

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη Συστημάτων Δυσθενών Μετάλλων

Και Καρβοξυφωσφονικών Υποκαταστατών

Εφαρμογές Στην Αντιδιαβρωτική Προστασία Των Μετάλλων

Εισηγήτρια ΜΑΡΙΑ Κ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ

Επιβλέπων καθηγητής ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΔΗΜΑΔΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2008

Study of bivalent metal systems with carboxyphosphonate ligands.

Applications on anticorrosion protection of metals.

Papadaki Maria

Στην οικογένειά μου!

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο 2005-2008, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος «Απομόνωση και Σύνθεση Φυσικών Προϊόντων με Βιολογική Δραστικότητα».

Ευχαριστώ με όλη μου την καρδιά την οικογένειά μου, για την αγάπη και την στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ Κωνσταντίνο Δ. Δημάδη για την εμπιστοσύνη του και για τη συμβολή του στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τους κ Πέτρο Γ. Κουτσούκο καθηγητή στο τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πάτρας, κ Ραφαήλ Γ. Ράπτη καθηγητή στο Πανεπιστήμιο του Puerto Rico at Rio Piedras Department of Chemistry, καθώς και τον Dr Miguel A. G. Aranda του University of Malaga για την πολύτιμη τεχνική βοήθεια και τις επικοδομητικές συζητήσεις.

Ευχαριστώ τον κ Ιωάννη Ε. Πυργιωτάκη καθηγητή και πρώην αντιπρύτανη του Πανεπιστημίου Κρήτης καθώς και τη σύζυγό του, για τις πολύτιμες συζητήσεις που είχαμε μαζί.

Τέλος, ευχαριστώ τους καθηγητές κ Παντελή Τρικαλίτη και κ Εμμανουήλ Στρατάκη που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησής μου και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Ηράκλειο 2008

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση του φυσικού νερού στα υδατικά βιομηχανικά συστήματα, επιφέρει προβλήματα στη λειτουργία των εν λόγω συστημάτων, όπως η εναπόθεση αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, η μόλυνση από μικροοργανισμούς και η διάβρωση των μεταλλικών σωληνώσεων.

Τα φωσφονικά οξέα και ειδικότερα το hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης και σχηματισμού αλάτων στα βιομηχανικά συστήματα.

Στην εργασία αυτή περιγράφεται αρχικά η σύνθεση των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών πολυμερών που σχηματίζει το HPAA με τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), καθώς και με τα Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , σε αναλογία μετάλλου/HPAA 1/1 και σε pH από 2 έως 3,1.

Ακολούθως περιγράφεται ο χημικός χαρακτηρισμός των πολυμερών $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$, $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, $\{Ba[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ καθώς και του πολυμερούς $\{Cu[HPAA]\}_n$ το οποίο προέκυψε από τη θερμική επεξεργασία του $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Ο χαρακτηρισμός αυτός επιτεύχθηκε με τη χρήση κρυσταλλογραφίας ακτίνων X, φασματοσκοπίας ATR-IR και στοιχειακής ανάλυσης.

Τέλος, γίνεται μελέτη της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των συμπλόκων που σχηματίζονται παρουσία HPAA και ιόντων Sr^{2+} , Ba^{2+} σε pH = 2 (όπου επιτεύχθηκε η σύνθεση των αντίστοιχων πολυμερών) καθώς και σε pH = 7,3 μέσα στα όρια του pH των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων.

Λέξεις κλειδιά μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικά πολυμερή, μέταλλα αλκαλικών γαιών, παρεμποδιστές διάβρωσης, HPAA, φωσφονικά.

ABSTRACT

The use of natural water in industrial water systems causes problems to the function of such systems, namely CaCO_3 salt deposition, contamination by microorganisms and the corrosion of metal surfaces.

Phosphonic acids and, in particular, hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA), concerning the present study, are used as corrosion and salt formation inhibitors in industrial systems.

This study describes the synthesis of metal-phosphonocarboxylate polymers that HPAA forms with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), as well as with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , at a metal/HPAA proportion of 1/1, under pH conditions of between 2 and 3.1.

There follows a description of the chemical characterization of the $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ polymers as well as that of $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})]\}_n$ polymer, which was the result of chemical processing of $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

This characterization was achieved through the use of X-Ray crystallography, ATR-IR spectroscopy as well as elementary analysis.

Finally, a study is presented of the anti-corrosion capability of the complexes that are formed in the presence of HPAA and Sr^{2+} , Ba^{2+} ions under pH=2 (under which the synthesis of the respective polymers was achieved), as well as under a pH=7.3, within the limits of that of industrial water systems.

Keywords metal-phosphonocarboxylate polymers, alkaline earth metals, corrosion inhibitors, HPAA, phosphonates.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Τα φωσφορικά οξέα ως φυσικά προϊόντα με βιολογική δραστηριότητα	σελ 1-6
1.2 Αναφορά στην τοξικότητα των υλικών	σελ 7
1.3 Υδατικά βιομηχανικά συστήματα	σελ 8-11
1.4 Σκοπός της παρούσας εργασίας	σελ 12
1.5 Υλικά	σελ 13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$	σελ 14-23
2.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$	σελ 24-31
2.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του $\{Ba[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$	σελ 32-39
2.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ και $\{Cu(HPAA)\}_n$	σελ 40-50
2.5 Μελέτη του συστήματος Mg-HPAA	σελ 51-53
2.6 Μελέτη του συστήματος Ca-HPAA	σελ 54-56
2.7 Μελέτη του συστήματος Zn-HPAA	σελ 57-58
2.8 Μελέτη του συστήματος Cd-HPAA	σελ 59-60
2.9 Βιβλιογραφία Μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών πολυμερών	σελ 61-63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ

ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΟΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1 Πρωτόκολο παρεμπόδισης σελ 64-65

3.2 Αποτελέσματα-Συζήτηση σελ 66-74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ σελ 75-76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ σελ 77-79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (ΑΠΟΣΤΑΣΕΙΣ ΔΕΣΜΩΝ, ΓΩΝΙΕΣ ΔΕΣΜΩΝ, ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ)

$\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ σελ 80-84

$\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ σελ 85-88

$\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ σελ 89-92

$\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ σελ 93-95

$\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ σελ 96-97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

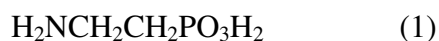
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Τα φωσφονικά οξέα ως φυσικά προϊόντα με βιολογική δραστηριότητα.

Μπορούμε να παρουσιάσουμε ένα απλό μονοφωσφονικό οξύ σαν $R-PO_3H_2$, όπου R είναι μια οργανική ομάδα. Τα χαρακτηριστικά του οξέος είναι ο δεσμός C-P και η παρουσία της πολικής ομάδας $-P(O)(OH)_2$ η οποία μπορεί να αποπρωτονιωθεί μία ή και δύο φορές.

Τα φωσφονικά είναι μια τάξη από οργανοφωσφορικές ενώσεις, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη χημική υδρόλυση και στη θερμική διάσπαση λόγω του ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού φωσφόρου-άνθρακα που περιέχουν. Ο λόγος αυτός και το ότι μοιάζουν δομικά με τους φωσφορικούς εστέρες, κάνει τα φωσφονικά να δρουν ως παρεμποδιστές πολλών ενζύμων.¹

Ενώσεις που περιέχουν δεσμό C-P, ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε ζώντες οργανισμούς το 1959 όταν οι Horiguchi και Kandatsu ανέφεραν την απομόνωση του 2-aminoethylphosphonic acid, ένωση (1), από τις θαλάσσιες ανεμώνες.²



Το 1968 αναφέρθηκε από τους Horiguchi, Kittredge και Roberts, η βιοσύνθεση της ένωσης (1) από το *Tetrahymena pyriformis*.³ Οι εστέρες της (1) αποτελούν

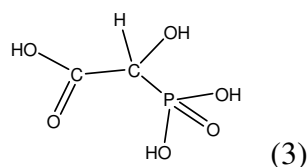
τα απαντώμενα στη φύση φωσφονολιπίδια, τα οποία και έχουν βρεθεί σε πρωτόζωα, κατώτερους μύκητες, ακόμη και στον άνθρωπο. Τα φωσφονολιπίδια χαρακτηρίζονται από μία αξιοσημείωτη αντίσταση στην ενζυματική υδρόλυση. Ακόμη η (1) δημιουργεί δεσμό με πρωτεΐνες ή ολιγοσακχαρίτες, σχηματίζοντας φωσφονοπρωτεΐνες ή φωσφονογλυκάνες, αντίστοιχα. Σημαντικές συγκεντρώσεις φωσφονοπρωτεϊνών έχουν βρεθεί σε θαλάσσιες ανεμώνες και σε ανθρώπινους ιστούς.

Η πιο σημαντική ανακάλυψη ήταν ο προσδιορισμός της ένωσης (1) στο ανθρώπινο σώμα. Έχει προσδιορισθεί σε μια ποικιλία από ανθρώπινους ιστούς συμπεριλαμβανομένων αυτών του εγκεφάλου, της καρδιάς, του ήπατος, των νεφρών, της σπλήνας και της αορτής. Η ύπαρξη αμινοφωσφονικών στους ανθρώπινους ιστούς, καλεί σε μια περεταίρω έρευνα του ρόλου τους στην ανθρώπινη βιοχημεία.⁴

Άλλες βιογενείς ενώσεις που περιέχουν δεσμό C-P, είναι τα αντιβιοτικά τα οποία συντίθενται από τον *Streptomyces*. Αυτά είναι το phosphonomycin (1,2-cis-epoxypropylphosphonic acid), ένας παρεμποδιστής της βιοσύνθεσης του UDP-N-acetylmuramic acid, σημαντικού για το σχηματισμό των βακτηριακών τοιχωμάτων και το τριπεπτιδίο bialaphos (L-alanyl-L-alanyl-phosphinothricin), ένας παρεμποδιστής της συνθέσεως της γλουταμίνης στο *Escherichia coli*.

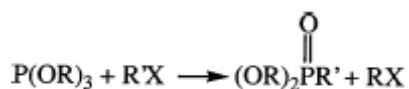
Τα φωσφονικά υπάρχουν σε πολλούς διαφορετικούς οργανισμούς, από προκαρυώτες σε βακτήρια και μύκητες, μαλάκια, έντομα, φυτά, θαλάσσιους οργανισμούς και ανθρώπινο οργανισμό, όμως ο βιολογικός ρόλος των απαντώμενων στη φύση φωσφονικών, είναι ακόμη ελάχιστα κατανοητός.

Βιογενές φωσφονικό είναι και το phosphonoacetate,⁵ ένωση (2), συνθετικό παράγωγο του οποίου αποτελεί το hydroxy-phosphono acetic acid (HPAA), ένωση (3).



Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων, έγινε δυνατή από το 1905, μετά την ανακάλυψη της αντίδρασης Arbuzov.

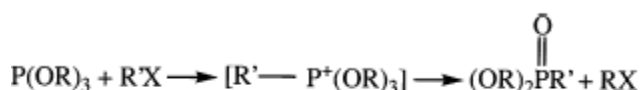
Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί βρώμο- ή ιώδο- παράγωγα.



Ανακαλύφθηκε από τους Michaelis, Kaehne και αργότερα μελετήθηκε εκτεταμένα από τον Arbuzov.

Απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 150-200 °C, εξαρτώμενες από την ομάδα R'.

Η αντίδραση συμβαίνει σε δυο στάδια, μέσω ενός ιονικού phosphonium ενδιάμεσου, συνοδευόμενου από μια επέκταση των ηλεκτρονίων σθένους του φωσφόρου.



Έπειτα ο εστέρας υδρολύεται με ισχυρό υδροχλωρικό οξύ.⁶

Όσον αφορά τη βιολογική τους δραστηριότητα, αναφέρεται ότι το HPAA είναι ισχυρότερος παρεμποδιστής σε σχέση με το phosphonoacetate (μελετήθηκαν ως πυροφωσφορικά ανάλογα) της δράσης της αντίστροφης μεταγραφάσης του Avian Myeloblastosis Virus (AMV).⁷ Η αντίστροφη μεταγραφάση είναι μια RNA κατευθυνόμενη DNA πολυμεράση.

Αναφέρεται ακόμη ότι το HPAA είναι ασθενέστερος παρεμποδιστής σε σχέση με το phosphonoacetate, της δράσης της DNA πολυμεράσης του Cytomegalovirus (CMV) καθώς και της δράσης της DNA πολυμεράσης του Herpes Simplex

Virus type 1 (HSV1) in vitro και in vivo.⁸ Η DNA πολυμεράση είναι υπεύθυνη για την αντιγραφή του DNA του ιού.

Στις προαναφερθείσες μελέτες το συνθετικό φωσφορικό foscarnet (phosphonoformate trisodium salt) βρέθηκε πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής.

Η αντική δράση είναι χαρακτηριστική για πολλά φωσφορικά είτε αυτά είναι βιογενή ή είναι συνθετικά. Για παράδειγμα αναφέρουμε το φωσφορικό foscarnet, του οποίου η παρεμποδιστική δράση στη μόλυνση από τον ιό της ηπατίτιδας τύπου Β (HBV), οφείλεται στην πρόσδεση του φωσφορικού σε μια μοναδική θέση δέσμευσης πάνω στο ένζυμο της ιικής DNA πολυμεράσης.⁹

Χαρακτηριστική είναι η παρεμποδιστική δράση των φωσφορικών στη λειτουργία διαφόρων μεταλλοενζύμων.¹⁰ Υπάρχουν παραδείγματα, όπου η δράση αυτή οφείλεται στην πρόσδεση του φωσφορικού σε κάποιο μέταλλο που το ένζυμο αυτό περιέχει. Πολλές DNA πολυμεράσες είναι ένζυμα τα οποία περιέχουν Zn και η βιολογική δραστηριότητα του phosphonoacetate φαίνεται πιθανόν να οφείλεται στην ικανότητα συμπλοκοποίησής του με τα μέταλλα.

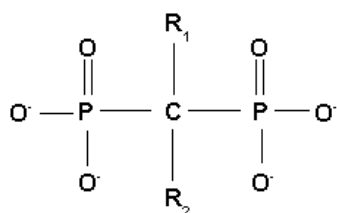
Στην ικανότητα συμπλοκοποίησής του με τα μεταλλικά ιόντα αποδίδεται και η δράση του ΗΡΑΑ καθώς και του phosphonoacetate, ως πυροφωσφορικά ανάλογα, στην απελευθέρωση του σιδήρου από την τρανσφερίνη, την πρωτεΐνη μεταφοράς του στον ορό του αίματος.¹¹

Αναφέρεται ακόμη, ότι το ΗΡΑΑ καθώς και το phosphonoacetate (μελετήθηκαν ως ενώσεις που περιέχουν και φωσφορική και καρβοξυλική ομάδα), είναι παρεμποδιστές της ανάπτυξης κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου, οι οποίοι σχετίζονται με την ανάπτυξη της αρτηριοσκλήρωσης, της οστεοαρθρίτιδας καθώς και της νεφρολιθίασης στον ανθρώπινο οργανισμό.¹² Η παρεμποδιστική αυτή ικανότητα, οφείλεται στην προσρόφηση τους, λόγω των αρνητικά φορτισμένων ομάδων που αυτά περιέχουν, στην κρυσταλλική επιφάνεια του φωσφορικού ασβεστίου και εξαρτάται από τη δυνατότητά τους να σχηματίσουν επιφανειακό σύμπλοκο με το ιόν του ασβεστίου.

Τα φωσφορικά προσροφώνται πολύ ισχυρά πάνω σε σχεδόν όλες τις ορυκτές επιφάνειες (mineral surfaces). Για παράδειγμα, προσροφώνται πάνω στον ασβεστίτη

(CaCO₃), σε οξείδια αργιλίου, σιδήρου, ψευδαργύρου, στον υδροξυαπατίτη (φάση του φωσφορικού ασβεστίου) και στον βαρίτη (BaSO₄).¹

Χαρακτηριστική είναι η δράση των gem διφωσφονικών (σχήμα 1) καθώς αυτά προσροφώνται στις ορυκτές επιφάνειες των οστών και επεμβαίνουν στη δράση των οστεοκλαστών, κυττάρων του οστίτη ιστού που έχουν ως βασική τους λειτουργία την αποδόμηση του οστού. Τα διφωσφονικά (χημικά σταθερά ανάλογα του πυροφωσφορικού PPI) εισάγονται από τους οστεοκλάστες σε βιοχημικές λειτουργίες του PPI με αποτέλεσμα να διαταράσσουν τον μεταβολισμό στα κύτταρα αυτά και να εισάγουν κυτταρικό θάνατο.¹³



Σχήμα 1

Τα φωσφονοκαρβοξυλικά θεωρούνται συνθετικά ανάλογα των διφωσφονικών.¹⁴

Η δράση των διφωσφονικών βρίσκει εφαρμογή στην πρόληψη και θεραπεία της οστεοπόρωσης, στην αντιμετώπιση της νόσου του Paget, στην παρεμπόδιση ανάπτυξης κρυστάλλων που περιέχουν ασβέστιο σε πολλούς ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού καθώς και στην παρεμπόδιση της αποδόμησης των οστών η οποία σχετίζεται με τις διάφορες μορφές καρκίνου.¹⁵

Σε αυτήν την εργασία ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, όπου το φωσφονικό είναι το ΗΡΑΑ. Τα φωσφονικά είναι αποτελεσματικά χημικά αντιδραστήρια, όπου και έχουμε συναρμογή περισσότερων από μιας ομάδας δοτών ζεύγους ηλεκτρονίων, από τον ίδιο υποκαταστάτη στο ίδιο κεντρικό άτομο, το μεταλλικό ιόν.

Η παρουσία των μεταλλικών ιόντων στα βιολογικά υγρά καθώς και η ικανότητα δεύσμευσης των ιόντων αυτών με αμινοξέα, οργανικά οξέα καθώς και με τις φωσφορυλιωμένες μορφές αυτών, βρίσκει εφαρμογή και στη χημεία των

φωσφονικών, καθώς μπορεί να μελετηθεί η συναρμογή με μεταλλικά ιόντα φωσφονικών αναλόγων των οργανικών βιομορίων, μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στα βιολογικά υγρά τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δεσμευτούν με οργανικά οξέα, αμινοξέα, μικρά πεπτίδια και μόρια σαν αυτά, τα οποία έχουν και φωσφονικά τμήματα. Οι ομάδες αυτές χαρακτηρίζουν βιολογικές περιοχές σε μικρά μόρια και πρωτεΐνες ή ένζυμα με κεντρικούς ρόλους στη μεταγωγή σήματος, στην ενζυμική παρεμπόδιση, στη ρύθμιση ανάπτυξης φυτών, στην αντιβιοτική δράση.¹⁶

Η έρευνα για τα μεταλλοφωσφονικά έχει αναπτυχτεί πολύ την τελευταία δεκαετία και η χημεία τους βρίσκει εφαρμογές στην φαρμακευτική επιστήμη,¹⁷ στην ιατρική,¹⁸ στη βιοτεχνολογία,¹⁹ στη χημική επεξεργασία του νερού²⁰ κλπ.

Τα μεταλλοφωσφονικά ενδιαφέρουν επίσης από πλευράς ανάπτυξης και σχεδιασμού δομών μικροπορώδων υλικών, οργανικών-ανόργανων υβριδίων και πολυμερών συναρμογής που περιέχουν μέταλλα. Οι δεσμοί υδρογόνου υπερισχύουν στις δομές των μεταλλοφωσφονικών, σχηματίζοντας υπερμοριακά δίκτυα μίας, δύο ή τριών διαστάσεων.

1.2. Αναφορά στην τοξικότητα.

Το ΗΡΑΑ είναι μη τοξικό για τον άνθρωπο, τα ζώα και για τους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ είναι βιοαποικοδομήσιμο από μικροοργανισμούς οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να διασπούν το δεσμό C-P και να χρησιμοποιούν το ΗΡΑΑ ως πηγή φωσφόρου για την ανάπτυξη τους.

Όσον αφορά στην τοξικότητα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία, έχουμε.

Mg²⁺ Είναι το τέταρτο αφθονότερο μεταλλικό στοιχείο στο ανθρώπινο σώμα και ενδοκυτταρικά το δεύτερο μετά το κάλιο. Αποτελεί απαραίτητο συστατικό των μεταλλοενζύμων. Τα δυσμενή αποτελέσματα από το υπερβολικό μαγνήσιο έχουν παρατηρηθεί με την πρόσληψη των διαφόρων αλάτων του.

Ca²⁺ Είναι το πιο κοινό μεταλλικό στοιχείο στο ανθρώπινο σώμα. Αποτελεί απαραίτητο συστατικό των μεταλλοενζύμων. Από την υπερβολική λήψη ασβεστίου μπορούν να εμφανιστούν συμπτώματα τοξικότητας.

Sr²⁺ Το ισότοπο ⁹⁰ Sr (t_{1/2}=29,1 χρόνια) αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν σε διάφορες ραδιενεργές διασπάσεις και μεταβολίζεται από τους οργανισμούς μαζί με το Ca, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται στα οστά, προκαλώντας λευχαιμία.

Η πρόσληψη του Sr μέσω της διατροφής, σε δόσεις μεγαλύτερες των επιτρεπτών, μπορεί να διαταράξει τη δημιουργία των οστών, καθώς το Sr μπορεί να αντικαταστήσει, μέσω ετεροιοντικής ανταλλαγής, το Ca στα οστά.

Ba²⁺ Υπάρχει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της διατροφής. Τα διαλυτά άλατα του είναι τοξικά γιατί παρεμποδίζουν τη δράση του Ca.

Cu²⁺ Απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς, αποτελεί βασικό συστατικό της δομής πολλών ενζύμων. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζονται σοβαρές λειτουργίες του οργανισμού.

Zn²⁺ Απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς, αποτελεί βασικό συστατικό της δομής πολλών ενζύμων. Η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια.

Cd²⁺ Τοξικό μέταλλο γιατί έχει ανταγωνιστική δράση με τα Zn, Cu, Se, τα οποία και είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι αθροιστικό δηλητήριο για τα θηλαστικά.

1.3. Υδατικά βιομηχανικά συστήματα

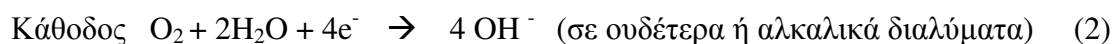
Το φυσικό σκληρό νερό χρησιμοποιείται στις διαδικασίες ψύξης, θέρμανσης, αφαλάτωσης και εξώρυξης πετρελαίου.

Όμως η χρήση του φυσικού σκληρού νερού λόγω του ότι περιέχει διαλυμένα μέταλλα και ανόργανα συστατικά, επιφέρει προβλήματα στη λειτουργία των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων, όπως η εναπόθεση αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού ασβεστίου, διοξειδίου του πυριτίου και πυριτικών αλάτων των Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺. Η εναπόθεση αυτή (scale formation), εξαρτάται από τη σύσταση του νερού, από το pH του, από τη θερμοκρασία του, καθώς και από την χαμηλή ταχύτητα ροής του. Η εναπόθεση των αλάτων ενισχύει τη διαδικασία της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών.

Ακόμη, η χρήση του φυσικού νερού, επιφέρει μόλυνση στις μεταλλικές σωληνώσεις, από μικροοργανισμούς οι οποίοι υπάρχουν σε αυτό. Η επικάλυψη αυτή (biofouling) η οποία δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο στη μεταλλική επιφάνεια, ενισχύει τη διάβρωση.

Ειδικότερα, η διάβρωση στο χάλυβα (carbon steel), ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μεταλλικές σωληνώσεις λόγω της μεγάλης συγκολλητικότητας για μέταλλα που παρουσιάζει και του χαμηλού κόστους που έχει, αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα.

Στη διαδικασία διάβρωσης (corrosion) συμβαίνουν οι ακόλουθες αντιδράσεις, οι οποίες και περιγράφουν ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο.



Η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται μέσω του διαλύματος με μια ροή ιοντικού φορτίου και μέσω του μετάλλου συνδέονται με μια ροή ηλεκτρονίων. Η άνοδος είναι εκεί όπου συμβαίνει η διάβρωση.

Και οι δύο αντιδράσεις προωθούν το σχηματισμό Fe^{2+} και Fe^{3+} αδιάλυτων ενώσεων στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, όπως οξείδια του σιδήρου ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και υδροξείδια ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών εξαρτάται από το pH του συστήματος, από τη θερμοκρασία, από τα διαλυμένα στερεά στο νερό και από την υψηλή ταχύτητα ροής του καθώς και από τη διαλυτότητα του οξυγόνου.

Αποτέλεσμα όλων αυτών των διεργασιών που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι η μείωση στην απόδοση των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων, λόγω των εναποθέσεων και της ελαχιστοποίησης της λειτουργικής διαμέτρου των σωληνώσεων αυτών (με συνέπεια την αύξηση του έργου που πρέπει να καταβληθεί για τη λειτουργία τους), καθώς και η σταδιακή καταστροφή των μεταλλικών επιφανειών αυτών.

Οι τρόποι αντιμετώπισης των προβλημάτων που παρουσιάζονται, είναι.

α) Ο χημικός καθαρισμός με οξέα ο οποίος επιφέρει επιπρόσθετα προβλήματα λόγω της επικινδυνότητάς του και της αναγκαιότητας για τη διακοπή της λειτουργίας των συστημάτων αυτών.

β) Η μηχανική απομάκρυνση των ιζημάτων που και αυτή έχει ως προϋπόθεση τη διακοπή της διεργασίας.

γ) Ο έλεγχος για τη διάβρωση, το σχηματισμό δυσδιάλυτων αλάτων και των μικροβιακών εναποθέσεων μέσω χημικών προσεγγίσεων, στις οποίες ανήκει και η χημική επεξεργασία του νερού με τη χρήση φωσφονικών.

Τα φωσφορικά οξέα, περιέχουν πολλαπλές φωσφονικές ομάδες $R-PO_3H_2$ ($R =$ μια οργανική ομάδα) και στις τιμές $pH = 7.0-9.8$ όπου κυμαίνεται το pH των ψυκτικών συστημάτων, βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.

Τα φωσφορικά είναι αποτελεσματικά στο να μειώνουν το ρυθμό διάβρωσης κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH και εισαγόμενα σε ποσότητες της τάξης των ppm, σχηματίζοντας υδατοδιαλυτές ενώσεις με το μεταλλικό ιόν που υπάρχει στο διάλυμα, οι οποίες έπειτα προσροφώνται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, σχηματίζοντας ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ.²¹

Τα φωσφορικά εισάγονται στο σύστημα είτε ως οξέα ή ως αλκαλιμετάλλων διαλυτά άλατα αλλά σχηματίζουν αμέσως πιο σταθερά σύμπλοκα με άλλα μεταλλικά κατιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

Μεταλλικά ιόντα όπως Zn^{2+} , έχουν χρησιμοποιηθεί ως καθοδικοί παρεμποδιστές (λειτουργούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μπλοκάρουν την ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο), έναντι στη διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών. Η αντιδιαβρωτική δράση των φωσφορικών, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ανοδικών παρεμποδιστών, ενισχύεται με τη συνέργεια αυτών των μετάλλων.

Ενας «ιδανικός» φωσφορικός παρεμποδιστής διάβρωσης, θα πρέπει.

α) Να είναι ικανός να δημιουργεί μεταλλοφωσφορικά λεπτά προστατευτικά φιλμ.

β) Να μην σχηματίζει πολύ διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα γιατί αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική εναπόθεσή τους στη μεταλλική επιφάνεια.

γ) Να μην σχηματίζει δυσδιάλυτα σύμπλοκα με τα μέταλλα γιατί αυτό θα έχει ως συνέπεια το να μην φτάσουν ποτέ στη μεταλλική επιφάνεια για να επιτύχουν την παρεμπόδιση.

δ) Τα μεταλλικά σύμπλοκα που παράγονται με εναπόθεση στη μεταλλική επιφάνεια, θα πρέπει να δημιουργούν λεπτά φιλμ με ανθεκτική δομή. Για παράδειγμα εάν το σχηματιζόμενο φιλμ είναι πορώδες, τότε η διεύθυνση του οξυγόνου θα οδηγήσει στη διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας.

Επιπρόσθετα, η παρεμπόδιση του σχηματισμού αλάτων, για παράδειγμα ανθρακικού ασβεστίου, επιτυγχάνεται με τη χρήση των φωσφορικών (εισαγόμενων σε ποσότητες

της τάξης των ppm), τα οποία και προσροφώνται πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια του άλατος, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη του. Αξίζει να αναφερθεί ότι μια χρήσιμη ιδιότητα ενός τέτοιου παρεμποδιστή, είναι το να παραμένει διαλυτός μέσα στο σύστημα. Τα φωσφορικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με πολυμερή διασποράς, τα οποία και παρεμποδίζουν την επικάλυψη των αλάτων στις μεταλλικές επιφάνειες.²²

Όσον αφορά στην προστασία των μεταλλικών σωληνώσεων από τη μικροβιακή μόλυνση, αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση μικροβιοκτόνων, οξειδωτικών και μη. Αναφέρεται ότι υπάρχουν φωσφορικά, τα οποία είναι ανθεκτικά στην οξείδωση που προκαλείται από τα μικροβιοκτόνα.

1.4. Σκοπός της παρούσας εργασίας.

Το ΗΡΑΑ είναι ένα από τα φωσφονικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης καθώς και σχηματισμού αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα.

Εισάγεται σε ποσότητες της τάξης των ppm και κάτω από συνθήκες λειτουργίας όμοιες με τις πραγματικές για τέτοια συστήματα ($\text{pH} = 7.8$ και $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), σχηματίζει χηλικό σύμπλοκο με τα ιόντα Ca^{2+} που υπάρχουν στο διάλυμα, δημιουργώντας ένα προστατευτικό φιλμ έναντι στη διάβρωση (η μελέτη αυτή έγινε με τη χρήση ηλεκτροχημικής τεχνικής).²³

Το πρόβλημα όμως είναι στο ότι ενώ με στοιχειακή ανάλυση του σχηματιζόμενου φιλμ έχει ταυτοποιηθεί η ύπαρξη του καθώς και η σύσταση του, δεν έχουμε πληροφορίες για το χημικό χαρακτηρισμό του με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Η παρεμποδιστική ικανότητα του ΗΡΑΑ εξαρτάται από τη σύσταση του νερού, από το pH και από τη θερμοκρασία του συστήματος.

Η παρουσία των ιόντων των αλκαλικών γαιών Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} καθώς και του Zn^{2+} στο φυσικό νερό, οδήγησε στη μελέτη της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών πολυμερών. Επειδή στις τιμές pH των ψυκτικών συστημάτων ($\text{pH} 7.0-9.8$) τα μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικά σύμπλοκα καθιζάνουν απευθείας, ως άμορφα υλικά, η μελέτη επιλέχτηκε να γίνει αρχικά σε χαμηλότερες τιμές pH, όπου και επιτεύχθηκε η κρυστάλλωση του κάθε πολυμερούς ξεχωριστά. Το γεγονός αυτό βοηθά στο να έχουμε το χημικό χαρακτηρισμό, με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, των προστατευτικών υμενίων που σχηματίζονται στα αντίστοιχα πειράματα μελέτης αντιδιαβρωτικής ικανότητας.

Τέλος, η μελέτη έγινε και σε $\text{pH} = 7.3$, μέσα στα όρια των τιμών του pH των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων.

1.5 Υλικά

Στις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και υδατικό διάλυμα hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA, 50% w/w) προερχόμενο από τη Biolab Water Additives καθώς και τα παρακάτω χλωρίδια μετάλλων $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , CdCl_2 (EM Science, Merck) . Η ένωση $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προέρχεται από τη Fisher Chemical. Για τη ρύθμιση του pH παρασκευάστηκαν stock υδατικά διαλύματα NaOH (Riedel de Haen) 1M και 5M καθώς και HCl (Riedel de Haen) 1M και 5M . Τα δοκίμια χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από την εταιρία Nalco Company, Naperville, IL, USA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΟΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ

ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.1 {Sr[(HPAA)(H₂O)₃]•H₂O}_n.

2.1.1 Σύνθεση

0.5 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5% w/v και με pH<1 , 2.195 mmol) διαλύεται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.585 gr SrCl₂•6H₂O (2.195 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2.7, με την προσθήκη (στάγδην) NaOH 1M. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διάφανοι κρύσταλλοι. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

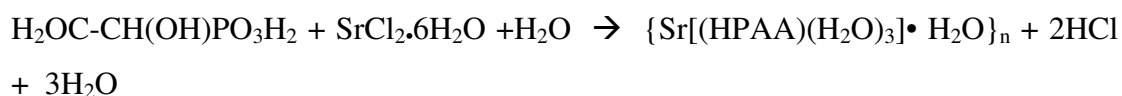
2.1.2 Αντίδραση σχηματισμού

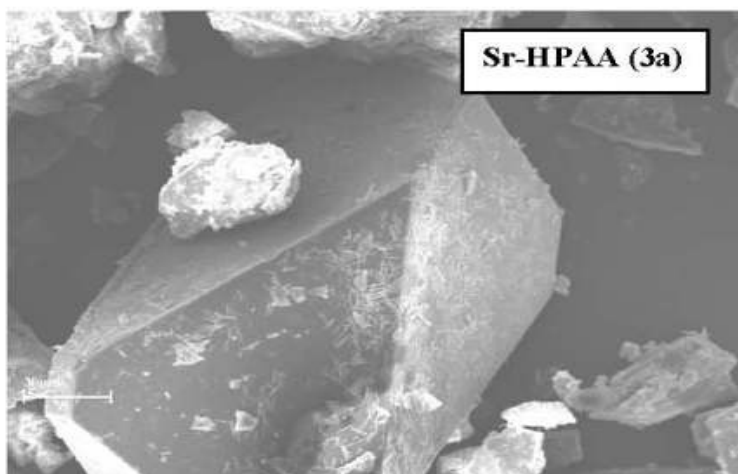
Στη βιβλιογραφία υπάρχουν οι τιμές pKa (όπου pKa ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας) για το HPAA και αυτές είναι.

$$pK_{a1} = 1.2 , pK_{a2} = 4.8 , pK_{a3} = 7.93.$$

Στο pH της σύνθεσης (pH = 2.7) και παρουσία του ιόντος Sr²⁺, το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Sr²⁺ σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής





Σχήμα 1. Μορφολογία των κρυστάλλων του $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}\}_n$ όπως φαίνονται με SEM.

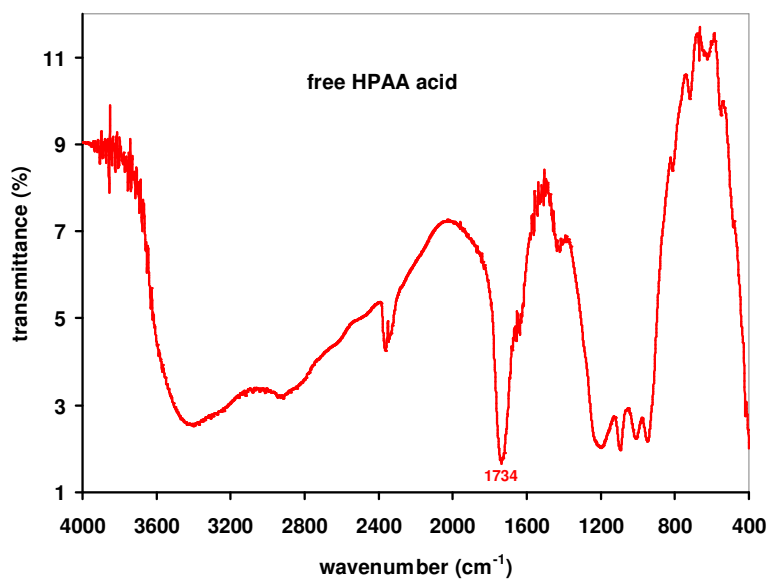
2.1.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Στοιχειακή ανάλυση

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{PSr}$ (MB 313.70) C 7.65 %, H 3.51 %. Βρέθηκε C 7.78 %, H 3.64 %.

Φασματοσκοπία IR

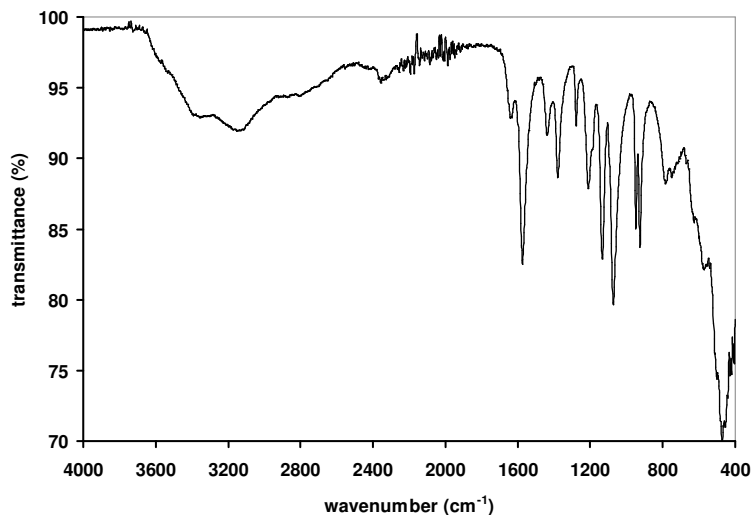
Το φάσμα ATR-IR του ελεύθερου HPAA παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 1734 cm^{-1} οφειλόμενη στη $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ δόνηση έκτασης και έντονες αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στην περιοχή $900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στις $\nu(\text{P}=\text{O})$ και $\nu(\text{P}-\text{O})$ δονήσεις έκτασης.



Σχήμα 2. Φάσμα ATR-IR του ελεύθερου HPAAs

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 1537 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1379 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- εμφανίζεται με μια ασθενής κορυφή στα 1211 cm^{-1} . Οι δονήσεις έκτασης για την ομάδα P-OH (η συμμετρική και η αντισυμμετρική) εμφανίζονται με μια διπλή κορυφή στην περιοχή $920\text{-}970\text{ cm}^{-1}$. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-\text{CPO}_3$ εμφανίζεται με μια κορυφή στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 3. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

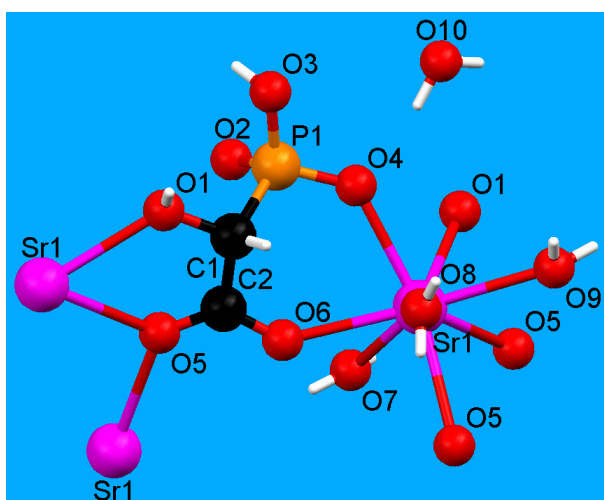
Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με $P2_1/c$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=11.381(3)$ Å, $b=6.9693(17)$ Å, $c=13.271(3)$ Å, $\alpha=90$ (deg), $\beta=112.404(18)$ (deg), $\gamma=90$ (deg), $V=973.2(4)$ Å³, $Z=4$.

Το άτομο του Sr είναι συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου, ένα από την ομάδα $-\text{PO}_3\text{H}_2$, τρία από τις ομάδες $-\text{COOH}$, τρία από μόρια H_2O και ένα από την ομάδα υδροξυλίου. Οι αποστάσεις των δεσμών Sr-O ($-\text{COOH}$) είναι Sr(1)-O(6) 2.6055(18) Å, Sr(1)-O(5) 2.6178(17) Å και Sr(1)-O(5) 2.6916(18) Å. Ο δεσμός Sr-O ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) είναι Sr(1)-O(4) 2.5030(17) Å, ενώ οι δεσμοί Sr-O (H_2O) είναι Sr(1)-O(8) 2.570(2) Å, Sr(1)-O(9) 2.597(2) Å και Sr(1)-O(7) 2.623(3) Å. Ο δεσμός Sr-O ($-\text{OH}$) είναι Sr(1)-O(1) 2.5786(17) Å.

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-O(5) 1.258(3) Å και C(2)-O(6) 1.260(3) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O-C-O ομάδα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P(1)-O(4) 1.5000(17) Å, P(1)-O_H(3) 1.5680(17) Å και P(1)-O(2) 1.516(2) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς P-O(4) και P-O(2) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O(4)-P-O(2) ομάδα.

Το περιβάλλον συναρμογής του Sr μπορεί να περιγραφεί σαν ένα bicapped octahedron. Οι γωνίες O-Sr-O (παράρτημα) κυμαίνονται από 70.13(5) deg έως 98.96(7) deg.



Σχήμα 4. Το περιβάλλον συναρμογής του $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ (Sr μωβ, P πορτοκαλί, C μαύρο, O κόκκινο, H λευκό).

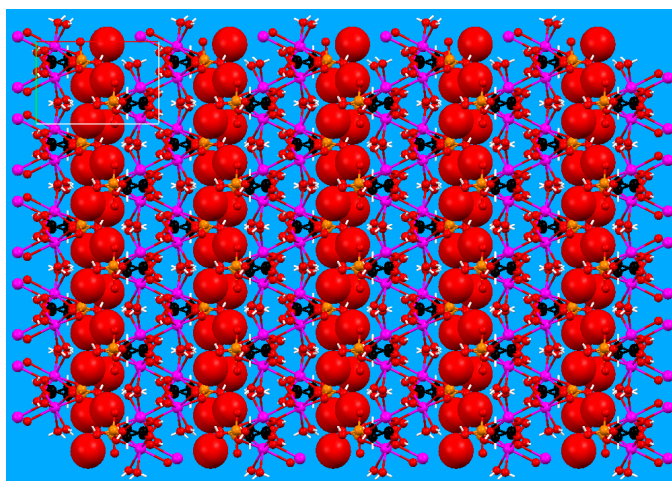
Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει πρωτονιωμένη, η φωσφορική ομάδα μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν τέσσερα μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα, τα τρία συναρμόζονται με το άτομο του Sr ενώ το άλλο συμμετέχει στη δομή μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

Κάθε μόριο HPAA είναι συναρμοσμένο με τρία άτομα Sr και δρα ως τετραδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε αυτά τα τρία άτομα (μια καρβοξυλική και η ομάδα

υδροξυλίου συναρμόζονται με δύο άτομα Sr ενώ η άλλη καρβοξυλική ομάδα και η φωσφορική P-O συναρμόζονται με το τρίτο άτομο Sr).

Αυτός ο τύπος δέσμευσης δημιουργεί zig zag αλυσίδες με εναλλασόμενες μονάδες Sr και ΗΡΑΑ. Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται μέσω Sr-O (-COOH) δεσμών ευρισκόμενων σε κάθε άλλο Sr, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα κυματοειδές επίπεδο, παράλληλο στο bc επίπεδο. Το επίπεδο αυτό μπορεί να περιγραφεί και ως διπλό ανόργανο επίπεδο, καθώς ο τρόπος συναρμογής του καρβοξυλικού οξυγόνου O(5) φαίνεται να το δημιουργεί.

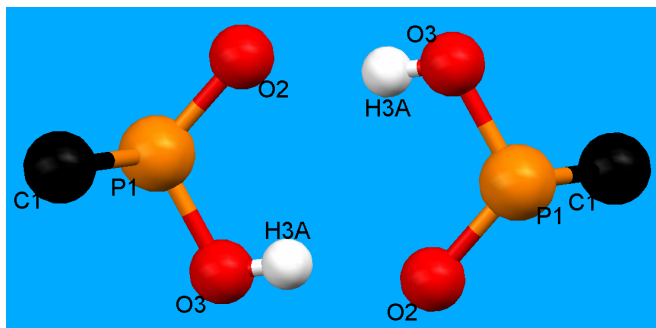


Σχήμα 5 .Η επίπεδη δομή του $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ κατά μήκος του c άξονα, όπου φαίνονται τα μη συναρμοσμένα μόρια H_2O και τα σχηματιζόμενα επίπεδα (Sr μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο).

Η κοντινότερη απόσταση (ενδοεπίπεδη) ανάμεσα σε δύο άτομα Sr είναι 4.231 Å, ενώ η κοντινότερη (διαεπίπεδη) απόσταση ανάμεσα σε δύο άτομα Sr είναι 7.150 Å. Τα γειτονικά επίπεδα συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου που δημιουργούνται μέσω του μορίου H_2O που δεν συναρμόζεται με το κεντρικό άτομο Sr. Ειδικότερα το O(10) σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου O(10)...O(4) 2.743 Å όπου ο δεσμός σχηματίζεται με τη συναρμοσμένη με άτομο Sr ομάδα O-P, O(10)...O(1) 2.712 Å όπου ο δεσμός σχηματίζεται με την ομάδα υδροξυλίου η οποία συναρμόζεται με

άτομο Sr, O(10)...O(9) 2.754 Å όπου ο δεσμός σχηματίζεται με το συναρμοσμένο με Sr μόριο H₂O, O(10)...O(2) 2.919 Å όπου ο δεσμός σχηματίζεται με την ελεύθερη ομάδα O-P.

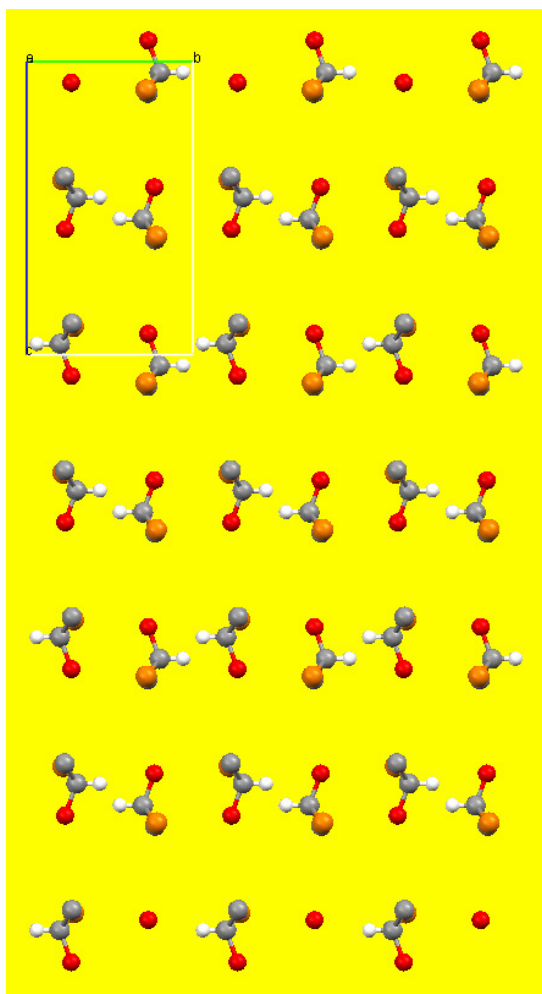
Ακόμη τα γειτονικά διπλά επίπεδα αλληλεπιδρούν επιπρόσθετα μέσω δεσμών υδρογόνου οι οποίοι περιλαμβάνουν δύο μη συναρμοσμένες -(O)P-O-H ομάδες από δύο γειτονικά επίπεδα. Αυτές οι ομάδες δημιουργούν δύο πανομοιότυπους δεσμούς υδρογόνου O(2)...O(3) 2.599 Å δημιουργώντας ένα P-O-H...O-P διμερές.



Σχήμα 6. Το σχηματιζόμενο διμερές ανάμεσα σε δύο γειτονικά επίπεδα στη δομή του

{ Sr[(HPAA)(H₂O)₃]•H₂O}_n (Sr μωβ, P πορτοκαλί, C μαύρο, O κόκκινο, H λευκό).

Στη δομή του πολυμερούς και τα δύο R, S HPAA ισομερή περιπλέκονται έτσι ώστε κάθε «διπλό» επίπεδο να είναι R-S-R-S... όπως φαίνεται (στο Σχήμα 7) κατά μήκος του a άξονα.

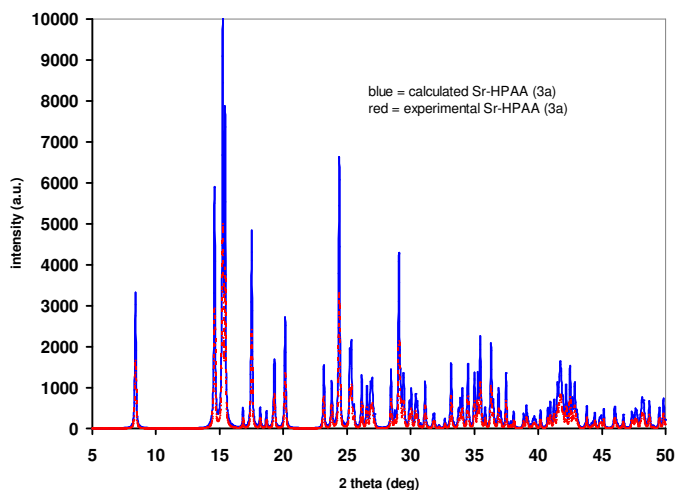


Σχήμα 7.

Πίνακας 2.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το $\{\text{Sr}[\text{HPAA}](\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Ενώση	$\{\text{Sr}[\text{HPAA}](\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{PSr}$
Μοριακό βάρος	313.7
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$\text{P}2_1/\text{c}$
$a(\text{\AA})$	11.381(3)
$b(\text{\AA})$	6.9693(17)
$c(\text{\AA})$	13.271(3)

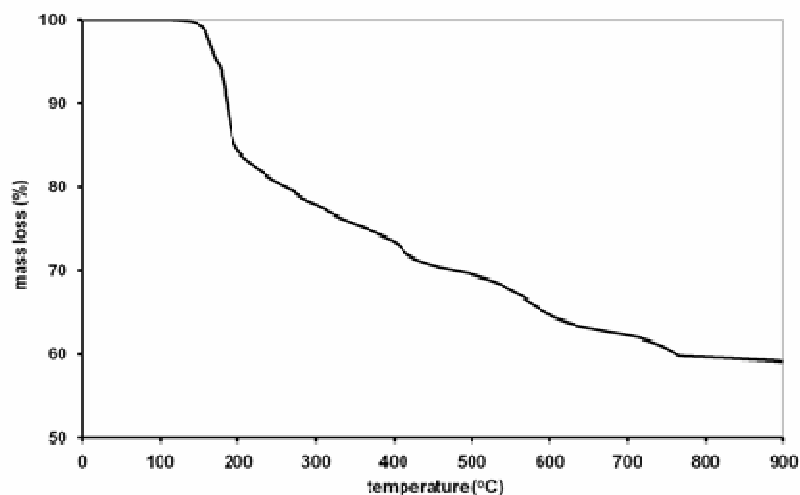
α (deg)	90
β (deg)	112.404(18)
γ (deg)	90
$V(\text{\AA}^3)$	973.2(4)
Z	4
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (\AA)	0.71073
Density (calc.) (Mg m^{-3})	2.141
Absorption coefficient (mm^{-1})	5.740
F(000)	624
Crystal size (mm)	0.20x0.16x0.09
Θ range for data collection (deg)	1.94 to 27.98
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -7 \leq k \leq 8, -17 \leq l \leq 15$
Reflections collected	5806
Independent reflections	2101[R(int)=0.0210]
Independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1956[R(int)=0.0168]
Max. And min. transmission	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	2104 / 1 / 147
Goodness-of-fit on F^2	1.078
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0242, wR2=0.0655
R indices (all data)	R1=0.0264, wR2=0.0667
Largest diff. Peak and hole ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.565 and -0.800



Σχήμα 8. XRD powder pattern του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

Θερμοσταθμική ανάλυση

Η μέθοδος TGA χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της απομάκρυνσης των μορίων H_2O (συναρμοσμένων και μη) από τις δομές των πολυμερών καθώς και για την μελέτη της διάσπασης των. Όπως φαίνεται στο σχήμα το πολυμερές αρχίζει να χάνει H_2O στους $140\text{ }^\circ\text{C}$ και η απώλεια ολοκληρώνεται πάνω από τους $200\text{ }^\circ\text{C}$ όπου έχουν απομακρυνθεί τέσσερα μόρια H_2O . Περαιτέρω αύξηση στη θερμοκρασία οδηγεί στη διάσπαση του HPAA η οποία και ολοκληρώνεται στους $770\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 9. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

2.2 $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

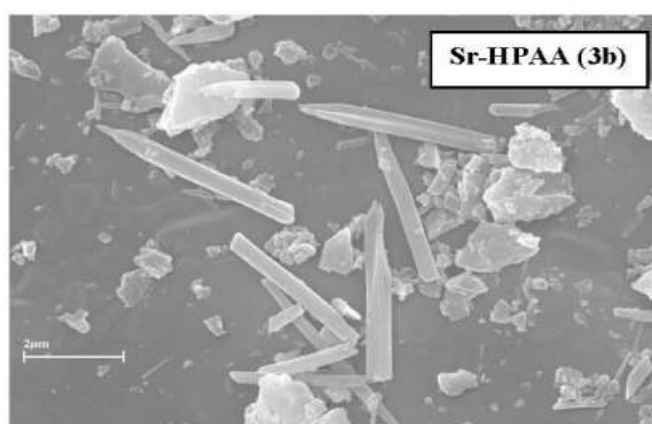
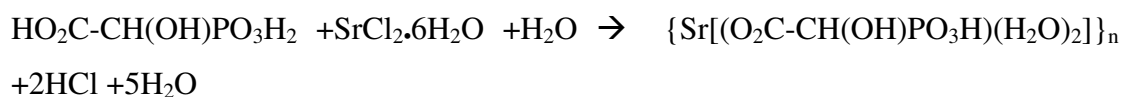
2.2.1 Σύνθεση

0.5 ml διαλύματος ΗΡΑΑ (από το αρχικό διάλυμα 68.5% w/v και με pH < 1 , 2.195 mmol) διαλύεται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.585 gr $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.195mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2, με την προσθήκη (στάγδην) NaOH 1M. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διάφανοι κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

2.2.2 Αντίδραση Σχηματισμού.

Στο pH της σύνθεσης (pH = 2), το μόριο του ΗΡΑΑ έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}]^{-2}$. Με την προσθήκη των ιόντων Sr^{2+} σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς, είναι η εξής.



Σχήμα 1. Μορφολογία των κρυστάλλων $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ όπως φαίνονται με SEM.

2.2.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

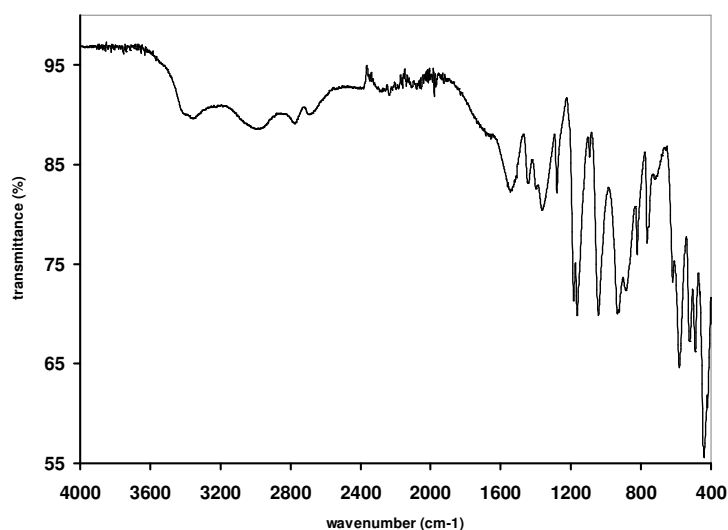
Στοιχειακή ανάλυση.

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PSr}$ (MB 277.67), C 8.64 %, H 2.52 %. Βρέθηκε C 8.72 %, H 2.62 %.

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια ασθενής κορυφή στα 1547 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1369 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- εμφανίζεται με μια ασθενής κορυφή στα 1185 cm^{-1} . Στην περιοχή $920\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-\text{CPO}_3$.



Σχήμα 2. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, με $P2_1/n$ ομάδα χώρου συμμετρίας.

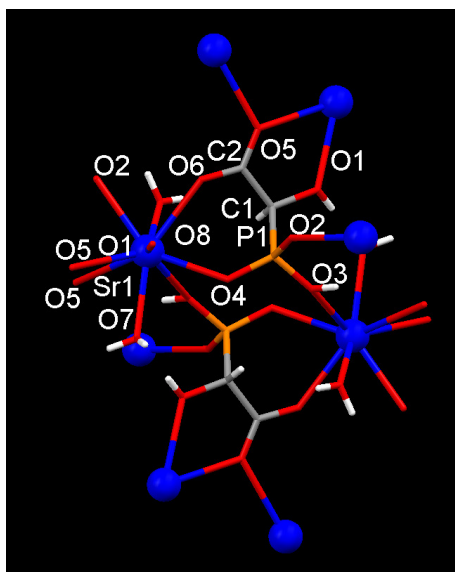
Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=6.279(2)$ Å, $b=11.203(6)$ Å, $c=10.443(5)$ Å, $\alpha=90$ (deg), $\beta=92.02(4)$ (deg), $\gamma=90$ (deg), $V=734.2(6)$ Å³, $Z=4$.

Το άτομο του Sr είναι συναρμοσμένο με εννέα άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H₂O καθώς και τρία από τις ομάδες -COOH, τρία από τις ομάδες -PO₃H₂ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε πέντε μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών Sr-O(-PO₃H₂) είναι Sr(1)-O(2) 2.5698(19) Å, Sr(1)-O(4) 2.598(2) Å και Sr(1)-O(3) 2.7271(19)Å. Για Sr-O(-COOH) είναι Sr(1)-O(6) 2.6489(19) Å, Sr(1)-O(5) 2.7530(19) Å και Sr(1)-O(5) 2.761(2) Å. Ο δεσμός Sr-O(-OH) είναι Sr(1)-O(1) 2.6472(18) Å και οι δεσμοί Sr-O(H₂O) είναι Sr(1)-O(7) 2.5821(19) Å και Sr(1)-O(8) 2.635(2) Å.

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-O(5) 1.244(3) Å και C(2)-O(6) 1.273(3) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου και στα δύο καρβοξυλικά οξυγόνα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P(1)-O(4) 1.4949(18) Å, P(1)-O(2) 1.5122(17) Å, P(1)-O_H(3) 1.5772(17) Å. Το O(3) φέρει το άτομο H. Οι αποστάσεις των δεσμών P-O(4) και P-O(2) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O(4)-P-O(2) ομάδα.

Το περιβάλλον συναρμογής του Sr²⁺ μπορεί να περιγραφεί σαν ένα distorted bicapped trigonal antiprism. Οι γωνίες O-Sr-O (παράρτημα) κυμαίνονται από 58.12(5) deg έως 145.57(6) deg.



Σχήμα 1 Το περιβάλλον συναρμογής του $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ (Sr μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο, H λευκό)

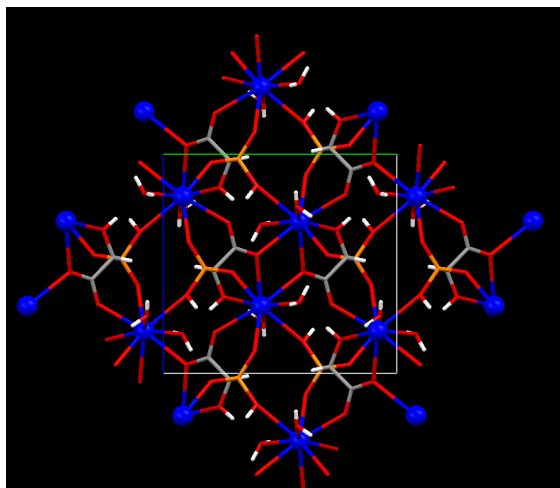
Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει πρωτονιωμένη, η φωσφορική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν δύο μόρια H_2O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο συναρμόζονται με το ίδιο κεντρικό άτομο Sr.

Κάθε μόριο HPAA δρα ως εξαδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε πέντε άτομα Sr. Η φωσφορική ομάδα συναρμόζεται με τρία άτομα Sr, η καρβοξυλική με δύο άτομα Sr και η υδροξυλική με ένα άτομο Sr. Έτσι με αυτόν τον τρόπο όλες οι ομάδες του μορίου HPAA συναρμόζονται.

Αυτός ο τύπος πρόσδεσης δημιουργεί μία τρισδιάστατη δομή, παράλληλη στο ab επίπεδο, όπου σχηματίζονται πόροι οι οποίοι περιέχουν μόρια H_2O τα οποία και συναρμόζονται με τα άτομα Sr και παράλληλα συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου. Σε καθένα από τα τέσσερα άκρα κάθε πόρου σχηματίζεται μια zig-zag αλυσίδα από διαδοχικές μονάδες μορίων HPAA και ατόμων Sr. Οι τέσσερις αλυσίδες

σχηματίζονται παράλληλα στο επίπεδο bc και ενώνονται μέσω μορίων ΗΡΑΑ, δημιουργώντας μια τρισδιάστατη δομή.



Σχήμα 2. Η 3D δομή του $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κατά μήκος του c άξονα με τα συναρμοσμένα μόρια H_2O να γεμίζουν τους πόρους (Sr μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο, H λευκό).

Στη δομή του πολυμερούς σχηματίζονται ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο O(5), το οξυγόνο του υδροξυλίου O(1) και ένα άτομο Sr, καθώς και ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο O(6), το φωσφορικό οξυγόνο O(4) και ένα γειτονικό άτομο Sr.

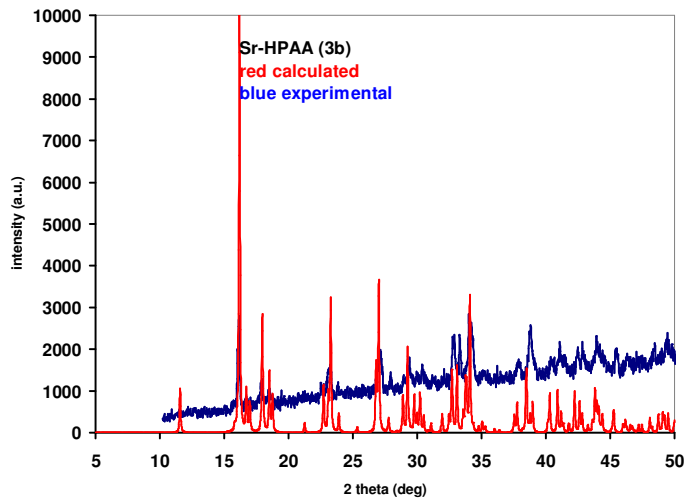
Αναφορικά με τους δεσμούς υδρογόνου, το υδροξυλικό O(1) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με δύο H_2O συναρμοσμένα με Sr όπου O(1)...O(7) είναι 2.655 Å και O(1)...O(8) είναι 2.872 Å. Η πρωτονιωμένη P-O-H ομάδα σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το καρβοξυλικό O(6) συναρμοσμένο με Sr στα 2.521 Å. Μόριο H_2O συναρμοσμένο με Sr στο οποίο ανήκει το O(8) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το δεύτερο συναρμοσμένο με Sr μόριο H_2O όπου O(8)...O(7) είναι 2.812 Å και με το υδροξυλικό O(1) όπου O(8)...O(1) είναι 2.872 Å. Το δεύτερο συναρμοσμένο με Sr μόριο H_2O στο οποίο ανήκει το O(7), σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου με το O(8) όπου O(7)...O(8) είναι 2.812 Å με την ομάδα υδροξυλίου όπου O(7)...O(1)

είναι 2.655 Å και με τη συναρμοσμένη με Sr φωσφορική ομάδα όπου O(7)...O(2) είναι 2.650 Å.

Πίνακας 2.2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Ενώση	$\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PSr}$
Μοριακό βάρος	277.67
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$\text{P2}_1/\text{n}$
a(Å)	6.279(2)
b(Å)	11.203(6)
c(Å)	10.443(5)
α (deg)	90
β (deg)	92.02(4)
γ (deg)	90
$V(\text{Å}^3)$	734.2(6)
Z	4
Temperature (K)	298(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Density (calc.) (Mg m^{-3})	2.512
Absorption coefficient (mm^{-1})	7.572
F(000)	544
Crystal size (mm)	0.23x0.17x0.10
Θ range for data collection (deg)	2.67 to 28.08
Index ranges	$-7 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 10$
Reflections collected	4491
Independent reflections	1595[R(int)=0.0275]
Independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1529[R(int)=0.0205]
Max. And min. transmission	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	1595 / 0 / 125

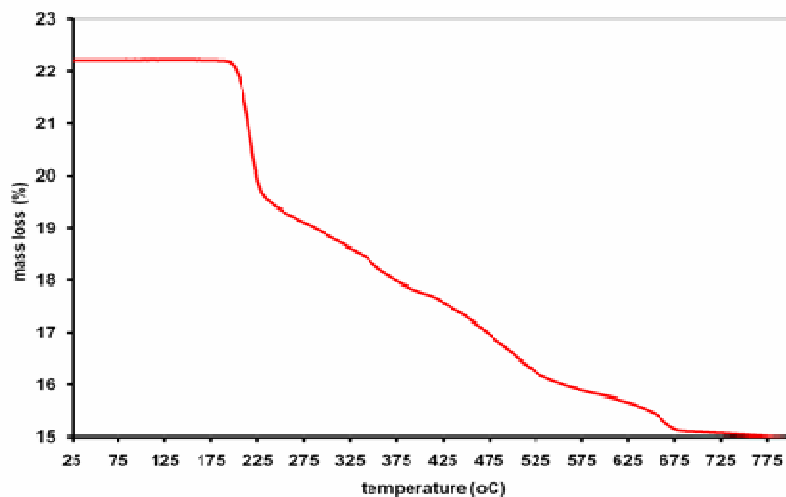
Goodness-of-fit on F^2	1.081
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0229$, $wR2=0.0614$
R indices (all data)	$R1=0.0239$, $wR2=0.0618$
Largest diff. Peak and hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.547 and -0.770



Σχήμα 3. XRD powder pattern του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Θερμοσταθμική ανάλυση

Όπως φαίνεται στο σχήμα το πολυμερές αρχίζει να χάνει H₂O στους 195 °C και η απώλεια ολοκληρώνεται στους 245 °C όπου έχουν απομακρυνθεί δύο μόρια H₂O (υπολογιζόμενη απώλεια 12.97% και μετρημένη απώλεια 12.53%). Περαιτέρω αύξηση στη θερμοκρασία οδηγεί στη διάσπαση του ΗΡΑΑ η οποία και ολοκληρώνεται στους 680 °C.



Σχήμα 4. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

2.3 $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

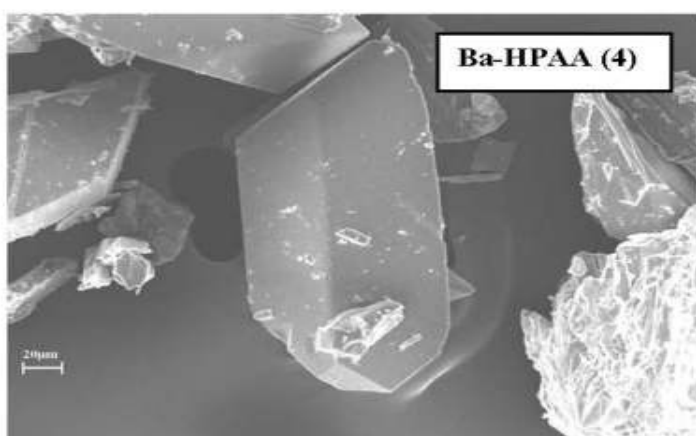
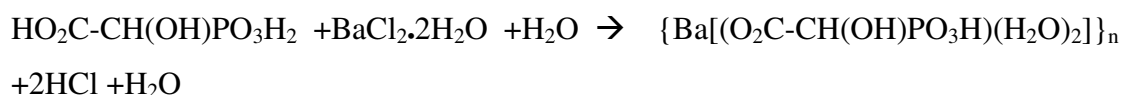
2.3.1 Σύνθεση

0.5 ml διαλύματος ΗΡΑΑ (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με $\text{pH} < 1$, 2.195 mmol) διαλύεται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε , υπό ανάδευση, 0.536 gr $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.195 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2, με την προσθήκη (στάγδην) 1M NaOH. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διάφανοι κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

2.3.2 Αντίδραση Σχηματισμού.

Στο pH της σύνθεσης ($\text{pH} = 2$) , το μόριο του ΗΡΑΑ έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}]^{-2}$. Με την προσθήκη των ιόντων Ba^{2+} σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς, είναι η εξής.



Σχήμα 1. Μορφολογία των κρυστάλλων του $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ όπως φαίνονται με SEM.

2.3.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

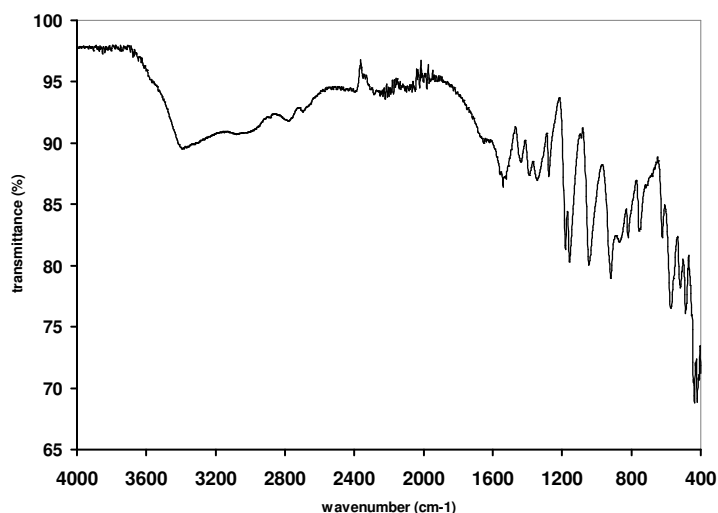
Στοιχειακή ανάλυση.

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PBa}$ (MB 327.39), C 7.33 % , H 3.36 %. Βρέθηκε C 7.45 % , H 2.12 %.

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς παρουσιάζει μια ασθενής κορυφή στα 1549 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1349 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

Η ασθενής κορυφή στα 1180 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση έκτασης της ομάδας POO^- . Οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH εμφανίζονται με μια διπλή κορυφή στην περιοχή $920\text{-}970\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με κορυφές η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$. Η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-\text{CPO}_3$ εμφανίζεται με μια κορυφή στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 2. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

Κρυσταλλογραφία ακτίνων X

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, με $P2_1/n$ ομάδα χώρου συμμετρίας.

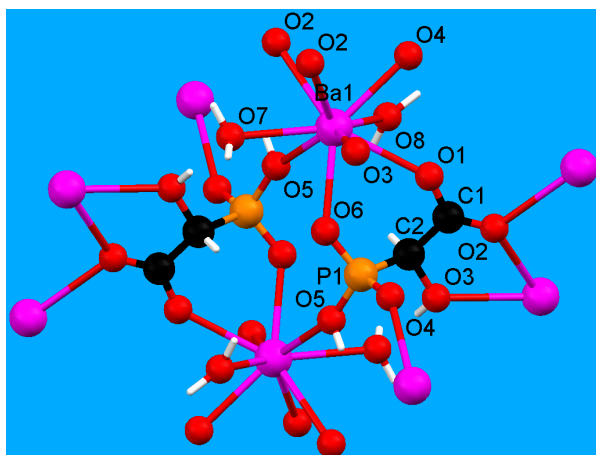
Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=6.427(6)$ Å, $b=11.786(15)$ Å, $c=10.615(13)$ Å, $\alpha=90$ (deg), $\beta=91.47(10)$ (deg), $\gamma=90$ (deg), $V=803.8(16)$ Å³, $Z=4$.

Το άτομο του Ba είναι συναρμοσμένο με εννέα άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H₂O και τρία από τις ομάδες -COOH, τρία από τις ομάδες -PO₃H₂ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε πέντε μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών Ba-O(-PO₃H₂) είναι Ba(1)-O(4) 2.706(4) Å, Ba(1)-O(6) 2.724(4) Å και Ba(1)-O(5) 2.855(4) Å, για Ba-O(-COOH) είναι Ba(1)-O(1) 2.791(4) Å, Ba(1)-O(2) 2.858(5) Å και Ba(1)-O(2) 2.914(4) Å, ο δεσμός Ba-O(-OH) είναι Ba(1)-O(3) 2.832(4) Å και οι δεσμοί Ba-O(H₂O) είναι Ba(1)-O(7) 2.786(5) Å και Ba(1)-O(8) 2.825(5) Å.

Οι αποστάσεις για το δεσμό O-P είναι O(4)-P(1) 1.513(3) Å, O_H(5)-P(1) 1.571(3) Å, O(6)-P(1) 1.485(3) Å. Το O(5) φέρει το άτομο H. Οι αποστάσεις των δεσμών P-O(4) και P-O(6) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O(4)-P-O(6) ομάδα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-O(5) 1.258(3) Å και C(2)-O(6) 1.260(3) Å, ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από τα δύο καρβοξυλικά οξυγόνα.

Το περιβάλλον συναρμογής του Ba μπορεί να περιγραφεί σαν ένα distorted bicapped trigonal antiprism. Οι γωνίες O-Ba-O (παράρτημα) κυμαίνονται από 54.82(10) deg έως 146.04(11) deg.



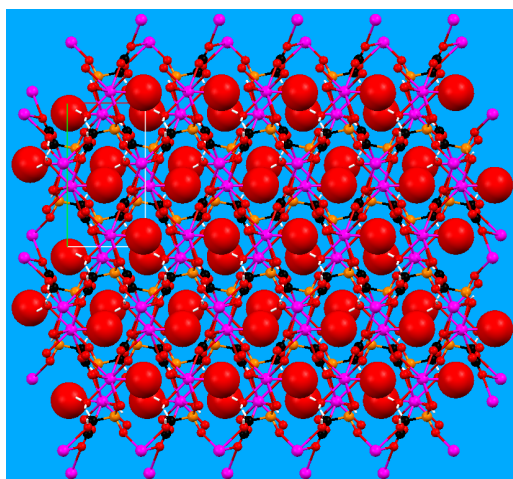
Σχήμα 3. Το περιβάλλον συναρμογής στο $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (Ba μωβ, P πορτοκαλί, C μαύρο, O κόκκινο, H λευκό).

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει πρωτονιωμένη, η φωσφορική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν δύο μόρια H_2O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο συναρμόζονται με το ίδιο κεντρικό άτομο Ba.

Κάθε μόριο HPAA δρα ως εξαδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε πέντε άτομα Ba καθώς η φωσφορική ομάδα γεφυρώνει τρία άτομα Ba, η καρβοξυλική δύο άτομα Ba και η υδροξυλική ένα άτομο Ba. Με αυτόν τον τρόπο όλες οι ομάδες του μορίου HPAA συναρμόζονται.

Αυτός ο τύπος πρόσδεσης δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή, παράλληλη στο ab επίπεδο, όπου σχηματίζονται πόροι οι οποίοι περιέχουν μόρια H_2O τα οποία και συναρμόζονται με τα άτομα Ba ενώ παράλληλα συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου.

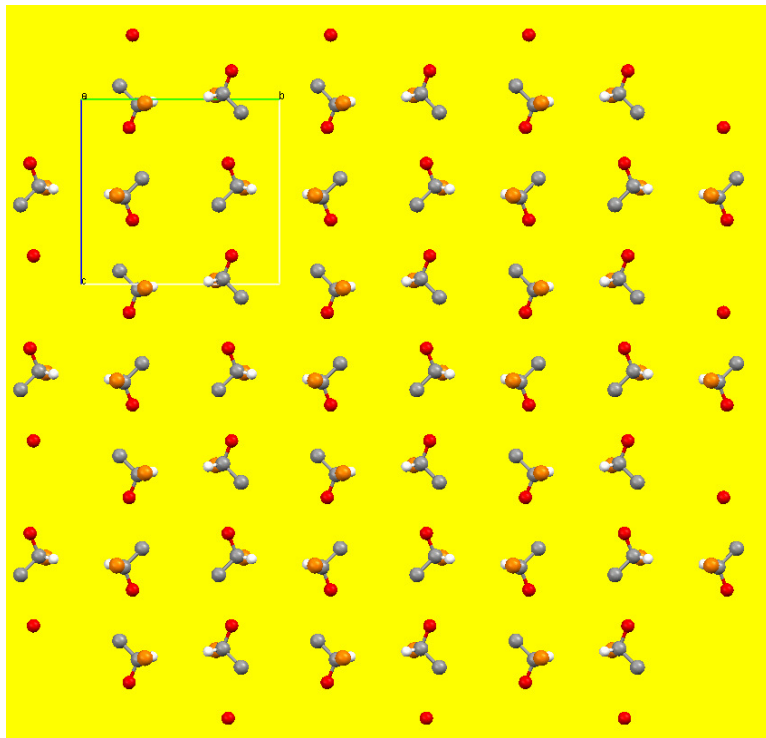


Σχήμα 4. Η 3D δομή του $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κατά μήκος του c άξονα, με τα συναρμοσμένα μόρια H_2O να γεμίζουν τους πόρους (Ba μωβ, P πορτοκαλί, C μαύρο, O κόκκινο, H λευκό).

Στη δομή σχηματίζονται ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο φωσφορικό οξυγόνο O(6), ένα καρβοξυλικό οξυγόνο O(1) και ένα άτομο Ba, καθώς και ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο οξυγόνο του υδροξυλίου O(3), το καρβοξυλικό οξυγόνο O(2) και ένα γειτονικό άτομο Ba.

Όσον αφορά τους δεσμούς υδρογόνου, το υδροξυλικό O(3) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με δύο μόρια H_2O συναρμοσμένα με Ba όπου O(3)...O(7) είναι 2.675 Å και O(3)...O(8) είναι 2.894 Å. Η πρωτονιωμένη ομάδα P-O-H σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το καρβοξυλικό O(1) συναρμοσμένο με Ba στα 2.522 Å. Μόριο H_2O συναρμοσμένο με Ba στο οποίο ανήκει το O(8) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το δεύτερο συναρμοσμένο με Ba μόριο H_2O όπου O(8)...O(7) είναι 2.758 Å και με το υδροξυλικό O(3) όπου O(8)...O(3) είναι 2.894 Å. Το δεύτερο συναρμοσμένο με Ba μόριο H_2O στο οποίο ανήκει το O(7) σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου με το O(8) όπου O(7)...O(8) είναι 2.758 Å, με την ομάδα υδροξυλίου όπου O(7)...O(3) είναι 2.675 Å και με τη συναρμοσμένη με Ba φωσφορική ομάδα όπου O(7)...O(4) είναι 2.654 Å.

Στο πολυμερές και τα δύο *R*, *S* ΗΡΑΑ ισομερή συνυφαίνονται στην 3D δομή, όπως φαίνεται (στο Σχήμα 5) κατά μήκος του *a* άξονα.

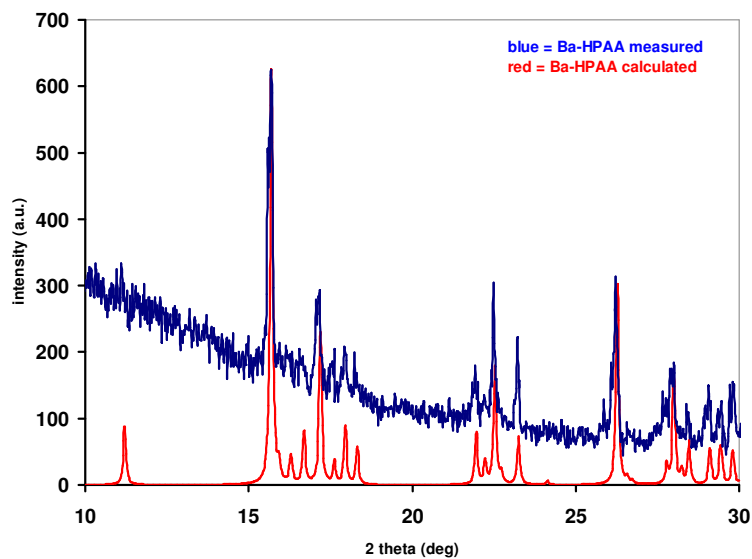


Σχήμα 5.

Το πολυμερές Ba-HPAA είναι ισοδομικό με το πολυμερές Sr-HPAA , με τη διαφορά ότι οι αποστάσεις των δεσμών Ba-O είναι μεγαλύτερες από αυτές των δεσμών Sr-O λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του ιόντος Ba^{2+} καθότι η ακτίνα του ιόντος Sr^{2+} για αριθμό συναρμογής 9 είναι 1.45 \AA , ενώ του ιόντος Ba^{2+} για τον ίδιο αριθμό συναρμογής είναι 1.61 \AA .

Πίνακας 2.3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

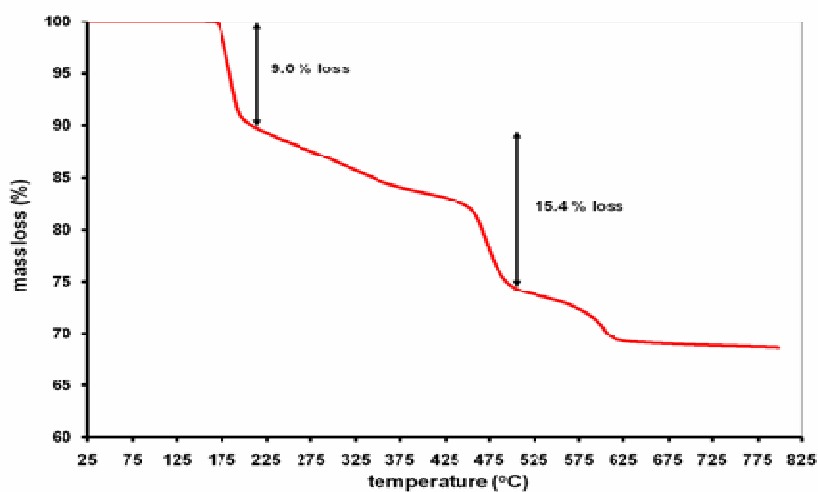
Ενωση	$\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{P}\text{Ba}$
Μοριακό βάρος	327.39
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$\text{P}2_1/\text{n}$
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	
$a(\text{\AA})$	6.427(6)
$b(\text{\AA})$	11.786(15)
$c(\text{\AA})$	10.615(13)
$\alpha(\text{deg})$	90
$\beta(\text{deg})$	91.47(10)
$\gamma(\text{deg})$	90
$V(\text{\AA}^3)$	803.8(16)
Z	4
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (\AA)	0.71073
Density (calc.) (Mg m^{-3})	2.705
F(000)	616
Crystal size (mm)	0.26x0.21x0.08
Θ range for data collection (deg)	2.58 to 27.63
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 15, -10 \leq l \leq 13$
Reflections collected	4735
Independent reflections	1715 [$R(\text{int})=0.0333$]
Independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1688 [$R(\text{int})=0.0250$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	1715 / 0 / 109
Goodness-of-fit on F^2	1.143
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0299, wR2=0.0798$
R indices (all data)	$R1=0.0305, wR2=0.0803$
Largest diff. Peak and hole ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.399 and -1.625
Absorption coefficient (mm^{-1})	5.149



Σχήμα 6. XRD powder pattern του κρυσταλλικού $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

Θερμοσταθμική ανάλυση

Όπως φαίνεται στο σχήμα η απώλεια H_2O ξεκινά στους 170°C και ολοκληρώνεται στους 214°C όπου το πολυμερές έχει χάσει δύο μόρια H_2O (υπολογιζόμενη απώλεια 10.99% και μετρημένη απώλεια 10.79%). Περαιτέρω αύξηση στη θερμοκρασία οδηγεί στη διάσπαση του HPAA η οποία και ολοκληρώνεται στους 620°C .



Σχήμα 7. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

2.4 {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O}_n

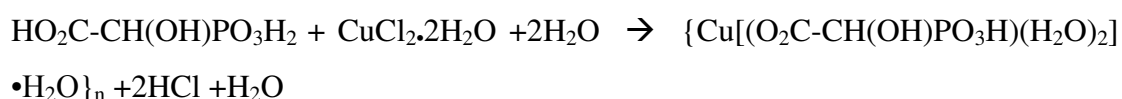
2.4.1 Σύνθεση

0.2 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH<1, 0.878 mmol) διαλύονται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε , υπό ανάδευση, 0.149 gr CuCl₂•2H₂O (0.878mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2, με την προσθήκη (στάγδην) NaOH 1M . Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι κρύσταλλοι μπλε χρώματος του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηραθούν στον αέρα.

2.4.2 Αντίδραση Σχηματισμού.

Στο pH της σύνθεσης (pH = 2) , το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Cu²⁺ σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς, είναι η εξής.



2.4.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

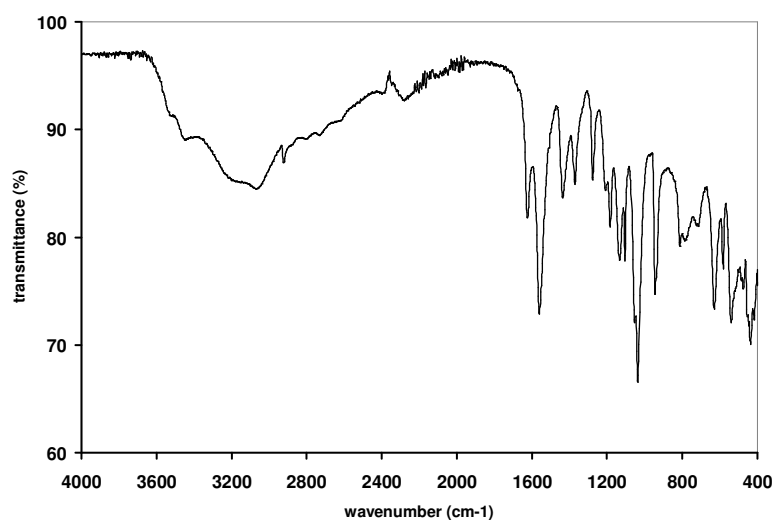
Στοιχειακή ανάλυση

Με την έκθεση στον αέρα το {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O}_n έχασε ένα μόριο νερού, οπότε η στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε για το {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]}_n ή C₂H₇O₈PCu (MB 253.60) C 9.46 % , H 2.76 % . Βρέθηκε C 9.87 % , H 2.68 %.

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1562 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1373 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- εμφανίζεται με μια ασθενής κορυφή στα 1184 cm^{-1} . Στην περιοχή $920\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-\text{CPO}_3$.



Σχήμα 1. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

Κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbcα ομάδα χώρου συμμετρίας.

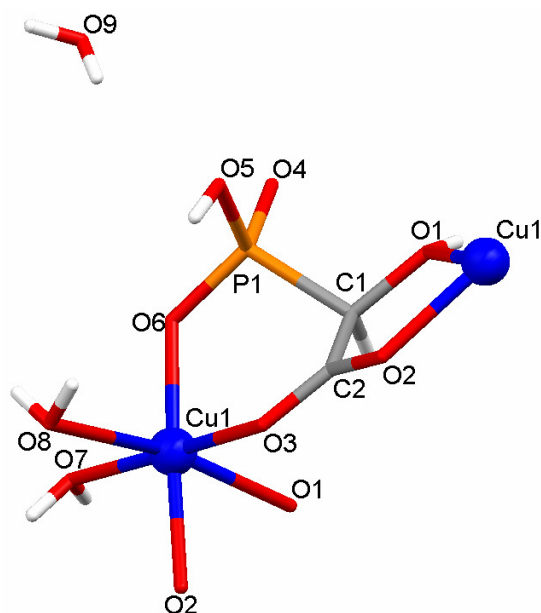
Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=8.623(3) \text{ \AA}$, $b=9.893(3) \text{ \AA}$, $c=18.924(5) \text{ \AA}$, $\alpha=90 \text{ (deg)}$, $\beta=90 \text{ (deg)}$, $\gamma=90 \text{ (deg)}$, $V=1614.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z=8$.

Το άτομο του Cu είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-\text{COOH}$, ένα από την ομάδα $-\text{PO}_3\text{H}_2$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια ΗΡΑΑ). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $\text{Cu-O}(-\text{PO}_3\text{H}_2)$ $\text{Cu}(1)\text{-O}(6)$ $1.9687(18) \text{ \AA}$, για $\text{Cu-O}(-\text{COOH})$ είναι $\text{Cu}(1)\text{-O}(3)$ $1.9762(17) \text{ \AA}$ και $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)$ $1.9963(17) \text{ \AA}$, ο δεσμός $\text{Cu-O}(-\text{OH})$ είναι $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ $2.2116(17) \text{ \AA}$ ενώ οι δεσμοί $\text{Cu-O}(\text{H}_2\text{O})$ είναι $\text{Cu}(1)\text{-O}(7)$ $1.9719(19) \text{ \AA}$ και $\text{Cu}(1)\text{-O}(8)$ 2.457 \AA .

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι $\text{C}(2)\text{-O}(3)$ $1.253(3) \text{ \AA}$ και $\text{C}(2)\text{-O}(2)$ $1.268(3) \text{ \AA}$ ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O-C-O ομάδα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι $\text{P}(1)\text{-O}(4)$ $1.4931(18) \text{ \AA}$, $\text{P}(1)\text{-O}(6)$ $1.5212(18) \text{ \AA}$, $\text{P}(1)\text{-O}_\text{H}(5)$ $1.5664(19) \text{ \AA}$. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς P-O(4) και P-O(6) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την ομάδα O(4)-P-O(6).

Το περιβάλλον συναρμογής του Cu μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται (παράρτημα) και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες O-Cu-O από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Cu-O κυμαίνονται από $88.04(7) \text{ deg}$ έως $174.92(7) \text{ deg}$.



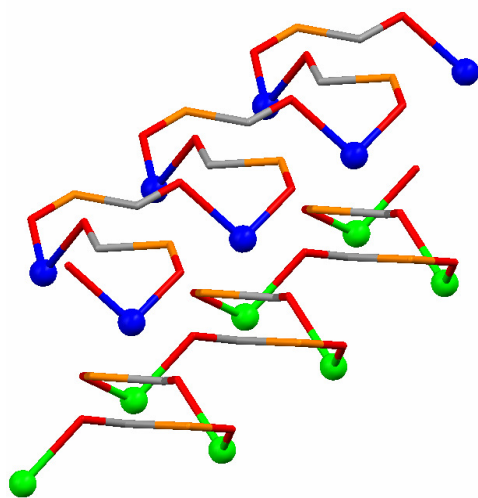
Σχήμα 2. Η ασύμμετρη μονάδα για το $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει πρωτονιωμένη, η φωσφορική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν τρία μόρια H_2O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο του Cu. Το τρίτο μόριο H_2O συμπληρώνει τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

Κάθε μόριο HPAA αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε δύο άτομα Cu (μια καρβοξυλική και η ομάδα υδροξυλίου συναρμόζονται με το ένα άτομο Cu, ενώ άλλη καρβοξυλική και μια φωσφορική ομάδα P-O συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Cu).

Αυτός ο τύπος πρόσδεσης δημιουργεί μία δομή 1D, καθώς σχηματίζεται μία ελικοειδής αλυσίδα, κατά τη διεύθυνση του a κρυσταλλογραφικού άξονα, με εναλλασόμενες μονάδες μορίων HPAA και ατόμων Cu. Οι αλυσίδες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου, στους οποίους συμμετέχουν τα συναρμοσμένα μόρια H_2O καθώς και το μη συναρμοσμένο μόριο H_2O , κατά τη διεύθυνση των b και c κρυσταλλογραφικών αξόνων. Είναι χαρακτηριστικό ότι και τα δύο R, S HPAA ισομερή συμμετέχουν στη δομή, καθώς στη δομή 1D εναλλάσσονται (Σχήμα 3), σχηματίζοντας μια αλληλουχία $R-S-R-S...$



Σχήμα 3. Η αλληλουχία R-S-R-S... στη δομή του $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$

Ειδικότερα το οξυγόνο του υδροξυλίου O(1) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το συναρμοσμένο με Cu καρβοξυλικό O(2) στα 2.616 Å ενώ το φωσφορικό οξυγόνο O(4) σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου με το μη συναρμοσμένο με Cu φωσφορικό της ομάδας P-OH O(5) στα 2.652 Å και με το συναρμοσμένο με Cu μόριο H₂O όπου O(4)...O(8) είναι 2.810 Å. Το μη συναρμοσμένο μόριο H₂O σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου με το συναρμοσμένο με Cu φωσφορικό της ομάδας P-O O(6) όπου O(9)...O(6) είναι 2.877 Å, καθώς και O(9)...O(6) όπου είναι 3.004 Å, με το πρώτο συναρμοσμένο με Cu μόριο H₂O όπου O(9)...O(8) είναι 2.859 Å και με το δεύτερο συναρμοσμένο με Cu μόριο H₂O όπου O(9)...O(7) είναι 2.723 Å.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ο Cu²⁺ στο οκταεδρικό περιβάλλον του πολυμερούς εμφανίζει φαινόμενο Jahn-Teller.

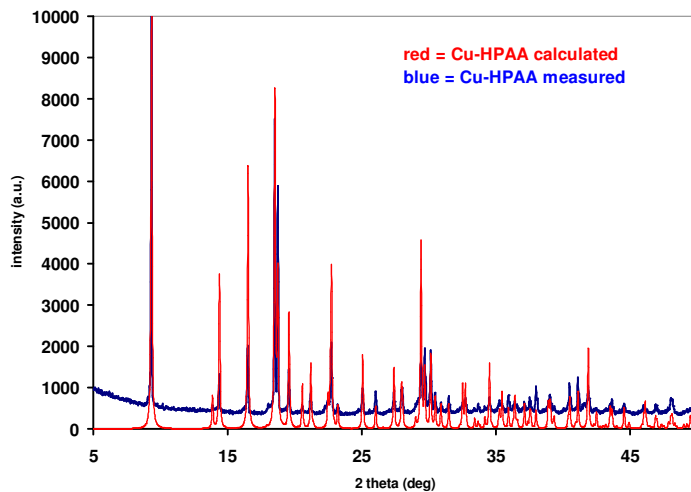
Το θεώρημα αναφέρει ότι για ένα μόριο μη γραμμικό σε μια ηλεκτρονικά εκφυλισμένη κατάσταση, θα πρέπει να συμβεί παραμόρφωση ώστε να μειωθεί η συμμετρία, να αρθεί ο εκφυλισμός και να μειωθεί η ενέργεια. Συνήθως το συναντάμε σε σύμπλοκες ενώσεις που έχουν οκταεδρική γεωμετρία και κενές θέσεις στα d τροχιακά. Οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις είναι αυτές των d⁹ συμπλόκων και ειδικότερα αυτές των συμπλόκων του Cu²⁺ (d⁹ σύστημα). Σύμφωνα με το θεώρημα

Jahn-Teller και όπως είδαμε από πειραματικά δεδομένα, τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Cu^{2+} είναι παραμορφωμένα ώστε να αρθεί ο εκφυλισμός των καταστάσεων και αυτό επιτυγχάνεται με απομάκρυνση των υποκαταστατών που βρίσκονται στην κατεύθυνση του c άξονα και η οποία έχει ως αποτέλεσμα οι υποκαταστάτες αυτοί να αλληλεπιδρούν λιγότερο με τα τροχιακά που έχουν c συνιστώσα ώστε αυτά να σταθεροποιούνται. Έτσι παρατηρούμε στο πολυμερές ότι οι αποστάσεις των δεσμών στον άξονα c είναι 2.2116 Å και 2.457 Å μεγαλύτερες από αυτές των δεσμών στους άξονες a και b όπου κυμαίνονται από 1.9687 Å έως 1.9963 Å.

Πίνακας 2.4.1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Ενωση	$\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_2\text{H}_9\text{CuO}_9\text{P}$
Μοριακό βάρος	271.60
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pbca
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	
a(Å)	8.623(3)
b(Å)	9.893(3)
c(Å)	18.924(5)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
$V(\text{Å}^3)$	1614.3(8)
Z	8
Temperature(K)	293(2)
Wavelength(Å)	0.71073
Calculated density (Mg m^{-3})	2.235
Absorption coefficient (mm^{-1})	2.929
F(000)	1096

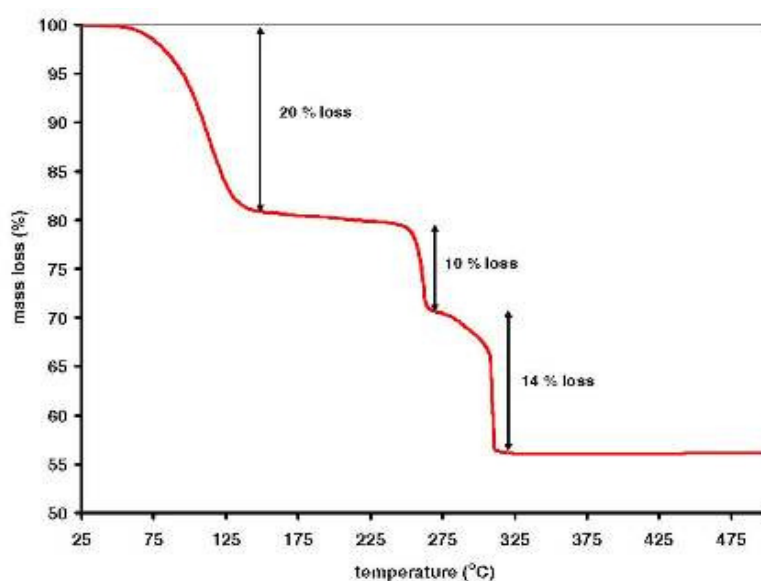
Crystal size (mm)	0.11x0.09x0.02
Θ range for data collection (deg)	3.20 to 28.27
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 20$
Reflections collected / unique	11181 / 1962 [R(int)=0.0300]
Completeness to theta=28.27	97.9%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1962 / 0 / 138
Goodness-of-fit on F^2	1.087
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0315, wR2=0.0646
R indices (all data)	R1=0.0413, wR2=0.0673
Largest diff. peak and hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.528 and -0.382



Σχήμα 4. XRD powder pattern του κρυσταλλικού $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$

Θερμοσταθμική ανάλυση

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η δομή του πολυμερούς είναι σταθερή έως τους 50 °C μετά από τους οποίους αρχίζει να χάνει τα μόρια H₂O έως πάνω από τους 150 °C. Η απώλεια 20 % αντιστοιχεί σε αυτήν των δύο συναρμοσμένων μορίων H₂O και του μη συναρμοσμένου μορίου H₂O. Πάνω από τους 150 °C έχουμε τη διάσπαση του ΗΡΑΑ η οποία και ολοκληρώνεται σε δύο στάδια 250-270 °C και 300-315 °C. Η ολική απώλεια 44 % αντιστοιχεί στην 42 % με τον σχηματισμό του Cu₂P₂O₇.



Σχήμα 5. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$

Παρατηρούμε στο φάσμα TGA ότι στη θερμοκρασία 130 °C-220 °C η μάζα του πολυμερούς παραμένει σταθερή.

Με τη θέρμανση του πολυμερούς στους 170 °C προέκυψε το πολυμερές [Cu(HPAA)]_n το οποίο και αναλύθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

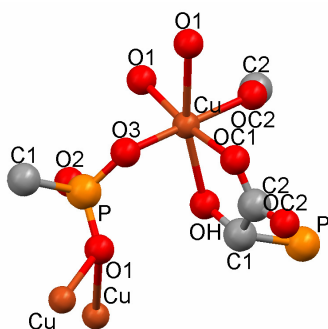
Χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων X (powder) για το $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$

Το πολυμερές κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbc_a ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a=8.60953(13) \text{ \AA}$, $b=9.89223(14) \text{ \AA}$, $c=11.73140(16) \text{ \AA}$, $\alpha=90.0 \text{ deg}$, $\beta=90.0 \text{ deg}$, $\gamma=90.0 \text{ deg}$, $V=999.133(29) \text{ \AA}^3$, $Z=8$.

Το άτομο του Cu είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου από πέντε διαφορετικά μόρια HPAA. Οι αποστάσεις για το δεσμό Cu-O είναι Cu-O (-PO₃H) Cu-O1 1.994(4) \AA , Cu-O1 2.617 \AA , Cu-O3 1.988(4) \AA , Cu-O(-COO) Cu-OC2 2.036(5) \AA , Cu-OC1 2.001(5) \AA και για Cu-O(OH) είναι Cu-OH 2.280(5) \AA .

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P-O1 1.510(4) \AA , P-O3 1.5262(33) \AA , P-O2 1.571(4) \AA ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O1-P-O3 ομάδα. Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C2-OC2 1.232(5) \AA , C2-OC1 1.263(5) \AA ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από τη OC2-C2-OC1 ομάδα.

Όσον αφορά το περιβάλλον συναρμογής του Cu αυτό μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο, όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις στις γωνίες (παράρτημα) που παρουσιάζει η γεωμετρία του πολυμερούς από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Cu-O κυμαίνονται από 86.85(19) deg έως 173.86(19) deg.

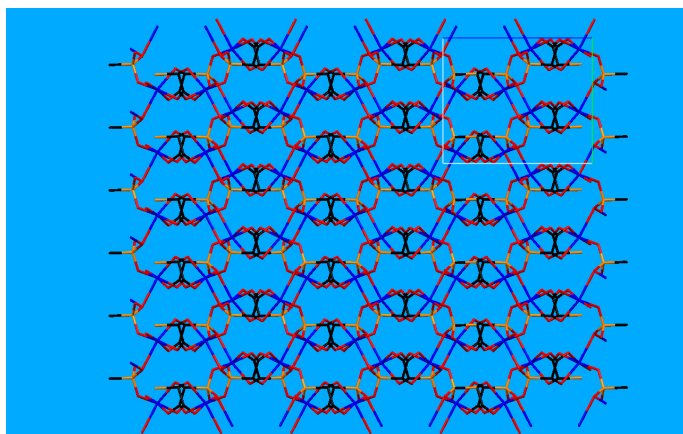


Σχήμα 6. Το περιβάλλον συναρμογής του Cu^{2+} στο πολυμερές $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ (Cu βαθύ κόκκινο, P πορτοκαλί, O κόκκινο, C γκρι).

Στο μόριο ΗΡΑΑ η φωσφορική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη, η ομάδα καρβοξυλίου αποπρωτονιωμένη, ενώ η ομάδα υδροξυλίου παραμένει πρωτονιωμένη.

Κάθε μόριο ΗΡΑΑ αποτελεί χηλικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε τρία άτομα Cu καθώς το φωσφορικό O3 συναρμόζεται με ένα άτομο Cu, το φωσφορικό O1 με ένα δεύτερο άτομο Cu και το υδροξύλιο καθώς και το καρβοξυλικό OC1 συναρμόζονται με το τρίτο άτομο Cu.

Αυτός ο τρόπος πρόσδεσης δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή, όπου σχηματίζονται ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο OC2, το φωσφορικό οξυγόνο O1 και ένα άτομο Cu, καθώς και ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο OC1, το οξυγόνο του υδροξυλίου και ένα γειτονικό άτομο Cu.



Σχήμα 7. Η τρισδιάστατη δομή του $\{Cu(HPA)\}_n$ κατά μήκος του *a* άξονα (Cu βαθύ κόκκινο, P πορτοκαλί, O κόκκινο, C γκρι)

Όσον αφορά τους δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται στη δομή του πολυμερούς, το φωσφορικό οξυγόνο O2 σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου O2...OC2 3.013 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα), O2...O3 2.788 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O2...OC1 2.943 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα). Το καρβοξυλικό οξυγόνο OC1 σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου OC1...O2 2.943 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-OH ομάδα) και OC1...OH 2.554 Å (με το συναρμοσμένο με Cu υδροξύλιο). Επιπρόσθετα το καρβοξυλικό οξυγόνο OC2 σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου OC2...O1 2.834 Å (με τη

συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), OC2...O2 3.013 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-OH ομάδα), OC2...OH 3.002 Å (με το συναρμοσμένο με Cu υδροξύλιο) και OC2... OC1 2.776 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα). Το φωσφορικό οξύ O1 σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου O1...O3 2.550 Å και O1...O3 2.932 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O1...O2 2.501 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O1...OC2 2.834 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα).

Είναι χαρακτηριστικό ότι και σε αυτό το πολυμερές του Cu ισχύει το φαινόμενο Jahn-Teller καθώς οι αποστάσεις των δεσμών Cu-O στον άξονα c είναι Cu-O1 2.617 Å , Cu-OH 2.280 Å , ενώ στους άξονες a και b οι αποστάσεις κυμαίνονται από 1.988 Å έως 2.036 Å.

Πίνακας 2.4.2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το {Cu(HPAА)}_n

Ενωση	{ Cu[HPAA]} _n
Μοριακός τύπος	C ₂ H ₃ O ₆ PCu
Μοριακό βάρος	214.54
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pbca
a(Å)	8.60953(13)
b(Å)	9.89223(14)
c(Å)	11.73140(16)
α(deg)	90.0
β(deg)	90.0
γ(deg)	90.0
Z	8
Wavelength (Å)	1.5406
Index ranges	0<=h<=9 , 0<=k<=10 , 0<=l<=12
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

2.5 Μελέτη του συστήματος Mg-HPAA

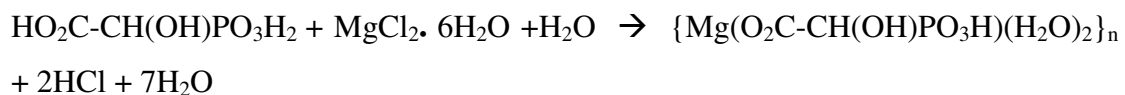
2.5.1 Σύνθεση

1 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH<1, 4.39 mmol) διαλύεται σε 10 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.892 gr MgCl₂·6H₂O (4.39 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 3.18 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1M. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι λευκοί κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηραθούν στον αέρα.

Αντίδραση σχηματισμού

Στο pH της σύνθεσης (pH = 3.18) το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Mg²⁺, σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής

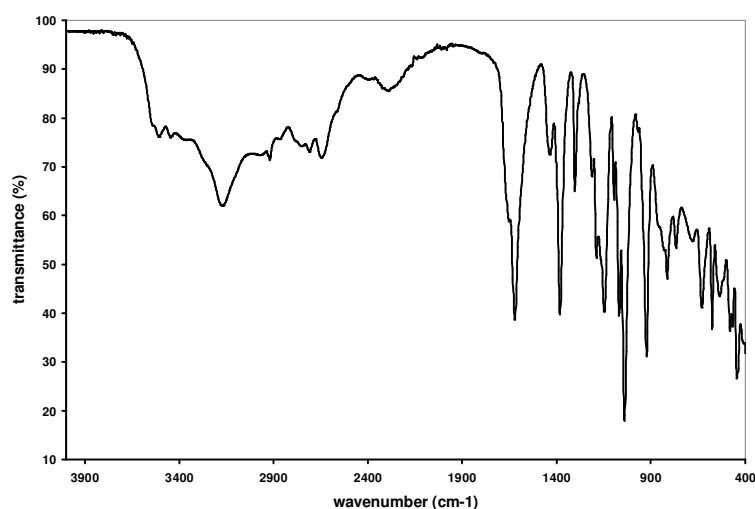


2.5.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1622 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια έντονη κορυφή στα 1383 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

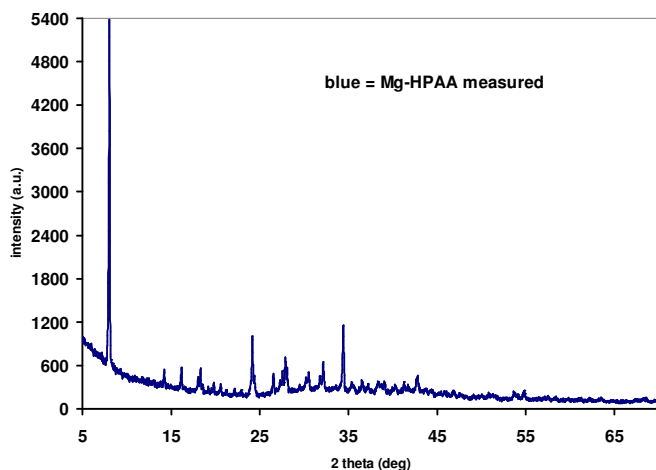
Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- εμφανίζεται με μια έντονη κορυφή στα 1147 cm^{-1} . Στην περιοχή $920\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-\text{CPO}_3$.



Σχήμα 1. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού Mg-HPAA

Στοιχειακή ανάλυση

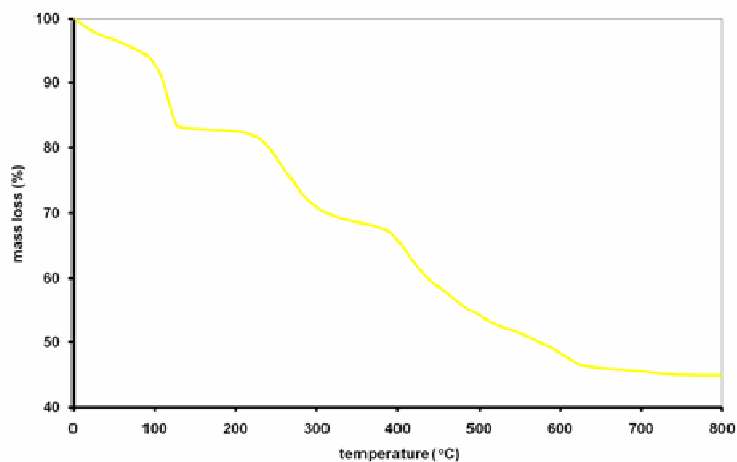
Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PMg}$ (MB 232.36) C 10.33 %, H 3.01 % . Βρέθηκε C 11.19 %, H 3.05 %.



Σχήμα 2. XRD powder pattern του κρυσταλλικού Mg-HPAA

Θερμοσταθμική ανάλυση

Όπως φαίνεται στο σχήμα το πολυμερές αρχίζει να χάνει H_2O σε θερμοκρασία δωματίου και συνεχίζει πάνω από τους 135°C . Η απώλεια μάζας 16.10 % αντιστοιχεί σε αυτήν των δύο μορίων H_2O (15.59 % θεωρητική) και οδηγεί στη δημιουργία άμορφου υλικού.



Σχήμα 3. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού Mg-HPAA

2.6 Μελέτη του συστήματος Ca-HPAA

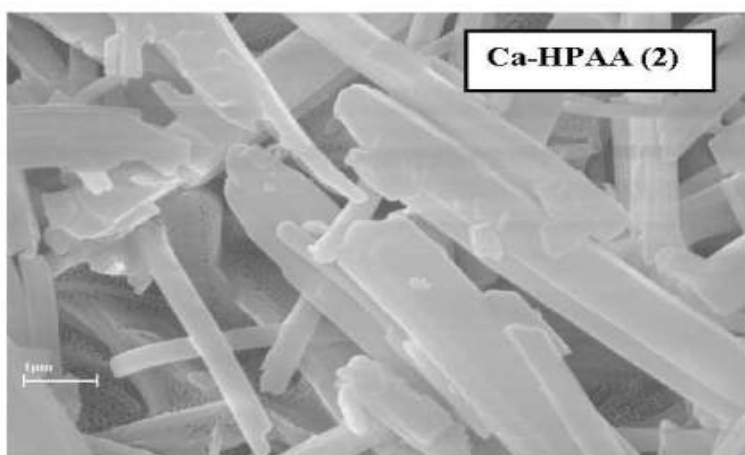
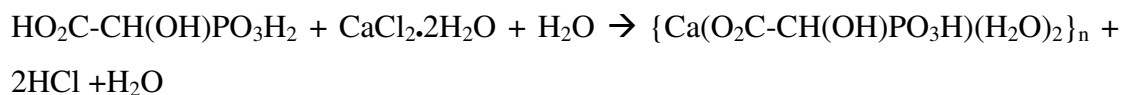
2.6.1 Σύνθεση

0.5 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH<1, 2.195 mmol) διαλύεται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.322 gr CaCl₂·2H₂O (2.195 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2, με την προσθήκη (στάγδην) 1M NaOH . Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι λευκοί κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

Αντίδραση σχηματισμού

Στο pH της σύνθεσης (pH = 2), το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Ca²⁺ σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής



Σχήμα 1. Μορφολογία των κρυστάλλων Ca-HPAA όπως φαίνονται με SEM.

2.6.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

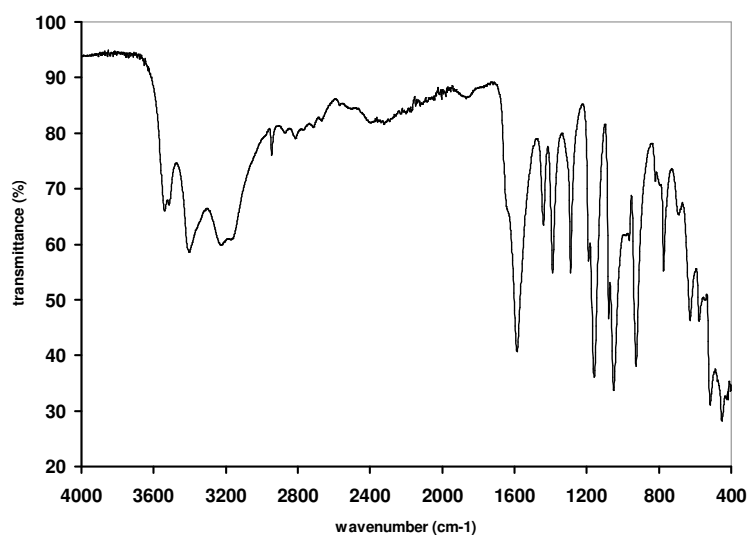
Στοιχειακή ανάλυση

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{Ca(HPAA)(H_2O)_2\}_n$ με μοριακό τύπο $C_2H_7O_8PCa$ (MB 230.14) C 10.43 %, H 3.04 %. Βρέθηκε C 10.43 % , H 3.36 %.

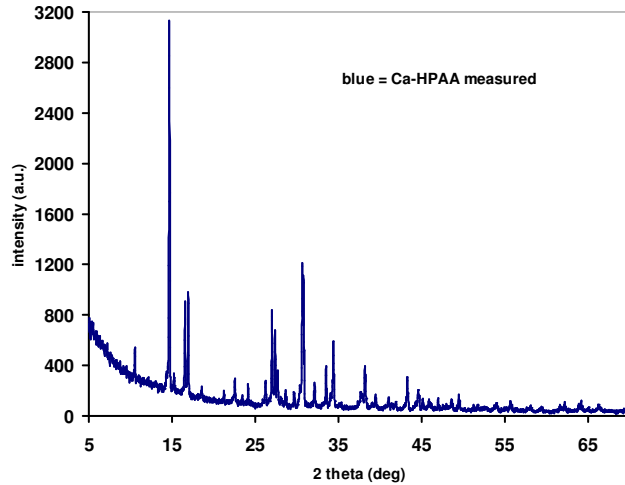
Φασματοσκοπία IR.

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1587 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1390 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{\text{sym}}$.

Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- εμφανίζεται με μια έντονη κορυφή στα 1150 cm^{-1} . Στην περιοχή $920-970\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-PO_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή $400-550\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή $1045-1072\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας $-CPO_3$.



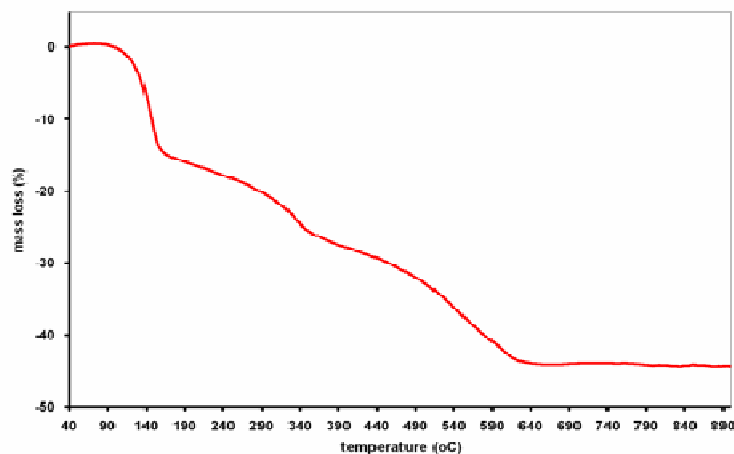
Σχήμα 2. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού Ca-HPAA.



Σχήμα 3. XRD powder pattern του κρυσταλλικού Ca-HPAA

Θερμοσταθμική ανάλυση

Όπως φαίνεται στο σχήμα το πολυμερές αρχίζει να χάνει H₂O στη θερμοκρασία των 100 °C και αυτή η απώλεια συνεχίζεται έως τους 165 °C όπου δύο μόρια H₂O έχουν απομακρυνθεί (υπολογιζόμενη απώλεια 15.65 % και μετρημένη απώλεια 15.30 %). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην διάσπαση του HPAA υποκαταστάτη. Η πλήρης διάσπασή του συμβαίνει στους 625 °C.



Σχήμα 4. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού Ca-HPAA

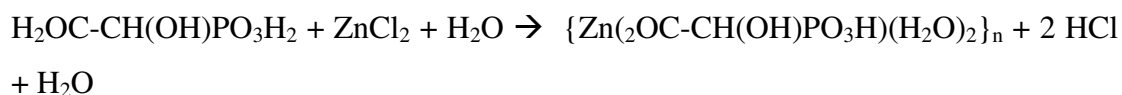
2.7 Μελέτη του συστήματος Zn -HPAA

2.7.1 Σύνθεση

0.2 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH<1, 0.878 mmol) διαλύονται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.119 gr ZnCl₂ (0.878 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 3.1 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1M. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι λευκοί κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

Αντίδραση σχηματισμού

Στο pH της σύνθεσης (pH=3.1) το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Zn²⁺, σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές. Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής



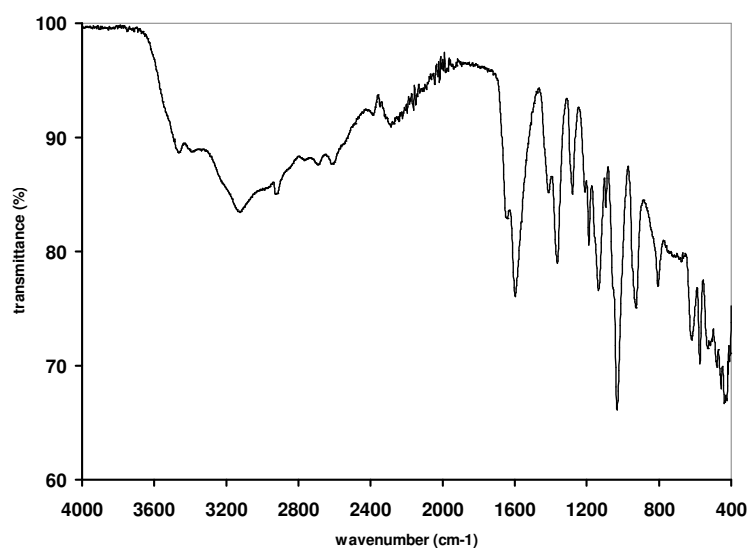
2.7.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1598 cm⁻¹ οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης ν(C=O)_{asym} καθώς και μια έντονη κορυφή στα 1367 cm⁻¹ οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης ν(C=O)_{sym}.

Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO⁻ εμφανίζεται με μια ασθενής κορυφή στα 1135 cm⁻¹. Στην περιοχή 920-970 cm⁻¹ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα -PO₃ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή 400-550

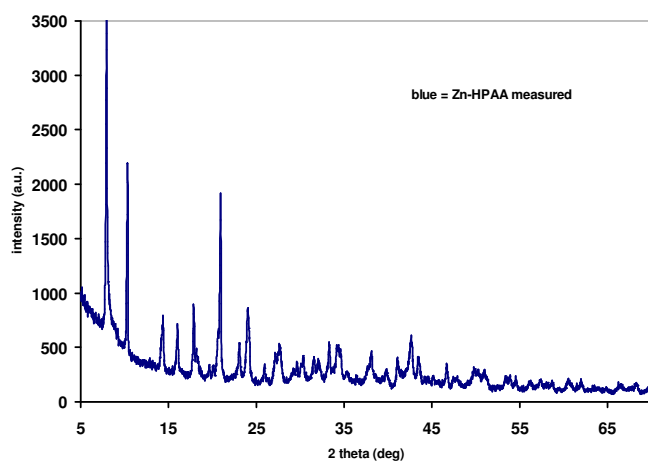
cm^{-1} . Στην περιοχή $1045\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας -CPO_3 .



Σχήμα 1. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού Zn-HPAA

Στοιχειακή ανάλυση

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PZn}$ (MB 255.77) C 9.38 %, H 2.74 %. Βρέθηκε C 9.56 %, H 2.76 %.



Σχήμα 2. XRD powder pattern του κρυσταλλικού Zn-HPAA

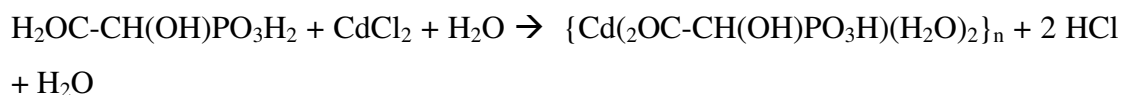
2.8 Μελέτη του συστήματος Cd-HPAA

2.8.1 Σύνθεση

0.2 ml διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH<1 , 0.878 mmol) διαλύονται σε 25 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.161 gr CdCl₂ (0.878 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως το 2 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος 1M NaOH. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διάφανοι κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, τους εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και τους αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα.

Αντίδραση σχηματισμού

Στο pH της σύνθεσης (pH = 2) το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [O₂C-CH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Cd²⁺ σε αναλογία 1/1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές. Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής

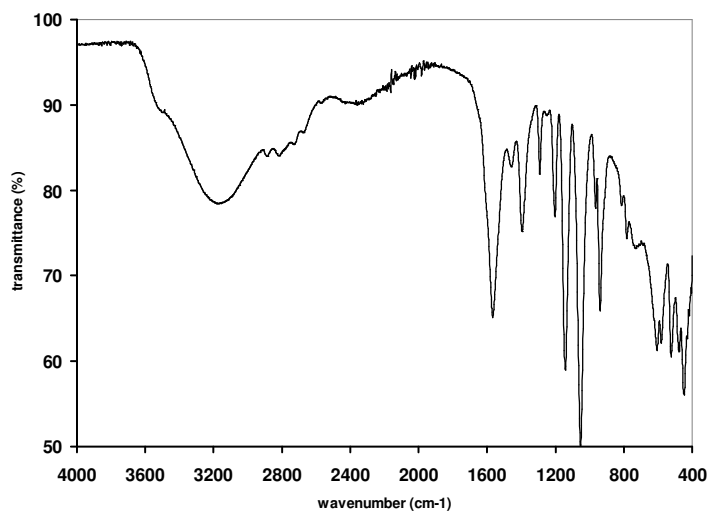


Χημικός χαρακτηρισμός

Φασματοσκοπία IR

Το φάσμα ATR-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1567 cm⁻¹ οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης ν(C=O)_{asym} καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1396 cm⁻¹ οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης ν(C=O)_{sym}.

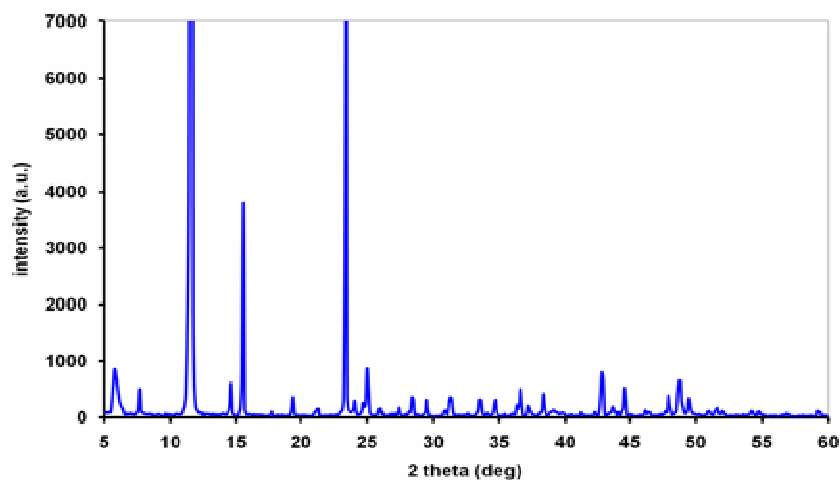
Η δόνηση έκτασης για την ομάδα POO⁻ εμφανίζεται με μια ασθενής κορυφή στα 1203 cm⁻¹. Στην περιοχή 920-970 cm⁻¹ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) για την ομάδα P-OH σαν μια διπλή κορυφή. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα -PO₃ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή 400-550 cm⁻¹. Στην περιοχή 1045-1072 cm⁻¹ εμφανίζεται με μια κορυφή η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας -CPO₃.



Σχήμα 1. Φάσμα ATR-IR του κρυσταλλικού Cd-HPAA

Στοιχειακή ανάλυση

Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{Cd(HPAA)(H_2O)_2\}_n$ με μοριακό τύπο $C_2H_7O_8PCd$ (MB 302.79) C 7.93 %, H 2.31 %. Βρέθηκε C 7.93 %, H 2.40 %.



Σχήμα 2. XRD powder pattern του κρυσταλλικού Cd-HPAA

2.9 Αναφορά στη βιβλιογραφία των μεταλλοφωσφονικών πολυμερών του hydroxyphosphonoacetic acid

Υδροθερμικές αντιδράσεις υδατικών διαλυμάτων με αναλογία μετάλλου/HPAA $\frac{1}{2}$ οδηγούν σε τέσσερα ισοδομικά πολυμερή $[M(\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2)(\text{PO}_3\text{H}))(\text{H}_2\text{O})_2]$ όπου $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$. Κρυσταλλώνουν σε μονοκλινές σύστημα και το περιβάλλον συναρμογής του κεντρικού μετάλλου έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Το ανιόν HPAA^{2-} συναρμόζεται με το κεντρικό ιόν μέσω ενός καρβοξυλικού ατόμου οξυγόνου και ενός υδροξυλικού ατόμου οξυγόνου και η γεωμετρία ολοκληρώνεται μέσω δύο φωσφορικών ατόμων οξυγόνου από δύο άλλα ανιόντα HPAA^{2-} καθώς και δύο ατόμων οξυγόνου από δύο συναρμοσμένα μόρια H_2O . Αυτός ο τρόπος πρόσδεσης δημιουργεί κυματοειδή 2D επίπεδα παράλληλα στο bc επίπεδο τα οποία και ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου ολοκληρώνοντας τη 3D δομή.²⁵

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA $\frac{1}{2}$ οδηγεί στο πολυμερές $(\text{NH}_4)\text{Zn}[\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2]$ το οποίο κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό σύστημα. Το περιβάλλον συναρμογής του Zn έχει παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Το κεντρικό μέταλλο περιβάλλεται από τρία φωσφονικά άτομα οξυγόνου και ένα καρβοξυλικό άτομο οξυγόνου από τέσσερα HPAA^{3-} ανιόντα. Η δομή του πολυμερούς είναι 3D ανοικτού πλαισίου ,δημιουργώντας 16-ατόμων και 24-ατόμων κανάλια κατά μήκος των a και c αξόνων αντίστοιχα. Τα κανάλια των 26-ατόμων «γεμίζουν» με NH_4^+ ιόντα. Επίσης δημιουργείται και κανάλι 8-ατόμων στη δομή. Η ύπαρξη δομής ανοικτού πλαισίου ταυτοποιείται με TGA διάγραμμα και XRD διάγραμμα.²⁶

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA 1,5/4 οδηγεί στο πολυμερές $[\text{enH}_2]_{0.5}[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ όπου en= αιθυλενοδιαμίνη . Κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα και το περιβάλλον συναρμογής του Co έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία καθώς περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα , ένα άτομο οξυγόνου από ένα τρίτο ανιόν HPAA^{3-} και ένα άτομο οξυγόνου από μόριο H_2O . Ο συγκεκριμένος τρόπος συναρμογής οδηγεί σε μια 2D επίπεδη δομή παράλληλη στο ac επίπεδο, η

οποία μοιάζει με κυψέλη όπου τα κατιόντα $e\text{H}_2^{2+}$ και τα μόρια H_2O σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου που ενώνουν τα γειτονικά επίπεδα.²⁷

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA 1.1/2, οδηγεί στο πολυμερές $\text{Na}_2[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα. Υπάρχουν δύο διαφορετικά άτομα σε μια ασύμμετρη μονάδα. Στο ένα άτομο Cd το περιβάλλον συναρμογής έχει οκταεδρική γεωμετρία και περιβάλλεται από τέσσερα φωσφορικά άτομα οξυγόνου από τέσσερα διαφορετικά HPAA^{3-} ανιόντα και από δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα. Στο άλλο άτομο Cd το περιβάλλον συναρμογής είναι επτά-συναρμοσμένο και περιβάλλεται από τρία άτομα οξυγόνου από τρία μόρια H_2O , δύο υδροξυλικά άτομα οξυγόνου και δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα. Ο συγκεκριμένος τρόπος συναρμογής οδηγεί σε μια δομή επιπέδου 2D όπου τα ιόντα Na^+ είναι τοποθετημένα ανάμεσα σε δύο γειτονικά επίπεδα. Επίσης δημιουργούνται κανάλια 18-ατόμων κατά μήκος του b άξονα.²⁸

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA 1.1/2 οδηγεί στο πολυμερές $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}[\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2]$. Κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα. Το περιβάλλον συναρμογής του Cd έχει γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου όπου το κεντρικό άτομο Cd περιβάλλεται από τρία φωσφορικά άτομα οξυγόνου από τρία HPAA^{3-} ανιόντα, ένα υδροξυλικό άτομο οξυγόνου και δύο καρβοξυλικά οξυγόνα. Είναι ενδιαφέρον να πούμε ότι και το περιβάλλον συναρμογής του Mg έχει επίσης οκταεδρική γεωμετρία όπου το άτομο του Mg συναρμόζεται με έξι άτομα οξυγόνου από τα τρία HPAA^{3-} ανιόντα. Η δομή μπορεί να περιγραφεί ως 3D ανοικτού πλαισίου με κανάλια παράλληλα στον a άξονα και βασίζεται σε οκτάεδρα CdO_6 και οκτάεδρα MgO_6 .²⁹

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA 1.5/5.2 οδηγεί στο πολυμερές $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2][\text{Sb}_2(\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2)_2]$. Κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα. Κάθε άτομο Sb είναι τέσσερα-συναρμοσμένο και περιβάλλεται από δύο φωσφορικά άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα και από ένα υδροξυλικό άτομο οξυγόνου καθώς και από ένα άτομο οξυγόνου από άλλο HPAA^{3-} ανιόν. Η δομή δημιουργεί 2D επίπεδα παράλληλα στο bc επίπεδο τα οποία

ενώνονται με μόρια αιθυλενοδιαμίνης. Επίσης κατάμήκος του a άξονα δημιουργούνται πόροι στη δομή οι οποίοι «γεμίζουν» με μόρια αιθυλενοδιαμίνης.³⁰

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA 0.6/2 οδηγεί στο πολυμερές $\text{NaFe}[(\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2)]$. Κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό σύστημα. Το περιβάλλον συναρμογής του Fe έχει οκταεδρική γεωμετρία και αποτελείται από τρία φωσφορικά άτομα οξυγόνου από τρία HPAA^{3-} ανιόντα, δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα και ένα υδροξυλικό άτομο οξυγόνου. Η δομή μπορεί να περιγραφεί ως 3D ανοικτού πλαισίου με κανάλια κατά μήκος του a άξονα τα οποία «γεμίζουν» με ιόντα Na^+ .³¹

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος με αναλογία μετάλλου/HPAA $\frac{1}{4}$ δίνει το πολυμερές $[\text{Ni}\{\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2\}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό σύστημα. Το περιβάλλον συναρμογής του Ni έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Περιβάλλεται από οκτώ άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα και δύο μόρια H_2O . Η δομή χαρακτηρίζεται ως 1D με σχηματισμό αλυσίδων που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου.³²

Υδροθερμικές αντιδράσεις υδατικών διαλυμάτων με αναλογία μετάλλου/HPAA $\frac{1}{2}$ δίνουν τα ισοδομικά πολυμερή $\text{NaCo}[\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2]$ και $\text{NaMn}[\text{O}_3\text{PCH}(\text{OH})\text{CO}_2]$. Κρυσταλλώνουν σε ορθορομβικό σύστημα. Το περιβάλλον συναρμογής του κεντρικού μετάλλου έχει οκταεδρική γεωμετρία και αποτελείται από τρία φωσφορικά άτομα οξυγόνου από τρία HPAA^{3-} ανιόντα, δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου από δύο HPAA^{3-} ανιόντα και ένα υδροξυλικό άτομο οξυγόνου. Η δομή μπορεί να περιγραφεί ως 3D ανοικτού πλαισίου με κανάλια κατά μήκος του a άξονα τα οποία «γεμίζουν» με ιόντα Na^+ .³³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ

ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΟΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ

ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1. Πρωτόκολο παρεμπόδισης διάβρωσης.

Για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της έρευνας και του σχηματισμού των αντιδιαβρωτικών υμενίων παρουσία ΗΡΑΑ και ιόντων μετάλλου σε $\text{pH} = 2$ και σε $\text{pH} = 7.3$, με αυτά απουσία ιόντων μετάλλου, αρχικά έγινε μια σειρά από πειράματα παρουσία μονάχα ΗΡΑΑ σε $\text{pH} = 2$ και σε $\text{pH} = 7.3$.

Παρασκευάστηκαν έξι διαλύματα με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις ΗΡΑΑ:

1.756 mM και 17.56 mM όπου το pH ρυθμίστηκε στο 2.

0.176 mM, 1.756 mM, 17.56 mM και 175.6 mM όπου το pH ρυθμίστηκε στο 7.3.

Έπειτα η μελέτη επιλέχθηκε να γίνει σε $\text{pH} = 2$ όπου και επιτεύχθηκε η δημιουργία των κρυστάλλων του πολυμερούς $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ και του πολυμερούς $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Παρασκευάστηκε ένα υδατικό control διάλυμα όπου το pH ρυθμίστηκε στο 2 και ακολούθως τέσσερα υδατικά διαλύματα με τις συγκεντρώσεις του ΗΡΑΑ και των ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) μειωμένες στο 1/10 και στο 1/100 των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση των αντίστοιχων πολυμερών. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχθηκαν για την αποφυγή καταβύθισης κρυστάλλων και για τη συγκέντρωση των επιθυμητών ποσοτήτων υλικών για τις μελέτες.

Έτσι έχουμε τη δημιουργία υδατικών διαλυμάτων με 17.56 mM ΗΡΑΑ και 17.56 mM Sr^{2+} (Ba^{2+}) καθώς και με 1.756 mM ΗΡΑΑ και 1.756 mM Sr^{2+} (Ba^{2+}). Το pH και σε αυτά τα διαλύματα ρυθμίστηκε στο 2.

Στη συνέχεια η μελέτη έγινε σε $\text{pH} = 7.3$, μέσα στα όρια των τιμών του pH των υδατικών συστημάτων.

Παρασκευάστηκε ένα υδατικό control διάλυμα όπου το pH ρυθμίστηκε στο 7.3 και ακολούθως δύο υδατικά διαλύματα με τις συγκεντρώσεις των ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) και του ΗΡΑΑ μειωμένες στο 1/100 των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση των πολυμερών $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ και $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχτηκαν για την αποφυγή καταβύθισης στα διαλύματα των πειραμάτων λόγω του υψηλού pH.

Έτσι έχουμε τη δημιουργία υδατικών διαλυμάτων με 1.756 mM ΗΡΑΑ και 1.756 mM Sr^{2+} (Ba^{2+}). Το pH και σε αυτά τα διαλύματα ρυθμίστηκε στο 7.3.

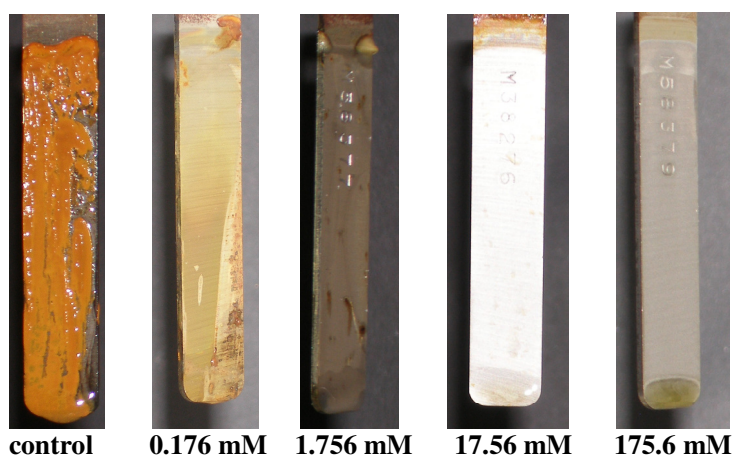
Ακολούθως δοκίμια χάλυβα (carbon steel coupons) εμβυθίστηκαν σε όλα τα διαλύματα για έξι ημέρες. Τέλος, τα προϊόντα διάβρωσης αφαιρέθηκαν από τα κουπόνια και υπολογίστηκε η απώλεια μάζας καθώς και ο ρυθμός διάβρωσης με καθορισμένη μέθοδο (NACE Standard TM0169-95 (Item NO. 21200), National Association of Corrosion Engineers, Houston TX).

3.2. Αποτελέσματα- Συζήτηση

Στον πίνακα που παρατίθεται παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης στα παραπάνω πειράματα

pH = 2				pH = 7,3			
	Συγκέντρωση	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπό- διση %		Συγκέντρωση	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %
control	-	299	0%	control	-	142	0%
HPAA	1.756mM	155	48.1%	HPAA	0.176mM	41	71.1%
	17.56mM	492	Διάλυση Fe		1.756mM	73	48.6%
Sr- HPAA	1.756mM	243	18.7%	HPAA	17.56mM	192	Διάλυση Fe
	17.56mM	465	Διάλυση Fe		175.6mM	466	Διάλυση Fe
Ba- HPAA	1.756mM	279	6.7%	Sr- HPAA	1.756mM	0.48	99.7%
	17.56mM	397	Διάλυση Fe	Ba- HPAA	1.756mM	0.46	99.7%

Για το πείραμα το οποίο έγινε παρουσία αποκλειστικά HPAA, από τη σύγκριση των φασμάτων IR του πειράματος με αυτό των συμπλόκων του HPAA με τα ιόντα Fe^{2+} σε pH = 2 και σε pH = 7.3, τα οποία παρασκευάστηκαν με αναλογία $Fe^{2+}/HPAA$ 1/1 , παρατηρούμε ότι αυτά είναι όλα μεταξύ τους πανομοιότυπα και έτσι συμπεραίνουμε το σχηματισμό του συμπλόκου Fe^{2+} -HPAA στην επιφάνεια των carbon steel.



Εικόνα 1. Παρεμπόδιση διάβρωσης παρουσία ΗΡΑΑ και απουσία μεταλλικών ιόντων σε $pH=7.3$

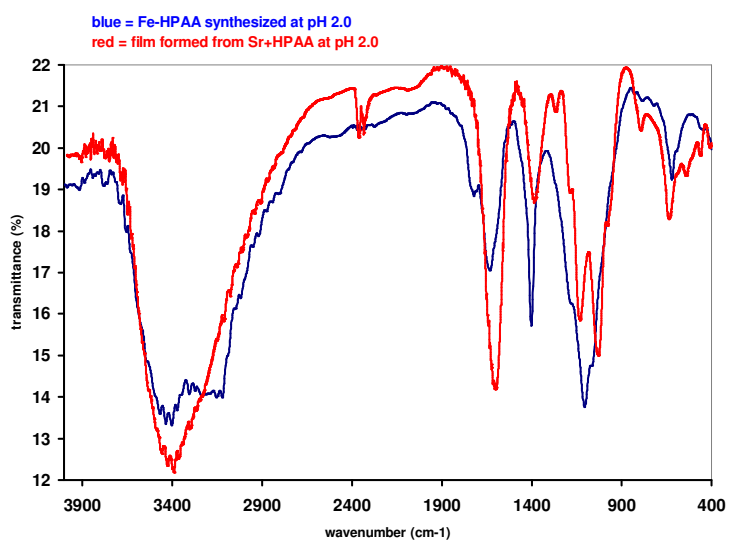
Για τις συγκεντρώσεις των 17.56 mM και 175.6 mM ΗΡΑΑ, το σχηματιζόμενο υμένιο δεν δρα ως παρεμποδιστής διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας και αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί με το ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις το ΗΡΑΑ διαλύει την μεταλλική επιφάνεια, αυξάνοντας το ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με το control διάλυμα.

Στις συγκεντρώσεις των 1.756 mM και 0.176 mM ΗΡΑΑ, το σχηματιζόμενο υμένιο δρα ως παρεμποδιστής διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας και αυτό δικαιολογείται με τις μικρές συγκεντρώσεις του ΗΡΑΑ. Μάλιστα στη συγκέντρωση των 0.176 mM παρατηρείται καλύτερη παρεμπόδιση σε σχέση με αυτήν στη συγκέντρωση των 1.756 mM.

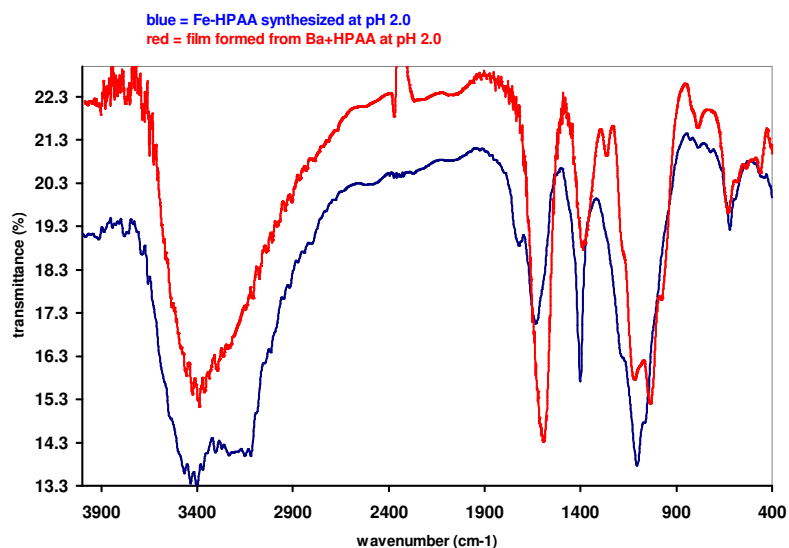
Στη συνέχεια παρατηρούμε σε $pH = 2$ και στη συγκέντρωση των 17.56 mM ότι έχουμε μια αύξηση στο ρυθμό διάβρωσης του carbon steel με την προσθήκη των ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) μαζί με το ΗΡΑΑ .

Από τη σύγκριση των φασμάτων IR του πειράματος με αυτό του συμπλόκου του ΗΡΑΑ με τα ιόντα Fe^{2+} σε $pH = 2$, παρατηρούμε ότι τα φάσματα είναι πανομοιότυπα , γεγονός που επιβεβαιώνει τη δημιουργία του δυσδιάλυτου συμπλόκου Fe^{2+} -ΗΡΑΑ

στην επιφάνεια του carbon steel (ο σίδηρος προέρχεται από το δείγμα του carbon steel).



Σχήμα 1. Φάσμα ATR-IR του σχηματιζόμενου φιλμ παρουσία Sr^{2+} και HPAA και του συμπλόκου Fe-HPAA σε $pH = 2$.



Σχήμα 2. Φάσμα ATR-IR του σχηματιζόμενου φιλμ παρουσία Ba^{2+} και HPAA και του συμπλόκου Fe-HPAA σε $pH = 2$.

Η μεταλλική επιφάνεια εμφανίζεται στο πείραμα καθαρή από προϊόντα διάβρωσης και αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς το φιλμ που δημιουργείται ίσως δρα ως διαλυτοποιητής των οξειδίων του σιδήρου.

Σε $\text{pH} = 2$ και στη συγκέντρωση των 1.756 mM παρατηρούμε ότι έχουμε μια μικρή ελάτωση στο ρυθμό διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας με την προσθήκη των ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) και του ΗΡΑΑ.

Από τη σύγκριση των φασμάτων IR του πειράματος με αυτό του συμπλόκου του ΗΡΑΑ με τα ιόντα Fe^{2+} σε $\text{pH} = 2$, παρατηρούμε ότι αυτά είναι πανομοιότυπα και από αυτό συμπεραίνουμε το σχηματισμό του συμπλόκου Fe^{2+} -ΗΡΑΑ στην επιφάνεια του carbon steel.

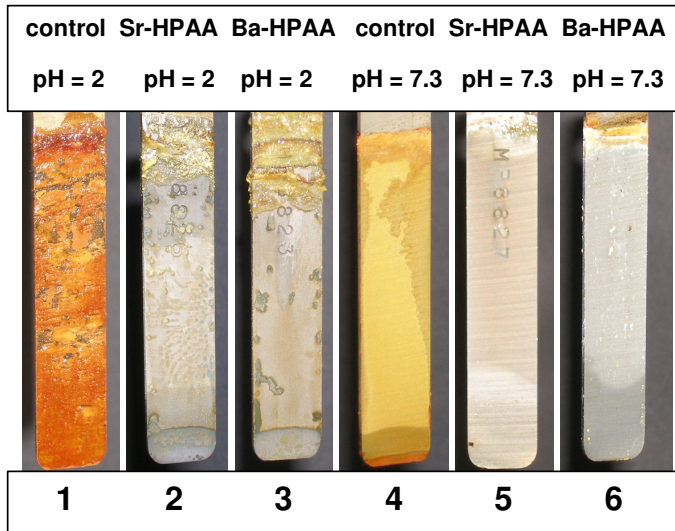
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται παράδειγμα όπου στη δράση των μεταλλικών ιόντων (Ca^{2+} , Zn^{2+}) με HEDP (HEDP: hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid) στην παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα (carbon steel), έχουμε ανταλλαγή των ιόντων Ca^{2+} από τα ιόντα Fe^{2+} στο χαμηλής σταθερότητας σύμπλοκο Ca-HEDP. Γεγονός που δεν συμβαίνει στην περίπτωση του Zn, έχοντας σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της διάβρωσης από το σύστημα Zn-HEDP. ²²

Στην περίπτωση των πειραμάτων σε $\text{pH} = 2$ με τις ενώσεις Sr-ΗΡΑΑ, Ba-ΗΡΑΑ, συμπερασματικά, συμβαίνει η ίδια ανταλλαγή των ιόντων Sr^{2+} και Ba^{2+} από το ιόν Fe^{2+} η οποία οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης Fe-ΗΡΑΑ στα πειράματα παρεμπόδισης της διάβρωσης του χάλυβα, όπως φαίνεται και από τα φάσματα IR.

Από τη στοιχειακή ανάλυση του συμπλόκου των ιόντων σιδήρου με το ΗΡΑΑ σε $\text{pH}=2$, βρέθηκε η $\text{Fe}(\text{HPAA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{PFe}$ υπολογίστηκε C 10.54 % H 2.21 % βρέθηκε C 9.66 % H 2.39 %) σύσταση για το σχηματιζόμενο φιλμ σε $\text{pH} = 2$.

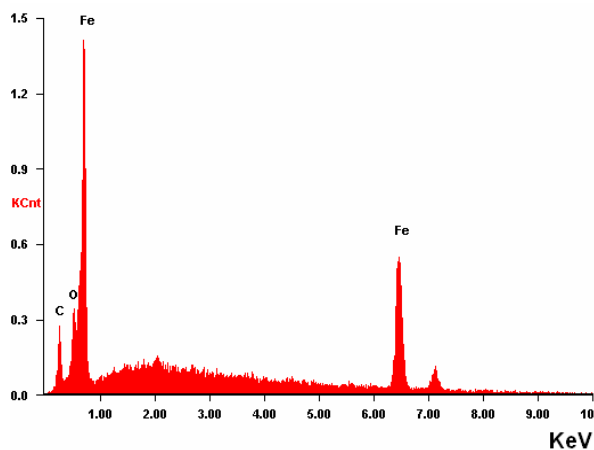
Από τη λήψη του XRD της ίδιας ένωσης, είδαμε ότι το εν λόγω υλικό είναι άμορφο, γεγονός που κάνει αδύνατη την ανάλυσή του με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Ακολουθώντας σε $\text{pH} = 7.3$ και στη συγκέντρωση των 1.756 mM παρατηρούμε ότι έχουμε μια μείωση στο ρυθμό διάβρωσης του carbon steel με την προσθήκη Sr^{2+} (Ba^{2+}) και ΗΡΑΑ.

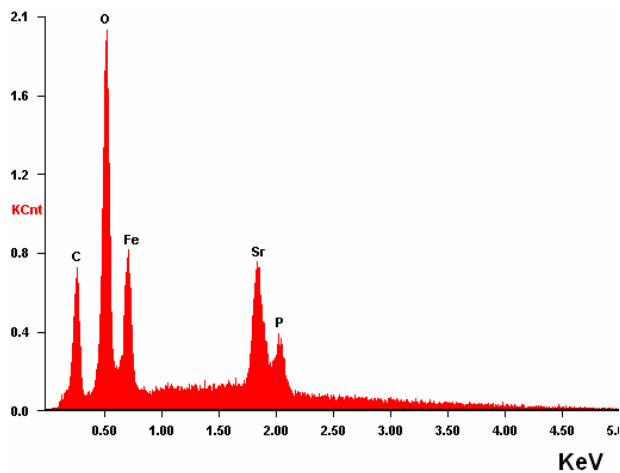


Εικόνα 2. Παρεμπόδιση διάβρωσης παρουσία Sr^{2+} (Ba^{2+}) και ΗΡΑΑ.

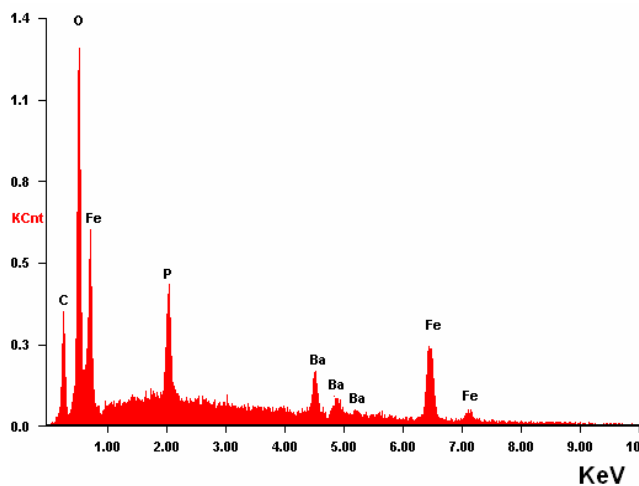
Από την ανάλυση με φασματοσκοπία EDS του προστατευτικού υμενίου που σχηματίστηκε στο carbon steel παρατηρούμε ότι αυτό περιέχει Sr (Ba) και P (από το ΗΡΑΑ) σε αναλογία 1/1, καθώς και Fe προερχόμενο από το δείγμα του χάλυβα.



Σχήμα 3 Φάσμα EDS για το control ($\text{pH}=7.3$)

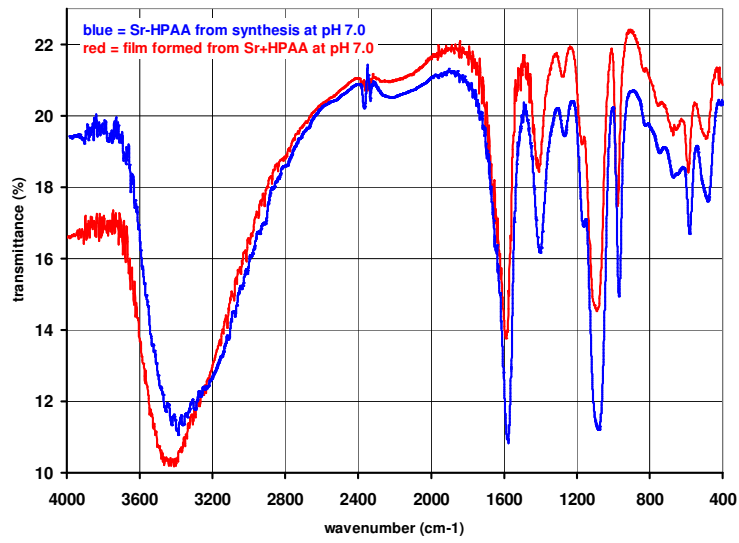


Σχήμα 4. Φάσμα EDS για το σχηματιζόμενο φιλμ παρουσία Sr και HPAA (pH=7.3)

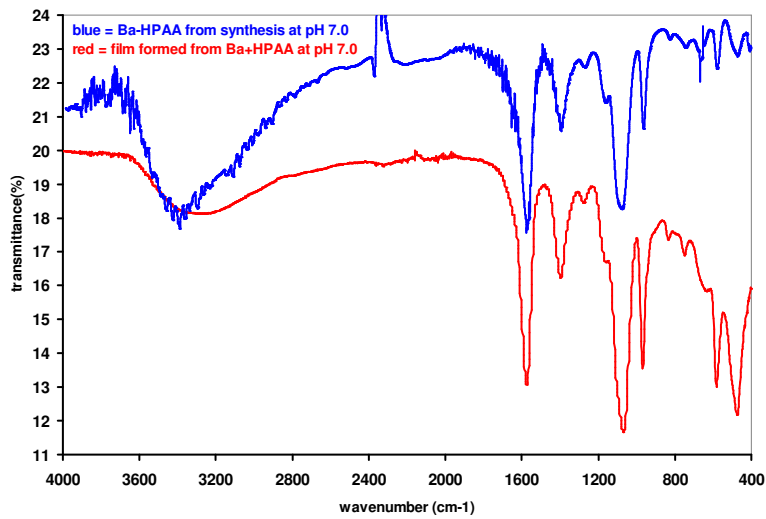


Σχήμα 5. Φάσμα EDS για το σχηματιζόμενο φιλμ παρουσία Ba και HPAA (pH=7.3)

Τα φάσματα IR των σχηματιζόμενων στη μεταλλική επιφάνεια φιλμ είναι διαφορετικά από τα φάσματα IR των πολυμερών $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ και $\{Ba[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Από τη σύγκριση των φασμάτων IR των φιλμ με αυτά των συμπλόκων του HPAA με τα ιόντα Sr^{2+} (Ba^{2+}) σε $pH = 7.3$, τα οποία παρασκευάστηκαν με αναλογία $Sr^{2+}(Ba^{2+})/HPAA$ 1/1, παρατηρούμε ότι αυτά είναι πανομοιότυπα και έτσι επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός των προαναφερθέντων συμπλόκων στην μεταλλική επιφάνεια.



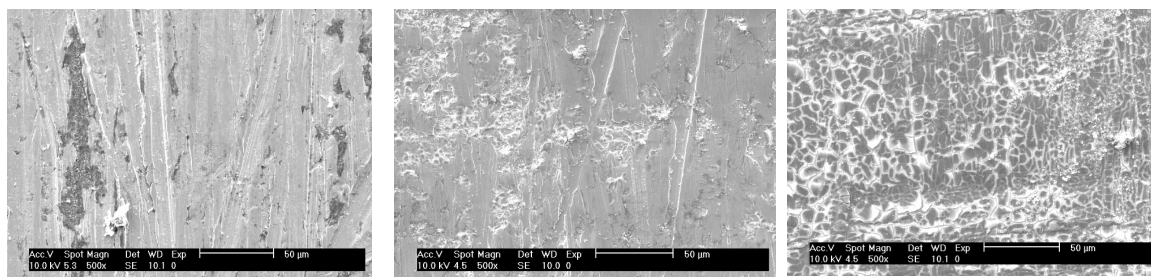
Σχήμα 6. Φάσμα ATR-IR του σχηματιζόμενου φιλμ παρουσία HPAA και Sr και του συμπλόκου Sr-HPAA σε pH=7.3



Σχήμα 7. Φάσμα ATR-IR του σχηματιζόμενου φιλμ παρουσία HPAA και Ba και του συμπλόκου Ba-HPAA σε pH=7.3

Για το σύμπλοκο Sr-HPAA (Ba-HPAA) σε pH = 7.3, παρατηρούμε ότι η $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ δόνηση έκτασης εμφανίζεται στα 1582 cm^{-1} (1580 cm^{-1}) πολύ κοντά στην περιοχή όπου εμφανίζεται η αντίστοιχη δόνηση για τα πολυμερή. Η $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ δόνηση έκτασης όμως εμφανίζεται στα 1408 cm^{-1} (1400 cm^{-1}) σε περιοχή διαφορετική από αυτήν όπου εμφανίζεται η αντίστοιχη δόνηση στα πολυμερή, γεγονός που δείχνει ότι ο τρόπος συναρμογής της καρβοξυλικής ομάδας στο σύμπλοκο Sr-HPAA (Ba-HPAA) είναι διαφορετικός. Ακόμη, η P-OH_{antisym} δόνηση έκτασης εμφανίζεται στα 976 cm^{-1} (968 cm^{-1}) επίσης σε διαφορετική περιοχή από την αντίστοιχη των πολυμερών, γεγονός που δείχνει ότι και ο τρόπος συναρμογής της φωσφορικής ομάδας είναι διαφορετικός.

Από τη σύγκριση των φασμάτων ATR-IR όμως, συμπεραίνουμε ότι ο τρόπος συναρμογής στα σύμπλοκα Sr-HPAA, Ba-HPAA σε pH = 7.3 είναι πανομοιότυπος, αφού οι κορυφές για τις $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$, P-OH_{antisym} δονήσεις έκτασης εμφανίζονται στην ίδια περιοχή.



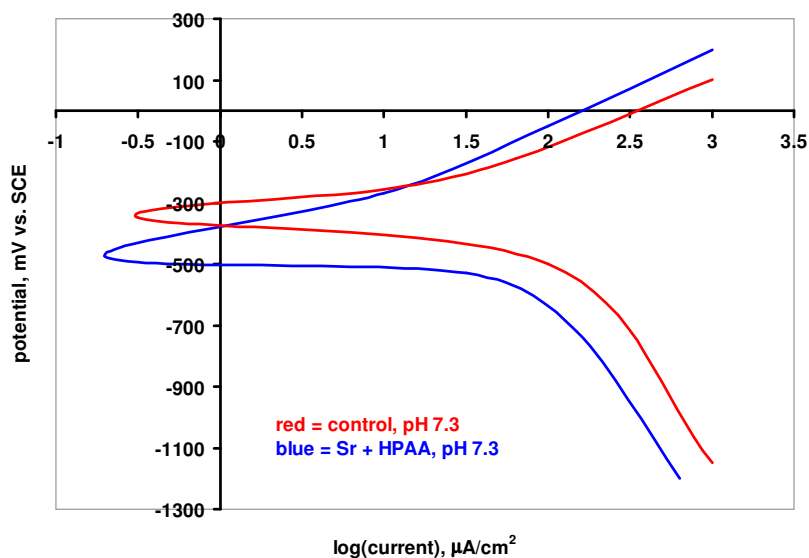
Σχήμα 8. Μικρομορφολογία των σχηματιζόμενων φιλμ σε pH=7.3 όπως φαίνονται με SEM (αριστερά control, μέση Sr-HPAA, δεξιά Ba-HPAA).

Από τη στοιχειακή ανάλυση των συμπλόκων του HPAA με τα ιόντα Sr^{2+} , Ba^{2+} σε pH = 7.3, βρέθηκαν οι $\text{Sr}(\text{HPAA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{PSr}$ υπολογίστηκε C 9.25 % H 1.94 % βρέθηκε C 9.32 % H 1.68 %), $\text{Ba}(\text{HPAA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{PBa}$ υπολογίστηκε C 7.76 % H 1.63 % βρέθηκε C 7.88 % H 1.17 %) συστάσεις για τα σχηματιζόμενα φιλμ στα πειράματα μελέτης διάβρωσης του χάλυβα.

Από τη λήψη των XRD των προαναφερθέντων συμπλόκων, είδαμε ότι τα υλικά αυτά είναι άμορφα, γεγονός που δεν επέτρεψε την ανάλυσή των σχηματιζόμενων φιλμ με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Συγκριτικά αναφέρουμε ότι σε pH = 7.3 η παρεμπόδιση της διάβρωσης είναι πολύ μεγαλύτερη (πλησιάζει το 100 %) παρουσία ΗΡΑΑ και ιόντων Sr²⁺ ή Ba²⁺ σε σχέση με την παρεμπόδιση παρουσία μονάχα ΗΡΑΑ.

Τα σύμπλοκα των ιόντων Sr²⁺, Ba²⁺ μαζί με το ΗΡΑΑ, λειτουργούν σε pH = 7.3 ως παρεμποδιστές διάβρωσης καθώς ελατώνουν το δυναμικό στην άνοδο (Σχήμα 9).



Σχήμα 9.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή περιγράφηκε αρχικά η σύνθεση των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών πολυμερών που σχηματίζει το ΗΡΑΑ με τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), καθώς και με τα Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , σε αναλογία μετάλλου/ΗΡΑΑ 1/1 και σε pH από 2 έως 3,1.

Ακολούθως περιγράφηκε ο χημικός χαρακτηρισμός των πολυμερών $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$, $\{Sr[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, $\{Ba[(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ καθώς και του πολυμερούς $\{Cu[HPAA]\}_n$ το οποίο προέκυψε από τη θερμική επεξεργασία του $\{Cu[(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Η παρεμποδιστική ικανότητα παρουσία ΗΡΑΑ και ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) σε pH = 2 είναι πολύ μικρή για τη συγκέντρωση του 1.756 mM, ενώ το σχηματιζόμενο σύμπλοκο στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα είναι αυτό του ΗΡΑΑ με τα ιόντα Fe^{2+} από το δείγμα, καθώς τα σύμπλοκα Sr-ΗΡΑΑ, Ba-ΗΡΑΑ φαίνεται να είναι χαμηλής σταθερότητας. Το ίδιο σύμπλοκο σχηματίζεται στη συγκέντρωση των 17.56 mM όπου το ΗΡΑΑ δρα ως διαλυτοποιητής της μεταλλικής επιφάνειας αυξάνοντας κατά πολύ το ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με το control.

Βλέπουμε ότι το ΗΡΑΑ σε μικρές συγκεντρώσεις σχηματίζει προστατευτικό υμένιο με τα ιόντα Fe^{2+} , σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του σε μεγάλες συγκεντρώσεις όπου διαλυτοποιεί τη μεταλλική επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα.

Όσον αφορά στα πειράματα μελέτης της αντιδιαβρωτικής ικανότητας παρουσία ΗΡΑΑ και ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}) σε pH = 7.3, η παρεμπόδιση της διάβρωσης πλησιάζει το 100 % και είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν παρουσία αποκλειστικά ΗΡΑΑ. Τα σχηματιζόμενα στη μεταλλική επιφάνεια και μεγάλης σταθερότητας σύμπλοκα Sr-ΗΡΑΑ, Ba-ΗΡΑΑ είναι διαφορετικά από αυτά που συντέθηκαν σε pH = 2 και χαρακτηρίστηκαν.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο χημικός χαρακτηρισμός με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ των σχηματιζόμενων υμενίων στα πειράματα μελέτης της αντιδιαβρωτικής ικανότητας παρουσία ΗΡΑΑ και ιόντων Sr^{2+} (Ba^{2+}). Σε $\text{pH} = 7.3$ όμως, τα εν λόγω υλικά καθιζάνουν ως άμορφα και είναι αδύνατη η δημιουργία κρυσταλλικών υλικών.

Η χρήση του ΗΡΑΑ ως φωσφονικό πρόσθετο, παρουσία μεταλλικών ιόντων που δρούν συνεργειακά, εφαρμόζεται για την προστασία των υδατικών συστημάτων έναντι στη διάβρωση. Το ΗΡΑΑ χρησιμοποιείται και ως παρεμποδιστής σχηματισμού αλάτων ανθρακικού ασβεστίου.

Η έρευνα για τα φωσφονικά ως πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα βιομηχανικά συστήματα είναι ένα μέρος αυτής για τα φωσφονικά και ειδικότερα για τα μεταλλοφωσφονικά και γνωρίζει μεγάλη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Βιβλιογραφία

1. B. Nowack, *Water Research*, 2003, 37, 2533-2546.
2. J. S. Thayer, *Applied Organometallic Chemistry*, 1989, 3, 203-209.
3. M Horiguchi, J. S. Kittredge, E. Roberts, *Biochim. Biophys. Acta*, 1988, 165,164-166.
4. P. Mastalerz, P. Kafarski, John Wiley and Sons Publishers, 2000.
5. S. V. Kononova, M. A. Nesmeyanova, *Biochemistry (Moscow)*, 2002, 67,184-195.
6. A. Clearfield, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 418, 128-138.
7. B. Eriksson, G. Stening, B. Oberg, *Antiviral Research*, 1982, 2, 81-95.
8. B. Eriksson, B. Oberg, B. Wahren, *Biochimica and Biophysica Acta*, 1982, 696, 115-123.
9. Y.-X. Han, R. Xue, W. Zhao, Z.-X. Zhou, J.-N. Li, H.-S. Chen, X.-H. Chen, Y.-L. Wang, Y.-H. Li, Y.-W. Wu, X.-F. You, L.-X. Zhao, J.-D. Jiang, *Antiviral Research*, 2005, 68,147-153.
10. C. Temperini, A. Innocenti, A. Guerri, A. Scozzafara, S. Rusconi, C. T. Supuran, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*,2007, 17, 2210-2215.
11. W. R. Harris, C. E. Brook, C. D. Spilling, S. Elleppan, W. Peng, M. Xin, J. Van Wyk, *Journal of Inorganic Biochemistry*,2004, 98, 1824-1836.
12. J. D. Sallis, *Calcium Phosphonates in Biological and Industrial Systems*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
13. R. Graham, G. Russell, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1999, 144-146,793-820.

14. F. P. Coxon, F. H. Ebetino, E. H. Mules, M. C. Seabra,
C. E. McKenna, M. J. Rogers, *Bone* , 2005, 37, 349-358.
15. a) R. W. Sparidans, I. M. Twiss, S. Talbot, *Pharm World Sci* 1998,
20, 206-213, b) S. G. Senaratne, K. W. Colston, *Breast Cancer Res*
2002, 4, 18-23.
16. H. Sankovics, M. Daskalakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, S.
Giapintzakis, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorganic Chemistry*, 2002, 41, 13.
17. T. Uehara, Z.-L. Jin, K. Ogawa, H. Akizawa, K. Hashimoto, M. Nakayama,
Y. Arano, *Nuclear Medicine and Biology* ,2006.
18. J. Wu, H.-W. Hou, H. Han, Y. Fan, *Inorganic Chemistry*, 2007, 46,19.
19. B. Bujoli , S. M. Lane, G. Nonglaton, M. Pipelier, J. Leger, D. R. Talham, C.
Tellier, *Chem. Eur. J.* ,2005,11,1980-1988.
20. a) K. D. Demadis, C. Mantzaridis, R. G. Raptis, G. Mezei, *Inorg. Chem.*
2005, 44, 4469-4471.
- b) K. D. Demadis, S. D. Katarachia, M. Koutmos, *Inorganic Chemistry
Communications* , 2005, 8, 254-258.
- c) K. D. Demadis, C. Mantzaridis, P. Lykoudis, *Ind. Eng. Chem. Res.*
2006,45,7795-7800.
- d) K. D. Demadis, P. Lykoudis, R. G. Raptis, G. Mezei, *Cryst. Growth Des.*
,2006, 6, 1064.
21. Demadis K. D., in *Solid State Chemistry Research Trends*, Buckley, R.W. Ed.,
Nova Science Publishers, New York, 2006, pp.109-172.
22. a) Demadis K. D., Katarachia S.D., *Phosphorus Sulfur Silicon* ,2004,179,627.
- b) Demadis K. D., Lykoudis P., *Bioinorg. Chem. Appl.* 2005,3, 135.

23. Marin-Cruz J. , Cabrera-Sierra R., Pech-Canul M. A. , Gonzalez I. , *Electrochim. Acta* , 2006,51,1874-1854.
24. Awad H. S. ,Turgoose S.,*Corrosion*,2004, 60, 1168-1169.
25. Fu R., Xiang S., Zhang J., Wu X., *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5, 1795-1799.
26. Fu R., Zhang H., Wang L., Hu S., Li Y., Huang X., Wu X., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 3211-3213.
27. Zhang Y.-Y., Zeng M.-H., Qi Y., Sang S.-Y., Liu Z.-M., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10,33-36.
28. Sun Z.-G., Chen H., Liu Z.-M., Cui L.-Y., Zhu Y.-Y., Zhao Y., Zhang J., You W.-S., Zhu Z.-M., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 283-286.
29. Sun Z.-G., Cui L.-Y., Liu Z.-M., Meng L., Chen H., Dong D.-P., Zhang L.-C., Zhu Z.-M., You W.-S., *Inorg. Chem. Comm.*, 2006, 9, 999-1001.
30. Li J., Meng L., Sun Z.-G., Cui L.-Y., Zhang J., Zhang Y.-Y., Dong D.-P., Chen H., You W.-S., Zhu Z.-M., *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 535-537.
31. Jing L., Zhu Y.-Y., Huang C.-Y., Sun Z.-G., Dong D.-P., *Acta Cryst.* 2007, E63, m2350.
32. Li J., Dong D.-P., Huang C.-Y., Sun Z.-G., Zhu Y.-Y., *Acta Cryst.* E 2007, E63, m2348-m2349.
33. Sun Z.-G., Cui L., Chen H., Meng L., Dong D., Tian C., Zhu Z., You W., J. *Coord. Chem.* 2007,60, 1247-1254.
34. a) K. D. Demadis, M. Papadaki, R. G. Raptis, H. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry* ,2008, 181, 679-683.
- b) K. D. Demadis, M. Papadaki, R. G. Raptis, H. Zhao, *Chemistry of Materials*,2008, 20, 4835-4836.
35. S. Lodhia, A. Turner, M. Papadaki, K. D. Demadis, G. B. Hix, *Crystal Growth & Design*, 2008, submitted.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

$\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
Sr (1)	1500 (1)	590 (1)	6505 (1)	18 (1)
P (1)	3715 (1)	2808 (1)	9034 (1)	17 (1)
C (1)	2584 (2)	2007 (3)	9626 (2)	18 (1)
C (2)	1257 (2)	2726 (3)	8936 (2)	20 (1)
O (1)	2966 (2)	2683 (3)	10718 (1)	29 (1)
O (2)	3597 (2)	4964 (3)	8872 (2)	29 (1)
O (3)	5052 (2)	2282 (2)	9913 (1)	25 (1)
O (4)	3492 (2)	1656 (3)	8022 (1)	24 (1)
O (5)	718 (2)	3903 (3)	9337 (1)	24 (1)
O (6)	781 (2)	2051 (3)	7985 (1)	37 (1)
O (7)	86 (4)	3667 (5)	5845 (3)	92 (1)
O (8)	1770 (2)	-2289 (4)	7785 (2)	51 (1)
O (9)	2458 (2)	-2058 (3)	5669 (2)	50 (1)
O (10)	5779 (2)	341 (3)	8058 (2)	35 (1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Sr(1)-O(4)	2.5030(17)
Sr(1)-O(8)	2.570(2)
Sr(1)-O(1)#1	2.5786(17)
Sr(1)-O(9)	2.597(2)
Sr(1)-O(6)	2.6055(18)
Sr(1)-O(5)#2	2.6178(17)
Sr(1)-O(7)	2.623(3)
Sr(1)-O(5)#1	2.6916(18)
Sr(1)-P(1)	3.6817(10)
Sr(1)-Sr(1)#3	4.2306(12)
P(1)-O(4)	1.5000(17)
P(1)-O(2)	1.516(2)
P(1)-O(3)	1.5680(17)
P(1)-C(1)	1.833(2)
C(1)-O(1)	1.425(3)
C(1)-C(2)	1.521(3)
C(1)-H(1A)	0.9800
C(2)-O(5)	1.258(3)
C(2)-O(6)	1.260(3)
O(1)-Sr(1)#4	2.5786(17)
O(1)-H(1B)	0.8200
O(3)-H(3A)	0.8200
O(5)-Sr(1)#5	2.6178(17)
O(5)-Sr(1)#4	2.6916(18)
O(7)-H(7A)	0.8200
O(7)-H(7B)	0.81(2)
O(8)-H(8A)	0.8200
O(8)-H(8B)	0.79(4)
O(9)-H(9A)	0.8200
O(9)-H(9B)	0.87(9)
O(10)-H(10B)	0.90(4)
O(10)-H(10A)	0.83(5)
O(4)-Sr(1)-O(8)	81.76(7)
O(4)-Sr(1)-O(1)#1	70.13(5)
O(8)-Sr(1)-O(1)#1	134.35(7)
O(4)-Sr(1)-O(9)	98.96(7)
O(8)-Sr(1)-O(9)	76.33(9)
O(1)#1-Sr(1)-O(9)	73.56(7)
O(4)-Sr(1)-O(6)	74.09(6)
O(8)-Sr(1)-O(6)	78.46(8)
O(1)#1-Sr(1)-O(6)	124.09(7)
O(9)-Sr(1)-O(6)	154.57(8)
O(4)-Sr(1)-O(5)#2	155.09(5)
O(8)-Sr(1)-O(5)#2	77.55(6)
O(1)#1-Sr(1)-O(5)#2	134.75(5)
O(9)-Sr(1)-O(5)#2	89.55(8)
O(6)-Sr(1)-O(5)#2	88.18(6)
O(4)-Sr(1)-O(7)	106.14(11)
O(8)-Sr(1)-O(7)	139.67(9)
O(1)#1-Sr(1)-O(7)	83.83(10)
O(9)-Sr(1)-O(7)	137.92(8)
O(6)-Sr(1)-O(7)	66.61(8)

O(5)#2-Sr(1)-O(7)	81.69(12)
O(4)-Sr(1)-O(5)#1	130.56(5)
O(8)-Sr(1)-O(5)#1	135.75(8)
O(1)#1-Sr(1)-O(5)#1	60.47(5)
O(9)-Sr(1)-O(5)#1	70.03(7)
O(6)-Sr(1)-O(5)#1	133.11(6)
O(5)#2-Sr(1)-O(5)#1	74.35(6)
O(7)-Sr(1)-O(5)#1	67.97(8)
O(4)-Sr(1)-P(1)	17.58(4)
O(8)-Sr(1)-P(1)	81.82(6)
O(1)#1-Sr(1)-P(1)	81.35(4)
O(9)-Sr(1)-P(1)	115.76(6)
O(6)-Sr(1)-P(1)	56.74(4)
O(5)#2-Sr(1)-P(1)	142.31(4)
O(7)-Sr(1)-P(1)	94.62(10)
O(5)#1-Sr(1)-P(1)	138.75(4)
O(4)-Sr(1)-Sr(1)#3	167.13(4)
O(8)-Sr(1)-Sr(1)#3	108.81(6)
O(1)#1-Sr(1)-Sr(1)#3	97.01(4)
O(9)-Sr(1)-Sr(1)#3	77.16(6)
O(6)-Sr(1)-Sr(1)#3	114.53(4)
O(5)#2-Sr(1)-Sr(1)#3	37.78(4)
O(7)-Sr(1)-Sr(1)#3	70.85(10)
O(5)#1-Sr(1)-Sr(1)#3	36.57(4)
P(1)-Sr(1)-Sr(1)#3	165.470(13)
O(4)-P(1)-O(2)	115.37(11)
O(4)-P(1)-O(3)	109.01(10)
O(2)-P(1)-O(3)	110.19(9)
O(4)-P(1)-C(1)	108.28(10)
O(2)-P(1)-C(1)	108.89(11)
O(3)-P(1)-C(1)	104.52(10)
O(4)-P(1)-Sr(1)	30.27(6)
O(2)-P(1)-Sr(1)	107.14(7)
O(3)-P(1)-Sr(1)	135.49(7)
C(1)-P(1)-Sr(1)	85.08(7)
O(1)-C(1)-C(2)	110.57(18)
O(1)-C(1)-P(1)	110.08(16)
C(2)-C(1)-P(1)	109.84(15)
O(1)-C(1)-H(1A)	108.8
C(2)-C(1)-H(1A)	108.8
P(1)-C(1)-H(1A)	108.8
O(5)-C(2)-O(6)	125.1(2)
O(5)-C(2)-C(1)	119.51(19)
O(6)-C(2)-C(1)	115.4(2)
C(1)-O(1)-Sr(1)#4	124.93(13)
C(1)-O(1)-H(1B)	109.5
Sr(1)#4-O(1)-H(1B)	109.1
P(1)-O(3)-H(3A)	109.5
P(1)-O(4)-Sr(1)	132.15(9)
C(2)-O(5)-Sr(1)#5	131.24(14)
C(2)-O(5)-Sr(1)#4	121.45(14)
Sr(1)#5-O(5)-Sr(1)#4	105.65(6)
C(2)-O(6)-Sr(1)	139.67(15)
Sr(1)-O(7)-H(7A)	109.5
Sr(1)-O(7)-H(7B)	108(5)
H(7A)-O(7)-H(7B)	141.4
Sr(1)-O(8)-H(8A)	109.5
Sr(1)-O(8)-H(8B)	136(3)
H(8A)-O(8)-H(8B)	110.7
Sr(1)-O(9)-H(9A)	109.5

Sr(1)-O(9)-H(9B)	141(7)
H(9A)-O(9)-H(9B)	96.2
H(10B)-O(10)-H(10A)	106(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+1/2, z-1/2$	#2 $-x, y-1/2, -z+3/2$	
#3 $-x, -y, -z+1$	#4 $x, -y+1/2, z+1/2$	#5 $-x, y+1/2, -z+3/2$

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sr(1)	17(1)	22(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
P(1)	16(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	21(1)	14(1)	-1(1)	7(1)	4(1)
C(2)	17(1)	26(1)	17(1)	0(1)	6(1)	0(1)
O(1)	30(1)	43(1)	12(1)	0(1)	5(1)	16(1)
O(2)	26(1)	20(1)	30(1)	3(1)	-2(1)	-4(1)
O(3)	19(1)	25(1)	25(1)	-5(1)	0(1)	2(1)
O(4)	20(1)	36(1)	17(1)	-6(1)	7(1)	-5(1)
O(5)	21(1)	30(1)	20(1)	-4(1)	5(1)	7(1)
O(6)	21(1)	65(1)	20(1)	-15(1)	3(1)	8(1)
O(7)	174(4)	67(2)	67(2)	36(2)	82(2)	72(2)
O(8)	24(1)	47(1)	75(2)	33(1)	11(1)	4(1)
O(9)	61(2)	45(1)	49(1)	3(1)	27(1)	23(1)
O(10)	33(1)	44(1)	28(1)	-1(1)	13(1)	12(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	2573	601	9632	22
H (1B)	3358	1836	11141	44
H (3A)	5391	3252	10247	38
H (7A)	229	4169	5345	137
H (8A)	1071	-2745	7687	77
H (9A)	2965	-2703	6160	75
H (10B)	4990 (40)	670 (50)	7990 (30)	49 (11)
H (10A)	5760 (40)	240 (60)	7430 (40)	51 (11)
H (8B)	2320 (40)	-3040 (60)	8080 (40)	66 (13)
H (9B)	2830 (90)	-2190 (150)	5210 (80)	210 (40)
H (7B)	-260 (60)	3870 (100)	6260 (50)	120 (20)

{Sr[(HPAA)(H₂O)₂]_n}

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for {Sr[(HPAA)(H₂O)₂]_n} U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
Sr (1)	449 (1)	4170 (1)	6938 (1)	13 (1)
P (1)	-1141 (1)	3209 (1)	10214 (1)	12 (1)
C (1)	1741 (3)	2861 (2)	10297 (2)	13 (1)
C (2)	2306 (3)	1934 (2)	9288 (2)	14 (1)
O (1)	2372 (3)	2414 (2)	11531 (2)	20 (1)
O (2)	-2312 (3)	2044 (1)	10389 (2)	19 (1)
O (3)	-1493 (3)	3997 (1)	11439 (2)	17 (1)
O (4)	-1646 (3)	3907 (2)	9021 (2)	18 (1)
O (5)	3242 (3)	998 (1)	9612 (2)	18 (1)
O (6)	1733 (3)	2204 (2)	8143 (2)	20 (1)
O (7)	-2428 (3)	5815 (1)	6779 (2)	19 (1)
O (8)	4525 (3)	4286 (2)	7616 (2)	29 (1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n\}$

Sr(1)–O(2)#1	2.5698(19)
Sr(1)–O(7)	2.5821(19)
Sr(1)–O(4)	2.598(2)
Sr(1)–O(8)	2.635(2)
Sr(1)–O(1)#2	2.6472(18)
Sr(1)–O(6)	2.6489(19)
Sr(1)–O(3)#3	2.7271(19)
Sr(1)–O(5)#4	2.7530(19)
Sr(1)–O(5)#2	2.761(2)
Sr(1)–Sr(1)#5	4.4720(18)
Sr(1)–H(7A)	2.92(4)
P(1)–O(4)	1.4949(18)
P(1)–O(2)	1.5122(17)
P(1)–O(3)	1.5772(17)
P(1)–C(1)	1.851(2)
C(1)–O(1)	1.425(3)
C(1)–C(2)	1.529(3)
C(1)–H(1A)	0.9800
C(2)–O(5)	1.244(3)
C(2)–O(6)	1.273(3)
O(1)–Sr(1)#6	2.6472(18)
O(1)–H(1B)	0.8200
O(2)–Sr(1)#7	2.5698(18)
O(3)–Sr(1)#3	2.7271(19)
O(3)–H(3A)	0.8200
O(5)–Sr(1)#8	2.7530(19)
O(5)–Sr(1)#6	2.761(2)
O(7)–H(7A)	0.84(4)
O(7)–H(7B)	0.83(4)
O(8)–H(8B)	0.90(8)
O(8)–H(8A)	0.72(5)
O(2)#1–Sr(1)–O(7)	137.25(6)
O(2)#1–Sr(1)–O(4)	140.46(6)
O(7)–Sr(1)–O(4)	76.19(6)
O(2)#1–Sr(1)–O(8)	69.35(7)
O(7)–Sr(1)–O(8)	130.80(6)
O(4)–Sr(1)–O(8)	107.24(8)
O(2)#1–Sr(1)–O(1)#2	87.50(6)
O(7)–Sr(1)–O(1)#2	87.88(7)
O(4)–Sr(1)–O(1)#2	70.73(6)
O(8)–Sr(1)–O(1)#2	140.60(6)
O(2)#1–Sr(1)–O(6)	72.21(6)
O(7)–Sr(1)–O(6)	145.57(6)
O(4)–Sr(1)–O(6)	70.27(5)
O(8)–Sr(1)–O(6)	68.69(6)
O(1)#2–Sr(1)–O(6)	74.14(6)
O(2)#1–Sr(1)–O(3)#3	131.66(6)
O(7)–Sr(1)–O(3)#3	69.82(6)
O(4)–Sr(1)–O(3)#3	71.54(6)
O(8)–Sr(1)–O(3)#3	65.56(7)
O(1)#2–Sr(1)–O(3)#3	139.71(6)
O(6)–Sr(1)–O(3)#3	105.59(6)
O(2)#1–Sr(1)–O(5)#4	80.92(6)
O(7)–Sr(1)–O(5)#4	69.77(6)

O(4)-Sr(1)-O(5)#4	138.35(6)
O(8)-Sr(1)-O(5)#4	79.30(7)
O(1)#2-Sr(1)-O(5)#4	129.46(6)
O(6)-Sr(1)-O(5)#4	143.66(6)
O(3)#3-Sr(1)-O(5)#4	74.65(6)
O(2)#1-Sr(1)-O(5)#2	71.26(6)
O(7)-Sr(1)-O(5)#2	70.33(6)
O(4)-Sr(1)-O(5)#2	118.40(6)
O(8)-Sr(1)-O(5)#2	133.85(7)
O(1)#2-Sr(1)-O(5)#2	58.12(5)
O(6)-Sr(1)-O(5)#2	119.75(5)
O(3)#3-Sr(1)-O(5)#2	134.45(5)
O(5)#4-Sr(1)-O(5)#2	71.60(6)
O(2)#1-Sr(1)-Sr(1)#5	72.82(5)
O(7)-Sr(1)-Sr(1)#5	65.13(5)
O(4)-Sr(1)-Sr(1)#5	138.90(4)
O(8)-Sr(1)-Sr(1)#5	108.26(6)
O(1)#2-Sr(1)-Sr(1)#5	93.74(5)
O(6)-Sr(1)-Sr(1)#5	143.34(4)
O(3)#3-Sr(1)-Sr(1)#5	105.62(5)
O(5)#4-Sr(1)-Sr(1)#5	35.86(4)
O(5)#2-Sr(1)-Sr(1)#5	35.74(4)
O(2)#1-Sr(1)-H(7A)	137.6(7)
O(7)-Sr(1)-H(7A)	16.0(7)
O(4)-Sr(1)-H(7A)	67.4(7)
O(8)-Sr(1)-H(7A)	144.9(7)
O(1)#2-Sr(1)-H(7A)	72.5(7)
O(6)-Sr(1)-H(7A)	132.5(7)
O(3)#3-Sr(1)-H(7A)	80.4(7)
O(5)#4-Sr(1)-H(7A)	83.7(7)
O(5)#2-Sr(1)-H(7A)	66.4(7)
Sr(1)#5-Sr(1)-H(7A)	71.7(7)
O(4)-P(1)-O(2)	117.55(10)
O(4)-P(1)-O(3)	110.59(10)
O(2)-P(1)-O(3)	107.60(9)
O(4)-P(1)-C(1)	109.13(10)
O(2)-P(1)-C(1)	106.94(10)
O(3)-P(1)-C(1)	104.16(10)
O(1)-C(1)-C(2)	108.71(17)
O(1)-C(1)-P(1)	110.88(14)
C(2)-C(1)-P(1)	111.15(15)
O(1)-C(1)-H(1A)	108.7
C(2)-C(1)-H(1A)	108.7
P(1)-C(1)-H(1A)	108.7
O(5)-C(2)-O(6)	124.8(2)
O(5)-C(2)-C(1)	120.29(19)
O(6)-C(2)-C(1)	114.93(18)
C(1)-O(1)-Sr(1)#6	123.95(12)
C(1)-O(1)-H(1B)	109.5
Sr(1)#6-O(1)-H(1B)	113.7
P(1)-O(2)-Sr(1)#7	144.31(9)
P(1)-O(3)-Sr(1)#3	152.66(9)
P(1)-O(3)-H(3A)	109.5
Sr(1)#3-O(3)-H(3A)	94.9
P(1)-O(4)-Sr(1)	131.15(10)
C(2)-O(5)-Sr(1)#8	128.00(14)
C(2)-O(5)-Sr(1)#6	120.95(14)
Sr(1)#8-O(5)-Sr(1)#6	108.40(6)
C(2)-O(6)-Sr(1)	135.61(14)
Sr(1)-O(7)-H(7A)	106(2)

Sr(1)-O(7)-H(7B)	116(3)
H(7A)-O(7)-H(7B)	105(3)
Sr(1)-O(8)-H(8B)	105(4)
Sr(1)-O(8)-H(8A)	129(4)
H(8B)-O(8)-H(8A)	109(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$	#2 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
#3 $-x, -y+1, -z+2$	#4 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$
#5 $-x, -y+1, -z+1$	#6 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
#7 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$	#8 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n\}$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sr(1)	14(1)	13(1)	12(1)	0(1)	1(1)	1(1)
P(1)	14(1)	13(1)	9(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	15(1)	14(1)	10(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(2)	11(1)	16(1)	14(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
O(1)	27(1)	21(1)	11(1)	-3(1)	-3(1)	7(1)
O(2)	25(1)	18(1)	14(1)	-3(1)	5(1)	-7(1)
O(3)	21(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
O(4)	18(1)	24(1)	13(1)	5(1)	1(1)	2(1)
O(5)	23(1)	17(1)	15(1)	1(1)	1(1)	5(1)
O(6)	29(1)	21(1)	10(1)	1(1)	2(1)	7(1)
O(7)	22(1)	20(1)	14(1)	3(1)	1(1)	2(1)
O(8)	20(1)	30(1)	35(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n\}$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2539	3594	10138	16
H(1B)	2391	2962	12051	29
H(3A)	-2071	3595	11984	25
H(7A)	-3600(60)	5470(30)	6860(30)	35(9)
H(7B)	-2550(60)	6170(30)	6080(40)	42(10)
H(8B)	5130(110)	3690(80)	7180(70)	140(30)
H(8A)	5020(80)	4320(40)	8250(50)	54(15)

{Ba[(HPAA)(H₂O)₂]}_n

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for {Ba[(HPAA)(H₂O)₂]}_n U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Ba (1)	520 (1)	5785 (1)	1952 (1)	14 (1)
C (1)	2337 (6)	8022 (3)	4336 (3)	15 (1)
C (2)	1745 (6)	7139 (3)	5327 (4)	16 (1)
O (1)	1882 (5)	7742 (3)	3202 (3)	25 (1)
O (2)	3164 (5)	8927 (3)	4653 (3)	22 (1)
O (3)	2353 (5)	7576 (3)	6538 (3)	25 (1)
O (4)	-2182 (5)	7958 (3)	5370 (3)	23 (1)
O (5)	-1457 (5)	6124 (2)	6480 (3)	19 (1)
O (6)	-1561 (5)	6130 (3)	4122 (3)	24 (1)
O (7)	-2534 (5)	4112 (3)	1773 (3)	24 (1)
O (8)	4773 (7)	5716 (3)	2688 (5)	46 (1)
P (1)	-1073 (2)	6832 (1)	5253 (1)	14 (1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

Ba(1)-O(4)#1	2.706(4)
Ba(1)-O(6)	2.724(4)
Ba(1)-O(7)	2.786(4)
Ba(1)-O(1)	2.791(4)
Ba(1)-O(8)	2.825(5)
Ba(1)-O(3)#2	2.832(4)
Ba(1)-O(5)#3	2.855(4)
Ba(1)-O(2)#2	2.858(5)
Ba(1)-O(2)#4	2.914(4)
Ba(1)-Ba(1)#5	4.572(5)
C(1)-O(2)	1.235(5)
C(1)-O(1)	1.275(5)
C(1)-C(2)	1.534(5)
C(2)-O(3)	1.430(5)
C(2)-P(1)	1.847(4)
C(2)-H(2A)	0.9800
O(2)-Ba(1)#6	2.858(5)
O(2)-Ba(1)#7	2.914(4)
O(3)-Ba(1)#6	2.832(4)
O(3)-H(3A)	0.8200
O(4)-P(1)	1.513(3)
O(4)-Ba(1)#8	2.706(4)
O(5)-P(1)	1.571(3)
O(5)-Ba(1)#3	2.855(4)
O(5)-H(5A)	0.8200
O(6)-P(1)	1.485(3)
O(4)#1-Ba(1)-O(6)	136.97(11)
O(4)#1-Ba(1)-O(7)	137.75(11)
O(6)-Ba(1)-O(7)	78.61(12)
O(4)#1-Ba(1)-O(1)	70.93(11)
O(6)-Ba(1)-O(1)	68.25(10)
O(7)-Ba(1)-O(1)	146.04(11)
O(4)#1-Ba(1)-O(8)	69.37(14)
O(6)-Ba(1)-O(8)	105.26(16)
O(7)-Ba(1)-O(8)	132.33(12)
O(1)-Ba(1)-O(8)	66.60(12)
O(4)#1-Ba(1)-O(3)#2	86.11(13)
O(6)-Ba(1)-O(3)#2	70.30(11)
O(7)-Ba(1)-O(3)#2	88.28(14)
O(1)-Ba(1)-O(3)#2	74.07(13)
O(8)-Ba(1)-O(3)#2	138.52(11)
O(4)#1-Ba(1)-O(5)#3	133.09(10)
O(6)-Ba(1)-O(5)#3	74.04(11)
O(7)-Ba(1)-O(5)#3	67.60(12)
O(1)-Ba(1)-O(5)#3	108.39(13)
O(8)-Ba(1)-O(5)#3	68.15(12)
O(3)#2-Ba(1)-O(5)#3	140.19(10)
O(4)#1-Ba(1)-O(2)#2	72.01(12)
O(6)-Ba(1)-O(2)#2	116.31(12)
O(7)-Ba(1)-O(2)#2	70.67(12)
O(1)-Ba(1)-O(2)#2	117.44(11)
O(8)-Ba(1)-O(2)#2	136.65(15)
O(3)#2-Ba(1)-O(2)#2	54.82(10)

O(5)#3-Ba(1)-O(2)#2	133.66(10)
O(4)#1-Ba(1)-O(2)#4	82.96(13)
O(6)-Ba(1)-O(2)#4	139.71(10)
O(7)-Ba(1)-O(2)#4	69.05(12)
O(1)-Ba(1)-O(2)#4	143.82(10)
O(8)-Ba(1)-O(2)#4	81.18(13)
O(3)#2-Ba(1)-O(2)#4	129.81(11)
O(5)#3-Ba(1)-O(2)#4	71.83(12)
O(2)#2-Ba(1)-O(2)#4	75.25(11)
O(4)#1-Ba(1)-Ba(1)#5	74.26(10)
O(6)-Ba(1)-Ba(1)#5	139.75(8)
O(7)-Ba(1)-Ba(1)#5	64.23(10)
O(1)-Ba(1)-Ba(1)#5	143.38(6)
O(8)-Ba(1)-Ba(1)#5	110.91(14)
O(3)#2-Ba(1)-Ba(1)#5	92.75(10)
O(5)#3-Ba(1)-Ba(1)#5	103.47(10)
O(2)#2-Ba(1)-Ba(1)#5	38.05(8)
O(2)#4-Ba(1)-Ba(1)#5	37.20(7)
O(2)-C(1)-O(1)	124.6(4)
O(2)-C(1)-C(2)	120.8(3)
O(1)-C(1)-C(2)	114.6(3)
O(3)-C(2)-C(1)	107.7(3)
O(3)-C(2)-P(1)	110.7(3)
C(1)-C(2)-P(1)	111.3(3)
O(3)-C(2)-H(2A)	109.0
C(1)-C(2)-H(2A)	109.0
P(1)-C(2)-H(2A)	109.0
C(1)-O(1)-Ba(1)	136.4(3)
C(1)-O(2)-Ba(1)#6	123.4(3)
C(1)-O(2)-Ba(1)#7	128.3(3)
Ba(1)#6-O(2)-Ba(1)#7	104.75(11)
C(2)-O(3)-Ba(1)#6	124.3(2)
C(2)-O(3)-H(3A)	109.5
Ba(1)#6-O(3)-H(3A)	112.9
P(1)-O(4)-Ba(1)#8	142.83(17)
P(1)-O(5)-Ba(1)#3	150.07(16)
P(1)-O(5)-H(5A)	109.5
Ba(1)#3-O(5)-H(5A)	98.6
P(1)-O(6)-Ba(1)	131.96(18)
O(6)-P(1)-O(4)	117.7(2)
O(6)-P(1)-O(5)	109.9(2)
O(4)-P(1)-O(5)	108.25(17)
O(6)-P(1)-C(2)	109.3(2)
O(4)-P(1)-C(2)	106.75(19)
O(5)-P(1)-C(2)	104.08(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$	#2 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$
#3 $-x, -y+1, -z+1$	#4 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$
#5 $-x, -y+1, -z$	#6 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$
#7 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$	#8 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ba (1)	18 (1)	12 (1)	12 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
C (1)	19 (2)	17 (2)	10 (2)	1 (1)	4 (1)	1 (1)
C (2)	20 (2)	16 (2)	12 (2)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
O (1)	38 (2)	25 (2)	11 (1)	-2 (1)	3 (1)	-11 (1)
O (2)	32 (2)	18 (1)	16 (1)	1 (1)	0 (1)	-7 (1)
O (3)	36 (2)	24 (2)	14 (1)	3 (1)	-5 (1)	-8 (1)
O (4)	31 (2)	21 (1)	17 (1)	4 (1)	8 (1)	10 (1)
O (5)	26 (2)	18 (1)	12 (1)	3 (1)	7 (1)	4 (1)
O (6)	28 (2)	25 (2)	18 (1)	-8 (1)	1 (1)	-4 (1)
O (7)	30 (2)	24 (2)	19 (2)	-2 (1)	0 (1)	-7 (1)
O (8)	32 (2)	39 (2)	66 (3)	-5 (2)	-9 (2)	3 (2)
P (1)	19 (1)	15 (1)	9 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for rgr191. $\{\text{Ba}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

	x	y	z	U (eq)
H (2A)	2514	6436	5174	19
H (3A)	2407	7056	7051	37
H (5A)	-1995	6531	7007	28

{Cu[(HPAA)(H₂O)₂]**•**H₂O}_n

Table 1. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]**•**H₂O}_n. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Cu (1)	11294 (1)	1479 (1)	3515 (1)	16 (1)
P (1)	8037 (1)	140 (1)	3565 (1)	17 (1)
C (1)	8444 (3)	260 (2)	2617 (1)	16 (1)
C (2)	8910 (3)	1697 (2)	2425 (1)	15 (1)
O (1)	7118 (2)	-107 (2)	2218 (1)	21 (1)
O (2)	8141 (2)	2308 (2)	1951 (1)	17 (1)
O (3)	10009 (2)	2247 (2)	2749 (1)	18 (1)
O (4)	7400 (2)	-1227 (2)	3732 (1)	25 (1)
O (5)	6736 (2)	1201 (2)	3726 (1)	27 (1)
O (6)	9538 (2)	507 (2)	3942 (1)	23 (1)
O (7)	12581 (2)	957 (2)	4332 (1)	25 (1)
O (8)	717 (3)	3583 (2)	4153 (1)	29 (1)
O (9)	4438 (3)	3040 (2)	4742 (1)	41 (1)

Table 2. Bond lengths [A] and angles [deg] for {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]**•**H₂O}_n

Cu (1)–O (6)	1.9687 (18)
Cu (1)–O (7)	1.9719 (19)
Cu (1)–O (3)	1.9762 (17)
Cu (1)–O (2) #1	1.9963 (17)
Cu (1)–O (1) #1	2.2116 (17)
P (1)–O (4)	1.4931 (18)
P (1)–O (6)	1.5212 (18)
P (1)–O (5)	1.5664 (19)
P (1)–C (1)	1.833 (3)
C (1)–O (1)	1.417 (3)
C (1)–C (2)	1.521 (3)
C (1)–H (1A)	0.9800
C (2)–O (3)	1.253 (3)
C (2)–O (2)	1.268 (3)
O (1)–Cu (1) #2	2.2116 (17)
O (1)–H (1B)	0.8200
O (2)–Cu (1) #2	1.9963 (17)
O (5)–H (5A)	0.8200
O (7)–H (7A)	0.8200
O (7)–H (7B)	0.72 (4)
O (8)–H (8B)	0.77 (4)
O (8)–H (8A)	0.72 (4)

O(9)-H(9A)	0.80(4)
O(9)-H(9B)	0.73(5)
O(6)-Cu(1)-O(7)	88.98(8)
O(6)-Cu(1)-O(3)	93.32(7)
O(7)-Cu(1)-O(3)	172.43(8)
O(6)-Cu(1)-O(2)#1	174.92(7)
O(7)-Cu(1)-O(2)#1	90.29(8)
O(3)-Cu(1)-O(2)#1	88.04(7)
O(6)-Cu(1)-O(1)#1	99.09(7)
O(7)-Cu(1)-O(1)#1	97.16(8)
O(3)-Cu(1)-O(1)#1	89.60(7)
O(2)#1-Cu(1)-O(1)#1	76.02(6)
O(4)-P(1)-O(6)	115.46(11)
O(4)-P(1)-O(5)	107.57(11)
O(6)-P(1)-O(5)	111.01(11)
O(4)-P(1)-C(1)	109.64(11)
O(6)-P(1)-C(1)	106.33(10)
O(5)-P(1)-C(1)	106.48(11)
O(1)-C(1)-C(2)	109.00(19)
O(1)-C(1)-P(1)	110.50(16)
C(2)-C(1)-P(1)	110.22(16)
O(1)-C(1)-H(1A)	109.0
C(2)-C(1)-H(1A)	109.0
P(1)-C(1)-H(1A)	109.0
O(3)-C(2)-O(2)	122.3(2)
O(3)-C(2)-C(1)	119.3(2)
O(2)-C(2)-C(1)	118.5(2)
C(1)-O(1)-Cu(1)#2	114.25(13)
C(1)-O(1)-H(1B)	109.5
Cu(1)#2-O(1)-H(1B)	127.6
C(2)-O(2)-Cu(1)#2	122.22(14)
C(2)-O(3)-Cu(1)	128.03(15)
P(1)-O(5)-H(5A)	109.5
P(1)-O(6)-Cu(1)	125.31(11)
Cu(1)-O(7)-H(7A)	109.5
Cu(1)-O(7)-H(7B)	116(3)
H(7A)-O(7)-H(7B)	110.9
H(8B)-O(8)-H(8A)	97(4)
H(9A)-O(9)-H(9B)	105(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 $x+1/2, y, -z+1/2$ #2 $x-1/2, y, -z+1/2$

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu (1)	13 (1)	16 (1)	17 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
P (1)	16 (1)	14 (1)	21 (1)	2 (1)	1 (1)	-2 (1)
C (1)	15 (1)	12 (1)	20 (1)	-1 (1)	-3 (1)	0 (1)
C (2)	16 (1)	13 (1)	17 (1)	-1 (1)	4 (1)	0 (1)
O (1)	23 (1)	12 (1)	29 (1)	-1 (1)	-9 (1)	-2 (1)
O (2)	17 (1)	13 (1)	23 (1)	2 (1)	-3 (1)	-1 (1)
O (3)	17 (1)	15 (1)	23 (1)	2 (1)	-3 (1)	-2 (1)
O (4)	26 (1)	16 (1)	31 (1)	4 (1)	2 (1)	-5 (1)
O (5)	22 (1)	19 (1)	41 (1)	-1 (1)	7 (1)	1 (1)
O (6)	19 (1)	31 (1)	20 (1)	3 (1)	-1 (1)	-8 (1)
O (7)	24 (1)	24 (1)	26 (1)	1 (1)	-7 (1)	1 (1)
O (8)	23 (1)	31 (1)	34 (1)	3 (1)	0 (1)	2 (1)
O (9)	60 (2)	35 (1)	28 (1)	-1 (1)	0 (1)	-16 (1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	9298	-353	2499	19
H (1B)	7116	-927	2155	32
H (5A)	7106	1964	3717	41
H (7A)	13129	1596	4448	37
H (8B)	-110 (50)	3750 (40)	4030 (20)	42 (11)
H (9A)	4320 (50)	3510 (40)	5080 (20)	50 (12)
H (8A)	510 (40)	3340 (40)	4500 (20)	35 (11)
H (7B)	13040 (40)	350 (40)	4290 (20)	40 (11)
H (9B)	4780 (60)	3490 (40)	4480 (20)	62 (15)

{Cu(HPA)}_n (anhydrous form)

Table 1

ATOMIC COORDINATES AND DISPLACEMENT PARAMETERS

	x	y	z		
Cu	0.11464 (15)	0.08953 (13)	0.08884 (9)	Uiso	0.0050 (4)
P	0.28236 (24)	0.29151 (22)	-0.07618 (21)	Uiso	0.0013 (5)
O1	0.4165 (5)	0.3561 (4)	-0.01365 (34)	Uiso	0.0013 (5)
O2	0.1353 (5)	0.3840 (4)	-0.06162 (33)	Uiso	0.0013 (5)
O3	0.2489 (5)	0.1460 (4)	-0.0405 (4)	Uiso	0.0013 (5)
C1	0.3305 (6)	0.2147 (6)	0.2709 (4)	Uiso	0.0013 (5)
C2	0.3779 (8)	0.0717 (6)	0.2366 (6)	Uiso	0.0013 (5)
OC2	-0.0098 (6)	0.0128 (5)	0.2215 (4)	Uiso	0.0013 (5)
OC1	0.3022 (6)	0.0074 (5)	0.1620 (4)	Uiso	0.0013 (5)
OH	0.1992 (5)	0.2553 (5)	0.2088 (4)	Uiso	0.0013 (5)

Table 2

MOLECULAR GEOMETRY

(bond lengths [Å] and angles [deg])

Cu	O1	1.994 (4)
Cu	O3	1.988 (4)
Cu	OC2	2.036 (5)
Cu	OC1	2.001 (5)
Cu	OH	2.280 (5)
P	O1	1.510 (4)
P	O2	1.571 (4)
P	O3	1.5262 (33)
P	C1	1.842 (4)
O1	Cu	1.994 (4)
O1	P	1.510 (4)
O2	P	1.571 (4)
O3	Cu	1.988 (4)
O3	P	1.5262 (33)
C1	P	1.842 (4)
C1	C2	1.526 (5)
C1	OH	1.404 (5)
C2	C1	1.526 (5)
C2	OC2	1.232 (5)
C2	OC1	1.263 (5)
OC2	Cu	2.036 (5)
OC2	C2	1.232 (5)
OC2	OC1	2.119 (6)
OC1	Cu	2.001 (5)
OC1	C2	1.263 (5)
OC1	OC2	2.119 (6)
OH	Cu	2.280 (5)
OH	C1	1.404 (5)

O1	Cu	O3	94.80 (18)
O1	Cu	OC2	89.35 (18)
O1	Cu	OC1	171.66 (19)
O3	Cu	OC2	173.86 (19)
O3	Cu	OC1	88.44 (19)
OC2	Cu	OC1	86.85 (19)
O1	P	O2	108.49 (27)
O1	P	O3	114.25 (29)
O1	P	C1	108.35 (29)
O2	P	O3	111.52 (26)
O2	P	C1	107.86 (27)
O3	P	C1	106.13 (28)
Cu	O1	P	123.60 (27)
Cu	O3	P	125.74 (27)
P	C1	C2	106.6 (4)
P	C1	OH	109.5 (4)
C2	C1	OH	110.1 (5)
C1	C2	OC2	122.9 (6)
C1	C2	OC1	120.8 (5)
OC2	C2	OC1	116.4 (6)
Cu	OC2	C2	122.8 (5)
Cu	OC1	C2	120.6 (4)