



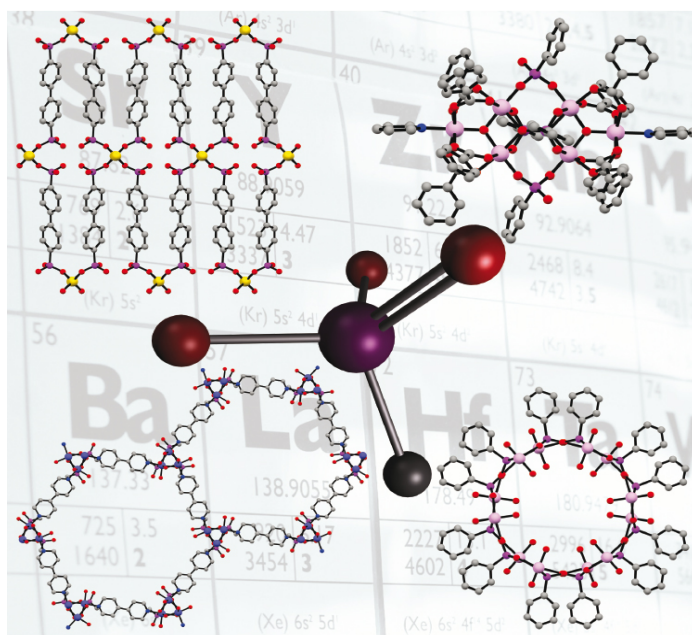
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΔΟΜΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ
ΔΙΣΘΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ *in*
vitro.**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΑΥΤΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2016

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Κ. ΔΗΜΑΔΗΣ

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική ερευνητική εργασία με θέμα: «Δομική χημεία μεταλλοφωσφονικών υβριδικών υλικών με δισθενή μεταλλικά ιόντα σε εργαστηριακές συνθήκες in vitro», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του τμήματος Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών και Πανεπιστημίου Κρήτης.

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας. Αρχικά, θα ήθελα να απευθύνω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα αυτής της μελέτης, κ. Δημάδη Κωνσταντίνο, όχι μόνο για την ανάθεση του θέματος, αλλά και για τη συνεχή καθοδήγηση και τις ουσιώδεις συμβουλές, που μου παρείχε σε όλο αυτό το διάστημα καθώς και για τις εύστοχες επισημάνσεις του και την επιστημονική του γνώση. Η πραγματοποίηση της παρούσας μελέτης θα ήταν αδύνατη χωρίς την υποστήριξη και τη συμβολή του, κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην συνάδελφο και φίλη μου Μποσιώλη Αικατερίνη, για τη βοήθεια και την ανεκτίμητη συνεισφορά της στη διευθέτηση της διπλωματικής μου εργασίας, σε επίπεδο συγγραφής της. Οι χρήσιμες και καθοριστικές συμβουλές της υπήρξαν πολύτιμες.. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη συνεργασία και τη δημιουργία ευχάριστου περιβάλλοντος στο χώρο του εργαστηρίου. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και ειδικότερα , την μητέρα μου, που με στηρίζει καθημερινά όλα αυτά τα χρόνια, με υπομονή και θετική σκέψη για την εκπλήρωση των στόχων μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πλατή Ιωάννη, Αναπληρωτή καθηγητή Μαθηματικών στο τμήμα μαθηματικών του Πανεπιστημίου Κρήτης και την φίλη μου Καφιέρη Μαρία, ψυχολόγο και ψυχοθεραπεύτρια, που με την ενθάρρυνση τους , την ενσυναίσθηση τους και και με την αυθεντική και ανθρώπινη στάση τους με υποστήριξαν και με ώθησαν να εκπληρώσω τον στόχο μου .

Ραυτοπούλου Γεωργία

Ηράκλειο,2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT	8
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1.Γενικά.....	9
1.2.Ιδιότητες φωσφονικών οξέων.....	9
1.3. Μεταλλοφωσφονικά υλικά.....	13
1.4. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία.....	14
1.5. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην ιατρική ²⁵	16
1.6. ΧΗΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bipy)- φαινανθρολίνη (phen)).....	18
1.7. 2-Υδροξυφωσφονοοξικό οξύ - 2-Hydroxyphosphonocarboxylic acid (HPAA).....	21
1.8. Μη αζωτούχα δι-φωσφονικά οξέα Αιθυλο-δι-φωσφονικό οξύ και Μεθυλο-δι-φωσφονικό οξύ Ethylene-bis- phosphonate (eth2pho) and methyl bis-phosphonate (meth2pho).....	21
1.9 Αζωτούχα δι-φωσφονικά οξέα (4-αμινο-1-υδροξυ-1-φωσφονο-βουτυλο)φωσφονικό οξύ – αλεδρονικό οξύ (ALE)-aledronic acid και (3-αμινο-1-υδροξυπροπαν-1,1διωλ)δι-(φωσφονικό οξύ)- παμιδρονικό οξύ (PAM)-ramidronic acid.....	22
1.10. Καρβοξυλο-αιθυλο-φωσφονικό οξύ (CEPA) Carboxyl-ethyl-phosphonic acid.....	23
1.11. DTPMPA και ΒΗΜΤΡΜΡΑ.....	23
1.11.1.Διαίθυλο τριάμινο μεθυλενοφωσφονικό (DTPMPA) Polyamino phosphonic acid based on Bis-hexamethylene triamine.....	25
1.11.2.Εξαμέθυλο τριάμινο πεντα μεθυλενό φωσφονικό (ΒΗΜΤΡΜΡΑ) Bis(hexamethylenetriaminopenta(methylenephosphonic acid)).....	25
2. ΥΠΟΘΕΣΗ & ΣΤΟΧΟΣ.....	26
3. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ.....	27
3.1 ΠΡΟΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....	27
3.1.1 Προσδιορισμός πυκνότητας D2090.....	27
3.1.2 Προσδιορισμός πυκνότητας D2066.....	27
3.1.3 Προετοιμασία stock διαλυμάτων μετάλλων.....	27
3.1.4 Παρασκευή stock διαλυμάτων NaOH και HCl.....	27
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	29

3.3.ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ.....	29
3.3.Εισαγωγή.....	29
3.3.1 Σύνθεση με D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29
3.3.2 Σύνθεση με D2066 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
3.3.3 Σύνθεση με D2090και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
3.3.4 Σύνθεση με D2090και $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45
3.3.5 Σύνθεση με D2090και $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
3.3.6 Σύνθεση με D2090και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51
3.3.7 Σύνθεση με D2090και $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53
3.4.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ.....	55
3.4.1.Εισαγωγή.....	55
3.4.2.Χαρακτηρισμός του Mg –D2090	58
3.4.3.Χαρακτηρισμός του Mg –D2090	60
3.4.4.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	62
3.4.5.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	64
3.4.6.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	65
3.4.7.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	67
3.4.8.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	69
3.4.9.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	71
3.4.10.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090.....	73
3.4.11.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	75
3.4.12.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090	77
3.4.13.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090	79
3.4.14.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090.....	81
3.4.15.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090	83
3.4.16.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090.....	85
3.4.17.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090	87
3.4.18.Χαρακτηρισμός του Sr–D2090.....	89
3.4.19.Χαρακτηρισμός του Ba–D2090	91
3.4.20.Χαρακτηρισμός του Ca–D2090	93
3.4.21.Χαρακτηρισμός του Ca–D2090	95
3.4.22.Χαρακτηρισμός του Ce–D2090	97

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	100
5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	102
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι πλέον γνωστό, ότι η χρήση των φωσφονικών οξέων στην χημεία, την βιομηχανία , αλλά και την ιατρική έχει εξαπλωθεί.. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιούνται πειράματα παγκοσμίως ώστε να βρεθούν νέες δομές και να μελετηθούν οι ιδιότητές τους αλλά και οι εφαρμογές τους. Η παρούσα διπλωματική έρευνα μελετά την σύνθεση συμπλόκων συναρμογής υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων : την περιεκτικότητα των αντιδραστηρίων , την σειρά προσθήκης τους, της ποσότητας του νερού που χρησιμοποιείται, της τιμής του pH , αλλά και της μεθόδου εξάτμισης. Παρασκευάστηκαν δείγματα φωσφονικών οξέων με δισθενή μέταλλα και ρυθμίστηκε το pH τους. Τα διαλύματα αφήνονται να εξατμιστούν από ώρες έως ημέρες , ανάλογα με την μέθοδο εξάτμισης που χρησιμοποιείται. Στη συνέχεια απομονώνονται τα υλικά προς περαιτέρω παρατήρηση με χρήση IR.

ABSTRACT

It is now known that the use of phosphoric acids in chemistry, industry, and medicine is widely spread. Therefore, experiments have been carried out worldwide in order to discover new structures and study their properties and their applications. The present diplomatic study examines the splicing complexes composition under the influence of various parameters: the concentration of the reactants, their order of addition, the quantity of water used, the value of pH, as well as the evaporation method. Samples were prepared: phosphonate materials with divalent metals and their pH was adjusted. The solutions were allowed to evaporate from hours to days, depending on the vaporization method used. Then, the materials were isolated to further observation using IR method.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.Γενικά

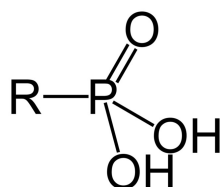
Τα τελευταία χρόνια τα πεδία της υπερμοριακής χημείας, του σχεδιασμού κρυστάλλων και της χημείας υλικών έχουν γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δομών μίας, δυο και τριών διαστάσεων (1D, 2D, και 3D) έχει γνωρίσει ραγδαία ανάπτυξη, ενώ οι ενώσεις συναρμογής και πιο συγκεκριμένα ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από μεταλλικά ιόντα που λειτουργούν ως σύνδεσμοι και υποκαταστάτες που λειτουργούν ως γέφυρες, αποτελούν τα πολυμερή συναρμογής (coordination polymers)²⁷.

Ο συνδυασμός των μεταλλικών ιόντων με πολυλειτουργικούς υποκαταστάτες δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης πληθώρας ανόργανων – οργανικών υβριδικών υλικών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την δομή αυτών των υλικών είναι πολλοί: η φύση του μεταλλικού κέντρου, η οξειδωτική του κατάσταση, ο αριθμός συναρμογής, η φύση και ο αριθμός των λειτουργικών ομάδων του υποκαταστάτη καθώς και οι συνθήκες υπό τις οποίες παρασκευάζονται (θερμοκρασία, διαλύτης, πίεση, pH κτλ).

Τα φωσφονικά οξέα (με πολλαπλές ομάδες φωσφονικών ή μεικτές ομάδες φωσφονικών/καρβοξυλικών και φωσφονικών/σουλφονικών) χρησιμοποιούνται στην υπερμοριακή και σε τεχνολογικά/βιομηχανικά πεδία όπως στην χημική επεξεργασία νερού²⁸, εξόρυξη πετρελαίου²⁹, επεξεργασία ορυκτών³⁰, αντιδιαβρωτικό έλεγχο³¹, συμπλοκοποίηση και απομάκρυνση μετάλλικών ιόντων³² (ιδιαίτερα για τοξικά μέταλλα) αλλά και σε ιατρικές εφαρμογές όπως στην ενζυμική παρεμπόδιση¹⁸, αντικαρκινικά φάρμακα²⁵ και θεραπείες κατά των ασθενειών εναπόθεσης ασβεστίου²⁵.

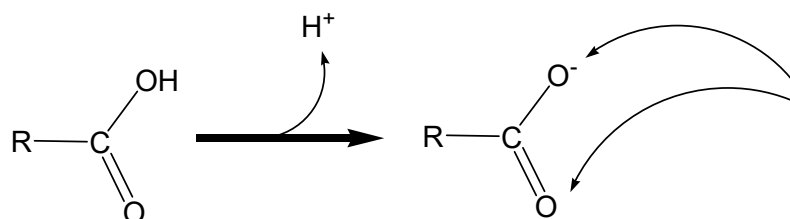
1.2. Ιδιότητες φωσφονικών οξέων

Τα φωσφονικά οξέα είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον μία φορά την χαρακτηριστική ομάδα $-PO_3H_2$ με απευθείας δεσμό φωσφόρου άνθρακα, σε αντίθεση με τους φωσφορικούς εστέρες που περιέχουν την ομάδα P-O-C αλλά δεν συγκαταλέγονται στους φωσφονικούς υποκαταστάτες. Ο γενικός μοριακός τους τύπος είναι R- PO_3H_2 όπου R μια αλκυλομάδα ή αρυλομάδα.

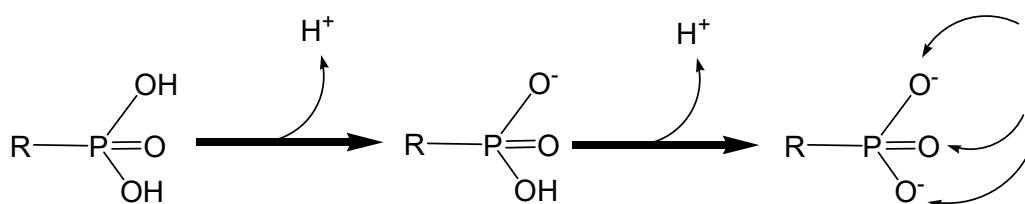


Φωσφονικό οξύ

Ένα μονοφωσφονικό οξύ αναπαρίσταται ως $\text{R-PO}_2\text{H}_3$, και ο ομοιοπολικός δεσμός P-C καθιστά τις ενώσεις αυτές ανθεκτικές στη χημική και θερμική διάσπαση. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση του pH¹⁹ θα επιφέρει μονοαποπρωτονίωση της φωσφονικής ομάδας ($-\text{PO}_3\text{H}^-$) ή ακόμα και απομάκρυνση και των δύο πρωτονίων της ($-\text{PO}_3^{2-}$).



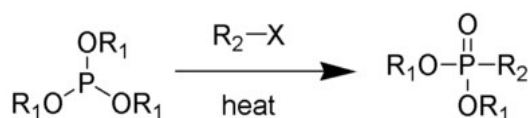
Υποκαταστάτες με βάση την καρβοξυλική ομάδα



Υποκαταστάτες με βάση την φωσφονική ομάδα

Σημεία πρόδρασης μεταλλικών ιόντων

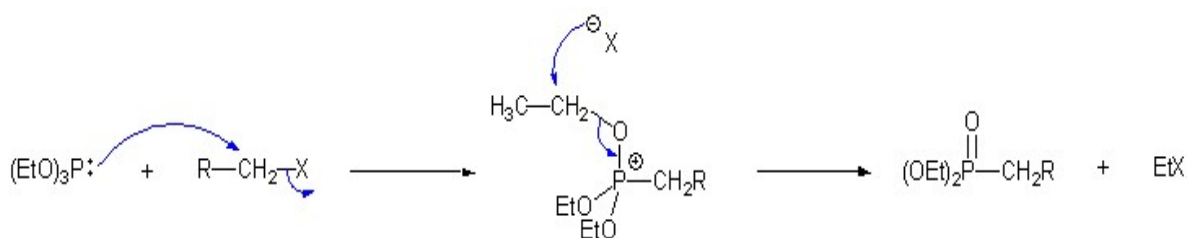
Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων, έγινε δυνατή με μία αντίδραση τύπου Arbuzov στην οποία χρησιμοποιούνται βρώμο- ή ίωδο- παράγωγα :



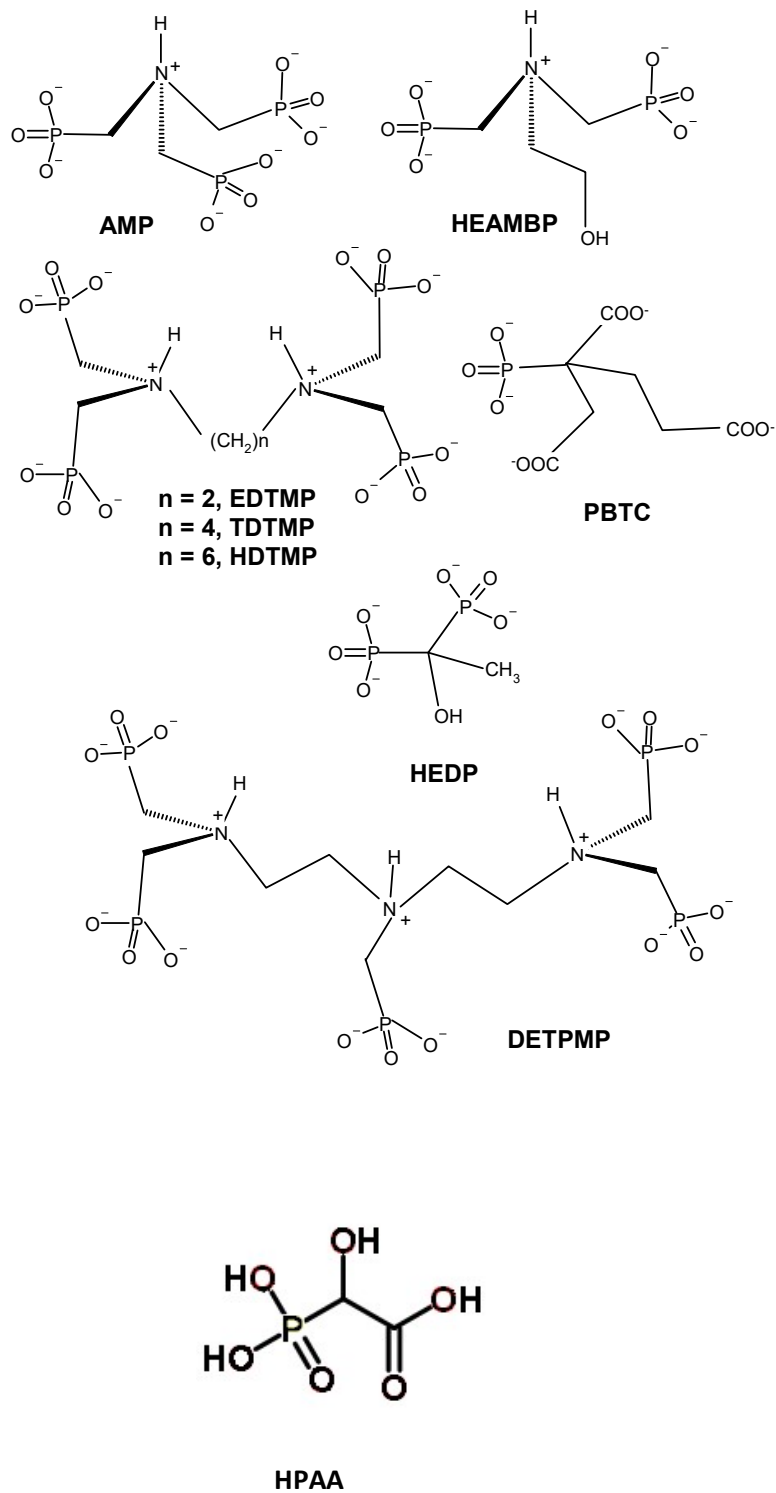
Απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 150-200 °C, εξαρτώμενες από την ομάδα R'. Όπως φαίνεται και παρακάτω η αντίδραση ξεκινά με μια S_N2 αντίδραση μεταξύ ενός πυρηνόφιλου φωσφορώδους άλατος και ενός αλκυλαλογονιδίου. Η αντίδραση αυτή δίνει ένα phosphonium το οποίο αποτελεί και το ενδιάμεσο της ολικής αντίδρασης. Στη συνέχεια το ελεύθερο ανιόν του αλογόνου αντιδρά μέσω μιας δεύτερης αντίδρασης S_N2 με το phosphonium δίνοντας μας το επιθυμητό φωσφονικό κ ένα αλκυλαλογονίδιο.

Όταν το ενδιάμεσο phosphonium που παράγεται είναι χειρόμορφο τότε η υποκατάσταση του αλογόνου πραγματοποιείται με αναστροφή της διάταξης του μορίου όπως εξάλλου αναμένεται για αντιδράσεις S_N2.

Η πραγματοποίηση της αντίδρασης γίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 150 – 200 °C , παράγοντας που εξαρτάται από την ομάδα R.



Η αντίδραση ολοκληρώνεται με την υδρόλυση του εστέρα με υδροχλωρικό οξύ. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται μερικές αντιπροσωπευτικές δομές φωσφονικών οξέων.



Σχήμα 1.2.α :Αντιπροσωπευτικές δομές φωσφονικών οξέων. Οι συντομεύσεις έχουν ως εξής: PBTC 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, HEDP 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, AMP amino-tris-(methylene-phosphonic acid), HEAMP 2-hydroxyethyl-amino-bis(methylenephosphonic acid), HPAA hydroxyphosphono acetic acid, EDTMP ethylenediamine-tetrakis(methylene-phosphonic acid), TDTMP

tetramethylenediaminetetrakis(methylene-phosphonic acid), HDTMP hexamethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid) DETPMP diethylenetriamine-pentakis(methylenephosphonic acid).

Είναι λοιπόν προφανές πως οι φωσφονικές ομάδες μπορούν να συνυπάρχουν και με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο όπως για παράδειγμα, καρβοξυλική, υδροξύλιο, σουλφονική ή αμίνη με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων σημείων συναρμογής υποκαταστάτη μετάλλου. Θα μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε ως πιο ενδιαφέρουσα κατηγορία φωσφονικών τα αμινοφωσφονικά οξέα, στον οποίων την ανθρακική αλυσίδα περιέχονται ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου $[RN(CH_2PO_3H_2)_2]$. Η κατηγορία αυτή των πολυφωσφονικών οξέων έχει την ιδιαιτερότητα ότι η παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο. Όλες οι αμινομάδες των αμινοφωσφονικών οξέων παραμένουν πρωτονιωμένες σε pH χαμηλότερα του ~ 10.

1.3. Μεταλλοφωσφονικά υλικά

Τα μεταλλοφωσφονικά υλικά σχηματίζουν κατά κύριο λόγο pillared layered ανόργανα-οργανικά υβρίδια και μικροπορώδη στερεά. Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως πολυμερή συναρμογής ωστόσο στη βιβλιογραφία αναφέρονται και μοριακές μεταλλοφωσφονικές δομές (π.χ. Co^{2+} -HDTMP) ⁴.

Τα υλικά αυτά λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογή σε πεδία όπως η κατάλυση⁵ η προσρόφηση και η αποθήκευση αερίων ⁷, η ιονοανταλλαγή ⁶, παρένθεση (intercalation) ⁸, κ.α.

Η τελική δομή ενός μεταλλοφωσφονικού υλικού εξαρτάται από τη φύση του μεταλλικού ιόντος (οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής), από τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη, από την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στο μόριο καθώς και από τις συνθήκες σύνθεσης του (αναλογία μετάλλου υποκαταστάτη, συγκέντρωση αντιδρώντων, θερμοκρασία, πίεση και pH.)

Η σύνθεση τους γίνεται σε υδατικά διαλύματα ή μείγμα νερού και κάποιου πολικού οργανικού διαλύτη (π.χ. αιθανόλη). Έτσι συχνά το νερό συναντάται στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

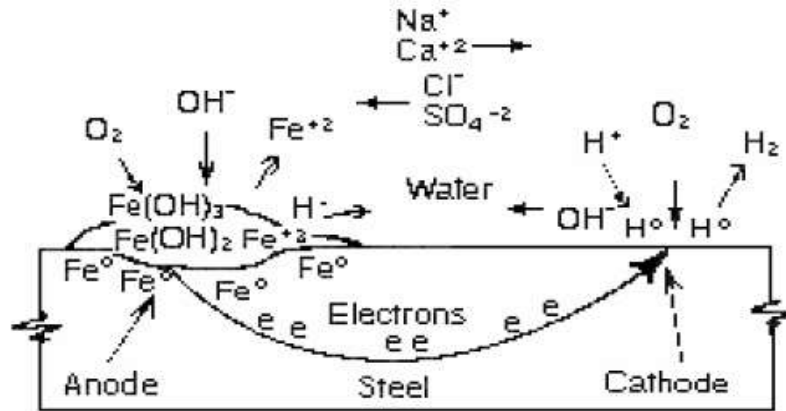
Το δίκτυο δεσμών υδρογόνων που σχηματίζεται παίζει πρωταρχικό ρόλο στη σταθεροποίηση και το σχηματισμό 1D, 2D και 3D υπερμοριακών δομών ¹¹.

Παρόλο που τα μεταλλοφωσφονικά τείνουν να δημιουργούν δυσδιάστατες φυλλόμορφες δομές, αυξάνοντας τον αριθμό των υποκαταστατών με φωσφονικές ομάδες είναι δυνατός ο σχηματισμός πολυπλοκότερων συστημάτων των οποίων η τελική δομή είναι δύσκολο να προβλεφθεί. Εξάλλου δεν είναι περίεργο το γεγονός ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δομικά χαρακτηρισμένα μεταλλοφωσφονικά με υποκαταστάτες που φέρουν περισσότερες από τέσσερις φωσφονικές ομάδες.

1.4. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία

Σε βιομηχανικές διαδικασίες όπως ψύξη, θέρμανση, αφαλάτωση και εξόρυξη πετρελαίου χρησιμοποιείται φυσικό σκληρό νερό. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο των εξώθερμων βιομηχανικών διεργασιών. Παρόλο που θεωρείται το καταλληλότερο ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης του θερμοχωρητικότητας και του μικρού του κόστους, προκαλεί σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με το σχηματισμό και την απόθεση δυσδιάλυτων αλάτων στις επιφάνειες του βιομηχανικού εξοπλισμού και τη βαθμιαία διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών (crystal poisoning) ¹². Η παρουσία μέσα σε αυτό διαλυμένων μετάλλων και ανόργανων συστατικών τα οποία κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσής του (ψύξη του θερμού νερού με εξάτμιση) ή κάτω από ειδικές συνθήκες συγκέντρωσης, θερμοκρασίας και pH καταβυθίζονται και επικάθονται στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας.

Τα ιζήματα που σχηματίζονται κατά κύριο λόγο είναι ανθρακικά (CO_3^{2-}), φωσφορικά (PO_4^{3-}), θειϊκά (SO_4^{2-}) και πυριτικά άλατα του ασβεστίου (Ca^{2+}), του μαγνησίου (Mg^{2+}), του βαρίου (Ba^{2+}) και του στροντίου (Sr^{2+}). Ο σχηματισμός των ιζημάτων αυτών πάνω στις 'κρίσιμες' επιφάνειες παρεμποδίζει την αποτελεσματική εναλλαγή θερμότητας (θερμή αντίδραση / ψυκτικό νερό) καθώς και την ομαλή ροή του νερού (μειώνεται η εσωτερική διάμετρος των σωλήνων ροής), ενισχύει την πιθανότητα διάβρωσης κάτω από το σχηματιζόμενο ίζημα και τέλος οδηγεί σε σπατάλη ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της αναγκαιότητας για μεγαλύτερη πίεση του νερού. Η διάβρωση αφορά κατά κύριο λόγο σωλήνες χάλυβα, εντός των οποίων λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα :



Σημα 1.4.α. Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις κατά τη διάβρωση σωλήνων γάλυβα

Στη χημική διεργασία των φυσικών υδάτων τα φωσφορικά ($R-PO_3H_2$) πρόσθετα χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης ή ως παρεμποδιστές κρυστάλλωσης δυσδιάλυτων αλάτων^{13,14,15}.

Το pH των συστημάτων αυτών κυμαίνεται σε pH = 7 έως 9,8 τιμές στις οποίες τα φωσφορικά βρίσκονται πλήρως αποπρωτονιωμένα. Τα φωσφορικά εισάγονται στο σύστημα σε ποσότητες της τάξης των ppm ως οξέα ή σαν διαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων και σχηματίζουν κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH σταθερά σύμπλοκα με άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος (pH, θερμοκρασία, ταχύτητα ροής κ.α.).

Τα χαρακτηριστικά ενός “ιδανικού” φωσφορικού παρεμποδιστή διάβρωσης πρέπει να είναι τα ακόλουθα :

- 1) Δυνατότητα δημιουργίας μεταλλοφωσφορικών λεπτών υμενίων¹⁶
- 2) Να μην σχηματίζουν διαλυτά ή ελάχιστα διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα, μιας και κάτι τέτοιο συνεπάγεται τη μη ικανοποιητική εναπόθεση τους στην επιφάνεια και την παραμονή τους στο υδατικό διάλυμα.
- 3) Τα υμένια που δημιουργούνται οφείλουν να έχουν ανθεκτική δομή και να μην είναι πορώδη. Πορώδη υλικά θα επέτρεπαν την διείσδυση οξυγόνου και συνεπώς την οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας¹⁷.

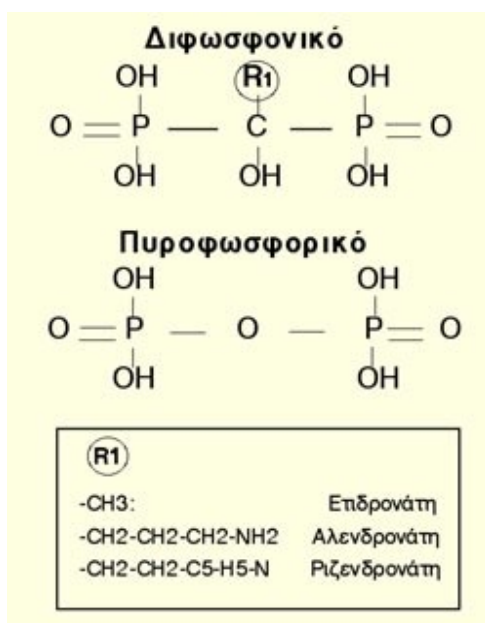
Ακόμη, η παρεμπόδιση του σχηματισμού αλάτων, για παράδειγμα ανθρακικού ασβεστίου, επιτυγχάνεται με τη χρήση των φωσφονικών (εισαγόμενων σε ποσότητες της τάξης των ppm), τα οποία και προσροφώνται πάνω σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα του νεοσχηματιζόμενου πυρήνα κρυστάλλωσης του άλατος, «δηλητηριάζοντας» με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξή του.

1.5. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην ιατρική²⁵

Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος των φωσφονικών οξέων στον φαρμακευτικό και ιατρικό τομέα, όπου χρησιμοποιούνται κυρίως ως ρυθμιστές του μεταβολισμού του ασβεστίου, ειδικά σε ασθένειες των οστών, όπως οστεοαρθρίτιδα και οστεοπόρωση¹⁸.

Η πρώτη προκαλείται από τη συνύπαρξη φωσφορικού ασβεστίου και πυροφωσφορικών αλάτων του, ενώ η δεύτερη αποτελεί μια δυσλειτουργία του οργανισμού κατά την οποία μειώνεται η οστική μάζα, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα θραύσης των οστών.

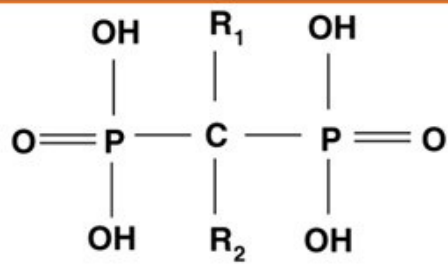
Για την καταπολέμηση των παραπάνω παθήσεων χρησιμοποιούνται τα διφωσφονικά οξέα, τα οποία φέρουν στο μόριό τους δύο φωσφονικές ομάδες και έχουν γενικό μοριακό τύπο $(R_1)(R_2)C(PO_3H_2)_2$. Πρόκειται για μια κατηγορία συνθετικών φαρμάκων που έχουν παρόμοια δομή με το φυσικό πυροφωσφορικό οξύ, όπου στη βασική του δομή γίνεται αντικατάσταση στο δεσμό P-O-P του οξυγόνου με ανθρακα και προκύπτει P-C-P.



Τα βασικότερα χαρακτηριστικά τους είναι η μικρή τοξικότητα, υψηλή βιολογική σταθερότητα και υψηλή συγγένεια ως προς το ασβέστιο και οστά με πλεόνασμα ασβεστίου. Θεωρείται ότι έχουν αντιοστεοκλαστική και αντιοστεοαπορροφητική δράση, διότι έχουν την ικανότητα να καταστέλλουν τη δράση κάποιων βιολογικών μορίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία οστεοπόρωσης εφόσον απορροφούν το παλαιό οστό. Ο μηχανισμός καταστολής τους δεν είναι ακόμα γνωστός. Η φυσικοχημική τους δράση οφείλεται στην συγγένεια τους με το φωσφορικό ασβέστιο και συνίσταται στην παρεμπόδιση της καταστροφής των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη. Κλινικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα διφωσφονικά καταστέλλουν την οστική εναλλαγή (ρυθμός μεταβολής), αυξάνουν την οστική μάζα και μειώνουν σημαντικά τον κίνδυνο οστεοπορωτικών καταγμάτων.

Μια από τις βασικότερες ιδιότητές τους είναι ότι δημιουργία συμπλόκων με δισθενή και τρισθενή μεταβατικά μέταλλα, βρίσκοντας έτσι εφαρμογή στην ραδιοθεραπεία των οστών για την ανακούφιση από τον πόνο στις περιπτώσεις μεταστατικού καρκίνου των οστών. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν το ρόλο της ομάδας στόχευσης καθώς συζευγνύονται με ένα ενεργό θεραπευτικό μόριο και απορροφώνται γρήγορα και ποσοτικά από το οστό και από ιστούς που περιέχουν ασβέστιο.

Τα περισσότερα κλινικώς μελετημένα διφωσφονικά περιέχουν μια αμινομάδα στην ανθρακική αλυσίδα. Τα αμινοφωσφονικά οξέα αποτελούν μια σημαντική ομάδα βιολογικά ενεργών ενώσεων και η σύνθεση τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της συνθετικής οργανικής όσο και της φαρμακευτικής χημείας. Τα οξέα αυτά θεωρούνται δομικά ανάλογα των αμινοξέων, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως ανταγωνιστές κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού τους. Παρακάτω δίνονται τα πιο διαδεδομένα διφωσφονικά.



Bisphosphonate	R1 side chain	R2 side chain
Etidronate*	OH	CH ₃
Clodronate**	Cl	Cl
Pamidronate**	OH	CH ₂ CH ₂ NH ₂
Alendronate*	OH	(CH ₂) ₃ NH ₂
Risedronate*	OH	CH ₂ -3-pyridine
Tiludronate*	H	CH ₂ -S-phenyl-Cl
Ibandronate**	OH	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)(pentyl)
Zoledronate**	OH	CH ₂ -imidazole
YH 529	OH	CH ₂ -2-imidazo-pyridinyl
Incadronate	H	N-(cylclo-heptyl)
Olpadronate	OH	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
Neridronate	OH	(CH ₂) ₅ NH ₂
EB-1053	OH	CH ₂ -1-pyrrolidinyl

*Bisphosphonates approved for use in non-malignant conditions

**Bisphosphonates approved for use in malignancy for one or more indications

Other agents are only available for experimental purposes.

Η σύνθεση τους γίνεται με αντίδραση τύπου Mannich, μιας αμμίνης, φορμαλδεΐδης και φωσφορικού οξέος όπως φαίνεται και ακολούθως:

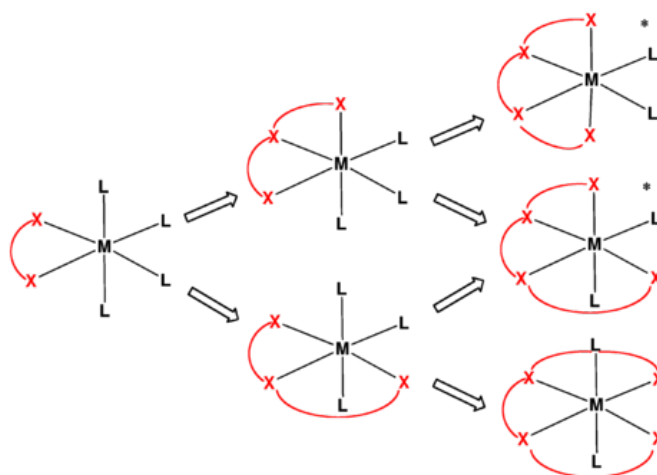


Η παραπάνω αντίδραση εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση παρουσία HCl¹⁰ καθώς και αμμωνίας, πρωταταγούς, δευτεροταγούς αμίνης ή πολυαμίνης καθώς και υποκατεστημένων αμινών δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σχηματισμού μεγάλου αριθμού αμινοφωσφονικών οξέων.

Τέλος , τα αμινοφωσφονικά αποτελούν εξαιρετικούς υποκαταστάτες για τη συναρμογή μεταλλοίωντων και συνεπώς χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ιόντων σιδήρου, χαλκού νικελίου και ουρανίου κατά την χημική επεξεργασία των υδάτων . Τα οξέα αυτά έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν υμένα σε μεταλλικές επιφάνειες, συνεπώς αποτελούν αποτελεσματικά αντιδιαβρωτικά υλικά. Αμινοφωσφονικά οξέα μπορούν επίσης να συμμετάσχουν στο σχηματισμό οργανομεταλλικών υβριδικών υλικών (MOF) . Τέλος , βρίσκουν εφαρμογές στην τροποποίηση ανόργανων επιφανειών , στον “εμπλουτισμό” (grafting) ανόργανων επιφανειών με οργανικές ενώσεις , καθώς στην κατάλυση και στον ευρύτερο τομέα της ναυτεχνολογίας.

1.6. ΧΗΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ (2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy)- φαινανθρολίνη (phen))

Μερικοί υποκαταστάτες έχουν δύο ή περισσότερα άτομα “δότες” τα οποία συναρμόζονται ταυτόχρονα στο μεταλλικό ιόν σε διαφορετικές θέσεις πρόσδεσης . Αυτοί οι υποκαταστάτες ονομάζονται χηλικοί ή πολυδοντικοί. Παρακάτω δείχνεται η σχέση μεταξύ “γραμμικών”, δι- τρι- και τετρα-δοντικών υποκαταστατών (κόκκινο) οι οποίοι συναρμόζονται σε ένα οκταεδρικό μεταλλικό ιόν.

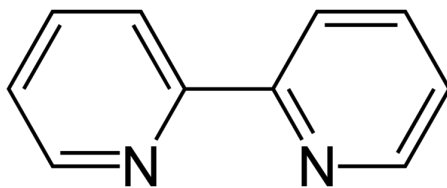


Οι χηλικοί υποκαταστάτες βρίσκουν εφαρμογές σε πολλά πεδία της χημείας και της ιατρικής όπως:

- δέσμευση τοξικών βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό
- ως καταλύτες ομογενούς κατάλυσης
- στη χημική επεξεργασία νερού

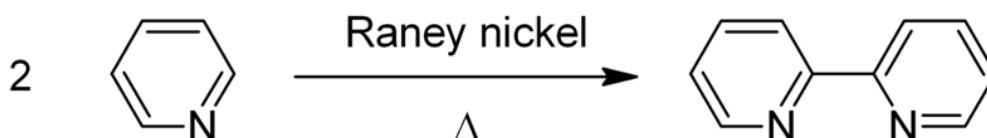
2,2'-διπυριδίνη - 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy)

Η **2,2'-bpy**^{1,2} είναι οργανική ένωση με γενικό μοριακό τύπο (C₁₀H₈N₂). Από την δομή της γίνεται προφανές πως η χηλική της δράση οφείλεται στα δυο άτομα αζώτου του μορίου.



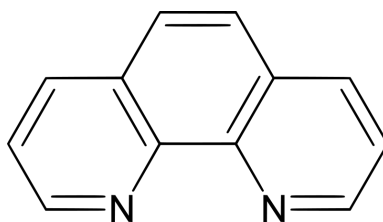
Δομή 2,2'-διπυριδίνης (bpy)

Η εργαστηριακή σύνθεση του 2,2'-bpy γίνεται βάσει της ακόλουθης αντίδρασης αφυδάτωσης της πυριδίνης :



Φαινανθρολίνη (phen)- phenanthroline

Η **phen** είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση με γενικό μοριακό τύπο (C₁₂H₈N₂). Όπως και στην 2,2'-bpy τα άτομα αζώτου στις θέσεις 1' και 10' είναι υπεύθυνα για την χηλική της ικανότητα.

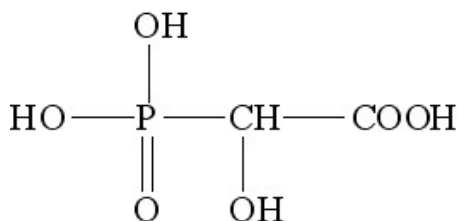


Δομή φαινανθρολίνης

Η εργαστηριακή παραγωγή της phen πραγματοποιείται από δύο διαδοχικές αντιδράσεις Skraup της γλυκερίνης (C₃H₈O₃) με ο-φαινυλοδιαμίνη (C₆H₈N₂), με καταλύτη θειικό οξύ και ένα οξειδωτικό παράγοντα, συνήθως διάλυμα αρσενικού οξέος ή νιτροβενζόλιο (C₆H₅NO₂). Η αφυδάτωση της γλυκερίνης δίνει ακρολείνη (C₃H₄O), η οποία συμπυκνώνεται με την αμίνη και ακολουθεί κυκλοποίηση με προϊόν την φαινανθρολίνη.

1.7. 2-Υδροξυφωσφονοοξικό οξύ - 2-Hydroxyphosphonocarboxylic acid (HPAA)

Το HPAA αποτελεί συνθετικό παράγωγο ενός βιογενούς φωσφονικού, του phosphoacetate ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$).



Δομή HPAA

Όσον αφορά τη βιολογική του δραστηριότητα, το HPAA, παρουσιάζει αντική δράση, παρεμποδίζοντας τη δράση της αντίστροφης μεταγραφάσης κάποιων ιών. Επιπλέον, παρεμποδίζει την ανάπτυξη κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου, οι οποίοι σχετίζονται με την ανάπτυξη οστεοαρθρίτιδας και αρτηριοσκλήρυνσης.

Τέλος, γνωρίζουμε πως η ικανότητα του ως αναστολέας διάβρωσης είναι 5-8 φορές μεγαλύτερη από αυτή των HEDP και EDTMP.

Η εργαστηριακή του σύνθεση βασίζεται στις βασικές αντιδράσεις των φωσφονικών οξέων που αναφέρθηκαν στο τμήμα 1.2.

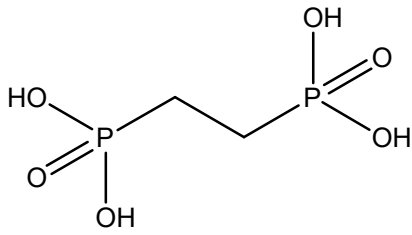
1.8. Μη αζωτούχα δι-φωσφονικά οξέα

Αιθυλο-δι-φωσφονικό οξύ και Μεθυλο-δι-φωσφονικό οξύ

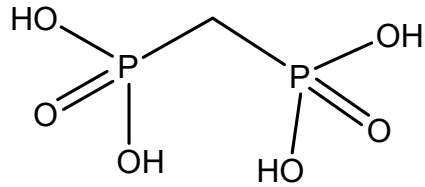
Ethylene-bis-phosphonate (eth2pho) and methyl-bis-phosphonate(meth2pho)

Στις εφαρμογές και τα χαρακτηριστικά των διφωσφονικών οξέων αναφερθήκαμε στο τμήμα

1.5. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην ιατρική. Παρακάτω δίνονται οι δομές των μεθυλο- και αιθυλο- δι-φωσφονικών οξέων.



Δομή αιθυλο-δι-φωσφονικού οξέος



Δομή μεθυλο-δι-φωσφονικού οξέος

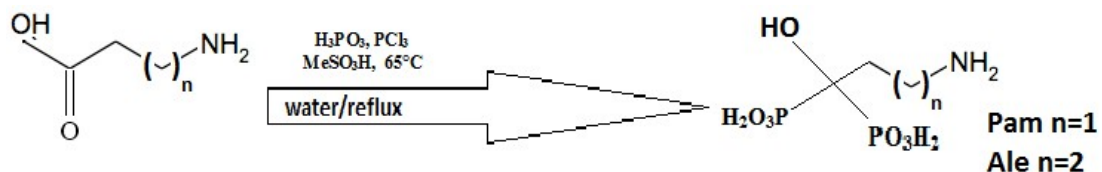
1.9 Αζωτούχα δι-φωσφονικά οξέα

(4-αμινο-1-υδρόξυ-1-φωσφονο-βουτυλο)φωσφονικό οξύ – αλεδρονικό οξύ (ALE)-aledronic acid και (3-αμινο-1-υδροξυπροπαν-1,1διυλ)δι-(φωσφονικό οξύ)-παμιδρονικό οξύ (PAM)-pamidronic acid

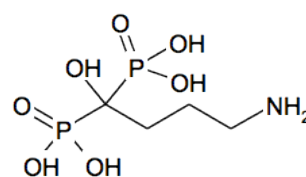
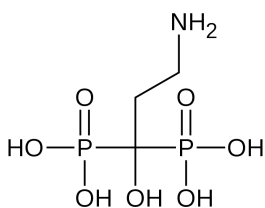
Έχουμε ήδη αναφερθεί στα χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές των αμινο-αλκυλο-φωσφονικών οξέων στο τμήμα 1.5. Εφαρμογές των φωσφονικών οξέων στην ιατρική.

Παρακάτω παρουσιάζεται η αντίδραση σχηματισμού των ενώσεων αυτών κατά την οποία τα ale και pam παρασκευάζονται μέσω ενός βήματος, με τις κατάλληλες συνθήκες, από εμπορικά διαθέσιμα αμικαρβοξυλικά οξέα.

Ο γενικός μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο εξής:



Η απόδοση της αντίδρασης είναι σχετικά χαμηλή και κυμαίνεται από 25-56% , αλλά τα προϊόντα είναι καθαρά, χωρίς προσμίξεις. Τελικά παίρνουμε τα επιθυμητά αμινο-αλκυλο-δι-φωσφονικά οξέα :

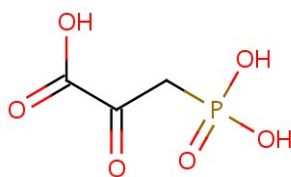


1.10. Καρβοξυλο-αιθυλο-φωσφονικό οξύ (CEPA)

Carboxyl-ethyl-phosphonic acid

Η εργαστηριακή του σύνθεση στηρίζεται σε αντίδραση αντίδραση τύπου Arbuzon όπως προαναφέρθηκε στο τμήμα 1.2. Ιδιότητες φωσφονικών οξέων .

Ιδιαίτερη εφαρμογή, πέραν των βασικών εφαρμογών που αναφέρθηκαν παραπάνω (τμήματα 1.4 και 1.5), βρίσκει στη διαλυτοποίηση του δυσδιάλυτου άλατος, ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο εμφανίζει βιομηχανικό αλλά και βιολογικό ενδιαφέρον. Η διάλυση των αλάτων ανθρακικού ασβεστίου επιτυγχάνεται με τη χρήση ανιοντικών προσθέτων που φέρουν καρβοξύλιο, όπως το καρβοξυλο-αιθυλο-φωσφονικό οξύ.



Δομή καρβοξυλο-αιθυλο-φωσφονικού οξέος

1.11. ΔΤΡΜΡΑ και ΒΗΜΤΡΜΡΑ

Εφαρμογές

Τα φωσφονικά, που προέρχονται από φωσφόρο (φωσφονικού) οξέος χρησιμοποιούνται ως αναστολείς, για την παγίδευση, την διασπορά και την αναστολή της διάβρωσης καθώς και στις κύριες εφαρμογές των γεωργικών χημικών ουσιών, όπως τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και βελτιωτικά εδάφους. Τα φωσφονικά προσφέρουν ένα ευρύ φάσμα απομόνωσης για τον έλεγχο μεταλλικών ιόντων σε υδατικά συστήματα. Σχηματίζοντας σταθερά υδατοδιαλυτά συμπλέγματα με ιόντα πολυσθενούς μετάλλου, τα φωσφονικά παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη αλληλεπίδραση με το φράξιμο της κανονικής αντιδραστικότητας των μεταλλικών ιόντων. Αυτή η ικανότητα συμβάλλει ώστε να

λειτουργούν ως φίλτρο στην βιομηχανική επεξεργασία του νερού και στις διαδικασίες επεξεργασίας μετάλλου (παράγοντες κατά της απολέπισης, αναστολείς διάβρωσης, παράγοντες χηλής, μαλακτικά λάσπης, λεύκανση χαρτοπολτού, κροκιδωτικά, μέσα διασποράς, καθαριστικά μετάλλων, επιμετάλλωση και τροποποιητές ανάπτυξης κρυστάλλων). Τα φωσφονικά χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή απορρυπαντικών, καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας για ειδικές λειτουργίες, όπως τα χαμηλά επίπεδα σιδήρου, αφαίρεση λεκέδων, σταθεροποίηση χλωρίνης, σταθεροποίηση υπεροξειδίου και αντι-encrustation. Τα υπάρχουσα φωσφονικά σε διάφορες ενώσεις ως οξέα ή άλατα διατίθενται στο εμπόριο με τη μορφή συμπυκνωμένων διαλυμάτων.

Γενική περιγραφή του χηλικού υποκαταστάτη

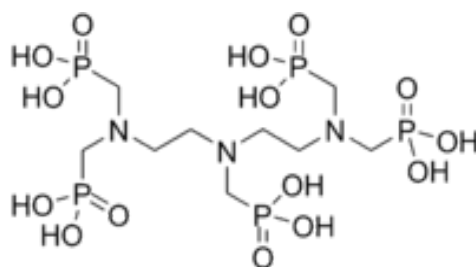
Η χηλικότητα είναι ένας χημικός συνδυασμός με ένα μέταλλο σε σύμπλοκα στα οποία το μέταλλο είναι μέρος ενός δακτυλίου. Ο οργανικός σύνδεσμος ονομάζεται χηλικοποιητής ή χηλικός υποκαταστάτης, ο χηλικός υποκαταστάτης είναι ένα σύμπλοκο μετάλλου. Όσο μεγαλύτερος ο αριθμός των δακτυλίων με ένα άτομο μετάλλου τόσο πιο σταθερή η ένωση. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται το χηλικό αποτέλεσμα και γενικά αποδίδεται στην αύξηση της θερμοδυναμικής ποσότητας που ονομάζεται εντροπία που συνοδεύει τον χηλικό παράγοντα. Η σταθερότητα ενός χηλικού υποκαταστάτη σχετίζεται επίσης με τον αριθμό των ατόμων στον χηλικό δακτύλιο. Μονοδοντικοί υποκαταστάτες που έχει ένα άτομο συντονισμού όπως H_2O ή NH_3 είναι εύκολο να σπασουν, ενώ οι πολυσχιδείς χηλικές ενώσεις, συνδέονται πολλαπλώς με μεταλλικά ιόντα και παρέχουν πιο σταθερά σύμπλοκα. Η χλωροφύλλη, χρωστική ενός πράσινου φυτού, είναι ένας χηλικός υποκαταστάτης που αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο μαγνησίου ενωμένο με τέσσερα σύμπλοκα (δακτύλιος πυρρολίου). Η μοριακή δομή της χλωροφύλλης είναι παρόμοια με εκείνη της αιμης, που συνδέεται με τις πρωτεΐνες για να σχηματίσουν αιμοσφαιρίνη, εκτός από το ότι η τελευταία περιέχει (II) ιόντων σιδήρου στο κέντρο της πορφυρίνης. Η χηλικότητα εφαρμόζεται σε μεταλλικά σύμπλοκα χημείας, σε οργανική και ανόργανη χημεία, στην βιοχημεία, και στην προστασία του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιείται σε χημειοθεραπευτικές αγωγές για δηλητηρίαση από μέταλλα. Οι χηλικοί παράγοντες προσφέρουν ένα ευρύ φάσμα από απομονωτικά για τον έλεγχο μεταλλικών ιόντων σε υδατικά συστήματα. Σχηματίζοντας σταθερά υδατοδιαλυτά συμπλέγματα με ιόντα πολυσθενούς μετάλλου, χηλικοί παράγοντες παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη αλληλεπίδραση με το φράξιμο της κανονικής αντιδραστικότητας των μεταλλικών ιόντων. Το EDTA, αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό (hexadentating), είναι ένα καλό παράδειγμα του κοινού παράγοντα χηλικής σύμπλεξης που έχουν άτομα αζώτου και καρβοξυλικών ομάδων βραχείας αλυσίδας. Το άλας νατρίου του

EDTA χρησιμοποιείται ως αντίδοτο για δηλητηρίαση από μέταλλα, ένα αντιπηκτικό, και ένα συστατικό σε μια ποικιλία απορρυπαντικών. Οι χηλικοί παραγόντες είναι σημαντικοί στον τομέα των σαπουνιών, των απορρυπαντικών, της κλωστούφαντουργίας (βαφή), της αποσκλήρυνσης του νερού, στο μεταλλικό φινίρισμα και την επιμετάλλωση, στον τομέα του χαρτοπολτού και του χαρτιού, ως ένζυμα απενεργοποίησης, στην φωτοχημεία, και ως βακτηριοκτόνα.

1.11.1. Διαίθυλο τριάμινο μεθυλενοφωσφονικό (DTPMPA)

Polyamino phosphonic acid based on Bis-hexamethylene triamine.

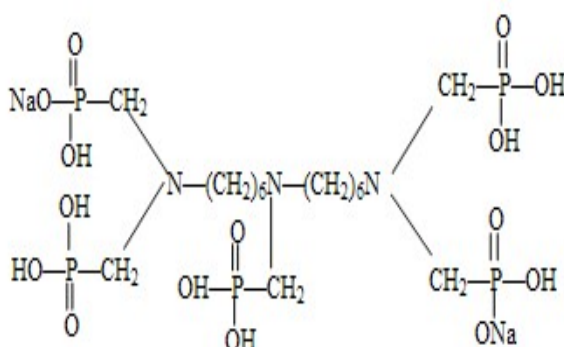
Το DTPMP βρίσκεται σε μορφή άλατος γιατί σε μορφή οξέος έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό και κρυσταλλώνει. Είναι ένα υγρό σκούρου καφέ χρώματος, που φυλάσσεται σε γυάλινο σκούρο δοχείο. Χρησιμοποιείται ως αντι-οξειδωτικός υποκαταστάτης, ως χηλικός υποκαταστάτης.



1.12.2. Ξεαμέθυλο τριάμινο πεντα μεθυλενό φωσφονικό (BHMTPMPA)

Bis(hexamethylenetriamine)penta(methylenephosphonic acid)

Το BHMTPMPA βρίσκεται σε μορφή άλατος γιατί όπως και το DTPMP, σε μορφή οξέος έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό και κρυσταλλώνει. Είναι ένα υγρό σκούρου καφέ χρώματος, που φυλάσσεται σε γυάλινο σκούρο δοχείο. Χρησιμοποιείται ως ένας πολύ αποτελεσματικός inhibitor σε for carbonate and sulfate scale, είναι διαλυτό στο νερό και παρουσιάζει καλή ανεκτικότητα στη θερμότητα και σε ευρεία τάξη pH.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΥΠΟΘΕΣΗ & ΣΤΟΧΟΣ

Η παρούσα έρευνα μελετά την δημιουργία συμπλόκων συναρμογής, όπως αυτά αναφέρθηκαν στο τμήμα **1.3. Μεταλλοφωσφονικά υλικά**. Η επίδραση της περιεκτικότητας των φωσφονικών οξέων , του νερού και των αλκαλικών γαίων , καθώς και η τάξη του pH, η μέθοδος εξάτμισης και η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων στη δημιουργία κρυστάλλων.

Τα πειράματα αφορούν τη χημεία των D2090 και D2066 όπου μελετήθηκε η συμπλοκοποίησή τους με κάποια δισθενή μέταλλα με στόχο την "επέκταση" των τελικών κρυσταλλικών προϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΠΡΟΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

3.1.1 Προσδιορισμός πυκνότητας D2090

Για την χρήση του D2090 στην πειραματική διαδικασία, αρχικά ελέγχθηκε η τιμή της πυκνότητας του, ώστε να επιβεβαιωθεί σε σχέση με τις δοσμένες τιμές. Σε 6 διαφορετικούς δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκε ποσότητα 1mL με πιπέτα. με σκοπό να σημειωθεί η μάζα του και να προσδιοριστεί η πυκνότητα του.

ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΟΙ ΣΩΛΗΝΕΣ	ΜΑΖΑ
1 ^{ος}	1.127g
2 ^{ος}	1.197g
3 ^{ος}	1.183g
4 ^{ος}	1.213g
5 ^{ος}	1.145g
6 ^{ος}	1.218g

Πίνακας 1

Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω η πυκνότητα βρέθηκε 1.23g/mL.

3.1.2 Προσδιορισμός πυκνότητας D2066

Για την χρήση του D2066 στην πειραματική διαδικασία, αρχικά ελέγχθηκε η τιμή της πυκνότητας του, ώστε να επιβεβαιωθεί σε σχέση με τις δοσμένες τιμές. Σε 6 διαφορετικούς δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκε ποσότητα 1mL με πιπέτα. με σκοπό να σημειωθεί η μάζα του και να προσδιοριστεί η πυκνότητα του.

ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΟΙ ΣΩΛΗΝΕΣ	ΜΑΖΑ
1 ^{ος}	1.195g
2 ^{ος}	1.244g
3 ^{ος}	1.244g

4 ^{ος}	1.270g
5 ^{ος}	1.280g
6 ^{ος}	1.280g

Πίνακας 2

Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω η πυκνότητα βρέθηκε 1.28g/mL.

3.1.3 Προετοιμασία stock διαλυμάτων μετάλλων

Αρχικά, προετοιμάστηκαν stock διαλύματα των δισθενών μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία , με αραίωση με προσθήκη νερού, ώστε να επιτευχθεί η προσθήκη των αντιδραστηρίων στις επιθυμητές ποσότητες. Κατά την πειραματική διαδικασία , παρατηρήθηκε πως αραιότερες ποσότητες παρουσίαζαν καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή δομές που προσομοίαζαν σε κρύσταλλο.

3.1.4 Παρασκευή stock διαλυμάτων NaOH και HCl

Παρασκευάστηκαν stock διαλύματα NaOH και HCl με αραίωση με προσθήκη νερού. Αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την ρύθμιση του pH. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν αρκετά pH scan ώστε να παρατηρηθεί σε ποια τιμή παρουσιάζονται τα επιθυμητά αποτελέσματα. Στη συνέχεια , τα πειράματα περιορίστηκαν στις επιθυμητές τιμές pH.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι χειρισμοί που διενεργήθηκαν, παρουσιάζονται αναλυτικά..

Το πείραμα αποτελείται από:

- Ανάμιξη των αντιδραστηρίων σε διαφορετική σειρά προσθήκης.
- Μέτρηση pH με χρήση ηλεκτροδίων.
- Ρύθμιση pH έως ότου εμφανιστεί θόλωμα , με χρήση NaOH ή HCl.
- Εξάτμιση υπό διαφορετικές συνθήκες προς απομόνωση ιζήματος.
- Διήθηση με Wattman και ξήρανση .
- Μέτρηση IR

3.3.ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

3.3.Εισαγωγή

Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και καθώς και τα παρακάτω χλωρίδια και υδροξείδια μετάλλων : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fluka) , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fluka) , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fluka) , $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fluka) , $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fluka) , $\text{LaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fluka) .Τα φωσφονικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα: DTPMPA και BHMTMPA). Τέλος, για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν stock διαλύματα HCl 10 % κ.ο. και 20 % κ.ο. και NaOH 5 % κ.β

3.3.1 Σύνθεση με D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Σε 18mL απιονισμένου νερού διαλύονται 2,5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 7,04. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 17ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Κατά την προσθήκη παρατηρείται αφρός. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 7,01 και προσαρμόζεται σε pH = 10,93. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 2:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.08$ και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 3:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.10$ και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 5:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.11$ και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:2 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.27$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 6.34$. Το μέταλλο αναγεννάται και στη συνέχεια με ισχυρή ανάδευση διαλύεται. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:3 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.3$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 1.35$. Το μέταλλο αναγεννάται σε $\text{pH}=6.33$ σχηματίζοντας γαλάκτωμα και στη συνέχεια με την τελική ρύθμιση pH διαλύεται. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 7.36$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 1.27$. Το μέταλλο αναγεννάται σε $\text{pH}=4,95$ σχηματίζοντας γαλάκτωμα και ίζημα στη συνέχεια με την τελική ρύθμιση pH διαλύεται. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
18	1:1	7,04	7,04
17	1:1	7,01	7,08
15	2:1	7,08	7,10
15	3:1	7,10	7,11
15	5:1	7,11	7,11
10	1:2	7,27	6,34
10	1:3	7,30	6,33
10	1:5	7,36	1,27

Πίνακας 3

Μετά τα αρχικά πειράματα κρίθηκε απαραίτητο να πραγματοποιηθεί pH scan έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι τιμές στις οποίες εμφανίζονται προϊόντα.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan ώστε να παρατηρήσουμε σε ποιες τιμές pH λαμβάνονται τα πιο επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή δομές υλικών που προσομοιάζουν δομή κρυστάλλου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
6.93	2.05
6.92	3.00
6.90	4.00
6.90	5.07
6.90	6.04

6.91	7.00
6.92	8.01
6.92	9.02

Πίνακας 4

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και CaCl₂·2H₂O σε αναλογία 2:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
7.04	2.03
6.97	3.02
6.96	3.93
6.93	4.96
6.91	6.08
6.86	7.02
6.96	8.03
6.97	9.03

Πίνακας 5

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και CaCl₂·2H₂O σε αναλογία 3:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
6.42	1.54
6.45	3.05
6.44	4.07
6.42	5.06
6.44	6.06
6.45	7.04
6.43	8.04
6.43	9.03

Πίνακας 6

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 5:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
6.42	2.21
6.41	3.03
6.42	4.20
6.41	5.23
6.42	6.20
6.43	7.00
6.42	8.30

6.43	9.40
------	------

Πίνακας 7

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Στη συνέχεια διαφοροποιούμε την ποσότητα νερού.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθενται 2.5 mmol D2066 σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 0,57$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 1,35$. Το μέταλλο αναγεννάται σε $\text{pH} = 2,12$ σχηματίζοντας γαλάκτωμα και στη συνέχεια με την τελική ρύθμιση $\text{pH} = 2,6$ διαλύεται. Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθενται 2.5 mmol D2066 σε αναλογία 2:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 0,32$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 2,73$. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθενται 2.5 mmol D2066 σε αναλογία 3:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 0,21$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 2,70$. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 1,838 gr $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθενται 2.5 mmol D2066 σε αναλογία 5:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 0,13$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 0,63$. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
5	1:1	0,57	2,60
5	2:1	0,32	2,73
5	3:1	0,21	2,70
5	5:1	0,13	0,63

Πίνακας 8

3.3.2 Σύνθεση με D2066 και SrCl₂·2H₂O

Σε 19ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και gr SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 6,62 και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 17ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Κατά την προσθήκη παρατηρείται αφρός. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 6,61 και προσαρμόζεται σε pH = 10,33. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 2:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 6.48 και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 3:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 6.60 και αφήνεται σε ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 15ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 5:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 6.71 και αφήνεται σε

ηρεμία . Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:2 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 6.82$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 5.79$. Το μέταλλο αναγεννάται και στη συνέχεια με ισχυρή ανάδευση διαλύεται. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:3 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 6.78$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 1.35$. Το μέταλλο αναγεννάται σε $\text{pH} = 5.93$ σχηματίζοντας γαλάκτωμα και στη συνέχεια με την τελική ρύθμιση pH διαλύεται. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε $\text{pH} = 6.82$ και προσαρμόζεται σε $\text{pH} = 2.03$. Το διαυγές διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
18	1:1	6.62	6.62
17	1:1	6.61	10.33
15	2:1	6.48	6.48
15	3:1	6.60	6.60
15	5:1	6.71	6.71
10	1:2	6.82	5.79
10	1:3	6.78	5.93

10	1:5	6.82	2.03
----	-----	------	------

Πίνακας 9

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
6.33	2.03
6.32	3.02
6.30	3.99
6.30	5.12
6.30	6.08
6.31	6.98
6.29	8.11
6.92	9.00

Πίνακας 10

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 2:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
6.66	1.99
6.42	3.03

6.45	4.01
6.49	4.97
6.48	6.02
6.46	7.00
6.46	8.03
6.49	9.03

Πίνακας 11

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 3:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
5.92	1.99
5.94	3.02
5.93	4.00
5.92	4.97
5.94	6.02
6.01	7.10
6.00	8.03
5.99	9.03

Πίνακας 12

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται 2.5 mmol D2066 και SrCl₂·2H₂O σε αναλογία 5:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό pH</u>
5.92	2.01
5.91	3.03
5.99	4.30
6.02	5.05
5.93	6.21
5.97	7.30
5.94	8.00
5.97	9.42

Πίνακας 13

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Έχει παρατηρηθεί από την σειρά πειραμάτων με το D2066 πως λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα σε pH από 1,00 έως 7 και για αυτό κρίθηκε σκόπιμο να περιοριστεί η κλίμακα του pH σε αυτή την κλίμακα ή όπου εμφανίζεται θόλωμα .

3.3.3 Σύνθεση με D2090 και CaCl₂·2H₂O

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά CaCl₂·2H₂O και μετά προστίθενται 2.5 mmol D2090 σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Το pH του διαλύματος μετράται σε pH = 0,65 . Τα διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2.5 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
0,65	1,18
0,63	1,83
0,63	2,12
0,65	3,83
0,63	5,00
0,63	6,5

Πίνακας 14

Τα διάλυματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2.5 mmol D2090 και σε αναλογία 1:2 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
0,67	0.67
0,63	3.32
0,63	2.66
0,65	1.98

Πίνακας 15

Τα διάλυματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2.5 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
0.24	0.24
0.25	4.52
0.23	4.00
0.24	3.70
0.25	2.60

Πίνακας 16

Τα διάλυματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστίθονται 0,2 mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αραιωμένα σε 5 mL νερού και ρυθμίζεται το pH . Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διαφορετικές ποσότητες νερού και σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αναλογία</u>	<u>Ποσότητα νερού σε mL</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
1:1	10	1.53	2.45
1:1	20	1.86	2.40
1:1	30	1.93	2.61
1:2	10	1,68	2,70
1:2	20	1,78	2,45
1:2	30	1,82	2,60

1:3	10	1,73	2,45
1:3	20	1,82	2,65
1:3	30	1,89	2,89
1:5	10	1,76	2,54
1:5	20	1,85	2,40
1:5	30	2,12	2,88

Πίνακας 18

Τα διάλυμα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστίθονται 0,2 mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αραιωμένα σε 5 mL νερού και ρυθμίζεται το pH. Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διαφορετικές ποσότητες νερού και σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αναλογία</u>	<u>Ποσότητα νερού σε mL</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
2:1	10	1,42	2,45
2:1	20	1,44	2,56
2:1	30	1,43	2,48
3:1	10	1,20	2,63
3:1	20	1,23	2,45
3:1	30	1,22	2,60
5:1	10	1,08	2,51
5:1	20	1,07	2,49

5:1	30	1,05	2,57
-----	----	------	------

Πίνακας 19

Τα διάλυμαα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων αφορά την διαφοροποίηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,8mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθονται 0,8 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	3,06
10	2:1	1,96
10	3:1	1,11
10	5:1	1,16
10	10:1	1,20
20	1:1	3,00
20	2:1	1,61
20	3:1	1,49
20	5:1	1,27
20	10:1	1,29

Πίνακας 20

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	7,50
10	2:1	3,16
10	3:1	3,20
10	5:1	3,20
10	10:1	7,50
20	1:1	3,63
20	2:1	3,70
20	3:1	3,20
20	5:1	1,27
20	10:1	1,29

Πίνακας 21

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται κοντά στο 4,5. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα και κρύσταλλα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4,15
10	2:1	4,20
10	3:1	4,10
10	5:1	3,75

Πίνακας 22

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται το pH σε 4,5 . Τα διαυγή διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικά μπουκαλάκια και ξηραίνονται στο φούρνο. Τα υλικά που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

3.3.4 Σύνθεση με D2090 και $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 2.5 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
0.72	0.72
0.71	8.96
0.72	4.29
0.73	2.19

Πίνακας 23

Τα διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ και 2.5 mmol D2090 και σε αναλογία 1:2 υπό συνεχή ανάδευση. Πραγματοποιούμε pH scan. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
0.63	0.63
0.62	1.74
0.63	4.21
0.61	2.20

Πίνακας 24

Τα διάλυματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστίθονται 0,2 mmol $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ αραιωμένα σε 5 mL νερού και ρυθμίζεται το pH . Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διαφορετικές ποσότητες νερού και σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αναλογία</u>	<u>Ποσότητα νερού σε mL</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
1:1	10	1,55	2,56
1:1	20	1,54	2,45
1:1	30	1,53	2,52
1:2	10	1,55	2,44
1:2	20	1,57	2,80
1:2	30	1,52	2,46

1:3	10	1,57	2,51
1:3	20	1,56	2,48
1:3	30	1,55	2,50
1:5	10	1,55	2,81
1:5	20	1,55	2,48
1:5	30	1,57	2,46

Πίνακας 25

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων αφορά την διαφοροποίηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4 mmol $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ και μετά προστίθεται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται κρύσταλλοι και άλατα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράθηκε στον αέρα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4,86
10	2:1	4,12
10	3:1	4,70
10	5:1	4,40
20	1:1	5,84
20	2:1	4,18

20	3:1	4,40
20	5:1	4,20

Πίνακας 26

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4mmol $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται κοντά στο 4,5. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	5.87
10	2:1	4.89
10	3:1	4.30
10	5:1	4.72

Πίνακας 27

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ και στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται το pH σε 4,5. Τα διαυγή διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικά μπουκαλάκια και ξηραίνονται στο φούρνο. Τα υλικά που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

3.3.5 Σύνθεση με D2090 και $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστίθονται 0,2 mmol $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ αραιωμένα σε 5 ml νερού και ρυθμίζεται το pH. Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διαφορετικές

ποσότητες νερού και σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αναλογία</u>	<u>Ποσότητα νερού σε mL</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
1:1	10	1.46	2.62
1:1	20	1.45	2.52
1:1	30	1.46	2.55
1:2	10	1.46	2.52
1:2	20	1.44	2.45
1:2	30	1.46	2.55
1:3	10	1.45	2.67
1:3	20	1.47	2.58
1:3	30	1.46	2.84
1:5	10	1.45	2.74
1:5	20	1.46	2.50
1:5	30	1.47	2.47

Πίνακας 28

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων αφορά την διαφοροποίηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων.

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4 mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH

μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται κρύσταλλοι και άλατα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε mL</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4.61
10	2:1	4.26
10	3:1	4.32
10	5:1	4.67
20	1:1	4.73
20	2:1	4.40
20	3:1	4.62
20	5:1	4.60

Πίνακας 29

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται κοντά στο 4,5. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε mL</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4.73
10	2:1	4.59
10	3:1	4.72

10	5:1	4.84
----	-----	------

Πίνακας 30

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται το pH σε 4,5 . Τα διαυγή διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικά μπουκαλάκια και ξηραίνονται στο φούρνο. Τα υλικά που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

3.3.6 Σύνθεση με D2090 και $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:1 υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αραιωμένα σε 5 mL νερού και ρυθμίζεται το pH . Η πειραματική διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διαφορετικές ποσότητες νερού και σε διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

<u>Αναλογία</u>	<u>Ποσότητα νερού σε mL</u>	<u>Αρχικό pH</u>	<u>Τελικό Ph</u>
1:1	10	1,45	2.49
1:1	20	1,44	2.64
1:1	30	1,43	2.58
1:2	10	1,45	2.55
1:2	20	1,47	2.53
1:2	30	1,42	2.50
1:3	10	1,47	2.55
1:3	20	1,46	2.49

1:3	30	1,45	2.53
1:5	10	1,45	2.48
1:5	20	1,45	2.49
1:5	30	1,47	2.48

Πίνακας 31

Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων αφορά την διαφοροποίηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων.

Σε απιονισμένο νερό διαλύονται αρχικά 0,4 mmol $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και μετά προστίθενται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται κρύσταλλοι και άλατα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4,83
10	2:1	4,70
10	3:1	4,59
10	5:1	4,42
20	1:1	4,54
20	2:1	4,68
20	3:1	4,34
20	5:1	4,30

Πίνακας 32

Σε 10ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,4mmol SrCl₂.2H₂O και μετά προστίθονται 0,4 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται κοντά στο 4,5. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα για αυτό και δεν απομονώθηκαν προς περαιτέρω παρατήρηση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	4.20
10	2:1	4.70
10	3:1]4.65
10	5:1	4.00

Πίνακας 33

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol SrCl₂.2H₂O και στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται το pH σε 4,5. Τα διαυγή διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικά μπουκαλάκια και ξηραίνονται στο φούρνο. Το υλικό που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

3.3.7 Σύνθεση με D2090 και Ce(NO₃)₃.6H₂O

Σε απιονισμένο νερό διαλύονται αρχικά 0,2 mmol Ce(NO₃)₃.6H₂O και μετά προστίθενται 0,2 mmol D2090 σε διαφορετικές αναλογίες υπό συνεχή ανάδευση. Το pH μετράται και ρυθμίζεται. Τα διαυγή διαλύματα αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από μερικές ημέρες εμφανίζονται άλατα, αφρός και λάδια. Επομένως, το υλικό δεν απομονώθηκε προς περαιτέρω εξέταση.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

<u>Ποσότητα νερού</u>	<u>Αναλογία σε ml</u>	<u>pH</u>
10	1:1	1,11

10	2:1	1,13
10	3:1	0,80
10	5:1	1,14

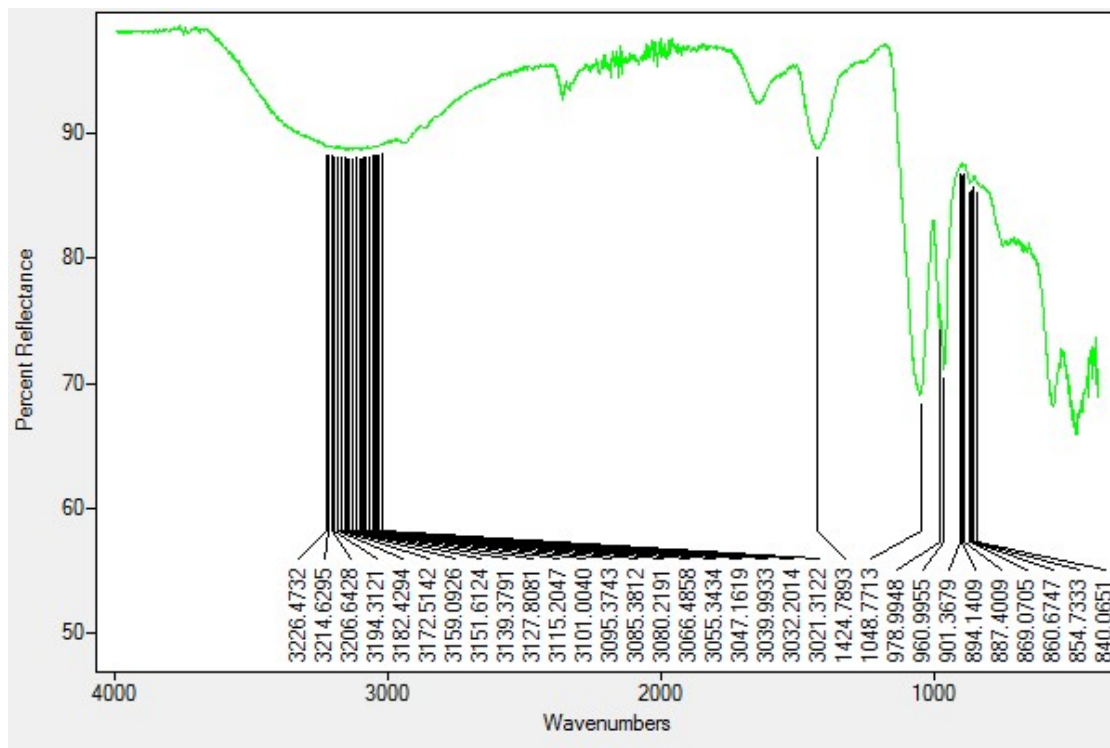
Πίνακας 34

Σε 5ml απιονισμένου νερού διαλύονται αρχικά 0,2 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια, προστίθενται 0,2 mmol D2090 και σε αναλογία 1:5 υπό συνεχή ανάδευση και ρυθμίζεται το pH σε 4,5. Τα διαυγή διαλύματα τοποθετούνται σε ειδικά μπουκαλάκια και ξηραίνονται στο φούρνο. Τα υλικά που προέκυψε απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

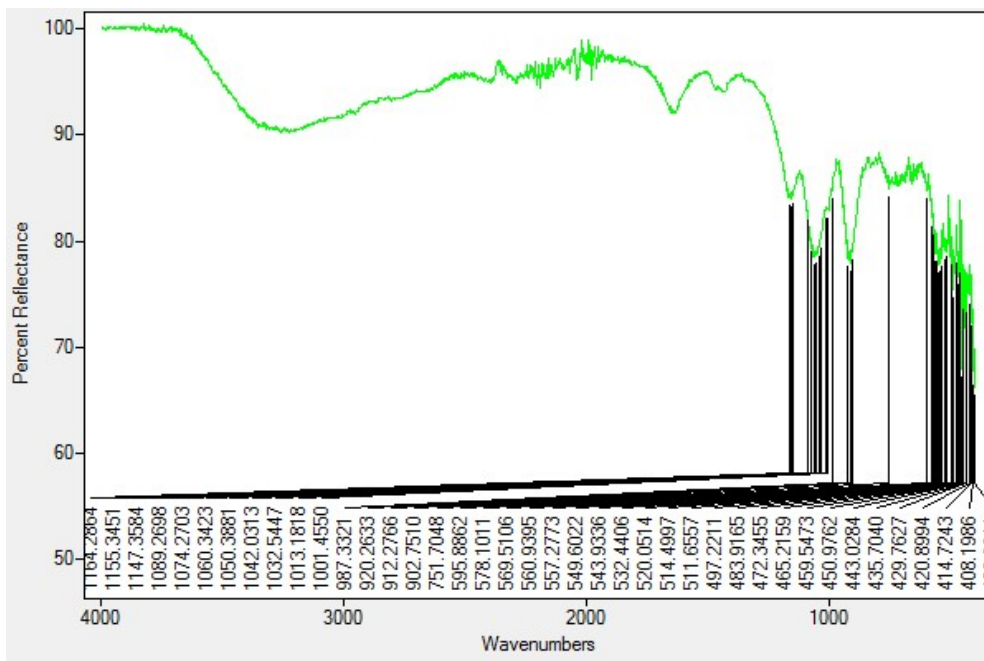
3.4.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

3.4.1.Εισαγωγή

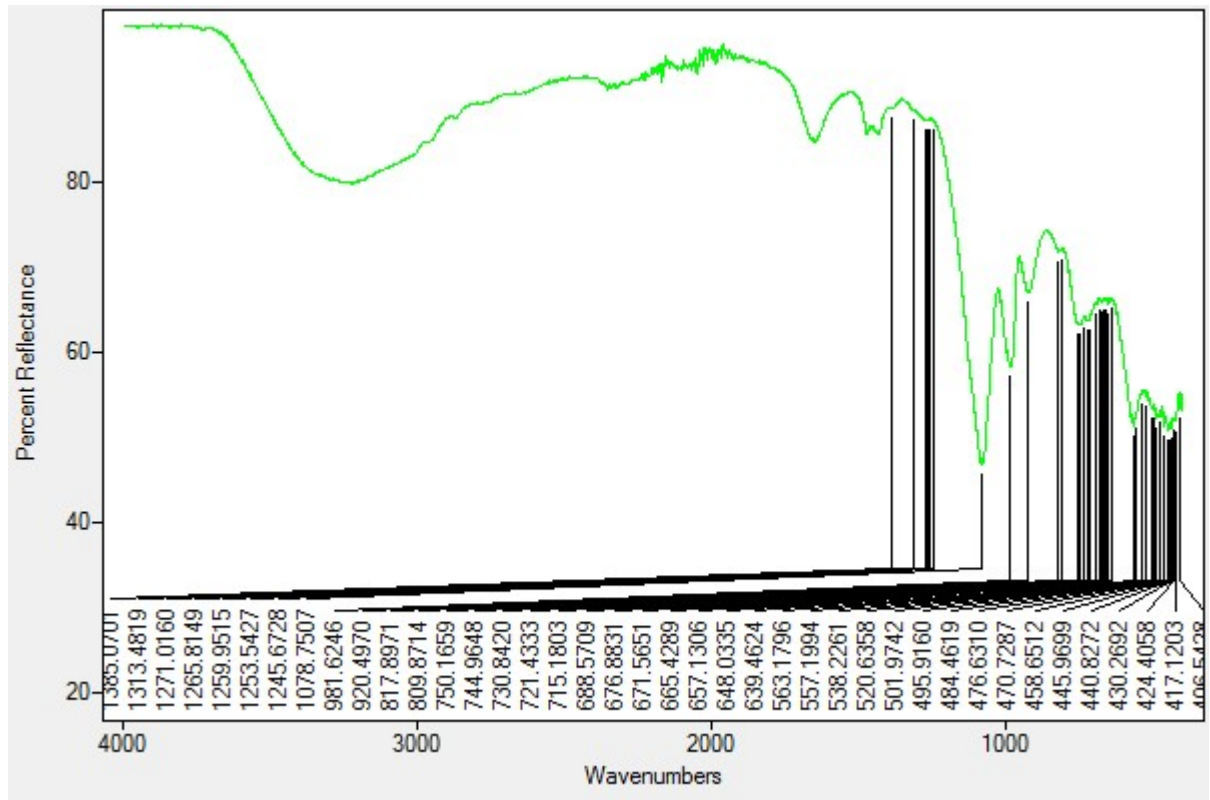
Αρχικά παρατίθενται τα φάσματα των αλκαλικών γαιών και του D2090.



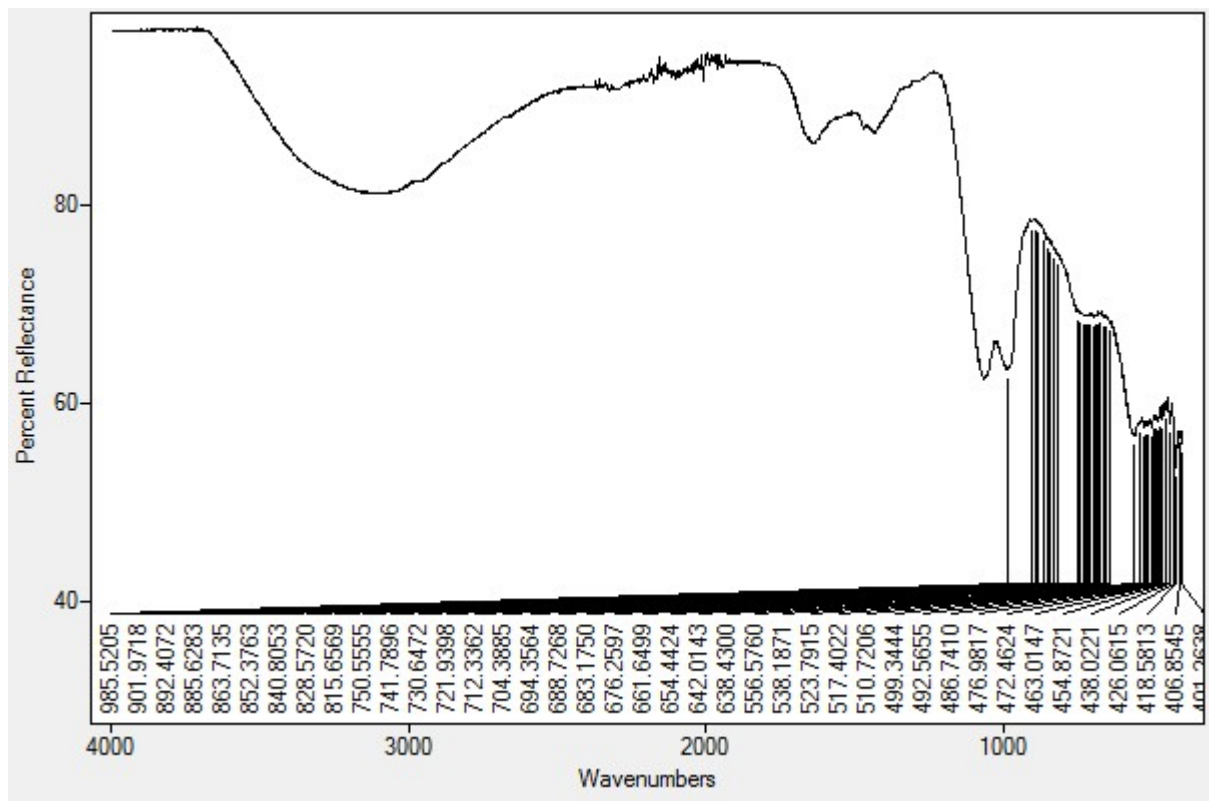
Εικόνα 1: Φάσμα FT-IR του Ba



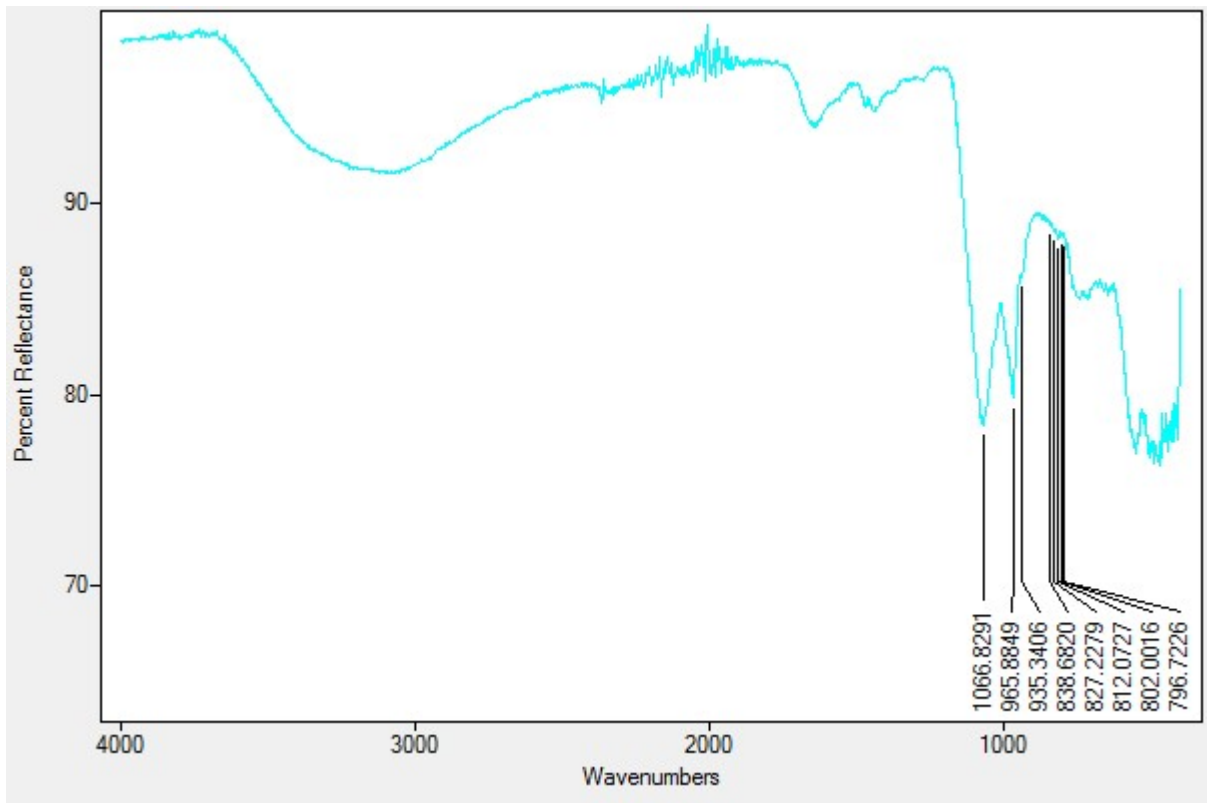
Εικόνα 2: Φάσμα FT-IR του Ce



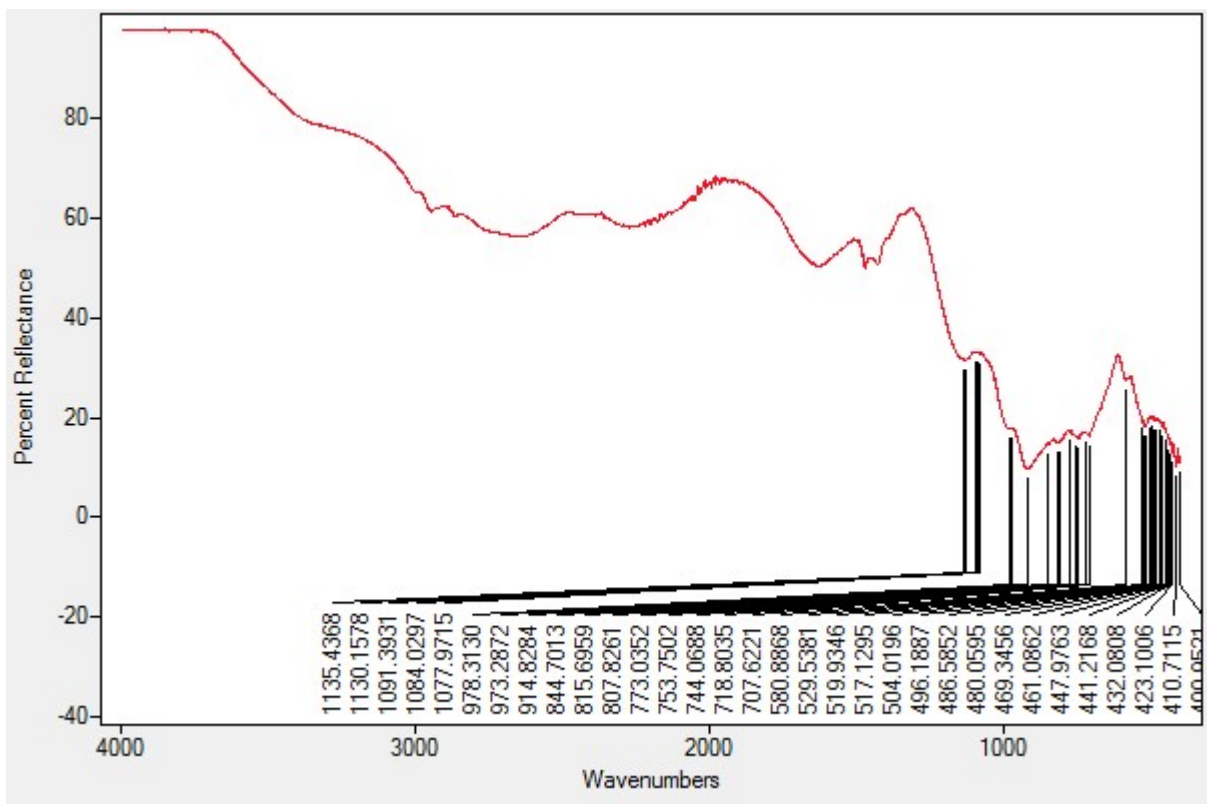
Εικόνα 3: Φάσμα FT-IR του Ca



Εικόνα 4 Φάσμα FT-IR του Mg



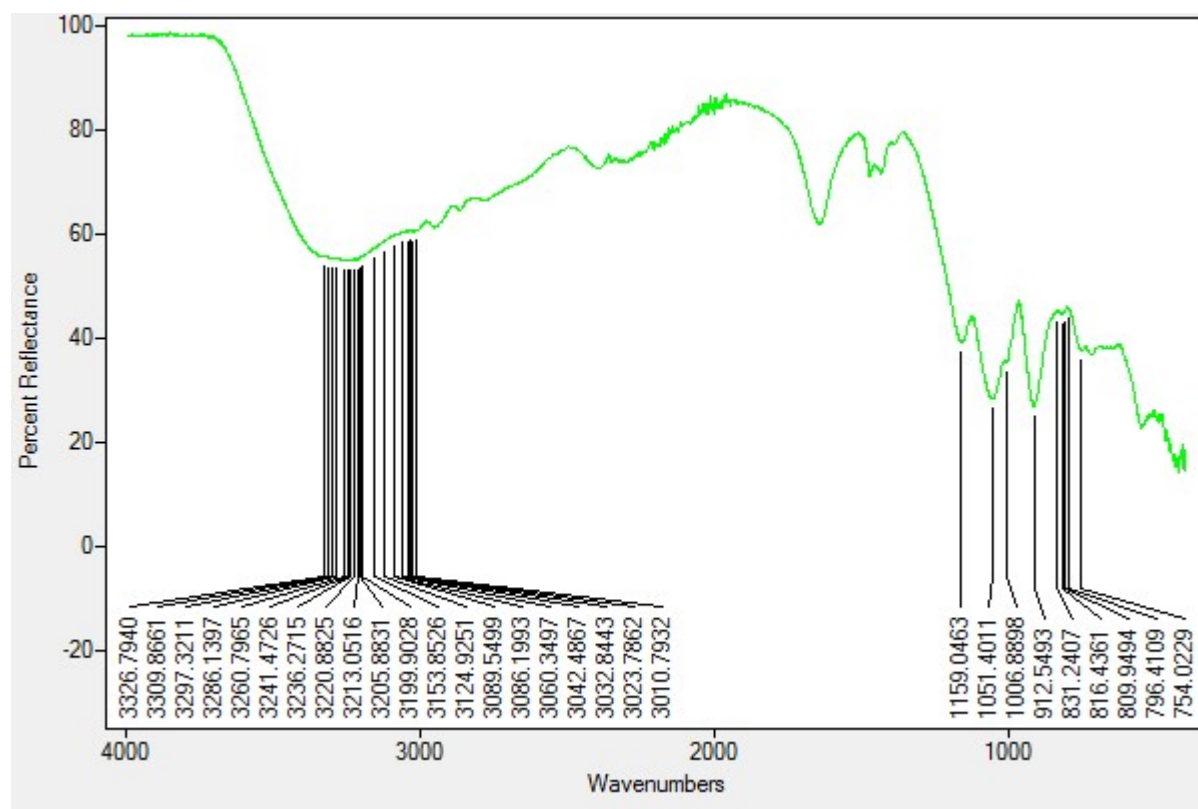
Εικόνα 5: Φάσμα FT-IR του Sr



Εικόνα 6: Φάσμα FT-IR του D2090

3.4.2.Χαρακτηρισμός του Mg-D2090

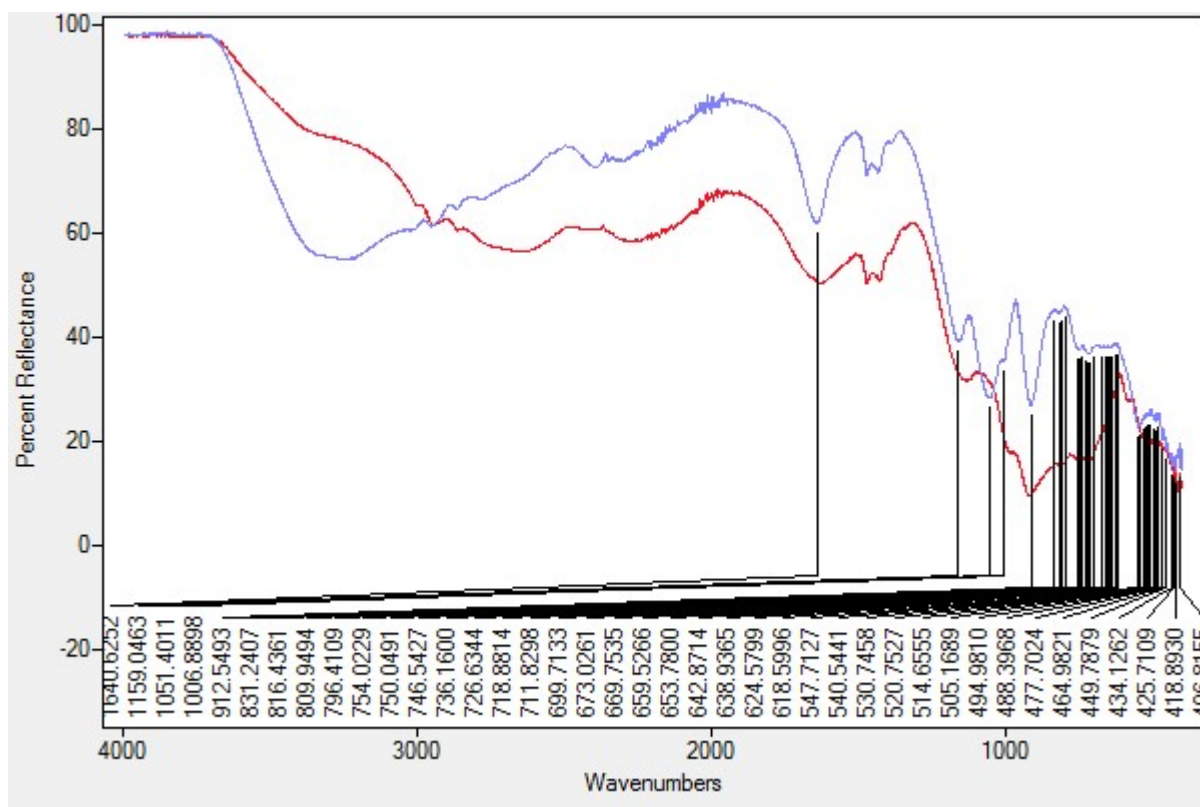
Το φάσμα FT-IR του Mg-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2.44 παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 7: Φάσμα FT-IR του Mg-D2090

Από την μελέτη του συμπεραίνουμε πως αποτελεί φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού. Οι ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή των $900-1100\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές των φωσφονικών ομάδων $-\text{PO}_3\text{H}$ ισχυρή απορρόφηση στους 912 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική τάση δόνησης της ομάδας P-OH, ενώ στους 1051 cm^{-1} και 1159 cm^{-1} αποδίδονται στην ασύμμετρη τάση δόνησης του δεσμού P=O. Η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των 3300 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κρυσταλλικού H_2O που συμμετέχει σε δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Η κορυφή στους 796 cm^{-1} στην δόνηση κάμψης του δεσμού P-C. Στην εικόνα

που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 8: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Mg (μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο βάσει των οποίων πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των φασμάτων.

Phosphine P-H	2800-2440 cm^{-1}	Med-shp*
(O=)PO-H phosphonic acid	2500-2700 cm^{-1}	Med
Phosphonate (C-PO(OH) ₂)	1230-1260 cm^{-1}	Str
P=O Phosphate	1100-1200 cm^{-1}	Str
phosphoroamide	1200-1275 cm^{-1}	Str

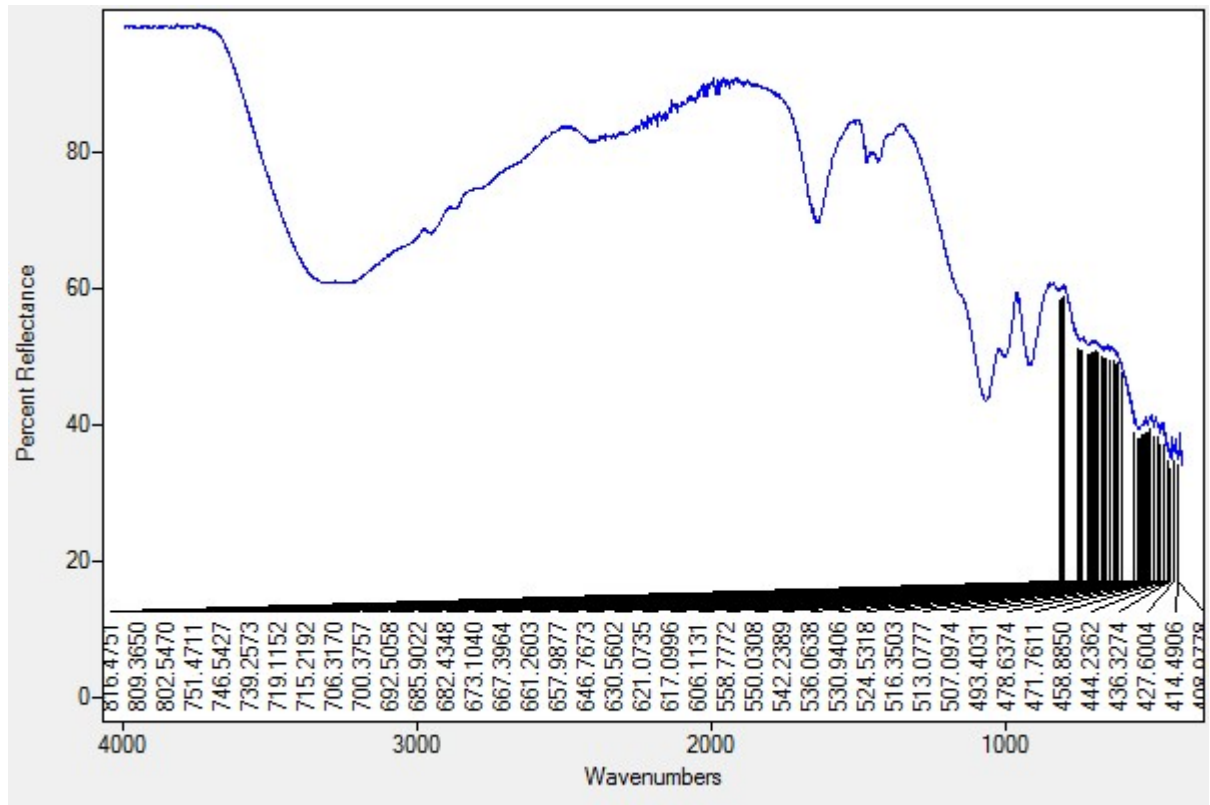
C=O (stretching)	1600-1720 cm ⁻¹	Str
N-H (1 ⁰) (stretching)	3400-3500 cm ⁻¹ (2 Ζώνες)	Wk
N-H (1 ⁰) (scissoring)	1550-1650 cm ⁻¹	Med-str
NH ₂ & N-H wagging	660-900 cm ⁻¹	Var
CH ₂ &CH 2 ή 3 ζώνες	2850-3000 cm ⁻¹	Str
CH ₂ rocking	720-725 cm ⁻¹	Wk
CH ₂ & CH ₃ deformation	1350-1470	Med

* (str = strong, wk = weak, brd = broad & shp = sharp)

Πίνακας 35: Ανάλυση των κορυφών φάσματος FT-IR ²².

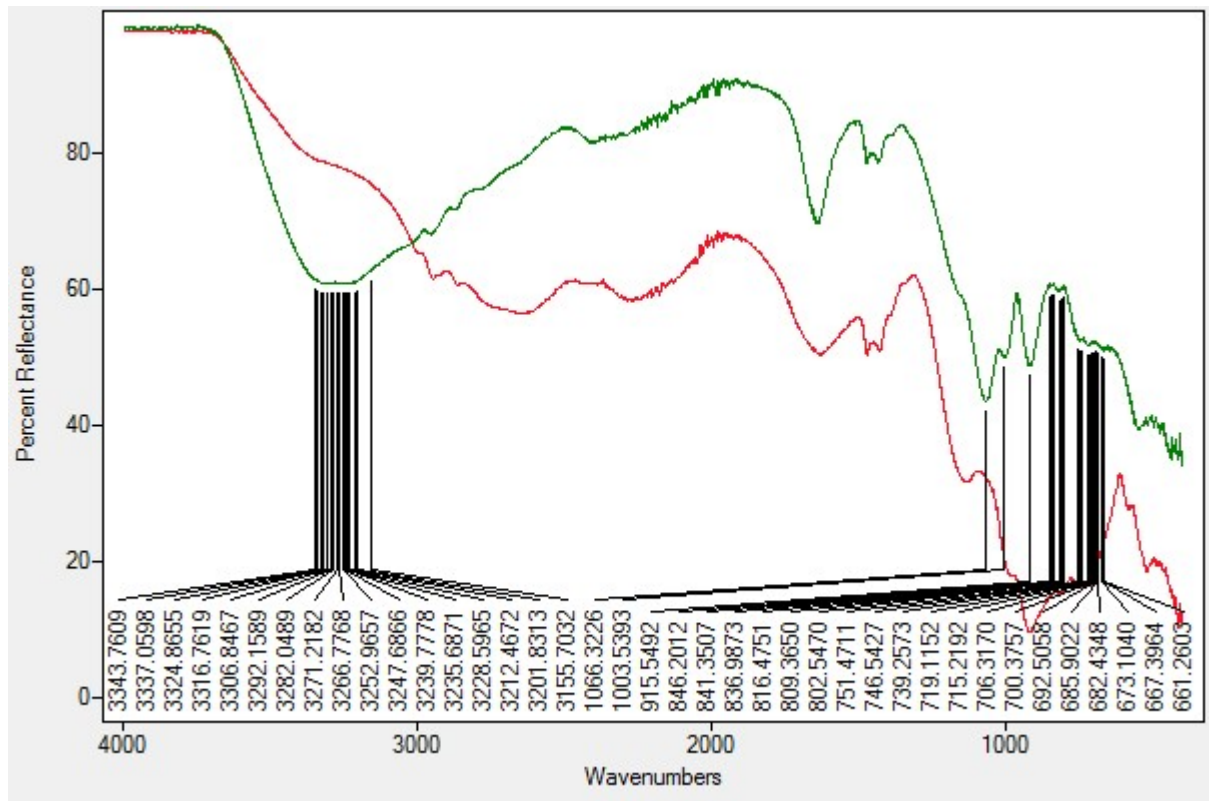
3.4.3.Χαρακτηρισμός του Mg –D2090

Το φάσμα FT-IR του Mg-D2090 σε αναλογία 1:3 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2.50 παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 9: Φάσμα FT-IR του Mg-D2090

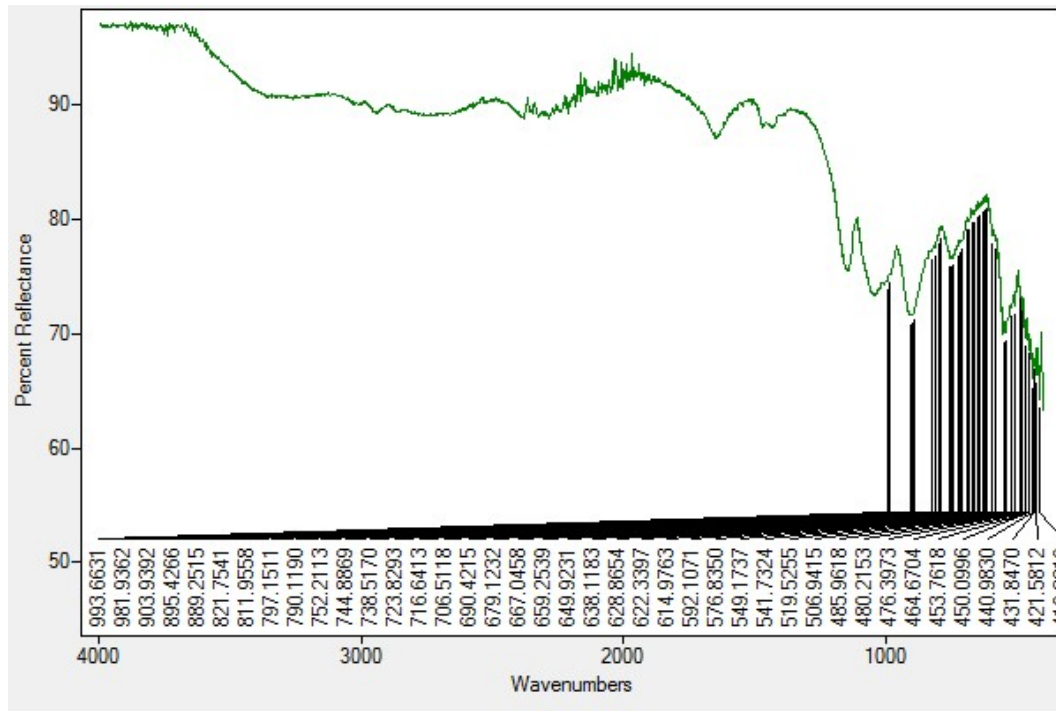
Από την μελέτη του συμπεραίνουμε πως αποτελεί φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού. Οι ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή των $900-1100\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές των φωσφονικών ομάδων $-\text{PO}_3\text{H}$ ισχυρή απορρόφηση στους 915 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική τάση δόνησης της ομάδας P-OH , ενώ στους 1066 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη τάση δόνησης του δεσμού P=O . Η ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των 3300 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κρυσταλλικού H_2O που συμμετέχει σε δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Η κορυφή στους 796 cm^{-1} στην δόνηση κάμψης του δεσμού P-C . Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 10: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Mg(πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.4.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

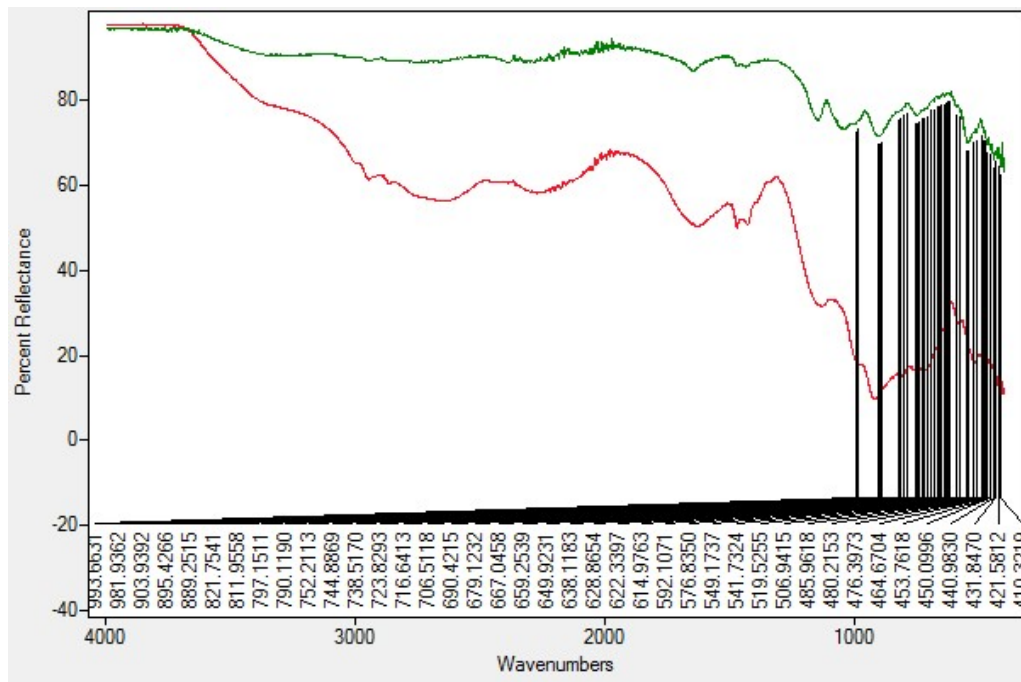
Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=20mL σε pH=4.50 παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 11: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

Από την μελέτη του συμπεραίνουμε πως δεν αποτελεί φάσμα μεταλλοφωσφονικού υλικού.

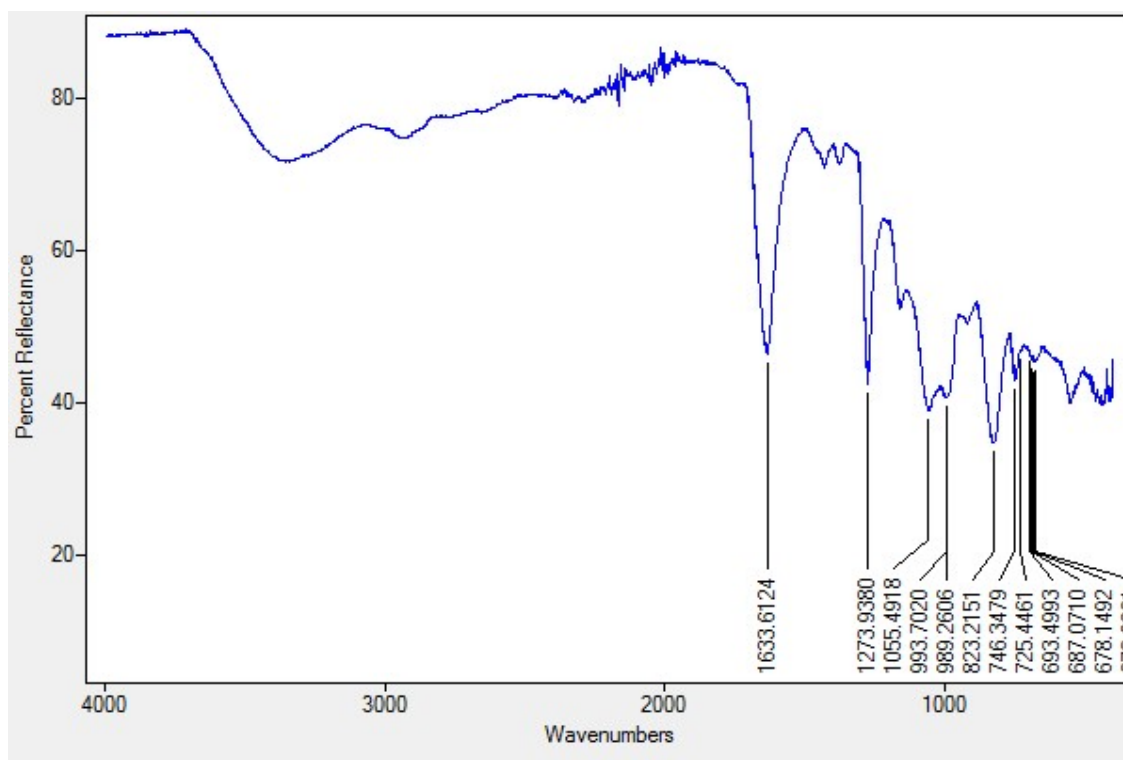
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 12: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Βα(πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.5.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2.50 παρουσιάζεται παρακάτω.

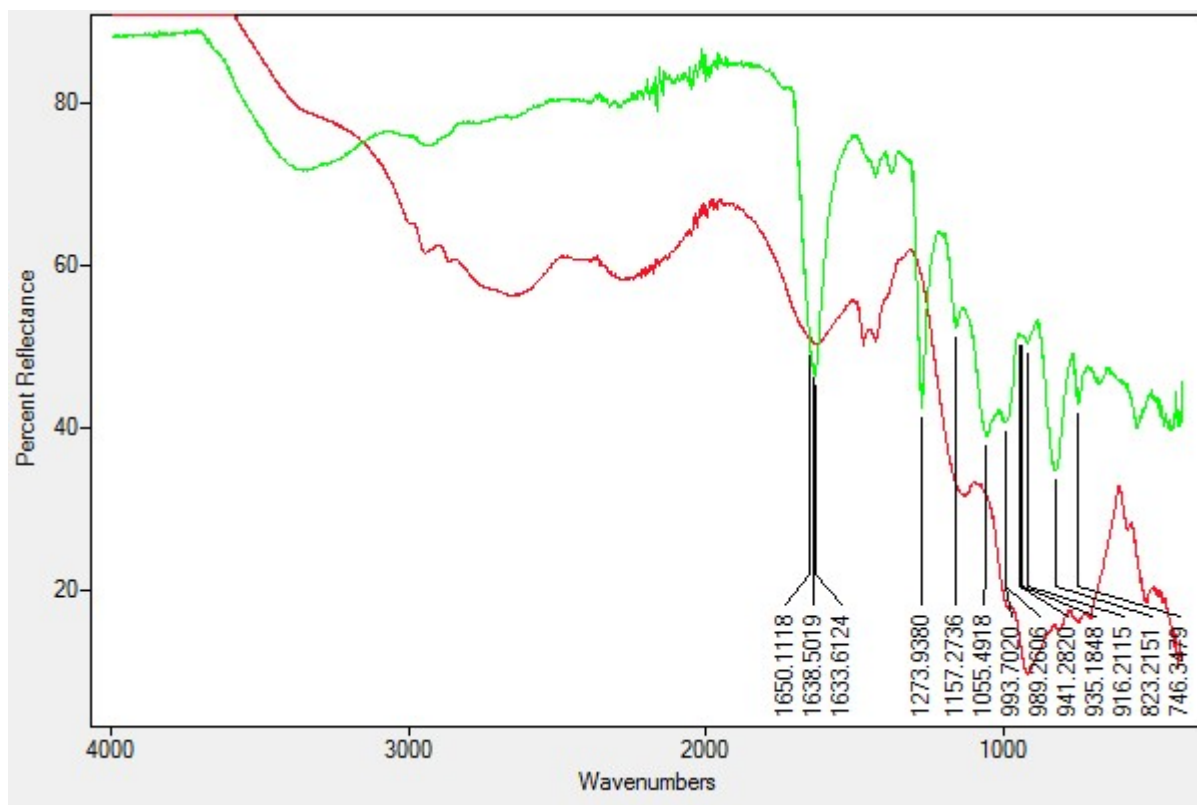


Εικόνα 13: Φάσμα FT-IR του Βα-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1055	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
823	Τάση P- O
742	Καμψη P-C
951	Τάση P-OH
711	H ₂ O libration
558	Κάμψη PO ₃

Πίνακας 36 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

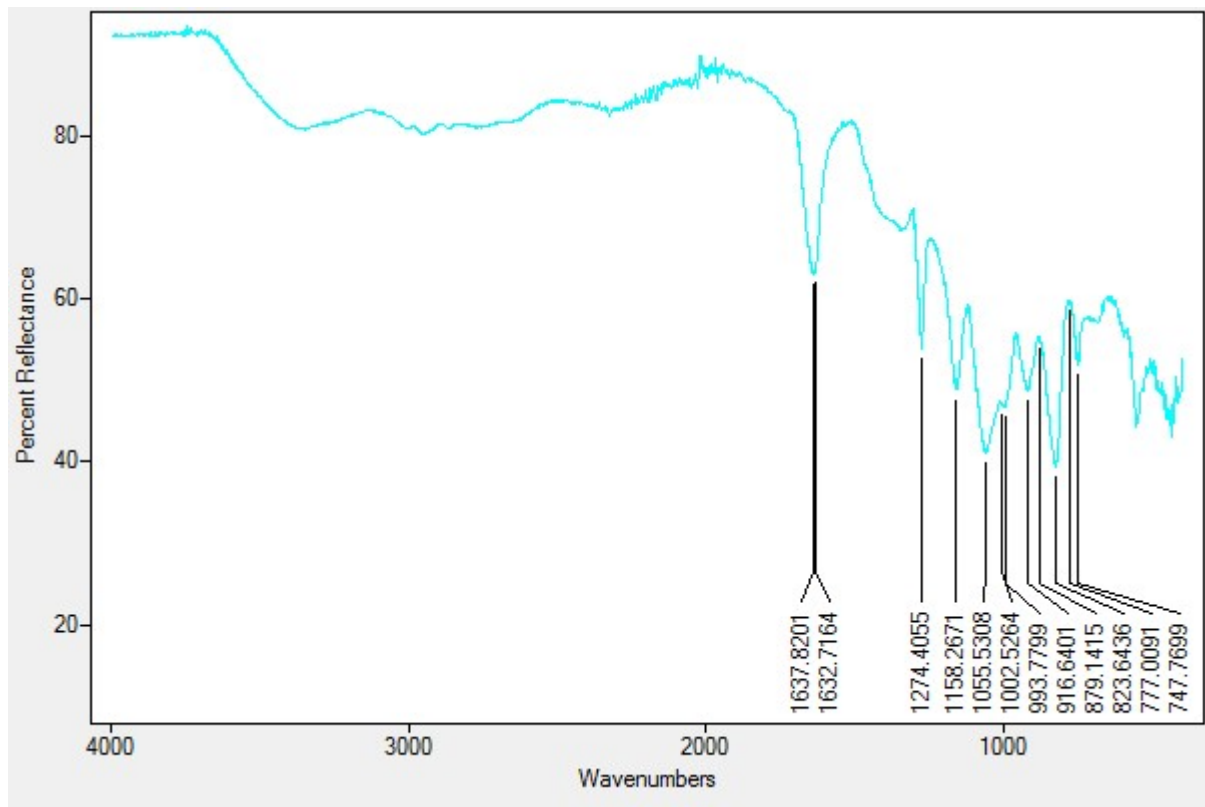
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 14: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Ba(πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.6.Χαρακτηρισμός του Ba-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ba-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=20mL σε pH=4,00 παρουσιάζεται παρακάτω.

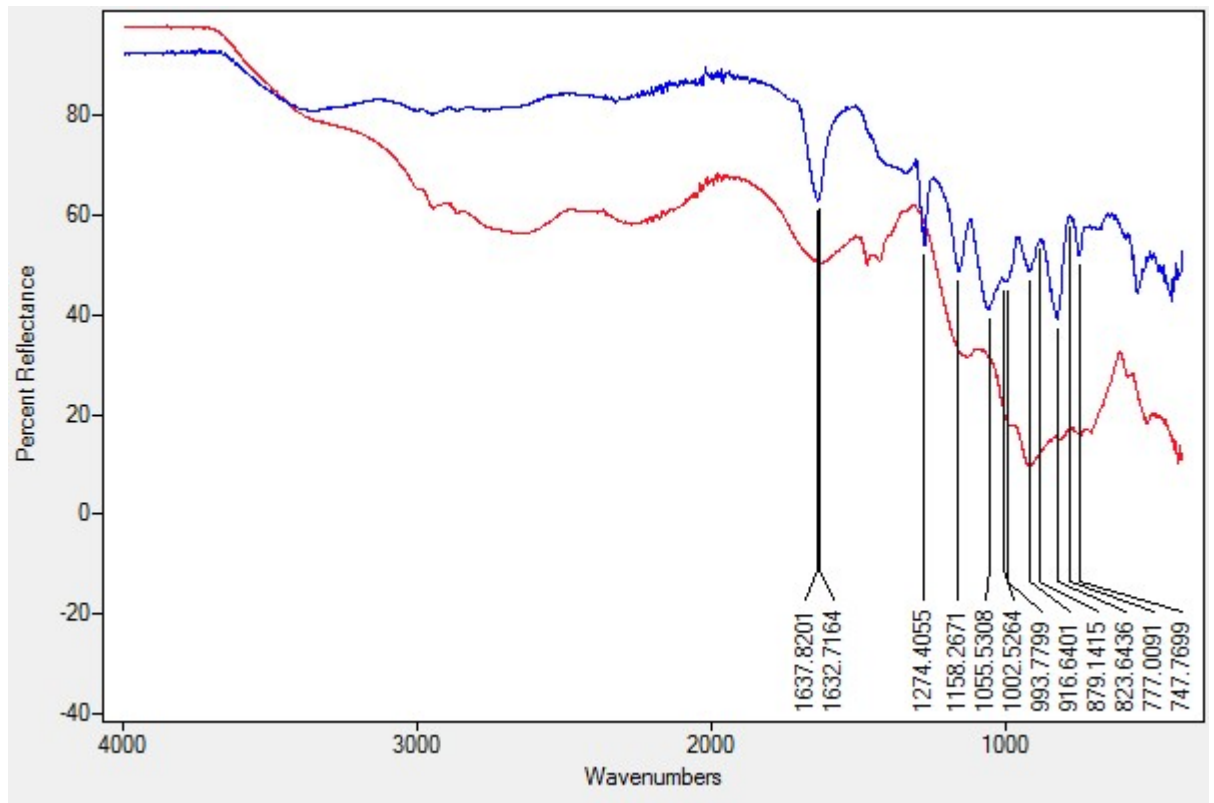


Εικόνα 15: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1055	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
823	Τάση P- O
747	Καμψη P-C
916	Τάση P-OH
747	H ₂ O libration

Πίνακας 37 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

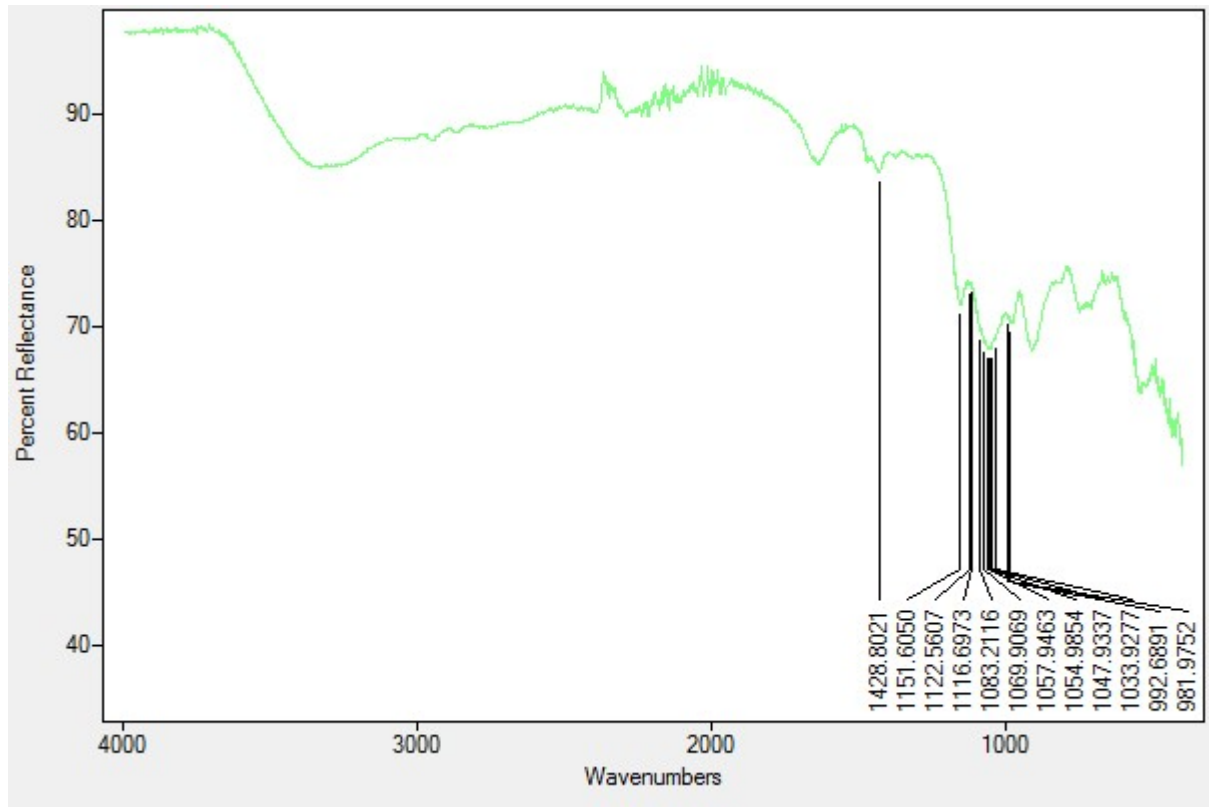
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 16: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Βα(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.7.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

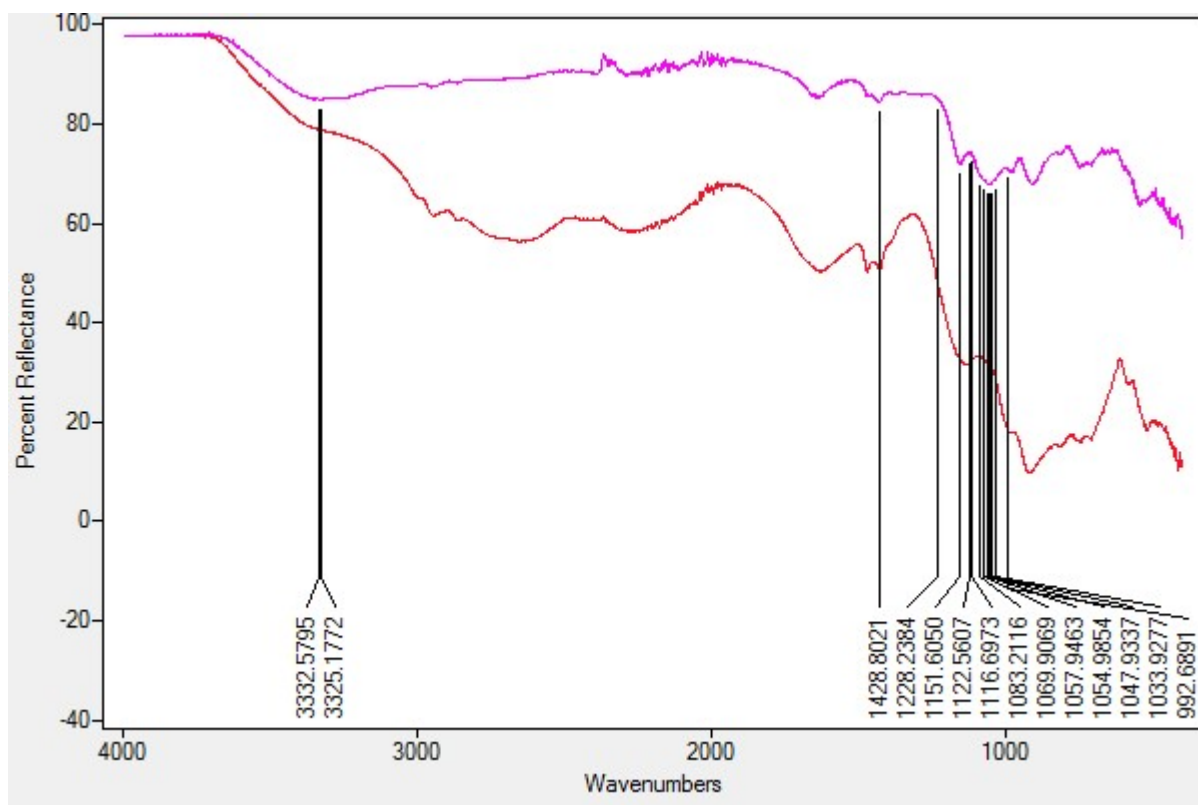


Εικόνα 16: Φάσμα FT-IR του Βα-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1057	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃

Πίνακας 38 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

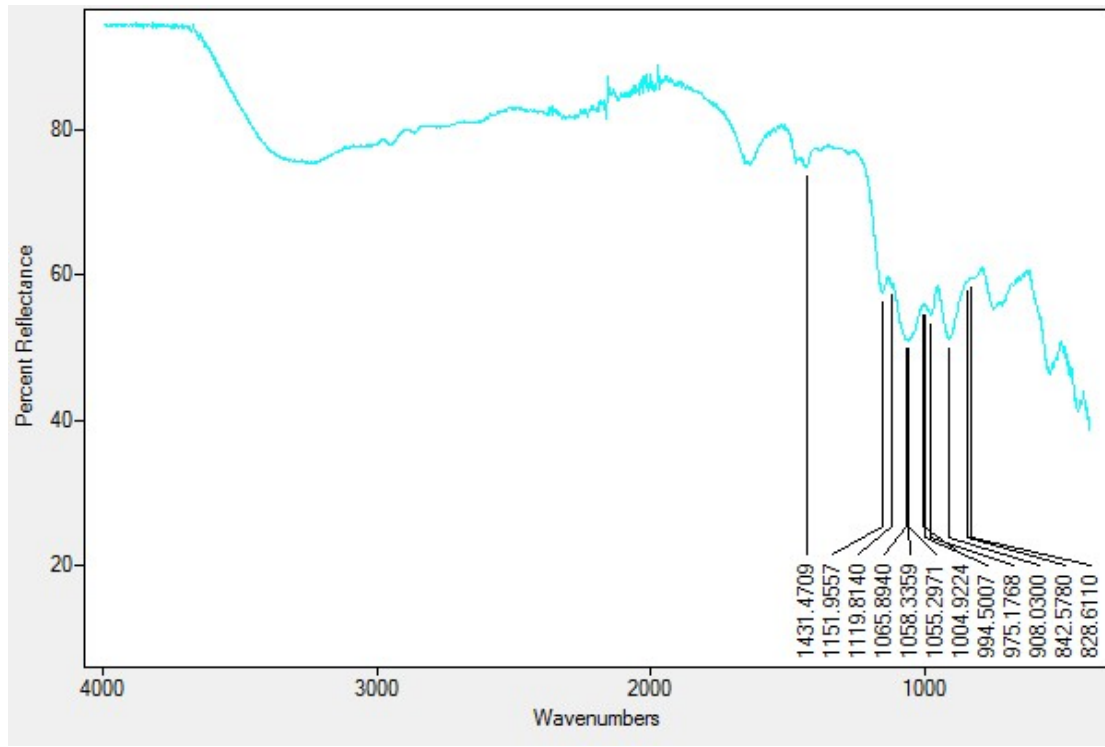
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



**Εικόνα 18: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Βα(φούξια) και του καθαρού D2090
(κόκκινο)**

3.4.8.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=20mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

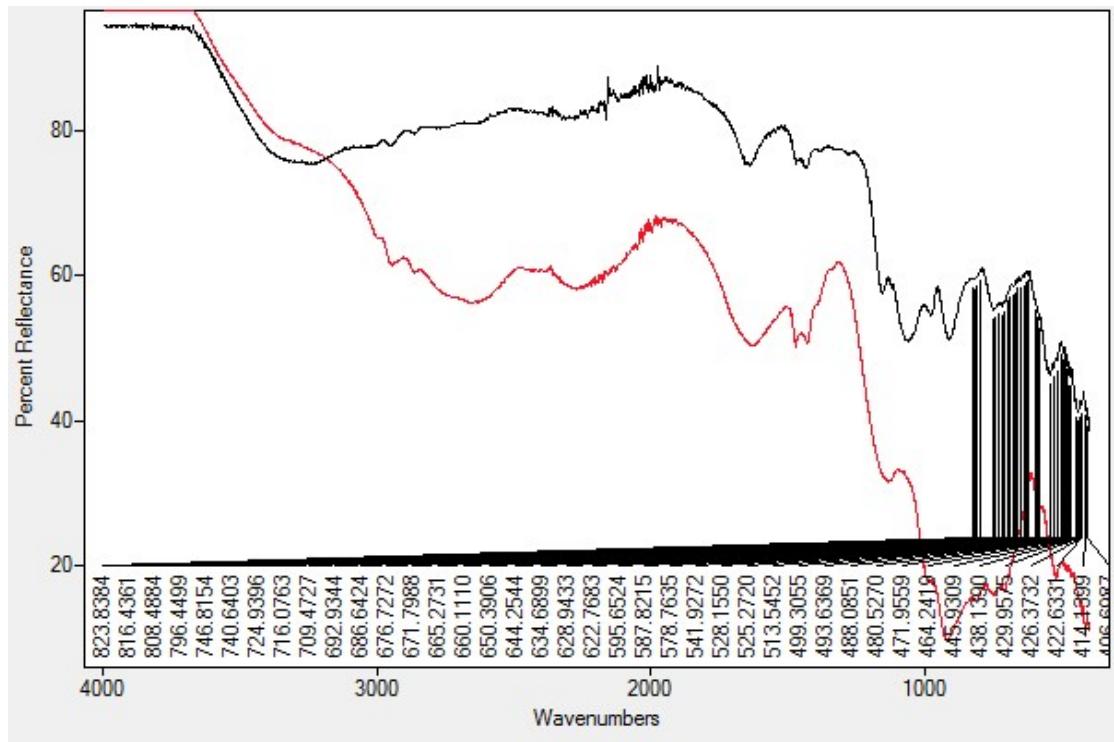


Εικόνα 19: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1055	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
828	Τάση P- O
746	Καμψη P-C
908	Τάση P-OH
746	H ₂ O libration

Πίνακας 39 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

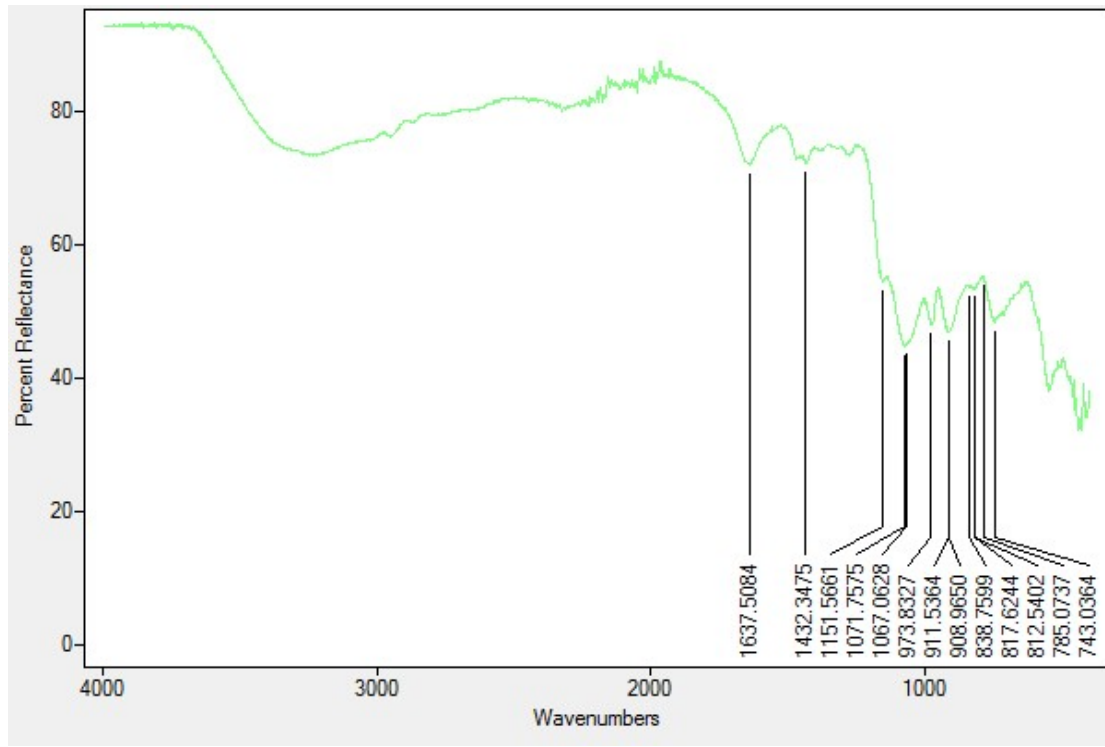
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 20: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Βα(μαύρου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.9.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:3 και όγκο νερού V=20mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

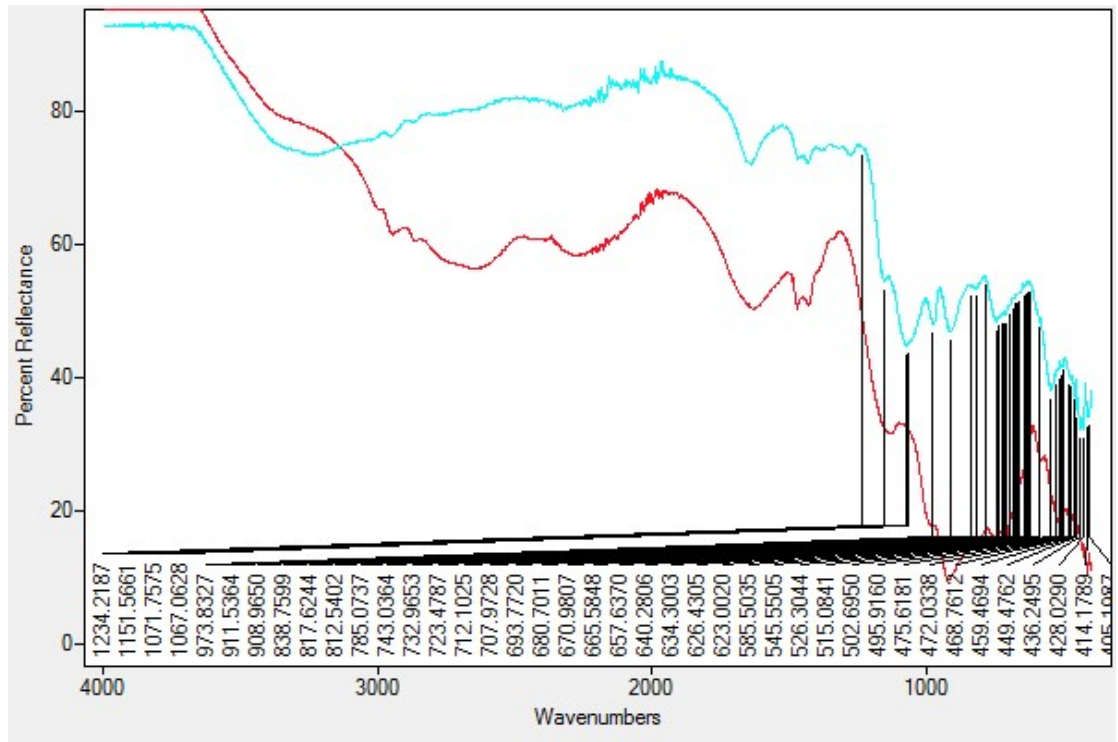


Εικόνα 21: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1067	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
838	Τάση P- O
743	Καμψη P-C
908	Τάση P-OH
743	H ₂ O libration

Πίνακας 39 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

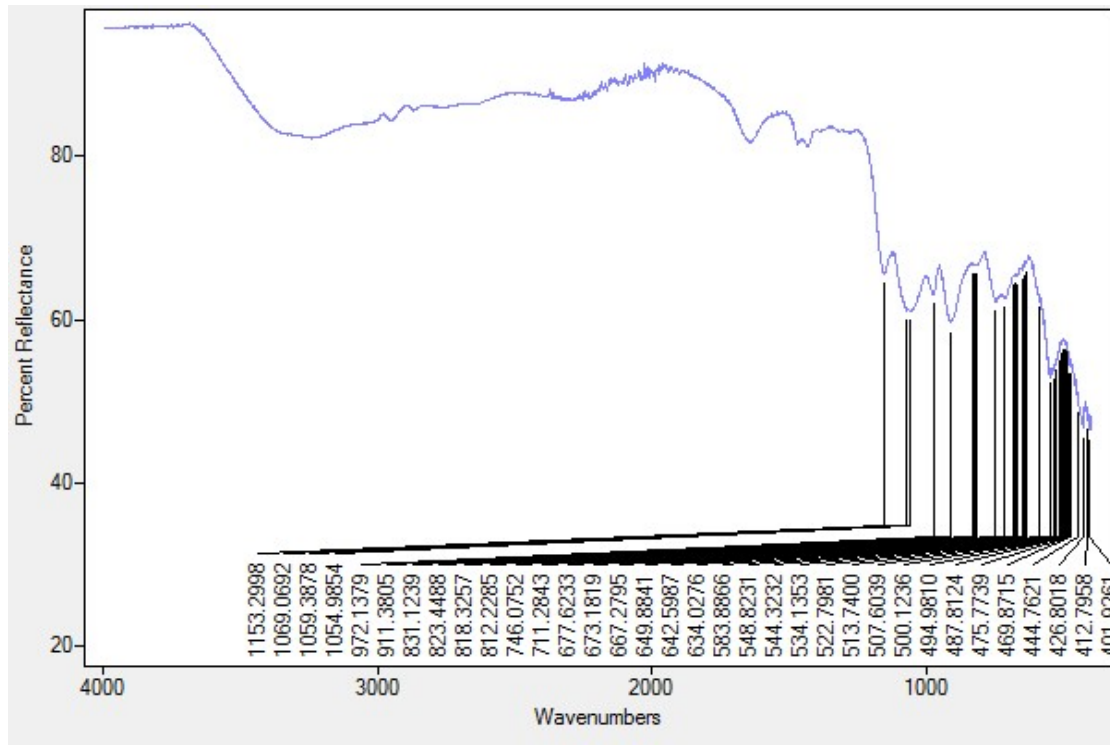
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 22: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Ba(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.10.Χαρακτηρισμός του Ba-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ba-D2090 σε αναλογία 1:3 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

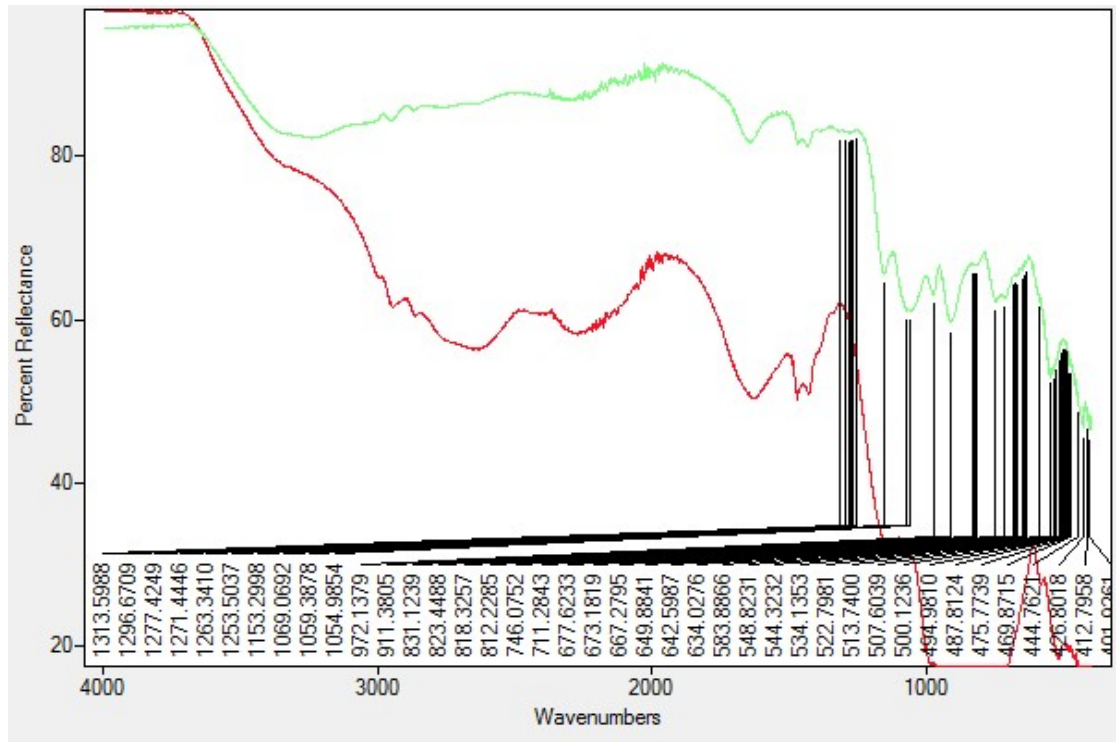


Εικόνα 23: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1069	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
831	Τάση P- O
746	Καμψη P-C
911	Τάση P-OH
746	H ₂ O libration

Πίνακας 40 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

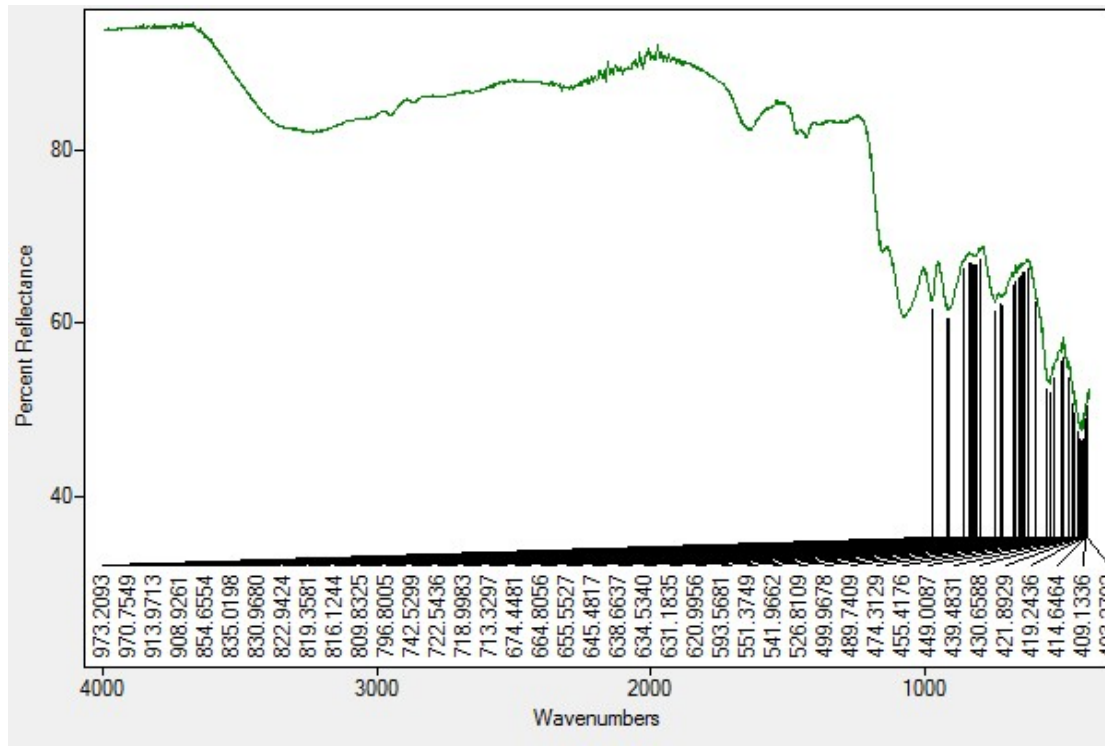
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 24: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Ba (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.11.Χαρακτηρισμός του Ba-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ba-D2090 σε αναλογία 1:5 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

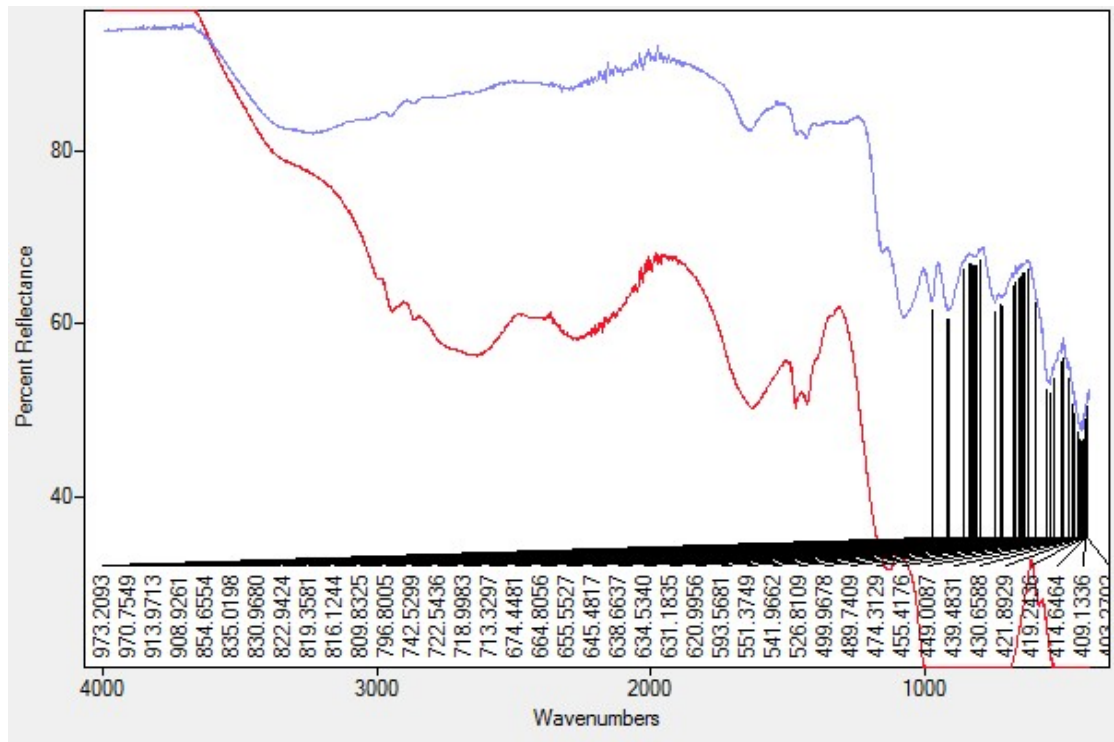


Εικόνα 25: Φάσμα FT-IR του Ba-D2090

835	Τάση P- O
742	Καμψη P-C
913	Τάση P-OH
742	H ₂ O libration

Πίνακας 41 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

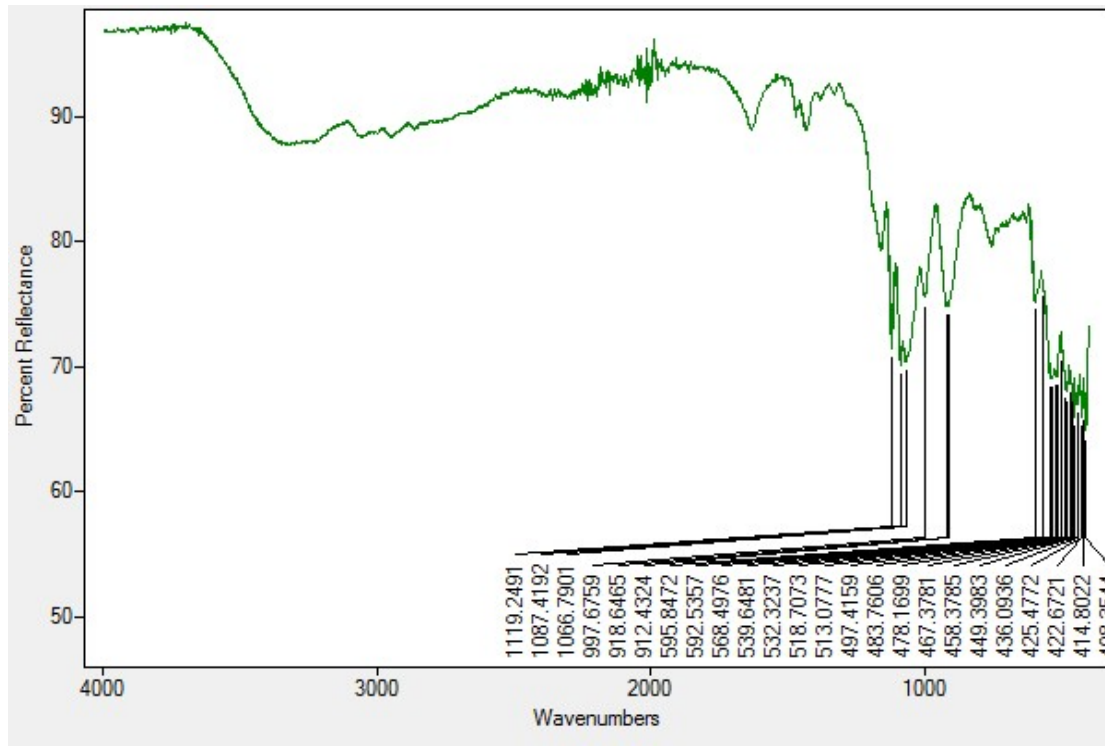
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινο) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 26: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Βα(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.12.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:5 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

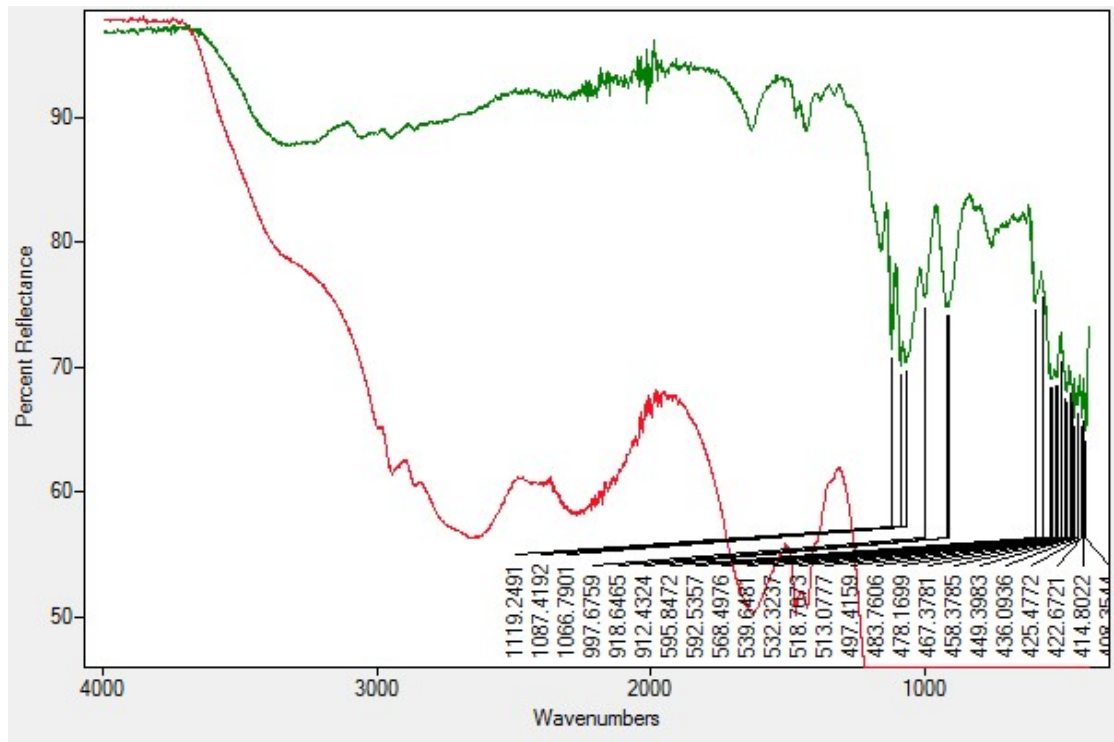


Εικόνα 27: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1066	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
918	Τάση P-OH

Πίνακας 42 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

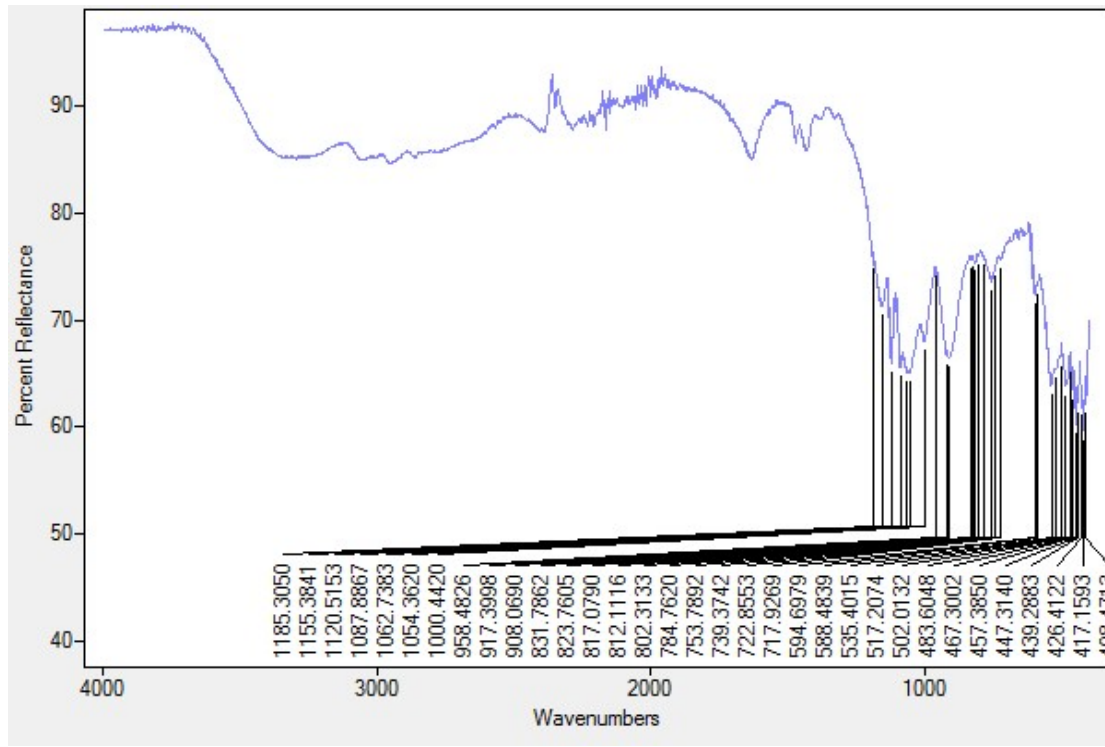
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 28: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.13.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:3 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,00 παρουσιάζεται παρακάτω.

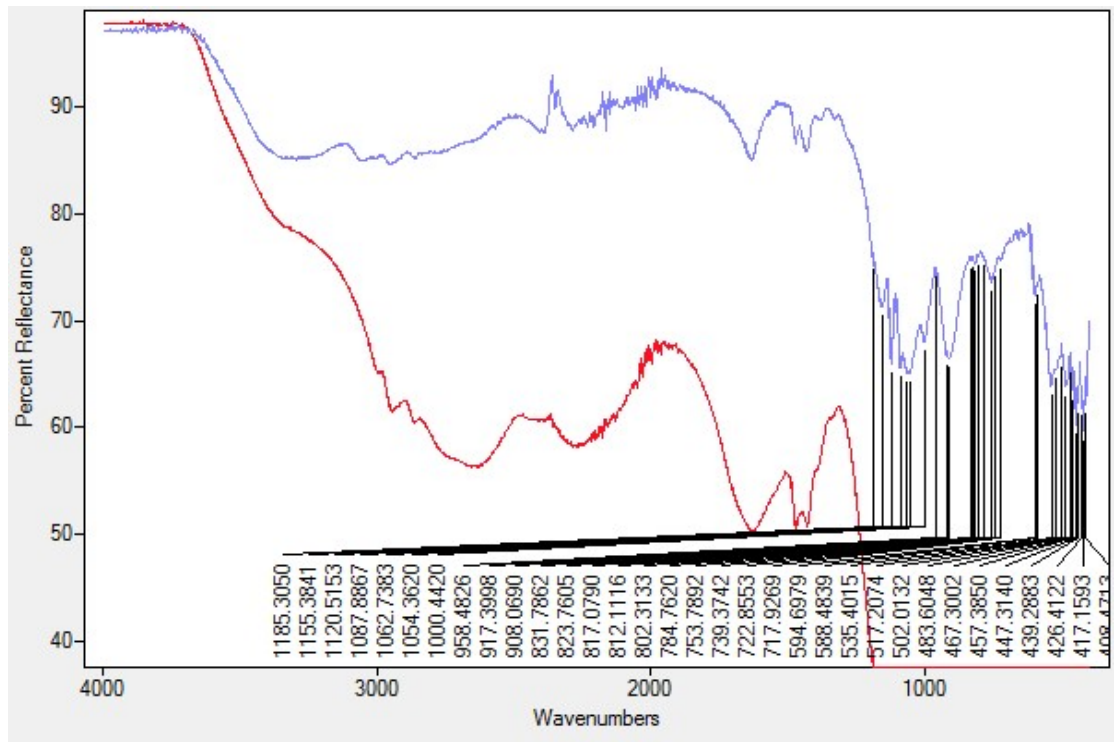


Εικόνα 27: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1062	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
831	Τάση P- O
739	Καμψη P-C
908	Τάση P-OH
739	H ₂ O libration

Πίνακας 43 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

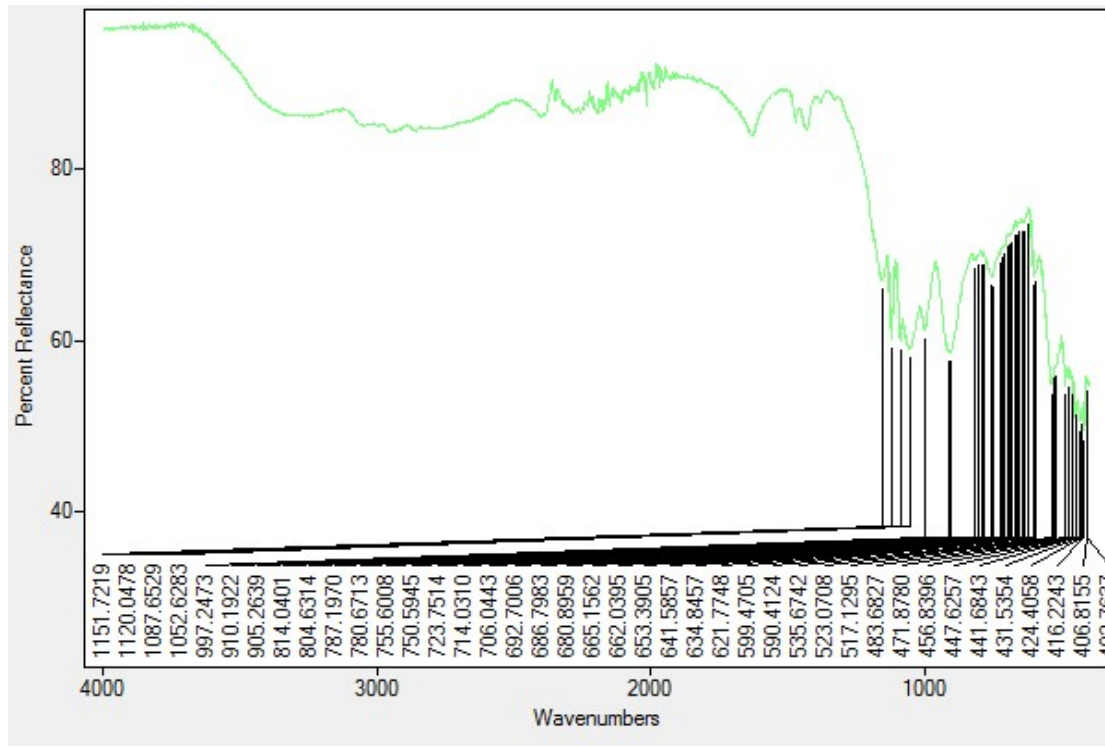
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 30: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.14.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,00 παρουσιάζεται παρακάτω.

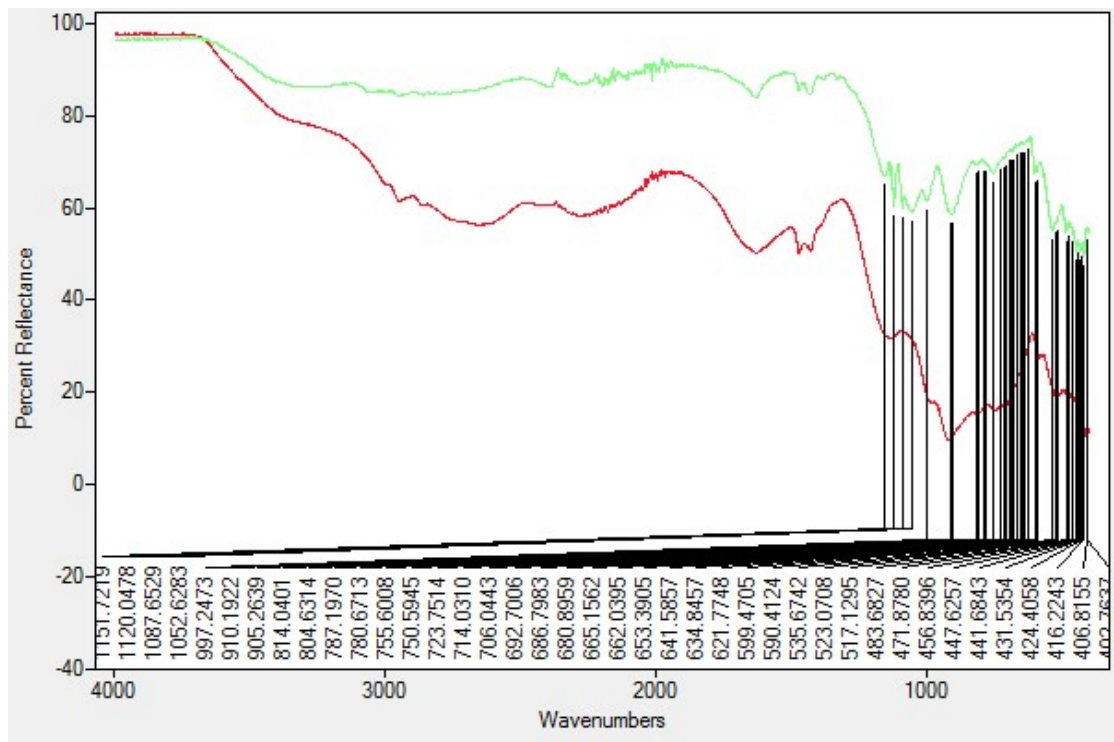


Εικόνα 31: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
831	Τάση P- O
723	Καμψη P-C
905	Τάση P-OH
723	H ₂ O libration

Πίνακας 44 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

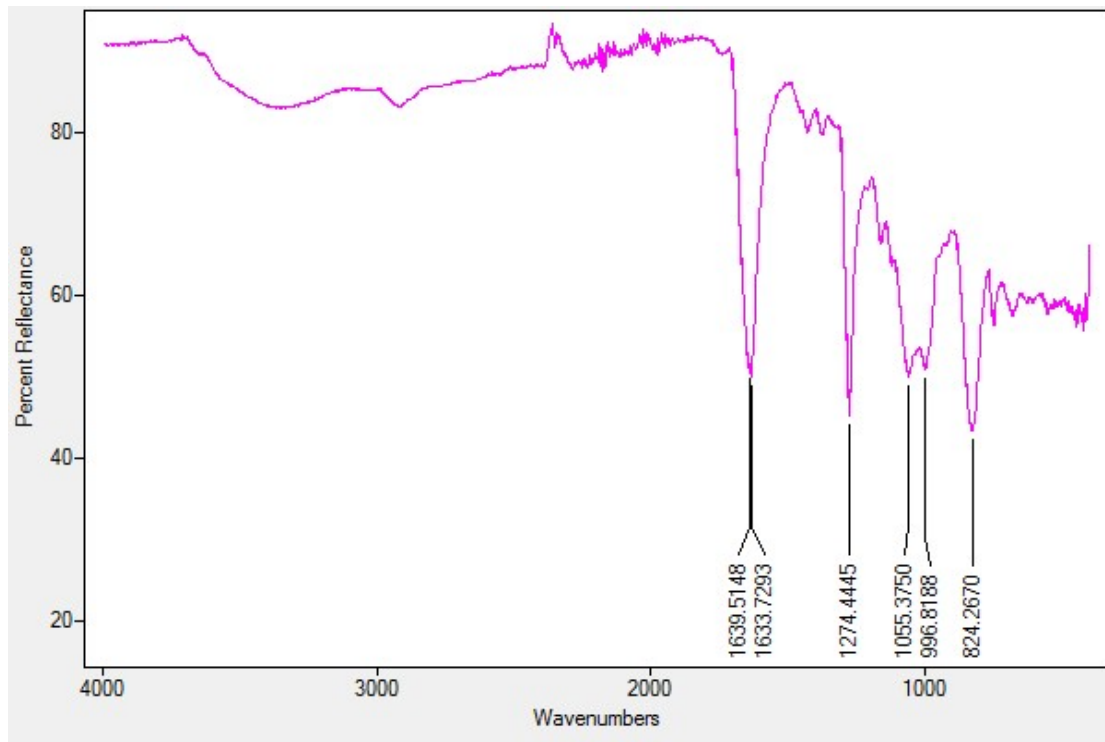
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 32: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.15.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=20mL σε pH=4,00 παρουσιάζεται παρακάτω.

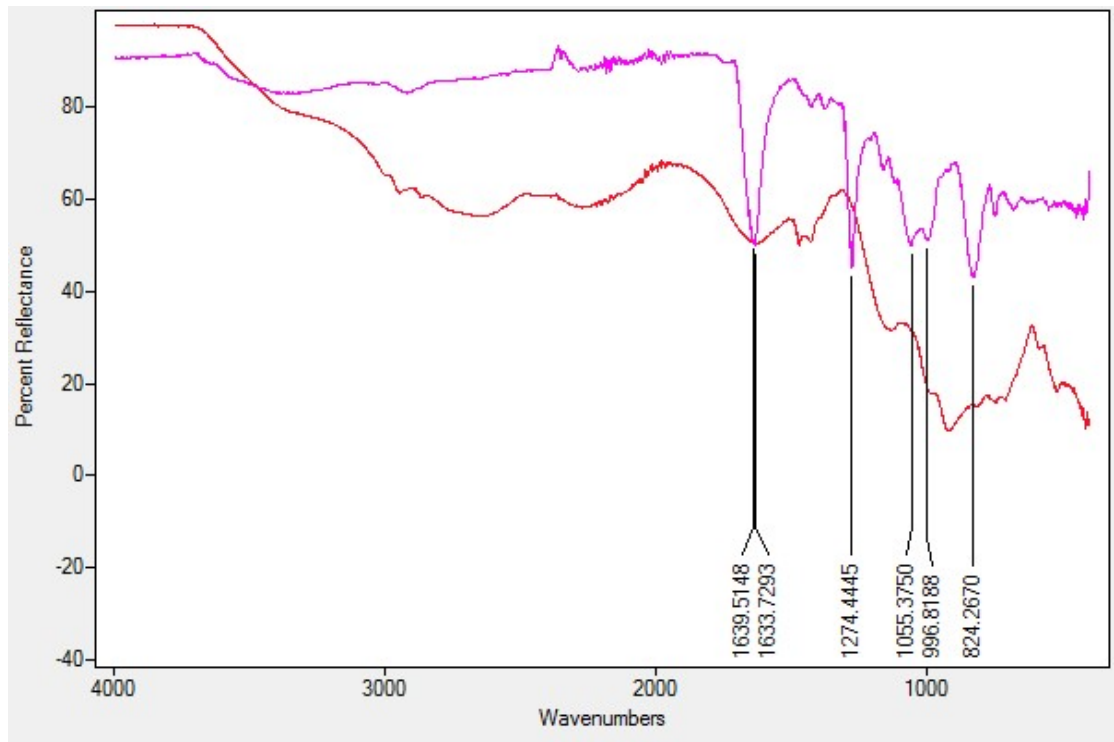


Εικόνα 35: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1055	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
824	Τάση P- O
723	Καμψη P-C
723	H ₂ O libration

Πίνακας 45 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

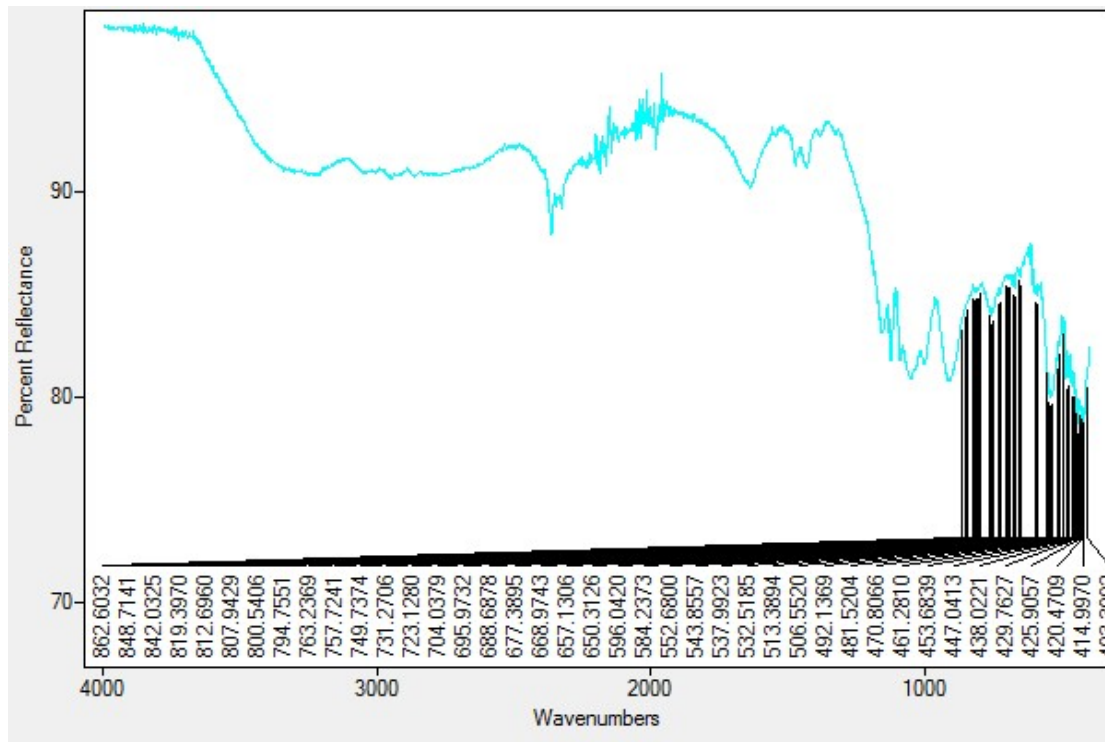
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 34: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(φούξια) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.16.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:2 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

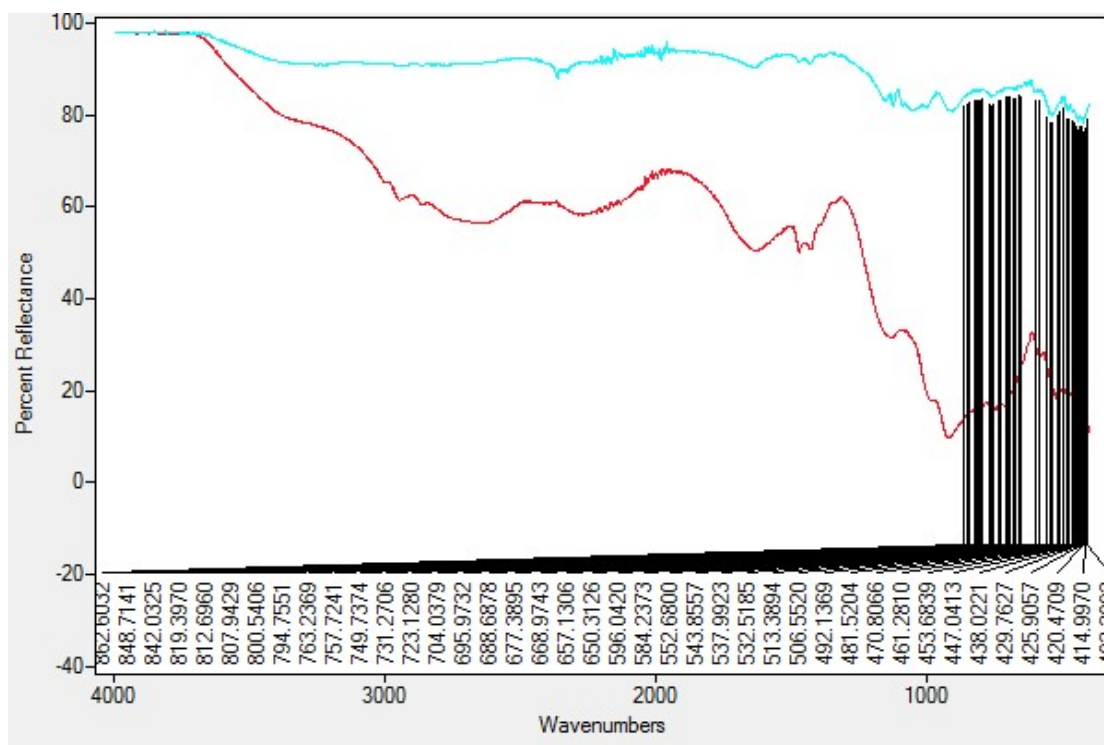


Εικόνα 35: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
819	Τάση P- O
723	Καμψη P-C
905	Τάση P-OH
723	H ₂ O libration

Πίνακας 46 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

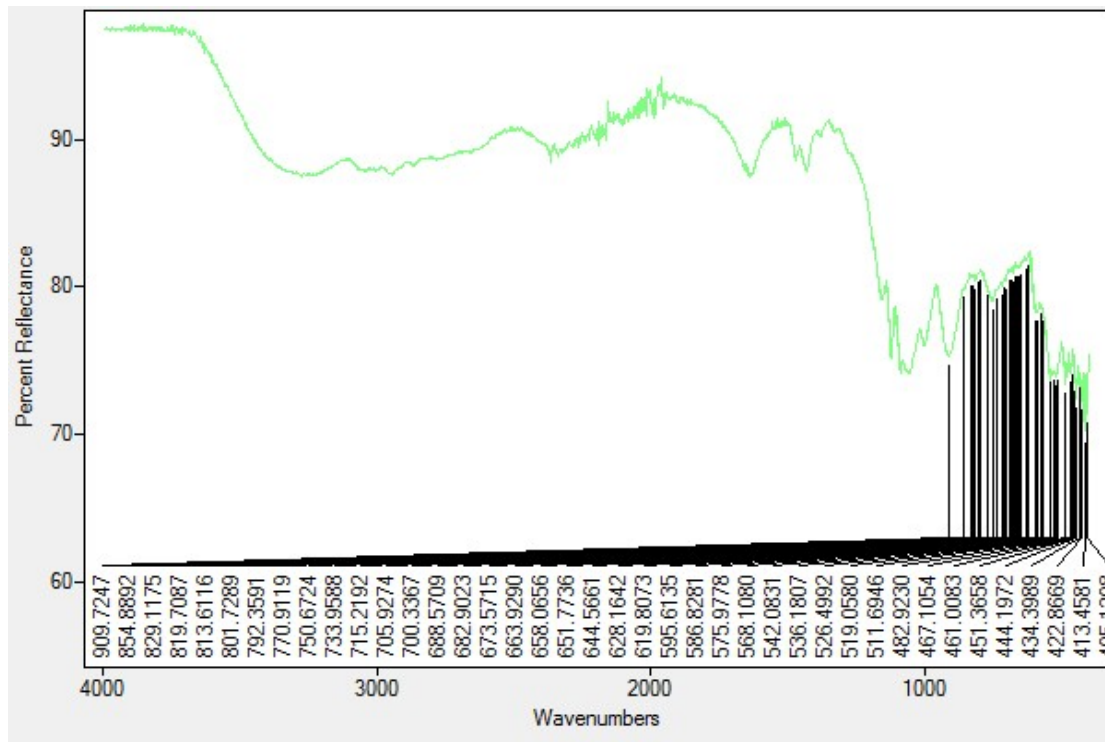
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινο) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 36: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.17.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:3 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

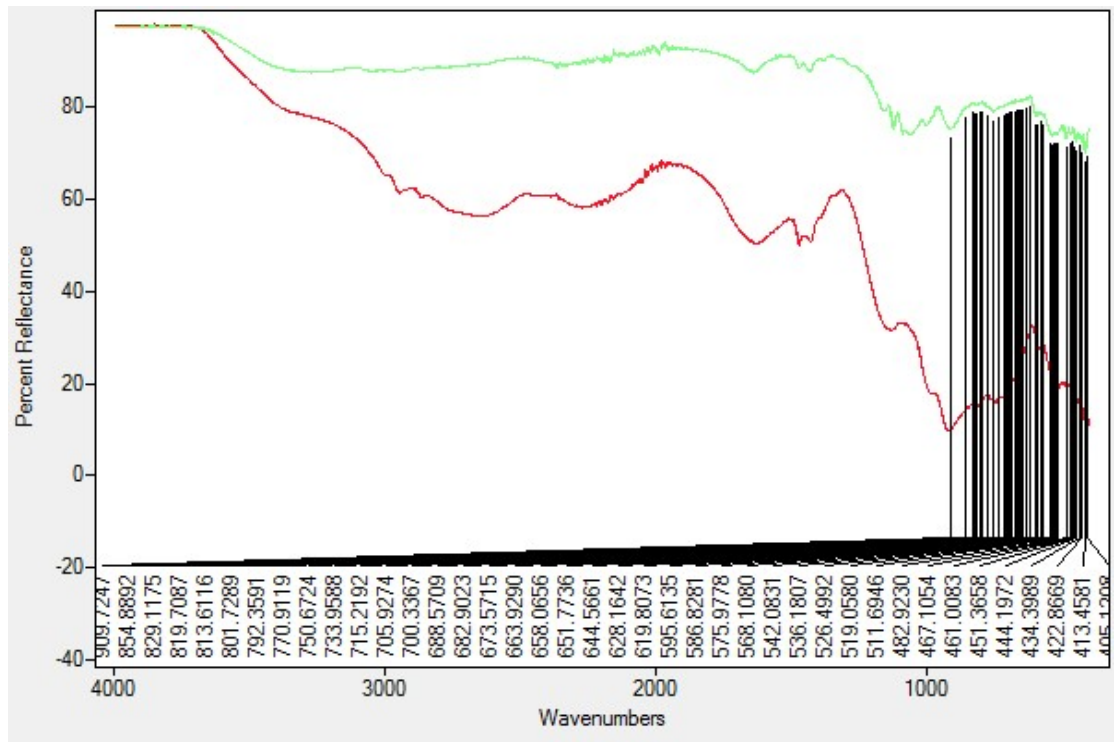


Εικόνα 37: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
819	Τάση P- O
733	Καμψη P-C
909	Τάση P-OH
733	H ₂ O libration

Πίνακας 47 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

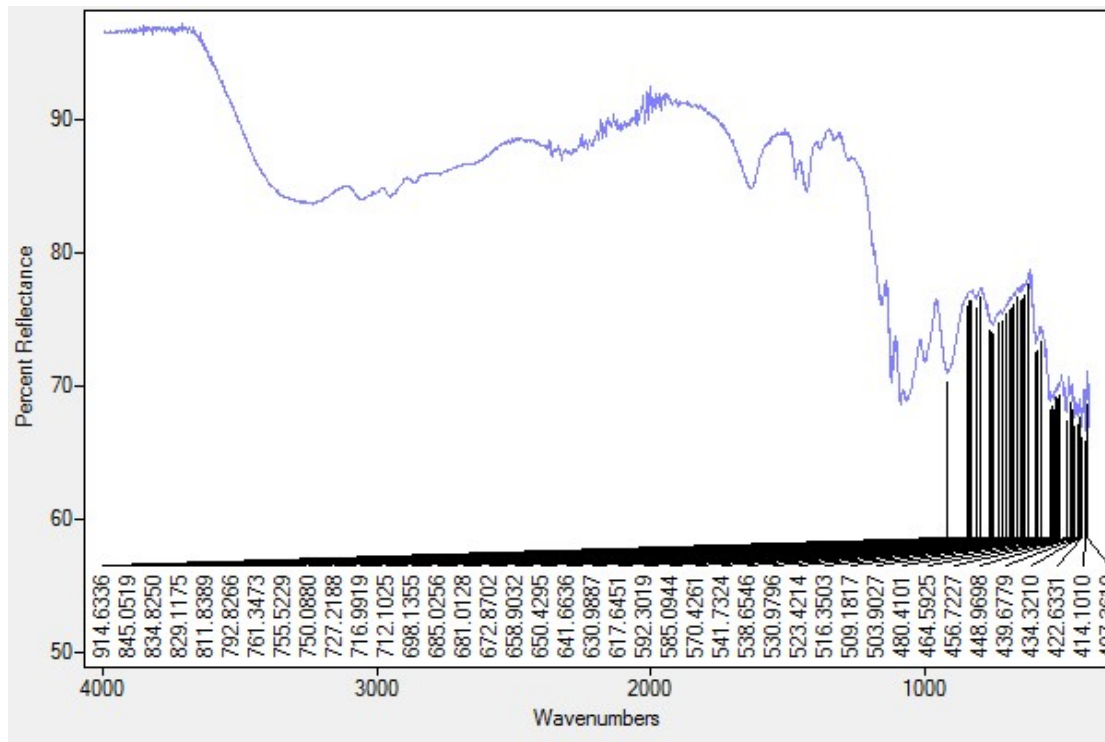
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 38: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.18.Χαρακτηρισμός του Sr-D2090

Το φάσμα FT-IR του Sr-D2090 σε αναλογία 1:5 και όγκο νερού V=10mL σε pH=2,50 παρουσιάζεται παρακάτω.

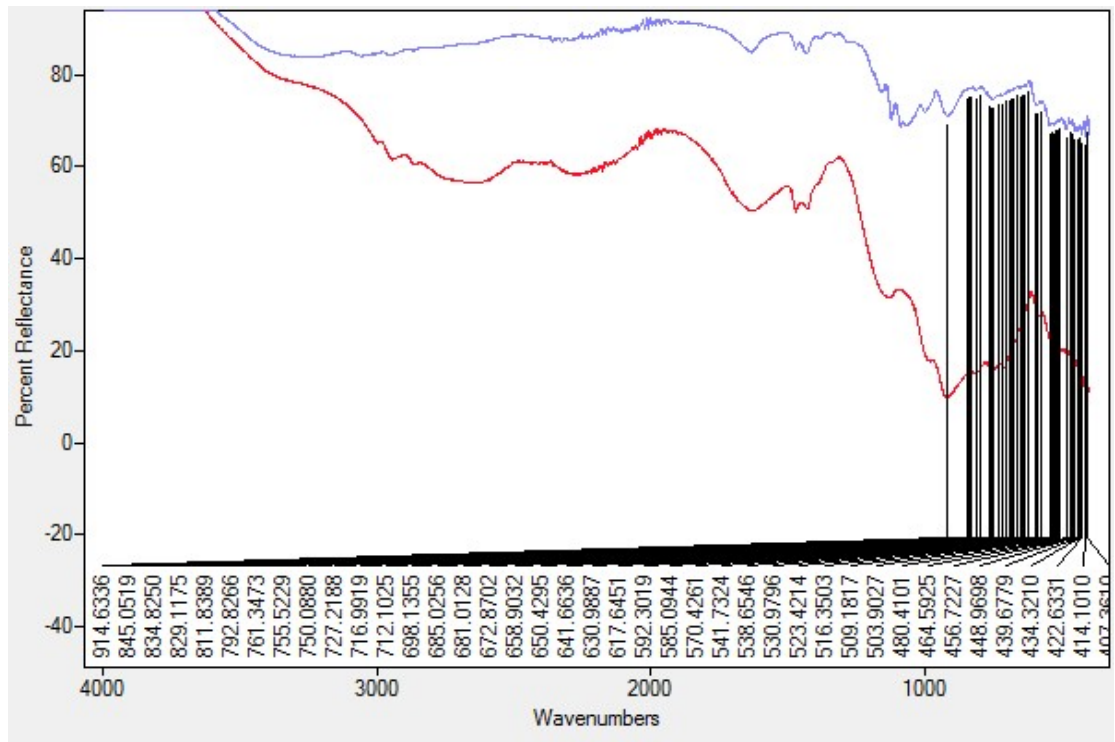


Εικόνα 39: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
829	Τάση P- O
727	Καμψη P-C
914	Τάση P-OH
727	H ₂ O libration

Πίνακας 48 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

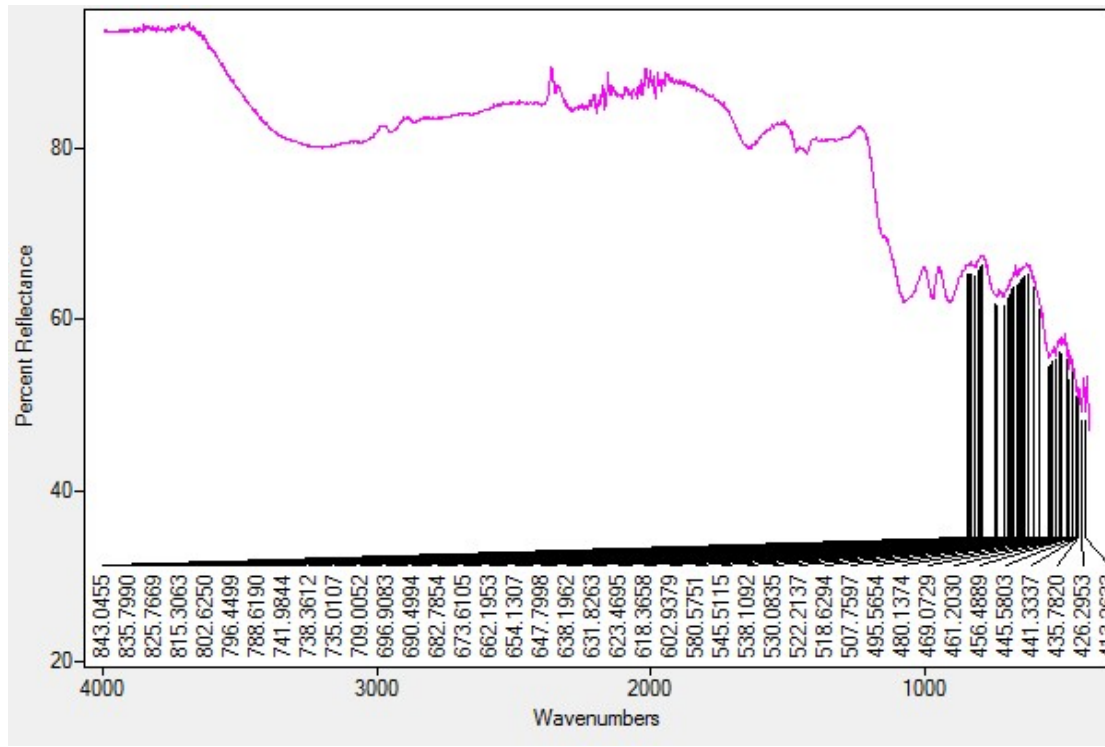
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινο) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 40: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.19.Χαρακτηρισμός του Βα-D2090

Το φάσμα FT-IR του Βα-D2090 σε αναλογία 1:5 και όγκο νερού V=10mL σε pH=4.00 παρουσιάζεται παρακάτω.

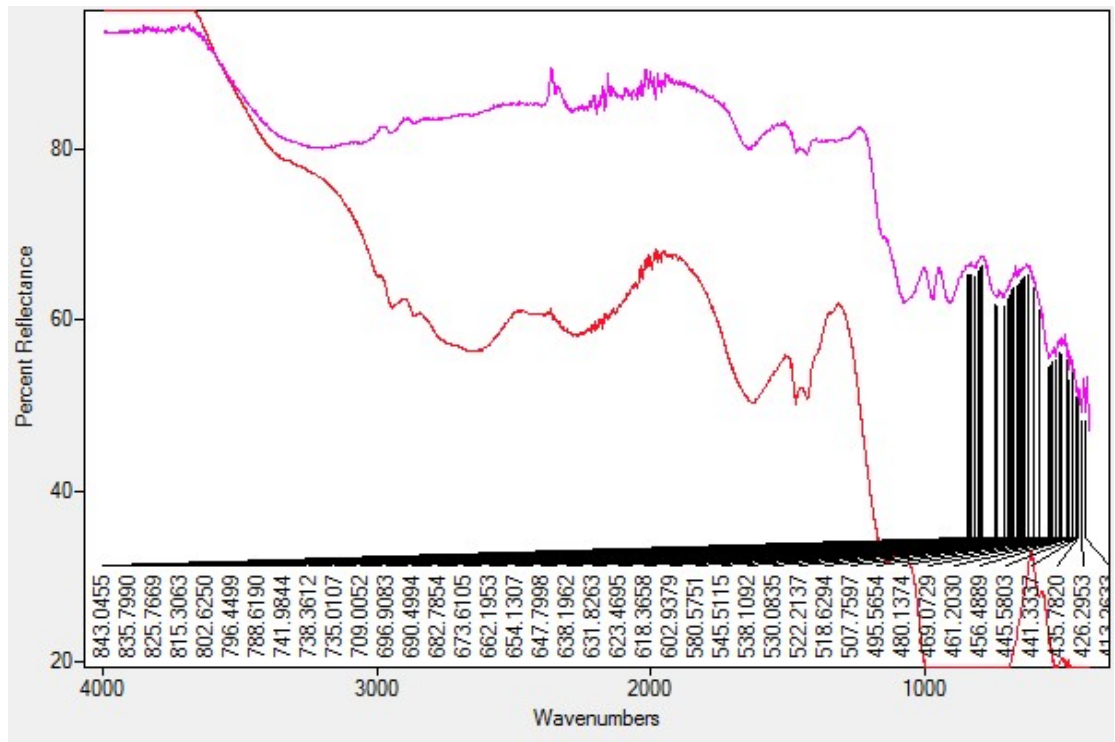


Εικόνα 41: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
825	Τάση P- O
735	Καμψη P-C
914	Τάση P-OH
735	H ₂ O libration

Πίνακας 49 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

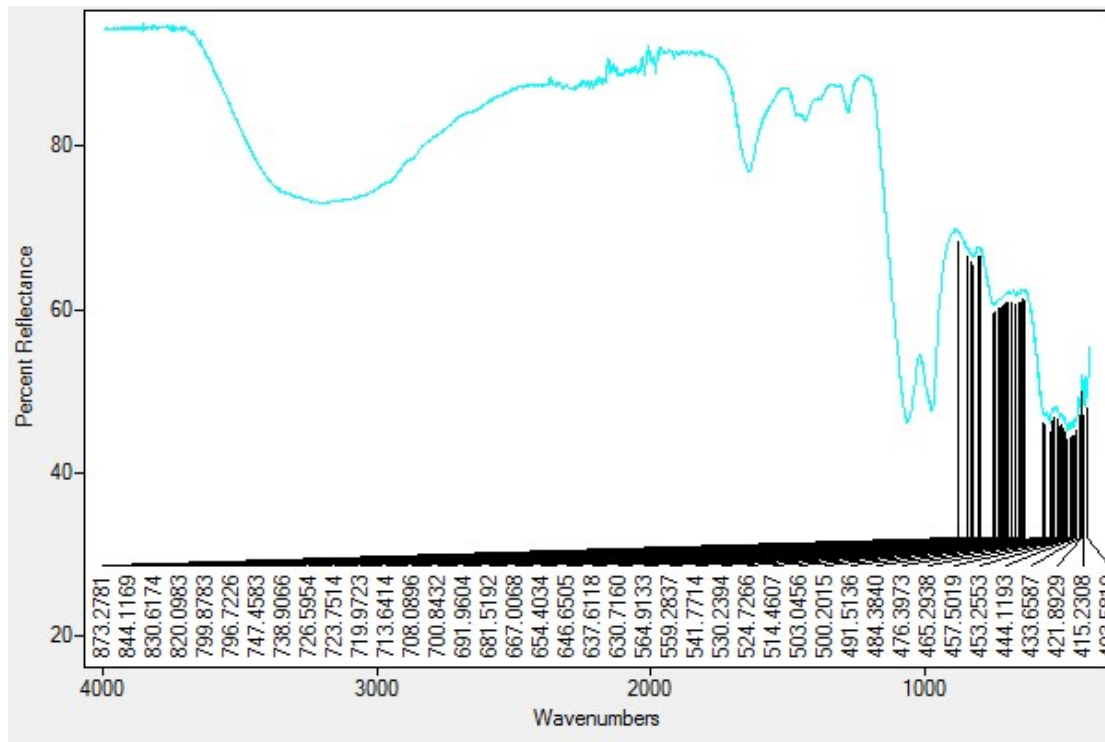
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 42: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.20.Χαρακτηρισμός του Ca-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ca-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=10mL σε pH=4.50 παρουσιάζεται παρακάτω.

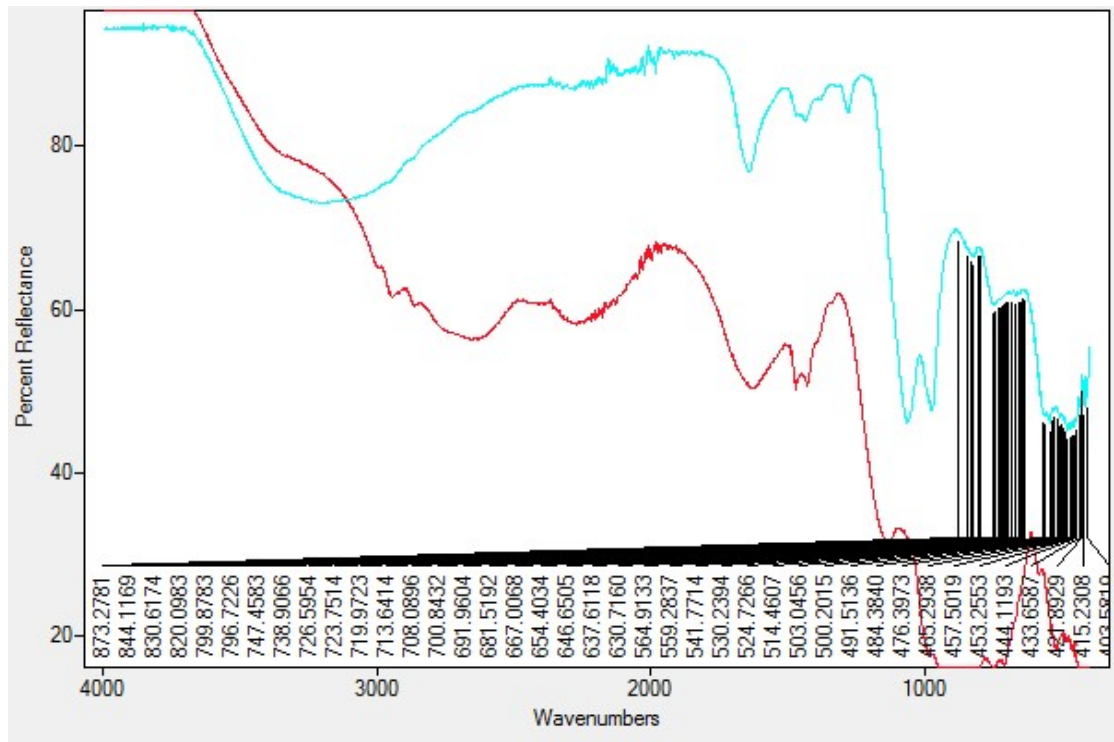


Εικόνα 43: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
820	Τάση P- O
738	Καμψη P-C
914	Τάση P-OH
738	H ₂ O libration

Πίνακας 50 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

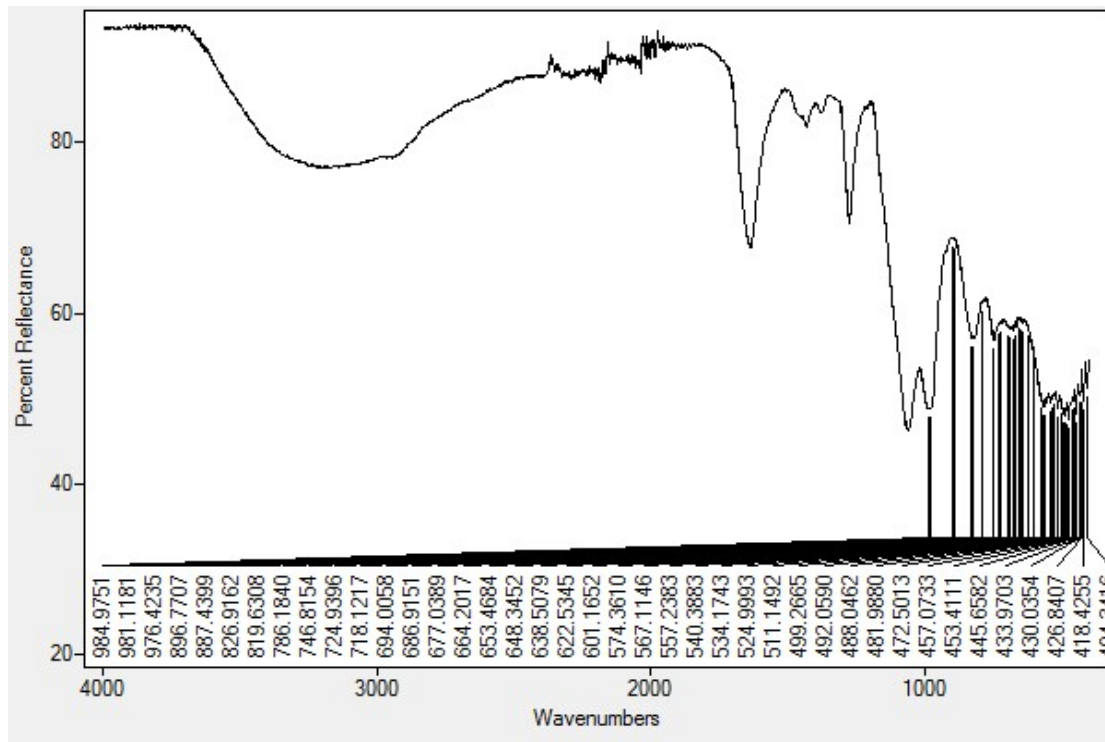
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινο) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 44: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.21.Χαρακτηρισμός του Ca-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ca-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=20mL σε pH=4.50 παρουσιάζεται παρακάτω.

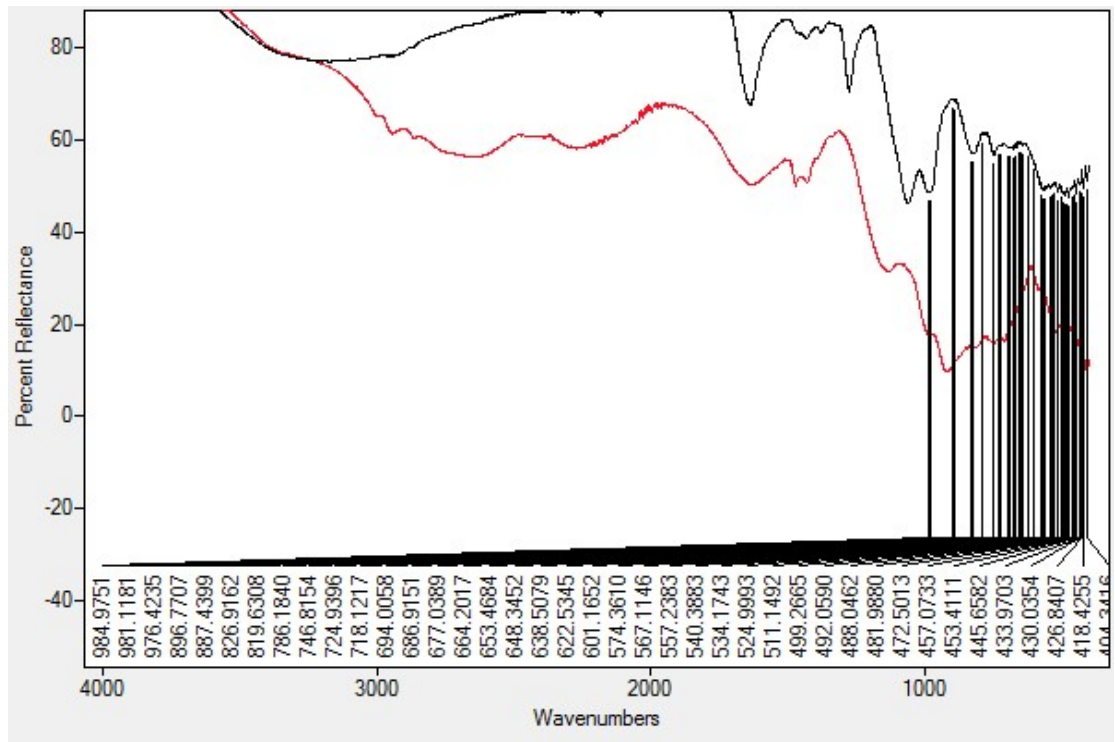


Εικόνα 45: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1052	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
826	Τάση P- O
724	Καμψη P-C
896	Τάση P-OH
724	H ₂ O libration

Πίνακας 51 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

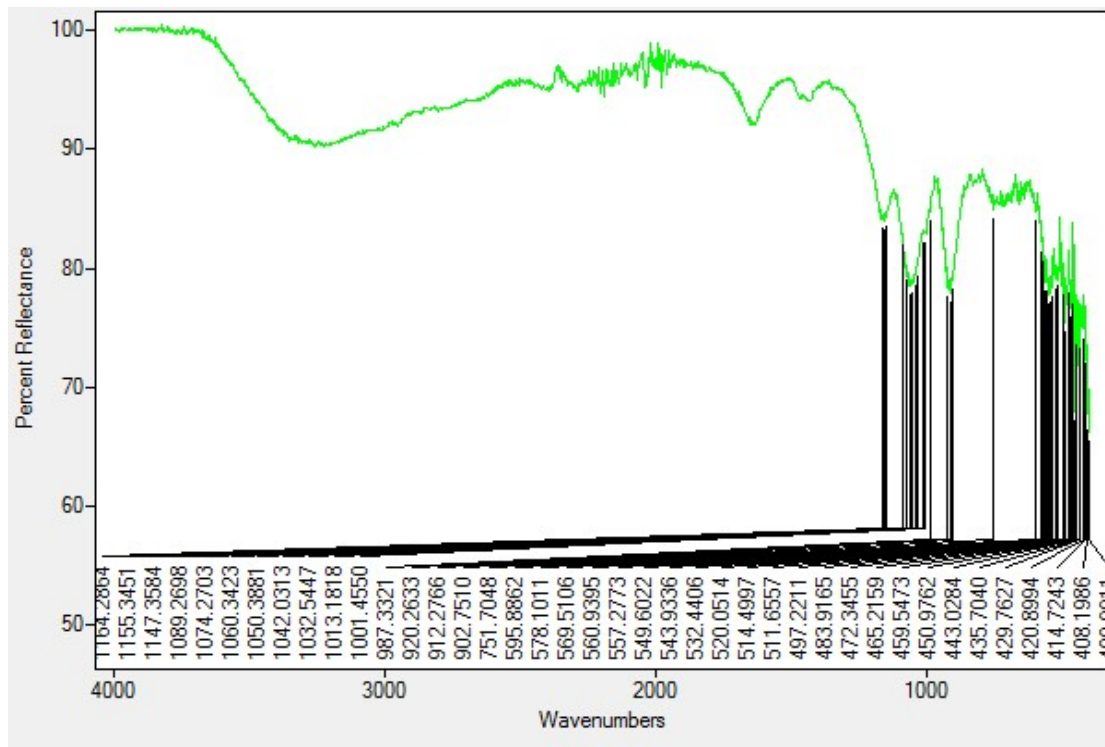
Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 46: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

3.4.22.Χαρακτηρισμός του Ce-D2090

Το φάσμα FT-IR του Ca-D2090 σε αναλογία 1:1 και όγκο νερού V=10mL σε pH=4.50 παρουσιάζεται παρακάτω.

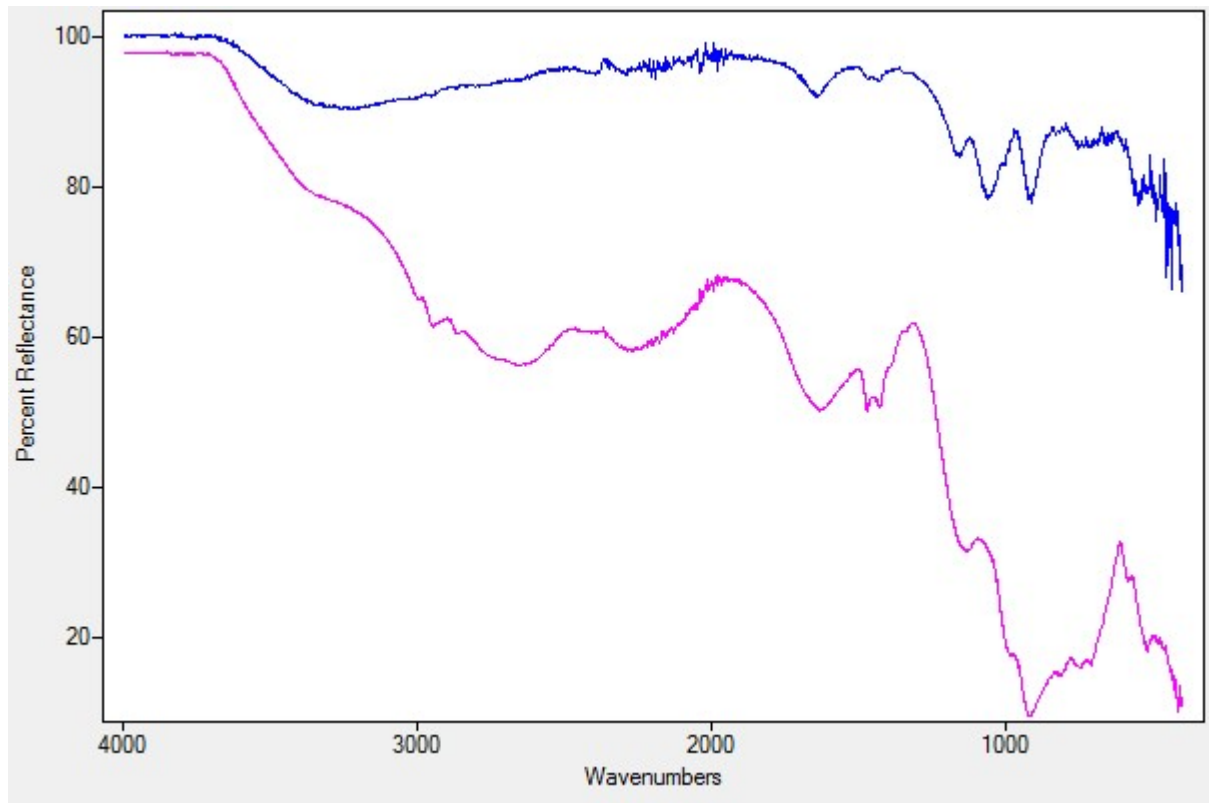


Εικόνα 47: Φάσμα FT-IR του Sr-D2090

3300	Τάση O-H του H ₂ O
1050	Αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
826	Τάση P- O
724	Καμψη P-C
896	Τάση P-OH
724	H ₂ O libration

Πίνακας 52 : Ανάλυση των κορυφών του φάσματος FT-IR .

Στην εικόνα που ακολουθεί δίδεται η σύγκριση των φασμάτων Mg-D2090 (πράσινου) και του καθαρού D2090 (κόκκινο).



Εικόνα 48: Σύγκριση Φασμάτων FT-IR του Sr(μπλε) και του καθαρού D2090 (κόκκινο)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διπλωματική έρευνα δεν βρέθηκαν κρυσταλλικές δομές. Παρ' όλα αυτά , από την ανάλυση και την σύγκριση των φασμάτων IR , παρατηρήθηκε ότι τα δισθενή μεταλλικά ιόντα παρουσιάζουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Καθώς δείχνουν συναρμογή με τα φωσφονικά οξέα.

Συνεπώς , συνοψίζοντας θα παρουσιαστούν συγκεντρωτικά, οι παράμετροι που λήφθηκαν υπ' όψιν κατά την πειραματική διαδικασία .

Συγκέντρωση αντιδραστηρίων

Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ποσότητες αντιδραστηρίων , της τάξεως των 2,5 mmol , 0,8mmol , 0.4mmol και 0,2 mmol , ώστε να επιτευχθούν δομές κρυστάλλων ή δομές που να προσομοιάζουν σε κρυστάλλους.

Σειρά προσθήκης αντιδραστηρίων

Δοκιμάστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί , όσον αφορά την σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά διαλύθηκε φωσφονικό οξύ σε νερό και προστέθηκε διαλυμένο μέταλλο. Στη συνέχεια , πραγματοποιήθηκε η αντίθετη διαδικασία. Έπειτα, διαλύθηκε μέταλλο σε απιονισμένο νερό και προστέθηκε φωσφονικό οξύ , χωρίς αραίωση , όπως επίσης και το αντίθετο.

Αναλογία αντιδραστηρίων

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε αναλογίες 1:1, 1:2 , 1:3 , 1:5 και 1:10. Στην 1^η σειρά πειραμάτων παρέμενε σταθερή το μέταλλο, ενώ στη 2^η το φωσφονικό οξύ.

Τιμή pH

Πραγματοποιήθηκαν αρκετά pH scan , ώστε να διαπιστωθεί η συμπεριφορά των δειγμάτων. Στη συνέχεια, με βάση το pH scan , περιορίστηκε η κλίμακα του pH στις επιθυμητές τιμές, με βασικό κριτήριο τις τιμές , όπου εμφανίζεται θόλωμα ή καταβυθίζεται ίζημα. Ακόμα, στη διάρκεια των πειραμάτων , περιορίστηκε ακόμα περισσότερο στις περιοχές εκείνες , όπου τα υλικά δεν επαναδιαλύονταν με προσθήκη νερού και δεν έπαιρναν δομή αλάτων , λαδιών ή αφρών.

Φυσικά, για να πραγματοποιηθούν αυτές οι παρατηρήσεις, εξετάστηκαν τα δείγματα, αφού ξηράνθηκαν.

Ποσότητα νερού

Σημαντικό ρόλο διαδραμάτισε και η ποσότητα του συνολικού απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Η συνολική ποσότητα νερού ήταν 10mL , 20mL ή 30mL.

Μέθοδος εξάτμισης

Τα περισσότερα δείγματα αφέθηκαν να εξατμιστούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εξετάστηκε , όμως και η ξήρανση σε φούρνο. Οι δύο μέθοδοι παρουσίασαν όμοια αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έπειτα από μελέτη των φασμάτων IR που λήφθηκαν , συμπεραίνεται ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με χρήση μικρών ποσοτήτων αντιδραστηρίων και κυρίως με 0,4mmol.

Δομές που προσομοιάζαν σε κρυσταλλικές παρατηρήθηκαν κατά την διάλυση μετάλλου σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση και στη συνέχεια προσθήκη φωσφορικού οξέος.

Ακόμα , στο τέλος ρυθμίστηκε το pH στην κατάλληλη τιμή.

Οι δομές που προσομοιάζουν περισσότερο σε κρυσταλλικές , προέκυψαν σε τιμές pH από 2,00 έως 4,50.

Όσον αφορά την μέθοδο εξάτμισης , συμπεραίνεται ότι προτιμάται η ξήρανση σε φούρνο για μείωση του πειραματικού χρόνου.

Η προτιμώμενη ποσότητα νερού συμπεραίνεται πως είναι τα 10mL.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sasse, W. H. F. (1973), "2,2'-Bipyridine", *Org. Synth.*; Coll. Vol. 5: 102
2. <http://chemicalland21.com/specialtychem/finechem/2,2%27-BIPYRIDINE.htm>
3. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1641
4. G.-L. Zheng, J.-F. Ma, J. Yang, *J. Chem. Res.* 2004, 387-388.
5. A. Clearfield, *J. Mol. Catal.* 1984, 27, 251–262
6. G. Alberti, M. Casciola, *Solid State Ionics* 2001, 145, 3–16
7. A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, P. Lightfoot, P.A.Wright, *Chem. Commun.* 2006, 3305–3307
8. Ricardo A. Bermudez, Yaitza Colón, Genaro A. Tejada, Jorge L. Colon,
9. *Langmuir* 2005, 21, 890-895, (b) Yiping Zhang, Karen J. Scott, Abraham Clearfield
Chem. Mater. 1993, 5, 495-499
10. Kurt Moedritzer, Riyad R. Irani, *J. Org. Chem.* 1966, 31(5), 1603-1607
11. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334-2375.
12. Lindsay A. Bromley, Denis Cottier, Roger J. Davey, Brian Dobbs, Simon Smith and Brigid R. Heywood, *Interactions at the Organic/Inorganic Interface: Molecular Design of Crystallization Inhibitors for Barite*, *Langmuir*, 1993, 9, 3594-3599.
13. Zahid Amjad, Ph.D. and Robert W. Zuhl, P.E. Noveon, Inc., Cleveland, OH 44141 and John F. Zibrida ZIBEX, Inc., Duluth, GA 30096, *Factors Influencing the Precipitation of Calcium-Inhibitor Salts in Industrial Water Systems*, Association of Water Technologies, Inc. 2003 Annual Convention September 17 – 20, 2003 Phoenix.
14. Robert Engel, *Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates*, *Chemical Reviews*, 1977, Vol. 77, No. 3.
15. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Inhibition by phosphonic acids - an overview*, Emerald Fulltext Article.
16. Marin-Cruz J., Cabrera-Sierra R., Pech-Canul M.A., Gonzalez I., *Electrochim. Acta* 2006, 51, 1847–1854
17. Demadis, K.D, Buckley, R.W. Ed.; Nova Science Publishers, New York, 2007, 109-172

18. Novel Calcium Carboxyphosphonate/ polycarboxylate Inorganic-Organic Hybrid Materials from Demineralization of Calcitic Biomineral Surfaces. Konstantinos D. Demadis, Zafeiria Anagnostou, and Hong Zhao *Applied Material & Interface* ,**2009**, 1, 35.
19. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.* 2001, 73,1641
20. Polymorphism, Composition, and Structural Variability in Topology in 1D, 2D, and 3D Copper Phosphonocarboxylate Materials Seema Lodhia, Adele Turner, Maria Papadaki, Konstantinos D. Demadis, and Gary B. Hix, *Crystal Growth & Design* ,**2009**, 9, 1811-1822.
21. Alkaline Earth Metal Organotriphosphonates: Inorganic-Organic Polymeric Hybrids from Dication-Dianion Association. Demadis, K.D.; Katarachia, S.D.; Zhao, H.; Raptis, R.G.; Baran, P. *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 836
22. <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
23. Robert Engel, *Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates*, Chemical Reviews, 1977, Vol. 77, No. 3.
24. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Inhibition by phosphonic acids - an overview*, Emerald Fulltext Article.
25. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης «Σύνθεση και δομική χημεία συστημάτων με δισθενή μέταλλα και φωσφορικά/καρβοξυφωσφονικά ανιόντα: εφαρμογές στη διαλυτοποίηση παθολογικών αλάτων ασβεστίου», Αναγνώστου Ζ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2008.
26. <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/perchem/DTPMP.htm>
27. <http://blogs.rsc.org/books/category/book-of-the-month/>