

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Σύνθεση**  
**Μεταλλοφωσφινικών**  
**Ενώσεων με Υποκαταστάτη**  
**το Φαινυλοφωσφινικό οξύ**

**Τζαμαντάκη Ευαγγελία**

**ΑΜ: 1557**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΔΗΜΑΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**  
**ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**

**2018**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την εποικοδομητική συνεργασία και ενθάρρυνση κατά τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας, για την εμπιστοσύνη του και για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω την Ειρήνη Αρμακόλα που ήμουν υπό την επίβλεψή της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και με βοήθησε στον προγραμματισμό και την μελέτη των πειραμάτων μου. Επιπλέον ευχαριστώ και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το κλίμα συνεργασίας, καθώς και το τμήμα Χημείας για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω την στήριξη της οικογένειάς μου για όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Ευαγγελία Τζαμαντάκη

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....</b>	<b>Σελίδες</b>
1.1. Φωσφινικές ενώσεις και εφαρμογές.....	4
1.2. Σύγκριση Φωσφινικών, Φωσφονικών, Καρβοξυλικών και Σουλφονικών Ενώσεων.....	6
1.3. Υποκαταστάτης: Phenylphosphinic Acid και εφαρμογές.....	7
1.4. Μεταλλοφωσφινικές ενώσεις βιβλιογραφίας.....	10
1.4.1. Zinc Phenylphosphinate.....	10
1.4.2. Calcium Phenylphosphinate.....	11
1.4.3. Iron Phosphinate.....	13
1.5. Συνυποκαταστάτες.....	14
1.6. Σκοπός της παρούσας εργασίας.....	16
<b>Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος- Σύνθεση .....</b>	<b>17</b>
2.1. Εισαγωγή.....	17
2.2. Όργανα και Χημικά Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.....	17
2.3. Χημικές συνθέσεις φωσφινικού υποκαταστάτη (PPA).....	18
2.3.1. Σύνθεση της ένωσης $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .....	18
2.3.2. Σύνθεση της ένωσης $[\text{Pb}_3(\text{O}_2\text{P}(\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ .....	19
<b>Κεφάλαιο 3: Ανάλυση Αποτελεσμάτων .....</b>	<b>20</b>
3.1. Εισαγωγή.....	20
3.2. Δονητική Φασματοσκοπία FT-IR .....	20
3.3. Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων - X Μονοκρυστάλλων .....	22
3.4. Μελέτη Μορφολογίας Κρυστάλλων με μικροσκόπιο.....	25
<b>Κεφάλαιο 4: Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....</b>	<b>26</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>27</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>28</b>



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Φωσφινικές Ενώσεις και Εφαρμογές

Η χημεία των οργανοφωσφορικών είναι ένα από τα παλαιότερα πεδία της οργανικής χημείας με ιστορία για πάνω από έναν αιώνα. Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις αναπτύσσονται ταχέως τα τελευταία χρόνια λόγω των ποικίλων εφαρμογών σε πολλά τεχνολογικά πεδία, όπως: φαρμακευτική χημεία (καταπολέμηση οστεοπόρωσης), ιοντοανταλλαγή, απορρόφηση - αποθήκευση αερίων, πρωτονιακή αγωγιμότητα, κατάλυση, χημική επεξεργασία του νερού κ. α

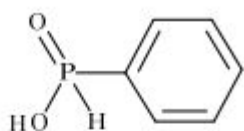
Πιο συγκεκριμένα, η οργανική χημεία των φωσφινικών άρχισε να αναπτύσσεται πριν από περίπου 15 χρόνια και επί του παρόντος η κύρια εφαρμογή τους είναι πάνω στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (διαδικασία Kanigen).<sup>1</sup>

Επιπλέον οι φωσφινικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από<sup>2</sup>

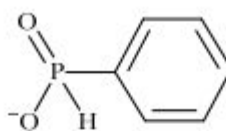
- ικανότητα σταθεροποίησης μιας ποικιλίας μετάλλων μετάπτωσης
- ποικιλία στον τρόπο συντονισμού (διμερή ή πολυμερή)
- εύκολη διαλυτοποίηση
- μικρή ευαισθησία στον ατμοσφαιρικό αέρα
- μικρή τοξικότητα

και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, αισθητήρες, επιβραδυντές φλόγας, πορώδη υλικά, αποθήκευση φυσικού αερίου, ανταλλαγή ιόντων και διεργασίες διαχωρισμού.<sup>3</sup>

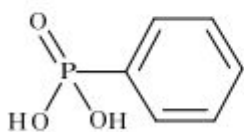
Παρακάτω παρατίθενται κάποια φωσφινικά/ φωσφόνικα/ φωσφορικά οξέα και τα ανιόντα τους (Εικόνα 1.1)<sup>9</sup>



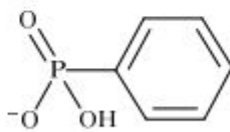
Phenylphosphinic acid



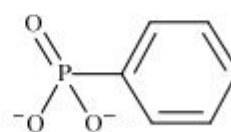
phenylphosphinate



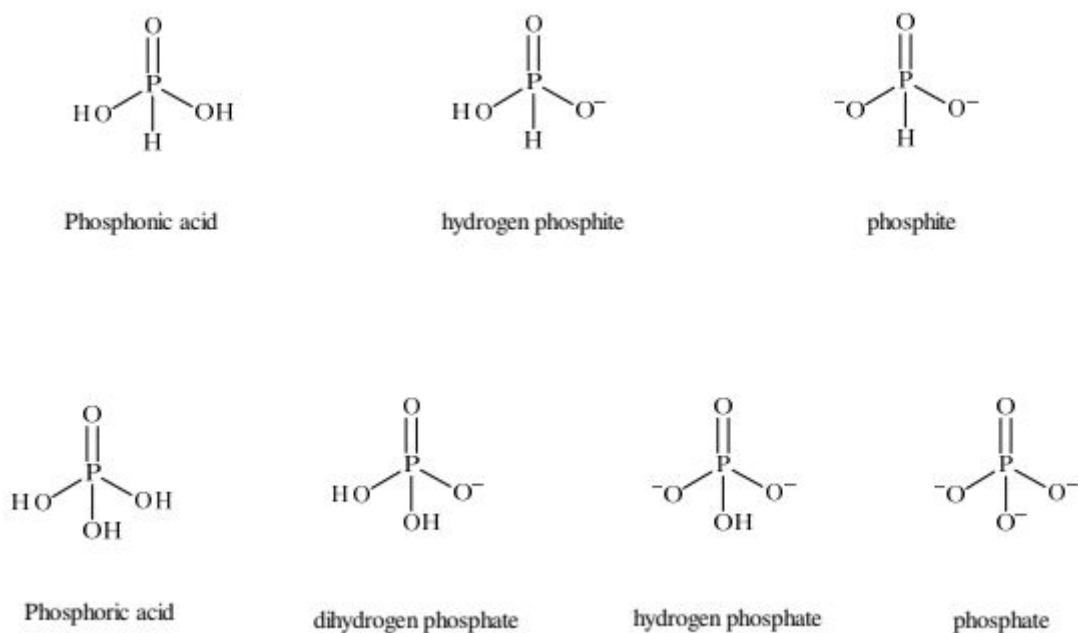
Phenylphosphonic acid



hydrogen phenylphosphonate



phenylphosphonate



Εικόνα 1.1.: Ονοματολογία και δομή βασικών οξοοξέων με βάση τον φωσφόρο και τα ανιόντα τους.

Ο μοριακός τύπος ενός φωσφινικού οξέος είναι της μορφής  $RPO_2H$  όπου R είναι η ανθρακική αλυσίδα. Η οξεοβασική συμπεριφορά της ομάδας  $POOH$  εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το pH, αλλά και από την ύπαρξη άλλων λειτουργικών ομάδων στον σκελετό του μορίου. Σταδιακή αύξηση του pH θα επιφέρει και την σταδιακή αποπρωτονίωση του οξέος.

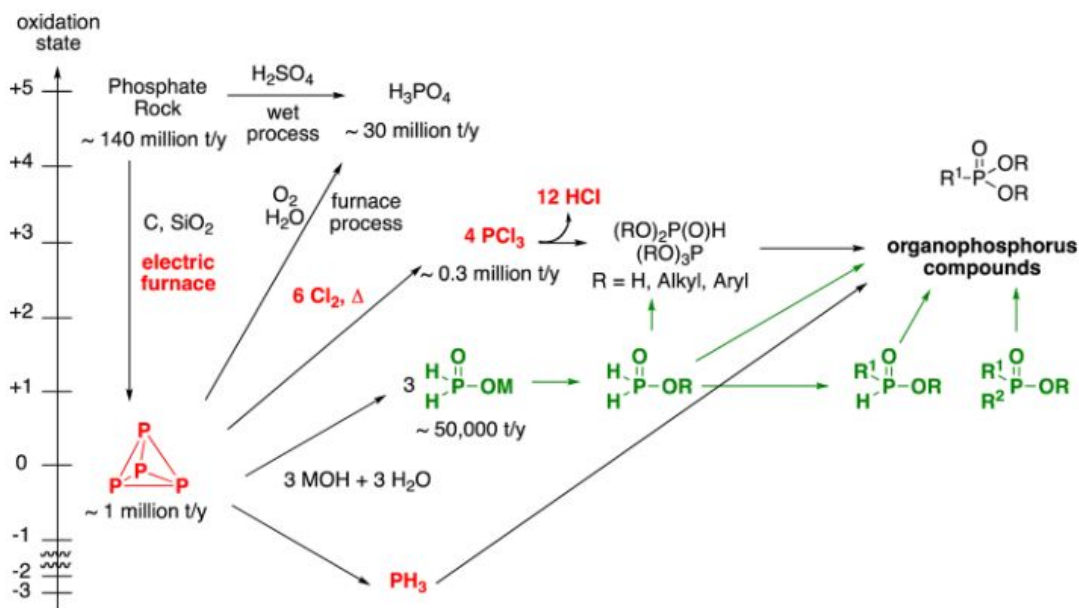
Τα φωσφινικά οξέα είναι ισχυρά οξέα με  $pK_{a1} \sim 1$  οπότε με αύξηση του pH παραμένουν ιοντισμένα σε υδατικό περιβάλλον.

Η φωσφινική ομάδα μπορεί να συνυπάρξει με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο, όπως για παράδειγμα με καρβοξυλική ( $-COOH$ ), σουλφονική ( $-SO_3H$ ) και ποικιλία δακτυλίων όπως τυριμιδίνη και ιμιδαζόλιο.

Οι δεσμοί υδρογόνου που αφορούν την ομάδα  $POOH$  των φωσφινικών οξέων ανήκουν στις ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις που σχηματίζονται σε ουδέτερα μόρια. Στην κρυσταλλική φάση, τα μόρια αυτά σχηματίζουν τεράστιες αλυσίδες ή πιο σπάνια, κυκλικά διμερή λόγω του δεσμού  $OH \cdots O = P$ , όπου ο διαχωρισμός  $O \cdots O$  στο θραύσμα  $P(OH)OP$  βρίσκεται σύμφωνα με τα δεδομένα που λήφθηκαν από ανάλυση ακτίνων-X και ανάλυση σκέδασης νετρονίων, στο διάστημα  $2.40-2.55 \text{ \AA}$ .<sup>4</sup> Τέτοιες αποστάσεις είναι χαρακτηριστικές για τους ισχυρότερους δεσμούς του τύπου  $O-H-O$  στα συζευγμένα ιόντα.

Τα φωσφινικά ( $-P(O)(OH)$ ) παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα ( $\sim 50.000$  τόνοι/χρόνο), μέσω της αλκαλικής υδρόλυσης του  $P_4$  (στοιχειακός φώσφορος).

Παρακάτω παρατίθεται η απεικόνιση της βιομηχανικής σύνθεσης ενώσεων φωσφόρου (Εικόνα 1.2).<sup>1</sup>



Εικόνα 1.2 : Επισκόπηση παραγωγής ενώσεων φωσφόρου σε βιομηχανική κλίμακα.

## 1.2 Σύγκριση Φωσφινικών, Φωσφονικών, Καρβοξυλικών και Σουλφονικών Ενώσεων<sup>11</sup>

Στην μεγάλη κατηγορία των υβριδικών υλικών, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και ως εκ τούτου και η μεγαλύτερη έρευνα έχουν οι μεταλλοκαρβοξυλικές ενώσεις. Όμως ο τομέας αυτός δεν σταματά εκεί, ακολουθούν οι φωσφονικές και οι σουλφονικές ενώσεις οι οποίες επίσης έχουν δεχθεί εξαιρετικό ενδιαφέρον.

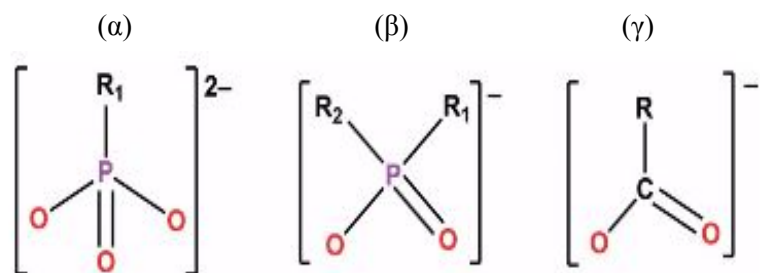
Σε γενικές γραμμές, τα σουλφονικά έχουν σχετικά μικρή συγγένεια και άρα συναρμογή με μέταλλα και επομένως οδηγούν σε προϊόντα με λιγότερες από τις επιθυμητές εφαρμογές σε υλικά, όπως χαμηλή θερμική σταθερότητα και έλλειψη πορώδους ιδιότητας.

Τα φωσφονικά έχουν χρησιμοποιηθεί για ισχυρά κρυσταλλικά υλικά τα οποία είναι ικανά να χαρακτηριστούν από διάθλαση ακτίνων-X μονοκρυστάλλων. Προκλήσεις στη χημεία φωσφονικών έχουν συμπεριλάβει την ταχεία καθίζηση στερεών τα οποία είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν.

Επιπλέον, σε σύγκριση με τα καρβοξυλικά, τα φωσφονικά προσφέρουν περισσότερους τρόπους γεφύρωσης με τα μέταλλα, καθιστώντας τη δημιουργία τους λιγότερο προβλέψιμη.

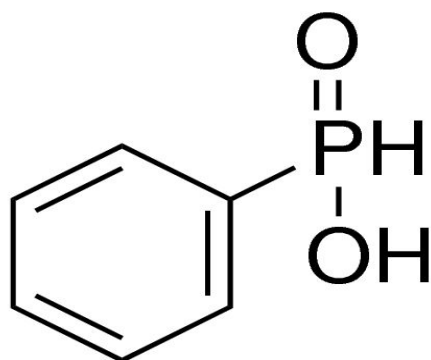
Τέλος, σε σύγκριση με τα μεταλλοφωσφονικά, η χημεία των μεταλλοφωσφινικών μοιάζει περισσότερο με εκείνη των μεταλλοκαρβοξυλικών, πράγμα που σημαίνει ότι τα ποσοστά καθίζησης είναι πιο αργά από αυτά των μεταλλοφωσφονικών και προσφέρουν μια οδό για την ανακάλυψη νέων υλικών τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν από διάθλαση μονοκρυστάλλου ακτίνων-X ευκολότερα.

Παρακάτω φαίνονται οι δομές των φωσφονικών, φωσφινικών και καρβοξυλικών υποκαταστατών αντίστοιχα (Εικόνα 1.3).

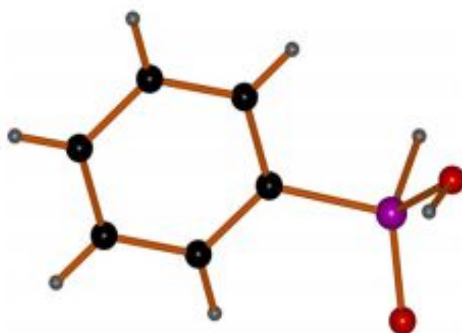


Εικόνα 1.3. : Χημικές δομές φωσφονικών (α) , φωσφινικών (β) και καρβοξυλικών (γ) υποκαταστατών

### 1.3 Υποκαταστάτης: Phenylphosphinic Acid (PPA) και Εφαρμογές



Εικόνα 1.4.: Δομή Phenylphosphinic Acid (PPA)

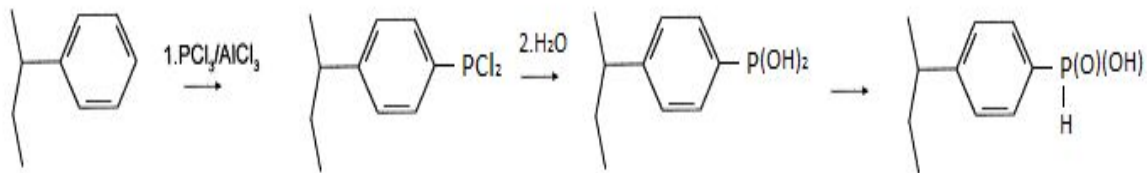


Εικόνα 1.5.: Κρυσταλλική απεικόνιση του PPA: Το άτομο του φωσφόρου απεικονίζεται με τη μοβ σφαίρα, τα άτομα του οξυγόνου με τις κόκκινες σφαίρες, οι άνθρακες με μαύρες και τα υδρογόνα με γκρι σφαίρες.<sup>2</sup> Οι αποστάσεις των δεσμών P=O και P-O επηρεάζονται συνήθως από τους υποκαταστάτες της φαινυλικής ομάδας.



Το Φαινυλοφωσφινικό οξύ (συντομογραφικά: PPA) επιχειρήθηκε να παραχθεί το 1985 από τον Σπύρο Αλεξανδράτο μέσω αντίδρασης Friedel - Crafts με προσθήκη  $\text{PCl}_3$  στο πολυστυρένιο με τη βοήθεια καταλύτη  $\text{AlCl}_3$ , ακολουθούμενη από χλωρίωση και μετά υδρόλυση ή πρώτα υδρόλυση και έπειτα οξειδωση με νιτρικό οξύ.<sup>5</sup>

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.6) παρατίθεται σχηματικά η αντίδραση που αναφέρθηκε.

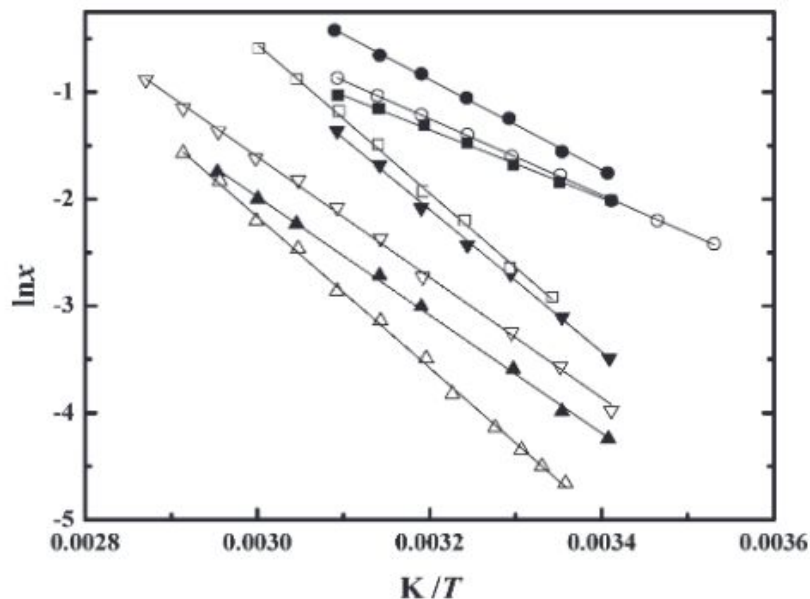


Εικόνα 1.6. : Σύνθεση Phenylphosphinic Acid από το πολυστυρένιο<sup>5</sup>.

Το Φαινυλοφωσφινικό οξύ (PPA) (CAS 1779-48-2) είναι ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό υλικό με μοριακό βάρος 142,09 amu , οξειδωτική κατάσταση -1 και  $\text{pK}_a=1,75$ .<sup>6</sup>

Η διάλυσή του σε μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, νερό και άλλους διαλύτες είναι πολύ καλή και ιδιαίτερα σε σχετικά υψηλότερη θερμοκρασία. Σε πολικούς διαλύτες, το PPA δείχνει καλή διαλυτότητα εξαιτίας των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ατόμου του υδρογόνου του PPA και την ομάδα υδροξυλίου του διαλύτη (π.χ. νερό)

Παρακάτω παρατίθεται εικόνα που δείχνει τη διάλυση του PPA σε διάφορους διαλύτες (Εικόνα 1.7).<sup>7</sup>



Εικόνα 1.7. : Γραμμομοριακό κλάσμα του phenylphosphinic acid σε συγκεκριμένους διαλύτες.

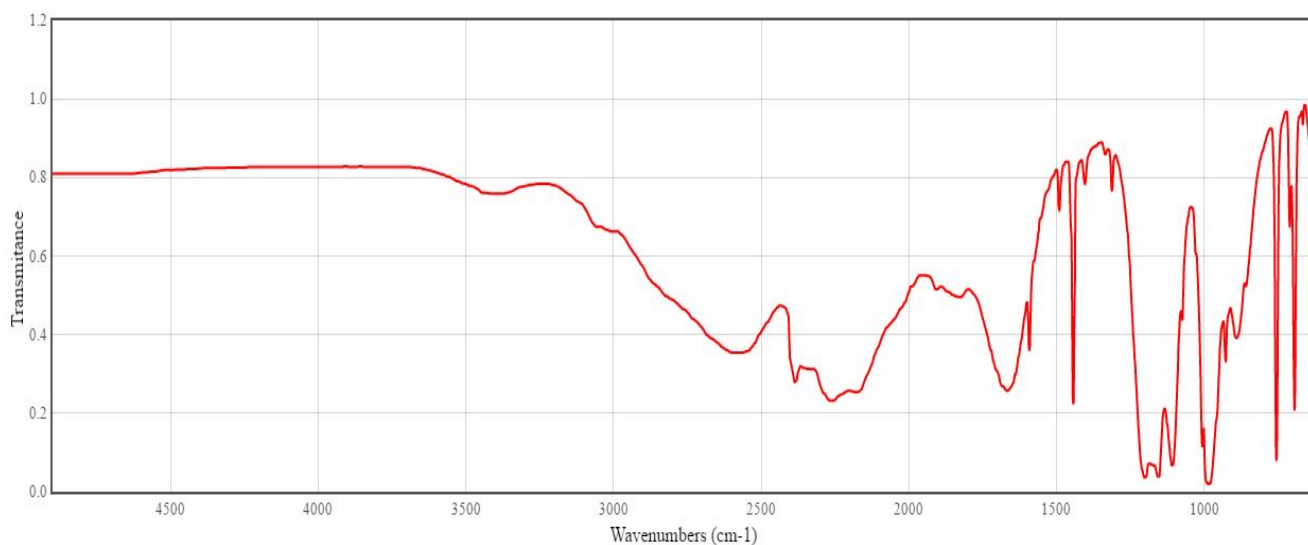
Ενδεικτικά: ●, μεθανόλη, ○, αιθανόλη, ▼, ακετόνη, ▽, τολουόλιο, Δ, νερό

Το PPA έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη σύνθεση ενός αριθμού μεταλλοφωσφινικών ενώσεων με σημαντικές εφαρμογές ως καταλύτες, αισθητήρες και ιονανταλλάκτες σε ρητίνες. Τα ανιόντα του PPA συναρμόζονται με το μέταλλο μονοδοντικά και έχουν *cis* στερεοχημεία. Επιπλέον το οξυγόνο (P=O) δεν συμμετέχει στην συναρμογή με το μέταλλο αλλά αναπτύσσει διαμοριακούς δεσμούς με το H<sub>2</sub>O του πλέγματος δημιουργώντας 1-D πολυμερές.

Στην φασματοσκοπία υπεριώδους (FT-IR) για το PPA οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις της δόνησης των δεσμών είναι οι εξής:

- ~3000 cm<sup>-1</sup> → stretching δόνηση του δεσμού C-H
- ~2400 cm<sup>-1</sup> → stretching δόνηση του δεσμού P-H
- ~1450-1650 cm<sup>-1</sup> → stretching δόνηση του δεσμού C-C του αρωματικού δακτυλίου
- ~950-1250 cm<sup>-1</sup> → δόνηση κάμψης του δεσμού P-H
- ~1100-1200 cm<sup>-1</sup> → stretching δόνηση του δεσμού P=O
- ~750-900 cm<sup>-1</sup> → stretching δόνηση του δεσμού P-C
- ~650-750 cm<sup>-1</sup> → out of plane κάμψη του δεσμού C-H του αρωματικού δακτυλίου

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα FT-IR σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Εικόνα 1.8).<sup>8</sup>



Εικόνα 1.8. : Φάσμα FT-IR για Phenylphosphinic acid

#### 1.4. Μεταλλοφωσφινικές ενώσεις βιβλιογραφίας

Οι μεταλλοφωσφινικές ενώσεις σχηματίζουν κυρίως ανόργανα - οργανικά υβρίδια και μικροπορώδη στερεά με ιδιότητες που βρίσκουν εφαρμογή κατά κύριο λόγο σε πεδία όπως η κατάλυση, ιοντοανταλλαγή, αποθήκευση αερίων κ.ά.

Η τελική δομή ενός μεταλλοφωσφινικού εξαρτάται:

- από τη φύση του μεταλλικού ιόντος ( οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής),
- από τον αριθμό των φωσφινικών ομάδων του υποκαταστάτη,
- από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στο μόριο,
- από τις συνθήκες της σύνθεσης (αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη, συγκέντρωση αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση, pH)

Συνήθως η σύνθεση μεταλλοφωσφινικών ενώσεων πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα ή μείγματα νερού με κάποιον πολικό οργανικό διαλύτη (π.χ. αιθανόλη). Έτσι, συχνά το νερό συναντάται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται παίζει πρωταρχικό ρόλο στη σταθεροποίηση και τον σχηματισμό 1D, 2D, 3D υπερμοριακών δομών.

Παρόλο που οι φωσφινικές ενώσεις δεν έχουν μελετηθεί όσο εκτενώς έχουν μελετηθεί οι φωσφονικές, υπάρχουν δημοσιεύσεις που αφορούν τις μεταλλοφωσφινικές συνθέσεις. Παρακάτω αναφέρονται περιληπτικά κάποιες από τις συνθέσεις με χρήση του υποκαταστάτη PPA.

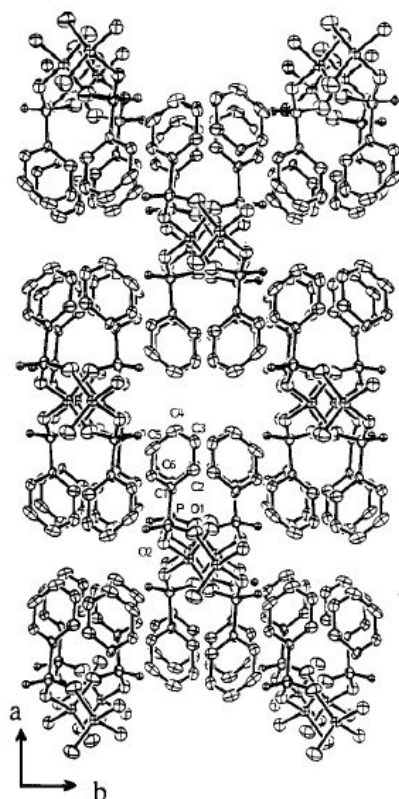
##### 1.4.1. Zinc Phenylphosphinate $[Zn(O_2P(H)C_6H_5)_2]$ <sup>12</sup>.

Το 1989 ο Minghuey Shieh και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν τις πρώτες μεταλλοφωσφινικές ενώσεις αντιδρώντας φαινυλοφωσφινικό οξύ με  $Zn^{2+}$ .

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, κατά τη σύνθεση της κρυσταλλικής ένωσης ψευδαργύρου με τον φωσφινικό υποκαταστάτη, 5ml διαλύματος  $ZnCl_2$  1M (0.005mol) προστέθηκαν σε 0,7 g PPA (0.005 mol) διαλυμένο σε 100ml νερό.

Από την αντίδραση πάρθηκαν άχρωμοι, καλά σχηματισμένοι μονοκρύσταλλοι, ιδανικοί για μελέτη με διάθλαση μονοκρυστάλλων ακτίνων-X.

Παρακάτω παρατίθεται η απεικόνιση του πολυμερισμένου μορίου (Εικόνα 1.9).

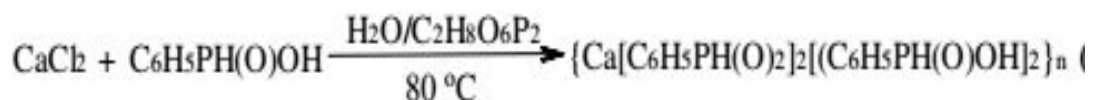


Εικόνα 1.9.: Γραφική απεικόνιση του μορίου Zinc Phenylphosphinic Acid<sup>12</sup>.

#### 1.4.2. Calcium Phenylphosphinate<sup>9</sup> - $\{Ca[C_6H_5PH(O)_2]_2[(C_6H_5PH(O)OH)]_2\}_n$

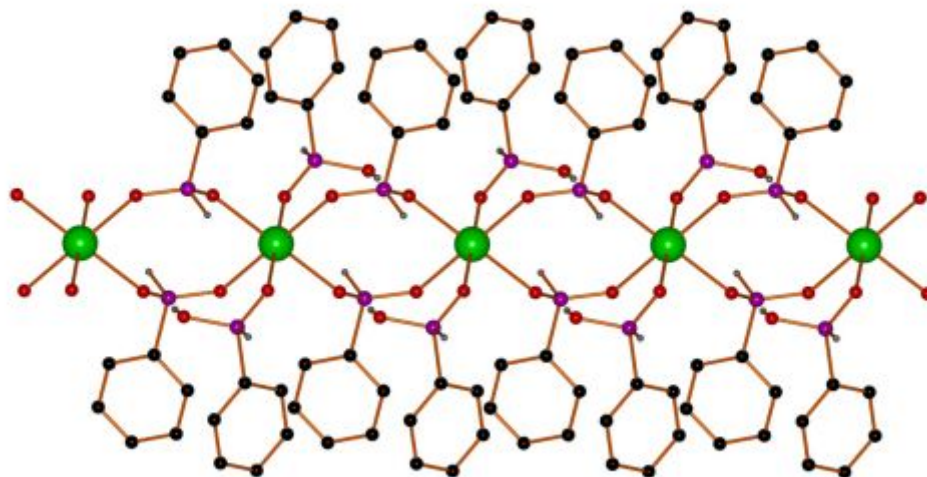
Η σύνθεση του Calcium Phenylphosphinate δημοσιεύτηκε το 2012 από την Victoria Naa Kwale Bamroh σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Εικόνα 1.10).<sup>9</sup>

Συγκεκριμένα κρυσταλλική ένωση έδωσε η υδροθερμική αντίδραση 0.99 mmol  $CaCl_2$  με 1.97 mmol PPA παρουσία 1 mmol ethylenediphosphonic acid,  $H_4EDPA$  σε αναλογία 1:2:1 .



Εικόνα 1.10. : Σύνθεση Calcium Phenylphosphinate<sup>9</sup>.

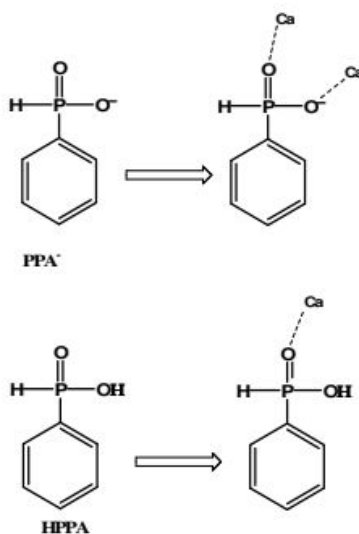
Παρακάτω παρατίθεται η απεικόνιση του μορίου (Εικόνα 1.11). Με πράσινες σφαίρες αναπαρίστανται τα μεταλλικά κέντρα, το οξυγόνο με κόκκινο, ο άνθρακας με μαύρο, το υδρογόνο με γκρι και ο φώσφορος με μοβ.



Εικόνα 1.11 : Κρυσταλλική απεικόνιση μορίου Ca-PPA .

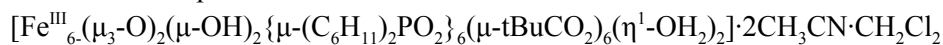
Η δομική μονάδα συντίθεται από ένα μόριο ασβεστίου και δύο αποπρωτονωμένους υποκαταστάτες. Το ιόν του ασβεστίου είναι εξα-υποκατεστημένο δημιουργώντας μια οκταεδρική γεωμετρία.

Παρατηρούμε ότι υπάρχουν τέσσερις αποπρωτονωμένοι υποκαταστάτες ενωμένοι με δύο κατιόντα ασβεστίου και παράλληλα δύο ουδέτεροι υποκαταστάτες συνδεδεμένοι με ένα κατιόν ασβεστίου. Παρακάτω (Εικόνα 1.12) φαίνεται η συναρμογή του μεταλλικού ιόντος στον υποκαταστάτη με δυο διαφορετικούς τρόπους.



Εικόνα 1.12. : Ο υποκαταστάτης αποπρωτονωμένος (πάνω) και ουδέτερος (κάτω) συναρμόζεται με το μεταλλικό κέντρο του ασβεστίου

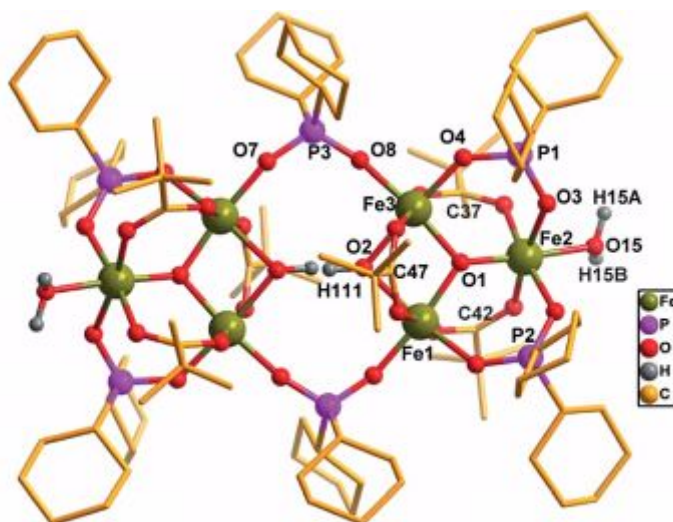
### 1.4.3. Iron Phosphinate<sup>10</sup>



Το 2015 η Joydeb Goura και οι συνεργάτες της δημοσίευσαν μια νέα συνθετική πορεία κατα την οποία προϊόν ήταν ένα κρυσταλλικό μόριο με Σίδηρο και PPA.

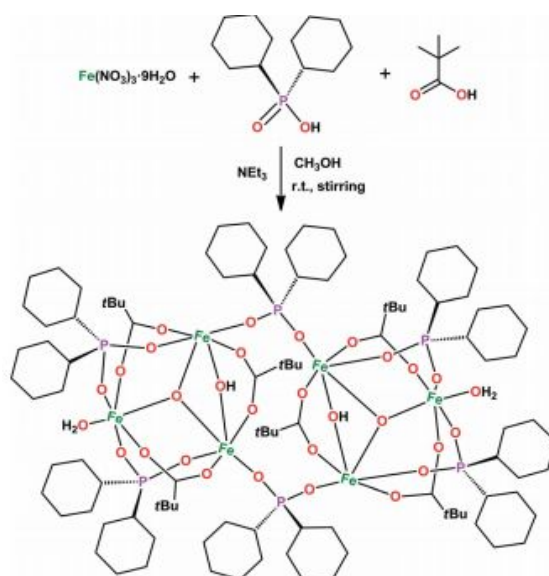
Την παρακάτω κρυσταλλική δομή, την έδωσε η αντίδραση του  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  με το  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PO}_2\text{H}$  και με rinalic acid,  $\text{tBuCO}_2\text{H}$ , παρουσία triethylamine ως βάση.

Η γραφική απεικόνιση του μορίου Iron Phosphinate παρατίθεται παρακάτω (Εικόνα 1.13)

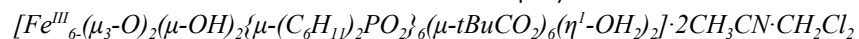


Εικόνα 1.13. : Γραφική απεικόνιση του μορίου Iron Phosphinate

Η συνθετική πορεία του μορίου παριστάνεται στην Εικόνα 1.14.



Εικόνα 1.14. : Συνθετική πορεία



## 1.5. Συνυποκαταστάτες

Σε σύγκριση με τη χρήση ενός μόνο υποκαταστάτη, τα πολυμερή συναρμογής που ενσωματώνουν δυο διαφορετικού χημικού είδους υποκαταστάτες παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς δημιουργούν εκτενές δίκτυο δεσμών με τη συναρμογή τους σε μεταλλικά ιόντα.

Παρ' όλα αυτά πρέπει να ληφθεί υπόψη ο αριθμός των διαφόρων παραμέτρων που έχουν πρωτεύοντα ρόλο στην κατασκευή ανόργανων- οργανικών υβριδίων όπως:

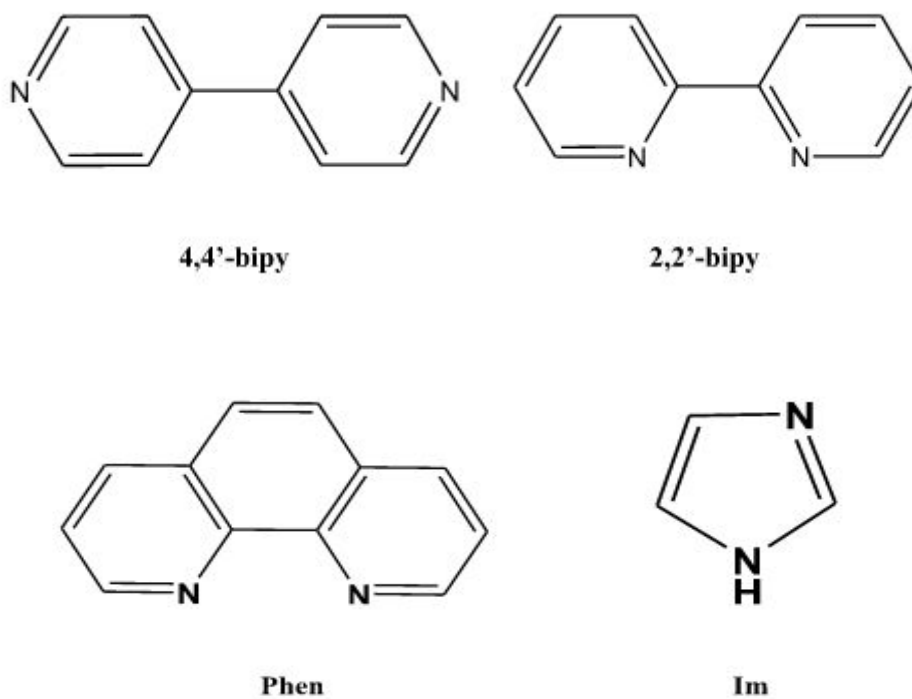
- η διαλυτότητα των υποκαταστατών,
- ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαφορετικών υποκαταστατών για συναρμογή στο μεταλλικό ιόν,
- η θερμοδυναμική και κινητική σταθερότητα των προϊόντων,
- η δημιουργία και ανάπτυξη κρυστάλλων, κ.ά.

Έτσι, ο συνδυασμός των μεταλλικών ιόντων με διαφορετικούς πολυλειτουργικούς υποκαταστάτες δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης πληθώρας ανόργανων- οργανικών υβριδικών ενώσεων.

Η χρήση ενός και μοναδικού υποκαταστάτη στην κατασκευή πολυμερών συναρμογής απλοποιεί την πειραματική διαδικασία αλλά περιορίζει τον αριθμό των νέων δομών που είναι δυνατόν να συντεθούν.

Η χρήση αρωματικών υποκαταστατών που είναι N- ετεροκυκλικές βάσεις (πολυπυριδίνες) όπως η 2,2' -διπυριδίνη, η 1,10 -φαινανθρολίνη, το ιμιδαζόλιο και η 4,4' -διπυριδίνη, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία, επιτρέπει την εν δυνάμει δημιουργία π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου C-H-π δημιουργώντας υπερμοριακά συστήματα υψηλής σταθερότητας.

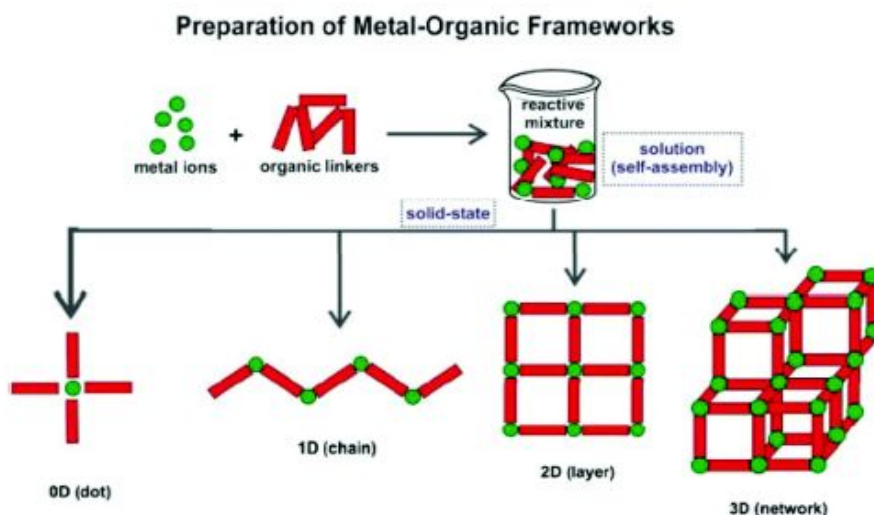
Οι σχηματικές δομές των 2,2' -διπυριδίνη (2,2' -bipy), η 1,10 -φαινανθρολίνη (phen), το ιμιδαζόλιο (Im) και η 4,4' -διπυριδίνη (4,4' -bipy) παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες (*Εικόνα 1.15*). Να σημειωθεί ότι ο συνυποκαταστάτης 4,4' -bipy μπορεί να δράσει αποκλειστικά ως γέφυρα, ενώ οι 2,2' -bipy και phen αποκλειστικά με χηλικό τρόπο.



Εικόνα 1.15.: Σχηματικές δομές των συνυποκαταστατών 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bipy), 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bipy), 1,10-φαινανθρολίνη (phen) και ιμιδαζόλιο (Im).

Η παρουσία των συνυποκαταστατών επιφέρει δραματικές δομικές αλλαγές στο τελικό προϊόν, το οποίο θα πρέπει να ενσωματώνει στο σκελετό του τρία διαφορετικά υλικά, το μεταλλικό ιόν, τον φωσφινικό υποκαταστάτη και τον συνυποκαταστάτη.

Η αρχιτεκτονική του τελικού προϊόντος που προκύπτει μπορεί να είναι 0D, 1D, 2D, 3D όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.16). Παρ' όλα αυτά, η χρήση τέτοιου είδους συνυποκαταστατών σε κάποιες περιπτώσεις δεν οδηγεί στην δημιουργία υψηλών διαστάσεων υλικών διότι περιορίζει τις θέσεις πρόσδεσης των μεταλλικών κέντρων.<sup>14</sup>



Εικόνα 1.16.: Γεωμετρικές κατευθύνσεις 0-D, 1-D, 2-D, 3-D.



## 1.6. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Οι φωσφινικοί υποκαταστάτες είναι ένα εξαιρετικά αναπτυσσόμενο κομμάτι έρευνας όπου οι δυνατότητες για την χαρτογράφησή του και για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων ως εφαρμογές του μέλλοντος μας υπόσχονται πολλά.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της χημείας συναρμογής φωσφινικών ομάδων με δισθενή μεταλλικά ιόντα, παρουσία ή απουσία συνυποκαταστάτη με σκοπό σύνθεση νέων μεταλλοφωσφινικών ενώσεων.

Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η χημεία συναρμογής του φωσφινικού υποκαταστάτη Phenylphosphinic Acid (PPA) με δισθενή μεταλλικά ιόντα όπως ο χαλκός, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, το βάριο, ο μόλυβδος, κ.ά.

Στη συνέχεια έγινε η μελέτη της χημείας συναρμογής του υποκαταστάτη ppa με συνυποκαταστάτες το ιμιδαζόλιο (Im) , την χηλική 2,2-διπυριδίνη (2,2-bipy) , την γεφυρωτική 4,4-διπυριδίνη (4,4-bipy) και την 1,10-φαινανθρολίνη (1,10-phen) και με δισθενή μεταλλικά ιόντα όπως τα προαναφερθέντα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΣΥΝΘΕΣΗ

### 2.1. Εισαγωγή

Όλες οι συνθέσεις που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Κρυστάλλων, Τομέας Ανόργανης Χημείας στις εγκαταστάσεις του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

### 2.2. Όργανα και Χημικά Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

#### Όργανα

- Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν TwpH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode.
- Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε ένα οπτικό φασματόμετρο Thermo-ElectronNICOLET 6700 FTIR.  
Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , με ανάλυση 4  $\text{cm}^{-1}$  και είχαν συσσωρευτεί 32 σαρώσεις.
- Πιπέτα Gilson (1000 $\mu\text{l}$ ) της εταιρίας Witeg Germany
- Φούρνος της εταιρίας
- Αναδευτήρας της εταιρίας Wisd
- Ζυγός ακριβείας

#### Χημικά Αντιδραστήρια

- Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά τους

<b>Άλατα</b>	<b>Χαρακτηριστικά</b>
$\text{CoCl}_2(\text{aq})$	Mr: 237.93
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$	Mr: 331.21

Οι προαναφερθείσες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

- Η σύνθεση του διαλύματος του υποκαταστάτη έγινε ως εξής:  
Σε φιάλη των 500 ml τοποθετήθηκε ποσότητα 2,842 gr Phenyl Phosphinic Acid (PPA) η οποία αναμείχθηκε με 100 ml απιονισμένο νερό και αφέθηκε σε ανάδευση για 24 ώρες έως ότου να γίνει ένα ομοιογενές διάλυμα.

#### Υπολογισμοί stock διαλύματος:

Ο υποκαταστάτης έχει οξειδωτική κατάσταση -1 ενώ τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν οξειδωτική κατάσταση +2 , επομένως η αναλογία ανάμειξης θα είναι 2:1 .  
Συνεπώς, θα θέλω 0,2mmol PPA / ml διαλύματος και 0,1mmol M (μετάλλου) / ml διαλύματος.

$$C = n / V \quad \text{και} \quad n = m / Mr$$

$$\Rightarrow m = C * Mr / V$$

$$\Rightarrow m = 0,2 * 10^{-3} \text{ mol} * 142,1 \text{ amu} / \text{ml}$$

$$\Rightarrow m = 2,842 \text{ gr} / 100 \text{ ml}$$

- Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως διαλύτης από εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης.
- Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα NaOH και HCl για την ρύθμιση του τελικού pH του διαλύματος της αντίδρασης.

### **2.3. Χημικές Συνθέσεις Φωσφινικού Υποκαταστάτη (PPA)**

Περιγράφονται παρακάτω δύο μη δημοσιευμένες συνθέσεις των ενώσεων με το PPA και δισθενή μεταλλικά ιόντα οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα κρυσταλλικό στερεό.

#### **2.3.1. Σύνθεση της ένωσης $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$**

Η ένωση παρασκευάστηκε σε υδροθερμικές συνθήκες ως εξής: Αναμείχθηκαν 1ml PPA ( 0,2 mmol ) με 1 ml  $\text{CoCl}_2$  (0.04 mmol) και 1ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν σε ανάδευση ώστε το διάλυμα να ομογενοποιηθεί.

Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 5 με stock διαλύματα NaOH και HCl.

Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon και τοποθετήθηκε στον φούρνο για 3 ημέρες στους 120 °C.

Η συσκευή αφέθηκε στον φούρνο μέχρι να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

#### Υπολογισμοί διαλύματος $\text{CoCl}_2$

$$C = n / V \quad \text{και} \quad n = m / Mr$$

Άρα έχουμε  $m = C * Mr / V$

$$\Rightarrow m = 0,04 * 10^{-3} \text{ mol} * 237,93 \text{ amu} / \text{ml}$$

$$\Rightarrow m = 0.010 \text{ gr} / \text{ml}$$

### 2.3.2. Σύνθεση της ένωσης $[\text{Pb}_3(\text{O}_2\text{PHC}_6\text{H}_5)_2]$

Η ένωση παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ως εξής: 1ml PPA (0,2 mmol) και 1ml  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (0,1 mmol) αναμείχθηκαν με 10ml απιονισμένου νερού και αφέθηκαν στην ανάδευση μέχρι να ομογενοποιηθούν. Το τελικό pH στο διάλυμα ρυθμίστηκε στο 3,1 με χρήση stock διαλυμάτων NaOH και HCl.

Το διάλυμα αφέθηκε σε αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 ημέρες.

Σχηματίστηκε κρυσταλλικό ίζημα, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού.

Υπολογισμοί διαλύματος  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :

$$C = n / V \text{ και } n = m / Mr$$

$$\text{Άρα έχουμε } m = C * Mr / V$$

$$\Rightarrow m = 0,1 * 10^{-3} \text{ mol} * 331,21 \text{ amu} / \text{ml}$$

$$\Rightarrow m = 0,033 \text{ gr} / \text{ml}$$

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

### **3.1. Εισαγωγή**

Ορισμένοι παράγοντες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό προϊόντων στα πλαίσια της χημείας των μεταλλοφωσφινικών. Αυτοί είναι η φύση του μεταλλικού ιόντος (φορτίο, ιοντική ακτίνα), η φύση του φωσφινικού υποκαταστάτη (αριθμός φωσφινικών ομάδων, παρουσία άλλων ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν με το μεταλλικό ιόν, ευκαμψία του υποκαταστάτη, κ.ά.). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν συνθέσεις μεταλλοφωσφινικών ενώσεων που περιέχουν ένα δισθενές μέταλλο και το φωσφινικό PPA.

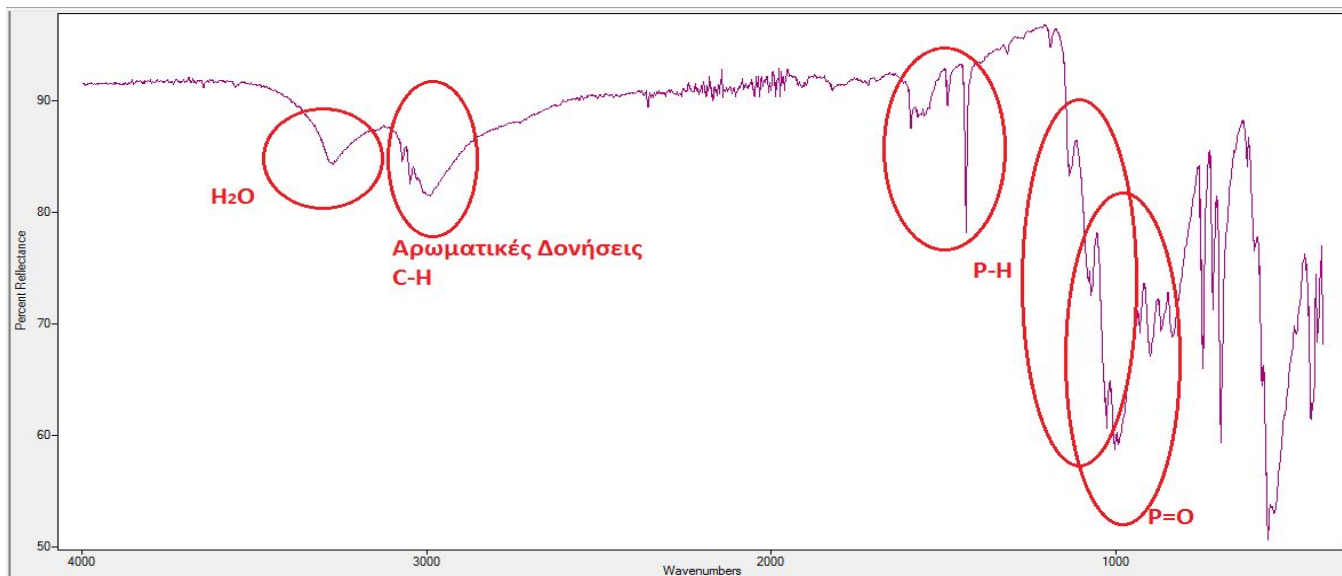
Συνήθως καταβάλλεται προσπάθεια η σύνθεση να γίνεται σε υδατικό διάλυμα του οποίου το pH να επιτρέπει στον υποκαταστάτη να έχει το ίδιο φορτίο (αρνητικό) με αυτό του μεταλλικού ιόντος (θετικό). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η πρόσβαση σε μεταλλοργανικούς σκελετούς που είναι ουδέτεροι. Σε περίπτωση που το φορτίο του υποκαταστάτη είναι διαφορετικό από αυτό του μετάλλου (charge mismatch), τότε το τελικό προϊόν σχηματίζεται με ανάκτηση ιόντων τα οποία συνυπάρχουν στο διάλυμα λόγω της χρήσης stock διαλυμάτων NaOH ή HCl για την ρύθμιση του pH.

### **3.2. Δονητική Φασματοσκοπία ( FT-IR )**

Όλες οι ενώσεις που συντέθηκαν δείχνουν μια ευρεία κορυφή περίπου στα  $3400\text{cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στη δόνηση του μορίου του νερού.

Στη συνέχεια, όπως φαίνεται και στην πρώτη εικόνα ενός φάσματος τυχαίας μεταλλοφωσφινικής ένωσης (Εικόνα 3.1), στο εύρος  $2990\text{-}3049\text{ cm}^{-1}$  παρατηρείται μια σειρά από κορυφές οι οποίες σχετίζονται με τις αρωματικές δονήσεις C-H.

Επιπλέον, στο εύρος  $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια χαρακτηριστική μάντα των P-H δονήσεων και μεταξύ  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι δονήσεις P=O. Πρόκειται για μια περιοχή που αποτελεί ένα χρήσιμο «δαχτυλικό αποτύπωμα» του υποκαταστάτη PPA.

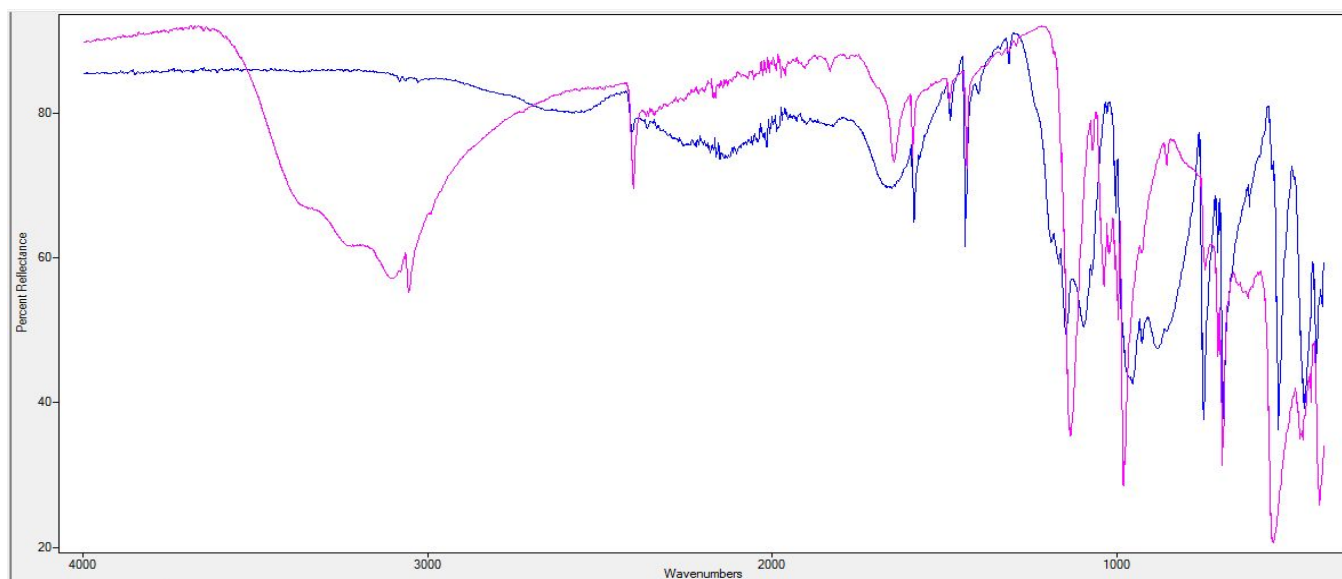


Εικόνα 3.1.: Φάσμα FT-IR του Cu-PPA και ενδεικτικές δονήσεις δεσμών

- **Φάσμα FT-IR της ένωσης Co-PPA**

Με μπλέ χρώμα φαίνεται το φάσμα του υποκαταστάτη και με ροζ το φάσμα της ένωσης.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.

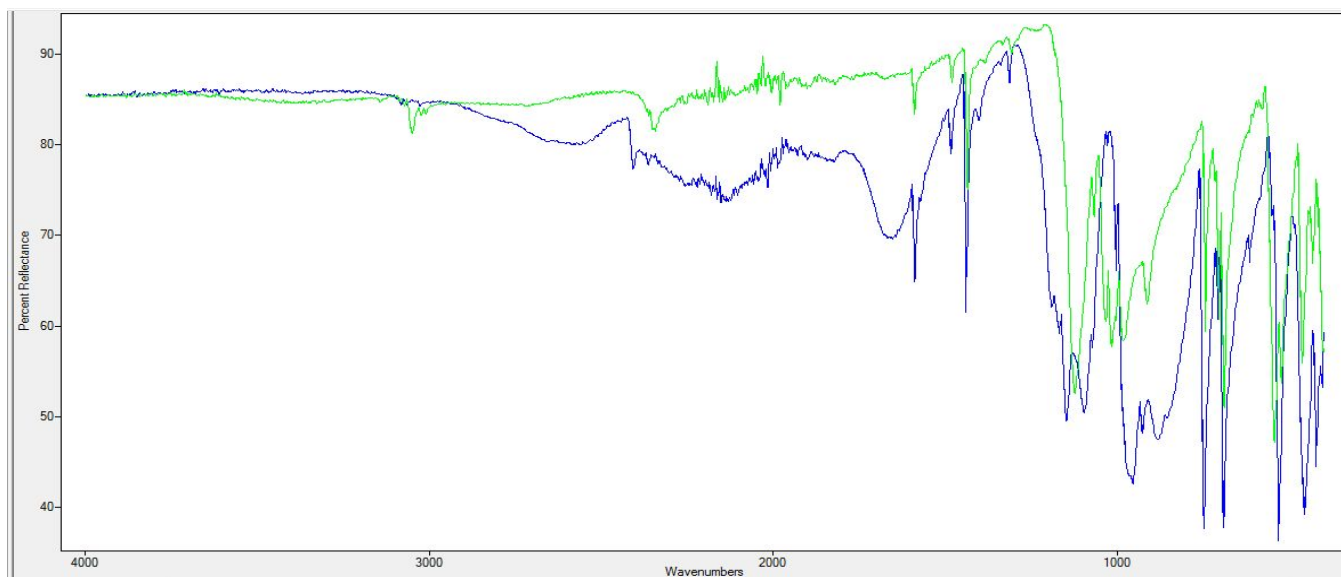


Εικόνα 3.2.: Φάσμα IR της φωσφινικής ένωσης κοβαλτίου για pH =5 σε υδροθερμική αντίδραση στους 120°C.

- **Φάσμα FT-IR της ένωσης Pb-PPA**

Με μπλέ χρώμα φαίνεται το φάσμα του υποκαταστάτη και με πράσινο το φάσμα της ένωσης.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.



Εικόνα 3.3.: Φάσμα IR της φωσφινικής ένωσης μολύβδου για pH =3,1 σε αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου.

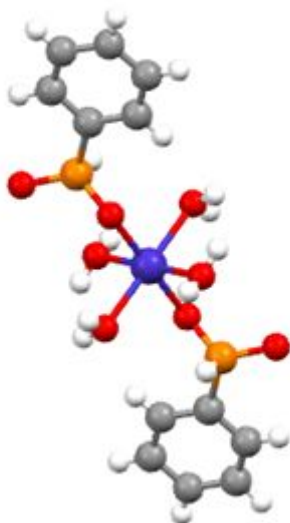
### 3.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλων

- **Δομή της ένωσης  $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$**

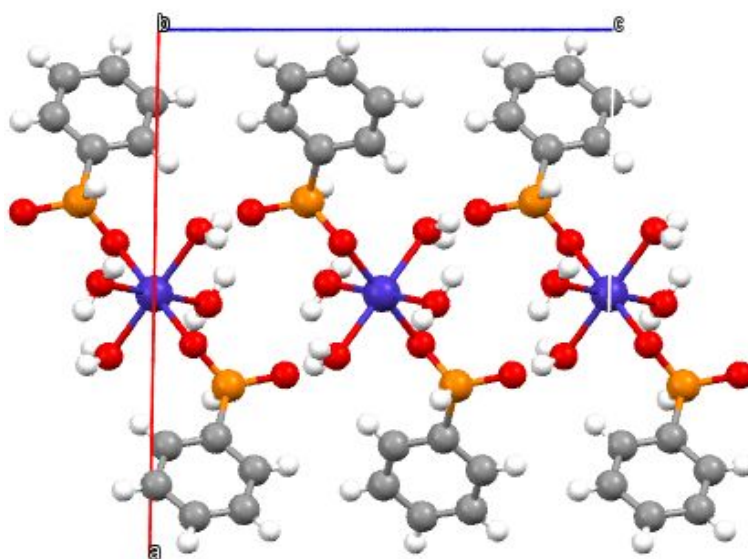
Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφινικού Co - PPA παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4 και 3.5.

Η δομική μονάδα περιλαμβάνει ένα κατιόν  $\text{Co}^{2+}$ , δύο υποκαταστάτες PPA με συνολικό φορτίο  $2^-$  και τέσσερα μόρια νερού συναρμοσμένα στο κέντρο  $\text{Co}^{2+}$ .

Η δομή είναι τρισδιάστατη (3D) και δεν πολυμερίζεται.



Εικόνα 3.4: Κρυσταλλική δομή του μορίου  $[Co(O_2PCH_2H_3)_2(H_2O)_4]$  κατά τον άξονα  $b$ .  
 Με μπλέ χρώμα παρουσιάζεται το άτομο του κοβαλτίου, με πορτοκαλί παρουσιάζεται το άτομο του φωσφόρου, με κόκκινο το άτομο του οξυγόνου, με λευκό το άτομο του υδρογόνου και με γκρι το άτομο του άνθρακα



Εικόνα 3.5.: Πακεταρισμένη κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Co(O_2PCH_2H_3)_2(H_2O)_4]$ .

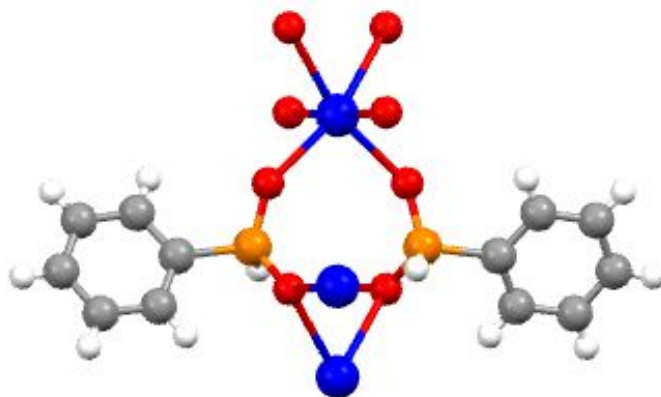


- Δομή της ένωσης  $[Pb_3(O_2PHC_6H_5)_2]$

Η κρυσταλλική δομή του μεταλλοφωσφινικού Pb - PPA παρουσιάζεται στις *Εικόνες 3.6, 3.7, 3.8*.

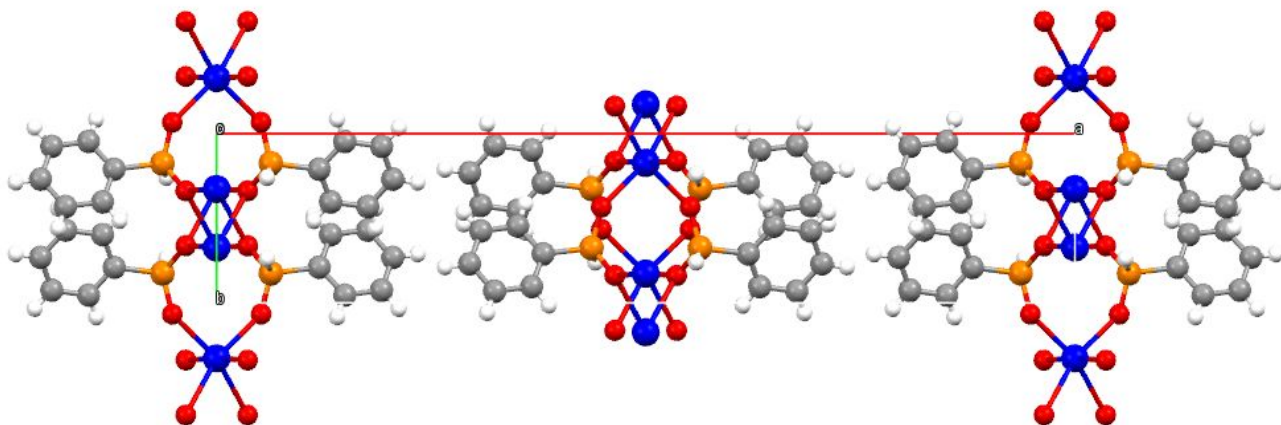
Η δομική μονάδα περιλαμβάνει τρία κατιόντα  $Pb^{2+}$ , δύο υποκαταστάτες PPA με συνολικό φορτίο  $2^-$ .

Η δομή είναι μονοδιάστατη (1D) και πολυμερίζεται.

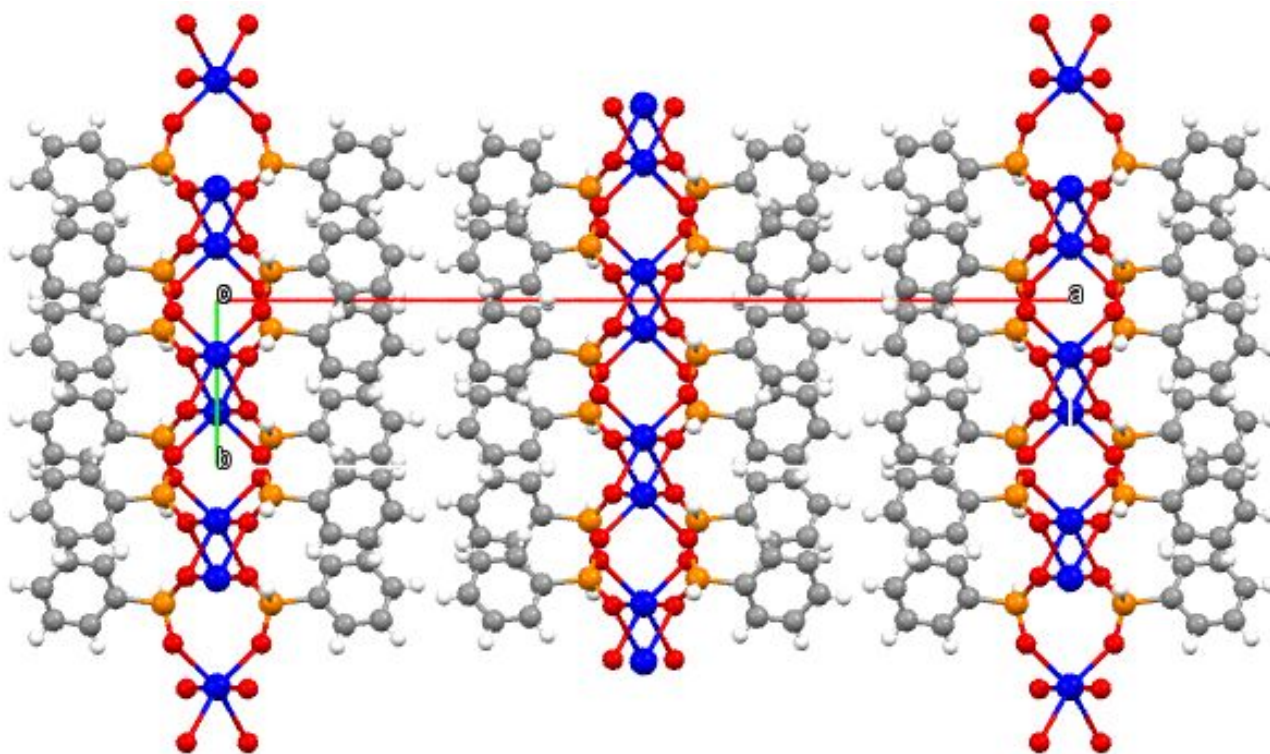


*Εικόνα 3.6.: Κρυσταλλική δομή ενός μορίου  $[Pb_3(O_2PHC_6H_5)_2]$  κατά τον άξονα  $b$ .*

*Με μπλε χρώμα απεικονίζεταο τα άτομα του μολύβδου, με πορτοκαλί τα άτομα του φωσφόρου, με κόκκινο χρώμα τα άτομα του οξυγόνου, με γκρι τα άτομα του άνθρακα και με λευκό τα άτομα του υδρογόνου.*



*Εικόνα 3.7.: Πακεταρισμένη κρυσταλλική δομή του μορίου Pb-PPA.*



Εικόνα 3.8.: Πολυμερισμένη απεικόνιση της ένωσης Pb-PPA

### 3.4. Μελέτη της μορφολογία κρυστάλλων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Είναι γνωστό ότι το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει δραματικά την πορεία μιας συνθετικής αντίδρασης, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν αντιδραστήρια όπως τα φωσφινικά οξέα τα οποία είναι πολύ ευαίσθητα στις αλλαγές του pH.

Το pH επηρεάζει όχι μόνο την ταυτότητα του προϊόντος, αλλά και την ποιότητα και την μορφολογία των κρυστάλλων που απομονώνονται.

Λόγω των παραπάνω, διεξήχθη μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στους κρυστάλλους της κάθε ένωσης που ελήφθησαν ως προϊόντα από υδατικά διαλύματα στα διάφορα pH. (Παράρτημα)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ίδια ένωση (με ίδιο φάσμα IR) σε διαφορετικό pH είχε διαφορετική ποιότητα, μορφολογία και μέγεθος κρυστάλλων.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο ενδεδειγμένος τρόπος για να επιτευχθεί το βέλτιστο μέγεθος και σχήμα κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου, θα πρέπει να μελετάται ένα μεγάλο εύρος pH διαλυμάτων κατά την πορεία της σύνθεσης.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Στην παρούσα εργασία συζητήθηκε η χημεία συναρμογής του φωσφινικού υποκαταστάτη Φαινυλοφωσφινικό οξύ (PPA) με κατιοντικά στοιχεία από τις αλκαλικές γαίες (π.χ. Mg, Ca, Sr, Ba), από την 4<sup>η</sup> περίοδο(π.χ. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), την 5<sup>η</sup> περίοδο(π.χ. Ag, Cd) και την 6<sup>η</sup> (π.χ. Pb) περίοδο του περιοδικού πίνακα.

Αναλύθηκε η σύνθεση, ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και η ανάλυση μόνο των δύο μη δημοσιευμένων κρυσταλλικών δομών των ενώσεων που συντέθηκαν.

Συγκεκριμένα, αναφέρθηκαν δύο νέες υβριδικές μεταλλοφωσφινικές κρυσταλλικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν δισθενή μεταλλικά ιόντα και έναν φωσφινικό υποκαταστάτη, το φαινυλοφωσφινικό οξύ (PPA).

Αυτές οι ενώσεις ελήφθησαν από υδροθερμικές αντιδράσεις και από αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου, σε όξινα υδατικά διαλύματα με εύρος pH 2-5.

Οι υπόλοιπες ενώσεις που συντέθηκαν είτε ήταν ήδη δημοσιευμένες, είτε δεν είχε συναρμοστεί το μέταλλο ή ο συνυποκαταστάτης. Όλα τα πειράματα που έγιναν και τα αποτελέσματά τους βρίσκονται στο *Παράρτημα*.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Jean-Luc Montchamp, Phosphinate Chemistry in the 21st Century , Department of Chemistry, TCU Box 298860, Texas Christian University, March 11,2013
2. Linsheng Feng Rudy L. Luck, Synthesis and Structural Characterization of a Dimolybdenum Complex Bridged by the Hydroxymethylphenylphosphinate Ligand, Springer Science+Business Media, LLC2011, December 21, 2010
3. Ferdinando Costantino, Cobalt(II) and nickel(II) coordination polymers constructed from H<sub>2</sub>pcp and bipy: Structural isomerism in [Co(pcp)(bipy)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], Department of Chemistry, University of Perugia, May 25,2007
4. R.E.Asfin, The infrared spectra and enthalpies of strongly bound dimers od phosphinic acids in the gas phase., Institute of Physics, St Petersburg State University, September 26, 2001
5. Spiro D. Alexandratos, Synthesis and Characterization of Bifunctional Phosphinic Acid Resins, Department of Chemistry, University of Tennessee, July 18,1984
6. Quin, L. D.; Dysart, M. R. J. Org. Chem. 1962, 27, 1012
7. Na-Na Tian, Solubilities of Phenylphosphinic Acid in Selected Solvents, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, October 15,2010
8. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=phenylphosphinic+acid&Units=SI&cIR=on>
9. Victoria Naa Kwale Bampoh, Synthesis and Structural Studies of Calcium and Magnesium Phosphinate and Phosphonate Compounds, Syracuse University (2012)
10. JoydebGoura, Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 5601–5610
11. Jeffrey A. Rood, Steven Boyer, Allen G. Oliver, One- and Two-Dimentional Cd(II) coordination polymers incorporating organophosphinate ligands, Elisabethtown College, University of Notre Dame, October 2014, DOI: 10.1107/S2053229614022256
12. Minghuey Shieh, Kevin J. Martin, Philip J. Squattrito, Abraham Clearfield, Texas A&M University, June 12, 1989
13. Manuel Wilke, AnkeKabelitz, Tatiana E. Gorelic, Ana Guilherme Buzanich, Uwe Reinholz, Ute Kolb, Klaus Rademann, Franziska Emmerling, The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates, doi: 10.1039/c6dt02904c
14. Zaworotko, M. J.; Cryst. Growth Des. 2007, 7, 4.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

❖ Παρακάτω παρατίθενται πίνακες με όλες τις πειραματικές συνθήκες που έλαβαν χώρα

➤ Με μεταλλικά ιόντα και υποκαταστάτη PPA

Πίνακας 1 : Μέταλλο- PPA σε Θερμοκρασία δωματίου (~22°C)

Μέταλλο \ pH	Ca	Sr	Ba	Mg	Cu	Zn	Ni	Mn	Co	Pb	Fe	Cd
1	2.2	2.3	2.2	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.0
2	2.9	3.2	2.8	2.9	2.6	2.8	2.7	2.7	2.7	2.6	2.7	2.6
3	3.4	3.7	3.4	3.4	3.1	3.3	3.4	3.3	3.2	3.1	3.2	3.3
4	3.8	4	4.1	4.2	3.9	4.0	4.0	4.0	3.7	3.6	3.7	3.9
5	4.5	4.5	4.9	4.7	4.5	4.6	4.4	4.4	4.4	4.2	4.4	4.3
6	5.3	5.3	5.4	5.4	5.1	5.2	5.0	5.4	5.1	5.0	5.3	5.1

Πίνακας 2 : Μέταλλο- PPA σε Υδροθερμική αντίδραση 80°C / 3 μέρες

Μέταλλο \ pH	Cu	Zn
1	2.5	2.1
2	3	2.8
3	3.5	3.4
4	3.8	3.9
5	4.6	4.6
6	4.9	5.4

Πίνακας 3: Μέταλλο- PPA σε Υδροθερμική αντίδραση 120°C / 3 μέρες

Μέταλλο \ pH	Cu	Zn	Ni	Mg	Ni	Ca	Cd	Mn	Fe
1	2.5	2.1	2	2.2	2	2	2	2	2
2	3	2.8	2.6	2.7	2.5	2.6	2.5	2.6	2.5
3	3.5	3.4	3.3	3.2	3	3.1	3.2	3.2	3.2
4	3.8	3.9	3.8	3.7	3.5	3.6	3.8	4.1	3.7
5	4.6	4.6	4.6	4.2	4	4.2	4.5	4.6	4.5
6	4.9	5.4	5.4	5.2	5	5.1	5.1	5.5	5

➤ Με μεταλλικά ιόντα, υποκαταστάτη και συνυποκαταστάτη Imidazole

Πίνακας 4: Μέταλλο- PPA-Im σε Θερμοκρασία δωματίου (x2)

Μέταλλο \ pH	Cu	Zn	Ni	Mg	Ni	Ca	Cd	Mn
1	2.5	2.1	2	2.2	2	2	2	2
2	3	2.8	2.6	2.7	2.5	2.6	2.5	2.6
3	3.5	3.4	3.3	3.2	3	3.1	3.2	3.2
4	3.8	3.9	3.8	3.7	3.5	3.6	3.8	4.1
5	4.6	4.6	4.6	4.2	4	4.2	4.5	4.6
6	4.9	5.4	5.4	5.2	5	5.1	5.1	5.5

Πίνακας 5: Μέταλλο- PPA-Im σε Υδροθερμική αντίδραση 80°C / 3 μέρες

Μέταλλο pH	Co	Ni	Cu	Zn
1	3	3	3	3
2	3.7	3.5	3.5	3.6
3	4.5	4.2	4.3	4.4
4	5.1	5.1	4.9	5
5	5.8	5.9	5.4	5.5
6	6.3	6.6	6.2	6.2
7	7.1	7.3	7.1	7.1
8	7.8	7.9	7.9	7.9

Πίνακας 6 : Μέταλλο- PPA-Im σε Υδροθερμική αντίδραση 120°C / 3 μέρες

Μέταλλο pH	Co	Ni	Cu	Zn
1	3.6	3	3.1	3.2
2	4.5	3.9	4.2	3.7
3	5.2	4.9	5.2	4.3
4	6.0	5.9	6.2	5.1
5	7.1	7.0	7.0	5.9
6	8.0	8.0	8.0	6.8

Πίνακας 7: Με  $\text{Cu}^{2+}$ , PPA και συνυποκαταστάτη 1,10-Phenylanthroline

Συνθήκες pH	Θερμοκρασία Δωματίου (~22°C)	120 °C / 3 μέρες
1	2.6	3.2
2	3.4	4.6
3	4.5	5.5
4	5.6	6.6
5	5.9	7.3
6	6.5	8.3
7	7.2	
8	7.5	



Πίνακας 8: Με μεταλλικά ιόντα, υποκαταστάτη και **συνυποκαταστάτη 2,2-Bipyridine**

Συνθήκες pH	Θερμοκρασία Δωματίου (~22°C)	120 °C / 3 μέρες
1	3.7	2.6
2	4.5	3.5
3	5.1	4.5
4	5.8	5.4
5	6.3	7.4
6	7.0	8.3
7	7.5	
8	8.0	

Πίνακας 9: Με μεταλλικά ιόντα, υποκαταστάτη και συνυποκαταστάτη 4,4-Bipyridine

Συνθήκες pH	Θερμοκρασία Δωματίου (~22°C)	120 °C / 3 μέρες
1	3.7	2.5
2	4.4	3.7
3	5.2	4.3
4	3.0	5.4
5	2.5	7.7
6	3.6	8.0
7	4.6	
8	5.0	

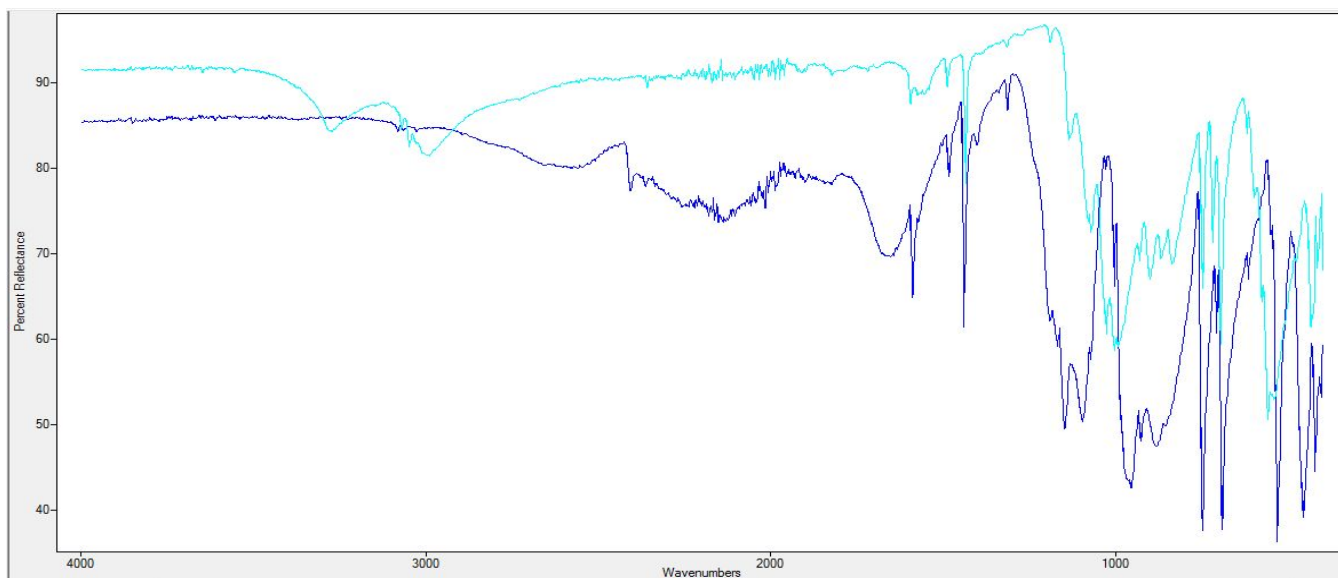
- ❖ Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες όλων των χημικών αντιδράσεων που έλαβαν χώρα με αναλογίες, συνθήκες, χαρακτηρισμό και φάσματα FT-IR των αποτελεσμάτων

*Σημείωση:* σε όλα τα φάσματα που ακολουθούν ο υποκαταστάτης είναι το *phenylphosphinic acid (ppa)* και αναπαρίσταται με χρώμα μπλέ

### 1. Cu-ppa

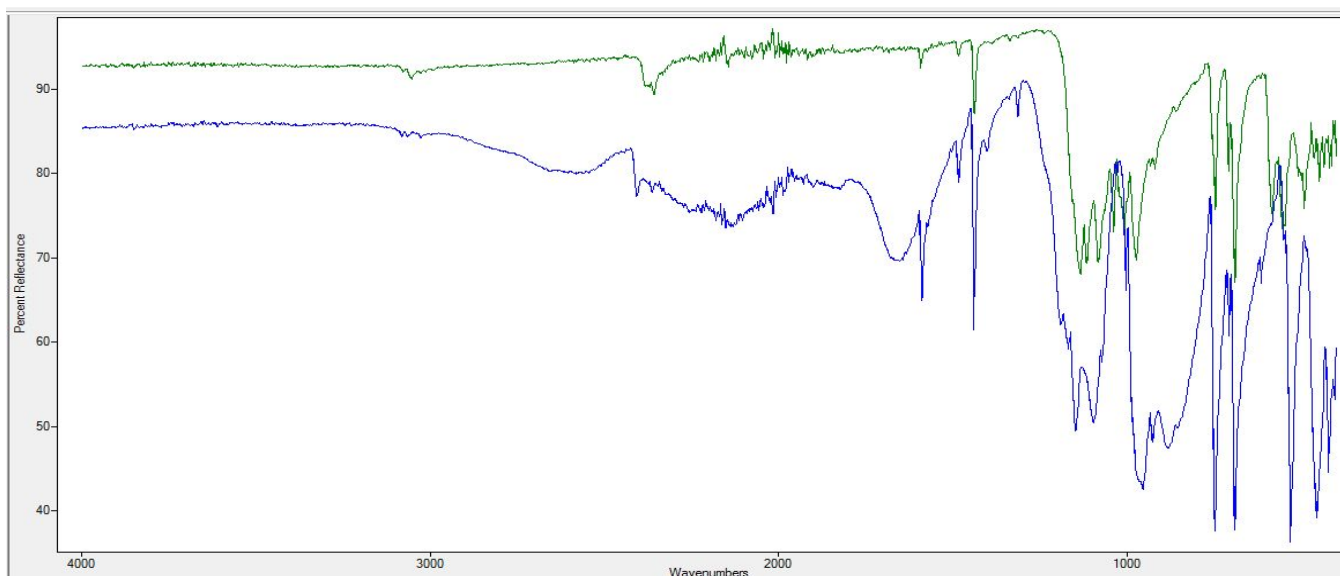
Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Cu-ppa	1:2	3.1-3.9	25	Κρυσταλλικό -Πολύ μικρή απόδοση
Cu-ppa	1:2	5.0 – 5.5	120	Κρυσταλλικό
Cu-ppa	1:2	4.6	120	Κρυσταλλικό Συσσωμάτωμα
Cu-ppa	1:5	3.1-6.1	120	Καθόλου καταβύθιση

#### ➤ FT-IR



Φάσμα 1: pH=4.6, 5.0 , 5.5 , T=120°C

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν



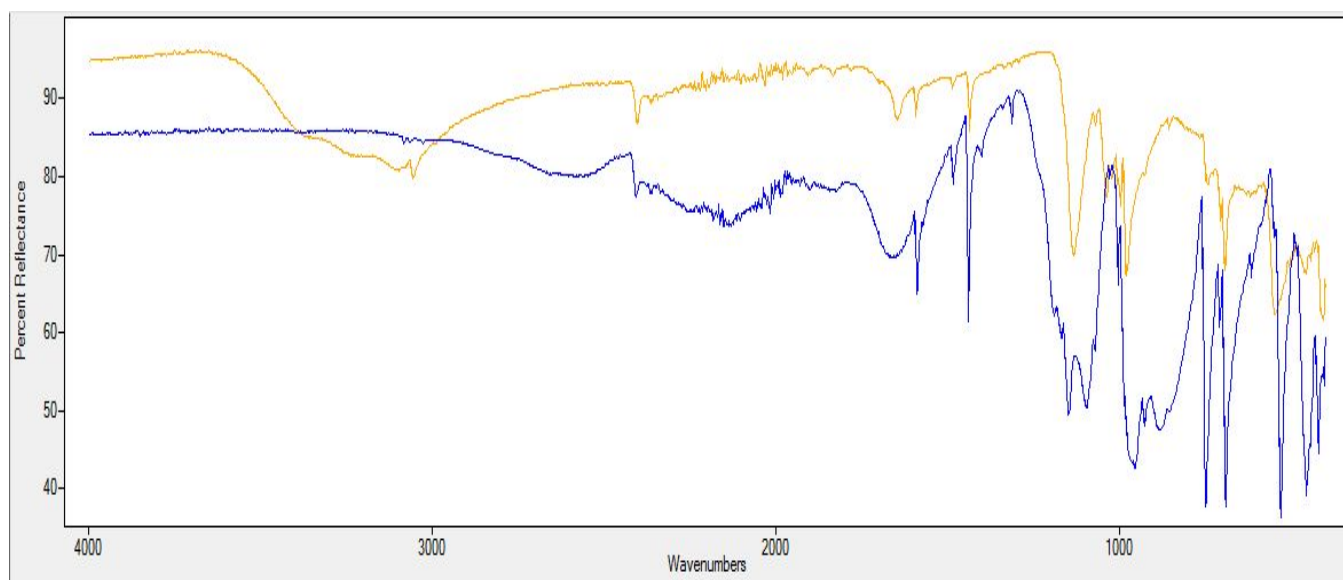
*Φάσμα 2: pH=3,1 , 3,9 , T=25oC*

*Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Φαίνεται να είναι διαφορετικό από αυτό που σχηματίστηκε στους 120 ° C*

## 2. Co-ppa

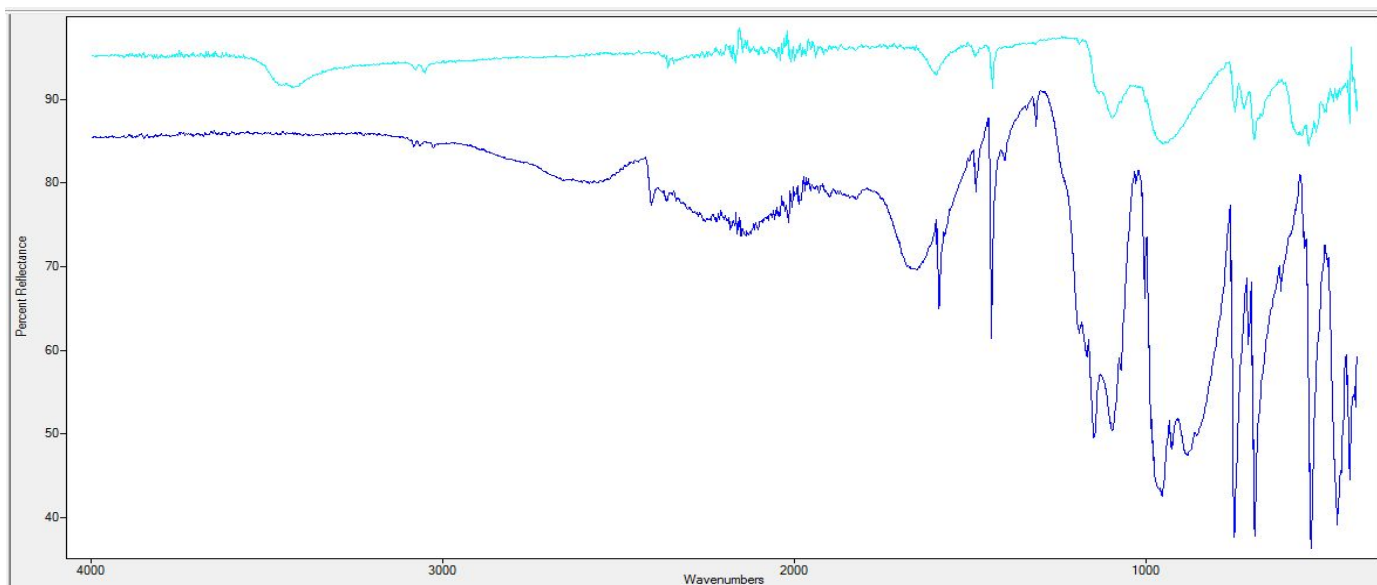
Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Co-ppa	1:2	2.4 4.3	25	Κρυσταλλικά συσσωματώματα
Co-ppa	1:5	5.1	25	Κρυσταλλικό
Co-ppa	1:5	3.1 4.2	25	Καθόλου καταβύθιση
Co-ppa	1:2	3.3 4.0	120	Συσσωματώματα – μικρή απόδοση
Co-ppa	1:5	2.3 2.7 3.2 4.0	120	Καθόλου καταβύθιση
Co-ppa	1:5	4.5 5.0 5.9	120	κρυσταλλικό

➤ FT-IR



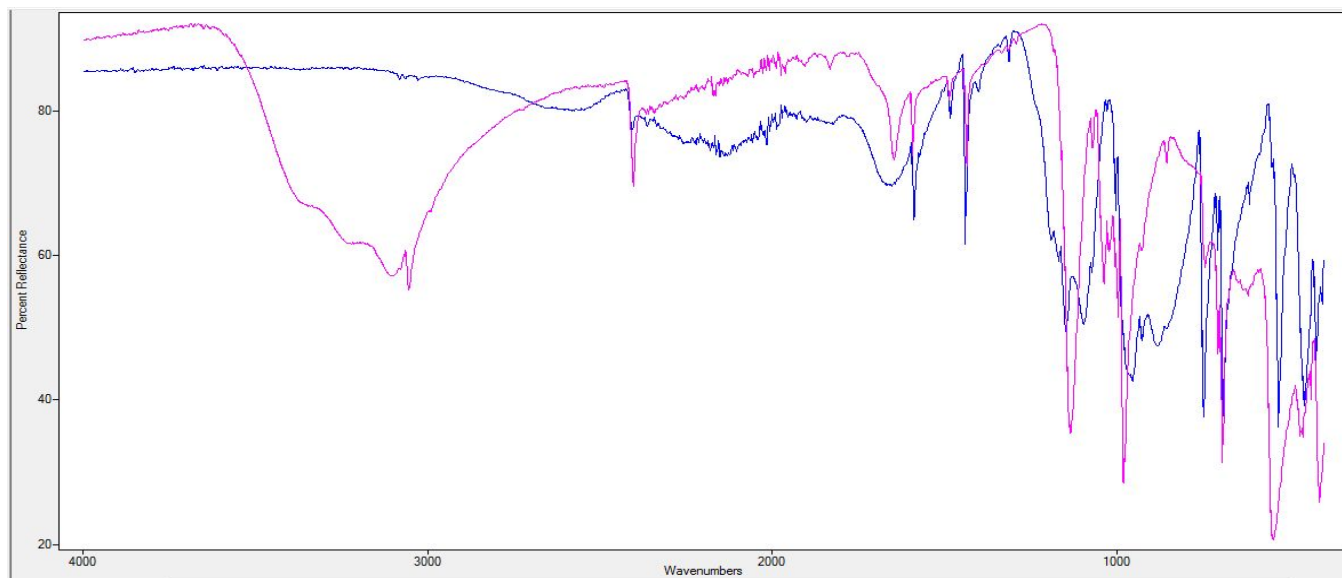
Φάσμα 3: pH= 2,4 (2:1) (25°C), 4,3 (2:1) (25°C), 5,1 (5:1) (25°C)

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν



*Φάσμα 4: pH=3,3 , 4,0 (2:1) (120oC)*

*Σχόλιο: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Φαίνεται να είναι διαφορετικό από αυτό που σχηματίστηκε στους 25 °C.*



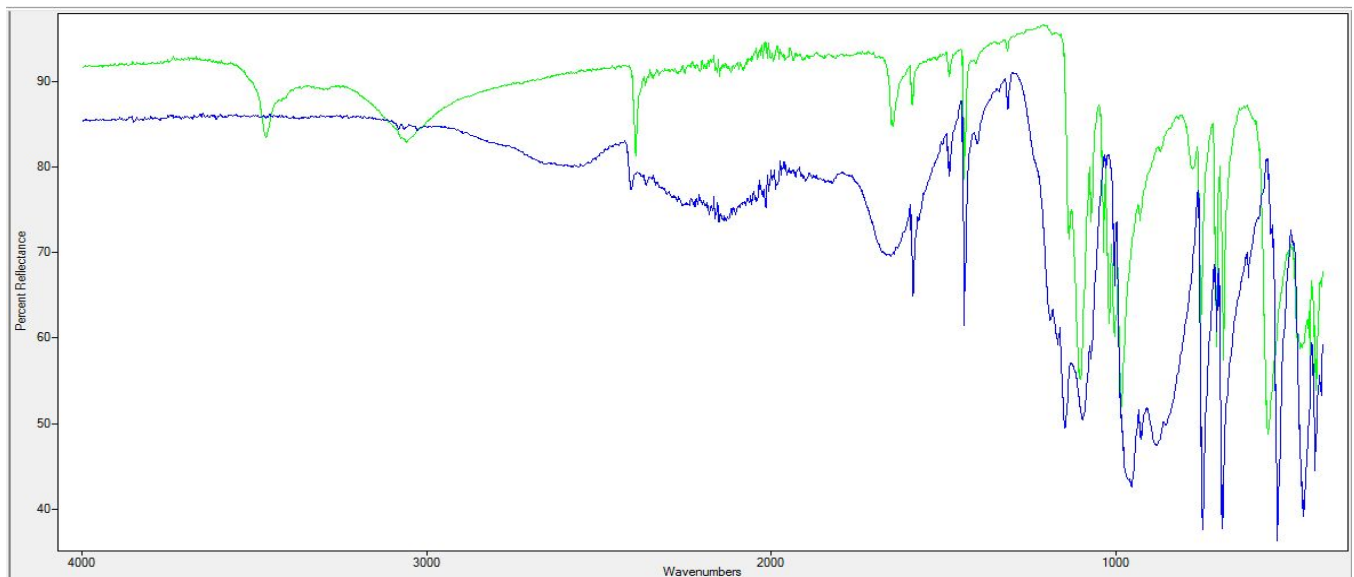
*Φάσμα 5: pH= 4,5 (5:1) (120°C), 5,0 (5:1) (120°C), 5,9 (5:1) (120°C)*

*Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Φαίνεται να είναι διαφορετικό από αυτό που σχηματίστηκε στους 120 °C, και μάλλον ίδιο με αυτό που σχηματίστηκε στους 25 °C.*

### 3. Cd-ppa

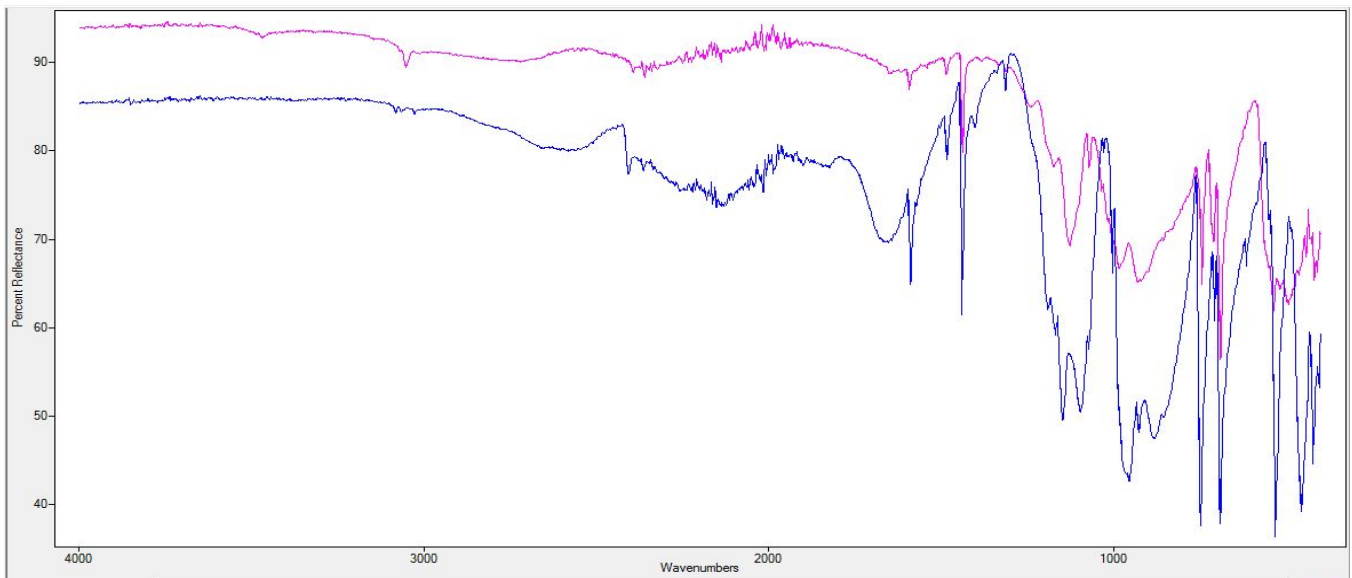
Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Cd-ppa	1:2	2.0	25	Συσσωματώματα
Cd-ppa	2:1	4.5 3.2	120	Συσσωματώματα

#### ➤ FT-IR



Φάσμα 6: pH=2.0 (25°C)

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν



*Φάσμα 7: pH=3.2 , 4.5 (120°C)*

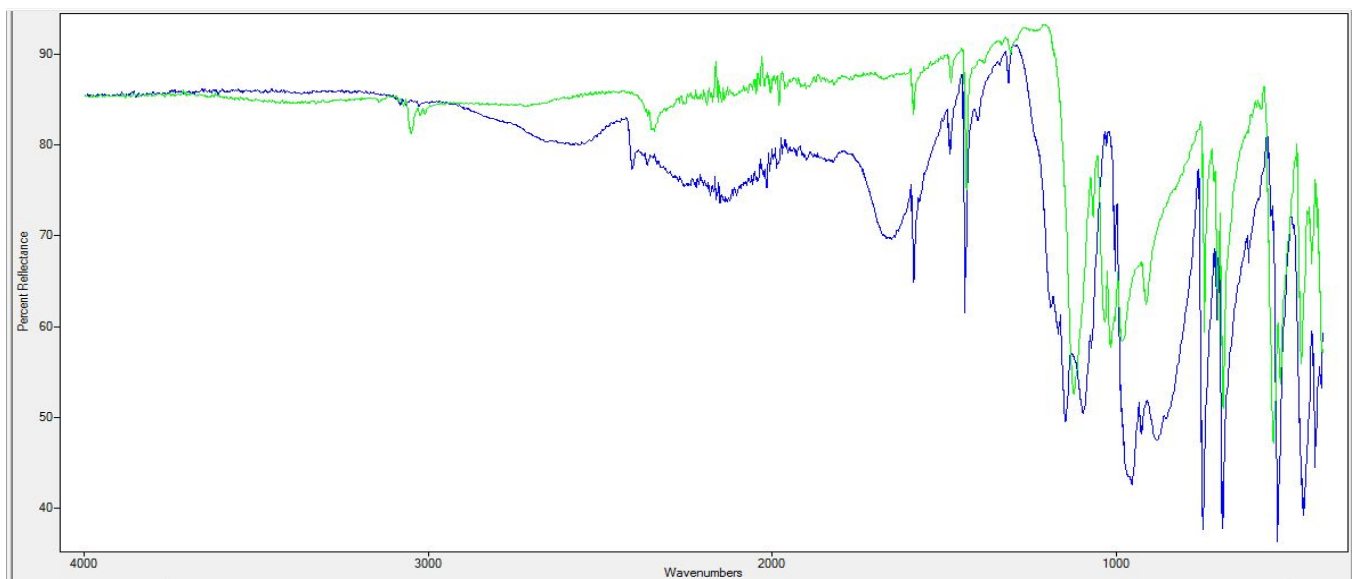
*Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Φαίνεται να είναι ίδιο με αυτό που σχηματίστηκε στους 25 C.*



#### 4. Pb-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Pb-ppa	1:2	2.4 3.5 3.9 4.6	25	Κρυσταλλικά Συσσωματώματα
Pb-ppa	2:1	2.2 2.6 3.1 3.6	25	Κρυσταλλικό
Pb-ppa	1:2	3.2 4.5	120	Κρυσταλλικά Συσσωματώματα

➤ Παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα ίδιο IR

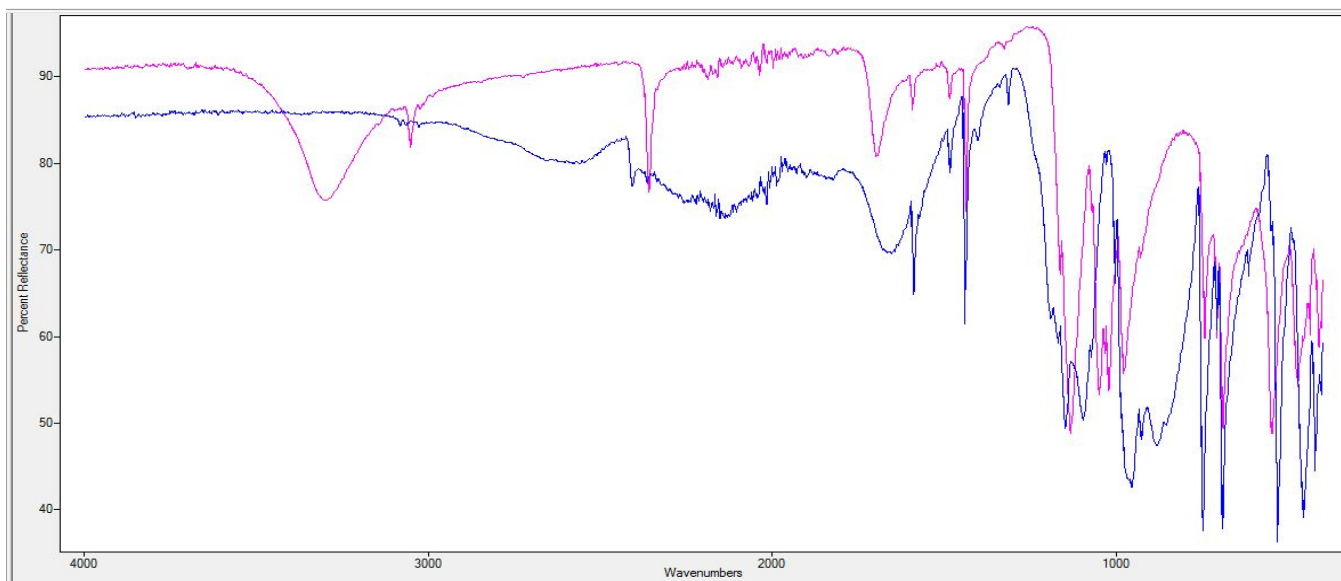


Φάσμα 8: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του καδμίου.

## 5. Mn-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Mn-ppa	1:2	2.1-5.4	25	Καθόλου καταβύθιση
Mn-ppa	2:1	2 2.6 4.1 4.6	120	Καθόλου καταβύθιση
Mn-ppa	1:2	3.2 5.5	120	Κρυσταλλικά Συσσωματώματα
Mn-ppa	1:2	4.6	120	Άμορφο

➤ Παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα ίδιο IR

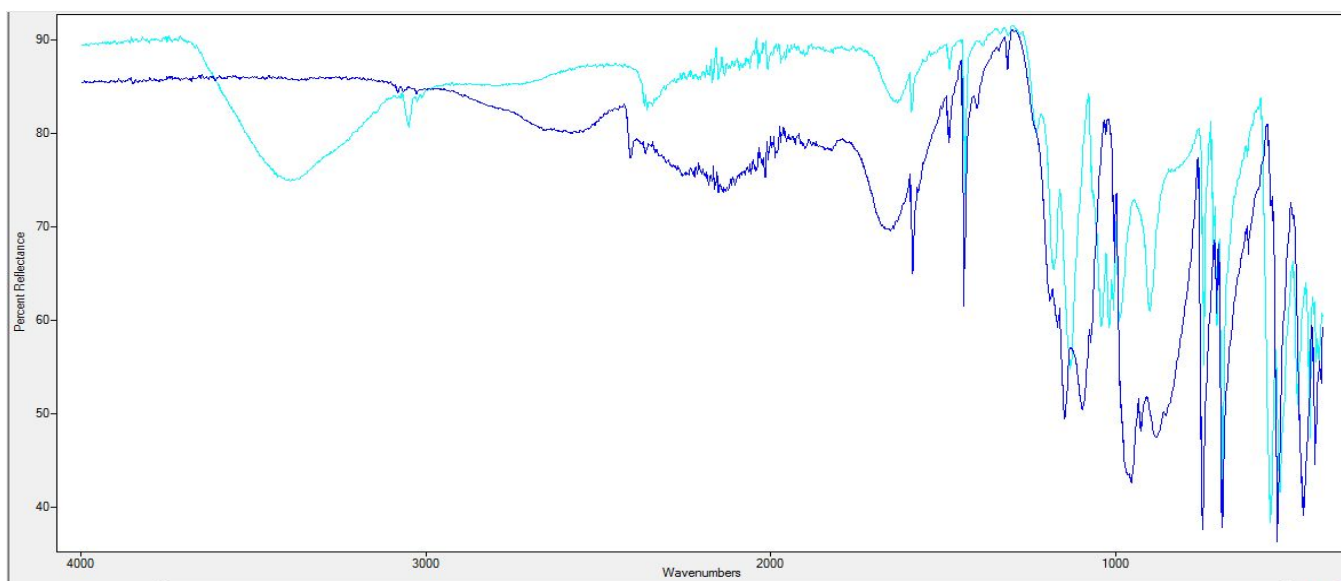


Φάσμα 9: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του κοβαλτίου.

## 6. Βα-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Ba-ppa	1:2	2.8	25	Άμορφο
Ba-ppa	2:1	3.4 4.1 4.9	25	Κρυσταλλικό
Ba-ppa	1:5	3.2-5.4	25	Καθόλου καταβύθιση

### ➤ FT-IR ίδια για όλα τα δείγματα

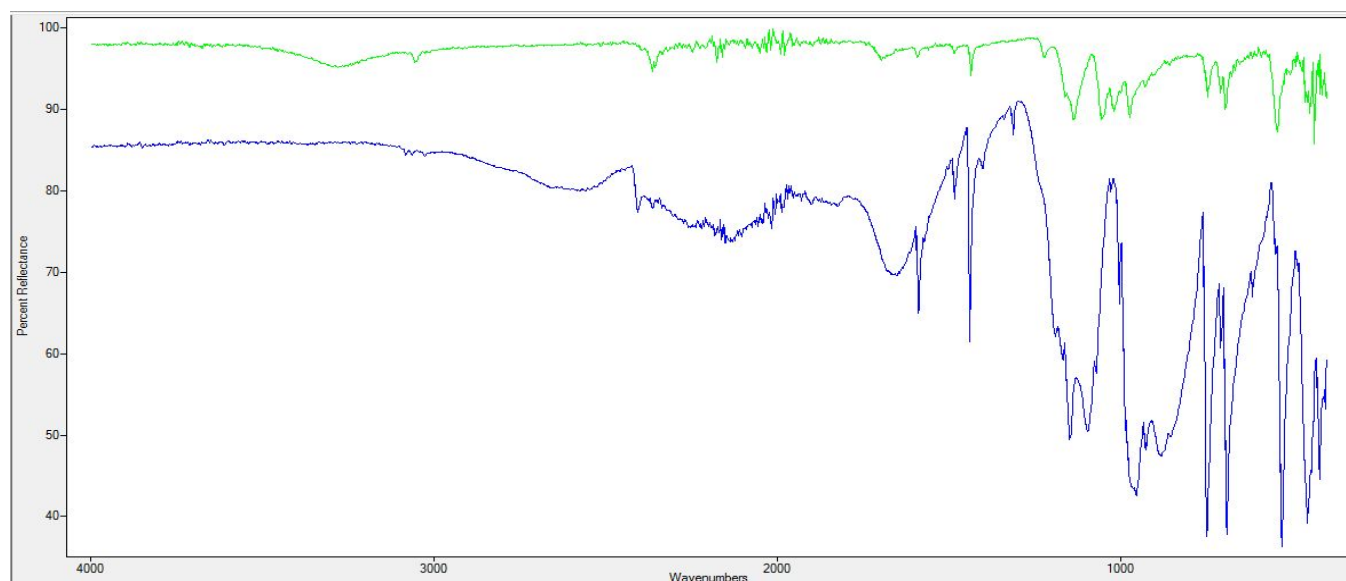


Φάσμα 10: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του μολύβδου.

## 7. Zn-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Zn-ppa	1:2	2.4 3.2	25	Πολυκρυσταλλικό
Zn-ppa	1:5	4.0 5.1	25	Πολυκρυσταλλικό - Σφαίρες
Zn-ppa	1:5	3.2	25	Καθόλου καταβύθιση
Zn-ppa	1:2	3.7	80	Πολυκρυσταλλικό
Zn-ppa	1:2	2.1 3.6 4.3 5.2	80	Κρυσταλλικό

➤ FT-IR ίδια για όλα τα δείγματα

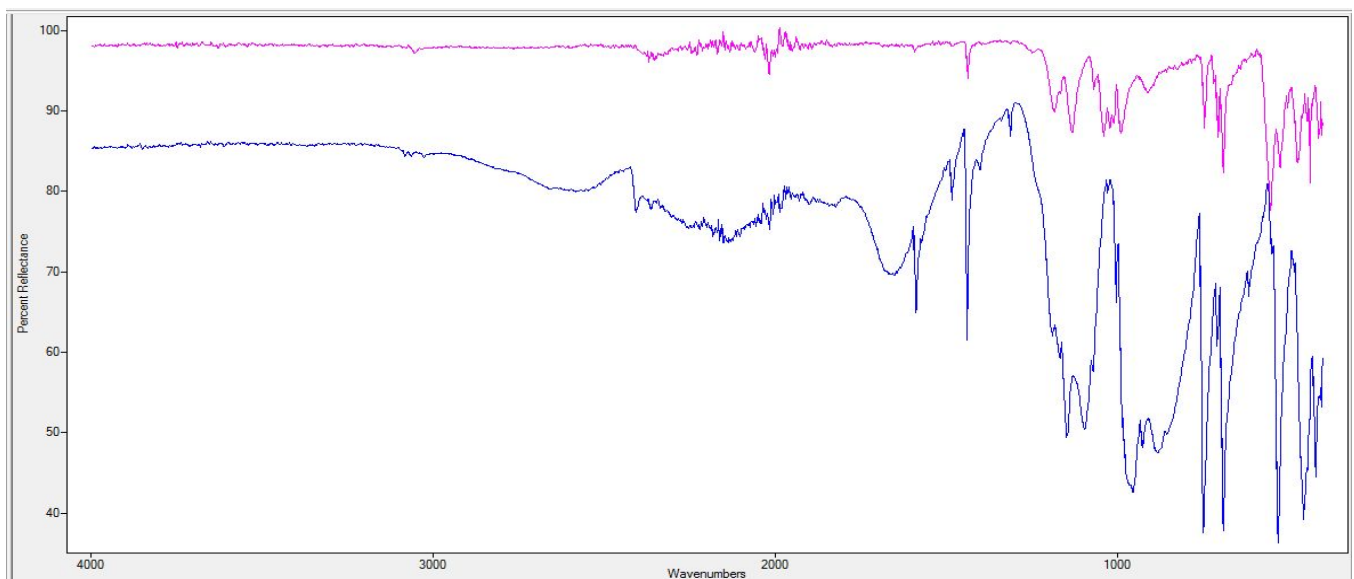


Φάσμα 11: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Πιθανώς ισοδομικό του μαγανίου.

## 8. Ca-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Ca-ppa	1:2	2.4 3.7	25	Άμορφο
Ca-ppa	1:2	2.0 – 5.1	120	Καθόλου καταβύθιση

### ➤ FT-IR ίδιο για όλα τα δείγματα

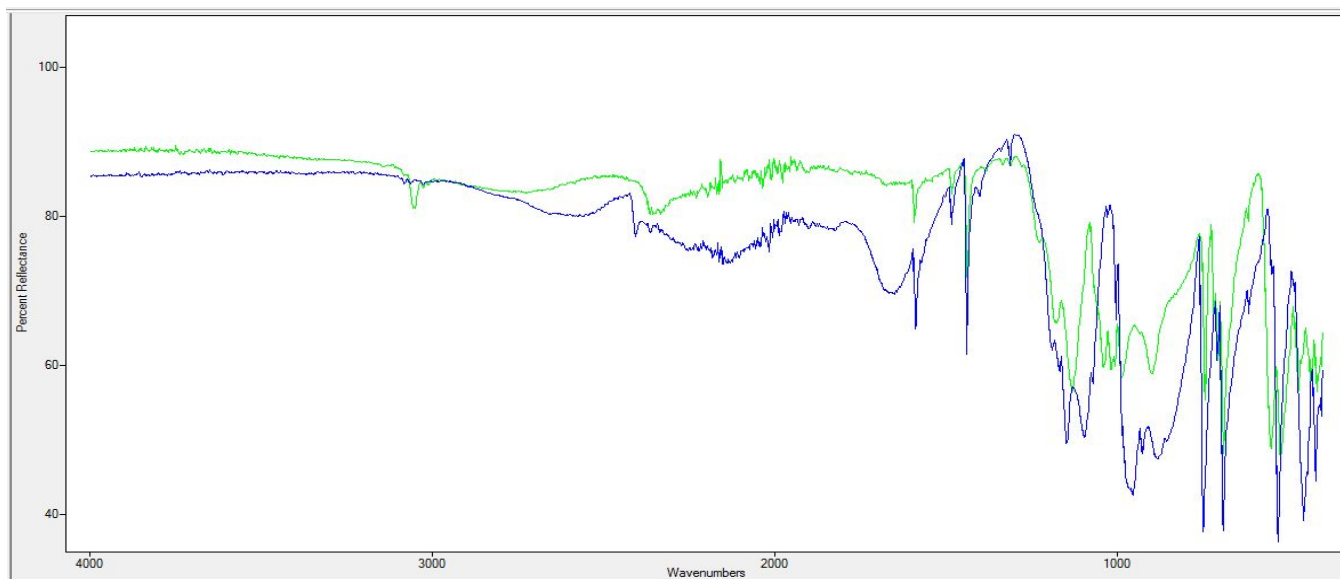


Φάσμα 12: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του βαρίου.

## 9. Sr-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Sr-ppa	1:2	2.3 3.7	25	Άμορφο
Sr-ppa	1:2	4.0 – 5.3	25	Καθόλου καταβύθιση

➤ FT-IR ίδιο για όλα τα δείγματα

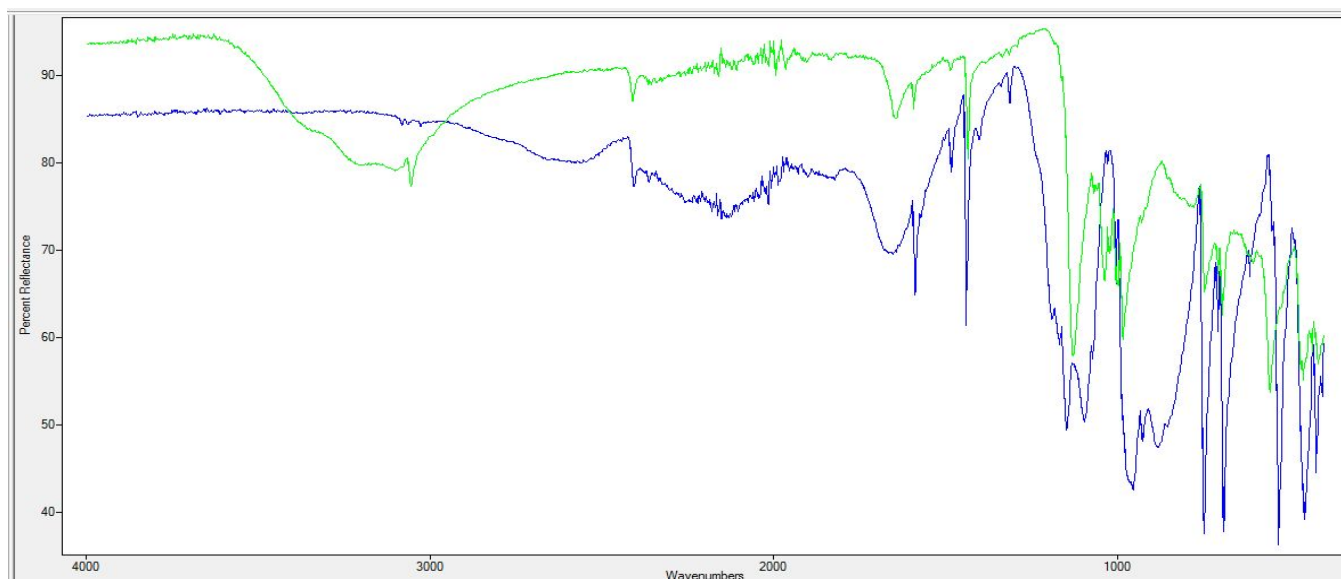


Φάσμα 13: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του βαρίου/ασβεστίου.

## 10. Ni-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Ni-ppa	1:2	7.4	25	Άμορφο
Ni-ppa	1:2	2.5 4.6	120	Άμορφο

➤ FT-IR ίδιο για όλα τα δείγματα

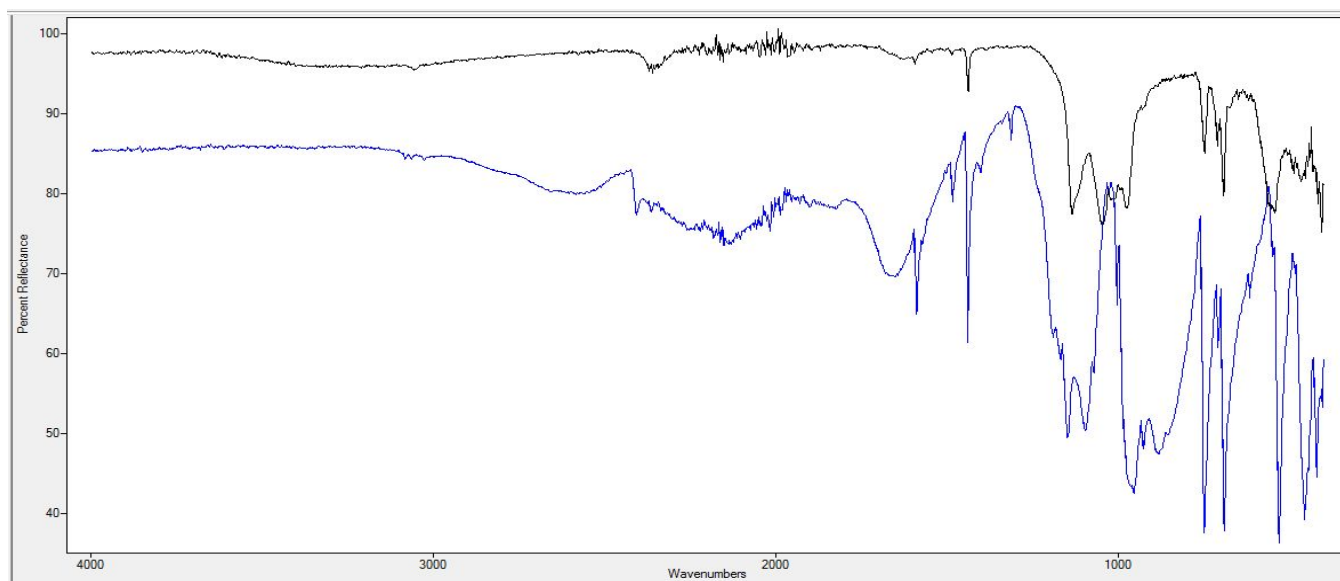


Φάσμα 14: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν.  
Πιθανώς ισοδομικό του κοβαλτίου.

## 11. Fe-ppa

Αντιδρώντα	Αναλογία	pH	Θερμοκρασία (°C)	Αποτέλεσμα
Fe-ppa	1:2	2.0-6.0	25	Άμορφο
Fe-ppa	1:2	2.0-6.0	80	Άμορφο
Fe-ppa	1:2	2.0-6.0	120	Άμορφο

➤ FT-IR ίδιο για όλα τα δείγματα



Φάσμα 15: Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα δείχνουν ότι έχει σχηματιστεί το επιθυμητό προϊόν. Πιθανώς ισοδομικό του ψευδαργύρου.



## 2. Παρατηρήσεις

★ Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη PPA.

Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις της δόνησης των δεσμών είναι οι εξής:

~3000  $\text{cm}^{-1}$  → stretching δόνηση του δεσμού C-H

~2400  $\text{cm}^{-1}$  → stretching δόνηση του δεσμού P-H

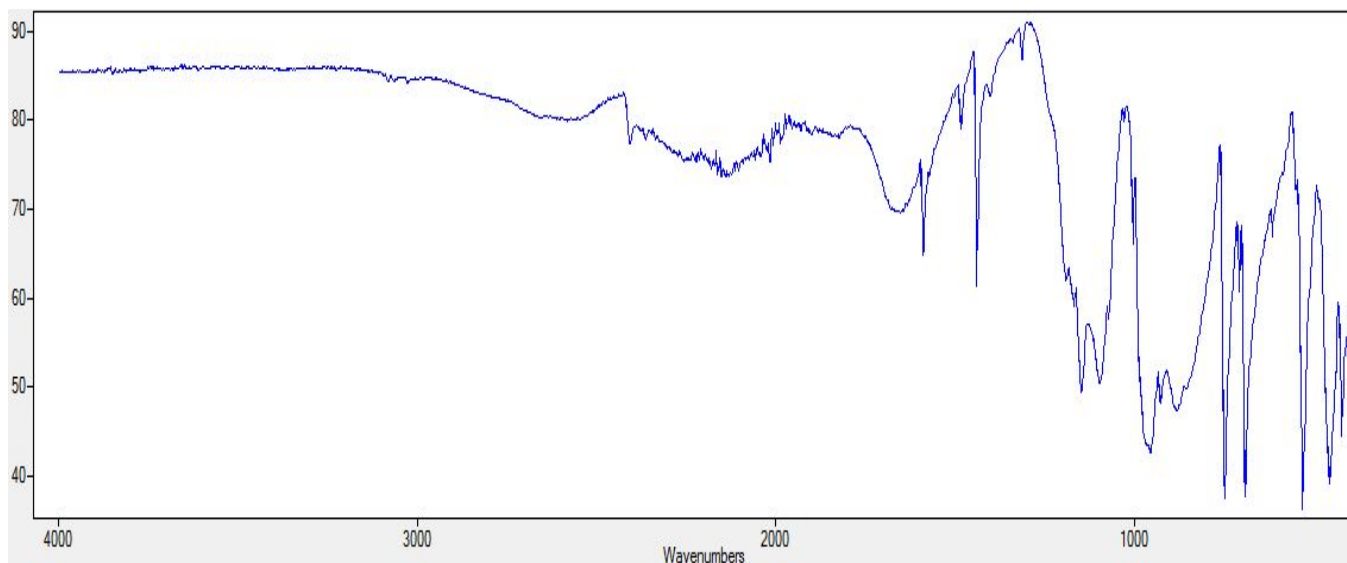
~1450-1650  $\text{cm}^{-1}$  → stretching δόνηση του δεσμού C-C του αρωματικού δακτυλίου

~950-1250  $\text{cm}^{-1}$  → δόνηση κάμψης του δεσμού P-H

~1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  → stretching δόνηση του δεσμού P=O

~750-900  $\text{cm}^{-1}$  → stretching δόνηση του δεσμού P-C

~650-750  $\text{cm}^{-1}$  → out of plane κάμψη του δεσμού C-H του αρωματικού δακτυλίου



★ Οι ενώσεις ppa-Ca (μπλε), ppa-Ba (ροζ), ppa-Sr (πράσινο) έχουν ίδιο φάσμα IR γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ενώσεις ακριβώς το ίδιο περιβάλλον συναρμογής.

