

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΠΟΛΥΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ
ΥΛΙΚΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΜΑΡΙΑ Κ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Δημάδης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN
LABORATORY**



Doctoral Thesis

**MULTIFUNCTIONAL METAL PHOSPHONATE
MATERIALS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
PROPERTIES**

MARIA K. PAPADAKI

Thesis Supervisor: Konstantinos Demadis

HERAKLION 2012

Στην οικογένειά μου...

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Κωνσταντίνος Δημάδης

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης (Επιβλέπων)

Χαράλαμπος Κατερινόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

Αθανάσιος Κουτσολέλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

Απόστολος Σπύρος

Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

Παντελής Τρικαλίτης

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

Γεώργιος Φρουδάκης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο 2008-2012.

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

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

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές Dr. Miguel A.G. Aranda και Dr. Aurelio Cabeza του University of Malaga, Spain για την πολύτιμη τεχνική βοήθεια και τις επικοδομητικές συζητήσεις.

Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Χαράλαμπο Κατερινόπουλο, κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, κ. Κωνσταντίνο Μήλιο, κ. Απόστολο Σπύρο, κ. Παντελή Τρικαλίτη και κ. Γεώργιο Φρουδάκη, που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησής μου και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα παιδιά του εργαστηρίου μας, για την συμπαράστασή τους και την συντροφικότητά τους.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικά στοιχεία

Όνομα/Επίθετο	Μαρία Παπαδάκη
Ημερομηνία Γέννησης	08/09/1971
Διεύθυνση	P. Κούνδουρου 14, Ιεράπετρα, Κρήτη
Αριθμός τηλεφώνου	6946038874
E-mail	magia@chemistry.uoc.gr

Μόρφωση

Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Δεκέμβριος 2005)

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας (2005-2008)

Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας (2008-2012)

Ερευνητική εμπειρία

Χημική σύνθεση με έμφαση στην ανόργανη σύνθεση

Φασματοσκοπία FT-IR

Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου

Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σκόνης

Τεχνικές ανάπτυξης κρυστάλλων

Διδακτική εμπειρία

Βοηθός Διδασκαλίας στο προπτυχιακό μάθημα Ανόργανη Χημεία 1.

Δημοσιεύσεις

- (1) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *Journal of Solid State Chemistry*, **2008**, *181*, 679-683.
- (2) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4835-4836.
- (3) Lodhia S.; Turner A.; Papadaki M.; Demadis K. D. and Hix G. B. *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 1811-1822.
- (4) Papadaki M. and Demadis K. D. *Comments on Inorganic Chemistry*, **2009**, *30*, 89-118.
- (5) Demadis K. D.; Papadaki M.; Aranda M. A. G.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P. and Sanakis Y. *Crystal Growth & Design*, **2010**, *10*, 357-364.
- (6) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Cabeza A.; Papadaki M.; Demadis K. D. and Aranda M. A. G. *Inorganic Chemistry*, **2010**, *49*, 761-768
- (7) Demadis K. D.; Papadaki M. and Cisarova I. *Applied Materials & Interfaces*, **2010**, *2*, 1814-1816.
- (8) Colodrero R. M. P.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P.; Papadaki M.; Rius J.; Choquesillo-Lazarte D.; García-Ruiz J. M.; Demadis K. D. and Aranda M. A. G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713-1722.
- (9) Demadis K. D.; Papadaki M.; Varouchas D. *in Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. **2012**, Chapter 9, pp. 243-296. ISBN: 978-3-527-32930-4.
- (10) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Losilla E. R.; Aranda M. A. G.; Leon-Reina L.; Papadaki M.; McKinlay A.; Morris R. E.; Demadis K. D. and Cabeza A. *Dalton Trans*, **2012**, *41*, 4045.

CURRICULUM VITAE

Personal details

Name / Surname	Maria Papadaki
Date of birth:	08/09/1971
Residence	R. Koundourou 14, Ierapetra, Crete
Phone number:	6946038874
Email	magia@chemistry.uoc.gr

Education

Chemistry diploma, University of Crete (December 2005)

Master diploma, University of Crete, Department of Chemistry (2005-2008)

PhD in Inorganic Chemistry, University of Crete, Department of Chemistry (2008-2012)

Research experience

Chemical synthesis with emphasis on inorganic synthesis

FT-IR Spectroscopy

Single crystal X-ray Diffraction

Powder X-ray Diffraction

Crystal growth techniques

Teaching Experience

Teaching Assistant in Inorganic Chemistry 1 Undergraduate Class.

Publications

- (1) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *Journal of Solid State Chemistry*, **2008**, *181*, 679-683.
- (2) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 4835-4836.
- (3) Lodhia S.; Turner A.; Papadaki M.; Demadis K. D. and Hix G. B. *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 1811-1822.
- (4) Papadaki M. and Demadis K. D. *Comments on Inorganic Chemistry*, **2009**, *30*, 89-118.
- (5) Demadis K. D.; Papadaki M.; Aranda M. A. G.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P. and Sanakis Y. *Crystal Growth & Design*, **2010**, *10*, 357-364.
- (6) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Cabeza A.; Papadaki M.; Demadis K. D. and Aranda M. A. G. *Inorganic Chemistry*, **2010**, *49*, 761-768
- (7) Demadis K. D.; Papadaki M.; Cisarova I. *Applied Materials & Interfaces*, **2010**, *2*, 1814-1816.
- (8) Colodrero R. M. P.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P.; Papadaki M.; Rius J.; Choquesillo-Lazarte D.; García-Ruiz J. M.; Demadis K. D. and Aranda M. A. G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713-1722.
- (9) Demadis K. D.; Papadaki M.; Varouchas D. *in Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. **2012**, Chapter 9, pp. 243-296. ISBN: 978-3-527-32930-4.
- (10) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Losilla E. R.; Aranda M. A. G.; Leon-Reina L.; Papadaki M.; McKinlay A.; Morris R. E.; Demadis K. D. and Cabeza A. *Dalton Trans*, **2012**, *41*, 4045.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών, με διάφορα φωσφονικά οξέα. Τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μονοσθενή (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+), δισθενή (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}), και τρισθενή (κυρίως κατιόντα των λανθανιδών La^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}). Οι φωσφονικοί υποκαταστάτες που διερευνήθηκαν περιλάμβαναν **HPAA** (*R,S*-hydroxyphosphonoacetic acid), **HDTMP** (hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylene phosphonic acid)), **PBDCA** (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid), **CPPA** (4-carboxyphenylphosphonic acid).

Ακολούθως, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των σχηματιζόμενων μεταλλοφωσφονικών υλικών και οι εφαρμογές τους στη αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών επιφανειών, στην ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας και στην απορρόφηση αερίων όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, και μονοξείδιο του αζώτου.

Λέξεις κλειδιά: πολυμερή συναρμογής, φωσφονικό οξύ, μεταλλοφωσφονικά υλικά, μεταλλοργανικοί σκελετοί, αλκάλια, αλκαλικές γαίες, στοιχεία μεταπτώσεως, λανθανίδια, μεταλλική διάβρωση, παρεμποδιστές διάβρωσης, πρωτονιακή αγωγιμότητα, αποθήκευση αερίων.

ABSTRACT

In this PhD thesis, we dealt with the composition of metal phosphonate materials containing various phosphonic acid derivatives. The metal ions used were monovalent (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+), divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}), and trivalent (mainly cations lanthanides La^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}). The phosphonate substituents investigated included **HPAA** (*R,S*-hydroxyphosphonoacetic acid), **HDTMP** (hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylene phosphonic acid)), **PBDCA** (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid), **CPPA** (4-carboxyphenylphosphonic acid).

Subsequently, we studied the properties of the formed metal-phosphonate materials and their applications in corrosion protection of metal surfaces, the presence of proton conductivity and the absorption of gases such as carbon dioxide, nitrogen, and nitric oxide.

Keywords: coordination polymers, phosphonic acid, metal phosphonate materials, metal organic frameworks, alkali metals, alkaline-earth metals, transition metals, lanthanides, metallic corrosion, corrosion inhibitors, proton conductivity, gas storage.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1	Φωσφονικά οξέα: σύνθεση.....	1-3
1.2	Ιδιότητες και εφαρμογές των φωσφονικών οξέων.....	4-6
1.3	Ιστορία των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων.....	7-8
1.4	Περιγραφή των φωσφονικών οξέων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.....	9-11
1.5	Μεταλλο- οργανικά πλαίσια (Metal-Organic Frameworks, MOFs)..	12-16
1.6	Σκοπός της παρούσας διατριβής.....	17-18
1.7	Βιβλιογραφία.....	19-23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Αλκαλικών Γαιών (Mg, Ca, Sr, Ba) με ΗΡΑΑ.

2.1	Εισαγωγή.....	24-25
2.2	Πειραματικό μέρος.....	26-32
2.3	Αποτελέσματα.....	33-58
2.4	Συζήτηση.....	59-61
2.5	Συμπεράσματα.....	62-63
2.6	Βιβλιογραφία.....	64-65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Μετάλλων Μεταπτώσεως (Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Mn) με ΗΡΑΑ.

3.1	Εισαγωγή.....	66-71
3.2	Πειραματικό μέρος.....	72-78
3.3	Αποτελέσματα.....	79-118
3.4	Συζήτηση.....	119-120
3.5	Συμπεράσματα.....	121
3.6	Βιβλιογραφία.....	122-124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Μετάλλων Αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) με ΗΡΑΑ.

4.1	Εισαγωγή.....	125-132
4.2	Πειραματικό μέρος.....	133-138
4.3	Αποτελέσματα.....	139-158
4.4	Συζήτηση.....	159-160
4.5	Συμπεράσματα/Προοπτικές.....	161
4.6	Βιβλιογραφία.....	162-164

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Μελέτη παρεμπόδισης διάβρωσης μεταλλικών επιφανειών σιδήρου με χρήση μεταλλοκαρβοξυφωσφονικών πολυμερών συναρμογής

5.1	Εισαγωγή.....	165
5.1.1	Μεταλλική διάβρωση.....	165-168
5.1.2	Χρήση φωσφονικών ως παρεμποδιστών μεταλλικής διάβρωσης.....	169-176
5.1.3	Βιομηχανικό νερό.....	177-180
5.2	Πειραματικό μέρος.....	181-183
5.3	Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	184-191
5.4	Συμπεράσματα/Προοπτικές.....	192
5.5	Βιβλιογραφία.....	193-194

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών, με ιόντα λανθανιδών και τον τετραφωσφονικό υποκαταστάτη HDTMP (hexamethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid)).

6.1	Εισαγωγή.....	195-200
6.2	Πρωτονιακή Αγωγιμότητα.....	201-202
6.3	Πειραματικό μέρος.....	203-206
6.4	Αποτελέσματα.....	207-217

6.5	Μελέτες απορρόφησης αερίων (N ₂ , CO ₂ , NO) στο άνυδρο υλικό {La(HDTMP)} _n και πρωτονιακής αγωγιμότητας στο υλικό {La(HDTMP)·7H ₂ O} _n	218-221
6.6	Συμπεράσματα.....	222
6.7	Βιβλιογραφία.....	223

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών με δισθενή μεταλλικά ιόντα και αρωματικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες (4-carboxyphenylphosphonic acid, 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid).

7.1	Εισαγωγή.....	224-235
7.2	Πειραματικό μέρος.....	236-238
7.3	Αποτελέσματα.....	239-251
7.4	Συζήτηση.....	252-255
7.5	Συμπεράσματα/Προοπτικές.....	256-257
7.6	Βιβλιογραφία.....	258-259

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Συμπεράσματα/Προοπτικές.....260-262

Παράρτημα 1

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα.....	263-319
--------------------------------	---------

Παράρτημα 2

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού-Βασική θεωρία-Οργανολογία.....	320-352
--	---------

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

HPAА: *R,S*-hydroxyphosphonoacetic acid

HDTMP: hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylenephosphonic acid)

PBDCA: 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid

CPPA: 4-carboxyphenylphosphonic acid

MOFs: Metal Organic Frameworks

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

TGA: Thermogravimetric Analysis

EDS: Electron Dispersive Spectrometry

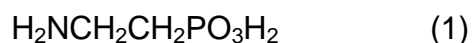
VSI: Vertical Scanning Interferometry

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1. Φωσφονικά οξέα: σύνθεση

Ο γενικευμένος μοριακός τύπος ενός μονοφωσφονικού οξέος μπορεί να αναπαρασταθεί ως $R-PO_3H_2$, όπου R είναι μια οργανική (αλειφατική ή αρωματική) ομάδα.^{1,2} Στα κύρια χαρακτηριστικά του οξέος περιλαμβάνονται ο δεσμός C-P και η παρουσία της πολικής ομάδας $-P(O)(OH)_2$, η οποία μπορεί (αναλόγως του pH του διαλύματος) να αποπρωτονιωθεί μία ή και δύο φορές. Τα φωσφονικά οξέα είναι μια τάξη οργανοφωσφορικών ενώσεων, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη χημική υδρόλυση και στη θερμική διάσπαση λόγω του ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού φωσφόρου-άνθρακα ($\Delta H_f = 513 \text{ kJ/mol}$) που περιέχουν.³

Ενώσεις που περιέχουν δεσμό C-P, ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε ζώντες οργανισμούς το 1959 όταν οι Horiguchi και Kandatsu ανέφεραν την απομόνωση του 2-aminoethylphosphonic acid, ένωση (1), από τις θαλάσσιες ανεμώνες.^{4,5,6}



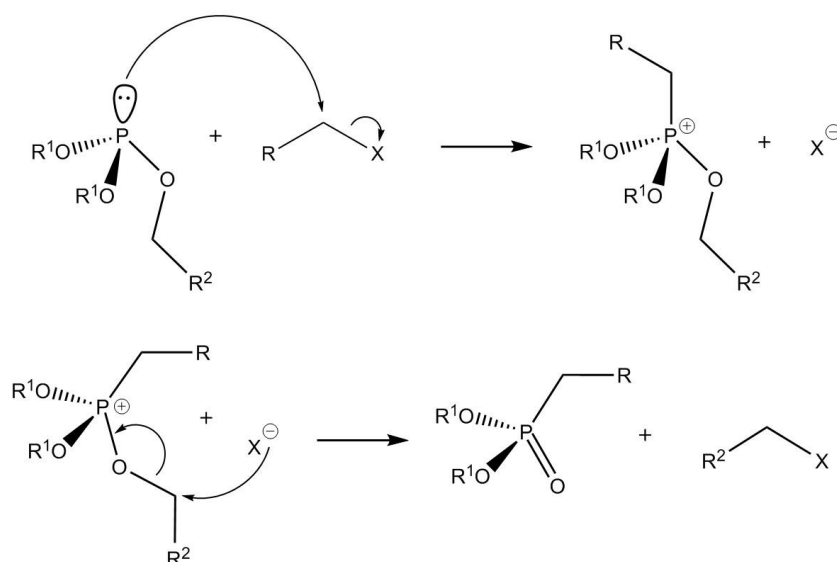
Η πιο σημαντική ανακάλυψη ήταν ο προσδιορισμός της ένωσης (1) στο ανθρώπινο σώμα.⁷ Έχει προσδιορισθεί σε μια ποικιλία από ανθρώπινους ιστούς συμπεριλαμβανομένων αυτών του εγκεφάλου, της καρδιάς, του ήπατος, των νεφρών, της σπλήνας και της αορτής. Η ύπαρξη αμινοφωσφονικών στους ανθρώπινους ιστούς, καλεί σε μια περαιτέρω έρευνα του ρόλου τους στην ανθρώπινη βιοχημεία.⁸ Τα φωσφονικά υπάρχουν σε πολλούς διαφορετικούς οργανισμούς, από προκαρυώτες σε βακτήρια και μύκητες, μαλάκια, έντομα, φυτά, θαλάσσιους οργανισμούς και ανθρώπινο οργανισμό, όμως ο βιολογικός ρόλος των απαντώμενων στη φύση φωσφονικών, είναι ακόμη ελάχιστα κατανοητός.

Το 1968 αναφέρθηκε από τους Horiguchi, Kittredge και Roberts, η βιοσύνθεση της ένωσης (1) από το *Tetrahymena pyriformis*.⁹ Οι εστέρες

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

Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων, έγινε δυνατή από το 1905, μετά την ανακάλυψη της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon.^{10,11} Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί βρώμο- ή ιώδο- παράγωγα. Ανακαλύφθηκε από τους Michaelis, Kaehne και αργότερα μελετήθηκε εκτεταμένα από τον Arbuzon. Απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 150-200 °C, εξαρτώμενες από την ομάδα R'.

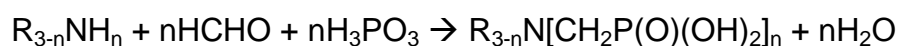
Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1, μέσω ενός ιονικού φωσφόνιου ενδιάμεσου, συνοδευόμενου από μια επέκταση των ηλεκτρονίων σθένους του φωσφόρου. Έπειτα ο εστέρας υδρολύεται σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ στο φωσφονικό οξύ.



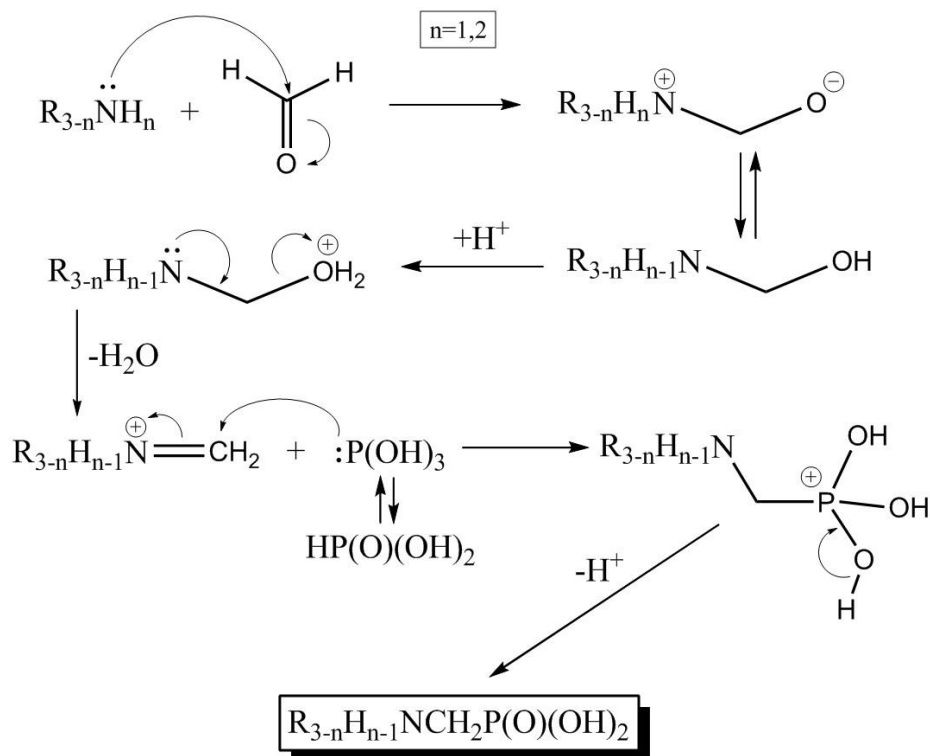
Εικόνα 1.1. Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon. Ελήφθη από την παραπομπή 11.

Η φωσφονική ομάδα μπορεί να συνυπάρξει με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο, για παράδειγμα καρβοξυλική, υδροξύλιο, σουλφονική, αμινομάδα. Μια κατηγορία φωσφονικών οξέων είναι τα αμινοφωσφονικά οξέα με μοριακό τύπο $[RNH(CH_2PO_3H_2)]$, στην ανθρακική αλυσίδα των οποίων περιέχονται ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου και στα οποία η παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο. Τέτοια μόρια μπορούν να χαρακτηριστούν σαν «zwitterions».

Η σύνθεση των αμινοφωσφονικών οξέων γίνεται μέσω μιας αντίδρασης τύπου Mannich μεταξύ φωσφορώδους οξέος, φορμαλδεύδης και αμίνης (πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς).^{12,13,14,15}



Το υδρογόνο που είναι συνδεδεμένο στο άτομο φωσφόρου του φωσφορώδους οξέος, είναι όξινο και απαιτείται για αυτήν την αντίδραση, η οποία παρουσία υδροχλωρικού οξέος έχει μεγαλύτερη απόδοση. Η χρήση αμμωνίας, πρωτοταγών ή δευτεροταγών αμινών, πολυαμινών καθώς και υποκατεστημένων αμινών δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης μεγάλου αριθμού αμινοφωσφονικών οξέων. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης τύπου Mannich δίνεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2. Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Mannich. Ελήφθη από την παραπομπή 11.

1.2. Ιδιότητες και εφαρμογές των φωσφονικών οξέων

Στην βιβλιογραφία παρατηρείται μεγαλύτερος αριθμός δημοσιεύσεων των μεταλλοφωσφονικών υλικών σε σχέση με τα μεταλλοκαρβοξυλικά, γεγονός που οφείλεται στους εξής παράγοντες:

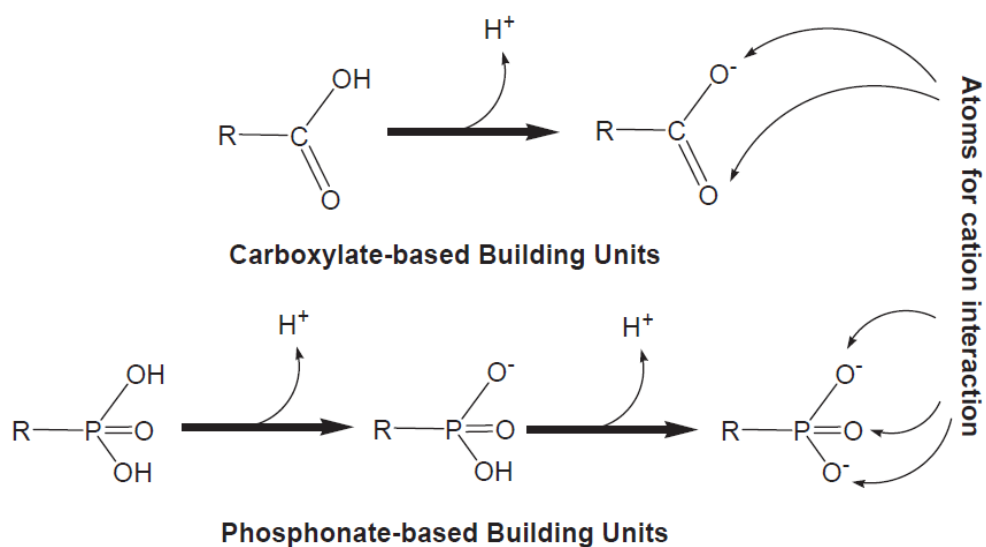
α) Στη φωσφονική ομάδα το άτομο φωσφόρου είναι συνδεδεμένο με τρία άτομα οξυγόνου, ενώ στην καρβοξυλική το άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα οξυγόνου. Η φωσφονική ομάδα είναι ισχυρά ανιοντική, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με μεταλλικά ιόντα M^{n+} ($n = 1-4$).¹⁶

β) η φωσφονική ομάδα αποπρωτονιώνεται σε δύο στάδια ανάλογα με το pH του διαλύματος, η καρβοξυλική αποπρωτονιώνεται σε ένα στάδιο, όπως

φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Έτσι, οποιαδήποτε αλλαγή στο pH του διαλύματος, επηρεάζει τον βαθμό αποπρωτονίωσης του φωσφονικού οξέος (π.χ. οι μορφή $R-PO_3H^-$ παράγεται σε χαμηλά pH, ενώ η μορφή $R-PO_3^{2-}$ σε υψηλότερα pH). Έτσι, αλλάζοντας το φορτίο του υποκαταστάτη μπορούν να προκύψουν εντελώς διαφορετικά προϊόντα, παρόλο που η μοριακή αναλογία των αντιδρώντων παραμένει η ίδια.¹⁷

γ) η φωσφονική ομάδα έχει τη δυνατότητα να εστεροποιηθεί δύο φορές,¹⁸ σε αντίθεση με την καρβοξυλική στην οποία μπορεί να γίνει μία μόνο εστεροποίηση, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της διαλυτότητας και τη δομική ποικιλομορφία των τελικών υλικών.

δ) οι μέθοδοι για τη σύνθεση των μεταλλοφωσφονικών είναι ποικίλες και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την πίεση, τις αναλογίες των αντιδρώντων, το pH, το φορτίο του μεταλλικού ιόντος και τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 1.1. Δομικές και λειτουργικές διαφορές, ανάμεσα στην καρβοξυλική και τη φωσφονική ομάδα.

Η παρουσία των μεταλλικών ιόντων στα βιολογικά υγρά καθώς και η ικανότητα δέσμευσης των ιόντων αυτών με αμινοξέα, οργανικά οξέα καθώς και με τις φωσφορυλιωμένες μορφές αυτών, βρίσκει εφαρμογή και στη χημεία των φωσφονικών, καθώς μπορεί να μελετηθεί η συναρμογή με μεταλλικά ιόντα φωσφονικών αναλόγων των οργανικών βιομορίων, μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στα βιολογικά υγρά τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δεσμευτούν με οργανικά οξέα, αμινοξέα, μικρά πεπτιδία και μόρια σαν αυτά, τα οποία έχουν και φωσφονικά τμήματα. Οι ομάδες αυτές χαρακτηρίζουν βιολογικές περιοχές σε μικρά μόρια και πρωτεΐνες ή ένζυμα με κεντρικούς ρόλους στη μεταγωγή σήματος, στην ενζυμική παρεμπόδιση, στη ρύθμιση ανάπτυξης φυτών, στην αντιβιοτική δράση.¹⁹

Τα φωσφονικά προσροφώνται πολύ ισχυρά πάνω σε σχεδόν όλες τις ορυκτές επιφάνειες (mineral surfaces). Για παράδειγμα, προσροφώνται πάνω στον ασβεστίτη (CaCO_3), σε οξείδια αργιλίου, σιδήρου, ψευδαργύρου, στον υδροξυαπατίτη (φάση του φωσφορικού ασβεστίου) και στον βαρίτη (BaSO_4).²⁰

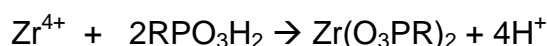
Τα φωσφονικά έχουν χαμηλή τοξικότητα για τους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ είναι βιοαποικοδομήσιμα από μικροοργανισμούς οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να διασπούν το δεσμό C-P και να χρησιμοποιούν τα φωσφονικά ως πηγή φωσφόρου για την ανάπτυξη τους.

Η έρευνα για τα μεταλλοφωσφονικά έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία και η χημεία τους βρίσκει εφαρμογές στην φαρμακευτική επιστήμη,²¹ στην κατάλυση,²² στη φωτοκατάλυση,²³ στη απορρόφηση μεταλλικών ιόντων,²⁴ στην ιονανταλλαγή,²⁵ στην απορρόφηση και αποθήκευση αερίων,²⁶ στην παρένθεση (intercalation),²⁷ στην πρωτονιακή αγωγιμότητα (proton conduction),²⁸ στην ιατρική,²⁹ στη βιοτεχνολογία,³⁰ στη χημική επεξεργασία του νερού,³¹ κλπ.

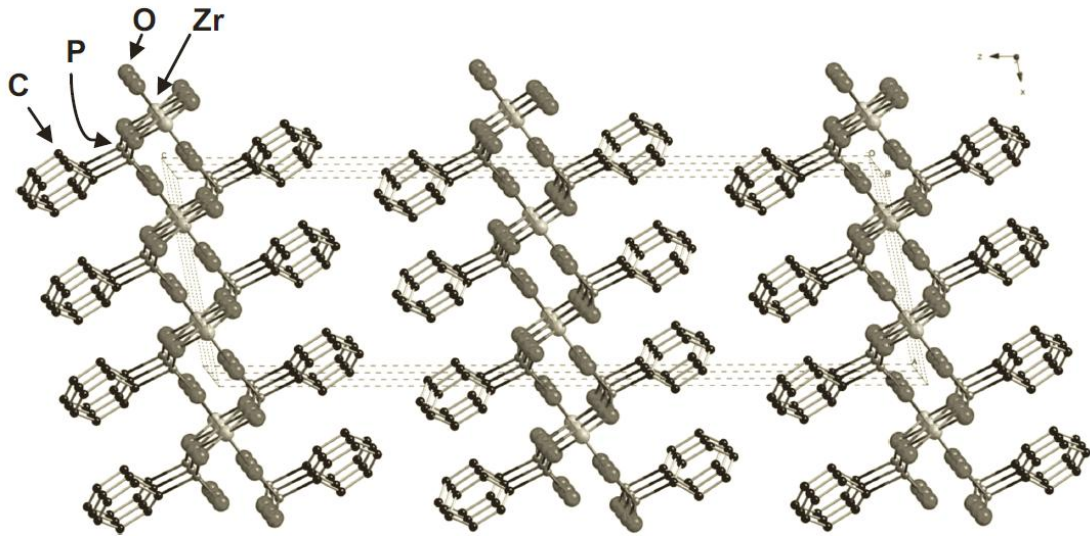
Τέλος, τα μεταλλοφωσφονικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον από πλευράς ανάπτυξης και σχεδιασμού μικροπορωδών δομών, οργανικών-ανόργανων υβριδίων και πολυμερών συναρμογής που περιέχουν μεταλλικά ιόντα. Έχει παρατηρηθεί ότι στις κρυσταλλικές δομές τέτοιων υλικών σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι δεσμοί υδρογόνου, σχηματίζοντας υπερμοριακά δίκτυα μίας (1D, linear), δύο (2D, layered) ή τριών (3D) διαστάσεων.

1.3. Ιστορία των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

Το 1978 ο Giulio Alberti με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν τα πρώτα μεταλλοφωσφονικά υλικά, αντιδρώντας απλά μονοφωσφονικά οξέα με ιόντα Zr^{4+} .³² Οι δομές των προϊόντων προτάθηκαν ως φυλλόμορφες, αλλά δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητας των προϊόντων. Η παρασκευή τους έγινε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, όπου R αλκυλική ή άρυλο ομάδα.



Η πρώτη κρυσταλλική δομή αυτής της κατηγορίας υλικών (συγκεκριμένα του $Zr(O_3PC_6H_5)_2$) δημοσιεύτηκε το 1993 από τον Clearfield και τους συνεργάτες του,³³ σε δείγμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του Alberti. Το υλικό, όπως είχε προταθεί, είχε φυλλόμορφη δομή (Εικόνα 1.3) και ήταν το προϊόν υδροθερμικής αντίδρασης διάρκειας 30 ημερών και σε θερμοκρασίες 190-200 °C.



Εικόνα 1.3. Η φυλλόμορφη δομή του υλικού $Zr(O_3PC_6H_5)_2$. Ελήφθη από την παραπομπή 33.

Ακολουθώντας την ανακάλυψη του Alberti, συντέθηκε ένας μεγάλος αριθμός παρόμοιων ενώσεων με κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών, τη «αρχέτυπη» φυλλόμορφη δομή.

Ο Dines με τους συνεργάτες του, συνέθεσαν μεταλλοφωσφονικά βασιζόμενα σε διφωσφονικούς υποκαταστάτες και ιόντα Zr^{4+} .³⁴ Οι δομές των υλικών αυτών ήταν φυλλόμορφες αλλά διέφεραν από τις πρώτες, καθώς οι υποκαταστάτες βρισκόταν σε κάθετη τοποθέτηση προς τα επίπεδα των δομών, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο χώρο μεταξύ των επιπέδων. Αυτά τα υλικά ήταν τα πρώτα παραδείγματα υποστηλωμένων δομών στη χημεία των μεταλλοφωσφονικών.

Δέκα χρόνια μετά τα πρώτα υλικά του Alberti, ο Mallouk με τους συνεργάτες του,³⁵ παρουσίασαν τις δομές των Mn, Zn, Co, Mg με φαινυλο και άλκυλο φωσφονικά, οι οποίες ήταν όλες φυλλόμορφες. Ο ίδιος συνέθεσε μεταλλοφωσφονικά υλικά χρησιμοποιώντας ιόντα λανθανιδών,³⁶ $LnH(O_3PMe)_2$ των οποίων όμως οι δομές δεν προσδιορίστηκαν λόγω του σχήματος και του μεγέθους των κρυστάλλων. Παραδόξως, οι δομές των φαινυλο παραγώγων με λανθάνιο, βρέθηκαν και ήταν φυλλόμορφες.

Έκτοτε, ακολούθησε η σύνθεση πληθώρας μεταλλοφωσφονικών, με διάφορα φωσφονικά και με πολυποίκιλες δομές, έως και σήμερα.

1.4. Περιγραφή των φωσφονικών οξέων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή

1.4.1. HPAA (*R,S*-hydroxyphosphonoacetic acid)

Ανήκει στην κατηγορία των καρβοξυφωσφονικών οξέων και στο μόριό του διαθέτει τρεις λειτουργικές ομάδες. Την υδροξυλική ομάδα, την καρβοξυλική ομάδα η οποία μπορεί να αποπρωτονιωθεί μία φορά και επιπρόσθετα μια φωσφονική ομάδα η οποία μπορεί να αποπρωτονιωθεί έως και δύο φορές.

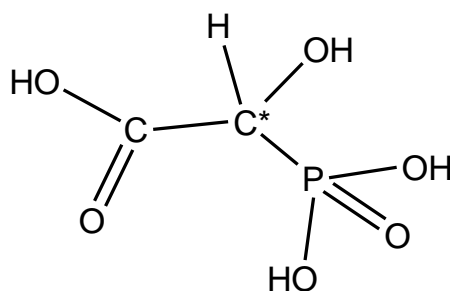
Στη βιβλιογραφία³⁷ υπάρχουν οι τιμές pK_a (όπου pK_a ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας) για το HPAA και αυτές είναι:

$$pK_{a1} = 1.2$$

$$pK_{a2} = 4.8$$

$$pK_{a3} = 7.93.$$

Επίσης το μόριό του HPAA παρουσιάζει ένα χειρόμορφο άτομο άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.

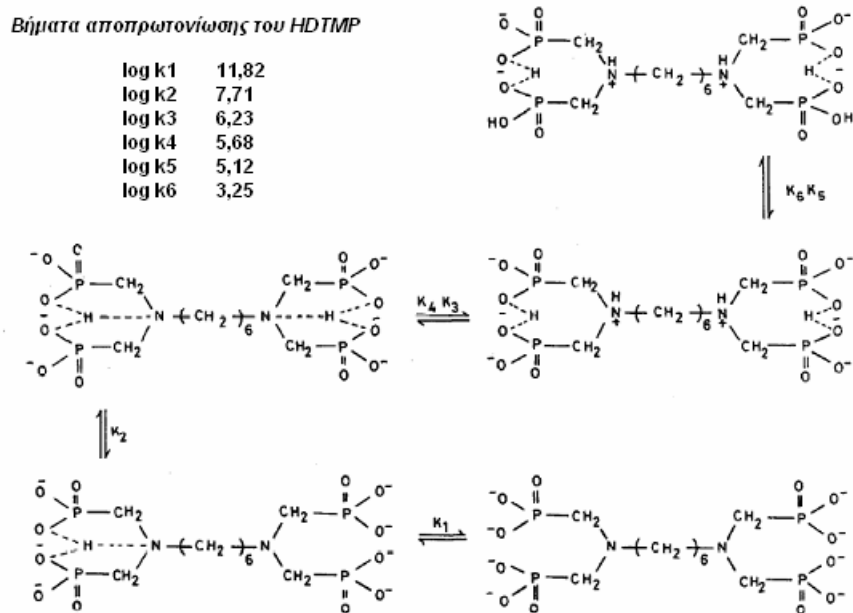


Σχήμα 1.2. Σχηματική δομή του HPAA. Το χειρόμορφο άτομο άνθρακα επισημαίνεται με αστερίσκο.

Διατίθεται στο εμπόριο με την ονομασία Belcor 575 (υδατικό διάλυμα 68.5 % w/v και με $pH < 1$). Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται ως αποτελεσματικός παρεμποδιστής διάβρωσης.

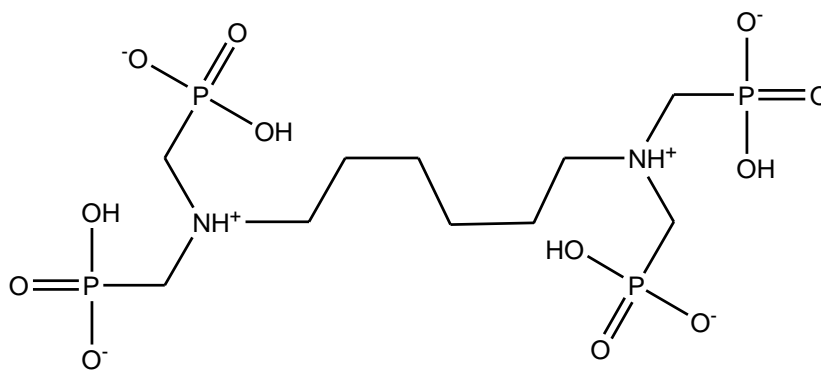
1.4.2. HDTMP (hexamethylenediamine-tetrakis(methylene phosphonic acid))

Ανήκει στην κατηγορία των αμινοφωσφονικών οξέων και είναι ένα τετραφωσφονικό οξύ. Έχει οκτώ όξινα υδρογόνα (δύο από κάθε φωσφονική ομάδα) ενώ τα άτομα αζώτου παραμένουν πρωτονιωμένα σε $\text{pH} < 10$. Στο Σχήμα 1.3 φαίνονται τα βήματα αποπρωτονίωσής του.



Σχήμα 1.3. Βήματα αποπρωτονίωσης του HDTMP. Ελήφθη από την παραπομπή 38.

Σε τιμές $1 < \text{pH} < 4$ κάθε φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη, με αποτέλεσμα το συνολικό φορτίο του να είναι -2, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4.



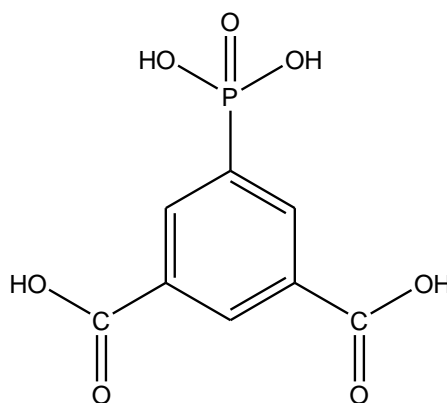
Σχήμα 1.4. Σχηματική δομή του HDTMP.

Διατίθεται στο εμπόριο με την ονομασία Dequest 2054 (υδατικό διάλυμα του μετά K^+ άλας του HDTMP, ~50 % w/w) και ως Dequest 2051 (λευκό στερεό, οξύ του HDTMP 98 %).

Το HDTMP χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως παρεμποδιστής κρυστάλλωσης των δυσδιαλύτων αλάτων $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gypsum) και $BaSO_4$ (barite).

1.4.3. PBDCA (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid)

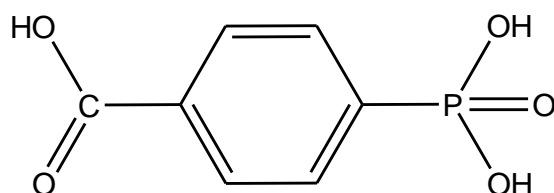
Ανήκει στην κατηγορία των καρβοξυφωσφονικών, καθώς περιέχει μία φωσφονική και δύο καρβοξυλικές ομάδες. Η ιδιαιτερότητά του είναι η ύπαρξη βενζολικού δακτυλίου στο μόριό του, που το καθιστά άκαμπτο υποκαταστάτη.



Σχήμα 1.6. Σχηματική δομή του PBDCA.

1.4.4. CPPA (4-carboxyphenylphosphonic acid)

Ανήκει στην κατηγορία των καρβοξυφωσφονικών, καθώς περιέχει μία φωσφονική και μία καρβοξυλική ομάδα. Η ιδιαιτερότητά του είναι η ύπαρξη βενζολικού δακτυλίου στο μόριό του, που το καθιστά άκαμπτο υποκαταστάτη.



Σχήμα 1.7. Σχηματική δομή του CPPA.

1.5. Μεταλλο-οργανικά πλαίσια (Metal-Organic Frameworks, MOFs).

Οι ζεόλιθοι, είναι υλικά που υπάρχουν στη φύση και τα οποία με τη απότομη θέρμανση, χάνουν μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που είχαν απορροφήσει.³⁹ Η ιστορία τους αρχίζει το 1756 με την ανακάλυψη του φυσικού ορυκτού stilbite από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Frederic von Cronstedt. Η ονομασία τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ζέω και λίθος. Ορίζονται σαν πορώδη κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά (aluminosilicates). Αποτελούνται από τετράεδρα $[\text{SiO}_4]$ ως δομικούς λίθους τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν μερικώς από τετράεδρα $[\text{AlO}_4]^-$. Το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στο πλαίσιο, αντισταθμίζεται από κατιόντα που βρίσκονται μέσα στους πόρους.

Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα συντέθηκε το πρώτο συνθετικό ανάλογο του ζεόλιθου ενώ το 2011 έγινε προσπάθεια για τη δημιουργία συνθετικών ζεολίθων με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων.⁴⁰ Το 1980 ο Flanigen και οι συνεργάτες του συνέθεσαν το αργιλοφωσφορικό ανάλογο του αργιλοπυριτικού ζεόλιθου.⁴¹ Τα αργιλοφωσφορικά δεν έχουν την ανάγκη για

αντισταθμιστικά κατιόντα καθώς το αρνητικό φορτίο κάθε $[AlO_4]^-$ τετράεδρου αντισταθμίζεται από το θετικό φορτίο κάθε $[PO_4]^+$ τετράεδρου.

Ο όρος μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) ορίστηκε από τον Omar M. Yaghi⁴² το 1995 και χρησιμοποιείται ευρέως για όλα τα κρυσταλλικά υλικά, οργανικά-ανόργανα υβρίδια όπου ένα μεταλλικό κατιόν ή ένα σύμπλεγμα οξυγόνου-μετάλλου συναρμόζεται με πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες (φωσφονικά, καρβοξυλικά, σουλφονικά) σχηματίζοντας μονοδιάστατες, δισδιάστατες ή τρισδιάστατες δομές, οι οποίες μπορεί να είναι πορώδης. Τα μεταλλικά κατιόντα μπορούν να συναρμοστούν με τα οργανικά μόρια με διάφορους τρόπους, οδηγώντας σε ένα πλήθος από δομές με διάφορες εφαρμογές.

Τα MOFs είναι πορώδη υλικά με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (surface area) που γνωρίζουμε έως σήμερα.⁴³ Οι εσωτερικές επιφάνειες για τα πιο πορώδη MOFs υπερβαίνουν τα $5000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, πολύ μεγαλύτερες από τις τυπικές επιφάνειες πολλών ζεόλιθων οι οποίες είναι μερικές εκατοντάδες $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ακόμη ένα πλεονέκτημα σε σχέση με τους ζεόλιθους, είναι η δυνατότητα χρήσης πληθώρας οργανικών υποκαταστατών στη σύνθεσή τους, καθώς το μήκος του υποκαταστάτη μπορεί να καθορίσει το μέγεθος των πόρων σε αυτά,^{44,45} ενώ οι λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν μέσα στις επιφάνειες των πόρων καθορίζονται από τον οργανικό υποκαταστάτη και επηρεάζουν την απορρόφηση και αποθήκευση των αερίων.⁴⁶

Τα φωσφονικά είναι αποτελεσματικοί χηλικοί υποκαταστάτες που συναρμόζονται με ένα πλήθος μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα να έχουν ερευνηθεί πολύ στην δημιουργία πορώδων υλικών. Παρόμοια με το φωσφορικό ιόν $[PO_4]^{3-}$, το φωσφονικό ιόν $[R-PO_3]^{2-}$ δημιουργεί εκτεταμένα ανόργανα δίκτυα με πολλά μεταλλικά ιόντα.

Ασφαλώς πρέπει να αναφερθεί ότι η συνδεσιμότητα μειώνεται από τέσσερα σε τρία και ότι οι δομές επηρεάζονται πολύ από το μέγεθος και τη μορφή των υποκαταστατών που μετέχουν στο δίκτυο. Όμως, πολλά πολυμερή συναρμογής με φωσφονικούς υποκαταστάτες έχουν περιγραφεί καθώς και συνθετικές μέθοδοι για τη δημιουργία πληθώρας φωσφονικών

υποκαταστατών, κάνοντας τα φωσφονικά δυναμικούς δομικούς λίθους για μεταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs).⁴⁷

Το 1994 αναφέρθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των πορώδων aluminium methylphosphonates AlMePO-α και -β, τα οποία παρουσιάζουν προσρόφηση αερίου N₂.⁴⁸ Έκτοτε οι προσπάθειες σύνθεσης πορώδων μεταλλοφωσφονικών, γνώρισαν μεγάλη άνθηση.

Χαρακτηριστικά, αναφέρονται πορώδη μεταλλοφωσφονικά με διάφορους φωσφονικούς υποκαταστάτες. Με το φωσφονικό 1,3,5,7-tetrakis(4-phenylphosphonic acid)-adamantane, η κρυσταλλική δομή του με Cu²⁺ έχει ειδική επιφάνεια σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης CO₂, περίπου 200 m²/g, ενώ σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης N₂, η πλήρως αποδιαλυτωμένη δομή έχει ειδική επιφάνεια 2800 m²/g.⁴⁹

Με το φωσφονικό 1,3,5-tris(4-phosphonophenyl)benzene, η κρυσταλλική δομή του με Sr²⁺ έχει ειδική επιφάνεια 146 m²/g σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης CO₂.⁵⁰

Χρησιμοποιώντας τα φωσφονικά οξέα 4-(4'-phosphonophenoxy)-phenylphosphonic acid, 4,4'-biphenylenbisphosphonic acid αναφέρονται άμορφα υλικά με Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ τα οποία σύμφωνα με μελέτες με ισόθερμες προσρόφησης N₂ παρουσιάζουν ειδικές επιφάνειες 300-480 m²/g, ενώ τα υλικά Sn⁴⁺-bisphosphonates έδειξαν 4.2 wt % απορρόφηση για το αέριο NO.⁵¹

Με το φωσφονικό οξύ 4,4'-biphenylenbisphosphonic, φωσφορικό οξύ και το ιόν Al³⁺ έχουμε τη δημιουργία άμορφων πορώδων υλικών τα οποία παρουσιάζουν απορρόφηση αερίου H₂ (1.64 wt % για το υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό φωσφορικού οξέος).⁵²

Με το φωσφονικό οξύ 1,4-dihydroxy-2,5-benzenediphosphonic acid και μεταλλικό ιόν το Zn²⁺, αναφέρθηκε πορώδες κρυσταλλικό υλικό του οποίου η ειδική επιφάνεια είναι 209 m²/g σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης N₂.⁵³ Είναι χαρακτηριστικό ότι με το φωσφονικό οξύ 1,4-benzenediphosphonic acid και με διάφορα μέταλλα, οι δομές που λαμβάνονται είναι φυλλόμορφες.⁵⁴

Τα μεταλλοφωσφονικά με υποκαταστάτες (1,4-diphosphonobenzene-*bis*(monoalkyl)esters) και μεταλλικά ιόντα τα Cu^{2+} , Zn^{2+} έδωσαν κρυσταλλικά πορώδη υλικά με ειδικές επιφάνειες $170 \text{ m}^2/\text{g}$ και $150 \text{ m}^2/\text{g}$ αντίστοιχα, καθώς αυτές μελετήθηκαν με ισόθερμες προσρόφησης CO_2 .⁵⁵

Με το φωσφονικό οξύ N,N'-2-methylpiperazine-*bis*(methylenephosphonic acid), αναφέρονται πορώδεις δομές με δισθενή (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), τρισθενή Al^{3+} και τετρασθενή Ti^{4+} κατιόντα, καθώς και με λανθανίδες (Y^{3+}).⁵⁶ Για το μεταλλοφωσφονικό με Ni^{2+} , αναφέρεται σύμφωνα με μελέτη με ισόθερμη προσρόφησης N_2 , ειδική επιφάνεια $113 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Για τη σειρά αυτή των υλικών (Co^{2+} , Ni^{2+}), αναφέρονται απορροφήσεις αερίων H_2 , CO , CO_2 , CH_4 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή της isoreticular μεθόδου σύνθεσης, με την οποία χρησιμοποιώντας το ανάλογο φωσφονικό οξύ N,N'-4,4'-bipiperidine-*bis*(methylenephosphonic acid) το οποίο έχει μεγαλύτερο μήκος ανθρακικής αλυσίδας, λαμβάνονται κρυσταλλικά μεταλλοφωσφονικά με μεγαλύτερες διαστάσεις πόρων.⁵⁷

Με τα πιο απλά φωσφονικά, οι συνήθεις δομές που λαμβάνονται είναι φυλλόμορφες (2D) και εκτενής χημεία έχει δημιουργηθεί για την αξιοποίηση του χώρου ανάμεσα στα επίπεδα των δομών αυτών. Υποστηλώνοντας τα επίπεδα, μπορούμε να δημιουργήσουμε πόρους, καθώς αυτά ενώνονται στην τρίτη διάσταση.⁵⁸

Η δημιουργία πορώδων μεταλλοφωσφονικών έχει πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα απορρόφηση μεταλλικών ιόντων,²⁴ ιονανταλλαγή,²⁵ κατάλυση,²² φωτοκατάλυση,²³ απορρόφηση και αποθήκευση αερίων (H_2 , CO_2 , CH_4 , NO , κλπ).²⁶

Ειδικότερα, η αποθήκευση μορίων NO παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς το NO είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό βιολογικό μόριο σηματοδότησης και η απελευθέρωσή του από ένα υλικό στο οποίο έχει αποθηκευτεί είναι ελκυστική για πολλές *in vitro* και *in vivo* αντι-βακτηριακές, αντι-θρομβωτικές και εφαρμογές επούλωσης πληγών. Η μέθοδος βασίζεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων NO και των υλικών αποθήκευσης, η οποία διαρκεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα αλλά με εύκολη και ελεγχόμενη απελευθέρωση κατά την έκθεση σε υγρασία. Μερικά πορώδη πολυμερή

παρουσιάζουν ακόρεστα, από πλευράς συναρμογής, μεταλλικά κέντρα μέσα στους πόρους, τα οποία μπορούν να δεσμεύσουν μόρια αερίων. Η παρουσία αυτών των μεταλλικών κέντρων έχει ιδιαίτερη επίδραση σχετικά με την απορρόφηση και απελευθέρωση αερίου NO, καθώς ο μεγάλος αριθμός τους οδηγεί σε ισχυρή δέσμευση του NO κατά την απορρόφηση, η οποία είναι ιδανική για την σταθερή και μακροχρόνια αποθήκευσή του. Ωστόσο, πρέπει επίσης να είναι δυνατή και η ανάκτηση του αερίου όταν αυτή απαιτείται. Ο προτιμώμενος τρόπος για την ανάκτηση αυτή, είναι με έκθεση σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου/σώματος. Φυσικά, μεγάλη σημασία έχει και η σταθερότητα του υλικού αποθήκευσης, καθώς αυτό πρέπει να μείνει ανέπαφο για το χρόνο απελευθέρωσης του NO. Σημαντικό επίσης παραμένει, το να είναι μη τοξικά τα υλικά αποθήκευσης που χρησιμοποιούνται.⁵⁹

Δεν υπάρχουν πολλά μεταλλοφωσφονικά που να έχουν μελετηθεί για απορρόφηση/αποθήκευση αερίου NO.⁶⁰ Το μοναδικό μεταλλοφωσφονικό υλικό που παρουσιάζει αυτή την ιδιότητα περιγράφεται με λεπτομέρεια στο Κεφάλαιο 6.

1.6. Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Το **H₂PA** (*R,S*-hydroxyphosphonoacetic acid), είναι ένα από τα φωσφονικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης καθώς και σχηματισμού αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα.

Εισάγεται σε ποσότητες της τάξης των ppm και κάτω από συνθήκες λειτουργίας όμοιες με τις πραγματικές για τέτοια συστήματα (pH = 7.8 και 40 °C), σχηματίζει χηλικό σύμπλοκο με τα ιόντα Ca²⁺ που ήδη υπάρχουν στο διάλυμα, δημιουργώντας ένα προστατευτικό αντιδιαβρωτικό υμένιο (η μελέτη αυτή έγινε με χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών).⁶¹ Το πρόβλημα όμως είναι στο ότι ενώ με στοιχειακή ανάλυση του σχηματιζόμενου φιλμ έχει ταυτοποιηθεί η ύπαρξη του καθώς και η σύστασή του, δεν έχουμε

πληροφορίες για την ακριβή δομή του σε μοριακό επίπεδο. Η παρεμποδιστική ικανότητα του ΗΡΑΑ εξαρτάται από τη σύσταση του νερού, από το pH και από τη θερμοκρασία του συστήματος. Η παρουσία των ιόντων Ca^{2+} στο φυσικό νερό, οδήγησε στη μελέτη της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών πολυμερών Ca-ΗΡΑΑ.

Χρησιμοποιώντας τη δημιουργία υλικών με βάση το Ca^{2+} και το ΗΡΑΑ ως αφετηρία, έγινε συστηματική προσπάθεια χαρτογράφησης της συνθετικής και δομικής χημείας του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ με ποικιλία μεταλλικών ιόντων, όπως μονοθενή (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+) και δισθενή (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Στα πλαίσια της συνθετικής και δομικής χημείας ανόργανων-οργανικών υβριδίων, επιχειρήθηκε η «χαρτογράφηση» της χημείας συναρμογής των αλκαλίων με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ. Οι στόχοι που ετέθησαν ήταν ο εμπλουτισμός των πληροφοριών που υπάρχουν στο πεδίο των μεταλλοφωσφονικών με αλκάλια (καθώς η βιβλιογραφία είναι αρκετά περιορισμένη), η εξερεύνηση της συνθετικής και δομικής χημείας του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ με ιόντα αλκαλίων (στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αντίστοιχες παραπομπές), και τέλος η πιθανή εφαρμογή τους στο πεδίο της πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Με υδροθερμικές αντιδράσεις παίρνουμε τα πολυμερή M-ΗΡΑΑ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn) με φυλλόμορφη δομή.⁶³ Έτσι κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη δημιουργίας πιθανώς διαφορετικών δομών με συνθέσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Με τους πιο «απλούς» μονοφωσφονικούς υποκαταστάτες, οι συνήθεις δομές που λαμβάνονται είναι φυλλόμορφες (2D). Έχουν γίνει στο παρελθόν συστηματικές μελέτες για την αξιοποίηση του χώρου ανάμεσα στα επίπεδα των δομών αυτών με βάση την χημεία παρένθεσης (intercalation chemistry). Οι στιβάδες (layers) των δομών αυτών μπορούν να ενωθούν με υποστήλωση, επιλέγοντας κατάλληλους δι-δραστικούς υποκαταστάτες, καθώς αυτοί ενώνουν τα επίπεδα δημιουργώντας τρισδιάστατες (3D) δομές.⁵⁸

Έτσι, ακολούθως μελετήθηκαν τα μεταλλοφωσφονικά που δημιουργήθηκαν με τη χρήση του τετραφωσφονικού υποκαταστάτη **HDTMP**

(hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylene phosphonic acid)) και ιόντων La^{3+} . Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης επελέγη γιατί οι φωσφονικές ομάδες που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν βρίσκονται χωροταξικά σε αρκετά μεγάλη απόσταση, διαχωριζόμενες από την εξαμεθυλενική αλυσίδα. Έτσι, ο συνδυασμός κατάλληλων μεταλλοϊόντων και **HDTMP** θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό υποστηλωμένων δομών, ή και δομών με μόνιμη πορωσιμότητα. Τα σχηματιζόμενα υλικά θα μπορούσαν να μελετηθούν ως προς την ικανότητα απορρόφησης αερίων και την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Τέλος, διεξήχθη μελέτη των σχηματιζόμενων μεταλλοφωσφονικών με χρήση του υποκαταστάτη **PBDCA** (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid), και του υποκαταστάτη **CPPA** (4-carboxyphenylphosphonic acid) με ιόντα Ca^{2+} . Με τα ανάλογα καρβοξυλικά οξέα, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid και 1,4-benzenedicarboxylic acid, είναι γνωστές οι συνθέσεις πορώδων υλικών από τον Ο.Μ. Yaghi.⁶² Φυσικά η καρβοξυλική ομάδα διαφέρει από τη φωσφονική ως προς τη συνδεσιμότητα, αλλά κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη των φωσφονικών οξέων PBDCA, CPPA ως προς την ικανότητά τους να δημιουργούν πορώδεις δομές. Εν περιλήψει, οι στόχοι της παρούσας διατριβής θα μπορούσαν να αναπαρασταθούν με το παρακάτω σχεδιάγραμμα, Σχήμα 1.8.

❖ Σύνθεση πολυμερών συναρμογής των ΗΡΑΑ, ΗΔΤΜΡ, CΡΡΑ, ΡΒΔCΑ με μεταλλικά ιόντα M^{n+} n = 1,2,3			
M =	Αλκάλια	Αλκαλικές γαίες	Μέταλλα Μεταπτώσεως
	Li, Na K, Cs	Mg Ca	Λανθανίδες La Sm Er Ho
❖ Πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους με τεχνικές, όπως:			
Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ από μονοκρύσταλλο	(Single crystal X-ray diffraction)		
Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σκόνης	(Powder XRD)		
Δονητική φασματοσκοπία	(FT-IR)		
Στοιχειακή ανάλυση	(Elemental analysis)		
Θερμοσταθμική ανάλυση	(TGA)		
Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	(SEM)		
❖ Μελέτη των ιδιοτήτων των μεταλλοφωσφονικών υλικών			
Πρωτονιακή αγωγιμότητα, αντιδιαβρωτική προστασία, αποθήκευση αερίων, αλληλομετατροπές σκελετών			

Σχήμα 1.8. Σχηματική αναπαράσταση των στόχων της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

1.6. Βιβλιογραφία

- (1) *Chemistry and Application of H-Phosphonates*, Troev, K.D. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- (2) *Modern Phosphonate Chemistry*, Savignac, P.; Iorga, B. CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- (3) *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Edition, Dean, J.A. Editor, McGraw Hill, New York, **1999**, pp. 43, Table 4.11.
- (4) Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Nature* **1959**, *184*, 901.
- (5) Moore, J.K.; Braymer, H.D.; Larson, A.D. **1983**, *46*, 316.
- (6) Ternan, N.G.; Mc Grath, J.W.; Mc Mullan, G; Quinn, J.P. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *14*, 635.
- (7) Mastalerz, P.; Kafarski, P. in *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*, John Wiley and Sons Publishers, **2000**, Chapter 1, pp. 1-31.
- (8) Thayer, J.S. *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 203.
- (9) Horiguchi M.; Kittrege J. S; Roberts E. *Biochim. Biophys. Acta*, **1988**, *165*, 164-166.
- (10) Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
- (11) Jon, J.; Garczarek, P.; Bialek, M. Synthesis of phosphonic acids and their esters as possible substrates for reticular chemistry, in *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds. The Royal Society of Chemistry: London **2012**, Chapter 6, p. 170.
- (12) Moedritzer, K.; Irani, R.R. *J. Org. Chem*, **1966**, *31*, 1603.
- (13) Carter, R.P. Jr.; Carroll, R.L.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 939.
- (14) Carter, R.P. Jr.; Crutchfield, M.M.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 943.
- (15) Carroll, R.L.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1994.

- (16) Demadis, K.D; Stavgianoudaki, N. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds; Royal Society of Chemistry, **2012** Chapter 14, pp. 438-492.
- (17) Popov K.; Ronkkomaki H.; Lajunen L.H.J. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1641.
- (18) (a) Demadis K.D.; Sallis J.S.; Raptis R.G.; Baran P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10129. (b) Jokiniemi, J.; Peraniemi, S.; Vepsalainen, J.J.; Ahlgren, M. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1011.
- (19) Sankovics H.; Daskalakis M.; Raptopoulou C. P.; Terzis A.; Tangoulis V.; Giapintzakis S.; Kiss T.; Salifoglou A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 13.
- (20) (a) Nowack B. *Wat. Res.* **2003**, *37*, 2533-2546. (b) Akyol E.; Oner M.; Barouda E.; Demadis K.D. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5145-5154. (c) Barouda E.; Demadis K.D.; Freeman S.; Jones F.; Ogden M. I. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 321.
- (21) Uehara T.; Jin Z.-L.; Ogawa K.; Akizawa H.; Hashimoto K.; Nakayama M.; Arano Y. *Nucl. Med. Biol.* **2006**, *33*, 513-20.
- (22) Deng, M.; Ling, Y.; Xia, B.; Chen, Z.; Zhou, Y.; Liu, X.; Yue, B.; He, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10323–10328.
- (23) Zhang, X.-J.; Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2003-2010.
- (24) Plabst, M.; McCusker, L.B.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18112-18118.
- (25) Bortun A.I.; Bortun L.N.; Clearfield A.; Khainakov S.A.; Garcia J.R. *Solv. Extr. Ion. Exch.* **1998**, *16*, 615.
- (26) Pearce G.M. *Synthesis, Adsorption and Catalysis of Large Pore Metal Phosphonates, A Thesis Submitted for the Degree of PhD at the University of St. Andrews*, **2009**.
- (27) Colodrero R.M.P.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P.; Infantes-Molina A.; Barouda E.; Demadis K.D.; Aranda M.A.G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6612–6618.
- (28) Taylor J.M.; Mah R.K.; Moudrakovski I.L.; Ratcliffe C.I.; Vaidhyanathan R.; Shimizu G.K.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055–14057.
- (29) Wu J.; Hou H.-W.; Han H.; Fan Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 19.

- (30) Bujoli B.; Lane S. M.; Nonglaton G.; Pipelier M.; Leger J.; Talham D. R.; Tellier C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1980-1988.
- (31) (a) Demadis K.D.; Mantzaridis C.; Raptis R.G.; Mezei G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4469-4471. (b) Demadis K.D.; Katarachia S.D.; Koutmos M. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 254-258. (c) Demadis K. D.; Mantzaridis C.; Lykoudis P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7795-7800. (d) Demadis K. D.; Lykoudis P.; Raptis R. G.; Mezei G. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1064.
- (32) Alberti G.; Costantino U.; Allulli S.; Tomassini N. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- (33) Poojary, D.M.; Hu, H.-L.; Campbell, F.L.; Clearfield, A. *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 996.
- (34) DiGiacomo P.M.; Dines M.B. *Polyhedron* **1982**, *1*, 61.
- (35) Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781.
- (36) Cao, G.; Lynch, V.M.; Swinea, J.S.; Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2112.
- (37) Stunzi H.; Perrin D.D. *J. Inorg. Biochem.* **1979**, *10*, 309.
- (38) Zaki, M.T.M.; Rizkalla, E.N. *Talanta* **1980**, *27*, 709-713.
- (39) (a) Cronstedt A.F. *Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens.* **1756**, *17*, 20. (b) Cronstedt A.F. *Academiens Handlingar Stockholm* **1756**, *18*, 120.
- (40) (a) Hebd, C.R.; Deville, H.d.S.C. *Seances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 324. (b) Ng, E.-P.; Chateigner, D.; Bein, T.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Science* **2012**, *335*, 70-73.
- (41) Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Cannan T.R.; Flanigen; E.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- (42) Yaghi, O.M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (43) Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (44) Caskey S. *Aldrich ChemFiles*, **2009**, *9.2*, 19
- (45) Wharmby M.T.; Mowat J.P.S.; Thompson S.P.; Wright P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266-1269.

- (46) Férey G.; Serre C.; Devic T.; Maurin G.; Jobic H.; Llewellyn P. L.; De Weireld G.; Vimont A.; Daturi M. and Chang J.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550–562.
- (47) Quin L.D. *A Guide To Organophosphorous Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2000**, Chapter 11, pp. 374-383.
- (48) Maeda K.; Kiyozumi Y.; Mizukami F. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4402.
- (49) Taylor J.M.; Mahmoudkhani A.M.; Shimizu G.K.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795.
- (50) Vaidhyanathan R.; Mahmoudkhani A.M.; Shimizu G.K.H. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 247.
- (51) Cabeza A.; Gomez-Alcantara M.; Olivera-Pastor P.; Sorbados I.; Sanz J.; Xiao B.; Morris R.E.; Clearfield A.; Aranda M.A.G. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *114*, 322–336.
- (52) Brunet E.; Cerro C.; Juanes O.; Rodriguez-Ubis J.C.; Clearfield A. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1155.
- (53) Liang J.; Shimizu G. K. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10449.
- (54) Konar S.; Zon J.; Prosvirin A.V.; Dunbar K.R.; Clearfield A. *Inorg. Chem.* **2007**, *26*, 5229.
- (55) Shimizu G.K.H. in *Modeling Assisted Design And Synthesis Of Highly Porous Materials For Chemical Adsorbents*, Defense Research and Development Canada, **2010**.
- (56) (a) Wharmby M.T.; Miller S.R.; Groves J.A.; Margiolaki I.; Ashbrook S.E.; Wright P.A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6389–6391. (b) Wharmby M.T.; Wright P.A. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds.; Royal Society of Chemistry, **2012** Chapter 10, pp. 317-343. (c) Groves J.A.; Miller S.R.; Warrender S.J.; Mellot-Draznieks C.; Lightfoot P.; Wright P.A. *Chem. Comm.* **2006**, 3305-3307.
- (57) Wharmby M.T.; Mowat J.P.S.; Thompson S.P.; Wright P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1266–1269.
- (58) (a) Vaidhyanathan R.; Liang J.; Iremonger S.S. and Shimizu G.K.H. *Supramolecular Chem.* **2011**, *23*, 278–282. (b) Serpaggi F.; Férey G.

- Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4741-4744. (c) Gómez-Alcántara M.M.; Cabeza A.; Moreno-Real L.; Aranda M.A.G.; Clearfield A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 88, 293-303. (d) Clearfield A. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds.; Royal Society of Chemistry, **2012**, Chapter 1, pp. 1-44.
- (59) Hinks N.J.; McKinlay A.C.; Xiao B.; Wheatley P.S.; Morris R.E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 330-334
- (60) Cabeza A.; Gomez-Alcantara M.M.; Olivera-Pastor P.; Sorbados I.; Sanz J.; Xiao B.; Morris R.E.; Clearfield A.; Aranda M.A.G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 114, 322–336.
- (61) Marin-Cruz J.; Cabrera-Sierra R.; Pech-Canul M.A.; Gonzalez I. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1874-1854.
- (62) (a) Yaghi O. M.; Li H.; Groy T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096-9101. (b) Kaye S.S.; Dailly A.; Yaghi O.M.; Long J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176-14177.
- (63) Fu R.; Xiang S.; Zhang H.; Zhang J.; Wu X. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 1795-1799.

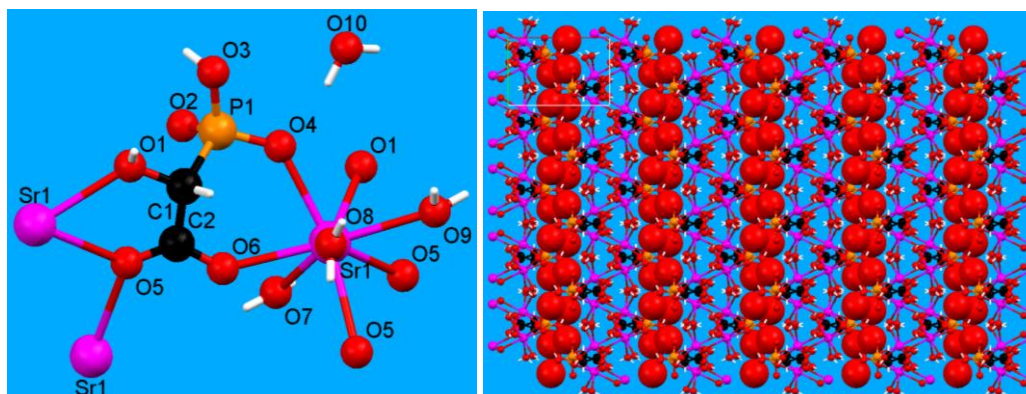
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Αλκαλικών Γαιών (Mg, Ca, Sr, Ba) με ΗΡΑΑ.

2.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν επιλεγμένες πληροφορίες για μεταλλοργανικά υλικά με βάση το ΗΡΑΑ και αλκαλικές γαίες, είτε προερχόμενα από το δικό μας Εργαστήριο, είτε από άλλες ερευνητικές Ομάδες.

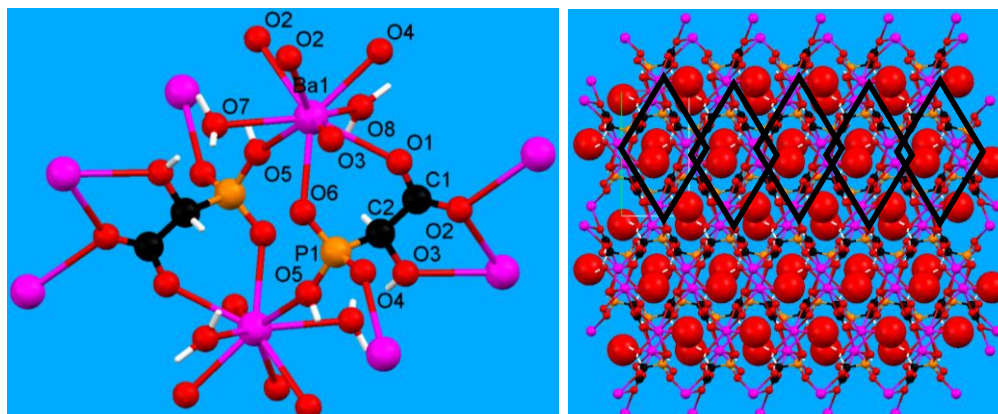
Στο πρόσφατο παρελθόν συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν και δημοσιεύτηκαν μεταλλοφωσφονικά υλικά με βάση το ΗΡΑΑ και ιόντα Sr^{2+} και Ba^{2+} .¹ Συγκεκριμένα, τα πολυμερή συναρμογής που συντέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου είναι τα $[\text{Sr}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sr}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ba}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Το υλικό $\{[\text{Sr}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, έχει φυλλόμορφη (2D) δομή, καθώς σε αυτήν σχηματίζονται κυματοειδή επίπεδα (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1. Περιβάλλον συναρμογής του ΗΡΑΑ (αριστερά) και η φυλλόμορφη δομή (δεξιά) του υλικού $\{[\text{Sr}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Οι εικόνες ελήφθησαν από την παραπομπή 1α.

Τα υλικά $\{[Sr(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, $\{[Ba(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ είναι ισοδομικά και παρουσιάζουν τρισδιάστατη δομή (3D), Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2. Περιβάλλον συναρμογής του HPAA (αριστερά) και η φυλλόμορφη δομή (δεξιά) των ισοδομικών υλικών $\{[Sr(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ (M = Sr, Ba). Οι εικόνες ελήφθησαν από την παραπομπή 1α.

Η δυνατότητα δημιουργίας σταθερών μεταλλοφωσφονικών υλικών με τη μορφή λεπτών υμενίων πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες παρουσία ιόντων των αλκαλικών γαιών Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} καθώς και Zn^{2+} (ιόντα που υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο φυσικό νερό), οδήγησε στη μελέτη της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών αυτών πολυμερών. Βρέθηκε ότι τα σχηματιζόμενα υμένια σε $pH = 2$, το οποίο ήταν και το pH σύνθεσης των ισοδομικών πολυμερών, δεν προστατεύουν από τη διάβρωση τα δείγματα χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη, λόγω του ότι το HPAA σχηματίζει σύμπλοκο με τα ιόντα Fe^{2+} από την επιφάνεια του χάλυβα. Αντιδιαβρωτική ικανότητα παρουσιάστηκε σε $pH = 7.3$, όπου σχηματίστηκαν σύμπλοκα Sr-HPAA, Ba-HPAA διαφορετικά από τα πολυμερή που συντέθηκαν σε $pH = 2$ και χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους.¹

Η βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη σε αναφορές που διαπραγματεύονται υλικά με HPAA και αλκαλικές γαίες. Το μόνο άρθρο που έχει δημοσιευτεί αναφέρεται στα πολυμερή συναρμογής $[BaZn_2(HPAA)_2]$ και $[Ba(HPAA)]$.² Τα υλικά συντέθηκαν με υδροθερμικές αντιδράσεις και

παρουσιάζουν τρισδιάστατες δομές, διαφορετικές από αυτές που έχουν προέλθει από την Ομάδα μας.

2.2. Πειραματικό μέρος

2.2.1. Όργανα

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για ρύθμιση του pH στα υδατικά διαλύματα ήταν μοντέλο wTw pH315i, εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο SeTix 41.

Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H, N) μετρήθηκαν σε έναν αναλυτή Perkin–Elmer 240. Για την διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) και την θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε αναλυτής SDT-Q600 από την εταιρία TA Instruments. Αρχικά, η θερμοκρασία μεταβάλλεται από θερμοκρασία δωματίου σε 1273 K, σε έναν ρυθμό θέρμανσης 10 K•min⁻¹. Οι μετρήσεις έγιναν σε δείγμα σε ανοικτό χωνευτήριο πλατίνας υπό ροή αέρα. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XRPD), συλλέγονται σε περιθλασίμετρο PANanalytical X’Pert Pro, σε διαμόρφωση ανάκλασης Bragg-Brentano, με τη χρήση ενός πρωτεύοντα μονοχρωμάτορα Ge(111) (Cu Kα1) και ανιχνευτή X’Celerator. Τα διαγράμματα XRPD αναπροσαρμόστηκαν αυτόματα, με τη χρήση του προγράμματος DICVOL06.

Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε ένα οπτικό φασματόμετρο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν σε ένα FT-IR Perkin – Elmer FT 1760. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000 σε 600 cm⁻¹, σε ανάλυση 4 cm⁻¹ και είχαν συσσωρευθεί 50 σαρώσεις.

2.2.2. Χημικά αντιδραστήρια

Ρακεμικό μείγμα *R,S*-HPAA (υδατικό διάλυμα 50% w/w με την εμπορική ονομασία Belcor 575) αγοράστηκε από την Biolabs, United Kingdom. Για τη

ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό (προερχόμενο από εργαστηριακή ιονανταλλακτική ρητίνη) χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις ως διαλύτης. Τα υδατοδιαλυτά άλατα μετάλλων των αλκαλικών γαιών ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ και $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) ήταν εμπορικά προϊόντα (από την εταιρία EM Science Merck) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

2.2.3. Χημικές συνθέσεις

[Mg(HPAА)(H₂O)₂](H₂O)₂ (pH = 2). Όγκος διαλύματος 1 mL HPAА (από το αρχικό διάλυμα 50 % w/w, 4.39 mmol) διαλύεται σε 10 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε, υπό ανάδευση, 0.892 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (4.39 mmol) έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος στην τιμή 2 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 5 M, και κατόπιν 1M. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζεται μικροκρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνουμε με διήθηση, εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και αφήνουμε το προϊόν να ξηρανθεί στον αέρα. Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{[Mg(OOCCH(OH)PO_3H)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ με μοριακό τύπο $C_2H_{11}O_{10}PMg$: C 9.59 %, H 4.23 % . Βρέθηκε C 9.33 %, H 3.48 %.

[Mg(HPAА)(H₂O)₂] (pH = pH 2.7-3.2). Η συνθετική πορεία που περιγράφηκε παραπάνω ακολουθείται και σε αυτή την περίπτωση, με τη διαφορά ότι το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στις τιμές 2.7, 2.9 και 3.2. Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{[Mg(OOCCH(OH)PO_3H)(H_2O)_2]\}_n$ με μοριακό τύπο $C_2H_7O_8PMg$: C 11.21. %, H 3.29 % . Βρέθηκε C 10.44 %, H 3.00 %.

[Ca(HPAА)(H₂O)₂]·H₂O (pH = 2). 0.50 mL διαλύματος HPAА (από το αρχικό διάλυμα 50 % w/w, 2.195 mmol) διαλύονται σε 25 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προσθέτουμε υπό ανάδευση 0.322 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (2.195 mmol)

έως τη διάλυσή τους. Ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος στο 2, με την προσθήκη (στάγδην) 1M NaOH . Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί ο διαλύτης) το διαυγές διάλυμα. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι λευκοί κρύσταλλοι του πολυμερούς. Τους απομονώνουμε με διήθηση, εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και αφήνουμε να ξηρανθούν στον αέρα. Υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{[\text{Ca}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_9\text{PCa}$: C 9.68 %, H 3.66%. Βρέθηκε C 9.78% , H 3.15%.

$\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (pH = 7.3). 0.4 mL διαλύματος HPAA (από το αρχικό διάλυμα 50 % w/w, 1.756 mmol) διαλύονται σε 25 mL απιονισμένου νερού, ρυθμίζουμε το pH του διαλύματος έως 7.3 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 5M. Στη συνέχεια, 0.258 g $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.756 mmol) διαλύονται σε 25 mL απιονισμένου νερού, και το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 7.3. Αναμιγνύουμε τα δύο διαλύματα και ρυθμίζουμε το pH του τελικού διαλύματος στο 7.3. Αφήνουμε σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου το κρεμώδες μείγμα που σχηματίζεται και μετά από επτά ημέρες σχηματίζεται κρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνουμε με διήθηση, εκπλένουμε με απιονισμένο νερό και αφήνουμε να ξηραθεί στον αέρα. Υπολογίστηκε για το τριμερές $\text{Ca}_3(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$ με μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{32}\text{O}_{26}\text{P}_2\text{Ca}_3$: C 7.07 % H 4.72 %. Βρέθηκε C 7.18 % , H 4.92 %.

Να σημειωθεί ότι εάν η παραπάνω σύνθεση πραγματοποιηθεί σε «ενδιάμεσο» pH (π.χ. 4.5), το προϊόν είναι το ίδιο με αυτό της σύνθεσης σε pH = 2, δηλ. $[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, με βάση την ταύτιση των φασμάτων FT-IR.

2.2.4. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XRPD) συλλέχθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο PANanalytical X'Pert Pro. Τα διαγράμματα XRPD που αντιστοιχούν σε μοναδικές φάσεις, αναπροσαρμόστηκαν αυτόματα χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα DICVOL06³ και οι ομάδες χώρου

συμμετρίας προέρχονται από τις παρατηρούμενες συστηματικές απουσίες ανακλάσεων. Για την ελαχιστοποίηση των συνεπειών επιλεκτικού προσανατολισμού (preferred orientation), τα διαγράμματα XRPD για προσδιορισμό με μεθόδους *ab initio* των δομών (δείγματα εντός περιστρεφόμενου τριχοειδούς από βοριοπυριτικό γυαλί, διαμέτρου 0.5 mm), καταγράφηκαν σε διαμόρφωση μετάδοσης Debye-Scherrer, με τη χρήση ενός υβριδικού Ge(220) μονοχρωμάτορα (Cu K α_1 ακτινοβολίας) και τον ανιχνευτή X'Celerator. Το διάγραμμα XRPD μετρήθηκε μεταξύ 9 και 80° (2 θ), με μέγεθος βήματος 0.017° και ισοδύναμο χρόνο μέτρησης περίπου 1300 s/βήμα. Η κρυσταλλική δομή του {[Ca(H₂PAA)(H₂O)₂•H₂O]_n λύθηκε ακολουθώντας μεθοδολογία *ab initio*, με τη χρήση των διαγραμμάτων μετάδοσης. Ο προσδιορισμός της δομής πραγματοποιήθηκε με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα EXPO2009.⁴

Γενικά, τα ελλείποντα άτομα ήταν εντοπισμένα από τη διαφορά στους χάρτες Fourier. Όλες οι κρυσταλλικές δομές επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο Rietveld,⁵ χρησιμοποιώντας το πακέτο GSAS⁶ με εύκαμπτους περιορισμούς (soft constraints) οι οποίοι να διατηρούν τις χημικώς αποδεκτές γεωμετρίες για τις φωσφονικές και καρβοξυλικές ομάδες. Οι εύκαμπτοι περιορισμοί ήταν οι εξής: /PO₃C₁ tetrahedron/ P-O [1.53(1) Å], P-C₁ [1.80(1) Å], O[⋯]O [2.55(2) Å], O[⋯]C₁ [2.73(2) Å], /C₁OH-C₂OO group/ C₁-C₂ [1.50(1) Å], C₂-O_{carb} [1.23(1) Å], C₁-OH [1.40(1) Å], P[⋯]OH [2.68(2) Å], C₂-OH [2.40(2) Å], O_{carb}[⋯]O_{carb} [2.21(2) Å] and C₁[⋯]O_{carb} [2.36(2) Å]. Δεν έγιναν προσπάθειες εντοπισμού των ατόμων H λόγω της περιορισμένης ποιότητας των δεδομένων XRPD. Όλα τα άτομα ήταν ιστροπικώς επεξεργασμένα χρησιμοποιώντας συγκεκριμένους περιορισμούς (specific restrains).

Μονοκρύσταλλοι αποδεκτής ποιότητας για το υλικό Ca₃(HPAA)₂(H₂O)₁₄ αναπτύχθηκαν κατά τη σύνθεση του. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν από ένα περιθλασίμετρο ανιχνευτή Nonius Kappa CCD area στους 150(2) K με Mo K α (λ = 0.71073 Å). Η δομή λύθηκε με άμεσες μεθόδους (direct methods),⁷ αποκαλύπτοντας τις θέσεις των ατόμων. Αυτά τα άτομα επεξεργάστηκαν με διαδικασία πίνακα ελαχίστων τετραγώνων (full matrix least-squares procedure)⁸ χρησιμοποιώντας παραμέτρους ανισοτροπικής μετατόπισης.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων ενώσεων μετάλλων των αλκαλικών γαιών με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ δίνονται στον Πίνακα 2.1. και 2.2. Πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 2.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις Mg-ΗΡΑΑ.

Ενωση	$\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	$\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	$\{\text{Mg}(\text{HPAA})\}_n$
Μοριακός τύπος	$\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{PMg}$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{PMg}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6\text{PMg}$
Μοριακό βάρος	250.38	214.35	178.32
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Μονοκλινές	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pbca	P21/b11	Pbca
a (Å)	8.58799(10)	8.80982(19)	8.6374(7)
b (Å)	9.78703(12)	9.85013(19)	9.6892(9)
c (Å)	21.83420(26)	16.79792(31)	11.8164(20)
α (deg)	90.0	90.0	90.0
β (deg)	90.0	90.0	90.0
γ (deg)	90.0	90.0	90.0
V (Å ³)	1835.19(5)	1455.21(6)	988.91(17)
Z	8	8	8
Wavelength (Å)	1.5406	1.5406	1.5406
Index ranges	0 < h < 7, 0 < k < 9, 0 < l < 20	0 < h < 8, -9 < k < 9, 0 < l < 16	0 < h < 6, 0 < k < 7, 0 < l < 8
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
V (Å ³ atom ⁻¹)	16.38	15.16	12.36
ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1.732	1.892	2.355
2θ range (°)	10.00-89.99	8.00-99.97	5.03- 69.99
Data/Restraints/Parameters	4706/22/81	5411/41/114	3322/18/53

N° reflections	742	1506	217
R_{wp}	0.0463	0.0582	0.0650
R_p	0.0358	0.0442	0.0510
R_F	0.0424	0.0352	0.0460

Πίνακας 2.2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις Ca-HPAA.

Ενωση	{[Ca(HPAA)(H ₂ O) ₂]•H ₂ O} _n	Ca ₃ (HPAA) ₂ (H ₂ O) ₁₄
Μοριακός τύπος	CaC ₂ H ₉ O ₉ P	C ₄ H ₃₂ Ca ₃ O ₂₆ P ₂
Μοριακό βάρος	248.14	678.48
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P 2 ₁ n b	P $\bar{1}$
a(Å)	12.04034(28)	6.29940(10)
b(Å)	23.2258(5)	9.2525(2)
c(Å)	5.81578(13)	11.2079(2)
α(deg)	90.0	66.7085(11)
β(deg)	90.0	86.1892(11)
γ(deg)	90.0	87.2087(10)
V(Å³)	1626.36(8)	598.512(19)
Z	8	1
Temperature(K)	298(2)	150(2)
Wavelength(Å)	1.5406	0.71073
ρ_{calc} (g·cm⁻³)	1.952	1.882
Absorption coefficient (mm⁻¹)	-	0.94
F(000)	-	354
Crystal size (mm)	-	0.25×0.35×0.20
Θ range for data collection (deg)	4.98 to 100	1.98 to 27.47
Limiting indices		-8<h<8, -11<k<11, -14<l<14
Reflections collected / unique		19655
Independent reflections	776	2730 [R(int) = 0.019]
Absorption correction	None	None

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2746/38/129	2528/ 0 / 220
Goodness-of-fit on F^2		1.053
R_{wp}	0.097	-
R_p	0.0737	-
R_F	0.0877	-
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	-	$R1 = 0.0212, wR2 = 0.0572$
R indices (all data)	-	$R1 = 0.0234, wR2 = 0.0584$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	-	0.39 and -0.44

2.3. Αποτελέσματα

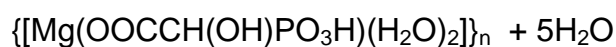
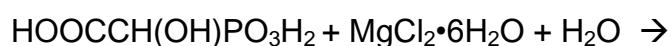
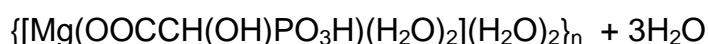
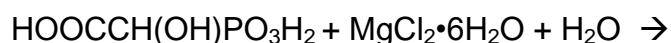
2.3.1. Σύνθεση

Ορισμένοι παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό προϊόντων στα πλαίσια της χημείας των μεταλλοφωσφονικών. Αυτοί είναι η φύση του μεταλλικού ιόντος (φορτίο, ιοντική ακτίνα), η φύση του φωσφονικού (αριθμός φωσφονικών ομάδων, παρουσία άλλων ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν, ευκαμψία του υποκαταστάτη, κτλ.⁹ Στα πλαίσια του παρόντος Κεφαλαίου μελετήθηκαν τα υλικά που σχηματίζονται όταν αλκαλικές γαίες αντιδρούν με το ΗΡΑΑ. Ο υποκαταστάτης ΗΡΑΑ θεωρείται «μεικτός» από την άποψη ότι περιέχει και άλλες ομάδες που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν, όπως το καρβοξύλιο και η υδροξυλομάδα. Η καρβοξυλομάδα μπορεί να αποβάλλει ένα πρωτόνιο, ενώ η φωσφονική δύο, αναλόγως του pH. Η υδροξυλομάδα δεν αποπρωτονιώνεται σε pH κάτω του 12, αλλά τέτοιες συνθήκες δεν χρησιμοποιήθηκαν στις παρούσες συνθετικές προσπάθειες διότι καταβυθίζεται το υδροξείδιο του μετάλλου. Επομένως, εν δυνάμει το ΗΡΑΑ μπορεί να αποκτήσει αρνητικό φορτίο μέχρι και 3-, εάν το pH του διαλύματος σύνθεσης είναι αρκούντως υψηλό (> 7). Η παρουσία μεταλλικών ιόντων καθιστά τις ομάδες που μπορούν να ιονιστούν, πιο όξινες.^{1α,β}

Συνήθως καταβάλλεται προσπάθεια η σύνθεση να γίνεται σε υδατικό διάλυμα του οποίου το pH να επιτρέπει στον υποκαταστάτη να έχει το ίδιο φορτίο (αρνητικό) με αυτό του μεταλλικού ιόντος (θετικό). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η πρόσβαση σε προϊόντα που είναι ουδέτερα. Βέβαια, εάν το φορτίο του υποκαταστάτη είναι διαφορετικό από αυτό του μετάλλου (charge mismatch), τότε το τελικό προϊόν σχηματίζεται με ανάκτηση κατιόντων (π.χ. Na⁺, NH₄⁺, ή κατιόντα οργανοαμμωνίου) ή ανιόντων (π.χ. αλογόνα) τα οποία συνυπάρχουν στο διάλυμα (λόγω της συγκεκριμένης βάσης ή οξέος που χρησιμοποιούνται για ρύθμιση του pH).

Mg-HPAA. Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HPAA,¹⁰ στις τιμές pH της σύνθεσης (pH = 2 - 3.2) το μόριο του HPAA έχει αποβάλλει δύο πρωτόνια (ένα από την καρβοξυλική και ένα από τη φωσφονική ομάδα) με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι «2-» [OOCCH(OH)PO₃H⁻]. Με την προσθήκη των ιόντων Mg²⁺, και σε μοριακή αναλογία 1:1 σχηματίζονται ουδέτερα προϊόντα σε θερμοκρασία δωματίου.

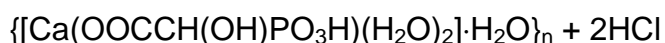
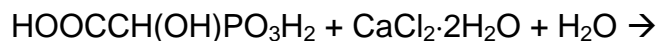
Οι αντιδράσεις σχηματισμού των δύο πολυμερών συναρμογής είναι οι εξής:



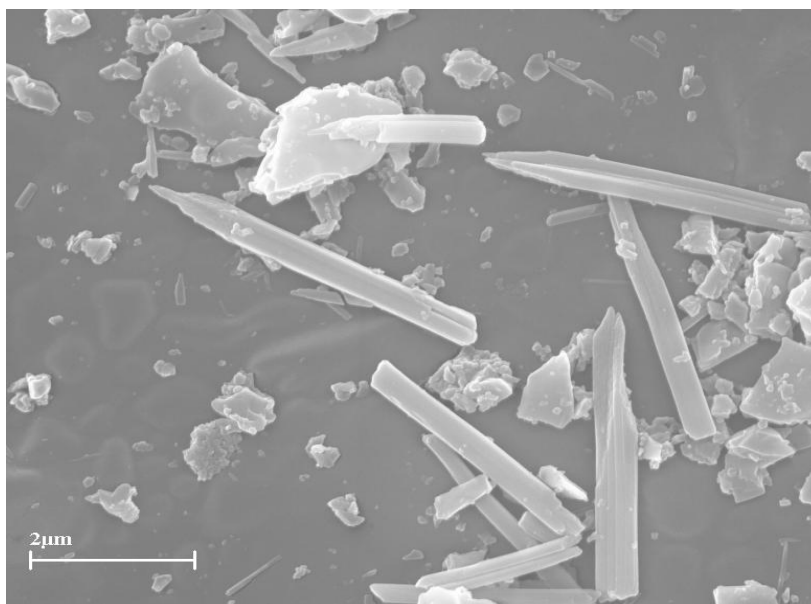
Τα προϊόντα που απομονώθηκαν σε διαφορετικά pH έχουν την ίδια αναλογία Mg:HPAA 1:1, τον ίδιο αριθμό μορίων νερού που βρίσκονται συναρμοσμένα με το Mg, αλλά διαφέρουν στον αριθμό των μορίων νερού του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι κρυσταλλικές δομές τους θα περιγραφούν αναλυτικά στην παράγραφο «Κρυσταλλικές δομές» του παρόντος Κεφαλαίου.

Ca-HPAA (pH = 2), $[\text{Ca}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HPAA,¹⁰ στις τιμές pH της σύνθεσης (pH = 2), το μόριο του HPAA έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}]^-$. Με την προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} σε μοριακή αναλογία 1:1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται ουδέτερο πολυμερές.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς συναρμογής είναι η εξής:



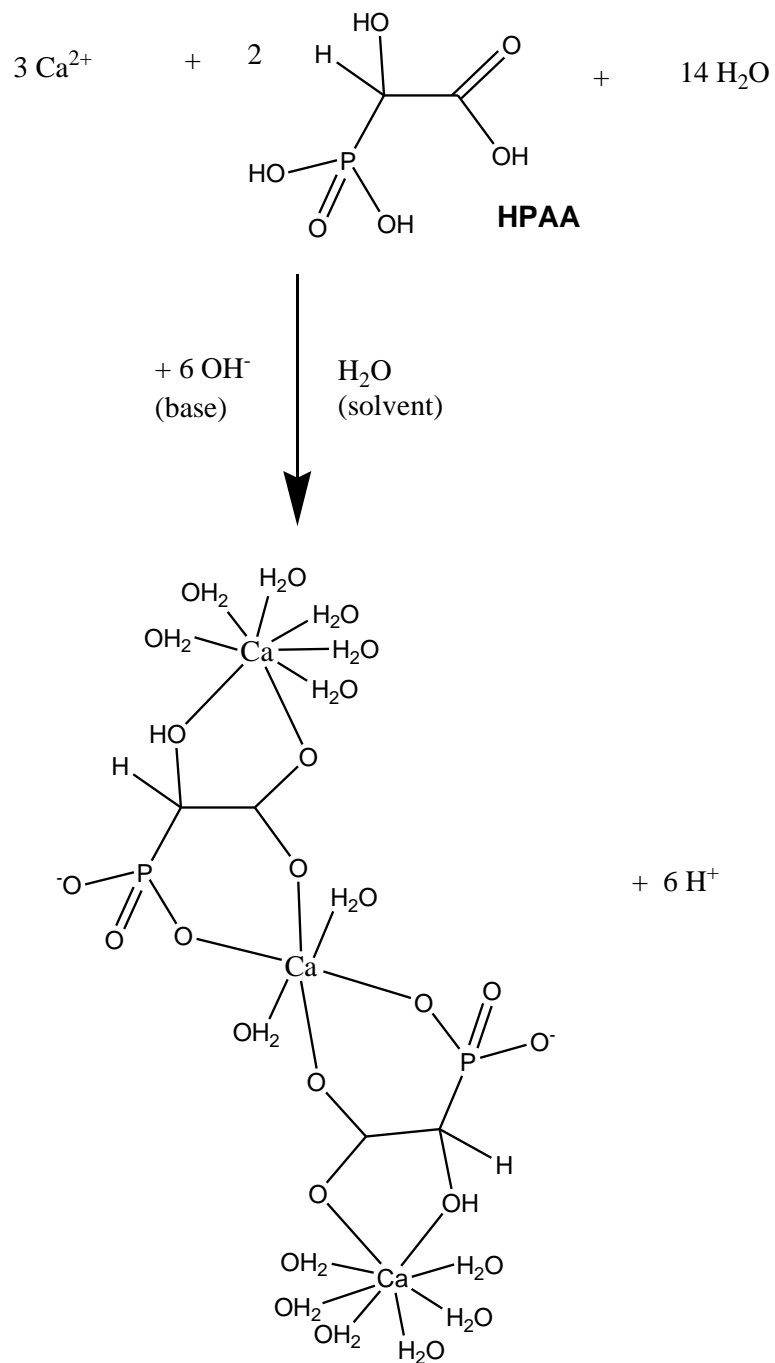
Το κρυσταλλικό υλικό που απομονώθηκε περιέχει καλοσχηματισμένους κρυστάλλους σε βελονοειδή μορφή, όπως φαίνεται και στις εικόνες που ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, Σχήμα 2.3.



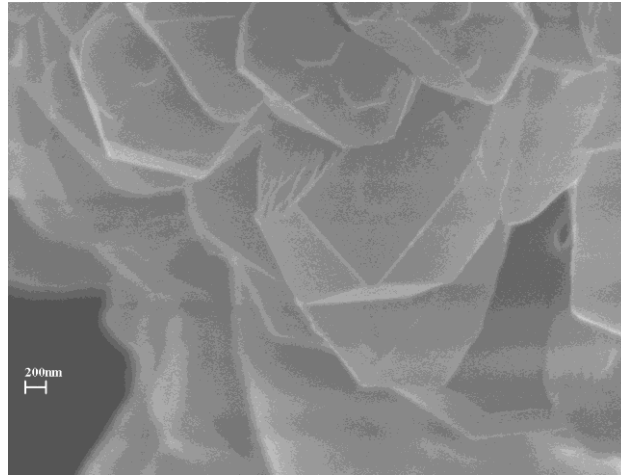
Σχήμα 2.3. Μορφολογία των κρυστάλλων $\{[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ όπως φαίνονται με SEM.

Ca-HPAA (pH = 7.3), $[\text{Ca}_3(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$. Στο pH της σύνθεσης (pH = 7.3) και παρουσία του μεταλλικού ιόντος Ca^{2+} , το μόριο του HPAA έχει αποβάλλει τρία πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι «3-» $[\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3]^{3-}$.

ΟΟCCH(OH)PO₃⁻]. Με την προσθήκη των ιόντων Ca²⁺ σχηματίζεται το τριμερές. Η αντίδραση σχηματισμού του τριμερούς είναι η εξής:

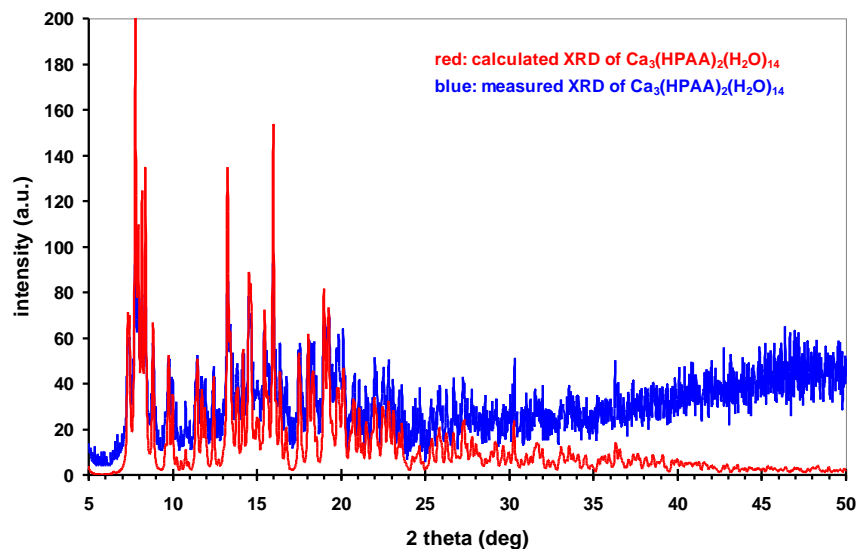


Η μορφολογία των κρυστάλλων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4. Μορφολογία των κρυστάλλων του $[Ca_3(HPAA)_2(H_2O)_{14}]$ όπως φαίνονται με SEM.

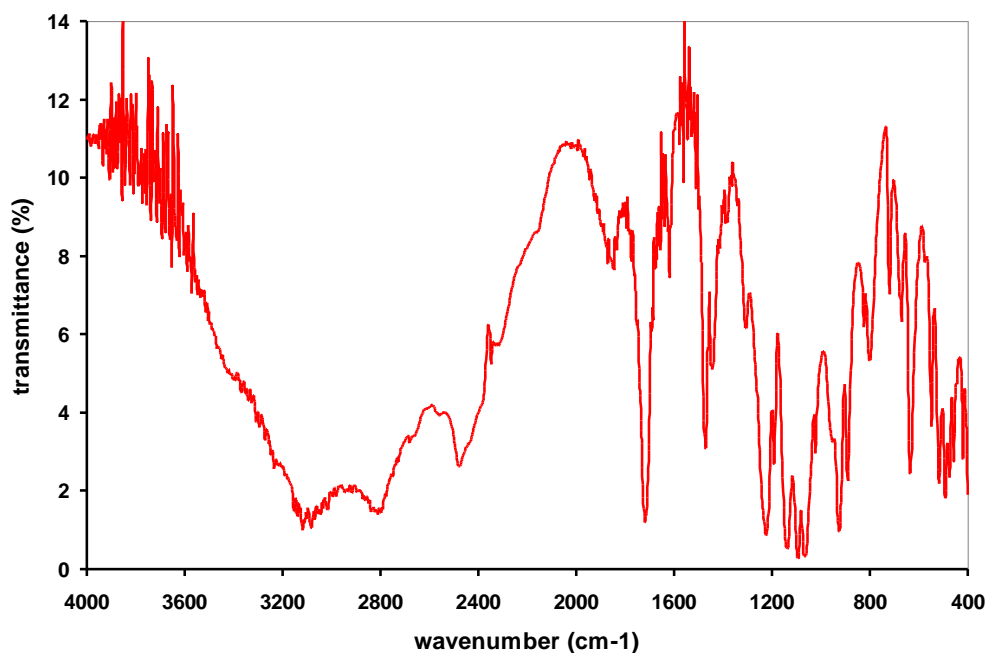
Το σύμπλοκο $[Ca_3(HPAA)_2(H_2O)_{14}]$ μελετήθηκε και με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί απόλυτα με το θεωρητικό (κατόπιν προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής, βλ. παρακάτω), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Σύγκριση διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας σκόνης (θεωρητικό και πειραματικό) του κρυσταλλικού $[Ca_3(HPAA)_2(H_2O)_{14}]$.

2.3.2. FT-IR

HPAA. Το φάσμα FT-IR του ελεύθερου HPAA παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 1734 cm^{-1} οφειλόμενη στη ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ της ελεύθερης καρβοξυλικής ομάδας ($-\text{COOH}$) και ισχυρές αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στην περιοχή $900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στις $\nu(\text{P}=\text{O})$ και $\nu(\text{P}-\text{O})$ δονήσεις έκτασης (Σχήμα 2.6.)¹¹

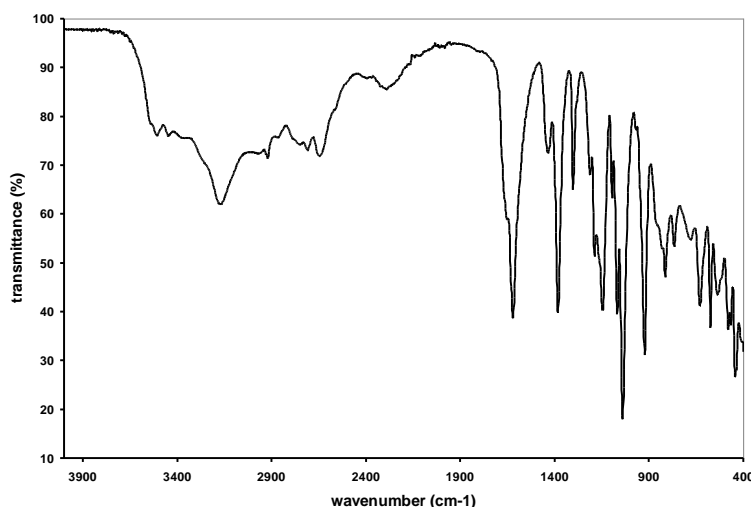


Σχήμα 2.6. Φάσμα FT-IR του ελεύθερου (μη συναρμοσμένου) καρβόξυ-φωσφονικού οξέος HPAA.

$\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1618 cm^{-1} οφειλόμενη στη ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και έντονες κορυφές στα 1378 cm^{-1} οφειλόμενες στην συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ (Σχήμα 2.7). Η μετατόπιση της $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ ($\Delta = 116\text{ cm}^{-1}$) αποτελεί ισχυρή ένδειξη συναρμογής της καρβοξυλομάδας με το μεταλλικό ιόν.¹²

Στην περιοχή $919\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $\text{P}-\text{O}^-$ και $\text{P}=\text{O}$. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$

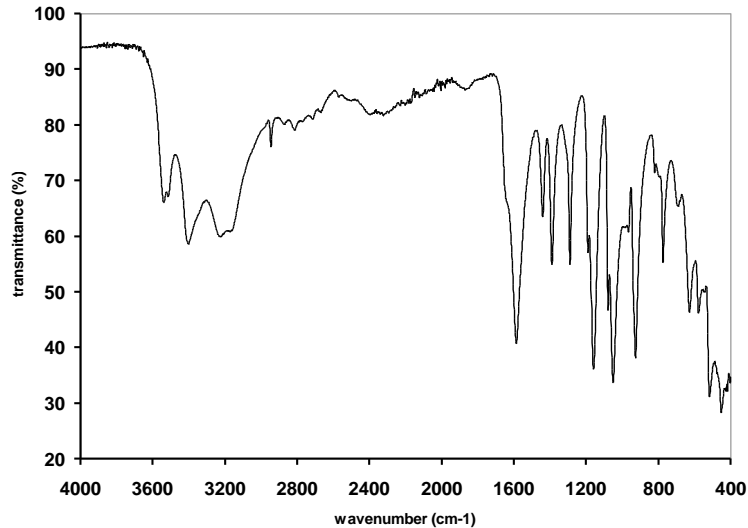
εμφανίζεται στην περιοχή των 1141 cm^{-1} . Στην περιοχή των $2643\text{-}2919\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH.



Σχήμα 2.7. Φάσμα FT-IR του κρυσταλλικού $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Ca-HPAA (pH = 2). Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1587 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{asym}$ καθώς και μια ασθενή κορυφή στα 1390 cm^{-1} οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{sym}$ (Σχήμα 2.8).

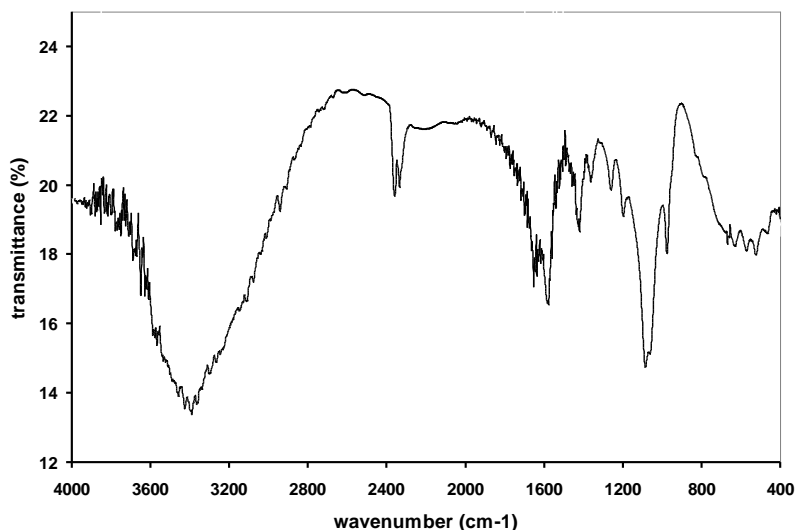
Στην περιοχή $2650\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις για την ομάδα H-OP₂O₂C σαν μικρές και ευρείες κορυφές. Στην περιοχή των $570\text{-}624\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η αντισυμμετρική δόνηση της ομάδας -CPO₃. Οι δονήσεις έκτασης $\nu(O-H)$ εμφανίζονται στην περιοχή $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ και οφείλονται στην υδροξυλική ομάδα, στην πρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα και στα μόρια νερού της δομής.



Σχήμα 2.8. Φάσμα FT-IR του κρυσταλλικού $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Ca-HPAA (pH = 7.3). Το φάσμα FT-IR του τριμερούς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1650 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1590 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{\text{sym}}$ (Σχήμα 2.9).

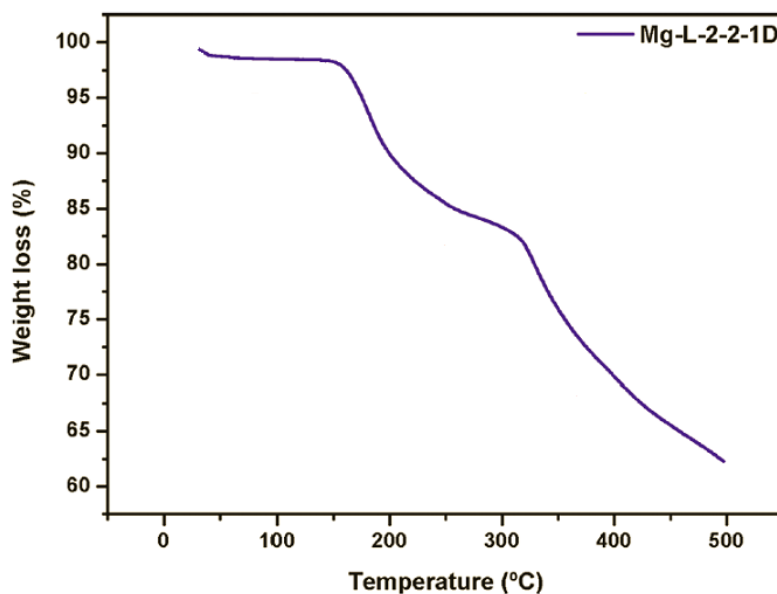
Οι δονήσεις έκτασης $\nu(O-H)$ εμφανίζονται στην περιοχή $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ και οφείλονται στην υδροξυλική ομάδα, και στα μόρια νερού της δομής. Η δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $P-O^-$ και $P=O$ εμφανίζονται με τις κορυφές στα $950-1200 \text{ cm}^{-1}$. Είναι χαρακτηριστική η απουσία κορυφών στην περιοχή $2650-2900 \text{ cm}^{-1}$ όπου εμφανίζονται οι δονήσεις για την ομάδα $H-OPO_2C$.



Σχήμα 2.9. Φάσμα FT-IR του κρυσταλλικού $[Ca_3(HPAA)_2(H_2O)_{14}]$.

2.3.3. TGA

$\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, το πολυμερές $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ αρχίζει να χάνει H_2O σε θερμοκρασία κάτω από $50\text{ }^\circ\text{C}$ και συνεχίζει μέχρι τους $90\text{ }^\circ\text{C}$.

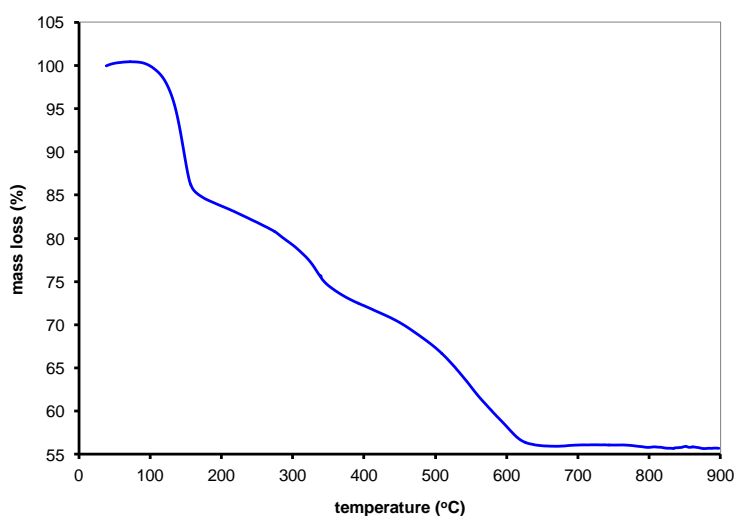


Σχήμα 2.10. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Το «παράθυρο» που παρατηρείται κάτω από τους 100 °C οφείλεται στη δημιουργία του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η άνυδρη φάση $\{Mg(HPAA)\}_n$ λαμβάνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 200 °C.

Ca-HPAA (pH = 2). Η θερμοσταθμική μέθοδος TGA χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της απομάκρυνσης των μορίων H_2O (συναρμοσμένων και μη) από τη δομή του πολυμερούς $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2]\cdot H_2O\}_n$ καθώς και για τη μελέτη της διάσπασης του οργανικού μέρους.

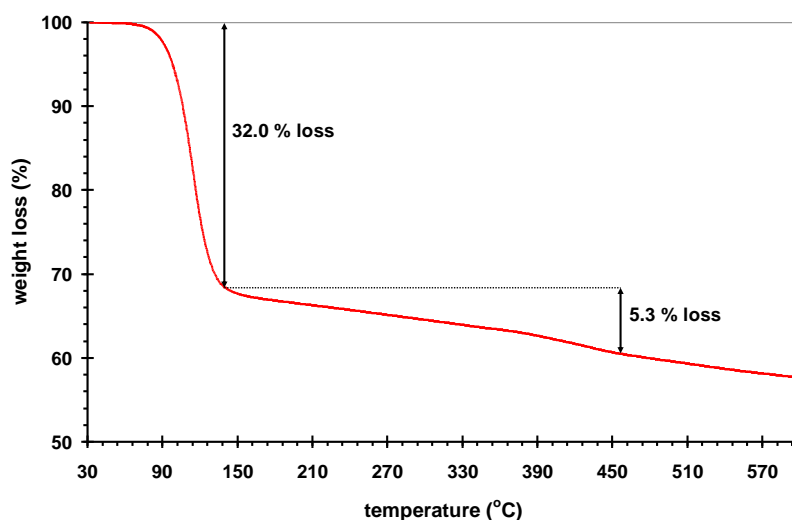
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11 το πολυμερές αρχίζει να χάνει H_2O στη θερμοκρασία των 100 °C και αυτή η απώλεια συνεχίζεται έως τους 312 °C όπου τρία μόρια H_2O έχουν απομακρυνθεί (υπολογιζόμενη απώλεια 21.8 % και μετρημένη απώλεια 21.7 %). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην διάσπαση του HPAA υποκαταστάτη. Η πλήρης διάσπασή του συμβαίνει στους 625 °C.



Σχήμα 2.11. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2]\cdot H_2O\}_n$.

Ca-HPAA (pH=7.3). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12 στους 140 °C το τριμερές χάνει τα 12 μόρια H_2O (υπολογιζόμενη απώλεια μάζας 32.0 %,

μετρημένη απώλεια 31.8 %). Τα υπόλοιπα 2 μόρια H₂O χάνονται στους 458 °C (υπολογιζόμενη απώλεια μάζας 5.30 %, μετρημένη απώλεια 6.0 %).



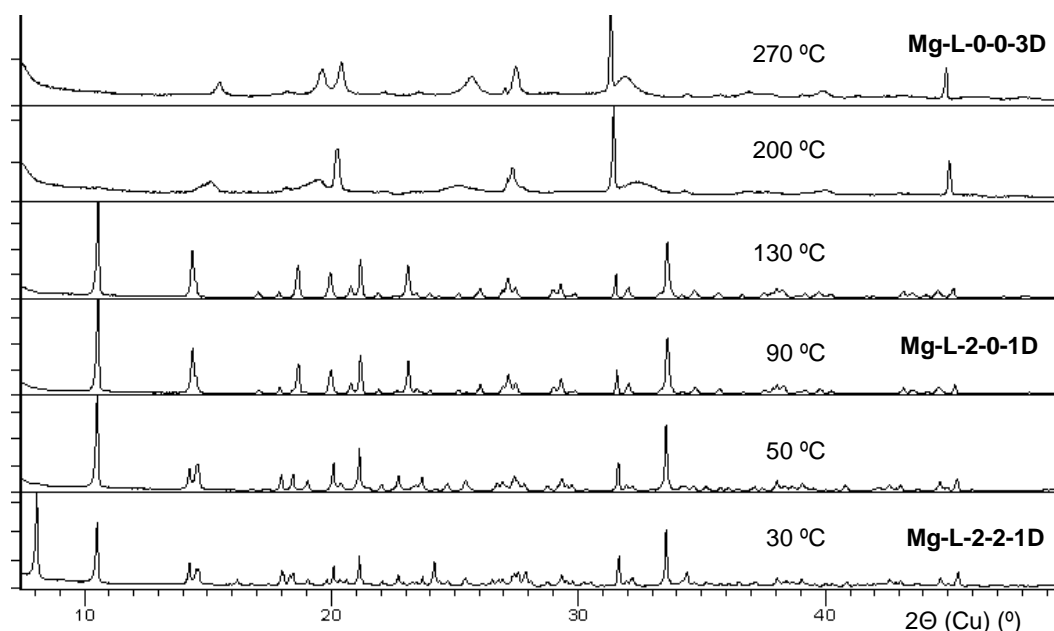
Σχήμα 2.12. TGA διάγραμμα του κρυσταλλικού $[Ca_3(HPAA)_2(H_2O)_{14}]$.

2.3.4. Θερμοπεριθλασιμετρία (Thermodiffraction)

Mg-HPAA, $[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2$. Η ένωση αυτή μελετήθηκε με τη μέθοδο της θερμοπεριθλασιμετρίας. Η μέθοδος αυτή είναι συμπληρωματική της θερμοσταθμικής μεθόδου και μας επιτρέπει την παρακολούθηση απώλειας μορίων διαλύτη (H₂O στη συγκεκριμένη περίπτωση) με ταυτόχρονη διατήρηση (ή μη) της κρυσταλλικότητας του υλικού.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13, στο πρώτο βήμα της αφυδάτωσης, το κρυσταλλικό υλικό $[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2$, μετατρέπεται στο κρυσταλλικό $[Mg(HPAA)(H_2O)_2]_n$ κάτω από τους 90 °C καθώς φεύγουν τα μη συναρμοσμένα μόρια νερού της δομής. Αυτό είναι σύμφωνο με τα δεδομένα από την TGA μελέτη η οποία φαίνεται στο Σχήμα 2.10. Η εμφάνιση της φάσης του κρυσταλλικού Mg(HPAA) γίνεται στους 200 °C, όπου έχουν φύγει και τα συναρμοσμένα μόρια νερού της δομής. Στα Σχήματα 2.10 και 2.13 ο συμβολισμός Mg-L-x-y-zD ερμηνεύεται ως εξής: L είναι ο υποκαταστάτης

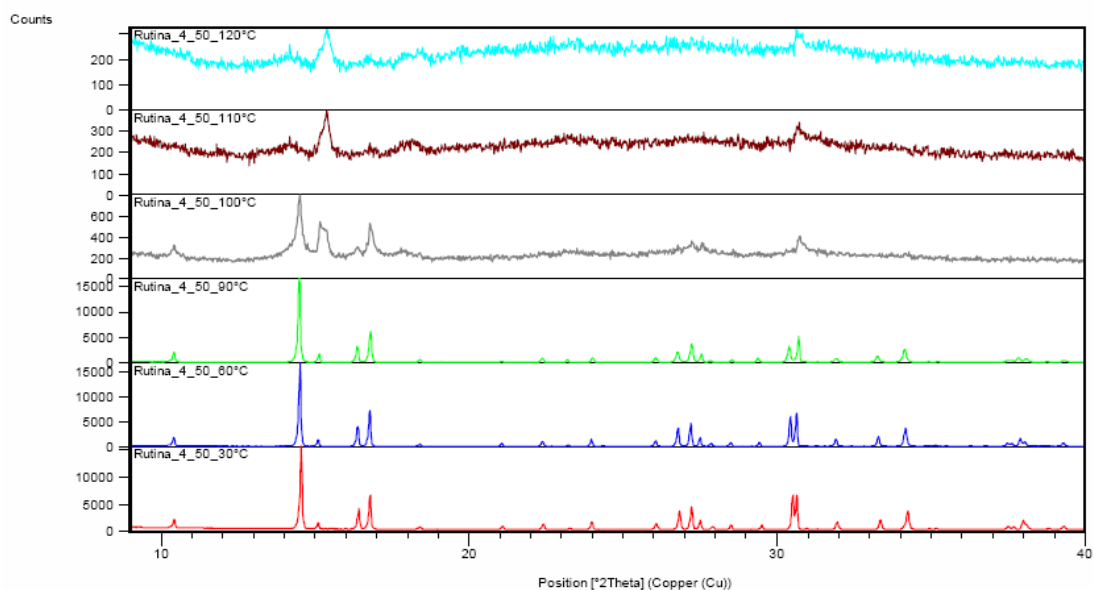
HPAA, x είναι ο αριθμός μορίων νερού που είναι συναρμοσμένα με το Mg, y είναι ο αριθμός μορίων νερού που βρίσκονται στο πλέγμα (lattice waters) και z είναι η «διαστατικότητα» του υλικού (π.χ. $z = 2$, σημαίνει ότι το υλικό είναι 2D).



Σχήμα 2.13. Μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας της μετατροπής του $[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2$, στο $[Mg(HPAA)(H_2O)_2]_n$ (σε θερμοκρασία < 90 °C) και στο $Mg(HPAA)$ (σε θερμοκρασία > 200 °C).

Ca-HPAA (pH = 2), $[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$.

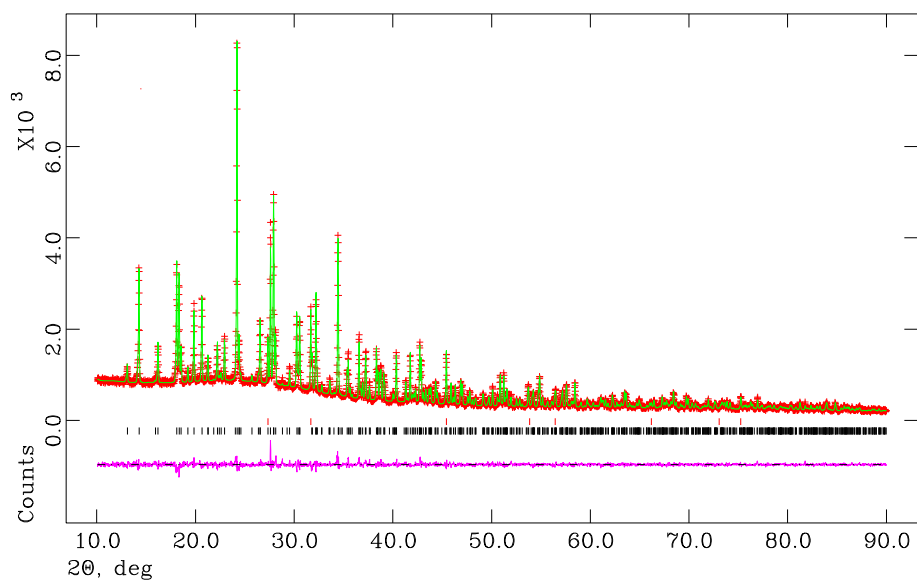
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14, το υλικό $[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ διατηρεί την κρυσταλλικότητά του ανέπαφη έως τους 90 °C. Θερμαινόμενο στους 100 °C όμως, η κρυσταλλικότητά του αρχίζει να καταστρέφεται. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία, το υλικό μετατρέπεται σε άμορφο.



Σχήμα 2.14. Μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας του $[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Το υλικό γίνεται άμορφο πάνω από τους 100 °C.

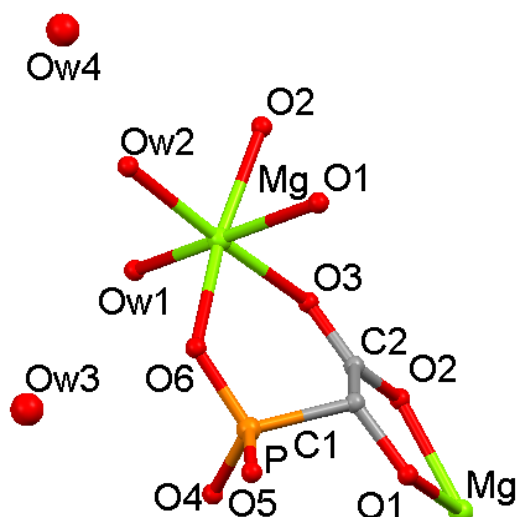
2.3.5. Κρυσταλλικές δομές

$\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με *Rbca* ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.¹³ Στο Σχήμα 2.15. παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 2.15. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Το άτομο του Mg βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής και είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-COO^-$, ένα από την ομάδα $-PO_3H^-$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $Mg-O(-PO_3H_2)$ $Mg-O(6)$ 2.060(5) Å, για $Mg-O(-COOH)$ είναι $Mg-O(3)$ 2.073(5) Å και $Mg-O(2)$ 2.066(5) Å, ο δεσμός $Mg-O(-OH)$ είναι $Mg-O(1)$ 2.119(5) Å ενώ οι δεσμοί $Mg-O(H_2O)$ είναι $Mg-O$ 2.141(6) Å και $Mg-O$ 2.129(6) Å.



Σχήμα 2.16. Η ασύμμετρη μονάδα του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-O(3) 1.2681(23) Å και C(2)-O(2) 1.2687(23) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O-C-O ομάδα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P(1)-O(4) 1.5549(22) Å, P(1)-O(6) 1.5298(21) Å, P(1)-O_H(5) 1.5353(22) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς P-O(4) και P-O(6) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την ομάδα O(4)-P-O(6).

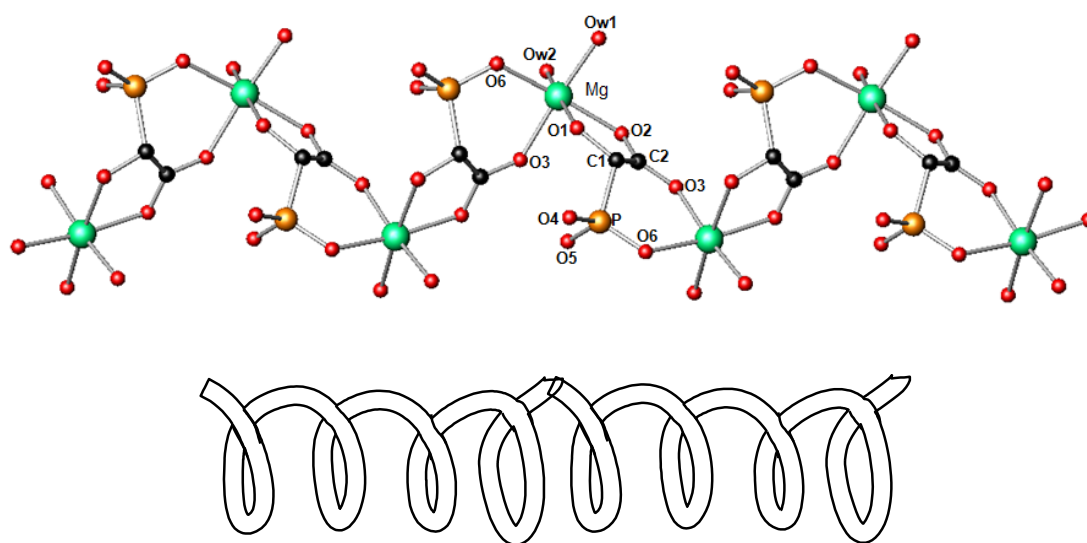
Το περιβάλλον συναρμογής του Mg μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες O-Mg-O από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Mg-O κυμαίνονται από 77.34(21)° έως 175.23(28)°.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν τέσσερα μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο του Mg. Τα άλλα δύο μόρια H₂O συμπληρώνουν τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

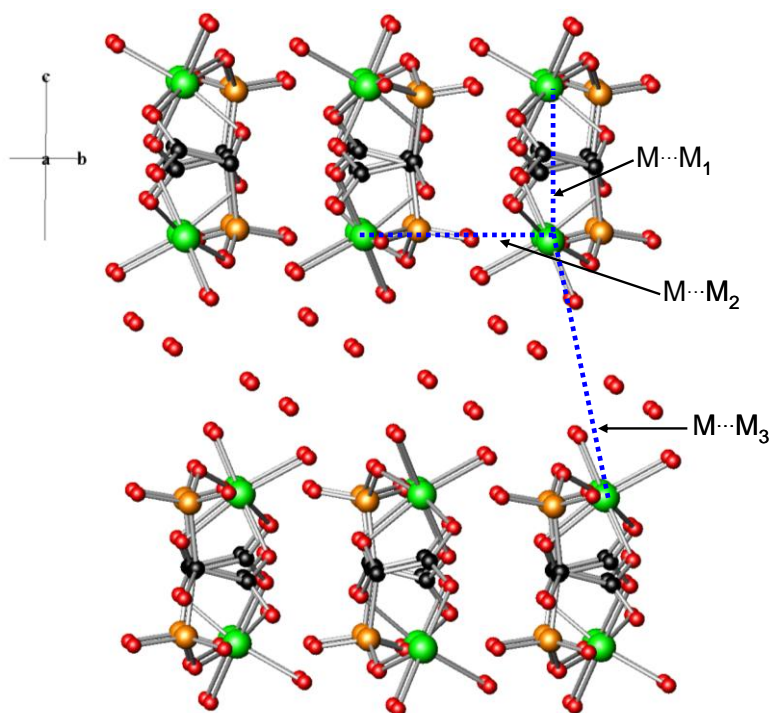
Κάθε μόριο ΗΡΑΑ αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε δύο άτομα Mg (μια καρβοξυλική και η ομάδα υδροξυλίου συναρμόζονται με το ένα άτομο Mg, ενώ το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλικής και ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας P-O συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Mg).

Αυτός ο τύπος πρόσδεσης δημιουργεί μία δομή 1D, καθώς σχηματίζεται μία ελικοειδής αλυσίδα, κατά τη διεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα a, με εναλλασσόμενες μονάδες μορίων ΗΡΑΑ και ατόμων Mg. Η διάταξη αυτή φαίνεται στο Σχήμα 2.17.



Σχήμα 2.17. Τμήμα της ελικοειδούς μονοδιάστατης αλυσίδας στο πλέγμα του $\{[Mg(HPA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ (πάνω τμήμα) και σχηματική αναπαράστασή του (κάτω τμήμα).

Οι αλυσίδες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου, στους οποίους συμμετέχουν τα συναρμοσμένα μόρια H_2O καθώς και τα μη συναρμοσμένα μόρια H_2O , κατά τη διεύθυνση των κρυσταλλογραφικών αξόνων b και c. Είναι χαρακτηριστικό ότι και τα δύο R και S ισομερή του ΗΡΑΑ συμμετέχουν στη δομή, καθώς στην διάταξη 1D εναλλάσσονται, σχηματίζοντας μια αλληλουχία $\cdots R-S-R-S \cdots$. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μονοδιάστατων αλυσίδων σε διεύθυνση κάθετη αυτής της αλυσίδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.18.



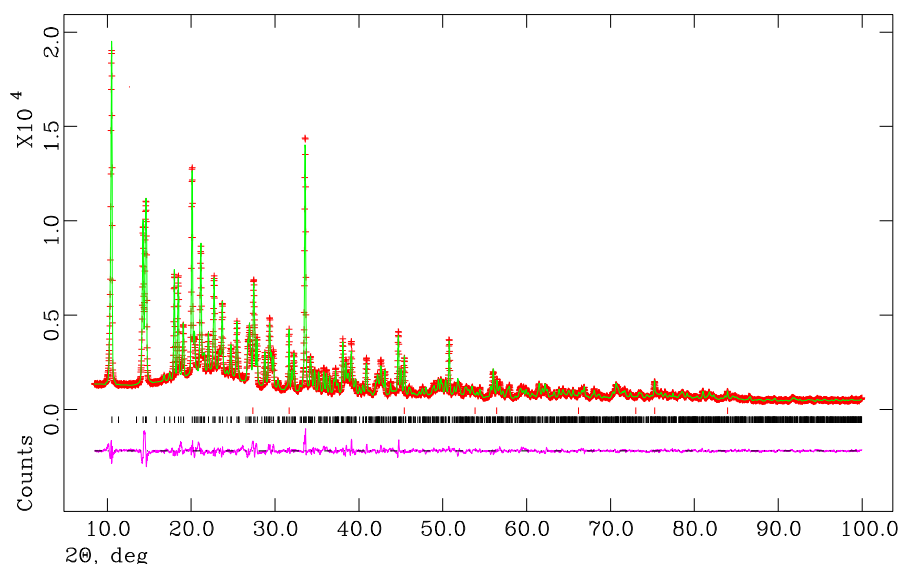
Σχήμα 2.18. Οι μονοδιάστατες αλυσίδες στο πλέγμα του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ κατά μήκος του άξονα a .

Το πολυμερές είναι ισοδομικό με το $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ (το οποίο θα περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3) με τη διαφορά ότι υπάρχουν τώρα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού αντί για ένα.

$\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η απώλεια των δύο μορίων νερού πλέγματος από τη δομή του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ (το οποίο παρασκευάστηκε σε pH 2), οδηγεί στη ένωση $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ (η οποία παρεσκευάστηκε σε pH 2.7 - 3.2). Η θεμελιώδης δομή της αλυσίδας έχει διατηρηθεί και μόνο τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί. Το πολυμερές είναι ισοδομικό με το $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η δομή αναλύθηκε με τη χρήση της μεθόδου Rietveld, χρησιμοποιώντας σαν αρχικό μοντέλο τη δομή του $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ που θα περιγραφεί σε επόμενο κομμάτι της μελέτης.

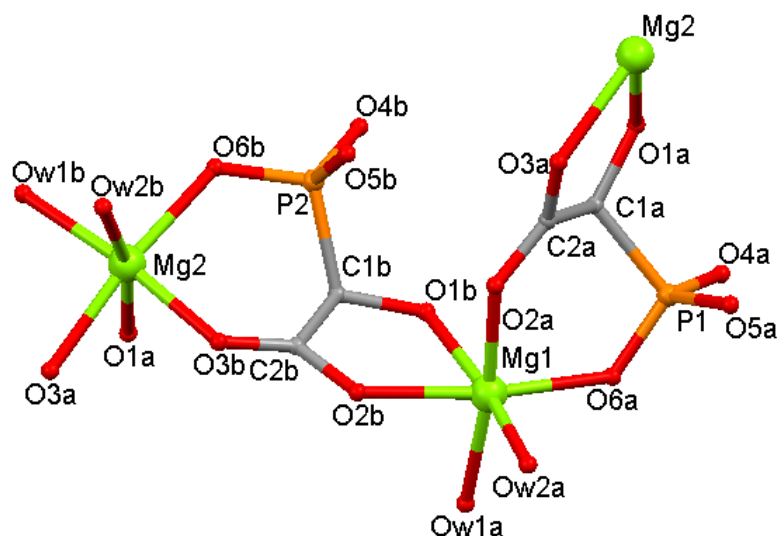
Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, με $P2_1/b11$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα

κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.¹³ Στο Σχήμα 2.19. παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 2.19. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$.

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.20. Περιέχει το διπλάσιο αριθμό ατόμων από αυτά της ασύμμετρης μονάδας του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Το πρώτο άτομο του μαγνησίου Mg_1 είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-COOH$, ένα από την ομάδα $-PO_3H_2$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $Mg-O(-PO_3H)$ $Mg-O(6a)$ 2.024(9) Å, για $Mg-O(-COO)$ είναι $Mg-O(2a)$ 2.055(11) Å και $Mg-O(2b)$ 2.080(10) Å, ο δεσμός $Mg-O(OH)$ είναι $Mg-O(1b)$ 2.171(10) Å ενώ οι δεσμοί $Mg-O(H_2O)$ είναι $Mg-O$ 2.144(11) Å και $Mg-O$ 2.133(11) Å.



Σχήμα 2.20. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$.

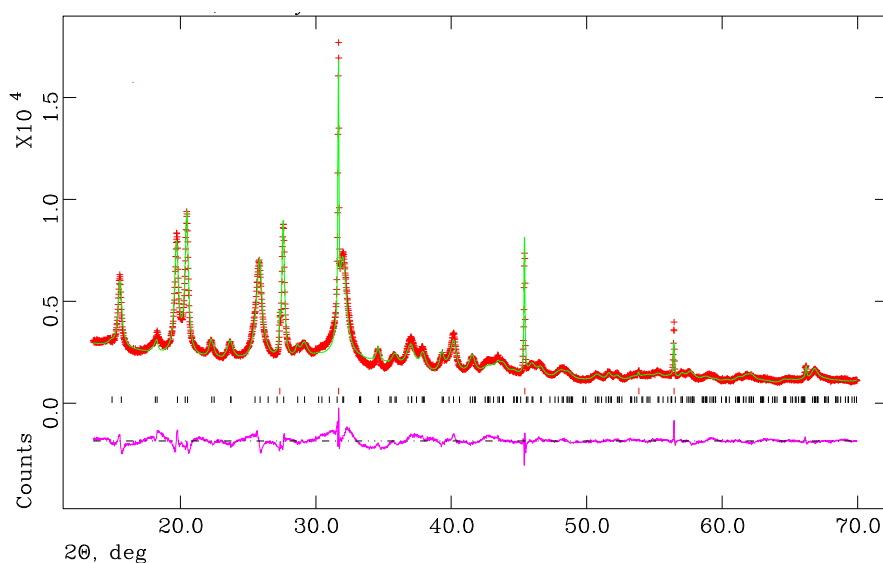
Το δεύτερο άτομο του μαγνησίου Mg_2 είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-COO^-$, ένα από την ομάδα $-PO_3H^-$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $Mg-O(-PO_3H)$ $Mg-O(6b)$ 2.087(10) Å, για $Mg-O(-COO)$ είναι $Mg-O(3a)$ 2.051(10) Å και $Mg-O(3b)$ 2.008(11) Å, ο δεσμός $Mg-O(OH)$ είναι $Mg-O(1a)$ 2.150(10) Å ενώ οι δεσμοί $Mg-O(H_2O)$ είναι $Mg-O$ 2.102(11) Å και $Mg-O$ 2.173(11) Å.

Το περιβάλλον συναρμογής των Mg_1 και Mg_2 μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες $O-Mg-O$ από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες $O-Mg_1-O$ κυμαίνονται από 73.4(4)° έως 173.3(6)°. Οι τιμές για τις γωνίες $O-Mg_2-O$ κυμαίνονται από 74.6(4)° έως 173.9(6)°.

$\{Mg(HPAA)\}_n$. Η απώλεια και των δύο συναρμοσμένων μορίων νερού στο ιόν του Mg από τη δομή του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ με τη θέρμανσή του στους 270 °C για τρεις ώρες, οδηγεί σε αναδιάταξη του πλέγματος και πιο συγκεκριμένα στην τρισδιάστατη 3D δομή του πολυμερούς συναρμογής $\{Mg(HPAA)\}_n$.

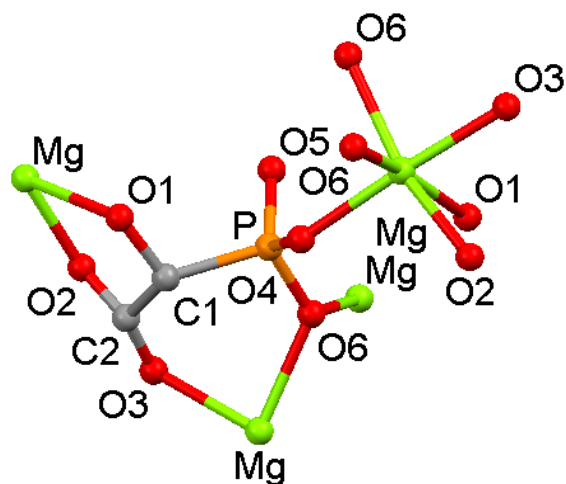
Επιβεβαιώθηκε με περιθλασιμετρία σκόνης ότι αυτή η νέα 3D φάση είναι ισοδομική με αυτή του $\{Cu(HPAA)\}_n$ (η τελευταία θα περιγραφεί στο Κεφάλαιο 3).

Το πολυμερές $\{Mg(HPAA)\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με $Pbca$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία¹³. Στο Σχήμα 2.21. παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 2.21. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{Mg(HPAA)\}_n$.

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.22. Το άτομο του Mg είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου από πέντε διαφορετικά μόρια HPAA. Οι αποστάσεις για το δεσμό Mg-O είναι Mg-O (-PO₃H) Mg-O(6) 2.136(16)Å, Mg-O(6) 2.232(16) Å, Mg-O(4) 2.148(15) Å, Mg-O(-COO⁻) Mg-O(2) 1.961(14) Å, Mg-O(3) 2.147(15) Å και για Mg-O(OH) είναι Mg-O(1) 2.238(13) Å.

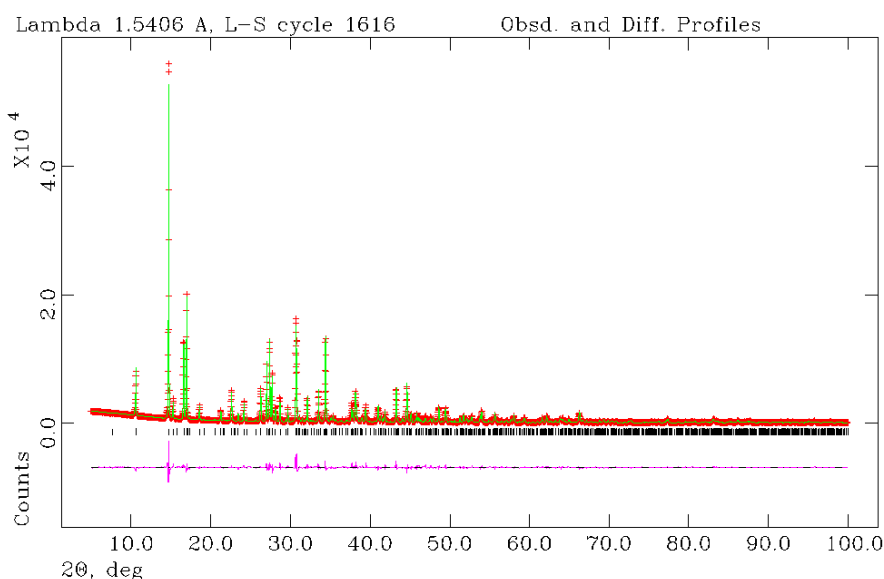


Σχήμα 2.22. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης $\{Mg(HPAA)\}_n$.

Όσον αφορά το περιβάλλον συναρμογής του Mg αυτό μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο, όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις στις γωνίες που παρουσιάζει η γεωμετρία του πολυμερούς από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Mg-O κυμαίνονται από $70.5(6)^\circ$ έως $176.2(9)^\circ$.

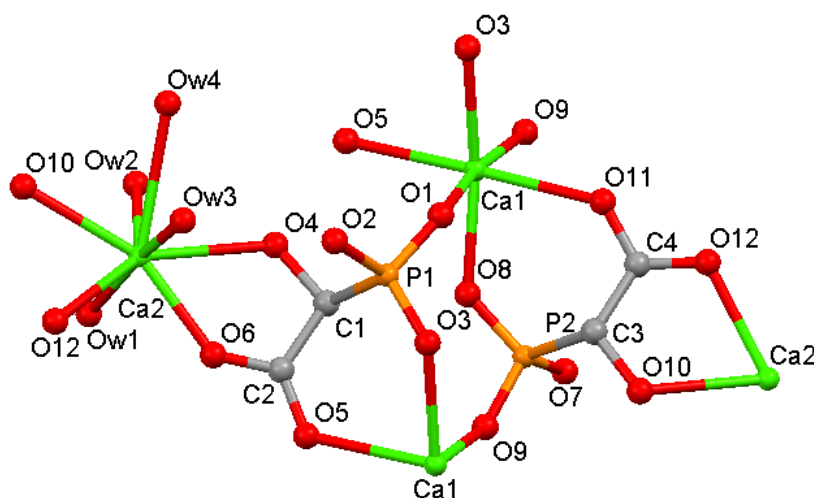
$\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$. Παρόλο που η ένωση αυτή είναι κρυσταλλική, δεν κατέστη εφικτό να απομονωθεί μονοκρυστάλλος για προσδιορισμό δομής με περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Όλες οι προσπάθειες οδήγησαν στην απομόνωση λεπτών βελλονοειδών κρυστάλλων που έδιναν την εντύπωση μονοκρυστάλλων, αλλά από τη συλλογή δεδομένων και την προσπάθεια επίλυσης της δομής επιβεβαιώθηκε ότι τελικά οι κρύσταλλοι ήταν «δίδυμοι» (twins). Έτσι η δομή αναλύθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X σκόνης και μεθόδους *ab initio*.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα με $P2_1nb$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.¹⁴ Στο Σχήμα 2.23. παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 2.23. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.24. Το πρώτο άτομο Ca είναι συναρμοσμένο με 6 άτομα οξυγόνου (τέσσερα O από τέσσερις φωσφονικές ομάδες προερχόμενες από τέσσερις $HPAA^{2-}$ υποκαταστάτες και δύο από $-COO^-$ ομάδες καρβοξυλίου). Το δεύτερο άτομο του Ca είναι συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου (δύο από δύο ομάδες υδροξυλίου και δύο από δύο $-COO^-$ ομάδες καρβοξυλίου, από δύο $HPAA^{2-}$ υποκαταστάτες αντίστοιχα, και τέσσερα από μόρια H_2O).



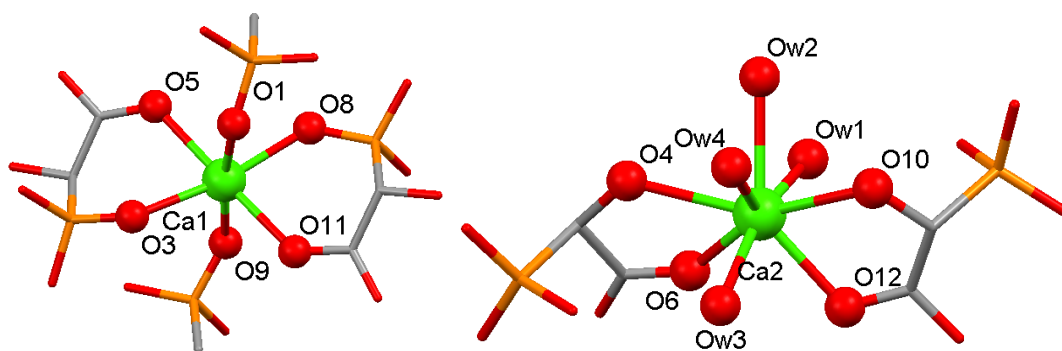
Σχήμα 2.24. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς για το πρώτο άτομο ασβεστίου Ca-O (-PO₃H₂) είναι Ca-O(1) 2.364(18) Å, Ca-O(3) 2.387(19) Å, Ca-O(8) 2.283(17) Å, Ca-O(9) 2.275(17) Å, για τους δεσμούς Ca-O (-COO) είναι Ca-O(5) 2.426(20) Å, Ca-O(11) 2.413(21) Å.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς για το δεύτερο άτομο ασβεστίου Ca-O (-COO) είναι Ca-O(6) 2.233(20) Å, Ca-O(12) 2.373(23) Å, για τους δεσμούς Ca-O (-OH) είναι Ca-O(4) 2.539(20) Å, Ca-O(10) 2.468(21) Å, για τους δεσμούς Ca-O (H₂O) είναι Ca-O(1) 2.199(25) Å, Ca-O(2) 2.537(27) Å, Ca-O(3) 2.474(24) Å, Ca-O(4) 2.850(27) Å.

Κάθε δις-ανιοντικός υποκαταστάτης ΗΡΑΑ²⁻ είναι συναρμοσμένος δια μέσου της φωσφονικής ομάδας με δύο CaO₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα ενώ δια μέσου της καρβοξυλικής με το ένα CaO₆ παραμορφωμένο οκτάεδρο και ένα CaO₈ πολυέδρο. Η ομάδα P-OH δεν συναρμόζεται.

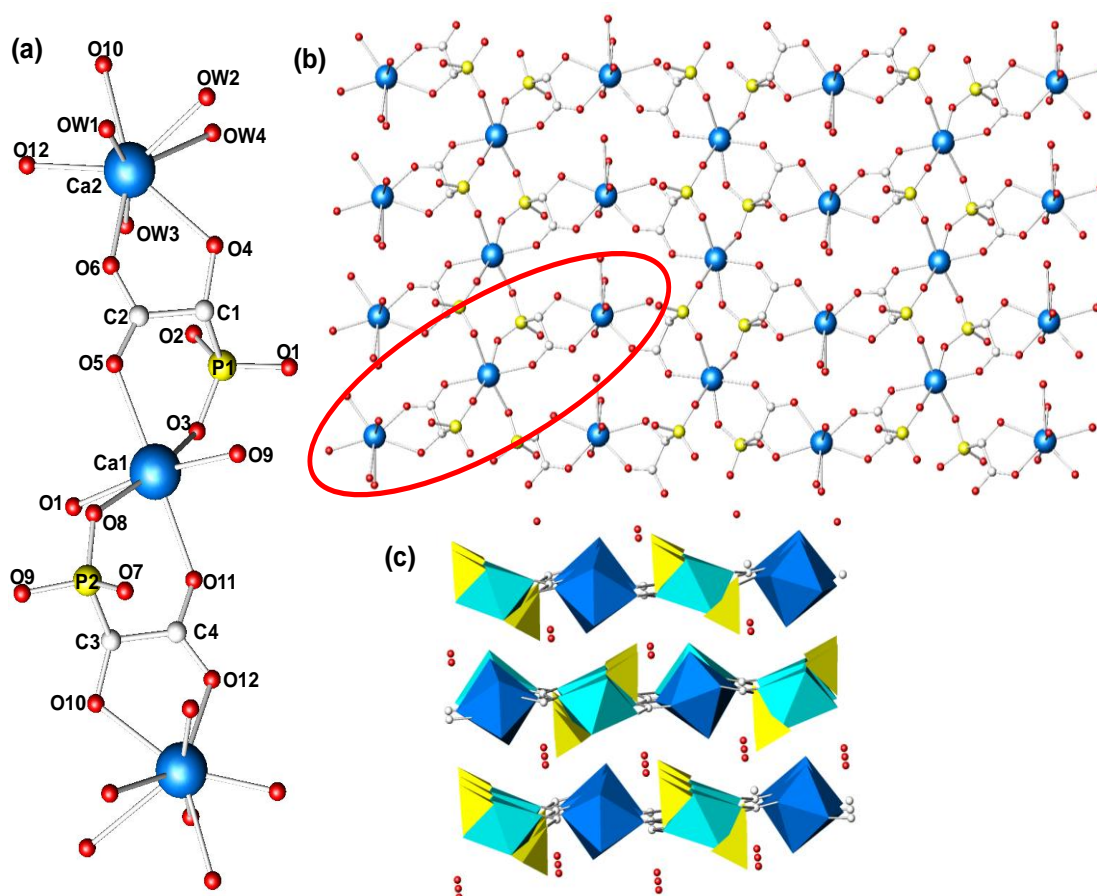
Υπάρχουν δύο άτομα Ca και δύο ΗΡΑΑ²⁻ υποκαταστάτες, καθώς και έξι μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα, τα τέσσερα συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Ca, ενώ τα άλλα δύο βρίσκονται στο χώρο ανάμεσα σε δύο επίπεδα της δομής και συμμετέχουν σε αυτή μέσω δεσμών υδρογόνου με την ελεύθερη φωσφονική ομάδα P-OH. Τα δύο κέντρα Ca με διαφορετικά περιβάλλοντα συναρμογής φαίνονται στο Σχήμα 2.25.



Σχήμα 2.25. Περιβάλλον συναρμογής των δύο κέντρων Ca στην κρυσταλλική δομή της ένωσης $\{[Ca(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου ΗΡΑΑ παραμένει αδιάσπαστη, η φωσφονική ομάδα μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη.

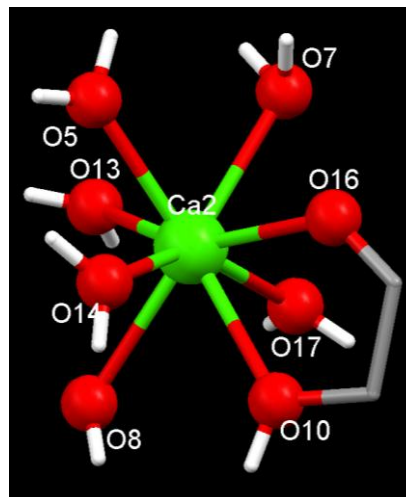
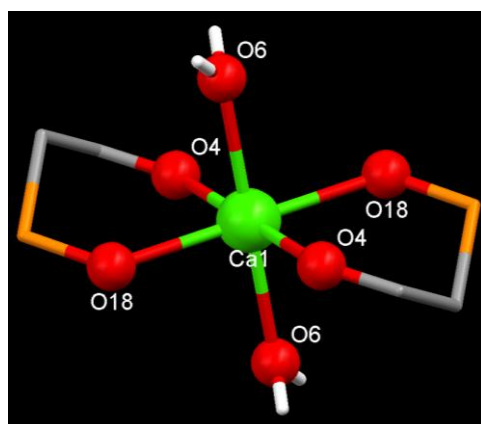
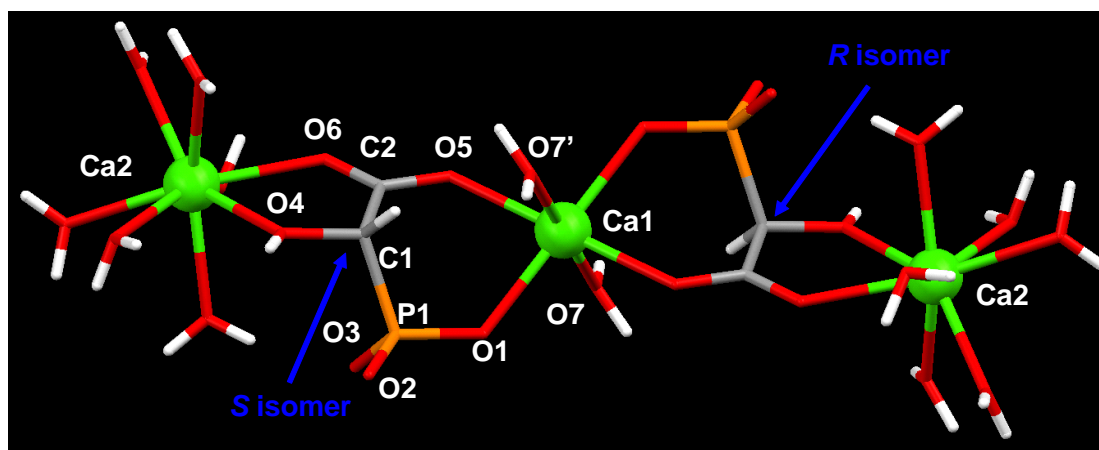
Αυτός ο τρόπος δέσμησης δημιουργεί φυλλόμορφη δομή, όπου η τριμερής μονάδα $\text{CaO}_8\text{-CaO}_6\text{-CaO}_8$ είναι δομικός λίθος των σχηματιζόμενων επιπέδων. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 2.26. Τα γειτονικά επίπεδα συνδέονται περισσότερο με δυνάμεις Van der Waals παρά με δεσμούς υδρογόνου, καθώς οι αποστάσεις ανάμεσα στα μόρια H_2O του πλέγματος ενός επιπέδου με τα άτομα οξυγόνου του γειτονικού επιπέδου, είναι μεγαλύτερες από 3.5 Å.



Σχήμα 2.26. Τμήματα του κρυσταλλικού πλέγματος της ένωσης $\{[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. (a) Η τριμερής μονάδα $\text{CaO}_8\text{-CaO}_6\text{-CaO}_8$ (b) Η σχηματιζόμενη δομή όπως φαίνεται κάθετα στον *a* άξονα (c) Η φυλλόμορφη δομή όπως φαίνεται κάθετα στον *c* άξονα.

[Ca₃(HPAA)₂(H₂O)₁₄]. Το μεταλλοφωσφονικό τριμερές [Ca₃(HPAA)₂(H₂O)₁₄] κρυσταλλώνει σε τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με P $\bar{1}$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.¹⁵

Στο σχηματιζόμενο τριμερές (Σχήμα 2.27), το κεντρικό άτομο Ca είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου ενώ τα δύο άτομα Ca στις δύο άκρες, είναι συναρμοσμένα με οκτώ άτομα οξυγόνου.



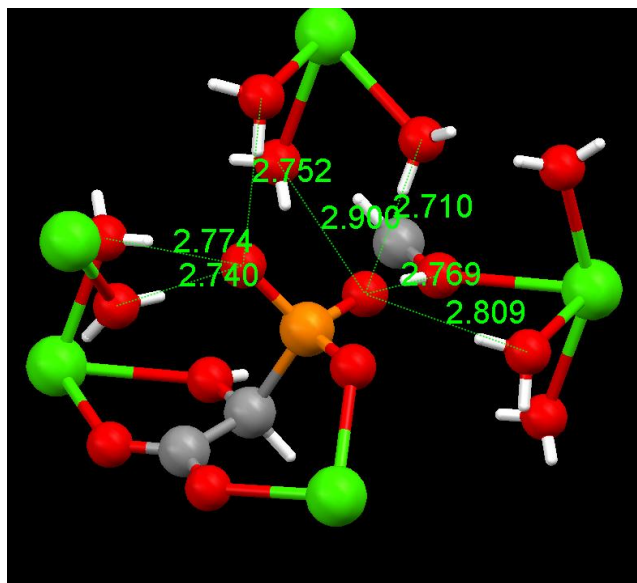
Σχήμα 2.27. Μοριακή δομή του γραμμικού τριμερούς [Ca₃(HPAA)₂(H₂O)₁₄] και περιβάλλοντα συναρμογής των δύο κέντρων ασβεστίου (Ca₁ και Ca₂).

Το κεντρικό άτομο Ca συναρμόζεται με δύο ΗΡΑΑ³⁻ υποκαταστάτες, μέσω μιας καρβοξυλικής και μιας φωσφονικής ομάδας από τον καθένα, καθώς και με δύο μόρια H₂O σε θέσεις trans. Το περιβάλλον συναρμογής του κεντρικού ατόμου Ca είναι ελαφρά παραμορφωμένο οκτάεδρο. Το περιβάλλον συναρμογής σε καθένα από τα δύο άτομα Ca στις άκρες του τριμερούς, είναι δις-επιστεγασμένο τριγωνικό πρισματικό (bicapped trigonal prism), καθώς συναρμόζονται μέσω της καρβοξυλικής και της υδροξυλικής ομάδας και έξι μορίων H₂O. Τα δύο ισομερή *R* και *S* του υποκαταστάτη συμμετέχουν στο γραμμικό τριμερές.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς του κεντρικού ατόμου ασβεστίου Ca-O (-PO₃) είναι Ca-O(1) 2.3101(9) Å, Ca-O(1) 2.3101(9) Å, Ca-O (-COO) είναι Ca-O(5) 2.3149(8) Å, Ca-O(5) 2.3150(8) Å, για τους δεσμούς Ca-O(H₂O) είναι Ca-O(7) 2.3718(10) Å, Ca-O(7) 2.3718(10) Å.

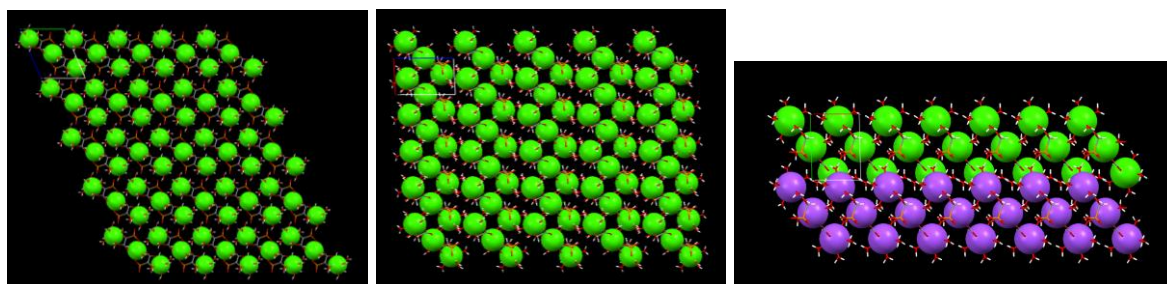
Οι αποστάσεις για το άτομο ασβεστίου που βρίσκεται στις άκρες του τριμερούς για το δεσμό Ca-O (-COO) είναι Ca-O(6) 2.3824(9) Å, για το δεσμό Ca-O (OH) είναι Ca-O(4) 2.4898(9) Å, για τους δεσμούς Ca-O(H₂O) είναι Ca-O(8) 2.5428(9) Å, Ca-O(9) 2.4202(10) Å, Ca-O(10) 2.4556(9) Å, Ca-O(11) 2.4157(10) Å, Ca-O(12) 2.5388(10) Å, Ca-O(13) 2.4168(10) Å.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου ΗΡΑΑ παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Η φωσφονάτο ομάδα -PO₃²⁻ είναι πλήρως αποπρωτονιωμένη, αλλά δεν συναρμόζεται με τα άτομα Ca, καθώς συμμετέχει σε επτά δεσμούς υδρογόνου, σταθεροποιώντας τη δομή του τριμερούς. Ειδικότερα το O(2) αλληλεπιδρά με τρία συναρμοσμένα H₂O σε άτομα Ca που βρίσκονται στις άκρες γειτονικών τριμερών (2.710–2.900 Å), καθώς και με την υδροξυλική ομάδα του ΗΡΑΑ. Το O(3) αλληλεπιδρά με τρία συναρμοσμένα H₂O σε άτομα Ca, με μία δια- και δύο ενδο-μοριακές αλληλεπιδράσεις (2.740-2.774 Å). Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται φαίνονται στο Σχήμα 2.28.



Σχήμα 2.28. Δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στη δομή του γραμμικού τριμερούς $[Ca_3(HPA)_2(H_2O)_{14}]$.

Η κρυσταλλική δομή του $[Ca_3(HPA)_2(H_2O)_{14}]$ θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως 0D. Δεν είναι πολυμερές συναρμογής. Οι τρόποι διευθέτησης του τριμερούς κατά τους άξονες a, b, και c παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.29. Τα άτομα ασβεστίου παίνονται ως υπερτονισμένες σφαίρες.



Σχήμα 2.29. Οι τρόποι διευθέτησης του τριμερούς $[Ca_3(HPA)_2(H_2O)_{14}]$ κατά τους άξονες a (αριστερά), b (κέντρο), και c (δεξιά).

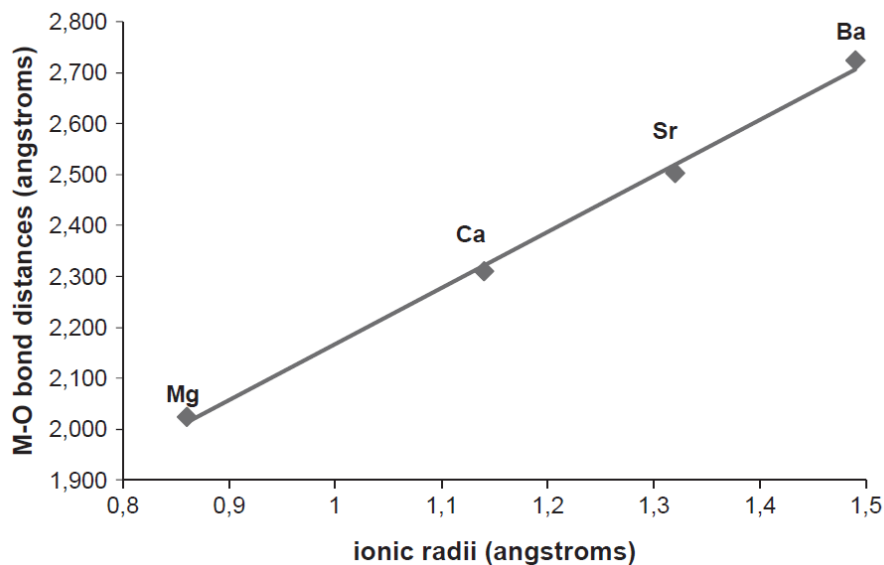
2.4. Συζήτηση

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πληθώρα ανόργανων-οργανικών υβριδίων που παρουσιάζουν εντυπωσιακά χαρακτηριστικά συναρτήσεως της κρυσταλλικής δομής τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή αυτών των υλικών είναι πολλοί: η φύση του μεταλλικού κέντρου (πιο συγκεκριμένα η οξειδωτική κατάσταση, η ιοντική ακτίνα και ο αριθμός συναρμογής), η φύση και ο αριθμός των λειτουργικών ομάδων του υποκαταστάτη, η παρουσία πρόσθετων λειτουργικών ομάδων στο μόριο του τελευταίου (καρβοξυλικές, σουλφονικές, άμινο και ύδροξυ ομάδες) καθώς και οι πειραματικές τους συνθήκες (μοριακή αναλογία αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση, pH, κτλ).

Η σύνθεση των μεταλλοφωσφονικών συνήθως διεξάγεται σε υδατικά διαλύματα ή σε μίγματα υδατικών/πολικών οργανικών διαλυτών όπως αλκοόλες, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και ακετόνη με αποτέλεσμα την ύπαρξη μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα, που συμμετέχουν σε εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των υπερμοριακών δομών και το σχηματισμό υλικών μίας, δύο και τριών διαστάσεων (1D, 2D, 3D).¹

Υπάρχει άμεσος συσχετισμός της ιοντικής ακτίνας των μεταλλικών κατιόντων στα μεταλλοφωσφονικά που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας αλκαλικές γαίες, με το μήκος δεσμού μετάλλου-οξυγόνου. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η ιοντική ακτίνα του μεταλλικού ιόντος τόσο αυξάνει και ο δεσμός M-O. Σχηματικά ο συσχετισμός αυτός φαίνεται στο Σχήμα 2.30.

Η πολυπλοκότητα των δομών αυτών αξίζει να μελετηθεί περισσότερο. Το γεγονός ότι το μέγεθος του μετάλλου αυξάνεται, αντανakλάται όχι μόνο στις τιμές των αποστάσεων M-O όπως είδαμε, αλλά και στον αριθμό συναρμογής του μεταλλικού κέντρου, καθώς και στο είδος των υποκαταστατών.



Σχήμα 2.30. Σχέση του μήκους δεσμού M-O με την ιοντική ακτίνα σε πολυμερή συναρμογής M-HPAA (M= Mg, Ca, Sr, Ba). Ελήφθη από την παραπομπή 9.

Το κατιόν Mg^{2+} που έχει το μικρότερο μέγεθος, συναρμόζει 6 υποκαταστάτες εκ των οποίων δύο είναι μόρια νερού. Τα δύο μόρια νερού θεωρήθηκαν προτιμότερα από τα μόρια του HPAA για λόγους αποφυγής στερεοχημικής παρεμπόδισης. Κάθε μόριο HPAA αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε δύο άτομα Mg. Η σχηματιζόμενη δομή είναι δομή αλυσίδας.

Το κατιόν Ca^{2+} με το αμέσως μεγαλύτερο μέγεθος, συναρμόζει 6 ή 8 υποκαταστάτες εκ των οποίων τέσσερις είναι μόρια νερού. Βλέπουμε ότι αυξήθηκε ο αριθμός των υποκαταστατών. Στο 6-συναρμοσμένο κέντρο δεν υπάρχουν μόρια νερού, προτιμήθηκαν δηλαδή μόρια HPAA μεγαλύτερα σε μέγεθος. Κάθε μόριο HPAA αποτελεί πενταδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε τρία άτομα Ca. Η σχηματιζόμενη δομή είναι φυλλόμορφη σε pH = 2.

Στην τιμή pH = 7.3, πάλι το κατιόν Ca^{2+} συναρμόζει 6 (εκ των οποίων 2 μόρια νερού) ή 8 υποκαταστάτες (εκ των οποίων 6 μόρια νερού). Κάθε μόριο HPAA αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε τρία άτομα Ca. Η σχηματιζόμενη δομή είναι ένα τριμερές. Είναι όμως χαρακτηριστικό ότι η αντικατάσταση δύο εκ των μορίων νερού που συναρμόζονται στα άτομα Ca

που βρίσκονται στις άκρες του τριμερούς, καθώς και του κεντρικού ατόμου στο τριμερές, θα οδηγούσε σε μια υποθετική φυλλόμορφη δομή.

Το κατιόν Sr^{2+} λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του, είναι συναρμοσμένο με 8 υποκαταστάτες, οι τρεις είναι μόρια νερού. Έχουμε δηλαδή ένα μόριο ΗΡΑΑ να αντικαθιστά ένα μόριο νερού σε σχέση με τη δομή του ασβεστίου. Κάθε μόριο ΗΡΑΑ είναι συναρμοσμένο με τρία άτομα Sr και δρα ως τετραδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε αυτά τα τρία κέντρα. Η σχηματιζόμενη δομή είναι φυλλόμορφη.¹

Το μεγαλύτερο από τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών το κατιόν του Ba^{2+} είναι συναρμοσμένο με 9 υποκαταστάτες, δύο εκ των οποίων είναι μόρια νερού. Ξανά έχουμε τη συναρμογή περισσοτέρων μορίων ΗΡΑΑ, μεγαλύτερων σε μέγεθος. Κάθε μόριο ΗΡΑΑ δρα ως εξαδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε πέντε άτομα Ba. Η σχηματιζόμενη δομή είναι τρισδιάστατη.¹

Η προσπάθεια να συσχετίσουμε την οξειδωτική κατάσταση του μεταλλικού ιόντος με το μήκος δεσμού μετάλλου-οξυγόνου, δείχνει ότι δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση, φαινόμενο που επίσης παρατηρείται στα μεταλλοφωσφονικά πολυμερή.⁹

Όσον αφορά στο σχηματισμό των δομών που αναφέρθηκαν, μπορούμε να παρατηρήσουμε για το Ca-ΗΡΑΑ σύστημα ότι η τριμερής μονάδα $\text{CaO}_8\text{-CaO}_6\text{-CaO}_8$ είναι κοινό χαρακτηριστικό και των δύο δομών σε pH 2 και 7.3. Η δομή σε pH 2 είναι φυλλόμορφη όπως και η δομή Cd-ΗΡΑΑ, η οποία θα περιγραφεί στο Κεφάλαιο 3. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη είναι παρόμοιος ανάμεσα στις δύο αυτές δομές, εντούτοις η τελική δομή του Ca-ΗΡΑΑ διαφέρει από αυτήν του Cd-ΗΡΑΑ, καθώς στην τελευταία έχουμε επαναλαμβανόμενη την τριμερή μονάδα $\text{CdO}_7\text{-CdO}_6\text{-CdO}_7$.

Στον Πίνακα 2.3. έχουν συγκεντρωθεί πληροφορίες για όλα τα πολυμερή συναρμογής που περιέχουν τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ.

Πίνακας 2.3. Επισκόπηση των μεταλλο-υδροξυφωσφοξικών υβριδίων που έχουν συντεθεί με γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου/υποκαταστάτη 1:1.¹³

Φάση/στοιχειομετρία	Ακρωνύμιο ^a	Παραπομπή
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	M-L-2-2-1D	M = Mg, Co, Zn ¹³
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_2]H_2O$	M-L-2-1-1D	M = Cu; ^{16b} Ni ¹³
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_2]$	M-L-2-0-1D	M = Ni; ^{16a} Cu; ^{16c} Mg, Co, Zn ¹³
$[Sr\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_3]H_2O$	Sr-L-3-1-2D	[1]
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_2]$	M-L-2-0-2D	M = Fe, Mn, Co, Zn; ^{17a} Mg ¹³
$Na_2[Cd_2\{O_3PCH(OH)CO_2\}_2(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$	CdNa-L-1.5-1-2D	[17c]
$[enH_2][M_2\{O_3PCH(OH)CO_2\}_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	M[enH ₂] _{0.5} -L-1-1-2D	M = Fe; ^{17d} Co ^{17b}
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}(H_2O)_2]$	M-L-2-0-3D	M = Sr; Ba ¹
$[M\{HO_3PCH(OH)CO_2\}]$	M-L-0-0-3D	M = Cu; ^{16c} Mg, Co, Ni, Zn ¹³
$[NaM\{O_3PCH(OH)CO_2\}]$	MNa-L-0-0-3D	M = Co; ^{18a-b} Mn; ^{18a,b} Fe; ^{18a,18c} Zn; ^{18a} Mg ¹³
$[AZn\{O_3PCH(OH)CO_2\}]$	ZnA-L-0-0-3D	A = NH ₄ ⁺ , K ⁺ ¹³
$[Mg_{0.5}Cd\{O_3PCH(OH)CO_2\}]$	CdMg _{0.5} -L-0-0-3D	[18d]

^a Στον παραπάνω Πίνακα ο συμβολισμός Mg-L-x-y-zD ερμηνεύεται ως εξής: L είναι ο υποκαταστάτης ΗΡΑΑ, x είναι ο αριθμός μορίων νερού που είναι συναρμοσμένα με το Mg, y είναι ο αριθμός μορίων νερού που βρίσκονται στο πλέγμα (lattice waters) και z είναι η «διαστατικότητα» του υλικού (0D, 1D, 2D, 3D).

2.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα του παρόντος Κεφαλαίου μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω σημεία:

- (1) Παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά τέσσερα νέα υλικά με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ και τα ιόντα αλκαλικών γαιών Mg, Ca.
- (2) Τα δύο υλικά με Mg είναι ισοδομικά πολυμερή με δομή αλυσίδας, για την τιμή pH=2 η δομή παρουσιάζει δύο συναρμοσμένα μόρια νερού και δύο μόρια νερού πλέγματος, για υψηλότερες τιμές pH (2.5-3.2) η δομή έχει δύο συναρμοσμένα μόρια νερού καθώς τα μόρια νερού πλέγματος έχουν απομακρυνθεί. Ένα επιπρόσθετο πολυμερές με

τριδιάστατη δομή, προέκυψε από τη θέρμανση του αρχικού υλικού σε τιμή $pH=2$, καθώς έχουν απομακρυνθεί και τα συναρμοσμένα μόρια νερού.

- (3) Τα υλικά με Ca παρουσιάζουν δύο διαφορετικές δομές, φυλλόμορφη για το πρώτο σε τιμή $pH=2$ και δομή συμπλόκου-τριμερούς για το δεύτερο σε τιμή $pH=7.3$, με χαρακτηριστικό μια επαναλαμβανόμενη τριμερή δομική μονάδα και στις δύο δομές.
- (4) Καταγράφηκε ισχυρή γραμμική εξάρτηση του μήκους δεσμού M-O με την ιοντική ακτίνα των μεταλλικών κατιόντων στα μεταλλοφωσφονικά που συντέθησαν χρησιμοποιώντας αλκαλικές γαίες.
- (5) Αυξανόμενης της ιοντικής ακτίνας του μετάλλου αλκαλικών γαιών, αυξάνεται και ο αριθμός συναρμογής του μεταλλικού κέντρου καθώς και το είδος των υποκαταστατών.
- (6) Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στα μεταλλοφωσφονικά υλικά είναι εξαιρετικά διαδεδομένοι και συμβάλλουν στην σταθεροποίηση των δομών.

2.6. Βιβλιογραφία

- (1) (a) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 679-683. (b) Demadis K. D.; Papadaki M.; Raptis R. G.; Zhao H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4835-4836.
- (2) Ruibiao F.; Shengmin H.; Xintao W. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 945-952.
- (3) Boultif A.; Louer D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724-731
- (4) Altomare A.; Camalli M.; Cuocci C.; Giacobozzo C.; Moliterni A.; Rizzi R. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197-1202.
- (5) Rietveld H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.

- (6) (a) Toby B. H. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210-221 (b) Larson A.C.; von Dreele R.B. *Los Alamos National Laboratory, Report No. LA-UR-86-748*, **2000**.
- (7) Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- (8) Sheldrick G. M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- (9) Demadis, K.D.; Stavgiannoudaki, N. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*. Clearfield, A.; Demadis, K.D. Editors, The Royal Society of Chemistry, London: **2012**, Chapter 14, pp. 438.
- (10) Stunzi H.; Perrin D.D. *J. Inorg. Biochem.* **1979**, *10*, 309.
- (11) Demadis, K.D.; Raptis, R.G.; Baran, P. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 119.
- (12) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience: New York, **1997**.
- (13) Colodrero, R.M.P.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 761–768.
- (14) Colodrero, R.M.P.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Rius, J.; Choquesillo-Lazarte, D.; García-Ruiz, J.M.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713.
- (15) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Cisarova, I. *ACS-Appl. Mater. Interf.* **2010**, *2*, 1814.
- (16) (a) Li, J.; Dong, D.; Huang C.; Sun Z.; Zhu Y. *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, 2348-2349 (b) Lodhia S.; Turner A.; Papadaki M.; Demadis K.D.; Hix, G. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1811-1822. (c) Demadis K.D.; Papadaki M.; Aranda M.A.G.; Cabeza A.; Oliveira-Pastor P.; Sanakis Y. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 357-364.
- (17) (a) Fu R.; Xiang S.; Zhang H.; Zhang J.; Wu X. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1795-1799. (b) Zhang Y.-Y.; Zeng M.-H.; Qi Y.; Sang S.-Y.; Liu Z.-M. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 33-36. (c) Sun Z.; Chen H.; Liu Z.; Cui L.; Zhu Y.; Zhao Y.; Zhang J.; You W.; Zhu Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 283-286 (d) Cui L.; Sun Z.; Chen H.; Meng L.; Dong D.; Tian C.; Zhu Z.; You W. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 1247-1252.

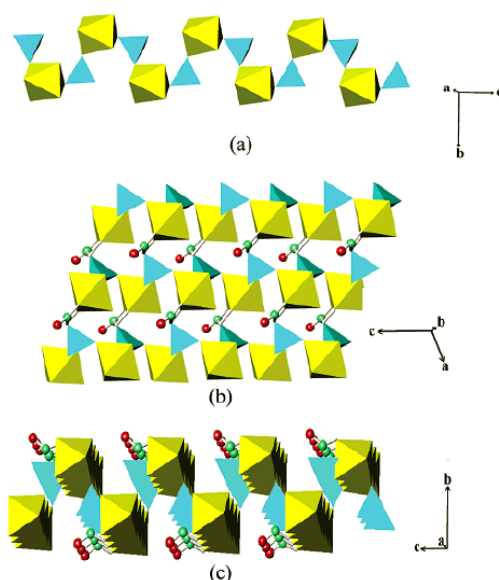
(18) (a) Lai Z.; Fu R.; Hu S.; Wu X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5439-5446 (b) Cui L.; Sun Z.; Chen H.; Meng L.; Dong D.; Tian C.; Zhu Z.; You W. *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 1247-1254 (c) Li J.; Zhu Y.-Y.; Huang C.-Y.; Sun z.-G.; Dong D.-P. *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, m2350 (d) Sun Z.; Cui L.; Liu Z.; Meng L.; Chen H.; Dong D.; Zhang L.; Zhu Z.; You W. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 999-1001.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Μετάλλων Μεταπτώσεως (Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Mn) με ΗΡΑΑ.

3.1. Εισαγωγή

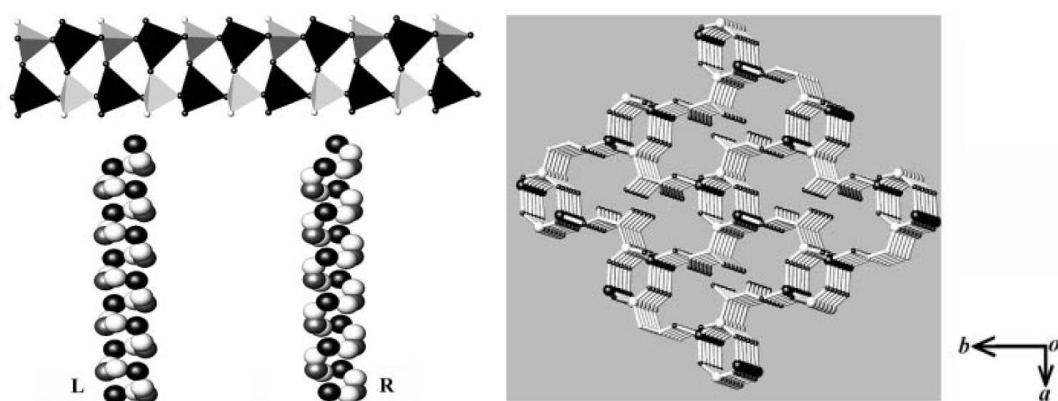
Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί οι συνθέσεις (κυρίως κάτω από υδροθερμικές συνθήκες) και οι κρυσταλλικές δομές σχετικά μικρού αριθμού μεταλλοφωσφονικών υλικών με βάση το ΗΡΑΑ και ιόντα μετάλλων μεταπτώσεως. Κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί μια συνοπτική περίληψη αυτών των αποτελεσμάτων.

Η ερευνητική ομάδα του Wu δημοσίευσε σειρά ισοδομικών μεταλλοφωσφονικών υλικών με γενικό τύπο $[M(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ όπου $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$. Τα υλικά αυτά συντετέθησαν σε τιμές pH (ανάλογα με τη συγκεκριμένη σύνθεση) 2,0 με 3,5. Η δομή των υλικών αυτών είναι φυλλόμορφη (Σχήμα 3.1), και τα υλικά αυτά είναι ουδέτερα.¹ Τα δις-διάστατα φύλλα συγκρατώνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται σε οκταεδρικό πεδίο συναρμογής.



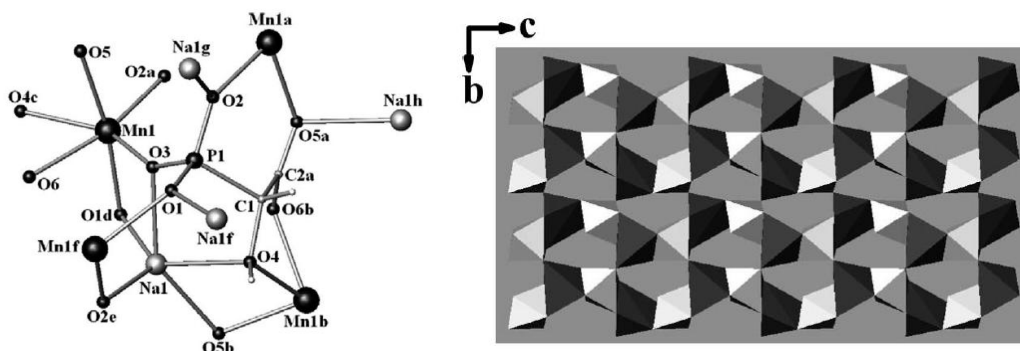
Σχήμα 3.1. Τρεις διαφορετικές όψεις της δομής των υλικών $[M(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$): (a) κυματοειδής αλυσίδα, (b) δομή δύο διαστάσεων, και (c) κυματοειδής αλυσίδα σε δύο διαστάσεις. Ελήφθη από την παραπομπή 1.

Σε αντίθεση με την προαναφερθείσα συνθετική πορεία, με αύξηση του pH στην τιμή 4.12 και σε υδροθερμικές συνθήκες, λαμβάνεται διαφορετικό προϊόν στην αντίδραση Zn^{2+} με ΗΡΑΑ. Ο μοριακός τύπος του υλικού βρέθηκε να είναι $[(NH_4)Zn(HΡΑΑ)]$ και η δομή του μπορεί να περιγραφεί ως τρισδιάστατη, «ανοικτού πλαισίου» με τα ιόντα NH_4^+ να γεμίζουν τα κανάλια της δομής, (Σχήμα 3.2).²



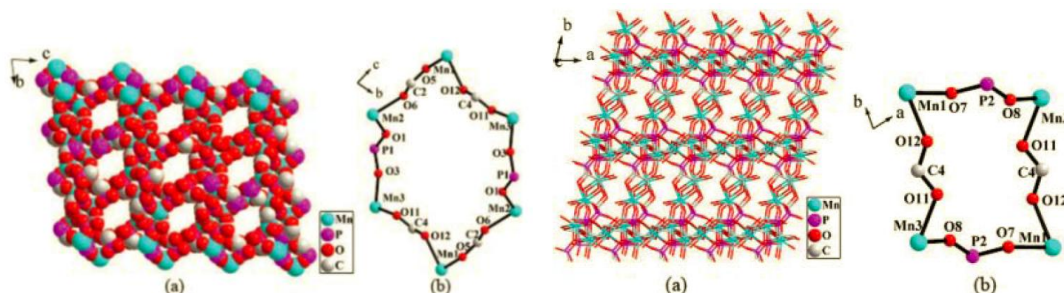
Σχήμα 3.2. Κρυσταλλική δομή του υλικού $[(NH_4)Zn(HΡΑΑ)]$. Τα κατιόντα NH_4^+ γεμίζουν τα κανάλια της δομής (δεξιά εικόνα). Ελήφθη από την παραπομπή 2.

Η ομάδα του Wu ανέφερε σειρά υλικών που ενσωματώνουν (εκτός από το στοιχείο μεταπτώσεως) ιόντα αλκαλίων. Για παράδειγμα, τα ισοδομικά υλικά $[NaM(HΡΑΑ)]$ (όπου $M = Mn, Fe, Co, Zn$), τα οποία συντέθηκαν με υδροθερμικές αντιδράσεις (σε pH 2,84), παρουσιάζουν τρισδιάστατες δομές, (Σχήμα 3.3).³ Η παρουσία Na^+ στο τελικό προϊόν οφείλεται στην προσθήκη NaF , σαν αντιδραστήριο κρυστάλλωσης (mineralization agent).



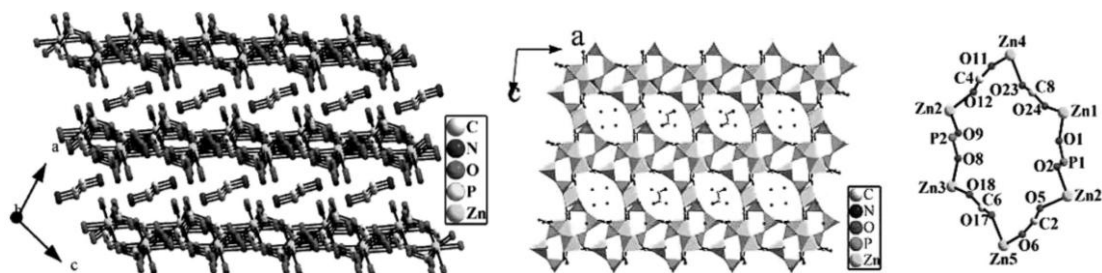
Σχήμα 3.3. Κρυσταλλική δομή των ισοδομικών υλικών $[\text{NaM}(\text{HPAA})]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$), όπου φαίνεται το περιβάλλον συναρμογής του Na^+ (πεντασυναρμοσμένο) Mn^{2+} (εξασυναρμοσμένο, O_h). Ελήφθη από την παραπομπή 3.

Τα μεταλλοφωσφονικά $[(\text{NH}_4)\text{Mn}_{2.5}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ και $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)_{0.5}\text{Mn}_{2.5}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ έχουν συντεθεί από την ομάδα του Sun, παρουσία οργανικών βάσεων 2-(1-piperazino)ethylamine (σε pH 5,0) και butylenediamine (σε pH 6,0), αντίστοιχα. Προφανώς κατά τη διάρκεια σχηματισμού του υλικού $[(\text{NH}_4)\text{Mn}_{2.5}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ έχει λάβει χώρα διάσπαση της οργανικής βάσης και παραγωγή ιόντων NH_4^+ τα οποία και ενσωματώνονται στην τελική δομή. Και οι δυο ενώσεις παρουσιάζουν ανιοντικές δομές ανοικτού πλαισίου με τα κατιόντα NH_4^+ και $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)^{2+}$ να γεμίζουν αντίστοιχα τα κανάλια της κάθε δομής, (Σχήμα 3.4).⁴



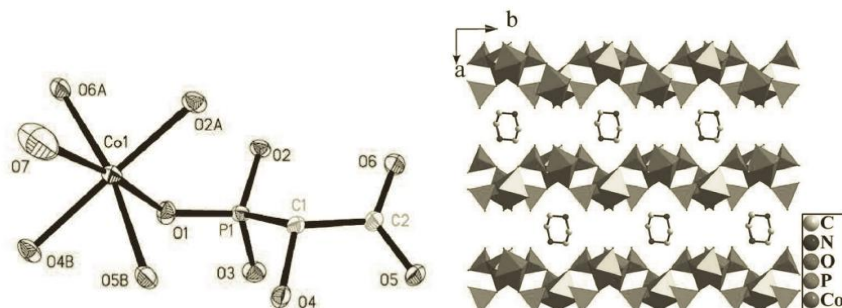
Σχήμα 3.4. Κρυσταλλική δομή των υλικών $[(\text{NH}_4)\text{Mn}_{2.5}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (αριστερά) και $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)_{0.5}\text{Mn}_{2.5}(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (δεξιά). Τα κατιόντα NH_4^+ και $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)^{2+}$ γεμίζουν αντίστοιχα τα κανάλια της κάθε δομής. Ελήφθη από την παραπομπή 4.

Τα υλικά $[(\text{enH}_2)_{0.5}\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ και $[(\text{enH}_2)_{0.5}\text{Zn}_5(\text{HPAA})\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (en = ethylenediamine) συντετέθησαν με υδροθερμικές αντιδράσεις (σε pH 6,0 και 4,0, αντίστοιχα) και παρουσιάζουν επίσης τρισδιάστατες δομές ανοικτού πλαισίου με τα κατιόντα $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)^{2+}$ να γεμίζουν τα κανάλια των δομών, Σχήμα 3.4.⁵



Σχήμα 3.5. Κρυσταλλική δομή των υλικών $[(\text{enH}_2)_{0.5}\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (αριστερά) και $[(\text{enH}_2)_{0.5}\text{Zn}_5(\text{HPAA})\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (δεξιά). Τα κατιόντα $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)^{2+}$ γεμίζουν αντίστοιχα τα κανάλια της κάθε δομής, όπως φαίνεται. Ελήφθη από την παραπομπή 5.

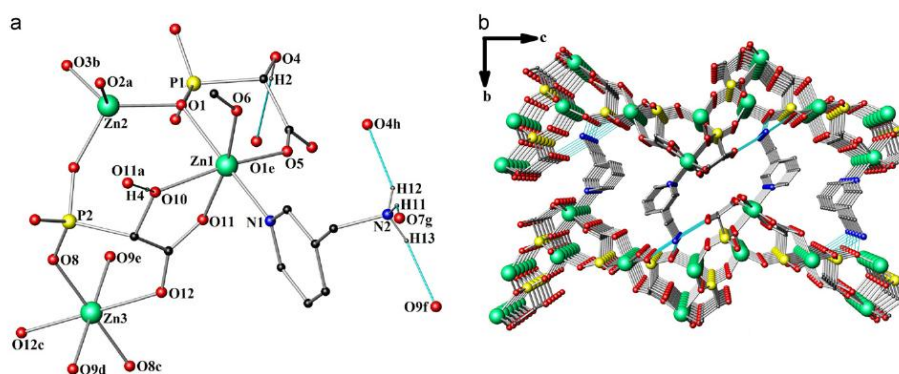
Τα μεταλλοφωσφονικά $[(\text{pzH}_2)_{0.5}\text{M}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ όπου M = Co, Ni, Zn, και pz = piperazine, παρασκευάστηκαν κάτω από υδροθερμικές συνθήκες σε τιμή pH 5,0. Είναι ισοδομικά και παρουσιάζουν φυλλόμορφες δομές, με τα κατιόντα πιπεραζίνης να τοποθετούνται ανάμεσα στα επίπεδα των δομών, (Σχήμα 3.5).⁶



Σχήμα 3.6. Κρυσταλλική δομή των ισοδομικών υλικών $[(pzH_2)_{0.5}M(HPAA)(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ όπου $M = Co, Ni, Zn$, και $pz = piperazine$. Τα κατιόντα pz^{2+} βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των στιβάδων, όπως φαίνεται. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

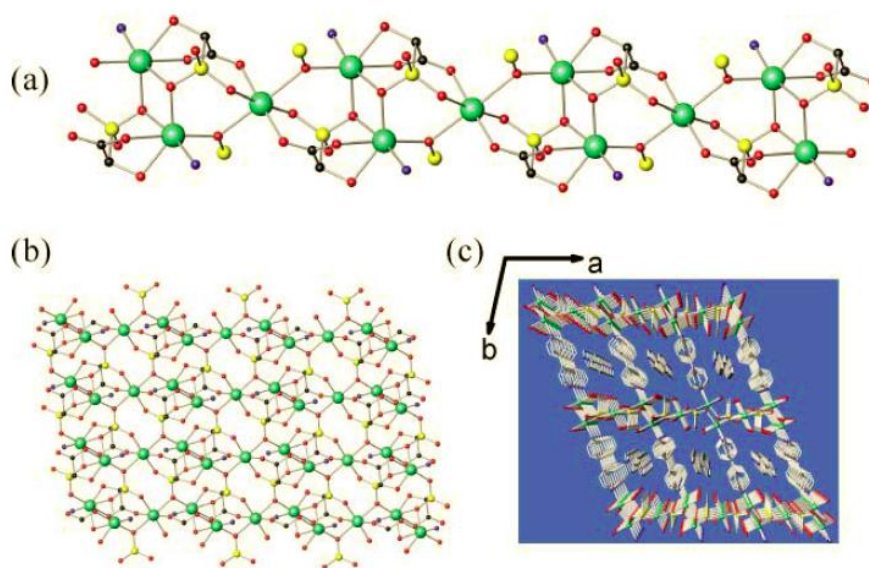
Επίσης, έχουν δημοσιευτεί υλικά με βάση τον σκελετό μέταλλο στοιχείου μεταπτώσεως-HPAA τα οποία ενσωματώνουν διαφορετικά κατιόντα, οργανικά ή ανόργανα. Για παράδειγμα, το υλικό $(DMA)_2[Zn_2(HPAA)_3] \cdot 3H_2O$ ($DMA = dimethylammonium$ cation),⁷ το $[(C_5H_{14}N_2)_{0.5}Zn_5(HPAA)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($C_5H_{14}N_2 = 2\text{-methyl-piperazine}$),⁸ $(en)_{0.5}[Co(HPAA)(H_2O)] \cdot H_2O$,⁹ $(en)[Fe_2(HPAA)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$,¹⁰ $NaFe[(HPAA)]$,¹¹ $(en)[Sb_2(HPAA)_2]$,¹² $[Cu(HPAA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$,¹³ $Mg_{0.5}Cd[HPAA]$,¹⁴ Όλα αυτά τα υλικά αποτελούνται από ανιοντικούς σκελετούς με το (οργανικό ή ανόργανο) κατιόν να διαδραματίζει ρόλο αντισταθμιστικού ιόντος.

Τέλος, σκόπιμο θα ήταν να αναφέρουμε κάποια ενδιαφέροντα υλικά που ενσωματώνουν το μεταλλικό ιόν, τον υποκαταστάτη HPAA και έναν δεύτερο υποκαταστάτη. Σαν πρώτο παράδειγμα αναφέρεται το υλικό $[Zn_5(HPAA)_4(C_6H_9N_2)_2]$ ($C_6H_9N_2 = 3\text{-picolyamine}$), (Σχήμα 3.7).¹⁵ Το ιόν Zn^{2+} βρίσκεται σε οκταεδρικό πεδίο υποκαταστατών και είναι συναρμοσμένο (εκτός από το HPAA) και από το N του ετεροαρωματικού δακτυλίου της αμίνης.



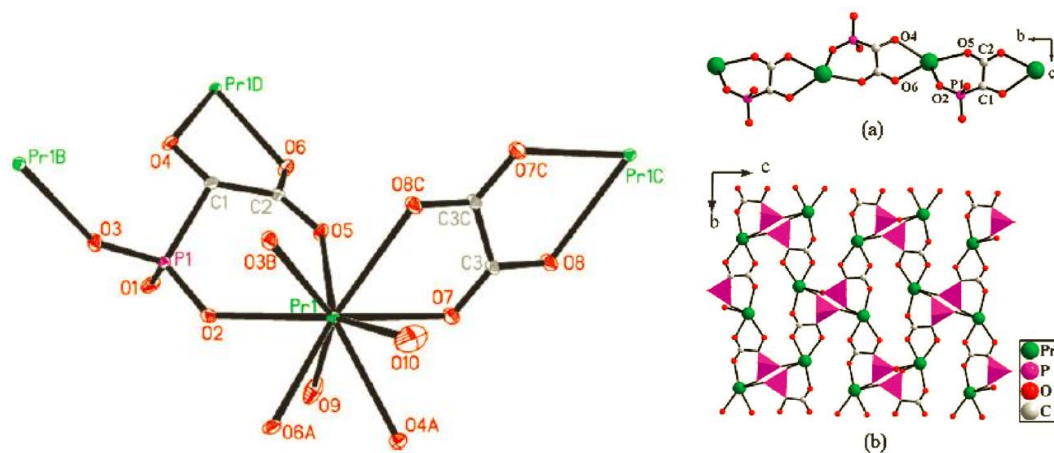
Σχήμα 3.7. Κρυσταλλική δομή του υλικού $[Zn_5(HPAA)_4(C_6H_9N_2)_2]$ ($C_6H_9N_2 = 3\text{-picolyamine}$). Ελήφθη από την παραπομπή 15.

Επιπροσθέτως, έχουν αναφερθεί τα υλικά $[\text{Mn}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{HPAA})_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})_{0.5}$ και $[\text{Co}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPAA})_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})_{0.5}$ όπου 4,4'-bipy = 4,4'-διπυριδίνη. Τα υλικά αυτά έχουν συντεθεί με υδροθερμικές αντιδράσεις και παρουσιάζουν τρισδιάστατες υποστηλωμένες δομές με μονοδιάστατα κανάλια 1D, (Σχήμα 3.8).¹⁶ Στις προαναφερθείσες δομές η 4,4'-bipy βρίσκεται συναρμοσμένη με το μεταλλικό κέντρο, αλλά ένα δεύτερο, πρωτονιωμένο μόριό της διαδραματίζει το ρόλο αντισταθμιστικού ιόντος στο ανιοντικό πλέγμα.



Σχήμα 3.8. Κρυσταλλική δομή του υλικού $[\text{Mn}_3(4,4'\text{-bipy})(\text{HPAA})_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})_{0.5}$. Ελήφθη από την παραπομπή 16.

Τέλος, έχουν παρασκευαστεί και δομικώς χαρακτηριστεί τα ισοδομικά υλικά $[\text{Ln}(\text{HPAA})(\text{ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (όπου Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, ox = διανιόν του οξαλικού). Τα υλικά αυτά ενσωματώνουν και τους δύο υποκαταστάτες HPAA και οξαλάτο. Τμήματα της δομής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9.¹⁷



Σχήμα 3.9. Κρυσταλλική δομή του υλικού $[Pr(HPAA)(ox)_{0.5}(H_2O)_2] \cdot H_2O$. Αριστερά φαίνεται το περιβάλλον συναρμογής του Pr, και δεξιά τμήμα της φυλλόμορφης δομής. Ελήφθη από την παραπομπή 17.

3.2. Πειραματικό μέρος

3.2.1. Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά του Κεφαλαίου 2.

3.2.2. Χημικά αντιδραστήρια

Ρακεμικό μείγμα *R,S*-HPAA (50% w/w (68.5 % w/v) υδατικό διάλυμα με την εμπορική ονομασία Belcor 575) προμηθεύτηκε από την εταιρία Biolabs, UK. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις. Υδατοδιαλυτά άλατα μετάλλων ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$) ήταν εμπορικά δείγματα (από τις εταιρίες EM Science Merck και Fisher) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

3.2.3. Χημικές συνθέσεις

[Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O (pH = 2). Όγκος διαλύματος HPAA (0.2 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 0.878 mmol) αναμειγνύεται με 25 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 0.149 g CuCl₂•2H₂O (0.878 mmol) έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 2 με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1 M. Το διαυγές, ελαφρά γαλάζιο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου ακάλυπτο (για να εξατμισθεί ο διαλύτης). Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται κρύσταλλοι μπλε χρώματος του προϊόντος. Απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα. Η στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε για το [Cu(HPAA)(H₂O)₂] ή C₂H₇O₈PCu: C 9.46 % , H 2.76 % . Βρέθηκε C 9.87 % , H 2.68 % . Όπως θα συζητηθεί αργότερα με την έκθεση του προϊόντος στον αέρα λαμβάνει χώρα απώλεια ενός μορίου νερού από το [Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O.

{Cu(HPAA)}_n. Η άνυδρη φάση του υλικού [Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O λαμβάνεται με θέρμανσή του στους 120 °C για 2 ώρες. Η απώλεια των μορίων νερού (συναρμοσμένων και πλέγματος) συνοδεύεται από μετατροπή της δομής από 1D σε 3D. Το φαινόμενο αυτό θα συζητηθεί παρακάτω.

[Zn(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂ (pH = 2.5 - 2.8). Όγκος διαλύματος HPAA (0.2 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 0.878 mmol) αναμειγνύεται με 25 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 0.119 g ZnCl₂ (0.878 mmol) έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στις τιμές 2.5 - 2.8, με την προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1 M. Το διαυγές, άχρωμο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου ακάλυπτο (για να εξατμισθεί ο διαλύτης). Μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών σχηματίζεται λευκό κρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηραθεί στον αέρα. Υπολογίστηκε για το προϊόν [Zn(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂ με μοριακό τύπο C₂H₁₁O₁₀PZn: C 8.24 % , H 3.80 % . Βρέθηκε C 7.85 % , H 2.35 % .

[Zn(HPAA)(H₂O)₂] (pH = 3.1 - 3.3). Η συνθετική πορεία που περιγράφηκε παραπάνω ακολουθείται και σε αυτή την περίπτωση, με τη διαφορά ότι το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στις τιμές 3.1 - 3.3. Υπολογίστηκε για το πολυμερές [Zn(HPAA)(H₂O)₂] με μοριακό τύπο C₂H₇O₈PZn: C 9.40 %, H 2.76 %. Βρέθηκε C 9.49 %, H 2.77 %.

[Co(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂. Όγκος διαλύματος HPAA (2 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 8.78 mmol) αναμειγνύεται με 250 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 2.089 g CoCl₂·6H₂O (8.78 mmol) έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 3.77 με σταδιακή προσθήκη (στάγδην) διαλυμάτων NaOH 5M και 1M. Το διαυγές, ελαφρά ροζ διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου ακάλυπτο (για να εξατμισθεί ο διαλύτης). Μετά από επτά ημέρες σχηματίζεται μικροκρυσταλλικό ροζ προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Υπολογίστηκε για το προϊόν [Co(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂ με μοριακό τύπο C₂H₁₁O₁₀PCo: C 8.423%, H 3.890%. Βρέθηκε C 8.617% , H 2.762%.

[Ni(HPAA)(H₂O)₂]·H₂O και [Ni(HPAA)(H₂O)₂]. Όγκος διαλύματος HPAA (2 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 8.78 mmol) αναμειγνύεται με 200 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 1.138 g NiCl₂·H₂O (8.78 mmol) έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 2 με προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1 M. Το διαυγές, ελαφρά πράσινο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου ακάλυπτο (για να εξατμισθεί ο διαλύτης). Μετά από επτά ημέρες σχηματίζεται μικροκρυσταλλικό πράσινου χρώματος προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Με βάση το διάγραμμα XRD που ελήφθη, το υλικό αποτελείται από δύο

φάσεις (όπως θα συζητηθεί αργότερα αυτές είναι $[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$), οπότε δεν έγινε στοιχειακή ανάλυση στο δείγμα.

$[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4$. Όγκος διαλύματος HPAA (0.2 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 0.878 mmol) αναμειγνύεται με 25 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 0.161 g CdCl_2 (0.878 mmol) έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 2 με προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 1 M. Το διαυγές άχρωμο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία, σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διάφανοι κρύσταλλοι του προϊόντος. Απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα. Υπολογίστηκε για το προϊόν $[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4$ με μοριακό τύπο $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{Cd}_4\text{O}_{34}\text{P}_4$: C 7.72 %, H 2.59 %. Βρέθηκε C 7.93 %, H 2.40 %.

$[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$. Όγκος διαλύματος HPAA (0.4 mL, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 1.756 mmol) αναμειγνύεται 25 mL απιονισμένου νερού και το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 7.3 με προσθήκη (στάγδην) διαλύματος NaOH 5 M. Στη συνέχεια 0.297 g $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1.756 mmol) διαλύονται σε 25 mL απιονισμένου νερού και το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 7.3. Τα δύο προαναφερθέντα διαλύματα αναμειγνύονται υπό ανάδευση. Μετά την ανάδευση παρατηρείται σχηματισμός γέλης (gel), η οποία αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο επτά ημερών σχηματίζεται μικροκρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα.

3.2.4. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων ενώσεων των μετάλλων μεταπτώσεως με τον υποκαταστάτη HPAA δίνονται

στον Πίνακα 3.1. Πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 3.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις M-HPAA (M = Cu, Zn, Cd, Mn(Na)).

Ενωση	$\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$	$\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	$\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$
Μοριακός τύπος	C ₂ H ₉ O ₉ PCu	C ₂ H ₇ O ₈ PCu	C ₂ H ₃ O ₆ PCu
Μοριακό βάρος	271.60	246.53	214.54
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Ορθορομβικό	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pbca	Pbca	Pbca
a (Å)	8.623(3)	8.7008(5)	8.60953(13)
b (Å)	9.893(3)	9.9600(6)	9.89223(14)
c (Å)	18.924(5)	17.0108(9)	11.73140(16)
α (deg)	90.0	90.0	90.0
β (deg)	90.0	90.0	90.0
γ (deg)	90.0	90.0	90.0
V (Å ³)	1614.3(8)	1474.14(18)	999.133(29)
Z	8	8	8
Wavelength (Å)	0.71073	1.5406	1.5406
Index ranges	-11 < h < 11, -12 < k < 13, -24 < l < 20	0 < h < 7, 0 < k < 8, 0 < l < 16	0 < h < 9, 0 < k < 10, 0 < l < 12
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
2θ range (°)		7.0134-79.9774	13.016-109.98399
Data/Restrains/ Parameters	1962 / 0 / 138		
N° reflections	11181		
R _{wp}	-	0.1519	0.0657

R_p	-	0.1069	0.0504
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0315$, $wR2 = 0.0646$	-	-
R indices (all data)	$R1 = 0.0413$, $wR2 = 0.0673$	-	-

Ενωση	$\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$	$\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$
Μοριακός τύπος	$C_2H_{11}O_{10}PZn$	$C_2H_7O_8PZn$
Μοριακό βάρος	291.47	255.44
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pbca	Pbca
a (Å)	8.55368(10)	8.74511(16)
b (Å)	9.79697(13)	9.83590(18)
c (Å)	21.89928(34)	16.8469(4)
α (deg)	90.0	90.0
β (deg)	90.0	90.0
γ (deg)	90.0	90.0
V (Å³)	1835.16(5)	1449.10(6)
Z	8	8
Wavelength (Å)	1.5406	1.5406
Index ranges	$0 < h < 8$, $0 < k < 10$, $0 < l < 22$	$0 < h < 8$, $0 < k < 9$, $0 < l < 16$
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
V (Å³atom⁻¹)	1614.3(8)	15.09
ρ_{calc} (g.cm⁻³)	2.030	2.277
2θ range (°)	4.01-99.99	5.02-99.98
Data/Restrains/Parameters	5352/21/80	5175/20/57
N° reflections	1692	742
R_{wp}	0.0563	0.0848

R _p	0.0440	0.0614
R _F	0.0257	0.0421

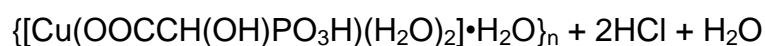
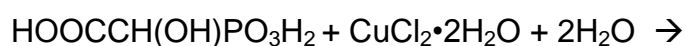
Ενωση	$\{[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$	$\{[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]\}_n$
Μοριακός τύπος	C ₈ H ₃₂ Cd ₄ O ₃₄ P ₄	Mn ₂ Na ₂ P ₂ C ₄ O ₁₇ H ₂₄
Μοριακό βάρος	1244.81	393.85
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P -1	P ₂ /c
a (Å)	7.488(6)	10.540(2)
b (Å)	11.024(9)	20.580(4)
c (Å)	22.633(18)	10.000(2)
α (deg)	89.638(14)	90.00
β (deg)	89.996(15)	99.07(3)
γ (deg)	89.924(13)	90.00
V (Å ³)	1868(3)	2142.0(7)
Z	2	6
Wavelength (Å)	0.71073	0.80000
Index ranges	-9<h<9, -13<k<13, -25<l<27	-11<h<11, -20<k<20, -11<l<11
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
2θ range (°)	1.80-26.28	2.20-26.20
Data/Restrains/ Parameters	7300/0/439	2357/0/298
N ^o reflections	7300	2357
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1000, wR2 = 0.2579	R1 = 0.1675, wR2 = 0.3769
R indices (all data)	R1 = 0.1090, wR2 = 0.2649	R1 = 0.1732, wR2 = 0.3830

3.3. Αποτελέσματα

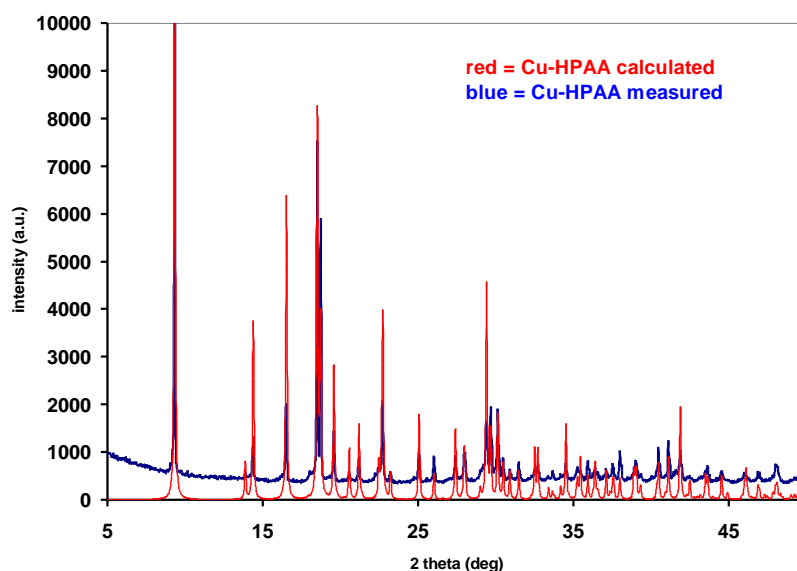
3.3.1. Σύνθεση

Cu-HPAA, [Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O. Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HPAA,¹⁸ στο pH της σύνθεσης (pH = 2) έχουν απομακρυνθεί δύο πρωτόνια (ένα από την καρβοξυλομάδα και ένα από την φωσφονική ομάδα) από το μόριο του HPAA με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι [OOCCH(OH)PO₃H]²⁻. Με την προσθήκη των ιόντων Cu²⁺ σε μεριακή αναλογία Cu:HPAA 1:1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται ουδέτερο πολυμερές συναρμογής.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής:

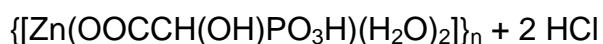
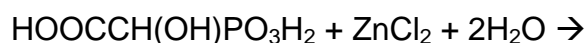
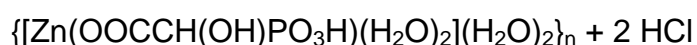
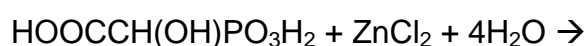


Το προϊόν {[Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O}_n μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί απόλυτα με το θεωρητικό (κατόπιν προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής, βλ. παρακάτω), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10.



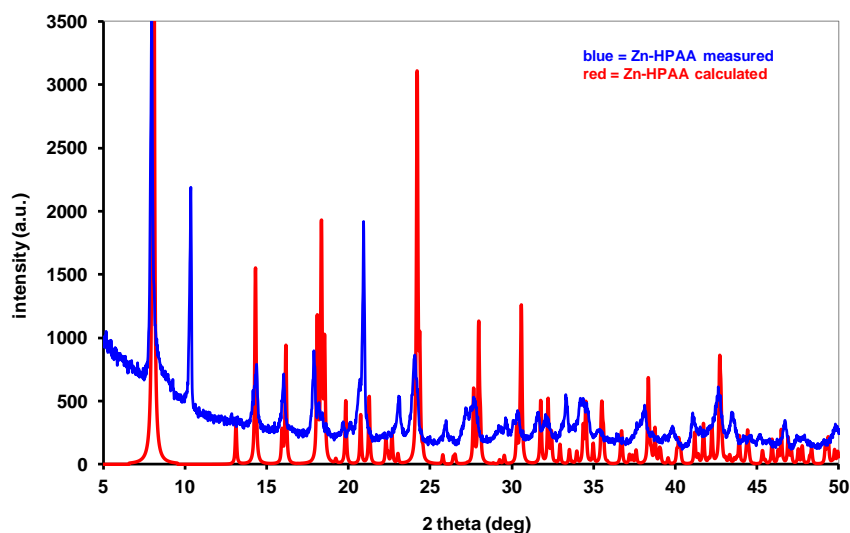
Σχήμα 3.10. Πειραματικό και θεωρητικό διάγραμμα XRD του {[Cu(HPAA)(H₂O)₂]•H₂O}_n.

Zn-HPAA, $[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2$ και $[Zn(HPAA)(H_2O)_2]$. Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HPAA,¹⁸ στις τιμές pH της σύνθεσης (< 3,5) το μόριο του HPAA έχει απωλέσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[OOCCH(OH)PO_3H]^{2-}$. Με την προσθήκη των ιόντων Zn^{2+} σε αναλογία Zn:HPAA 1:1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζονται τα ουδέτερα πολυμερή συναρμογής. Οι αντιδράσεις σχηματισμού είναι οι εξής:



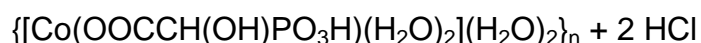
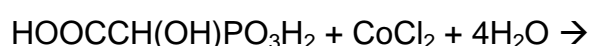
Όπως θα συζητηθεί και στην παράγραφο περιγραφής των δομών, τα δύο αυτά προϊόντα παρουσιάζουν την ίδια μονοδιάστατη δομή (1D), με μόνη διαφορά τον αριθμό των μορίων νερού πλέγματος που βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων. Προφανώς η τιμή του pH της σύνθεσης επηρεάζει την ενσωμάτωση των μορίων του νερού στο πλέγμα, άγνωστο με ποιον ακριβώς τρόπο.

Το προϊόν $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X και βρέθηκε ότι το πειραματικό διάγραμμα XRD συμφωνεί με το θεωρητικό (κατόπιν προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής, βλ. παρακάτω), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11. Παρατηρούνται όμως προσμείξεις απο το υλικό $[Zn(HPAA)(H_2O)_2]$.

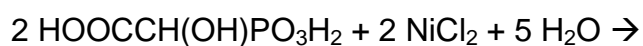


Σχήμα 3.11. Πειραματικό και θεωρητικό διάγραμμα XRD του $\{[\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$.

Co-HPAA, $[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Σύμφωνα με τις τιμές pK_a του HPAA,¹⁸ στις τιμές pH της σύνθεσης ($\text{pH} = 3.77$) το μόριο του HPAA έχει απωλέσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}]^{2-}$. Με την προσθήκη των ιόντων Co^{2+} σε αναλογία $\text{Co}:\text{HPAA}$ 1:1 και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές συναρμογής. Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής:



Ni-HPAA, $[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Όπως προαναφέρθηκε, και σε αυτή την περίπτωση το αρνητικό φορτίο του HPAA («2-») αντισταθμίζεται από το φορτίο του κατιόντος Ni^{2+} επιτρέποντας το σχηματισμό ουδέτερου πολυμερούς συναρμογής. Δυστυχώς, λαμβάνεται μείγμα προϊόντων, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

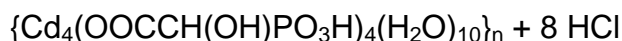
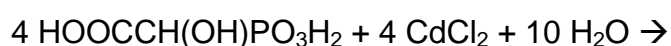




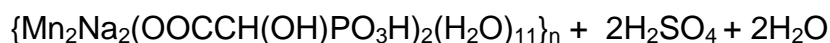
+



Cd-HPAA, $[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4$. Με βάση την ανάλυση που έγινε προηγουμένως για τα άλλα M-HPAA υλικά, η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής:



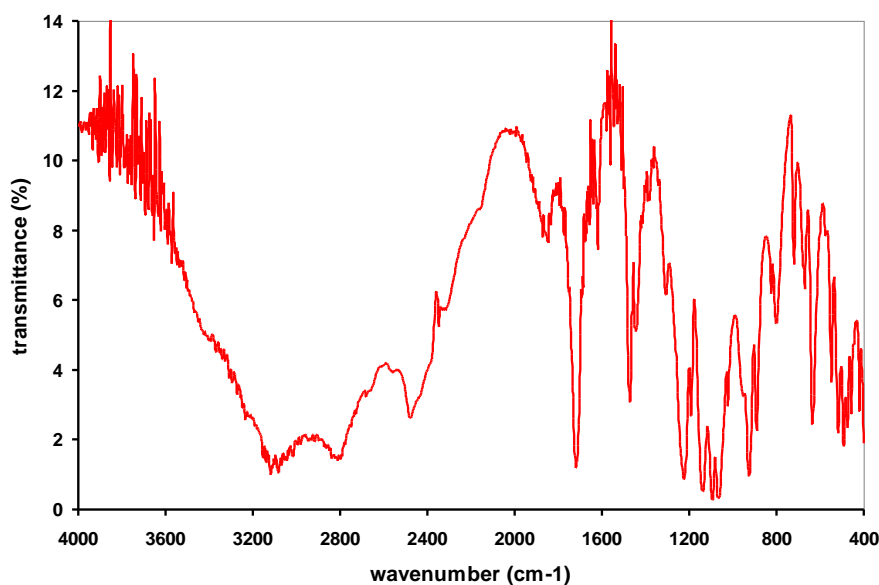
NaMn-HPAA, $[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]$. Σύμφωνα με τις τιμές pKa του HPAA,¹⁸ στο pH της σύνθεσης (pH = 7.3) το μόριο του HPAA έχει χάσει και τα *τρία* όξινα πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $[\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3]^{3-}$. Είναι προφανές ότι δημιουργία πλέγματος το οποίο ενσωματώνει μόνο το τρις-ανιοντικό HPAA και το κατιόν Mn^{2+} θα υπολειπόταν θετικού φορτίου. Όμως, εφόσον η ρύθμιση του pH έγινε με NaOH, το διάλυμα περιέχει ικανό αριθμό ιόντων Na^+ . Έτσι, η σχηματιζόμενη δομή ενσωματώνει τα κατιόντα Na^+ για την πλήρη εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου. Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς είναι η εξής:



2.3.2. FT-IR

HPAA. Το φάσμα FT-IR του ελεύθερου HPAA παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στα 1734 cm^{-1} οφειλόμενη στη ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ της ελεύθερης καρβοξυλικής ομάδας (-COOH) και ισχυρές

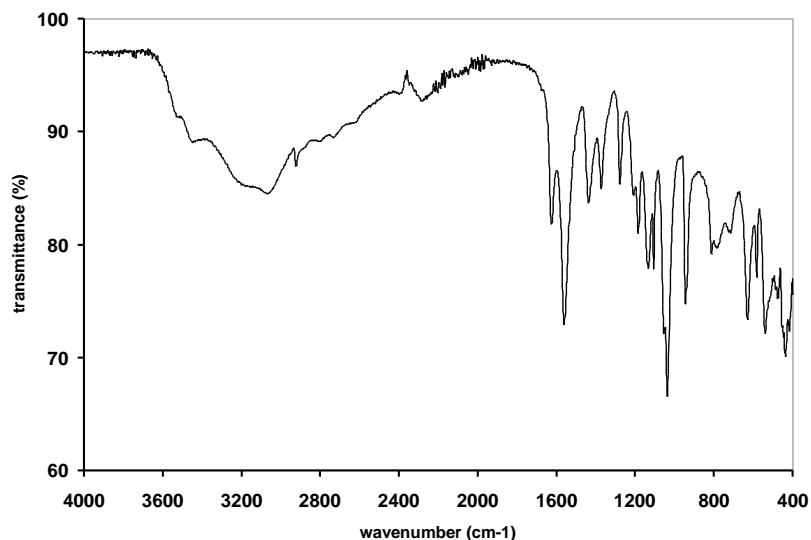
αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στην περιοχή $900-1250\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στις $\nu(\text{P}=\text{O})$ και $\nu(\text{P}-\text{O})$ δονήσεις έκτασης (Σχήμα 3.12).¹⁹



Σχήμα 3.12. Φάσμα FT-IR του ελεύθερου (μη συναρμοσμένου) οξέος ΗΡΑΑ.

$\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13 εμφανίζει έντονες κορυφές στα 1558 cm^{-1} οφειλόμενες στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και ασθενείς κορυφές στα 1436 cm^{-1} οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

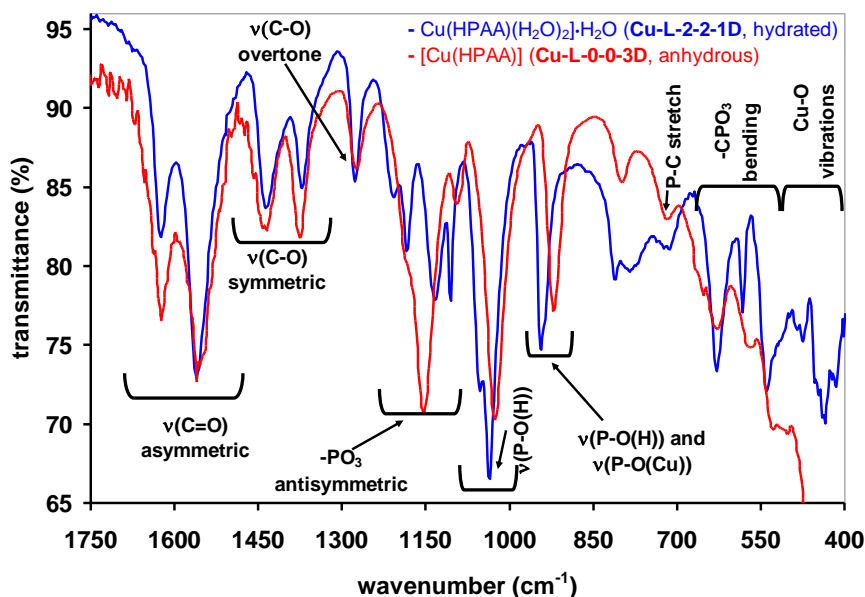
Η δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $\text{P}-\text{O}^-$ και $\text{P}=\text{O}$ εμφανίζονται με τις έντονες κορυφές στα $940-1035\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή 2292 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση έκτασης για την ομάδα $\text{P}-\text{OH}$ σαν μια ασθενής κορυφή. Οι $\nu(\text{O}-\text{H})$ δονήσεις βρίσκονται στα 3455 cm^{-1} και 3551 cm^{-1} συνοδευόμενες από μία ευρεία κορυφή στα $3030-3570\text{ cm}^{-1}$ και αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την πληθώρα δεσμών υδρογόνου στους οποίους συμμετέχουν τόσο τα συναρμοσμένα όσο και τα μη συναρμοσμένα μόρια νερού της δομής.



Σχήμα 3.13. Φάσμα FT-IR του υλικού $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

$\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14, εμφανίζει κορυφές στην περιοχή $1470\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και κορυφές στην περιοχή $1300\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$, πανομοιότυπες με αυτές του πολυμερούς $\{\text{Cu}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ καταδεικνύοντας ότι ο τρόπος συναρμογής της καρβοξυλομάδας παραμένει ο ίδιος.

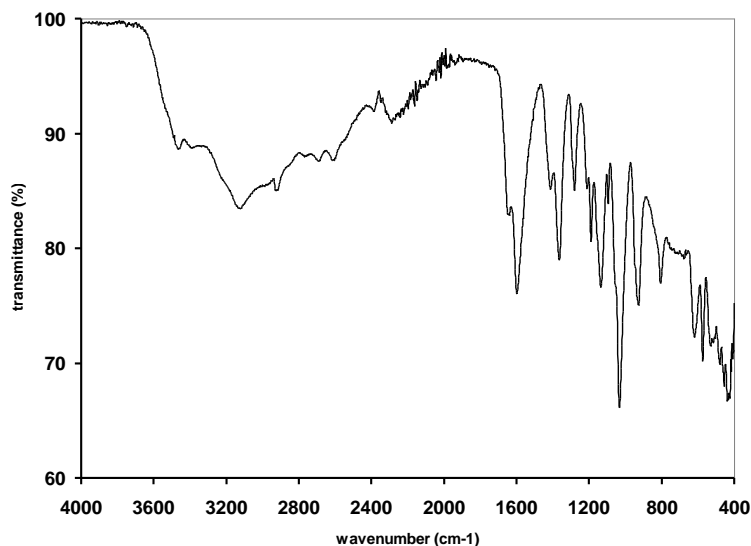
Μετατόπιση στις κορυφές και διαφορές στην έντασή τους είναι εμφανείς στην περιοχή $880\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ όπου οι φωσφονικές ομάδες εμφανίζονται, καταδεικνύοντας ότι ο τρόπος συναρμογής της φωσφονικής ομάδας, αλλάζει.



Σχήμα 3.14. Φάσμα FT-IR του κρυσταλλικού $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ σε σύγκριση με αυτό του κρυσταλλικού $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$.

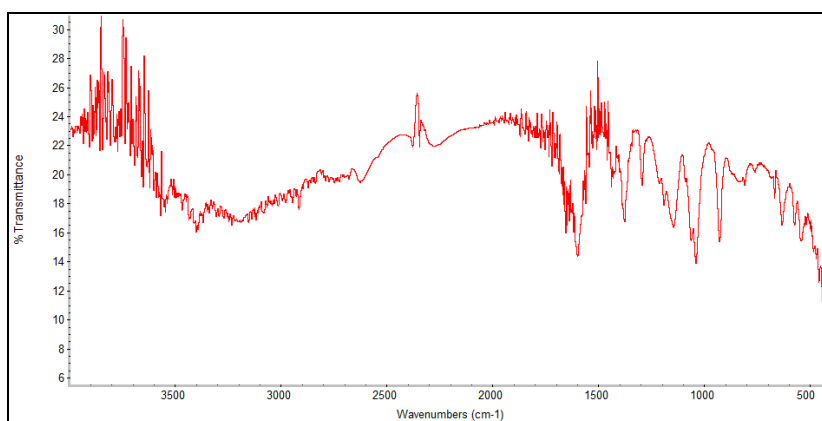
$\{[\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15 εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1592 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και έντονες κορυφές στην περιοχή των 1361 cm^{-1} οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

Στην περιοχή $923\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες P-O⁻ και P=O. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα -PO₃ εμφανίζεται στην περιοχή των 1133 cm^{-1} . Στην περιοχή των 2287 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH.



Σχήμα 3.15. Φάσμα FT-IR του υλικού $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

$\{[Co(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16 εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1602 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{asym}$ καθώς και έντονες κορυφές στα 1379 cm^{-1} οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(C=O)_{sym}$.



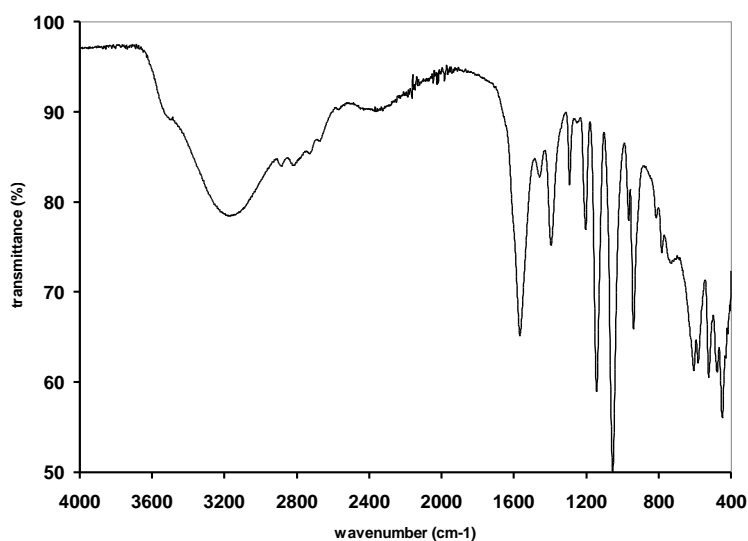
Σχήμα 3.16. Φάσμα FT-IR του υλικού $\{[Co(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Στην περιοχή $929\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $P-O^-$ και $P=O$. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-PO_3$

εμφανίζεται στην περιοχή των 1149 cm^{-1} . Στην περιοχή των 2278 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH.

$\{[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17 εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1567 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και μια ασθενής κορυφή στα 1390 cm^{-1} οφειλόμενη στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

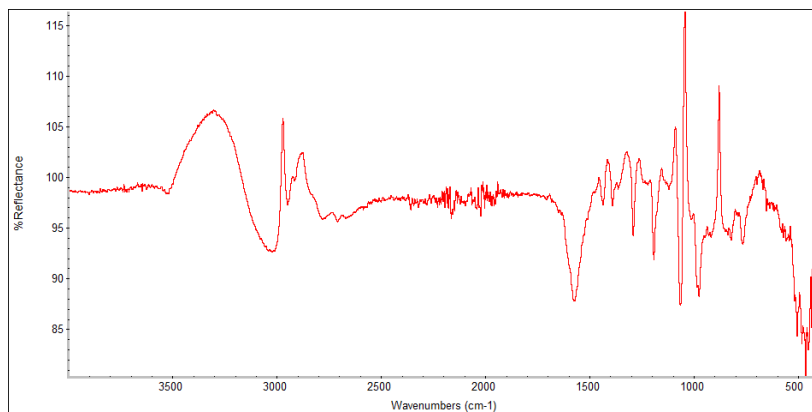
Στην περιοχή $937\text{-}1051\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες P-O^- και P=O . Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται στην περιοχή των 1141 cm^{-1} . Στην περιοχή των $2645\text{-}2894\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH.



Σχήμα 3.17. Φάσμα FT-IR του υλικού $\{[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$.

$\{[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]\}_n$. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18 εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1577 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και με ασθενής κορυφές στα 1391 cm^{-1} οφειλόμενες στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

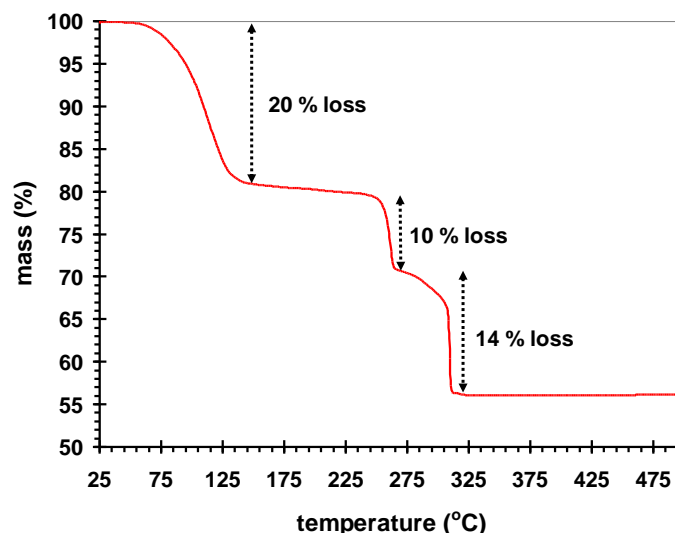
Στην περιοχή $917-975\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες P-O^- και P=O . Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται στην περιοχή των 1063 cm^{-1} .



Σχήμα 3.18. Φάσμα FT-IR του υλικού $\{[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]\}_n$.

3.3.3. TGA

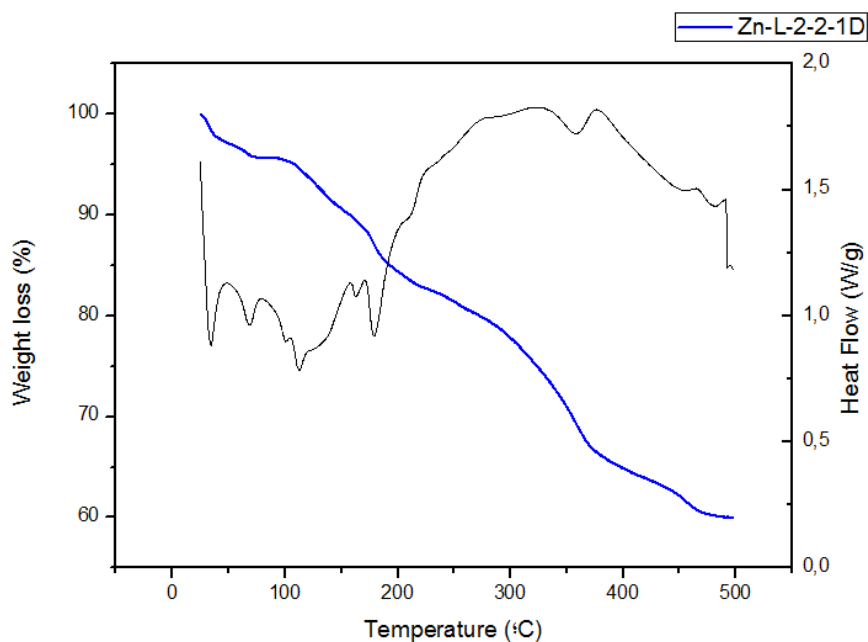
Cu-HPAA, $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19 η δομή του πολυμερούς είναι σταθερή έως τους $50\text{ }^\circ\text{C}$. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ αρχίζει να λαμβάνει χώρα απώλεια μορίων νερού. Η απώλεια βάρους 20.0% αντιστοιχεί σε αυτήν των δύο συναρμοσμένων μορίων H_2O και του μη συναρμοσμένου μορίου H_2O (υπολογιζόμενη απώλεια 19.9%). Πέρα από τους $150\text{ }^\circ\text{C}$ έχουμε τη διάσπαση του οργανικού τμήματος της δομής (HPAA) η οποία και ολοκληρώνεται σε δύο στάδια $250-270\text{ }^\circ\text{C}$ και $300-315\text{ }^\circ\text{C}$. Η ολική απώλεια 44% (υπολογισθείσα 42%) αντιστοιχεί στο σχηματισμό του πυροφωσφορικού χαλκού, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Σχήμα 3.19. Διάγραμμα TGA του υλικού $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$.

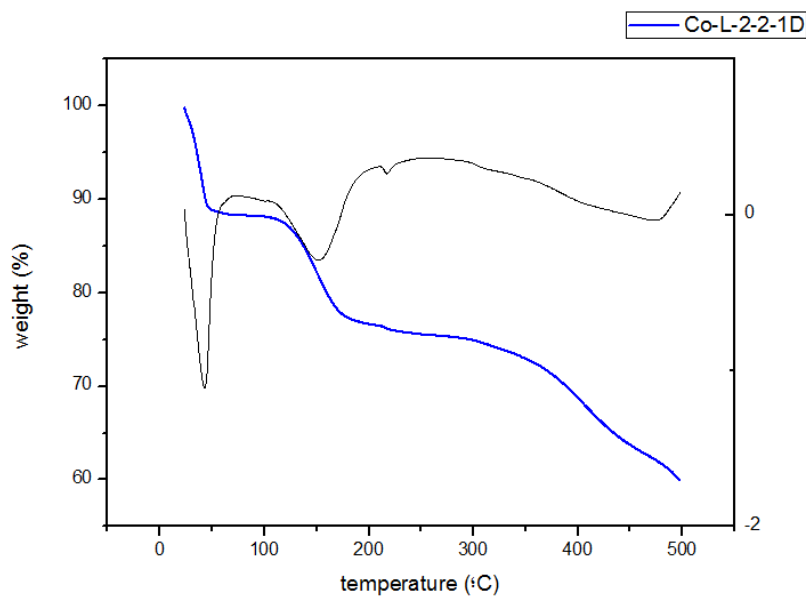
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα TGA, μπορεί να εξαχθεί μια σημαντική παρατήρηση. Στο «παράθυρο» θερμοκρασίας 125 - 250 °C δεν παρατηρείται απώλεια βάρους και η μάζα του ενδιαμέσου παραμένει σταθερή. Με τη θέρμανση του πολυμερούς στους 120 °C για δύο ώρες, προέκυψε το πολυμερές $\{Cu(HPAA)\}_n$ το οποίο μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Η μελέτη αυτή οδήγησε στην επίλυση της δομής του.

Zn-HPAA, $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.20, το πολυμερές $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ αρχίζει να χάνει H_2O κάτω από τους 50 °C και συνεχίζει μέχρι τους 150 °C. Το «παράθυρο» που παρατηρείται κάτω από τους 100 °C οφείλεται στη δημιουργία του «ενδιάμεσου» $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η άνυδρη φάση $\{Zn(HPAA)\}_n$ λαμβάνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 200 °C.



Σχήμα 3.20. Διάγραμμα TGA του υλικού $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

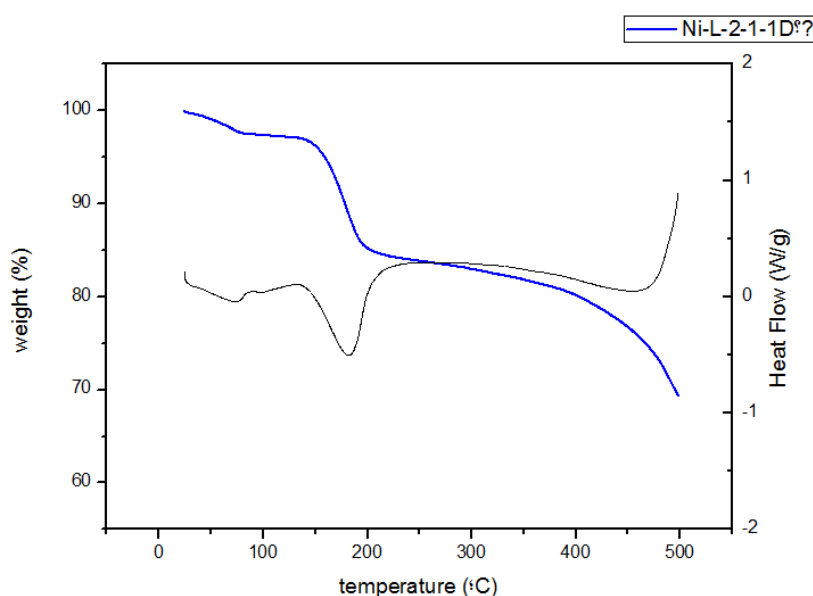
Co-HPAA, $\{[Co(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.21, το πολυμερές $\{[Co(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ αρχίζει να χάνει H_2O σε θερμοκρασία δωματίου και συνεχίζει μέχρι τους 105 °C.



Σχήμα 3.21. TGA διάγραμμα του υλικού $\{[Co(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Το «παράθυρο» που παρατηρείται κάτω από τους 100 °C οφείλεται στη δημιουργία του «ενδιάμεσου» $\{[Co(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η άνυδρη μορφή $\{Co(HPAA)\}_n$ λαμβάνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 200 °C.

Ni-HPAA, $[Ni(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.22, το πολυμερές $\{[Ni(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ αρχίζει να χάνει H_2O σε θερμοκρασία δωματίου και συνεχίζει μέχρι τους 80 °C. Το «παράθυρο» που παρατηρείται κάτω από τους 100 °C οφείλεται στην απώλεια ενός μορίου νερού και δημιουργία του «ενδιάμεσου» $\{[Ni(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$. Η άνυδρη μορφή $\{Ni(HPAA)\}_n$ λαμβάνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 200 °C.

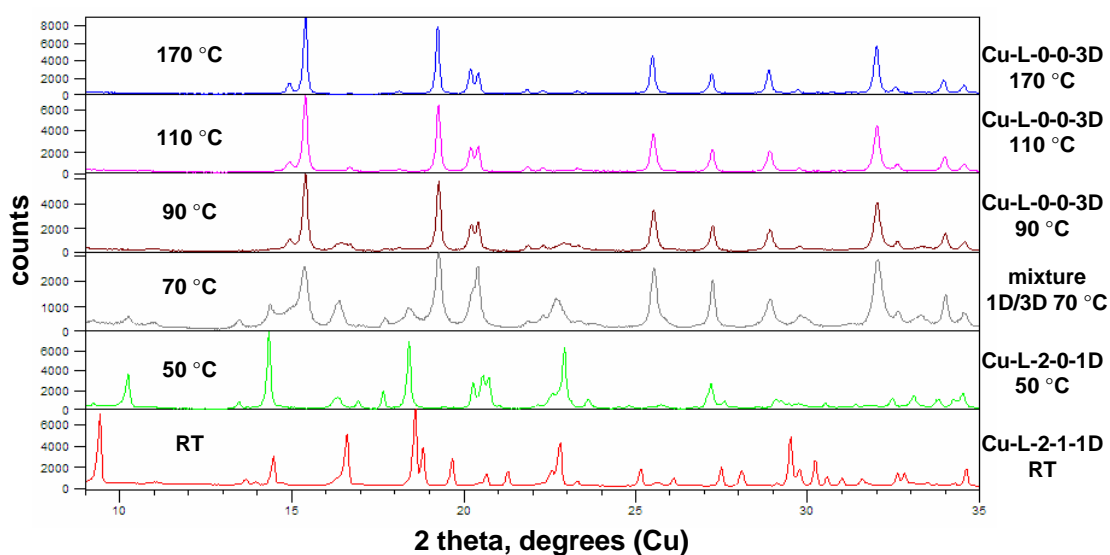


Σχήμα 3.22. TGA διάγραμμα του υλικού $\{[Ni(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$

3.3.4. Θερμοπεριθλασιμετρία (Thermodiffraction)

Το κρυσταλλικό πολυμερές $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ υπεβλήθη σε μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.23. Η μέθοδος αυτή (σε συνδυασμό με την τη θερμοσταθμική ανάλυση) επιτρέπει τη μελέτη μετατροπής φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, με ταυτόχρονη αξιολόγηση της κρυσταλλικότητας της κάθε φάσης. Το αρχικό

κρυσταλλικό πολυμερές $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ αρχίζει να χάνει το μη συναρμοσμένο μόριο νερού (νερό πλέγματος) σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 3.19). Στους 50 °C μετατρέπεται στο κρυσταλλικό $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ και στη θερμοκρασία των 70 °C λαμβάνεται μείγμα των κρυσταλλικών φάσεων $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ και $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνεται αποκλειστικά η κρυσταλλική φάση του $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Η μετατροπή $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \rightarrow \{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ είναι πλήρης στη θερμοκρασία των 110 °C. Δεν υπάρχει περαιτέρω μεταβολή μέχρι τους 170 °C.



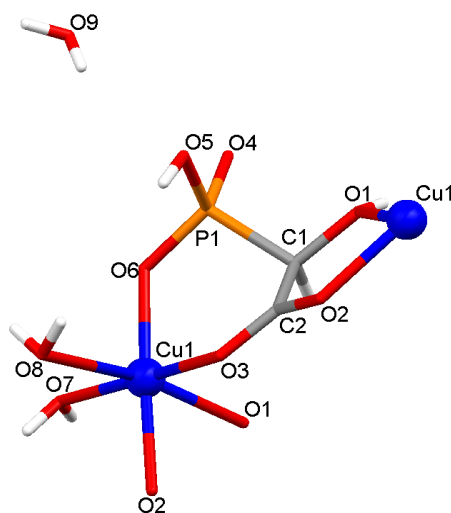
Σχήμα 3.23. Μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας της μετατροπής του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ σε θερμοκρασία δωματίου, στο $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ στους 50 °C και στο $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ σε θερμοκρασία > 70 °C.

3.3.5. Κρυσταλλικές δομές

$\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Rbca ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους

κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.²⁰

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.24. Το άτομο του Cu είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H₂O, καθώς και δύο από την ομάδα -COOH, ένα από την ομάδα -PO₃H₂ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για Cu-O(-PO₃H₂) Cu-O(6) 1.9687(18) Å, για Cu-O(-COOH) είναι Cu-O(3) 1.9762(17) Å και Cu-O(2) 1.9963(17) Å, ο δεσμός Cu-O(-OH) είναι Cu-O(1) 2.2116(17) Å ενώ οι δεσμοί Cu-O(H₂O) είναι Cu-O(7) 1.9719(19) Å και Cu-O(8) 2.457 Å.



Σχήμα 3.24. Η ασύμμετρη μονάδα για το {[Cu(HPAA)(H₂O)₂]·H₂O}_n.

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

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P(1)-O(4) 1.4931(18) Å, P(1)-O(6) 1.5212(18) Å, P(1)-O_H(5) 1.5664(19) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς P-O(4) και P-O(6) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την ομάδα O(4)-P-O(6) .

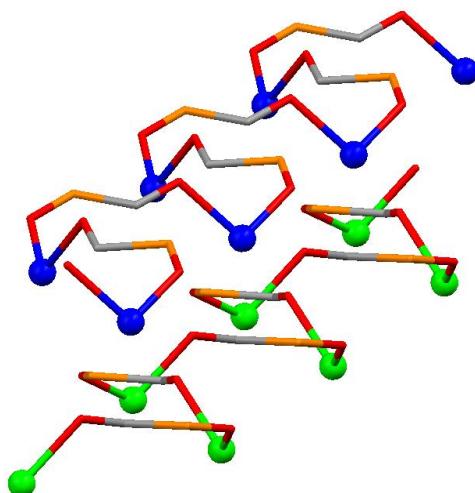
Το περιβάλλον συναρμογής του Cu μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες O-Cu-O από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Cu-O κυμαίνονται από 88.04(7)° έως 174.92(7)°.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη.

Υπάρχουν τρία μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο του Cu. Το τρίτο μόριο H₂O συμπληρώνει τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

Κάθε μόριο HPAA δρα ως τετραδοντικός υποκαταστάτης ανάμεσα σε δύο άτομα Cu (μια καρβοξυλική και η ομάδα υδροξυλίου συναρμόζονται με το ένα άτομο Cu, ενώ το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλικής και ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας P-O συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Cu).

Αυτός ο τύπος πρόσδεσης δημιουργεί μία δομή 1D, καθώς σχηματίζεται μία ελικοειδής αλυσίδα, κατά τη διεύθυνση του *a* κρυσταλλογραφικού άξονα, με εναλλασσόμενες μονάδες μορίων HPAA και ατόμων Cu. Οι αλυσίδες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου, στους οποίους συμμετέχουν τα συναρμοσμένα μόρια H₂O καθώς και το μη συναρμοσμένο μόριο H₂O, κατά τη διεύθυνση των *b* και *c* κρυσταλλογραφικών αξόνων. Είναι χαρακτηριστικό ότι και τα δύο ισομερή *R*, και *S* του HPAA εντάσσονται στη δομή, καθώς στην αρχιτεκτονική 1D εναλλάσσονται (Σχήμα 3.25), σχηματίζοντας μια αλληλουχία ...*S-R-S-R-S-R*...



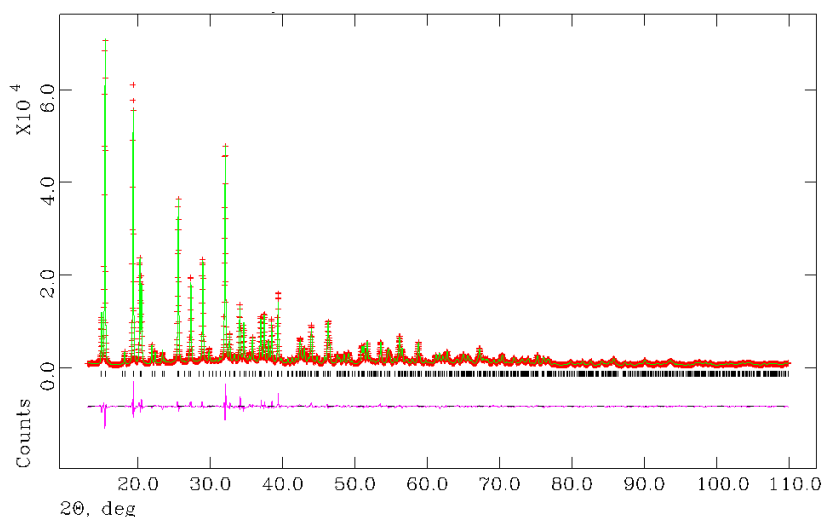
Σχήμα 3.25. Η αλληλουχία των στερεοισομερών ...S-R-S-R-S-R... στη δομή του $\{[Cu(HPA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζονται μόνο τα άτομα που συμμετέχουν στον κύριο κορμό των μονοδιάστατων αλυσίδων.

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

Είναι χαρακτηριστικό ότι ο Cu²⁺ στο οκταεδρικό περιβάλλον του πολυμερούς εμφανίζει φαινόμενο Jahn-Teller.²¹ Το θεώρημα αναφέρει ότι για ένα μόριο μη γραμμικό σε μια ηλεκτρονικά εκφυλισμένη κατάσταση, θα πρέπει να συμβεί παραμόρφωση ώστε να μειωθεί η συμμετρία, να αρθεί ο εκφυλισμός και να μειωθεί η ενέργεια. Συνήθως το συναντάμε σε σύμπλοκες ενώσεις που έχουν οκταεδρική γεωμετρία και κενές θέσεις στα d τροχιακά. Οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις είναι αυτές των d⁹ συμπλόκων και ειδικότερα αυτές των

συμπλόκων του Cu^{2+} (d^9 σύστημα). Σύμφωνα με το θεώρημα Jahn-Teller και όπως είδαμε από πειραματικά δεδομένα, τα οκταεδρικά σύμπλοκα του Cu^{2+} είναι παραμορφωμένα ώστε να αρθεί ο εκφυλισμός των καταστάσεων και αυτό επιτυγχάνεται με απομάκρυνση των υποκαταστατών που βρίσκονται στην κατεύθυνση του c άξονα και η οποία έχει ως αποτέλεσμα οι υποκαταστάτες αυτοί να αλληλεπιδρούν λιγότερο με τα τροχιακά που έχουν c συνιστώσα ώστε αυτά να σταθεροποιούνται. Έτσι παρατηρούμε στο πολυμερές ότι οι αποστάσεις των δεσμών στον άξονα c είναι 2.212 Å και 2.457 Å μεγαλύτερες από αυτές των δεσμών στους άξονες a και b όπου κυμαίνονται από 1.969 Å έως 1.996 Å.

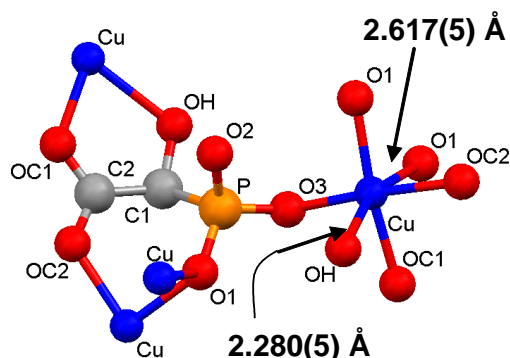
{Cu(HPAA)}_n. Το πολυμερές κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbc_a ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.²² Στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 3.26. Διάγραμμα Rietveld της άνυδρης ένωσης $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$.

Το περιβάλλον συναρμογής ενός διανιόντος του HPAΑ και αυτό του κέντρου του Cu παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.27. Το άτομο του Cu είναι συναρμοσμένο

με έξι άτομα οξυγόνου από πέντε διαφορετικά μόρια ΗΡΑΑ. Οι αποστάσεις για το δεσμό Cu-O είναι Cu-O (-PO₃H) Cu-O(1) 1.994(4) Å, Cu-O(1) 2.617 Å, Cu-O(3) 1.988(4) Å, Cu-O(-COO⁻) Cu-OC(2) 2.036(5) Å, Cu-OC(1) 2.001(5) Å και για Cu-O(OH) είναι Cu-OH 2.280(5) Å.



Σχήμα 3.27. Το περιβάλλον συναρμογής ενός διανιόντος του ΗΡΑΑ και αυτό του κέντρου του Cu στην ένωση $\{Cu(HPA A)\}_n$. Παρατίθενται επίσης και οι αποστάσεις Cu-O που υποδεικνύουν την ύπαρξη του φαινομένου Jahn-Teller.

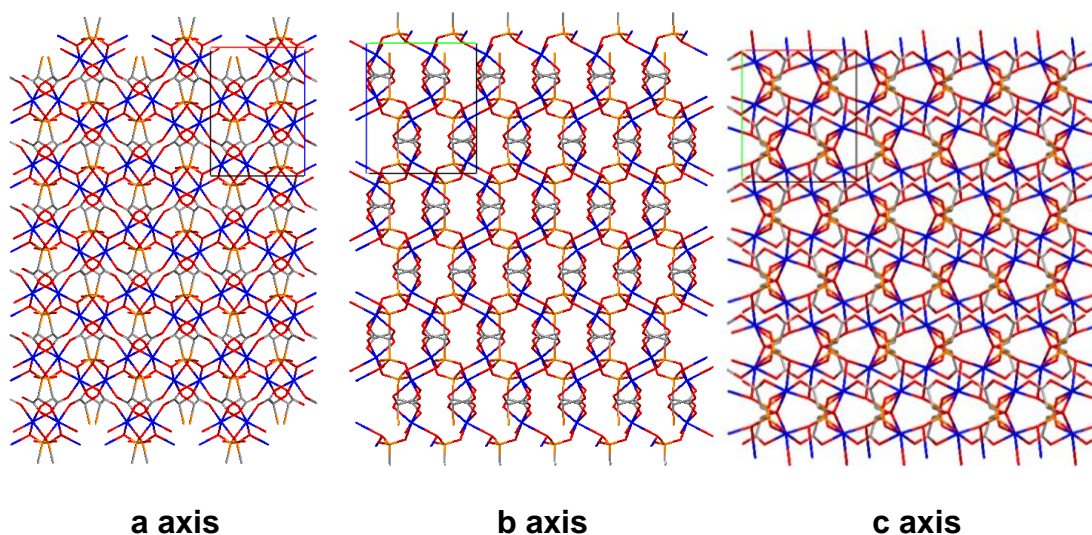
Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P-O(1) 1.510(4) Å, P-O(3) 1.5262(33) Å, P-O(2) 1.571(4) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O(1)-P-O(3) ομάδα. Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-OC(2) 1.232(5) Å, C(2)-OC(1) 1.263(5) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από τη OC(2)-C(2)-OC(1) ομάδα.

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

Στο μόριο ΗΡΑΑ η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη, η ομάδα καρβοξυλίου αποπρωτονιωμένη, ενώ η ομάδα υδροξυλίου παραμένει αδιάστατη.

Κάθε μόριο ΗΡΑΑ αποτελεί χηλικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε τρία άτομα Cu καθώς το φωσφονικό O(3) συναρμόζεται με ένα άτομο Cu, το φωσφονικό O(1) με ένα δεύτερο άτομο Cu και το υδροξύλιο καθώς και το καρβοξυλικό OC(1) συναρμόζονται με το τρίτο άτομο Cu.

Αυτός ο τρόπος πρόσδεσης δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή, όπου σχηματίζονται ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο OC(2), το φωσφονικό οξυγόνο O(1) και ένα άτομο Cu, καθώς και ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο OC(1), το οξυγόνο του υδροξυλίου και ένα γειτονικό άτομο Cu. Διαγράμματα της κρυσταλλικής δομής στους άξονες a, b, και c παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.28.



Σχήμα 3.28. Η τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του $\{Cu(HPA)\}_n$ κατά μήκος των αξόνων a, b, και c.

Όσον αφορά τους δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται στη δομή του πολυμερούς, το φωσφονικό οξυγόνο O(2) σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου O(2)···OC(2) 3.013 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα), O(2)···O(3) 2.788 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O(2)···OC(1) 2.943 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu, C-O ομάδα). Το καρβοξυλικό οξυγόνο OC(1) σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου OC(1)···O(2) 2.943 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-OH ομάδα) και OC(1)···OH 2.554 Å (με το

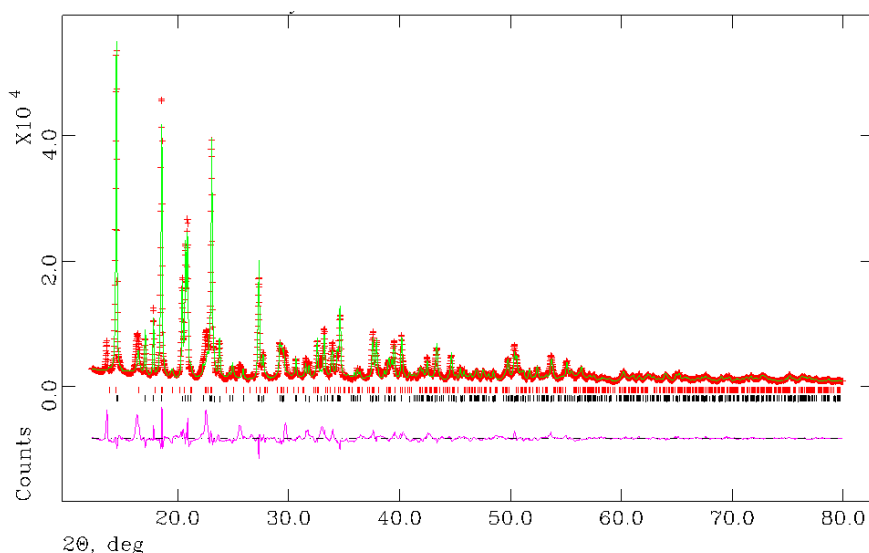
συναρμοσμένο με Cu υδροξύλιο). Επιπρόσθετα το καρβοξυλικό οξυγόνο OC(2) σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου OC(2)...O(1) 2.834 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), OC(2)...O(2) 3.013 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-OH ομάδα), OC(2)...OH 3.002 Å (με το συναρμοσμένο με Cu υδροξύλιο) και OC(2)...OC(1) 2.776 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα). Το φωσφονικό οξυγόνο O(1) σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου O(1)...O(3) 2.550 Å και O(1)...O(3) 2.932 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O(1)...O(2) 2.501 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu P-O ομάδα), O(1)...OC(2) 2.834 Å (με τη συναρμοσμένη με Cu C-O ομάδα).

Είναι χαρακτηριστικό ότι και σε αυτό το πολυμερές του Cu ισχύει το φαινόμενο Jahn-Teller (Σχήμα 3.27) καθώς οι αποστάσεις των δεσμών Cu-O στον άξονα c είναι Cu-O1 2.617 Å, Cu-OH 2.280 Å, ενώ στους άξονες a και b οι αποστάσεις κυμαίνονται από 1.988 Å έως 2.036 Å.

Ενδιάμεσα προϊόντα κατά τη μετατροπή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ σε $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$

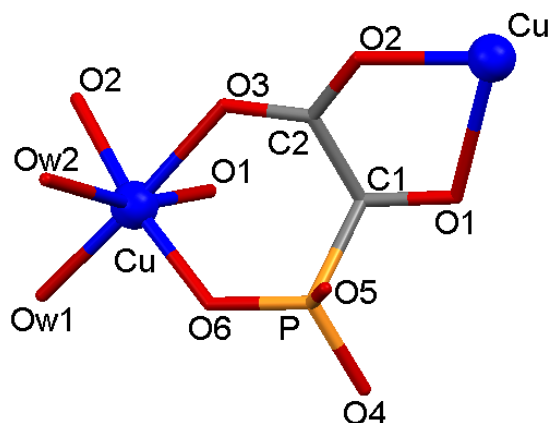
Στην μονοδιάστατη δομή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ υπάρχει ένα μόριο νερού πλέγματος, του οποίου η απομάκρυνση οδηγεί στη δημιουργία κρυσταλλικού ενδιάμεσου προϊόντος, όπως φαίνεται και από τη μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας (Σχήμα 3.23). Αυτό είναι το πρώτο βήμα στη διαδικασία μετατροπής του «πλήρως ενυδατωμένου» $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ στο «άνυδρο» $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Στην προσπάθεια απομόνωσης και χαρακτηρισμού των ενδιάμεσων προϊόντων αυτής της διαδικασίας αφυδάτωσης, δείγμα του υλικού $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ εξετέθη στους 55 - 70 °C («ενδιάμεση θερμοκρασία», σύμφωνα με το διάγραμμα TGA, Σχήμα 3.19) για δύο ώρες, αποσκοπώντας στην αποκλειστική απομάκρυνση του μοναδικού μορίου του νερού πλέγματος (διατηρώντας ταυτόχρονα τα συναρμοσμένα μόρια νερού στο Cu). Το λαμβανόμενο υλικό είναι κρυσταλλικό και έχει μοριακό τύπο $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X σκόνης και η

δομή του προσδιορίστηκε με μεθόδους *ab initio*, όπως περιγράφηκε στη βιβλιογραφία.²² Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με *Pbca* ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Στο Σχήμα 3.29 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 3.29. Διάγραμμα Rietveld της «ενδιάμεσης» ένωσης $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Η ασύμετρη μονάδα του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.30. Το άτομο του Cu είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-\text{COOH}$, ένα από την ομάδα $-\text{PO}_3\text{H}_2$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $\text{Cu}-\text{O}(-\text{PO}_3\text{H}_2)$ $\text{Cu}-\text{O}(6)$ 1.9736(5) Å, για $\text{Cu}-\text{O}(-\text{COOH})$ είναι $\text{Cu}-\text{O}(3)$ 1.9859(8) Å και $\text{Cu}-\text{O}(2)$ 2.0021(6) Å, ο δεσμός $\text{Cu}-\text{O}(-\text{OH})$ είναι $\text{Cu}-\text{O}(1)$ 2.2195(7) Å ενώ οι δεσμοί $\text{Cu}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ είναι $\text{Cu}-\text{O}(7)$ 1.9828(9) Å και $\text{Cu}-\text{O}(8)$ 2.4626(7) Å.



Σχήμα 3.30. Η ασύμμετρη μονάδα του $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$.

Οι αποστάσεις για το δεσμό C-O είναι C(2)-O(3) 1.2569(4) Å και C(2)-O(2) 1.2736(4) Å ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την O-C-O ομάδα.

Οι αποστάσεις για το δεσμό P-O είναι P(1)-O(4) 1.4946(4) Å, P(1)-O(6) 1.5264(5) Å, P(1)-O_H(5) 1.5686(4) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς P-O(4) και P-O(6) είναι ενδεικτικές της ύπαρξης απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου πάνω από την ομάδα O(4)-P-O(6) .

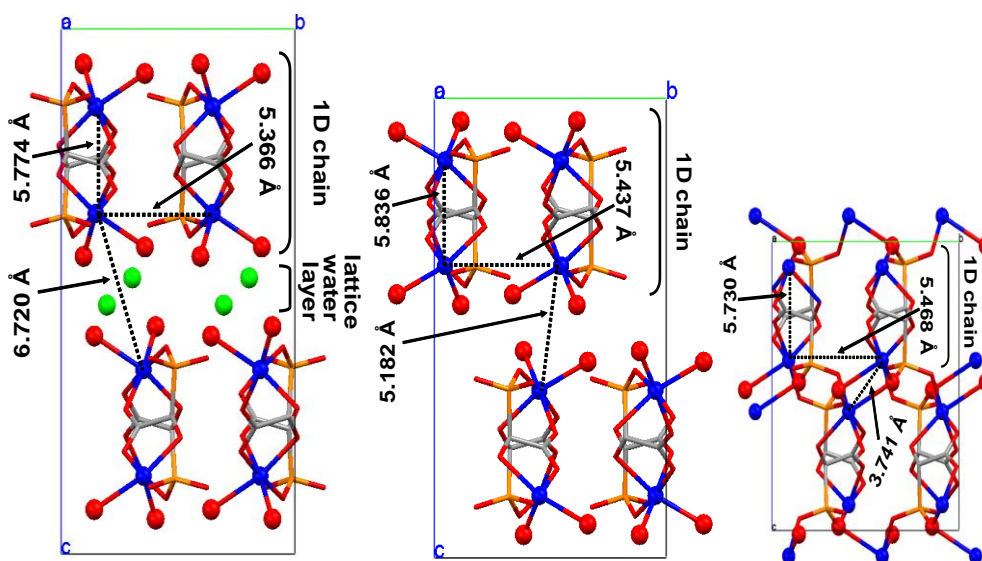
Το περιβάλλον συναρμογής του Cu μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες O-Cu-O από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Cu-O κυμαίνονται από 87.854(33)° έως 174.9251(14)°.

Η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας έχει διατηρηθεί και η μόνη διαφορά από το «μητρικό» $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ είναι η απουσία του μορίου νερού πλέγματος. Το συγκεκριμένο μόριο νερού ήταν υπεύθυνο για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου στη δομή του $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ μεταξύ των αλυσίδων. Η απομάκρυνσή του αλλάζει το σύστημα των δεσμών υδρογόνου, προκαλώντας μια «συμπίεση» της δομής, συμπιέζοντας τις αλυσίδες.

Στη δομή μονοδιάστατης αλυσίδας του $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ το μη συναρμοσμένο μόριο H₂O σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, με το

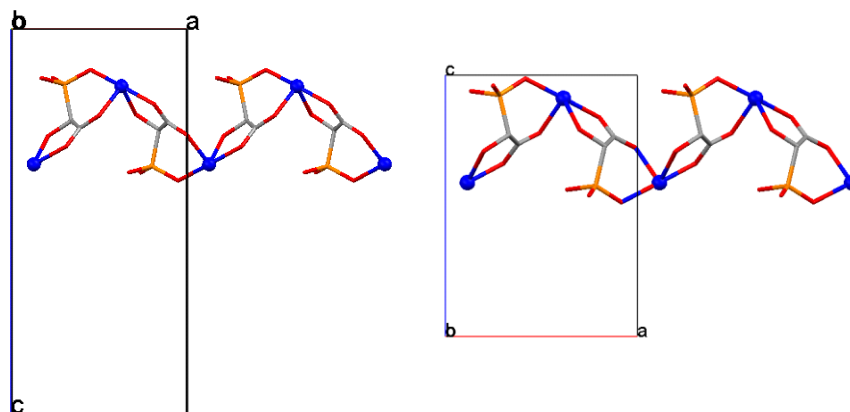
συναρμωσμένο με Cu φωσφονικό της ομάδας P-O όπου O...O είναι 2.877 Å, καθώς και το δεσμό O...O που είναι 3.004 Å, με το πρώτο συναρμωσμένο με Cu μόριο H₂O όπου O...O είναι 2.859 Å και με το δεύτερο συναρμωσμένο με Cu μόριο H₂O όπου O...O είναι 2.723 Å. Μετά την απομάκρυνση του κρυσταλλικού μορίου νερού, οι αλυσίδες συνδέονται με δύο δεσμούς υδρογόνου, έναν ανάμεσα σε ένα συναρμωσμένο με Cu μόριο νερού και ενός συναρμωσμένου με Cu φωσφονικού οξυγόνου όπου O...O είναι 2.823 Å και έναν ανάμεσα στο δεύτερο συναρμωσμένο με Cu μόριο νερού και σε ένα φωσφονικό οξυγόνο που δεν συναρμώζεται σε Cu, με απόσταση O...O 2.817 Å.

Οι διαφοροποιήσεις στις αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων στη δομή με το κρυσταλλικό μόριο νερού ($\{[Cu(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$) και στη δομή όπου το μόριο αυτό έχει απομακρυνθεί ($\{[Cu(H_2O)_2]\}_n$), καθώς και στην άνυδρη δομή όπου έχουν απομακρυνθεί και τα άλλα δύο συναρμωσμένα μόρια νερού ($\{[Cu(H_2O)_2]\}_n$), φαίνονται στο Σχήμα 3.31.



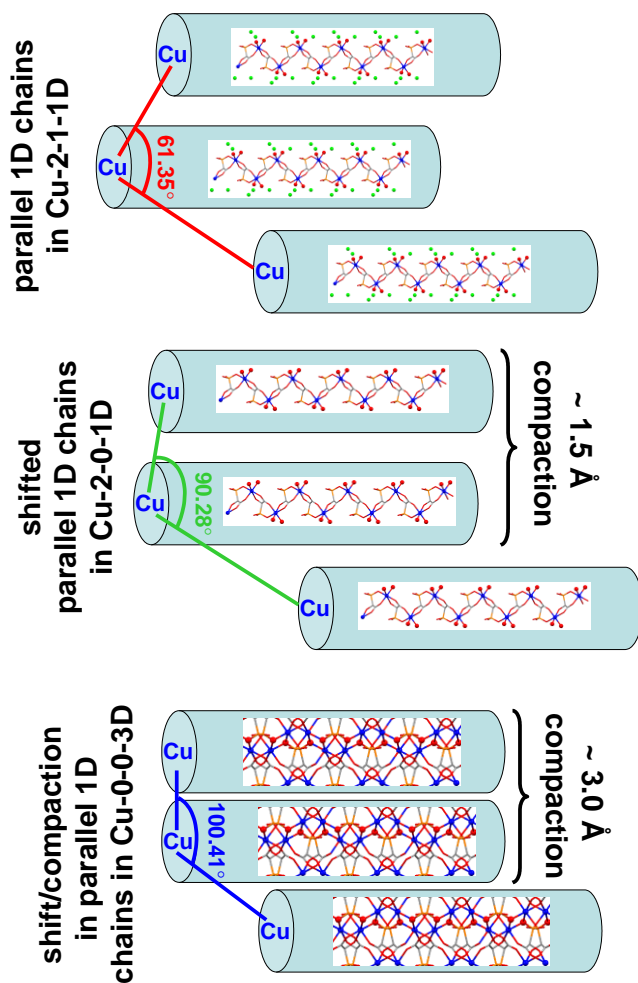
Σχήμα 3.31. Οι διαφοροποιήσεις στις αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων στις δομές $\{[Cu(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ (αριστερά), $\{[Cu(H_2O)_2]\}_n$ (κέντρο), $\{Cu(H_2O)\}_n$ (δεξιά). (Cu μπλέ, P πορτοκαλί, O κόκκινο, C γκρι, O νερών πλέγματος πράσινο).

Κατά τη μετατροπή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ στο $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ μέσω του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, οι αποστάσεις ανάμεσα στις αλυσίδες κατά μήκος του c άξονα, διαφοροποιούνται με εμφανή συρρίκνωση του μήκους τους. Κατά μήκος των αξόνων a, b δεν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές στις αποστάσεις των αλυσίδων. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 3.32.



Σχήμα 3.32. Συρρίκνωση του μήκους του άξονα c κατά τη μετατροπή του μονοδιάστατου $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (αριστερά), στο τρισδιάστατο $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ (δεξιά).

Αυτές οι μεταβολές στον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν οι αλυσίδες, προκαλεί μια οριζόντια μετατόπιση του «επιπέδου» των αλυσίδων παράλληλα στον b άξονα. Έτσι οι γωνία Cu-Cu-Cu μετατρέπεται από 61.35° για το $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ σε 90.28° για το $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ και σε 100.41° για το $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.33.

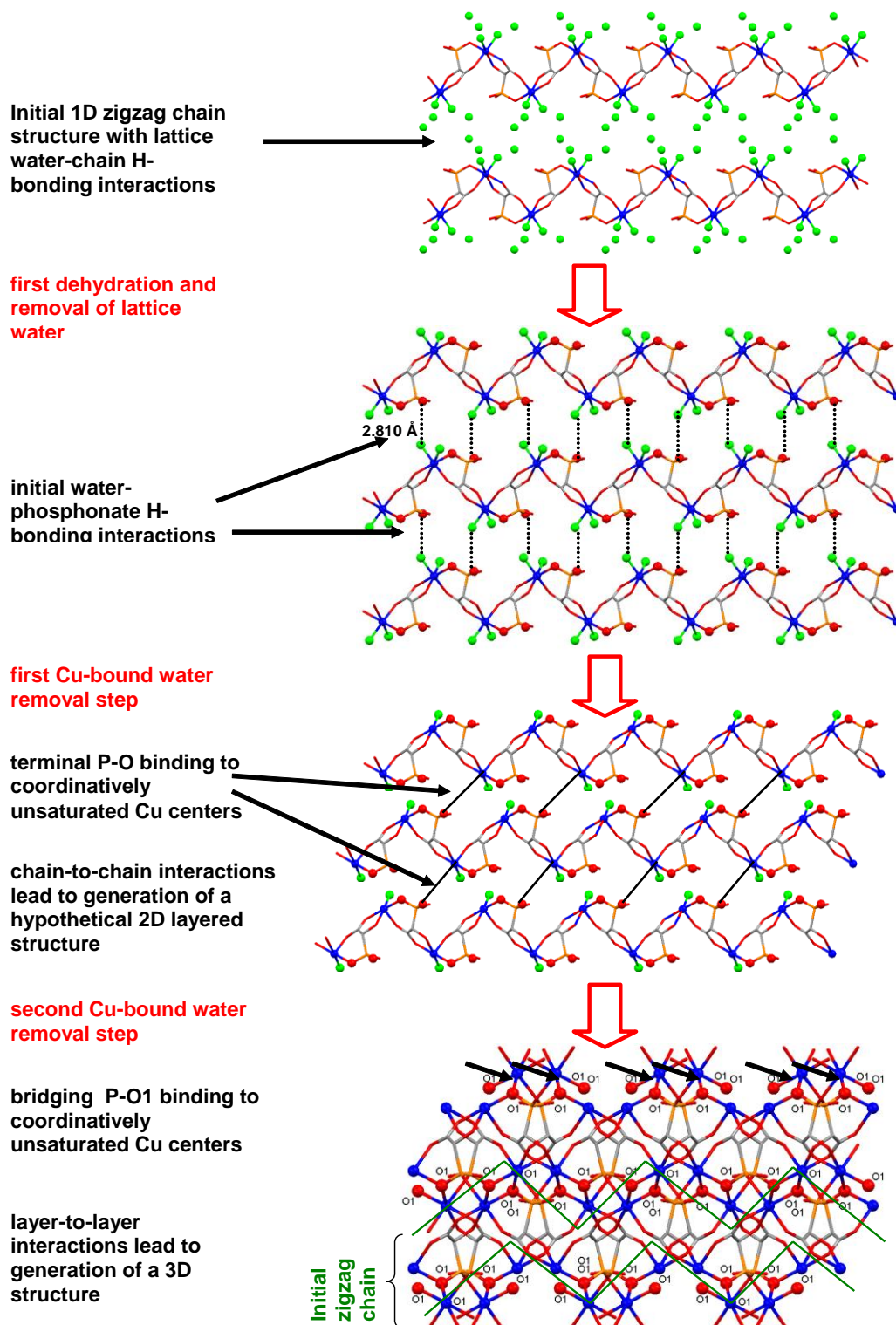


Σχήμα 3.33. Η οριζόντια μετατόπιση των αλυσίδων κατά τη μετατροπή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ στο $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ μέσω του ενδιάμεσου $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

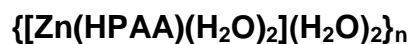
Η μετατροπή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ στο $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ είναι μη αναστρέψιμη, καθώς κατά την έκθεση του υλικού $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ σε υγρή ατμόσφαιρα ή σε νερό δεν λαμβάνεται η δομή $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ή η ενδιάμεση $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, καθώς η τρισδιάστατη δομή του $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$ είναι πολύ πυκνή και συμπαγής.

Η αφυδάτωση του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ αρχίζει με την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού για να δημιουργηθεί η δομή $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$,

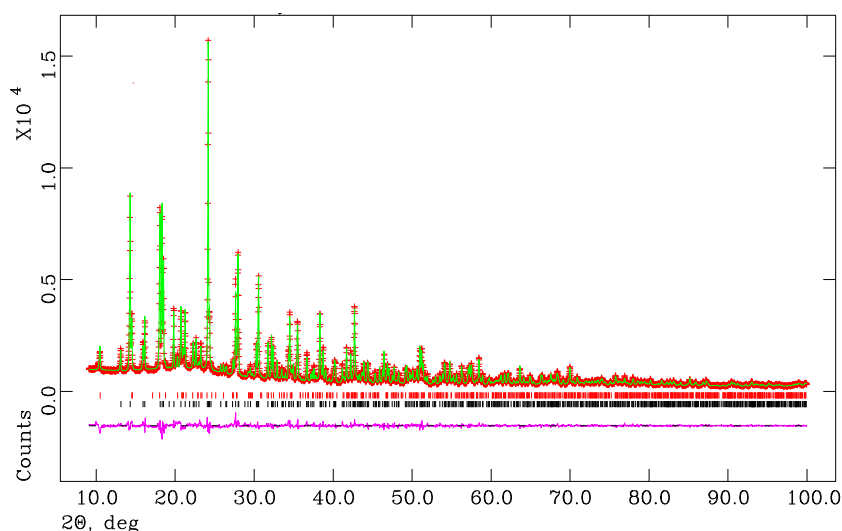
ωστόσο το βήμα αυτό είναι δυσδιάκριτο, στο διάγραμμα TGA, από το δεύτερο βήμα όπου απομακρύνονται τα δύο συναρμοσμένα μόρια νερού. Οι δύο θέσεις συναρμογής που δημιουργούνται στο άτομο του Cu με την απομάκρυνση των δύο αυτών μορίων νερού στη δομή $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ή στη δομή $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, καλύπτονται με δύο άτομα οξυγόνου από φωσφονικές ομάδες (O1 και O3) στη δομή του $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Το O1 είναι ήδη συναρμοσμένο με Cu και τώρα δρα ως γέφυρα μεταξύ δύο ατόμων Cu στη δομή $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Το O3 βρίσκεται να συναρμόζεται με ένα γειτονικό άτομο Cu. Αυτές οι δύο αλληλεπιδράσεις Cu-O είναι υπεύθυνες για την τρισδιάστατη δομή $\{\text{Cu}(\text{HPAA})\}_n$. Η περιγραφείσα σταδιακή πορεία μπορεί να αναπαρασταθεί σχηματικά στο Σχήμα 3.34.



Σχήμα 3.34. Προτεινόμενο μονοπάτι για τη μετατροπή $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ (1D) \rightarrow $\{[Cu(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$ (1D) \rightarrow $\{Cu(HPAA)\}_n$ (3D). Τα σταδιακά απομακρυνόμενα μόρια νερού φαίνονται με πράσινο χρώμα.



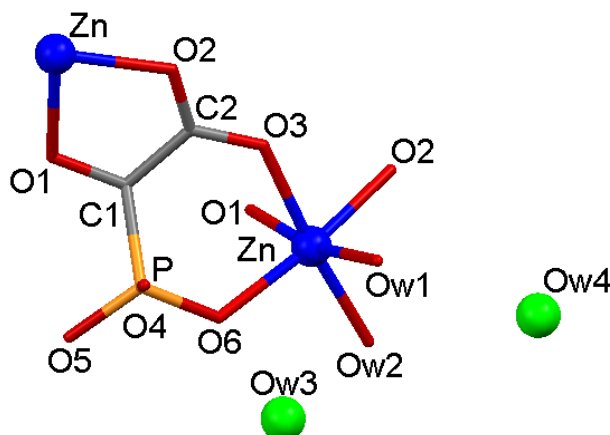
Η δομή που θα περιγραφεί αναλύθηκε με χρήση μεθόδου Rietveld, χρησιμοποιώντας σαν αρχικό μοντέλο τη δομή του $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$. Μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σκόνης και η δομή του προσδιορίστηκε με μεθόδους *ab initio*, όπως περιγράφηκε στη βιβλιογραφία.²³ Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Στο Σχήμα 3.35 παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 3.35. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Zn(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με *Pbca* ομάδα χώρου συμμετρίας. Η ασύμμετρη μονάδα του παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.36. Το άτομο του Zn είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-COOH$, ένα από την ομάδα $-PO_3H_2$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Οι αποστάσεις των δεσμών είναι για $Zn-O(-PO_3H_2)$ $Zn-O(6)$ 2.052(5) Å, για $Zn-O(-COOH)$ είναι $Zn-O(3)$ 2.109(6) Å και $Zn-O(2)$ 2.060(5) Å, ο δεσμός $Zn-$

O(-OH) είναι Zn-O(1) 2.158(6) Å ενώ οι δεσμοί Zn-O(H₂O) είναι Zn-O 2.182(7) Å και Zn-O 2.136(8) Å.



Σχήμα 3.36. Η ασύμμετρη μονάδα του υλικού {[Zn(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂]_n.

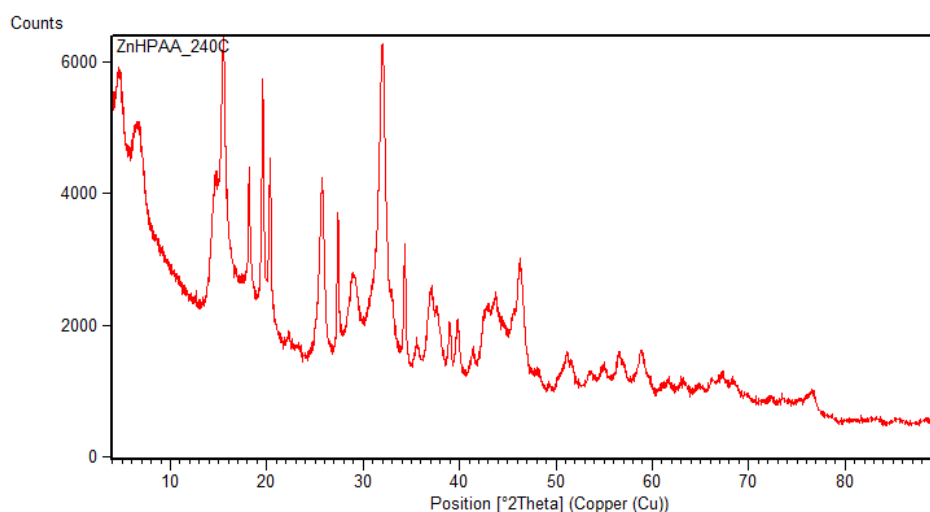
Το περιβάλλον συναρμογής του Zn μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες O-Zn-O από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι τιμές για τις γωνίες O-Zn-O κυμαίνονται από 76.35(21)° έως 174.39(29)°.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Υπάρχουν τέσσερα μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο του Zn. Τα άλλα δύο μόρια H₂O συμπληρώνουν τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Κάθε μόριο HPAA αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη ανάμεσα σε δύο άτομα Zn (μία καρβοξυλική και η ομάδα υδροξυλίου συναρμόζονται με το ένα άτομο Zn, ενώ το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλικής και ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας P-O συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Zn). Το πολυμερές είναι ισοδομικό με το {[Mg(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂]_n, το οποίο περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2.

Η απώλεια των δύο μορίων νερού πλέγματος από τη δομή του {[Zn(HPAA)(H₂O)₂](H₂O)₂]_n (που έχει συντεθεί σε pH 2.5-2.8), οδηγεί στη δομή του {[Zn(HPAA)(H₂O)₂]_n (που έχει συντεθεί σε pH 3.1-3.3). Η δομή

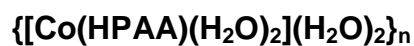
αλυσίδας έχει διατηρηθεί και μόνο τα δύο μόρια νερού πλέγματος έχουν απομακρυνθεί. Το πολυμερές είναι ισοδομικό με τα $\{[M(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, ($M = \text{Cu}, \text{Mg}$), και δε θα συζητηθεί περαιτέρω.

Η απώλεια και των δύο συναρμοσμένων μορίων νερού από τη δομή του $\{[\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ με τη θέρμανσή του στους 240 °C για τρεις ώρες, οδηγεί στην τρισδιάστατη 3D δομή του πολυμερούς $\{\text{Zn}(\text{HPAA})\}_n$, το οποίο είναι ισοδομικό με τα πολυμερή $\{M(\text{HPAA})\}_n$ ($M = \text{Cu}, \text{Mg}$). Λόγω της χαμηλής ποιότητας των δεδομένων από την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σκόνης (βλ. Σχήμα 3.37) δεν επετεύχθη η λύση της δομής, αλλά επιβεβαιώθηκε η ισοδομικότητα με τα προαναφερθέντα πολυμερή $\{M(\text{HPAA})\}_n$ ($M = \text{Cu}, \text{Mg}$).

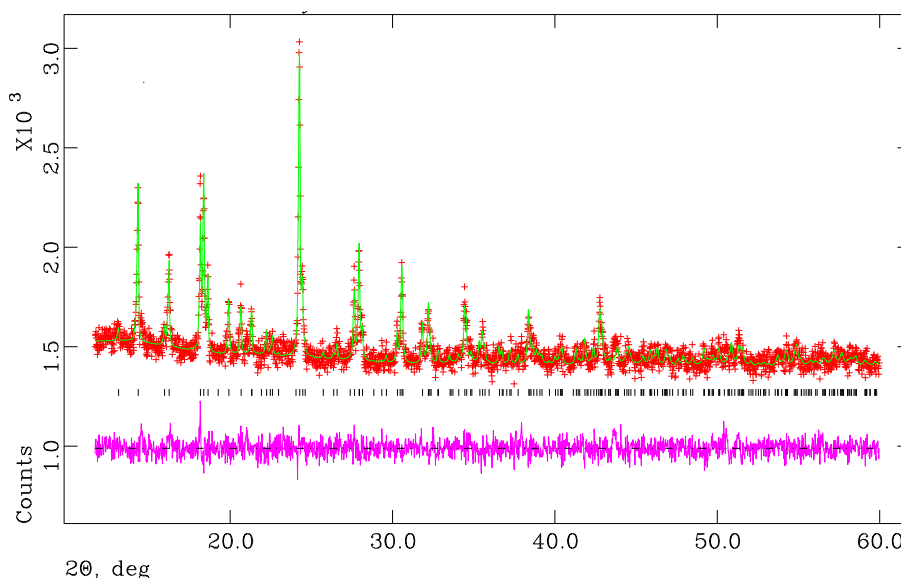


Σχήμα 3.37. Διάγραμμα XRD του $\{[\text{Zn}(\text{HPAA})]\}_n$.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Zn}(\text{HPAA})]\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbc_a ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 8.709(2) \text{ \AA}$, $b = 9.792(2) \text{ \AA}$, $c = 11.807(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 1007.0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$.



Η δομή που θα περιγραφεί αναλύθηκε με χρήση της μεθόδου Rietveld, χρησιμοποιώντας σαν αρχικό μοντέλο τη δομή του $\{[\text{Mg}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (Σχήμα 3.38).



Σχήμα 3.38. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbcα ομάδα χώρου συμμετρίας. Το άτομο του Co είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από μόρια H_2O , καθώς και δύο από την ομάδα $-\text{COOH}$, ένα από την ομάδα $-\text{PO}_3\text{H}_2$ και ένα από την ομάδα υδροξυλίου (οι ομάδες αυτές ανήκουν σε δύο μόρια HPAA). Το περιβάλλον συναρμογής του Co μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτιωμένη. Υπάρχουν τέσσερα μόρια H_2O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με το κεντρικό άτομο του Co. Τα άλλα δύο μόρια H_2O συμπληρώνουν τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Κάθε μόριο HPAA αποτελεί τετραδοντικό υποκαταστάτη

ανάμεσα σε δύο άτομα Co (μια καρβοξυλική και η ομάδα υδροξυλίου συναρμόζονται με το ένα άτομο Co, ενώ το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλικής και ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας P-O συναρμόζονται με το δεύτερο άτομο Co).

Η απώλεια των δύο κρυσταλλικών μορίων νερού από τη δομή του $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ πολυμερούς σε pH 3.77, με τη θερμική επεξεργασία του, οδηγεί στη δομή του πολυμερούς $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Η δομή αλυσίδας έχει διατηρηθεί και μόνο τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί. Το πολυμερές είναι ισοδομικό με τα $\{[\text{M}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, (M = Cu, Mg, Zn). Η δομή αναλύθηκε με τη χρήση Rietveld μεθόδου, χρησιμοποιώντας σαν αρχικό μοντέλο τη δομή του $\{[\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Παρ' όλα αυτά τα δεδομένα ήταν χαμηλής ποιότητας για να μπορέσουμε να πάρουμε το δομικό μοντέλο.

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, με Pbca ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 8.755(1) \text{ \AA}$, $b = 9.816(1) \text{ \AA}$, $c = 16.891(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1451.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$.

Η απώλεια και των δύο συναρμοσμένων μορίων νερού από τη δομή του $\{[\text{Co}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ με τη θέρμανσή του, οδηγεί στην τρισδιάστατη 3D δομή του πολυμερούς $\{\text{Co}(\text{HPAA})\}_n$, το οποίο είναι ισοδομικό με τα $\{\text{M}(\text{HPAA})\}_n$ πολυμερή, (M = Cu, Mg, Zn). Τα δεδομένα όμως ήταν χαμηλής ποιότητας για να εξαχθεί αξιόπιστο δομικό μοντέλο.

Ni-HPAA

Υπήρξε πρίν από τη σύνθεση του υλικού, αναφορά στη βιβλιογραφία²⁴ για τη σύνθεση του πολυμερούς $\{[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, το οποίο είναι ισοδομικό με τα $\{[\text{M}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, (M = Cu, Mg, Zn, Co).

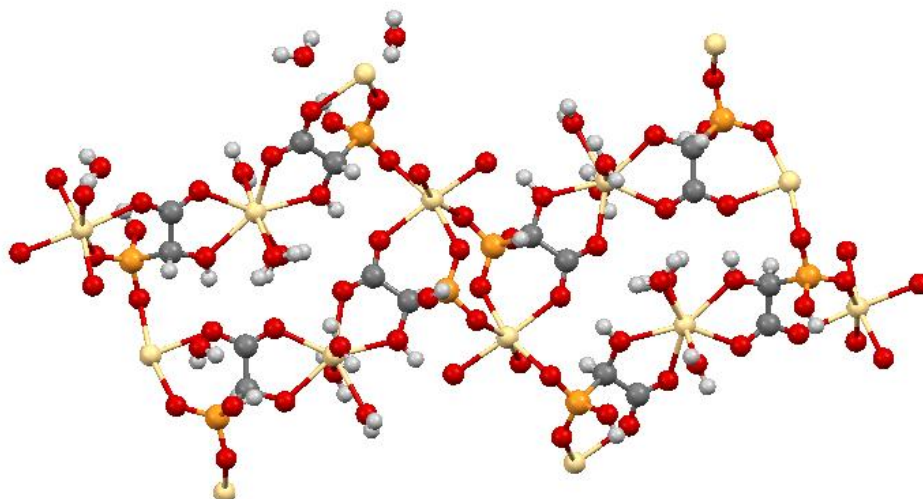
Η περιγραφείσα σύνθεση (βλ. Πειραματικό Μέρος) έδωσε υλικό το οποίο εμφάνιζε σχετικά χαμηλή κρυσταλλικότητα. Το διάγραμμα περίθλασης σκόνης

είχε μόνο μερικές κορυφές περίθλασης αλλά ομοίαζε με το διάγραμμα του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Με θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία 60 °C (με ταυτόχρονη απώλεια του νερού πλέγματος) η κρυσταλλικότητα βελτιώθηκε, και χρησιμοποιώντας στη μέθοδο Rietveld τη δομή του $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ σαν αρχικό μοντέλο εξήχθη ότι το υλικό είναι μείγμα από 36.5(4)% $\{[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}\}_n$ και 63.5(1)% $\{[\text{Ni}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

$\{[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Cd}_4(\text{HPAA})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ κρυσταλλώνει σε τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 7.488(6) \text{ \AA}$, $b = 11.024(9) \text{ \AA}$, $c = 22.633(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.638(14)^\circ$, $\beta = 89.996(15)^\circ$, $\gamma = 89.924(13)^\circ$, $V = 1868(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

Η δομή της ένωσης δίδεται στο Σχήμα 3.39. Το πρώτο άτομο Cd_1 είναι συναρμοσμένο με επτά άτομα οξυγόνου, δύο από καρβοξυλικές ομάδες, δύο από υδροξυλικές από δύο μόρια HPAA και με τρία μόρια νερού. Το δεύτερο άτομο Cd_2 είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, τέσσερα από φωσφονικές ομάδες και δύο από καρβοξυλικές από τέσσερα μόρια HPAA. Το τρίτο άτομο Cd_3 είναι συναρμοσμένο με επτά άτομα οξυγόνου, δύο από καρβοξυλικές ομάδες, δύο από υδροξυλικές από δύο μόρια HPAA και με τρία μόρια νερού. Το τέταρτο άτομο Cd_4 είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, τέσσερα από φωσφονικές ομάδες και δύο από καρβοξυλικές από τέσσερα μόρια HPAA.



Σχήμα 3.39. Η δομή του $\{[Cd_4(HPAA)_4(H_2O)_6](H_2O)_4\}_n$ (Cd κίτρινο, P πορτοκαλί, O κόκκινο, C γκρί, H λευκό).

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cd_1-O ($-COOH$) είναι $Cd_1-O(2)$ 2.296(12) Å, $Cd_1-O(7)$ 2.298(13) Å, για τους δεσμούς Cd_1-O ($-OH$) είναι $Cd_1-O(8)$ 2.309(12) Å, $Cd_1-O(3)$ 2.348(12) Å, για τους δεσμούς Cd_1-O (H_2O) είναι $Cd_1-O(4)$ 2.279(19) Å, $Cd_1-O(5)$ 2.306(13) Å, $Cd_1-O(6)$ 2.384(13) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cd_2-O ($-PO_3H_2$) είναι $Cd_2-O(11)$ 2.232(10) Å, $Cd_2-O(13)$ 2.246(9) Å, $Cd_2-O(15)$ 2.264(9) Å, $Cd_2-O(10)$ 2.267(10) Å, για τους δεσμούς Cd_2-O ($-COOH$) είναι $Cd_2-O(12)$ 2.310(14) Å, $Cd_2-O(14)$ 2.347(14) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cd_3-O ($-COOH$) είναι $Cd_3-O(18)$ 2.348(7) Å, $Cd_3-O(23)$ 2.299(12) Å, για τους δεσμούς Cd_3-O ($-OH$) είναι $Cd_3-O(17)$ 2.355(7) Å, $Cd_3-O(22)$ 2.380(12) Å, για τους δεσμούς Cd_3-O (H_2O) είναι $Cd_3-O(19)$ 2.228(8) Å, $Cd_3-O(21)$ 2.287(14) Å, $Cd_3-O(20)$ 2.381(13) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cd_4-O ($-PO_3H_2$) είναι $Cd_4-O(28)$ 2.232(10) Å, $Cd_4-O(25)$ 2.243(10) Å, $Cd_4-O(30)$ 2.284(10) Å, $Cd_4-O(26)$ 2.289(10) Å, για τους δεσμούς Cd_4-O ($-COOH$) είναι $Cd_4-O(1)$ 2.330(12) Å, $Cd_4-O(27)$ 2.307(13) Å.

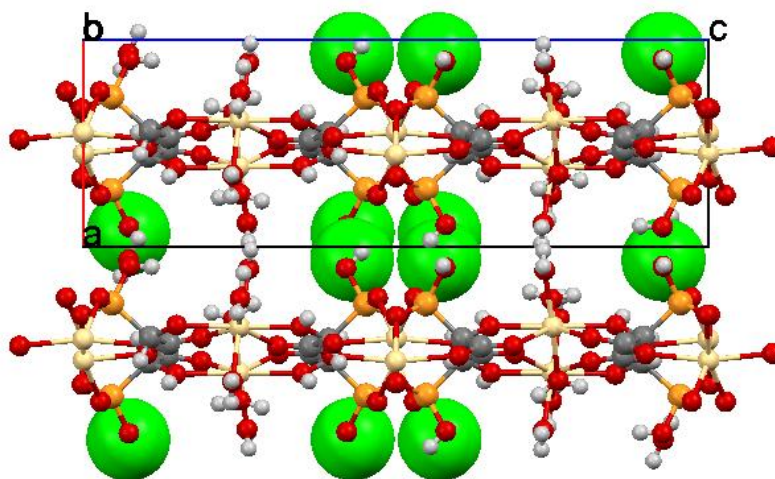
Το περιβάλλον συναρμογής των Cd_2 και Cd_4 μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι γωνίες $O-Cd-O$ από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Οι

τιμές για τις γωνίες O-Cd₂-O κυμαίνονται από 80.5(4)° έως 162.2(4)°. Οι τιμές για τις γωνίες O-Cd₄-O κυμαίνονται από 82.6(4)° έως 165.8(4)°. Το περιβάλλον συναρμογής των Cd₁ και Cd₃ είναι πολύεδρο, με τις τιμές για τις γωνίες O-Cd₁-O να κυμαίνονται από 67.8(4)° έως 170.7(7)° και για τις γωνίες O-Cd₃-O να κυμαίνονται από 66.50(19)° έως 170.7(4)°.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου ΗΡΑΑ παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Υπάρχουν τέσσερα άτομα Cd, τέσσερα μόρια ΗΡΑΑ και δέκα μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα έξι από αυτά συναρμόζονται με τα κεντρικά άτομα του Cd. Τα άλλα τέσσερα μόρια H₂O συμπληρώνουν τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου.

Στη δομή σχηματίζονται, ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο, το οξυγόνο της υδροξυλικής ομάδας και ένα άτομο Cd και ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο, ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας και ένα γειτονικό άτομο Cd.

Κάθε ΗΡΑΑ²⁻ υποκαταστάτης είναι συναρμοσμένος από τις δύο μεριές της φωσφονικής, την καρβοξυλική και την ομάδα υδροξυλίου, με τρία άτομα Cd. Η P-OH ομάδα παραμένει μη συναρμοσμένη. Αυτός ο τρόπος συναρμογής δημιουργεί μια φυλλόμορφη δομή 2D, όπως φαίνεται στο bc κρυσταλλογραφικό επίπεδο, με τα μη συναρμοσμένα στα κεντρικά άτομα Cd μόρια νερού, να τοποθετούνται ανάμεσα στα επίπεδα της δομής, συμμετέχοντας στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 3.40). Η απόσταση ανάμεσα σε δύο επίπεδα της δομής είναι 7.488 Å.

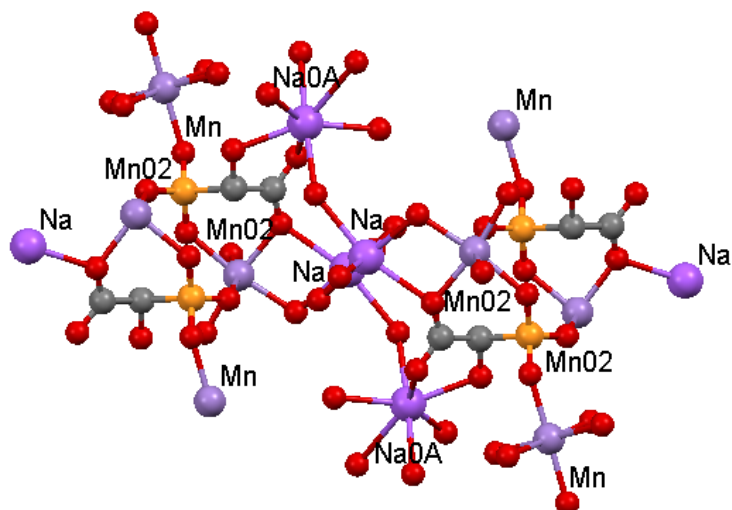


Σχήμα 3.40. Η σχηματιζόμενη φυλλόμορφη δομή με τα μη συναρμοσμένα μόρια νερού να βρίσκονται ανάμεσα στα επίπεδα (μεγάλες σφαίρες πράσινου χρώματος), κατά μήκος του c κρυσταλλογραφικού άξονα, για το $\{[Cd_4(HPAA)_4(H_2O)_6](H_2O)_4\}_n$.

$\{[Mn_2Na_2(HPAA)_2(H_2O)_{11}]\}_n$

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Mn_2Na_2(HPAA)_2(H_2O)_{11}]\}_n$ κρυσταλλώνει σε κρυσταλλικό σύστημα με $P2_1/c$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 10.540(2) \text{ \AA}$, $b = 20.580(4) \text{ \AA}$, $c = 10.000(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 99.07(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2142.0(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$.

Η δομή του παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.41. Το πρώτο άτομο Mn είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από φωσφονικές ομάδες από δύο μόρια HPAA, και τέσσερα από τέσσερα μόρια νερού. Το δεύτερο άτομο Mn είναι συναρμοσμένο πάλι με έξι άτομα οξυγόνου, δύο από καρβοξυλικές ομάδες και τέσσερα από φωσφονικές ομάδες, από τρία διαφορετικά μόρια HPAA.



Σχήμα 3.41. Η δομή του υλικού $\{[Mn_2Na_2(HPAA)_2(H_2O)_{11}]\}_n$.

Ακολούθως, το πρώτο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο Na είναι συναρμωσμένο με έξι άτομα οξυγόνου εκ των οποίων δύο είναι από καρβοξυλικές ομάδες από δύο μόρια HPAA, ένα από μόριο νερού, δύο άτομα οξυγόνου που συναρμωζονται σχηματίζουν έναν τετραμερή δακτύλιο Na-O-Na-O καθώς γεφυρώνουν ένα δεύτερο άτομο Na (Na το οποίο είναι πάλι το πρώτο κρυσταλλογραφικό) και τέλος υπάρχει συναρμογή με ένα ακόμη άτομο οξυγόνου το οποίο συναρμωζεται και με ένα δεύτερο άτομο Na (Na το οποίο είναι το δεύτερο κρυσταλλογραφικό).

Το δεύτερο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο Na συναρμωζεται με επτά άτομα οξυγόνου, ένα από καρβοξυλική ομάδα, ένα από υδροξυλική ομάδα από το ίδιο μόριο HPAA, τέσσερα από μόρια νερού καθώς και ένα που όπως είπαμε πριν συναρμωζει και ένα δεύτερο άτομο Na (Na το οποίο είναι το πρώτο κρυσταλλογραφικό).

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Mn-O για το πρώτο κρυσταλλογραφικό άτομο Mn είναι Mn-O(-PO₃H₂) Mn-O₀₇ 2.117(8) Å, Mn-O₁₁ 2.101(8) Å, για τους δεσμούς Mn-O(H₂O) είναι Mn-O 2.207(9) Å, Mn-O₁₅ 2.221(8) Å, Mn-O₀₉ 2.225(9) Å, Mn-O₂₂ 2.228(9) Å. Για το δεύτερο κρυσταλλογραφικό άτομο Mn, οι αποστάσεις για τους δεσμούς Mn-O (-PO₃H₂) είναι Mn₀₂-O_{3AA} 2.143(8) Å,

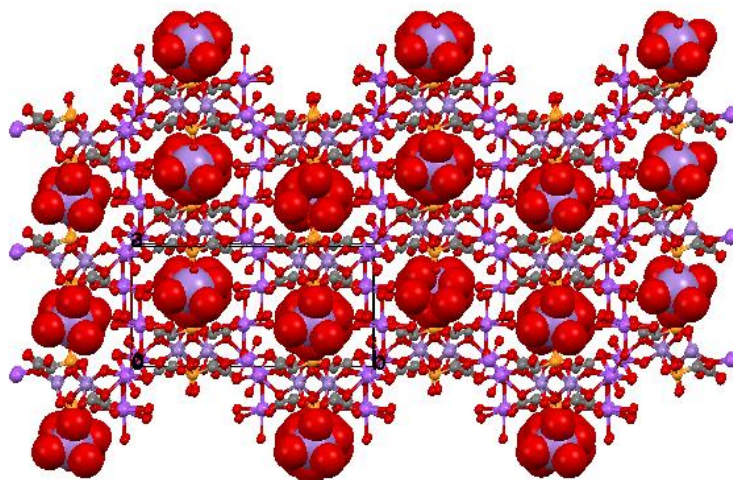
Mn₀₂-O₀₁₀ 2.257(9) Å, Mn₀₂-O_{2AA} 2.262(9) Å, Mn₀₂-O₀₀₆ 2.126(9) Å, για τους δεσμούς Mn₀₂-O(-COOH) είναι Mn₀₂-O₀₂₁ 2.162(9) Å, Mn₀₂-O₀₂₃ 2.138(9) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Na-O(-COOH) είναι Na-O₀₂₁ 2.557(12) Å, Na-O₀₂₃ 2.409(11) Å, για το δεσμό Na-O(H₂O) 2.321(12) Å, για τον τετραμελή δακτύλιο Na-O-Na-O που σχηματίζεται στη δομή είναι Na-O₄ 2.422(12) Å, Na-O₄ 2.448(13) Å, και τέλος Na-O₀₂₄ 2.531(13) Å (όπου υπάρχει συναρμογή και με δεύτερο άτομο Na Na_{0A}-O₀₂₄ 2.490(12) Å). Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Na-O για το δεύτερο κρυσταλλογραφικό άτομο Na, είναι Na_{0A}-O₀₁₆(-COOH) 2.549(12) Å, Na_{0A}-O_{1AA}(-OH) 2.488(11) Å, Na-O(H₂O) Na_{0A}-O_{4AA} 2.842(18) Å, Na_{0A}-O₀₂₉ 2.547(14) Å, Na_{0A}-O₀₂₇ 2.472(13) Å, Na_{0A}-O₁₂ 2.486(16) Å, τέλος Na_{0A}-O₀₂₄ 2.490(12) Å (όπου υπάρχει συναρμογή και με δεύτερο άτομο Na, Na-O₀₂₄ 2.531(13) Å).

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου HPAA παραμένει αδιάστατη, η φωσφορική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μόρια HPAA στη δομή. Το πρώτο είναι συναρμοσμένο από τη φωσφορική ομάδα με τρία MnO₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα και από την υδροξυλική καθώς και από την καρβοξυλική με ένα NaO₇ πολυέδρο. Η άλλη μεριά της καρβοξυλικής ομάδας συναρμόζει ένα NaO₆ παραμορφωμένο οκτάεδρο καθώς και ένα από τα τρία MnO₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα που συναρμόζει η φωσφορική ομάδα όπως αναφέραμε πριν.

Το δεύτερο κρυσταλλογραφικό μόριο HPAA σχηματίζει δια μέσου της φωσφορικής ομάδας τρία MnO₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα επίσης, αλλά η υδροξυλική παραμένει μη συναρμοσμένη καθώς και η μία μεριά της καρβοξυλικής ομάδας. Η άλλη μεριά της καρβοξυλικής ομάδας συναρμόζει ένα NaO₆ παραμορφωμένο οκτάεδρο καθώς και ένα από τα τρία MnO₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα που συναρμόζει η φωσφορική ομάδα όπως αναφέραμε πριν.

Υπάρχουν δύο άτομα Mn, δύο άτομα Na, δύο μόρια HPAA και έντεκα μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα, όλα συναρμοσμένα με τα άτομα Mn και Na. Αυτός ο τρόπος συναρμογής δημιουργεί μια υποστηλωμένη τρισδιάστατη

δομή, όπως φαίνεται κατά μήκος του c κρυσταλλογραφικού άξονα, όπου δημιουργούνται επίπεδα από MnO_6 παραμορφωμένα οκτάεδρα, τα οποία υποστηλώνονται από δύο NaO_7 πολυέδρα και δύο NaO_6 παραμορφωμένα οκτάεδρα, Σχήμα 3.42.



Σχήμα 3.42. Η υποστηλωμένη δομή όπου φαίνονται τα επίπεδα των MnO_6 οκταέδρων καθώς υποστηλώνονται από δύο NaO_7 πολυέδρα (έχουν υπερτονιστεί σαν μεγάλες σφαίρες) και δύο NaO_6 οκτάεδρα. (Mn ρόζ, Na μώβ, P πορτοκαλί, O κόκκινο, C γκρι.)

Στη δομή σχηματίζονται, ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο, το οξυγόνο της υδροξυλικής ομάδας και ένα άτομο Na και ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο, ένα οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας και ένα γειτονικό άτομο Mn . Επίσης, στη δομή σχηματίζεται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, στο οποίο συμμετέχουν τα συναρμοσμένα στα κεντρικά άτομα Mn και Na , μόρια H_2O .

3.4. Συζήτηση

Στα υλικά που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας μέταλλα μεταπτώσεως, δεν παρατηρείται συσχετισμός ανάμεσα στο μήκος δεσμού $M-O$ και στην ιοντική ακτίνα του μετάλλου. Αυτό είναι ένα γενικό φαινόμενο που παρατηρείται στα

μεταλλοφωσφονικά πολυμερή.²⁵⁻²⁸ Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι τιμές στις ιοντικές ακτίνες των μεταλλικών κέντρων είναι παραπλήσιες, (για τα 6-συναρμωσμένα Zn^{2+} 88 pm, Co^{2+} 88.5 pm, Ni^{2+} 83 pm, Cu^{2+} 87 pm) γεγονός που αντανακλάται στο σχηματισμό ισοδομικών πολυμερών. Αναφέρεται ότι για το 6-συναρμωσμένο Mg^{2+} που σχηματίζει ίδια δομή, η ιοντική ακτίνα είναι 86 pm.

Στα ισοδομικά υλικά M-HPAA (M = Mg, Zn) έχουμε επανάληψη της δομής αλυσίδας, η οποία σε χαμηλότερες τιμές pH περιέχει τέσσερα μόρια νερού (τα δύο συναρμωσμένα, τα δύο στο πλέγμα), ενώ σε υψηλότερες τιμές pH περιέχει μόνο δύο συναρμωσμένα μόρια νερού. Ισοδομικά με αυτά είναι και τα M-HPAA (M = Cu, Co), αλλά οι δομές με δύο μόρια νερού προκύπτουν με θέρμανση των αρχικών υλικών, τα οποία όσον αφορά στο Cu περιέχουν αρχικά δύο συναρμωσμένα και ένα μόριο νερού πλέγματος, ενώ όσον αφορά στο Co περιέχουν αρχικά τέσσερα μόρια νερού.

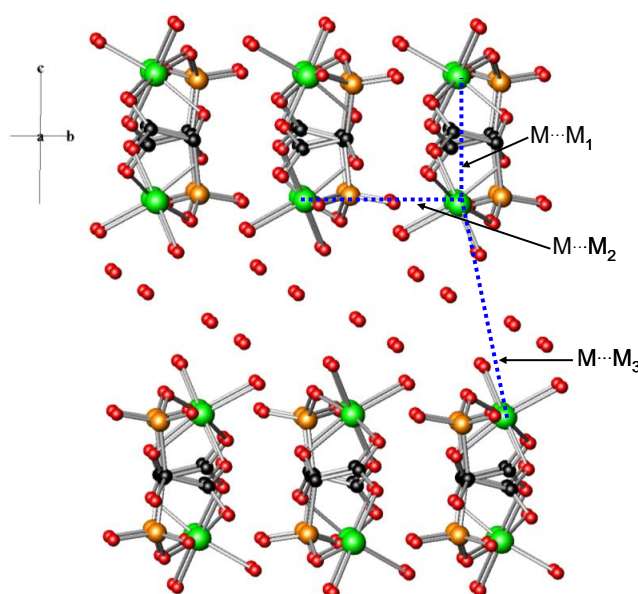
Αξίζει να αναφερθεί ότι αυτό το αποτέλεσμα παρατηρείται σε αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς με υδροθερμικές αντιδράσεις παίρνουμε τα πολυμερή M-HPAA (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn) με φυλλόμορφη δομή.¹⁻¹⁰

Οι διαφοροποιήσεις στις αποστάσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, στα ισοδομικά πολυμερή που συντέθηκαν και αυτών από τη βιβλιογραφία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.43, σε συνδιασμό με τον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικές αποστάσεις σε πληθώρα υλικών M-HPAA.

Φάση	M...M ₁ (Å) intrachain	M...M ₂ (Å) interchain- short	M...M ₃ (Å) interchain-long
Mg-L-2-2-1D	5.88	5.27	7.47
Mg-L-2-0-1D	5.97	5.42	4.91
Mg-L-0-0-3D	5.89	5.24	3.23
Zn-L-2-2-1D	5.90	5.27	7.44
Zn-L-2-0-1D	5.91	5.36	4.98
Cu-L-2-1-1D	5.77	5.37	6.72
Cu-L-0-0-3D	5.73	5.47	3.74
Ni-L-2-0-1D	5.81	5.34	5.04

Συγκρίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων στις δομές M-L-2-2-1D, M-L-2-0-1D και M-L-0-0-3D. Επεξηγηματικά να αναφέρουμε ότι ο συμβολισμός M-L-x-y-nD σημαίνει: M είναι το μέταλλο, L είναι ο υποκαταστάτης ΗΡΑΑ, x είναι ο αριθμός μορίων νερού συναρμοσμένος με το μέταλλο, y είναι ο αριθμός μορίων νερού πλέγματος, και n είναι η διάσταση του υλικού (π.χ. n = 1 μονοδιάστατο, n = 2 φυλλόμορφο, n = 3 τρισδιάστατο).



Σχήμα 3.43. Οι αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων στη δομή των πολυμερών M-HPAA, (M = Mg, Zn, Cu, Ni).

Να αναφερθεί σε σχέση με τη διαδικασία αφυδάτωσης των υλικών $\{[M(HPAA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$ M = Mg, Zn, όταν αυτά τοποθετηθούν σε νερό, σχηματίζουν τη δομή $\{[M(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$, γεγονός που μπορεί να αιτιολογηθεί με τον τρόπο με τον οποίο συμμετέχουν στη δομή τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού.

3.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα του παρόντος Κεφαλαίου μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω σημεία:

- (1) Παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά πέντε νέα υλικά με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ και τα ιόντα μετάλλων μεταπτώσεως Cu, Zn, Cd, Mn.
- (2) Το υλικό με Cu σε τιμή $pH=2$, είναι πολυμερές με δομή αλυσίδας, όπου υπάρχουν δύο συναρμοσμένα μόρια νερού και ένα μόριο νερού πλέγματος. Με θέρμανση του αρχικού υλικού με Cu σε διαφορετικές θερμοκρασίες πήραμε επιπρόσθετα δύο πολυμερή τα οποία και χαρακτηρίστηκαν δομικά. Το ένα είναι ισοδομικό με το αρχικό αλλά με δύο συναρμοσμένα μόρια νερού καθώς το μόριο νερού πλέγματος έχει απομακρυνθεί, το άλλο με τρισδιάστατη δομή καθώς έχουν απομακρυνθεί και τα συναρμοσμένα μόρια νερού.
- (3) Τα υλικά με Zn είναι ισοδομικά με δομή αλυσίδας, με αυτά του Mg που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2. Χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη δύο μορίων νερού πλέγματος σε σχέση με το ισοδομικό υλικό του Cu σε τιμή $pH=2$, το οποίο όπως είδαμε περιέχει ένα μόριο νερού πλέγματος.
- (4) Το υλικό με Cd παρουσιάζει φυλλόμορφη δομή, το υλικό με Mn παρουσιάζει υποστηλωμένη δομή.
- (5) Στα υλικά που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας μέταλλα μεταπτώσεως, δεν παρατηρείται συσχετισμός ανάμεσα στο μήκος δεσμού M-O και στην ιοντική ακτίνα του μετάλλου.
- (6) Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στα μεταλλοφωσφονικά υλικά είναι εξαιρετικά διαδεδομένοι και συμβάλλουν στην σταθεροποίηση των δομών.

3.6. Βιβλιογραφία

- (1) Fu R.; Xiang S.; Zhang H.; Zhang J.; Wu X. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1795-1799.
- (2) Ruibiao F.; Huishuang Z.; Longsheng W.; Shengmin H.; Yaming L.; Xihe H.; Xintao W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3211-3213.
- (3) Zhuzhi L.; Ruibiao F.; Shengmin H.; Xintao W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5439-5446. Τα ίδια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν και στο άρθρο: Sun, Z.-G.; Cui, L.; Chen, H.; Meng, L.; Dong, D.; Tian, C.; Zhu, Z.; You, W. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 1247–1254.
- (4) Zhu Y.-Y.; Li J.; Sun Z.-G.; Zhang J.; Zhao Y.; Lu X.; Liu L.; Zhang N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 171-174.
- (5) Lu X.; Li J.; Sun Z.-G.; Dong D.-P.; Hua R.-N.; Zhang N.; Liu L.; Tong F.; Wang W.-N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2617-2621.
- (6) Liu L.; Li J.; Sun Z.-G.; Dong D.-P.; Zhang N.; Lu X.; Wang W.-N.; Tong F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 247-252.
- (7) Tong, F.; Zhu, Y.; Sun, Z.; Wang, W.; Zhao, Y.; Xu, L.; Gong, J. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*, 200–206.
- (8) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. *Dalton Trans.* **2009**, 9440–9445.
- (9) Zhang, Y.-Y.; Zeng, M.-H.; Qi, Y.; Sang, S.-Y.; Liu, Z.-M. *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 33–36.
- (10) Sun, Z.-G.; Dong, D.-P.; Li, J.; Cui, L.-Y.; Zhu, Y.-Y.; Zhang, J.; Zhao, Y.; You, W.-S.; Zhu, Z.-M. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 2541–2547.
- (11) Li, J.; Zhu, Y.-Y.; Huang, C.-Y.; Sun, Z.-G.; Dong, D.-P. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2350.

- (12) Li, J.; Meng, L.; Sun, Z.-G.; Cui, L.-Y.; Zhang, J.; Zhang, Y.-Y.; Dong, D.-P.; Chen, H.; You, W.-S.; Zhu, Z.-M. *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 535–537.
- (13) Li, J.; Dong, D.; Zhu, Y.; Sun, Z.; Chen, H. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2646–m2647.
- (14) Sun, Z.-G.; Cui, L.-Y.; Liu, Z.-M.; Meng, L.; Chen, H.; Dong, D.-P.; Zhang, L.-C.; Zhu, Z.-M.; You, W.-S. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 999–1001.
- (15) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 945–952.
- (16) Fu, R.; Hu, S.; Wu, X. *Dalton Trans.* **2009**, 9843-9848.
- (17) Zhu, Y.; Sun, Z.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Lu, X.; Zhang, N.; Liu, L.; Tong, F. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 119–124.
- (18) Stunzi H.; Perrin D.D. *J. Inorg. Biochem.*, **1979**, *10*, 309.
- (19) Demadis, K.D.; Raptis, R.G.; Baran, P. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 119-134.
- (20) Lodhia, S.; Turner, A.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Hix, G.B. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1811-1822.
- (21) (α) Jahn, H.; Teller, E. *Proc. Royal Soc. London, Ser. A.* **1937**, *161*, 220–235. (β) Senn, P. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 819.
- (22) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Aranda, M.A.G.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Sanakis, Y. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 357–364.
- (23) Colodrero, R.M.P.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 761–768
- (24) Li J.; Dong D.-P.; Huang C.-Y.; Sun Z.-G. Zhu Y.-Y. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2348–m2349.
- (25) Demadis K.D.; Stavgianoudaki N. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, **2012**, Chapter 14, pp. 438-492.

- (26) Demadis, K.D.; Katarachia, S.D. *Phosphorus Sulfur Silicon* **2004**, *179*, 627-648.
- (27) Papadaki, M.; Demadis, K.D. *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 89–118.
- (28) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4835-4846.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύνθεση, Φυσικοχημικός και Δομικός Χαρακτηρισμός Μεταλλοφωσφονικών Υλικών των Μετάλλων Αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) με ΗΡΑΑ.

4.1. Εισαγωγή

Η ανακάλυψη και η διεξαγόμενη έρευνα των ανόργανων-οργανικών πλαισίων που περιέχουν ιόντα λιθίου (Li^+),¹ είναι σημαντική για δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, τα πορώδη ανόργανα-οργανικά πλαίσια είναι δυναμικά νέα υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, κάτι που οφείλεται στην ικανότητά τους να αλλάζουν συστηματικά μέγεθος πόρων και χημεία πλαισίου, το οποίο οδηγεί σε βελτιωμένα χαρακτηριστικά ρόφησης αερίου.² Η πρόσληψη αερίου έχειδειχθεί ότι ενισχύεται περαιτέρω με εισαγωγή του λιθίου μέσα στους πόρους³ και έτσι φαίνεται λογικό, ότι η ενσωμάτωση του λιθίου ως δομικό στοιχείο εντός του πλαισίου η ίδια, μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερες ιδιότητες ρόφησης και επίσης επειδή το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μέταλλο, να οδηγήσει σε πλαίσια με καλύτερη σταθμική ικανότητα. Δεύτερον, η έρευνα για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες έχει επικεντρωθεί σε μεγάλο βαθμό στα υλικά που περιέχουν λίθιο επειδή το λίθιο έχει το μεγαλύτερο πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου από όλα τα μέταλλα και είναι το ελαφρύτερο μέταλλο, ως εκ τούτου έχει δυνατότητες να προσφέρει απaráμιλλη πυκνότητα ενέργειας.⁴ Πρόσφατα αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα κρυσταλλικών πολυμερικών ηλεκτρολυτών, όπως π.χ. poly(ethylene oxide)₆/LiXF₆ (X = P, As, Sb).⁵

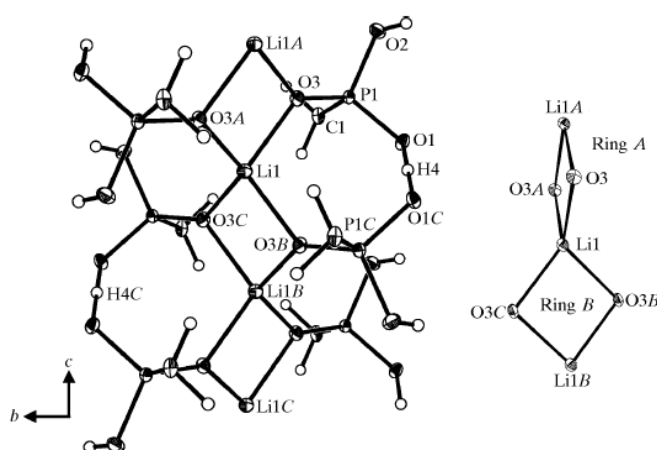
Στα πλαίσια της συνθετικής και δομικής χημείας ανόργανων-οργανικών υβριδίων (όπως παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια), επιχειρήθηκε η «χαρτογράφηση» της χημείας συναρμογής των αλκαλίων με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ. Οι στόχοι που ετέθησαν ήταν ο εμπλουτισμός των πληροφοριών που υπάρχουν στο πεδίο των μεταλλοφωσφονικών με αλκάλια (καθώς η βιβλιογραφία είναι αρκετά περιορισμένη), η εξερεύνηση της συνθετικής και δομικής χημείας του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ με ιόντα αλκαλίων

(στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αντίστοιχες παραπομπές), και τέλος η πιθανή εφαρμογή τους στο πεδίο της πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμη η συνοπτική παρουσίαση παραδειγμάτων από τη βιβλιογραφία μεταλλοφωσφονικών που περιέχουν αλκαλικά ιόντα.

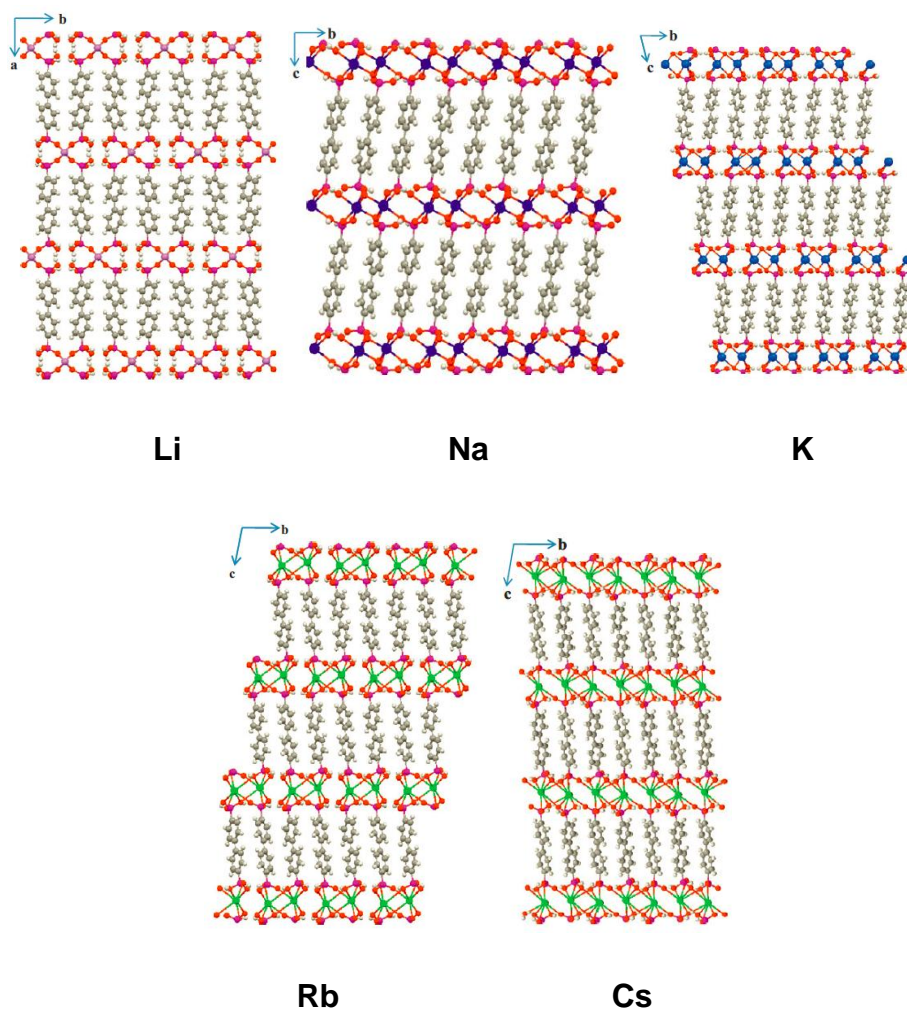
Ο Lis δημοσίευσε σειρά δομών με ιόντα αλκαλίων και τον υποκαταστάτη phosphonoacetic acid (H_3AP , ο αριθμός 3 υποδεικνύει τον αριθμό των όξινων πρωτονίων στο μόριο): $\text{KH}_2\text{AP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiH_2AP , $\text{NaH}_2\text{AP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, K_2HAP , $\text{Na}_2\text{HAP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, και $\text{Na}_3\text{AP}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.⁶ Τα υλικά αυτά παρασκευάστηκαν σε υδατικά διαλύματα που περιείχαν τις κατάλληλες στοιχειομετρικές ποσότητες. Στις διάφορες δομές το ιόν αλκαλίου βρίσκεται συναρμοσμένο με τα καρβοξυλικά και τα φωσφονικά οξυγόνα, καθώς και με μόρια νερού. Οι αριθμοί συναρμογής ποικίλουν αναλόγως της ιοντικής ακτίνας του αλκαλικού ιόντος: 8 (K^+), 4 (Li^+), 6 (Na^+).

Οι Cheng και Lin δημοσίευσαν τη δομή υλικού που περιέχει Li^+ και τον υποκαταστάτη ethylenediphosphonic acid ($[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_6\text{P}_2)]_n$).⁷ Η δομή φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Χαρακτηριστικό της είναι ότι το τετραεδρικό κέντρο Li^+ συναρμόζεται με το φωσφορύλο-οξυγόνο ($\text{P}=\text{O}$) και όχι όπως συνήθως παρατηρείται με το $\text{P}-\text{O}^-$.



Σχήμα 4.1. Τμήμα της δομής του υλικού $[\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_6\text{P}_2)]_n$. Ελήφθη από την παραπομπή 7.

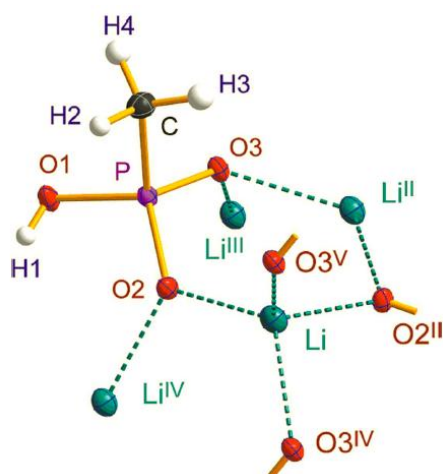
Ο Clearfield παρουσίασε δομές του υποκαταστάτη biphenylenebisphosphonate με όλη τη σειρά των αλκαλίων (Li, Na, K, Rb, Cs). Όλες οι δομές είναι δις-διάστατες υποστηλωμένες (Σχήμα 4.2).⁸ Η βασική διαφορά μεταξύ των δομών είναι οι διαφορετικοί αριθμοί συναρμογής για κάθε μεταλλικό κέντρο [4 (Li⁺), 6 (Na⁺), 6 (K⁺), 7 (Rb⁺), 8 (Cs⁺)].



Σχήμα 4.2. Οι υποστηλωμένες δομές των υλικών M⁺ με τον υποκαταστάτη biphenylenebisphosphonate. Ελήφθη από την παραπομπή 8.

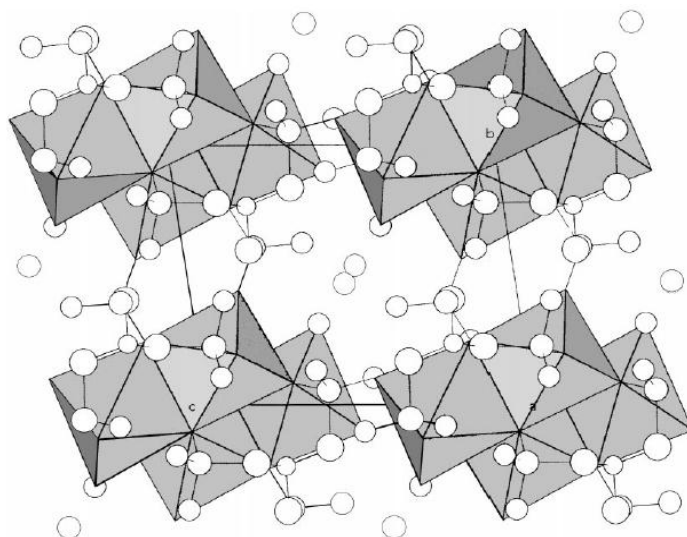
Οι Mermer και Starynowicz δημοσίευσαν την φυλλόμορφη δομή του υλικού που αποτελείται από ιόντα Li και τον μονοφωσφονικό υποκαταστάτη methylphosphonic acid, Li(CH₃PO₃H).⁹ Το περιβάλλον του Li είναι

τετραεδρικό και περιέχει άτομα οξυγόνου από την φωσφονική ομάδα, Σχήμα 4.3.



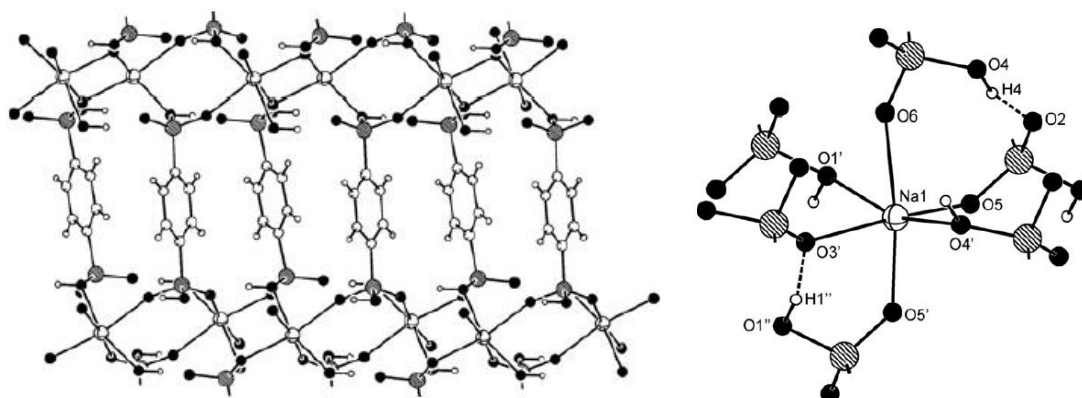
Σχήμα 4.3. Τμήμα της φυλλόμορφης δομής του υλικού $\text{Li}(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})$ που δείχνει την τετραεδρική δομή του Li . Ελήφθη από την παραπομπή 9.

Οι Aranda και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τον τριφωσφονικό υποκαταστάτη AMP (amino-tris(methylenephosphonic acid))¹⁰ σε αντίδραση με ιόντα νατρίου σε χαμηλό pH, λαμβάνοντας το υλικό $\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_3\text{NH}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* και είναι φυλλόμορφη-υποστηλωμένη. Δύο από τις φωσφονικές ομάδες του AMP συμμετέχουν στη δημιουργία της δις-διάστατης στιβάδας, ενώ η τρίτη γεφυρώνει γειτονικές στιβάδες, Σχήμα 4.4.¹¹ Το ιόν Na^+ βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον.



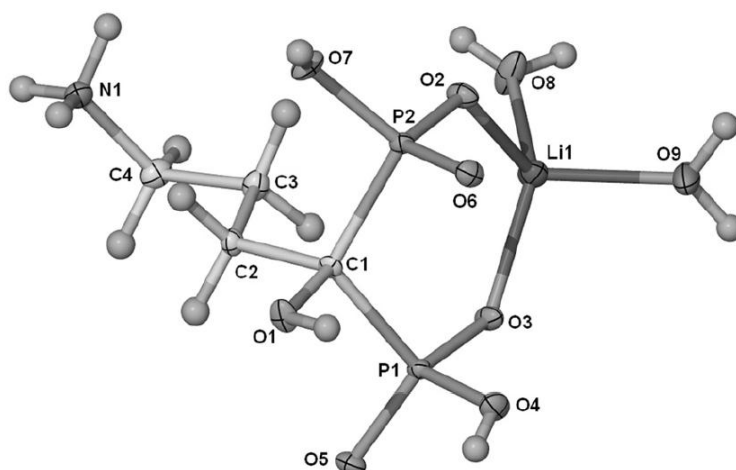
Σχήμα 4.4. Τμήμα της φυλλόμορφης δομής του υλικού $\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_3\text{NH}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παραπομπή 11.

Οι Αγί και συνεργάτες συνέθεσαν υλικό που περιέχει ιόντα Na^+ και τον δις-φωσφονικό υποκαταστάτη 1,4-Benzenediphosphonic acid (H_4bdp). Η δομή του υλικού $\text{Na}[\text{H}_3\text{bdp}]$ που παρουσιάστηκε ήταν φυλλόμορφη-υποστηλωμένη, Σχήμα 4.5.¹² Το ιόν Na^+ βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον. Η δομή είναι παρόμοια με αυτή του Σχήματος 4.2, με μόνη διαφορά το μήκος του υποκαταστάτη.



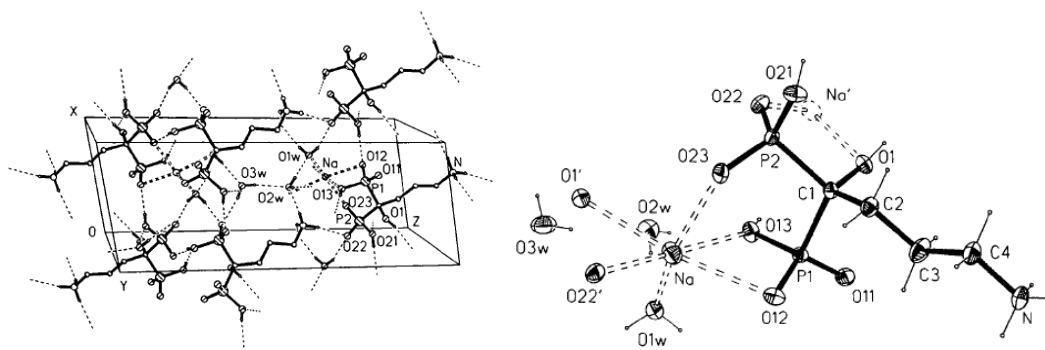
Σχήμα 4.5. Τμήμα της φυλλόμορφης δομής του υλικού $\text{Na}[\text{H}_3\text{bdp}]$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παραπομπή 12.

Οι Deacon και συνεργάτες δημοσίευσαν τη δομή του $\text{Li}(\text{H}_4\text{ALE})(\text{H}_2\text{O})_2$ (H_5ALE = alendronic acid, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$), Σχήμα 4.6.¹³ Η ένωση αυτή δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά μονοπυρηνικό σύμπλοκο, που περιέχει τετραεδρικό Li. Η αμινομάδα είναι πρωτονιωμένη ($-\text{NH}_3^+$).



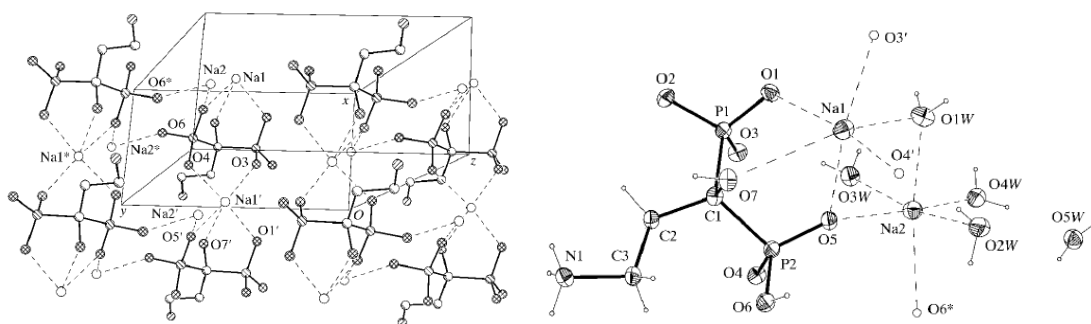
Σχήμα 4.6. Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $\text{Li}(\text{H}_4\text{ALE})(\text{H}_2\text{O})_2$ που δείχνει την τετραεδρική δομή του Li. Ελήφθη από την παραπομπή 13.

Οι Vega και συνεργάτες συνέθεσαν και έλυσαν τη δομή της ένωσης $[\text{Na}(\text{H}_4\text{ALE})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, Σχήμα 4.7.¹⁴ Η ένωση αυτή δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά μονοπυρηνικό σύμπλοκο, που περιέχει οκταεδρικό Na. Η αμινομάδα είναι πρωτονιωμένη ($-\text{NH}_3^+$).



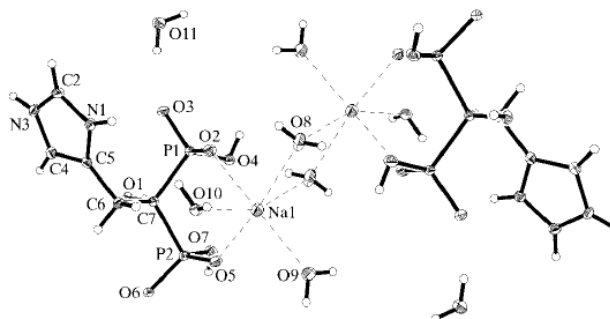
Σχήμα 4.7. Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[Na(H_4ALE)(H_2O)] \cdot H_2O$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παραπομπή 14.

Οι ίδιοι συγγραφείς έλυσαν την δομή του disodium pamidronate (pamidronate = $H_4PAM = H_2N(CH_2)_2C(OH)(PO_3H_2)_2$) με μοριακό τύπο $[Na_2(H_3PAM)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$, Σχήμα 4.8.¹⁵ Η ένωση αυτή δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά μονοπυρηνικό σύμπλοκο, που περιέχει οκταεδρικό Na. Η αμινομάδα είναι πρωτονιωμένη ($-NH_3^+$).



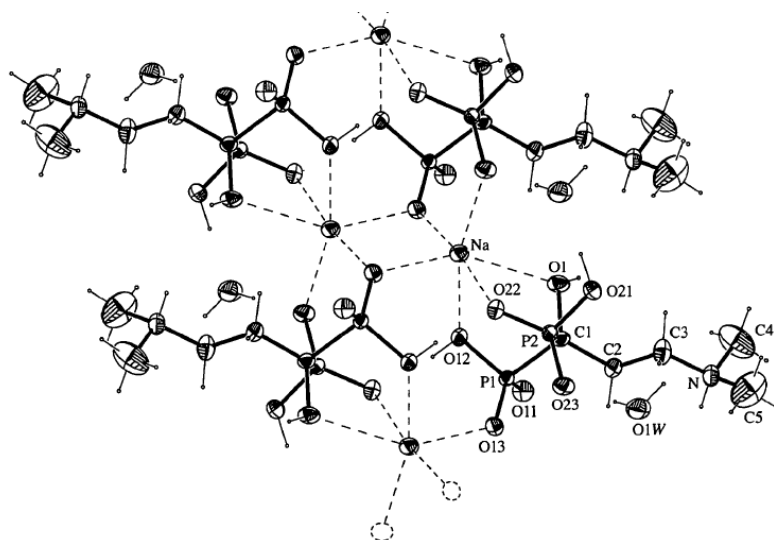
Σχήμα 4.8. Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[Na_2(H_3PAM)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παραπομπή 15.

Οι Gossman και συνεργάτες δημοσίευσαν τη δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[Na(H_4ZOL)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (ZOL = zolendronic acid), Σχήμα 4.9.¹⁶ Και σε αυτή την περίπτωση το ιόν Na στη δομή είναι οκταεδρικό, και η ένωση είναι σύμπλοκη και όχι πολυμερές συναρμογής.



Σχήμα 4.9. Δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[Na(H_4ZOL)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παραπομπή 16.

Οι Vega και συνεργάτες χρησιμοποίησαν το δις-φωσφονικό OLP (PLO = Olpadronic acid, 3-(dimethylammonio)-1-hydroxy-1,1-propanediylidiphosphonic acid) για τη σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής $[\text{Na}(\text{OLP})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, Σχήμα 4.10.¹⁷ Να σημειωθεί ότι το OLP περιέχει μια δευτεροταγή αμινομάδα ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), η οποία στη δομή του $[\text{Na}(\text{OLP})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ είναι πρωτονιωμένη ($-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$). Το ιόν του Na κατέχει οκταεδρική γεωμετρία και βρίσκεται συναρμοδμένο αποκλειστικά με O από τις φωσφονικές ομάδες.



Σχήμα 4.10. Τμήμα της δομής του υλικού $[\text{Na}(\text{OLP})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ που δείχνει την οκταεδρική δομή του Na. Ελήφθη από την παρατομπή 17.

Στο παρόν Κεφάλαιο θα διαπραγματευτούμε τη χημεία συναρμογής του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ με μεταλλικά ιόντα των αλκαλίων σε όξινα υδατικά διαλύματα.

4.2. Πειραματικό μέρος

4.2.1. Όργανα, χημικά αντιδραστήρια

Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για ρύθμιση του pH στα υδατικά διαλύματα ήταν μοντέλο wTw pH315i, εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο SeTix 41.

Οι στοιχειακές αναλύσεις (C, H, N) μετρήθηκαν σε έναν αναλυτή Perkin–Elmer 240. Για την διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) και την θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε αναλυτής SDT-Q600 από την εταιρία TA Instruments. Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν σε ένα FT-IR Perkin – Elmer FT 1760. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000 μέχρι 600 cm^{-1} , σε ανάλυση 4 cm^{-1} και είχαν συσσωρευθεί 50 σαρώσεις.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: Ρακεμικό μείγμα R,S HPAA (50% w/w υδατικό διάλυμα με την εμπορική ονομασία Belcor 575) αγοράστηκε από την Biolabs, UK. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις. Τα υδατοδιαλυτά υδροξειδία μετάλλων ήταν εμπορικά δείγματα και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH, CsCl από την Riedel-de Haen, NaOH από την Sigma Aldrich.

4.2.2. Χημικές συνθέσεις

Με βάση βιβλιογραφικές αναφορές και πειράματα που έγιναν στο Εργαστήριό μας, κατέστη σαφές ότι μεταλλοφωσφονικά υλικά με μεταλλικά ιόντα αλκαλίων και ευδιάλυτους φωσφονικούς υποκαταστάτες (όπως το HPAA) δεν είναι δυνατόν να απομονωθούν από «καθαρά» υδατικά διαλύματα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μεταλλοφωσφονικά προϊόντα έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Ως εκ τούτου, καταφύγαμε σε οργανικούς διαλύτες, όπως διμεθυλοφορμαμιδίο (DMF) και αλκοόλες (π.χ. αιθανόλη). Επειδή όμως το αρχικό διάλυμα HPAA είναι υδατικό, ουσιαστικά οι συνθέσεις πραγματοποιούνται σε μείγματα νερού/οργανικού διαλύτη.

Li-HPAA, $\{[\text{Li}_3(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Όγκος διαλύματος HPAA (0.5 mL, 2.195 mmol από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1) διαλύεται σε 20 mL DMF. Ακολούθως 0.276 g (6.585 mmol, × 3 περίσσεια) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 30 mL απιονισμένου νερού. Τα δύο διαλύματα

αναμιγνύονται υπό ανάδευση και το τελικό, ελαφρώς θολό διάλυμα σκεπάζεται και αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο επτά ημερών εμφανίζεται κρυσταλλικό ίζημα του προϊόντος. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με ακετόνη (προς απομάκρυνση του DMF) και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Στοιχειακή ανάλυση: υπολογίστηκε για την ένωση $\text{Li}_3(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, με μοριακό τύπο $\text{Li}_3\text{C}_2\text{H}_{12}\text{PO}_{11}$: C 9.09 % H 4.58 %. Βρέθηκε C 8.66 % , H 4.43 %.

Na-HPAA, $\{[\text{Na}_2(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$. Όγκος διαλύματος HPAA (0.5 mL, 2.195 mmol, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1) διαλύεται σε 20 mL αιθανόλης. Ακολούθως, 0.263 g (6.585 mmol) NaOH διαλύονται σε 20 mL απιονισμένου νερού. Κατόπιν, τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται υπό ανάδευση. Το τελικό, ελαφρώς θολό διάλυμα σκεπάζεται και αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο επτά ημερών σχηματίζονται διαφανείς κρύσταλλοι του προϊόντος. Απομονώνονται με διήθηση και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

K-HPAA, $\{[\text{K}_4(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$. Όγκος διαλύματος HPAA (0.5 mL, 2.195 mmol, από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1) διαλύεται σε 20 mL DMF. Ακολούθως 0.369 g (6.585 mmol) KOH διαλύονται σε 10 mL απιονισμένου νερού. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται υπό ανάδευση και το τελικό, ελαφρώς θολό διάλυμα σκεπάζεται και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την πάροδο επτά ημερών σχηματίζονται διαφανείς κρύσταλλοι του προϊόντος. Απομονώνονται με διήθηση, εκπλένονται με ακετόνη, και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα. Στοιχειακή ανάλυση: υπολογίστηκε για την ένωση $\text{K}_4(\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H})_4(\text{H}_2\text{O})_4$, με μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{K}_4\text{O}_{16}\text{P}_2$: C 8.95 % H 2.63 %. Βρέθηκε C 8.36 % , H 2.43 %.

Cs-HPAA, $\{[\text{Cs}_2(\text{HPAA})_2]\}_n$. Όγκος διαλύματος HPAA 0.1 mL (από το αρχικό διάλυμα 68.5 % w/v και με pH < 1, 0.439 mmol) διαλύεται σε 75 mL

απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια προστίθενται υπό ανάδευση 0.296 g (1.756 mmol) CsCl έως τη διάλυσή τους. Το pH του διαλύματος μετρήθηκε και είχε την τιμή 2.2. Το διαφανές άχρωμο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία και σε θερμοκρασία δωματίου (για να εξατμισθεί μερικώς ο διαλύτης). Μετά από τέσσερις ημέρες σχηματίζονται οι διαφανείς κρύσταλλοι του προϊόντος. Απομονώνονται με διήθηση, εκπλύνονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να ξηρανθούν στον αέρα.

4.2.3. Κρυσταλλογραφία

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όλων των δομικώς χαρακτηρισμένων ενώσεων αλκαλι-μετάλλων με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ δίνονται στον Πίνακα 4.1. Πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 4.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις Li-HPAA, Na-HPAA, K-HPAA και Cs-HPAA.

Ένωση	$\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4](H_2O)\}_n$
Μοριακός τύπος	$C_2Li_3O_{11}P$
Μοριακό βάρος	251.81
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P -1
a(Å)	5.80769(11)
b(Å)	7.00288(14)
c(Å)	14.43082(29)
α(deg)	96.6474(15)
β(deg)	93.8598(15)
γ(deg)	112.4334(12)
V(Å ³)	534.859(21)
Z	2
Temperature (K)	296(2)
Wavelength (Å)	0.71073

F(000)	
Crystal size (mm)	
Index ranges	0<=h<=5, -7<=k<=6, -14<=l<=14
Reflections collected	
R _{wp}	0.0696
R _p	0.0943
R _F	0.1242
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2

Ενωση	{[Na₂(HPAA)(H₂O)₄]}_n
Μοριακός τύπος	C ₂ H ₁₁ Na ₂ O ₁₀ P
Μοριακό βάρος	272.06
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P 2(1)/n
a(Å)	5.9428(9)
b(Å)	5.9196(9)
c(Å)	27.634(4)
α(deg)	90
β(deg)	91.368(7)
γ(deg)	90
V(Å ³)	971.9(2)
Z	4
Temperature (K)	296(2)
Wavelength (Å)	0.71073
F(000)	528
Crystal size (mm)	0.10x0.08x0.07
Index ranges	-6<=h<=7, -6<=k<=6, -24<=l<=32
Reflections collected	1602
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1050 , wR2 = 0.3338
R indices (all data)	R1 = 0.1072 , wR2 = 0.3379
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2

Ενωση	{[K₄(HPAA)₂(H₂O)₄]}_n
--------------	--

Μοριακός τύπος	C ₄ H ₁₄ K ₄ O ₁₆ P ₂
Μοριακό βάρος	536.49
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	Pna2 ₁
a(Å)	30.886(3)
b(Å)	5.8333(6)
c(Å)	9.6776(10)
α(deg)	90
β(deg)	90
γ(deg)	90
V(Å ³)	1743.6(3)
Z	4
Temperature (K)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71073
F(000)	1088
Crystal size (mm)	0.10x0.08x0.06
Index ranges	-36<=h<=17, -6<=k<=6, -11<=l<=11
Reflections collected	2939
Final R indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0505 , wR2 = 0.1225
R indices (all data)	R1 = 0.0523 , wR2 = 0.1258
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Ενωση	{[Cs₂(HPAA)₂]}_n
Μοριακός τύπος	C ₄ H ₈ Cs ₂ O ₁₂ P ₂
Μοριακό βάρος	575.86
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P2 ₁
a(Å)	8.964(8)
b(Å)	5.125(4)
c(Å)	15.010(12)
α(deg)	90
β(deg)	90.051(13)
γ(deg)	90

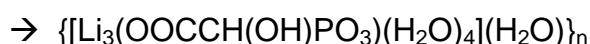
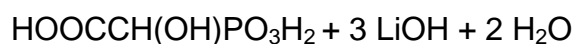
V(Å ³)	689.5(10)
Z	2
Temperature (K)	301(2)
Wavelength (Å)	0.71073
F(000)	536
Crystal size (mm)	0.24x0.17x0.09
2θ range (°)	1.36-28.19
Index ranges	-11<=h<=11, -6<=k<=3, -19<=l<=19
Reflections collected	2579
Final R indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.1060
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1062
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²

4.3. Αποτελέσματα

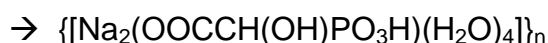
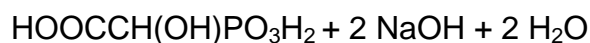
4.3.1. Σύνθεση

Σε αντίθεση με τις συνθετικές πορείες που περιγράφησαν στα προηγούμενα Κεφάλαια και περιελάμβαναν αντιδράσεις σε «καθαρό» νερό, οι παρούσες συνθέσεις περιελάμβαναν και κάποιο οργανικό διαλύτη. Ο λόγος που κατέστη απαραίτητη η παρουσία οργανικών διαλυτών είναι η υψηλή διαλυτότητα των αλκαλιμεταλλοφωσφονικών προϊόντων σε «καθαρό» νερό, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απομόνωση στερεού προϊόντος. Έτσι, μετά από αρκετούς πειραματισμούς, βρέθηκαν οι καταλληλότερες συνθήκες και τα βέλτιστα μείγματα διαλυτών, τα οποία οδήγησαν στην απομόνωση κρυσταλλικών προϊόντων. Να σημειωθεί όμως ότι η παρουσία οργανικών διαλυτών καθιστά την μέτρηση του pH αδύνατη. Παρόλ' αυτά, η παρουσία του ισχυρώς όξινου ΗΡΑΑ σαν αντιδρόν εξασφαλίζει το ότι το ΗΡΑΑ βρίσκεται στην (τουλάχιστον) μονοαποπρωτονιωμένη μορφή του.

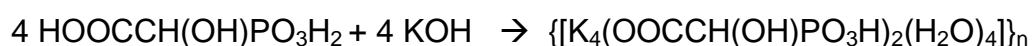
Li-HPAA, $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4](H_2O)\}_n$. Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του προϊόντος (βλ. παράγραφο 4.3.3) για κάθε ιόν HPAA αντιστοιχούν 3 ιόντα Li^+ . Άρα το HPAA βρίσκεται στην τρις-αποπρωτονιωμένη μορφή του, $[OOCCH(OH)PO_3]^{3-}$. Με την προσθήκη των τριών ιόντων Li^+ σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές, του οποίου η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:



Na-HPAA, $\{[Na_2(HPAA)(H_2O)_4]\}_n$. Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του προϊόντος (βλ. παράγραφο 4.3.3) για κάθε ιόν HPAA αντιστοιχούν 2 ιόντα Na^+ . Άρα το HPAA βρίσκεται στην δις-αποπρωτονιωμένη μορφή του, $[OOCCH(OH)PO_3H]^{2-}$. Με την προσθήκη των ιόντων Na^+ σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές, του οποίου η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:

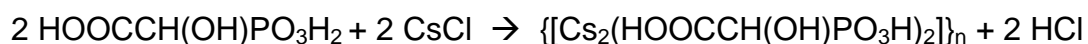


K-HPAA, $\{[K_4(HPAA)_2(H_2O)_4]\}_n$. Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του προϊόντος (βλ. παράγραφο 4.3.3) για κάθε ιόν HPAA αντιστοιχούν 2 ιόντα K^+ . Άρα το HPAA βρίσκεται στην δις-αποπρωτονιωμένη μορφή του, $[OOCCH(OH)PO_3H]^{2-}$. Με την προσθήκη των ιόντων K^+ σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές, του οποίου η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:



Cs-HPAA, $\{[Cs_2(HPAA)_2]\}_n$. Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του προϊόντος (βλ. παράγραφο 4.3.3) για κάθε ιόν HPAA αντιστοιχεί ένα ιόν Cs^+ .

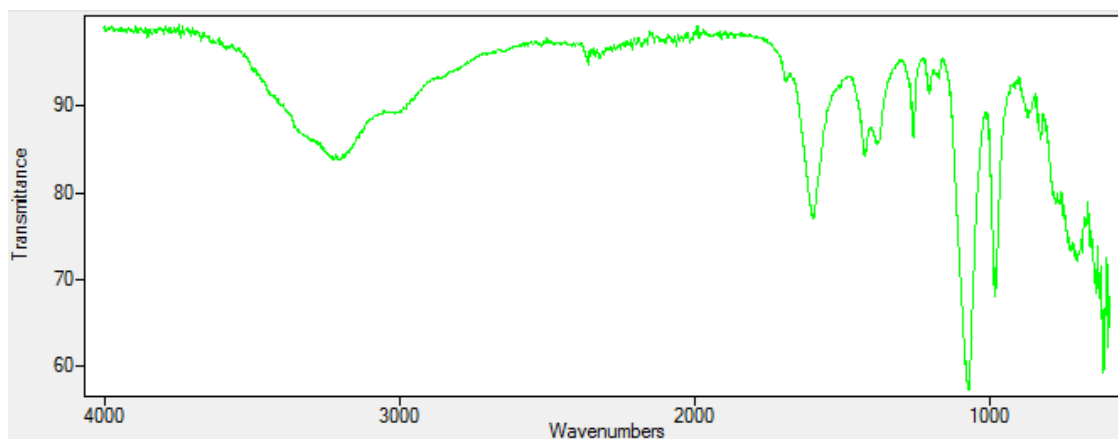
Άρα το ΗΡΑΑ βρίσκεται στην μονο-αποπρωτονιωμένη μορφή του, και συγκεκριμένα $[\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}]^-$. Να σημειωθεί ότι η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη, ενώ η καρβοξυλομάδα είναι πρωτονιωμένη. Με την προσθήκη των ιόντων Cs^+ σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές, του οποίου η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:



4.3.2. FT-IR

Li-HPAA. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11, εμφανίζει μια ασθενή κορυφή στα 1612 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και ασθενείς κορυφές στα $\sim 1429 \text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

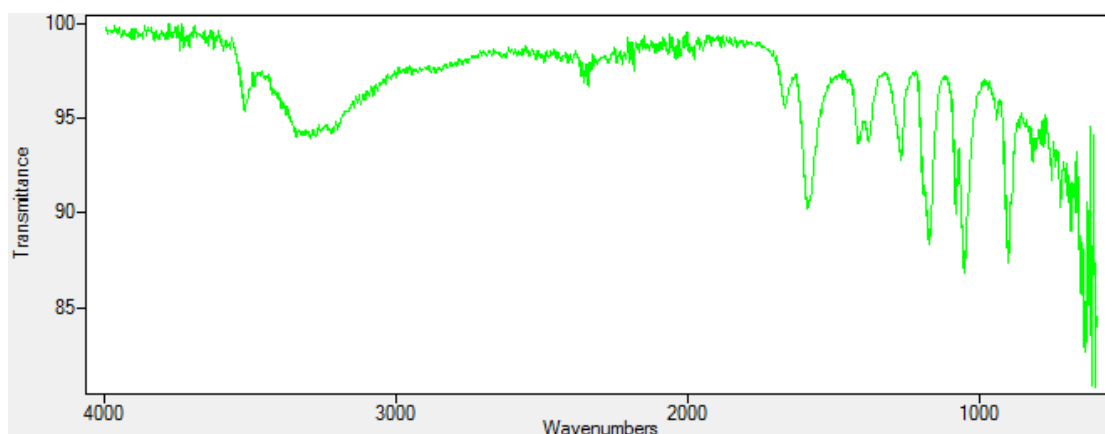
Στην περιοχή των 986 cm^{-1} εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $\text{P}-\text{O}^-$ και $\text{P}=\text{O}$. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται στην περιοχή των 1076 cm^{-1} .



Σχήμα 4.11. FT-IR φάσμα του Li-HPAA.

Na-HPAA. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12., εμφανίζει μια ασθενή κορυφή στην περιοχή των 1612 cm^{-1} οφειλόμενη στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και ασθενείς κορυφές στην περιοχή των 1429 cm^{-1} οφειλόμενες στη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

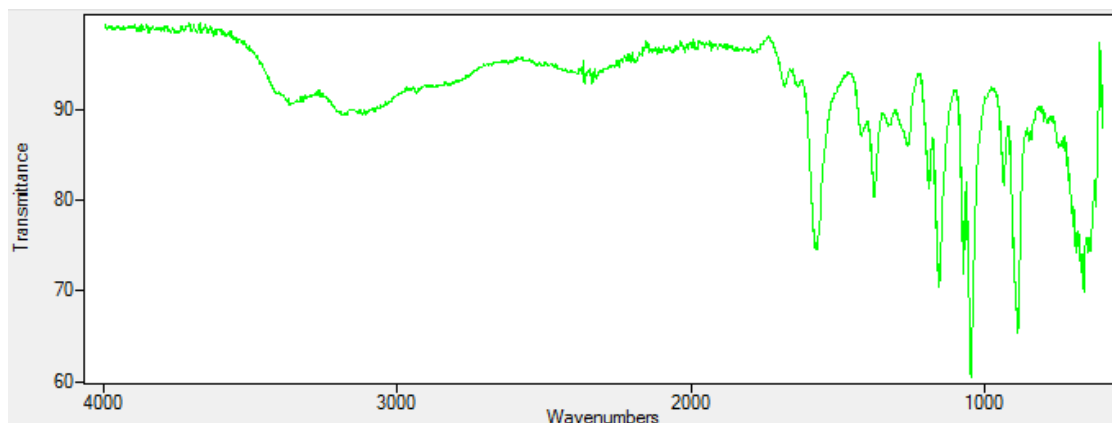
Στην περιοχή των 907 cm^{-1} εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $\text{P}-\text{O}^-$ και $\text{P}=\text{O}$. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται στην περιοχή των 1060 cm^{-1} .



Σχήμα 4.12. FT-IR φάσμα του Na-HPAA.

K-HPAA. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1577 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και ασθενείς κορυφές στα 1372 cm^{-1} οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

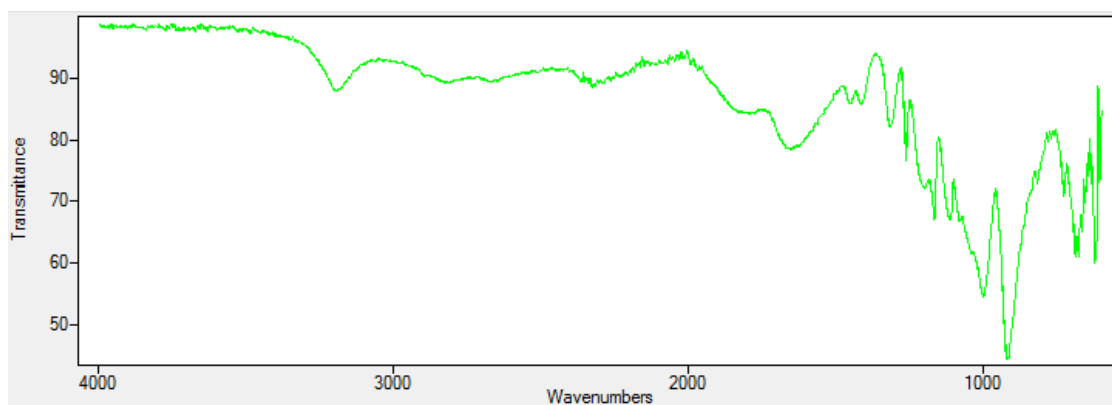
Στην περιοχή $896 - 937\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες $\text{P}-\text{O}^-$ και $\text{P}=\text{O}$. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται στην περιοχή των 1073 cm^{-1} .



Σχήμα 4.13. FT-IR φάσμα του K-HPAA.

Cs-HPAA. Το φάσμα FT-IR του πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, εμφανίζει μια κορυφή στα 1630 cm^{-1} οφειλόμενη στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ καθώς και ασθενείς κορυφές στα $\sim 1453\text{ cm}^{-1}$ οφειλόμενες στη συμμετρική δόνηση έκτασης $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$.

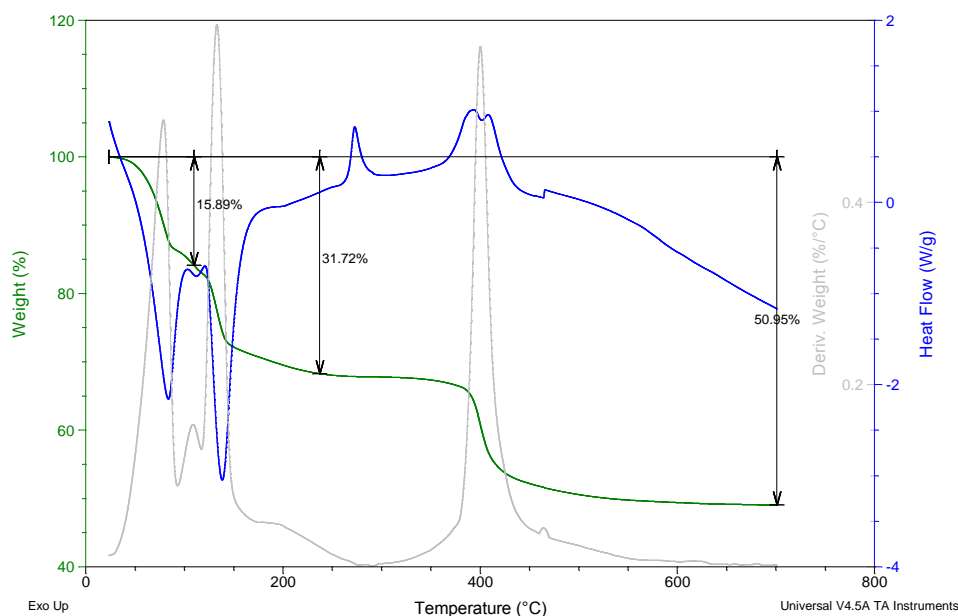
Στην περιοχή των 1110 cm^{-1} εμφανίζονται οι δονήσεις έκτασης για τις ομάδες P-O⁻ και P=O. Η αντισυμμετρική δόνηση για την ομάδα -PO₃ εμφανίζεται στην περιοχή των 1162 cm^{-1} .



Σχήμα 4.14. FT-IR φάσμα του Cs-HPAA.

4.3.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

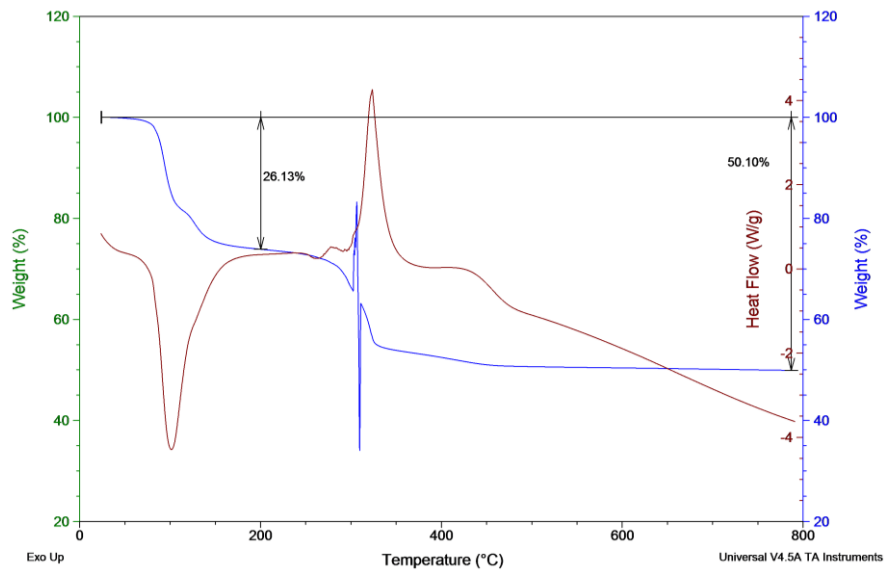
Li-HPAA. Με τη θέρμανση του υλικού στους 100 °C έχουμε την απώλεια δύο μορίων νερού (υπολογιζόμενη απώλεια 13.65%, μετρημένη απώλεια 15.89%), Σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15. TGA του υλικού Li-HPAA.

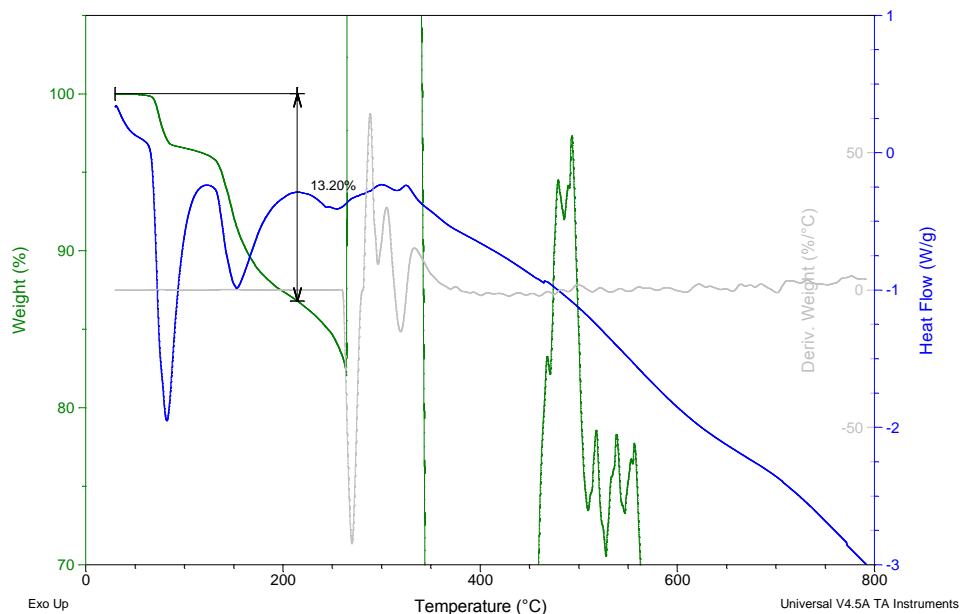
Θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε απώλεια ακόμη τριών μορίων νερού, συνολικά των πέντε μορίων (υπολογιζόμενη απώλεια 34.13%, μετρημένη απώλεια 31.72%) στους ~240 °C. Με περαιτέρω θέρμανση έχουμε διάσπαση του υλικού η οποία ολοκληρώνεται στους 700 °C.

Na-HPAA. Με τη θέρμανση του υλικού στους 200 °C έχουμε την απώλεια των τεσσάρων μορίων νερού του πολυμερούς (υπολογιζόμενη απώλεια 26.48%, μετρημένη απώλεια 26.13%). Με περαιτέρω θέρμανση έχουμε διάσπαση του υλικού η οποία ολοκληρώνεται στους ~800 °C.



Σχήμα 4.16. TGA του υλικού Na-HPAA.

Κ-HPAA. Με τη θέρμανση του υλικού στους 200 °C έχουμε την απώλεια των τεσσάρων μορίων νερού του πολυμερούς (υπολογιζόμενη απώλεια 13.43%, μετρημένη απώλεια 13.20%). Με περαιτέρω θέρμανση έχουμε διάσπαση του υλικού η οποία ολοκληρώνεται στους ~800 °C.



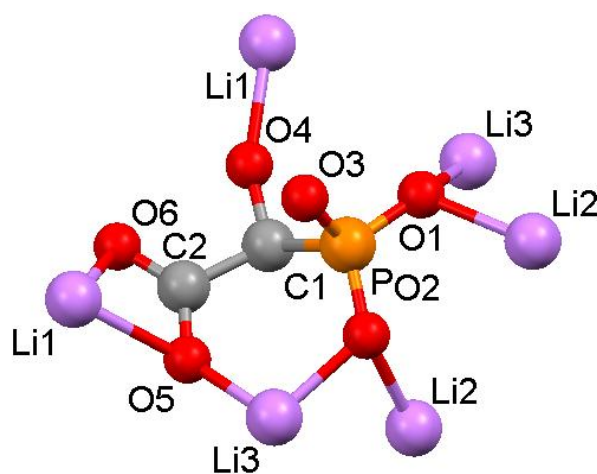
Σχήμα 4.17. TGA του υλικού K-HPAA.

Το υλικό $\{[\text{Cs}_2(\text{HPAA})_2]\}_n$ δεν μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση διότι δεν περιέχει μόρια διαλύτη που μπορούν να απομακρυνθούν με θέρμανση.

4.3.3. Κρυσταλλικές δομές

Li-HPAA.

Το πολυμερές συναρμογής $\{[\text{Li}_3(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ κρυσταλλώνει σε τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 5.80769(11) \text{ \AA}$, $b = 7.00288(14) \text{ \AA}$, $c = 14.43082(29) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.6474(15)^\circ$, $\beta = 93.8598(15)^\circ$, $\gamma = 112.4334(12)^\circ$, $V = 534.859(21) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Το περιβάλλον συναρμογής του υποκαταστάτη HPAA^{3-} στη δομή του πολυμερούς συναρμογής Li-HPAA παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.18. Κάθε τρις-ανιοντικός υποκαταστάτης HPAA^{3-} συναρμόζει έξι ιόντα Li. Είναι αξιοσημείωτη το γεγονός ότι από τα έξι άτομα οξυγόνου (παρόντα στην φωσφονική (3), στην καρβοξυλική (2) και στην υδροξυλική (1) ομάδα) χρησιμοποιούνται τα πέντε, με εξαίρεση ένα οξυγόνο (O5) της φωσφονικής ομάδας.

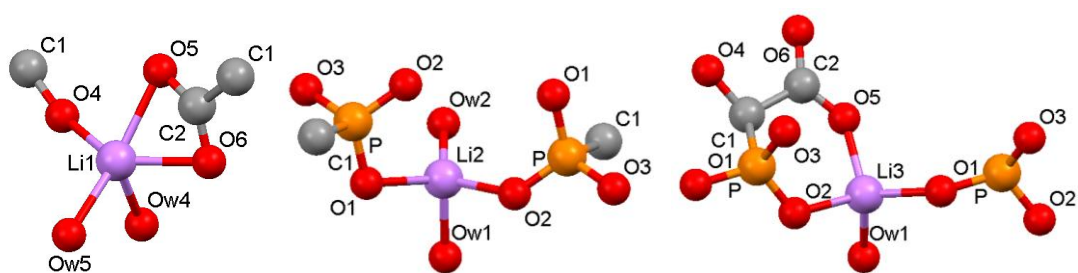


Σχήμα 4.18. Περιβάλλον συναρμογής του υποκαταστάτη HPAA στη δομή του πολυμερούς συναρμογής Li-HPAA.

Στη δομή υπάρχουν τρία κρυσταλλογραφικά μοναδικά άτομα Li. Το περιβάλλον συναρμογής τους παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19. Το πρώτο άτομο Li₁ είναι συναρμοσμένο με πέντε άτομα οξυγόνου σε περιβάλλον που θα μπορούσε να περιγραφεί ως παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα. Τα άτομα οξυγόνου (O) προέρχονται: δύο O (O5, O6) από την ίδια καρβοξυλομάδα, ένα O (O4) από υδροξυλομάδα (που προέρχεται από διαφορετικό μόριο ΗΡΑΑ), και δύο O (Ow4, Ow5) από δύο μόρια Η₂O. Αξιοσημείωτο είναι το ότι η καρβοξυλομάδα σχηματίζει τετραμελή χηλικό δακτύλιο με το Li₁.

Το δεύτερο άτομο Li₂ είναι συναρμοσμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου και έχει τετραεδρική γεωμετρία. Τα άτομα οξυγόνου (O) προέρχονται: δύο O (O1, O2) από φωσφονικές ομάδες από δύο διαφορετικά μόρια ΗΡΑΑ και δύο O (Ow1, Ow2) από μόρια Η₂O. Να σημειωθούν ότι δεν υπάρχουν χηλικοί δακτύλιοι στο περιβάλλον του Li₂, και ότι το μόριο Η₂O (Ow2) δρα ως γέφυρα μεταξύ των ατόμων λιθίου Li₂ και Li₃.

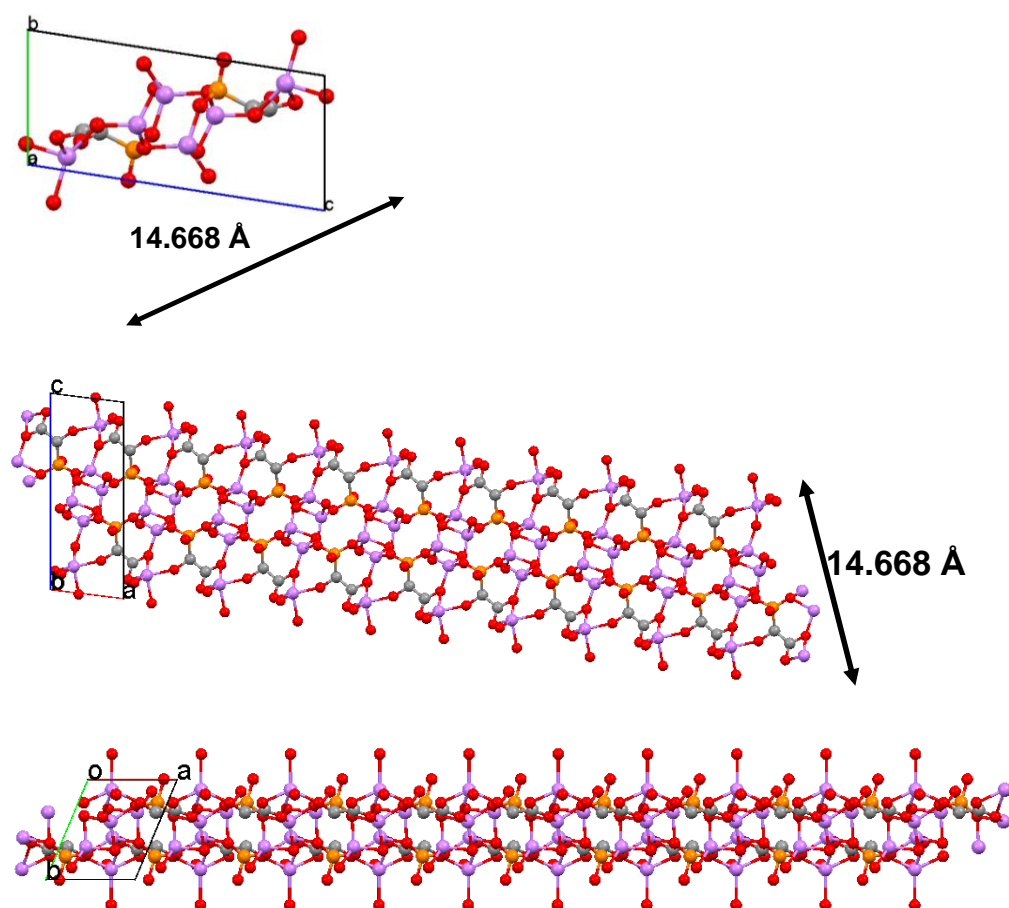
Το τρίτο άτομο Li₃ είναι συναρμοσμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου και έχει επίσης τετραεδρική γεωμετρία. Τα άτομα οξυγόνου (O) προέρχονται: Ένα από άτομα οξυγόνου (O5) προέρχεται από μια καρβοξυλομάδα ανήκουσα σε μόριο ΗΡΑΑ του οποίου η φωσφονική ομάδα δια μέσου του O2 συναρμόζεται με το Li₃. Το περιβάλλον συναρμογής συμπληρώνουν ένα μόριο Η₂O (Ow1) και ένα οξυγόνο (O1) από διαφορετικό μόριο ΗΡΑΑ.



Σχήμα 4.19. Περιβάλλον συναρμογής των τριών κέντρων Li (Li₁, Li₂, και Li₃) στη δομή του πολυμερούς συναρμογής Li-ΗΡΑΑ.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Li-O που αφορούν το Li₁ είναι: Li₁-O(καρβοξύλιο) Li₁-O₅ 2.209(14) Å, Li₁-O₆ 2.073(15) Å, Li₁-O(υδροξύλιο) 2.044(15) Å, Li₁-O(H₂O) Li₁-Ow5 2.303(14) Å, Li₁-Ow4 2.099(16) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Li₂-O(-PO₃H₂) είναι Li₂-O1 2.090(15) Å, Li₂-O2 2.001(15) Å για τους δεσμούς Li₂-O(H₂O) είναι Li₂-Ow1 2.011(16) Å, Li₂-Ow2 1.986(15) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Li-O που αφορούν το Li₃ είναι: Li₃-O(φωσφονική) Li₃-O₁ 1.966(15) Å, Li₃-O₂ 1.967(15) Å, Li₃-O(καρβοξύλιο) 1.949(15) Å, Li₃-O(H₂O) Li₃-Ow1 1.944(15) Å.

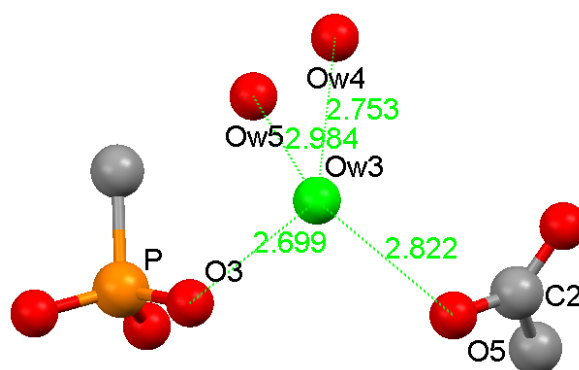
Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς συναρμογής $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ παρουσιάζει συγκεκριμένα ενδιαφέροντα στοιχεία, Σχήμα 4.20.



Σχήμα 4.20. Η τρισδιάστατη δομή του $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ κατά μήκος των αξόνων *a* (επάνω τμήμα), *b* (μεσαίο τμήμα) και *c* (κάτω τμήμα) (Li μωβ, O κόκκινο, P πορτοκαλί, C γκρι).

Εξετάζοντας προσεκτικά το Σχήμα 4.20 στο οποίο παρουσιάζεται η τρισδιάστατη δομή της ένωσης, γίνεται εμφανές ότι η δομή θα μπορούσε να περιγραφεί ως αποτελούμενη από δισδιάστατες «ταινίες», οι οποίες εκτείνονται σε μια διάσταση (1D). Η δομή δεν είναι φυλλόμορφη 2D, καθώς οι «ταινίες» έχουν συγκεκριμένο πλάτος, ~ 14.668 Å.

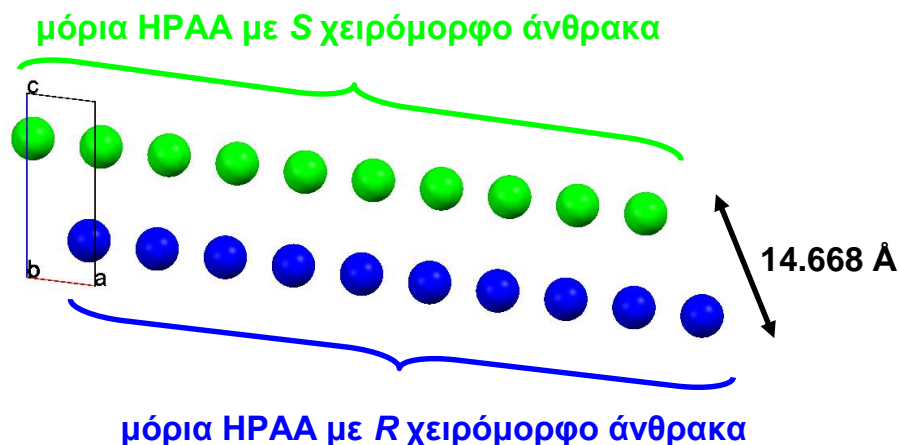
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στη δομή του πολυμερούς συναρμογής $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ υπάρχουν συνολικά πέντε μόρια νερού, τα τέσσερα από τα οποία βρίσκονται συναρμοσμένα με δύο άτομα λιθίου, ενώ το ένα (Ow3) είναι νερό πλέγματος. Το μόριο αυτό του πλεγματού νερού βρίσκεται ανάμεσα στις μονοδιάστατες «ταινίες» και σταθεροποιεί την δομή δια μέσου τεσσάρων δεσμών υδρογόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.21.



Σχήμα 4.21. Σύστημα τεσσάρων δεσμών υδρογόνου στη δομή του $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$, στους οποίους συμμετέχει το μόριο νερού πλέγματος (με πράσινο χρώμα).

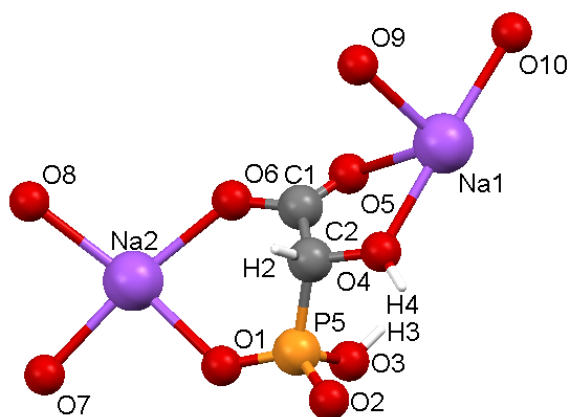
Τέλος, υπενθυμίζεται ότι το αντιδραστήριο του υποκαταστάτη HPAA περιέχει τα εναντιομερή *R* και *S* σε ισομοριακές ποσότητες. Επομένως, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι και τα δύο εναντιομερή του HPAA ενσωματώνονται στην τελική δομή. Η κατανομή και ο τρόπος ενσωμάτωσης των εναντιομερών *R* και *S* στην τελική δομή φαίνεται στο Σχήμα 4.22. Τα *R* εναντιομερή διατάσσονται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του άξονα *a* και τα *S* εναντιομερή

διατάσσονται επίσης κατά μήκος του άξονα *a*, σε γραμμή παράλληλη με αυτή των ισομερών *R*.



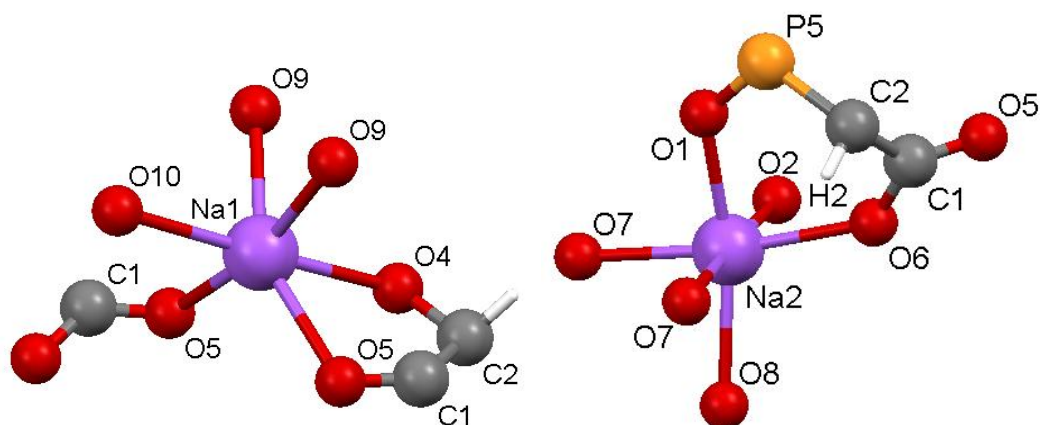
Σχήμα 4.22. Δομή μιας μονοδιάστατης «ταινίας» κατά τον άξονα *a* στη δομή του $\{[Li_3(HPAA)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ (10 μοναδιαίες κυψελίδες). Τα *R* εναντιομερή του HPAA παρουσιάζονται με μπλέ και τα *S* με πράσινο χρώμα.

Na-HPAA. Η ασύμμετρη μονάδα του πολυμερούς $\{[Na_2(HPAA)(H_2O)_4]\}_n$ δίνεται στο Σχήμα 4.23. Κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με $P 2(1)/n$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 5.9428(9) \text{ \AA}$, $b = 5.9196(9) \text{ \AA}$, $c = 27.634(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 91.368(7)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 971.9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.



Σχήμα 4.23. Η ασύμμετρη μονάδα του πολυμερούς $\{[Na_2(HPAA)(H_2O)_4]\}_n$.

Το πρώτο άτομο Na₁ βρίσκεται σε περιβάλλον παραμορφωμένου οκταέδρου, και είναι εξασυναρμωσμένο με έξι άτομα οξυγόνου εκ των οποίων τα δύο από δύο αποπρωτονιωμένες ομάδες -COO⁻ (από δύο ΗΡΑΑ²⁻ υποκαταστάτες), ένα από την υδροξυλομάδα του ΗΡΑΑ²⁻ (η μια καρβοξυλομάδα και το υδροξύλιο σχηματίζουν πενταμελή χηλικό δακτύλιο), και τα τρία από μόρια νερού (Σχήμα 4.16). Το δεύτερο άτομο Na₂ βρίσκεται και αυτό σε περιβάλλον παραμορφωμένου οκταέδρου, και είναι εξασυναρμωσμένο με έξι άτομα οξυγόνου εκ των οποίων τα τρία προέρχονται από μόρια νερού, το ένα από αποπρωτονιωμένη ομάδα -COO⁻, και τα άλλα δύο από δύο μονοαποπρωτονιωμένες -PO₃H⁻ ομάδες (Σχήμα 4.24). Μόνο το Na₂ βρίσκεται συναρμωσμένο με την φωσφονική ομάδα.



Σχήμα 4.24. Τα περιβάλλοντα συναρμογής των δύο ιόντων Na⁺ στην δομή του πολυμερούς $\{[Na_2(HPA A)(H_2O)_4]\}_n$.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Na₁-O (-COOH) είναι Na₁-O(5) 2.439(8) Å και 2.444(9) Å για το δεσμό Na₁-O (-OH) είναι Na₁-O(4) 2.409(8) Å ενώ για τους δεσμούς Na₁-O (H₂O) είναι Na₁-O(9) 2.415(8) Å, 2.493(9) Å, Na₁-O(10) 2.485(8) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Na₂-O (-COOH) είναι Na₂-O(6) 2.384(8) Å, για τους δεσμούς Na₂-O (-PO₃H₂) είναι Na₂-O(1) 2.371(8) Å, Na₂-O(2) 2.412(8) Å για τους δεσμούς Na₂-O (H₂O) είναι Na₂-O(7) 2.418(8) Å, 2.489(8) Å, Na₂-O(8) 2.454(7) Å.

Κάθε υποκαταστάτης ΗΡΑΑ²⁻ είναι συναρμοσμένος από τη φωσφονική με δύο Na₂O₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα, καθώς η Ρ-ΟΗ ομάδα παραμένει μη συναρμοσμένη. Επίσης από την καρβοξυλική και από την ομάδα υδροξυλίου, συναρμόζεται με δύο Na₁O₆ παραμορφωμένα οκτάεδρα, καθώς και με το ένα Na₂O₆ παραμορφωμένο οκτάεδρο με το οποίο συναρμόζεται η φωσφονική ομάδα.

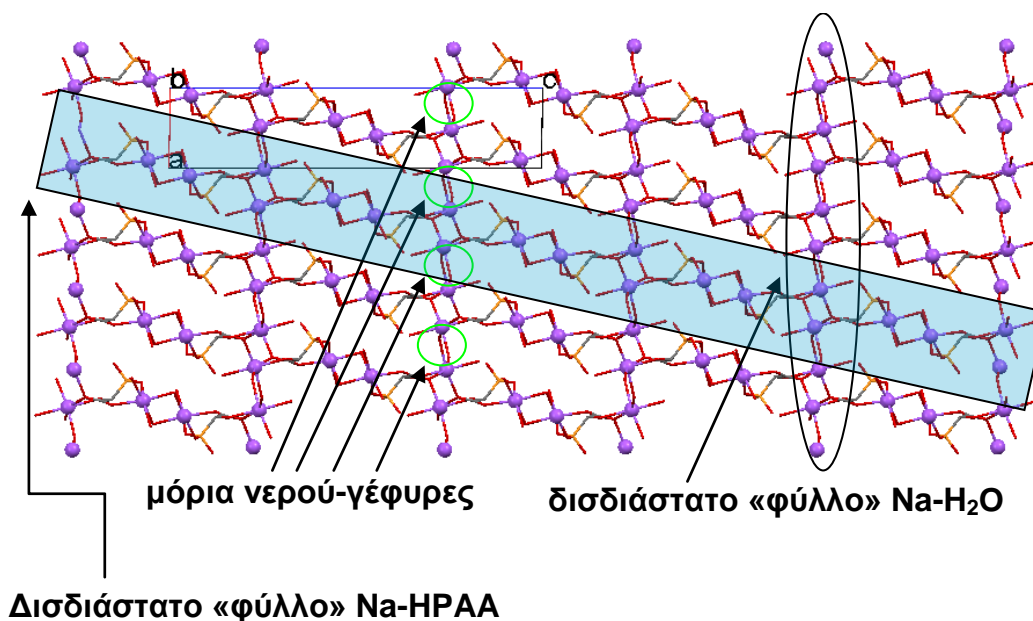
Υπάρχουν δύο άτομα Na και ένας ΗΡΑΑ²⁻ υποκαταστάτης, καθώς και τέσσερα μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα.

Το περιβάλλον συναρμογής των Na₁⁺ και Na₂⁺ είναι παραμορφωμένο οκταεδρικό. Οι γωνίες Ο-Na₁-Ο κυμαίνονται από 66.7(3) deg έως 177.5(3) deg. Οι γωνίες Ο-Na₂-Ο κυμαίνονται από 77.0(2) deg έως 172.3(3) deg.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου ΗΡΑΑ παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη.

Αυτός ο τύπος συναρμογής δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή 3D (Σχήμα 4.25), όπου υπάρχουν ένας πενταμελής δακτύλιος ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξυγόνο Ο(9), το οξυγόνο της υδροξυλικής ομάδας Ο(6) και ένα άτομο Na₂, καθώς και ένας εξαμελής δακτύλιος ανάμεσα στο δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο Ο(8), ένα αποπρωτονιωμένο οξυγόνο της φωσφονικής ομάδας Ο(2) και ένα γειτονικό άτομο Na₁.

Η συνολική δομή του πολυμερούς {[Na₂(ΗΡΑΑ)(Η₂Ο)₄]}_n θα μπορούσε να περιγραφεί ως αποτελούμενη από δισδιάστα φύλλα που σχηματίζονται από τη συναρμογή του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ με τα ιόντα Na, τα οποία συνδέονται δια μέσου γεφυρών μορίων νερού, οι οποίες σχηματίζουν ένα δεύτερο είδος φύλλων τα οποία τέμνουν τα πρώτα με γωνία 71.34°, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 4.25).



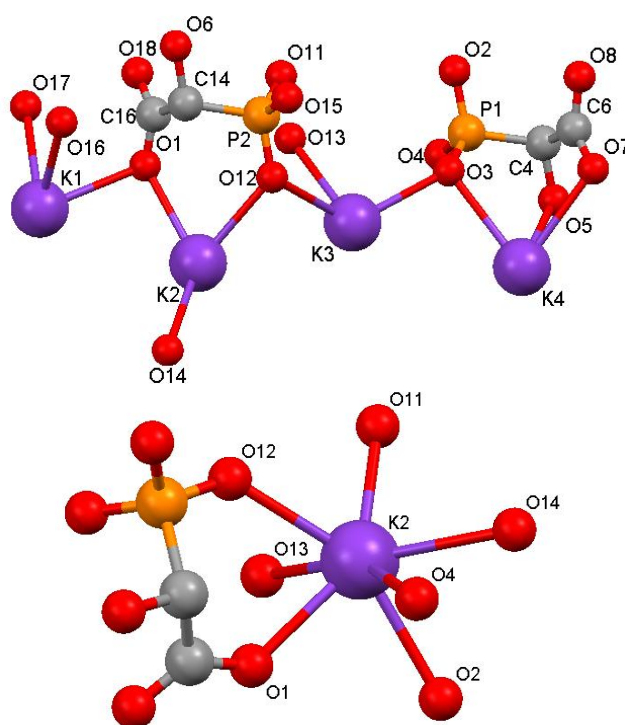
Σχήμα 4.25. Η τρισδιάστατη δομή του $\{[\text{Na}_2(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ κατά μήκος του b κρυσταλλογραφικού άξονα (Na μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο, H λευκό).

Στη δομή σχηματίζεται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, στο οποίο συμμετέχουν τα συναρμοσμένα στα κεντρικά άτομα Na, μόρια H₂O.

K-HPAA. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{K}_4(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα με $R_{\text{na}2_1}$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 30.886(3) \text{ \AA}$, $b = 5.8333(6) \text{ \AA}$, $c = 9.6776(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1743.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Η ασύμμετρη μονάδα, καθώς και το περιβάλλον συναρμογής του K₂ (αντιπροσωπευτικά) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.26. Υπάρχουν τέσσερα κρυσταλλογραφικά άτομα K στη δομή. Το πρώτο K₁ συναρμόζεται με εννέα άτομα οξυγόνου, τρία από καρβοξυλικές ομάδες, δύο από φωσφονικές ομάδες, ένα από μια υδροξυλομάδα και τρία από μόρια H₂O. Το δεύτερο

κρυσταλλογραφικό άτομο K_2 συναρμόζεται με επτά άτομα οξυγόνου, ένα από καρβοξυλική ομάδα, πέντε από φωσφονικές ομάδες και ένα από μόριο H_2O . Το τρίτο κρυσταλλογραφικό άτομο K_3 συναρμόζεται με επτά άτομα οξυγόνου, ένα από καρβοξυλική ομάδα, τέσσερα από φωσφονικές ομάδες, ένα από υδροξυλομάδα και ένα από μόριο H_2O . Το τέταρτο άτομο K_4 συναρμόζεται με εννέα άτομα οξυγόνου, τρία από καρβοξυλικές ομάδες, ένα από φωσφονική ομάδα, δύο από υδροξυλομάδες και τρία από μόρια H_2O .



Σχήμα 4.26. Η ασύμμετρη μονάδα του $\{[K_4(HPAA)_2(H_2O)_4]\}_n$ (επάνω εικόνα) και το περιβάλλον συναρμογής του K_2 (κάτω εικόνα). Χρωματικοί κωδικοί: K μωβ, O κόκκινο, P πορτοκαλί, C γκρι.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς K_1-O είναι: K_1-O (καρβοξύλιο) K_1-O_1 2.860(4) Å, K_1-O_7 2.907(3) Å, K_1-O_8 2.737(4) Å, K_1-O (φωσφονική) K_1-O_2 2.810(3) Å, K_1-O_4 3.069(4) Å, K_1-O (υδροξύλιο) 2.961(4) Å, και $K_1-O(H_2O)$ 2.746(4) Å, 2.985(4) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς K_2-O είναι: K_2-O (καρβοξύλιο) K_2-O_1 2.704(4) Å, K_2-O (φωσφονική) K_2-O_{13} 2.869(4) Å, K_2-O_{12} 2.727(3) Å, K_2-O_4 2.993(3) Å, K_2-O_2 2.785(3) Å, K_2-O_{11} 2.687(3) Å, και K_2-

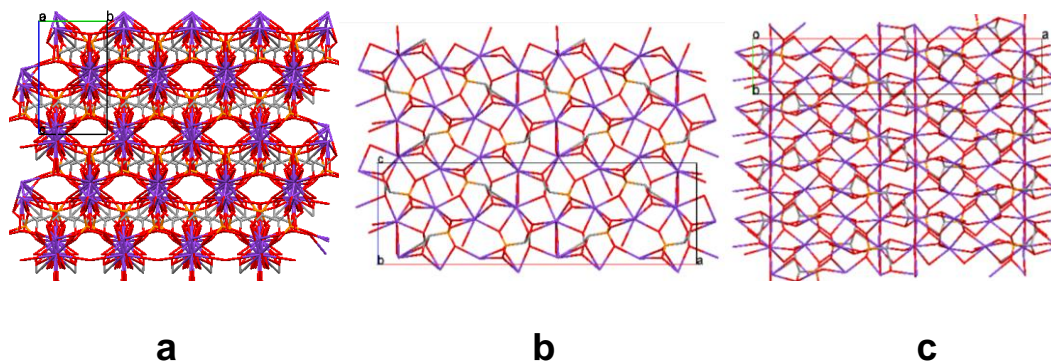
O(H₂O) 2.942(4) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς K₃-O είναι K₃-O(καρβοξύλιο) K₃-O₁₈ 2.874(4) Å, K₃-O(φωσφονική) K₃-O₃ 2.704(3) Å, K₃-O₁₂ 2.794(3) Å, K₃-O₁₃ 3.019(3) Å, K₃-O₁₁ 2.745(4) Å, K₃-O(υδροξύλιο) 2.794(4) Å, και K₃-O(H₂O) 2.819(4) Å. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς K₄-O είναι K₄-O(καρβοξύλιο) K₄-O₈ 3.015(4) Å, K₄-O₇ 2.875(4) Å, K₄-O₁₈ 2.860(4) Å, K₄-O(φωσφονική) K₄-O₃ 2.904(4) Å, K₄-O(υδροξύλιο) K₄-O₅ 2.839(4) Å, K₄-O₆ 2.961(3) Å, και K₄-O(H₂O) 3.038(4) Å, 2.780(4) Å.

Κάθε HPAA²⁻ υποκαταστάτης P1 είναι συναρμοσμένος από την φωσφονική ομάδα με δύο K₍₁₎O₉, δύο K₍₂₎O₇, ένα K₍₃₎O₇ και ένα K₍₄₎O₉ πολυέδρα, από την καρβοξυλική με δύο K₍₁₎O₉ και δύο K₍₄₎O₉ πολυέδρα (εκ των οποίων το ένα K₍₁₎O₉ και το ένα K₍₄₎O₉ συναρμόζονται και με την φωσφονική ομάδα) και από την υδροξυλική με ένα K₍₁₎O₉ πολυέδρο και με το K₍₄₎O₉ πολυέδρο που συναρμόζεται η καρβοξυλική ομάδα και η φωσφονική ομάδα.

Κάθε HPAA²⁻ υποκαταστάτης P2 είναι συναρμοσμένος από την φωσφονική ομάδα με τρία K₍₃₎O₇ και τρία K₍₂₎O₇ πολυέδρα, από την καρβοξυλική ομάδα με ένα K₍₁₎O₉, ένα K₍₂₎O₇ με το οποίο συναρμόζεται και η φωσφονική ομάδα, ένα K₍₃₎O₇ και ένα K₍₄₎O₉ πολυέδρα και από την υδροξυλική ομάδα με το K₍₃₎O₇ που συναρμόζεται η φωσφονική και η καρβοξυλική ομάδα καθώς και το K₍₄₎O₉ που συναρμόζεται και η καρβοξυλική ομάδα.

Η ασύμμετρη μονάδα του {[K₄(HPAA)₂(H₂O)₄]}_n περιέχει τέσσερα μόρια νερού συναρμοσμένα με τα κεντρικά άτομα K. Αυτός ο τρόπος συναρμογής δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή 3D, όπου σχηματίζονται κανάλια κατά μήκος του a άξονα τα οποία περιέχουν τα συναρμοσμένα μόρια νερού. Η κρυσταλλική δομή κατά μήκος των τριών αξόνων a, b, και c (packing diagram) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.27.

Στη δομή σχηματίζεται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, στο οποίο συμμετέχουν τα συναρμοσμένα στα κεντρικά άτομα K, μόρια H₂O.



Σχήμα 4.27. Η τρισδιάστατη δομή του $\{[K_4(HPAA)_2(H_2O)_4]\}_n$ κατά μήκος των αξόνων a , b και c (Κ μωβ, Ο κόκκινο, Ρ πορτοκαλί, C γκρι).

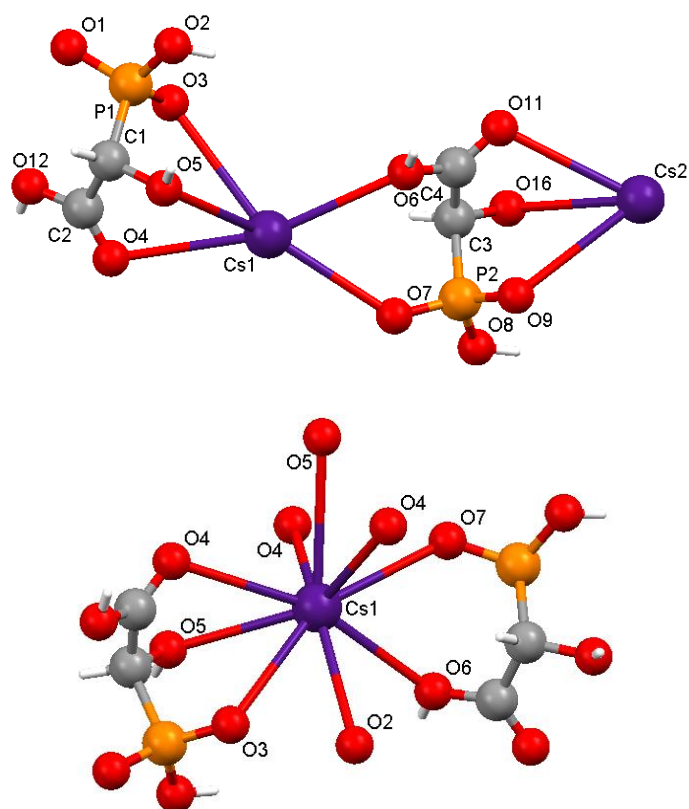
Cs-HPAA. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Cs_2(HPAA)_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με $P2_1$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 8.964(8)\text{\AA}$, $b = 5.125(4)\text{\AA}$, $c = 15.010(12)\text{\AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.051(13)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 689.5(10)\text{\AA}^3$, $Z = 2$.

Η ασύμμετρη μονάδα, καθώς και το περιβάλλον συναρμογής του Cs_1 (αντιπροσωπευτικά) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.28. Στη δομή υπάρχουν δύο διαφορετικά κρυσταλλογραφικά μόρια HPAA. Το πρώτο άτομο Cs_1 είναι συναρμοσμένο με εννέα άτομα οξυγόνου, τρία από φωσφονικές ομάδες, τέσσερα από καρβοξυλικές ομάδες, και δύο από υδροξυλομάδες, προερχόμενες από τέσσερις διαφορετικούς $HPAA^-$ υποκαταστάτες (τρία $[HOOCCH(OH)P(1)O_3H]^-$ και ένα $[HOOCCH(OH)P(2)O_3H]^-$). Το δεύτερο άτομο του Cs_2 είναι συναρμοσμένο με εννέα άτομα οξυγόνου, τρία από φωσφονικές ομάδες, τέσσερα από καρβοξυλικές ομάδες, και δύο από υδροξυλομάδες, προερχόμενες από τέσσερις $HPAA^-$ υποκαταστάτες (ένα $[HOOCCH(OH)P(1)O_3H]^-$ και τρία $[HOOCCH(OH)P(2)O_3H]^-$). Υπάρχουν δύο άτομα Cs^+ και δύο $HPAA^-$ υποκαταστάτες ανά ασύμμετρη μονάδα.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cs_1-O (φωσφονική) είναι $Cs_1-O(3)$ $3.403(8)\text{\AA}$, $Cs_1-O(2)$ $3.124(7)\text{\AA}$, $Cs_1-O(7)$ $3.112(6)\text{\AA}$, για τους δεσμούς Cs_1-O (καρβοξυλική) είναι $Cs_1-O(4)$ $3.050(8)\text{\AA}$, $3.094(9)\text{\AA}$, $3.269(7)\text{\AA}$, $Cs_1-O(6)$

3.101(7) Å, για τους δεσμούς Cs₁-O(υδροξύλιο) είναι Cs₁-O(5) 3.465(7) Å, 3.186(7) Å.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Cs₂-O(φωσφονική) είναι Cs₂-O(1) 3.111(6) Å, Cs₂-O(8) 3.115(7) Å, Cs₂-O(9) 3.398(8) Å, για τους δεσμούς Cs₂-O(καρβοξυλική) είναι Cs₂-O(11) 3.274(7) Å, 3.078(9) Å, 3.068(8) Å, Cs₂-O(12) 3.101(7) Å, για τους δεσμούς Cs₂-O(υδροξύλιο) είναι Cs₂-O(16) 3.184(8) Å, 3.470(7) Å.



Σχήμα 4.28. Η ασύμμετρη μονάδα για το $\{[Cs_2(HPAA)_2]\}_n$ (πάνω εικόνα) και το περιβάλλον συναρμογής του Cs₁ (κάτω εικόνα). Χρωματικοί κωδικοί: Cs μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο, H λευκό. Να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν μόρια νερού στη δομή.

Ο υποκαταστάτης $[HOOCCH(OH)P(1)O_3H]^-$ είναι συναρμοσμένος από τη φωσφονική, την καρβοξυλική και την ομάδα υδροξυλίου, με τρία άτομα Cs₁ και ένα άτομο Cs₂. Ο υποκαταστάτης $[HOOCCH(OH)P(2)O_3H]^-$ είναι

συναρμοσμένος από την φωσφονική, την καρβοξυλική και την ομάδα υδροξυλίου, με ένα άτομο Cs_1 και τρία άτομα Cs_2 .

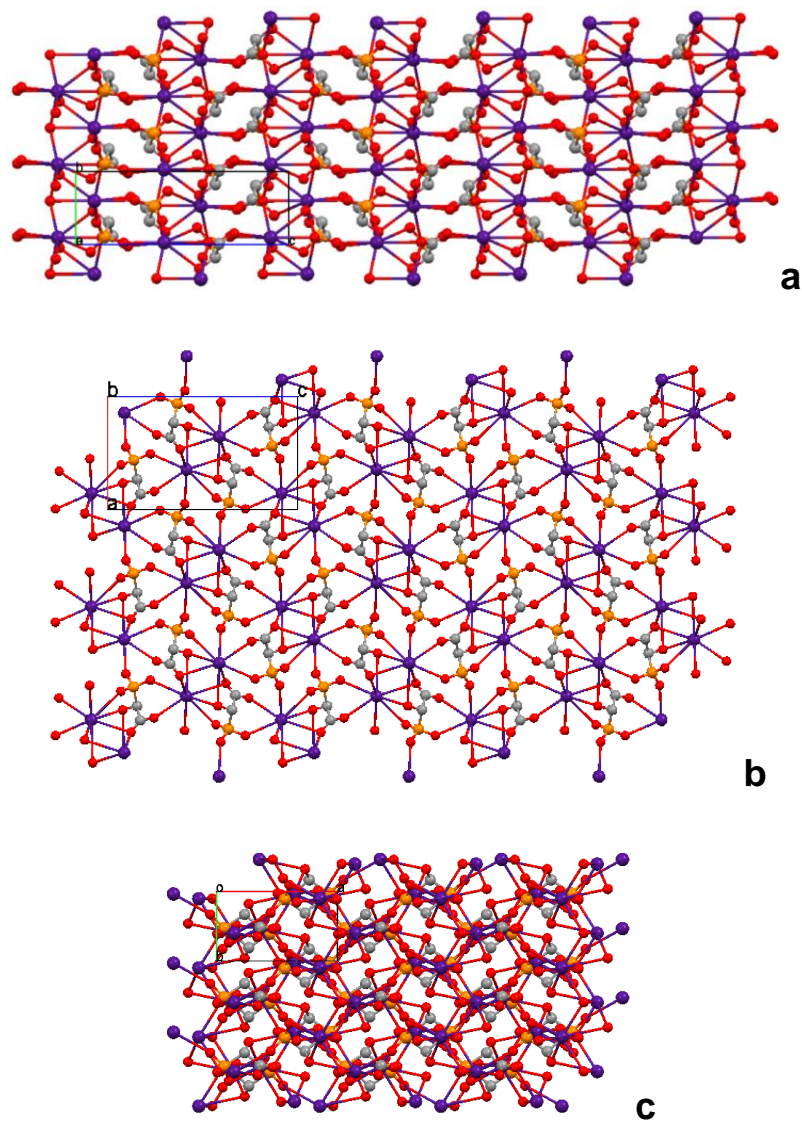
Το περιβάλλον συναρμογής των Cs_1^+ και Cs_2^+ μπορεί να περιγραφεί σαν ένα παραμορφωμένο δις-επιστεγασμένο τριγωνικό αντίπρισμα (distorted bicapped trigonal antiprism). Οι γωνίες O- Cs_1 -O κυμαίνονται από $45.80(16)^\circ$ έως $163.15(16)^\circ$. Οι γωνίες O- Cs_2 -O κυμαίνονται από $45.90(17)^\circ$ έως $163.07(16)^\circ$.

Η ομάδα υδροξυλίου του μορίου ΗΡΑΑ παραμένει αδιάστατη, η φωσφονική ομάδα μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλική ομάδα πρωτονιωμένη.

Αυτός ο τύπος συναρμογής δημιουργεί μια τρισδιάστατη δομή 3D, και αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29, κατά μήκος των αξόνων a, b, και c. Είναι χαρακτηριστικό στη δομή, η ύπαρξη του S ισομερούς και όχι του R, από το ρακεμικό μίγμα R,S-ΗΡΑΑ. Οι υποκαταστάτες S ΗΡΑΑ είναι τοποθετημένοι με τέτοιο τρόπο στη δομή του πολυμερούς, ώστε ο ένας να εξουδετερώνει τον άλλο, με αποτέλεσμα το υλικό να μην παρουσιάζει ειδική στροφή και να είναι οπτικά ανενεργό.

Στη δομή σχηματίζονται μέσω του πρώτου κρυσταλλογραφικού μορίου ΗΡΑΑ, δύο εξαμελής δακτύλιοι, ένας ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξύ O(12), στο αποπρωτονιωμένο φωσφονικό οξύ O(1) και σε ένα άτομο Cs_2 , καθώς και ένας ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξύ O(4), το οξύ της υδροξυλικής ομάδας O(5), στο αποπρωτονιωμένο φωσφονικό οξύ O(3) και σε ένα άτομο Cs_1 . Ανάλογα και το δεύτερο κρυσταλλογραφικό μόριο ΗΡΑΑ, σχηματίζει δύο εξαμελής δακτυλίους, έναν ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξύ O(6), στο αποπρωτονιωμένο φωσφονικό οξύ O(7) και σε ένα άτομο Cs_1 , καθώς και έναν ανάμεσα στο καρβοξυλικό οξύ O(11), το οξύ της υδροξυλικής ομάδας O(16), στο αποπρωτονιωμένο φωσφονικό οξύ O(9) και σε ένα άτομο Cs_2 .

Στη δομή σχηματίζεται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, στο οποίο συμμετέχουν τα οξυγόνα της φωσφονικής, της καρβοξυλικής και της υδροξυλικής ομάδας, κάθε μορίου ΗΡΑΑ.

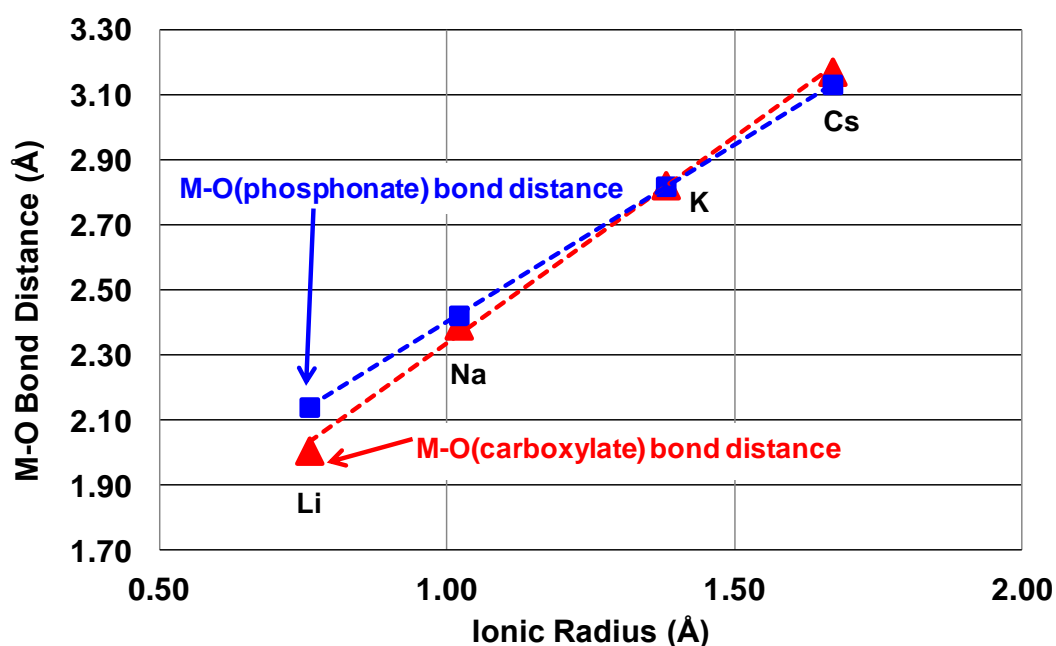


Σχήμα 4.29. Η τρισδιάστατη δομή του $\{[\text{Cs}_2(\text{HPAA})_2]\}_n$ κατά μήκος των αξόνων a , b και c (Cs μωβ, P πορτοκαλί, C γκρι, O κόκκινο, H λευκό).

4.4. Συζήτηση

Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα, υπάρχει άμεσος συσχετισμός της ιοντικής ακτίνας των μεταλλικών κατιόντων και των δεσμών M-O (M = μεταλλικό ιόν).¹⁸ Μπορεί να κατασκευαστεί κατάλληλο γράφημα που να συσχετίζει τα παραπάνω δεδομένα, (Σχήμα 4.30).

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η ιοντική ακτίνα του μεταλλικού ιόντος τόσο αυξάνει και το μήκος δεσμού M-O. Αυτή η τάση ισχύει για τα μήκη δεσμών M-O και της φωσφονικής και της καρβοξυλικής ομάδας. Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν προηγούμενες παρατηρήσεις που κατεγράφησαν για μήκη δεσμών M-O σε συστήματα αλκαλικών γαιών με ΗΡΑΑ^{19,20,21,22,23} και σε συστήματα αλκαλικών γαιών με AMP (AMP = amino-*tris*(methylenephosphonate)).^{10,24,25}



Σχήμα 4.30. Εξάρτηση μήκους δεσμών M-O(φωσφονική) (τετράγωνα) και M-O(καρβοξυλική) (τρίγωνα) από την ιοντική ακτίνα του μεταλλικού ιόντος αλκαλίου.

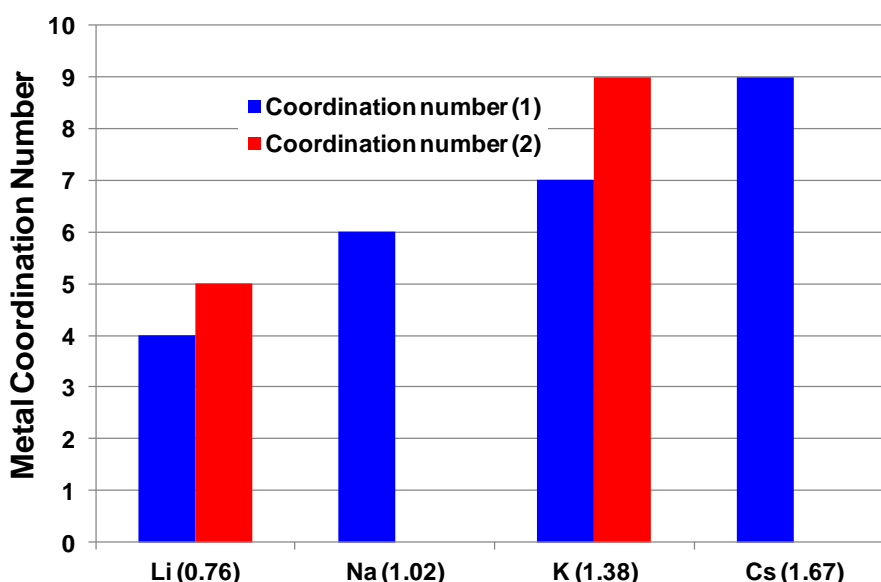
Η πολυπλοκότητα των περιγραφεισών δομών αξίζει να σχολιαστεί περαιτέρω. Το γεγονός ότι το μέγεθος του μεταλλικού ιόντος αυξάνεται, αντανακλάται όχι μόνο στις τιμές των αποστάσεων M-O όπως είδαμε, αλλά και στον αριθμό συναρμογής του μεταλλικού κέντρου, καθώς και στο είδος των υποκαταστατών.

Το κατιόν Li^+ στη δομή $\{[\text{Li}_3(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})\}_n$ είναι τετρα-συναρμοσμένο με δύο μόρια HPAA και δύο ή ένα μόρια νερού ή πεντα-συναρμοσμένο με δύο μόρια HPAA και δύο μόρια νερού. Η σχηματιζόμενη δομή είναι «ταινιωτής» αλυσίδας 1D.

Το κατιόν Na^+ συναρμόζει στη δομή $\{[\text{Na}_2(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ έξι υποκαταστάτες, δύο μόρια HPAA και τρία μόρια νερού. Τα τρία μόρια νερού θεωρήθηκαν προτιμότερα από τα μόρια του HPAA προφανώς για λόγους αποφυγής στερεοχημικής παρεμπόδισης. Η σχηματιζόμενη δομή είναι τρισδιάστατη.

Το κατιόν K^+ με το αμέσως μεγαλύτερο μέγεθος στη δομή $\{[\text{K}_4(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ συναρμόζει τρία μόρια HPAA και μόρια νερού, ένα για το επτα-συναρμοσμένο και τρία για το εννέα-συναρμοσμένο κατιόν K^+ . Βλέπουμε ότι αυξήθηκε κατά ένα ο αριθμός των υποκαταστατών HPAA. Η σχηματιζόμενη δομή είναι πάλι τρισδιάστατη.

Το κατιόν Cs^+ που ακολουθεί σε μέγεθος, στη δομή $\{[\text{Cs}_2(\text{HPAA})_2]\}_n$ συναρμόζει εννέα υποκαταστάτες, τέσσερα μόρια HPAA και κανένα μόριο νερού, προτιμήθηκαν δηλαδή μόρια υποκαταστάτη μεγαλύτερα σε μέγεθος. Η σχηματιζόμενη δομή επίσης είναι τρισδιάστατη. Οι παραπάνω συλλογισμοί συγκεντρώνονται στο (Σχήμα 4.31).



Σχήμα 4.31. Εξάρτηση αριθμού συναρμογής του μεταλλικού ιόντος από την ιοντική ακτίνα του μεταλλικού ιόντος αλκαλίου (στις παρενθέσεις του άξονα χ).

4.5. Συμπεράσματα/Προοπτικές

Τα συμπεράσματα του παρόντος Κεφαλαίου μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω σημεία:

- (1) Παρασκευάστηκαν συστηματικά και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά τέσσερα νέα υλικά με τον υποκαταστάτη ΗΡΑΑ και τα αλκαλιμέταλλα Li, Na, K, και Cs.
- (2) Και τα τέσσερα υλικά επιδεικνύουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές.
- (3) Στα τρία από αυτά (Li, Na, K)-ΗΡΑΑ ενσωματώνονται μόρια νερού, είτε συναρμοσμένα στο μεταλλικό ιόν, είτε ως μόρια νερού πλέγματος. Το Cs-ΗΡΑΑ είναι άνυδρο, παρ' όλο που παρασκευάστηκε σε διαλύτη νερό.
- (4) Αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι μόνο το S στερεοϊσομερές του ΗΡΑΑ ενσωματώθηκε στη δομή του Cs-ΗΡΑΑ.
- (5) Καταγράφηκε ισχυρή γραμμική εξάρτηση του μήκους δεσμού M-O (το O μπορεί να προέρχεται είτε από καρβοξυλική είτε από φωσφονική ομάδα) από την ιοντική ακτίνα του αλκαλιμετάλλου.
- (6) Επίσης, αυξανόμενης της ιοντικής ακτίνας του αλκαλιμετάλλου, αυξάνεται ο αριθμός συναρμογής του.
- (7) Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται και στα τέσσερα διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα είναι εξαιρετικά διαδεδομένοι, και συμβάλλουν στην σταθεροποίηση των δομών.

Από τα περιγραφέντα υλικά, το πολυμερές συναρμογής Li-ΗΡΑΑ, $\{[Li_3(ΗΡΑΑ)(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$, συγκεντρώνει μεγάλο ενδιαφέρον, διότι είναι ένας καλός υποψήφιος για μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αυτό δικαιολογείται με βάση μερικά ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά που συγκεντρώνει: (α) στη δομή του συνυπάρχουν και πρωτόνια και ιόντα λιθίου, (β) χημικές ομάδες που θα μπορούσαν να δράσουν σαν μεταφορείς πρωτονίων (φωσφονικές, υδροξυλομάδες, καρβοξυλικές, νερό) βρίσκονται σε γειτονία μεταξύ τους.

4.6. Βιβλιογραφία

1. (a) Liu, Y. Y.; Zhang, H.; Sun, L. X.; Xu, F.; You, W. S.; Zhao, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 396–399. (b) Liu, Y. Y.; Zhang, J.; Xu, F.; Sun, L. X.; Zhang, T.; You, W. S.; Zhao, Y.; Zeng, J. L.; Cao, Z.; Yang, D. W. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3127–3129. (c) Banerjee, D.; Kim, S. J.; Parise, J. B. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2500–2503. (d) Banerjee, D.; Kim, S. J.; Borkowski, L. A.; Xu, W.; Parise, J. B. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2500–2503. (e) Abrahams, B. F.; Grannas, M. J.; Hudson, T. A.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1087–1089.
2. (a) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469–472. (b) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
3. (a) Han, S. S.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8422. (b) Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604. (c) Mulfort, K. L.; Farha, O. K.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866. (d) Yang, S. H.; Lin, X.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Hubberstey, P.; Champness, N. R.; Schroder, M. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 487–493.
4. (a) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359–367. (b) Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
5. (a) Gadjourova, Z.; Andreev, Y. G.; Tunstall, D. P.; Bruce, P. G. *Nature* **2001**, *412*, 520–523. (b) Stoeva, Z.; Martin-Litas, I.; Staunton, E.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4619–4626.

- (c) Zhang, C. H.; Gamble, S.; Ainsworth, D.; Slawin, A. M. Z.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 580–584.
6. Lis, T. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 28-42.
 7. Cheng, C.-Y.; Lin, K.-J. *Acta Cryst.* **2006**, *C62*, m363-m365.
 8. Kinnibrugh, T.L.; Garcia, N.; Clearfield, A. *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 149–158.
 9. Mermer, A.; Starynowicz, P. *Acta Cryst.* **2011**, *B67*, 399–408.
 10. Demadis, K.D.; Katarachia, S.D. *Phosphorus Sulfur Silicon* **2004**, *179*, 627-648.
 11. Martinez-Tapia, H. S.; Cabeza, A.; Bruque, S.; Pertierra, P.; Garcia-Granda, S.; Aranda, M. A. G. *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 122-129.
 12. Ayi, A.A.; Burrows, A.D.; Mahon, M.F.; Pop, V.M. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1165-1168.
 13. Deacon, G.B. Greenhill, N.B.; Junk, P.C. Wiecko, M. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 179–185.
 14. Vega, D.; Baggio, R.; Garland, M.T. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2198-2201.
 15. Vega, D.; Fernandez, D.; Ellena, J.A. *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m77-m80.
 16. Gossman, W.L.; Wilson, S.R.; Oldfield, E. *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m599-m600.
 17. Vega, D.; Baggio, R.; Piro, O. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 324-327.
 18. Demadis, K.D.; Stavgianoudaki, N. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds. Royal Society of Chemistry, **2012** Chapter 14, pp. 438-492.
 19. Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 679-683.

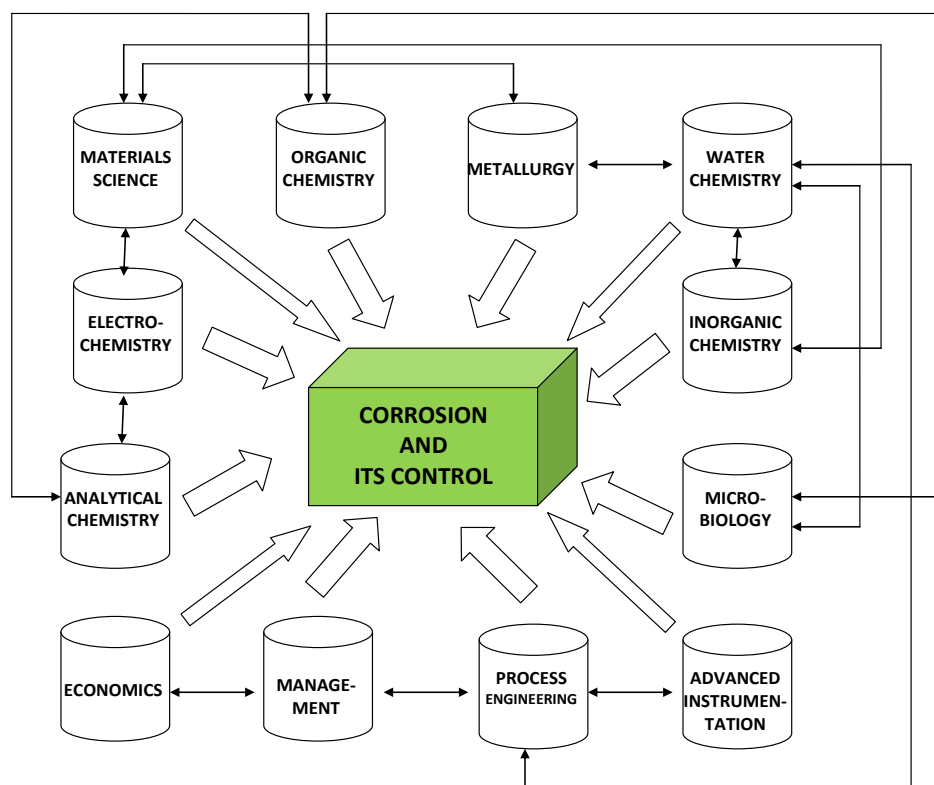
20. Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Raptis, R.G.; Zhao, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4835-4846.
21. Colodrero, R.M.P.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 761–768.
22. Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Cisarova, I. *ACS-Appl. Mater. Interf.* **2010**, *2*, 1814–1816.
23. Colodrero, R.M.P.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Rius, J.; Choquesillo-Lazarte, D.; García-Ruiz, J.M.; Papadaki, M.; Demadis, K.D.; Aranda, M.A.G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713–1722.
24. Demadis, K.D.; Katarachia, S.D.; Koutmos, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 254-258.
25. Demadis, K.D.; Katarachia, S.D.; Zhao, H.; Raptis, R.G.; Baran, P. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 836-838.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Μελέτη παρεμπόδισης διάβρωσης μεταλλικών επιφανειών σιδήρου με χρήση μεταλλοκαρβοξυφωσφονικών πολυμερών συναρμογής

5.1. Εισαγωγή.

5.1.1. Μεταλλική διάβρωση

Η "Διάβρωση" αποτελεί ένα ευρύ επιστημονικό/τεχνολογικό πεδίο που είναι πραγματικά ένα διεπιστημονικό μείγμα πολλών άλλων επιστημών, Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την πραγματική διεπιστημονική φύση της διάβρωσης, και πώς δημιουργεί συνέργειες μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών κλάδων. Ελήφθη από την παραπομπή 1b.

Ως εκ τούτου, ο ακριβής ορισμός της εξαρτάται από το συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο το οποίο μελετά το φαινόμενο της διάβρωσης. Όλοι όμως οι διαφορετικοί ορισμοί, αν και βασίζονται σε διαφορετικές προσεγγίσεις,

έχουν μια σημαντική κοινή συνισταμένη: την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων με έναν ανεπιθύμητο τρόπο. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044, διάβρωση είναι μία "φυσικοχημική αλληλεπίδραση, που είναι συνήθως ηλεκτροχημικής φύσεως, μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντός του, που οδηγεί σε μεταβολές των ιδιοτήτων του μετάλλου και η οποία συχνά οδηγεί σε αστοχία της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος, ή του μηχανικού συστήματος της οποίας αυτά αποτελούν ένα μέρος".^{1a,b} Εκτός από τις τεχνολογικές πτυχές, η "οικονομία" της διάβρωσης είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην αγορά. Το κόστος της διάβρωσης έχει εκτιμηθεί (βασισμένο σε διάφορες εκθέσεις) να είναι της τάξης του εκπληκτικού 1-5 % του εθνικού Α.Ε.Π.² Σε παγκόσμιο επίπεδο το κόστος της διάβρωσης για την παραγωγή χαρτοπολτού (pulp) είναι περίπου 3 δισεκατομμύρια \$/έτος. Στα στοιχεία αυτά δεν περιλαμβάνονται το κόστος απώλειας παραγωγής, οι απροσδόκητες διακοπές λειτουργίας προς επισκευή διαβρωμένου εξοπλισμού, και οι απωλεσθείσες εργατοώρες. Το κόστος της διάβρωσης στον τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας στις Η.Π.Α. φτάνει τα 10 δισεκατομμύρια δολάρια/έτος, σύμφωνα με τον φορέα Electric Power Research Institute (EPRI).³ Επίσης, έχει αναφερθεί από το EPRI ότι η φαινόμενα που σχετίζονται με την διάβρωση είναι υπεύθυνα για το 55 % τουλάχιστον του συνόλου των απρογραμματίστων διακοπών λειτουργίας συστημάτων. Επιβαρύνουν επίσης, τουλάχιστον κατά 10 % το μέσο ετήσιο λογαριασμό ηλεκτρικού ρεύματος των νοικοκυριών.

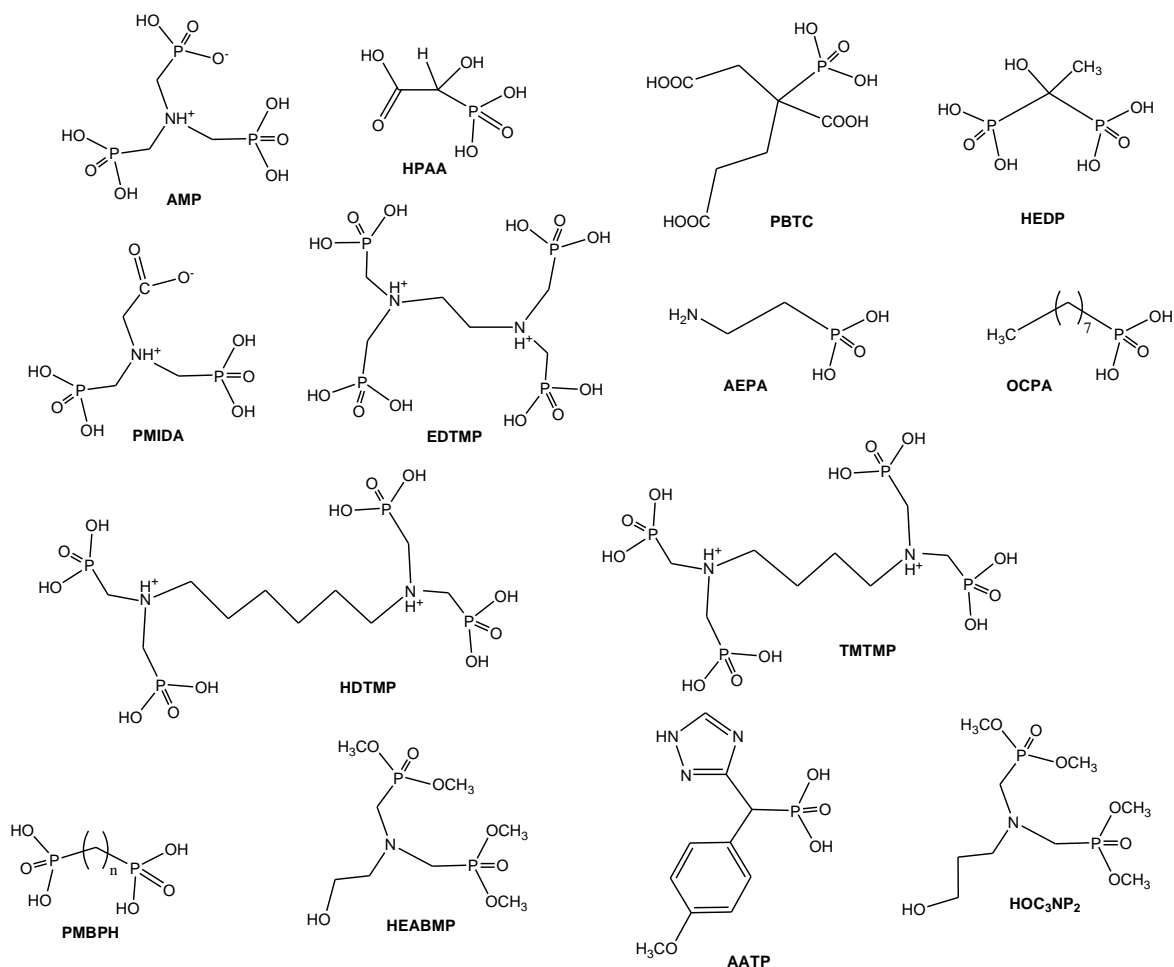
Η επίδραση της διάβρωσης σε όλους τους βιομηχανικούς τομείς σε όλες σχεδόν τις χώρες μπορεί εύκολα να φανεί μέσα από συγκεκριμένα παραδείγματα. Για παράδειγμα, το 1993 εκτιμήθηκε ότι 60 % των δαπανών συντήρησης στη Βόρεια Θάλασσα για τις πλατφόρμες παραγωγής πετρελαίου, σχετίζονταν με τη διάβρωση, είτε άμεσα είτε έμμεσα. Μια έκθεση σχετικά με τα αποτελέσματα των επιθεωρήσεων σε πολλές υπεράκτιες εγκαταστάσεις παραγωγής (off-shore platforms) έδειξε ότι η διάβρωση ήταν ένας παράγοντας για το 35 % των δομών, το 33 % των συστημάτων επεξεργασίας και το 25 % των αγωγών. Η σημασία της πρόληψης των ζητημάτων διάβρωσης είναι επίσης παράδειγμα στο πρόσφατο ατυχές περιστατικό της διαρροής 267,000 γαλονιών αργού πετρελαίου στην περιοχή

Prudhoe Bay, στην Αλάσκα. Η BP είχε κατηγορηθεί για ελλιπή συντήρηση ενός διαβρωμένου αγωγού.⁴

Ο έλεγχος της διάβρωσης και της διαχείρισής της μπορεί να βασίζεται σε πολλές στρατηγικές, μια από τις οποίες είναι τα χημικά πρόσθετα (chemical additives). Το παρόν Κεφάλαιο θα εστιαστεί στη διάβρωση που σχετίζεται με το νερό και στους υδατοδιαλυτούς παρεμποδιστές διάβρωσης. Τα χημικά πρόσθετα αναμειγνύονται με την υδατική φάση (water-side) που βρίσκεται σε επαφή με την μεταλλική επιφάνεια που πρόκειται να προστατευθεί. Αυτά ονομάζονται παρεμποδιστές διάβρωσης και ο σκοπός τους είναι να καθυστερούν ή (ιδανικά) να σταματούν τη μεταλλική διάβρωση.⁵

Υπάρχει ένας μακρύς κατάλογος των αποτελεσματικών αναστολέων διάβρωσης που μπορούν να μειώσουν τη μεταλλική διάβρωση σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH. Ωστόσο, εντός του πλαισίου του παρόντος Κεφαλαίου θα περιορίσουμε τη συζήτησή μας στην τάξη των παρεμποδιστών που λειτουργούν με βάση σχηματισμό συμπλόκου με μεταλλικά ιόντα. Ο Kuznetsov τους έχει ονομάσει "παρεμποδιστές διάβρωσης συναρμοστικού τύπου" (complexing type).⁶ Στη συζήτηση μας θα εξετάσουμε ένα συγκεκριμένο τύπο παρεμποδιστών διάβρωσης, τα (πολυ)φωσφονικά οξέα και την αλληλεπίδρασή τους με μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στο νερό.

Σε κατάλληλες τιμές του pH τα φωσφονικά οξέα υπάρχουν (μερικώς ή πλήρως) στην αποπρωτονιωγενή τους μορφή. Υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με τη χημεία αποπρωτονίωσης των φωσφονικών οξέων.⁷ Παρουσία μεταλλικών κατιόντων (κυρίως μέταλλα αλκαλικών γαιών), σχηματίζουν δυσδιάλυτες ενώσεις, οι οποίες τελικά καθιζάνουν στην μεταλλική επιφάνεια για να σχηματίσουν ένα ιδανικό δισδιάστατο προστατευτικό λεπτό υμένιο. Υπάρχουν αρκετοί τέτοιοι φωσφονικοί παρεμποδιστές για διάφορες τεχνολογίες που σχετίζονται με το νερό. Μερικά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα φαίνονται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2. Χημικές δομές παρεμποδιστών (αναστολέων) διάβρωσης που περιέχουν την φωσφονική ομάδα.

5.1.2. Χρήση φωσφονικών ως παρεμποδιστών μεταλλικής διάβρωσης

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετικά με την αναστολή διάβρωσης είναι τεράστια. Οι προσεγγίσεις της παρεμπόδισης ποικίλλουν ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του συστήματος, με την μεταλλουργία να είναι ένα από τις πιο σημαντικές. Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε εν συντομία την πρόοδο που επετεύχθη στην χημεία/τεχνολογία των φωσφονικών ως αντιδιαβρωτικών, παρέχοντας κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα.

Μείγματα 2-aminothiophenol (ATP) και 1-hydroxyethylidene-bis(phosphonic acid) (HEDP) δείχνουν μια συνεργιστική δράση στην

παρεμπόδιση του ανοξειδωτού χάλυβα (SS 41).⁸ Ο πραγματικός ρόλος του HEDP εξηγήθηκε με βάση τη δράση του ως παρεμποδιστής καταβύθισης του παραγόμενου FeCO_3 .

Ο Kuznetson και συνεργάτες έχουν μελετήσει την αποδοτικότητα διαφόρων φωσφονικών παρεμποδιστών αμινομεθυλενοφωσφονικού τύπου ($\text{R-N-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$).⁹ Οι προστατευτικές ιδιότητες των αμινοφωσφονικών οξέων και των συμπλόκων τους, μαγνησίου και ασβεστίου, μελετήθηκαν σε μαλακό νερό. Τα φωσφονικά οξέα 1,1-hydroxycarboxypropane-3-amino-bis(methylene-phosphonic) και hexamethylenediamine-N,N'-tetrakis(methylenephosphonic) ανέστειλαν εντελώς τη διάβρωση του χάλυβα στο νερό. Ο Kuznetson πρότεινε ότι σύμπλοκες ενώσεις φωσφονικών με μεταλλικά ιόντα είναι πολύ πιο αποτελεσματικές από τα αντίστοιχα «ελεύθερα», μη συναρμοσμένα οξέα. Σε πολλές περιπτώσεις οι σταθερές σχηματισμού (stability constants) των συμπλοκών γίνονται ο κύριος ρυθμιστικός παράγοντας για αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τα φωσφονικά σύμπλοκα με Mg^{2+} και Ca^{2+} είναι συνήθως λιγότερο σταθερά από τα αντίστοιχα σύμπλοκα του σιδήρου. Η εξάρτηση της βέλτιστης συγκέντρωσής τους από την σταθερά ισορροπίας των συμπλόκων τους είναι τέτοια, που όσο μικρότερη είναι η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου, τόσο πιο αποτελεσματικός αντιδιαβρωτικός παράγοντας είναι το σύμπλοκο. Το imino-N,N-diacetic-N-methylene-phosphonic acid μπορεί να χρησιμεύσει ως παράδειγμα. Αντίθετα, τα σχετικά πιο σταθερά σύμπλοκα, για παράδειγμα αυτό του ασβεστίου με το τριφωσφονικό amino-tris(methylenephosphonate) (AMP), είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικό από το ίδιο το οξύ.

Τα μολυβδαινικά (molybdate, MoO_4^{2-}) είναι γνωστοί παρεμποδιστές διάβρωσης. Ο συνδυασμός τους με τα φωσφονικά ενισχύει την απόδοση της διάβρωσης.¹⁰ Συγκέντρωση 300 ppm MoO_4^{2-} έχει μόνο 32 % αποτελεσματικότητα στην αναστολή της διάβρωσης μαλακού χάλυβα βυθισμένου σε ουδέτερο υδατικό περιβάλλον που περιέχει 60 ppm Cl^- , ενώ ένας συνδυασμός AMP (50 ppm) - MoO_4^{2-} (300 ppm) - Zn^{2+} (50 ppm) παρουσιάζει 96 % αποτελεσματικότητα στην παρεμπόδιση. Η χαμηλότερη αποτελεσματικότητα στην προηγούμενη περίπτωση οφείλεται στην διάλυση

του προστατευτικού υμένιου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, και καθιζάνει στο διάλυμα. Αυτό το σύστημα ελέγχει τόσο τις ανοδικές όσο και τις καθοδικές αντιδράσεις διάβρωσης. Η διάλυση του προστατευτικού υμένιου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου μειώθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό.

Επίσης, μελετήθηκε ο σχηματισμός ενός προστατευτικού επιστρώματος ενώσεων της οικογένειας α,ω -diphosphonoalkane στην επιφάνεια του σιδήρου.¹¹ Ο σχηματισμός αυτός αποδείχθηκε ότι είναι μια αυθόρμητη διαδικασία στην επιφάνεια του σιδήρου, και μπορεί να επιτευχθεί με απλή βύθιση σε ένα υδατικό διάλυμα φωσφονικών προσθέτων. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός δια μέσου προσρόφησης ενός λεπτού, αλλά πυκνού στρώματος πολλών στιβάδων και, κατά συνέπεια, ένα ποιοτικό αποτέλεσμα προστασίας από την διάβρωση. Το συμπέρασμα είναι ότι ο μηχανισμός παρεμπόδισης ήταν ανοδικού τύπου, εμποδίζοντας την ενεργό διάλυση του σιδήρου λόγω της δέσμευσης (blocking) της μεταλλικής επιφάνειας.

Έχουν επίσης διεξαχθεί πειράματα επεξεργασίας επιφανειών χάλυβα (surface treatments) με διαλύματα που περιέχουν διαφορετικά φωσφονικά.¹² Οι ενώσεις διαλύθηκαν σε ένα μίγμα αιθανόλης/νερού 80:20. Η αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχεται από το laurylphosphonic acid (LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP, ονομάζεται επίσης laurylphosphonic acid monoethylester) και το diethylaurylphosphonate (DELP) μελετήθηκε με βάση καμπύλες τάσης-ρεύματος (steady-state current–voltage curves) και ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύνθετης αντίστασης (impedance) με ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου. Αντιδιαβρωτική προστασία επέδειξε μόνο το ethyllaurylphosphonate (ELP), το οποίο σχημάτισε ένα σχετικά παχύ υμένιο στην επιφάνεια του χάλυβα. Με μικροαναλυτικές μεθόδους (electron probe microanalysis) επιβεβαιώθηκε ότι η μεμβράνη ήταν παχιά και πορώδης. Η φασματοσκοπία υπερύθρου έδειξε ότι η μεμβράνη σχηματίζεται από την αντίδραση του οργανοφωσφονικού με την επιφάνεια του χάλυβα για να παραχθεί ένα άλας/σύμπλοκο μετάλλου-φωσφονικού.

Μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική προστασία φωσφονικών σε χάλυβα σε σύστημα παραγωγής ηλεκτρισμού, σε εξαερωμένο νερό στους 90 °C.¹¹

Απεδείχθη ότι η χρήση φωσφονικών μείωσε την ευαισθησία του χάλυβα στην τοπική διάβρωση (localized corrosion). Το σύμπλοκο ιόντων Zn^{2+} με τον φωσφονικό υποκαταστάτη hydroxyethylidenediphosphonate (HEDP), ήταν ο πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής της ανοδικής αντίδρασης διάβρωσης.

Για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση, το φωσφονικό amino-*tris*(methylenephosphonic acid) (AMP) ήταν πιο αποτελεσματικό από το HEDP, N,N-dimethylidene-phosphoglycine (DMPG), 1-ethylphosphonoethylidenediphosphonate (EEDP), και από το ethylenediamine-*tetrakis*(methylenephosphonic acid) (EDTMP).¹³ Μια 20-λεπτη επεξεργασία σε 1,0 M του AMP σε pH 0,23 στους 45 °C, σχημάτισε ένα αντι-διαβρωτικό υμένιο που αποτελείται από 48,4% O, 28,6% P, 7,0% Fe, 4,3% N, και το 11,7% C, με βάση την τεχνική X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) και φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger. Από τις διαφορές στις ενέργειες (binding energies) των Fe, N και O, την μετατόπιση δονήσεων των C-N, P-O, P-OH και Fe-N στα φάσματα FT-IR πριν και μετά τον σχηματισμό υμενίου, προκύπτει ότι το N και το φωσφονικό O σε AMP συναρμόζονται με το Fe^{2+} στο υμένιο.

Η παρεμπόδιση της διάβρωσης σιδήρου σε 0,5 M θειικό οξύ με το φωσφονικό N,N-dipropynoxymethylaminetrimethylphosphonate ερευνήθηκε με τεχνικές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (potentiodynamic polarization) και ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS).¹⁴ Το προαναφερθέν φωσφονικό μελετήθηκε σε συγκεντρώσεις από 40 ppm έως 320 ppm σε θερμοκρασία 298 K. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι ο μηχανισμός παρεμπόδισης είναι ένας συνδυασμός ανοδικού και καθοδικού τύπου.

Ο ρόλος του pH και των ιόντων Ca^{2+} στην προσρόφηση του φωσφονικού alkyl-N-aminodimethylphosphonate σε επιφάνειες μαλακού χάλυβα (E24) ερευνήθηκε με XPS.¹⁵ Τα φάσματα Fe 2p_{3/2} και O 1s έδειξαν ότι το στρώμα οξειδίου/υδροξειδίου που αναπτύχθηκε επί της επιφάνειας του χάλυβα, βυθισμένο σε διάλυμα διφωσφονικού χωρίς Ca^{2+} , ή σε διάλυμα με pH 13 με 15,38 M Ca^{2+} , αποτελείται από Fe_2O_3 , επικαλυμμένο με ένα πολύ λεπτό στρώμα FeOOH (goethite). Το συνολικό πάχος του στρώματος οξειδίου/υδροξειδίου ήταν ~ 3 nm και ήταν ανεξάρτητο από το pH και την

παρουσία ή απουσία του Ca^{2+} . Απουσία ιόντων Ca^{2+} , τα φάσματα 1s N και P 2p αποκάλυψαν ότι η προσρόφηση του δισφωσφονικού στο εξωτερικό στρώμα του FeOOH έλαβε χώρα μόνο για τιμές του pH χαμηλότερες από το pH μηδενικού φορτίου (zero charge pH) του goethite (7,55). Σε pH 7, το υμένιο προσροφημένου φωσφονικού ήταν πάχους $\sim 24 \text{ \AA}$ (μονοστρωματική). Παρουσία ιόντων Ca^{2+} , τα σήματα των C 1s και Ca 2p έδειξαν ότι ο Ca^{2+} ήταν παρόν στην επιφάνεια του χάλυβα ως φωσφονικό ασβέστιο (και $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε πολύ μικρές ποσότητες). Η προσρόφηση των μορίων του φωσφονικού στην επιφάνεια χάλυβα ήταν πιο έντονη σε αλκαλικό διάλυμα ($\text{pH} > 7.55$) εξ' αιτίας της γεφυρωτικής δράσης των δισθενών ιόντων Ca^{2+} μεταξύ του O^{2-} του goethite και των ομάδων P-O^- των μορίων του φωσφονικού. Ο λόγος Ca:P ήταν 0,75 – 1. Παρουσία ιόντων Ca^{2+} σε αλκαλικό διάλυμα, η προσροφημένη στρώση φωσφονικού ήταν ασυνεχής και η επιφανειακή κάλυψη βρέθηκε να είναι $\sim 34\%$. Προτάθηκε ότι τα μόρια φωσφονικού προσροφώνται στην επιφάνεια του χάλυβα σχηματίζοντας ένα πολυμερές συναρμογής με σταυροειδείς δεσμούς με τα ιόντα Ca^{2+} μέσω των φωσφονικών ομάδων τους.

Η επίδραση μιας νέας κατηγορίας παρεμποδιστών της διάβρωσης που περιέχουν ετερικυκλικούς δακτυλίους, piperidine-1-yl-phosphonic acid (PPA) και (4-phosphono-piperazine-1-yl) phosphonic acid (PPPA), μελετήθηκε στη διάβρωση του σιδήρου σε υδατικά διαλύματα NaCl με ηλεκτροχημικές μετρήσεις.¹⁶ Ποτενσιοδυναμικές μελέτες αποκάλυψαν με σαφήνεια τον τύπο του παρεμποδιστή. Η προσθήκη των αυξανόμενων συγκεντρώσεων των φωσφονικών οξέων προκάλεσε μια μετατόπιση του δυναμικού βελονισμού (pitting potential, E_{pit}) προς την θετική κατεύθυνση, υποδεικνύοντας την ανασταλτική επίδραση του προστιθέμενου φωσφονικού οξέος στη διάβρωση τύπου βελονισμού (pitting corrosion). Το δυναμικό διάβρωσης κινήθηκε προς αρνητικές τιμές και η διάβρωση μειώθηκε. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου ήταν καλυμένο από τα προσροφημένα μόρια φωσφονικού. Το PPPA ήταν ο πιο αποτελεσματικός παρεμποδιστής, και αυτό εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η προσθήκη της ομάδας $-\text{NCH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ στο PPA σε θέση *para*, ενισχύει τις ενεργές θέσεις του μορίου αυτού και κατά συνέπεια αυξάνει την απόδοση παρεμπόδισης του.

Ο σχηματισμός στρώματος φωσφονικού σε μια επιφάνεια σιδήρου διερευνήθηκε με ηλεκτροχημικές τεχνικές, καθώς και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM).¹⁷ Βρέθηκε πως οι ομάδες των φωσφονικών είχαν ισχυρότερους δεσμούς με την επιφάνεια όταν είναι παρόν το οξείδιο του Fe, ενώ η επιφάνεια του «καθαρού» σιδήρου (άνευ οξειδίων) δεν ευνοεί το σχηματισμό στρώματος φωσφονικού σε υδατικά διαλύματα. Επίσης, καταγράφηκαν αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας με AFM, λόγω του σχηματισμού του φωσφονικού στρώματος.

Με την βοήθεια ελλειψομετρικής μεθόδου (*in situ* ellipsometry) μελετήθηκε ο μηχανισμός σχηματισμού προστατευτικού υμενίου σε χάλυβα, παρουσία 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) και ιόντων Zn^{2+} .¹⁸ Οι μελέτες της προσρόφησης του συμπλόκου «Zn-HEDP» στην επιφάνεια του σιδήρου με XPS κατέδειξαν ότι το πολυστρωματικό προστατευτικό υμένιο στην μεταλλική επιφάνεια αποτελείται από μια εσωτερική στρώση $Zn(OH)_2$ και μια εξωτερική στρώση συμπλόκων του HEDP με Fe^{2+} και/ή Zn^{2+} . Βρέθηκε ότι το πάχος του υμενίου δεν ξεπερνά τα 60 Å εκ των οποίων 7-10 Å αντιστοιχούν στο ελάχιστο διαλυτό $Zn(OH)_2$.

Ηλεκτροχημικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της παρεμποδιστικής δράσης των φωσφονικών thiomorpholine-4-yl-methylphosphonic acid (TMPA) και morpholine-4-yl-methylphosphonic acid (MPA) σε φυσικό θαλασσινό νερό.¹⁹ Μετρήσεις του δυναμικού της ελεύθερης διάβρωσης (free corrosion potential) έδειξαν ότι τα φωσφονικά που μελετήθηκαν παρεμποδίζουν αποτελεσματικά τη διάβρωση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης απέδειξαν ξεκάθαρα πως οι προσθήκη τέτοιων μορίων είναι υπεύθυνη για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Η φασματοσκοπία FT-IR χρησιμοποιήθηκε για εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των παρεμποδιστών. Η μορφολογία της μεταλλικής επιφάνειας σε διαλύματα με ή χωρίς παρεμποδιστές εξετάστηκε με SEM/EDS.

Νέοι συνθετικοί παρεμποδιστές διάβρωσης, 3-vanilidene-amino-1,2,4-triazole phosphonate (VATP) και 3-anisalidene-amino-1,2,4-triazole phosphonate (AATP), χρησιμοποιήθηκαν στον περιορισμό της διάβρωσης

χαλκού σε υδατικό περιβάλλον.²⁰ Το VATP απεδείχθη ο αποτελεσματικότερος παρεμποδιστής.

Η προστασία κραμάτων αργιλίου πλούσια σε χαλκό (όπως AA2024-T3) με επένδυση από λεπτό υμένιο που αποτελείται από Zr^{4+} και octadecyl phosphonate βασίζεται στην παρεμπόδιση αναγωγής του O_2 .²¹ Η διαδικασία επένδυσης παράγει υμένιο με πάχος που προσεγγίζει εκείνο μιας αυθόρμητα σχηματιζόμενης μονοστιβάδας. Απεδείχθη ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται κατά 2 τάξεις μεγέθους μετά από πέντε αλληπάλληλες επεξεργασίες. Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger του υμενίου έδειξε ότι στην επιφάνεια αλουμινίου υπάρχουν ταυτόχρονα Zr και P. Το υμένιο χαρακτηρίζεται ως υδροφοβικό, λόγω των οργανικών octadecyl αλυσίδων.

Η επίδραση των δι-φωσφονικών 1,5-diphosphonopentane (DPP) και 1,7-diphosphonoheptane (DHP) στη διάβρωση επιφάνειας υψηλής καθαρότητας πολυκρυσταλλικού ψευδαργύρου διερευνήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.²² Μελέτες περιθλασιμετρίας ακτίνων X σκόνης (powder XRD) και XPS επιβεβαίωσαν τον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού υμενίου Zn-φωσφονικού στην επιφάνεια του μετάλλου. Συμπερασματικά αποτελέσματα ελήφθησαν από πρότυπες συνθετικές ενώσεις Zn-φωσφονικού που προσομοιώνουν αυτά που εναποτίθενται στην επιφάνεια ψευδαργύρου, αποκαλύπτοντας μια περίπου 1:1 μοριακή αναλογία των φωσφονικών ομάδων με Zn. Οι αντιδράσεις και στα δύο διφωσφονικά είχαν ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική προστασία του ψευδαργύρου ενάντια στην διάβρωση. Η παρεμπόδιση της διάβρωσης εξηγήθηκε από τον σχηματισμό αδιάλυτου συμπλόκου Zn-φωσφονικού στην επιφάνεια του ψευδαργύρου, αποτρέποντας την διαδικασία διάλυσής του.

Οι προσπάθειες κατανόησης του μηχανισμού παρεμπόδισης του 1,5-pentane-diphosphonic acid υποστρωμάτων ψευδαργύρου επικεντρώθηκαν στην δομή της επιφάνειας των επιστρώσεων που σχηματίστηκαν σε διαλύματα νερού και αιθανόλης.²³ Απεδείχθη ότι το επιφανειακό υμένιο περιείχε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου, συγκρίσιμες με αυτές του φωσφόρου. Σ' αυτή την βάση, συνάγεται το συμπέρασμα ότι ο επιφανειακός υμένας αποτελείται από ένα στρώμα Zn-φωσφονικού.

Διερευνήθηκε επίσης η συνεργιστική δράση ιόντων Ca^{2+} και τρυγικών ανιόντων (tartarate) στην παρεμπόδιση της διάβρωσης του καθαρού αλουμινίου σε αλκαλικό διάλυμα με ηλεκτροχημικές μεθόδους και XPS.²⁴ Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών πειραμάτων έδειξαν ότι η παρεμπόδιση από Ca^{2+} ενισχύθηκε από την προσθήκη τρυγικού ιόντος, ενώ το τρυγικό ιόν μόνο του είχε μόνο μικρή επίδραση στην παρεμπόδιση. Η συνεργιστική δράση των δύο ιόντων θα μπορούσε να οφείλεται στο σχηματισμό ενός συμπλόκου Ca-τρυγικών.

Επιστρώσεις amino-*tris*(methylenephosphonic acid) (AMP) προσροφήθηκαν στην επιφάνεια κράματος αλουμινίου βελτιώνοντας την προσκόλληση βερνικιού (lacquer) και την παρεμπόδιση διάβρωσης σαν ένα υποκατάστατο των καρκινογόνων χρωμικών επιστρώσεων (chromate coatings).²⁵ Η δομή της επιφάνειας και τα χαρακτηριστικά των στρώσεων AMP σε κράμα αλουμινίου AA6061 εξετάστηκαν μέσω αναλύσεων XPS και ATR-IR. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν τα στρώματα προσρόφησης στην επιφάνεια του κράματος αλουμινίου σχηματίζονται δια μέσου αλληλεπίδρασης ιόντων Al και AMP. Όταν οι στρώσεις AMP επικαλύφθηκαν με εποξειδική ρητίνη έδειξαν καλή συγκολλητική δύναμη και ευνόησαν την αντοχή στην διάβρωση σε αντίθεση με τις χρωμικές επιστρώσεις.

Μια πρόσφατη μελέτη ερεύνησε την τροποποίηση επιφάνειας σιδήρου με αυθόρμητα σχηματιζόμενες επιστρώσεις αλκυλφωσφονικού οξέος.²⁶ Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αδρανοποιημένες (passivated) οξειδωμένες επιφάνειες μεταλλικού σιδήρου. Διερευνήθηκε η επίδραση του φωσφονικού στρώματος στην προστασία από την διάβρωση, καθώς επίσης και η δομή της τροποποιημένης επιφάνειας. Η διαδικασία σχηματισμού της στρώσης παρακολουθήθηκε σε διάλυμα που περιέχει το φωσφονικό. Βρέθηκε ότι η διαδικασία σχηματισμού της φωσφονικής στρώσης εξαρτάται από τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά την αδρανοποίηση του σιδήρου, και η στρώση οξειδίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην σταθερότητα του προστατευτικού υμένα, καθώς η γυμνή μεταλλική επιφάνεια του σιδήρου δρα μειονεκτικά στην συναρμογή των φωσφονικών.

Μελετήθηκε η συνεργιστική παρεμπόδιση διάβρωσης του χάλυβα σε διάλυμα χλωριούχων, χρησιμοποιώντας μείγμα ιόντων Zn^{2+} , ασκορβικού και PBTC (2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, Σχήμα 5.2).²⁷ Απεδείχθη ότι παρουσία του ασκορβικού, απαιτούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις PBTC και Zn^{2+} για την επίτευξη ικανοποιητικής παρεμπόδισης, καθιστώντας έτσι αυτή την προσέγγιση φιλικότερη προς το περιβάλλον. Από μελέτες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης προκύπτει ότι αυτό το δείγμα λειτουργεί ως ένας μεικτός παρεμποδιστής, κυρίως όμως καθοδικής φύσεως. Ανάλυση της επιφάνειας με XPS απέδειξε την παρουσία Fe, O, P, C και Zn στο προστατευτικό υμένιο. Συμπληρωματικά, η φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαίωσε την παρουσία οξειδίων/υπεροξειδίων του Fe^{3+} , $Zn(OH)_2$ και ένα προτεινόμενο «σύμπλοκο» Zn^{2+} -PBTC-ασκορβικού στην επιφάνεια του υμενίου.

Τέλος, διερευνήθηκε ο συνδιασμός χαλκού/benzotriazole ή tolyltriazole σε νερό βρύσης (tap water) ως ένα παράδειγμα διεπιφανειακού παρεμποδιστή (interface inhibitor). Σε αυτό το σύστημα σχηματίστηκε ένα πολυμερές υμένιο με πάχος λίγων μόνο μοριακών στρωμάτων, αποτελούμενο από $Cu(I)$ και παρεμποδιστή το οποίο ήταν εξαιρετικά ανθεκτικό ακόμη και σε αέρα ή διαλύτες.²⁸

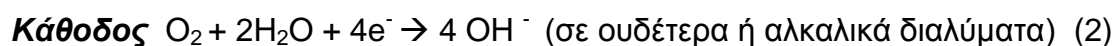
5.1.3. Βιομηχανικό νερό

Το φυσικό νερό χρησιμοποιείται στις διαδικασίες ψύξης (cooling), θέρμανσης (boiler), αφαλάτωσης (desalination) και εξώρυξης πετρελαίου (oilfield drilling). Όμως η παρουσία διαλυμένων μεταλλικών κατιόντων και ανόργανων ανιόντων, επιφέρει προβλήματα στη λειτουργία των υδατικών βιομηχανικών συστημάτων, λόγω της εναπόθεσης (scale formation) δυσδιαλύτων αλάτων (π.χ. ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού ασβεστίου, διοξειδίου του πυριτίου και πυριτικών αλάτων των Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Η εναπόθεση αυτή, εξαρτάται από τη σύσταση/χημεία του νερού, το pH, τη θερμοκρασία, καθώς και από την ταχύτητα ροής του σε σωληνώσεις και θερμοεναλλάκτες. Η εναπόθεση των αλάτων ενισχύει τη διαδικασία της διάβρωσης των μεταλλικών

επιφανειών, δια μέσου της διαδικασίας της «υπο-στρωματικής διάβρωσης» (underdeposit corrosion).

Ακόμη, η χρήση του φυσικού νερού μοιραία έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη αποικιών μικροοργανισμών πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Η επικάθιση αυτή (biofouling) η οποία δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο στη μεταλλική επιφάνεια, ενισχύει τη διάβρωση. Ο χρησιμοποιούμενος όρος είναι “microbiologically-induced corrosion” (MIC).

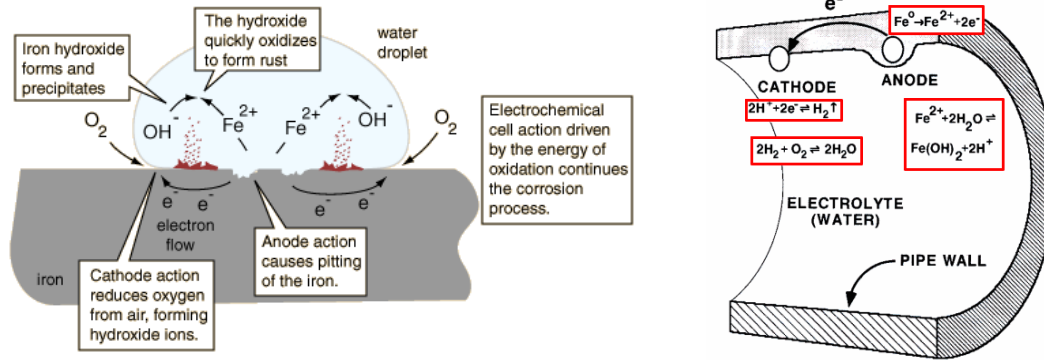
Ειδικότερα, η διάβρωση του χάλυβα (carbon steel) αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, διότι είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μεταλλικές σωληνώσεις και κατασκευές, λόγω της συμβατότητας με άλλα μέταλλα του συστήματος και του χαμηλού του κόστους. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάβρωσης συμβαίνουν οι ακόλουθες αντιδράσεις, οι οποίες και συνιστούν ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο:



Η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται μέσω του διαλύματος με μια ροή ιοντικού φορτίου και παράλληλα μέσω του μετάλλου συνδέονται με μια ροή ηλεκτρονίων. Η άνοδος είναι το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η μεταλλική διάβρωση.

Και οι δύο προαναφερθείσες αντιδράσεις προωθούν το σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων των Fe^{2+} και Fe^{3+} στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, όπως π.χ. οξειδία του σιδήρου (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και υδροξειδία ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών εξαρτάται από το pH του συστήματος, από τη θερμοκρασία, από τα διαλυμένα στερεά στο νερό και από την υψηλή ταχύτητα ροής του καθώς και από τη διαλυτότητα του οξυγόνου.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται σχηματικά μια κυψελίδα διάβρωσης (corrosion cell).



Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση της κυψελίδας διάβρωσης. Οι εικόνες ελήφθησαν από <http://www.chem1.com> (αριστερά) και <http://water.me.vccs.edu> (δεξιά).

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

Οι τρόποι αντιμετώπισης των προβλημάτων που προέρχονται από τη διάβρωση, παρουσιάζονται παρακάτω:

- (α) Χημικός καθαρισμός με οξέα, ο οποίος επιφέρει επιπρόσθετα προβλήματα λόγω της επικινδυνότητάς του και της αναγκαιότητας διακοπής της λειτουργίας των συστημάτων.
- (β) Μηχανική απομάκρυνση των ιζημάτων που και αυτή έχει ως προϋπόθεση τη διακοπή της διεργασίας.
- (γ) Χρήση χημικών προσθέτων (χημική προσέγγιση) για τον περιορισμό της διάβρωσης. Πολλά από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται είναι (πολυ)φωσφονικά.

Τα φωσφονικά οξέα, περιέχουν πολλαπλές φωσφονικές ομάδες R-PO₃H₂ (R = οργανική ομάδα) και στις τιμές pH = 7.0 - 9.8 όπου κυμαίνεται

το pH των ψυκτικών συστημάτων, βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς, τα φωσφονικά πρόσθετα είναι αποτελεσματικά στη μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε pH 6.8 – 9.8, και εισαγόμενα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης μερικών ppm), σχηματίζοντας υδατοδιαλυτές ενώσεις με το μεταλλικό(ά) ιόν(τα) που υπάρχει(ουν) στο διάλυμα. Οι τελευταίες, μετέπειτα προσροφώνται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα, σχηματίζοντας ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ.²⁹ Τα φωσφονικά εισάγονται στο σύστημα είτε ως οξέα ή ως υδατοδιαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων, αλλά σχηματίζουν εύκολα σταθερά σύμπλοκα με άλλα μεταλλικά κατιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, ιδίως αυτά των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).

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

Ενας «ιδανικός» φωσφονικός παρεμποδιστής διάβρωσης, θα πρέπει:

- (α) Να είναι ικανός να δημιουργεί μεταλλοφωσφονικά λεπτά προστατευτικά υμένια πάνω στη μεταλλική επιφάνεια.
- (β) Να μην σχηματίζει πολύ διαλυτά σύμπλοκα με (υπάρχοντα, ή προστιθέμενα) μεταλλικά ιόντα, γιατί αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική εναπόθεσή τους στη μεταλλική επιφάνεια.
- (γ) Να μην σχηματίζει δυσδιάλυτα σύμπλοκα με (υπάρχοντα, ή προστιθέμενα) μεταλλικά ιόντα, γιατί αυτό θα έχει ως συνέπεια την καταβύθισή τους μέσα στο διάλυμα (bulk precipitation) και όχι πάνω στη μεταλλική επιφάνεια για να επιτύχουν την παρεμπόδιση.
- (δ) Τα μεταλλικά σύμπλοκα που παράγονται με εναπόθεση στη μεταλλική επιφάνεια, θα πρέπει να δημιουργούν λεπτά φιλμ με ανθεκτική δομή. Για

παράδειγμα εάν το σχηματιζόμενο φιλμ είναι πορώδες, τότε η διείσδυση του οξυγόνου θα οδηγήσει στη διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας.

Επιπρόσθετα, η παρεμπόδιση σχηματισμού δυσδιαλύτων αλάτων, για παράδειγμα ανθρακικού ασβεστίου, επιτυγχάνεται με τη χρήση των φωσφονικών (εισαγόμενων σε ποσότητες της τάξης των ppm), τα οποία και προσροφώνται πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια των σχηματιζόμενων νανοκρυστάλλων του άλατος, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξή του. Αξίζει να αναφερθεί ότι μια χρήσιμη ιδιότητα ενός τέτοιου παρεμποδιστή, είναι το να παραμένει διαλυτός μέσα στο σύστημα. Τα φωσφονικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με πολυμερή διασποράς, τα οποία και παρεμποδίζουν την επικάλυψη των αλάτων στις μεταλλικές επιφάνειες.³⁰

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

Το καρβοξυφωσφονικό οξύ hydroxyl-phosphonoacetic acid (HPAA) που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν Κεφάλαιο, είναι ένα από τα φωσφονικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης καθώς και σχηματισμού αλάτων ανθρακικού ασβεστίου, σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα. Εισάγεται σε ποσότητες της τάξης των ppm και κάτω από συνθήκες λειτουργίας όμοιες με τις πραγματικές (pH = 7.8 και T = 40 °C), *εικάζεται* ότι σχηματίζει χηλικό σύμπλοκο με τα ιόντα Ca^{2+} που υπάρχουν στο διάλυμα, δημιουργώντας ένα προστατευτικό αντιδιαβρωτικό υμένιο (η μελέτη αυτή έγινε με χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών).³¹

Η παρεμποδιστική ικανότητα του HPAA εξαρτάται από τη σύσταση του νερού, το pH και τη θερμοκρασία του συστήματος. Η γενικευμένη χρήση του HPAA πάσχει από την έλλειψη πληροφοριών για την πραγματική φύση σε μοριακό επίπεδο του σχηματιζόμενου υμενίου με ιόντα Ca^{2+} . Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στα πλαίσια του παρόντος

Κεφαλαίου προσφέρουν ικανοποιητικές απαντήσεις για την μοριακή ταυτότητα του αντιδιαβρωτικού υμενίου Ca-HPAA.

5.2. Πειραματικό μέρος

5.2.1. Όργανα και υλικά

Το φωσφονικό HPAA (υδατικό διάλυμα 50% w/w με την εμπορική ονομασία Belcor 575) προμηθεύτηκε από την Biolabs, United Kingdom. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό (προερχόμενο από εργαστηριακή ιονανταλλακτική ρητίνη) χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις ως διαλύτης. Υδατοδιαλυτό άλας $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ήταν εμπορικό προϊόν (από την εταιρία EM Science Merck) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τα δοκίμια χάλυβα (carbon steel coupons) που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από την εταιρία Nalco Company, Naperville, IL, USA.

5.2.1. Πρωτόκολλο παρεμπόδισης διάβρωσης.

Ο αρχικός σκοπός ήταν η μελέτη αντιδιαβρωτικής προστασίας υμενίων μετάλλου-HPAA. Για εξαγωγή συμπερασμάτων θα πρέπει να γίνουν συγκεκριμένες συγκρίσεις μεταξύ των παρακάτω συστημάτων/συνθηκών:

- (α) Δοκίμια χάλυβα εκτιθέμενα σε υδατικό διάλυμα συγκεκριμένης τιμής pH και απουσία χημικών προσθέτων. Επελέγησαν δύο τιμές, pH 2 και 7.3.
- (β) Δοκίμια χάλυβα εκτιθέμενα σε υδατικό διάλυμα (pH 2 και 7.3) που περιέχει μόνο το φωσφονικό HPAA.
- (γ) Δοκίμια χάλυβα εκτιθέμενα σε υδατικό διάλυμα (pH 2 και 7.3) που περιέχει μείγμα ιόντων Ca^{2+} και HPAA.

Παρασκευάστηκαν έξι διαλύματα με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις HPAA:

(α) 1.756 mM και 17.56 mM

Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα παρεμπόδισης διάβρωσης σε pH 2,0.

(β) 0.176 mM, 1.756 mM, 17.56 mM και 175.6 mM

Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα παρεμπόδισης διάβρωσης σε pH 7,3.

Μελέτη αντιδιαβρωτικής ικανότητας στο pH = 2. Επελέγη η συγκεκριμένη τιμή pH, διότι το πολυμερές $\{[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Κεφάλαιο 2) σχηματίστηκε σε αυτές τις συνθήκες.

Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα όπου το pH ρυθμίστηκε στο 2,0. Αυτό το διάλυμα είναι το «control», δηλ. δεν περιέχει χημικά πρόσθετα. Ακολούθως, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις HPAA 1.756 mM και 17.56 mM. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις $[\text{HPAA}] = [\text{Ca}^{2+}] = 1.756 \text{ mM}$ και 17.56 mM . Να σημειωθεί ότι οι χρησιμοποιηθείσες συγκεντρώσεις HPAA και Ca^{2+} ήταν μειωμένες στο 1/10 των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του αντίστοιχου πολυμερούς $\{[\text{Ca}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Κεφάλαιο 2). Οι συγκεντρώσεις αυτές επελέγησαν για δύο περαιτέρω λόγους: (α) για την αποφυγή απότομης καταβύθισης κρυστάλλων και (β) για τη συλλογή ικανής ποσότητας των σχηματιζόμενων υμενίων, αρκούντων για διάφορες φυσικοχημικές μελέτες.

Μελέτη αντιδιαβρωτικής ικανότητας στο pH = 7,3. Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα όπου το pH ρυθμίστηκε στο 7,3. Αυτό το διάλυμα είναι το «control», δηλ. δεν περιέχει χημικά πρόσθετα. Ακολούθως, παρασκευάστηκαν τρία υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις HPAA 0.176 mM, 1.756 mM, 17.56 mM και 175.6 mM. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα με συγκεντρώσεις $[\text{HPAA}] = [\text{Ca}^{2+}] = 0.176 \text{ mM}$, 1.76 mM , και 17.56 mM . Να σημειωθεί ότι οι χρησιμοποιηθείσες συγκεντρώσεις HPAA και Ca^{2+} ήταν μειωμένες στο 1/10, 1/100, και 1/1000, αντίστοιχα, των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση του τριμερούς

[Ca₃(HPAA)₂(H₂O)₁₄] (Κεφάλαιο 2). Οι συγκεντρώσεις αυτές επελέγησαν προς αποφυγή απότομης καταβύθισης άλατος Ca-HPAA στα διαλύματα εργασίας, λόγω του σχετικώς υψηλού pH.

Να σημειωθεί ότι το διάλυμα συγκέντρωσης [HPAA] = [Ca²⁺] = 175.6 mM, παρουσίασε καταβύθιση ιζήματος (bulk precipitation) και έτσι παραλείφθηκε από την πειραματική διαδικασία.

Ακολούθως δοκίμια χάλυβα εμβυθίστηκαν σε όλα τα διαλύματα για έξι ημέρες. Για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης σε κάθε διάλυμα χρησιμοποιήθηκε πιστοποιημένη μέθοδος που βασίζεται στην απώλεια μάζας του μετάλλου, από τον διεθνή οργανισμό National Association of Corrosion Engineers (NACE).³²

5.3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

5.3.1. Αποτελεσματικότητα αντιδιαβρωτικής προστασίας

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης για τα παραπάνω πειράματα. Ο ρυθμός διάβρωσης (Corrosion Rate, CR) υπολογίζεται από την εξίσωση

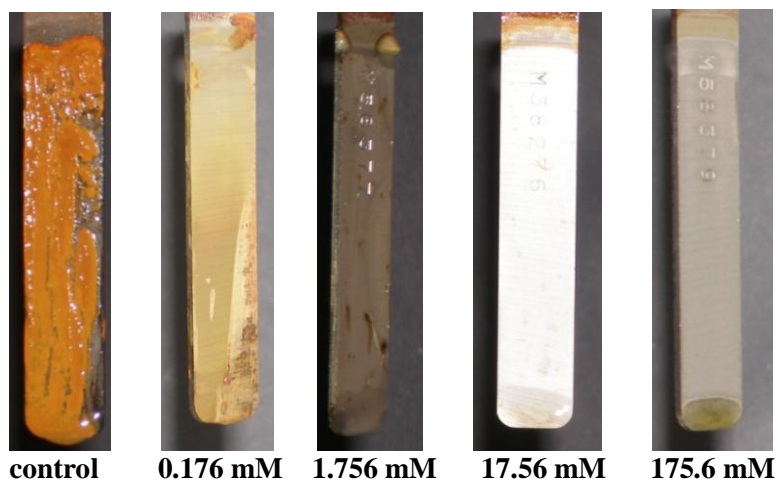
$$CR = \frac{534.57 \times (\text{απώλεια μάζας})}{(\text{επιφάνεια})(\text{χρόνος})(\text{πυκνότητα μετάλλου})}$$

Μονάδες: CR σε mm/έτος, απώλεια μάζας σε mg, επιφάνεια σε cm², χρόνος σε ώρες, πυκνότητα μετάλλου = 7.85 g/cm³.

Τα οπτικά αποτελέσματα των μεταλλικών δοκιμών παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1. Κατ' αρχήν εξετάζοντας το δοκίμιο του «control» (απουσία χημικών προσθέτων) είναι εμφανής η παρουσία προϊόντων διάβρωσης (οξειδία σιδήρου).

Πίνακας 5.1. Ρυθμοί διάβρωσης σε pH 2,0 και 7,3 απουσία χημικών προσθέτων (control), παρουσία ΗΡΑΑ, ή παρουσία Ca^{2+} και ΗΡΑΑ.

	Συγκέντρωση παρεμποδιστή (mM)	Ρυθμός διάβρωσης (CR, $\times 10^{-3}$ mm/έτος)			
		pH = 2.0		pH = 7.3	
Control	-	283	0 % παρεμπόδιση	69	0 % παρεμπόδιση
ΗΡΑΑ	0.176	-	-	41	40.6 % παρεμπόδιση
ΗΡΑΑ	1.76	155	48.1 % παρεμπόδιση	73	Διάλυση μετάλλου
ΗΡΑΑ	17.56	492	Διάλυση μετάλλου	192	Διάλυση μετάλλου
ΗΡΑΑ	175.6	-	-	466	Διάλυση μετάλλου
Ca^{2+} +ΗΡΑΑ	0.176	-	-	22	68.1 % παρεμπόδιση
Ca^{2+} +ΗΡΑΑ	1.76	-	-	4	94.2 % παρεμπόδιση
Ca^{2+} +ΗΡΑΑ	17.56	353	Διάλυση μετάλλου	13	81.2 % παρεμπόδιση



Εικόνα 1. Επίδραση ΗΡΑΑ (απουσία μεταλλικών ιόντων) στη διάβρωση δοκιμίων χάλυβα σε pH = 7.3.

Για το πείραμα το οποίο έγινε παρουσία αποκλειστικά ΗΡΑΑ, από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR του πειράματος με αυτό των συμπλόκων του

HPAA με τα ιόντα Fe^{2+} σε $pH = 2$ και σε $pH = 7.3$, τα οποία παρασκευάστηκαν με αναλογία $Fe^{2+}/HPAA$ 1/1, παρατηρούμε ότι αυτά είναι όλα μεταξύ τους πανομοιότυπα και έτσι συμπεραίνουμε το σχηματισμό του συμπλόκου Fe^{2+} -HPAA στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα.

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

Στις συγκεντρώσεις των 1.756 mM και 0.176 mM HPAA, το σχηματιζόμενο υμένιο δρα ως παρεμποδιστής διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας και αυτό δικαιολογείται με τις μικρές συγκεντρώσεις του HPAA. Μάλιστα σε $pH = 7.3$ στη συγκέντρωση των 0.176 mM παρατηρείται παρεμπόδιση σε σχέση με τη διαλυτοποίηση που παρατηρείται στη συγκέντρωση των 1.756 mM.

Στη συνέχεια παρατηρούμε σε $pH = 2$ και στη συγκέντρωση των 17.56 mM ότι έχουμε μια αύξηση στο ρυθμό διάβρωσης του δοκιμίου χάλυβα με την προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} μαζί με το HPAA.

Από τη σύγκριση των φασμάτων FT-IR του πειράματος με αυτό του συμπλόκου του HPAA με τα ιόντα Fe^{2+} σε $pH = 2$, παρατηρούμε ότι τα φάσματα είναι πανομοιότυπα, γεγονός που επιβεβαιώνει τη δημιουργία του δυσδιάλυτου συμπλόκου Fe^{2+} -HPAA στην επιφάνεια του δοκιμίου χάλυβα (ο σίδηρος προέρχεται από το δείγμα του carbon steel).

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

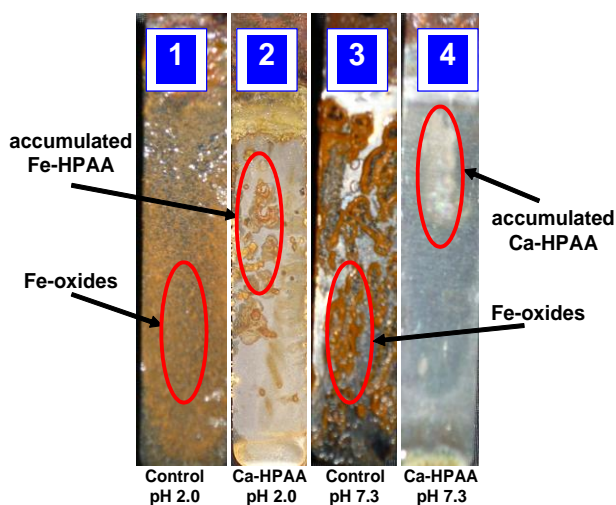
Στη βιβλιογραφία αναφέρεται παράδειγμα συνεργιστικής δράσης μεταλλικών ιόντων (Ca^{2+} , Zn^{2+}) με HEDP στην παρεμπόδιση της διάβρωσης του χάλυβα, κατά την οποία λαμβάνει χώρα ανταλλαγή των ιόντων Ca^{2+} από τα ιόντα Fe^{2+} στο χαμηλής σταθερότητας σύμπλοκο Ca-HEDP. Αυτή η αντικατάσταση δεν

συμβαίνει στην περίπτωση του Zn^{2+} , με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της διάβρωσης από το σύστημα Zn-HEDP.³³

Στην περίπτωση των πειραμάτων σε $pH = 2$ παρουσία Ca^{2+} και HPAA, συμβαίνει παρόμοια ανταλλαγή των ιόντων Ca^{2+} από το Fe^{2+} , η οποία οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης Fe-HPAA στα πειράματα παρεμπόδισης της διάβρωσης του χάλυβα, όπως φαίνεται και από τα φάσματα IR. Το ίδιο αποτέλεσμα είχε παρατηρηθεί σε πειράματα παρεμπόδισης με τις ενώσεις Sr(Ba)-HPAA σε $pH = 2$.³⁴

Από τη στοιχειακή ανάλυση του συμπλόκου των ιόντων σιδήρου με το HPAA σε $pH = 2$, προτείνεται η σχηματισμός του υλικού με σύσταση $Fe(HPAA) \cdot H_2O$ ($C_2H_5O_7PFe$ υπολογίστηκε: C 10.54 % H 2.21 % βρέθηκε C 9.66 % H 2.39 %) για το σχηματιζόμενο φιλμ σε $pH = 2$. Από τη λήψη του XRD της ίδιας ένωσης, φάνηκε ότι το εν λόγω υλικό είναι άμορφο, γεγονός που κάνει αδύνατη την ανάλυσή του με περιθλασιμετρία σκόνης ακτίνων X.

Ακολούθως σε $pH = 7.3$ και σε όλες τις συγκεντρώσεις, παρατηρείται μείωση στο ρυθμό διάβρωσης του δοκιμίου χάλυβα με ταυτόχρονη προσθήκη Ca^{2+} και HPAA. Η βέλτιστη παρεμπόδιση παρατηρείται για τη συγκέντρωση $[Ca^{2+}] = [HPAA] = 1.756 \text{ mM}$. Αυτό δικαιολογείται καθώς το σχηματιζόμενο σύμπλοκο σε αυτή τη συγκέντρωση, δεν είναι δυσδιάλυτο. Οι οπτικές παρατηρήσεις των μεταλλικών δοκιμίων φαίνονται στην Εικόνα 5.2.

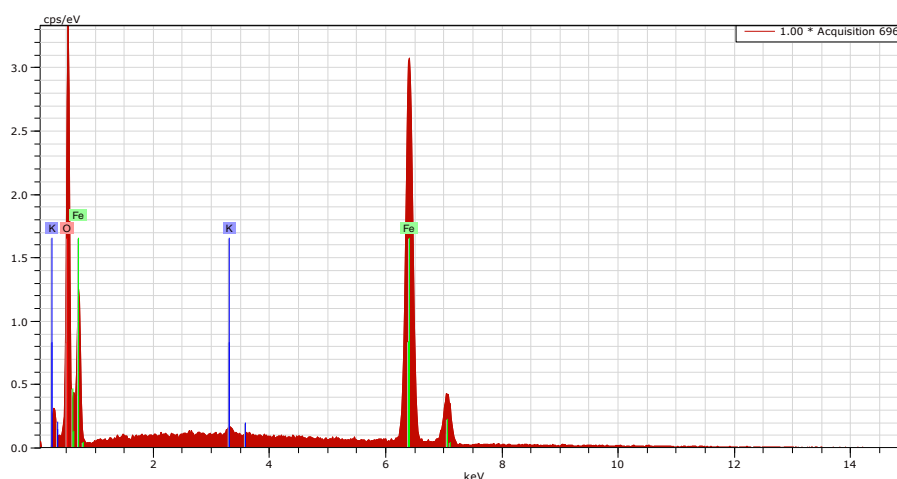


Εικόνα 5.2. Παρεμπόδιση διάβρωσης παρουσία Ca^{2+} και HPAA σε $pH 7.3$.

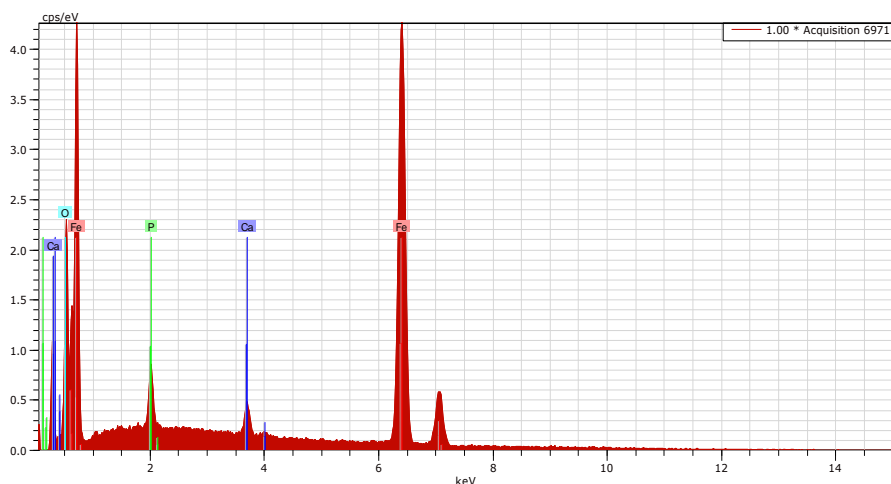
5.3.2. Μελέτη επιφάνειας των μεταλλικών δοκιμίων που έχουν υποστεί αντιδιαβρωτική προστασία.

Στην τιμή pH 7,3 το υμένιο που σχηματίστηκε στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα, αναλύθηκε με ποικίλες τεχνικές. Με τη βοήθεια της φασματομετρίας διάχυσης ηλεκτρονίων (Electron Dispersive Spectrometry, EDS), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4, η επιφάνεια του διαβρωμένου μεταλλικού δοκιμίου (απουσία προσθέτων) περιέχει αποκλειστικά Fe, από τα σχηματισθέντα οξειδία του σιδήρου. Αυτά τα αρχικά αποτελέσματα θα είναι χρήσιμα στις συγκρίσεις που θα γίνουν παρακάτω.

Στην τιμή pH 7,3, αλλά παρουσία Ca^{2+} και HPAA, το προστατευτικό υμένιο βρέθηκε να περιέχει Ca και P (από τα προστιθέμενα Ca^{2+} και HPAA) σε αναλογία 3/2, υποθέτοντας μια αναλογία τριών ιόντων Ca^{2+} και δύο μορίων HPAA, Σχήμα 5.5. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι το υμένιο Ca-HPAA πιθανώς να είναι ταυτόσημο με το τριμερές $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$, το οποίο παρουσιάστηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Για την ολοκληρωμένη απόδειξη αυτής της υπόθεσης, έγινε χρήση επιπρόσθετων τεχνικών, όπως περιγράφεται παρακάτω.

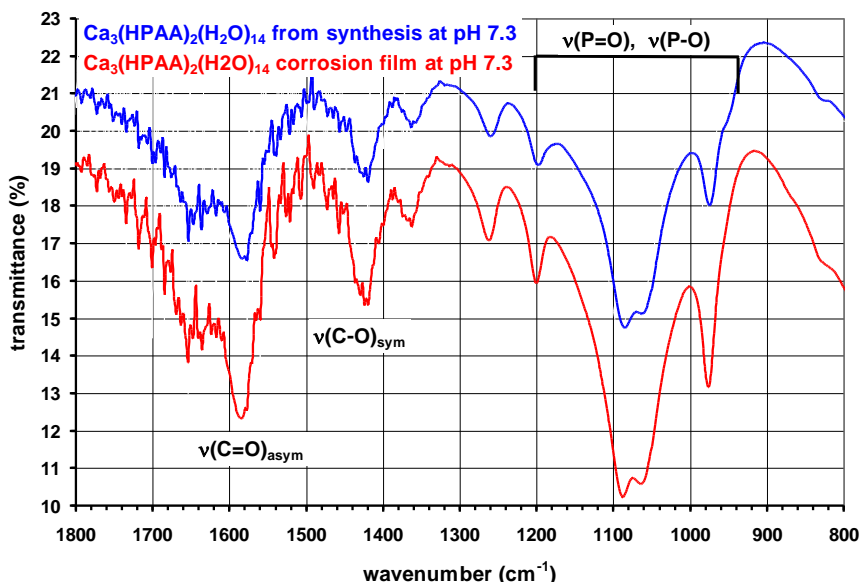


Σχήμα 5.4. Διάγραμμα EDS του “control” δοκιμίου χάλυβα σε pH 7.3



Σχήμα 5.5. Διάγραμμα EDS του προστατευτικού υμενίου σε pH 7.3.

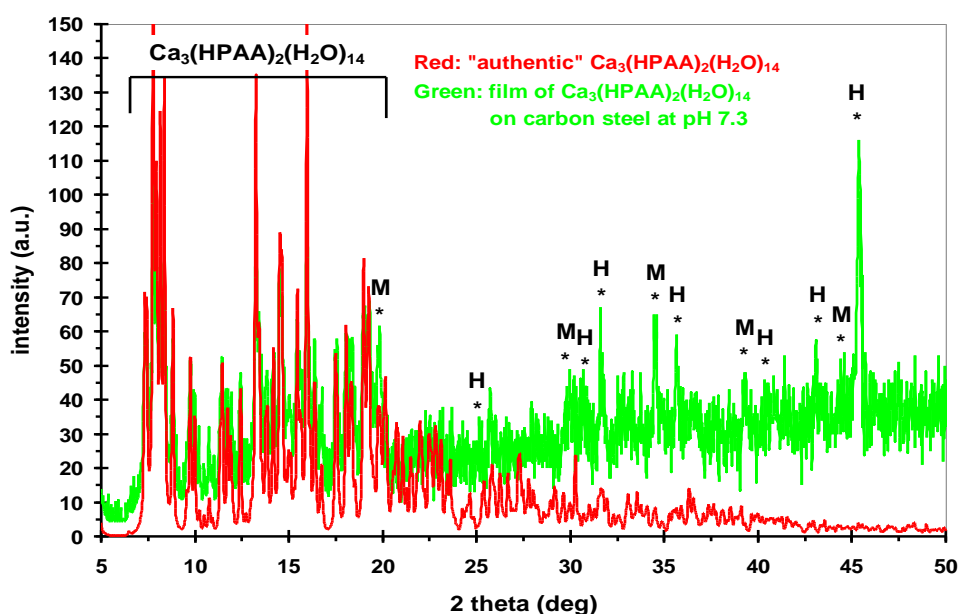
Το φάσμα FT-IR του υμενίου Ca-HPAA σε pH 7,3, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, δείχνει πολλαπλές κορυφές στην περιοχή $950-1200\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες ανήκουν στις φωσφονικές ομάδες και δύο κορυφές στα 1590 cm^{-1} και 1650 cm^{-1} που ανήκουν στις ασύμμετρες δονήσεις $\nu_{\text{C=O}}$ (από την καρβοξυλομάδα) και που ταιριάζουν απόλυτα με αυτές του τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$, όπως αυτό συνετέθη στο Κεφάλαιο 2.



Σχήμα 5.6. Φάσματα FT-IR του προστατευτικού υμενίου σε σύγκριση με αυτό του τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$.

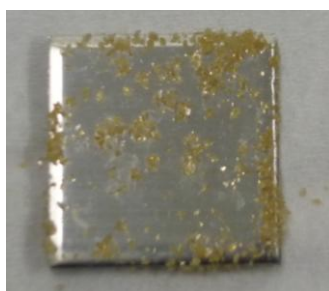
Με βάση την αυξημένη ευαισθησία των κορυφών που εμφανίζονται λόγω των ομάδων καρβοξυλίου ($-\text{COO}^-$) και φωσφονικού ($-\text{PO}_3^{2-}$), τα αποτελέσματα της δονητικής φασματοσκοπίας αποτελούν μια ισχυρή ένδειξη ότι το περιβάλλον συναρμογής των ομάδων $-\text{COO}^-$ και $-\text{PO}_3^{2-}$ είναι το ίδιο και στο υμένιο Ca-HPAA και στο τριμερές $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$.

Στη συνέχεια κατεβλήθη προσπάθεια απομόνωσης ικανής ποσότητας υλικού από το υμένιο έτσι ώστε να μελετηθεί με περιθλασιμετρία σκόνης ακτίνων Χ, και να συγκριθεί το διάγραμμα XRD με αυτό του «αυθεντικού» τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα XRD του προστατευτικού υμενίου Ca-HPAA και του «αυθεντικού» τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$. Από τη σύγκρισή τους διαφαίνεται ότι υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία, γεγονός που αποδεικνύει τη δημιουργία και επικάλυψη του τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$ στην επιφάνεια των μεταλλικών δοκιμίων.³⁵



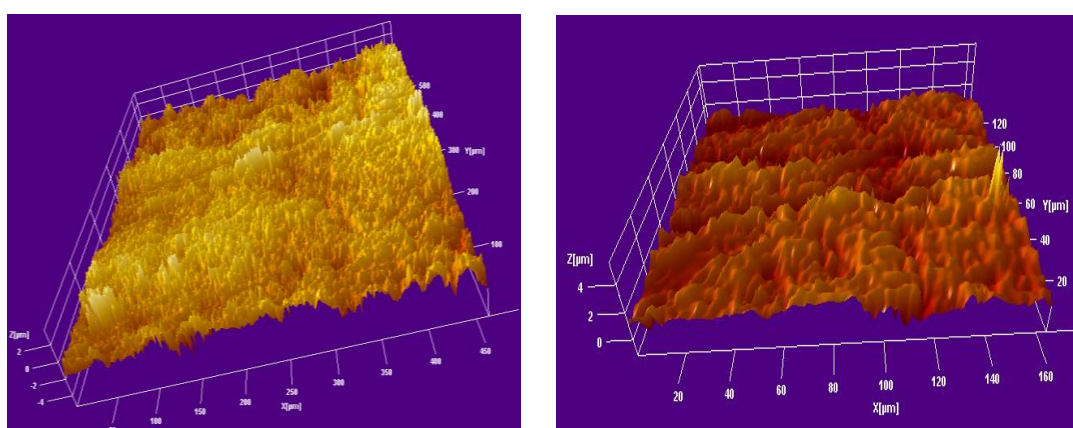
Σχήμα 5.7. Διαγράμματα XRD του σχηματισθέντος υμενίου Ca-HPAA και του «αυθεντικού» τριμερούς $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$. Οι αστερίσκοι αντιστοιχούν στα παρακάτω υλικά: M = μαγνητίτης Fe_3O_4 , H = αιματίτης Fe_2O_3 .

Από τα διαγράμματα XRD του λεπτού υμενίου Ca-HPAA (Σχήμα 5.7) κατέστη εμφανές ότι στο δείγμα που ελήφθη υπήρχαν προσμείξεις μαγνητίτη (Fe_3O_4), και αιματίτη (Fe_2O_3). Επιχειρήθηκε λοιπόν να γίνει επικάλυψη του υμενίου Ca-HPAA σε δίκιμιο ανοξείδωτου χάλυβα (stainless steel), έτσι ώστε να αποφευχθούν οι προσμείξεις οξειδίων του σιδήρου. Στην Εικόνα 5.3 φαίνεται το δοκίμιο με μονοκρυστάλλους υμενίου Ca-HPAA. Το διάγραμμα XRD αυτών των κρυστάλλων συμφωνεί απόλυτα με αυτό του τριμερούς [$\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$].



Εικόνα 5.3. Μονοκρύσταλλοι του υμενίου Ca-HPAA που έχουν επικαθίσει σε επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα.

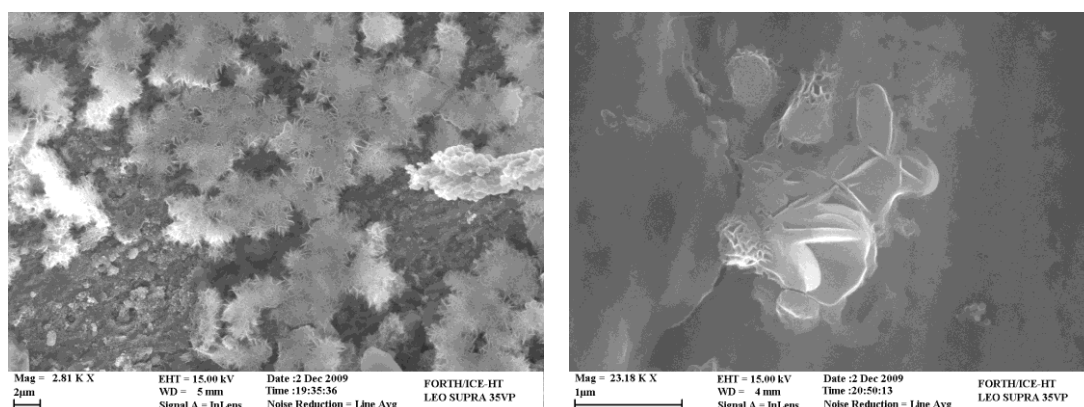
Το υμένιο Ca-HPAA μελετήθηκε με την τεχνική Vertical Scanning Interferometry (VSI), Σχήμα 5.8, η οποία επιτρέπει τη μελέτη της επιφανειακής τραχύτητας (surface roughness) του υμενίου.



Σχήμα 5.8. Εικόνες VSI της μεταλλικής επιφάνειας απουσία χημικών προσθέτων (control, αριστερά) και του προστατευτικού υμενίου Ca-HPAA (δεξιά) σε $\text{pH} = 7.3$.

Η διαστάσεις της περιοχής που μελετήθηκε (grid size) ήταν $9 \times 10^4 \mu\text{m}^2$. Το ύψος του άξονα z είναι 4 μm . Το μέγεθος R_a ονομάζεται μέση επιφανειακή τραχύτητα (average surface roughness) και στην ουσία είναι η μέση απόκλιση όλων των σημείων από την επιφάνεια. Βρέθηκε ότι το μέγεθος R_a είναι $634 \pm 99 \text{ nm}$.

Τέλος, το υμένιο Ca-HPAA μελετήθηκε με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.4, συγκρινόμενα με αυτά για το control. Τα σωματίδια που φαίνονται στην αριστερή εικόνα (control) είναι οξειδία του σιδήρου. Στη δεξιά εικόνα (υμένιο Ca-HPAA) διακρίνονται εμφανώς συσσωματώματα κρυστάλλων του υλικού $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$.



Σχήμα 5.4. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το «control» (αριστερά) και του προστατευτικού υμενίου Ca-HPAA (δεξιά). Οι εικόνες αυτές έχουν προέλθει από δείγματα που έχουν εκτεθεί σε υδατικό διάλυμα σε $\text{pH} = 7.3$.

5.4. Συμπεράσματα/Προοπτικές

Τα αποτελέσματα των μελετών αντιδιαβρωτικής προστασίας που περιγράφηκαν στο παρόν Κεφάλαιο συνοψίζονται στα συμπεράσματα που ακολουθούν:

- (α) Το σύστημα Ca-HPAA αδυνατεί να προσφέρει αντιδιαβρωτική προστασία σε όξινο διάλυμα ($\text{pH} = 2$). Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα που προήλθαν από το Εργαστήριό μας για συστήματα Sr-HPAA και Ba-HPAA, στις ίδιες τιμές pH .³⁴
- (β) Η ανικανότητα αντιδιαβρωτικής προστασίας στο $\text{pH} = 2$ έχει αποδοθεί στην ανταλλαγή των ιόντων Ca^{2+} με αυτά του Fe^{3+} , εξαιτίας της υψηλότερης σταθερότητας του συμπλόκου Fe-HPAA σε σύγκριση με το Ca-HPAA.
- (γ) Το σύστημα Ca-HPAA είναι ικανοποιητικός παρεμποδιστής διάβρωσης σε περίπτωση ουδέτερο pH (7,3). Και πάλι, παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν καταγραφεί για τα συστήματα Sr-HPAA και Ba-HPAA, στις ίδιες τιμές $\text{pH} = 7,3$.³⁴
- (δ) Το σύστημα Ca-HPAA είναι το μόνο που έχει πλήρως χαρακτηριστεί ως παρεμποδιστής διάβρωσης (σε pH 7,3), συμπεριλαμβανομένης και της μοριακής του δομής, η οποία έχει περιγραφεί με λεπτομέρεια στο Κεφάλαιο 2.
- (ε) Η ταυτότητα του αντιδιαβρωτικού υμενίου (σε pH 7,3) απεδείχθη με πληθώρα φυσικοχημικών τεχνικών, και είναι το κρυσταλλικό τριμερές $[\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}]$.

5.5. Βιβλιογραφία

- (1) (a) Droffelaar, H.; Atkinson, J.T.N. *Corrosion and its Control*, NACE International, Houston, **1995**. (b) Demadis, K.D.; Papadaki, M.; Varouchas, D. in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, Sharma, S.K. Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany. **2012**, Chapter 9, pp. 243-296.

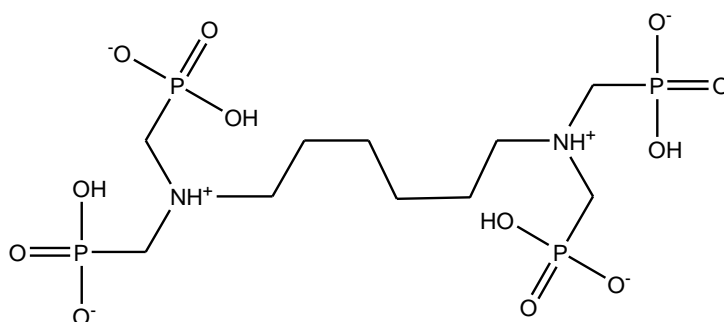
- (2) Sastri, V.S. *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, Wiley, Chichester, **1998**, pp 720.
- (3) Editorial, *Chem. Process.* **2002**, December, 11.B.
- (4) *USA Today*, July 9, **2006**.
- (5) Javaherdashti, R. *Anti-Corr. Meth. Mater.* **2000**, 47(1), 30-34.
- (6) Kuznetsov, Yu.I. *Prot. Met.* **1990**, 26, 736-744.
- (7) Popov, K.; Rönkkömäki, H.; Lajunen, L.H.J. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1641-1677.
- (8) Sekine, I.; Shimode, T.; Yuasa, M.; Takaoka, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 434-439.
- (9) Kuznetsov, Yu. I.; Kazanskaya, G. Yu.; Tsirulnikova, N.V. *Prot. Met.* **2003**, 39, 120-123.
- (10) Rajendran, S.; Apparao, B.V.; Periasamy, V.; Karthikeyan, G.; Palaniswamy, N. *Anti-Corr. Meth. Mater.* **1998**, 45(2), 109-112.
- (11) Balaban-Irmenin, Y.V.; Rubashov, A.M.; Fokina, N.G. *Prot. Met.* **2006**, 42, 133-136.
- (12) Fang, J.L.; Li, Y.; Ye, X.R.; Wang, Z.W.; Liu, Q. *Corrosion* **1993**, 49, 266-271.
- (13) Frateur, I.; Carnot, A.; Zanna, S.; Marcus, P. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2757-2769.
- (14) Amar, H.; Benzakour, J.; Derja, A.; Villemin, D.; Moreau, B. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 558, 131-139.
- (15) Paszternák, A.; Felhősi, I.; Keresztes, Zs.; Kálmán, E. *Mater. Sci. Forum* **2007**, 537-538, 239-538.
- (16) Kuznetsov, Yu.I.; Zinchenko, G.V.; Kazanskii, L.P.; Andreeva, N.P.; Makarychev, Yu.B. *Prot. Met.* **2007**, 43, 648-655.
- (17) Pilbath, A.; Bertoti, I.; Sajo, I.; Nyikos, L.; Kálmán, E. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 1841-1849.
- (18) Shao, H.B.; Wang, J.M.; Zhang, Z.; Zhang, J.Q.; Cao, C.N. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 305-309.
- (19) Chougrani, K.; Boutevin, B.; David, G.; Seabrook, S.; Loubat, C. *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* **2008**, 46, 7972-7984.

- (20) To, X.H.; Pebere, N.; Pelaprat, N.; Boutevin, B.; Hervaud, Y. *Corr. Sci.* **1997**, *39*, 1925-1934.
- (21) Pilbáth, A.; Nyikos, L.; Bertóti, I.; Kálmán, E. *Corr. Sci.* **2008**, *50*, 3314-3321.
- (22) Dufek, E.J.; Buttry, D.A. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, C9-C12.
- (23) Deya, M.; Di Sarli, A.R.; del Amo, B.; Romagnoli, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7038-7047.
- (24) Felhósi, I.; Kálmán, E. *Corr. Sci.* **2005**, *47*, 695-708.
- (25) Ramesh, S.; Rajeswari, S.; Maruthamuthu, S. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *229*, 214-225.
- (26) Paszternak, A.; Felhósi, I.; Paszti, Z.; Kuzmann, E.; Vertes, A.; Kalman, E.; Nyikos, L. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 804-812.
- (27) Appa Rao, B.V.; Srinivasa Rao, S. *Mater. Corr.* **2010**, *61*, 285-301.
- (28) Holm, R.; Holtkamp, D.; Kleinstiick, R.; Rother, H.-J.; Storp, S. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **333**, 546-554.
- (29) Demadis K.D. in *Solid State Chemistry Research Trends*, Buckley, R.W. Ed., Nova Science Publishers, New York, **2006**, pp.109-172.
- (30) (a) Demadis K.D.; Katarachia S.D. *Phosphorus Sulfur Silicon* **2004**, *179*, 627-648. (b) Demadis K.D.; Lykoudis P. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 135-149.
- (31) Marin-Cruz J.; Cabrera-Sierra R.; Pech-Canul M.A.; Gonzalez I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1874-1854.
- (32) NACE Standard TM0169-95 (Item No. 21200), National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, USA.
- (33) Awad H.S.; Turgoose S. *Corrosion* **2004**, *60*, 1168–1179.
- (34) (a) Demadis K.D.; Papadaki M.; Raptis R.G.; Zhao H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4835–4846. (b) Demadis K.D.; Papadaki M.; Raptis R.G.; Zhao H. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 679-683.
- (35) Demadis K.D.; Papadaki M.; Cisarova I. *ACS-Appl. Mater. Interf.* **2010**, *2*, 1814-1816.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών, με ιόντα λανθανιδών και τον τετραφωσφονικό υποκαταστάτη HDTMP (hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylenephosphonic acid)).

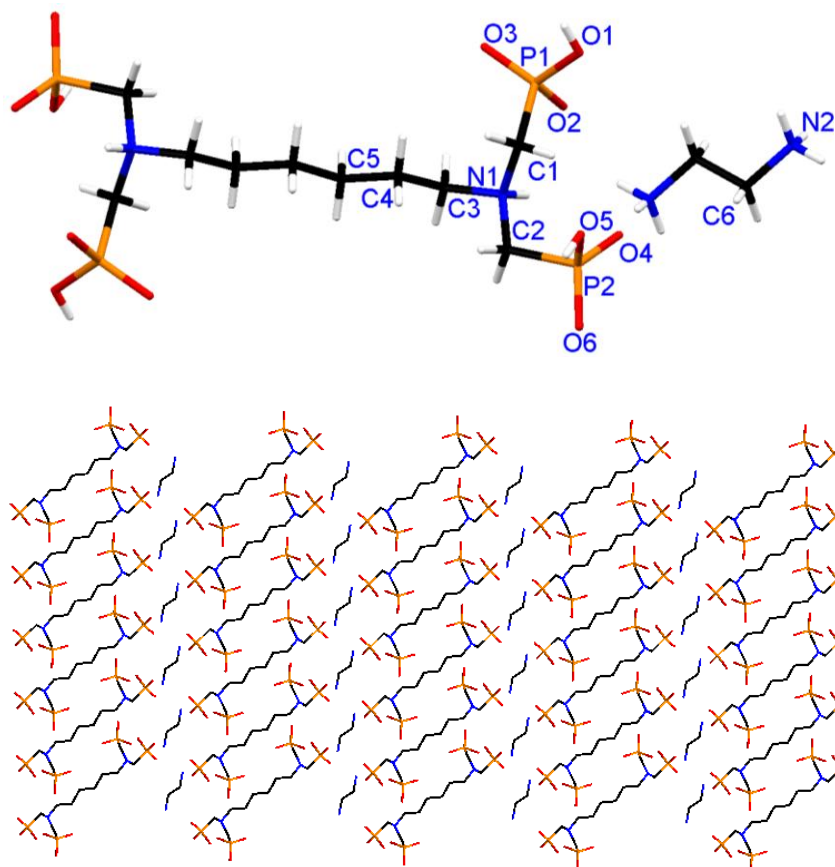
6.1. Εισαγωγή

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί σχετικά μικρός αριθμός μεταλλοφωσφονικών υλικών με τον υποκαταστάτη HDTMP (hexamethylenediamine-*tetrakis*(methylene phosphonic acid)).

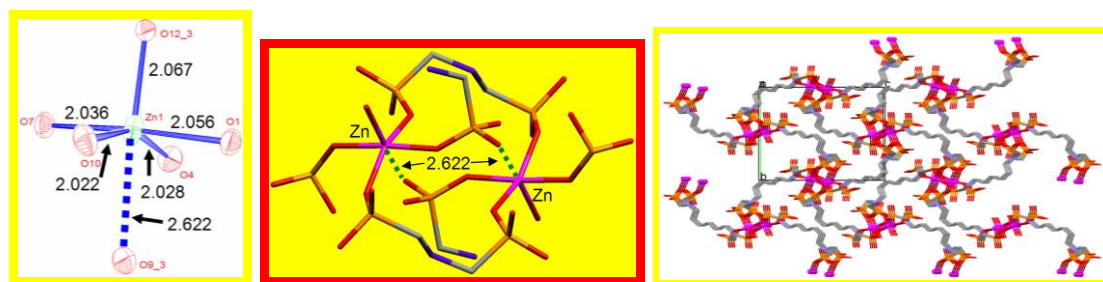


Πιο συγκεκριμένα, έχει δημοσιευτεί από την Ομάδα μας η δομή του υποκαταστάτη HDTMP (στην δισ-ανιοντική μορφή του) σαν οργανικό άλας με το δισ-κατιόν αιθυλαινοδιαμμώνιο ((en)(HDTMP)·2H₂O, en = ethylenediamine), και η μοριακή του δομή καθώς και η 2D δομή πλέγματος δίδονται στο Σχήμα 6.1.¹

Επίσης, πρόσφατα έχει δημοσιευτεί από την Ομάδα μας η κρυσταλλική δομή του υλικού Zn-HDTMP, με μοριακό τύπο {Zn[(HO₃PCH₂)₂N(H)(CH₂)₆N(H)(CH₂PO₃H)₂]·H₂O}, η οποία είναι τρισδιάστατη, Σχήμα 6.2.²

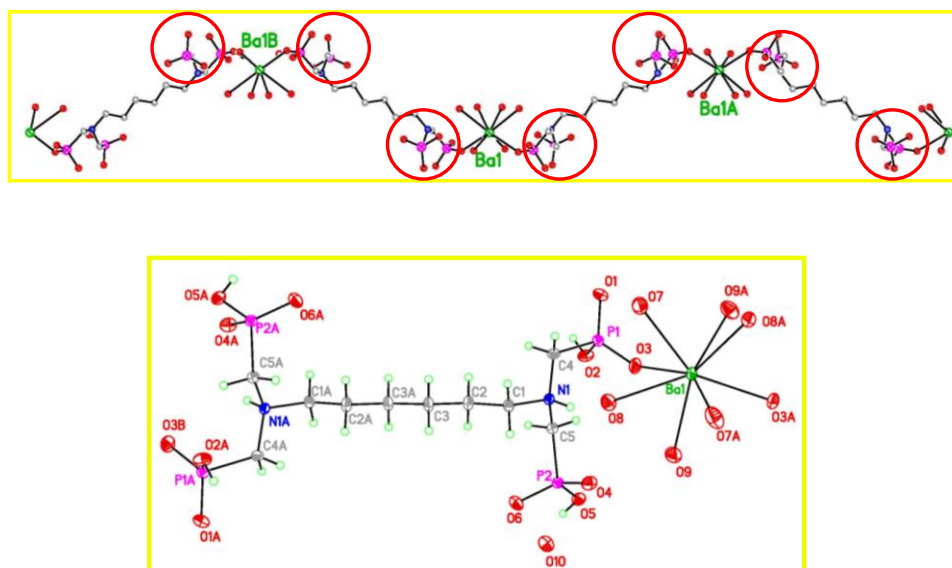


Σχήμα 6.1. Μοριακή (επάνω) και κρυσταλλική (κάτω) δομή του υλικού ((en)(HDTMP)·2H₂O). Τα μόρια H₂O έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας. Ελήφθη από την παραπομπή 1.



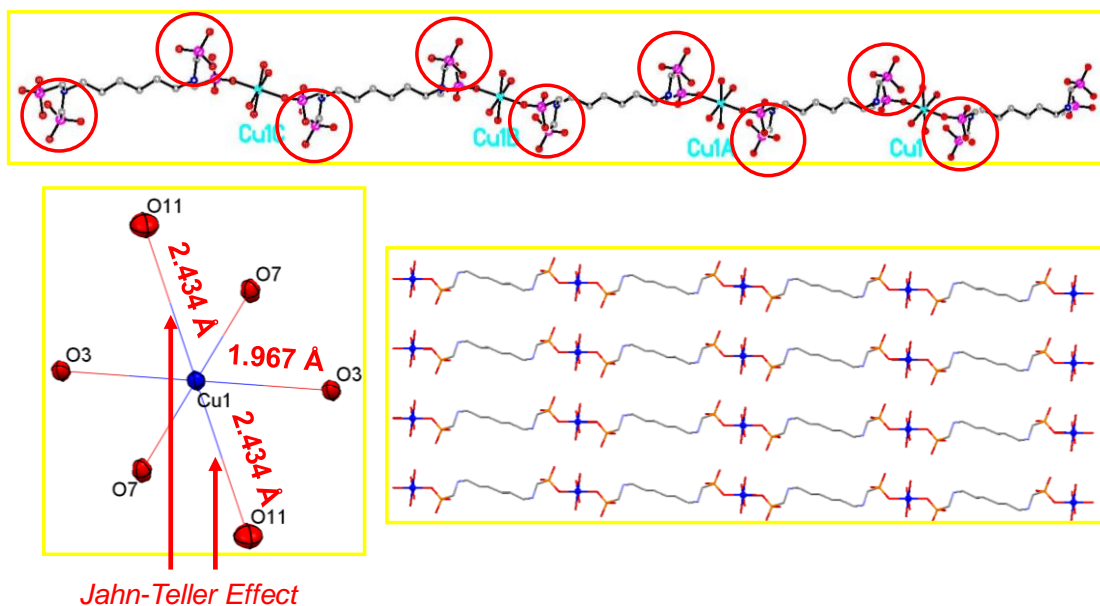
Σχήμα 6.2. Κρυσταλλική δομή του υλικού {Zn[(HO₃PCH₂)₂N(H)(CH₂)₆N(H)(CH₂PO₃H)₂]·H₂O}. Δεξιά φαίνεται το περιβάλλον συναρμογής του κέντρου Zn²⁺, στο κέντρο το διμερές Zn-Zn, και δεξιά τμήμα της τρισδιάστατης δομής. Ελήφθη από την παραπομπή 2.

Σε αντίθεση, οι δομές των υλικών Sr-HDTMP (ισοδομικό με το Ba, $\{Sr[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2](H_2O)_6 \cdot 2H_2O\}$) καθώς και του Cu-HDTMP ($\{Cu[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2](H_2O)_4 \cdot 6H_2O\}$) σχηματίζουν μονοδιάστατες αλυσίδες.³ Τα υλικά M-HDTMP (M = Sr, Ba) εμφανίζουν δομές zig-zag (Σχήμα 6.3), ενώ στο υλικό Cu-HDTMP το μονοδιάστατο τμήμα ...-HDTMP-Cu-HDTMP-Cu-HDTMP-... είναι μια τέλεια ευθεία, Σχήμα 6.4.

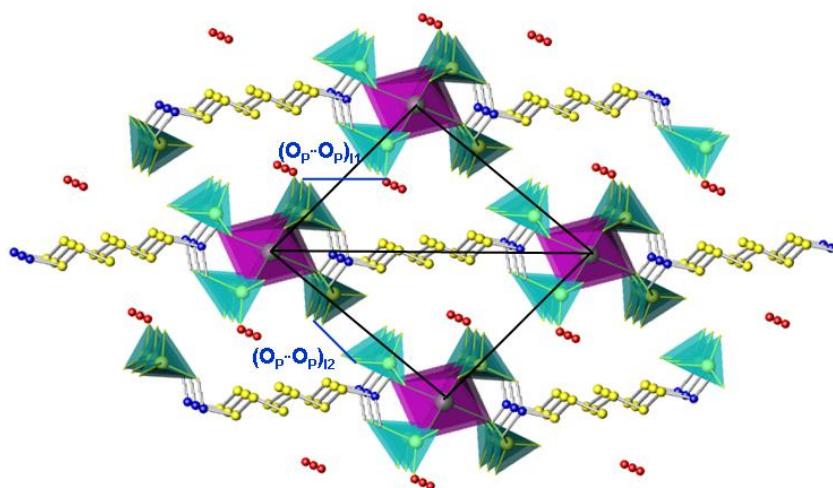


Σχήμα 6.3. Κρυσταλλική δομή των ισοδομικών υλικών $\{M[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2](H_2O)_6 \cdot 2H_2O\}$, M = Sr, Ba. Πάνω φαίνεται η βασική μονάδα της δομής zig-zag, και κάτω το περιβάλλον συναρμογής του μετάλλου. Ελήφθη από την παραπομπή 3.

Αλληλεπίδραση του υποκαταστάτη HDTMP με ιόντα Ca^{2+} σε pH ~ 2,5 οδήγησε στην απομόνωση/κρυστάλλωση του προϊόντος $\{Ca[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2] \cdot 2H_2O\}_n$, του οποίου η κρυσταλλική δομή είναι φυλλόμορφη, με το τετραφωσφονικό διανιόν HDTMP να βρίσκεται ενσωματωμένο στα «φύλλα» της δομής, Σχήμα 6.5.⁴ Το υλικό $\{Ca[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ έχει την ικανότητα να απορροφά ατμούς αμμωνίας.⁴

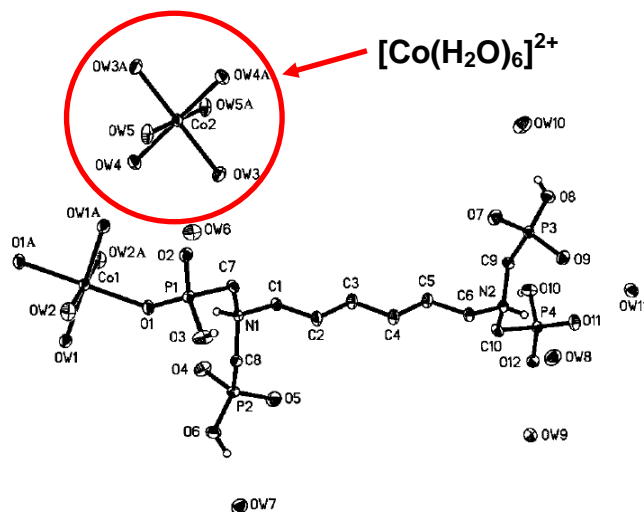


Σχήμα 6.4. Κρυσταλλική δομή του υλικού $\{Cu[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2](H_2O)_4 \cdot 6H_2O\}$. Επάνω και κάτω δεξιά φαίνεται η βασική μονάδα της ευθείας δομής 1D, και κάτω αριστερά το περιβάλλον συναρμογής του Cu^{2+} . Ελήφθη από την παραπομπή 3.



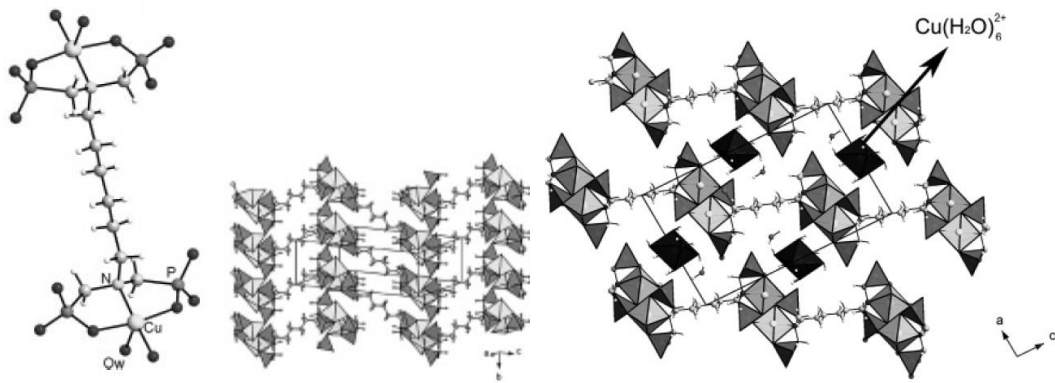
Σχήμα 6.5. Κρυσταλλική δομή του υλικού $\{Ca[(HO_3PCH_2)_2N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2] \cdot 2H_2O\}_n$. Τα «φύλλα» της 2D δομής είναι κάθετα στο οπτικό πεδίο του αναγνώστη. Ελήφθη από την παραπομπή 4.

Όταν σαν μεταλλικό ιόν χρησιμοποιηθεί το Co^{2+} το προϊόν που λαμβάνεται δεν είναι πολυμερές συναρμογής, αλλά σύνθετο σύμπλοκο με τύπο $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Η δομή του απαρτίζεται από ένα οκταεδρικό κέντρο Co^{2+} συναρμοσμένο με έξι μόρια H_2O , και από δεύτερο κέντρο Co^{2+} συναρμοσμένο με τέσσερα μόρια H_2O (σε ισημερινές θέσεις) και δύο άτομα O προερχόμενα από δύο μόρια HDTMP, Σχήμα 6.6. Την δομή συμπληρώνουν δώδεκα μόρια H_2O πλέγματος.



Σχήμα 6.6. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ελήφθη από την παραπομπή 5.

Η ερευνητική Ομάδα του Vivanì δημοσίευσε πρόσφατα μια δεύτερη δομή με Cu^{2+} και HDTMP, με μοριακό τύπο $\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)(\text{O}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})] \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ η οποία είναι φυλλόμορφη, Σχήμα 6.7.⁶ Όπως και στην περίπτωση του Co-HDTMP, υπάρχουν δύο είδη κέντρων Cu. Ένα «ελεύθερο» κατιόν $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ που δρα σαν αντισταθμιστικό ιόν στο πλέγμα Cu-HDTMP, και ένα πεντασυναρμοσμένο ιόν Cu (2 άτομα O από φωσφονικές ομάδες, 1 άτομο N από το HDTMP και 2 μόρια νερού).



Σχήμα 6.7. Κρυσταλλική δομή του $\{Cu_2(H_2O)_2[(HO_3PCH_2)(O_3PCH_2)N(H)-(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3)(CH_2PO_3H)] \cdot Cu(H_2O)_6 \cdot 2H_2O\}_n$. Ελήφθη από την παραπομπή 6.

Να σημειωθεί ότι τα υλικά Ba και Sr-HDTMP μελετήθηκαν για την ικανότητά τους να σχηματίζουν αντιδιαβρωτικά υμένα πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες, παρεμποδίζοντας έτσι διαβρωτικές διαδικασίες.³ Βρέθηκε ότι τα σχηματιζόμενα υμένα σε pH = 2.2, όπου ήταν και το pH σύνθεσης των ισοδομικών πολυμερών, δεν προστατεύουν από τη διάβρωση τα δείγματα χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη, λόγω του ότι το HDTMP σχηματίζει σύμπλοκο με τα ιόντα Fe^{3+} από την επιφάνεια του χάλυβα. Αντιδιαβρωτική ικανότητα παρουσιάστηκε σε pH = 7, όπου σχηματίστηκαν σύμπλοκα Sr-HDTMP, Ba-HDTMP διαφορετικά από τα πολυμερή που συντέθηκαν σε pH = 2.2 και χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα πειραματικών τεχνικών.

6.2. Πρωτονιακή αγωγιμότητα (Proton conductivity)

Δύο είδη μηχανισμών μεταφοράς πρωτονίων μπορούν να περιγράψουν το φαινόμενο της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Ο μηχανισμός «οχήματος» (vehicle mechanism)⁷ και μηχανισμός Grotthuss.⁸

Ο μηχανισμός «οχήματος» αναφέρεται στη διάχυση ενυδατωμένων πρωτονίων ή ομάδων που περιέχουν πρωτόνια (π.χ. H_3O^+ , NH_4^+), σε ένα μέσο χαμηλού ιξώδους και υψηλού συντελεστή διάδοσης όπως για παράδειγμα το νερό. Καθώς οι δεσμοί υδρογόνου είναι χαρακτηριστικό σε αυτό το μέσο, είναι το κλειδί της μεταφοράς πρωτονίων σε μεγάλες αποστάσεις.

Ο μηχανισμός Grotthuss που ονομάζεται επίσης διάχυση δομής ή ενδογενής αγωγιμότητα πρωτονίων, αναφέρεται στη διάχυση εγγενών πρωτονιακών μεταφορέων. Τα πρωτόνια έχουν μια ασυνήθιστη υψηλή κινητικότητα στο νερό, η οποία είναι σε συνθήκες περιβάλλοντος εννέα φορές μεγαλύτερη από αυτή του Li^+ και πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του K^+ . Σύμφωνα με τον De Grotthuss, ο μηχανισμός αναφέρεται στο συνεταιρισμό μεταφοράς πρωτονίων μέσω δύο γειτονικών μορίων νερού, μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των MOFs είναι η ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας, η οποία εμφανίζεται μέσω της κίνησης των ιόντων μεταξύ ενεργητικά παρόμοιων περιοχών. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω της εγγενούς πρωτονιακής αγωγιμότητας η οποία εμφανίζεται στο υλικό ή μέσω ενός φορέα (H_3O^+ για τα πρωτόνια), στους πόρους του υλικού. Στα MOFs ενεργοποιούνται και οι δύο τύποι μεταφοράς, καθώς έχει αποδειχθεί ότι τα πρωτόνια μπορούν να περάσουν μέσα από τον ίδιο το σκελετό της δομής ή μέσω φορέων, μόρια νερού τα οποία υπάρχουν στους πόρους. Τα μεταλλοφωσφονικά υλικά είναι μια ενδιαφέρουσα περίπτωση υλικών που μπορεί να εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η πλήρως αποπρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα ($-\text{PO}_3^{2-}$) διαθέτει τρία άτομα οξυγόνου και αυτά μπορούν να δράσουν ως περαιτέρω δέκτες δεσμών υδρογόνου. Αυτές οι ομάδες μπορούν να χρησιμεύσουν για την αγκύλωση μορίων φορέων ή να μεταφέρουν πρωτόνια σε μια διαδικασία πρωτονιακής αγωγιμότητας.⁹ Στην περίπτωση που η φωσφονική ομάδα είναι μερικώς αποπρωτονιωμένη ($-\text{PO}_3\text{H}^-$), μπορεί να προσφέρει όξινο πρωτόνιο ($-\text{P}-\text{O}-\text{H}$). Τα μεταλλοφωσφονικά προσφέρουν κρυσταλλικές αρχιτεκτονικές οι οποίες

μπορούν να διευκολύνουν τη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς πρωτονίων.¹⁰

Η επιτακτική ανάγκη για έλεγχο της μόλυνσης στα περισσότερα βιομηχανικά κράτη, οδήγησε σε ολοένα και περισσότερες προσπάθειες για κατασκευή μπαταριών και κυττάρων καυσίμων που μετατρέπουν άμεσα τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, ώστε να μειωθεί η παραγωγή επικίνδυνων αερίων. Η αρχή λειτουργίας των κυττάρων καυσίμων, βασίζεται στη λειτουργία των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων, οι οποίες χρησιμεύουν στην μεταφορά σήματος.

Μεταλλοφωσφονικά υλικά τα οποία εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα μπορούν να αποτελέσουν υποψήφια υλικά προς διερεύνηση πιθανών εφαρμογών στη λειτουργία των κυψελών καυσίμων (fuel cells). Η ανάπτυξη τέτοιων υλικών παραμένει δύσκολη επειδή η μεταφορά των πρωτονίων πολλών υποσχόμενων υλικών, βασίζεται στις μικροδομές των μορίων του νερού, που φθείρονται σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο ζέσεως. Η τεχνολογία κυττάρων καυσίμων μετατροπής υδρογόνου απαιτεί πρωτονιακά αγωγίμα υλικά με υψηλή αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έως 120 °C.¹¹

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζεται η σύνθεση, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός, ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός και η μελέτη της πρωτονιακής αγωγιμότητας ενός νέου μεταλλοφωσφονικού υλικού με βάση το λανθανιδικό ιόν La^{3+} και τον τετραφωσφονικό υποκαταστάτη HDTMP, $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$. Επίσης μελετήθηκε η δυνατότητα και επετεύχθη η απομάκρυνση των μορίων του νερού χωρίς καταστροφή του πλέγματος, γεγονός που έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής και δομικού χαρακτηρισμού της ενδιάμεσα ενυδατωμένης μορφής, $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, και της άνυδρης μορφής, $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\}_n$, του μητρικού υλικού.

6.3. Πειραματικό μέρος

6.3.1. Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά του Κεφαλαίου 2.

6.3.2. Χημικά αντιδραστήρια

Διάλυμα HDTMP (υδατικό διάλυμα του μετά K^+ άλατος του HDTMP, $K_6(H_2DTMP)$ (Dequest 2054, 33.5 % stock solution) με την εμπορική ονομασία Dequest 2054, αγοράστηκε από την ThermPhos-Dequest Inc., Belgium. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για όλες τις συνθέσεις. Ως πηγή του La^{3+} χρησιμοποιήθηκε το La_2O_3 το οποίο ήταν εμπορικά διαθέσιμο από την Sigma Chemical Co. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το νιτρικό άλας του La^{3+} , $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

6.3.3. Χημικές συνθέσεις

La-HDTMP·7H₂O,

$\{[La(O_3PCH_2)(HO_3PCH_2)N(H)(CH_2)_6N(H)(CH_2PO_3H)_2] \cdot 7H_2O\}_n$. Σε 40 mL απιονισμένου νερού, προστίθεται 1 mL HDTMP (από το 33.5 % stock διάλυμα Dequest 2054, $K_6(H_2DTMP)$, 0.58 mmol) και το pH ρυθμίζεται στο 2 με διάλυμα HCl 5M και μετά 1M. Ακολούθως 0.127 g La_2O_3 (0.39 mmol) διαλύονται σε 30 mL απιονισμένου νερού, ρυθμίζοντας το pH στο 0.9 με την προσθήκη διαλύματος HCl 5M και 1M. Το διάλυμα HDTMP αναμιγνύεται με αυτό του La_2O_3 και το τελικό pH ρυθμίζεται στο 1.2 με προσθήκη διαλύματος NaOH 1M. Το τελικό διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από δύο μήνες εμφανίζεται το λευκό μικροκρυσταλλικό προϊόν. Το προϊόν απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Υπολογίστηκε για το πολυμερές

$\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{LaP}_4\text{N}_2\text{O}_{19}\text{C}_{10}\text{H}_{39}$: C 15.92 %, H 5.21 %, N 3.71 %. Βρέθηκε C 15.07 %, H 4.92 %, N 3.62%.

La-HDTMP·2H₂O,

$\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Το υλικό αυτό παρασκευάστηκε με θέρμανση στερεού δείγματος του πρόδρομου υλικού $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (βλ. παραπάνω) στους 100 °C με ταυτόχρονη απώλεια 5 μορίων νερού πλέγματος.

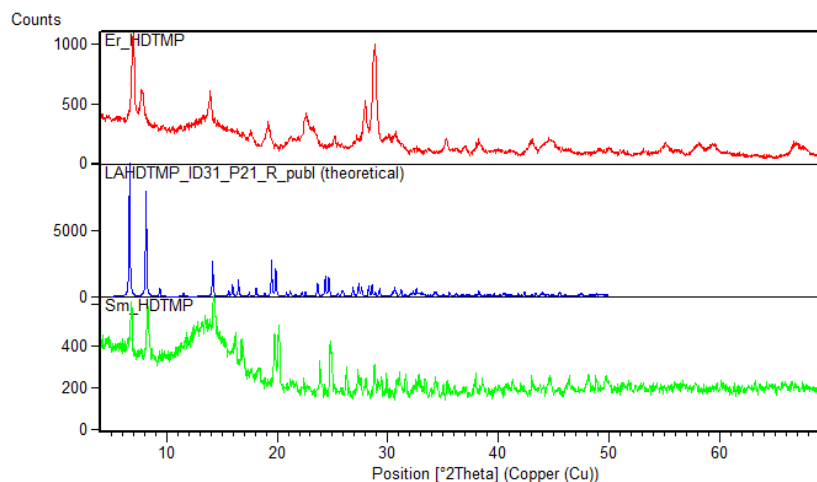
La-HDTMP, $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\}_n$. Το υλικό αυτό παρασκευάστηκε με θέρμανση στερεού δείγματος του πρόδρομου υλικού $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (βλ. παραπάνω) στους 150 °C με ταυτόχρονη απώλεια 7 μορίων νερού πλέγματος.

Ln-HDTMP (Ln = ιόντα λανθανιδών = Er, Sm, Gd). Τα υλικά αυτά συνετέθησαν με την ίδια μέθοδο σύνθεσης όπως και για το $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$, με τη διαφορά ότι σαν πηγή των λανθανιδικών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά άλατα $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, και $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Όπως θα φανεί από την περιθλασιμετρία ακτίνων X σκόνης (επόμενη παράγραφος) τα προϊόντα δεν παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα και περιέχουν κάποιες (άγνωστες) προσμείξεις. Η κύρια φάση τους όμως φαίνεται να είναι ισοδομική με αυτή του $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$.

6.3.4. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Από τα τρία υλικά που μελετήθηκαν, το La-HDTMP·7H₂O αποδείχθηκε το πιο κρυσταλλικό, και το διάγραμμα περιθλασιμετρίας του χρησιμοποιήθηκε για την

επίλυση της δομής του με μεθόδους *ab initio* (βλ. παρακάτω). Τα υλικά Er-HDTMP και Sm-HDTMP έδειξαν μειωμένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με το La-HDTMP·7H₂O και τα συγκριτικά διαγράμματά τους δίνονται στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας των υλικών: Er-HDTMP (πάνω), La-HDTMP (κεντρικό), Sm-HDTMP (κάτω).

Η βασική παρατήρηση που μπορεί να σημειωθεί είναι ότι τα τρία υλικά φαίνεται να είναι ισοδομικά. Όμως λόγω της μη ικανοποιητικής κρυσταλλικότητας των υλικών Er-HDTMP και Sm-HDTMP και της ύπαρξης προσμίξεων, η παρατήρηση αυτή παραμένει υπόθεση. Ως εκ τούτου, δεν πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω μελέτες των υλικών αυτών και το επίκεντρό μας περιορίστηκε στο υλικό La-HDTMP·7H₂O.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και των τριών δομικώς χαρακτηρισμένων ενώσεων λανθανίου με τον υποκαταστάτη HDTMP (δηλαδή La-HDTMP·7H₂O, La-HDTMP·2H₂O, και La-HDTMP, άνυδρο) δίνονται λεπτομερώς στον Πίνακα 6.1. Αναλυτικοί πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα 1. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ίδιες με αυτές του Κεφαλαίου 2.

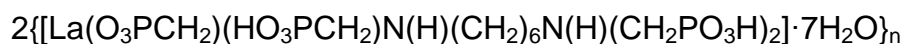
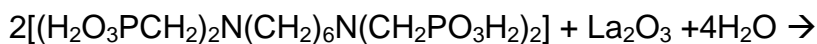
Πίνακας 6.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις La-HDTMP.

Ένωση	La(H ₅ DTMP)·7H ₂ O	La(H ₅ DTMP)	La(H ₅ DTMP)·2H ₂ O
Μοριακός τύπος	C ₁₀ H ₃₉ LaN ₂ O ₁₉ P ₄	C ₁₀ H ₂₅ LaN ₂ O ₁₂ P ₄	C ₁₀ H ₂₉ LaN ₂ O ₁₄ P ₄
Μοριακό βάρος	754.22	628.11	664.14
Κρυσταλλικό σύστημα	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
a/Å	13.3447(5)	12.3033(15)	12.5035(6)
b/Å	18.7822(4)	17.7505(22)	18.1863(10)
c/Å	5.84891(22)	5.9935(9)	5.82077(35)
α/°	90.0	90.0	90.0
β/°	97.709(4)	104.621(6)	101.921(5)
γ/°	90.0	90.0	90.0
Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας/Å ³	1452.74(10)	1266.5(4)	1295.04(12)
V _{non-H-atom} /Å ³	20.2	21.8	20.9
Θερμοκρασία/K	293	473	293
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P 2 ₁	P 2 ₁	P 2 ₁
No. of formula units per unit cell, Z	2	2	2
No. of independent reflections	1041	1072	1098
Data / Restraints / Parameters	4734/68/140	4547/65/108	5134/75/133
R _{WP}	0.0740	0.0856	0.0971
R _P	0.0528	0.0629	0.0699
R _F	0.0515	0.0455	0.0670
CCDC number	810316	810315	810317

6.4. Αποτελέσματα

6.4.1. Σύνθεση

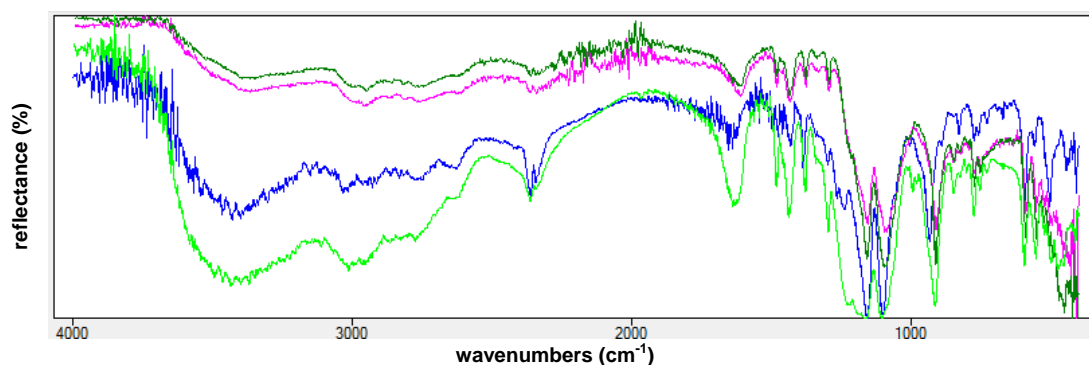
Σε τιμές pH < 3 το μόριο του HDTMP έχει φορτίο «2-» και βρίσκεται σε διάλυμα με τη μορφή [(H₂O₃PCH₂)₂N(H)(CH₂)₆N(H)(CH₂PO₃H₂)₂]²⁻ καθώς οι όλες οι φωσφονικές ομάδες είναι μονοαποπρωτονιωμένες και τα άτομα αζώτου παραμένουν πρωτονιωμένα.¹² Οπότε, μπορεί να χαρακτηριστεί σαν zwitterions, αφού τα άτομα N παραμένουν πρωτονιωμένα. Παρουσία του τρισθενούς ιόντος La³⁺ συμβαίνει περαιτέρω αποπρωτονίωση του αμινοφωσφονικού οξέος, καθώς η μία από τις τέσσερις φωσφονικές ομάδες αποπρωτονιώνεται πλήρως, με αποτέλεσμα το συνολικό φορτίο να είναι [(O₃PCH₂) (HO₃PCH₂)N(H)(CH₂)₆N(H)(CH₂PO₃H)₂]³⁻. Με την προσθήκη των ιόντων La³⁺, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές. Η αντίδραση σχηματισμού είναι η εξής:



Ο σχηματισμός του τελικού κρυσταλλικού προϊόντος είναι αρκετά χρονοβόρος (2 μήνες), αλλά ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί κάνοντας χρήση διαλυμάτων των αντιδρώντων υψηλότερων συγκεντρώσεων, χωρίς να μειωθεί η κρυσταλλικότητα του προϊόντος. Παρόμοια συνθετική πορεία χρησιμοποιήθηκε και για το παράγωγο υλικό με Sm^{3+} . Το προϊόν που απομονώθηκε έδειξε το ίδιο διάγραμμα XRD, αλλά με χαμηλότερη κρυσταλλικότητα. Κατά πάσα πιθανότητα και μετά από σύγκριση των διαγραμμάτων XRD τα δύο υλικά είναι ισοδομικά.

6.4.2. FT-IR

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9, η ισχυρή απορρόφηση στα 916 cm^{-1} οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης της ομάδας P-OH, ενώ οι απορροφήσεις στα 1106 cm^{-1} και 1163 cm^{-1} αποδίδονται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού P=O.

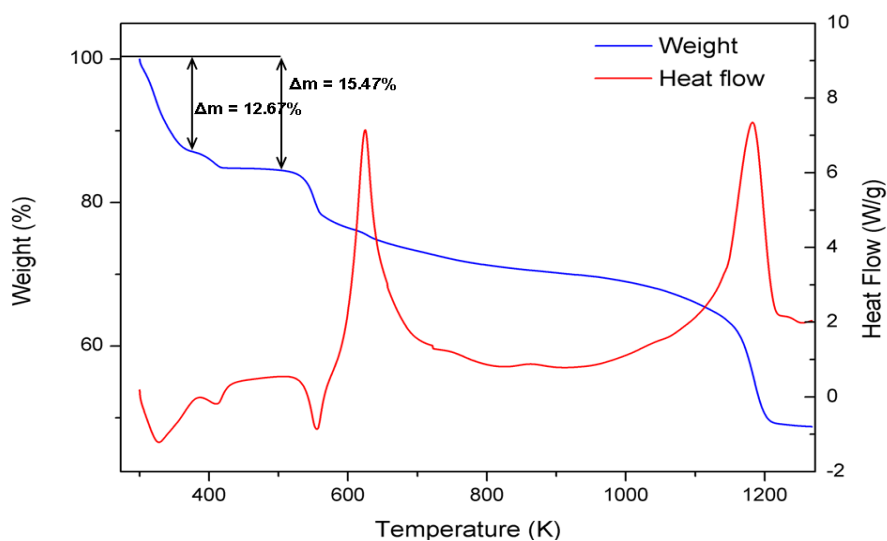


Σχήμα 6.9. Φάσμα FT-IR του κρυσταλλικού υλικού $\{\text{La}(\text{HDTMP}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (ανοιχτό πράσινο), συγκρινόμενο με αυτά των υλικών Er-HDTMP, Sm-HDTMP, και Gd-HDTMP.

Η κορυφή στα 2364 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού PO-H, ενώ στα 593 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση κάμψης της ομάδας $-\text{PO}_3$. Η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των 3402 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού ενώ η κορυφή στα 1640 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του H_2O . Η δόνηση κάμψης της ομάδας $-\text{CPO}_3$ διακρίνεται στα 775 cm^{-1} , ενώ στα 3014 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση τάσης του δεσμού N-H.

6.4.3. TGA

Όπως δείχνει το διάγραμμα TGA του $\{[\text{La}(\text{O}_3\text{PCH}_2)(\text{HO}_3\text{PCH}_2)\text{-N}(\text{H})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ στο Σχήμα 6.10, η πλήρης αφυδάτωση ολοκληρώνεται σε δύο στάδια, οδηγώντας σε απώλεια μάζας 15.5% (υπολογιζόμενη 16.7%) στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ (423 K).



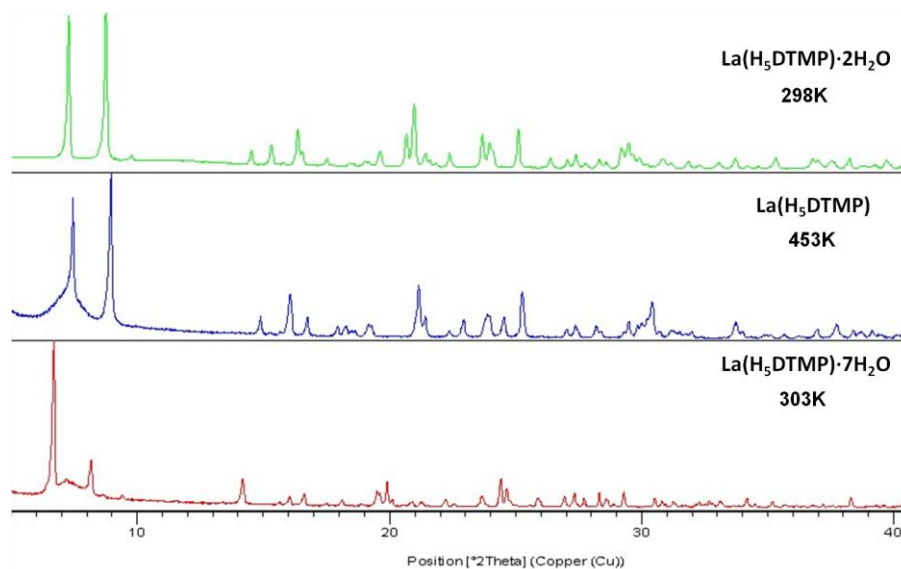
Σχήμα 6.10. TGA διάγραμμα του $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Το πρώτο βήμα αρχίζει σε θερμοκρασία δωματίου έως τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ (373 K) και αντιστοιχεί στην απώλεια των πέντε κρυσταλλικών μορίων νερού (απώλεια μάζας 12.7%, υπολογιζόμενη 11.3%). Το δεύτερο βήμα από τους $100\text{ }^\circ\text{C}$ (373 K) έως τους $140\text{ }^\circ\text{C}$ (413 K), αντιστοιχεί στην απώλεια των άλλων δύο μορίων νερού. Υπάρχει ένα «παράθυρο» από τους $150\text{ }^\circ\text{C}$ (423 K) έως

τους 230 °C (503 K), όπου δεν παρατηρείται απώλεια μάζας. Πάνω από τους 250 °C (523 K) το υλικό διασπάται σε δύο βήματα (523-673 K και 673-1223 K). Η ολική απώλεια μάζας 51.1% στους 1273 K αντιστοιχεί στην υπολογιζόμενη 50.17% και στη δημιουργία του τελικού άλατος $\text{La}(\text{PO}_3)_3$.

6.4.4. Θερμοπεριθλασιμετρία (Thermodiffraction)

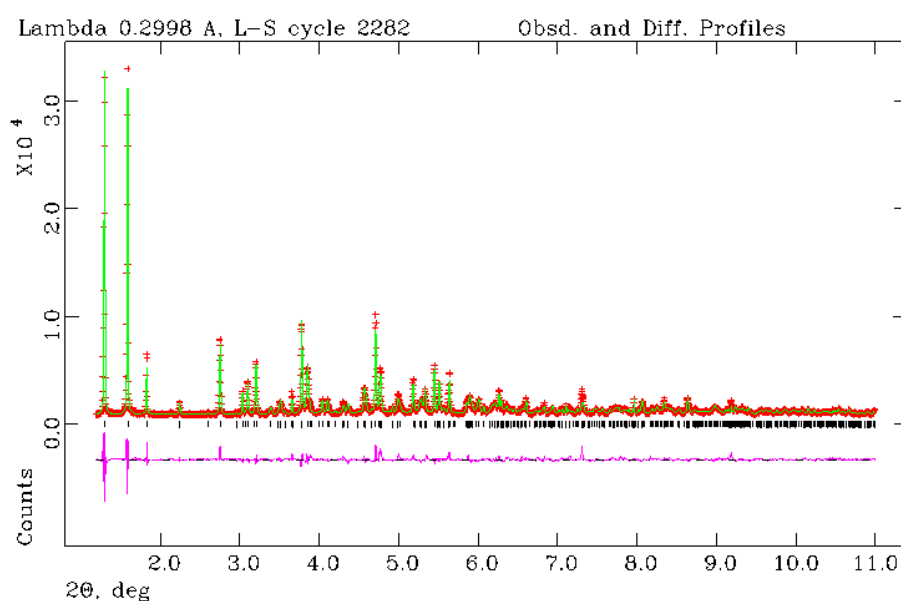
Μετά τη συλλογή χρήσιμων πληροφοριών από τη θερμοσταθμική ανάλυση ακολούθησε μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στο Σχήμα 6.11, στην οποία σε συμφωνία με τη μελέτη TGA η πλήρης αφυδάτωση συμβαίνει στους 150 °C (423 K). Θέρμανση του υλικού σε αυτήν τη θερμοκρασία, οδηγεί στην κρυσταλλική φάση του άνυδρου $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$. Η διαδικασία είναι μερικώς αντιστρεπτή, καθώς αφήνοντας το δείγμα σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα, μόνο δύο μόρια νερού εισχωρούν στο ανοικτό πλαίσιο, οδηγώντας στην κρυσταλλική φάση του «ημιενυδατωμένου» $\{\text{La}(\text{HDTMP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, η οποία είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 6.11. Μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας της μετατροπής του $\{\text{La}(\text{HDTMP}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ στους 303 K, στο άνυδρο $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$ στους 453 K και στο «ημιενυδατωμένο» $\{\text{La}(\text{HDTMP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ σε θερμοκρασία 298 K.

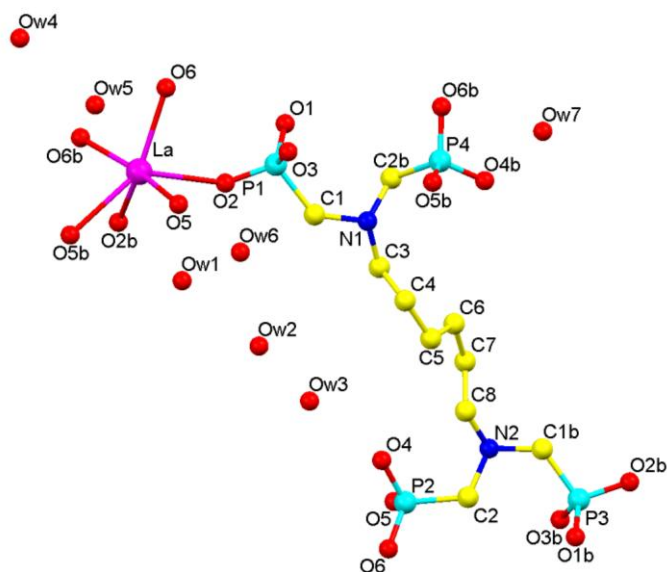
6.4.5. Κρυσταλλικές δομές

Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα με $P2_1$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.¹³ Στο Σχήμα 6.12. παρουσιάζεται το διάγραμμα Rietveld της ένωσης.



Σχήμα 6.12. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$.

Η ασύμμετρη μονάδα του $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.13. Το κεντρικό άτομο του La^{3+} συναρμόζεται με έξι άτομα οξυγόνου (όλα προερχόμενα από φωσφονικές ομάδες), από έξι διαφορετικά μόρια HDTMP. Οι αποστάσεις για τους δεσμούς La-O είναι La-O(2) 2.803(30) Å, La-O(5) 2.421(31) Å, La-O(6) 2.548(29) Å, La-O(2b) 2.311(21) Å, La-O(5b) 2.758(29) Å, La-O(6b) 2.275(25) Å. Οι γωνίες O-La-O κυμαίνονται από 82.3(10)° έως 158.0(13)°.



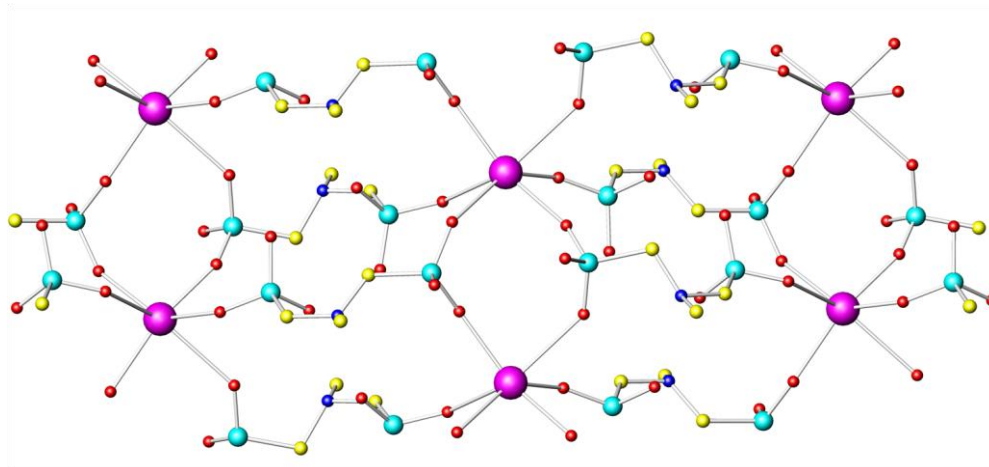
Σχήμα 6.13. Η ασύμμετρη μονάδα για το $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$.

Υπάρχουν τέσσερα κρυσταλλογραφικώς διαφορετικά (μοναδικά) άτομα φωσφόρου, τοποθετημένα κατά ζεύγη στις δύο άκρες του μορίου του HDTMP, τα P1, P4 και P2, P3. Τα P1 και P3 «προσεγγίζουν» το κεντρικό άτομο του La^{3+} μέσω ενός ατόμου οξυγόνου, ενώ τα άλλα δύο άτομα οξυγόνου παραμένουν μη συναρμοσμένα. Για τα P2 και P4 η συναρμογή γίνεται μέσω δύο ατόμων οξυγόνου, ενώ το τρίτο άτομο οξυγόνου παραμένει μη συναρμοσμένο.

Στο μόριο του HDTMP η μία φωσφονική ομάδα είναι πλήρως αποπρωτονιωμένη, ενώ οι άλλες τρεις φωσφονικές ομάδες είναι μονοαποπρωτονιωμένες. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο χαρακτηρισμού της δομής, δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν τα άτομα υδρογόνου. Σε μία αποπρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα, συγκρίνοντας τα μήκη των δεσμών ανάμεσα στα άτομα φωσφόρου και οξυγόνου, ο μικρότερος σε μήκος ανήκει στην P=O ομάδα, ο μεγαλύτερος στην P-OH ομάδα, ο ενδιάμεσος στην P-O⁻ ομάδα.¹⁴ Για το P4, το μη συναρμοσμένο οξυγόνο O(4b) παραμένει πρωτονιωμένο καθώς το μήκος του δεσμού είναι P4-O(4b) 1.544(6) ενώ για τα άλλα δύο οξυγόνα είναι P4-O(5b) 1.536(6) Å, P4-O(6b) 1.535(6) Å γεγονός που δείχνει ότι το αρνητικό φορτίο απεντοπίζεται πάνω στην O-P-O ομάδα.

Για το P2, τα μήκη δεσμών είναι P2-O(4) 1.542(6) Å, P2-O(5) 1.543(6) Å, P2-O(6) 1.537(6) Å και αυτό δείχνει ότι το πρωτονιωμένο οξυγόνο είναι το O(5). Από τα P1, P3, τα οποία συναρμόζονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου, στο P1 τα οξυγόνα είναι πλήρως αποπρωτονιωμένα καθώς τα μήκη των δεσμών είναι παραπλήσια P1-O(1) 1.532(6) Å, P1-O(2) 1.533(6) Å, P1-O(3) 1.535(6) Å καθώς το αρνητικό φορτίο απεντοπίζεται πάνω στην ομάδα PO₃²⁻. Στο P3 το οξυγόνο O(3b) παραμένει πρωτονιωμένο όπως φαίνεται και από τα μήκη δεσμών τα οποία είναι P3-O(1b) 1.537(6) Å, P3-O(2b) 1.537(6) Å, P3-O(3b) 1.543(6) Å.

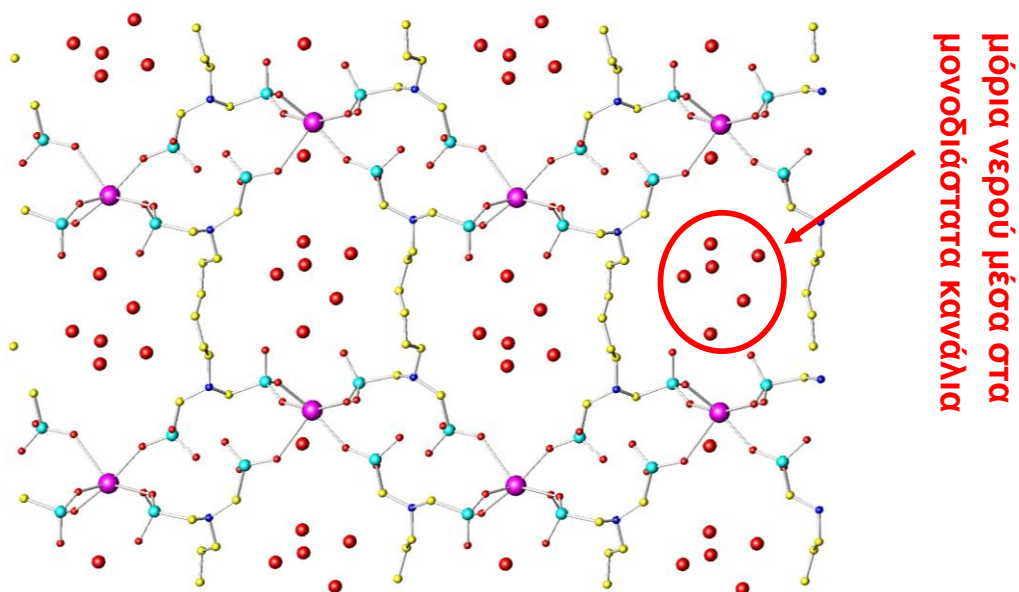
Αυτός ο τρόπος συναρμογής δημιουργεί αλυσίδες κατά μήκος του c κρυσταλλογραφικού άξονα, όπου συμμετέχουν τα πολύεδρα LaO₆ δημιουργώντας 8-μελείς δακτυλίους. Οι αλυσίδες αυτές ενώνονται με τα φωσφονικά τετράεδρα (C-PO₃), σχηματίζοντας ένα κυματοειδές επίπεδο (στο bc κρυσταλλογραφικό επίπεδο), το οποίο περιέχει 16-μελής δακτυλίου. Οι δομικές αυτές λεπτομέρειες διαφαίνονται στο Σχήμα 6.14.



Σχήμα 6.14. Το κυματοειδές επίπεδο στη δομή του {La(HDTMP)·7H₂O}_n το οποίο περιέχει 8-μελείς και 16-μελείς δακτυλίους (La ρόζ, P γαλάζιο, O κόκκινο, C κίτρινο, N βαθύ μπλέ).

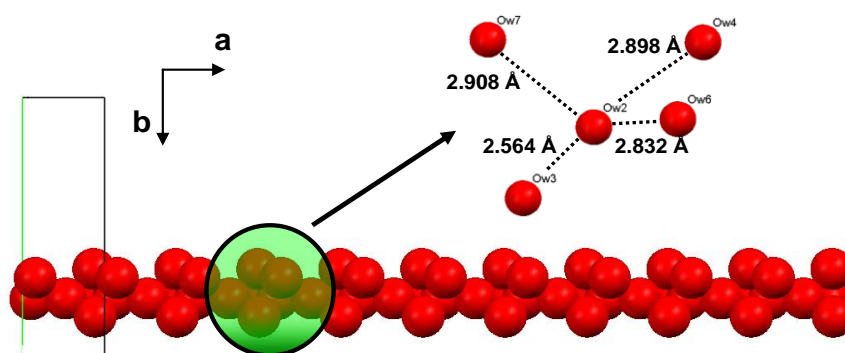
Τα γειτονικά επίπεδα συνδέονται με το οργανικό μέρος του υποκαταστάτη, δημιουργώντας την υποστηλωμένη δομή ανοικτού πλαισίου, όπου

υπάρχουν κανάλια κατά μήκος του c άξονα, τα οποία περιέχουν επτά μόρια νερού, Σχήμα 6.15.



Σχήμα 6.15. Η υποστηλωμένη δομή ανοικτού πλαισίου του $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ όπου φαίνονται τα κανάλια κατά μήκος του c άξονα τα οποία περιέχουν επτά μόρια νερού. (La ρόζ, P γαλάζιο, O κόκκινο, C κίτρινο, N βαθύ μπλέ).

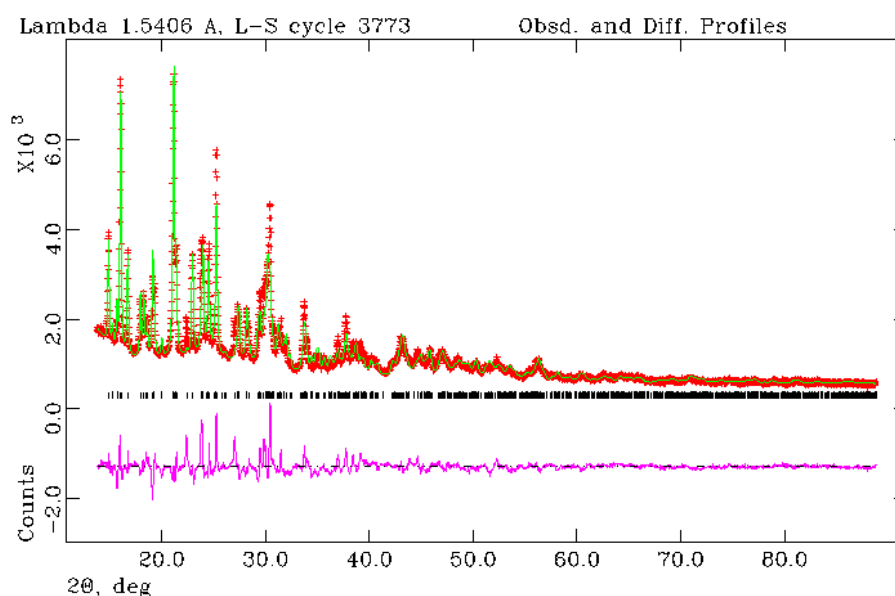
Από αυτά τα επτά μόρια νερού, τα πέντε είναι τοποθετημένα κοντά στο κέντρο των καναλιών και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, Σχήμα 6.16.



Σχήμα 6.16. Η σχηματιζόμενη αλυσίδα από τα πέντε κρυσταλλικά μόρια νερού τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, κατά μήκος του c άξονα. Παρουσιάζονται επίσης και οι αποστάσεις των δεσμών υδρογόνου.

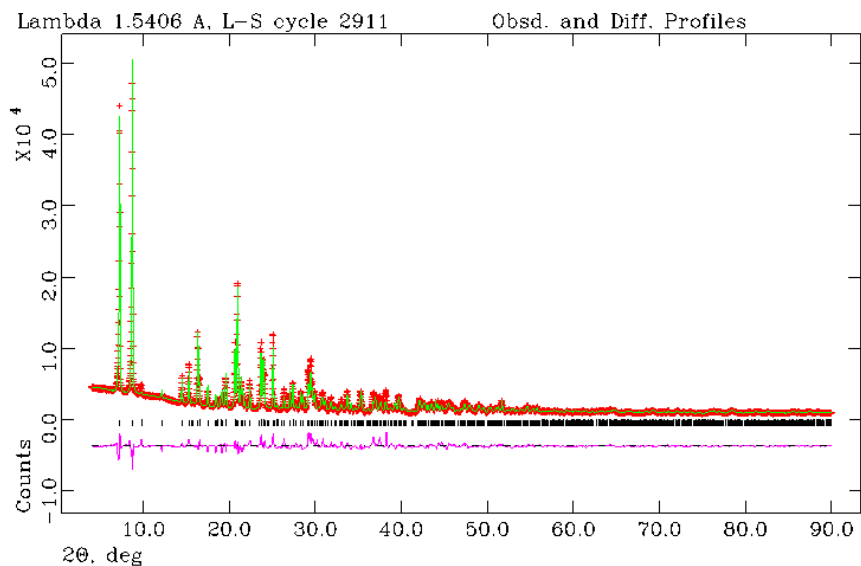
Τα άλλα δύο μόρια νερού βρίσκονται κοντά στα κεντρικά άτομα του La^{3+} και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα από τρεις φωσφονικές ομάδες του μορίου του HDTMP. Στο Σχήμα 6.16 φαίνεται ένα τμήμα του μονοδιάστατου καναλιού και τα μόρια νερού που το «πληρώνουν».

Η χαρακτηριστική δομή ανοικτού πλαισίου παραμένει αμετάβλητη στα πολυμερή συναρμογής $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$ και $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των δύο αυτών ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Η δομές λύθηκαν με μεθόδους *ab initio* όπως περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία.¹³ Στα Σχήματα 6.17 και 6.18 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Rietveld των ενώσεων.



Σχήμα 6.17. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$.

Η απώλεια των επτά μορίων του νερού πλέγματος, καθώς και η μερική εφυδάτωση (ενσωμάτωση δύο μορίων νερού), επιφέρουν μείωση στις διαστάσεις *a* και *b* της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1 των κρυσταλλογραφικών δεδομένων των τριών φάσεων του υλικού. Οι αποστάσεις στους δεσμούς La-O μεταβάλλονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2.



Σχήμα 6.18. Διάγραμμα Rietveld της ένωσης $\{La(HDTMP) \cdot 2H_2O\}_n$.

Πίνακας 6.2. Οι μεταβολές στις αποστάσεις των δεσμών La-O, ανάμεσα στη φάση 1 $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$, στη φάση 2 $\{La(HDTMP)\}_n$ και στη φάση 3 $\{La(HDTMP) \cdot 2H_2O\}_n$.

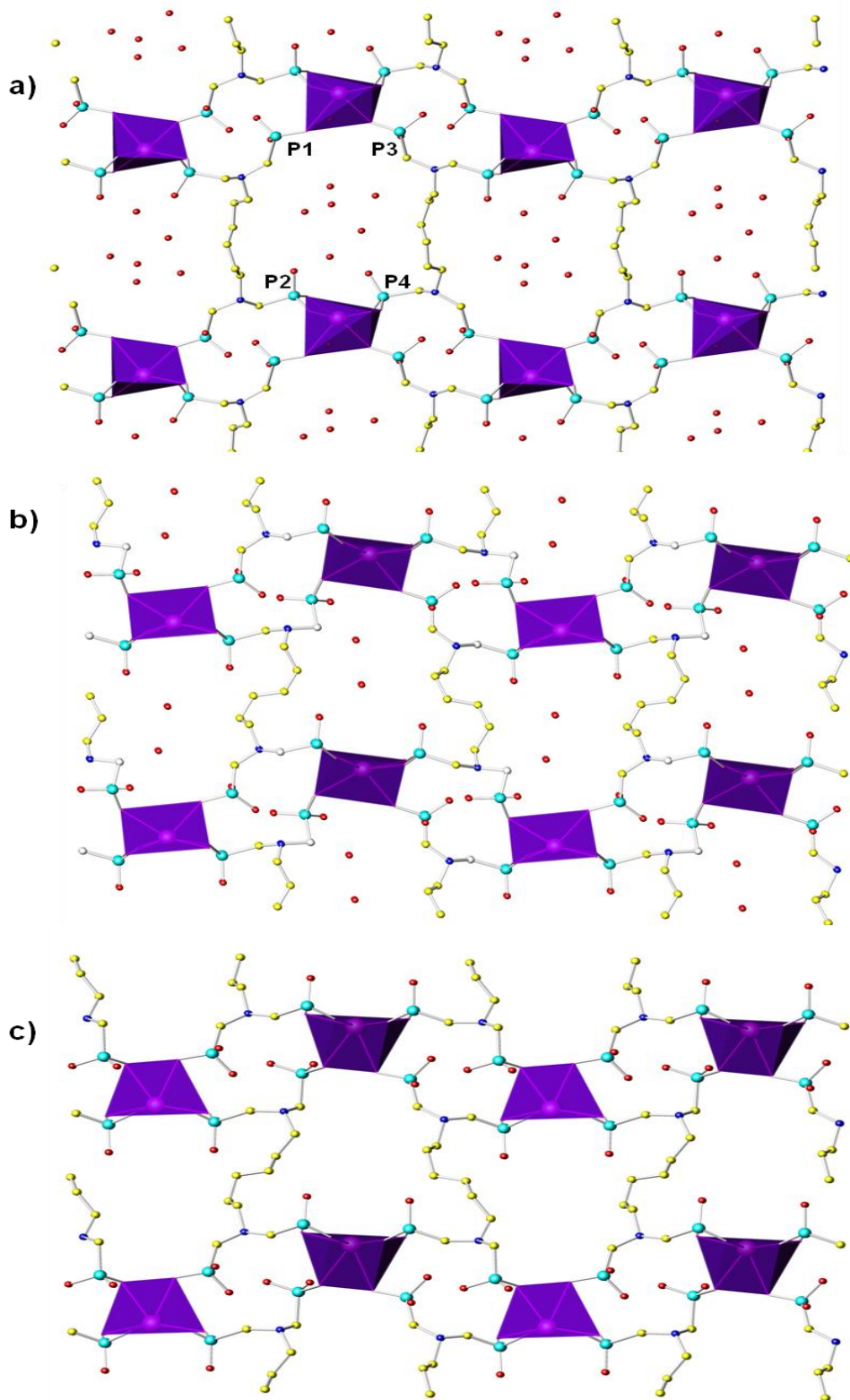
Δεσμός	Μήκος (Å)		
	Φάση 1 $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$	Φάση 2 $\{La(HDTMP)\}_n$	Φάση 3 $\{La(HDTMP) \cdot 2H_2O\}_n$
La-O2	2.803(30)	2.714(27)	2.589(16)
La-O5	2.421(31)	2.449(32)	2.500(17)
La-O6	2.548(29)	2.94(5)	2.663(16)
La-O2b	2.311(21)	2.69(5)	2.703(18)
La-O5b	2.758(29)	2.78(4)	2.513(17)
La-O6b	2.275(25)	2.70(5)	2.589(17)

Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.3, έχουμε μείωση στην απόσταση $\text{La}\cdots\text{La}$, καθώς στη φάση $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ αυτή είναι 15.27 Å, στη φάση $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$ είναι 12.30 Å και στη φάση $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ είναι 12.50 Å. Αλλαγές παρατηρούνται και στις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων P των φωσφονικών ομάδων P1 \cdots P3 και P2 \cdots P4. Για την απόσταση P1 \cdots P3 παρατηρείται μείωση ενώ για την απόσταση P2 \cdots P4 παρατηρείται αύξηση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3. Δομικά χαρακτηριστικά για τα υλικά $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (φάση 1), $\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$ (φάση 2) και $\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (φάση 3). Το μέγεθος «h» είναι το ύψος του τριγώνου $\text{La}\cdots\text{La}\cdots\text{La}$.

	1	2	3
	$\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{\text{La}(\text{HDTMP})\}_n$	$\{\text{La}(\text{HDTMP})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
$(\text{La}\cdots\text{La})_{\text{inter}}$ (Å)	15.27	12.30	12.50
h (Å)	4.18	5.07	4.73
P1 \cdots P3 (Å)	6.03(3)	4.88(4)	5.63(3)
P2 \cdots P4 (Å)	4.33(3)	4.78(4)	4.87(3)

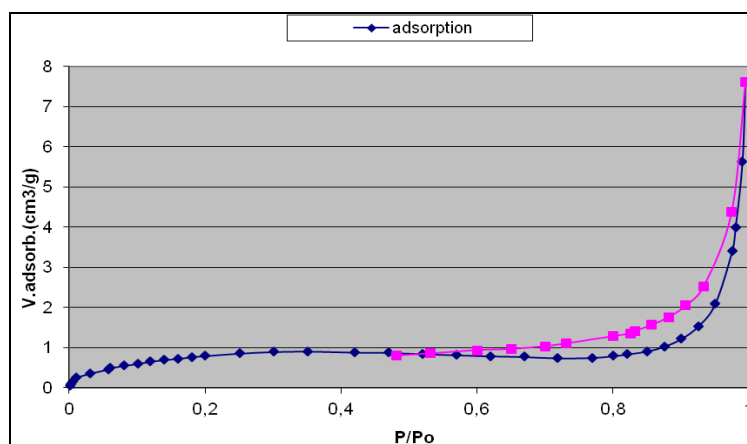
Να σημειωθεί ότι για την άνυδρη φάση, αυτές οι δύο αποστάσεις γίνονται σχεδόν ίσες. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται στον εύκαμπτο χαρακτήρα του υποκαταστάτη HDTMP, λόγω της αλειφατικής ανθρακικής αλυσίδας που περιέχει. Για καλύτερη οπτική παρατήρηση, οι δομικές αλλαγές που συνοδεύουν την σταδιακή απομάκρυνση των μορίων του νερού φαίνονται στο Σχήμα 6.19.



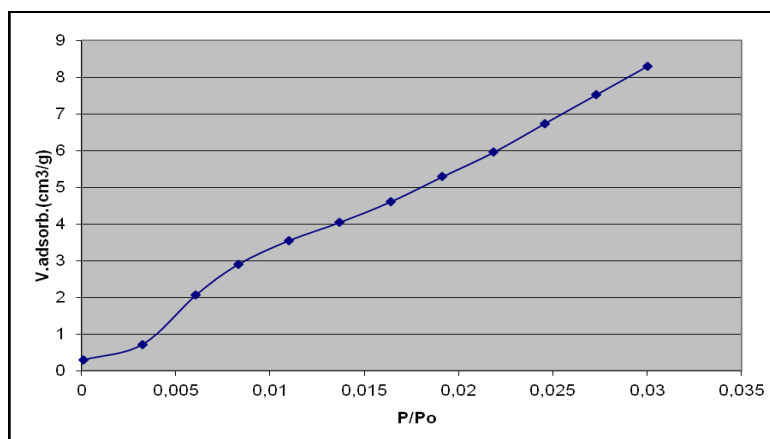
Σχήμα 6.19. Οι κρυσταλλικές δομές των τριών φάσεων, όπου φαίνονται οι διαφοροποιήσεις με την αφυδάτωση-ενυδάτωση: (a) $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$, (b) $\{La(HDTMP) \cdot 2H_2O\}_n$, (c) $\{La(HDTMP)\}_n$.

6.5. Μελέτες απορρόφησης αερίων (N₂, CO₂, NO) στο άνυδρο υλικό {La(HDTMP)}_n και πρωτονιακής αγωγιμότητας στο υλικό {La(HDTMP)·7H₂O}_n.

Το αρχικό, επταένυδρο υλικό {La(HDTMP)·7H₂O}_n εξετέθη σε κενό για 15 ώρες, ή στους 473 K για 2 ώρες, οδηγώντας στο σχηματισμό του άνυδρου {La(HDTMP)}_n. Και οι δύο μέθοδοι απομάκρυνσης των μορίων του νερού του πλέγματος έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα. Στη συνέχεια, το άνυδρο υλικό {La(HDTMP)}_n μελετήθηκε με ισόθερμες προσρόφησης αερίων N₂ και CO₂ για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειάς του. Η ισόθερμη N₂ έδειξε ειδική επιφάνεια μικρότερη από 3 m²·g⁻¹ (Σχήμα 6.20) ενώ η ισόθερμη CO₂ στους 274 K και υπό πίεση έως και 0.03 bar, έδειξε ειδική επιφάνεια 84 m²·g⁻¹ (Σχήμα 6.21), εξαγομένη από την εξίσωση Dubinin-Radushkevich¹⁵ και ικανότητα απορρόφησης CO₂ 0.35 mmol·g⁻¹ καθώς και ύπαρξη πόρων στη δομή. Η ισόθερμη αυτή είναι ακόρεστη σε πίεση 0.03 bar κατά τη μέτρηση και μελέτες σε υψηλότερες πιέσεις ίσως “άνοιγαν” τους πόρους του υλικού για μεγαλύτερη πρόσληψη αερίου.

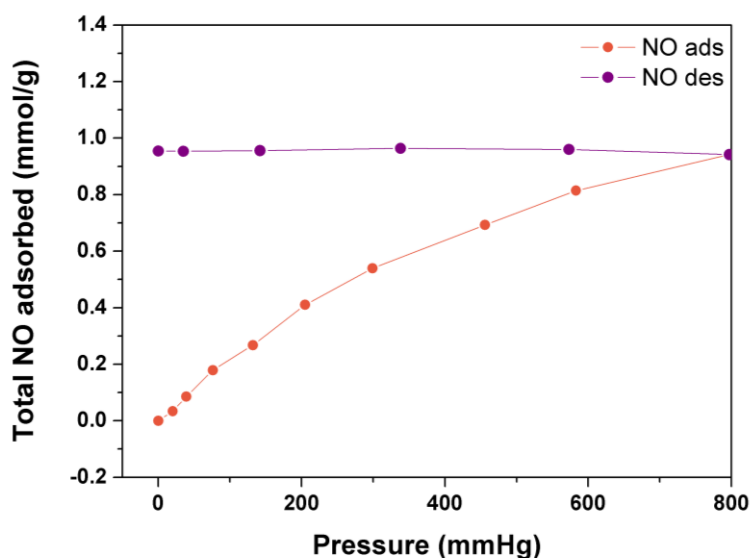


Σχήμα 6.20. Η ισόθερμες προσρόφησης (μπλέ διάγραμμα) –εκρόφησης (ρόζ διάγραμμα) αερίου N₂ σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 77.5 K.



Σχήμα 6.21. Η ισόθερμη προσρόφησης αερίου CO₂ σε πίεση 0.03 bar και θερμοκρασία 274 K.

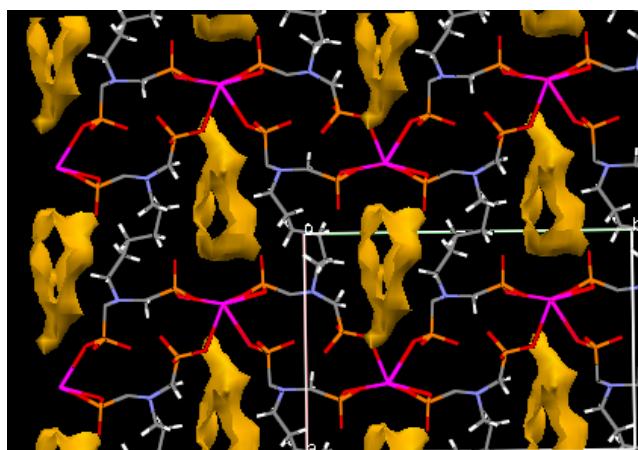
Το άνυδρο υλικό {La(HDTMP)}_n μελετήθηκε επίσης για απορρόφηση αερίου NO. Στο Σχήμα 6.22 φαίνονται οι ισόθερμες απορρόφησης-εκρόφησης στους 298 K. Η ικανότητα απορρόφησης NO υπό πίεση 1bar είναι 0.95 mmol·g⁻¹ (ή 2.85 wt %), παρόμοια με αυτή των ζεολίθων.¹⁶



Σχήμα 6.22. Οι ισόθερμες απορρόφησης-εκρόφησης του αερίου NO για το υλικό {La(HDTMP)}_n στους 298 K.

Η υστέρηση (hysteresis) της ισόθερμης είναι σημαντική, δείχνοντας μια ισχυρή και μη αντιστρεπτή απορρόφηση του αερίου NO μέσα στους πόρους, πιθανόν λόγω της συναρμογής του με τα ιόντα La της δομής.

Το υλικό $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ μελετήθηκε για ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας, καθώς η δομή του περιέχει κανάλια που γεμίζουν με μόρια νερού, τα οποία μπορούν να συμμετέχουν σε ένα μηχανισμό πρωτονιακής αγωγιμότητας. Στο Σχήμα 6.23 παρουσιάζεται η δομή του υλικού $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ με τα μόρια νερού να παρουσιάζονται ενιαία με βάση τον χώρο που καταλαμβάνουν στα μονοδιάστατα κανάλια κατά μήκος του άξονα c. Η παρουσία μορίων νερού σε γειτονία καθιστά το υλικό $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ υποψήφιο για μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας.

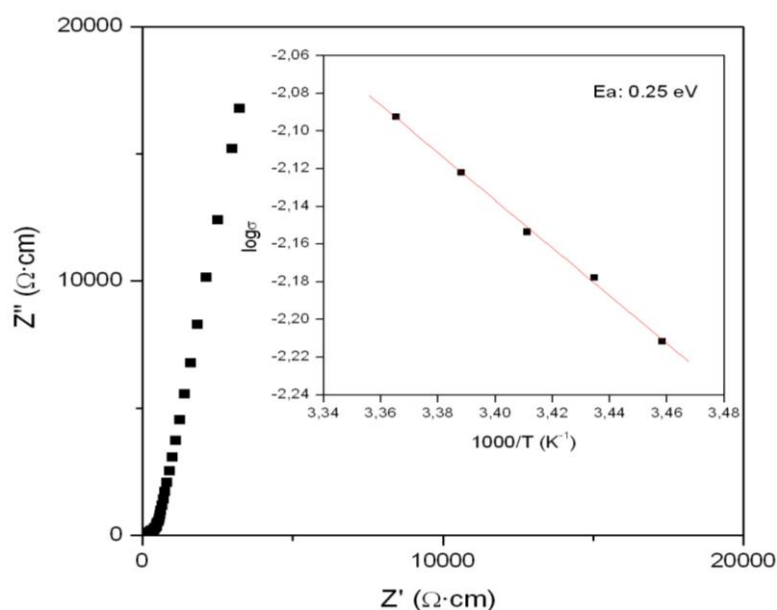


Σχήμα 6.23. Μόρια νερού πλέγματος στη δομή του $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ παρουσιασμένα σε ενιαία μορφή με βάση τις ακτίνες Van der Waals.

Στο Σχήμα 6.24 φαίνεται το αληθινό (Z') και το φανταστικό (Z'') μέρος από τα δεδομένα εμπέδησης για το υλικό $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$. Η προσαρμογή (fitting) του κυκλικού τόξου Cole-Cole έδωσε τιμή $8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για την πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους 297 K και σε σχετική υγρασία 98 %. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα Arrhenius δείχνει μια γραμμική συμπεριφορά και ενέργεια ενεργοποίησης 0.25 eV. Αυτή η τιμή βρίσκεται εντός των τιμών που

αποδίδονται σε έναν Grotthuss μηχανισμό μεταφοράς, μέσω μορίων νερού (0.1-0.4 eV).¹⁷

Η τιμή αυτή πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι υψηλή σε σύγκριση με αυτήν άλλων μεταλλοφωσφονικών υλικών. Συγκεκριμένα, για το υλικό $Zr(O_3P-(CH_2)_n-COOH)_2$ ($n = 1-5$) οι τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας κυμαίνονται από $10^{-10} S \cdot cm^{-1}$ για τις άρτιες τιμές του n έως $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ για τις περιπτές τιμές του n , ενώ για το υλικό $Ce(O_3PC_6H_4SO_3H)_2$ η πρωτονιακή αγωγιμότητα βρέθηκε να είναι $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ στους $100 \text{ }^\circ C$ και σε σχετική υγρασία 100% .^{18,19}



Σχήμα 6.24. Δεδομένα εμπέδησης για το $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ στους $297 K$ και με σχετική υγρασία 98% . Το εσωτερικό σχήμα, είναι το διάγραμμα Arrhenius στους $289-297 K$ υπό τις ίδιες συνθήκες.

6.6. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα του παρόντος Κεφαλαίου μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω σημεία:

- (1) Παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε φυσικοχημικά και δομικά ένα νέο επταένυδρο υλικό με τον υποκαταστάτη HDTMP και το λανθανιδικό ιόν La^{3+} , το οποίο και παρουσιάζει υποστηλωμένη δομή ανοικτού πλαισίου, με κανάλια κατά μήκος του c άξονα, τα οποία “γεμίζουν” με τα επτά μόρια νερού πλέγματος της δομής.
- (2) Μελετήθηκε η δυνατότητα και επετεύχθη η απομάκρυνση των μορίων του νερού χωρίς την καταστροφή του πλέγματος, γεγονός που έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής και δομικού χαρακτηρισμού της ενδιάμεσα ενυδατωμένης μορφής και της άνυδρης μορφής του μητρικού υλικού.
- (3) Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στα μεταλλοφωσφονικά υλικά είναι εξαιρετικά διαδεδομένοι και συμβάλλουν στην σταθεροποίηση των δομών.
- (4) Το επταένυδρο υλικό μελετήθηκε ως προς την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας.
- (5) Το άνυδρο υλικό μελετήθηκε ως προς την απορρόφηση αερίων N_2 , CO_2 , NO .

6.7 Βιβλιογραφία

- (1) Demadis K.D.; Barouda E.; Raptis R.G.; Zhao, H.; Raptis R.G. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3361–3367.
- (2) Demadis K.D.; Mantzaridis C.; Raptis R.G.; Mezei G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4469-4471.
- (3) Demadis K.D.; Barouda E.; Raptis R.G.; Zhao H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 819-821.
- (4) Colodrero R.M.P.; Cabeza A.; Olivera-Pastor P.; Infantes-Molina A.; Barouda E.; Demadis K.D.; Aranda M.A.G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6612-6618.
- (5) Zheng G.-L.; Ma J.-F.; Yang J. *J. Chem. Res.* **2004**, 387-388.

- (6) Costantino F.; Bataille T.; Audebrand N.; Fur E. L.; Sangregorio C. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1881-1888.
- (7) Kreuer K. D.; Rabenau A.; Weppner W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 208.
- (8) (α) Agmon N. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456. (β) Colomban, P.; Novak, A.J. *Mol. Struct.* **1988**, *177*, 277.
- (9) Taylor J.M.; Mah R.K.; Moudrakovski I.L.; Ratcliffe C.I.; Vaidhyanathan R. Shimizu G.K.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055–14057.
- (10) Shimizu G. K. H.; Taylor J. M. and Dawson K. W. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, **2012**, Chapter 15, pp. 493-524.
- (11) Ponomareva V. G.; Kovalenko K. A.; Chupakhin A. P.; Dybtsev D. N.; Shutova E. S.; Fedin V. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15640-15643.
- (12) Zaki M. T. M.; Rizcalla E. N. *Talanta* **1980**, *27*, 709-713.
- (13) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Losilla E. R.; Aranda M. A. G.; Leon-Reina L.; Papadaki M; McKinlay A.; Morris R. E.; Demadis K. D.; Cabeza A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4045.
- (14) Demadis, K.D.; Stavgianoudaki, N. in *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*. Clearfield, A.; Demadis, K.D. Editors, The Royal Society of Chemistry, London: **2012**, Chapter 14, pp. 438.
- (15) Dubinin M.; Radushkevich L. V. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1947**, *55*, 331.
- (16) Wheatley P. S.; Butler A. R.; Crane M. S.; Rossi A. G.; Megson I. L.; Morris R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 502.
- (17) Colomban P. *Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 2, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **1992**.
- (18) Alberti G.; Costantino U.; Casciola M.; Vivani R.; Peraio A. *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 61.
- (19) Jang M. Y.; Park Y. S.; Y. Yamazaki Y. *Electrochemistry* **2003**, *8*, 691.

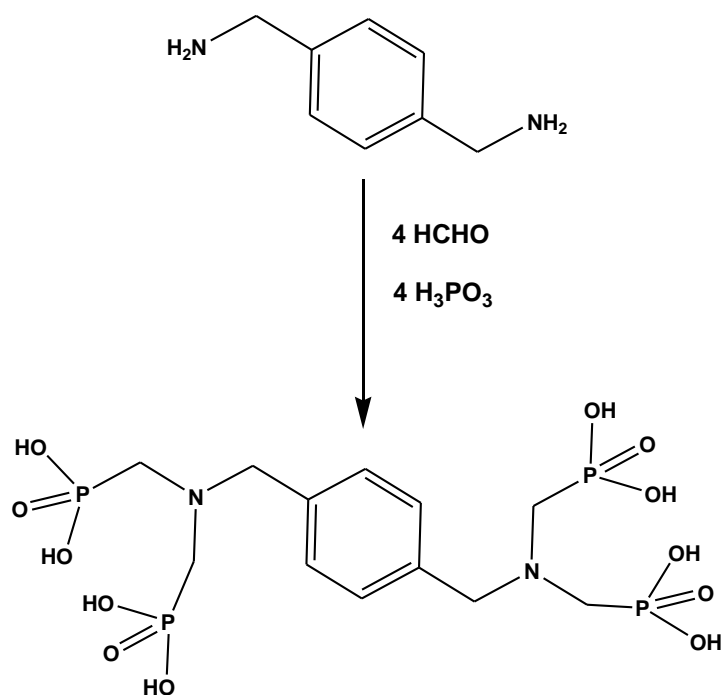
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών υλικών με δισθενή μεταλλικά ιόντα και αρωματικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες (4-carboxyphenylphosphonic acid, CPPA, και 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid, PBDCA).

7.1. Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, υπάρχουν συγκεκριμένες μέθοδοι παρασκευής φωσφονικών οξέων. Η εισαγωγή μιας, ή και περισσότερων φωσφονικών ομάδων σε οργανικές «πλατφόρμες» μπορεί να γίνει είτε με την μέθοδο Michaelis-Arbuzon,^{1,2} είτε με την μέθοδο Mannich.^{3,4,5,6} Η εισαγωγή φωσφονικών ομάδων σε αρωματικούς δακτυλίους αποτελεί μια συνθετική πρόκληση, καθώς η μέθοδος Mannich δεν είναι επιτυχής στη μετατροπή μιας αμινομάδας σε αμινομεθυλενοφωσφονική, όταν η αμινομάδα βρίσκεται απευθείας συνδεδεμένη με τον αρωματικό δακτύλιο. Όταν όμως παρεμβάλλεται αλειφατική ομάδα (π.χ. $-CH_2-$) μεταξύ αρωματικού δακτυλίου και αμινομάδας, η αντίδραση Mannich οδηγεί στο επιθυμητό προϊόν χωρίς επιπλοκές. Για παράδειγμα, αντίδραση της διαμίνης *para*-xylenediamine με 4 γραμοϊσοδύναμα φορμαλδεΐδης και 4 γραμοϊσοδύναμα φωσφορώδους οξέος σε ισχυρά όξινο υδατικό διάλυμα, οδηγεί στο επιθυμητό τετραφωσφονικό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1.

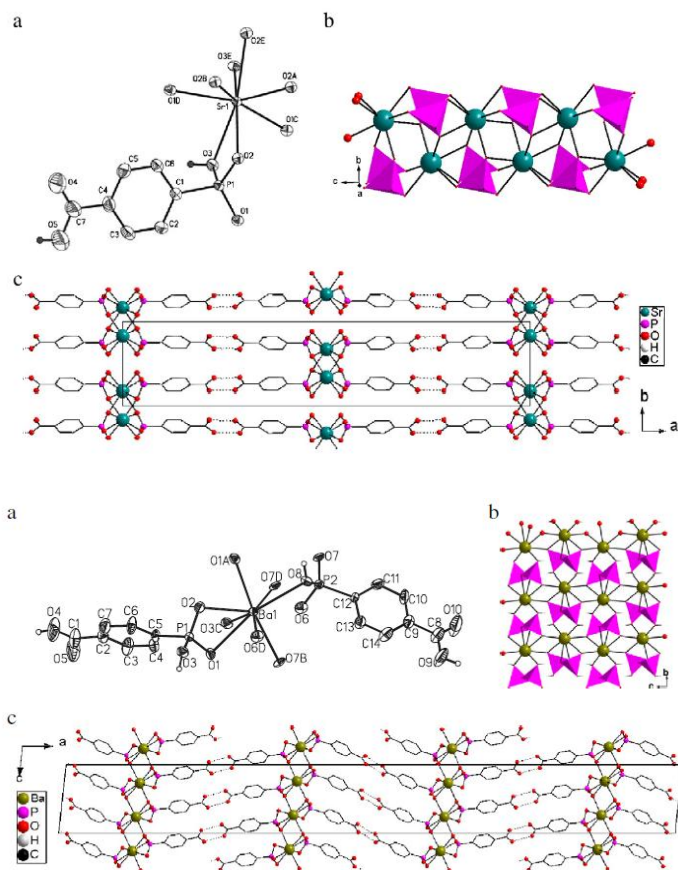
Οι προαναφερθείσες προϋποθέσεις για την αντίδραση Mannich θέτουν συνθετικούς περιορισμούς, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας κατάλληλων αμινών. Έτσι, η μέθοδος Michaelis-Arbuzon χρησιμοποιείται συνηθέστερα στη σύνθεση αρωματικών φωσφονικών οξέων.

Η βιβλιογραφία μεταλλοφωσφονικών υβριδίων που περιέχουν αρωματικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες είναι εκτεταμένη. Σε αρκετά κεφάλαια της παραπομπής 7 παρατίθεται πληθώρα πληροφοριών (συνθετικών και δομικών) για τέτοια υλικά. Στην παρούσα Εισαγωγή θα αναφερθούν μόνο παραδείγματα από τη βιβλιογραφία για τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



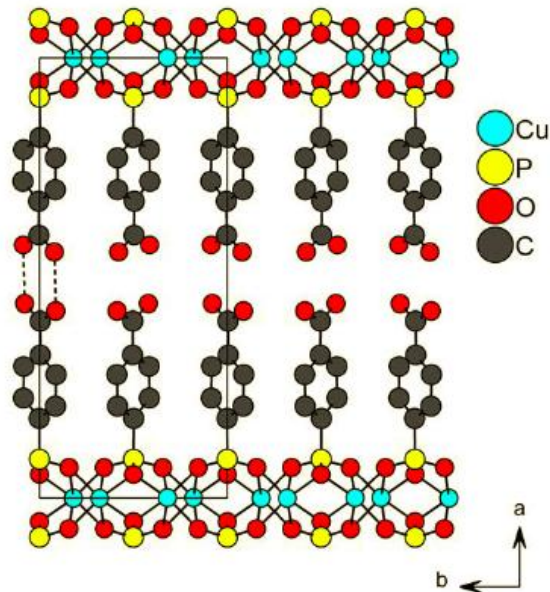
Σχήμα 7.1. Εφαρμογή της αντίδρασης Mannich σε αρωματική διαμίνη.

Οι Zang και συνεργάτες δημοσίευσαν τη σύνθεση και δομή υλικών με βάση τις αλκαλικές γαίες Sr^{2+} και Ba^{2+} και τον υποκαταστάτη 4-CPPA (4-CPPA = 4-carboxyphenylphosphonic acid), με μοριακούς τύπους $\{\text{M}(\text{4-CPPA})_2\}_n$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), Σχήμα 7.2.⁸ Και οι δύο δομές είναι μονοδιάστατες (1D). Οι μονοδιάστατες αλυσίδες προεκτείνονται κατά μήκος του άξονα c (Σχήμα 7.2, κάτω τμήμα), και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δια μέσου δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας το «κλασσικό» καρβοξυλικό διμερές. Και τα δύο μεταλλικά κέντρα είναι οκτασυναρμοσμένα (με φωσφονικά O και μόρια νερού), αλλά οι διαφορές στο περιβάλλον συναρμογής μεταξύ του Sr και του Ba καθιστούν την πρώτη «ευθεία», ενώ τη δεύτερη «κεκαμμένη».



Σχήμα 7.2. Κρυσταλλική δομή των υλικών $M(4\text{-cpprH}_2)_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$). Ελήφθη από την παραπομπή 8.

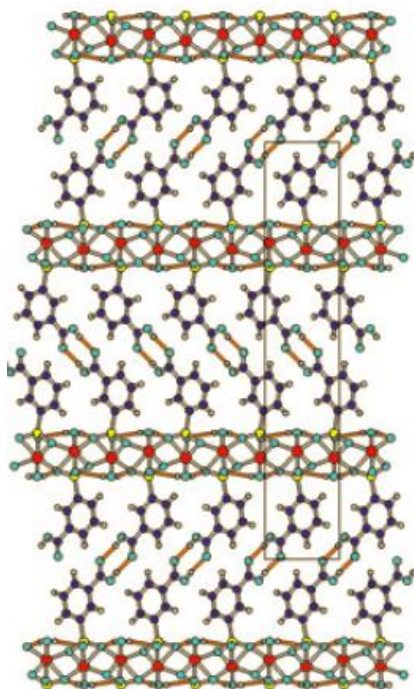
Με τον ίδιο υποκαταστάτη 4-CPPA αναφέρθηκαν επίσης συνθέσεις υλικών με ιόντα Cu^{2+} , όπως $\{\text{Cu}(4\text{-CPPA})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, η άνυδρη μορφή του, $\{\text{Cu}(4\text{-CPPA})\}_n$, και μια παραλλαγή με τύπο $[\text{Cu}_3(4\text{-CPPA})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, αλλά μόνο για την ένωση $\{\text{Cu}(4\text{-CPPA})\}_n$ υπάρχει προσδιορισμός δομής, Σχήμα 7.3.⁹ Το ιόν Cu^{2+} βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής. Οι μονοδιάστατες αλυσίδες προεκτείνονται κατά μήκος του άξονα c, και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους διαμέσου δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας το «κλαστικό» καρβοξυλικό διμερές. Σε γενικά πλαίσια η δομή του $\{\text{Cu}(4\text{-CPPA})\}_n$ προσωμοιάζει αυτή του $\{\text{Sr}(4\text{-CPPA})_2\}_n$ (που αναλύθηκε παραπάνω), με τη διαφορά ότι αλλάζει ο τρόπος συναρμογής του μεταλλικού κέντρου.



Σχήμα 6.3. Τμήμα της δομής του υλικού $\{Cu(4-CPPA)\}_n$. Ελήφθη από την παραπομπή 9.

Πρόσφατα δημοσιεύτηκε μια παραλλαγή της δομής του $\{Cu(4-CPPA)\}_n$, αλλά με τον υποκαταστάτη 3-CPPA, Σχήμα 7.4.¹⁰ Το ιόν Cu^{2+} βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής. Οι μονοδιάστατες αλυσίδες προεκτείνονται κατά μήκος του άξονα c, και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δια μέσου δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας το «κλασσικό» καρβοξυλικό διμερές.

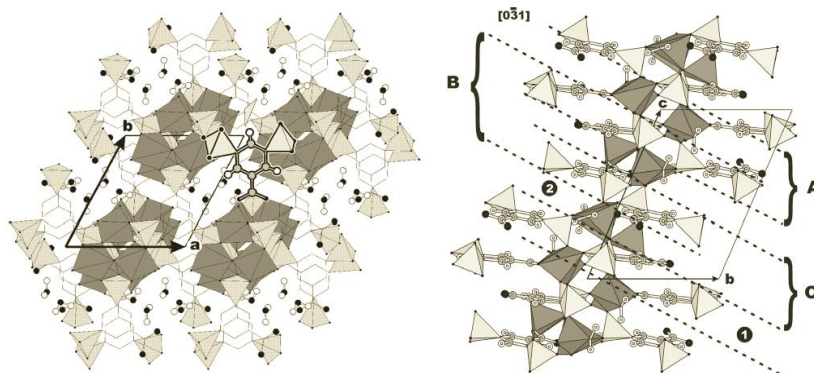
Λόγω της διαφορετικής θέσης της καρβοξυλομάδας στον αρωματικό δακτύλιο (θέση 4), οι στήλες της δομής είναι, όπως αναμένεται, κεκαμμένες και όχι ευθείες. Γενικώς όμως, η δομή είναι αρκετά παρόμοια με αυτή του υλικού $\{Cu(4-CPPA)\}_n$, με μόνη διαφορά την κάμψη των στηλών στην υποστηλωμένη δομή.



Σχήμα 7.4. Τμήμα της δομής του υλικού $\{Cu(4-CPPA)\}_n$. Ελήφθη από την παραπομπή 10.

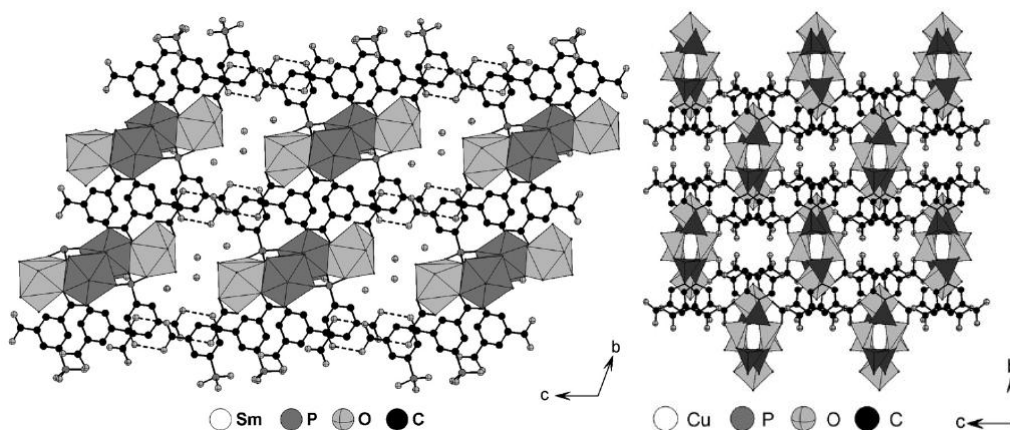
Με τον υποκαταστάτη PBDCA (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid) αναφέρθηκαν οι δομές του με Zn^{2+} , $\{[Zn_3(PBDCA)_2] \cdot 2H_3O\}$, $\{[Zn_3(PBDCA)_2] \cdot Hpd \cdot H_3O \cdot 4H_2O\}$, και με Zn^{2+}/Co^{2+} , $\{[Co_{1.5}Zn_{1.5}(PBDCA)_2] \cdot 2H_3O\}$, όπου Hpd = pyrrolidine, οι οποίες είναι πορώδεις δομές.¹¹

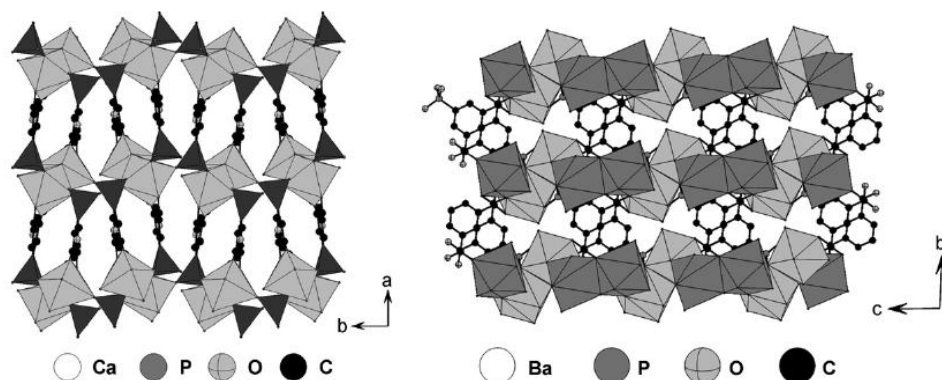
Μια ενδιαφέρουσα δομή με τον υποκαταστάτη 1,3-diphosphonobenzoic acid δημοσιεύτηκε πρόσφατα για την ένωση $Cu_5[L]_2(H_2O)_6$, η οποία συνετέθη κάτω από υδροθερμικές συνθήκες.¹² Η δομή είναι υποστηλωμένη και περιέχει πεντασυναρμοσμένο άτομο χαλκού (σε περιβάλλον τετραγωνικής πυραμίδας), ενώ ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι η παρουσία «ελεύθερης» (μη συναρμοσμένης) καρβοξυλικής ομάδας, $-COOH$ (Σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.5. Τμήμα της δομής του υλικού $Cu_5[L]_2(H_2O)_6$ ($L = 1,3$ -diphosphonobenzoic acid). Ελήφθη από την παραπομπή 12.

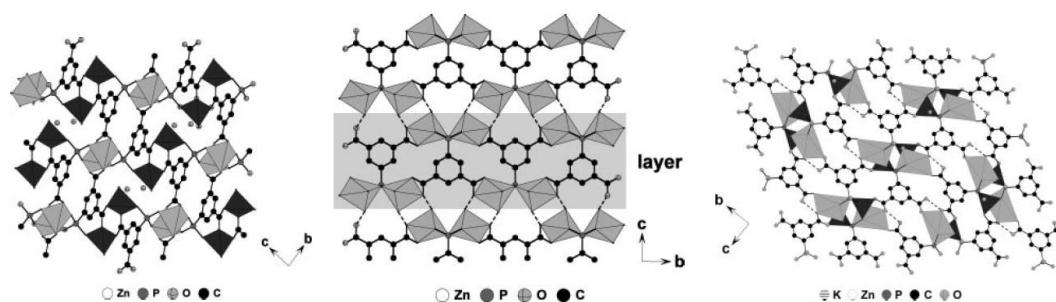
Οι Bauer και Stock συνέθεσαν υλικά που περιείχαν τον υποκαταστάτη 5-phosphonoisophthalic acid $(HOOC)_2C_6H_3PO_3H_2$ και τρισθενή (Sm), ή δισθενή (Cu, Ca, Ba) μεταλλικά ιόντα. Οι προκύπτουσες ενώσεις έχουν τύπους $[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3-PO_3)_2] \cdot 2H_2O$, $Cu_3(H_2O)(H(OOC)_2C_6H_3PO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca_2(H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$, και $Ba_2(H_2O)_3[(OOC)_2C_6H_3-PO_3]$, και δομές αυτές που φαίνονται στο Σχήμα 7.6.¹³





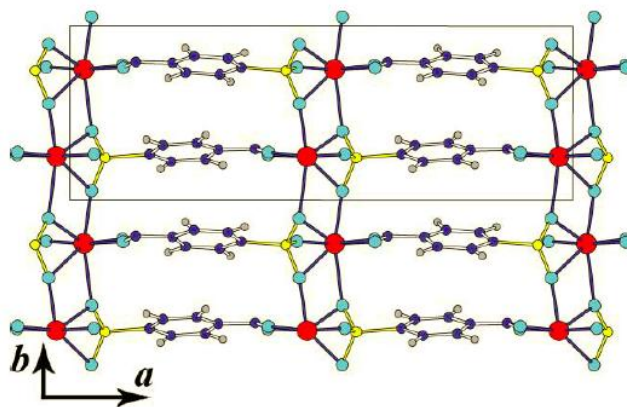
Σχήμα 7.6. Οι δομές των υλικών $[Sm_2(H_2O)_4(H(OOC)_2C_6H_3-PO_3)_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu_3(H_2O)(H(OOC)_2C_6H_3-PO_3)_2] \cdot 2H_2O$, $Ca_2(H_2O)[H(OOC)_2C_6H_3-PO_3H]_2$, και $Ba_2(H_2O)_3[(OOC)_2C_6H_3-PO_3]$. Ελήφθησαν από την παραπομπή 13.

Οι ίδιοι συγγραφείς συνέθεσαν με υδροθερμικές μεθόδους και χαρακτήρισαν δομικά τρεις ενώσεις του Zn^{2+} με τον υποκαταστάτη 5-phosphonoisophthalic acid, συγκεκριμένα $\{Zn_2(H_2O)[(OOC)_2C_6H_3PO_3]\} \cdot H_2O$, $Zn_2(H_2O)_2[(OOC)_2C_6H_3PO_3]$, και $KZn[H(OOC)_2C_6H_3PO_3]$, Σχήμα 7.7. Η πρώτη και δεύτερη ένωση έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετικές δομές, οπότε είναι πολύμορφες (polymorphs). Η πρώτη περιέχει τετραεδρικό, ενώ η δεύτερη οκταεδρικό Zn^{2+} . Στην τρίτη υπάρχουν κατιόντα K^+ .



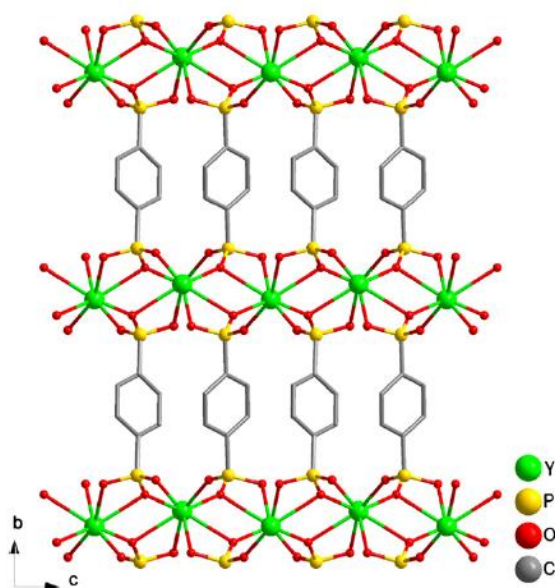
Σχήμα 7.7. Οι δομές των υλικών $\{Zn_2(H_2O)[(OOC)_2C_6H_3PO_3]\} \cdot H_2O$, $Zn_2(H_2O)_2[(OOC)_2C_6H_3PO_3]$, και $KZn[H(OOC)_2C_6H_3PO_3]$. Ελήφθησαν από την παραπομπή 14.

Η ένωση $Eu(p-O_3PC_6H_4COO)$ συνετέθη με υδροθερμικές μεθόδους από $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ και τον υποκαταστάτη 4-phosphonobenzoic acid. Η δομή λύθηκε με μεθόδους *ab initio* και είναι υποστηλωμένη, Σχήμα 7.8.¹⁵



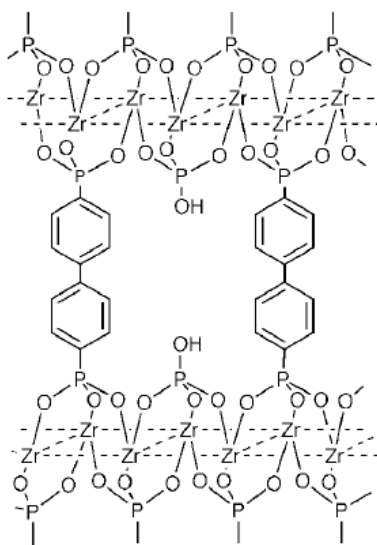
Σχήμα 7.8. Η υποστηλωμένη δομή του υλικού $\text{Eu}(\text{p-O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{COO})$. Ελήφθη από την παραπομπή 15.

Η πολυμελής σειρά ισοδομικών ενώσεων λανθανιδών με τον υποκαταστάτη 1,4-phenylbis(phosphonate) ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) δημοσιεύτηκε πρόσφατα.¹⁶ Όλες οι ενώσεις έχουν την ίδια υποστηλωμένη δομή, Σχήμα 7.9.



Σχήμα 7.9. Η υποστηλωμένη δομή του υλικού $\text{Y}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H})$, ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της ισοδομικής σειράς με $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$. Ελήφθη από την παραπομπή 16.

Έχουν γίνει προσπάθειες απομόνωσης και δομικού χαρακτηρισμού υλικών που να συνδιάζουν φωσφονικά με αρωματικούς δακτυλίους και τετρασθενή μεταλλικά ιόντα, π.χ. Zr^{4+} . Με δεδομένο το σχηματισμό της «κλασσικής» υποστηλωμένης δομής που παρουσιάστηκε διεξοδικά μέχρι τώρα, έγιναν προσπάθειες δημιουργίας και διάνοιξης πόρων στη δομή με την ενσωμάτωση φωσφορικών ομάδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10.¹⁷ Δεν υπάρχουν δημοσιευμένες κρυσταλλικές δομές.

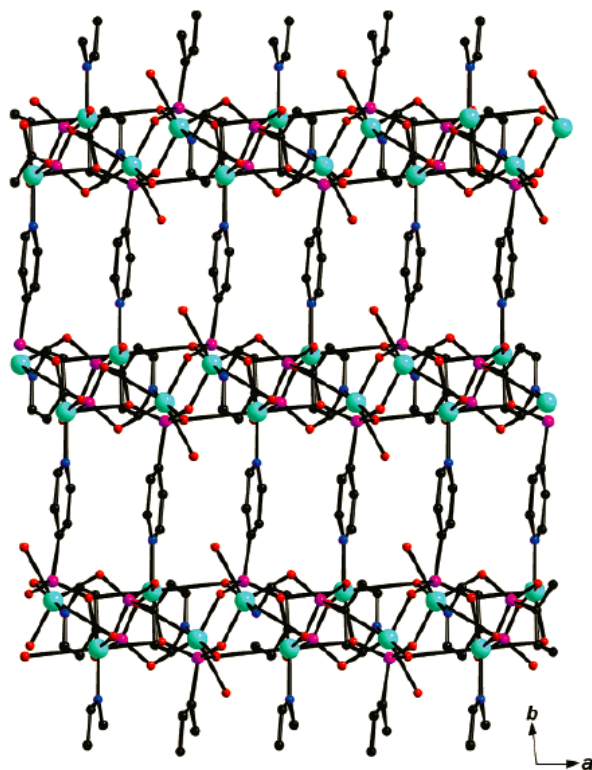


Σχήμα 7.10. Σχηματική αναπαράσταση δομής υποθετικού υλικού με Zr^{4+} και με τον υποκαταστάτη *diphenyl-bis-phosphonate*, που ενσωματώνει και φωσφορικά. Ελήφθη από την παραπομπή 17.

Ο Zima και συνεργάτες, σε μια σειρά δημοσιεύσεων παρουσίασαν ποικιλία δομών των υλικών $\{Ca(4-CPPA)_2\}_n$,¹⁸ (δομή στήλης 1D), $Sr(HOOC C_6H_4PO_3H)_2$,¹⁸ (δομή στήλης 1D), και $Ba(HOOC C_6H_4PO_3H)_2$ η οποία είναι φυλλόμορφη δομή 2D.¹⁹ Επίσης, παρουσίασαν την δομή με Cu $Cu(HOOC C_6H_4PO_3H) \cdot 2H_2O$, η οποία είναι φυλλόμορφη δομή.²⁰ Τέλος, δημοσιεύτηκε η δομή της ένωσης του ίδιου υποκαταστάτη με Zn , $Zn_3(HOOC C_6H_4PO_3H)_2$, η οποία είναι υποστηλωμένη φυλλόμορφη.²¹

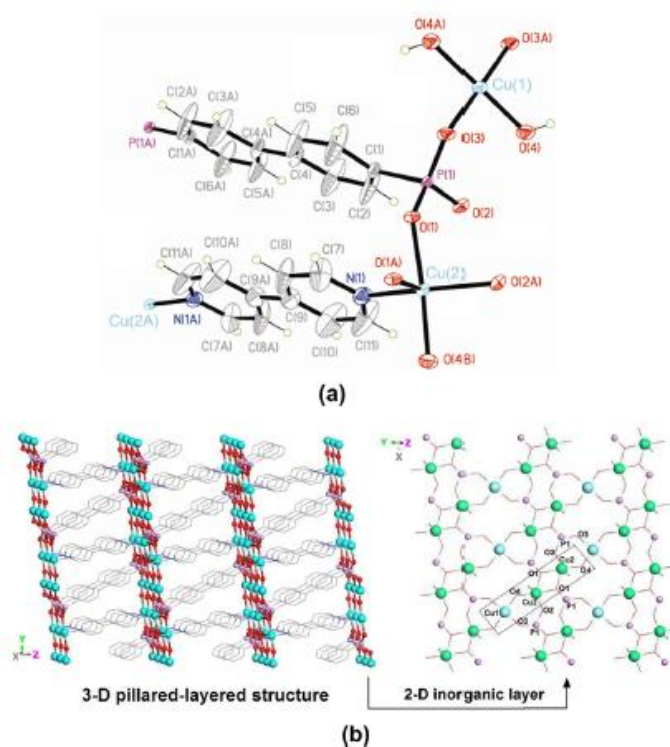
Η φωσφονική ομάδα μπορεί επίσης να υπάρξει και σε ετεροαρωματικούς δακτυλίους, για παράδειγμα στον υποκαταστάτη *rigidyl-4-phosphonic acid*. Ο

Clearfield και συνεργάτες μελέτησαν την ένωση $[Cu_4(NC_5H_4-PO_3)_4(H_2O)_{10}]$ (Σχήμα 7.11). Η δομή της κατέχει την βασική υποστηλωμένη αρχιτεκτονική, μόνο που τώρα και το άτομο του αζώτου συμμετέχει στην συναρμογή με το μεταλλικό κέντρο.



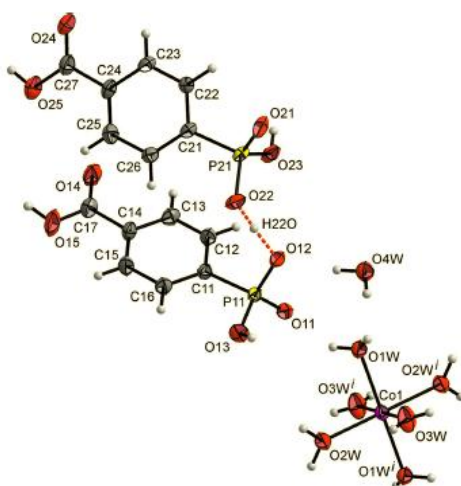
Σχήμα 7.11. Η δομή της ένωσης $[Cu_4(NC_5H_4-PO_3)_4(H_2O)_{10}]$. Ελήφθη από την παραπομπή 22.

Επίσης, αρωματικά φωσφονικά οξέα μπορούν συνθετικά να συνδιαστούν με ένα δεύτερο υποκαταστάτη, οι οποίοι (ιδανικά) καταλήγουν να ενσωματωθούν στην τελική δομή. Για παράδειγμα, ο συνδιασμός Cu^{2+} , και των υποκαταστατών 4,4'-bipyridyl (4,4'-bipy) και το διφωσφονικό $H_2O_3P(C_6H_4)_2PO_3H_2$, δημιουργούν μια πολύ ενδιαφέρουσα δομή, Σχήμα 7.12.²³ Στην υποστηλωμένη αυτή δομή οι δύο υποκαταστάτες εναλλάσσονται στη σειρά των «στηλών».



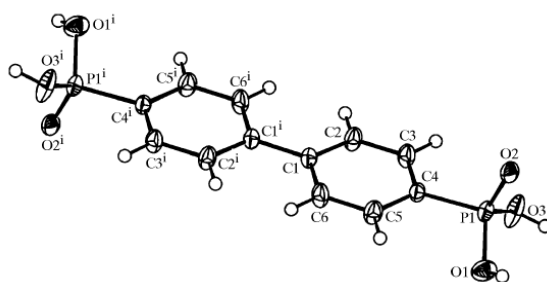
Σχήμα 7.12. Η δομή της ένωσης $[Cu_3(L)(4,4\text{-bipy})(OH)_2]$ ($L = H_2O_3P(C_6H_4)_2PO_3H_2$). Ελήφθη από την παραπομπή 23.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρήση αρωματικών φωσφονικών δεν οδηγεί σε σχηματισμό πολυμερών συναρμογής, λόγω έλλειψης αλληλεπίδρασης του μεταλλικού ιόντος με τον φωσφονικό υποκαταστάτη. Για παράδειγμα αντίδραση υδατοδιαλυτών αλάτων του Co^{2+} με τον υποκαταστάτη 1,4-phenylbis(phosphonate) οδηγεί στο σχηματισμό ενός «άλατος» το οποίο ενσωματώνει το οκταεδρικό κατιόν $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ και το ελεύθερο, αποπρωτονιωμένο διφωσφονικό 1,4-phenylbis(phosphonate), Σχήμα 7.13.²⁴ Η ύπαρξη πρωτονιωμένων $-P-O-H$ ομάδων, αποπρωτονιωμένων $-P-O^-$ ομάδων και μορίων νερού στη δομή, δημιουργούν ένα πολύπλοκο σύστημα δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 7.13. Η δομή της ένωσης $[Co(H_2O)_6][HO_3PC_6H_4PO_3H]$. Ελήφθη από την παραπομπή 24.

Τέλος, ο Zou και συνεργάτες δημοσίευσαν τη δομή του διφωσφονικού οξέος $H_2O_3P(C_6H_4)_2PO_3H_2$, Σχήμα 7.14.²⁵ Η δομή επιδεικνύει οργάνωση που σταθεροποιείται από ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου $O-H\cdots O$ μεταξύ των φωσφονικών ομάδων και από ασθενείς $C-H\cdots\pi$ αλληλεπιδράσεις στις αρωματικές περιοχές.



Σχήμα 7.14. Η μοριακή δομή του διφωσφονικού οξέος $H_2O_3P(C_6H_4)_2PO_3H_2$. Ελήφθη από την παραπομπή 25.

Στο Κεφάλαιο 4 έχουν αναφερθεί παραδείγματα αρωματικών φωσφονικών υποκαταστατών με αλκαλιμέταλλα, αλλά δεν θα επαναληφθούν εδώ.

7.2. Πειραματικό μέρος

7.2.1. Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ίδια με αυτά του Κεφαλαίου 2.

7.2.2. Χημικά αντιδραστήρια

Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Απιονισμένο νερό (προερχόμενο από εργαστηριακή ιονανταλλακτική ρητίνη) χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για όλες τις συνθέσεις. Το άλας $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ήταν εμπορικό προϊόν (από την εταιρία EM Science Merck) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι υποκαταστάτες 4-carboxyphenylphosphonic acid και 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid ελήφθησαν από τον Καθηγητή κ. Jerzy Jon, Wroclaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Poland.

7.2.3. Χημικές συνθέσεις

$\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, $\{[\text{Ca}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Ποσότητα 0.050 g (0.250 mmol) 4-carboxyphenylphosphonic acid διαλύεται σε 10 mL απιονισμένου νερού με προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος NaOH 0.1 M, μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Ακολούθως, ποσότητα 0.037 g (0.250 mmol) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε 5 mL απιονισμένου νερού. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και το pH ρυθμίζεται με διάλυμα NaOH 0.1 M στην τιμή 4.8. Μετά από μία εβδομάδα εμφανίζεται λευκό κρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηραθεί στον αέρα. Η στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε για το πολυμερές $\{[\text{Ca}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ με μοριακό τύπο $\text{C}_7\text{H}_9\text{CaO}_7\text{P}$: C 30.44 %, H 3.29 %. Βρέθηκε C 29.73 %, H 3.71 %.



Ποσότητα 0.061 g στερεού PBDCA (5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid) (0.250 mmol) διαλύεται σε 10 mL απιονισμένου νερού με προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος NaOH 0.1 M, μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Ακολούθως, ποσότητα 0.037 g (0.250 mmol) CaCl₂·2H₂O διαλύονται σε 5 mL απιονισμένου νερού. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και το pH ρυθμίζεται με διάλυμα NaOH 0.1 M στην τιμή 3.0. Μετά από μία εβδομάδα εμφανίζεται λευκό κρυσταλλικό προϊόν. Απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα των δομικώς χαρακτηρισμένων ενώσεων δίνονται στον Πίνακα 7.1. Πίνακες με μήκη δεσμών και γωνίες δίνονται στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 7.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις $\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$, $\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$

Ένωση	$\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	$\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$
Μοριακός τύπος	C ₇ H ₉ CaO ₇ P	C ₂₄ H ₂₆ Ca ₂ O ₂₈ P ₃
Μοριακό βάρος	276.19	935.52
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Ορθορομβικό
Ομάδα χώρου συμμετρίας	P -1	Pca2 (1)
a(Å)	6.9322(6)	23.078(4)
b(Å)	7.8982(7)	6.9420(13)
c(Å)	10.6848(9)	22.606(4)
α(deg)	77.663(4)	90.00

β (deg)	72.010(4)	90.00
γ (deg)	74.239(3)	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	530.08(8)	3621.6(12)
Z	2	4
Temperature (K)	293(2)	100(2)
Wavelength (\AA)	1.54178	0.71073
F(000)	284	1916
Crystal size (mm)	0.08x0.07x0.04	0.10x0.09x0.08
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 12$	$-27 \leq h \leq 27, -8 \leq k \leq 8, -26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	1791	6390
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0508, wR2 = 0.1394$	$R1 = 0.0715, wR2 = 0.1610$
R indices (all data)	$R1 = 0.0540, wR2 = 0.1452$	$R1 = 0.1075, wR2 = 0.1834$
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2

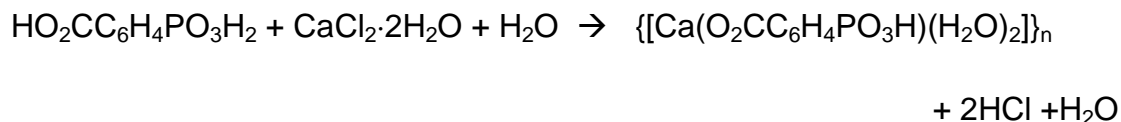
7.3. Αποτελέσματα

7.3.1. Σύνθεση

$\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n, \{[\text{Ca}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Στο pH της σύνθεσης (pH = 4.8) και παρουσία του μεταλλικού ιόντος Ca^{2+} , το μόριο του 4-carboxyphenylphosphonic acid έχει χάσει δύο πρωτόνια (ένα από την ομάδα $-\text{COOH}$ και ένα από την ομάδα $-\text{PO}_3\text{H}_2$), με αποτέλεσμα η αποπρωτονιωμένη του μορφή να είναι $[\text{OOC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H}]^{2-}$ και το συνολικό του φορτίο «2-». Με την προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} σε μοριακή αναλογία 1:1, λαμβάνει χώρα

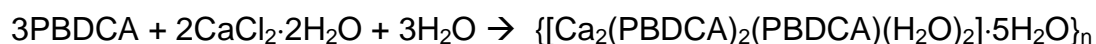
εξισορρόπηση φορτίων και έτσι σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές συναρμογής $\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ως μοναδικό προϊόν.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς, είναι η εξής:



$\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Στο pH της σύνθεσης (pH = 3) και παρουσία του μεταλλικού ιόντος, το μόριο του 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid έχει χάσει δύο πρωτόνια με αποτέλεσμα το φορτίο του να είναι $(\text{PBDCA})^{2-}$. Με την (θεωρητική) προσθήκη των ιόντων Ca^{2+} σε αναλογία 1:1, σχηματίζεται το ουδέτερο πολυμερές συναρμογής $\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ως μοναδικό προϊόν.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς, είναι η εξής.

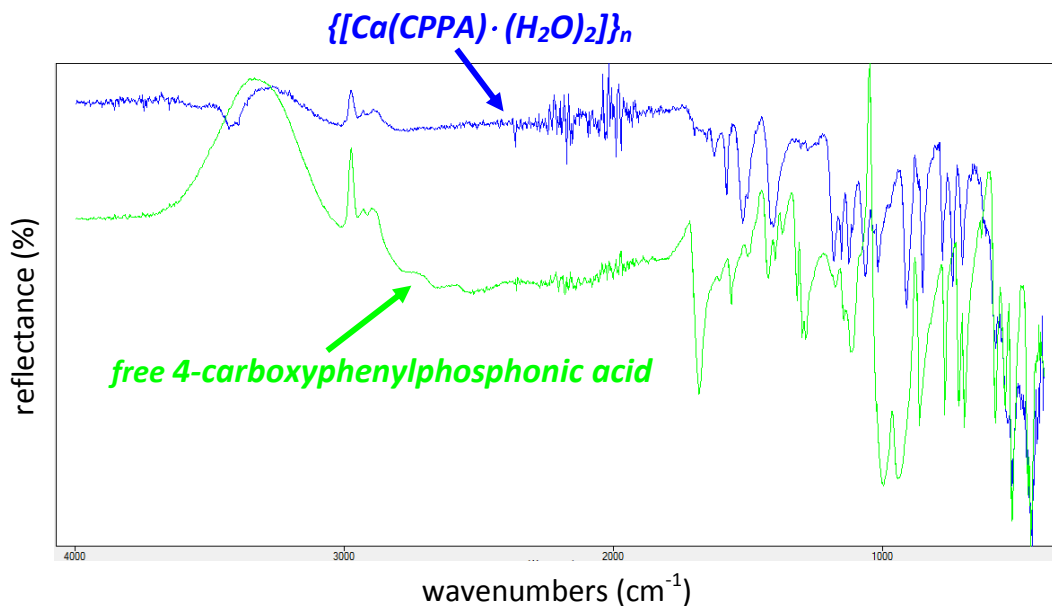


Να σημειωθεί ότι στην πειραματική σύνθεση χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία Ca:PBDCA 1:1, ενώ στο προϊόν η ευρεθείσα αναλογία Ca:PBDCA είναι 2:3. Δηλαδή, στην περιγραφείσα σύνθεση υπάρχει 1 γραμοϊσοδύναμο Ca σε περίσσεια. Λόγω της περιορισμένης ποσότητας του υποκαταστάτη PBDCA δεν έγινε περαιτέρω προσπάθεια βελτιστοποίησης της σύνθεσης.

7.3.2. FT-IR

$\{[\text{Ca}(\text{CPPA}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.

Το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη CPPA, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.15, παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή των 1681 cm^{-1} οφειλόμενες στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$, καθώς και απορροφήσεις στην περιοχή των 1284 cm^{-1} οφειλόμενες στη δόνηση τάσης της φωσφονικής ομάδας $\text{P}=\text{O}$. Οι απορροφήσεις για την ομάδα $\text{P}-\text{OH}$ εμφανίζονται στην περιοχή των $997 - 693 \text{ cm}^{-1}$.



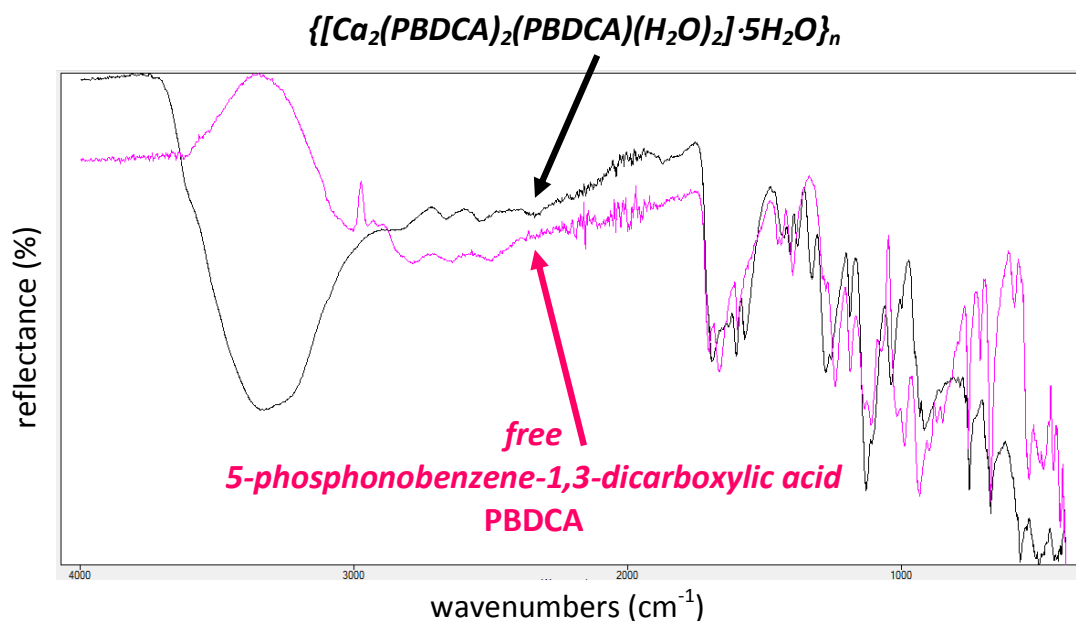
Σχήμα 7.15. Φάσματα FT-IR του «ελεύθερου» 4-carboxyphenylphosphonic acid και του υλικού $\{[Ca(CPPA) \cdot (H_2O)_2]\}_n$.

Το φάσμα του υλικού $\{[Ca(CPPA) \cdot (H_2O)_2]\}_n$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.15, παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή των 1579 cm^{-1} οφειλόμενες στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$, καθώς και απορροφήσεις στην περιοχή των 1410 cm^{-1} οι οποίες ανήκουν στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O})$, της καρβοξυλομάδας. Στα 1183 cm^{-1} εμφανίζονται κορυφές οφειλόμενες στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της φωσφονικής ομάδας PO_2 . Στην περιοχή των $907\text{-}701 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι απορροφήσεις για την ομάδα $\text{P}-\text{OH}$.

$\{[Ca_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη PBDCA, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.16, παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή των 1664 cm^{-1} οφειλόμενες στην δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$, καθώς και απορροφήσεις στην περιοχή των 1240 cm^{-1} οφειλόμενες στη δόνηση τάσης

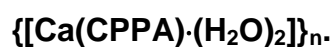
της φωσφονικής ομάδας P=O. Οι απορροφήσεις για την ομάδα P-OH εμφανίζονται στην περιοχή των 989-671 cm^{-1} .



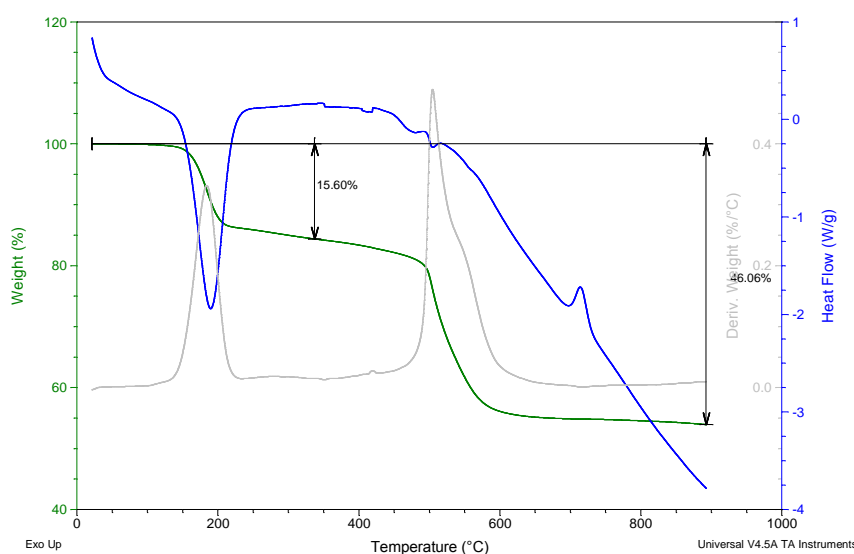
Σχήμα 7.16. Φάσματα FT-IR του «ελεύθερου» 5-phosphonobenzene-1,3-dicarboxylic acid και του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$.

Το φάσμα του $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.16, παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή των 1693 cm^{-1} οφειλόμενες στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$, καθώς και απορροφήσεις στην περιοχή των 1407 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O})$, της καρβοξυλομάδας. Στα 1276 cm^{-1} εμφανίζονται κορυφές οφειλόμενες στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της φωσφονικής ομάδας PO_2 . Στην περιοχή των $1129-914 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι απορροφήσεις για την ομάδα P-OH.

7.3.3. TGA



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.17, το πολυμερές $\{[Ca(CPPA)\cdot(H_2O)_2]\}_n$ αρχίζει να χάνει H_2O σε θερμοκρασία ~ 130 °C και στους 300 °C έχει απωλέσει το ~ 15.60 % του βάρους του. Αυτή η απώλεια βάρους αντιστοιχεί στην απομύκρυνση και των δύο μορίων H_2O . Στο «παράθυρο» θερμοκρασιών 200-500 °C διαφαίνεται μια μικρή σταδιακή απώλεια βάρους (~ 5 %), ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500 °C λαμβάνει χώρα αποσύνθεση του υποκαταστάτη CPPA.



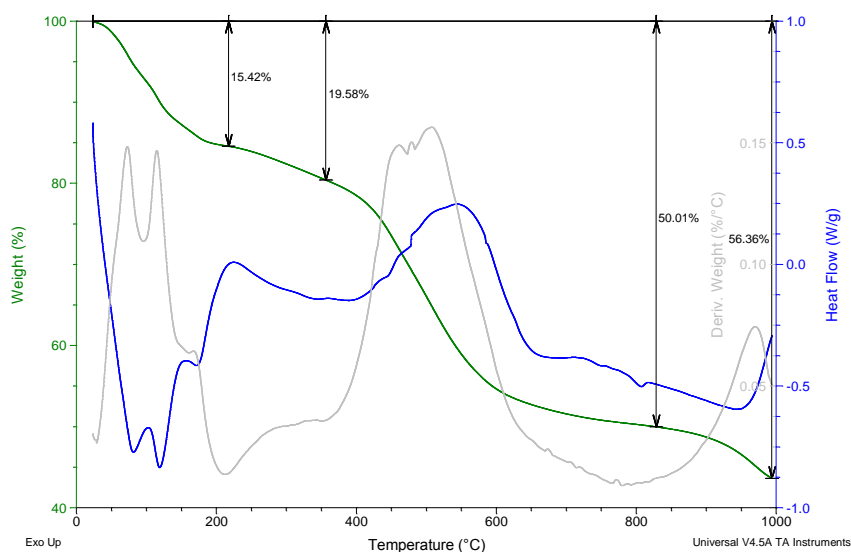
Σχήμα 7.17. Διάγραμμα TGA του υλικού $\{[Ca(CPPA)\cdot(H_2O)_2]\}_n$.

$\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2]\cdot 5H_2O\}_n$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.18, η απώλεια βάρους αρχίζει από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ~ 40 °C. Στους 200 °C η απώλεια βάρους φτάνει στο 15.24 % και αναλογεί στην απομάκρυνση των πέντε μορίων νερού πλέγματος. Το γεγονός ότι η απομάκρυνση των μορίων νερού πλέγματος λαμβάνει χώρα σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες αποτελεί ένδειξη ότι αυτά τα μόρια νερού συγγρατούνται με σχετικώς ασθενείς δυνάμεις (δεσμοί υδρογόνου) μεταξύ τους και με άλλες ομάδες της δομής.

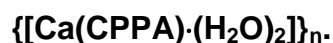
Η απώλεια βάρους συνεχίζεται, και στους ~ 350 °C φτάνει στο 19.58 %. Η επιπλέον απώλεια αντιστοιχεί στα δύο μόρια νερού που βρίσκονται

συναρμοσμένα με το κέντρο Ca. Πέραν των 400 °C λαμβάνει χώρα θερμική αποικοδόμηση του υποκαταστάτη PBDCA.

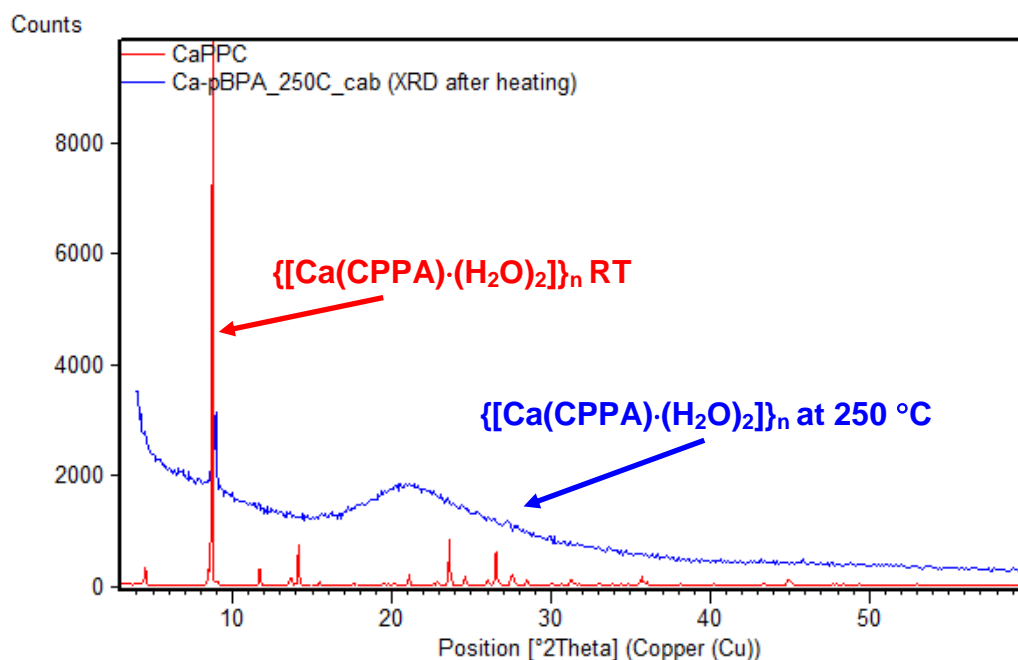


Σχήμα 7.18. Διάγραμμα TGA του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$.

7.3.4. Θερμοπεριθλασιμετρία (Thermodiffraction)



Με βάση το διάγραμμα TGA του υλικού (Σχήμα 7.17) εγείρεται το ερώτημα εάν μετά την απώλεια των δύο συναρμοσμένων στο Ca μορίων νερού στους ~ 250 °C, η ένωση εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Στο Σχήμα 7.19 παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης της ένωσης $\{[Ca(CPPA) \cdot (H_2O)_2]\}_n$ σε θερμοκρασία δωματίου, και συγκριτικά, το διάγραμμα του ίδιου δείγματος το οποίο έχει υποστεί θέρμανση στους 250 °C. Καθίσταται εμφανές, ότι ενώ σε θερμοκρασία δωματίου το δείγμα εμφανίζει υψηλή κρυσταλλικότητα, αυτή χάνεται μετά την απώλεια των δύο μορίων νερού. Επομένως, δεν διεξήχθησαν περαιτέρω πειράματα θερμοπεριθλασιμετρίας σε αυτό το υλικό.

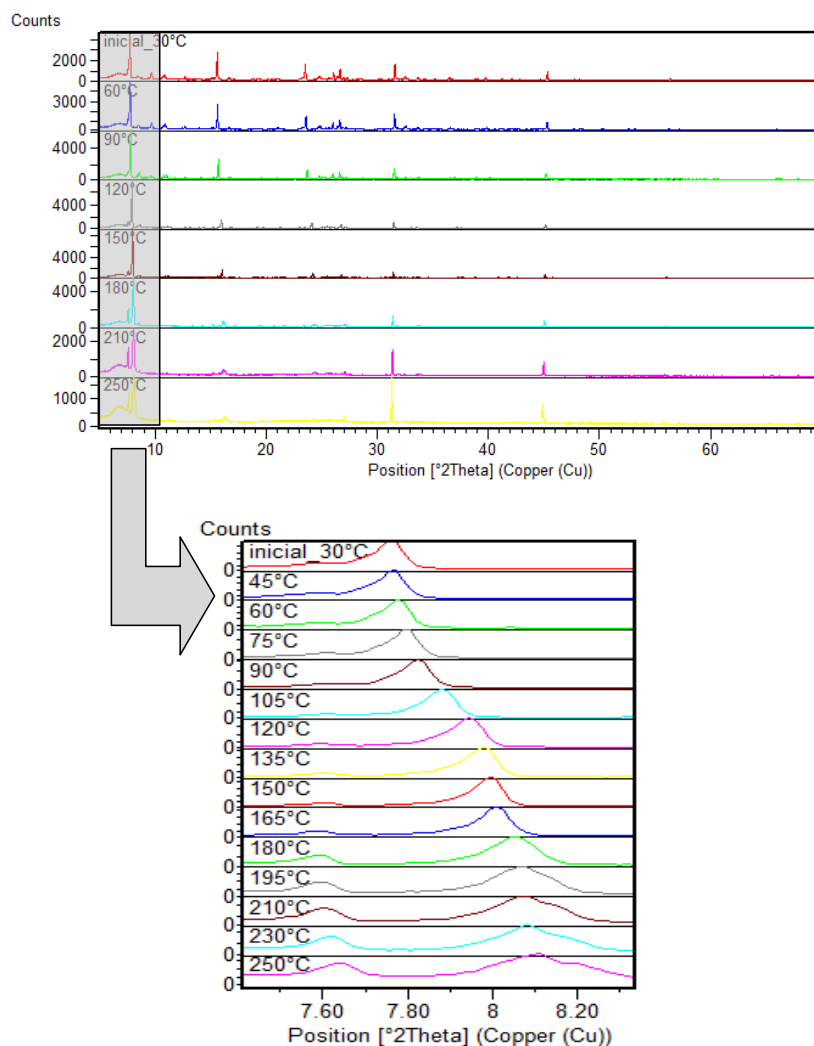


Σχήμα 7.19. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας του υλικού $\{[Ca(CPPA) \cdot (H_2O)_2]\}_n$ σε θερμοκρασία δωματίου και στους 250 °C.

$\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$.

Η ένωση αυτή μελετήθηκε με τη μέθοδο της θερμοπεριθλασιμετρίας. Η μέθοδος αυτή είναι συμπληρωματική της θερμοσταθμικής μεθόδου και μας επιτρέπει την παρακολούθηση απώλειας μορίων διαλύτη (H_2O στη συγκεκριμένη περίπτωση) με ταυτόχρονη διατήρηση (ή μη) της κρυσταλλικότητας του υλικού.

Στο Σχήμα 7.20 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης του $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ στο εύρος θερμοκρασιών 30 – 250 °C. Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι η κρυσταλλικότητα του υλικού διατηρείται σε όλο το εύρος θερμοκρασιών της μελέτης. Άρα η δομή/πλέγμα δεν καταρρέει (collapse) με την απομάκρυνση όχι μόνο των μορίων νερού πλέγματος, αλλά και αυτών που είναι συναρμοσμένων με το Ca.

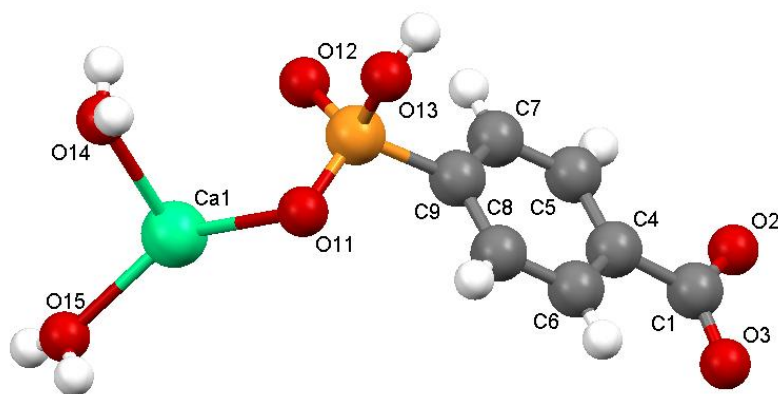


Σχήμα 7.20. Μελέτη θερμοπεριθλασιμετρίας της μετατροπής του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ στο εύρος θερμοκρασιών 30 – 250 °C. Στο κάτω Σχήμα παρουσιάζεται μεγεθυμένη η περιοχή γωνιών 2θ 5 – 8.3°.

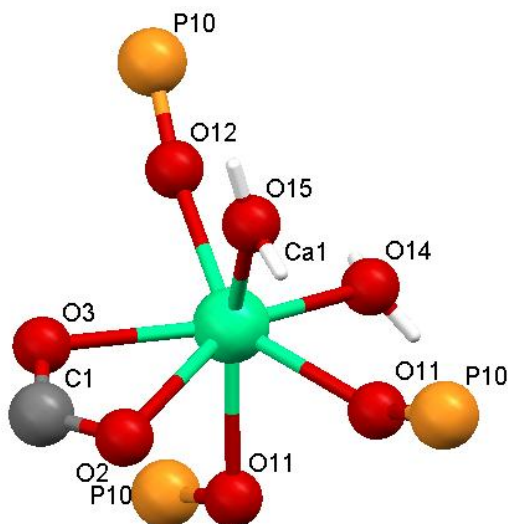
7.3.5. Κρυσταλλικές δομές

$\{[Ca(CPPA) \cdot (H_2O)_2]\}_n$. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$ κρυσταλλώνει σε τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 6.9322(6)$ Å, $b = 7.8982(7)$ Å, $c = 10.6848(9)$ Å, $\alpha = 77.663(4)$ (deg), $\beta = 72.010(4)$ (deg), $\gamma = 74.239(3)$ (deg), $V = 530.08(8)$ Å³, $Z = 2$.

Η δομή της ασύμμετρης μονάδας φαίνεται στο Σχήμα 7.21. Το άτομο Ca είναι συναρμοσμένο με επτά άτομα οξυγόνου, προερχόμενα από από τέσσερα διαφορετικά μόρια CPPA, πιο συγκεκριμένα από δύο από μόρια νερού, τρία από φωσφονικές ομάδες $-\text{PO}_3\text{H}^-$ και δύο από μια καρβοξυλομάδα $-\text{COO}^-$, Σχήμα 7.22. Οι αποστάσεις των δεσμών Ca-O είναι, για τους δεσμούς Ca-O(P) Ca-O(12) 2.323(3) Å, Ca-O(11) 2.410(2) Å, Ca-O(11) 2.427(2) Å, για τους δεσμούς Ca-O(C) Ca-O(2) 2.700(3) Å, Ca-O(3) 2.473(2) Å, για τους δεσμούς Ca-O(H₂O) Ca-O(14) 2.395(3) Å, Ca-O(15) 2.366(3) Å.

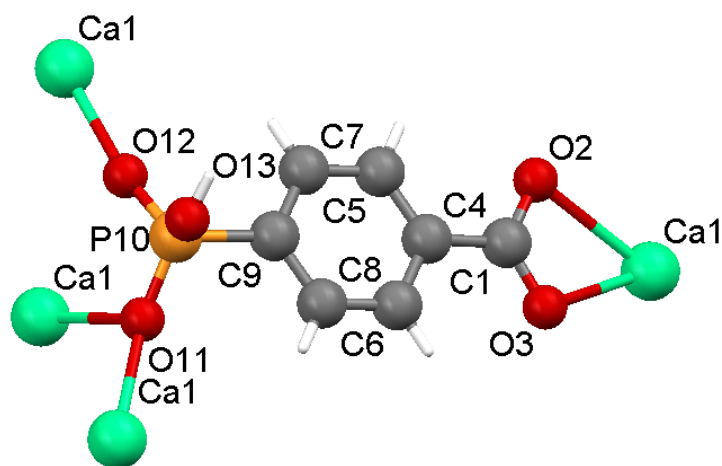


Σχήμα 7.21. Η ασύμμετρη μονάδα για το $\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$.



Σχήμα 7.22. Το επτασυναρμοσμένο άτομο Ca στη δομή του υλικού $\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$. Χάρην απλούστευσης, οι αρωματικοί δακτύλιοι έχουν παραληφθεί.

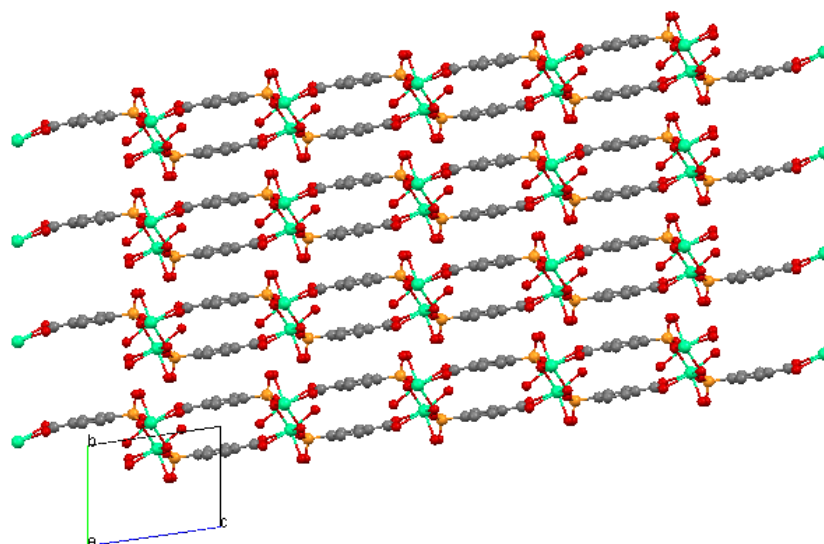
Από το κάθε μόριο CPPA, η φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και η καρβοξυλομάδα είναι αποπρωτονιωμένη. Κάθε μόριο CPPA δρα ως τετραδοντικός υποκαταστάτης, καθώς η φωσφονική ομάδα συναρμόζεται από την P=O και την P-O⁻ ομάδα, με τρία άτομα Ca, ενώ η καρβοξυλομάδα συναρμόζεται από την C=O και την C-O⁻ ομάδα, με ένα άτομο Ca. Η πρωτονιωμένη φωσφονική ομάδα παραμένει μη συναρμοσμένη. Αυτή η διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.23.



Σχήμα 7.23. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη CPPA στη δομή του υλικού $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$.

Είναι χαρακτηριστικό, ότι από τη φωσφονική ομάδα από τη μία (από την P=O ή P-O⁻) πλευρά έχουμε συναρμογή με δύο άτομα Ca, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο μέσα στη δομή, έναν τετραμερή δακτύλιο Ca-O-Ca-O. Δεν μπορούμε να διακρίνουμε αν είναι η ομάδα P=O ή η ομάδα P-O⁻ η οποία συναρμόζεται με αυτά τα δύο άτομα Ca, καθώς το αρνητικό φορτίο απεντοπίζεται πάνω από τις δύο αυτές ομάδες.

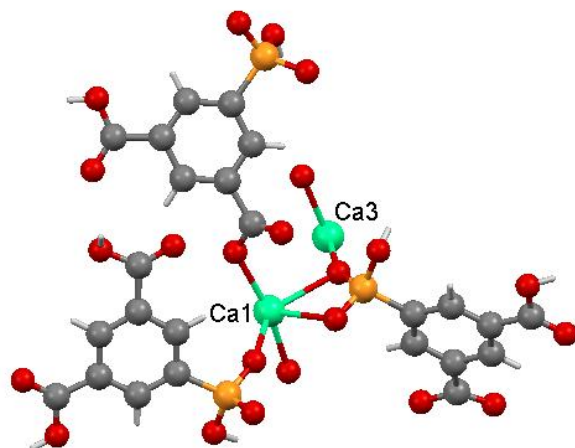
Υπάρχουν δύο μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο συναρμόζονται με το ίδιο κεντρικό άτομο Ca. Αυτός ο τρόπος συναρμογής δημιουργεί μια διπλή φυλλόμορφη δομή 2D, όπως αυτή φαίνεται κατά μήκος του *a* άξονα, Σχήμα 7.24.



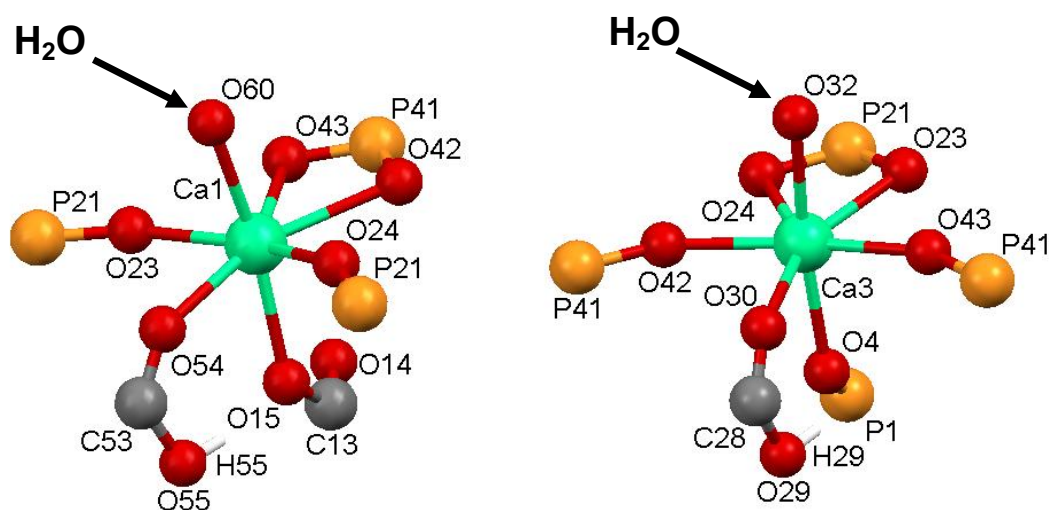
Σχήμα 7.24. Η φυλλόμορφη δομή του $\{[\text{Ca}(\text{CPPA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ όπως φαίνεται κατά μήκος του a άξονα (Ca πράσινο, C γκρι, P πορτοκαλί, O κόκκινο).

$\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ κρυσταλλώνει σε ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα με $Pca2(1)$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 23.078(4) \text{ \AA}$, $b = 6.9420(13) \text{ \AA}$, $c = 22.606(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00 \text{ (deg)}$, $\beta = 90.00 \text{ (deg)}$, $\gamma = 90.00 \text{ (deg)}$, $V = 3621.6(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Η ασύμμετρη μονάδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.25. Τα περιβάλλοντα συναρμογής των δύο διαφορετικών ατόμων Ca παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.26. Το πρώτο άτομο Ca1 είναι συναρμοσμένο με επτά άτομα οξυγόνου, τέσσερα από φωσφονικές ομάδες και δύο από καρβοξυλομάδες (προερχόμενες από πέντε διαφορετικά μόρια PBDCA) και ένα από μόριο νερού. Να σημειωθεί ότι η μία φωσφονική ομάδα (P41) δημιουργεί χηλικό τετραμελή δακτύλιο με το άτομο Ca1. Επίσης, η μία από τις καρβοξυλομάδες (C53) συναρμόζεται με τελικό (terminal) τρόπο με το άτομο Ca1 δια μέσου της καρβονυλικής ομάδας (C=O) (C53-O54), ενώ το τμήμα C-O παραμένει πρωτονιωμένο (C53-O55-H55).



Σχήμα 7.25. Η ασύμμετρη μονάδα για το $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ (Ca πράσινο, C γκρι, P πορτοκαλί, O κόκκινο).



Σχήμα 7.26. Το περιβάλλον συναρμογής των διαφορετικών ατόμων Ca στη δομή του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$. Χάρην απλούστευσης, οι αρωματικοί δακτύλιοι έχουν παραληφθεί. Τα συναρμοσμένα μόρια νερού υποδεικνύονται με βέλος.

Το δεύτερο άτομο Ca3 είναι συναρμοσμένο με επτά άτομα οξυγόνου, πέντε από φωσφονικές ομάδες, ένα από καρβοξυλομάδα ((προερχόμενες από πέντε διαφορετικά μόρια PBDCA) και ένα από μόριο νερού. Να σημειωθεί ότι η μία φωσφονική ομάδα (P21) δημιουργεί χηλικό τετραμελή

δακτύλιο με το άτομο Ca3. Επίσης, η μία από τις καρβοξυλομάδες (C28) συναρμόζεται με τελικό (terminal) τρόπο με το άτομο Ca1 δια μέσου της καρβονυλικής ομάδας (C=O) (C28-O30), ενώ το τμήμα C-O παραμένει πρωτονιωμένο (C28-O29-H29).

Σαν γενική παρατήρηση μπορεί να αναφερθεί ότι τα περιβάλλοντα συναρμογής των δύο κέντρων Ca (Ca1 και Ca3) διαφέρουν μόνο σε ένα σημείο. Στη θέση μιας τελικής καρβοξυλομάδας στο Ca1 (O15-C13-O14), υπάρχει μια τελική φωσφονομάδα στο Ca3 (O4-P1).

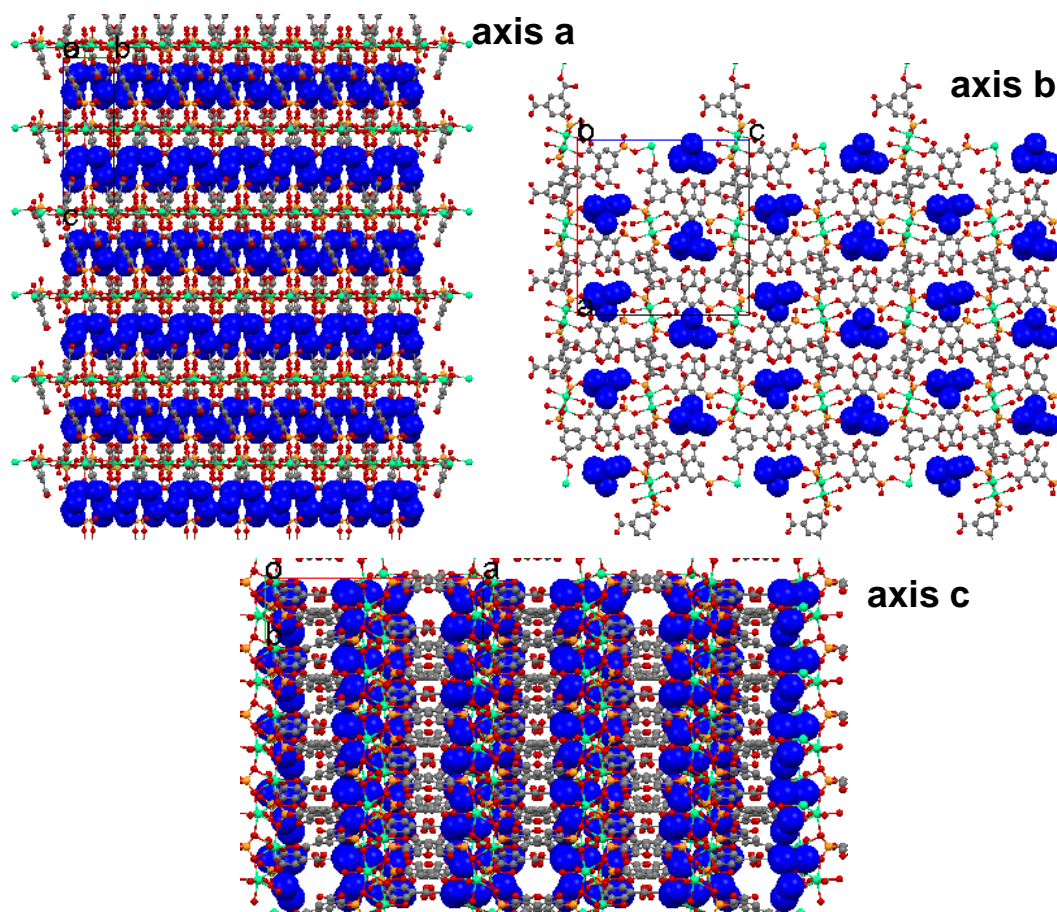
Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Ca-O για το πρώτο κρυσταλλογραφικό άτομο είναι για τους δεσμούς Ca₁-O(P) Ca₁-O₂₄ 2.289(6) Å, Ca₁-O₄₂ 2.514(6) Å, Ca₁-O₄₃ 2.504(6) Å, Ca₁-O₂₃ 2.323(6) Å, για τους δεσμούς Ca-O(C) είναι Ca₁-O₁₅ 2.381(6) Å, Ca₁-O₅₄ 2.406(6) Å, για το δεσμό Ca-O(H₂O) είναι Ca₁-O₆₀ 2.340(7) Å.

Οι αποστάσεις για τους δεσμούς Ca-O για το δεύτερο κρυσταλλογραφικό άτομο είναι για τους δεσμούς Ca₃-O(P) Ca₃-O₄ 2.384(6) Å, Ca₃-O₄₃ 2.304(6) Å, Ca₃-O₄₂ 2.291(6) Å, Ca₃-O₂₄ 2.503(6) Å, Ca₃-O₂₃ 2.467(5) Å, για το δεσμό Ca₃-O(C) είναι Ca₃-O₃₀ 2.428(6) Å, για το δεσμό Ca₃-O(H₂O) είναι Ca₃-O₃₂ 2.368(6) Å.

Υπάρχουν δύο άτομα Ca και τρία μόρια PBDCA καθώς και επτά μόρια H₂O ανά ασύμμετρη μονάδα και τα δύο από αυτά συναρμόζονται με τα κεντρικά άτομα του Ca. Τα άλλα πέντε μόρια H₂O συμπληρώνουν τη δομή του πολυμερούς, με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Και στα τρία μόρια του υποκαταστάτη PBDCA οι φωσφονικές ομάδες είναι μονο-αποπρωτονιωμένες (-PO₃H⁻). Οι καρβοξυλομάδες όμως συμπεριφέρονται με ανομοιόμορφο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα, δύο από τους τρεις υποκαταστάτες PBDCA έχουν συνολικό φορτίο «1-» ο καθένας, και ο τρίτος «2-». Έτσι, το συνολικό αρνητικό φορτίο των οργανικών τμημάτων του υβριδίου είναι «4-», ίσο με το θετικό φορτίο προερχόμενο από τα δύο κατιόντα Ca²⁺, «4+».

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και η τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του υβριδίου $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$. Στο Σχήμα 7.27

παρουσιάζεται η δομή του κατά μήκος των τριών αξόνων *a*, *b* και *c*. Στις εικόνες αυτές παρουσιάζονται τα μόρια νερού του πλέγματος και αυτά που είναι συναρμοσμένα με το Ca ως μεγάλες σφαίρες. Περισσότερα σχόλια θα παρατεθούν στη «Συζήτηση».



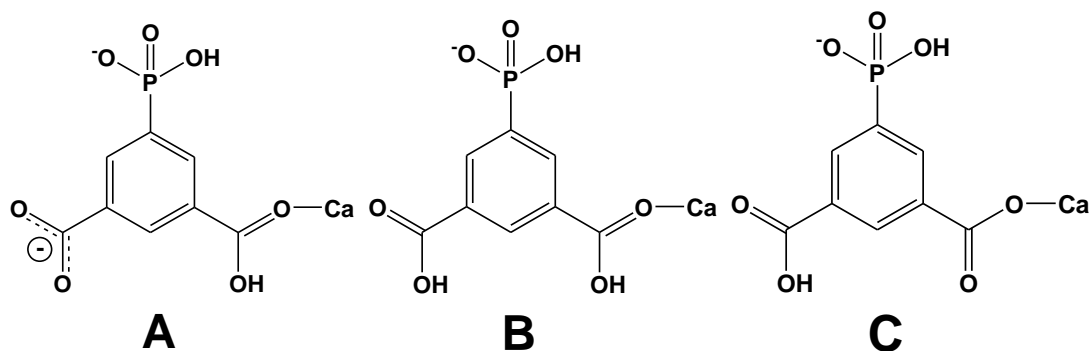
Σχήμα 7.27. Η τρισδιάστατη δομή του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ κατά μήκος των αξόνων *a*, *b* και *c*.

6.4. Συζήτηση

Όπως προαναφέρθηκε, το μεταλλοφωσφονικό πολυμερές $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$ έχει διπλή φυλλόμορφη δομή 2D, σε αντίθεση με ένα παρόμοιο πολυμερές που περιέχει ασβέστιο και τον ίδιο υποκαταστάτη CPPA, $\{Ca(CPPA)_2\}_n$. Η δεύτερη ένωση, δημοσιευμένη από τον Zima και

συνεργάτες¹⁸ είναι άνυδρη. Είναι μια δισδιάστατη 2D δομή με την μονοαποπρωτονιωμένη φωσφονομάδα να συναρμόζεται με το ιόν Ca, δημιουργώντας έτσι την «ανόργανη» Ca/O στοιβάδα. Ταυτόχρονα, η καρβοξυλομάδα παραμένει πρωτονιωμένη και κατευθύνεται προς το εσωτερικό των στοιβάδων. Οι γειτονικές στοιβάδες αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ομάδων –COOH, σχηματίζοντας το «κλασσικό» καρβοξυλικό διμερές. Σε αντίθεση οι καρβοξυλομάδες στην ένωση $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$ είναι αποπρωτονιωμένες, και συναρμολογούνται με ιόντα Ca. Τέλος, μια άλλη βασική διαφορά μεταξύ των δύο δομών είναι ο δομικός ρόλος του υποκαταστάτη CPPA. Στην ένωση $\{Ca(CPPA)_2\}_n$ δρα ως υποστήλωμα (λαμβάνοντας υπ' όψιν τους δεσμούς υδρογόνου) μεταξύ δύο στοιβάδων, ενώ στην ένωση $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$ είναι ενσωματωμένος στο εσωτερικό της στοιβάδας.

Το υβρίδιο $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ παρουσιάζει μια σειρά από ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά. Στην ασύμμετρη μονάδα εντάσσονται τρία διαφορετικά μόρια PBDCA, με διαφορετικούς τρόπους συναρμογής με το Ca, και με διαφορετικούς βαθμούς αποπρωτονίωσης. Αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.28.

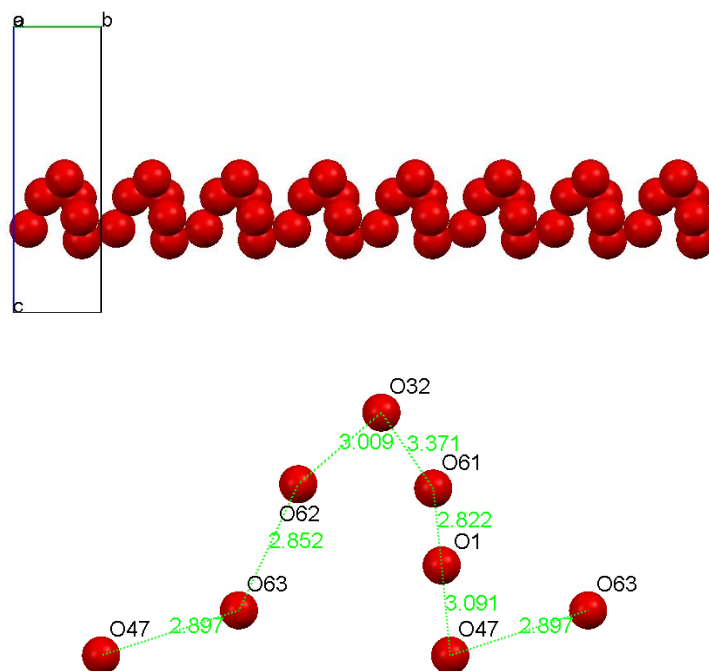


Σχήμα 7.28. Βαθμοί αποπρωτονίωσης και τρόποι συναρμογής με Ca^{2+} των τριών διαφορετικών δακτυλίων PBDCA στη δομή του υβριδίου $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$.

Συγκεκριμένα, στον δακτύλιο A η καρβονυλομάδα (C=O) της πρώτης καρβοξυλομάδας συναρμόζεται με το Ca, ενώ η δεύτερη καρβοξυλομάδα είναι

αποπρωτονιωμένη και συγχρόνως μη συναρμοσμένη. Στον δακτύλιο Β επίσης η καρβονυλομάδα (C=O) της πρώτης καρβοξυλομάδας συναρμόζεται με το Ca, ενώ η δεύτερη καρβοξυλομάδα είναι πρωτονιωμένη και συγχρόνως μη συναρμοσμένη. Τέλος, στον δακτύλιο C μια αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα είναι συναρμοσμένη (με τελικό τρόπο) με το Ca, αλλά όχι δια μέσου της καρβονυλομάδας, ενώ η δεύτερη είναι αδιάστατη και συγχρόνως μη συναρμοσμένη. Να σημειωθεί ότι και στους τρεις δακτυλίους η φωσφονομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη και συναρμοσμένη με το Ca. Συναρμογή της αδιάστατης καρβοξυλομάδας (-COOH) δια μέσου του καρβονυλικού άκρου της (C=O) με μεταλλικό ιόν έχει παρατηρηθεί σε πολυμερές του Ca με το φωσφοκιτρικό ανιόν.²⁶

Η παρουσία πέντε μορίων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα του υβριδίου $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ αξίζει να σχολιαστεί περαιτέρω. Τα μόρια νερού πλέγματος σχηματίζουν μονοδιάστατο κανάλι κατά μήκος του άξονα b, Σχήμα 7.29.



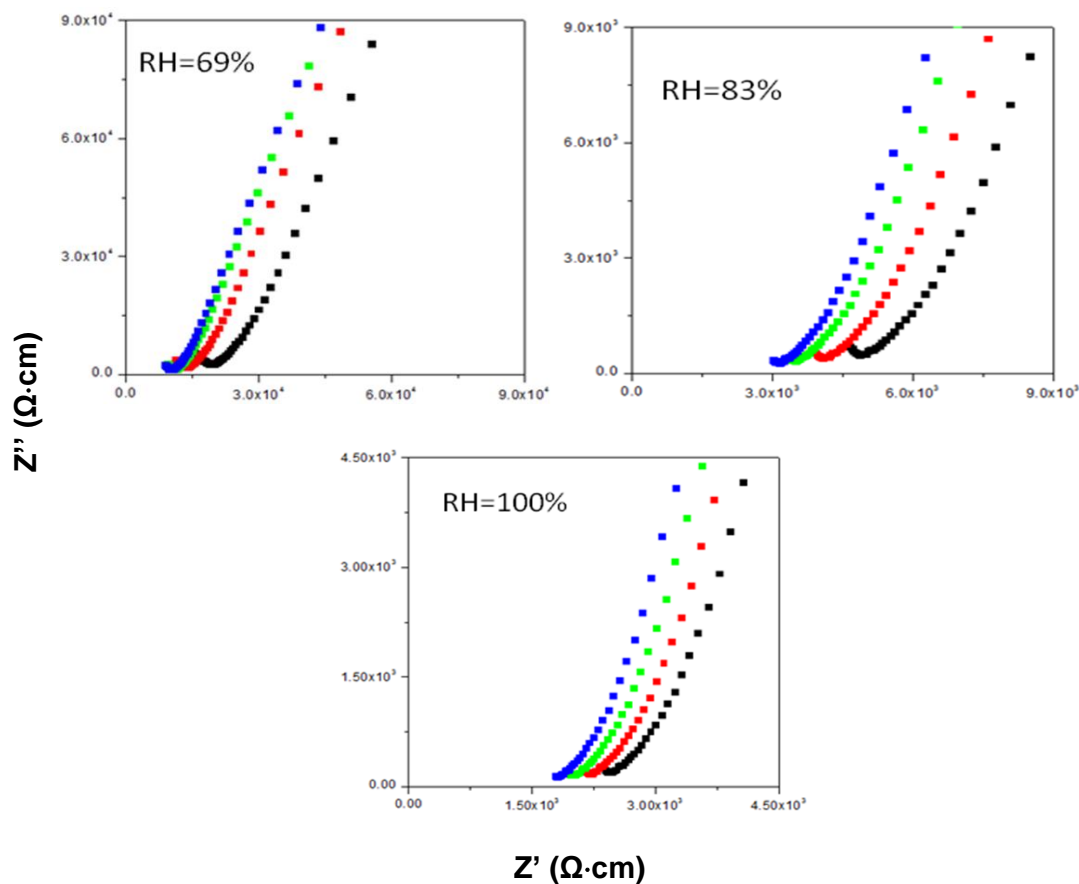
Σχήμα 7.29. Πάνω τμήμα: Τα μόρια νερού που βρίσκονται σε μονοδιάστατο κανάλι κατά μήκος του άξονα b στη δομή του υβριδίου $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$. Κάτω τμήμα: αποστάσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου των μορίων νερού.

Τα μόρια νερού πλέγματος συνδέονται με αυτά που είναι συναρμοσμένα με το Ca, με τα τελευταία να προσανατολίζονται προς το εσωτερικό του καναλιού, δια μέσου δεσμών υδρογόνου. Στο πάνω μέρος του Σχήματος 7.29 έχει απομονωθεί ένα τέτοιο κανάλι, το οποίο παρουσιάζει ελικοειδή δομή. Τα μόρια νερού, όπως προαναφέρθηκε αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου, και οι αποστάσεις μεταξύ τους φαίνονται στο κάτω μέρος του Σχήματος 7.29.

Πρωτονιακή αγωγιμότητα

Το υλικό $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ μελετήθηκε για ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας, καθώς η δομή του περιέχει μονοδιάστατα κανάλια που πληρώνονται με μόρια νερού, τα οποία μπορούν να συμμετέχουν σε ένα μηχανισμό πρωτονιακής αγωγιμότητας. Στο παραπάνω Σχήμα 7.29 παρουσιάστηκε η δομή ενός μονοδιάστατου καναλιού, με τα μόρια του νερού να βρίσκονται σε άμεση γειτονεία, γεγονός που καθιστά το υλικό $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ υποψήφιο για μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας.

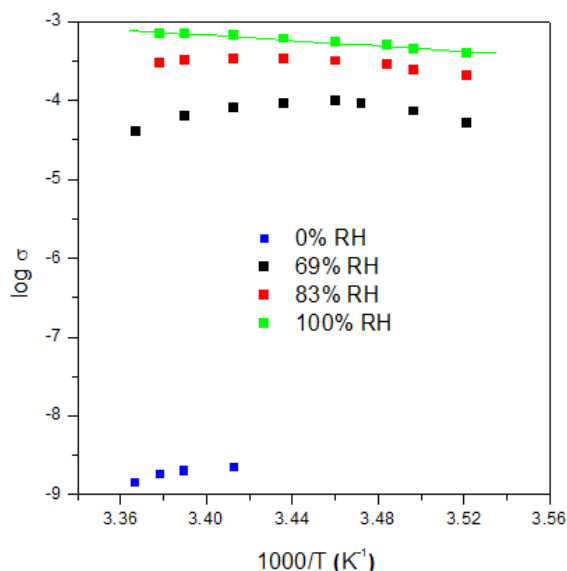
Στο Σχήμα 7.30 παρουσιάζεται το αληθινό (Z') και το φανταστικό (Z'') μέρος από τα δεδομένα εμπέδησης για το υλικό $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ σε τρεις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας (RH = Relative Humidity) 69 %, 83 % και 100 %, και σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, 284 K (11 °C), 286 K (13 °C), 287 K (14 °C), και 289 K (16 °C). Η προσαρμογή (fitting) του ανοδικού μέρους του κυκλικού τόξου Cole-Cole έδωσε τιμή $6.947 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για την πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους 295 K και σε σχετική υγρασία 100 %. Στο ίδιο Σχήμα φαίνεται και η μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 7.31) δείχνει μια γραμμική συμπεριφορά (τουλάχιστον στη σχετική υγρασία 100 %) και ενέργεια ενεργοποίησης 0.336 eV. Αυτή η τιμή βρίσκεται εντός των τιμών που αποδίδονται σε έναν Grotthuss μηχανισμό μεταφοράς, μέσω μορίων νερού (0.1-0.4 eV).²⁷



Σχήμα 7.30. Πραγματικό (Z') και φανταστικό (Z'') μέρος από τα δεδομένα εμπέδησης για το υλικό $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ σε τρεις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας ($RH = \text{Relative Humidity}$) 69 %, 83 % και 100 %, και σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, 284 K (11 °C), 286 K (13 °C), 287 K (14 °C), και 289 K (16 °C).

Η τιμή αυτή πρωτονιακής αγωγιμότητας για το υλικό $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ είναι υψηλή σε σύγκριση με αυτήν άλλων μεταλλοφωσφονικών υλικών. Συγκεκριμένα, για το υλικό $Zr(O_3P(CH_2)_n-COOH)_2$ ($n = 1 - 5$) οι τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας κυμαίνονται από $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για τις άρτιες τιμές του n έως $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για τις περιττές τιμές του n .²⁸ Υπάρχουν βέβαια μεταλλοφωσφονικά υλικά για τα οποία βρέθηκαν υψηλότερες τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας. Για παράδειγμα, το υλικό $Ce(O_3PC_6H_4SO_3H)_2$ η πρωτονιακή αγωγιμότητα βρέθηκε να είναι $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ στους 100 °C και σε σχετική υγρασία 100 %.²⁹ Επίσης, το υλικό $\{La(HDTMP) \cdot 7H_2O\}_n$ (που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6) έδωσε τιμή $\sigma =$

$8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 297 K και σχετική υγρασία 98 %.³⁰ Τέλος, το υλικό $\text{Mg}(\text{ODTMP}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ODTMP = octamethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonate)) έδωσε τιμή $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 292 K και σχετική υγρασία RH ~ 100%.³¹



Σχήμα 7.31. Διαγράμματα Arrhenius για το υλικό $\{[\text{Ca}_2(\text{PBDCA})_2(\text{PBDCA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας (RH = Relative Humidity) 0 %, 69 %, 83 % και 100 %, και σε θερμοκρασία 295 K (22 °C).

6.5. Συμπεράσματα-Προοπτικές

Τα συμπεράσματα του παρόντος Κεφαλαίου μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω σημεία:

- (1) Παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά δύο νέα υλικά με τους υποκαταστάτες CPPA, PBDCA και το ιόν του Ca.
- (2) Το υλικό με τον υποκαταστάτη CPPA παρουσιάζει φυλλόμορφη δομή, ενώ το υλικό με τον υποκαταστάτη PBDCA παρουσιάζει τρισδιάστατη δομή με κανάλια κατά μήκος του b άξονα, τα οποία “γεμίζουν” με τα

συναρμοσμένα στο κεντρικό ιόν Ca μόρια νερού και τα μόρια νερού πλέγματος της δομής.

- (3) Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στα μεταλλοφωσφονικά υλικά είναι εξαιρετικά διαδεδομένοι και συμβάλλουν στην σταθεροποίηση των δομών
- (4) Το υλικό Ca-PBDCA μελετήθηκε ως προς την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Το πολυμερές $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ θα μπορούσε να μελετηθεί ως προς την δυνατότητα απομάκρυνσης των μορίων του νερού (συναρμοσμένων και μη) χωρίς την καταστροφή του πλέγματος του μητρικού υλικού.

6.6. Βιβλιογραφία

- (1) Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.
- (2) Jon, J.; Garczarek, P.; Bialek, M. in *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds. The Royal Society of Chemistry: London **2012**, Chapter 6, p. 170.
- (3) Moedritzer, K.; Irani, R.R. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.
- (4) Carter, R.P. Jr.; Carroll, R.L.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 939.
- (5) Carter, R.P. Jr.; Crutchfield, M.M.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 943.
- (6) Carroll, R.L.; Irani, R.R. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1994.
- (7) Clearfield, A.; Demadis, K.D. *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*, The Royal Society of Chemistry: London **2012**.
- (8) Zang, D.-M.; Cao, D.-K.; Zheng, L.-M. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1920–1923.
- (9) Zima V.; Svoboda J.; Benes L.; Melanova K.; Trchova M.; Ruzicka A. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3155-3161.

- (10) Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Leclaire, A.; Simon, C.; Haelters, J.-P.; Jaffres, P.-A. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 556–559.
- (11) (a) Liao T. B.; Ling Y.; Chen Z. X.; Zhou Y. M.; Weng L. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1100-1102. (b) Deng M.; Ling Y.; Xia B.; Chen Z.; Zhou Y.; Liu X.; Yue B.; He H. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10323-10328.
- (12) Rueff, J.-M.; Perez, O.; Simon, C.; Lorilleux, C.; Couthon-Gourves, H.; Jaffres, P.A. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4262–4268.
- (13) Bauer, S.; Stock, N. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3111–3120.
- (14) Bauer, S.; Stock, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 131-136.
- (15) Rueff, J.-M.; Barrier, N.; Boudin, S.; Dorcet, V.; Caignaert, V.; Boullay, P.; Hix, G.B.; Jaffres, P.-A. *Dalton Trans.* **2009**, 10614–10620.
- (16) Amghouz, Z.; García, J.R.; García-Granda, S.; Clearfield, A.; Rodríguez Fernández, J.; de Pedroc, I.; Blanco, J.A. *J. Alloys Compounds* **2012**, *536S*, S499–S503.
- (17) Medoukali, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2553-2557.
- (18) Svoboda J.; Zima V.; Benes L.; Melanova K.; Vlcek M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9968-9976.
- (19) Zima V.; Svoboda J.; Benes L.; Melanova K.; Trchova M.; Dybai J. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 929-939.
- (20) Svoboda J.; Zima V.; Benes L.; Melanova K.; Trchova M.; Vlcek M. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1533-1542.
- (21) Li J.-T.; Cao D.-K.; Akutagawa T.; Zheng L.-M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8606-8608.
- (22) Konar, S.; Zon, J.; Prosvirin, A.V.; Dunbar, K.R.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5229-5236.
- (23) Zhao, X.-M.; Ma, K.-R.; Zhang, Y.; Yang, X.-J.; Cong, M.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *388*, 33–36.
- (24) Wilk, M. Janczak, J.; Videnova-Adrabska, V. *Acta Cryst.* **2011**, *C67*, m9-m12.
- (25) Prochniak, G.; Zon, J.; Daszkiewicz, M.; Pietraszko, A.; Videnova-Adrabska, V. *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, o434-o436.

- (26) Demadis, K.D.; Sallis, J.D.; Raptis, R.G.; Baran, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10129-10130.
- (27) Colomban P. *Chemistry of Solid State Materials*, Vol. 2, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **1992**.
- (28) Alberti G.; Costantino U.; Casciola M.; Vivani R.; Peraio A. *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 61.
- (29) Jang M. Y.; Park Y. S.; Y. Yamazaki Y. *Electrochemistry* **2003**, *8*, 691.
- (30) Colodrero R. M. P.; Olivera-Pastor P.; Losilla E. R.; Aranda M. A. G.; Leon-Reina L.; Papadaki M; McKinlay A.; Morris R. E.; Demadis K. D.; Cabeza A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4045.
- (31) Colodrero, R.M.P.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E.R.; Alonso, D.H.; Aranda, M.A.G.; Leon-Reina, L.; Rius, J.; Demadis, K.D.; Moreau, B.; Villemin, D.; Rey, F.; Cabeza, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7689–7698.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Συμπεράσματα/Προοπτικές.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, περιγράφηκε η επιτυχής σύνθεση νέων μεταλλοφωσφονικών υλικών, τα οποία χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά, με πληθώρα τεχνικών.

Χρησιμοποιήθηκαν κατιόντα αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, μετάλλων μεταπτώσεως, λανθανιδών, καθώς και τέσσερα είδη φωσφονικών υποκαταστατών, ενός ύδροξυ-καρβοξυφωσφονικού οξέος ΗΡΑΑ, ενός αμινοφωσφονικού οξέος ΗDTMP και δύο αρωματικών καρβοξυφωσφονικών οξέων CPPA, PBDCA.

Τα υλικά (Cu, Mg, Zn, Co)-ΗΡΑΑ παρουσιάζουν ισοδομικότητα, με δομή αλυσίδας 1D. Στα υλικά M-ΗΡΑΑ (M = Mg, Zn) εμφανίζεται επανάληψη της δομής αλυσίδας, η οποία σε χαμηλότερες τιμές pH περιέχει τέσσερα μόρια νερού (τα δύο συναρμοσμένα, τα δύο στο πλέγμα), ενώ σε υψηλότερες τιμές pH περιέχει μόνο δύο συναρμοσμένα μόρια νερού. Ισοδομικά με αυτά είναι και τα υλικά M-ΗΡΑΑ (M = Cu, Co), αλλά οι δομές με δύο μόρια νερού προκύπτουν με θέρμανση των αρχικών υλικών, τα οποία όσον αφορά στο Cu το αρχικό υλικό περιέχει δύο συναρμοσμένα και ένα μόριο νερού πλέγματος, ενώ όσον αφορά στο Co το αρχικό υλικό περιέχει τέσσερα μόρια νερού. Αξίζει να αναφερθεί ότι αυτό το αποτέλεσμα παρατηρείται σε αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς με υδροθερμικές αντιδράσεις λαμβάνονται τα πολυμερή M-ΗΡΑΑ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn) με φυλλόμορφη δομή.

Τα υλικά Ca-ΗΡΑΑ παρουσιάζουν δύο διαφορετικές δομές, φυλλόμορφη για το πρώτο (σύνθεση σε τιμή pH = 2) και δομή συμπλόκου-τριμερούς για το δεύτερο (σύνθεση σε τιμή pH=7.3), με χαρακτηριστικό μια επαναλαμβανόμενη τριμερή δευτερεύουσα δομική μονάδα (secondary building unit, SBU) και στις δύο δομές.

Τα υλικά Ca-ΗΡΑΑ μελετήθηκαν για την αντιδιαβρωτική τους ικανότητα σε δοκίμια χάλυβα. Το σύστημα Ca-ΗΡΑΑ σε τιμή pH = 2, αδυνατεί να προσφέρει αντιδιαβρωτική προστασία, λόγω της ανταλλαγής των ιόντων Ca^{2+}

με αυτά του Fe^{3+} , εξαιτίας της υψηλότερης σταθερότητας του συμπλόκου Fe-HPA σε σχέση με το Ca-HPA . Το σύστημα Ca-HPA σε τιμή $\text{pH}=7.3$ είναι ικανοποιητικός παρεμποδιστής διάβρωσης και είναι το μόνο στη βιβλιογραφία, που έχει πλήρως χαρακτηριστεί συμπεριλαμβανομένης και της μοριακής του δομής.

Η εξερεύνηση της συνθετικής και δομικής χημείας του υποκαταστάτη HPAA με ιόντα αλκαλίων, καθώς στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αντίστοιχες παραπομπές, οδήγησε στη σύνθεση νέων μεταλλοφωσφονικών υλικών τα οποία και χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά και δομικά. Τα τέσσερα υλικά επιδεικνύουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Από τα περιγραφέντα υλικά, το πολυμερές συναρμογής Li-HPAA , $\{[\text{Li}_3(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, συγκεντρώνει μεγάλο ενδιαφέρον, διότι είναι ένας καλός υποψήφιος για μελέτη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αυτό δικαιολογείται με βάση μερικά ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά που συγκεντρώνει: (α) στη δομή του συνυπάρχουν και πρωτόνια και ιόντα λιθίου, (β) χημικές ομάδες που θα μπορούσαν να δράσουν σαν μεταφορείς πρωτονίων (φωσφονικές, υδροξυλομάδες, καρβοξυλικές, νερό) βρίσκονται σε γειτονία μεταξύ τους.

Ακολούθως, περιγράφηκε η σύνθεση και ο φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός του επταένυδρου πολυμερούς La-HDTMP , το οποίο παρουσιάζει υποστηλωμένη δομή ανοικτού πλαισίου με κανάλια κατά μήκος του c άξονα. Μελετήθηκε η δυνατότητα και επετεύχθη η απομάκρυνση των μορίων του νερού χωρίς την καταστροφή του πλέγματος, γεγονός που έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής και δομικού χαρακτηρισμού της ενδιάμεσα ενυδατωμένης μορφής και της άνυδρης μορφής του μητρικού υλικού. Το επταένυδρο υλικό μελετήθηκε ως προς την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας, για την οποία βρέθηκε τιμή υψηλή συγκριτικά με άλλα μεταλλοφωσφονικά. Το άνυδρο υλικό μελετήθηκε ως προς την απορρόφηση αερίων N_2 , CO_2 , NO , με ικανοποιητική την απορρόφηση αερίου NO . Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν πολλά μεταλλοφωσφονικά που να έχουν μελετηθεί για απορρόφηση/αποθήκευση αερίου NO .

Τέλος, περιγράφηκε η σύνθεση και ο φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός των πολυμερών Ca-CPPA , Ca-PBDCA . Για το πρώτο η δομή

είναι φυλλόμορφη, για το δεύτερο η σχηματιζόμενη δομή είναι τρισδιάστατη με κανάλια κατά μήκος του b άξονα. Το υλικό Ca-PBDCA μελετήθηκε ως προς την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας, με τιμή για αυτήν ελαφρά χαμηλότερη από την μετρημένη για το υλικό La-HDTMP. Το πολυμερές $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ θα μπορούσε να μελετηθεί ως προς την δυνατότητα απομάκρυνσης των μορίων του νερού (συναρμωσμένων και μη) χωρίς την καταστροφή του πλέγματος του μητρικού υλικού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πίνακας 1. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Mg(HPA)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

P	Mg	3.203 (4)
P	C1	1.8122 (22)
P	O5	1.5353 (22)
P	O4	1.5549 (22)
P	O6	1.5298 (21)
Mg	P	3.203 (4)
Mg	C2	2.873 (5)
Mg	O6	2.060 (5)
Mg	O1	2.119 (5)
Mg	O2	2.066 (5)
Mg	O3	2.073 (5)
Mg	Ow1	2.141 (6)
Mg	Ow2	2.129 (6)
C1	P	1.8122 (22)
C1	C2	1.5077 (23)
C1	O1	1.4055 (24)
C2	Mg	2.873 (5)
C2	C1	1.5077 (23)
C2	O2	1.2687 (23)
C2	O3	1.2681 (23)
O5	P	1.5353 (22)
O4	P	1.5549 (22)
O6	P	1.5298 (21)
O6	Mg	2.060 (5)
O1	Mg	2.119 (5)
O1	C1	1.4055 (24)
O2	Mg	2.066 (5)
O2	C2	1.2687 (23)
O3	Mg	2.073 (5)
O3	C2	1.2681 (23)
Ow1	Mg	2.141 (6)
Ow2	Mg	2.129 (6)

C1	P	O5	110.33 (22)
C1	P	O4	106.62 (23)
C1	P	O6	108.72 (23)
O5	P	O4	108.47 (23)
O5	P	O6	111.57 (25)
O4	P	O6	111.02 (25)
O6	Mg	O1	91.79 (23)
O6	Mg	O2	169.12 (27)
O6	Mg	O3	91.40 (24)
O6	Mg	Ow1	95.36 (25)
O6	Mg	Ow2	93.18 (22)

O1	Mg	O2	77.34 (21)
O1	Mg	O3	88.44 (25)
O1	Mg	Ow1	169.89 (27)
O1	Mg	Ow2	92.71 (26)
O2	Mg	O3	87.77 (27)
O2	Mg	Ow1	95.35 (23)
O2	Mg	Ow2	87.97 (25)
O3	Mg	Ow1	84.25 (23)
O3	Mg	Ow2	175.23 (28)
Ow1	Mg	Ow2	94.03 (27)
P	C1	C2	111.4 (4)
P	C1	O1	111.19 (27)
C2	C1	O1	109.29 (28)
C1	C2	O2	119.93 (31)
C1	C2	O3	120.65 (33)
O2	C2	O3	119.42 (33)
P	O6	Mg	125.67 (29)
Mg	O1	C1	115.91 (29)
Mg	O2	C2	116.95 (33)
Mg	O3	C2	129.96 (35)

Πίνακας 2. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Mg(HPAA)(H_2O)_2]\}_n$.

Mg1 P1	3.191 (8)
Mg1 O2a	2.055 (11)
Mg1 O6a	2.024 (9)
Mg1 Ow1a	2.144 (11)
Mg1 Ow2a	2.133 (11)
Mg1 O1b	2.171 (10)
Mg1 O2b	2.080 (10)
P1 Mg1	3.191 (8)
P1 O4a	1.536 (4)
P1 O5a	1.550 (4)
P1 O6a	1.529 (4)
P1 C1a	1.817 (4)
O1a C1a	1.397 (5)
O1a Mg2	2.150 (10)
O2a Mg1	2.055 (11)
O2a C2a	1.285 (4)
O3a C2a	1.289 (4)
O3a Mg2	2.051 (10)
O4a P1	1.536 (4)
O5a P1	1.550 (4)
O6a Mg1	2.024 (9)
O6a P1	1.529 (4)
Ow1a Mg1	2.144 (11)
Ow2a Mg1	2.133 (11)
C1a P1	1.817 (4)
C1a O1a	1.397 (5)
C1a C2a	1.514 (4)
C2a O2a	1.285 (4)
C2a O3a	1.289 (4)

C2a C1a	1.514 (4)
Mg2 O1a	2.150 (10)
Mg2 O3a	2.051 (10)
Mg2 P2	3.185 (8)
Mg2 O3b	2.008 (11)
Mg2 O6b	2.087 (10)
Mg2 Ow1b	2.102 (11)
Mg2 Ow2b	2.173 (11)
P2 Mg2	3.185 (8)
P2 O4b	1.535 (4)
P2 O5b	1.553 (4)
P2 O6b	1.521 (4)
P2 C1b	1.807 (4)
O1b Mg1	2.171 (10)
O1b C1b	1.400 (5)
O2b Mg1	2.080 (10)
O2b C2b	1.386 (13)
O3b Mg2	2.008 (11)
O3b C2b	1.255 (11)
O4b P2	1.535 (4)
O5b P2	1.553 (4)
O6b Mg2	2.087 (10)
O6b P2	1.521 (4)
Ow1b Mg2	2.102 (11)
Ow2b Mg2	2.173 (11)
C1b P2	1.807 (4)
C1b O1b	1.400 (5)
C1b C2b	1.505 (5)
C2b O2b	1.386 (13)
C2b O3b	1.255 (11)
C2b C1b	1.505 (5)

O2a Mg1 O6a	91.7 (5)
O2a Mg1 Ow1a	173.3 (6)
O2a Mg1 Ow2a	85.9 (5)
O2a Mg1 O1b	87.4 (5)
O2a Mg1 O2b	84.9 (5)
O6a Mg1 Ow1a	94.4 (4)
O6a Mg1 Ow2a	92.6 (5)
O6a Mg1 O1b	97.8 (4)
O6a Mg1 O2b	170.7 (5)
Ow1a Mg1 Ow2a	96.5 (5)
Ow1a Mg1 O1b	89.1 (4)
Ow1a Mg1 O2b	88.6 (5)
Ow2a Mg1 O1b	167.8 (6)
Ow2a Mg1 O2b	95.8 (4)
O1b Mg1 O2b	73.4 (4)
O4a P1 O5a	109.5 (5)
O4a P1 O6a	113.3 (5)
O4a P1 C1a	108.4 (4)
O5a P1 O6a	110.1 (5)
O5a P1 C1a	108.3 (4)
O6a P1 C1a	107.1 (4)
C1a O1a Mg2	117.7 (5)
Mg1 O2a C2a	129.7 (7)

C2a O3a Mg2	122.0 (6)
Mg1 O6a P1	127.3 (5)
P1 C1a O1a	113.6 (5)
P1 C1a C2a	109.8 (5)
O1a C1a C2a	109.4 (5)
O2a C2a O3a	126.6 (6)
O2a C2a C1a	117.3 (6)
O3a C2a C1a	115.9 (5)
O1a Mg2 O3a	74.6 (4)
O1a Mg2 O3b	91.0 (5)
O1a Mg2 O6b	96.9 (4)
O1a Mg2 Ow1b	85.6 (5)
O1a Mg2 Ow2b	169.1 (5)
O3a Mg2 O3b	82.5 (5)
O3a Mg2 O6b	170.5 (5)
O3a Mg2 Ow1b	91.8 (5)
O3a Mg2 Ow2b	95.2 (4)
O3b Mg2 O6b	93.6 (5)
O3b Mg2 Ow1b	173.9 (6)
O3b Mg2 Ow2b	91.4 (5)
O6b Mg2 Ow1b	91.8 (4)
O6b Mg2 Ow2b	93.6 (5)
Ow1b Mg2 Ow2b	91.0 (5)
O4b P2 O5b	109.4 (4)
O4b P2 O6b	112.1 (5)
O4b P2 C1b	110.1 (4)
O5b P2 O6b	108.4 (5)
O5b P2 C1b	107.2 (4)
O6b P2 C1b	109.5 (4)
Mg1 O1b C1b	119.6 (6)
Mg1 O2b C2b	123.2 (6)
Mg2 O3b C2b	126.6 (8)
Mg2 O6b P2	123.2 (6)
P2 C1b O1b	113.2 (5)
P2 C1b C2b	109.8 (5)
O1b C1b C2b	111.4 (6)
O2b C2b O3b	121.3 (7)
O2b C2b C1b	112.2 (8)
O3b C2b C1b	126.0 (9)

Πίνακας 3. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {[Mg(HPAA)]}_n.

Mg Mg	3.229 (17)
Mg P	3.230 (12)
Mg O6	2.136 (16)
Mg O6	2.232 (16)
Mg O4	2.148 (15)
Mg O3	2.147 (15)
Mg O2	1.961 (14)
Mg O1	2.238 (13)
P Mg	3.230 (12)
P O6	1.544 (4)
P O5	1.541 (4)

P O4	1.542 (4)
P C1	1.834 (4)
O6 Mg	2.136 (16)
O6 Mg	2.232 (16)
O6 P	1.544 (4)
O5 P	1.541 (4)
O4 Mg	2.148 (15)
O4 P	1.542 (4)
C1 P	1.834 (4)
C1 C2	1.501 (4)
C1 O2	2.175 (18)
C1 O1	1.404 (4)
C2 C1	1.501 (4)
C2 O3	1.232 (4)
C2 O2	1.238 (4)
O3 Mg	2.147 (15)
O3 C2	1.232 (4)
O3 O2	2.152 (8)
O2 Mg	1.961 (14)
O2 C1	2.175 (18)
O2 C2	1.238 (4)
O2 O3	2.152 (8)
O1 Mg	2.238 (13)
O1 C1	1.404 (4)

O6 Mg O6	84.7 (5)
O6 Mg O4	92.3 (6)
O6 Mg O3	91.1 (7)
O6 Mg O2	95.9 (7)
O6 Mg O1	166.4 (7)
O6 Mg O4	95.1 (7)
O6 Mg O3	86.9 (7)
O6 Mg O2	166.8 (10)
O6 Mg O1	108.6 (7)
O4 Mg O3	176.2 (9)
O4 Mg O2	98.0 (9)
O4 Mg O1	89.8 (6)
O3 Mg O2	79.9 (10)
O3 Mg O1	86.5 (7)
O2 Mg O1	70.5 (6)
O6 P O5	111.5 (5)
O6 P O4	110.3 (5)
O6 P C1	105.6 (5)
O5 P O4	113.9 (5)
O5 P C1	108.4 (5)
O4 P C1	106.7 (5)
Mg O6 Mg	95.3 (5)
Mg O6 P	121.9 (9)
Mg O6 P	124.7 (7)
Mg O4 P	125.0 (8)
P C1 C2	120.3 (12)
P C1 O1	110.7 (5)
C2 C1 O1	112.6 (6)
C1 C2 O3	126.7 (14)
C1 C2 O2	104.7 (13)

O3	C2	O2	121.2 (9)
Mg	O3	C2	121.6 (11)
Mg	O2	C2	133.0 (10)
Mg	O1	C1	111.7 (7)

**Πίνακας 4. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού
{Ca[(HPAA)(H₂O)₂]**•**H₂O}_n**

Ca1	P1	3.552 (13)
Ca1	P1	3.604 (13)
Ca1	P2	3.532 (13)
Ca1	P2	3.500 (13)
Ca1	O1	2.364 (18)
Ca1	O3	2.387 (19)
Ca1	O5	2.426 (20)
Ca1	O8	2.283 (17)
Ca1	O9	2.275 (17)
Ca1	O11	2.413 (21)
Ca2	C2	3.276 (19)
Ca2	C3	3.286 (18)
Ca2	C4	3.137 (20)
Ca2	O4	2.539 (20)
Ca2	O6	2.233 (20)
Ca2	O10	2.468 (21)
Ca2	O12	2.373 (23)
Ca2	Ow1	2.199 (25)
Ca2	Ow2	2.537 (27)
Ca2	Ow3	2.474 (24)
Ca2	Ow4	2.850 (27)
P1	Ca1	3.604 (13)
P1	Ca1	3.552 (13)
P1	C1	1.843 (8)
P1	O1	1.530 (9)
P1	O2	1.548 (8)
P1	O3	1.512 (8)
P2	Ca1	3.500 (13)
P2	Ca1	3.532 (13)
P2	C3	1.834 (8)
P2	O7	1.529 (8)
P2	O8	1.524 (8)
P2	O9	1.536 (9)
C1	P1	1.843 (8)
C1	C2	1.520 (9)
C1	O4	1.434 (9)
C2	Ca2	3.276 (19)
C2	C1	1.520 (9)
C2	O5	1.285 (9)
C2	O6	1.258 (9)
C3	Ca2	3.286 (18)
C3	P2	1.834 (8)
C3	C4	1.523 (9)
C3	O10	1.406 (9)

C4	Ca2	3.137 (20)
C4	C3	1.523 (9)
C4	O11	1.303 (9)
C4	O12	1.268 (9)
O1	Ca1	2.364 (18)
O1	P1	1.530 (9)
O2	P1	1.548 (8)
O3	Ca1	2.387 (19)
O3	P1	1.512 (8)
O4	Ca2	2.539 (20)
O4	C1	1.434 (9)
O5	Ca1	2.426 (20)
O5	C2	1.285 (9)
O6	Ca2	2.233 (20)
O6	C2	1.258 (9)
O7	P2	1.529 (8)
O8	Ca1	2.283 (17)
O8	P2	1.524 (8)
O9	Ca1	2.275 (17)
O9	P2	1.536 (9)
O10	Ca2	2.468 (21)
O10	C3	1.406 (9)
O11	Ca1	2.413 (21)
O11	C4	1.303 (9)
O12	Ca2	2.373 (23)
O12	C4	1.268 (9)
Ow1	Ca2	2.199 (25)
Ow2	Ca2	2.537 (27)
Ow3	Ca2	2.474 (24)
Ow4	Ca2	2.850 (27)

O1	Ca1	O3	87.8 (6)
O1	Ca1	O5	88.9 (8)
O1	Ca1	O8	77.4 (6)
O1	Ca1	O9	171.5 (8)
O1	Ca1	O11	90.7 (8)
O3	Ca1	O5	79.3 (7)
O3	Ca1	O8	164.9 (8)
O3	Ca1	O9	94.6 (6)
O3	Ca1	O11	102.1 (7)
O5	Ca1	O8	97.2 (7)
O5	Ca1	O9	99.5 (8)
O5	Ca1	O11	178.5 (9)
O8	Ca1	O9	100.5 (7)
O8	Ca1	O11	81.3 (7)
O9	Ca1	O11	80.8 (8)
O4	Ca2	O6	60.8 (6)
O4	Ca2	O10	143.8 (6)
O4	Ca2	O12	144.3 (7)
O4	Ca2	Ow1	103.8 (8)
O4	Ca2	Ow2	76.3 (6)
O4	Ca2	Ow3	85.3 (7)
O4	Ca2	Ow4	78.7 (7)
O6	Ca2	O10	155.3 (7)
O6	Ca2	O12	86.5 (5)

O6	Ca2	Ow1	86.0 (11)
O6	Ca2	Ow2	119.8 (9)
O6	Ca2	Ow3	87.1 (9)
O6	Ca2	Ow4	131.1 (7)
O10	Ca2	O12	69.4 (6)
O10	Ca2	Ow1	87.1 (8)
O10	Ca2	Ow2	77.8 (8)
O10	Ca2	Ow3	93.2 (8)
O10	Ca2	Ow4	69.0 (6)
O12	Ca2	Ow1	86.4 (9)
O12	Ca2	Ow2	137.1 (8)
O12	Ca2	Ow3	78.7 (9)
O12	Ca2	Ow4	119.4 (8)
Ow1	Ca2	Ow2	64.5 (10)
Ow1	Ca2	Ow3	163.9 (10)
Ow1	Ca2	Ow4	132.3 (10)
Ow2	Ca2	Ow3	131.3 (10)
Ow2	Ca2	Ow4	70.3 (5)
Ow3	Ca2	Ow4	61.9 (8)
C1	P1	O1	109.4 (9)
C1	P1	O2	104.4 (7)
C1	P1	O3	108.8 (8)
O1	P1	O2	108.7 (10)
O1	P1	O3	112.3 (8)
O2	P1	O3	112.9 (10)
C3	P2	O7	106.9 (8)
C3	P2	O8	109.3 (8)
C3	P2	O9	107.5 (9)
O7	P2	O8	113.3 (9)
O7	P2	O9	110.3 (10)
O8	P2	O9	109.4 (9)
P1	C1	C2	109.5 (17)
P1	C1	O4	110.6 (10)
C2	C1	O4	106.8 (10)
C1	C2	O5	125.0 (12)
C1	C2	O6	112.4 (11)
O5	C2	O6	122.4 (13)
P2	C3	C4	109.5 (16)
P2	C3	O10	113.3 (10)
C4	C3	O10	113.2 (11)
C3	C4	O11	118.3 (13)
C3	C4	O12	122.0 (13)
O11	C4	O12	117.0 (14)
Ca1	O1	P1	134.3 (11)
Ca1	O3	P1	129.9 (10)
Ca2	O4	C1	120.6 (11)
Ca1	O5	C2	124.1 (14)
Ca2	O6	C2	137.8 (12)
Ca1	O8	P2	132.7 (10)
Ca1	O9	P2	135.0 (11)
Ca2	O10	C3	113.2 (12)
Ca1	O11	C4	132.8 (14)
Ca2	O12	C4	115.6 (13)

Πίνακας 5. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$

Ca1 O1	2.3101 (9)
Ca1 O1	2.3101 (9)
Ca1 O5	2.3149 (8)
Ca1 O5	2.3150 (8)
Ca1 O7	2.3718 (10)
Ca1 O7	2.3718 (10)
Ca1 P1	3.4671 (3)
Ca1 P1	3.4671 (3)
Ca2 O6	2.3824 (9)
Ca2 O11	2.4157 (10)
Ca2 O13	2.4168 (10)
Ca2 O9	2.4202 (10)
Ca2 O10	2.4556 (9)
Ca2 O4	2.4898 (9)
Ca2 O12	2.5388 (10)
Ca2 O8	2.5428 (9)
P1 O1	1.5211 (9)
P1 O3	1.5277 (9)
P1 O2	1.5280 (9)
P1 C1	1.8404 (12)
C1 O4	1.4321 (14)
C1 C2	1.5215 (16)
C1 H1	1.0000
C2 O6	1.2547 (15)
C2 O5	1.2650 (15)
O4 H4	0.82 (2)
O7 H7A	0.83 (2)
O7 H7B	0.82 (3)
O8 H8A	0.88 (2)
O8 H8B	0.83 (2)
O9 H9A	0.82 (2)
O9 H9B	0.81 (2)
O10 H10A	0.86 (2)
O10 H10B	0.87 (2)
O11 H11A	0.83 (2)
O11 H11B	0.83 (2)
O12 H12A	0.79 (3)
O12 H12B	0.85 (2)
O13 H13A	0.77 (2)
O13 H13B	0.79 (2)

O1 Ca1 O1	180.0
O1 Ca1 O5	97.25 (3)
O1 Ca1 O5	82.75 (3)
O1 Ca1 O5	82.75 (3)
O1 Ca1 O5	97.25 (3)
O5 Ca1 O5	180.0
O1 Ca1 O7	88.63 (4)
O1 Ca1 O7	91.37 (4)
O5 Ca1 O7	86.34 (4)
O5 Ca1 O7	93.66 (4)
O1 Ca1 O7	91.37 (4)
O1 Ca1 O7	88.63 (4)

05 Ca1 O7 93.66(4)
 05 Ca1 O7 86.34(4)
 07 Ca1 O7 180.0
 01 Ca1 P1 20.09(2)
 01 Ca1 P1 159.91(2)
 05 Ca1 P1 115.87(2)
 05 Ca1 P1 64.13(2)
 07 Ca1 P1 97.07(3)
 07 Ca1 P1 82.93(3)
 01 Ca1 P1 159.91(2)
 01 Ca1 P1 20.09(2)
 05 Ca1 P1 64.13(2)
 05 Ca1 P1 115.87(2)
 07 Ca1 P1 82.93(3)
 07 Ca1 P1 97.07(3)
 P1 Ca1 P1 180.0
 06 Ca2 O11 98.25(3)
 06 Ca2 O13 92.01(3)
 O11 Ca2 O13 139.79(4)
 06 Ca2 O9 84.53(4)
 O11 Ca2 O9 71.22(4)
 O13 Ca2 O9 148.79(4)
 06 Ca2 O10 149.49(3)
 O11 Ca2 O10 76.30(3)
 O13 Ca2 O10 75.38(3)
 09 Ca2 O10 120.41(4)
 06 Ca2 O4 63.91(3)
 O11 Ca2 O4 143.66(3)
 O13 Ca2 O4 75.12(3)
 09 Ca2 O4 75.54(3)
 O10 Ca2 O4 135.14(3)
 06 Ca2 O12 70.75(4)
 O11 Ca2 O12 72.23(3)
 O13 Ca2 O12 74.83(3)
 09 Ca2 O12 131.78(4)
 O10 Ca2 O12 79.10(3)
 04 Ca2 O12 123.64(3)
 06 Ca2 O8 133.99(3)
 O11 Ca2 O8 115.50(3)
 O13 Ca2 O8 82.04(3)
 09 Ca2 O8 78.36(3)
 O10 Ca2 O8 72.57(3)
 04 Ca2 O8 70.51(3)
 O12 Ca2 O8 147.10(3)
 01 P1 O3 112.54(5)
 01 P1 O2 112.70(5)
 03 P1 O2 111.23(5)
 01 P1 C1 107.76(5)
 03 P1 C1 106.75(5)
 02 P1 C1 105.34(5)
 04 C1 C2 108.16(9)
 04 C1 P1 109.19(8)
 C2 C1 P1 112.72(8)
 04 C1 H1 108.9
 C2 C1 H1 108.9
 P1 C1 H1 108.9
 06 C2 O5 123.96(11)

O6 C2 C1 118.46(10)
 O5 C2 C1 117.58(10)
 P1 O1 Ca1 128.45(5)
 C1 O4 Ca2 121.17(7)
 C1 O4 H4 110.8(13)
 Ca2 O4 H4 127.2(13)
 C2 O5 Ca1 131.87(8)
 C2 O6 Ca2 126.70(8)
 Ca1 O7 H7A 127.9(15)
 Ca1 O7 H7B 124.1(19)
 H7A O7 H7B 107(2)
 Ca2 O8 H8A 114.5(13)
 Ca2 O8 H8B 118.5(12)
 H8A O8 H8B 101.2(18)
 Ca2 O9 H9A 124.0(13)
 Ca2 O9 H9B 119.6(14)
 H9A O9 H9B 109.0(19)
 Ca2 O10 H10A 122.1(13)
 Ca2 O10 H10B 115.7(12)
 H10A O10 H10B 107.8(18)
 Ca2 O11 H11A 124.2(16)
 Ca2 O11 H11B 125.3(14)
 H11A O11 H11B 110(2)
 Ca2 O12 H12A 113.8(19)
 Ca2 O12 H12B 111.8(15)
 H12A O12 H12B 101(2)
 Ca2 O13 H13A 124.1(16)
 Ca2 O13 H13B 115.2(13)
 H13A O13 H13B 112(2)

Πίνακας 6. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {Cu[(HPAA)(H₂O)₂]_n·H₂O}

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

O (8) -H (8B)	0.77 (4)
O (8) -H (8A)	0.72 (4)
O (9) -H (9A)	0.80 (4)
O (9) -H (9B)	0.73 (5)

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

Πίνακας 7. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {Cu(HPA)}_n

Cu	O1	1.994 (4)
Cu	O3	1.988 (4)
Cu	OC2	2.036 (5)
Cu	OC1	2.001 (5)
Cu	OH	2.280 (5)
P	O1	1.510 (4)
P	O2	1.571 (4)
P	O3	1.5262 (33)
P	C1	1.842 (4)

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

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

Πίνακας 8. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[\text{Cu}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$

Cu	O1	2.362 (17)
Cu	O2	1.937 (17)
Cu	O3	2.043 (16)
Cu	O6	1.961 (15)
Cu	Ow1	2.019 (20)
Cu	Ow2	2.367 (17)
P	O4	1.525 (9)
P	O5	1.542 (9)

P	O6	1.511 (9)
P	C1	1.826 (9)
O1	Cu	2.362 (17)
O1	C1	1.385 (10)
O2	Cu	1.937 (17)
O2	C2	1.253 (10)
O3	Cu	2.043 (16)
O3	C2	1.297 (9)
O4	P	1.525 (9)
O5	P	1.542 (9)
O6	Cu	1.961 (15)
O6	P	1.511 (9)
Ow1	Cu	2.019 (20)
Ow2	Cu	2.367 (17)
C1	P	1.826 (9)
C1	O1	1.385 (10)
C1	C2	1.506 (10)
C2	O2	1.253 (10)
C2	O3	1.297 (9)
C2	C1	1.506 (10)

O2	Cu	O3	82.1 (7)
O2	Cu	O6	171.6 (7)
O2	Cu	Ow1	92.3 (8)
O3	Cu	O6	91.6 (7)
O3	Cu	Ow1	174.0 (8)
O6	Cu	Ow1	93.7 (7)
O4	P	O5	109.9 (9)
O4	P	O6	113.3 (9)
O4	P	C1	109.2 (8)
O5	P	O6	111.1 (9)
O5	P	C1	106.5 (8)
O6	P	C1	106.6 (9)
Cu	O2	C2	125.7 (13)
Cu	O3	C2	126.0 (13)
Cu	O6	P	128.7 (10)
P	C1	O1	109.1 (10)
P	C1	C2	107.4 (14)
O1	C1	C2	111.5 (12)
O2	C2	O3	121.8 (14)
O2	C2	C1	118.4 (12)
O3	C2	C1	119.8 (13)

Πίνακας 9. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Zn(HPA A)(H_2O)_2](H_2O)_2\}_n$.

P C1	1.8191 (30)
P O5	1.5341 (28)
P O4	1.5496 (28)
P O6	1.5294 (28)
Zn O6	2.052 (5)

Zn O1	2.158 (6)
Zn O2	2.060 (5)
Zn O3	2.109 (6)
Zn Ow1	2.182 (7)
Zn Ow2	2.136 (8)
C1 P	1.8191 (30)
C1 C2	1.5087 (31)
C1 O1	1.4028 (32)
C2 C1	1.5087 (31)
C2 O2	1.2704 (31)
C2 O3	1.2678 (31)
O5 P	1.5341 (28)
O4 P	1.5496 (28)
O6 P	1.5294 (28)
O6 Zn	2.052 (5)
O1 Zn	2.158 (6)
O1 C1	1.4028 (32)
O2 Zn	2.060 (5)
O2 C2	1.2704 (31)
O3 Zn	2.109 (6)
O3 C2	1.2678 (31)
Ow1 Zn	2.182 (7)
Ow2 Zn	2.136 (8)

C1 P O5	109.42 (31)
C1 P O4	105.72 (30)
C1 P O6	109.29 (28)
O5 P O4	108.42 (29)
O5 P O6	112.17 (32)
O4 P O6	111.59 (33)
O6 Zn O1	92.63 (24)
O6 Zn O2	168.98 (24)
O6 Zn O3	93.26 (25)
O6 Zn Ow1	94.48 (25)
O6 Zn Ow2	92.28 (24)
O1 Zn O2	76.35 (21)
O1 Zn O3	87.43 (26)
O1 Zn Ow1	169.64 (27)
O1 Zn Ow2	91.41 (27)
O2 Zn O3	86.24 (31)
O2 Zn Ow1	96.44 (23)
O2 Zn Ow2	88.15 (28)
O3 Zn Ow1	84.65 (27)
O3 Zn Ow2	174.39 (29)
Ow1 Zn Ow2	95.83 (29)
P C1 C2	112.9 (5)
P C1 O1	110.5 (4)
C2 C1 O1	109.2 (4)
C1 C2 O2	119.6 (4)
C1 C2 O3	121.0 (4)
O2 C2 O3	119.2 (4)
P O6 Zn	124.14 (35)
Zn O1 C1	115.9 (4)
Zn O2 C2	118.6 (4)
Zn O3 C2	127.7 (4)

Πίνακας 10. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Zn(H_2PAA)(H_2O)_2]\}_n$.

Zn O1	2.142 (9)
Zn O2	2.069 (8)
Zn O3	2.104 (8)
Zn O6	2.042 (8)
Zn Ow1	2.044 (11)
Zn Ow2	2.158 (10)
P O4	1.539 (5)
P O5	1.559 (5)
P O6	1.514 (5)
P C1	1.821 (5)
O1 Zn	2.142 (9)
O1 C1	1.394 (5)
O2 Zn	2.069 (8)
O2 C2	1.274 (5)
O3 Zn	2.104 (8)
O3 C2	1.270 (5)
O4 P	1.539 (5)
O5 P	1.559 (5)
O6 Zn	2.042 (8)
O6 P	1.514 (5)
Ow1 Zn	2.044 (11)
Ow2 Zn	2.158 (10)
C1 P	1.821 (5)
C1 O1	1.394 (5)
C1 C2	1.518 (5)
C2 O2	1.274 (5)
C2 O3	1.270 (5)
C2 C1	1.518 (5)

O1 Zn O2	77.50 (28)
O1 Zn O3	90.0 (4)
O1 Zn O6	94.18 (33)
O1 Zn Ow1	84.2 (4)
O1 Zn Ow2	171.9 (4)
O2 Zn O3	87.7 (4)
O2 Zn O6	171.63 (33)
O2 Zn Ow1	89.71 (35)
O2 Zn Ow2	94.78 (32)
O3 Zn O6	91.48 (32)
O3 Zn Ow1	174.0 (5)
O3 Zn Ow2	87.4 (4)
O6 Zn Ow1	90.25 (35)
O6 Zn Ow2	93.51 (33)
Ow1 Zn Ow2	98.2 (5)
O4 P O5	110.1 (4)
O4 P O6	114.3 (5)
O4 P C1	107.4 (5)
O5 P O6	111.1 (5)
O5 P C1	104.6 (4)

O6 P C1	108.8 (5)
Zn O1 C1	115.7 (5)
Zn O2 C2	116.2 (6)
Zn O3 C2	130.4 (7)
Zn O6 P	125.2 (6)
P C1 O1	112.8 (6)
P C1 C2	109.5 (7)
O1 C1 C2	109.3 (6)
O2 C2 O3	121.1 (7)
O2 C2 C1	120.6 (6)
O3 C2 C1	117.9 (7)

Πίνακας 11. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Cd_4(HPA A)_4(H_2O)_6](H_2O)_4\}_n$

C1 O2	1.20 (2)
C1 O1	1.285 (18)
C1 C2	1.54 (2)
C2 O3	1.396 (17)
C2 P4	1.854 (18)
C3 O7	1.18 (2)
C3 O14	1.28 (2)
C3 C4	1.54 (2)
C4 O8	1.444 (19)
C4 P1	1.845 (16)
C5 O17	1.434 (16)
C5 C6	1.514 (19)
C5 P2	1.822 (16)
C6 O18	1.174 (19)
C6 O12	1.29 (2)
C7 O22	1.420 (17)
C7 C8	1.53 (2)
C7 P3	1.826 (16)
C8 O23	1.25 (2)
C8 O27	1.279 (19)
Cd1 O4	2.279 (19)
Cd1 O2	2.296 (12)
Cd1 O7	2.298 (13)
Cd1 O5	2.306 (13)
Cd1 O8	2.309 (12)
Cd1 O3	2.348 (12)
Cd1 O6	2.384 (13)
Cd2 O11	2.232 (10)
Cd2 O13	2.246 (9)
Cd2 O15	2.264 (9)
Cd2 O10	2.267 (10)
Cd2 O12	2.310 (14)
Cd2 O14	2.347 (14)
Cd3 O19	2.228 (8)
Cd3 O21	2.287 (14)
Cd3 O23	2.299 (12)
Cd3 O18	2.348 (7)

Cd3 O17	2.355 (7)
Cd3 O22	2.380 (12)
Cd3 O20	2.381 (13)
Cd4 O28	2.232 (10)
Cd4 O25	2.243 (10)
Cd4 O30	2.284 (10)
Cd4 O26	2.289 (10)
Cd4 O27	2.307 (13)
Cd4 O1	2.330 (12)
O1 Cd4	2.331 (12)
O9 P1	1.562 (11)
O10 P1	1.517 (11)
O10 Cd2	2.267 (9)
O11 P1	1.500 (10)
O12 C6	1.29 (2)
O13 P2	1.487 (10)
O14 C3	1.28 (2)
O15 P2	1.522 (10)
O15 Cd2	2.264 (9)
O16 P2	1.568 (12)
O24 P3	1.554 (11)
O25 P3	1.500 (10)
O25 Cd4	2.243 (10)
O26 P3	1.482 (10)
O28 P4	1.514 (11)
O29 P4	1.568 (11)
O30 P4	1.503 (10)
O30 Cd4	2.284 (10)
P4 C2	1.854 (18)

O2 C1 O1	124.3 (15)
O2 C1 C2	120.7 (13)
O1 C1 C2	114.9 (13)
O3 C2 C1	108.4 (12)
O3 C2 P4	108.4 (11)
C1 C2 P4	114.9 (11)
O7 C3 O14	126.2 (15)
O7 C3 C4	118.8 (15)
O14 C3 C4	114.8 (14)
O8 C4 C3	107.4 (12)
O8 C4 P1	108.3 (11)
C3 C4 P1	113.7 (11)
O17 C5 C6	108.6 (12)
O17 C5 P2	107.8 (10)
C6 C5 P2	114.3 (12)
O18 C6 O12	124.9 (14)
O18 C6 C5	119.5 (14)
O12 C6 C5	115.3 (14)
O22 C7 C8	107.6 (13)
O22 C7 P3	108.1 (10)
C8 C7 P3	114.7 (12)
O23 C8 O27	123.0 (16)
O23 C8 C7	121.1 (13)
O27 C8 C7	115.9 (15)
O4 Cd1 O2	87.8 (8)

04 Cd1 07	85.5 (8)
02 Cd1 07	74.0 (4)
04 Cd1 05	170.7 (7)
02 Cd1 05	100.7 (6)
07 Cd1 05	100.2 (6)
04 Cd1 08	87.3 (7)
02 Cd1 08	141.8 (4)
07 Cd1 08	67.8 (4)
05 Cd1 08	88.1 (5)
04 Cd1 03	102.3 (7)
02 Cd1 03	68.3 (4)
07 Cd1 03	141.0 (4)
05 Cd1 03	77.9 (5)
08 Cd1 03	149.4 (4)
04 Cd1 06	86.1 (7)
02 Cd1 06	142.1 (5)
07 Cd1 06	142.4 (5)
05 Cd1 06	84.9 (5)
08 Cd1 06	75.2 (5)
03 Cd1 06	76.6 (4)
011 Cd2 013	98.0 (3)
011 Cd2 015	162.1 (4)
013 Cd2 015	89.5 (4)
011 Cd2 010	89.2 (4)
013 Cd2 010	162.2 (4)
015 Cd2 010	88.5 (4)
011 Cd2 012	81.8 (4)
013 Cd2 012	104.8 (5)
015 Cd2 012	80.5 (4)
010 Cd2 012	92.2 (5)
011 Cd2 014	105.0 (4)
013 Cd2 014	81.9 (4)
015 Cd2 014	92.1 (4)
010 Cd2 014	80.5 (4)
012 Cd2 014	169.9 (5)
019 Cd3 021	170.7 (4)
019 Cd3 023	87.3 (6)
021 Cd3 023	101.1 (7)
019 Cd3 018	85.6 (3)
021 Cd3 018	100.3 (4)
023 Cd3 018	75.1 (3)
019 Cd3 017	88.2 (3)
021 Cd3 017	87.6 (4)
023 Cd3 017	141.6 (3)
018 Cd3 017	66.50 (19)
019 Cd3 022	101.4 (4)
021 Cd3 022	78.4 (5)
023 Cd3 022	68.0 (4)
018 Cd3 022	141.9 (3)
017 Cd3 022	149.9 (3)
019 Cd3 020	86.9 (4)
021 Cd3 020	84.0 (5)
023 Cd3 020	142.1 (5)
018 Cd3 020	141.4 (4)
017 Cd3 020	75.5 (4)
022 Cd3 020	76.6 (5)
028 Cd4 025	95.6 (4)

O28 Cd4 O30	89.6(4)
O25 Cd4 O30	165.8(4)
O28 Cd4 O26	165.2(4)
O25 Cd4 O26	90.0(4)
O30 Cd4 O26	88.2(4)
O28 Cd4 O27	82.7(4)
O25 Cd4 O27	105.1(5)
O30 Cd4 O27	88.7(4)
O26 Cd4 O27	82.6(4)
O28 Cd4 O1	105.4(4)
O25 Cd4 O1	82.7(4)
O30 Cd4 O1	83.1(4)
O26 Cd4 O1	88.9(4)
O27 Cd4 O1	168.4(5)
C1 O1 Cd4	135.5(10)
C1 O2 Cd1	121.7(11)
C2 O3 Cd1	119.3(9)
C3 O7 Cd1	124.6(11)
C4 O8 Cd1	120.5(8)
P1 O10 Cd2	131.2(6)
P1 O11 Cd2	129.6(6)
C6 O12 Cd2	137.2(10)
P2 O13 Cd2	130.0(6)
C3 O14 Cd2	137.5(10)
P2 O15 Cd2	131.4(6)
C5 O17 Cd3	120.2(7)
C6 O18 Cd3	124.6(9)
C7 O22 Cd3	120.0(9)
C8 O23 Cd3	122.0(11)
P3 O25 Cd4	130.2(6)
P3 O26 Cd4	129.7(6)
C8 O27 Cd4	134.3(11)
P4 O28 Cd4	130.1(6)
P4 O30 Cd4	128.4(6)
O11 P1 O10	115.9(6)
O11 P1 O9	107.3(6)
O10 P1 O9	111.9(6)
O11 P1 C4	106.3(6)
O10 P1 C4	109.7(6)
O9 P1 C4	105.1(8)
O13 P2 O15	117.0(6)
O13 P2 O16	106.7(6)
O15 P2 O16	111.6(6)
O13 P2 C5	105.8(6)
O15 P2 C5	109.1(6)
O16 P2 C5	106.0(8)
O26 P3 O25	116.9(6)
O26 P3 O24	110.0(6)
O25 P3 O24	107.5(6)
O26 P3 C7	109.5(6)
O25 P3 C7	105.5(6)
O24 P3 C7	106.9(7)
O30 P4 O28	115.6(6)
O30 P4 O29	109.4(6)
O28 P4 O29	107.8(6)
O30 P4 C2	111.1(6)
O28 P4 C2	106.7(6)

Πίνακας 12. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού
 $\{[\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]\}_n$

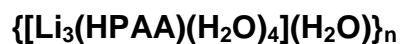
Mn O011	2.101(8)
Mn O007	2.117(8)
Mn O	2.207(9)
Mn O015	2.221(8)
Mn O009	2.225(9)
Mn O022	2.228(9)
Mn02 O006	2.126(9)
Mn02 O023	2.138(9)
Mn02 O3AA	2.143(8)
Mn02 O021	2.162(9)
Mn02 O010	2.257(9)
Mn02 O2AA	2.262(9)
Mn02 Na	3.539(7)
P O2AA	1.505(9)
P O3AA	1.517(9)
P O011	1.514(9)
P C028	1.851(14)
P004 O007	1.507(9)
P004 O006	1.514(10)
P004 O010	1.513(9)
P004 C026	1.850(15)
O010 Mn02	2.257(9)
O011 P	1.514(9)
O1AA C026	1.433(17)
O1AA Na0A	2.488(11)
O016 C	1.276(17)
O016 Na0A	2.549(12)
O0AA C028	1.456(17)
O021 C	1.280(17)
O021 Na	2.557(12)
O023 C0AA	1.287(17)
O023 Na	2.409(11)
O024 Na0A	2.490(12)
O024 Na	2.531(13)
O025 C0AA	1.258(17)
C026 C	1.492(19)
O027 Na0A	2.472(13)
C028 C0AA	1.51(2)
O029 Na0A	2.547(14)
O3AA Mn02	2.143(8)
O4 Na	2.422(12)
O4 Na	2.448(13)
O4AA Na0A	2.842(18)
O12 Na0A	2.486(16)
O5AA Na	2.321(12)
C0AA O025	1.258(17)
C0AA C028	1.51(2)
Na0A O027	2.472(13)

Na O4	2.448 (13)
Na O024	2.531 (13)
Na Na	3.518 (12)

O011 Mn O007	179.2 (3)
O011 Mn O	92.1 (3)
O007 Mn O	87.9 (3)
O011 Mn O015	91.2 (3)
O007 Mn O015	89.5 (3)
O Mn O015	89.8 (3)
O011 Mn O009	88.0 (3)
O007 Mn O009	92.1 (3)
O Mn O009	179.5 (3)
O015 Mn O009	89.7 (3)
O011 Mn O022	88.6 (3)
O007 Mn O022	90.6 (3)
O Mn O022	89.9 (3)
O015 Mn O022	179.7 (3)
O009 Mn O022	90.6 (3)
O006 Mn02 O023	173.1 (3)
O006 Mn02 O3AA	100.9 (4)
O023 Mn02 O3AA	85.9 (3)
O006 Mn02 O021	87.6 (3)
O023 Mn02 O021	85.5 (4)
O3AA Mn02 O021	170.9 (4)
O006 Mn02 O010	83.0 (3)
O023 Mn02 O010	98.3 (3)
O3AA Mn02 O010	87.7 (3)
O021 Mn02 O010	96.5 (3)
O006 Mn02 O2AA	88.3 (3)
O023 Mn02 O2AA	91.7 (3)
O3AA Mn02 O2AA	83.0 (3)
O021 Mn02 O2AA	94.3 (3)
O010 Mn02 O2AA	165.8 (4)
O006 Mn02 Na	131.4 (3)
O023 Mn02 Na	41.7 (3)
O3AA Mn02 Na	125.1 (3)
O021 Mn02 Na	45.8 (3)
O010 Mn02 Na	110.6 (2)
O2AA Mn02 Na	83.5 (2)
O2AA P O3AA	113.0 (5)
O2AA P O011	111.1 (5)
O3AA P O011	111.8 (5)
O2AA P C028	107.7 (6)
O3AA P C028	105.7 (5)
O011 P C028	107.2 (5)
O007 P004 O006	111.5 (5)
O007 P004 O010	111.5 (5)
O006 P004 O010	112.5 (5)
O007 P004 C026	106.9 (5)
O006 P004 C026	106.6 (5)
O010 P004 C026	107.5 (6)
P004 O006 Mn02	130.5 (5)
P004 O007 Mn	138.0 (5)
P004 O010 Mn02	134.7 (5)
P O011 Mn	137.8 (5)

P O2AA Mn02	134.1(5)
C026 O1AA Na0A	114.2(8)
C O016 Na0A	111.7(8)
C O021 Mn02	130.2(9)
C O021 Na	123.4(8)
Mn02 O021 Na	96.8(4)
C0AA O023 Mn02	132.0(9)
C0AA O023 Na	125.0(8)
Mn02 O023 Na	102.1(4)
Na0A O024 Na	138.8(5)
O1AA C026 C	110.7(11)
O1AA C026 P004	109.7(8)
C C026 P004	111.9(10)
O0AA C028 C0AA	109.0(11)
O0AA C028 P	110.5(8)
C0AA C028 P	111.5(10)
P O3AA Mn02	129.8(5)
Na O4 Na	92.5(4)
O016 C O021	123.4(12)
O016 C C026	118.4(12)
O021 C C026	118.2(11)
O025 C0AA O023	123.7(13)
O025 C0AA C028	119.8(13)
O023 C0AA C028	116.5(11)
O027 Na0A O12	139.5(5)
O027 Na0A O024	92.5(4)
O12 Na0A O024	88.1(5)
O027 Na0A O1AA	84.0(4)
O12 Na0A O1AA	136.3(5)
O024 Na0A O1AA	85.0(4)
O027 Na0A O029	93.4(4)
O12 Na0A O029	86.7(5)
O024 Na0A O029	174.1(4)
O1AA Na0A O029	96.8(4)
O027 Na0A O016	145.8(5)
O12 Na0A O016	74.5(5)
O024 Na0A O016	91.7(4)
O1AA Na0A O016	62.7(3)
O029 Na0A O016	84.2(4)
O027 Na0A O4AA	68.2(4)
O12 Na0A O4AA	73.3(5)
O024 Na0A O4AA	109.0(5)
O1AA Na0A O4AA	148.9(5)
O029 Na0A O4AA	72.2(4)
O016 Na0A O4AA	140.8(4)
O5AA Na O4	98.0(4)
O5AA Na O023	86.4(4)
O4 Na O023	175.2(5)
O5AA Na O4	172.6(5)
O4 Na O4	87.5(4)
O023 Na O4	88.3(4)
O5AA Na O024	86.2(4)
O4 Na O024	94.3(5)
O023 Na O024	87.9(4)
O4 Na O024	88.5(4)
O5AA Na O021	90.1(4)
O4 Na O021	106.1(5)

O023 Na O021	71.9(4)
O4 Na O021	93.1(4)
O024 Na O021	159.7(4)
O5AA Na Na	141.8(4)
O4 Na Na	44.0(3)
O023 Na Na	131.7(4)
O4 Na Na	43.5(3)
O024 Na Na	91.9(3)
O021 Na Na	103.2(3)
O5AA Na Mn02	96.0(3)
O4 Na Mn02	140.7(4)
O023 Na Mn02	36.2(2)
O4 Na Mn02	82.6(3)
O024 Na Mn02	123.3(3)
O021 Na Mn02	37.3(2)
Na Na Mn02	116.3(3)



**Πίνακας 14. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού
{[Li₃(HPAA)(H₂O)₄](H₂O)}_n**

P	O1	1.526(6)
P	O2	1.493(6)
P	O3	1.554(7)
P	C1	1.893(7)
P	Li2	3.196(17)
P	Li2	2.958(17)
P	Li3	3.009(17)
O1	P	1.526(6)
O1	Li2	2.090(15)
O1	Li3	1.966(15)
O2	P	1.493(6)
O2	Li2	2.001(15)
O2	Li3	1.967(15)
O3	P	1.554(7)
C1	P	1.893(7)
C1	O4	1.399(8)
C1	C2	1.536(8)
O4	C1	1.399(8)
O4	Li1	2.044(15)
C2	C1	1.536(8)
C2	O5	1.275(8)
C2	O6	1.294(8)
C2	Li1	2.230(18)
O5	C2	1.275(8)
O5	Li1	2.209(14)
O5	Li3	1.949(15)
O6	C2	1.294(8)
O6	Li1	2.073(15)
Li1	O4	2.044(15)

Li1	C2	2.230 (18)
Li1	O5	2.209 (14)
Li1	O6	2.073 (15)
Li1	Ow4	2.099 (16)
Li1	Ow5	2.303 (14)
Li2	P	3.196 (17)
Li2	P	2.958 (17)
Li2	O1	2.090 (15)
Li2	O2	2.001 (15)
Li2	Li3	2.585 (23)
Li2	Li3	3.037 (23)
Li2	Ow1	2.011 (16)
Li2	Ow2	1.986 (15)
Li3	P	3.009 (17)
Li3	O1	1.966 (15)
Li3	O2	1.967 (15)
Li3	O5	1.949 (15)
Li3	Li2	2.585 (23)
Li3	Li2	3.037 (23)
Li3	Ow1	1.944 (15)
Ow1	Li2	2.011 (16)
Ow1	Li3	1.944 (15)
Ow2	Li2	1.986 (15)
Ow4	Li1	2.099 (16)
Ow5	Li1	2.303 (14)

O1	P	O2	115.1 (5)
O1	P	O3	111.7 (5)
O1	P	C1	103.6 (5)
O2	P	O3	113.3 (6)
O2	P	C1	106.1 (5)
O3	P	C1	106.0 (5)
P	O1	Li2	108.8 (7)
P	O1	Li3	139.4 (7)
Li2	O1	Li3	96.9 (7)
P	O2	Li2	131.8 (8)
P	O2	Li3	120.2 (7)
Li2	O2	Li3	81.3 (7)
P	C1	O4	114.1 (7)
P	C1	C2	115.6 (8)
O4	C1	C2	105.7 (7)
C1	O4	Li1	158.9 (8)
C1	C2	O5	115.7 (9)
C1	C2	O6	116.1 (8)
C1	C2	Li1	148.9 (12)
O5	C2	O6	128.0 (10)
O5	C2	Li1	72.4 (7)
O6	C2	Li1	66.0 (7)
C2	O5	Li1	74.2 (8)
C2	O5	Li3	132.9 (10)
Li1	O5	Li3	125.9 (8)
C2	O6	Li1	79.3 (8)
O4	Li1	C2	112.0 (7)
O4	Li1	O5	79.4 (6)
O4	Li1	O6	132.8 (8)

O4	Li1	Ow4	91.8 (7)
O4	Li1	Ow5	115.2 (7)
C2	Li1	O5	33.38 (30)
C2	Li1	O6	34.75 (32)
C2	Li1	Ow4	109.2 (8)
C2	Li1	Ow5	127.7 (8)
O5	Li1	O6	65.2 (5)
O5	Li1	Ow4	118.8 (8)
O5	Li1	Ow5	147.5 (9)
O6	Li1	Ow4	80.0 (7)
O6	Li1	Ow5	111.3 (7)
Ow4	Li1	Ow5	90.8 (6)
O1	Li2	O2	111.0 (8)
O1	Li2	Li3	123.7 (8)
O1	Li2	Li3	40.0 (4)
O1	Li2	Ow1	103.8 (8)
O1	Li2	Ow2	117.0 (8)
O2	Li2	Li3	48.8 (5)
O2	Li2	Li3	87.5 (6)
O2	Li2	Ow1	96.0 (8)
O2	Li2	Ow2	122.8 (9)
Li3	Li2	Li3	83.8 (7)
Li3	Li2	Ow1	48.1 (5)
Li3	Li2	Ow2	116.0 (8)
Li3	Li2	Ow1	74.5 (6)
Li3	Li2	Ow2	149.6 (8)
Ow1	Li2	Ow2	100.9 (8)
O1	Li3	O2	122.7 (10)
O1	Li3	O5	109.0 (9)
O1	Li3	Li2	139.2 (9)
O1	Li3	Li2	43.1 (5)
O1	Li3	Ow1	108.6 (8)
O2	Li3	O5	99.8 (8)
O2	Li3	Li2	49.9 (5)
O2	Li3	Li2	95.6 (8)
O2	Li3	Ow1	99.4 (8)
O5	Li3	Li2	111.8 (8)
O5	Li3	Li2	151.8 (8)
O5	Li3	Ow1	117.7 (10)
Li2	Li3	Li2	96.2 (7)
Li2	Li3	Ow1	50.3 (5)
Li2	Li3	Ow1	82.4 (7)
Li2	Ow1	Li3	81.6 (7)

Πίνακας 15. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Na_2(HPAA)(H_2O)_4]\}_n$

P1 O2	1.490 (4)
P1 O3	1.517 (4)
P1 O4	1.579 (4)

P1 C5	1.831 (5)
P1 Na1	3.454 (2)
Na1 O2	2.348 (5)
Na1 O8	2.373 (4)
Na1 O10	2.408 (5)
Na1 O3	2.433 (4)
Na1 O11	2.436 (5)
Na1 O10	2.506 (5)
Na1 Na1	3.504 (4)
Na2 O6	2.378 (5)
Na2 O12	2.412 (5)
Na2 O9	2.446 (5)
Na2 O9	2.447 (5)
Na2 O12	2.477 (5)
Na2 O13	2.493 (5)
Na2 Na2	4.074 (3)
Na2 Na2	4.074 (3)
O3 Na1	2.433 (4)
O9 C7	1.219 (7)
O9 Na2	2.447 (5)
O12 Na2	2.477 (5)
O10 Na1	2.408 (5)
C5 O6	1.427 (6)
C5 C7	1.529 (7)
O8 C7	1.301 (7)

O2 P1 O3	116.4 (2)
O2 P1 O4	111.2 (2)
O3 P1 O4	105.4 (2)
O2 P1 C5	111.5 (2)
O3 P1 C5	106.8 (2)
O4 P1 C5	104.7 (2)
O2 P1 Na1	32.96 (15)
O3 P1 Na1	140.58 (18)
O4 P1 Na1	109.98 (17)
C5 P1 Na1	80.71 (16)
O2 Na1 O8	84.23 (14)
O2 Na1 O10	90.07 (16)
O8 Na1 O10	172.36 (18)
O2 Na1 O3	97.89 (16)
O8 Na1 O3	82.59 (15)
O10 Na1 O3	93.20 (17)
O2 Na1 O11	159.87 (17)
O8 Na1 O11	103.17 (16)
O10 Na1 O11	83.88 (16)
O3 Na1 O11	101.60 (15)
O2 Na1 O10	83.86 (16)
O8 Na1 O10	95.37 (16)
O10 Na1 O10	89.05 (16)
O3 Na1 O10	177.14 (18)
O11 Na1 O10	76.88 (16)
O2 Na1 P1	20.20 (9)
O8 Na1 P1	64.26 (11)
O10 Na1 P1	110.23 (13)

O3 Na1 P1 97.44(11)
O11 Na1 P1 155.63(13)
O10 Na1 P1 83.41(12)
O2 Na1 Na1 85.66(12)
O8 Na1 Na1 138.41(15)
O10 Na1 Na1 45.66(11)
O3 Na1 Na1 138.83(15)
O11 Na1 Na1 76.38(13)
O10 Na1 Na1 43.39(11)
P1 Na1 Na1 98.95(9)
O6 Na2 O12 96.12(18)
O6 Na2 O9 66.34(15)
O12 Na2 O9 86.68(16)
O6 Na2 O9 91.48(16)
O12 Na2 O9 167.33(17)
O9 Na2 O9 105.70(13)
O6 Na2 O12 88.58(16)
O12 Na2 O12 85.85(12)
O9 Na2 O12 152.86(18)
O9 Na2 O12 84.21(15)
O6 Na2 O13 177.44(18)
O12 Na2 O13 85.18(16)
O9 Na2 O13 115.99(17)
O9 Na2 O13 86.87(15)
O12 Na2 O13 89.32(15)
O6 Na2 Na2 83.13(13)
O12 Na2 Na2 114.50(12)
O9 Na2 Na2 33.64(10)
O9 Na2 Na2 76.43(13)
O12 Na2 Na2 158.67(14)
O13 Na2 Na2 98.35(12)
O6 Na2 Na2 64.49(12)
O12 Na2 Na2 144.69(14)
O9 Na2 Na2 109.11(14)
O9 Na2 Na2 33.62(11)
O12 Na2 Na2 65.54(10)
O13 Na2 Na2 113.26(13)
Na2 Na2 Na2 93.19(9)
P1 O3 Na1 128.7(2)
C7 O9 Na2 114.3(3)
C7 O9 Na2 121.9(4)
Na2 O9 Na2 112.74(17)
Na2 O12 Na2 125.73(19)
P1 O2 Na1 126.8(2)
Na1 O10 Na1 90.95(16)
O6 C5 C7 108.4(4)
O6 C5 P1 109.8(3)
C7 C5 P1 111.4(3)
C7 O8 Na1 132.5(3)
O9 C7 O8 124.2(5)
O9 C7 C5 121.2(5)
O8 C7 C5 114.6(5)
C5 O6 Na2 118.1(3)

Πίνακας 16. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $[[K_4(H_2O)_2(H_2O)_4]]_n$

K1 O8	2.737 (4)
K1 O16	2.746 (4)
K1 O2	2.810 (3)
K1 O1	2.860 (4)
K1 O7	2.907 (3)
K1 O5	2.961 (4)
K1 O17	2.985 (4)
K1 O4	3.069 (4)
K1 O16	3.253 (4)
K1 C6	3.421 (5)
K1 K2	3.9781 (16)
K1 K4	4.1056 (17)
K2 O11	2.687 (3)
K2 O1	2.704 (4)
K2 O12	2.727 (3)
K2 O2	2.785 (3)
K2 O13	2.869 (4)
K2 O14	2.942 (4)
K2 O4	2.993 (3)
K2 P1	3.8043 (16)
K2 P2	3.8665 (17)
K2 K3	3.9839 (17)
K2 K3	4.6457 (15)
K3 O3	2.704 (3)
K3 O11	2.745 (4)
K3 O6	2.794 (4)
K3 O12	2.794 (3)
K3 O15	2.819 (4)
K3 O18	2.874 (4)
K3 O13	3.019 (3)
K3 O14	3.408 (4)
K3 C14	3.437 (5)
K3 C16	3.511 (5)
K3 P2	3.6586 (19)
K3 P2	3.8659 (17)
K4 O16	2.780 (4)
K4 O5	2.839 (4)
K4 O18	2.860 (4)
K4 O7	2.875 (4)
K4 O17	2.888 (3)
K4 O3	2.904 (4)
K4 O6	2.961 (3)
K4 O8	3.015 (4)
K4 O17	3.038 (4)
K4 C16	3.371 (5)
K4 C4	3.514 (5)
K4 C6	3.530 (5)
C4 O5	1.419 (6)
C4 C6	1.541 (7)
C4 P1	1.847 (5)
C4 H4	1.0000

O17 K4	2.888 (3)
O17 K4	3.038 (4)
O1 C16	1.263 (6)
P1 O2	1.495 (3)
P1 O3	1.507 (4)
P1 O4	1.589 (3)
P1 K2	3.8045 (16)
O2 K2	2.786 (3)
O2 K1	2.810 (3)
O4 K2	2.993 (3)
O4 K1	3.069 (4)
O5 K1	2.961 (4)
O5 H5	0.82 (5)
O8 C6	1.280 (6)
O8 K1	2.737 (4)
O8 K4	3.015 (4)
O7 C6	1.247 (6)
O7 K1	2.907 (3)
C6 K1	3.421 (5)
O6 C14	1.436 (6)
O6 K3	2.794 (4)
O6 K4	2.961 (3)
O6 H6	1.14 (9)
O16 K4	2.779 (4)
O16 K1	3.253 (4)
O11 P2	1.493 (4)
P2 O12	1.499 (3)
P2 O13	1.585 (3)
P2 C14	1.838 (5)
P2 K3	3.8658 (17)
P2 K2	3.8665 (17)
O12 K2	2.727 (3)
O12 K3	2.794 (3)
O13 K2	2.869 (4)
O13 K3	3.019 (3)
O14 K2	2.942 (4)
O18 C16	1.248 (6)
O18 K4	2.860 (3)
O18 K3	2.874 (4)
C14 C16	1.524 (6)
C14 P2	1.838 (5)
C14 K3	3.437 (5)
C14 H14	1.0000
C16 K4	3.371 (5)
C16 K3	3.511 (5)

O8 K1 O16	112.84 (11)
O8 K1 O2	70.72 (10)
O16 K1 O2	140.11 (11)
O8 K1 O1	136.59 (12)
O16 K1 O1	77.64 (11)
O2 K1 O1	75.59 (10)
O8 K1 O7	71.94 (10)
O16 K1 O7	125.64 (11)
O2 K1 O7	93.83 (9)
O1 K1 O7	137.73 (11)

O8 K1 O5	90.51(11)
O16 K1 O5	72.14(11)
O2 K1 O5	146.70(10)
O1 K1 O5	131.53(11)
O7 K1 O5	53.51(10)
O8 K1 O17	154.18(12)
O16 K1 O17	77.69(11)
O2 K1 O17	117.20(11)
O1 K1 O17	67.36(11)
O7 K1 O17	82.76(10)
O5 K1 O17	69.74(11)
O8 K1 O4	68.21(10)
O16 K1 O4	71.20(10)
O2 K1 O4	74.33(9)
O1 K1 O4	77.00(10)
O7 K1 O4	140.14(11)
O5 K1 O4	124.88(10)
O17 K1 O4	136.71(11)
O8 K1 O16	93.03(10)
O16 K1 O16	152.89(15)
O2 K1 O16	54.88(10)
O1 K1 O16	89.29(10)
O7 K1 O16	53.41(9)
O5 K1 O16	100.85(10)
O17 K1 O16	75.36(10)
O4 K1 O16	129.21(10)
O8 K1 C6	91.42(11)
O16 K1 C6	111.91(12)
O2 K1 C6	107.60(11)
O1 K1 C6	124.94(11)
O7 K1 C6	20.76(11)
O5 K1 C6	43.77(11)
O17 K1 C6	62.85(11)
O4 K1 C6	158.03(11)
O16 K1 C6	57.10(10)
O8 K1 K2	93.83(8)
O16 K1 K2	96.48(8)
O2 K1 K2	44.44(7)
O1 K1 K2	42.82(8)
O7 K1 K2	137.88(7)
O5 K1 K2	168.62(8)
O17 K1 K2	108.77(9)
O4 K1 K2	48.17(6)
O16 K1 K2	89.44(7)
C6 K1 K2	146.38(9)
O8 K1 K4	47.25(7)
O16 K1 K4	97.06(8)
O2 K1 K4	109.98(7)
O1 K1 K4	174.35(8)
O7 K1 K4	44.44(7)
O5 K1 K4	43.74(8)
O17 K1 K4	109.83(9)
O4 K1 K4	103.31(7)
O16 K1 K4	94.74(7)
C6 K1 K4	55.04(8)
K2 K1 K4	140.97(3)
O11 K2 O1	141.73(11)

O11 K2 O12 77.57(11)
 O1 K2 O12 73.04(10)
 O11 K2 O2 127.79(11)
 O1 K2 O2 78.52(10)
 O12 K2 O2 151.57(12)
 O11 K2 O13 74.97(10)
 O1 K2 O13 74.76(10)
 O12 K2 O13 76.49(10)
 O2 K2 O13 96.42(10)
 O11 K2 O14 86.74(10)
 O1 K2 O14 130.19(10)
 O12 K2 O14 124.01(11)
 O2 K2 O14 75.27(11)
 O13 K2 O14 149.20(10)
 O11 K2 O4 128.37(11)
 O1 K2 O4 80.67(11)
 O12 K2 O4 98.96(10)
 O2 K2 O4 75.89(9)
 O13 K2 O4 155.29(12)
 O14 K2 O4 52.28(10)
 O11 K2 P1 110.94(8)
 O1 K2 P1 97.88(8)
 O12 K2 P1 170.90(8)
 O2 K2 P1 19.36(7)
 O13 K2 P1 102.12(7)
 O14 K2 P1 61.27(7)
 O4 K2 P1 78.48(7)
 O11 K2 P2 94.79(8)
 O1 K2 P2 57.07(7)
 O12 K2 P2 17.26(7)
 O2 K2 P2 135.03(8)
 O13 K2 P2 79.69(7)
 O14 K2 P2 127.18(7)
 O4 K2 P2 89.24(7)
 P1 K2 P2 153.89(4)
 O11 K2 K1 171.57(8)
 O1 K2 K1 45.95(7)
 O12 K2 K1 110.59(8)
 O2 K2 K1 44.93(7)
 O13 K2 K1 108.43(7)
 O14 K2 K1 86.80(8)
 O4 K2 K1 49.82(7)
 P1 K2 K1 61.05(3)
 P2 K2 K1 93.43(3)
 O11 K2 K3 43.40(8)
 O1 K2 K3 98.49(8)
 O12 K2 K3 44.49(7)
 O2 K2 K3 143.75(8)
 O13 K2 K3 49.03(7)
 O14 K2 K3 127.05(8)
 O4 K2 K3 139.84(7)
 P1 K2 K3 140.37(4)
 P2 K2 K3 58.98(3)
 K1 K2 K3 144.43(3)
 O11 K2 K3 58.24(8)
 O1 K2 K3 150.51(8)
 O12 K2 K3 134.65(8)

O2 K2 K3 73.37(7)
 O13 K2 K3 99.47(7)
 O14 K2 K3 49.75(7)
 O4 K2 K3 100.64(8)
 P1 K2 K3 54.38(3)
 P2 K2 K3 151.60(4)
 K1 K2 K3 113.34(3)
 K3 K2 K3 98.88(2)
 O3 K3 O11 149.96(12)
 O3 K3 O6 83.64(10)
 O11 K3 O6 68.36(10)
 O3 K3 O12 125.45(10)
 O11 K3 O12 75.48(10)
 O6 K3 O12 107.63(10)
 O3 K3 O15 89.22(11)
 O11 K3 O15 119.94(11)
 O6 K3 O15 169.54(11)
 O12 K3 O15 70.51(10)
 O3 K3 O18 78.96(10)
 O11 K3 O18 76.23(10)
 O6 K3 O18 55.15(10)
 O12 K3 O18 151.03(12)
 O15 K3 O18 130.84(10)
 O3 K3 O13 131.32(11)
 O11 K3 O13 71.72(10)
 O6 K3 O13 138.18(11)
 O12 K3 O13 73.07(9)
 O15 K3 O13 51.85(10)
 O18 K3 O13 103.65(10)
 O3 K3 O14 67.00(9)
 O11 K3 O14 108.20(10)
 O6 K3 O14 103.57(10)
 O12 K3 O14 147.36(10)
 O15 K3 O14 80.46(10)
 O18 K3 O14 50.89(9)
 O13 K3 O14 77.43(9)
 O3 K3 C14 99.84(11)
 O11 K3 C14 50.18(11)
 O6 K3 C14 23.91(10)
 O12 K3 C14 111.03(11)
 O15 K3 C14 166.55(11)
 O18 K3 C14 43.19(10)
 O13 K3 C14 115.12(11)
 O14 K3 C14 93.87(10)
 O3 K3 C16 93.10(11)
 O11 K3 C16 59.17(10)
 O6 K3 C16 43.20(11)
 O12 K3 C16 131.96(12)
 O15 K3 C16 145.37(11)
 O18 K3 C16 19.46(11)
 O13 K3 C16 104.20(10)
 O14 K3 C16 68.86(10)
 C14 K3 C16 25.32(11)
 O3 K3 P2 129.23(9)
 O11 K3 P2 21.49(7)
 O6 K3 P2 46.91(7)
 O12 K3 P2 86.56(8)

O15 K3 P2	141.36(9)
O18 K3 P2	64.64(8)
O13 K3 P2	92.44(8)
O14 K3 P2	108.57(7)
C14 K3 P2	29.82(8)
C16 K3 P2	45.40(8)
O3 K3 P2	108.65(8)
O11 K3 P2	93.83(7)
O6 K3 P2	116.17(8)
O12 K3 P2	18.36(7)
O15 K3 P2	59.08(7)
O18 K3 P2	168.58(9)
O13 K3 P2	78.01(7)
O14 K3 P2	139.53(8)
C14 K3 P2	125.72(8)
C16 K3 P2	149.13(9)
P2 K3 P2	104.13(4)
O16 K4 O5	144.47(11)
O16 K4 O18	83.37(11)
O5 K4 O18	105.43(11)
O16 K4 O7	126.87(11)
O5 K4 O7	55.08(10)
O18 K4 O7	149.11(11)
O16 K4 O17	84.69(12)
O5 K4 O17	112.58(11)
O18 K4 O17	129.10(11)
O7 K4 O17	57.97(10)
O16 K4 O3	148.08(11)
O5 K4 O3	65.92(10)
O18 K4 O3	76.01(10)
O7 K4 O3	73.95(9)
O17 K4 O3	89.65(11)
O16 K4 O6	70.77(10)
O5 K4 O6	141.90(11)
O18 K4 O6	53.58(9)
O7 K4 O6	124.65(10)
O17 K4 O6	75.77(10)
O3 K4 O6	77.39(10)
O16 K4 O8	66.23(10)
O5 K4 O8	87.51(10)
O18 K4 O8	139.80(11)
O7 K4 O8	68.53(9)
O17 K4 O8	75.55(10)
O3 K4 O8	142.03(10)
O6 K4 O8	129.73(10)
O16 K4 O17	76.29(11)
O5 K4 O17	80.38(11)
O18 K4 O17	56.37(10)
O7 K4 O17	129.91(11)
O17 K4 O17	159.63(16)
O3 K4 O17	110.36(10)
O6 K4 O17	104.17(11)
O8 K4 O17	89.95(10)
O16 K4 C16	63.02(11)
O5 K4 C16	125.07(12)
O18 K4 C16	21.14(11)
O7 K4 C16	165.25(12)

O17 K4 C16 117.35(12)
 O3 K4 C16 92.54(11)
 O6 K4 C16 44.26(10)
 O8 K4 C16 125.37(11)
 O17 K4 C16 59.92(11)
 O16 K4 C4 162.88(12)
 O5 K4 C4 22.79(10)
 O18 K4 C4 109.51(11)
 O7 K4 C4 42.78(10)
 O17 K4 C4 94.97(11)
 O3 K4 C4 48.87(10)
 O6 K4 C4 125.80(11)
 O8 K4 C4 97.05(10)
 O17 K4 C4 101.04(11)
 C16 K4 C4 130.61(12)
 O16 K4 C6 146.05(11)
 O5 K4 C6 42.91(11)
 O18 K4 C6 130.26(11)
 O7 K4 C6 19.18(10)
 O17 K4 C6 70.50(12)
 O3 K4 C6 57.14(10)
 O6 K4 C6 122.03(10)
 O8 K4 C6 84.90(10)
 O17 K4 C6 123.15(12)
 C16 K4 C6 149.43(12)
 C4 K4 C6 25.26(11)
 O5 C4 C6 109.4(4)
 O5 C4 P1 109.8(3)
 C6 C4 P1 108.7(3)
 O5 C4 K4 50.8(2)
 C6 C4 K4 78.0(3)
 P1 C4 K4 84.06(18)
 O5 C4 H4 109.6
 C6 C4 H4 109.6
 P1 C4 H4 109.6
 K4 C4 H4 160.0
 K4 O17 K1 101.87(12)
 K4 O17 K4 159.63(16)
 K1 O17 K4 96.75(11)
 C16 O1 K2 133.0(3)
 C16 O1 K1 113.4(3)
 K2 O1 K1 91.23(11)
 O2 P1 O3 117.79(19)
 O2 P1 O4 108.5(2)
 O3 P1 O4 109.95(19)
 O2 P1 C4 109.0(2)
 O3 P1 C4 107.5(2)
 O4 P1 C4 103.11(19)
 O2 P1 K4 147.99(15)
 O3 P1 K4 43.84(13)
 O4 P1 K4 103.17(14)
 C4 P1 K4 67.00(17)
 O2 P1 K2 38.12(13)
 O3 P1 K2 81.16(13)
 O4 P1 K2 115.56(13)
 C4 P1 K2 134.85(15)
 K4 P1 K2 121.43(4)

P1 O3 K3	136.24(19)
P1 O3 K4	115.10(17)
K3 O3 K4	95.69(12)
P1 O2 K2	122.52(18)
P1 O2 K1	131.02(17)
K2 O2 K1	90.63(10)
P1 O4 K2	141.11(17)
P1 O4 K1	123.62(17)
K2 O4 K1	82.01(9)
C4 O5 K4	106.4(3)
C4 O5 K1	107.1(3)
K4 O5 K1	90.10(11)
C6 O8 K1	134.8(3)
C6 O8 K4	111.4(3)
K1 O8 K4	90.94(11)
C6 O7 K4	111.6(3)
C6 O7 K1	103.5(3)
K4 O7 K1	90.49(10)
O7 C6 O8	124.0(5)
O7 C6 C4	118.8(4)
O8 C6 C4	117.2(4)
O7 C6 K1	55.7(2)
O8 C6 K1	128.7(3)
C4 C6 K1	85.6(2)
O7 C6 K4	49.2(2)
O8 C6 K4	153.1(3)
C4 C6 K4	76.8(3)
K1 C6 K4	72.38(10)
C14 O6 K3	104.0(3)
C14 O6 K4	106.5(2)
K3 O6 K4	92.52(11)
C14 O6 H6	138(6)
K3 O6 H6	106(5)
K4 O6 H6	101(4)
K1 O16 K4	109.15(13)
K1 O16 K1	152.89(15)
K4 O16 K1	97.92(11)
P2 O11 K2	139.51(18)
P2 O11 K3	116.19(16)
K2 O11 K3	94.34(11)
O11 P2 O12	116.44(19)
O11 P2 O13	110.36(18)
O12 P2 O13	109.0(2)
O11 P2 C14	107.5(2)
O12 P2 C14	109.6(2)
O13 P2 C14	103.03(19)
O11 P2 K3	42.32(13)
O12 P2 K3	146.26(14)
O13 P2 K3	104.01(14)
C14 P2 K3	68.41(16)
O11 P2 K3	82.47(13)
O12 P2 K3	35.95(13)
O13 P2 K3	113.93(13)
C14 P2 K3	135.56(14)
K3 P2 K3	121.64(4)
O11 P2 K2	123.41(14)
O12 P2 K2	32.65(12)

O13 P2 K2	123.54(14)
C14 P2 K2	77.51(14)
K3 P2 K2	126.44(4)
K3 P2 K2	62.02(3)
P2 O12 K2	130.10(18)
P2 O12 K3	125.68(18)
K2 O12 K3	92.36(10)
P2 O13 K2	127.44(16)
P2 O13 K3	139.99(16)
K2 O13 K3	85.13(10)
K2 O14 K3	101.52(10)
C16 O18 K4	103.1(3)
C16 O18 K3	110.5(3)
K4 O18 K3	93.00(10)
O6 C14 C16	109.3(4)
O6 C14 P2	109.7(3)
C16 C14 P2	110.6(3)
O6 C14 K3	52.1(2)
C16 C14 K3	80.0(3)
P2 C14 K3	81.77(17)
O6 C14 H14	109.0
C16 C14 H14	109.1
P2 C14 H14	109.1
K3 C14 H14	161.1
O18 C16 O1	125.1(5)
O18 C16 C14	118.0(4)
O1 C16 C14	116.9(4)
O18 C16 K4	55.7(3)
O1 C16 K4	127.2(3)
C14 C16 K4	87.5(3)
O18 C16 K3	50.1(3)
O1 C16 K3	153.7(3)
C14 C16 K3	74.6(3)
K4 C16 K3	74.35(11)

Πίνακας 17. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Cs_2(HPAA)_2]\}_n$

C1 O5	1.414(10)
C1 C2	1.514(13)
C1 P1	1.849(9)
C3 O16	1.413(10)
C3 C4	1.520(12)
C3 P2	1.848(9)
C4 O11	1.213(10)
C4 O6	1.302(12)
C4 Cs2	3.780(10)
C4 Cs2	3.907(10)
Cs1 O4	3.050(8)
Cs1 O4	3.094(9)
Cs1 O6	3.101(7)
Cs1 O7	3.112(6)
Cs1 O2	3.124(7)
Cs1 O5	3.186(7)
Cs1 O4	3.269(7)

Cs1 O3	3.403 (8)
Cs1 O5	3.465 (7)
Cs1 C2	3.773 (10)
Cs1 C2	3.897 (10)
Cs1 Cs1	4.475 (2)
Cs2 O11	3.068 (8)
Cs2 O11	3.078 (9)
Cs2 O12	3.101 (7)
Cs2 O1	3.111 (6)
Cs2 O8	3.115 (7)
Cs2 O16	3.184 (8)
Cs2 O11	3.274 (7)
Cs2 O9	3.398 (8)
Cs2 O16	3.470 (7)
Cs2 C4	3.780 (10)
Cs2 C4	3.907 (10)
Cs2 Cs2	4.472 (2)
O1 P1	1.496 (6)
O1 Cs2	3.111 (6)
O2 P1	1.555 (8)
O2 Cs1	3.124 (7)
O3 P1	1.501 (7)
O4 C2	1.209 (10)
O4 Cs1	3.050 (8)
O4 Cs1	3.094 (8)
O5 Cs1	3.465 (7)
O7 P2	1.494 (6)
O8 P2	1.552 (7)
O8 Cs2	3.115 (7)
O9 P2	1.507 (7)
O11 C4	1.213 (10)
O11 Cs2	3.079 (9)
O11 Cs2	3.274 (7)
O12 C2	1.307 (12)
O16 Cs2	3.470 (7)
C2 O12	1.307 (11)
C2 Cs1	3.773 (9)
C2 Cs1	3.897 (10)

O5 C1 C2	108.9 (6)
O5 C1 P1	111.0 (6)
C2 C1 P1	108.0 (7)
O16 C3 C4	109.1 (7)
O16 C3 P2	111.0 (5)
C4 C3 P2	107.0 (7)
O11 C4 O6	125.6 (9)
O11 C4 C3	122.5 (9)
O6 C4 C3	111.9 (7)
O11 C4 Cs2	46.8 (6)
O6 C4 Cs2	137.1 (5)
C3 C4 Cs2	91.9 (6)
O11 C4 Cs2	39.4 (6)
O6 C4 Cs2	90.3 (6)
C3 C4 Cs2	150.5 (5)
Cs2 C4 Cs2	83.60 (17)

04 Cs1 O4 113.05 (19)
04 Cs1 O6 94.7 (2)
04 Cs1 O6 102.58 (19)
04 Cs1 O7 67.57 (19)
04 Cs1 O7 69.2 (2)
06 Cs1 O7 57.83 (17)
04 Cs1 O2 149.0 (2)
04 Cs1 O2 92.3 (2)
06 Cs1 O2 61.10 (19)
07 Cs1 O2 108.46 (17)
04 Cs1 O5 77.58 (18)
04 Cs1 O5 138.07 (17)
06 Cs1 O5 117.30 (19)
07 Cs1 O5 143.6 (2)
02 Cs1 O5 95.79 (18)
04 Cs1 O4 90.66 (18)
04 Cs1 O4 89.89 (19)
06 Cs1 O4 163.15 (16)
07 Cs1 O4 138.54 (16)
02 Cs1 O4 107.69 (17)
05 Cs1 O4 48.50 (19)
04 Cs1 O3 136.14 (17)
04 Cs1 O3 102.11 (18)
06 Cs1 O3 102.58 (18)
07 Cs1 O3 153.69 (17)
02 Cs1 O3 45.80 (16)
05 Cs1 O3 58.63 (18)
04 Cs1 O3 63.23 (16)
04 Cs1 O5 70.3 (2)
04 Cs1 O5 47.30 (18)
06 Cs1 O5 125.94 (16)
07 Cs1 O5 68.66 (16)
02 Cs1 O5 138.8 (2)
05 Cs1 O5 109.72 (12)
04 Cs1 O5 70.89 (15)
03 Cs1 O5 124.52 (16)
04 Cs1 C2 97.4 (2)
04 Cs1 C2 16.8 (2)
06 Cs1 C2 98.60 (18)
07 Cs1 C2 54.9 (2)
02 Cs1 C2 104.8 (2)
05 Cs1 C2 143.96 (17)
04 Cs1 C2 96.51 (18)
03 Cs1 C2 118.9 (2)
05 Cs1 C2 38.14 (18)
04 Cs1 C2 14.38 (19)
04 Cs1 C2 100.0 (2)
06 Cs1 C2 92.08 (19)
07 Cs1 C2 55.04 (19)
02 Cs1 C2 152.52 (18)
05 Cs1 C2 91.37 (19)
04 Cs1 C2 96.91 (18)
03 Cs1 C2 149.97 (18)
05 Cs1 C2 60.87 (19)
C2 Cs1 C2 83.84 (17)
04 Cs1 Cs1 46.93 (13)
04 Cs1 Cs1 105.97 (13)

O6 Cs1 Cs1 138.96(17)
O7 Cs1 Cs1 106.70(13)
O2 Cs1 Cs1 144.28(13)
O5 Cs1 Cs1 50.41(12)
O4 Cs1 Cs1 43.73(15)
O3 Cs1 Cs1 99.55(12)
O5 Cs1 Cs1 62.20(12)
C2 Cs1 Cs1 100.28(15)
C2 Cs1 Cs1 54.53(12)
O11 Cs2 O11 112.98(19)
O11 Cs2 O12 94.1(2)
O11 Cs2 O12 102.7(2)
O11 Cs2 O1 67.22(19)
O11 Cs2 O1 69.2(2)
O12 Cs2 O1 57.62(18)
O11 Cs2 O8 148.7(2)
O11 Cs2 O8 92.5(2)
O12 Cs2 O8 61.4(2)
O1 Cs2 O8 108.61(17)
O11 Cs2 O16 77.45(19)
O11 Cs2 O16 138.57(17)
O12 Cs2 O16 116.8(2)
O1 Cs2 O16 143.0(2)
O8 Cs2 O16 95.70(19)
O11 Cs2 O11 90.55(18)
O11 Cs2 O11 90.35(19)
O12 Cs2 O11 163.07(16)
O1 Cs2 O11 138.60(16)
O8 Cs2 O11 107.87(17)
O16 Cs2 O11 48.53(19)
O11 Cs2 O9 135.97(18)
O11 Cs2 O9 102.52(19)
O12 Cs2 O9 102.88(19)
O1 Cs2 O9 154.01(17)
O8 Cs2 O9 45.90(17)
O16 Cs2 O9 58.59(18)
O11 Cs2 O9 63.26(16)
O11 Cs2 O16 70.4(2)
O11 Cs2 O16 47.37(18)
O12 Cs2 O16 126.02(16)
O1 Cs2 O16 68.92(16)
O8 Cs2 O16 139.1(2)
O16 Cs2 O16 109.72(13)
O11 Cs2 O16 70.84(15)
O9 Cs2 O16 124.53(17)
O11 Cs2 C4 97.4(2)
O11 Cs2 C4 16.7(2)
O12 Cs2 C4 98.84(19)
O1 Cs2 C4 55.2(2)
O8 Cs2 C4 105.1(2)
O16 Cs2 C4 144.14(17)
O11 Cs2 C4 96.69(18)
O9 Cs2 C4 119.1(2)
O16 Cs2 C4 38.20(18)
O11 Cs2 C4 14.5(2)
O11 Cs2 C4 99.7(2)
O12 Cs2 C4 91.8(2)

O1 Cs2 C4 54.8(2)
O8 Cs2 C4 152.56(19)
O16 Cs2 C4 91.3(2)
O11 Cs2 C4 96.62(18)
O9 Cs2 C4 149.84(19)
O16 Cs2 C4 60.64(19)
C4 Cs2 C4 83.60(17)
O11 Cs2 Cs2 105.86(15)
O11 Cs2 Cs2 47.05(12)
O12 Cs2 Cs2 148.38(18)
O1 Cs2 Cs2 107.76(16)
O8 Cs2 Cs2 104.85(17)
O16 Cs2 Cs2 91.70(14)
O11 Cs2 Cs2 43.30(14)
O9 Cs2 Cs2 79.67(13)
O16 Cs2 Cs2 45.10(12)
C4 Cs2 Cs2 55.10(13)
C4 Cs2 Cs2 101.42(14)
P1 O1 Cs2 132.4(3)
P1 O2 Cs1 154.6(4)
P1 O3 Cs1 113.1(4)
C2 O4 Cs1 126.8(7)
C2 O4 Cs1 115.3(7)
Cs1 O4 Cs1 113.05(19)
C2 O4 Cs1 110.9(5)
Cs1 O4 Cs1 90.11(19)
Cs1 O4 Cs1 89.34(18)
C1 O5 Cs1 110.6(5)
C1 O5 Cs1 107.9(5)
Cs1 O5 Cs1 84.47(15)
C4 O6 Cs1 136.4(6)
P2 O7 Cs1 132.5(3)
P2 O8 Cs2 154.9(4)
P2 O9 Cs2 113.3(4)
C4 O11 Cs2 126.1(8)
C4 O11 Cs2 116.5(8)
Cs2 O11 Cs2 112.98(19)
C4 O11 Cs2 110.3(5)
Cs2 O11 Cs2 89.64(19)
Cs2 O11 Cs2 89.45(18)
C2 O12 Cs2 136.0(7)
C3 O16 Cs2 110.9(6)
C3 O16 Cs2 107.5(4)
Cs2 O16 Cs2 84.35(15)
O1 P1 O3 117.4(5)
O1 P1 O2 108.4(4)
O3 P1 O2 110.7(4)
O1 P1 C1 107.6(4)
O3 P1 C1 107.5(4)
O2 P1 C1 104.5(5)
O7 P2 O9 117.7(5)
O7 P2 O8 107.9(4)
O9 P2 O8 110.9(4)
O7 P2 C3 107.9(4)
O9 P2 C3 107.3(4)
O8 P2 C3 104.4(4)
O4 C2 O12 125.7(9)

O4 C2 C1 122.9(8)
 O12 C2 C1 111.2(7)
 O4 C2 Cs1 47.8(6)
 O12 C2 Cs1 138.3(6)
 C1 C2 Cs1 92.4(5)
 O4 C2 Cs1 38.8(6)
 O12 C2 Cs1 90.2(6)
 C1 C2 Cs1 150.3(5)
 Cs1 C2 Cs1 83.84(17)

Πίνακας 18. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {[La(HDTMP)]·7H₂O}

La	O2	2.803(30)
La	O5	2.421(31)
La	O6	2.548(29)
La	O2b	2.311(21)
La	O5b	2.758(29)
La	O6b	2.275(25)
P1	O1	1.532(6)
P1	O2	1.533(6)
P1	O3	1.535(6)
P1	C1	1.857(10)
P2	O4	1.542(6)
P2	O5	1.543(6)
P2	O6	1.537(6)
P2	C2	1.800(6)
O1	P1	1.532(6)
O2	La	2.803(30)
O2	P1	1.533(6)
O3	P1	1.535(6)
O4	P2	1.542(6)
O5	La	2.421(31)
O5	P2	1.543(6)
O6	La	2.548(29)
O6	P2	1.537(6)
C1	P1	1.857(10)
C1	N1	1.514(6)
C2	P2	1.800(6)
C2	N2	1.511(6)
N1	C1	1.514(6)
N1	C3	1.506(6)
N1	C2b	1.509(6)
C3	N1	1.506(6)
C3	C4	1.497(6)
C4	C3	1.497(6)
C4	C5	1.504(6)
C5	C4	1.504(6)
C5	C6	1.500(6)
P3	O1b	1.537(6)
P3	O2b	1.537(6)
P3	O3b	1.543(6)
P3	C1b	1.816(6)

P4	O4b	1.544 (6)
P4	O5b	1.536 (6)
P4	O6b	1.535 (6)
P4	C2b	1.806 (6)
O1b	P3	1.537 (6)
O2b	La	2.311 (21)
O2b	P3	1.537 (6)
O3b	P3	1.543 (6)
O4b	P4	1.544 (6)
O5b	La	2.758 (29)
O5b	P4	1.536 (6)
O6b	La	2.275 (25)
O6b	P4	1.535 (6)
C1b	P3	1.816 (6)
C1b	N2	1.513 (6)
C2b	N1	1.509 (6)
C2b	P4	1.806 (6)
N2	C2	1.511 (6)
N2	C1b	1.513 (6)
N2	C8	1.504 (6)
C8	N2	1.504 (6)
C8	C7	1.493 (6)
C7	C8	1.493 (6)
C7	C6	1.498 (6)
C6	C5	1.500 (6)
C6	C7	1.498 (6)

O5	La	O6	92.9 (9)
O5	La	O2b	118.4 (13)
O5	La	O5b	82.3 (10)
O5	La	O6b	158.0 (13)
O6	La	O2b	143.8 (13)
O6	La	O5b	139.7 (12)
O6	La	O6b	86.3 (8)
O2b	La	O5b	67.4 (14)
O2b	La	O6b	71.4 (11)
O5b	La	O6b	84.1 (8)
O1	P1	O2	112.0 (8)
O1	P1	O3	112.2 (8)
O1	P1	C1	108.3 (8)
O2	P1	O3	111.6 (8)
O2	P1	C1	106.0 (7)
O3	P1	C1	106.5 (7)
O4	P2	O5	110.4 (8)
O4	P2	O6	109.6 (8)
O4	P2	C2	108.5 (7)
O5	P2	O6	110.9 (8)
O5	P2	C2	107.8 (7)
O6	P2	C2	109.6 (7)
La	O5	P2	152.2 (22)
La	O6	P2	143.5 (22)
P1	C1	N1	133.7 (21)
P2	C2	N2	117.4 (17)
C1	N1	C3	110.2 (9)
C1	N1	C2b	111.4 (9)

C3	N1	C2b	115.0 (10)
N1	C3	C4	113.0 (7)
C3	C4	C5	112.9 (9)
C4	C5	C6	116.5 (10)
O1b	P3	O2b	111.4 (8)
O1b	P3	O3b	110.5 (8)
O1b	P3	C1b	109.0 (7)
O2b	P3	O3b	110.2 (8)
O2b	P3	C1b	108.1 (7)
O3b	P3	C1b	107.5 (7)
O4b	P4	O5b	111.8 (8)
O4b	P4	O6b	111.2 (8)
O4b	P4	C2b	106.1 (7)
O5b	P4	O6b	110.3 (8)
O5b	P4	C2b	108.3 (7)
O6b	P4	C2b	108.9 (7)
La	O2b	P3	147.5 (20)
La	O5b	P4	135.0 (17)
La	O6b	P4	149.7 (19)
P3	C1b	N2	125.0 (15)
N1	C2b	P4	109.9 (19)
C2	N2	C1b	112.7 (9)
C2	N2	C8	113.7 (10)
C1b	N2	C8	116.0 (10)
N2	C8	C7	118.6 (10)
C8	C7	C6	116.6 (10)
C5	C6	C7	117.5 (10)

Πίνακας 19. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {[La(HDTMP)]·2H₂O}

La	O2	2.589 (16)
La	O5	2.505 (17)
La	O6	2.670 (16)
La	O2b	2.717 (18)
La	O5b	2.515 (17)
La	O6b	2.593 (17)
P1	O1	1.536 (10)
P1	O2	1.558 (10)
P1	O3	1.512 (10)
P1	C1	1.850 (16)
P2	O4	1.542 (10)
P2	O5	1.536 (10)
P2	O6	1.543 (10)
P2	C2	1.820 (10)
O1	P1	1.536 (10)
O2	La	2.589 (16)
O2	P1	1.558 (10)
O3	P1	1.512 (10)
O4	P2	1.542 (10)
O5	La	2.505 (17)
O5	P2	1.536 (10)
O6	La	2.670 (16)
O6	P2	1.543 (10)

C1	P1	1.850 (16)
C1	N1	1.513 (10)
C2	P2	1.820 (10)
C2	O3b	2.12 (5)
C2	N2	1.507 (10)
N1	C1	1.513 (10)
N1	C3	1.513 (10)
N1	C2b	1.514 (10)
C3	N1	1.513 (10)
C3	C4	1.499 (10)
C4	C3	1.499 (10)
C4	C5	1.506 (10)
C5	C4	1.506 (10)
C5	C6	1.482 (10)
P3	O1b	1.542 (10)
P3	O2b	1.544 (10)
P3	O3b	1.516 (10)
P3	C1b	1.821 (10)
P3	N2	2.493 (31)
P4	O4b	1.540 (10)
P4	O5b	1.535 (9)
P4	O6b	1.556 (10)
P4	C2b	1.798 (10)
O1b	P3	1.542 (10)
O2b	La	2.717 (18)
O2b	P3	1.544 (10)
O3b	C2	2.12 (5)
O3b	P3	1.516 (10)
O4b	P4	1.540 (10)
O5b	La	2.515 (17)
O5b	P4	1.535 (9)
O6b	La	2.593 (17)
O6b	P4	1.556 (10)
C1b	P3	1.821 (10)
C1b	N2	1.506 (10)
C2b	N1	1.514 (10)
C2b	P4	1.798 (10)
N2	C2	1.507 (10)
N2	P3	2.493 (31)
N2	C1b	1.506 (10)
N2	C8	1.511 (10)
C8	N2	1.511 (10)
C8	C7	1.525 (10)
C7	C8	1.525 (10)
C7	C6	1.506 (10)
C6	C5	1.482 (10)
C6	C7	1.506 (10)

O2	La	O5	72.3 (14)
O2	La	O6	71.7 (12)
O2	La	O2b	92.2 (11)
O2	La	O5b	123.9 (15)
O2	La	O6b	137.3 (14)
O5	La	O6	78.0 (7)
O5	La	O2b	132.2 (15)

O5	La	O5b	82.9 (12)
O5	La	O6b	147.9 (14)
O6	La	O2b	140.6 (12)
O6	La	O5b	149.9 (13)
O6	La	O6b	98.4 (9)
O2b	La	O5b	68.7 (12)
O2b	La	O6b	69.0 (13)
O5b	La	O6b	85.7 (8)
O1	P1	O2	106.0 (13)
O1	P1	O3	114.6 (14)
O1	P1	C1	108.4 (13)
O2	P1	O3	114.5 (14)
O2	P1	C1	102.2 (11)
O3	P1	C1	110.2 (13)
O4	P2	O5	111.6 (13)
O4	P2	O6	112.9 (13)
O4	P2	C2	106.1 (12)
O5	P2	O6	113.5 (13)
O5	P2	C2	103.4 (11)
O6	P2	C2	108.6 (11)
La	O2	P1	145.0 (18)
La	O5	P2	153.3 (23)
La	O6	P2	155.1 (23)
P1	C1	N1	133.1 (19)
P2	C2	N2	135.3 (23)
C1	N1	C3	110.0 (14)
C1	N1	C2b	105.0 (14)
C3	N1	C2b	111.1 (16)
N1	C3	C4	113.2 (11)
C3	C4	C5	112.1 (16)
C4	C5	C6	120.9 (18)
O1b	P3	O2b	112.7 (13)
O1b	P3	O3b	109.7 (13)
O1b	P3	C1b	106.8 (12)
O2b	P3	O3b	112.8 (13)
O2b	P3	C1b	107.2 (12)
O3b	P3	C1b	107.5 (12)
O4b	P4	O5b	112.7 (13)
O4b	P4	O6b	112.5 (13)
O4b	P4	C2b	107.8 (12)
O5b	P4	O6b	110.1 (12)
O5b	P4	C2b	106.8 (12)
O6b	P4	C2b	106.6 (11)
La	O2b	P3	126.9 (15)
La	O5b	P4	160.3 (24)
La	O6b	P4	138.0 (17)
P3	C1b	N2	96.6 (16)
N1	C2b	P4	137.0 (26)
C2	N2	C1b	110.2 (15)
C2	N2	C8	114.0 (15)
C1b	N2	C8	115.9 (15)
N2	C8	C7	112.5 (15)
C8	C7	C6	116.9 (17)
C5	C6	C7	118.1 (17)

Πίνακας 20. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού {[La(HDTMP)]}

La	O2	2.713 (27)
La	O5	2.451 (32)
La	O6	2.94 (5)
La	O2b	2.68 (5)
La	O5b	2.78 (4)
La	O6b	2.71 (5)
P1	O1	1.532 (6)
P1	O2	1.541 (6)
P1	O3	1.534 (6)
P1	C1	1.841 (10)
P2	O4	1.540 (6)
P2	O5	1.548 (6)
P2	O6	1.540 (6)
P2	C2	1.806 (6)
O1	P1	1.532 (6)
O2	La	2.713 (27)
O2	P1	1.541 (6)
O3	P1	1.534 (6)
O4	P2	1.540 (6)
O5	La	2.451 (32)
O5	P2	1.548 (6)
O6	La	2.94 (5)
O6	P2	1.540 (6)
C1	P1	1.841 (10)
C1	N1	1.512 (6)
C2	P2	1.806 (6)
C2	N2	1.512 (6)
N1	C1	1.512 (6)
N1	C3	1.507 (6)
N1	C2b	1.513 (6)
C3	N1	1.507 (6)
C3	C4	1.499 (6)
C4	C3	1.499 (6)
C4	C5	1.509 (6)
C5	C4	1.509 (6)
C5	C6	1.498 (6)
P3	O1b	1.539 (6)
P3	O2b	1.540 (6)
P3	O3b	1.533 (6)
P3	C1b	1.813 (6)
P3	N2	2.533 (34)
P4	O4b	1.535 (6)
P4	O5b	1.551 (6)
P4	O6b	1.538 (6)
P4	C2b	1.806 (6)
O1b	P3	1.539 (6)
O2b	La	2.68 (5)
O2b	P3	1.540 (6)
O3b	P3	1.533 (6)
O4b	P4	1.535 (6)
O5b	La	2.78 (4)
O5b	P4	1.551 (6)
O6b	La	2.71 (5)
O6b	P4	1.538 (6)
C1b	P3	1.813 (6)

C1b	N2	1.508 (6)
C2b	N1	1.513 (6)
C2b	P4	1.806 (6)
N2	C2	1.512 (6)
N2	P3	2.533 (34)
N2	C1b	1.508 (6)
N2	C8	1.510 (6)
C8	N2	1.510 (6)
C8	C7	1.503 (6)
C7	C8	1.503 (6)
C7	C6	1.499 (6)
C6	C5	1.498 (6)
C6	C7	1.499 (6)

O2	La	O5	87.5 (16)
O2	La	O2b	54.6 (9)
O2	La	O6b	118.3 (13)
O5	La	O2b	110.3 (17)
O5	La	O6b	150.3 (15)
O2b	La	O6b	77.8 (12)
O1	P1	O2	110.2 (8)
O1	P1	O3	111.2 (9)
O1	P1	C1	109.5 (8)
O2	P1	O3	112.6 (9)
O2	P1	C1	106.1 (8)
O3	P1	C1	107.0 (8)
O4	P2	O5	109.6 (8)
O4	P2	O6	111.6 (8)
O4	P2	C2	109.0 (8)
O5	P2	O6	110.0 (8)
O5	P2	C2	107.9 (8)
O6	P2	C2	108.7 (8)
La	O2	P1	124.1 (16)
La	O5	P2	159.5 (33)
P1	C1	N1	137.0 (23)
P2	C2	N2	154.7 (29)
C1	N1	C3	109.4 (9)
C1	N1	C2b	112.0 (10)
C3	N1	C2b	112.2 (10)
N1	C3	C4	113.1 (7)
C3	C4	C5	111.9 (10)
C4	C5	C6	115.8 (11)
O1b	P3	O2b	110.4 (8)
O1b	P3	O3b	112.4 (8)
O1b	P3	C1b	108.0 (8)
O2b	P3	O3b	111.1 (8)
O2b	P3	C1b	106.7 (7)
O3b	P3	C1b	108.0 (8)
O4b	P4	O5b	110.7 (8)
O4b	P4	O6b	112.7 (8)
O4b	P4	C2b	108.4 (8)
O5b	P4	O6b	109.3 (8)
O5b	P4	C2b	107.2 (8)
O6b	P4	C2b	108.4 (8)
La	O2b	P3	117.5 (20)

La	O6b	P4	117.5 (24)
P3	C1b	N2	99.0 (19)
N1	C2b	P4	155.0 (24)
C2	N2	C1b	113.6 (10)
C2	N2	C8	112.6 (10)
C1b	N2	C8	113.5 (10)
N2	C8	C7	114.1 (10)
C8	C7	C6	116.9 (11)
C5	C6	C7	115.9 (11)

**Πίνακας 21. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού
 $\{[Ca(CPPA)(H_2O)_2]\}_n$**

Ca1 O12	2.323 (3)
Ca1 O15	2.366 (3)
Ca1 O14	2.395 (3)
Ca1 O11	2.410 (2)
Ca1 O11	2.427 (2)
Ca1 O3	2.473 (2)
Ca1 O2	2.700 (3)
Ca1 O12	2.977 (3)
C1 O3	1.257 (4)
C1 O2	1.274 (4)
C1 C4	1.492 (5)
C4 C5	1.378 (5)
C4 C6	1.394 (5)
C5 C7	1.390 (5)
C5 H5	0.9300
C6 C8	1.384 (6)
C6 H6	0.9300
C7 C9	1.388 (5)
C7 C5	1.390 (5)
C7 H7	0.9300
C8 C6	1.384 (6)
C8 C9	1.389 (5)
C8 H8	0.9300
C9 P10	1.803 (3)
P10 O12	1.486 (3)
P10 O11	1.504 (2)
P10 O13	1.572 (3)
O11 Ca1	2.410 (2)
O12 Ca1	2.323 (3)
O13 H13	0.8377
O14 H14A	0.8511
O14 H14B	0.8447
O15 H15A	0.8636
O15 H15B	0.8682

O12 Ca1 O15 83.01 (11)
O12 Ca1 O14 79.13 (9)

O15 Ca1 O14 108.84(12)
O12 Ca1 O11 143.78(9)
O15 Ca1 O11 79.24(9)
O14 Ca1 O11 77.17(8)
O12 Ca1 O11 130.33(9)
O15 Ca1 O11 146.18(10)
O14 Ca1 O11 86.29(9)
O11 Ca1 O11 74.86(8)
O12 Ca1 O3 80.15(9)
O15 Ca1 O3 93.81(11)
O14 Ca1 O3 146.94(9)
O11 Ca1 O3 132.07(8)
O11 Ca1 O3 87.79(9)
O12 Ca1 O2 124.43(9)
O15 Ca1 O2 78.22(11)
O14 Ca1 O2 156.41(9)
O11 Ca1 O2 82.33(8)
O11 Ca1 O2 77.11(8)
O3 Ca1 O2 50.04(7)
O12 Ca1 C1 103.48(9)
O15 Ca1 C1 88.39(11)
O14 Ca1 C1 162.76(10)
O11 Ca1 C1 107.27(9)
O11 Ca1 C1 79.07(9)
O3 Ca1 C1 24.80(9)
O2 Ca1 C1 25.53(8)
O12 Ca1 O12 76.40(10)
O15 Ca1 O12 157.01(9)
O14 Ca1 O12 77.41(8)
O11 Ca1 O12 123.64(8)
O11 Ca1 O12 54.05(7)
O3 Ca1 O12 72.85(8)
O2 Ca1 O12 105.11(7)
C1 Ca1 O12 86.58(8)
O12 Ca1 P10 103.93(8)
O15 Ca1 P10 165.84(10)
O14 Ca1 P10 84.78(7)
O11 Ca1 P10 100.76(6)
O11 Ca1 P10 26.95(5)
O3 Ca1 P10 75.57(7)
O2 Ca1 P10 87.72(6)
C1 Ca1 P10 78.04(7)
O12 Ca1 P10 27.62(5)
O3 C1 O2 120.6(3)
O3 C1 C4 120.2(3)
O2 C1 C4 119.2(3)
O3 C1 Ca1 55.64(17)
O2 C1 Ca1 66.00(18)
C4 C1 Ca1 169.5(2)
C1 O2 Ca1 88.5(2)
C1 O3 Ca1 99.6(2)
C5 C4 C6 118.8(3)
C5 C4 C1 121.3(3)
C6 C4 C1 119.8(3)
C4 C5 C7 121.1(3)
C4 C5 H5 119.5
C7 C5 H5 119.5

C8 C6 C4 120.3(3)
 C8 C6 H6 119.9
 C4 C6 H6 119.9
 C9 C7 C5 120.2(3)
 C9 C7 H7 119.9
 C5 C7 H7 119.9
 C6 C8 C9 120.8(3)
 C6 C8 H8 119.6
 C9 C8 H8 119.6
 C7 C9 C8 118.8(3)
 C7 C9 P10 121.3(3)
 C8 C9 P10 119.8(3)
 O12 P10 O11 113.70(15)
 O12 P10 O13 112.95(16)
 O11 P10 O13 104.88(13)
 O12 P10 C9 110.18(15)
 O11 P10 C9 109.24(14)
 O13 P10 C9 105.45(15)
 O12 P10 Ca1 68.19(12)
 O11 P10 Ca1 47.01(9)
 O13 P10 Ca1 135.32(10)
 C9 P10 Ca1 116.04(11)
 P10 O11 Ca1 144.81(14)
 P10 O11 Ca1 106.04(12)
 Ca1 O11 Ca1 105.14(8)
 P10 O12 Ca1 170.93(17)
 P10 O12 Ca1 84.19(12)
 Ca1 O12 Ca1 103.60(10)
 P10 O13 H13 120.0
 Ca1 O14 H14A 118.1
 Ca1 O14 H14B 118.1
 H14A O14 H14B 105.5
 Ca1 O15 H15A 142.6
 Ca1 O15 H15B 95.1
 H15A O15 H15B 121.7

Πίνακας 22. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) του υλικού $\{[Ca_2(PBDCA)_2(PBDCA)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$

Ca1 O24	2.289(6)
Ca1 O23	2.323(6)
Ca1 O60	2.340(7)
Ca1 O15	2.381(6)
Ca1 O54	2.406(6)
Ca1 O43	2.504(6)
Ca1 O42	2.514(6)
Ca1 P41	3.060(3)
Ca1 Ca3	3.875(3)
Ca1 Ca3	3.884(3)
P41 O43	1.495(6)
P41 O42	1.521(6)
P41 O44	1.569(7)
P41 C45	1.811(9)

Ca3 O42	2.291 (6)
Ca3 O43	2.304 (6)
Ca3 O32	2.368 (6)
Ca3 O4	2.384 (6)
Ca3 O30	2.428 (6)
Ca3 O23	2.467 (5)
Ca3 O24	2.503 (6)
Ca3 P21	3.047 (3)
Ca3 Ca1	3.875 (3)
P21 O23	1.491 (6)
P21 O24	1.531 (6)
P21 O22	1.569 (7)
P21 C25	1.782 (9)
P21 Ca3	3.047 (3)
P1 O3	1.526 (6)
P1 O4	1.530 (7)
P1 O2	1.549 (6)
P1 C5	1.811 (10)
C13 O14	1.210 (10)
C13 O15	1.303 (11)
C13 C12	1.544 (12)
O30 C28	1.208 (10)
O30 Ca3	2.428 (6)
O43 Ca3	2.304 (6)
O35 C33	1.227 (10)
O29 C28	1.348 (12)
O29 H29	0.8400
O23 Ca3	2.467 (5)
O4 Ca3	2.383 (6)
O24 P21	1.531 (6)
O22 H22	0.8400
O44 H44	0.8400
C25 C26	1.387 (12)
C25 C36	1.395 (14)
C31 C32	1.384 (12)
C31 C27	1.406 (13)
C31 H31	0.9500
C51 C52	1.379 (12)
C51 C47	1.398 (12)
C51 H51	0.9500
O50 C48	1.277 (10)
O49 C48	1.291 (11)
C45 C1	1.388 (12)
C45 C46	1.399 (13)
O34 C33	1.300 (10)
O34 H34	0.8400
C26 C27	1.392 (11)
C26 H26	0.9500
C1 C52	1.393 (12)
C1 H1	0.9500
C46 C47	1.403 (12)
C46 H46	0.9500
C11 C12	1.375 (12)
C11 C7	1.438 (14)
C11 H11	0.9500
C28 C27	1.469 (12)
C48 C47	1.490 (13)

C6 C7	1.370 (14)
C6 C5	1.385 (12)
C6 H6	0.9500
C12 C16	1.380 (13)
C36 C32	1.390 (12)
C36 H36	0.9500
O2 H2	0.8400
O10 C8	1.228 (12)
O9 C8	1.318 (13)
O9 H9	0.8400
C33 C32	1.512 (13)
C5 C16	1.393 (14)
C7 C8	1.501 (11)
C52 C53	1.483 (12)
C16 H16	0.9500
O54 C53	1.219 (10)
O47 H47A	0.8499
O47 H47B	0.8501
O55 C53	1.331 (12)
O55 H55	0.8400
C53 C52	1.483 (12)

O24 Ca1 O23	155.4 (2)
O24 Ca1 O60	83.2 (2)
O23 Ca1 O60	85.3 (2)
O24 Ca1 O15	92.1 (2)
O23 Ca1 O15	94.9 (2)
O60 Ca1 O15	168.1 (2)
O24 Ca1 O54	79.3 (2)
O23 Ca1 O54	79.2 (2)
O60 Ca1 O54	90.2 (2)
O15 Ca1 O54	78.1 (2)
O24 Ca1 O43	130.0 (2)
O23 Ca1 O43	71.80 (19)
O60 Ca1 O43	91.5 (2)
O15 Ca1 O43	99.8 (2)
O54 Ca1 O43	150.6 (2)
O24 Ca1 O42	71.9 (2)
O23 Ca1 O42	130.3 (2)
O60 Ca1 O42	92.1 (2)
O15 Ca1 O42	96.8 (2)
O54 Ca1 O42	150.5 (2)
O43 Ca1 O42	58.66 (18)
O24 Ca1 P41	101.41 (15)
O23 Ca1 P41	100.82 (15)
O60 Ca1 P41	93.22 (18)
O15 Ca1 P41	98.43 (16)
O54 Ca1 P41	176.54 (18)
O43 Ca1 P41	29.03 (14)
O42 Ca1 P41	29.67 (14)
O24 Ca1 Ca3	161.64 (15)
O23 Ca1 Ca3	37.26 (14)
O60 Ca1 Ca3	87.04 (16)
O15 Ca1 Ca3	100.30 (15)
O54 Ca1 Ca3	116.38 (15)

O43 Ca1 Ca3 34.57(13)
O42 Ca1 Ca3 93.08(14)
P41 Ca1 Ca3 63.57(6)
O24 Ca1 Ca3 37.77(14)
O23 Ca1 Ca3 163.47(15)
O60 Ca1 Ca3 89.34(17)
O15 Ca1 Ca3 93.59(15)
O54 Ca1 Ca3 116.55(15)
O43 Ca1 Ca3 92.78(14)
O42 Ca1 Ca3 34.18(13)
P41 Ca1 Ca3 63.84(6)
Ca3 Ca1 Ca3 126.95(6)
O43 P41 O42 109.2(3)
O43 P41 O44 109.4(4)
O42 P41 O44 112.6(4)
O43 P41 C45 111.4(4)
O42 P41 C45 110.9(4)
O44 P41 C45 103.3(4)
O43 P41 Ca1 54.4(2)
O42 P41 Ca1 54.9(2)
O44 P41 Ca1 125.4(3)
C45 P41 Ca1 131.3(3)
O42 Ca3 O43 154.8(2)
O42 Ca3 O32 89.0(2)
O43 Ca3 O32 83.0(2)
O42 Ca3 O4 97.0(2)
O43 Ca3 O4 89.9(2)
O32 Ca3 O4 172.8(2)
O42 Ca3 O30 76.1(2)
O43 Ca3 O30 81.07(19)
O32 Ca3 O30 96.1(2)
O4 Ca3 O30 81.6(2)
O42 Ca3 O23 130.3(2)
O43 Ca3 O23 72.81(19)
O32 Ca3 O23 84.6(2)
O4 Ca3 O23 94.5(2)
O30 Ca3 O23 153.6(2)
O42 Ca3 O24 72.0(2)
O43 Ca3 O24 131.8(2)
O32 Ca3 O24 91.4(2)
O4 Ca3 O24 94.2(2)
O30 Ca3 O24 147.1(2)
O23 Ca3 O24 58.95(19)
O42 Ca3 P21 101.96(17)
O43 Ca3 P21 101.79(15)
O32 Ca3 P21 89.49(17)
O4 Ca3 P21 93.11(16)
O30 Ca3 P21 174.05(17)
O23 Ca3 P21 29.02(13)
O24 Ca3 P21 30.04(14)
O42 Ca3 Ca1 163.72(16)
O43 Ca3 Ca1 38.08(14)
O32 Ca3 Ca1 83.44(17)
O4 Ca3 Ca1 91.69(17)
O30 Ca3 Ca1 118.96(15)
O23 Ca3 Ca1 34.76(13)
O24 Ca3 Ca1 93.70(14)

P21 Ca3 Ca1 63.71(6)
O42 Ca3 Ca1 38.06(16)
O43 Ca3 Ca1 163.42(15)
O32 Ca3 Ca1 88.32(16)
O4 Ca3 Ca1 98.85(17)
O30 Ca3 Ca1 114.00(14)
O23 Ca3 Ca1 92.38(14)
O24 Ca3 Ca1 34.06(14)
P21 Ca3 Ca1 63.91(6)
Ca1 Ca3 Ca1 126.95(6)
O23 P21 O24 108.0(3)
O23 P21 O22 112.7(4)
O24 P21 O22 111.4(4)
O23 P21 C25 110.4(4)
O24 P21 C25 111.2(4)
O22 P21 C25 103.1(4)
O23 P21 Ca3 53.3(2)
O24 P21 Ca3 54.9(2)
O22 P21 Ca3 125.1(2)
C25 P21 Ca3 131.8(4)
O3 P1 O4 116.1(4)
O3 P1 O2 111.1(4)
O4 P1 O2 105.3(4)
O3 P1 C5 107.4(4)
O4 P1 C5 109.1(4)
O2 P1 C5 107.5(4)
O14 C13 O15 122.5(8)
O14 C13 C12 120.5(8)
O15 C13 C12 115.9(8)
C28 O30 Ca3 134.5(7)
P41 O42 Ca3 156.7(4)
P41 O42 Ca1 95.5(3)
Ca3 O42 Ca1 107.8(2)
P41 O43 Ca3 155.8(3)
P41 O43 Ca1 96.6(3)
Ca3 O43 Ca1 107.4(2)
C28 O29 H29 109.5
P21 O23 Ca1 153.9(3)
P21 O23 Ca3 97.6(3)
Ca1 O23 Ca3 108.0(2)
P1 O4 Ca3 131.6(4)
P21 O24 Ca1 155.3(3)
P21 O24 Ca3 95.0(3)
Ca1 O24 Ca3 108.2(2)
C13 O15 Ca1 128.7(5)
P21 O22 H22 109.5
P41 O44 H44 109.5
C26 C25 C36 117.5(8)
C26 C25 P21 124.0(8)
C36 C25 P21 118.5(7)
C32 C31 C27 120.4(8)
C32 C31 H31 119.8
C27 C31 H31 119.8
C52 C51 C47 120.8(8)
C52 C51 H51 119.6
C47 C51 H51 119.6
C1 C45 C46 119.6(8)

C1 C45 P41 120.1(7)
C46 C45 P41 120.2(6)
C33 O34 H34 109.5
C25 C26 C27 121.7(8)
C25 C26 H26 119.1
C27 C26 H26 119.1
C45 C1 C52 121.6(9)
C45 C1 H1 119.2
C52 C1 H1 119.2
C45 C46 C47 119.0(8)
C45 C46 H46 120.5
C47 C46 H46 120.5
C12 C11 C7 118.8(8)
C12 C11 H11 120.6
C7 C11 H11 120.6
O30 C28 O29 121.6(8)
O30 C28 C27 123.7(9)
O29 C28 C27 114.7(8)
O50 C48 O49 123.6(9)
O50 C48 C47 119.9(8)
O49 C48 C47 116.5(8)
C7 C6 C5 121.4(9)
C7 C6 H6 119.3
C5 C6 H6 119.3
C26 C27 C31 119.1(8)
C26 C27 C28 124.1(8)
C31 C27 C28 116.7(8)
C11 C12 C16 121.0(9)
C11 C12 C13 122.3(9)
C16 C12 C13 116.7(8)
C32 C36 C25 122.5(8)
C32 C36 H36 118.7
C25 C36 H36 118.7
C51 C47 C46 120.1(8)
C51 C47 C48 118.6(8)
C46 C47 C48 121.1(8)
P1 O2 H2 109.5
C8 O9 H9 109.5
O35 C33 O34 125.8(9)
O35 C33 C32 120.9(8)
O34 C33 C32 113.3(8)
C6 C5 C16 119.2(9)
C6 C5 P1 121.8(8)
C16 C5 P1 119.0(7)
C31 C32 C36 118.6(8)
C31 C32 C33 120.9(8)
C36 C32 C33 120.5(8)
C6 C7 C11 119.1(7)
C6 C7 C8 123.7(10)
C11 C7 C8 117.1(9)
C51 C52 C1 118.7(8)
C51 C52 C53 118.5(8)
C1 C52 C53 122.7(8)
O10 C8 O9 125.9(9)
O10 C8 C7 121.3(10)
O9 C8 C7 112.9(9)
C12 C16 C5 120.4(8)

C12 C16 H16 119.8
C5 C16 H16 119.8
C53 O54 Ca1 135.6(7)
H47A O47 H47B 109.6
C53 O55 H55 109.5
O54 C53 O55 123.1(9)
O54 C53 C52 123.0(9)
O55 C53 C52 113.9(8)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ- ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Η κρυσταλλική δομή μπορεί να περιγραφεί με την περιοδική τοποθέτηση ατόμων στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Η περιοδική αυτή τοποθέτηση μπορεί να αναπαρασταθεί από τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα που ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα (unit cell).

Η μοναδιαία κυψελίδα χαρακτηρίζεται από έξι βασικές παραμέτρους, τα μήκη των πλευρών της (a , b , c) και τις τρεις γωνίες μεταξύ τους (α , β , γ). Κατά σύμβαση ορίζουμε ως α τη γωνία μεταξύ των ακμών b και c , β τη γωνία μεταξύ των ακμών a και c και γ τη γωνία μεταξύ των ακμών a και b .

ΤΑ 7 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Υπάρχουν επτά επιτρεπόμενα κρυσταλλικά συστήματα στον τρισδιάστατο χώρο. Κάθε κρυσταλλικό σύστημα χαρακτηρίζεται από την παρουσία ή απουσία συμμετρίας (σημειακή συμμετρία και στοιχεία συμμετρίας χώρου) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.

Αν θεωρήσουμε την επανάληψη των ατόμων, μορίων ή ιόντων στην κρυσταλλική ένωση ως μία αλληλουχία σημείων τότε έχουμε το σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος (lattice) όπου κάθε σημείο αναφέρεται ως πλεγματικό σημείο (lattice point). Προς αποφυγή παρεξηγήσεων αξίζει να αναφερθεί ότι τα πλεγματικά σημεία και τα άτομα στην κρυσταλλική ένωση δε συμπίπτουν.

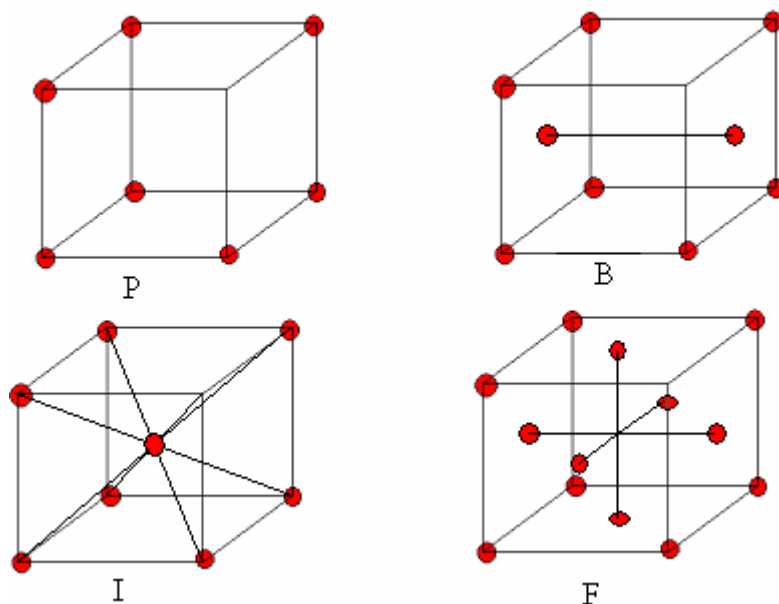
Η διαφορετική τοποθέτηση των πλεγματικών σημείων στη μοναδιαία κυψελίδα δίνει τέσσερις βασικούς τύπους πλεγμάτων P, F,I,C όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1: Τα 7 Κρυσταλλικά συστήματα.

Crystal system	Lengths	Angles	Defining symmetry
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	None
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \geq 90^\circ$	Twofold axis or mirror plane or inverse twofold axis
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Three orthogonal twofold or inverse twofold axis
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	One fourfold or inverse fourfold axis
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \leq 120^\circ$	One threefold or inverse threefold axis
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	One sixfold or inverse sixfold axis
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Four threefold axes

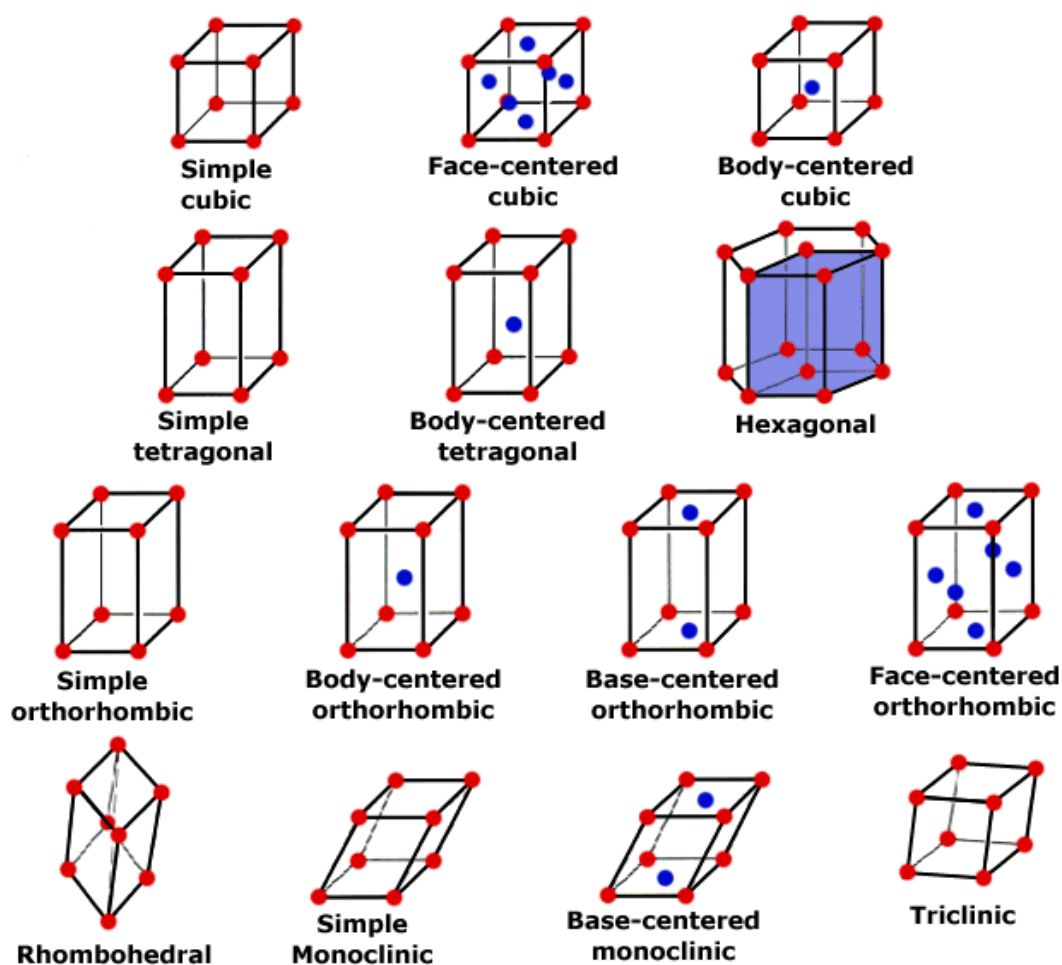
Πίνακας 2: Bravais συστήματα και στοιχεία συμμετρίας.

Bravais Lattice	Crystal System
P	Triclinic, Monoclinic, Orthorhombic, Tetragonal, Trigonal, Hexagonal, Cubic
C	Monoclinic, Orthorhombic
I	Orthorhombic, Tetragonal, Cubic
F	Orthorhombic, Cubic
Symmetry Element	Symbol
Centre of inversion	-1
Mirror plane	$m(\equiv -2)$
Glide plane	a, b, c, n, d
Rotation axis	2, 3, 4, 6
Screw axis	$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$
Inversion axis	-3, -4, -6



Εικόνα 1 : Πιθανά πλεγματικά σημεία. Με 'P' αναπαρίστανται η Primitive μοναδιαία κυψελίδα, Η 'B' δείχνει πλεγματικά σημεία τοποθετημένα στο κέντρο του επιπέδου (010), με 'I' μια χωροκεντρωμένη και με 'F' μια εδροκεντρωμένη μοναδιαία κυψελίδα.

Ο συνδυασμός των επτά κρυσταλλικών συστημάτων και των τεσσάρων lattice types δίνει τα δεκατέσσερα πιθανά Bravais πλέγματα, Εικόνα 2.



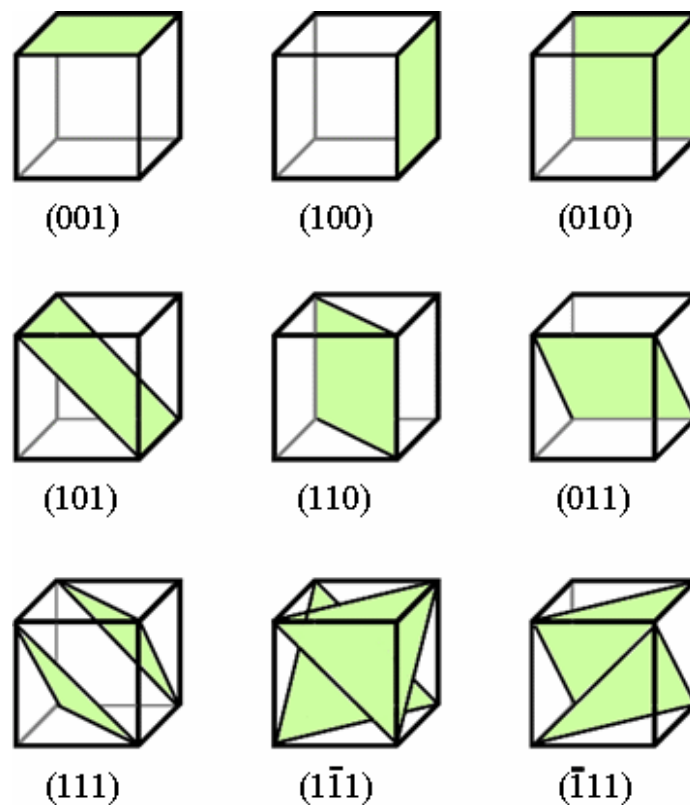
Εικόνα 2: Τα 14 Bravais συστήματα.

Ο συνδυασμός όλων των πιθανών στοιχείων συμμετρίας (32) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία 230 space groups που είναι οι 230 διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να διευθετηθούν οι μοναδιαίες κυψελίδες στο χώρο.

Τα σύμβολα ομάδων συμμετρίας χώρου δίνουν πληροφορίες για τον τύπο του πλέγματος και στοιχεία για τη συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει των αξόνων x , y , z .

ΔΕΙΚΤΕΣ Miller

Οι δείκτες Miller προσδιορίζουν τις οικογένειες παράλληλων επιπέδων σε μία κρυσταλλική ένωση που έχουν το ίδιο d-spacing. Πρόκειται για μία τριάδα αριθμών (hkl), που προκύπτουν από αντιστροφή των κλασμάτων στα σημεία τομής των αξόνων από το επίπεδο του κρυσταλλικού υλικού (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Δείκτες Miller σε χαρακτηριστικές οικογένειες επιπέδων.

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

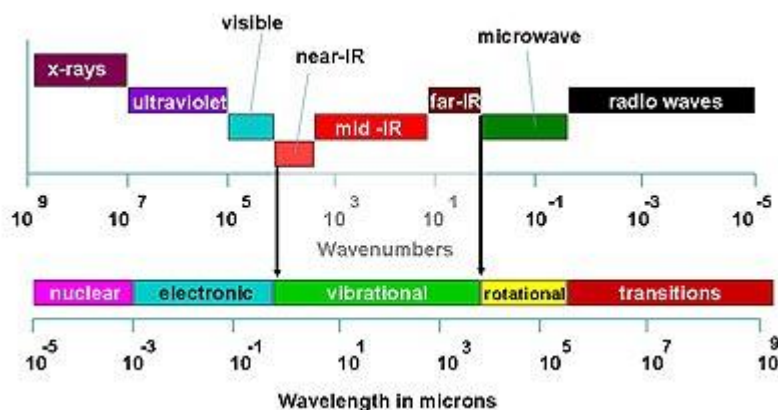
Η περίθλαση μέσω ακτίνων Χ (XRD) είναι μία πανίσχυρη τεχνική για την ανάλυση κρυσταλλικών υλικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πληθώρα εφαρμογών που έχουν σαν αποτέλεσμα την εύρεση της σχέσης μεταξύ δομής

και ιδιοτήτων των κρυσταλλικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα αποφαίνεται για την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων, τον προσδιορισμό του μεγέθους και του σχήματος κρυσταλλιτών, τον προσδιορισμό της υφής στερεών, τον προσδιορισμό μονοκρυστάλλων.

Γενικά, για να λάβει χώρα περίθλαση θα πρέπει το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται να είναι συγκρίσιμο με την κλίμακα ενδιαφέροντος. Οι ακτίνες X είναι ιδανικές για τον προσδιορισμό των ατόμων σε μια κρυσταλλική ένωση δεδομένου του ότι το μήκος κύματός τους 1 Å συμπίπτει με τα μήκη δεσμών των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά.

Ακτίνες X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον W. Roentgen. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος (1 Å).



Εικόνα 4: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες X δημιουργούνται σε μία συσκευή που αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα που είναι εφοδιασμένος με δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Όταν η κάθοδος θερμαίνεται εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται μέσω διαφοράς δυναμικού 10-30 keV, προς μεταλλικό στόχο (Fe, Mo, Co, Cr and Cu). Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο

μεγαλύτερος είναι και ο αριθμός ηλεκτρονίων που εκπέμπεται ανά μονάδα χρόνου. Ο σωλήνας περιέχει αέριο σε πολύ χαμηλή πίεση (10^{-7} atm) ώστε να περιορίζονται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αερίου. Ακολουθως τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο με μεγάλη ταχύτητα με αποτέλεσμα την παραγωγή δύο τύπων ακτίνων X με αποτέλεσμα την παραγωγή δύο φασμάτων ακτίνων X :

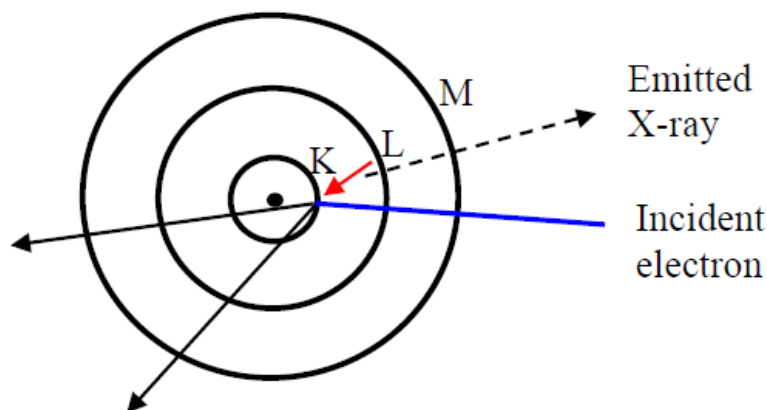
1) καθώς τα ηλεκτρόνια χτυπούν στο μεταλλικό στόχο επιβραδύνονται, ή και πολλές φορές σταματούν με αποτέλεσμα να χάνουν ενέργεια. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα ενώ το υπόλοιπο ισούται με την ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται. Εξαιτίας του ότι τα ηλεκτρόνια κατά τις κρούσεις τους μπορεί να χάσουν οποιοδήποτε μέρος της κινητικής τους ενέργειας συμπεραίνουμε ότι τα φωτόνια που παράγονται μπορούν να έχουν οποιαδήποτε τιμή ενέργειας, μικρότερη ή ίση της αρχικής ενέργειας του ηλεκτρονίου, με αποτέλεσμα το φάσμα να είναι συνεχές.

$$\lambda_{\min} = 12400/V \text{ (A)}$$

2) τα κινούμενα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του υλικού της ανόδου με αποτέλεσμα τα άτομα να διεγείρονται. Ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στιβάδες μεταπηδά σε άλλη επιτρεπόμενη (σύμφωνα με την αρχή Aufbau) τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας. Η κενή θέση του ηλεκτρονίου μπορεί να συμπληρωθεί από ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου που βρίσκεται στις εξωτερικές στιβάδες με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου. Επειδή οι επιτρεπόμενες τιμές της ενέργειας του ατόμου είναι καθορισμένες, το ίδιο θα ισχύει και για τις συχνότητες των φωτονίων που εκπέμπονται με αποτέλεσμα το προκύπτον φάσμα να αποτελείται από γραμμές, χαρακτηριστικές του υλικού της ανόδου. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο τρόπος αυτός παραγωγής ακτίνων X προέρχονται από άτομα με σχετικά μεγάλο ατομικό αριθμό ($Z > 20$)

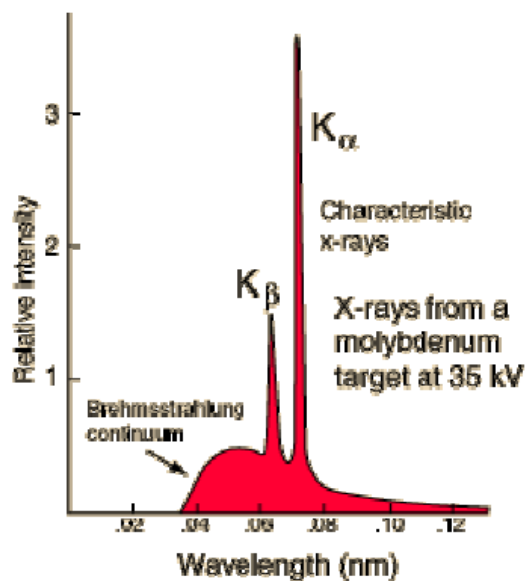
Στα πειράματα περίθλασης χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ο δεύτερος τρόπος παραγωγής ακτίνων X ενώ ο μεταλλικός στόχος είναι

κατασκευασμένος από Cu. Όταν τα κινούμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στο μεταλλικό στόχο γίνεται ιονισμός ενός ηλεκτρονίου της 1s υποστοιβάδας (στιβάδα K) με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενής θέσης. Η συμπλήρωση αυτής της θέσης γίνεται από κάποιο από τα ηλεκτρόνια μιας εξωτερικής στιβάδας (2p ή 3p) με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ακτίνων X.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας K_{α} ακτίνας X. Το κόκκινο βέλος δείχνει την κίνηση των e^{-} από στιβάδα υψηλότερης σε στιβάδα χαμηλότερης ενέργειας.

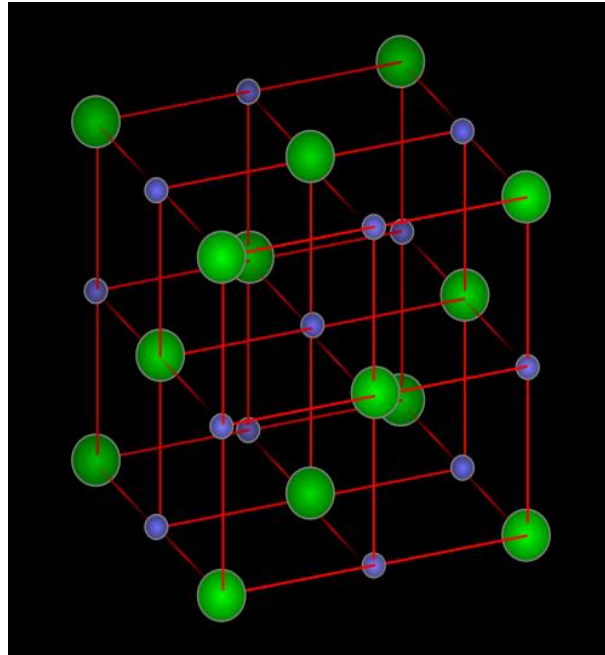
Στην περίπτωση του Cu η μετάπτωση $2p \rightarrow 1s$ χαρακτηρίζεται ως K_{α} με μήκος κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (L – K μετάβαση) ενώ η μετάπτωση $3p \rightarrow 1s$ χαρακτηρίζεται ως K_{β} με μήκος κύματος $\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$ (M – K μετάβαση). Η μετάπτωση K_{α} είναι συνηθέστερη από την K_{β} και εμφανίζεται σε πολλές περιπτώσεις ως διπλή με $K_{\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$ και $K_{\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$ εξαιτίας του ότι υπάρχουν δύο διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις για τις δύο πιθανές spin καταστάσεις του 2p ηλεκτρονίου.



Εικόνα 6: Κα και Κβ ακτίνες Χ

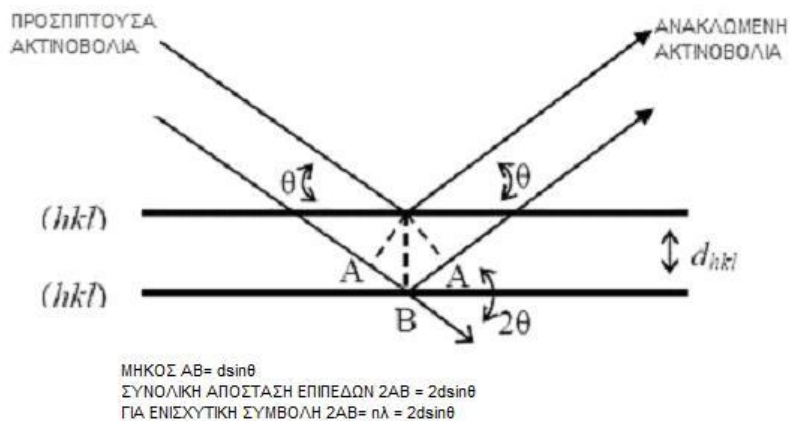
ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος (10^{-10} m) ιδανική για τη μελέτη κρυσταλλικών υλικών όπου οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Τα συνηθέστερα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται σε πειράματα περίθλασης είναι 0.71 \AA (Mo) και 1.54 \AA (Cu). Το 1913 ο Max Von Laue διατύπωσε την ιδέα ότι μια σειρά ατόμων μπορεί να παίξει το ρόλο φράγματος περιθλάσεως για ακτίνες Χ. Πειράματα που έγιναν απέδειξαν την ορθότητα της σκέψης του αν και οι εικόνες περιθλάσεως που λαμβάνονται με τον τρόπο αυτό είναι πολύ πιο σύνθετες εξαιτίας της τρισδιάστατης δομής του κρυστάλλου. Εάν μελετήσουμε προσεκτικά τη δομή ενός κρυστάλλου π.χ. NaCl θα παρατηρήσουμε ότι τα ιόντα βρίσκονται σε ισαπέχοντα επίπεδα.



Εικόνα 7: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής ένωσης NaCl

Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σχηματίζει γωνία θ με το επίπεδο. Οι ακτίνες X ανακλώνται από κάθε επίπεδο του κρυστάλλου αν και η διαδρομή που πρέπει να καλύψει αυξάνει όσο αυξάνει η απόσταση του επιπέδου από την επιφάνεια του κρυστάλλου. Όπως βλέπουμε και από το σχήμα το μέρος της δέσμης που ανακλάστηκε από το κάτω επίπεδο διανύει μεγαλύτερη απόσταση από τη δέσμη που ανακλάστηκε από το πάνω επίπεδο. Η διαφορά αυτή των δύο δεσμών είναι $2d\sin\theta$



Εικόνα 8. Νόμος του Bragg.

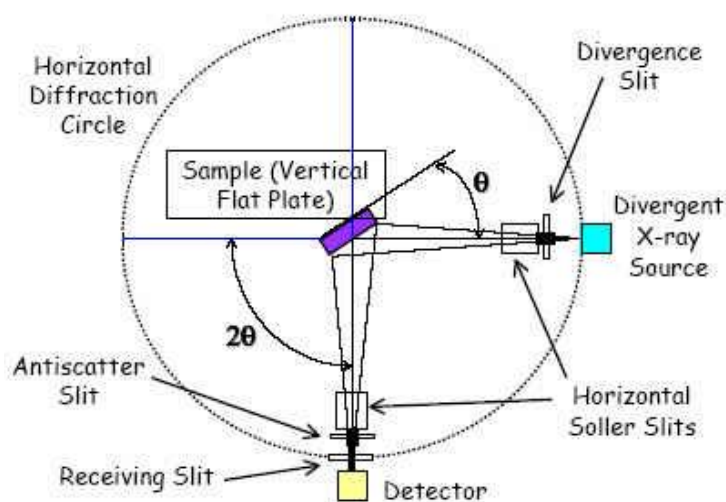
Όταν η διαφορά αυτή είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ τότε έχουμε ενισχυτική συμβολή (αυτό ισχύει για ανακλάσεις από σειρά παράλληλων επιπέδων). Η συνθήκη λοιπόν για ενισχυτική συμβολή (μέγιστο του ανακλώμενου κύματος) είναι

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Η συνθήκη αυτή ονομάστηκε νόμος Bragg και δίνει την απόσταση των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου d συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτίνας X λ , της τάξης ανάκλασης n και της γωνίας ανάκλασης θ .

Η ένταση των ανακλάσεων ποικίλλει και γίνεται ασθενέστερη όσο ο παράγοντας σκέδασης f , που είναι ανάλογος του λόγου $\sin \theta / \lambda$ αυξάνεται (υψηλότερες γωνίες σκέδασης). Σε αυτή την περίπτωση, η αλληλεπίδραση των ακτίνων X με ηλεκτρόνια που βρίσκονται απέναντι σε ένα άτομο οδηγεί σε καταστρεπτική συμβολή των ακτίνων X με αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης των ακτινών σε υψηλές γωνίες θ .

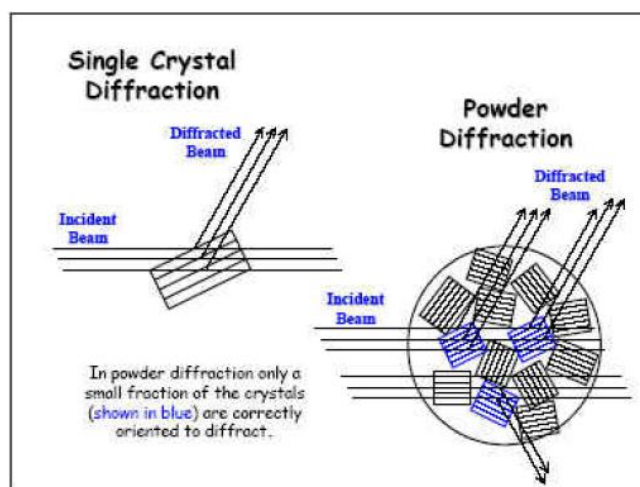
Πιο περιγραφικά, στην περίπτωση αυτή η αύξηση της γωνίας ανάκλασης έχει σαν αποτέλεσμα την κατανομή της έντασης σε «κύκλο» μεγαλύτερης ακτίνας με αποτέλεσμα ένας σημειακός ανιχνευτής να βλέπει μικρότερη ένταση.



Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης.

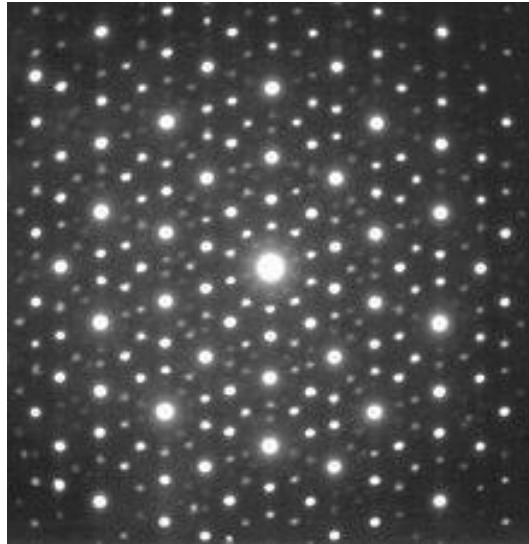
ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Κάποια από τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή ήταν πολυκρυσταλλικές σκόνες αποτελούμενες από μικροσκοπικούς κρυστάλλους, αδύνατο να αναλυθούν με τη μέθοδο *single crystal*. Μικρή ποσότητα από το υλικό, εκτίθεται σε ακτίνες Χ. Οι κρυσταλλίσκοι βρίσκονται σε τυχαίες κατευθύνσεις σε σχέση με την ακτίνα, ενώ ένα μικρό μόνο ποσοστό τους είναι σωστά προσανατολισμένη με αυτή.



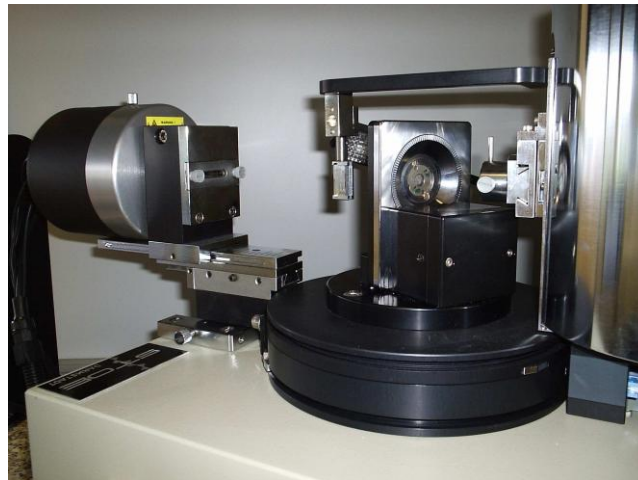
Εικόνα 10: Τυχαίες κατευθύνσεις κρυσταλλίσκων, ένα μικρό ποσοστό μονάχα είναι σωστά προσανατολισμένο.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία «κώνου» γύρω από την κατεύθυνση της ακτίνας η επιφάνεια του οποίου προέρχεται από την αλληλεπίδραση της πρώτης με μία συγκεκριμένη οικογένεια επιπέδων του κρυστάλλου. Κάθε κώνος αντιστοιχεί και σε μία κορυφή στο διάγραμμα περίθλασης.



Εικόνα 11: Δημιουργία κώνου γύρω από την κατεύθυνση της ακτίνας.

Σε ένα τυπικό περιθλασίμετρο πολυκρυσταλλικής σκόνης (powder diffractometer) οι ακτίνες Χ καταγράφονται από ανιχνευτή που καταγράφει γωνίες $2\theta = 1-3$ έως 90 .



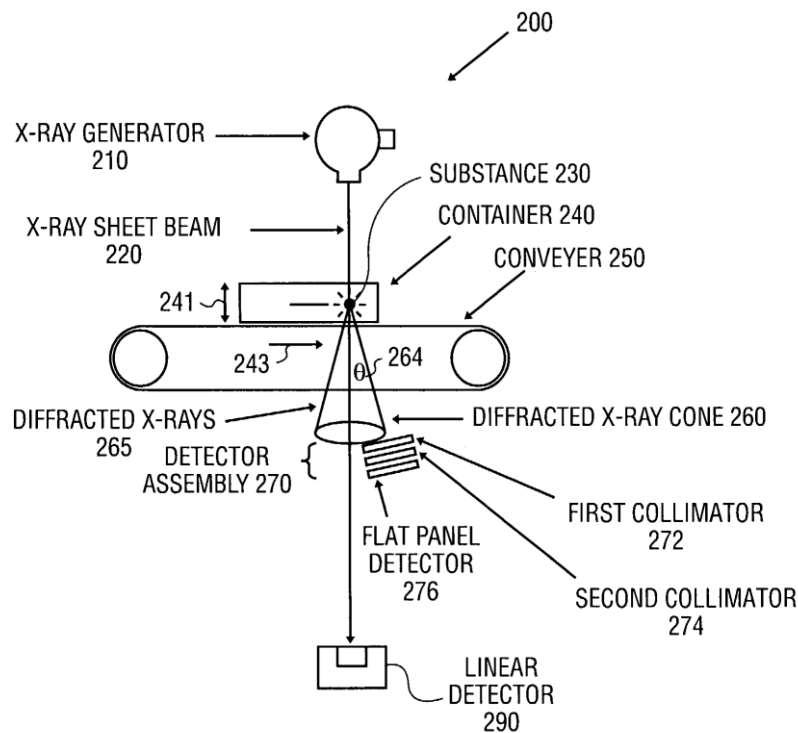
Εικόνα 12: Τυπικό περιθλασίμετρο για ανάλυση μικροκρυσταλλικών δειγμάτων.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ μπορούμε να συλλέξουμε πληθώρα πληροφοριών για το υλικό. Πιο συγκεκριμένα: Η θέση των Bragg ανακλάσεων μας πληροφορεί α) για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, β) για το κρυσταλλικό σύστημα, γ) για την ποιοτική ταυτοποίηση των φάσεων.

Η ένταση των Bragg ανακλάσεων μας πληροφορεί α) για τη θέση και το είδος των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, β) δίνει πληροφορίες για τη συμμετρία και γ) δίνει πληροφορίες για την ποσοτική ανάλυση των φάσεων ενώ τέλος το πλάτος και το σχήμα των ανακλάσεων δίνει πληροφορίες α) για το μέγεθος των κρυσταλλίσκων (2-200 nm) και β) τις πλεγματικές ατέλειες του συστήματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων X, απαιτείται πηγή ακτίνων X, με συχνά χρησιμοποιούμενη συχνότητα 0,154 nm που παράγεται από χαλκό. Η αρχική δέσμη ακτίνων X μετατρέπεται σε μονοχρωματική ακτινοβολία με τη χρήση μονοχρωμάτορα ή με εστιάζοντες φακούς. Αφού η δέσμη περάσει από συσκευή παραλληλοποίησης, από την οποία διέρχεται ήλιο, περνάει από τον κρύσταλλο που είναι στερεωμένος στην κορυφή λεπτής υάλινης ράβδου, η οποία συναρμολογείται στην κεφαλή ενός γωνιομέτρου. Η μηχανική αυτή διάταξη επιτρέπει την περιστροφή του κρυστάλλου σε τρία ορθογώνια επίπεδα έτσι ώστε ο κρύσταλλος να εστιάζει στη δέσμη ακτίνων X και να επιτυγχάνεται το μέγιστο της έντασης των σκεδαζόμενων ακτίνων X. Οι σκεδαζόμενες ακτίνες στη συνέχεια καταγράφονται χρησιμοποιώντας image plates, multiwire detectors ή διάφορα είδη κάμερας



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση του οργάνου

Τα μοτίβα της περίθλασης με τη χρήση μαθηματικών εξισώσεων μετασχηματισμού Fourier μπορούν να μετασχηματιστούν σε χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας. Οι χάρτες αυτοί δείχνουν ισοϋψείς γραμμές της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Αφού τα ηλεκτρόνια περιβάλλουν τα άτομα είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι θέσεις των ατόμων. Για την απόκτηση τρισδιάστατης εικόνας οι κρύσταλλοι περιστρέφονται ενώ ένας ανιχνευτής παράγει δισδιάστατο χάρτη ηλεκτρονικής πυκνότητας για κάθε γωνία περιστροφής. Η τρίτη διάσταση δημιουργείται με τη σύγκριση των περιστροφών του κρυστάλλου με εικόνες εν σειρά.

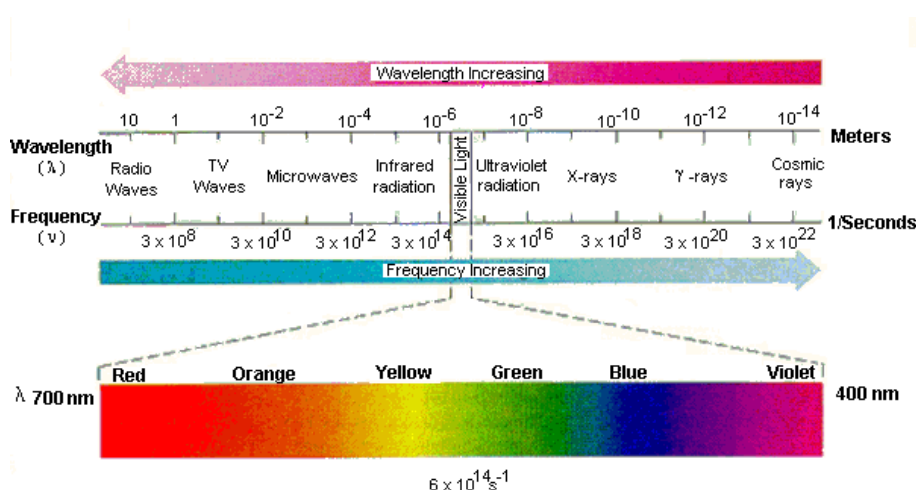
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου καταγράφεται η αλληλεπίδραση των μορίων με ηλεκτρομαγνητική ενέργεια από την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Πρόκειται για μία ευρέως διαδεδομένη τεχνική

που παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των ενώσεων καθώς και για την καθαρότητά τους. Η περιοχή του υπέρυθρου βρίσκεται μεταξύ της περιοχής του ορατού και των μικροκυμάτων ενώ διακρίνεται στο εγγύς, στο μέσο και το άπω.

Πίνακας 3: Οι τρεις περιοχές της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

ΠΕΡΙΟΧΗ	Μήκος κύματος (nm)	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
Εγγύς	0.78-2.5	12800-4000
Μέσο	2.5-50	4000-200
Άπω	50-1000	200-10



Εικόνα 14: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία υπέρυθρου δεν έχει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου από ένα μόριο προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεων και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη κατάσταση.

Ένα μόριο για να απορροφά στο IR θα πρέπει οι δονήσεις ή οι περιστροφές του μορίου να προκαλούν αλλαγή στη διπολική του ροπή. Διαφορετικά, το

ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρά μέσω διακυμάνσεων με τη διπολική ροπή του μορίου. Στην περίπτωση που η συχνότητα της ακτινοβολίας ταιριάζει με τη συχνότητα δόνησης του μορίου, τότε η ακτινοβολία απορροφάται, προκαλώντας αλλαγή στο πλάτος της δονήσεως του μορίου.

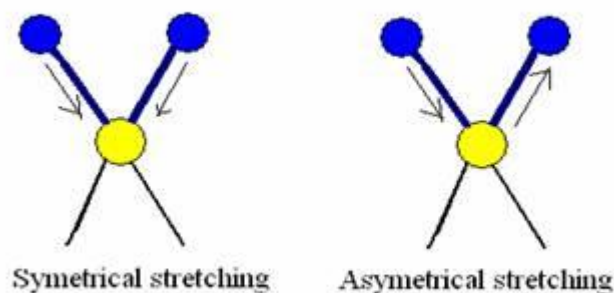
Όταν κάποια ένωση προσβληθεί από δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος αλλά αφήνει να διέλθει ενέργεια σε διαφορετικά μήκη κύματος. Αν ακτινοβολήσουμε δείγμα με ενέργεια διαφορετικών μηκών κύματος και εντοπίσουμε ποια απορροφώνται και ποια διέρχονται προσδιορίζουμε το φάσμα απορρόφησης της ένωσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε γράφημα που καταγράφει το μήκος κύματος σε σχέση με τη διερχόμενη ακτινοβολία. Ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το μήκος κύματος ενώ ο κατακόρυφος την ένταση των διαφόρων απορροφήσεων ενέργειας ως εκατοστιαία διαπερατότητα. Δημιουργία κορυφής προς τα κάτω δείχνει πως έλαβε χώρα απορρόφηση ενέργειας σε αυτό το μήκος κύματος.

Η πρόσθετη ενέργεια που έλαβε το μόριο πρέπει να κατανεμηθεί σε ολόκληρο το μόριο. Για παράδειγμα μπορεί να επέλθει αύξηση της κινητικής ενέργειας του μορίου, αναγκάζοντας τους δεσμούς να αποκτούν μεγαλύτερο μήκος ή να κάμπτονται περισσότερο. Εναλλακτικά, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να αναγκάσει κάποιο ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από ένα τροχιακό χαμηλής ενέργειας σε ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας. Διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας επιδρούν στα μόρια με διαφορετικούς τρόπους αλλά όλες παρέχουν πληροφορίες για τη δομή του μορίου.

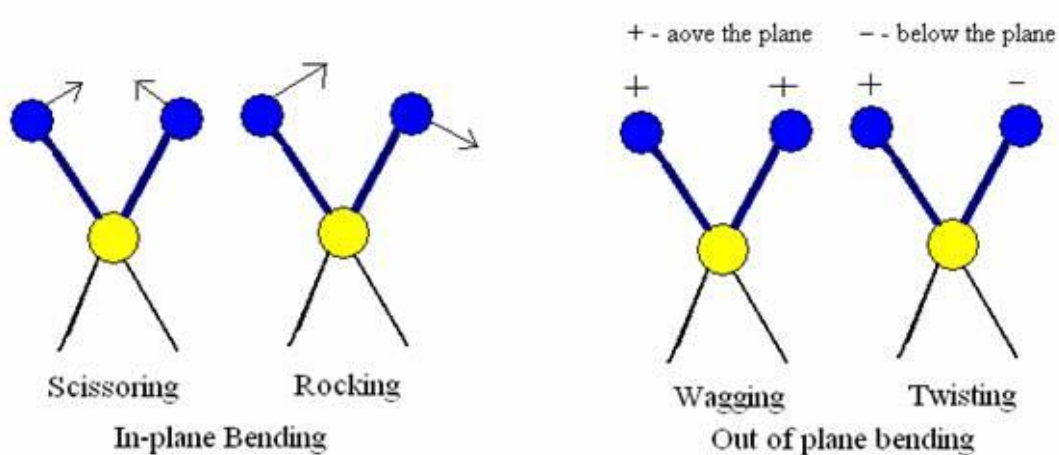
ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΝΗΣΕΙΣ

Σε ένα διατομικό μόριο υπάρχει ένα είδος δόνησης, η δόνηση τάσης, ενώ σε ένα πολυατομικό υπάρχουν οι δονήσεις τάσεις και οι δονήσεις κάμψης. Σε ένα πολυατομικό μόριο που αποτελείται από N άτομα ο αριθμός των δονήσεων είναι $3N-6$ για τα μη γραμμικά μόρια και $3N-5$ για τα γραμμικά. Στις δονήσεις

τάσης αλλάζει η απόσταση των ατόμων κατά μήκος του δεσμού. Αντίθετα, στις δονήσεις κάμψης αλλάζει η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών. Οι δονήσεις κάμψης διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες: (α) λικνιζόμενη (rocking), (β) ψαλιδοειδής (scissoring), (γ) παλλόμενη (wagging), (δ) στρεφόμενη (twisting).



Εικόνα 15: Δονήσεις τάσης



Εικόνα 16: Δονήσεις κάμψης

ΔΟΝΗΣΕΙΣ ΤΑΣΗΣ-ΝΟΜΟΣ ΗΟΟΚΕ

Η θεωρία των μοριακών δονήσεων στηρίζεται στην αρχή του αρμονικού ταλαντωτή. Το σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από δύο μπάλες μάζας m συνδεδεμένες μέσω ενός αβαρούς ελατηρίου, του οποίου η τάση δίνεται μέσω μιας σταθεράς k .

Σύμφωνα με το νόμο του Hooke, η συχνότητα δόνησης του ελατηρίου, δίνεται από τη σχέση

$$\nu = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2}$$

όπου k είναι η σταθερά της δύναμης και μ η ανηγμένη μάζα του συστήματος για την οποία

$$1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$$

με m_A, m_B να είναι οι μάζες των δύο σφαιρών.

Η ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από τη σχέση

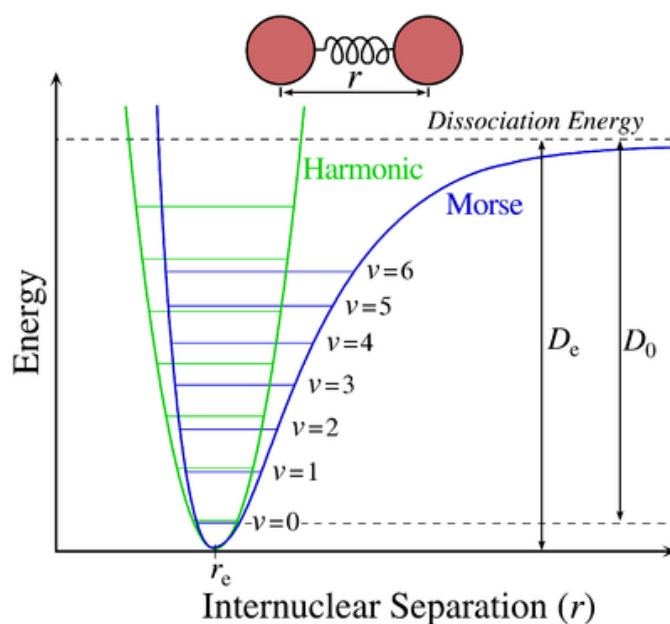
$$E = \frac{1}{2} kx^2$$

όπου x η μετατόπιση του ελατηρίου από τη θέση ισορροπίας του. Λόγω του ότι η μετατόπιση του ελατηρίου μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή και η ενέργεια μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή σύμφωνα με την κλασσική άποψη, θεωρήση λανθασμένη κατά την κβαντομηχανική κατά την οποία η ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$E = (n+1/2) h \nu$$

όπου ν είναι η συχνότητα δόνησης και n ο κύριος κβαντικός αριθμός με ακέραιες τιμές $0, 1, 2, 3, \dots$. Συνεπώς, η ενέργεια του κβαντομηχανικού ταλαντωτή μπορεί να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $\frac{1}{2} h\nu$ και είναι κβαντισμένη. Η ενέργεια με $n = 0$, $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν γιατί είναι ανεξάρτητη από τις θερμικές κινήσεις των μορίων.

Στα πραγματικά μόρια οι δονήσεις δεν είναι εντελώς αρμονικές και η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του συστήματος σε σχέση με την απόσταση δεν είναι παραβολή αλλά υπακούει στην καμπύλη του Morse.



Εικόνα 17: Καμπύλη Morse

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στο εμπόριο διατίθενται τρία είδη οργάνων μέτρησης απορρόφησης υπερύθρου α) όργανα με φράγμα διασποράς της ακτινοβολίας, κατάλληλα κυρίως για ποιοτικές μετρήσεις, β) πολυπλεκτικά όργανα μετασχηματισμού Fourier, κατάλληλα τόσο για ποιοτικές όσο και για ποσοτικές μετρήσεις και γ) μη διασπείροντα φωτόμετρα, τα οποία έχουν αναπτυχθεί τόσο για τον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα με φασματοσκοπία απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης. Στις μέρες μας, τα όργανα διασποράς έχουν αντικατασταθεί κατά κόρον από φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier, λόγω της ταχύτητας, της αξιοπιστίας και της ευκολίας χρήσης τους.

Για την υπέρυθη περιοχή έχουν κατασκευαστεί δύο φασματόμετρα. Στο πρώτο, η κωδικοποίηση επιτυγχάνεται με διαμοιρασμό της ακτινοβολίας της πηγής σε δύο δέσμες των οποίων το μήκος της οπτικής διαδρομής μπορεί να

μεταβάλλεται περιοδικά για να παραχθεί συμβολόγραμμα. Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με μετασχηματισμό Fourier. Το δεύτερο είναι το φασματόμετρο μετασχηματισμού Hadamard, το οποίο είναι όργανο διασποράς.

Τα περισσότερα από τα όργανα υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier βασίζονται στο συμβολόμετρο Michelson παρόλο που συναντούνται και άλλα είδη οπτικών συστημάτων.

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μία συσκευή η οποία μοιράζει τη δέσμη της ακτινοβολίας σε δύο δέσμες περίπου ίσης ισχύος και στη συνέχεια τις ανασυνθέτει με τέτοιο τρόπο ώστε οι μεταβολές της έντασης της δέσμης, η οποία προκύπτει από αυτή την ανασύνθεση, να μετατρέπονται ως συνάρτηση των διαφορών των οπτικών διαδρομών των δύο δεσμών.

Ένα τυπικό φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier αποτελείται από μηχανισμό κίνησης του κατόπτρου, διαμοιραστή δέσμης, πηγή ακτινοβολίας και ανιχνευτή. Πρόκειται κατά κύριο λόγο για όργανα απλής δέσμης. Κατά τη λήψη φάσματος διαπερατότητας ή απορρόφησης με όργανα αυτού του είδους λαμβάνεται αρχικά το συμβολόγραμμα με σάρωση του υλικού αναφοράς (αέρας) 20 ή 30 φορές, υπολογίζεται η μέση τιμή του συμβολογράμματος και το αποτέλεσμα αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή του οργάνου. Στη συνέχεια τοποθετείται στην πορεία της δέσμης το δείγμα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Ο λόγος των φασματικών δεδομένων παρέχει το φάσμα διαπερατότητας.

Στα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι κατά μία τουλάχιστον τάξη μεγέθους καλύτερα σε σχέση με τα καλής ποιότητας φασματόμετρα διασποράς. Χαρακτηρίζονται από υψηλές διακρισιμότητες, μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα στους προσδιορισμούς της συχνότητας. Χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση των οπτικών τους συστημάτων σε σχέση με τα όργανα διασποράς ενώ τέλος δεν παρουσιάζουν το πρόβλημα της παράσιτης ακτινοβολίας, επειδή κάθε συχνότητα υπερύθρου υφίσταται στην ουσία τεμαχισμό διαφορετικής συχνότητας.

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Thermogravmetric analysis)

Η θερμοσταθμική ανάλυση συγκαταλέγεται στην ομάδα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης στις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασής της συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά προγραμματισμένο τρόπο. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο στον ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα όπως τα πολυμερή, φάρμακα, ορυκτά μέταλλα και κράματα.

Σε μια θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

Οι πληροφορίες που παρέχει η θερμοσταθμική μέθοδος ανάλυσης είναι περιορισμένη σε σχέση με αυτές που λαμβάνονται σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμικές μεθόδους. Αυτό συμβαίνει, επειδή στη θερμοσταθμική μέθοδο οι μεταβολές της θερμοκρασίας πρέπει να προκαλούν μεταβολή στη μάζα του αναλύτη. Άρα περιορίζονται σε αντιδράσεις διάσπασης και οξειδωσης καθώς επίσης και σε φυσικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση, η εξάχνωση και η εκρόφηση.

Η σημαντικότερη εφαρμογή της θερμοσταθμικής μεθόδου βρίσκεται στη μελέτη πολυμερών. Τα θερμογραφήματα περιέχουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποσύνθεσης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Επιπλέον τα διαγράμματα αποσύνθεσης είναι χαρακτηριστικά για κάθε είδος πολυμερούς και σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίησή τους. Τέλος, ένα θερμογράφημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ποσοτική ανάλυση ενός πολυμερούς.

Γενικά, τα θερμογραφήματα παρέχουν πληροφορίες για:

- α) την καθαρότητα του δείγματος,
- β) τη θερμική σταθερότητα των υλικών,
- γ) την οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων,
- δ) το χρόνο ζωής του υλικού,
- ε) την κινητική αποσύνθεσης των υλικών,
- στ) το περιεχόμενο υγρασίας (νερού) και άλλων πτητικών μορίων,
- ζ) τον προσδιορισμό των συναρμοσμένων μορίων νερού στα κρυσταλλικά υλικά.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η χρήση της μεθόδου στην εγκληματολογία για την ταυτοποίηση βερνικιών και υλικών επίστρωσης επιφανειών αλλά και στην εκτίμηση της σταθερότητας εκρηκτικών υλικών. Τέλος, η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη χρονολόγηση αντικειμένων αξίας όπως πχ. πίνακες ζωγραφικής.

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα σύγχρονα εμπορικά όργανα για θερμοσταθμικές αναλύσεις αποτελούνται από: α) ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, β) ένα φούρνο, γ) ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή και μερικές φορές δραστική ατμόσφαιρα και δ) ένα μικροϋπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για έλεγχο του οργάνου και για συλλογή και παρουσίαση δεδομένων. Πρόσθετα, προσφέρεται ένα σύστημα αλλαγής του αερίου καθαρισμού που ενδείκνυται για εφαρμογές στις οποίες η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα πρέπει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

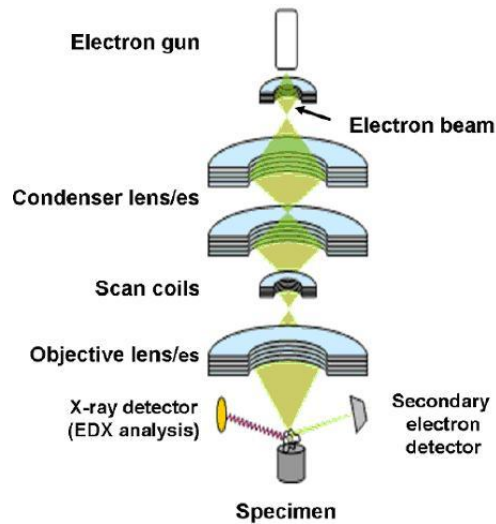
Η αδρανής ατμόσφαιρα του συστήματος γίνεται δυνατή με διέλευση αερίου αζώτου ή ηλίου (καλύτερο baseline) για την πρόκληση πυρόληξης (χημική αποσύνθεση οργανικών υλικών μέσω θέρμανσης απουσία οξυγόνου) ενώ η δραστική ατμόσφαιρα πραγματοποιείται με διέλευση οξυγόνου στο χώρο και έχει σαν αποτέλεσμα τον εκατοστιαίο προσδιορισμό της ποσότητας άνθρακα στο υλικό. Η χρήση δραστικής ή αδρανούς ατμόσφαιρας έγκειται στο είδος της έρευνας και μπορεί να είναι στατική ή ρέουσα στο χώρο. Μια ρέουσα

ατμόσφαιρα έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει τις πτητικές ή διαβρωτικές ουσίες και να αποτρέπει τη συμπύκνωση των αντιδρώντων ουσιών.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η γνώση της φυσικής κατάστασης της επιφάνειας των στερεών είναι μια ιδιαίτερης σημασίας πληροφορία που προέρχεται από την οπτική μικροσκοπία. Η διακρισιμότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης δίνει πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακρισιμότητα. Για τη λήψη εικόνας, η επιφάνεια του στερεού δείγματος εξετάζεται με παλινδρομική σάρωση με μία δέσμη ηλεκτρονίων ή με κατάλληλο δειγματολήπτη-ανιχνευτή (probe). Κατά την παλινδρομική σάρωση μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και τελικά μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Το σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας αποθηκεύεται στον υπολογιστή και τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με την ενέργεια αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών όμως τα πλέον συνηθισμένα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που αποτελούν την τη βάση της τεχνικής SEM, καθώς επίσης και η εκπομπή ακτίνων X που χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη.



Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Σύστημα ηλεκτρονιακής οπτικής

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με το συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό χρησιμεύει για τη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκίδας από 5 έως 200 nm από το δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς και είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φθάνει στον αντικειμενικό φακό. Εκεί, ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου και ύψος 10-15 cm.

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση χ και το άλλο στη διεύθυνση ψ . Τα σήματα που χρησιμοποιούνται για να οδηγήσουν την ηλεκτρονιακή δέσμη στις διευθύνσεις χ και ψ χρησιμοποιούνται επίσης και για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτινών. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός

ανιχνευτή (σήμα z), για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός χάρτη του δείγματος όπου είναι εμφανής η συσχέτιση ένα προς ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μια συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτινών.

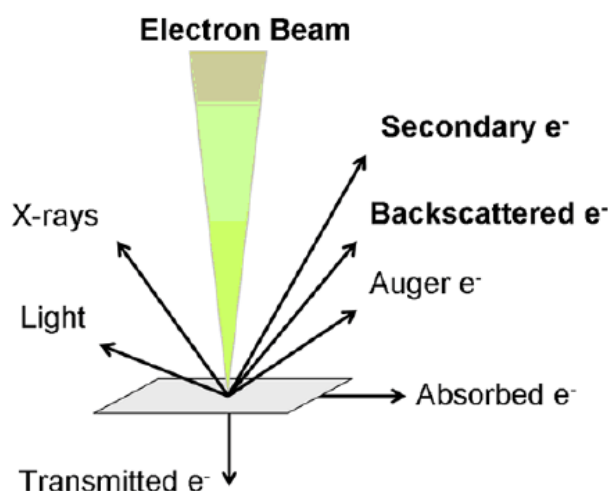
ΥΠΟΔΟΧΕΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Οι θάλαμοι δείγματος επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού για την επιτάχυνση της μείωσης της πίεσης περιβάλλοντος στα 10^{-4} torr ή και χαμηλότερα. Η υποδοχή του δείγματος (stage) μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών, μετακινείται στις διευθύνσεις χ,ψ,z και περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα ώστε οι επιφάνειες των δειγμάτων να παρατηρούνται από όλες τις γωνίες.

ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ ΣΗΜΑΤΟΣ

Το συνηθέστερο είδος μεταλλάκτη σήματος για ηλεκτρόνια στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης είναι οι σπινθηριστές, χρησιμοποιούνται επίσης ημιαγώγιμοι μεταλλάκτες, ενώ οι ακτίνες X ανιχνεύονται και μετρούνται με συστήματα διασποράς ενέργειας. Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες : τις ελαστικές και τις ανελαστικές. Οι ελαστικές επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους ενώ στις ανελαστικές μεταφέρεται μέρος ή όλη η ενέργεια των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το

διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X, και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος.



Εικόνα 19: Παραγόμενα είδη ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του στερεού.

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο η κατεύθυνσή του ηλεκτρονίου αλλάζει αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σημαντικά με αποτέλεσμα η κινητική του ενέργεια να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για συγκεκριμένη σκέδαση ποικίλλει από 0 έως 180⁰. Αν και μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό, η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται τελικά από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη διακρισιμότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγονται από βάθος 50-500 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδίσουν να φτάσουν στο μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημά του.

ΕΚΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Ένα τρίτο προϊόν του βομβαρδισμού ενός στερεού με ηλεκτρόνια είναι φωτόνια ακτινών Χ. Δύο χαρακτηριστικά φάσματα, ένα γραμμικό και ένα συνεχές, παράγονται και εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος.

Η σημαντικότερη πληροφορία που μπορούμε να λάβουμε με την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης έγκειται στη μορφολογία και τη τοπολογία των επιφανειών των στερεών οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Elemental analysis)

Καθώς οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις είναι κβαντισμένες οι ακτίνες Χ που παράγονται έχουν συγκεκριμένα μήκη κύματος ανάλογα με τα στοιχεία του δείγματος. Η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να αποφανθεί για το είδος και την αναλογία των ατόμων των στοιχείων στο δείγμα. Το φάσμα δίνει αποτέλεσμα έντασης συναρτήσεως ενέργειας σε keV ενώ μέσω προγράμματος τα αποτελέσματα μετατρέπονται σε εκατοστιαία ποσοστά βάρους.

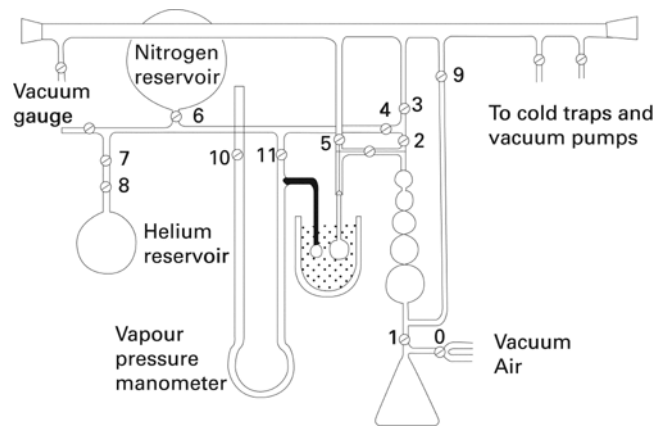
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ

Η προσρόφηση αερίων χρησιμοποιείται πρωταρχικά για τον έλεγχο της πορωσιμότητας ενός υλικού, την κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς της επιφάνειας του και τον προσδιορισμό της διαμέτρου των πόρων του.

Δύο είναι οι βασικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να επιτευχθούν τα παραπάνω: Ο ογκομετρικός (volumetric) και ο δεύτερος ο βαρυμετρικός (gravimetric). Κατά το ογκομετρικό προσδιορισμό ο όγκος του προσροφούμενου αερίου προκύπτει από μετρήσεις πίεσης πριν και μετά την προσρόφηση ενώ κατά το βαρυμετρικό το δείγμα ζυγίζεται καθώς η πίεση του αερίου αυξάνεται, η αύξηση στο βάρος σχετίζεται με την προσροφηθήσα ποσότητα του αερίου. Η προσρόφηση του αερίου εκφράζεται σε ισοδύναμο όγκο υπο σταθερή πίεση ή mol/g.

Ανάλογα με την ισχύ των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στον προσροφητή και το εκάστοτε αέριο το φαινόμενο μπορεί να διακριθεί περαιτέρω σε χημειοπροσρόφηση και φυσιοπροσρόφηση. Η χημειοπροσρόφηση περιλαμβάνει το σχηματισμό χημικών δεσμών ανάμεσα στην επιφάνεια του υλικού και των μορίων του αερίου, ενώ η φυσιοπροσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω χαλαρών αλληλεπιδράσεων όπως δυνάμεις van der Waals. αξίζει αν αναφερθεί ότι η τελευταία είναι αντιστρεπτή διαδικασία.

Έκφραση του όγκου του προσροφούμενου αερίου συναρτήση της πίεσης p/p_0 έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισόθερμων καμπύλων ισορροπίας. Οι ισόθερμες αυτές καμπύλες παραλαμβάνονται από μετρήσεις της μειούμενης πίεσης αερίου που προσροφάται από τους πόρους του δείγματος.



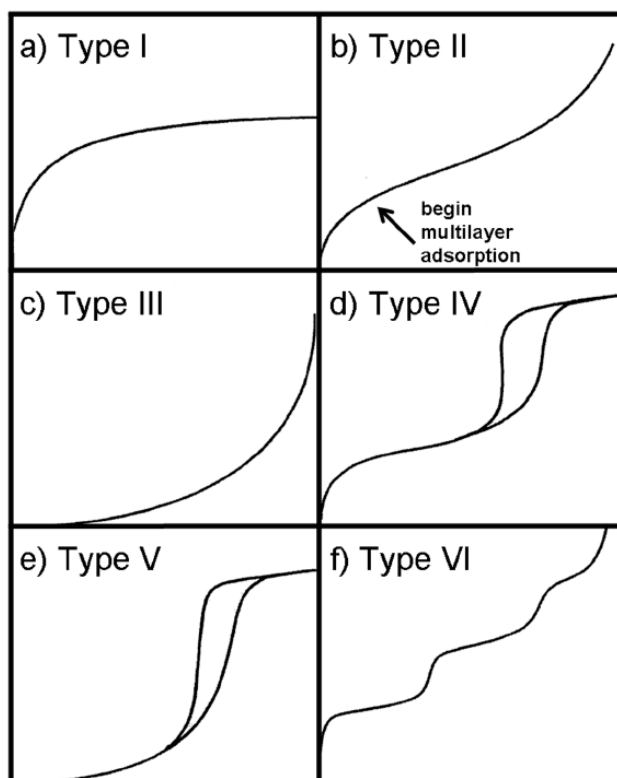
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση του οργάνου για τον έλεγχο προσρόφησης αερίων κατά την ογκομετρική μέθοδο.

Ανάλογα με το είδος των πόρων, τη θερμοκρασία και το χρησιμοποιούμενο αέριο λαμβάνονται έξι διαφορετικού τύπου καμπύλες σύμφωνα με μελέτες του Brunauer.

Τα μικροπορώδη υλικά αντιστοιχούν σε ισόθερμες καμπύλες τύπου I. Αυτές, χαρακτηρίζονται από απότομη αύξηση στην προσρόφηση του αερίου σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, που ουσιαστικά ερμηνεύεται ως το «γέμισμα» των πόρων αν οι διαστάσεις τους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τα μόρια του αερίου. Στη συνέχεια δεν παρατηρείται παραιτέρω αύξηση στον όγκο του προσροφούμενου αερίου έως ότου η πίεση γίνει $p/p_0 = 1$. οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση στην απορρόφηση σε υψηλότερες πιέσεις αντιστοιχεί σε πολυστρωματική επικάλυψη του υλικού.

Οι ισόθερμες καμπύλες τύπου II και III είναι χαρακτηριστικές της πολυστρωματικής προσρόφησης στα υλικά. Στον τύπο II επικρατεί μεγαλύτερη χημική συγγένεια του αερίου με την επιφάνεια, με αποτέλεσμα να παρατηρείται παρεμφερής συμπεριφορά με αυτή των ισόθερμων καμπυλών τύπου I σε χαμηλές πιέσεις. Στις ισόθερμες τύπου III παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη χημική συγγένεια μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται προσρόφηση παρά μονάχα σε πολύ υψηλές πιέσεις. Οι ισόθερμες καμπύλες τύπου IV, V είναι χαρακτηριστικές για πορώδη συστήματα, υποδηλώνοντας πολυστρωματική προσρόφηση με

αποτέλεσμα απότομη αύξηση σε υψηλές πιέσεις. Τα μεσοπορώδη υλικά αντιστοιχούν σε ισόθερμες καμπύλες τύπου IV.



Εικόνα 21: Μορφές ισόθερμων καμπύλων.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας των υλικών γίνεται συνήθως μέσω προσρόφησης N_2 , ενώ η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων γίνεται μέσω της ισότητας BET. Εξαιτίας των διαφόρων παραδοχών της αντίστοιχης θεωρίας οδηγεί σε αποκλίσεις από την ιδανική Langmuir συμπεριφορά με αποτέλεσμα να μη θεωρείται ιδανικό μοντέλο για προσρόφηση σε μικροπορώδη υλικά. Για παράδειγμα, η ισότητα χρησιμοποιείται επιτυχώς μόνο για τις ισόθερμες τύπου II και για τις περιοχές χαμηλής πίεσης τύπου IV. Στις μέρες μας λαμβάνουμε ακριβέστερα αποτελέσματα μέσω μοντέλων που υπακούουν στη θεωρία DFT (Density Functional Theory) μετά την αλληλεπίδραση των υλικών με άπολα αέρια όπως N_2 , Ar, Kr, ακόμα και αυτά όμως στην περίπτωση των οργανομεταλλικών σκελετών αποτυγχάνουν.

Το μέγεθος του πόρου αντιστοιχεί στη μέτρηση του ελεύθερου χώρου στον κρυσταλλικό σκελετό που «αντιλαμβάνεται» το μόριο του αερίου. Το μέγεθος

του πόρου υπολογισμένο σε cm^{-3}/g μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με χρήση της μεθόδου BJH συναρτήσει της ποσότητας του αερίου που έχει προσροφηθεί.

Η προσρόφηση μορίων αερίου σε επιφάνειες στερεών είναι εξώθερμη διαδικασία. Το μέγεθος και η διακύμανση της θερμότητας που εκλύεται δίνει πληροφορίες για τον τύπο του δεσμού ανάμεσα στο αέριο και την επιφάνεια του στερεού. Υποδηλώνει επίσης πλευρικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσροφηθέντα μόρια. Οι θερμοκρασίες προσρόφησης προσδιορίζονται μέσω θερμοδομετρικών μεθόδων και συμπεριλαμβάνουν τον προσδιορισμό της θερμότητας που εκλύεται όταν προσροφάται γνωστή ποσότητα αερίου. Η θερμότητα προσρόφησης υπο σταθερό όγκο δίνεται από τη σχέση:

$$q_i = (Q_i / n)_V$$

Αν η διαδικασία αυτή επαναληφθεί υπο μεταβαλλόμενη ποσότητα αερίου τότε ένα γράφημα $Q_i (n)$ υπο σταθερή θερμοκρασία και όγκο μπορεί να δημιουργηθεί. Από την κλίση της ευθείας μπορούμε να υπολογίσουμε τη μεταβολή της θερμότητας σε σχέση με την ποσότητα των μορίων του αερίου.

Η προσρόφηση αερίου στους 77 K χρησιμοποιείται για τη μελέτη μηχανισμών και φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση. Σε θερμοκρασίες δωματίου πειράματα μικροθερμοδομετρίας σχετίζονται άμεσα με εφαρμογές όπως η αποθήκευση ή ο διαχωρισμός αερίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Giacovazzo, C.; Monacco, H.L.; Viterloo, D.; Scordari, F.; Lulli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, *Oxford University Press*, **1992**.
2. Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, *Oxford University Press*, 2nd edition **2006**.
3. Pecharsky, V.K.; Zavalij, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, *Springer*, **2005**.
4. Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος “Χημεία Στερεάς Κατάστασης” Π.Ν. Τρικαλίτη, **2010-2011**.

5. Butler I.S.; Harrod F. Ανόργανη Χημεία, Αρχές και Εφαρμογές, *Εκδόσεις Π. Τραυλός- Ε. Κωσταράκη*, **1994**.
6. Brian S.C. Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, *CRC Press*, **1996**.