρασκευάστηκαν 3.000 g της ένωσης (5) με απόδοση 75%. Συνολικά από το 1° μέχρι το 5° στάδιο της αντίδρασης, η απόδοση της αντιστοιχεί σε ποσοστό 31.5%. Η Εικόνα 3.3 περιγράφει έναν προτεινόμενο μηχανισμό σύνθεσης του υποκαταστάτη PZDP.



Εικόνα 3.3-Προτεινόμενος μηχανισμός σύνθεσης της ένωσης (4). Οι μηχανισμοί που ακολουθούν μέχρι την λήψη του τελικού προϊόντος (5) είναι αυτοί που αναγράφονται στις Ενότητες 1.3.2, 1.3.3.

3.4 Δομή 1:Απομόνωση των υλικών Ca, Sr, Ba-PZDP

Η παρασκευή των υλικών Ca, Sr, Ba-PZDP επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μια ελαφρώς τροποποιημένη βιβλιογραφική συνθετική διαδικασία.²

Ca-PZDP ($Ca[C_{15}N_2H_{12}P_2O_6]$):

Σε ένα αυτόκλειστο μεταλλικό αντιδραστήρα με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20 ml, τοποθετήθηκαν, με την ακόλουθη σειρά, 17.5 mg PZDP (0.046 mmol), 5 ml DMF, 5 ml DI H₂O, 0.5 ml HCl 37% και 13.5 mg CaCl₂•2(H₂O) (0.092 mmol), και το μίγμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά. Κατόπιν, ο μεταλλικός αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 120 °C. Μετά από τρεις μέρες απομονώθηκαν διάφανα κρύσταλλα σε σχήμα ρόμβου (plate-like, rhombic-shaped, **Εικόνα 3.7**). Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε το μητρικό μίγμα διαλυτών, ακολούθησαν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα DI H₂O και αιθανόλης και τα κρύσταλλα αφέθηκαν προς ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (14.4 mg Ca-PZDP, 75% σε σύγκριση με την ποσότητα PZDP που χρησιμοποιήθηκε)

Sr-PZDP (Sr[C₁₅N₂H₁₂P₂O₆]):

Σε ένα αυτόκλειστο μεταλλικό αντιδραστήρα με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20 ml, τοποθετήθηκαν, με την ακόλουθη σειρά, 17.5 mg PZDP (0.046 mmol), 5 ml DMF, 5 ml DI H₂O, 0.63 ml HCl 37% και 18.4 mg SrCl₂•6(H₂O) (0.069 mmol), και το μίγμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά. Έπειτα, ο μεταλλικός αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 120 °C. Μετά από τρεις μέρες απομονώθηκαν διάφανα κρύσταλλα σε σχήμα ρόμβου (plate-like, rhombic-shaped, **Εικόνα 3.8**). Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε το μητρικό μίγμα διαλυτών, ακολούθησαν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα DI H₂O και αιθανόλης και τα κρύσταλλα αφέθηκαν προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (17.14 mg Sr-PZDP, 79% σε σύγκριση με την ποσότητα PZDP που χρησιμοποιήθηκε)

Ba-PZDP $(Ba[C_{15}N_2H_{12}P_2O_6])$:

Σε ένα αυτόκλειστο μεταλλικό αντιδραστήρα με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20 ml, τοποθετήθηκαν, με την ακόλουθη σειρά, 17.5 mg PZDP (0.046 mmol), 5ml DMF, 5ml DI H₂O, 0.63 ml HCl 37% και 22.5 mg BaCl₂•2(H₂O) (0.092 mmol), και το μίγμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά. Έπειτα, ο μεταλλικός αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 120 °C. Μετά από τρείς μέρες απομονώθηκε λευκό μικροκρυσταλλικό στερεό.

Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε το μητρικό μίγμα διαλυτών, ακολούθησαν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα DI H₂O, αιθανόλης και η κρυσταλλική σκόνη αφέθηκε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (16.6 mg Ba-PZDP, 70% σε σύγκριση με την ποσότητα PZDP που χρησιμοποιήθηκε)

3.4.1 Χαρακτηρισμός

Προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η δομή των υλικων Ca, Sr, Ba-PZDP χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2:

Powder-XRD (P-XRD):

Τα υλικά Ca, Sr, Ba-PZDP μετά από λειοτρίβιση τοποθετήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων X σκόνης, προκειμένου να προσδιοριστεί η κρυσταλλικότητα και καθαρότητά τους.

Ca-PZDP:

Από την επιλυμένη δομή (**Ενότητα 3.4.2**) είναι εφικτό να εξαχθεί το θεωρητικό διάγραμμα P-XRD (calculated), αυτό να συγκριθεί με το πειραματικό (as made) διάγραμμα, και να μελετηθεί με αυτό τον τρόπο η καθαρότητα φάσης.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα P-XRD (Εικόνα 3.4, Εικόνα 3.5, Εικόνα 3.6), πρόκειται για υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας. Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώνεται από την έλλειψη κορυφών τόσο του υποκαταστάτη όσο και πιθανών αλάτων που θα μπορούσαν να σχηματιστούν κατά την χημική αντίδραση. Ακόμα ένα στοιχείο που επιβεβαιώνει την καθαρότητα φάσεων αποτελεί η σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό P-XRD. Η δομή για το υλικό Ba-PZDP δεν έχει επιλυθεί με περίθλαση ακτινών X μονοκρυστάλλου. Ωστόσο, η ομοιότητα των διαγραμμάτων (Εικόνα 3.6) υποδεικνύει ότι τα υλικά αυτά είναι πολύ πιθανόν ισοδομικά. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι η μικρή μετατόπιση των κορυφών (οι κορυφές μετατοπίζονται προς τα αριστερά αλλάζοντας το μέταλλο). Αυτή η μετατόπιση μπορεί να ερμηνευθεί από τον νόμο του Bragg. Αλλάζοντας το μέταλλο, αλλάζει και η ιοντική ακτίνα (rCa²⁺<rSr²⁺<rBa²⁺). Όσο μεγαλώνει η ιοντική ακτίνα τόσο θα μεγαλώνει η απόσταση d για κάθε οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (κάθε οικογένεια πλεγματικών επιπέδων εται διαγράμματα καθώς οι πρώτες κορυφές για τα υλικά Ca, Sr, Ba-PZDP εμφανίζονται στις 4.95 °, 4.91 °, 4.86 ° αντίστοιχα.



Εικόνα 3.4-Σύγκριση θεωρητικού διαγράμματος με πειραματικό διάγραμμα για το υλικό Ca-PZDP.

Sr-PZDP:



Εικόνα 3.5-Σύγκριση θεωρητικού διαγράμματος με πειραματικό διάγραμμα για το υλικό Sr-PZDP.

Ba-PZDP:



Εικόνα 3.6-Διαγράμματα P-XRD για τα υλικά Ca, Sr, Ba-PZDP.

SEM-EDX:

Στις Εικόνες 3.7-3.11 παρουσιάζονται οι λήψεις με την χρήση SEM για τα υλικά Ca, Sr-PZDP και τα αποτελέσματα EDX για τα υλικά Ca, Sr, Ba-PZDP.

Ca-PZDP:



Εικόνα 3.7-Εικόνα SEM του υλικού Ca-PZDP

	P									Spectrum 9
	•									
Ň		ø								
	a									
	T I									
5	2	4	6		10	12	14	16	18	20
u	I Scale 4355 cts Curs	or: 0.000			1.00					keV
	Elemen	t App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	1			
		Conc.	Corrn.		Sigma]			
	CK	112.01	0.4746	49.88	0.66	63.84				
	OK	47.83	0.3830	26.40	0.65	25.37		Ca:P	~1:2	
	P K.	97.97	1.3846	14.95	0.26	7.42				
	Ca K	40.08	0.9652	8.78	0.18	3.37				
	Totals			100.00						

Εικόνα 3.8-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Ca-PZDP.

Sr-PZDP:



Εικόνα 3.9-Εικόνα SEM του υλικού Sr-PZDP

0				1		6				Spec	trum 12
0 Full S	2 cale 2640 ct	4 s Cursor: 0.0	00	6	8	10	12	14	16	18	20 keV
	Elem	ent App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%					
		Conc.	Corrn.		Sigma						
	CK	114.82	0.3572	49.36	0.64	66.58					
	OK	69.60	0.4335	24.65	0.54	24.97	~	sr:P~I	:2		
	PK	80.63	1.1490	10.78	0.21	5.64					
	Sr L	89.75	0.9060	15.21	0.31	2.81					
	Total	s		100.00							

Εικόνα 3.10-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Sr-PZDP.

Ba-PZDP:



Εικόνα 3.11-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Ba-PZDP.

Από την στοιχειακή ανάλυση παρατηρείται ότι όλα τα υλικά έχουν τον ίδιο λόγο M²⁺:P~1:2, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης έχει συναρμοστεί με τον ίδιο τρόπο σε κάθε περίπτωση έχοντας συνολικό φορτίο -2, δηλαδή έχει αποπρωτονιώθει μια φορά κάθε φωσφονική ομάδα που διαθέτει ο υποκαταστάτης. Επίσης ο λόγος μετάλλου:υποκαταστάτη ενισχύει την υπόθεση ότι το υλικό Ba-PZDP είναι ισοδομικό με τα υλικά Ca, Sr-PZDP.

<u>Στοιχειακή ανάλυση CHN</u>

Από την κρυσταλλική δομή μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο μοριακός τύπος για τα υλικά που απομονώθηκαν. Με τη στοιχειακή ανάλυση CHN μπορούμε να επιβεβαιώσουμε αυτό τον μοριακό τύπο συγκρίνοντας τα θεωρητικά ποσοστά των στοιχείων C,H,N με αυτά που προκύπτουν από την αναλυτική μέθοδο. Ακολουθεί ένα παράδειγμα για τη δομή Sr-PZDP.

Sr-PZDP (Sr[C₁₅N₂H₁₂P₂O₆]), F.W=465.85 g/mol

- θεωρητικά ποσοστά: C=38.67%, H=2.60%, N=6.01%
- Από μέτρηση CHN (πειραματικό): C=38.36%, H=2.85%, N=5.97%

Θερμοσταθμική ανάλυση TGA:

Ca-PZDP:

Στην Εικόνα 3.12 παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά την θερμική αποδόμηση του υλικού Ca-PZDP. Το πρώτο βήμα (2.55%) αντιστοιχεί πιθανώς στην απομάκρυνση μορίων νερού που είτε είναι «παγιδευμένα» στην δομή είτε υπάρχουν λόγω μη-αποτελεσματικής ξήρανσης του υλικού. Το δεύτερο βήμα απώλειας βάρους (7.09%) είναι πιθανόν να αντιστοιχεί στην απομάκρυνση μορίων DMF που υπάρχουν στο υλικό για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η θερμική αποδόμηση του οργανικού υποκαταστάτη ξεκινά κατά το τρίτο βήμα απώλειας βάρους του στους 450 °C. Επομένως, από την ποσότητας αντιστοιχεί στο καθαρό υλικό Ca-PZDP. Άρα αυτή η απώλεια βάρους της τάξεως του 47.34% αντιστοιχεί σε απώλεια 52.36% για το 100% του καθαρού υλικού. Αυτό το ποσοστό (52.36%) αναμένεται να αντιστοιχεί με το ποσοστό που καταλαμβάνει ο οργανικός υποκαταστάτης στον μοριακό τύπο της ένωσης Ca-PZDP.

Το μοριακό βάρος της ένωσης Ca-PZDP είναι 418.29 g/mol,ο υποκαταστάτης στην μορφή που βρίσκεται έχει μοριακό βάρος 378.20 g/mol και καταλαμβάνει επομένως το 90.41% της δομής. Αναμένεται λοιπόν μια απώλεια που θα αντιστοιχούσε περίπου στο 90% της δομής. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται πολύ χαμηλότερη απώλεια 52.36%. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την αποσύνθεση του υποκαταστάτη και σε συνθήκες που υπάρχει οξυγόνο είναι πιθανό να συντεθούν σταθερά πυροφωσφορικά άλατα μετάλλου. Επομένως εάν θεωρήσουμε ότι αντέδρασαν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο, τότε η απώλεια στο τρίτο βήμα του γραφήματος θα οφείλεται στο οργανικό τμήμα $C_{15}N_2H_{12}$ με μοριακό βάρος 218.26 g/mol και η απώλεια αυτή θα αντιστοιχεί στο 52.18% του συνολικού μοριακού βάρους του Ca-PZDP, ποσοστό που πλησιάζει αρκετά το πειραματικό 52.36% της TGAανάλυσης.



Εικόνα 3.12-Θερμογράφημα ανάλυσης TGA του υλικού Ca-PZDP, 5 °C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

Sr-PZDP:

Στην Εικόνα 3.13 παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά την θερμική αποδόμηση του υλικού Sr-PZDP. Το πρώτο βήμα (2.78%) αντιστοιχεί πιθανώς στην απομάκρυνση μορίων νερού που είτε είναι «παγιδευμένα» στην δομή είτε υπάρχουν λόγω αναποτελεσματικής ξήρανσης του υλικού. Το δεύτερο βήμα απώλειας βάρους (5.19%) είναι πιθανόν να αντιστοιχεί στην απομάκρυνση μορίων DMF που υπάρχουν στο υλικό για τους ίδιους λόγους που

αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη ξεκινά μετά από ένα πλατό στο τρίτο βήμα απώλειας βάρους (43.72%) περίπου στους 540 °C. Επομένως, από την ποσότητα του δείγματος που τοποθετήθηκε για ανάλυση το 92.02% της συγκεκριμένης ποσότητας αντιστοιχεί στο καθαρό υλικό Sr-PZDP. Άρα αυτή η απώλεια βάρους της τάξεως του 43.72% αντιστοιχεί σε απώλεια 47.52% για το 100% του καθαρού υλικού.

Το μοριακό βάρος της ένωσης Sr-PZDP είναι 465.84 g/mol,ο υποκαταστάτης στην μορφή που βρίσκεται έχει μοριακό βάρος 378.20 g/mol και καταλαμβάνει επομένως το 81.18% της δομής. Αναμένεται λοιπόν μια απώλεια που θα αντιστοιχούσε περίπου στο 81% της δομής. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται πολύ χαμηλότερη απώλεια 47.52%, όπως και στην περίπτωση του Ca-PZDP προηγουμένως. Επομένως θεωρώντας ότι αντέδρασαν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο, τότε η απώλεια στο τρίτο βήμα του γραφήματος θα οφείλεται στο οργανικό τμήμα $C_{15}N_2H_{12}$ με μοριακό βάρος 218.26 g/mol και η απώλεια αυτή θα αντιστοιχεί στο 46.85% του συνολικού μοριακού βάρους του Sr-PZDP, ποσοστό που πλησιάζει αρκετά το πειραματικό 47.52% της TGA ανάλυσης.



Εικόνα 3.13-Θερμογράφημα ανάλυσης TGA του υλικού Sr-PZDP, 5 °C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

Ba-PZDP:

Στην Εικόνα 3.14 παρατηρούνται τέσσερα στάδια απώλειας βάρους κατά την θερμική αποδόμηση του υλικού Ba-PZDP. Το πρώτο βήμα (2.04%) αντιστοιχεί πιθανώς στην απομάκρυνση μορίων νερού που είτε είναι «παγιδευμένα» στην δομή είτε υπάρχουν λόγω αναποτελεσματικής ξήρανσης του υλικού. Το δεύτερο βήμα απώλειας βάρους (3.34%) είναι πιθανόν να αντιστοιχεί στην απομάκρυνση μορίων DMF που υπάρχουν στο υλικό για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η θερμική αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη ξεκινά μετά από ένα πλατό περίπου στους 570 °C (39.51% σύνολο απώλειας βάρους). Επομένως, από την ποσότητα του δείγματος που τοποθετήθηκε για ανάλυση το 94.62% της συγκεκριμένης ποσότητας αντιστοιχεί στο καθαρό υλικό Ba-PZDP. Άρα αυτή η απώλεια βάρους της τάξεως του 39.51% αντιστοιχεί σε απώλεια 41.76% για το 100% του καθαρού υλικού.

Έστω ότι το μοριακό βάρος της ένωσης Ba-PZDP είναι 515.54 g/mol (θεωρώντας το ισοδομικό με τα ανάλογα Ca,Sr-PZDP),ο υποκαταστάτης στην μορφή που βρίσκεται έχει μοριακό βάρος 378.20 g/mol και καταλαμβάνει επομένως το 73.35% της δομής. Αναμένεται λοιπόν μια απώλεια που θα αντιστοιχούσε περίπου στο 73% της δομής. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται πολύ χαμηλότερη απώλεια 41.76%, όπως και στην περίπτωση των Ca,Sr-PZDP προηγουμένως. Επομένως θεωρώντας ότι αντέδρασαν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο, τότε η απώλεια κατά το τρίτο και τέταρτο βήμα του γραφήματος θα οφείλεται στο οργανικό τμήμα $C_{15}N_2H_{12}$ με μοριακό βάρος 218.26 g/molκαι η απώλεια αυτή θα αντιστοιχεί στο 42.33% του συνολικού μοριακού βάρους του Ba-PZDP, ποσοστό που πλησιάζει αρκετά το πειραματικό 41.76% της TGA ανάλυσης. Με αυτό το παράδειγμα φαίνεται άμεσα η χρησιμότητα της TGA ανάλυσης και επιβεβαιώνεται με ακόμα μια αναλυτική μέθοδο ότι τα Ca, Sr, Ba-PZDP είναι ισοδομικά υλικά.



Εικόνα 3.14-Θερμογράφημα ανάλυσης TGA του υλικού Ba-PZDP, 5°C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

<u>Φασματοσκοπία στερεάς κατάστασης FT-IR</u>

Οι μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις Ca, Sr-PZDP είναι ισοδομικές (επιλυμένες κρυσταλλικές δομές, Ενότητα 3.4.2) ενώ τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι και η ένωση Ba-PZDP έχει την ίδια δομή με τις δυο προηγούμενες. Στην Εικόνα 3.16 παρατηρείται ότι τα φάσματα των Ca, Sr, Ba-PZDP είναι αρκετά όμοια όπως θα αναμενόταν για ισοδομικές ενώσεις, ενώ στην εικόνα 3.15 παρουσιάζεται το απομονωμένο φάσμα FT-IR της ένωσης Sr-PZDP, το οποίο θα αναλυθεί στη συνέχεια. Οι χαρακτηρίστηκες δονήσεις ομάδων που εντοπίζονται στο φάσμα της ένωσης Sr-PZDP εντοπίζονται και στα φάσματα των ύλικών (Εικόνα 3.16).

Αρχικά οι μπάντες στους 457, 532, 594 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας PO₃, ενώ στη συνέχεια οι μπάντες στους 750, 792, 835 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Στη συνέχεια οι δονήσεις τάσης του δεσμού P-O εμφανίζονται στους 935, 995 cm⁻¹. Η κορυφή στους 1070 cm⁻¹είναι πιθανό να οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-N του πυραζολίου που περιέχει ο υποκαταστάτης. Έπειτα, στους 1168, 1215 cm⁻¹ εμφανίζονται οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού P=O, ενώ η μπάντα στους 1437 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού P-O

Ph (Ph=φαίνυλ). Οι κορυφές μεταξύ των 1437 cm⁻¹ και 1654 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των αρωματικών δακτυλίων, ενώ η κορυφή στους 1654 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων. Τέλος η κορυφή στους 3430 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H του πυραζολίου (**Εικόνα 3.15**).³⁻⁷



Εικόνα 3.15-Φάσμα FT-IR της ένωσης Sr-PZDP.



Εικόνα 3.16-Φάσματα FT-IR των ενώσεων Ca, Sr, Ba-PZDP.

3.4.2 Περιγραφή κρυσταλλικής δομής των ισοδομικών υλικών Ca, Sr-PZDP

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα για τις ισοδομικές ενώσεις Ca-PZDP και Sr-PZDP. Οι δυο ενώσεις αποτελούν τρισδιάστατα (3D) πολυμερή συναρμογής που εκτείνονται και στους τρείς άξονες. Για την ακρίβεια πρόκειται για δομές όπου τα δισδιάστατα «ανόργανα» φύλλα ενώνονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη (2D-pillared ή layer-pillared, **Εικόνα 3.17**)

Пі́vaкас 3.1-	Κουσταλλονοαφικά	δεδομένα νια τι	ς ενώσεις «Ca-PZ	ZDP». «Sr-PZDP».
111101105 5.1 1	ιρουιωσιογρ αφιάα		s crossing wear 1 2	DI'', which $DI''.$

Ένωση	«Ca-PZDP»	«Sr-PZDP»
Μοριακός τύπος	Ca[C ₁₅ N ₂ H ₁₂ P ₂ O ₆]	Sr[C ₁₅ N ₂ H ₁₂ P ₂ O ₆]
Μοριακό βάρος	418.29 gr/mol	465.84 gr/mol
Κρυσταλλικό σύστημα	Orthorhombic	Orthorhombic
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P b c m (57)	P b c m (57)
a (Å)	5.6293(10)	5.7905(3)
b (Å)	7.7189(12)	7.7724(3)
c (Å)	35.683(5)	35.9394(14)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Cell Volume (Å ³)	1550.5(4)	1617.49(12)
Z, Z'	4,0	4,0
R-Factor(%)	3.66	6.12



Εικόνα 3.17-(a) Πακετάρισμα της δομής κατά τον άξονα a. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει μπλε περίγραμμα, ο οργανικός υποκαταστάτης κόκκινο, και το «φύλλο» έχει μαύρο περίγραμμα. (b) Προβολή του δισδιάστατου φύλλου κατά μήκος του άζονα c.

Το μεταλλικό κέντρο M^{2+} (M=Ca, Sr) έχει αριθμό συναρμογής οκτώ με γεωμετρία δωδεκαέδρου, όπου κάθε μέταλλο συναρμόζεται με 8 άτομα οξυγόνου (**Εικόνα 3.19**). Τα δωδεκάεδρα αυτά σχηματίζουν αλυσίδες όπου κάθε δωδεκάεδρο μοιράζεται με το γειτονικό του μια ακμή (edge sharing, **Εικόνα 3.18**) Πιο αναλυτικά, το περιβάλλον συναρμογής ενός μεταλλικού κέντρου στη συγκεκριμένη δομή, αποτελείται από τέσσερα O1, δύο O2 και δύο O3 που προέρχονται από τις φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη PZDP. Στην Εικόνα 3.19 παρατηρείται ότι ο υποκαταστάτης είναι μονο-αποπρωτονιομένος, και επομένως θα έχει συνολικό φορτίο «-2».



Εικόνα 3.18-Αλυσίδα δωδεκαέδρων που μοιράζονται ακμές (edge sharing). Με κίτρινο περίγραμμα συμβολίζονται τα άτομα οζυγόνου O1 τα οποία ορίζουν την κοινή ακμή των δωδεκαέδρων.



Εικόνα 3.19-Περιβάλλον συναρμογής ενός μεταλλικού κέντρου στη δομή M²⁺-PZDP.

Για ένα μεταλλικό κέντρο τα άτομα οξυγόνου προέρχονται από έξι μόρια υποκαταστάτη (**Εικόνα 3.19**). Επιπρόσθετα στην Εικόνα 3.20 παρατηρείται ο τρόπος με τον οποίο συναρμόζεται ο υποκαταστάτης. Πρόκειται για έναν πολυδραστικό υποκαταστάτη καθώς περιέχει το τερματικό O3, τα O2, O1 που δεσμεύουν χηλικά ένα μεταλλικό κέντρο, και το γεφυρωτικό οξυγόνο O1 που γεφυρώνει 2 μεταλλικά κέντρα (μ₂). Συνεπώς, ένα μέταλλο συναρμόζεται με 6 υποκαταστάτες (**Εικόνα 3.19**) και κάθε υποκαταστάτης δεσμεύει 6 μέταλλα (**Εικόνα 3.20**). Έτσι το φορτίο της δομής που προκύπτει είναι τελικά ουδέτερο (6(-2)+6(+2), λόγος M²⁺:PZDP=1:1).



Εικόνα 3.20-Τρόπος συναρμογής του διφωσφονικού υποκαταστάτη PZDP.

Τέλος παρατηρείται ότι στην κρυσταλλική δομή σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου (**Εικόνα 3.21**) είτε μεταξύ του O2 και του O3 (2.606 Å), είτε μεταξύ του O2 και του O1 (2.805 Å) για την δομή Ca-PZDP (**Εικόνα 3.21a**), ενώ στη δομή Sr-PZDP σχηματίζονται είτε μεταξύ του O2 και του O3 (2.584 Å), είτε μεταξύ του O2 και του O1 (2.897 Å) (**Εικόνα 3.21b**)



Εικόνα 3.21-a)Δεσμοί υδρογόνου στην κρυσταλλική δομή Ca-PZDP, b) Δεσμοί υδρογόνου στην κρυσταλλική δομή Sr-PZDP.O1 δεσμοί υδρογόνου συμβολίζονται με έντονες γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές ενώ οι κόκκινες γραμμές συμβολίζουν τις πλευρές επέκτασης του πολυμερούς.

3.5 Δομή 2:Απομόνωση του υλικού Zn-PZDP

Η σύνθεση του υλικού Zn-PZDP επιτεύχθηκε με την παρόμοια χρήση της διαλυτοθερμικής μεθόδου που εφαρμόστηκε κατά την σύνθεση των υλικών Ca, Sr, Ba-PZDP. Η μόνη διαφοροποίηση έγκειται στην χρήση του οξαλικού οξέος αντί του υδροχλωρικού ως ρυθμιστή κρυστάλλωσης.

$Zn-PZDP ([HDMA]_2[Zn_4(C_{15}N_2H_{10}P_2O_6)_2(C_{15}N_2H_{12}P_2O_6)] \bullet 2H_2O, HDMA = C_2N^+H_8)$

Σε ένα αυτόκλειστο μεταλλικό αντιδραστήρα με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20 ml, τοποθετήθηκαν, με την ακόλουθη σειρά, 17.5 mg PZDP (0.046 mmol), 5 ml DMF, 5 ml DI H₂O, 50 mg οξαλικού οξέος και 27.4 mg Zn(NO₃)₂•6(H₂O) (0.092 mmol), και το μίγμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά. Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 120 °C. Μετά από τρείς μέρες απομονώθηκαν διάφανα κρύσταλλα σε σχήμα ράβδου (rod-like, **Εικόνα 3.23**). Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε το μητρικό μίγμα διαλυτών, ακολούθησαν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα DI H₂O, αιθανόλης και τα κρύσταλλα αφέθηκαν προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου (14.0 mg Zn-PZDP, 20% σε σύγκριση με την ποσότητα PZDP που χρησιμοποιήθηκε)

3.5.1 Χαρακτηρισμός

Προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η δομή του υλικού Zn-PZDP χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2:

Powder-XRD (P-XRD):

Το υλικό Zn-PZDP μετά από λειοτρίβιση τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτινών Χ δείγματος σκόνης, προκειμένου να προσδιοριστεί η κρυσταλλικότητα και η καθαρότητα φάσης του (Εικόνα 3.22).

Από την επιλυμένη δομή (Ενότητα 3.5.2) είναι εφικτό να εξαχθεί το θεωρητικό διάγραμμα P-XRD (calculated), αυτό να συγκριθεί με το πειραματικό (as made) διάγραμμα, και να μελετηθεί με αυτό τον τρόπο η καθαρότητα φάσης.



Εικόνα 3.22-Σύγκριση θεωρητικού (calculated) διαγράμματος με πειραματικό (as made) διάγραμμα για το υλικό Zn-PZDP.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα P-XRD (Εικόνα 3.22), πρόκειται για ένα υλικό υψηλής κρυσταλλικότητας. Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώνεται από την έλλειψη κορυφών τόσο του υποκαταστάτη όσο και πιθανών αλάτων που θα μπορούσαν να σχηματιστούν κατά την χημική αντίδραση. Ακόμα ένα στοιχείο που επιβεβαιώνει την καθαρότητα φάσης αποτελεί η σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό P-XRD.

SEM-EDX:

Στις Εικόνες 3.23-3.24 παρουσιάζονται οι λήψεις με την χρήση SEM για το υλικά Zn-PZDP και τα αποτελέσματα EDX.



Εικόνα 3.23-Εικόνες SEM του υλικού Zn-PZDP.



Εικόνα 3.24-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυσης του υλικού Zn-PZDP.

Παρατηρείται ότι ο προτεινόμενος μοριακός τύπος περιέχει κατιόντα διμεθυλαμμωνίου (HDMA). Το EDX αποτέλεσε μια πολύ χρήσιμη τεχνική προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία των συγκεκριμένων κατιόντων. Για το σκοπό αυτό, μικρή ποσότητα του υλικού αφέθηκε σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα KBr για τρεις ημέρες. Το διάλυμα του KBr ανταλλασσόταν με φρέσκο ανά δυο ώρες και την τελευταία μέρα του πειράματος ακολούθησαν

αρκετές εκπλύσεις του υλικού με DI H₂O. Από τον προτεινόμενο μοριακό τύπο αναμένονται οι εξής αναλογίες: **Zn:P:K=2:3:1**. Στην Εικόνα 3.25 επιβεβαιώνονται αυτοί οι λόγοι και έρχονται σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή (Ενότητα 3.5.2).



Εικόνα 3.25-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Zn-K-PZDP μετά από εκπλύσεις με κορεσμένο διάλυμα KBr.

¹H-NMR

Η παρουσία του διμεθυλαμμωνίου DMA μπορεί να επιβεβαιωθεί και με φασματοσκοπία ¹H-NMR.⁸ Μικρή ποσότητα του υλικού Zn-PZDP (1 mg) διαλύθηκε σε D₂O παρουσία H₂SO₄ και NaOH. Το φάσμα της διαλυμένης ένωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.26.



Εικόνα 3.26-¹H-NMR φάσμα του DMF σε D_2O (κόκκινο φάσμα), ¹H-NMR του διαλυμένου υλικού (μπλέ φάσμα, 1-H-PZDP=πρωτόνιο του πυραζολίου που περιέχει ο υποκαταστάτης, DMA: μέθυλ-πρωτόνια του διμεθυλαμμωνίου). (D_2O , 300 MHz).⁸

Τα μεθυλ-πρωτόνια του DMA εμφανίζονται περίπου στα 2.8 ppm⁸. Στην Εικόνα 3.26 παρατηρείται μια κορυφή στα 2.75 ppm, ενδιάμεσα σε αυτές του DMF, η οποία αντιστοιχεί στα μέθυλ-πρωτόνια του DMA που εμπεριέχεται στη δομή του Zn-PZDP.

<u>CHN στοιχειακή ανάλυση</u>

Από την στοιχειακή ανάλυση C, H, N βλέπουμε ότι τα θεωρητικά ποσοστά συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό με αυτά της πειραματικής μέτρησης:

Zn-PZDP ([HDMA]₂[Zn₄(C₁₅N₂H₁₀P₂O₆)₂(C₁₅N₂H₁₂P₂O₆)]•2H₂O), F.W=1520.22g/mol

- θεωρητικά ποσοστά: C=38.71%, H=3.45%, N=7.37%
- Από μέτρηση CHN (πειραματικό): C=37.22%, H=3.61%, N=7.46%

Θερμοσταθμική ανάλυση TGA:

Στην Εικόνα 3.27 παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους κατά την θερμική αποδόμηση του υλικού Zn-PZDP. Το πρώτο βήμα (3.79%) αντιστοιχεί πιθανώς στην απομάκρυνση μορίων νερού ή μορίων πτητικών διαλυτών, που είτε είναι «παγιδευμένα» στην δομή είτε υπάρχουν λόγω αναποτελεσματικής ξήρανσης του υλικού. Το δεύτερο βήμα απώλειας βάρους (12.50%) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των κρυσταλλικών μορίων νερού και διμεθυλαμμωνίου. Από το δείγμα που τοποθετήθηκε για ανάλυση το 96.20% της συγκεκριμένης ποσότητας αντιστοιχεί στο καθαρό υλικό Zn-PZDP. Άρα αυτή η απώλεια βάρους της τάξεως του 12.50% αντιστοιχεί σε απώλεια 13.00% για το 100% του καθαρού δείγματος. Επομένως, και στο τρίτο βήμα απώλειας βάρους το 35.55% αντιστοιχεί σε ποσοστό 37.30% για το 100% καθαρού δείγματος, και οφείλεται στην αποσύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη.

Το μοριακό βάρος της ένωσης Zn-PZDP είναι 1520.22 g/mol. Τα μόρια νερού και διμεθυλαμμωνίου του κρυσταλλικού πλέγματος έχουν συνολικά μοριακό βάρος 128.24 g/mol και καταλαμβάνουν το 8.43% της δομής. Στο δεύτερο βήμα η απώλεια βάρους αντιστοιχεί σε 13.00%. Επομένως, το υπόλοιπο 4.57% σε αυτό το βήμα είναι πιθανόν να αντιστοιχεί στην απομάκρυνση «guest» μορίων DMF που υπάρχουν παγιδευμένα στη δομή του υλικού. Για την ακρίβεια, το 100% του δείγματος θα αντιστοιχεί σε μοριακό βάρος 1520.22+x g/mol. Επίσης γνωρίζουμε ότι το 4.57% αντιστοιχεί σε αυτό το μοριακό βάρος x g/mol που αναζητούμε. Έτσι επιλύνοντας την εξίσωση 100x=4.57(1520.22+x), προκύπτει ότι το x~73 g/mol, μοριακό βάρος που αντιστοιχεί σε ένα «guest» μόριο DMF.

Το συνολικό μοριακό βάρος του οργανικού υποκαταστάτη είναι 1130.62 g/mol και καταλαμβάνει επομένως το 74.41 % της δομής. Αναμένεται λοιπόν μια απώλεια που θα αντιστοιχούσε περίπου στο 74% της δομής. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται πολύ χαμηλότερη απώλεια 37.30% στο τρίτο βήμα. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την αποσύνθεση του υποκαταστάτη και σε συνθήκες που υπάρχει οξυγόνο είναι πιθανό να συντεθούν σταθερά πυροφωσφορικά άλατα μετάλλου (χωρίς να αποκλείεται η πραγματοποίηση και άλλων, πιο σύνθετων αντιδράσεων). Επομένως εάν θεωρήσουμε ότι αντέδρασαν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο, τότε η απώλεια στο τρίτο βήμα του γραφήματος θα οφείλεται στο οργανικό τμήμα (C₁₅N₂H₁₀)₂, C₁₅N₂H₁₂ με συνολικό μοριακό βάρος 656.79 g/mol και η απώλεια αυτή θα αντιστοιχεί στο 43.20% του συνολικού μοριακού βάρους του Zn-PZDP. Το πειραματικό ποσοστό 37.30% της TGA ανάλυσης ενισχύει σε μεγάλο βαθμό το σενάριο κατά το οποίο αντιδρούν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο προς σχηματισμό σταθερών ενώσεων.



Εικόνα 3.27-Θερμογράφημα ανάλυσης TGA του υλικού Zn-PZDP, 5°C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

<u>Φασματοσκοπία στερεάς κατάστασης FT-IR</u>

Στην Εικόνα 3.28 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της ένωσης Zn-PZDP. Αρχικά οι μπάντες από τους 420-605 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας PO₃, ενώ στη συνέχεια οι μπάντες στους 754, 792, 837 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Η κορυφή στους 792 cm⁻¹ είναι πιθανό να οφείλεται, εκτός από την δόνηση κάμψης του C-H, στη δόνηση κάμψης H-N-H του DMA. Στη συνέχεια οι δονήσεις τάσης του δεσμού P-O εμφανίζονται στους 960, 993 cm⁻¹. Η κορυφή στους 1058 cm⁻¹ είναι πιθανό να οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-N του πυραζολίου που περιέχει ο υποκαταστάτης. Έπειτα, στους 1126, 1205 cm⁻¹ εμφανίζονται οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού P=O, ενώ η μπάντα στους 1438 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού P-Ph (Ph= φαινυλομάδα). Οι κορυφές στους 1320, 1370, 1461 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των αρωματικών δακτυλίων, ενώ η κορυφή στους 1660 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων. Στους 2797, 3057 cm⁻¹ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης N-H του DMA⁹, ενώ στους 3221 cm⁻¹ εμφανίζεται η μπάντα που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης Ο-Η των μορίων νερού του κρυσταλλικού πλέγματος.⁹ Τέλος η κορυφή στους 3376cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού Ν-Η του πυραζολίου (Εικόνα 3.28).³⁻⁷



Εικόνα 3.28-Φάσμα FT-IR της ένωσης Zn-PZDP.

3.5.2 Περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του υλικού Zn-PZDP

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση Zn-PZDP. Το συγκεκριμένο μεταλλο-φωσφονικό υλικό αποτελεί ένα τρισδιάστατο (3D) πολυμερές συναρμογής που εκτείνεται και στους τρείς άξονες. Για την ακρίβεια πρόκειται για μια δομή όπου τα δισδιάστατα «ανόργανα» φύλλα ενώνονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη (2D-pillared, Eικόνα 3.29).

Ένωση	«Zn-PZDP»		
Μοριακός τύπος	$[HDMA]_{2}[Zn_{4}(C_{15}N_{2}H_{10}P_{2}O_{6})_{2}(C_{15}N_{2}H_{12}P_{2}O_{6})]\bullet 2H_{2}O$		
Μοριακό βάρος	1520.22 gr/mol		
Κρυσταλλικό σύστημα	Orthorhombic		
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P n m a (62)		
a (Å)	10.2697(4)		
b (Å)	35.5119(15)		
c (Å)	17.6625(8)		
α (°)	90		
β (°)	90		
γ (°)	90		
Cell Volume(Å ³)	6441.5(5)		
Z, Z'	4,0		
R-Factor(%)	4.77		

Πίνακας 3.2-Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση «Zn-PZDP».



Εικόνα 3.29-(a) Πακετάρισμα της δομής κατά τον άζονα a. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει μπλε περίγραμμα, ο οργανικός υποκαταστάτης κόκκινο, και το «φύλλο» έχει μαύρο περίγραμμα. (b) Προβολή του δισδιάστατου φύλλου κατά μήκος του άζονα c.

Το μεταλλικό κέντρο Zn^{2+} έχει αριθμό συναρμογής τέσσερα με γεωμετρία τετραέδρου, όπου κάθε μέταλλο συναρμόζεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (Εικόνα 3.31). Πιο αναλυτικά, απομονώνοντας ένα τμήμα της δομής (Εικόνα 3.30) παρατηρείται ότι ο υποκαταστάτης υπάρχει σε δύο μορφές. Το ένα είδος έχει αποπρωτονιωθεί πλήρως (θα συμβολίζεται για απλότητα L, φορτίο = «-4») ενώ για το άλλο κάθε μια από τις φωσφονικές ομάδες είναι μονόαποπρωτονιομένη (θα συμβολίζεται για απλότητα H₂L, φορτίο = «-2»).



Εικόνα 3.30-Τα δυο είδη υποκαταστάτη PZDP: L=πλήρως αποπρωτονιομένος υποκαταστάτης, H₂L= υποκαταστάτης με μονο-αποπροτωνιωμένη κάθε μία από τις φωσφονικές ομάδες.

Τα δυο είδη υποκαταστάτη PZDP συναρμόζονται με πολλαπλά μεταλλικά κέντρα, ένα χαρακτηριστικό των πολυδραστικών υποκαταστατών. Εκτός το πρωτονιωμένο οξυγόνο του H_2L , τα υπόλοιπα οξυγόνα τόσο του L όσο και του H₂L, συναρμόζονται τερματικά με ένα μεταλλικό κέντρο (Εικόνα 3.30). Στην Εικόνα 3.31 επισημαίνονται τα οξυγόνα του κάθε υποκαταστάτη και τα οξυγόνα που συμπληρώνουν την σφαίρα συναρμογήςτου μεταλλικού κέντρου. Τα οξυγόνα που αντιστοιχούν στον H₂L είναι τα O00C, O00E, O00D, ενώ για τον L τα O007, O00A, O008 ισοδυναμούν με τα 0009, 000Β και 0006. Αντιστοιχώντας τα αναφερόμενα οξυγόνα παρατηρούμε ότι τα μεταλλικά κέντρα Zn01, Zn02 είναι ισοδύναμα έχοντας το ίδιο περιβάλλον συναρμογής [Zn01→O009(L), O00D(H₂L), O008(L), O00B(L), Zn02→O007(L), O00C(H₂L), O006(L), O00A(L)]. Επομένως, ένας υποκαταστάτης L δεσμεύει 6 μεταλλικά κέντρα Zn^{2+} (Εικόνα 3.30), όπου το κάθε μεταλλικό κέντρο συναρμόζεται με τρεις υποκαταστάτες L και έναν H₂L (Εικόνα 3.32), ενώ ένας υποκαταστάτης H₂L δεσμεύει τέσσερα μεταλλικά κέντρα (Εικόνα 3.30). Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα οι λόγοι μεταξύ υποκαταστατών και μετάλλου αναμένεται να είναι οι εξής: $2L:1H_2L:4Zn^{2+}$ (όπως και στον μοριακό τύπο). Ο L έχει συνολικό φορτίο «-4», ενώ ο H₂L έχει φορτίο «-2». Αντικαθιστώντας τα φορτία υποκαταστατώνμετάλλου στους αντίστοιχους λόγους παρατηρείται ότι: 2(-4)+1(-2)+4(+2)= -2. Το αρνητικό φορτίο υποδεικνύει ότι το πλέγμα του Zn-PZDP είναι ανιοντικό, όπου το αντισταθμιστικό θετικό φορτίο «+2» παρέχεται από δύο κατιόντα διμεθυλαμμωνίου (HDMA, Εικόνα 3.29(b), Εικόνα 3.33). Πέρα από τα ιόντα DMA, στο κρυσταλλικό πλέγμα υπάρχουν συνολικά και δυο μόρια νερού.



Εικόνα 3.31-Επισήμανση οζυγόνων και μεταλλικών κέντρων στη δομή του Zn-PZDP.



Εικόνα 3.32-Περιβάλλον συναρμογής ενός τετραέδρου Zn^{2+} στο υλικό Zn-PZDP.

Τέλος παρατηρείται ότι στη δομή σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του **O**00E και **O**008 (2.680 Å) που προέρχονται από τους H₂L και L αντίστοιχα, μεταξύ του **O**007 του L και του **N**00I του HDMA (2.853 Å) και μεταξύ του **N**00I και του **O**00F του νερού πλέγματος (2.742 Å, εικόνα 3.33).



Εικόνα 3.33-Δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στη δομή του Zn-PZDP.Οι δεσμοί υδρογόνου συμβολίζονται με έντονες γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές,ενώ οι κόκκινες γραμμές συμβολίζουν τις πλευρές επέκτασης του πολυμερούς.

3.6 Απομόνωση υλικού Co-PZDP

Η σύνθεση του υλικού Co-PZDP επιτεύχθηκε με την χρήση της διαλυτοθερμικής μεθόδου που εφαρμόστηκε κατά την σύνθεση του υλικού Zn-PZDP.

Co-PZDP

Σε ένα αυτόκλειστο μεταλλικό αντιδραστήρα με επένδυση Teflon, χωρητικότητας 20 ml, τοποθετήθηκαν, με την ακόλουθη σειρά, 17.5 mg PZDP (0.046 mmol), 5 ml DMF, 5 ml DIH₂O, 50 mg οξαλικού οξέος και 13.4 mg Co(NO₃)₂•6(H₂O) (0.046 mmol), και το μίγμα αναδεύθηκε για πέντε λεπτά. Έπειτα, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε προθερμασμένο φούρνο στους 120 °C.Μετά από τρείς μέρες απομονώθηκε κρυσταλλική σκόνη ιώδους χρώματος. Στη συνέχεια, αφαιρέθηκε το μητρικό μίγμα διαλυτών, ακολούθησαν εκπλύσεις με άφθονη ποσότητα DI H₂O και αιθανόλης και η σκόνη αφέθηκε προς ξήρανση σε θερμοκρασία 95 δωματίου (14.2 mg). Σε τροποποιημένη διαδικασία σύνθεσης του Co-PZDP ακολουθήθηκαν τα προηγούμενα βήματα με ποσότητες, 35 mg PZDP, 13 ml DMF, 3ml DI H₂O, 1g οξαλικό οξύ, 30 mg Co(CH₃COO)₂•4(H₂O) για 5 ημέρες στους 150° C.

Προκειμένου να απομονωθούν μονοκρύσταλλα του συγκεκριμένου υλικού δοκιμάστηκαν αρκετές τροποποιήσεις της πειραματικής διαδικασίας (αλλαγή αναλογίας διαλυτών, αλλαγή οξέος, αλλαγή θερμοκρασίας, αλλαγή πηγής μετάλλου). Ωστόσο, δεν βρέθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες προκειμένου επιτευχθεί ο συγκεκριμένος στόχος. Στην τροποποιημένη διαδικασία σύνθεσης που αναφέρθηκε, απομονώθηκαν φυλλόμορφα συσσωματώματα τα οποία όμως δεν πληρούσαν τις προϋποθέσεις για περίθλαση ακτινών Χ μονοκρυστάλλου (Εικόνα 3.35).

3.6.1 Χαρακτηρισμός

Προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η χημική σύσταση του υλικού Co-PZDP χρησιμοποιήθηκε η πλειονότητα των μεθόδων που αναφέρθηκαν στην Ενότητα 2:

Powder-XRD (P-XRD):

Το υλικό Co-PZDP μετά από λειοτρίβιση τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτινών Χ δείγματος σκόνης, προκειμένου να προσδιοριστεί η κρυσταλλικότητα και η καθαρότητα φάσης του (Εικόνα 3.34).



Εικόνα 3.34-Διάγραμμα P-XRD για το υλικό Co-PZDP.

Στο διάγραμμα P-XRD δεν παρατηρούνται ουτε κορυφές του υποκαταστάτη, ούτε κορυφές κάποιου γνωστού παραπροϊόντος. Το υλικό Co-PZDP πρόκειται επομένως για ένα υλικό υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας.

SEM-EDX:



Εικόνα 3.35-Εικόνες SEM του υλικού Co-PZDP.

Στην Εικόνα 3.36 παρουσιάζεται το φάσμα EDX του υλικού Co-PZDP. Παρατηρείται ότι ό λόγος Co:P είναι ~ 1:1. Αυτό το γεγονός μπορεί να αποτελέσει μια ένδειξη ότι ο υποκαταστάτης είναι πλήρως αποπρωτονιομένος (φορτίο «-4») και έχει δεσμεύσει δύο ιόντα Co²⁺.
0	Đ									Spectrum 1	7
0 Full Scale 3160	2) cts Curso	4 or: 4.446	6 (68 cts)	1	3	10	12	14	16	18 2 ki	20 eV
	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	1				
		Conc.	Corrn.		Sigma		j				
	СK	151.12	0.5296	46.24	0.55	61.90		Ca	D 1		
	ОК	99.46	0.5559	29.00	0.51	29.14		C0:	P~I		
	РК	70.17	1.2724	8.94	0.16	4.64					
	Co K	78.00	0.7987	15.83	0.29	4.32					
	Totals			100.00							
							-0				

Εικόνα 3.36-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυσης του υλικού Co-PZDP.

<u>CHN στοιχειακή ανάλυση</u>

Στη συγκεκριμένη περίπτωση που δεν έχει καταστεί δυνατό να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή, η στοιχειακή ανάλυση αποτελεί πολύ σημαντική τεχνική χαρακτηρισμού, όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια. Από το EDX ο λόγος Co:P ισούται με ~ 1:1. Επομένως, αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι ένα μόριο υποκαταστάτη συναρμόζεται με δύο μεταλλικά κέντρα προκειμένου να υπάρξει ισοστάθμιση φορτίου. Επιπρόσθετα, στην ένωση Co-PZDP είναι πιθανό να υπάρχουν συναρμοσμένα μόρια νερού, καθώς όταν το υλικό ξηραίνεται παρατηρείται χρωματική αλλαγή από ιώδες σε μπλε. Η μπλε σκόνη με προσθήκη νερού επανέρχεται στο αρχικό ιώδες χρώμα. Πέρα από αυτό το γεγονός, η ύπαρξη συναρμοσμένων μορίων νερού επιβεβαιώνεται και με τεχνικές που θα αναλυθούν στη συνέχεια όπως η θερμοσταθμική ανάλυση TGA.

Με τα παραπάνω δεδομένα μπορεί να εξαχθεί ένας υποθετικός μοριακός τύπος: $Co_2(C_{15}H_{10}N_2P_2O_6)(H2O)_x$ με μοριακό βάρος F.W= 494.07+18.02x g/mol

Από την πειραματική μέτρηση CHN: C=33.685%, H=2.824%, N=5.547%

Για τον άνθρακα το θεωρητικό ποσοστό θα πρέπει να ισούται με το πειραματικό :

$$\frac{180.165}{(494.07 + 18.02x)} = \frac{33.685}{100} \rightarrow x = 2.26$$

98

Επομένως, ο πιθανός μοριακός τύπος της ένωσης είναι Co₂(C₁₅H₁₀N₂P₂O₆)(H₂O)₂, με F.W=530.10 g/mol. Χρησιμοποιώντας αυτόν τον μοριακό τύπο προσδιορίζουμε και τα υπόλοιπα ποσοστά στοιχείων που μας ενδιαφέρουν:

- θεωρητικά ποσοστά: C=33.986%, H=2.667%, N=5.285%
- Από μέτρηση CHN (πειραματικό): C=33.685%, H=2.824%, N=5.547%

Τα θεωρητικά ποσοστά προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό αυτά της πειραματικής ανάλυσης, γεγονός που αποτελεί μια ένδειξη της ορθότητας του μοριακού τύπου που χρησιμοποιήθηκε.

Θερμοσταθμική ανάλυση TGA:

Στην Εικόνα 3.37 παρατηρούνται τρία στάδια απόλειας βάρους κατά την θερμική αποδόμηση του υλικού Co-PZDP. Το πρώτο βήμα (10.89%) αντιστοιχείστην απομάκρυνση μορίων νερού, DMF, πτητικών διαλυτών, που είτε είναι «παγιδευμένα» (guest) στην δομή είτε υπάρχουν λόγω μη-αποτελεσματικής ξήρανσης του υλικού. Σε αυτό το πρώτο βήμα εμπεριέχονται και τα συναρμοσμένα νερά. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα συναρμοσμένα νερά ξεκινούν να απομακρύνονται περίπου στους 140-150 °C¹⁰. Στο παραπάνω διάγραμμα, ξεκινώντας από τους 140°C (διακεκομμένη γραμμή) μέχρι την αρχή του δεύτερου βήματος (~200°C), αυτή η απώλεια αντιστοιχεί σε ποσοστό 7.04%. Το αναμενόμενο ποσοστό για τα συναρμοσμένα νερά από τον μοριακό τύπο αντιστοιχεί σε 6.79% και πλησιάζει αρκετά το 7.04% που υπολογίστηκε από το διάγραμμα TGA. Επομένως υποθέτουμε ότι μετά τους 140 °C η ένωση Co-PZDP υφίσταται στην άνυδη μορφή της. Το δεύτερο και τρίτο βήμα αντιστοιχούν στην απώλεια του οργανικού υποκαταστάτη και σε ποσοστό 37.40%. Όπως τονίστηκε προηγουμένως, το 100% του καθαρού υλικού ξεκινάει από τους 140 °C. Άρα αυτή η απώλεια 37.40% του δείγματος θα αντιστοιχεί σε απώλεια 39.00%.

Το μοριακό βάρος της ένωσης Co-PZDP είναι 530.10 g/mol, ο υποκαταστάτης στην μορφή που βρίσκεται έχει μοριακό βάρος 376.20g/mol και καταλαμβάνει επομένως το 70.96% της δομής. Αναμένεται λοιπόν μια απώλεια που θα αντιστοιχούσε περίπου στο 71% της δομής. Στην πραγματικότητα όμως παρατηρείται πολύ χαμηλότερη απώλεια 39.00%. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την αποσύνθεση του υποκαταστάτη και σε συνθήκες που υπάρχει οξυγόνο είναι πιθανό να συντεθούν σταθερά πυροφωσφορικά άλατα μετάλλου. Επομένως εάν θεωρήσουμε ότι αντέδρασαν οι φωσφονικές ομάδες με το μέταλλο, τότε η απώλεια στο τρίτο βήμα του γραφήματος θα οφείλεται στο οργανικό τμήμα C₁₅N₂H₁₀ με μοριακό βάρος 216.26 g/mol και η απώλεια αυτή θα αντιστοιχεί στο 40.79 % του συνολικού μοριακού βάρους του Co-PZDP, ποσοστό που πλησιάζει αρκετά το πειραματικό 39.00% της TGA ανάλυσης.



Εικόνα 3.37-Θερμογράφημα ανάλυσης TGA του υλικού Co-PZDP, 5 °C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

Φασματοσκοπία στερεάς κατάστασης FT-IR

Στην Εικόνα 3.38 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της ένωσης Co-PZDP. Αρχικά οι μπάντες από τους 470-578 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας PO₃, ενώ στη συνέχεια οι μπάντες από τους 661-840 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Στη συνέχεια οι δονήσεις τάσηςτου δεσμού P-O εμφανίζονται στους 954, 1099 cm⁻¹. Έπειτα, στους 1180 cm⁻¹ εμφανίζονται η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού P=O, ενώ η μπάντα στους 1434 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης των δεσμού P=O, ενώ η μπάντα στους 1434 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού P-Ph (Ph=φαίνυλ). Οι κορυφές στους 1313, 1375, 1492, 1608 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των αρωματικών δακτυλίων, ενώ η κορυφή στους 1662 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=C των αρωματικών δακτυλίων. Στους 3245 cm⁻¹ εμφανίζεται η μπάντα που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης Ο-Η των συναρμοσμένων μορίων νερού. Τέλος η κορυφή στους 3417 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάσης του δεσμού N-Η του πυραζολίου (**εικόνα 3.38**).³⁻⁷



Εικόνα 3.38-Φάσμα FT-IR της ένωσης Co-PZDP.

3.7 Συμπεράσματα σχετικά με την σύνθεση των νέων υβριδικών υλικών

Ο διφωσφονικός υποκαταστάτης 3,5-δις(4-φωσφονοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο (PZDP) συντέθηκε μέσω διαδοχικών, καλά καθορισμένων σταδίων. Η εισαγωγή της φωσφονικής ομάδας στο οργανικό τμήμα επιτεύχθηκε με τη χρήση της cross-coupling καταλυτικής αντίδρασης (τύπου Arbuzov) παρουσία καταλύτη νικελίου, μετά από υδρόλυση του φωσφονικού εστέρα με HCl 37% και η επιθυμητή ένωση χαρακτηρίστηκε πλήρως με φασματοσκοπία ¹H-NMR. Χρησιμοποιώντας αυτόν τον υποκαταστάτη σε διαλυτοθερμικές αντιδράσεις παρουσία μετάλλου, συντέθηκαν ορισμένα νέα μεταλλο-φωσφονικά υλικά, συγκεκριμένα, τα Ca,Sr,Ba-PZDP, Zn-PZDP, Co-PZDP. Οι δομές των υλικών Ca,Sr-PZDP, Zn-PZDP προσδιορίστηκαν μέσω περίθλασης ακτινών X σε δείγμα μονοκρυστάλλου (SC-XRD). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικές μέθοδοι χαρακτηρισμού (P-XRD, TGA, FT-IR, SEM-EDX, CHN, ¹H-NMR) για να επιβεβαιώσουν τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η δομή του Co-PZDP δεν επιλύθηκε, ωστόσο οι αναλυτικές μέθοδοι που περιγράφηκαν αποδείχθηκαν χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση του τρόπου συναρμογής του υποκαταστάτη, τον καθορισμό του περιβάλλοντος συναρμογής του μετάλλου και τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου της ένωσης. Το

διάγραμμα P-XRD της ένωσης Co-PZDP παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτών των Ca, Sr, Ba-PZDP (**Παράρτημα 4**). Επομένως, μια αρχική υπόθεση είναι πως και το Co-PZDP είναι ένα 2D-pillared υλικό, με τη διαφορά ότι αντί για δωδεκάεδρα, η δομή θα αποτελείται από οκτάεδρα κοβαλτίου (II) με 5 οξυγόνα που προέρχονται από τον υποκαταστάτη PZDP και ένα συναρμοσμένο μόριο νερού ανά μεταλλικό κέντρο. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, το δισδιάστατο φύλλο στη δομή του Co-PZDP θα είναι ίδιο με αυτό της ένωσης Cobalt phenylphosphonate hydrate¹⁰ και ο οργανικός υποκαταστάτης θα έιναι η «κολώνα» που συνδέει αυτά τα φύλλα όπως και στις περιπτώσεις των υλικών Ca, Sr-PZDP και Zn-PZDP.

3.8 Βιβλιογραφία

- 1) B. A. Bhat, S. C. Puri, M. A. Qurishi, K. L. Dhar, G. N. Qazi, Synthesis of 3,5-Diphenyl-1*H*-Pyrazoles, *Synthetic Communications*, **2005**, 35, 1135-1142
- Z. H. Fard, Y. Kalinovskyy, D. M. Spasyuk, B. A. Blight, G. K. H. Shimizu, Alkalineearth phosphonate MOFs with reversible hydration-dependent fluorescence, *Chem. Commun.* 2016, 52, 12865-12868
- **3**) S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Ferey, N. Stock, A Layered Cadmium Phosphonate with Reversible Dehydration/Hydration Properties, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9998-10002
- 4) E. V. Bakhmutova, X. Ouyang, D. G. Medvedev and A. Clearfield, Cobalt Phosphonates: An Unusual Polymeric Cobalt Phosphonate Containing a Clathrated Phosphonate Anion and a Layered Bisphosphonate, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 7046-7051.
- 5) N. Stock and T. Bein, Inorganic–Organic Hybrid Materials: Hydrothermal Synthesis and Characterization of the Metal Diphosphonates M₂(O₃PCH₂C₆H₄CH₂PO₃)·2H₂O (M=Mn, Ni, Cd), J. Solid State Chem. 2002, 167, 330-336
- V. Zima, J. Svoboda, L. Benesa, K. Melanova, M. Trchova and J. Dybal, Synthesis and characterization of new strontium 4-carboxyphenylphosphonates, *J. Solid State Chem.* 2007, 180, 929
- 7) Du, Xuezhong, Ma, Kui-Rong, Wei, Chun-Li, Zhang, Yu, Kan, Yu-He, Cong, Ming-Hui, Yang, Xiao-Jing, Structures and Spectroscopy Studies of Two M(II)-Phosphonate Coordination Polymers Based on Alkaline Earth Metals (M = Ba, Mg), *Journal of Spectroscopy*, 2013, 2013, 1-9, doi:10.1155/2013/378379

- 8) A.H Assen, Y. Belmabkhout, K. Adil, P.M. Bhatt, D.-X. Xue, H. Jiang, M. Eddaoudi, Ultra-Tuning of the Rare-Earth fcu-MOF Aperture Size for Selective Molecular Exclusion of Branched Paraffins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 14353-14358 (supporting info, figure S14)
- 9) S. Beheshti, A. Morsali, Post-synthetic cation exchange in anionic metal–organic frameworks; a novel strategy for increasing the catalytic activity in solvent-free condensation reactions, *RSC Adv.* 2014, 4, 41825-41830
- 10) T. O. Salami, X. Fan, P. Y. Zavalij, S. R. J. Oliver, Hydrothermal synthesis and characterization of a layered cobalt phenylphosphonate, Co(PhPO₃)(H₂O), *Dalton Trans.* 2006, 1574-1578

Κεφάλαιο 4:

Χρήση του υλικού Zn-PZDP για ανταλλαγή κατιόντων

4.1 Εισαγωγή¹⁻⁸

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας των υβριδικών οργανικών-ανόργανων πολυμερών συναρμογής έχει εξελιχθεί και μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Με το πέρασμα των χρόνων, συντίθενται όλο και περισσότερα υλικά, με δομική ποικιλότητα, έτσι ώστε να επιδείξουν νέες, βελτιωμένες ιδιότητες και εφαρμογές. Τα MOFs (καρβοξυλικά, φωσφονικά, κτλ.), οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, λόγω της θερμικής, μηχανικής και θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζουν, αποτελούν τα πιο συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών. Ιδιαίτερα οι μεταλλο-φωσφωνικές ενώσεις (τα φωσφονικά MOFs) υπερέχουν σε σταθερότητα σε σύγκριση με τα ανάλογα υλικά που συντίθενται με άλλα είδη οργανικών υποκαταστατών (καρβοξυλικά, σουλφονικά, κτλ.). Επομένως, η παρασκευή νέων μεταλλο-φωσφονικών υλικών αποτελεί μια ερευνητική πρόκληση.

Μέχρι σήμερα έχει αναφερθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός φωσφονικών υλικών. Μεταξύ αυτών, υπάρχουν υλικά που περιέχουν είτε κατιόντα είτε ανιόντα στην δομή τους, και συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον για χρήση σε πιθανές εφαρμογές. Στις ανιοντικές δομές ο αρνητικά φορτισμένος «σκελετός» απαιτεί την ύπαρξη αντισταθμιστικών κατιόντων προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρονιακή ουδετερότητα. Αντίστοιχα, στις κατιοντικές δομές ο θετικά φορτισμένος «σκελετός» απαιτεί την ύπαρξη ανιόντων. Τα ιόντα που υπάρχουν στις ιοντικές δομές είναι εφικτό να υποστούν ανταλλαγή με άλλα ιόντα (που παρέχονται από εξωτερική πηγή) προσδίδοντας νέες ιδιότητες στο αρχικό υλικό. Αυτές οι βελτιωμένες ιδιότητες καθιστούν τα νέα υλικά ιδανικούς υποψήφιους για πληθώρα εφαρμογών. Αρχικά, στην προσρόφηση αερίων μετά από ανταλλαγή ιόντος μπορεί να διαφοροποιηθεί ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν είτε φυσικά είτε χημικά τα προσροφόμενα μόρια με το υλικό. Επιπρόσθετα, οι ιοντικές δομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες απαιτούνται οξέα Βιφωσούν να χρησιμοποιηθούν σε καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες απαιτούνται οξέα Βιφιρούν να χρησιμοποιηθούν σε καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες απαιτούνται οξέα

παρουσιάζει καταλυτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα τα υπάρχοντα ιόντα αντικαθιστώνται με κατιόντα Pd²⁺ τα οποία πλεον βρίσκονται σε καθορισμένες θέσεις στον χώρο της κρυσταλλικής δομής και με αυτό των τρόπο αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματωμάτων Pd⁰, που αποτελεί βασικό στάδιο της απενεργοποίησης ενός ακριβού και πολύτιμου καταλύτη. Επιπρόσθετα, τα ιοντικά πολυμερή συναρμογής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμό μικρών ιόντων, ανίχνευση ιόντων κτλ.

Στην Ενότητα 3.5 της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκε ένα νέο μεταλλο-φωσφονικό υλικό με την ονομασία Zn-PZDP. Η συγκεκριμένη δομή έχει έναν ανιοντικό σκελετό και το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από την ύπαρξη δύο κατιόντων διμεθυλαμμωνίου στην κρυσταλλική δομή της ένωσης (Ενότητα 3.5.2). Το υλικό αυτό απομονώθηκε χρησιμοποιώντας τη διαλυτοθερμική μέθοδο, παρουσία μίγματος διαλυτών DMF/DI H₂O και οξαλικού οξέος. Σε αυτό το χημικό περιβάλλον και στην υψηλή θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση (120 °C), είναι σύνηθες φαινόμενο το DMF να υδρολύεται σχηματίζοντας διμεθυλαμίνη, η οποία ανάλογα το pH του διαλύματος της αντίδρασης μπορεί να πρωτονιωθεί σχηματίζοντας το κατιόν διμεθυλαμμωνίου (HDMA).

Σε συνδυασμό με όλα όσα προαναφέρθηκαν, στόχος του συγκεκριμένου κεφαλαίου είναι να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα του υλικού Zn-PZDP για ανταλλαγή κατιόντων αλκάλιμετάλλων, αξιοποιώντας την ύπαρξη των ιόντων HDMA στην συγκεκριμένη δομή.

4.2 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη εφαρμογή ήταν τα εξής: Rb₂SO₄ 99%, CsCl 99% από την εταιρεία Alfa Aesar, KBr 99% από την εταιρεία Sigma-Aldrich και NaCl 99% από την εταιρεία Scharlau.

Προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα του υλικού Zn-PZDP στην συγκεκριμένη εφαρμογή χρησιμοποιήθηκε ως κύρια μέθοδος χαρακτηρισμού η στοιχειακή ανάλυση EDX, ενώ για να διαπιστωθεί η σταθερότητα της ένωσης Zn-PZDP μετά το πέρας της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτινών X σε δείγμα σκόνης (P-XRD).

4.3 Ανταλλαγή αλκαλίων μέσω του υλικού Zn-PZPD

Ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιείται η ανταλλαγή ιόντων είναι συνήθως πολύ απλός και περιλαμβάνει την έκθεση του υλικού σε κορεσμένο διάλυμα του ιόντος που προορίζεται για να αντικαταστήσει το προϋπάρχον ιόν. Βασική προϋπόθεση είναι το υλικό να διατηρεί τη δομή του στις συνθήκες που πραγματοποιείται η εφαρμογή. Επομένως αρχικά εξετάστηκε η σταθερότητα του υλικού Zn-PZDP στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, και συγκεκριμένα στο νερό που αποτελεί έναν «πράσινο» διαλύτη (Εικόνα 4.1). Μετά το πέρας τριών εβδομάδων το υλικό διατηρεί τη κρυσταλλικότητα και την δομή του τόσο στον αέρα όσο και στο νερό.



Εικόνα 4.1-Διάγραμμα P-XRD για το υλικό Zn-PZDP μετά από τρείς εβδομάδες σε νερό (κόκκινη γραμμή) και αέρα (μπλε γραμμή).

Επομένως, η ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε σε υδατικά διαλύματα κατιόντων αλκαλιμετάλλων.

Η πειραματική διαδικασία για την ανταλλαγή κατιόντων περιγράφηκε και στην Ενότητα 3.5.1 και αποτελεί μια αρκετά απλή διαδικασία. Αρχικά, μικρή ποσότητα του υλικού (3 mg) τοποθετήθηκε σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα αλκαλι-μετάλλου. Στη συνέχεια, ακολούθησαν εκπλύσεις με το συγκεκριμένο κορεσμένο διάλυμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τρείς

ημέρες. Την τελευταία μέρα απομακρύνθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος και ακολούθησαν αρκετές εκπλύσεις του υλικού με DI H₂O. Τα κατιόντα αλκαλι-μετάλλων που μελετήθηκαν ήταν Na⁺, K⁺, Cs⁺ και Rb⁺.

Όπως φαίνεται στις Εικόνες 4.2-4.5, σε όλες τις περιπτώσεις έχει επιτευχθεί η ενσωμάτωση των αντίστοιχων αλκαλι-μετάλλων, υποδεικνύοντας την αποτελεσματική ανταλλαγή των κατιόντων HDMA που βρίσκονται στη δομή του υλικού Zn-PZDP. Υπενθυμίζεται ότι από τον μοριακό τύπο ο λόγος Zn:P:HDMA ισούται με 2:3:1. Επομένως, θα περιμέναμε από την στοιχειακή ανάλυση έναν λόγο Zn:P:alkali=2:3:1. Ωστόσο παρατηρούμε ότι η ποσότητα αλκαλι-μετάλλου είναι λιγότερη σε ορισμένες περιπτώσεις, γεγονός που υποδεικνύει ότι πιθανόν η απομάκρυνση ιόντων HDMA δεν ήταν πλήρης. Στην Εικόνα 4.6 παρατηρείται ότι παρά την ανταλλαγή κατιόντων που πραγματοποιήθηκε η κρυσταλλική δομή του υλικού PZDP παραμένει αναλλοίωτη.

EDX:

Zn-Na-PZDP:



Εικόνα 4.2-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Zn-Na-PZDP.

Zn-K-PZDP:



Εικόνα 4.3-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Zn-K-PZDP.

Zn-Cs-PZDP:



Εικόνα 4.4-Φάσμα ΕDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Zn-Cs-PZDP.

Zn-Rb-PZDP:



Εικόνα 4.5-Φάσμα EDX και πίνακας στοιχειακής ανάλυση του υλικού Zn-Cs-PZDP.



Εικόνα 4.6-Σύγκριση διαγραμμάτων P-XRD, μετά από ανταλλαγή κατιόντων, με την αρχική δομή Zn-PZDP

4.4 Συμπεράσματα σχετικά με την εφαρμογή

Κατά την επίλυση της κρυσταλλογραφικής δομής του υλικού Zn-PZDP βρέθηκε ότι η συγκεκριμένη μεταλλο-φωσφονική ένωση αποτελεί ένα ανιοντικό πολυμερές συναρμογής. Το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από ιόντα διμεθυλαμμωνίου (HDMA) που σχηματίζονται «in situ» κατά την διαλυτοθερμική σύνθεση του υλικού. Με βάση αυτά τα δεδομένα το υλικό Zn-PZDP θεωρήθηκε ιδανικό για ανταλλαγή κατιόντων. Με μια απλή πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε η ανταλλαγή του HDMA με κατιόντα αλκαλι μετάλλων. Η αποτελεσματική ανταλλαγή του HDMA με κατιόντα αλκαλι μετάλλων. Η αποτελεσματική είτε μερική ανταλλαγή των κατιόντων HDMA. Η σταθερότητα του υλικού στις χημικές διεργασίες που υπέστη, αποδεικνύεται μέσω των διαγραμμάτων P-XRD (**Εικόνες 4.1, 4.6**). Με βάση αυτά τα δεδομένα, η ένωση Zn-PZDP αποτελεί ένα ιδανικό υποψήφιο υλικό για την συγκεκριμένη εφαρμογή λόγω της υψηλής χημικής σταθερότητας, αλλά και λόγω του βαθμού αποτελεσματικότητας της ανταλλαγής ιόντων.

4.5 Βιβλιογραφία

- J. Tian, L. V. Saraf, B. Schwenzer, S. M. Taylor, E. K. Brechin, J. Liu, S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, Selective Metal Cation Capture by Soft Anionic Metal–Organic Frameworks via Drastic Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (23), 9581-9584.
- J. An, N. L. Rosi, Tuning MOF CO₂ Adsorption Properties via Cation Exchange, J. Am.Chem. Soc. 2010, 132 (16), 5578-5579.
- **3**) K.D. Demadis, N. Stavgianoudaki, Structural Diversity in Metal Phosphonate Frameworks: Impact on Applications, *Roy. Soc. Chem.* **2012**, 14, 438-492.
- B.Cheng, F. Z. Karizi, M.-L. Hu, A. Morsali, Cation-exchange process in an anionic metal–organic framework: New precursors for facile fabrication of ZnO nanostructures, *Materials Letters*, 2014, 137, 88-91.
- Y. Noori, K. Akhbari, Post-synthetic ion-exchange process in nanoporous metal–organic frameworks; an effective way for modulating their structures and properties, *RSC Adv.* 2017, 7, 1782-1808.
- 6) H. He, L. Hashemi, M.-L. Hu, A. Morsali, The role of the counter-ion in metal-organic frameworks' chemistry and applications, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 376, 319-347.

- 7) A. D. Burrows, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, *Roy. Soc. Chem.* **2012**, *3*, 33-75.
- S. Beheshti, A. Morsali, Post-synthetic cation exchange in anionic metal–organic frameworks; a novel strategy for increasing the catalytic activity in solvent-free condensation reactions, *RSC Adv.* 2014, 4, 41825-41830.

Κεφάλαιο 5:

Χρήση του υλικού Co-PZDP για ετερογενή κατάλυση

5.1 Εισαγωγή¹⁻¹²

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.5.4, τα μεταλλο-φωσφονικά υλικά μπορούν να γρησιμοποιηθούν ως ετερογενείς καταλύτες, λόγω της υψηλής θερμικής, γημικής και μηγανικής τους σταθερότητας. Σε γενικές γραμμές, η ανάγκη για την σύνθεση νέων ετερογενών καταλυτών αυξάνεται όλο και περισσότερο, ιδιαίτερα σε βιομηγανικό επίπεδο, καθώς αυτοί εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τους ομογενείς. Ακόμα και πολύ μικρή ποσότητα του ετερογενούς καταλύτη μπορεί να παρουσιάσει βελτιωμένη καταλυτική δραστικότητα σε σύγκριση με τον ομογενή καταλύτη, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει. Επιπρόσθετα, ο ετερογενής καταλύτης απομακρύνεται πολύ πιο εύκολα από το διάλυμα της αντίδρασης, αναγεννάται και χρησιμοποιείται σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους, διατηρώντας (ιδανικά) την κρυσταλλική δομή του, χωρίς απώλεια δραστικότητας, αλλά και χωρίς απομάκρυνση μετάλλου από τη δομή (metal leaching). Εκτός αυτών, η δυνατότητα τροποποίησης της σύνθεσης των πολυμερών συναρμογής (ποικιλία υποκαταστατών που μπορούν να δημιουργήσουν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες), αλλά και η ικανότητα για μετασυνθετική τροποποίηση καθιστούν τον ετερογενή καταλύτη ιδανικό για απαιτητικές αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα την ασύμμετρη κατάλυση (για την οποία συνήθως απαιτείται καταλυτικό υλικό με ασύμμετρο υποκαταστάτη).

Στην Ενότητα 3.6 συζητήθηκε η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός ενός νέου μεταλλοφωσφονικού υλικού με την ονομασία Co-PZDP. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αντιδράσεις που απαιτούν την παρουσία καταλύτη Co²⁺. Λαμβάνοντας υπόψη την σταθερότητα του νέου υλικού Co-PZDP, σε συνδυασμό με όλα τα οφέλη που παρουσιάζει η ετερογενής κατάλυση, η μεταλλο-φωσφονική ένωση Co-PZDP πληροί τις προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί ως ένας εν δυνάμει ετερογενής καταλύτης. Επομένως η εύρεση της κατάλληλης αντίδρασης και η εκτέλεση της καταλυτικής διαδικασίας αποτέλεσαν ένα ενδιαφέρον θέμα προς μελέτη.

5.2 Ετερογενής κατάλυση μέσω του υλικού Co-PZDP: Οξείδωση ολεφινών σε εποξείδια

Η εποξείδωση των ολεφινών έχει προσεγγίσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον από τη στιγμή που τα εποξείδια αποτελούν καθοριστικά ενδιάμεσα σε αρκετές οργανικές συνθετικές πορείες. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν μελετηθεί αρκετές μεθοδολογίες για την οξείδωση αλκενίων παρουσία αντιδραστηρίων που παρέχουν «singlet» οξυγόνο όπως υπεροξείδιο του υδρογόνου, tert-βουτυλο ϋδρουπεροξείδιο, κτλ. Εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της φιλικής προς το περιβάλλον φύσης του, το μοριακό οξυγόνο έχει μελετηθεί ως οξειδωτικό στην αντίδραση εποξείδωσης ολεφινών και η χρήση του για τον συγκεκριμένο σκοπό αποτελεί πεδίο υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος.

Το μοριακό οξυγόνο ως φθηνό, καθαρό και άμεσα διαθέσιμο οξειδωτικό έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών. Μια αποτελεσματική μέθοδος για εποξείδωση ολεφινών σε διαλύματα είναι η αποκαλούμενη διαδικασία «Mukaiyama», κατά την οποία ολεφίνες εποξειδώνονται αρκετά εύκολα χρησιμοποιώντας σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης ως καταλύτες, μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό, και αλειφατικές αλδεΰδες ως «θυσιαζόμενο» οξειδωτικό.¹⁶⁻¹⁸ Η πληθώρα των συμπλόκων που χρησιμοποιούνται είναι ομογενείς καταλύτες, οι οποίοι είναι αρκετά αποτελεσματικοί στις συνθήκες που αναφέρθηκαν. Ωστόσο, δεν μπορούν να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν μετά το πέρας της καταλυτικής αντίδρασης.

Όπως τονίστηκε και στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου, τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών. Μια αποτελεσματική προσέγγιση για την απομόνωση τέτοιου είδους καταλυτών που μιμούνται τις ιδιότητες των ομογενών καταλυτικών συμπλόκων, είναι η σύνθεση σταθερών πολυμερών συναρμογής (MOFs, μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις κτλ.). Τέτοιου είδους υλικά συντίθενται μέσω της αντίδρασης μεταλλικών ιόντων και πολυδραστικών οργανικών υποκαταστατών. Η πληθώρα οργανικών υποκαταστατών που έχουν συντεθεί δίνει την δυνατότητα για δημιουργία πολυμερών συναρμογής, όπου στις δομές τους θα υπάρχουν τμήματα που προσεγγίζουν αρκετά την δομή των ομογενών συμπλόκων που εμφανίζουν καταλυτική δραστικότητα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική δραστικότητα του υλικού Co-PZDP στην αερόβια εποξείδωση ολεφινών σε ήπιες συνθήκες.

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης που μελετήθηκε. Όσο αφορά τον προτεινόμενο μηχανισμό της συγκεκριμένης αντίδρασης, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι το μέταλλο διαδραματίζει δύο ρόλους. Αρχικά, το μεταλλικό κέντρο αντιδρά με την αλδεΰδη προς σχηματισμό της άκυλο-ρίζας, RC[•](O). Κατόπιν, η άκυλο-ρίζα αντιδρά με μοριακό οξυγόνο δίνοντας μια άκυλο-υπερόξυ ρίζα, RC(O)OO[•]. Η άκυλο-υπερόξυ ρίζα δρα ως εκκινητής ενός αλυσιδωτού μηχανισμού αντιδρώντας με ένα μόριο αλδεΰδης, προς σχηματισμό του υπερόξο-οξέος, δημιουργώντας επομένως ακόμα μια άκυλο-ρίζα. Η οξείδωση της ολεφίνης με βάση τον συγκεκριμένο μηχανισμό πραγματοποιείται μέσω του ενεργού όξο-μεταλλικού ενδιαμέσου, το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση του υπερόξο-οξέος με τον καταλύτη μετάλλου (**Εικόνα 5.3**). Επιπρόσθετα, ο προτεινόμενος μηχανισμός θα μπορούσε να ερμηνευθεί εξ'ολοκλήρου ως ένας μηχανισμός αλυσιδωτής αντίδρασης ριζών (**Εικόνα 5.2**)



Εικόνα 5.1-Σχηματική περιγραφή της αντίδρασης που μελετήθηκε στο συγκεκριμένο κεφάλαιο: οζείδωση ολεφινών προς σχηματισμό εποζειδίων παρουσία μοριακού οζυγόνου και καταλύτη Co^{II}-PZDP.



Εικόνα 5.2-Προτεινόμενος μηχανισμός εποζείδωσης ολεφινών μέσω αλυσιδωτής αντίδρασης ριζών.



Εικόνα 5.3-Προτεινόμενος βιβλιογραφικός μηχανισμός εποξείδωσης ολεφινών παρουσία αλδεΰδης μοριακού οζυγόνου και καταλύτη Co²⁺. Ως Ln συμβολίζεται ο αριθμός n των συναρμοσμένων υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο.¹

5.3 Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της συγκεκριμένης καταλυτικής αντίδρασης ήταν τα εξής: cis-Cyclooctene 95%, 1-Hexene 98%, Cyclohexene 99%, 1-octene 97%, 1,3,5-tribromobenzene 98% από την εταιρεία Alfa Aesar, hydroquinone 99% από την εταιρεία Sigma-Aldrich και διαλύτης ακετονιτρίλιο (ACN) από την εταιρεία Scharlau.

Προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν και να ανιχνευθούν τα αντιδρώντα-προϊόντα χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ¹H-NMR με τη μέθοδο χρήσης εσωτερικού προτύπου. Η σταθερότητα του καταλύτη τόσο στις συνθήκες τις αντίδρασης όσο και έπειτα από έναν αριθμό καταλυτικών κύκλων μελετήθηκε μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών X σε δείγμα σκόνης (PXRD). Τέλος χρησιμοποιήθηκε ICP-MS για τον προσδιορισμό απώλειας μετάλλου από τη δομή (metal leaching). Η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος NexION PerkinELmer. Ο ποσοτικός προσδιορισμός Co έγινε με τη μέθοδο εξωτερικού προτύπου. Το δείγμα αραιώθηκε 1/10 και αναλύθηκε.

5.4 Αποτελέσματα -Συμπεράσματα

Βασική προϋπόθεση είναι το υλικό να διατηρεί τη δομή του στις συνθήκες που πραγματοποιείται η εφαρμογή. Επομένως αρχικά εξετάστηκε η σταθερότητα του υλικού Co-PZDP σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα P-XRD για το υλικό Co-PZDP μετά από δυο εβδομάδες σε κοινούς οργανικούς διαλύτες και νερό.





Η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη ACN όπου παρατηρείται πως το υλικό διατηρεί την κρυσταλλικότητα και την δομή του.

Καταλυτική αντίδραση:

Οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 ml, εξοπλισμένη με ψυκτήρα και μαγνητικό αναδευτήρα, στην οποία τοποθετήθηκαν 2 mg του

καταλύτη Co-PZDP, 20ml ACN, 10 mmol ολεφίνης, 20 mmol ισοβουτυραλδεΰδης (**IBA**) και οι οπές της σφαιρικής και του ψυκτήρα σφραγίστηκαν με «suba seal septa». Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο 35 °C με ανάδευση 900 rpm (στροφές ανά λεπτό). Σε αυτό το σημείο χρησιμοποιήθηκε μπαλόνι O₂ και στο «septum» του ψυκτήρα τοποθετήθηκε βελόνα, προκειμένου να ξεκινήσει η ροή οξυγόνου (bubbling). Αυτή θεωρήθηκε η χρονική στιγμή t=0 ώρες και μετά από αυτό το σημείο η αντίδραση συνεχίστηκε για 3 ώρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, γινόταν λήψη δειγμάτων από το μίγμα της αντίδρασης, φίλτρανση με φίλτρο 2 μm και λήψη φάσματος με φασματοσκοπία ¹H-NMR. Στο τέλος της αντίδρασης το υπερκείμενο διάλυμα απομακρύνθηκε και ο καταλύτης εκπλύθηκε αρκετές φορές με φρέσκο ACN, αφέθηκε να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου, και έπειτα χρησιμοποιήθηκε σε νέους καταλυτικούς κύκλους (τα πειράματα ανακύκλωσης πραγματοποιήθηκαν στο cis-cyclooctene με τις διπλάσιες ποσότητες).

Προσδιορισμός αντιδρώντων-προϊόντων – Ποσοτικοποίηση:

Ο προσδιορισμός των αντιδρώντων και προϊόντων επιτεύχθηκε με την χρήση ¹H-NMR, ενώ προκειμένου να είναι εφικτή η ποσοτικοποίηση των φασμάτων παρασκευάστηκε εσωτερικό πρότυπο διάλυμα 1,3,5 tribromobenzene. Συγκριμένα, 30 mg του 1,3,5 tribromobenzene διαλύθηκαν σε 0.8 ml δευτεριωμένου χλωροφορμίου (ή DMSO-d6). Κάθε φορά που λαμβανόταν δείγμα από το μίγμα της αντίδρασης, 40 μl του δείγματος τοποθετούνταν μαζί με 40 μl εσωτερικού προτύπου σε 0.5ml CDCl₃ (ή DMSO-d6). Από την στιγμή που οι ποσότητες (σε mmol) είναι γνωστές για το αρχικό διάλυμα αντίδρασης και το εσωτερικό πρότυπο, η ποσοτικοποίηση επιτυγχάνεται μέσω της ολοκλήρωσης των κορυφών για τα χαρακτηρίστηκα πρωτόνια κάθε ένωσης και συγκεκριμένα με την χρήση του τύπου:

$$Xmmol = \frac{P(std)}{P(x)} \times \frac{nH(std)}{nH(x)} \times \frac{A(x)}{A(std)} \times mmol(std)(\mathbf{1})$$

Όπου P(std):καθαρότητα εσωτερικού προτύπου, P(x):καθαρότητα αντιδρώντος, nH(std):αριθμός πρωτονίων εσωτερικού προτύπου στα οποία οφείλεται η κορυφή που ολοκληρώνεται, nH(x):αριθμός πρωτονίων αντιδρώντος ή προϊόντος στα οποία οφείλεται η κορυφή που ολοκληρώνεται, A(x):ολοκλήρωμα του αντιδρώντος ή προϊόντος, A(std):ολοκλήρωμα εσωτερικού προτύπου και mmol(std): τα mmol του εσωτερικού προτύπου. (Για τον

προσδιορισμό του εποξειδίου (κύριο προϊόν της αντίδρασης που μελετάται) χρησιμοποιείται η εξίσωση 1 με την παραδοχή ότι η καθαρότητα του προϊόντος P(x)=1).

Προκειμένου να γίνει πιο κατανοητή η διαδικασία ποσοτικοποίησης ακολουθεί ένα παράδειγμα. Με βάση αυτό το παράδειγμα πραγματοποιήθηκε η ποσοτικοποίηση για όλες τις καταλυτικές αντιδράσεις, για όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, για τον προσδιορισμό του προφίλ του καταλύτη, για την μελέτη «ζεστού» φιλτραρίσματος, για όλους τους καταλυτικούς κύκλους και για την μελέτη της απόσβεσης ριζών με χρήση υδροκινόνης όπως θα δούμε στην συνέχεια της ενότητας:

- 1,3,5 tribromobenzene , F.W=314.8g/ mol, 98%, n_{std}= 30 mg/(314.80 g/mol)=0.0953 mmol, C_{std}=0.0953 mmol/0.8 ml=0.119 mmol/ml, επομένως στα 40 μl που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα περιέχονται mmol(std)=C_{std}xV_{std}= (0.119 mmol/ml) x (40/1000 ml) = **4.76x10⁻³ mmol**, με την κορυφή του εσωτερικού προτύπου να αντιστοιχεί σε **3** πρωτόνια
- Το αρχικό διάλυμα αντίδρασης έχει συνολικό όγκο: 20ml ACN, 1.816 ml IBA (20 mmol), 1.300 ml cis-cyclooctene 95% (10 mmol) →V = 23.116 ml
- Προσδιορίζονται τα ολοκληρώματα για τις ενδιαφερόμενες ενώσεις. Για να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα ολεφίνης ολοκληρώνεται η πολλαπλή κορυφή στα 5.6 ppm (Εικόνα 5.5) που αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια ενώ η κορυφή του εσωτερικού προτύπου στα 7.6 ppm αντιστοιχεί σε 3 πρωτόνια. Για τον προσδιορισμό του παραγόμενου εποξειδίου ολοκληρώνεται η πολλαπλή κορυφή στα 2.8 ppm που αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια (Εικόνα 5.6).

Επομένως για την αρχική ποσότητα ολεφίνης (Εικόνα 5.5):

$$Xmmol = \frac{P(std)}{P(x)} \times \frac{nH(std)}{nH(x)} \times \frac{A(x)}{A(std)} \times mmol(std) = \frac{0.98}{0.95} \times \frac{3}{2} \times \frac{1.000}{0.422} \times 4.76 \times 10^{-3}$$

= 0.01745 mmol o \lambda \varepsilon \varepsilon

Στα 40 μl δείγμα λοιπόν την t=0 ώρες υπάρχουν **0.01745 mmol** ολεφίνης. Άρα στα 23.116 ml συνολικού δείγματος αντίδρασης υπάρχουν **10.08 mmol** ολεφίνης.



Εικόνα 5.5-Φάσμα ¹H-NMR κατά την έναρξη της καταλυτικής εποξείδωσης του cis-cyclooctene.

Με την ίδια λογική για τον προσδιορισμό της ποσότητας του παραγόμενου εποξειδίου μετά από τρείς ώρες αντίδρασης (Εικόνα 5.6) έχουμε:

$$Xmmol = P(std) \times \frac{nH(std)}{nH(x)} \times \frac{A(x)}{A(std)} \times mmol(std) = 0.98 \times \frac{3}{2} \times \frac{1.000}{0.436} \times 4.76 \times 10^{-3}$$
$$= 0.0161 \, mmol \, o\lambda \varepsilon \varphi i \nu \eta \varsigma$$

Στα 40 μl δείγμα λοιπόν την t=3 ώρες υπάρχουν **0.01610 mmol** εποξειδίου. Άρα στα 23.116 ml συνολικού δείγματος αντίδρασης υπάρχουν **9.30 mmol** ολεφίνης.

Έχοντας αυτούς τους αριθμούς πλέον μπορούν να προσδιοριστούν το ποσοστό μετατροπής (conversion%, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με 100% αφού στο τελικό φάσμα δεν υπάρχει κορυφή αρχικής ολεφίνης) και το ποσοστό εκλεκτικότητας προς σχηματισμό του επιθυμητού εποξειδίου (selectivity%, από τα 10.08 mmol ολεφίνης σχηματίστηκαν 9.30 mmol εποξειδίου επομένως selectivity%=(9.30/10.08)x100=**92%**)



Εικόνα 5.6-Φάσμα ¹H-NMR μετά από τρείς ώρες καταλυτικής εποζείδωσης του cis-cyclooctene.

Με αυτήν την μέθοδο ποσοτικοποίησης προσδιορίστηκαν και τα υπόλοιπα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εφαρμογής. Τα φάσματα με τις χαρακτηρίστηκες κορυφές των ολεφινών και των παραγόμενων εποξειδίων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 6.

Ακόμα μια σημαντική πληροφορία αποτελεί ο αριθμός TOF (turnover frequency) που ισούται με την ποσότητα τον mmol που μετατράπηκαν προς την συγκέντρωση του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε επί της ώρες της αντίδρασης: TOF= $\frac{converted mmoles}{mmol es of catalyst \times reaction time (hrs)}$. Ουσιαστικά με αυτόν τον αριθμό προσδιορίζεται η αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Για παράδειγμα το TOF για την προηγούμενη περίπτωση θα ισούται με: TOF= $\frac{10.08mmols}{\frac{2}{530.11}\times 3hrs}$ = **890.6 h**⁻¹

<u>Αποτελέσματα:</u>

Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα για την μελέτη της συγκεκριμένης καταλυτικής αντίδρασης. Αρχικά παρατηρείται ότι ο καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη καταλυτική δραστικότητα σε σύγκριση με το «τυφλό» (Blank ή control) διάλυμα και τον ομογενή καταλύτη κοβαλτίου όσο αφορά την οξείδωση του cis-cyclooctene. Η καταλυτική δραστικότητα του υλικού Co-PZDP είναι επίσης πολύ ικανοποιητική και για την περίπτωση του cyclohexene όπου πάλι παρατηρείται μετατροπή 100%. Τα τερματικά αλκένια παρατηρείται ότι δεν

εποξειδώνονται αποτελεσματικά σε σύγκριση με τις προαναφερθείσες ολεφίνες. Μια πιθανή εξήγηση ίσως να αποτελεί η σταθεροποίηση των ριζών κατά την αντίδραση. Στην περίπτωση των κυκλικών ολεφινών η ρίζα στο ενδιάμεσο στάδιο είναι πιθανό να σχηματιστεί σε δύο άνθρακες που είναι δευτεροταγείς, ενώ στα τερματικά αλκένια η ρίζα θα σχηματίζεται είτε σε πρωτοταγή είτε σε δευτεροταγή άνθρακα (Εικόνα 5.7)

	Καταλύτης	Υπόστρωμα	Conversion (%)	Selectivity (%) (epoxide)	TOF(h ⁻¹)
1 ^a	Blank	\bigcirc	8	75	-
2 ^b	Co(CH ₃ COO) ₂ •4(H ₂ O)	\bigcirc	80	86	60
3	Co-PZDP	\bigcirc	100	92	890.6
4	Co-PZDP	\bigcirc	100	75	884.4
5 ^c	Co-PZDP	$\sim\sim$	88	45	463.9
6 ^c	Co-PZDP		40	90	212.0

Πίνακας 5.1-Αποτελέσματα της εποξείδωσης ολεφινών με την χρήση του καταλύτη Co-PZDP

Συνθήκες αντίδρασης:

^a υπόστρωμα (10mmol), IBA (20 mmol), 20 ml ACN, μπαλόνι οξυγόνου, 35°C, t=3 ώρες.

 $^{b}Co(CH_{3}COO)_{2}$ •4(H₂O) (15mg) και οι συνθήκες αντίδρασης ίδιες με a.

°Co-PZDP(2 mg), υπόστρωμα (10 mmol), IBA(20 mmol), 20 ml ACN, μπαλόνι οξυγόνου, 35 °C, **t=5 ώρες**



Εικόνα 5.7-Η χαμηλή καταλυτική δραστικότητα για τερματικές ολεφίνες ίσως να μπορεί να εξηγηθεί μέσω της σταθερότητας ριζών που σχηματίζονται στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης.

Στην αρχή του κεφαλαίου αναφέρθηκε ότι ένα σημαντικό πλεονέκτημα των ετερογενών καταλυτών αποτελεί η δυνατότητα αναγέννησης του υλικού και η χρήση του σε αρκετούς καταλυτικούς κύκλους. Το υλικό Co-PZDP έχει την δυνατότητα να ολοκληρώσει πέντε καταλυτικούς κύκλους (Πίνακας 5.2) χωρίς να χάσει την καταλυτική του δραστικότητα στην εποξείδωση του cis-cyclooctene διατηρώντας ταυτόχρονα αναλλοίωτη τη δομή του (Εικόνα 5.8)

Πίνακας 5.2-Αποτελ	έσματα μετά ο	ιπό 5 καταλ	υτικούς κύκλ	ους εποξείδωσι	ης cis-cyclooctene	ε με την
χρήση του υλικού Co	-PZDP.					

Κύκλος	Conversion (%)	Selectivity(%) epoxide	TOF(h ⁻¹)
1	100	92	890.6
2	100	92	890.6
3	100	91	890.6
4	100	90	890.6
5	100	90	890.6



Εικόνα 5.8-Διαγράμματα P-XRD μετά από τη χρήση του υλικού Co-PZDP σε 5 καταλυτικούς κύκλους.

«Προφίλ» καταλύτη με την πάροδο του χρόνου:

Το «προφίλ» του καταλύτη αποτελεί μια πολύ σημαντική πληροφορία καθώς με την χρήση του εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα (Εικόνα 5.9). Με αυτό το διάγραμμα δίνεται η δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την εξέλιξη της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου και να γίνει κατανοητό ποιες χρονικές περίοδοι είναι κομβικές για την αντίδραση. Αρχικά, το προφίλ χρόνου χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση ότι η συγκεκριμένη αντίδραση πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού ριζών. Γνωρίζοντας το «προφίλ» χρόνου παρατηρούμε ότι σε t=1hrs η μετατροπή του υποστρώματος έχει φθάσει στο 55%. Επομένως μετά από την προσθήκη αποσβέστη ριζών (radical scavenger, R.S.) αναμένεται να διακοπεί η μετατροπή. Πράγματι στην Εικόνα 5.9 παρατηρείται ότι μετά από μια ώρα όταν προστεθεί υδροκινόνη ως αποσβέστης ριζών (20mg), η αντίδραση παύει να εξελίσσεται γεγονός που επαναβεβαιώνει την προσύ

να εξαχθούν συμπεράσματα για την ετερογένεια του συστήματος. Όπως τονίστηκε στην μία ώρα αντίδρασης η μετατροπή φθάνει το 55% ενώ στις δύο ώρες η μετατροπή φθάνει το 95% (**Εικόνα 5.9**). Επομένως, αφού το υλικό Co-PZDP είναι ένας ετερογενής καταλύτης, αναμένεται μετά από φιλτράρισμα στην 1 ώρα, η αντίδραση να σταματήσει στο 55% (χρησιμοποιήθηκε φίλτρο 2 μm μετά από 1 ώρα αντίδρασης). Πράγματι, μετά από φιλτράρισμα στην 1 ώρα (η διαδικασία αναφέρεται ως «hot filtration test», **Εικόνα 5.9**), παρατηρείται πτώση της καταλυτικής δραστικότητας και μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης η συνολική μετατροπή φθάνει το 65%. Αυτή η μικρή αύξηση της τάξεως του 10% είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση πραγματοποιείται και σε πολύ μικρό βαθμό απουσία καταλύτη (**Πίνακας 5.1, Blank**), ή αποτελεί ένδειξη απώλειας μετάλλου από τη κρυσταλλική δομή. Η παρουσία Co²⁺ στο φιλτραρισμένο διάλυμα μελετήθηκε με φασματομετρία ICP-MS όπου πράγματι εντοπίστηκαν 0.103 μg/ml Co²⁺ στο διάλυμα. Η ποσότητα αυτή θεωρείται σχεδόν αμελητέα, επομένως το υλικό Co-PZDP μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας αποτελεσματικός ετερογενής καταλύτης.



Εικόνα 5.9-Προφίλ καταλύτη Co-PZDP για τρεις ώρες αντίδρασης (μαύρη γράμμη), παύση της καταλυτικής αντίδρασης παρουσία υδροκινόνης (κόκκινη γραμμή), τέστ φιλτραρίσματος του διαλύματος της αντίδρασης (μπλε γραμμή).

Σύγκριση με βιβλιογραφικά διαθέσιμους καταλύτες Co²⁺:

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα βιβλιογραφικών αναφορών σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την εποξείδωση του cis-cyclooctene σε αερόβιες συνθήκες παρουσία IBA και καταλύτη κοβαλτίου. Παρατηρείται ότι το υλικό Co-PZDP αποτελεί έναν πολύ αποτελεσματικό ετερογενή καταλύτη, καθώς υπερέχει σε ορισμένα σημεία σε σύγκριση με τους βιβλιογραφικά διαθέσιμους. Σε σύγκριση με το Co-ZIF,το Co-PZDP υπερτερεί στον αριθμό TOF, ενώ στο πείραμα για το Co-PZDP χρησιμοποιήθηκε η μισή ποσότητα IBA. Στην περίπτωση του Co-PO₃-MOF χρησιμοποιείται αέρας ως πηγή οξυγόνου και η αντίδραση πραγματοποιείται πολύ πιο αργά. Σε σύγκριση με αυτό το πείραμα το υλικό υπερτερεί και πάλι σε TOF αλλά και στο γεγονός ότι η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία (Υπενθυμίζονται οι συνθήκες αντίδρασης στο υλικό Co-PZDP: IBA (20 mmol), cis-cyclooctene (10 mmol), ACN 20 ml, 2 mg Co-PZDP, 35 °C, 900 rpm, μπαλόνι οξυγόνου).

Πίνακας 5.3-Σύγκριση της καταλυτικής ιδιότητας του καταλύτη Co-PZDP με άλλους βιβλιογραφικούς καταλύτες για την εποξείδωση του cis-cycloocteneσε αερόβιες συνθήκες, με χρήση IBA.

Καταλύτης	Θεομοκοασία(°C)	Χοόνος(h)	Conversion(%)	Selectivity(%)	$TOF(h^{-})$	Αναφορά
1100000000000		1100105(11)		Beleeu (10)	101(11)	11,00000
Co-PZDP	35	3	100	92	890	_
COTLDI	55	5	100	72	070	
C_{0} -PZDP ^a	35	9	100	90	297	_
COTEDI	55	,	100	20	271	
$Co-ZIE^{b}$	35	3	100	98.5	638	3
	55	5	100	20.5	050	5
Co-PO	60	16	96	100	61	2
00103	00	10	90	100	01	4
MOF ^c						

^a Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με μπαλόνι αέρα

 $^{\rm b}$ Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 35 °C. Λόγος IBA:
υπόστρωμα = 4:1

 $^{\rm c}$ Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 60 °C. Λόγος IBA:
υπόστρωμα = 1:1

5.5 Συμπεράσματα σχετικά με την εφαρμογή

Η μέθοδος «Μukaiyama» αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την εποξείδωση ολεφινών σε αερόβιες συνθήκες, παρουσία καταλύτη μετάλλου και αλδεΰδης (IBA). Ο καταλύτης μετάλλου που χρησιμοποιείται, πρόκειται στις περισσότερες περιπτώσεις για ένα ομογενές σύμπλκοκο μετάλλου μετάπτωσης. Ωστόσο, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η ετερογενής κατάλυση, αποτελεί πρόκληση η σύνθεση νέων σταθερών πολυμερών συναρμογής που μιμούνται αποτελεσματικά τους αντίστοιχους ομογενείς καταλύτες και ανακυκλώνονται χωρίς να χάνουν την δραστικότητα τους. Στην παρούσα εργασία συντέθηκε το υλικό Co-PZDP και μελετήθηκε η καταλυτική του δραστικότητα στην συγκεκριμένη αντίδραση. Για την ακρίβεια, μελετήθηκαν τέσσερα υποστρώματα ολεφινών, με τις καλύτερες αποδόσεις αντίδρασης να επιτυγχάνονται στις περιπτώσεις του cis-cyclooctene (conversion 100%-selectivity 92%) και του cyclohexene (conversion 100%-selectivity 75%). Το υλικό Co-PZDP αποδείχθηκε ένας ικανοποιητικός ετερογενής καταλυτικούς κύκλους, χωρίς απώλεια της δραστικότητας του, ενώ εμφανίζει αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα σε σύγκριση με τους βιβλιογραφικά διαθέσιμους καταλύτες οι οποίοι μελετήθηκαν για την αερόβια εποζείδωση ολεφινών παρουσία ΙΒΑ.

5.6 Βιβλιογραφία

- W. Nam, H. Jin Kim, S. H. Kim, R. Y. N. Ho, J. S. Valentine, Metal Complex-Catalyzed Epoxidation of Olefins by Dioxygen with Co-Oxidation of Aldehydes. A Mechanistic Study, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1045-1049.
- R. Sen, D. Saha, D. Mal, P. Brandão, G. Rogez, Z. Lin, Synthesis, Structural Aspects and Catalytic Performance of a Tetrahedral Cobalt Phosphonate Framework, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 5020-5026.
- 3) A. Zhang, L. Li, J. Li, Y. Zhang, S. Gao, Epoxidation of olefins with O2 and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material, *Catalysis Communications*, 2011, 12 (13), 1183-1187
- 4) J. W. Brown, Q.T. Nguyen, T. Otto, N. N. Jarenwattananon, S. Glöggler, L.-S. Bouchard, Epoxidation of alkenes with molecular oxygen catalyzed by a manganese porphyrinbased metal–organic framework, *Catalysis Communications*, 2015, 59, 50-54.

- **5**) P. Buranaprasertsuk, Y. Tangsakol, W.Chavasiri, Epoxidation of alkenes catalyzed by cobalt(II) calix[4]pyrrole, *Catalysis Communications*, **2007**,8, 310–314.
- S. Rayati , F. Nejabat, The catalytic efficiency of Fe–porphyrins supported on multi-walled carbon nanotubes in the oxidation of olefins and sulfides with molecular oxygen, *New J. Chem.* 2017,41, 7987-7991
- H. Gao, R. J. Angelici, Epoxidation of Olefins by Molecular Oxygen Over Supported Metal Heterogeneous Catalysts, *Synthetic Communications*, 2000, 30(7), 1239-1247.
- 8) X. Song, W. Zhu, K. Li, J. Wang, H. Niu, H. Gao, W. Gao, W. Zhang, J. Yu, M. Jia, Epoxidation of olefins with oxygen/isobutyraldehyde over transition-metal-substituted phosphomolybdic acid on SBA-15, *Catalysis Today*, 2016, 259, 59-65.
- 9) https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
- 10) B.B. Wentzel, P.L Alsters, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, Mechanistic Studies on the Mukaiyama Epoxidation, J. Org. Chem. 2004, 69(10), 3453-3464.
- 11) N. Fdil, A. Romane, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, Terpenic olefin epoxidation using metals acetylacetonates as catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 1996, 108, 15–21.
- 12) T. Takai, E. Hata, T. Yamada, T. Mukaiyama, Aerobic Epoxidation of Olefinic Compounds Catalyzed by Tris(1,3-diketonato)iron(III), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991, 64 2513–2518.

Κεφάλαιο 6:

Γενικά συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

6.1 Γενικά συμπεράσματα

Ο υποκαταστάτης 3,5-δις(4-φωσφοφαίνυλ)-1Η-πυραζόλιο (**PZDP**) συντέθηκε μέσω της crosscoupling αντίδρασης (τύπου Arbuzov) με τη χρήση καταλύτη νικελίου προς σχηματισμό του αντίστοιχου φωσφονικού εστέρα και έπειτα από υδρόλυση με HCl προέκυψε το επιθυμητό φωσφονικό οξύ. Χρησιμοποιώντας την διαλυτοθερμική μέθοδο, επετεύχθητε η σύνθεση νέων υβριδικών πολυμερών συναρμογής με ορισμένα μέταλλα. Συγκεκριμένα συντέθηκαν τα υλικά Ca,Sr,Ba-PZDP, Zn-PZDP και Co-PZDP. Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα μεθόδων όπως P-XRD, SC-XRD,TGA, CHN στοιχειακή ανάλυση, ¹H-NMR, SEM-EDX και FT-IR.

Η δομή των υλικών Ca,Sr-PZDP και Zn-PZDP επιλύθηκε μέσω περίθλασης ακτινών X σε δείγμα μονοκρυστάλλου (SC-XRD). Όσο αφορά τις δομές των Ca,Sr-PZDP, πρόκειται για δυο ισοδομικά υλικά όπου τα δωδεκάεδρα των αλκαλικών γαιών συνδέονται μέσω του υποκαταστάτη PZDP στον οποίο κάθε φωσφονική ομάδα έχει μόνο-αποπρωτονιώθεί. Για το υλικό Ba-PZDP οι μέθοδοι χαρακτηρισμού υποδεικνύουν πως και αυτό πρόκειται για ένα ισοδομικό υλικό με τα Ca,Sr-PZDP. Επιπρόσθετα και η δομή Zn-PZDP επιλύθηκε με την χρήση SC-XRD. Για την συγκεκριμένη μεταλλο-φωσφονική ένωση παρατηρείται ότι τα τετράεδρα Zn²⁺ συνδέονται μέσω δυο ειδών υποκαταστάτη όπου το ένα είδος είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο, ενώ στο άλλο κάθε φωσφονική ομάδα είναι μονο-αποπρωτονιώμενη. Επίσης, πρόκειται για ένα ανιοντικό πολυμερές συναρμογής αφού στην δομή υπάρχουν αντισταθμιστκά κατιόντα διμεθυλαμμωνίου (HDMA), που σχηματίζονται «in situ» κατά την διαλυτοθερμική αντίδραση. Τέλος το υλικό Co-PZDP χαρακτηρίστηκε με όλες τις προαναφερθείσες αναλυτικές μεθόδους και προσδιορίστηκε το μοριακό βάρος και ο μοριακός τύπος.

Τα υλικά Zn-PZDP και Co-PZDP αξιοποιήθηκαν σε δύο εφαρμογές. Αρχικά, το υλικό Zn-PZDP μελετήθηκε για ανταλλαγή κατιόντων καθώς η ύπαρξη ιόντων HDMA διευκολύνει την συγκεκριμένη διαδικασία. Πράγματι μέσω του υλικού Zn-PZDP επιτεύχθηκε επιτυχής ανταλλαγή αλκαλι-μετάλλων όπως Na, K, Cs, Rb, με το υλικό να διατηρεί την κρυσταλλικότητα του και την αρχική του δομή. Το υλικό Co-PZDP μελετήθηκε ως ετερογενής καταλύτης στην 128

αερόβια εποξείδωση ολεφινών παρουσία ισοβουτυραλδεΰδης (IBA). Μελετήθηκαν τέσσερα υποστρώματα ολεφινών με τις καλύτερες αποδόσεις να επιτυγχάνονται για στις περιπτώσεις του cis-cyclooctene και cyclohexene. Το υλικό Co-PZDP είναι ένας αποτελεσματικός ετερογενής καταλύτης που μπορεί να αναγεννάτε και να λειτουργήσει για πέντε καταλυτικούς κύκλους χωρίς απώλεια της δραστικότητας και της κρυσταλλικότητας του.

6.2 Πιθανή μελλοντική έρευνα

Υπάρχουν αρκετά θέματα που μπορούν να ερευνηθούν περαιτέρω και να συμπληρώσουν την παρούσα εργασία. Αρχικά, πρώτος στόχος είναι η επέκταση των συνθετικών προσπαθειών για πρόσβαση σε περισσότερα υλικά με την χρήση του PZDP και επιπλέον μετάλλων όπως λανθανίδια/ακτινίδια, M²⁺,M³⁺, M⁴⁺κτλ. Ιδανικά, η απομόνωση μονοκρυστάλλων αποτελεί το ζητούμενο, καθώς, όπως τονίστηκε, αν υπάρχει διαθέσιμη η κρυσταλλική δομή είναι ευκολότερο να προβλέψουμε τις πιθανές ιδιότητες του υλικού.

Ένα ιδιαίτερα ελκυστικό θέμα αποτελεί η αξιοποίηση του δακτυλίου του πυραζολίου που υπάρχει στον υποκαταστάτη PZDP. Ο υποκαταστάτης PZDP περιπεχει (εν δυνάμει) δύο λειτουργικές ομάδες, τις φωσφονικές, αλλά και τον πυραζολικό δακτύλιο, που έχει επίσης ικανότητα συναρμογής. Ιδανικά λοιπόν θα ήταν εξαιρετικά ενδιαφέρουσα η σύνθεση ενός υλικού με δυο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα, όπου το ένα θα συναρμοστεί στις φωσφονικές ομάδες και το δεύτερο στα Ν του πυραζολίου. Ένα τέτοιο υλικό θα μπορούσε να δοκιμαστεί σε σύνθετες καταλυτικές αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων (για παράδειγμα μια αντίδραση να απαιτεί στο πρώτο βήμα έναν φωτοκαταλύτη και στο δεύτερο ένα οξύ κατά Lewis).

Επιπρόσθετα, όσο αφορά το υλικό Zn-PZDP αξίζει να μελετηθεί η ανταλλαγή περισσότερων κατιόντων (M¹⁺, M²⁺) προκειμένου να διαπιστωθεί αν το υλικό έχει εκλεκτικότητα στην ανταλλαγή κατιόντων (πχ. να γίνεται η ανταλλαγή με Na⁺, αλλά όχι με Ni²⁺). Εάν η ανταλλαγή κατιόντων γίνεται εκλεκτικά, τότε το υλικό Zn-PZDP θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για διαχωρισμό μικρών ιόντων. Τέλος, για το υλικό Co-PZDP το αρχικό ζητούμενο είναι η επίλυση της κρυσταλλικής του δομής και έπειτα η χρήση του σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις, για παράδειγμα σε μια καταλυτική αντίδραση που χρειάζεται οξύ Lewis, καθώς με την απομάκρυνση των συναρμοσμένων μορίων νερού το μεταλλικό κέντρο καθίσταται συμπλεκτικά ακόρεστο.

<u>Παράρτημα 1</u> – Ca-PZDP - Γωνίες και αποστάσεις δεσμών

Πίνακας 1. Γωνίες δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	01	Cal	01	161.21
2	01	Ca1	01	72.46
3	01	Cal	01	119.99
4	01	Cal	03	81.19
5	01	Cal	03	86.2
6	01	Cal	O2	126.03
7	01	Ca1	O2	69.92
8	01	Ca1	01	119.99
9	01	Ca1	01	72.46
10	01	Ca1	03	86.2
11	01	Ca1	03	81.19
12	01	Ca1	O2	69.92
13	01	Cal	02	126.03
14	01	Cal	01	105.11
15	01	Cal	03	83.47
16	01	Cal	03	158.56
17	01	Cal	02	54.52
18	01	Cal	O2	70.64
19	01	Cal	03	158.56
20	01	Cal	03	83.47
21	01	Cal	02	70.64
22	01	Cal	O2	54.52
23	03	Cal	03	95.55
24	03	Cal	02	100.5
25	03	Cal	02	145.66
26	03	Cal	02	145.66
27	03	Cal	O2	100.5
28	O2	Cal	O2	82.83
29	01	P1	03	117.8(1)
30	01	P1	O2	101.9(1)
31	01	P1	C1	109.3(1)
32	03	P1	O2	111.7(1)
33	O3	P1	C1	108.7(1)
34	02	P1	C1	106.8(1)
35	Cal	01	P1	149.7
36	Cal	01	Cal	107.54
37	P1	01	Cal	100

38	P1	03	Ca1	142.3
39	P1	O2	H2	109.5
40	P1	O2	Ca1	103.47
41	H2	O2	Ca1	139.5
42	P1	C1	C6	120.2(2)
43	P1	C1	C2	121.5(2)
44	C6	C1	C2	118.2(3)
45	C1	C6	H6	119.4
46	C1	C6	C5	121.2(3)
47	H6	C6	C5	119.4
48	H3	C3	C4	119.4
49	H3	C3	C2	119.4
50	C4	C3	C2	121.2(3)
51	C3	C4	C5	118.2(3)
52	C3	C4	C7	121.1(3)
53	C5	C4	C7	120.7(3)
54	C6	C5	C4	120.5(3)
55	C6	C5	H5	119.8
56	C4	C5	H5	119.8
57	C4	C7	C8	132
58	C4	C7	N1	120.7(3)
59	C8	C7	N1	107.3
60	C7	C8	H8	126.4
61	C7	C8	C7	107.3
62	H8	C8	C7	126.4
63	C1	C2	C3	120.7(3)
64	C1	C2	H2A	119.7
65	C3	C2	H2A	119.6
66	C7	N1	H1	125.5
67	C7	N1	N1	109.1(4)
68	H1	N1	N1	125.5
69	01	P1	03	117.8(1)
70	01	P1	02	101.9(1)
71	01	P1	C1	109.3(1)
72	03	P1	02	111.7(1)
73	03	P1	C1	108.7(1)
74	02	P1	C1	106.8(1)
75	P1	01	Cal	100
76	P1	01	Cal	149.7
77	Ca1	01	Cal	107.54
78	P1	03	Cal	142.3
79	P1	02	H2	109.5

80	P1	O2	Cal	103.47
81	H2	O2	Cal	139.5
82	P1	C1	C6	120.2(2)
83	P1	C1	C2	121.5(2)
84	C6	C1	C2	118.2(3)
85	C1	C6	H6	119.4
86	C1	C6	C5	121.2(3)
87	H6	C6	C5	119.4
88	H3	C3	C4	119.4
89	H3	C3	C2	119.4
90	C4	C3	C2	121.2(3)
91	C3	C4	C5	118.2(3)
92	C3	C4	C7	121.1(3)
93	C5	C4	C7	120.7(3)
94	C6	C5	C4	120.5(3)
95	C6	C5	Н5	119.8
96	C4	C5	H5	119.8
97	C8	C7	C4	132
98	C8	C7	N1	107.3
99	C4	C7	N1	120.7(3)
100	C1	C2	C3	120.7(3)
101	C1	C2	H2A	119.7
102	C3	C2	H2A	119.6
103	N1	N1	C7	109.1(4)
104	N1	N1	H1	125.5
105	C7	N1	H1	125.5
106	01	Cal	02	54.52
107	01	Cal	02	54.52
108	01	Cal	01	72.46
109	02	Cal	01	126.03
110	Ca1	01	Cal	107.54

Πίνακας 2. Αποστάσεις δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ca1	01	2.353
2	Ca1	01	2.353
3	Ca1	01	2.666
4	Ca1	01	2.666
5	Ca1	03	2.414
6	Ca1	03	2.414

7	Ca1	02	2,535
8	Cal	02	2.535
9	P1	01	1.501(2)
10	P1	03	1.501(2)
10	P1	02	1.570(2)
12	P1	C1	1.870(2)
12	01	Cal	2 666
13	03	Cal	2.000
14	03	Н2	0.82
15	02	Col	2.525
10	02 C1		1 292(4)
1/			1.382(4)
18	CI		1.391(4)
19	<u> </u>	Ho	0.93
20	<u>C6</u>	<u>C5</u>	1.38/(4)
21	<u>C3</u>	H3	0.93
22	C3	C4	1.385(4)
23	C3	C2	1.381(4)
24	C4	C5	1.391(4)
25	C4	C7	1.471(4)
26	C5	H5	0.93
27	C7	C8	1.379
28	C7	N1	1.328(5)
29	C8	H8	0.93
30	C8	C7	1.379
31	C2	H2A	0.93
32	N1	H1	0.86
33	N1	N1	1.353(4)
34	P1	01	1.501(2)
35	P1	03	1.511(2)
36	P1	O2	1.570(2)
37	P1	C1	1.800(3)
38	01	Cal	2.666
39	01	Cal	2.353
40	O3	Cal	2.414
41	O2	H2	0.82
42	02	Cal	2.535
43	C1	C6	1.382(4)
44	C1	C2	1.391(4)
45	C6	H6	0.93
46	C6	C5	1.387(4)
47	C3	НЗ	0.93
48	C3	C4	1.385(4)
	I	1	
49	C3	C2	1.381(4)
----	-----	-----	----------
50	C4	C5	1.391(4)
51	C4	C7	1.471(4)
52	C5	H5	0.93
53	C7	N1	1.328(5)
54	C2	H2A	0.93
55	N1	H1	0.86
56	Cal	01	2.353
57	Cal	01	2.353
58	Cal	01	2.353
59	Cal	01	2.666
60	Cal	01	2.666
61	Cal	03	2.414
62	Cal	03	2.414
63	Cal	02	2.535
64	Cal	02	2.535
65	P1	01	1.501(2)
66	P1	03	1.511(2)
67	P1	02	1.570(2)
68	P1	C1	1.800(3)
69	01	Cal	2.666
70	03	Cal	2.414
71	O2	H2	0.82
72	O2	Cal	2.535
73	C1	C6	1.382(4)
74	C1	C2	1.391(4)
75	C6	H6	0.93
76	C6	C5	1.387(4)
77	C3	H3	0.93
78	C3	C4	1.385(4)
79	C3	C2	1.381(4)
80	C4	C5	1.391(4)
81	C4	C7	1.471(4)
82	C5	H5	0.93
83	C7	C8	1.379
84	C7	N1	1.328(5)
85	C8	H8	0.93
86	C8	C7	1.379
87	C2	H2A	0.93
88	N1	H1	0.86
89	N1	N1	1.353(4)
90	P1	01	1.501(2)

91	P1	03	1.511(2)
92	P1	02	1.570(2)
93	P1	C1	1.800(3)
94	01	Ca1	2.666
95	01	Cal	2.353
96	03	Cal	2.414
97	02	H2	0.82
98	02	Cal	2.535
99	C1	C6	1.382(4)
100	C1	C2	1.391(4)
101	C6	H6	0.93
102	C6	C5	1.387(4)
103	C3	H3	0.93
104	C3	C4	1.385(4)
105	C3	C2	1.381(4)
106	C4	C5	1.391(4)
107	C4	C7	1.471(4)
108	C5	Н5	0.93
109	C7	N1	1.328(5)
110	C2	H2A	0.93
111	N1	H1	0.86
112	Cal	01	2.353

<u>Παράρτημα 2</u> - Sr-PZDP - Γωνίες και αποστάσεις δεσμών

Πίνακας 1. Γωνίες δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	01	Sr1	01	162.5
2	01	Sr1	01	74.7
3	01	Sr1	01	116.9
4	01	Sr1	02	127
5	01	Sr1	02	67.9
6	01	Sr1	03	82.8
7	01	Sr1	03	85.2
8	01	Sr1	01	116.9
9	01	Sr1	01	74.7
10	01	Sr1	02	67.9
11	01	Sr1	02	127
12	01	Sr1	03	85.2
13	01	Sr1	03	82.8

14	01	Sr1	01	103.6
15	01	Sr1	O2	53.4
16	01	Sr1	O2	71.4
17	01	Sr1	03	84.8
18	01	Sr1	O3	159.9
19	01	Sr1	O2	71.4
20	01	Sr1	O2	53.4
21	01	Sr1	03	159.9
22	01	Sr1	03	84.8
23	O2	Sr1	O2	84.6
24	O2	Sr1	03	100.7
25	O2	Sr1	03	146
26	O2	Sr1	03	146
27	O2	Sr1	03	100.7
28	03	Sr1	03	93.3
29	01	P002	O2	102.7(2)
30	01	P002	03	117.1(2)
31	01	P002	C1	109.2(3)
32	O2	P002	03	112.0(2)
33	O2	P002	C1	107.0(3)
34	O3	P002	C1	108.4(3)
35	Sr1	01	P002	147.8
36	Sr1	01	Sr1	105.3
37	P002	01	Sr1	103.7
38	P002	O2	H2	109.5
39	P002	O2	Sr1	100
40	H2	O2	Sr1	139
41	P002	03	Sr1	142.7
42	H1	N1	C7	125.3
43	H1	N1	N1	125.3
44	C7	N1	N1	109.4(7)
45	P002	C1	C2	120.1(5)
46	P002	C1	C6	120.9(5)
47	C2	C1	C6	118.9(6)
48	C1	C2	H2A	119.8
49	C1	C2	C3	120.5(6)
50	H2A	C2	C3	119.8
51	C2	C3	Н3	119.4
52	C2	C3	C4	121.3(6)
53	H3	C3	C4	119.4
54	C3	C4	C5	118.2(6)
55	C3	C4	C7	121.3(6)

56	C5	C4	C7	120.5(6)
57	C4	C5	H5	119.6
58	C4	C5	C6	120.8(6)
59	H5	C5	C6	119.6
60	C1	C6	C5	120.4(6)
61	C1	C6	H6	119.8
62	C5	C6	H6	119.8
63	N1	C7	C4	121.6(6)
64	N1	C7	C8	107.4
65	C4	C7	C8	130.9
66	C7	C8	H8	127
67	C7	C8	C7	106.3
68	H8	C8	C7	127
69	01	P002	O2	102.7(2)
70	01	P002	03	117.1(2)
71	01	P002	C1	109.2(3)
72	O2	P002	03	112.0(2)
73	O2	P002	C1	107.0(3)
74	03	P002	C1	108.4(3)
75	P002	01	Sr1	103.7
76	P002	01	Sr1	147.8
77	Sr1	01	Sr1	105.3
78	P002	O2	H2	109.5
79	P002	O2	Sr1	100
80	H2	O2	Sr1	139
81	P002	03	Sr1	142.7
82	N1	N1	H1	125.3
83	N1	N1	C7	109.4(7)
84	H1	N1	C7	125.3
85	P002	C1	C2	120.1(5)
86	P002	C1	C6	120.9(5)
87	C2	C1	C6	118.9(6)
88	C1	C2	H2A	119.8
89	C1	C2	C3	120.5(6)
90	H2A	C2	C3	119.8
91	C2	C3	H3	119.4
92	C2	C3	C4	121.3(6)
93	НЗ	C3	C4	119.4
94	C3	C4	C5	118.2(6)
95	C3	C4	C7	121.3(6)
96	C5	C4	C7	120.5(6)
97	C4	C5	H5	119.6

98	C4	C5	C6	120.8(6)
99	H5	C5	C6	119.6
100	C1	C6	C5	120.4(6)
101	C1	C6	H6	119.8
102	C5	C6	H6	119.8
103	C8	C7	N1	107.4
104	C8	C7	C4	130.9
105	N1	C7	C4	121.6(6)
106	01	Sr1	02	53.4
107	01	Sr1	02	53.4
108	01	Sr1	01	74.7
109	02	Sr1	01	127
110	Sr1	01	Sr1	105.3

Πίνακας 2. Αποστάσεις δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Sr1	01	2.483
2	Sr1	01	2.483
3	Sr1	01	2.655
4	Sr1	01	2.655
5	Sr1	O2	2.693
6	Sr1	O2	2.693
7	Sr1	03	2.547
8	Sr1	03	2.547
9	P002	01	1.503(4)
10	P002	02	1.573(4)
11	P002	03	1.505(4)
12	P002	C1	1.802(7)
13	01	Sr1	2.655
14	O2	H2	0.84
15	O2	Sr1	2.693
16	O3	Sr1	2.547
17	N1	H1	0.88
18	N1	C7	1.34(1)
19	N1	N1	1.341(9)
20	C1	C2	1.397(9)
21	C1	C6	1.397(9)
22	C2	H2A	0.95
23	C2	C3	1.37(1)
24	C3	Н3	0.95
25	C3	C4	1.40(1)

26	C4	C5	1.40(1)
27	C4	C7	1.460(9)
28	C5	H5	0.95
29	C5	C6	1.384(9)
30	C6	H6	0.95
31	C7	C8	1.396
32	C8	H8	0.95
33	C8	C7	1.396
34	P002	01	1.503(4)
35	P002	O2	1.573(4)
36	P002	03	1.505(4)
37	P002	C1	1.802(7)
38	01	Sr1	2.655
39	01	Sr1	2.483
40	O2	H2	0.84
41	O2	Sr1	2.693
42	03	Sr1	2.547
43	N1	H1	0.88
44	N1	C7	1.34(1)
45	C1	C2	1.397(9)
46	C1	C6	1.397(9)
47	C2	H2A	0.95
48	C2	C3	1.37(1)
49	C3	H3	0.95
50	C3	C4	1.40(1)
51	C4	C5	1.40(1)
52	C4	C7	1.460(9)
53	C5	H5	0.95
54	C5	C6	1.384(9)
55	C6	H6	0.95
56	Sr1	01	2.483
57	Sr1	01	2.483
58	Sr1	01	2.483
59	Sr1	01	2.655
60	Sr1	01	2.655
61	Sr1	02	2.693
62	Sr1	O2	2.693
63	Sr1	03	2.547
64	Sr1	03	2.547
65	P002	01	1.503(4)
66	P002	O2	1.573(4)
67	P002	03	1.505(4)
h			•

68	P002	C1	1.802(7)
69	01	Sr1	2.655
70	O2	H2	0.84
71	O2	Sr1	2.693
72	03	Sr1	2.547
73	N1	H1	0.88
74	N1	C7	1.34(1)
75	N1	N1	1.341(9)
76	C1	C2	1.397(9)
77	C1	C6	1.397(9)
78	C2	H2A	0.95
79	C2	C3	1.37(1)
80	C3	Н3	0.95
81	C3	C4	1.40(1)
82	C4	C5	1.40(1)
83	C4	C7	1.460(9)
84	C5	Н5	0.95
85	C5	C6	1.384(9)
86	C6	H6	0.95
87	C7	C8	1.396
88	C8	H8	0.95
89	C8	C7	1.396
90	P002	01	1.503(4)
91	P002	O2	1.573(4)
92	P002	03	1.505(4)
93	P002	C1	1.802(7)
94	01	Sr1	2.655
95	01	Sr1	2.483
96	02	H2	0.84
97	02	Sr1	2.693
98	03	Sr1	2.547
99	N1	H1	0.88
100	N1	C7	1.34(1)
101	C1	C2	1.397(9)
102	C1	C6	1.397(9)
103	C2	H2A	0.95
104	C2	C3	1.37(1)
105	C3	H3	0.95
106	C3	C4	1.40(1)
107	C4	C5	1.40(1)
108	C4	C7	1.460(9)
109	C5	Н5	0.95

110	C5	C6	1.384(9)
111	C6	H6	0.95
112	Sr1	01	2.483

<u>Παράρτημα 3</u> – Zn-PZDP - Γωνίες και αποστάσεις δεσμών

Πίνακας 1. Γωνίες δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O00B	Zn01	O00D	118.1(1)
2	O00B	Zn01	O008	108.9(1)
3	O00B	Zn01	O009	110.7(1)
4	O00D	Zn01	O008	100.4(1)
5	O00D	Zn01	O009	99.4(1)
6	O008	Zn01	O009	119.2(1)
7	O00A	Zn02	O00C	113.2(1)
8	O00A	Zn02	O006	115.8(1)
9	O00A	Zn02	O007	108.1(1)
10	O00C	Zn02	O006	110.2(1)
11	O00C	Zn02	O007	100.6(1)
12	O006	Zn02	O007	107.6(1)
13	O007	P003	O008	112.1(2)
14	O007	P003	O00A	110.4(2)
15	O007	P003	COOR	108.1(2)
16	O008	P003	O00A	113.4(2)
17	O008	P003	COOR	105.5(2)
18	O00A	P003	COOR	107.1(2)
19	O006	P004	O009	109.8(2)
20	O006	P004	O00B	114.9(2)
21	O006	P004	СООН	108.4(2)
22	O009	P004	O00B	109.8(2)

23	O009	P004	СООН	107.6(2)
24	O00B	P004	С00Н	106.0(2)
25	O00C	P005	O00D	113.3(2)
26	O00C	P005	O00E	111.5(2)
27	O00C	P005	С00К	108.1(2)
28	O00D	P005	O00E	110.9(2)
29	O00D	P005	C00K	109.5(2)
30	O00E	P005	C00K	103.0(2)
31	P004	O006	Zn02	120.9(2)
32	P003	O007	Zn02	129.1(2)
33	P003	O008	Zn01	128.9(2)
34	P004	O009	Zn01	133.3(2)
35	Zn02	O00A	P003	127.2(2)
36	Zn01	O00B	P004	144.9(2)
37	Zn02	O00C	P005	145.1(2)
38	Zn01	O00D	P005	140.3(2)
39	P005	O00E	H00E	109.5
40	H00G	N00G	C00W	125.6
41	H00G	N00G	N00G	125.5
42	C00W	N00G	N00G	108.9(4)
43	P004	C00H	C00L	121.6(4)
44	P004	C00H	C00V	119.6(4)
45	C00L	С00Н	C00V	118.6(4)
46	НООЈ	NO0J	C00O	125.4
47	НООЈ	NO0J	NOOJ	125.4
48	C00O	NO0J	NOOJ	109.2(4)
49	P005	С00К	COOP	121.0(4)
50	P005	С00К	C00Z	120.8(4)

51	COOP	C00K	C00Z	118.1(5)
52	СООН	C00L	H00L	119.2
53	СООН	COOL	COOS	121.7(5)
54	H00L	COOL	COOS	119.2
55	H00M	C00M	C00Q	119.2
56	H00M	C00M	C00V	119.2
57	C00Q	C00M	C00V	121.6(5)
58	СООТ	C00N	C00W	122.4(5)
59	COOT	C00N	C010	118.7(5)
60	C00W	C00N	C010	118.9(5)
61	N00J	C000	C00Q	121.8(4)
62	N00J	C000	C00U	107
63	C00Q	C000	C00U	131.2
64	C00K	COOP	H00P	119.7
65	C00K	COOP	COOT	120.7(5)
66	НООР	COOP	COOT	119.6
67	C00M	C00Q	C00O	120.8(4)
68	C00M	C00Q	COOS	117.5(5)
69	C000	C00Q	COOS	121.7(4)
70	P003	COOR	C013	122.6(4)
71	P003	COOR	C018	120.6(5)
72	C013	COOR	C018	116.6(6)
73	C00L	C00S	C00Q	120.5(5)
74	C00L	C00S	H00S	119.8
75	C00Q	COOS	H00S	119.7
76	C00N	СООТ	COOP	121.1(5)
77	C00N	СООТ	НООТ	119.5
78	COOP	СООТ	НООТ	119.5

79	C000	C00U	H00U	126.1
80	C00O	C00U	C000	107.7
81	H00U	C00U	C000	126.1
82	C00H	C00V	C00M	120.0(5)
83	C00H	C00V	H00V	120
84	C00M	C00V	H00V	120
85	N00G	C00W	C00N	121.6(5)
86	N00G	C00W	C00X	108.2
87	C00N	C00W	C00X	129.8
88	C00W	C00X	H00X	127.1
89	C00W	C00X	C00W	105.7
90	H00X	C00X	C00W	127.1
91	C012	C00Y	C014	120.3(6)
92	C012	C00Y	C019	122.6(7)
93	C014	C00Y	C019	116.9(7)
94	С00К	C00Z	H00Z	119.2
95	С00К	C00Z	C010	121.5(5)
96	H00Z	C00Z	C010	119.3
97	C00N	C010	C00Z	119.7(5)
98	C00N	C010	H010	120.2
99	C00Z	C010	H010	120.1
100	C00Y	C012	N015	122.9(7)
101	C00Y	C012	C016	128.7
102	N015	C012	C016	108.4
103	COOR	C013	H013	119
104	COOR	C013	C014	121.9(6)
105	H013	C013	C014	119.1
106	C00Y	C014	C013	120.9(7)

107	C00Y	C014	H014	119.5
108	C013	C014	H014	119.6
109	C012	N015	H015	125.4
110	C012	N015	N015	109.2(7)
111	H015	N015	N015	125.4
112	C012	C016	H016	128
113	C012	C016	C012	104.9
114	H016	C016	C012	128
115	COOR	C018	H018	120
116	COOR	C018	C019	120.0(8)
117	H018	C018	C019	120
118	C00Y	C019	C018	122.8(8)
119	C00Y	C019	H019	118.6
120	C018	C019	H019	118.6
121	O007	P003	O008	112.1(2)
122	O007	P003	O00A	110.4(2)
123	O007	P003	C00R	108.1(2)
124	O008	P003	O00A	113.4(2)
125	O008	P003	C00R	105.5(2)
126	O00A	P003	C00R	107.1(2)
127	P003	O007	Zn02	129.1(2)
128	P003	O008	Zn01	128.9(2)
129	P003	O00A	Zn02	127.2(2)
130	P003	COOR	C013	122.6(4)
131	P003	COOR	C018	120.6(5)
132	C013	COOR	C018	116.6(6)
133	C012	C00Y	C014	120.3(6)
134	C012	C00Y	C019	122.6(7)

135	C014	C00Y	C019	116.9(7)
136	C016	C012	C00Y	128.7
137	C016	C012	N015	108.4
138	C00Y	C012	N015	122.9(7)
139	C00R	C013	H013	119
140	COOR	C013	C014	121.9(6)
141	H013	C013	C014	119.1
142	C00Y	C014	C013	120.9(7)
143	C00Y	C014	H014	119.5
144	C013	C014	H014	119.6
145	N015	N015	C012	109.2(7)
146	N015	N015	H015	125.4
147	C012	N015	H015	125.4
148	C00R	C018	H018	120
149	C00R	C018	C019	120.0(8)
150	H018	C018	C019	120
151	C00Y	C019	C018	122.8(8)
152	C00Y	C019	H019	118.6
153	C018	C019	H019	118.6
154	O006	P004	O009	109.8(2)
155	O006	P004	O00B	114.9(2)
156	O006	P004	С00Н	108.4(2)
157	O009	P004	O00B	109.8(2)
158	O009	P004	С00Н	107.6(2)
159	O00B	P004	С00Н	106.0(2)
160	P004	O006	Zn02	120.9(2)
161	P004	O009	Zn01	133.3(2)
162	P004	O00B	Zn01	144.9(2)

163	P004	C00H	C00L	121.6(4)
164	P004	С00Н	C00V	119.6(4)
165	C00L	С00Н	C00V	118.6(4)
166	N00J	N00J	НООЈ	125.4
167	N00J	N00J	C00O	109.2(4)
168	НООЈ	N00J	C00O	125.4
169	С00Н	C00L	H00L	119.2
170	С00Н	C00L	C00S	121.7(5)
171	HOOL	C00L	C00S	119.2
172	H00M	C00M	C00Q	119.2
173	H00M	C00M	C00V	119.2
174	C00Q	C00M	C00V	121.6(5)
175	C00U	C000	N00J	107
176	C00U	C000	C00Q	131.2
177	N00J	C000	C00Q	121.8(4)
178	C00M	C00Q	C00O	120.8(4)
179	C00M	C00Q	C00S	117.5(5)
180	C000	C00Q	C00S	121.7(4)
181	C00L	C00S	C00Q	120.5(5)
182	C00L	C00S	H00S	119.8
183	C00Q	C00S	H00S	119.7
184	С00Н	C00V	C00M	120.0(5)
185	С00Н	C00V	H00V	120
186	C00M	C00V	H00V	120
187	O00C	P005	O00D	113.3(2)
188	O00C	P005	O00E	111.5(2)
189	O00C	P005	С00К	108.1(2)
190	O00D	P005	O00E	110.9(2)

191	O00D	P005	C00K	109.5(2)
192	O00E	P005	С00К	103.0(2)
193	P005	O00C	Zn02	145.1(2)
194	P005	O00D	Zn01	140.3(2)
195	P005	O00E	H00E	109.5
196	N00G	N00G	H00G	125.5
197	N00G	N00G	C00W	108.9(4)
198	H00G	N00G	C00W	125.6
199	P005	C00K	COOP	121.0(4)
200	P005	C00K	C00Z	120.8(4)
201	COOP	C00K	C00Z	118.1(5)
202	C00T	C00N	C00W	122.4(5)
203	C00T	C00N	C010	118.7(5)
204	C00W	C00N	C010	118.9(5)
205	С00К	COOP	H00P	119.7
206	C00K	COOP	СООТ	120.7(5)
207	H00P	COOP	СООТ	119.6
208	C00N	COOT	COOP	121.1(5)
209	C00N	COOT	НООТ	119.5
210	COOP	COOT	НООТ	119.5
211	C00X	C00W	N00G	108.2
212	C00X	C00W	C00N	129.8
213	N00G	C00W	C00N	121.6(5)
214	С00К	C00Z	H00Z	119.2
215	С00К	C00Z	C010	121.5(5)
216	H00Z	C00Z	C010	119.3
217	C00N	C010	C00Z	119.7(5)
218	C00N	C010	H010	120.2

219	C00Z	C010	H010	120.1
220	O008	Zn01	O009	119.2(1)
221	O008	Zn01	O00B	108.9(1)
222	O008	Zn01	O00D	100.4(1)
223	O009	Zn01	O00B	110.7(1)
224	O009	Zn01	O00D	99.4(1)
225	O00B	Zn01	O00D	118.1(1)
226	O006	Zn02	O007	107.6(1)
227	O006	Zn02	O00A	115.8(1)
228	O006	Zn02	O00C	110.2(1)
229	O007	Zn02	O00A	108.1(1)
230	O007	Zn02	O00C	100.6(1)
231	O00A	Zn02	O00C	113.2(1)
232	O00B	Zn01	O00D	118.1(1)
233	O00A	Zn02	O00C	113.2(1)
234	H00C	O00F	H00D	104.4
235	H00A	NOOI	H00B	107.6
236	H00A	NOOI	C011	108.6
237	H00A	NOOI	C017	108.7
238	H00B	NOOI	C011	108.7
239	H00B	NOOI	C017	108.6
240	C011	NOOI	C017	114.4(5)
241	N00I	C011	H01A	109.5
242	N00I	C011	H01B	109.5
243	N00I	C011	H01C	109.5
244	H01A	C011	H01B	109.4
245	H01A	C011	H01C	109.4
246	H01B	C011	H01C	109.5

247	NOOI	C017	H01D	109.5
248	NOOI	C017	H01E	109.5
249	NOOI	C017	H01F	109.4
250	H01D	C017	H01E	109.5
251	H01D	C017	H01F	109.4
252	H01E	C017	H01F	109.5

Πίνακας 2. Αποστάσεις δεσμών

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Zn01	O00B	1.907(3)
2	Zn01	O00D	1.918(3)
3	Zn01	O008	1.966(3)
4	Zn01	O009	1.932(3)
5	Zn02	O00A	1.926(3)
6	Zn02	O00C	1.925(3)
7	Zn02	O006	1.953(3)
8	Zn02	O007	1.964(3)
9	P003	O007	1.512(3)
10	P003	O008	1.534(3)
11	P003	O00A	1.512(3)
12	P003	COOR	1.806(4)
13	P004	O006	1.527(3)
14	P004	O009	1.531(3)
15	P004	O00B	1.521(3)
16	P004	СООН	1.818(4)
17	P005	O00C	1.498(3)
18	P005	O00D	1.496(3)
19	P005	O00E	1.577(3)
20	P005	C00K	1.790(5)
21	O006	Zn02	1.953(3)
22	O007	Zn02	1.964(3)
23	O008	Zn01	1.966(3)
24	O009	Zn01	1.932(3)
25	O00E	H00E	0.83
26	N00G	H00G	0.87
27	N00G	C00W	1.334(7)
28	N00G	N00G	1.345(6)

29	COOH	C00L	1.375(7)
30	C00H	C00V	1.392(7)
31	N00J	НООЈ	0.87
32	N00J	C00O	1.347(7)
33	N00J	N00J	1.357(6)
34	C00K	COOP	1.401(7)
35	C00K	C00Z	1.377(7)
36	C00L	H00L	0.94
37	C00L	COOS	1.390(7)
38	C00M	H00M	0.94
39	C00M	C00Q	1.391(7)
40	C00M	C00V	1.400(7)
41	COON	COOT	1.385(7)
42	COON	C00W	1.468(7)
43	COON	C010	1.399(8)
44	C000	C00Q	1.458(6)
45	C000	C00U	1.388
46	COOP	H00P	0.94
47	COOP	COOT	1.382(7)
48	C00Q	COOS	1.403(7)
49	COOR	C013	1.358(9)
50	COOR	C018	1.389(9)
51	COOS	H00S	0.94
52	COOT	H00T	0.939
53	COOU	H00U	0.94
54	C00U	C00O	1.388
55	C00V	H00V	0.94
56	C00W	C00X	1.385
57	C00X	H00X	0.94
58	C00X	C00W	1.385
59	C00Y	C012	1.478(8)
60	C00Y	C014	1.365(9)
61	C00Y	C019	1.35(1)
62	C00Z	H00Z	0.939
63	C00Z	C010	1.399(8)
64	C010	H010	0.94
65	C012	N015	1.31(1)
66	C012	C016	1.399
67	C013	H013	0.94
68	C013	C014	1.398(9)
69	C014	H014	0.939
70	N015	H015	0.87

71	N015	N015	1.359(7)
72	C016	H016	0.94
73	C016	C012	1.399
74	C018	H018	0.94
75	C018	C019	1.39(1)
76	C019	H019	0.94
77	P003	O007	1.512(3)
78	P003	O008	1.534(3)
79	P003	O00A	1.512(3)
80	P003	COOR	1.806(4)
81	O007	Zn02	1.964(3)
82	O008	Zn01	1.966(3)
83	O00A	Zn02	1.926(3)
84	COOR	C013	1.358(9)
85	COOR	C018	1.389(9)
86	C00Y	C012	1.478(8)
87	C00Y	C014	1.365(9)
88	C00Y	C019	1.35(1)
89	C012	N015	1.31(1)
90	C013	H013	0.94
91	C013	C014	1.398(9)
92	C014	H014	0.939
93	N015	H015	0.87
94	C018	H018	0.94
95	C018	C019	1.39(1)
96	C019	H019	0.94
97	P004	O006	1.527(3)
98	P004	O009	1.531(3)
99	P004	O00B	1.521(3)
100	P004	C00H	1.818(4)
101	O006	Zn02	1.953(3)
102	O009	Zn01	1.932(3)
103	O00B	Zn01	1.907(3)
104	C00H	COOL	1.375(7)
105	C00H	C00V	1.392(7)
106	N00J	H00J	0.87
107	N00J	C000	1.347(7)
108	COOL	HOOL	0.94
109	C00L	COOS	1.390(7)
110	C00M	H00M	0.94
111	C00M	C00Q	1.391(7)
112	C00M	C00V	1.400(7)

113	C00O	C00Q	1.458(6)
114	C00Q	COOS	1.403(7)
115	COOS	H00S	0.94
116	C00V	H00V	0.94
117	P005	O00C	1.498(3)
118	P005	O00D	1.496(3)
119	P005	O00E	1.577(3)
120	P005	C00K	1.790(5)
121	O00C	Zn02	1.925(3)
122	O00D	Zn01	1.918(3)
123	O00E	H00E	0.83
124	N00G	H00G	0.87
125	N00G	C00W	1.334(7)
126	C00K	COOP	1.401(7)
127	C00K	C00Z	1.377(7)
128	COON	COOT	1.385(7)
129	COON	C00W	1.468(7)
130	COON	C010	1.399(8)
131	COOP	H00P	0.94
132	COOP	COOT	1.382(7)
133	COOT	H00T	0.939
134	C00Z	H00Z	0.939
135	C00Z	C010	1.399(8)
136	C010	H010	0.94
137	Zn01	O009	1.932(3)
138	Zn01	O00B	1.907(3)
139	Zn01	O00D	1.918(3)
140	Zn02	O007	1.964(3)
141	Zn02	O00A	1.926(3)
142	Zn02	O00C	1.925(3)
143	O00F	H00C	0.86
144	O00F	H00D	0.86
145	NOOI	H00A	0.9
146	NOOI	H00B	0.9
147	NOOI	C011	1.480(8)
148	NOOI	C017	1.461(8)
149	C011	H01A	0.971
150	C011	H01B	0.97
151	C011	H01C	0.97
152	C017	H01D	0.97
153	C017	H01E	0.969
154	C017	H01F	0.97

<u>Παράρτημα 4</u> – Σύγκριση P-XRD Co-PZDP με Ca-PZDP



Εικόνα 1-Σύγκριση διαγραμμάτων P-XRD μεταζύ των υλικών Co-PZDP (μαύρο διάγραμμα) και Ca-PZDP (κόκκινο διάγραμμα).

<u>Παράρτημα 5</u> – Φάσματα ¹H-NMR για τον υποκαταστάτη PZDP



Εικόνα 1α-¹Η-NMR φάσμα της ένωσης **1**. (DMSO, 500 MHz)



Εικόνα 1b-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **1** στην περιοχή 7.50-8.20 ppm. (DMSO, 500 MHz)



Εικόνα 2α-¹Η-NMR φάσμα της ένωσης **2**. (DMSO, 500 MHz)



Εικόνα 2b-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **2** στην περιοχή 7.05-8.20 ppm. (DMSO, 500 MHz.



Εικόνα 2c-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **2** στην περιοχή 4.10-4.85 ppm. (DMSO, 500 MHz.



Εικόνα 3b-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **3** στην περιοχή 7.10-8.00 ppm. (DMSO, 500 MHz.



Εικόνα 3c-Μεγέθυνση του¹Η-ΝΜR φάσματος της ένωσης **3** στην περιοχή 4.50-6.50 ppm. (DMSO, 500 MHz.



Εικόνα 4α-¹Η-NMR φάσμα της ένωσης **4**. (DMSO, 300 MHz)



Εικόνα 4b-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **4** στην περιοχή 6.80-8.15 ppm. (DMSO, 300 MHz.



Εικόνα 4c.Μεγέθυνση του¹Η-ΝΜR φάσματος της ένωσης **4** στην περιοχή 7.00-14.00 ppm. (DMSO, 300 MHz.



Εικόνα 5α-¹Η-ΝΜR φάσμα της ένωσης 5. (DMSO, 500MHz)



Εικόνα 5b-Μεγέθυνση του ¹H-NMR φάσματος της ένωσης **5** στην περιοχή 7.20-8.10 ppm. (DMSO, 500 MHz.



Εικόνα 5c. ³¹P-NMR φάσμα της ένωσης **5**. (DMSO, **121.5** MHz)





Εικόνα 1-¹Η-NMR φάσμα της ένωσης cis-cyclooctene t=Ohrs (κόκκινο), ¹Η-NMR φάσμα μετά από t=3hrs οξείδωσης (μπλε). (CDCl₃, 300 MHz)



Εικόνα 2α-¹H-NMR φάσμα της ένωσης cyclohexene t=0hrs (CDCl₃, 300 MHz).





Εικόνα 2c-¹H-NMR φάσμα της ένωσης cyclohexene t=0hrs (μπλέ), ¹H-NMR φάσμα μετά από t=3hrs οξείδωσης (κόκκινο). (CDCl₃, 300 MHz)



Εικόνα 3α-¹H-NMR φάσμα της ένωσης 1-hexene t=0hrs (CDCl₃, 500 MHz).



Εικόνα 3b-¹H-NMR φάσμα της ένωσης 1-hexene t=5hrs (CDCl₃, 500 MHz).



Εικόνα 3c-¹H-NMR φάσμα της ένωσης 1-hexene t=Ohrs (μπλέ), ¹H-NMR φάσμα μετά από t=5hrs οξείδωσης (κόκκινο). (CDCl₃, 500 MHz)



Εικόνα 4α-¹Η-NMR φάσμα τηςένωσης 1-octene t=0hrs (DMSO, 500 MHz).





Εικόνα 4c-¹H-NMR φάσμα της ένωσης 1-octene t=Ohrs (μπλέ), ¹H-NMR φάσμα μετά από t=5hrs οξείδωσης (κόκκινο). (DMSO, 500 MHz)