

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΩΣ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

ΡΟΥΜΠΟΥ ΣΤΕΛΛΑ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN LABORATORY



BACHELOR THESIS

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL PHOSPHONATE
COMPOUNDS AND APPLICATIONS AS GYPSUM CONSOLIDANTS**

ROUMPOU STELLA

Thesis Supervisor: KONSTANTINOS DEMADIS

HERAKLION 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κατά την χρονική περίοδο 2021-2022.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δημάδη για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου για την άριστη συνεργασία που είχαμε. Κυρίως όμως, την Στεφανία Λιακάκη-Σταυροπούλου και τον Απόστολο Φανουργιάκη για το ενδιαφέρον τους και τη βοήθεια που ποτέ δεν δίστασαν να μου δώσουν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου Ζαχαρούλα και Στέλιο αλλά και τους φίλους μου για την κατανόηση και την υποστήριξη τους όλο αυτό το διάστημα.

Ρούμπου Στέλλα

Ηράκλειο 2022

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1) Φωσφονικά Οξέα.....	8
1.2) Αμινοφωσφονικά Οξέα.....	8
1.3) Μεταλλοφωσφονικές Ενώσεις.....	9
1.3.1 Τρόποι Σύνθεσης Μεταλλοφωσφονικών ενώσεων.....	11
1.3.2 Εφαρμογές.....	13
1.4) Σκοπός παρούσας εργασίας.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	18
2.1) Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά.....	18
2.1.1 Χημικά αντιδραστήρια.....	18
2.1.2 Όργανα και υλικά.....	19
2.2) Σύνθεση Μεταλλοφωσφονικών Ενώσεων.....	19
2.2.1 Πειράματα με χρήση της μεθόδου Αργής Εξάτμισης Διαλύτη.....	19
2.2.2 Πειράματα με χρήση της μεθόδου Διάχυση Διαλυτών Διαφορετικής Πυκνότητας.....	21
2.2.3 Πειράματα με χρήση συστημάτων υψηλής πίεσης.....	24
2.3) Αποτελέσματα και Ανάλυση.....	25
2.3.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μελέτη της συμπεριφοράς των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων ως στερεωτικά.....	28
3.1) Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά.....	28
3.1.1 Χημικά αντιδραστήρια.....	28
3.1.2 Όργανα και υλικά.....	29
3.2) Πειραματική Διαδικασία.....	29
3.3) Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	31
3.4) Συμπεράσματα.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Συζήτηση.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Βιβλιογραφία.....	49

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φωσφονικά οξέα είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία οργανικών ενώσεων του φωσφόρου που χαρακτηρίζονται από ένα ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ άνθρακα και φωσφόρου. Όταν συνδυαστούν με μεταλλικά ιόντα, σχηματίζονται ανόργανα – οργανικά υβριδικά υλικά τα οποία ονομάζονται μεταλλοφωσφονικά και είναι στενά συνδεδεμένα με τα μεταλλοργανικά πλαίσια ή αλλιώς MOFs. Η πλειονότητα των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων είναι πολυμερή συναρμογής 1D, 2D και 3D, αν και υπάρχουν παραδείγματα συμπλόκων 0D. Σε σύγκριση με τα MOFs, τα μεταλλοφωσφονικά δεν είναι ευαίσθητα στον αέρα και επίσης είναι χημικά και θερμικά σταθερά αλλά και αδιάλυτα σε πολλούς διαλύτες και για αυτό τον λόγο παρουσιάζουν ποικίλες εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται η σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων με μεταλλικά κατιόντα αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) και λανθανιδίων (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} και La^{3+}) υπό διάφορες συνθήκες και με τη χρήση διφωσφονικών υποκαταστατών, που είναι δομικά ανάλογα της γλυκίνης. Έπειτα, γίνεται έλεγχος της χρήσης κάποιων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων ως στερεωτικά γυψολίθου. Αύτες οι ενώσεις, είχαν ως υποκαταστάτες έναν αμινοδεκαεξαφωσφονικό υποκαταστάτη που είναι ένα τροποποιημένο πολυεδρικό σιλοξάνιο (POSS) και τα ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) (EDTMP) και hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) (HDTMP), όπου είναι εμπορικά διαθέσιμα. Ως μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά κατιόντα αλκαλικών γαιών.

Λέξεις-κλειδιά: φωσφονικά οξέα, διφωσφονικά οξέα, μεταλλο-φωσφονικές ενώσεις, πολυεδρικά σιλοξάνια, στερεωτικά υλικά

ABSTRACT

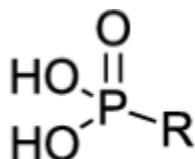
Phosphonic acids belong to a very interesting class of organic phosphorus compounds, featuring a direct and strong covalent bond between carbon and phosphorus. In combination with metal ions, inorganic-organic hybrid materials are formed, which are called metal phosphonates and are closely related to the metal-organic frameworks or MOFs. The majority of metal phosphonates are coordination polymers with a variety of structural motifs (1D, 2D, or 3D) and, to a lesser extent, 0D complexes. Compared to MOFs, metal phosphonates are not sensitive to air and are also chemically and thermally stable and insoluble in many solvents. Due to those characteristics, they have numerous applications in medicine, industry, energy and in the environment. The present work was focused on the synthesis of some metal phosphonate coordination compounds with ions of alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and lanthanides (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} και La^{3+}) under various conditions, with diphosphonate ligands that are analogs of glycine. Some metal phosphonate compounds are also studied, regarding their use as gypsum consolidants. These compounds consist of a derivative of POSS with 16 phosphonate groups, EDTMP and HDTMP as ligands and ions of alkaline earth metals.

Keywords: phosphonic acids, diphosphonates, metal phosphonates, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, consolidants

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1) Φωσφονικά Οξέα

Τα φωσφονικά οξέα είναι μια κατηγορία οργανικών ενώσεων, η οποία χαρακτηρίζεται από έναν απευθείας και ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα φωσφόρου ($\Delta H_f = 513 \text{ kJ/mol}$), με γενικό μοριακό τύπο RP(O)(OH)_2 . Μπορούν να θεωρηθούν δομικά ανάλογα του φωσφορικού οξέος, με αντικατάσταση μιας υδροξυλικής ομάδας με έναν οργανικό υποκαταστάτη R. Σε αυτές τις ενώσεις, ο φώσφορος βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα +5 και είναι τετραϋποκατεστημένος με τετραερική γεωμετρία (Εικόνα 1), ενώ ο άνθρακας έχει υβριδισμό sp^2 . Μέσω της σταδιακής αποπρωτονίωσης της φωσφονικής ομάδας, μπορεί να γίνει συναρμογή με διάφορα μεταλλικά κέντρα, με πολλούς τρόπους.¹ Τα δύο πρωτόνια εμφανίζουν διαφορετικές τιμές pK_a . Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της pK_{a1} κυμαίνεται από 0.5-3 και της pK_{a2} από 5-9.^{3,10} Το εύρος αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη ομάδων στο μόριο που έλκουν ή προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Έτσι, τα φωσφονικά οξέα μπορούν να είναι μονοανιονικά $[\text{RPO}_2(\text{OH})]^-$ ή διανιονικά $[\text{RPO}_3]^{2-}$ με την επίδραση βάσης στο αρχικό μόριο και συνεπάγεται την αύξηση του αριθμού συναρμογής τους. Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να συντεθούν, όπως η αντίδραση Michaelis-Arbuzov, η αντίδραση τύπου Mannich κ.ά.¹

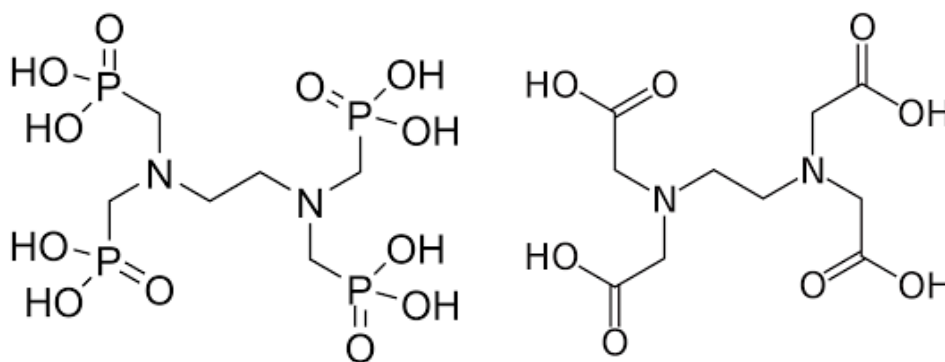


Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση φωσφονικού οξέος

1.2) Αμινοφωσφονικά Οξέα

Τα αμινοφωσφονικά οξέα είναι μια σημαντική κατηγορία φωσφονικών οξέων με γενικό μοριακό τύπο $\text{RN(H)(CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})$. Τα οξέα αυτά θεωρούνται δομικά ανάλογα των αμινοξέων όπου έχει γίνει αντικατάσταση της καρβυλικής ομάδας με μια φωσφονική ομάδα. Η σύνθεσή τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της συνθετικής οργανικής όσο και της φαρμακευτικής χημείας, καθώς εμπλέκονται σε έρευνες που έχουν στόχο την κατανόηση και την μεταβολή φυσιολογικών διεργασιών σε ζωντανούς οργανισμούς. Οι ενώσεις αυτές περιέχουν μια

πρωτονιωμένη τριτοταγή αμινομάδα, η οποία προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο. Όπως και στη περίπτωση των απλών φωσφονικών, έτσι και στα αμινοφωσφονικά η συμπεριφορά τους εξαρτάται από το pH. Εξ' αιτίας της υψηλής βασικότητας του N, οι αμινομάδες τους βρίσκονται πρωτονιωμένες σε τιμές pH μικρότερες του 10. Έτσι, η παρουσία της πρωτονιωμένης αμινομάδας προσδίδει είναι θετικό φορτίο στο μόριο, το οποίο καταμετρείται στο ολικό φορτίο του μορίου, καθιστώντας το ένα αμφίφυλο (zwitterion) μόριο. Επιπλέον αλλαγές που προκύπτουν στο μόριο είναι η τεταρτοταγής δομή του φωσφόρου σε σχέση με το επίπεδο καρβοξύλιο και η ύπαρξη μιας επιπλέον όξινης ομάδας (P-OH). Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το τετραφωσφονικό EDTMP το οποίο είναι δομικό ανάλογο του τετρακαρβοξυλικού EDTA⁴ (Εικόνα 2).



Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση EDTMP (αριστερά) και EDTA (δεξιά)

1.3) Μεταλλοφωσφονικές Ενώσεις

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις είναι υβρίδια οργανικών και ανόργανων συστατικών και προκύπτουν από τη συναρμογή φωσφονικών υποκαταστατών με μεταλλικά ιόντα. Από τη συναρμογή αυτή, προκύπτουν μεταλλοργανικά πλαίσια (Metal-Organic Frameworks, MOFs) τα οποία μελετούνται για τις νέες δομές τους και την ικανότητά τους να δημιουργούν νέα υλικά για διάφορες εφαρμογές όπως η βιοτεχνολογία, κελιά καυσίμου, πρωτονιακή αγωγιμότητα, κατάλυση και άλλες. Οι πρώτες συνθετικές οδοί προτάθηκαν από τους Robl and Clearfield, συνδυάζοντας ανόργανες ενώσεις με οργανικές που περιείχαν ομάδες όπως φωσφονικά, καρβοξυλικά και σουλφονικά. Οι πρώτες μεταλλοφωσφονικές ενώσεις συντέθηκαν το 1978 από την ομάδα του Alberti, μεταξύ απλών μονοφωσφονικών υποκαταστατών του τύπου RPO_3H_2 και ιόντων Zr^{4+} . Οι

δομές των προϊόντων προτάθηκαν ως φυλλόμορφες, αλλά δεν προσδιορίστηκαν πειραματικά λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητας των προϊόντων. Η παρασκευή τους έγινε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

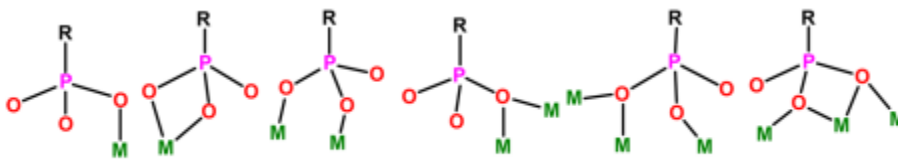


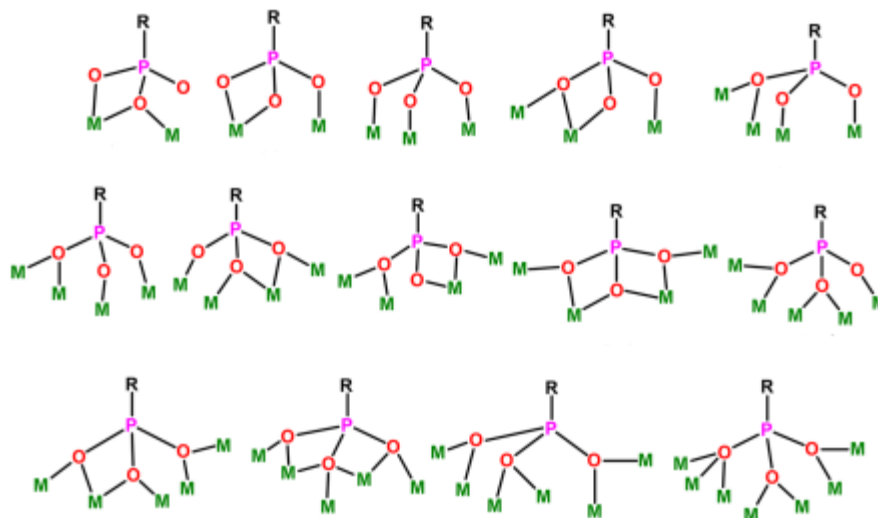
Η πρώτη κρυσταλλική δομή για τη συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων δημοσιεύθηκε από τον Clearfield το 1993, σε δείγμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο του Alberti. Η ένωση $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ είχε φυλλόμορφη μορφή, όπως είχε προταθεί (Εικόνα 3).⁹



Εικόνα 3: Φυλλόμορφη δομή ένωσης $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PR})_2$ ⁹

Λόγω της ικανότητας του φωσφονικού υποκαταστάτη να συνδεθεί με πολλούς τρόπους με το μεταλλικό ιόν, οι δομές που προκύπτουν είναι εκτεταμένες (1D, 2D και 3D) και, σπανιότερα, εμφανίζουν πορώδες. Οι τρόποι αυτοί φαίνονται στην Εικόνα 4.¹





Εικόνα 4: Τρόποι συναρμογής φωσφονικού υποκαταστάτη με πολλαπλά μεταλλικά κέντρα¹

Ο κύριος στόχος της σύνθεσης των MOFs είναι η εξακρίβωση των βέλτιστων συνθηκών που θα οδηγήσουν στο επιθυμητό προϊόν, με παράλληλο έλεγχο της κρυστάλλωσης. Τα τελευταία χρόνια έχουν ερευνηθεί πολλές αρχιτεκτονικές που έχουν φυλλώδη και μικροπορώδη δομή και περιλαμβάνουν πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες όπως φωσφονικά, αμινοφωσφονικά και καρβοξυφωσφονικά. Τα πλεονεκτήματα της φωσφονικής ομάδας είναι η σταθερότητα του C-PO₃ δεσμού υπό διάφορες συνθήκες και το ότι λόγω του δεσμού των τριών οξυγόνων με τον φώσφορο, σχηματίζεται τετραεδρική γεωμετρία και ο δεσμός με το μέταλλο είναι πιο σταθερός σε σχέση με το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ. Επιπλέον, με την χρήση διφωσφονικών δημιουργούνται πιο συμπαγείς και καλά πακεταρισμένες δομές με καλή θερμική και μηχανική σταθερότητα.^{6,7}

Όσον αφορά τα μεταλλικά ιόντα, συνήθως για τα υβρίδια προτιμώνται στοιχεία του d block σε σχέση με του f block, καθώς τα τελευταία έχουν μεγάλο αριθμό συναρμογής. Με την χρήση λανθανιδίων δημιουργούνται ασυνήθιστες δομές, με μοναδικές ιδιότητες λόγω των f-f ηλεκτρονικών μεταβάσεων.⁸

1.3.1) Τρόποι Σύνθεσης Μεταλλοφωσφονικών Ενώσεων

Έχουν ανακαλυφθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Η σύνθεση μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αρχικά, οι μέθοδοι που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου περιλαμβάνουν την αργή εξάτμιση

διαλύτη και την διάχυση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας. Στην αργή εξάτμιση διαλύτη, το φωσφορικό και το μέταλλο διαλύονται σε έναν διαλύτη που συνήθως είναι το νερό και έπειτα το σύστημα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου ώστε με την μερική εξάτμιση του διαλύτη, να κρυσταλλώσει το μεταλλοφωσφορικό. Στην διάχυση διαλυτών διαφορετική πολικότητας, ξανά διαλύονται σε έναν διαλύτη που αποτελεί την «κάτω φάση» και από πάνω τοποθετείται προσεκτικά ένας δεύτερος διαλύτης χαμηλότερης πυκνότητας, αλλά αναμείξιμος με τον πρώτο που αποτελεί την «πάνω φάση». Με την αργή ανάμειξη των δύο φάσεων, κρυσταλλώνει το μεταλλοφωσφορικό.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται η μέθοδος με τα συστήματα υψηλής πίεσης ή high throughput systems. Ο χρόνος της αντίδρασης μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως ημέρες και αυτές πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου βρασμού του διαλύτη, χωρίς αυτός να εξατμίζεται. Επιπλέον, με αυτή την μέθοδο μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλές αντιδράσεις ταυτόχρονα λόγω του μεγάλου αριθμού μικροαντιδραστήρων. Θεωρείται πιο αποδοτική μέθοδος, καθώς γίνεται έλεγχος της θερμοκρασίας και της διάρκειας των πειραμάτων. Στην Εικόνα 5 φαίνεται ένα τέτοιο σύστημα υψηλής πίεσης.⁹



Εικόνα 5: Διάταξη High Throughput System⁹

Άλλες παράμετροι που μπορούν να ελεγχθούν για την παρασκευή κρυσταλλικών προϊόντων είναι το pH, η συγκέντρωση των αντιδρόντων και οι αναλογίες τους. Με μεταβολή των παραγόντων, έχουμε παραγωγή διαφορετικών δομών.

1.3.2) Εφαρμογές

Τις τελευταίες δεκαετίες η χημεία των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βάθος, καθώς βρίσκει εφαρμογές στην ιονανταλλαγή, στην απορρόφηση μεταλλικών ιόντων, στην κατάλυση και στα κελιά καυσίμου. Αυτές οι εφαρμογές οφείλονται σε κάποια χαρακτηριστικά των ενώσεων αυτών όπως η χημική και θερμική σταθερότητά τους. Κάποιες από τις σημαντικότερες εφαρμογές αναφέρονται παρακάτω.

➤ Κατάλυση

Η κατάλυση διαδραματίζει βασικό ρόλο στην ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας. Οι τυπικοί καταλύτες αποτελούνται από νανοσωματίδια μετάλλων που βρίσκονται επάνω σε στερεές επιφάνειες και οι πιο γνωστοί είναι τα οξειδία μετάλλων και τα υλικά άνθρακα. Το πλεονέκτημα των MOFs είναι το ότι στον καταλύτη μπορούν να εισαχθούν νέα ενεργά κέντρα στην πορώδη επιφάνεια, που συνήθως είναι μέταλλα που δεν είναι συναρμοσμένα στο μέγιστο βαθμό. Επιπλέον, έχουν μεγάλη επιφάνεια έτσι ώστε τα ενεργά κέντρα να είναι προσβάσιμα στα αντιδρώντα.⁹

➤ Προσρόφηση Αερίων και Διαχωρισμός

Οι μικροπορώδεις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις λόγω της υψηλής σταθερότητας τους στην υγρασία, έχουν βρει εφαρμογή στην προσρόφηση αερίων με σκοπό τη μείωση εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα. Αυτή η εφαρμογή, στηρίζεται στους πόρους τους που δημιουργούν κανάλια διαμέτρου μικρότερης των 10 Å και επιτρέπουν την αλληλεπίδραση συγκεκριμένων ειδών με τις επιφάνειες των μεταλλοφωσφονικών.⁹

➤ Φαρμακευτική Χημεία

Οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις έχουν βρει επίσης εφαρμογή σε ασθένειες που σχετίζονται με τα οστά όπως η οστεοπόρωση, η νόσος Paget κ.ά. Πιο συγκεκριμένα, τα διφωσφονικά, τα οποία είναι πιο σταθερά και ανθεκτικά σε ενζυματικές δράσεις, χρησιμοποιούνται ως δομικά ανάλογα του πυροφωσφορικού. Τα διφωσφονικά απορροφώνται επιλεκτικά από την οστική επιφάνεια και αντικαθιστούν τον ιστό που έχουν απορροφήσει οι οστεοκλάστες, με αποτέλεσμα έτσι να σταματά η οστική επαναρρόφηση (απώλεια ασβεστίου), που είναι συνέπεια της οστεοπόρωσης και άλλων ασθενειών του οστού.⁹

➤ Στερεωτικά

Η φθορά των πετρωμάτων είναι ένα σύνθητες φαινόμενο που παρατηρείται σε πολλά κτήρια, ιστορικά μνημεία κ.ά. Σε αυτή την έννοια περιλαμβάνονται η σταδιακή αποσύνθεση, η πτώση μεγάλων κομματιών των λίθων, το φούσκωμα αλλά και το χάσιμο της ακεραιότητας και της συνοχής κάτω από την επιφάνεια. Πίσω από αυτό το φαινόμενο, υπάρχουν διάφορες αιτίες όπως οι σεισμοί, οι πλημμύρες και οι φωτίες που έχουν άμεσα αποτελέσματα και η ρύπανση του αέρα, η δημιουργία αλάτων και η αποδόμηση λόγω δράσης μικροοργανισμών. Οι τελευταίες εμφανίζουν μακροχρόνια αποτελέσματα και αναλύονται περισσότερο στην συνέχεια.

Η ρύπανση του αέρα θεωρείται κυρίαρχη αιτία φθοράς από πολλούς επιστήμονες. Σύμφωνα με τον Brimblecobe (1991), αυτό δεν είναι ένα νέο πρόβλημα αλλά υπάρχει από την αρχαιότητα. Σε αυτή, περιλαμβάνεται και το φαινόμενο της όξινης βροχής, το οποίο οδηγεί στην απομάκρυνση της επιφάνειας των κτηρίων ή το «ξεφλούδισμα». Οι πιο συνήθεις ρύποι είναι τα οξείδια του θείου (SO_x), τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οι οποίοι είναι διαλυτοί στο νερό και μπορούν να αντιδράσουν με υλικά που αποτελούνται από ασβέστιο όπως η γύψος, ο ασβεστόλιθος, το μάρμαρο κ.ά. Τα προϊόντα είτε ξεπλένονται με την βροχή και η επιφάνεια του πετρώματος υποχωρεί, είτε μένουν στην επιφάνεια και σχηματίζουν έναν μαύρο φλοιό.

Η παρουσία αλάτων επηρεάζει επίσης σε μεγάλο βαθμό την φθορά, καθώς η ανάπτυξή τους μέσα στους πόρους του πετρώματος μπορεί να προκαλέσει την δημιουργία τάσης που να υπερβαίνει την μέγιστη. Κάτι τέτοιο, θα είχε ως αποτέλεσμα την μετατροπή του πετρώματος σε σκόνη. Η αλλοίωση από τα άλατα μπορεί να περιγραφεί με δύο μηχανισμούς. Πρώτον, την κρυστάλλωση και δεύτερων η ενυδάτωση των αλάτων. Η κρυστάλλωση σύμφωνα με τους Zehnder και Arnold (1989) έχει τέσσερα στάδια και εξαρτάται από την υγρασία του πετρώματος. Με την υγρασία διαφοροποιείται το μέγεθος των πόρων όπου γίνεται η καθίζηση των αλάτων (Weber 1993). Ιδιαίτερη βάση στις έρευνες δίνεται στην κρυστάλλωση του θεικού ασβεστίου CaSO₄, που ευθύνεται κυρίως για την φθορά του ασβεστόλιθου από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Πιο συγκεκριμένα, ρυπαντής SO₂ συναρμόζεται με το CaCO₃ της πέτρας και δημιουργεί ένα στρώμα γύψου που την καλύπτει. Έτσι, η υγρασία δεν μπορεί να

εξέλθει και τα άλατα κρυσταλλώνουν στο εσωτερικό, κάτι που δημιουργεί ξεφλούδισμα. Με το ξεφλούδισμα μένει εκτεθειμένη η επιφάνεια που είναι πιο ευάλωτη στην φυσική φθορά.

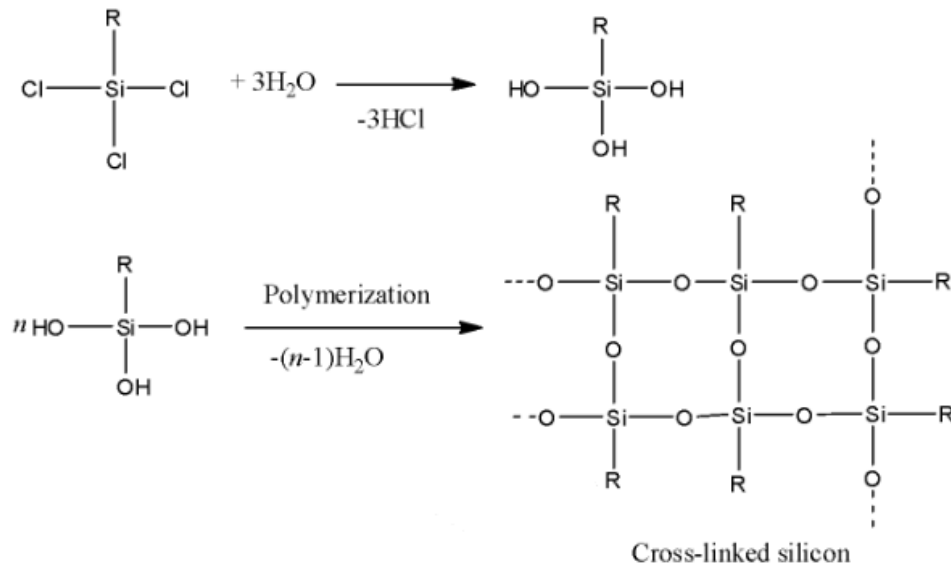
Πολλές φορές παρατηρείται η ανάπτυξη λειχήνων και φυτών στα πετρώματα, μαζί με μικροοργανισμούς οι οποίοι δεν συμβάλουν θετικά στην μακροχρόνια διατήρηση, αλλά ούτε στην εμφάνισή τους. Σύμφωνα με τους Jones και Wilson (1985), η επίδραση των λειχήνων είναι βιολογική και χημική. Η χημική καταστροφή θεωρείται πιο σημαντική, καθώς εμφανίζεται με την έκκριση οξαλικού, καρβονικού και άλλων οξέων που μπορούν να δεσμεύσουν χηλικά μεταλλικά ιόντα, όπως το ασβέστιο. Άλλοι μικροοργανισμοί που προκαλούν την φθορά των πετρωμάτων είναι τα βακτήρια. Αυτά, επιτίθενται στην πέτρα χημικά. Υπάρχουν τα αυτοτροφικά, που λαμβάνουν τον άνθρακα που χρειάζονται από το CO₂ της ατμόσφαιρας και την απαραίτητη ενέργεια από το φως ή μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και τα ετεροτροφικά, που χρησιμοποιούν τις οργανικές ενώσεις από την λίθο για την λήψη του άνθρακα. Επιπλέον, τα αυτοτροφικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν ενώσεις του θείου και του αζώτου στα αντίστοιχα οξέα, ενώ τα ετεροτροφικά παράγουν χηλικές ενώσεις και οργανικά οξέα ασθενέστερα από τα προηγούμενα.

Όλα τα παραπάνω δείχνουν την ανάγκη για προληπτική και επανορθωτική θεραπεία. Κάποιες από αυτές είναι η πρόληψη από εξωτερικούς παράγοντες, το καθάρισμα, αφαλάτωση και η χρήση στερεωτικών που θα αναλυθεί στην συνέχεια.¹⁴

Τα στερεωτικά κάνουν την πέτρα πιο δυνατή και ανθεκτική, όπως ήταν πριν την φθορά. Η στερεωτική ένωση θα πρέπει να εισχωρεί στην φθαρμένη πέτρα και να την ενσωματώνει επάνω στην υγιή. Θα πρέπει επίσης να εμποδίζει την ανάπτυξη των αλάτων, ιδανικά να απωθεί το νερό της όξινης βροχής, να είναι φθηνή, εύκολη στην χρήση και κυρίως άχρωμη ώστε να μην αλλάζει το χρώμα της πέτρας.¹⁵

Κάποιες κατηγορίες στερεωτικών είναι τα υλικά που έχουν ως βάση το πυρίτιο, τα οργανικά και τα ανόργανα υλικά. Τα πρώτα αφορούν κυρίως οργανικές ενώσεις με πυρίτιο, οι οποίες πολυμερίζονται στο εσωτερικό της πέτρας. Το τελικό προϊόν του πολυμερισμού είναι το διοξείδιο του πυριτίου SiO₂ που είναι ανάλογο με το φυσικό που υπάρχει σε πολλά

πετρώματα (Εικόνα 6). Η εισχώρηση του υλικού εξαρτάται από την φύση του και από τις συνθήκες που έχει χρησιμοποιηθεί. Τα υλικά πυριτίου φαίνονται να αυξάνουν την σταθερότητα της φθαρμένης πέτρας. Πολύ σημαντικό είναι το ότι με την θεραπεία, επηρεάζεται το πορώδες και η ποσότητα του νερού που απορροφάται και με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η αντίσταση στην κρυστάλλωση των αλάτων.



Εικόνα 6: Υδρόλυση και σχηματισμός πολυμερούς SiO₂

Τα οργανικά υλικά εφαρμόζονται κατευθείαν, ή με την διάλυσή τους σε οργανικούς διαλύτες. Προσκολλώνται ικανοποιητικά στο υπόστρωμα και μπορούν να πάρουν διάφορες διαστάσεις (θερμική διαστολή και συστολή). Ένα μειονέκτημά τους είναι το ότι είναι ευαίσθητα σε UV ακτινοβολία και στην θερμότητα. Η εισχώρηση εξαρτάται από την ικανότητα του διαλύτη να "φέρει" την στερεωτική ουσία στην πέτρα και από την υγρασία της.

Τέλος, στα ανόργανα υλικά περιλαμβάνονται το υδροξείδιο του βαρίου Ba(OH)₂ που μπορεί να προκαλέσει αλλαγή του χρώματος αλλά είναι αποτελεσματικό σαν στερεωτικό και το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ που χρησιμοποιούταν κυρίως παλιότερα, αλλά είναι εύκολο στην χρήση.¹⁶

1.4) Σκοπός παρούσας εργασίας

Οι φωσφορικοί υποκαταστάτες και οι μεταλλοφωσφορικές ενώσεις αποτελούν αντικείμενο έρευνας με πολλές τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Αναλόγως, με την εφαρμογή για

την οποία προορίζονται οι συγκεκριμένες ενώσεις, διαφέρει ο αριθμός των φωσφονικών ομάδων και το είδος των λειτουργικών ομάδων.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η δημιουργία νέων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων από δισθενή μεταλλικά κατιόντα αλκαλικών γαιών και λανθανιδίων. Επιπλέον, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς τους ως στερεωτικά υλικά γυψολίθου. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε διαλύματα υποκαταστάτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και pH και παρουσία ή μη των αλάτων αλκαλικών γαιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

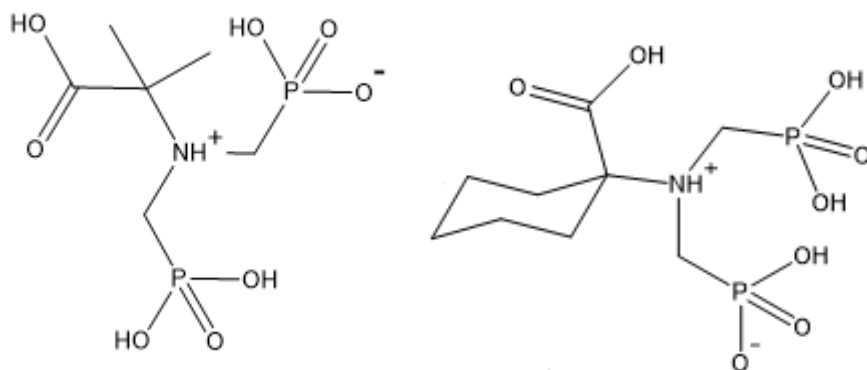
2.1) Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά

2.1.1 Χημικά αντιδραστήρια

Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές μεταλλικών ιόντων ήταν τα:

Samarium (III) Nitrate Hexahydrate 99.9 %, Gadolinium (III) Nitrate Hexahydrate 99.9 %, Dysprosium (III) Nitrate Pentahydrate 99.9 %, Cerium (III) Nitrate Hexahydrate 99.9 %, Neodymium (III) Nitrate Hexahydrate 99.9 %, Erbium (III) Nitrate Pentahydrate 99.9 %, Praseodimium (III) Nitrate Hexahydrate 98 %, Lanthanium (III) Nitrate Pentahydrate 99.9 %, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 99%, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 99%, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 99%, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 99%.

Επίσης, για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα NaOH και HNO_3 70%. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμα από τις εταιρίες Sigma Aldrich και Alfa Aesar. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο νερό από την εργαστηριακή στήλη ιονταλλακτικής ρητίνης και αιθανόλη, ενώ οι υποκαταστάτες ήταν οι N,N-(διφωσφονομέθυλ)-2-αμινοισοβουτυρικό οξύ (PAIBA, Mr: 309.15) και N,N-(διφωσφονομέθυλ)-1-αμινοκυκλοεξανικό οξύ (PACCA, Mr: 349).



Εικόνα 7: Υποκαταστάτες PAIBA (αριστερά) και PACCA (δεξιά)

2.1.2 Όργανα και υλικά

- Τα φάσματα ATR-IR συλλέχθηκαν σε οπτικό φασματόμετρο Thermo-Electron NICOLET 6700 FTIR. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος $4000-400\text{ cm}^{-1}$, με ανάλυση 4 cm^{-1} και πραγματοποιήθηκαν 64 σαρώσεις

- Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH στις συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας WTW και συγκεκριμένα το TwrH315i, με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode
- Για τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν σε υδροθερμικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκε φούρνος της εταιρείας Termarks
- Θερμαντική/αναδευτική πλάκα
- Αναλυτικός ζυγός τριών δεκαδικών ψηφίων
- Πιπέτα Gilson (1000μL, 5000 μL)

2.2) Σύνθεση μεταλλοφωσφονικών ενώσεων

Προκειμένου να μελετηθεί η χημεία συναρμογής των φωσφονικών υποκαταστατών με τις αλκαλικές γαίες και τα λανθανίδια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου και υδροθερμικές αντιδράσεις με τρεις μεθόδους. Παρακάτω, ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των συνθέσεων.

2.2.1) Πειράματα με χρήση της μεθόδου Αργής Εξάτμισης Διαλύτη (Θερμοκρασία Δωματίου)

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις, pH και ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναλογία 2:1 σε θερμοκρασία δωματίου

Μέταλλο/Ligand	PAIBA (L:M→2:1, V=10ml)	m (gr)
La	0.05:0.025 mmol pH 1.5-5	$m_{La} = 0.100 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.015 \text{ gr}$
	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{La} = 0.208 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$
Ce	0.05:0.025 mmol pH 1.5-5	$m_{Ce} = 0.110 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.015 \text{ gr}$
	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{Ce} = 0.217 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$
Er	0.05:0.025 mmol pH 1.5-5	$m_{Er} = 0.088 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.015 \text{ gr}$

	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{Er} = 0.177 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$
Nd	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{Nd} = 0.219 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$
Sm	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{Sm} = 0.222 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$
Dy	0.1:0.05 mmol pH 1-4.5	$m_{Dy} = 0.219 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.31 \text{ gr}$

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις, pH και ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναλογία 3:1 σε θερμοκρασία δωματίου

Μέταλλο/Ligand	PAIBA (L:M→3:1, V=20ml)	m (gr)
Ce	0.3:0.1 mmol pH 0.5-2.5	$m_{Ce} = 0.217 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.464 \text{ gr}$
Dy	0.3:0.1 mmol pH 0.5-2.5	$m_{Dy} = 0.219 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.464 \text{ gr}$
Gd	0.3:0.1 mmol pH 0.5-2.5	$m_{Gd} = 0.172 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.464 \text{ gr}$
Pr	0.3:0.1 mmol pH 0.5-2.5	$m_{Pr} = 0.217 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.464 \text{ gr}$

Πειραματική Διαδικασία

Στα mL H₂O που αντιστοιχούν σε κάθε αναλογία (80ml και 100ml για αναλογίες 2:1 και 3:1 αντίστοιχα) προστέθηκαν οι ποσότητες του υποκαταστάτη και του μετάλλου που αναγράφονται στους πίνακες 1 και 2 και έγινε ρύθμιση του pH στο χαμηλότερο, καθώς γινόταν στάγδην η προσθήκη υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος. Στην συνέχεια, με χρήση πιπέτας Gilson αφαιρέθηκαν 10ml (2:1) και τοποθετήθηκαν σε ένα πλαστικό ποτήρι, το οποίο καλύφθηκε με parafilm και αφέθηκε σε ηρεμία για να γίνει η σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη. Το ίδιο έγινε και με ποσότητα 20ml για την αναλογία 3:1. Στη συνέχεια, έγινε στάγδην η προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH, ώστε το pH να μεταβληθεί κατά μισή μονάδα και ξαναέγινε η αφαίρεση των

κατάλληλων ml και η προσθήκη τους σε πλαστικά ποτήρια. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα μέταλλα. Μετά το πέρας κάποιων ημερών έγινε διήθηση του στερεού, εφόσον αυτό υπήρχε.

2.2.2) Πειράματα με χρήση της μεθόδου Διάχυσης Διαλυτών Διαφορετικής Πολικότητας (Θερμοκρασία Δωματίου)

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις, pH και ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναλογία 2:1 σε θερμοκρασία δωματίου για τους υποκαταστάτες PAIBA και PACCA.

Μέταλλο/Ligand	PAIBA (L:M→2:1, V=3ml)	m (gr)	PACCA (L:M→2:1, V=3ml)	m (gr)
La	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{La} = 0.017$ gr $m_{PAIBA} = 0.026$ gr	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{La} = 0.017$ gr $m_{PACCA} = 0.029$ gr
Er	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Er} = 0.015$ gr $m_{PAIBA} = 0.026$ gr	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Er} = 0.015$ gr $m_{PACCA} = 0.029$ gr
Nd	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Nd} = 0.018$ gr $m_{PAIBA} = 0.026$ gr	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Nd} = 0.018$ gr $m_{PACCA} = 0.029$ gr
Sm	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Sm} = 0.019$ gr $m_{PAIBA} = 0.026$ gr	0.012:0.006 mmol pH 1-3.5	$m_{Sm} = 0.019$ gr $m_{PACCA} = 0.029$ gr

Πειραματική Διαδικασία

Σε 21 mL H₂O προστέθηκαν (ξεχωριστά για κάθε υποκαταστάτη) οι ποσότητες του υποκαταστάτη και του μετάλλου που αναγράφονται στον Πίνακα 3 και έγινε ρύθμιση του pH στο χαμηλότερο καθώς γινόταν στάγδην η προσθήκη υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος. Στην συνέχεια, με χρήση πιπέτας Gilson αφαιρέθηκαν 3ml και τοποθετήθηκαν σε ένα καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα και από πάνω από την επιφάνεια του H₂O προστέθηκαν με πιπέτα 10ml αιθανόλης. Στη συνέχεια, ο σωλήνας καλύφθηκε με parafilm και αφήθηκε σε ηρεμία για να γίνει η διάχυση των διαλυτών.

Στη συνέχεια, έγινε στάγδην η προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH , ώστε το pH να μεταβληθεί κατά μισή μονάδα και ξαναέγινε η αφαίρεση των κατάλληλων ml, η προσθήκη τους σε δοκιμαστικούς σωλήνες και η προσθήκη της αιθανόλης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα μέταλλα. Μετά το πέρας κάποιων ημερών έγινε διήθηση του στερεού, εφόσον αυτό υπήρχε.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις, pH και ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναλογία 3:2 σε θερμοκρασία δωματίου για τους υποκαταστάτες PAIBA και PACCA.

Μέταλλο/Ligand	PAIBA (L:M→3:2, V=10ml)	m (gr)	PACCA (L:M→3:2, V=10ml)	m (gr)
Er	-	-	0.03:0.02 mmol pH 0.5-2	$m_{Er} = 0.035 \text{ gr}$ $m_{PACCA} = 0.052 \text{ gr}$
Nd	0.03:0.02 mmol pH 0.5-2	$m_{Nd} = 0.044 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.046 \text{ gr}$	-	-
Sm	0.03:0.02 mmol pH 0.5-2	$m_{Sm} = 0.044 \text{ gr}$ $m_{PAIBA} = 0.046 \text{ gr}$	0.03:0.02 mmol pH 0.5-2	$m_{Sm} = 0.044 \text{ gr}$ $m_{PACCA} = 0.052 \text{ gr}$

Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την αναλογία 3:2 είναι η ίδια με αυτή που περιγράφεται παραπάνω, με κάποιες διαφοροποιήσεις. Αυτή την φορά, έγινε η διάλυση του άλατος των λανθανιδίων στην αιθανόλη και του υποκαταστάτη στο νερό. Η ρύθμιση του pH έγινε αρχικά με την προσθήκη υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος (στάγδην) και στην πορεία με την προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 10 ml νερού με τον υποκαταστάτη σε έναν καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα και από επάνω με την πιπέτα έγινε προσθήκη 10ml αιθανόλης που περιείχε το μέταλλο. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα μέταλλα.

- Ρύθμιση pH με αλκαλικές γαίες

Στα πλαίσια της μεθόδου Διάχυσης Διαλυτών Διαφορετικής Πολικότητας, έγινε διάλυση του υποκαταστάτη PAIBA σε 27 ml H₂O, έτσι ώστε τα mmol του υποκαταστάτη να είναι 0,2 και έγινε ρύθμιση του pH με υδατικά διαλύματα NaOH, KOH, RbOH και CsOH από 2-5.5 ανά μιση μονάδα. Κάθε διάλυμα τοποθετήθηκε σε καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα και αποτελούταν από 3ml διαλύματος. Έπειτα, από επάνω έγινε προσθήκη 10ml αιθανόλης με χρήση πιπέτας και καλύφθηκε με parafilm. Μετά το πέρας κάποιων ημερών έγινε διήθηση του στερεού, εφόσον αυτό υπήρχε. Η μάζα του υποκαταστάτη PAIBA ήταν 0,556 gr για κάθε αλκαλική γαία.

➤ Διαφορετικές αναλογίες Ligand:Αλκαλικών Γαιών

Έγινε παρασκευή 10 ml stock διαλυμάτων αλκαλικών γαιών 2mM. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη των ml που φαίνονται στον Πίνακα 5, έτσι ώστε να είναι σωστές οι αναλογίες. Η ποσότητα του PAIBA ήταν 0,155gr και των αλκαλικών γαιών για τα stock διαλύματα $m_{\text{NaOH}} = 0.8\text{gr}$, $m_{\text{KOH}} = 1.12\text{gr}$, $m_{\text{RbOH}} = 0.82\text{gr}$, $m_{\text{CsOH}} = 1.2\text{gr}$.

Πίνακας 5: Ποσότητες και αναλογίες για τα stock διαλύματα αλκαλικών γαιών

Αναλογία L:M	ml _{H₂O}	ml _{NaOH}	ml _{KOH}	ml _{RbOH}	ml _{CsOH}
1:1 (0.5:0.5mmol)	4.75	0.25	0.25	0.25	0.25
1:2 (0.5:1mmol)	4.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1:3 (0.5:1.5mmol)	4.25	0.75	0.75	0.75	0.75
1:4 (0.5:2mmol)	4	1	1	1	1

Κάθε διάλυμα είχε τελικό όγκο 5ml και μετά την μεταφορά του σε καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα, έγινε προσθήκη 10 ml αιθανόλης με χρήση πιπέτας. Κάθε δοκιμαστικός σωλήνας καλυπτόταν με parafilm και αφηνόταν σε ηρεμία. Μετά το πέρας κάποιων ημερών, έγινε διήθηση του στερεού, εφόσον αυτό υπήρχε.

2.2.3) Πειράματα με χρήση συστημάτων υψηλής πίεσης (High-throughput systems)

Σε 2 mL H₂O προστέθηκαν τα κατάλληλα γραμμάρια υποκαταστάτη όπως φαίνονται στον Πίνακα 6 και ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος από 0,5-3 ανά μισή μονάδα, με προσθήκη υδατικού διαλύματος νιτρικού οξέος και NaOH (στάγδην). Στη συνέχεια, σε 1 mL υδατικού διαλύματος προστέθηκαν τα γραμμάρια του μετάλλου που φαίνονται στον Πίνακα 6. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης με επένδυση από Teflon. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε υπό υδροθερμικές συνθήκες, συγκεκριμένα στους 120°C για 3 ημέρες. Μετά το πέρας των 3 ημερών το σύστημα αφέθηκε στο φούρνο για να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθήθηκε διήθηση προκειμένου να απομονωθεί το ίζημα, εφόσον αυτό υπήρχε.

Πίνακας 6: Συγκεντρώσεις, pH και ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στα συστήματα υψηλής πίεσης για τους υποκαταστάτες PAIBA και PACCA.

Μέταλλο/Ligand	PAIBA (L:M→2:1, V=3ml)	m (gr)	PACCA (L:M→4:1, V=3ml)	m (gr)
La	0.1:0.05 mmol pH 0.5-3	m _{La} = 0.270 gr m _{PAIBA} = 0.124 gr	0.2:0.05 mmol pH 0.5-3	m _{La} = 0.270 gr m _{PACCA} = 0.070 gr
Er	0.1:0.05 mmol pH 0.5-3	m _{Er} = 0.230 gr m _{PAIBA} = 0.124 gr	0.2:0.05 mmol pH 0.5-3	m _{Er} = 0.230 gr m _{PACCA} = 0.070 gr
Ce	0.1:0.05 mmol pH 0.5-3	M _{Ce} = 0.152 gr m _{PAIBA} = 0.124 gr	-	-
Pr	0.1:0.05 mmol pH 0.5-3	m _{Pr} = 0.152 gr m _{PAIBA} = 0.124 gr	-	-

2.3) Αποτελέσματα και ανάλυση

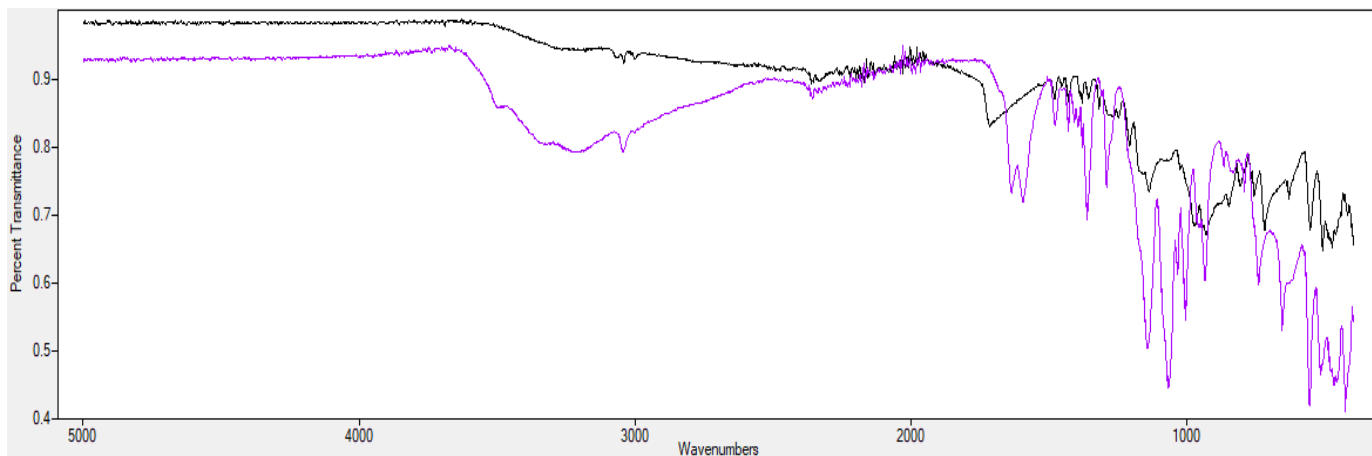
Από τα πειράματα που διεκπεραιώθηκαν, δεν μπόρεσε να γίνει απομόνωση κάποιας μεταλλο-καρβοξυ-διφωσφονικής ένωσης σε μορφή μονοκρυστάλλου ώστε να λυθεί η δομή της μέσω περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Ωστόσο, παρακάτω γίνεται ανάλυση κάποιων φασμάτων υπερύθρου (ATR-IR) από δείγματα που υποδεικνύουν τη σύνθεση μιας νέας μεταλλο-καρβοξυ-διφωσφονικής ένωσης.

2.3.1) Φασματοσκοπία Υπερύθρου

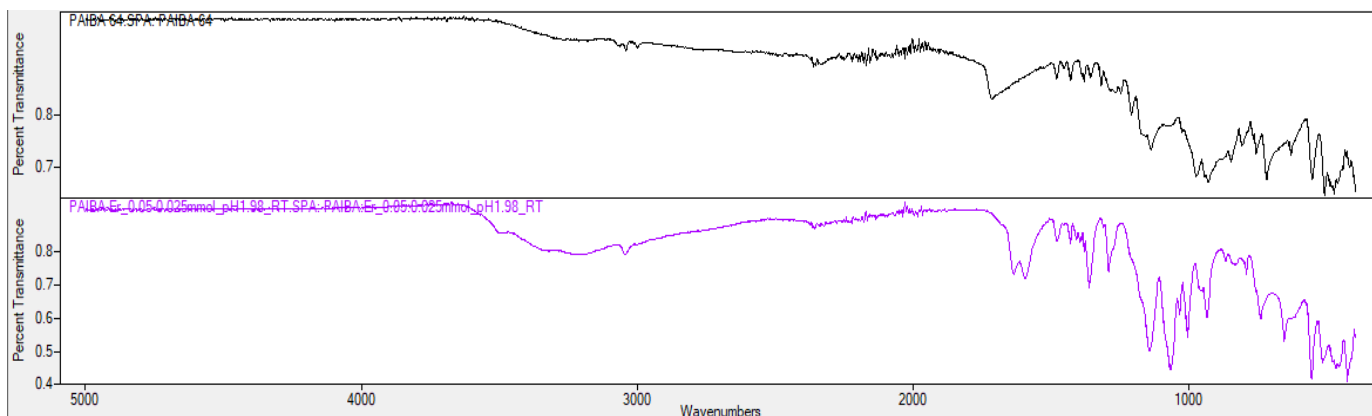
Στα φάσματα ATR-IR των ενώσεων που παρουσιάζονται στη συνέχεια παρατηρείται ότι οι περισσότερες κορυφές στην περιοχή $400-1200\text{ cm}^{-1}$ είναι ελάχιστα μετατοπισμένες προς τα αριστερά σε σύγκριση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη. Οι μετατοπίσεις αυτές, μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό περιβάλλον της φωσφονικής ομάδας, καθώς και στους δεσμούς αυτής με τα μεταλλικά κέντρα. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στην περιοχή $400-600\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στην κάμψη της ομάδας $-\text{PO}_3$, στο φάσμα της μεταλλοφωσφονικής ένωσης και η κορυφές στην περιοχή των 990 cm^{-1} , οφείλονται στην δόνηση τάσης του δεσμού P-OH. Επίσης, σε όλα τα φάσματα των μεταλλοφωσφονικών ενώσεων παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής του καρβονυλίου του καρβοξυλικού οξέος προς τα δεξιά σε σχέση με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη στις περιοχές 1300 cm^{-1} και 1550 cm^{-1} και μάλιστα η κορυφή αυτή εμφανίζεται να είναι και πιο στενή. Η παρατήρηση αυτή, οφείλεται στην αποπρωτονίωση του καρβοξυλικού άκρου, καθώς και στον πιθανό σχηματισμό δεσμού με τα μεταλλικά κέντρα.

Er-PAIBA

Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα υπερέυθρου για την ένωση Er-PAIBA σε αναλογία L:M→2:1 (0.05:0.025mmol), που δημιουργήθηκε μέσω της μεθόδου Αργής Εξάτμισης Διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου και σε pH 2.0.

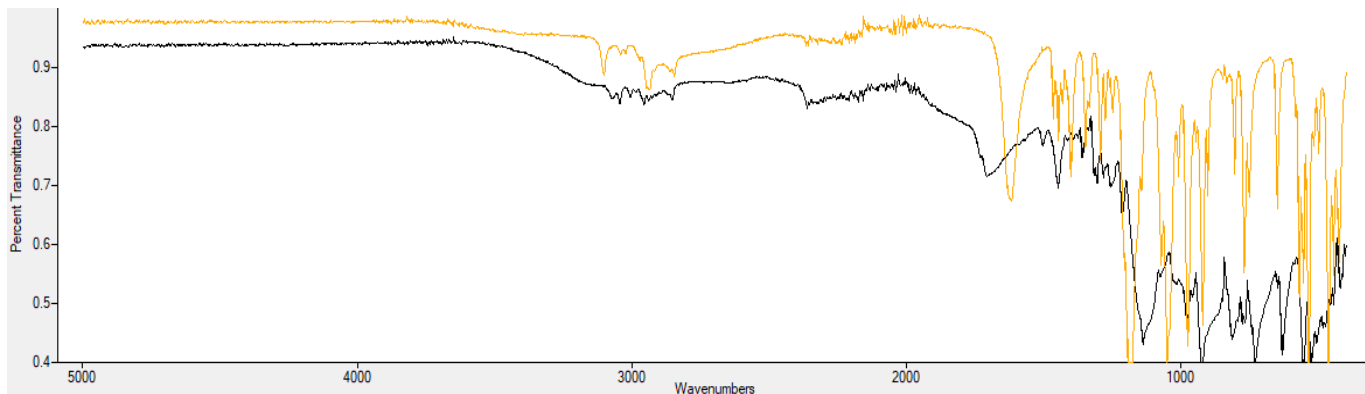


Εικόνα 8: Φάσματα υπερέυθρου για τον υποκαταστάτη PAIBA (μαύρο) και για την ένωση Er-PAIBA (μωβ)

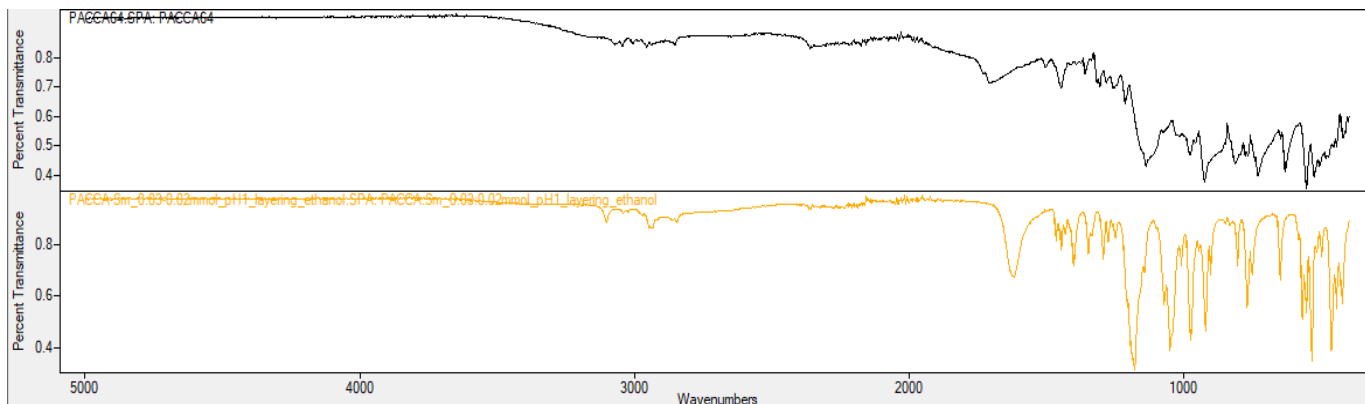


Εικόνα 9: Φάσματα υπερέυθρου για τον υποκαταστάτη PAIBA (μαύρο) και για την ένωση Er-PAIBA (μωβ) σε στοίχιση

Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα υπερέθρου για την ένωση Sm-PACCA σε αναλογία L:M→3:2 (0.03:0.02mmol), που δημιουργήθηκε μέσω της μεθόδου Διάχυσης Διαλυτών Διαφορετικής Πολικότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και σε pH 1.



Εικόνα 10: Φάσματα υπερέθρου για τον υποκαταστάτη PACCA(μαύρο) και για την ένωση Sm-PACCA (πορτοκαλί)



Εικόνα 11: Φάσματα υπερέθρου για τον υποκαταστάτη PACCA(μαύρο) και για την ένωση Sm-PACCA (πορτοκαλί) σε στοίχιση

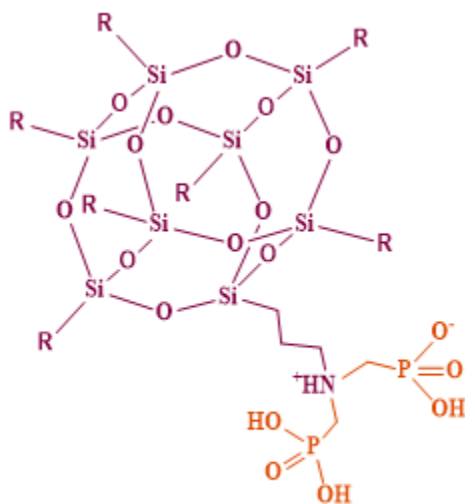
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΩΣ ΣΤΕΡΕΩΤΙΚΑ

3.1) Χημικά αντιδραστήρια, όργανα και υλικά

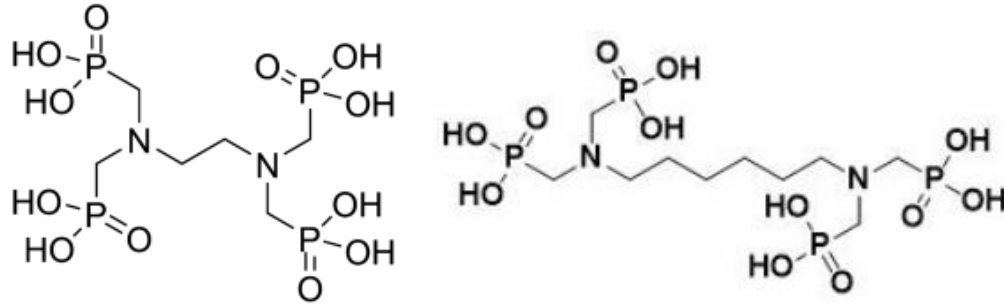
3.1.1 Χημικά αντιδραστήρια

MgCl₂·6H₂O 99%, CaCl₂·2H₂O 99%, SrCl₂·6H₂O 99%, BaCl₂·2H₂O 99%.

Για την ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα NaOH και H₂SO₄. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμα από τις εταιρίες Sigma Aldrich και Alfa Aesar. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο νερό από την εργαστηριακή στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης και οι υποκαταστάτες ήταν ο αμινοδεκαεξαφωσφονικός υποκαταστάτης PPOSS, ο Ethylenediaminetetra (EDTMP) και ο Hexamethylenediamine tetra (HDTMP).



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση αμινοδεκαεξαφωσφονικού υποκαταστάτη PPOSS



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση των EDTMP (αριστερά) και HDTMP (δεξιά)

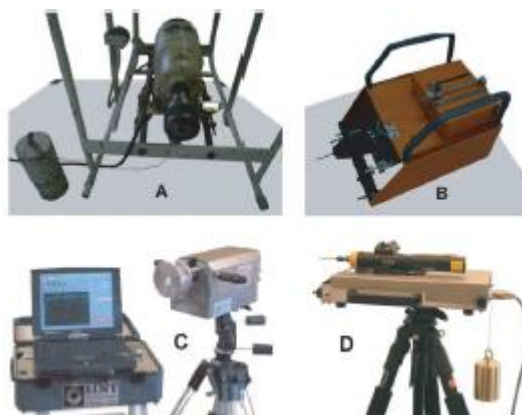
3.1.2 Όργανα και Υλικά

- Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν TwpH315i με ηλεκτρόδιο τύπου SeTix 41 electrode.
- Προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της αντοχής των δοκιμίων της γύψου σε Newton (N) χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης διάτρησης (DRMS) της εταιρίας Sint Technology (Ιταλία). Η συσκευή εξοπλίστηκε με τρυπάνι διαμέτρου 5 mm με περιστροφική ταχύτητα 600 rpm και ρυθμό διείδυσης 10 mm/min, ενώ το μέσο βάθος διάτρησης ήταν 50 mm.

3.2) Πειραματική Διαδικασία

Σύστημα μέτρησης αντίστασης στη διάτρηση (Drilling Resistance Measurement System, DRMS)

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του συστήματος μέτρησης αντοχής στη διάτρηση (Drilling Resistance Measuring System – DRMS) (Εικόνα 14), κατά την οποία μετράται η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να ανοίξει μία οπή στο κάθε δοκίμιο υπό σταθερή ταχύτητα περιστροφής και ρυθμό διείδυσης. Οι μετρήσεις για την απαιτούμενη δύναμη διάτρησης αποτελούν ακριβή ένδειξη για την αντοχή του κάθε δοκιμίου. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου DRMS, όπως είναι η μικρή διάρκεια κάθε μέτρησης η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο στο εργαστήριο όσο και σε εξωτερικούς χώρους, η ευαισθησία και η αξιοπιστία του συστήματος και το γεγονός ότι καταστρέφει σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με άλλες μεθόδους τα μετρούμενα δείγματα, την καθιστά κατάλληλη επιλογή για την συγκεκριμένη μελέτη.¹⁷



Εικόνα 14: Μηχανήματα DRMS από τη δεκαετία του '60 έως και σήμερα.¹⁷

Το μηχάνημα DRMS είναι εξοπλισμένο με δύο κινητήρες μεγάλης ακρίβειας. Ο κινητήρας διάτρησης είναι ικανός να διατηρεί τη σταθερή προκαθορισμένη ταχύτητα περιστροφής και ο κινητήρας βήματος εγγυάται το προκαθορισμένο ρυθμό διείσδυσης.¹⁸

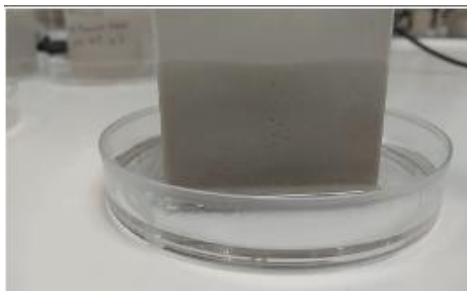
Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των φωσφονικών υποκαταστατών και των παραγώγων τους ως στερεωτικά χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια γύψου τα οποία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, με διαστάσεις 5 cm x 5 cm x 5 cm. (Εικόνα 15)



Εικόνα 15: Καλούπι σιλικόνης στο οποίο παρασκευάζονται τα τεχνητά δοκίμια γύψου

Τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε υδατικά διαλύματα υποκαταστάτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και pH, παρουσία ή μη μετάλλων. (Εικόνα 16) Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για μία εμβάπτιση, καθώς και για τρεις κύκλους εμβάπτισεων. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS σε όλα τα δοκίμια απουσία χημικών προσθέτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως control.

Πριν από κάθε μέτρηση με το DRMS, τα δοκίμια αφέθηκαν τουλάχιστον 7 ημέρες προκειμένου να ξηρανθούν.



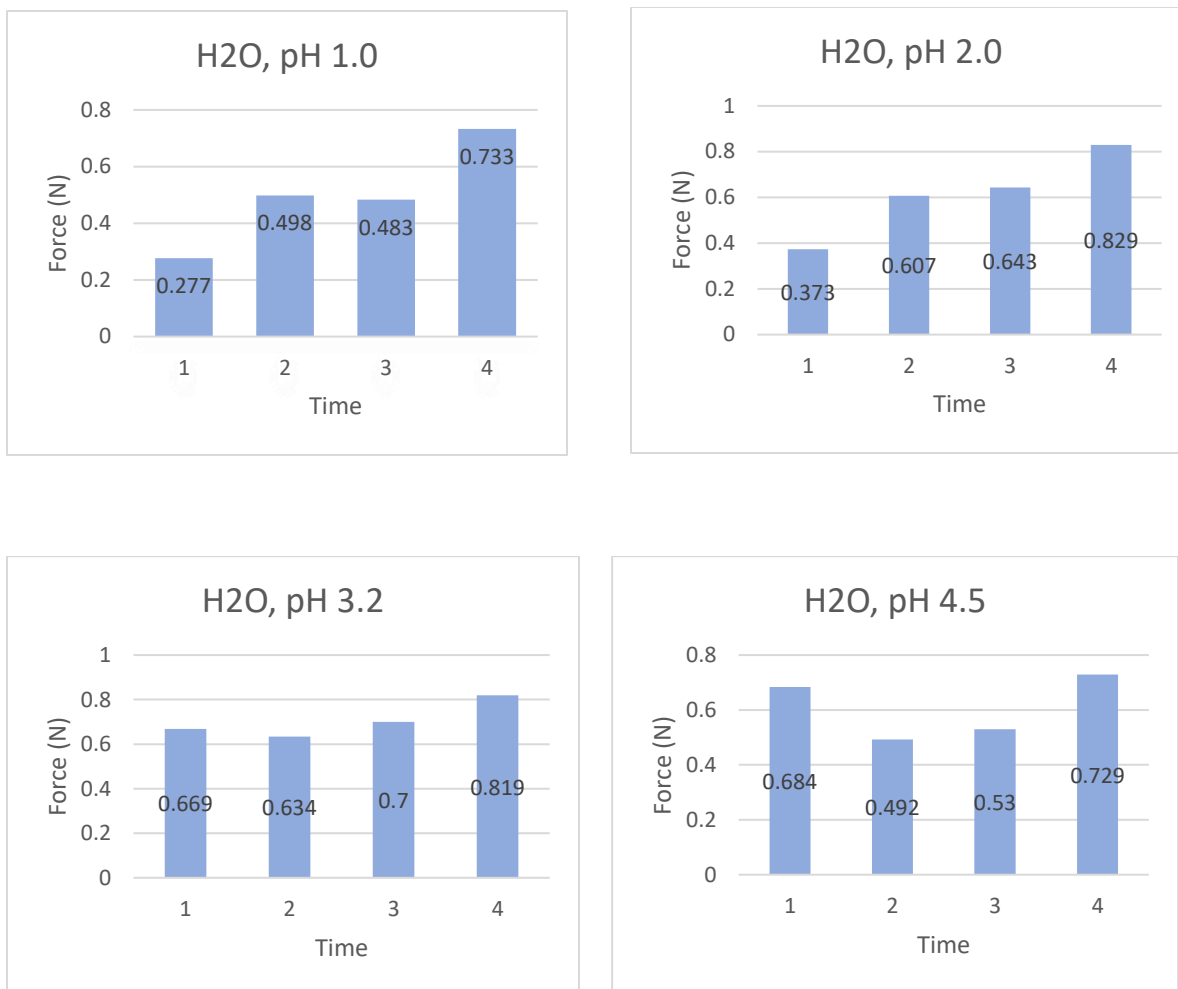
Εικόνα 16: Εμβάπτισης δοκίμιου σε υδατικά διαλύματα φωσφορικού υποκαταστάτη και μεταλλοφωσφορικών ενώσεων του υποκαταστάτη με αλκαλικές γαίες (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}).

3.3) Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα pH 1-4. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του “control”, απουσία στερεωτικού με την αποτελεσματικότητα του αμινοφωσφορικού υποκαταστάτη PPOSS και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 3 σετ μετρήσεων, για την 10^η ημέρα, τη 20^η ημέρα και τη 30^η ημέρα μετά την εμβάπτιση. Επίσης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σετ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σετ των μετρήσεων.

Πίνακας 7: Μετρήσεις για H₂O σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ενωση	H ₂ O, pH 1.0	H ₂ O, pH 2.0	H ₂ O, pH 3.2	H ₂ O, pH 4.5
10d	0.498	0.607	0.634	0.492
20d	0.483	0.643	0.700	0.530
30d	0.733	0.829	0.819	0.729
Control	0.277	0.373	0.669	0.684



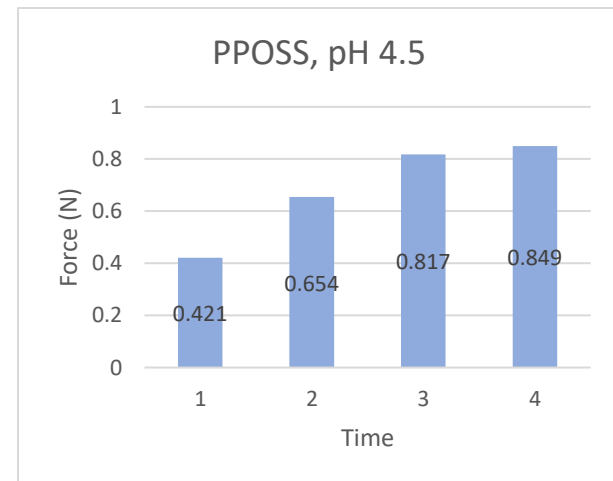
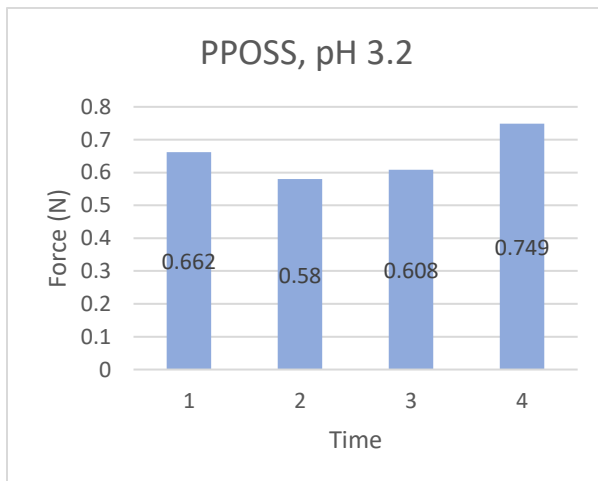
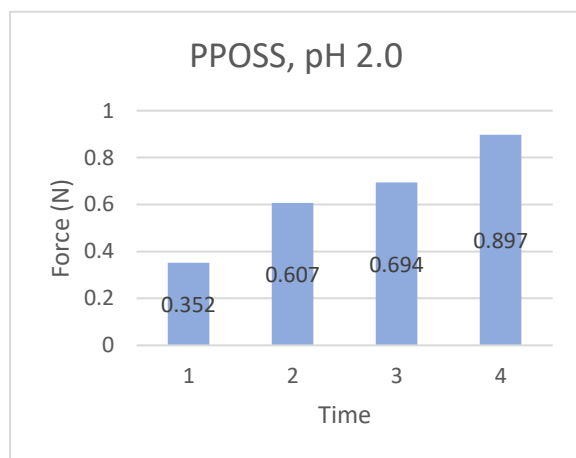
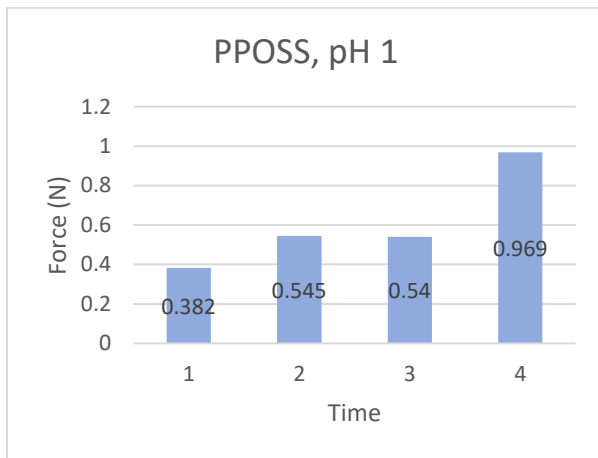
Εικόνα 17: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για control σε pH 1-4

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα PPOSS με pH 1-4. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του αμινοφωσφονικού υποκαταστάτη PPOSS και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 3 σετ μετρήσεων, για την 10^η ημέρα, τη 20^η ημέρα και τη 30^η ημέρα μετά την εμφάνιση. Επίσης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σετ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σετ των μετρήσεων.

Πίνακας 8: Μετρήσεις για PPOSS σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ενωση	PPOSS, pH 1.0	PPOSS, pH 2.0	PPOSS, pH 3.2	PPOSS, pH 4.5
--------------	---------------	---------------	---------------	---------------

10d	0.545	0.607	0.580	0.654
20d	0.540	0.694	0.608	0.817
30d	0.969	0.897	0.749	0.849
Control	0.382	0.352	0.662	0.421



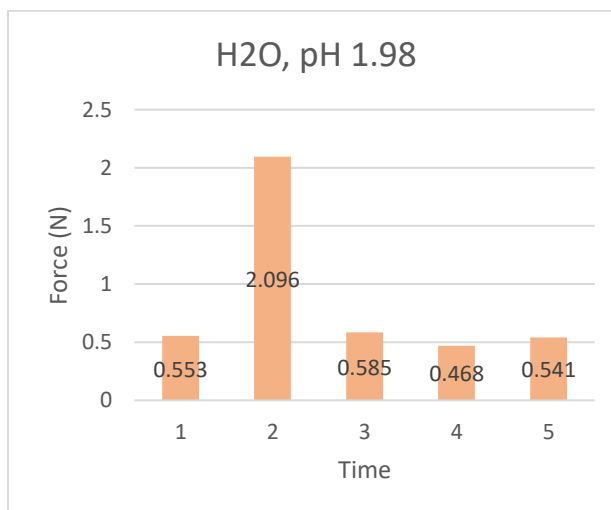
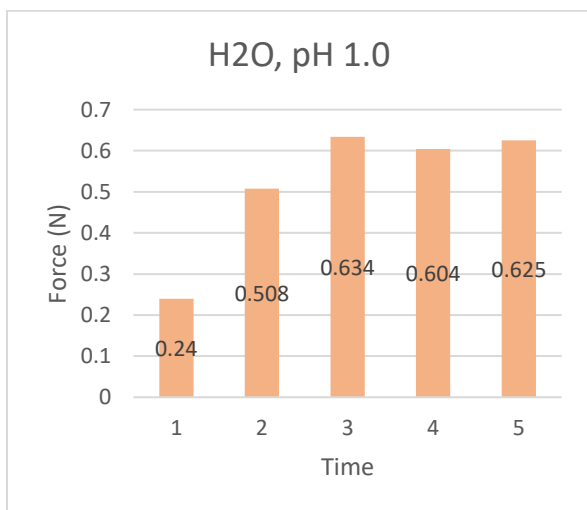
Εικόνα 18: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol PPOSS σε pH 1-4

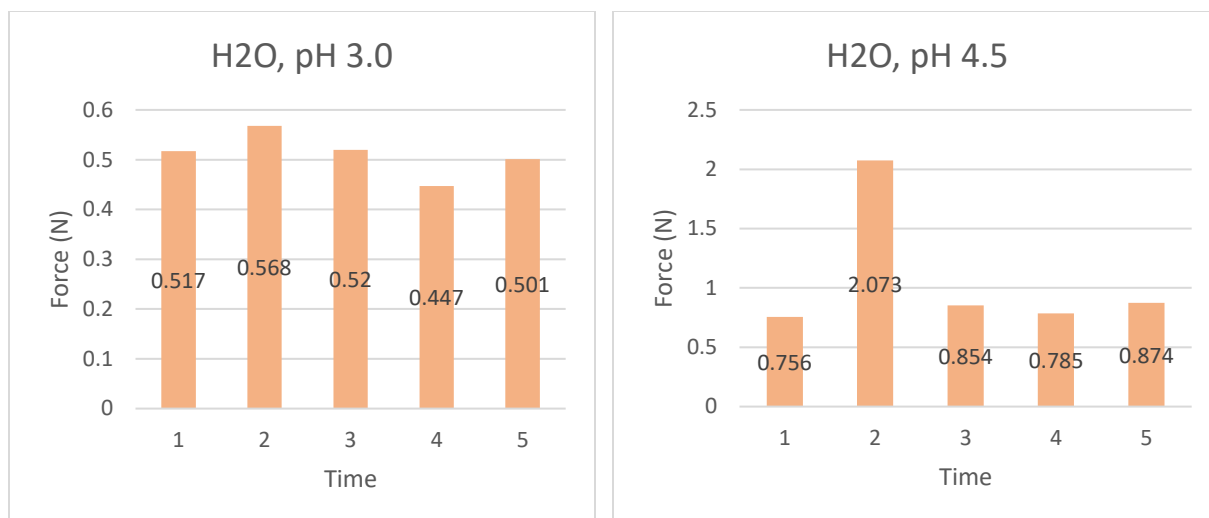
Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της επανάληψης, με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα pH 1-4. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να συγκριθεί η

αποτελεσματικότητα του “control”, απουσία στερεωτικού με την αποτελεσματικότητα του αμινοφωσφορικού υποκαταστάτη PPOSS και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 4 σετ μετρήσεων, για την 6^η ημέρα, τη 14^η ημέρα, την 21^η ημέρα και τη 30^η ημέρα μετά την εμφάνιση. Επίσης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σετ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σετ των μετρήσεων.

Πίνακας 9: Μετρήσεις για H₂O σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ενωση	H ₂ O, pH 1.0	H ₂ O, pH 1.98	H ₂ O, pH 3.0	H ₂ O, pH 4.5
6d	0.508	2.096	0.568	2.073
14d	0.634	0.585	0.520	0.854
21d	0.604	0.468	0.447	0.785
30d	0.625	0.541	0.501	0.874
Control	0.240	0.553	0.517	0.756



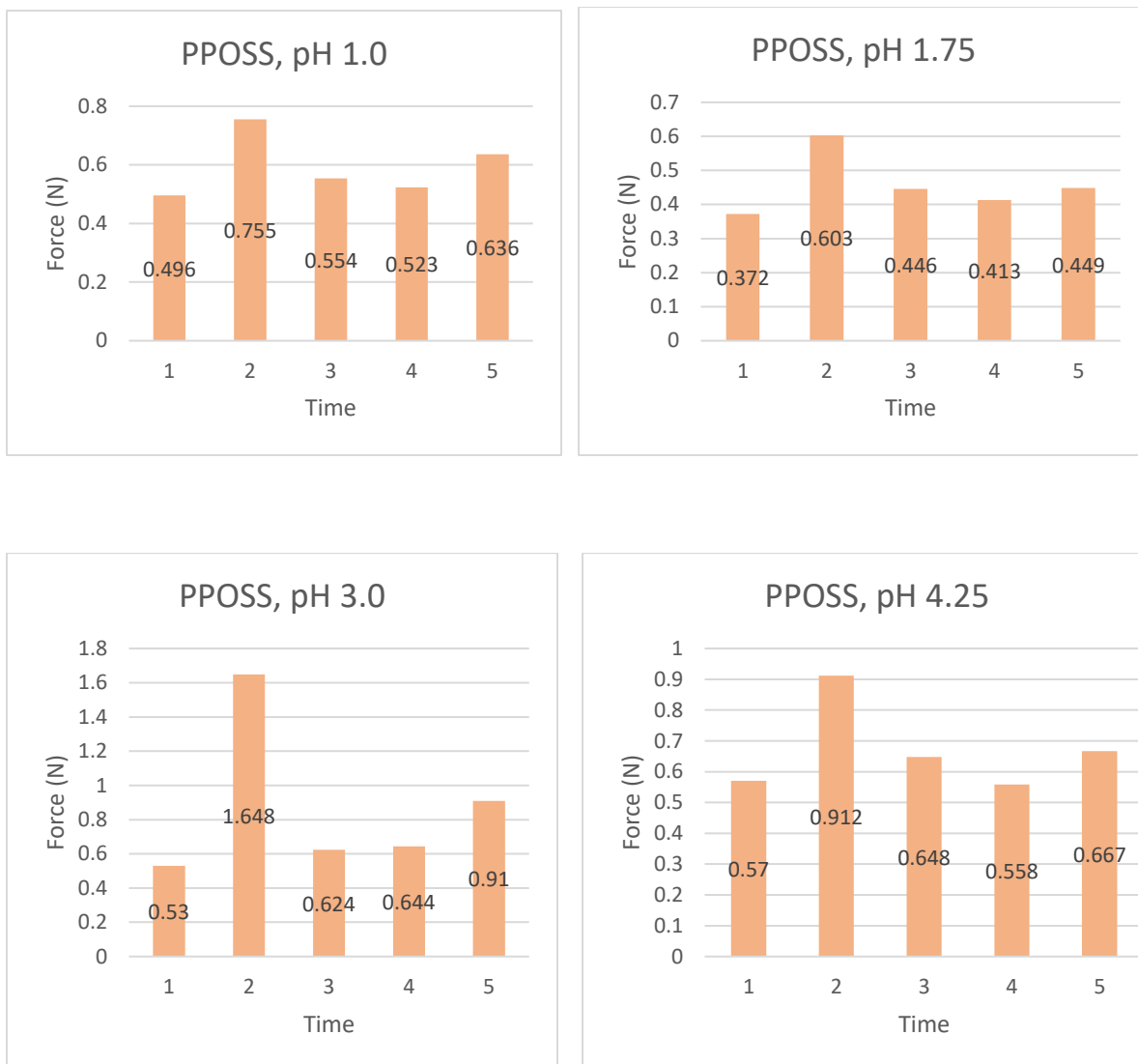


Εικόνα 19: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για control σε pH 1-4 (επανάληψη)

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι μετρήσεις της επανάληψης, με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα PPOSS με pH 1-4. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του αμινοφωσφορικού υποκαταστάτη PPOSS και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 4 σετ μετρήσεων, για την 6^η ημέρα, τη 14^η ημέρα, την 21^η ημέρα και τη 30^η ημέρα μετά την εμφύτευση. Επίσης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σετ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σετ των μετρήσεων.

Πίνακας 10: Μετρήσεις για PPOSS σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ένωση	PPOSS, pH 1.0	PPOSS, pH 1.75	PPOSS, pH 3.0	PPOSS pH 4.25
6d	0.755	0.603	1.648	0.912
14d	0.554	0.446	0.624	0.648
21d	0.523	0.413	0.644	0.558
30d	0.636	0.449	0.910	0.667
Control	0.496	0.372	0.530	0.570



Εικόνα 20: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol POSS σε pH 1-4 (επανάληψη)

Στον παρακάτω πίνακα (11) παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) αύξηση της απαιτούμενης δύναμης (F) για τα control και τα υδατικά διαλύματα φωσφορικού της πρώτης εμβάπτισης και της επανάληψης.

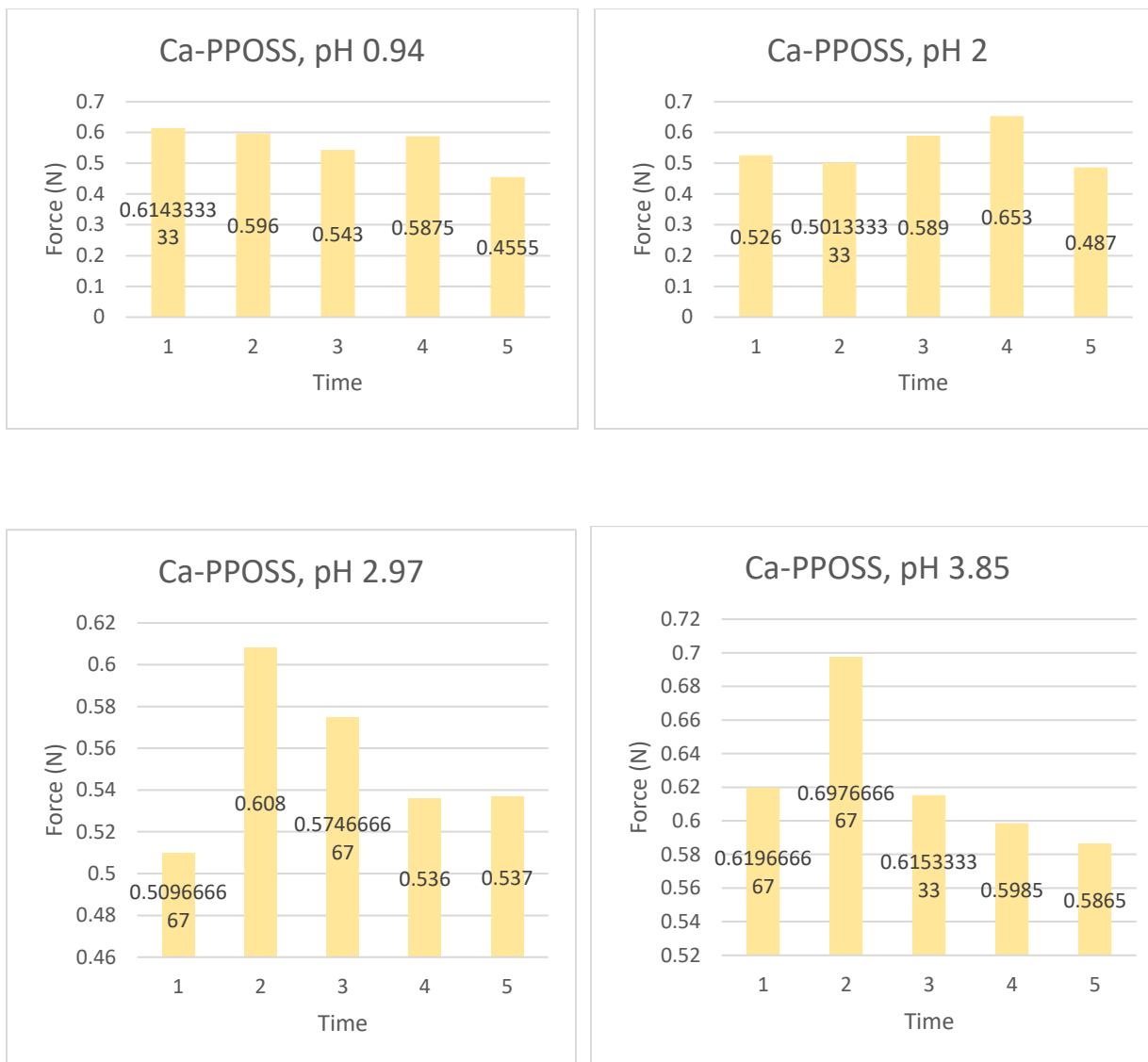
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά της απαιτούμενης δύναμης

Ένωση/Χρόνος	pH 1			pH 2			pH 3			pH 4		
	10d	20d	30d	10d	20d	30d	10d	20d	30d	10d	20d	30d
H ₂ O	80%	74%	165%	63%	72%	122%	5%	5%	22%	28%	23%	7%
PPOSS	43%	41%	154%	72%	97%	155%	12%	8%	13%	55%	94%	102%
H ₂ O(1)	112%	164%	152%	279%	6%	15%	10%	1%	14%	174%	13%	4%
PPOSS(1)	52%	12%	5%	62%	20%	11%	211%	18%	22%	60%	14%	2%

Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS για τις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις του αμινοδεκαεξαφωσφονικού υποκαταστάτη με τις αλκαλικές γαίες (Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ και Mg²⁺) σε pH 1-4, το οποίο ρυθμίστηκε με H₂SO₄ (το οποίο περιέχει το κοινό θεϊκό ανιόν με τη γύψο). Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 4 σετ μετρήσεων, για την 7η ημέρα, τη 14η ημέρα, την 21^η ημέρα και τη 30^η ημέρα μετά την εμφύτευση. Επίσης, για κάθε ένα σετ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον άξονα y κάθε διαγράμματος φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σετ των μετρήσεων.

Πίνακας 12: Μετρήσεις για Ca-PPOSS σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ένωση	Ca-PPOSS, pH 0.94	Ca-PPOSS, pH 2	Ca-PPOSS, pH 2.97	Ca-PPOSS, pH 3.85
7d	0.596	0.501	0.608	0.698
14d	0.543	0.589	0.575	0.615
21d	0.588	0.653	0.536	0.599
30d	0.456	0.487	0.537	0.587
Control	0.614	0.526	0.510	0.620

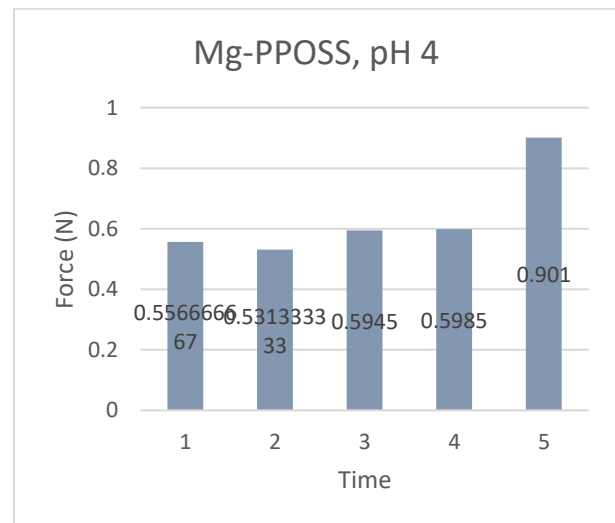
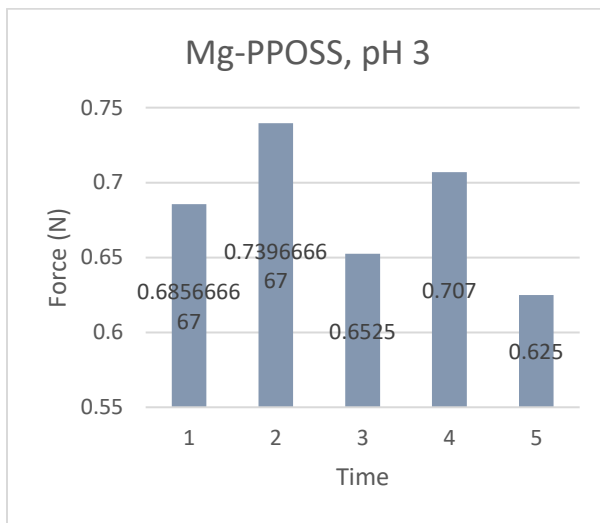
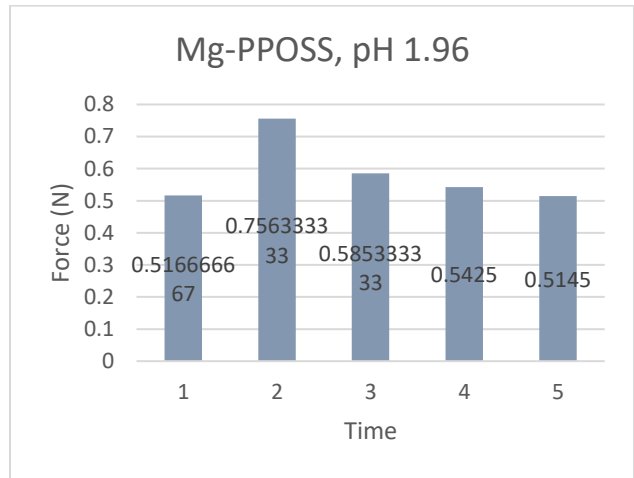
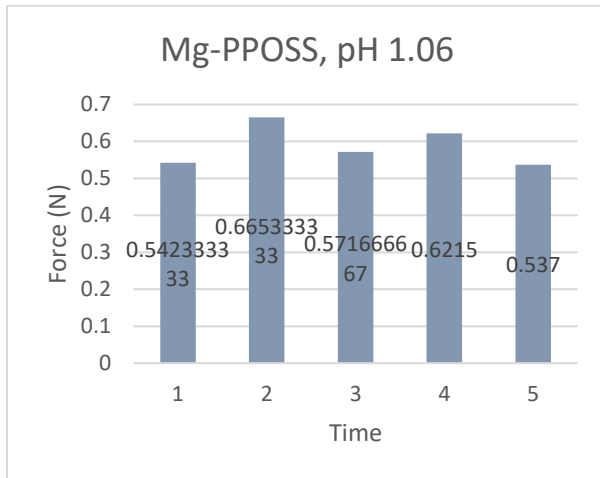


Εικόνα 21: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol Ca-PPOSS σε pH 1-4

Πίνακας 13: Μετρήσεις για Mg-PPOSS σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ενώση	Mg-PPOSS, pH 1.06	Mg-PPOSS, pH 1.96	Mg-PPOSS, pH 3	Mg-PPOSS, pH 4
7d	0.665	0.756	0.740	0.531

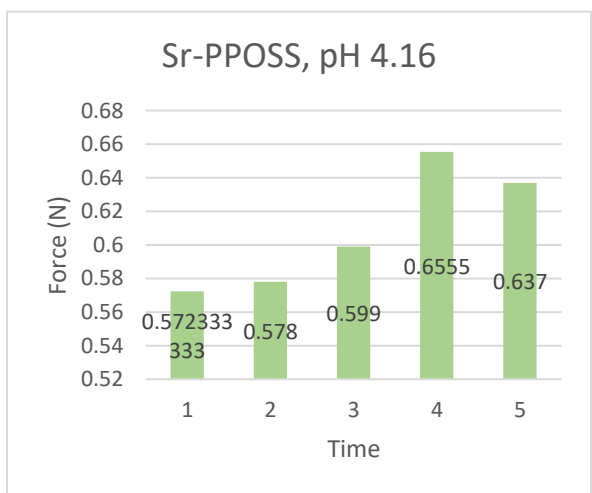
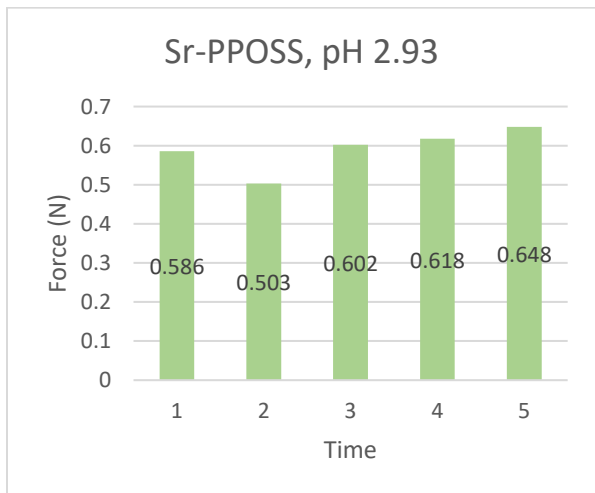
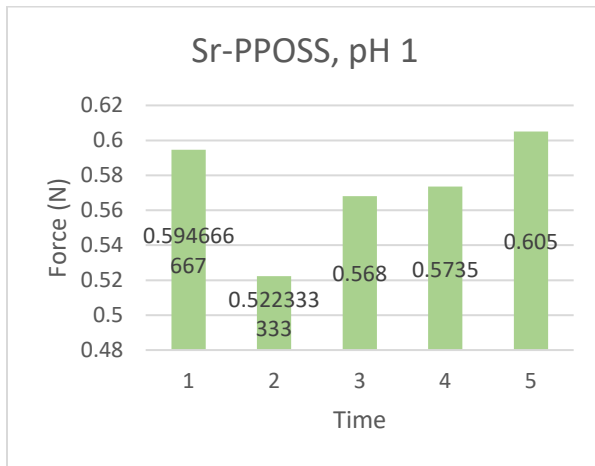
14d	0.572	0.585	0.653	0.595
21d	0.622	0.543	0.707	0.599
30d	0.537	0.515	0.625	0.901
Control	0.542	0.517	0.686	0.557



Εικόνα 22: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol Mg-PPOSS σε pH 1-4

Πίνακας 14: Μετρήσεις για Sr-PPOSS σε pH 1,2,3,4

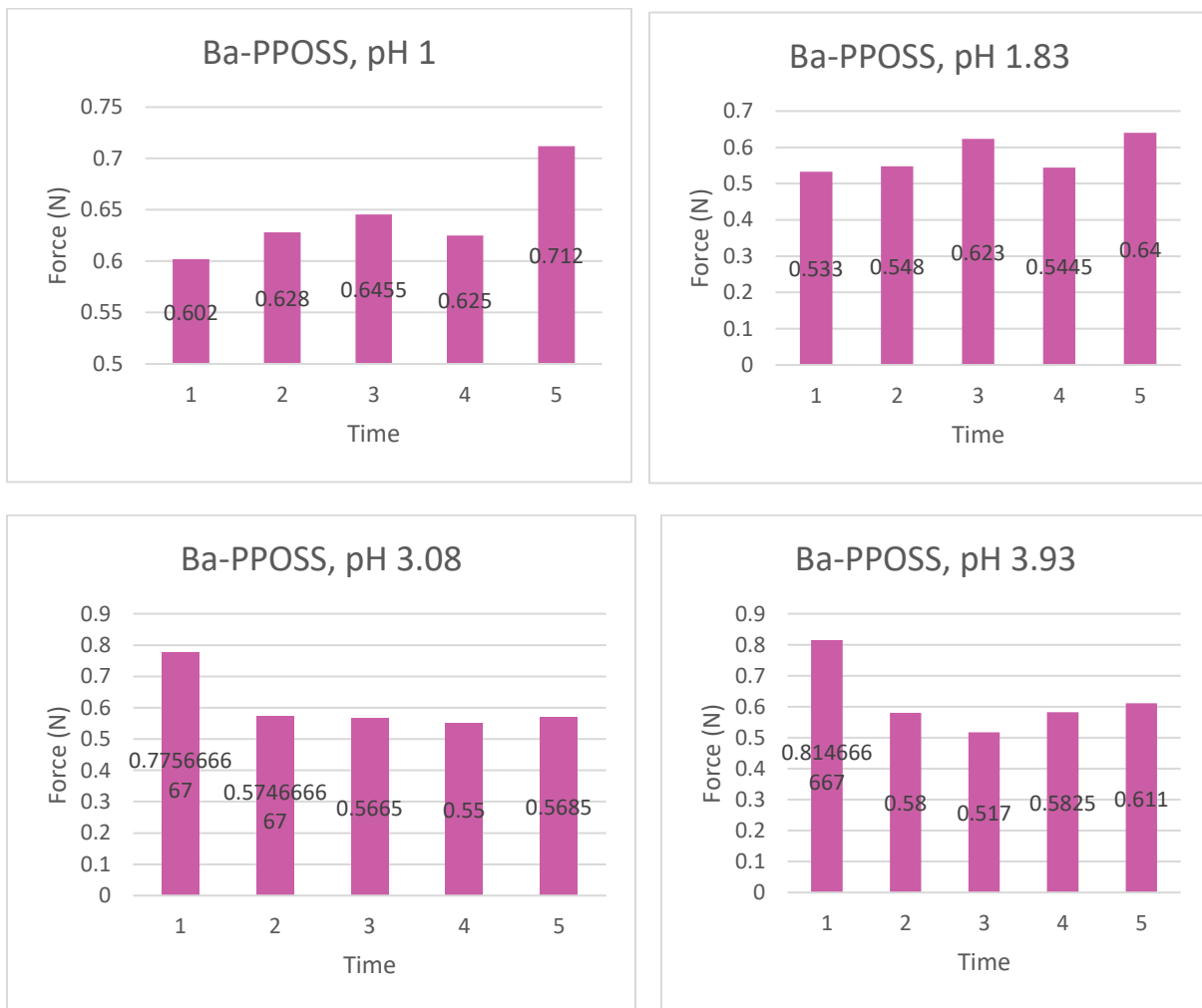
Χρόνος/Ενώση	Sr-PPOSS, pH 1	Sr-PPOSS, pH 2	Sr-PPOSS, pH 2.93	Sr-PPOSS, pH 4.16
7d	0.522	0.430	0.503	0.578
14d	0.568	0.431	0.602	0.599
21d	0.574	0.468	0.618	0.656
30d	0.605	0.531	0.648	0.637
Control	0.595	0.493	0.586	0.572



Εικόνα 23: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol Sr-PPOSS σε pH 1-4

Πίνακας 15: Μετρήσεις για Ba-PPOSS σε pH 1,2,3,4

Χρόνος/Ένωση	Ba-PPOSS, pH 1	Ba-PPOSS, pH 1.83	Ba-PPOSS, pH 3.08	Ba-PPOSS, pH 3.93
7d	0.628	0.548	0.575	0.580
14d	0.646	0.623	0.567	0.517
21d	0.625	0.545	0.550	0.583
30d	0.712	0.640	0.569	0.611
Control	0.602	0.533	0.776	0.815



Εικόνα 24: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 0.1 mmol Ba-PPOSS σε pH 1-4

Στους παρακάτω πίνακες και διαγράμματα γίνεται σύγκριση με την επι τοις εκατό (%) αύξηση της απαιτούμενης δύναμης (F) H₂O, PPOSS (1^η επανάληψη) και PPOSS με αλκαλικές γαίες.

Πίνακας 16: Ποσοστά αύξησης της απαιτούμενης δύναμης για pH 1,2

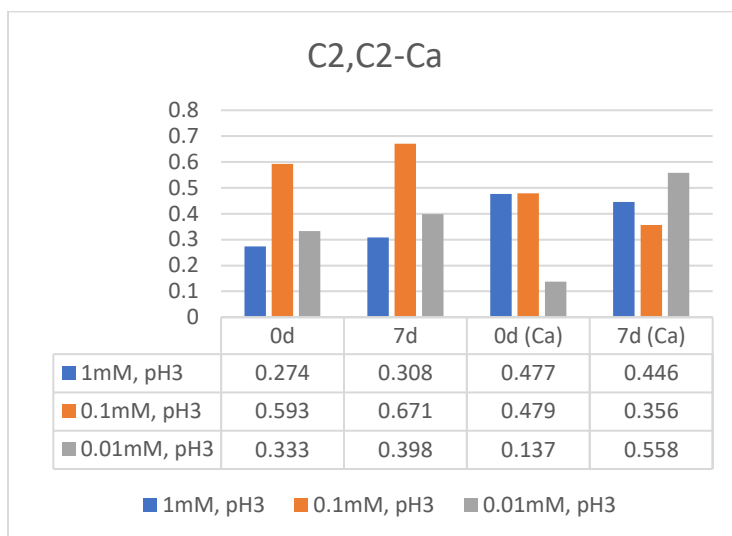
Ένωση/Χρόνος	pH 1				pH 2			
	7d	14d	21d	30d	7d	14d	21d	30d
H ₂ O	112%	164%	152%	160%	279%	6%	15%	2%
PPOSS	52%	12%	5%	28%	62%	20%	11%	21%
Mg-PPOSS	23%	5%	15%	1%	46%	13%	5%	0%
Ca-PPOSS	3%	12%	4%	26%	5%	12%	24%	7%
Sr-PPOSS	12%	4%	4%	2%	13%	13%	5%	8%
Ba-PPOSS	4%	7%	4%	18%	3%	17%	2%	20%

Πίνακας 17: Ποσοστά αύξησης της απαιτούμενης δύναμης για pH 3,4

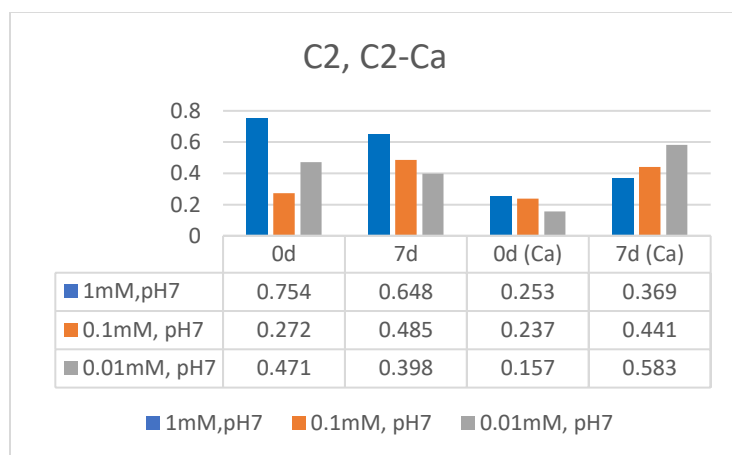
Ένωση/Χρόνος	pH 3				pH 4			
	7d	14d	21d	30d	7d	14d	21d	30d
H ₂ O	10%	1%	14%	3%	174%	1%	4%	16%
PPOSS	211%	18%	22%	72%	60%	14%	2%	17%
Mg-PPOSS	8%	5%	3%	9%	5%	7%	8%	62%
Ca-PPOSS	19%	13%	5%	5%	13%	1%	3%	5%
Sr-PPOSS	14%	3%	5%	11%	1%	5%	15%	11%
Ba-PPOSS	26%	27%	29%	27%	29%	37%	28%	25%

Στις εικόνες 25 και 26 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αναγράφονται οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα EDTMP (C2) και Ca-EDTMP, με pH 3 και 7 και σε συγκεντρώσεις 1, 0.1 και 0.01mM. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να

συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του φωσφορικού υποκαταστάτη EDTMP και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 2 σελ μετρήσεων πριν την εμφάνιση και την 7^η ημέρα μετά την εμφάνιση. Επίσης, για κάθε ένα σελ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σελ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σελ των μετρήσεων.



Εικόνα 25: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 1,0.1 και 0.01 mM EDTMP και Ca-EDTMP σε pH 3



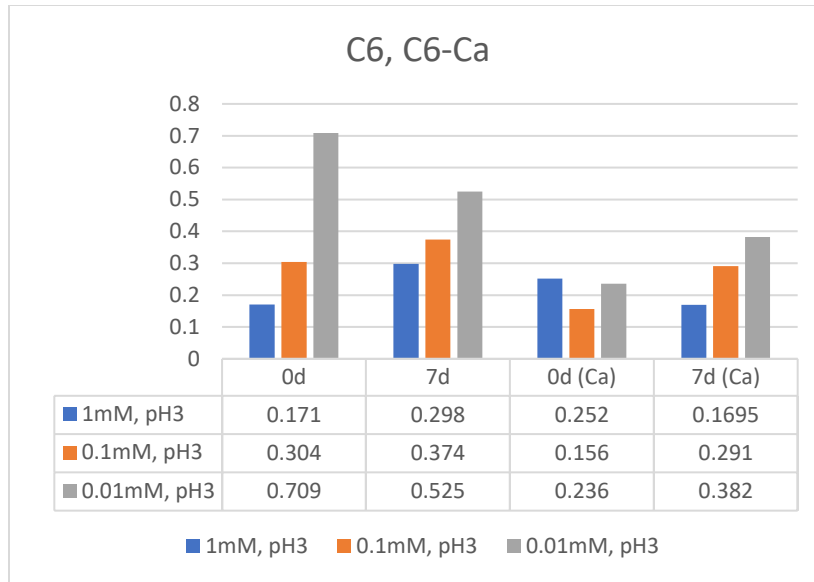
Εικόνα 26: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 1,0.1 και 0.01 mM EDTMP και Ca-EDTMP σε pH 7

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) αύξηση της απαιτούμενης δύναμης (F) για τα control και τα υδατικά διαλύματα EDTMP, Ca-EDTMP της πρώτης εμφάνισης.

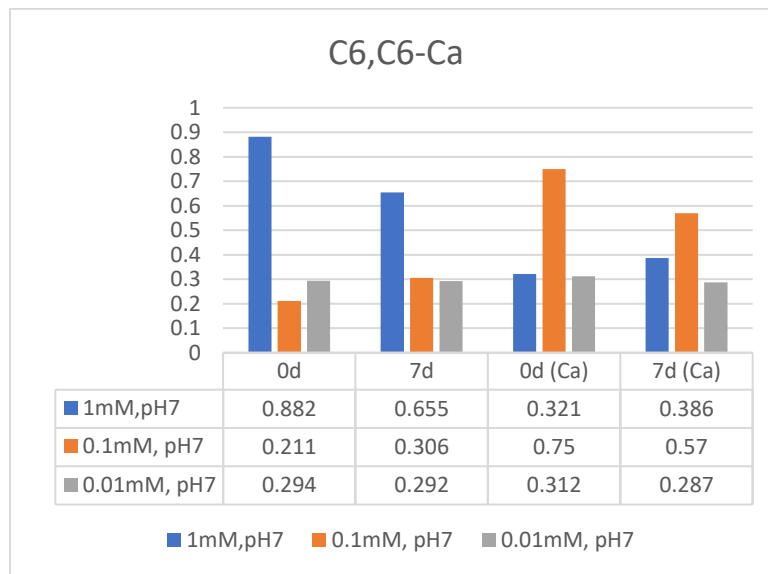
Πίνακας 18: Ποσοστά αύξησης της απαιτούμενης δύναμης για τον υποκαταστάτη EDTMP και τις

a%	EDTMP	Ca-EDTMP
1mM,pH7	14%	15%
0.1mM, pH7	78%	75%
0.01mM, pH7	15%	90%
1mM, pH3	12%	11%
0.1mM, pH3	13%	20%
0.01mM, pH3	19%	126%

Στις εικόνες 27 και 28 παρουσιάζονται τα διαγράμματα όπου αναγράφονται οι μετρήσεις με τη μέθοδο DRMS σε υδατικά διαλύματα HDTMP (C6) και Ca-HDTMP, με pH 3 και 7 και σε συγκεντρώσεις 1, 0.1 και 0.01mM. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του φωσφορικού υποκαταστάτη HDTMP και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφορικών ενώσεων. Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν 2 σερ μετρήσεων πριν την εμφάνιση και την 7^η ημέρα μετά την εμφάνιση. Επίσης, για κάθε ένα σερ μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν 3 οπές. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του κάθε σερ. Στον άξονα y φαίνεται η δύναμη F που απαιτείται για την κάθε οπή σε Newton και στον άξονα x είναι τα σερ των μετρήσεων.



Εικόνα 27: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 1,0.1 και 0.01 mM HDTMP και Ca-HDTMP σε pH 3



Εικόνα 28: Διαγράμματα μελέτης με τη μέθοδο DRMS για 1,0.1 και 0.01 mM HDTMP και Ca-HDTMP σε pH 7

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) αύξηση της απαιτούμενης δύναμης (F) για τα control και τα υδατικά διαλύματα HDTMP, Ca-HDTMP της πρώτης εμφάνισης.

Πίνακας 19: Ποσοστά αύξησης της απαιτούμενης δύναμης για τον υποκαταστάτη HDTMP και τις

a%	HDTMP	Ca-HDTMP
1mM,pH7	25%	20%
0.1mM, pH7	45%	24%
0.01mM, pH7	0.68%	8%
1mM, pH3	74%	33%
0.1mM, pH3	23%	86%
0.01mM, pH3	26%	62%

3.4) Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η συμπεριφορά των αμινοφωσφονικών υποκαταστατών PPOSS EDTMP και HDTMP, καθώς και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφονικών ενώσεών τους με αλκαλικές γαίες (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} και Sr^{2+}). Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά του υδατικού διαλύματος σε pH 1-4 ώστε να χρησιμοποιηθεί ως control. Η % αύξηση της δύναμης (F) που απαιτείται ώστε να διατηρηθεί το δοκίμιο προσέγγισε το 279 % στις 10 ημέρες μετά την εμφάνιση σε pH 2 . Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν η δύναμη F ακολουθούσε φθίνουσα και αύξουσα πορεία, χωρίς τα αποτελέσματα να είναι επαναλήψιμα.

Έπειτα, μελετήθηκε ο υποκαταστάτης PPOSS και οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις του. Για τον ελεύθερο υποκαταστάτη η μέγιστη αύξηση της δύναμης παρατηρήθηκε στα πειράματα της επανάληψης, για 0.1 mmol PPOSS, σε pH 3, την 7^η μέρα μετρήσεων. Το ποσοστό ήταν 211%. Ωστόσο, η δύναμη ακολουθούσε αύξουσα αλλά και φθίνουσα πορεία χωρίς να μπορεί να βγει κάποιο αξιόπιστο συμπέρασμα για την στερεωτική ικανότητα του υποκαταστάτη. Όσον αφορά τις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις του, το μέγιστο ποσοστό της δύναμης ήταν 46% της ένωσης Mg-PPOSS, για 0.1 mmol PPOSS, σε pH 3, την 7^η ημέρα μετρήσεων. Στις μεταλλοφωσφονικές ενώσεις του PPOSS τα ποσοστά των δυνάμεων με ελάχιστες εξαιρέσεις παρέμειναν σταθερά σε

σχετικά χαμηλά ποσοστά, καθ'όλη την διάρκεια των μετρήσεων, κάτι το οποίο δεν τις καθιστά ιδανικά στερεωτικά.

Στη συνέχεια εξετάστηκαν οι υποκαταστάτες EDTMP και HDTMP και οι μεταλλοφωσφονικές ενώσεις τους με ασβέστιο. Το μέγιστο ποσοστό της αύξησης της δύναμης παρουσιάστηκε στο EDTMP για την ένωση Ca-EDTMP σε συγκέντρωση 0.01 mM και pH 3. Το ποσοστό ήταν 126%. Τέλος, για το HDTMP το μέγιστο ποσοστό ήταν 86% και εμφανίστηκε στην ένωση Ca-HDTMP σε συγκέντρωση 0.1 mM, pH 3, την 7^η ημέρα μετρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η σύνθεση νέων μεταλλοφωσφονικών ενώσεων και η μελέτη της χημείας συναρμογής των υποκαταστατών με αλκαλικές γαίες (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} και Mg^{2+}) και ιόντα λανθανιδίων (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} και La^{3+}). Η σύνθεση έγινε μέσω υδροθερμικής αντίδρασης, καθώς και μέσω αργής εξάτμισης και διάχυσης διαλυτών σε θερμοκρασία δωματίου. Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε όξινα υδατικά διαλύματα pH από 0,5-5,5. Στη συνέχεια, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία υπερύθρου.

Επιπλέον, μελετήθηκε η συμπεριφορά των αμινοφωσφονικών υποκαταστατών PPOSS, EDTMP και HDTMP, καθώς και των αντίστοιχων μεταλλοφωσφονικών ενώσεών τους με αλκαλικές γαίες (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} και Mg^{2+}), με τη βοήθεια της μεθόδου DRMS. Τα βέλτιστα αποτελέσματα εμφανίστηκαν για τον ελεύθερο υποκαταστάτη PPOSS με ποσοστό αύξησης της απαιτούμενης δύναμης ίσο με 211% σε συγκέντρωση 0.1mmol PPOSS και 3, αλλά και για την μεταλλοφωσφονική ένωση Ca-EDTMP σε συγκέντρωση 0,01mM και pH 3. Παρ'όλα αυτά, τα αποτελέσματα του PPOSS δεν εμφάνισαν την επιθυμητή επαναληψιμότητα ή την σταθεροποίηση του ποσοστού κατά την διάρκεια των μετρήσεων, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλο στερεωτικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1: Goura, J. and Chandrasekhar, V., Abstract: Molecular Metal Phosphonates. ChemInform, **2015**, 46(38), pp.2-8.
- 2: Costantino, F. and Taddei, M.. Metal Phosphonates and Phosphinates, **2020**, MDPI AG.
- 3: J. Zon , P. Garczarek, M. Bialek, Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, ROY SOC CH ,**2012** ,6, 170-191.
- 4: K.D. Demadis, N. Stavgianoudaki in Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, Abraam Clearfield and Konstantinos Demadis Editors, The Royal Society of Chemistry, London, **2012**, Chapter 14, pp 438-492.
- 5: G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker and J. Beckmann, Metal-organic solids derived from arylphosphonic acids, COORDIN CHEM REV, **2018**, 369, 105-122.
- 6: Ana D.G. Firmino, Flávio Figueira, João P.C. Tomé, Filipe A. Almeida Paz, João Rocha Metal Organic Frameworks assembled from tetraphosphonic ligands and lanthanides, ELSEVIER, **2018**, 355, 133–149.
- 7: John A. Groves, Nicholas F. Stephens, Paul A. Wright, Philip Lightfoot, Novel open-framework architectures in lanthanide phosphonates, ELSEVIER, **2006**, 397–403 .
- 8: Christian Serre, Norbert Stock, Thomas Bein, and Gerard Ferey, Synthesis and Characterization of a New Three-Dimensional Lanthanide Carboxyphosphonate: $\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_7[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$, Inorganic Chemistry, **2004**, 43, 3159-3163.
- 9: S.J.I. Shearan, N. Stock, F. Emmerling, J. Demel, P. A. Wright, K. D. Demadis, M. Vassaki, F. Costantino, R. Vivani, S. Sallard, I. R. Salcedo , A. Cabeza and M. Taddei, New Directions in Metal Phosphonate and Phosphinate Chemistry, CRYSTALS, **2019**, 9, 33-68.

10: A. Clearfield, The Early History and Growth of Metal Phosphonate Chemistry, ROY SOC CH, **2012**, 1, 1-44.

11: S. S. Bao, M. F. Qin and L. M. Zheng, Metal phosphonates incorporating metalloligands: assembly, structures and properties, CHEM. COMMUN, **2020**, 56, 12090-12108.

12: Y.P. Zhu, Z.Y. Yuan and H.N. Alshareef, New Opportunities for Functional Materials from Metal Phosphonates, ACS MATER LETT, **2020**, 2, 582-594.

13: J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity, COORDIN CHEM REV, **2012**, 256, 105-124.

14: C. A. Price, Stone Conservation: An Overview of Current Research, **1996**, CA: Getty Conservation Institute.

15: E. Garrod, Stone Consolidation, **2001**, 1-4.

16: R. Snethlage, E. Wendler, Chemical Compounds for Conservation of Natural Stone.

17: M. Pamplona, M. Kocher, R. Snethlage, L. Aires Barros, Z. dt. Ges. Geowiss, **2007**, 158, 665-676.

18: J. Delgado Rodrigues, A. Ferreira Pinto, D. Costa, Int. J. Cultural Heritage, **2002**, 3, 117-125.