

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ: ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΟΡΓΑΝΑ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ
ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ:
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ**

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2020

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**MASTER OF CHEMISTRY SPECIALIZING IN
ADVANCED MATERIALS AND PHYSICAL
CHEMISTRY**

**CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN
LABORATORY**



Master Thesis

**INORGANIC-ORGANIC HYBRIDS OF ALKALINE
EARTH METALS AND PHOSPHONIC DERIVATIVES
OF AMINO ACIDS: APPLICATIONS IN
ANTICORROSION PROTECTION**

APOSTOLOS FANOURGIAKIS

SUPERVISOR: KONSTANTINOS DEMADIS

HERAKLION 2020

Εξεταστική Επιτροπή:

**Κωνσταντίνος Δημάδης
Καθηγητής (επιβλέπων)**

**Κωνσταντίνος Στούμπος
Αναπληρωτής καθηγητής**

**Απόστολος Σπύρος
Αναπληρωτής καθηγητής**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κατά την χρονική περίοδο 2018-2021, στα πλαίσια του «Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Χημεία: Προηγμένα Υλικά και Φυσικοχημεία» του Τμήματος Χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω με όλη μου την καρδιά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την εμπιστοσύνη, την επιμονή, την υπέρμετρη στήριξη, την καθοδήγηση και την βοήθειά του στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Aurelio Cabeza-Diaz του Πανεπιστημίου της Μάλαγας στην Ισπανία, για την φιλοξενία του στα πλαίσια του προγράμματος Erasmus+ και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε μέχρι σήμερα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου για όλες τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί αλλά και για το άψογο κλίμα συναργασίας που είχαμε. Από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αργυρώ Μοσχονά για τη στήριξη, τις πολυάριθμες συμβουλές και το ενδιαφέρον της καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, την Ειρήνη Αρμακόλα που με βοήθησε στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο καθώς και τις Βασσάκη Μαρία, Αργυρώ Σπινθάκη και Στεφανία Διακάκη για την πολύτιμη βοήθειά σε θέματα εκπαίδευσης αναλυτικών τεχνικών και προγραμμάτων. Ακόμα, ευχαριστώ τη φίλη και συνεργάτιδά μου Ελπινίκη Χαχλάκη για την υπέροχη συνεργασία που είχαμε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου Μαρία, Γιώργο και Ραφαέλα για την ηθική υποστήριξη που μου παρείχε. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου Στέλιο, Μάνο, Δημήτρη, Στέλα, Ειρήνη και Μαριάννα τόσο για τις αξέχαστες στιγμές που ζήσαμε, όσο και για την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Σπύρο και κ. Στούμπο που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της τριμελούς επιτροπής μου και να αξιολογήσουν το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσής μου.

Απόστολος Φανουργιάκης
Ηράκλειο 2021

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΦΑΝΟΥΡΓΙΑΚΗΣ

Διεύθυνση e-mail: apostolos15@hotmail.com

Διεύθυνση: Πραισού 12, Ηράκλειο, Κρήτη (TK 71305)

Ημερομηνία γέννησης: 1993-11-01

Εθνικότητα: Ελληνική

Κινητό: 0030 6940510769

Εκπαίδευση – εργαστηριακή εμπειρία:

- Τρέχων μεταπτυχιακός φοιτητής, τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης και μεταπτυχιακή ερευνητική εργασία υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Δημάδη
- Τρίμηνη Πρακτική άσκηση στο εργαστήριο «Crystalografia y Mineralogia» στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Μάλαγας στην Ισπανία υπό την επίβλεψη του καθηγητή Aurelio Cabeza-Díaz
- Βοηθός διδασκαλίας σε προπτυχιακό εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας
- Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Ελλάδα)
- Προπτυχιακή διπλωματική ερευνητική εργασία στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή Κωνσταντίνου Δημάδη
- Εξάμηνη πρακτική άσκηση ως χημικός στο βιοχημικό εργαστήριο του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ηρακλείου στην Κρήτη

Παρουσίαση σε συνέδριο:

- Προφορική παρουσίαση με τίτλο «Ανόργανα-οργανικά υβρίδια αλκαλικών γαιών και φωσφονικών παραγώγων αμινοξέων: Εφαρμογές στην αντιδιαβρωτική προστασία» στο 21^ο συνέδριο μεταπτυχιακών φοιτητών Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

Γνώσεις και δεξιότητες:

- Πτυχίο αγγλικών (Examination for the Certificate of Competency in English, University of Michigan)
- Γνώσεις Η/Υ: Internet, Word, Excel, PowerPoint

CURRICULUM VITAE

APOSTOLOS FANOURLAKIS

Personal details:

E-mail: apostolos15@hotmail.com

Address: Presou 12, Heraklion, Crete (ZIP 71305)

Date of birth: 1993-11-01

Nationality: Greek

Mobile: 0030 6940510769

Education:

- Current Postgraduate student in the field of Inorganic Chemistry at University of Crete
- Graduate of University of Crete, Department of Chemistry

Training:

- Current researcher at Crystal Engineering, Growth and Design laboratory as a part of my Master's project
- Erasmus placement at University of Malaga, Department of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy (spring 2020)
- Teaching assistant at analytical chemistry educational laboratory at University of Crete (1 semester, summer 2019)
- Undergraduate dissertation at University of Crete, Department of Chemistry, Crystal Engineering Growth and Design laboratory (winter 2018 - winter 2019)
- Practical training at PAGNI hospital, Clinical Chemistry laboratory (summer 2015 and summer 2016)

Conferences attended:

- 19th international postgraduate's conference on Chemistry (University of Crete, Heraklion 2017)
- 20th postgraduate's conference on Chemistry (University of Crete, Heraklion 2018)
- 9th international conference of the Hellenic Crystallographic Association (University of Patra, Patra 2018)
- 21th postgraduate's conference on Chemistry (University of Crete, Heraklion 2019)

Conference presentation:

- Organic-inorganic hybrid compounds of alkaline-earth metals and phosphonic derivatives of amino acids: Applications in anticorrosion protection, 21th postgraduate's conference on Chemistry, University of Crete, Heraklion 2019

Research and technical expertise:

- Metal-phosphonate chemistry, materials synthesis and characterization
- Experienced in various analytical and instrumental techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR), AT-IR, electronic spectroscopy, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Thermogravimetric Analysis (TGA) and powder X-ray Crystallography.
- Anticorrosion protection of metal surfaces in high-risk environments

Languages:

- Greek (mother tongue)
- English (B2 level)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα (πολυ)φωσφονικά οξέα είναι οργανικά μόρια τα οποία περιέχουν μία ή περισσότερες φωσφονικές λειτουργικές ομάδες $-PO_3H_2$ ενωμένες με οργανικά τμήματα με σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ άνθρακα και φωσφόρου. Ο δεσμός C-P τα προστατεύει από την υδρόλυση και την χημική διάσπαση όταν χρησιμοποιούνται ως αναστολείς της διάβρωσης σε βιομηχανικά υδατικά συστήματα. Ο συνδυασμός τους με μεταλλικά ιόντα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών μεταλλοφωσφονικών υλικών. Η πλειονότητα των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων είναι πολυμερή συναρμογής 1D, 2D και 3D, αν και υπάρχουν παραδείγματα συμπλόκων 0D.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα οικογένεια διφωσφονικών υποκαταστατών, με πρόδρομα μόρια τη γλυκίνη και τρία δομικά της ανάλογα όπου στον α -άνθρακα τα δύο υδρογόνα της γλυκίνης αντικαθίστανται με δύο μεθυλομάδες, ένα κορεσμένο υδρογονανθρακικό εξαμελή δακτύλιο και ένα κορεσμένο υδρογονανθρακικό πενταμελή δακτύλιο. Η σύνθεση των υποκαταστατών αυτών πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης τύπου Mannich, ενώ ο συνδυασμός τους με μεταλλικά κατιόντα των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) έχει ως συνέπεια την δημιουργία νέων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Εννέα νέα πολυμερή συναρμογής (1D, 2D και 3D) και ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του μαγνησίου χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Η αποτελεσματικότητα τόσο των «ελεύθερων» υποκαταστατών όσο και του συνδιασμού τους με τα μεταλλικά κατιόντα των αλκαλικών γαιών ως παρεμποδιστές διάβρωσης, μελετήθηκε με πειράματα διάβρωσης σε δοκίμια χάλυβα σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1 mM, 0.5 mM και 1 mM) και τρεις τιμές του pH (4, 5 και 6). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών ήταν ιδιαίτερα ενθαρυντικά καθώς υπό συγκεκριμένες συνθήκες επιτεύχθηκε ικανοποιητική παρεμπόδιση της διάβρωσης.

Λέξεις κλειδιά: φωσφονικά οξέα, γλυκίνη, αμινοξέα, αντίδραση τύπου Mannich, διφωσφονικά οξέα, μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις, πολυμερή συναρμογής, παρεμποδιστές, μεταλλική διάβρωση

ABSTRACT

(Poly)phosphonic acids are organic molecules that possess one or more functional phosphonate $-\text{PO}_3\text{H}_2$ groups connected to an organic fragment through stable, covalent P-C bonds. This protects them from hydrolysis and degradation when used as chemical additives in industrial water systems. The combination of metal ions and these (poly)phosphonic acids yields metal phosphonate hybrid materials. The majority of metal phosphonates are coordination polymers with a variety of structural motifs (1D, 2D, or 3D), and, to a lesser extent, 0D complexes.

In this thesis a new family of diphosphonate ligands, have been synthesized from glycine and other artificial amino acids (analogs of glycine). Specifically, the H atoms on the α -carbon were substituted with either two methyl groups, or a 5-, or a 6-membered aliphatic ring. The synthesis of these diphosphonate ligands was carried out via a Mannich-type reaction. Combination of these ligands with ions of alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) produce novel metal-phosphonate materials. Nine new metal phosphonate coordination polymers (1D, 2D and 3D) and one dinuclear complex of magnesium have been structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. The efficiency of the «free» ligands, as well as their combination with alkaline earth metal ions, was evaluated in anti-corrosion experiments on carbon steel specimens at different concentrations (0.1 mM, 0.5 mM and 1 mM) and pH regimes (4, 5 and 6). The results of these experiments were encouraging, as high inhibition of metallic corrosion was observed under specific conditions.

Keywords: phosphonic acids, glycine, amino acids, diphosphonates, Mannich-type reaction, coordination polymers, inhibitors, metallic corrosion

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΩΡΙΑ.....	12
1.1 Φωσφονικά οξέα.....	12
1.2 Αμινοφωσφονικά οξέα.....	14
1.3 Σύνθεση φωσφονικών οξέων.....	16
1.4 Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις.....	18
1.5 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων.....	23
1.5.1 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην φαρμακευτική χημεία.....	24
1.5.2 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία.....	27
1.5.3 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην αποθήκευση αερίων.....	28
1.6 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην αντιδιαβρωτική προστασία.....	31
1.6.1 Μεταλλική διάβρωση.....	31
1.6.2 Βιομηχανικό νερό.....	33
1.6.3 Χρήση φωσφονικών οξέων ως παρεμποδιστές μεταλλικής διάβρωσης.....	35
1.7 Σκοπός της παρούσας εργασίας.....	41
1.8 Βιβλιογραφία.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ	
ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΥΤΩΝ ΚΑΙ	
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	47
2.1 Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά.....	47
2.2 Σύνθεση υποκαταστατών.....	48
2.2.1 N,N-bis(Phosphonomethyl)-2-AminoIsobutyric Acid (PAIBA).....	48
2.2.2 N,N-Bis(PhosphonoMethyl)GLYcine (BPMGLY).....	49
2.2.3 N,N-Bis(phosphonomethyl)-1-Amino-CyclohexaneCarboxylic Acid (PACCA).....	49
2.2.4 N,N-Bis(phosphonomethyl)-1-Amino-cycloPentaneCarboxylic Acid (PARCA).....	50
2.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υποκαταστατών.....	51
2.4 Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων.....	52
2.5 Χαρακτηρισμός μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με φασματοσκοπία υπερύθρου.....	56

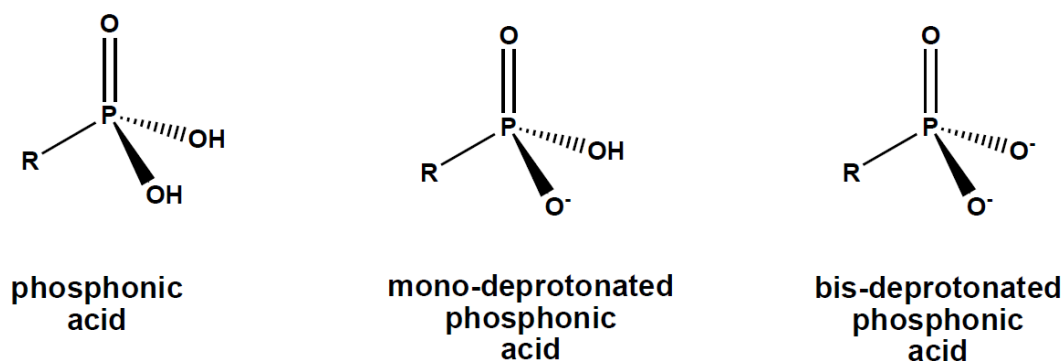
2.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X.....	58
2.6.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$	58
2.6.2 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Ca(PAIBA)(H_2O) \cdot 2H_2O$	61
2.6.3 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Mg(PACCA)(H_2O)_2$	64
2.6.4 Κρυσταλλική δομή ένωσης $Ca(PACCA)(H_2O)_2$	67
2.6.5 Κρυσταλλική δομή ένωσης $Ca_2(PACCA)(H_2O)_2$	71
2.6.6 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Sr(PACCA)(H_2O) \cdot H_2O$	76
2.6.7 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Ba(PACCA)(H_2O) \cdot H_2O$	79
2.6.8 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Ca_2(PAPCA)(H_2O)_2$	83
2.6.9 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Sr(PAPCA)(H_2O) \cdot H_2O$	85
2.6.10 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $Ba_2(PAPCA)(H_2O) \cdot (H_2O)_4$	86
2.7 Βιβλιογραφία.....	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΘΕΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	92
3.1 Όργανα και υλικά.....	92
3.2 Πειραματικό μέρος.....	92
3.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	93
3.3.1 Μέτρηση ρυθμού διάβρωσης δοκιμίων «control».....	94
3.3.2 Αντιδιαβρωτική ικανότητα του συστήματος $BPMGLY-M^{2+}$	95
3.3.3 Αντιδιαβρωτική ικανότητα του συστήματος $PAIBA-M^{2+}$	100
3.3.3 Αντιδιαβρωτική ικανότητα του συστήματος $PACCA-M^{2+}$	104
3.4 Βιβλιογραφία.....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	110
4.1 Συμπεράσματα.....	110
4.2 Προοπτικές.....	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	115

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΘΕΩΡΙΑ

1.1 Φωσφονικά οξέα

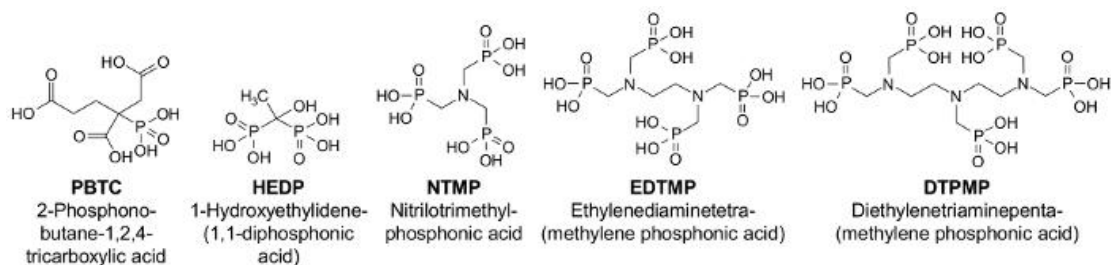
Τα φωσφονικά οξέα αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία ενώσεων του φωσφόρου. Είναι οργανικά δομικά ανάλογα του φωσφορικού οξέος στο οποίο μία εκ των τριών υδροξυλικών ομάδων (-OH) έχει αντικατασταθεί με έναν οργανικό υποκαταστάτη (ομάδα -R). Έχουν γενικό μοριακό τύπο $RP(O)(OH)_2$, με το φώσφορο να έχει τετραεδρική γεωμετρία.¹ Στα κύρια χαρακτηριστικά τους περιλαμβάνεται ο απευθείας δεσμός μεταξύ φωσφόρου-άνθρακα, ο οποίος είναι ανθεκτικός σε χημική υδρόλυση ή θερμική διάσπαση, και η παρουσία της όξινης πολικής και υδρόφιλης ομάδας - $P(O)(OH)_2$. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην κατηγορία των φωσφονικών οξέων δεν περιλαμβάνονται οι φωσφορικοί εστέρες, οι οποίοι έχουν την ομάδα P-O-C, αλλά όχι τον δεσμό P-C.

Η φωσφονική ομάδα, μετά από απλή ή διπλή αποπρωτονίωση, αποκτά ανιοντικό φορτίο «-1» ή «-2», γεγονός στο οποίο οφείλεται η τάση της να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς συναρμογής με μεταλλικά ιόντα M^{n+} ($n = 1-4$).² Η φωσφονική ομάδα μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές μορφές ανάλογα στο pH του διαλύματος που βρίσκεται. Συγκεκριμένα, τα φωσφονικά οξέα είναι ισχυρά οξέα και η σταδιακή αύξηση του pH επιφέρει και την σταδιακή αποπρωτονίωση του οξέος. Σε τιμές pH < 1 η φωσφονική ομάδα είναι πλήρως πρωτονιωμένη, σε τιμές pH = 1-7 μπορεί να υποστεί απλή αποπρωτονίωση, ενώ σε pH > 7 μπορεί να αποπρωτονιωθεί πλήρως (Εικόνα 1.1).¹



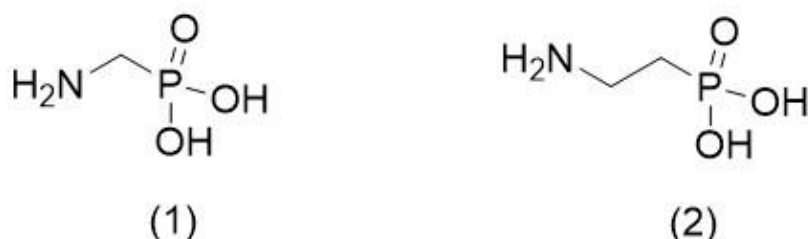
Εικόνα 1.1 Οι τρεις μορφές της φωσφονικής ομάδας: πλήρως πρωτονιωμένη (αριστερά), μονοαποπρωτονιωμένη (κέντρο) και δις-αποπρωτονιωμένη (δεξιά). Ελήφθη από την παραπομπή 3.

Η φωσφονική ομάδα μπορεί να συνυπάρξει και με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο, όπως με καρβοξυλική (-COOH), υδροξύλιο (-OH), αμινομάδα (-NH₂) κτλ. (Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωσφονικών οξέων.

Τα φωσφονικά οξέα περιγράφηκαν για πρώτη φορά το 1944 από τον Pilk, ο οποίος συνέθεσε το αμινομεθυλοφωσφονικό οξύ (AMPA), και ακολούθησαν συνθέσεις παρόμοιων μορίων από τους Kosolaroff και Chavane.⁴ Οι Horiguchi και Kandatsu το 1959 απομόνωσαν το ευρισκόμενο στη Φύση 2-αμινοαιθυλοφωσφονικό οξύ (AEPa) από θαλάσσιες ανεμώνες.^{5,6} (Εικόνα 1.3).



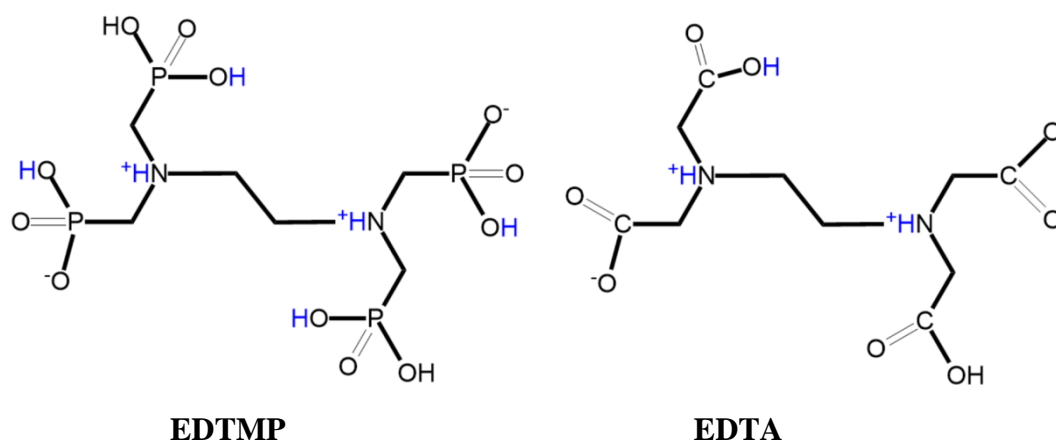
Εικόνα 1.3 Δομές των φωσφονικών οξέων (1) 2-αμινομεθυλοφωσφονικό οξύ (AMPA) και (2) 2-αμινοαιθυλοφωσφονικό οξύ (AEPa).

Σημαντικό γεγονός αποτέλεσε η ανακάλυψη του AEPa στο ανθρώπινο σώμα.⁷ Το AEPa έχει προσδιορισθεί σε μια ποικιλία από ανθρώπινους ιστούς συμπεριλαμβανομένων αυτών του εγκεφάλου, της καρδιάς, του ήπατος, των νεφρών, της σπλήνας και της αορτής.⁸ 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 φωσφονικών, είναι ακόμη ελάχιστα κατανοητός.

Το 1968 αναφέρθηκε από τους Horiguchi, Kittredge και Roberts, η βιοσύνθεση του ΑΕΡΑ από το *Tetrahymena pyriformis*.⁹ Εστέρες του ΑΕΡΑ απαντώνται στα φωσφονολιπίδια, τα οποία και έχουν βρεθεί σε πρωτόζωα, κατώτερους μύκητες, ακόμη και στον άνθρωπο. Ακόμη το ΑΕΡΑ δημιουργεί δεσμό με πρωτεΐνες ή ολιγοσακχαρίτες, σχηματίζοντας φωσφονοπρωτεΐνες ή φωσφονογλυκάνες, αντίστοιχα. Σημαντικές συγκεντρώσεις φωσφονο-πρωτεϊνών έχουν βρεθεί σε θαλάσσιες ανεμώνες και σε ανθρώπινους ιστούς.

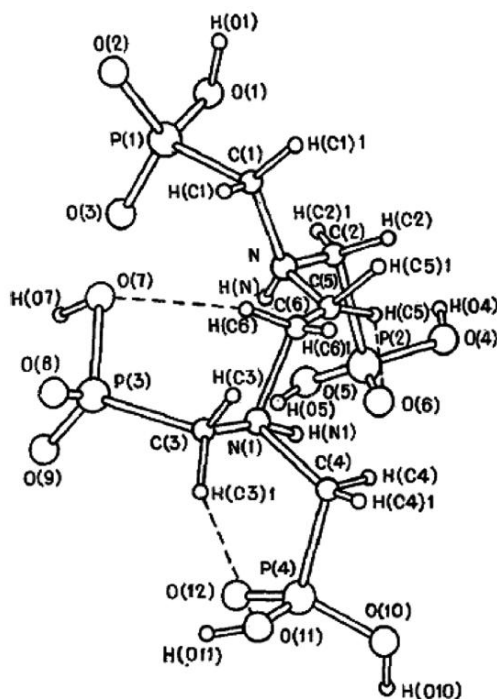
1.2 Αμινοφωσφονικά οξέα

Τα αμινοφωσφονικά οξέα είναι μια σημαντική κατηγορία φωσφονικών οξέων με γενικό τύπο $RN(H)(CH_2PO_3H_2)(CH_2PO_3H)$. Η ιδιαιτερότητα των ενώσεων αυτών οφείλεται στην παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας η οποία προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο. Όπως και στη περίπτωση των απλών φωσφονικών έτσι και στα αμινοφωσφονικά η συμπεριφορά τους εξαρτάται από το pH. Εξ' αιτίας της υψηλής βασικότητας του N, οι αμινομάδες τους βρίσκονται πρωτονιωμένες σε τιμές pH μικρότερες του 10. Έτσι η παρουσία την πρωτονιωμένης αμινομάδας προσδίδει είναι θετικό φορτίο στο μόριο, το οποίο θα πρέπει να καταμετρηθεί στο συνολικό φορτίο του μορίου, καθιστώντας το ένα αμφίφυλο (zwitterion) μόριο. Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το τετραφωσφονικό EDTMP το οποίο είναι δομικό ανάλογο του τετρακαρβοξυλικού EDTA (Εικόνα 1.4).²



Εικόνα 1.4 Δομές των EDTMP (αριστερά) και EDTA (δεξιά) στην αμφιτεριοντική (zwitterionic) μορφή τους.

Οι Polyanchuck *et al.*¹⁰ έχουν προσδιορίσει την δομή του EDTMP από περίθλαση ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Εξαιτίας της βασικότητάς του το άτομο N είναι πρωτονιωμένο και φέρει ένα θετικό φορτίο. Το πρωτόνιο αυτό προέρχεται από εσωτερική πρωτονίωση από μία φωσφορική ομάδα (Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5 Κρυσταλλική δομή του διένυδρου EDTMP. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

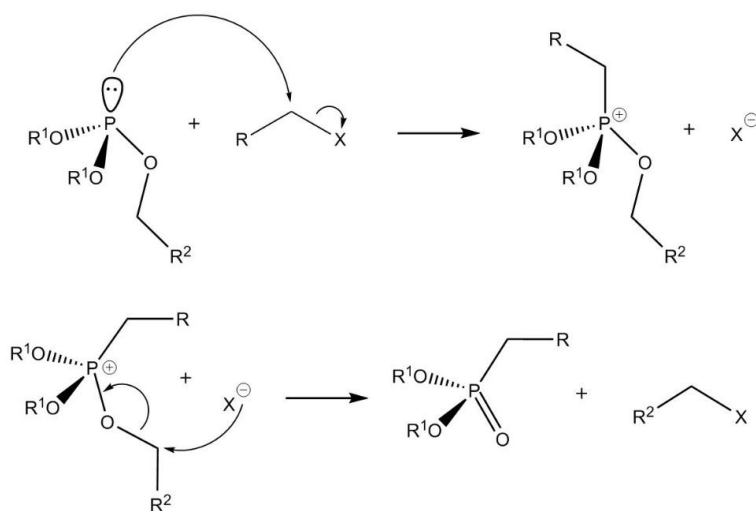
Τα αμινοφωσφονικά οξέα αποτελούν μια σημαντική ομάδα βιολογικά ενεργών ενώσεων και η σύνθεσή τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της συνθετικής οργανικής όσο και της φαρμακευτικής χημείας. Τα οξέα αυτά θεωρούνται δομικά ανάλογα των αμινοξέων και προσομοιάζουν τη μεταβατική κατάσταση στην πεπτιδική υδρόλυση, παρόλο που η φωσφορική ομάδα διαφέρει με την καρβοξυλική ως προς το σχήμα, το μέγεθος και την οξύτητα.¹¹ Επίσης, αποτελούν εξαιρετικούς υποκαταστάτες για τη συναρμογή μεταλλικών ιόντων και συνεπώς χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ιόντων σιδήρου, χαλκού, νικελίου, ουρανίου και άλλων τοξικών μετάλλων κατά την χημική επεξεργασία των υδάτων. Τα οξέα αυτά έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν υμένα σε μεταλλικές επιφάνειες, συνεπώς αποτελούν αποτελεσματικά αντιδιαβρωτικά υλικά/επιστρώσεις. Αμινοφωσφονικά οξέα μπορούν επίσης να συμμετάσχουν στο σχηματισμό μεταλλοργανικών υβριδικών υλικών

(Metal-Organic Frameworks, MOF). Τέλος βρίσκουν εφαρμογές στην τροποποίηση ανόργανων επιφανειών, στον “εμπλουτισμό” (grafting) ανόργανων επιφανειών με οργανικές ενώσεις, καθώς στην κατάλυση και στον ευρύτερο τομέα της νανοτεχνολογίας.

1.3 Σύνθεση φωσφονικών οξέων

Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων έγινε δυνατή το 1905, μετά την ανακάλυψη της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon. Η αντίδραση αυτή ανακαλύφθηκε από τον από τον Michaelis και μελετήθηκε εκτενώς από τον Arbuzon. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί βρωμο- ή ιωδο- παράγωγα.¹

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6. Η αντίδραση ξεκινά με μια S_N2 αντίδραση μεταξύ ενός πυρηνόφιλου φωσφορώδους άλατος και ενός αλκυλαλογονιδίου. Η αντίδραση αυτή δίνει ένα phosphonium το οποίο αποτελεί και το ενδιάμεσο της ολικής αντίδρασης. Στη συνέχεια το ελεύθερο ανιόν του αλογόνου αντιδρά μέσω μιας δεύτερης αντίδρασης S_N2 με το phosphonium δίνοντας μας το επιθυμητό φωσφονικό και ένα αλκυλαλογονίδιο. Όταν το ενδιάμεσο phosphonium που παράγεται είναι χειρόμορφο τότε η υποκατάσταση του αλογόνου πραγματοποιείται με αναστροφή της διάταξης του μορίου όπως εξάλλου αναμένεται για αντιδράσεις S_N2 . Η πραγματοποίηση της αντίδρασης γίνεται σε θερμοκρασίες 150 – 200 °C, αναλόγως της ομάδας R.

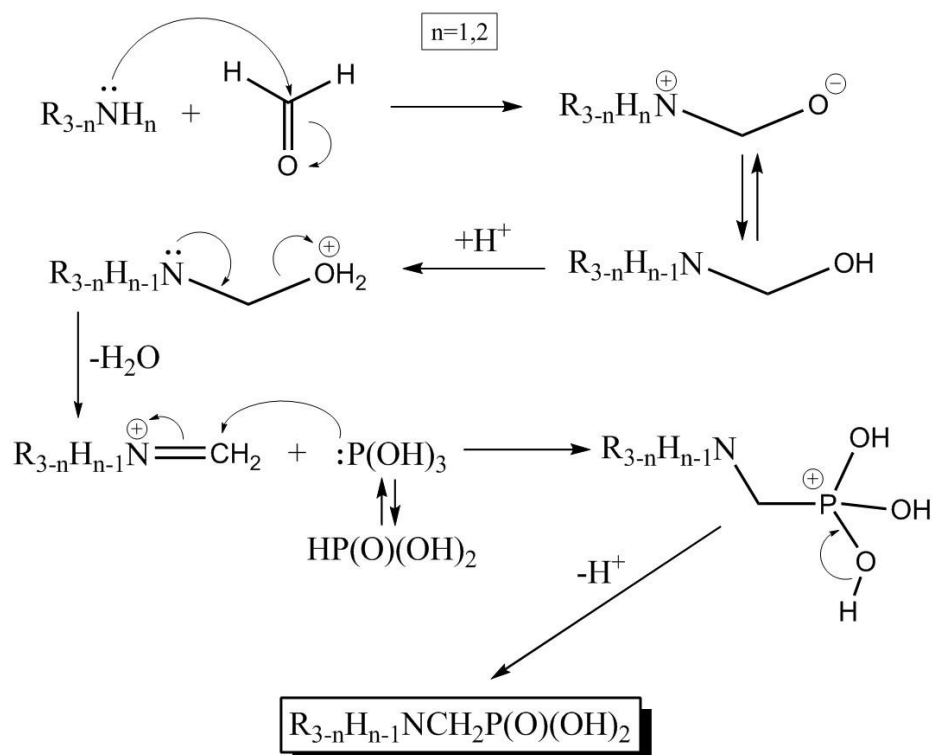


Εικόνα 1.6 Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon. Ελήφθη από την παραπομπή 1.

Η αντίδραση τύπου Mannich, ή Moedritzer-Irani, είναι η πιο συνηθισμένη για την σύνθεση αμινοφωσφονικών οξέων από πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες (τριτοταγείς αμίνες δεν μπορούν να αντιδράσουν). Η σύνθεση των αμινοφωσφονικών οξέων γίνεται μέσω μιας αντίδρασης τύπου Mannich μεταξύ φωσφορώδους οξέος, φορμαλδεΐδης και αμίνης (πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς).^{12,13}



Το υδρογόνο που είναι συνδεδεμένο στο άτομο φωσφόρου του φωσφορώδους οξέος, είναι όξινο και απαιτείται για αυτήν την αντίδραση. Η παρουσία υδροχλωρικού οξέος προστατεύει την πρόωρη οξείδωση του φωσφόρου (από +3 σε +5) και αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης. Η χρήση αμμωνίας, πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμιμών, πολυαμιμών καθώς και υποκατεστημένων αμιμών δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης μεγάλου αριθμού αμινοφωσφονικών οξέων. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης τύπου Mannich δίνεται στην Εικόνα 1.7.

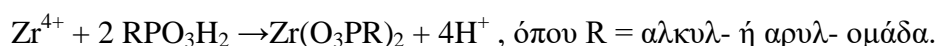


Εικόνα 1.7. Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Mannich. Ελήφθη από την παραπομπή 1.

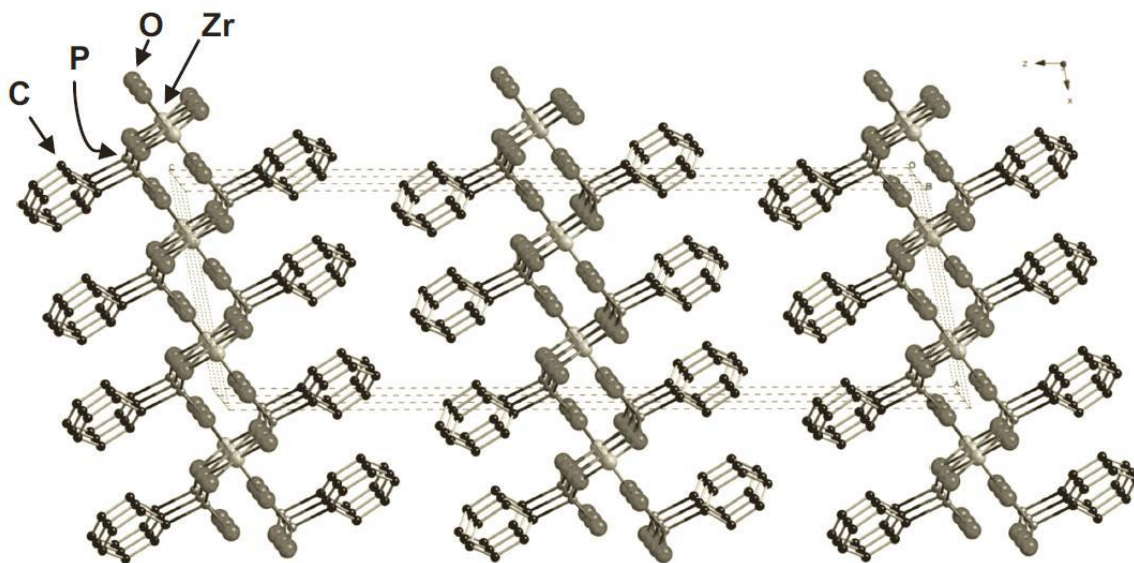
Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης είναι η πυρηνόφιλη προσβολή του αζώτου της αμίνης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται αναδιάταξη και σχηματίζεται μια υδροξυλαμίνη η οποία κάτω από της όξινης συνθήκες αφυδατώνεται και δίνεται ένα άλας ιμίνης. Το φωσφορώδες οξύ συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο και προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο άλας ιμίνης. Το φορτισμένο προϊόν σταθεροποιείται με την απώλεια ενός πρωτονίου για να δώσει το αμινομεθυλοφωσφονικό οξύ.

1.4 Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις περιέχουν ένα ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα και ένα (πολυ)φωσφονικό οξύ και αποτελούν ένα σημαντικό μέρος του πεδίου των ανόργανων-οργανικών υβριδίων ή των μέταλλο-οργανικών σκελετών. Το 1978 ο Giulio Alberti με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν τις πρώτες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, αντιδρώντας απλά μονοφωσφονικά οξέα με ιόντα Zr^{4+} .¹⁴



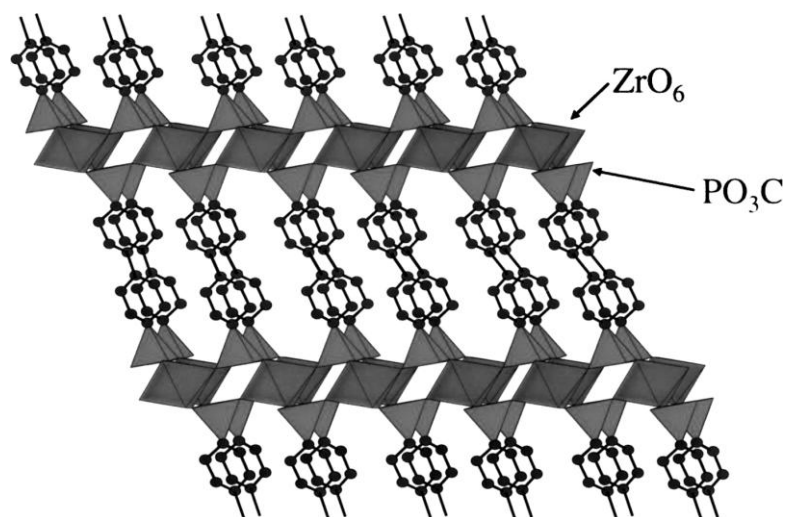
Οι δομές των προϊόντων προτάθηκαν ως φυλλόμορφες, αλλά δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητας των προϊόντων. Το 1993 η δομή του $Zr(O_3PC_6H_5)_2$ προσδιορίστηκε από τον Clearfield και τους συνεργάτες του σε δείγμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του Alberti. Η ένωση, όπως είχε προταθεί, είχε φυλλόμορφη δομή (Εικόνα 1.8) και ήταν το προϊόν υδροθερμικής αντίδρασης διάρκειας 30 ημερών και σε θερμοκρασίες 190-200 °C.



Εικόνα 1.8: Η φυλλόμορφη δομή της ένωσης $Zr(O_3PC_6H_5)_2$. Ελήφθη από την παραπομπή 15.

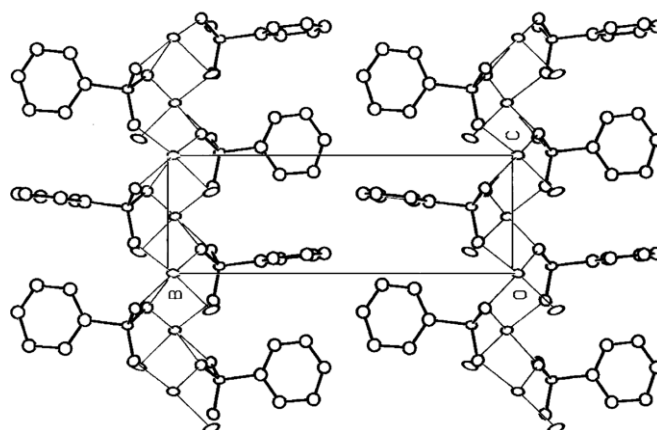
Μετά την ανακάλυψη του Alberti, συντέθηκε ένας μεγάλος αριθμός παρόμοιων ενώσεων με διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες R και με κοινό χαρακτηριστικό τη φυλλόμορφη δομή.

Ο Dines με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν μεταλλοφωσφονικά βασιζόμενα σε διφωσφονικούς υποκαταστάτες και ιόντα Zr^{4+} .¹⁶ Η ιδέα του ήταν να δημιουργηθούν νέες ενώσεις για την χρήση τους στον τομέα της κατάλυσης, έτσι οι φωσφονικοί υποκαταστάτες που επέλεξε είχαν και άλλες ομάδες πέρα από φωσφονικές όπως σουλφονικές, καρβοξυλικές και άλλες. Οι δομές των ενώσεων αυτών ήταν φυλλόμορφες αλλά διέφεραν από τις πρώτες, καθώς οι υποκαταστάτες βρισκόταν σε κάθετη τοποθέτηση προς τα επίπεδα των δομών, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο χώρο μεταξύ των επιπέδων. Αυτές οι ενώσεις ήταν τα πρώτα παραδείγματα υποστηλωμένων δομών στη χημεία των μεταλλοφωσφονικών (Εικόνα 1.9).



Εικόνα 1.9 Υποστρωμαμένη δομή της ένωσης $Zr(O_3PC_{12}H_8PO_3)$. Ελήφθη από την παραπομπή 17.

Δέκα χρόνια μετά τις πρώτες ενώσεις του Alberti, ο Mallouk με τους συνεργάτες του, παρουσίασε τις δομές των Mn, Zn, Co, Mg με φαινυλο- και αλκυλο- φωσφονικούς υποκαταστάτες, οι οποίες ήταν όλες φυλλόμορφες.¹⁸ Στην ένωση $Mn(O_3PC_6H_5)$ τα μεταλλικά κέντρα έχουν οκταεδρική γεωμετρία και δύο από τα φωσφονικά οξυγόνα δρουν χηλικά. Οι φαινυλομάδες είναι στραμμένες κατά 90° μεταξύ τους (Εικόνα 1.10)



Εικόνα 1.10 Η φυλλόμορφη δομή της ένωσης $Mn(O_3PC_6H_5)$. Ελήφθη από την παραπομπή 17.

Ο Mallouk και οι συνεργάτες του συνέθεσαν μεταλλοφωσφονικές ενώσεις με ιόντα λανθανιδών με γενικό τύπο $\text{LnH}(\text{O}_3\text{PMe})_2$ των οποίων οι δομές δεν προσδιορίστηκαν λόγω της προβληματικής ποιότητας των κρυστάλλων.¹⁸ Έκτοτε, ακολούθησε η σύνθεση πληθώρας μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, με διάφορα φωσφονικά και με πολυποίκιλες δομές, προσπάθεια που έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία χρόνια.

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις σχηματίζουν κατά κύριο λόγο ανόργανα-οργανικά υβρίδια και μικροπορώδη στερεά. Στην πλειονότητά τους είναι πολυμερή συναρμογής (1D, 2D, 3D) με φυλλόμορφη-υποστηλωμένη (pillared-layered) δομή. Οι ενώσεις αυτές λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογή σε πεδία όπως η κατάλυση¹⁹, η ιονανταλλαγή²⁰, η προσρόφηση και η αποθήκευση αερίων²¹ κ.α.

Η σύνθεση των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα ή μείγματα νερού και κάποιου πολικού οργανικού διαλύτη (π.χ. αλκοόλες). Έτσι συχνά το νερό συναντάται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και χωρίς εξαίρεση συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται παίζει πρωταρχικό ρόλο στη σταθεροποίηση και το σχηματισμό 1D, 2D και 3D υπερμοριακών δομών.²²

Πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξεχωρίζουν η αργή εξάτμιση του διαλύτη, η διάχυση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας, η σύνθεση μέσω συστημάτων υδρογελών.²³ Όμως οι περισσότερες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις έχουν συντεθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες με υδροθεμικές αντιδράσεις σε αυτόκλειστα (autoclave) συστήματα που ονομάζονται «high-throughput» (HT). Η χρήση τέτοιων συστημάτων επιτρέπει να πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί. Ένα HT σύστημα αποτελείται από υλικά που είναι ανθεκτικά σε συνθήκες διάβρωσης λόγω της χρήσης υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Ένα σύστημα HT αποτελείται από πολλές θέσεις αντιδράσεων με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα πραγματοποίησης πολλών ταυτόχρονων αντιδράσεων κάτω από την ίδια θερμοκρασία (Εικόνα 1.11).²⁴



Εικόνα 1.11 Σύστημα HT με 36 θέσεις αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Ο όγκος του κάθε μικροαντιδραστήρα είναι 5 mL.

Η τιμή του pH του διαλύματος σύνθεσης είναι ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την σύνθεση των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, καθώς έχει σημαντικές επιπτώσεις στην μορφή του φωσφονικού υποκαταστάτη (πρωτονιωμένη, μονο-αποπρωτονιωμένη και δις-αποπρωτονιωμένη μορφή)

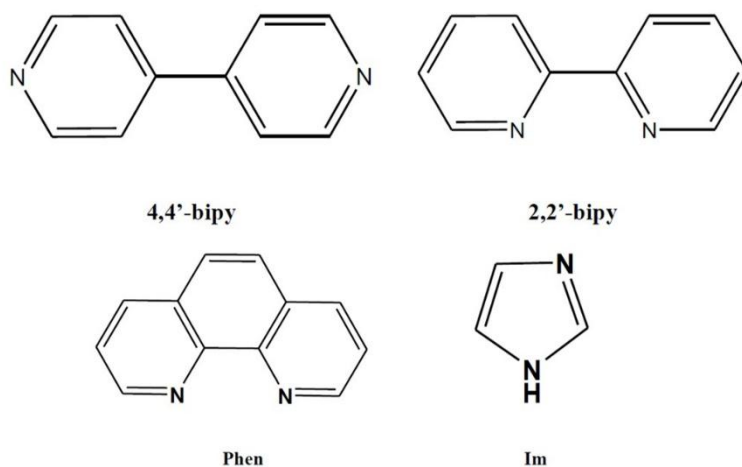
Η τελική δομή ενός μεταλλοφωσφονικού εξαρτάται:

1. από τη φύση του μεταλλικού ιόντος (οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής),
2. από τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη,
3. από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στο μόριο,
4. από τις συνθήκες σύνθεσης (μοριακή αναλογία μετάλλου υποκαταστάτη, συγκέντρωση αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση και pH).
5. Από τη φύση (πολικότητα) του διαλύτη.

Επίσης, είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται ένα δεύτερο μόριο-υποκαταστάτη (συνυποκαταστάτη, auxiliary ligand) ώστε να αυξηθεί η πολυπλοκότητα της μεταλλοφωσφονικής ένωσης, και έτσι να προκύψουν νέες δομικές αρχιτεκτονικές. Τέτοια μόρια είναι συνήθως γραμμικά όπως είναι η πυραζίνη και δομικά ανάλογά της, π.χ. 4,4'-διπυριδίνη, 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθέριο, *trans*-4,4'-αζο-δι(πυριδίνη), και άλλα. Τέτοιου είδους ενώσεις με γενικό μοριακό τύπο M_xL_y έχουν κατασκευαστεί με χρήση πολυπυριδινικών υποκαταστατών όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία.²⁵

Η χημεία των πολυμερών συναρμογής κυριαρχείται από τέτοιου είδους οργανικούς υποκαταστάτες καθώς και από την μίξη καρβοξυλικών και/ ή (πολυ)πυριδινικών υποκαταστατών.²⁶ Η χρήση αρωματικών συνυποκαταστατών που είναι N-ετεροκυκλικές βάσεις (πολυπυριδίνες) όπως η 2,2'-διπυριδίνη, η 1,10-φαινανθρολίνη, το ιμιδαζόλιο και η 4,4'-διπυριδίνη, επιτρέπει την εν δυνάμει δημιουργία π-π

αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου $C-H \cdots \pi$ δημιουργώντας υπερμοριακά συστήματα υψηλής σταθερότητας (Εικόνα 1.12).



Εικόνα 1.12 Σχηματικές δομές συνυποκαταστατών: 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy, γεφυρωτικός), 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy, χηλικός), 1,10-phenanthroline (phen, χηλικός), και Imidazole (Im, τερματικός, ή γεφυρωτικός).

Έτσι, η αρχιτεκτονική του τελικού προϊόντος που προκύπτει μπορεί να είναι 0D, 1D, 2D ή 3D (Εικόνα 1.16). Κάθε διαφορετικός συνυποκαταστάτης μπορεί να δώσει μία καινούρια ένωση, παραδείγματος χάριν η 4,4'-bipyridine χρησιμοποιείται για «γεφύρωση» των μεταλλικών ιόντων στα τελικά προϊόντα, ενώ χηλικοί υποκαταστάτες, όπως 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline χρησιμοποιούνται σαν «modifiers» δηλαδή είναι ικανά να αλλάξουν τη χωροδιάταξη ενός υλικού και να δημιουργήσουν εκ νέου δομές 1D, 2D ή 3D. Παρ' όλα αυτά η χρήση τέτοιου είδους χηλικών υποκαταστατών σε κάποιες περιπτώσεις δεν οδηγεί στην δημιουργία υψηλών διαστάσεων υλικών γιατί περιορίζει τις θέσεις πρόσδεσης των μεταλλικών κέντρων.²⁷

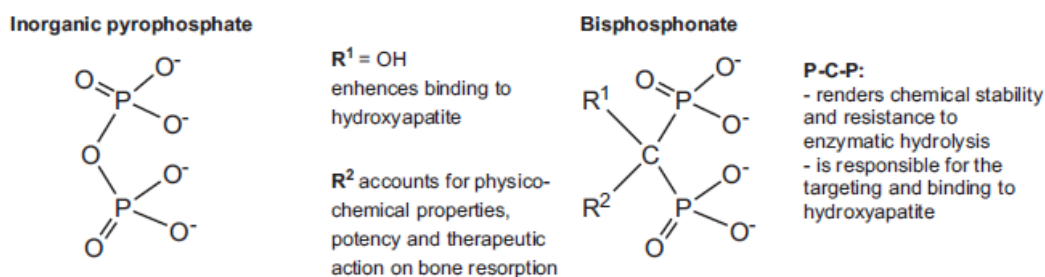
1.5 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων

Η χημεία των φωσφονικών οξέων έχει προσελκύσει την προσοχή των επιστημόνων στο πλαίσιο της βασικής έρευνας, αλλά έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε αρκετούς άλλους τεχνολογικούς και βιομηχανικούς τομείς, όπως επεξεργασία νερού,

εξόρυξη πετρελαίου, επεξεργασία ορυκτών, αποθήκευση αερίων, έλεγχος διάβρωσης, συμπλοκοποίηση και απομόνωση μετάλλων, οδοντιατρικά υλικά, αναστολή ενζύμων, στόχευση οστού, θεραπεία καρκίνου, χημεία παρένθεσης, κλπ.² Στη συνέχεια παρατίθενται μερικά βασικά παραδείγματα εφαρμογών των φωσφονικών οξέων.

1.5.1 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην φαρμακευτική χημεία

Τα φωσφονικά οξέα στη φαρμακευτική χημεία βρίσκουν εφαρμογή στην καταπολέμηση της οστεοπόρωσης, αλλά και άλλων ασθενειών που έχουν σχέση με το μεταβολισμό του ασβεστίου. Συγκεκριμένα, τα διφωσφονικά οξέα (*bis-phosphonates* ή *gem-phosphonates*) έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνουν την οστική μάζα και επιφέρουν μείωση κατά το ήμισυ στο ρυθμό καταγμάτων της σπονδυλικής στήλης, του ισχίου καθώς και άλλων σημείων που προσβάλλονται από την οστεοπόρωση. Τα διφωσφονικά είναι δομικά ανάλογα των ενδογενών πυροφωσφορικών στα οποία ένα άτομο άνθρακα αντικαθιστά το κεντρικό άτομο οξυγόνου στο πυροφωσφορικό. Η υποκατάσταση του ατόμου του οξυγόνου που συνδέει δύο φωσφορικές μονάδες του ανόργανου πυροφωσφορικού (P-O-P) με ένα άτομο άνθρακα σε διφωσφονικά (P-C-P) όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.13, καθιστά τα τελευταία χημικώς σταθερά, ανθεκτικά σε διάσπαση με ενζυματική υδρόλυση και κατάλληλα για χρήση *in vivo*.^{27,28,29}



Εικόνα 1.13: Σχηματική δομή του πυροφωσφορικού (αριστερά) και του διφωσφονικού (δεξιά). Ελήφθη από την παραπομπή 28.

Υπάρχουν δύο βασικά στοιχεία στο σχεδιασμό των φαρμάκων που έχουν ως βάση τα διφωσφονικά: α) η σχετική συγγένεια (affinity) με το ανόργανο τμήμα των οστών και β) η αναστολή της οστικής απορρόφησης. Οι πτυχές αυτές πληρούνται από διαφορετικά μέρη των μορίων των διφωσφονικών και παλαιότερες μελέτες έδειξαν

ότι δεν εξαρτώνται απαραίτητα το ένα από το άλλο. Η χαρακτηριστική ομάδα P-C-P επιτρέπει την εισαγωγή πολυάριθμων υποκαταστατών R1 και R2 που οδήγησαν στη σύνθεση μεγάλου αριθμού ενώσεων με διαφορετικές ιδιότητες. Γενικά οι δύο φωσφονικές ομάδες μαζί με μια ομάδα υδροξυλίου στη θέση R1 προσδίδουν υψηλή συγγένεια στο ανόργανο τμήμα των οστών και δρουν σαν «αγκίστρι» (bone hook). Αυτές είναι υπεύθυνες για την στόχευση και την δέσμευση των διφωσφονικών από τα εκτιθέμενα ιόντα Ca^{2+} της επιφάνειας του υδροξυαπατίτη των οστών. Όταν εντοπιστεί στο εσωτερικό του οστού, η δομή και τρισδιάστατη διαμόρφωση της πλευρικής αλυσίδας R2 (όπως και οι φωσφονικές ομάδες στο μόριο), προσδιορίζουν την βιολογική δραστηριότητα της ένωσης και επηρεάζουν την ικανότητα των φαρμάκων να αλληλεπιδρούν με συγκεκριμένους μοριακούς στόχους.

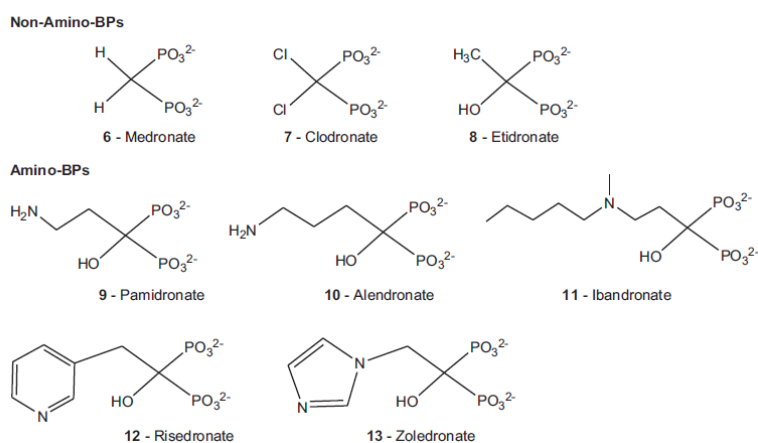
Η επιλεκτικότητα και η δραστηριότητα των διφωσφονικών προέρχονται από τις παρεμβάσεις που έχουν γίνει στη χημική τους δομή. Επίσης, η παρουσία των δύο φωσφονικών ομάδων στον βασικό κορμό των διφωσφονικών (P-C-P) είναι υπεύθυνη για την μεγάλη εκλεκτική συγγένεια για δισθενή μεταλλικά ιόντα όπως ιόντα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

Η R2 πλευρική αλυσίδα του αλειφατικού άνθρακα είναι υπεύθυνη για την βιολογική δραστηριότητα των διφωσφονικών. Επιπλέον, όταν η R1 πλευρική αλυσίδα είναι μια υδροξυλομάδα, τα φωσφονικά έχουν την ικανότητα να συναρμοστούν χηλικά με ιόντα ασβεστίου πιο αποτελεσματικά με τριδοντικό (δια μέσου δύο φωσφονικών οξυγόνων και ενός υδροξυλικού οξυγόνου) παρά με διδοντικό (δια μέσου δύο φωσφονικών οξυγόνων) τρόπο.

Η εισαγωγή μιας αμινομάδας στο άκρο της R2 αλυσίδας παρήγαγε μόρια με αυξημένη φαρμακευτική δραστηριότητα. Έτσι προέκυψαν τα αμινο-διφωσφονικά με μια δευτεροταγή/τριτοταγή αμινομάδα, τα οποία είναι ακόμα πιο αποτελεσματικά, ενώ μέγιστη δραστηριότητα παρατηρήθηκε όταν το άτομο του αζώτου ανήκει σε ετεροκυκλικό δακτύλιο της R2 πλευρικής ομάδας.

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

Εξαιτίας των διαφορετικών μοριακών τρόπων δράσης, μπορούν να ταξινομηθούν σε τουλάχιστον 2 ομάδες, η πρώτη περιλαμβάνει τα μη-αζωτούχα διφωσφονικά που ίσως μοιάζουν περισσότερο με το πυροφωσφορικό και η δεύτερη αποτελείται από περισσότερο ισχυρά, αζωτούχα διφωσφονικά. Τα διφωσφονικά αυτά απεικονίζονται στην Εικόνα 1.14.



Εικόνα 1.14: Αζωτούχα και μη-αζωτούχα διφωσφονικά. Ελήφθη από παραπομπή 28.

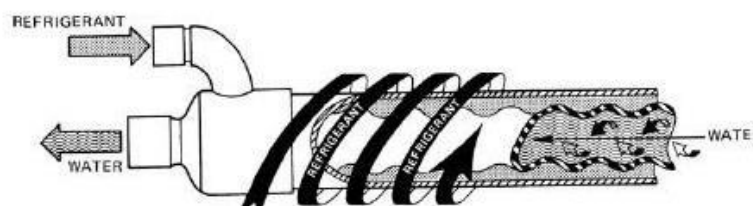
Τα μη αζωτούχα διφωσφονικά μεταβολίζονται στο κύτταρο σε ενώσεις που αντικαθιστούν το τελικό πυροφωσφορικό ήμισυ της τριφωσφορικής αδενοσύνης (ATP), σχηματίζοντας ένα μη λειτουργικό μόριο που συναγωνίζεται με το ATP στον κυτταρικό ενεργειακό μεταβολισμό. Τα αζωτούχα διφωσφονικά ενεργούν στον οστεομεταβολισμό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

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

- 1) Έμμεση, με παρεμβολή των οστεοβλαστών, ή άμεση αναστολή της επιστράτευσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών,
- 2) Αναστολή της δράσης των οστεοκλαστών στην επιφάνεια των οστών
- 3) Μείωση του χρόνου ζωής των οστεοκλαστών κατά πάσα πιθανότητα μέσω κυτταρικής απόπτωσης.^{28,30,31,32}

1.5.2 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία

Τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές ιζηματογένεσης (scale inhibitors).^{33,34,35} Η χρήση τους αυτή βασίζεται στην ικανότητα τους να προσροφούνται σε συγκεκριμένα επίπεδα του αυξανόμενου κρυστάλλου και να παρεμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη του (crystal poisoning). Στην επεξεργασία του φυσικού νερού τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται ως χημικοί υποκαταστάτες για πολλά είδη μεταλλικών κατιόντων, σχηματίζοντας μεταλλοφωσφονικά σύμπλοκα, εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη καταβύθιση ιζημάτων. Το φυσικό νερό χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και του χαμηλού κόστους του. Ωστόσο, η παρουσία διαλυμένων μετάλλων και ανόργανων συστατικών μέσα σε αυτό συχνά συνεπάγεται την καταβύθιση και επικάλυψη τους στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας. Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται στην Εικόνα 1.15.



Εικόνα 1.15 Σχηματική απεικόνιση ενός υδροψυκτικού μέσου.

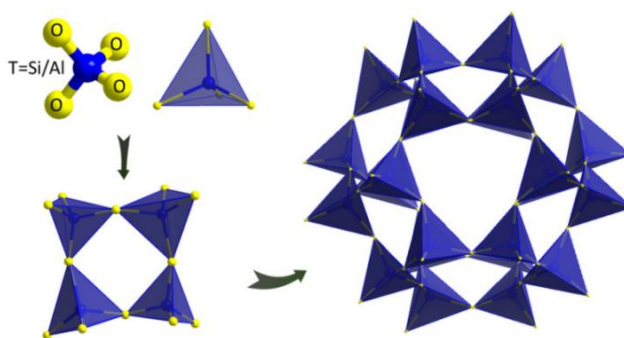
Τα συχνότερα σχηματιζόμενα ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες είναι ανθρακικά, φωσφορικά, θειικά και πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Τα ιζήματα αυτά επικαθονται πάνω σε “κρίσιμες” επιφάνειες του θερμοεναλλάκτη, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ορθής λειτουργίας του, καθώς και την ομαλή ροή του νερού (λόγω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

Τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές μεταλλικής διάβρωσης και επικάλυψης ανόργανων αλάτων. Η «διάβρωση» είναι η σταδιακή αποικοδόμηση υλικών, συνήθως μετάλλων, μέσω χημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον. Η οξείδωση μεταλλικών είναι η συνηθέστερη αντίδραση. Τα φωσφονικά εισάγονται στο

σύστημα σε ποσότητες της τάξης των ppm ως οξέα ή σαν διαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων και σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) σε σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH. Η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος. Αυτά τα μεταλλοφωσφονικά σύμπλοκα επικάθονται πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες των σωληνώσεων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός σταθερού προστατευτικού υμενίου (film/coating). Αυτοί οι παρεμποδιστές αναφέρονται συχνά ως διεπιφανειακοί παρεμποδιστές (interface inhibitors). Οι πιο συχνοί παρεμποδιστές ευρείας χρήσης είναι ο HEDP (1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), AMP [amino-tris(methylenephosphonic acid)] και HPAΑ (hydroxylphosphonoacetic acid).² Στο Κεφάλαιο 3 αναλύεται εκτενώς η μεταλλική διάβρωση και η δράση των φωσφονικών οξέων ως παρεμποδιστές.

1.5.3 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην αποθήκευση αερίων

Οι ζεόλιθοι, είναι υλικά που υπάρχουν στη φύση και τα οποία με τη απότομη θέρμανση, χάνουν μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που είχαν απορροφήσει.³⁶ Αποτελούνται από τετράεδρα $[SiO_4]$ ως δομικούς λίθους τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν μερικώς από τετράεδρα $[AlO_4]^-$. Το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στο πλαίσιο, αντισταθμίζεται από κατιόντα που βρίσκονται μέσα στους πόρους (Εικόνα 1.16).



Εικόνα 1.16 Δομικές μονάδες ζεόλιθων. Ελήφθη από την παραπομπή 37.

Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα συντέθηκε το πρώτο συνθετικό ανάλογο του ζεόλιθου ενώ το 2011 έγινε προσπάθεια για τη δημιουργία συνθετικών ζεολίθων με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων.³⁸ Το 1980 ο Flanigen και οι συνεργάτες του συνέθεσαν το

αργιλοφωσφορικό ανάλογο του αργιλοπυριτικού ζεόλιθου.³⁹ Τα αργιλοφωσφορικά δεν έχουν την ανάγκη για αντισταθμιστικά κατιόντα καθώς το αρνητικό φορτίο κάθε $[\text{AlO}_4]^-$ τετράεδρου αντισταθμίζεται από το θετικό φορτίο κάθε $[\text{PO}_4]^+$ τετράεδρου.

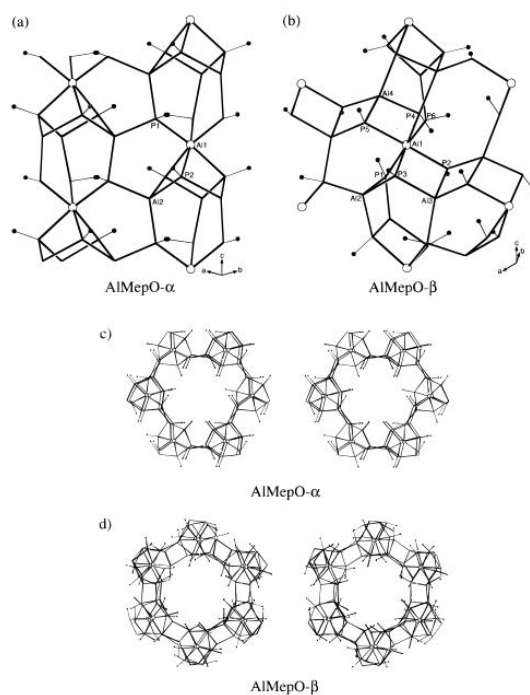
Ο όρος μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) ορίστηκε από τον Yaghi⁴⁰ το 1995 και χρησιμοποιείται ευρέως για όλα τα κρυσταλλικά υλικά, οργανικά-ανόργανα υβρίδια όπου ένα μεταλλικό κατιόν ή ένα σύμπλεγμα οξυγόνου-μετάλλου συναρμόζεται με πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες (φωσφονικά, καρβοξυλικά, σουλφονικά) σχηματίζοντας μονοδιάστατες, δισδιάστατες ή τρισδιάστατες δομές, οι οποίες μπορεί να είναι πορώδεις.

Τα μεταλλικά κατιόντα μπορούν να συναρμοστούν με τα οργανικά μόρια με διάφορους τρόπους, οδηγώντας σε ένα πλήθος από δομές με διάφορες εφαρμογές. Τα MOFs είναι πορώδη υλικά με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (surface area) που γνωρίζουμε έως σήμερα.⁴¹ Οι εσωτερικές επιφάνειες για τα πιο πορώδη MOFs υπερβαίνουν τα $5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, πολύ μεγαλύτερες από τις τυπικές επιφάνειες πολλών ζεόλιθων οι οποίες είναι μερικές εκατοντάδες $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ακόμη ένα πλεονέκτημα σε σχέση με τους ζεόλιθους, είναι η δυνατότητα χρήσης πληθώρας οργανικών υποκαταστατών στη σύνθεσή τους, καθώς το μήκος του υποκαταστάτη μπορεί να καθορίσει το μέγεθος των πόρων σε αυτά,^{42,43} ενώ οι λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν μέσα στις επιφάνειες των πόρων καθορίζονται από τον οργανικό υποκαταστάτη και επηρεάζουν την απορρόφηση και αποθήκευση των αερίων.⁴⁴

Τα φωσφονικά είναι αποτελεσματικοί χηλικοί υποκαταστάτες που συναρμόζονται με ένα πλήθος μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα να έχουν ερευνηθεί πολύ στην δημιουργία πορώδων υλικών. Παρόμοια με το φωσφορικό ιόν $[\text{PO}_4]^{3-}$, το φωσφονικό ιόν $[\text{R-PO}_3]^{2-}$ δημιουργεί εκτεταμένα υβριδικά δίκτυα με πολλά μεταλλικά ιόντα. Τα ανόργανα-οργανικά υβρίδια μεταλλοφωσφονικών ενώσεων προσφέρουν ένα εναλλακτικό σύνολο χημικών και δομικών δυνατοτήτων, αλλά κανένα από αυτά τα υλικά δεν κατέχει πόρους μεγαλύτερους από 6 \AA με αποτέλεσμα τη χαμηλή απορρόφηση. Στη χημεία μεταλλοφωσφονικών ενώσεων υπάρχει μια πλούσια ποικιλία φωσφονικών δομικών μονάδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια και να σχηματίσουν ισχυρούς δεσμούς με ένα εύρος μεταλλικών κατιόντων όταν συνδέονται μέσω ενός, δύο ή τριών ατόμων οξυγόνου ανά φωσφονικές ομάδες. Λόγω του γεγονότος ότι ο δεσμός $\text{O}_3\text{P-C}$ είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει μεγάλη προοπτική για την παρασκευή θερμικά

σταθερών πλαισίων φωσφονικών που θα ήταν ανταγωνιστικά με MOF καρβοξυλικών μετάλλων σε εφαρμογές.²

Το 1997 αναφέρθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των πορώδων aluminium methylphosphonates α - και β -AlMePO, τα οποία παρουσιάζουν προσρόφιση αερίου N_2 (Εικόνα 1.17).⁴⁵



Εικόνα 1.17 Δομές των MOFs α - και β -AlMePO. Ελήφθη από την παραπομπή 45.

Έκτοτε οι προσπάθειες σύνθεσης πορώδων μεταλλοφωσφονικών, γνώρισαν μεγάλη άνθηση. Χαρακτηριστικά, αναφέρονται πορώδη μεταλλοφωσφονικά με διάφορους φωσφονικούς υποκαταστάτες. Με το φωσφονικό 1,3,5,7-tetrakis(4-phenylphosphonic acid)-adamantane, η κρυσταλλική δομή του με Cu^{2+} έχει ειδική επιφάνεια σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφισης CO_2 , περίπου $200 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφισης N_2 , η πλήρως αποδιαλυτωμένη δομή έχει ειδική επιφάνεια $2800 \text{ m}^2/\text{g}$.⁴⁶ Με το φωσφονικό 1,3,5-tris(4-phosphonophenyl)benzene, η κρυσταλλική δομή του με Sr^{2+} έχει ειδική επιφάνεια $146 \text{ m}^2/\text{g}$ σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφισης CO_2 .⁴⁷ Χρησιμοποιώντας τα φωσφονικά οξέα 4-(4'-phosphonophenoxy)-phenylphosphonic acid, 4,4'-biphenylenbisphosphonic acid αναφέρονται άμορφα υλικά με Zr^{4+} , Sn^{4+} τα οποία σύμφωνα με μελέτες με ισόθερμες προσρόφισης N_2 παρουσιάζουν ειδικές επιφάνειες $300\text{-}480 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ τα υλικά Sn^{4+} -bisphosphonates έδειξαν $4.2 \text{ wt } \%$ απορρόφιση για το αέριο NO .⁴⁸ Με το φωσφονικό

οξύ 4,4'-biphenylenbisphosphonic, φωσφορικό οξύ και το ιόν Al^{3+} έχουμε τη δημιουργία άμορφων πορώδων υλικών τα οποία παρουσιάζουν απορρόφηση αέριου H_2 (1.64 wt % για το υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό φωσφορικού οξέος).⁴⁹ Με το φωσφορικό οξύ 1,4-dihydroxy-2,5-benzenediphosphonic acid και μεταλλικό ιόν το Zn^{2+} , αναφέρθηκε πορώδες κρυσταλλικό υλικό του οποίου η ειδική επιφάνεια είναι $209 \text{ m}^2/\text{g}$ σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης N_2 .⁵⁰

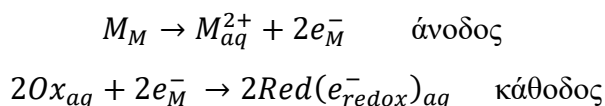
Με τα πιο απλά φωσφονικά, οι συνήθεις δομές που λαμβάνονται είναι φυλλόμορφες (2D) και εκτενής χημεία έχει δημιουργηθεί για την αξιοποίηση του χώρου ανάμεσα στα επίπεδα των δομών αυτών. Υποστηλώνοντας τα επίπεδα, μπορούν να δημιουργηθούν πόροι, καθώς αυτά ενώνονται στην τρίτη διάσταση.^{17,51}

1.6 Εφαρμογές φωσφονικών οξέων στην αντιδιαβρωτική προστασία

1.6.1 Μεταλλική διάβρωση

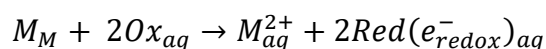
Τα μεταλλικά υλικά κατά την έκθεσή τους σε ατμοσφαιρικό και υδατικό περιβάλλον διαβρώνονται. Η σύγχρονη επιστήμη της διάβρωσης άρχισε μελετάται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα από τα μοντέλα που πρότειναν ο Evans¹ και οι Wanger και Traud.⁵³ Τα δυο μοντέλα έχουν ενταχθεί στην θεωρητική ηλεκτροχημική θεωρία της διάβρωσης, η οποία περιγράφει τη μεταλλική διάβρωση ως μία ηλεκτροχημική αντίδραση που συνίσταται από την οξείδωση των μετάλλων και την ταυτόχρονη αναγωγή του οξυγόνου.⁵⁴ Στο παρόν Κεφάλαιο θα εξετάσουμε την μεταλλική διάβρωση σε υδατικό περιβάλλον.

Η βασική διεργασία της μεταλλικής διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα αποτελείται από την ανοδική διάλυση των μετάλλων και την καθοδική μείωση των οξειδωτικών που υπάρχουν στο διάλυμα, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



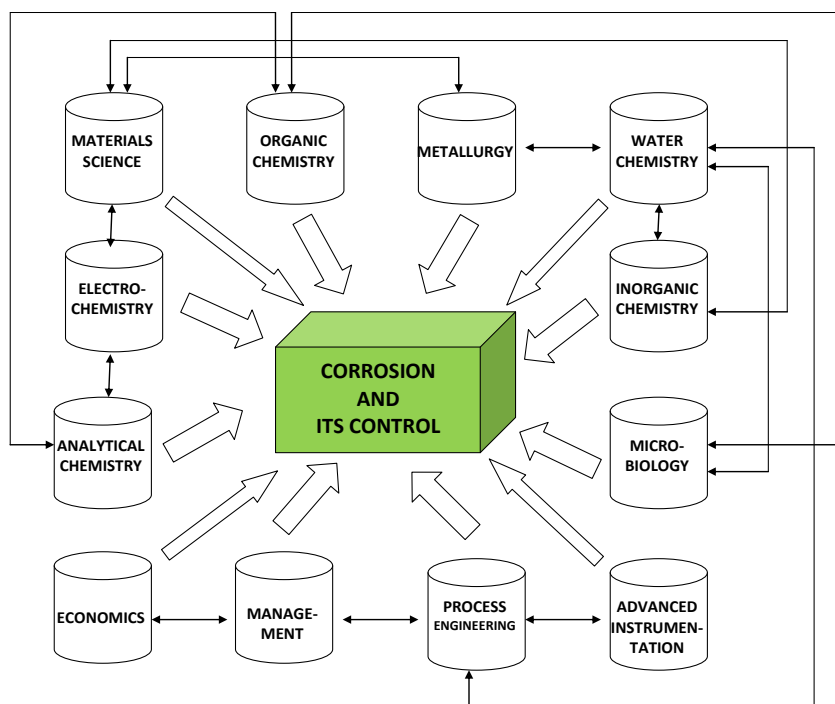
Όπου, M_M είναι το μέταλλο στην οξειδωτική κατάσταση που βρίσκεται στον μεταλλικό δεσμό, M_{aq}^{2+} είναι το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν σε υδατικό διάλυμα, το e_M^- είναι το ηλεκτρόνιο του μετάλλου, το Ox_{aq} είναι το οξειδωτικό, το $Red(e_{redox}^-)_{aq}$

είναι το αναγωγικό και το e^-_{redox} είναι το οξειδοαναγωγικό ηλεκτρόνιο στο αναγωγικό. Η συνολική αντίδραση της διάβρωσης είναι η εξής:



Αυτές οι αντιδράσεις είναι διεργασίες μεταφοράς φορτίου που συμβαίνουν κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ μετάλλου και του υδατικού διαλύματος. Στην μεταλλική διάβρωση η καθοδική διεργασία διεξάγεται με την μείωση των ιόντων υδρογόνου και την μείωση των μορίων οξυγόνου στο υδατικό διάλυμα, διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου, και συμβαίνουν σε όλη την διεπιφάνεια του μετάλλου και του διαλύματος. Η ανοδική διάλυση του μετάλλου είναι μια διαδικασία μεταφοράς ιόντων σε όλη τη διεπιφάνεια⁵⁵.

Η διάβρωση αποτελεί ένα ευρύ επιστημονικό πεδίο και έτσι ο ακριβής ορισμός της εξαρτάται από το επιστημονικό πεδίο το οποίο τη μελετά. (Εικόνα 1.18). Όλοι όμως οι διαφορετικοί ορισμοί έχουν μια σημαντική κοινή συνισταμένη: την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων με έναν ανεπιθύμητο τρόπο. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044, διάβρωση είναι μία "φυσικοχημική αλληλεπίδραση, που είναι συνήθως ηλεκτροχημικής φύσεως, μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντός του, που οδηγεί σε μεταβολές των ιδιοτήτων του μετάλλου και η οποία συχνά οδηγεί σε αστοχία της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος, ή του μηχανικού συστήματος της οποίας αυτά αποτελούν ένα μέρος".⁵⁶

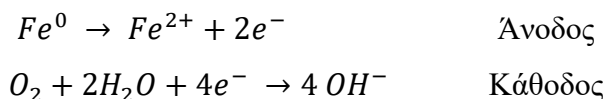


Εικόνα 1.18: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την πραγματική διεπιστημονική φύση της διάβρωσης, και πώς δημιουργεί συνέργειες μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών κλάδων. Ελήφθη από την παραπομπή 56.

3.1.2 Βιομηχανικό νερό

Στη βιομηχανία το φυσικό νερό χρησιμοποιείται ως μέσο ψύξης (cooling) και θέρμανσης (boiler) και σε διαδικασίες αφαλάτωσης (desalination) και εξόρυξης πετρελαίου (oilfield drilling). Το φυσικό νερό περιέχει διαλυμένα μεταλλικά κατιόντα και ανόργανα ανιόντα, η παρουσία των οποίων επιφέρει προβλήματα στην λειτουργία των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων λόγω της εναπόθεσης (scale formation) δυσδιάλυτων αλάτων (π.χ. ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού ασβεστίου, διοξειδίου του πυριτίου και πυριτικών αλάτων των Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Η εναπόθεση αυτή, εξαρτάται από τη σύσταση/χημεία του νερού, το pH, τη θερμοκρασία, καθώς και από την ταχύτητα ροής του σε σωληνώσεις. Επίσης, η χρήση του φυσικού νερού έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη αποικιών μικροοργανισμών πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Και στις δυο περιπτώσεις επιταχύνεται η διαδικασία της διάβρωσης.

Ο χάλυβας (carbon steel) χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μεταλλικές σωληνώσεις λόγω της συμβατότητας με άλλα μέταλλα και του χαμηλού του κόστους. Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του χάλυβα συμβαίνουν οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις αυτές προωθούν το σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων των Fe^{2+} και Fe^{3+} στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, όπως π.χ. οξειδία του σιδήρου (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) και υδροξείδια $[Fe(OH)_3]$. Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών εξαρτάται από το pH του συστήματος, τη θερμοκρασία, τα διαλυμένα στερεά στο νερό και από την υψηλή ταχύτητα ροής του, καθώς και από τη διαλυτότητα του οξυγόνου. Αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών είναι η μείωση της λειτουργικής διαμέτρου των σωληνώσεων και κατά συνέπεια η μείωση της απόδοσης των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων καθώς και η σταδιακή καταστροφή τους (Εικόνα 1.19).



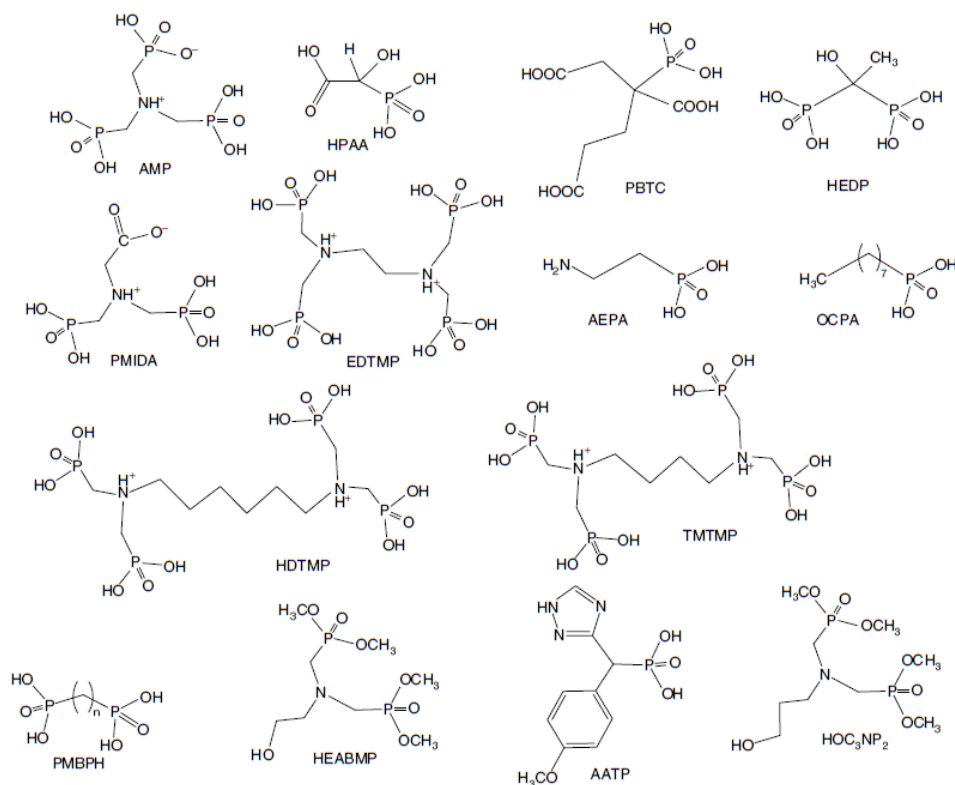
Εικόνα 1.19: Παραδείγματα εναπόθεσης αλάτων και διάβρωσης σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα. Ελήφθη από την παραπομπή 57.

Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία τόσο η αντιμετώπιση όσο και παρεμπόδιση της διάβρωσης σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι αντιμετώπισης των προβλημάτων που προέρχονται από την διάβρωση όπως είναι ο χημικός καθαρισμός με οξέα, η μηχανική απομάκρυνση των ιζημάτων και η χρήση χημικών πρόσθετων για τον περιορισμό της διάβρωσης. Στις δυο πρώτες περιπτώσεις είναι η αναγκαία η διακοπή της λειτουργίας των συστημάτων, γεγονός που επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στην βιομηχανία.

3.1.3 Χρήση φωσφορικών οξέων ως παρεμποδιστές μεταλλικής διάβρωσης

Ο έλεγχος της διάβρωσης (corrosion control) μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, ένας εκ των οποίων είναι η χρήση χημικών προσθέτων. Τα χημικά πρόσθετα αναμειγνύονται με την υδατική φάση που βρίσκεται σε επαφή με την μεταλλική επιφάνεια που πρόκειται να αναμιχθεί. Αυτά ονομάζονται παρεμποδιστές διάβρωσης (corrosion inhibitors) και ο σκοπός τους είναι να καθυστερούν την μεταλλική διάβρωση ή ιδανικά να την σταματούν.⁷ Μια κατηγορία παρεμποδιστών είναι οι «παρεμποδιστές διάβρωσης συναρμοστικού τύπου» (complexing type), όπως τους έχει ονομάσει ο Kuznetsov,⁵⁹ οι οποίοι λειτουργούν με βάση τον σχηματισμό συμπλόκου με μεταλλικά ιόντα. Οι παρεμποδιστές διάβρωσης είναι αποτελεσματικοί στη μείωση της μεταλλικής διάβρωσης κάτω από φυσικές συνθήκες λόγω του σχηματισμού μερικώς σχηματιζόμενων διαλυτών ενώσεων με τα μεταλλικά ιόντα που ήδη υπάρχουν στο διάλυμα.⁶⁰ Πρέπει να τονιστεί ότι οι παρεμποδιστές πρέπει να μη περιέχουν καρκινογόνα χρωμικά, νιτρικά, ανόργανες ενώσεις φωσφόρου κλπ.⁶¹

Από την δεκαετία του '80 και έπειτα, η χρήση των φωσφορικών οξέων ως παρεμποδιστές διάβρωσης έγινε μία από τις κυρίαρχες προσεγγίσεις στην παρεμπόδιση της διάβρωσης.⁶² Σε κατάλληλες τιμές του pH τα φωσφορικά οξέα υπάρχουν (μερικώς ή πλήρως) στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή. Υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με τη χημεία αποπρωτονίωσης των φωσφορικών οξέων.⁶³ Παρουσία μεταλλικών κατιόντων (κυρίως μέταλλα αλκαλικών γαιών), σχηματίζουν δυσδιάλυτες ενώσεις, οι οποίες τελικά καθιζάνουν στην μεταλλική επιφάνεια για να σχηματίσουν ένα ιδανικό δισδιάστατο προστατευτικό λεπτό υμένιο. Μερικά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.20.



Εικόνα 1.20: Χημικές δομές παρεμποδιστών (αναστολέων) διάβρωσης που περιέχουν την φωσφονική ομάδα. Ελήφθη από την παραπομπή 56.

Τα φωσφονικά οξέα, περιέχουν πολλαπλές φωσφονικές ομάδες $R-PO_3H_2$ (R = οργανική ομάδα) και στις τιμές $pH = 7.0 - 9.8$ που κυμαίνεται το pH των ψυκτικών συστημάτων, βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή. Σε $pH 6.8 - 9.8$ τα φωσφονικά πρόσθετα είναι αποτελεσματικά στη μείωση του ρυθμού διάβρωσης, και εισαγόμενα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης μερικών ppm), σχηματίζουν υδατοδιαλυτές ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές προσροφώνται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, σχηματίζοντας ένα λεπτό προστατευτικό υμένιο. Τα φωσφονικά εισάγονται στο σύστημα είτε ως οξέα ή ως υδατοδιαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων, αλλά σχηματίζουν εύκολα σταθερά σύμπλοκα με άλλα μεταλλικά κατιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, ιδίως αυτά των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) και δισθενών μετάλλων (κυρίως ψευδαργύρου, ο οποίος προστίθεται επί τούτου στο σύστημα).⁶⁰

Επιπλέον, η χρήση φωσφονικών οξέων σε συνδυασμό με πολυμερή διασποράς (εισαγόμενων σε ποσότητες της τάξης των ppm) έχουν τη δυνατότητα παρεμπόδισης σχηματισμού δυσδιαλύτων αλάτων, για παράδειγμα ανθρακικού ασβεστίου, και την επικάθεισή τους πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες. Αυτή η ιδιότητά τους οφείλεται στην ικανότητά τους να προσροφώνται πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια των σχηματιζόμενων ναοκρυστάλλων του άλατος, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξή του. Αξίζει να αναφερθεί ότι μια χρήσιμη ιδιότητα ενός τέτοιου παρεμποδιστή, είναι το να παραμένει διαλυτός μέσα στο σύστημα.^{64,65} Τα φωσφονικά, όταν αναμειγνύονται με ορισμένα μεταλλικά κατιόντα και πολυμερή, μειώνουν τη βέλτιστη συγκέντρωση αναστολέα που απαιτείται για την αναστολή λόγω συνεργιστικών επιδράσεων.⁶⁶ Η συνέργεια είναι ένα από τα σημαντικά αποτελέσματα στη διαδικασία αναστολής και χρησιμεύει ως βάση για την ανάπτυξη όλων των σύγχρονων συνθέσεων αναστολέων διάβρωσης.⁶⁷

Ένας «ιδανικός» φωσφονικός παρεμποδιστής διάβρωσης, θα πρέπει⁶⁰:

- (α) Να είναι ικανός να δημιουργεί μεταλλοφωσφονικά λεπτά προστατευτικά υμένια πάνω στη μεταλλική επιφάνεια.
- (β) Να μην σχηματίζει πολύ διαλυτά σύμπλοκα με (υπάρχοντα, ή προστιθέμενα) μεταλλικά ιόντα, γιατί αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική εναπόθεσή τους στη μεταλλική επιφάνεια.
- (γ) Να μην σχηματίζει δυσδιάλυτα σύμπλοκα με (υπάρχοντα, ή προστιθέμενα) μεταλλικά ιόντα, γιατί αυτό θα έχει ως συνέπεια την καταβύθισή τους μέσα στο διάλυμα (bulk precipitation) και όχι πάνω 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 διείσδυση του οξυγόνου θα οδηγήσει στη διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας.

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την αναστολή διάβρωσης είναι τεράστια. Ο Kuznetsov και συνεργάτες έχουν μελετήσει την αποδοτικότητα διαφόρων φωσφονικών παρεμποδιστών αμινομεθυλενοφωσφονικού τύπου (R-N-CH₂-PO₃H₂).⁶⁸ Οι προστατευτικές ιδιότητες των αμινοφωσφονικών οξέων και των συμπλόκων τους με ιόντα Mg²⁺ και Ca²⁺ μελετήθηκαν σε μαλακό νερό. Τα φωσφονικά οξέα 1,1-hydroxycarboxypropane-3-amino-bis(methylene-phosphonic) και hexamethylene-diamine-N,N'-tetrakis(methylenephosphonic) ανέστειλαν εντελώς τη διάβρωση του

χάλυβα στο νερό. Ο Kuznetsov πρότεινε ότι σύμπλοκες ενώσεις φωσφονικών με μεταλλικά ιόντα είναι πολύ πιο αποτελεσματικές από τα αντίστοιχα «ελεύθερα», μη συναρμοσμένα οξέα. Σε πολλές περιπτώσεις οι σταθερές σχηματισμού (stability constants) των συμπλοκών γίνονται ο κύριος ρυθμιστικός παράγοντας για αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τα φωσφονικά σύμπλοκα με Mg^{2+} και Ca^{2+} είναι συνήθως λιγότερο σταθερά από τα αντίστοιχα σύμπλοκα του σιδήρου (ειδικά του τρισθενούς). Η εξάρτηση της βέλτιστης συγκέντρωσής τους από την σταθερά ισορροπίας των συμπλόκων τους είναι τέτοια, που όσο μικρότερη είναι η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου, τόσο πιο αποτελεσματικός αντιδιαβρωτικός παράγοντας είναι το σύμπλοκο. Το imino-N,N-diacetic-N-methylene-phosphonic acid μπορεί να χρησιμεύσει ως παράδειγμα. Αντίθετα, τα σχετικά πιο σταθερά σύμπλοκα, για παράδειγμα αυτό του ασβεστίου με το τριφωσφονικό amino-tris (methylenephosphonate) (AMP), είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικό από το ίδιο το οξύ.

Τα μολυβδαινικά (molybdate, MoO_4^{2-}) είναι γνωστοί παρεμποδιστές διάβρωσης και ο συνδυασμός τους με τα φωσφονικά οξέα ενισχύει την απόδοση της διάβρωσης.⁶⁹ Παρατηρήθηκε ότι δοκίμια χάλυβα βυθισμένα σε ουδέτερο διάλυμα που περιέχει 300 ppm MoO_4^{2-} και 60 ppm Cl^- προστατεύονται μόνο μερικώς από τη διάβρωση, με την αποτελεσματικότητα της αναστολής διάβρωσης να είναι μόνο 32 %. Όμως το μείγμα «AMP (50 ppm) + MoO_4^{2-} (300 ppm) + Zn^{2+} (50 ppm)» παρουσιάζει 96 % αποτελεσματικότητα στην παρεμπόδιση. Η χαμηλότερη αποτελεσματικότητα στην προηγούμενη περίπτωση οφείλεται στην διάλυση του προστατευτικού υμενίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, και καθιζάνει στο διάλυμα. Αυτό το σύστημα ελέγχει τόσο τις ανοδικές όσο και τις καθοδικές αντιδράσεις διάβρωσης.

Επίσης, μελετήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού επιστρώματος ενώσεων της οικογένειας α,ω-diphosphonoalkane στην επιφάνεια του σιδήρου.⁷⁰ Ο σχηματισμός υμενίου αποδείχθηκε ότι είναι μια αυθόρμητη διαδικασία στην επιφάνεια του σιδήρου, και μπορεί να επιτευχθεί με απλή βύθιση σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει φωσφονικά πρόσθετα. Ο σχηματισμός (μέσω προσρόφησης) ενός λεπτού, αλλά πυκνού στρώματος πολλών στιβάδων έχει ως αποτέλεσμα ικανοποιητική προστασία από την διάβρωση. Το συμπέρασμα είναι ότι ο μηχανισμός παρεμπόδισης ήταν ανοδικού τύπου, εμποδίζοντας την ενεργό διάλυση του σιδήρου λόγω της δέσμησης (blocking) της μεταλλικής επιφάνειας.

Έχουν επίσης διεξαχθεί πειράματα επεξεργασίας επιφανειών χάλυβα (surface treatments) με διαλύματα που περιέχουν διαφορετικά φωσφονικά.⁷¹ Τα φωσφονικά laurylphosphonic acid (LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP) και το diethylaurylphosphonate (DELP) διαλύθηκαν σε ένα μίγμα αιθανόλης/νερού 80:20 και η αντιδιαβρωτική προστασία μελετήθηκε με βάση καμπύλες τάσης-ρεύματος (steady-state current-voltage curves) και ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύνθετης αντίστασης (impedance) με ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου. Αντιδιαβρωτική προστασία επέδειξε μόνο το ethyllaurylphosphonate (ELP), το οποίο σχημάτισε ένα σχετικά παχύ υμένιο στην επιφάνεια του χάλυβα. Με μικροαναλυτικές μεθόδους (electron probe microanalysis) επιβεβαιώθηκε ότι το σχηματισθέν υμένιο ήταν παχύ και πορώδες. Η φασματοσκοπία υπερύθρου έδειξε ότι η μεμβράνη σχηματίζεται από την αντίδραση του οργανοφωσφονικού με την επιφάνεια του χάλυβα για να παραχθεί ένα άλας/σύμπλοκο μετάλλου-φωσφονικού.

Επίσης, η μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας των φωσφονικών σε χάλυβα έχει μελετηθεί σε σύστημα παραγωγής ηλεκτρισμού, σε εξαιρεμένο νερό στους 90 °C.⁷¹ Η χρήση φωσφονικών μείωσε την ευαισθησία του χάλυβα στην τοπική διάβρωση (localized corrosion) και το σύμπλοκο ιόντων Zn^{2+} με το φωσφονικό οξύ HEDP, ήταν ο πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής της ανοδικής αντίδρασης διάβρωσης.

Το φωσφονικό N,N-dipropoxydimethylaminetrimethylphosphonate σε 0.5 M θειικό οξύ μελετήθηκε για την παρεμποδιστική του ικανότητα σε διάβρωση σιδήρου με τεχνικές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (potentiodynamic polarization) και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS).⁷² Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι ο μηχανισμός παρεμπόδισης είναι ένας συνδυασμός ανοδικού και καθοδικού τύπου.

Η επίδραση μιας νέας κατηγορίας παρεμποδιστών της διάβρωσης που περιέχουν ετεροκυκλικούς δακτυλίους, piperidine-1-yl-phosphonic acid (PPA) και (4-phosphono-piperazine-1-yl) phosphonic acid (PPPA), έχουν μελετηθεί στη διάβρωση του σιδήρου σε υδατικά διαλύματα NaCl με ηλεκτροχημικές μετρήσεις.⁷³ Ποτενσιοδυναμικές μελέτες αποκάλυψαν με σαφήνεια τον τύπο του παρεμποδιστή. Το PPPA ήταν ο πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής, και αυτό εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η προσθήκη της ομάδας $-NCH_2PO_3H$ στο PPA σε θέση para, ενισχύει τις ενεργές θέσεις του μορίου αυτού και κατά συνέπεια αυξάνει την απόδοση παρεμπόδισης του.

Ηλεκτροχημικές τεχνικές και η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθεί ο σχηματισμός επιστρώματος φωσφονικού σε επιφάνεια σιδήρου.⁷⁴ Βρέθηκε πως οι ομάδες των φωσφονικών είχαν ισχυρότερους δεσμούς με την επιφάνεια όταν είναι παρόν το οξείδιο του Fe, ενώ η επιφάνεια του «καθαρού» σιδήρου δεν ευνοεί το σχηματισμό στρώματος φωσφονικού σε υδατικά διαλύματα. Επίσης, καταγράφηκαν αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας με AFM, λόγω του σχηματισμού στρώματος από το φωσφονικό.

Με τη βοήθεια ελλειψομετρικής μεθόδου (*in situ* ellipsometry) μελετήθηκε ο μηχανισμός σχηματισμού προστατευτικού υμενίου σε χάλυβα, παρουσία 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) και ιόντων Zn^{2+} .⁷⁵ Οι μελέτες της προσρόφησης του συμπλόκου «Zn-HEDP» στην επιφάνεια του σιδήρου με XPS κατέδειξαν ότι το πολυστρωματικό προστατευτικό υμένιο στην μεταλλική επιφάνεια αποτελείται από μια εσωτερική στρώση $Zn(OH)_2$ και μια εξωτερική στρώση συμπλόκων του HEDP με Fe^{2+} και/ή Zn^{2+} . Βρέθηκε ότι το πάχος του υμενίου δεν ξεπερνά τα 60 Å εκ των οποίων 7-10 Å αντιστοιχούν στο ελάχιστο διαλυτό $Zn(OH)_2$. Τα φωσφονικά thiomorpholine-4-yl-methylphosphonic acid (TMPA) και morpholine-4-yl-methylphosphonic acid (MPA) μελετήθηκαν με ηλεκτροχημικές τεχνικές για την μελέτη της παρεμποδιστικής τους δράσης σε φυσικό θαλασσινό νερό.⁷⁶ Μετρήσεις του δυναμικού της ελεύθερης διάβρωσης (free corrosion potential) έδειξαν ότι τα φωσφονικά που μελετήθηκαν παρεμποδίζουν αποτελεσματικά τη διάβρωση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης απέδειξαν ξεκάθαρα πως οι προσθήκη τέτοιων μορίων είναι υπεύθυνη για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης.

Η επίδραση των διφωσφονικών προσθέτων 1,5-diphosphonopentane (DPP) και 1,7-diphosphonoheptane (DHP) στη διάβρωση επιφάνειας υψηλής καθαρότητας πολυκρυσταλλικού ψευδαργύρου διερευνήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.⁷⁷ Μελέτες περιθλασιμετρίας ακτίνων X σκόνης (powder XRD) και XPS επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού υμενίου Zn-φωσφονικού στην επιφάνεια του μετάλλου. Συμπερασματικά αποτελέσματα ελήφθησαν από πρότυπες συνθετικές ενώσεις Zn-φωσφονικού που προσομοιώνουν αυτά που εναποτίθενται στην επιφάνεια ψευδαργύρου, αποκαλύπτοντας μια περίπου 1:1 μοριακή αναλογία των φωσφονικών ομάδων με Zn. Οι αντιδράσεις και στα δυο διφωσφονικά είχαν ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική προστασία του ψευδαργύρου ενάντια στην διάβρωση. Η

παρεμπόδιση της διάβρωσης εξηγήθηκε από το σχηματισμό αδιάλυτου συμπλόκου Zn-φωσφορικού στην επιφάνεια του ψευδαργύρου, αποτρέποντας την διαδικασία διάλυσής του.

Μελετήθηκε επίσης η συνεργιστική παρεμπόδιση διάβρωσης του χάλυβα σε διάλυμα χλωριούχων, χρησιμοποιώντας μείγμα ιόντων Zn^{2+} , ασκορβικού και PBTC (2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid).⁷⁸ Απεδείχθη ότι παρουσία του ασκορβικού, απαιτούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις PBTC και Zn^{2+} για την επίτευξη ικανοποιητικής παρεμπόδισης, καθιστώντας έτσι αυτή την προσέγγιση φιλικότερη προς το περιβάλλον. Από μελέτες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης προκύπτει ότι αυτό το δείγμα λειτουργεί ως ένας μεικτός παρεμποδιστής, κυρίως όμως καθοδικής φύσεως. Ανάλυση της επιφάνειας με XPS απέδειξε την παρουσία Fe, O, P, C και Zn στο προστατευτικό υμένιο.

Τέλος, διερευνήθηκε ο συνδιασμός χαλκού/benzotriazole ή tolyltriazole σε νερό βρύσης (tap water) ως ένα παράδειγμα διεπιφανειακού παρεμποδιστή (interface inhibitor). Σε αυτό το σύστημα σχηματίστηκε ένα πολυμερές υμένιο με πάχος λίγων μόνο μοριακών στρωμάτων, αποτελούμενο από Cu(I) και παρεμποδιστή το οποίο ήταν εξαιρετικά ανθεκτικό ακόμη και σε αέρα ή διαλύτες.⁷⁹

1.7 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Τα φωσφορικά οξέα και οι μεταλλοφωσφορικές ενώσεις λόγω των χαρακτηριστικών δομών και ιδιοτήτων τους καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο σε βιομηχανικούς τομείς όσο και στον τομέα της υγείας. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νέων αμινοφωσφορικών οξέων με σκοπό την δημιουργία νέων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων από δισθενή μεταλλικά κατιόντα αλκαλικών γαιών. Επιπροσθέτως, οι νέες υβριδικές ενώσεις που προέκυψαν μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν ως παρεμποδιστές μεταλλικής διάβρωσης.

Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από το αμινοξύ γλυκίνη και άλλα δομικά ανάλογα αυτής και σύμφωνα με την αντίδραση τύπου Mannich συντέθηκαν νέα διφωσφορικά οξέα. Τα αμινοξέα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής: γλυκίνη, 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ, 1-άμινο-κυκλοεξανο-καρβοξυλικό οξύ και 1-άμινο-κυκλοπεντανο-καρβοξυλικό οξύ (ή κυκλολευκίνη). Τα αντίστοιχα διφωσφορικά οξέα που συντέθηκαν είναι τα N,N-Bis(PhosphonoMethyl)GLYcine (BPMGLY), N,N-bis(Phosphonomethyl)-2-AminoIsobutyric Acid (PAIBA), N,N-Bis(phosphonomethyl)-1-Amino-

CyclohexaneCarboxylic Acid (PACCA) και N,N-Bis(phosphonomethyl)-1-Amino-cyclopentaneCarboxylic Acid (PAPCA). Έπειτα, μελετήθηκε οι χημεία «συναρμογής» με μεταλλικά ιόντα των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Τέλος, τόσο τα διφωσφονικά οξέα που συνθέθηκαν (εκτός το PAPCA), όσο και ο συνδιασμός τους με μεταλλικά ιόντα αλκαλικών γαιών μελετήθηκαν για την ικανότητά τους στην παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα σε υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.1 mM, 0.5 mM και 1 mM) και pH (4, 5 και 6).

1.8 Βιβλιογραφία

1. J. Zon, P. Garczarek and M. Bialek in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, A. Clearfield and K.D. Demadis Editors, The Royal Society of Chemistry, London, **2012**, Chapter 6, pp 170-191.
2. K.D. Demadis, N. Stavgianoudaki in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Abraam Clearfield and Konstantinos Demadis Editors, The Royal Society of Chemistry, London, **2012**, Chapter 14, pp 438-492.
3. K. Popov, H. Ronkkomaki; L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 1641.
4. J.W. McGrath, J.P. Chin, J.P. Quinn, *Nature Reviews Microbiology*, **2013**, 11(6), 412-419.
5. (a) M.Horiguchi, M. Kandatsu, *Nature*, **1959**, 184, 901, (b) N.G.Ternan, J.W.McGrath, G.Mc Mullan, J.P. Quinn, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, 14, 635. ,
6. J.K. Moore, H.D. Braymer, A.D. Larson, *Appl. Environ. Microbiol.* **1983**, 46, 316.
7. P. Mastalerz, P. Kafarski, in *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*, John Wiley and Sons Publishers, **2000**, Chapter 1, 1-31.
8. J.S. Thayer, *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, 3, 203.
9. M. Horiguchi, J.S. Kittrege, E. Roberts, *Biochim. Biophys. Acta*, **1988**, 165, 164-166.
10. G.V. Polyanchuk, L.M. Shkol'nikova, M.V. Rudomino, N.M. Dyatlova, S.S. Makarevich, *J. Struct. Chem.*, **1985**, 26, 586.
11. K.D. Troev in *Chemistry and Applications of H-Phosphonates*, K.D. Troev Editor, Elsevier Science, **2006**, Chapter 4, pp.107-251.
12. K. Moedritzer, R.R. Irani, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 1603.

13. R.P. Jr Carter, R.L. Carroll, R.R. Irani, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 939.
14. G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N.J. Tomassini, *Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113.
15. D.M. Poojary, H.-L. Hu, F.L. Campbell, A. Clearfield, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 996.
16. M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 4.
17. A. Clearfield in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Clearfield, K.D. Demadis Editors, The Royal Society of Chemistry, London, **2012**, Chapter 1, pp 1-44.
18. (a) G. Cao, H. Lee, V.M. Lynch, T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2781. (b) G. Cao, V.M. Lynch, J.S. Swinea, T.E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2112.
19. A. Clearfield, *J. Mol. Catal.* **1984**, 27, 251–262.
20. G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 3–16.
21. A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P.A. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 3305–330.
22. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334-2375.
23. (a) S. Bauer, H. Muller, T. Bein and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9464. (b) R.W. Deemie, M. Rao, D.A. Knight, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 162. (c) T.-Y. Ma, X.-Z. Lin, X.-J. Zhang, Z.-Y. Yuan, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 1209.
24. P. Maniam, N. Stock in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, A. Clearfield, K.D. Demadis Editors, The Royal Society of Chemistry, London, **2012**, Chapter 3, pp 87-106.
25. (a) C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553. (b) S.A. Barnett, N.R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 145–168. (c) K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6703. (d) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nature Chem.* **2011**, 3, 349.
26. (a) B.H. Ye, M.L. Tong, X.M. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 545. (b) W.M. Xuan, C.C. Ye, M.N. Zhang, Z.J. Chen, Y. Cui, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3154. (c) P.D. Southon, D.J. Price, P.K. Nielsen, C.J. McKenzie, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10885. (d) B. Li, R.J. Wei, J. Tao, R.B. Huang, L.S. Zheng, Z.P. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1558. (e) M. Du, Z.H. Zhang, L.F. Tang, X.G. Wang, X.J. Zhao, S.R. Batten, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2578.
27. S.A. Gittens, G. Bansal, R.F. Zernicke, H. Uludağ, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2005**, 57, 1011 – 1036.

28. J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, 256, 105–124.
29. T.J. Martin, V. Grill, *Aust. Prescr.* **2000**, 23, 130-132.
30. H. Fleisch, *Breast Cancer Res.*, **2002**, 4, 30-34.
31. R.W. Sparidans, I.M. Twiss, S. Talbot, *Pharm. World Sci.*, **1998**, 20, 206-213.
32. M.C Hochberg in *Osteoporosis: An Evidence-Based Guide to Prevention and Management*, Steven R. Cummings, Felicia Cosman and Sophia Jamal Editors, American College of Physicians, Philadelphia, **2002**, Chapter 9, pp.181-196.
33. Z. Amjad, R.W. Zuhl, J.F. Zibrida, *Association of Water Technologies, Inc. Ann. Conv.*, 17 to 20 September **2003**.
34. R. Engel, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 3.
35. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **1997**, 44, 248–25.
36. A.F. Cronstedt, *Academiens Handlingar Stockholm* **1756**, 18, 120.
37. G. Li in *Structure and reactivity of iron and copper-containing high-silica zeolites*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, **2013**, Chapter 1, pp.1-16.
38. P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* **2012**, 335, 70-73.
39. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
40. O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703.
41. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040.
42. S. Caskey, M.T. Wharmby, *Aldrich ChemFiles*, **2009**, 9.2, 19.
43. J.P.S. Mowat, S.P. Thompson, P.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1266–1269.
44. G. Ferey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 550–562.
45. K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 4402.
46. J.M. Taylor, A.M. Mahmoudkhani, G.K.H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 795.
47. R. Vaidhyanathan, A.M. Mahmoudkhan, G.K.H. Shimizu, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 247.

48. A. Cabeza, M. Gomez-Alcantara, P. Olivera-Pastor, I. Sorbados, J. Sanz, B. Xiao, R.E. Morris, A. Clearfield, M.A.G. Aranda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 114, 322–336.
49. E. Brunet, C. Cerro, O. Juanes, J.C. Rodriguez-Ubis, A. Clearfield, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 1155.
50. J. Liang, G.K.H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10449.
51. R. Vaidhyanathan, J. Liang, S.S. Iremonger, G.K.H. Shimizu, *Supramolecular Chem.* **2011**, 23, 278–282. (b) F. Serpaggi, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4741-4744. (c) M.M. Gómez-Alcántara, A. Cabeza, L. Moreno-Real, M.A.G. Aranda, A. Clearfield, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 88, 293-303.
52. U.R. Evans, *Metallic Corrosion and Protection*, Edward Arnold, London, **1937**.
53. C. Wanger and W. Traud, *Z. Elektrochem*, **1938**, 44, 391-402.
54. C. Wanger, *Werkst. Korros.*, **1974**, 25 (3), 161-165.
55. N.Sato, in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. **2012**, Chapter 1, pp. 1-32.
56. K.D. Demadis, M. Papadaki, D. Varouchas, in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. **2012**, Chapter 9, pp. 243-296.
57. E. Antonogiannakis, E. Tzagkarakaki and K. D. Demadis, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2013**, 2(4) 255–268.
58. R. Javaherdashti, *Anti-Corr. Meth. Mater.* **2000**, 47(1), 30-34.
59. Yu.I. Kuznetsov, *Prot. Met.* **1990**, 26, 736-744.
60. K.D. Demadis in *Solid State Chemistry Research Trends*, Buckley, R.W. Ed., Nova Science Publishers, New York, **2006**, Chapter 5, pp.109-172.
61. S.M. Cohen, *Corrosion*, **1995**, 51, 71.
62. N.V. Tsirolniskova, Ya.V. Bolt, E.S. Dernovaya, B.N. Driker and T.S. Fetisova, *Int. J. Scale Inhib.*, **2016**, 5(1), 66-86.
63. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1641-1677.
64. K.D. Demadis, S.D. Katarachia *Phosphorus Sulfur Silicon* **2004**, 179, 627-648.
65. K.D. Demadis, P. Lykoudis, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, 3, 135-149.
66. S. Rajendran, B.V. Appa Rao and N. Palaniswamy, *Anti-Corr. Meth. Mater.*, **1999**, 46(1), 23.

67. E. Kalman, I. Lukovits and G. Palinkas, *ACH-Models in Chemistry*, **1995**, 132, 527.
68. Yu.I. Kuznetsov, G.Yu. Kazanskaya, N.V. Tsirolnikova, *Prot. Met.* **2003**, 39, 120-123.
69. S. Rajendran, B.V. Apparao, V. Periasamy, G. Karthikeyan, N. Palaniswamy, *Anti-Corr. Meth. Mater.* **1998**, 45(2), 109-112.
70. J.L., Fang, Y. Li, X.R. Ye, Z.W. Wang, Q. Liu, *Corrosion* **1993**, 49, 266-271.
71. Y.V. Balaban-Irmenin, A.M. Rubashov, N.G. Fokina, *Prot. Met.* **2006**, 42, 133-136.
72. H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 558, 131-139.
73. Yu.I. Kuznetsov, G.V. Zinchenko, L.P. Kazanskii, N.P. Andreeva, Yu.AB. Makarychev, *Prot. Met.* **2007**, 43, 648-655.
74. A. Pilbath, I. Bertoti, I. Sajo, L. Nyikos, E. Kálmán, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 1841-1849.
75. H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 305-309.
76. K. Chougrani, B. Boutevin, G. David, S. Seabrook, C. Loubat, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* **2008**, 46, 7972-7984.
77. E.J. Dufek, D.A. Buttry, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, C9-C12.
78. B.V. Appa Rao, S. Srinivasa Rao, *Mater. Corr.* **2010**, 61, 285-301.
79. R. Holm, D. Holtkamp, R. Kleinstiick, H.-J. Rother, S. Storp, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **333**, 546-554.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΥΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ

2.1 Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των διφωσφονικών υποκαταστατών ήταν τα εξής:

- Φωσφορώδες οξύ (CAS 13598-36-2, Alfa Aesar, 98%)
- Φορμαλδεΐδη (CAS 50-00-0, Scharlau S.L., υδατικό διάλυμα 37% w/w με 10% περιεκτικότητα σε μεθανόλη)
- Οργανικοί διαλύτες: ακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη (Scharlau)
- 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ (CAS 62-57-7, Alfa Aesar, 99%)
- Γλυκίνη (CAS 56-40-6, Sigma Aldrich, 99%)
- 1-αμινο-κυκλοεξανικό οξύ (CAS 2756-85-6, Alfa Aesar, 98%)
- Κυκλολευκίνη (CAS 52-52-8, Fluorochem)
- Υδροξείδιο του νατρίου (Sigma Aldrich)
- Διάλυμα υδροχλωρίου 37% (Scharlau)

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές των μεταλλικών ιόντων στις συνθετικές πορείες των μεταλλοφωσφονικών υλικών ήταν τα εξής:

- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS 7791-18-6, Scharlau S.L., 99%)
- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (CAS 10035-04-8, Sigma Aldrich, 99%)
- $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS 10025-70-4, Sigma Aldrich, 99%)
- $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (CAS 10326-27-9, Fluka, 99%)

Παρακάτω αναφέρονται όλα τα υπόλοιπα όργανα και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στη σύνθεση όσο και στο χαρακτηρισμό των ενώσεων:

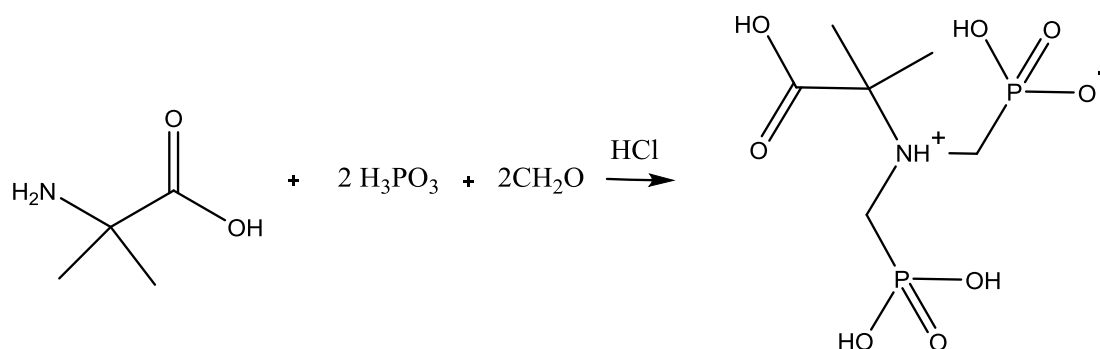
- Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε οπτικό φασματόμετρο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος $4000-400\text{ cm}^{-1}$, με ανάλυση 4 cm^{-1} και πραγματοποιήθηκαν 64 σαρώσεις
- Τα φάσματα 1H , ^{13}C και ^{31}P NMR λήφθηκαν με την χρήση φασματόμετρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού της εταιρείας Bruker (DPX-300)

- Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XPRD), συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert Pro, σε διαμόρφωση ανάκλασης Bragg-Brentano, με τη χρήση ενός πρωτεύοντα μονοχρωμάτορα Ge(111) (Cu K_{α1}) και ανιχνευτή X'Celerator. Τα διαγράμματα XPRD αναπροσαρμόστηκαν αυτόματα, με τη χρήση του προγράμματος High Score Plus
- Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH στις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας WTW και συγκεκριμένα το TwrH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode
- Για τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν σε υδροθερμικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκε φούρνος της εταιρείας Termarks
- Θερμαντική/αναδευτική πλάκα
- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών
- Πιπέτα Gilson (1000 μL).
- Ψυκτήρας
- Σφαιρική φιάλη
- Προσθετική φιάλη

2.2 Σύνθεση υποκαταστατών

2.2.1 Σύνθεση υποκαταστάτη PAIBA

Η σύνθεση του υποκαταστάτη PAIBA έγινε βάσει της αντίδρασης Irani-Moedritzer και είναι η εξής:



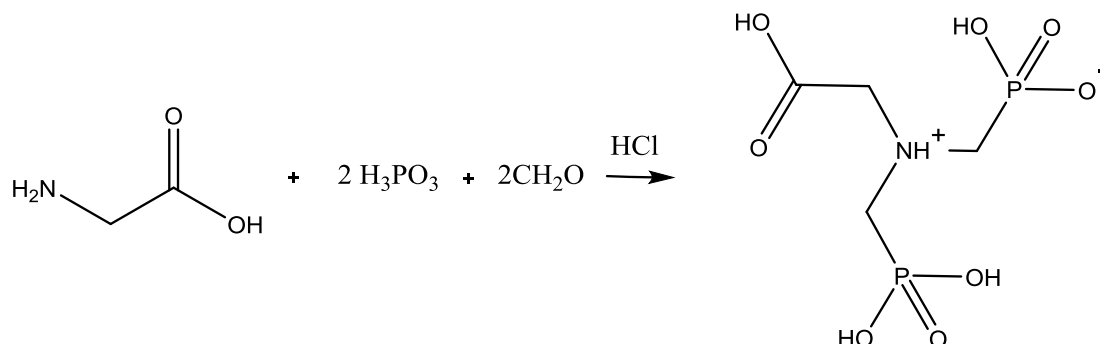
Εικόνα 2.2.1: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη PAIBA

Αρχικά, προστέθηκαν σε σφαιρική φιάλη 5ml απιονισμένου νερού, 5ml διαλύματος HCl 37%, 5.156g 2-άμινο-ισοβουτυρικού οξέος (0.05 mol) και 8.454g φωσφορώδους οξέος (0.1 mol). Στη συνέχεια, το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 120°C υπό συνθήκες reflux και στο σημείο αυτό προστέθηκαν στάγδην 16ml διαλύματος φορμαλδεΐδης. Μετά το πέρας περίπου 3 ωρών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός λευκού ιζήματος, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση, πραγματοποιήθηκαν 3 εκπλύσεις με 20ml αιθανόλης και τέλος ξηράνθηκε στους 80°C για περίπου 2 ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης

υπολογίστηκε 74.65%. Τα φάσματα NMR ^1H , ^{13}C και ^{31}P της ένωσης παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5 (Παράρτημα).

2.2.2 Σύνθεση υποκαταστάτη BPMGLY

Η σύνθεση του υποκαταστάτη BPMGLY έγινε ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία με τον PAIBA και κρατώντας τις ίδιες αναλογίες στα αντιδρόντα, σύμφωνα με την αντίδραση:

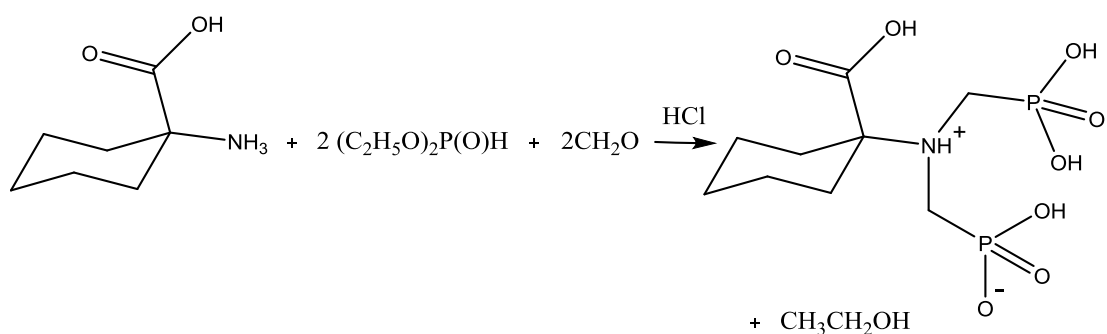


Εικόνα 3.2.2: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη BPMGLY

Για την απομόνωση του προϊόντος από το τελικό μίγμα της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε συμπύκνωση στο ένα τρίτο του αρχικού όγκου και προσθήκη 50ml αιθανόλης. Κατά της προσθήκη της αιθανόλης παρατηρήθηκε κατακρίμνιση λευκού στερεού, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, έγιναν 3 εκπλύσεις 20ml αιθανόλης και τέλος ξηράνθηκε στους 80°C για περίπου 2 ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε 71.24%. Τα φάσματα NMR ^1H , ^{13}C και ^{31}P της ένωσης παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5 (Παράρτημα).

2.2.3 Σύνθεση υποκαταστάτη PACCA

Η σύνθεση του υποκαταστάτη PACCA έγινε επίσης μέσω της αντίδρασης Irani-Moedritzer. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε απαμίνωση του αρχικού αντιδρόντος παρουσία του φωσφορώδους οξέος και δεν ήταν εφικτή η σύνθεση του τελικού διφωσφορικού υποκαταστάτη. Έτσι, έγινε αντικατάσταση της πηγής φωσφόρου με diethyl phosphite όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.

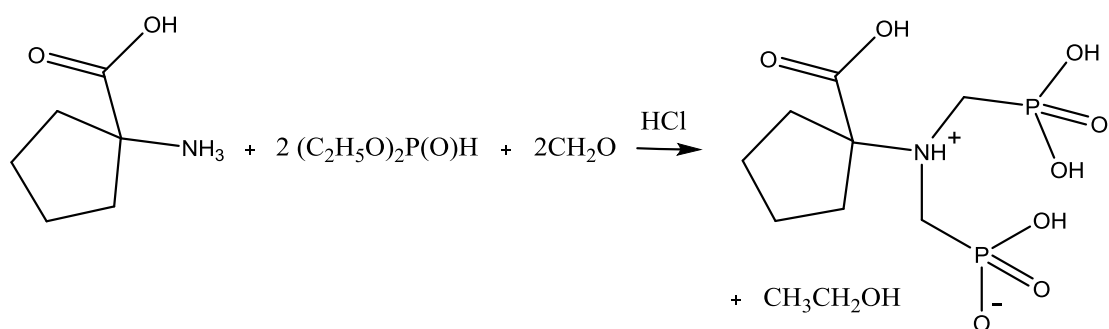


Εικόνα 2.2.3: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη PACCA

Αρχικά, λοιπόν, σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 1.85ml diethyl phosphite, 1g 1-άμινο-κυκλοεξανικού οξέος και 2.5ml διαλύματος φορμαλδεΐδης (αναλογία 1:2:4). Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκαν 500μL διαλύματος HCl 37% και το τελικό μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου επί 24 ώρες. Έπειτα, θερμάνθηκε στους 120°C υπό συνθήκες reflux και μετά το πέρας 1 ώρας παρατηρήθηκε σχηματισμός κιτρινωπού ιζήματος. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, αφέθηκε σε 50ml αιθανόλης υπό ανάδευση για 1 ώρα, απομονώθηκε εκ νέου και ξηράνθηκε στους 80°C για περίπου 2 ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε 48.12%. Τα φάσματα NMR ¹H, ¹³C και ³¹P της ένωσης παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5 (Παράρτημα).

2.2.4 Σύνθεση υποκαταστάτη PAPCA

Ο υποκαταστάτης PAPCA συνθέθηκε ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία με τον PACCA και κρατώντας τις ίδιες αναλογίες στα αντιδρόντα, σύμφωνα με την αντίδραση:



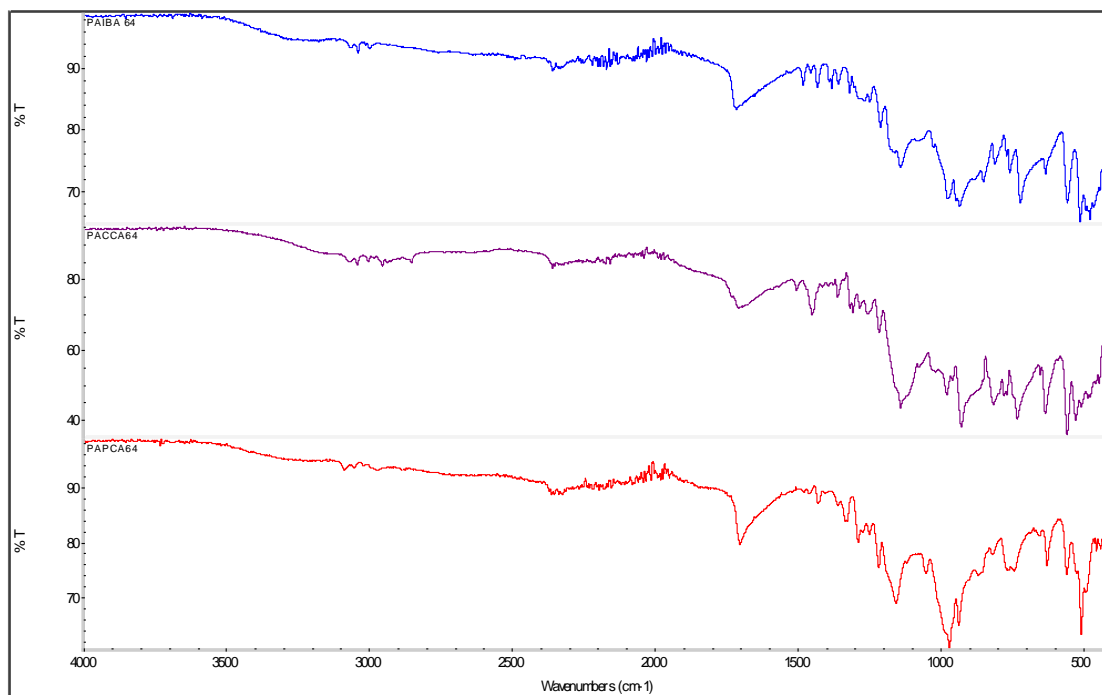
Εικόνα 2.2.4: Αντίδραση σύνθεσης του υποκαταστάτη PAPCA

Για την απομόνωση του προϊόντος από το τελικό μίγμα της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε συμπύκνωση στο ένα δεύτερο του αρχικού όγκου και το μίγμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο για περίπου 1 ώρα. Το λευκό στερεό που σχηματίστηκε απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, πραγματοποιήθηκαν 3 εκπλύσεις με 20ml αιθανόλης και ξηράνθηκε στους 80°C για περίπου 2 ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε 46.28%. Τα φάσματα NMR ^1H , ^{13}C και ^{31}P της ένωσης παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5 (Παράρτημα).

2.3 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υποκαταστατών

Οι υποκαταστάτες που περιγράφηκαν παραπάνω χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και με φασματοσκοπία υπερύθρου. Τα φάσματα ^1H , ^{13}C , και ^{31}P NMR παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5, ενώ παρακάτω αναλύονται τα φάσματα ATR-IR των υποκαταστατών.

Για τις διφωσφονικές ενώσεις οι πιο σημαντικές χαρακτηριστικές δονήσεις που είναι ορατές στη Φασματοσκοπία Υπερύθρου αναφέρονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ομάδων P=O, P-O(H) και P-O⁻. Οι δονήσεις αυτές οφείλονται για την παρουσία κορυφών στην περιοχή «δακτυλικού αποτυπώματος» (fingerprint) της ένωσης, δηλαδή στην περιοχή κάτω από 1320 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, οι δονήσεις στις περιοχές 1225-970 cm⁻¹, 940-1100 cm⁻¹ και 800-700 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές για την ύπαρξη της φωσφονικής ομάδας. Τέλος, η ισχυρή απορρόφηση που εμφανίζεται στα φάσματα όλων των ενώσεων στους 1706-1720 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας.



Εικόνα 2.3.1: Φάσματα ATR-IR των υποκαταστατών PAIBA, PACCA και PAPCA. Κώδικες χρωμάτων: PAIBA μπλε, PACCA μωβ, PAPCA κόκκινο

2.4 Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθέσεις των ενώσεων:

- $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$
- $Ca(PAIBA)(H_2O) \cdot 2H_2O$
- $Mg(PACCA)(H_2O)_2$
- $Ca(PACCA)(H_2O)_2$ (μέσω αργής εξάτμισης)
- $Ca_2(PACCA)(H_2O)_2$ (μέσω υδροθερμικής αντίδρασης)
- $Sr(PACCA)(H_2O) \cdot H_2O$
- $Ba(PACCA)(H_2O) \cdot H_2O$
- $Ca_2(PAPCA)(H_2O)_2$
- $Sr(PAPCA)(H_2O) \cdot H_2O$
- $Ba_2(PAPCA)(H_2O) \cdot 4H_2O$

2.4.1 Σύνθεση της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$

Η σύνθεση της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$ πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 7 ημέρες. Συγκεκριμένα, σε 10 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.062 g) του υποκαταστάτη PAIBA. Στη συνέχεια, στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.041 g) του άλατος $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 3.0 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M. Μετά το πέρας των 7 ημερών, οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν κατά την εξάτμιση του διαλύτη, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 47 %.

2.4.2 Σύνθεση της ένωσης $Ca(PAIBA)(H_2O) \cdot 2H_2O$

Η σύνθεση της ένωσης $Ca(PAIBA)(H_2O) \cdot 2H_2O$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.062 g) του υποκαταστάτη PAIBA και ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 3.0 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M. Στη συνέχεια, στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.029 g) του άλατος $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ και το τελικό διάλυμα (με pH 2.8) μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 140 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 42 %.

2.4.3 Σύνθεση της ένωσης $Mg(PACCA)(H_2O)_2$

Η σύνθεση της ένωσης $Mg(PACCA)(H_2O)_2$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.3 mmol (0.105 g) του υποκαταστάτη PACCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.3 mmol (0.061 g) του άλατος $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 3.8 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 12 %.

2.4.4 Σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 7 ημέρες. Συγκεκριμένα, σε 10 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.070 g) του υποκαταστάτη PACCA. Στη συνέχεια, στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.029 g) του άλατος $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 2.5 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M. Μετά το πέρας των 7 ημερών, οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν κατά την εξάτμιση του διαλύτη, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 57 %.

2.4.5 Σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.070 g) του υποκαταστάτη PACCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.029 g) του άλατος $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 2.5 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 49 %.

2.4.6 Σύνθεση της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Η σύνθεση της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.070 g) του υποκαταστάτη PACCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.053 g) του άλατος $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 2.5 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 33 %. Επίσης, βρέθηκε ότι η ίδια ένωση προκύπτει και μέσω αργής εξάτμισης σε θερμοκρασία δωματίου (ίδια διαγράμματα powder XRD).

2.4.7 Σύνθεση της ένωσης $\text{Ba}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Η σύνθεση της ένωσης $\text{Ba}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.070 g) του υποκαταστάτη PACCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.049 g) του άλατος $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 3.3 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 48 %. Επίσης, βρέθηκε ότι η ίδια ένωση προκύπτει και μέσω αργής εξάτμισης σε θερμοκρασία δωματίου (ίδια διαγράμματα powder XRD).

2.4.8 Σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η σύνθεση της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.1 mmol (0.034 g) του υποκαταστάτη PAPCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.1 mmol (0.015 g) του άλατος $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 2.8 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 31 %.

2.4.9 Σύνθεση της ένωσης $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$

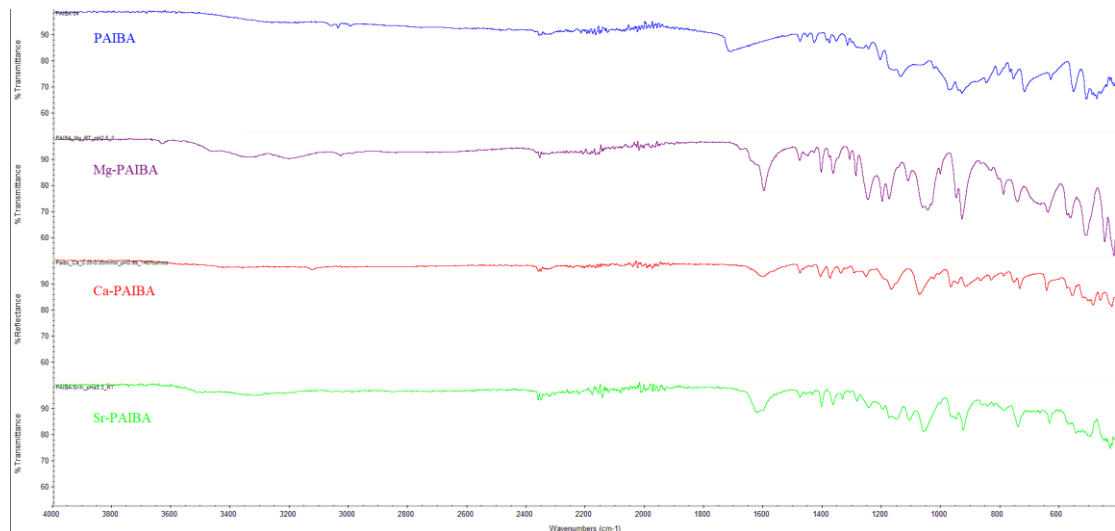
Η σύνθεση της ένωσης $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.2 mmol (0.067 g) του υποκαταστάτη PAPCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.2 mmol (0.053 g) του άλατος $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 2.9 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 100 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκπλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 21 %.

2.4.10 Σύνθεση της ένωσης $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

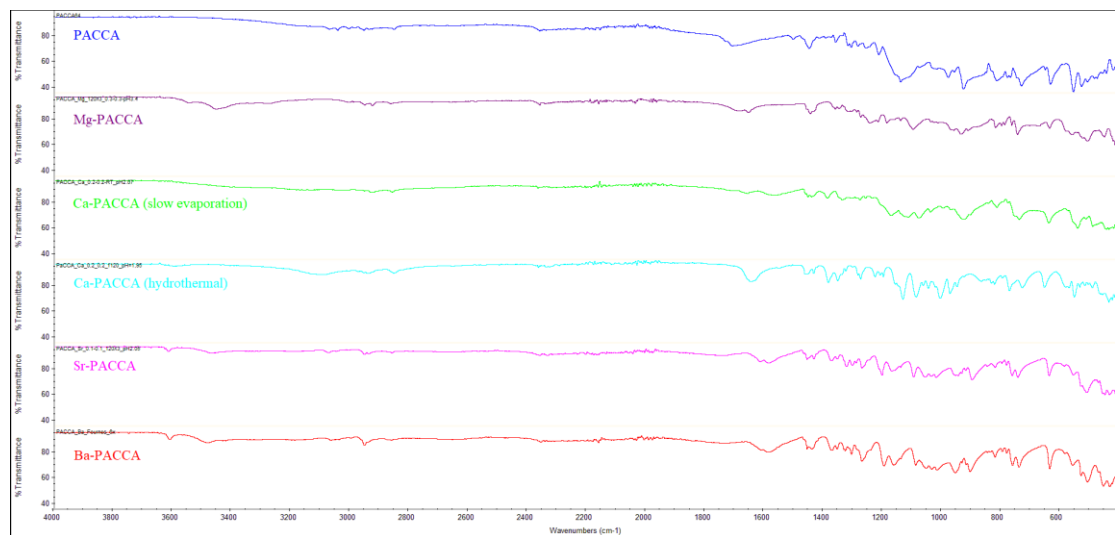
Η σύνθεση της ένωσης $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σε 3 mL απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 0.05 mmol (0.017 g) του υποκαταστάτη PAPCA και στο υπό ανάδευση διάλυμα προστέθηκαν 0.05 mmol (0.012 g) του άλατος $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε η τιμή του pH στο 5.3 με τη χρήση διαλύματος NaOH 1 M και το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε επί τρεις ημέρες στο φούρνο στους 120 °C. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε 12 ώρες στο φούρνο ώστε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Οι λευκοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, απομονώθηκαν με απλή διήθηση και έγιναν εκκλύσεις με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 20 %.

2.5 Χαρακτηρισμός μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου

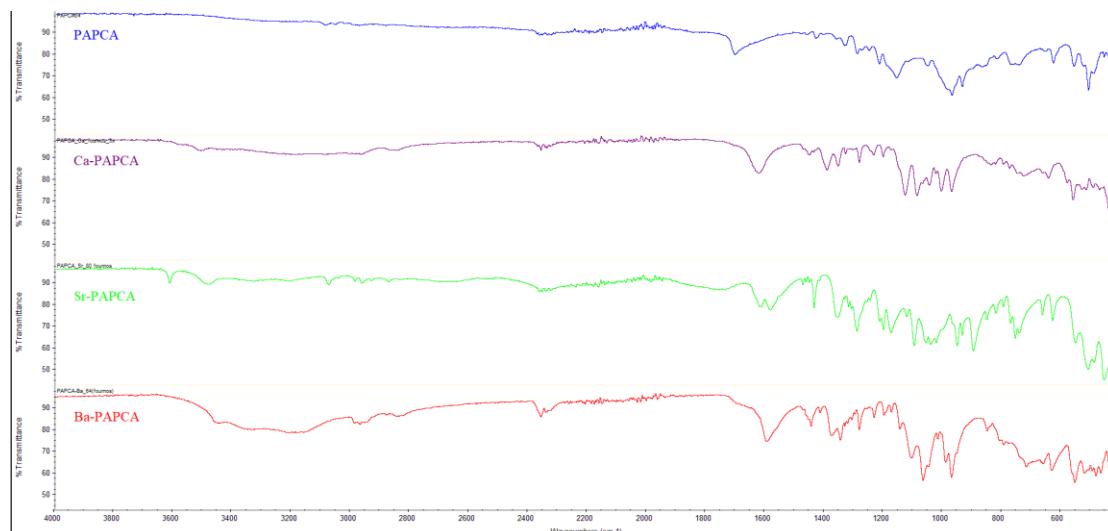
Στα φάσματα ATR-IR των κρυσταλλικών μεταλλοφωσφονικών υλικών που παρουσιάζονται στη συνέχεια παρατηρείται ότι οι περισσότερες κορυφές στην περιοχή $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ είναι ελάχιστα μετατοπισμένες προς τα αριστερά σε σύγκριση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό περιβάλλον της φωσφονικής ομάδας καθώς και στους δεσμούς αυτής με τα μεταλλικά κέντρα. Επίσης, σε όλα τα φάσματα των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής του καρβονυλίου του καρβοξυλικού οξέος προς τα δεξιά σε σχέση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη και μάλιστα η κορυφή αυτή εμφανίζεται να είναι και πιο στενή. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στην αποπρωτονίωση του καρβοξυλικού άκρου καθώς και στον πιθανό σχηματισμό δεσμού με τα μεταλλικά κέντρα. Ακολουθούν τα φάσματα ATR-IR όλων των μεταλλοφωσφονικών που συνθέθηκαν σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα των ελεύθερων υποκαταστατών.



Εικόνα 2.5.1: Συγκριτικά φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη PAIBA και των ενώσεών του με τα μεταλλικά ιόντα Sr^{2+} , Ca^{2+} και Mg^{2+}



Εικόνα 2.5.2: Συγκριτικά φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη PACCA και των ενώσεών του με τα μεταλλικά ιόντα Ba^{2+} , Ca^{2+} (δύο ενώσεις), Mg^{2+} και Sr^{2+}



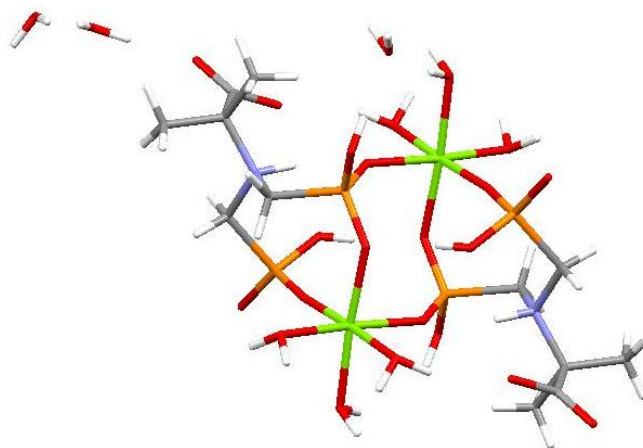
Εικόνα 2.5.3: Συγκριτικά φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη PAPCA και των ενώσεών του με τα μεταλλικά ιόντα Ca^{2+} , Sr^{2+} , και Ba^{2+}

2.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η επίλυση των δομών των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων που συνθέθηκαν πραγματοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με βάση δεδομένα που συλλέχθηκαν από περίθλαση ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Οι δομές των ελεύθερων υποκαταστατών επιλύθηκαν, αλλά ήταν ήδη δημοσιευμένες¹. Επίσης, σε κάθε ένωση λήφθηκε το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X από δείγμα σκόνης, ώστε σε σύγκριση με το θεωρητικό διάγραμμα, το οποίο προκύπτει από την επίλυση της δομής, να πιστοποιηθεί η ορθότητα της δομής και η καθαρότητα της ένωσης (τα συγκριτικά διαγράμματα παρατίθενται παρακάτω). Ακολουθεί περιγραφή των δομών όλων των μεταλλοφωσφονικών που συνθέθηκαν καθώς και τα κρυσταλλικά τους δεδομένα.

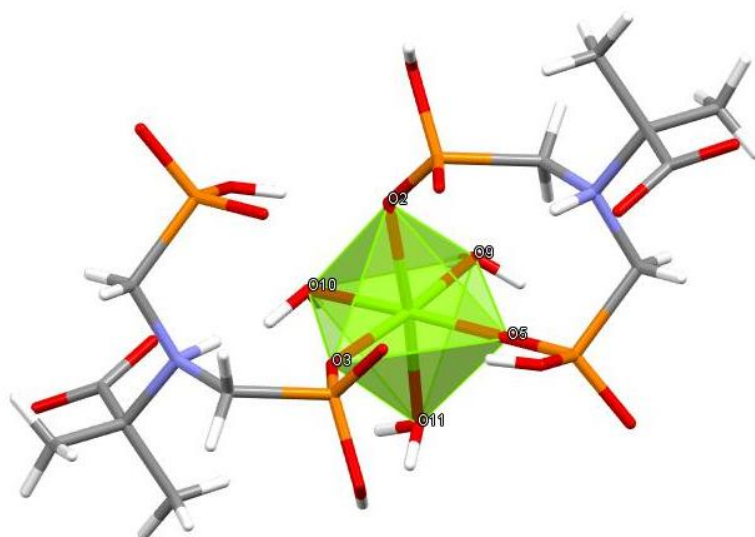
2.6.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Mg}_2(\text{PAIBA})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Mg}_2(\text{PAIBA})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.1. Η ένωση αποτελεί ένα διπυρηνικό «σύμπλοκο» δύο υποκαταστατών PAIBA και δύο μεταλλικών κέντρων μαγνησίου με έξι «συναρμοσμένα» μόρια νερού συνολικά και έξι νερά πλέγματος.



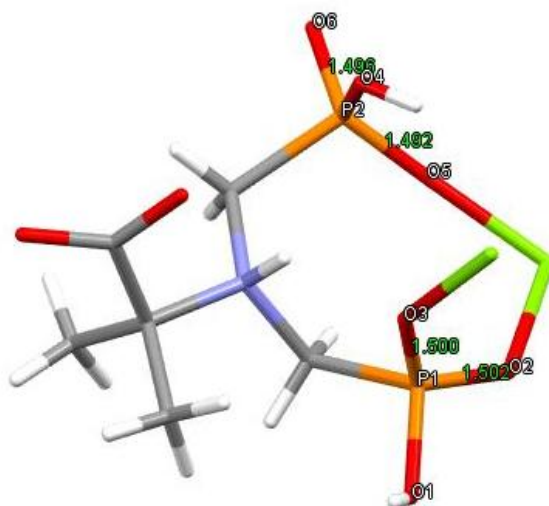
Εικόνα 2.6.1: Κρυσταλλική δομή του διμερούς $\text{Mg}_2(\text{PAIBA})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Κάθε μαγνήσιο της ένωσης ενώνεται με 6 οξυγόνα (Εικόνα 2.6.2). Από αυτά, τα τρία οξυγόνα (O9, O10, O11) προέρχονται από συναρμοσμένα μόρια νερού, τα δύο (O2, O5) από τις δύο φωσφονικές ομάδες ενός υποκαταστάτη PAIBA και το τελευταίο (O3) από μία φωσφονική ομάδα ενός άλλου PAIBA. Ο υποκαταστάτης, λοιπόν, δρα χηλικά και γεφυρωτικά (Εικόνα 2.6.3).



Εικόνα 2.6.2: Περιβάλλον «συναρμογής» του Mg^{2+} στην ένωση $\text{Mg}_2(\text{PAIBA})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Επειδή το άζωτο του υποκαταστάτη είναι πρωτονιωμένο (φορτίο +1), το μη συναρμοσμένο καρβοξυλικό άκρο είναι αποπρωτονιωμένο (φορτίο -1) και η κάθε φωσφονική ομάδα είναι μονο-αποπρωτονιωμένη (φορτίο -2), το συνολικό φορτίο του κάθε υποκαταστάτη PAIBA είναι «-2». Αυτό αντισταθμίζεται από το φορτίο «+2» των μεταλλικών ιόντων Mg^{2+} . Τέλος, παρατηρείται απεντοπισμός φορτίου μεταξύ $O1-P1-O2$ καθώς και στα $O5-P2-O6$, εφόσον οι αποστάσεις P-O είναι παρόμοιες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.3.



Εικόνα 2.6.3: Δεσμοί του υποκαταστάτη με τα μεταλλικά κέντρα στην ένωση $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Στον Πίνακα 2.6.1 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής), ενώ το δείγμα φαίνεται να έχει και μικρές προσμίξεις. Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

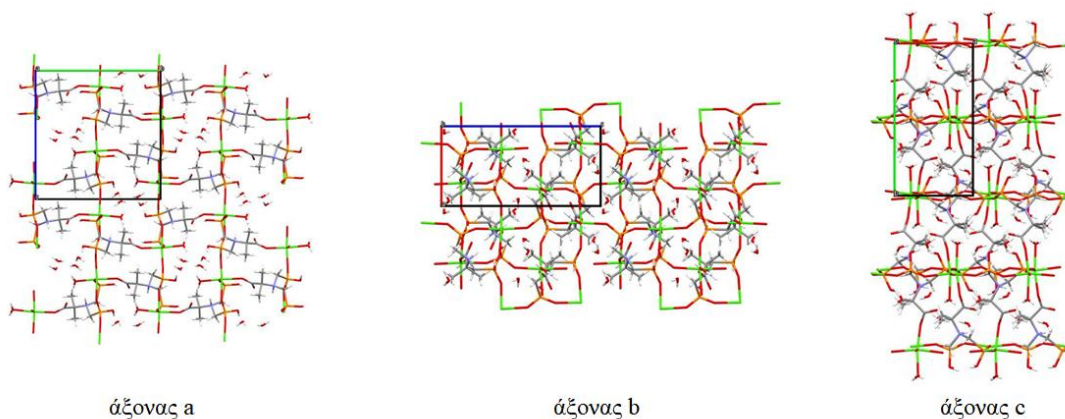
Πίνακας 2.6.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Mg}_2(\text{PAIBA})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Μοριακός τύπος	$\text{Mg}_2\text{C}_{12}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{P}_4$
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P\bar{1}$
a (Å)	9.505(5)
b (Å)	9.667(5)
c (Å)	10.494(6)
α (deg)	87.834(18)
β (deg)	87.781(14)
γ (deg)	68.244(15)
Cell volume (Å ³)	894.6
Z, Z'	1, 0.5
R-Factor (%)	4.22

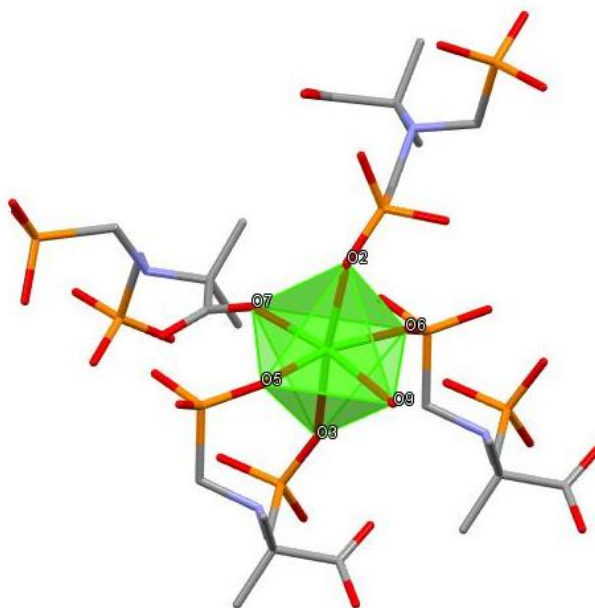
2.6.2 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a, b και c παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.4. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής τριών διαστάσεων (3D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ περιλαμβάνει ένα κατιόν Ca^{2+} , έναν υποκαταστάτη PAIBA, ένα μόριο νερού «συναρμοσμένο» στο μεταλλικό κέντρο και δύο νερά πλέγματος.



Εικόνα 2.6.4: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a, b και c. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

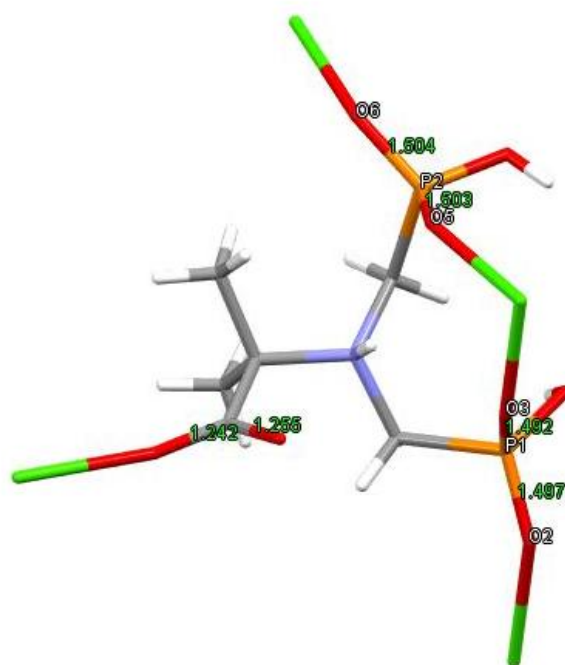
Το μεταλλικό κέντρο ενώνεται με 6 οξυγόνα (O2, O3, O5, O6, O7, O9). Από αυτά, το O9 προέρχεται από ένα μόριο νερού, τα O3 και O5 από δύο διαφορετικές φωσφονικές ομάδες του ίδιου υποκαταστάτη PAIBA, τα O2 και O6 από φωσφονικές ομάδες δύο άλλων υποκαταστατών PAIBA και το O7 από την καρβοξυλομάδα ενός τέταρτου υποκαταστάτη PAIBA (Εικόνα 2.6.5). Συνολικά, λοιπόν, ένα μεταλλικό κέντρο ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες.



Εικόνα 2.6.5: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ca^{2+} στην ένωση $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Ca^{2+} μέσω των οξυγόνων O2, O3, O5 και O6 των φωσφονικών ομάδων και του O7 του καρβοξυλίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.6. Από την ίδια εικόνα παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PAIBA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-2» καθώς φέρει δύο μονο-αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -2), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-2» αντιστοιχεί ένα αντισταθμιστικό ιόν Ca^{2+} .

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O5-P2-O6, καθώς και στα O2-P1-O3. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.6.



Εικόνα 2.6.6: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων στην ένωση $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

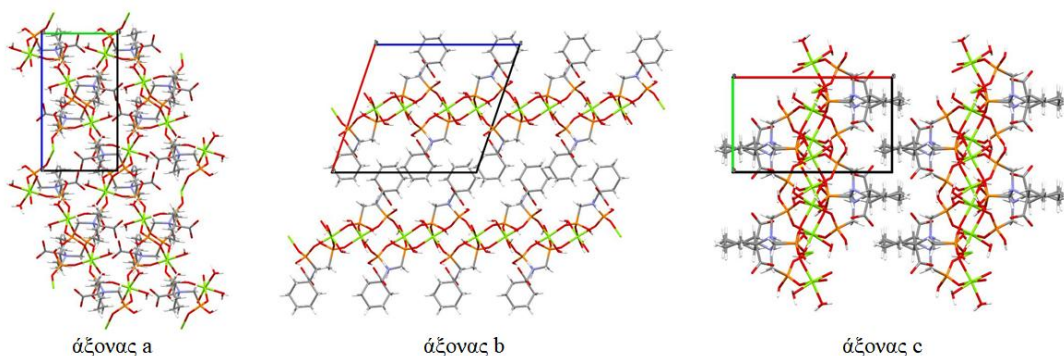
Στον Πίνακα 2.6.2 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Μοριακός τύπος	$\text{CaC}_6\text{H}_{19}\text{NO}_{11}\text{P}_2$
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P 2_1 2_1 2_1$
a (Å)	7.1401(4)
b (Å)	13.8895(8)
c (Å)	14.2841(8)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Cell volume (Å ³)	1416.59
Z, Z'	4, 1
R-Factor (%)	4.37

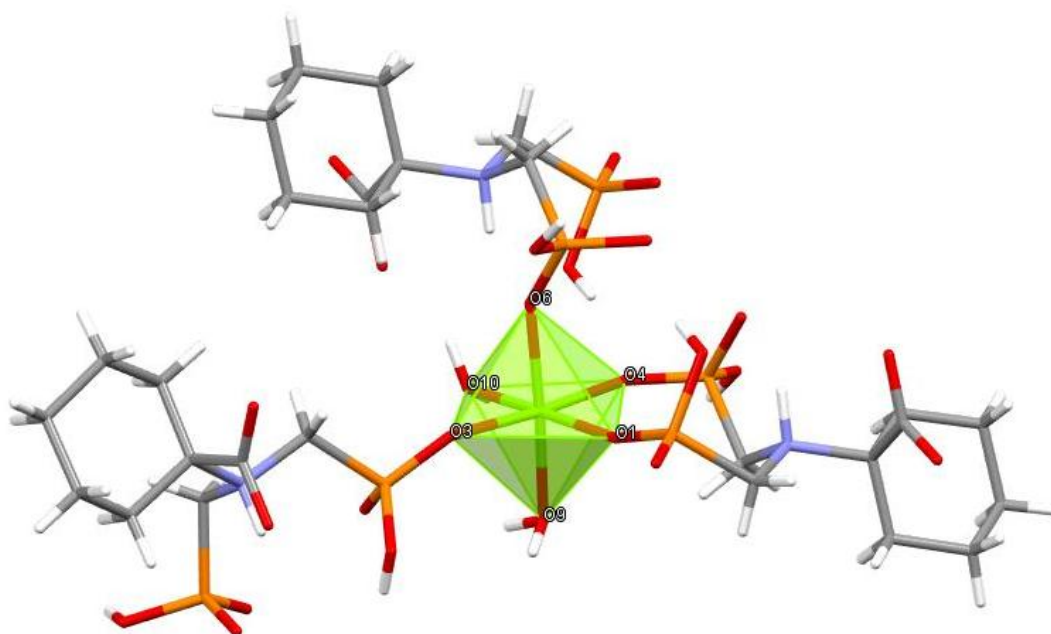
2.6.3 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a, b και c παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.7. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής δύο διαστάσεων (2D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ περιλαμβάνει ένα κατιόν Mg^{2+} , έναν υποκαταστάτη PACCA και δύο μόρια νερού «συναρμοσμένα» στο μεταλλικό κέντρο.



Εικόνα 2.6.7: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a, b και c. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Το μεταλλικό κέντρο ενώνεται με 6 οξυγόνα (O1, O3, O4, O6, O9, O10). Από αυτά, τα O9 και O10 προέρχονται από μόρια νερού, ενώ τα O1, O3, O4 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο ενώνεται με τρεις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.8).

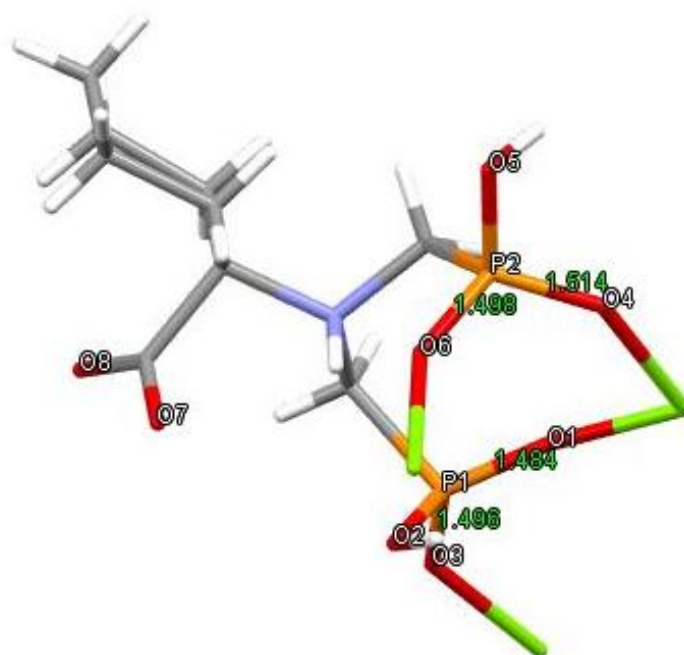


Εικόνα 2.6.8: Περιβάλλον «συναρμογής» του Mg^{2+} στην ένωση $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τρία μεταλλικά κέντρα Mg^{2+} μέσω των οξυγόνων O1, O3, O4 και O6 των φωσφονικών ομάδων, ενώ η καρβοξυλική ομάδα παραμένει ελεύθερη και αποπρωτονιωμένη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.9. Από την ίδια εικόνα παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-2» καθώς φέρει δύο μονο-αποπρωτονιωμένες

φωσφονικές ομάδες (φορτίο -2), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-2» αντιστοιχεί ένα αντισταθμιστικό ιόν Mg^{2+} .

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O4-P2-O6, καθώς και στα O1-P1-O3. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.9.



Εικόνα 2.6.9: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων στην ένωση $Mg(PACCA)(H_2O)_2$. Κώδικες χρωμάτων: Mg πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

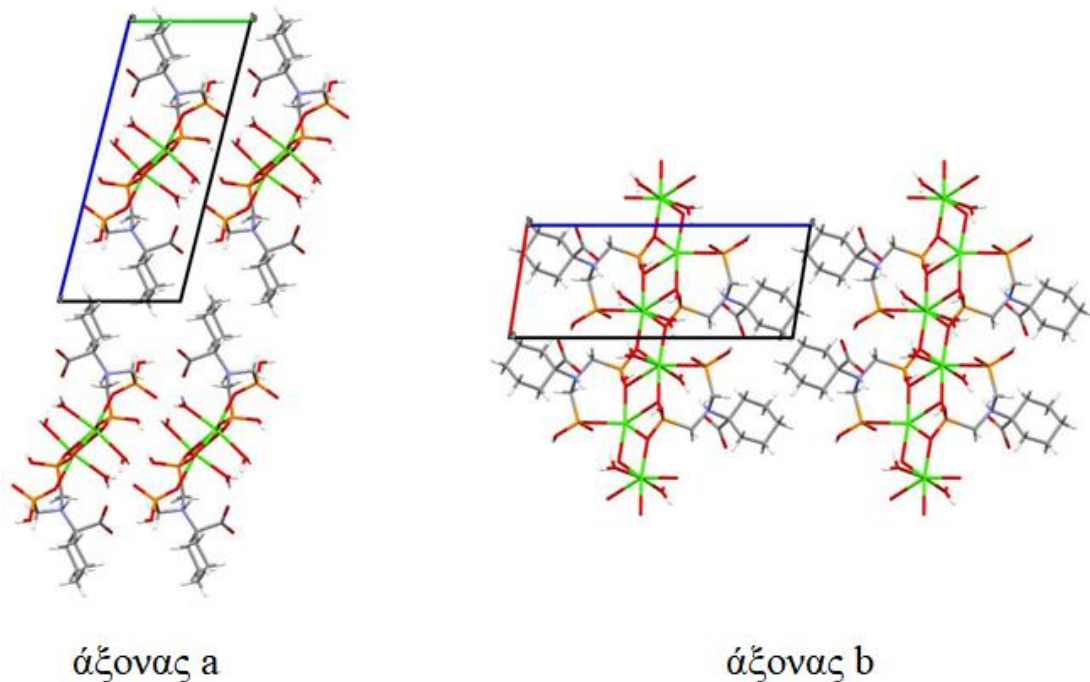
Στον Πίνακα 2.6.3 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $Mg(PACCA)(H_2O)_2$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{Mg}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$	
Μοριακός τύπος	$\text{MgC}_9\text{H}_{21}\text{NO}_{10}\text{P}_2$
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P 2_1/c$
a (Å)	13.9678(7)
b (Å)	7.8587(3)
c (Å)	15.0134(7)
α (deg)	90
β (deg)	08.790(2)
γ (deg)	90
Cell volume (Å ³)	1560.17
Z, Z'	4, 1
R-Factor (%)	3.41

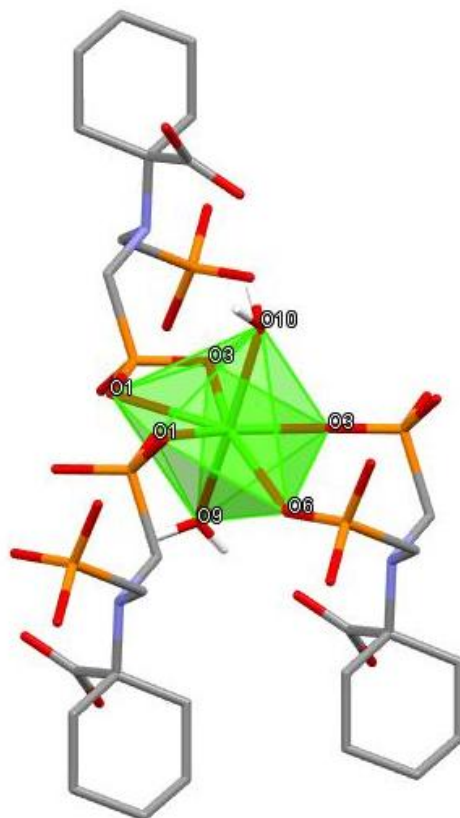
2.6.4 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.10. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής μίας διάστασης (1D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ περιλαμβάνει ένα κατιόν Ca^{2+} , έναν υποκαταστάτη PACCA και δύο μόρια νερού «συναρμοσμένα» στο μεταλλικό κέντρο.



Εικόνα 2.6.10: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a και b. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

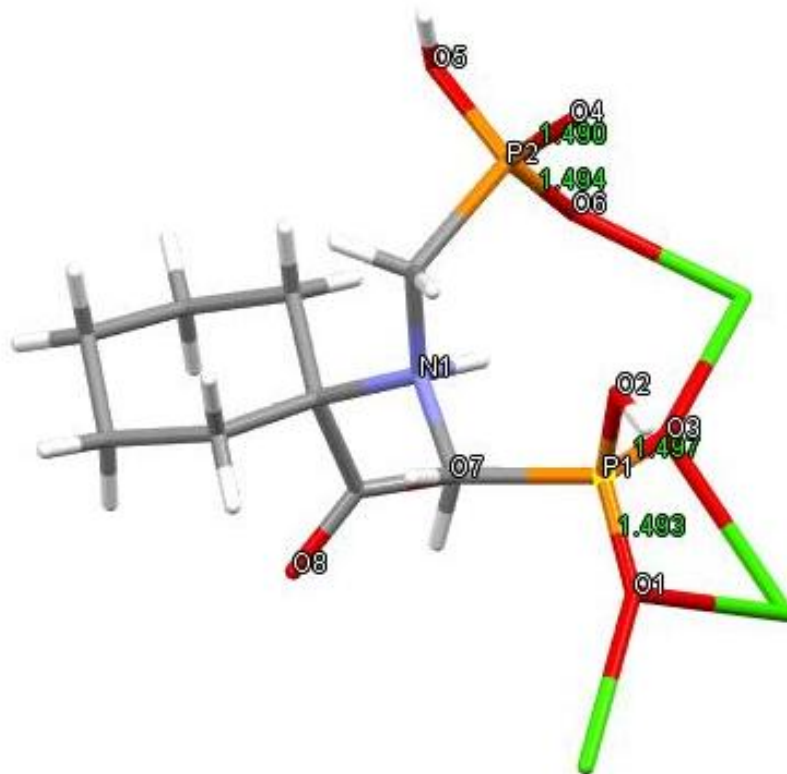
Το μεταλλικό κέντρο ενώνεται με 7 οξυγόνα (O3, O3, O1, O1, O6, O9, O10). Από αυτά, τα O9 και O10 προέρχονται από μόρια νερού, ενώ τα O3, O3, O1, O1 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο ενώνεται με τρεις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.11).



Εικόνα 2.6.11: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ca^{2+} στην ένωση $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τρία μεταλλικά κέντρα Ca^{2+} μέσω των οξυγόνων O1, O2, O3, O4, O5 και O6 των φωσφονικών ομάδων, ενώ η καρβοξυλική ομάδα παραμένει ελεύθερη και αποπρωτονιωμένη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.12. Από την ίδια εικόνα παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-2» καθώς φέρει δύο μονο-αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -2), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-2» αντιστοιχεί ένα αντισταθμιστικό ιόν Ca^{2+} .

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O1-P1-O3, καθώς και στα O4-P2-O6. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.12.



Εικόνα 2.6.12: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφορικών ομάδων στην ένωση $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

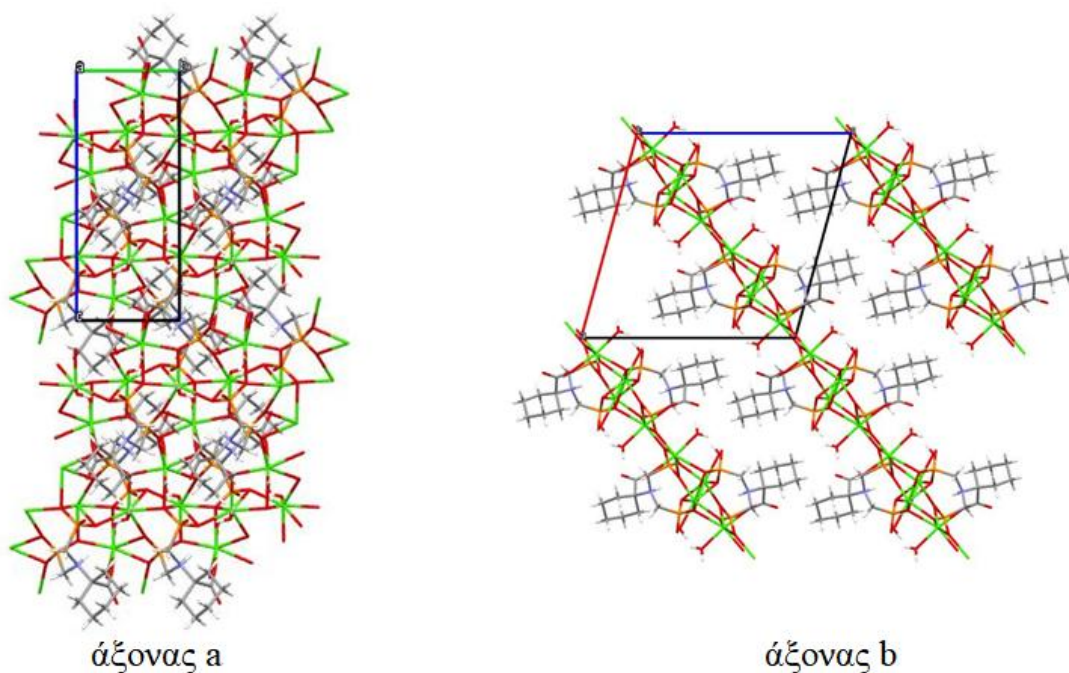
Στον Πίνακα 2.6.4 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$	
Μοριακός τύπος	$\text{CaC}_9\text{H}_{21}\text{NO}_{10}\text{P}_2$
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$P\bar{1}$
a (Å)	7.0126(2)
b (Å)	7.5091(3)
c (Å)	17.0954(7)
α (deg)	101.995(2)
β (deg)	94.966(2)
γ (deg)	106.892(2)
Cell volume (Å ³)	832.117
Z, Z'	2, 1
R-Factor (%)	4.57

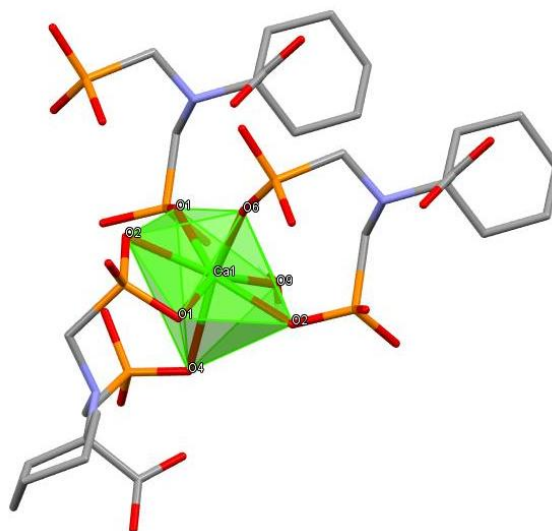
2.6.5 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.13. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής δύο διαστάσεων (2D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ περιλαμβάνει δύο κατιόντα Ca^{2+} , έναν υποκαταστάτη PACCA και δύο μόρια νερού «συναρμοσμένα» το καθένα σε διαφορετικό μεταλλικό κέντρο.



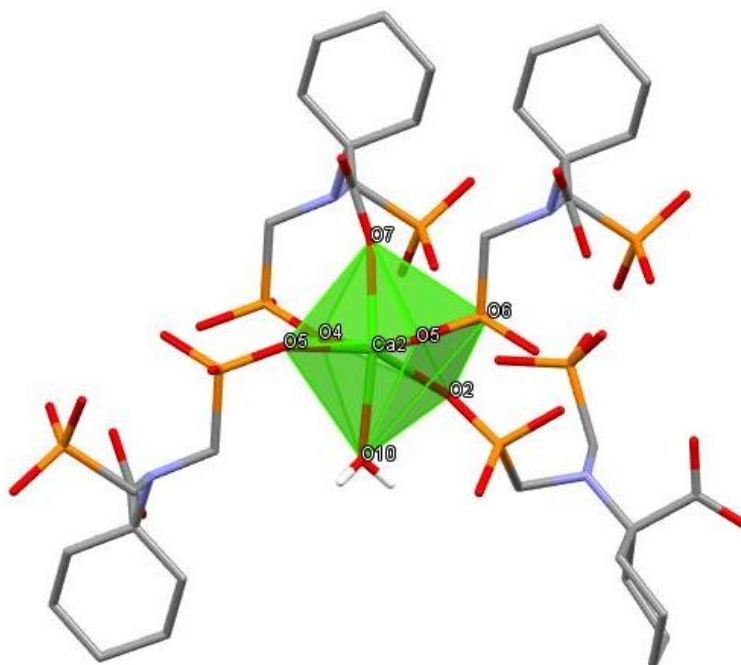
Εικόνα 2.6.13: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τους άξονες a και b. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Η ένωση έχει δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα ασβεστίου (Ca1 και Ca2). Το μεταλλικό κέντρο Ca1 ενώνεται με 7 οξυγόνα (O1, O1, O2, O2, O4, O6, O9). Από αυτά, το O9 προέρχεται από ένα μόριο νερού, ενώ τα O1, O1, O2, O2, O4 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο Ca1 ενώνεται με τρεις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.14).



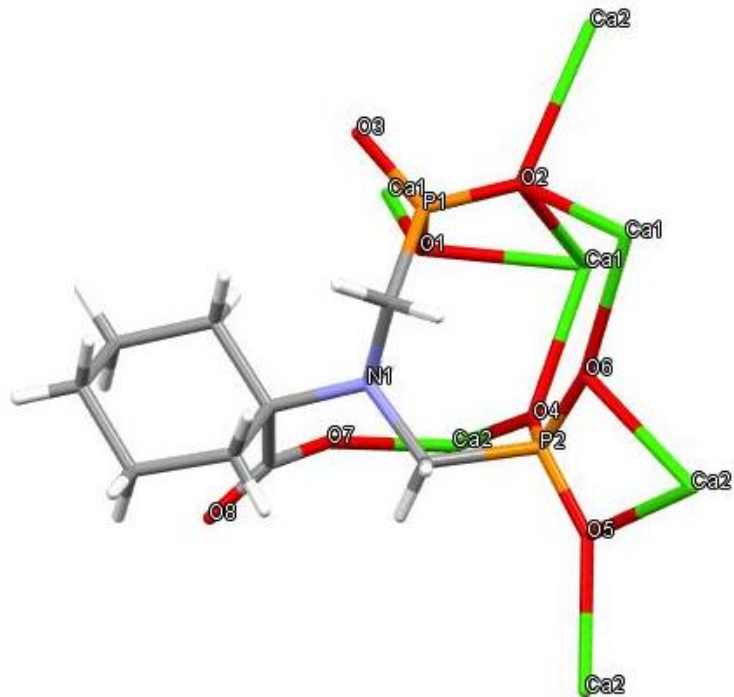
Εικόνα 2.6.14: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ca^{2+} (Ca1) στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Το μεταλλικό κέντρο Ca2 ενώνεται επίσης με 7 οξυγόνα (O2, O4, O5, O5, O6, O7, O10). Από αυτά, το O10 προέρχεται από ένα μόριο νερού, το O7 από μία καρβοξυλική ομάδα και τα O2, O4, O5, O5 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο Ca2 ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.15).

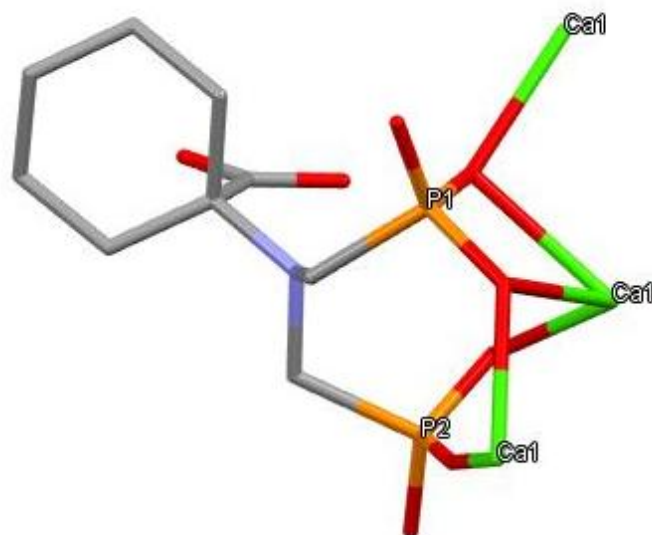


Εικόνα 2.6.15: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ca^{2+} (Ca2) στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

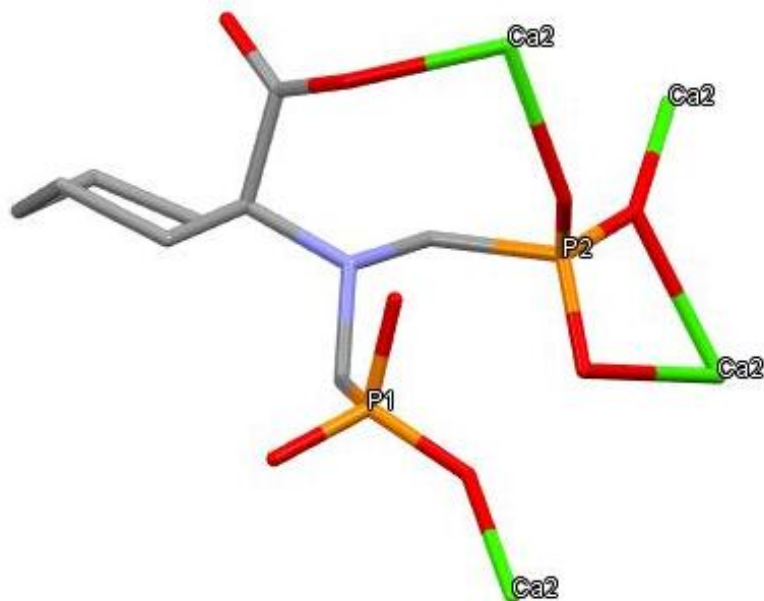
Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τρία μεταλλικά κέντρα Ca1 μέσω των οξυγόνων O1, O2, O4, O4 και O6 των φωσφονικών ομάδων καθώς και με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Ca2 μέσω των οξυγόνων O2, O4, O5, O6 των φωσφονικών ομάδων και του O7 της καρβοξυλικής ομάδας (Εικόνες 2.6.16, 2.6.17 και 2.6.18). Ακόμα, σύμφωνα με τις παρακάτω εικόνες, παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-4» καθώς φέρει δύο πλήρως αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -4), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-4» αντιστοιχούν δύο αντισταθμιστικά ιόντα Ca^{2+} .



Εικόνα 2.6.16: Δεσμοί του υποκαταστάτη με τα μεταλλικά κέντρα Ca1 και Ca2 στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

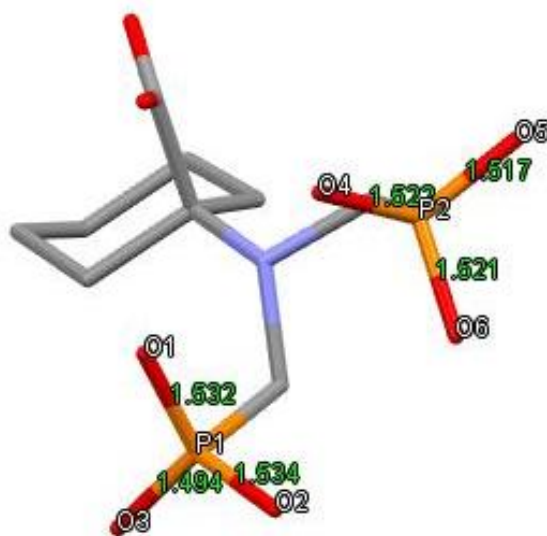


Εικόνα 2.6.17: Δεσμοί του υποκαταστάτη μόνο με το μεταλλικό κέντρο Ca1 στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι



Εικόνα 2.6.18: Δεσμοί του υποκαταστάτη μόνο με το μεταλλικό κέντρο Ca2 στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O1-P1-O2, ενώ στη δεύτερη φωσφορική ομάδα υπάρχει «τριπλός» απεντοπισμός φορτίου μεταξύ των οξυγόνων του P2. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.19



Εικόνα 2.6.19: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφορικών ομάδων στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι

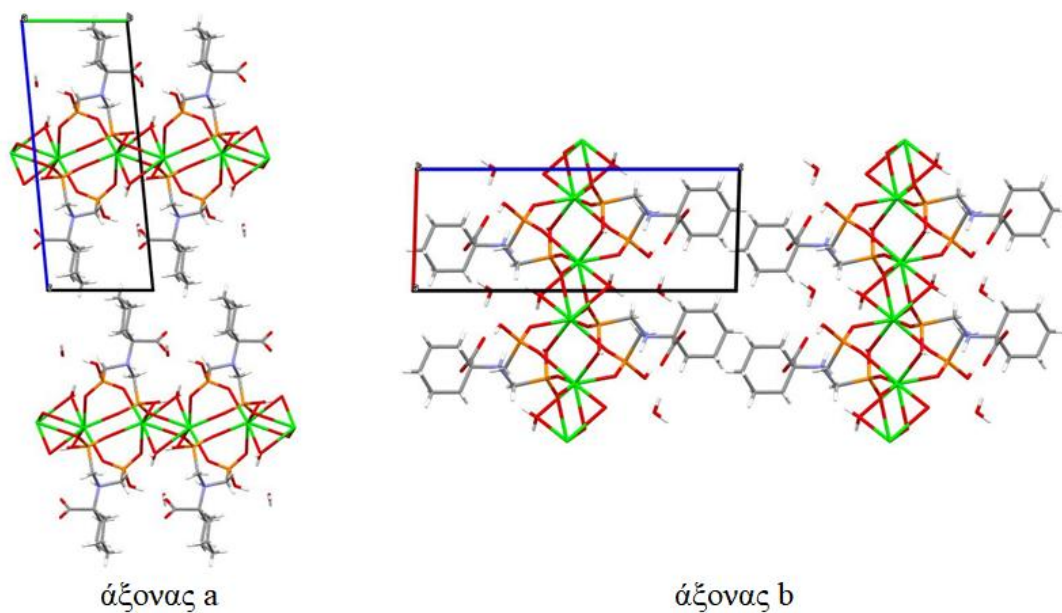
Στον Πίνακα 2.6.5 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής), με μία πρόσμιξη από τον υποκαταστάτη PACCA. Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$	
Μοριακός τύπος	$\text{Ca}_2\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_{10}\text{P}_2$
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	$\text{P } 2_1/n$
a (Å)	16.1763(9)
b (Å)	6.4997(4)
c (Å)	16.3333(8)
α (deg)	90
β (deg)	105.348(2)
γ (deg)	90
Cell volume (Å ³)	1656.06
Z, Z'	4, 1
R-Factor (%)	7.17

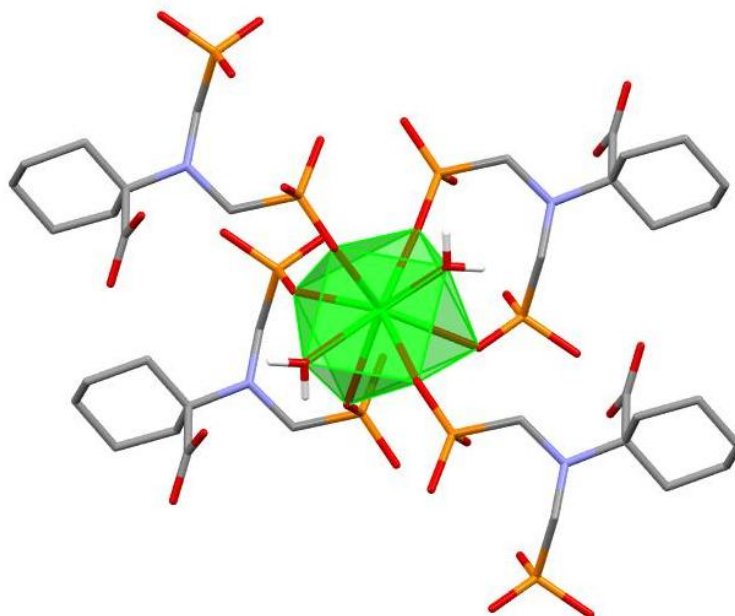
2.6.6 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.20. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής δύο διαστάσεων (2D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ περιλαμβάνει ένα κατιόν Sr^{2+} , έναν υποκαταστάτη PACCA, ένα μόριο νερού «συναρμοσμένο» στο μεταλλικό κέντρο και ένα νερό πλέγματος.



Εικόνα 2.6.20: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a και b. Κώδικες χρωμάτων: Sr πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

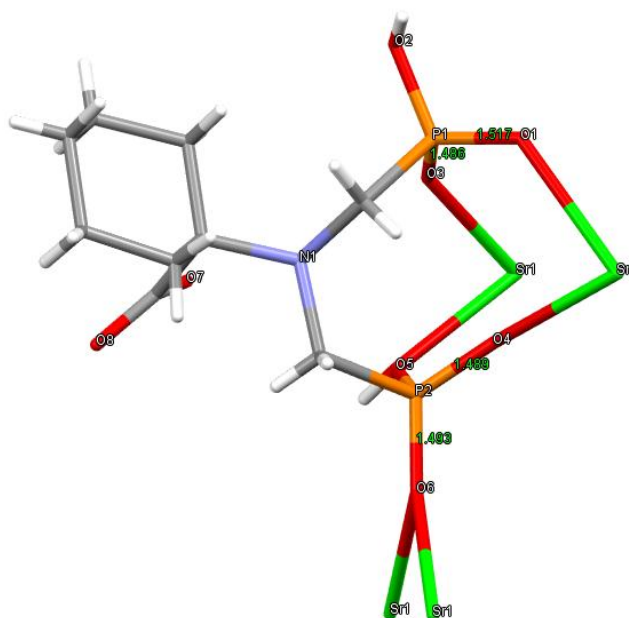
Το μεταλλικό κέντρο ενώνεται με 8 οξυγόνα (O1, O3, O4, O5, O6, O6, O9, O9). Από αυτά, τα δύο O9 προέρχονται από μόρια νερού, ενώ τα O1, O3, O4, O5, O6 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.21).



Εικόνα 2.6.21: Περιβάλλον «συναρμογής» του Sr^{2+} στην ένωση $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Χάρτιν απλοποίηση της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Sr πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Sr^{2+} μέσω των οξυγόνων O1, O3, O4, O5 και O6 των φωσφονικών ομάδων, ενώ η καρβοξυλική ομάδα παραμένει ελεύθερη και αποπρωτονιωμένη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.22. Από την ίδια εικόνα παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-2» καθώς φέρει δύο μονο-αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -2), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-2» αντιστοιχεί ένα αντισταθμιστικό ιόν Sr^{2+} .

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O1-P1-O3, καθώς και στα O4-P2-O6. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.22.



Εικόνα 2.6.22: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων στην ένωση $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Κώδικες χρωμάτων: O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

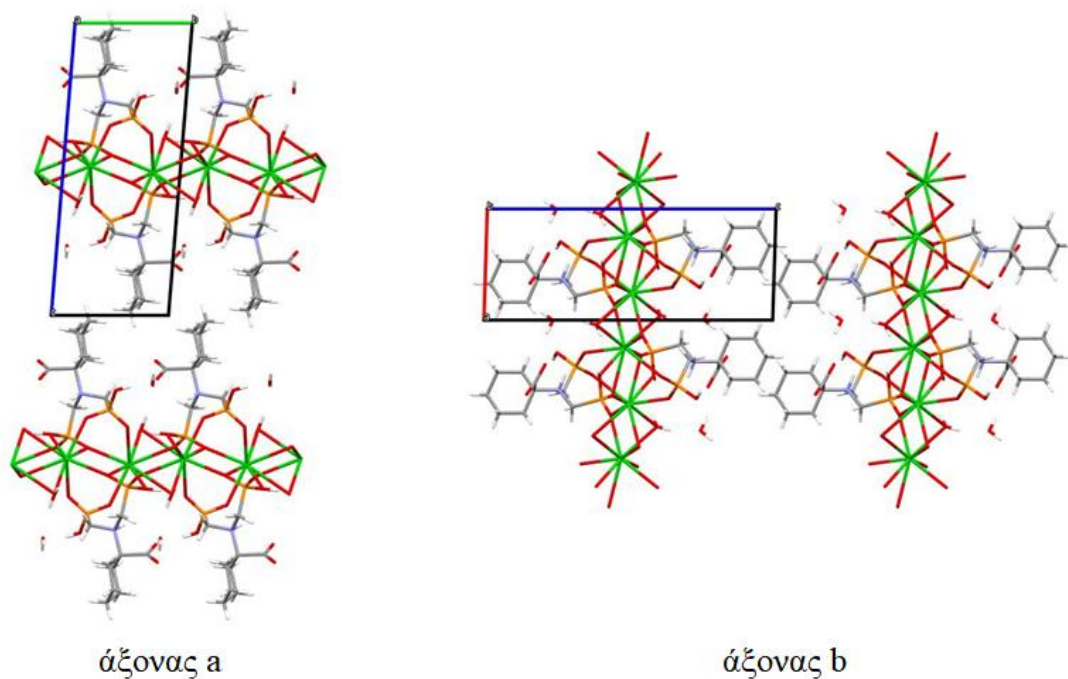
Στον Πίνακα 2.6.6 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση Sr(PACCA)(H₂O)·H₂O

Sr(PACCA)(H ₂ O)·H ₂ O	
Μοριακός τύπος	SrC ₉ H ₂₁ NO ₁₀ P ₂
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P $\bar{1}$
a (Å)	6.9442(13)
b (Å)	7.1894(15)
c (Å)	17.484(4)
α (deg)	84.818(7)
β (deg)	89.933(6)
γ (deg)	70.868(7)
Cell volume (Å ³)	820.924
Z, Z'	2, 1
R-Factor (%)	6.3

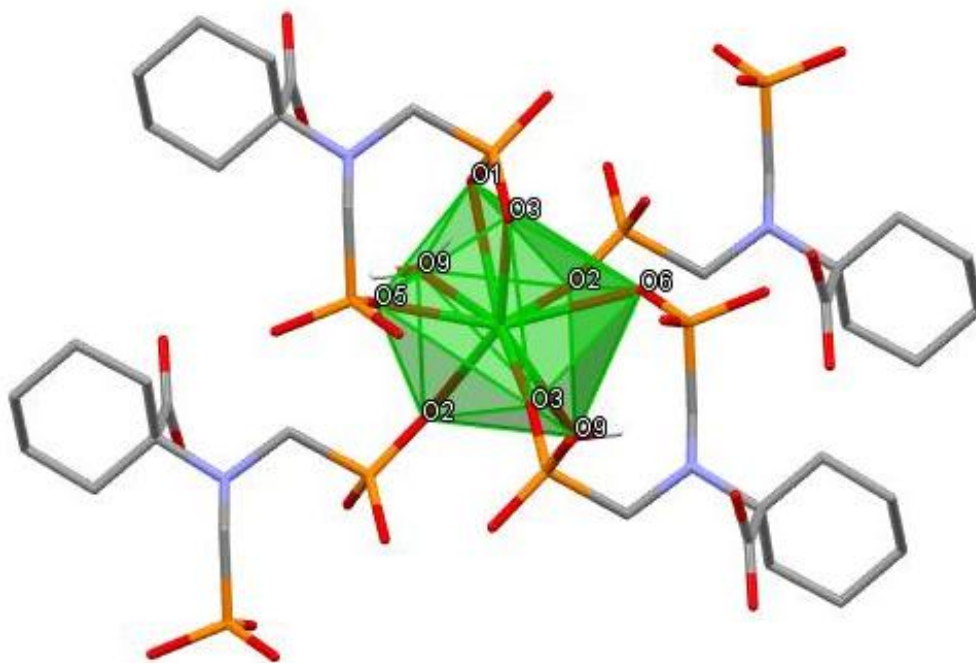
2.6.7 Κρυσταλλική δομή της ένωσης Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.23. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής δύο διαστάσεων (2D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O περιλαμβάνει ένα κατιόν Ba²⁺, έναν υποκαταστάτη PACCA, ένα μόριο νερού «συναρμοσμένο» στο μεταλλικό κέντρο και ένα νερό πλέγματος.



Εικόνα 2.6.23: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ba(PACCA)(H}_2\text{O)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a και b. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

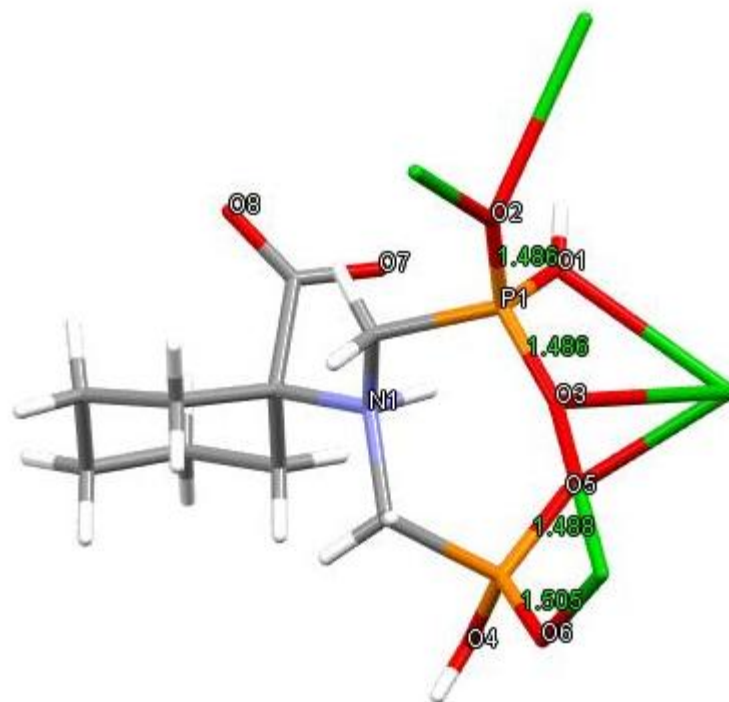
Το μεταλλικό κέντρο ενώνεται με 9 οξυγόνα (O1, O2, O2, O3, O3, O5, O6, O9, O9). Από αυτά, τα δύο O9 προέρχονται από μόρια νερού, ενώ τα O1, O2, O2, O3, O3, O5 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.24).



Εικόνα 2.6.24: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ba^{2+} στην ένωση $Ba(PACCA)(H_2O) \cdot H_2O$. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Ba^{2+} μέσω των οξυγόνων O1, O2, O3, O5 και O6 των φωσφονικών ομάδων, ενώ η καρβοξυλική ομάδα παραμένει ελεύθερη και αποπρωτονιωμένη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6.25. Από την ίδια εικόνα παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-2» καθώς φέρει δύο μονο-αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -2), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-2» αντιστοιχεί ένα αντισταθμιστικό ιόν Ba^{2+} .

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O2-P1-O3, καθώς και στα O5-P2-O6. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.25.



Εικόνα 2.6.25: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων στην ένωση $\text{Ba}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Κώδικες χρωμάτων: Ba: πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

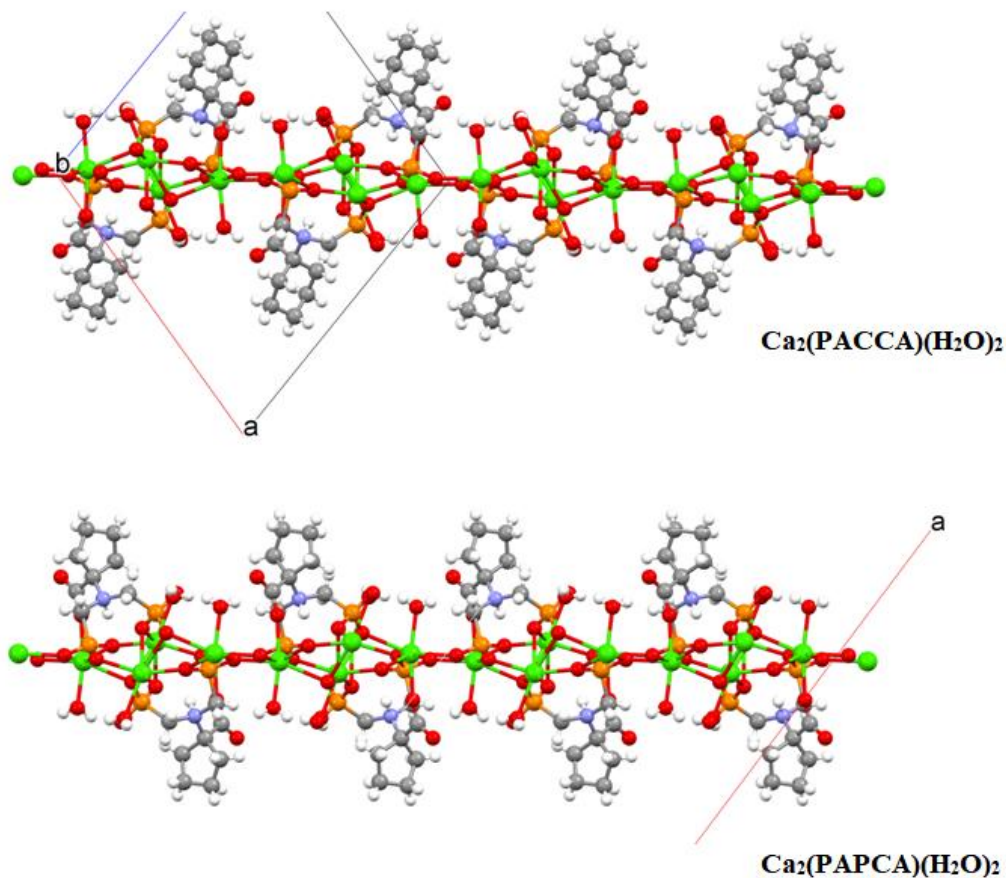
Στον Πίνακα 2.6.7 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $\text{Ba}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O

Ba(PACCA)(H ₂ O)·H ₂ O	
Μοριακός τύπος	BaC ₉ H ₂₁ NO ₁₀ P ₂
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P $\bar{1}$
a (Å)	7.0361(13)
b (Å)	7.2971(16)
c (Å)	17.377(5)
α (deg)	94.329(11)
β (deg)	90.302(10)
γ (deg)	108.251(6)
Cell volume (Å ³)	844.496
Z, Z'	2, 1
R-Factor (%)	3.48

2.6.8 Κρυσταλλική δομή της ένωσης Ca₂(PAPCA)(H₂O)₂

Το μεταλλοφωσφονικό Ca₂(PAPCA)(H₂O)₂ έχει την ίδια «μοριακή δομή» με το Ca₂(PACCA)(H₂O)₂ που αναφέρθηκε παραπάνω (ενότητα 2.6.5), αλλά διαφορετική «κρυσταλλική δομή» (space group). Ο τρόπος σύνδεσης όλων των ατόμων είναι ίδιος και στις δύο ενώσεις. Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνονται στην Εικόνα 2.6.26.



Εικόνα 2.6.26: Κρυσταλλική δομή της ένωσης Ca₂(PAPCA)(H₂O)₂ σε σύγκριση με την ένωση Ca₂(PACCA)(H₂O)₂. Κώδικες χρωμάτων: Ca πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

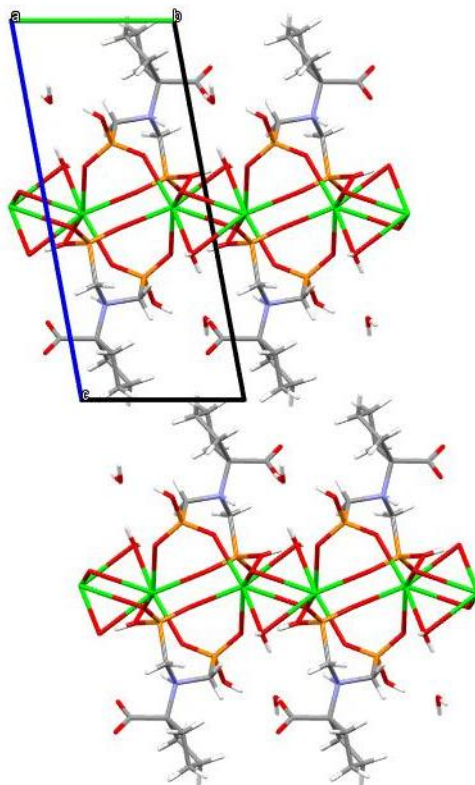
Στον Πίνακα 2.6.8 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης Ca₂(PAPCA)(H₂O)₂. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$	
Μοριακός τύπος	$\text{Ca}_2\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_{10}\text{P}_2$
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	C 2/c
a (Å)	32.036(8)
b (Å)	6.5149(15)
c (Å)	19.763(5)
α (deg)	90
β (deg)	126.975(7)
γ (deg)	90
Cell volume (Å ³)	3295.26
Z, Z'	8, 1
R-Factor (%)	6.43

2.6.9 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Το μεταλλοφωσφονικό $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ είναι ισοδομικό με το $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$ που αναφέρθηκε παραπάνω (ενότητα 2.6.6). Ενδεικτικά, στην Εικόνα 2.6.27 φαίνεται η κρυσταλλική δομή της ένωσης κατά τον άξονα a.

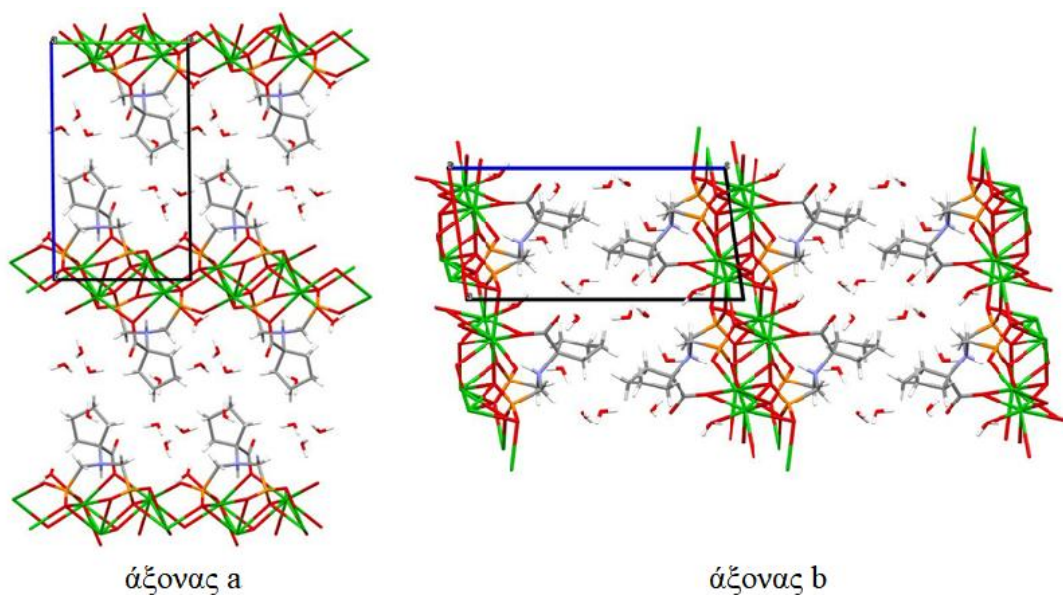


Εικόνα 2.6.27: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$ κατά τον άξονα a. Κώδικες χρωμάτων: Sr πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

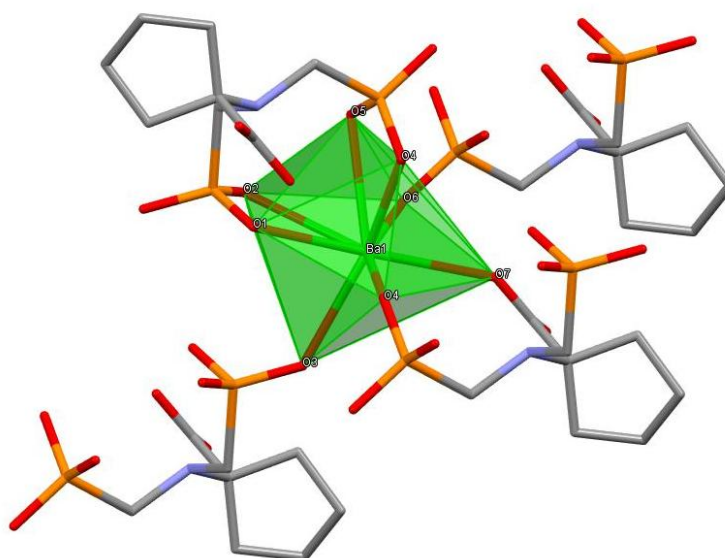
2.6.10 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφονικού $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a και b παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6.28. Η ένωση αποτελεί πολυμερές συναρμογής δύο διαστάσεων (2D) και η ασύμμετρη δομική μονάδα $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ περιλαμβάνει δύο κατιόντα Ba^{2+} , έναν υποκαταστάτη PAPCA, ένα μόριο νερού «συναρμοσμένο» στο μεταλλικό κέντρο Ba2 και τέσσερα νερά πλέγματος.



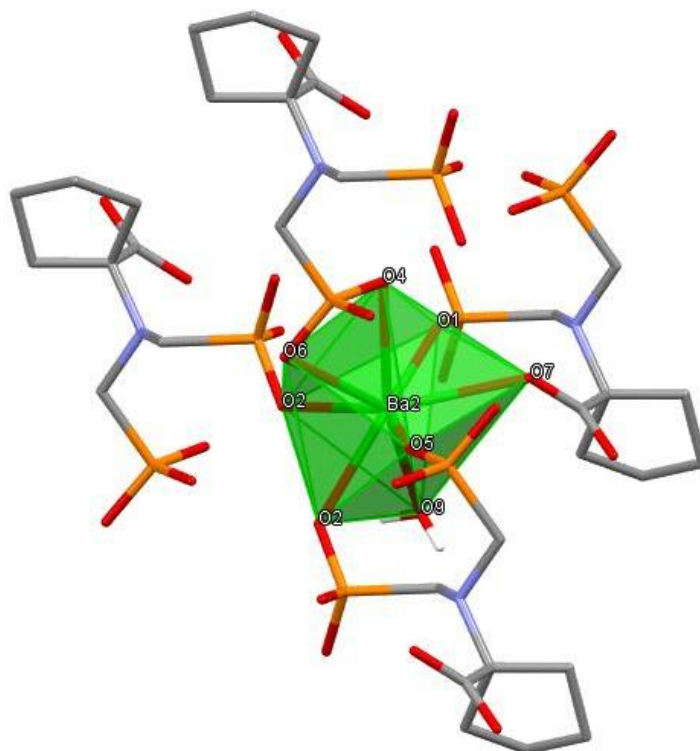
Εικόνα 2.6.28: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ κατά τους άξονες a και b. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Η ένωση έχει δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα βαρίου (Ba1 και Ba2). Το μεταλλικό κέντρο Ba1 ενώνεται με 8 οξυγόνα (O1, O2, O3, O4, O4, O5, O6, O7). Από αυτά, το O7 προέρχεται από την καρβοξυλική ομάδα, ενώ τα O1, O2, O3, O4, O4, O5 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο Ba1 ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.29).



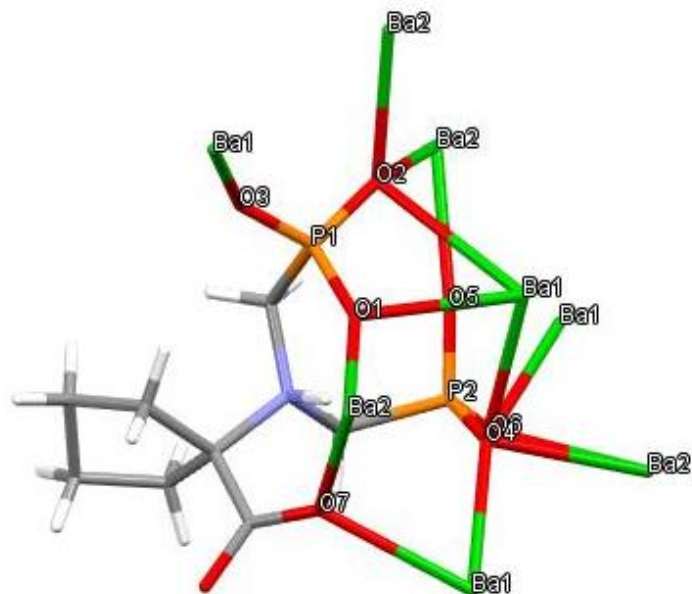
Εικόνα 2.6.29: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ba^{2+} (Ba1) στην ένωση $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Χάριν απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

Το μεταλλικό κέντρο Ba2 ενώνεται επίσης με 8 οξυγόνα (O1, O2, O2, O4, O5, O6, O7, O9). Από αυτά, το O9 προέρχεται από ένα μόριο νερού, το O7 από μία καρβοξυλική ομάδα και τα O1, O2, O2, O4, O5 και O6 από φωσφονικές ομάδες. Συνολικά, ένα μεταλλικό κέντρο Ba2 ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες (Εικόνα 2.6.30).

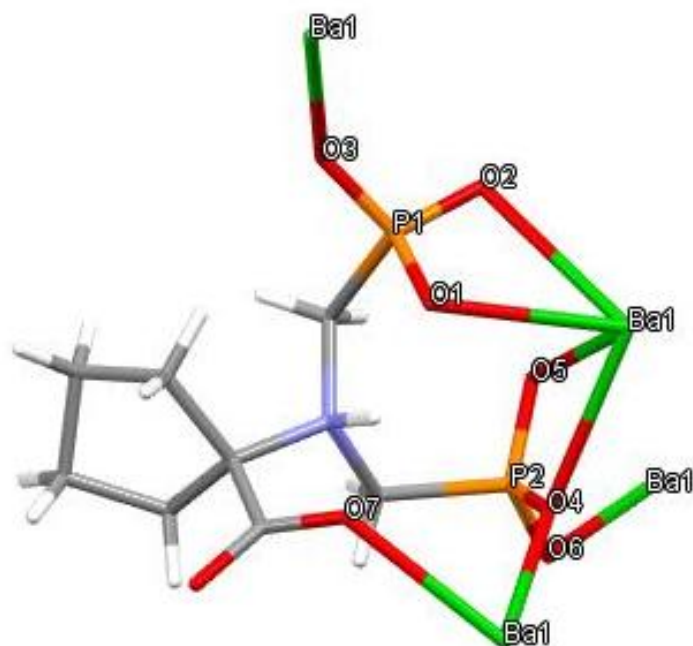


Εικόνα 2.6.30: Περιβάλλον «συναρμογής» του Ba²⁺ (Ba2) στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Χάρην απλοποίησης της εικόνας, τα υδρογόνα της ένωσης δεν εμφανίζονται. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε και C γκρι.

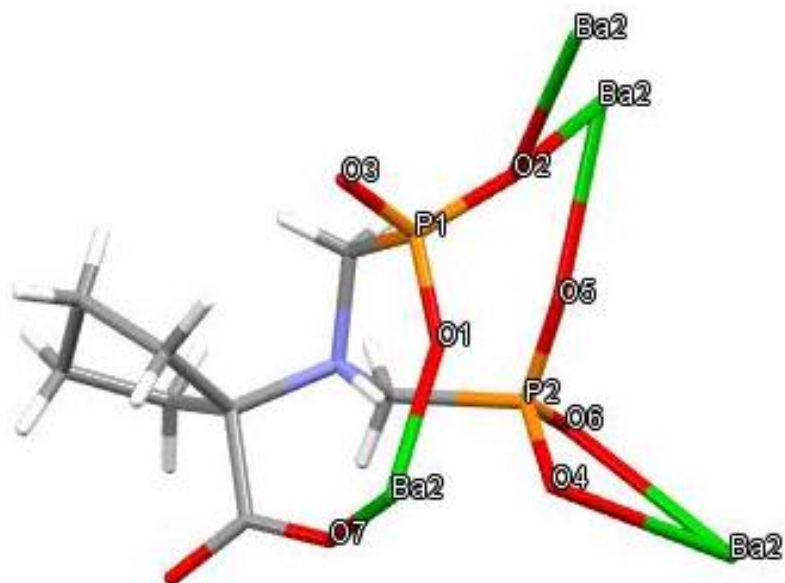
Κάθε υποκαταστάτης PAPCA ενώνεται με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Ba1 μέσω των οξυγόνων O1, O2, O3, O4, O5 και O6 των φωσφονικών ομάδων του οξυγόνου O7 της καρβοξυλικής ομάδας. Ακόμα, ο υποκαταστάτης ενώνεται με τέσσερα μεταλλικά κέντρα Ba2 μέσω των οξυγόνων O2, O4, O5, O6 των φωσφονικών ομάδων και του O7 της καρβοξυλικής ομάδας (Εικόνες 2.6.31, 2.6.32 και 2.6.33). Επίσης, σύμφωνα με τις παρακάτω εικόνες, παρατηρείται η χηλική και γεφυρωτική δράση του υποκαταστάτη PACCA. Το φορτίο του υποκαταστάτη είναι «-4» καθώς φέρει δύο πλήρως αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες (φορτίο -4), μία αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα (φορτίο -1) και ένα πρωτονιωμένο άζωτο (φορτίο +1). Έτσι, για κάθε υποκαταστάτη φορτίου «-4» αντιστοιχούν δύο αντισταθμιστικά ιόντα Ba²⁺.



Εικόνα 2.6.31: Δεσμοί του υποκαταστάτη με τα μεταλλικά κέντρα Ba1 και Ba2 στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

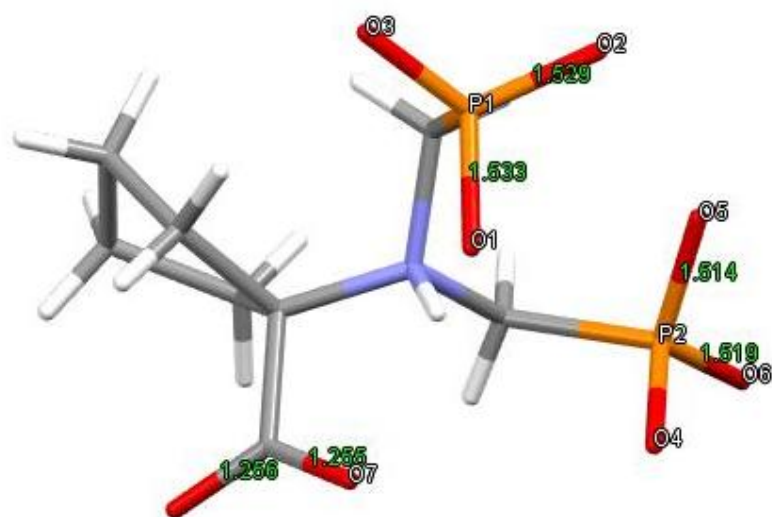


Εικόνα 2.6.32: Δεσμοί του υποκαταστάτη PAPCA μόνο με το μεταλλικό κέντρο Ba1 στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο



Εικόνα 2.6.33: Δεσμοί του υποκαταστάτη PAPCA μόνο με το μεταλλικό κέντρο Ba2 στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Επίσης, από τις αποστάσεις των δεσμών P-O, προκύπτει ότι υπάρχει απεντοπισμός φορτίου μεταξύ O1-P1-O2 καθώς και μεταξύ O5-P2-O6. Οι ακριβείς αποστάσεις (Å) φαίνονται στην Εικόνα 2.6.34



Εικόνα 2.6.34: Αποστάσεις P-O που υποδεικνύουν τον απεντοπισμό φορτίου μεταξύ οξυγόνων των φωσφορικών ομάδων στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Κώδικες χρωμάτων: Ba πράσινο, O κόκκινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρι και H άσπρο

Στον Πίνακα 2.6.9 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O. Η ένωση αυτή μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων X από δείγμα σκόνης και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί ικανοποιητικά με το θεωρητικό (όπως αυτό προκύπτει μετά την επίλυση της δομής). Η σύγκριση των δύο διαγραμμάτων καθώς και οι πίνακες με τα μήκη δεσμών και τις γωνίες δίδονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5).

Πίνακας 2.6.9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O

Ba ₂ (PAPCA)(H ₂ O)·4H ₂ O	
Μοριακός τύπος	Ca ₂ C ₈ HNO ₇ P ₂
Κρυσταλλικό σύστημα	Μόνοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	C 2/c
a (Å)	32.036(8)
b (Å)	6.5149(15)
c (Å)	19.763(5)
α (deg)	90
β (deg)	126.975(7)
γ (deg)	90
Cell volume (Å ³)	3295.26
Z, Z'	8, 1
R-Factor (%)	6.43

2.7 Βιβλιογραφία

1. Kasser, J., Nazarov, A. A., Hartinger, C. G., Wdziekonski, B., Dani, C., Kuznetsov, M. L., Keppler, B. K., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2009**, 17, 3388–3393.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ «ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ» ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1 Όργανα και υλικά

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH στις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας WTW και συγκεκριμένα το TwrH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode. Οι αμινοδιφωσφονικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν συντέθηκαν στο εργαστήριό μας, και οι λεπτομερείς συνθετικές πορείες αναφέρθηκαν παραπάνω. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές των μεταλλικών ιόντων ήταν τα εξής:

- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS 7791-18-6, Scharlau S.L., 99%)
- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (CAS 10035-04-8, Sigma Aldrich, 99%)
- $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS 10025-70-4, Sigma Aldrich, 99%)
- $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (CAS 10326-27-9, Fluka, 99%)

Τα δοκίμια από χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Carbon Steel Alloy C1010 με πυκνότητα $d = 7.87 \text{ g/cm}^3$. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης από εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα NaOH (CAS: 1310-73-2, SIGMA-ALDRICH) και HCl 37 % (CAS: 7647-01-0, Scharlau) για την ρύθμιση του τελικού επιθυμητού pH του διαλύματος της αντίδρασης διάβρωσης.

Για την μελέτη της παρεμπόδισης της διάβρωσης και τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε πιστοποιημένη μέθοδος που βασίζεται στην απώλεια μάζας του μετάλλου, από τον διεθνή οργανισμό National Association of Corrosion Engineers (NACE).¹

3.2 Πειραματικό μέρος

Ο αρχικός σκοπός ήταν η μελέτη αντιδιαβρωτικής προστασίας υμενίων μετάλλου-αμινοδιφωσφονικού οξέος. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια χάλυβα Carbon Steel Alloy C1010 τα οποία εκτέθηκαν σε υδατικά διαλύματα συγκεκριμένης συγκέντρωσης και pH για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα 7 ημερών. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι BPMGLY, PAIBA, PACCA και τα μεταλλικά ιόντα Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} . Μελετήθηκαν τα συστήματα αυτά σε τρία pH (4, 5 και 6) και σε τρεις συγκεντρώσεις (0.1mM, 0.5mM και 1.0 mM).

Τα δοκίμια εκτέθηκαν στα εξής διαλύματα:

- i. Υδατικό διάλυμα συγκεκριμένων τιμών pH και απουσία χημικών προσθέτων (Control)

- ii. Υδατικό διάλυμα συγκεκριμένων τιμών pH και συγκεκριμένων συγκεντρώσεων «ελεύθερων» υποκαταστατών
- iii. Υδατικό διάλυμα συγκεκριμένων τιμών pH και συγκεκριμένων συγκεντρώσεων μειγμάτων υποκαταστατών και μεταλλικών ιόντων, σε μοριακή αναλογία 1:1

Μετά την παρασκευή των διαλυμάτων εμβαπτίστηκαν προζυγισμένα δοκίμια χάλυβα σε κάθε διάλυμα. Μετά το πέρας 7 ημερών τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τα διαλύματα και αφού ξηράθηκαν και καθαρίστηκαν από προϊόντα διάβρωσης, ζυγίστηκαν ξανά ώστε να υπολογιστεί η απώλεια μάζας και τελικά ο ρυθμός διάβρωσης.

3.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Ο ρυθμός διάβρωσης (Corrosion Rate, CR) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$CR = \frac{mass\ loss \times 87.6}{(area)(time)(metal\ density)}$$

Όπου CR μετράται σε mm/year, η απώλεια μάζας σε mg, η επιφάνεια σε cm² και αναφέρεται στη συνολική επιφάνεια του δοκιμίου η οποία είναι βυθισμένη στο διάλυμα (επιφάνεια επαφής), ο χρόνος σε ώρες και η πυκνότητα του μετάλλου σε g/cm³. Η επιφάνεια του δοκιμίου που ήταν βυθισμένη είναι 19.62 cm² και 14.83 cm² καθώς χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών δοκίμια. Ο χρόνος έκθεσης των δοκιμίων ήταν 168 ώρες και η πυκνότητα του μετάλλου 7.87 g/cm³.

Η «% παρεμπόδιση» υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\% \text{ Παρεμπόδιση} = \left[\frac{CR_C - CR}{CR_C} \right] \times 100$$

Όπου CR_C αναφέρεται στο ρυθμό διάβρωσης στο Control διάλυμα και CR στο ρυθμό διάβρωσης στο κάθε μελετώμενο σύστημα παρεμποδιστών. Το σφάλμα της μεθόδου είναι ±10%, το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τις επαναλήψεις των πειραμάτων διάβρωσης που διεξήχθησαν.

3.3.1 Μέτρηση ρυθμού διάβρωσης δοκιμίων «control»

Όλα τα πειράματα διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν σε τιμές pH 4, 5 και 6. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τους παρεμποδιστές διάβρωσης, έγιναν πειράματα διάβρωσης των δοκιμίων χάλυβα, τα οποία βυθίστηκαν για 7 ημέρες σε απιονισμένο νερό ρυθμισμένο στο επιθυμητό pH και αφού καθαρίστηκαν από τα προϊόντα διάβρωσης, υπολογίστηκε ο ρυθμός διάβρωσής τους. Συγκεκριμένα, έγιναν πέντε πειράματα για κάθε τιμή του pH, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των ρυθμών διάβρωσης για το κάθε pH (ο οποίος αντιστοιχεί σε 0 % παρεμπόδιση διάβρωσης) και με βάση αυτόν στη συνέχεια έγιναν και οι υπολογισμοί των % παρεμποδίσεων διάβρωσης των δοκιμίων για τα συστήματα με τους παρεμποδιστές. Όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών δοκίμια, οι ρυθμοί διάβρωσης των οποίων φαίνονται στους πίνακες 3.1 και 3.2.

Πίνακας 3.1: Υπολογισμός μέσου όρου ρυθμού διάβρωσης πειραμάτων «control» για τα δοκίμια επιφάνειας επαφής $19,62 \text{ cm}^2$

	Σύστημα	CR (mm/y)	Μέσος όρος CR
pH = 4	Control 1	0,0877	0,0865 mm/y
	Control 2	0,0866	
	Control 3	0,0851	
	Control 4	0,0883	
	Control 5	0,0848	
pH = 5	Control 1	0,0921	0,0929 mm/y
	Control 2	0,0940	
	Control 3	0,0946	
	Control 4	0,0927	
	Control 5	0,0911	
pH = 6	Control 1	0,1006	0,0996 mm/y
	Control 2	0,0988	
	Control 3	0,0999	
	Control 4	0,0985	
	Control 5	0,1002	

Πίνακας 3.2: Υπολογισμός μέσου όρου ρυθμού διάβρωσης πειραμάτων «control» για τα δοκίμια επιφάνειας επαφής 14.83 cm^2

	Σύστημα	CR (mm/y)	Μέσος όρος CR
pH = 4	Control 1	0,0974	0,0974 mm/y
	Control 2	0,0951	
	Control 3	0,0999	
	Control 4	0,0949	
	Control 5	0,0996	
pH = 5	Control 1	0,1112	0,1053 mm/y
	Control 2	0,1032	
	Control 3	0,1050	
	Control 4	0,1074	
	Control 5	0,0996	
pH = 6	Control 1	0,1093	0,1075 mm/y
	Control 2	0,1077	
	Control 3	0,1059	
	Control 4	0,1057	
	Control 5	0,1090	

Στα πειράματα των παρεμποδιστών BPMGLY και PAIBA χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια επιφάνειας επαφής 19.62 cm^2 για τις συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5 mM, ενώ για τη συγκέντρωση 1 mM χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια επιφάνειας 14.83 cm^2 . Τέλος, όλα τα πειράματα διάβρωσης που αφορούν τον παρεμποδιστή PACCA έγιναν με τα δοκίμια επιφάνειας 14.83 cm^2 .

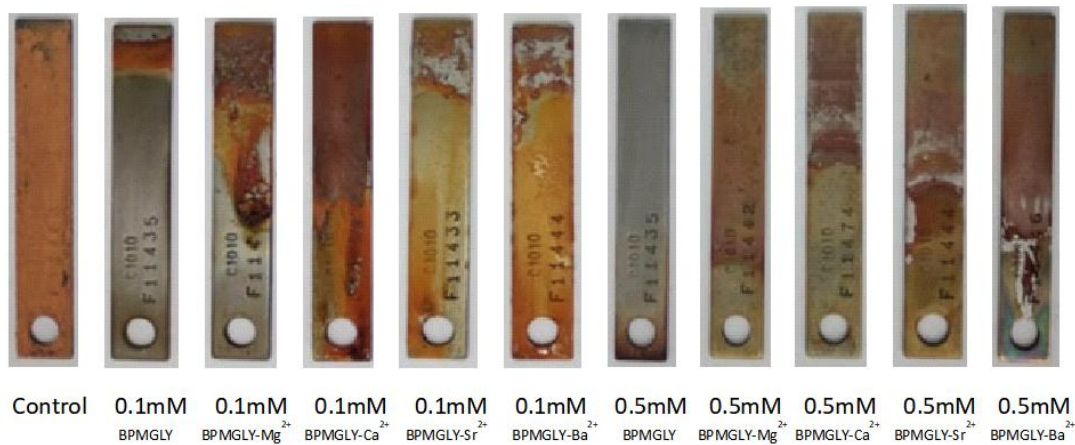
3.3.2 Αποτελεσματικότητα αντιδιαβρωτικής ικανότητας για το σύστημα BPMGLY- M^{2+}

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη BPMGLY και για τα συστήματα BPMGLY- Mg^{2+} , BPMGLY- Ca^{2+} , BPMGLY- Sr^{2+} και BPMGLY- Ba^{2+} . Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ξανά ότι στα πειράματα συγκέντρωσης 1 mM χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικών διαστάσεων δοκίμια, οπότε οι % παρεμποδίσεις που προκύπτουν είναι βάσει διαφορετικού «Control», σε σχέση με αυτές που προκύπτουν από τα πειράματα συγκεντρώσεων 0.1 mM και 0.5mM.

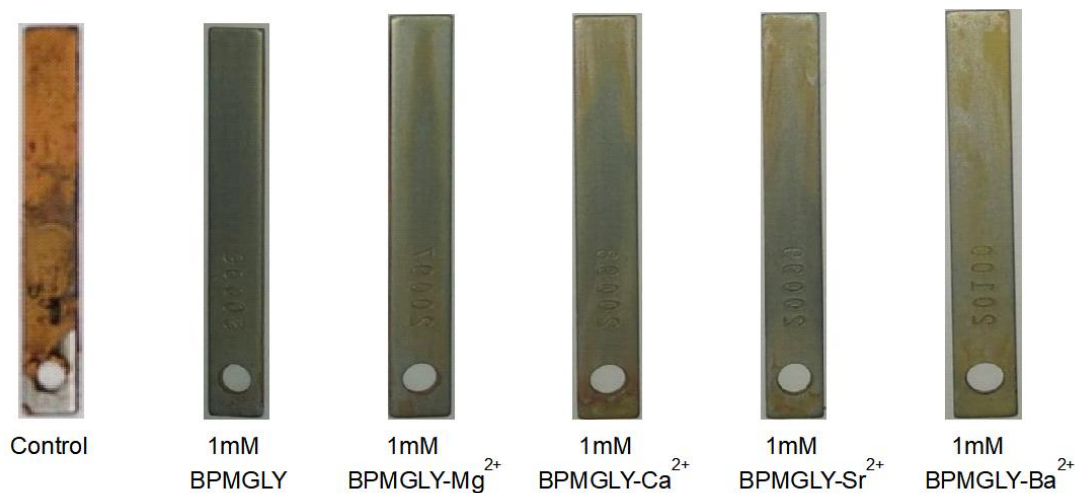
Πίνακας 3.3: Ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη BPMGLY και για τα συστήματα BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ σε συγκεντρώσεις 0.1mM, 0.5mM και 1.0mM και σε pH 4, 5 και 6.

Σύστημα	Συγκέντρωση	Ρυθμός διάβρωσης (mm/y), % παρεμπόδιση		
		pH = 4	pH = 5	pH = 6
BPMGLY	0.1 mM	0.019 mm/y, 78 %	0.049 mm/y, 47 %	0.045 mm/y, 55 %
	0.5 mM	0.032 mm/y, 63 %	0.055 mm/y, 41 %	0.054 mm/y, 46 %
	1.0 mM	0.074 mm/y, 21 %	0.059 mm/y, 44 %	0.056 mm/y, 48 %
BPMGLY - Mg ²⁺	0.1 mM	0.049 mm/y, 43 %	0.053 mm/y, 43 %	0.038 mm/y, 62 %
	0.5 mM	0.041 mm/y, 52 %	0.057 mm/y, 38 %	0.053 mm/y, 47 %
	1.0 mM	0.065 mm/y, 33 %	0.059 mm/y, 44 %	0.051 mm/y, 53 %
BPMGLY - Ca ²⁺	0.1 mM	0.067 mm/y, 22 %	0.049 mm/y, 48 %	0.043 mm/y, 57 %
	0.5 mM	0.053 mm/y, 39 %	0.061 mm/y, 34 %	0.051 mm/y, 49 %
	1.0 mM	0.062 mm/y, 36 %	0.054 mm/y, 49 %	0.046 mm/y, 58 %
BPMGLY - Sr ²⁺	0.1 mM	0.046 mm/y, 47 %	0.061 mm/y, 34 %	0.041 mm/y, 59 %
	0.5 mM	0.054 mm/y, 37 %	0.058 mm/y, 37 %	0.057 mm/y, 43 %
	1.0 mM	0.066 mm/y, 32 %	0.062 mm/y, 41 %	0.040 mm/y, 63 %
BPMGLY - Ba ²⁺	0.1 mM	0.046 mm/y, 47 %	0.054 mm/y, 42 %	0.042 mm/y, 58 %
	0.5 mM	0.046 mm/y, 46 %	0.037 mm/y, 60 %	0.046 mm/y, 53 %
	1.0 mM	0.060 mm/y, 38 %	0.054 mm/y, 49 %	0.036 mm/y, 66 %

Παρατηρείται ότι σε pH = 4 η παρεμποδιστική δράση του «ελεύθερου» υποκαταστάτη BPMGLY είναι σχετικά υψηλή στα 0.1 mM (78 %), ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης η παρεμπόδιση μειώνεται σταδιακά φτάνοντας την τιμή 24% στο 1.0 mM. Ωστόσο, παρουσία μετάλλων η παρεμποδιστική δράση βλέπουμε ότι μειώνεται σε μεγάλο βαθμό με μέγιστη από αυτές (52 %) να παρατηρείται στην περίπτωση του συστήματος BPMGLY-Mg²⁺ και συγκέντρωση 0.5mM. Επίσης, στην περίπτωση των Mg²⁺ και Ca²⁺ η παρεμποδιστική δράση του συστήματος αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση από 0.1 mM σε 0.5 mM, ενώ στη συνέχεια στην υψηλότερη συγκέντρωση 1.0 mM η % παρεμπόδιση μειώνεται. Όμως, στην περίπτωση των Sr²⁺ και Ba²⁺ η παρεμποδιστική δράση του συστήματος με την αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται σταδιακά μέχρι και το 1mM. Οι οπτικές παρατηρήσεις των δοκιμίων συμφωνούν με τις αντίστοιχες μετρήσεις παρεμπόδισης της διάβρωσης, ενώ σε κανένα δοκίμιο δεν είναι εμφανής ο σχηματισμός προστατευτικού υμενίου (Εικόνα 3.3.1 και Εικόνα 3.3.2).



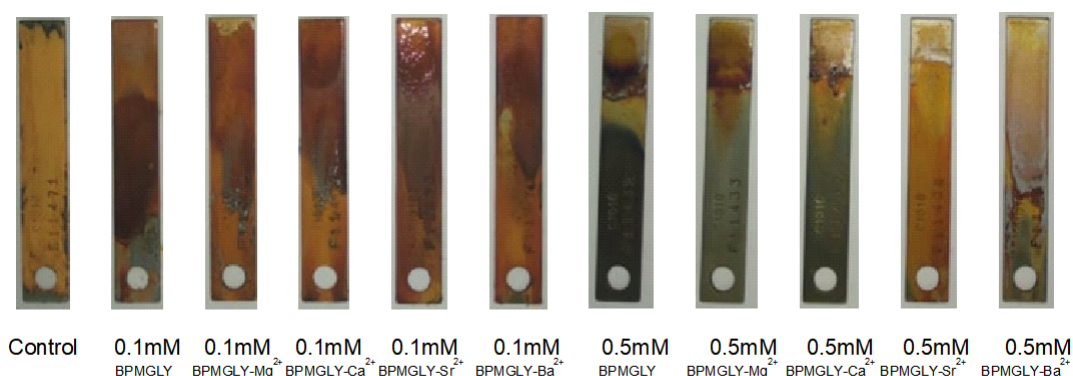
Εικόνα 3.3.1: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 4 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM



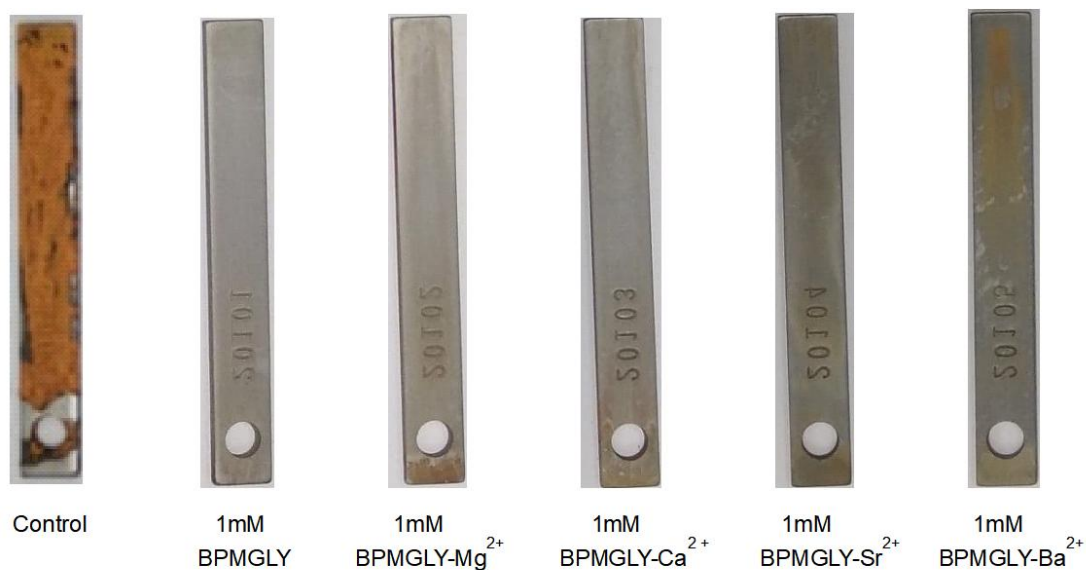
Εικόνα 3.3.2: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 4 και συγκέντρωση 1 mM

Μεταβαίνοντας από το pH = 4 στο pH = 5 παρατηρείται μείωση της παρεμποδιστικής δράσης του «ελεύθερου» υποκαταστάτη BPMGLY η οποία παραμένει σχετικά σταθερή σε όλο το ευρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, εμφανίζοντας μέγιστη τιμή (47 %) ξανά στην χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Σε κοντινές τιμές % παρεμπόδισης κινούνται και τα συστήματα BPMGLY παρουσία μεταλλικών ιόντων αλκαλικών γαιών με εξαίρεση το σύστημα BPMGLY-Ba²⁺ στο οποίο παρατηρείται μέγιστη παρεμπόδιση (60 %) σε συγκέντρωση 0.5 mM. Επίσης, στο

pH = 5 - όπως και πριν στο pH = 4 - στην επιφάνεια των δοκιμίων δεν είναι εμφανής ο σχηματισμός προστατευτικού υμενίου (Εικόνα 3.3.3 και Εικόνα 3.3.4).



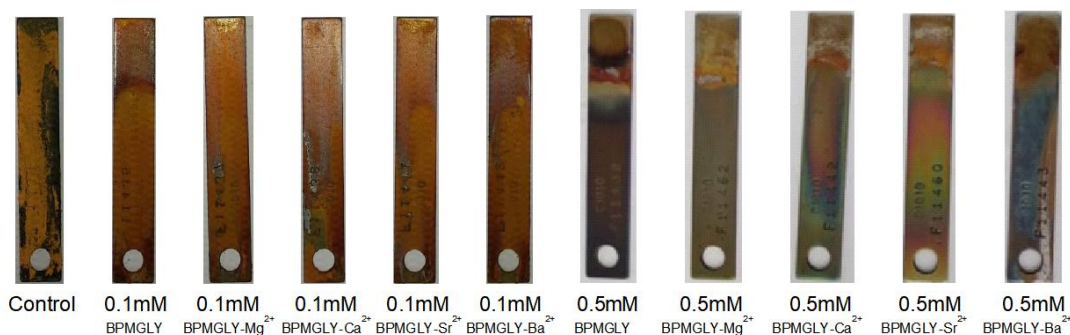
Εικόνα 3.3.3: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 5 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM



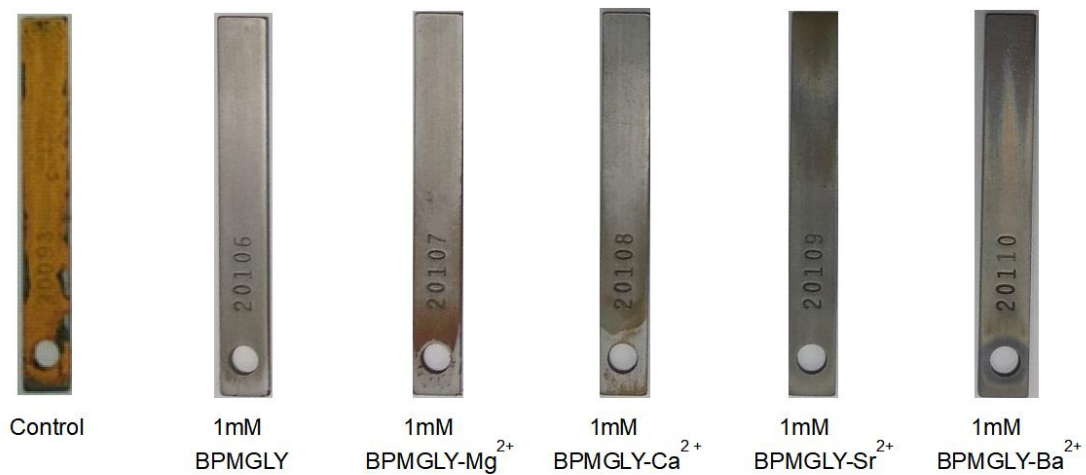
Εικόνα 3.3.4: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 5 και συγκέντρωση 1 mM

Στο pH = 6 η % παρεμπόδιση του «ελεύθερου» υποκαταστάτη παραμένει το ίδιο χαμηλή όπως στο pH = 5, εμφανίζοντας μέγιστη παρεμπόδιση (55 %) ξανά στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Αντίθετα, η % παρεμπόδιση στο pH = 6 αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό παρουσία μεταλλικών ιόντων αλκαλικών γαιών, με τη

μεγαλύτερη παρεμποδιστική δράση να παρατηρείται παρουσία Ba^{2+} (66 % παρεμπόδιση) σε συγκέντρωση 1 mM. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πηγαίνοντας σε υψηλότερες τιμές pH οι φωσφονικές ομάδες του υποκαταστάτη BPMGLY αποπρωτονιώνονται όλο και περισσότερο. Έτσι, υπάρχει μεγαλύτερη αλληλεπίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη και τόσο των ιόντων αλκαλικών γαιών όσο και των επιφανειακών ιόντων σιδήρου στην επιφάνεια των δοκιμίων, με αποτέλεσμα να υπάρχει και μεγαλύτερη τάση σχηματισμού μεταλλο-φωσφονικών προστατευτικών υμενίων. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό συμβαίνει σε μία βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης, καθώς από μία «κρίσιμη τιμή» της συγκέντρωσης και πάνω παράγεται πολύ γρήγορα το μεταλλοφωσφονικό υλικό και αυτό καθιζάνει στον πυθμένα του ποτηριού. Συγκεκριμένα, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη και των μεταλικών ιόντων ασβεστίου, στροντίου και βαρίου αυξήθηκε και η παρεμποδιστική τους δράση κατά της διάβρωσης των δοκιμίων χάλυβα (58 %, 63 % και 66 % αντίστοιχα σε συγκέντρωση 1 mM). Μόνο στην περίπτωση των ιόντων μαγνησίου συνέβη το αντίστροφο, που η μέγιστη παρεμπόδιση (62 %) σημειώθηκε στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Παρόλο που στο pH = 6 η παρεμπόδιση παρουσία μεταλλικών ιόντων αυξήθηκε, δεν παρατηρήθηκε κάποια εμφανές προστατευτικό μεταλλοφωσφονικό υμένιο στην επιφάνεια των δοκιμίων (Εικόνα 3.3.5 και Εικόνα 3.3.6).



Εικόνα 3.3.5: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, $BPMGLY-Mg^{2+}$, $BPMGLY-Ca^{2+}$, $BPMGLY-Sr^{2+}$ και $BPMGLY-Ba^{2+}$ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 6 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM



Εικόνα 3.3.6: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών BPMGLY, BPMGLY-Mg²⁺, BPMGLY-Ca²⁺, BPMGLY-Sr²⁺ και BPMGLY-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε **pH = 6** και συγκέντρωση 1 mM

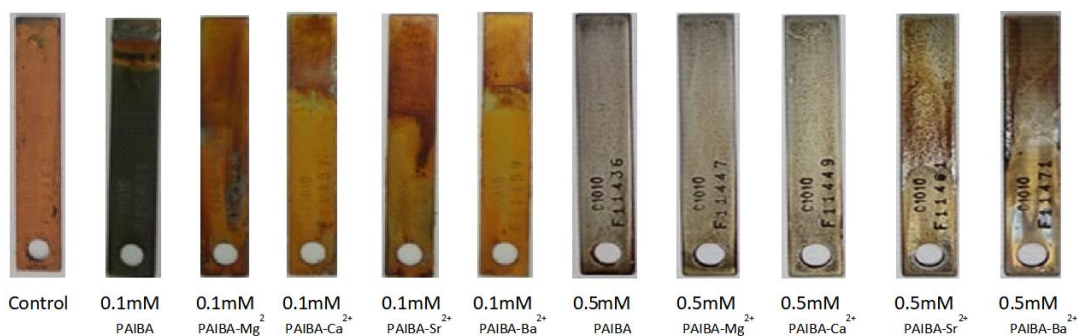
3.3.3 Αποτελεσματικότητα αντιδιαβρωτικής ικανότητας για το σύστημα PAIBA-M²⁺

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη PAIBA και για τα συστήματα PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺. Στα πειράματα συγκέντρωσης 1 mM, όπως και στη περίπτωση του υποκαταστάτη BPMGLY, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικών διαστάσεων δοκίμια, οπότε οι % παρεμποδίσεις που προκύπτουν είναι βάσει διαφορετικού «Control», σε σχέση με αυτές που προκύπτουν από τα πειράματα συγκεντρώσεων 0.1 mM και 0.5mM.

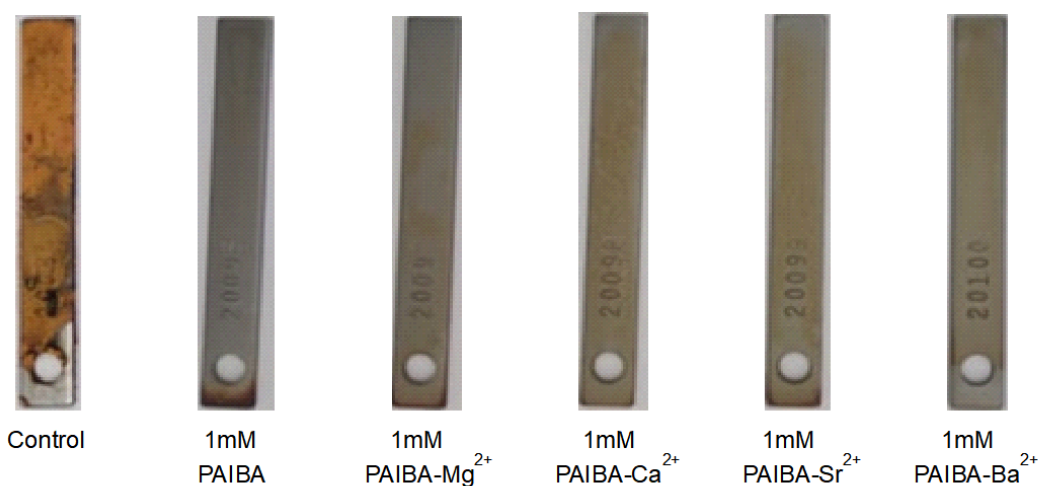
Πίνακας 3.4: Ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη PAIBA και για τα συστήματα PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ σε συγκεντρώσεις 0.1mM, 0.5mM και 1.0 mM και σε pH 4, 5 και 6.

Σύστημα	Συγκέντρωση	Ρυθμός διάβρωσης (mm/y), % παρεμπόδιση		
		pH = 4	pH = 5	pH = 6
PAIBA	0.1 mM	0.027 mm/y, 69 %	0.036 mm/y, 62 %	0.051 mm/y, 49 %
	0.5 mM	0.037 mm/y, 57 %	0.032 mm/y, 65 %	0.072 mm/y, 28 %
	1.0 mM	0.063 mm/y, 35 %	0.058 mm/y, 44 %	0.061 mm/y, 43 %
PAIBA - Mg ²⁺	0.1 mM	0.048 mm/y, 45 %	0.046 mm/y, 51 %	0.040 mm/y, 60 %
	0.5 mM	0.045 mm/y, 48 %	0.064 mm/y, 31 %	0.063 mm/y, 37 %
	1.0 mM	0.067 mm/y, 3 %	0.061 mm/y, 42 %	0.062 mm/y, 42 %
PAIBA - Ca ²⁺	0.1 mM	0.054 mm/y, 37 %	0.040 mm/y, 56 %	0.045 mm/y, 55 %
	0.5 mM	0.052 mm/y, 40 %	0.065 mm/y, 29 %	0.062 mm/y, 38 %
	1.0 mM	0.068 mm/y, 30 %	0.062 mm/y, 41 %	0.065 mm/y, 30 %
PAIBA - Sr ²⁺	0.1 mM	0.056 mm/y, 36 %	0.042 mm/y, 54 %	0.043 mm/y, 57 %
	0.5 mM	0.071 mm/y, 18 %	0.059 mm/y, 36 %	0.067 mm/y, 33 %
	1.0 mM	0.068 mm/y, 30 %	0.058 mm/y, 45 %	0.057 mm/y, 47 %
PAIBA - Ba ²⁺	0.1 mM	0.053 mm/y, 39 %	0.109 mm/y, Διάλυση μετάλλου	0.040 mm/y, 60 %
	0.5 mM	0.073 mm/y, 15 %	0.060 mm/y, 35 %	0.064 mm/y, 35 %
	1.0 mM	0.069 mm/y, 29 %	0.064 mm/y, 39 %	0.064 mm/y, 40 %

Παρατηρείται ότι σε pH = 4 η παρεμποδιστική δράση του «ελεύθερου» υποκαταστάτη PAIBA είναι σχετικά υψηλή στα 0.1 mM (69 %), ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης η παρεμπόδιση μειώνεται σταδιακά φτάνοντας την τιμή 35 % στο 1.0 mM. Ωστόσο, στην ίδια τιμή του pH παρουσία μετάλλων η παρεμποδιστική δράση βλέπουμε ότι μειώνεται σε μεγάλο βαθμό με μέγιστη από αυτές (47 %) να παρατηρείται στην περίπτωση του συστήματος PAIBA-Mg²⁺ και συγκέντρωση 0.5 mM, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της BPMGLY. Οι οπτικές παρατηρήσεις των δοκιμών συμφωνούν με τις αντίστοιχες μετρήσεις παρεμπόδισης της διάβρωσης, ενώ σε κανένα δοκίμιο δεν είναι εμφανής ο σχηματισμός προστατευτικού υμενίου (Εικόνα 3.3.7 και Εικόνα 3.3.8).

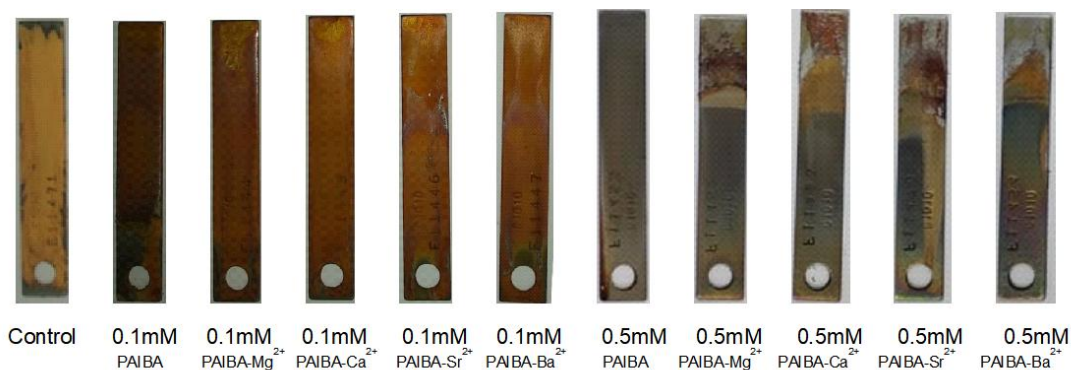


Εικόνα 3.3.7: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 4 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM

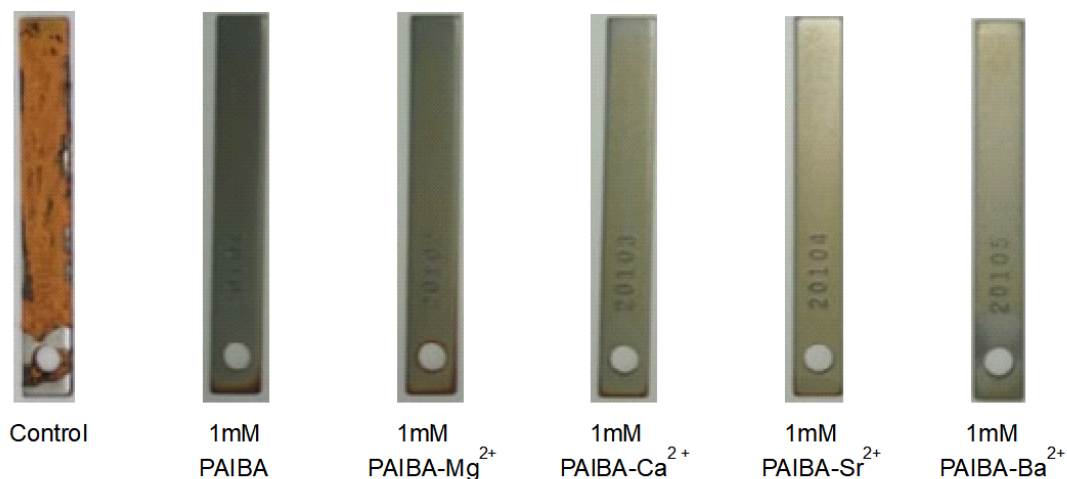


Εικόνα 3.3.8: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 4 και συγκέντρωση 1 mM

Μεταβαίνοντας από το pH = 4 στο pH = 5 η % παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα του «ελεύθερου» υποκαταστάτη PAIBA συνεχίζει να βρίσκεται σε παραπλήσιες τιμές με τη μέγιστη (65 %) να σημειώνεται στα 0.5 mM. Ωστόσο, παρατηρείται αύξηση της % παρεμπόδισης παρουσία μεταλλικών ιόντων αλκαλικών γαιών με τη μέγιστη παρεμπόδιση (56 %) να επιτυγχάνεται στο σύστημα PAIBA-Ca²⁺ σε συγκέντρωση 0.1 mM. Εξάιρεση σε αυτό αποτελεί το σύστημα PAIBA-Ba²⁺ μόνο στη συγκέντρωση 0.1mM, καθώς σε αυτή παρατηρείται αρνητική παρεμπόδιση (-17%), δηλαδή διάλυση του μετάλλου. Επειδή η συγκεκριμένη τιμή δεν ήταν αναμενόμενη, το πείραμα αυτό επαναλήφθηκε δύο ακόμα φορές, δίνοντας όμως και πάλι αρνητικές τιμές % παρεμπόδισης. Επίσης, στο pH = 5 στην επιφάνεια των δοκιμίων δεν είναι εμφανής ο σχηματισμός προστατευτικού υμενίου (Εικόνα 3.3.9 και Εικόνα 3.3.10).

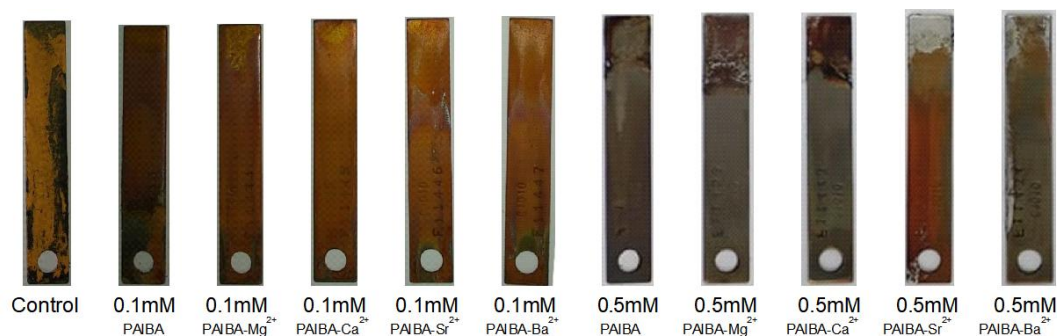


Εικόνα 3.3.9: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 5 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM

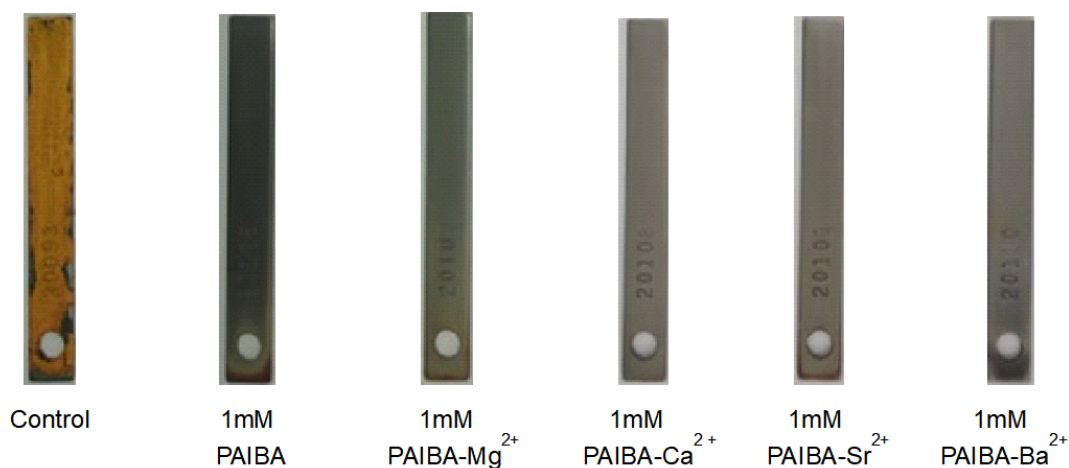


Εικόνα 3.3.10: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 5 και συγκέντρωση 1 mM

Στο pH = 6 παρατηρείται σημαντική μείωση της παρεμποδιστικής δράσης του «ελεύθερου» υποκαταστάτη PAIBA σε σχέση με τα pH = 4 και pH = 5, με τη μέγιστη (49 %) να σημειώνεται ξανά στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Αντίθετα, οι τιμές % παρεμπόδισης παρουσία μετάλλων εμφανίζονται όλες αυξημένες και μάλιστα σε όλες τις περιπτώσεις η μέγιστη % παρεμπόδιση παρατηρείται στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Συνολικά στο pH = 6 η μέγιστη παρεμποδιστική δράση (60 %) αποδίδεται στο σύστημα PAIBA-Mg²⁺ σε συγκέντρωση 0.1 mM. Τέλος, στην επιφάνεια των δοκιμίων δεν είναι εμφανής ο σχηματισμός προστατευτικού υμενίου (Εικόνα 3.3.11 και Εικόνα 3.3.12).



Εικόνα 3.3.11: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 6 και συγκεντρώσεις 0.1 mM και 0.5mM



Πίνακας 3.3.12: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PAIBA, PAIBA-Mg²⁺, PAIBA-Ca²⁺, PAIBA-Sr²⁺ και PAIBA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 6 και συγκέντρωση 1 mM

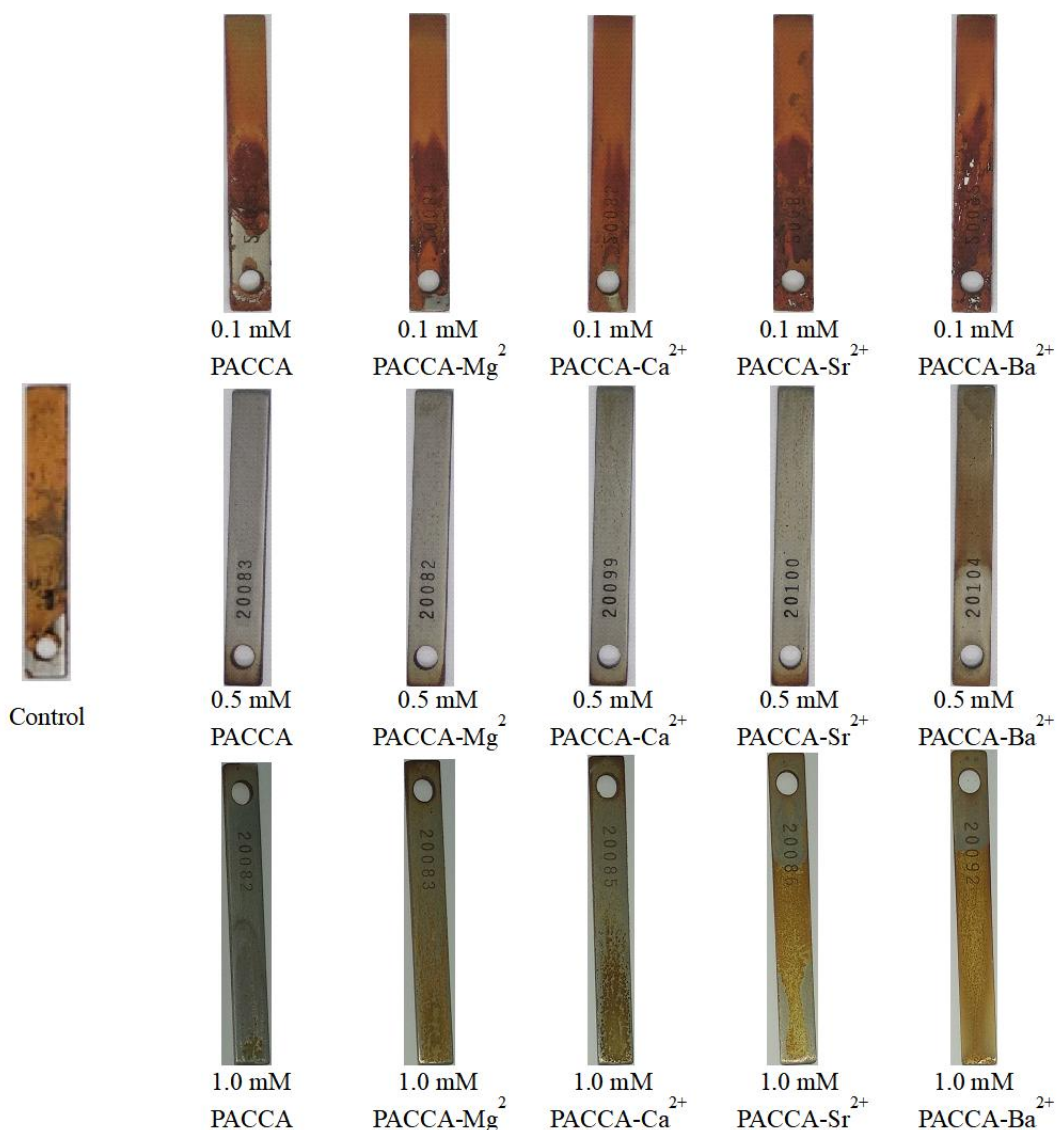
3.3.3 Αποτελεσματικότητα αντιδιαβρωτικής ικανότητας για το σύστημα PACCA-M²⁺

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη PACCA και για τα συστήματα PACCA-Mg²⁺, PACCA-Ca²⁺, PACCA-Sr²⁺ και PACCA-Ba²⁺. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δοκίμια χάλυβα επιφάνειας επαφής 14.83 cm².

Πίνακας 3.5: Ρυθμοί διάβρωσης και η % παρεμπόδιση για τον υποκαταστάτη PACCA και για τα συστήματα PACCA-Mg²⁺, PACCA-Ca²⁺, PACCA-Sr²⁺ και PACCA-Ba²⁺ σε συγκεντρώσεις 0.1mM, 0.5mM και 1.0 mM και σε pH 4, 5 και 6.

Σύστημα	Συγκέντρωση	Ρυθμός διάβρωσης (mm/y), % παρεμπόδιση		
		pH = 4	pH = 5	pH = 6
PACCA	0.1 mM	0.048 mm/y, 50 %	0.020 mm/y, 81 %	0.001 mm/y, 96 %
	0.5 mM	0.033 mm/y, 66 %	0.034 mm/y, 68 %	0.037 mm/y, 66 %
	1.0 mM	0.068 mm/y, 30 %	0.068 mm/y, 36 %	0.064 mm/y, 40 %
PACCA - Mg ²⁺	0.1 mM	0.046 mm/y, 53 %	0.054 mm/y, 49 %	0.064 mm/y, 41 %
	0.5 mM	0.033 mm/y, 66 %	0.038 mm/y, 64 %	0.065 mm/y, 40 %
	1.0 mM	0.069 mm/y, 29 %	0.073 mm/y, 31 %	0.065 mm/y, 40 %
PACCA - Ca ²⁺	0.1 mM	0.046 mm/y, 52 %	0.057 mm/y, 46 %	0.056 mm/y, 48 %
	0.5 mM	0.033 mm/y, 66 %	0.037 mm/y, 65 %	0.064 mm/y, 40 %
	1.0 mM	0.077 mm/y, 21 %	0.073 mm/y, 31%	0.066 mm/y, 39 %
PACCA - Sr ²⁺	0.1 mM	0.059 mm/y, 39 %	0.054 mm/y, 49 %	0.063 mm/y, 41 %
	0.5 mM	0.042 mm/y, 56 %	0.041 mm/y, 61 %	0.069 mm/y, 36 %
	1.0 mM	0.079 mm/y, 19 %	0.079 mm/y, 25 %	0.077 mm/y, 28 %
PACCA - Ba ²⁺	0.1 mM	0.058 mm/y, 41 %	0.054 mm/y, 48 %	0.049 mm/y, 55 %
	0.5 mM	0.051 mm/y, 47 %	0.066 mm/y, 37 %	0.062 mm/y, 43 %
	1.0 mM	0.075 mm/y, 23 %	0.056 mm/y, 47 %	0.073 mm/y, 32 %

Παρατηρείται ότι σε pH = 4 η παρεμποδιστική δράση του «ελεύθερου» υποκαταστάτη PACCA είναι σχετικά υψηλή με τη μέγιστη να σημειώνεται στη συγκέντρωση 0.5 mM (66 %). Στο pH αυτό τόσο στην περίπτωση του υποκαταστάτη PACCA όσο και στους συνδιασμούς του με μεταλλικά ιόντα αλκαλικών γαιών, η % παρεμπόδιση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης από το 0.1 mM στα 0.5 mM, όπου σημειώνεται η μέγιστη παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα, ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης στο 1 mM η παρεμποδιστική δράση των συστημάτων μειώνεται δραστικά. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και με τις τελικές οπτικές παρατηρήσεις των δοκιμών (Εικόνα 3.3.13). Επίσης, στην επιφάνεια των δοκιμών δε διακρίνεται ο σχηματισμός εμφανούς παραμποδιστικού μεταλλοφωσφορικού υμενίου.



Πίνακας 3.3.13: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PACCA, PACCA-Mg²⁺, PACCA-Ca²⁺, PACCA-Sr²⁺ και PACCA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμών χάλυβα σε pH = 4 και συγκέντρωση 0.1 mM, 0.5 mM και 1.0 mM

Μεταβαίνοντας από το pH = 4 στο pH = 5 η % παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα του «ελεύθερου» υποκαταστάτη PACCA αυξάνεται σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μέγιστη % παρεμπόδιση (81 %) στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM και με τη σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης η παρεμποδιστική δράση του PACCA ολοένα και μειώνεται. Ωστόσο, με την αύξηση του pH στην τιμή δεν παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση της παρεμποδιστικής δράσης του υποκαταστάτη PACCA παρουσία μεταλλικών ιόντων, καθώς οι τιμές % παρεμπόδισης είναι παραπλήσιες με αυτές στο pH = 4, ακολουθώντας όμως την ίδια τάση με πριν που εμφανίζουν μέγιστη παρεμποδιστική δράση στα 0.5 mM (με εξαίρεση το σύστημα PACCA-Ba²⁺ που σε

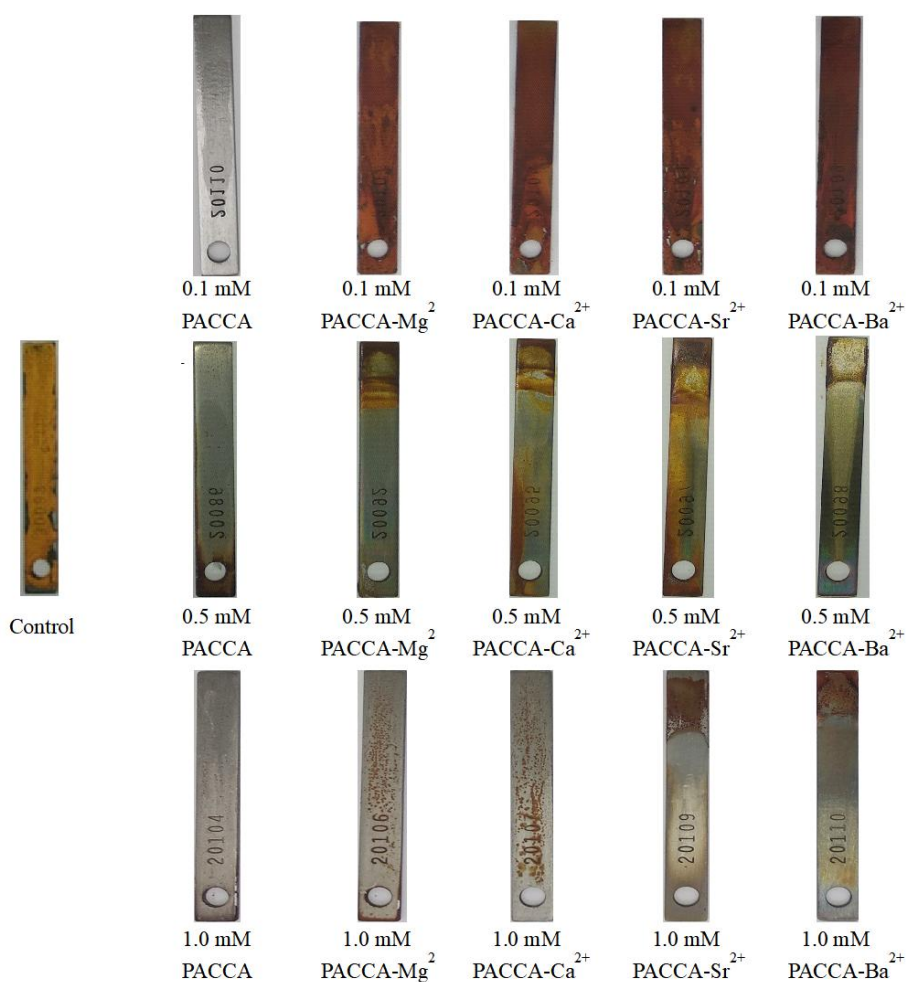
αυτή τη συγκέντρωση εμφανίζει πλέον την ελάχιστη % παρεμπόδιση διάβρωσης του χάλυβα). Όλα αυτά συμφωνούν και με τις οπτικές παρατηρήσεις των δοκιμίων μετά το πείραμα διάβρωσης (Εικόνα 3.3.14), ενώ και σε αυτές τις συνθήκες δε διακρίνεται κάποιο εμφανές προστατευτικό μεταλλοφωσφορικό υμένιο στην επιφάνεια των δοκιμίων.



Εικόνα 3.3.14: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PACCA, PACCA-Mg²⁺, PACCA-Ca²⁺, PACCA-Sr²⁺ και PACCA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 5 και συγκέντρωση 0.1 mM, 0.5 mM και 1.0 mM

Στο pH = 6 η παρεμποδιστική δράση του «ελεύθερου» υποκαταστάτη αυξάνεται ακόμα περισσότερο και σε συγκέντρωση 0.1 mM η διάβρωση του χάλυβα σχεδόν αναστέλλεται πλήρως (96 % παρεμπόδιση). Όπως και στα υπόλοιπα pH, έτσι και στο

pH = 6 με την αύξηση της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη άνω του 0.1 mM, μειώνεται και η παρεμποδιστική του δράση. Στη περίπτωση των συστημάτων με τα μεταλλικά ιόντα, μεταβαίνοντας από το pH = 5 στο pH = 6, η % παρεμπόδιση μειώνεται σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που δοκιμάστηκαν. Εξάιρεση αποτελεί το σύστημα PACCA-Ba²⁺, το οποίο σε αυτήν την τιμή του pH χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη αντιδιαβρωτική ικανότητα φτάνοντας τη μέγιστη παρεμπόδιση (55 %) σε συγκέντρωση 0.1 mM. Μία ακόμα παρατήρηση που μπορεί να γίνει σε αυτήν την τιμή του pH είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις που στο σύστημα υπάρχουν μεταλλικά ιόντα αλκαλικών γαιών, με την αύξηση της συγκέντρωσης έχουμε και σταδιακή μείωση της παρεμποδιστικής δράσης του συστήματος κατά της διάβρωσης του χάλυβα. Όλα τα συμπεράσματα ενισχύονται και από τις οπτικές παρατηρήσεις των δοκιμών μετά τα πειράματα διάβρωσης (Εικόνα 3.3.15), ενώ ούτε σε αυτήν την περίπτωση διακρίνεται κάποιο εμφανές προστατευτικό υμένιο στην επιφάνεια των δοκιμών.



Εικόνα 3.3.15: Οπτικές παρατηρήσεις της επίδρασης των παρεμποδιστών PACCA, PACCA-Mg²⁺, PACCA-Ca²⁺, PACCA-Sr²⁺ και PACCA-Ba²⁺ στη διάβρωση δοκιμών χάλυβα σε pH = 6 και συγκέντρωση 0.1 mM, 0.5 mM και 1.0 mM

3.4 Βιβλιογραφία

1. NACE Standard TM0169-95 (Item No.21200), National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, www.nace.org

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

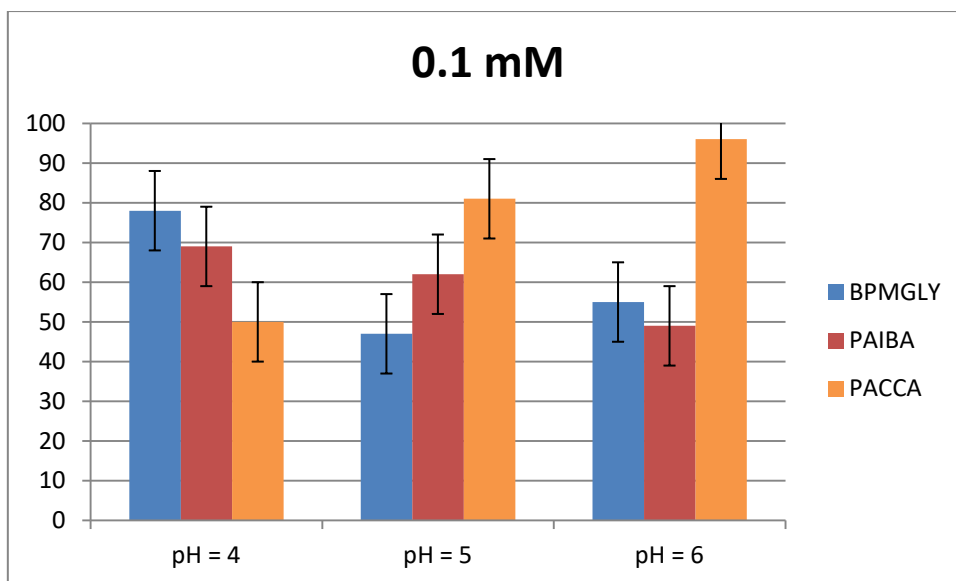
4.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία συζητήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μίας οικογένειας διφωσφονικών παραγώγων τεχνητών αμινοξέων που αποτελούν δομικά ανάλογα της γλυκίνης. Έτσι, συνθέθηκαν οι υποκαταστάτες BPMGLY, PAIBA, PACCA και PAPCA. Ο BPMGLY αποτελεί το διφωσφονικό παράγωγο της γλυκίνης που προκύπτει μέσω της αντίδρασης Mannich-type, ενώ τα PAIBA, PACCA, PAPCA αποτελούν δοκιμά ανάλογα της BPMGLY, καθώς προκύπτουν από αυτόν προσθέτοντας, στον α-άνθρακα του αρχικού αμινοξέος, δύο μεθυλομάδες, έναν κορεσμένο υδρογονανθρακικό εξαμελή δακτύλιο ή έναν κορεσμένο υδρογονανθρακικό πενταμελή δακτύλιο αντίστοιχα. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Από τους υποκαταστάτες αυτούς και σε συνδιασμό με μέταλλα των αλκαλικών γαιών συνθέθηκαν δέκα νέες μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις μέσω υδροθερμικής αντίδρασης καθώς και μέσω αργής εξάτμισης σε θερμοκρασία δωματίου. Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε όξινα υδατικά διαλύματα με εύρος τιμών pH 2.0-5.3 και οι ενώσεις που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου. Επίσης, όλες οι δομές των μεταλλο-φωσφονικών λύθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου, ενώ πραγματοποιήθηκε και έλεγχος της ορθότητας αυτών μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ σκόνης.

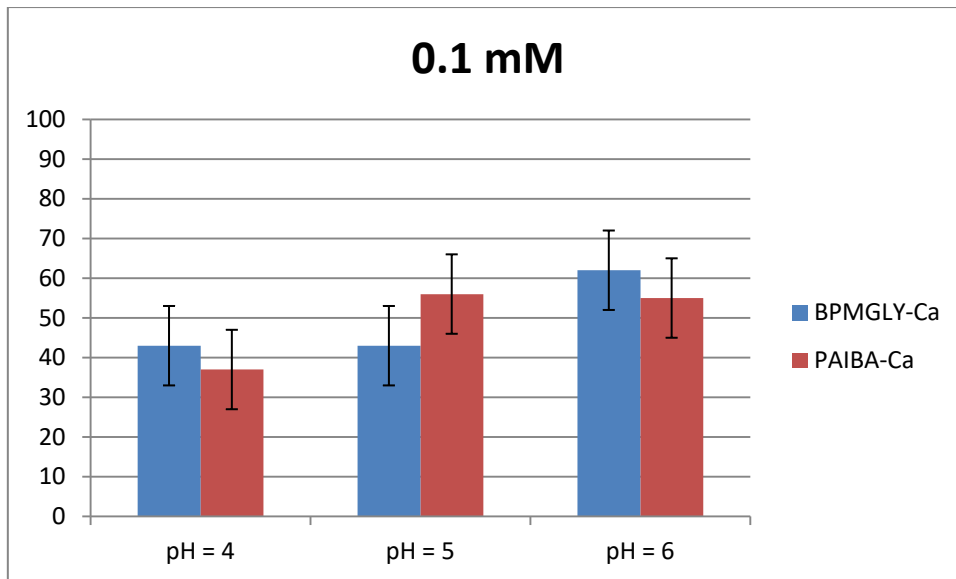
Ακόμα, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της μελέτης για την αντιδιαβρωτική ικανότητα των παρεμποδιστών BPMGLY, PAIBA και PACCA σε δοκίμια χάλυβα. Μελετήθηκε επίσης και η πιθανή συνέργεια μεταξύ των προαναφερθέντων παρεμποδιστών με τα ιόντα αλκαλικών γαιών Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} και Ba^{2+} . Πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις πειράματα σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.1 mM, 0.5 mM και 1 mM), και για την καθεμία από αυτές σε τρεις διαφορετικές τιμές του pH (4, 5 και 6).

Από τα συστήματα που μελετήθηκαν για τους τρεις παρεμποδιστές, οι μέγιστες παρεμποδίσεις παρατηρήθηκαν απουσία μεταλλικών ιόντων και μάλιστα στη χαμηλότερη συγκέντρωση 0.1 mM. Για τους παρεμποδιστές BPMGLY και PAIBA, μέγιστη παρεμπόδιση σημειώθηκε στο pH = 4 (78 % και 69 % αντίστοιχα), ενώ στην περίπτωση του PACCA η μέγιστη παρεμπόδιση - καθώς και η μεγαλύτερη όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν - σημειώθηκε στο pH = 6 (96 % παρεμπόδιση). Η παρεμποδιστική δράση των «ελεύθερων» παρεμποδιστών διάβρωσης στη συγκέντρωση 0.1 mM παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.1.1.

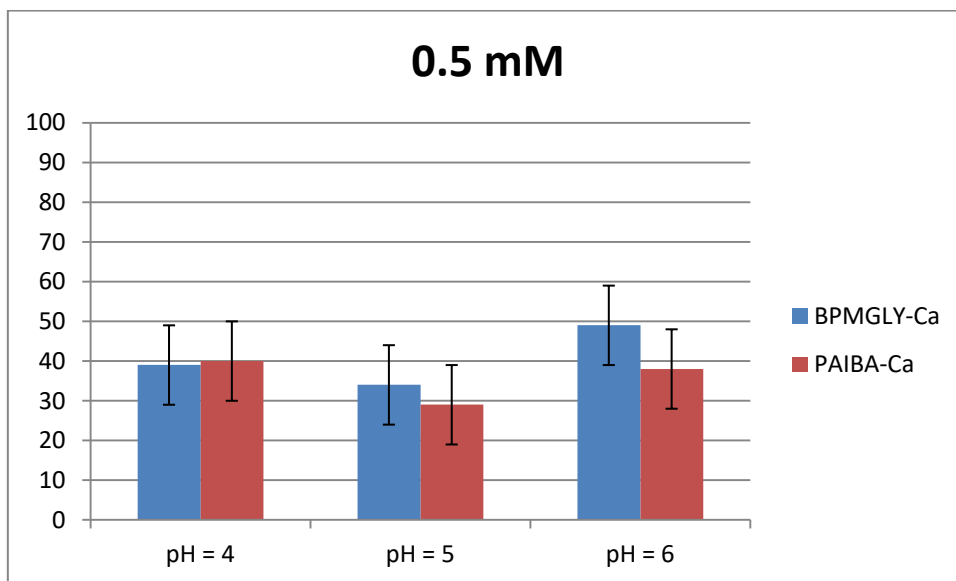


Διάγραμμα 4.1.1: Παρεμποδιστική δράση «ελεύθερων» παρεμποδιστών διάβρωσης χάλυβα σε συγκέντρωση 0.1 mM και pH 4, 5 και 6

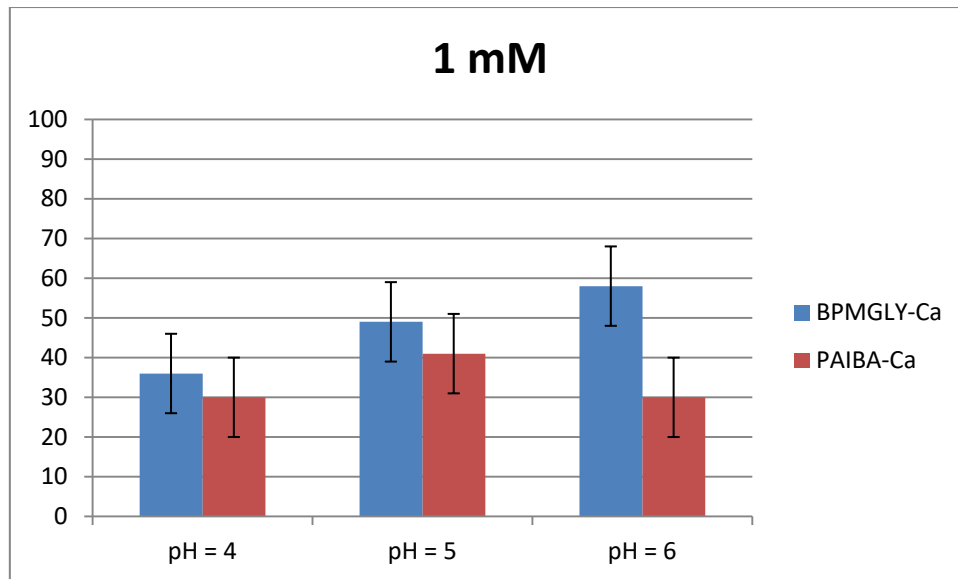
Για τα συστήματα των παρεμποδιστών BPMGLY και PAIBA παρουσία μεταλλικών ιόντων, η μέγιστη παρεμποδιστική δράση παρατηρήθηκε και στις δύο περιπτώσεις παρουσία ιόντων βαρίου Ba^{2+} και μάλιστα σε pH = 6. Στο σύστημα BPMGLY- Ba^{2+} μέγιστη παρεμπόδιση σημειώθηκε στη συγκέντρωση 1 mM (66 %), ενώ για το σύστημα PAIBA- Ba^{2+} σημειώθηκε στη συγκέντρωση 0.1 mM (60 %). Επίσης, παρουσία μεταλλικών ιόντων των αλκαλικών γαιών παρατηρήθηκε ότι, σε όλες τις συγκentrώσεις, με την αύξηση του pH αυξάνεται και η παρεμποδιστική δράση του συστήματος (με ελάχιστες εξαιρέσεις). Ενδεικτικά, παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα για τα συστήματα BPMGLY- Ca^{2+} και PAIBA- Ca^{2+} (Διαγράμματα 4.1.2, 4.1.3 και 4.1.4), από τα οποία επιβεβαιώνεται η παραπάνω παρατήρηση.



Διάγραμμα 4.1.2: Παρεμποδιστική δράση των παρεμποδιστών διάβρωσης χάλυβα BPMGLY και PACCA παρουσία ιόντων ασβεστίου Ca^{2+} σε συγκέντρωση 0.1 mM και pH 4, 5 και 6



Διάγραμμα 4.1.3: Παρεμποδιστική δράση των παρεμποδιστών διάβρωσης χάλυβα BPMGLY και PACCA παρουσία ιόντων ασβεστίου Ca^{2+} σε συγκέντρωση 0.5 mM και pH 4, 5 και 6



Διάγραμμα 4.1.4: Παρεμποδιστική δράση των παρεμποδιστών διάβρωσης χάλυβα BPMGLY και PACCA παρουσία ιόντων ασβεστίου Ca^{2+} σε συγκέντρωση 1 mM και pH 4, 5 και 6

Στην περίπτωση του παρεμποδιστή PACCA παρουσία μεταλλικών ιόντων αλκαλικών γαιών, παρατηρήθηκε αυξημένη παρεμποδιστική δράση (με εξαίρεση το σύστημα PACCA- Ba^{2+}) στο pH = 5 και σε συγκέντρωση 0.5 mM, με την % παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα να ξεπερνάει το 60%. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε κάποια συγκεκριμένη τάση που να χαρακτηρίζει όλα τα συστήματα PACCA- M^{2+} .

4.2 Προοπτικές

Κατά την διάρκεια της παρούσας ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις νέων αμινοφωσφονικών οξέων και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφονικών ενώσεών τους, καθώς και υλοποιήθηκαν μελέτες αυτών ως παρεμποδιστές διάβρωσης. Στο μέλλον αυτές οι προσπάθειες θα μπορούσαν να κινηθούν ως εξής:

1. Χρήση συνυποκαταστατών όπως η 2,2'-διπυριδίνη, η 1,10-φαινανθρολίνη, το ιμιδαζόλιο και η 4,4'-διπυριδίνη με σκοπό να αυξηθεί η πολυπλοκότητα των ενώσεων
2. Χρήση περισσοτέρων μεταλλικών ιόντων για τη δημιουργία νέων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με τους υποκαταστάτες PAIBA, PACCA και PARCA με σκοπό τη μελέτη διαφόρων ιδιοτήτων τους (π.χ. πρωτονιακή αγωγιμότητα και κατάλυση). Η προσπάθεια αυτή έχει ήδη ξεκινήσει και έχει απομονωθεί ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού με τον υποκαταστάτη PAIBA
3. Σύνθεση ομάδας φωσφονικών παραγώγων από αμινοξέα με μεταβλητού μήκους ανθρακική αλυσίδα $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ μέσω της αντίδρασης τύπου Mannich και χρήση αυτών για τη σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών ενώσεων καθώς και εφαρμογή τους στην αντιδιαβρωτική προστασία. Η προσπάθεια αυτή έχει επίσης ξεκινήσει και έχουν συνθεθεί στο εργαστήριό μας τρεις νέοι διφωσφονικοί υποκαταστάτες αυτής της ομάδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 5.1: Γωνίες δεσμών της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O3	P1	O1	111.3(1)
2	O3	P1	O2	118.6(1)
3	O3	P1	C1	104.6(1)
4	O1	P1	O2	107.4(1)
5	O1	P1	C1	106.1(1)
6	O2	P1	C1	108.1(1)
7	O6	P2	O4	109.7(1)
8	O6	P2	O5	118.2(1)
9	O6	P2	C2	104.8(1)
10	O4	P2	O5	110.6(1)
11	O4	P2	C2	102.5(1)
12	O5	P2	C2	109.8(1)
13	O2	Mg1	O10	88.21(8)
14	O2	Mg1	O5	94.38(8)
15	O2	Mg1	O9	91.69(8)
16	O2	Mg1	O11	175.36(9)
17	O2	Mg1	O3	88.44(8)
18	O10	Mg1	O5	177.35(9)
19	O10	Mg1	O9	87.55(8)
20	O10	Mg1	O11	87.93(8)
21	O10	Mg1	O3	85.94(8)
22	O5	Mg1	O9	91.77(8)
23	O5	Mg1	O11	89.51(8)
24	O5	Mg1	O3	94.72(8)
25	O9	Mg1	O11	90.71(8)
26	O9	Mg1	O3	173.48(9)
27	O11	Mg1	O3	88.73(8)
28	P1	O3	Mg1	138.3(1)
29	P1	O1	H1	109.5
30	P1	O2	Mg1	131.2(1)
31	Mg1	O10	H10A	110.0
32	Mg1	O10	H10B	109.6
33	H10A	O10	H10B	103.9
34	P2	O4	H4	109.5
35	P2	O5	Mg1	171.6(1)
36	Mg1	O9	H9A	109.5
37	Mg1	O9	H9B	109.2
38	H9A	O9	H9B	104.4
39	Mg1	O11	H11A	111.2
40	Mg1	O11	H11B	110.4
41	H11A	O11	H11B	103.0
42	H1A	N1	C2	105.3

43	H1A	N1	C3	105.4
44	H1A	N1	C1	105.4
45	C2	N1	C3	113.3(2)
46	C2	N1	C1	111.6(2)
47	C3	N1	C1	114.8(2)
48	P2	C2	N1	112.8(2)
49	P2	C2	H2A	109.0
50	P2	C2	H2B	109.0
51	N1	C2	H2A	109.0
52	N1	C2	H2B	109.0
53	H2A	C2	H2B	107.8
54	N1	C3	C6	105.2(2)
55	N1	C3	C5	110.7(2)
56	N1	C3	C4	109.4(2)
57	C6	C3	C5	114.4(2)
58	C6	C3	C4	105.8(2)
59	C5	C3	C4	111.1(2)
60	P1	C1	N1	109.4(2)
61	P1	C1	H1B	109.8
62	P1	C1	H1C	109.8
63	N1	C1	H1B	109.8
64	N1	C1	H1C	109.8
65	H1B	C1	H1C	108.2
66	O8	C6	O7	125.9(2)
67	O8	C6	C3	116.0(2)
68	O7	C6	C3	117.9(2)
69	C3	C5	H5A	109.5
70	C3	C5	H5B	109.5
71	C3	C5	H5C	109.5
72	H5A	C5	H5B	109.5
73	H5A	C5	H5C	109.5
74	H5B	C5	H5C	109.5
75	C3	C4	H4A	109.5
76	C3	C4	H4B	109.4
77	C3	C4	H4C	109.5
78	H4A	C4	H4B	109.4
79	H4A	C4	H4C	109.5
80	H4B	C4	H4C	109.5
81	O3	P1	O1	111.3(1)
82	O3	P1	O2	118.6(1)
83	O3	P1	C1	104.6(1)
84	O1	P1	O2	107.4(1)
85	O1	P1	C1	106.1(1)
86	O2	P1	C1	108.1(1)
87	O6	P2	O4	109.7(1)
88	O6	P2	O5	118.2(1)
89	O6	P2	C2	104.8(1)
90	O4	P2	O5	110.6(1)

91	O4	P2	C2	102.5(1)
92	O5	P2	C2	109.8(1)
93	O3	Mg1	O2	88.44(8)
94	O3	Mg1	O10	85.94(8)
95	O3	Mg1	O5	94.72(8)
96	O3	Mg1	O9	173.48(9)
97	O3	Mg1	O11	88.73(8)
98	O2	Mg1	O10	88.21(8)
99	O2	Mg1	O5	94.38(8)
100	O2	Mg1	O9	91.69(8)
101	O2	Mg1	O11	175.36(9)
102	O10	Mg1	O5	177.35(9)
103	O10	Mg1	O9	87.55(8)
104	O10	Mg1	O11	87.93(8)
105	O5	Mg1	O9	91.77(8)
106	O5	Mg1	O11	89.51(8)
107	O9	Mg1	O11	90.71(8)
108	Mg1	O3	P1	138.3(1)
109	P1	O1	H1	109.5
110	P1	O2	Mg1	131.2(1)
111	Mg1	O10	H10A	110.0
112	Mg1	O10	H10B	109.6
113	H10A	O10	H10B	103.9
114	P2	O4	H4	109.5
115	P2	O5	Mg1	171.6(1)
116	Mg1	O9	H9A	109.5
117	Mg1	O9	H9B	109.2
118	H9A	O9	H9B	104.4
119	Mg1	O11	H11A	111.2
120	Mg1	O11	H11B	110.4
121	H11A	O11	H11B	103.0
122	H1A	N1	C2	105.3
123	H1A	N1	C3	105.4
124	H1A	N1	C1	105.4
125	C2	N1	C3	113.3(2)
126	C2	N1	C1	111.6(2)
127	C3	N1	C1	114.8(2)
128	P2	C2	N1	112.8(2)
129	P2	C2	H2A	109.0
130	P2	C2	H2B	109.0
131	N1	C2	H2A	109.0
132	N1	C2	H2B	109.0
133	H2A	C2	H2B	107.8
134	N1	C3	C6	105.2(2)
135	N1	C3	C5	110.7(2)
136	N1	C3	C4	109.4(2)
137	C6	C3	C5	114.4(2)
138	C6	C3	C4	105.8(2)

139	C5	C3	C4	111.1(2)
140	P1	C1	N1	109.4(2)
141	P1	C1	H1B	109.8
142	P1	C1	H1C	109.8
143	N1	C1	H1B	109.8
144	N1	C1	H1C	109.8
145	H1B	C1	H1C	108.2
146	O8	C6	O7	125.9(2)
147	O8	C6	C3	116.0(2)
148	O7	C6	C3	117.9(2)
149	C3	C5	H5A	109.5
150	C3	C5	H5B	109.5
151	C3	C5	H5C	109.5
152	H5A	C5	H5B	109.5
153	H5A	C5	H5C	109.5
154	H5B	C5	H5C	109.5
155	C3	C4	H4A	109.5
156	C3	C4	H4B	109.4
157	C3	C4	H4C	109.5
158	H4A	C4	H4B	109.4
159	H4A	C4	H4C	109.5
160	H4B	C4	H4C	109.5
161	H12A	O12	H12B	104.4
162	H13A	O13	H13B	109.5
163	H14A	O14	H14B	109.5

Πίνακας 5.2: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$

Number	Atom1	Atom2	Length
1	P1	O3	1.500(2)
2	P1	O1	1.567(2)
3	P1	O2	1.502(2)
4	P1	C1	1.829(3)
5	P2	O6	1.496(2)
6	P2	O4	1.584(2)
7	P2	O5	1.492(2)
8	P2	C2	1.830(3)
9	Mg1	O2	2.088(2)
10	Mg1	O10	2.060(2)
11	Mg1	O5	2.020(2)
12	Mg1	O9	2.063(3)
13	Mg1	O11	2.125(2)
14	Mg1	O3	2.044(2)
15	O3	Mg1	2.044(2)
16	O1	H1	0.840
17	O10	H10A	0.879

18	O10	H10B	0.879
19	O4	H4	0.840
20	O9	H9A	0.871
21	O9	H9B	0.871
22	O8	C6	1.257(4)
23	O7	C6	1.247(3)
24	O11	H11A	0.896
25	O11	H11B	0.895
26	N1	H1A	1.000
27	N1	C2	1.511(3)
28	N1	C3	1.532(3)
29	N1	C1	1.515(3)
30	C2	H2A	0.990
31	C2	H2B	0.990
32	C3	C6	1.550(3)
33	C3	C5	1.520(5)
34	C3	C4	1.530(3)
35	C1	H1B	0.990
36	C1	H1C	0.990
37	C5	H5A	0.980
38	C5	H5B	0.980
39	C5	H5C	0.980
40	C4	H4A	0.980
41	C4	H4B	0.980
42	C4	H4C	0.980
43	P1	O3	1.500(2)
44	P1	O1	1.567(2)
45	P1	O2	1.502(2)
46	P1	C1	1.829(3)
47	P2	O6	1.496(2)
48	P2	O4	1.584(2)
49	P2	O5	1.492(2)
50	P2	C2	1.830(3)
51	Mg1	O2	2.088(2)
52	Mg1	O10	2.060(2)
53	Mg1	O5	2.020(2)
54	Mg1	O9	2.063(3)
55	Mg1	O11	2.125(2)
56	O1	H1	0.840
57	O10	H10A	0.879
58	O10	H10B	0.879
59	O4	H4	0.840
60	O9	H9A	0.871
61	O9	H9B	0.871
62	O8	C6	1.257(4)
63	O7	C6	1.247(3)
64	O11	H11A	0.896
65	O11	H11B	0.895

66	N1	H1A	1.000
67	N1	C2	1.511(3)
68	N1	C3	1.532(3)
69	N1	C1	1.515(3)
70	C2	H2A	0.990
71	C2	H2B	0.990
72	C3	C6	1.550(3)
73	C3	C5	1.520(5)
74	C3	C4	1.530(3)
75	C1	H1B	0.990
76	C1	H1C	0.990
77	C5	H5A	0.980
78	C5	H5B	0.980
79	C5	H5C	0.980
80	C4	H4A	0.980
81	C4	H4B	0.980
82	C4	H4C	0.980
83	O12	H12A	0.871
84	O12	H12B	0.871
85	O13	H13A	0.870
86	O13	H13B	0.870
87	O14	H14A	0.870
88	O14	H14B	0.870

Πίνακας 5.3: Γωνίες δεσμών της ένωσης $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	H1A	C1	H1B	107.8
2	H1A	C1	N1	108.9
3	H1A	C1	P1	108.9
4	H1B	C1	N1	109.0
5	H1B	C1	P1	108.9
6	N1	C1	P1	113.1(3)
7	H2A	C2	H2B	107.6
8	H2A	C2	N1	108.9
9	H2A	C2	P2	108.9
10	H2B	C2	N1	108.8
11	H2B	C2	P2	108.8
12	N1	C2	P2	113.7(3)
13	C4	C3	C5	112.8(4)
14	C4	C3	C6	105.3(4)
15	C4	C3	N1	107.5(3)
16	C5	C3	C6	111.4(4)
17	C5	C3	N1	110.7(4)
18	C6	C3	N1	108.9(4)
19	C3	C4	O7	116.0(4)

20	C3	C4	O8	117.8(4)
21	O7	C4	O8	126.2(5)
22	C3	C5	H5A	109.5
23	C3	C5	H5B	109.5
24	C3	C5	H5C	109.5
25	H5A	C5	H5B	109.5
26	H5A	C5	H5C	109.5
27	H5B	C5	H5C	109.4
28	C3	C6	H6A	109.5
29	C3	C6	H6B	109.4
30	C3	C6	H6C	109.5
31	H6A	C6	H6B	109.5
32	H6A	C6	H6C	109.5
33	H6B	C6	H6C	109.4
34	O7	Ca1	O9	170.3(1)
35	O7	Ca1	O2	91.4(1)
36	O7	Ca1	O3	93.4(1)
37	O7	Ca1	O5	89.9(1)
38	O7	Ca1	O6	102.5(1)
39	O9	Ca1	O2	92.8(1)
40	O9	Ca1	O3	83.0(1)
41	O9	Ca1	O5	80.9(1)
42	O9	Ca1	O6	86.5(1)
43	O2	Ca1	O3	174.2(1)
44	O2	Ca1	O5	96.3(1)
45	O2	Ca1	O6	87.4(1)
46	O3	Ca1	O5	87.0(1)
47	O3	Ca1	O6	88.4(1)
48	O5	Ca1	O6	167.1(1)
49	C1	N1	C2	111.3(4)
50	C1	N1	C3	112.6(4)
51	C1	N1	H1	106.1
52	C2	N1	C3	114.0(3)
53	C2	N1	H1	106.1
54	C3	N1	H1	106.0
55	H1C	O1	P1	109.4
56	P1	O2	Ca1	144.1(2)
57	P1	O3	Ca1	151.1(2)
58	H4	O4	P2	109.4
59	P2	O5	Ca1	144.6(2)
60	P2	O6	Ca1	143.9(2)
61	C4	O7	Ca1	151.5(3)
62	Ca1	O9	H9A	110.1
63	Ca1	O9	H9B	109.5
64	H9A	O9	H9B	139.9
65	C1	P1	O1	105.9(2)
66	C1	P1	O2	106.5(2)
67	C1	P1	O3	107.2(2)

68	O1	P1	O2	110.2(2)
69	O1	P1	O3	107.8(2)
70	O2	P1	O3	118.5(2)
71	C2	P2	O4	103.9(2)
72	C2	P2	O5	106.2(2)
73	C2	P2	O6	110.3(2)
74	O4	P2	O5	113.9(2)
75	O4	P2	O6	106.5(2)
76	O5	P2	O6	115.5(2)
77	O3	Ca1	O5	87.0(1)
78	H10A	O10	H10B	103.6
79	H11A	O11	H11B	109

Πίνακας 5.4: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση $\text{Ca}(\text{PAIBA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Number	Atom1	Atom2	Type	Polymeric	Length	SybylType
1	C1	H1A	Unknown	no	0.970	1
2	C1	H1B	Unknown	no	0.969	1
3	C1	N1	Unknown	no	1.509(6)	1
4	C1	P1	Unknown	no	1.834(5)	1
5	C2	H2A	Unknown	no	0.970	1
6	C2	H2B	Unknown	no	0.971	1
7	C2	N1	Unknown	no	1.520(6)	1
8	C2	P2	Unknown	no	1.833(4)	1
9	C3	C4	Unknown	no	1.544(6)	1
10	C3	C5	Unknown	no	1.533(7)	1
11	C3	C6	Unknown	no	1.525(7)	1
12	C3	N1	Unknown	no	1.535(6)	1
13	C4	O7	Unknown	no	1.242(6)	un
14	C4	O8	Unknown	no	1.255(6)	un
15	C5	H5A	Unknown	no	0.959	1
16	C5	H5B	Unknown	no	0.960	1
17	C5	H5C	Unknown	no	0.960	1
18	C6	H6A	Unknown	no	0.959	1
19	C6	H6B	Unknown	no	0.961	1
20	C6	H6C	Unknown	no	0.960	1
21	Ca1	O7	Unknown	no	2.296(4)	un
22	Ca1	O9	Unknown	no	2.412(4)	1
23	Ca1	O2	Unknown	yes	2.336(3)	un
24	Ca1	O3	Unknown	yes	2.317(3)	un
25	Ca1	O5	Unknown	yes	2.325(3)	un
26	Ca1	O6	Unknown	yes	2.310(3)	un
27	N1	H1	Unknown	no	0.980	1
28	O1	H1C	Unknown	no	0.820	1
29	O1	P1	Unknown	no	1.563(4)	1
30	O2	P1	Unknown	no	1.497(3)	un

31	O2	Ca1	Unknown	yes	2.336(3)	un
32	O3	P1	Unknown	no	1.492(3)	un
33	O3	Ca1	Unknown	yes	2.317(3)	un
34	O4	H4	Unknown	no	0.820	1
35	O4	P2	Unknown	no	1.562(3)	1
36	O5	P2	Unknown	no	1.503(3)	un
37	O5	Ca1	Unknown	yes	2.325(3)	un
38	O6	P2	Unknown	no	1.504(3)	un
39	O6	Ca1	Unknown	yes	2.310(3)	un
40	O9	H9A	Unknown	no	0.843	1
41	O9	H9B	Unknown	no	0.855	1
42	O10	H10A	Unknown	no	0.851	1
43	O10	H10B	Unknown	no	0.85	1
44	O11	H11A	Unknown	no	0.851	1
45	O11	H11B	Unknown	no	0.850	1

Πίνακας 5.5: Γωνίες δεσμών της ένωσης Mg(PACCA)(H₂O)₂

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	P1	O2	111.57(8)
2	O1	P1	O3	118.93(8)
3	O1	P1	C1	109.19(8)
4	O2	P1	O3	108.89(8)
5	O2	P1	C1	100.71(8)
6	O3	P1	C1	105.86(8)
7	O4	P2	O5	110.34(8)
8	O4	P2	O6	116.34(8)
9	O4	P2	C2	108.45(8)
10	O5	P2	O6	109.98(8)
11	O5	P2	C2	107.41(8)
12	O6	P2	C2	103.78(8)
13	O1	Mg1	O4	89.69(6)
14	O1	Mg1	O9	90.15(6)
15	O1	Mg1	O10	175.12(6)
16	O1	Mg1	O3	95.40(6)
17	O1	Mg1	O6	96.65(6)
18	O4	Mg1	O9	89.37(6)
19	O4	Mg1	O10	86.72(6)
20	O4	Mg1	O3	174.65(6)
21	O4	Mg1	O6	88.67(6)
22	O9	Mg1	O10	86.50(6)
23	O9	Mg1	O3	92.24(6)
24	O9	Mg1	O6	172.92(6)
25	O10	Mg1	O3	88.29(6)
26	O10	Mg1	O6	86.59(6)
27	O3	Mg1	O6	89.12(6)

28	P1	O1	Mg1	162.43(9)
29	P1	O2	H2	109.5
30	P1	O3	Mg1	133.16(8)
31	P2	O4	Mg1	137.74(8)
32	P2	O5	H5	109.5
33	P2	O6	Mg1	143.36(9)
34	Mg1	O9	H9A	110.6
35	Mg1	O9	H9B	110.2
36	H9A	O9	H9B	103.5
37	Mg1	O10	H10A	109.7
38	Mg1	O10	H10B	109.7
39	H10A	O10	H10B	116.7
40	H1	N1	C1	105.1
41	H1	N1	C2	105.1
42	H1	N1	C3	105.1
43	C1	N1	C2	111.8(1)
44	C1	N1	C3	112.7(1)
45	C2	N1	C3	116.0(1)
46	P1	C1	N1	111.8(1)
47	P1	C1	H1A	109.3
48	P1	C1	H1B	109.2
49	N1	C1	H1A	109.3
50	N1	C1	H1B	109.3
51	H1A	C1	H1B	107.9
52	P2	C2	N1	110.3(1)
53	P2	C2	H2A	109.6
54	P2	C2	H2B	109.6
55	N1	C2	H2A	109.6
56	N1	C2	H2B	109.6
57	H2A	C2	H2B	108.1
58	N1	C3	C4	104.2(1)
59	N1	C3	C5	108.1(1)
60	N1	C3	C9	111.0(1)
61	C4	C3	C5	109.0(2)
62	C4	C3	C9	112.5(2)
63	C5	C3	C9	111.6(2)
64	O7	C4	O8	125.6(2)
65	O7	C4	C3	113.7(2)
66	O8	C4	C3	120.8(2)
67	C3	C5	H5A	109.7
68	C3	C5	H5B	109.7
69	C3	C5	C6	109.9(2)
70	H5A	C5	H5B	108.2
71	H5A	C5	C6	109.7
72	H5B	C5	C6	109.7
73	C5	C6	H6A	109.5
74	C5	C6	H6B	109.4
75	C5	C6	C7	110.9(2)

76	H6A	C6	H6B	108.0
77	H6A	C6	C7	109.5
78	H6B	C6	C7	109.4
79	C6	C7	H7A	109.3
80	C6	C7	H7B	109.3
81	C6	C7	C8	111.5(2)
82	H7A	C7	H7B	108.0
83	H7A	C7	C8	109.3
84	H7B	C7	C8	109.3
85	C7	C8	H8A	109.2
86	C7	C8	H8B	109.1
87	C7	C8	C9	112.3(2)
88	H8A	C8	H8B	107.8
89	H8A	C8	C9	109.1
90	H8B	C8	C9	109.1
91	C3	C9	C8	111.7(2)
92	C3	C9	H9C	109.3
93	C3	C9	H9D	109.3
94	C8	C9	H9C	109.3
95	C8	C9	H9D	109.3
96	H9C	C9	H9D	107.9

Πίνακας 5.6: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση Mg(PACCA)(H₂O)₂

Number	Atom1	Atom2	Length
1	P1	O1	1.484(1)
2	P1	O2	1.574(1)
3	P1	O3	1.496(1)
4	P1	C1	1.825(2)
5	P2	O4	1.514(1)
6	P2	O5	1.554(2)
7	P2	O6	1.498(1)
8	P2	C2	1.844(2)
9	Mg1	O1	1.997(1)
10	Mg1	O4	2.132(2)
11	Mg1	O9	2.139(1)
12	Mg1	O10	2.051(1)
13	Mg1	O3	2.087(2)
14	Mg1	O6	2.046(1)
15	O2	H2	0.820
16	O3	Mg1	2.087(2)
17	O5	H5	0.820
18	O6	Mg1	2.046(1)
19	O7	C4	1.278(2)
20	O8	C4	1.209(2)
21	O9	H9A	0.868

22	O9	H9B	0.868
23	O10	H10A	0.858
24	O10	H10B	0.859
25	N1	H1	0.980
26	N1	C1	1.509(3)
27	N1	C2	1.525(2)
28	N1	C3	1.554(3)
29	C1	H1A	0.970
30	C1	H1B	0.970
31	C2	H2A	0.970
32	C2	H2B	0.970
33	C3	C4	1.564(2)
34	C3	C5	1.534(3)
35	C3	C9	1.525(2)
36	C5	H5A	0.970
37	C5	H5B	0.970
38	C5	C6	1.526(4)
39	C6	H6A	0.970
40	C6	H6B	0.970
41	C6	C7	1.517(3)
42	C7	H7A	0.970
43	C7	H7B	0.970
44	C7	C8	1.524(4)
45	C8	H8A	0.970

Πίνακας 5.7: Γωνίες δεσμών της ένωσης Ca(PACCA)(H₂O)₂

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ca1	O9	100.98(9)
2	O1	Ca1	O10	86.45(9)
3	O1	Ca1	O1	69.76(7)
4	O1	Ca1	O3	161.59(8)
5	O1	Ca1	O3	124.47(7)
6	O1	Ca1	O6	84.64(8)
7	O9	Ca1	O10	169.4(1)
8	O9	Ca1	O1	79.11(8)
9	O9	Ca1	O3	87.58(8)
10	O9	Ca1	O3	85.22(8)
11	O9	Ca1	O6	81.28(9)
12	O10	Ca1	O1	96.63(9)
13	O10	Ca1	O3	87.52(9)
14	O10	Ca1	O3	84.30(9)
15	O10	Ca1	O6	107.2(1)
16	O1	Ca1	O3	128.30(7)
17	O1	Ca1	O3	57.27(7)
18	O1	Ca1	O6	143.80(8)

19	O3	Ca1	O3	72.08(7)
20	O3	Ca1	O6	80.55(8)
21	O3	Ca1	O6	149.91(8)
22	O1	P1	O2	112.9(1)
23	O1	P1	O3	111.9(1)
24	O1	P1	C1	107.2(1)
25	O2	P1	O3	110.7(1)
26	O2	P1	C1	106.1(1)
27	O3	P1	C1	107.8(1)
28	O4	P2	O5	110.6(2)
29	O4	P2	O6	117.8(2)
30	O4	P2	C2	106.6(2)
31	O5	P2	O6	109.1(1)
32	O5	P2	C2	106.8(1)
33	O6	P2	C2	105.2(1)
34	Ca1	O1	P1	150.5(1)
35	Ca1	O1	Ca1	110.24(8)
36	P1	O1	Ca1	95.2(1)
37	P1	O2	H2	107.5
38	P1	O3	Ca1	153.2(1)
39	P1	O3	Ca1	95.5(1)
40	Ca1	O3	Ca1	107.92(8)
41	P2	O5	H5	109.5
42	P2	O6	Ca1	142.4(2)
43	Ca1	O9	H9A	126.7
44	Ca1	O9	H9B	123.3
45	H9A	O9	H9B	109.5
46	Ca1	O10	H10A	120.5
47	Ca1	O10	H10B	117.2
48	H10A	O10	H10B	83.8
49	H1	N1	C1	105.5
50	H1	N1	C2	105.5
51	H1	N1	C3	105.5
52	C1	N1	C2	111.1(2)
53	C1	N1	C3	112.2(2)
54	C2	N1	C3	116.1(2)
55	P1	C1	N1	113.1(2)
56	P1	C1	H1A	109.0
57	P1	C1	H1B	109.0
58	N1	C1	H1A	109.0
59	N1	C1	H1B	109.0
60	H1A	C1	H1B	107.8
61	P2	C2	N1	111.4(2)
62	P2	C2	H2A	109.3
63	P2	C2	H2B	109.3
64	N1	C2	H2A	109.4
65	N1	C2	H2B	109.3
66	H2A	C2	H2B	108.0

67	N1	C3	C4	107.8(2)
68	N1	C3	C8	110.3(2)
69	N1	C3	C9	104.0(2)
70	C4	C3	C8	112.6(3)
71	C4	C3	C9	107.3(3)
72	C8	C3	C9	114.3(3)
73	C3	C4	H4A	109.6
74	C3	C4	H4B	109.5
75	C3	C4	C5	110.5(3)
76	H4A	C4	H4B	108.1
77	H4A	C4	C5	109.5
78	H4B	C4	C5	109.6
79	C4	C5	H5A	109.5
80	C4	C5	H5B	109.6
81	C4	C5	C6	110.6(4)
82	H5A	C5	H5B	108.1
83	H5A	C5	C6	109.5
84	H5B	C5	C6	109.5
85	C5	C6	H6A	109.3
86	C5	C6	H6B	109.2
87	C5	C6	C7	111.8(4)
88	H6A	C6	H6B	107.9
89	H6A	C6	C7	109.3
90	H6B	C6	C7	109.2
91	C6	C7	H7A	109.2
92	C6	C7	H7B	109.2
93	C6	C7	C8	112.1(4)
94	H7A	C7	H7B	107.9
95	H7A	C7	C8	109.1
96	H7B	C7	C8	109.1
97	C3	C8	C7	112.5(3)
98	C3	C8	H8A	109.1
99	C3	C8	H8B	109.1
100	C7	C8	H8A	109.1
101	C7	C8	H8B	109.1
102	H8A	C8	H8B	107.9
103	O7	C9	O8	126.2(4)
104	O7	C9	C3	117.0(3)
105	O8	C9	C3	116.8(3)
106	O3	Ca1	O6	80.55(8)
107	O1	Ca1	O3	57.27(7)
108	O1	Ca1	O1	69.76(7)
109	O3	Ca1	O1	124.47(7)
110	Ca1	O1	Ca1	110.24(8)

Πίνακας 5.8: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση $\text{Ca}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ca1	O1	2.307(2)
2	Ca1	O9	2.318(2)
3	Ca1	O10	2.368(3)
4	Ca1	O1	2.591(3)
5	Ca1	O3	2.333(2)
6	Ca1	O3	2.579(2)
7	Ca1	O6	2.328(3)
8	P1	O1	1.493(2)
9	P1	O2	1.552(2)
10	P1	O3	1.497(3)
11	P1	C1	1.817(3)
12	P2	O4	1.490(3)
13	P2	O5	1.542(2)
14	P2	O6	1.494(3)
15	P2	C2	1.842(3)
16	O1	Ca1	2.591(3)
17	O2	H2	0.820
18	O3	Ca1	2.333(2)
19	O3	Ca1	2.579(2)
20	O5	H5	0.820
21	O6	Ca1	2.328(3)
22	O7	C9	1.229(5)
23	O8	C9	1.249(4)
24	O9	H9A	0.850
25	O9	H9B	0.850
26	O10	H10A	0.856
27	O10	H10B	0.855
28	N1	H1	0.980
29	N1	C1	1.510(4)
30	N1	C2	1.516(3)
31	N1	C3	1.541(3)
32	C1	H1A	0.970
33	C1	H1B	0.970
34	C2	H2A	0.970
35	C2	H2B	0.970
36	C3	C4	1.531(5)
37	C3	C8	1.518(5)
38	C3	C9	1.560(5)
39	C4	H4A	0.970
40	C4	H4B	0.970
41	C4	C5	1.536(5)
42	C5	H5A	0.970
43	C5	H5B	0.969
44	C5	C6	1.506(8)
45	C6	H6A	0.970
46	C6	H6B	0.970

47	C6	C7	1.503(8)
48	C7	H7A	0.970
49	C7	H7B	0.970
50	C7	C8	1.536(4)
51	C8	H8A	0.970
52	C8	H8B	0.970
53	Ca1	O1	2.307(2)

Πίνακας 5.9: Γωνίες δεσμών της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ca1	O9	78.2(2)
2	O1	Ca1	O1	133.5(1)
3	O1	Ca1	O2	149.3(1)
4	O1	Ca1	O2	75.2(1)
5	O1	Ca1	O4	111.9(1)
6	O1	Ca1	O6	98.6(1)
7	O9	Ca1	O1	146.5(2)
8	O9	Ca1	O2	75.5(2)
9	O9	Ca1	O2	153.2(2)
10	O9	Ca1	O4	82.4(2)
11	O9	Ca1	O6	116.5(2)
12	O1	Ca1	O2	76.0(1)
13	O1	Ca1	O2	58.9(1)
14	O1	Ca1	O4	75.7(1)
15	O1	Ca1	O6	74.6(1)
16	O2	Ca1	O2	131.0(1)
17	O2	Ca1	O4	80.0(1)
18	O2	Ca1	O6	79.6(1)
19	O2	Ca1	O4	104.5(1)
20	O2	Ca1	O6	71.3(1)
21	O4	Ca1	O6	147.2(1)
22	O4	Ca2	O7	84.6(2)
23	O4	Ca2	O10	95.1(2)
24	O4	Ca2	O2	75.6(1)
25	O4	Ca2	O5	167.0(1)
26	O4	Ca2	O5	95.3(1)
27	O4	Ca2	O6	124.2(1)
28	O7	Ca2	O10	172.3(2)
29	O7	Ca2	O2	113.9(2)
30	O7	Ca2	O5	84.5(2)
31	O7	Ca2	O5	86.8(2)
32	O7	Ca2	O6	74.9(2)
33	O10	Ca2	O2	73.4(2)
34	O10	Ca2	O5	94.8(2)
35	O10	Ca2	O5	85.6(2)

36	O10	Ca2	O6	111.2(2)
37	O2	Ca2	O5	115.4(1)
38	O2	Ca2	O5	155.9(1)
39	O2	Ca2	O6	67.1(1)
40	O5	Ca2	O5	77.2(1)
41	O5	Ca2	O6	59.0(1)
42	O5	Ca2	O6	133.5(1)
43	O1	P1	O2	107.8(2)
44	O1	P1	O3	115.4(2)
45	O1	P1	C1	102.9(2)
46	O2	P1	O3	114.2(3)
47	O2	P1	C1	108.4(2)
48	O3	P1	C1	107.4(3)
49	O4	P2	O5	115.7(2)
50	O4	P2	O6	110.0(2)
51	O4	P2	C2	105.8(2)
52	O5	P2	O6	110.0(2)
53	O5	P2	C2	106.0(2)
54	O6	P2	C2	109.0(2)
55	Ca1	O1	P1	134.0(2)
56	Ca1	O1	Ca1	97.7(1)
57	P1	O1	Ca1	97.1(2)
58	P1	O2	Ca1	134.6(2)
59	P1	O2	Ca1	95.1(2)
60	P1	O2	Ca2	123.2(2)
61	Ca1	O2	Ca1	96.2(1)
62	Ca1	O2	Ca2	98.6(1)
63	Ca1	O2	Ca2	97.5(1)
64	Ca2	O4	P2	142.2(2)
65	Ca2	O4	Ca1	105.0(2)
66	P2	O4	Ca1	109.7(2)
67	P2	O5	Ca2	98.1(2)
68	P2	O5	Ca2	151.5(2)
69	Ca2	O5	Ca2	102.8(2)
70	P2	O6	Ca1	165.1(3)
71	P2	O6	Ca2	92.7(2)
72	Ca1	O6	Ca2	102.1(1)
73	Ca2	O7	C4	162.1(4)
74	Ca1	O9	H9A	111.6
75	Ca1	O9	H9B	111.3
76	H9A	O9	H9B	102.3
77	Ca2	O10	H10A	122.1
78	Ca2	O10	H10B	129.3
79	H10A	O10	H10B	104.2
80	H1	N1	C1	104.3
81	H1	N1	C2	104.3
82	H1	N1	C3	104.2
83	C1	N1	C2	112.2(4)

84	C1	N1	C3	116.8(4)
85	C2	N1	C3	113.4(4)
86	P1	C1	N1	109.5(4)
87	P1	C1	H1A	109.7
88	P1	C1	H1B	109.8
89	N1	C1	H1A	109.7
90	N1	C1	H1B	109.8
91	H1A	C1	H1B	108.2
92	P2	C2	N1	111.6(4)
93	P2	C2	H2A	109.4
94	P2	C2	H2B	109.3
95	N1	C2	H2A	109.3
96	N1	C2	H2B	109.3
97	H2A	C2	H2B	107.9
98	N1	C3	C4	102.3(4)
99	N1	C3	C5	110.5(5)
100	N1	C3	C9	109.7(5)
101	C4	C3	C5	116.3(5)
102	C4	C3	C9	106.3(5)
103	C5	C3	C9	111.2(5)
104	O7	C4	O8	126.5(7)
105	O7	C4	C3	115.1(5)
106	O8	C4	C3	118.2(6)
107	C3	C5	H5A	108.8
108	C3	C5	H5B	108.8
109	C3	C5	C6	113.7(6)
110	H5A	C5	H5B	107.7
111	H5A	C5	C6	108.8
112	H5B	C5	C6	108.9
113	C5	C6	H6A	109.4
114	C5	C6	H6B	109.4
115	C5	C6	C7	111.1(7)
116	H6A	C6	H6B	108.0
117	H6A	C6	C7	109.4
118	H6B	C6	C7	109.4
119	C6	C7	H7A	109.5
120	C6	C7	H7B	109.4
121	C6	C7	C8	111.1(8)
122	H7A	C7	H7B	108
123	H7A	C7	C8	109.4
124	H7B	C7	C8	109.4
125	C7	C8	H8A	109.6
126	C7	C8	H8B	109.5
127	C7	C8	C9	110.6(7)
128	H8A	C8	H8B	108.1
129	H8A	C8	C9	109.5
130	H8B	C8	C9	109.5
131	C3	C9	C8	110.2(6)

132	C3	C9	H9C	109.6
133	C3	C9	H9D	109.6
134	C8	C9	H9C	109.6
135	C8	C9	H9D	109.6
136	H9C	C9	H9D	108.2
137	O2	Ca1	O6	79.6(1)
138	O1	Ca1	O2	58.9(1)
139	O1	Ca1	O4	75.7(1)
140	O1	Ca1	O2	76.0(1)
141	O2	Ca1	O4	104.5(1)
142	O2	Ca1	O2	131.0(1)
143	O4	Ca1	O2	80.0(1)
144	O5	Ca2	O6	59.0(1)
145	Ca1	O2	Ca2	97.5(1)
146	Ca1	O2	Ca1	96.2(1)
147	Ca2	O2	Ca1	98.6(1)
148	Ca1	O6	Ca2	102.1(1)

Πίνακας 5.10: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ca1	O1	2.338(4)
2	Ca1	O9	2.421(6)
3	Ca1	O1	2.493(4)
4	Ca1	O2	2.344(4)
5	Ca1	O2	2.542(5)
6	Ca1	O4	2.416(3)
7	Ca1	O6	2.411(4)
8	Ca2	O4	2.345(4)
9	Ca2	O7	2.332(6)
10	Ca2	O10	2.372(6)
11	Ca2	O2	2.633(3)
12	Ca2	O5	2.456(4)
13	Ca2	O5	2.329(4)
14	Ca2	O6	2.591(4)
15	P1	O1	1.532(4)
16	P1	O2	1.534(4)
17	P1	O3	1.494(5)
18	P1	C1	1.849(5)
19	P2	O4	1.522(4)
20	P2	O5	1.517(4)
21	P2	O6	1.521(4)
22	P2	C2	1.835(6)
23	O1	Ca1	2.493(4)
24	O2	Ca1	2.344(4)
25	O2	Ca1	2.542(5)

26	O2	Ca2	2.633(3)
27	O4	Ca1	2.416(3)
28	O5	Ca2	2.456(4)
29	O5	Ca2	2.329(4)
30	O6	Ca1	2.411(4)
31	O6	Ca2	2.591(4)
32	O7	C4	1.251(9)
33	O8	C4	1.212(8)
34	O9	H9A	0.896
35	O9	H9B	0.896
36	O10	H10A	0.856
37	O10	H10B	0.857
38	N1	H1	0.980
39	N1	C1	1.516(7)
40	N1	C2	1.500(7)
41	N1	C3	1.535(8)
42	C1	H1A	0.970
43	C1	H1B	0.970
44	C2	H2A	0.970
45	C2	H2B	0.971
46	C3	C4	1.566(9)
47	C3	C5	1.518(9)
48	C3	C9	1.546(9)
49	C5	H5A	0.970
50	C5	H5B	0.970
51	C5	C6	1.54(1)
52	C6	H6A	0.970
53	C6	H6B	0.970
54	C6	C7	1.52(1)
55	C7	H7A	0.97
56	C7	H7B	0.970
57	C7	C8	1.52(1)
58	C8	H8A	0.970
59	C8	H8B	0.970
60	C8	C9	1.53(1)
61	C9	H9C	0.970
62	C9	H9D	0.970
63	Ca1	O2	2.344(4)

Πίνακας 5.11: Γωνίες δεσμών της ένωσης Sr(PACCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Sr1	O4	77.9(1)
2	O1	Sr1	O9	81.3(1)
3	O1	Sr1	O3	129.2(1)
4	O1	Sr1	O5	81.6(1)

5	O1	Sr1	O6	74.6(1)
6	O1	Sr1	O6	143.5(1)
7	O1	Sr1	O9	127.1(1)
8	O4	Sr1	O9	84.1(1)
9	O4	Sr1	O3	83.5(1)
10	O4	Sr1	O5	126.1(1)
11	O4	Sr1	O6	138.3(1)
12	O4	Sr1	O6	94.0(1)
13	O4	Sr1	O9	154.6(1)
14	O9	Sr1	O3	143.1(1)
15	O9	Sr1	O5	140.7(1)
16	O9	Sr1	O6	61.3(1)
17	O9	Sr1	O6	62.4(1)
18	O9	Sr1	O9	94.7(1)
19	O3	Sr1	O5	72.2(1)
20	O3	Sr1	O6	138.2(1)
21	O3	Sr1	O6	84.0(1)
22	O3	Sr1	O9	82.5(1)
23	O5	Sr1	O6	80.1(1)
24	O5	Sr1	O6	128.7(1)
25	O5	Sr1	O9	68.7(1)
26	O6	Sr1	O6	89.9(1)
27	O6	Sr1	O9	58.3(1)
28	O6	Sr1	O9	63.6(1)
29	O1	P1	C1	103.4(2)
30	O1	P1	O2	111.1(2)
31	O1	P1	O3	118.4(2)
32	C1	P1	O2	108.1(2)
33	C1	P1	O3	108.2(2)
34	O2	P1	O3	107.3(2)
35	Sr1	O1	P1	127.5(2)
36	H1	N1	C1	105.5
37	H1	N1	C2	105.6
38	H1	N1	C3	105.5
39	C1	N1	C2	111.1(4)
40	C1	N1	C3	115.4(4)
41	C2	N1	C3	112.7(4)
42	P1	C1	N1	113.2(3)
43	P1	C1	H1A	109.0
44	P1	C1	H1B	108.9
45	N1	C1	H1A	109.0
46	N1	C1	H1B	108.9
47	H1A	C1	H1B	107.7
48	C2	P2	O4	110.0(2)
49	C2	P2	O5	102.7(2)
50	C2	P2	O6	107.0(2)
51	O4	P2	O5	106.2(2)
52	O4	P2	O6	120.1(2)

53	O5	P2	O6	109.5(2)
54	P1	O2	H2	109.5
55	N1	C2	P2	114.0(4)
56	N1	C2	H2A	108.8
57	N1	C2	H2B	108.8
58	P2	C2	H2A	108.7
59	P2	C2	H2B	108.7
60	H2A	C2	H2B	107.7
61	P1	O3	Sr1	138.5(2)
62	N1	C3	C4	102.8(4)
63	N1	C3	C5	108.8(4)
64	N1	C3	C9	110.3(4)
65	C4	C3	C5	108.9(4)
66	C4	C3	C9	114.2(5)
67	C5	C3	C9	111.4(4)
68	Sr1	O4	P2	166.7(2)
69	C3	C4	O7	113.1(5)
70	C3	C4	O8	120.6(5)
71	O7	C4	O8	126.3(5)
72	H5	O5	P2	117(4)
73	H5	O5	Sr1	125(4)
74	P2	O5	Sr1	113.7(2)
75	C3	C5	H5A	109.8
76	C3	C5	H5B	109.8
77	C3	C5	C6	109.7(5)
78	H5A	C5	H5B	108.2
79	H5A	C5	C6	109.7
80	H5B	C5	C6	109.7
81	P2	O6	Sr1	126.7(2)
82	P2	O6	Sr1	143.2(2)
83	Sr1	O6	Sr1	90.1(1)
84	C5	C6	H6A	109.6
85	C5	C6	H6B	109.6
86	C5	C6	C7	110.4(5)
87	H6A	C6	H6B	108.1
88	H6A	C6	C7	109.6
89	H6B	C6	C7	109.6
90	C6	C7	H7A	109.4
91	C6	C7	H7B	109.4
92	C6	C7	C8	111.3(6)
93	H7A	C7	H7B	108.0
94	H7A	C7	C8	109.4
95	H7B	C7	C8	109.4
96	C7	C8	H8A	109.2
97	C7	C8	H8B	109.3
98	C7	C8	C9	111.9(6)
99	H8A	C8	H8B	107.9
100	H8A	C8	C9	109.2

101	H8B	C8	C9	109.2
102	Sr1	O9	H9A	127.9
103	Sr1	O9	H9B	105.4
104	Sr1	O9	Sr1	85.3(1)
105	H9A	O9	H9B	102.0
106	H9A	O9	Sr1	98.6
107	H9B	O9	Sr1	142.7
108	C3	C9	C8	112.9(5)
109	C3	C9	H9C	109.0
110	C3	C9	H9D	109.0
111	C8	C9	H9C	109.1
112	C8	C9	H9D	109.0
113	H9C	C9	H9D	107.8
114	O3	Sr1	O5	72.2(1)
115	O9	Sr1	O6	63.6(1)
116	O9	Sr1	O6	58.3(1)
117	O9	Sr1	O9	94.7(1)
118	O6	Sr1	O6	89.9(1)
119	O6	Sr1	O9	62.4(1)
120	O6	Sr1	O9	61.3(1)
121	Sr1	O6	Sr1	90.1(1)
122	Sr1	O6	Sr1	90.1(1)
123	Sr1	O9	Sr1	85.3(1)
124	H10A	O10	H10B	109.6

Πίνακας 5.12: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση Sr(PACCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Sr1	O1	2.630(4)
2	Sr1	O4	2.474(4)
3	Sr1	O9	2.756(3)
4	Sr1	O3	2.482(4)
5	Sr1	O5	2.594(4)
6	Sr1	O6	2.812(4)
7	Sr1	O6	2.534(4)
8	Sr1	O9	2.834(3)
9	P1	O1	1.517(3)
10	P1	C1	1.825(6)
11	P1	O2	1.561(4)
12	P1	O3	1.486(4)
13	H5	O5	0.77(6)
14	N1	H1	0.850
15	N1	C1	1.522(7)
16	N1	C2	1.519(8)
17	N1	C3	1.546(6)
18	C1	H1A	0.849

19	C1	H1B	0.851
20	P2	C2	1.808(5)
21	P2	O4	1.489(4)
22	P2	O5	1.578(3)
23	P2	O6	1.493(4)
24	O2	H2	0.851
25	C2	H2A	0.850
26	C2	H2B	0.850
27	O3	Sr1	2.482(4)
28	C3	C4	1.563(7)
29	C3	C5	1.526(9)
30	C3	C9	1.522(8)
31	C4	O7	1.261(7)
32	C4	O8	1.230(8)
33	O5	Sr1	2.594(4)
34	C5	H5A	0.850
35	C5	H5B	0.850
36	C5	C6	1.523(7)
37	O6	Sr1	2.812(4)
38	O6	Sr1	2.534(4)
39	C6	H6A	0.850
40	C6	H6B	0.850
41	C6	C7	1.512(9)
42	C7	H7A	0.850
43	C7	H7B	0.850
44	C7	C8	1.51(1)
45	C8	H8A	0.850
46	C8	H8B	0.850
47	C8	C9	1.527(9)
48	O9	H9A	0.850
49	O9	H9B	0.850
50	O9	Sr1	2.834(3)
51	C9	H9C	0.850
52	C9	H9D	0.850
53	Sr1	O6	2.534(4)
54	Sr1	O6	2.812(4)
55	Sr1	O9	2.756(3)
56	O10	H10A	0.850
57	O10	H10B	0.849

Πίνακας 5.13: Γωνίες δεσμών της ένωσης Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O2	Ba1	O9	62.10(8)
2	O2	Ba1	O1	121.78(7)
3	O2	Ba1	O2	87.30(7)

4	O2	Ba1	O3	149.53(7)
5	O2	Ba1	O3	99.43(8)
6	O2	Ba1	O5	82.19(8)
7	O2	Ba1	O6	142.28(7)
8	O2	Ba1	O9	61.93(7)
9	O9	Ba1	O1	142.32(8)
10	O9	Ba1	O2	62.53(7)
11	O9	Ba1	O3	145.51(7)
12	O9	Ba1	O3	82.48(8)
13	O9	Ba1	O5	140.04(8)
14	O9	Ba1	O6	80.19(8)
15	O9	Ba1	O9	95.50(8)
16	O1	Ba1	O2	79.88(7)
17	O1	Ba1	O3	49.76(7)
18	O1	Ba1	O3	128.25(7)
19	O1	Ba1	O5	71.14(8)
20	O1	Ba1	O6	87.18(7)
21	O1	Ba1	O9	63.60(7)
22	O2	Ba1	O3	115.33(7)
23	O2	Ba1	O3	136.15(7)
24	O2	Ba1	O5	137.19(7)
25	O2	Ba1	O6	73.67(7)
26	O2	Ba1	O9	57.08(7)
27	O3	Ba1	O3	78.71(7)
28	O3	Ba1	O5	67.35(7)
29	O3	Ba1	O6	67.19(7)
30	O3	Ba1	O9	112.05(7)
31	O3	Ba1	O5	86.60(8)
32	O3	Ba1	O6	75.09(7)
33	O3	Ba1	O9	159.06(8)
34	O5	Ba1	O6	133.40(8)
35	O5	Ba1	O9	81.64(8)
36	O6	Ba1	O9	125.27(7)
37	O1	P1	O2	110.4(1)
38	O1	P1	O3	106.0(1)
39	O1	P1	C1	103.0(2)
40	O2	P1	O3	119.3(1)
41	O2	P1	C1	106.2(2)
42	O3	P1	C1	110.8(2)
43	O4	P2	O5	108.2(2)
44	O4	P2	O6	111.1(2)
45	O4	P2	C2	108.3(2)
46	O5	P2	O6	117.8(2)
47	O5	P2	C2	107.3(2)
48	O6	P2	C2	103.7(2)
49	P1	O1	H1	129.8
50	P1	O1	Ba1	105.8(1)
51	H1	O1	Ba1	116.7

52	Ba1	O2	P1	142.7(1)
53	Ba1	O2	Ba1	92.70(7)
54	P1	O2	Ba1	124.5(1)
55	P1	O3	Ba1	97.7(1)
56	P1	O3	Ba1	161.0(2)
57	Ba1	O3	Ba1	101.29(8)
58	P2	O4	H4	109.5
59	P2	O5	Ba1	134.0(1)
60	P2	O6	Ba1	128.2(1)
61	Ba1	O9	H9A	120.3
62	Ba1	O9	H9B	104.2
63	Ba1	O9	Ba1	84.50(7)
64	H9A	O9	H9B	135.5
65	H9A	O9	Ba1	105.4
66	H9B	O9	Ba1	78.3
67	H1A	N1	C1	105.9
68	H1A	N1	C2	105.9
69	H1A	N1	C3	105.9
70	C1	N1	C2	111.1(3)
71	C1	N1	C3	112.0(3)
72	C2	N1	C3	115.2(3)
73	P1	C1	N1	113.1(2)
74	P1	C1	H1B	109.0
75	P1	C1	H1C	109.0
76	N1	C1	H1B	109.0
77	N1	C1	H1C	108.9
78	H1B	C1	H1C	107.7
79	P2	C2	N1	113.2(2)
80	P2	C2	H2A	108.9
81	P2	C2	H2B	108.9
82	N1	C2	H2A	109.0
83	N1	C2	H2B	109.0
84	H2A	C2	H2B	107.8
85	N1	C3	C4	102.4(3)
86	N1	C3	C5	108.5(3)
87	N1	C3	C9	110.3(3)
88	C4	C3	C5	109.7(3)
89	C4	C3	C9	113.8(3)
90	C5	C3	C9	111.8(3)
91	O7	C4	O8	126.1(4)
92	O7	C4	C3	112.9(3)
93	O8	C4	C3	121.0(3)
94	C3	C5	H5A	109.8
95	C3	C5	H5B	109.8
96	C3	C5	C6	109.3(3)
97	H5A	C5	H5B	108.2
98	H5A	C5	C6	109.8
99	H5B	C5	C6	109.8

100	C5	C6	H6A	109.5
101	C5	C6	H6B	109.6
102	C5	C6	C7	110.3(4)
103	H6A	C6	H6B	108.1
104	H6A	C6	C7	109.6
105	H6B	C6	C7	109.6
106	C6	C7	H7A	109.5
107	C6	C7	H7B	109.5
108	C6	C7	C8	110.7(4)
109	H7A	C7	H7B	108.1
110	H7A	C7	C8	109.5
111	H7B	C7	C8	109.5
112	C7	C8	H8A	109.2
113	C7	C8	H8B	109.2
114	C7	C8	C9	112.0(4)
115	H8A	C8	H8B	107.9
116	H8A	C8	C9	109.2
117	H8B	C8	C9	109.2
118	C3	C9	C8	111.9(4)
119	C3	C9	H9C	109.3
120	C3	C9	H9D	109.3
121	C8	C9	H9C	109.2
122	C8	C9	H9D	109.2
123	H9C	C9	H9D	107.9
124	O1	Ba1	O3	49.76(7)
125	O1	Ba1	O5	71.14(8)
126	O3	Ba1	O5	67.35(7)
127	O2	Ba1	O9	57.08(7)
128	O2	Ba1	O2	87.30(7)
129	O2	Ba1	O9	62.53(7)
130	O9	Ba1	O2	61.93(7)
131	O9	Ba1	O9	95.50(8)
132	O2	Ba1	O9	62.10(8)
133	O3	Ba1	O6	75.09(7)
134	Ba1	O2	Ba1	92.70(7)
135	Ba1	O9	Ba1	84.50(7)
136	H10A	O10	H10B	104.5

Πίνακας 5.14: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση Ba(PACCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ba1	O2	2.679(3)
2	Ba1	O9	2.888(3)
3	Ba1	O1	2.769(3)
4	Ba1	O2	2.897(2)
5	Ba1	O3	3.021(3)

6	Ba1	O3	2.665(2)
7	Ba1	O5	2.662(3)
8	Ba1	O6	2.839(3)
9	Ba1	O9	3.112(3)
10	P1	O1	1.576(2)
11	P1	O2	1.486(3)
12	P1	O3	1.486(3)
13	P1	C1	1.813(4)
14	P2	O4	1.550(3)
15	P2	O5	1.488(2)
16	P2	O6	1.505(2)
17	P2	C2	1.825(4)
18	O1	H1	0.840
19	O1	Ba1	2.769(3)
20	O2	Ba1	2.897(2)
21	O3	Ba1	3.021(3)
22	O3	Ba1	2.665(2)
23	O4	H4	0.820
24	O5	Ba1	2.662(3)
25	O6	Ba1	2.839(3)
26	O7	C4	1.265(5)
27	O8	C4	1.224(6)
28	O9	H9A	0.840
29	O9	H9B	0.787
30	O9	Ba1	3.112(3)
31	N1	H1A	0.980
32	N1	C1	1.513(5)
33	N1	C2	1.516(5)
34	N1	C3	1.543(4)
35	C1	H1B	0.970
36	C1	H1C	0.970
37	C2	H2A	0.970
38	C2	H2B	0.970
39	C3	C4	1.560(5)
40	C3	C5	1.522(6)
41	C3	C9	1.526(5)
42	C5	H5A	0.970
43	C5	H5B	0.970
44	C5	C6	1.525(5)
45	C6	H6A	0.970
46	C6	H6B	0.970
47	C6	C7	1.518(7)
48	C7	H7A	0.970
49	C7	H7B	0.970
50	C7	C8	1.527(9)
51	C8	H8A	0.970
52	C8	H8B	0.970
53	C8	C9	1.521(6)

54	C9	H9C	0.970
55	C9	H9D	0.970
56	Ba1	O2	2.679(3)
57	Ba1	O9	2.888(3)
58	O10	H10A	0.850
59	O10	H10B	0.850

Πίνακας 5.15: Γωνίες δεσμών της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O1	Ca1	O4	80.7(2)
2	O1	Ca1	O9	76.5(2)
3	O1	Ca1	O1	129.8(2)
4	O1	Ca1	O2	151.5(2)
5	O1	Ca1	O2	75.1(2)
6	O1	Ca1	O6	81.0(2)
7	O4	Ca1	O9	114.5(2)
8	O4	Ca1	O1	70.6(2)
9	O4	Ca1	O2	97.3(2)
10	O4	Ca1	O2	75.2(2)
11	O4	Ca1	O6	148.3(2)
12	O9	Ca1	O1	152.9(2)
13	O9	Ca1	O2	78.7(2)
14	O9	Ca1	O2	147.9(2)
15	O9	Ca1	O6	85.9(2)
16	O1	Ca1	O2	74.3(1)
17	O1	Ca1	O2	58.6(1)
18	O1	Ca1	O6	102.7(1)
19	O2	Ca1	O2	132.2(2)
20	O2	Ca1	O6	111.0(2)
21	O2	Ca1	O6	75.1(1)
22	O6	Ca2	O7	86.2(2)
23	O6	Ca2	O10	95.8(2)
24	O6	Ca2	O1	75.8(1)
25	O6	Ca2	O4	124.0(2)
26	O6	Ca2	O5	168.2(2)
27	O6	Ca2	O5	95.0(2)
28	O7	Ca2	O10	170.5(2)
29	O7	Ca2	O1	115.3(2)
30	O7	Ca2	O4	75.2(2)
31	O7	Ca2	O5	83.7(2)
32	O7	Ca2	O5	84.9(2)
33	O10	Ca2	O1	74.1(2)
34	O10	Ca2	O4	110.9(2)
35	O10	Ca2	O5	93.1(2)
36	O10	Ca2	O5	85.6(2)

37	O1	Ca2	O4	66.4(2)
38	O1	Ca2	O5	114.2(2)
39	O1	Ca2	O5	156.5(2)
40	O4	Ca2	O5	58.9(2)
41	O4	Ca2	O5	133.9(2)
42	O5	Ca2	O5	78.1(2)
43	O1	P1	O2	108.3(3)
44	O1	P1	O3	114.1(3)
45	O1	P1	C2	108.4(3)
46	O2	P1	O3	114.9(3)
47	O2	P1	C2	102.8(3)
48	O3	P1	C2	107.6(3)
49	O4	P2	O5	109.7(3)
50	O4	P2	O6	110.5(3)
51	O4	P2	C1	108.8(3)
52	O5	P2	O6	116.4(3)
53	O5	P2	C1	105.6(3)
54	O6	P2	C1	105.4(3)
55	Ca1	O1	P1	134.0(3)
56	Ca1	O1	Ca1	97.2(2)
57	Ca1	O1	Ca2	98.0(2)
58	P1	O1	Ca1	95.3(2)
59	P1	O1	Ca2	124.0(2)
60	Ca1	O1	Ca2	97.2(1)
61	P1	O2	Ca1	133.3(3)
62	P1	O2	Ca1	96.9(2)
63	Ca1	O2	Ca1	98.5(2)
64	Ca1	O4	P2	163.3(3)
65	Ca1	O4	Ca2	103.5(2)
66	P2	O4	Ca2	93.2(2)
67	P2	O5	Ca2	98.1(3)
68	P2	O5	Ca2	151.9(3)
69	Ca2	O5	Ca2	101.9(2)
70	Ca2	O6	P2	140.7(3)
71	Ca2	O6	Ca1	104.5(2)
72	P2	O6	Ca1	111.8(2)
73	Ca2	O7	C00J	168.5(5)
74	Ca1	O9	H9A	111.9
75	Ca1	O9	H9B	110.7
76	H9A	O9	H9B	119.8
77	Ca2	O10	H10A	112.8
78	Ca2	O10	H10B	112.4
79	H10A	O10	H10B	101.4
80	H1	N1	C1	104.1
81	H1	N1	C2	104.2
82	H1	N1	C3	104.1
83	C1	N1	C2	113.0(5)
84	C1	N1	C3	112.5(5)

85	C2	N1	C3	117.1(5)
86	O7	C00J	O8	126.2(8)
87	O7	C00J	C3	117.4(7)
88	O8	C00J	C3	116.2(7)
89	P2	C1	N1	112.0(4)
90	P2	C1	H1A	109.2
91	P2	C1	H1B	109.2
92	N1	C1	H1A	109.2
93	N1	C1	H1B	109.2
94	H1A	C1	H1B	107.9
95	P1	C2	N1	110.0(5)
96	P1	C2	H2A	109.7
97	P1	C2	H2B	109.6
98	N1	C2	H2A	109.7
99	N1	C2	H2B	109.7
100	H2A	C2	H2B	108.1
101	N1	C3	C00J	104.8(5)
102	N1	C3	C4	113.1(6)
103	N1	C3	C7	110.6(6)
104	C00J	C3	C4	107.8(6)
105	C00J	C3	C7	115.7(6)
106	C4	C3	C7	105.1(6)
107	C3	C4	H4A	111.1
108	C3	C4	H4B	111.2
109	C3	C4	C5	103.7(7)
110	H4A	C4	H4B	108.9
111	H4A	C4	C5	111.0
112	H4B	C4	C5	110.9
113	C4	C5	H5A	111
114	C4	C5	H5B	111
115	C4	C5	C6	104.3(9)
116	H5A	C5	H5B	109
117	H5A	C5	C6	111
118	H5B	C5	C6	111
119	C5	C6	H6A	111
120	C5	C6	H6B	111
121	C5	C6	C7	104.0(9)
122	H6A	C6	H6B	109
123	H6A	C6	C7	111.0
124	H6B	C6	C7	111.0
125	C3	C7	C6	104.0(7)
126	C3	C7	H7A	111.1
127	C3	C7	H7B	111.0
128	C6	C7	H7A	110.9
129	C6	C7	H7B	110.9
130	H7A	C7	H7B	109.0
131	O2	Ca1	O1	74.3(1)
132	O2	Ca1	O4	97.3(2)

133	O1	Ca1	O4	70.6(2)
134	O1	Ca1	O2	58.6(1)
135	O1	Ca1	O6	102.7(1)
136	O1	Ca1	O1	129.8(2)
137	O1	Ca1	O2	74.3(1)
138	O2	Ca1	O6	75.1(1)
139	O2	Ca1	O1	75.1(2)
140	O2	Ca1	O2	132.2(2)
141	O6	Ca1	O1	81.0(2)
142	O6	Ca1	O2	111.0(2)
143	O1	Ca1	O2	151.5(2)
144	O4	Ca2	O5	58.9(2)
145	O4	Ca2	O1	66.4(2)
146	O5	Ca2	O1	114.2(2)
147	O1	Ca2	O6	75.8(1)
148	Ca1	O1	Ca2	97.2(1)
149	Ca2	O1	Ca1	97.2(1)
150	Ca2	O1	Ca1	98.0(2)
151	Ca1	O1	Ca1	97.2(2)
152	Ca1	O2	Ca1	98.5(2)
153	Ca2	O4	Ca1	103.5(2)
154	Ca1	O6	Ca2	104.5(2)

Πίνακας 5.16: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$

Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ca1	O1	2.336(4)
2	Ca1	O4	2.402(7)
3	Ca1	O9	2.423(7)
4	Ca1	O1	2.562(6)
5	Ca1	O2	2.333(4)
6	Ca1	O2	2.518(4)
7	Ca1	O6	2.414(4)
8	Ca2	O6	2.356(4)
9	Ca2	O7	2.328(4)
10	Ca2	O10	2.355(6)
11	Ca2	O1	2.655(4)
12	Ca2	O4	2.584(6)
13	Ca2	O5	2.467(5)
14	Ca2	O5	2.342(7)
15	P1	O1	1.529(4)
16	P1	O2	1.536(5)
17	P1	O3	1.505(7)
18	P1	C2	1.851(7)
19	P2	O4	1.523(6)
20	P2	O5	1.517(7)

21	P2	O6	1.525(4)
22	P2	C1	1.826(5)
23	O1	Ca1	2.562(6)
24	O1	Ca2	2.655(4)
25	O2	Ca1	2.333(4)
26	O2	Ca1	2.518(4)
27	O4	Ca2	2.584(6)
28	O5	Ca2	2.467(5)
29	O5	Ca2	2.342(7)
30	O6	Ca1	2.414(4)
31	O7	C00J	1.240(8)
32	O8	C00J	1.249(8)
33	O9	H9A	0.891
34	O9	H9B	0.887
35	O10	H10A	0.915
36	O10	H10B	0.914
37	N1	H1	0.980
38	N1	C1	1.51(1)
39	N1	C2	1.50(1)
40	N1	C3	1.522(7)
41	C00J	C3	1.54(1)
42	C1	H1A	0.970
43	C1	H1B	0.970
44	C2	H2A	0.970
45	C2	H2B	0.971
46	C3	C4	1.57(1)
47	C3	C7	1.543(8)
48	C4	H4A	0.971
49	C4	H4B	0.970
50	C4	C5	1.54(1)
51	C5	H5A	0.97
52	C5	H5B	0.97
53	C5	C6	1.45(2)
54	C6	H6A	0.97
55	C6	H6B	0.970
56	C6	C7	1.52(1)
57	C7	H7A	0.97
58	C7	H7B	0.970
59	Ca1	O1	2.562(6)
60	Ca1	O4	2.402(7)
61	Ca1	O1	2.336(4)
62	Ca1	O2	2.333(4)
63	Ca2	O1	2.655(4)
64	Ca2	O6	2.356(4)

Πίνακας 5.17: Γωνίες δεσμών της ένωσης Sr(PAPCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	H1A	C1	H1B	107.8
2	H1A	C1	N1	109.0
3	H1A	C1	P1	109.0
4	H1B	C1	N1	109.0
5	H1B	C1	P1	109.0
6	N1	C1	P1	113.1(2)
7	H2A	C2	H2B	107.6
8	H2A	C2	N1	108.7
9	H2A	C2	P2	108.8
10	H2B	C2	N1	108.7
11	H2B	C2	P2	108.8
12	N1	C2	P2	114.1(2)
13	C4	C3	C7	105.9(3)
14	C4	C3	C8	108.4(3)
15	C4	C3	N1	112.2(3)
16	C7	C3	C8	114.7(3)
17	C7	C3	N1	112.1(3)
18	C8	C3	N1	103.7(3)
19	C3	C4	H4A	110.6
20	C3	C4	H4B	110.5
21	C3	C4	C5	105.7(3)
22	H4A	C4	H4B	108.7
23	H4A	C4	C5	110.6
24	H4B	C4	C5	110.7
25	C4	C5	H5A	111.1
26	C4	C5	H5B	111.1
27	C4	C5	C6	103.3(4)
28	H5A	C5	H5B	109.1
29	H5A	C5	C6	111.1
30	H5B	C5	C6	111.1
31	C5	C6	H6A	111.1
32	C5	C6	H6B	111.1
33	C5	C6	C7	103.1(4)
34	H6A	C6	H6B	109.1
35	H6A	C6	C7	111.2
36	H6B	C6	C7	111.2
37	C3	C7	C6	103.3(3)
38	C3	C7	H7A	111.1
39	C3	C7	H7B	111.1
40	C6	C7	H7A	111.1
41	C6	C7	H7B	111.1
42	H7A	C7	H7B	109.1
43	C3	C8	O7	112.5(3)
44	C3	C8	O8	120.3(3)
45	O7	C8	O8	127.2(4)
46	C1	N1	C2	111.8(3)

47	C1	N1	C3	114.5(3)
48	C1	N1	H1	106.2
49	C2	N1	C3	111.3(3)
50	C2	N1	H1	106.2
51	C3	N1	H1	106.2
52	P1	O1	Sr1	139.5(1)
53	P1	O2	Sr1	127.8(1)
54	H3	O3	P1	109.5
55	P2	O4	Sr1	166.7(2)
56	P2	O5	Sr1	142.8(1)
57	P2	O5	Sr1	126.5(1)
58	Sr1	O5	Sr1	90.63(7)
59	H6	O6	P2	108.3
60	H6	O6	Sr1	134.9
61	P2	O6	Sr1	113.8(1)
62	H10A	O10	H10B	120.2
63	H10A	O10	Sr1	117.3
64	H10A	O10	Sr1	106.2
65	H10B	O10	Sr1	121.4
66	H10B	O10	Sr1	89.6
67	Sr1	O10	Sr1	84.69(8)
68	C1	P1	O1	107.9(1)
69	C1	P1	O2	104.3(1)
70	C1	P1	O3	107.4(1)
71	O1	P1	O2	118.8(1)
72	O1	P1	O3	107.3(1)
73	O2	P1	O3	110.6(1)
74	C2	P2	O4	109.6(2)
75	C2	P2	O5	107.8(1)
76	C2	P2	O6	102.4(1)
77	O4	P2	O5	119.8(1)
78	O4	P2	O6	106.8(1)
79	O5	P2	O6	109.1(1)
80	O1	Sr1	O6	72.10(8)
81	O1	Sr1	O10	143.40(8)
82	O1	Sr1	O2	128.60(8)
83	O1	Sr1	O4	82.69(8)
84	O1	Sr1	O5	83.94(8)
85	O1	Sr1	O5	138.27(7)
86	O1	Sr1	O10	82.73(8)
87	O6	Sr1	O10	140.89(8)
88	O6	Sr1	O2	81.56(7)
89	O6	Sr1	O4	125.38(8)
90	O6	Sr1	O5	127.85(7)
91	O6	Sr1	O5	80.18(7)
92	O6	Sr1	O10	68.51(7)
93	O10	Sr1	O2	81.19(8)
94	O10	Sr1	O4	84.40(8)

95	O10	Sr1	O5	63.31(8)
96	O10	Sr1	O5	61.54(7)
97	O10	Sr1	O10	95.31(8)
98	O2	Sr1	O4	77.81(8)
99	O2	Sr1	O5	144.39(8)
100	O2	Sr1	O5	75.17(7)
101	O2	Sr1	O10	127.15(8)
102	O4	Sr1	O5	95.18(8)
103	O4	Sr1	O5	139.01(7)
104	O4	Sr1	O10	154.80(8)
105	O5	Sr1	O5	89.37(7)
106	O5	Sr1	O10	62.89(7)
107	O5	Sr1	O10	57.97(7)
108	Sr1	O5	Sr1	90.63(7)
109	Sr1	O5	Sr1	90.63(7)
110	Sr1	O10	Sr1	84.69(8)
111	O2	Sr1	O4	77.81(8)
112	O10	Sr1	O5	57.97(7)
113	O10	Sr1	O5	62.89(7)
114	O10	Sr1	O10	95.31(8)
115	O5	Sr1	O5	89.37(7)
116	O5	Sr1	O10	61.54(7)
117	O5	Sr1	O10	63.31(8)
118	H9A	O9	H9B	104.4

Πίνακας 5.18: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση Sr(PAPCA)(H₂O)·H₂O

Number	Atom1	Atom2	Length
1	C1	H1A	0.970
2	C1	H1B	0.970
3	C1	N1	1.519(4)
4	C1	P1	1.831(4)
5	C2	H2A	0.970
6	C2	H2B	0.970
7	C2	N1	1.517(5)
8	C2	P2	1.818(3)
9	C3	C4	1.560(6)
10	C3	C7	1.533(5)
11	C3	C8	1.558(5)
12	C3	N1	1.533(4)
13	C4	H4A	0.970
14	C4	H4B	0.970
15	C4	C5	1.526(6)
16	C5	H5A	0.970
17	C5	H5B	0.970
18	C5	C6	1.527(8)

19	C6	H6A	0.970
20	C6	H6B	0.970
21	C6	C7	1.528(6)
22	C7	H7A	0.970
23	C7	H7B	0.970
24	C8	O7	1.267(4)
25	C8	O8	1.222(5)
26	N1	H1	0.980
27	O1	P1	1.496(2)
28	O1	Sr1	2.486(3)
29	O2	P1	1.517(2)
30	O2	Sr1	2.632(3)
31	O3	H3	0.820
32	O3	P1	1.564(3)
33	O4	P2	1.483(2)
34	O4	Sr1	2.479(2)
35	O5	P2	1.492(3)
36	O5	Sr1	2.527(2)
37	O5	Sr1	2.822(2)
38	O6	H6	0.855
39	O6	P2	1.592(2)
40	O6	Sr1	2.591(2)
41	O10	H10A	0.840
42	O10	H10B	0.840
43	O10	Sr1	2.748(3)
44	O10	Sr1	2.903(2)
45	Sr1	O2	2.632(3)
46	Sr1	O4	2.479(2)
47	Sr1	O5	2.527(2)
48	Sr1	O5	2.822(2)
49	Sr1	O10	2.903(2)
50	O5	Sr1	2.822(2)
51	O5	Sr1	2.527(2)
52	O10	Sr1	2.748(3)
53	O9	H9A	0.850
54	O9	H9B	0.851

Πίνακας 5.19: Γωνίες δεσμών της ένωσης Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O7	Ba2	O1	69.37(9)
2	O7	Ba2	O9	93.37(9)
3	O7	Ba2	O4	75.54(8)
4	O7	Ba2	O2	126.97(9)
5	O7	Ba2	O2	148.57(9)
6	O7	Ba2	O5	73.43(9)

7	O7	Ba2	O6	116.36(8)
8	O1	Ba2	O9	85.25(9)
9	O1	Ba2	O4	77.52(8)
10	O1	Ba2	O2	150.37(9)
11	O1	Ba2	O2	80.03(8)
12	O1	Ba2	O5	140.48(9)
13	O1	Ba2	O6	119.74(8)
14	O9	Ba2	O4	161.92(9)
15	O9	Ba2	O2	70.40(9)
16	O9	Ba2	O2	76.70(9)
17	O9	Ba2	O5	110.11(9)
18	O9	Ba2	O6	145.77(9)
19	O4	Ba2	O2	127.68(8)
20	O4	Ba2	O2	105.28(8)
21	O4	Ba2	O5	80.79(8)
22	O4	Ba2	O6	51.33(8)
23	O2	Ba2	O2	78.16(8)
24	O2	Ba2	O5	66.62(8)
25	O2	Ba2	O6	77.88(8)
26	O2	Ba2	O5	137.99(9)
27	O2	Ba2	O6	84.66(8)
28	O5	Ba2	O6	66.65(8)
29	O4	Ba1	O7	71.92(9)
30	O4	Ba1	O4	64.90(8)
31	O4	Ba1	O2	125.67(8)
32	O4	Ba1	O5	113.81(8)
33	O4	Ba1	O6	156.62(8)
34	O4	Ba1	O1	75.11(8)
35	O4	Ba1	O3	76.68(8)
36	O7	Ba1	O4	77.82(9)
37	O7	Ba1	O2	160.17(8)
38	O7	Ba1	O5	107.92(9)
39	O7	Ba1	O6	85.59(9)
40	O7	Ba1	O1	144.71(9)
41	O7	Ba1	O3	108.43(9)
42	O4	Ba1	O2	100.52(8)
43	O4	Ba1	O5	51.73(8)
44	O4	Ba1	O6	104.85(8)
45	O4	Ba1	O1	77.11(8)
46	O4	Ba1	O3	137.14(8)
47	O2	Ba1	O5	58.73(8)
48	O2	Ba1	O6	75.67(8)
49	O2	Ba1	O1	50.62(8)
50	O2	Ba1	O3	86.41(8)
51	O5	Ba1	O6	66.54(8)
52	O5	Ba1	O1	74.45(8)
53	O5	Ba1	O3	143.63(8)
54	O6	Ba1	O1	124.79(8)

55	O6	Ba1	O3	117.77(8)
56	O1	Ba1	O3	75.24(8)
57	O4	P2	O5	110.4(2)
58	O4	P2	O6	111.1(2)
59	O4	P2	C2	108.0(2)
60	O5	P2	O6	114.1(2)
61	O5	P2	C2	105.8(2)
62	O6	P2	C2	107.0(2)
63	O2	P1	O1	110.3(2)
64	O2	P1	O3	112.9(2)
65	O2	P1	C1	109.2(2)
66	O1	P1	O3	114.2(2)
67	O1	P1	C1	101.4(2)
68	O3	P1	C1	108.2(2)
69	Ba1	O4	P2	139.3(2)
70	Ba1	O4	Ba2	96.25(8)
71	Ba1	O4	Ba1	115.1(1)
72	P2	O4	Ba2	97.9(1)
73	P2	O4	Ba1	100.2(1)
74	Ba2	O4	Ba1	98.55(9)
75	P1	O2	Ba2	130.8(2)
76	P1	O2	Ba2	120.1(1)
77	P1	O2	Ba1	92.2(1)
78	Ba2	O2	Ba2	101.84(9)
79	Ba2	O2	Ba1	95.82(8)
80	Ba2	O2	Ba1	110.96(9)
81	Ba2	O7	Ba1	97.2(1)
82	Ba2	O7	C8	126.7(3)
83	Ba1	O7	C8	133.6(3)
84	P2	O5	Ba2	160.3(2)
85	P2	O5	Ba1	97.7(1)
86	Ba2	O5	Ba1	101.78(9)
87	P2	O6	Ba2	91.7(1)
88	P2	O6	Ba1	120.0(1)
89	Ba2	O6	Ba1	97.25(8)
90	Ba2	O1	P1	146.0(2)
91	Ba2	O1	Ba1	103.31(9)
92	P1	O1	Ba1	105.7(1)
93	P1	O3	Ba1	134.9(2)
94	Ba2	O9	H9A	102.8
95	Ba2	O9	H9B	111.8
96	H9A	O9	H9B	120.8
97	P1	C1	H1A	109.6
98	P1	C1	H1B	109.7
99	P1	C1	N1	110.1(2)
100	H1A	C1	H1B	108.1
101	H1A	C1	N1	109.6
102	H1B	C1	N1	109.7

103	C1	N1	H1	104.4
104	C1	N1	C2	112.8(3)
105	C1	N1	C3	117.1(3)
106	H1	N1	C2	104.5
107	H1	N1	C3	104.5
108	C2	N1	C3	112.0(3)
109	O7	C8	O8	126.2(4)
110	O7	C8	C3	117.4(4)
111	O8	C8	C3	116.3(4)
112	P2	C2	N1	112.6(3)
113	P2	C2	H2A	109.1
114	P2	C2	H2B	109.1
115	N1	C2	H2A	109.1
116	N1	C2	H2B	109.1
117	H2A	C2	H2B	107.8
118	N1	C3	C8	105.7(3)
119	N1	C3	C4	111.9(3)
120	N1	C3	C7	112.9(3)
121	C8	C3	C4	114.5(3)
122	C8	C3	C7	107.1(3)
123	C4	C3	C7	104.8(3)
124	C3	C4	H4A	110.6
125	C3	C4	H4B	110.5
126	C3	C4	C5	105.7(3)
127	H4A	C4	H4B	108.7
128	H4A	C4	C5	110.6
129	H4B	C4	C5	110.6
130	C3	C7	H7A	110.6
131	C3	C7	H7B	110.6
132	C3	C7	C6	105.8(3)
133	H7A	C7	H7B	108.7
134	H7A	C7	C6	110.6
135	H7B	C7	C6	110.6
136	C4	C5	H5A	111.2
137	C4	C5	H5B	111.1
138	C4	C5	C6	103.1(4)
139	H5A	C5	H5B	109.1
140	H5A	C5	C6	111.1
141	H5B	C5	C6	111.1
142	C7	C6	C5	103.6(4)
143	C7	C6	H6A	111.0
144	C7	C6	H6B	111.0
145	C5	C6	H6A	111.0
146	C5	C6	H6B	111.1
147	H6A	C6	H6B	109.0
148	O2	Ba2	O5	66.62(8)
149	O4	Ba2	O6	51.33(8)
150	O4	Ba2	O1	77.52(8)

151	O6	Ba2	O1	119.74(8)
152	O3	Ba1	O2	86.41(8)
153	O4	Ba1	O2	100.52(8)
154	O4	Ba1	O5	51.73(8)
155	O4	Ba1	O1	77.11(8)
156	O4	Ba1	O4	64.90(8)
157	O2	Ba1	O5	58.73(8)
158	O2	Ba1	O1	50.62(8)
159	O2	Ba1	O4	125.67(8)
160	O5	Ba1	O1	74.45(8)
161	O5	Ba1	O4	113.81(8)
162	O1	Ba1	O4	75.11(8)
163	Ba2	O4	Ba1	98.55(9)
164	Ba2	O4	Ba1	96.25(8)
165	Ba1	O4	Ba1	115.1(1)
166	Ba2	O2	Ba1	110.96(9)
167	Ba1	O1	Ba2	103.31(9)
168	H13A	O13	H13B	104.5
169	H12A	O12	H12B	104.5
170	H11A	O11	H11B	104.5
171	H10A	O10	H10B	104.5

Πίνακας 5.20: Αποστάσεις δεσμών στην ένωση Ba₂(PAPCA)(H₂O)·4H₂O

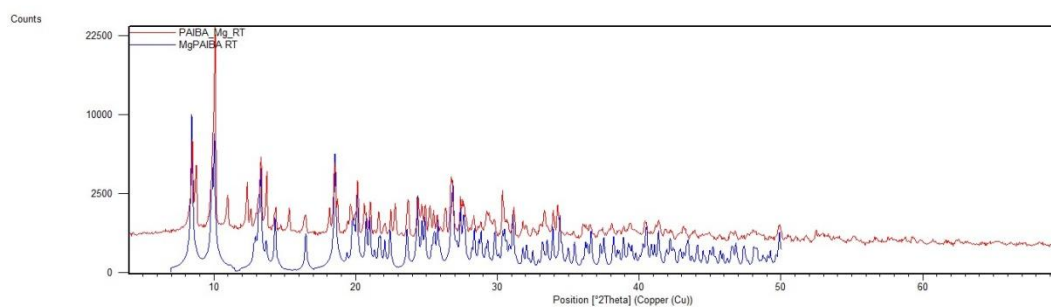
Number	Atom1	Atom2	Length
1	Ba2	O7	2.931(3)
2	Ba2	O1	2.637(3)
3	Ba2	O9	2.810(3)
4	Ba2	O4	2.820(3)
5	Ba2	O2	2.713(3)
6	Ba2	O2	2.703(3)
7	Ba2	O5	2.642(3)
8	Ba2	O6	2.987(3)
9	Ba1	O4	2.856(3)
10	Ba1	O7	2.777(3)
11	Ba1	O4	2.832(3)
12	Ba1	O2	3.084(3)
13	Ba1	O5	2.906(3)
14	Ba1	O6	2.751(3)
15	Ba1	O1	2.752(3)
16	Ba1	O3	2.738(3)
17	P2	O4	1.536(3)
18	P2	O5	1.514(3)
19	P2	O6	1.519(3)
20	P2	C2	1.823(4)
21	P1	O2	1.529(3)

22	P1	O1	1.533(3)
23	P1	O3	1.508(3)
24	P1	C1	1.873(3)
25	O4	Ba2	2.820(3)
26	O4	Ba1	2.832(3)
27	O2	Ba2	2.713(3)
28	O2	Ba2	2.703(3)
29	O2	Ba1	3.084(3)
30	O7	C8	1.255(5)
31	O5	Ba2	2.642(3)
32	O5	Ba1	2.906(3)
33	O6	Ba2	2.987(3)
34	O6	Ba1	2.751(3)
35	O1	Ba1	2.752(3)
36	O3	Ba1	2.738(3)
37	O9	H9A	0.854
38	O9	H9B	0.854
39	O8	C8	1.256(5)
40	C1	H1A	0.970
41	C1	H1B	0.970
42	C1	N1	1.523(5)
43	N1	H1	0.981
44	N1	C2	1.523(4)
45	N1	C3	1.536(4)
46	C8	C3	1.557(6)
47	C2	H2A	0.970
48	C2	H2B	0.971
49	C3	C4	1.545(6)
50	C3	C7	1.563(5)
51	C4	H4A	0.970
52	C4	H4B	0.970
53	C4	C5	1.529(6)
54	C7	H7A	0.970
55	C7	H7B	0.970
56	C7	C6	1.529(7)
57	C5	H5A	0.969
58	C5	H5B	0.970
59	C5	C6	1.521(7)
60	C6	H6A	0.970
61	C6	H6B	0.970
62	Ba2	O1	2.637(3)
63	Ba1	O2	3.084(3)
64	Ba1	O4	2.856(3)
65	O13	H13A	0.849
66	O13	H13B	0.850
67	O12	H12A	0.850
68	O12	H12B	0.850
69	O11	H11A	0.849

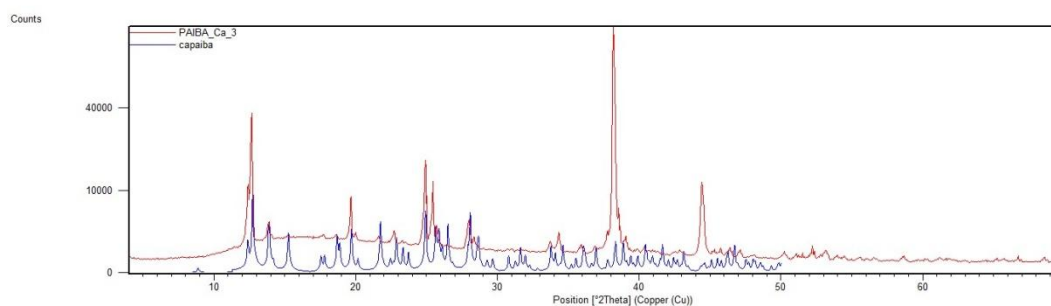
70	O11	H11B	0.850
71	O10	H10A	0.850
72	O10	H10B	0.850

Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ του θεωρητικού διαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων X (όπως αυτό προκύπτει από την επίλυση της δομής της ένωσης από μονοκρυστάλλο) και του πειραματικού διαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων X από δείγμα σκόνης της ίδιας κρυσταλλικής ένωσης.

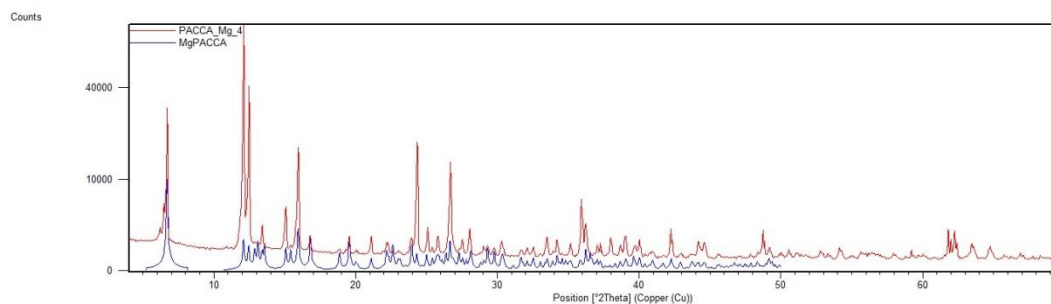
Διάγραμμα 5.1: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $Mg_2(PAIBA)_2(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$



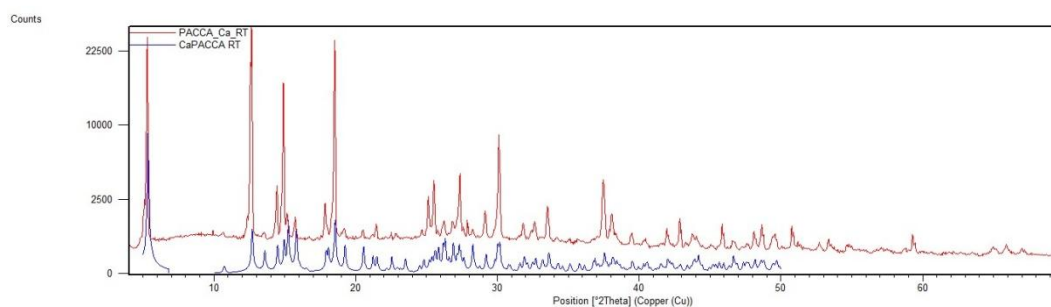
Διάγραμμα 5.2: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $Ca(PAIBA)(H_2O) \cdot 2H_2O$



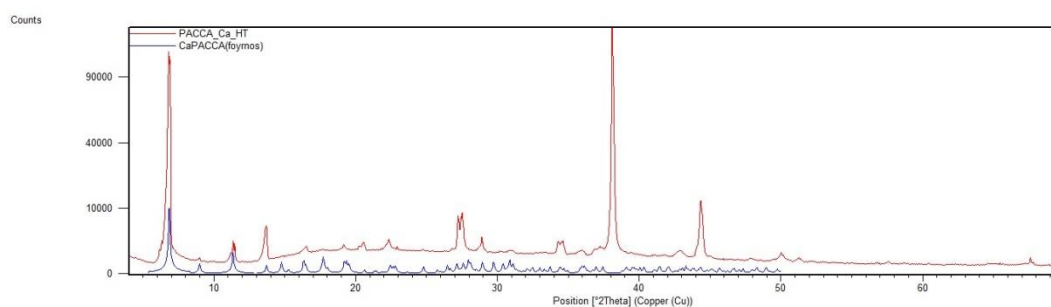
Διάγραμμα 5.3: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $Mg(PACCA)(H_2O)_2$



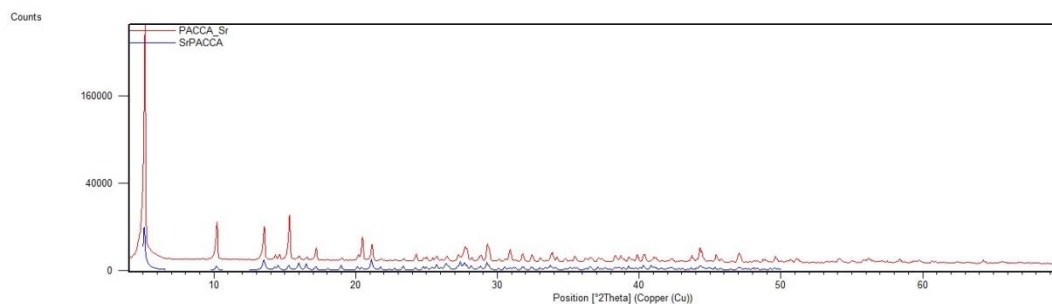
Διάγραμμα 5.4: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $Ca(PACCA)(H_2O)_2$



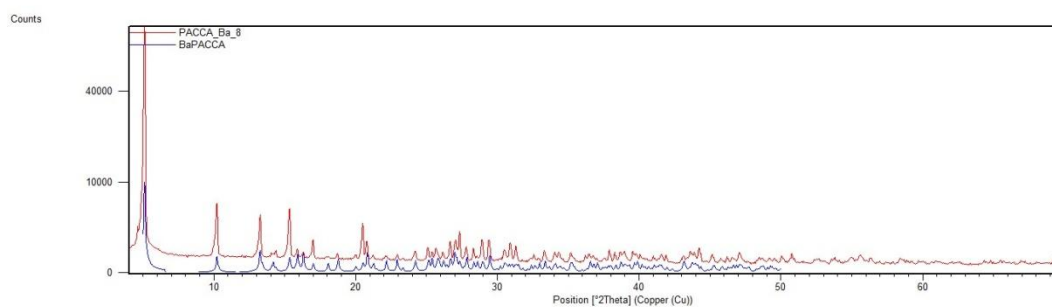
Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $Ca_2(PACCA)(H_2O)_2$



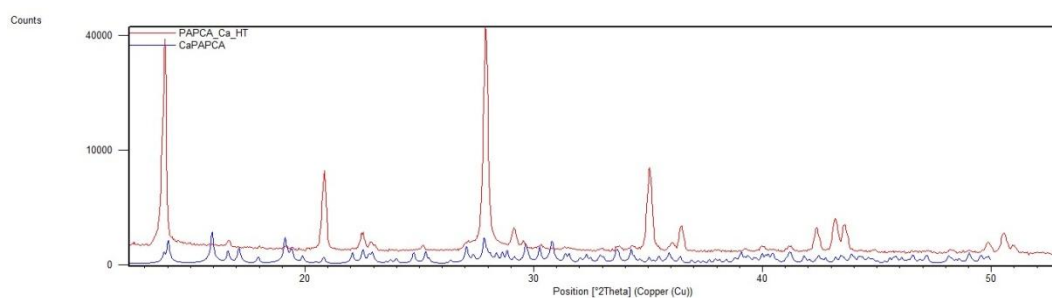
Διάγραμμα 5.6: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $\text{Sr}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$



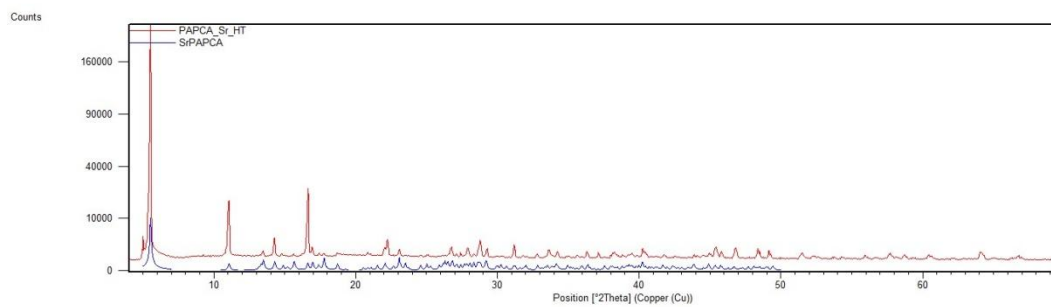
Διάγραμμα 5.7: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $\text{Ba}(\text{PACCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$



Διάγραμμα 5.8: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $\text{Ca}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})_2$



Διάγραμμα 5.9: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $\text{Sr}(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}$



Διάγραμμα 5.10: Σύγκριση θεωρητικού-πειραματικού διαγράμματος XRD της ένωσης $\text{Ba}_2(\text{PAPCA})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

