

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΟΡΓΑΝΑ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΦΩΣΦΟΝΟ-ΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΩΣ ΑΓΩΓΟΙ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ**

Κωνσταντίνος Ξανθόπουλος

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Δημάδης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

ADVANCED MATERIALS – PHYSICAL CHEMISTRY

**CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN
LABORATORY**



Master Thesis

**INORGANIC-ORGANIC HYBRID MATERIALS BASED
ON PHOSPHONO-SULPHONIC LIGANDS AS PROTON
CONDUCTORS**

KONSTANTINOS XANTHOPOULOS

Master Thesis Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS

HERAKLION 2021

Σε όσους δεν σταματάν να κυνηγάν τα όνειρα τους...

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας (Επιβλέπων)

Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Παντελεήμων Τρικαλίτης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με στήριξαν στην προσπάθεια μου να ολοκληρώσω αυτή την διατριβή και ιδιαιτέρως την μητέρα μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου σε όλες τις φάσεις της πορείας μου. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμώς τον επιβλέπων καθηγητή μου, Κωσταντίνο Δημάδη, για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του, όλα αυτά τα χρόνια. Τελικώς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, για την καλή συνεργασία, τις όμορφες αλλά και τις άσκοπες συζητήσεις και επίσης εννοείται για την παρέα που προσφέραμε ο ένας στον άλλον, όλες αυτές τις ώρες που έχουμε λιώσει στο lab.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Κωνσταντίνος Ξανθόπουλος

Προσωπικές πληροφορίες

Τόπος Γέννησης: Αθήνα, Ελλάδα

Τηλέφωνο: + 30 6948903381

E-mail: chemp1020@edu.chemistry.uoc.gr , kostas.sharma@gmail.com

Εκπαίδευση

Παρόν: Μεταπτυχιακός φοιτητής, Crystal Engineering Growth and Design Laboratory, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα

2018: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα.

2013: Απολυτήριο Λυκείου - 1^ο Λύκειο Αμαρουσίου

2011: Πιστοποιητικό Proficiency στην Αγγλική γλώσσα (Michigan University)

Ερευνητική Εμπειρία

2017: Μεταπτυχιακός φοιτητής, Crystal Engineering Growth and Design Laboratory, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ελλάδα: Σύνθεση και χαρακτηρισμός, σύγχρονων μεταλλοφωσφονικών υλικών, τα οποία εμφανίζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Περίληψη ικανοτήτων και εξειδίκευσης

Ικανότητες στην συνθετική χημεία

Οργανοφωσφορικές ενώσεις, σουλφονικά οξέα, Καρβοξυλικά οξέα και υβρίδια τους. Χειρισμός ακραία υγροσκοπικών ενώσεων. Χημεία συναρμογής και σύνθεση υβριδικών οργανο-ανόργανων υλικών, σε ήπιες συνθήκες - σε υδατικούς και μη υδατικούς διαλύτες - καθώς και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις με την χρήση υδροθερμικών και σολβοθερμικών μεθόδων.

Τεχνικές χαρακτηρισμού

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων. Φασματοσκοπία NMR, πυρήνων ^1H , ^{31}P , ^{13}C σε υγρά και διαλύματα. Φασματοσκοπία FT-IR σε υγρά στερεά και διαλύματα. Φασματοσκοπία UV-Vis σε υγρά και διαλύματα. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDS). Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (GC-TCD). Gas Chromatography coupled with Flame Ionization Detector (GC-FID). Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Ιοντική χρωματογραφία συζευγμένη με ανιχνευτή αγωγιμότητας (IC-CD).

Υπολογιστικές ικανότητες

Μέθοδοι κβαντικής Χημείας και μοριακής μηχανικής. Ab initio υπολογισμοί όπως Hartree-Fock και DFT. Ατομικές, μοριακές και περιοδικές ηλεκτρονικές δομές, Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και θερμοχημικοί υπολογισμοί για πληθώρα συστημάτων. Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας, προσαρμοσμένα, κβαντομηχανικός παραγόμενα force fields. Χρήστης των λογισμικών GAMESS(US), Gaussian, Quantum Espresso και LAMMPS.

Λίστα δημοσιεύσεων:

(1) **Xanthopoulos, K.**; Anagnostou, Z.; Chalkiadakis, S.; Choquesillo-Lazarte, D.; Mezei, G.; Zaręba, J.; Zoń, J.; Demadis, K.D. Platonic relationships in metal phosphonate chemistry: Ionic metal phosphonates. *Crystals* **2019**, *9*, 301; doi:10.3390/cryst9060301.

(2) Bazaga-García, M.; Salcedo, I.R.; Colodrero, R.M.P.; **Xanthopoulos, K.**; Villemin, D.; Stock, N.; López-González, M.; del Río, C.; Losilla, E.R.; Cabeza, A.; Demadis, K.D.; Olivera-Pastor, P. Layered Lanthanide Sulfophosphonates and Their Proton Conduction Properties in Membrane Electrode Assemblies. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 9625-9634.

(3) Salcedo, I.R.; Colodrero, R.M.P.; Bazaga-García, M.; López-González, M.; del Río, C.; **Xanthopoulos, K.**; Demadis, K.D.; Hix, G.B.; Furasova, A.D.; Choquesillo-Lazarte, D.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A. Phase transformation dynamics in sulfate-loaded lanthanide triphosphonates. Proton conductivity and application as fillers in PEMFCs. *ACS-Applied Materials and Interfaces* **2021**, *13*, 15279-15291.

CURICULUM VITAE

Konstantinos Xanthopoulos

Personal details

Place of Birth: Athens, Greece

Phone: + 30 6948903381

E-mail: chemp1020@edu.chemistry.uoc.gr , kostas.sharma@gmail.com

Education

Currently: Postgraduate student, Crystal Engineering Growth and Design Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, Greece.

2018: Undergraduate student, Department of Chemistry, University of Crete, Greece

2013: General Certificate of Secondary Education - 1st High School of Amarousion

2011: Certificate of Proficiency in English (from Michigan University)

Research Experience

2017: Crystal Engineering, Growth and Design Laboratory -University of Crete Greece: Synthesis and characterization of novel Metal Phosphonate Materials that exhibit high proton conductivity and catalytic Properties

Summary of Skills & Expertise

Chemical synthesis skills

Organophosphorus compounds, phosphonic acids, sulfonic acids, carboxylic acids and organic hybrids of them. Manipulation of extremely hygroscopic substances. Coordination Chemistry and synthesis of hybrid organo-inorganic materials under ambient conditions -in aqueous and non-aqueous media- and under Medium temperature and Pressure conditions using hydrothermal and solvothermal methods.

Characterization techniques

Single crystal X-Ray crystallography. Solution NMR of ^1H , ^{31}P , ^{13}C nuclei. FT-IR spectroscopy. Solution UV-Vis spectroscopy. Scanning Electron Microscopy (SEM). Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Gas Chromatography coupled with Thermal Conductivity Detector (GC-TCD). Gas Chromatography coupled with Flame Ionization Detector (GC-FID). High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Ion Chromatography coupled with conductivity detector (IC-CD).

Computational skills

Quantum Chemistry and Molecular Dynamics methods. Ab initio calculations Hartree-Fock and DFT. Atomic, molecular and periodic electronic structures, Potential Energy Surfaces and thermochemical calculations for a great variety of systems. Molecular Dynamics simulations using, custom, quantum mechanically derived force fields. GAMESS(US), Gaussian, Quantum Espresso and LAMMPS user.

List of Publications:

(1) **Xanthopoulos, K.**; Anagnostou, Z.; Chalkiadakis, S.; Choquesillo-Lazarte, D.; Mezei, G.; Zaręba, J.; Zoń, J.; Demadis, K.D. Platonic relationships in metal phosphonate chemistry: Ionic metal phosphonates. *Crystals* **2019**, *9*, 301; doi:10.3390/cryst9060301.

(2) Bazaga-García, M.; Salcedo, I.R.; Colodrero, R.M.P.; **Xanthopoulos, K.**; Villemin, D.; Stock, N.; López-González, M.; del Río, C.; Losilla, E.R.; Cabeza, A.; Demadis, K.D.; Olivera-Pastor, P. Layered Lanthanide Sulfophosphonates and Their Proton Conduction Properties in Membrane Electrode Assemblies. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 9625-9634.

(3) Salcedo, I.R.; Colodrero, R.M.P.; Bazaga-García, M.; López-González, M.; del Río, C.; **Xanthopoulos, K.**; Demadis, K.D.; Hix, G.B.; Furasova, A.D.; Choquesillo-Lazarte, D.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A. Phase transformation dynamics in sulfate-

loaded lanthanide triphosphonates. Proton conductivity and application as fillers in PEMFCs. *ACS-Applied Materials and Interfaces* **2021**, *13*, 15279-15291.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή διατριβή, πραγματοποιήθηκε σύνθεση, χαρακτηρισμός και φυσικοχημική μελέτη, νέων, «μικτών» υποκαταστατών, βασισμένων σε φωσφονικές, σουλφονικές και καρβοξυλικές ομάδες, καθώς και ενώσεων συναρμογής αυτών, με διάφορα μεταλλικά ιόντα της 1^{ης} σειράς μετάπτωσης. Τα διάφορα προϊόντα αναλύθηκαν με διάφορες τεχνικές όπως φασματοσκοπία NMR πυρήνων ¹H και ³¹P, φασματοσκοπία ATR-IR, κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου, TGA, στοιχειακής ανάλυσης CHNS και EDS. Τα μεταλλοφωσφονικά υλικά τα οποία προέκυψαν από τις αντιδράσεις, λόγω της φύσης των υποκαταστατών αλλά και του σχεδιασμού τους, έχουν πρωτονιακά αγωγίμες ιδιότητες και για αυτό μελετήθηκαν επιπλέον μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης EIS, αλλά και υπολογιστικά μέσω *ab initio* υπολογισμών και προσομοιώσεων κλασσικής μοριακής δυναμικής. Από τις πειραματικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του φαινομένου της πρωτονιακής αγωγιμότητας, αλλά και από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων επιβεβαιώθηκε πως στις περισσότερες περιπτώσεις η αγωγή πρωτονίων γίνεται μέσω του μηχανισμού Grotthuss. Η ικανότητα αγωγής πρωτονίων σε αυτά τα υλικά, αλλά και η αντοχή τους σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, τα καθιστούν ενδιαφέροντα, για εφαρμογές στις κυψέλες καυσίμων μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων PEMFC, καθώς και γενικότερα στην τεχνολογία του υδρογόνου.

Λέξεις κλειδιά: Φωσφονικά οξέα, Σουλφονικά οξέα, Ενώσεις συναρμογής, Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, Αγωγοί πρωτονίων, Ένυδρη πρωτονιακή αγωγιμότητα, Κυψέλες καυσίμων μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, Τεχνολογία υδρογόνου

ABSTRACT

In this Master thesis, novel, “mixed” ligands based on phosphonic, sulphonic and carboxylic acid groups, as well as coordination compounds of them with metal ions of the 1st row transition metals, were synthesised and characterized. The various products isolated were examined using various physicochemical techniques, such as NMR spectroscopy (¹H, ³¹P nuclei), ATR-IR spectroscopy, single crystal X-Ray crystallography, TGA analysis, CHNS elemental analysis and EDS. The new metal phosphonate products that were discovered, because of the nature of the ligands and their design, demonstrate proton conduction properties. Hence, they were further exploited using electrochemical impedance spectroscopy EIS and computationally via *ab initio* calculations and classical molecular dynamics simulations. From the experimental values of the activation energy of the proton conduction phenomenon and the results of the simulations, it was verified that in most cases, the mechanism of conduction was the Grotthuss-type. The ability of these materials to conduct protons, as well as their stability at relatively high temperatures and humidity conditions, make them promising for applications in proton exchange membrane fuel cells PEMFC, and in the hydrogen technology in general.

Keywords: Phosphonic acids, Sulphonic acids, Coordination compounds, Metalphosphonate compounds, Proton conductors, Hydrated proton conductivity, Proton exchange membrane fuel cell, Hydrogen technology

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1	Η χημεία των φωσφονικών οξέων	18
1.2	Σύνθεση των φωσφονικών οξέων	20
	1.2.1 Αντίδραση Michaelis-Arbuzov	20
	1.2.2. Αντίδραση Michaelis-Becker	21
	1.2.3. Αντίδραση Irani-Moedritzer. Μία αντίδραση τύπου Mannich	22
	1.2.4 Σύνθεση των bisphosphonates	23
1.3	Ηλεκτρονιακή δομή των φωσφονικών οξέων	24
	1.3.1 Ηλεκτρονιακή δομή του Me-PO(OH) ₂	25
1.4	Χαρακτηριστικές δονήσεις φωσφονικών ενώσεων	27
	1.4.1 Οι τρόποι δόνησης του Me-PO(OH) ₂	27
1.5	Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις	30
	1.5.1 Τρόποι σύνθεσης μεταλλοφωσφονικών ενώσεων	31
	1.5.2 Παραδείγματα μεταλλοφωσφονικών ενώσεων	32
1.6	Εφαρμογές	36
	1.6.1 Τομέας υλικών	36
	1.6.2 Τομέας υγείας	37
	1.6.3 Τομέας βιομηχανίας	38
	1.6.4 Τομέας γεωργίας	39
1.7	Σκοπός εργασίας	40
1.8	Βιβλιογραφία	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Πρωτονιακή αγωγιμότητα και πρωτονική χημεία

2.1	Εισαγωγή	44
	2.1.1 Αρχές των κυψελών καυσίμου (Fuel Cells)	45
	2.1.2 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου	47
2.2	Τύποι αγωγών πρωτονίων	50
2.3	Μοντέλα για την περιγραφή της πρωτονιακής αγωγιμότητας	54
	2.3.1 Ιοντική αγωγιμότητα και διάχυση	55

2.3.2	Υπολογιστικές μέθοδοι εκτίμησης της πρωτονιακής αγωγιμότητας ...	58
2.4	Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις ως αγωγοί πρωτονίων	59
2.5	Βιβλιογραφία	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων μεταλλο-οργανικών αγωγών πρωτονίων

3.1	Εισαγωγή	63
3.2	Τα συστήματα υποκαταστατών που εξετάστηκαν	64
	3.2.1 Οι κύριοι υποκαταστάτες H_nL	64
	3.2.2 Οι βοηθητικοί συνυποκαταστάτες	65
3.3	Πειραματικό μέρος σύνθεσης υποκαταστατών	67
	3.3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη H_3BATAU	67
	3.3.2 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H_3BATAU	69
	3.3.3 Σύνθεση του υποκαταστάτη $H_4PMATAU$	70
	3.3.4 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $H_4PMATAU$	74
	3.3.5 Σύνθεση του υποκαταστάτη H_5PTAU	76
	3.3.6 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H_5PTAU	79
3.4	Πειραματικό μέρος σύνθεσης μεταλλοφωσφονικών ενώσεων.....	80
	3.4.1 Ενώσεις χωρίς βοηθητικούς συνυποκαταστάτες	80
	3.4.2 Ενώσεις H_3BATAU και 3d μεταβατικών μετάλλων	81
	3.4.3 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υλικών H_3BATAU - 3d μεταβατικών μετάλλων	83
	3.4.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων H_3BATAU – 3d μεταβατικών μετάλλων	87
	3.4.5 Ενώσεις $H_4PMATAU$ και 3d μεταβατικών μετάλλων.....	96
	3.4.6 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υλικών $H_4PMATAU$ - 3d μεταβατικών μετάλλων.....	97
	3.4.7 Χαρακτηρισμός του υλικού $H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37(H_2O)$	98
	3.4.8 Ενώσεις με βοηθητικούς συνυποκαταστάτες	101
	3.4.9 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υλικών με συνυποκαταστάτες	102
	3.4.10 Χαρακτηρισμός των υλικών με συνυποκαταστάτες	108

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Προσδιορισμός της πρωτονιακής αγωγιμότητας των υλικών

4.1	Εισαγωγή	122
4.2	Η μέθοδος Electrochemical Impedance Spectroscopy	122
4.3	Αποτελέσματα της EIS	124
4.4	Μεθοδολογία και αποτελέσματα των MD προσομοιώσεων του υλικού [Cu ₂ (2,2`Bpy) ₂ HPTAU(H ₂ O) ₂] · (H ₂ O) ₆	127
4.5	Βιβλιογραφία	133

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συμπεράσματα και Προοπτικές

5.1	Περίληψη των αποτελεσμάτων	136
5.2	Συμπεράσματα	140

Παράρτημα I

143

Διαγράμματα Powder XRD, φάσματα FT-IR, γραφήματα θερμογραβιμετρίας TGA, φάσματα EDS, φάσματα NMR

Παράρτημα II

184

Πίνακες παραμέτρων των *ab initio* υπολογισμών και των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

DFT: Density Functional Theory

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MD: Molecular Dynamics

MO: Molecular Orbitals

MOFs: Metal Organic Frameworks

MSD: Mean Squared Displacement

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PES: Potential Energy Surface

SEM: Scanning Electron Microscopy

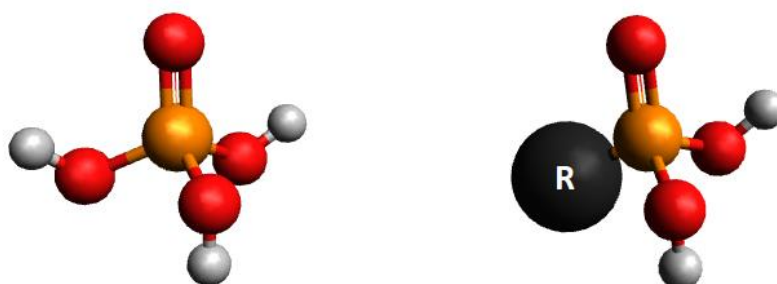
TGA: Thermogravimetric Analysis

XRD: X-Ray Diffraction

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

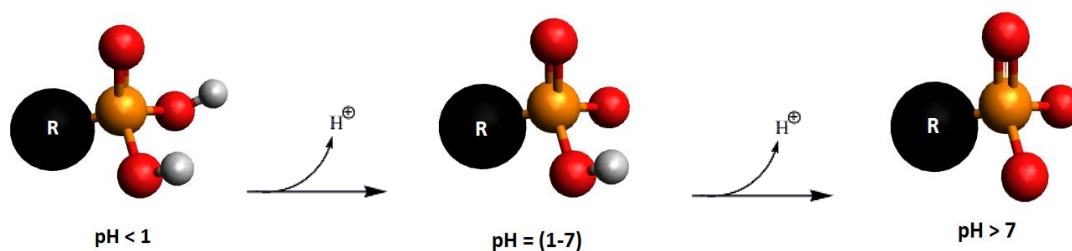
1.1 Η χημεία των φωσφονικών οξέων

Τα φωσφονικά οξέα $R-PO(OH)_2$ είναι οργανικά ανάλογα του φωσφορικού οξέος $PO(OH)_3$ στα οποία μία από τις $-OH$ ομάδες του φωσφορικού οξέος έχει αντικατασταθεί με μία οργανική ομάδα R όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Φωσφορικό οξύ (αριστερά) και φωσφονικό οξύ (δεξιά). Χρωματικοί κωδικοί: P πορτοκαλί, O κόκκινο, H γκρι, οργανικό τμήμα μαύρο.

Η αλλαγή αυτή δίνει την δυνατότητα σύνθεσης μίας τεράστιας οικογένειας ενώσεων με κύρια διαφορά την χημική δομή της ομάδας R . Ο έλεγχος της δομής της ομάδας R , δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού φωσφονικών οξέων, με επιπλέον ελεγχόμενες ιδιότητες, ανάλογα με τον σκοπό ή την χρήση του μορίου. Υπάρχουν διάφορες υποκατηγορίες των φωσφονικών οξέων, όπως τα (δι,τρι,...,n)φωσφονικά οξέα με n φωσφονικές ομάδες, τα αμινοφωσφονικά οξέα, τα οποία περιέχουν αμινομάδα και φωσφονική ομάδα στο ίδιο μόριο, και είναι μία κατηγορία αμινοξέων, τα bisphosphonates μόρια τα οποία περιέχουν έναν άνθρακα ενωμένο με δύο φωσφονικές ομάδες, και πολλές άλλες.^[1] Το φορτίο ενός φωσφονικού οξέος εξαρτάται έντονα από το pH και από τις τιμές των σταθερών διάστασής του, pK_{a_i} . Οι περισσότερες όμως φωσφονικές ενώσεις εμφανίζουν μηδενικό φορτίο σε $pH < 1$ (πλήρως πρωτονιωμένη), φορτίο -1 σε $pH = (1-7)$ (μόνο-αποπρωτονιωμένη), φορτίο -2 σε $pH > 7$ (δισ-αποπρωτονιωμένη) όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Οι διάφορες μορφές της φωσφονικής ομάδας συναρτησει του pH.

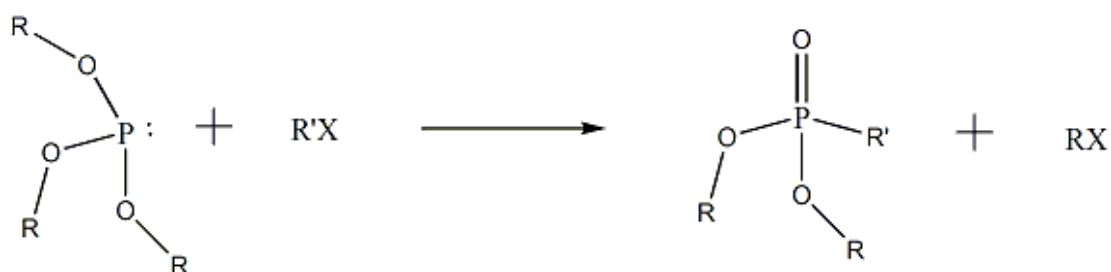
Είναι λοιπόν αναμενόμενο, κατά την αποβολή πρωτονίων, η φωσφονική ομάδα, αποκτώντας αρνητικό φορτίο, να αυξάνει την ενέργεια της και να γίνεται πιο ασταθής. Αυτό συμβαίνει γιατί, τα ηλεκτρόνια κοντά στην φωσφονική ομάδα, αισθάνονται ένα πιο ισχυρό αρνητικό ηλεκτρικό πεδίο, λόγω του τοπικού φορτίου, το οποίο προέρχεται από την περίσσεια ηλεκτρονίων, και έτσι η ενέργεια τους αυξάνεται. Αν παρόλα αυτά, υπάρχει ένα κατιόν κοντά στην ομάδα, ή έστω ένα μερικό θετικό φορτίο, τότε η έλξη των αντίθετων φορτίων (φωσφονικής και κατιόντος), μειώνει την συνολική ενέργεια του συστήματος και έτσι αναμένουμε, πως για να παρατηρηθεί κάποια αποπρωτονιωμένη μορφή της φωσφονικής ομάδας, θα πρέπει να υπάρχει κοντά της κάποιο αντισταθμιστικό φορτίο. Για τον λόγο αυτό τα φωσφονικά οξέα είναι αρκετά καλοί υποκαταστάτες και έχουν πλούσια χημεία συναρμογής. Είναι όμως σχετικά Hard βάσεις/υποκαταστάτες, λόγω του μεγάλου αριθμού οξυγόνων γύρω από τον φώσφορο. Αυτό σημαίνει πως, θα σχηματίζουν ιδιαίτερα σταθερές ενώσεις με διάφορα σχετικά Hard οξέα/μέταλλα, όπως οι πρώτες αλκαλικές γαίες, τα λανθανίδια, και τα ακτινίδια. Η ικανότητα των φωσφονικών οξέων να σχηματίζουν σταθερές ενώσεις με πολλά μεταλλικά ιόντα, είναι ένας από τους πολλούς λόγους που υπάρχουν πάρα πολλές εφαρμογές των ενώσεων αυτών σε διάφορους τομείς όπως η ιατρική, η γεωπονία, η βιομηχανική κατεργασία ύδατος, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πολλές άλλες.^[1] Για τις εφαρμογές των φωσφονικών οξέων, γίνεται αναφορά στο τέλος του κεφαλαίου.

1.2 Σύνθεση των φωσφονικών οξέων

Υπάρχουν πάρα πολλές μέθοδοι, για την σύνθεση των διάφορων κατηγοριών των φωσφονικών οξέων και μερικές από αυτές θα αναλυθούν και παρουσιαστούν παρακάτω.

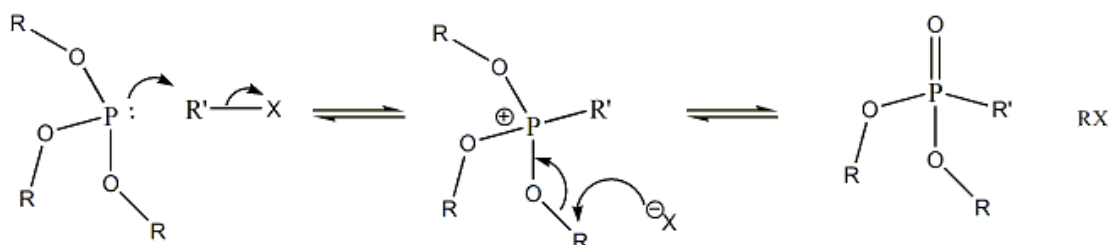
1.2.1 Αντίδραση Michaelis-Arbuzov

Η αντίδραση Michaelis-Arbuzov είναι μία αντίδραση S_N2 , μεταξύ ενός αλκυλαλογονιδίου και ενός τριάλκυλ φωσφονικού εστέρα (Trialkyl phosphite).^[2] Το σχήμα της αντίδρασης φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.3: Το σχήμα της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov.^[2]

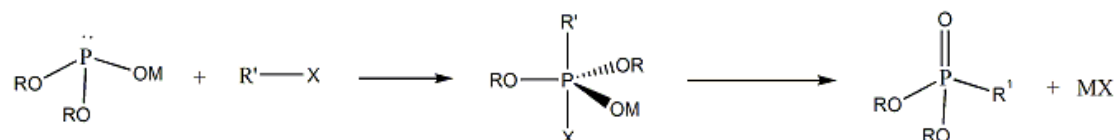
Όπως φαίνεται, η αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τρανς αλογόνωση, καθώς ένα από τα παραπροϊόντα της είναι ένα αλκυλογονίδιο, διαφορετικό από το αντιδρών, καθώς η αλκυλομάδα προέρχεται από τον τριάλκυλ φωσφονικό εστέρα. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.4: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov.^[2]

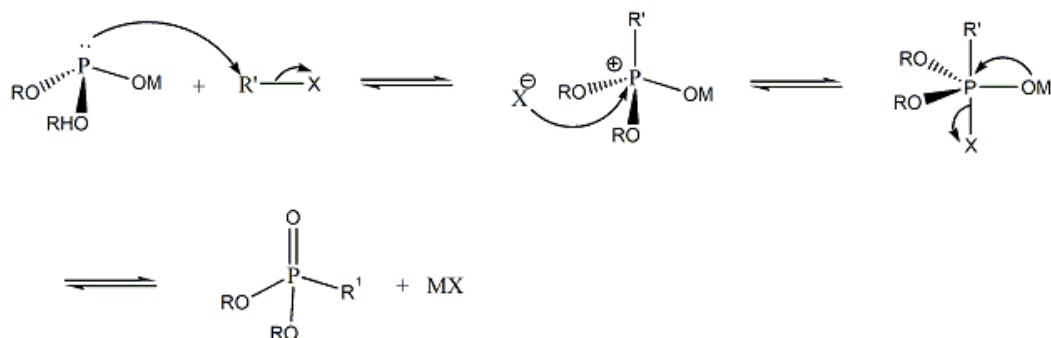
1.2.2 Αντίδραση Michaelis-Becker

Η αντίδραση Michaelis-Becker, είναι μία αντίδραση S_N2 , μεταξύ ενός αλκυλαλογονιδίου και ενός διάλυτου οξίνου φωσφορικού εστέρα (dialkyl hydrogen phosphonate), η οποία γίνεται παρουσία κάποιας βάσης, έτσι ώστε να σχηματιστεί το διάλυτο φωσφορικό άλας.^[3] Το σχήμα της αντίδρασης φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.5: Το σχήμα της αντίδρασης Michaelis-Becker.^[3]

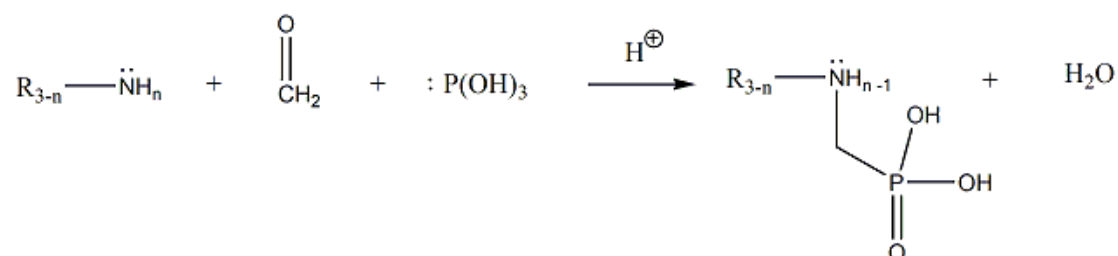
Ο μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Becker, έχει σημαντικές διαφορές από τον μηχανισμό της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon, καθώς στον πρώτο, εμφανίζεται ένα ενδιάμεσο με πενταγωνική διπυραμιδική δομή, με κέντρο τον (οξειδωμένο) φώσφορο. Οι διαφορές οφείλονται στο ότι, οι διάλυτοι οξίνι φωσφορικοί εστέρες, διαθέτουν ένα όξινο πρωτόνιο, το οποίο μπορεί να αφαιρεθεί με την βοήθεια κάποιας βάσης, δίνοντας τελικά ένα διαφορετικό πυρηνόφιλο, από αυτό της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon, με αρνητικό φορτίο και ένα κατιόν (συνήθως μετάλλου) ως αντισταθμιστικό. Όταν αυτό το πυρηνόφιλο προσβάλλει το αλκυλαλογονίδιο, τότε η αποχωρούσα ομάδα (αλογόνο), προσβάλλει τον τετραεδρικό φώσφορο, ο οποίος έχει θετικό φορτίο, με σκοπό την δημιουργία ηλεκτρικά ουδέτερης ένωσης. Τελικά το αλογόνο αποχωρεί, μαζί με το θετικό αντισταθμιστικό, σχηματίζοντας ένας άλας, ενώ ταυτόχρονα, έχει σχηματιστεί και η φωσφορική ένωση. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Becker.^[3]

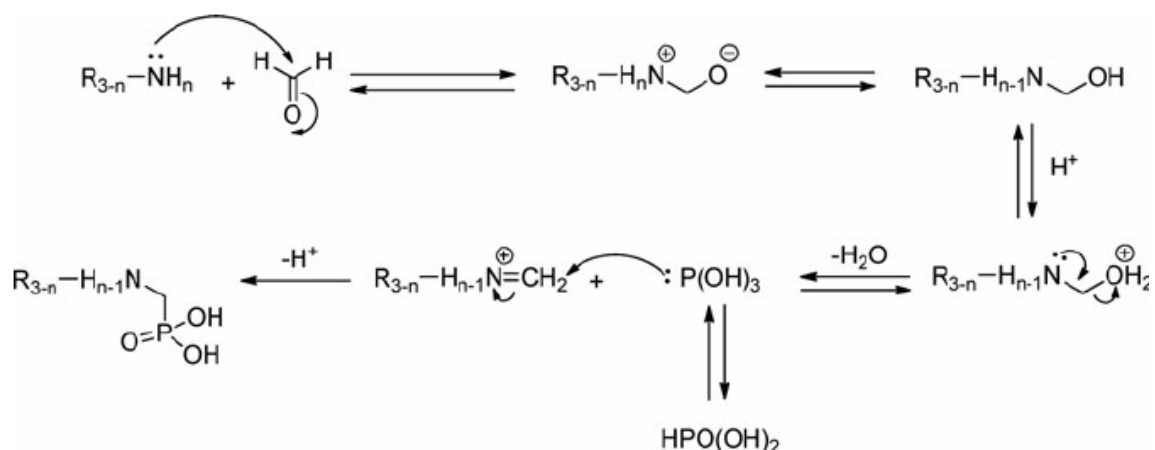
1.2.3 Αντίδραση Irani-Moedritzer. Μία αντίδραση τύπου Mannich

Η αντίδραση Irani-Moedritzer, είναι μια παραλλαγή της αντίδρασης Mannich, στην οποία το πυρηνόφιλο, είναι το φωσφορώδες οξύ, σε μορφή φωσφίτη. Σε αυτή την αντίδραση, στο πρώτο στάδιο, μία αμίνη συμπυκνώνεται με φορμαλδεΐδη, προς σχηματισμός μίας ενδιάμεσης ιμίνης. Σε επόμενο στάδιο, η ιμίνη πρωτονιώνεται από διαλυτοποιημένα πρωτόνια και ενεργοποιείται. Στη συνέχεια, ο φώσφορος προσβάλλει με το μονήρες ηλεκτρονιακό του ζεύγος, το οποίο βρίσκεται σε ένα sp^3 τροχιακό του, τον άνθρακα της ιμίνης, με συνέπεια το σπάσιμο του διπλού ιμινικού δεσμού, άνθρακα αζώτου, και ύστερα, με αποβολή ενός πρωτονίου, σχηματίζεται ένα άμινο μεθυλένο φωσφονικό οξύ.^[4] Το σχήμα της αντίδρασης φαίνεται στην εικόνα 1.7.



Εικόνα 1.7: Σχήμα της αντίδρασης Irani-Moedritzer.^[4]

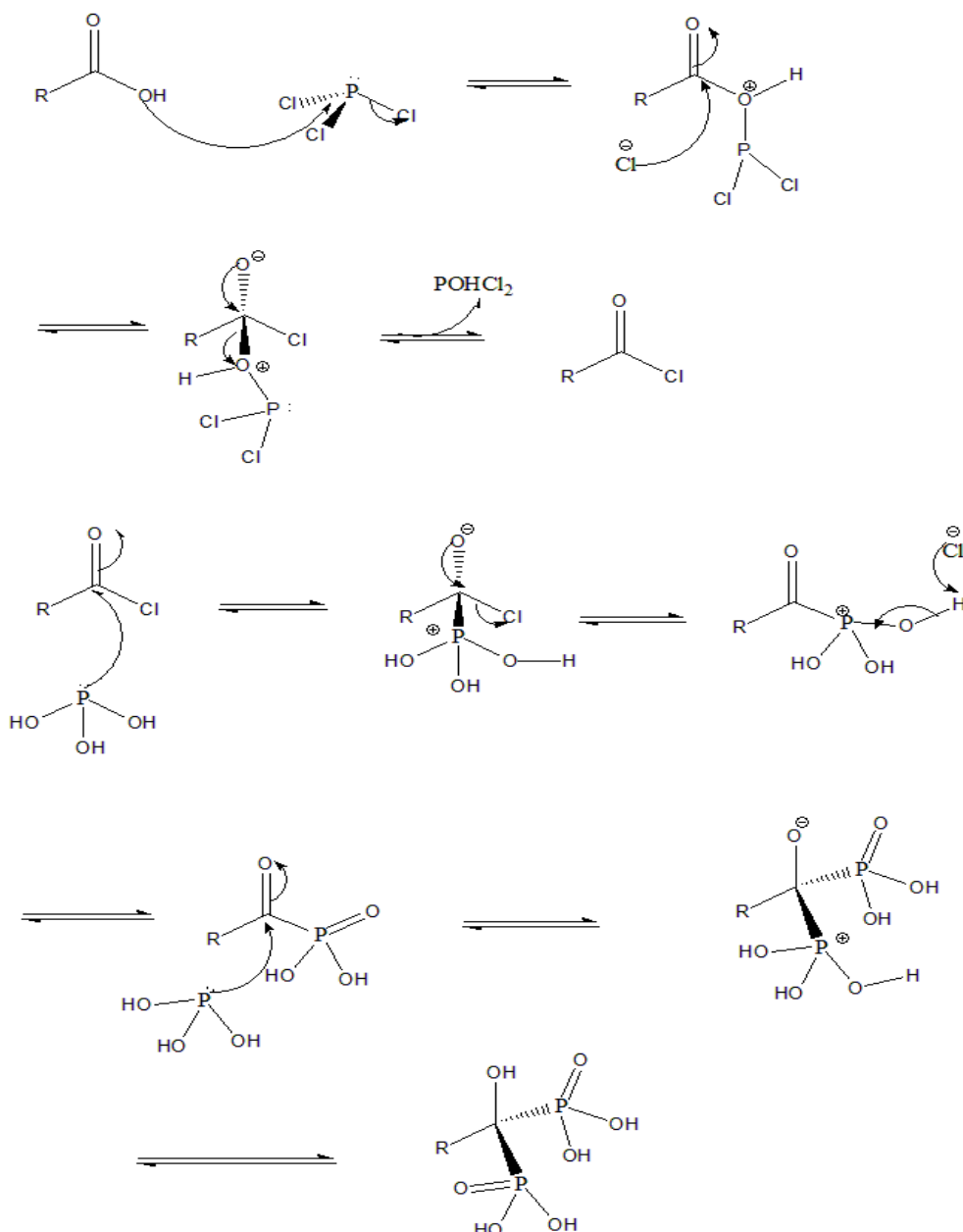
Στην παρούσα εργασία, η αντίδραση Irani-Moedritzer, είναι η αντίδραση που χρησιμοποιείται κατά κόρων, για την σύνθεση νέων φωσφονικών ενώσεων. Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 1.8: Ο μηχανισμός της αντίδρασης Irani-Moedritzer.^[4]

1.2.4 Σύνθεση των bisphosphonates

Για την σύνθεση των bisphosphonates απαιτούνται λίγο πιο δραστικές συνθήκες. Η συνήθης συνθετική πορεία, απαιτεί αντίδραση καρβοξυλικού οξέος ή ανυδρίτη οξέος, με φωσφορώδες οξύ, ως πηγή φωσφόρου, τριχλωριούχο φώσφορο, ως αντιδραστήριο χλωρίωσης/πηγή φωσφόρου και μεθυλοσουλφονικό οξύ ως διαλύτη.^[5] Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στην εικόνα 1.9.



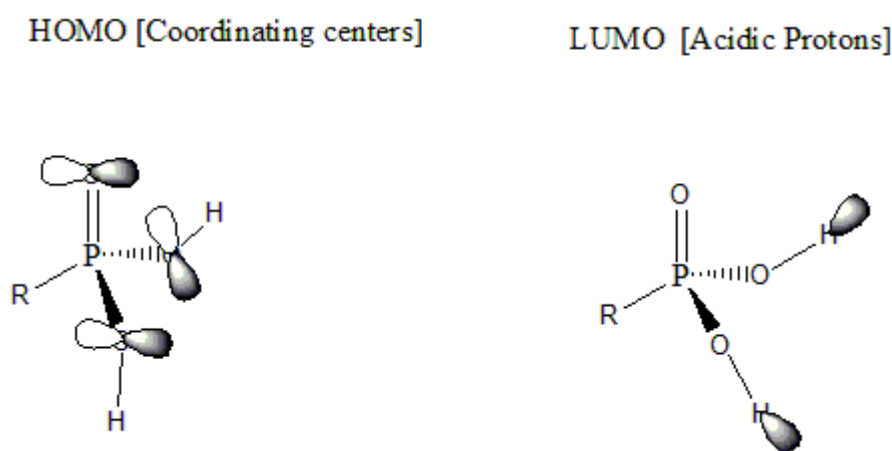
Εικόνα 1.9: Μηχανισμός της αντίδρασης για την σύνθεση Bisphosphonates.^[5]

1.3 Ηλεκτρονιακή δομή των φωσφορικών οξέων

Η γενική ηλεκτρονιακή δομή των φωσφορικών οξέων, όπως και για όλα τα μόρια, μπορεί να βρεθεί επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger ^[6], για δεδομένη γεωμετρία N ατόμων $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, δεδομένη τιμή συνολικού φορτίου Q και δεδομένη τιμή συνολικής πολλαπλότητας $2S+1$.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Οι λύσεις της παραπάνω εξίσωσης ιδιοτιμών, είναι τα εσωτερικά και τα εξωτερικά/Μετωπικά μοριακά τροχιακά. Τα πιο σημαντικά εξωτερικά τροχιακά, είναι τα HOMO και LUMO. Σε μία γενίκευση, τα HOMO των φωσφορικών οξέων, είναι μη δεσμικά τροχιακά (non-bonding) και συνήθως βρίσκονται στις θέσεις με το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο. Αυτές οι θέσεις δεν είναι άλλες από τα οξυγόνα των φωσφορικών ομάδων. Από την άλλη, τα LUMO είναι συνήθως τροχιακά αντιδεσμικής φύσης (anti-bonding) και βρίσκονται συνήθως στα πιο θετικά σημεία του μορίου, δηλαδή στα όξινα πρωτόνια. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην παρακάτω εικόνα.



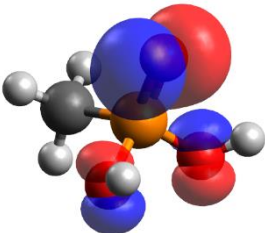
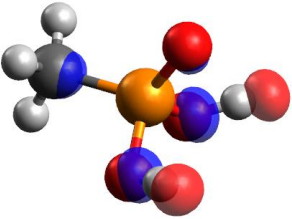
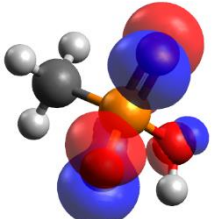
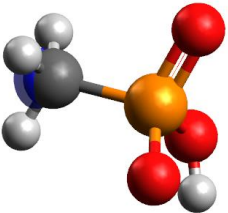
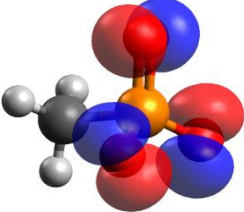
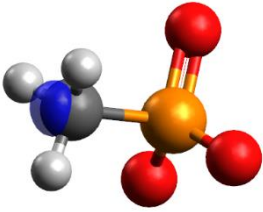
Εικόνα 1.10: Γενικό διάγραμμα μετωπικών μοριακών τροχιακών των φωσφορικών οξέων

Για την διερεύνηση της ηλεκτρονιακής δομής των φωσφορικών ενώσεων εξετάστηκε το μεθυλοφωσφορικό οξύ ως παράδειγμα.

1.3.1 Ηλεκτρονιακή δομή του Me-PO(OH)₂

Το μεθυλοφωσφονικό οξύ, ως το πιο απλό φωσφονικό οξύ, χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο, για την εξαγωγή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των φωσφονικών οξέων. DFT υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής, στο επίπεδο B3LYP/6-311G++(2d,2p), έγιναν για τις ενώσεις [MePO(OH)_{2-x}]^{-x}, ύστερα από βελτιστοποίηση της γεωμετρίας με το κώδικα G03.^{[7],[8],[9]} Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα μετωπικά τροχιακά και οι ενέργειες τους.

Πίνακας 1.1: Τα HOMO/LUMO τροχιακά και οι αντίστοιχες ενέργειες, των ενώσεων [MePO(OH)_{2-x}]^{-x}.

Q [e], MO	HOMO	LUMO
0	 $E_{HOMO} = -8.299 \text{ [eV]}$	 $E_{LUMO} = -0.632 \text{ [eV]}$
-1	 $E_{HOMO} = -2.097 \text{ [eV]}$	 $E_{LUMO} = +2.929 \text{ [eV]}$
-2	 $E_{HOMO} = +4.055 \text{ [eV]}$	 $E_{LUMO} = +5.851 \text{ [eV]}$

Από την μελέτη των παραπάνω τροχιακών εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Τα HOMO βρίσκονται γύρω από τα οξυγόνα της φωσφονικής ομάδας και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, οι φωσφονικές ομάδες συναρμόζονται μέσω των οξυγόνων στα μεταλλικά ιόντα.
- Τα HOMO έχουν κυρίως χαρακτήρα p τροχιακών και είναι μη δεσμικής φύσης (non-bonding).
- Τα LUMO τροχιακά είναι αντιδεσμικής φύσης σ^* και βρίσκονται είτε στα όξινα πρωτόνια, στην πλήρης πρωτονιωμένη μορφή του μορίου, είτε στον άνθρακα στις αποπρωτονιωμένες μορφές.
- Αφού υπάρχει μετωπικό σ^* και στον άνθρακα, είναι λογικό τα φωσφονικά οξέα να είναι επιρρεπή σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσβολής και υδρόλυσης, με τον άνθρακα να λειτουργεί ως ηλεκτρονιόφιλο, ιδιαίτερος σε βασικές συνθήκες.

Όπως πάντα οι ab-initio υπολογισμοί δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μορίων. Μερικές επιπλέον πληροφορίες που θα μπορούσαν να εξαχθούν με πρόσθετη ανάλυση των κυματοσυναρτήσεων είναι :

- Κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας
- Κατανομή μερικών φορτίων
- Τάξη δεσμών
- Κατανομή θέσεων ηλεκτρονιοφιλίας και πυρηνοφιλίας (Συνάρτηση Fukui)

Στα πλαίσια της ανάλυση των ιδιοτήτων των φωσφονικών οξέων έγινε και διερεύνηση των δονητικών ιδιοτήτων τους, η οποία παρουσιάζεται στην παρακάτω ενότητα.

1.4 Χαρακτηριστικές δονήσεις φωσφονικών ενώσεων

Η γενική δονητική δομή των φωσφονικών ενώσεων περιέχει, όπως για όλα τα μη γραμμικά μόρια N ατόμων, $3N-6$ δονητικούς βαθμούς ελευθερίας f_{vib} δηλαδή $3N-6$ τρόπους δόνησης.

$$f_{vib} = 3N - 6 \quad (1.2)$$

Ο κάθε τρόπος δόνησης, έχει την δικιά του θεμελιώδη συχνότητα ταλάντωσης ω_i και οι ενεργειακές του καταστάσεις περιγράφονται, στο αρμονικό όριο, από αυτές του κβαντικού αρμονικού ταλαντωτή με συχνότητα ω_i .

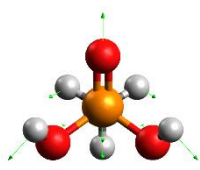
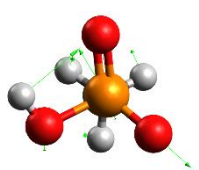
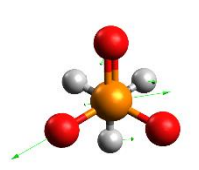
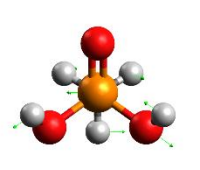
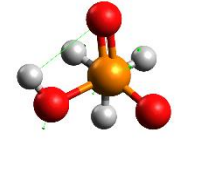
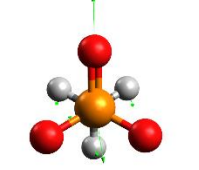
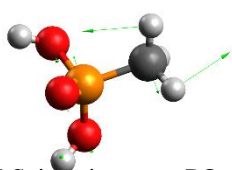
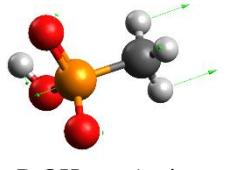
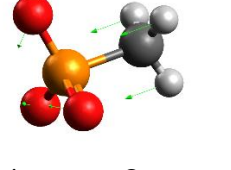
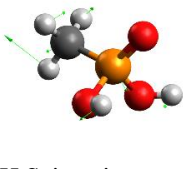
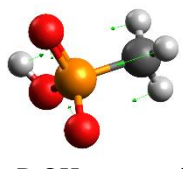
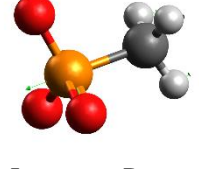
$$E_{i,n} = \hbar\omega_i(n + \frac{1}{2}) \quad (1.3)$$

Συνεπώς, για την πλήρη, αρμονική δονητική περιγραφή ενός μορίου, χρειάζεται ο προσδιορισμός των $3N - 6$ διαφορετικών τρόπων δόνησης, ο αριθμός των ατόμων που κινούνται σε κάθε τρόπο, καθώς και η διεύθυνση αλλά και το μέγεθος της μετατόπισης τους. Επιπλέον, απαιτείται ο προσδιορισμός της θεμελιώδους συχνότητας ταλάντωσης, κάθε τρόπου δόνησης.^[10] Η δονητική ανάλυση είναι πολύ χρήσιμη, καθώς οι χημικές ομάδες, ανεξάρτητα της δομής του υπόλοιπου μορίου στο οποίο βρίσκονται, δονούνται με συχνότητα που εμφανίζεται σε συγκεκριμένες ζώνες σε ένα φάσμα IR. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να γίνεται συνήθως εύκολη, η εμπειρική αναγνώριση τους, στα δονητικά φάσματα, ενώσεων που περιέχουν αυτές τις ομάδες. Για αυτό τον λόγο υπολογίστηκαν οι τρόποι δόνησης και οι θεμελιώδεις συχνότητες ταλάντωσης για το αρχέτυπο φωσφονικό οξύ Me-PO(OH)_2 καθώς και των αποπρωτονιωμένων μορφών του.

1.4.1 Οι τρόποι δόνησης του Me-PO(OH)_2

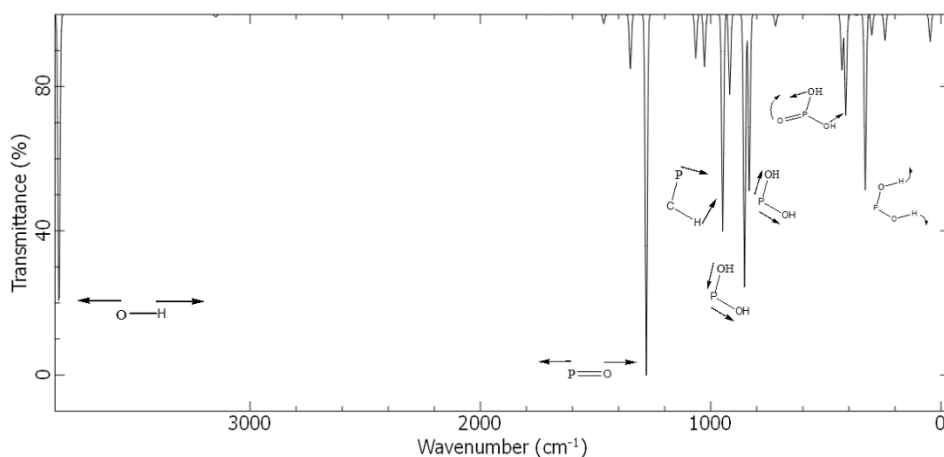
Δονητικοί υπολογισμοί έγιναν για τα μόρια $[\text{MePO(OH)}_{2-x}]^x$ στο ίδιο επίπεδο θεωρίας και στην ίδια γεωμετρία με τους ηλεκτρονικούς υπολογισμούς. Το μόριο $[\text{MePO(OH)}_{2-x}]^x$ έχει $10-x$ άτομα άρα πρέπει να έχει $30-3x-6$ τρόπους δόνησης. Οι τρόποι δόνησης αλλά και το υπολογισμένο φάσμα της ένωσης μπορούν να αναπαρασταθούν μέσω του Avogadro^[11]. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 1.2: Οι πιο σημαντικοί τρόποι δόνησης της φωσφορικής ομάδας με βάση το στάδιο πρωτονίωσης της και την σχετική σειρά της έντασης της αντίστοιχης κορυφής τους στο IR.

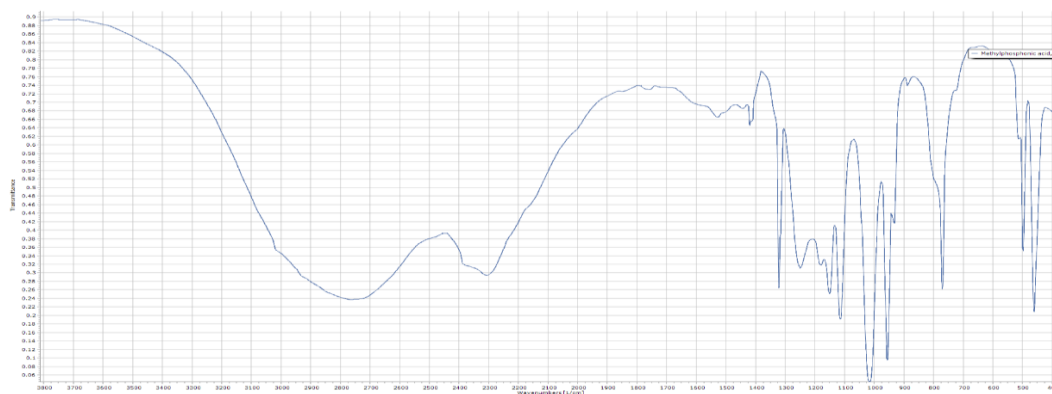
Intensity order, Q	0	-1	-2
1 st	 <p>P=O stretch $\tilde{\nu}_{16} = 1279.53 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>PO₃ Antisymmetric stretch + HOP Scissoring $\tilde{\nu}_{14} = 1261.51 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>PO₃ Antisymmetric stretch $\tilde{\nu}_{12} = 1056.27 \text{ cm}^{-1}$</p>
2 nd	 <p>PO₃ Antisymmetric stretch $\tilde{\nu}_{11} = 853.205 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>PO₃ symmetric stretch + HOP Scissoring $\tilde{\nu}_{13} = 1075.54 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>P=O stretch $\tilde{\nu}_{11} = 1056.27 \text{ cm}^{-1}$</p>
3 rd	 <p>PCH Scissoring + PO₃ Antisymmetric stretch $\tilde{\nu}_{13} = 947.736 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>CH₃-P-OH Antisymmetric Stretch $\tilde{\nu}_9 = 722.416 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>PO₃ improper, O moves $\tilde{\nu}_{10} = 899.671 \text{ cm}^{-1}$</p>
4 th	 <p>PCH Scissoring + PO₃ Symmetric stretch $\tilde{\nu}_{10} = 832.52 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>CH₃-P-OH symmetric Stretch $\tilde{\nu}_8 = 677.991 \text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>PO₃ Improper, P moves $\tilde{\nu}_7 = 610.769 \text{ cm}^{-1}$</p>

Τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν, ότι η περιοχή $1000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$, είναι η χαρακτηριστική ζώνη των φωσφορικών οξέων σε ένα φάσμα IR. Οι πιο έντονες κορυφές οφείλονται στην δόνηση έκτασης του δεσμού P=O και την αντισυμμετρική και συμμετρική έκταση της φωσφορικής ομάδας, οι οποίες πιθανότητα επικαλύπτονται στα πειραματικά φάσματα. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται το υπολογισμένο και το πειραματικό IR φάσμα του μέθυλοφωσφορικού οξέος .

A)



B)

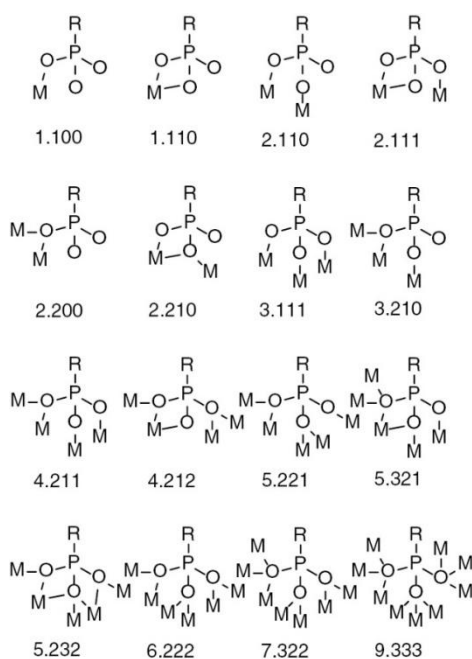


Εικόνα 1.11: A) Το θεωρητικό φάσμα IR της ένωσης $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ και μερική περιγραφή των κορυφών του. B) Το πειραματικό φάσμα IR της ένωσης από την ιστοσελίδα NIST.gov

Η σύγκριση ανάμεσα στο θεωρητικό IR φάσμα του $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ στην αέρια φάση, και στο πειραματικό φάσμα στην στερεή φάση, συμφωνούν στις περιοχές χαρακτηριστικών συχνοτήτων και έχουν διαφορά στην περιοχή των δονήσεων έκτασης των δεσμών O-H με το πειραματικό να έχει σημαντική διαπλάτυνση.

1.5 Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις

Τα φωσφονικά οξέα χάνοντας πρωτόνια αποκτούν αρνητικό φορτίο και συνεπώς η ελκτική αλληλεπίδραση με κατιόντα τα σταθεροποιεί. Η αλληλεπίδραση ενός φωσφονικού ανιόντος με ένα μεταλλικό κατιόν, τις περισσότερες φορές καταλήγει σε συναρμογή των οξυγόνων του φωσφονικού ανιόντος στο μεταλλικό κατιόν, σχηματίζοντας έτσι μία ένωση συναρμογής. Τα τροχιακά που συμμετέχουν στον σχηματισμό της ένωσης συναρμογής, είναι τα HOMO του φωσφονικού οξέος και τα εξωτερικά ατομικά τροχιακά του κατιόντος ή τα μετωπικά μοριακά τροχιακά του διαλυτοποιημένου κατιόντος. Επειδή τα HOMO των φωσφονικών ενώσεων, βρίσκονται στα οξυγόνα της φωσφονικής ομάδας, οι χημικοί δεσμοί σχηματίζονται ανάμεσα στα άτομα οξυγόνου της φωσφονικής ομάδας και στα μεταλλικά ιόντα. Η φωσφονική ομάδα έχει 16 τρόπους συναρμογής οι οποίοι παρουσιάζονται στην εικόνα 1.12 με βάση το σύστημα των Harris et al.^[12]



Εικόνα 1.12: Οι 16 τρόποι συναρμογής της φωσφονικής ομάδας.^[13]

Ανάλογα με τις ιδιότητες που απαιτούνται, μπορούν να σχεδιαστούν φωσφονικά οξέα που να σχηματίζουν πολυμεταλλικά σύμπλοκα (clusters), πολυμερή συναρμογής ή MOFs. Εισάγοντας στον σκελετό του υποκαταστάτη επιπλέον λειτουργικές ομάδες, είναι πιθανή η δημιουργία υλικών, με ιδιότητες που πηγάζουν από αυτές της λειτουργικής ομάδας.

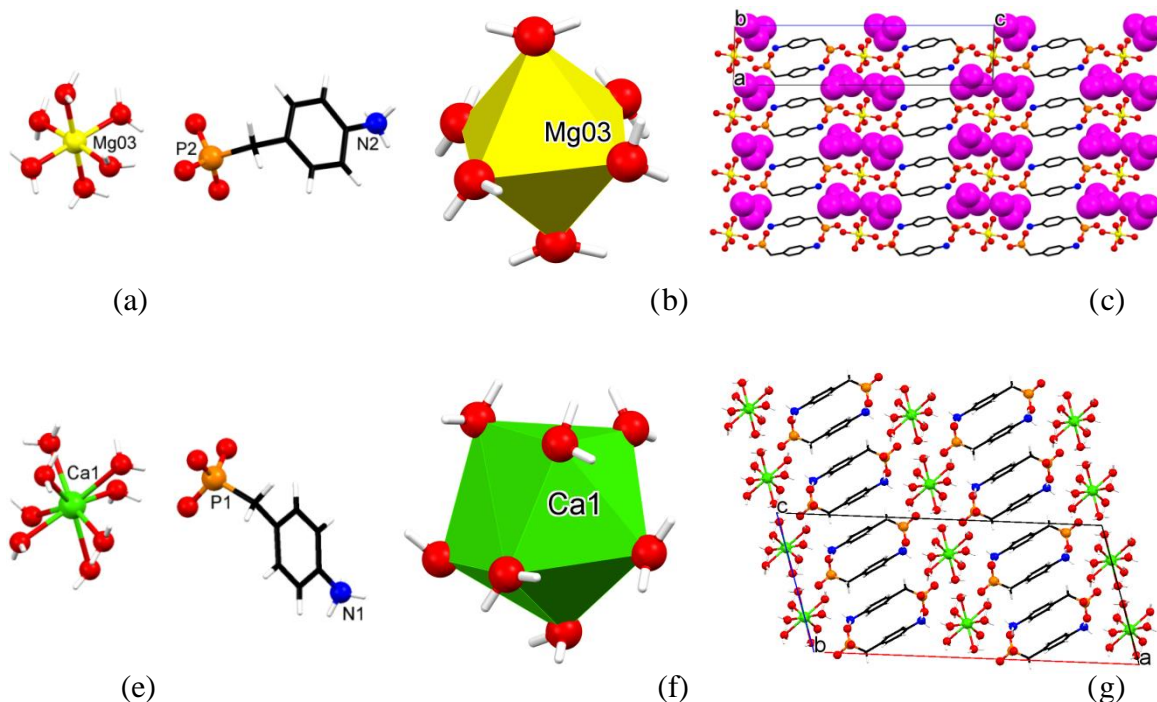
1.5.1 Τρόποι σύνθεσης μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, όπως και οι περισσότερες σύμπλοκες ενώσεις, σχηματίζονται κατά την αντίδραση μεταλλικών ιόντων, με ανιόντα ή ουδέτερα μόρια ενός υποκαταστάτη. Η αντίδραση μπορεί να συμβεί σε υδατικά διαλύματα, οργανικούς διαλύτες ή μίγματα διαλυτών. Επίσης μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου ή σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Σημαντικό είναι να επιτευχθεί αποπρωτονίωση του φωσφονικού οξέος, το οποίο σημαίνει ότι απαιτείται και η παρουσία κάποιας βάσης για να γίνει η αντίδραση. Σε υδατικά διαλύματα αυτό ρυθμίζεται από την τιμή του pH του μίγματος της αντίδρασης. Τα προϊόντα απαιτείται να παρασκευάζονται σε μορφή με ικανοποιητική κρυσταλλικότητα για να επιτευχθεί πλήρης δομική ανάλυση μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.^[10] Οι πιο τυπικές τεχνικές σύνθεσης/κρυστάλλωσης αυτών των ενώσεων παρουσιάζονται παρακάτω:

- A. Συνθέσεις δωματίου (ήπιες συνθήκες):
 - I. Ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων υποκαταστάτη και μετάλλου σε κάποιο διαλύτη ή σύστημα διαλυτών
 - II. Ρύθμιση pH ή προσθήκη βάσης
 - III. Κρυστάλλωση μέσω απλής εξάτμισης του διαλύτη
- B. Συνθέσεις με στιβάδες διαλυτών (layering):
 - I. Ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων υποκαταστάτη και μετάλλου σε νερό σε ένα στενό δοχείο π.χ. δοκιμαστικό σωλήνα
 - II. Ρύθμιση pH ή προσθήκη βάσης
 - III. Κρυστάλλωση μέσω αργής διάχυσης οργανικού διαλύτη στο μίγμα της αντίδρασης ο οποίος βρίσκεται σε ξεχωριστή φάση (Layer) πάνω ή κάτω από την υδατική φάση
- C. Υδροθερμικές ή διαλυτοθερμικές συνθέσεις:
 - I. Ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων υποκαταστάτη και μετάλλου σε κάποιο διαλύτη ή σύστημα διαλυτών, σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) το οποίο κλείνει αεροστεγώς και αντέχει υψηλή θερμοκρασία και πίεση.
 - II. Ρύθμιση pH ή προσθήκη βάσης
 - III. Θέρμανση του αυτόκλειστου δοχείου της αντίδρασης μέχρι μία τελική θερμοκρασία, διατήρηση της θερμοκρασίας για μερικές μέρες και στη συνέχεια, κρυστάλλωση με αργή ψύξη του μίγματος της αντίδρασης.

1.5.2 Παραδείγματα μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

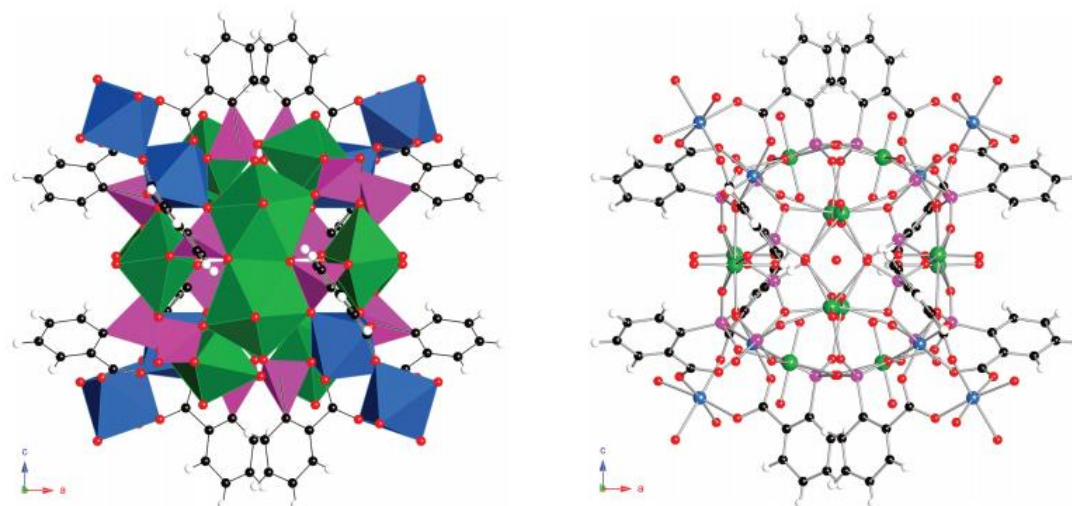
Υπάρχουν πολλά παραδείγματα μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Ένας διαχωρισμός αυτών μπορεί να γίνει με βάση την διαστατικότητα τους. Έτσι οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις μπορούν να χωριστούν σε 5 κατηγορίες i) Ιοντικές, ii) 0D, iii) 1D, iv) 2D και v) 3D. Μερικά παραδείγματα ιοντικών ενώσεων είναι η οικογένεια των ενώσεων M^{II} (HPABPA)₂ (HPABPA = *p*-aminobenzylphosphonic acid) με $M^{II} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$, οι οποίες συντέθηκαν πρόσφατα από την δική μας ερευνητική ομάδα.^[14]



Εικόνα 1.13: (Πάνω) Κρυσταλλική δομή της ένωσης Mg-PABPA: (a) Οπτική του ζεύγους $(HPABPA)^{-1}$ και $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, (b) Το πολύεδρο $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ (Οκτάεδρο), (c) Πακετάρισμα κατά τον b άξονα. (Κάτω) Κρυσταλλική δομή της ένωσης Ca-PABPA: (a) Οπτική του ζεύγους $(HPABPA)^{-1}$ και $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$, (b) Το πολύεδρο $[Ca(H_2O)_8]^{2+}$ (Παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα), (c) Πακετάρισμα κατά τον b άξονα.^[14]

Ένας τρόπος παρασκευής τέτοιων ιοντικών ενώσεων, είναι μέσω «εγκλωβισμού» των οξυγόνων την φωσφονικής ομάδας, σε άλλες αλληλεπιδράσεις όπως π.χ. διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου του HPABPA προς σχηματισμό του παρεμποδισμένου διμερούς $[(HPABPA)_2]^{2-}$.^[14] Συνήθως όμως, οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις είναι ενώσεις συναρμογής και οι ιοντικές

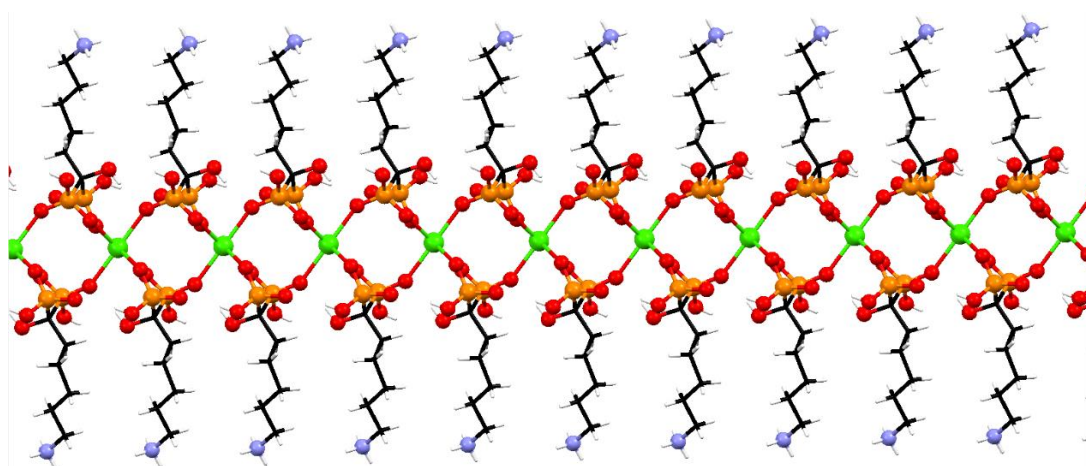
μεταλλοφωσφονικές ενώσεις σπανίζουν. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα 0D μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, ή αλλιώς μοριακών μεταλλοφωσφονικών ενώσεων, και ένα αρκετά ενδιαφέρον παράδειγμα, είναι η ένωση $[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_4\{\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{COO})]_3(\text{HPO}_4)\}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$ της ομάδας του Albrecht-Schmitt^[15].



Εικόνα 1.14: Πολυεδρική (αριστερά) και ball and stick αναπαράσταση (δεξιά) της ένωσης $[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_4\{\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{COO})]_3(\text{HPO}_4)\}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$. UO_7 , Πενταγωνικές διπυραμίδες = πράσινο, Ni^{2+} = μπλε, Φώσφορος = μωβ, Οξυγόνο = κόκκινο, Άνθρακας = Μαύρο, και Υδρογόνο = Άσπρο.^[15]

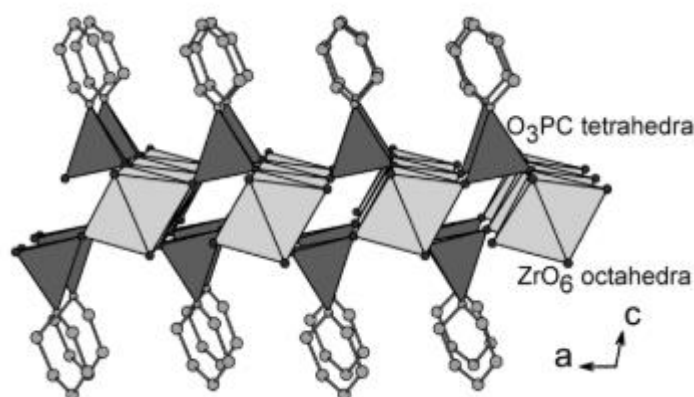
Η παραπάνω πολυπυρηνική ένωση Ουρανίου/Νικελίου, είναι προϊόν της αντίδρασης κατιόντων Ni^{2+} , UO_2^{+2} (uranyl, U^{+6}) και φωσφορικών ιόντων, καθώς και του υποκαταστάτη *ortho*-(OH)₂ $\text{OPC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Ο συνήθης τρόπος παρασκευής 0D ενώσεων, είναι είτε μέσω ενός ογκώδους μονοφωσφονικού υποκαταστάτη^{[11],[15]}, είτε μέσω ενός μη συμμετρικού πολυδραστικού υποκαταστάτη, με τα κέντρα συναρμογής να βρίσκονται σε μικρή απόσταση, όπως πχ. ο υποκαταστάτης *ortho*-(OH)₂ $\text{OPC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, όπου η *ortho* υποκατάσταση του αρωματικού δακτυλίου, εξασφαλίζει την μικρή απόσταση της ομάδας $-\text{COOH}$ και $\text{PO}(\text{OH})_2$ του υποκαταστάτη, το οποίο συντελεί στην δημιουργία 0D ένωσης, και όχι πολυμερικής ένωσης, όπως είναι συνηθέστερο.

1D ενώσεις υπάρχουν επίσης αρκετές. Μερικά παραδείγματα είναι κάποιες ενώσεις Αλκαλικών Γαιών-bisphosphonates που έχουν παρασκευαστεί από την ομάδα μας όπως πχ το Calcium-Neridronate^[16]



Εικόνα 1.15: Μονοδιάστατο τμήμα της κρυσταλλικής δομής της 1D ένωσης Calcium-Neridronate.^[16]

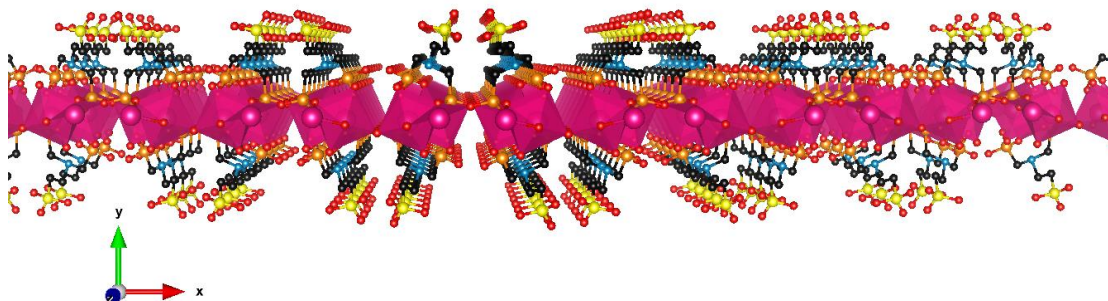
Η πιο συνηθισμένη διαστατικότητα μεταλλοφωσφονικών ενώσεων είναι η 2D.^[1] Τα δισδιάστατα μεταλλοφωσφονικά υλικά μπορούν να παραχθούν είτε από μονοφωσφονικό^[17] είτε από πολυφωσφονικό υποκαταστάτη^[18]. Η «αρχέτυπη» δομή τέτοιων 2D υλικών είναι αυτή του α -Zr(RPO₃)₂. Περιέχει ένα φύλλο «μετάλλου/οξυγόνου» (metal/oxide layer) στο κέντρο με τα οξυγόνα να ανήκουν σε φωσφονικές ομάδες και πάνω και κάτω από το φύλλο τους υποκαταστάτες R της φωσφονικής ένωσης. Η δομή της ένωσης α -Zirconium Phenylphosphonate φαίνεται στην εικόνα 1.16.



Εικόνα 1.16: Δομή της ένωσης α -[Zr(C₆H₅PO₃)₂].^[1]

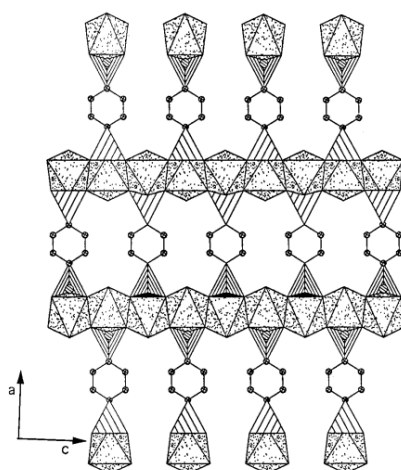
Έχουν παρατηρηθεί διάφορα είδη 2D Μεταλλοφωσφονικών υλικών, όπως φυλλωτοί ενυδρίτες (Layered Hydrates), καθώς και οι κιονικές δομές (Pillared Structures). Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα τροποποιημένου φυλλωτού ενυδρίτη, είναι το υλικό o-SmH₂SP το οποίο προέκυψε από συνεργασία της ερευνητικής μας ομάδας με την

ομάδα του καθηγητή A. Cabeza στο Πανεπιστήμιο της Μάλαγα ^[18]. Το κάθε φύλλο αποτελείται από ένα 2D δίκτυο Σαμαρίου-φωσφονικού και από μη συναρμοσμένες σουλφονικές ομάδες. Η δομή ενός φύλλου του υλικού o-SmH₂SP παρουσιάζεται στην εικόνα 1.17.



Εικόνα 1.17: Κρυσταλλική δομή της 2D ένωσης o-SmH₂SP.^[18]

Τέλος, λιγότερο συνηθισμένα από τα 2D είναι τα 3D μεταλλοφωσφονικά υλικά. Αυτά μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα η μέθοδος που χρησιμοποίησε η ομάδα του A. Clearfield για την κατασκευή του 3D υλικού [Zn (*para*-C₆H₄(PO(OH)₂)₂)] ^[19]. Η σχεδιαστική ιδέα είναι πως αν υπάρχει μία φυλλόμορφη ένωση του υποκαταστάτη R-PO(OH)₂, τότε αν τροποποιηθεί ο υποκαταστάτης με την παρουσία μιας πρόσθετης φωσφονικής ομάδας σε αντιδιαμετρική θέση ως προς την πρώτη, π.χ. σε *para* θέση, τότε το αποτέλεσμα θα είναι η σύνδεση των φύλλων μέσω των R ομάδων οι οποίες δρουν ως κίονες (pillars). Με αυτό τον τρόπο μία 2D δομή μπορεί να γίνει 3D κιονική δομή.



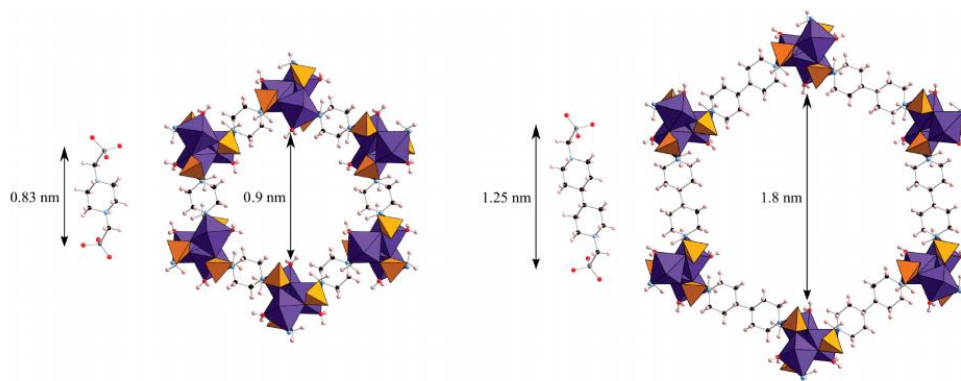
Εικόνα 1.18: Η 3D κιονική δομή (pillared structure) της ένωσης [Zn (*para*-C₆H₄(PO(OH)₂)₂)].^[19]

1.6 Εφαρμογές

Λόγω των ισχυρών δεσμών συναρμογής μεταξύ των φωσφονικών οξυγόνων και των μεταλλικών ιόντων, οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών.

1.6.1 Τομέας υλικών

Τα τελευταία χρόνια έχει υλοποιηθεί εντατική έρευνα στον τομέα των υλικών, ειδικά πάνω σε υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με προσιτό τρόπο και που φέρουν επιθυμητές ιδιότητες, όπως πρωτονιακοί αγωγοί, πορώδη υλικά, μαγνητικά υλικά, καθώς και πολυδραστικά υλικά, με παραπάνω από μία επιθυμητές ιδιότητες. Η παρασκευή τους βασίζεται στον κατάλληλο σχεδιασμό ενός οργανικού υποκαταστάτη που φέρει φωσφονικές και άλλες λειτουργικές ομάδες, καθώς και στην επιλογή του κατάλληλου μεταλλικού κατιόντος και των απαιτούμενων συνθηκών αντίδρασης και κρυστάλλωσης. Παραδείγματα τέτοιων μεταλλοφωσφονικών υλικών είναι η σειρά των STA-12 και STA-16 ^[20], τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα 1.19.



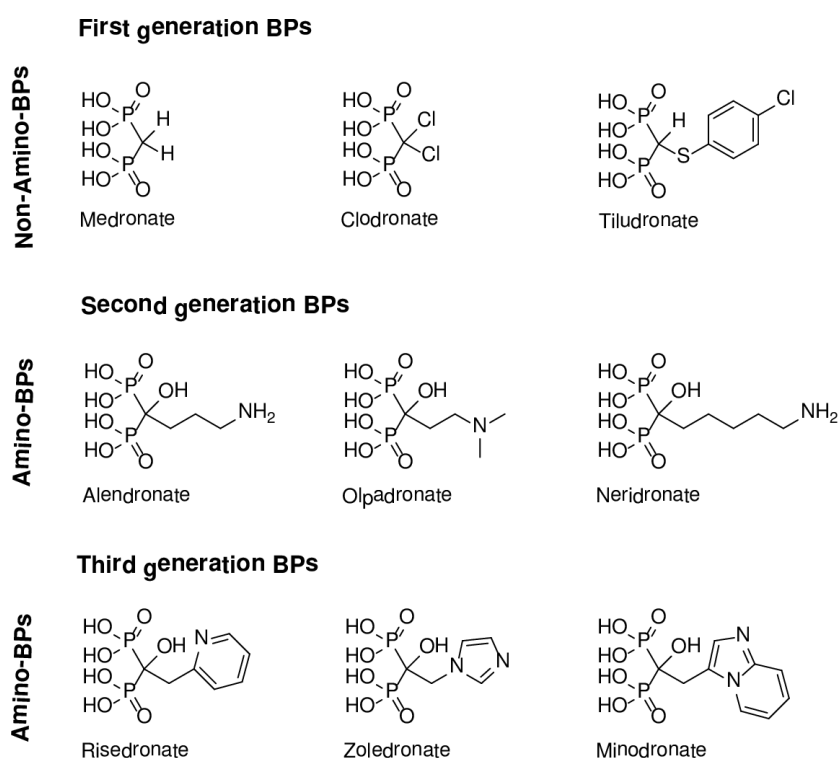
Εικόνα 1.19: Τα υλικά STA-12 και STA-16.^[20]

Τα προαναφερθέντα υλικά αποτελούν παραδείγματα επέκτασης των αρχών της Δικτυωτής Χημείας (Reticular Chemistry) και στην περίπτωση των φωσφονικών δομικών μονάδων.^[20] Όπως και τα περισσότερα πορώδη MOFs εφαρμογή βρίσκουν στην τεχνολογία αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων. Γενικότερα όμως, τα περισσότερα φωσφονικά υλικά, λόγω του ότι είναι συνήθως 2D υλικά, δεν έχουν ιδιαίτερα αυξημένη πορωσιμότητα και για αυτό οι κύριες εφαρμογές τους είναι σε άλλα πεδία της χημείας των υλικών. Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον έχει αποδοθεί στα πρωτονιακά αγωγά μεταλλοφωσφονικά υλικά τα τελευταία χρόνια ^[18], καθώς και σε υλικά με σκοπό την ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων ^[16].

1.6.2 Τομέας υγείας

Στον τομέα της υγείας, πολλές φωσφονικές ενώσεις και κυρίως τα bisphosphonates, χρησιμοποιούνται ως αντιοστεοπορωτικά φάρμακα. Ο τρόπος δράσης τους βασίζεται στην ικανότητα που έχουν οι ενώσεις αυτές να σχηματίζουν ισχυρές ενώσεις συναρμογής, με τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών και συνεπώς και με το ασβέστιο που υπάρχει στα κόκκαλα. Η συναρμογή του bisphosphonate στο κόκκαλο αποτρέπει την καταστροφή του από τους οστεοκλάστες, που υπερλειτουργούν και ευθύνονται για την πάθηση της οστεοπόρωσης.^[21] Στην εικόνα 1.20 παρουσιάζονται τα πιο διαδεδομένα και φαρμακευτικώς χρήσιμα bisphosphonates.

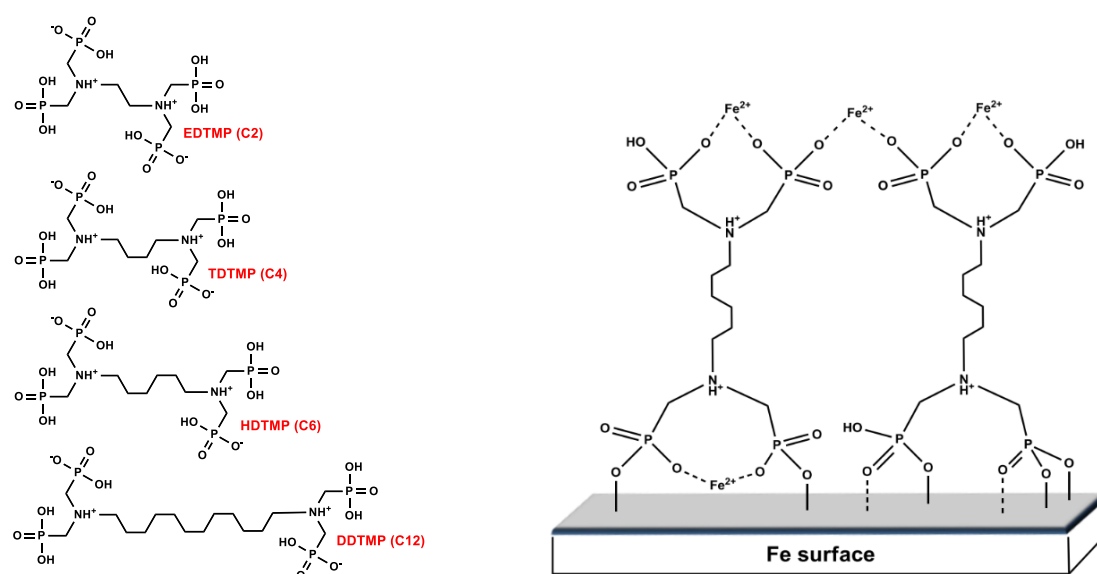
Ο διαχωρισμός τους σε τρεις γενιές, γίνεται με βάση τις λειτουργικές ομάδες που αυτά φέρουν. Έτσι αν η φωσφονική ένωση, δεν έχει πλευρική αμινομάδα στον υποκαταστάτη R, τότε είναι πρώτης γενιάς, αν έχει πλευρική αλειφατική αμινομάδα τότε είναι δεύτερης γενιάς, ενώ αν έχει ετεροκυκλική πλευρική αμινομάδα είναι τρίτης γενιάς φάρμακο.



Εικόνα 1.20: Οι τρεις «γενιές» Bis-φωσφονικών φαρμάκων.^[21]

1.6.3 Τομέας βιομηχανίας

Στον τομέα της βιομηχανίας (κυρίως του βιομηχανικού νερού) οι φωσφονικές ενώσεις βρίσκουν πολλές εφαρμογές, κυρίως ως παρεμποδιστές διάβρωσης μεταλλικών επιφανειών (corrosion inhibitors) και ως παρεμποδιστές/αναστολείς κρυστάλλωσης (scale inhibitors) [22]. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές, είναι πολυάμινο-φωσφονικά οξέα όπως αυτά που παρουσιάζονται στην εικόνα 1.21.

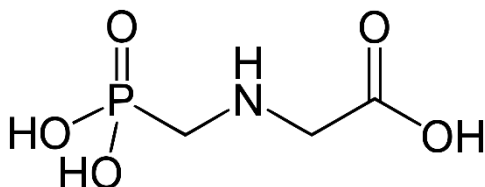


Εικόνα 1.21: (Αριστερά) Τετραφωσφονικές ενώσεις με αντιδιαβρωτική δράση με συστηματικά αυξανόμενο μέγεθος αλειφατικής αλυσίδας. (Δεξιά) Ο τρόπος χημειορόφησης τους.[22]

Ο τρόπος δράσης των ενώσεων αυτών, είναι η προσρόφηση και η χημειορόφηση των φωσφονικών ιόντων, πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες προς σχηματισμό ενός προστατευτικού film. Η χημειορόφηση γίνεται μέσω σχηματισμού δεσμών συναρμογής ανάμεσα στα οξυγόνα των φωσφονικών ομάδων και των μεταλλικών στοιχείων ή κατιόντων της επιφάνειας [22]. Οι τετραφωσφονικές ενώσεις που παρουσιάζονται παραπάνω εμφάνισαν μέχρι και 48 % αναστολή διάβρωσης της επιφάνειας ατσαλιού (carbon steel, pH = 3, 7 μέρες, συγκέντρωση πρόσθετων 2 mM)[22]. Η όλη διαδικασία αποδείχθηκε να έχει αρνητική ΔG^0_{abs} , γεγονός που δείχνει την ισχύ που προσδένονται αυτές σε μεταλλικές επιφάνειες και την χρησιμότητα τους στην αντιδιαβρωτική προστασία.

1.6.4 Τομέας γεωργίας

Στον τομέα της γεωργίας, οι φωσφονικές ενώσεις έχουν κυρίως εφαρμογής ως ζιζανιοκτόνα με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη Γλυφωσάτη (Glyphosate) της εταιρίας Monsanto^[23].



Εικόνα 1.22: Συντακτική δομή της Γλυφωσάτης.

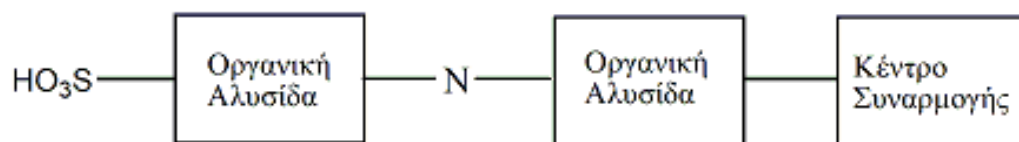
Η παραπάνω ένωση με την εμπορική ονομασία Roundup[®], είναι ένα συστηματικό ζιζανιοκτόνο ευρείας χρήσης, του οποίου η δράση οφείλεται στην ικανότητά του να αναστέλλει την δράση του φυτικού ενζύμου συνθάση του 5-ενολοπυρουβυλσικιμικο-3-φωσφορικού το οποίο παρουσιάζεται στην εικόνα 1.23.



Εικόνα 1.23: Σχηματική δομή της συνθάσης του φυτικού ενζύμου-στόχου 5-ενολοπυρουβυλσικιμικο-3-φωσφορικού της Γλυφωσάτης.

1.7 Σκοπός εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η σύνθεση νέων μεταλλο-φωσφονικών αγωγών πρωτονίων, καθώς και η μελέτη και εξερεύνηση των ιδιοτήτων τους. Η επιλογή αυτού του θέματος έγινε κυρίως για δύο λόγους. Ο πρώτος είναι το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που εμφανίζει το φαινόμενο της πρωτονιακής αγωγιμότητας, όσον αφορά τους φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς μέσω των οποίων αυτή εκδηλώνεται. Ο δεύτερος λόγος, είναι η αυξημένη ανάγκη για εύρεση νέων υλικών με κατάλληλες ιδιότητες (και αντοχές), με σκοπό την χρήση τους σε εφαρμογές όπως οι κυψέλες καυσίμων. Για την σύνθεση αυτών των νέων υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν κατιόντα μετάλλων και ειδικά σχεδιασμένοι οργανικοί υποκαταστάτες (Ligands). Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία συντέθηκαν από μικρότερα και ευρέως διαθέσιμα οργανικά και ανόργανα μόρια, μέσω διάφορων συνθετικών τεχνικών. Το κοινό όλων των υποκαταστατών είναι πως διαθέτουν μία σουλφονική ομάδα στον οργανικό σκελετό τους (συνήθως αντιδιαμετρικά), μαζί με φωσφονικές ή/και καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες λειτουργούν ως κέντρα συναρμογής. Οι δύο αυτές ακραίες ομάδες συνδέονται με έναν οργανικό σκελετό ο οποίος επίσης περιέχει ένα άτομο αζώτου, συγκεκριμένα μία τριτοταγής αμινομάδα. Παρακάτω φαίνεται η γενική μορφή των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την εργασία.



Εικόνα 1.24: Η γενικότερη μορφή των ligands που συντέθηκαν για αυτή την εργασία. Η αμίνη είναι τριτοταγής σε όλες τις ενώσεις που συντέθηκαν.

Στόχος είναι, η χρήση της μίας πλευράς του υποκαταστάτη για την συναρμογή στα ιόντα διαφόρων μετάλλων, και της άλλης για την δημιουργία ισχυρών δικτύων δεσμών υδρογόνου, με σκοπό την δημιουργία μονοπατιών χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης και υψηλής ευκινησίας για τα πρωτόνια. Η χρήση νερού όμως ως διαλύτη για την σύνθεση των μεταλλο-φωσφονικών υλικών και η παρουσία ιδιαίτερα υγροσκοπικών ομάδων όπως είναι η σουλφονική ομάδα, η αμινομάδα και οι φωσφονικές ομάδες δίνουν την δυνατότητα στα υλικά αυτά να εντάξουν μεγάλες

ποσότητες νερού στα κρυσταλλικά πλέγματα τους, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των διαθέσιμων πρωτονίων, και συνεπώς και της συνολικής τιμής της πρωτονιακής αγωγιμότητας.

1.8 Βιβλιογραφία

1. Clearfield, A.; Demadis, K. D. *Metal Phosphonate Chemistry*; Clearfield, A., Demadis, K., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2011.
2. Arbuzov, B. A. (1964). "Michaelis–Arbusow- und Perkow-Reaktionen". *Pure Appl. Chem.* 9 (2): 307–353. doi:10.1351/pac196409020307. S2CID 93719226.
3. Murphy, Dr. Patrick J (2004). *Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry*. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-850262-3.
4. Moedritzer, K.; Irani, R. R. The Direct Synthesis of α Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid. *J. Org. Chem.* 1966, 31 (5), 1603–1607.
5. Kieczkowski, G. R.; Jobson, R. B.; Melillo, D. G.; Reinhold, D. F.; Grenda, V. J.; Shinkai, I. Preparation of (4-amino-1-hydroxybutylidene)bisphosphonic acid sodium salt, MK-217 (alendronate sodium). An improved procedure for the preparation of 1-hydroxy-1,1-bisphosphonic acids. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 8310–8312.
6. Schrödinger, E. (1926). "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules" (PDF). *Physical Review.* 28 (6): 1049–1070.
7. Kohn, W.; Sham, L. J. (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical Review.* 140 (4A): A1133–A1138.
8. A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
9. R.Krishnan, J.S.Binkley, R.Seeger, J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 72, 650-654(1980).
10. Atkins, P. W., & De, P. J. (2006). *Atkins' Physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
11. Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison; "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" *Journal of Cheminformatics* **2012**, 4:17.

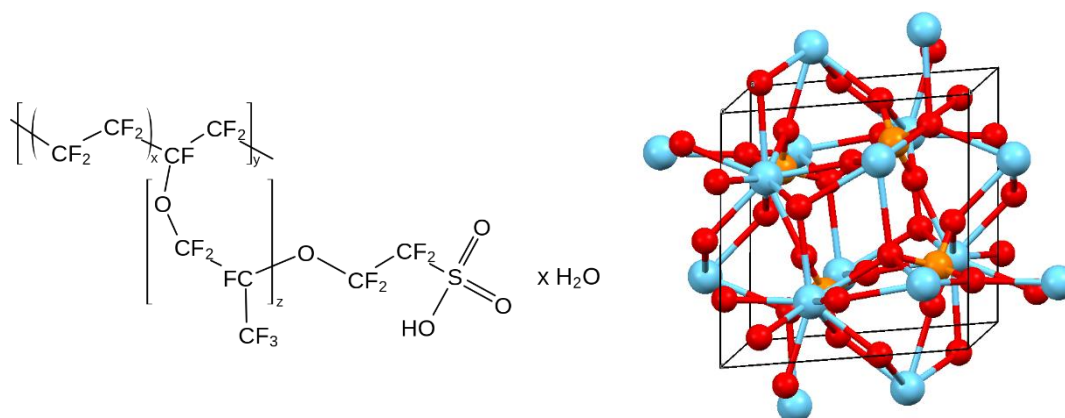
12. R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 14, 2349.
13. J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.* 2015, 115, 6854.
14. Xanthopoulos, K.; Anagnostou, Z.; Chalkiadakis, S.; Choquesillo-Lazarte, D.; Mezei, G.; Zaręba, J.K.; Zoń, J.; Demadis, K.D. Platonic Relationships in Metal Phosphonate Chemistry: Ionic Metal Phosphonates. *Crystals* 2019, 9, 301.
15. Pius O. Adelani, Allen G. Oliver, and Thomas E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 9, 4885–4887
16. M. Vassaki, K. E. Papathanasiou, C. Hadjicharalambous, D. Chandrinou, P. Turhanen, D. Choquesillo-Lazarte, K. D. Demadis, *Chem. Commun.* 2020, 56, 5166-5169.
17. Cheetham, A. K., Rao, C. N. R. & Feller, R. K. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. *Chem. Commun.* 46, 4780–4795 (2006).
18. Bazaga-García, M.; Salcedo, I. R.; Colodrero, R. M. P.; Xanthopoulos, K.; Villemin, D.; Stock, N.; Lopez-González, M.; del Río, C.; Losilla, E. R.; Demadis, K. D.; Olivera-Pastor, P. Layered Lanthanide Sulfophosphonates and Their Proton Conduction Properties in Membrane Electrode Assemblies. *Chem. Mater.* 2019, 31, 9625–9634.
19. Poojary, D. M.; Zhang, B.; Bellinghausen, P.; Clearfield, A. Synthesis and X-ray Powder Structures of Covalently Pillared Lamellar Zinc Bis(phosphonates). *Inorg. Chem.* 1996, 35 (18), 5254–5263.
20. Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. Extending the pore size of crystalline metal phosphonates toward the mesoporous regime by isorecticular synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (5), 1266–1269.
21. Thompson, Keith; Rogers, Michael J. (2007-09-01). "The Molecular Mechanisms of Action of Bisphosphonates". *Clinical Reviews in Bone and Mineral Metabolism*. 5 (3): 130–144.
22. Argyri Moschona, Nicoleta Plesu, Gellert Mezei, Andrew G. Thomas, Konstantinos D. Demadis, Corrosion protection of carbon steel by tetraphosphonates of systematically different molecular size, *Corrosion Science*, Volume 145, 2018, Pages 135-150, ISSN 0010-938X.

23. US patent 3799758, John E. Franz, "N-phosphonomethyl-glycine phytotoxicant compositions", published 1974-03-26, assigned to Monsanto Company.

Κεφάλαιο 2. Πρωτονιακή αγωγιμότητα και πρωτονική χημεία

2.1 Εισαγωγή

Αγωγός πρωτονίων είναι ένας ηλεκτρολύτης, ο οποίος έχει ιόντα H^+ ως τους κύριους φορείς του φορτίου. Φυσικά υπάρχει και η δυνατότητα να είναι και ομάδες H_3O^+ (οξώνιο) ή γενικότερα πρωτονιωμένες πλειάδες νερών $[H(H_2O)_n]^+$ φορείς φορτίου. Διαλύματα οξέων εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα αν και οι συνήθεις αγωγοί πρωτονίων είναι στερεάς μορφής. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι το Nafion[®], τα φωσφορικά άλατα μετάλλων όπως το ορθοφωσφορικό λανθάνιο $LaPO_4$ κ.α.

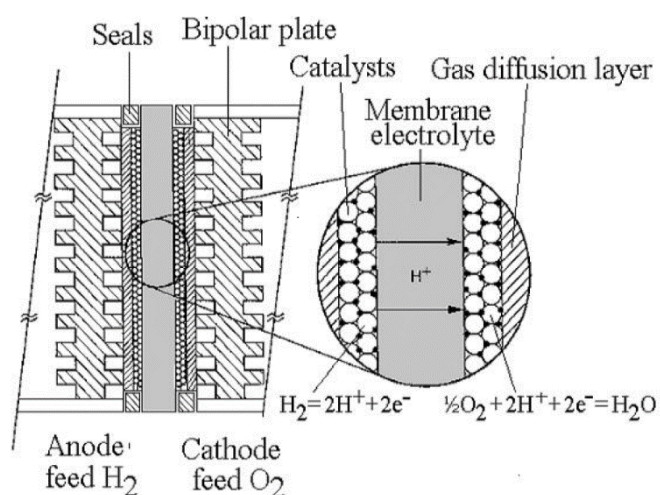


Εικόνα 2.1: (Αριστερά) Η χημική δομή του υπερφθοριωμένου πολυμερούς Nafion[®]. (Δεξιά) Η κρυσταλλική δομή του o-LaPO₄.

Υπάρχουν πολλά είδη πρωτονιακής αγωγιμότητας και συνεπώς πολλά είδη αγωγών πρωτονίων ^[1]. Η ανάλυση και κατηγοριοποίησή τους θα γίνει παρακάτω. Έχουν, ως κατηγορία υλικών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχουν τραβήξει την προσοχή αρκετών επιστημονικών ομάδων καθώς και της δικής μας. Ένας από τους λόγους, είναι η εφαρμογή τους στον τομέα της ενέργειας, αφού είναι ένα αναγκαίο τμήμα, των συσκευών οι οποίες είναι γνωστές ως κυψελίδες καυσίμου, των οποίων οι αρχές θα αναλυθούν στην παρακάτω ενότητα.

2.1.1 Αρχές των κυψελών καυσίμων (Fuel Cells)

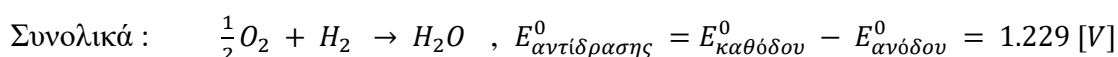
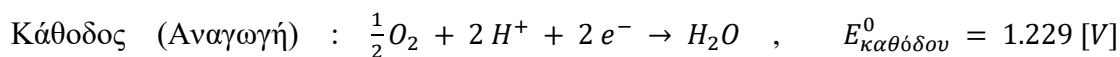
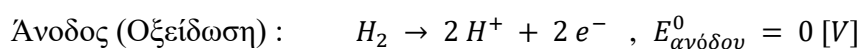
Οι κυψέλες καυσίμων είναι ηλεκτροχημικές συσκευές οι οποίες μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρικό ρεύμα. Ένα κρίσιμο υλικό που χρειάζεται για την κατασκευή μίας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι να διαχωρίσει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της ανόδου και της καθόδου και να επιτρέπει την διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην διεπιφάνεια μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Επειδή ο ηλεκτρολύτης τελικά είναι αυτός που καθορίζει όλα τα χαρακτηριστικά της κυψέλης, τα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου ονομάζονται με βάση τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης ένας αγωγός πρωτονίων σε μορφή μεμβράνης τότε η κυψέλη καυσίμων ονομάζεται κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC). Η δομή μίας PEMFC παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 2.2 : Σχηματική δομή μίας PEMFC.^[2]

Το καύσιμο π.χ. H₂ το οποίο βρίσκεται στην πλευρά της ανόδου δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το οξειδωτικό π.χ. O₂ το οποίο βρίσκεται στην πλευρά της καθόδου καθώς αυτές διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο αρχικά καταλυτικά οξειδώνεται στην άνοδο δίνοντας πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Αφού ο ηλεκτρολύτης είναι ηλεκτρικός μονωτής τα ηλεκτρόνια ρέουν μακριά από την άνοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Τα πρωτόνια ρέουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη που είναι αγωγός τους και αυτά προς την κάθοδο, στην οποία το οξυγόνο, τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια και τα εισερχόμενα πρωτόνια, ενώνονται προς

σχηματισμό νερού. Η συνολική αντίδραση της κυψέλης είναι το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων της ανόδου και της καθόδου δηλαδή ο συνδυασμός του υδρογόνου με το οξυγόνο προς την παραγωγή νερού :



Το γεγονός ότι το πρόσημο του πρότυπου δυναμικού της αντίδρασης είναι θετικό, σημαίνει ότι η $\Delta G_{\text{αντίδρασης}}^0 = -nFE_{\text{αντίδρασης}}^0$ είναι αρνητική και συνεπώς η αντίδραση είναι και αυθόρμητη και εξάγει ενέργεια, που είναι και ο λόγος που έχει εφαρμογή στον τομέα της ενέργειας. Αν υπολογίσουμε την ποσότητα της ενέργειας δεδομένου ότι $F = N_A e$ και $n = 2$ [mol] ηλεκτρονίων, βρίσκεται πως $\Delta G_{\text{αντίδρασης}}^0 = -237,2 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$. Η θερμοδυναμική ανάλυση της $\Delta G_{\text{αντίδρασης}}^0$ στις $\Delta H_{\text{αντίδρασης}}^0$ και $T\Delta S_{\text{αντίδρασης}}^0$ για $T = 300$ [K] δίνει :

$$\text{Πρότυπο Ενθαλπικό τμήμα} : \Delta H_{\text{αντίδρασης}}^0 = -285,8 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

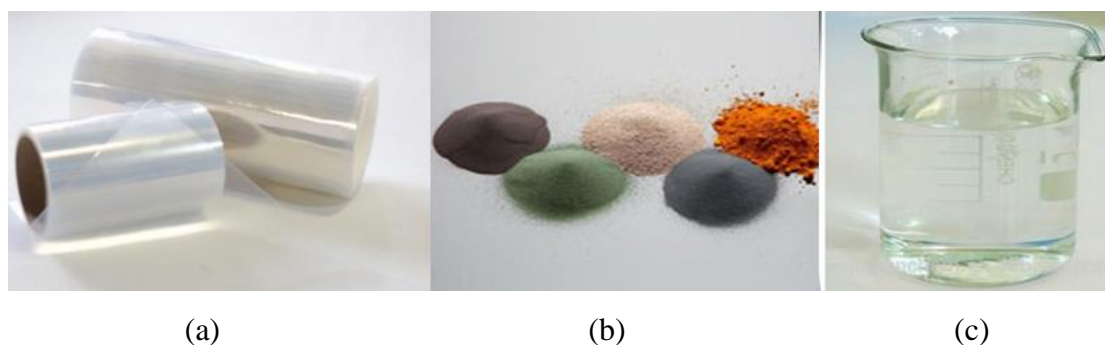
$$\text{Πρότυπο Εντροπικό τμήμα} : T\Delta S_{\text{αντίδρασης}}^0 = -48,6 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

$$\text{Συνολική πρότυπη Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs} : \Delta G_{\text{αντίδρασης}}^0 = -237,2 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

Είναι ξεκάθαρο ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη το οποίο σημαίνει ότι η κυψέλη PEMFC θερμαίνεται κατά την λειτουργία της . Για αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντική η θερμική σταθερότητα των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες PEMFC καθώς και η σταθερότητά τους σε αντιδράσεις υδρόλυσης και συνθήκες υψηλής υγρασίας αφού το νερό είναι το προϊόν της αντίδρασης. Αυτοί οι περιορισμοί, σε συνδυασμό με την ανάγκη μορφοποίησης των υλικών σε μορφή φιλμ/μεμβράνης, είναι αρκετοί για να μικραίνουν σημαντικά το εύρος των πρωτονικά αγωγίμων υλικών που είναι πρακτικά χρήσιμα για εφαρμογές στις κυψέλες μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων . Ένας επιπλέον περιορισμός είναι η ανάγκη για υψηλή τιμή πρωτονικής αγωγιμότητας περίπου της τάξης $10^{-2} \left[\frac{S}{cm} \right]$ που πρέπει να έχει το υλικό για να χρησιμοποιηθεί σε τέτοιες εφαρμογές.^[1]

2.1.2 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου

Υπάρχουν πολλά είδη κυψελών καυσίμου και διαχωρίζονται ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη, το καύσιμο και το οξειδωτικό που αυτές χρησιμοποιούν, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λειτουργούν και με βάση άλλα χαρακτηριστικά τους. Ως ηλεκτρολύτη δύνανται να έχουν υγρά οξέα ή βάσεις, τηγμένα άλατα, κεραμικά οξειδία ή πολυμερικές μεμβράνες. Η χρήση υγρών ηλεκτρολυτών έχει τις δυσκολίες της καθώς η υγρή φάση δημιουργεί διάφορα τεχνικά θέματα στην κατασκευή, λειτουργία αλλά και σταθερότητα σε φθορά της κυψέλης. Η κατηγορία PEMFCs και η κατηγορία κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) είναι ιδιαίτερα εύκολες στην κατασκευή και χρήση τους καθώς η μεμβράνη και, αντίστοιχα, το στερεό οξείδιο μπορούν να διαχειριστούν πιο εύκολα από ότι τα τηγμένα άλατα, για παράδειγμα. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά είδη ηλεκτρολυτών όπως αυτά φαίνονται στην φυσική τους κατάσταση σε συνθήκες δωματίου.



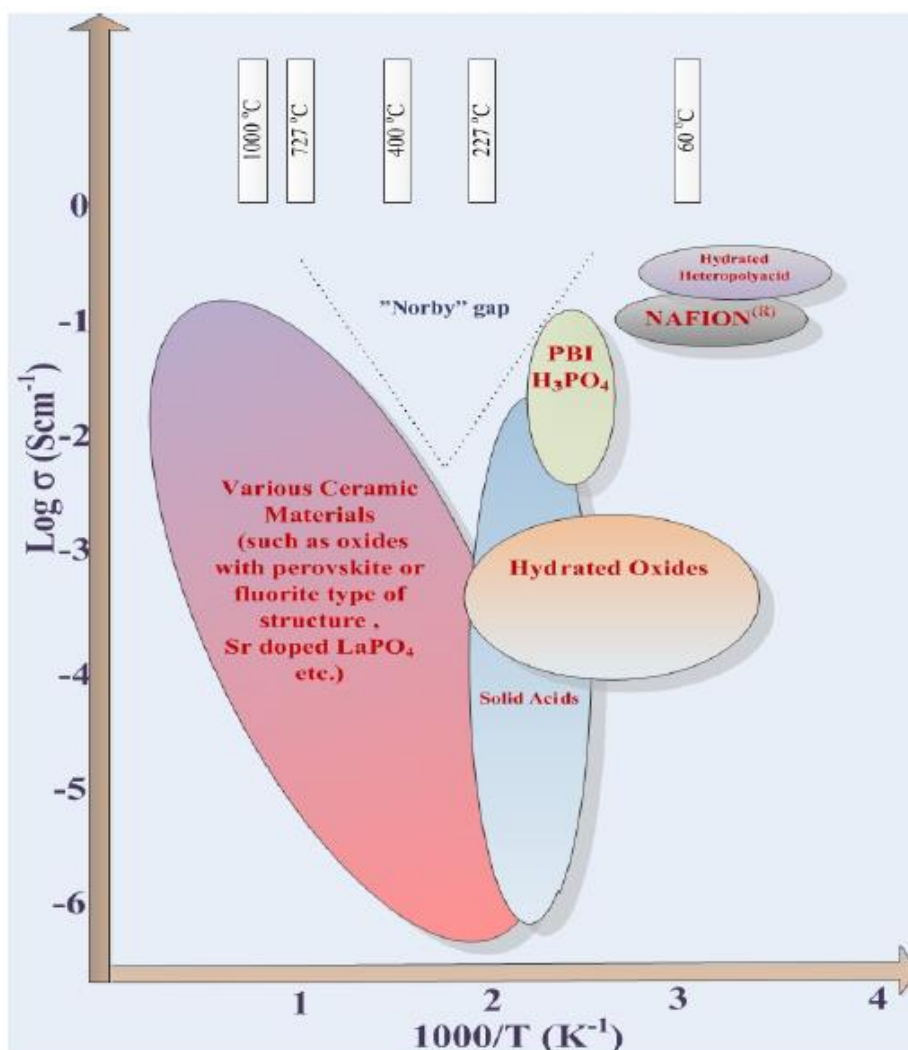
Εικόνα 2.3 : Μερικά είδη ηλεκτρολυτών όπως αυτά βρίσκονται στην φυσική τους κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου a) Μεμβράνη Nafion® b) Στερεά Οξειδία Μετάλλων c) Υγρό Φωσφορικό οξύ.

Το λειτουργικό θερμοκρασιακό τους εύρος, από την άλλη, παρουσιάζει διαφορές, με τις PEMFC να λειτουργούν στο εύρος 60-80 °C ενώ οι SOFC λειτουργούν στο εύρος 700-900 °C. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με μερικά είδη κυψελών καυσίμου, τους φορείς φορτίου τους, καταλύτες που αυτές έχουν στην άνοδο/κάθοδο, και θερμοκρασιακό εύρος που αυτές λειτουργούν.

Πίνακας 2.1 : Διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου και χαρακτηριστικά τους.

Τύπος	Φορείς Φορτίου	Καταλύτες (Ανοδο/Κάθοδο)	Θερμοκρασιακός Εύρος °C	Παραπομπή
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	O^{2-}	Ni/Περοβσκίτες	700-900	[3]
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	CO_3^{2-}	Ni/NiO	175-210	[3]
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	H^+	Pt(Ru-C)/Pt-C	175-210	[3]
Alkaline Fuel Cell (AFC)	OH^-	Ni(PtRu)/Ag(Pt)	60-220	[3]
Proton exchange membrane Fuel Cell (PEMFC)	Nafion [®] H_3O^+	Pt-C/Pt-C	60-80	[3]
	Acid Doped Poly-benzimidazol H^+	Pt-C/Pt-C	150-160	[4]
Inorganic Proton Conductor Fuel Cell (IPCFC)	Metal Phosphates H^+	Pt/Pt	200-350	[5]
	Proton Conducting Perovskites H^+	-	500-700	[6]

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται τιμές θερμοκρασιακού εύρους, καθώς και ο λογάριθμος της πρωτονικής αγωγιμότητας διαφόρων κοινών αγωγών πρωτονίων.



Εικόνα 2.4: Αναπαράσταση μερικών δεδομένων πρωτονικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών ως συνάρτηση του αντίστροφου της θερμοκρασίας.^[7]

Το θερμοκρασιακό εύρος ανάμεσα στους 200-400 °C, καλείται «Κενό Norby» (Norby Gap) και είναι πρακτικά ένα εύρος θερμοκρασιών στο οποίο, δεν υπάρχουν κοινοί και διαθέσιμοι ηλεκτρολύτες, που να λειτουργούν βέλτιστα σε αυτό ^[6]. Αυτό το ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών, το οποίο ορίζεται ανάμεσα στις κυψέλες καυσίμων υψηλής βέλτιστης θερμοκρασίας και των κυψελών καυσίμων χαμηλής βέλτιστης θερμοκρασίας, έχει πυροδοτήσει αρκετές ερευνητικές προσπάθειες για την κάλυψή του, με τα φωσφορικά άλατα λανθανιδίων ως μία προτεινόμενη λύση.^[7]

2.2 Τύποι αγωγών πρωτονίων

Ο Colompan μεταξύ άλλων ταξινόμησε τους μηχανισμούς της πρωτονιακής αγωγιμότητας σε τρεις κατηγορίες^[1]:

1) Μηχανισμοί ατελειών (*defect mechanisms*)

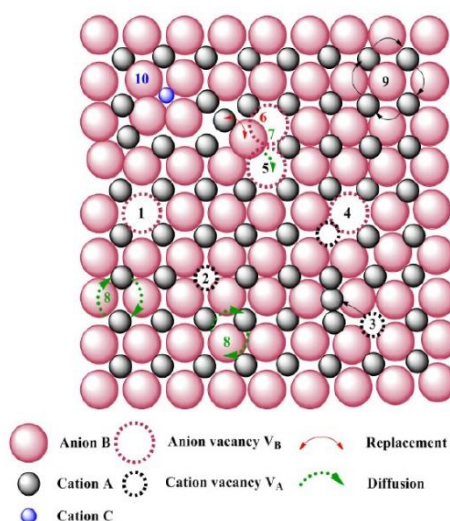
Υπάρχουν πολλά είδη ατελειών και όλα τους συνεισφέρουν στην συνολική αγωγιμότητα. Οι μηχανισμοί ατελειών είναι ο κυρίως μηχανισμός αγωγιμότητας των περισσότερων ιοντικών αγωγών όπως τα άλατα αλογόνων κ.α., αλλά η ύπαρξη τους σε ενώσεις με όξινα πρωτόνια επιφέρει μία κατηγορία πρωτονιακής αγωγιμότητας. Για μία δυαδική δομή AB, ως το πιο απλό παράδειγμα, μερικά από τα είδη ατελειών είναι:

A) Ατέλειες Frenkel : $A_A \leftrightarrow V_A + A_i$

B) Αντι-δομικές Ατέλειες : $A_A + B_B \leftrightarrow A_B + B_A$

Γ) Ατέλειες Schottky : $\mathbf{0} \leftrightarrow V_A + V_B$

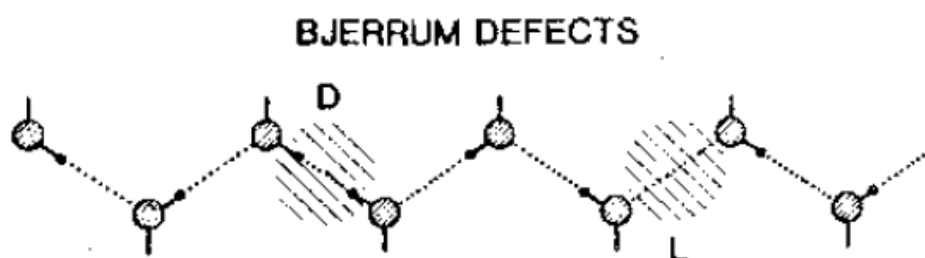
Δ) Δημιουργία ζεύγους ανιόντος-οπής από κενή θέση : $V_A^0 \leftrightarrow V_A^- + h^+$



Εικόνα 2.5: Διάφορα είδη ατελειών σε έναν δυαδικό κρύσταλλο: 1,2-Ατέλειες Schottky, 3-Ατέλειες Frenkel (Interstitial), 4,5-Διπλή κενή θέση, 6-Αντιδομική Ατέλεια, 7-Μηχανισμός διάχυσης μέσω κενής θέσης, 8-Μηχανισμός διάχυσης μέσω άμεσης εναλλαγής, 9-Μη άμεσης εναλλαγής, 10-Αντικατάσταση κατιόντος από άλλο κατιόν.^[7]

Επιπλέον είδη ατελειών ιδιαίτερα σημαντικών για τους αγωγούς πρωτονίων είναι οι ατέλειες Bjerrum. Αυτές αφορούν ατέλειες στις θέσεις των πρωτονίων σε αλυσίδες

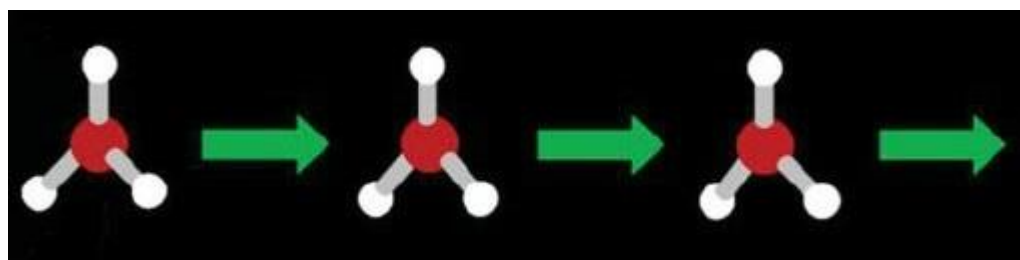
μορίων νερού και υπάρχουν δύο είδη οι D και οι L. Τα δύο είδη παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.6: Τα δύο είδη ατελειών Bjerrum D/ πρωτόνια να «κοιτούν» το ένα το άλλο και ζεύγη ηλεκτρονίων να «κοιτούν» το ένα το άλλο.^[8]

II) Μηχανισμοί χαλαρά πακεταρισμένων δομών (loosely packed structures) ή μηχανισμοί φορέα (Vehicle Mechanisms):

Αυτοί οι μηχανισμοί βασίζονται στην πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση κάποιου ευκίνητου χημικού είδους προς φόρτιση θετικά ή αρνητικά, αντίστοιχα, και κίνησή τους εντός της δομής. Επειδή οι φορείς του φορτίου είναι μεγάλα χημικά είδη π.χ. H_3O^+ ή $H_5O_2^+$, αυτό το είδος αγωγιμότητας εμφανίζεται σε δομές που επιτρέπουν την κίνηση τόσο μεγάλων χημικών ομάδων, όπως πορώδη υλικά, υλικά με κανάλια ή κοιλότητες και μικρές ποσότητες διαλύτη, κ.α.

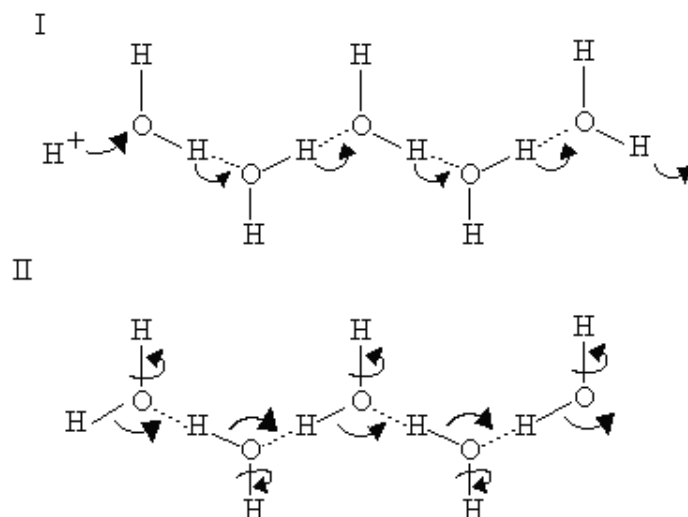


Εικόνα 2.7 : Η κίνηση ενός ολόκληρου οξωνίου στο μηχανισμό φορέα.

III) Μηχανισμοί ψευδο-υγρής κατάστασης (quasi liquid state) ή αλλιώς μηχανισμός Grotthuss ή αλλιώς μηχανισμός Hopping:

Αυτό το είδος μηχανισμού αποτελεί το πιο πολύπλοκο, αλλά ταυτόχρονα και το πιο ενδιαφέρον. Η κίνηση των πρωτονίων εδώ γίνεται με μεταπηδήσεις τους από τα αρχικά μόρια νερού που βρισκόντουσαν στα αμέσως γειτονικά τους . Η κίνηση αυτή

μπορεί να γίνεται και συλλογικά, δηλαδή να συγχρονίζεται η μεταφορά πρωτονίων, με αποτέλεσμα, ενώ κάθε πρωτόνιο κινείται μόνο όσο είναι η απόσταση νερού-νερού, το συνολικό φορτίο μεταφέρεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Η θεωρητική μοντελοποίηση αυτού του τρόπου πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι σαφώς πιο πολύπλοκη από αυτή των υπόλοιπων τρόπων, ενώ έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες με πολύ σημαντικές αυτές των Antonchenco et al. ^[9] καθώς και αυτές του Στέφανου Πνευματικού et al. ^[8]



Εικόνα 2.8: Ο μηχανισμός ψευδο-υγρής κατάστασης ή αλλιώς Grotthuss. Αποτελείται από δύο στάδια, το «Hopping» και την αναδιοργάνωση.

Ο μηχανισμός ψευδο-υγρής κατάστασης ο οποίος συμβαίνει σε quasi 1D αλυσίδες νερού και άλλων συνεχών δικτύων δεσμών υδρογόνου όπως τα H-X (στερεά υδροαλογόνα) αποτελείται από δύο στάδια, τη σύγχρονη μετακίνηση πρωτονίων στα γειτονικά μόρια και την αναδιοργάνωση της αλυσίδας.

Ο Colombari επίσης κατηγοριοποίησε τους αγωγούς πρωτονίων σε τρεις αντίστοιχες κατηγορίες:

I) Άνυδροι αγωγοί πρωτονίων:

Αγωγοί πρωτονίων που δεν περιέχουν νερό ως φορέα των πρωτονίων, με αγωγή συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των απλών ιοντικών αγωγών, όπως τα αλογονίδια μετάλλων. Η αγωγιμότητα βασίζεται κυρίως στον μηχανισμό ατελειών και έχουν

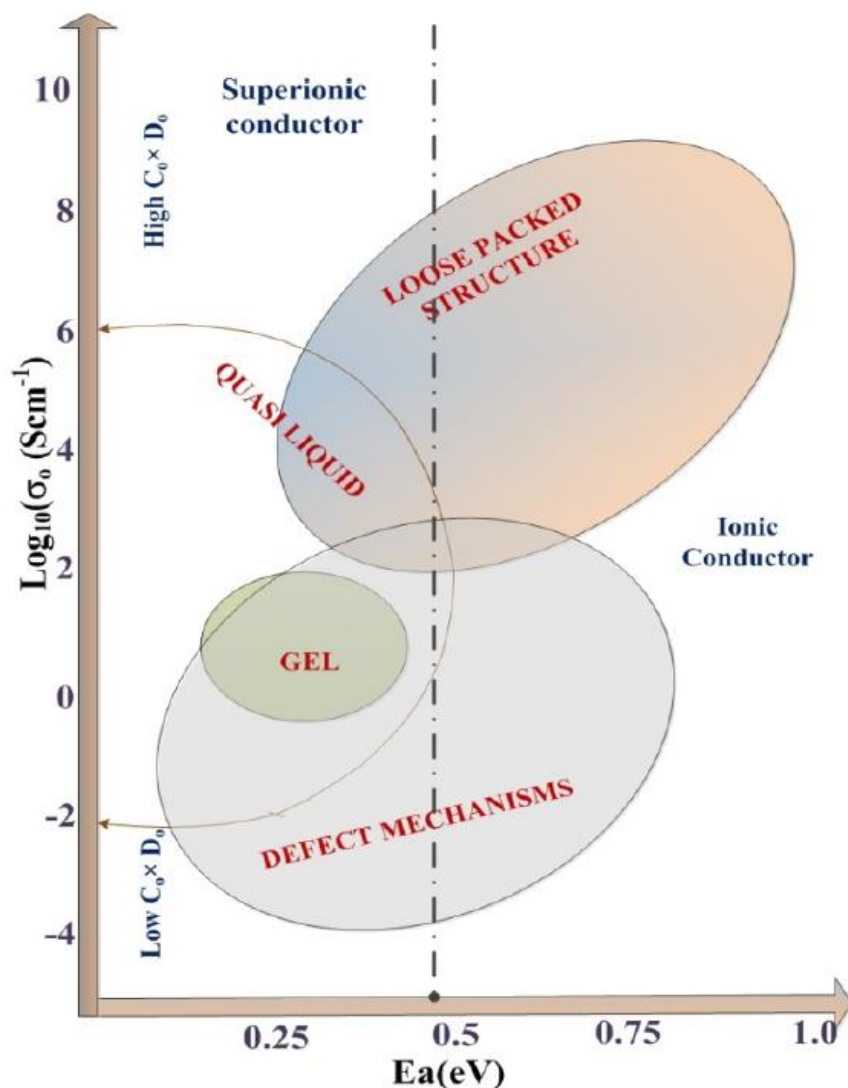
υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και σχετικά χαμηλή πρωτονική αγωγιμότητα. Παράδειγμα τέτοιου αγωγού είναι το KH_2PO_4 .

II) Ιονικοί αγωγοί:

Αγωγοί πρωτονίων που βασίζονται στον μηχανισμό φορέα. Οι φορείς συνήθως είναι H_3O^+ ή NH_4^+ . Συνήθως αυτή η συμπεριφορά εμφανίζεται σε ασθενώς πακεταρισμένες δομές (Loosely Packed Structures) και σχετίζεται με την ταυτόχρονη ύπαρξη υψηλής αγωγιμότητας και υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης, που σημαίνει μεγάλοι φορείς αλλά η κίνηση τους είναι εύκολη λόγω της αραιής (χαλαρής) δομής (π.χ. MOFs, Nafion[®]).

III) Αγωγοί πρωτονίων ψευδο-υγρής κατάστασης:

Αυτοί είναι αγωγοί πρωτονίων που βασίζονται στον μηχανισμό ψευδο-υγρής κατάστασης. Συνήθως εμφανίζεται αυτή η συμπεριφορά σε δομές με μεγάλες ποσότητες νερού σε συνεχή δίκτυα δεσμών υδρογόνου, πιο συχνά κρυσταλλικού νερού (πλέγματος), καθώς αυτό οργανώνεται και αναδιοργανώνεται πιο εύκολα, χωρίς αυτό να είναι απαραίτητο. Είναι το πιο πολύπλοκο είδος πρωτονιακής αγωγιμότητας (με εξαίρεση τις υπερπρωτονικές φάσεις) και οι πιο σημαντικές, φυσικές περιγραφές του, είναι αυτές των Antonchenco et al ^[9] καθώς και αυτές του Στέφανου Πνευματικού et al ^[8]. Σχετίζονται με πολύ υψηλές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας και χαμηλές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης $E_a < 0.5$ [eV]. Παραδείγματα τέτοιων αγωγών, είναι το CsH_2PO_4 , το οποίο έχει και υπερ-πρωτονική φάση^[7], καθώς και το Nafion[®]. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται όλα τα είδη αγωγών πρωτονίων και η αγωγιμότητα τους ως συνάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης τους.



Εικόνα 2.9 : Διάγραμμα αγωγιμότητας προς ενέργεια ενεργοποίησης. Διακρίνονται έξι ζώνες: Μηχανισμοί ατελειών, ιονικοί αγωγοί, ψευδο-υγρή κατάσταση, χαλαρά πακεταρισμένη δομή, υπερπρωτονικοί αγωγοί.^[7]

2.3 Μοντέλα για την περιγραφή της πρωτονιακής αγωγιμότητας

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν, θεωρητικά και υπολογιστικά μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την περιγραφή και θεωρητική ανάλυση, των διαφορετικών κατηγοριών πρωτονικών αγωγών. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε επόμενο στάδιο, για την υπολογιστική μελέτη, ενός εκ των νέων, μεταλλοφωσφονικών, αγωγών πρωτονίων που συντέθηκαν.

2.3.1 Ιοντική αγωγιμότητα και διάχυση

Τα πρώτα και πιο βασικά μοντέλα για την ιοντική αγωγιμότητα γενικότερα βασίζονται στην διαδικασία της διάχυσης η οποία είναι μια διαδικασία που περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του Fick:^[10]

$$J_{diff} = -D \nabla C \quad (2.1)$$

Ο πρώτος νόμος του Fick δηλώνει πως η ροή διάχυσης (Diffusion Flux) J_{diff} η οποία ορίζεται ως η ποσότητα (moles ή αριθμός μορίων) ουσίας που διέρχεται ανά επιφάνεια σε χρόνο t , είναι αντιθέτως ανάλογη της χωρικής βαθμίδωσης της συγκέντρωσης της ουσίας ∇C και η σταθερά αναλογίας D , είναι ο συντελεστής διάχυσης ο οποίος έχει μονάδες $\left[\frac{m^2}{s}\right]$. Η διάχυση φορτισμένων σωματιδίων σχετίζεται με μία πυκνότητα ρεύματος J_{curr} μέσω της σχέσης:

$$J_{curr} = q \cdot J_{diff} \quad (2.2)$$

Ο συντελεστής διάχυσης για N ανεξάρτητα σωματίδια γενικότερα ορίζεται ως:^[11]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum_i \frac{\langle r_i(t) - r_i(0) \rangle^2}{2nt} \right] \quad (2.3)$$

με t να συμβολίζει τον χρόνο, $r_i(t)$ την θέση του σωματιδίου i την στιγμή t , N τον συνολικό αριθμό σωματιδίων και n των αριθμό των διαστάσεων που συμβαίνει η διάχυση. Η άθροιση γίνεται πάνω στα σωματίδια και η μέση τιμή για τον πληθυσμό τους, προκύπτει από την διαίρεση με τον συνολικό αριθμό τους N . Επίσης, είναι γνωστό, πως η κίνηση ιόντων ή άλλων μορίων μέσα σε στερεά, είναι μία θερμικώς ενεργοποιούμενη διαδικασία και ο συντελεστής διάχυσης της, έχει εκθετική εξάρτηση από τον αντιθετοαντίστροφο της θερμικής ενέργειας $k_B T$:^[13]

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{jump}}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Η ευκινησία μ , ενός τύπου σωματιδίων σε ένα μέσο, συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης D , μέσω της σχέσης Einstein, η οποία για φορτισμένα σωματίδια έχει την μορφή:^[12]

$$D = \frac{\mu k_B T}{q} \quad (2.5)$$

Η ευκινησία μ , είναι επίσης, η σταθερά αναλογίας ανάμεσα στην ταχύτητα ολίσθησης (Drift Velocity) u_D των φορέων του φορτίου ενός υλικού και στο ηλεκτρικό πεδίο E που εφαρμόζεται σε αυτό:^[14]

$$u_D = \mu E \quad (2.6)$$

Η ευκινησία όπως είναι γνωστό, συνδέεται με την αγωγιμότητα σ , μέσω της σχέσης:^[14]

$$\sigma = nq\mu \quad (2.7)$$

Και έτσι, με συνδυασμό των σχέσεων αγωγιμότητας ευκινησίας $\sigma = n\mu$ και συντελεστή διάχυσης ευκινησίας $D = \frac{\mu k_B T}{q}$, για $q = e$, εξάγεται η γνωστή σχέση Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{ne^2 D}{k_B T} \quad (2.8)$$

Για την κίνηση ιόντων σε στερεά η συνήθης επιλογή D είναι αυτή που έχει εκθετική εξάρτηση από τον αντιθετοαντίστροφο της θερμοκρασίας καταλήγοντας έτσι στην σχέση:

$$\sigma = \frac{ne^2 D_0}{k_B T} e^{-\frac{E_{jump}}{k_B T}} \quad (2.9)$$

Και επειδή και η συγκέντρωση των φορέων n είναι θερμικά εξαρτώμενη και η θερμική εξάρτηση λόγω της κατανομής Boltzmann είναι της μορφής:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{form}}{k_B T}} \quad (2.10)$$

Η τελική σχέση της ιοντικής αγωγιμότητας, λόγω διάχυσης, εντός ενός στερεού, παίρνει την μορφή:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 D_0}{k_B T} e^{-\frac{E_{jump} + E_{form}}{k_B T}} = \frac{n_0 e^2 D_0}{k_B T} e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad (2.11)$$

Θέτοντας $\sigma_0 = \frac{n_0 e^2 D_0}{k_B}$, αποδεικνύεται η γνωστή μορφή της αγωγιμότητας:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad (2.12)$$

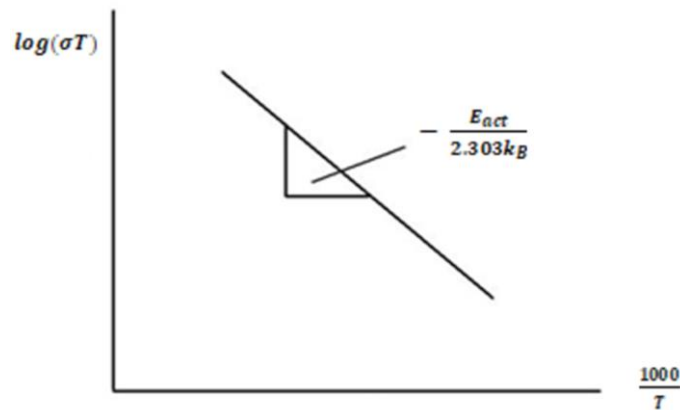
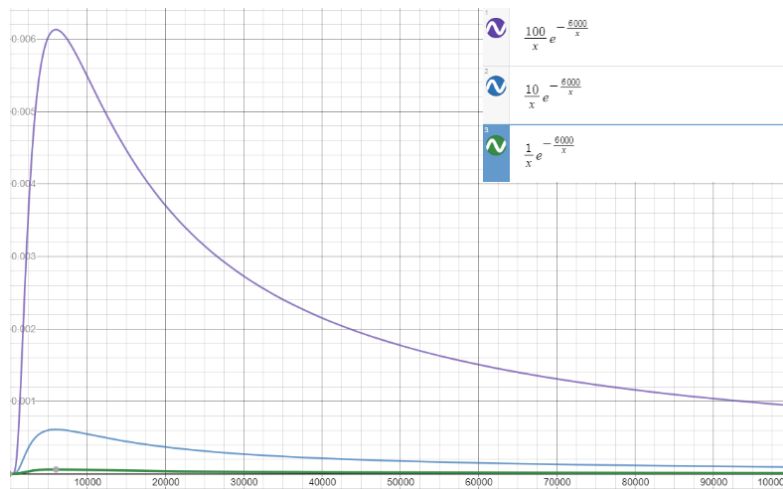
Η οποία στις χαμηλές θερμοκρασίες έχει όριο την:

$$\sigma \approx \sigma_0 e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad (2.13)$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της πρωτονικής αγωγιμότητας μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Σε χαμηλές θερμοκρασίες με την αύξηση της θερμοκρασίας ελευθερώνονται φορείς και συνεπώς η αγωγιμότητα αυξάνεται. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεδομένου ότι δεν έχει καταστραφεί το υλικό από τις συνθήκες, η αγωγιμότητα μειώνεται καθώς το πλέγμα του κρυστάλλου δονείται έντονα, σκεδάζοντας τους φορείς του φορτίου, μειώνοντας έτσι τον συντελεστή διάχυσης

τους, και συνεπώς την αγωγιμότητα τους.^[14] Τα Arrhenius Plots, είναι τα διαγράμματα του $\log(\sigma T)$ ή του $\log(\sigma)$ ως προς το $\frac{1}{T}$ ή πιο συχνά το $\frac{1000}{T}$.

Το αποτέλεσμα είναι η κατασκευή μίας ευθείας, της οποίας η κλίση είναι το $-\frac{E_{act}}{2.303k_B}$ και η τομή με τον άξονα y το $\log(\sigma_o)$. Αφού για να ελευθερωθούν τα πρωτόνια πρέπει να σπάσουν δεσμοί, η ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας θα είναι θετική. Συνεπως η ευθεία στα διαγράμματα Arrhenius θα έχει αρνητική κλίση. Στην εικόνα 2.9 παρουσιάζονται, η γραφική παράσταση $\sigma(T)$, η γενική μορφή ενός Arrhenius plot αρνητικής ενέργειας ενεργοποίησης.



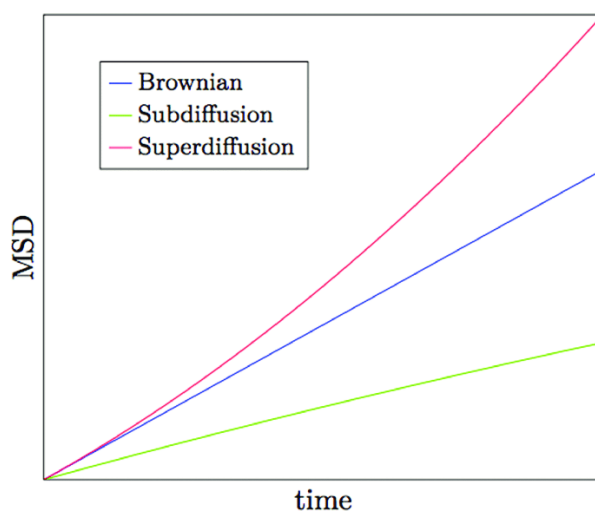
Εικόνα 2.10: (Πάνω) Γραφική παράσταση της σχέσης (2.12), $E_a = 0.5$ [eV] και $\sigma_o = (1, 10, 100)$ το γράφημα έγινε με το desmos graph calculator. Ο y άξονας είναι σε $\frac{S}{m}$ ενώ ο x σε [K]. (Κάτω) Η γενική μορφή των Arrhenius plot αρνητικής ενέργειας ενεργοποίησης.

2.3.2 Υπολογιστικές μέθοδοι εκτίμησης της πρωτονιακής αγωγιμότητας

Για να υπολογιστεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα ενός υλικού αρκεί να υπολογιστεί η θέση και η ορμή, ενός ικανοποιητικού στατιστικού δείγματος πρωτονίων του υλικού, για κάθε χρονική στιγμή. Ο υπολογισμός της τροχιάς μιας συλλογής ατόμων, είναι θέμα μοριακής δυναμικής και συνεπώς κατάλληλα σχεδιασμένες MD (Molecular Dynamics) προσομοιώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτούς τους σκοπούς, καθώς φυσικά και αντίστοιχες Monte Carlo προσομοιώσεις. Αν υπολογιστεί, το μέσο τετράγωνο της μετατόπισης (MSD), μιας συλλογής πρωτονίων ενός υλικού, ως συνάρτηση του χρόνου, τότε μπορεί να συσχετιστεί, με τον συντελεστή διάχυσης των πρωτονίων με βάση την παρακάτω σχέση:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle = 2nDt^\alpha \quad (2.14)$$

όπου n ο αριθμός των διαστάσεων της διάχυσης, D ο συντελεστής διάχυσης, t ο χρόνος, N ο συνολικός αριθμός των εν δυνάμει “ελεύθερων πρωτονίων” στην προσομοίωση και $r_i(t)$ η θέση του πρωτονίου i την χρονική στιγμή t . Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι πιο συνηθισμένες συμπεριφορές της MSD ως προς τον χρόνο.



Εικόνα 2.11 : Οι τρεις πιο συχνές συμπεριφορές της MSD ως προς τον χρόνο.

Διακρίνονται λοιπόν τρεις περιπτώσεις διάχυσης:

- $\alpha < 1 \rightarrow$ Υποδιάχυση (subdiffusion)
- $\alpha = 1 \rightarrow$ Απλή διάχυση ή κίνηση Brown (simple diffusion / Brownian motion)
- $\alpha > 1 \rightarrow$ Υπερδιάχυση (superdiffusion)

Αφού υπολογιστεί η MSD για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, στην περίπτωση που συμπεριφέρεται γραμμικά ($\alpha=1$), γίνεται εξαγωγή του συντελεστή διάχυσης D από την σχέση:

$$D = \frac{1}{2n} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{MSD}{t} \right] \quad (2.15)$$

Φυσικά το όριο $t \rightarrow \infty$ ανταποκρίνεται στο όριο των χρονικών διαστημάτων που διαδραματίζεται το πείραμα στο εργαστήριο, αλλά αυτό δεν μπορεί να συμβεί σε μία προσομοίωση. Συνήθως στις προσομοιώσεις MD υπολογίζονται είτε μερικά nanoseconds στις κλασσικές, είτε μερικά picoseconds στις κβαντικές. Αυτό το πρόβλημα προσεγγίζεται και από άλλη οπτική από τις προσομοιώσεις Monte-Carlo μέσω της τυχαίας δειγματοληψίας και της κίνησης των ατόμων με βάση την πιθανότητα και όχι την δυναμική. Ύστερα από τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης, αυτός μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της πρωτονιακής αγωγιμότητας, με βάση την σχέση Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{N(Ze)^2 D}{V_{\text{box}} k_B T} \quad (2.16)$$

Όπου N ο αριθμός των ελεύθερων πρωτονίων στην προσομοίωση, V_{box} ο όγκος του κουτιού της προσομοίωσης και Z το φορτίο του πρωτονίου. Επαναλαμβάνοντας τις προσομοιώσεις για ένα εύρος θερμοκρασιών και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_{act} , της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Σε αυτές τις προσομοιώσεις, τα πρωτόνια αλληλεπιδρούν με το υλικό, μέσω ηλεκτροστατικών και Lennard-Jones αλληλεπιδράσεων.

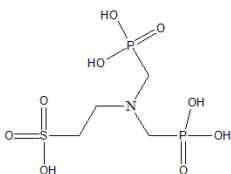
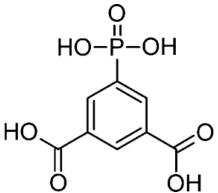
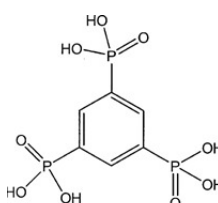
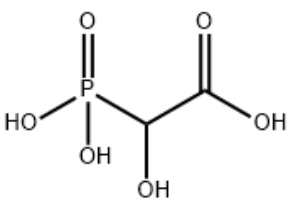
$$V_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}, \quad V_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

Οι Lennard-Jones αλληλεπιδράσεις είναι ελάχιστης ισχύος και παίζουν κυρίως τον ρόλο των απώσεων πρωτονίων-πυρήνων άλλων ατόμων. Με αυτό τον τρόπο αναπαράγεται το μήκος δεσμού O-H και ταυτόχρονα δίνεται η ελευθερία να σπάσει, επιτρέποντας έτσι στην αγωγιμότητα να προσομοιωθεί. Το υπόλοιπο υλικό συνήθως περιγράφεται από δεσμικά δυναμικά (bonding potentials), ή άλλου είδους δυναμικά, ανάλογα με τον τύπο των force fields που χρησιμοποιούνται. Υπάρχουν αρκετοί κώδικες ικανοί για τέτοιου είδους προσομοιώσεις και σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας LAMMPS.^[15]

2.4 Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις ως αγωγοί πρωτονίων

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις θεωρούνται ως πιθανώς πρωτονικά αγώγιμα υλικά, κυρίως για το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος δηλαδή το διάστημα 20-80 °C. Αυτά τα υλικά, λόγω του πολύ υδρόφιλου χαρακτήρα της φωσφονικής ομάδας, εγκλωβίζουν μεγάλες ποσότητες νερού στις κρυσταλλικές δομές τους, είτε σε μορφή νερών πλέγματος είτε σε μορφή συναρμοσμένων (στο μεταλλικό κέντρο) νερών. Τα μόρια νερού αυτά σε συνδυασμό με όλες τις υπόλοιπες πηγές πρωτονίων (επιπλέον όξινες λειτουργικές ομάδες και μή-αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες), συνεισφέρουν στην τιμή της πρωτονικής αγωγιμότητας των υλικών. Μερικά παραδείγματα πρωτονικά αγώγιμων φωσφονικών υλικών παρουσιάζονται παρακάτω στον Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2: Μερικά παραδείγματα μεταλλοφωσφονικών αγωγών πρωτονίων.

Ένωση	M ⁿ⁺	Ligand	σ (S·cm ⁻¹), T (°C)	E _a (eV)	Προτεινόμενος Μηχανισμός	Παραπομπή
SmPTau	Sm ³⁺		1.0·10 ⁻³ , 80	0.3	Grotthuss	[16]
CaPiPtha-I	Ca ²⁺		5.7·10 ⁻⁴ , 24	0.32	Grotthuss	[17]
PCMOF-3	Zn ²⁺		3.5·10 ⁻⁵ , 25	0.17	Grotthuss	[18]
Na-HPAA	Na ⁺		5.6·10 ⁻³ , 25	0.39	Grotthuss	[19]

2.5 Βιβλιογραφία

1. Colomban P. Chemistry of Solid State Materials. Proton conductors: Solid, membranes and gels-materials and devices. (Cambridge University Press, 1992).
2. Li, Q. High Temperature Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. DTU dissertation of Doctor Technices. (2005).
3. Andujar, J. M. & Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 2309–2322 (2009).
4. Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F. & Bjerrum, N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Prog. Polym. Sci.* 34, 449–477 (2009).
5. Chisholm, C. R.I., Boysen D. A., Papandrew A. B., Zecevic S., Cha S., Sasaki K. A., Varga A., Giapis K. P. & Haile, S. M. From Laboratory Breakthrough to Technological Realization: The Development Path for Solid Acid Fuel Cells. *Electrochem. Soc. Interface* (2009).
6. Norby, T. Ceramic Proton and Mixed Proton-Electron Conductors in Membranes for Energy Conversion Applications. *J. Chem. Eng. Japan* 40, 1166–1171 (2007).
7. Metal Phosphates as Proton Conducting Materials for Intermediate Temperature Fuel Cell and Electrolyser Applications , Anfimova Tatiana , Section of Proton conductors, Department of Energy Conversion and Storage ,Technical University of Denmark.
8. S. Pnevmatikos, Protonic Conductivity: A new application of Soliton Theory *Journal De Physique Colloque C3* , supplement n°3 , Tome 50 , Mars 1989.
9. Antonchenko, V. Y., Davydov, A. S., & Zolotariuk, A. V. (1983). Solitons and proton motion in ice-like structures. *Physica Status Solidi (b)*, 115(2), 631–640.
10. Fick, A. (1855). "Ueber Diffusion". *Annalen der Physik (in German)*. 94 (1): 59–86. Bibcode:1855AnP...170...59F. doi:10.1002/andp.18551700105.
11. Toyoura, K., Hatada, N., Nose, Y., Tanaka, I., Matsunaga, K., & Uda, T. (2012). Proton-Conducting Network in Lanthanum Orthophosphate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19117–19124.
12. Einstein, A. (2005). On the movement of particles suspended in still liquids required by the molecular kinetic theory of heat [AdP 17, 549 (1905)]. *Annalen Der Physik*, 14 (S1), 182–193.

13. Physical Chemistry by Peter Atkins and Julio De Paula 9th Edition.
14. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ Ν. ΕΠΙΤΟΜΗ ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, 2^η έκδοση.
15. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J Comp Phys*, 117, 1-19 (1995).
16. M. Bazaga-García, I. R. Salcedo, R. M. P. Colodrero, K. Xanthopoulos, D. Villemin, N. Stock, M. 522 López-González, C. del Río, E. R. Losilla, A. Cabeza, K. D. Demadis and P. Olivera-Pastor, *Chem. Mater.* 2019, 31, 9625-9634.
17. Bazaga-García, M.; Colodrero, R.M.P.; Papadaki, M.; Garczarek, P.; Zoń, J.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E.R.; León-Reina, L.; Aranda, M.A.G.; Choquesillo-Lazarte, D.; Demadis, K.D.; Cabeza, A. Guest Molecule-Responsive Functional Calcium Phosphonate Frameworks for Tuned Proton Conductivity. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, 5731–5739.
18. Taylor, J., Mah, R., Moudrakovski, I., Ratcliffe, C., Vaidhyanathan, R., Shimizu, G. Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 14055-14057.
19. Bazaga-García, M.; Papadaki, M.; Colodrero, R. M. P.; OliveraPastor, P.; Losilla, E. R.; Nieto-Ortega, B.; Aranda, M. Á . G.; Choquesillo-Lazarte, D.; Cabeza, A.; Demadis, K. D. Tuning Proton Conductivity in Alkali Metal Phosphonocarboxylates by Cation SizeInduced and Water-Facilitated Proton Transfer Pathways. *Chem. Mater.* 2015, 27, 424–435.

Κεφάλαιο 3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων μεταλλο-οργανικών αγωγών πρωτονίων

3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, στόχος ήταν, η σύνθεση νέων, πρωτονιακά αγώγιμων μεταλλο-οργανικών υλικών, καθώς και η μελέτη των ιδιοτήτων τους. Η γενική προσέγγιση στοχεύει σε υλικά τα οποία περιέχουν, μεγάλες ποσότητες νερού ή άλλων φορέων όξινων πρωτονίων, σε συνεχή δίκτυα δεσμών υδρογόνου. Έτσι, επιτυγχάνεται η δημιουργία μονοπατιών χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης για την μετατόπιση των πρωτονίων. Για την δημιουργία ενός τέτοιου υλικού, αρχικά σχεδιάζονται, ειδικοί, ιδιαίτερα υδρόφιλοι και πολυδραστικοί, υποκαταστάτες (Ligands). Αυτοί περιέχουν δύο κατηγορίες χημικών ομάδων. Χημικές ομάδες με μεγάλη πιθανότητα να συναρμοστούν στα μεταλλικά ιόντα, και χημικές ομάδες με μικρότερη πιθανότητα συναρμογής. Αν οι μη-συναρμοσμένες ομάδες, είναι ιδιαίτερα υδρόφιλες και όξινες και αν η σύνθεση του υλικού πραγματοποιηθεί σε διαλύτη νερό, τότε αυτές οι μη-συναρμοσμένες ομάδες θα έλκουν ηλεκτροστατικά μόρια νερού, και κατά την κρυστάλλωση του υλικού, είναι πολύ πιθανό να παγιδευτούν τα μόρια αυτά, μέσα στο πλέγμα του κρυστάλλου. Αν παγιδευτεί μεγάλη ποσότητα νερού, τότε αυτή μπορεί να οργανωθεί σε συνεχή δίκτυα δεσμών υδρογόνου, δίνοντας έτσι μονοπάτια χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης, για την αγωγή των πρωτονίων. Επιπλέον, αν οι μη-συναρμοσμένες ομάδες είναι ιδιαίτερα όξινες ή ιδιαίτερα βασικές, τότε θα αυξάνουν την αγωγιμότητα των υλικών, καθώς αυξάνουν την συγκέντρωση των φορέων του φορτίου (πρωτονίων και οπών πρωτονίων). Με βάση τα παραπάνω θεωρήθηκε πως η σύνθεση μικρών αμινοξέων με μικρές αλειφατικές αλυσίδες ως οργανικό σκελετό, τα οποία περιέχουν κάποιον συνδιασμό των λειτουργικών ομάδων:

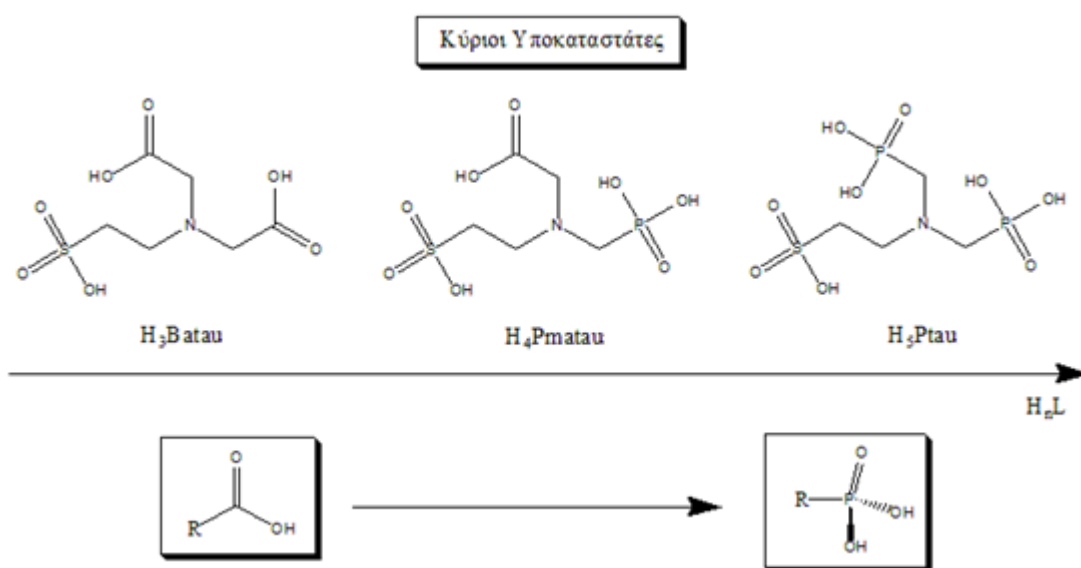
- Φωσφονική ομάδα RPO_3H_2
- Σουλφονική ομάδα RSO_3H
- Καρβοξυλική ομάδα RCO_2H
- Αμινομάδα R_nNH_{3-n}

θα δώσουν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα Ligands και υλικά, που θα έχουν πιθανώς, τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα Ligands αυτά παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

3.2 Τα συστήματα υποκαταστατών που εξετάστηκαν

3.2.1 Οι κύριοι υποκαταστάτες H_nL

Οι κύριοι υποκαταστάτες αποτελούν μία σειρά δομικών αναλόγων τα οποία είναι παράγωγα της ταυρίνης (2-σουλφοαιθυλαμίνη). Έχουν κοινό την αμινοαιθυλοσουλφονική ομάδα και διαφοροποιούνται από το πόσες μεθυλένο-καρβοξυλικές και μεθυλένο-φωσφονικές ομάδες έχουν ανά μόριο όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Οι κύριοι υποκαταστάτες και οι δομική τους σχέση.

Η συστηματική αντικατάσταση των καρβοξυλικών ομάδων με φωσφονικές ομάδες έχει τις εξής επιπτώσεις. Πρώτον, υπάρχει αύξηση του αριθμού των όξινων πρωτονίων και του μέγιστου αρνητικού φορτίου του υποκαταστάτη. Επιπλέον αυξάνεται ο αριθμός των οξυγόνων και συνεπώς των κέντρων συναρμογής και των τρόπων συναρμογής του υποκαταστάτη. Επιπρόσθετα, με την αντικατάσταση των καρβοξυλικών ομάδων από φωσφονικές αυξάνεται η στεreoχημική παρεμπόδιση του υποκαταστάτη και επίσης ο δεσμός συναρμογής μετάλλου-υποκαταστάτη γίνεται πιο ισχυρός, λόγω του υψηλότερου αρνητικού φορτίου του υποκαταστάτη, το οποίο συνήθως συνεπάγεται αύξηση της δυσκολίας της κρυστάλλωσης της ένωσης, για κινητικούς λόγους.

3.2.2 Οι βοηθητικοί συνυποκαταστάτες

Με την χρήση των βοηθητικών συνυποκαταστατών, αυξάνονται οι δυνατότητες σύνθεσης νέων ενώσεων συναρμογής καθώς και διευκολύνεται η κρυστάλλωσή τους από υδατικά διαλύματα. Οι βοηθητικοί συνυποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, χηλικοί και γεφυρωτικοί.

A. Χηλικοί:

$$\blacklozenge \theta_{sp^2}^{2,2' Bpy} = \theta_{sp^2}^{1,10' Phen} = 90^\circ$$

$$\blacklozenge d_{N-N}^{2,2' Bpy} = d_{N-N}^{1,10' Phen} = 3 \text{ δεσμοί}$$

B. Γεφυρωτικοί:

$$\blacklozenge \theta_{sp^2}^{4,4' Bpy} = 180^\circ$$

$$\blacklozenge d_{N-N}^{4,4' Bpy} = 7 \text{ δεσμοί}$$

Οι υποκαταστάτες και οι συνυποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται συνολικά στην εικόνα 3.2.

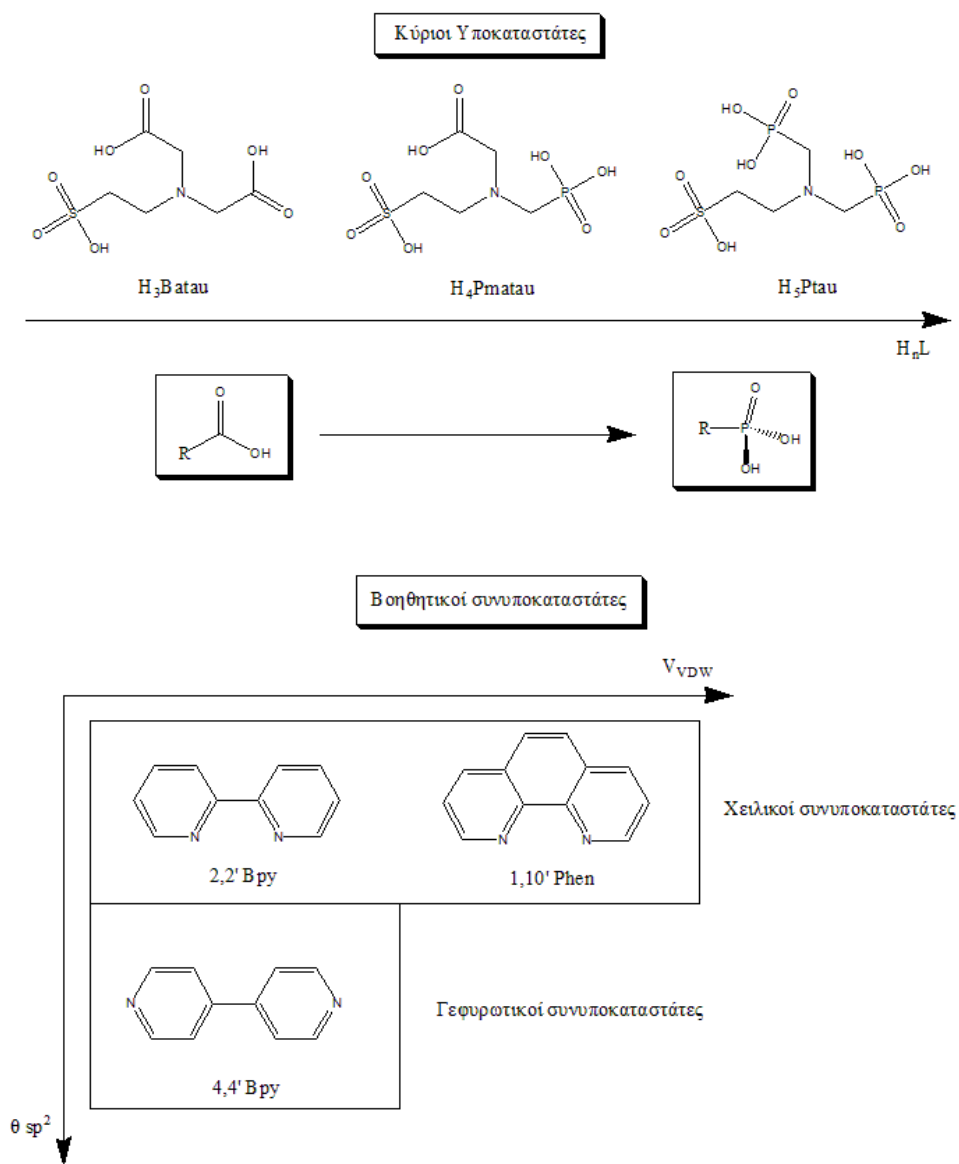
Οι σημαντικότερες διαφορές ανάμεσα στις δύο παραπάνω κατηγορίες συνυποκαταστατών είναι η γωνία ανάμεσα στα sp^2 ζεύγη ηλεκτρονίων των δύο ατόμων αζώτου θ_{sp^2} που φέρουν τα μόρια και η απόσταση d_{N-N} των ατόμων αζώτου. Η γωνία και η απόσταση καθορίζουν εάν η συναρμογή από τα δύο N θα επιφέρει χηλικό φαινόμενο ή γεφύρωση δύο μεταλλικών κέντρων. Μια επιπλέον διαφορά είναι η υδροφιλικότητα αυτών των μορίων καθώς και όγκος Van Der Waals τους.

Τα υλικά που συντέθηκαν χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτά που δεν περιέχουν κάποιον συνυποκαταστάτη πυριδινικής φύσης και αυτά που περιέχουν. Η διάκριση αυτή γίνεται λόγω των δομικών διαφορών που ο συνυποκαταστάτης επιφέρει, οι οποίες είναι:

I) Μείωση των διαθέσιμων θέσεων συναρμογής του μεταλλικού ιόντος το οποίο στην περίπτωση των χηλικών συνυποκαταστατών οδηγεί στην γενική μείωση της διαστατικότητας της τελικής ένωσης συναρμογής, ενώ στην περίπτωση των γεφυρωτικών συνυποκαταστατών οδηγεί στην μείωση της διαστατικότητας του μεταλλοφωσφονικού / μεταλλοκαρβοξυλικού δικτύου.

II) Μείωση της υδροφιλίας των ενώσεων συναρμογής λόγω των αρωματικών δακτυλίων.

III) Αύξηση της στεθαρότητας των ενώσεων συναρμογής λόγω του χειλικού φαινομένου



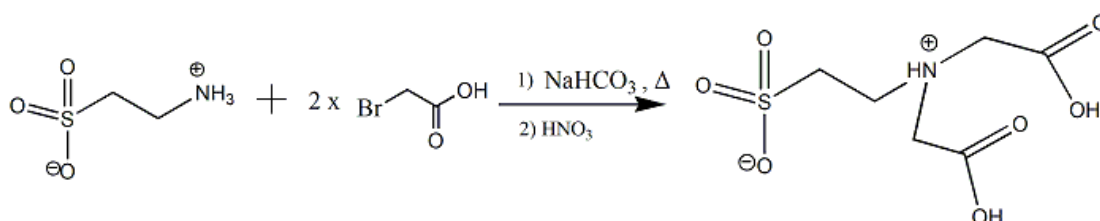
Εικόνα 3.2: Η χημική δομή όλων των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν

3.3 Πειραματικό μέρος σύνθεσης υποκαταστατών

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν οι πειραματικές διαδικασίες για την σύνθεση των κύριων υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.

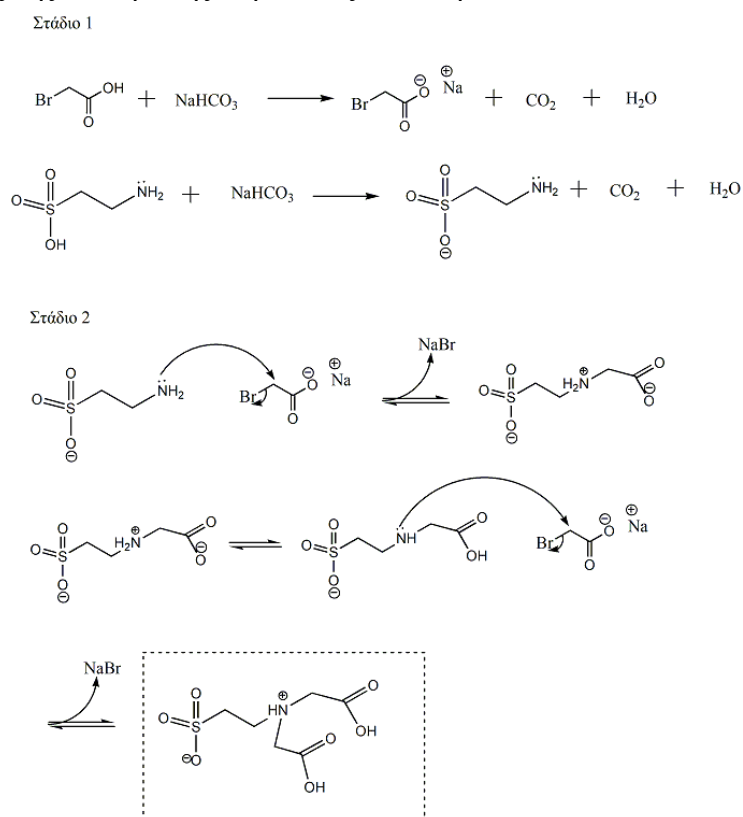
3.3.1 Σύνθεση του υποκαταστάτη H₃BATAU

Ο υποκαταστάτης H₃BATAU μπορεί να συντεθεί ξεκινώντας από ταυρίνη και βρωμοξικό οξύ, σε μία αντίδραση πυρηνόφιλης διμοριακής υποκατάστασης (S_N2). Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το σχήμα της αντίδρασης.



Εικόνα 3.3 : Σχήμα αντίδρασης της σύνθεσης του H₃BATAU.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στην εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Μηχανισμός σύνθεσης του υποκαταστάτη H₃BATAU.

Πειραματική διαδικασία:

Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.1: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του NaH₂BATAU

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [mL]	mmol
Ταυρίνη	6.26	-	50
Βρωμοξικό οξύ	20.4	-	150
Όξινο ανθρακικό νάτριο	16.8	-	200
Νερό	50	50	-
Νιτρικό οξύ 25 %	-	Μερικές σταγόνες	-
Ακετόνη ή Μεθανόλη	-	~ 50-100 ml	-

Σε μία σφαιρική φιάλη των 100 ml τοποθετούνται 6.26 g ταυρίνη, 20.4 g βρωμοξικό οξύ, 50 ml νερό και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Το διάλυμα αναδεύεται και σε αυτό τοποθετούμε σιγά-σιγά και προσεκτικά τα 16.8 g όξινο ανθρακικό νάτριο, ενώ παρατηρείται έντονη απελευθέρωση CO₂ καθώς και το ότι η αντίδραση είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη (η φιάλη ψύχεται). Ύστερα από την προσθήκη του όξινου ανθρακικού νατρίου η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο και της εφαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι τους 120 °C όπου και παρατηρείται αναρροή. Το διάλυμα αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για 8-12 ώρες και στη συνέχεια συμπυκνώνεται μέχρι τα 25 ml και στη συνέχεια ψύχεται. Το τελικό pH του διαλύματος πρέπει να είναι περίπου 2.5. Στη συνέχεια προστίθενται μερικές σταγόνες νιτρικού οξέος μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει pH = 1.5.

Πλέον το προϊόν είναι στην ουδέτερη του μορφή και συνεπώς ως αμινοξύ (δηλαδή ως Zwitterion) δεν θα έχει μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Παρόλα αυτά τοποθετούνται στο διάλυμα 50 – 100 ml ακετόνη ή μεθανόλη (το αποτέλεσμα είναι το ίδιο) και το προϊόν διαχωρίζεται ως μία ημίρευστη μάζα. Η μάζα αυτή ανακρυσταλλώνεται δύο φορές με την ελάχιστη ποσότητα νερού και τελικά καταλήγει να έχει την μορφή διάφανων και άσπρων κρυστάλλων. Η μάζα του προϊόντος καθώς και η απόδοση παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Μάζα προϊόντος και απόδοση από την σύνθεση του NaH₂BATAU.

Μάζα προϊόντος [g]	% Απόδοση
4.7	31

3.3.2 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H₃BATAU

Φασματοσκοπία NMR

Στο φάσμα ¹H NMR της ένωσης εμφανίζονται μία ευρεία κορυφή για το νερό και το HOD και 3 κορυφές για την ένωση. Μία απλή η οποία αντιστοιχεί στα 4 πρωτόνια των μεθυλενομάδων ανάμεσα στην αμινομάδα και την καρβοξυλική ομάδα στην θέση 3.98 ppm, και δύο τριπλές οι οποίες αντιστοιχούν στα 4 πρωτόνια της αιθυλενομάδας, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στην σουλφονική ομάδα και την αμινομάδα στις θέσεις 3.59 ppm με J=7.5 Hz και 3.24 ppm με J=7.5 Hz. Ο λόγος τους είναι περίπου 5:2:2 το οποίο είναι αρκετά κοντά στο θεωρητικό 4:2:2, η απόκλιση οφείλεται στην ευρεία κορυφή του νερού όπου μέρος της επικαλύπτεται με την κορυφή που εμφανίζει μεγαλύτερο ολοκλήρωμα από το αναμενόμενο.

Φασματοσκοπία FT-IR

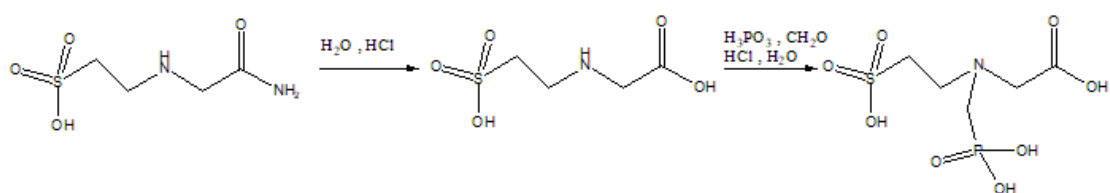
Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες κορυφές με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή των εκτάσεων της σουλφονικής ομάδας στα 1152 cm⁻¹ και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας στα 1707 cm⁻¹. Η κορυφή στα 1240 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των μεθυλενομάδων του μορίου. Επίσης παρατηρείται η ύπαρξη κορυφής έκτασης δεσμών O-H στα 3382 cm⁻¹.

Φασματοσκοπία EDS

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S και Na στην ένωση σε αναλογία ~3:1 το οποίο δείχνει ότι έχει απομονωθεί το άλας με ένα κατιόν νατρίου. Δεν μπορεί να γίνει περαιτέρω ποσοτικοποίηση λόγω της αβεβαιότητας στην ποσότητα C στην ένωση με την χρήση του carbon tape.

3.3.3 Σύνθεση του υποκαταστάτη H₃PMATAU

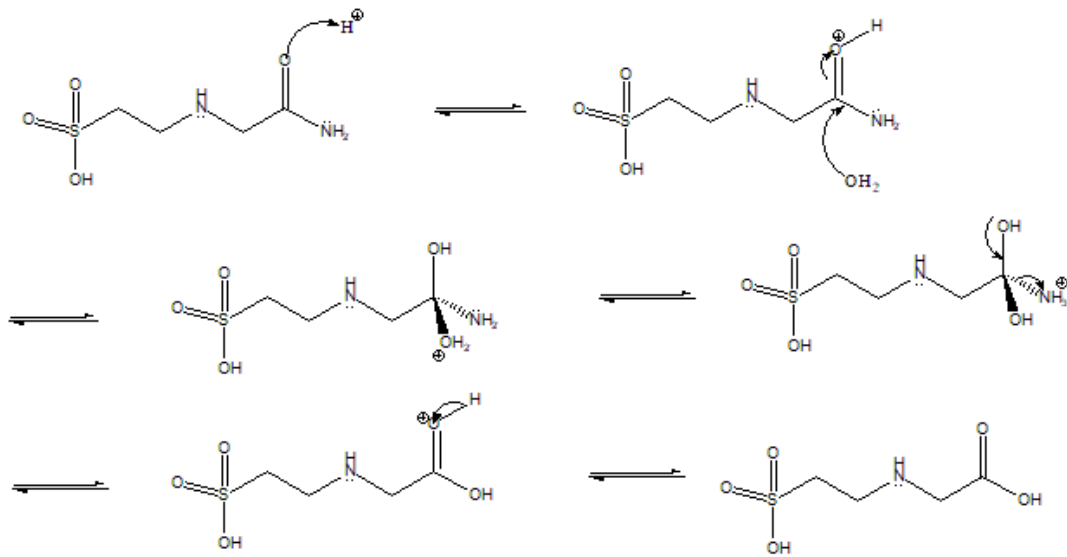
Ο υποκαταστάτης H₃PMATAU έχει μία καρβοξυλική ομάδα λιγότερη από τον υποκαταστάτη H₃BATAU και για αυτό τον λόγο ως πρώτη ύλη δεν χρησιμοποιήθηκε η ταυρίνη. Αντίθετα, η σύνθεσή του μπορεί να ξεκινήσει από την ένωση N-ακετάμιδο-ταυρίνη. Σε πρώτο στάδιο η N-ακετάμιδο-ταυρίνη υδρολύεται σε όξινες συνθήκες προς N-αιθανοϊκή-ταυρίνη. Σε επόμενο στάδιο η N-αιθανοϊκή-ταυρίνη αντιδρά με φωσφορώδες οξύ και φορμαλδεϋδη σε μία αντίδραση συμπύκνωσης Irani-Moedritzer. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το σχήμα της αντίδρασης.



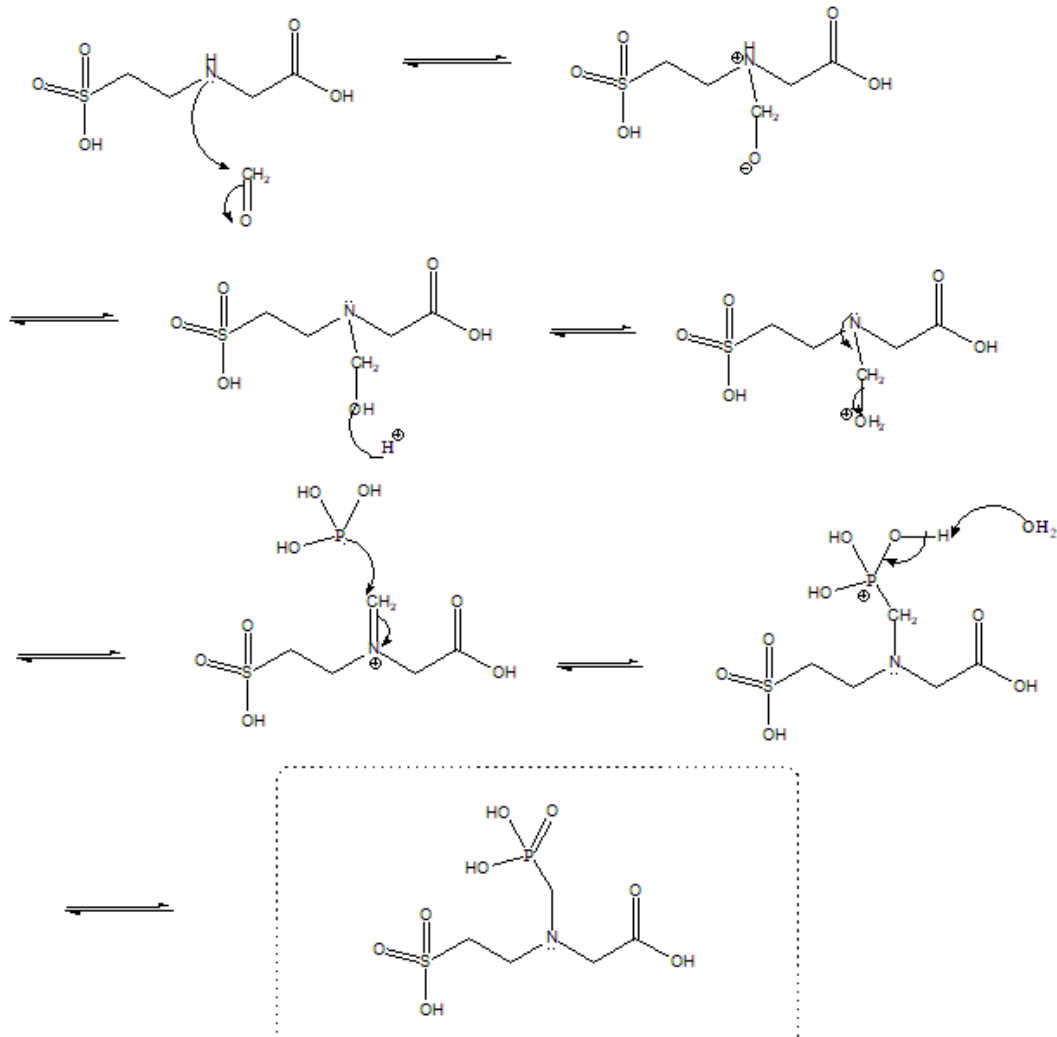
Εικόνα 3.5: Η πορεία σύνθεσης του υποκαταστάτη H₃PMATAU

Ο μηχανισμός της αντίδρασης μπορεί να χωριστεί σε δύο επιμέρους μηχανισμούς. Στην εικόνα 3.6 συνοψίζονται οι μηχανισμοί και των δύο σταδίων, δηλαδή του σταδίου της υδρόλυσης (1^ο στάδιο) και του μηχανισμού της συμπύκνωσης 2^ο στάδιο.

Στάδιο 1 : υδρόλυση



Στάδιο 2 : Συμπύκνωση



Εικόνα 3.6: Μηχανισμός σύνθεσης του Η₄PMATAU

Πειραματική διαδικασία:

Στάδιο 1: Υδρόλυση του αμιδίου

Οι ενώσεις που χρειάζονται για το πρώτο στάδιο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.3: Αντιδραστήρια για το πρώτο στάδιο

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [mL]	mmol
N-ακετάμιδο-ταυρίνη	20	-	50
Υδροχλωρικό οξύ 36%	-	20	-
Νερό	-	60	-

Σε μία σφαιρική φιάλη προστίθενται 20 g N-ακετάμιδο-ταυρίνη, 60 ml νερό, 20 ml πυκνό υδροχλωρίο και ένας μαγνήτης ανάδευσης. Η φιάσκα εμβαπτίζεται με ανάδευση σε ελαιόλουτρο και συνδέεται με έναν ψυκτήρα κάθετα με σκοπό να επιτευχθεί αναρροή κατά τον βρασμό. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για 12 ώρες (overnight). Την επόμενη μέρα αφαιρείται ο ψυκτήρας και το διάλυμα συμπυκνώνεται ελαφρώς για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης. Στη συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης ψύχεται και εμφανίζονται λευκοί κρύσταλλοι. Το προϊόν απομονώνεται με διήθηση και ανακρυσταλλώνεται στην ελάχιστη ποσότητα νερού με τη βοήθεια θέρμανσης. Οι καθαροί πλέον κρύσταλλοι ξηραίνονται στον αέρα για μία μέρα και ζυγίζονται.

Πίνακας 3.4: Μάζα προϊόντος και απόδοση του πρώτου σταδίου

Μάζα προϊόντος [g]	% Απόδοση
5.8	63

Στάδιο 2: Αντίδραση Irani-Moedritzer στην μεθυλένο-καρβόξυ ταυρίνη

Οι ενώσεις που χρειάζονται για το δεύτερο στάδιο παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Αντιδραστήρια για το δεύτερο στάδιο

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [mL]	mmol
N-αιθανοϊκή-ταυρίνη	9.159	-	50
Φωσφορώδες οξύ	12.3		50
Υδροχλωρικό οξύ 36%	-	30	-
Νερό	-	60	-
Διάλυμα φορμαλδεΰδης 36.5% w/w		36	
THF	-	300	-
Διαιθυλαιθέρας		350	

Σε μία δίλιαιμη σφαιρική φιάλη, προστίθενται 12.7 g N-αιθανοϊκή-ταυρίνη, 60 ml νερό και 20 ml πυκνό υδροχλώριο. Η φλάσκα εμβαπτίζεται σε ελαιόλουτρο και συνδέεται με έναν ψυκτήρα κάθετα με σκοπό να επιτευχθεί αναρροή κατά τον βρασμό. 36 ml πυκνής φορμαλδεΰδης τοποθετούνται σε μία προσθετική φιάλη με ισορροπιστή πίεσης, η οποία προσαρμόζεται στον δεύτερο λαιμό της σφαιρικής φιάλης με κλειστή την στρόφιγγα. Στη συνέχεια εφαρμόζεται ανάδευση και θέρμανση μέχρι να επέλθει βρασμός και αναρροή. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για τέσσερις ώρες και στην συνέχεια η στρόφιγγα της προσθετικής φιάλης ανοίγεται και η φορμαλδεΰδη προστίθεται στο υπόλοιπο μίγμα στάγδην στο διάστημα μίας ώρας. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε κατάσταση αναρροής για 12 ώρες (overnight). Την επόμενη μέρα, ο ψυκτήρας αφαιρείται και το μίγμα της αντίδρασης συμπυκνώνεται μέχρι περίπου τα 50 ml και στη συνέχεια ψύχεται. Στο μίγμα προστίθεται 200 ml THF και αναδεύεται έντονα για 5 λεπτά. Μετά την ανάδευση έχει σχηματιστεί ένα γαλάκτωμα το οποίο αφήνεται σε ηρεμία για να διαχωριστεί. Μετά από κάποια ώρα το μίγμα έχει διαχωριστεί σε 2 φάσεις και η κάτω (υδατική φάση) με όγκο περίπου 100 ml κρατείται. Σε αυτή τοποθετούνται 100 ml διαιθυλαιθέρα και αναδεύεται έντονα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός ακόμα γαλακτώματος. Το γαλάκτωμα αυτό αφήνεται σε ηρεμία για να διαχωριστεί και ύστερα από κάποια ώρα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις, από τις οποίες η κάτω (υδατική) φάση, η οποία έχει όγκο ~ 75 ml, συλλέγεται. Το τελευταίο στάδιο επαναλαμβάνεται

άλλη μία φορά με άλλα 100 ml διαιθυλαιθέρα. Η καινούργια κάτω φάση με όγκο περίπου 50 ml συλλέγεται και σε αυτή τοποθετούνται 100 ml THF. Η διαδικασία με την ανάδευση τον σχηματισμό του γαλακτώματος και την συλλογή της κάτω φάσης επαναλαμβάνεται. Η καινούργια κάτω φάση με όγκο περίπου 100 ml συλλέγεται και σε αυτή τοποθετούνται 100 ml διαιθυλαιθέρα και ακολουθεί έντονη ανάδευση. Ξανά συλλέγεται η κάτω φάση και της τοποθετούνται 50 ml διαιθυλαιθέρα. Η παχύρρευστη πλέον κάτω φάση αφήνεται σε ανοιχτό ποτήρι ζέσης για λίγες μέρες και στερεοποιείται σε ένα άσπρο στερεό. Το στερεό αυτό εκπλένεται με λίγη μεθανόλη και διηθείται σε ηθμό με εφαρμογή μειωμένης πίεσης. Στη συνέχεια το στερεό αφήνεται να ξηραθεί στον αέρα για μία μέρα και στη συνέχεια ζυγίζεται και τοποθετείται σε φιαλίδιο.

Πίνακας 3.6: Μάζα προϊόντος και απόδοση του δεύτερου σταδίου

Μάζα προϊόντος [g]	% Απόδοση
6.28	23

3.3.4 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H₄PMATAU

Φασματοσκοπία NMR

¹H NMR

Στο φάσμα ¹H NMR της ένωσης εμφανίζονται μία κορυφή για το νερό που υπάρχει στο δείγμα και 4 κορυφές για την ένωση. Μία απλή η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια της μεθυλενομάδας ανάμεσα στην αμινομάδα και την καρβοξυλική ομάδα στα 4.17 ppm και μία διπλή η οποία αντιστοιχεί στα 2 πρωτόνια της μεθυλενομάδας ανάμεσα στην αμινομάδα και την φωσφονική ομάδα στα 3.41 ppm με J = 12 Hz. Επιπλέον υπάρχουν δύο τριπλές κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα 4 πρωτόνια της αιθυλενομάδας, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στην σουλφονική ομάδα και την αμινομάδα στις θέσεις 3.71 ppm με J = 7.5 Hz και 3.25 ppm με J = 7.5 Hz. Ο λόγος τους είναι περίπου 3:2:2:2. Η απόκλιση από το αναμενόμενο 2:2:2:2 οφείλεται στην μερική επικάλυψη της πρώτης κορυφής με αυτή του διαλύτη.

³¹P NMR

Στο φάσμα ³¹P NMR της ένωσης εμφανίζεται 1 κορυφή. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στον P της μεθυλενοφωσφονικής ομάδας και βρίσκεται στην θέση 6.52 ppm.

Φασματοσκοπία FT-IR

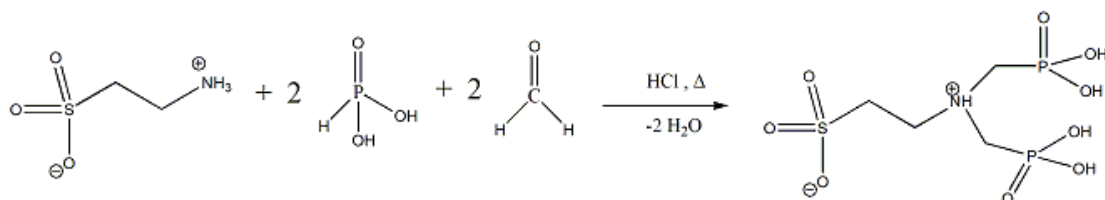
Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες κορυφές με την πιο ξεκάθαρη αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας στα 1726 cm⁻¹. Η κορυφή στα 1239 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των μεθυλενομάδων του μορίου. Οι κορυφές στα 1138 cm⁻¹, 1035 cm⁻¹ και 986 cm⁻¹ προκύπτουν από αλληλεπικάλυψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού P=O και στις δονήσεις έκτασης της σουλφονική ομάδας. Στα ~2700 cm⁻¹ παρατηρείται η έκταση των δεσμών N-H και στα ~3300 των O-H.

Φασματοσκοπία EDS

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, καθώς και η ύπαρξη P στην ένωση. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:1, όπως αναμένεται.

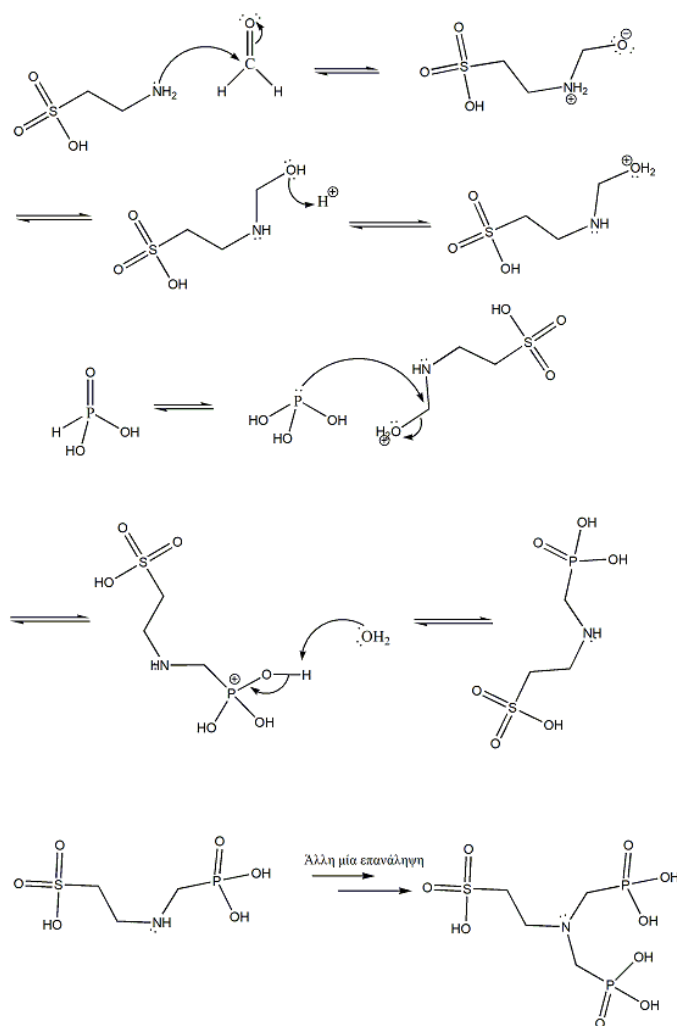
3.3.5 Σύνθεση του υποκαταστάτη H₅P_{TAU}

Ο υποκαταστάτης H₅P_{TAU} μπορεί να συντεθεί από ταυρίνη, φωσφορώδες οξύ και φορμαλδεΐδη σε μία αντίδραση συμπύκνωσης Irani-Moedritzer. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το σχήμα της αντίδρασης.



Εικόνα 3.7: Το σχήμα αντίδρασης της σύνθεσης του υποκαταστάτη H₅P_{TAU}

Ενώ ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στην εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Μηχανισμός της αντίδρασης σύνθεσης του υποκαταστάτη H₅P_{TAU}

Πειραματική διαδικασία:

Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.7: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του H₃P₂TAU

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [mL]	mmol
Ταυρίνη	6.26	-	50
Φωσφορώδες οξύ	8.2	-	100
Διάλυμα φορμαλδεΰδης 36.5% w/w	-	16	-
Νερό	-	80	-
Υδροχλωρικό οξύ 36 %	-	20	-
Ακετόνη	-	-	-
Αιθανόλη	-	-	-
Διαιθυλαιθέρας	-	-	-
Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 2M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-

Σε μία δίλαιομη σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετούνται 80 ml νερό, 6.26 g ταυρίνης, 8.2 g φωσφορώδους οξέος και 20 ml 36 % υδροχλωρικού οξέος. Σε μία προσθετική φιάλη τοποθετούνται 16 ml διαλύματος φορμαλδεΰδης 36.5 %. Η προσθετική φιάλη συνδέεται με το πλευρικό λαιμό της φιάλης, ενώ ο κεντρικός λαιμός συνδέεται με ένα ψυκτήρα Graham. Η φιάλη βυθίζεται μέχρι την μέση σε ένα ελαιόλουτρο και θερμαίνεται υπό ανάδευση μέχρι το μίγμα να φτάσει σε βρασμό. Στη συνέχεια, αφήνεται υπό βρασμό για μία ώρα και ύστερα στο επί βρασμό διάλυμα εισάγεται φορμαλδεΰδη από την προσθετική φιάλη με ρυθμό τέτοιο που η προσθήκη να διαρκέσει γύρω στη μία ώρα. Μετά την προσθήκη όλης της ποσότητας της φορμαλδεΰδης το μίγμα βράζει και αναδεύεται υπό αναρροή για τουλάχιστον 20 ώρες. Στη συνέχεια διακόπτεται η θέρμανση, αλλά όχι η ανάδευση, και το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί και να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για διάστημα περίπου 1-2 ωρών. Στη συνέχεια, το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι τα 25 ml και σε αυτό προστίθεται 20 ml αιθανόλη υπό ανάδευση. Μετά προστίθεται στο διάλυμα 60 ml διαιθελικού αιθέρα και το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Συλλέγεται η υδατική (κάτω) φάση και σε αυτή προστίθενται 20 ml αιθανόλης και μετά ξανά 50 ml αιθέρα. Το διάλυμα διαχωρίζεται ξανά σε δύο φάσεις και συλλέγεται πάλι η υδατική. Για μια ακόμα φορά προστίθεται

στο διάλυμα 20 ml αιθανόλης και μετά 40 ml ακετόνης υπό έντονη ανάδευση με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του διαλύματος σε δύο φάσεις, ένα υπέρκορο υγρό και ένα διάλυμα που περιέχει τους οργανικούς διαλύτες. Συλλέγεται το υπέρκορο υγρό και η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 2 φορές. Ύστερα από τις επαναλήψεις το προϊόν έχει πάρει την μορφή μίας ημιστερεής μάζας. Σε αυτή την μάζα προστίθεται 30 ml ακετόνης και με την βοήθεια μίας μεταλλικής σπάτουλας αναδεύεται το μίγμα με σκοπό τον επιπλέον καθαρισμό της ένωσης. Η ακετόνη αποχύνεται και τοποθετούνται στην ένωση 40 ml αιθανόλης. Με ανάδευση και με θέρμανση το προϊόν διαλύεται στην αιθανόλη και στο διάλυμα προστίθενται 60 ml αιθέρα, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό φάσεων. Κρατείται η φάση με την ένωση (υπέρκορο υγρό) και σε αυτή προστίθεται 20 ml νερού. Με ανάδευση η ένωση διαλύεται στο νερό και σε αυτή προστίθεται στο διάλυμα στερεό NaOH μέχρι το pH να φτάσει την τιμή 10.0. Στο διάλυμα του άλατος της ένωσης προστίθενται 40 ml αιθανόλης με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του διαλύματος σε δύο φάσεις. Η κάτω φάση περιέχει την καθαρή ένωση. Αυτή συλλέγεται και με θέρμανση μέχρι ξηρού απομακρύνονται οι διαλύτες και μέρος του νερού και τελικά απομονώνεται ένα άσπρο-μπεζ στερεό. Το στερεό αυτό τοποθετείται σε προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο και θερμαίνεται σε φούρνο στους 120 °C για 20 λεπτά. Η μάζα του προϊόντος καθώς και η απόδοση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Μάζα προϊόντος και απόδοση της σύνθεσης του $\text{Na}_5\text{PTAU}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Μάζα προϊόντος [g]	% Απόδοση
7.992	33.2

3.3.6 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H₅PTAU

Φασματοσκοπία NMR

¹H NMR:

Στο φάσμα ¹H NMR της ένωσης εμφανίζονται μία κορυφή για το νερό που υπάρχει στο δείγμα και τρεις κορυφές για την ένωση. Μία διπλή η οποία αντιστοιχεί στα 4 πρωτόνια των μεθυλενομάδων ανάμεσα στην αμινομάδα και τις φωσφονικές ομάδες και εμφανίζεται στην θέση 3.46 ppm με J = 12 Hz. Δύο τριπλές οι οποίες αντιστοιχούν στα 4 πρωτόνια της αιθυλενομάδας, η οποία βρίσκεται ανάμεσα στην σουλφονική ομάδα και την αμινομάδα στις θέσεις 3.78 ppm με J = 7.5 Hz και 3.29 ppm με J = 6 Hz. Ο λόγος τους είναι περίπου 2:1:1 όπως αναμένεται.

³¹P NMR:

Στο φάσμα ³¹P NMR της ένωσης εμφανίζεται 1 κορυφή. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στον P της μεθυλενοφωσφονικής ομάδας και βρίσκεται στην θέση 6.82 ppm.

Φασματοσκοπία FT-IR

Στο φάσμα IR της ένωσης Na₅PTAU·4H₂O παρατηρούνται διάφορες κορυφές με τις πιο σημαντικές να είναι στα 1201 cm⁻¹ η οποία οφείλεται κυρίως στις δονήσεις κάμψης των μεθυλενομάδων, και αυτές στα 1096 cm⁻¹, 1047 cm⁻¹ και 967 cm⁻¹ οι οποίες οφείλονται σε αλληλοεπικάλυψη κορυφών οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των δεσμών P=O και στις δονήσεις έκτασης της σουλφονική ομάδας. Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών O-H γύρω από την περιοχή των 3150 cm⁻¹.

Φασματοσκοπία EDS

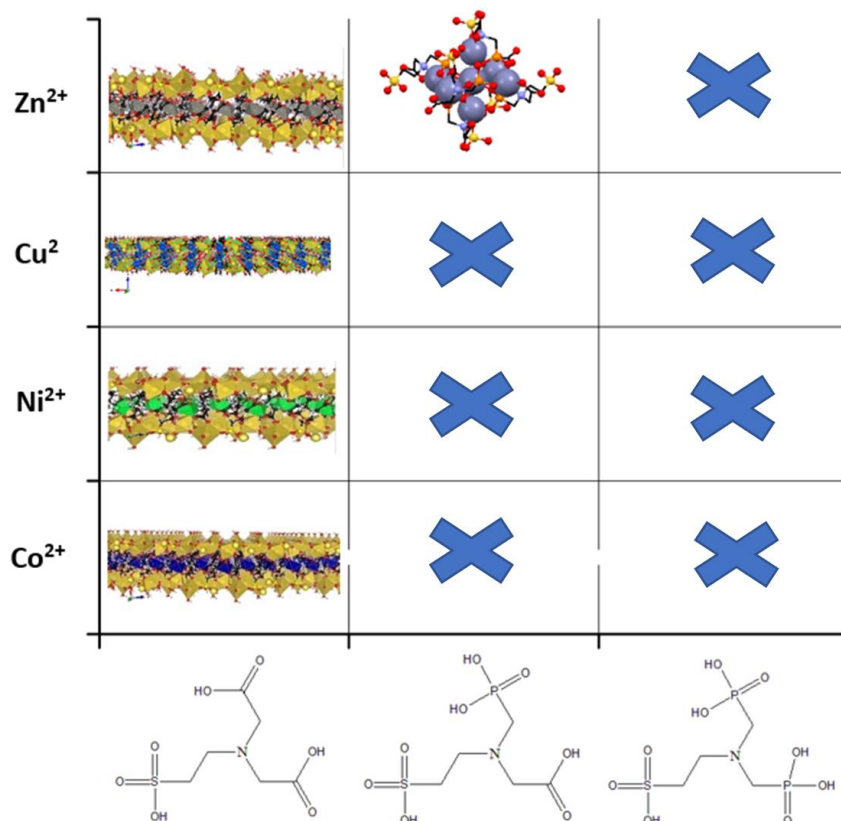
Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S και P στην ένωση. Ο λόγος τους είναι περίπου 2:1, όπως αναμένεται. Επιπλέον υπάρχει Na, καθώς απομονώθηκε μελετήθηκε το μετά νατρίου άλας της ένωσης.

3.4 Πειραματικό μέρος σύνθεσης μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν τα προϊόντα των αντιδράσεων των υποκαταστατών που συντέθηκαν, με τα τέσσερα τελευταία δισθενή μεταλλικά ιόντα της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, δηλαδή Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , και Zn^{2+} .

3.4.1 Ενώσεις χωρίς βοηθητικούς συνυποκαταστάτες

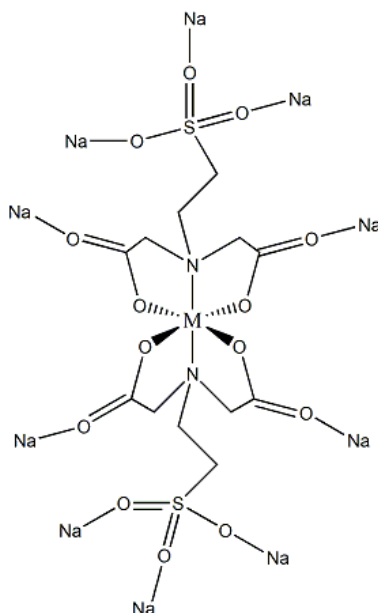
Αρχικά, σειρά έχουν οι ενώσεις χωρίς βοηθητικούς συνυποκαταστάτες, οι οποίες είναι τέσσερις. Ο υποκαταστάτης H_3BATAU έδωσε ενώσεις και με τα τέσσερα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν. Ο υποκαταστάτης H_4PMATAU έδωσε μία ένωση με τον Zn^{2+} και ο υποκαταστάτης H_5PTAU δεν έδωσε καμία ένωση με ικανοποιητική κρυσταλλικότητα. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στην εικόνα 3.9.



Εικόνα 3.9: Τα προϊόντα των αντιδράσεων των υποκαταστατών-3d μετάλλων

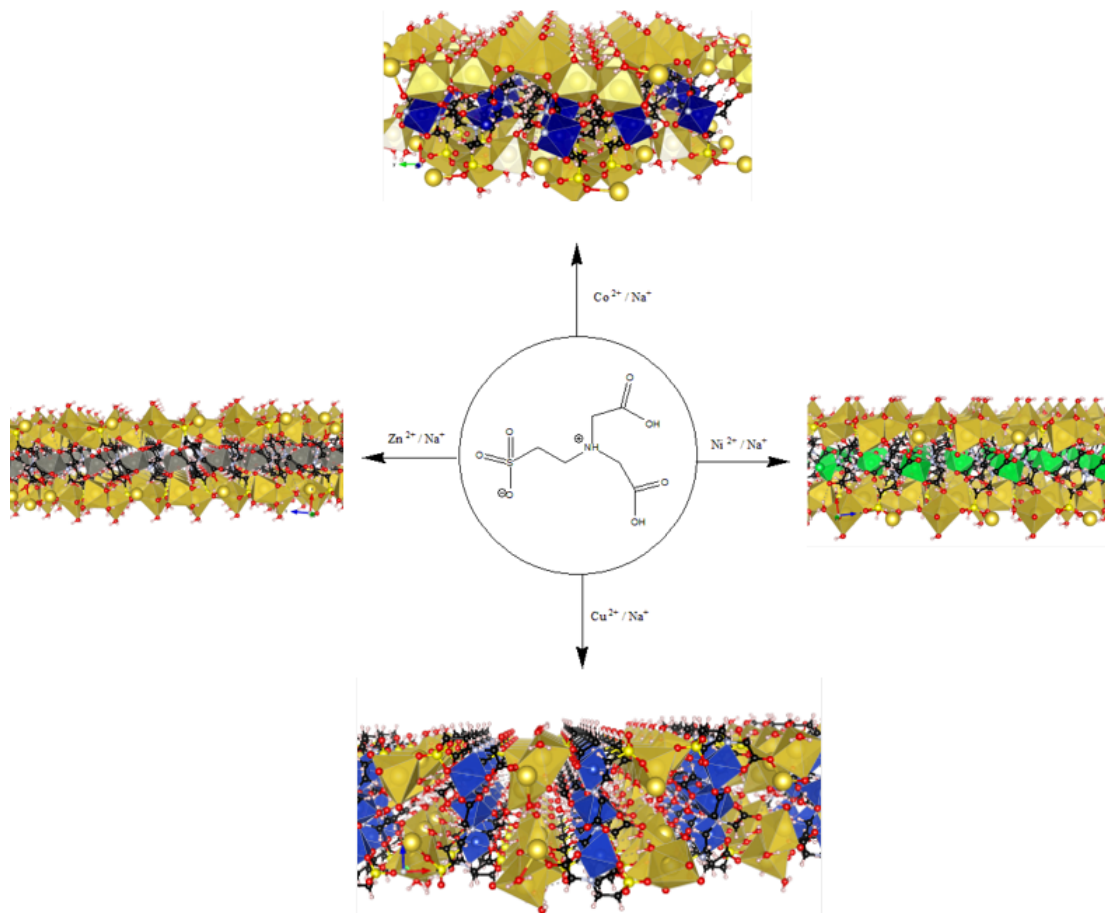
3.4.2 Ενώσεις H₃BATAU και 3d μεταβατικών μετάλλων

Εδώ παρουσιάζονται οι ενώσεις που προέκυψαν από την αντίδραση του υποκαταστάτη H₃BATAU με κάποιο άλας των μεταβατικών μετάλλων της τρίτης σειράς σε αναλογία 2:1 και με βάση υδροξειδίου του νατρίου. Οι αντιδράσεις με ιόντα M²⁺ όπου M²⁺ = Co²⁺, Ni²⁺ και Zn²⁺ σε σχετικώς ουδέτερα pH έδωσαν την δομική μονάδα της εικόνας 3.10.



Εικόνα 3.10: Η δομική μονάδα της οικογένειας fac-[M(BATAU)₂ Na₄(H₂O)₁₀]_n με M = Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺.

Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτής της οικογένειας μετάλλων είναι 2D φυλλωτοί ενυδρίτες και είναι ισοδομικά, γεγονός που δίνει την δυνατότητα συστηματικής μελέτης των ιδιοτήτων τους συναρτήσει του κεντρικού μετάλλου. Η αντίδραση της ένωσης H₃BATAU με κάποιο άλας χαλκού και βάση υδροξειδίου του νατρίου έδωσε ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα τα οποία δεν μπορούσαν να διαχωριστούν από το διάλυμα ως κρύσταλλοι, παρά μόνο με πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, όμως έτσι παγιδούνταν πολλές προσμείξεις από το μίγμα της αντίδρασης. Συνεπώς, για την σύνθεση της ένωσης του χαλκού με τον υποκαταστάτη H₃BATAU ακολουθήθηκε άλλη πορεία. Στην επόμενη εικόνα 3.11 συνοψίζονται τα προϊόντα που περιγράφηκαν.



Εικόνα 3.11: Τα προϊόντα των αντιδράσεων H₃BATAU – κατιόντων μεταβατικών μετάλλων 3^{ης} σειράς και κατιόντων νατρίου. Όλα τα υλικά αυτής της οικογένειας είναι 2D-Layered Hydrates.

3.4.3 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υλικών H₃BATAU – 3d μεταβατικών μετάλλων



Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.9: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του fac-[Co₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	mmol
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.24	-	1
NaH ₂ BATAU	0.45	-	1.5
NaOH [2M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H ₂ O	-	20	-

Σε ένα πλαστικό ποτήρι από πολυπροπυλένιο (PP) τοποθετούνται 0.24 g CoCl₂·6H₂O, 0.45 g NaH₂BATAU και 20 ml νερού . Στο ποτήρι επίσης τοποθετείται μαγνητάκι και το διάλυμα αναδεύεται. Το pH του μίγματος είναι 1.73. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα NaOH 2M μέχρι το τελικό pH να φτάσει την τιμή 5.7. Στη συνέχεια αφαιρείται ο μαγνήτης, το διάλυμα διηθείται για αφαίρεση πιθανών σωματιδίων και αφήνεται να εξατμιστεί μερικώς. Μετά από μερικές μέρες ελαφρώς κόκκινοι κρύσταλλοι εμφανίζονται οι οποίοι διηθούνται και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

Πίνακας 3.10: Μάζα προϊόντος της σύνθεσης του fac-[Co₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Μάζα προϊόντος [g]
0.17



Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.11: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	mmol
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,29	-	1
NaH_2BATAU	0,45	-	1.5
NaOH [2M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2O	-	20	-

Σε ένα πλαστικό ποτήρι από πολυπροπυλένιο (PP) τοποθετούνται 0.29 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.45 g NaH_2BATAU και 20 ml νερού. Στο ποτήρι επίσης τοποθετείται μαγνητάκι και το διάλυμα αναδεύεται. Το pH του μίγματος είναι 1.65. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται σταγόδη διάλυμα NaOH 2M μέχρι το τελικό pH να φτάσει την τιμή 7.4. Στη συνέχεια αφαιρείται ο μαγνήτης, το διάλυμα διηθείται για αφαίρεση πιθανών σωματιδίων και αφήνεται να εξατμιστεί μερικώς. Μετά από μερικές μέρες, ελαφρώς μπλε κρύσταλλοι εμφανίζονται οι οποίοι διηθούνται και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

Πίνακας 3.12: Μάζα προϊόντος της σύνθεσης του $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Μάζα προϊόντος [g]
0.14



Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.13: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του fac-[Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	mmol
CuSO₄·5H₂O	0,25	-	1
NaH₂BATAU	0,45	-	1.5
NaOH_(s)	0,12	-	3
NaOH_(aq) [2M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	3
H₂O	-	40	-

Σε ένα ποτήρι ζέσης τοποθετούνται 0.25 g CuSO₄·5H₂O, 0.12 g NaOH και 25 ml νερού και ένας μαγνήτης ανάδευσης. Το μείγμα αναδεύεται μέχρι να αντιδράσει πλήρως το υδροξείδιο του νατρίου με το άλας του χαλκού δίνοντας ένυδρο υδροξείδιο του χαλκού σε μορφή ζελατινοειδούς ίζηματος. Το ίζημα διηθείται με διήθηση βαρύτητας και το ίζημα του ένυδρου υδροξειδίου του χαλκού εκπλένεται με απιονισμένο νερό και συλλέγεται. Στην συνέχεια, όλη η ποσότητα του ένυδρου υδροξειδίου του χαλκού τοποθετείται σε ένα πλαστικό ποτήρι από πολυπροπυλένιο (PP) μαζί με 0.45 g NaH₂BATAU και 20 ml νερού. Στο ποτήρι επίσης τοποθετείται μαγνητάκι και το διάλυμα αναδεύεται. Το pH του μίγματος είναι 1.7. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται σταγδην διάλυμα NaOH 2M μέχρι το τελικό pH να φτάσει την τιμή 6.0. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο μαγνήτης και το διάλυμα διηθείται για αφαίρεση πιθανών σωματιδίων και αφήνεται να εξατμιστεί μερικώς. Μετά από μερικές μέρες εμφανίζονται μπλε πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα.

Πίνακας 3.14: Μάζα προϊόντος της σύνθεσης του fac-[Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n

Μάζα προϊόντος [g]
0.19



Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3.15: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	mmol
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.29	-	1
NaH_2BATAU	0.45	-	1.5
NaOH [2M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2O	-	20	-

Σε ένα πλαστικό ποτήρι από πολυπροπυλένιο (PP) τοποθετούνται 0.29 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.45 g NaH_2BATAU και 20 ml νερού. Στο ποτήρι επίσης τοποθετείται μαγνητάκι και το διάλυμα αναδεύεται. Το pH του μίγματος είναι 1.79. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα NaOH 2M μέχρι το τελικό pH να φτάσει την τιμή 7.4. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο μαγνήτης, το διάλυμα διηθείται για αφαίρεση πιθανών σωματιδίων και αφήνεται να εξατμιστεί μερικώς. Μετά από μερικές μέρες διάφανοι κρύσταλλοι εμφανίζονται οι οποίοι διηθούνται και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

Πίνακας 3.16: Μάζα προϊόντος της σύνθεσης του $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Μάζα προϊόντος [g]
0.17

3.4.4 Χαρακτηρισμός προϊόντων H₃BATAU – 3d μεταβατικών μετάλλων

Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των υλικών της οικογένειας δίνονται στον πίνακα 3.17 .

Πίνακας 3.17: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των υλικών της οικογένειας BATAU

Ένωση	[Co ₂ Na ₈ (BATAU) ₄ (H ₂ O) ₂₀] _n	[Ni ₂ Na ₈ (BATAU) ₄ (H ₂ O) ₂₀] _n	[Cu ₃ Na ₆ (BATAU) ₄ (H ₂ O) ₁₃] _n	[Zn ₂ Na ₈ (BATAU) ₄ (H ₂ O) ₂₀] _n
Μοριακός τύπος	C ₂₄ H ₇₂ Co ₂ N ₄ Na ₈ O ₄₈ S ₄	C ₂₄ H ₇₂ Ni ₂ N ₄ Na ₈ O ₄₈ S ₄	C ₂₄ H ₅₈ Cu ₃ N ₄ Na ₆ O ₄₁ S ₄	C ₂₄ H ₇₂ Zn ₂ N ₄ Na ₈ O ₄₈ S ₄
Μοριακός βάρος	1614,87	1614,39	1515.55	1627.78
Κρυσταλλικά σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P c a 2 ₁	P 2 ₁ /c
a (Å)	12.659(3)	12.7040(19)	19.730(2)	12.6930(17)
b (Å)	11.686(2)	11.6938(16)	9.9642(11)	11.7009(15)
c (Å)	10.154(2)	10.111(2)	27.556(3)	10.1821(13)
α (deg)	90	90	90	90
β (deg)	96.714(6)	96.638(9)	90	96.667(4)
γ (deg)	90	90	90	90
Όγκος κυψελίδας (Å ³)	1491.81	1492	5417.34	1502.01
Z,Z'	2,0	2,0	4,0	4,0
R-Factor(%)	5.96	6.71	8,26	4,37

Φασματοσκοπία FT-IR

fac-[Co₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται μετατοπίσεις στις αντίστοιχες κορυφές με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή της σουλφονικής ομάδας στα 1165 cm⁻¹ αντί για 1152 cm⁻¹ και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1707 cm⁻¹

στα 1607 cm^{-1} . Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών O-H γύρω από την περιοχή των $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$.

fac-[Ni₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται μετατοπίσεις στις αντίστοιχες κορυφές με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή της σουλφονικής ομάδας στα 1160 cm^{-1} αντί για 1152 cm^{-1} και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1707 cm^{-1} στα 1607 cm^{-1} . Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών O-H γύρω από την περιοχή των $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$.

fac-[Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n

Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται μετατοπίσεις στις αντίστοιχες κορυφές με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή της σουλφονικής ομάδας στα 1160 cm^{-1} αντί για 1152 cm^{-1} και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1707 cm^{-1} στα 1604 cm^{-1} . Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών O-H γύρω από την περιοχή των $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$.

fac-[Zn₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται μετατοπίσεις στις αντίστοιχες κορυφές με αυτές του ελεύθερου υποκαταστάτη, με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή της σουλφονικής ομάδας στα 1160 cm^{-1} αντί για 1152 cm^{-1} και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1707 cm^{-1} στα 1604 cm^{-1} . Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών O-H γύρω από την περιοχή των $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$.

Φασματοσκοπία EDS

fac-[Co₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, Na, και Co. Ο μοριακός λόγος τους είναι περίπου 2:4:1, όπως αναμένεται. Η ποσότητες στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια μέσω αυτής της τεχνικής όπως

είναι γνωστό και επίσης υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στην ποσότητα του άνθρακα λόγω της χρήσης carbon tape.

fac-[Ni₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, Na, και Ni. Ο μοριακός λόγος τους είναι περίπου 2:4:1, όπως αναμένεται. Η ποσότητες στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια μέσω αυτή της τεχνικής όπως είναι γνωστό και επίσης υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στην ποσότητα του άνθρακα λόγω της χρήσης carbon tape.

fac-[Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, Na, και Cu. Ο μοριακός λόγος τους είναι περίπου 4:6:3, όπως αναμένεται. Η ποσότητες στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια μέσω αυτή της τεχνικής όπως είναι γνωστό και επίσης υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στην ποσότητα του άνθρακα λόγω της χρήσης carbon tape.

fac-[Zn₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, Na, και Zn. Ο μοριακός λόγος τους είναι περίπου 2:4:1, όπως αναμένεται. Η ποσότητες στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια μέσω αυτή της τεχνικής όπως είναι γνωστό και επίσης υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στην ποσότητα του άνθρακα λόγω της χρήσης carbon tape.

Στοιχειακή ανάλυση CHN



Πίνακας 3.18: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{fac-}[\text{Co}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

$[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$	% C	% H	% N
Αναμενόμενη	17.85	4.49	3.47
Πειραματική	18.092	4.626	3.331



Πίνακας 3.19: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

$[\text{Ni}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$	% C	% H	% N
Αναμενόμενη	17.86	4.50	3.47
Πειραματική	18.077	4.603	3.932



Πίνακας 3.20: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{fac-}[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$

$[\text{Cu}_3 \text{Na}_6 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$	% C	% H	% N
Αναμενόμενη	19.02	3.86	3.70
Πειραματική	18.981	4.195	3.587



Πίνακας 3.21: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{fac-}[\text{Zn}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

$[\text{Zn}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$	% C	% H	% N
Αναμενόμενη	17.71	4.46	3.44
Πειραματική	17.278	4.308	3.843

TGA

Σε όλα τα υλικά παρατηρήθηκε κλιμακωτή μείωση της μάζας με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναμένεται, αρχικά λόγω της αφυδάτωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες και της θερμικής διάσπασης σε υψηλότερες. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναμενόμενες και πειραματικές τιμές για την ποσοστιαία απώλεια μάζας λόγω αφυδάτωσης



Πίνακας 3.22: Απώλεια μάζας του υλικού $\text{fac-}[\text{Co}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Αναμενόμενη	22.3%
Πειραματική	22.06%



Πίνακας 3.23: Απώλεια μάζας του υλικού $\text{fac-}[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Αναμενόμενη	22.3%
Πειραματική	21.14%



Πίνακας 3.24: Απώλεια μάζας του υλικού $\text{fac-}[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$

Αναμενόμενη	15.44%
Πειραματική	18.09%



Πίνακας 3.25: Απώλεια μάζας του υλικού $\text{fac-}[\text{Zn}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Αναμενόμενη	22.1%
Πειραματική	21.1%

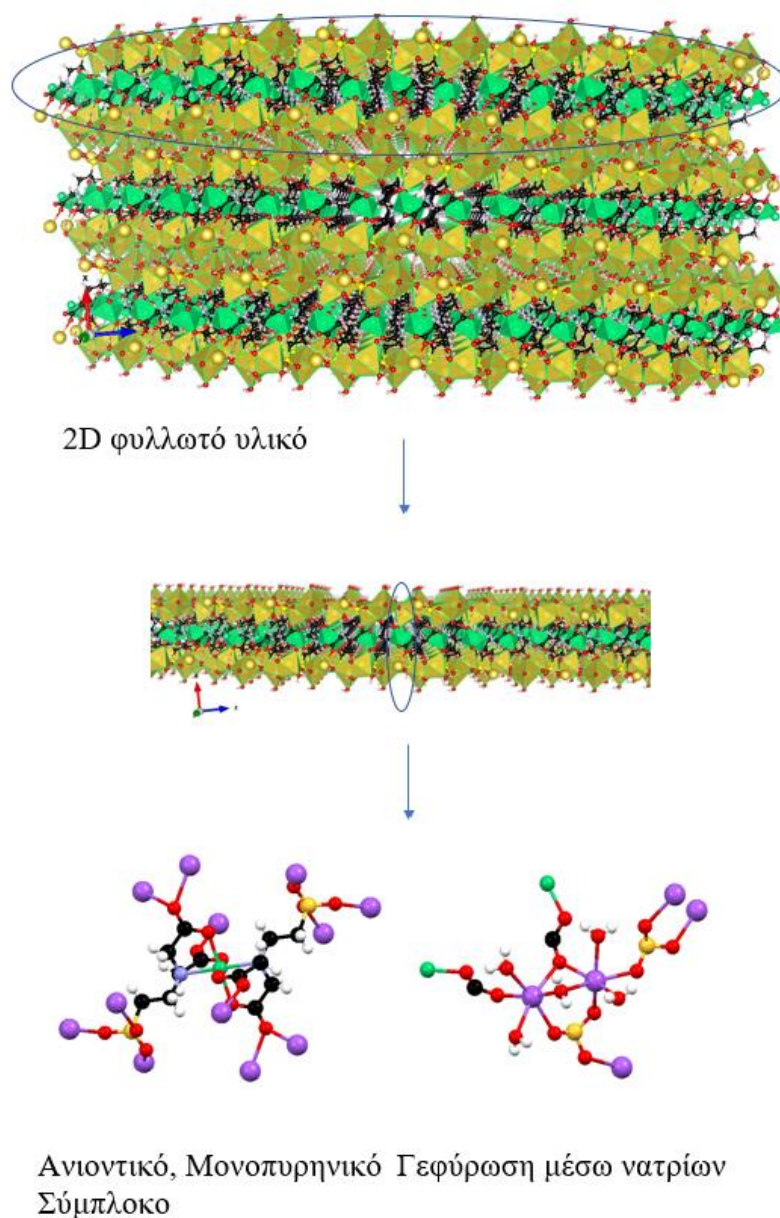
Ανάλυση κρυσταλλικών δομών

Η οικογένεια $\text{fac-[M}^{\text{II}}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$

Λόγω της ισοδομικότητας που εμφανίζουν αυτά τα υλικά θα γίνει μία κοινή ανάλυση. Η κρυσταλλική δομή αυτών των υλικών έχει το M^{II} σε οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής, με δύο υποκαταστάτες $[\text{BATAU}]^{3-}$ να είναι συναρμοσμένοι μαζί του από το N της αμινομάδας και τα O των καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας έτσι τέσσερις πολύ σταθερούς πενταμελείς δακτυλίους γύρω από το M^{II} . Τα ελεύθερα οξυγόνα των τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων γύρω από το M^{II} δημιουργούν δεσμούς με τα κατιόντα Na^+ του υλικού. Οι καρβοξυλικές ομάδες χωρίζονται σε ζεύγη όπου το ένα ζεύγος συναρμόζεται με δύο κατιόντα Na^+ και το άλλο με ένα. Λόγω απώσεων το καρβοξύλιο που συναρμόζεται με δύο κατιόντα Na^+ είναι αντιδιαμετρικά ως προς το άλλο καρβοξύλιο του ζεύγους του που επίσης ενώνεται με δύο κατιόντα Na^+ . Αναγκαστικά και το άλλο ζεύγος καρβοξυλίων που ενώνεται με ένα Na^+ θα είναι αντιδιαμετρικά με το άλλο καρβοξύλιο που ενώνεται επίσης με ένα Na^+ . Η σουλφονική ομάδα είναι συναρμοσμένη και από τα τρία της οξυγόνα με κατιόντα Na^+ και συμμετέχει στο δίκτυο δεσμών που πολυμερίζει το κεντρικά σύμπλοκο. Αρχικά η σουλφονική ομάδα συμμετέχει στον σχηματισμό του διπυρηνικού cluster ιόντων Na^+ στο οποίο γεφυρώνει τα δύο Na^+ . Τα Na^+ επίσης γεφυρώνονται από ένα μόριο νερού το οποίο είναι συναρμοσμένο και στα δύο Na^+ με μ_2 τρόπο. Τα δύο Na^+ επίσης γεφυρώνονται με ένα από τα οξυγόνα του καρβοξυλικού οξέος του ζεύγους εκείνου που συναρμόζονται με δύο Na^+ .

Επιπλέον, δύο τερματικά μόρια νερού είναι συναρμοσμένα σε κάθε ιόν Na^+ . Το περιβάλλον συναρμογής του Na^+ περιέχει λοιπόν δύο τερματικά μόρια νερού, ένα τερματικό καρβοξύλιο, μία τερματική σουλφονική ομάδα, ένα γεφυρωτικό μ_2 μόριο νερού, ένα γεφυρωτικό μ_2 οξυγόνο καρβοξυλίου, και μία γεφυρωτική σουλφονική ομάδα. Έτσι κάθε νάτριο έχει γύρω του έξι άτομα οξυγόνου. Επιπλέον για κάθε διπυρηνικό cluster Na^+ υπάρχουν 5 μόρια νερού 4 τερματικά και 1 γεφυρωτικό. Με αυτόν τον τρόπο η σύνδεσης του υποκαταστάτη με το κεντρικό ιόν M^{II} σχηματίζοντας το κεντρικό ανιοντικό σύμπλοκο που έχει φορτίο «-4», έλκει ιόντα Na^+ και σχηματίζεται έτσι ένα 2D πολυμερές συναρμογής. Στη συνέχεια τα φύλλα που σχηματίζονται από τον πολυμερισμό, πακετάρονται μέσω των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα σε μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων της σουλφονικής ομάδας και υδρογόνων των

τερματικά συναρμοσμένων νερών στα ιόντα νατρίου του απέναντι φύλλου. Επειδή οι σουλφονικές ομάδες του κεντρικού συμπλόκου είναι αντιδιαμετρικά η μία από την άλλη, ο σχηματισμός των φύλλων γίνεται με τέτοιο τρόπο όπου τα νάτρια συσσωρεύονται στο εξωτερικό του κάθε φύλλου και τα M^{II} στο εσωτερικό δημιουργώντας έτσι ένα 2D Layered Hydrate υλικό, με όλα τα συναρμοσμένα νερά στην άνω και κάτω επιφάνεια του κάθε φύλλου. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην εικόνα 3.12.

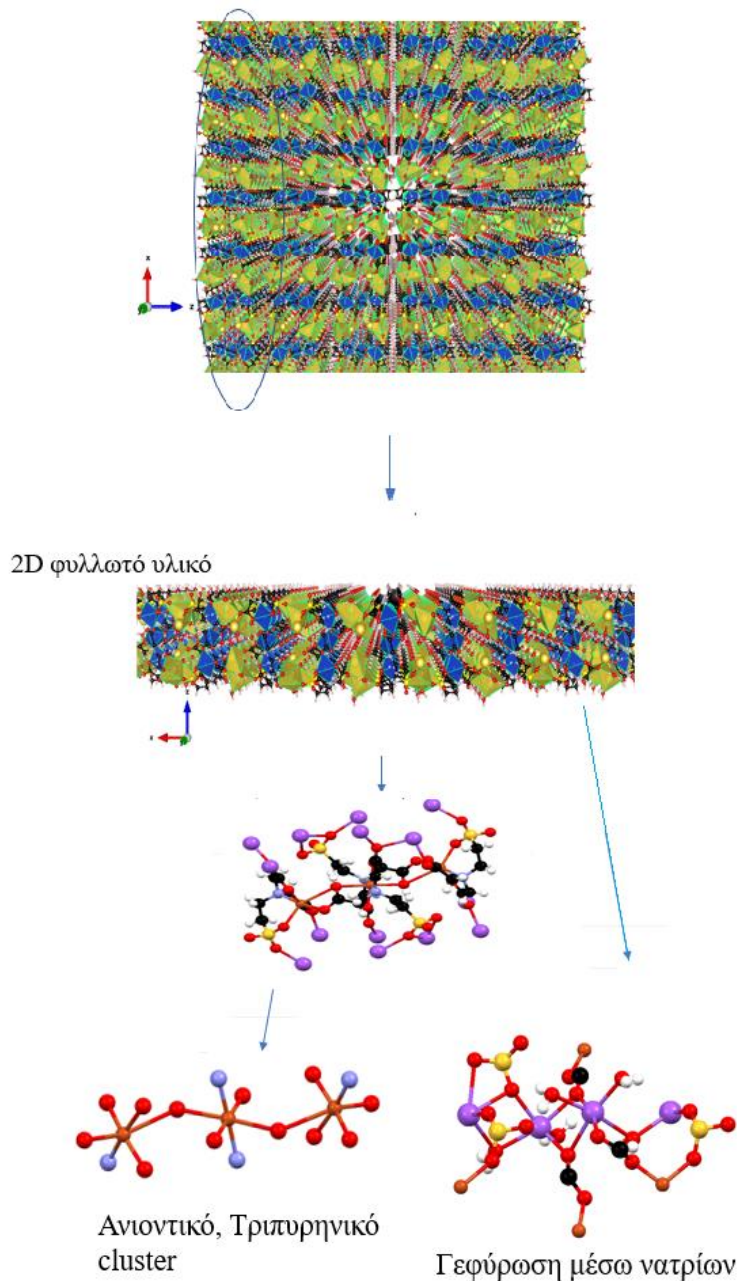


Εικόνα 3.12: Δομική ανάλυση της οικογένειας $[M^{II}_2 Na_8 (BATAU)_4 (H_2O)_{20}]_n$, $M^{II} = Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}$

Το υλικό $\text{fac-}[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$

Η κρυσταλλική δομή αυτού του υλικού περιέχει ένα κεντρικό τριπυρηνικό cluster $(\text{Cu}^{2+})_3([\text{BATAU}]^{3-})_4$ το οποίο για να αντισταθμίσει το φορτίο αντιδρά με 6 κατιόντα Na^+ και σχηματίζει ένα πολυμερές. Η κεντρική μονάδα περιέχει το κλασικό σύμπλοκο που σχηματίζεται ανάμεσα στο κατιόν μεταβατικού μετάλλου και στην προκειμένη περίπτωση Cu^{2+} , αλλά επιπλέον 2 από τα μη συναρμοσμένα οξυγόνα των καρβοξυλικών οξέων συναρμόζονται σε ένα κατιόν χαλκού το καθένα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υλικά που συναρμόζονται σε κατιόντα Na^+ . Επιπλέον αυτά τα εξωτερικά ιόντα δισθενούς χαλκού αντιδρούν με άλλα ανιόντα του υποκαταστάτη και έτσι 2 ακόμα $[\text{BATAU}]^{3-}$ συναρμόζονται στα εξωτερικά ιόντα χαλκού και δρουν ως τερματικοί χηλικοί υποκαταστάτες σχηματίζοντας έτσι το κεντρικό τριπυρηνικό σύμπλοκο. Το επιπλέον αρνητικό φορτίο που υπάρχει στο σύμπλοκο αντισταθμίζεται από τα ιόντα Na^+ της δομής τα οποία έχουν δεσμούς ιοντικής φύσης με τις σουλφονικές ομάδες του κεντρικού cluster και με διάφορα μη συναρμοσμένα οξυγόνα καρβοξυλικών οξέων. Σε αντίθεση με τα υλικά των υπόλοιπων μεταβατικών μετάλλων τα ιόντα Na^+ σχηματίζουν πολυμερική δομή στην οποία συνδέονται από οξυγόνα με μ_2 τρόπο είτε από γεφυρωτικό οξυγόνο σουλφονικής ομάδας είτε από γεφυρωτικό μόριο νερού είτε από γεφυρωτικό οξυγόνο καρβοξυλικού οξέος. Επιπλέον παρατηρούνται διάφοροι δακτύλιοι, μερικούς από τους οποίους περιέχουν ιόντα Na^+ , ιόντα Cu^{2+} , καρβοξυλική ομάδα, σουλφονική ομάδα και γεφυρωτικά μ_2 μόρια νερού. Τελικά με τον τρόπο αυτό συναρμογής του υποκαταστάτη σχηματίζονται πάλι 2D-φύλλα τα οποία όμως αυτή την φορά δεν έχουν την μορφολογία των προηγούμενων υλικών όσον αφορά την δημιουργία στρώσεων ιόντων νατρίου–ιόντων μεταβατικού μετάλλου και ξανά ιόντων νατρίου αλλά στο υλικό του χαλκού αντί τα νάτρια να είναι στο εξωτερικό μέρος του φύλλου είναι στο εσωτερικό μαζί με τα ιόντα χαλκού. Στο συγκεκριμένο υλικό το κάθε φύλλο αποτελείται από διαδοχικές στρώσεις συμπλόκων χαλκού–νατρίου δίνοντας έτσι ένα φύλλο εντελώς αντίθετο από τα φύλλα των υπόλοιπων υλικών. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της διαφορετικής συνθετικής πορείας που ακολουθήθηκε για αυτό το υλικό σε σχέση με τα υλικά των υπόλοιπων μεταβατικών μετάλλων. Παρόλα αυτά επειδή στην επιφάνεια του κάθε φύλλου υπάρχουν συναρμοσμένα νερά είτε τερματικά είτε γεφυρωτικά και επειδή το υλικό είναι φυλλωτό υλικό, και η ένωση του

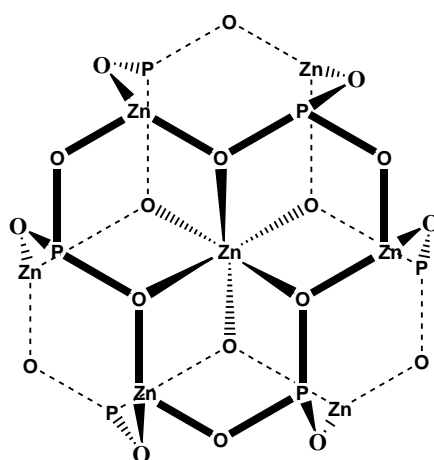
χαλκού μπορεί να χαρακτηριστεί ως 2D-Layered Hydrate. Η δομή του κάθε φύλλου καθώς και η οργάνωσή τους προς τον σχηματισμό της τελικής κρυσταλλικής δομής παρουσιάζεται στην εικόνα 3.13 με αναπαράσταση πολυέδρων.



Εικόνα 3.13: Δομική ανάλυση του υλικού $\text{fac-}[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$

3.4.5 Ενώσεις H₄PMATAU και 3d μεταβατικών μετάλλων

Σε αυτό τον τομέα παρουσιάζονται οι ενώσεις που προέκυψαν από την αντίδραση του υποκαταστάτη H₄PMATAU με κάποιο άλας μερικών μεταβατικών μετάλλων της τρίτης σειράς. Η αντίδραση με ιόντα M²⁺ όπου M²⁺ = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ σε σχετικά ουδέτερα pH έδωσαν κρυστάλλους κατάλληλους για κρυσταλλογραφία μονοκρυστάλλων μόνο στην περίπτωση του Zn²⁺. Η ένωση του ψευδαργύρου απομονώθηκε σε μοριακή αναλογία υποκαταστάτη:Zn²⁺ 1:1, χρησιμοποιώντας NaOH ως βάση και σε μίγμα νερού:DMF 3:2. Ο μεταλλοφωσφονικός κορμός του κεντρικού επταπυρηνικού συμπλόκου του Zn²⁺ παρουσιάζεται στην εικόνα 3.14.



Εικόνα 3.14: Ο κορμός της επταπυρηνικής ένωσης [Zn₇(PMATAU)₆]⁻¹⁰

Το προϊόν της αντίδρασης με τον Zn²⁺ είναι 1D ένωση αποτελούμενη από επταπυρηνικά σύμπλοκα με 6 υποκαταστάτες PMATAU γεφυρωμένα από μονοπυρηνικά υδατοσύμπλοκα. Η προσθήκη της φωσφονικής ομάδας αύξησε τον αριθμό των κέντρων συναρμογής του Ligand και για αυτό τον λόγο κάθε υποκαταστάτης συναρμόζεται σε 4 διαφορετικά μέταλλα μέσω της φωσφονικής ομάδας. Οι αμινομάδες και οι 4 από τις 6 καρβοξυλομάδες λειτουργούν ως τερματικοί υποκαταστάτες ενώ οι 2 από τις 6 καρβοξυλομάδες ως γεφυρωτικοί. Η σουλφονικές ομάδες είναι μή συναρμοσμένες στην ένωση H₈[Zn₈(PMATAU)₆]·37(H₂O). Το πολυμερές αυτό είναι ένα υβριδικό, οργανό-ανόργανο πόλυ-σουλφονικό οξύ.

3.4.6 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης υλικών $H_4PMATAU-3d$ μεταβατικών μετάλλων



Οι ενώσεις που χρειάζονται για την σύνθεση παρουσιάζονται στον πίνακα 3.26.

Πίνακας 3.26: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του $H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37(H_2O)$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	mmol
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.5	-	~5
$H_4PMATAU$	1.4	-	~5
$NaOH$ [2M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2O	150		-
DMF	100		

Σε ένα ποτήρι ζέσης τοποθετούνται 1.5 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.4 g $H_4PMATAU$, και 150 ml νερού. Στο ποτήρι επίσης τοποθετείται μαγνητάκι και το διάλυμα αναδεύεται. Το pH του μίγματος είναι 1.7. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα $NaOH$ 2 [M] μέχρι το τελικό pH να φτάσει την τιμή 5 και ύστερα προστίθενται 100 ml DMF . Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να ομογενοποιηθεί πλήρως, αφαιρείται ο μαγνήτης, το διάλυμα διηθείται για αφαίρεση πιθανών σωματιδίων και αφήνεται να εξατμιστεί μερικώς. Μετά από μερικές μέρες διάφανοι κρύσταλλοι εμφανίζονται οι οποίοι διηθούνται και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

Πίνακας 3.27: Μάζα προϊόντος της σύνθεσης του $H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$

Μάζα προϊόντος [g]
1.74

3.4.7 Χαρακτηρισμός του υλικού $H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$

Κρυσταλλογραφία μονοκρυστάλλων ακτίνων X

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του υλικού δίνονται στον πίνακα 3.28.

Πίνακας 3.28: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του $H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$

Ένωση	$H_8[Zn_8(PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$
Μοριακός τύπος	$C_{30} H_{64} N_6 O_{52} P_6 S_6 Zn_{8,37}(H_2O)$
Μοριακός βάρος	2908.19
Κρυσταλλικά σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας	C 2/c
a (Å)	25.3199
b (Å)	18.4491
c (Å)	23.0066
α (deg)	90
β (deg)	91.781
γ (deg)	90
Όγκος κυψελίδας (Å³)	10741.9
Z,Z'	4
R-Factor(%)	9.5

Φασματοσκοπία FT-IR

Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται μετατοπίσεις σε διάφορες κορυφές σε σχέση με αυτό του ελεύθερου υποκαταστάτη με την πιο σημαντική να είναι αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1726 cm^{-1} στα 1601 cm^{-1} . Η κορυφή που υπήρχε στα 1242 cm^{-1} για τον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει μετατοπιστεί στα 1176 cm^{-1} η κορυφή των 1138 cm^{-1} έχει μετατοπιστεί στα 1115 cm^{-1} και οι κορυφές 1035 cm^{-1} και 986 cm^{-1} έχουν μετατοπιστεί στα 1020 cm^{-1} και 979 cm^{-1} . Επιπλέον υπάρχει έντονη διαπλάτυνση στην ζώνη των δεσμών OH γύρω από την περιοχή των $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$

Φασματοσκοπία EDS

Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P, και Zn στην ένωση. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:1:1.

Στοιχειακή ανάλυση CHNS

Πίνακας 3.29: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$

	% C	% H	% N	% S
Αναμενόμενη	12.7	4.6	2.96	6.78
Πειραματική	13.263	3.607	3.371	5.518

TGA

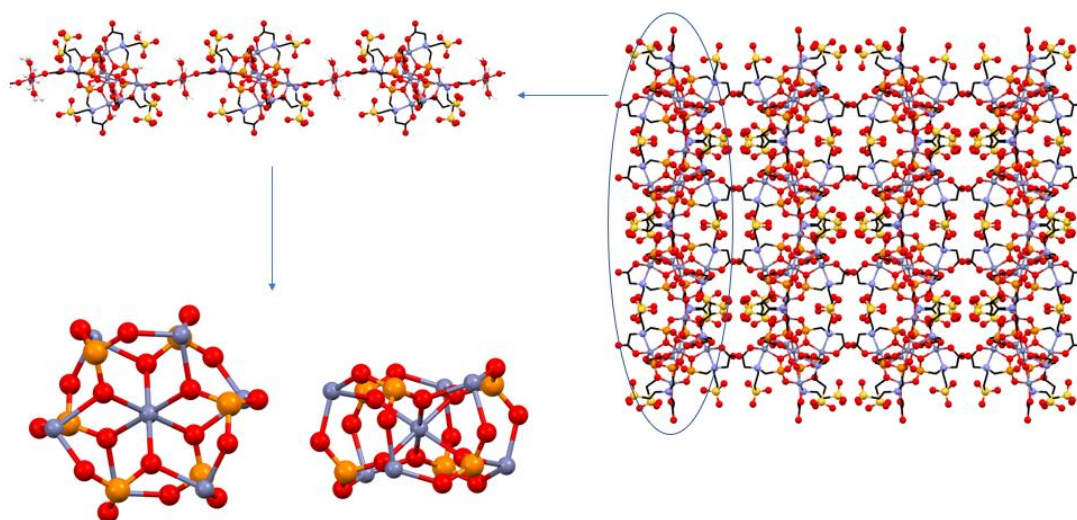
Στο υλικό παρατηρήθηκε κλιμακωτή μείωση της μάζας με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως αναμένεται, αρχικά λόγω της αφυδάτωσής του σε χαμηλές θερμοκρασίες και της θερμικής διάσπασής του σε υψηλότερες. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναμενόμενες και πειραματικές τιμές για την ποσοστιαία απώλεια μάζας λόγω αφυδάτωσης.

Πίνακας 3.30: Απώλεια μάζας του υλικού $\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6]\cdot 37\text{H}_2\text{O}$

Αναμενόμενη	22.9
Πειραματική	18.156 %

Ανάλυση δομής

Η ένωση αυτή, αν και δεν έχει πολύ ποιοτική κρυσταλλογραφική ανάλυση (% R factor = 9.5) και συνεπώς μπορεί να υπάρχουν μικροδιαφορές σε μελλοντικές αναλύσεις κρυστάλλων καλύτερης ποιότητας, φαίνεται να αποτελείται από μονάδες επταπυρηνικών cage-cluster της μορφής $[\text{Zn}_7(\text{PMATAU})_6]^{10-}$ οι οποίες συναρμόζονται σε εξωτερικά κατιόντα Zn^{2+} δίνοντας έτσι 1D αλυσίδες και διαλύτη. Επειδή η δομική μονάδα του πολυμερούς $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{Zn}_7(\text{PMATAU})_6]^{10-}$ έχει φορτίο «-8» και επειδή δεν παρατηρείται η ύπαρξη κάποιου επιπλέον αντισταθμιστικού ιόντος, είτε μεταλλο-κατιόντος, είτε διμεθυλαμίνης (από την υδρόλυση του DMF), εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα αντισταθμιστικά φορτία πιθανώς προέρχονται από όξινα πρωτόνια που βρίσκονται πάνω στο cluster. Το cluster αυτό, είναι της κατηγορίας «κλωβού», και περιέχει 6 περιφερειακά και ένα κεντρικό ιόντα Zn^{2+} , γεφυρωμένα από τετραπλά συναρμοσμένες φωσφονικές ομάδες. Το κεντρικό ιόν έχει γεωμετρία τριγωνικού αντιπρίσματος, ενώ τα περιφερειακά έχουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας. Τα δύο από τα τρία οξυγόνα κάθε φωσφονικής ομάδας είναι συναρμοσμένα με μ_2 τρόπο ενώ το ένα με μ_3 τρόπο. Η αμινομάδα είναι συναρμοσμένη καθώς επίσης και η καρβοξυλική ομάδα με τερματικό τρόπο. Οι δύο από τις 6 καρβοξυλικές ομάδες γεφυρώνουν τα cluster με την συναρμογή τους στα εξωτερικά ιόντα ψευδαργύρου. Οι σουλφονικές ομάδες είναι μη συναρμοσμένες και εμπλέκονται στο δίκτυο των δεσμών υδρογόνου που πιθανώς σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή του υλικού. Τα παραπάνω συνοψίζονται στην εικόνα 3.15.



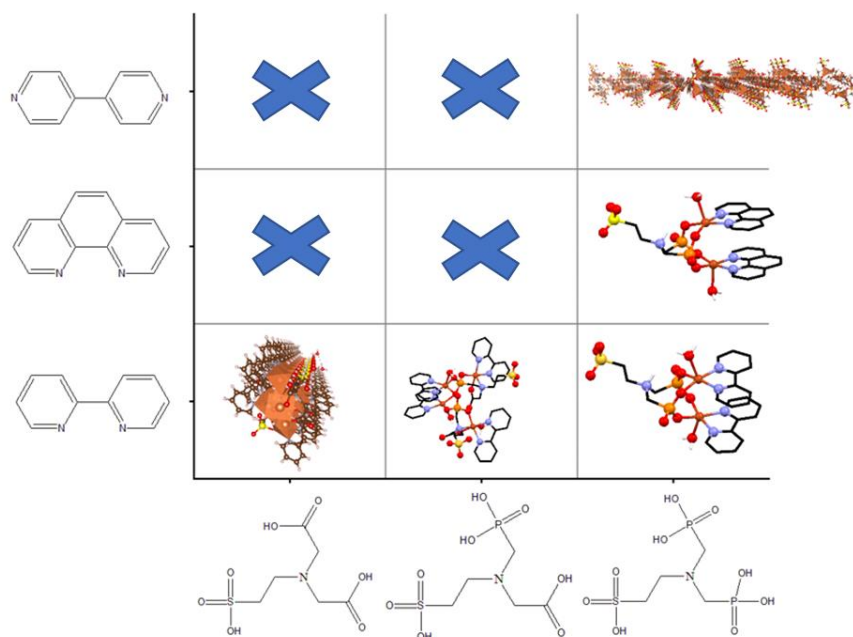
Εικόνα 3.15: Ανάλυση δομής της ένωσης $\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

3.4.8 Ενώσεις με βοηθητικούς συνυποκαταστάτες

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται υλικά τα οποία συντέθηκαν από αντιδράσεις των κύριων υποκαταστατών και των συνυποκαταστατών με κατιόντα Cu^{2+} . Ο χαλκός επιλέχθηκε από τα 4 μεταλλικά ιόντα που μελετήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα διότι:

- I) Είναι το πιο «ευκίνητο» (labile) ιόν
Lability: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
- II) Εμφανίζει τις πιο σταθερές ενώσεις με βάση την σειρά Irving-Williams
Σταθερότητα συμπλόκων: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$

Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων μεταξύ χαλκού και συστήματος δύο υποκαταστατών παρουσιάζονται στην εικόνα 3.16.



Εικόνα 3.16: Όλα τα προϊόντα των αντιδράσεων των συνυποκαταστατών και των υποκαταστατών με κατιόντα Cu^{2+} .

3.4.9 Πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υλικών με συνυποκαταστάτες



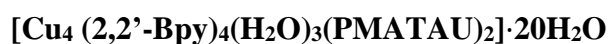
Πίνακας 3.31: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2'\text{-Bpy})_4]^{+4} [\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4} (\text{H}_2\text{O})_4]_n$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,25	-	1
NaH_2BATAU	0,3	-	1
2,2' Bpy	0,16	-	1
NaOH 2 [M]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2SO_4 25% [V/V]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2O	-	300	-

Αρχικά παρασκευάζονται τρία διαλύματα 0.01 M, διαλύοντας 1 mmol κάθε αντιδραστηρίου σε 100 ml H_2O σε ποτήρι ζέσης των 250 ml. Για το διάλυμα της 2,2'-Bpy χρησιμοποιήθηκε επίσης μικρή ποσότητα διαλύματος θεικού οξέος 25% v/v, έτσι ώστε αρχικά να πρωτονιωθεί το ένα N του μορίου και συνεπώς να αυξηθεί η διαλυτότητά του στο νερό. Το pH του διαλύματος της 2,2'-Bpy μετά την πλήρη διάλυσή της είναι 2. Στη συνέχεια τα stock διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι ζέσης των 500 ml δίνοντας ένα τελικό βαθύ-μπλε διάλυμα με όγκο 300 ml. Στη συνέχεια μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH 2M χρησιμοποιήθηκε για να ρυθμιστεί το pH του τελικού διαλύματος στη τιμή 7.5. Κατόπιν, το διάλυμα χωρίστηκε σε 3 πλαστικά ποτήρια από πολυπροπυλένιο (PP) των 250 ml με 100 ml σε κάθε ποτήρι. Η κρυστάλλωση έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης και ύστερα από μερικές μέρες εμφανίστηκαν κρύσταλλοι στο διάλυμα.

Πίνακας 3.32: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2'\text{-Bpy})_4]^{+4} [\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4} (\text{H}_2\text{O})_4]_n$

Μάζα προϊόντος [g]
0.108



Πίνακας 3.33: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του $[\text{Cu}_4(2,2'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PMATAU})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.125	-	0.5
H_4PMATAU		-	0.5
2,2'-Bpy	0.08	-	0.5
NaOH 2M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2SO_4 25% [v/v]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H_2O	-	40	-

Αρχικά 0.5 mmol υποκαταστάτη H_3PMATAU και $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται μαζί σε 20 ml νερό σε ποτήρι ζεσης των 50 ml . Στην συνέχεια 0.5 mmol 2,2'-Bpy διαλύεται σε άλλα 20 ml νερό σε άλλο ποτήρι ζέσης στο οποίο όμως προστέθηκεθεικό οξύ μέχρι το pH του διαλύματος να φτάσει την τιμή 2 έτσι ώστε να επιτευχθεί πλήρης διάλυσής της. Στη συνέχεια τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα πλαστικό ποτηράκι από πολυπροπυλένιο (PP) και το pH του νέου διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 5. Η κρυστάλλωση του υλικού έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης. Ύστερα από μερικές μέρες δύο διαφορετικά στερεά εμφανίζονται στο δοχείο. Το ένα ήταν πολύ διαλυτό στο νερό, διάφανο και πολύ ασταθές έξω από το μητρικό υγρό του. Το δεύτερο ήταν ένα βαθύ μπλέ κρυσταλλικό στερεό το οποίο ήταν σχετικά αδιάλυτο στο νερό και λιγότερο ασταθές εκτός μητρικού υγρού από το πρώτο. Το δεύτερο απομονώθηκε και καθαρίστηκε με εκπλύσεις με νερό έτσι ώστε να απομακρυνθεί η πρώτη πρόσμειξη.

Πίνακας 3.34: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του $[\text{Cu}_4(2,2'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PMATAU})_2]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Μάζα προϊόντος [g]
0.07

[Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

Πίνακας 3.35: Αντιδραστήρια για την σύνθεση του [Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.25	-	1
PTAUNa ₅ ·4H ₂ O	0.48	-	1
2,2'-Bpy	0.156	-	1
NaOH 2 M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H ₂ SO ₄ 25% [v/v]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H ₂ O	-	300	-

Αρχικά παρασκευάζονται 3 διαλύματα 0.01 M διαλύοντας 1 mmol κάθε αντιδραστηρίου σε 100 ml H₂O σε ποτήρι ζέσης των 250 ml. Για το διάλυμα της 2,2'-Bpy χρησιμοποιήθηκε επίσης μικρή ποσότητα διαλύματος θεικού οξέος 25% v/v έτσι ώστε αρχικά να πρωτονιωθεί ένα N του μορίου και συνεπώς να αυξηθεί η διαλυτότητά της στο νερό. Το pH του διαλύματος της 2,2'-Bpy μετά από την πλήρη διάλυσή της είναι 2. Στη συνέχεια τα stock διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι ζέσης των 500 ml δίνοντας ένα τελικό βαθύ-μπλε διάλυμα με όγκο 300 ml. Στη συνέχεια μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH 2M χρησιμοποιήθηκε για να ρυθμιστεί το pH του τελικού διαλύματος στη τιμή 5. Κατόπιν το διάλυμα χωρίστηκε σε 3 πλαστικά ποτήρια από πολυπροπυλένιο (PP) των 250 ml με 100 ml σε κάθε ποτήρι. Η κρυστάλλωση έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης και ύστερα από μερικές μέρες εμφανίστηκαν κρύσταλλοι στο διάλυμα .

Πίνακας 3.36: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του [Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

Μάζα προϊόντος [g]
0.133



Πίνακας 3.37: Αντιδραστήρια της σύνθεσης του [Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)_{2-0.1}HPTAU]·6H₂O·0.1HCl

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
CuSO₄·5H₂O	0.25	-	1
PTAUNa₅·4H₂O	0.48	-	1
2,2'-Bpy	0.156	-	1
NaOH 2 M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
HCl 5%	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H₂O	-	300	-

Αρχικά παρασκευάζονται 3 διαλύματα 0.01 M διαλύοντας 1 mmol κάθε αντιδραστηρίου σε 100 ml H₂O σε ποτήρι ζέσης των 250 ml. Για το διάλυμα της 2,2'-Bpy χρησιμοποιήθηκε επίσης μικρή ποσότητα διαλύματος HCl 5% για την πλήρη διαλυτοποίησή της στο νερό. Το pH του διαλύματος της 2,2'-Bpy ήταν 2. Στη συνέχεια τα stock διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι ζέσης των 500 ml δίνοντας ένα τελικό βαθύ-μπλε διάλυμα με όγκο 300 ml. Στη συνέχεια μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH 2M χρησιμοποιήθηκε για να ρυθμιστεί το pH του τελικού διαλύματος στη τιμή 4. Ύστερα, το διάλυμα χωρίστηκε σε 3 πλαστικά ποτήρια από πολυπροπυλένιο (PP) των 250 ml με 100 ml σε κάθε ποτήρι. Η κρυστάλλωση έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης και ύστερα από μερικές μέρες εμφανίστηκαν κρύσταλλοι στο διάλυμα.

Πίνακας 3.38: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του [Cu₂ (2,2Bpy)₂ (H₂O)_{2-0.1} HPTAU] ·6H₂O·0.1HCl

Μάζα προϊόντος [g]
0.124

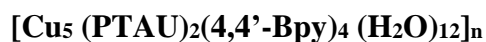
[Cu₂(phen)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O**Πίνακας 3.39:** Αντιδραστήρια της σύνθεσης του [Cu₂(phen)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
CuSO₄·5H₂O	0.25	-	1
PTAUNa₅·4H₂O	0.48	-	1
Phen·HCl·H₂O	0.23	-	1
NaOH 2 M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H₂SO₄ 25% [v/v]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H₂O	-	300	-

Αρχικά παρασκευάζονται 3 διαλύματα 0.01 M διαλύοντας 1 mmol κάθε αντιδραστηρίου σε 100 ml H₂O σε ποτήρι ζέσης των 250 ml. Για το διάλυμα της Phen χρησιμοποιήθηκε ως πηγή το αντιδραστήριο Phen·HCl, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό. Στη συνέχεια τα stock διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι ζέσης των 500 ml δίνοντας ένα τελικό βαθύ-μπλε διάλυμα με όγκο 300 ml. Το pH του τελικού διαλύματος ρυθμίστηκε στη τιμή 5 με διάλυμα NaOH 2M. Ύστερα το διάλυμα χωρήστηκε σε 3 πλαστικά ποτήρια από πολυπροπυλένιο (PP) των 250 ml με 100 ml σε κάθε ποτήρι. Η κρυστάλλωση έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης και ύστερα από μερικές μέρες εμφανίστηκαν κρύσταλλοι στο διάλυμα.

Πίνακας 3.40: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του [Cu₂(phen)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

Μάζα προϊόντος [g]
0.28



Πίνακας 3.41: Αντιδραστήρια της σύνθεσης του $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

Ένωση	Μάζα [g]	Όγκος [ml]	[mmol]
Οξικός χαλκός [Cu ₂ Ac ₄ (H ₂ O) ₂]	0.20	-	0,5
Na ₅ PTAU·4H ₂ O	0.48	-	1
4,4'-Bpy	0.156	-	1
NaOH 2 M	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
H ₂ SO ₄ 25% [v/v]	-	Όσο χρειάζεται για την ρύθμιση του pH	-
MeOH	-	100	
H ₂ O	-	200	-

Αρχικά παρασκευάζονται τρία stock διαλύματα σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως. Το διάλυμα του οξικού χαλκού παρασκευάζεται διαλύοντας 0.5 mmol [Cu₂Ac₄(H₂O)₂] σε 100 ml νερό. Το διάλυμα του μετά νατρίου άλατος του υποκαταστάτη H₅PTAU παρασκευάζεται διαλύοντας 1 mmol Na₅PTAU·4H₂O σε 100 ml νερό. Το διάλυμα της 4,4'-Bpy παρασκευάζεται διαλύοντας 1 mmol 4,4'-Bpy σε 100 ml μεθανόλη. Στη συνέχεια τα stock διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα μεγαλύτερο ποτήρι ζέσης των 500 ml δίνοντας ένα τελικό βαθύ-μπλε διάλυμα με όγκο 300 ml. Η κρυστάλλωση έγινε με την μέθοδο της αργής εξάτμισης και ύστερα από μερικές μέρες εμφανίστηκαν κρύσταλλοι στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως.

Πίνακας 3.42: Μάζα προϊόντος από την σύνθεση του $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

Μάζα προϊόντος [g]
0.006

3.4.10 Χαρακτηρισμός των υλικών με συνυποκαταστάτες

Κρυσταλλογραφική ανάλυση υλικών

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των υλικών της οικογένειας μεταλλο-οργανικών υβριδικών υλικών δίνονται στους πίνακες 3.43 και 3.44 .

Πίνακας 3.43: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των υλικών με συνυποκαταστάτες

Ένωση	$[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2'\text{-Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	$[\text{Cu}_4(2,2'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PMATAU})_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_{26} \text{H}_{34} \text{Cu}_{2.5} \text{N}_5 \text{O}_{13} \text{S}$	$\text{C}_{50} \text{H}_{94} \text{Cu}_4 \text{N}_{10} \text{O}_{39} \text{P}_2 \text{S}_2$
Μοριακός βάρος	815.51	1839.58
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P -1	P -1
a (Å)	11.020	15.9949
b (Å)	12.625	16.5596
c (Å)	12.858	16.5688
α (deg)	111.30	61.918
β (deg)	92.754	86.026
γ (deg)	104.29	80.099
Όγκος κυψελίδας (Å ³)	1596.24	3813.91
Z,Z'	2,0	2,0
R-Factor(%)	5.81	5.99

Πίνακας 3.44: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των υλικών με συνοποκαταστάτες

Ένωση	[Cu ₂ (2,2'-Bpy) ₂ (H ₂ O) ₂ HPTAU] ·6H ₂ O	[Cu ₂ (2,2'-Bpy) ₂ (H ₂ O) ₂ · _{0.1} HPTAU] ·6H ₂ O·0.1 HCl	[Cu ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂ HPTAU] ·6H ₂ O	[Cu ₅ (PTAU) ₂ (4,4'-Bpy) ₄ (H ₂ O) ₁₂] _n
Μοριακός τύπος	C ₂₄ H ₂₉ Cu ₂ N ₅ O ₁₁ P ₂ S,6(H ₂ O)	C ₂₄ H _{28.9} Cl _{0.1} Cu ₂ N ₅ O _{10.9} P ₂ S,6(H ₂ O)	C ₂₈ H ₂₉ Cu ₂ N ₅ O ₁₁ P ₂ S,6(H ₂ O)	C ₂₄ H ₃₈ Cu _{2.5} N ₅ O ₁₆ P ₂ S
Μοριακός βάρος	892.71	894.55	940.75	905.46
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P -1	P -1	P -1	P 2 ₁ /c
a (Å)	10.5756	10.5471	11.8919	13.4206
b (Å)	13.2851	13.209	12.3708	21.5018
c (Å)	13.967	13.779	14.1597	12.8332
α (deg)	99.987	100.130	105.208	90
β (deg)	112.025	112.100	110.790	111.0640
γ (deg)	97.317	97.268	93.793	90
Όγκος κυψελίδας (Å ³)	1751.33	1711.36	1849.72	3455.79
Z,Z'	2,0	2,0	2,0	2,0
R-Factor(%)	3.87	3.06	3.85	3.24

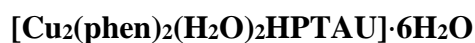
Φασματοσκοπία FT-IR



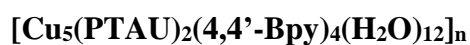
Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη με τις πιο σημαντικές να είναι αυτή των δονήσεων έκτασης της σουλφονικής ομάδας στα η οποία έχει μετατοπιστεί στα 1166 cm^{-1} από τα 1152 cm^{-1} και αυτή της έκτασης του δεσμού C=O της καρβοξυλικής ομάδας, η οποία έχει μετατοπιστεί από τα 1707 cm^{-1} στα 1604 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 1573 cm^{-1} και 1038 cm^{-1} αιτιολογούνται από την ύπαρξη της 2,2'-Bpy στην ένωση.



Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη με τις πιο σημαντικές να είναι οι μετατοπίσεις των κορυφών 1201 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} και 967 cm^{-1} στις αντίστοιχες 1217 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} και 986 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 1600 cm^{-1} και 1038 cm^{-1} αιτιολογούνται από την ύπαρξη της 2,2'-Bpy στην ένωση.



Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη με τις πιο σημαντικές να είναι οι μετατοπίσεις των κορυφών 1201 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} και 967 cm^{-1} στις αντίστοιχες 1212 cm^{-1} , 1144 cm^{-1} και 992 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 857 cm^{-1} και 725 cm^{-1} αιτιολογούνται από την ύπαρξη της 1,10-Phen στην ένωση.



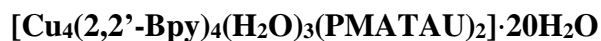
Στο φάσμα IR της ένωσης παρατηρούνται διάφορες μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με αυτή του ελεύθερου υποκαταστάτη με τις πιο σημαντικές να είναι οι μετατοπίσεις των κορυφών 1201 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} και 967 cm^{-1} στις αντίστοιχες 1220 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} και 970 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 814 cm^{-1} και 1600 cm^{-1} αιτιολογούνται από την ύπαρξη της 4,4'-bpy στην ένωση.

Η ευρεία κορυφή στα $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις εκτάσεις δεσμών O-H σε όλες τις παραπάνω ενώσεις.

Φασματοσκοπία EDS



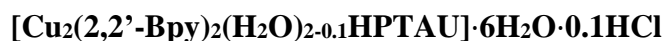
Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S και Cu. Ο λόγος τους είναι περίπου 2:5.



Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P, και Cu. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:1:2.



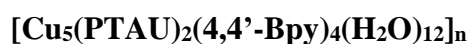
Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P και Cu. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:2:2.



Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P Cu και Cl. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:2:2:ίχνη.



Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P και Cu. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:2:2.



Στο φάσμα EDS της ένωσης παρατηρείται η ύπαρξη S, P και Cu. Ο λόγος τους είναι περίπου 1:2:2.

Οι ποσότητες στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ποσοτικοποιούνται με ακρίβεια μέσω αυτή της τεχνικής, όπως είναι γνωστό. Επίσης υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στην ποσότητα του άνθρακα λόγω της χρήσης carbon tape.

Στοιχειακή ανάλυση CHNS



Πίνακας 3.45: Στοιχειακή ανάλυση $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% C	% H	% N	% S
Αναμενόμενη	32.29	4.63	7.85	3.59
Πειραματική	32.448	4.646	7.666	3.575



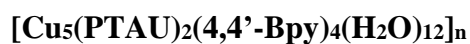
Πίνακας 3.46: Στοιχειακή ανάλυση $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{HCl}$

$[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{HCl}$	% C	% H	% N	% S
Αναμενόμενη	32.22	4.61	7.83	3.58
Πειραματική	32.555	4.541	7.808	4.036



Πίνακας 3.47: Στοιχειακή ανάλυση $[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% C	% H	% N	% S
Αναμενόμενη	35.75	4.39	7.44	3.41
Πειραματική	34.081	4.084	7.073	3.506



Πίνακας 3.48: Στοιχειακή ανάλυση $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

$[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$	% C	% H	% N	% S
Αναμενόμενη	31.84	4.23	7.73	3.54
Πειραματική	32.167	4.296	7.813	3.727

TGA



Πίνακας 3.49: Απώλεια μάζας του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HP\tau AU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Αναμενόμενη	16.13
Πειραματική	16.57



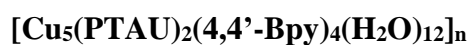
Πίνακας 3.50: Απώλεια μάζας του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}\text{HP\tau AU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{HCl}$

Αναμενόμενη	15.92
Πειραματική	16.09



Πίνακας 3.51: Απώλεια μάζας του υλικού $[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HP\tau AU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

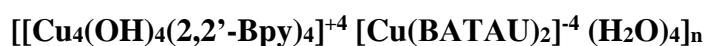
Αναμενόμενη	15.31
Πειραματική	14.93



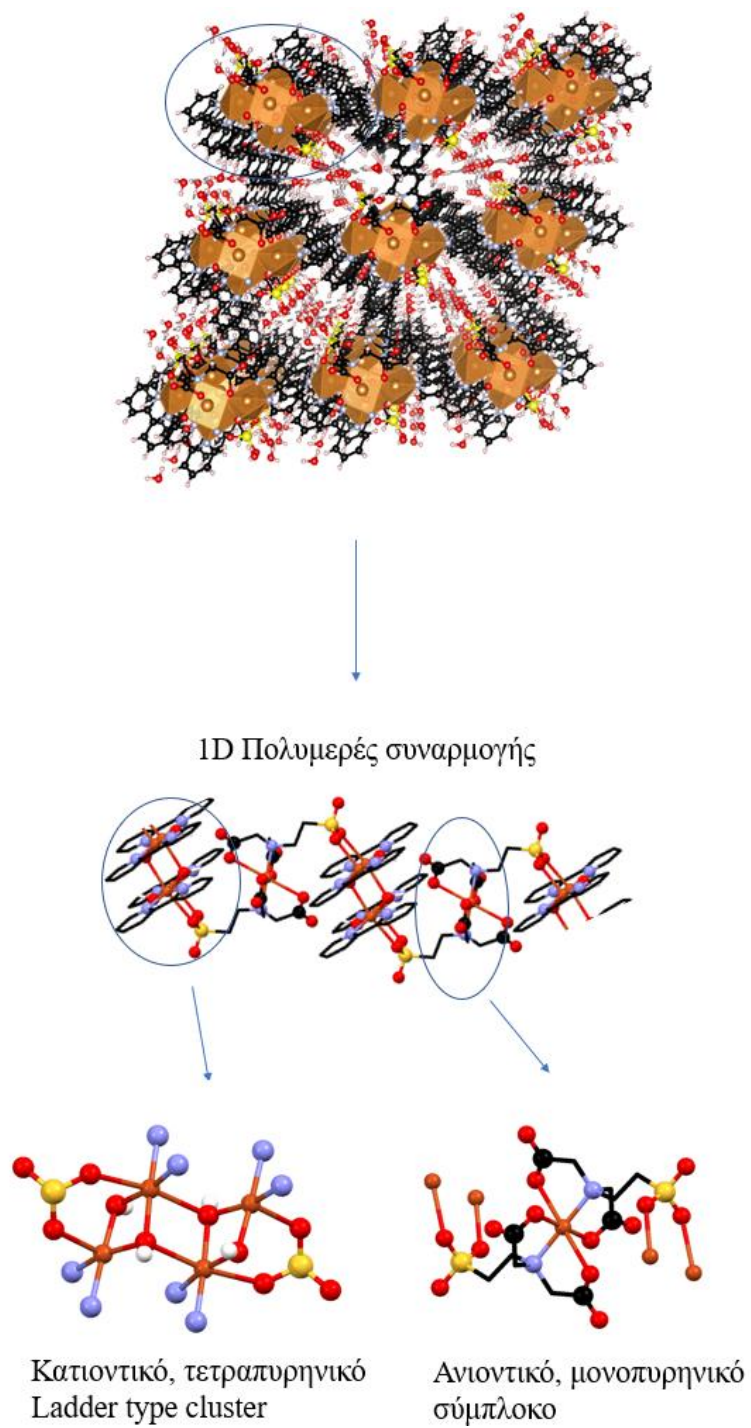
Πίνακας 3.52: Απώλεια μάζας του υλικού $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

Αναμενόμενη	11.93
Πειραματική	14.46

Ανάλυση δομών



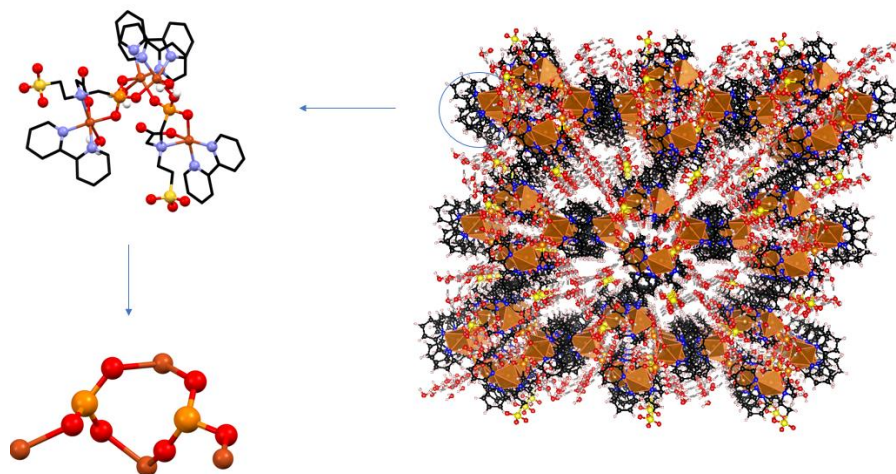
Στην παραπάνω ένωση υπάρχουν δύο Secondary Building Units (SBUs), ένα τετραπυρηνικό SBU το οποίο είναι ένα κατιοντικό κλιμακωτό τετραπυρηνικό υδρόξο/2,2'-διπυριδυλο Cluster του χαλκού με χημικό τύπο $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2'\text{-Bpy})_4]^{+4}$ και ένα ανιοντικό SBU με χημικό τύπο $[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{4-}$ όμοιο με αυτό των δομών του H_3BATAU με μεταβατικά μέταλλα, αλλά χωρίς συνυποκαταστάτες. Επιπλέον υπάρχουν και μερικά μόρια νερού πλέγματος. Το τετραπυρηνικό υδρόξο/2,2'-διπυριδυλο cluster του χαλκού είναι ένα από τα πολλά κλιμακωτά cluster χαλκού που σχηματίζονται όταν ο Cu^{2+} αντιδρά με 2,2'-διπυριδίνη σε υδατικό διάλυμα με $\text{pH} > 7$. Επιπλέον ο σχηματισμός του ανιοντικού συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{4-}$ ήταν αναμενόμενος καθώς σε όλες τις δομές του υποκαταστάτη H_3BATAU με δισθενή μεταβατικά μέταλλα M^{2+} χωρίς συνυποκαταστάτη είχαν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του κεντρικού συμπλόκου $[\text{M}(\text{BATAU})_2]^{4-}$. Η μεγάλη σταθερότητα αυτού του κεντρικού συμπλόκου είναι αποτέλεσμα της πολυδοντικής και χηλικής δράσης του υποκαταστάτη H_3BATAU σχηματίζοντας 4 πολύ σταθερούς πενταμελείς δακτυλίους γύρω από το κεντρικό οκταεδρικό μεταλλικό ιόν. Τα δύο αυτά αντιδρώντα / σύμπλοκα έχουν ακριβώς αντίθετο φορτίο και η αντίδραση τους προς σχηματισμό μιας ουδέτερης δομής είναι αναμενόμενη. Η αντίδραση του κεντρικού ανιοντικού συμπλόκου με το κατιοντικό cluster γίνεται με την συναρμογή δύο οξυγόνων και των δύο σουλφονικών ομάδων του κεντρικού ανιοντικού συμπλόκου και στους 4 χαλκούς του τετραπυρηνικού cluster στις αξονικές Jahn-Teller θέσεις των χαλκών. Το προϊόν της αντίδρασης των δύο συμπλόκων είναι ένα 1-D πολυμερές συναρμογής στο οποίο τετραπυρηνικά κλιμακωτά υδρόξο cluster χαλκού $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2'\text{-Bpy})_4]^{+4}$ γεφυρώνονται από μονοπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{4-}$ μέσω των δύο αντιδιαμετρικών σουλφονικών ομάδων τους σχηματίζοντας έτσι μία πολυμερική αλυσίδα. Επιπλέον, κρυσταλλικά νερά τα οποία γεμίζουν τον κενό χώρο της δομής και $\pi\text{-}\pi^*$ αλληλεπιδράσεων την σταθεροποιούν. Στην εικόνα 3.17 παρουσιάζεται η ανάλυση της κλιμακωτής δομής.



Εικόνα 3.17: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού $\{[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4\}_n$.

[Cu₄(2,2'-Bpy)₄(H₂O)₃(PMATAU)₂]-20H₂O

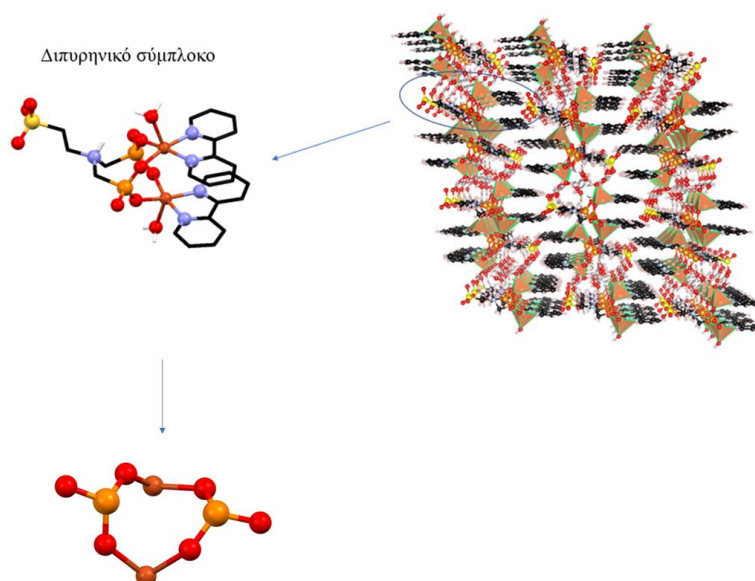
Αυτή η ένωση είναι ένα τετραπυρηνικό cluster με δύο υποκαταστάτες PMATAU⁴⁻, 4 μόρια 2,2'-bpy και 3 συναρμοσμένα νερά, εικόνα 3.18. Στο πλέγμα υπάρχουν 20 κρυσταλλικά νερά για κάθε τετραπυρηνικό cluster. Οι σουλφονικές ομάδες είναι μη συναρμοσμένες και αλληλεπιδρούν με τα κρυσταλλικά νερά με δεσμούς υδρογόνου. Η καρβοξυλική ομάδα και η αμινομάδα του υποκαταστάτη PMATAU είναι συναρμοσμένες σε ένα κεντρικό μεταλλικό ιόν δισθενούς χαλκού με χηλικό τρόπο. Η κάθε φωσφονική ομάδα είναι συναρμοσμένη σε τρία ιόντα χαλκού, με ένα από κάθε οξυγόνο και συνολικά με μ₃ τρόπο, ενώ ο κάθε χαλκός φέρει και από μία 2,2'-bpy χηλικά συναρμοσμένη. Ο κάθε υποκαταστάτης PMATAU⁴⁻ συναρμόζεται με κ³ τρόπο σε ένα κεντρικό ιόν χαλκού με το άζωτο το καρβοξύλιο και το ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας δίνοντας ένα σύμπλοκο με φορτίο «-2». Δύο τέτοια σύμπλοκα γεφυρώνονται μέσω δύο κατιόντων Cu²⁺ μέσω των υπόλοιπων μη συναρμοσμένων οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων δίνοντας έτσι ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο. Οι φωσφονικές ομάδες συναρμόζονται με cis τρόπο στα γεφυρωτικά ιόντα χαλκού καθώς υπάρχει και από μία 2,2'-Bpy επίσης συναρμοσμένη. Τα γεφυρωτικά ιόντα Cu²⁺ έχουν γεωμετρία τετραγωνικής διπυραμίδας ενώ οι Cu²⁺ που υποκαταστάτης έχει ενωθεί μαζί τους με κ³ τρόπο έχουν, ο ένας παραμορφωμένη οκταεδρική και ο άλλος τετραγωνική πυραμιδική. Οι γεφυρωτικοί χαλκοί βρίσκονται αρκετά κοντά έχοντας τοπικά μία μεταλλοφωσφονική semi-paddle wheel γεωμετρία.



Εικόνα 3.18: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού [Cu₄(2,2'-Bpy)₄(H₂O)₃(PMATAU)₂]-20H₂O.

[Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

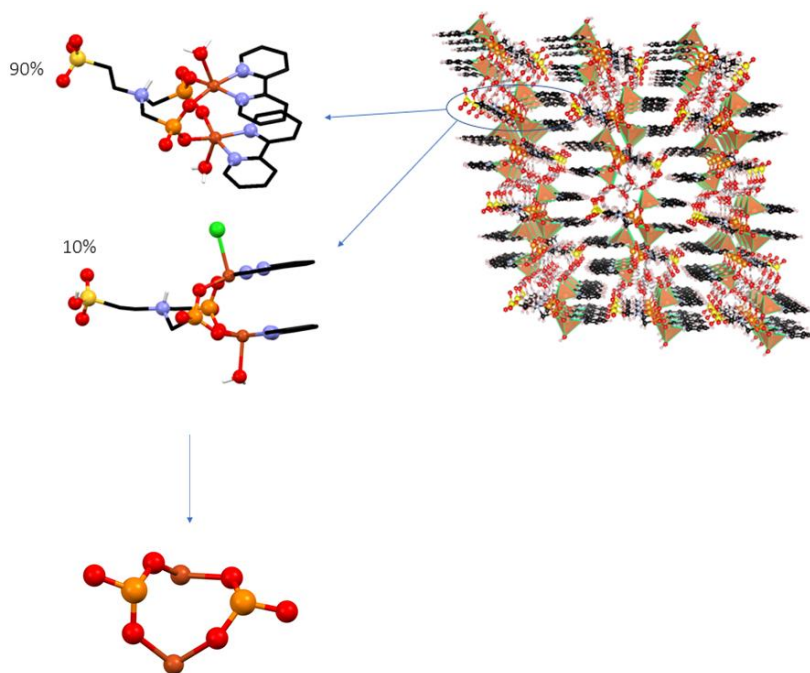
Αυτή η ένωση είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού. Τα κέντρα Cu²⁺ έχουν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας και γεφυρώνονται μέσω των φωσφονικών ομάδων ενός υποκαταστάτη HPTAU⁴⁻ με μ₂ τρόπο. Κάθε ιόν Cu²⁺ έχει συναρμοσμένα ένα μόριο νερού και ένα μόριο 2,2'-Bpy, η δεύτερη με χηλικό τρόπο. Η σουλφονική ομάδα του υποκαταστάτη δεν είναι συναρμοσμένη και αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου με τα νερά πλέγματος. Η αμινομάδα του υποκαταστάτη δεν είναι συναρμοσμένη και επιπλέον είναι πρωτονιωμένη. Ο μεταλλοφωσφονικός κορμός της ένωσης αποτελείται από έναν οκταμελή δακτύλιο μ²-[Cu₂(R-PO₃)₂] με τους χαλκούς να βρίσκονται αρκετά κοντά λόγω της γεφύρωσης των φωσφονικών ομάδων αλλά και των π-π* stacking αλληλεπιδράσεων των 2,2'-Bpy. Τελικώς, η ένωση μπορεί να θεωρηθεί ένα μεταλλοφωσφονικό ανάλογο του κλασσικού paddle wheel μ₂-[Cu₂(Ac)₄(H₂O)₂], με την διαφορά ότι δεν είναι αναγκαίοι τέσσερις μονοανιοντικοί υποκαταστάτες για την γεφύρωση των κατιόντων χαλκού, αλλά δύο φωσφονικές ομάδες και δύο αρωματικοί χηλικοί υποκαταστάτες.



Εικόνα 3.19: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού [Cu₂(2,2'-Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU]·6H₂O

$[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{HCl}$

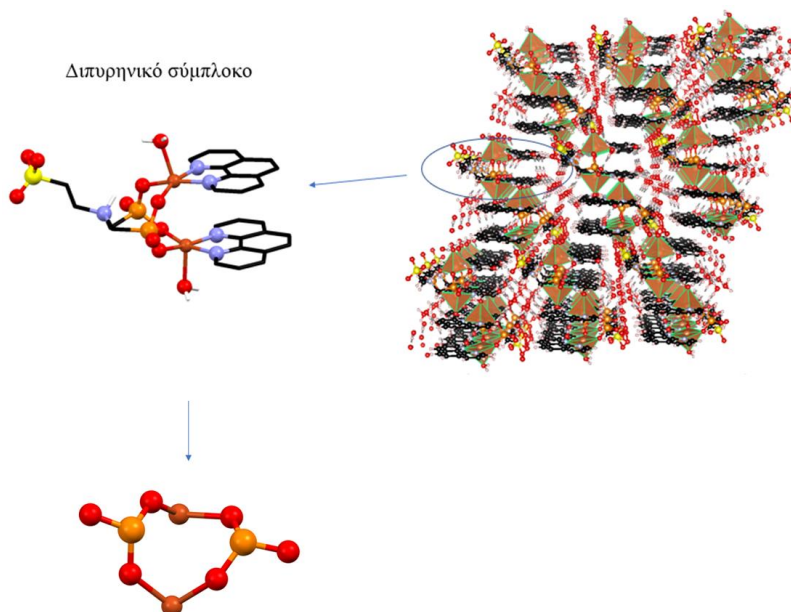
Η δομή της ένωσης είναι ισοδομική με αυτή της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αφού πρόκειται για την ίδια ένωση με την ύπαρξη προσμίξεων υδροχλωρικού οξέος σε κρυσταλλική (περιοδική) μορφή. Το υδροχλωρικό οξύ έχει υποστεί διάσταση σε Cl^- και H^+ , τα ιόντα του χλωρίου έχουν υποκαταστήσει ένα από τα συναρμοσμένα νερά του συμπλόκου και το πρωτόνιο είτε βρίσκεται απεντοπισμένο στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου είτε βρίσκεται σε ένα από τα μη συναρμοσμένα οξυγόνα της σουλφονικής ομάδας είτε των φωσφονικών ομάδων. Σε κάθε περίπτωση έχει αυξηθεί η συγκέντρωση των πρωτονίων του υλικού γεγονός το οποίο αποδείχθηκε αργότερα από τις μετρήσεις πρωτονιακής αγωγιμότητας με την μέθοδο EIS. Η κλιμακωτή ανάλυση της δομής παρουσιάζεται στην εικόνα 3.20.



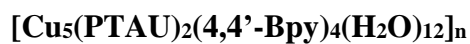
Εικόνα 3.20: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{-}0.1\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{HCl}$

$[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

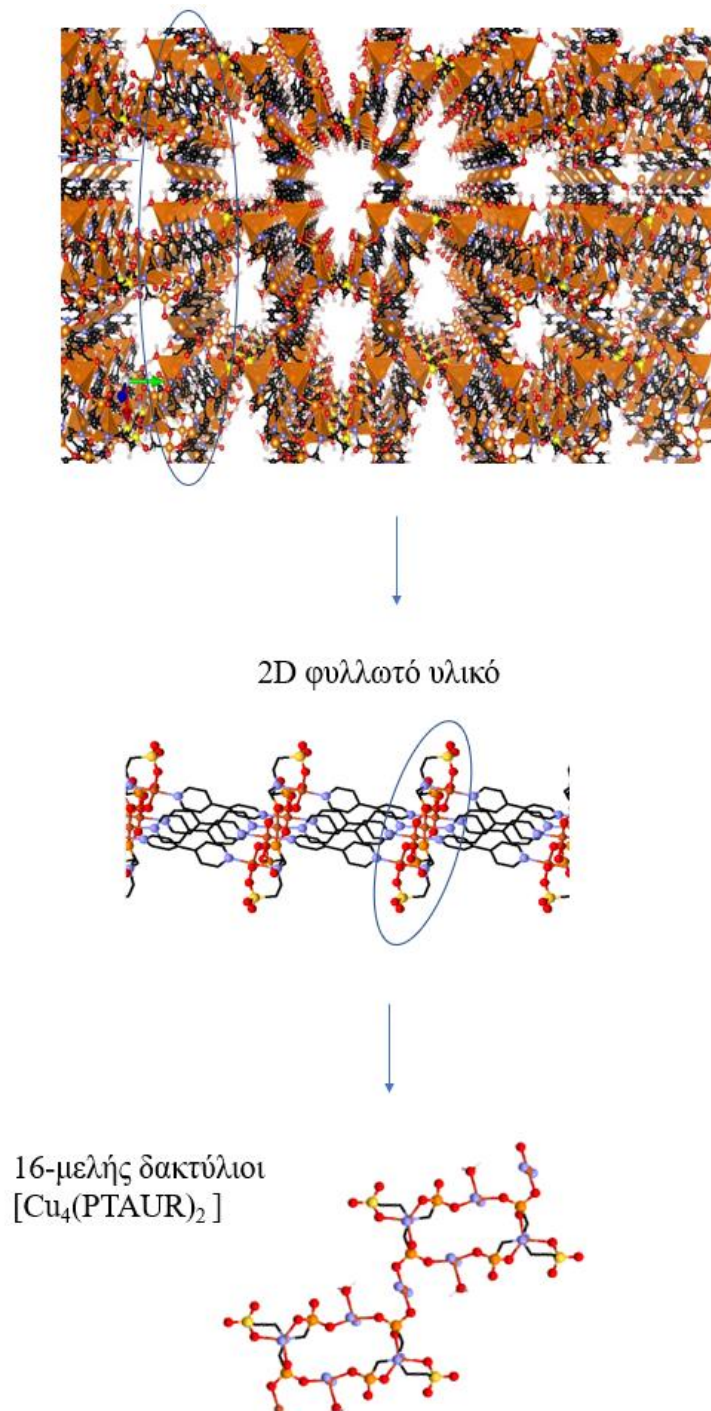
Η δομή της ένωσης είναι περίπου ισοδομική με αυτή της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, αφού τα σύμπλοκα αυτά είναι ισοδομικά. Η αντικατάσταση του υποκαταστάτη 2,2'-Bpy με τον υποκαταστάτη 1,10-phen δεν επέφερε ιδιαίτερες αλλαγές στην κρυσταλλική δομή της ένωσης αλλά δημιούργησε μικρές διαφοροποιήσεις στην κατανομή των μορίων νερού και συνεπώς στην γεωμετρία του δικτύου δεσμών υδρογόνου αυτών. Η κλιμακωτή ανάλυση της δομής παρουσιάζεται στην εικόνα 3.21.



Εικόνα 3.21: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού $[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Η ανάλυση της δομής μπορεί να ξεκινήσει από τα σύμπλοκα $\text{Cu}(\text{Ptau})(4,4'\text{-Bpy})$ τα οποία έχουν γεωμετρία τριγωνική διπυραμίδας. Δύο από αυτά τα σύμπλοκα Cu-PTAU γεφυρώνονται από δύο πενταγωνικές διπυραμίδες χαλκού σχηματίζοντας έτσι έναν τετραπυρηνικό δεκαεξαμελή δακτύλιο. Στον δακτύλιο υπάρχουν συνολικά αυτά τα δύο διαφορετικά είδη χαλκού. Οι χαλκοί των συμπλόκων Cu-PTAU ενώνονται με μία 4,4'-διπυριδίνη η οποία γεφυρώνει τον χαλκό με έναν άλλο χαλκό, ενώ οι τετραγωνικοί πυραμιδικοί χαλκοί ενώνονται με δύο 4,4'-Bpy οι οποίες επίσης τους γεφυρώνουν με άλλους χαλκούς (και άρα οι 4,4'-Bpy μοιράζονται) δίνοντας έτσι ένα SBU της μορφής $[\text{Cu}_4(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_3]^{2-}$. Οι δεκαεξαμελείς δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους μέσω της συναρμογής των δύο εκ των τεσσάρων μη συναρμοσμένων οξυγόνων των φωσφονικών ομάδων σε κατιόντα χαλκού που έχουν συναρμοσμένες σε trans θέση δύο γεφυρωτικές 4,4'-Bpy $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bpy})]^{2+}$. Τα γεφυρωτικά σύμπλοκα των δακτυλίων έχουν τον χαλκό σε επίπεδη τετραγωνική δομή με τους Cu-φωσφονονικούς δακτυλίους σε trans θέση και δύο 4,4'-Bpy επίσης σε trans θέση. Η κιονική 2D-δομή του $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ αποτελείται από γεφυρωμένες μέσω 4,4'-Bpy ανόργανες 1D Cu-φωσφονικές αλυσίδες. Οι αλυσίδες σχηματίζονται από τους Cu-φωσφονικούς δακτυλίους και την συμπλοκοποίηση τους στους τετραγωνικούς χαλκούς. Η σύνδεση των αλυσίδων μέσω της 4,4'-Bpy δίνει τελικά ως προϊόν της αντίδρασης ένα 2D κιονικό πολυμερές συναρμογής. Η οργάνωση των φύλλων του υλικού προς σχηματισμό της τρισδιάστατης δομής του γίνεται με την πλέξη των αιθυλοσουλφονικών ομάδων όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 3.22, στην οποία γίνεται κλιμακωτή ανάλυση της δομής.



Εικόνα 3.22: Κλιμακωτή ανάλυση της δομής του υλικού [Cu₅(PTAU)₂(4,4'-Br₂)₄(H₂O)₁₂]_n

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν, οι πειραματικές μετρήσεις της πρωτονιακής αγωγιμότητας μερικών υλικών, και μία μεθοδολογία υπολογιστικής εκτίμησης της πρωτονιακής αγωγιμότητας, εφαρμοσμένη σε ένα από αυτά. Οι μετρήσεις της πρωτονιακής αγωγιμότητας έγιναν με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Οι υπολογισμοί έγιναν μέσω προσομοιώσεων κλασσικής μοριακής δυναμικής (Classical Molecular Dynamics Simulations), προσαρμοσμένων στο υλικό, μέσω ab initio υπολογισμών των αναγκαίων παραμέτρων.

4.2 Η μέθοδος Electrochemical Impedance Spectroscopy

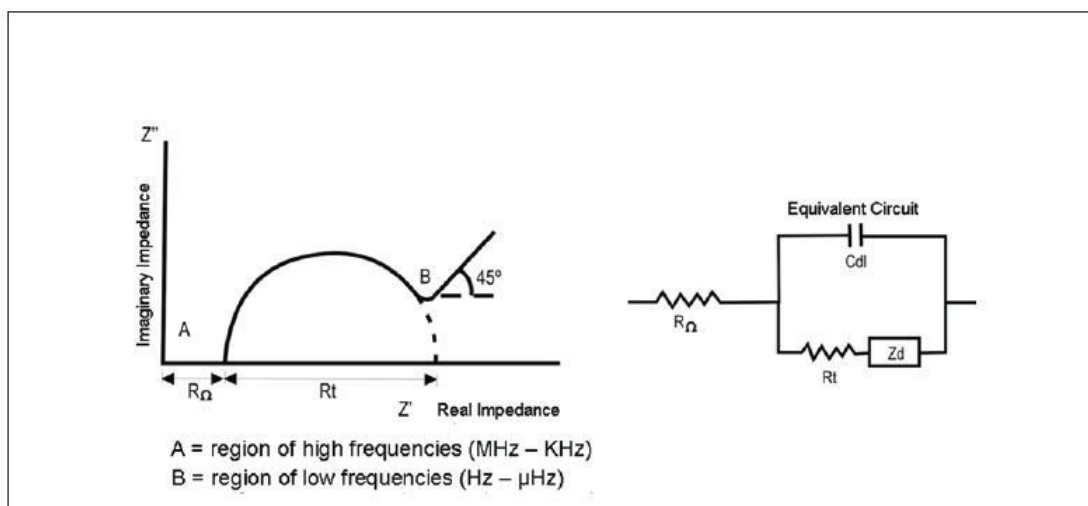
Ένας ιδανικός αντιστάτης υπακούει τον νόμο του Ohm $V = IR$. Συνεπώς αν εφαρμοστεί ένα εναλλασσόμενο δυναμικό σε έναν ιδανικό αντιστάτη, το ρεύμα $I(t)$, θα έχει την ίδια φάση με το δυναμικό $V(t)$. Από την άλλη ένας ιδανικός πυκνωτής υπακούει στην σχέση χωρητικότητα του πυκνωτή $C = \frac{Q}{V}$, από την οποία απορρέει πως, αν εφαρμοστεί εναλλασσόμενο δυναμικό σε έναν πυκνωτή, τότε το ρεύμα $I(t)$ θα έχει διαφορά φάσης $\pi/2$ από το δυναμικό $V(t)$. Ένα πραγματικό υλικό δεν χρειάζεται απαραίτητα να συμπεριφέρεται ως ένα ιδανικό στοιχείο ενός κυκλώματος. Αντίθετα, τα πραγματικά υλικά συνήθως συμπεριφέρονται ως διατάξεις, που αποτελούνται από επιμέρους ηλεκτρικά στοιχεία. Για τον λόγο αυτό είναι χρήσιμη η έννοια της εμπέδησης (Impedance) Z .

$$\mathbf{Z} = \frac{V_o}{I_o} e^{i\Delta\varphi} = \mathbf{Re}\{\mathbf{Z}\} + \mathbf{Im}\{\mathbf{Z}\} \quad (4.1)$$

Η εμπέδηση είναι μιγαδικό μέγεθος και συνεπώς μπορεί να αναπαρασταθεί ως ένα διάνυσμα στο μιγαδικό επίπεδο, το οποίο έχει μέτρο $|Z|$ και γωνία $\Delta\varphi$.

Το πραγματικό μέρος της εμπέδησης $\mathbf{Re}\{\mathbf{Z}\}$, αναπαριστά την πραγματική αντίσταση που έχει το υλικό για δεδομένη τιμή της συχνότητας του παλμού $V(\omega, t)$. Το φανταστικό μέρος της εμπέδησης $\mathbf{Im}\{\mathbf{Z}\}$, αναπαριστά την χωρητική αντίσταση X του

υλικού, δηλαδή την φαινομενική αντίσταση που έχει στο AC για δεδομένη συχνότητα το υλικό, ως πυκνωτής.^[1] Στην EIS της ημιτονοειδής παλμός δυναμικού $V(\omega,t)$, εφαρμόζεται στο υλικό και μετράτε η τιμή της έντασης και της διαφοράς φάσης του ρεύματος $I(\omega,t)$. Μεταβάλλοντας παραμετρικά την συχνότητα ω , του παλμού του δυναμικού, μεταβάλετε η ένταση αλλά και η φάση του ρεύματος. Το πως αλλάζει η φάση και η ένταση του ρεύματος συναρτήσει της συχνότητας, καθορίζεται από τον τύπο του ανάλογου κυκλώματος που περιγράφει καλύτερα το υλικό. Ανάλογα με την φύση του υλικού, αλλάζει και η μορφολογία της διανυσματικής συνάρτησης $Z(\omega) = \text{Re}\{Z(\omega)\} + \text{Im}\{Z(\omega)\}$, η οποία αναπαριστάται με τα γνωστά διαγράμματα Nyquist.^[2]



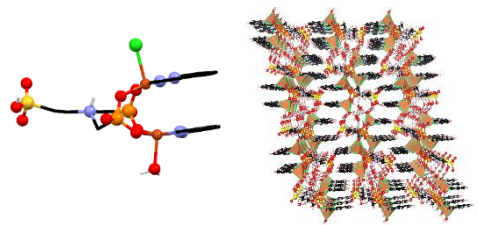
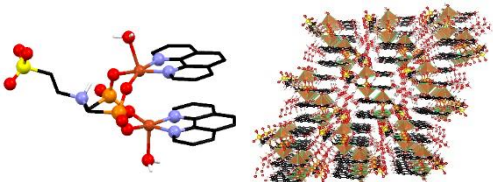
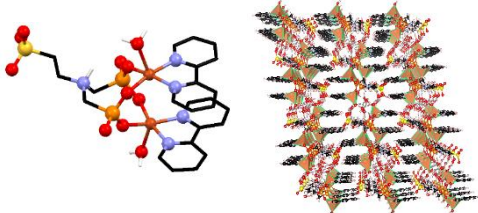
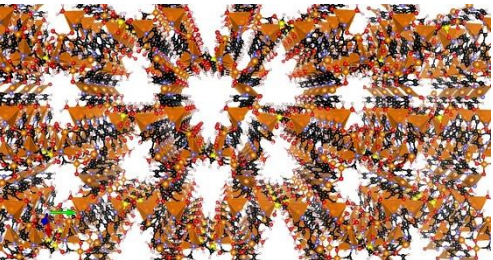
Εικόνα 4.1: (Αριστερά) Τυπικό διάγραμμα Nyquist που ανταποκρίνεται στο ανάλογο κύκλωμα που φαίνεται δεξιά.

Τα διαγράμματα Nyquist είναι ο πλέον διαδεδομένος τρόπος για την παρουσίαση των δεδομένων της EIS. Ο χ άξονας είναι πάντα το πραγματικό μέρος της εμπέδησης ενώ ο y άξονας είναι το φανταστικό μέρος της εμπέδησης. Στα διαγράμματα Nyquist δεν φαίνεται το εύρος των τιμών που ανήκει η συχνότητα, ούτε και η δεδομένη τιμή της, για κάθε τιμή της Z. Στα διαγράμματα Nyquist η συχνότητα αυξάνεται από δεξιά της αριστερά. Η τιμή της πραγματικής αντίστασης της υλικού βρίσκεται από την τομή που έχει η Z με τον χ άξονα στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων.^[3] Στις πολύ χαμηλές συχνότητες το σύστημα προσεγγίζει την συμπεριφορά του στο DC. Για αυτό στο δεξί άκρο του διαγράμματος Nyquist παρατηρείται γραμμική αύξηση της χωρητικής αντίστασης X και της πραγματικής αντίστασης R με την μείωση του ω .

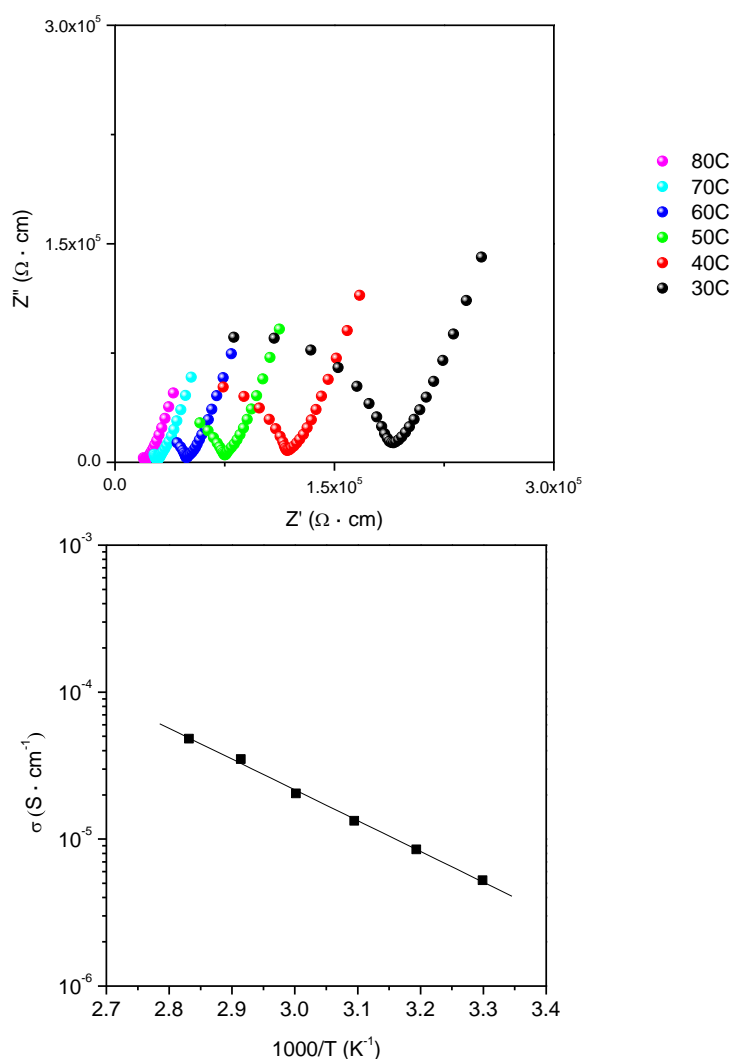
4.3 Αποτελέσματα της EIS

Σε αυτό το στάδιο μετρήθηκαν 4 υλικά, τα οποία ικανοποιούσαν τελικά τα κριτήρια σταθερότητας στην υγρασία και την θερμοκρασία, και κρίθηκαν ικανά να αντέξουν της συνθήκης της EIS. Τα υλικά αυτά καθώς και αντιπροσωπευτικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.1: Υλικά , υψηλότερες επιτευκτές τιμές αγωγιμότητας, και ενέργεια ενεργοποίησης

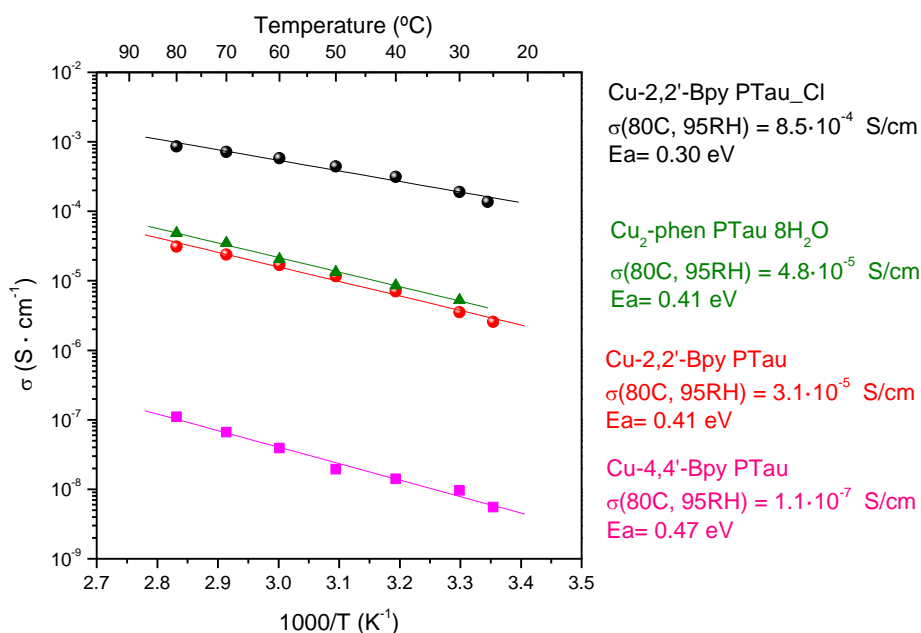
Υλικό	Δομή	$\sigma(80\text{ }^{\circ}\text{C}, 95\text{ \% RH})$ [$\frac{s}{cm}$]	E_a [eV]
Cu-2,2'- Bpy Ptau HCl		$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.3
Cu-phen Pttau		$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.41
Cu-2.2Bpy Pttau		$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.41
Cu- 4.4'Bpy Pttau		$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.47

Οι τιμές της αγωγιμότητας του παραπάνω πίνακα βρέθηκαν από της τομές των ημικυκλίων των διαγραμμάτων Nyquist με τον χ άξονα, στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων, για 95 % σχετική υγρασία, και θερμοκρασία 80 °C. Πάνω από της 80 βαθμούς κελσίου τα υλικά υφίσταται αφυδάτωση με βάση τα δεδομένα της ανάλυσης TGA συνεπώς δεν μετρήθηκε η αγωγιμότητα πάνω από αυτό το εύρος. Οι ενέργειες ενεργοποίησης εξάχθηκαν ύστερα από τις μετρήσεις στο θερμοκρασιακό εύρος 25 – 80 °C και την εισαγωγή των δεδομένων σε Arrhenius plots. Για παράδειγμα τα διαγράμματα Nyquist συναρτήσει θερμοκρασία, καθώς και το Arrhenius Plot για το υλικό Cu Phen Ptai παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 4.2: (Επάνω) Διαγράμματα Nyquist της ένωσης $[\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2\text{HPtau}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ για διάφορες θερμοκρασίες. (Κάτω) Το διάγραμμα Arrhenius που προκύπτει από της μετρήσεις της αγωγιμότητας για κάθε θερμοκρασία.

Παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η αντίσταση, δηλαδή αυξάνεται η αγωγιμότητα. Αυτό είναι χαρακτηριστικό μίας διαδικασίας με θετική ενέργεια ενεργοποίησης. Όπως είναι αναμενόμενο η ελευθέρωση και η μετακίνηση πρωτονίων χρειάζεται ενέργεια, η οποία προσλαμβάνεται από την θερμική ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα, παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με όλα τα Arrhenius Plots όπου κατασκευάστηκαν από τις μετρήσεις της EIS για όλα τα υλικά.



Εικόνα 4.3: Συνοπτικό διάγραμμα Arrhenius όλων των μετρήσεων σε όλα τα υλικά

Οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι τιμές της αγωγιμότητας των τριών πρώτων υλικών, δείχνουν πως η διαδικασία συμβαίνει κυρίως μέσω του μηχανισμού Grotthuss. Στην περίπτωση του υλικού $[Cu_5(Ptau)_2(4,4'Bpy)_4(H_2O)_{12}]_n$ η χαμηλότερη τιμή της αγωγιμότητας καθώς και η μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης σε συνδυασμό με την κρυσταλλική δομή του υλικού, δείχνουν ότι η διαδικασία είναι πιθανό να γίνεται με vehicular μηχανισμό καθώς η δομή μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαλαρά πακτωμένη (loosely packed). Στην περίπτωση της ένωσης $[Cu_2(2,2'Bpy)_2HPtau(H_2O)_{2-0.1}](H_2O)_6 \cdot 0.1HCl$, η προσθήκη προσμίξεων HCl, ενίσχυσε την τιμή της πρωτονιακής αγωγιμότητας του υλικού, έναντι του μήντοπαρισμένου, κατά 27 φορές και μείωσε την ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας κατά 25 %.

4.4 Μεθοδολογία και αποτελέσματα των MD προσομοιώσεων του υλικού

$[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2\text{HPtau}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$

Για τις NVT προσομοιώσεις του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2\text{HPtau}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ έγινε χρήση του κώδικα LAMMPS.^[4] Το διάστημα της κάθε προσομοίωσης ήταν 10 [ns] με timestep 1 [fs]. Πρώτα έγινε κατασκευή ενός 2x2x2 supercell, στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι παράμετροι των force fields, μέσω της μεθόδου Seminario και του κώδικα VFFDT.^[5] Οι Εσσιανοί πίνακες που χρειάστηκαν, υπολογίστηκαν σε μοριακά Fragments της δομής, με το Gaussian (G03).^[6] Τα μερικά φορτία της προσομοίωσης υπολογίστηκαν με την μέθοδο DDEC6 μέσω του κώδικα chargemol^{[7],[8]} από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός Unit-Cell, η οποία υπολογίστηκε παράλληλα, μέσω της μεθόδου DFT,^[9] με επίπεδα κύματα ως βάση, το PBE ως συναρτησοειδές και το Quantum Espresso ως κώδικα.^{[10],[11],[12],[13]} Με βάση το γεγονός ότι πρόκειται για μοριακή ένωση, αναμένεται να εμφανίζει μονωτική συμπεριφορά στα ηλεκτρόνια και συνεπώς να εμφανίζει ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους που διαχωρίζονται από κάποιο ενεργειακό χάσμα (band gap). Αφού έχει μονωτική συμπεριφορά η επιφάνεια Fermi του υλικού, δηλαδή η επιφάνεια που διαχωρίζει τις κατελειμένες από τις κενές καταστάσεις στον ανάστροφο χώρο, αναμένεται να είναι ομαλή και συνεπώς να μη χρειάζεται πολλά k-points για να περιγραφεί. Επιπλέον επειδή η υπό μελέτη ένωση έχει σχετικά μεγάλο ευθύ πλέγμα, θα έχει σχετικά μικρό ανάστροφο. Για τους δύο προηγούμενους λόγους, οι περιοδικοί DFT υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής, έγιναν με δειγματοληψία του Γ -σημείου (κέντρου) της 1^{ης} ζώνης Brillouin του κρυστάλλου της ένωσης. Αντίθετα, το cutoff της μέγιστης κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, προσδιορίστηκε μέσω πολλών υπολογισμών μέχρι να επέλθει σύγκλιση της ολικής ενέργειας ως προς αυτό. Όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία χρειάστηκε scaling των ab initio φορτίων, για να παρατηρηθεί στην προσομοίωση αγωγιμότητα, παρόμοιας τάξης μεγέθους με την πειραματική.^[14] Η βαθμίδωση αυτή θεωρείται μία διόρθωση, για την δυνατότητα που έχουν τα πραγματικά υλικά να πολλαπλασιάζονται ηλεκτρικά, δηλαδή να υπόκεινται σε ανακατανομές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που οδηγεί σε (δυναμική) θωράκιση των φορτισμένων ατόμων και σε μείωση των δυνάμεων Coulomb εντός του υλικού. Το παραπάνω φαινόμενο ισοδυναμεί με το γεγονός ότι τα διηλεκτρικά υλικά, καθώς έχουν διαφορετική τιμή διηλεκτρικής σταθεράς ϵ από το κενό, δημιουργούν τέτοιο περιβάλλον, όπου δύο φορτία ασκούν

μικρότερη δύναμη το ένα στο άλλο, από το αν βρίσκονταν απλά στο κενό. Αυτό το φαινόμενο, δεν μπορεί να αναπαραχθεί από το μοντέλο των σημειακών φορτίων που χρησιμοποιείται στις συνηθισμένες κλασσικές MD προσομοιώσεις. Όμως, εφόσον είναι γνωστή η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού $\epsilon(\omega)$, μπορεί να γίνει μία μέση διόρθωση των δυνάμεων Coulomb λόγω της ηλεκτρικής πόλωσης, η οποία επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση της διηλεκτρικής σταθεράς του κενού ϵ_0 στον νόμο Coulomb, από το όριο των υψηλών συχνοτήτων της διηλεκτρικής σταθεράς του διηλεκτρικού μέσου, δηλαδή το $\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon(\omega)$.^[15] Ειδικά για προσομοιώσεις σε υδατικά διαλύματα, η τιμή $\epsilon_{\infty,water} = 2\epsilon_0$ φαίνεται να λειτουργεί πολύ καλά στο να αναπαράγει τις $\Delta G_{binding}$ διαφορών ιόντων σε μεταλλο-δεσμευτικές πρωτεΐνες όπως η καλμοδουλίνη, καθώς και στο να αποτρέπει την αφύσικη υπερσυσσωμάτωση ιόντων αντίθετων φορτίων (clustering), στις προσομοιώσεις υδατικών διαλυμάτων τους. Αντίθετα με την ηλεκτρική πόλωση, η πυρηνική πόλωση (κίνηση ιόντων/ατόμων) αναπαράγεται εξαιρετικά στις κλασσικές MD προσομοιώσεις, καθώς οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται και οι χρονικές κλίμακες που διεξάγονται, είναι κατάλληλες για την αναπαραγωγή αυτού του φαινομένου. Υπάρχουν και άλλες τεχνικές πέρα από το scaling των ab-initio φορτίων, για την αύξηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων των MD προσομοιώσεων. Μερικά παραδείγματα είναι η χρήση πολώσιμων (polarizable) force fields, η ab initio μοριακή δυναμική και η car-parinello μοριακή δυναμική. Στην παρούσα μελέτη, σε όλες τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκε ο παράγοντας $\frac{1}{\sqrt{2}}$ για το scaling των μερικών φορτίων, ο οποίος αντιστοιχεί στην χρήση σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς με τιμή $\epsilon_r = 2$ και προσδιορίστηκε ύστερα από διερεύνηση της εξάρτησης της τιμής της πρωτονιακής αγωγιμότητας από την ϵ_r , σε διαφορετικό μεταλλοφωσφονικό υλικό και μεταφέρθηκε στις προσομοιώσεις του παρόντος υλικού, μειώνοντας τις δυνάμεις Coulomb στο $\frac{1}{2}$ συνολικά.^[16] Η παρούσα προσέγγιση οφείλεται στο ότι δεν είναι γνωστή η πραγματική τιμή της ϵ_∞ του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2\text{HPtau}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$. Επιπλέον υπάρχει σκεπτικισμός για το τι συμβαίνει σε υλικά με πολύ μεγάλες τιμές ϵ_∞ , καθώς σε αυτά οι δυνάμεις Coulomb θα εξασθενούσαν αφύσικα σημαντικά, καθώς επίσης και για το τι συμβαίνει στην περίπτωση προσομοιώσεων διεπιφανειών διηλεκτρικών όπως για παράδειγμα διεπιφάνειες αέρα-νερού ή μεταξύ δύο υλικών.

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται συμπύκνωση του τύπου των Force-Field που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση καθώς και οι πηγές των παραμέτρων τους.

Πίνακας 4.2: Τύπου force-field που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις καθώς και οι πηγές των αντίστοιχων παραμέτρων τους.^{[17],[18],[19],[20],[21],[22]}

Τυπος Force-Field	Εξίσωση	Πηγή παραμέτρων
Harmonic bonds	$E_{bond} = K (r - r_0)^2$	B3LYP/6-311G++(2d,2p), UFF
Harmonic angles	$E_{angle} = K (\theta - \theta_0)^2$	B3LYP/6-311G++(2d,2p), UFF
Harmonic dihedrals	$E_{dihedral} = K [1 + d\cos(n\phi)]$	UFF
Lennard-Jones	$E_{LJ} = 4\varepsilon [(\frac{\sigma_{LJ}}{r})^{12} - (\frac{\sigma_{LJ}}{r})^6]$	Cu →UFF, CHNOPS → OPLS Protons → Εμπειρικό
Coulomb	$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$	PBE/Plane Waves/DDEC6 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ scaling

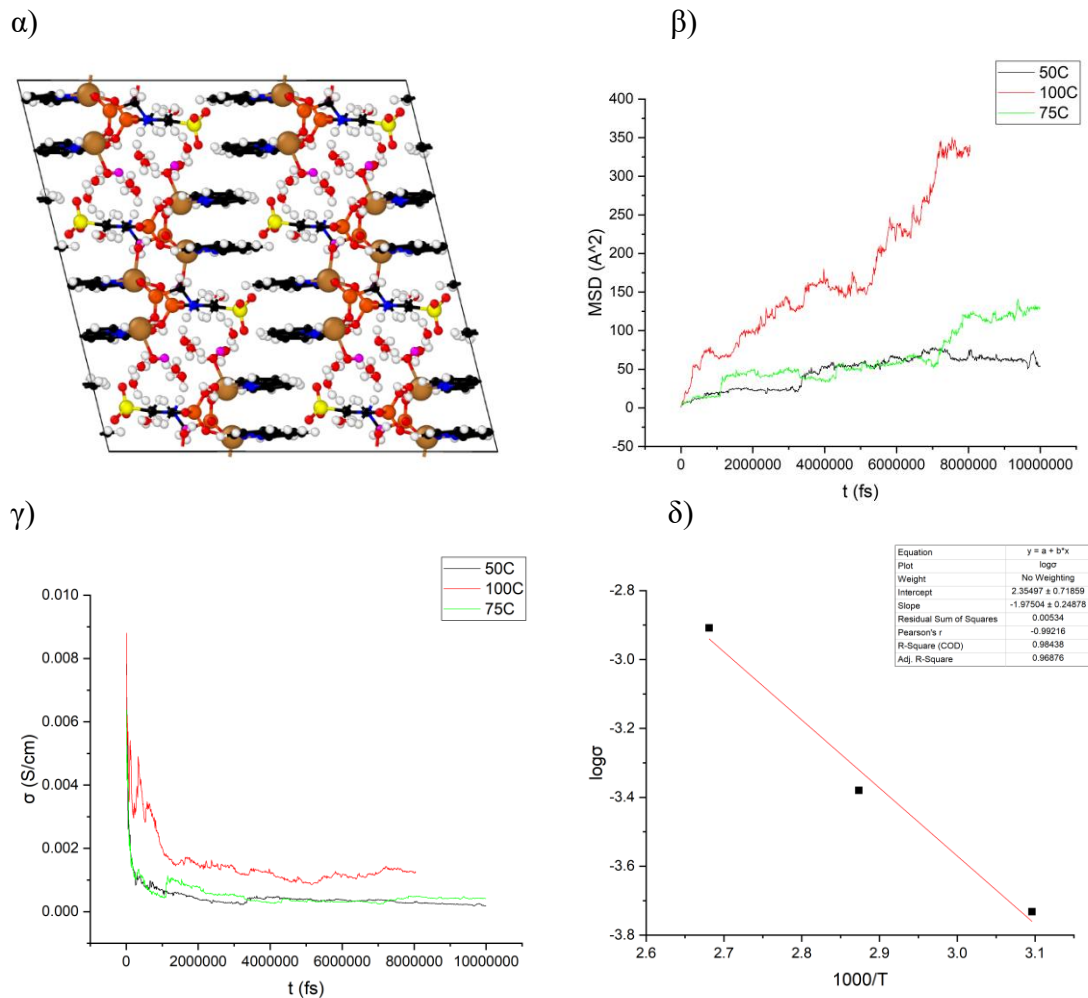
Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος, του μέσου του τετραγώνου της μετατόπισης των πρωτονίων (MSD), στο διάστημα της προσομοίωσης

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle = 2nDt \quad (4.2)$$

και μέσω της εξίσωσης Nernst-Einstein, υπολογίστηκε και η αγωγιμότητα από την MSD.

$$\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{N(Ze)^2}{V_{Box}k_B T} \right] \left[\frac{MSD}{2nt} \right] \quad (4.3)$$

Επαναλαμβάνοντας της διαδικασία για ένα εύρος θερμοκρασιών και εισάγοντας τις διαφορετικές τιμές της αγωγιμότητας σε ένα Arrhenius Plot, έγινε μία θεωρητική εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρουσιάζονται στην εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4: α) Το supercell της προσομοίωσης, β) $MSD(t,T)$, γ) $\sigma(t,T)$, δ) Arrhenius plot για το εύρος (50-100) °C

Αρχικά παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η αγωγιμότητα όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4 γ). Άρα σε πρώτο επίπεδο, η θερμική εξάρτηση της αγωγιμότητας επαληθεύεται και από τις προσομοιώσεις MD. Στον παρακάτω πίνακα συγκρίνονται πειραματικές και θεωρητικές τιμές αγωγιμότητας.

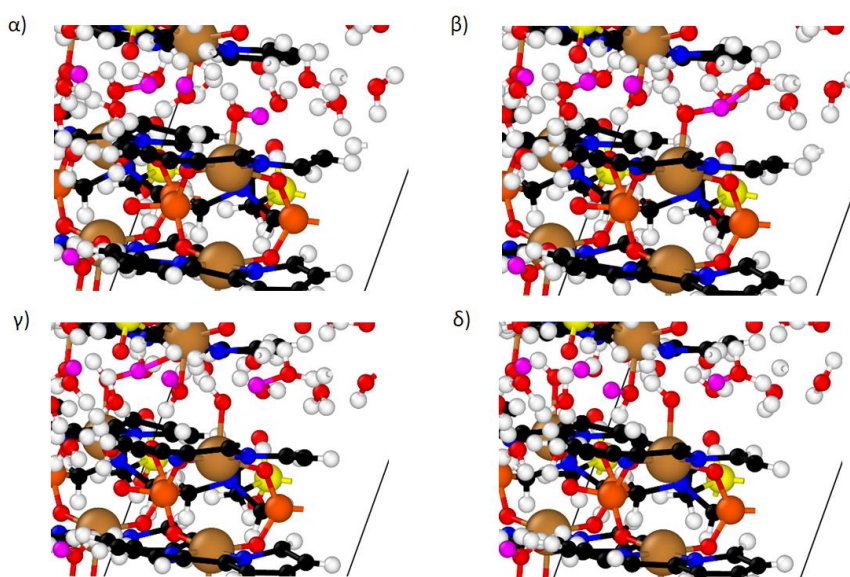
Πίνακας 4.3: Σύγκριση πειραματικών και υπολογισμένων μεγεθών.

	Experimental	Calculated
σ (80 °C) [S/cm]	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$
E_a [eV]	0.41	0.39

Η σύγκριση των παραπάνω τιμών δείχνει πως, αυτή η τεχνική προσομοίωσης των αγωγών πρωτονίων, εκτιμά ικανοποιητικά την ενέργεια ενεργοποίησης αλλά υπερεκτιμά μία τάξη μεγέθους την αγωγιμότητα. Με βάση πολλές αποτυχημένες προσομοιώσεις, έγινε κατανοητό πως, η τιμή της αγωγιμότητας εξαρτάται έντονα, από το μέγεθος της βαθμίδωσης των φορτίων της προσομοίωσης. Για παράδειγμα στις προσομοιώσεις που χρησιμοποιήθηκαν τα αμιγώς ab-initio φορτία, δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση πρωτονίων σε ανάλογα χρονικά διαστήματα. Αυτό σημαίνει ότι τα ab-initio φορτία προβλέπουν μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης και μικρότερη αγωγιμότητα. Η βαθμίδωση κατά $\frac{1}{\sqrt{2}}$ μειώνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις κατά $\frac{1}{2}$ κάνοντας την κίνηση των πρωτονίων πιο εύκολη και έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα όπως φαίνεται παραπάνω. Το εμπειρικό δυναμικό Lennard-Jones που χρησιμοποιήθηκε για τα πρωτόνια επίσης φαίνεται να είναι κατάλληλο και προσδιορίστηκε με τον εξής τρόπο :

- i) Στην παράμετρο σ_{LJ} που αντιστοιχεί στην φαινομενική διάμετρο του ατόμου δόθηκε η τιμή 1 \AA , η οποία είναι περίπου η μέση διάμετρος του ατόμου του υδρογόνου όταν αυτό βρίσκεται στην θεμελιώδη του κατάσταση, δηλαδή 2 φορές η ακτίνα Bohr a_0 .
- ii) Επειδή τα πρωτόνια όταν βρίσκονται ελεύθερα δεν αλληλεπιδρούν με άλλα σωματίδια με δυνάμεις Van der Waals στα περισσότερα force fields χρησιμοποιείται η τιμή $\epsilon_{LJ} = 0 \left[\frac{kcal}{mol} \right]$ για την περιγραφή των όξινων υδρογόνων. Αλλά ειδικά στην περίπτωση όπου τα πρωτόνια είναι μη δεσμικά, τότε το μόνο δυναμικό που βιώνουν είναι το δυναμικό Coulomb το οποίο ασυμπτωτικά απειρίζεται στην τιμή $r \rightarrow 0$ και αυτό δημιουργεί διάφορα προβλήματα στις προσομοιώσεις. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη επιτρεπτή τιμή ενέργειας για αυτή την παράμετρο στο LAMMPS, δηλαδή η τιμή $\epsilon_{LJ} = 0.000001 \left[\frac{kcal}{mol} \right]$. Με την χρήση αυτής της τιμής, η αλληλεπίδραση σχεδόν μηδενίζει σε μεγάλες αποστάσεις αλλά σε πολύ μικρές αποστάσεις, λόγω του όρου $\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r}\right)^{12}$, απειρίζεται και υπερσχύει των έλξεων Coulomb με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ελάχιστο στις δυνάμεις Οξυγόνου-Πρωτονίου με απόσταση περίπου όσο το μήκος δεσμού O-H.

Στην εικόνα 4.5 παρουσιάζονται στιγμιότυπα προσομοίωσης (50 °C, $\Delta t = 0.1$ [fs]), χρονικής απόστασης 10 [fs], όπου συμβαίνει μεταφορά πρωτονίων



Εικόνα 4.5: Στιγμιότυπα από τις προσομοιώσεις που δείχνουν την μεταφορά πρωτονίων. α) Το πρωτόνιο βρίσκεται σε συναρμοσμένο νερό. β) Σχηματισμός ενός είδους Zundel. γ) Σχάση του δεσμού πρωτονίου-συναρμοσμένου οξυγόνου. δ) Σχηματισμός ζεύγους οξωνίου-υδροξειδίου.

Σε επόμενο στάδιο έγινε διερεύνηση του μηχανισμού μεταφοράς των πρωτονίων, η οποία έγινε μέσω οπτικού ελέγχου των κινήσεων των πρωτονίων στα βίντεο προσομοίωσης με timestep = 0.1 [fs], έτσι ώστε να είναι πιο ευκρινής η οπτικοποίηση διαδικασιών, που κρατάνε πολύ μικρά χρονικά διαστήματα, όπως ο σχηματισμός ειδών Zundel.^[23] Παρατηρώντας οπτικά τον τρόπο μεταφοράς του πρωτονίου στην εικόνα 4.5, συμπεραίνεται πως ακολουθεί μηχανισμό Grotthuss. Αρχικά το πρωτόνιο βρίσκεται σε ένα οξυγόνο νερού. Στη συνέχεια σχηματίζει μία γέφυρα ανάμεσα σε δύο μόρια νερού δημιουργώντας ένα είδος Zundel. Τελικά το διμερές Zundel σπάει και το πρωτόνιο μεταφέρεται στο άλλο οξυγόνο. Το είδος Zundel που απεικονίζεται έχει λοιπόν χρόνο ζωής λιγότερο από 10 [fs]. Η αγωγιμότητα λοιπόν του υλικού $[\text{Cu}_2(2,2\text{-Bpy})_2\text{HPtau}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ βασίζεται στην ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων νερού σε κανάλια εντός του κρυστάλλου, στα οποία υπάρχουν εκτεταμένα δίκτυα δεσμών υδρογόνου, τα οποία προσδίδουν υψηλή ευκινησία στα όξινα υδρογόνα (πρωτόνια) της ένωσης.

4.5 Βιβλιογραφία

1. Alexander, Charles; Sadiku, Matthew (2006). *Fundamentals of Electric Circuits* (3, revised ed.). McGraw-Hill.
2. Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed. , E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., Wiley Interscience Publications, 2005.
3. Colomban P. Chemistry of Solid State Materials. Proton conductors: Solid, membranes and gels-materials and devices. (Cambridge University Press, 1992).
4. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J Comp Phys*, 117, 1-19 (1995).
5. Zheng, Suqing & Tang, Qing & He, Jian & Du, Shiyu & Xu, Shaofang & Wang, Chaojie & Xu, Yong & Lin, Fu. (2016). VFFDT: A New Software for Preparing AMBER Force Field Parameters for Metal-Containing Molecular Systems. *Journal of chemical information and modeling*. 56. 10.1021/acs.jcim.5b00687.
6. Gaussian 16, G03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
7. T. A. Manz and N. Gabaldon Limas, “Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology,” *RSC Adv.*, 6 (2016) 47771-47801.
8. N. Gabaldon Limas and T. A. Manz, “Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials,” *RSC Adv.*, 6 (2016) 45727-45747.

9. Kohn, W.; Sham, L. J. (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical Review*. 140 (4A): A1133–A1138.
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
11. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J.Phys.: Condens. Matter* 21, 395502 (2009)
12. P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero-de-la-Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu and S Baroni, *J.Phys.: Condens. Matter* 29, 465901 (2017)
13. P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni; *J. Chem. Phys.* 152, 154105 (2020)
14. N. Farzi, F. Rahimi, H. Sabzyan, Proton conductivity of β -PCMOF2 in different temperatures and external electric fields: an insight from molecular dynamics simulation, *Materials Today Communications*, Volume 22, 2020, 100741,
15. Kirby, Brian & Jungwirth, Pavel. (2019). Charge Scaling Manifesto: A Way of Reconciling the Inherently Macroscopic and Microscopic Natures of Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. XXXX. 10.1021/acs.jpcllett.9b02652.
16. Salcedo, I.R.; Colodrero, R.M.P.; Bazaga-García, M.; López-González, M.; del Río, C.; Xanthopoulos, K.; Demadis, K.D.; Hix, G.B.; Furasova, A.D.; Choquesillo-Lazarte, D.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A. Phase transformation dynamics in sulfate-loaded lanthanide triphosphonates. Proton conductivity and

- application as fillers in PEMFCs. *ACS-Applied Materials and Interfaces* **2021**, *13*, 15279-15291.
17. A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648-5652.
 18. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **72**, 650-654(1980).
 19. A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10024–10035.
 20. Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6665-6670.
 21. Dodda, L. S.; Vilseck, J. Z.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. 1.14*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 3864-3870.
 22. Dodda, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. LigParGen web server: An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Research*, **2017**, *45*, W331-W336.
 23. M. Wahiduzzaman, S. Wang, J. Schnee, A. Vimont, V. Ortiz, P.G. Yot, R. Retoux, Ma. Daturi, J.S. Lee, J.-S. Chang, C. Serre, G. Maurin, S. Devautour-Vinot. A High Proton Conductive Hydrogen-Sulfate Decorated Titanium Carboxylate Metal–Organic Framework. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, **6**, 5776–5783.

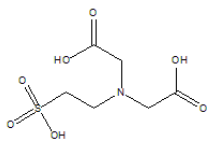
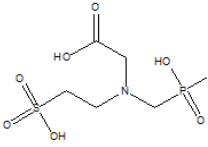
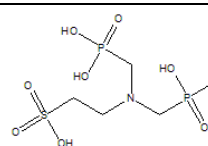
Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα και προοπτικές

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα συνολικά συμπεράσματα της ερευνητικής αυτή μεταπτυχιακής διατριβής, καθώς και μελλοντικές προοπτικές. Αρχικά θα γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων, από τα οποία θα εξαχθούν συμπεράσματα και στη συνέχεια με βάση αυτά, θα σχηματιστούν και οι μελλοντικές προοπτικές.

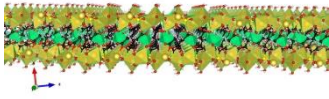
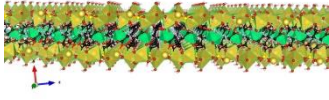
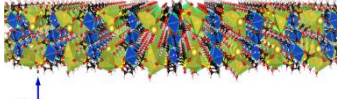
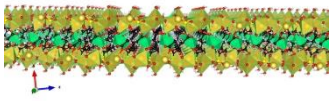
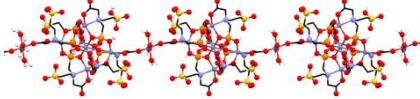
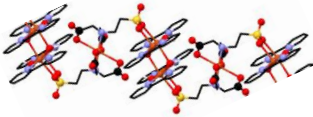
5.1 Περίληψη των αποτελεσμάτων

Συνολικά συντέθηκαν 14 ενώσεις σε αυτή την εργασία. 3 οργανικοί υποκαταστάτες και 11 ενώσεις συναρμογής. Από τις 11 ενώσεις συναρμογής οι 4 μελετήθηκαν μέσω της φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), καθώς οι περισσότερες από τις υπόλοιπες ενώσεις δεν ήταν σταθερές και αλλάζαν φάση κατά την διαδικασία της μέτρησης. Τελικός μία από τις τέσσερις ενώσεις μελετήθηκε υπολογιστικά μέσω συνδυασμού ab-initio υπολογισμών και κλασικών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

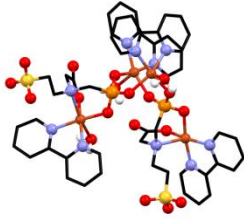
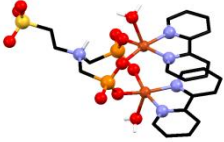
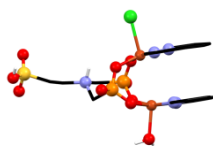
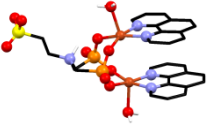
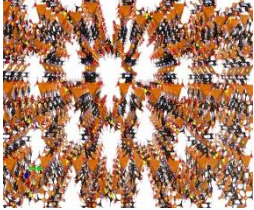
Πίνακας 5.1: Σύνοψη των υποκαταστατών που συντέθηκαν

Όνομα	Χημικός τύπος	Συντακτικός τύπος	Μοριακό Βάρος
H ₃ BATAU	C ₆ H ₁₁ NO ₇ S		241.219
H ₄ PMATAU	C ₅ H ₁₂ NO ₈ PS		277.189
H ₅ P ₂ TAU	C ₄ H ₁₃ NO ₉ P ₂ S		313.160

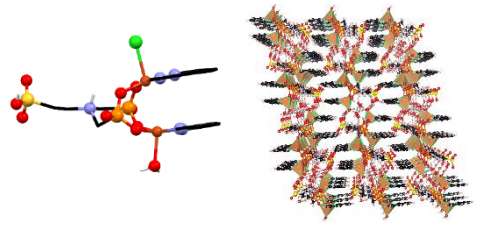
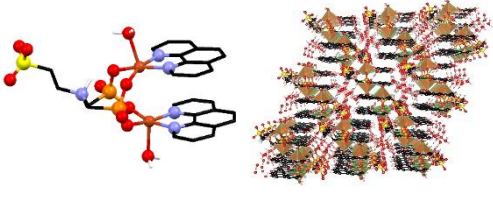
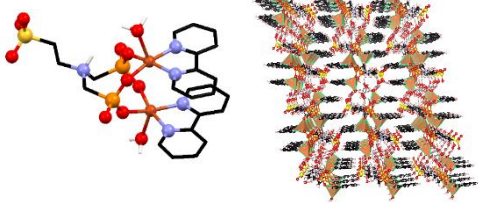
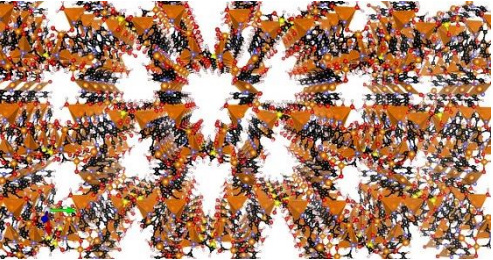
Πίνακας 5.2: Σύνοψη των ενώσεων συναρμογής που συντέθηκαν

Ένωση	Δομή	Διαστατικότητα
$[\text{Co}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$		2D
$[\text{Ni}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$		2D
$[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$		2D
$[\text{Zn}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$		2D
$\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$		1D
$[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{4-}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$		1D

Πίνακας 5.2 (συνέχεια):

<p>$[\text{Cu}_4(2,2'$ $\text{Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PMATAU})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$</p>		<p>0D</p>
<p>$[\text{Cu}_2(2,2'$ $\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p>		<p>0D</p>
<p>$[\text{Cu}_2(2,2'$ $\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}$ $\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{HCl}$</p>		<p>0D</p>
<p>$[\text{Cu}_2(1,10$ $\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p>		<p>0D</p>
<p>$[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'$ $\text{Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$</p>		<p>2D</p>

Πίνακας 5.3: Σύνοψη των αποτελεσμάτων της EIS

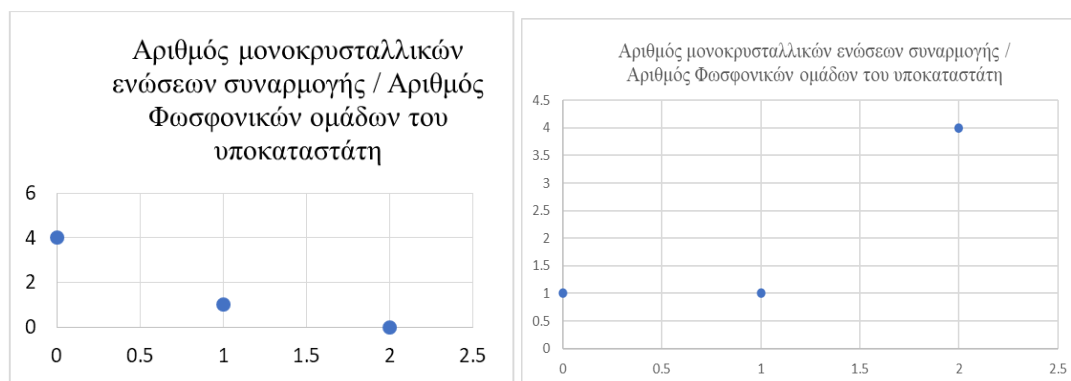
Υλικό	Δομή	$\sigma(80\text{ }^\circ\text{C}, 95\% \text{ RH})$ [$\frac{S}{cm}$]	E_a [eV]
Cu-2,2'- Bpy Ptau HCl		$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.3
Cu-phen Ptai		$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.41
Cu-2,2'- Bpy Ptai		$3.1 \cdot 10^{-5}$	0.41
Cu-4,4'- Bpy Ptai		$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.47

Πίνακας 5.4: Σύνοψη των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων

	Experimental	Calculated
$\sigma(80\text{ }^\circ\text{C})$ [S/cm]	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$
E_a [eV]	0.41	0.39

5.2 Συμπεράσματα

Φαίνεται πως για τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες ισχύει πως όσες περισσότερες φωσφονικές ομάδες προστίθεται στο μόριο, τόσο πιο δύσκολη είναι η απομόνωση του υποκαταστάτη σε καθαρή στερεή μορφή. Αυτό συμβαίνει γιατί, η αύξηση των φωσφονικών ομάδων, αυξάνει την υγροσκοπικότητα του μορίου, οδηγώντας σε πολύ υγροσκοπικά στερεά όπως στην περίπτωση του υποκαταστάτη H₅PTAU ο οποίος απομονώθηκε μόνο σε μορφή μετά νατρίου άλατος. Αντίστοιχα, το ίδιο ισχύει και για την ευκολία που έχουν στην κρυστάλλωση οι ίδιες και οι ενώσεις συναρμογής τους, με τα τέσσερα τελευταία 3d μεταβατικά μέταλλα. Οι ενώσεις συναρμογής του υποκαταστάτη H₃BATAU κρυστάλλωσαν πολύ πιο εύκολα από τις ενώσεις του υποκαταστάτη H₄PMATAU, ενώ για τον υποκαταστάτη H₅PTAU δεν ήταν καν εφικτή η κρυστάλλωση κάποιας ένωσης συναρμογής με τα τέσσερα τελευταία 3d μέταλλα (σε μεγάλο εύρος συνθηκών). Η προσθήκη των αρωματικών συνυποκαταστατών φαίνεται να ανέστρεψε αυτή την τάση, στην περίπτωση των ενώσεων του χαλκού, καθώς ο υποκαταστάτης H₅PTAU έδωσε τις πιο πολλές ενώσεις του σε μορφή μονοκρυστάλλων.



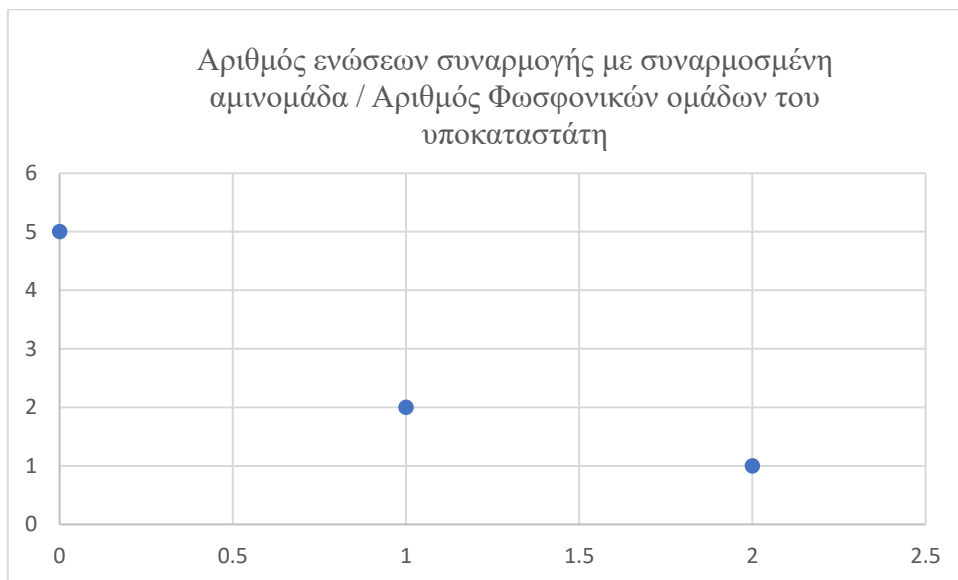
α)

β)

Εικόνα 5.1: Κατανομή αριθμού ενώσεων συναρμογής που κρυσταλλώθηκαν, ως προς τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη: α) χωρίς συνυποκαταστάτες, β) Με συνυποκαταστάτες

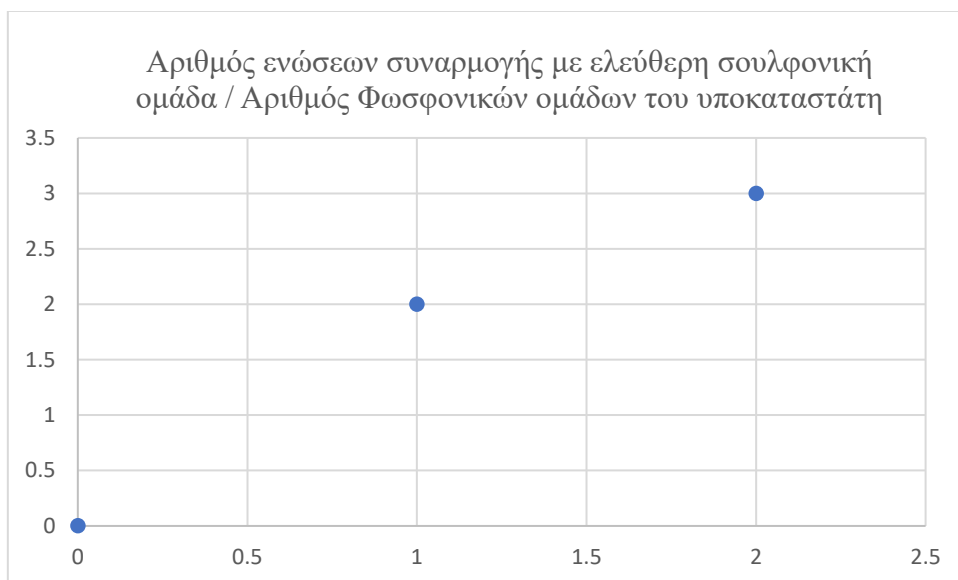
Επίσης, παρατηρήθηκε πως σε όλες τις ενώσεις συναρμογής όπου υπήρχε έστω μία καρβοξυλική ομάδα στον υποκαταστάτη, η αμινομάδα βρέθηκε επίσης συναρμοσμένη, κάνοντας έτσι έναν πολύ σταθερό πενταμελή δακτύλιο μέσω του

χηλικού φαινομένου. Στην περίπτωση των ενώσεων του υποκαταστάτη H₅PTAU μόνο η ένωση του χαλκού με τον συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy είχε το N του υποκαταστάτη συναρμοσμένο.



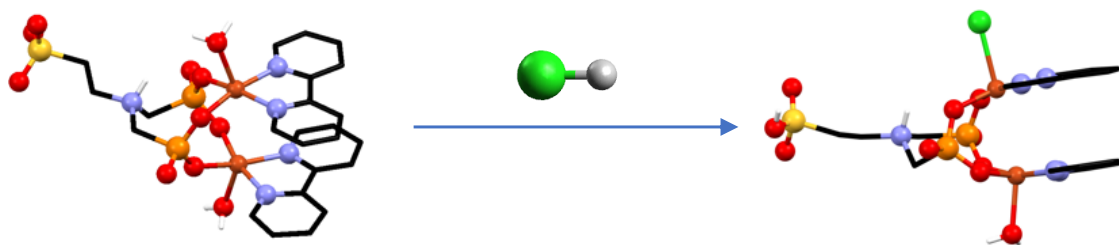
Εικόνα 5.2: Κατανομή αριθμού ενώσεων συναρμογής που η αμινομάδα βρέθηκε συναρμοσμένη, ως προς τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη.

Όσον αφορά την συναρμογή της σουλφονικής ομάδας η αντίστοιχη κατανομή παρουσιάζεται στην εικόνα 5.3.



Εικόνα 5.3: Κατανομή αριθμού ενώσεων συναρμογής που η σουλφονική ομάδα βρέθηκε ελεύθερη, ως προς τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη.

Σχετικά με την θερμική σταθερότητα των ενώσεων αλλά και την αντοχή τους σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη αρωματικών συνυποκαταστατών πάντα καθιστούσε τις ενώσεις πιο σταθερές στην θερμοκρασία αλλά και σε συνθήκες υψηλής υγρασίας όπως είναι κατάλληλες για την EIS. Με αυτά τα κριτήρια από τις 11 ενώσεις συναρμογής που συντέθηκαν, μόνο οι 4 τα πληρούσαν. Από αυτές τις 4 ενώσεις, η ένωση $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{HCl}$ είχε την υψηλότερη τιμή αγωγιμότητας και την χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η ένωση $[\text{Cu}_5(\text{PTAU})_2(4,4'\text{-Bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ είχε την χαμηλότερη τιμή αγωγιμότητας και την υψηλότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης. Συνεπώς ένας μοριακός κρύσταλλος μπορεί να έχει υψηλότερη τιμή πρωτονιακής αγωγιμότητας από έναν κρύσταλλο ενός πολυμερούς συναρμογής. Προφανώς ισχύει και το αντίθετο με βάση την βιβλιογραφική διερεύνηση του κεφαλαίου 2. Το doping κρυστάλλων της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με HCl δίνει την ένωση $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_{2-0.1}\text{HPTAU}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\cdot 0.1\text{HCl}$, η οποία έχει 27 φορές υψηλότερη αγωγιμότητα και 25 % χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Θα ήταν ενδιαφέρον αν η τεχνική αυτή, θα μπορούσε να εφαρμοστεί γενικότερα. Δηλαδή, αν η προσθήκη HCl κατά την κρυστάλλωση ουδέτερων ενώσεων Cu^{II} -αμινοφωσφονοσουλφονικών οξέων με συναρμοσμένα μόρια νερού και ελεύθερες σουλφονικές ομάδες, μπορεί να οδηγήσει σε υποκατάσταση των συναρμοσμένων μορίων νερού με ανιόντα Cl^- και πρωτονίωση της σουλφονικής ή της φωσφονικής ομάδας της ένωσης όπως φαίνεται στην εικόνα 5.4. Με αυτό τον τρόπο το υλικό οδηγείται σε αύξηση της συγκέντρωσης των όξινων πρωτονίων καθώς και σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας. Μελλοντικά αυτό θα μπορούσε να μελετηθεί γενικότερα για ανάλογες ενώσεις.

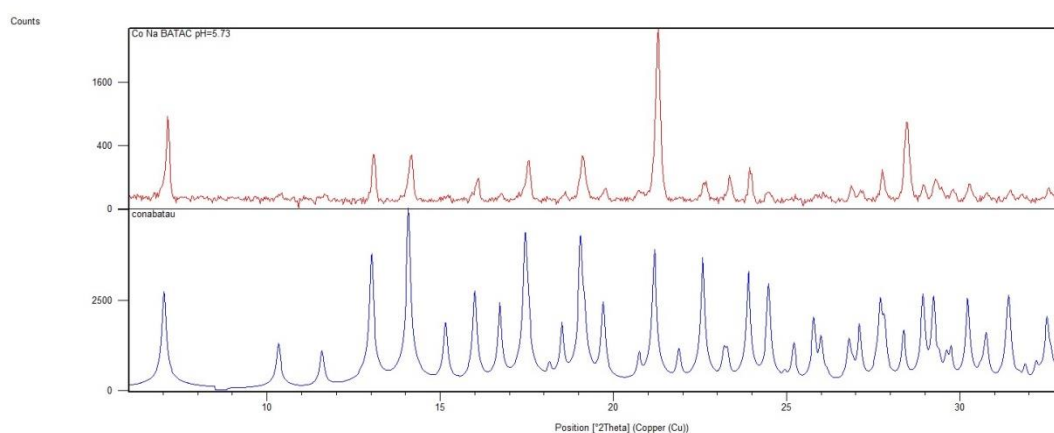


Εικόνα 5.4: Υποκατάσταση συναρμοσμένων μορίων νερού με ανιόντα χλωρίου με ταυτόχρονη πρωτονίωση του μορίου.

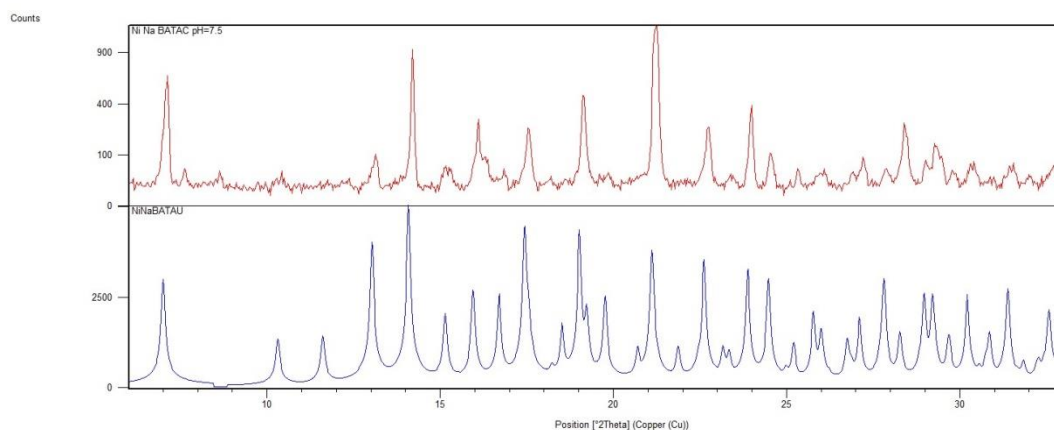
Παράρτηματα

Παράρτημα Ι: Διαγράμματα Powder XRD, φάσματα FT-IR, φάσματα EDS, φάσματα NMR υποκαταστατών, γραφήματα θερμογραφιμετρίας (TGA), πίνακες κρυσταλλογραφικών δεδομένων

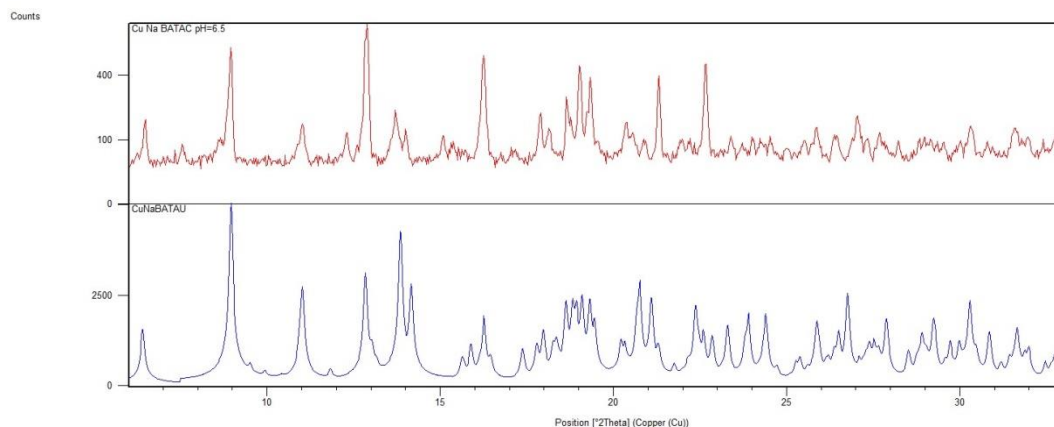
Διαγράμματα Powder XRD



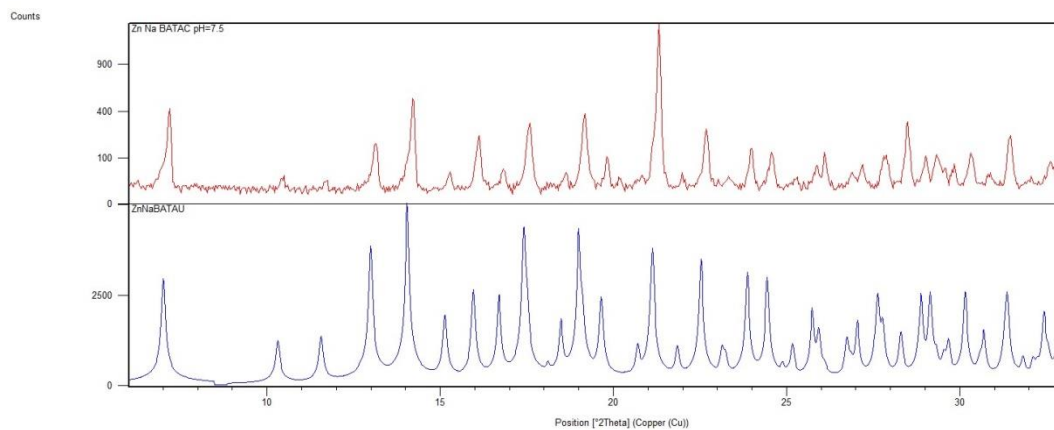
Εικόνα Π.Ι.1 :Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



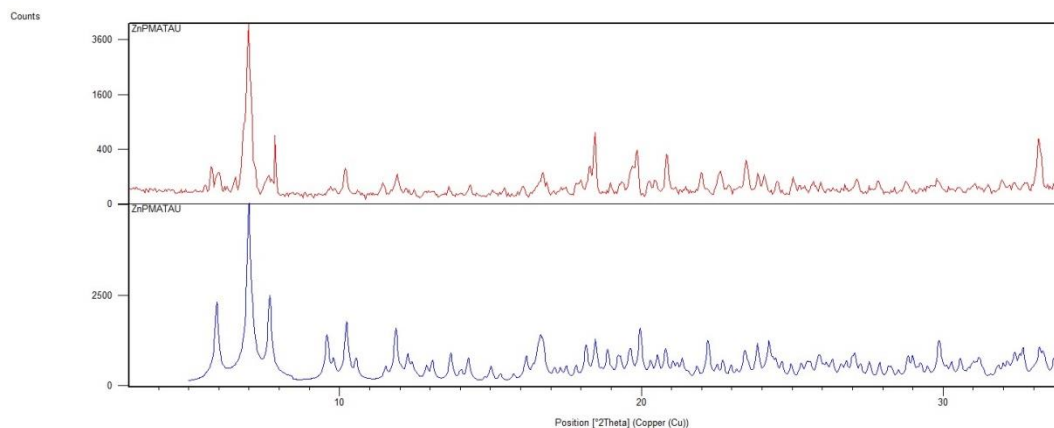
Εικόνα Π.Ι.2 :Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση $[\text{Ni}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



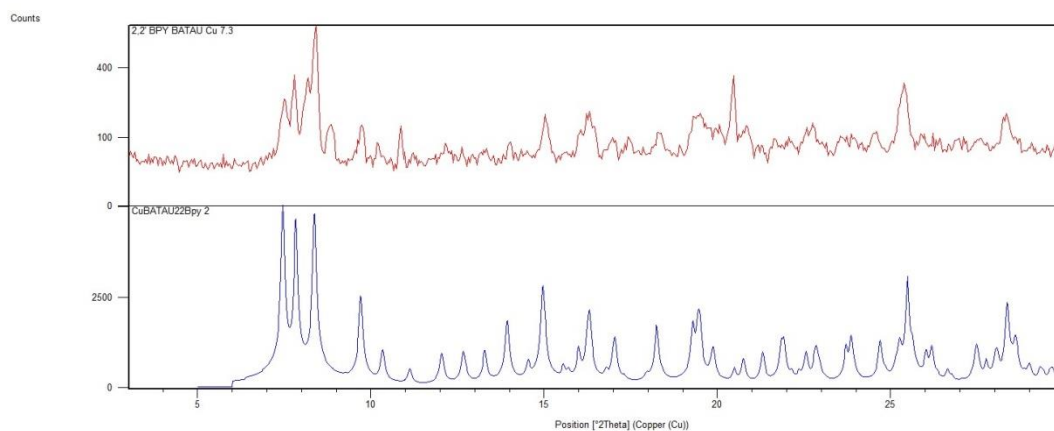
Εικόνα Π.Ι.3: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n



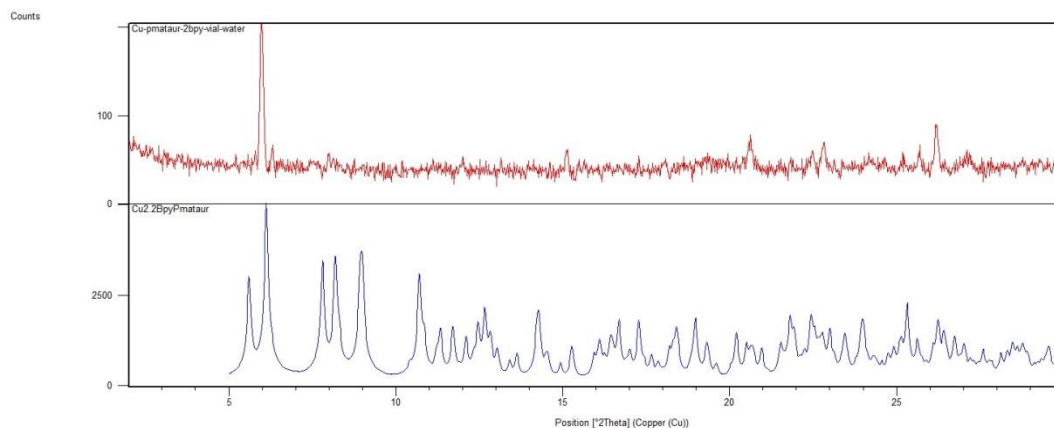
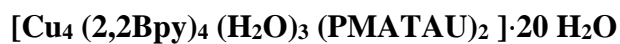
Εικόνα Π.Ι.4: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Zn₂Na₈(BATAU)₄(H₂O)₂₀]_n



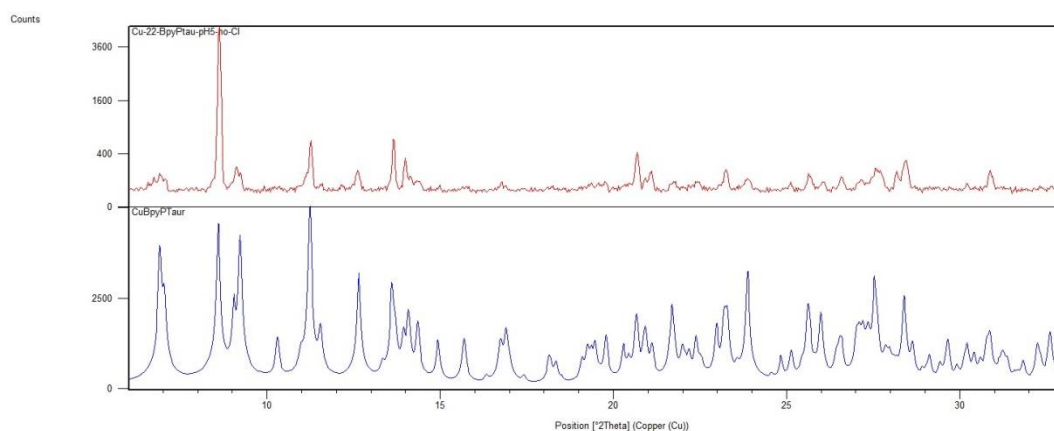
Εικόνα Π.Ι.5: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση $\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$



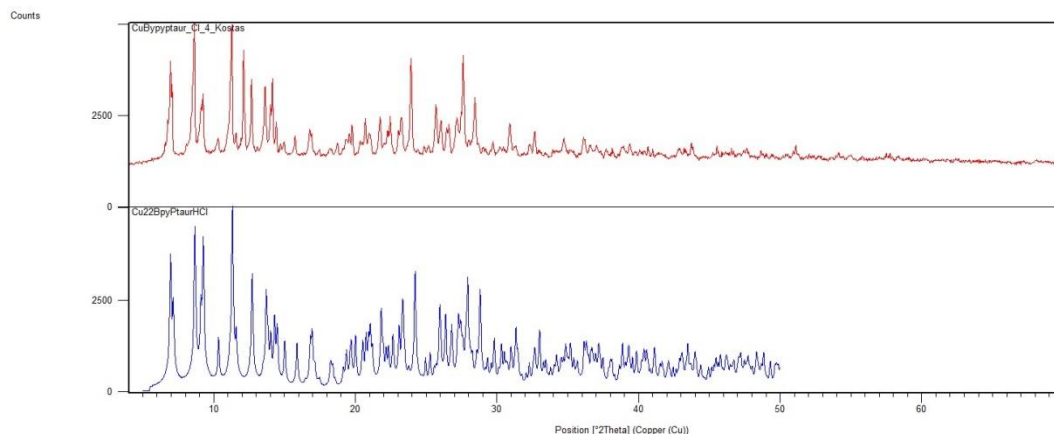
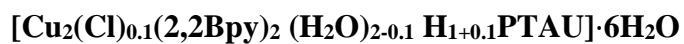
Εικόνα Π.Ι.6: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$



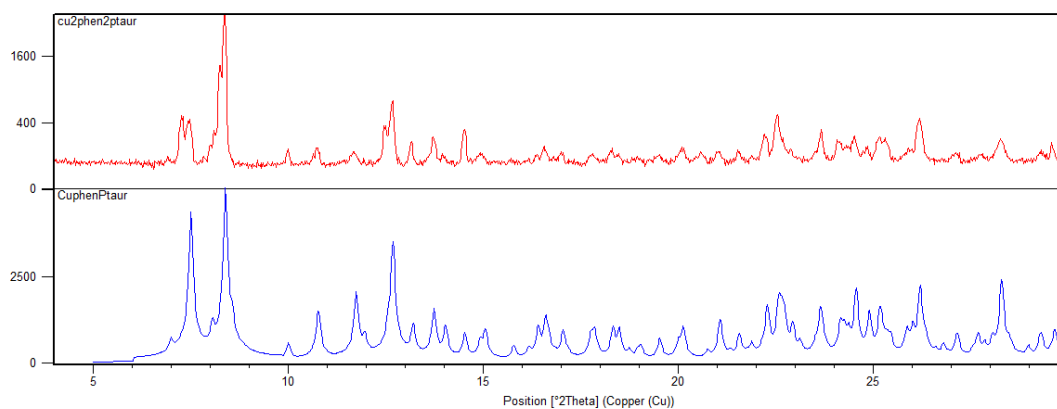
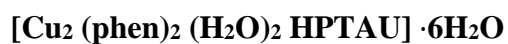
Εικόνα Π.Ι.7: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₄ (2,2Bpy)₄ (H₂O)₃ (PMATAU)₂] · 20 H₂O



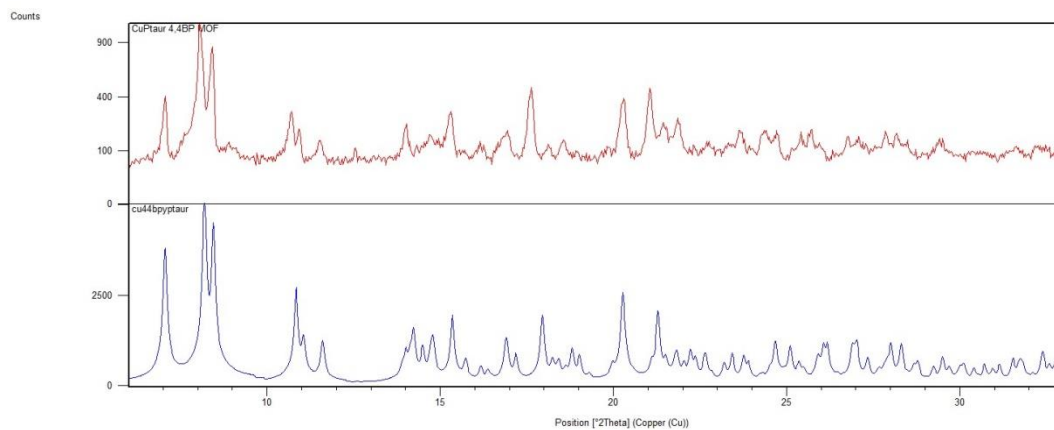
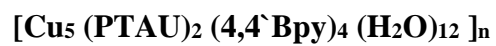
Εικόνα Π.Ι.8: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₂ (2,2Bpy)₂ (H₂O)₂ HPTAU] · 6H₂O



Εικόνα Π.Ι.9: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₂(Cl)_{0.1}(2,2Bpy)₂(H₂O)_{2-0.1}H_{1+0.1}PTAU] · 6H₂O



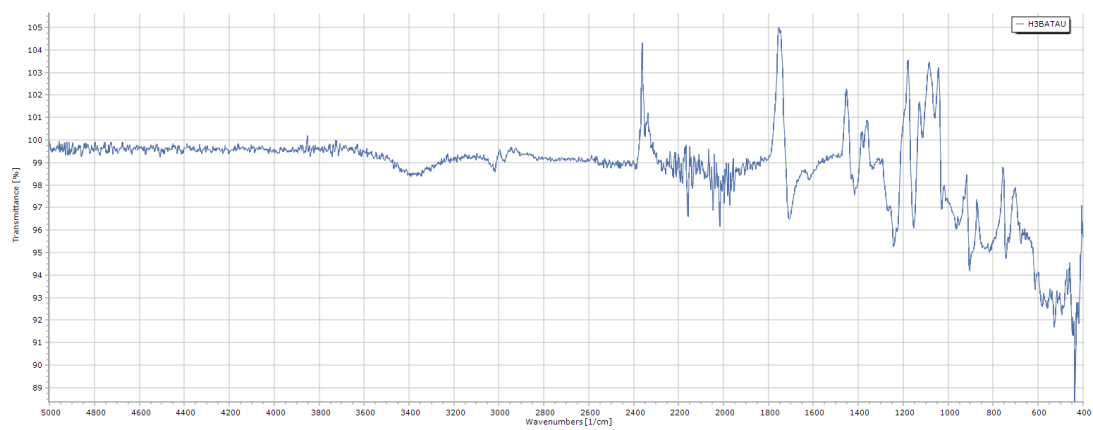
Εικόνα Π.Ι.10: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU] · 6H₂O



Εικόνα Π.Ι.11: Σύγκριση μεταξύ πειραματικού powder XRD (κόκκινο) και θεωρητικού (μπλε) για την ένωση [Cu₅ (PTAU)₂ (4,4'-Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n

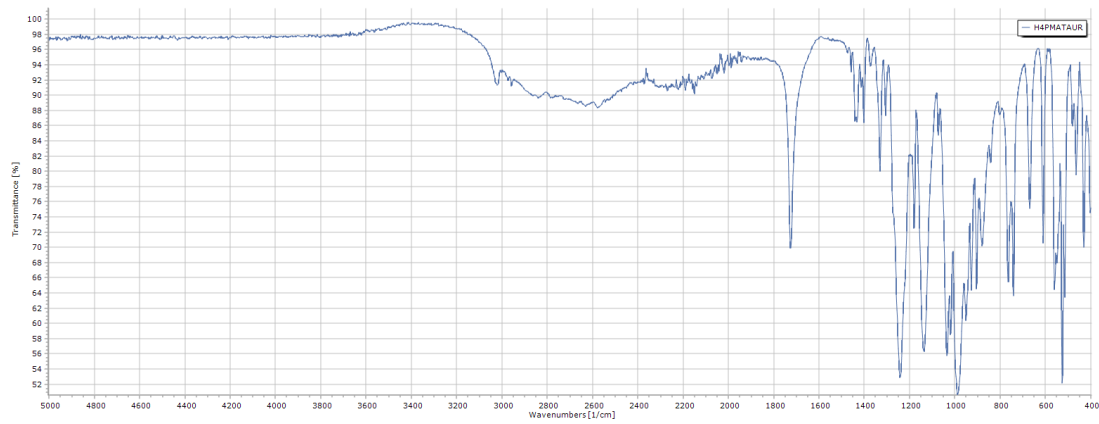
Φάσματα FT-IR

NaH₂BATAU



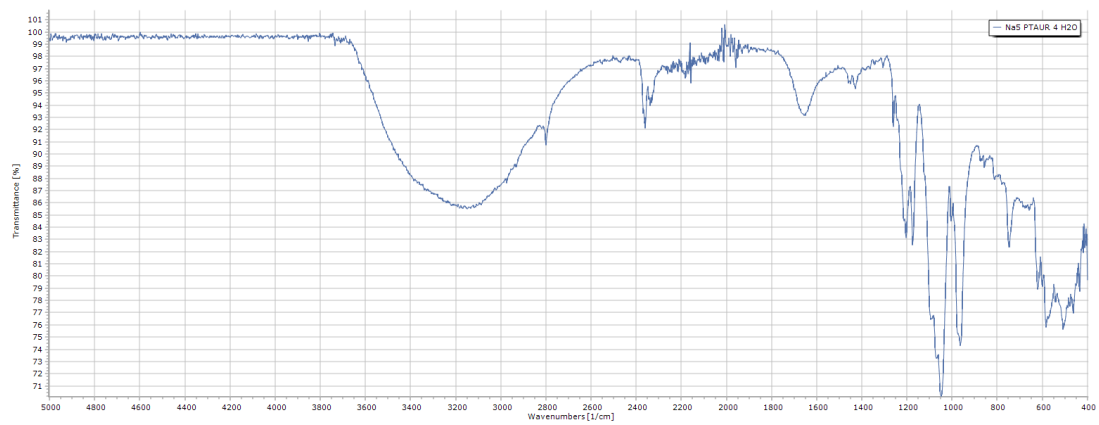
Εικόνα Π.Ι.12: Φάσμα FT-IR της ένωσης NaH₂BATAU

H₄PMATAU



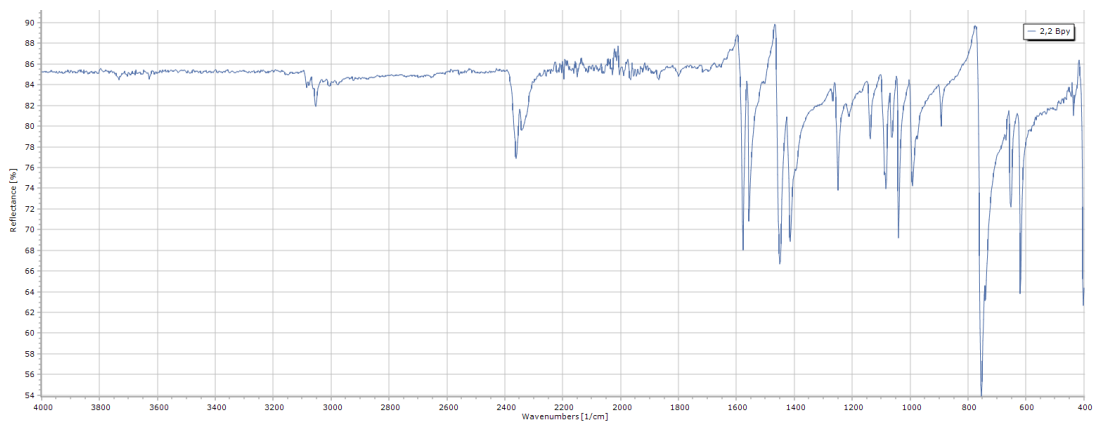
Εικόνα Π.Ι.13: Φάσμα FT-IR της ένωσης H₄PMATAU

Na₅PTAU·4H₂O



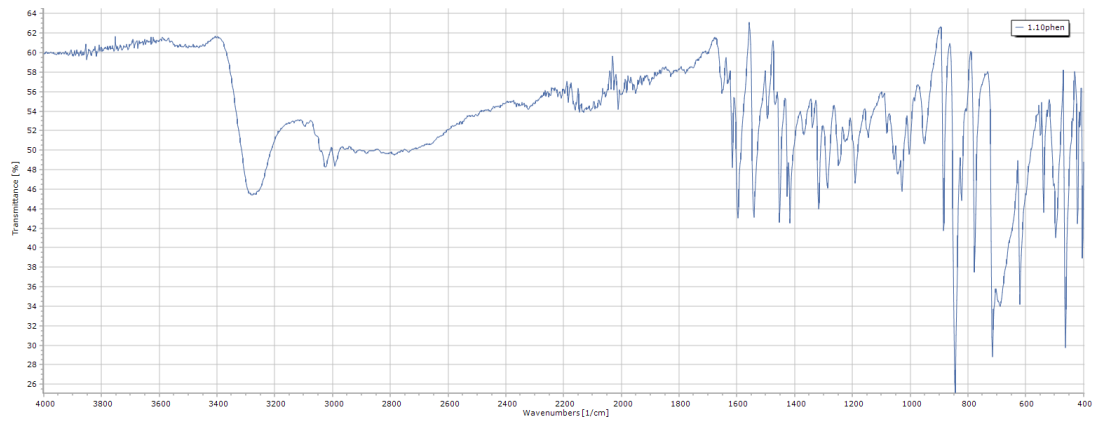
Εικόνα Π.Ι.14: Φάσμα FT-IR της ένωσης Na₅PTAU·4H₂O

2.2' bpy



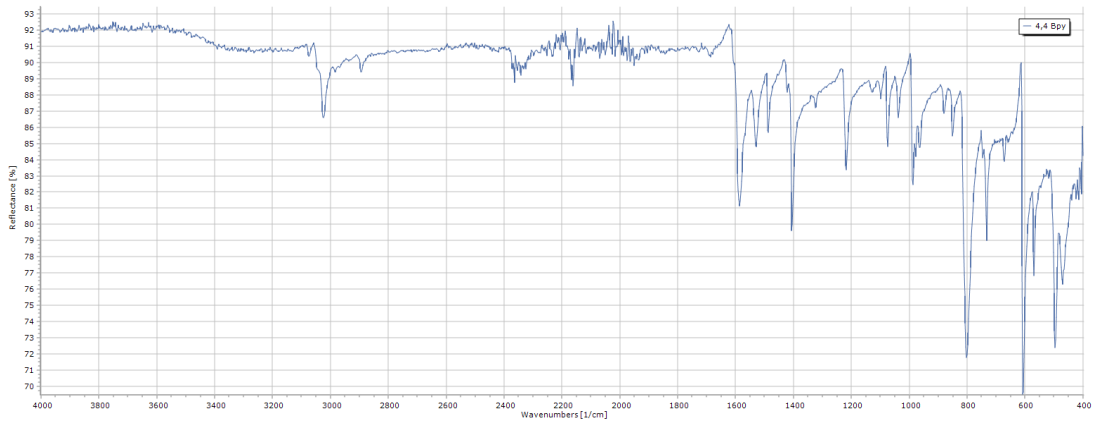
Εικόνα Π.Ι.15: Φάσμα FT-IR της ένωσης 2.2' bpy

1.10'phen

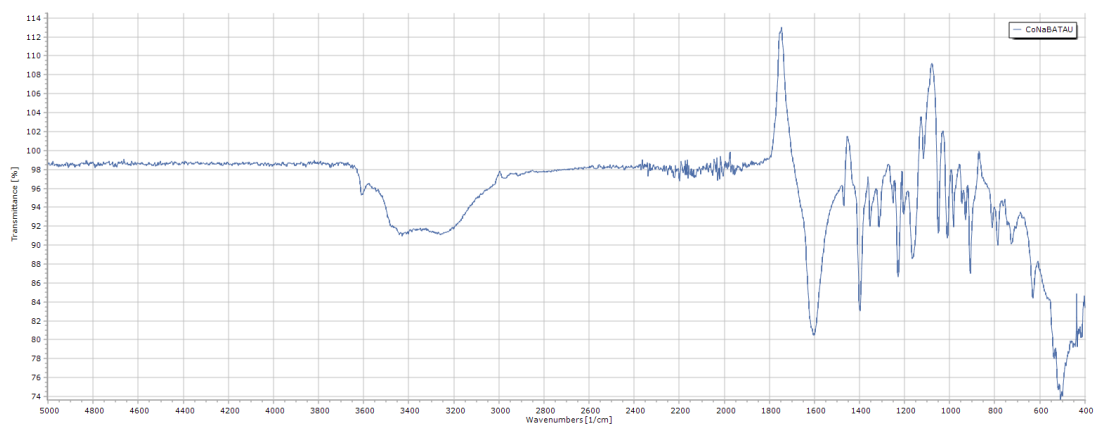


Εικόνα Π.Ι.16: Φάσμα FT-IR της ένωσης 1.10'phen

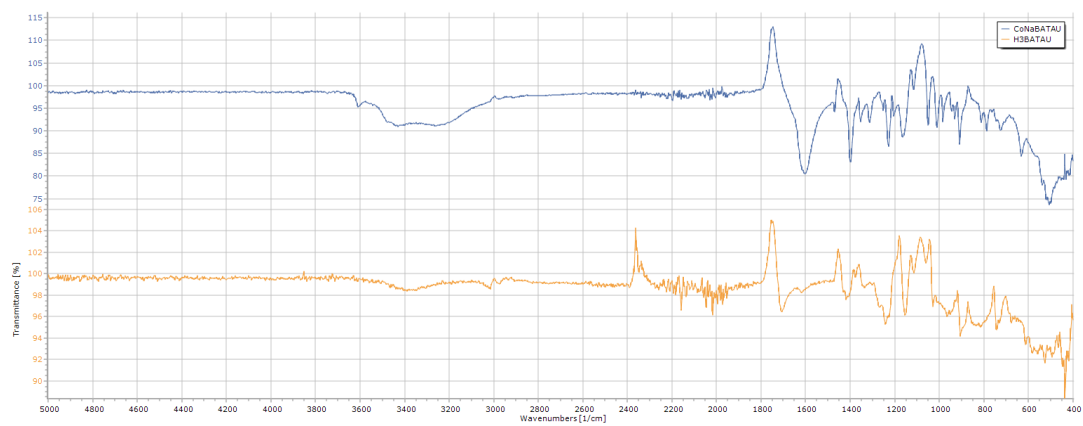
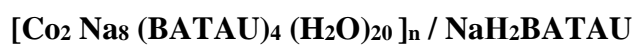
4.4'bpγ



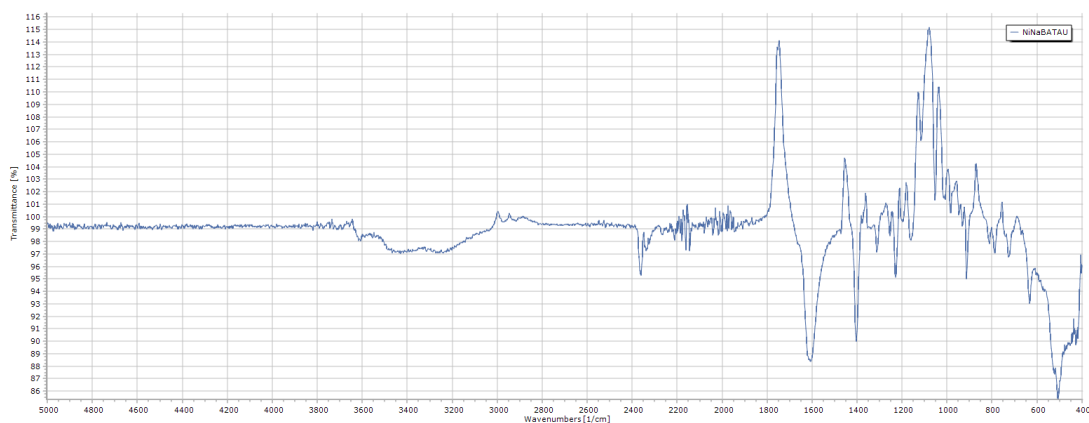
Εικόνα Π.Ι.17: Φάσμα FT-IR της ένωσης 4.4'bpγ



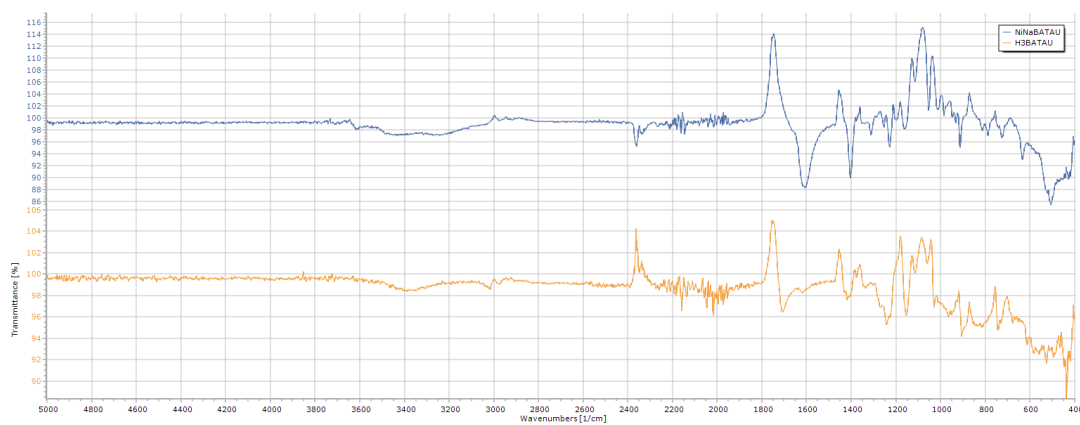
Εικόνα Π.Ι.18: Φάσμα FT-IR της ένωσης $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



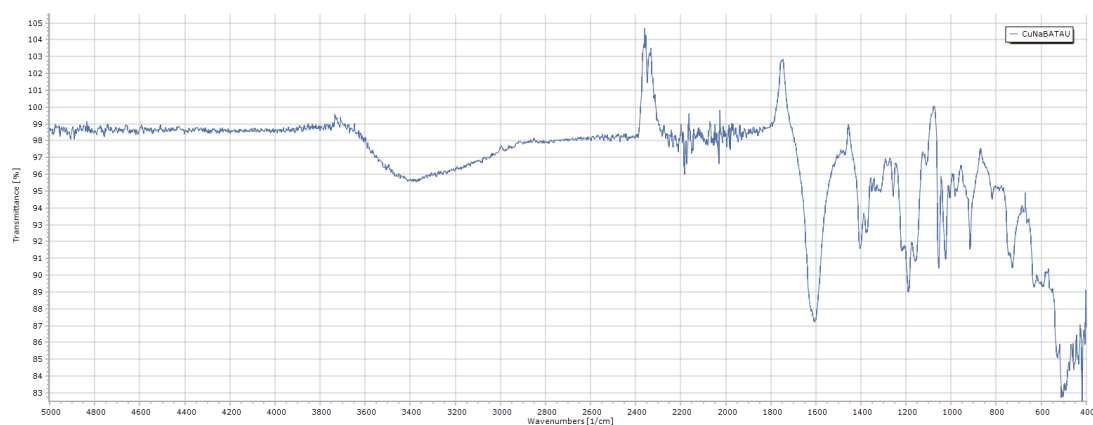
Εικόνα Π.Ι.19: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$ και της ένωσης NaH_2BATAU



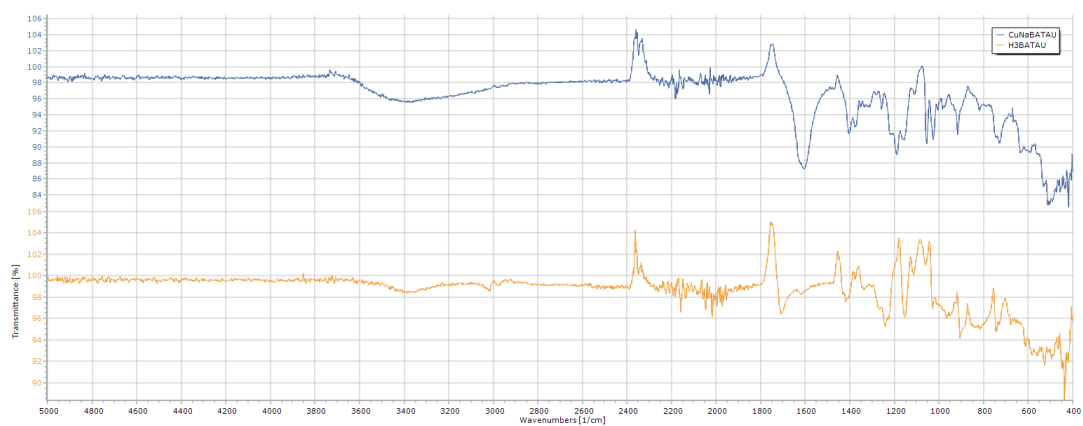
Εικόνα Π.Ι.20: Φάσμα FT-IR της ένωσης $[\text{Ni}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



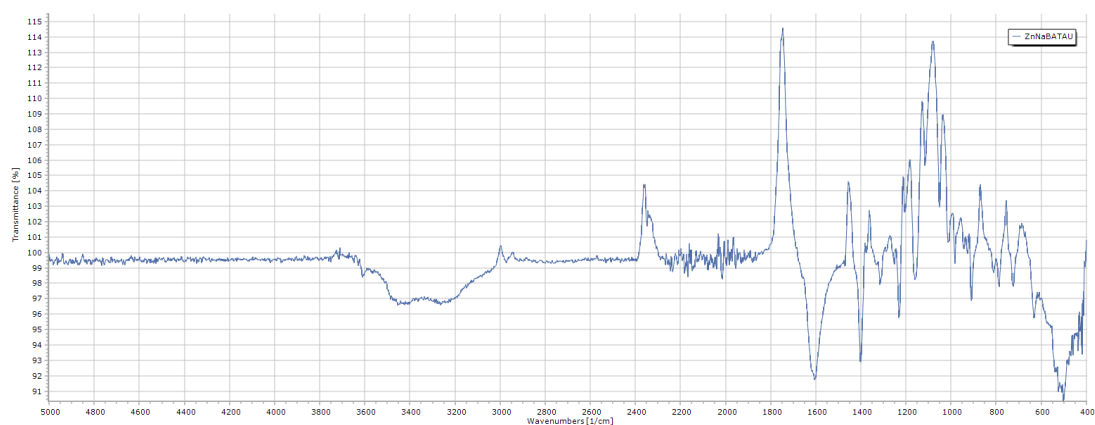
Εικόνα Π.Ι.21: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[\text{Ni}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$ και της ένωσης NaH_2BATAU



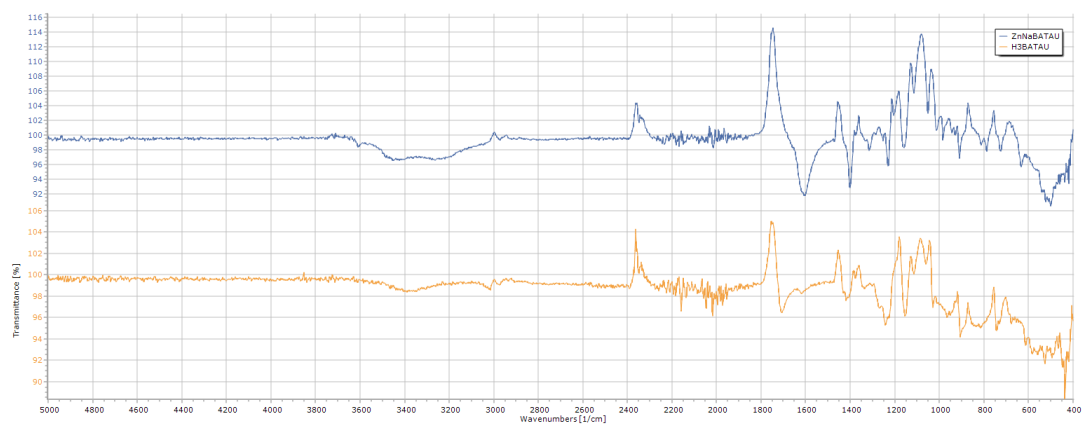
Εικόνα Π.Ι.22: Φάσμα FT-IR της ένωσης [Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n



Εικόνα Π.Ι.23: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης [Cu₃Na₆(BATAU)₄(H₂O)₁₃]_n και της ένωσης NaH₂BATAU

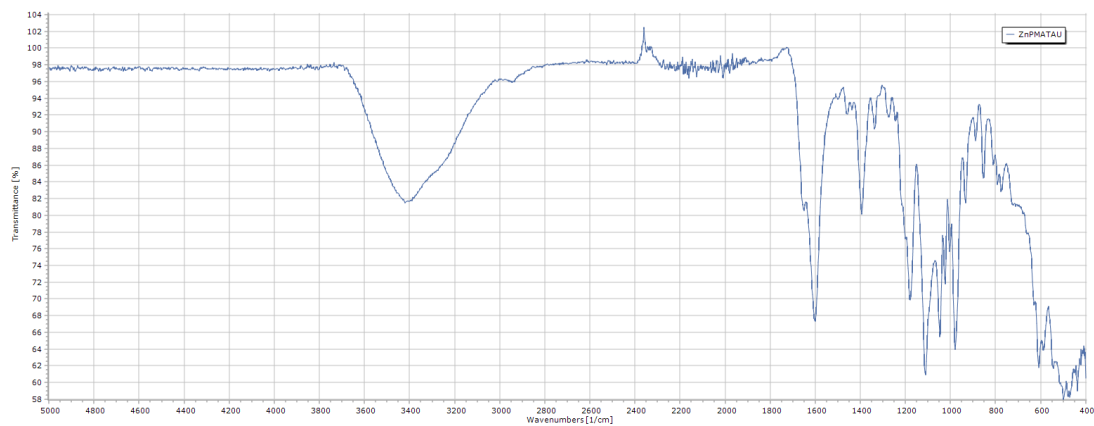


Εικόνα Π.Ι.24: Φάσμα FT-IR της ένωσης $[\text{Zn}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



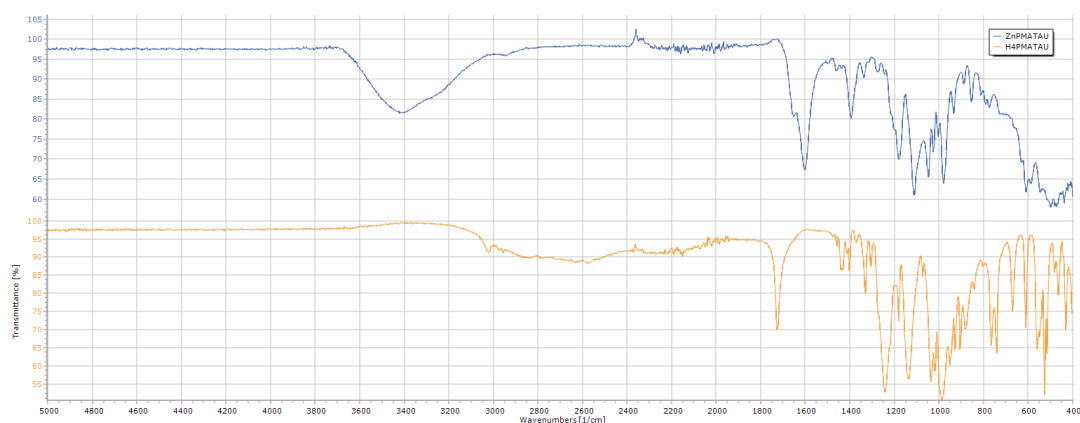
Εικόνα Π.Ι.25: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[\text{Zn}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$ και της ένωσης NaH_2BATAU

$H_8[Zn_8 (PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$

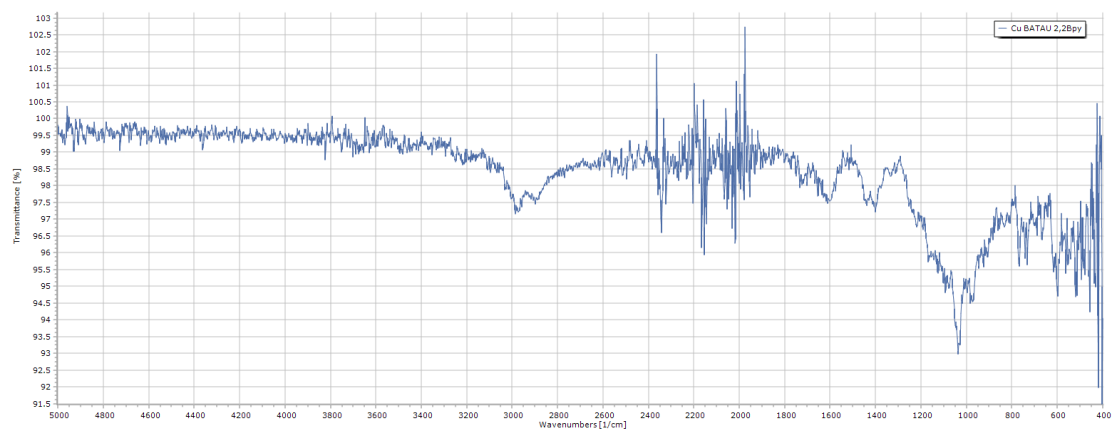


Εικόνα Π.Ι.26: Φάσμα FT-IR της ένωσης $H_8[Zn_8 (PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$

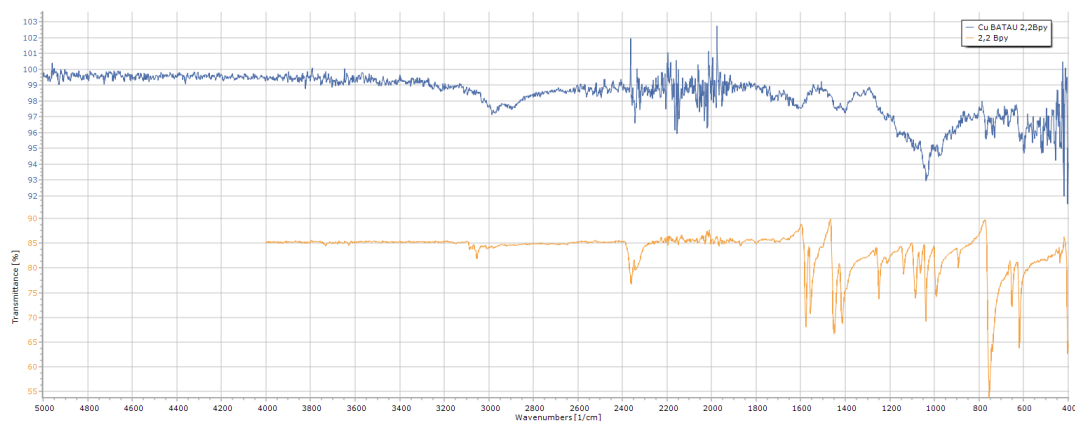
$H_8[Zn_8 (PMATAU)_6] \cdot 37H_2O / H_4PMATAU$



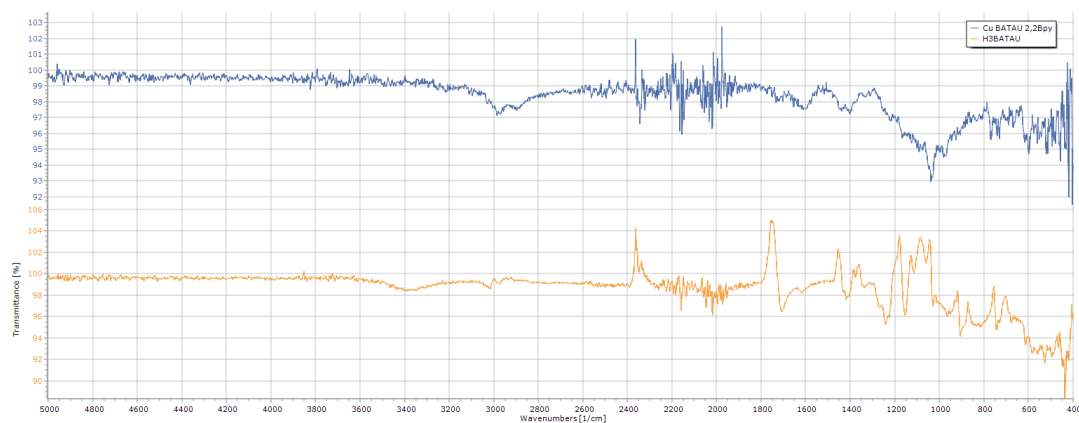
Εικόνα Π.Ι.27: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $H_8[Zn_8 (PMATAU)_6] \cdot 37H_2O$ και της ένωσης $H_4PMATAU$



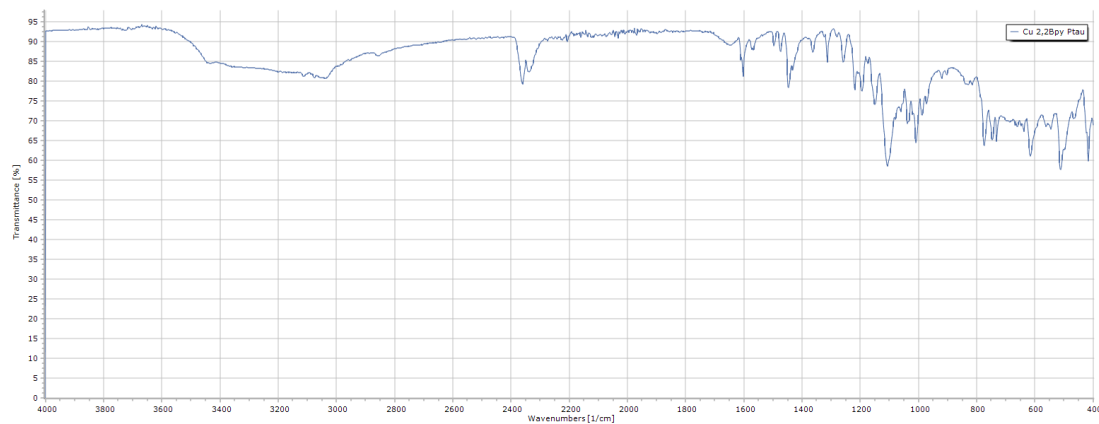
Εικόνα Π.Ι.28: Φάσμα FT-IR της ένωσης $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$



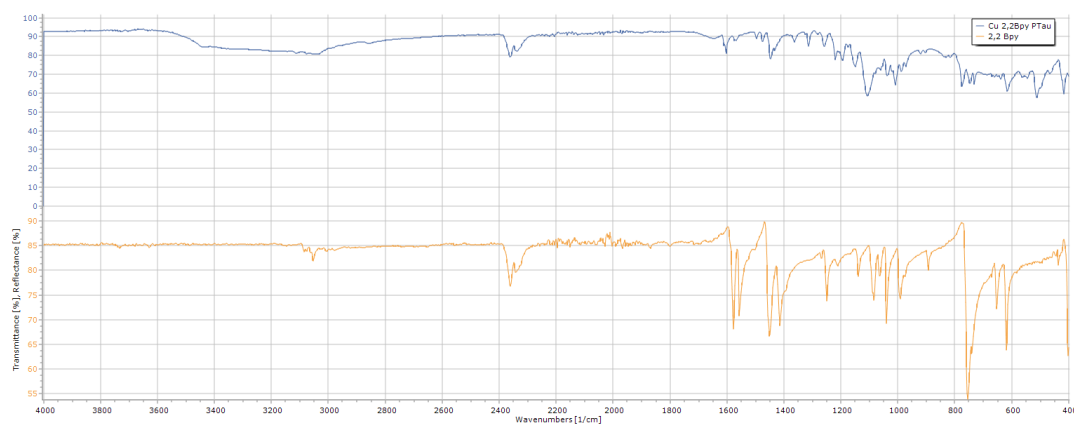
Εικόνα Π.Ι.29: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ και της ένωσης 2,2`Bpy



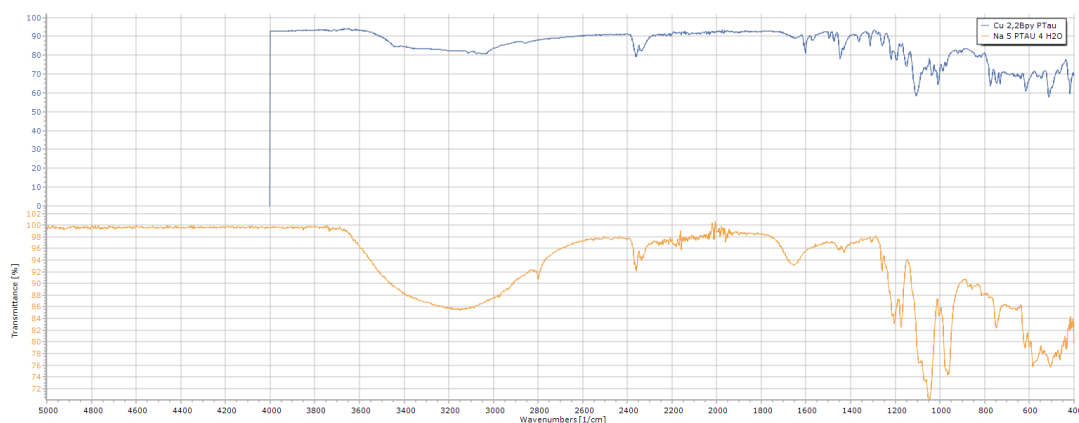
Εικόνα Π.Ι.30: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(2,2\text{Bpy})_4]^{+4}[\text{Cu}(\text{BATAU})_2]^{-4}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ και της ένωσης NaH_2BATAU



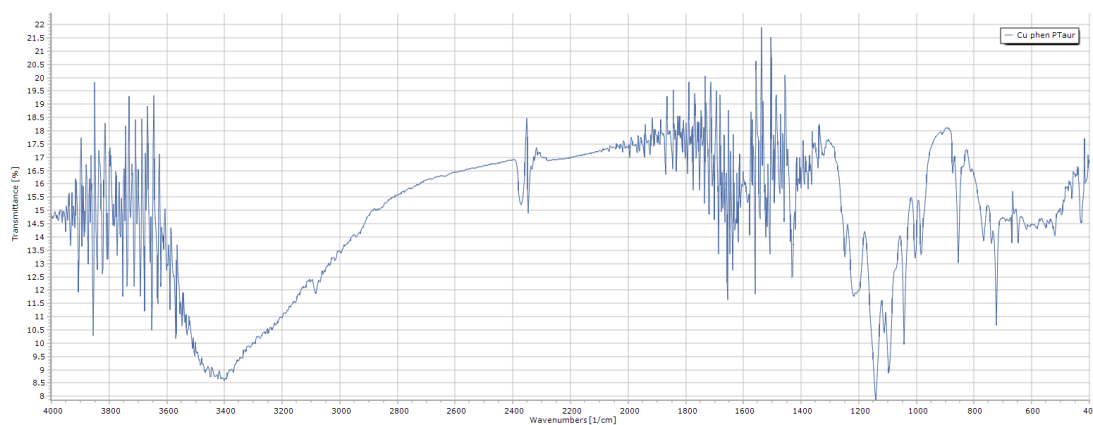
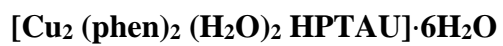
Εικόνα Π.Ι.31: Φάσμα FT-IR της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



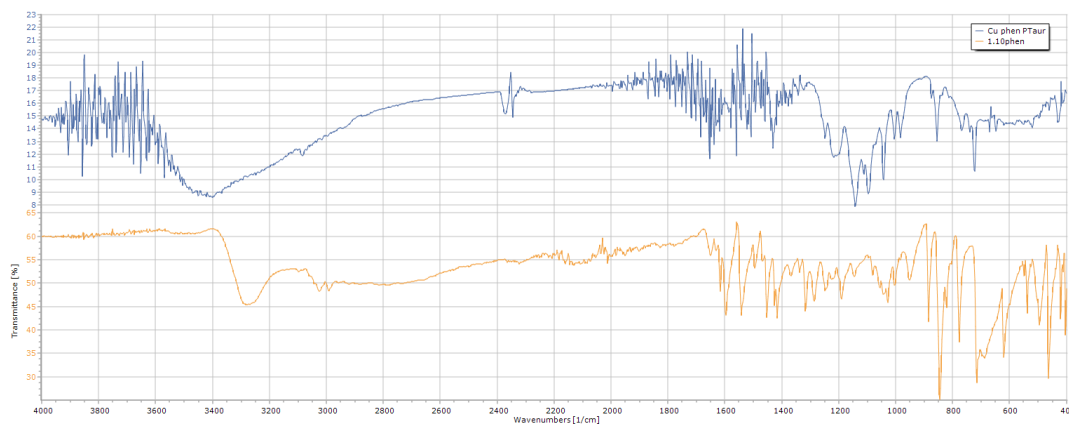
Εικόνα Π.Ι.32: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και της ένωσης $2,2'\text{Bpy}$



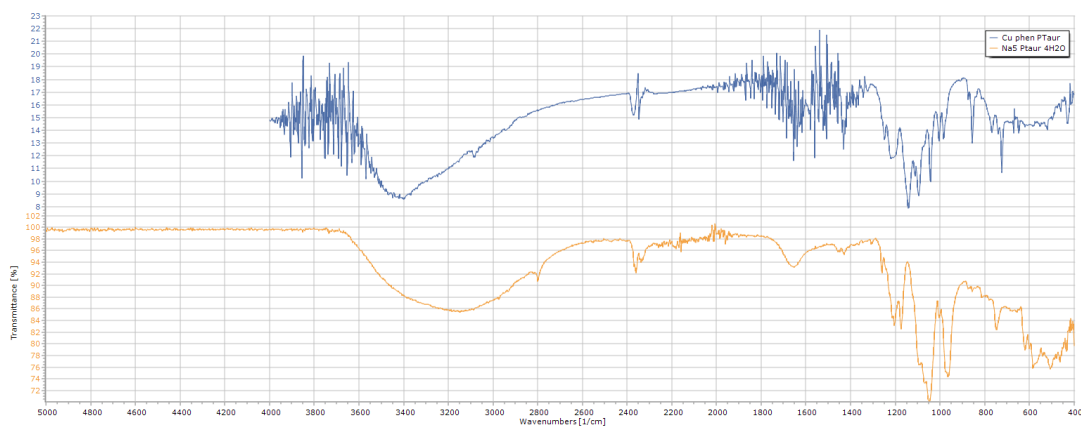
Εικόνα Π.Ι.33: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και της ένωσης $\text{Na}_5\text{PTAU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



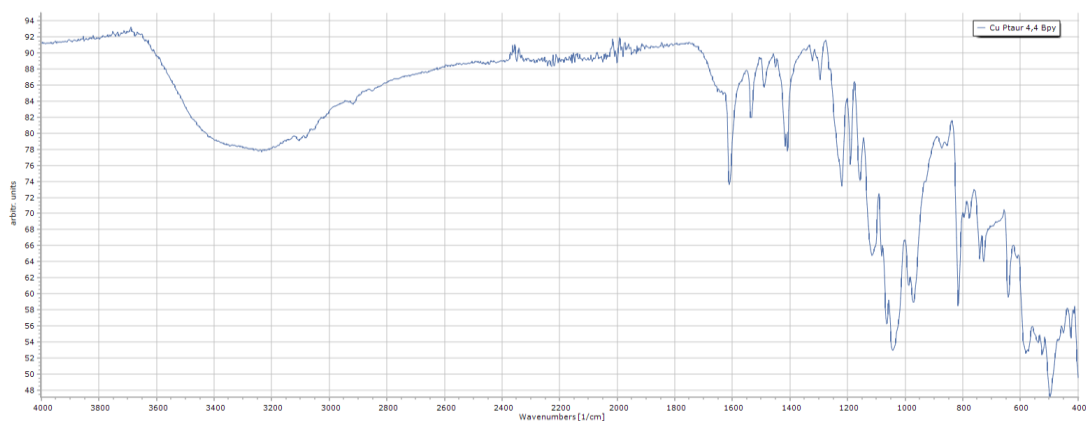
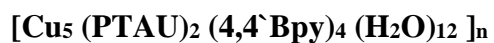
Εικόνα Π.Ι.34: Φάσμα FT-IR της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O



Εικόνα Π.Ι.35: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O και της ένωσης 1,10'phen

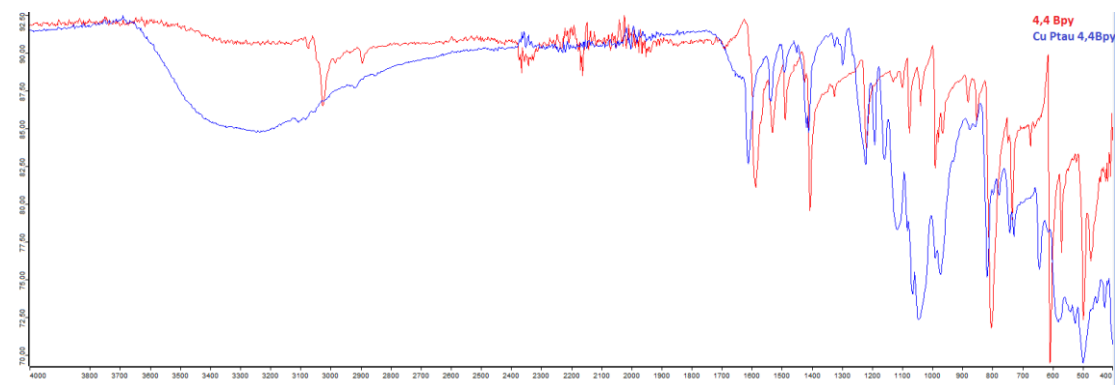


Εικόνα Π.Ι.36: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O και της ένωσης Na₅PTAU·4H₂O



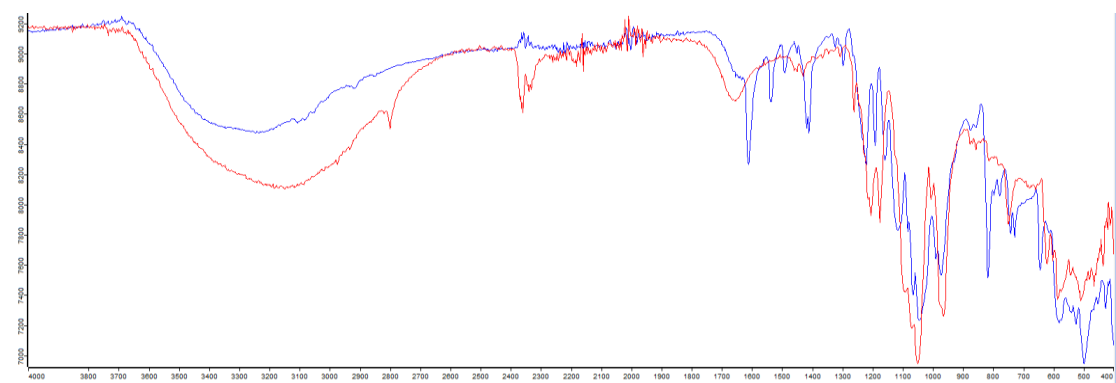
Εικόνα Π.Ι.37: Φάσμα FT-IR της ένωσης [Cu₅ (PTAU)₂ (4,4' Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n

[Cu₅ (PTAU)₂ (4,4' Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n / 4,4' Bpy



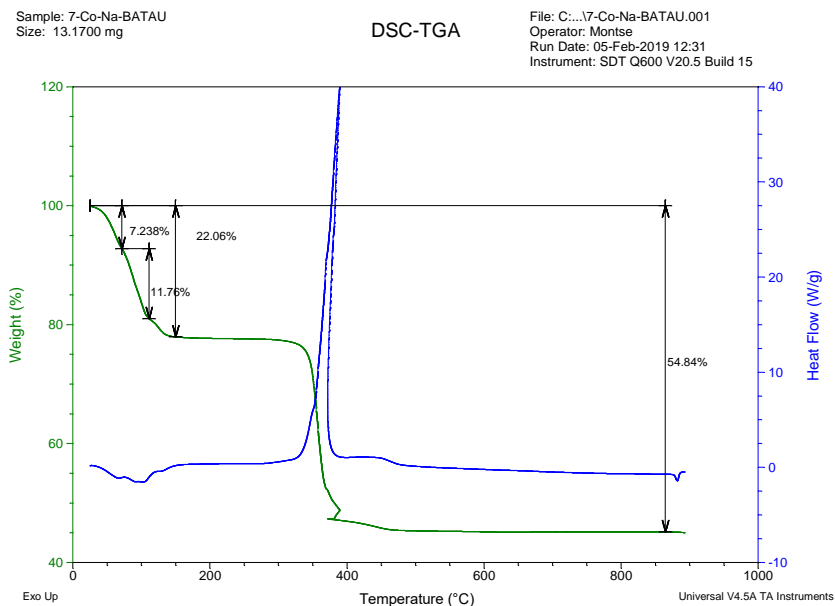
Εικόνα Π.Ι.38: Σύγκριση μεταξύ φάσματος FT-IR της ένωσης 4,4' Bpy (κόκκινο) και της ένωσης [Cu₅ (PTAU)₂ (4,4' Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n (μπλε).

[Cu₅ (PTAU)₂ (4,4' Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n / Na₅PTAU

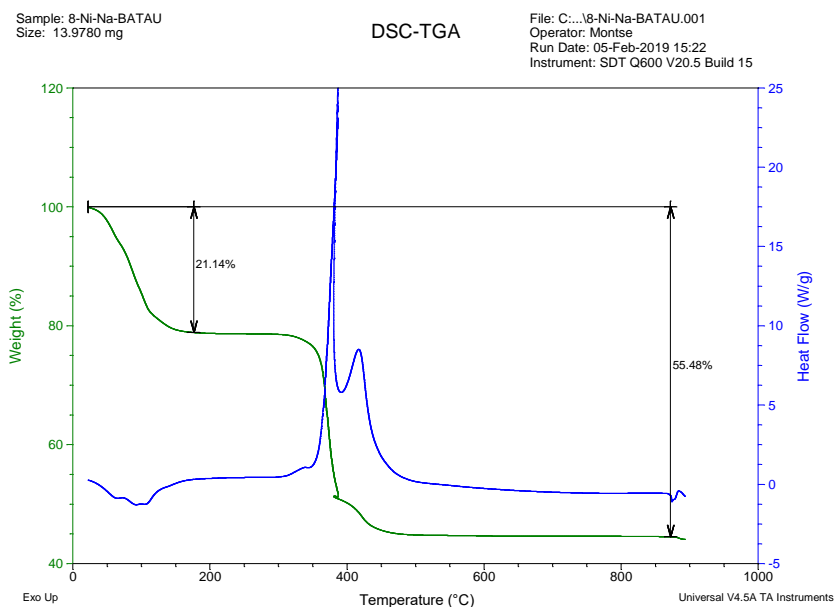


Εικόνα Π.Ι.39: Σύγκριση μεταξύ φάσματος FT-IR της ένωσης Na₅PTAU 4H₂O (κόκκινο) και της ένωσης [Cu₅ (PTAU)₂ (4,4' Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n (μπλε).

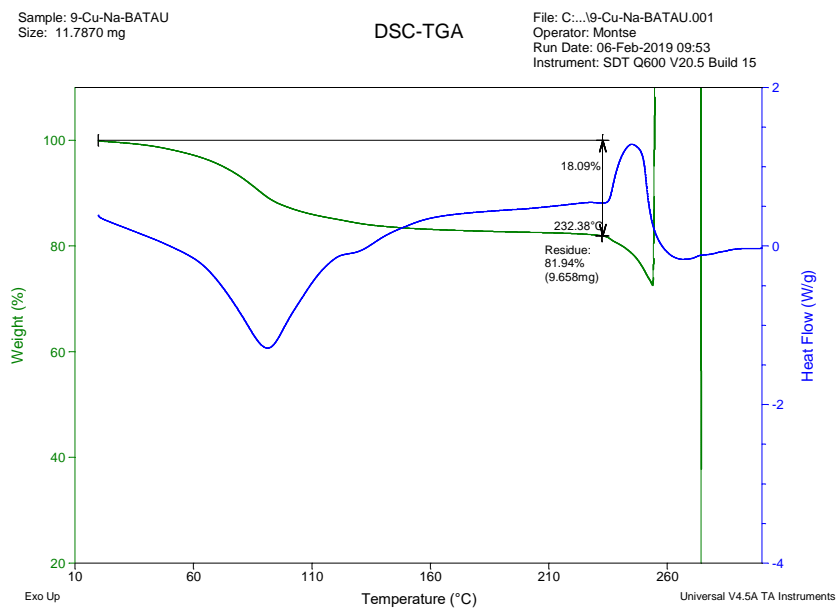
Γραφήματα θερμογραφιαμετρίας – TGA



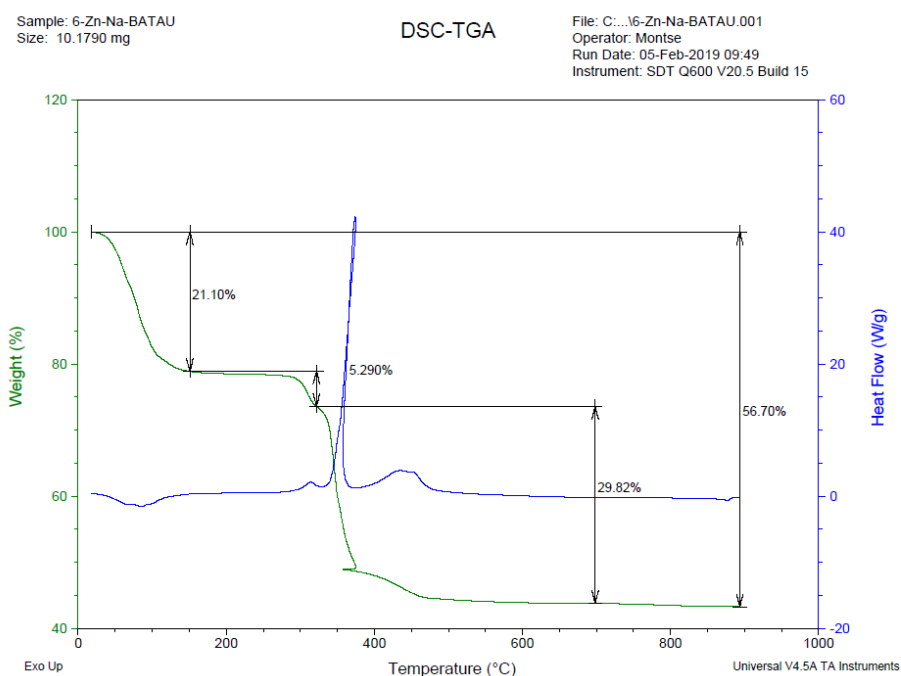
Εικόνα Π.Ι.40: Διάγραμμα TGA της ένωσης $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



Εικόνα Π.Ι.41: Διάγραμμα TGA της ένωσης $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



Εικόνα Π.Ι.42: Διάγραμμα TGA της ένωσης $[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$



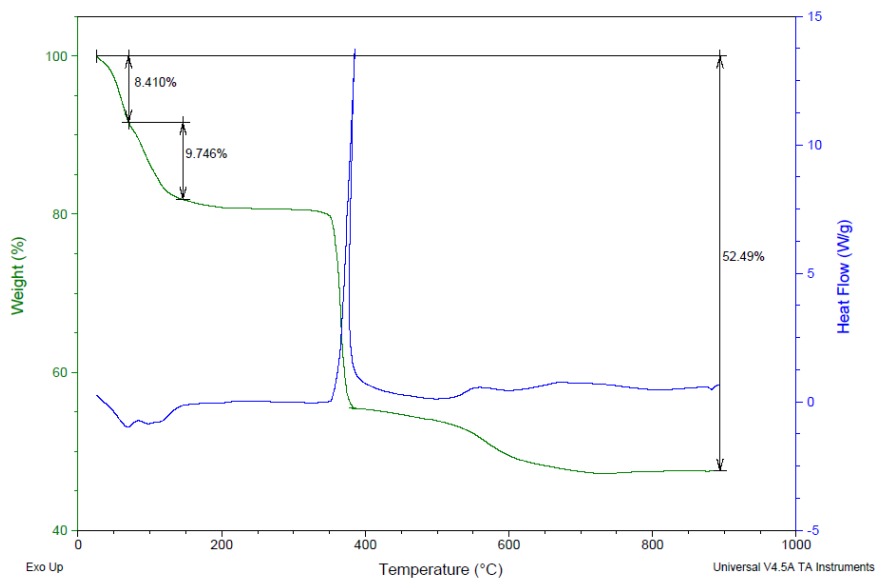
Εικόνα Π.Ι.43: Διάγραμμα TGA της ένωσης $[\text{Zn}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

$\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

Sample: Kostas-2019-14_ZnPMATAUR
Size: 23.0410 mg

DSC-TGA

File: C:\...Kostas-2019-14_ZnPMATAUR.001
Operator: Montse
Run Date: 07-May-2019 16:32
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



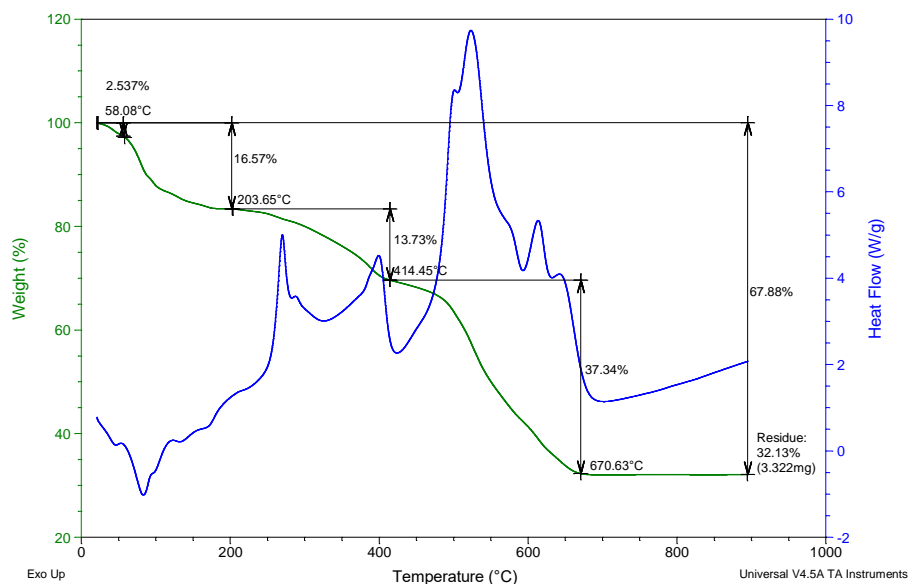
Εικόνα Π.Ι.44: Διάγραμμα TGA της ένωσης $\text{H}_8[\text{Zn}_8(\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sample: 3-Cu-2-2'BpyPTau_no_Cl
Size: 10.3400 mg

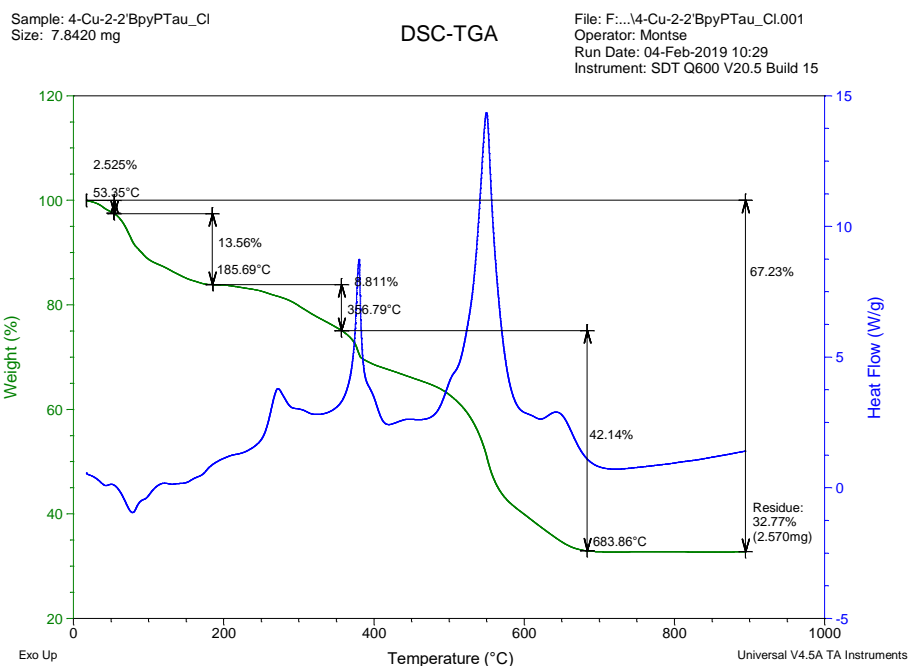
DSC-TGA

File: F:\...3-Cu-2-2'BpyPTau_no_Cl.001
Operator: Montse
Run Date: 01-Feb-2019 09:34
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



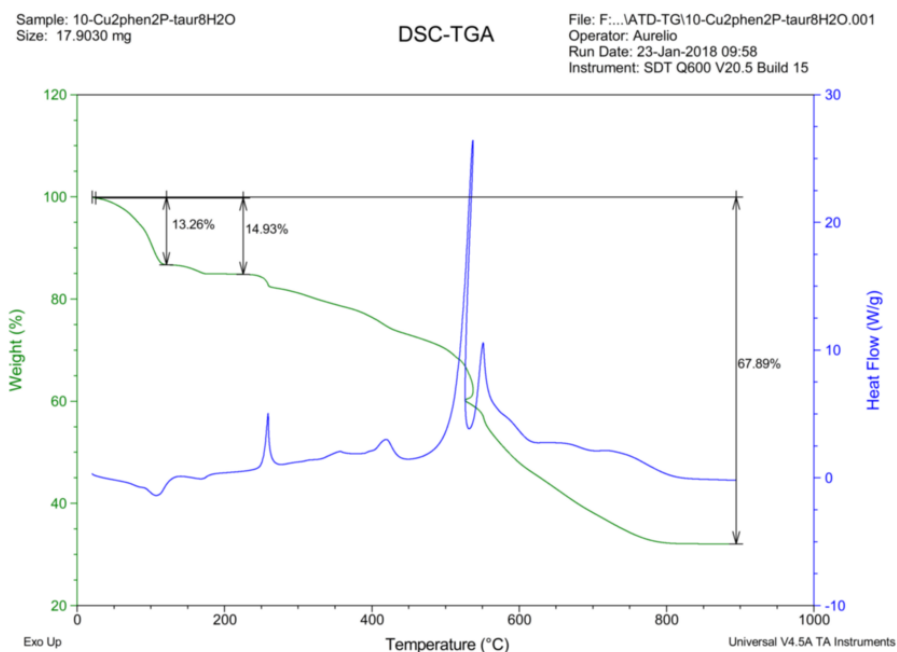
Εικόνα Π.Ι.45: Διάγραμμα TGA της ένωσης $[\text{Cu}_2(2,2\text{Bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{HPTAU}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[Cu₂(Cl)_{0.1}(2,2Bpy)₂ (H₂O)_{2-0.1} H_{1+0.1}PTAU]·6H₂O



Εικόνα Π.Ι.46: Διάγραμμα TGA της ένωσης [Cu₂(Cl)_{0.1}(2,2Bpy)₂ (H₂O)_{2-0.1} H_{1+0.1}PTAU]·6H₂O

[Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O



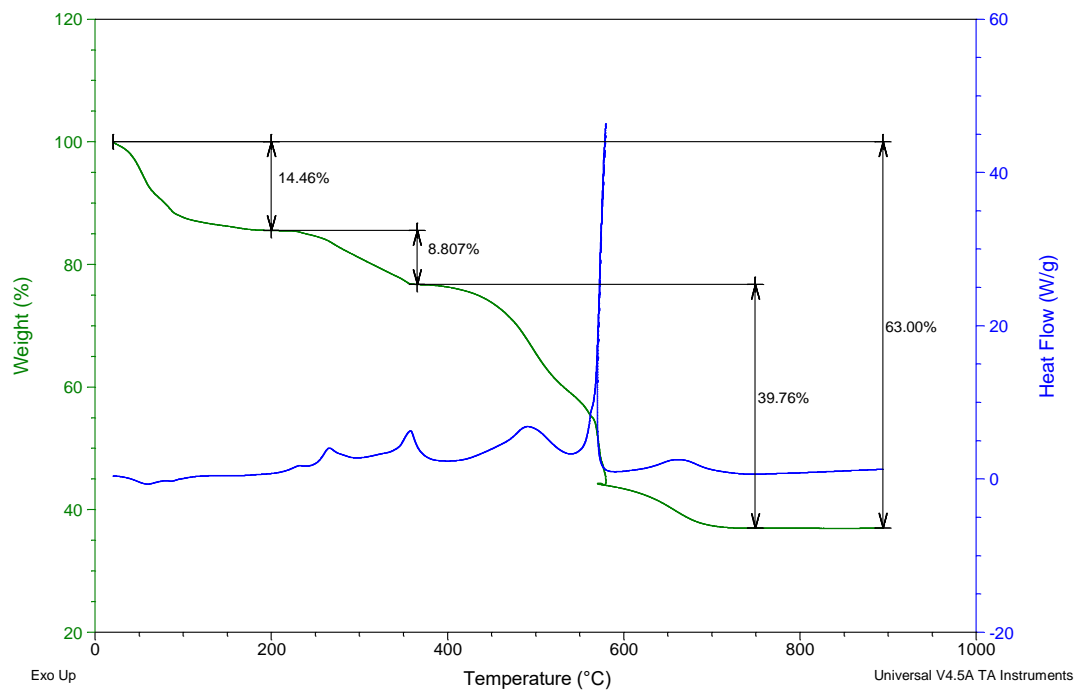
Εικόνα Π.Ι.47: Διάγραμμα TGA της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O

[Cu₅ (PTAU)₂ (4,4'-Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n

Sample: 5-Cu-4-4'_Bpy-PTau
Size: 7.9390 mg

DSC-TGA

File: C:\...5-Cu-4-4'_Bpy-PTau.001
Operator: Montse
Run Date: 04-Feb-2019 13:32
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



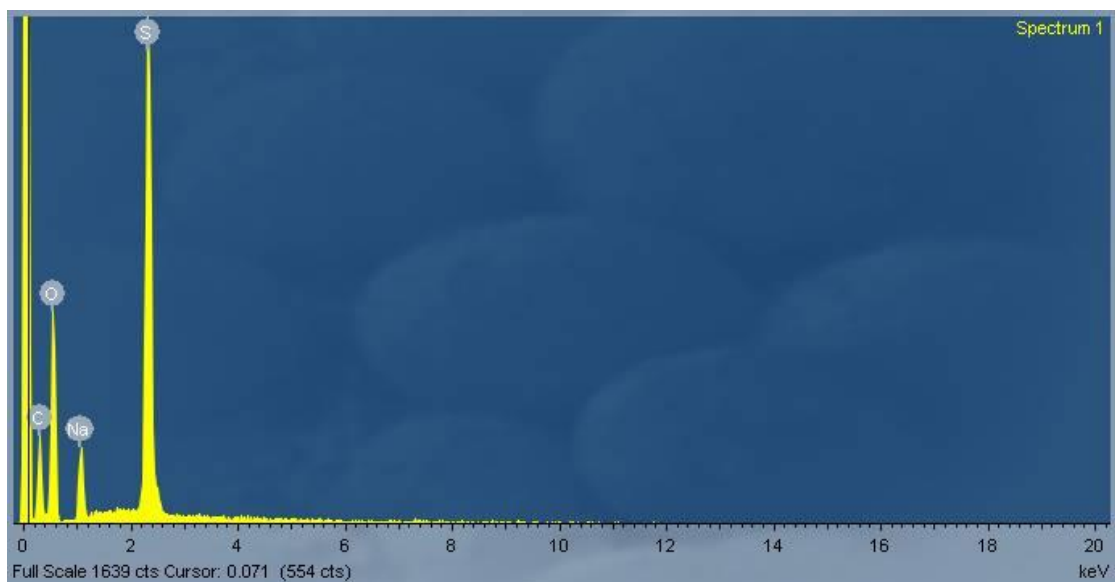
Εικόνα Π.Ι.48: Διάγραμμα TGA της ένωσης [Cu₅ (PTAU)₂ (4,4'-Bpy)₄ (H₂O)₁₂]_n

Φάσματα EDS

NaH₂BATAU

Πίνακας Π.1: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης NaH₂BATAU

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	17.45	0.3210	36.16	1.37	47.18
O K	35.89	0.5624	42.43	1.18	41.57
Na K	5.06	0.8259	4.08	0.25	2.78
S K	25.28	0.9699	17.33	0.52	8.47
Totals			100.00		

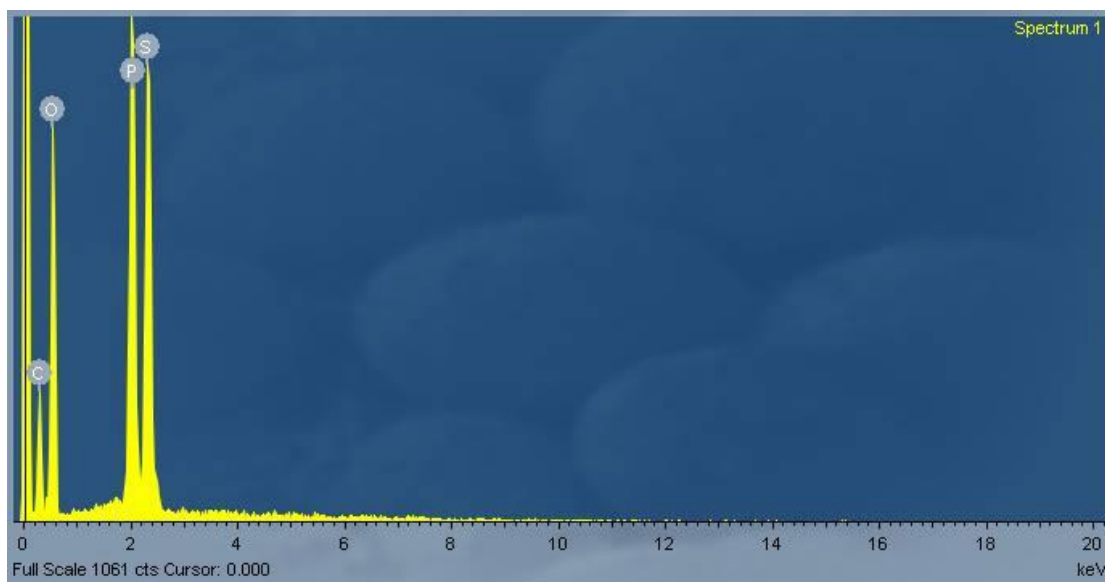


Εικόνα Π.1.49: Φάσμα EDS της ένωσης NaH₂BATAU.

Η4PMATAU

Πίνακας Π.2: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης Η4PMATAU

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	35.43	0.3146	112.64	6.02	45.54
O K	83.45	0.5764	144.76	4.47	43.94
P K	48.05	1.3672	35.14	0.96	5.51
S K	29.26	0.8850	33.07	0.96	5.01
Totals			325.61		

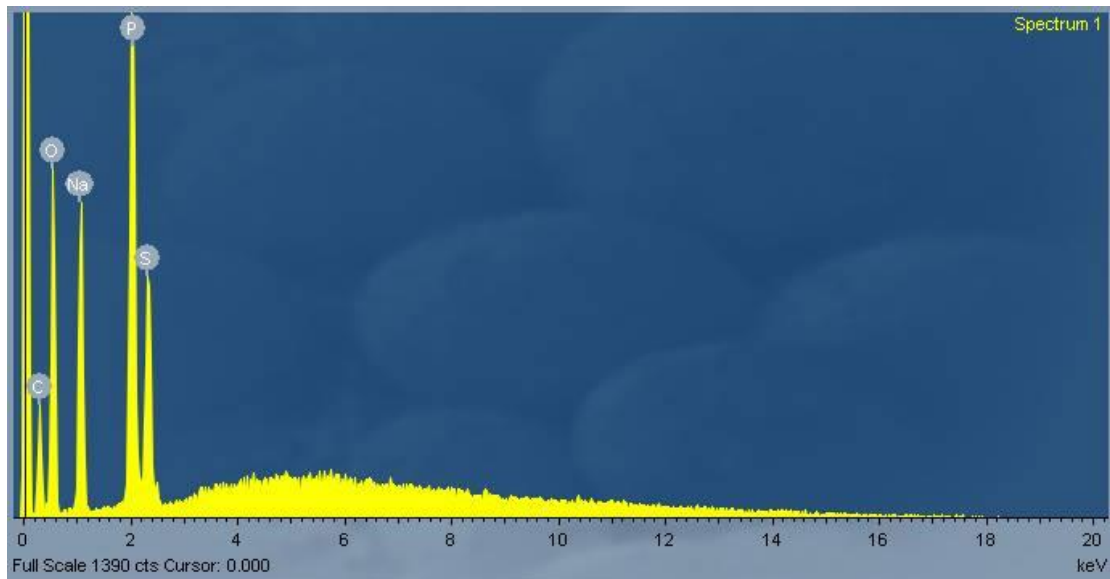


Εικόνα Π.1.50: Φάσμα EDS της ένωσης Η4PMATAU.

Na₅PTAU 4H₂O

Πίνακας Π.3: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης Na₅PTAU

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	11.14	0.2829	21.66	1.26	31.23
O K	55.35	0.7354	41.38	0.94	44.79
Na K	29.68	0.9203	17.73	0.48	13.36
P K	28.33	1.2557	12.40	0.36	6.94
S K	10.28	0.8288	6.82	0.26	3.68
Totals			100.00		

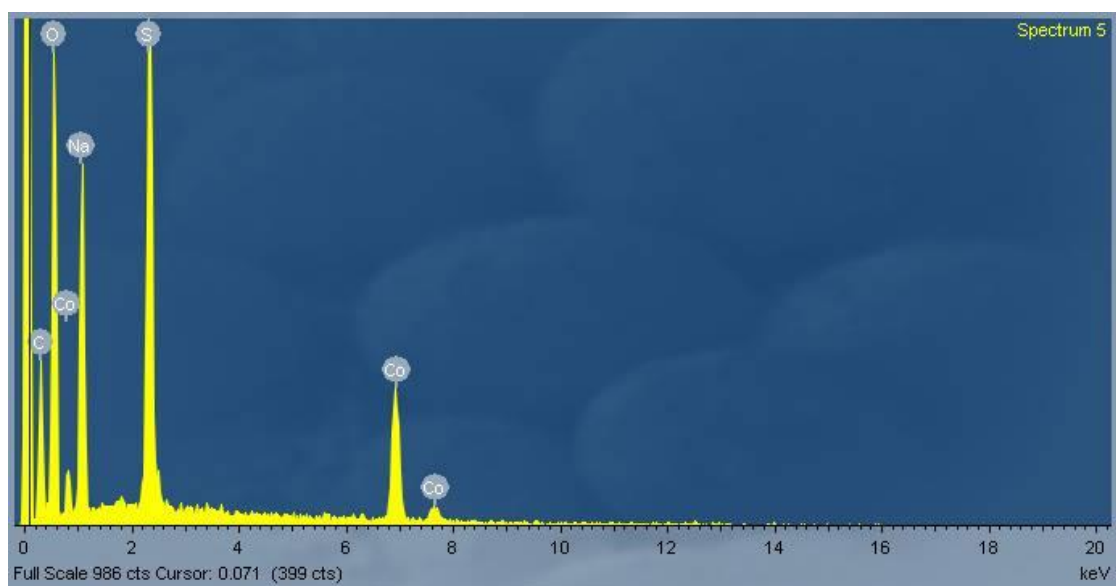


Εικόνα Π.1.51: Φάσμα EDS της ένωσης Na₅PTAU.



Πίνακας Π.4: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $[\text{Co}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	19.71	0.3864	29.42	1.14	41.84
O K	47.83	0.7107	38.80	0.94	41.42
Na K	14.19	0.7206	11.35	0.41	8.43
S K	15.66	0.9192	9.82	0.31	5.23
Co K	14.73	0.8010	10.61	0.47	3.07
Totals			100.00		

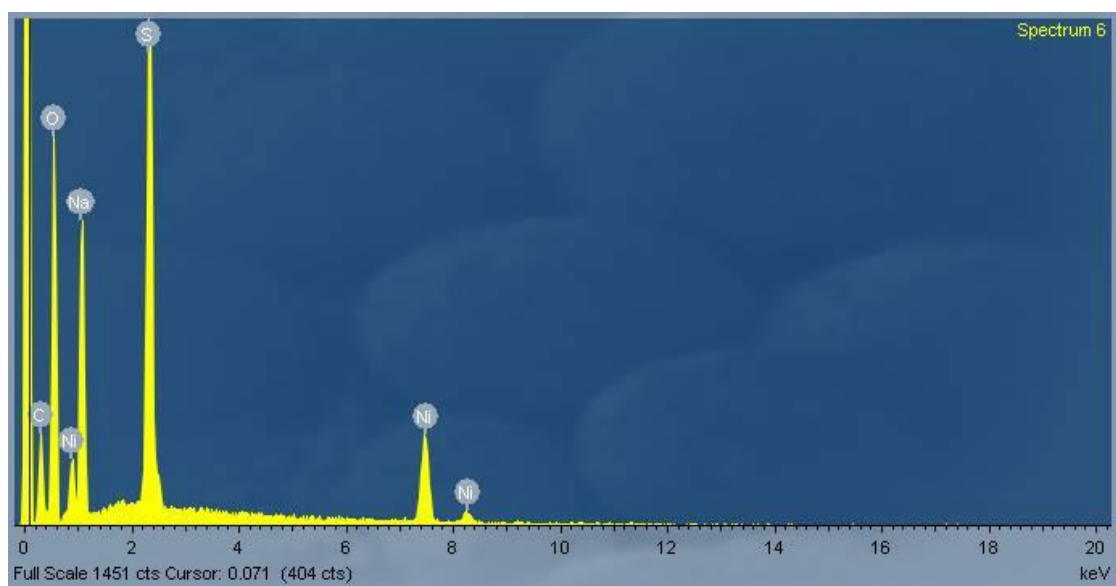


Εικόνα Π.Ι.52: Φάσμα EDS της ένωσης $[\text{Co}_2\text{Na}_8(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



Πίνακας Π.5: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $[\text{Ni}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
C K	15.87	0.3220	24.63	1.15	36.41
O K	57.04	0.7289	39.08	0.89	43.37
Na K	18.02	0.7028	12.80	0.42	9.89
S K	23.41	0.9081	12.87	0.35	7.13
Ni K	17.64	0.8298	10.62	0.46	3.21
Totals			100.00		

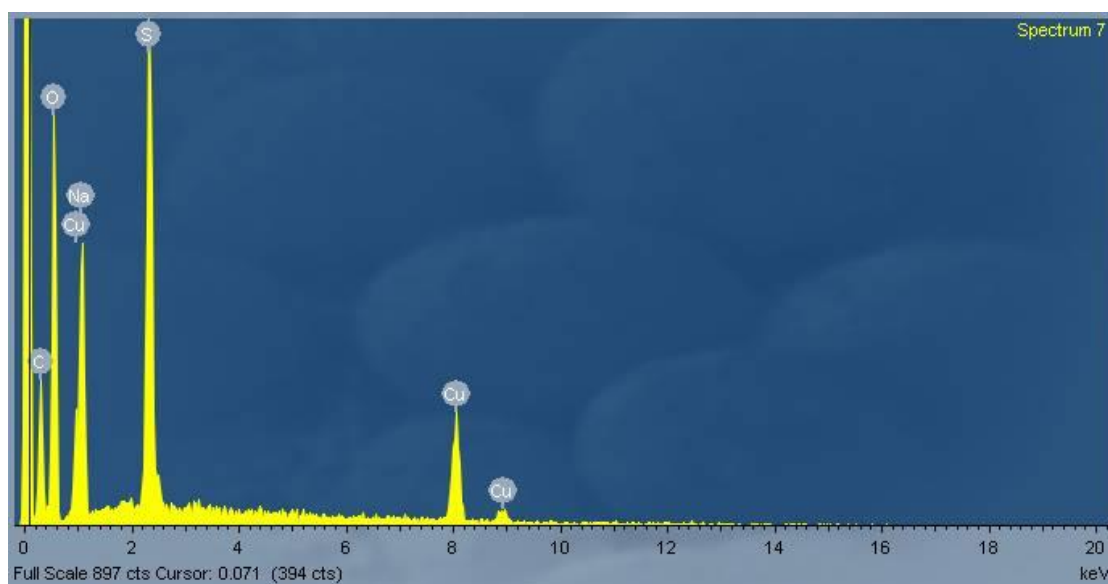


Εικόνα Π.1.53: Φάσμα EDS της ένωσης $[\text{Co}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$



Πίνακας Π.6: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	15.73	0.3599	29.65	1.30	43.27
O K	36.57	0.6842	36.24	1.03	39.70
Na K	10.07	0.6881	9.92	0.48	7.56
S K	13.74	0.9030	10.32	0.36	5.64
Cu K	16.20	0.7917	13.87	0.66	3.83
Totals			100.00		

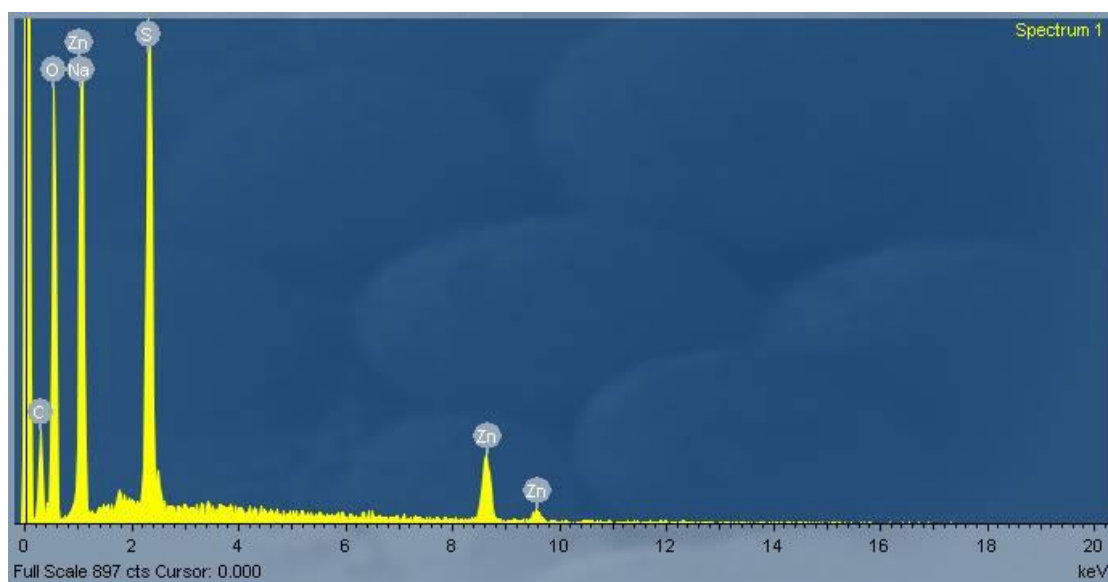


Εικόνα Π.1.54: Φάσμα EDS της ένωσης $[\text{Cu}_3\text{Na}_6(\text{BATAU})_4(\text{H}_2\text{O})_{13}]_n$



Πίνακας Π.7: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $[\text{Zn}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	10.29	0.3180	23.73	1.39	35.70
O K	39.69	0.7343	39.64	1.10	44.76
Na K	11.52	0.7222	11.69	0.64	9.19
S K	14.65	0.8920	12.04	0.41	6.79
Zn K	13.91	0.7917	12.89	0.76	3.56
Totals			100.00		

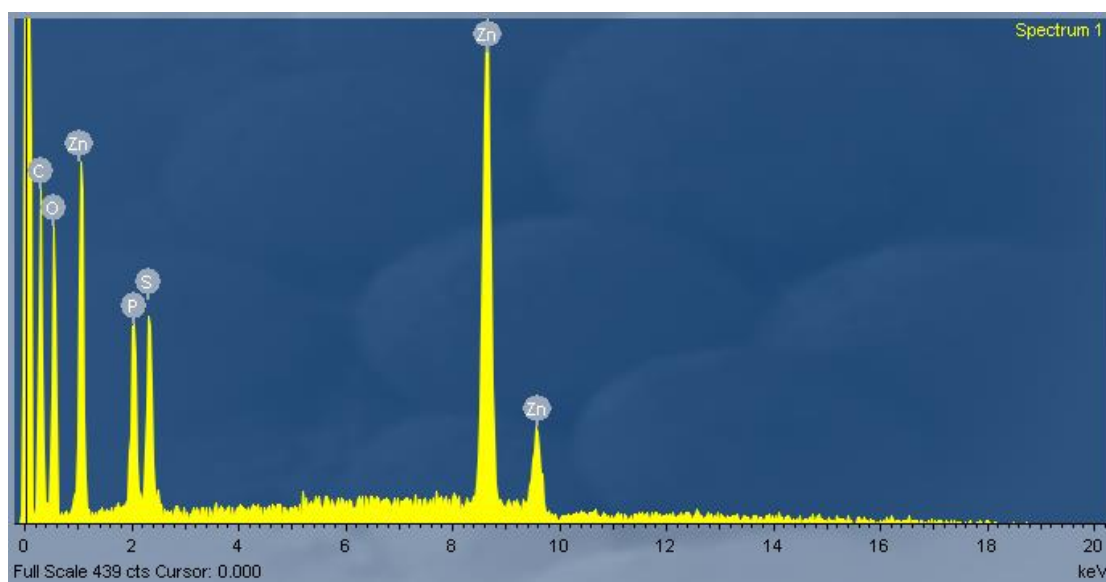


Εικόνα Π.Ι.55: Φάσμα EDS της ένωσης $[\text{Zn}_2 \text{Na}_8 (\text{BATAU})_4 (\text{H}_2\text{O})_{20}]_n$

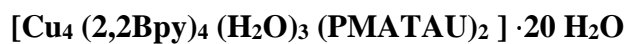
$\text{H}_8[\text{Zn}_8 (\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας Π.8: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $\text{H}_8[\text{Zn}_8 (\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	17.26	0.3603	34.50	1.35	61.40
O K	13.05	0.6166	15.25	0.81	20.37
P K	3.92	1.0317	2.74	0.20	1.89
S K	2.63	0.8029	2.36	0.18	1.57
Zn K	52.95	0.8446	45.16	1.19	14.77
Totals			100.00		

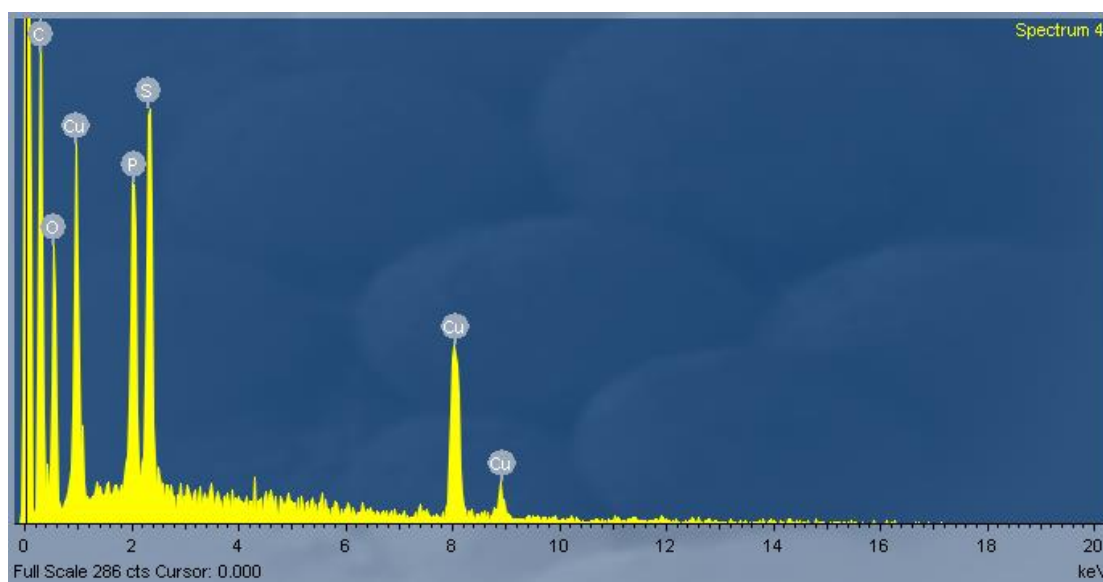


Εικόνα Π.1.56: Φάσμα της ένωσης $\text{H}_8[\text{Zn}_8 (\text{PMATAU})_6] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$

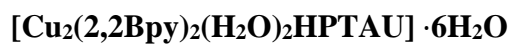


Πίνακας Π.9: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης [Cu₄ (2,2Bpy)₄ (H₂O)₃ (PMATAU)₂] · 20 H₂O

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	43.10	0.4995	86.28	4.03	72.14
O K	14.55	0.4515	32.23	2.58	20.23
P K	8.43	1.2701	6.64	0.47	2.15
S K	6.47	0.9017	7.17	0.45	2.25
Cu K	15.79	0.7730	20.43	1.39	3.23
Totals			152.75		

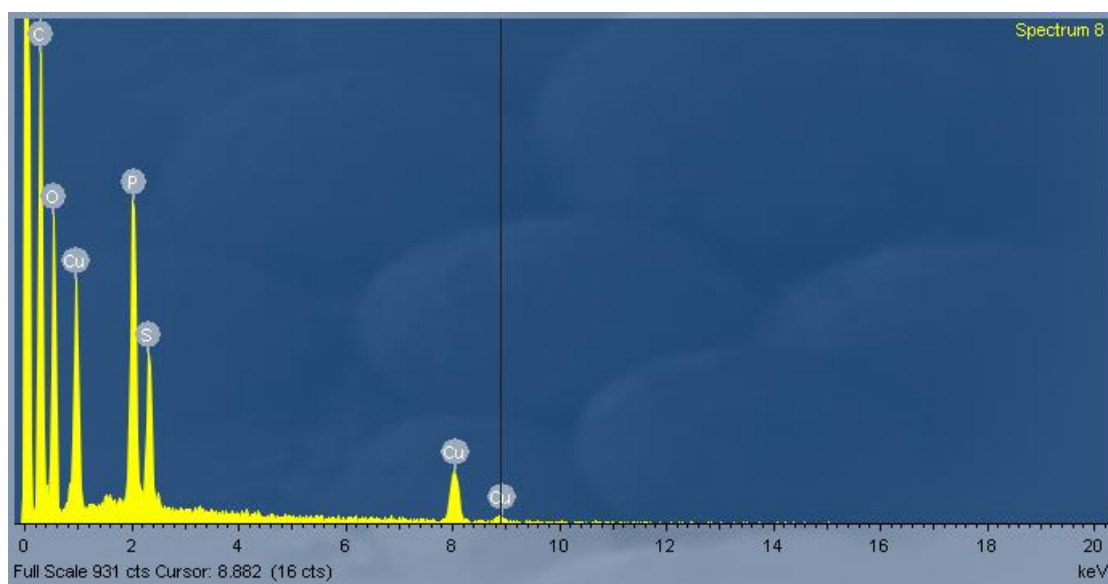


Εικόνα Π.1.57: Φάσμα EDS της ένωσης [Cu₄ (2,2Bpy)₄ (H₂O)₃ (PMATAU)₂] · 20 H₂O

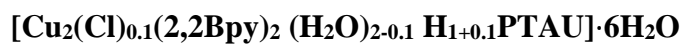


Πίνακας Π.10: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης [Cu₂(2,2Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU] · 6H₂O

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	111.65	0.5804	192.38	5.80	64.95
O K	57.28	0.4872	117.59	4.57	29.80
P K	26.11	1.3038	20.03	0.77	2.62
S K	8.84	0.9040	9.78	0.56	1.24
Cu K	16.57	0.7593	21.82	1.60	1.39
Totals			361.59		

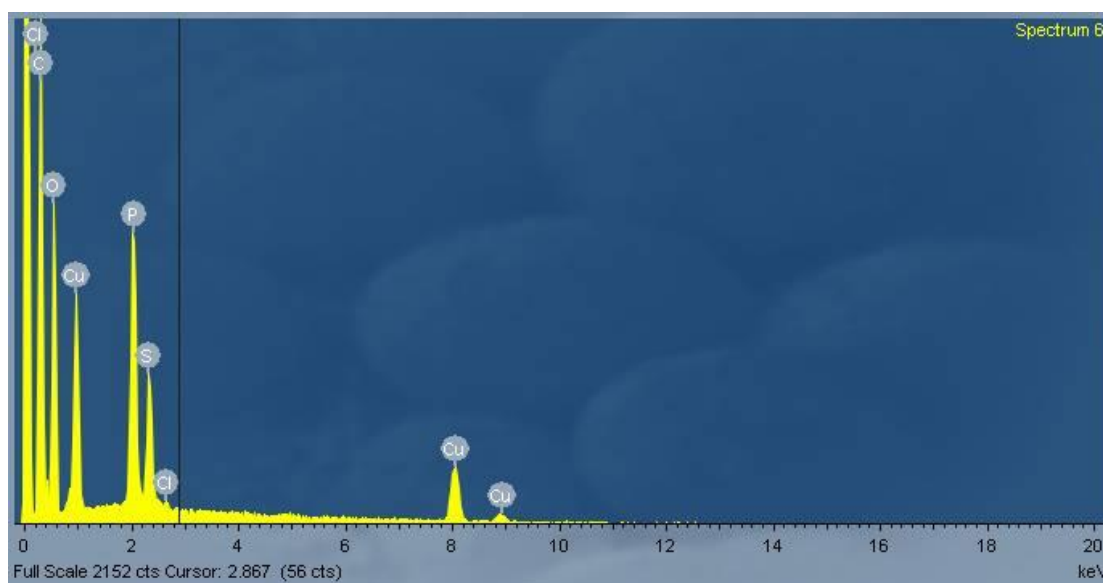


Εικόνα Π.1.58: Φάσμα EDS της ένωσης [Cu₂(2,2Bpy)₂(H₂O)₂HPTAU] · 6H₂O



Πίνακας Π.11: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης [Cu₂(Cl)_{0.1}(2,2Bpy)₂ (H₂O)_{2-0.1} H_{1+0.1}PTAU]·6H₂O

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	78.11	0.5545	140.87	4.19	61.95
O K	50.00	0.5054	98.92	2.92	32.66
P K	22.32	1.3102	17.03	0.50	2.90
S K	7.32	0.9016	8.12	0.36	1.34
Cl K	0.15	0.7737	0.20	0.18	0.03
Cu K	10.23	0.7586	13.48	0.87	1.12
Totals			278.62		

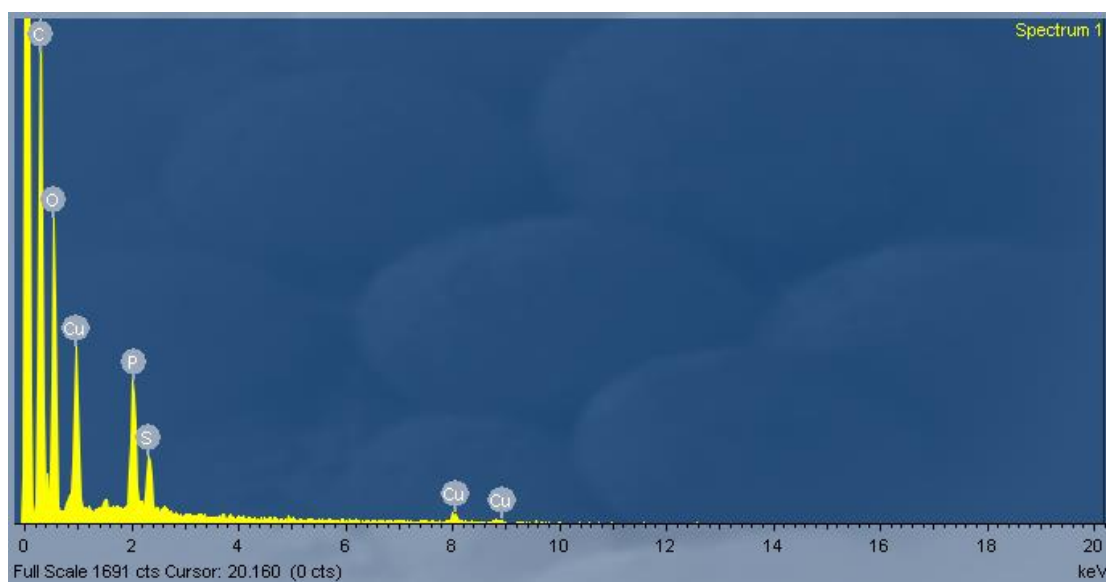


Εικόνα Π.1.59: Φάσμα EDS της ένωσης [Cu₂(Cl)_{0.1}(2,2Bpy)₂ (H₂O)_{2-0.1} H_{1+0.1}PTAU]·6H₂O

[Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O

Πίνακας Π.12: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
C K	132.99	0.5124	53.52	0.65	66.57
O K	65.83	0.4730	28.70	0.61	26.80
P K	42.80	1.3028	6.77	0.16	3.27
S K	14.47	0.8935	3.34	0.11	1.56
Cu K	28.40	0.7639	7.67	0.29	1.80
Totals			100.00		

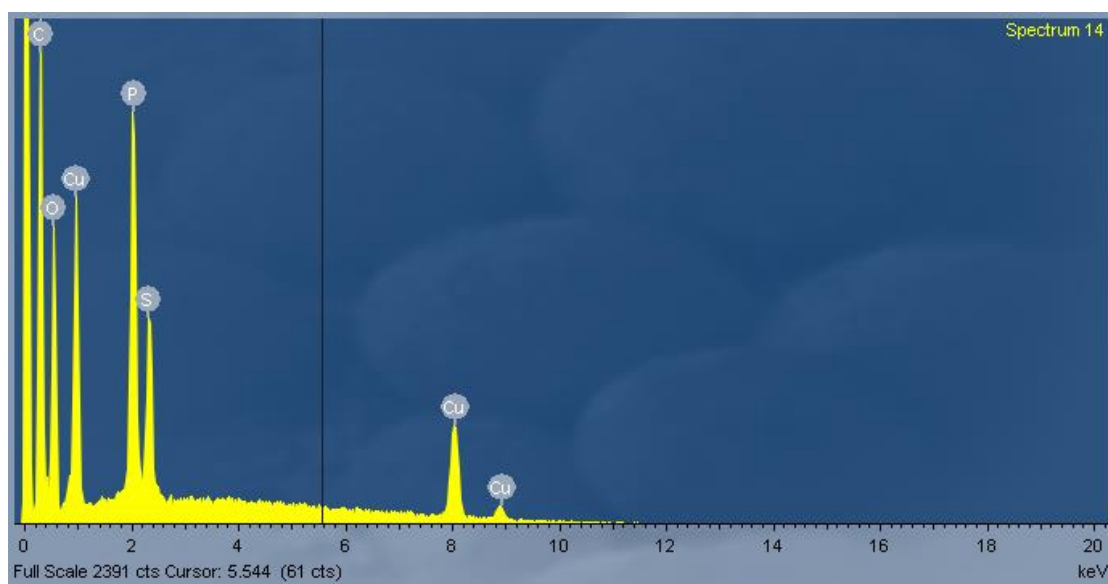


Εικόνα Π.1.60: Φάσμα EDS της ένωσης [Cu₂ (phen)₂ (H₂O)₂ HPTAU]·6H₂O



Πίνακας Π.13: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS της ένωσης $[\text{Cu}_5 (\text{PTAU})_2 (4,4'\text{Bpy})_4 (\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
C K	46.43	0.3507	42.30	0.92	63.82
O K	30.72	0.5309	18.49	0.64	20.94
P K	33.90	1.2018	9.01	0.25	5.27
S K	12.80	0.8395	4.87	0.17	2.75
Cu K	64.00	0.8075	25.32	0.62	7.22
Totals			100.00		

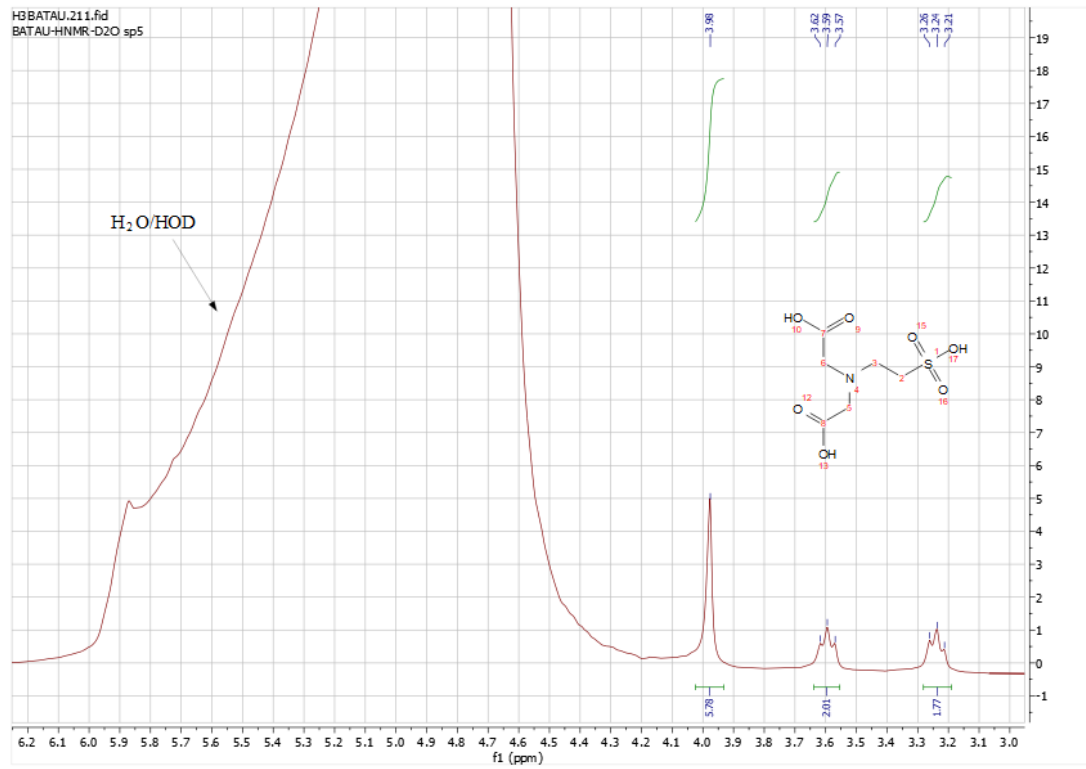


Εικόνα Π.Ι.61: Φάσμα EDS της ένωσης $[\text{Cu}_5 (\text{PTAU})_2 (4,4'\text{Bpy})_4 (\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$

Φάσματα NMR

H₃BATAU

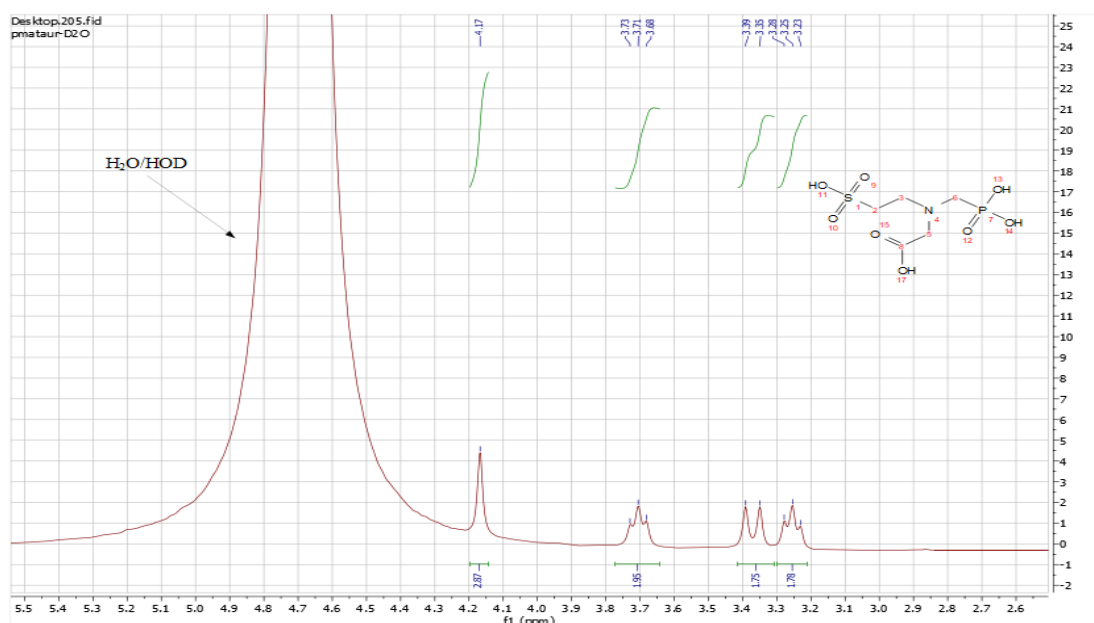
¹H NMR



Εικόνα Π.Ι.62: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης H₃BATAU σε D₂O/H₂O.

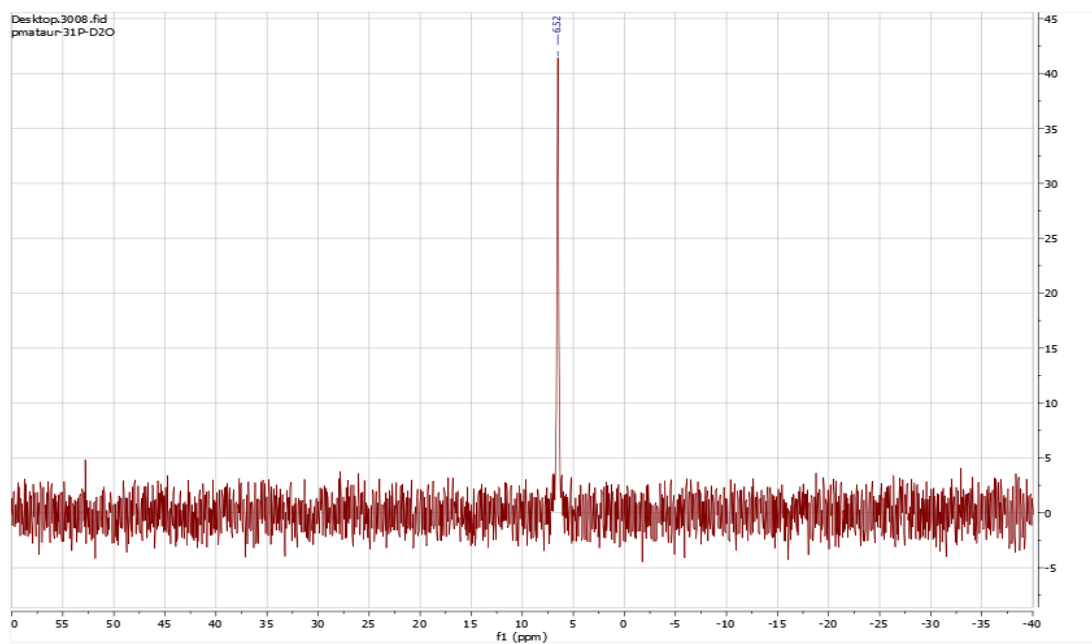
Η4PMATAU

¹H NMR



Εικόνα Π.Ι.63: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης Η4PMATAU σε D₂O/H₂O.

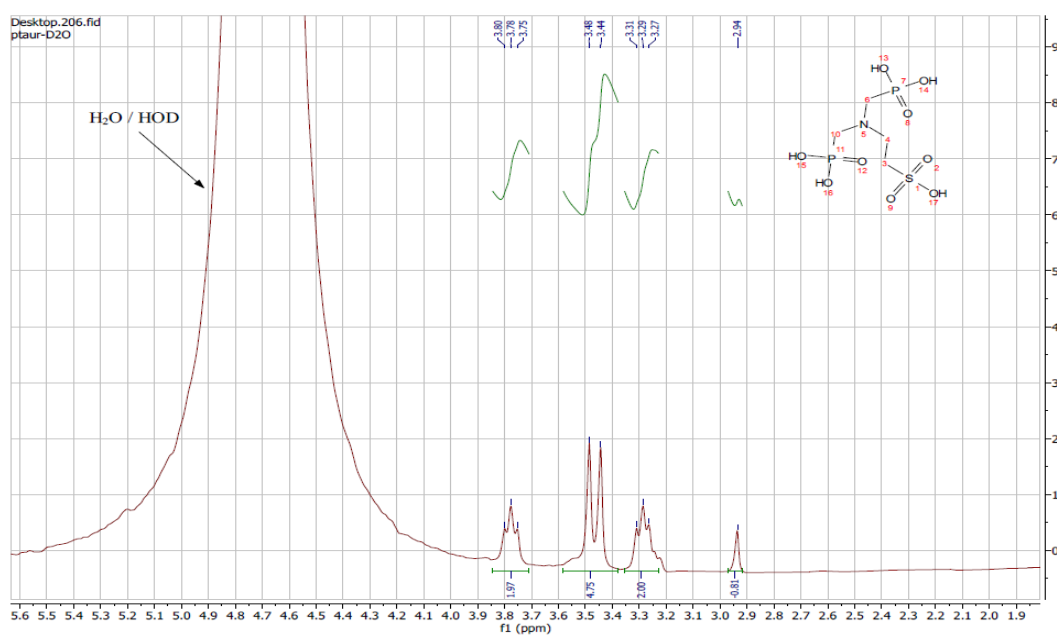
³¹P NMR



Εικόνα Π.Ι.64: Φάσμα ³¹P NMR της ένωσης Η4PMATAU σε D₂O/H₂O.

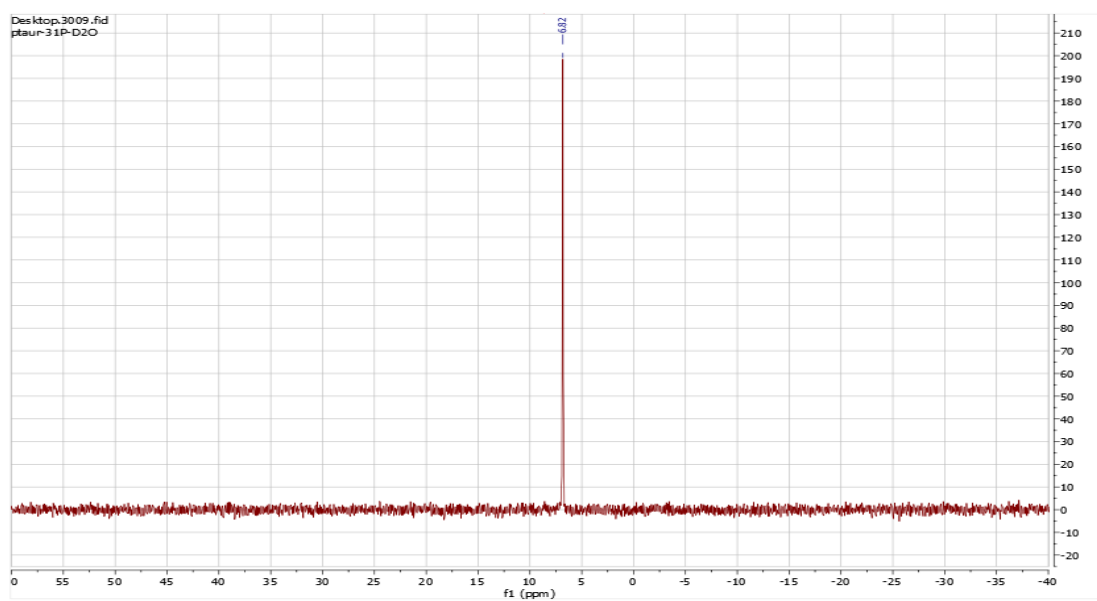
H₅PTAU

¹H NMR



Εικόνα Π.Ι.65: Φάσμα ¹H NMR της ένωσης H₅PTAU σε D₂O/H₂O και pH=1.

³¹P NMR

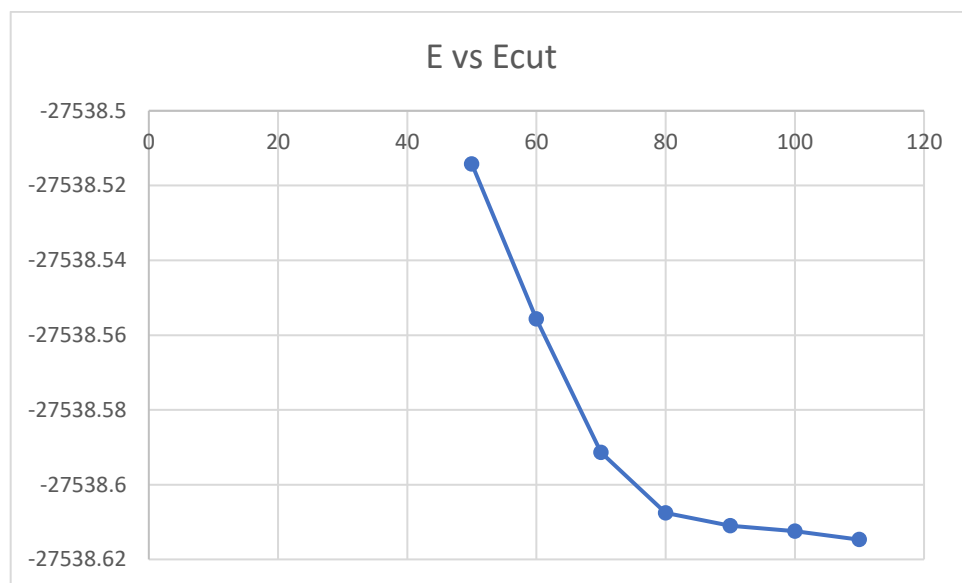


Εικόνα Π.Ι.66: Φάσμα ³¹P NMR της ένωσης H₅PTAU σε D₂O/H₂O και pH=1.

Παράρτημα

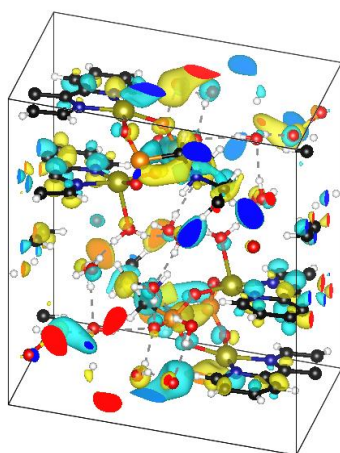
Παράρτημα II: Πίνακες παραμέτρων των ab-initio υπολογισμών και των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής

Periodic DFT – Gamma Point calculations

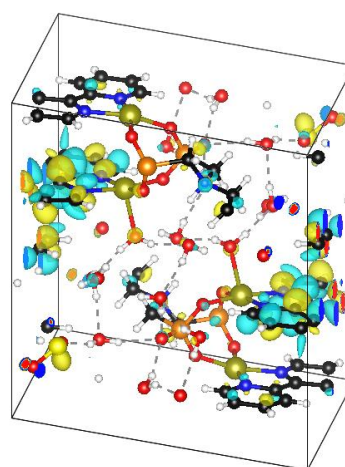


Εικόνα Π.Π.1: Σύγκλιση της ηλεκτρονιακής ενέργειας του κρυστάλλου της ένωσης $\text{Cu}_2,2\text{bryPtau}$ ως προς την μέγιστη ενέργεια των επίπεδων κυμάτων σε Rydberg.

α)

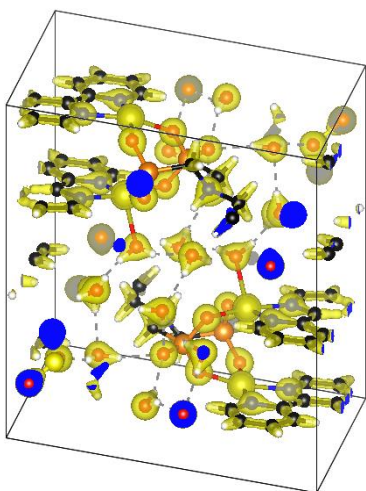


β)

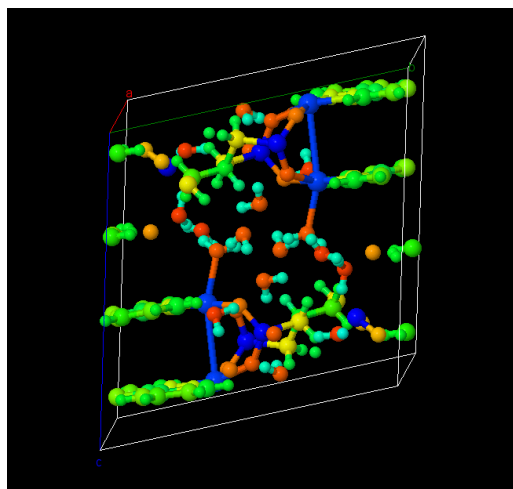


Εικόνα Π.Π.2: α) HOMO β) LUMO μοριακά τροχιακά της ένωσης $\text{Cu}_2,2\text{bryPtau}$.

α)



β)



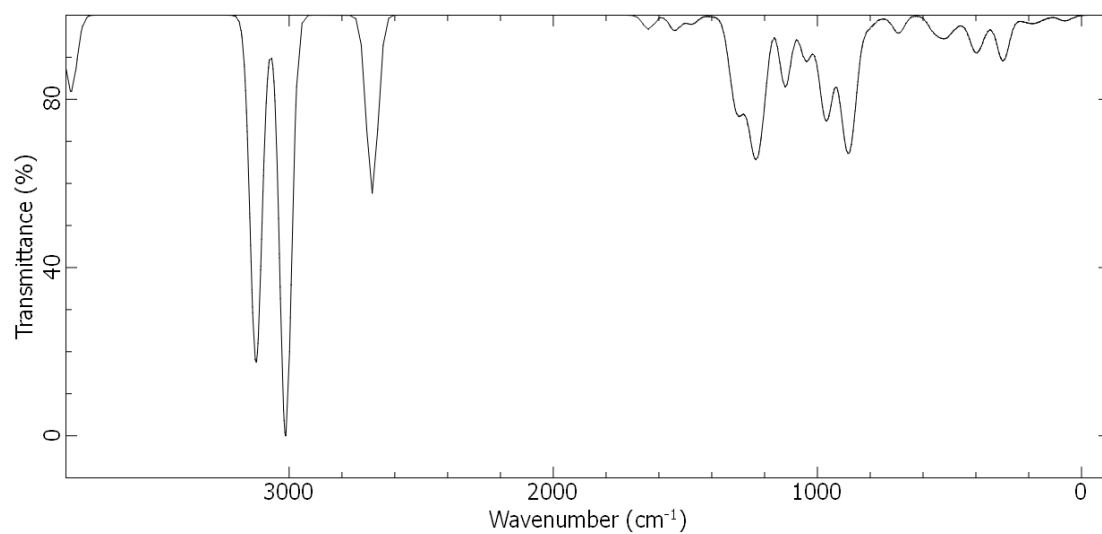
Εικόνα Π.Π.3: α) Πυκνότητα φορτίου σθένους β) Κατανομή μερικών φορτίων της ένωσης Cu₂,2bpyPtau.

Πίνακας Π.Π.1: Κατανομή μερικών φορτίων στον κρύσταλλο της ένωσης Cu₂,2bpyPtau.

Στοιχείο	Εύρος μερικών φορτίων
H	+0.1 , +0.43
C	-0.39 , -0.01
N	-0.29 , 0.09
O	-0.64 , -0.85
P	+1.29
S	+1.25
Cu	+0.83 , +0.86

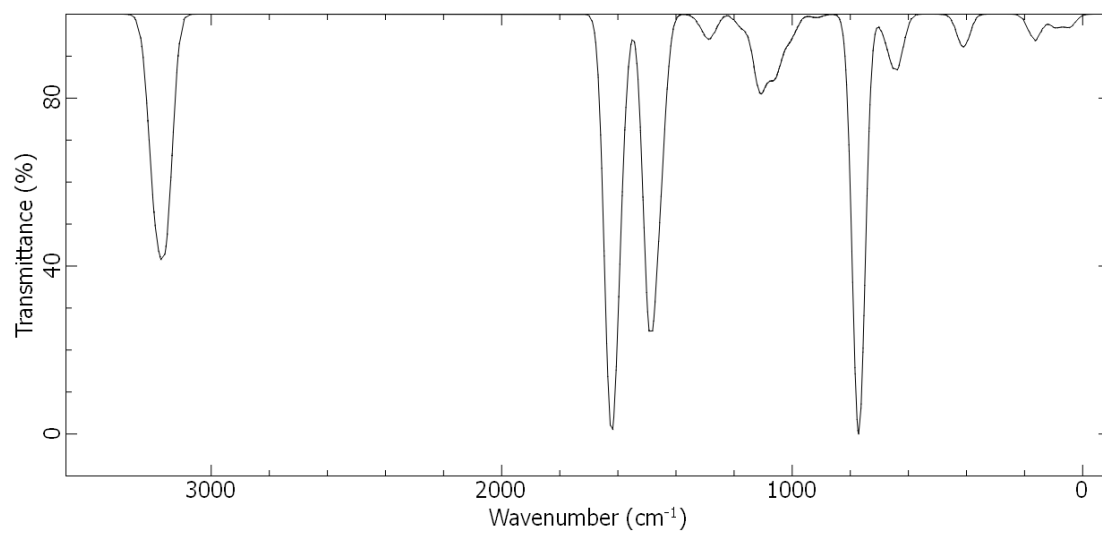
Molecular DFT

H₅PTAU



Εικόνα Π.Π.4: Υπολογισμένο φάσμα FT-IR της ένωσης H₅PTAU στην γεωμετρία ελάχιστης ενέργειας με τον κώδικα G03 στο επίπεδο B3LYP/6-311G++(2d,2p).

2,2'Brp



Εικόνα Π.Π.5: Υπολογισμένο φάσμα FT-IR της ένωσης 2,2'Brp στην γεωμετρία ελάχιστης ενέργειας με τον κώδικα G03 στο επίπεδο B3LYP/6-311G++(2d,2p).

MD force field parameters

Masses # Atom types

1	63.546000000	# Cu
2	32.065000000	# S
3	30.973762000	# P
4	15.999400000	# O_P1
5	14.006700000	# N_alkyl
6	1.007940000	# H_alkyl
7	12.010700000	# C_alkyl
8	14.006700000	# N_Ring1
9	15.999400000	# O_S
10	12.010700000	# C_Ring
11	15.999400000	# O_water
12	1.007940000	# H_water
13	15.999400000	# O_P2
14	15.999400000	# O_P3_non_coord
15	15.999400000	# O_water_coord
16	14.006700000	# N_Ring2
17	1.007940000	# H_proton

Bond Coeffs # DFT K_{stretch} but crystallographic bond length

1	196.404601	1.940000	# Cu-O	UFF
2	193.572810	2.000000	# Cu-Nring	UFF
3	137.644170	1.790000	# S-C	DFT
4	518.467930	1.450000	# S-O	DFT
5	170.645580	1.840000	# P-C	DFT
6	334.740000	1.510000	# P-O,coord	DFT
7	651.833010	1.510000	# P-O,no_coord	DFT
8	292.944550	0.980000	# N-H	DFT
9	171.329800	1.510000	# N-C	DFT
10	354.621320	0.970000	# C-H	DFT
11	368.504100	1.360000	# N_R-C_R	DFT
12	210.439620	1.514000	# C_3-C_3	DFT
13	359.442330	1.383000	# C_R-C_R	DFT
14	378.206110	0.930000	# C_R-H_	DFT
15	368.504100	1.470000	# C_R-C_R	DFT
16	575.569900	0.890000	# O-H	DFT

Angle Coeffs #DFT K_θ but crystallographic θ

1	164.279364	93.21000	# O_P1 Cu3+1 N_R1_UFF
2	157.537410	94.14000	# O_3 Cu3+1 O_3_UFF
3	171.737710	80.28000	# N_R Cu3+1 N_R_UFF
4	162.761920	106.80000	# C_3 S_3+6 O_2_DFT
5	136.112120	113.50000	# O_2 S_3+6 O_2_DFT
6	129.052010	107.66000	# C_3 P_3+q O_3_DFT
7	129.052010	107.42000	# C_3 P_3+q O_2_DFT
8	125.436840	113.20000	# O_3 P_3+q O_3_DFT
9	125.436840	112.55000	# O_3 P_3+q O_2_DFT
10	199.509067	129.55000	# P_3+q O_3 Cu3+1_UFF
11	78.059300	107.86000	# H_N_3 C_3_DFT
12	161.588700	112.98000	# C_3 N_3 C_3_DFT
13	129.425430	111.31000	# P_3+q C_3 N_3_DFT
14	106.977390	109.36000	# P_3+q C_3 H_DFT
15	93.954830	108.75000	# N_3 C_3 H_DFT
16	45.688700	108.80000	# H_C_3 H_DFT
17	112.296588	125.86000	# Cu3+1 N_R C_R_UFF
18	138.262870	118.80600	# C_R N_R C_R_DFT
19	129.639720	113.97000	# N_3 C_3 C_3_DFT
20	53.931300	108.80000	# H_C_3 C_3_DFT

21	144.472470	109.20000	# C_3 C_3 S_3+6_DFT
22	51.9223300	109.86000	# S_3+6 C_3 H_DFT
23	175.154850	122.55000	# N_R C_R C_R_DFT
24	72.669820	118.68800	# N_R C_R H_DFT
25	69.368530	120.70000	# C_R C_R H_DFT
26	206.196950	118.57200	# C_R C_R C_R_DFT
27	206.196950	123.95000	# C_R C_R C_R_DFT
28	175.154850	114.86000	# N_R C_R C_R_DFT
29	77.267196	129.96200	# Cu3+1 O_3 H_UFF
30	44.496400	109.45000	# H_ O_3 H_DFT
31	164.279364	165.55800	# O_P1 Cu3+1 N_R2_UFF
32	164.279364	169.93000	# O_P2 Cu3+1 N_R1_UFF
33	164.279364	92.08000	# O_P2 Cu3+1 N_R2_UFF

Dihedral Coeffs #UFF coefficients

1	0.118623	1	2 # O_2 S_3+6 C_3 C_3
2	0.070473	1	3 # O_3 P_3+q C_3 N_3
3	0.136931	1	2 # C_3 P_3+q O_3 Cu3+1
4	0.030516	1	3 # H_ N_3 C_3 P_3+q
5	1.497136	-1	2 # Cu3+1 N_R C_R C_R
6	0.066219	1	3 # N_3 C_3 C_3 S_3+6
7	0.555556	-1	2 # C_R C_R C_R N_R

Improper Coeffs #UFF coefficients

1	2.000000	1.000000	-1.000000	0.000000	0 # Cu3+1
					N_R C_R C_R

Pair Coeffs #OPLS parameters

1	0.005000	3.113691 # Cu_UFF
2	0.250000	3.550000 # S_OPLS
3	0.200000	3.740000 # P_OPLS
4	0.210000	2.960000 # O_P1_OPLS
5	0.170000	3.250000 # N_alkyl_OPLS
6	0.044000	2.571134 # H_alkyl_OPLS

7	0.066000	3.500000 # C_alkyl_OPLS
8	0.069000	3.260689 # N_Ring1_OPLS
9	0.210000	2.960000 # O_S_OPLS
10	0.070000	3.5500000 # C_Ring_OPLS
11	0.210000	2.960000 # O_water_OPLS
12	0.000000	0.000000 # H_water_OPLS
13	0.210000	2.960000 # O_P2_OPLS
14	0.210000	2.960000 # O_P3_non_coord_OPLS
15	0.210000	2.960000 # O_water_coord_OPLS
16	0.069000	3.260689 # N_Ring2_OPLS_OPLS
17	0.000001	1.000000 # Proton_empirical

MD Input files

log log.cubpyptau append

units real

atom_style full

boundary p p p

pair_style lj/long/coul/long long long 10

bond_style harmonic

angle_style harmonic

dihedral_style harmonic

improper_style fourier

dielectric 2.0

box tilt large

read_data data.cubpyptau

replicate 2 2 2

#MD parameters

kspace_style ewald/disp 1.0e-6

neighbor 2.0 bin

neigh_modify delay 0 every 1 check yes

timestep 1

```

#Groups

group proton type 17

# Outputs

variable charge equal charge(all)

thermo 100

thermo_style custom step temp press ecoul v_charge vol lx density

dump 2 all custom 100 md.lammpstrj id type x y z

# Initial minimisation

minimize 1.0e-5 1.0e-7 100000 10000000

# Initial mixing

fix 1 all nvt temp XXX XXX 100

run 100000

unfix 1

# Constant Volume calculations and MSD for diffusion

compute msd proton msd

fix msd proton ave/time 1 1 10000 c_msd[4] file msddumpfile

fix 1 all nvt temp XXX XXX 100

```

```
# Outputs 2
```

```
thermo 10000
```

```
thermo_style custom step temp c_msd[4]
```

```
run 10000000
```

```
unfix 1
```

```
unfix msd
```

```
write_data cubpyptau.dat
```

```
write_restart cubpyptau.rest
```

Periodic DFT Input files

&CONTROL

calculation = "scf"

max_seconds = 8.64000e+04

pseudo_dir = "./"

/

&SYSTEM

a = 1.05756e+01

b = 1.32851e+01

c = 1.39672e+01

cosab = -1.27371e-01

cosac = -3.75027e-01

cosbc = -1.73435e-01

degauss = 1.00000e-02

ecutrho = X.00000e+03

ecutwfc = X.00000e+02

ibrav = 14

nat = 184

nspin = 2

ntyp = 7

occupations = "smearing"

```
smearing          = "gaussian"

starting_magnetization(1) = 2.00000e-01
starting_magnetization(2) = 0.00000e+00
starting_magnetization(3) = 0.00000e+00
starting_magnetization(4) = 0.00000e+00
starting_magnetization(5) = 0.00000e+00
starting_magnetization(6) = 0.00000e+00
starting_magnetization(7) = 0.00000e+00
```

/

&ELECTRONS

```
conv_thr          = 1.00000e-06

electron_maxstep = 200

mixing_beta       = 4.00000e-01

startingpot       = "atomic"

startingwfc       = "atomic+random"
```

/

K_POINTS {gamma}

ATOMIC_SPECIES

```
Cu 63.54600 Cu.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
```

S 32.06600 S.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
P 30.97376 P.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
O 15.99940 O.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
N 14.00674 N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
H 1.00794 H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
C 12.01070 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

ATOMIC_POSITIONS {angstrom}

coordinates ...