ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

«ΑΝΟΡΓΑΝΑ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΙΟΝΤΑ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ ΚΑΙ ΚΑΡΒΟΞΥΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ: ΣΥΝΘΕΣΗ-ΔΟΜΗ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ"

Εισηγητής : Κωνσταντίνος Ε. Παπαθανασίου

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Δημάδης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΚΩΝ/ΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ, ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ, ΚΩΝ/ΝΟΣ ΜΗΛΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, Οκτώβριος 2012

Title: "Organo-inorganic hybrid materials based on lanthanides and carboxyphosphonate ligands: synthesis, structure, properties"

Σάλια, λέει, μισόλογα και τρύπιοι στίχοι...

βράδυ είναι πάλι. Ακριβώς ένας μήνας πάει. την κοπάνισα πάλι, σα το κλέφτη μα δεν έχω και άλλο ρόλο σ'αυτή την ιστορία. Κλέφτης! Με μια αράδα στίχους συνέχισα να ταξιδεύω, μόνος, όπως ακριβώς ξεκίνησα χωρίς καν τη ευχή σου για καλά ταξίδια. Κάτι λέει, πως πρέπει να πληρώσω, κάτι πως χρεώθηκα... και για μια ακόμα φορά αναρωτιέμαι αν αξίζει να ξεπληρώνω αυτά που χρεώνομαι χωρίς να προλαβαίνω έστω να τα νιώσω, να τα ζήσω, να τα απολαύσω... ευχή και κατάρα! Όσο πιο πολύ ζεις, όσο περισσότερα δεις, όσο πιο μακριά πας τόσο πιο πολύ λιμάρεις το σκοινί. Μα διάλεξα από χρόνια πίσω! Είναι καιρός τώρα που τα βράδια οι ανάσες γεμίζουν το χώρο με καπνό και οινόπνευμα, μα είμαι καλά! Είσαι καλά! Ποιος μπορεί να νοιάζεται... ούτως ή άλλως σε λίγο θα έρθει λέει ο ύπνος, ο Μορφέας, να με και να σε πάρει, και που ξέρεις μπορεί να λυτρωθούμε ή έστω να λυτρωθείς εσύ τελικά! Μια μπάντα είναι που παίζει ξεκούρδιστα, που δε κατάφερε να κουρδίσει ποτέ γιατί απλά δεν νοιάστηκε να συγχρονιστεί... μόνο να βαροχτυπήσει τις χορδές σαν τρελή, να ακουστεί μια μελωδία ακανόνιστη και ασυγχρόνιστη μα τόσο αληθινή... τόσο αληθινή!

Υπάρχει αγάπη? Υπήρχε από πάντα θα απαντήσουν! Και ποιος την ένιωσε? Όποιος πραγματικά πίστεψε σ'αυτή θα πω. Κορώνα γράμματα λοιπόν με κέρμα που δεν περιστρέφεται στο πέταγμα του, σαν να μας κοροϊδεύει ο ίδιος ο θεός. Δεν ξέρω τίποτα που θα μπορούσε να μας σώσει, κάτι που βρίσκεται σε αιώνια εναλλαγή, κάτι που σκίζει τις αδρές γραμμές των οριζόντων και ταξιδεύει την ατέλειωτη γη, στάσου ίσως δυο λέξεις, δυο λέξεις που έχουν την τάση να γίνουν μια, μια λέξη με απόστροφο. Και εδώ είναι που γελάει ο κάθε αναγνώστης γιατί ξέρει μέσα του πως αυτή η λέξη, είναι τόσο μονοθεματική που δεν χωράει άλλον, ανήκει σ'έναν κάθε φορά! Ο κάθε αναγνώστης, και φαντάσου πως εσύ δεν...

Αν σε κυνηγάει λένε κάτι στη ζωή, αυτό δεν είναι οι φόβοι, το άγχος, το χρήμα, οι σχέσεις, οι άνθρωποι... είναι το παρελθόν. Αν τσεκάρεις τα προηγούμενα και πολλά άλλα από αυτά θα καταλάβεις πως αλλάζουν, το παρελθόν? Στιλέτα ανάμεσα, σκιά που δεν φεύγει όσο και να την πληρώνεις... δεν στη κάνει τη χάρη! Τυφλοί προφήτες που ψευδίζουν αλήθειες. Κάπου στο δρόμο, μια δόση γράψανε, δε σε φοβούμαι χάροντα κι΄όποτε θέλεις κόπια, και το ποτήρι της ζωής ξεχειλισμένο τό΄πια...

Να ευχαριστήσω όλους τους δασκάλους μου και το τμήμα μου, τον κ. Κ. Δημάδη, τον κ. Κ. Μήλιο, τον κ. Π. Τρικαλίτη και τον Aurelio A Cabeza για όσα με διδάξανε μέσα και έξω από τους πανεπιστημιακούς χώρους. Ιδιαίτερη αναφορά στη δασκάλα μου κ. Ζ. Παπαθωμά που μέ′κανε άθρωπο καθώς και εσένα για όλα τα υπόλοιπα...

Για την ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ, για την ΑΞΙΟΠΡΕΠΙΑ,

Ηράκλειο, Οκτώβρης του '12

Κωστής

Σε σένα λοιπόν,

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη			
Μέρος Ι (Θεωρητικό Μέρος)			
1. Εισαγωγή			
1.1 Τα φωσφονικά οξέα – Ιδιότητες			
1.2 Μεταλλοφωσφονικά Υλικά			
1.3 Εφαρμ	ιογές των Φωσφονικών οξέων στη Φαρμακευτική		
Χημεία			
1.3.1	Διφωσφονικοί Υποκαταστάτες	8	
1.3.2	Τα Διφωσφονικά στην θεραπεία της οστεοπόρωσης	12	
1.4 Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην βιομηχανία			
1.5 Παραδείγματα μορίων φωσφονικών οξέων			
1.5.1	ΑΤΜΡ [άμινο–τρις(μεθυλενοφωσφονικό) οξύ,		
	aminotris – (methylene phosphonic) acid].	18	
1.5.2	. (HEDP) 1-Hydroxy Ethylidene-1.1-Diphosphonic		
	Acid	20	
1.5.3	(PMIDA) N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic acid	20	
1.6 Το αλν	(πιμελή) τη τη πουρποποιηστηστηστηστηστηστηστηστηστηστηστηστηστη	21	
1.0 10 0.4	Γενικά	21	
1.0.1	Παρασκειμά μδρονελών (Αεωρητική προσέννιση)	21	
1.0.2	Μαρασκεσή συρογελών (σεωρητική προσεγγιση)	27	
1.0.5	οξέως	27	
1 7 Σκοπό	υζεως	20	
1.7 Ζκολο	ς της παροσοάς εργασίας	21	
	ιματικό μερος) Πειοσματική διαδικασία Υλικά και Μέθοδοι	27	
2.1	Πειραματική οιαοικασία-Υλικά και Μεθόσοι	32	
2.1.1	Παρασκεύη υσρογελής Αλγινικου – (Μ)	32	
2.1.2		32	
2.1.3	Αποχυση υποκαταστάτων στο συστημά της	24	
244	υορογελης	34	
2.1.4	2υστηματα υορογελής αλγινικου – αλκαλικών γαιών	24	
245	και φωσφονικών υποκαταστάτων	34	
2.1.5	Συστηματά υδρογελής αλγινικου – λανθανιδιών και		
	φωσφονικών υποκαταστατών	36	
2.1.6	Σύνθεση υλικών (Ln-HPA) σε υδατικά διαλύματα και		
	ηπιες συνθηκες	3/	
2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση / Results and Discussion			
2.2.1.	Σύνθεση και χαρακτηρισμός Ca-ATMP	41	
	2.2.1.1 Σύνθεση	41	
	2.2.1.2 Χαρακτηρισμός και συζήτηση	41	
2.2.2	Σύνθεση και χαρακτηρισμός Ca-HEDP	46	
	2.2.2.1 Σύνθεση	46	
	2.2.2.2 Χαρακτηρισμός και συζήτηση	46	
2.2.3	Σύνθεση και χαρακτηρισμός Ca-Pmida	52	
	2.2.3.1 Σύνθεση	52	
	2.2.3.3 Χαρακτηρισμός και συζήτηση	52	
2.2.4	Σύνθεση και χαρακτηρισμός της οικονένειας υλικών		
	Ln-HPA	56	
	2.2.4.1 Σύνθεση	56	
	2.2.4.2 Χαρακτηρισμός και συζήτηση	56	

2.2.4.2.α Φασματοσκοπία ATR-IR		56	
2.2.4.2.β Περίθλαση σκόνης ακτινών Χ			
2.2.4.2.γ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης			
2.2.4.3 Γενική περιγραφή της κρυσταλλικής δομής			
Ln-HPA			
2.2.4.4 Θερμική συμπεριφορά και χαρακτηρισμός			
επιφανείας			
2.2.4.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου			
2.2.4.6 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού			
Συντονισμού		80	
2.2.4.7 Μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας		84	
	2.2.4.8 Χαρακτηριμός φωτοφωταύγειας	86	
2.3	Συμπεράσματα – Conclusions	90	
2.4	Δημοσιεύσεις – Publications	92	
2.5	Βιβλιογραφία – Bibliography	93	
2.6 Παράρτημα - CD		96	

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση νέων μικροπορωδών υλικών έχει προσελκύσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της ποικιλίας διαφορετικών δομών, και των σημαντικών ιδιοτήτων που εκδηλώνουν. Συνεπώς, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αερίων ή ως μοριακά κόσκινα, έχουν ευρεία εφαρμογή στην κατάλυση και την κατασκευή αισθητήρων, ενώ χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε συσκευές ενεργειακών μετατροπών (κύτταρα καύσης) και παραγωγής υδρογόνου. Αξιοσημείωτη είναι και η εφαρμογή τους σε βιολογικά συστήματα και φαρμακευτικά σκευάσματα.

Στην παρούσα εργασία αρχικά περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ισοδομικών λανθανιδών-καρβοξυφωσφονικών σκελετών (MOFs) με χρήση του υδροξυφωσφονοξικού οξέος (hydroxyphosphonoacetic acid, HPAA) σε διάφορες αναλογίες Ln³⁺ και HPAA και τιμές pH. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται για την απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων CO₂ και ικανοποιητικών N₂, ενώ εμφανίζουν το φαινόμενο της αντιστρεπτής μετατροπής τους από κρυσταλλικά σε άμορφα και πάλι σε κρυσταλλικά (crystalline-toamorphous-to-crystalline transformation). Παράλληλα, εμφανίζουν ικανοποιητικές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Ακολούθως, παρουσιάζεται η ανάπτυξη νέας τεχνικής κρυστάλλωσης υλικών με χρήση συστήματος υδρογέλης του μετά νατρίου άλατος του αλγινικού οξέως καθώς επίσης και η εφαρμογή της για παραλαβή των νέων κρυσταλλικών υλικών Ca-ATMP (ATMP = amino*tris*(methylenephosphonate)), Ca-PMIDA (PMIDA = phosphonomethyl-imino(diacetate)), Ca-HEDP (HEDP = hydroxyethylidenediphosphonate) με πολλά υποσχόμενες ιδιότητες δεδομένων των κρυσταλλικών δομών τους.

Ο χαρακτηρισμός επιτεύχθηκε με τη χρήση κρυσταλλογραφίας ακτινών Χ, φασματοσκοπίας ATR-IR και FT-IR, στοιχειακής ανάλυσης, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στερεάς κατάστασης (solid state NMR) ενώ παράλληλα μετρήθηκε η προσρόφηση αερίων διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου καθώς και η πρωτονιακή αγωγιμότητα των υλικών.

- 1 -

Λέξεις Κλειδιά: μικροπορώδη υλικά, ΗΡΑΑ, ΡΜΙDΑ, HEDP, ATMP, MOFs, λανθανίδια, υδρογέλη, φωσφονικά οξέα, προσρόφηση αερίων, πρωτονιακή αγωγιμότητα.

ABSTRACT

Over the last years synthesis of new microporous materials has attracted enormous scientific interest due to their structure variability and their potential important properties. Consequently, these materials have been used for gas adsorption or as molecular sieves, they have wide application in catalysis and sensors construction while they are principally been used in fuel cells and hydrogen production apparatus.

This study, firstly describes the synthesis of metal-phosphonocarboxylate coordination polymers (MOFs) when hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA) is reacted with lanthanide metals ions in several Ln³⁺:HPAA molar ratios and different pH values. These polymers posses great carbon dioxide and acceptable nitrogen adsorption while they are also characterized by a crystalline-to-amorphous-to-crystalline reversible transformation. Moreover, they express satisfactory values of proton conductivity.

In the present work we will also present a description of a new crystallization technique for crystalline materials with the use of hydrogels formed by the hydrophilic polysaccharide sodium alginate as well as its application to gain synthetic access to the new crystalline materials Ca-ATMP (ATMP = amino-*tris*(methylenephosphonate)), Ca-PMIDA (PMIDA = phosphonomethyl-imino(diacetate)), Ca-HEDP (HEDP = hydroxyethylidenediphosphonate) with many promising properties due to their interesting crystal structures.

Characterization was achieved through the use of X-Ray Crystallography (single crystal and powder), ATR-IR Spectroscopy, FT-IR-Spectroscopy, Elemental Analysis, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetric Analysis and Solid State NMR.

Keywords: Microporous materials, HPAA, PMIDA, HEDP, ATMP, hydrogel, phosphonic acid, gas adsorption, proton conductivity.

Μέρος Ι (Θεωρητικό Μέρος)

1. Εισαγωγή

1.1 Τα φωσφονικά οξέα – Ιδιότητες.

Τα οργανικά φωσφονικά οξέα αποτελούν ενώσεις που εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές σε τεχνολογικούς, βιομηχανικούς αλλά και ιατρικούς τομείς.

Το βασικό δομικό χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι η παρουσία μιας τουλάχιστον ομάδας –PO₃H₂ με απευθείας δεσμό φωσφόρου άνθρακα, σε αντίθεση με τους φωσφορικούς εστέρες που περιέχουν την ομάδα P-O-C αλλά δεν συγκαταλέγονται στους φωσφονικούς υποκαταστάτες. Ο μοριακός τύπος ενός μονοφωσφονικού οξέος είναι της μορφής RPO₃H₂, όπου R είναι η ανθρακική αλυσίδα. Η συμπεριφορά της ομάδας – PO₃H₂ εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το pH¹. Σταδιακή αύξηση του pH θα επιφέρει και την σταδιακή από-πρωτονίωση του οξέος.

Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων παραγώγων των φωσφονικών οξέων έγινε δυνατή με μία αντίδραση τύπου Arbuzov στην οποία χρησιμοποιούνται βρώμο- ή ιώδο- παράγωγα.

$$\begin{array}{c} OR_1 \\ R_1 O \xrightarrow{P} OR_1 \\ R_1 O \xrightarrow{P} OR_1 \end{array} \xrightarrow{R_2 - X} O \\ Heat \\ Heat \\ OR_1 \end{array} \xrightarrow{O} OR_1$$

Ο μηχανισμός που ακολουθεί η αντίδραση περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα:



Όπως φαίνεται και παραπάνω η αντίδραση ξεκινά με μια S_N2 αντίδραση μεταξύ ενός πυρηνόφιλου φωσφορώδους άλατος και ενός αλκυλαλογονιδίου.² Η αντίδραση αυτή δίνει ένα phosphonium το οποίο αποτελεί και το ενδιάμεσο της ολικής αντίδρασης. Στη συνέχεια το ελεύθερο ανιόν του αλογόνου αντιδρά μέσω μιας δεύτερης αντίδρασης S_N2 με το phosphonium δίνοντας μας το επιθυμητό φωσφονικό και ένα αλκυλαλογονίδιο. Όταν το ενδιάμεσο phosphonium που παράγεται είναι χειρόμορφο τότε η υποκατάσταση του αλογόνου πραγματοποιείται με αναστροφή της διάταξης του μορίου όπως εξάλλου αναμένεται για αντιδράσεις $S_N 2$. Η πραγματοποίηση της αντίδρασης γίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 150 – 200 °C, παράγοντας που εξαρτάται από την ομάδα R.

Οι φωσφονικές ομάδες μπορούν να συνυπάρχουν και με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο όπως για παράδειγμα, καρβοξυλική, υδροξύλιο, σουλφονική, ή αμίνη με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων σημείων συναρμογής υποκαταστάτη-μετάλλου. Τα αμινοφωσφονικά συνιστούν μια ιδιαίτερη κατηγορία πολυφωσφονικών οξέων. Αμινοφωσφονικό θεωρείται ένα φωσφονικό οξύ το οποίο περιέχει στην αλυσίδα του ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου (με τη μορφή αμινομάδας) και χαρακτηρίζεται από το μοριακό τύπο [RN(CH₂PO₃H₂)₂]. Η ιδιαιτερότητα των ενώσεων αυτών οφείλεται στην παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας η οποία προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο. Όπως και στη περίπτωση των απλών φωσφονικών έτσι και στα αμινοφωσφονικά η συμπεριφορά τους εξαρτάται από το pH. Εξ' αιτίας της υψηλής βασικότητας του Ν, οι αμινομάδες τους αποπρωτονιώνονται σε τιμές pH μεγαλύτερες του 10. Η σύνθεση των παραπάνω ενώσεων γίνεται με αντίδραση τύπου Mannich, μιας αμίνης, φορμαλδεΰδης και φωσφορώδους οξέος όπως φαίνεται και ακολούθως:

$$R_{3-n}NH_n + nHCHO + nH_3PO_3 \longrightarrow R_{3-n}N[CH_2P(O)(OH)_2]_n + nH_2O$$

Η παραπάνω αντίδραση εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση παρουσία HCl³ καθώς και αμμωνίας, πρωτοταγούς, δευτεροταγούς αμίνης ή πολυαμίνης καθώς και υποκατεστημένων αμινών δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σχηματισμού μεγάλου αριθμού αμινοφωσφονικών οξέων.

Τα αμινοφωσφονικά οξέα αποτελούν μια σημαντική ομάδα βιολογικά ενεργών ενώσεων και η σύνθεση τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της συνθετικής οργανικής όσο και της φαρμακευτικής χημείας. Τα οξέα αυτά θεωρούνται δομικά ανάλογα των αμινοξέων, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως ανταγωνιστές κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού τους. Στην Εικόνα 1.1 δίνονται σχηματικά δομές διαφόρων πολυφωσφονικών οξέων, στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.



Εικόνα 1.1 - Παραδείγματα φωσφονικών υποκαταστατών (χημικές δομές). Αντιπροσωπευτικές δομές φωσφονικών οξέων. Οι συντομεύσεις έχουν ως εξής: PBTC 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, HEDP 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, AMP amino-tris-(methylene-phosphonic acid), HEAMBP 2-hydroxyethyl-aminobis(methylenephosphonic acid), HPAA hydroxyphosphono acetic acid, EDTMP ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid), TDTMP tetramethylenediaminetetrakis(methylene-phosphonic acid), HDTMP hexamethylenediaminetetrakis(methylenephosphonic acid) DETPMP diethylenetriamine-pentakis(methylenephosphonic acid).

Επίσης τα αμινοφωσφονικά αποτελούν εξαιρετικούς υποκαταστάτες για τη συναρμογή μεταλλοϊόντων και συνεπώς χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ιόντων σιδήρου, χαλκού, νικελίου και ουρανίου κατά την χημική επεξεργασία των υδάτων. Τα οξέα αυτά έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν υμένια σε μεταλλικές επιφάνειες, συνεπώς αποτελούν αποτελεσματικά αντιδιαβρωτικά υλικά. Αμινοφωσφονικά οξέα μπορούν επίσης να συμμετάσχουν στο σχηματισμό μεταλλοργανικών υβριδικών υλικών (Metal-Organic Frameworks, MOF). Τέλος βρίσκουν εφαρμογές στην τροποποίηση ανόργανων επιφανειών, στον "εμπλουτισμό" (grafting) ανόργανων επιφανειών με οργανικές ενώσεις, καθώς στην κατάλυση και στον ευρύτερο τομέα της νανοτεχνολογίας.

1.2 Μεταλλοφωσφονικά Υλικά.

Τα μεταλλοφωσφονικά υλικά σχηματίζουν κατά κύριο λόγο ανόργανα- οργανικά υβρίδια και μικροπορώδη στερεά με δομή φυλλόμορφη-υποστηλωμένη (pillared-layered). Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως πολυμερή συναρμογής ωστόσο στη βιβλιογραφία αναφέρονται και μοριακές μεταλλοφωσφονικές δομές (π.χ. Co²⁺ - HDTMP)⁴. Τα υλικά αυτά λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογή σε πεδία όπως η κατάλυση,⁵ η προσρόφηση και η αποθήκευση αερίων,⁷ η ιονοανταλλαγή,⁶ παρένθεση (intercalation) κ.α.⁸

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

Η σύνθεση τους γίνεται σε υδατικά διαλύματα ή μείγμα νερού και κάποιου πολικού οργανικού διαλύτη (π.χ. αιθανόλη). Έτσι συχνά το νερό συναντάται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται παίζει πρωταρχικό ρόλο στη σταθεροποίηση και το σχηματισμό 1D, 2D και 3D υπερμοριακών δομών.⁹

Παρόλο που τα μεταλλοφωσφονικά τείνουν να δημιουργούν δισδιάστατες φυλλόμορφες δομές, αυξάνοντας τον αριθμό των υποκαταστατών με φωσφονικές ομάδες,

είναι δυνατός ο σχηματισμός πολυπλοκότερων συστημάτων των οποίων η τελική δομή είναι δύσκολο να προβλεφθεί. Εξάλλου δεν είναι περίεργο το γεγονός ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δομικά χαρακτηρισμένα μεταλλοφωσφονικά με υποκαταστάτες που φέρουν περισσότερες από τέσσερις φωσφονικές ομάδες.

1.3 Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην Φαρμακευτική Χημεία.

1.3.1 Διφωσφονικοί υποκαταστάτες. 10,11,12

Βασικό και χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογών των φωσφονικών οξέων στο τομέα της Φαρμακευτικής Χημείας είναι τα διφωσφονικά οξέα. Είναι ανάλογα των ενδογενών πυροφωσφορικών στα οποία ένα άτομο άνθρακα αντικαθιστά το κεντρικό άτομο οξυγόνου. Έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνουν την οστική μάζα και επιφέρουν μείωση κατά το ήμισυ στο ρυθμό διάσπασης της σπονδυλικής στήλης, του ισχίου καθώς και άλλων σημείων που προσβάλλονται από την οστεοπόρωση. Επίσης ανήκουν και στην κατηγορία των κορτικοστεροειδών. Η χημική τους δομή (Εικόνα 1.2) περιλαμβάνει δύο φωσφονικές ομάδες συνδεδεμένες απευθείας με το κεντρικό άτομο άνθρακα με απευθείας δεσμό C-P, ανθεκτικό στην υδρόλυση. Το κεντρικό άτομο άνθρακα μπορεί να δημιουργήσει δύο επιπλέον ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο πλευρικές ομάδες R₁ και R₂ αντίστοιχα.



Εικόνα 1.2 - Βασική δομή διφωσφονικών [διακρίνονται R1, R2 πλευρικές αλυσίδες].

Bisphosphonate structures



Εικόνα 1.3 - Παραδείγματα κλασσικών διφωσφονικών.

Η επιλεκτικότητα και η δραστικότητα των διφωσφονικών (στην ιδιότητά τους να εμποδίζουν την οστική επαναπορρόφηση) προέρχονται από τις παρεμβάσεις που έχουν γίνει στη χημική τους δομή (οι ομάδες R1 και R2 στο κεντρικό άτομο άνθρακα, πίνακας 1.1, Εικόνα 1.3). Επίσης, η παρουσία των δύο φωσφονικών ομάδων στον βασικό κορμό των διφωσφονικών (P – C – P) είναι υπεύθυνη για την μεγάλη εκλεκτική συγγένεια για δισθενή μεταλλικά ιόντα όπως ιόντα ασβεστίου.

Η R₂ πλευρική αλυσίδα του αλειφατικού άνθρακα είναι υπεύθυνη για την βιολογική δραστηριότητα των διφωσφονικών. Επιπλέον, τέτοιες ενώσεις, όταν η R₁ πλευρική αλυσίδα είναι μια υδροξυλομάδα, έχουν την ικανότητα να συναρμοστούν χηλικά με ιόντα ασβεστίου πιο αποτελεσματικά, δια μέσου τριδοντικής συναρμογής (η οποία δημιουργεί υψηλότερη σταθερότητα από την διδοντική). Αν παρατηρήσουμε την δομή της ετιδρονάτης αποτελείται από μια μεθυλομάδα ως R₁ πλευρική αλυσίδα και ένα υδροξύλιο ως R₂. Με αύξηση του μήκους της 2^{ης} πλευρικής αλυσίδας (από μια μεθυλομάδα σε μεγαλύτερη αλκυλομάδα) επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη αύξηση της σταθερότητας των προϊόντων. Με την εισαγωγή μιας αμινομάδας στο άκρο της R₂ αλυσίδας η δραστικότητά τους αυξήθηκα περίπου 1000 φορές. Έτσι προέκυψαν τα άμινο-διφωσφονικά με μια δευτεροταγή/τριτοταγή αμινομάδα, τα οποία είναι ακόμα πιο αποτελεσματικά, ενώ μέγιστη δραστικότητα παρατηρήθηκε όταν το τριτοταγές άζωτο βρέθηκε μέσα σε δομή δακτυλίου στην R₂ πλευρική ομάδα.

Agent	R ₁ side chain	R ₂ side chain
Etidronate	-OH	-CH3
Clodronate	-CI	-CI
Tiludronate	-н	-S- 🚫-CI
Pamidronate	-OH	-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
Neridronate	-0H	-(CH ₂) ₅ -NH ₂
Olpadronate	-0H	-(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂
Alendronate	-0H	-(CH ₂) ₃ -NH ₂
Ibandronate	-ОН	-CH ₂ -CH ₂ N CH ₃
Risedronate	-ОН	
Zoledronate	-0H	

Πίνακας 1.1 - Διφωσφονικά και οι αντίστοιχες πλευρικές τους αλυσίδες.

ΜΗ ΑΖΩΤΟΥΧΑ ΔΙΦΩΣΦΟΝΙΚΑ

- Etidronate (Didronel) 1 (Δραστικότητα συγκριτικά με αυτή της ετιδρονάτης)
- Clodronate (Bonefos, Loron) 10
- Tiludronate (Skelid) 10

Τα μη αζωτούχα διφωσφονικά μεταβολίζονται στο κύτταρο σε ενώσεις που αντικαθιστούν το τελικό πυροφωσφορικό ήμισυ της τριφωσφορικής αδενοσύνης (ATP), σχηματίζοντας ένα μη λειτουργικό μόριο που συναγωνίζεται με το ATP στον κυτταρικό ενεργειακό μεταβολισμό.

ΑΖΩΤΟΥΧΑ ΔΙΦΩΣΦΟΝΙΚΑ

- Pamidronate(APD, Aredia) 100
- Neridronate- 100
- Olpadronate 500
- Alendronate(Fosamax) 500
- Ibandronate(Boniva) 1000
- Risedronate(Actonel) 2000
- Zoledronate(Zometa) 10000

Τα αζωτούχα διφωσφονικά ενεργούν στον οστεομεταβολισμό μπλοκάροντας τον σχηματισμό του ενζύμου, ένζυμο FPPS, στην παρακάτω διαδικασία που απεικονίζεται στην εικόνα 1.4.



Εικόνα 1.4 - Μονοπάτι μπλοκαρίσματος του οστεομεταβολισμού από τα διφωσφονικά.

Αποτελέσματα ερευνών αποκαλύπτουν κυρίως σχέση μεταξύ δομής και απόδοσηςδραστικότητας αυτών των ενώσεων.

1.3.2. Τα Διφωσφονικά στη θεραπεία της οστεοπόρωσης.^{13,14,15}

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

Τα διφωσφονικά κρίνονται χρήσιμα στην θεραπεία ασθενειών που σχετίζονται με τα οστά κυρίως λόγω της ιδιότητάς τους να αναστέλλουν την οστική απορρόφηση. Η οστική απορρόφηση είναι μια διαδικασία με την οποία οι οστεοκλάστες σπάνε το οστό και απελευθερώνονται μεταλλικά στοιχεία με αποτέλεσμα την μετακίνηση ασβεστίου από το υγρό του οστού στην κυκλοφορία του αίματος. Οι οστεοκλάστες, είναι πολυπύρηνα κύτταρα που περιέχουν πολλαπλά μιτοχόνδρια και λυσοσώματα. Τα μιτοχόνδρια είναι τα οργανίδια του κυττάρου στα οποία γίνεται η παραγωγή ενέργειας με την οποία τροφοδοτείται το κύτταρο για να επιτελεστεί το σύνολο των λειτουργιών του. Τα λυσοσώματα είναι στοιχεία του κυττάρου που περιβάλλονται από μεμβράνη και είναι γεμάτα με διαλυτά υδρολυτικά ένζυμα που ελέγχουν την ενδοκυτταρική πέψη των μακρομορίων. Ο κύριος τύπος ενζύμων που περιέχονται στα λυσοσώματα είναι όξινες υδρολάσες όπως πρωτεάσες, νουκλεάσες, γλυκισιδάσες, λιπάσες, φωσφατάσες κ.α.

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

Η απορρόφηση αποτελεί μια ελεγχόμενη διαδικασία που διεγείρεται ή αναστέλλεται μέσω σηματοδότησης από άλλα μέρη του σώματος ανάλογα με τις ανάγκες ασβεστίου.

Στον παραθυρεοειδή αδένα ειδικοί υποδοχείς της μεμβράνης αντιλαμβάνονται τα επίπεδα ασβεστίου στην εξωκυττάρια ουσία και αν αυτά είναι χαμηλά, σηματοδοτείται η απελευθέρωση της παραθυρεοειδούς ορμόνης από ειδικά κύτταρα του αδένα. Η παραπάνω ορμόνη, εκτός των άλλων λειτουργιών της, που περιλαμβάνουν τους νεφρούς και τα έντερα, αυξάνει επίσης τον αριθμό και τη δράση των οστεοκλαστών για την απελευθέρωση ασβεστίου και ως εκ τούτου διεγείρει την απορρόφηση οστίτη ιστού (εικόνα 1.5). Αντίθετα υψηλά επίπεδα ασβεστίου στο αίμα οδηγούν σε μειωμένη απελευθέρωση ορμόνης από τον αδένα με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας των οστεοκλαστών και της απορρόφησης. Ένα επιπλέον επίπεδο ρύθμισης είναι από το ανοσοποιητικό σύστημα και συγκεκριμένα από τα Τλεμφοκύτταρα.



Εικόνα 1.5 - Ρύθμιση απορρόφησης μέσω της παραθυρεοειδούς ορμόνης και άλλων παραγόντων.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η βασική ιδιότητα των διφωσφονικών που τα καθιστά κατάλληλα φάρμακα για την καταπολέμηση των ασθενειών των οστών είναι η αναστολή της οστικής απορρόφησης. Όταν τα διφωσφονικά προσδεθούν πάνω σε ένα μέταλλο έχουν την ιδιότητα να αναστείλουν την ανάπτυξη κρυστάλλων. Οι περισσότερες από τις ενώσεις αυτές προσδένυνται εξίσου στον υδροξυαπατίτη, σημαντικό βήμα στην αναστολή της απορρόφησης που μεσολαβείται από τους οστεοκλάστες (εικόνα 1.6). Σήμερα, αποτελεί γενική παραδοχή το γεγονός ότι τα διφωσφονικά επιτελούν ένα τρίπτυχο εργασιών σε

κυτταρικό και σε επίπεδο οστεοκλάστη με αποτέλεσμα τη μείωση του μετασχηματισμού του οστού:

- Έμμεση, με παρεμβολή των οστεοβλαστών, ή άμεση αναστολή της επιστράτευσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών,
- 2) αναστολή της δράσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών και

 τη μείωση της χρόνου ζωής των οστεοκλαστών κατά πάσα πιθανότητα μέσω κυτταρικής απόπτωσης.



Εικόνα 1.6 - Τρόπος δράσης των διφωσφονικών στους οστεοβλάστες για πρόληψη της απορρόφησης.

Ο πρώτος τρόπος δράσης των διφωσφονικών, με άμεση επίδραση στους οστεοβλάστες βασίζεται στην ιδιότητα των οστεοβλαστών να πραγματοποιούν σε μεγάλο βαθμό ενδοκύττωση. Άμεσο αποτέλεσμα της παραπάνω ιδιότητας είναι τα διφωσφονικά που υπάρχουν στο χώρο της απορρόφησης να ενδοκυτταρώνονται. Το φαινόμενο αυτό έχει αποδειχτεί πειραματικά με τη χρήση ραδιοεπισημασμένων διφωσφονικών, τα οποία μπαίνουν με ενδοκύττωση σε ενδοκυτταρικά κενοτόπια και σε άλλα υποκυτταρικά στοιχεία όπως ο πυρήνας, τα μιτοχόνδρια και το κυτταρόπλασμα. Μετά από την εισαγωγή τους στο εσωτερικό του οστεοκλάστη τα διφωσφονικά δρουν κατά πάσα πιθανότητα ως ανάλογα του πυροφωσφορικού παρεμβαίνοντας σε ενδοκυτταρικά μεταβολικά μονοπάτια που είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική κυτταρική λειτουργία και επιβίωση. Ένα παράδειγμα τέτοιας παρέμβασης είναι η παρεμβολή στο σχηματισμό του δακτυλίου ακτίνης του κυτταροσκελετού σε πολωμένους οστεοβλάστες που πραγματοποιούν απορρόφηση. Όσον αφορά την κυτταρική απόπτωση (εικόνα 1.7), πρόσφατες δημοσιεύσεις υπογραμμίζουν τη σημασία της επαγωγής της στους οστεοβλάστες από τα διφωσφονικά. Η απόπτωση είναι μια φυσιολογική κυτταρική διαδικασία και αποτελεί μια μορφή προγραμματισμένου κυτταρικού θανάτου στους πολυκυτταρικούς οργανισμούς. Περιλαμβάνει μια σειρά από βιοχημικά γεγονότα που οδηγούν σε αλλαγές στην κυτταρική μεμβράνη όπως την απώλεια της μεμβρανικής ασυμμετρίας και πρόσδεσης, μείωση του μεγέθους του κυττάρου, συμπύκνωση της χρωματίνης και τελικά στον θάνατο.

Η βασική διαφορά της απόπτωσης με τη νέκρωση είναι ότι οι διαδικασίες της πρώτης έχουν ως αποτέλεσμα την

απόθεση κυτταρικών αποβλήτων που δεν καταστρέφουν



Εικόνα 1.7 - Κυτταρικά γεγονότα στην πορεία προς την κυτταρική απόπτωση.

τον οργανισμό (εικόνα 1.8). Πειράματα έχουν δείξει ότι επεξεργασία με διάφορους τύπους διφωσφονικών οδηγεί στις χαρακτηριστικές μορφολογικές αλλαγές του κυττάρου που λαμβάνουν χώρα στην απόπτωση, οι οποίες μπορούν μάλιστα να απομονωθούν και να ταυτολογηθούν in vitro σε οστεοκλάστες ποντικών. Ωστόσο η σημασία της απόπτωσης που προκαλείται από τη δράση φωσφονικών είναι ακόμα ασαφής.

Αν και είναι πιθανό οι ενώσεις αυτές να αναστέλλουν την απορρόφηση με το να ωθούν



Εικόνα 1.8 - Επαγωγή απόπτωσης σε οστεοβλάστη.

τους οστεοβλάστες σε απόπτωση, δεν είναι ακόμα αποδεδειγμένο σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η εν λόγω αναστολή οφείλεται αποκλειστικά στην αύξηση του βαθμού απόπτωσης. Κρίνεται περισσότερο πιθανό να γίνεται αναστολή σε βιοχημικά μονοπάτια που είναι σημαντικά για την λειτουργικότητα και επιβίωση του οστεοβλάστη και ως εκ τούτου το κύτταρο να οδηγείται σε κυτταρικό θάνατο.

1.4 Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία.

Τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές^{16,17,18} ιζηματογένεσης. Η χρήση τους αυτή βασίζεται στην ικανότητα τους να προσροφώνται σε συγκεκριμένα επίπεδα του αυξανόμενου κρυστάλλου και να παρεμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη του (crystal poisoning).¹⁹ Στην επεξεργασία του φυσικού νερού τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται ως χηλικοί υποκαταστάτες για πολλά είδη μεταλλικών κατιόντων, σχηματίζοντας μεταλλοφωσφονικά πολυμερή, εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη καταβύθιση ιζημάτων.

Το φυσικό νερό χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και του χαμηλού κόστους του. Ωστόσο η παρουσία διαλυμένων μετάλλων και ανόργανων συστατικών μέσα σε αυτό συχνά συνεπάγεται την καταβύθιση και επικάθηση τους στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας. Τα συχνότερα σχηματιζόμενα ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες είναι ανθρακικά (CO₃²⁻), φωσφορικά (PO₄³⁻), θειικά (SO₄²⁻) και πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Τα ιζήματα αυτά επικάθονται πάνω σε "κρίσιμες" επιφάνειες του θερμοεναλλάκτη, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ορθής λειτουργίας του, καθώς και την ομαλή ροή του νερού (λόγω των επικαθίσεων μειώνεται η εσωτερική διάμετρος των σωλήνων ροής), εικόνες 1.9 και 1.10.



Εικόνα 1.9 - Συστήματα Ψύξης στη Βιομηχανία.

Επίσης επακόλουθο των επικαθίσεων αυτών είναι η διάβρωση του συστήματος με αποτέλεσμα τη σπατάλη ενέργειας εφόσον το σύστημα απαιτεί υψηλότερες πιέσεις για να διοχετεύσει το νερό μέσα από τους διαβρωμένους σωλήνες.

Η διάβρωση αφορά κατά κύριο λόγο σωλήνες χάλυβα, εντός των οποίων λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες περιγράφονται στην εικόνα 1.10.



Εικόνα 1.10 - Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις κατά τη διάβρωση σωλήνων χάλυβα.

Στη χημική διεργασία των φυσικών υδάτων τα φωσφονικά (R–PO₃H₂) πρόσθετα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης ή ως παρεμποδιστές κρυστάλλωσης δυσδιάλυτων αλάτων.

Το pH των συστημάτων αυτών κυμαίνεται σε pH = 7 έως 9,8 τιμές στις οποίες τα φωσφονικά βρίσκονται πλήρως αποπρωτονιωμένα. Τα φωσφονικά εισάγονται στο σύστημα σε ποσότητες της τάξης των ppm ως οξέα ή σαν διαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων και σχηματίζουν κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH σταθερά σύμπλοκα με άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺). Η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος.

Τα χαρακτηριστικά ενός "ιδανικού" φωσφονικού παρεμποδιστή διάβρωσης πρέπει να είναι τα ακόλουθα :

- 1) Δυνατότητα δημιουργίας μεταλλοφωσφονικών λεπτών υμενίων²⁰
- 2) Να μην σχηματίζουν διαλυτά ή ελάχιστα διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα, μιας και κάτι τέτοιο συνεπάγεται τη μη ικανοποιητική εναπόθεση τους στην επιφάνεια και την παραμονή τους στο υδατικό διάλυμα.
- Τα υμένια που δημιουργούνται οφείλουν να έχουν ανθεκτική δομή και να μην είναι πορώδη. Πορώδη υλικά θα επέτρεπαν την διείσδυση οξυγόνου και συνεπώς την οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας²¹.

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

1.5 Παραδείγματα μορίων φωσφονικών οξέων.

<u>1.5.1 ATMP [αμινο–τρις(μεθυλενοφωσφονικό) οξύ, aminotris – (methylene phosphonic)</u> <u>acid].</u>²²⁻²⁵

Το ΑΤΜΡ ανήκει επίσης στην κατηγορία των αμινο-μεθυλενοφωσφονικών οξέων και είναι ένα τριφωσφονικό οξύ. Η κατηγορία αυτή των πολυφωσφονικών οξέων έχει την ιδιαιτερότητα ότι η παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας προσδίδει ένα θετικό φορτίο που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην καταμέτρηση των επί μέρους φορτίων ώστε αν υπολογιστεί το τελικό φορτίο του μορίου.

Το ΑΤΜΡ, εικόνα 1.11, είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό διαλυτό στο νερό και αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερό παρουσία άλλων οξέων ή βάσεων, σε ακραίες τιμές pH και σε θερμοκρασία T < 200 °C. (Σε T > 200 °C διασπάται σε διάφορα προϊόντα). Έχει χαμηλή τοξικότητα, δεν συσσωρεύεται σε βιολογικούς οργανισμούς ενώ είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμο παρουσία φωτός και μεταλλικών ιόντων όπως το Mn. Στο εμπόριο διατίθεται ως Dequest 2000 (~ 50 % υδατικό διάλυμα).



Εικόνα 1.11 – Σχηματική αναπαράσταση του ΑΤΜΡ. Η μορφή αυτή βρίσκεται σε χαμηλά pH (< 1).

Η αποπρωτονίωση του ΑΤΜΡ πραγματοποιείται σε πέντε διαδοχικά βήματα (εικόνα 1.12), οδηγώντας τελικά στο ανιονικό είδος $[HN(CH_2PO_3)_3]^{5-}$, HL^{5-} . Η αποπρωτονίωση του αζώτου συμβαίνει μόνο σε πολύ υψηλές τιμές pH (> 10).



Εικόνα 1.12 Καμπύλη αποπρωτονίωσης του ΑΤΜΡ.

1.5.2. (HEDP) 1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid²⁶

Το HEDP (εικόνα 1.13) είναι ένας όξινος οργανοφωσφονικός υποκαταστάτης με βασική εφαρμογή στην παρεμπόδιση επικαθίσεων. Σχηματίζει σταθερές χηλικές ενώσεις συναρμοζόμενος με ιόντα Fe, Cu και Zn. Παρουσιάζει εξαιρετική παρεμποδιστική ικανότητα κάτω από τους 250 °C ενώ έχει καλή χημική σταθερότητα σε υψηλές τιμές του pH, δύσκολα υδρολύεται και αποσυντίθεται κάτω από τις σύνηθες συνθήκες φωτός και θερμοκρασίας.



Εικόνα 1.13 Μορφή του (HEDP), 1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid, στην πλήρως πρωτονιωμένη του μορφή.

1.5.3. (PMIDA) N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic acid²⁷

Το Pmida είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό ελάχιστα διαλυτό στο νερό και αδιάλυτο στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Η δομή του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, εικόνα 1.14. Χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον σαν ενδιάμεσο στην παρασκευή αποτελεσματικών, αβλαβών ζιζανιοκτόνων.



Εικόνα 1.14 Απεικόνιση της δομής του (Pmida) N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic acid. Η μορφή αυτή βρίσκεται σε χαμηλά pH (< 1).

1.6 Το Αλγινικό οξύ

<u>1.6.1 Γενικά</u>

Το αλγινικό οξύ (άλγη ή αλγινικό), είναι ένας ανιονικός υδρόφιλος κολλοειδής πολυσακχαρίτης που συναντάται στα κυτταρικά τοιχώματα διαφόρων καφέ φυκών (phaeophyceae), κυρίως του γένους Macrocysis pyrifera και Ascophyllum nodosum, καθώς επίσης και σε βακτήρια των οικογενειών Pseudomonas και Azotobacter. Το βακτηριακό αλγινικό οξύ, δρώντας ως μέσο ανταλλαγής ιόντων, είναι χρήσιμο στη σύνθεση μικρο- και νανο-δομών που βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική, τη φαρμακευτική βιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων. Απορροφά πολύ εύκολα μεγάλη ποσότητα νερού, που αγγίζει 200-300 φορές το βάρος του, σχηματίζοντας υλικό με πολύ μεγάλο ιξώδες. Το χρώμα του ποικίλλει από λευκό σε ελαφρώς κίτρινο και στο εμπόριο διατίθεται με διάφορες μορφές (νηματοειδής, κοκκώδη, σκόνη). Έχει μοριακό τύπο (C₆H₈O₆)_n το μοριακό του βάρος υπολογίζεται σε 10,000 - 600,000 (ενώ το αντίστοιχο του μονομερούς είναι θεωρητικά 176,13 και πραγματικά 200), η πυκνότητά του είναι ~ 1,601 gr/cm³ και εμφανίζει p K_a =1,5-3,5. Το αλγινικό οξύ είναι αδιάλυτο στο νερό και τους οργανικούς διαλύτες και παρουσιάζει σταδιακή διαλυτοποίηση στα διαλύματα ανθρακικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου. Στο εμπόριο εκτός από το αλγινικό οξύ είναι εύκολα διαθέσιμα τόσο το μετά νατρίου όσο και το μετά καλίου άλας αυτού.

Δομικά το αλγινικό οξύ, όπως και το μετά νατρίου ή καλίου άλας του, είναι γραμμικό συμπολυμερές που αποτελείται από κατάλοιπα δύο μονομερών, του β-D-μανουρονικού οξέως (M) [β-mannuronic acid] και του α-L-γουλουρονικου οξέως (G) [a-L-guluronic acid] ενωμένα μέσω ομοιοπολικών γλυκοζιτικών δεσμών β-1,4 και α-1,4. Το M κατάλοιπο έχει C1 διαμόρφωση ενώ το G C4 ανεξάρτητα του λόγου των μονομερών και του μήκους της αλυσίδας, εικόνα 1.15. Εξαιτίας της φυσικής προέλευσης και της βιοσυμβατότητας που παρουσιάζουν τα αλγινικά μακρομόρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φαρμακοβιομηχανία τη βιομηχανία τροφίμων κλπ.²⁸



Εικόνα 1.15 (a) Μονομερή του αλγινικού οξέος, (b) Αναπαράσταση του πολυμερούς, (c) Αναπαράσταση της αλληλουχίας των μονομερών σε μια αλυσίδα του πολυμερούς.

Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητά του να απορροφά ποσότητες νερού πολλαπλάσιες του βάρους του το καθιστά χρήσιμο στην παραγωγή χαρτιού και στην παρασκευή αδιάβροχου και πυρασφαλούς υφάσματος. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων ως μέσο διόγκωσης σε ποτά ή παγωτά και ως πηκτικό μέσο σε σούπες και ζελέ ενώ αναγνωρίζεται με τον χαρακτηριστικό αριθμό Ε-400. Το μετά νατρίου άλας του αλγινικού οξέος με εμπειρικό τύπο NaC₆H₇O₆ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως γαλακτοματοποιητής και μέσο διόγκωσης και αναγνωρίζεται με τον χαρακτηριστικό αριθμό Ε-401. Ιδιαίτερα εντυπωσιακή είναι η χρήση του στη μοριακή γαστρονομία με πρωτοπόρο τον Ferran Andriá ο οποίος παρασκευάζει βρώσιμο «χαβιάρι» από φυσικούς χυμούς φρούτων και λαχανικών κατά την ανάμιξη του μετά-ασβεστίου άλατος γαλακτικού οξέος με το μετά-νατρίου άλατος αλγινικού οξέος (sodium alginate). Στη φαρμακοβιομηχανία εμφανίζεται ως συστατικό σε χάπια δυσπεψίας και χάπια αδυνατίσματος αφού έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την πρόσληψη λίπους κατά 75 %, αποτελεί συστατικό πληθώρας ευρέως διαδεδομένων φαρμακευτικών προϊόντων (Gaviscon, Bisodol, Asilone) ενώ ακόμα χρησιμοποιείται στην παραγωγή νημάτων για ράμματα που προάγουν την επούλωση των τραυμάτων και αφαιρούνται προκαλώντας λιγότερο πόνο από τα συμβατικά. Η εφαρμογή του στην αισθητική (cosmetics) έγκειται στη χρήση του για την παρασκευή καλλυντικών και κρέμες ανάπλασης. Επιπρόσθετα χρησιμοποιείται στην οδοντοτεχνική για την κατασκευή οδοντικών αποτυπωμάτων και αποτελεί πηκτική ουσία στις βαφές υφασμάτων. Σημαντική είναι ακόμα και η ιδιότητά του να συνδέεται χηλικά με τα ραδιενεργά ισότοπα I-131 και Sr-90 για την απομάκρυνσή τους από το ανθρώπινο σώμα και να λειτουργεί ως κυτταρικός, ενζυμικός και πρωτεϊνικός ακινητοποιητής. Λόγω της βιοσυμβατότητάς του και της εύκολης ζελατινοποίησης (gelation) με δισθενή κατιόντα βρίσκει επιπρόσθετα εφαρμογή στην ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων στο ανθρώπινο σώμα. Το μετά καλίου άλας του αλγινικού οξέος έχει εμπειρικό τύπο KC₆H₇O₆. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων και σε περιορισμένα πειραματικά συστήματα για τη φαρμακοβιομηχανία.

Τα τελευταία χρόνια το αλγινικό οξύ και οι γέλες που σχηματίζει κατά την ανάμιξή του με διαλύματα κατιόντων χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των πλακιδίων που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας T.L.C (Thin Layer Chromatography) για το διαχωρισμό ενώσεων με παραπλήσια χημική σύνταξη ή για την ταυτοποίηση ουσιών που παρασκευάστηκαν από μία συνθετική πορεία⁴³. Η χρήση τους αυτή στηρίζεται στην αντοχή και το πορώδες των σχηματιζόμενων γελών.⁴¹ Επιπρόσθετα το αλγινικό οξύ, το μετά νατρίου άλας του και τα παράγωγά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη σύνθεση νέων υλικών. Για παράδειγμα η παρασκευή υδρογέλης ψευδαργύρου με χρήση του μετά νατρίου άλατος του αλγινικού οξέος έχει σαν αποτέλεσμα την παρασκευή νανοσωματιδίων ΖηΟ έπειτα από τη θερμική αποσύνθεση της υδρογέλης ενώ μέσω της sol-gel τεχνικής έχουν παρασκευαστεί φωσφορικά άλατα των αλκαλικών γαιών.³⁶ Στον αντίποδα των

παραπάνω, η υδρογέλη ασβεστίου δεν είναι το καταλληλότερο μέσο για την ιζηματοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου μέσω βιομιμητικής προσέγγισης αν και η χρήση της στη θεραπεία της αθηροσκλήρωσης της βαλβίδας της ανθρώπινης καρδιάς δείχνει να είναι αποτελεσματική.

Όλες οι παραπάνω εφαρμογές αποδίδονται κυρίως στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των καρβοξυλομάδων του αλγινικού και των ιόντων των μετάλλων (Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺),²⁹⁻³⁴ που εξαρτώνται κυρίως από το λόγο M/G στις αλυσίδες του πολυμερούς, στις ιδιότητες των ιόντων (όξινη ή βασική συμπεριφορά) και την οξύτητα του μέσου.³⁵

1.6.2 Παρασκευή υδρογελών (θεωρητική προσέγγιση)

Σε γενικές γραμμές το μετά-νατρίου άλας του αλγινικού οξέος δεν έχει συγκεκριμένο μοριακό βάρος και λόγο M/G ενώ η δομή του πολυμερούς ποικίλλει ανάλογα με το περιβάλλον ανάπτυξης των βακτηρίων και των φυκών από τα οποία προέρχεται. Η προσθήκη του σε απιονισμένο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την αποπρωτονίωση των καρβοξυλομάδων (-COO-) και τη δημιουργία θέσεων πρόσδεσης των μεταλλικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα η προσθήκη ιόντων Ca²⁺ στο διάλυμα του αλγινικού υποβοηθά το διμερισμό των αλυσίδων των καταλοίπων του γουλουρονικού οξέος.⁴² Οι υδρογέλες ασβεστίου, εικόνα 1.16, αποτελούν διασταυρούμενα δίκτυα (cross-linked networks) που απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα (εικόνα 1.17) ενώ οι αποπρωτονιωμένες καρβοξυλομάδες του πολυμερούς μπορούν να παρομοιασθούν με το άμινο-τελικό άκρο ενός πολυπεπτιδίου στις οποίες προσδένονται τα μεταλλικά κατιόντα λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.



Εικόνα 1.16 Πειραματική διαδικασία για τη βιομιμητικής σύνθεση των προϊόντων



Εικόνα 1.17 Δημιουργία υδρογέλης ασβεστίου.

Μετά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων η συγκέντρωση του ιόντος του μετάλλου και το pH του μείγματος δεν επηρεάζουν σημαντικά τη δομή της υδρογέλης αν και η μηχανική αντοχή και το πορώδες της υδρογέλης επηρεάζονται από τη σύστασή της.³⁰ Δεδομένου ότι οι τιμές pKa των G και M μονομερών κυμαίνονται από 3 έως 4 η πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση του διαλύματος του αλγινικού μεταβάλλει τις υδρόφιλες ιδιότητες του πολυμερούς και πιθανότατα το διμερισμό των αλυσίδων στο υδατικό διάλυμα. Η αλλαγή της τιμής του pH οδηγεί σε διαφορετικούς μηχανισμούς σύνθεσης της υδρογέλης ασβεστίου.^{42,44} Πιο συγκεκριμένα η οξύτητα του μανουρονικού και του γουλουρονικού οξέος αντίστοιχα χαρακτηρίζονται από τα μεγέθη των pKa = 3.38 και pKa = 3.65.

Η αλληλουχία και η αναλογία των M,G- blocks στον πολυσακχαρίτη από διαφορετικά είδη καφέ φυκών όχι μόνο διαφοροποιεί τις φυσικές του ιδιότητες αλλά και την ενεργότητα του απέναντι σε διαφορετικά κατιόντα. Πιο συγκεκριμένα η αλληλεπίδραση των δισθενών μετάλλων με αλγινικό οξύ προερχόμενο από διαφορετικές οικογένειες φυκών αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε γουλουρονικό οξύ.⁴⁵ Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η δομή ζιγκ-ζαγκ των πολυγουλουρονικών οξέων μπορεί εύκολα να φιλοξενήσει δισθενή κατιόντα πιο εύκολα σε σχέση με τα πολυμανουρονικά οξέα. Οι πολυγουλουρονικές αλληλουχίες υφίστανται διμερισμό παρουσία των κατιόντων δημιουργώντας θέσεις συναρμογής με κοιλότητες κατάλληλες για τα δισθενή κατιόντα.

ιξώδες του προϊόντος. Ο τρόπος δημιουργίας γελών αυτού του τύπου χαρακτηρίζεται ως μοντέλο egg-box, εικόνα 1.18.



Εικόνα 1.18 - Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου egg-box.

Ο Haug στη μελέτη του για την πρόσδεση μεταλλικών κατιόντων σε αλγινικό οξύ που προέρχεται από καφέ φύκι της οικογένειας *Laminaria digitata* αναφέρει ότι η ποσότητα των πρωτονίων που απελευθερώνεται από το διάλυμα μειώνεται κατά τη σειρά $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} εξαιτίας της σχετικής ικανότητας του προσδεόμενου μετάλλου να ανταγωνίζεται τα πρωτόνια για τις θέσεις πρόσδεσης στο οργανικό τμήμα. Αντίστοιχα η τάση πρόσδεσης των αλκαλικών γαιών στο πολυμανουρονικό (polymannurate) και πολυγουλουρονικό (polyguluronate) μειώνεται κατά η σειρά <math>Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}.^{46} Η ερμηνεία που δίνεται για την προτίμηση στην πρόσδεσης βαρύτερων μεταλλικών ιόντων βασίζεται σε στερεοχημικές επιδράσεις δεδομένου του ότι μεγαλύτερα μόρια προσαρμόζονται καλύτερα σε θέσεις πρόσδεσης που περιβάλλονται από δύο απόμακρες χαρακτηριστικές ομάδες. Οι περιοχές του αλγινικού για συμπλοκοποίηση, με αποτέλεσμα η πρόσδεση του μεταλλικού κατιόντος να είναι σταθερότερη, ενώ αντίθετα περιοχές του αλγινικού πλουσιες σε μανουρονικά κατάλοιπα ενισχύουν τη μονοδοντική συμπλοκοποίηση.$

Η σύνθεση κρυσταλλικών υλικών σε υδρογέλες ιόντων είναι πορεία δύο βημάτων. Αρχικά παρατηρείται δημιουργία κρυσταλλικών πυρήνων στην επιφάνεια της υδρογέλης με αποτέλεσμα την αναπόφευκτη ανάπτυξη κρυστάλλων σε συγκεκριμένα τμήματά της ενώ στη συνέχεια η αλληλεπίδραση μεταξύ οργανικής και ανόργανης ύλης οδηγεί στη δημιουργία διευρυμένων και διευθετημένων δομικών μονάδων (building blocks), εικόνες 1.19 και 1.20.



Εικόνα 1.20 Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας διευθετημένων κρυσταλλικών τμημάτων στην υδρογέλη.

1.6.3 Μηχανισμός ανταλλαγής ιόντων μέσω αλγινικού οξέος

Το αλγινικό οξύ θεωρείται από διάφορους επιστήμονες ως ιονανταλλακτικό υλικό το οποίο διασταυρώνεται (cross-links) με τις καρβοξυλικές ομάδες διαφορετικών μακρομορίων ενώ κατά τον Schweiger³⁸⁻⁴⁰ τα περισσότερα δισθενή μέταλλα σχηματίζουν σύμπλοκα με αυτό μέσω δύο καρβοξυλικών ομάδων από ένα μακρομόριο και δυο γειτονικών υδροξυλομάδων από το ίδιο ή διαφορετικό μακρομόριο. Εύλογο είναι το ερώτημα για το αν άλλοι παράμετροι είναι επίσης σημαντικοί, όπως π.χ. ο σχηματισμός χηλικών συμπλόκων και η απορρόφηση. Αν το αλγινικό οξύ συμπεριφέρεται ως χηλικός υποκαταστάτης η ικανότητα προσρόφησης του θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με παρόμοιους ιονανταλλάκτες. Απάντηση στο ερώτημα έδωσε η σύγκριση του με το ακετυλιωμένο αλγινικό οξύ αφού το τελευταίο δεν αντιδρά χηλικά με τα μεταλλικά ιόντα.

Οι τιμές RF από πειράματα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (T.L.C) διαφόρων μεταλλικών ιόντων τόσο του αλγινικού οξέος όσο και της ακετυλιωμένης του μορφής αποδεικνύουν ότι στο πρώτο παρουσιάζεται μεγαλύτερη επιλεκτικότητα πρόσδεσης γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία υδροξυλομάδων. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι το αλγινικό οξύ δρα ως χηλικός υποκαταστάτης παρά τη στερεοχημική παρεμπόδιση στο δεσμό ανάμεσα στις καρβοξυλομάδες και τα μεταλλικά κατιόντα.

Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τον αριθμό των καρβοξυλομάδων που συμμετέχουν στην αντίδραση ανταλλαγής του αλγινικού οξέος με πολυσθενή κατιόντα. Ο αριθμός αυτός αυξάνεται με την αύξηση του σθένους του ιόντος και μάλιστα συμπίπτει με τον αριθμό του σθένους του ιόντος. Αντίστοιχη απορρόφηση σε κυτταρίνη και καρβοξυμέθυλοκυτταρίνη, δύο ιονανταλλάκτες δομικά όμοιους με το αλγινικό οξύ, αποδίδεται σύμφωνα με τον Muzzarelli³⁷ σε αλληλεπίδραση του κατιόντος με τις υδροξυλομάδες του μακρομορίου. Κατά την αντίδραση ιονανταλλαγής παρατηρείται μείωση στο pH του διαλύματος το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση του αλγινικού οξέος με το μεταλλικό κατιόν. Εκμεταλλευόμενοι την αύξηση της οξύτητας κατά την αντίδραση του αλγινικού οξέος με διάφορα μεταλλικά κατιόντα και να κατανοήσουμε το μηχανισμό ιονανταλλαγής.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται η παρακάτω σειρά συγγένειας του αλγινικού οξέος με διάφορα μεταλλικά κατιόντα :⁴¹

- (a) Ag > Tl, Cs > K > Na > Li (μονοσθενή)
- (b) Pb > Ba > Sr > Cu,Cd > Ca > Be, Zn, Co, Ni > Mn, Mg (δισθενή)
- (c) In > Ce > Cr (τρισθενή)

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την παραπάνω σειρά είναι ότι για ιόντα που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα η συγγένεια του αλγινικού οξέος, άρα και η αλληλεπίδρασή του με αυτά, συσχετίζεται με το μέγεθος της ιοντικής ακτίνας και μειώνεται κατά τον ακόλουθο τρόπο :

- (a) Cs $^{+}$ > K $^{+}$ > Na $^{+}$ > Li $^{+}$
- (b) $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$
- (c) Cd $^{2+}$ > Zn $^{2+}$
Η ικανότητα απορρόφησης μεταλλικών ιόντων από το αλγινικό οξύ εξαρτάται τόσο από το βαθμό ιονανταλλαγής όσο και από τον τύπο του χηλικού δακτυλίου που σχηματίζεται.⁴¹

Όσον αφορά τα μονοσθενή κατιόντα των αλκαλίων και το αλγινικό οξύ δεν παρατηρείται ιονανταλλαγή σύμφωνα με πειράματα μέτρησης του ιξώδους. Στην περίπτωση των δισθενών παρατηρείται πρόσδεσή τους σε δύο καρβοξυλομάδες. Τα ιόντα αυτά κατηγοριοποιούνται περαιτέρω σε τρείς ομάδες.⁴¹

(a) Ba, Sr, Ca, Co, Ni, Zn.

(b) Pb, Cu, Cd.

(c) Mn, Mg, Be.

Ομάδα(a): Τα ιόντα αυτά σχηματίζουν χηλικά προϊόντα (metal alginates) με το αλγινικό οξύ. Ομάδα(b): Τα προϊόντα τους (metal alginates) παρουσιάζουν διασταυρούμενη σύνδεση (cross-linkage) μεταξύ των μακρομορίων.

Ομάδα(c): Στα προϊόντα (metal alginates) δεν παρατηρείται διασταυρούμενη σύνδεση μεταξύ των μακρομορίων, είναι όμως πιθανό να σχηματίζονται non-cross-linked σύμπλοκα.

Τα τρισθενή και τετρασθενή κατιόντα προσδένονται σε τρείς και τέσσερεις αντίστοιχα καρβοξυλομάδες. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι καρβοξυλομάδες από διαφορετικές αλυσίδες συμμετέχουν στην αντίδραση γεγονός στο οποίο οφείλεται η ζελατινωειδής υφή των προϊόντων. Στην περίπτωση ιόντων που εμφανίζουν ιδιαίτερα όξινο χαρακτήρα όπως Al(III), Fe(III) και Sn(IV), ο σχηματισμός των αντίστοιχων προϊόντων επηρεάζεται από την παρουσία υδροξυλιωμένων ειδών αυτών των ιόντων καθώς επίσης και από τη μείωση των ελεύθερων καρβοξυλομάδων με την αύξηση του pH.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η προστασία των υδροξυλομάδων μειώνει την επιλεκτικότητα του αλγινικού οξέος δημιουργώντας έναν ιονανταλλάκτη που δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από άλλους με αντίστοιχα χαρακτηριστικά όπως η καρβοξυμέθυλοκυτταρίνη. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο το αλγινικό οξύ χρησιμοποιείται ως νέα στατική φάση στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Τ. L. C.).

1.7 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο σχεδιασμός, η υλοποίηση και η εξέλιξη/ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής ανάπτυξης κρυστάλλων, στοχευμένη σε ανόργανα-οργανικά υβρίδια αποτελούμενα από μεταλλικό ιόν και φωσφονικό υποκαταστάτη. Η νέα αυτή τεχνική θα χρησιμοποιούσε ως υπόστρωμα το μετά νατρίου άλας του αλγινικού οξέος. Το τελευταίο δημιουργεί υδρογέλη κατόπιν ανταλλαγής των ιόντων Na⁺ με τα παρεχόμενα πολυσθενή ιόντα (αναλόγως του πειράματος).

Η επιθημητή λειτουργία του νέου υποστρώματος επιβεβαιώθηκε, επιτυγχάνοντας τη σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών με χρήση ιόντων αλκαλικών γαιών και του κατάλληλου φωσφονικού υποκαταστάτη (Ca-ATMP, Ca-HEDP, Ca-Pmida). Η λειτουργία του συστήματος αλγινικού προεκτάθηκε και σε συστήματα ιόντων των λανθανιδών, με την επιτυχή σύνθεση οκτώ νέων υλικών της οικογένειας Ln-HPAA (Ln = La,Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). Μέρος ΙΙ (Πειραματικό μέρος)

2.1 Πειραματική διαδικασία - Υλικά και Μέθοδοι

2.1.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΔΡΟΓΕΛΗΣ ΑΛΓΙΝΙΚΟΥ-(Μ)⁺

Για την παρασκευή της υδρογέλης του αλγινικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά: αλγινικό νάτριο (Alginic acid, sodium salt CAS No: 9005-38-3), απιονισμένο νερό και διαλύματα ιόντων μετάλλων και αλκαλικών γαιών. Σε ποτήρι ζέσεως διαλύσαμε 1 g αλγινικού οξέος σε 100 ml απιονισμένου νερού δημιουργώντας έτσι ένα διάλυμα 1% "/v. Σε γυάλινα φιαλίδια (vials) χωρητικότητας 25 mL μεταγγίσαμε ποσότητα ίση με 5 mL του διαλύματος αλγινικού οξέος. Έπειτα και σε κάθε περίπτωση αποχύσαμε με πιπέτα Pasteur 2 mL διαλύματος με περιεκτικότητα σε μέταλλο ίση με 0,2 mmol. Με την προσθήκη του εκάστοτε διαλύματος μετάλλου και σε κάθε περίπτωση παρατηρήσαμε άμεση αλλαγή στο μείγμα διαλύματος αλγινικού-διαλύματος μετάλλου. Ήταν εμφανής η αντίδραση του αλγινικού οξέος και η τάση προς ζελατινοποίηση του όλου συστήματος. Αφήσαμε το σύστημα για τουλάχιστον 9 ώρες ώστε να επιτύχουμε τη μέγιστη ανταλλαγή μεταξύ των ιόντων νατρίου (Na⁺) και των ιόντων του εκάστοτε μετάλλου που προστέθηκαν στο σύστημα. Μετά την πάροδο του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος απομακρύναμε την περίσσεια του διαλύματος που βρισκόταν στον περιβάλλοντα χώρο της υδρογέλης με την χρήση απιονισμένου νερού και φροντίσαμε για την όσο δυνατόν καλύτερη αποστράγγισή του.

2.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ STOCK ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Στη συνέχεια, δημιουργήσαμε stock διαλυμάτων με φωσφονικούς υποκαταστάτες όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

ATMP-Dequest 2000 [AMINO-TRIS(METHYLENEPHOSPONIC ACID) solution in water CAS No 6419-19-8], MW = 299.05 g/mol, 48-52 % as active acid. Παρασκευάστηκε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

HEDP-Dequest2010 [HYDROXYETHYLEDENE-1, 1-DIPHOSPHOINIC ACID solution in water CAS No 2809-21-4], MW = 206.02 g/mol, 58-62 % as active acid. Παρασκευάστηκε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

PBTC-Dequest-7000 [2-PHOSPHONOBUTANE-1,2,4- TRICARBOXYLIC ACID aqueous solution CAS No 37971-36-1], MW = 270 g/mol, 50 % as active acid. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

EDTMP-Dequest 2046 [ETHYLENEDIAMINE TETRA (METHYLENEPHOSPHONIC ACID), sodium salt. Solution in water CAS No 220036-77-7], MW = 546 g/mol, 24-26 % as active acid. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

HMDTMPA-Dequest 2054 [1,6-HEXANEDIYLBIS(METHYLENE) TETRAKISPHOSPHONIC ACID, potassium salt. Solution in water CAS No: 23605-74-5], MW = 721 g/mol, 31-36 % as active acid. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

DTPMPA-Dequest 2066 [DIETHYLENETRIAMINE PENTA(METHYLENEPHOSPHONIC ACID), sodium salt. Solution in water CAS No: 22042-96-2], MW = 617 g/mol, 45 % as active acid Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

HPAA [HYDROXYPHOSPHONO ACETIC ACID, Solution in water CAS No: 23783-26-8], MW = 156 g/mol, 60 % as active acid. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

Pmida [N-(PHOSPHONOMETHYL-IMINODIACETIC ACID), SOLID, CAS No: 5994-61-6], στερεός υποκαταστάτης με MW = 227,11 g/mol. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

BHMTPh.PN-Dequest 2090 [BIS(HEXAMETHYLENE TRIAMINEPENTA(METHYLENEPHO-SPHONIC ACID), aqueous solution CAS No:34690-00-1], MW = 685 g/mol, 43-48 % as active acid. Παρασκευάσαμε διάλυμα ώστε σε κάθε 5 mL διαλύματος να περιέχονται 2 mmol υποκαταστάτη.

2.1.3 ΑΠΟΧΥΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΕΛΗΣ

Βάση των καμπυλών αποπρωτονίωσης των ελεύθερων υποκαταστατών, που μας ήταν διαθέσιμες, καθώς και της προβλεπόμενης μεταβολής που αυτές τυγχάνουν όταν οι υποκαταστάτες βρεθούν σε πολυπλοκότερα συστήματα επιλέξαμε 5 διαφορετικές τιμές του pH στο διάλυμα του εκάστοτε υποκαταστάτη πριν την απόχυση του στο φιαλίδιο με την υδρογέλη αλγινικού-μετάλλου, καθώς επίσης και την διαδικασία της ελεύθερης ανάμειξης του υποκαταστάτη στο σύστημα. Οι τιμές του pH που επιλέξαμε για τα διαλύματα των υποκαταστατών στα συστήματα υδρογέλης αλγινικού-αλκαλικών γαιών (Ca, Sr, Ba) ήταν pH = 1, pH = 2, pH = 3, pH = 4 και pH = 5. Για τα συστήματα υδρογέλης αλγινικού-λανθανιδών (Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) οι τιμές του pH ήταν pH = 0,2, pH = 0,4, pH = 0,6, pH = 0,8 και pH = 1. Στα συστήματα που συμμετείχαν τα λανθανίδια επιλέξαμε τόσο χαμηλές τιμές του pH καθώς σε υψηλότερες αυτών όπως και στην διαδικασία της ελεύθερης ανάμειξης είχαμε απευθείας σχηματισμό άμορφου στερεού.

<u>2.1.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΕΛΗΣ ΑΛΓΙΝΙΚΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ</u> <u>ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ</u>

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, ενδεικτικές συνθήκες παρατίθενται στον πίνακα 2.1, χρησιμοποιήσαμε τα αντιδραστήρια,

- ✓ Calsium Chloride Dihydrate CaCl₂ 2 H₂O MW = 147,01 Assay = 99.5-105,0 % CAS No: 10035-04-8 MERC KGaA, Darmstadt, Germany
- ✓ Barium Chloride Dihydrate BaCl₂ 2 H₂O MW = 244,28 Assay ≥ 99% CAS No: 1036-27-9
 Fluka-Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Germany

- ✓ Strontium Chloride hexahydrate SrCl₂ 6 H₂O MW = 266,62 Assay ≥ 99% CAS No: 10025-70-4 Aldrich Chemical Company,Inc Milwaukke , USA
- ✓ Alginic acid, sodium salt viscosity 20.000-40.000 cps; Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.
 Germany
- Οι υποκαταστάτες ATMP, HEDP, PBTC, EDTMP, HMDTMPA, DTPMPA, HPAA, P-mida, BHMTPh.PN

Καθώς και τα ακόλουθα εργαλεία,

- ✓ PH-meter wTw pH315i Ser-Nr: 08030708 wTw 82362 Weilheim with PH-electrode wTw SeTix 41 A080224097
- KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Germany Ζυγός με ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό
 Ψηφίο
- ✓ Micropippete eppendorf research 100-1000μL No:4891977 με σφάλμα ±0,005 mL
- Φιαλίδια (vials) χωρητικότητας 25 mL
- ✓ Πιπέτες Pauster.

Όπως επίσης και απιονισμένο νερό (DI water

Πίνακας 2.1.Ενδεικτικές τιμές του pH στα πειράματα Ca,Ba,Sr-(ATMP,HEDP, BHMTPh.PN, PBTC, EDTMP). Αναλυτικότερες πληροφορίες υπάρχουν στον παράρτημα-οπτικό δίσκος (CD) στο τέλος της παρούσας εργασίας.

mmol	AMTP (0,2)	HEDP (0,2)	BHMTPh.PN (0,2)	PBTC(0,2)	EDTMP (0,2)
Ca(0,2)	Ελ. Ανάμειξη*	Ελ. ανάμειξη	Ελ. ανάμειξη	Ελ. ανάμειξη	Ελ. Ανάμειξη
Ca(0,2)	1,06	1,05	1,03	0,89	1,02
Ca(0,2)	2,04	2,02	2,01	1,98	2,19
Ca(0,2)	2,99	3,02	2,99	3,04	3,01
Ca(0,2)	3,97	4,14	4,05	4,01	4,05
Ca(0,2)	5,01	5,12	5,11	4,99	5,01
Ba(0,2)	Ελ. Ανάμειξη	Ελ. ανάμειξη	Ελ. Ανάμειξη	Ελ. Ανάμειξη	Ελ. Ανάμειξη
Ba(0,2)	1,03	2,07	1,07	1,03	1,01
Ba(0,2)	2,01	3	2,02	2,01	2,01
Ba(0,2)	3,07	4,01	3,01	3,04	2,99
Ba(0,2)	4,09	5,03	4,02	4,01	4,02
Ba(0,2)	1,98	5,99	5,03	5	5,01

Sr(0,2)	Ελ. Ανάμειξη				
Sr(0,2)	1,01	2,16	1,03	1,05	1,07
Sr(0,2)	2,08	3,06	2,03	2,08	2,04
Sr(0,2)	3,01	4,01	3,11	3,01	3,04
Sr(0,2)	4,09	5,04	4,03	4,02	4,05
Sr(0,2)	5	6,01	5,08	5,03	5,01

* Ο όρος «Ελ. Ανάμειξη» υπονοεί ελεύθερη ανάμειξη των δύο διαλυμάτων, και το pH δεν ρυθμίζεται, αλλά αφήνεται να λάβει την τιμή που υπαγορεύεται από το εκάστοτε σύστημα.

<u>2.1.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΕΛΗΣ ΑΛΓΙΝΙΚΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ</u> <u>ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ</u>

Οι αναλογίες και η διαδικασία που τηρήσαμε σε αυτό το κομμάτι του πειραματικού μέρους έχουν ως εξής, προσθέσαμε 4 mL διαλύματος αλγινικού οξέως σε γυάλινα φιαλίδια (vials). Έπειτα προσθέσαμε 2 mL διαλύματος λανθανιδίου που περιείχαν 0,2 mmol λανθανιδίου σε κάθε ένα από τα φιαλίδια. Αφήσαμε τα φιαλίδια για τουλάχιστον 9 ώρες και έπειτα προσθέσαμε 15 mL διαλύματος υποκαταστάτη που περιείχαν 0,2 mmol του εκάστοτε υποκαταστάτη. Η αναλογία που τηρήσαμε και σύμφωνα με τα παραπάνω είναι 1:1 και τηρήθηκε σε όλη την σειρά πειραμάτων.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήσαμε τα αντιδραστήρια,

o **HEDP**-Dequest2010 [HYDROXYETHYLEDENE-1, 1-DIPHOSPHOINIC ACID solution in water CAS No 2809-21-4], MW = 206.02 g/mol, 58-62 % as active acid και

o **HPAA** [HYDROXYPHOSPHONO ACETIC ACID, Solution in water CAS No: 23783-26-8], MW = 156 g/mol, 60 % as active acid.

- ✓ Praseodymium Nitrate hexahydrate Pr(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 435.01 Assay 99.5 % CAS No:15878-77-0 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Samarium Nitrate hexahydrate Sm(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 444.47 Assay 99.5 % CAS No: 13759-83-6 Aldrich Chemical Company,Inc USA

- ✓ Gadolinium Nitrate hexahydrate Gd(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 451.36 Assay 99.5 % CAS No: 19598-90-4 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Terbium Nitrate hexahydrate Tb(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 453.03 Assay 99.5 % CAS No: 13451-19-9 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Dysprosium Nitrate hexahydrate Dy(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 456.61 Assay 99.5 % CAS No: 35725-30-5 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Holmium Nitrate hexahydrate Ho(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 459.03 Assay 99.5 % CAS No: 35725-31-6 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Erbium Nitrate hexahydrate $Er(NO_3)_3$ 6 H₂O MW = 461.37 Assay 99.5 % CAS No: 13476-05-6 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Alginic acid, sodium salt viscosity 20.000-40.000 cps; Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.
 Germany

Επίσης χρησιμοποιήσαμε τα εργαλεία,

- ✓ PH-meter wTw pH315i Ser-Nr: 08030708 wTw 82362 Weilheim with PH-electrode wTw
- ✓ SeTix 41 A080224097 KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Germany Ζυγός με ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό Ψηφίο
- ✓ Micropippete eppendorf research 100-1000μL No:4891977 με σφάλμα ±0,005 mL
- Φιαλίδια (vials) χωρητικότητας 25 mL
- Πιπέτες Pauster, όπως επίσης και απιονισμένο νερό (DI water).

Πίνακες με τις ακριβείς πειραματικές συνθήκες εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD) στο τέλος της παρούσας εργασίας.

2.1.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ (Ln)-ΗΡΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Σε αυτό το κομμάτι της εργασίας επιλέξαμε να εργαστούμε χωρίς τη χρήση της υδρογέλης του αλγινικού οξέως. Η λογική της πειραματικής διαδικασίας βασίζεται στη φυσική ανάμειξη δύο διαλυμάτων, καθένα από τα οποία περιέχει το ένα από τα δύο

συστατικά (ιόν λανθανιδίου - υποκαταστάτη). Τρεις διαφορετικές αναλογίες [(1 metal : 1 ligand), (1 metal : 3 ligand) και (1 metal : 5 ligand)] και τρεις διαφορετικοί τελικοί όγκοι [V_f = 20 ml, V_f = 40 ml, V_f = 80 ml] του διαλύτη (νερό – H₂O). Τα συστήματα λανθανιδών και φωσφονικών υποκαταστατών παρουσιάζουν "ιδιορρυθμία" ως προς την δημιουργία στερεών άμορφων συμπλόκων σε τιμές του pH μεταξύ pH = 1,5 και pH = 5. Η "ιδιορρυθμία" αυτή είναι ακόμη πιο εμφανής σε ογκώδης υποκαταστάτες με ανθρακικές αλυσίδες, περιοχές που χαρακτηρίζονται ως υδρόφοβες. Βάση των παραπάνω επιλέξαμε να ρυθμίζουμε και να καταγράφουμε το pH κατά την εκάστοτε ανάμειξη, στην τιμή που είχαμε την πλήρη διάλυση του άμορφου στερεού που σχηματιζόταν σε κάθε περίπτωση.

Συγκεκριμένα κατά την διαδικασία δημιουργήσαμε 3 stock του υποκαταστάτη HPAA:

Stock-1 κάθε 10 mL διαλύματος περιείχαν 0,1 mmol HPAA Stock-2 κάθε 10 mL διαλύματος περιείχαν 0,3 mmol HPAA Stock-3 κάθε 10 mL διαλύματος περιείχαν 0,5 mmol HPAA

και stock διαλύματα λανθανιδών (La, Ce, Sm, Gd και Er) ώστε σε κάθε 10 mL διαλύματος να περιέχονται 0,1 mmol λανθανιδίου. Σε κάθε περίπτωση αφαιρέσαμε 10 mL διαλύματος υποκαταστάτη της επιθυμητής αναλογίας και γινόταν προσθήκη απιονισμένου νερού (DI water) ώστε να συμπληρωθεί ο απαιτούμενος τελικός όγκος του διαλύτη (όπου αυτό ήταν αναγκαίο, στα πειράματα με V_f = 40 mL προσθέταμε 20 ml mL και στα πειράματα με V_f = 80 mL προσθέταμε 60 mL DI). Γινόταν ρύθμιση του PH στο διάλυμα του υποκαταστάτη με τη χρήση αραιών διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος (HCl acid) γύρω από την τιμή PH = 1. Έπειτα η προσθήκη των 10 mL από το stock του εκάστοτε μετάλλου και η επαναρύθμιση το pH ώστε να έχουμε πλήρη διαύγεια στο τελικό διάλυμα. Καταγράψαμε όλες οι τιμές του pH σκεπάσαμε τα ποτήρια με parafilm δημιουργήθηκαν μικρές τρύπες σε αυτό και αφέθησαν σε ηρεμία ώστε να επιτευχθεί η αργή εξάτμιση του διαλύτη (H₂O). Στον πίνακα 2.2 δίνονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα καταχώρησης της μεθόδου.

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια,

- ✓ Lanthanum Nitrate hexahydrate La(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 433.01 Assay 99.5 % CAS No: 10277-43-7 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Cerium Nitrate hexahydrate Ce(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 434.22 Assay 99.5 % CAS No: 10294-41-4 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Samarium Nitrate hexahydrate Sm(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 444.47 Assay 99.5 % CAS No: 13759-83-6 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Gadolinium Nitrate hexahydrate Gd(NO₃)₃ 6 H₂O MW = 451.36 Assay 99.5 % CAS No: 19598-90-4 Aldrich Chemical Company,Inc USA
- ✓ Erbium Nitrate hexahydrate $Er(NO_3)_3 \bullet 6 H_2O MW = 461.37 Assay 99.5 % CAS No: 13476-05-6 Aldrich Chemical Company,Inc USA$
- ✓ Alginic acid, sodium salt viscosity 20.000-40.000 cps; Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim.
 Germany.

Επίσης χρησιμοποιήσαμε τα εργαλεία,

- ✓ PH-meter wTw pH315i Ser-Nr: 08030708 wTw 82362 Weilheim with PH-electrode wTw SeTix 41 A080224097
- KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Germany Ζυγός με ακρίβεια στο τρίτο δεκαδικό
 Ψηφίο
- Micropippete eppendorf research 100-1000μL No:4891977 με σφάλμα ± 0,005 mL
- 🗸 Πλαστικά ποτήρια εμπορίου χωρητικότητας 150 mL
- ✓ Πιπέτες Pauster

Όπως επίσης και απιονισμένο νερό (DI water,

Πίνακας 2.2. Ενδεικτικός πίνακας των πειραμάτων Ln-HPAA. Στο πίνακα φαίνονται οι αναλογίες, οι τελικοί όγκοι καθώς και η κατά προσέγγιση τελική τιμή του pH. Αναλυτικότερες πληροφορίες υπάρχουν στον παράρτημα-οπτικό δίσκος (CD) στο τέλος της παρούσας εργασίας.

Ln-HPAA	Ln-HPAA	Ln-HPAA
0,1 mmol - 0,1 mmol	0,1 mmol - 0,3 mmol	0,1 mmol – 0,5 mmol
Vfin= 20 ml	Vfin= 20 ml	Vfin= 20 ml
pH≈0,8	pH≈0,8	pH≈0,8

Ln-HPAA	Ln-HPAA	Ln-HPAA
0,1 mmol - 0,1 mmol	0,1 mmol - 0,3 mmol	0,1 mmol - 0,5 mmol
Vfin= 40 ml	Vfin= 40 ml	Vfin= 40 ml
pH≈1,0	pH≈1,0	pH≈1,0
Ln-HPAA	Ln-HPAA	Ln-HPAA
0,1 mmol - 0,1 mmol	0,1 mmol - 0,3 mmol	0,1 mmol - 0,5 mmol
Vfin= 80 ml	Vfin= 80 ml	Vfin= 80 ml
pH≈1,2	pH≈1,2	pH≈1,2

2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

2.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Ca-ATMP

<u>2.2.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ</u>

Η γενική συνθετική πορεία έχει περιγραφεί στην παραπάνω παράγραφο 2.1. Ειδικότερες συνθήκες, υλικά και μέθοδοι εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD) στο τέλος της εργασίας.

2.2.1.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η αντίδραση ΑΤΜΡ με το CaCl₂•2H₂O με μοριακή αναλογία 1 : 1 σε pH < 1,5 και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν {Ca[HN(CH₂PO₃H)₃(H₂O)]·2.5H₂O}_x σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση,

 $CaCl_2 \cdot 2H_2O + {}^{+}HN[CH_2PO_3H_2)_2(CH_2PO_3H)^{-} + 2H_2O$

 \rightarrow

$${Ca[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)] \cdot 2.5H_2O}_x + 2HCI + 0.5H_2O$$

Το μόριο του ΑΤΜΡ σε πολύ χαμηλό pH υπάρχει στη μορφή HN[CH₂PO₃H₂)₂(CH₂PO₃H)⁻. Με την παρουσία των ιόντων του Ca²⁺ λαμβάνει χώρα μόνο-αποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο ΑΤΜΡ συνολικό φορτίο "2-", [HN[CH₂PO₃H₃³⁻]²⁻, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο προϊόν να είναι ουδέτερο.

Το φάσμα FT-IR του Ca-ATMP δίνεται στην εικόνα 2.1. Πρόκειται για ένα τυπικό φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού. Οι ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 900-1100 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές φωσφονικών ομάδων συναρμοσμένων με μέταλλο.



Εικόνα 2.1. Φάσμα FT-IR της ένωσης Ca-ATMP (σε KBr)

Οι κορυφές στην περιοχή 1180-1240 cm⁻¹ αποδίδονται στην τάση δόνησης του δεσμού P=O. Η χαρακτηριστική κορυφή για το δεσμό P-OH εμφανίζεται στους 2350 cm⁻¹. Μία μέτριας έντασης κορυφή στους 1660 cm⁻¹ αποδίδεται στην ομάδα P(O)(OH). Η δόνηση τάσης του δεσμού N-H εμφανίζεται σαν ώμος στους 2700 cm⁻¹. Η ένωση Me₃NH⁺ (Me = -CH₃) εμφανίζει επίσης την τάση του δεσμού N-H στην ίδια θέση. Μία ισχυρή κορυφή στους 1080 cm⁻¹ οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-N ενώ η δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-N εμφανίζεται στους 1342 cm⁻¹. Η ένωση Me₃NH⁺ εμφανίζει επίσης την τάση του δεσμού N-H στην ίδια θέση. Μία ασθενούς έντασης κορυφή στους 758 cm⁻¹ αποδίδεται κατά πάσα πιθανότητα στην δόνηση του δεσμού P-C. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού παρουσιάζονται ως φαρδιές κορυφές στους 3450 cm⁻¹ και 3260 cm⁻¹. Οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές τάσεις δόνησης της ομάδας –CH₂- δίνουν κορυφές στην περιοχή 3030-2790 cm⁻¹. Η δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας –CH₂- εμφανίζεται στους 1440 cm⁻¹. Το πολυμερές προϊόν κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα (a≠ b ≠ c, α=90, β≠90, γ=90) P2₁/c. Η μοναδιαία κυψελίδα του έχει τις ακόλουθες διαστάσεις a = 11.236 Å, b = 8.459 Å, c = 15.352 Å και V = 1476.17 Å³ και Z = 4.



Εικόνα 2.2. Διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας του Ca-ATMP. Ο οκταμελής χηλικός δακτύλιος τονίζεται με κόκκινο κύκλο.

Το μεταλλικό ιόν του Ca²⁺ βρίσκεται σε ένα ελαφρώς παραμορφωμένο οκταεδρικό πεδίο όπως φαίνεται και από τα μήκη δεσμών Ca – O (παράρτημα – οπτικός δίσκος). Το Ca²⁺ είναι συναρμοσμένο με έξι οξυγόνα, πέντε εκ των οποίων (O1, O2, O5, O6, O7) προέρχονται από φωσφονικές ομάδες και ένα από ένα μόριο νερού(O12). Οι φωσφονικές ομάδες του ATMP είναι μόνο-αποπρωτονιωμένες και συμμετέχουν σε ένα πολύπλοκο δίκτυο ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Το πρωτονιωμένο τμήμα κάθε μορίου υποκαταστάτη (–P–O–H) δεν συναρμόζεται με το Ca²⁺. Αντίθετα το τμήμα O – P – O συνδέει δύο γειτονικά άτομα μετάλλου. Οι αποστάσεις των δεσμών Ca – O(P) βρίσκονται στην περιοχή από 2.257 Å έως 2.328 Å. Η απόσταση Ca – O(H₂O) είναι 2.328 Å. Οι γωνίες του δεσμού O – Ca – O παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία και οι τιμές τους κυμαίνονται από 176.46° έως 86.15°. (παράρτημα – οπτικός δίσκος)

Το μόριο του ΑΤΜΡ δρα σαν διδοντικός υποκαταστάτης για το κάθε άτομο Ca δημιουργώντας έναν οκταμελή χηλικό δακτύλιο (N1-C3-P3-O7-Ca1-O5-P2-C2-N1), εικόνα 2.2. Το κάθε άτομο ασβεστίου είναι συναρμοσμένο με τρία άτομα οξυγόνου, εικόνα 2.3 που προέρχονται από ξεχωριστές φωσφονικές ομάδες. Με τη σειρά της κάθε μία από αυτές συναρμόζεται ταυτόχρονα και με ένα γειτονικό άτομο Ca.



Εικόνα 2.3. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πολυμερούς Ca-ATMP.

Τέλος το οκτάεδρο συμπληρώνεται με ένα οξυγόνο από ένα άτομο H_2O . Ανά ασύμμετρη μονάδα υπάρχουν 3.5 μόρια νερού. Σε κάθε μόριο ΑΤΜΡ οι φωσφονικές ομάδες διαχωρίζονται σε $P = O, P - O^{-1}$ και P - O - H. Το μήκος των δεσμών P - O - H κυμαίνεται στις τιμές 1.22 Å, 1.27 Å. Το μήκος των δεσμών Ρ = Ο κ Ρ – Ο κυμαίνεται από 1.503 Å – 1.569 Å, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο κρυσταλλογραφικός διαχωρισμός τους. Η παρατήρηση αυτή καθώς και τα παρόμοια μήκη των δεσμών Ca - O(P) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το αρνητικό φορτίο κάθε ομάδας -PO₃H απεντοπίζεται μέσω των ατόμων της ομάδας Ο – Ρ – Ο. Μόνο οι αποπρωτονιωμένες ομάδες Ρ – Ο συναρμόζονται σε άτομα ασβεστίου, σε αντίθεση με τις ομάδες Ρ – Ο – Η που παραμένουν μη συναρμοσμένες. Το μήκος των δεσμών Ρ – C κυμαίνεται στις προβλεπόμενες τιμές 1.835(3) Å, 1.831(2) Å και 1.847(20) Å Το μήκος του δεσμού N-C εμφανίζει τις τιμές 1.506(3) Å, 1.490(3) Å και 1.512(3) Å ενώ οι γωνίες των δεσμών C − N − C είναι περίπου ≈ 112.3°. Η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο μεταλλικών κέντρων είναι 5.770 Å. Παρακάτω παρατίθενται πίνακας με τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα (πίνακας 2.3), εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (εικόνα 2.4) και ο πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (E.D.S. πίνακας 2.4)

Όνομα	Ca – ATMP
Μοριακός Τύπος	$C_3H_{15}CaNO_9P_3$
Μοριακό Βάρος	342,15
Ομάδα χώρου	P2 ₁ /c
V(Å ³)	1476.17
a , b, c	11.236, 8.459, 15.352 Å
α,β,γ	90° , 90,59°, 90°
Z	Z =4 , Z' = 0
R _{Factor} (%)	5.57

Πίνακας 2.3. Σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών της δομής Ca-ATMP



Εικόνα 2.4. Εικόνα του Ca-ATMP μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (S.E.M.)

Element	Арр	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
СК	12.15	0.3401	35.75	2.39	25.83
ОК	71.45	0.6518	109.62	2.51	59.47
РК	55.33	1.3423	41.22	0.68	11.55
Са К	13.98	0.9598	14.56	0.41	3.15
Totals			201.15		

Πίνακας 2.4. Πίνακας αποτελεσμάτων από την στοιχειακή ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Ε.Ε	\εκτρονικού μικροσκοπίου (E.D.S.)
--	-----------------------------------

2.2.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Ca-HEDP

<u>2.2.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ</u>

Η Γενική συνθετική πορεία έχει περιγραφεί παραπάνω στην παράγραφο 2.1. Ειδικότερες συνθήκες, υλικά και μέθοδοι εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD) στο τέλος της εργασίας.

2.2.2.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το προϊόν κρυσταλλώνει σε ένα τρικλινές σύστημα (a ≠ b ≠ c , α ≠ β ≠ γ , γ ≠ 90°) P₁. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας του κυψελίδας είναι a = 6.943 Å, b = 7.581 Å, c = 9.662 Å και α = 92.734 Å, β = 106.176 Å ,γ = 112.524 Å, V= 444.28 Å³ και Z = 2, πίνακας 2.5.

Όνομα	Ca – HEDP
Μοριακός Τύπος	$C_2H_{10}CaO_7P_2$
Μοριακό Βάρος	248,12
Ομάδα χώρου	P-1
V(Å ³)	444.28
a,b,c	6.943 , 7.581 , 9.662 Å
α,β,γ	92.73° , 106.17°, 112.52°
Z	Z = 2 , Z' = 0
R _{Factor} (%)	6.75

Πίνακας 2.5. Σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών της δομής Ca-HEDP

Το μεταλλικό ιόν του Ca²⁺ βρίσκεται σε ένα περιβάλλον τετραγωνικού αντιπρίσματος. Συγκεκριμένα, το κάθε μεταλλικό ιόν βρίσκεται συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου, εικόνα 2.5 . Τέσσερα (O1, O3, O3, O6) από τα άτομα αυτά προέρχονται από τις φωσφονικές ομάδες, τρία (O8, O8, O9) από τα μόρια νερού και ένα από την υδροξυλομάδα -OH του υποκαταστάτη (O7). Ανά ασύμμετρη μονάδα υπάρχουν τέσσερα άτομα νερού. Το φωσφονικό δρα σαν πενταδοτικός υποκαταστάτης και κάθε μόριο του συνδέεται με τρία (3) άτομα ασβεστίου (Ca).



Εικόνα 2.5. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πολυμερούς Ca-HEDP σε προβολή κατά τονς-άξονα.

Το μεταλλικό ιόν του Ca²⁺ βρίσκεται σε ένα περιβάλλον τετραγωνικού αντιπρίσματος. Συγκεκριμένα, το κάθε μεταλλικό ιόν βρίσκεται συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου, εικόνα 2.5 . Τέσσερα (O1, O3, O3, O6) από τα άτομα αυτά προέρχονται από τις φωσφονικές ομάδες, τρία (O8, O8, O9) από τα μόρια νερού και ένα από την υδροξυλομάδα -OH του υποκαταστάτη (O7). Ανά ασύμμετρη μονάδα υπάρχουν τέσσερα άτομα νερού. Το φωσφονικό δρα σαν πενταδοτικός υποκαταστάτης και κάθε μόριο του συνδέεται με τρία (3) άτομα ασβεστίου (Ca).

Τόσο η φωσφονική ομάδα όσο και η υδροξυλομάδα κάθε υποκαταστάτη είναι πλήρως αποπρωτονιωμένες. Τα μήκη δεσμών Ca – O (P) είναι Ca1 – O3 2.445(5) Å, Ca1 – O1 2.352(5) Å, Ca1 – O3 2.3995(5) Å, Ca1 – O6 2.417(5) Å, ενώ οι αντίστοιχες γωνίες των δεσμών O – Ca – O κυμαίνονται από 75.9(2)° μέχρι 101.4(2)°, εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6 Διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας στο Ca-HEDP όπου παρουσιάζονται οι γωνίες των δεσμών Ο-Ca-O (P).

Τα μήκη δεσμών του μετάλλου με τα Ο που προέρχονται από τα συναρμοσμένα μόρια νερού κυμαίνονται από 2.465(4) Å σε 2.565(5) Å ενώ οι γωνίες Ο – Ca – Ο που δημιουργούνται με τα οξυγόνα των αντίστοιχων νερών είναι O8 – Ca1 – O9 102.0(2)°, O8 – Ca1 – O8 70.30(2)° και O9 – Ca1 – O8 71.80(2)°, εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7. Διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας στο Ca-HEDP όπου παρουσιάζονται οι γωνίες των δεσμών Ο-Ca-O από μόρια νερού.

Το μήκος δεσμού Ca – Ο με το οξυγόνο που προέρχεται από την υδοξυλομάδα του υποκαταστάτη είναι Ca1 – O7 2.583(4) Å. Η συναρμογή του μεταλλικού κέντρου χαρακτηρίζεται ως bicapped octahedron. Η ασύμμετρη δομική μονάδα δεν περιέχει κρυσταλλικά μόρια νερού. Σε κάθε μόριο υποκαταστάτη η φωσφονική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη ενώ τα μήκη δεσμού P – O είναι P1-O1 1.494(6) Å, P1-O2 1.595(5) Å, P1-O3 1.516(4) Å, P2 – O4 1.546(4) Å, P2 – O4 1.546(4) Å, P2 – O5 1.535(5) Å και P2-O6 1.512(6) Å. Από το γεγονός ότι τα μήκη των δεσμών P – O είναι παραπλήσια συμπεραίνουμε ότι το αρνητικό φορτίο της φωσφονικής ομάδας απεντοπίζεται μέσω των ατόμων της ομάδας P – O – P. Κάθε υποκαταστάτης δρα ως διδοντικός, συνδέεται με τρία μεταλλικά κέντρα, ενώ κάθε μεταλλικό κέντρο συναρμογής με τρία διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη και τρία μόρια νερού.



Εικόνα 2.8. Διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας του Ca-HEDP.όπου διακρίνεται ο τρόπος συναρμογής των δύο φωσφονικών ομάδων.

Από το διάγραμμα ORTEP παρατηρούμε ότι τα δύο άτομα P των φωσφονικών ομάδων συναρμόζονται με διαφορετικό τρόπο στο μεταλλικό κέντρο και διακρίνονται σε P1 και P2, εικόνα 2.8. Ο P1 μέσω του O1 και ο P2 μέσω του O6 συναρμόζονται στο ίδιο μεταλλικό κέντρο Ca με αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαμελούς δακτυλίου Ca1 – O6 – P2 – C1 – P1 –

O1 – Ca1. Το O3 που ανήκει στη φωσφονική ομάδα P1 και το O7 της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας συναρμόζονται σε ένα δεύτερο μεταλλικό κέντρο σχηματίζοντας ένα πενταμελή δακτύλιο P1 – O3 – Ca – O7 – C1 – P1. Ο δακτύλιος αυτός μέσω των C1 και P1 ενώνεται με τον εξαμελή δακτύλιο που περιγράφηκε αρχικά. Ένα διμερές O3 – Ca – O3 ενώνει δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα και σχηματίζει τετραμελή δακτύλιο που μέσω των O3 ενώνονται με τον πενταμελή δακτύλιο που περιγράφηκε αρχικά. Ένα διμερός O3 – Ca – O3 ούριων τριμερών μονάδων με συναρμογή μεταλλικών ιόντων με δύο μόρια νερού (O8) οδηγεί στο σχηματισμό της ασύμμετρης δομικής μονάδας. Οι μεθυλομάδες των φωσφονικών ομάδων είναι πλήρως πρωτονιωμένες ενώ τα O4 και O5 από την P2 και O2 από την P1 των φωσφονικών ομάδων παραμένουν αποπρωτονιωμένα και δε συμμετέχουν στη συναρμογή.

Η παραπάνω διευθέτηση των ατόμων οδηγεί σε μια 2D φυλλόμορφη δομή (εικόνες 2.9 και 2.10) με τα επίπεδά της κάθετα στον άξονα b. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων υπολογίζεται στα 9.662 Å. Όλες οι αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη συμμετέχουν σε ένα πολύπλοκο δίκτυο ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου ενώ από ότι παρατηρείται οι φωσφονικές ομάδες και η υδροξυλομάδα συνδέουν γειτονικά άτομα ασβεστίου (Ca). Η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο μεταλλικών κέντρων υπολογίζεται στα 3.793 Å.



Εικόνα 2.9. Φυλλόμορφη δομή του Ca-HEDP κατά τον α-άξονα, με πράσινο τα άτομα του Ca.



Εικόνα 2.10. Φυλλόμορφη δομή του Ca-HEDP κατά τον b-άξονα, με πράσινο τα άτομα του Ca.

Ειδικότερα δεδομένα περίθλασης ακτινών Χ, εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, και δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο που παραίθεται στο τέλος της παρούσας εργασίας.

2.2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Ca-PMIDA

<u>2.2.3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ</u>

Η Γενική συνθετική πορεία έχει περιγραφεί παραπάνω στην παράγραφο 2.1. Ειδικότερες συνθήκες, υλικά και μέθοδοι εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο στο τέλος της εργασίας

2.2.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

To προϊόν κρυσταλλώνει (πίνακας 2.6) σε μονοκλινές σύστημα P2₁/c (a ≠ b ≠ c, α = γ = 90° , β ≠ 90°). Η μοναδιαία κυψελίδα του έχει διαστάσεις a = 5.337 Å, b = 14.240 Å, c = 13.125 Å και α = 90° , β = 92.19° , γ = 90° με V = 996.803 Å³ και Z = 4 ενώ ο παράγοντας αξιοπιστίας (R) που υποδηλώνει την αξιοπιστία μεταξύ πειραματικών δεδομένων από την περίθλαση και του κρυσταλλογραφικού μοντέλου R = 3.37%.

Όνομα	Ca – PMIDA
Μοριακός Τύπος	C ₉ H ₁₅ CaN _{0.8} O _{0.8} P ₃
Μοριακό Βάρος	280,22
Ομάδα χώρου	P2 ₁ /c
V (Å ³)	996.803
a,b,c	5.337 , 14.240 , 13.125 Å
α,β,γ	90.00°, 92.12°, 90.00°
Z	Z =4 , Z' = 0
R _{Factor} (%)	3.69

Πίνακας 2.6. Σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών της δομής Ca-HEDP.

Η σφαίρα συναρμογής (εικόνα 2.11) του μεταλλικού κέντρου Ca²⁺ αποτελείται από 6 άτομα Ο (Α.Σ. = 6), από τα οποία δύο προέρχονται από φωσφονικές ομάδες (O8-O9), τρία από καρβοξυλομάδες και ένα από κρυσταλλικό μόριο νερού.



Εικόνα 2.11. Περιβάλλον συναρμογής του μεταλλικού κέντρου στην κρυσταλλική ένωση Ca-Pmida.

Η φωσφονική ομάδα είναι μόνο-αποπρωτονιωμένη – PO_3H^- με τα δύο οξυγόνα να συναρμόζονται γεφυρωτικά σε δύο ασβέστια (εικόνα 2.12). Η πρωτονιωμένη ομάδα – P – O – Η παραμένει μη συναρμοσμένη. Τα μήκη δεσμού Ca – O8 και Ca – O9 είναι 2.259(2) Å και 2.299(2) Å αντίστοιχα, ενώ η γωνία O8 – Ca1 – O9 είναι 174.81(6)°. Το μήκος δεσμού του μετάλλου με το O που προέρχεται από το συναρμοσμένο μόριο νερού Ca – O11 είναι 2.314(2) Å, ελαφρώς μεγαλύτερο, γεγονός που αποδίδεται στο ότι η ηλεκτραρνητικότητα του Η είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του P με αποτέλεσμα να έλκει λιγότερο ισχυρά το ηλεκτρονικό νέφος και ο δεσμός να επιμηκύνεται σε σχέση με το δεσμό P – O. Η γωνία O – Ca – O είναι 90.07°. Τα μήκη του μεταλλικού κέντρου με τα O που προέρχονται από τις καρβοξυλομάδες του υποκαταστάτη είναι Ca – O7 2.412(2) Å, Ca – O5 2.366(2) Å και Ca – O6 2.383(2) Å ενώ οι αντίστοιχες γωνίες είναι O7-Ca1-O5 94.26(6)°, O7-Ca1-O6 176.09(6)° και O5-Ca1-O6 85.07(5)°.



Εικόνα 2.12. Αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της ένωσης Ca-PMIDA

Η συναρμογή του μεταλλικού κέντρου χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς παραμορφωμένο οκτάεδρο, όπως φαίνεται και από τα μήκη των γωνιών των δεσμών Ca – O. Υπάρχει ένα μόριο νερού ανά ασύμμετρη μονάδα, το άτομο N της αμινομάδας παραμένει πρωτονιωμένο και οι φωσφονικές ομάδες διακρίνονται σε P – OH (πρωτονιωμένη) και P – O⁻ (αποπρωτονιωμένη). Τα μήκη δεσμού P – O είναι P2 – O8 1.492(2) Å, P2 – O9 1.494(2) Å, P2 – O12 1.585(2) Å, ενώ τα αντίστοιχα μήκη των δεσμών C – O είναι O5 – C10 1.271(3) Å, O6 – C14 1.260(3) Å, O7 – C10 1.235(3) Å και O13 – C14 1.243(3) Å. Το γεγονός ότι τα μήκη των δεσμών είναι σχεδόν ίδια, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το αρνητικό φορτίο της φωσφονικής ομάδας απεντοπίζεται μέσω των ατόμων της ομάδας O = P – O⁻.

Κάθε μόριο του υποκαταστάτη συναρμόζεται σε πέντε διαφορετικά μεταλλικά ιόντα Ca²⁺ και δρα ως διδοντικός υποκαταστάτης (εικόνα 2.12). Αντίστοιχα, κάθε ιόν Ca²⁺ συναρμόζει δύο οξυγόνα από φωσφονική ομάδα, 3 από καρβοξυλικές και ένα από συναρμοσμένο μόριο νερού που βρίσκεται σε αξονική θέση (πάνω στον άξονα c). Το συναρμοσμένο μόριο νερού συμμετέχει στο σχηματισμό δικτύου δεσμών υδρογόνου που σταθεροποιούν τη δομή του κρυσταλλικού πολυμερούς. Η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων

είναι Ca – Ca 5.334 Å. Η περιγραφόμενη διευθέτηση των μορίων οδηγεί σε 3D pillared διαμόρφωση του μορίου στο χώρο (εικόνες 2.13 και 2.14).

Ειδικότερα δεδομένα περίθλασης ακτινών Χ, εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, και δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο που παραίθεται στο τέλος της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 2.13. Διαμόρφωση της δομής στο α άξονα.



Εικόνα 2.14. Αναπαράσταση της δομής Ca-Pmida κατά μήκος του άξονα b.

2.2.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ Ln-ΗΡΑ

<u>2.2.4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ</u>

Η γενική συνθετική πορεία έχει περιγραφεί στην παράγραφο 2.1. Ειδικότερες συνθήκες, υλικά και μέθοδοι εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD) στο τέλος της εργασίας

2.2.4.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.2.4.2.α Φασματοσκοπία ATR-IR

Το φάσμα (εικόνα 2.15) της ένωσης, είναι σύνηθες φάσμα που απαντώνται στα οργανό/ανόργανα μεταλλοφωσφονικά πολυμερή συναρμογής. Παρουσιάζει τις τυπικές κορυφές. Αναλυτικότερος σχολιασμός για τα φάσματα ATR-IR εκτίθεται παρακάτω στην παράγραφο 2.2.4.5.



Εικόνα 2.15. Φάσμα ATR-IR της ένωσης La-ΗΡΑΑ.

2.2.4.2.β Περίθλαση Σκόνης Ακτινών Χ (Powder XRD)

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης σκόνης ακτινών Χ (εικόνα 2.16) στο οποίο είναι εμφανής η κρυσταλλική φύση και η πολυκρυσταλλική μορφή του υλικού. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί διάγραμμα «ρουτίνας», δηλαδή με μικρότερο εύρος γωνιών και μικρότερους χρόνους έκθεσης. Στην παράγραφο της γενικής μελέτης (παράγραφος 2.2.4.3) και περιγραφής της οικογένειας των υλικών, θα περιγραφούν αναλυτικότερα αυτού του τύπου δεδομένα.



Εικόνα 2.16. Διάγραμμα «ρουτίνας» Περίθλασης σκόνης ακτινών Χ (PXRD)

2.2.4.2.γ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (S.E.M.)

Οπτική απεικόνιση

Στις επόμενες παραγράφους γίνεται εκτενής αναφορά στις ιδιότητες και χαρακτηριστικά της επιφάνειας των υλικών Ln-HPA. Παραδειγματικά δίδονται οι δύο εικόνες που λήθφησαν με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκόπιου για το υλικό La-HPA εικόνα 2.17 καθώς επίσης και το φάσμα (εικόνα 2.18) της στοιχειακής ανάλυσης και η ποσόστοση της περιεκτηκότητας (πίνακας 2.5) για το ίδιο υλικό.



Εικόνα 2.17. Οπτική απεικόνιση του υλικού (La-HPA) της οικογένειας των πολυμερών Ln-HPA σε μεγέθυνση 50 (γενική σκοπιά του δείγματος)και 100 αντίστοιχα (εικόνα συσωματώματος).



Στοιχειακή Ανάλυση (E.D.S.)

Εικόνα 2.18. Φάσμα στοιχειακής ανάλυσης για το υλικό La-HPA

Element	Арр	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
СК	19.96	0.5287	12.08	0.62	23.18
ОК	157.06	1.1416	44.00	0.56	63.42
РК	37.18	1.1262	10.56	0.24	7.86
La L	92.88	0.8903	33.36	0.51	5.54
Totals			100.00		

Πίνακας 2.5. Συγκεντρωτικός πίνακας της % περιεκτικότητας στα αντιστοιχα στοιχεία του δείγματος.

Για τα υπόλοιπα προϊόντα της οικογένειας Ln-HPA (Ce-HPA, Pr-HPA, Sm-HPA, Eu-HPA, Gd-HPA, Tb-HPA, Dy-HPA) παρόμοιες πληροφορίες εσωκλείονται στο παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD) στο τέλος της παρούσας εργασίας.

2.2.4.3. ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ Ln-ΗΡΑ

Τα πολυμερή $Ln_3(H_{0.75}O_3PCHOHCOO)_4 \cdot xH_2O$ (x = 15 - 16) έχουν μοριακό τύπο $C_8O_{41}H_{11}P_4Ln_3$ και μοριακό βάρος, που ποικίλει ανάλογα με το μεταλλικό ιόν, κατά μέσο όρο 1340. Τα υλικά κρυσταλλώνουν σε ορθορομβικό σύστημα *Iba*2 με διαστάσεις και λοιπά κρυσταλλογραφικά δεδομένα που για τρία από τα πολυμερή της οικογένειας παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 2.6.

Compound reference	LaHPA-I	LaHPA-II	CeHPA-I	GdHPA-II
Chemical formula	$C_8O_{40}H_{43}P_4La_3$	$C_8O_{40}H_{43}P_4La_3$	C ₈ O ₄₀₁ H ₄₃ P ₄ Ce ₃	$C_8O_{40}H_{43}P_4Gd_3$
Formula Mass	1319.66	1319.74	1323.3	1376.80
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
a/Å	13.4677(4)	13.3604(3)	13.4033(5)	13.0433(2)
b/Å	26.8557(5)	26.2820(8)	26.6912(10)	25.7014(3)
c/Å	11.1160(5)	11.2668(3)	11.0963(5)	11.07570(10)
a/°	90.0	90.0	90.0	90.0
β/°	90.0	90.0	90.0	90.0
γ/°	90.0	90.0	90.0	90.0
Unit cell volume/Å3	4020.5(3)	3956.2(2)	3969.69(34)	3712.92(8)
Temperature/°C	20	20	20	-173(2)
Space group	Iba2	Pcan	Ibaz	Pcan
Ζ	4	4	4	4
Rinc				0.0315
No. independent reflections	1102	1102	868	3274
Data (reflections)/ Restrains / Parameters	5121/62/128	5273/38/115	4705/55/120	16585/0/213
R Factor $[I > 2\sigma(I)]$				^a R1 = 0.0233; ^a wR2 = 0.0608
R Factor (all data)				^a R1 = 0.0253; ^a wR2 = 0.0617
R _{WP} / R _{WP} ^b	0.086 / 0.104	0.055 / 0.059	0.044 / 0.050	
R _P	0.063	0.043	0.034	
R _F / GoF	0.0642 / -	0.0323 / -	0.0354 / -	- / 1.071
CCDC number	846353	872882	846355	871628

Πίνακας 2.6. Συνοπτικός πίνακας κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τα υλικά Ce-HPAA, La-HPAA, Pr-HPAA.

 ${}^{a}R1(F) = \Sigma ||Fo| - |Fc||/\Sigma |Fo|; wR2(F^{2}) = [\Sigma w(Fo^{2} - Fc^{2})^{2}/\Sigma F^{4}]^{1/2}.$

Η μοναδιαία κυψελίδα των υλικών αποτελείται από δύο σαφώς κρυσταλλογραφικά διαχωρισμένα άτομα Ln. Στην εικόνα 2.19 παρουσιάζεται το περιβάλλον συναρμογής των Ln1 και Ln2 (από το πολυμερές Ce-HPAA). Στην περίπτωση του πρώτου μεταλλικού κέντρου Ln1, το μεταλλικό κέντρο La³⁺ είναι συναρμοσμένο με 8 άτομα Ο, από τα οποία δύο άτομα O (O9) προέρχονται από δύο φωσφονικές ομάδες (P2) του υποκαταστάτη, δύο άτομα O (O12) προέρχονται από δύο καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη (P2) ενώ οι υπόλοιπες πέντε πλευρές συναρμόζουν μόρια νερού (Ow5, Ow6, Ow8).



Εικόνα 2.19. Περιβάλλον συναρμογής των λανθανιδικών κέντρων.

Όσο αφορά το περιβάλλον συναρμογής του Ln2, εικόνα 2.19 δεξιά, το μεταλλικό κέντρο La³⁺ είναι συναρμοσμένο από 9 άτομα Ο, όμοια με το Ln1. Εδώ η μία θέση συναρμογής καλύπτεται από ένα άτομο Ο (O1) της φωσφονικής ομάδας (P1), ένα καρβοξυλικό άτομο Ο (O11) και το άτομο Ο από την υδροξυλομάδα (O10) από τη φωσφονική ομάδα P2. Οι υπόλοιπες θέσεις συναρμογής καλύπτονται από δύο καρβοξυλικά άτομα Ο (O5-O6) από δύο διαφορετικούς P1 υποκαταστάτες ενώ οι δύο τελευταίες θέσεις συναρμογής συμπληρώνονται από άτομα Ο από μόρια H₂O (Ow1 και Ow4), εικόνα 2.20.

Έτσι, η ασύμμετρη δομική μονάδα της μοναδιαίας κυψελίδας περιέχει 28 άτομα (εκτός από Η), εκ των οποίων 2 λανθανίδια, 2 μόρια υποκαταστάτη, και 9 μόρια νερό, εικόνα 2.21.



Εικόνα 2.20. Διάγραμμα ORTEP της μοναδιαίας κυψελίδας των πολυμερών Ln-HPAA.



Εικόνα 2.21 Η ασύμμετρη μονάδα Ln-ΗΡΑΑ.

Οι δεσμοί Ln-Ο ποικίλλουν από 2.286(21) Å - 2.927(24) Å. Μεγαλύτερες Ln-Ο αποστάσεις θεωρούνται αλληλεπιδράσεις και όχι δεσμοί. Τα δύο μόρια του υποκαταστάτη (P1-P2) συναρμόζονται με διαφορετικό τρόπο στο μέταλλο. Ο υποκαταστάτης P1 χρησιμοποιεί δύο φωσφονικά οξυγόνα (O1-O2) για να συναρμοστεί με δύο μεταλλικά κέντρα. Το O3 της φωσφονικής ομάδας δε συναρμόζεται αλλά κατευθύνεται προς τις κοιλότητες, γεγονός που φαίνεται με μεγάλη ευκρίνεια από το διάγραμμα ORTEP, εικόνα 2.20.

Το μόριο του υποκαταστάτη με P1 δρα χηλικά ενώνοντας δύο άτομα Ln2 μέσω δύο ζευγών ατόμων O από μια καρβοξυλική και μια φωσφονική ομάδα σχηματίζοντας εξαμελή δακτύλιο Ln2-O5-C2-C1-P1-O2-Ln2.Η άλλη υδροξυλομάδα και το άλλο καρβοξυλικό O του P1 υποκαταστάτη προσδένονται σε ένα δεύτερο άτομο Ln2 σχηματίζοντας πενταμελή δακτύλιο Ln2-O6-C2-C1-O4-Ln2. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται μια στιβάδα (layer) κατά μήκος του a άξονα.

Το μόριο του υποκαταστάτη με P2 ενώνει τα δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα. Το άτομο Ln1 προσδένει ένα άτομο O από την καρβοξυλική ομάδα και ένα άλλο O9 από τη φωσφονική ομάδα ενώ το Ln2 συνδέεται στο άλλο άτομο O μέσω καρβοξυλικής και υδροξυλομάδας. Τα εναπομείναντα δύο άτομα O της φωσφονικής ομάδας (O7 και O8) δε συναρμοσμόζονται και προσανατολίζονται προς το εσωτερικό των καναλιών. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθόντας την πορεία Ln2-O11-C4-C3-P2-O9-Ln1-O9-P2-C3-O10-Ln2 είναι εμφανής η σύνδεση των δύο διαφορετικών Ln2 μέσω ενός μεταλλικού ιόντος Ln1. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται το τριμερές Ln(2)O9-Ln(1)O9-Ln(2) με γωνία 135.32⁰ για το Ce-HPA, εικόνα 2.22. Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από φύλλα κατασκευασμένα από LnO9 πολύεδρα που διαχωρίζονται από περιοχές P1 και συνδέονται μέσω του υποκαταστάτη P2 και μορίων H₂O (Ow8) με αποτέλεσμα τη δημιουργία τρισδιάστατου σκελετού (εικόνα 2.23).



Εικόνα 2.22. Σχηματισμός της γωνίας του τριμερούς Ln(2)O9-Ln(2) στο πολυμερές Ce-HPAA.



Εικόνα 2.23. Δημιουργία τρισδιάστατου σκελετού λόγω σύνδεσης των "φύλλων" μέσω του υποκαταστάτη Ρ2 και των μορίων νερού (Ow8).

Κοιτώντας καλύτερα την τρισδιάστατη δομή, θα παρατηρήσουμε τη σύνδεση μεταξύ των κατιονικών τριμερών -Ln3(P2)₂- μονάδων στο επίπεδο ab μέσω της φωσφονικής ομάδας P1
που συνδέει τρία διαφορετικά Ln2 μεταλλικά κέντρα. Έτσι σχηματίζονται κενοί χώροι σχήματος ρόμβου στο επίπεδο ab με αποτέλεσμα τη δημιουργία καναλιών κατά την τοποθέτηση των φύλλων κατά μήκος του c άξονα. Η σύνδεση των τριμερών ολοκληρώνεται από τη συνένωση των Ln1O9 πολυέδρων μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται από τα μόρια νερού Ow8. Τέσσερα, μη συναρμοσμένα μόρια H₂O (8 ανά δομική μονάδα) πληρούν τα κανάλια. Τα μόρια νερού αλληλεπιδρούν ισχυρά τόσο μεταξύ τους σχηματίζοντας δίκτυο δεσμών Η όσο και με τα άτομα O των καρβοξυφωσφονοακετικών ομάδων με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του δικτύου, εικόνα 2.24.



Εικόνα 2.24. Κανάλια νερού στη δομική μονάδα της ένωσης, α) ως προς τον άξονα-α β) τον άξονα-b και c) τον άξονα-c αντίστοιχα.

Τα μόρια νερού Ow4 που συνδέονται με το Ln2 προσανατολίζονται προς το εσωτερικό των ελικοειδών καναλιών σχηματίζοντας ορθογώνια παράθυρα (window) μέσα στα οποία βρίσκονται πιο ευκίνητα μόρια (Ow3 για τα La-HPAA και Ce-HPAA και Ow3, Ow9 για το Pr-HPA). Το μέγεθος των παραθύρων είναι 7.5 × 10.2 Å² για το La-HPAA, 7.7 × 10.1 Å² για το Ce-HPAA και 7.7 × 9.8 Å² για το Pr-HPAA.

Αρχικά το κομμάτι της σύνθεσης επικεντρώθηκε σε προσπάθειες παρασκευής των προϊόντων LnHPA με τη μέθοδο της υδρογέλης αλγινικού οξέως που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Η επιλογή της μεθόδου αυτής σχετίζεται με την εύκολο συναρμογή των Ln³⁺ με τις καρβοξυλικές ομάδες του αλγινικού οξέως. Με την προσθήκη του διαλύματος του υποκαταστάτη κατεπέκταση έχουμε την συναρμογή των μεταλλικών λανθανιδικών κέντρων με τις αποπρωτονιωμένες ομάδες του υποκαταστάτη και την δημιουργία των πρώτων πυρήνων κρυστάλλωσης, διαδικασία μερικών ημερών. Επίσης η μέθοδος και η συνθήκες δωματίου μας επιτρέπουν να επηρεάσουμε αρκετές παραμέτρους τις πειραματικής διαδικασίας όπως το pH και την αναλογία «μετάλλου-υποκαταστάτη». Στην συγκεκριμένη διαδικασία το pH κυμάνθηκε σε τιμές 0,80 έως 1,50 και η αναλογία από 1:1 μέχρι 1:5 με βήμα 1. Οι επιπτώσεις των αλλαγών αυτών στην μορφολογία των τελικών προϊόντων παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 2.25) και μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (S.E.M). Είναι εμφανές πως όσο μικρότερο είναι το pH κατά την σύνθεση τόσο μεγαλύτεροι είναι οι δισκόμορφοι μικροκρύσταλλοι που απαρτίζουν τα κρυσταλλικά συσσωματώματα. Μακροσκοπικά τα κρυσταλλικά προϊόντα είναι ημισφαιρικού σχήματος, παρόλα αυτά με μια ποιό προσεκτική κοντινότερη ματιά (παράδειγμα αποτελεί το CeHPA σε pH 0,84) τα συσσωματώματα συντίθενται από μικρότερους δισκόμορφους μικροκρυστάλλους.

Όλες οι ενώσεις Ln₃(H_{0.75}O₃PCHOHCOO)₄·xH₂O (Ln = La, Ce, Sm, Pr, Gd, Eu, Tb, Dy x =15-16) κρυσταλλώνουν σε ορθορομβικό σύστημα. Κατά τον χαρακτηρισμό όμως των υλικών μέσω περίθλασης ακτίνων X σκόνης διαπιστώθηκαν δύο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές που από εδώ και εμπρός θα αναφέρονται σε κάθε υλικό με τη συντομογραφία LnHPA-I και LnHPA-II. Στην πρώτη περίπτωση η ένωση κρυσταλλώνει σε μία μη κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου (non-centrosymmetric) *Iba2* ενώ στην δεύτερη περίπτωση σε μία κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου (centrosymmetric) P*can*.

Lanthanide-HPA Framework	Series	Synthesis pH	Crystal Morphology	Aggregate Size
La	Ш	1.50		~ 600 μm
Ce	I	0.86		~ 400 μm
Ce	mixture I and II	1.34		~ 600 μm
Ce	mixture I and II	1.40		~ 500 μm
Ce	II	1.52		~ 300 μm
Pr	mixture I and II	1.30	AT IN THE D	~ 200 μm
Sm	II	0.78		~ 100 µm
Gd	Ш	0.94		~ 400 μm
Tb	II	1.24		~ 300 µm
Dy	II	1.33		~ 300 µm

Εικόνα 2.25. Μορφολογία των κρυσταλλιών προϊόντων της οικογένειας Ln-HPA

Το ποιοτικό χαρακτηριστικό κατά την δομική ανάλυση που αποτελεί στοιχείο απόδειξης για τις δύο διαφορετικές φάσεις είναι η ύπαρξη ανακλάσεων στα διαγράμματα της περίθλασης που είναι απαγορευτικές για ένα εδροκεντρομένο σύστημα. Εδώ πρέπει να υπογραμμιστεί πως στην περίπτωση των υλικών LaHPA η σύνθεση της καθαρής φάσης LaHPA-I έγινε σε τιμές pH χαμηλότερες του 0,8 ενώ η σύνθεση της καθαρής φάσης LaHPA-II έγινε σε τιμές pH μεγαλύτερες του 1,0. Στην περιοχή ανάμεσα των δύο τιμών έχουμε μίξη προϊόντων και των δυο φάσεων (εικόνα 26).



Εικόνα 2.26 Διαγράμματα περίθλασης ακτινών Χ, με επισημασμένες κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές που ανταποκρίνονται σε (a) στην ένωση LaHPA-I (pH = 0.8, s.g. Iba2, φάση-I), (b) μείγμα των δύο φάσεωνmixture (pH = 0.9) και (c) LaHPA-II (pH=1.1, s.g. Pcan, φάση-II).

Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας κυμαίνεται μεταξύ 4020,3 Å³ και (LaHPA-I) και 3698 Å³ (DyHPA-II). Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα (παρατίθενται στον οπτικό δίσκο) ο bάξονας, στην κατεύθυνση του οποίου διατάσσονται τα «φύλλα» της δομής, μικραίνει ελαφρώς περισσότερο από τους δύο άλλους άξονες όταν η ιοντική ακτίνα του μεταλλικού κέντρου μικραίνει. Στην εικόνα 2.27 παρουσιάζεται η φθίνουσα γραμμική σχέση του όγκου μοναδιαίας κυψελίδας και ιοντικής ακτίνας και για τις δύο κρυσταλλικές φάσεις και με μέσο αριθμό συναρμογής 8 (average CN 8). Είναι εμφανές πώς για την κάθε φάση η κλίση της καμπύλης είναι διαφορετική. Το σημείο τομής πιθανώς αναφέρεται για το οκταενταγμένο Nd³⁺ (8-coordinate Nd³⁺). Τα πολυμερή συναρμογής με βαριά λανθανιδικά κατιόντα, αυτά με ακτίνα μικρότερη r < 1.11 Å, κρυσταλλώνουν μόνο σε προϊόντα φάσης-II σύμφωνα και κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία.



Εικόνα 2.27. Τα είδη των μοναδιαίων κυψελίδων σε σχέση με την ιοντική ακτίνα που παρουσιάζουν τα λανθανιδικά ιόντα στα υλικά της οικογένειας Ln-HPA.

Κατά την πειραματική διαδικασία επιτεύχθηκε η σύνθεση μόνο-(μικρό)κρυστάλλων CeHPA-I και GdHPA-II, όμως μόνο στη δεύτερη περίπτωση ήταν δυνατή η βελτιστοποίηση της τελικής δομής (structure refinement). Τα περιέχοντα άτομα της ασύμμετρης μονάδας του GdHPA-II φαίνεται στην εικόνα 2.28. Έτσι περιέχει δύο άτομα λανθανιδίου το πρώτο με ειδική θέση (special position) Gd₁ και δύο με γενικές θέσεις (general positions) Gd₂, δύο μόρια H_xHPA υποκαταστάτη (P1) και (P2) και τέσσερα προσδεδεμένα στο Gd μόρια νερού. Όσον αφορά τη μοναδιαία κυψελίδα περιέχει τέσσερα παραμορφωμένα μόρια νερού όπως αυτά προσδιορίστηκαν από τη χημική ανάλυση που βασίστηκε πάνω στα μοντέλα που χρησιμοποιούν τα λογισμικά SQUEEZE και PLATOON. Η διαπραγμάτευση των δεδομένων κατά την διαδικασία έγινε με όρους μη εντοπισμένης συνεισφοράς στην ολική σκέδαση (unlocalized contribution to the overall scattering). Πρέπει να αναφερθεί πως η συνδεσιμότητα των «φύλλων»-layer που εμφανίζεται στα υλικά της φάσης-Ι και παρουσιάζεται από την ένωση CeHPA-I, καθώς επίσης και η απόδοση, ασχέτως της διαφορετικής συμμετρίας που παρουσιάζουν οι δύο φάσεις.



Εικόνα 2.28. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης Gd-HPA με επισημασμένο το είδος των ατόμων.

Οι δομές αυτών των υλικών μπορούν να περιγραφούν ως συνδιασμός οργανοανόργανων «φύλλων»-layers που διατάσσονται στο επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες a και c (ac plane) συνδεδεμένα με λανθανιδικά κατιόντα που εκτείνονται στον άξονα b. Επισημαίνεται πως η διάταξη των ατόμων στο επίπεδο των a και c αξόνων είναι ίδια και στις δύο φάσεις παρά της διαφορετικής συμμετρίας (εικόνα 2.29). Τα «φύλλα»-layers περιέχουν άπειρες αλυσίδες που εκτείνονται κατά τον άξονα a, αλυσίδες που απαρτίζονται από δύο ειδών χηλικούς δακτυλίους. Ο πρώτος δακτύλιος είναι εξαμελής μεταξύ Ln₂-O-C-C-P₁-O-Ln₂, και ο δεύτερος πενταμελής μεταξύ Ln₂-O-C-C-O-Ln₂ (εικόνα 2.29). Οι δακτύλιοι αυτοί συνδέονται με μια «γέφυρα» που απαρτίζεται από 3 άτομα, P₁-O-Ln₂ και είναι αιτία της σύνδεσης των οργανό-ανόργανων «φύλλων»-layers κατά την τρίτη διάσταση, δηλαδή του c άξονα. Η συγκεκριμένη περιγραφή της σύνδεσης των «φύλλων»-layer μοιάζει με υλικά του ίδιου υποκαταστάτη τύπου Μ(ΙΙ)ΗΡΑ⁴⁷ και Lη(ΙΙΙ)-oxalatocarboxyphosphonates.⁴⁸

Το τρισδιάστατο ικρίωμα (3D framework) μπορεί να θεωρηθεί και ως δομή τύπου «φύλλων» (layered structure), «φύλλα» που απαρτίζονται από $\{Ln_2(P_1)\}^+$ μονάδες και «κίονες» (pillared) από μονάδες $Ln_1\{P_2\}_2$ (βλέπε εικόνα 2.30) ώστε να προκύψει η μορφολογία που φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 2.31.



Εικόνα 2.29 Απεικόνιση των οργανό-ανόργανων φύλλων-layers για τις ενώσεις GdHPA-II (αριστερά) και CeHPA-I (δεξιά) επισημαίνοντας την κοινή συναρμογή με τα επιλεγμένα άτομα.



Εικόνα 2.30 Απεικόνιση την τριμερούς μονάδας Ln₂O₉-Ln₁O₈-Ln₂O₉ για τα υλικά της φάσης-I (a) και φάσης-II (b), δείχνοντας την διαφορετική διάταξη που υιοθετείται από τις καρβόξυ-φωσφονικές ομάδες P₂ καθώς και το Ln₁συναρμοσμένα μόρια νερού (Ow5 και Ow6)

Στην εικόνα 2.29 απεικονίζεται η σύνδεση μεταξύ των ac-layers και για τις δύο φάσεις. Για τις ενώσεις τύπου LnHPA-II το μεταλλικό Ln₁κέντρο (interlayer Ln₁) είναι οκταενταγμένο με τέσσερεις θέσεις να καταλαμβάνονται από μόρια νερού [2×Ow5, 2×Ow6]. Οι εναπομείναντες θέσεις καταλαμβάνονται από δύο ζευγάρια οξυγόνων που ανήκουν την φωσφονικές [O9] και καρβοξυλικές [O12] ομάδες των P₂ υποκαταστατών.

Για τις ενώσεις τύπου LnHPA-I εμφανίζεται το συνολικό οκτασυναρμοσμένο περιβάλλον του Ln1. Δίνεται έμφαση όμως στην διαφορετική διάταξη των προσδεδεμένων στο μεταλλικό κέντρο μορίων νερού στις δύο διαφορετικές φάσεις. Έτσι για την φάση-ΙΙ, τα νερά προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις σε σχέση με το άτομο φωσφόρου P2, ενώ για τις ενώσεις της φάσης-Ι βρίσκονται ανάμεσα των φωσφόρων των φωσφονικών ομάδων P2 (βλέπε εικόνα 2.30). Τα μεταλλικά Ln2 κέντρα και στις δύο φάσης είναι εννεασυναρμοσμένα (9-coordinated). Δύο P1 υποκαταστάτες προσδένονται χηλικά με το Ln₂ μεταλλικό κέντρο μέσω ζευγαριών ατόμων οξυγόνου είτε από τις φωσφόνο και καρβόξυ ομάδες του υποκαταστάτη [O2, O5] είτε από τις υδρόξυ και καρβόξυ ομάδες του υποκαταστάτη [O4, O6]. Ένας τρίτος P1 υποκαταστάτης προσδένεται στο Ln2 μεταλλικό κέντρο μέσω ενός ατόμου οξυγόνου της υδροξυλομάδας που κατέχει [O1] (βλέπε εικόνα 2.29). Δύο ακόμα θέσεις πρόσδεσης καταλαμβάνονται από δύο άτομα οξυγόνου, ένα τις καρβοξυλομάδας [O11] και ένα της υδροξυλομάδας [O10] ενός P2 υποκαταστάτη που συμμετέχει στην διάταξη των «φύλλων»-layers κατά των b-άξονα. Η σφαίρα ένταξης συμπληρώνεται με δύο μόρια νερού Ow1 και Ow4. Αυτή η διάταξη οδηγεί στην δημιουργία ενός τριμερούς Ln₂O₉-Ln1O₈-Ln₂O₉ (trimer) (βλέπε εικόνα 2.30a), που είναι παρόμοια με αυτές που βρέθηκαν στα παράγωγα CaHPA⁴⁹ και CdHPA.⁵⁰ Και για τους δύο τύπους δομών αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός τρισδιάστατου ικριώματος (3D framework) στο οποίο ο χωρικός διαχωρισμός μεταξύ των «φύλλων»-layers επιτρέπει την ανάπτυξη και ενθεμάτωση μονοδιάστατων καναλιών που διατρέχουν τον c-άξονα, πληρωμένα με μόρια νερού πλέγματος.

Η γωνία μεταξύ των Ln₂-Ln₁-Ln₂ μεταλλικών κέντρων ποικίλει από 142.7° (φάση-II) έως 126.4° (φάση-I) και είναι εμφανές πως η κάμψη της γωνίας Ln₂-Ln₁-Ln₂ είναι μεγαλύτερη στα προϊόντα της φάσης-I. Η απόσταση P₂…P₂ είναι 7.26 Å και 4.41 Å για τη φάση-II και τη φάση-I αντίστοιχα. Από την άλλη παρατηρούμε επίσης μια προτίμηση του λανθανιδικού

κατιόντος της δευτερεύουσας δομικής μονάδας (SBU) ως προς το S οπτικό ισομερές του υποκαταστάτη P₂, προσδίδοντας έτσι χειρομορφία στην Ln₁{P2}₂ μονάδα. Η διαμόρφωση αυτή παρατηρείται και στις δύο φάσεις, έτσι αυτές οι χειρόμορφες μονάδες εμφωλεύονται ανάμεσα στα «φύλλα»-layers που απαρτίζονται και από τα δυο (R και S) οπτικά ισομερή (ρακεμικό μείγμα).



Εικόνα 2.31 Προβολή του άξονα-c (άξονας-b σε οριζόντια θέση) της κρυσταλλικής δομής. Φαίνονται τα μονοδιάστατα κανάλια κατά μήκος του άξονα-c γεμάτα με μόρια νερού πλέγματος (lattice waters) για : (a) LaHPA-II και (b) LaHPA-I. Τα μόρια νερού πλέγματος που καταλαμβάνουν τα κανάλια είναι επισημασμένα με πράσινο χρώμα.

Τα μόρια νερού που καταλαμβάνουν τα μονοδιάστατα κανάλια που εκτίνονται στον άξονα-c στην δομή του GdHPA-II, εικόνα 2.31, βρίσκονται σε παραμορφωμένη διάταξη και δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός τους από τους μονοκρυστάλλους του υλικού. Παρόλα αυτά έγιναν προσπάθειες προσδιορισμού της θέσης αυτών των μορίων μέσω περίθλασης ακτινών X σκόνης βάση των προϊόντων TbHPA-II και CeHPA-I. Η δομική φόρμουλα μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής Ln₃H(O₃PCH(OH)COO)₂(HO₃PCH(OH)COO)₂(H₂O)₈·8H₂O ώστε να επισημανθεί α) η διαταραγμένη φύση των πρωτονίων και β) οι δύο διαφορετικοί τύποι μορίων νερού, ενός συναρμοσμένου με το λανθανιδικό κέντρο και ενός δεύτερου που βρίσκεται στο κέντρο του καναλιού (μόρια νερού πλέγματος). Και στις δύο φάσεις των προϊόντων απαντώνται τέσσερα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μόρια νερού τα οποία ομαδοποιούνται σε δύο ζεύγη, α) το πρώτο ζευγάρι βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα του καναλιού-πόρου και αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τις φωσφονάτο- και καρβοξυλομάδες και β) σε δύο άλλα μόρια νερού που βρίσκονται στο κέντρο του καναλιού (βλέπε 2.31b).

Πληροφορίες για την πιθανή αναδιάρθρωση της κρυσταλλικής δομής κατά την αφαίρεση των μορίων νερού εξήχθησαν κατά των ανάλυση των δειγμάτων μέσω περίθλασης ακτινών X σε κενό και καθεστώς αφύ- και ενυδάτωσης σε θερμοκρασία δωματίου (βλέπε 2.32). Η ένωση LaHPA-I σταδιακά χάνει την κρυσταλλικότητα της και μετατρέπεται σε άμορφη μέσα σε διάστημα τεσσάρων ωρών και με τιμή στην τελική πίεση ίση με ~2×10⁻⁴ mbar. Το δείγμα αυτό δεν ανακτά την κρυσταλλικότητά του κατά την έκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα ή κάτω από συνθήκες υγρασίας, περιβάλλον κορεσμένου NaCl για διάστημα επτά ημερών. Όμως περιλούζοντας το δείγμα (12 mg) με τρεις σταγόνες νερού και ξηραίνοντάς το στον ατμοσφαιρικό αέρα το υλικό αέρα το υλικό ανακτά την κρυσταλλική του δομή και μάλιστα δομή τύπου φάσης-II. Όσον αφορά τα δείγματα της φάσης-II μετά από παρόμοιους κύκλους αφύ- και ενυδάτωση ανακτούν την αρχική του κρυσταλλική δομή (βλέπε 2.32).



Εικόνα 2.32. Η δομική εξέλιξη και για τις δύο φάσεις της ένωσης La-HPA, La-HPA-I και La-HPA-II, κατά την διάρκεια της αφυδάτωσης και επανενυδάτωσης υπό συνθήκες κενού και σε θερμοκρασία δωματίου.

2.2.4.4. ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Τα δύο πολυμερή, φάσης-Ι και φάσης-ΙΙ, μπορούν να διαχωριστούν βάση των εμφανών διαφορών που παρουσιάζουν στην θερμική συμπεριφορά τους. Για παράδειγμα, παρατίθενται οι καμπύλες Θερμοσταθμικής – Διαφορικής Θερμιδομετρικής Ανάλυσης [TG-DTA] των LaHPA-I και LaHPA-II στην εικόνα 2.33. Και στις δύο περιπτώσεις η αφυδάτωση των δειγμάτων ξεκινά στους 35-40 °C και ολοκληρώνεται στους 180 °C, με το μεγαλύτερο ποσό περιεχόμενου νερού να εγκαταλείπει την δομή στους 140 °C. Η καμπύλη αποκαλύπτει τρία αλληλεπικαλυπτόμενα στάδια αφυδάτωσης. Η συνολική απώλεια νερού για το δείγμα LaHPA-II είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερη θερμοκρασία προτάσσοντας έτσι τις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων νερού, πράγμα που είναι συνεπές και συσχετιζόμενο με την μικρότερη κυψελίδα. Παρόμοια μελέτη έγινε για όλα τα υλικά της οικογένειας.



Εικόνα 2.33. ΤGA (συμπαγής) και DTA (διακεκομμένες) καμπύλες για τις ενώσεις LaHPA-I (μπλε) και LaHPA-II (κόκκινη) που σχηματίζουν την ένωση με χημικό τύπο La₃(H_{0.75}O₃PCHOHCOO)₄•16H₂O.

Για τα υλικά της φάσης-Ι, τα μόρια νερού πλέγματος αποχωρούν από την δομή κάτω από τους 100 °C, σύμφωνα με την απώλεια βάρους 10.5 wt %, τιμή που συμπίπτει με την θεωρητική απώλεια 8 μορίων νερού (10.91 wt %), ενώ το μόριο νερού που είναι

συναρμοσμένο με το μεταλλικό κέντρο αποχωρεί μεταξύ των 100 και 200 °C. Για τα υλικά της φάσης-ΙΙ είναι αρκετά πιο δυσδιάκριτη η διαφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών μορίων νερού (συναρμοσμένο και πλέγματος). Δυστυχώς δεν εμφανίζεται ευδιάκριτο πλατό στο γράφημα αυτών των υλικών στα δυο διαφορετικά μόρια νερού. Όλες οι προσπάθειες για σύνθεση υλικών Ln₃(H_{0.75}O₃PCHOHCOO)₄(H₂O)₈ αλλά με την απουσία νερού ήταν ανεπιτυχείς. Μετά τους 240 °C λαμβάνει χώρα θερμική αποσύνθεση της ένωσης και το συνολικό νερό της ένωσης εκτιμήθηκε επίσης από την απώλεια βάρους μέχρι τους 900 °C, θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται η ολική αποσύνθεση του προϊόντος και ο μετασχηματισμός του σε άμορφο P₂O₅ και κρυσταλλικό LnPO₄ (αρχείο PDF # 01-084-0600, βλ. παράρτημα). Η ποσότητα του νερού που υπολογίστηκε ανέρχεται στα 15 με 16 μόρια ανά χημικό τύπο (per formula) τιμή που είναι συνεπής με την στοιχειακή και κρυσταλλογραφική μελέτη.

Η διαδικασία της αφυδάτωσης για τα υβρίδια των φάσεων-Ι και −ΙΙ έλαβε χώρα και σε πειράματα περίθλασης σκόνης ακτινών X σε συνθήκες περιβάλλοντος, βλέπε εικόνες 2.34 και 2.35 αντίστοιχα. Σε συμφωνία με την θερμική μελέτη των υλικών, τα υλικά της φάσης-ΙΙ επιδεικνύουν σχετικά υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Το GdHPA-II παρουσιάζει κρυσταλλικότητα κατά την θέρμανσή του μέχρι τους 120 °C, η αμορφοποίησή του ξεκινά στους 130 °C. Δείγμα της ίδια ένωσης θερμάνθηκε μέχρι τους 150 °C και στη συνέχεια εκτέθηκε σε υγρό νερό (1-2 σταγόνες) και αφέθηκε προς ξήρανση στον ατμοσφαιρικό αέρα, όμως καμία μετάπτωση στην κρυσταλλική φάση δεν παρατηρήθηκε (II→I).

Η αμορφοποίηση των υλικών της φάσης-Ι (LaHPA-I) ξεκινά κοντά στους 80 °C. Θερμαίνοντας περισσότερο το δείγμα, αυτό αποδίδει διάγραμμα περίθλασης που αντιστοιχεί σε ημι-άμορφο υλικό (βλέπε εικόνα 2.34). Η συμπεριφορά στη συγκεκριμένη θερμοκρασία αντιστοιχεί στην απώλεια περίπου του μισού ποσού μορίων νερού της ένωσης, πράγμα που συμφωνεί με τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης. Κάνοντας των ίδιο κύκλο αφυδάτωσης-ενυδάτωσης που περιγράφηκε παραπάνω παρατηρούμε το ίδιο διάγραμμα περίθλασης που εμφανίζουν τα υλικά της φάσης-ΙΙ. Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί στο συμπέρασμα πως τα θερμικώς σταθερότερα υλικά είναι τα υλικά της φάσης-ΙΙ στην οικογένεια των υβριδικών υλικών LnHPA. Οι ιδιότητες της επιφάνειας για τα υλικά LaHPA-I και LaHPA-II μελετήθηκαν με έκθεση των υλικών υψηλό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για αρκετές ώρες έως της ολική αφαίρεση των μορίων νερού πλέγματος από την δομή. Οι ισόθερμες N₂ δεν επέδειξαν καμία πορωσιμότητα και μόνο χαμηλές τιμές προσρόφησης CO₂ επετεύχθησαν. Οι τιμή της μικροπορώδους επιφάνειας είναι περίπου 85 m²·g⁻¹ και εξήχθη μέσω της διαδικασίας των συναρτήσεων Dubinin-Radushkevich.⁵¹



Εικόνα 2.34. Δεδομένα θερμοπεριθλασιμετρίας κατά την αφυδάτωση και επανενυδάτωση της ένωσης La-HPA-I.



Εικόνα 2.35. Δεδομένα θερμοπεριθλασιμετρίας κατά την αφυδάτωση και επανενυδάτωση της ένωσης Gd-HPA-II.

2.2.4.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Στην εικόνα 2.36 επιλεκτικά παρουσιάζονται τα φάσματα των CeHPA-I, PrHPA-I, GdHPA-ΙΙ και TbHPA-ΙΙ καθώς και στην εικόνα 2.37 παρουσιάζοται φάσματα που εξήχθησαν από δείγμα LaHPA-Ι κατά την θέρμανση του in situ σε θερμοκρασία 190 °C (βλέπε εικόνα 2.37). Όλες οι ενώσεις της οικογένειας των υβριδικών υλικών LnHPA παρουσιάζουν πανομοιότυπα φάσματα FT-IR με μικρές μόνο διαφορές στο εύρος και την ένταση των κορυφών. Η ευρεία κορυφή στην περιοχή της έκτασης του δεσμού Ο-Η επικυρώνει επίσης την ύπαρξη των διάφορων μορίων νερού που βρίσκονται στις ενώσεις και των αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών υδρογόνου στις οποίες υπόκεινται και ποικίλουν από ασθενείς (3500 cm⁻¹) έως ισχυρές (~ 3100 cm⁻¹). Υψηλής έντασης κορυφές εμφανίζονται κοντά στους 1585 cm⁻¹ και 1440 cm⁻¹, και ανταποκρίνονται στην ασύμμετρη v_{asym} (C=O) και συμμετρική v_{asvm}(C-O) δόνηση της καρβοξυλικής ομάδας [O-C-O⁻] αντίστοιχα. Αξίζει να σχολιαστεί η συμπεριφορά της κορυφής που εμφανίζεται στους ~1695 cm⁻¹, καθώς το δείγμα LaHPA-I θερμαίνεται in-situ πάνω από τους 100 °C (βλέπε 2.37). Αυτή η κορυφή οφείλεται στην δόνηση έκτασης των καρβοξυλάτο ομάδων και η παρουσία της ενισχύει την θεώρηση πως το απεντοπισμένο πρωτόνιο κατά την θέρμανση εντοπίζεται στην καρβοξυλάτο ομάδα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των 900-1200 cm⁻¹ οφείλονται στις φωσφονάτο ομάδες της ένωσης και έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα μεταλλοφοσφωνικά υλικά που περιέχουν καρβοξυφωσφονικούς υποκαταστάτες.⁵²



Εικόνα 2.36 Φάσματα FT-IR για επιλεγμένα υβριδικά υλικά (GdHPA-II, EuHPA-II, PrHPA-I and CeHPA-I)



Εικόνα 2.37 Φάσματα FT-IR για την ένωση spectra LaHPA-I κατά την θέρμανσή της σε επιλεγμένες τιμές θερμοκρασίας in-situ.

2.2.4.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ / MAS-NMR

Το χαρακτηριστικό σήμα ³¹P NMR για την τετραεδρική οντότητα –CPO(OH)₂ του φωσφονικού οξέως εμφανίζεται στα 17-20 ppm,^{53,54} και μετατοπίζεται εάν υπάρχει συναρμογή σε μεγαλύτερο πεδίο καθώς επίσης διαχωρίζεται εάν υπάρχουν περισσότεροι του ενός τρόποι συναρμογής.^{53,55,56} Είναι εμφανώς απλούστερο το φάσμα μάζας ³¹P MAS NMR για την ένωση LaHPA-II (βλέπε εικόνα 2.38.a) από το φάσμα της ένωσης LaHPA-I (βλέπε εικόνα 2.38.b). Το φάσμα της ένωσης LaHPA-II παρουσιάζει δύο ισότροπες κορυφές συντονισμού στα ~14,5 ppm και ~5.0 ppm. Η εμφάνιση των δύο αυτών σημάτων προκύπτει από την ύπαρξη των δύο διαφορετικών τρόπων συναρμογής μεταξύ των λανθανιδών και της φωσφονάτο ομάδων καθώς επίσης και των διαφορετικών βαθμών αποπρωτονίωσης στις ομάδες αυτές. Μεγαλύτερος αριθμός συναρμογής και ως εκ τούτου χαμηλότερος βαθμός πρωτονίωσης προκαλεί μετατόπιση στις κορυφές συντονισμού σε υψηλότερα πεδία.^{53,56} Η προσαρμογή μέσω του προγράμματος DMFIT⁵⁷ στο proton decoupling έδωσε μια σχετική συνεισφορά –CPO₃H⁻ / –CPO₃²⁻ = 1/1. Το αποτέλεσμα αυτό και σε συνδυασμό με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα συμφωνεί με τον προτεινόμενο χημικό τύπο Ln₃H(O₃PCH(OH)COO)₂(HO₃PCH(OH)COO)₂·16H₂O. Σε αυτή τη βάση, και όχι όμως ασφαλώς, μπορεί να αποδοθεί το χαμηλού πεδίου σήμα (~ 14 ppm) και το υψηλού πεδίου σήμα (~5 ppm) στα άτομα φωσφόρου P₂ και P₁, αντίστοιχα. Στην εικόνα 2.47.b παρουσιάζεται το φάσμα ³¹P MAS NMR της ένωσης LaHPA-I. Τα αντίστοιχα σήματα έχουν διαχωριστεί (splited) και αυτό του P₁ (~7 ppm) έχει υποστεί μετατόπιση σε μικρότερη τιμή κατά 2 ppm, όταν συγκριθεί με το φάσμα συντονισμού της ένωσης LaHPA-II. Ο διαχωρισμός και η μετατόπιση του σήματος είναι η απόδειξη για την διαφορά στο περιβάλλον συναρμογής και την μεγάλη παραμόρφωση στο τετράεδρο του φωσφόρου. Η κρυσταλλογραφική μελέτη για την ένωση LaHPA-I προτείνει δύο διαφορετικές κατά μέσο όρο θέσεις στα άτομα του φωσφόρου και η παραμόρφωση που παρουσιάζεται στο πρωτόνιο προέρχεται από τις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα δυο διαφορετικά «τοπικά περιβάλλοντα» των ατόμων φωσφόρου.



Εικόνα 2.38. ³¹ P MAS NMR φάσμα για τις ενώσεις (a) LaHPA-II και (b) LaHPA-I (προσαρμοσμένη καμπύλη)

Τα φάσματα μάζας πρωτονίου (¹Η MAS NMR) για τις ενώσεις LaHPA-II και LaHPA-I παρουσιάζονται στις εικόνες 2.39a και 2.39b, αντίστοιχα. Τα φάσματα αποτελούνται από ευρείες κορυφές, οι οποίες αποσυσπειρωμένες μας δίνουν σήματα των διαφόρων συστατικών των ενώσεων. Στο φάσμα της ένωσης LaHPA-II (βλέπε 2.39.a) δύο βασικά σήματα στα 5.8 ppm (ευρεία κορυφή) και στα 5.4 ppm (οξεία κορυφή) σχετίζονται με το συναρμοσμένο στο μεταλλικό κέντρο μόριο νερού και στα μόρια νερού πλέγματος αντίστοιχα⁵⁸. Για την ένωση LaHPA-I (βλέπε 2.48.b), τα σήματα αυτά εμφανίζονται στα ~5.5 ppm (πολύ ευρεία κορυφή) και στα ~4.9 ppm (οξεία κορυφή). Τα σήματα που εμφανίζονται στα 8.4 ppm και 2.4 ppm είναι τυπικές κορυφές των πρωτονίων από τα υδρογόνα της φωσφονάτο ομάδας (–CPO₃H) και υδροξυλικής ομάδας (–HCOH), αντίστοιχα. Για την ένωση LaHPA-Ι τα σήματα αυτά εμφανίζονται στην θέση των 8.6 ppm και 1.5 ppm αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, το φάσμα της ένωσης LaHPA-II (βλέπε 2.39.a) περιέχει σήμα συντονισμού στα 13.2 ppm που πιθανώς μπορεί να αποδοθεί στο πρωτόνιο της καρβοξυλική ομάδας. Η κορυφή αυτή ουσιαστικά απουσιάζει από το φάσμα της ένωσης LaHPA-I, πράγμα που δείχνει πως το υδρογόνο είναι σε διαφορετική θέση στις δυο διαφορετικές φάσεις (φάση-Ι και φάση-ΙΙ), συμπέρασμα που είναι συνεπές και με την μελέτη ³¹P NMR που συζητήθηκε παραπάνω.

Λαμβάνοντας υπόψη τις πληροφορίες που μας δίνουν τα δεδομένα από τις μελέτες ¹Η και ³¹P NMR είναι δυνατή η εξαγωγή δομικών πληροφοριών για το μη-εντοπισμένο πρωτόνιο στις ενώσεις $Ln_3H(O_3PCH(OH)COO)_2(HO_3PCH(OH)COO)_2 \cdot 16H_2O$. Πιθανώς το πρωτόνιο στην ένωση LaHPA-II να σχετίζεται κατά προτίμηση με τις καρβοξυλάτο ομάδες με σήμα στα ~ 13 ppm, ενώ με μία εκ των φωσφονάτο ομάδων με σήμα στα ~8 ppm για την ένωση LaHPA-I.

Επιπλέον πληροφορίες για την ένωση LaHPA-I εξάγονται με την καταγραφή φασμάτων ¹H MAS NMR αμέσως μετά από την θέρμανσή της. (βλέπε 2.39.c). Όπως ήταν αναμενόμενο η αφυδάτωση της ένωσης προκαλεί ραγδαία μείωση στην ένταση των σημάτων που προέρχονται από τα πρωτόνια των μορίων νερού πλέγματος (οξεία κορυφή στα ~5.5 ppm). Αποτέλεσμα αυτού είναι η αξιόλογη ενίσχυση της σχετικής συνεισφοράς του σήματος που προέρχεται από το συναρμοσμένο στα λανθανίδιο μόριο νερού (πολύ ευρεία κορυφή στα ~6 ppm). Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το σήμα συντονισμού της μερικώς

αφυδατωμένης ένωσης LaHPA-I στα 14.4 ppm, το οποίο πιθανώς οφείλεται στο πρωτόνιο της –COOH ομάδας. Ως εκ τούτου, η μερική αφυδάτωση της ένωσης επηρεάζει τη θέση του μη-εντοπισμένου πρωτονίου το οποίο αναχωρεί από την φωσφονική ομάδα και προσεγγίζει την καρβοξυλάτο ομάδα. Το σήμα του συντονισμού που παρουσιάζεται από την καρβοξυλική ομάδα είναι παρόμοιο με αυτό που εμφανίζεται στο φάσμα της ένωσης LaHPA-II, όπως αυτό συζητήθηκε παραπάνω. Ο εντοπισμός του απεντοπισμένου αυτού υδρογόνου κοντά στην καρβοξυλική ομάδα του τριμερούς, μετά την μερική αφυδάτωση της ένωσης LaHPA-I πιθανώς δικαιώνει την συζήτηση που διεξήχθη παραπάνω για την ένωση LaHPA-II υπό συνθήκες επανενυδάτωσης.



Εικόνα 2.39. ¹Η MAS NMR φάσμα περιγράφοντας την προσαρμογή των διαφόρων συστατικών γιατί ενώσεις (a) LaHPA-II, (b) LaHPA-I σε θερμοκρασία δωματίου (c) LaHPA-I έχοντας θερμάνει το δείγμα στους 80 °C για 60 min.

2.2.4.7 ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η παρουσία των μορίων του νερού στις δομές των υλικών της οικογένειας Ln-HPA (εικόνες 24 και 2.31, εικόνες που παρατέθηκαν σε προηγούμενες υποπαραγράφους) οδηγεί την μελέτη σε πιθανές ιδιότητες αυτών των υλικών όπως η πιθανή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Εκτός αυτού, υπάρχουν ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά που κάνουν τα υλικά αυτά καλούς υποψήφιους proton conductors. Σε αυτά τα χαρακτηριστικά εμπεριέχονται, οι –POH ομάδες που στρέφονται προς το εσωτερικό του καναλιού, το διευρυμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μέσα στα κανάλια και οι μικρές αποστάσεις μεταξύ των μορίων νερού πλέγματος. Για περαιτέρω μελέτη επιλέχθηκε χαρακτηριστικά ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε φάση (-Ι και -ΙΙ). Φάσματα αντίστασης για τα δείγματα GdHPA-II και LaHPA-I συνελέχθησαν σε διαφορετικές τιμές σχετικής επί της εκατό υγρασίας [% relative humidity (% RH)] και θερμοκρασίας. Τα φάσματα αυτά φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (βλέπε 2.40 και 2.41). Σε τιμή 98 % RH και T = 21 °C, σ_T = $3.2 \cdot 10^{-4}$ S·cm⁻¹ για την ένωση GdHPA-II, τιμή μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με ότι έχει αναφερθεί για τα μεταλλοφοσφωνικά πολυμερή συναρμογή. Παρόμοια συμπεριφορά είχε και η ένωση LaHPA-I, επιλεγμένα δεδομένα παρουσιάζονται στην εικόνα 2.41.



Εικόνα 2.40. Διάγραμμα επίπεδης σύνθετης αντίστασης (complex impedance plane plots) για την ένωση GdHPA-II στους 21 °C και σχετικής υγρασίας 98% και 69%.



Εικόνα 41. Διάγραμμα σύνθετης επίπεδης αντίστασης για την ένωσης LaHPA-I (plot of the complex impedance plane) σε τρεις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας (55, 72 and 98%) στους 21 °C.

Η συνολική αγωγιμότητα σε μορφή Arrhenius για την ένωση GdHPA-II φαίνεται στην εικόνα 2.42 και για τις δύο τιμές % σχετικής υγρασίας. Η προερχόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την διαδικασία αγωγής είναι 0.23 eV και 0.49 eV για 98 % RH και 69 % RH, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στο τυπικό εύρος που χαρακτηρίζει τους μηχανισμούς μεταφοράς μέσω μορίων νερού τύπου Grotthuss, 0.1-0.4 eV.⁵⁹ Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην ένωση LaHPA-I. Τα γραφήματα και τα δεδομένα για την ένωση-Ι βρίσκονται στον παράρτημα-οπτικό δίσκο (CD).



Εικόνα 2.42 Τιμές αγωγιμότητας συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Μορφή Arrhenius για την ένωση GdHPA-II σε δύο διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας.

2.2.4.8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ (Photoluminescence characterization)

Αρχικά έγιναν μελέτες φωτοφωταύγειας σταθερής κατάστασης (steady state luminescence study). Το φάσμα εκπομπής για την ένωση LnHPA-II με διαφορετικό φορτίο Eu, μετά από διέγερση στα 370 nm σε θερμοκρασία δωματίου κατεγράφησαν και παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές οξείες γραμμές και εμπίπτουν στις μεταπτώσεις μεταξύ της μη-εκφυλισμένης ${}^{5}D_{0}$ κατάστασης και της ${}^{7}F_{0-4}$ θεμελιώδους επταπλέτας (βλέπε εικόνα 2.43). Παρόμοιο προφίλ παρουσιάζουν και τα φάσματα για τις ενώσεις Eu_{0.95}Tb_{0.05}HPA, εu_{0.9}Tb_{0.1}HPA και Gd_{0.95}Eu_{0.05}HPA, αλλά με διαφορετικές εντάσεις εκπομπής (βλέπε εικόνα 2.43).

Σε μια προσπάθεια να γίνει κατανοητός ο ρόλος του συναρμοσμένου νερού στην δομή της ένωσης EuHPA-II, αποξηράνθηκε στους 110 °C για 60 min και σαν αποτέλεσμα είχαμε την μετατόπιση κατά 5 nm στην μετάπτωση ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (βλέπε εικόνα 2.43). Η μετατόπιση αυτή είναι απόρροια της αλλαγής κατά την ξήρανση της ένωσης στο περιβάλλον γύρω από τα λανθανιδικά μεταλλικά κέντρα του Eu. Η αντιστρεψιμότητα στην διαδικασία μελετήθηκε εκθέτοντας το δείγμα σε περιβάλλον κορεσμένης ατμοσφαιρικής υγρασίας. Έτσι ελήφθησαν φάσματα εκπομπής σε διάφορους χρόνους έκθεσης. Οι χαρακτηριστικές ταινίες εκπομπής εμφανίζουν αντιστρέψιμη συμπεριφορά με ένα ισοσβεστικό σημείο που εντοπίζεται στα 615 nm.

Έπειτα, έλαβαν χώρα μετρήσεις χρόνου ζωής φωτοφωταύγειας (luminescence lifetime measurements). Για να διενεργηθούν αυτές οι μετρήσεις έγινε καταγραφή του προφίλ της μετάπτωσης ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. Η φθίνουσα καμπύλη στα 618 nm μπορεί να προσαρμοστεί ως μόνοεκθετική καμπύλη (monoexponential curve). Σε θερμοκρασία δωματίου όλα τα δείγμα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς το φθίνοντα χρόνο ζωής που είναι περί τα 262 μs, (βλέπε εικόνα 2.43). Το δείγμα Gd_{0.95}Eu_{0.05}HPA παρουσιάζει ελαφρώς πιο αργό φθίνον σήμα.

Η αντιστρεψιμότητα στην αφυδάτωση μελετήθηκε λεπτομερώς καταγράφοντας το προφίλ της ένωσης EuHPA-II και εκθέτοντάς την σε περιβάλλον υγρασίας. Μετά την αφυδάτωση του δείγματος στους 110 °C για 60 min, το σήμα του χρόνου ζωής μεγάλωσε, από τα 262 μs στο χρόνο που απέδωσε το αρχικό δείγμα, στα 417 μs που αποδίδει η μερικώς αφυδατωμένη ένωση. Η αντιστρέψιμη συμπεριφορά αποδεικνύεται όταν

- 86 -

εκθέσουμε το δείγμα σε περιβάλλον κορεσμένης υγρασίας. Ο χρόνος ζωής μειώνεται σε σχέση με το χρόνο έκθεσης της ένωσης στην υγρασία (βλέπε εικόνες 2.45 και 2.46). Ίσως είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ο αριθμός συναρμοσμένων στα κέντρα του Ευρωπίου μέσω του τύπου n = $1.05 \times \frac{\tau_{H20}^{-1}}{-0.70}$ που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία.



Εικόνα 2.43. Φάσματα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου για τα παράγωγα της ένωσης Eu-HPA της φάσης-II: (a) EuHPA-II, (b) Eu_{0.9}Tb_{0.1}HPA, (c) Eu_{0.95}Tb_{0.05}HPA και (d) Gd_{0.95}Eu_{0.05}HPA. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης είναι 370 nm.



Εικόνα 2.44. Η εξέλιξη του φάσματος εκπομπής για την μετάπτωση ⁵D₀→⁷F₂ σε θερμοκρασία δωματίου του αφυδατωμένου δείγματος της ένωσης Eu-HPA-II μετά από έκθεσής της σε περιβάλλον υγρασίας για διαφορετικούς. (a) Ξηρό δείγμα, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 50 min, (e) 70 min, (f) 90 min, (g) 100



Εικόνα 2.45 Η φθίνουσα εκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου για την ένωση (a) EuHPA, (b) Eu_{0.9}Tb_{0.1}HPA, (c) Eu_{0.95}Tb_{0.05}HPA και (d) Gd_{0.95}Eu_{0.05}HPA καταγεγραμμένη στα 618 nm. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης ήταν 370 nm.



Εικόνα 2.46. Φθίνουσες εκπομπές σε θερμοκρασία δωματίου για την ένωση EuHPA-II: (a) «φρέσκο δείγμα», (b) μετά από ξήρανση στους 110 °C για 60 min, (c) δείγμα που εκτέθηκε σε υπέρκορες συνθήκες υγρής ατμόσφαιρας για 10 min, (d) για 60 min και (e) για 120 min. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης ήταν 370 nm και η καταγραφή στα 618 nm.

Στο ένθετο της εικόνας 2.46 δίνεται πίνακας με τον χρόνο ζωής της ${}^{5}D_{0}$ και του κατά μέσο όρο υπολογισμένου αριθμού μορίων νερού που συναρμόζονται με τα κέντρα εκπομπής του Ευ. Είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς πως ο αριθμός των συναρμοσμένων μορίων νερού που υπολογίζεται (3.31) δεν απέχει πολύ από τον αριθμό που κατά την δομική μελέτη έχει εξαχθεί (2.67). Αυτή η τιμή είναι η μέση-πολυπλοκότητα του Eu₁(H₂O)₄ και του Eu₂(H₂O)₂, με το Eu₁ να έχει τη μισή πολυπλοκότητα από το Eu₂. Κατά την θέρμανση η ένωση EuHPA-II χάνει ~1.5 μόριο νερού ανά Eu μέχρι την αφυδάτωση της στους 110 °C. Έπειτα ο αριθμός των συναρμοσμένων στο Eu αυξάνεται όσο η έκθεση σε υγρό ατμοσφαιρικό αέρα αυξάνει, αλλά μετά από την πάροδο 120 min σε αυτές τις συνθήκες δεν ανακτάται η πλήρως ενυδατωμένη ένωση.

Τελικά η συμπεριφορά των μορίων νερού της ένωσης κατά την θέρμανση της EuHPA-II που προέρχεται από την μελέτη φωτοφωταύγειας συνάδει πλήρως με τις μελέτες περίθλασης ακτινών X και την θερμική μελέτη. Κατά την ερευνητική διαδικασία και βάση των πειραματικών συνθηκών που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν εφικτή η απομόνωση του υλικού άνευ μορίων νερού πλέγματος και χωρίς ταυτοχρόνως να μην επηρεαστούν τα συναρμοσμένα στα μεταλλικά κέντρα μόρια νερού. Η αφαίρεση των συναρμοσμένων μορίων επηρεάζει την κρυσταλλική φύση του υλικού με αποτέλεσμα την μετατροπή του σε άμορφο, μη επιτρέποντας προσρόφηση αερίων.

2.3 Συμπεράσματα

Το τελευταίο διάστημα καταβάλλονται ιδιαίτερες προσπάθειες για την ανάπτυξη λανθανιδικών μέταλλο-οργανικών ενώσεων/υλικών (lanthanide MOFs), που παρουσιάζουν μοναδική συνεταιριστική πολυλειτουργικότητα. Τα MOFs βασισμένα σε φωσφονικά μόρια υποκαταστατών είναι στο επίκεντρο ενός πεδίου που στις μέρες προσπαθεί να εξελιχθεί, πεδίο που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως «ανώριμο» προσφέροντας έτσι πολλαπλές ευκαιρίες και προκλήσεις. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε μία οικογένεια λανθανιδικών MOFs (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb και Dy) με υποκαταστάτη τον 2–hydroxyphosphonoacetate (HPA). Τα βασικά συμπεράσματα μπορούν να κεφαλαιοποιηθούν ως εξής :

- (1) Οι ενώσεις LnHPA με χημικό τύπο Ln₃(H_{0.75}O₃PCHOHCOO)₄·xH₂O (x = 15-16) κρυσταλλώνουν σε ένα ορθορομβικό σύστημα. Δυο διαφορετική τύποι δομών απομονώθηκαν, φάση-Ι και φάση-ΙΙ. Τα υλικά της φάσης-Ι σε ένα μηκεντροσυμμετρικό σύστημα χώρου (s.g.) *Iba2* ενώ τα υλικά της φάσης-ΙΙ σε ένα κεντροσυμμετρικό σύστημα χώρου (s.g.) *Pcan*.
- (2) Η τιμή του pH κατά την σύνθεση των υλικών αυτό παίζει καθοριστικό ρόλο στην κρυσταλλική δομή του τελικού προϊόντος, για παράδειγμα στα παράγωγα του La επετεύχθησαν υλικά της φάσης-Ι (LaHPA-I) σε τιμές μικρότερες του 0.8 και υλικά της φάσης-ΙΙ (LaHPA-II) σε τιμές υψηλότερες του 1.0. Ανάμεσα στις δύο τιμές το τελικό προϊόν είναι μείγμα και των δύο φάσεων.

- (3) Για τα υλικά και των δύο φάσεων, τα τρισδιάστατα ικριώματα (3D frameworks) προκύπτουν από την σύνδεση των όργανο-ανόργανων φύλλων (layers) και των λανθανιδικών κέντρων, πράγμα που δημιουργεί μια δευτερεύουσα δομική μονάδα (SBU) που έχει βρεθεί και σε άλλα μεταλλο-ΗΡΑ υβριδικά υλικά. Μεγάλα οβάλ μονοδιάστατα κανάλια, διατρέχουν τον άξονα-c και σχηματίζονται από το χωρικό διαχωρισμό μεταξύ των φύλλων-layers και είναι γεμάτα με μόρια νερού πλέγματος.
- (4) Οι ενώσεις LnHPA παρουσιάζουν μία μετάβαση από κρυσταλλική σε άμορφη και πάλι κρυσταλλική φάση κατά την αφυδάτωση και την επανενυδάτωση τους.
- (5) Τα υλικά LnHPA παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα. Για παράδειγμα το LaHPA-I έχει $\sigma_T = 5.6 \ 10^{-6} \ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ και το GdHPA-II έχει $\sigma_T = 3.2 \ 10^{-4} \ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Τιμές και στις δύο περιπτώσεις με σχετική υγρασία 98 % RH και σε θερμοκρασία T = 21 °C.
- (6) Τα αποτελέσματα φωτοφωταύγειας, εμπεριεχομένων και μετρήσεων χρόνου ημιζωής, υποδεικνύουν ότι η αφυδάτωση και επανενυδάτωση των μεταλλικών κέντρων εκπομπής του Ευ είναι αντιστρεπτή. Τα συναρμοσμένα στο Ευ μόρια νερού μπορούν να εκτιμηθούν με μία απλή προσέγγιση βάση των χρόνου ζωής της εκπομπής.

2.4 Δημοσιεύσεις

Οι παρακάτω δημοσιεύσεις προέκυψαν μέσα από την παρούσα εργασία.

2.4.1 <u>Crystal engineering in confined spaces. A novel method to grow crystalline</u> metal phosphonates in alginate gel systems

Nikoleta Stavgianoudaki , <u>Konstantinos E. Papathanasiou</u> , Rosario M. P. Colodrero , Duane Choquesillo-Lazarte , Juan M. Garcia-Ruiz , Aurelio Cabeza , Miguel A. G. Aranda and Konstantinos D. Demadis

CrystEngComm, 2012,**14**, 5385-5389 **DOI:** 10.1039/C2CE25632K Received 24 Apr 2012, Accepted 01 Jun 2012 First published on the web 06 Jun 2012

2.4.2 <u>Multifunctional Luminescent and Proton-Conducting Lanthanide</u> <u>Carboxyphosphonate Open-Framework Hybrids Exhibiting Crystalline-to-</u> Amorphous-to-Crystalline Transformations

Rosario M. P. Colodrero, <u>Konstantinos E. Papathanasiou</u>, Nikoleta Stavgianoudaki, Pascual Olivera-Pastor, Enrique R. Losilla, Miguel A. G. Aranda, Laura León-Reina, Jesús Sanz, Isabel Sobrados, Duane Choquesillo-Lazarte, Juan M. García-Ruiz, Pedro Atienzar, Fernando Rey, Konstantinos D. Demadis, and Aurelio Cabeza

Chem. Mater., 2012, 24 (19), pp 3780–3792 **DOI:** 10.1021/cm302381k Publication Date (Web): September 15, 2012

2.5 Βιβλιογραφία

- 1. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, Pure Appl. Chem. 2001, 73, 1641
- 2. A. Clearfield, J. of Al. and Comp. 2006, 418, 128–138
- 3. K. Moedritzer, Riyad R. Irani, J. Org. Chem. 1966, 31(5), 1603-1607
- 4. G.-L. Zheng, J.-F. Ma, J. Yang, J. Chem. Res. 2004, 387-388.
- 5. A. Clearfield, J. Mol. Catal. 1984, 27, 251–262
- 6. G. Alberti, M. Casciola, Solid State Ionics 2001, 145, 3–16
- 7. A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P.A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305–330
- R. A. Bermu[´] dez, Yaitza Col n, Genaro A. Tejada, Jorge L. Colon, Langmuir **2005**, 21, 890-895, (b) Yiping Zhang, Karen J. Scott, Abraham Clearfield *Chem. Mater.* **1993**, 5, 495-499
- 9. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2334-2375.
- 10. Shane E.. "Evolving data about subtrochanteric fractures and bisphosphonates". *N. Engl. J. Med.* **2010,** 362 (19): 1825–7
- 11. Weinstein RS, Robertson PK, Manolagas SC, Giant osteoclast formation and longterm oral bisphosphonate therapy, *N Engl J Med* **2009**;360:53-62
- 12. Fleisch H (2002). "Development of bisphosphonates"
- Hochberg MC (2002). Bisphosphonates. In SR Cummings et al., eds., Osteoporosis: An Evidence-Based Guide to Prevention and Management, pp. 181–195. Philadelphia: American College of Physicians–American Society of Internal Medicine.
- 14. Woo S-B, et al. (**2006**). Systematic review: Bisphosphonates and osteonecrosis of the jaw. *Annals of Internal Medicine*, 144(10): 753–761.
- 15. Black DM, et al. (**2005**). One year of alendronate after one year of parathyroid hormone (1-84) for osteoporosis. *N. England J. of Med*, 353(6): 555–565.
- 16. Z. Amjad, Ph.D. and Robert W. Zuhl, P.E. Noveon, Inc., Cleveland, OH 44141 and John F. Zibrida ZIBEX, Inc., Duluth, GA 30096, Factors Influencing the Precipitation of Calcium-Inhibitor Salts in Industrial Water Systems, Association of Water Technologies, Inc. 2003 Annual Convention September 17 – 20, 2003 Phoenix.
- R. Engel, Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates, *Chem. Rev.*, **1977**, Vol. 77, No. 3.
- 18. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, Inhibition by phosphonic acids - an overview, Emerald Fulltext Article.
- Lindsay A. Bromley, Denis Cottier, Roger J. Davey, Brian Dobbs, Simon Smith and Brigid R. Heywood, Interactions at the Organic/Inorganic Interface: Molecular Design of Crystallization Inhibitors for Barite, *Langmuir*, **1993**, 9, 3594-3599.
- 20. Marin-Cruz J., Cabrera-Sierra R., Pech-Canul M.A., Gonzalez I., *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1847–1854
- 21. Demadis, K.D, Buckley, R.W. Ed.; Nova Science Publishers, New York, 2007, 109-172

- R. Pairat C. Sumeath, F. Henry Browning and H. Scott Fogler, Precipitation and Dissolution of Calcium-AYMP Precipitates for the Inhibition of Scale Formation in Porous Media, *Langmuir* 1997, 13, 1791-1798.
- 23. C. Mateescu, E. Princz, Gilles Bouet, Mustayeen A. Khan *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2006**, 181, 947–958
- 24. A. Mondry, R. Janicki, Dalton Trans., 2006, 4702–4710
- 25. Wu J., Hou H., Han H., Fan Y., Inorg. Chem. 2007, 46, 7960
- 26. C. Jacopin, M. Sawicki, G. Plancque, D. Doizi, F. Taran, E/ Ansoborlo, B Amekraz, and Ch. Moulin Investigation of the Interaction between 1-Hydroxyethane-1,1'diphosphonic Acid (HEDP) and Uranium(VI) *Inorg. Chem.*, **2003**, 42 (16), pp 5015– 5022
- 27. J.-G.Mao and A. Clearfield, Metal Carboxylate-Phosphonate Hybrid Layered Compounds: Synthesis and Single Crystal Structures of Novel Divalent Metal Complexes with N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic Acid. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (9), pp 2319–2324
- X, Li, Q. Sheen, Y. Su, F. Tina, Y. Zhao, and D. Wang, Structure-Function Relationship of Calcium Alginate Hydro gels: A Novel Crystal-Forming Engineering, *Crystal Growth* & Design.
- 29. Rope, B. S.; Bhattacharya, S. J. Food Eng. **2008**, 85, 123-131. (b) Montero, P.; Pérez-Mateos, M. Food Hydrocolloids 2002, 16, 375-385.
- Sriamornsak, P.; Kennedy, R. A. Int. J. Pharm. 2006, 323, 72-80. (b) Broderick, E.; Lyons, H.; Pembroke, T.; Byrne, H.; Murray, B.; Hall, M. J. Colloid Interface Sci. 2006, 298, 154-161.
- Yu, C.-Y.; Jia, L.-H.; Yin, B.-C.; Zhang, X.-Z.; Cheng, S.-X.; Zhuo, R.-X. J. Phys. Chem. Com 2008, 112, 16774-16778. (b) Gill, I. Chem. Mater. 2001, 13, 3404-3421.
- 32. Mammarella, E. J.; Rubiolo, A. C. *Chem. Eng. J.* 2003, *94*, 73-77. (b) Plieva, f. M.; Mattiasson, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4131-4141.
- Zhang, H.; Tumarkin, E.; Peerani, R.; Nie, Z.; Sullan, R. M. A.; Walker, G. C.; Kumacheva, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12205-12210. (b) Perullini, M.; Jobbágy, M.; Moretti, B. M.; García, S. C.; Bilmes, S. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3015-3021.
- Gardea-Torresdey, J. L.; Becker-Hapak, M. K.; Hosea, J. M.; Darnall, D. W. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1372-1378. (b) Davis, T. A.; Kalis, E. J. J.; Pinheiro, J. P.; Town, R. M.; van Leeuwen, H. P. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7242-7247.
- (a) Braccini, I.; Pérez, S. *Biomacromolecules* 2001, *2*, 1089-1096. (b) Draget, K. I.; Strand, B.; Hartmann, M.; Valla, S.; Smidsrød, O.; Skjåk-Bræk, G. *Int. J. Biol. Macromol.* 2000, *27*, 117-122. (c) Puttipipatkhachorn, S.; Pongjanyakul, T.; Priprem, A. *Int. J. Pharm.* 2005, *293*, 51-62.
- Baskoutas, S.; Giabouranis, P.; Yannopoulos, S. N.; Dracopoulos, V.; Toth, L.;Chrissanthopoulos, A.; Bouropoulos, N. *Thin Solid Films* 2007, *515*, 8461-8464. (b) Sugiyama, S.; Fuji, M.; Fukuta, K.; Seyama, K.; Sotowa, K.-I.; Shigemoto, N. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, *295*, 141-147

- 37. R. A. A. Muzzarelli, *Advances in Chromatography*, Vol. 5, M. Dekker, New York, **1968**, p. 127.
- 38. R. G. Schweiger, J. Org. Chem., 27 (1962) 1789.
- 39. R. G. Schweiger, Kolloid Z., 196 (1964) 47.
- 40. R. G. Schweiger, J. Org. Chem., 27 (1962) 1786.
- 41. D. Cozzi, P. G. Desideri and L. Lepri, The mechanism of ion exchang with alginic acid, journal of chromatography, (**1968**), 3865.
- Matricardi, P.; Pontoriero, M.; Coviello, T.; Casadei, M. A.; Alhaique, F. Biomacromolecules 2008, 9, 2014-2020. (b) Donati, I.; Benegas, J. C.; Cesàro, A.; Paolerri,S. Biomacromolecules 2006, 7, 1587-1596. (c) Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D.; FEBS Lett. 1973, 32, 195-198.
- 43. Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας ΙΙ, Αγ.Π. Καταχανάκης, Ι.Ν. Λυκάκης, **2008**.
- 44. Kong, H. J.; Kim, C. J.; Huebsh, N.; Weitz, D.; Mooney, D. J. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4518-4519. (b) Cao, Y.; Sheen, X.; Chen, Y.; Guo, J.; Chen, Q.; Jiang, X. Biomacromolecules 2005, 6, 2189-2196. (c) Sarmento, B.; Ferreira, D.; Veiga, F.; Ribeiro, A. Carbohyd. Polym. 2006, 66, 1-7.
- 45. Haug A. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem Scand* 1961;15:1794–5.
- 46. Haug A, Smidsrod O. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chem Scand* **1970**; 24:843–54.
- 47. (47) (a) Colodrero, R. M. P.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A.; Papadaki, M.; Demadis, K. D.; Aranda, M. A. G. *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 761. (b) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. *J. Solid State Chem.* 2011, 184, 945 (c) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. *Dalton Trans.* 2009, 9440.
- 48. (48) Zhang, N.; Huang, C.-Y.; Sun, Z.-G.; Liu, L.; Hua, R.-N.; Lu, X.; Tong, F.; Wang, W.-N. Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, 636, 449.
- 49. (49) Colodrero, R. M. P.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Papadaki, M.; Rius, J.; Choquesillo-Lazarte, D.; García-Ruiz, J. M.; Demadis, K. D.; Aranda, M. A. G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713.
- 50. (50) Sun, Z.; Chen, H.; Liu, Z.; Cui, L.; Zhu, Y.; Zhao, Y.; Zhang, J.; You. W.; Zhu, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 283.
- 51. (51) Dubinin, M.; Radushkevich, L.V. Proc. Acad. Sci. USSR 1947, 55, 331.
- 52. (52) Gómez-Alcántara, M. M.; Cabeza, A.; Aranda, M.A.G.; Guagliardi, A.; Mao, J. G.; Clearfield, A. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 479.
- (53) Gomez-Alcantara, M. M.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Fernandez-Moreno, F.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Morris, R. E.; Clearfield, A.; Aranda, M. A. G. *Dalton Trans.* 2007, 2394.
- 54. (54) Grossmann, G.; Grossmann, A.; Ohms, G.; Breuer, E.; Chen, R.; Golomb, G.; Cohen, H.; Hägele, G.; Classen, R. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *28*, 11.
- 55. (55) Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Poojary, D. M.; Clearfield, A.; Sanz, J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4168.

- 56. (56) Cabeza, A.; Gomez-Alcantara, M. M.; Olivera-Pastor, P.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Xiao, B.; Morris, R. E.; Clearfield, A.; Aranda, M. A. G. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 114, 322.
- 57. (57) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- (58) (a) Sanz, J.; Soria, J.; Sobrados, I.; Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 5110. (b) M.Weihe, M.; Hunger, M.; Breuninger, M.; Karge, H.G.; Weitkamp, J. J. Catal. 2001, 198, 256.
- 59. (59) P. Colomban, Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels Materials and Devices, Chemistry of Solid State Materials, Vol. 2; Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1992.

2.6 Παράρτημα - CD

Όλα τα δεδομένα, εικόνες, διαγράμματα, πίνακες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας βρίσκονται στον οπτικό δίσκο-CD που βρίσκεται στο τέλος της εργασίας.