

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ  
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**



**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΗΣ ΓΥΨΟΥ  
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗ  
ΔΙΑΤΡΗΣΗ**

**Μαρίνα Παγκάλου**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Δημάδης**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2020**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN  
LABORATORY**

**UNDERGRADUATE RESEARCH THESIS**



**EVALUATION OF SYNTHETIC GYPSUM  
CONSOLIDANTS USING THE DRILLING RESISTANCE  
METHODOLOGY**

**Marina Pagkalou**

**Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS**

**HERAKLION 2020**

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων στον τομέα Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στο εαρινό εξάμηνο του 2018-2019 και το χειμερινό εξάμηνο του 2019-2020.

Θα ήθελα από καρδιάς να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Ειρήνη Αρμακόλα για την επίβλεψη και την καθοδήγηση κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας και το Πανεπιστήμιο Κρήτης για τον εξοπλισμό που μου παρείχε.

**Μαρίνα Παγκάλου**

**Ηράκλειο 2020**

# Περιεχόμενα

Σελίδα

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή.....</b>	<b>6</b>
1.1 Φωσφονικά οξέα.....	6
1.2 Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις.....	7
1.3 Εφαρμογές Φωσφονικών οξέων .....	7
1.4 Περιγραφή των Φωσφονικών οξέων και του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.....	9
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Σύνθεση Μεταλλοφωσφονικών Ενώσεων.....</b>	<b>11</b>
2.1 Πειραματικό μέρος	
2.1.1 Αντιδραστήρια και Όργανα.....	11
2.1.2 Σύνθεση Μεταλλοφωσφονικών.....	12
2.2 Φασματοσκοπική μελέτη	
2.2.1 Δονητική Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	14
2.2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου.....	17
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Μελέτη της Συμπεριφοράς του ΗΡΑΑ και του ΗΕΔΡ, των Μεταλλοφωσφονικών τους Ενώσεων και του Πολυμερούς ΡΡΕΙ ως Στερεωτικά για την προστασία της Πολιτιστικής κληρονομιάς.....</b>	<b>24</b>
3.1 Προστασία της Πολιτιστικής Κληρονομιάς	
3.1.1 Το παλάτι της Κνωσού.....	24
3.1.2 Στερεωτικά υλικά.....	25
3.2 Μέθοδος Drilling Resistance Measurement System (DRMS).....	25
3.3 Πειραματικό μέρος	
3.3.1 Αντιδραστήρια και Όργανα.....	26
3.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	27
3.4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Συζήτηση/Συμπεράσματα.....</b>	<b>41</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>46</b>

## Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα σχετικά με ενώσεις που περιλαμβάνουν ανόργανο και οργανικό μέρος, εξαιτίας της ποικιλομορφίας στην δομή και τις διάφορες εφαρμογές. Το ανόργανο μέρος μπορεί να αποτελείται από μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικές πλειάδες, ενώ το οργανικό μέρος αφορά μόρια που μπορούν να λειτουργήσουν ως υποκαταστάτες και να συναρμοστούν στο ανόργανο μέρος. Από τις ενώσεις αυτές, οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς, καθώς εμφανίζουν ποικίλες εφαρμογές, όπως στην βιομηχανία ως αντιδιαβρωτικά και για τον καθαρισμό του νερού, στην ιατρική για την θεραπεία των δοντιών, της οστεοπόρωσης και του καρκίνου, στην συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, ως καταλύτες. Η ποικιλότητα των μεταλλοφωσφονικών οφείλεται στο ότι η δομή της ένωσης εξαρτάται από την φύση του μετάλλου, τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων στον υποκαταστάτη, την ύπαρξη άλλων λειτουργικών ομάδων και τις συνθήκες του πειράματος, όπως pH, θερμοκρασία, πίεση.

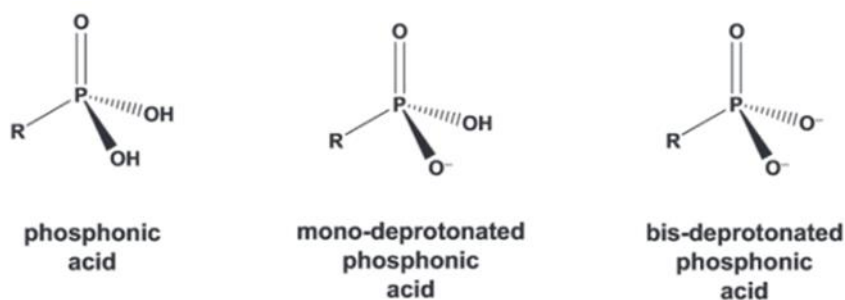
Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με δύο υποκαταστάτες και δισθενή ιόντα των αλκαλικών γαιών ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , και  $Ba^{2+}$ ). Οι φωσφονικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το 2-hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA) και το 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP). Οι ενώσεις που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν περιείχαν HPAA με Ca, Ba, Sr και Mg, ενώ με HEDP απομονώθηκαν ενώσεις με Ca και Ba. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και περιθλασιμετρίας ακτίνων X σκόνης (PXRD).

Οι ενώσεις που απομονώθηκαν, οι υποκαταστάτες και το πολυμερές phosphonomethylated polyethyleneimine (PPEI) αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητα προστασίας της πολιτιστικής κληρονομιάς, και συγκεκριμένα την στερέωση γύψου. Η μελέτη αυτή έγινε μέσω της μεθόδου Drilling Resistance Measurement System (DRMS) και τα αποτελέσματα αναπαριστώνται με γραφήματα αντίστασης στη διάτρηση.

# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

## 1.1 Φωσφονικά οξέα

Ως Φωσφονικά οξέα χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που περιλαμβάνουν τουλάχιστον μία ομάδα  $R-PO_3H_2$ , με R μία οργανική ομάδα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της ομάδας αυτής είναι ο απευθείας δεσμός C-P και η ομάδα  $-P(O)(OH)_2$ , που είναι πολική και υδρόφιλη, μπορεί να αποπρωτονιωθεί μία ( $-PO_3H^-$ ) ή δύο φορές ( $-PO_3^{2-}$ ).<sup>1,2</sup> Ο ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός C-P προσφέρει στις ενώσεις αυτές ανθεκτικότητα στην χημική υδρόλυση ( $\Delta H_f = 513 \text{ kJ/mol}$ ).<sup>3</sup> Η αποπρωτονίωση της ομάδας εξαρτάται από την ανθρακική αλυσίδα R, ειδικά εάν υπάρχουν και άλλες λειτουργικές ομάδες στο μόριο που επηρεάζουν την οξύτητα του H, και το pH του διαλύματος, καθώς είναι ισχυρά οξέα με  $pK_a \sim 1$  και σταδιακή αύξηση του pH επιφέρει σταδιακή αποπρωτονίωση του μορίου. Το πρώτο πρωτόνιο είναι πολύ όξινο, ενώ το δεύτερο είναι περίπου 2 τάξεις μεγέθους λιγότερο όξινο. Συνεπώς, τα Φωσφονικά οξέα συναντώνται σε τρεις καταστάσεις: την πλήρως πρωτονιωμένη (ουδέτερου φορτίου), την μονο-αποπρωτονιωμένη (φορτίου -1) και την δις-αποπρωτονιωμένη (φορτίου -2). (Εικόνα 1) Με βάση την παραπάνω ιδιότητα, τα Φωσφονικά οξέα μπορούν να έχουν έως δύο θέσεις δέσμευσης με μεταλλικά ιόντα.<sup>2,4</sup>



Εικόνα 1. από αριστερά: Φωσφορικό οξύ πλήρως πρωτονιωμένο, μόνο-αποπρωτονιωμένο Φωσφορικό οξύ, και δις-αποπρωτονιωμένο Φωσφορικό οξύ<sup>4</sup>

Η πρώτη αναφορά για ύπαρξη Φωσφονικών ενώσεων σε ζώντες οργανισμούς έγινε το 1959, όταν ο Horiguchi και ο Kandatsu απομόνωσαν από θαλασσινές ανεμώνες το 2-αμινοαιθυλοφωσφονικό οξύ ( $H_2NCH_2CH_2PO_3H_2$ , ένωση 1).<sup>5,6,7</sup> Η ύπαρξη φωσφονικών οξέων έχει προσδιοριστεί σε ποικίλους οργανισμούς, προκαρυωτικούς, όπως βακτήρια, θαλάσσιους οργανισμούς, έντομα, φυτά. Η πιο σημαντική ανακάλυψη ήταν ο προσδιορισμός της ένωσης 1 στον ανθρώπινο οργανισμό σε διάφορους ιστούς.<sup>8</sup>

## 1.2 Μεταλλοφωσφονικές ενώσεις

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις είναι οργανομεταλλικές ενώσεις που προκύπτουν με την συναρμογή φωσφονικών οξέων σε μεταλλικά ιόντα. Τα πρώτα μεταλλοφωσφονικά υλικά συντέθηκαν το 1978 από τον Giulio Alberti και τους συνεργάτες του, με αντίδραση απλών μονοφωσφονικών οξέων με ιόντα  $Zr^{4+}$  και το τελικό προϊόν ήταν της μορφής  $(Zr(O_3PR)_2)$ , με R μία οργανική ομάδα. Οι δομές δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά, λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητας των προϊόντων, αλλά προτάθηκαν ως φυλλόμορφες.<sup>9</sup> Ο Dines και οι συνεργάτες του συνέθεσαν μεταλλοφωσφονικές ενώσεις με διφωσφονικούς υποκαταστάτες και  $Zr^{4+}$  με φυλλόμορφες δομές, οι οποίες όμως ήταν διαφορετικές από αυτές των ενώσεων της ομάδας του Alberti.<sup>10</sup>

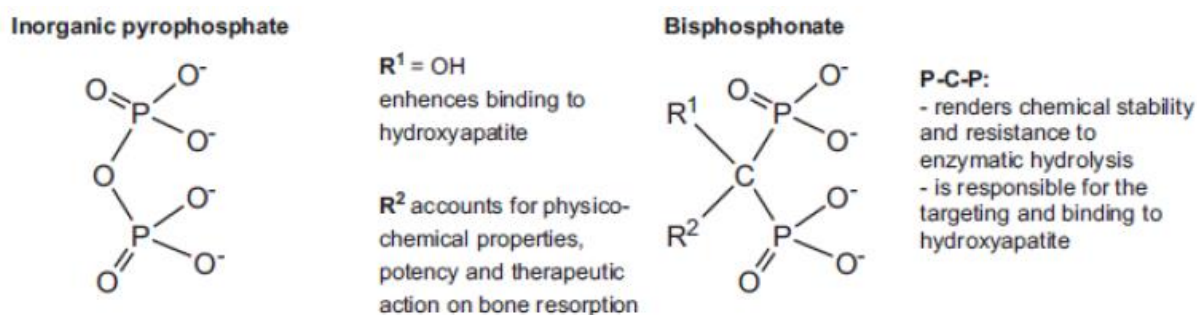
Στις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις εμφανίζονται ποικίλες δομές. Η τελική δομή εξαρτάται από την φύση του μεταλλικού ιόντος (οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής), τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη, την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στον υποκαταστάτη (π.χ. καρβοξυλικές, αμινομάδες, σουλφονικές, ή ετεροκυκλικά συστήματα) και τις συνθήκες σύνθεσης των ενώσεων (αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη, συγκέντρωσης αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση και pH). Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται νερό ή μείγματα νερού με κάποιο πολικό οργανικό διαλύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το νερό να συμμετέχει στο κρυσταλλικό πλέγμα και να δημιουργείται ένα εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου συμβάλλει στη σταθεροποίηση και τον σχηματισμό 1D, 2D και 3D υπερμοριακών δομών.<sup>11</sup>

## 1.3 Εφαρμογές Φωσφονικών οξέων

Η χημεία των Φωσφονικών οξέων έχουν πολλές εφαρμογές στην φαρμακευτική και την ιατρική, στην κατάλυση, στην ιονανταλλαγή, στην απορρόφηση και αποθήκευση αερίων, στην πρωτονιακή αγωγιμότητα (proton conduction), στη βιομηχανία, στη χημική επεξεργασία και τον καθαρισμό του νερού, ως στερεωτικά κλπ.

Στην φαρμακευτική χημεία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ασθενειών που συνδέονται με διαταραχή στον μεταβολισμό του Ασβεστίου και κυρίως κατά της οστεοπόρωσης. Τα κυριότερα Φωσφονικά οξέα που χρησιμοποιούνται είναι τα διφωσφονικά και είναι δομικά ανάλογα των ενδογενών πυροφωσφορικών (Εικόνα 2), όπου ένα άτομο C αντικαθιστά το κεντρικό άτομο O που συνδέει τα δύο άτομα P. Η

αντικατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα αυξημένη χημική σταθερότητα, ανθεκτικότητα στην ενζυμική διάσπαση, ενώ είναι κατάλληλα για χρήση in vivo. Τα αποτελέσματα από την χρήση διφωσφονικών δείχνουν πως η οστική μάζα αυξάνεται και ο ρυθμός διάσπασης της σπονδυλικής στήλης μειώνεται στο μισό.<sup>12, 13, 14</sup>



Εικόνα 2. Ενδογενές πυροφωσφορικό (αριστερά) και Διφωσφονικό (δεξιά), στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή<sup>13</sup>

Τα φωσφονικά οξέα έχουν εφαρμογές και στην βιομηχανία ως παρεμποδιστές κρυστάλλωσης, καθώς έχουν την ικανότητα να προσροφώνται σε συγκεκριμένα επίπεδα του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη του. Επιπλέον, το νερό χρησιμοποιείται στην βιομηχανία ως ψυκτικό μέσω, καθώς έχει μεγάλη θερμοχωρητικότητα και το κόστος χρήσης του είναι χαμηλό. Η παρουσία διαλυτών ανόργανων συστατικών και μεταλλικών ιόντων οδηγεί στην καταβύθιση στερεών στις επιφάνειες του θερμοεναλλάκτη. Συνεπώς, τα φωσφονικά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες για τα ιόντα αυτά και εμποδίζουν την καταβύθιση. Αποτέλεσμα της ιζηματοποίησης αυτής είναι και η διάβρωση των επιφανειών που οδηγεί στην χρήση υψηλότερων πιέσεων για την διέλευση του νερού μέσα από τους σωλήνες αυτούς.<sup>15, 16, 17, 18</sup>

Τέλος, τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται και ως στερεωτικά στην γύψο, διότι κατά την στερεοποίησή τους στους πόρους και τις ρωγμές της γύψου μπορούν να αυξήσουν την σταθερότητα και την αντίστασή της στη διάβρωση. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ιόντα είναι τα ιόντα των μετάλλων των αλκαλικών γαιών, καθώς τα ιζήματα που δημιουργούνται είναι άχρωμα, οπότε δεν μεταβάλλουν την εμφάνιση της γύψου. Ωστόσο, επειδή τα φωσφονικά οξέα είναι μικρά μόρια και δεν «γεμίζουν» επαρκώς τις οπές, η εισαγωγή φωσφονικών οξέων σε συνδυασμό με κατάλληλα μεταλλικά ιόντα οδηγούν σε βελτίωση της στερεωτικής ικανότητας. Όπως

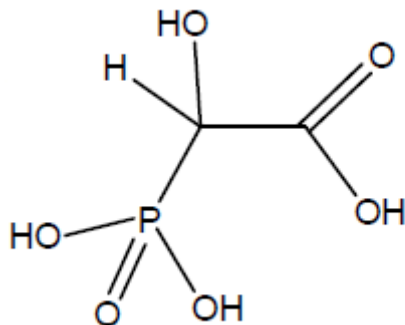


αναφέρθηκε και παραπάνω, τα φωσφονικά οξέα μπορούν να συναρμοστούν με μεταλλικά ιόντα, ενώ μπορούν να δημιουργήσουν και γέφυρες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την σύνθεση προϊόντων 1D, 2D και 3D. Παράλληλα, στην χρήση των μιγμάτων αυτών ως στερεωτικά στην γύψο, οι ελεύθερες φωσφονικές ομάδες μπορούν να συναρμοστούν με τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  που απαντώνται στην επιφάνεια της γύψου. Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις προτιμώνται διότι αυξάνουν τις μηχανικές ιδιότητες των στερεωτικών και έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία αυξάνεται σε πολύ χαμηλά pH. <sup>19</sup>

#### 1.4 Περιγραφή των Φωσφονικών οξέων και του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία

##### ❖ 2-hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA)

Το HPAA περιλαμβάνει στο μόριο του 3 λειτουργικές ομάδες, μία υδροξυλική ομάδα, μία καρβοξυλική ομάδα, που μπορεί να αποπρωτονιωθεί μία φορά, και μία φωσφονική ομάδα, που μπορεί να αποπρωτονιωθεί δύο φορές. Συνεπώς, υπάρχουν τρεις τιμές pKa για το μόριο του HPAA, με  $\text{pKa}_1 = 1.2$ ,  $\text{pKa}_2 = 4.8$  και  $\text{pKa}_3 = 7.93$ . <sup>20</sup>



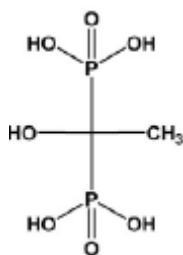
Εικόνα 3. Δομή HPAA <sup>22</sup>

Συνθετικές πορείες μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με αλκαλικές γαίες και το HPAA ως υποκαταστάτη σε όξινα pH (2.0-2.7) έχουν δημοσιευτεί από το εργαστήριο στο οποίο πραγματοποίησα την διπλωματική μου εργασία με εφαρμογή ενάντια στην διάβρωση μετάλλων. Οι δημοσιεύσεις αυτές υπήρξαν σαν βάση στα πειράματα της παρούσας εργασίας με λιγότερα mmol αντιδραστηρίων (scale down). <sup>21,22</sup>

##### ❖ 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)

Το HEDP είναι ένα τετραπρωτικό φωσφονικό οξύ, που στο μόριό του περιέχει μία υδροξυλομάδα και δύο φωσφονικές ομάδες. Το πρώτο πρωτόνιο είναι πολύ όξινο,

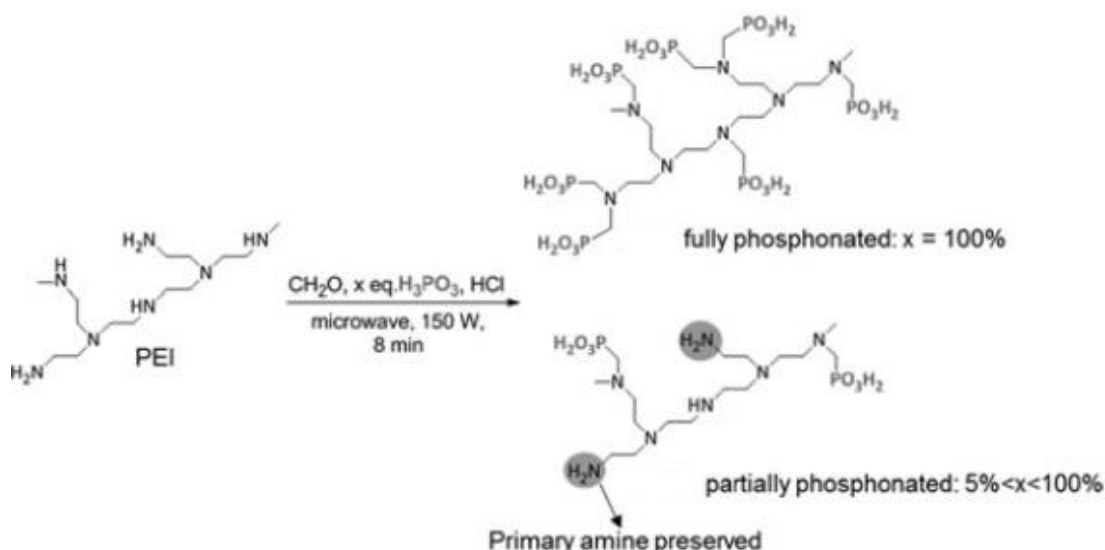
ενώ το τελευταίο είναι αλκαλικό. Οι σταθερές οξύτητας για το HEDP είναι  $pK_{a1}=1.35$ ,  $pK_{a2}=2.87$ ,  $pK_{a3}=7.03$  και  $pK_{a4}=11.3$ .<sup>23</sup>



Εικόνα 4. Δομή HEDP<sup>24</sup>

### ❖ Phosphonomethylated Polyethylamines (PPEI)

Οι πολυαιθυλιμιίνες (polyethyleneimines, PEI) με εμπειρικό τύπο  $(CH_2-CH_2-NH)_n$  είναι εμπορικά διαθέσιμα κατιοντικά πολυμερή στα οποία δύναται να εισαχθούν φωσφονομεθυλικές ομάδες με την μέθοδο Moedritzer-Irani υπό ακτινοβολήση μικροκυμάτων (Εικόνα 5). Στην πολυμερική αλυσίδα του PEI περιλαμβάνονται πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριταγείς αμινομάδες, όπου συνδέονται οι φωσφονομεθυλικές ομάδες (δύο στις πρωτοταγείς, μία στις δευτεροταγείς, ενώ οι τριταγείς δεν αντιδρούν). Το ποσοστό ομάδων αυτών στο τελικό προϊόν εξαρτάται από τα ισοδύναμα φωσφορώδους οξέος που έχουν προστεθεί κατά την διάρκεια της αντίδρασης.<sup>38</sup>



Εικόνα 5. Διαδικασία σύνθεσης PPEI με την μέθοδο Moedritzer-Irani, όπου φαίνεται η δομή του μονομερούς (αριστερά) και του πολυμερούς (δεξιά)<sup>38</sup>

## Κεφάλαιο 2: Σύνθεση Μεταλλοφωσφονικών Ενώσεων

### 2.1 Πειραματικό μέρος

#### 2.1.1 Αντιδραστήρια και Όργανα

Αντιδραστήρια:

- Υδατοδιαλυτά άλατα μετάλλων  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 147 gr/mol),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 244,28 gr/mol),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 266,62 gr/mol) και  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 203,3 gr/mol)
- Υδατικά διαλύματα των υποκαταστατών HEDP και HPAA
- Για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από την εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης

Δομή	Χαρακτηριστικά
<b>HEDP</b> 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid <b>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub></b>	Μοριακό Βάρος: 206,02 gr/mol Καθαρότητα διαλύματος: 60% w/v d: 1,4 gr/ml
<b>HPAA</b> 2-hydroxy-phosphonoacetic acid <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P</b>	Μοριακός Βάρος: 156 gr/mol Καθαρότητα διαλύματος: 68,5% w/v d: 1,37 gr/ml

Όργανα:

- Πεχάμετρο TwpH315i με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix41 για την ρύθμιση του pH
- Τα φάσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (ATR-IR) συλλέχθηκαν σε ένα οπτικό φασματόμετρο Thermo-ElectronNICOLET 6700 FTIR.
- Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (XPRD), συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert Pro, σε διαμόρφωση ανάκλασης BraggBrentano, με τη χρήση ενός πρωτεύοντα μονοχρωμάτορα Ge(111)

(CuKα1) και ανιχνευτή X'Celerator. Τα διαγράμματα XRD αναπροσαρμόστηκαν αυτόματα, με τη χρήση του προγράμματος HighScorePlus.

### 2.1.2 Σύνθεση Μεταλλοφωσφονικών:

- **Ca.HPAA**<sup>22</sup>

Σε 10 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0,176 mmol  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,176 mmol HPAA (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 4,50. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD και σύγκριση με το διάγραμμα XRD της βιβλιογραφίας<sup>22</sup> για το τριμερές  $\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$ .

- **Ba.HPAA**

Σε 10 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0,2 mmol  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,2 mmol HPAA (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 3,77. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD. Το διάγραμμα XRD συγκρίθηκε με διαγράμματα βιβλιογραφίας και βρέθηκαν κοινές κορυφές με το αυτό της βιβλιογραφίας<sup>21</sup> για την ένωση  $\text{Ba}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2$ .

- **Mg.HPAA** <sup>37</sup>

Σε 20 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 4,39 mmol  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και 4,39 mmol HPAA (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 3,12. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD.

- **Sr.HPAA** <sup>21</sup>

Σε 10 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0,88 mmol  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,88 mmol HPAA (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 2,63. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD που συγκρίνεται με το αντίστοιχο της βιβλιογραφίας <sup>21</sup>  $\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

- **Ca.HEDP**

Σε 10 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0,05 mmol  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 0,05 mmol HEDP (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμφύσηση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 3,25. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD. Το διάγραμμα XRD συγκρίθηκε με διαγράμματα βιβλιογραφίας και βρέθηκαν

κοινές κορυφές με το διάγραμμα της βιβλιογραφίας <sup>28</sup> για την ένωση Ca(HEDP).2H<sub>2</sub>O.

- **Ba.HEDP**

Σε 10 ml απιονισμένου νερού προστίθενται 0,5 mmol BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O και 0,5 mmol HEDP (αναλογία Μετάλλου:Υποκαταστάτη = 1:1) και το ποτήρι μεταφέρεται σε αναδευτική συσκευή. Με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του πεχάμετρου στο ποτήρι υπό ανάδευση ρυθμίζεται το pH στο 3,27. Το διάλυμα καλύπτεται με parafilm, στο οποίο δημιουργούνται οπές για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου έως την δημιουργία στερεού για περίπου 10 ημέρες. Στην συνέχεια, το στερεό διηθείται με διηθητικό χαρτί και αφήνεται σε συνθήκες δωματίου για ξήρανση. Το στερεό συλλέγεται και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του με IR και XRD.

## 2.2 Φασματοσκοπική μελέτη

### 2.2.1 Δονητική Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

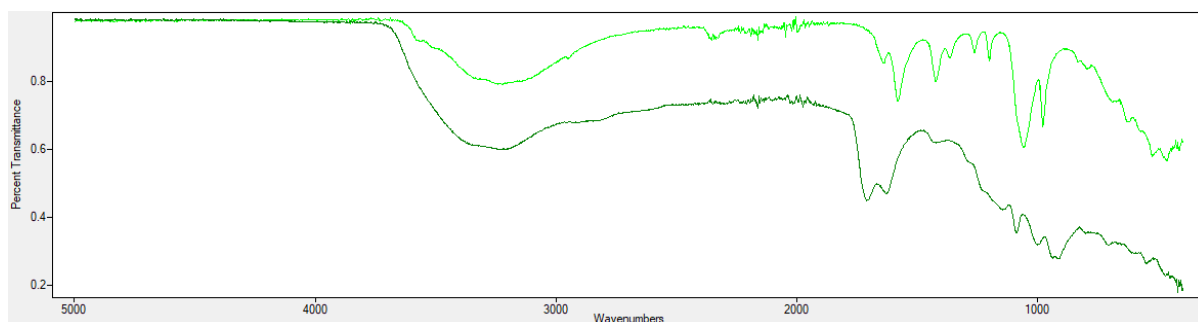
Η περιοχή του υπέρυθρου στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας βρίσκεται μεταξύ του ορατού και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή 14.000 cm<sup>-1</sup> έως 10 cm<sup>-1</sup>. Η υπέρυθρη περιοχή διαχωρίζεται σε τρία μέρη:

- Το εγγύς υπέρυθρο (Near IR) βρίσκεται μεταξύ 14.000 cm<sup>-1</sup> -4.000 cm<sup>-1</sup> όπου παρατηρούνται οι υπερτόνοι (overtones) και οι αρμονικές δονήσεις ή δονήσεις συνδυασμού (harmonic or combination vibrations).
- Το μέσο υπέρυθρο (Mid IR) βρίσκεται μεταξύ 4.000 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup> όπου μελετώνται οι βασικές μεταβολές στην δονητική κατάσταση των μορίων εξαιτίας της απορρόφησης ακτινοβολίας.
- Το άπω υπέρυθρο (Far IR) βρίσκεται μεταξύ 400 cm<sup>-1</sup> - 10 cm<sup>-1</sup> όπου παρατηρούνται οι περιστροφές των μορίων και οι δονήσεις βαρέων ατόμων και οι δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου στο κρυσταλλικό πλέγμα.

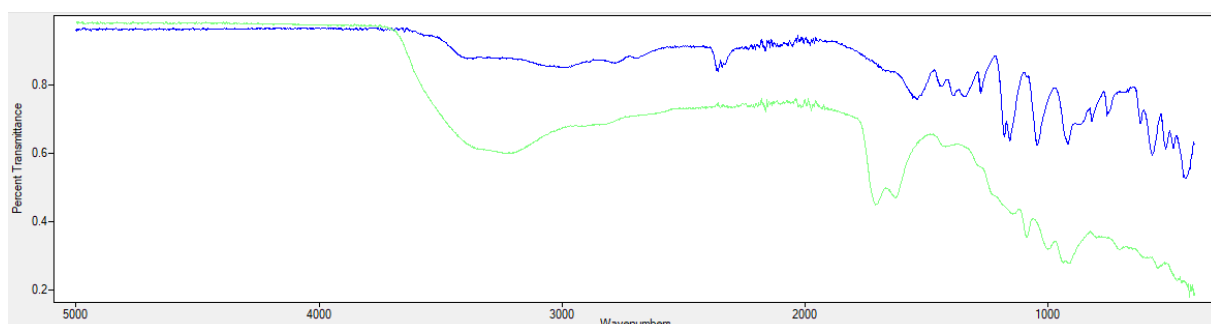
Οι δονήσεις των φωσφονικών ενώσεων στην φασματοσκοπία IR αφορούν τις δονήσεις τάσης και κάμψης των ομάδων P=O, PO(H) και P-O<sup>-</sup> και απεικονίζονται στην περιοχή κάτω από 1320 cm<sup>-1</sup>. Η δόνηση τάσης του δεσμού P=O εμφανίζεται στην περιοχή 1225 cm<sup>-1</sup> - 970 cm<sup>-1</sup>, οι ασύμμετρες και συμμετρικές τάσεις της ομάδας P-OH στην περιοχή 1100 cm<sup>-1</sup> - 940 cm<sup>-1</sup> και της ομάδας P-C-P στα 800 cm<sup>-1</sup>

-  $700\text{ cm}^{-1}$ . Η ύπαρξη νερού στο μόριο (συναρμοσμένο ή κρυσταλλικό) εμφανίζεται στην περιοχή των  $3550\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$ , για τις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης του  $\text{-OH}$  και οι δονήσεις κάμψης στους  $1630\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$ .<sup>25,26</sup>

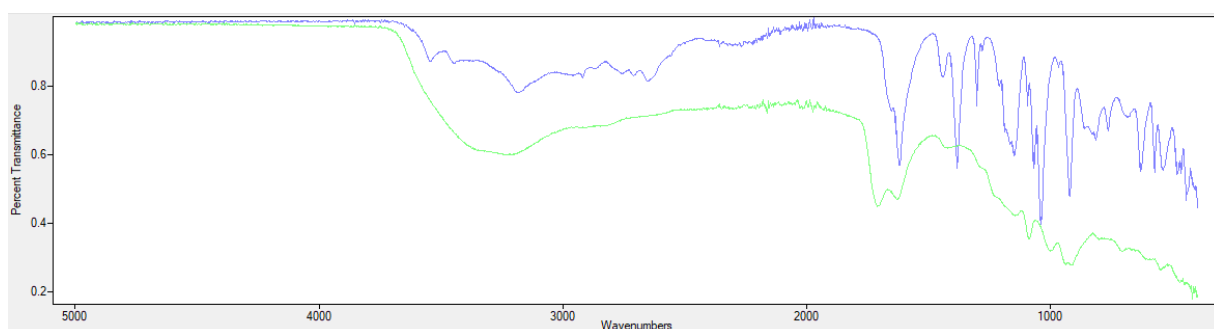
Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα IR των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων που συντέθηκαν. Στα φάσματα υπάρχει και το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη σε κάθε περίπτωση.



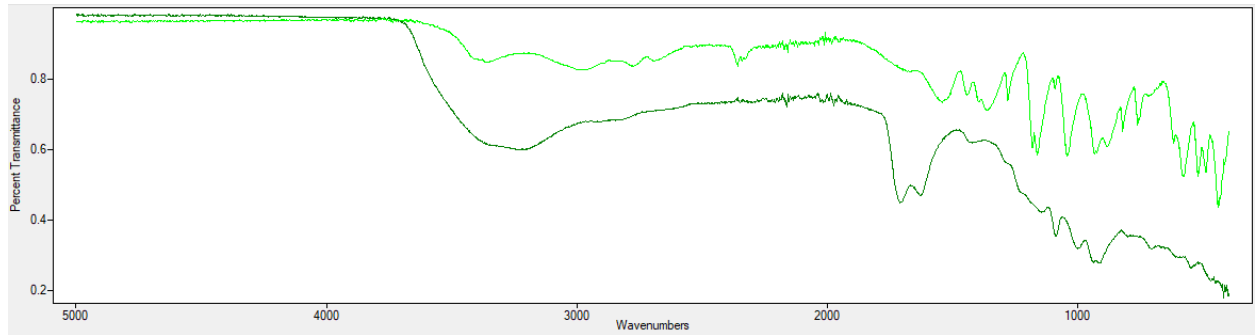
Φάσμα IR 1. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ (σκούρο πράσινο) και του κρυσταλλικού Ca.HPAA (ανοιχτό πράσινο)



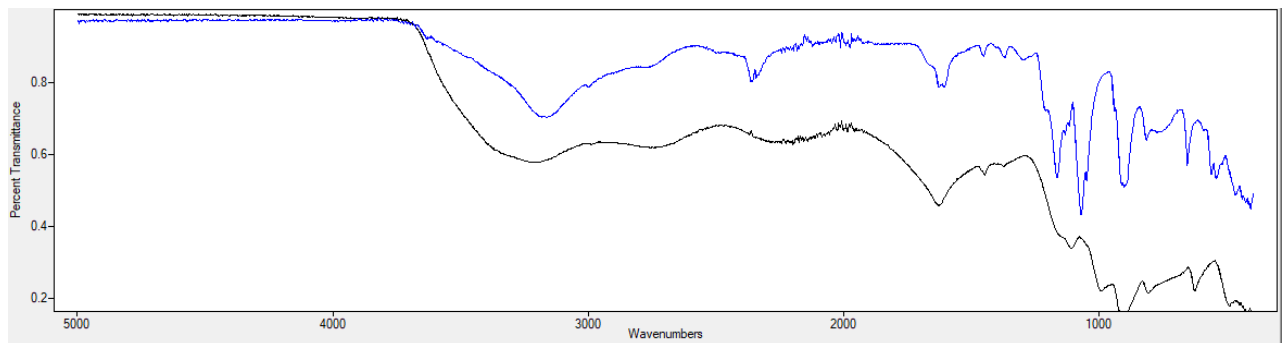
Φάσμα IR 2. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ (πράσινο) και του κρυσταλλικού Ba.HPAA (μπλε)



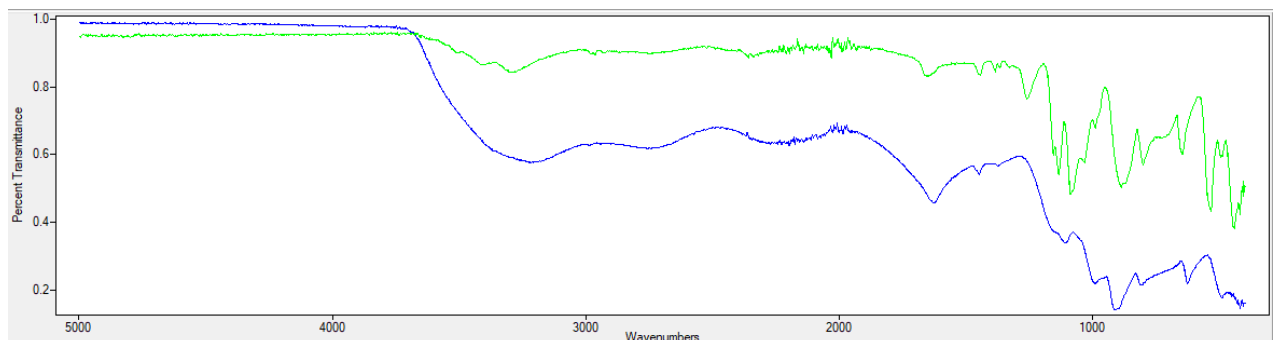
Φάσμα IR 3. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ (πράσινο) και του κρυσταλλικού Mg.HPAA (μπλε)



Φάσμα IR 4. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΡΑΑ (σκούρο πράσινο) και του κρυσταλλικού Sr.ΗΡΑΑ (ανοιχτό πράσινο)



Φάσμα IR 5. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΕDΡ (μαύρο) και του κρυσταλλικού Ca.ΗΕDΡ (μπλε)



Φάσμα IR 6. Φάσμα FT-IR του υποκαταστάτη ΗΕDΡ (μπλε) και του κρυσταλλικού Ba.ΗΕDΡ (πράσινο)

Τα φάσμα λήφθηκαν στην περιοχή από  $4000\text{ cm}^{-1}$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$ . Σε όλα τα παραπάνω φάσματα παρατηρείται πως οι κορυφές των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά σε σχέση με το φάσμα του υποκαταστάτη στην περιοχή κάτω από  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Από την μετατόπιση αυτή των κορυφών συμπεραίνεται πως το περιβάλλον των φωσφονικών υποκαταστατών έχει μεταβληθεί σε κάθε περίπτωση, οπότε υπάρχει συναρμογή του μεταλλικού κέντρου με τον υποκαταστάτη.

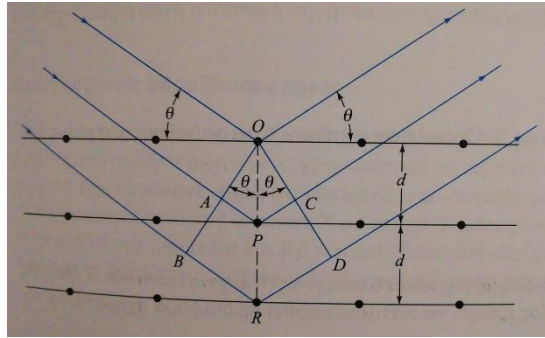


### 2.2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X μονοκρυστάλλου (XRD)<sup>27</sup>

Περίθλαση είναι το φαινόμενο όπου κύμα διαδίδεται μέσα από ανοίγματα ή γύρω από εμπόδια με διαστάσεις συγκρίσιμης τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος. Πιο συγκεκριμένα, κάθε διάταξη που μεταβάλλει μέρος από το πλάτος ή τη φάση ενός κύματος λειτουργεί ως άνοιγμα ή εμπόδιο. Το φαινόμενο αυτό αφορά κάθε είδους κύμα με μόνη προϋπόθεση το «περιθλαστικό άνοιγμα» να έχει μέγεθος συγκρίσιμο με το μήκος κύματος.

Οι ακτίνες X αντιστοιχούν σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλών κυματάρθμων (μικρού μήκους κύματος), η οποία παράγεται κατά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά την ηλεκτρονιακή μετάπτωση στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μήκους κύματος των ακτίνων X εκτείνεται στα  $10^{-5}$  - 100 Å, με την φασματομετρία ακτίνων X να περιορίζεται στην περιοχή 0.1 ως 25 Å. Κατά την αλληλεπίδραση ακτίνων X και ηλεκτρονίων της ύλης προκαλείται σκέδαση, που στην περίπτωση της διέλευσης των ακτίνων X μέσω του κρυστάλλου συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή αποσβεστική) της ακτινοβολίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

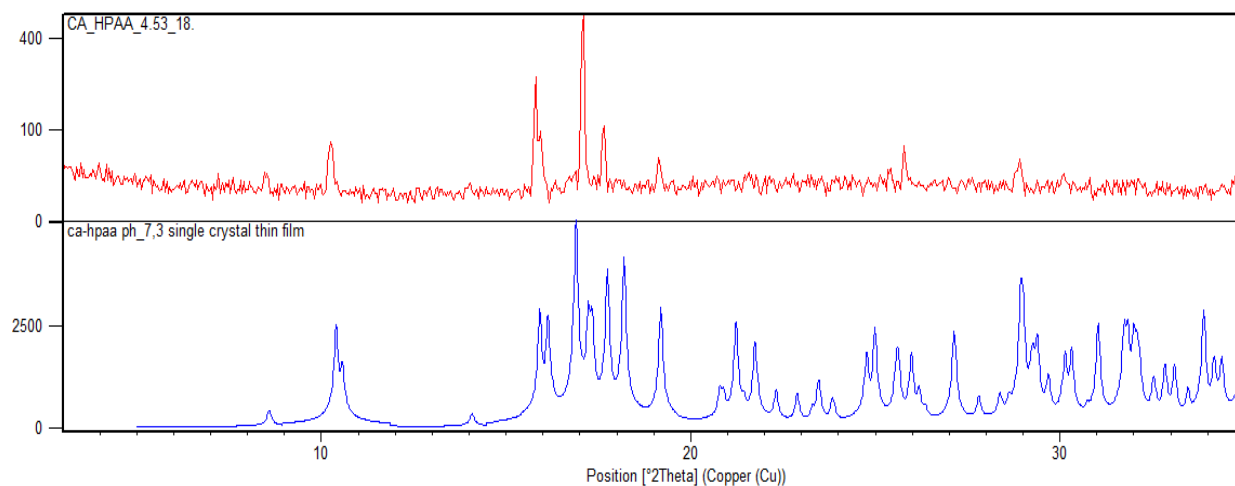
Αναφορικά με την πρόσκρουση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία  $\theta$ , ένα μέρος της σκεδάζεται από τα άτομα της επιφάνειας, ενώ ένα δεύτερο μέρος περνά στο εσωτερικό, όπου προσκρούει στα άτομα του δεύτερου στρώματος. Εκεί, ένα τμήμα σκεδάζεται, ενώ ένα άλλο τμήμα περνάει στο τρίτο στρώμα ατόμων. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.



Εικόνα 6. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο <sup>27</sup>

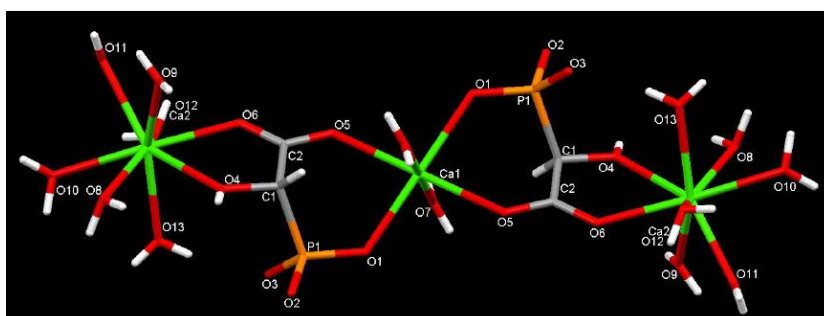
Το 1912 ο W.L.Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους όπως απεικονίζεται στην παραπάνω εικόνα. Η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία  $\theta$ . (Εικόνα 5) Η σκέδαση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι  $AP + PC = n\lambda$  ( $n$ :ακέραιος), η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι αντανακλά την ακτινοβολία X. Παράλληλα, ισχύει η σχέση  $AP=PC=d*\sin\theta$  ( $d$ :απόσταση στρωμάτων κρυστάλλου) Συνεπώς, για ενισχυτική συμβολή θα πρέπει να ισχύει η εξίσωση Bragg:  $n\lambda=2d*\sin\theta$ . Τέλος, για να φαίνονται οι ακτίνες X σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, η γωνία πρόσπτωσης θα πρέπει να ικανοποιεί την σχέση  $\sin\theta=\frac{n\lambda}{2d}$ . Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD μονοκρυστάλλου για κάθε μεταλλοφωσφορική ένωση που συντέθηκε και διαγράμματα XRD από την βιβλιογραφία για αντίστοιχες ενώσεις. Στις μεταλλοφωσφορικές ενώσεις Mg.HPAA και Ba.HEDP δεν βρέθηκε κάποιο διάγραμμα βιβλιογραφίας. Από τα φάσματα IR είναι εμφανές ότι υπάρχει συναρμογή μεταξύ του υποκαταστάτη και του μεταλλικού κέντρου και από τα διαγράμματα XRD φαίνεται ότι το προϊόν ήταν κρυσταλλικό. Ωστόσο, δεν ήταν δυνατή η απομόνωση μονοκρυστάλλου, ώστε να αναλυθεί η δομή.

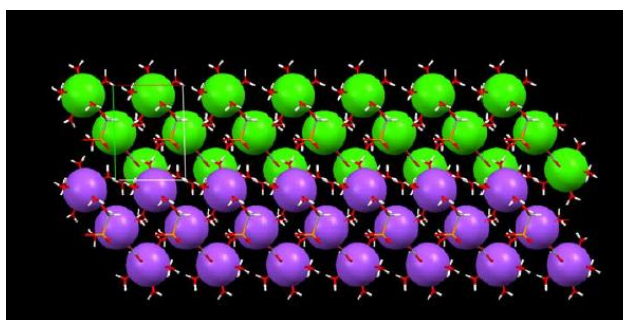


Διάγραμμα XRD 1. Ca.HPAA της ένωσης που συντέθηκε (πάνω) και από την βιβλιογραφία <sup>22</sup> (κάτω)

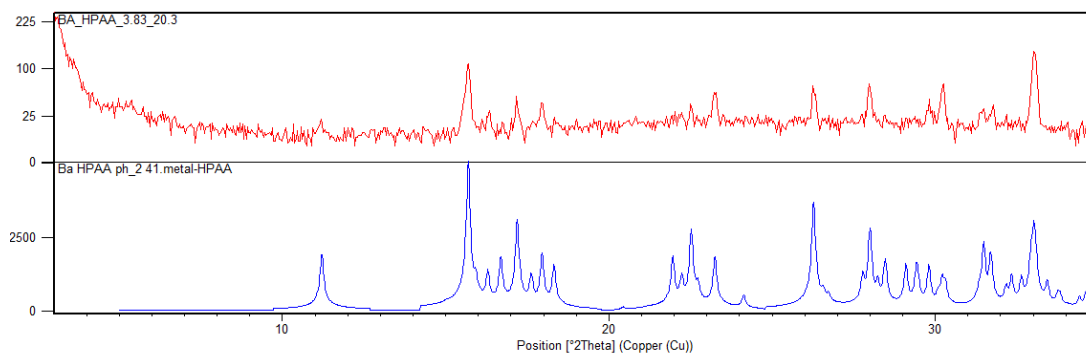
Στα διαγράμματα αυτά υπάρχουν κάποιες κοινές κορυφές, οπότε το κρυσταλλικό προϊόν που συντέθηκε πιθανώς έχει την ίδια δομή με την ένωση της βιβλιογραφίας, δηλαδή  $\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$ . Οι δύο υποκαταστάτες  $\text{HPAA}^{3-}$  συναρμόζονται γεφυρωτικά ανάμεσα στα τρία ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$ . Το κεντρικό  $\text{Ca}^{2+}$  έχει οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής, ενώ τα περιφερειακά  $\text{Ca}^{2+}$  είναι 8-υποκατεστημένα. (Εικόνα 6, Εικόνα 7)



Εικόνα 7. Δομή του τριμερούς  $\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$  <sup>22</sup>

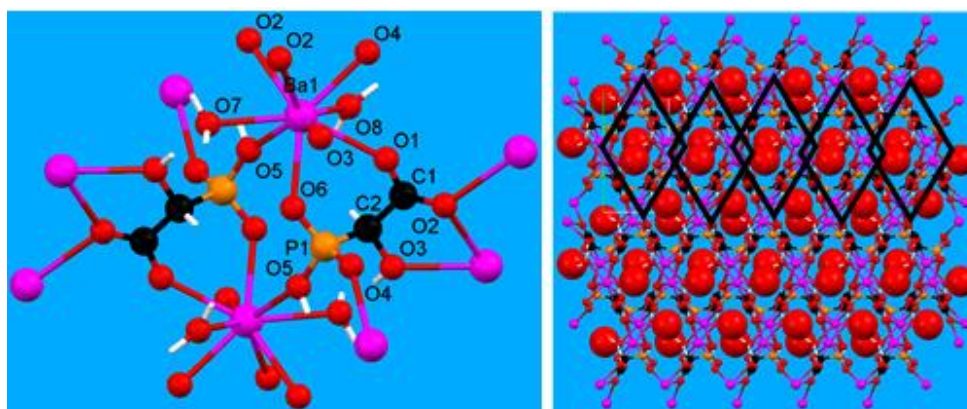


Εικόνα 8. Διευθέτηση δύο στρωμάτων των τριμερών  $\text{Ca}_3(\text{HPAA})_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$  <sup>22</sup>

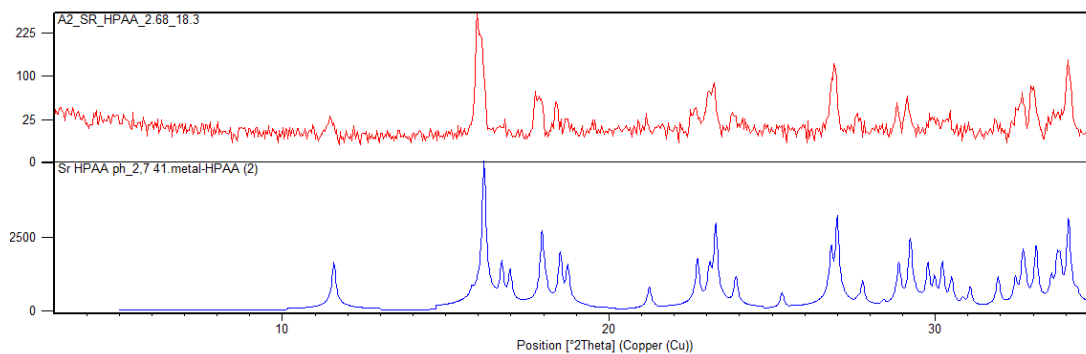


Διάγραμμα XRD 2. Ba.HPAA της ένωσης που συντέθηκε (πάνω) και από την βιβλιογραφία <sup>21</sup> (κάτω)

Στα διαγράμματα αυτά υπάρχουν κάποιες κοινές κορυφές, οπότε το κρυσταλλικό προϊόν που συντέθηκε πιθανώς έχει την ίδια δομή με την ένωση της βιβλιογραφίας, δηλαδή  $\text{Ba}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2$ . Στην 3D δομή τα κέντρα  $\text{Ba}^{2+}$  είναι 9-υποκατεστημένα. Αναφορικά με το περιβάλλον συναρμογής του HPAA, η φωσφονική ομάδα του HPAA γεφυρώνει 3  $\text{Ba}^{2+}$ , η καρβοξυλική ομάδα του HPAA γεφυρώνει 2  $\text{Ba}^{2+}$  και η υδροξυλομάδα συνδέεται με ένα  $\text{Ba}^{2+}$ . Τέλος, υπάρχουν 2 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  συναρμοσμένα με Ba. (Εικόνα 8)

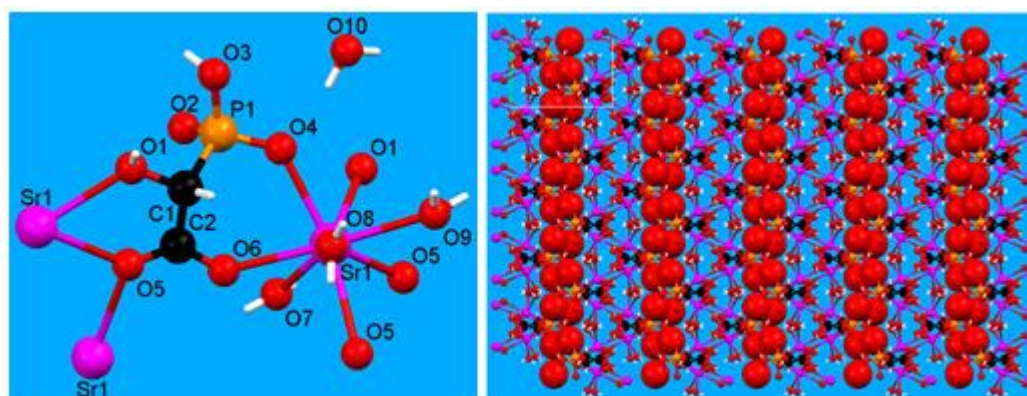


Εικόνα 9. Περιβάλλον συναρμογής του HPAA (αριστερά) και 3D δομή της ένωσης  $\text{Ba}(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_2$  (δεξιά) <sup>21</sup>

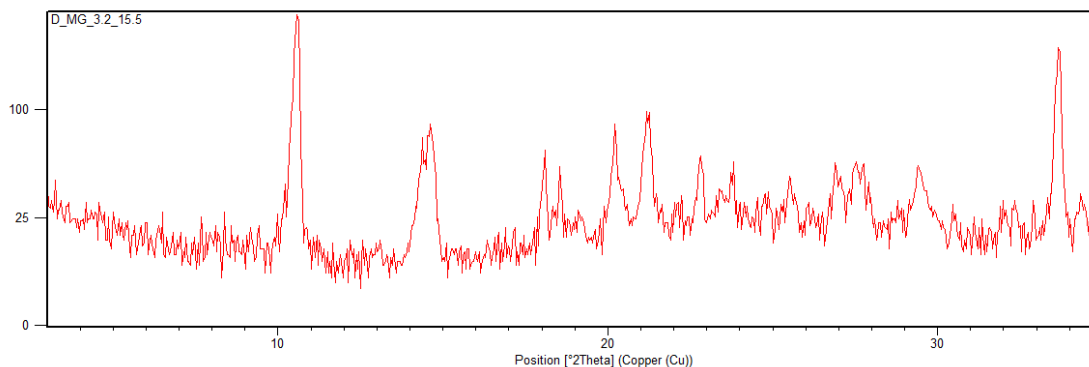


Διάγραμμα XRD 3. Sr.HPAA της ένωσης που συντέθηκε (πάνω) και από την βιβλιογραφία <sup>21</sup> (κάτω)

Στα διαγράμματα αυτά υπάρχουν κάποιες κοινές κορυφές, οπότε το κρυσταλλικό προϊόν που συντέθηκε πιθανώς έχει την ίδια δομή με την ένωση της βιβλιογραφίας <sup>21</sup>, δηλαδή ο τύπος του μονομερούς είναι  $\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  και το πολυμερές έχει φυλλόμορφη (2D) δομή σχηματίζοντας κυματοειδή επίπεδα όπου τα μονομερή συνδέονται μέσω του δεσμού Sr-O (καρβοξυλικό), άρα η ομάδα  $-\text{CO}^-$  είναι γεφυρωτική. Τα ιόντα  $\text{Sr}^{2+}$  είναι 8-υποκατεστημένα και κάθε HPAA συνδέεται με 3 ιόντα  $\text{Sr}^{2+}$ . (Εικόνα 9)

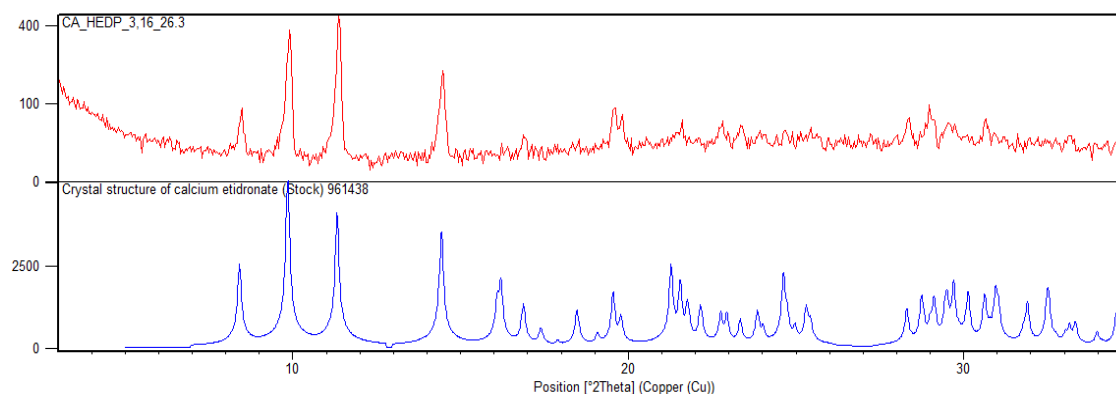


Εικόνα 10. Περιβάλλον συναρμογής HPAA (αριστερά) και η φυλλόμορφη δομή της ένωσης  $\text{Sr}[(\text{HPAA})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (δεξιά) <sup>21</sup>



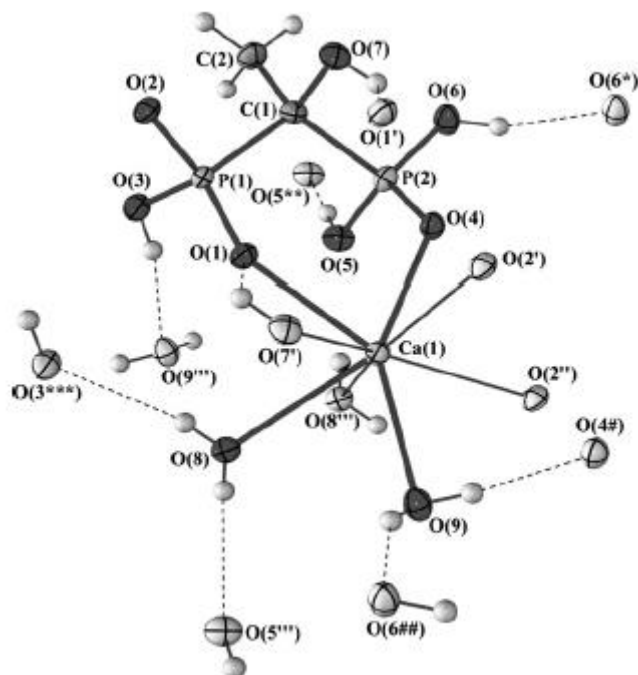
Διάγραμμα XRD 4. Mg.HPAA της ένωσης που συντέθηκε

Για την ένωση αυτή δεν βρέθηκε κάποιο διάγραμμα XRD από την βιβλιογραφία, όμως, εφόσον περιλαμβάνει ξεκάθαρες κορυφές και όχι μόνο θόρυβο, η ένωση θεωρήθηκε κρυσταλλική.

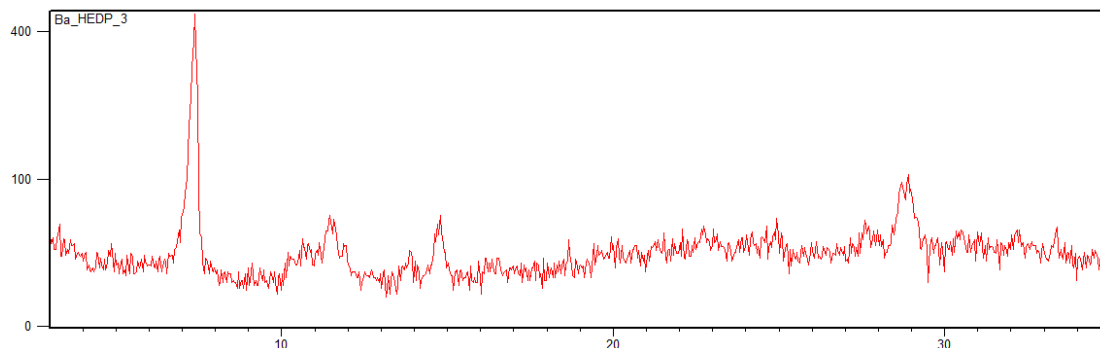


Διάγραμμα XRD 5. Ca.HEDP της ένωσης που συντέθηκε (πάνω) και από την βιβλιογραφία <sup>28</sup> (κάτω)

Στα διαγράμματα αυτά υπάρχουν κάποιες κοινές κορυφές, οπότε το κρυσταλλικό προϊόν που συντέθηκε πιθανώς έχει την ίδια δομή με την ένωση της βιβλιογραφίας, δηλαδή  $\text{Ca}(\text{HEDP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  είναι 8-υποκατεστημένα, ενώ δημιουργείται ένα δίκτυο από 2D παράλληλα στρώματα. Σε κάθε στρώμα τα μονομερή συνδέονται με γεφυρωτική συναρμογή μεταξύ Ca μορίων  $\text{HEDP}^{2-}$  και  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου. (Εικόνα 10)



Εικόνα 11. Δομή του ασύμμετρου κέντρου της ένωσης  $\text{Ca}(\text{HEDP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  με επιπλέον O για την συμπλήρωση της σφαίρας συναρμογής που περιλαμβάνονται στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου <sup>28</sup>



Διάγραμμα XRD 6. Ba.HEDP της ένωσης που συντέθηκε

Για την ένωση αυτή δεν βρέθηκε κάποιο διάγραμμα XRD από την βιβλιογραφία, όμως, εφόσον περιλαμβάνει ξεκάθαρες κορυφές και όχι μόνο θόρυβο, η ένωση θεωρήθηκε κρυσταλλική.



## **Κεφάλαιο 3: Μελέτη της Συμπεριφοράς του ΗΡΑΑ και του ΗΕΔΡ, των Μεταλλοφωσφονικών τους Ενώσεων και του Πολυμερούς ΡΡΕΙ ως Στερεωτικά για την προστασία της Πολιτιστικής Κληρονομιάς**

### **3.1 Προστασία της Πολιτιστικής Κληρονομιάς<sup>29, 30, 31, 32, 33, 34</sup>**

Στον Μινωικό πολιτισμό χρησιμοποιούνταν κυρίως ορυκτή γύψος (Σελενίτης) ως δομικό υλικό, υλικό το οποίο έχει μεγάλη θερμομονωτική ικανότητα και υψηλή αισθητική αξία. Συνεπώς, η γυψοκονία (“Plaster of Paris”) αποτελεί ένα από τα παλαιότερα δομικά υλικά και είναι κονιοποιημένος ημιυδρίτης, προϊόν της μερικής αφυδάτωσης της γύψου. Η γυψοκονία παράγεται με θέρμανση της ορυκτής γύψου (Διένυδρο Θεϊκό Ασβέστιο,  $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), που οδηγεί σε αποβολή 1.5 μορίου  $\text{H}_2\text{O}$ , οπότε το τελικό προϊόν είναι Ημιένυδρο Θεϊκό Ασβέστιο ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Το Ημιένυδρο Θεϊκό Ασβέστιο απορροφά εύκολα  $\text{H}_2\text{O}$  και μετατρέπεται ξανά σε Διένυδρο Θεϊκό Ασβέστιο, με όλα τα χαρακτηριστικά της αρχικής ένωσης.

Η συντήρηση των μνημείων αποτελεί έναν τομέα βαρύνουσας σημασίας, καθώς η διάβρωση των πετρωμάτων οφείλεται σε περιβαλλοντικούς, γεωλογικούς, βιολογικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες. Οι περισσότερες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί έχουν επεμβατικό χαρακτήρα, όμως η προληπτική συντήρηση είναι εξίσου σημαντική, διότι στοχεύει σε έλεγχο κυρίως των περιβαλλοντικών παραγόντων που προκαλούν την καταστροφή των λίθων.

#### **3.1.1 Το παλάτι της Κνωσού**

Η κυριότερη αιτία διάβρωσης των πετρωμάτων στο παλάτι της Κνωσού σχετίζεται με την παρουσία υγρασίας, που οδηγεί στην απώλεια του αρχικού υλικού και την συσσώρευση δευτερογενούς γύψου. Η διάβρωση είναι πιο έντονη στις εξωτερικές επιφάνειες, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αισθητική του μνημείου, καθώς δημιουργείται ανομοιογένεια στα στρώματα της γύψου. Οι κυριότεροι παράγοντες διάβρωσης, συνδυαστικά με το κλίμα της περιοχής και την δομή του μνημείου, είναι η άμεση έκθεση στο ηλιακό φως, η βροχή, η ατμοσφαιρική ρύπανση, ενώ η θερμοκρασία και η υγρασία της περιοχής ξεπερνούν τα επιτρεπόμενα όρια για την καλή συντήρηση του μνημείου. Επιπλέον, η χρήση οπλισμένου σκυροδέματος για την



αποκατάσταση του χώρου αποτελεί μία συχνά χρησιμοποιούμενη επεμβατική τεχνική.

### **3.1.2 Στερεωτικά υλικά**

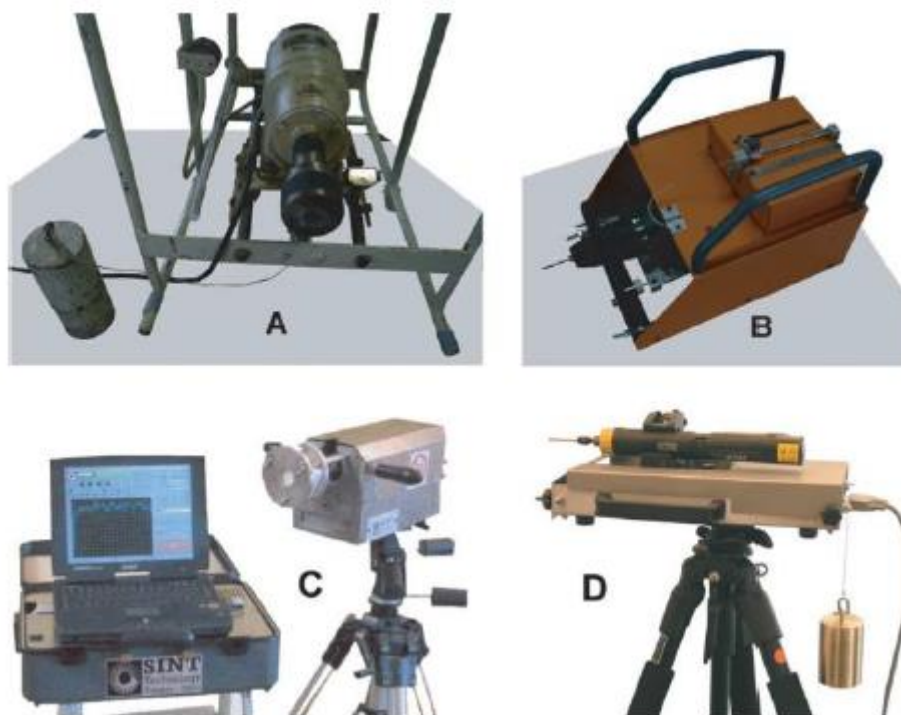
Τα στερεωτικά υλικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, χρησιμοποιούνται στον λίθο για αύξηση της σταθερότητας και της προστασίας από την αποσύνθεση, μέσω πλήρωσης των πόρων και αποκατάστασης της συνοχής. Μετά την εφαρμογή της τεχνικής, θα πρέπει η αντοχή του λίθου να είναι τουλάχιστον ίση με την αρχική για να εμποδιστεί επιπλέον καταστροφή του. Παράλληλα, η τεχνική θα πρέπει να διατηρεί την αρχική αισθητική του χώρου και να είναι οικονομική και ασφαλής.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται αξιολόγηση των μεταλλοφωσφορικών ενώσεων που συντέθηκαν, των υποκαταστατών ΗΡΑΑ και ΗΕDΡ και του πολυμερούς ΡΡΕΙ ως στερεωτικά στην συνθετική γύψο. Η αξιολόγηση αυτή θα συμβάλλει ώστε να εκτιμηθεί εάν οι ενώσεις αυτές μπορούν να λειτουργήσουν ως στερεωτικά για την προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι φωσφορικές ενώσεις επιλέχθηκαν, καθώς, όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή, συναντώνται στους οργανισμούς και την φύση, άρα μειώνεται η ρύπανση από την χρήση των στερεωτικών. Παράλληλα, οι ομάδες των φωσφορικών μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια  $H_2O$  της γύψου και το  $Ca$  που περιλαμβάνεται στα μόρια της γύψου. Ως μέταλλα επιλέχθηκαν τα ιόντα των αλκαλικών γαιών, καθώς υπάρχουν επίσης σε μεγάλο ποσοστό στα βιολογικά συστήματα και η γύψος αποτελείται από ιόντα  $Ca$ , που ανήκει στις αλκαλικές γαίες. Επιπλέον, τα προϊόντα τους είναι άχρωμα, άρα δεν μεταβάλλουν την αισθητική του δοκιμίου, και το κόστος τους είναι μικρό. Τέλος, η σύνθεση των μεταλλοφωσφορικών ενώσεων πραγματοποιείται και σε ελαφρώς όξινα pH, κοντά δηλαδή στο pH που συναντάται στην φύση.

### **3.2 Μέθοδος Drilling Resistance Measurement System (DRMS) <sup>35,36</sup>**

Για την αξιολόγηση των ενώσεων ως προς την μεταβολή της αντοχής του υλικού χρησιμοποιήθηκε η Μέθοδος DRMS, δηλαδή η μέτρηση της αντίστασης στην διάτρηση. Στην μέθοδο αυτή μετράται η αντίσταση που προβάλλει το δοκίμιο τεχνητής γύψου κατά την διάτρηση με ένα τρυπάνι (Εικόνα 11) με σταθερή ταχύτητα περιστροφής και ρυθμό διάτρησης ως ένδειξη της αντοχής του κάθε δοκιμίου. Η μέθοδος αυτή εμφανίζει πλεονεκτήματα, καθώς η μέτρηση είναι μικρής διάρκειας και η οπή είναι μικρού μεγέθους, άρα δεν καταστρέφει μεγάλο μέρος του δοκιμίου,

πραγματοποιείται το ίδιο εύκολα στο εργαστήριο και σε εξωτερικούς χώρους και είναι υψηλής ευαισθησίας και αξιοπιστίας. Το όργανο μέτρησης DRMS περιλαμβάνει ένα κινητήρα για διατήρηση σταθερής ταχύτητας περιστροφής και ένα κινητήρα βήματος για διατήρηση του προκαθορισμένου ρυθμού διείσδυσης.



Εικόνα 12. Όργανα DRMS από την δεκαετία του '60 έως και σήμερα <sup>35</sup>

### 3.3 Πειραματικό μέρος

#### 3.3.1 Αντιδραστήρια και Όργανα

- Υδατοδιαλυτά άλατα μετάλλων  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 147 gr/mol),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 244,28 gr/mol),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 266,62 gr/mol) και  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mr: 203,3 gr/mol)
- Υδατικά διαλύματα των υποκαταστατών HEDP και HΡΑΑ
- Για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από την εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης
- Διαλύματα πολυμερούς PPEI με ποσοστό φωσφορικών ομάδων 80%, 60% και 40%
- Καλούπι σιλικόνης και Γύψος

- Σύστημα μέτρησης της αντίστασης στη διάτρηση (DRMS) σε Newton της εταιρίας Sint Technology (Ιταλία). Η συσκευή εξοπλίστηκε με τρυπάνι διαμέτρου 5 mm με περιστροφική ταχύτητα 600 rpm και ρυθμό διείδυσης 10 mm/min, και το μέσο βάθος διάτρησης ήταν 50 mm.

Δομή	Χαρακτηριστικά	
<p><b>HEDP</b> 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid <b>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub></b></p>	<p>Μοριακό Βάρος: 206,02 gr/mol Καθαρότητα διαλύματος: 60% w/v d: 1,4 gr/ml</p>	
<p><b>HPAA</b> 2-hydroxy-phosphonoacetic acid <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>P</b></p>	<p>Μοριακός Βάρος: 156 gr/mol Καθαρότητα διαλύματος: 68,5% w/v d: 1,37 gr/ml</p>	
<p><b>PPEI</b> Phosphonated Polyethylamines</p>	<b>80 %</b>	Mw: 190.000 d: 1,17 gr/mol
	<b>60 %</b>	Mw: 162.000 d: 1,13 gr/mol
	<b>40 %</b>	Mw: 131.000 d: 1,12 gr/mol

### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της ικανότητας των μεταλλοφωσφονικών που συντέθηκαν, των φωσφονικών οξέων HPAA και HEDP και του πολυμερούς PPEI ως στερεωτικά πραγματοποιήθηκε με την χρήση δοκιμίων γύψου που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο με καλούπια σιλικόνης σε διαστάσεις 5\*5\*5 cm<sup>3</sup>.



Εικόνα 13. Καλούπι σιλικόνης για την κατασκευή των δοκιμίων διαστάσεων 5×5 cm<sup>3</sup>

Τα δοκίμια αφέθηκαν να ξηρανθούν για 10 με 15 ημέρες μετά την κατασκευή τους. Στην συνέχεια, τα δοκίμια εμβάπτιστηκαν σε υδατικά διαλύματα 30 ml με την σύσταση των διαλυμάτων από τα οποία προέκυψαν τα μεταλλοφωσφονικά. Επιπλέον, εμβάπτιστηκαν δοκίμια και σε διαλύματα που περιείχαν μόνο υποκαταστάτη σε όξινο ή ουδέτερο pH και 0,006 mmol PPEI 80%, 60% και 40 % σε όξινο και ουδέτερο pH. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την μέθοδο DRMS πριν την εμβάπτιση των δοκιμίων στα διαλύματα (control) και μετά από μία εμβάπτιση και 3 κύκλους εμβάπτισης ανά 2 ή 3 ημέρες. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 5, 10, 20 και 30 ημέρες μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην ανάλυση αποτελεσμάτων.



Εικόνα 14. Παραδείγματα εμβάπτισης δοκιμίου στα διαλύματα του Φωσφονικού υποκαταστάτη και Μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με αλκαλικές γαίες (Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)

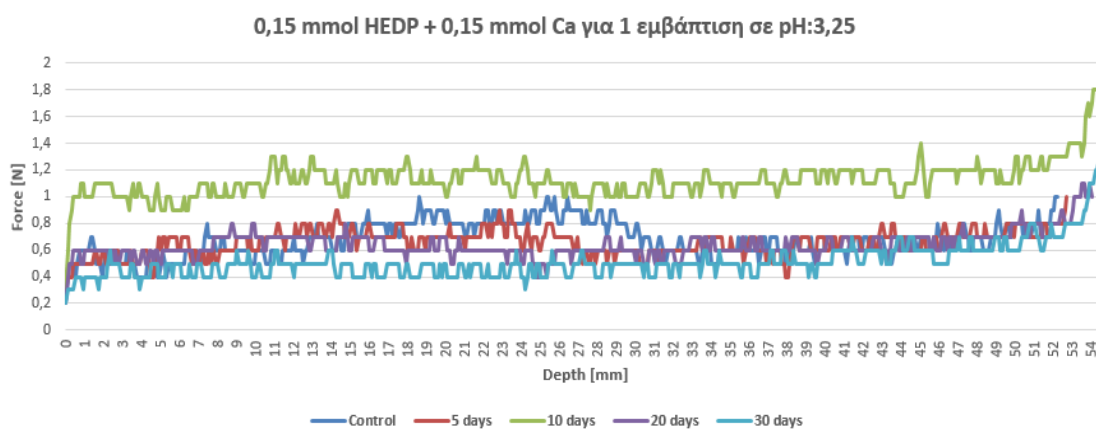
### 3.4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι μετρήσεις με την μέθοδο DRMS για τις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις, τους φωσφονικούς υποκαταστάτες και το πολυμερές PPEI με φωσφονομεθυλικές ομάδες σε ποσοστό 40%, 60% και 80% σε όξινα ή ουδέτερα pH και για 1 ή 3 εμβάπτισεις. Αρχικά, μετρήθηκε η αντίσταση στην διάτρηση για τα δοκίμια πριν την εισαγωγή κάποιας ένωσης ως control. Η μέτρηση αυτή συγκρίθηκε με μετρήσεις μετά την εισαγωγή διαλυμάτων των παραπάνω ενώσεων για να προσδιοριστεί εάν οι ενώσεις αυτές μπορούν να λειτουργήσουν ως

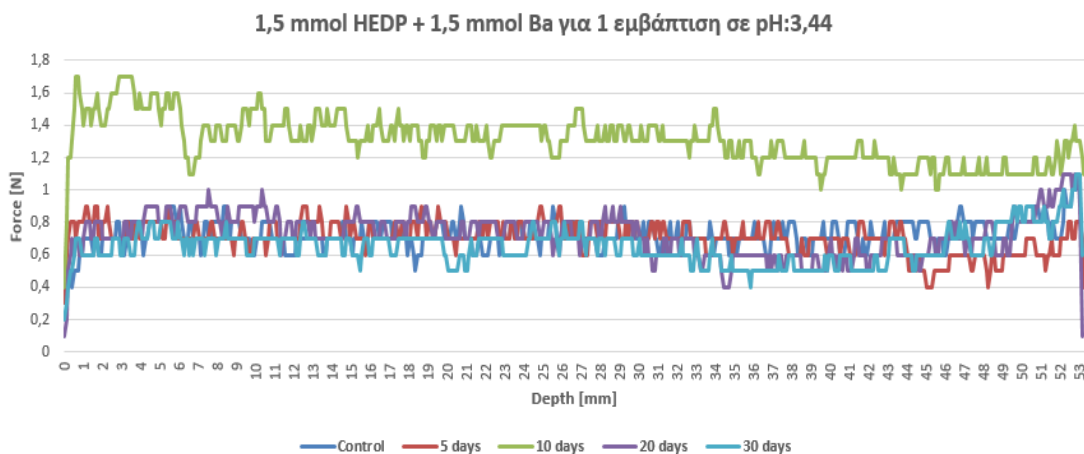
στερεωτικά. Μετρήσεις μετά την εισαγωγή των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν στις 5, 10, 20 και 30 ημέρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα για κάθε κατηγορία ενώσεων.

❖ **Ενώσεις με το HEDP για 1 εμβάπτιση**

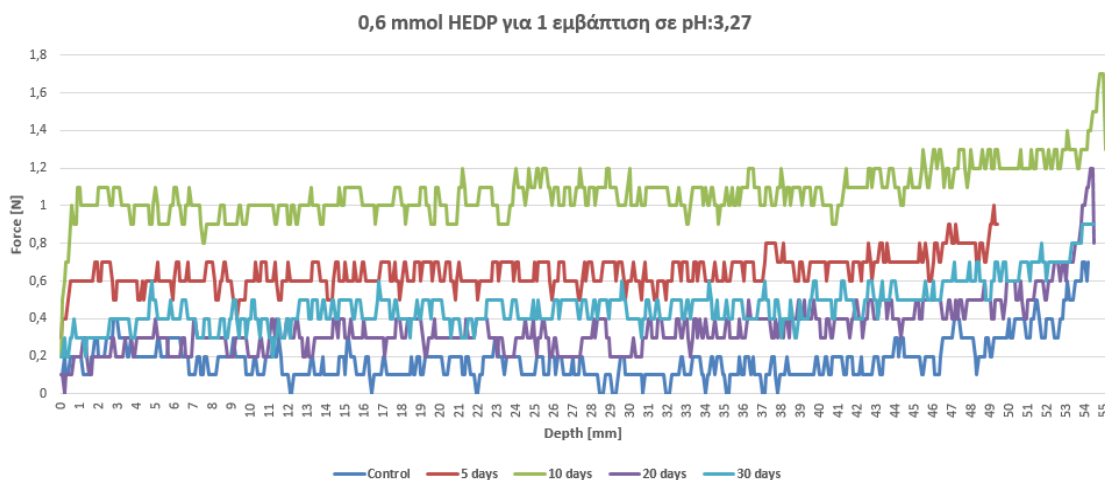
Μέτρηση Ένωση	Control (t=0)	t=5 days	t=10 days	t=20 days	t=30 days
<b>Ca.HEDP</b> <b>0,15 mmol</b> <b>pH:3,25</b>	0,682409	0,659848	1,12865	0,640296	0,51578
<b>Ba.HEDP</b> <b>1,5 mmol</b> <b>pH:3,44</b>	0,723962	0,70863	1,30788	0,712854	0,652256
<b>HEDP</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:3,27</b>	0,447126	0,711932	1,069746	0,355495	0,469048



Διάγραμμα 1. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ca.HEDP σε pH:3.25 για 1 εμβάπτιση



Διάγραμμα 2. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ba.HEDP σε pH:3.44 για 1 εμβάπτιση

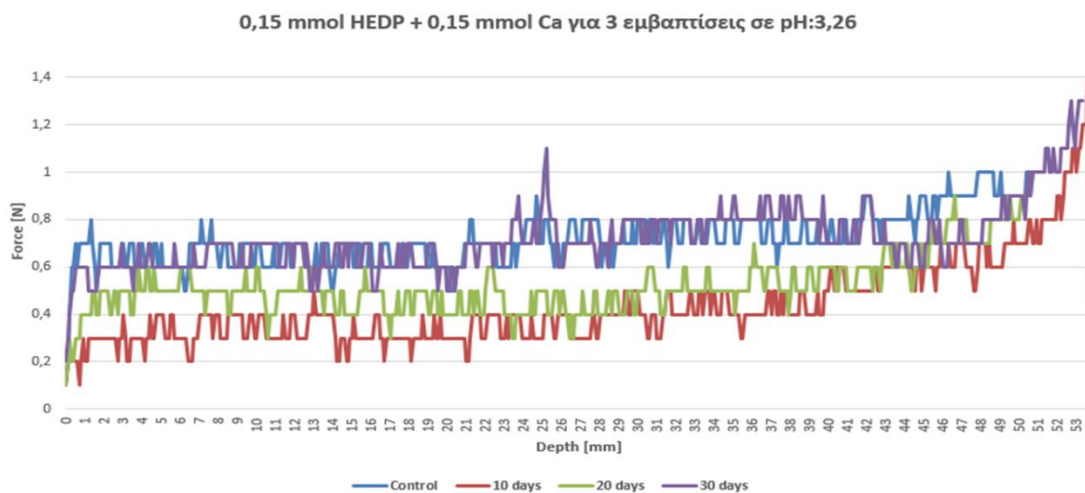


Διάγραμμα 3. Μέτρηση DRMS για το Φωσφορικό οξύ HEDP σε pH:3.27 για 1 εμβάπτιση

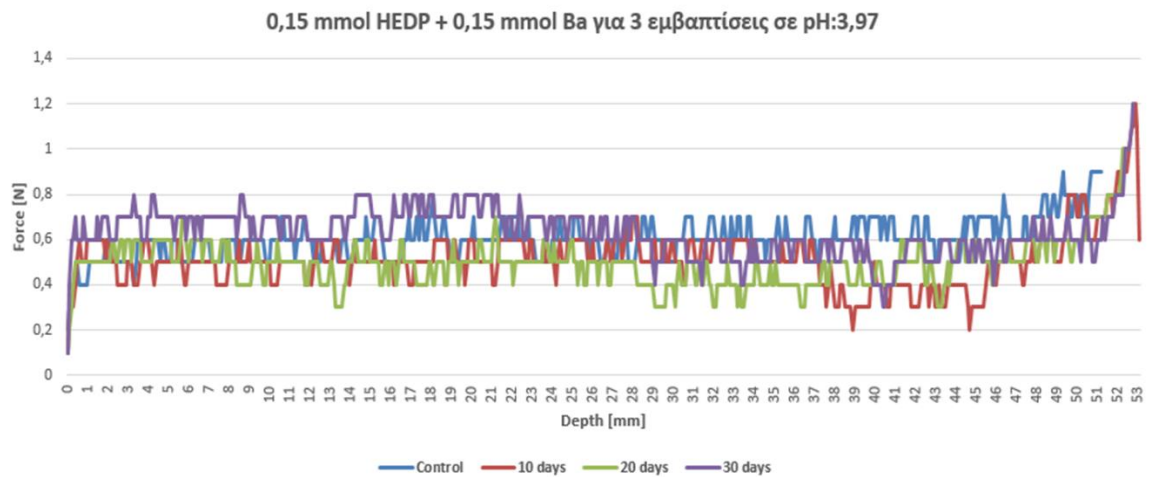
Στα τρία παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως υπάρχει αύξηση της αντίστασης στις 10 ημέρες μέτρησης σε σχέση με το control, ωστόσο η τιμή αυτή μειώνεται στις επόμενες μέρες και η μέτρηση στις 30 ημέρες είναι λίγο παραπάνω από το control.

❖ Ενώσεις με το HEDP για 3 εβδομάδες

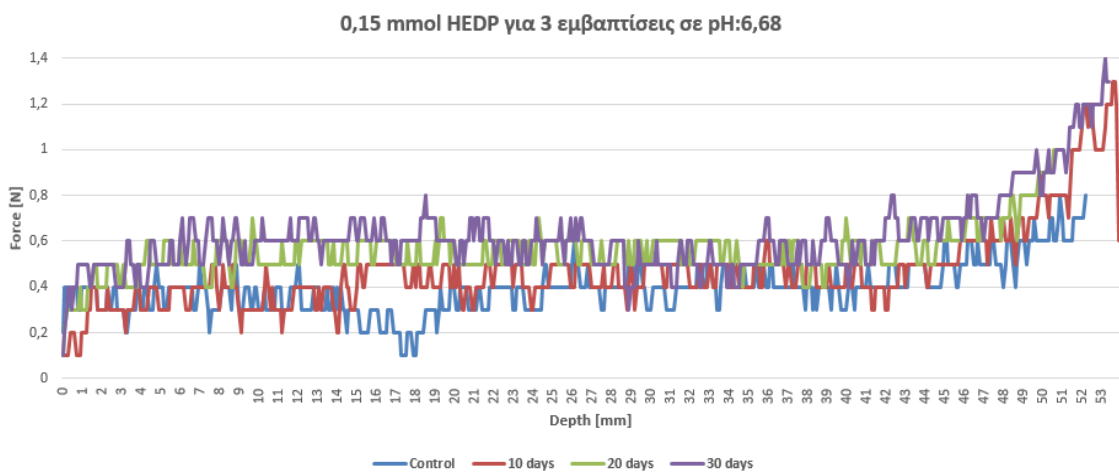
Μέτρηση Ένωση	Control (t=0)	t=10 days	t=20 days	t=30 days
<b>Ca.HEDP</b> <b>0,15 mmol</b> <b>pH:3,26</b>	0,722612	0,438219	0,519178	0,721723
<b>Ba.HEDP</b> <b>1,5 mmol</b> <b>pH:3,97</b>	0,606433	0,514098	0,500441	0,631191
<b>HEDP</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:6,68</b>	0,395793	0,471481	0,496505	0,55463
<b>HEDP</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:3,41</b>	0,547619	0,550929	0,549315	0,725843



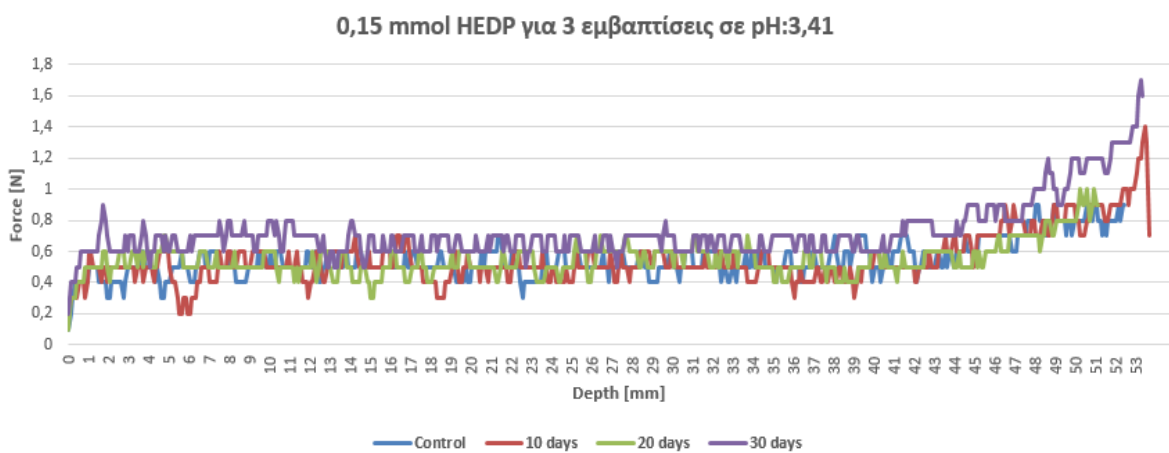
Διάγραμμα 4. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ca.HEDP σε pH:3.26 για 3 εβδομάδες



Διάγραμμα 5. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ba.HEDP σε pH:3.97 για 3 εβδομάδες



Διάγραμμα 6. Μέτρηση DRMS για το Φωσφορικό οξύ HEDP σε pH:6.68 για 3 εβδομάδες



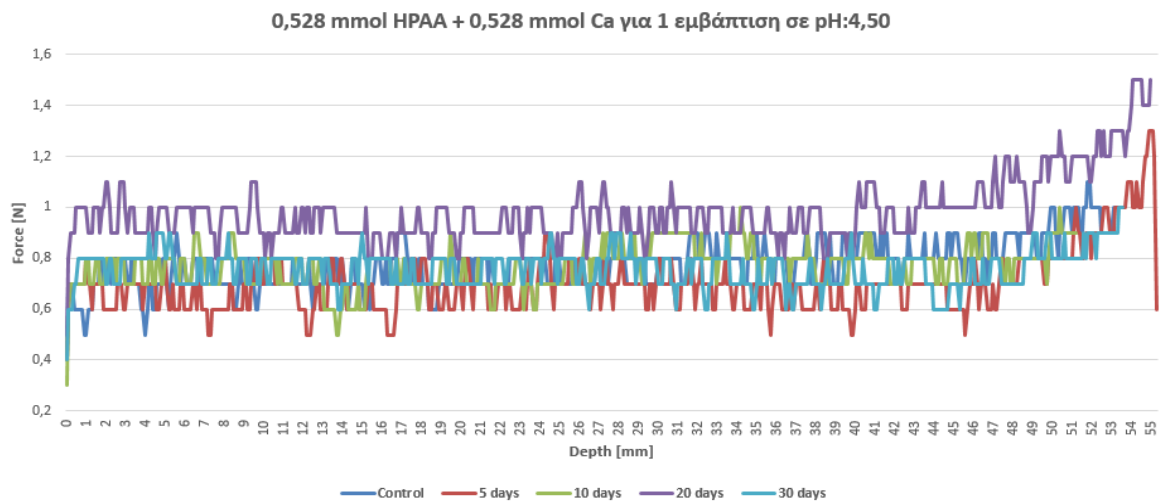
Διάγραμμα 7. Μέτρηση DRMS για το Φωσφορικό οξύ HEDP σε pH:3.41 για 3 εβδομάδες



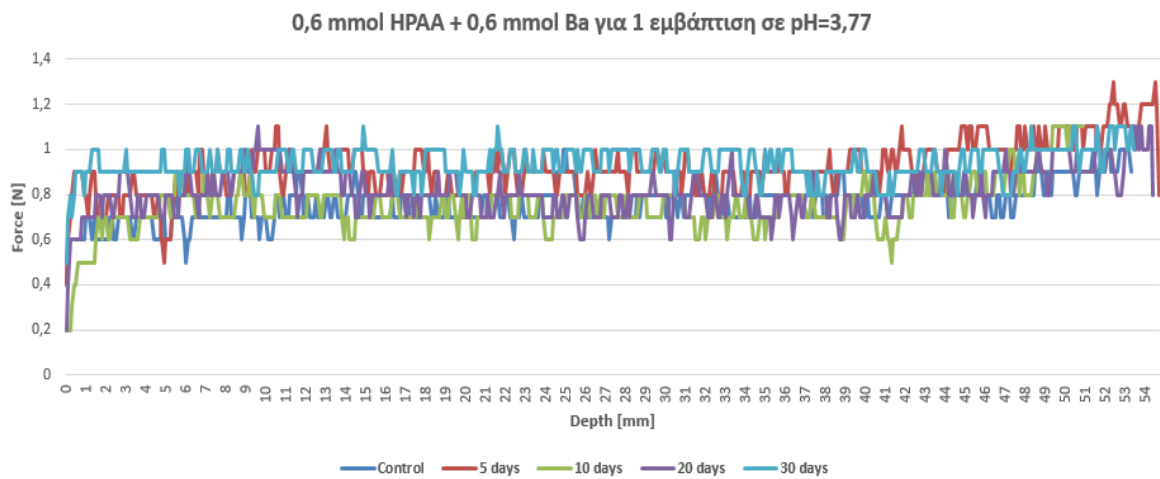
Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως οι μετρήσεις σε όλες τις ημέρες είναι στη μέτρηση του control με μία μικρή αύξηση στο τέλος.

❖ **Ενώσεις με το ΗΡΑΑ για 1 εμβάπτιση**

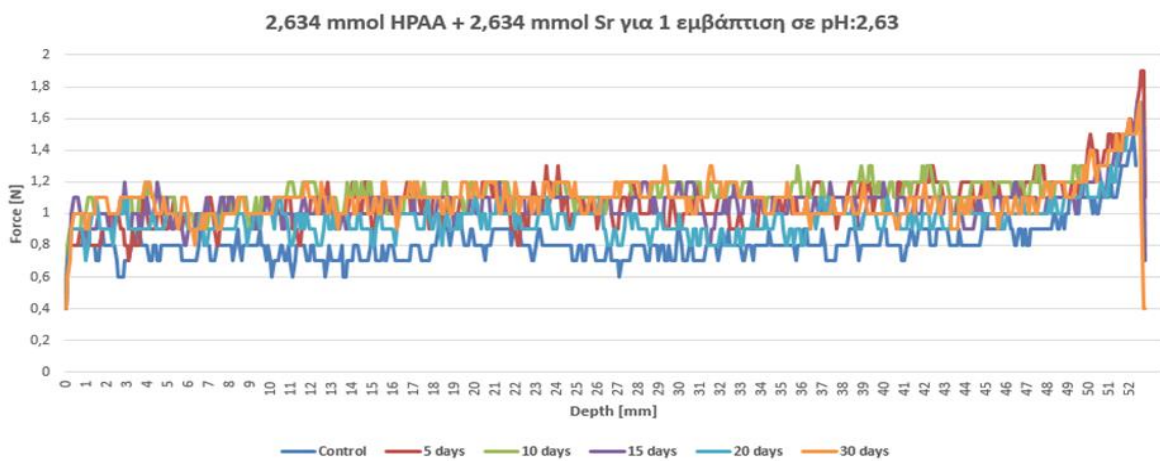
<b>Μέτρηση Ένωση</b>	<b>Control (t=0)</b>	<b>t=5 days</b>	<b>t=10 days</b>	<b>t=20 days</b>	<b>t=30 days</b>
<b>Ca.ΗΡΑΑ 0,528 mmol pH:4,50</b>	0,779143	0,70343	0,768811	0,890545	0,759963
<b>Ba.ΗΡΑΑ 0,6 mmol pH:3,77</b>	0,765234	0,918431	0,750784	0,817982	0,935888
<b>Mg.ΗΡΑΑ 6,585 mmol pH:3,12</b>	0,743571	0,959034	0,770817	0,991698	0,988433
<b>Sr.ΗΡΑΑ 2,634 mmol pH:2,63</b>	0,817939	1,069565	1,111	0,958077	1,062095
<b>ΗΡΑΑ 0,6 mmol pH:3,10</b>	0,714259	0,863188	0,744882	0,787619	0,79962
<b>ΗΡΑΑ 0,6 mmol pH:7,00</b>	0,824427	0,964528	0,8264	0,962984	1,004159



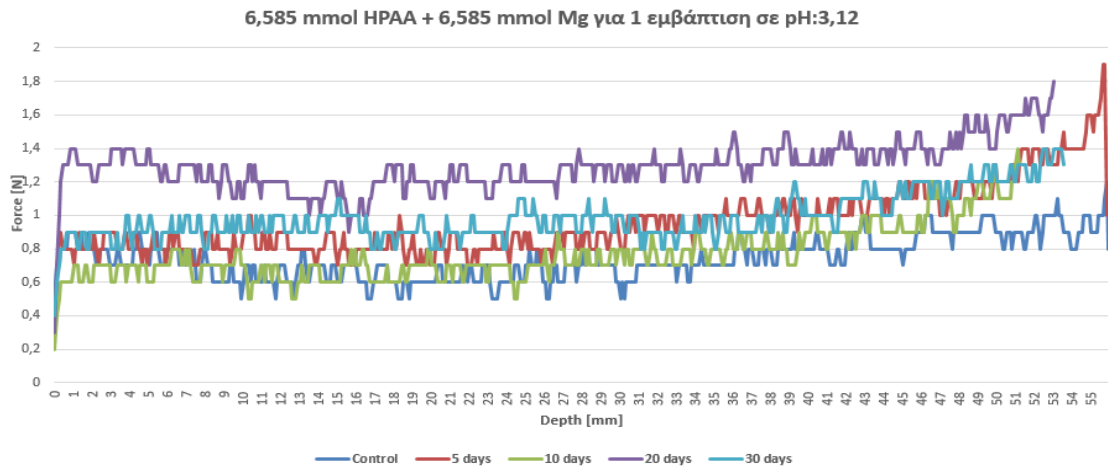
Διάγραμμα 8. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ca.HPAA σε pH:4.50 για 1 εμβάπτιση



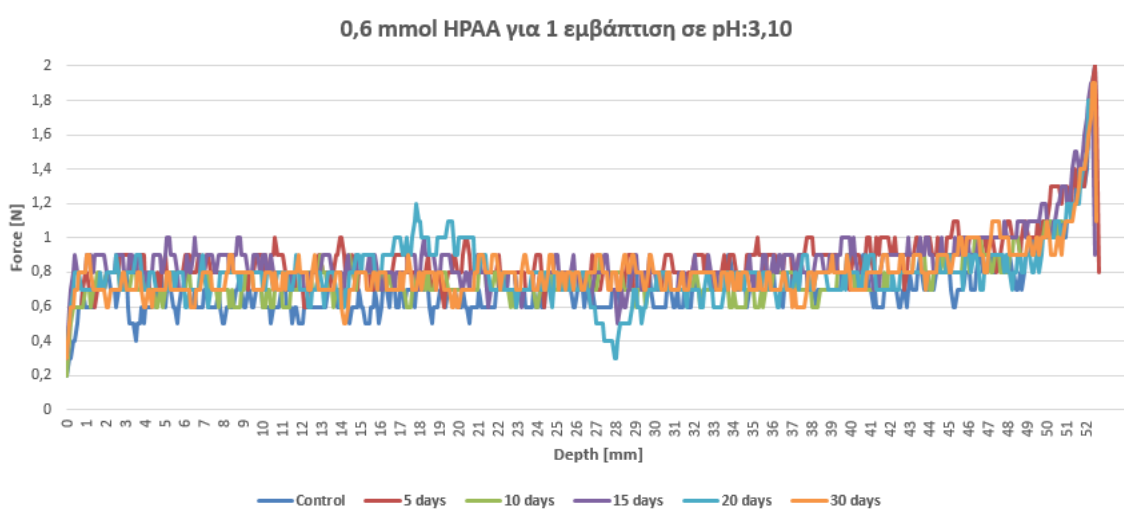
Διάγραμμα 9. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ba.HPAA σε pH:3.77 για 1 εμβάπτιση



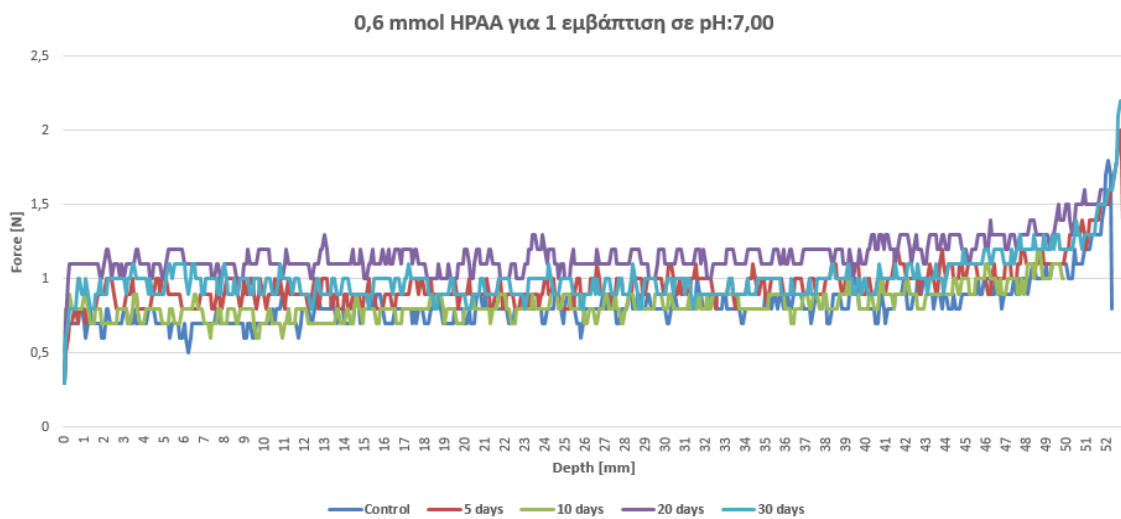
Διάγραμμα 10. Μέτρηση DRMS για την ένωση Sr.HPAA σε pH:2.63 για 1 εμβάπτιση



Διάγραμμα 11. Μέτρηση DRMS για την ένωση Mg.HPAA σε pH:3.12 για 1 εμβάπτιση



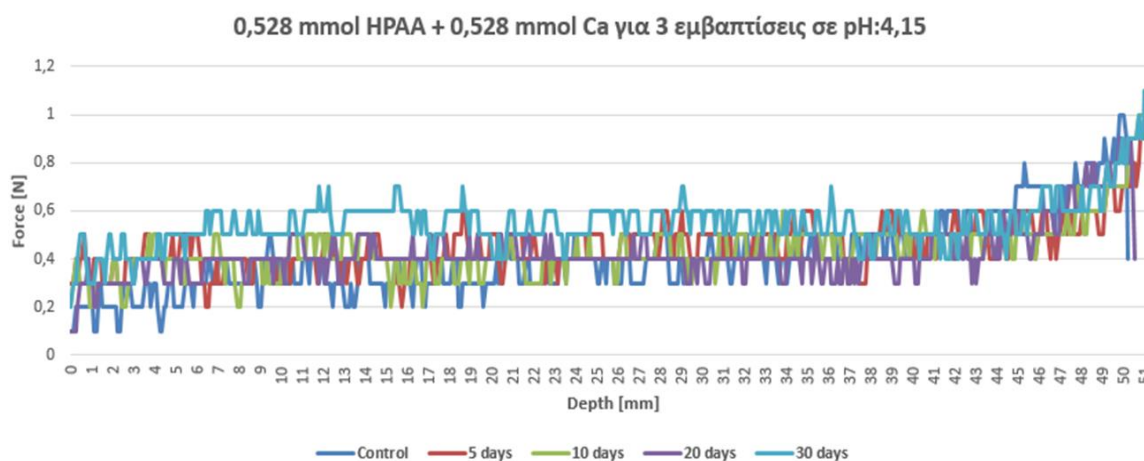
Διάγραμμα 12. Μέτρηση DRMS για το Φωσφονικό οξύ HPAA σε pH:3.10 για 1 εμβάπτιση



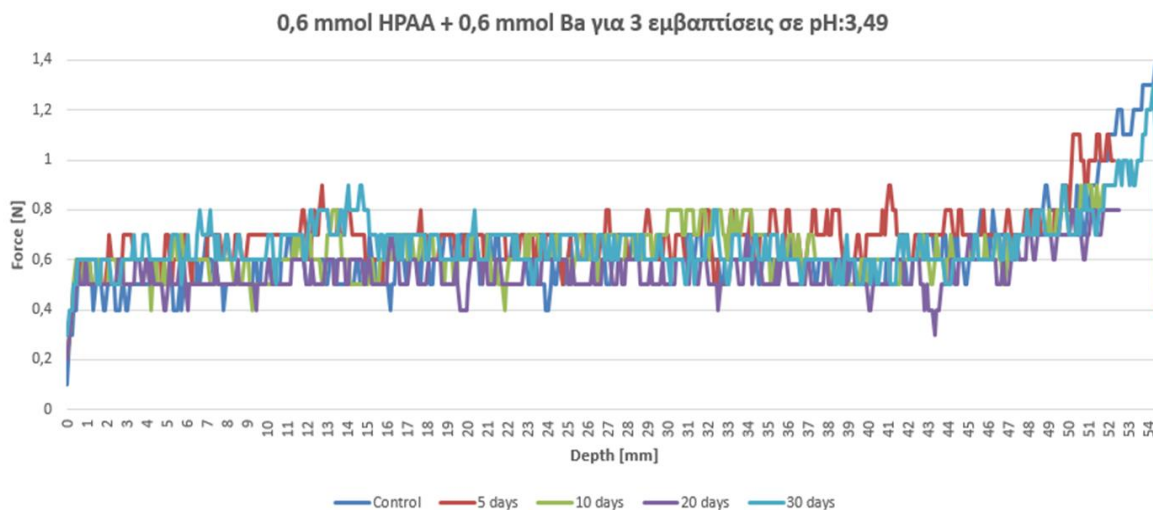
Διάγραμμα 13. Μέτρηση DRMS για το Φωσφονικό οξύ HPAA σε pH:7.00 για 1 εμβάπτιση

❖ Ενώσεις με το ΗΡΑΑ για 3 εβδομάδες

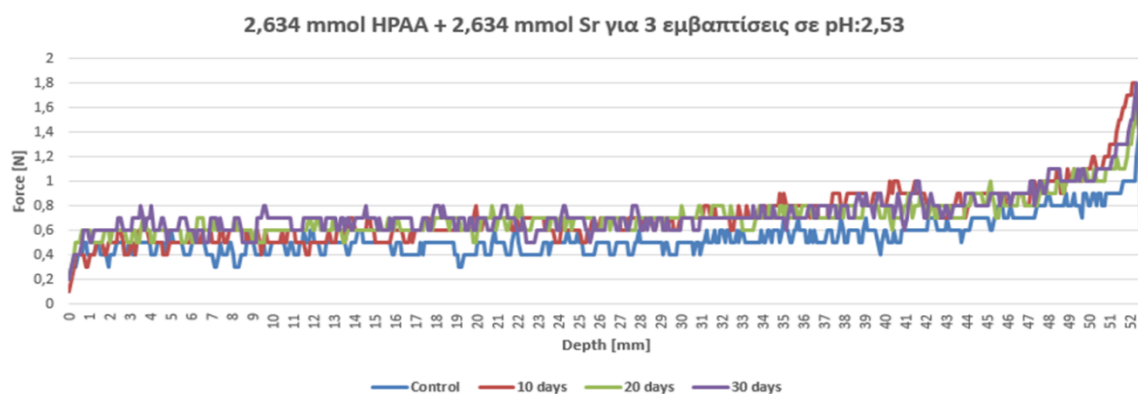
Μέτρηση Ένωση	Control (t=0)	t=5 days	t=10 days	t=20 days	t=30 days
<b>Ca.ΗΡΑΑ</b> <b>0,528 mmol</b> <b>pH:4,15</b>	0,404573	0,462016	0,441165	0,423518	0,55
<b>Ba.ΗΡΑΑ</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:3,49</b>	0,623035	0,688528	0,626679	0,552471	0,662018
<b>Sr.ΗΡΑΑ</b> <b>2,634 mmol</b> <b>pH:2,53</b>	0,543833	-	0,675862	0,710076	0,689943
<b>ΗΡΑΑ</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:3,18</b>	0,630502	-	0,60916	0,560266	0,693633
<b>ΗΡΑΑ</b> <b>0,6 mmol</b> <b>pH:6,13</b>	0,634137	-	0,571023	0,574155	0,616451



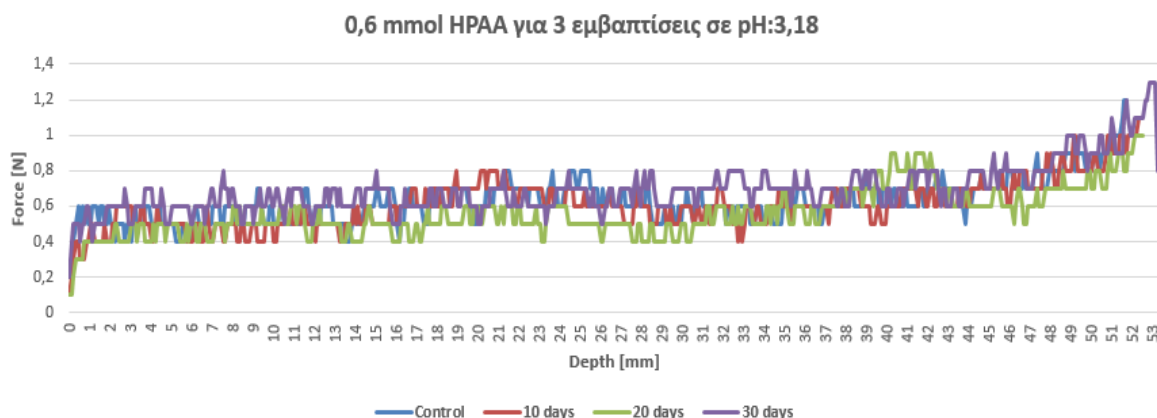
Διάγραμμα 14. Μέτρηση DRMS για την ένωση Ca.ΗΡΑΑ σε pH:4.15 για 3 εβδομάδες



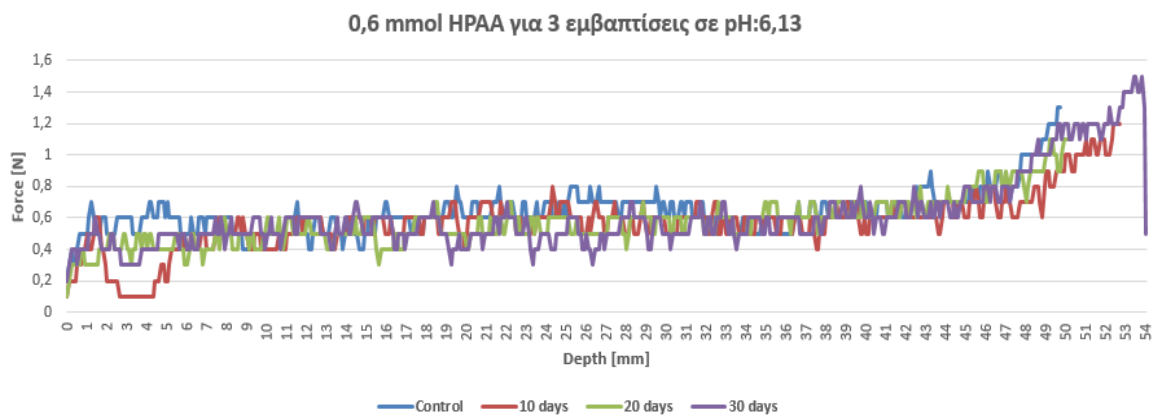
Διάγραμμα 15. Μέτρηση DRMS για την ένωση Βα.ΗΡΑΑ σε pH:3,49 για 3 εμφαπτίσεις



Διάγραμμα 16. Μέτρηση DRMS για την ένωση Sr.ΗΡΑΑ σε pH:2.53 για 3 εμφαπτίσεις



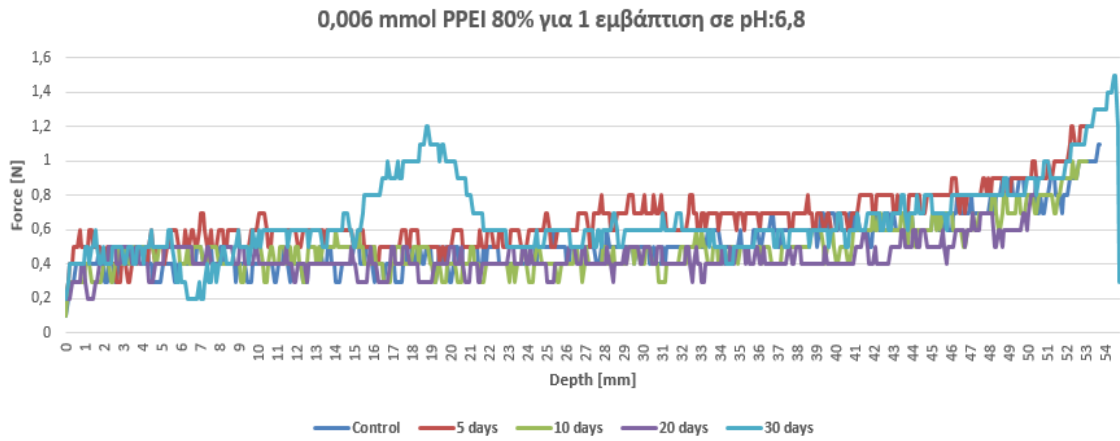
Διάγραμμα 17. Μέτρηση DRMS για το Φωσφορικό οξύ ΗΡΑΑ σε pH:3.18 για 3 εμφαπτίσεις



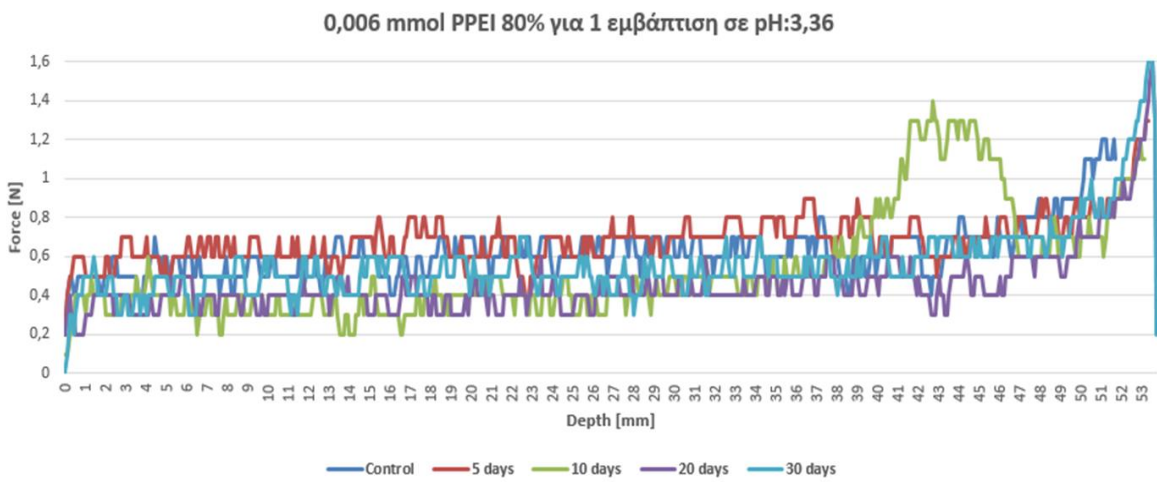
Διάγραμμα 18. Μέτρηση για το Φωσφορικό οξύ ΗΡΑΑ σε pH:6.13 για 3 εμφαπτίσεις

❖ **ΡΡΕΙ για 1 εμφαπτιση**

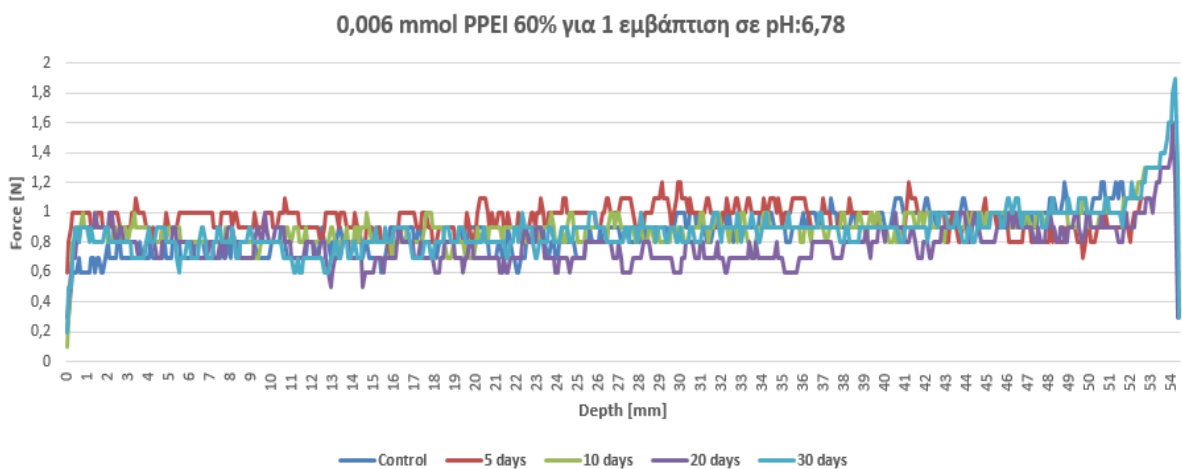
Μέτρηση Ένωση (0,006 mmol)	Control (t=0)	t=5 days	t=10 days	t=20 days	t=30 days
<b>ΡΡΕΙ 80% pH:6,8</b>	0,526208	0,651498	0,49548	0,438976	0,6594891
<b>ΡΡΕΙ 80% pH:3,36</b>	0,628185	0,687828	0,539286	0,459108	0,493097
<b>ΡΡΕΙ 60% pH:6,78</b>	0,857915	0,951233	0,882008	0,788419	0,9509191
<b>ΡΡΕΙ 60% pH:3,15</b>	0,558223	0,665595	0,633837	0,520074	0,5642458
<b>ΡΡΕΙ 40% pH:6,75</b>	0,625969	0,789709	0,583915	0,574175	0,635534
<b>ΡΡΕΙ 40% pH:3,11</b>	0,633271	0,998292	0,758223	0,718232	0,7092081



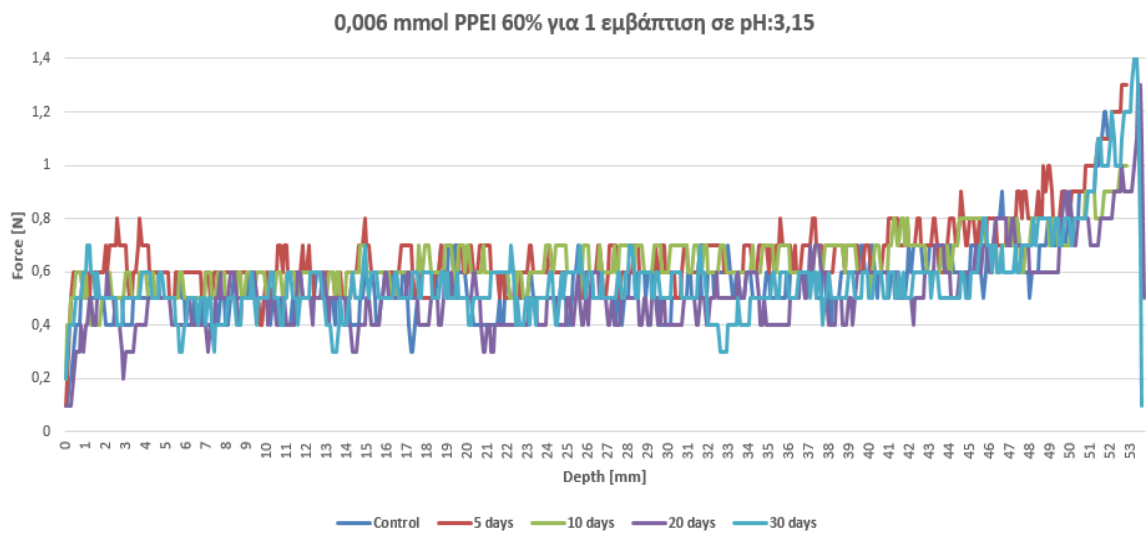
Διάγραμμα 19. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 80 % σε pH:6.8 για 1 εμβάπτιση



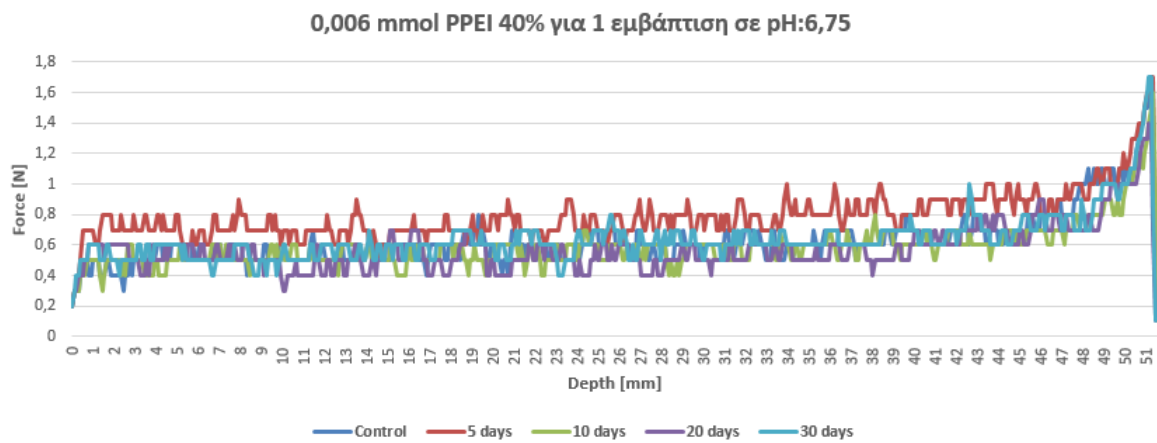
Διάγραμμα 20. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 80% σε pH:3.36 για 1 εμβάπτιση



Διάγραμμα 21. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 60% σε pH:6.78 για 1 εμβάπτιση

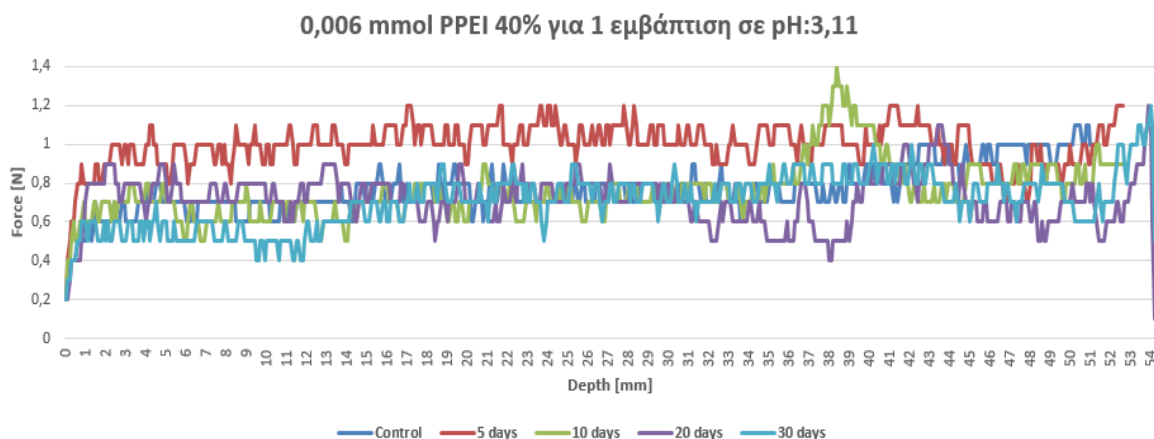


Διάγραμμα 22. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 60% σε pH:3.15 για 1 εμβάπτιση



Διάγραμμα 23. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 40% σε pH:6.75 για 1 εμβάπτιση





**Διάγραμμα 24. Μέτρηση DRMS για το πολυμερές PPEI 40% σε pH:3.11 για 1 εμφάπτιση**

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως η αντίσταση στην διάτρηση βρίσκεται στα επίπεδα του control, όμως σε κάποια δοκίμια η τιμή αυξάνεται ελαφρώς στο τέλος του δοκιμίου. Τέλος, στις 3 εμφαπτίσεις των δοκιμίων δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση στις 5 ημέρες, διότι υπήρχε ακόμα υγρασία στα δοκίμια, άρα η μέτρηση δεν θα ήταν πραγματική.

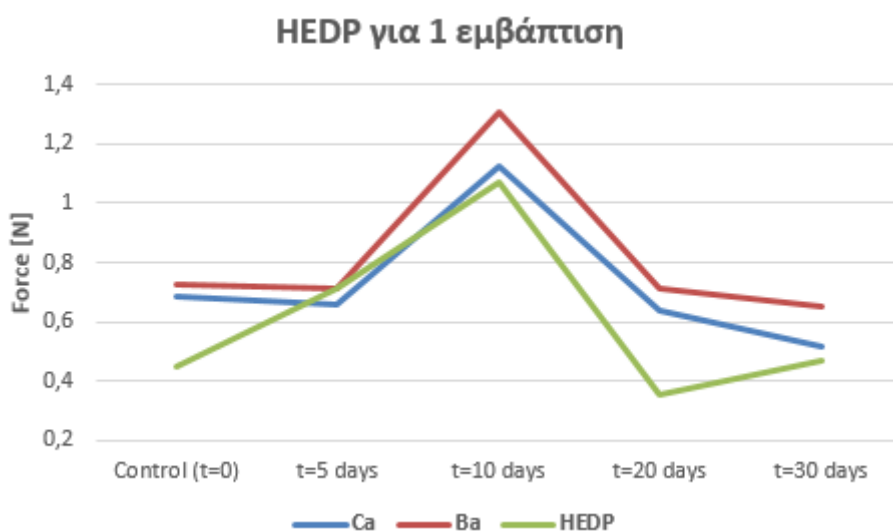
## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Συζήτηση/Συμπεράσματα**

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με τους υποκαταστάτες HPAΑ και HEDP και ιόντα αλκαλικών γαιών ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) και μελετήθηκε η ικανότητα των ενώσεων αυτών να δράσουν ως στερεωτικά στην τεχνητή γύψο. Παράλληλα, μελετήθηκε και η μεταβολή της σταθερότητας των δοκιμίων και μετά την εμφάπτιση σε διαλύματα που περιέχουν μόνο υποκαταστάτη και διαλύματα που περιέχουν το πολυμερές PPEI με ποσοστό φωσφονομεθυλικών ομάδων 40%, 60% και 80%. Αρχικά, οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις που συντέθηκαν μελετήθηκαν με τις φασματοσκοπικές τεχνικές IR και XRD. Με την μέθοδο XRD ορισμένες ενώσεις ταυτοποιήθηκαν με σύγκριση με διαγράμματα XRD από την βιβλιογραφία.

Μετά την μελέτη XRD, δοκίμια τεχνητής γύψου που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο εμφαπτίστηκαν στα διαλύματα των μεταλλοφωσφονικών που τα προϊόντα

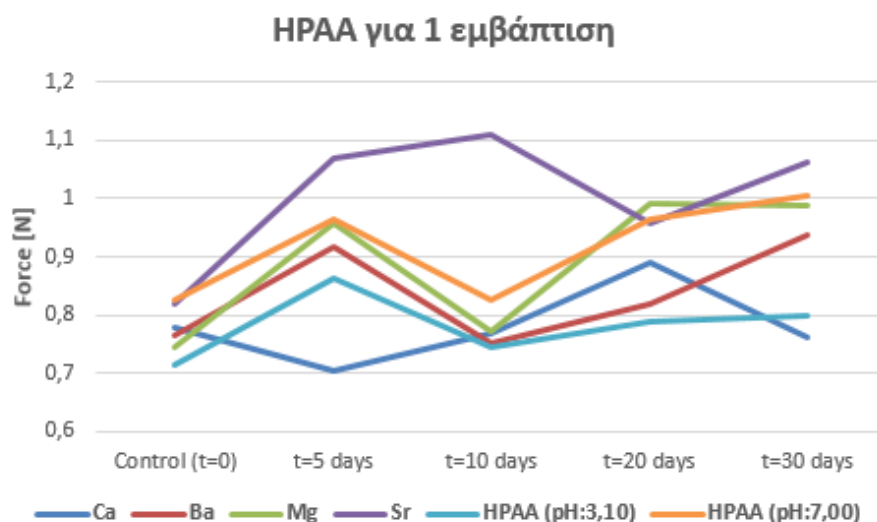
ήταν κρυσταλλικά, των υποκαταστατών και του πολυμερούς PPEI. Με την μέθοδο DRMS μετρήθηκε η αντίσταση στην διάτρηση των δοκιμίων πριν και μετά την προσθήκη των διαλυμάτων σε σταθερά χρονικά διαστήματα.

Από την μελέτη με την μέθοδο DRMS προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα. Αρχικά, στα δοκίμια με HEDP και Ca ή Ba για 1 εμφότιση υπήρξε αύξηση στις 10 ημέρες και στην συνέχεια μείωση στην δύναμη που απαιτούνταν κατά την διάτρηση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως στο εσωτερικό του δοκιμίου πιθανώς πληρώθηκαν οι οπές και οι ρωγμές του δοκιμίου εξαιτίας της δημιουργίας κάποιας ένωσης στο εσωτερικό, όμως η ένωση αυτή δεν είναι αρκετά σταθερή, άρα μετά από κάποιο διάστημα η αντίσταση επέστρεψε στο control και για τα τρία δοκίμια. (Διάγραμμα 25)

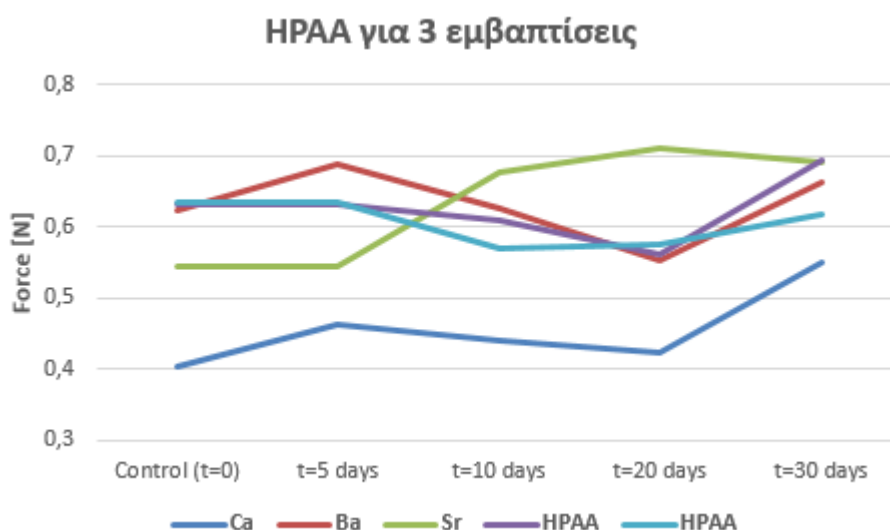


**Διάγραμμα 25. Σύγκριση δοκιμίων με HEDP και Ca ή Ba για 1 εμφότιση**

Παράλληλα, σε ορισμένα δοκίμια με HPAΑ με 1 ή 3 εμφότισεις παρατηρήθηκε αύξηση της αντίστασης στο τέλος του δοκιμίου. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι κατά την σταδιακή απορρόφηση των διαλυμάτων από τα δοκίμια, το διάλυμα ανέβαινε σταδιακά από την κάτω πλευρά στην πάνω σύμφωνα με το τριχοειδές φαινόμενο, όπου πιθανώς υπήρξε συσσώρευση της ένωσης, που προκάλεσε αύξηση στην αντίσταση. Στα διαγράμματα 26 και 27 φαίνεται πως η αύξηση ήταν μεγαλύτερη για τα δοκίμια που περιείχαν ως μέταλλο το Sr και στις 3 εμφότισεις το δοκίμιο με Ca εμφάνισε αύξηση, ενώ στην 1 εμφότιση οι μετρήσεις προσέγγιζαν το control.



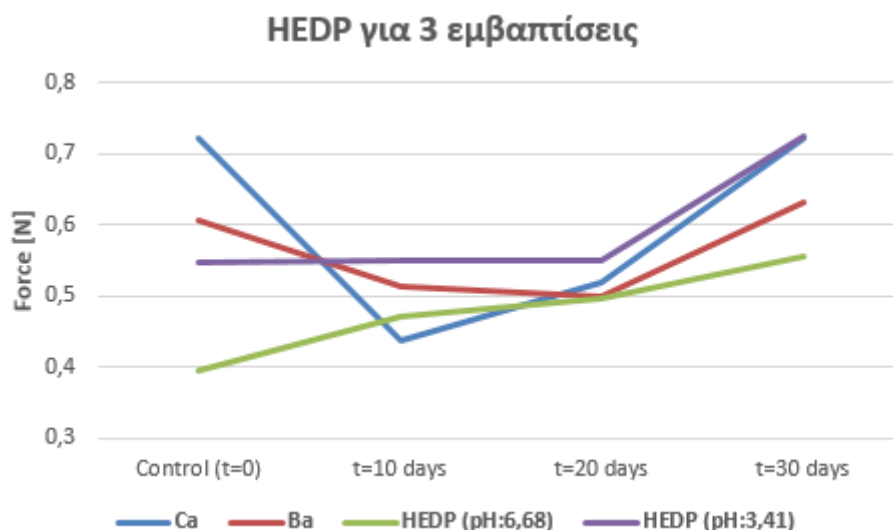
Διάγραμμα 26. Σύγκριση δοκιμών με HPAA και Ca, Ba, Mg ή Sr για 1 εμφάπτιση



Διάγραμμα 27. Σύγκριση δοκιμών με HPAA και Ca, Ba ή Sr για 3 εμφαπτίσεις

Επιπλέον, στα δοκίμια που εμφαπτίστηκαν 3 φορές σε διαλύματα με μεταλλοφωσφονικά και υποκαταστάτη HEDP η μέτρηση παρέμεινε στα επίπεδα του control. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι ενώσεις που δημιουργούνται στο εσωτερικού του δοκιμίου με αυτόν τον υποκαταστάτη ήταν ασταθής και η αντίσταση μειωνόταν ανά τις μέρες. Η σταθερότητα των μετρήσεων στις 3 εμφαπτίσεις θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι οφείλεται στις εμφαπτίσεις των δοκιμών σε διαλύματα ενώσεων που ήταν όξινα και επιτάχυναν την αποσύνθεση της ένωσης στο εσωτερικό του δοκιμίου ή την αποσύνθεση του ίδιου του δοκιμίου. Στο διάγραμμα 28 φαίνεται

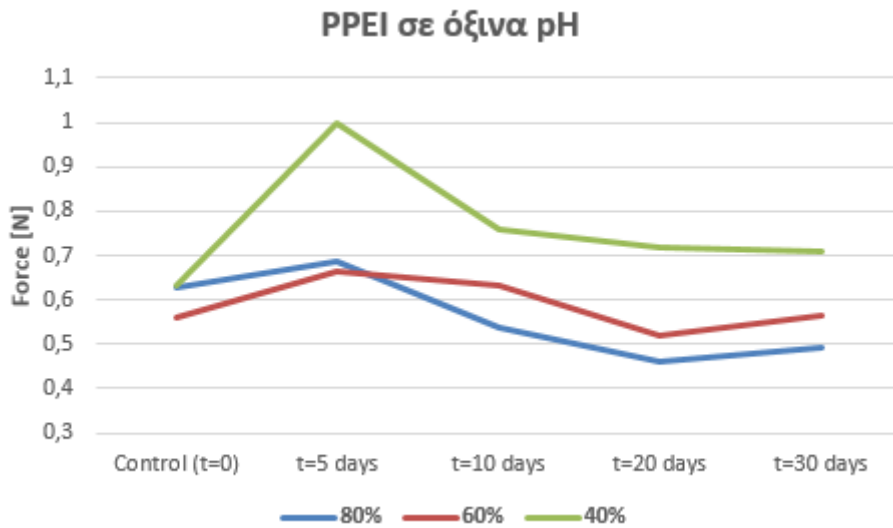
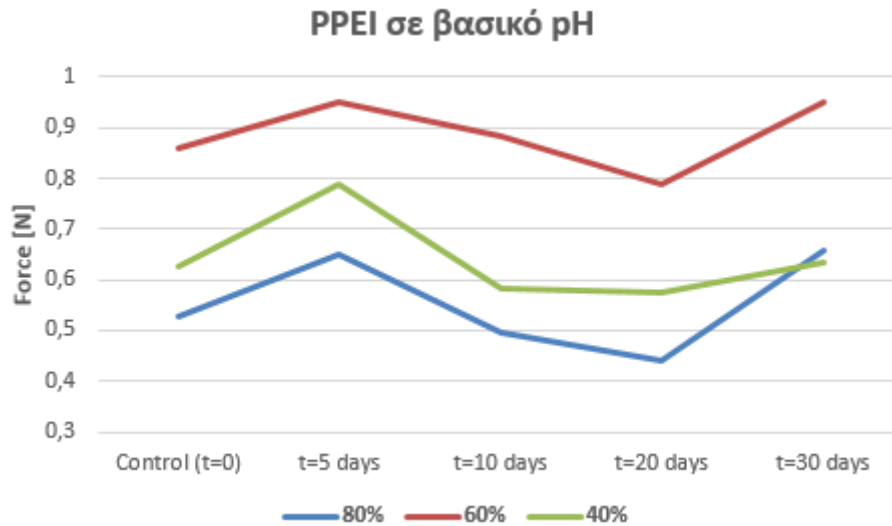
πως υπάρχει μείωση στις μετρήσεις των δοκιμών με μέταλλα για τις 10 και 20 ημέρες και επαναφορά της τιμής στο control την 30<sup>η</sup> ημέρα μέτρησης.



Διάγραμμα 28. Σύγκριση δοκιμών με HEDP και Ca ή Ba για 3 εμβαπτίσεις

Στις μετρήσεις των δοκιμών που εμβαπτίστηκαν στο πολυμερές παρατηρήθηκε αύξηση στο τέλος σε ορισμένα δοκίμια, γεγονός που εξηγήθηκε και παραπάνω εξαιτίας της συσσώρευσης στην πάνω πλευρά του δοκιμίου. Επιπλέον, το πολυμερές πιθανόν δεν έχει μεγάλη σκληρότητα όταν στερεοποιείται, άρα δεν αναμενόταν ότι σε μικρή συγκέντρωση θα μπορούσε να αυξήσει την αντίσταση του υλικού. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στην πλειονότητά τους οι ενώσεις που δοκιμάστηκαν δεν είχαν 3D γεωμετρία, οπότε δεν θα μπορούσαν να πληρώσουν τις οπές και τις ρωγμές της γύψου σε όλες τις διαστάσεις.

Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα σύγκρισης των μέσων όρων των μετρήσεων για το πολυμερές PPEI σε βασικό και όξινο pH, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των ποσοστών φωσφονομεθυλικών ομάδων στο PPEI. Σε βασικό pH, οι μετρήσεις ανά τις ημέρες συγκριτικά με το control φαίνεται να ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά και για τα τρία ποσοστά. Σε όξινο pH, οι μετρήσεις για το ποσοστό 40% φαίνεται να είναι υψηλότερες από τα άλλα ποσοστά, ωστόσο στο τέλος όλες οι μετρήσεις προσεγγίζουν το control.



Στο μέλλον θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί το πολυμερές σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων και pH. Παράλληλα, θα μπορούσε να μελετηθεί και η συμπεριφορά μεταλλοφωσφονικών ενώσεων που δημιουργούνται με συναρμογή του πολυμερούς ΡΡΕΙ με ιόντα αλκαλικών γαιών ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) ως στερεωτικά. Τέλος, θα ήταν σημαντικό να υπάρξει περαιτέρω μελέτη μεταλλοφωσφονικών ενώσεων ως προς την ικανότητά τους να δράσουν ως στερεωτικά στην τεχνητή γύψο με σκοπό την εύρεση υλικών για την προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1: Chemistry and Application of H-Phosphonates, Troev, K.D. Elsevier Science, Amsterdam, (2006).
- 2: Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications, Clearfield, A.; Demadis, K.D. Eds. The Royal Society of Chemistry: London 2012.
- 3: 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.
- 4: K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, Pure Appl. Chem. (2001), 73, 1641.
- 5: Horiguchi, M.; Kandatsu, M. Nature (1959), 184, 901.
- 6: Moore, J.K.; Braymer, H.D.; Larson, A.D. (1983), 46, 316.
- 7: Ternan, N.G.; Mc Grath, J.W.; Mc Mullan, G; Quinn, J.P. World J. Microbiol. Biotechnol. (1998), 14, 635.
- 8: Mastalerz, P.; Kafarski, P. in Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity, John Wiley and Sons Publishers (2000), Chapter 1, pp. 1-31.
- 9: Alberti G.; Costantino U.; Allulli S.; Tomassini N. J. Inorg. Nucl. Chem. (1978), 40, 1113.
- 10: DiGiacomo P.M.; Dines M.B. Polyhedron (1982), 1, 61.
- 11: S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. (2004), 43, 2334-2375
- 12: S.A. Gittens, G. Bansal, R.F. Zernicke, H. Uludağ, Advanced Drug Delivery Reviews, (2005), 57, 1011 – 1036.
- 13: J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, Coordin. Chem. Rev. 2012, 256, 105–124.
- 14: T.J. Martin, V. Grill, Aust. Prescr. (2000), 23, 130-132.
- 15: Z. Amjad, Ph.D. and R. W. Zuhl, P.E. Noveon, and J. F. Zibrida, Annual Convention September, (2003), 17 – 20, Phoenix.

- 16: R. Engel, Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates, *Chem. Rev.*, (1977), Vol. 77, No. 3.
- 17: G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, (1997) Vol. 44,N.4,248–25.
- 18: 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.
- 19: S.S. Bao, L.M. Zheng, *Coord. Chem. Rev.* (2016), 319, 63–85.
- 20: Stunzi H.; Perrin D.D., Stability constants of metal complexes of phosphonoacetic acid , *J. Inorg. Biochem.* (1979) 10, 309.
- 21: Demadis K.D., Papadaki M., Raptis R.G., Zhao H., Corrugated, Sheet-Like Architectures in Layered Alkaline-Earth Metal R,S-Hydroxyphosphonoacetate Frameworks: Applications for Anticorrosion Protection of Metal Surfaces, *Chem. Mater.* (2008) 20, 4835–4846.
- 22: Demadis K.D., Papadaki M., Císařová I., Single-Crystalline Thin Films by a Rare Molecular Calcium Carboxyphosphonate Trimer Offer Prophylaxis From Metallic Corrosion, *Mater. Interfaces* (2010), 1814-1816.
- 23: Safety Assessment of Etidronic Acid and Its Simple Salts as Used in Cosmetics, The 2016 Cosmetic Ingredient Review Expert Panel.
- 24: Raja D.S., Lin P., Liu W., Zhan J., Fu X., Lin C., Multidimensional (0D to 3D) Alkaline-Earth Metal Diphosphonates: Synthesis, Structural Diversity, and Luminescence Properties, *Inorganic Chem.* (2015 May 4) 54(9), 4268-78.
- 25: Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory\_and\_Applications in Inorganic Chemistry*, 6th Edition (2009), 27.
- 26: T. Theophanides, *Introduction to Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology.* T. Theophanides (Ed.) (2002), 1-10.
- 27: Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R., *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 6η Έκδοση (2007), 349-357.

- 28: Cukrowski I., Popović L., Barnard W., Paul S.O., van Rooyen P.H., Liles D.C., Modeling and spectroscopic studies of bisphosphonate–bone interactions. The Raman, NMR and crystallographic investigations of Ca–HEDP complexes, *Bone* (2007 Oct) 41(4), 668-678.
- 29: G. W. Scherer, G. S. Wheeler., *Key Engineering Materials* (2009) 391, 1–25.
- 30: W.S. Ginell, D. Wessel, C. Searles. *ASTM E2167-01 Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants*. West Conshohocken, PA: ASTM International (2001).
- 31: E. F. Doehne, C. A. Price. *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, 2nd ed. *Research in Conservation*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute (2010).
- 32: S. Hood, D. Smyth *Archaeological survey of the Knossos area The British School at Athens. Supplementary* (1981) 14, 1-69.
- 33: A.Dieter, Oxford University Press. (1991).
- 34: F. J. Blasco-López, A. Sánchez., *J. Cult. Heritage*, 2013, 14, 73-169.
- 35: M. Pamplona, M. Kocher, R. Sneath, L. Aires Barros, *Z. dt. Ges. Geowiss* (2007) 665-676.
- 36: J. Delgado Rodrigues, A. Ferreira Pinto, D. Costa, *Int. J. Cultural Heritage* (2002) 3, 117-125.
- 37: Demadis K.D., Papadaki M., Raptis R.G., Zhao H., 2D and 3D alkaline earth metal carboxyphosphonate hybrids: Anti-corrosion coatings for metal surfaces, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008), 679–683.
- 38: Villemin D., Monteil C., Bar N., Didib M. A., Phosphonated Polyethyleneimines (PEIP) as Multi-Use Polymers, *Journal Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* (2015), 879-890.