

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

*Σύνθεση, Δομικός Χαρακτηρισμός και
Αντιδιαβρωτικές Ιδιότητες
Μεταλλοφωσφονικών Πολυμερών*

Εισηγητής: ΣΤΥΛΙΑΝΗ Δ. ΚΑΤΑΡΑΧΙΑ

Επιβλέπων καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΔΗΜΑΔΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005

...στην οικογένειά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο 2002-2005 στα πλαίσια του Γενικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την οικογένειά μου για την αμέριστη ηθική και οικονομική στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Δ. Δημάδη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τη συμβολή του στην περάτωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Πέτρο Γ. Κουτσούκο καθηγητή του τμήματος Χημικών μηχανικών του Πανεπιστημίου Πάτρας για τη βοήθειά του σχετικά με τη λήψη των δεδομένων SEM, EDS, XRF, XRD, τους Dr. Μάρκο Κούτμο και Dr. Jeff Kampf του Πανεπιστημίου Michigan, Department of Chemistry για την συλλογή των δεδομένων κρυσταλλογραφίας με ακτίνες X για την ένωση $[Zn(AMP)(H_2O)_3]_n$, και την ερευνητική ομάδα του κ. Ραφαήλ Ράπτη στο Πανεπιστήμιο του Puerto Rico at Rio Piedras, Department of Chemistry για την συλλογή των δεδομένων κρυσταλλογραφίας με ακτίνες X για τις ενώσεις $[Mg(AMP)(H_2O)_3]_n$, $[Ca(AMP)(H_2O) \cdot 2.5H_2O]_n$, $[Sr(AMP)]_n$, και $[Ba(AMP)(H_2O)]_n$.

Ευχαριστώ τον κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο και τον κ. Τρικαλίτη Παντελή που δέχτηκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησής μου και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ τέλος όλους όσους συνέβαλαν στο να γίνει η παραμονή μου στο Ηράκλειο Κρήτης μια αξέχαστη εμπειρία.

Νοέμβριος 2005, Ηράκλειο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση του φυσικού σκληρού νερού σε υδατικά βιομηχανικά συστήματα (ψύξη, βρασμός, αφαλάτωση, εξόρυξη πετρελαίου κ.α.) είναι δυνατό να προκαλέσει σοβαρές τεχνικές και οικονομικές καταστροφές εξαιτίας της αναπόφευκτης ιζηματοποίησης και κατά συνέπεια της διάβρωσης των επιφανειών του βιομηχανικού εξοπλισμού. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος σε επίπεδο πρόληψης χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την επεξεργασία του φυσικού νερού, πολυφωσφονικά οξέα που δρουν παρεμποδιστικά στον σχηματισμό δυσδιαλύτων αλάτων.

Το AMP ή amino-*tris*-(methylene-phosphonic) acid, $N(CH_2PO_3H_2)_3$, είναι ένα από τα φωσφονικά οξέα που χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τη βιομηχανία για την επεξεργασία του φυσικού νερού. Η χρήση του AMP βασίζεται στην ιδιότητά του να παρεμποδίζει την ανεπιθύμητη καταβύθιση των ιζημάτων που σχηματίζονται π.χ. από ανθρακικά (CO_3^{2-}), φωσφορικά (PO_4^{3-}), θειικά (SO_4^{2-}) και πυριτικά άλατα του ασβεστίου (Ca^{2+}), του μαγνησίου (Mg^{2+}), του βαρίου (Ba^{2+}), του στροντίου (Sr^{2+}) κ.α. καθώς και στην αντιδιαβρωτική δράση που παρέχει.

Στην εργασία αυτή περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των ουδέτερων συμπλόκων του AMP με Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} και Zn^{2+} στα πλαίσια της μελέτης της κρυσταλλικής δομής των υλικών αυτών. Κάθε ένα από τα Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} και Zn^{2+} αντιδρούν με το AMP σε αναλογία 1:1 και σε χαμηλό pH ($pH < 2$) οπότε παρασκευάζονται τα πολυμερή κρυσταλλικά υλικά $\{Ca[HN(CH_2PO_3H)_3] \cdot 3.5H_2O\}_x$, $\{Ba[(HN(CH_2PO_3H)_3)(H_2O)]\}_x$, $\{Sr[HN(CH_2PO_3H)_3]\}_x$, $\{Mg[(HN(CH_2PO_3H)_3)(H_2O)_3]\}_x$ και $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ αντίστοιχα. Οι δομές των ενώσεων αυτών πιστοποιήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία FT-IR και στοιχειακή ανάλυση.

Τέλος διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα του AMP στην παρεμπόδιση της καταβύθισης $CaCO_3$ καθώς και η αντιδιαβρωτική του δράση σε συνέργεια με Zn^{2+} .

Λέξεις κλειδιά: φωσφονικά οξέα, AMP, επεξεργασία σκληρού νερού, παρεμπόδιση καταβύθισης, αντιδιαβρωτική δράση, τροποποίηση μορφολογίας κρυστάλλου, ανθρακικό ασβέστιο, πολυμερείς ενώσεις Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

ABSTRACT

Use of natural hard waters in industrial water systems (e.g. cooling, boiler, desalination, oil production etc.) can cause severe scaling and corrosion of equipment surfaces and pose serious technical and economic challenges. Additives commonly used in order to control scale deposit and corrosion include phosphonates.

AMP or amino tris-(methylene-phosphonic) acid, $N(CH_2PO_3H_2)_3$, is a phosphonate widely used by industry for the treatment of natural hard water. AMP inhibits the formation of scale forming salts such as carbonate (CO_3^{2-}), phosphate (PO_4^{3-}), sulfate (SO_4^{2-}) and silicate salts of calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), barium (Ba^{2+}), strontium (Sr^{2+}) etc. and controls mild steel corrosion.

In the present essay synthesis and characterization of the neutral complexes of AMP with Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} is being described in order to investigate the crystal structure of these materials. Each of the Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} ions react with AMP at a 1:1 molar ratio and at low pH ($pH < 2$) to form the polymeric crystal structures of $\{Ca[HN(CH_2PO_3H)_3] \cdot 3.5H_2O\}_x$, $\{Ba[(HN(CH_2PO_3H)_3)(H_2O)]\}_x$, $\{Sr[HN(CH_2PO_3H)_3]\}_x$, $\{Mg[(HN(CH_2PO_3H)_3)(H_2O)_3]\}_x$ and $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ respectively. The structures of these complexes were determined by XRF, FT-IR and elemental analysis.

Additionally there has been investigated the competence of AMP in inhibiting the precipitation of $CaCO_3$ as much as the anticorrosion effect of AMP together with Zn^{2+} .

Keywords: phosphonates, AMP, hard water treatment, scale inhibition, anticorrosion effect, crystal growth modification, calcium carbonate, polymeric complexes of Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- 1.1 Οι ιδιότητες των φωσφονικών οξέων και οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία.....σελ.1 έως 5
- 1.2 AMP ή amino-trismethylene-phosphonic acid.....σελ.6 έως 8
- 1.3 Σκοπός της παρούσας εργασίας.....σελ.9 έως 10
- 1.4. Υλικά.....σελ.10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ M-AMP ΟΠΟΥ Μ: Ca, Ba, Sr, Zn, Mg

- 2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του Ca-AMPσελ.11 έως 18
- 2.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του Ba-AMP.....σελ.19 έως 28
- 2.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του Sr-AMP.....σελ.29 έως 35
- 2.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του Zn-AMP.....σελ.36 έως 43
- 2.5 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του Mg-AMP.....σελ.44 έως 49
- 2.6 Συζήτηση.....σελ.50 έως 54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ CaCO₃ ΑΠΟ AMP ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

- 3.1 Εισαγωγή.....σελ.55
- 3.2 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης καταβύθισης CaCO₃ και τροποποίησης της κρυσταλλικής του δομής από το AMP με συνεργία πολυμερών διασποράς.....σελ.56 έως 57
- 3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....σελ.57 έως 59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ ΑΠΟ Zn ΚΑΙ AMP

- 4.1 Εισαγωγή.....σελ.60
- 4.2 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης μεταλλικής διάβρωσης από Zn²⁺ και AMP.....σελ.60
- 4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....σελ.61 έως 62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-σελ.63 έως 69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (ΑΠΟΣΤΑΣΕΙΣ ΔΕΣΜΩΝ, ΓΩΝΙΕΣ ΔΕΣΜΩΝ, ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ)

Ca-AMP.....	σελ.70 έως 73
Ba-AMP.....	σελ.74 έως 87
Sr-AMP.....	σελ.88 έως 94
Zn-AMP.....	σελ.95 έως 97
Mg-AMP.....	σελ.98 έως 102

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

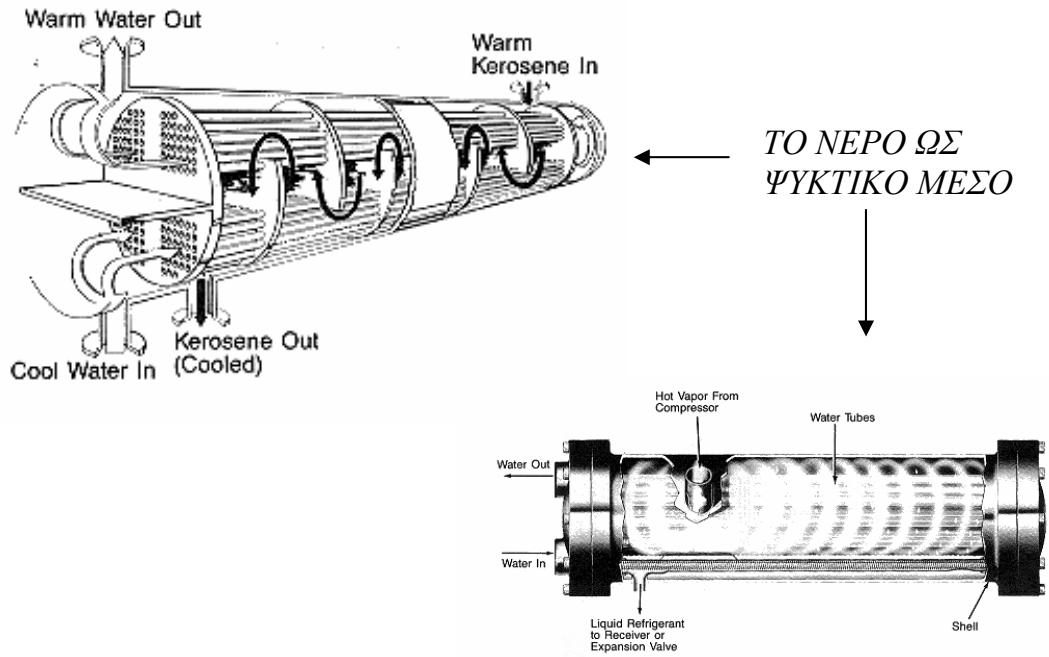
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Οι ιδιότητες των πολυφωσφονικών οξέων και οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία.

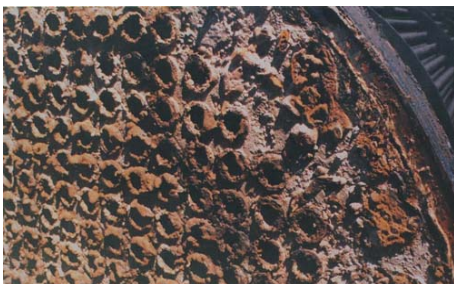
Η χρήση φυσικών σκληρών υδάτων σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες (ψύξη, βρασμός, αφαλάτωση, εξόρυξη πετρελαίου κ.α.) προκαλεί σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με το σχηματισμό και την απόθεση δυσδιάλυτων αλάτων στις επιφάνειες του βιομηχανικού εξοπλισμού και τη βαθμιαία διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών^{1,2,3}.

Πιο συγκεκριμένα, το φυσικό σκληρό νερό χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο των εξώθερων βιομηχανικών διεργασιών (σχήμα 1). Μολονότι θεωρείται το καταλληλότερο ψυκτικό μέσο - λόγω της μεγάλης του θερμοχωρητικότητας και του μικρού του κόστους - ωστόσο δεν είναι και το ιδανικό. Αιτία, 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-}), θειικά (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 (σχήμα 2).



Σχήμα 1: Εναλλάκτες θερμότητας.

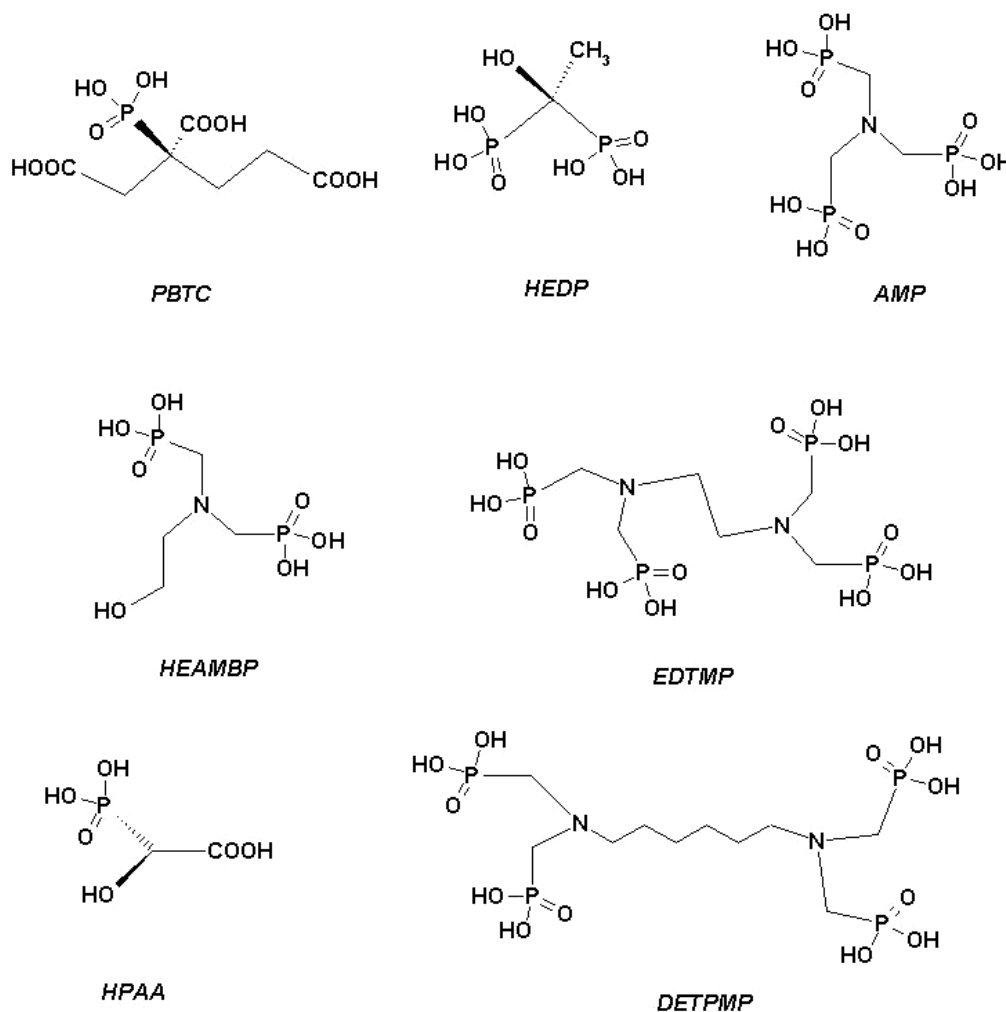


Σχήμα 2: Εναπόθεση δυσδιάλυτων αλάτων σε επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας.

Οι τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού που έχουν προταθεί κατά καιρούς περιλαμβάνουν πολυδάπανες και ταυτόχρονα επικίνδυνες μεθόδους όπως τη μηχανική απομάκρυνση των ιζημάτων και τον χημικό καθαρισμό με οξέα με απαραίτητη τη διακοπή της βιομηχανικής διεργασίας. Μια πιο αποτελεσματική, 'ήπια' και συνάμα συμφέρουσα λύση στο πρόβλημα στοχεύει στην πρόληψη της ιζηματογένεσης και στον έλεγχο της διάβρωσης, και αναφέρεται στην προσθήκη μέσα στο βιομηχανικό νερό υδατοδιαλυτών παρεμποδιστών κρυστάλλωσης σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm). Ένα από τα βασικά είδη παρεμποδιστών που χρησιμοποιεί η σύγχρονη βιομηχανία είναι τα πολυφωσφονικά οξέα^{4, 5, 6}.

Τα πολυφωσφονικά οξέα είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν πολλαπλές φωσφονικές ομάδες $[R_3C-PO(OH)_2]$ (σχήμα 3). Ο δεσμός C - P που περιέχουν καθιστά τις ενώσεις αυτές εξαιρετικά ανθεκτικές στην υψηλή θερμοκρασία και σε ακραίες τιμές pH^{7, 8, 9}. Είναι ενώσεις υδατοδιαλυτές και έχουν χαμηλή τοξικότητα. Πολλές από αυτές είναι απρόσβλητες από την παρουσία οξειδωτικών ουσιών (που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των μικροοργανισμών, υποχλωριώδη ιόντα) ή μικροβιακού φορτίου, που τυχόν περιέχονται στο ψυκτικό νερό¹⁰. Χρησιμοποιούνται δε, σε πολύ μικρές ποσότητες της τάξης των ppm.

Στο pH του ψυκτικού νερού που κυμαίνεται μεταξύ 7 - 9.8 τα πολυφωσφονικά οξέα βρίσκονται στη μερικώς αποπρωτονιωμένη τους μορφή (πολυδοντικοί υποκαταστάτες, σχήμα 3).



Σχήμα 3: Αντιπροσωπευτικές δομές φωσφονικών παρεμποδιστών.

Η ευρεία χρήση των φωσφονικών οξέων στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές ιζηματογένεσης σχετίζεται με την ικανότητά τους να προσροφώνται σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα του αυξανόμενου κρυστάλλου (π.χ. CaCO_3) και έτσι να «δηλητηριάζουν» την περαιτέρω ανάπτυξή του (crystal poisoning)¹¹. Για την επεξεργασία του φυσικού νερού τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται ως χηλικοί υποκαταστάτες για πολλά είδη μεταλλικών κατιόντων, σχηματίζοντας υδατοδιαλυτά μεταλλοφωσφονικά πολυμερή και εμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο τη μη επιθυμητή καταβύθιση των προαναφερθέντων ιζημάτων (metal ion sequestration)^{12,13, 14}.

Σε άλλες εφαρμογές τα φωσφονικά οξέα εμποδίζουν τη διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών (π.χ. χάλυβας, carbon steel). Τα ανιόντα των φωσφονικών οξέων προσροφώνται στην μεταλλική επιφάνεια (Fe, Cr, Ni, Mo, Ti) σχηματίζοντας ένα είδος προστατευτικού φιλμ. Η αντιδιαβρωτική τους δράση ενισχύεται με τη συνεργία κάποιων μετάλλων (π.χ. Zn^{2+} ή Ca^{2+})¹⁵.

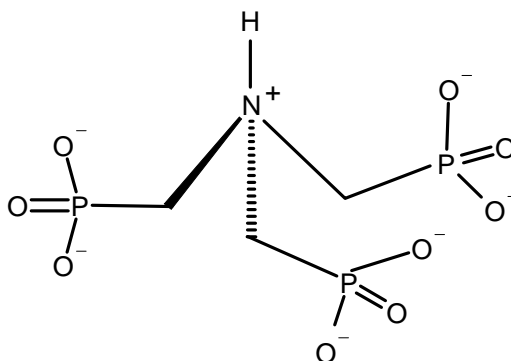
Επίσης έχει αναφερθεί ότι τα φωσφορικά οξέα παρουσιάζουν ιδιότητες διασποράς (dispersion activity) δηλαδή κατακρατούν στο διάλυμα μικροσωματίδια ιζημάτων⁷.

Τέλος τα φωσφορικά οξέα σχηματίζουν μαζί με μέταλλα, ανόργανα-οργανικά υβρίδια, μικροπορώδη υλικά και φυλλόμορφες δομές ή δομές στήλης όπου κυρίαρχο δομικό ρόλο έχει ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου για τη δημιουργία εκτεταμένων δικτύων σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις¹⁶. Οι ιδιότητες των στερεών αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως ιον ανταλλαγή, κατάλυση και προσρόφηση.

Η παρεμποδιστική αποτελεσματικότητα των φωσφορικών διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση του νερού, το pH, τη θερμοκρασία, το είδος του φωσφορικού που θα χρησιμοποιηθεί και το είδος του κατιόντος του οποίου η καταβύθιση θα παρεμποδιστεί.

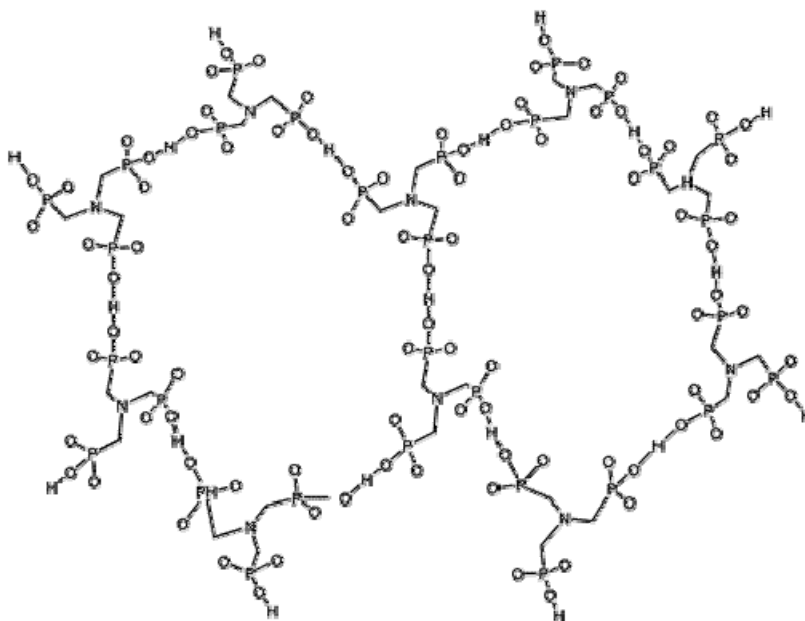
1.2 AMP [άμινο-τρεις(μεθύλενοφωσφονικό) οξύ, aminotris-(methylene phosphonic) acid]

Το AMP ανήκει στην κατηγορία των αμινομεθυλενοφωσφονικών οξέων και είναι ένα τριφωσφονικό οξύ (σχήμα 4). Η κατηγορία αυτή των πολυφωσφονικών οξέων έχει την ιδιαιτερότητα ότι η παρουσία της πρωτονιωμένης τριτοταγούς αμινομάδας προσδίδει ένα θετικό φορτίο στο μόριο που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην καταμέτρηση των επί μέρους φορτίων ώστε να υπολογιστεί το τελικό φορτίο του μορίου. Η ομάδα $N-H^+$ αποπρωτονιώνεται σε πολύ υψηλές τιμές pH (>10). Το AMP είναι στερεό κρυσταλλικό, λευκό, διαλυτό στο νερό και αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες. Είναι σταθερό στην παρουσία άλλων οξέων ή βάσεων, σε ακραίες τιμές pH και σε θερμοκρασία $T < 200^\circ C$ (σε $T > 200^\circ C$ διασπάται σε διάφορα προϊόντα)¹⁷. Έχει χαμηλή τοξικότητα, δεν συσσωρεύεται σε βιολογικούς οργανισμούς ενώ είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμο παρουσία φωτός και μεταλλικών ιόντων όπως Mn^{1+} . Στο εμπόριο κυκλοφορεί ως υδατικό διάλυμα ~50% σε AMP χρώματος υποκίτρινο. Θεωρείται φθηνό αντιδραστήριο και έχει διάφορες ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες και εφαρμογές.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του AMP.

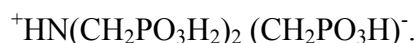
Το AMP χρησιμοποιείται συστηματικά στη βιομηχανία ως παρεμποδιστής καταβύθισης και διάβρωσης στην επεξεργασία του φυσικού νερού, τόσο σε βιομηχανικούς πύργους ψύξης-θέρμανσης όσο και σε πηγάδια εξόρυξης πετρελαίου. Μπορεί να αποτελέσει ιδανικό χημικό υποκαταστάτη για πολλά είδη κατιόντων σχηματίζοντας υδατοδιαλυτά πολυμερή^{18,19}. Επίσης με την εφαρμογή των σύγχρονων τεχνικών της χημικής μηχανικής είναι δυνατό να σχηματίσει πορώδεις δομές με συγκεκριμένες ιδιότητες και εφαρμογές¹⁴ (σχήμα 5). Τέλος έχει ιδιότητες διασποράς.



Σχήμα 5: Δομή 'ανοικτού πλαισίου' (open framework) από μόρια AMP, που σταθεροποιείται μέσω δεσμών H.

Το AMP κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με $a = 12.050$, $b = 7.474$, $c = 11.868$, $\beta = 104^\circ$, $Z = 4$. Η δομή του είναι πολυμερής και σταθεροποιείται από ένα πλέγμα ισχυρών διαμοριακών δεσμών H^{20} .

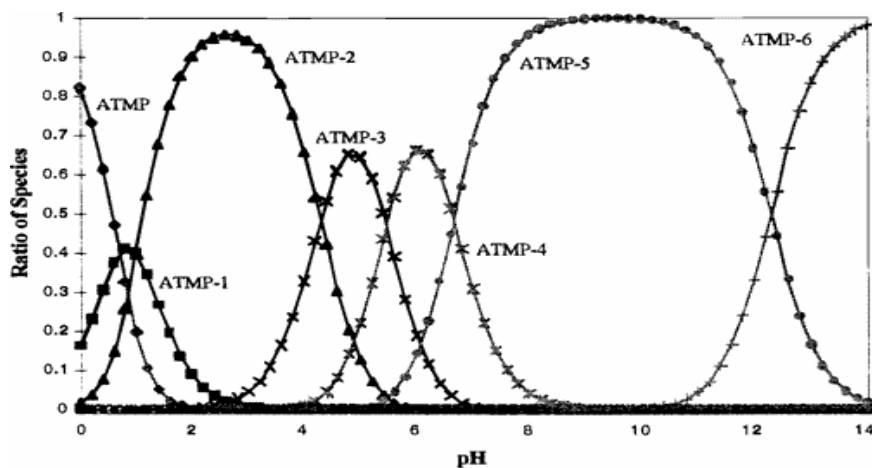
Η δομή του AMP τόσο σε στερεή κατάσταση όσο και σε υδατικό διάλυμα φαίνεται στο σχήμα 6. Στο μόριο του AMP (στη μορφή του οξέος) η μία από τις τρεις φωσφονικές ομάδες είναι μονοαποπρωτονιωμένη με το πρωτόνιο να βρίσκεται στο άτομο του N. Κατά συνέπεια ο σωστός συντακτικός τύπος του AMP είναι:



Σχήμα 6: Η δομή του AMP σε ελεύθερη, μη συναρμοσμένη με μέταλλο μορφή.

Η αποπρωτονίωση του AMP, H_6L λαμβάνει χώρα σε πέντε διαδοχικά βήματα οδηγώντας τελικά στο ανιονικό είδος $[HN(CH_2PO_3)_3]^{5-}$, HL^{5-} . Η αποπρωτονίωση του υδρογόνου που είναι ενωμένο στο άτομο του N συμβαίνει μόνο σε πολύ υψηλές τιμές

pH^{21} . Η σύσταση και το ποσοστό των ανιονικών ειδών του AMP σε υδατικό διάλυμα είναι συνάρτηση του pH και της συνολικής ιονικής ισχύος του διαλύματος (σχήμα 7). Στον Πίνακα 1.1 δίνονται οι σταθερές αποπρωτονίωσης του AMP²².



Σχήμα 7: Η επίδραση του pH στην αποπρωτονίωση του AMP και η σύσταση των ανιονικών ειδών του²².

Πίνακας 1.1: Σταθερές αποπρωτονίωσης pK_a (25°C) του AMP (H_6L) με βάση ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις σε $C = 50\text{mmol/l}$ AMP, 1M NaCl και τιτλοδότη 1M NaOH^{21} .

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	pK_{a5}	pK_{a6}
0.5 (0.2)	1.2 (0.1)	4.39 (0.04)	5.48 (0.02)	6.64 (0.04)	12.07 (0.03)

1.3 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Η προσθήκη πολυφωσφονικών οξέων στο φυσικό σκληρό νερό δημιουργεί υδατοδιαλυτά πολυμερή με τα μεταλλοϊόντα που απαντώνται στο φυσικό νερό. Τα είδη αυτά (species) δημιουργούνται εξαιτίας της μεγάλης συγγένειας (affinity) των πολυφωσφονικών αυτών υποκαταστατών προς τα μεταλλικά ιόντα. Τα υδατοδιαλυτά αυτά προϊόντα έχουν μελετηθεί με βάση τεχνικές διαλύματος (π.χ. ποτενσιομετρία), όμως η πραγματική μοριακή τους ταυτότητα δεν είναι γνωστή. Το AMP είναι ένα από τα πολυφωσφονικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού (σε ποσότητες της τάξης των ppm) και τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} καθώς και το κατιόν Zn^{2+} συναντώνται ευρέως στο φυσικό νερό.

Στην εργασία αυτή περιγράφεται η συστηματική μελέτη με βάση την σύνθεση, τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό και τη μοριακή/κρυσταλλική δομή των πολυμερών αλάτων του AMP με τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} καθώς και με Zn^{2+} με σκοπό τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του AMP με τα προαναφερθέντα κατιόντα στη στερεά κατάσταση και την εξαγωγή συμπερασμάτων για την μοριακή ταυτότητα αυτών των υλικών. Η απομόνωση-κρυστάλλωση των εν λόγω πολυμερών έγινε σε συνθήκες αυξημένης συγκέντρωσης – συγκριτικά με τη συγκέντρωση στην οποία χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού – και χαμηλού pH. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις επελέγησαν γιατί τα μεταλλοφωσφονικά πολυμερή που σχηματίζονται σε «πραγματικές» συνθήκες συγκέντρωσης (ποσότητες ppm) είναι διαλυτά και δεν είναι δυνατή η απομόνωσή τους. Οι συνθήκες χαμηλού pH επελέγησαν με κριτήριο το γεγονός ότι σε «φυσιολογικά» $pH > 7$ του βιομηχανικού νερού τα πολυμερή αυτά υλικά είναι δυσδιάλυτα, υφίστανται ταχεία καθίζηση (precipitation) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται άμορφα κατά πλειοψηφία προϊόντα που είναι μίγματα ενώ σε $pH < 2$ όπου επικρατεί το ανιονικό είδος AMP^{2-} (η αναλογία μετάλλου-AMP είναι 1:1) η απομόνωση-κρυστάλλωση είναι πιο εύκολη ενώ παράλληλα αποφεύγεται ο σχηματισμός μιγμάτων. Φυσικά η ιδανική κατάσταση θα ήταν η σύνθεση, απομόνωση και ο χαρακτηρισμός των πολυμερών Μετάλλου-AMP σε $pH > 7$.

Επίσης διερευνάται η αποτελεσματικότητα του AMP στην παρεμπόδιση της καταβύθισης του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας του AMP ως παρεμποδιστή κρυστάλλωσης σε συνεργία με

πολυμερή διασποράς (με βάση τον πολυακρυλικό σκελετό). Επίσης, διερευνάται η αποτελεσματικότητα του AMP ως παρεμποδιστή μεταλλικής διάβρωσης καθώς και η συνεργειακή αντιδιαβρωτική του δράση με κατιόντα Zn^{2+} .

1.4 Υλικά

Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Dequest 2000 (Solutia Inc.), 50% κ.β σε ενεργό amino-*tris*(methylenephosphonic) acid. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες από τα παρακάτω στερεά: $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck), $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (EM Science, Merck), $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 95% (Aldrich), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (EM Science, Merck), $NaHCO_3$ (EM Science, Merck) και $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fisher). Για τη ρύθμιση του pH παρασκευάστηκαν stock υδατικά διαλύματα NaOH (Merck) 5% κ.β. και 0.1N καθώς και HCl (Riedel de Hæn) 10% κ.ο. και 18.5% κ.ο.. Τέλος σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Κουπόνια διάβρωσης (corrosion coupons) χάλυβα (carbon steel) και πολυμερή διασποράς A και B προέρχονται από την εταιρεία Nalco Company, Naperville, IL, USA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ M-AMP

ΟΠΟΥ Μ: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}

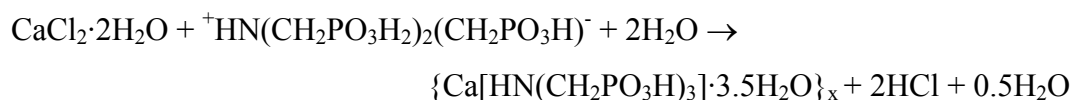
2.1. Ca-AMP

2.1.1 Σύνθεση του Ca-AMP

5ml διαλύματος AMP (από stock υδατικό διάλυμα AMP 0.5 M) οξυνίστηκαν με διάλυμα HCl 10% κ.ο. σε pH 1.5. Ακολούθως προστέθηκαν υπό ανάδευση 5ml διαλύματος $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (από stock υδατικό διάλυμα $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ξανά στο 1.5 με την προσθήκη διαλύματος NaOH 0.1N. Το διαυγές διάλυμα σκεπάστηκε και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας 24 περίπου ωρών σχηματίστηκαν μεγάλοι διαφανείς κρύσταλλοι. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.1.2 Χαρακτηρισμός του Ca-AMP

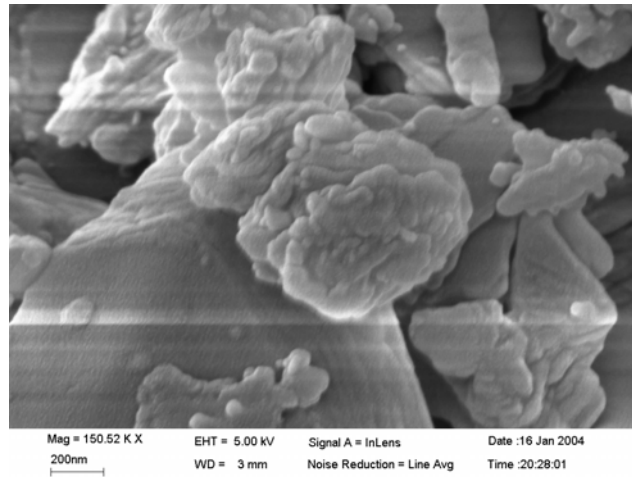
Η αντίδραση του AMP με $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με μοριακή αναλογία 1:1, σε $\text{pH} < 2$ και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν $\{\text{Ca}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_x$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Όπως έχει προαναφερθεί, το μόριο του AMP σε πολύ χαμηλό pH υπάρχει στη μορφή ${}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})^-$. Με την παρουσία των ιόντων του Ca^{2+} λαμβάνει χώρα μονοαποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο AMP συνολικό φορτίο «2-», $[{}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]^{3-}]^{2-}$, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο 1:1 προϊόν να είναι ουδέτερο.

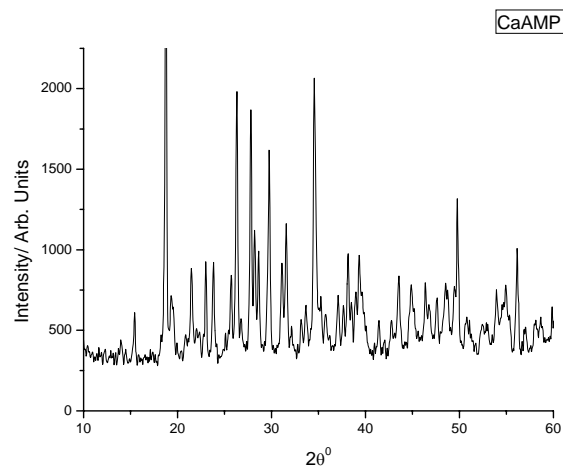
2.1.3 Στοιχειακή ανάλυση για το $\text{Ca}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Το δείγμα κατά την θέρμανσή του στους 105°C έχασε 2.5 κρυσταλλικά νερά οπότε η στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε για το $\text{Ca}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{CaC}_3\text{H}_{12}\text{P}_3\text{O}_{10}\text{N}$ (M.B. 355.13): C 10.13, H 3.39, N 3.94, Ca 11.26. Βρέθηκε: C 10.09, H 3.40, N 3.79, Ca 10.87.



Σχήμα 1: SEM του Ca-AMP.

Στο σχήμα 2 δίνεται το XRD φάσμα του Ca-AMP.



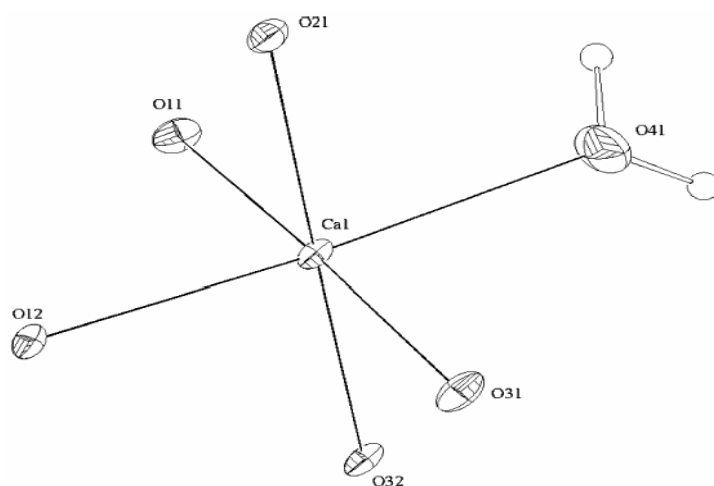
Σχήμα 2: XRD powder pattern του κρυσταλλικού Ca-AMP.

2.1.4 Μοριακή/κρυσταλλική δομή του Ca-AMP

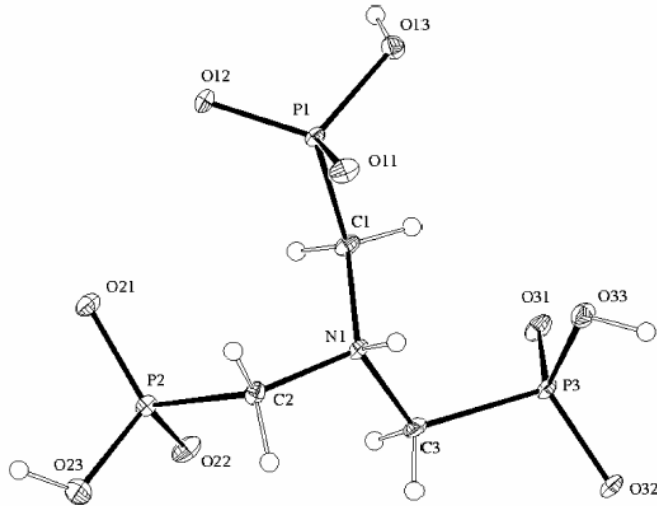
Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης δίνονται στον πίνακα 2.1. Το πολυμερές προϊόν $\{\text{Ca}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_x$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με τις ακόλουθες διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας, $a = 11.3382(5) \text{ \AA}$, $b = 8.4555(4) \text{ \AA}$, $c = 15.5254(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90.6551^\circ$, $V = 1488.33(12) \text{ \AA}^3$ και $Z = 4$. Το κέντρο συναρμογής του Ca^{2+} βρίσκεται σε ελαφρώς παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον και είναι συναρμοσμένο με πέντε φωσφονικές ομάδες και ένα μόριο νερού.

Όλες οι φωσφονικές ομάδες του AMP είναι μονοαποπρωτονιωμένες και συμμετέχουν σε ένα πολύπλοκο δίκτυο ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών H. Το πρωτονιωμένο τμήμα κάθε φωσφονικής ομάδας (-P-O-H) δεν συναρμόζεται με το Ca^{2+} ενώ το τμήμα O-P-O γεφυρώνει δύο γειτονικά άτομα Ca σε μία Ca-O-P-O-Ca διαμόρφωση.

Το περιβάλλον συναρμογής του Ca^{2+} δίνεται στο σχήμα 3. Το άτομο του Ca είναι συναρμοσμένο με έξι άτομα O, πέντε από φωσφονικές ομάδες και ένα από μόριο νερού. Οι αποστάσεις των δεσμών Ca-O(P) κυμαίνονται από $2.2924(14) \text{ \AA}$ έως $2.3356(14) \text{ \AA}$. Η απόσταση Ca-O (H_2O) είναι μεγαλύτερη και ίση με $2.3693(17) \text{ \AA}$. Οι γωνίες των δεσμών O-Ca-O (παράρτημα) παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία.



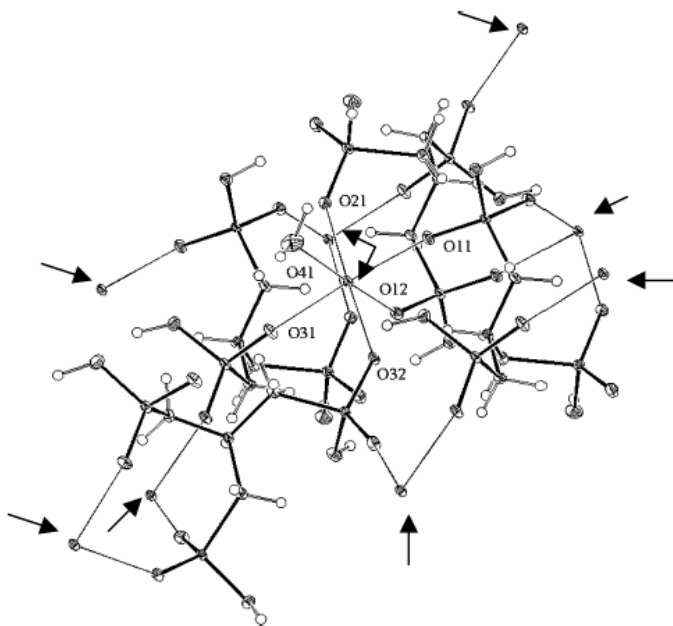
Σχήμα 3: Το οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής του Ca. Το O(12) και το O(21) προέρχονται από το ίδιο μόριο AMP, το O(41) ανήκει σε συναρμοσμένο μόριο νερού ενώ τα O(11), O(31) και O(32) προέρχονται από τρία διαφορετικά μόρια AMP.



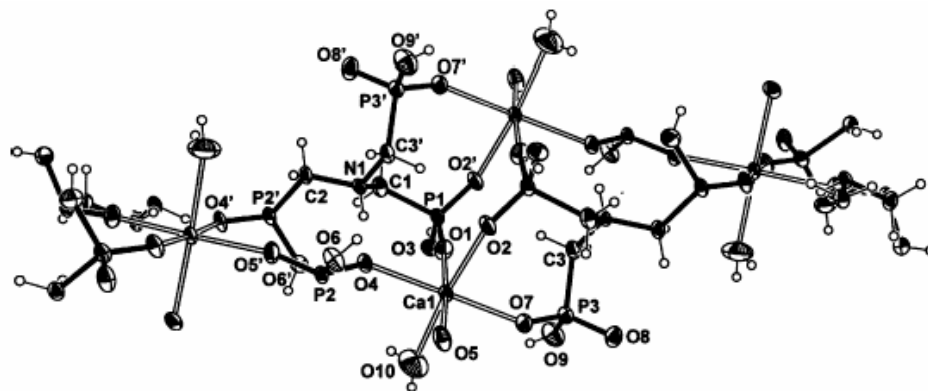
Σχήμα 4: ORTEP διάγραμμα της διάταξης του μορίου του AMP στη δομή της ένωσης Ca-AMP. Τα άτομα Ca δεν φαίνονται αλλά διακρίνονται οι φωσφονικές ομάδες $-PO_3H$ και το πρωτονιωμένο άτομο του N.

Ένα μόριο AMP για κάθε άτομο Ca αποτελεί διδοντικό υποκαταστάτη σχηματίζοντας οκταμελή χηλικό δακτύλιο (σχήμα 6). Κάθε άτομο Ca είναι συναρμοσμένο με 3 φωσφονικά οξυγόνα με μονοδοντικό τρόπο ενώ καθεμία από τις 3 αυτές φωσφονικές ομάδες συναρμολύονται ταυτόχρονα και σε κάποιο γειτονικό άτομο Ca. Ένα μόριο νερού συμπληρώνει το οκτάεδρο.

Υπάρχουν 3.5 μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα (asymmetric unit). Ένα από αυτά συναρμολύεται στο κέντρο του Ca ενώ τα υπόλοιπα συμπληρώνουν τα 'κενά' του κρυσταλλικού πλέγματος και συμμετέχουν στο εκτεταμένο δίκτυο των δεσμών H.



Σχήμα 5: Το περιβάλλον συναρμογής του Ca και τα γειτονικά άτομα Ca τα οποία υποδεικνύονται με βέλη.



Σχήμα 6: Η δομή του Ca-AMP από μία άλλη άποψη, που εμφανίζει 4 γειτονικά κέντρα Ca^{2+} . Επίσης διακρίνονται οι οκταεδρείς γλυικοί δακτύλιοι.

Σε κάθε μόριο AMP και οι τρεις φωσφονικές ομάδες είναι μονοαποπρωτονιωμένες. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην διάκριση των φωσφονικών ομάδων σε P=O, P-O-H (πρωτονιωμένες) και P-O⁻ (αποπρωτονιωμένες). Το μήκος των δεσμών P-O(H) κυμαίνεται στις τιμές 1.5684(15) Å, 1.5703(16) Å και 1.5802(14) Å. Από την άλλη το μήκος των δεσμών P=O και P-O⁻ κυμαίνεται στην περιοχή τιμών 1.4931(15)-1.5102(14) Å με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό οι δύο ομάδες να διαχωριστούν κρυσταλλογραφικά. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι αποστάσεις όλων των δεσμών Ca-O(P) είναι παρόμοιες οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το αρνητικό φορτίο κάθε ομάδας -PO₃H⁻ απεντοπίζεται μέσω των ατόμων της ομάδας O-P-O. Θα πρέπει να τονιστεί ότι μόνο οι αποπρωτονιωμένες ομάδες P-O συναρμολύονται στα άτομα Ca σε αντίθεση με τις ομάδες P-OH που παραμένουν μη συναρμολογημένες. Το μήκος των δεσμών P-C κυμαίνεται στις προβλέψιμες τιμές 1.8382(20) Å, 1.8347(20) Å και 1.8330(20) Å. Το άτομο του N, όπως προαναφέρθηκε, είναι πρωτονιωμένο. Το μήκος του δεσμού N-C εμφανίζει τις τιμές 1.5019(25) Å, 1.5155(25) Å και 1.5094(25) Å ενώ οι γωνίες των δεσμών C-N-C είναι περίπου ~112°.

Πίνακας 2.1: Περίληψη των κρυσταλλογραφικών δεδομένων για το Ca-AMP.

ένωση	Ca[HN{CH ₂ PO ₃ H} ₃] ₃ ·3.5H ₂ O
μοριακός τύπος	CaC ₃ H ₁₇ P ₃ O _{12.5} N
μοριακό βάρος	400,166506
a (Å)	11.3382(5)
b (Å)	8.4555(4)
c (Å)	15.5254(7)
α (deg)	90
β (deg)	90.655(1)
γ (deg)	90
V (Å ³)	1488.33(12)
Z	4
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα χώρου	P2 ₁ /n
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.25 x 0.20 x 0.10
d _{calcd} (g/cm ³)	1.866
diffractometer	Siemens CCD Smart
radiation	Mo K _α (λ=0.71073 Å)
collection temperature	-100°C
absorption coefficient μ, cm ⁻¹	0.81
F(000)	870.78
2θ _{max} (deg)	60.0
total reflections	19990
unique reflections	4283
refined reflections (I _{net} > 2.5σI _{net})	3441
Merging R value	0.025
number of parameters	199
R (%) ¹ (R (%), all reflections)	2.9(3.6)
R _w (%) ² (R _w (%), all reflections)	3.9(4.0)
goodness of fit ³	1.54
deepest hole (e/Å ³)	-0.570
Highest peak (e/Å ³)	0.660

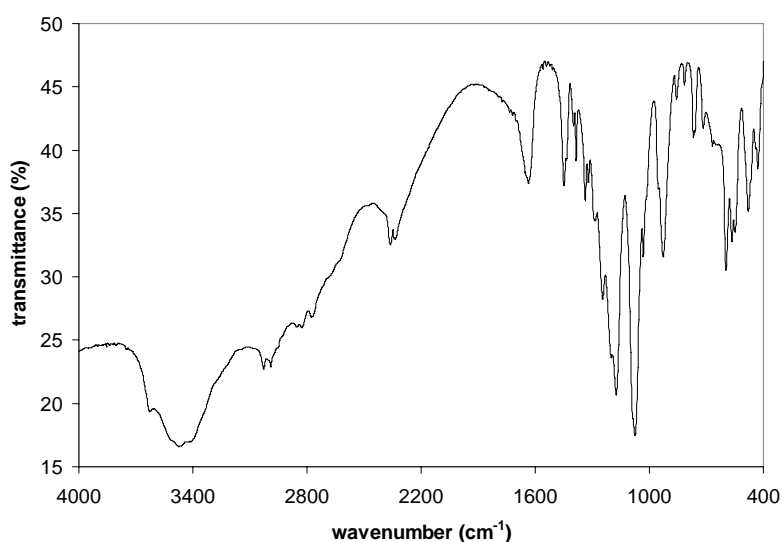
¹ $R = \frac{\sum(|F_o - F_c|)}{\sum|F_o|}$

² $R_w = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{\sum w(F_o)^2} \right\}^{1/2}$

³ $GoF = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{(\text{no. of reflections} - \text{no. of parameters})} \right\}^{1/2}$

2.1.5 Το φάσμα FT-IR του Ca-AMP

Το φάσμα IR του Ca-AMP δίνεται στο σχήμα 7. Οι κορυφές στην περιοχή 1180-1240 cm^{-1} αποδίδονται στην τάση δόνησης του δεσμού P=O. Η χαρακτηριστική κορυφή για το δεσμό P-OH εμφανίζεται στους 2350 cm^{-1} . Μία μέτριας έντασης κορυφή στους 1660 cm^{-1} αποδίδεται στην ομάδα P(O)(OH). Η δόνηση τάσης του δεσμού N-H εμφανίζεται σαν ώμος στους 2700 cm^{-1} . Η ένωση Me_3NH^+ εμφανίζει επίσης την τάση του δεσμού N-H στην ίδια θέση. Μία ισχυρή κορυφή στους 1080 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-N ενώ η δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-N εμφανίζεται στους 1342 cm^{-1} . Η ένωση Me_3NH^+ εμφανίζει επίσης την τάση του δεσμού N-H στην ίδια θέση. Μία ασθενούς έντασης κορυφή στους 758 cm^{-1} αποδίδεται κατά πάσα πιθανότητα στην δόνηση του δεσμού P-C. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού παρουσιάζονται ως φαρδιές κορυφές στους 3450 cm^{-1} και 3260 cm^{-1} . Οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές τάσεις δόνησης της ομάδας $-\text{CH}_2-$ δίνουν κορυφές στην περιοχή 3030-2790 cm^{-1} . Η δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας $-\text{CH}_2-$ εμφανίζεται στους 1440 cm^{-1} . Στον πίνακα 2.2 δίνονται οι κορυφές IR του Ca-AMP.



Σχήμα 7: FT-IR του κρυσταλλικού Ca-AMP (σε KBr).

Πίνακας 2.2: Οι κορυφές IR του Ca-AMP και η ερμηνεία τους.

Κορυφές (cm⁻¹)	Προέλευση
3450 (m ⁴), 3260 (m)	$\nu_3+\nu_1$ τάσεις του H-bonded H ₂ O
3030 (m), 3022 (m), 3015 (m), 3000 (m)	CH ₂ αντισυμμετρική τάση
2850 (m), 2790 (m)	CH ₂ συμμετρική τάση
2700 (sh)	τάση N-H ⁺
2350 (w, br)	τάση P-OH
1660 (m)	ν_2 κάμψη του H-bonded H ₂ O
1440 (m)	παραμόρφωση CH ₂
1400 (w)	κάμψη CH ₂
1342 (m)	C-N deformation
1320 (m), 1290 (m)	Σείση ή συστροφή CH ₂
1240 (s), 1210 (s), 1181 (s)	αντισυμμετρική δόνηση PO ₃
1080 (vs)	τάση C-N
1020 (sh)	?
908 (m)	τάση P-O
850 (w)	αιώρηση CH ₂
758 (w)	τάση P-C
719 (w)	H ₂ O libration
592 (m)	κάμψη PO ₃
567 (m), 548 (m)	κάμψη PO ₃

⁴ Όπου w weak, m medium, s strong, sh shoulder και br broad.

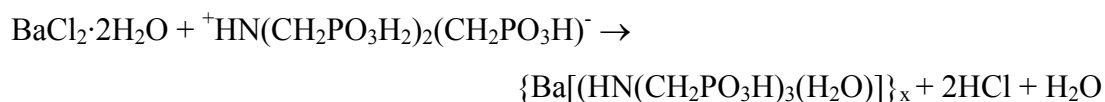
2.2. Ba-AMP

2.2.1 Σύνθεση του Ba-AMP

Σε 15ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 2.45 gr (10 mmol) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και ακολούθως 4.5 ml (10 mmol AMP) από το διάλυμα AMP 50% κ.β. (Dequest 2000). Το pH του διαλύματος ήταν 0.5. Το διαυγές διάλυμα σκεπάστηκε και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας μερικών ωρών εμφανίστηκαν μεγάλα διαφανή κρύσταλλα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.2.2 Χαρακτηρισμός του Ba-AMP

Η αντίδραση του AMP με $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με μοριακή αναλογία 1:1, σε $\text{pH} < 1$ και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν $\{\text{Ba}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O}))\}_x$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

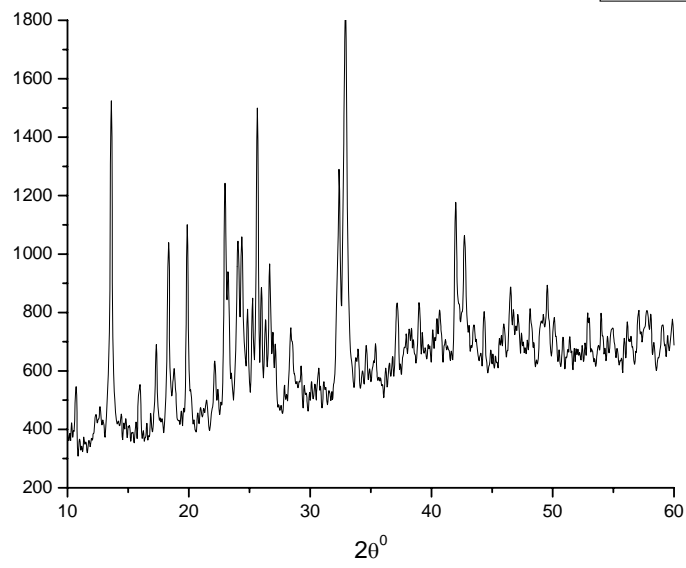


Όπως έχει προαναφερθεί, το μόριο του AMP σε πολύ χαμηλό pH υφίσταται στη μορφή ${}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})^-$. Με την παρουσία των ιόντων του Ba^{2+} λαμβάνει χώρα μονοαποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο AMP συνολικό φορτίο «2-» $[{}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]^{3-}]^{2-}$ με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο 1:1 προϊόν να είναι ουδέτερο.

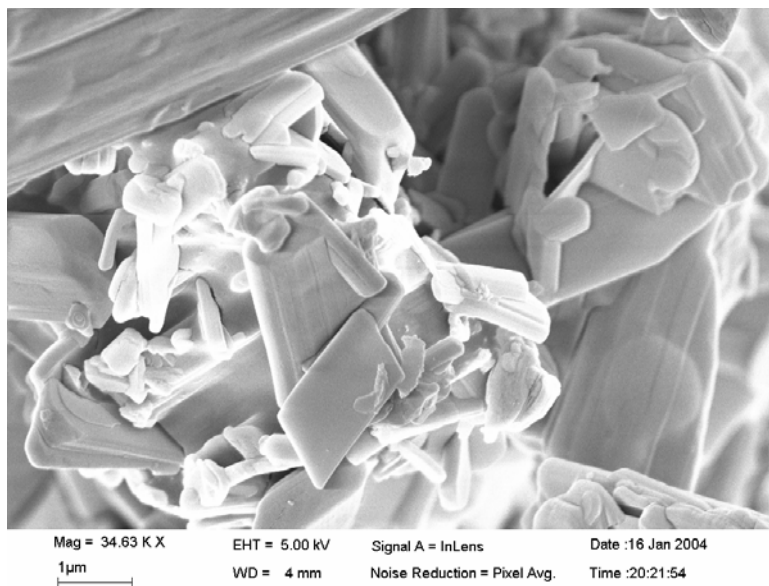
2.2.3 Στοιχειακή ανάλυση για το Ba-AMP

Υπολογίστηκε για το $\text{Ba}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ή $\text{BaC}_3\text{H}_{12}\text{P}_3\text{O}_{10}\text{N}$ (M.B. 452.43): C 7.95, H 2.65, N 2.99, Ba 30.35. Βρέθηκε: C 7.64, H 3.03, N 2.97, Ba 30.40.

Το XRD φάσμα του Ba-AMP δίνεται στο σχήμα 1.



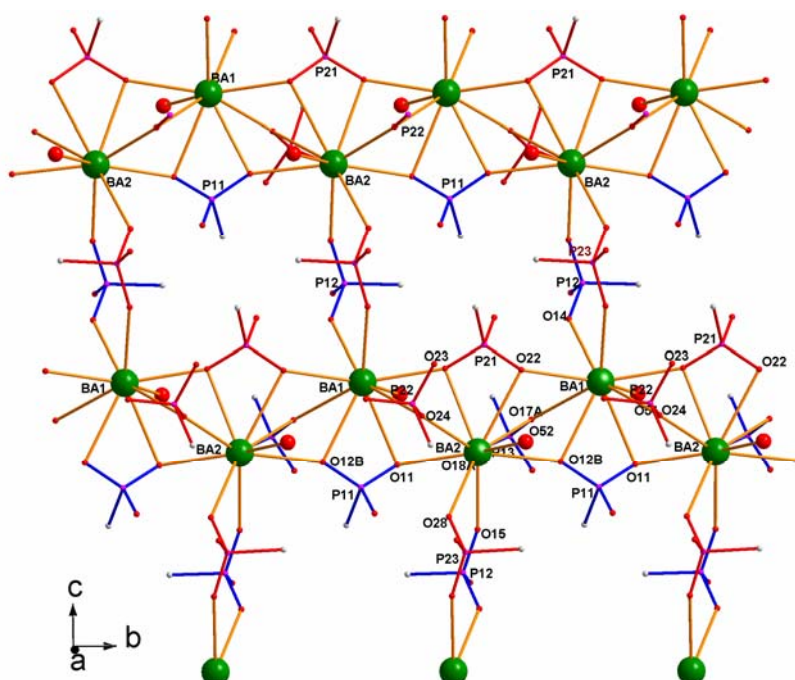
Σχήμα 1: XRD powder pattern του κρυσταλλικού Ba-AMP.



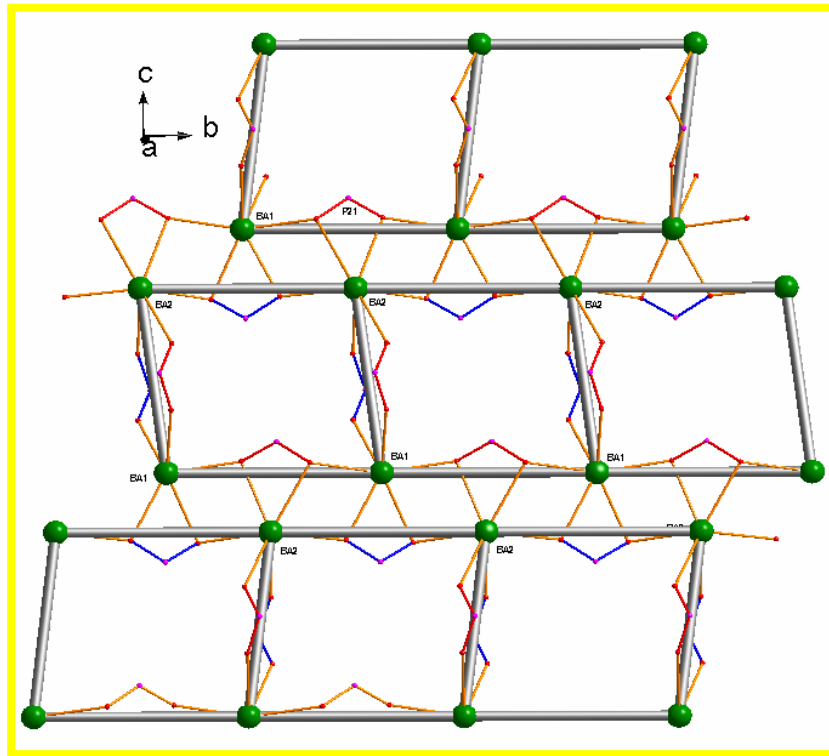
Σχήμα 2: Μορφολογία των κρυστάλλων του Ba-AMP όπως φαίνονται με SEM.

2.2.4 Μοριακή/κρυσταλλική δομή του Ba-AMP

Η δομή του $\{\text{Ba}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3(\text{H}_2\text{O}))]\}_x$ είναι πολυμερής, τρισδιάστατη και εξαιρετικά πολύπλοκη. Τα άτομα Ba στη δομή σχηματίζουν επίπεδα στρώματα παράλληλα στο bc επίπεδο τα οποία συνδέονται μεταξύ τους κατά μήκος του a κρυσταλλογραφικού άξονα μέσω μορίων AMP όπως φαίνεται στα σχήματα 3 και 4. Στα επίπεδα αυτά τα άτομα Ba σχηματίζουν, μέσω των ατόμων O, ζιγκ ζαγκ αλυσίδες κατά τη διεύθυνση του b κρυσταλλογραφικού άξονα.

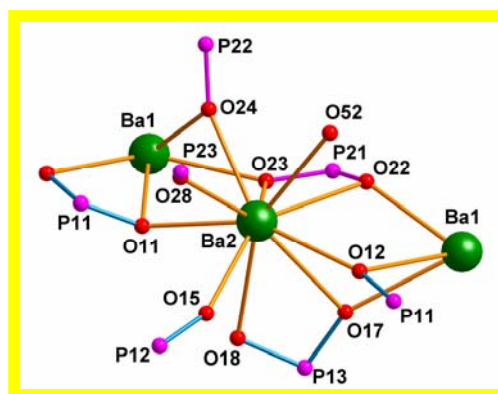
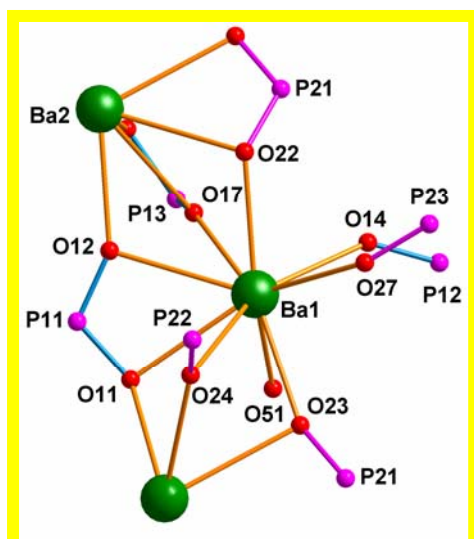


Σχήμα 3: Τρισδιάστατη αναπαράσταση της πολυμερούς δομής του Ba-AMP. Τα άτομα Ba σχηματίζουν στρώματα παράλληλα στο bc επίπεδο τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω μορίων AMP κατά μήκος του a άξονα.



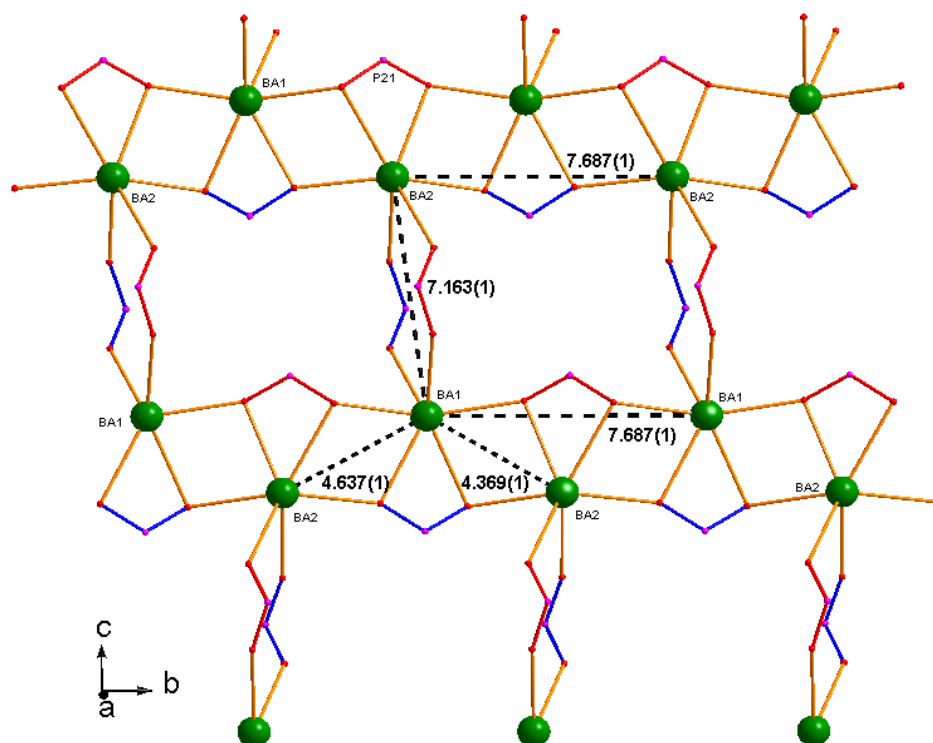
Σχήμα 4: Μία άλλη άποψη της δομής του Ba-AMP όπου τα άτομα Ba εμφανίζονται ως κορυφές παραλληλεπιπέδων μονάδων στη σειρά που ενώνονται μεταξύ τους μέσω PO₃ ομάδων.

Το $\{\text{Ba}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3(\text{H}_2\text{O}))]\}_x$ είναι το πρώτο γνωστό φωσφονικό σύμπλοκο του Ba που συνδυάζει άτομα Ba^{2+} με δύο διαφορετικούς αριθμούς συναρμογής. Το ένα από τα δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κέντρα Ba1 είναι συναρμοσμένο με 9 άτομα O από τα οποία τα 8 είναι φωσφονικά και το 1 από μόριο νερού ενώ το δεύτερο κέντρο Ba2 είναι συναρμοσμένο με 10 άτομα O από τα οποία τα 9 είναι φωσφονικά και το 1 από μόριο νερού (σχήμα 5). Η γεωμετρία δε του περιβάλλοντος συναρμογής καθενός από τα κέντρα Ba δεν προσεγγίζει κανένα από τα ιδανικά πολύεδρα λόγω του συνωστισμού των AMP υποκαταστατών γύρω από τα άτομα Ba.



Σχήμα 5: Το Ba1 είναι συναρμοσμένο με 9 άτομα O από τα οποία τα 8 είναι φωσφορικά και το ένα από μόριο νερού. Το Ba2 είναι συναρμοσμένο με 10 άτομα O από τα οποία τα 9 είναι φωσφορικά και το ένα από μόριο νερού.

Τα δύο είδη Ba, Ba1 και Ba2 συμμετέχουν στο σχηματισμό τριπλής γέφυρας. Δύο τύποι τριπλής γέφυρας σχηματίζονται από άτομα O που ανήκουν σε τρεις διαφορετικές φωσφορικές ομάδες (σχήμα 3). Για παράδειγμα το O11 από τον P11, το O24 από τον P22 και το O23 από τον P21 σχηματίζουν τον ένα τύπο σύνδεσης $[(\mu-O)_3Ba_2]$ και το O12 από τον P11, το O17 από τον P13 και το O22 από τον P21 σχηματίζουν τον άλλο τύπο σύνδεσης $[(\mu-O)_3Ba_2]$. Οι γέφυρες αυτές $[(\mu-O)_3Ba_2]$ συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο μεγαλύτερων τριατομικών γεφυρών που σχηματίζονται από δύο φωσφορικές ομάδες, $\mu(O15-P12-O14)$ και $\mu(O28-P23-O27)$ κατά τη διεύθυνση του c άξονα. Η απόσταση των ατόμων Ba κυμαίνεται στις τιμές $4.369(1)\text{\AA}$, $4.637(1)\text{\AA}$ και $7.163(1)\text{\AA}$ (σχήμα 6).



Σχήμα 6: Στο σχήμα φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων Ba.

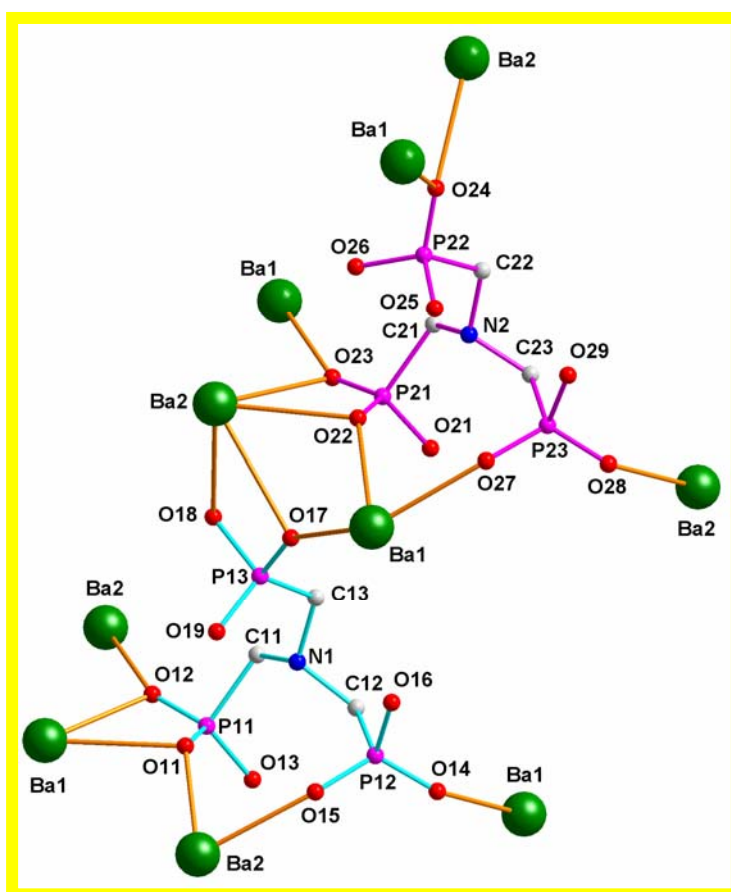
Αντίστοιχα με τα δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κέντρα Ba στη δομή του Ba-AMP υπάρχουν και δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα είδη AMP υποκαταστατών.

Το ένα είδος AMP (N1) χρησιμοποιεί δύο άτομα O από κάθε φωσφονική ομάδα (PO_3H), δηλαδή συνολικά 6 άτομα-δότες e^- , για να σχηματίσει 9 δεσμούς Ba-O. Πιο συγκεκριμένα μία από τις τρεις φωσφονικές ομάδες (P11) ενώνεται με χηλικό δεσμό με το Ba1 μέσω των O11 και O12 ενώ κάθε ένα από τα αυτά τα άτομα O γεφυρώνει ταυτόχρονα το Ba1 με ένα διαφορετικό γειτονικό άτομο Ba2 (σχήμα 7). Η δεύτερη φωσφονική ομάδα (P12) γεφυρώνει δύο άτομα Ba, Ba1 και Ba2 μέσω των O14 και O15 και η τρίτη φωσφονική ομάδα (P13) ενώνεται με χηλικό δεσμό με το Ba2 μέσω των O17 και O18, με το O17 να γεφυρώνει ταυτόχρονα το Ba2 με ένα γειτονικό Ba1. Το ίδιο είδος AMP (N1) σχηματίζει με άτομα Ba τρεις δακτυλίους, δύο τετραμελείς (Ba1-O11-P11-O12, Ba2-O17-P13-O18) και έναν οκταμελή (Ba2-O11-P11-C11-N1-C12-P12-O15).

Το άλλο είδος AMP (N2) χρησιμοποιεί δύο άτομα O από τις δύο φωσφονικές ομάδες και ένα άτομο O από την τρίτη φωσφονική ομάδα δηλαδή 5 άτομα-δότες e^- για να σχηματίσει 8 δεσμούς Ba-O. Πιο αναλυτικά, μία από τις τρεις φωσφονικές ομάδες (P21) ενώνεται με χηλικό δεσμό με το Ba2 μέσω των O22 και O23 ενώ κάθε

ένα από τα αυτά τα άτομα O γεφυρώνει ταυτόχρονα το Ba2 με ένα διαφορετικό γειτονικό άτομο Ba1 (σχήμα 7). Η δεύτερη φωσφονική ομάδα (P23) γεφυρώνει δύο άτομα Ba, Ba1 και Ba2 μέσω των O26 και O27 και η τρίτη φωσφονική ομάδα (P22) γεφυρώνει δύο άτομα Ba, Ba1 και Ba2 μέσω του O24. Το ίδιο είδος AMP (N2) σχηματίζει με άτομα Ba δύο δακτυλίους, έναν τετραμελή (Ba2-O22-P21-O23) και έναν οκταμελή δακτύλιο (Ba1-O22-P21-C21-N2-C23-P23-O27). Η δομή περιλαμβάνει κι άλλους δακτυλίους ίδιου ή μεγαλύτερου μεγέθους (16-μελείς) που σχηματίζονται από τον συνδυασμό ίδιων ή διαφορετικών ειδών AMP και Ba.

Συνοπτικά το ένα είδος AMP (N1) παρέχει 5 δεσμούς Ba2-O και το άλλο είδος AMP (N2) παρέχει 4 δεσμούς Ba2-O ενώ και τα δύο είδη παρέχουν 4 δεσμούς Ba1-O και ένα μόριο νερού συμπληρώνει σε κάθε περίπτωση το περιβάλλον συναρμογής (Α.Σ. 10 και Α.Σ. 9 αντίστοιχα).



Σχήμα 7: Στο σχήμα φαίνονται οι δύο διαφορετικοί τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη AMP (N1 και N2) στη δομή του Ba-AMP.

Στο πλέγμα δεν υπάρχουν κρυσταλλικά νερά ενώ η δομή του Ba-AMP χαρακτηρίζεται από παντελή έλλειψη δεσμών H. Οι πιο κοντινές αλληλεπιδράσεις O...H που βρέθηκαν είναι: H1...O11 (2.376(5) Å), H11...O19 (2.160(2) Å), H2...O22 (2.230(4) Å), H521...O26 (2.123(4) Å) και είναι όλες εκτός του προβλεπόμενου μήκους για δεσμό H. Η απουσία δεσμών H είναι δυνατό να δικαιολογηθεί ως αποτέλεσμα της συμπαγούς τρισδιάστατης δομής, που οφείλεται στην αποτελεσματική διασύνδεση των AMP υποκαταστατών με τα άτομα Ba, με αποτέλεσμα να μην παρέχεται η απαιτούμενη ελαστικότητα για την ανάπτυξη δεσμών H.

Μολονότι στη δομή του Ba-AMP κάθε φωσφονική ομάδα είναι μονοαποπρωτονιωμένη (PO₃H⁻) ωστόσο ήταν δυνατός ο εντοπισμός ενός μόνο ατόμου H ανά μόριο AMP. Τα άλλα δύο άτομα H δεν βρέθηκαν. Άτομα H εντοπίστηκαν μόνο για ένα μόριο νερού (O52) που είναι συναρμοσμένο σε Ba2 με μήκος δεσμού Ba2-O(H₂O) 2.956(12)Å. Δίνεται για λόγους σύγκρισης το μήκος του δεσμού Ba1-O(H₂O) (O51) που είναι ίσο με 2.841(10)Å. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων Ba. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης δίνονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Περίληψη των κρυσταλλικών δεδομένων για το Ba-AMP.

ένωση	Ba[(HN(CH ₂ PO ₃ H) ₃ (H ₂ O)] _x
μοριακός τύπος	Ba ₂ C ₆ H ₂₄ P ₆ O ₂₀ N ₂
μοριακό βάρος	904.77
a (Å)	17.549(3)
b (Å)	7.6870(13)
c (Å)	18.892(3)
α (deg)	90
β (deg)	107.634(3)
γ (deg)	90
V (Å ³)	2428.7(7)
Z	4
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα χώρου	P2 ₁ /n
μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.12 x 0.08 x 0.03

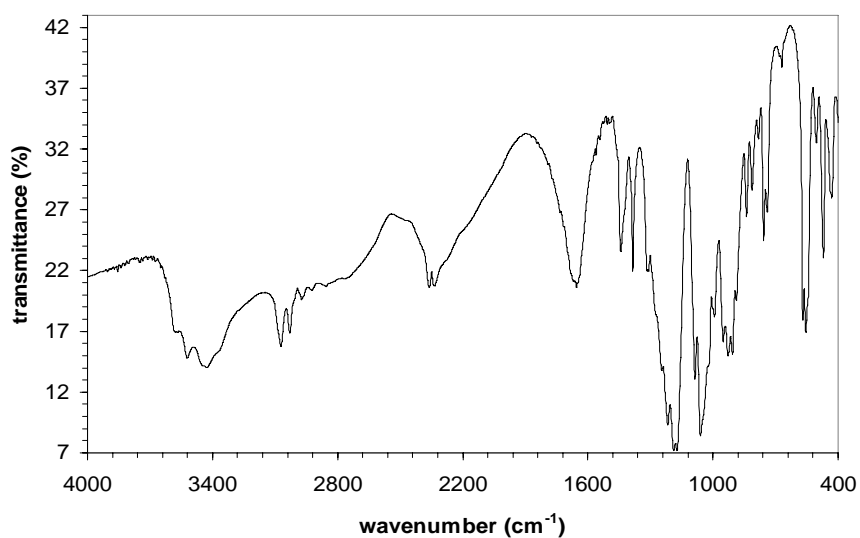
d_{calcd} (g/cm ³)	2.474
diffractometer	Siemens CCD Smart
radiation	Mo K $_{\alpha}$ ($\lambda=0.71073\text{\AA}$)
collection temperature	298(2) K
absorption coefficient μ , cm ⁻¹	3.711
F(000)	1744
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	27.98
total reflections	14309
unique reflections	5465
refined reflections ($I_{\text{net}} > 2.5\sigma I_{\text{net}}$)	4809
merging R value	0.0347
number of parameters	353
R (%) ⁵ (R (%), all reflections)	6.88 (7.85)
R _w (%) ⁶ (R _w (%), all reflections)	14.80 (15.08)
goodness of fit ⁷	1.406
deepest hole (e/ \AA^3)	-1.834
highest peak (e/ \AA^3)	1.339

⁵ $R = \frac{\sum(|F_o - F_c|)}{\sum|F_o|}$

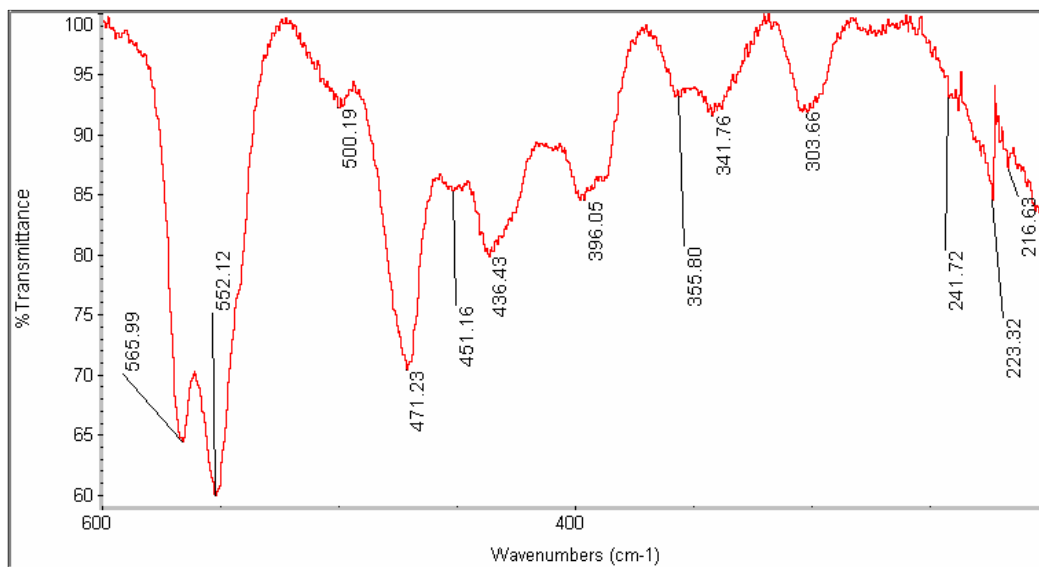
⁶ $R_w = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{\sum w(F_o)^2} \right\}^{1/2}$

⁷ $\text{GoF} = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{(\text{no. of reflections} - \text{no. of parameters})} \right\}^{1/2}$

2.2.5 Το φάσμα IR του Ba-AMP



Σχήμα 8: FT-IR του κρυσταλλικού Ba-AMP (σε KBr).



Σχήμα 9: Far-IR φάσμα του κρυσταλλικού Ba-AMP (σε CsI).

2.3 Sr-AMP

2.3.1 Σύνθεση του Sr-AMP

Σε 140 ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 6.8 gr (25mmol) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ και ακολούθως 11 ml (25 mmol AMP) από το διάλυμα AMP 50% κ.β. (Dequest 2000). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 1.5 με την προσθήκη διαλύματος HCl 18.5% κ.β.. Το διαυγές διάλυμα τέθηκε υπό υδροθερμική αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία. Μετά το πέρας τριών ημερών σχηματίστηκαν μικρά διαφανή κρύσταλλα. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.3.2 Χαρακτηρισμός του Sr-AMP

Η αντίδραση του AMP με $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ με μοριακή αναλογία 1:1, σε $\text{pH} < 2$ και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν $\{\text{Sr}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\}_x$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

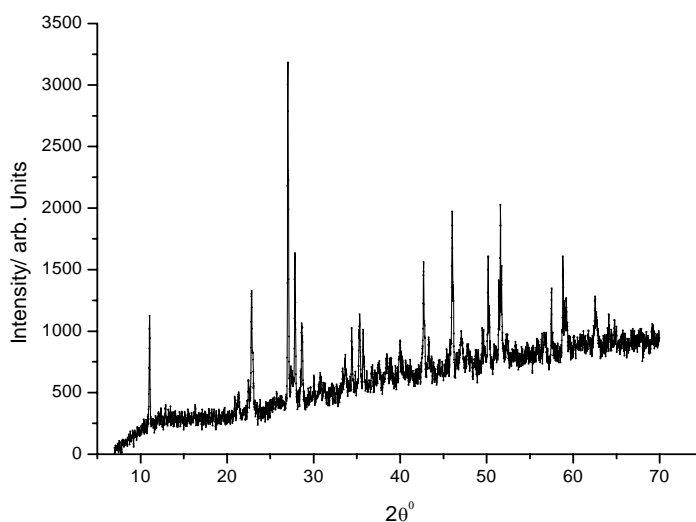


Όπως έχει προαναφερθεί, το μόριο του AMP σε πολύ χαμηλό pH υπάρχει στη μορφή ${}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})^-$. Με την παρουσία των ιόντων του Sr^{2+} λαμβάνει χώρα μονοαποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο AMP συνολικό φορτίο «2-», $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]^{3-}$, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο 1:1 προϊόν να είναι ουδέτερο. Η καταβύθιση και κρυστάλλωση του πολυμερούς Sr-AMP συμβαίνει εξαιτίας της δυσδιαλυτότητάς του σε όξινο περιβάλλον.

2.3.3 Στοιχειακή ανάλυση για το Sr-AMP

Υπολογίστηκε για το $\text{Sr}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ ή $\text{SrC}_3\text{H}_{10}\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ (M.B. 384.72): C 9.36, H 2.60, N 3.64, Sr 22.78. Βρέθηκε: C 9.54, H 2.85, N 3.46, Sr 22.90.

Στο σχήμα 1 δίνεται το XRD φάσμα του Sr-AMP.



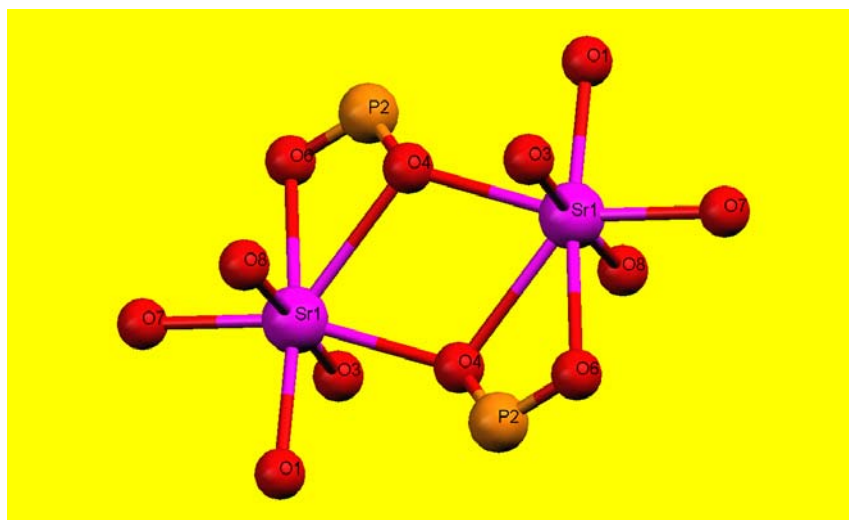
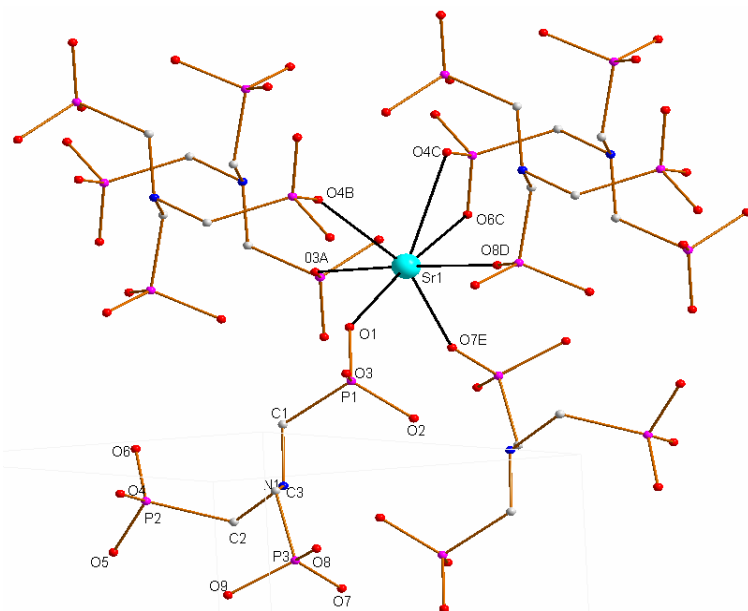
Σχήμα 1: XRD powder pattern του κρυσταλλικού Sr-AMP.

2.3.4 Μοριακή/κρυσταλλική δομή του Sr-AMP

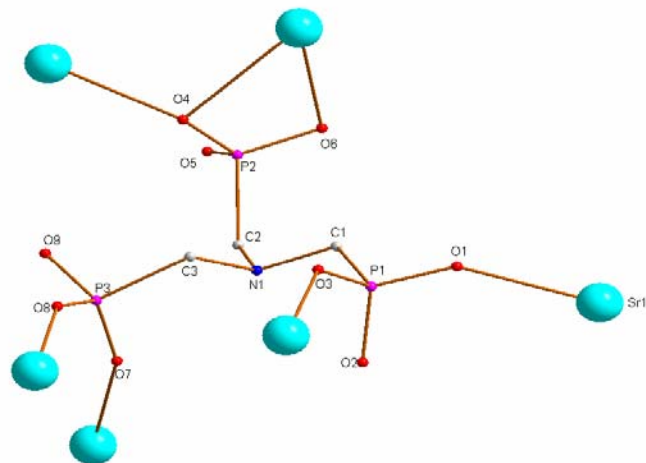
Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, τα μήκη και οι γωνίες δεσμών δίνονται στον πίνακα 2.4. Το πολυμερές προϊόν $\{\text{Sr}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\}_x$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με $a = 8.0693(16) \text{ \AA}$, $b = 13.850(3) \text{ \AA}$, $c = 9.985(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.765(9)$, $V = 1074.0(4) \text{ \AA}^3$ και $Z = 4$. Το κέντρο συναρμογής του Sr είναι συναρμοσμένο με επτά φωσφορικά άτομα οξυγόνου, πέντε με μονοδοντικό τρόπο και δύο με χηλικό τρόπο (σχήμα 2). Κάθε AMP υποκαταστάτης στη δομή του $\{\text{Sr}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\}_x$ είναι συναρμοσμένος σε έξι κέντρα Sr με δύο άτομα οξυγόνου από κάθε φωσφορική ομάδα να αντιστοιχούν σε δύο άτομα Sr (σχήμα 3). Οι αποστάσεις των δεσμών Sr-O κυμαίνονται από $2.4426(17) \text{ \AA}$ έως $2.9060(17) \text{ \AA}$.

Τα κέντρα Sr στη δομή $\{\text{Sr}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]\}_x$ σχηματίζουν στρώματα που διαχωρίζονται μέσω μορίων AMP, με κάθε μόριο AMP να γεφυρώνει τέσσερα άτομα

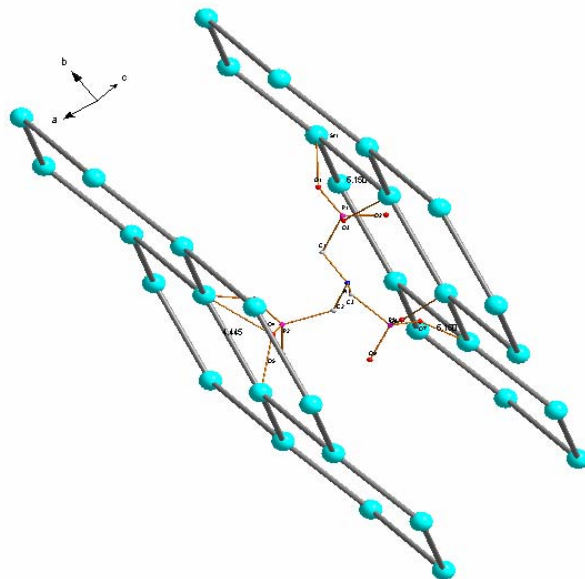
Sr στο ένα στρώμα και δύο στο επόμενο (σχήμα 4). Τα στρώματα των ατόμων Sr απέχουν κατά προσέγγιση 8.069(2) Å. Η διάταξη των ατόμων Sr θυμίζει επαναλαμβανόμενες παραμορφωμένες κυψέλες εξαγωνικού σχήματος (σχήμα 5). Οι δε αποστάσεις Sr-Sr διαχωρίζονται σε μία κοντινή (4.445(1) Å) και σε μία μακρινή (6.150(28) Å) όπως φαίνεται στο σχήμα 6.



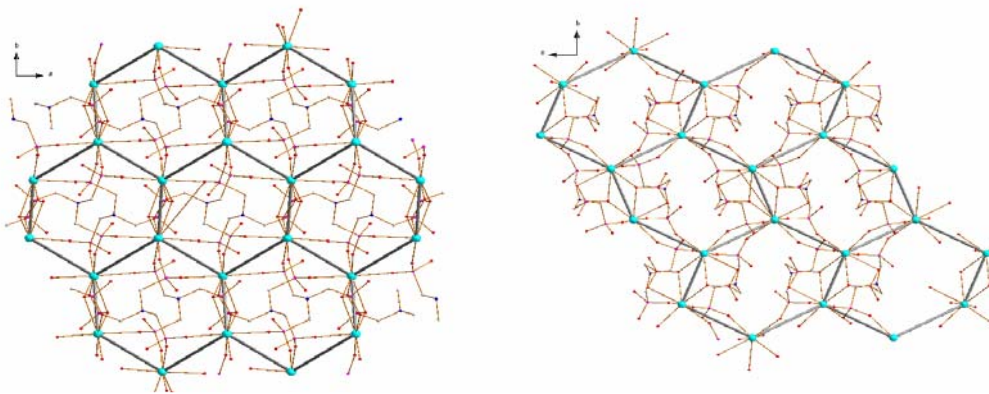
Σχήμα 2: Το περιβάλλον συναρμογής του Sr-AMP. Το κέντρο συναρμογής του Sr είναι συναρμοσμένο με επτά φωσφορικά άτομα οξυγόνου.



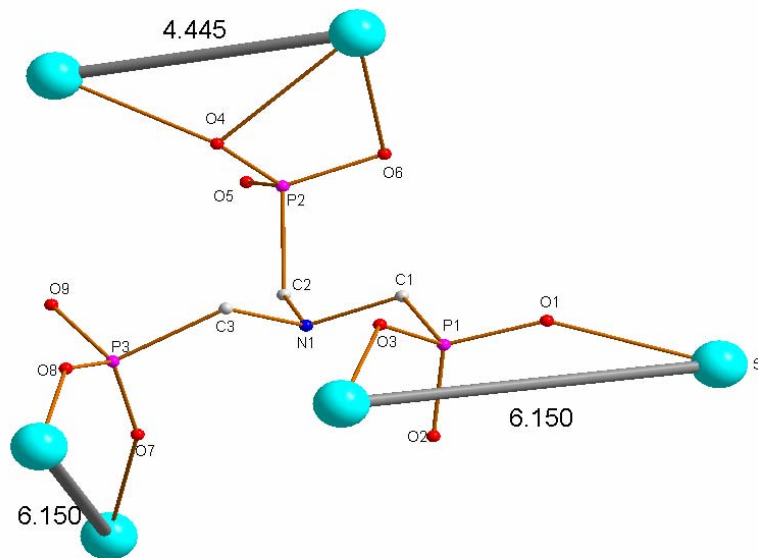
Σχήμα 3: Το μόριο του AMP στη δομή του Sr-AMP. Κάθε φωσφονική ομάδα είναι συναρμοσμένη σε δύο κέντρα Sr.



Σχήμα 4: Τα άτομα Sr σχηματίζουν στρώματα που συνδέονται μεταξύ τους με μόρια AMP. Κάθε μόριο AMP να γεφυρώνει τέσσερα άτομα Sr στο ένα στρώμα και δύο στο επόμενο.



Σχήμα 5: Η διάταξη των ατόμων Sr στη δομή θυμίζει επαναλαμβανόμενες παραμορφωμένες κυψέλες εξαγωνικού σχήματος.



Σχήμα 6: Οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων Sr.

Πίνακας 2.4: Περίληψη κρυσταλλογραφικών δεδομένων για το Sr-AMP.

ένωση	Sr [(HN(CH ₂ PO ₃ H) ₃]
μοριακός τύπος	SrC ₃ H ₁₀ P ₃ O ₉ N
μοριακό βάρος	384.65
a (Å)	8.0693(16)
b (Å)	13.850(3)
c (Å)	9.985(3)
α (deg)	90
β (deg)	105.765(9)
γ (deg)	90
V (Å ³)	1074.0(4)
Z	4
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα χώρου	P2 ₁ /n
μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.17 x 0.15 x 0.06
d _{calcd} (g/cm ³)	2.379
diffractometer	Siemens CCD Smart
radiation	Mo K _α (λ=0.71073Å)
collection temperature	293(2) K
absorption coefficient μ,mm ⁻¹	5.506
F(000)	760
θ range for data collection (deg)	2.58 έως 28.07
total reflections	6738
unique reflections	2382 [R(int) = 0.0231]
merging R value	0.0347
data/restraints/parameters	2382 / 0 / 170
final R ⁸ indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0230, wR ⁹ 2 = 0.0617
R indices (all data)	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0626
goodness of fit ¹⁰	1.075
deepest hole (e/Å ³)	-0.772

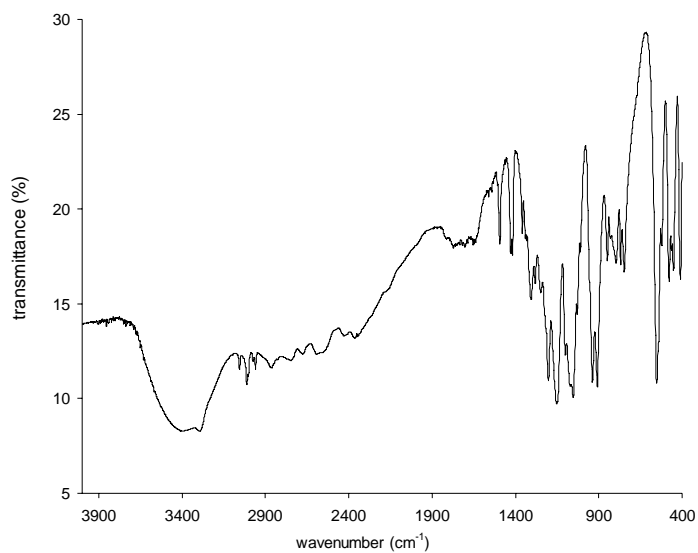
⁸R = $\frac{\sum(|F_o - F_c|)}{\sum F_o}$

⁹R_w = $\left\{ \frac{\sum (w|F_o - F_c|)^2}{\sum w(F_o)^2} \right\}^{1/2}$

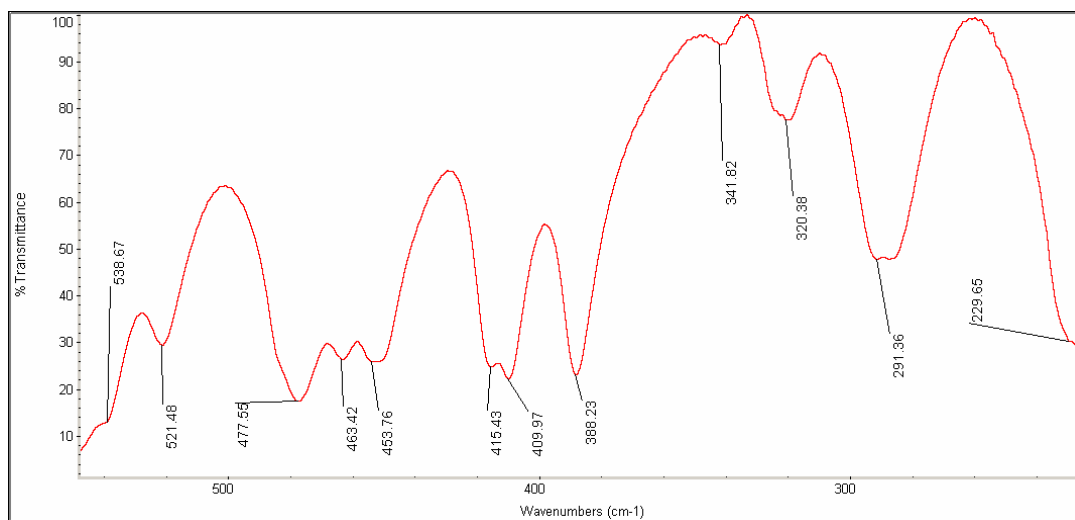
¹⁰GoF = $\left\{ \frac{\sum (w|F_o - F_c|)^2}{(\text{no. of reflections} - \text{no. of parameters})} \right\}^{1/2}$

highest peak ($e/\text{\AA}^3$)	0.457
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
index ranges	$-10 < h < 8$, $-17 < k < 18$, $-12 < l < 13$

Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα φάσματα IR και Far-IR του Sr-AMP.



Σχήμα 7: FT-IR του κρυσταλλικού Sr-AMP (σε KBr).



Σχήμα 8: Far-IR φάσμα του κρυσταλλικού Sr-AMP (σε CsI).

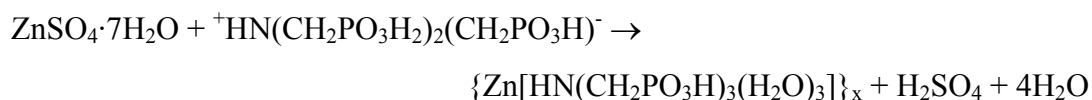
2.4 Zn-AMP

2.4.1 Σύνθεση του Zn-AMP

Σε 90 ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 7.2 gr (25mmol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ και ακολούθως 11 ml (25 mmol AMP) από το διάλυμα AMP 50% κ.β. (Dequest 2000). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε σε 0.76 με την προσθήκη διαλύματος NaOH 5% κ.β.. Το διαυγές διάλυμα σκεπάστηκε και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι κρύσταλλοι του Zn-AMP άλατος εμφανίστηκαν μέσα σε μερικές ώρες. Το κρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.4.2 Χαρακτηρισμός του Zn-AMP

Η αντίδραση του AMP με $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ με μοριακή αναλογία 1:1, σε $pH < 1$ και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

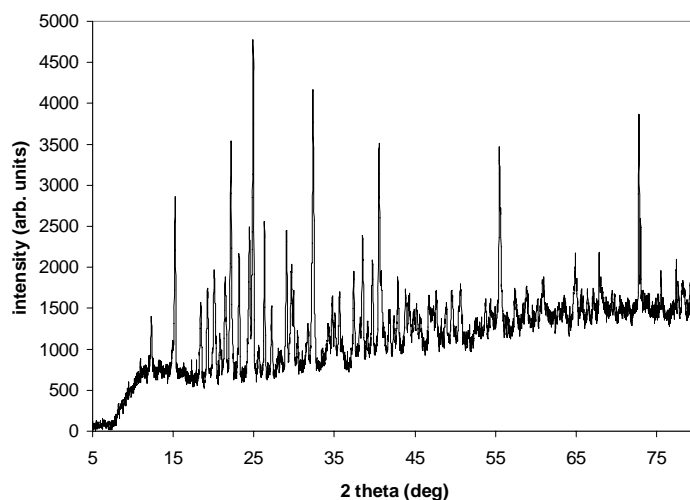


Όπως έχει προαναφερθεί, το μόριο του AMP σε πολύ χαμηλό pH υπάρχει στη μορφή ${}^+HN(CH_2PO_3H_2)_2(CH_2PO_3H)^-$. Με την παρουσία των ιόντων του Zn^{2+} λαμβάνει χώρα μονοαποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο AMP συνολικό φορτίο «2-», $[{}^+HN(CH_2PO_3H)_3]^{3-}]^{2-}$, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο 1:1 προϊόν να είναι ουδέτερο.

2.4.3 Στοιχειακή ανάλυση για το Zn-AMP

Υπολογίστηκε για το $Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ ή $ZnC_3H_{16}P_3O_{12}N$ (M.B. 416.45): C 8.65, H 3.84, N 3.36, Zn 15.70. Βρέθηκε: C 8.47, H 3.84, N 3.34, Zn 15.40.

Το XRD φάσμα του Zn-AMP παρατίθεται στο σχήμα 1.



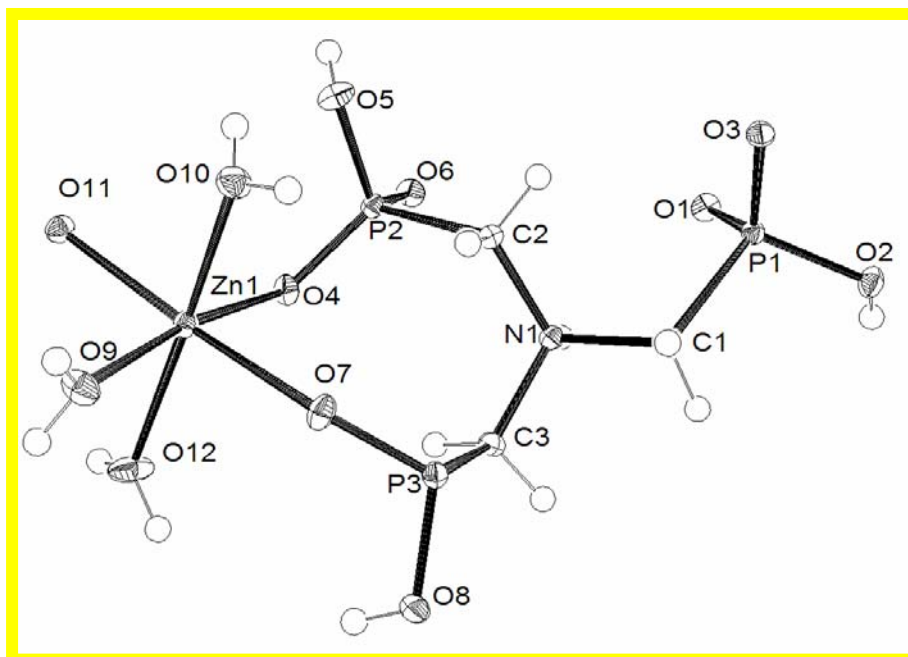
Σχήμα 1: XRD powder pattern του κρυσταλλικού Zn-AMP.

2.4.4 Μοριακή/κρυσταλλική δομή του Zn-AMP

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, τα μήκη και οι γωνίες δεσμών δίνονται στον πίνακα 2.5. Το πολυμερές προϊόν $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με $a = 9.1908(7) \text{ \AA}$, $b = 16.0054(12) \text{ \AA}$, $c = 9.6791(7) \text{ \AA}$, $\beta = 115.2890(10)$, $V = 1287.37(17) \text{ \AA}^3$ και $Z = 4$. Το κέντρο συναρμογής του Zn^{2+} βρίσκεται σε ελαφρώς παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον και είναι συναρμοσμένο με τρεις φωσφονικές ομάδες και τρία μόρια νερού σε *mer* διαμόρφωση. Στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν υπάρχουν νερά κρυστάλλωσης.

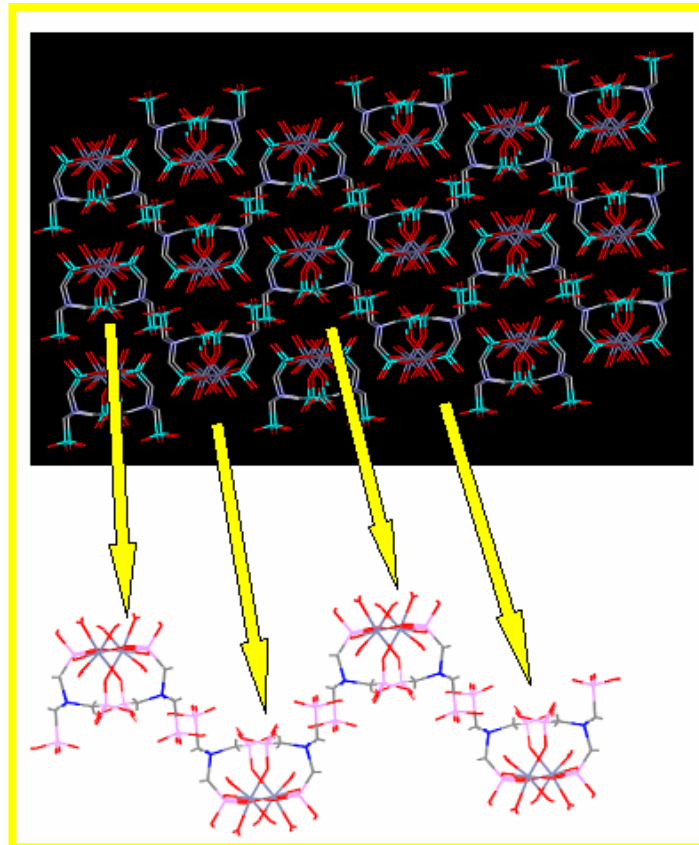
Στο σχήμα 2 φαίνεται μία άποψη της ασύμμετρης μοναδιαίας κυψελίδας της ένωσης. Σε κάθε μόριο AMP στο κρυσταλλικό πλέγμα, η μία από τις τρεις φωσφονικές ομάδες δεν συναρμόζεται με το άτομο του Zn αλλά συμμετέχει αποκλειστικά στο σχηματισμό δεσμών H (*vide infra*). Οι υπόλοιπες δύο φωσφονικές ομάδες σχηματίζουν οκταμελή χηλικό δακτύλιο με το κέντρο συναρμογής του Zn (σχήμα 2).

Οι διαστάσεις του δεσμού Zn-O(P) κυμαίνονται από $2.0459(13) \text{ \AA}$ έως $2.1218(13) \text{ \AA}$. Οι γωνίες των δεσμών καταδεικνύουν μία ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το κέντρο του Zn, με μεγαλύτερη απόκλιση την τιμή $166.90(6)^\circ$ για τη γωνία O12-Zn-O10.



Σχήμα 2: ORTEP διάγραμμα της ασύμμετρης μοναδιαίας κυψελίδας του Zn-AMP.

Τα κέντρα των ατόμων Zn σχηματίζουν μία ζιγκ-ζαγκ αλυσίδα κατά μήκος του c άξονα, με τα άτομα του Zn να εντοπίζονται στις γωνίες της αλυσίδας και τις μη-συναρμοσμένες φωσφονικές ομάδες να αποτελούν το ευθύγραμμο τμήμα της (σχήμα 3). Εκτός από τα συναρμοσμένα φωσφονικά οξυγόνα O4, O7 και O11, τρία άτομα οξυγόνου O5, O8 και O2 είναι πρωτονιωμένα και τα εναπομείναντα άτομα οξυγόνου λειτουργούν ως δέκτες δεσμών H.



Σχήμα 3: Διάγραμμα του πλέγματος του Zn-AMP που δείχνει την κυματοειδή δομή καθώς και μια μεμονωμένη ζιγκ ζαγκ αλυσίδα.

Η ένωση Zn-AMP είναι ισοδομική με αυτή του Mn-AMP που αναφέρεται στη βιβλιογραφία¹⁸ και με αυτή του Mg-AMP που περιγράφεται παρακάτω. Ωστόσο υπάρχουν διαφορές στις αποστάσεις των δεσμών M-O. Οι αποστάσεις των δεσμών Mn-O κυμαίνονται από 2.118 Å έως 2.202 Å και οι γωνίες των δεσμών είναι πιο αντιπροσωπευτικές της οκταεδρικής γεωμετρίας. Στην ένωση Zn-AMP οι αποστάσεις των δεσμών είναι σχετικά μικρότερες (2.0491 Å έως 2.1456 Å) γεγονός που αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος του Zn²⁺ κατιόντος.

Πίνακας 2.5: Περίληψη κρυσταλλογραφικών δεδομένων για το Zn-AMP.

ένωση	Zn[HN(CH ₂ PO ₃ H) ₃ (H ₂ O) ₃]
μοριακός τύπος	ZnC ₃ H ₁₆ P ₃ O ₁₂ N
μοριακό βάρος	416.45
a (Å)	9.1908(7)
b (Å)	16.0054(12)
c (Å)	9.6791(7)
α (deg)	90
β (deg)	115.2890(10)
γ (deg)	90
V (Å ³)	1287.37(17)
Z	4
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα χώρου	P2 ₁ /n
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.36 x 0.24 x 0.20
d _{calcd} (g/cm ³)	2.149
diffractometer	Siemens CCD Smart
radiation	Mo K _α (λ=0.71073Å)
collection temperature	150(2) K
absorption coefficient μ,cm ⁻¹	2.344
F(000)	848
2θ _{max} (deg)	28.29
total reflections	13933
unique reflections	3200
refined reflections (I _{net} > 2.5σI _{net})	3200
Merging R value	0.0347
number of parameters	245
R (%) ¹¹ (R (%),all reflections)	2.33(2.80)
R _w (%) ¹² (R _w (%), all reflections)	5.83(6.04)
goodness of fit ¹³	1.033

¹¹ $R = \sum(|F_o - F_c|) / \sum|F_o|$

¹² $R_w = \{ \sum(w|F_o - F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2 \}^{1/2}$

¹³ $GoF = \{ \sum(w|F_o - F_c|)^2 / (\text{no. of reflections} - \text{no. of parameters}) \}^{1/2}$

deepest hole ($e/\text{\AA}^3$)	-0.376
Highest peak ($e/\text{\AA}^3$)	0.565

2.4.5 Δίκτυο δεσμών H

Υπάρχει μόνο ένας ενδομοριακός δεσμός H (2.469 Å) μεταξύ του O5 (από συναρμοσμένη στο Zn φωσφονική ομάδα) και του O10 από μόριο νερού που εντοπίζεται σε θέση *cis* προς αυτό.

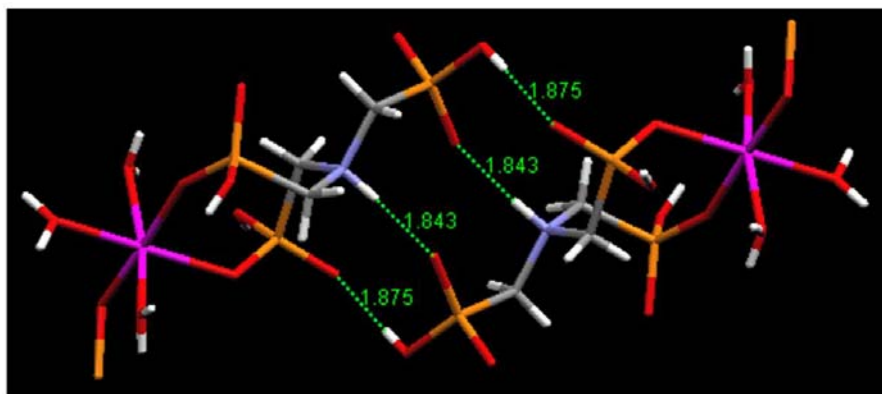
Η παρουσία στο κρυσταλλικό πλέγμα μονοαποπρωτονιωμένης μη-συναρμοσμένης φωσφονικής ομάδας προκαλεί κατά κάποιο τρόπο έκπληξη. Η συμμετοχή της ομάδας αυτής σε ένα περίπλοκο δίκτυο δεσμών H πιθανώς να οδηγεί σε απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου. Με βάση τα παρατηρούμενα μήκη των δεσμών P1-O1 (1.4998Å) και P1-O3 (1.5202 Å), διάκριση μεταξύ των δεσμών P=O και P-O⁻ δεν μπορεί να γίνει. Είναι προφανές ότι το αρνητικό φορτίο απεντοπίζεται μέσω των δυο αυτών δεσμών.

Η μη συναρμοσμένη ομάδα -PO₃H⁺ συμμετέχει σε έξι κοντινούς και σε δύο μακρινούς δεσμούς H. Το άτομο H της ομάδας -P1-O2-H9 σχηματίζει δεσμό H (1.875 Å) με το άτομο O της ομάδας P=O που ανήκει σε φωσφονική ομάδα συναρμοσμένη σε γειτονικό άτομο Zn. Το O3 της ίδιας φωσφονικής ομάδας συμμετέχει σε τρεις κοντινούς δεσμούς H, έναν με άτομο H από γειτονική μη-συναρμοσμένη ομάδα -P-O-H (1.914 Å), έναν δεύτερο με άτομο H από γειτονική συναρμοσμένη ομάδα -P-O-H (1.891 Å) και έναν τρίτο με άτομο H από νερό συναρμοσμένο σε γειτονικό κέντρο Zn (1.963). Ταυτόχρονα το O3 συμμετέχει σε δύο μακρινούς δεσμούς H, έναν με νερό συναρμοσμένο σε Zn (2.569 Å) και έναν δεύτερο με άτομο H (2.843 Å) από γειτονική φωσφονική ομάδα που αποτελεί μέρος οκταμελή χηλικού δακτυλίου. Το τρίτο O (O1) της μη-συναρμοσμένης φωσφονικής ομάδας σχηματίζει δεσμό H αφενός με το H της ομάδας N-H (1.843 Å) που ανήκει σε γειτονικό AMP υποκαταστάτη και αφετέρου με H από ομάδα O-H που ανήκει σε νερό συναρμοσμένο σε γειτονικό κέντρο Zn (1.937). Το δίκτυο των δεσμών H που συμπεριλαμβάνει τη μη-συναρμοσμένη φωσφονική ομάδα φαίνεται στο σχήμα 4.

Το μόριο H₂O (O19) που εντοπίζεται σε θέση *trans* ως προς τη συναρμοσμένη φωσφονική ομάδα P2 συμμετέχει σε δύο δεσμούς H με το O6 (1.961

Å) της συναρμοσμένης στο άτομο Zn φωσφονικής ομάδας P6 και το O1 (1.937 Å) από μία ελεύθερη φωσφονική ομάδα (P1). Από τα άλλα δύο μόρια H₂O που βρίσκονται σε θέση *trans* μεταξύ τους, η ομάδα O12-H15 αλληλεπιδρά με το O7 που ανήκει στη φωσφονική ομάδα P3 η οποία γεφυρώνει δύο κέντρα Zn, και η ομάδα O12-H16 αλληλεπιδρά με το O3 (1.963 Å) που ανήκει σε μη-συναρμοσμένη φωσφονική ομάδα. Το εναπομείναν μόριο νερού (H14-O10-H13) σχηματίζει δεσμό H με το O4 από μία γειτονική Zn-συναρμοσμένη φωσφονική ομάδα. Τα τρία μόρια H₂O σχηματίζουν δεσμούς H κυρίως κατά τη διεύθυνση του *a* κρυσταλλογραφικού άξονα.

Οι δεσμοί H διαμορφώνουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο από ευθείες αλυσίδες που ενώνονται με δεσμούς H μεταξύ τους ενώ στο σύνολο σχηματίζονται δισδιάστατες κυματοειδείς ταινίες (πλαίσια) που εμπλέκονται μεταξύ τους κατά μήκος της *ab* διαγωνίου. Τα πλαίσια αυτά διαμορφώνονται από μεμονωμένες αλυσίδες που δημιουργούνται από την αλληλοεπικάλυψη των μη-συναρμοσμένων φωσφονικών ομάδων.

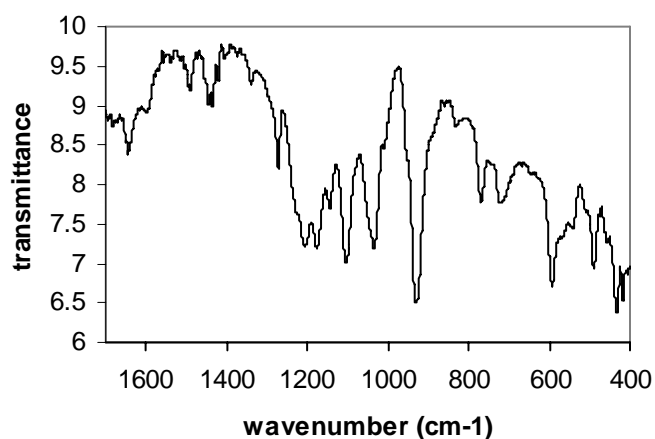


Σχήμα 4: Δίκτυο δεσμών H που συνδέει δύο μονάδες Zn-AMP δια μέσω της μη συναρμοσμένης φωσφονικής ομάδας.

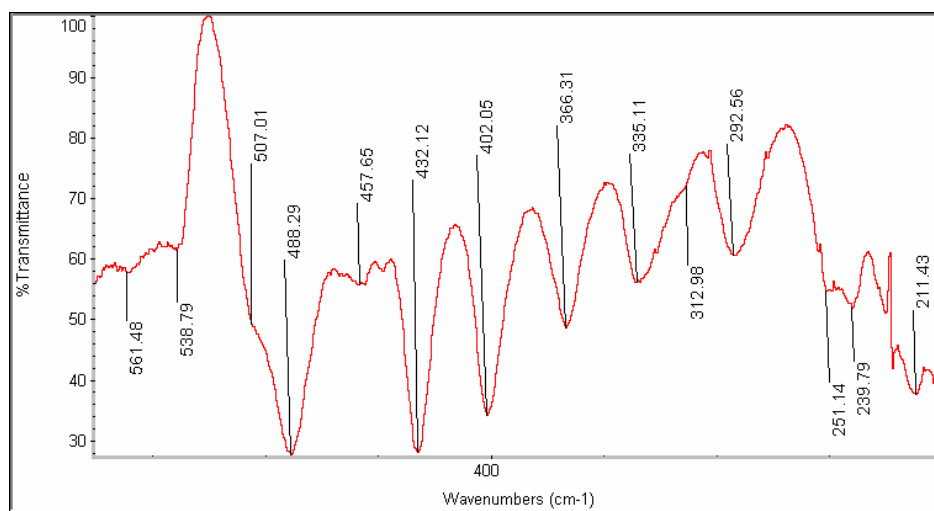
2.4.6 Το φάσμα IR του Zn-AMP

Το IR φάσμα του Zn-AMP δίνεται στο σχήμα 5. Οι κορυφές στην περιοχή 1100-1270 cm⁻¹ αποδίδονται στην δόνηση τάσης του δεσμού P=O. Η κορυφή για τη δόνηση του δεσμού P-OH εμφανίζεται στους 2260 cm⁻¹. Μία μέτριας έντασης κορυφή στους 1661 cm⁻¹ αποδίδεται στην ομάδα P(O)(OH). Η δόνηση τάσης του

δεσμού N-H εμφανίζεται σαν ώμος στους 2608 cm^{-1} . Μία ισχυρή κορυφή στους 1100 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού C-N ενώ η δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού C-N εμφανίζεται στους 1340 cm^{-1} . Μία ασθενούς έντασης κορυφή στους 769 cm^{-1} αποδίδεται κατά πάσα πιθανότητα στην δόνηση του δεσμού P-C. Οι δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του νερού παρουσιάζονται ως φαρδιές κορυφές στους 3450 cm^{-1} και 3260 cm^{-1} . Οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές τάσεις δόνησης της ομάδας $-\text{CH}_2-$ δίνουν κορυφές στην περιοχή $3030\text{-}2790\text{ cm}^{-1}$. Η δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας $-\text{CH}_2-$ εμφανίζεται στους 1440 cm^{-1} .



Σχήμα 5: Τμήμα του IR φάσματος του Zn-AMP (KBr).



Σχήμα 6: Far-IR φάσμα του κρυσταλλικού Zn-AMP (σε CsI).

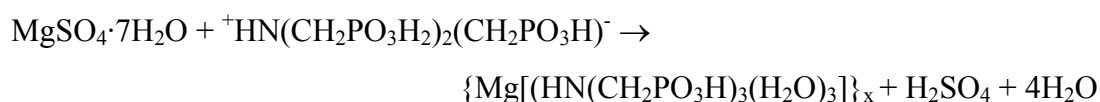
2.5 Mg-AMP

2.5.1 Σύνθεση του Mg-AMP

Σε 55 ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν υπό ανάδευση 24.7 gr (0.1 mol) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και ακολούθως 45 ml (0.1 mol AMP) από το διάλυμα AMP 50% κ.β. (Dequest 2000). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε σε 0.35 με την προσθήκη διαλύματος NaOH 5% κ.β.. Το διαυγές διάλυμα σκεπάστηκε και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας μιας ημέρας παρατηρήθηκαν μικρά διαφανή κρύσταλλα. Το μικροκρυσταλλικό υλικό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα.

2.5.2 Χαρακτηρισμός του Mg-AMP

Η αντίδραση του AMP με $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ με μοριακή αναλογία 1:1, σε $\text{pH} < 1$ και σε θερμοκρασία δωματίου δίνει το κρυσταλλικό πολυμερές προϊόν $\{\text{Mg}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_x$ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

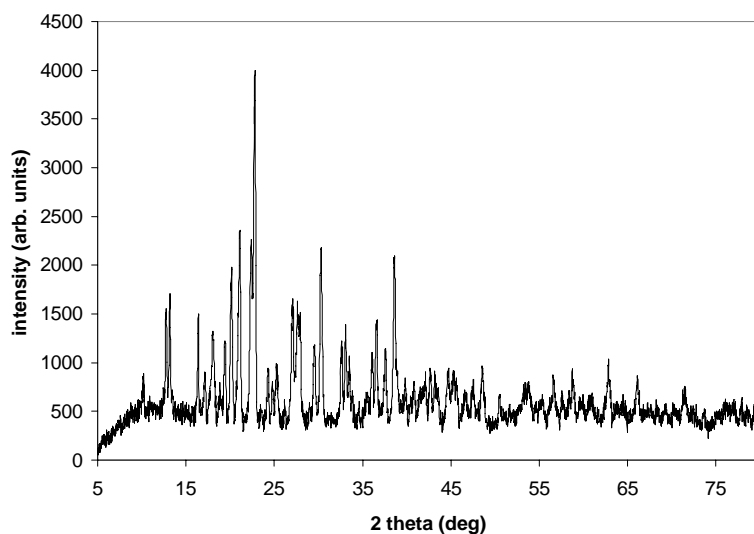


Όπως έχει προαναφερθεί, το μόριο του AMP σε πολύ χαμηλό pH υπάρχει στη μορφή ${}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})^-$. Με την παρουσία των ιόντων του Mg^{2+} λαμβάνει χώρα μονοαποπρωτονίωση των δύο φωσφορικών ομάδων αποδίδοντας σε κάθε μόριο AMP συνολικό φορτίο «2-», $[{}^+\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]^{3-}]^{2-}$, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο 1:1 προϊόν να είναι ουδέτερο.

2.5.3 Στοιχειακή ανάλυση για το Mg-AMP

Υπολογίστηκε για το $\text{Mg}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ ή $\text{MgC}_3\text{H}_{16}\text{P}_3\text{O}_{12}\text{N}$ (M.B. 375.31): C 9.59, H 4.25, N 3.72, Mg 6.46. Βρέθηκε: C 9.49, H 4.40, N 3.67, Mg 6.60.

Στο σχήμα 1 παρατίθεται το XRD φάσμα του Mg-AMP.



Σχήμα 1: XRD powder pattern του κρυσταλλικού Mg-AMP.

2.5.4 Μοριακή/κρυσταλλική δομή του Mg-AMP

Η ένωση $\text{Mg}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ είναι ισοδομική με αυτήν του $\{\text{Zn}[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\}_x$ που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Κατά συνέπεια δεν κρίνεται απαραίτητη η λεπτομερειακή περιγραφή της. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης δίνονται περιληπτικά στον Πίνακα 2.6 ενώ οι γωνίες και τα μήκη των δεσμών δίνονται στο παράρτημα.

Συνοπτικά αναφέρεται ότι η δομή είναι πολυμερής τρισδιάστατη και κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με $a = 9.2172(7) \text{ \AA}$, $b = 16.0864(12) \text{ \AA}$, $c = 9.7392(7) \text{ \AA}$, $\beta = 115.6880(10)$, $V = 1301.33(17) \text{ \AA}^3$ και $Z = 4$. Το κέντρο συναρμογής του Mg^{2+} βρίσκεται σε ελαφρώς παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον και είναι συναρμοσμένο με τρεις φωσφονικές ομάδες και τρία μόρια νερού σε *mer* διαμόρφωση. Στο κρυσταλλικό πλέγμα δεν υπάρχουν νερά κρυστάλλωσης. Να σημειωθεί ότι οι αποστάσεις των δεσμών Mg-O είναι μικρότερες σε σχέση με τις αποστάσεις των δεσμών Zn-O εξαιτίας του συγκριτικά μικρότερου μεγέθους του Mg.

Πίνακας 2.6: Περίληψη κρυσταλλογραφικών δεδομένων για το Mg-AMP.

ένωση	Mg[(HN(CH ₂ PO ₃ H) ₃)(H ₂ O) ₃]
μοριακός τύπος	MgC ₃ H ₁₆ P ₃ O ₁₂ N
μοριακό βάρος	375.39
a (Å)	9.2172(7)
b (Å)	16.0864(12)
c (Å)	9.7392(7)
α (deg)	90
β (deg)	115.6880(10)
γ (deg)	90
V (Å ³)	1301.33(17)
Z	4
κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
ομάδα χώρου	P2 ₁ /n
μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.08 x 0.07
d _{calcd} (g/cm ³)	1.916
diffractometer	Siemens CCD Smart
radiation	Mo K _α (λ=0.71073Å)
collection temperature	298(2) K
absorption coefficient μ, cm ⁻¹	0.568
F(000)	776
θ range for data collection (deg)	2.45 έως 27.87
total reflections	8045
unique reflections	2811 [R(int) = 0.0245]
refined reflections (I _{net} > 2.5σI _{net})	2380 [R(int) = 0.0236]
merging R value	0.0347
data/restraints/parameters	2811 / 0 / 209
final R ¹⁴ indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR ¹⁵ 2 = 0.0791
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0829
goodness of fit ¹⁶	1.035

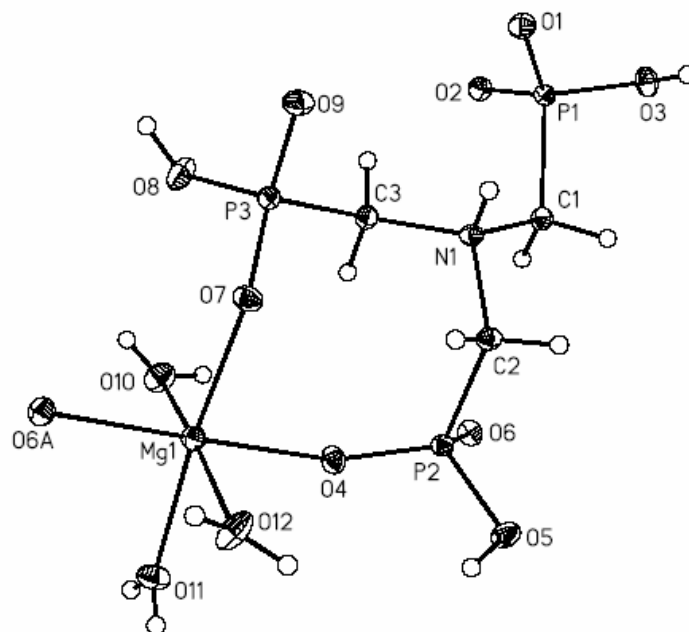
¹⁴ $R = \frac{\sum(|F_o - F_c|)}{\sum|F_o|}$

¹⁵ $R_w = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{\sum w(F_o)^2} \right\}^{1/2}$

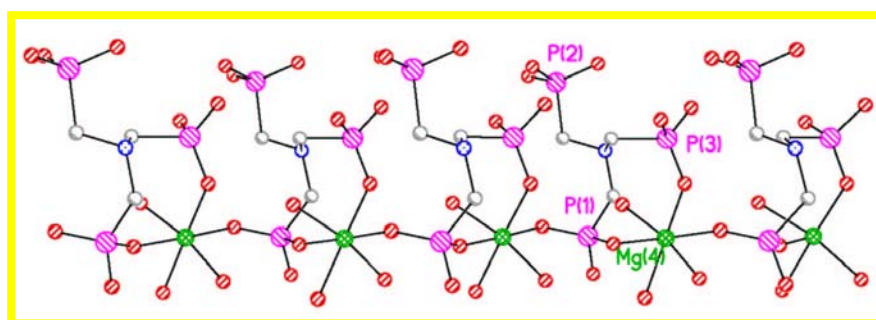
¹⁶ $GoF = \left\{ \frac{\sum(w|F_o - F_c|)^2}{(\text{no. of reflections} - \text{no. of parameters})} \right\}^{1/2}$

deepest hole ($e/\text{\AA}^3$)	-0.327
highest peak ($e/\text{\AA}^3$)	0.411
refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
index ranges	$-11 < h < 8$, $-19 < k < 20$, $-12 < l < 12$

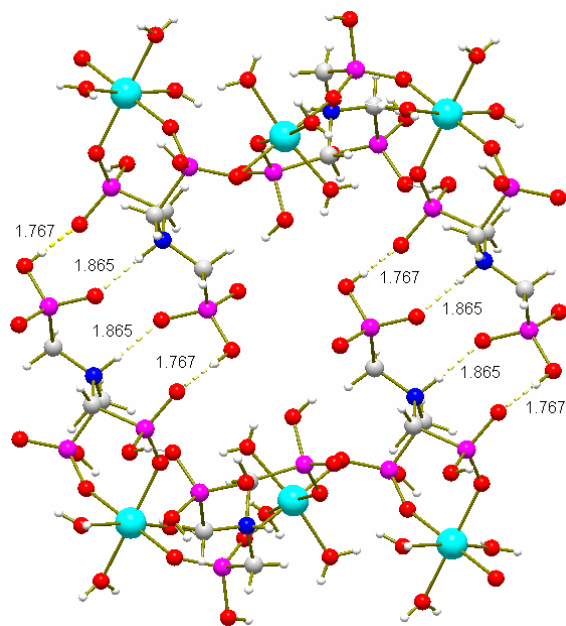
Παρακάτω παρατίθενται τα σχήματα της δομής του Mg-AMP.



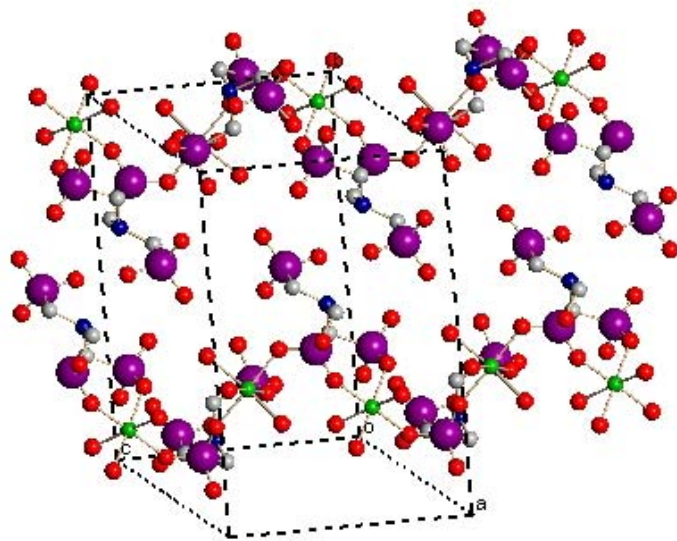
Σχήμα 2: ORTEP διάγραμμα της ασύμμετρης μοναδιαίας κυψελίδας του Mg-AMP.



Σχήμα 3: ORTEP διάγραμμα όπου φαίνεται η μη συναρμοσμένη φωσφορική ομάδα.

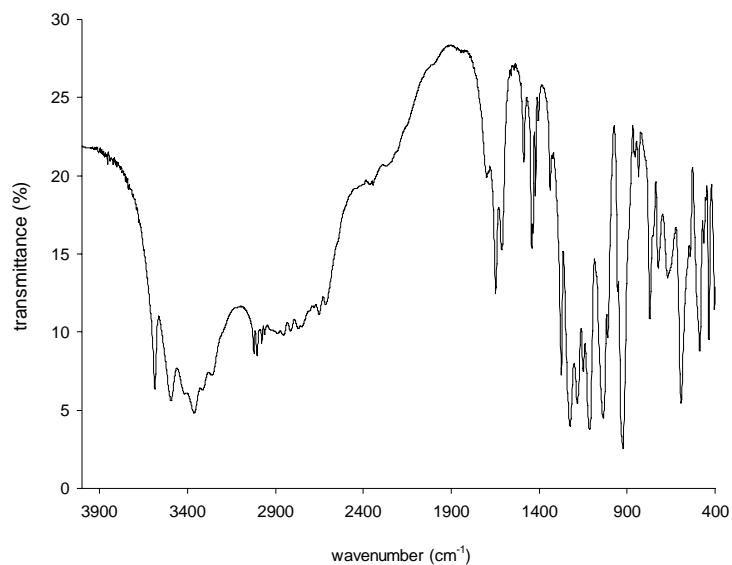


Σχήμα 4: Δίκτυο δεσμών H που συνδέει δύο μονάδες Mg-AMP δια μέσω της μη συναρμοσμένης φωσφορικής ομάδας.

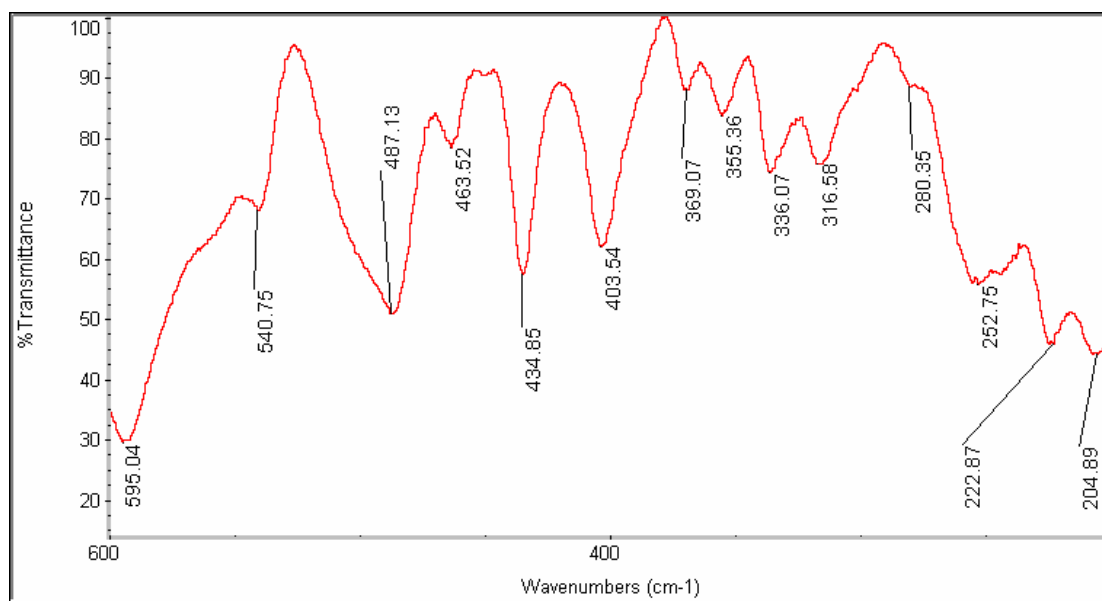


Σχήμα 5: Η ασύμμετρη μοναδιαία κυψελίδα του Mg-AMP (Z=4).

Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα IR και Far-IR του Mg-AMP.



Σχήμα 6: FT-IR του κρυσταλλικού Mg-AMP (σε KBr).



Σχήμα 7: Far-IR φάσμα του κρυσταλλικού Mg-AMP (σε CsI).

2.6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.6.1 Σύγκριση των μοριακών/κρυσταλλικών δομών των πολυμερών M-AMP

Είναι εμφανές ότι η πολυπλοκότητα της δομής των μετάλλων που μελετήθηκαν με τον υποκαταστάτη AMP οφείλεται κατά κύριο λόγο στην πολυδοντική φύση του υποκαταστάτη ο οποίος παίζει το ρόλο γέφυρας μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων σε ένα τρισδιάστατο πολυμερές συναρμογής. Τα μόρια νερού σε κάθε δομή είτε συναρμολογούνται στο μέταλλο - στις περιπτώσεις όπου το AMP κρίνεται πολύ μεγάλο για να χωρέσει στη σφαίρα συναρμογής του μετάλλου ή το μέταλλο κρίνεται πολύ μικρό για να συναρμολογήσει το AMP - είτε γεμίζουν τα κενά του κρυσταλλικού πλέγματος συμμετέχοντας στο εκτεταμένο δίκτυο δεσμών H και συμβάλλοντας στην μεγαλύτερη σταθεροποίηση της δομής.

Παρατηρώντας τις δομές των αλκαλικών γαιών καθώς και του Zn με τον τριφωσφονικό υποκαταστάτη AMP θα έλεγε κανείς ότι εμφανίζουν μεταξύ τους σημαντικές διαφορές - αναμενόμενες και μη - σε ότι αφορά τη γεωμετρία του μετάλλου, τον αριθμό και το είδος των υποκαταστατών, τις αποστάσεις των δεσμών καθώς και τον τρόπο συναρμογής του AMP.

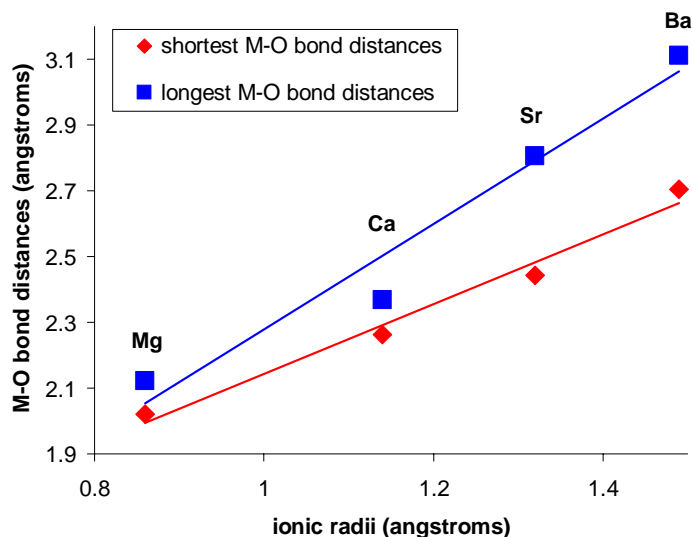
Κατεβαίνοντας την ομάδα των αλκαλικών γαιών στον περιοδικό πίνακα (Mg, Ca, Sr, Ba) το μέγεθος του μετάλλου αυξάνεται, γεγονός που αντανακλάται κατά πρώτον στον αριθμό συναρμογής του μετάλλου, κατά δεύτερον στο είδος των υποκαταστατών και κατά τρίτον στις τιμές των αποστάσεων μετάλλου-υποκαταστάτη.

Έτσι το κατιόν του Mg^{2+} που έχει το μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τις υπόλοιπες αλκαλικές γαίες, καθίσταται δυνατό να συναρμολογήσει 6 υποκαταστάτες οι τρεις εκ των οποίων είναι τρία μόρια νερού. Τα τρία μόρια νερού θεωρήθηκαν προτιμότερα για συναρμογή αντί για τρεις φωσφονικούς υποκαταστάτες, εξαιτίας του μικρότερου μεγέθους τους, δηλαδή για λόγους αποφυγής της στερεοχημικής παρεμπόδισης. Η μετρ διαμόρφωση των μορίων νερού συμβάλλει στην απαίτηση για τη μικρότερη δυνατή στερεοχημική παρεμπόδιση όπως επίσης και η μη συναρμογή μίας από τις τρεις φωσφονικές ομάδες του AMP υποκαταστάτη. Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι κάθε AMP υποκαταστάτης συναρμολογεί τέσσερα κέντρα Mg. Οι αποστάσεις των δεσμών Mg-O κυμαίνονται στις τιμές 2.0213 Å-2.1225 Å.

Από την άλλη το κατιόν του Ca^{2+} με το αμέσως μεγαλύτερο μέγεθος διαθέτει 6 συναρμοσμένους υποκαταστάτες με έναν εκ των οποίων να είναι μόριο νερού. Η αύξηση του μεγέθους του κέντρου συναρμογής οδήγησε στην αντικατάσταση δύο μορίων νερού από δύο φωσφονικούς υποκαταστάτες (από διαφορετικό AMP) δηλαδή από δύο υποκαταστάτες μεγαλύτερους σε μέγεθος. Επιπρόσθετα παρατηρείται αύξηση του αριθμού συναρμογής του AMP υποκαταστάτη σε πέντε κέντρα Ca από τέσσερα στη δομή του Mg-AMP. Η τάση ωστόσο για οκταεδρική διαμόρφωση παραμένει κοινό χαρακτηριστικό των δύο προαναφερόμενων αλκαλικών γαιών. Οι αποστάσεις των δεσμών Ca-O εμφανίζονται μεγαλύτερες από τις αποστάσεις του δεσμού Mg-O όπως είναι αναμενόμενο και κυμαίνονται στις τιμές 2.2622 Å-2.3693 Å.

Σε ότι αφορά το κατιόν του Sr παρατηρείται άρση της τάσης για οκταεδρική διαμόρφωση γεγονός που δικαιολογείται λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του σε σχέση με το Mg και το Ca. Το μέγεθος του κατιόντος Sr επέτρεψε τη συναρμογή επτά φωσφονικών υποκαταστατών, δύο εκ των οποίων με χηλικό δακτύλιο, ενώ η απουσία μορίων νερού είναι χαρακτηριστική. Επίσης χαρακτηριστική είναι και η αύξηση του αριθμού συναρμογής του AMP υποκαταστάτη σε έξι κέντρα Sr από πέντε στη δομή του Ca-AMP και τέσσερα στη δομή Mg-AMP. Οι αποστάσεις των δεσμών Sr-O κυμαίνονται στις τιμές 2.4426 Å-2.8060 Å και είναι εμφανώς μεγαλύτερες από αυτές των δεσμών Ca-O και Mg-O.

Προχωρώντας στο άτομο του Ba παρατηρείται δραματική άρση της τάσης για οκταεδρική διαμόρφωση εξαιτίας του κατά πολύ αυξανόμενου μεγέθους του σε σχέση με τις προηγούμενες αλκαλικές γαίες. Το μεγάλο μέγεθος του κατιόντος Ba οδήγησε στην χαρακτηριστική ύπαρξη δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων κέντρων Ba, το ένα με αριθμό συναρμογής 9 και το δεύτερο με αριθμό συναρμογής 10 στα οποία ένας από τους υποκαταστάτες είναι μόριο νερού. Επίσης αυξημένη εμφανίζεται και η υποκατάσταση του AMP με 8 και 9 κέντρα Ba αντίστοιχα. Ο συνωστισμός των υποκαταστατών γύρω από τα κέντρα Ba οδήγησε σε παντελή έλλειψη δεσμών H. Οι δε αποστάσεις των δεσμών Ba-O κυμαίνονται στις τιμές 2.705 Å-3.132 Å που είναι συγκριτικά μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των αλκαλικών γαιών. Η σύγκριση των αποστάσεων δίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 1.



Σχήμα 1: Η συσχέτιση του μεγέθους των τεσσάρων αλκαλικών γαιών Mg, Ca, Sr, Ba με τις αποστάσεις των δεσμών που σχηματίζουν με O στις δομές M-AMP.

Η δομή της ένωσης Zn-AMP είναι ίδια με αυτή της ένωσης Mg-AMP όπως προαναφέρθηκε. Το γεγονός αυτό δεν προκαλεί έκπληξη αν ληφθεί υπόψη ότι τα δύο μεταλλικά ιόντα έχουν παραπλήσιες ιοντικές ακτίνες (0.86 Å για 6-συναρμοσμένο Mg^{2+} και 0.88 Å για 6-συναρμοσμένο Zn^{2+}). Και στις δύο ενώσεις το κατιόν είναι συναρμοσμένο με έξι υποκαταστάτες, τρεις εκ των οποίων είναι μόρια νερού σε μερ διαμόρφωση ενώ ο υποκαταστάτης AMP συναρμόζει τέσσερα κέντρα Zn^{2+} ή Mg^{2+} αντίστοιχα. Οι αποστάσεις του δεσμού Zn-O κυμαίνονται στις τιμές 2.0459 Å-2.1456 Å και είναι εμφανώς μικρότερες σε σύγκριση με τις αποστάσεις του δεσμού Mg-O που κυμαίνονται στις τιμές 2.2622 Å-2.3693 Å. Η επίδραση που έχει το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο του Zn^{2+} στις αποστάσεις του δεσμού M-O φαίνεται να επικρατεί έναντι στην επίδραση που έχει το μικρότερο μέγεθος του Mg. Επίσης, οι διαφορές στις αποστάσεις M-O αντικατοπτρίζουν τις διαφορές στις σταθερές συμπλοκοποίησης (complex formation constants, $-\log K$) που είναι 7.5 για το Mg^{2+} και 16.4 για το Zn^{2+} .

2.6.2 Αναφορά στη βιβλιογραφία των μεταλλοφωσφονικών πολυμερών M-AMP

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της ‘συμπεριφοράς’ του AMP ως υποκαταστάτη συναρμογής παρατίθεται βιβλιογραφική αναφορά των πολυμερών συναρμογής που έχουν συντεθεί με διάφορα μεταλλικά κατιόντα.

Υδροθερμική αντίδραση υδατικού διαλύματος NaOH και AMP σε αναλογία 2.6-2.7:1 και σε pH 1.68 καταλήγει στο πολυμερές προϊόν $\text{Na}_2[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_3\text{NH}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ που κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα²⁴. Η δομή περιλαμβάνει τετραμερείς μονάδες Na_4O_{16} όπου το κατιόν Na^+ βρίσκεται σε παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον συναρμογής από πέντε φωσφονικά άτομα O και ένα μόριο νερού. Τα 0.5 μόρια νερού συμμετέχουν στο εκτεταμένο δίκτυο δεσμών H με P-O-H ομάδες. Οι τετραμερείς μονάδες συνδέονται με γέφυρα μέσω φωσφονικών και σχηματίζουν κανάλια παράλληλα στον a κρυσταλλογραφικό άξονα. Οι αποστάσεις των δεσμών Na-O κυμαίνονται στις τιμές 2.336Å-2.903 Å.

Δύο πολυμερή συναρμογής με AMP και Pb^{2+} έχουν συντεθεί⁵⁷. Το πρώτο Pb $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]$ κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα και παρασκευάζεται μέσω υδροθερμικής αντίδρασης με αναλογία $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ και AMP 8:1. Το κατιόν του Pb^{2+} στη δομή είναι συναρμοσμένο με πέντε φωσφονικά άτομα O ενώ στη σφαίρα συναρμογής υπάρχει κενός χώρος πιθανότατα για το μονήρες ζεύγος e του μολύβδου. Η δομή περιλαμβάνει στρώματα από κέντρα Pb^{2+} που γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω φωσφονικών ομάδων γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό 16-μελών δακτυλίων. Οι αποστάσεις των δεσμών Pb-O κυμαίνονται στις τιμές 2.291Å-2.919Å. Το δεύτερο πολυμερές συναρμογής με Pb, $\text{Pb}_2[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα και παρασκευάζεται με υδροθερμική αντίδραση σε αναλογία $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ και AMP 1.5:1. Η συναρμογή του μολύβδου στη δομή είναι ιδιαίζουσα. Το ένα κατιόν Pb^{2+} είναι συναρμοσμένο με έξι φωσφονικά άτομα O σε αρκετά παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον ώστε να παρέχεται χώρος για το μονήρες ζεύγος e του μολύβδου ενώ το δεύτερο κατιόν Pb^{2+} είναι συναρμοσμένο με τέσσερα φωσφονικά άτομα O σε αρκετά παραμορφωμένο τετραεδρικό περιβάλλον. Το μόριο του νερού είναι κρυσταλλικό. Τα δύο κατιόντα Pb^{2+} γεφυρώνονται από δύο μεμονωμένα άτομα O σχηματίζοντας παραλληλόγραμμα. Κι εδώ σχηματίζονται στρώματα Pb^{2+} που όμως καταλήγουν στο σχηματισμό πιο συμπαγούς διαμόρφωσης. Οι αποστάσεις των

δεσμών Pb-O κυμαίνονται στις τιμές 2.264 Å-3.374 Å. Υδρόλυση του πρώτου πολυμερούς οδηγεί στο δεύτερο.

Δύο διαφορετικά πολυμερή του AMP με Mn^{2+} κατέστη δυνατό να σχηματιστούν¹⁸. Με αναλογία AMP προς Mn^{2+} μικρότερη του 10 σχηματίζεται το $Mn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ το οποίο είναι ισοδομικό με το $Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ που παρασκευάστηκε και περιγράφηκε στην παρούσα εργασία ενώ με μεγαλύτερη περίσσεια AMP σχηματίζεται το άνυδρο $Mn[HN(CH_2PO_3H)_3]$. Το άνυδρο πολυμερές κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα με το κατιόν του Mn να είναι συναρμοσμένο με πέντε φωσφονικά άτομα O από πέντε διαφορετικά μόρια AMP σχηματίζοντας παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα. Ένα έκτο άτομο O βρίσκεται 2.85Å παρακείμενο στο κατιόν Mn εμποδίζοντας την οκταεδρική διαμόρφωση. Η δομή είναι αρκετά συμπαγής και σε αυτό συμβάλλει εν μέρει ο σχηματισμός εκτεταμένου δικτύου δεσμών H. Οι αποστάσεις των δεσμών Mn-O κυμαίνονται στις τιμές 2.118 Å -2.202 Å για το ένυδρο πολυμερές και 2.094Å-2.174 Å για το άνυδρο.

Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ο σχηματισμός ενός πολυμερούς του AMP με Al^{3+} , το $Al[HO_3PCH_2)_3N] \cdot H_2O$. Το πολυμερές κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα και η κρυσταλλική του δομή είναι συμπαγής αποτελούμενη από εναλλασσόμενες ανόργανες αλυσίδες από οκτάεδρα AlO_6 και τετράεδρα O_3PC . Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται μέσω του οργανικού τμήματος και σχηματίζουν τρισδιάστατα πλαίσια.

Σε ότι αφορά το πολυμερές του Cu^{2+} με AMP¹⁸, το οποίο παρασκευάστηκε σε ήπιες συνθήκες, η κρυσταλλική του δομή βρέθηκε να είναι ισοδομική με το $Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ που παρασκευάστηκε και περιγράφηκε στην παρούσα εργασία. Ωστόσο όταν ο Cu^{2+} αντιδράσει με AMP κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (υδροθερμική αντίδραση) το τριφωσφονικό οξύ AMP υφίσταται διάσπαση του ενός δεσμού N-C μέσω προσθήκης H_2 , καταλήγοντας στο αμινο-δισ-(μεθύλενο-φωσφονικό) οξύ NDP, $(H_2O_3PCH_2)_2NH$. Κατά συνέπεια απομονώνεται το πολυμερές με στοιχειομετρία $Cu_3[(O_3PCH_2)_2NH_2]$ και η δομή περιλαμβάνει δύο διακριτά κέντρα Cu εκ των οποίων το ένα βρίσκεται σε παραμορφωμένη τετραεδρική διαμόρφωση (tetragonally elongated tetrahedron) και το άλλο σε παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική διαμόρφωση (distorted square plane).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ CaCO₃ ΑΠΟ AMP ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

3.1 Εισαγωγή

Το ανθρακικό ασβέστιο, CaCO₃, είναι ένα από τα συνηθέστερα ιζήματα που εναποτίθενται στις μεταλλικές επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας του βιομηχανικού εξοπλισμού. Την καταβύθισή του ευνοούν υψηλά επίπεδα Ca²⁺ και CO₃²⁻ σε υπόγεια ή επιφανειακά νερά, υπερκορεσμός από την ανακύκλωση του ψυκτικού νερού (ψύξη μέσω μερικής εξάτμισης) και υψηλές θερμοκρασίες - το CaCO₃ παρουσιάζει το φαινόμενο της αντιστρεπτής διαλυτότητας δηλαδή παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση να καταβυθίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο συνδυασμός υψηλών συγκεντρώσεων Ca²⁺ και CO₃²⁻, pH και θερμοκρασίας συναντάται κατεξοχήν στις βιομηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούν το φυσικό σκληρό νερό για ψυκτικούς λόγους και η καταβύθιση CaCO₃ αποτελεί αναπόφευκτο φαινόμενο με δυσάρεστες οικονομικές προεκτάσεις σε ότι αφορά την ακεραιότητα του βιομηχανικού εξοπλισμού (βλ. εισαγωγή).

Οι ερευνητικές προσπάθειες που έχουν γίνει εξετάζουν την επίδραση διάφορων πολυφωσφονικών παρεμποδιστών στη διαλυτότητα του CaCO₃ σε υπερκορεσμένα διαλύματα και σε συνθήκες βιομηχανικών διεργασιών. Τα αποτελέσματα των ερευνών επισημαίνουν ότι η παρουσία των παρεμποδιστών σε κατάλληλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζει εν μέρει την καταβύθιση του CaCO₃ (σε διαφορετικό ποσοστό ανάλογα με το είδος του παρεμποδιστή) και επιπλέον τροποποιεί τη κρυσταλλική του μορφολογία^{51,52,53,54,55}. Ο μηχανισμός με τον οποίο αλλάζει η κρυσταλλική δομή του CaCO₃ περιλαμβάνει προσρόφηση-συμπλοκοποίηση του παρεμποδιστή πάνω στην επιφάνεια του CaCO₃ αλλά δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός.

Το παρακάτω πείραμα στοχεύει στη μελέτη της επίδρασης του τριφωσφονικού AMP -με τη συνεργία πολυμερών διασποράς- στη διαλυτότητα και στη μορφολογία του CaCO₃ σε συνθήκες βιομηχανικών διεργασιών δηλαδή υψηλής

συγκεντρώσης Ca^{2+} και CO_3^{2-} (υπερκορεσμένα διαλύματα), βασικού pH (pH~7-10) και θερμοκρασίας της τάξης των 40-50°C.

3.2 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης καταβύθισης CaCO_3 και τροποποίησης της κρυσταλλικής του δομής από το AMP με τη συνεργία πολυμερών διασποράς

Τρία stock υδατικά διαλύματα των 40 ppm από $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 και $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα παρασκευάστηκαν με τη χρήση απιονισμένου νερού. Κατάλληλες ποσότητες από τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mg^{2+} και HCO_3^- . Ιόντα Mg προστέθηκαν για λόγους εξομοίωσης με το φυσικό νερό. Αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 3.1: Αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος παρεμπόδισης της καταβύθισης του CaCO_3 .

Δείγμα	Ca(ppm)	HCO_3^- (ppm)	Mg(ppm)	AMP(ppm)	Πολυμερές(ppm)
0	800	800	200	0	0
1	800	800	200	30	0
2	700	700	200	30	30 σε A
3	700	700	200	30	30 σε B
4	800	800	200	30	30 σε A
5	800	800	200	30	30 σε B
6	900	900	200	30	30 σε A
7	900	900	200	30	30 σε B

Σε σφαιρική φιάλη αναμίχθηκαν οι ποσότητες των διαλυμάτων Ca^{2+} , Mg^{2+} με τον παρεμποδιστή AMP και τα πολυμερή διασποράς και έπειτα προστέθηκε υπό ανάδευση η απαιτούμενη ποσότητα NaHCO_3 μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή της φιάλης. Το διάλυμα ρυθμίστηκε σε pH 8.8, σκεπάστηκε και θερμάνθηκε υπό ανάδευση σε υδατόλουτρο σταθερά στους 43°C. Το pH διατηρήθηκε σταθερό κατά τη διάρκεια της θέρμανσης με συνεχή έλεγχο και προσθήκη NaOH. Μετά από χρονικό διάστημα δύο ωρών η φιάλη απομακρύνθηκε από τη θέρμανση και ένα δείγμα από το θολό διάλυμα πέρασε από φίλτρο 0.45 μm . Η ανάλυση του διηθήματος με ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης έδωσε τη συγκέντρωση του διαλυμένου

Ca²⁺. Το πείραμα επαναλήφθηκε με τη διαφορά ότι το διάλυμα παρέμεινε 24 ώρες στους 43°C από την πρώτη ρύθμιση του pH. Μη φιλτραρισμένα δείγματα διαλύματος λήφθηκαν για να αναλυθεί η συγκέντρωση του διασπαρμένου Ca²⁺.

Τα πολυμερή A και B αποτελούν ιδιοκτησία της εταιρίας Nalco Chemical Company, Naperville IL, U.S.A. και είναι τριπολυμερή (terpolymers) ακρυλικού/ακρυλαμιδίου/αλκυλοσουλφονικού με διαφορετική σύσταση σουλφονικών ομάδων²³. Το πολυμερές A περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ακρυλικού και μικρότερο ποσοστό σουλφονικών ομάδων από το πολυμερές B ενώ το μοριακό βάρος και των δύο κυμαίνεται στα 18.000 daltons.

3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

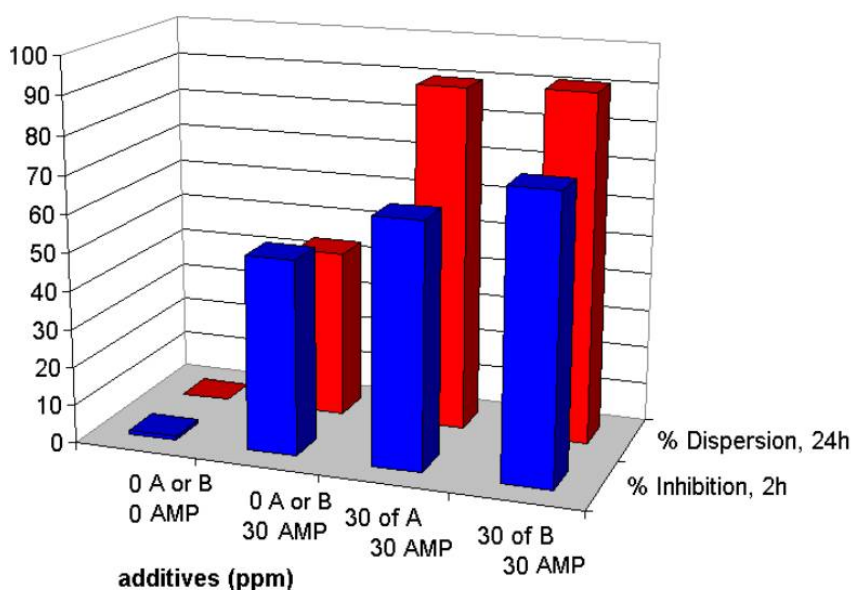
Πίνακας 3.2: Τα αποτελέσματα του πειράματος παρεμπόδισης της καταβύθισης CaCO₃.

Δείγμα	Διαλυτό Ca (ppm), 2ώρες	% Παρεμπόδιση, 2ώρες	Διασπαρμένο Ca(ppm), 24ώρες	% Διασπορά 24 ώρες
0	5	<1	0	0
1	409	51	354	44
2	522	75	692	99
3	572	82	715	100
4	510	64	716	90
5	596	74	726	91
6	557	62	734	82
7	553	61	757	84

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στον πίνακα 1, το AMP είναι ένας αποτελεσματικός παρεμποδιστής καταβύθισης του CaCO₃. Είναι δυνατόν να κρατήσει διαλυμένη ποσότητα ασβεστίου ίση με 400 ppm (από 800 ppm) σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα CaCO₃ και σε υψηλή θερμοκρασία (δείγμα 1). Επιπρόσθετα η απόδοση της δράσης του υποβοηθάται από τη δράση των πολυμερών διασποράς A και B. Σε αναλογία Ca²⁺/HCO₃⁻ 800/800, η παρεμπόδιση υποβοηθάται και από τα δύο είδη των πολυμερών A και B. Ο συνδυασμός AMP/πολυμερές A επιτυγχάνει 64% παρεμποδιστική δράση (δείγμα 4) ενώ ο συνδυασμός

AMP/πολυμερές **B** είναι πιο αποτελεσματικός επιτελώντας 74% παρεμποδιστική δράση (δείγμα 5). Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 700/700, ο συνδυασμός με το πολυμερές **B** παραμένει ο πιο ενδεικτικός παρέχοντας παρεμποδιστική δράση 82% (δείγμα 3) έναντι 75% για το συνδυασμό με το πολυμερές **A** (δείγμα 2). Από την άλλη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 900/900, η επίδοση για τα δύο πολυμερή ξεχωριστά είναι περίπου ίδια και ίση με ~60% (δείγματα 6 και 7).

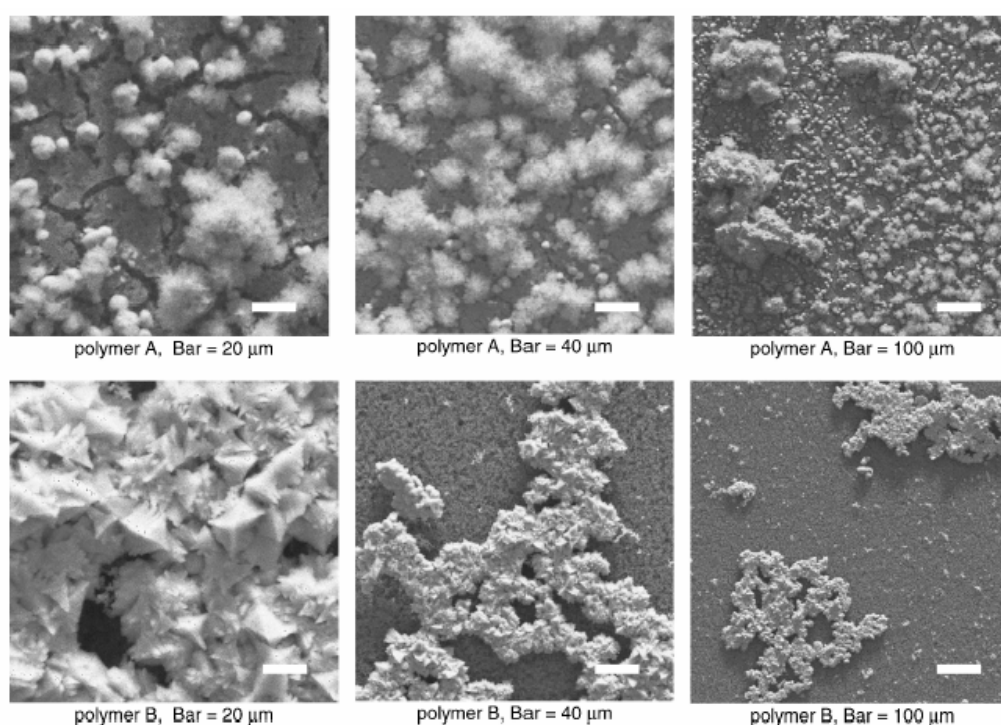
Οι ιδιότητες διασποράς των πολυμερών **A** και **B** φαίνεται να είναι παρόμοιες με βάση τις μετρήσεις διασποράς των ιόντων Ca^{2+} (πίνακας 1). Και τα δύο πολυμερή επιτυγχάνουν ποσοτική διασπορά του CaCO_3 σε αναλογία $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 700/700 (δείγματα 2 και 3). Σε μεγαλύτερες αναλογίες $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 800/800 η απόδοση είναι υψηλή ~90% (δείγματα 4 και 5) ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες αναλογίες $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 900/900 η απόδοση πέφτει σε ~80% (δείγματα 6 και 7).



Σχήμα 1: Τα αποτελέσματα του πειράματος παρεμπόδισης CaCO_3 με AMP παρουσία πολυμερών διασποράς συνοπτικά σε διάγραμμα.

Ένα συμπέρασμα που προκύπτει από το πείραμα και προκαλεί ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι το AMP σε συνεργία με τα πολυμερή διασποράς επιδρούν στην κρυσταλλική δομή και αλλάζουν τη μορφολογία των κρυστάλλων CaCO_3 . Με στόχο να μελετηθούν αυτές οι μεταβολές λήφθηκαν δείγματα CaCO_3 και μελετήθηκαν με ανάλυση SEM (σχήμα 2). Από τις εικόνες γίνονται εμφανείς οι διαφορές στη μορφολογία των στερεών σωματιδίων CaCO_3 που καταβυθίζονται από διαλύματα

που περιέχουν AMP και πολυμερές **A** σε σχέση με τη μορφολογία των σωματιδίων CaCO_3 που καταβυθίζονται σε διαλύματα με AMP και πολυμερές **B**. Στην πρώτη περίπτωση τα σωματίδια είναι άμορφα (μη κρυσταλλικά) σφαιρίδια και παρουσιάζουν μικρότερη τάση να ‘κολλήσουν’ μεταξύ τους. Το μέγεθος κάθε σφαιριδίου έχει διάμετρο $\sim 6\mu\text{m}$. Στη δεύτερη περίπτωση τα σωματίδια διατηρούν την κρυσταλλική μορφολογία τους καθώς και την τάση να συναθροίζονται προς μεγαλύτερα σωματίδια. Το μέγεθος κάθε σφαιριδίου έχει διάμετρο $\sim 10\mu\text{m}$.



Σχήμα 2: Οι παρατηρούμενες μεταβολές στη μορφολογία των ιζημάτων CaCO_3 παρουσία AMP και πολυμερών διασποράς. Από δεξιά προς τα αριστερά οι εικόνες παρουσιάζονται σε μεγέθυνση.

Μελέτες που έχουν γίνει από άλλους ερευνητές³⁷ σχετικά με την επίδραση οργανοφωσφονικών ενώσεων ή πολυμερών διασποράς στην κρυστάλλωση του CaCO_3 δείχνουν ότι διαφορετικά είδη -σε ότι αφορά τη δομή- οργανοφωσφονικής ένωσης ή πολυμερούς διασποράς προκαλούν και διαφορετικές αλλαγές στη μορφολογία και στο μέγεθος των σωματιδίων CaCO_3 που καταβυθίζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ ΑΠΟ Zn ΚΑΙ AMP

4.1 Εισαγωγή

Η προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση αποτελεί αίτημα καθοριστικής σημασίας για την 'βιωσιμότητα' του βιομηχανικού εξοπλισμού. Σύμφωνα με αναφορές στη βιβλιογραφία τα πολυφωσφονικά οξέα έχουν την ικανότητα να προσροφώνται σε μεταλλικές επιφάνειες (mild steel, carbon steel, σίδηρος, χαλκός) και να ασκούν αντιδιαβρωτική προστασία^{38,39,40,41,42,45,46,48,49}. Η αντιδιαβρωτική προστασία έγκειται στην συμπλοκοποίηση - προσρόφηση του πολυφωσφονικού ανιόντος με τα μεταλλικά ιόντα της επιφάνειας και οφείλεται στο σχηματισμό ενός πολυμερικού φιλμ πάνω στην επιφάνεια προστατευτικού έναντι στην οξειδωτική δράση του O_2 ^{38,42,43,44,45}. Σχετικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ικανότητα προσρόφησης του πολυφωσφονικού πάνω στη μεταλλική επιφάνεια - και κατά συνέπεια η αντιδιαβρωτική του δράση - ενισχύεται σημαντικά παρουσία συγκεκριμένων μεταλλικών κατιόντων όπως Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ^{40,41,42,43,47}.

Δεδομένης της συνύπαρξης του τριφωσφονικού AMP και του μεταλλοϊόντος Zn^{2+} μέσα στο βιομηχανικό ψυκτικό νερό πραγματοποιήθηκε το παρακάτω πείραμα ώστε να διερευνηθεί η συνεργία Zn^{2+} και AMP στην παρεμπόδιση της διάβρωσης carbon steel (Fe, C, Al, Mn, Si, S, P).

4.2 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης μεταλλικής διάβρωσης Zn^{2+} και AMP

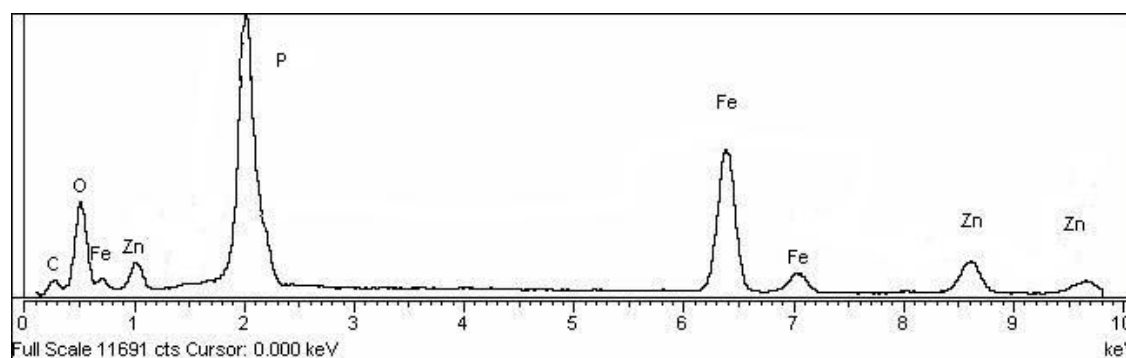
Κουπόνια διάβρωσης (δείγματα carbon steel) προετοιμάστηκαν σύμφωνα με δημοσιευμένη διαδικασία³⁶. Κάθε κουπόνι εμβυθίστηκε σε ένα control υδατικό διάλυμα (χωρίς παρεμποδιστή) και σε ένα άλλο υδατικό διάλυμα με Zn^{2+} 1.0 mM και AMP 1.0 mM, σε pH 1.0 και 3.0 και η διαδικασία της διάβρωσης τέθηκε υπό παρακολούθηση για τρεις μέρες. Ακολούθως τα κουπόνια αφαιρέθηκαν από τα διαλύματα και ελήφθησαν δείγματα από την επιφάνεια ώστε να μελετηθούν τα προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα διάβρωσης τέλος, αφαιρέθηκαν από τα κουπόνια μηχανικά και με καθορισμένη μέθοδο προσδιορίστηκε η απώλεια μάζας. (NACE

Standard TM0169-95 (Item No. 21200), National Association of Corrosion Engineers, Houston TX).

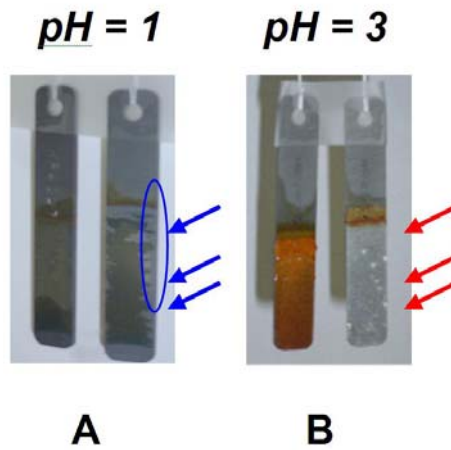
4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο σχήμα 2 φαίνεται η διαφορά στο αποτέλεσμα της διάβρωσης ανάμεσα στο control δείγμα και στα δείγματα που περιέχουν Zn-AMP. Το αποτέλεσμα γίνεται εμφανές από τις πρώτες ώρες του πειράματος. Ωστόσο το πείραμα διήρκεσε τρεις μέρες έτσι ώστε να συγκεντρωθεί επαρκής ποσότητα από το προστατευτικό υλικό.

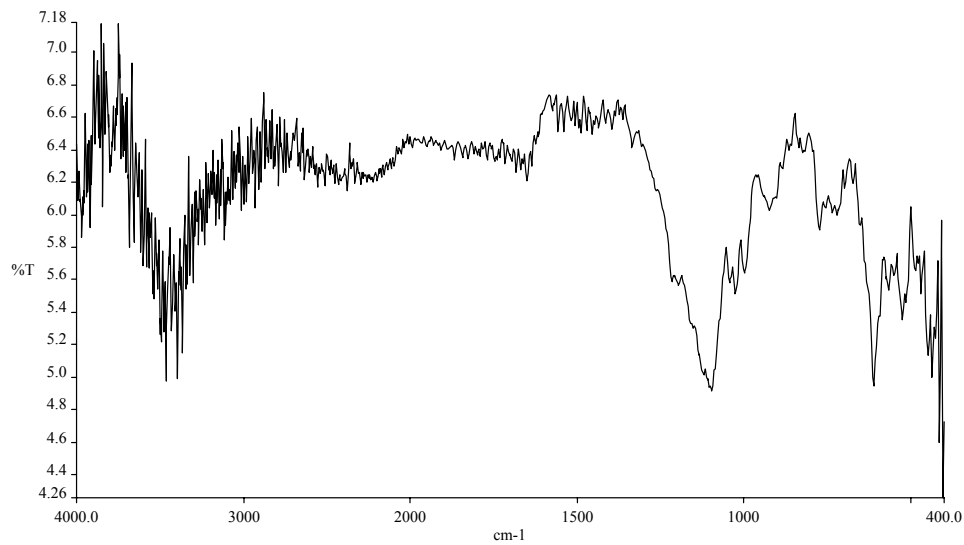
Οι μετρήσεις που έγιναν με βάση την απώλεια μάζας έδειξαν ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι 2.5 mm/έτος για το control δείγμα και 0.9 mm/έτος για το προστατευμένο με Zn-AMP δείγμα. Διαπιστώνεται δηλαδή 270 % μείωση στο ρυθμό διάβρωσης. Δείγμα από το προστατευτικό φιλμ μελετήθηκε με φάσματα FT-IR, XRF και EDS (σχήμα 1 και 3). Από τα φάσματα φαίνεται ότι υλικό αυτό περιέχει Zn και P (από το AMP) σε αναλογία περίπου 1:3. Σίδηρος Fe επίσης περιλαμβάνεται στο υλικό που έχει προφανώς προέλευση από το δείγμα χάλυβα. Το φάσμα IR του προστατευτικού υλικού προσομοιάζει σε αρκετά σημεία το φάσμα του πολυμερούς Zn-AMP που αναφέρεται εδώ. Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι φάσματα EDS και XRF από μία προστατευμένη περιοχή κάνουν εμφανή την παρουσία Zn και P ενώ τα αντίστοιχα φάσματα από μία μη προστατευμένη περιοχή δεν εμφανίζουν καθόλου Zn και P.



Σχήμα 1: φάσμα EDS του λεπτού στρώματος στην επιφάνεια του χάλυβα.



Σχήμα 2: Παρεμπόδιση της διάβρωσης από το Zn-AMP. Και στις δύο εικόνες το αριστερό δείγμα είναι το control (χωρίς παρεμποδιστή) ενώ το δεξί δείγμα περιέχει τον συνδυασμό Zn^{2+}/AMP σε συγκέντρωση 1 mM έκαστο. Σε pH 1 (εικόνα A) η παρεμπόδιση επιτυγχάνεται εν μέρει, ενώ σε pH 3 (εικόνα B) η παρεμπόδιση επιτυγχάνεται σχεδόν καθολικά.. Ο σχηματισμός του Zn-AMP διακρίνεται πάνω στο δείγμα χάλυβα ως ένα λεπτό άσπρο στρώμα όπου εντοπίζονται κατά περιοχές σημεία υψηλής συγκέντρωσης.



Σχήμα 3: Το φάσμα IR του λεπτού στρώματος πάνω στο δείγμα χάλυβα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. B. L. Carlberg, *Precipitation squeeze can control scale in high-volume wells*, Oil and Gas Journal, 1983, Vol. 81, Dec. 26, p. 152-154.
2. Davis RV, Carter PW, Kamrath MA, Johnson DA, Reed PE, *The use of modern methods in the development of calcium carbonate inhibitors for cooling water systems*, In: Amjad Z, editor. *Mineral scale formation and inhibition*, New York: Plenum Press, 1995, p. 33–46.
3. J. C. Cowan and D. J. Weintritt, *Water-Formed Scale Deposits* (Gulf Publishing Co., Houston, TX, 1976).
4. 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.
5. Robert Engel, *Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates*, Chemical Reviews, 1977, Vol. 77, No. 3.
6. G. Gunasekaran, R. Natarajan, V.S. Muralidharan, N. Palaniswamy, B.V. Appa Rao, *Inhibition by phosphonic acids - an overview*, Emerald Fulltext Article.
7. Thomas P. Knepper, *Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 10, 2003.
8. K. Popov, H. Ronkkomaki, L. H. J. Lajunen, *Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids*, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No.10, pp. 1641–1677, 2001.

9. Bernd Nowack, *Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair high performance liquid chromatography*, Journal of chromatography A, 773 (1997) 139-146.
10. Bernd Nowack, *Environmental chemistry of phosphonates*, Water Research 37 (2003) 2533-2546.
11. 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.
12. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caultet, *Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters*, Talanta 44 (1997) 897- 907.
13. V. Tantayakom, H. S. Fogler, F.F. de Moraes, M. Bualuang, S. Chavadej, and P. Malakul, *Study of Ca-ATMP Precipitation in the Presence of Magnesium Ion*, Langmuir 2004, 20, 2220-2226.
14. Abraham Clearfield, *Recent Advances in metal phosphonate chemistry*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 1996, 1, 268-278.
15. S. Kuczkowska, I. Drela and P. Falewicz, *The influence of nitrilotris-(methylenephosphonic) acid and its complexes with Zn(II) and Fe(II) ions on corrosion of stainless steels in industrial water*, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N. 11, 2000.
16. C. V. Krishnamohan Sharma, *Crystal Engineering-Where Do We Go from Here?*, Crystal Growth & Design, 2 (6), 465 -474, 2002.
17. Kaslina NA, Polyakova IA, Kessenikh AV, Zhadanov BV, Rudomino MV, Churilina NV, Kabachnik MI, *Thermal decomposition of nitrilotrimethylenephosphonic acid in aqueous solution*, J Gen Chem USSR 1985, 55, 472-5.

18. Aurelio Cabeza, Xiang Ouyang, C.V. Krishnamohan Sharma, Miguel A.G. Aranda, Sebastian Bruque, and Abraham Clearfield, *Complexes Formed between Nitrilotris(methylenephosphonic acid) and M^{2+} Transition Metals: Isostructural Organic-Inorganic Hybrids*, Inorg. Chem. 2002, 41, 2325-2333.
19. Kiyoshi Sawada, Tsutomu Araki and Toshio Suzuki, *Complex Formation of Amino Polyphosphates. 1. Potentiometric and Nuclear Resonance Studies of Nitrilotris(methylenephosphonate) Complexes of the Alkaline-Earth-Metal-Ions*, Inorg. Chem. 1987, 26, 1199-1204.
20. J.J. Daly and P.J. Wheatley, *The Crystal and Molecular Structure of Nitrilotrimethylene Triphosphonic Acid*, J. Chem. Soc. (A), 1967, 212.
21. Gisbert Grossmann, Kim A. Burkov, Gerhard Hagele, Lubov A. Myund, Stephan Hermens, Claudia Verwey, Sholban M. Arat-ool, *Nitrilotris(methylenephosphonate) in aqueous solution and solid state dilatometric, potentiometric and NMR investigations*, Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 797-808.
22. R. Pairat C. Sumeath, F. Henry Browning and H. Scott Fogler, *Precipitation and Dissolution of Calcium-AYMP Precipitates for the Inhibition of Scale Formation in Porous Media*, Langmuir 1997, 13, 1791-1798.
23. (a) R. W. Kaesler and D. W. Fong. US patent 4,983,686 (1991), (b) D. W. Fong. US patent 4,795,789 (1989), (c) J. E. Hoots, D. A. Johnson, and D. W. Fong. US patent 4,756,881 (1988), (d) D. J. Kowalski and D. W. Fong. US patent 4,490,308, (1985), (e) D. W. Fong and B. Vallino, Jr. European Patent Application EP 265846 (1988), (f) D. W. Fong. German Patent DE 3616583 (1987).
24. H. Silvia Martinez-Tapia, Aurelio Cabeza, Sebastian Bruque, Pilar Pertierra, Santiago Garcia-Granda and Miguel A.G. Aranda, *Synthesis and Structure of $Na_2[(HO_3PCH_2)_3NH] \cdot 1.5H_2O$ The First Alkaline Triphosphonate*, Journal of Solid State Chemistry 151, 122-129 (2000).

25. Xiao Chen, and P. S. Stewart, *Biofilm removal caused by chemical treatments*, Wat. Res. Vol. 34, No. 17, pp. 4229-4233, 2000.
26. H. El-Shall, M.M. Rashad, E.A. Abdel-Aal, *Effect of phosphonate additive on crystallization of gypsum in phosphoric and sulfuric acid medium*, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 12, 1264–1273.
27. Guang Cao, Hun-gi Hong and Thomas E. Mallouk, *Layered Metal Phosphates and Phosphonates: From Crystals to Monolayers*, Acc. Chem. Res. 1992, 25, 420-427.
28. Kiyoshi Sawada, Tsutomu Araki, Toshio Suzuki and Kunio Doi, *Stability and Structure of Nitrilotris(methylenephosphonate) Complexes of the Divalent Transition-Metal Ions in Aqueous*, Inorg. Chem. 1989, 28, 2687-2688.
29. Mathai Mathew, Bruce O. Fowler, Eli Breuer, Gershon Colomb, Ivan S. Alferiev and Naomi Eidelman, *Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Dicalcium Glutaryl-bis(phosphonate) Dihydrate: A Covalently Pillared Layer Structure with the Potential for Epitaxial Growth on Hydroxyapatite*, Inorg. Chem. 1998, 37, 6485-6494.
30. Peter Buglyo, Tamas Kiss, Marcin Dyba, Malgorzata Jezowska-Bojczuk, Henryk Kozlowski and Saad Bouhsina, *Complexes of aminophosphonates. Copper(II) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetate and nitrilotriacetate*, Polyhedron, Vol. 16, No 19, pp. 3447-3454, 1997.
31. V. Penicaud, D. Massiot, G. Gelbard, F. Odobel, B. Bujoli, *Preparation of structural analogues of divalent metal monophosphonates, using bis(phosphonic) acids: a new strategy to reduce overcrowding of organic groups in the interlayer space*, Journal of Molecular Structure 470 (1998) 31-38.
32. Guang Cao, Vincent M. Lynch, J. Steven Swinnea and Thomas E. Mallouk, *Synthesis and Structural Characterization of Layered Calcium and Lanthanide Phosphonate Salts*, Inorg. Chem., 1990, 29, 2112-2117.

33. Gal J-Y, Bollinger JC, Tolosa H, Gache N, *Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition*, Talanta (1996), 43, 497–1509.
34. Franco Cecconi, Carlo A. Ghilardi, Pablo A. Lorenzo Luis, Stefano Midollini, Annabella Orlandini, Dainis Dakternieks, Andrew Duthie, Sixto Dominguez, Elisabetta Berti and Alberto Vacca, *Complexes of the tripodal tritrioltrimethylenetrakisphosphonic (H6L) and P,P,P-triphenylnitrioltrimethylenetrakisphosphonic (H3L) acids with the copper(II) ion. Synthesis and characterization of [Hpy][Cu(H3L)(H2O)] and [Cu(HL)(py)]₂·2Me₂CO*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 211–217.
35. A. T. Kan, J. E. Oddo, and M. B. Tomson, *Formation of Two Calcium Diethylenetriaminepentakis (methylene phosphonic acid) Precipitates and Their Physical Chemical Properties*, Langmuir 1994,10, 1450-1455.
36. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N., *Anti-Corrosion Methods & Materials* 2000, 47, 83.
37. L. Dubin, Corrosion/80, Paper No. 222 (National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1980).
38. E. S. Ferrari, K. J. Roberts, M. Sansone, D. Adams, *A multi-edge X-ray absorption spectroscopy study of the reactivity of zinc di-alkyl-di-thiophosphates anti-wear additives*, Wear, 236 (1999) 246-258.
39. Chemical Processes at the Solid-Water Interface Organized by M Elimelech, M. Borkovec and J. Hering, *Interfacial and colloidal phenomena in aquatic environments*, 328-331 in Preprints of Extended Abstracts, Vol. 39 No. 1, 1999.
40. Susai Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy, V. Periasamy, G.Karthikeyan *Corrosion inhibition by strainless complexes*, Corrosion Science 43 (2001), 1345-1354.

41. Norio Nakayama, *Inhibitory effects of nitrilotris(methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated Ca(OH)₂ solutions*, Corrosion Science 42 (2000) 1897-1920.
42. S. Ramesh and S. Rajeswari, *Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment*, Corrosion Science 2005, 47, 151-169.
43. S. Ramesh, S. Rajeswari and S. Maruthamuthu, *Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives*, Applied Surface Science 2004, 229, 214-225.
44. Dong-Jin Choi, Seung-Jae You and Jung-Gu Kim, *Development of an environmentally safe corrosion, scale and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems*, Materials Science and Engineering A, Volume 335, Issues 1-2, Pages 1-328, 25 September 2002.
45. Ilona Felhosi, Judit Telegdi, Gábor Pálinkás and Erika Kálmán, *Kinetics of self-assembled layer formation on iron*, Electrochimica Acta, Volume 47, Issues 13-14, Pages 2025-2361 (25 May 2002).
46. J. Telegdi, E. Kalman and F. H. Karman, *Corrosion and scale inhibitors with systematically changed structure*, Corrosion Science, Vol. 33, No. 7. pp. 1199-1103, 1992.
47. G. Gunasekaran, N. Palanisamy, B. V. Appa Rao and V. S. Muralidharan, *Synergistic inhibition in low chloride media*, Electrochimica Acta, Volume 42, Issue 9, Pages 1305-1469 (1997).
48. Jasbir S. Gill, *A novel inhibitor for scale control in water desalination*, Desalination, Volume 124, Issues 1-3, Pages 1-295 (1 November 1999).
49. X. H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin and Y. Hervaud, *A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate*, Corrosion Science, 39 (1997) 1755-2038.

50. Jean-Yves Gal, Jean-Claude Bollinger, Henri Tolosa and Nathalie Gache, *Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition*, *Talanta* 43 (1996) 1405-1623.
51. N. Abdel-Aal and K. Sawada, *Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO₃ by aminopolyphosphonate*, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 188-200.
52. Qingfeng Yang, Yangqiao Liu, Anzhong Gu, Jie Ding and Ziqiu Shen, *Investigation of Calcium Carbonate Scaling Inhibition and Scale Morphology by AFM*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240 (2001) 379-647.
53. Bernd Nowack and Alan T. Stone, *Adsorption of Phosphonates onto the Goethite-Water Interface*, *Journal of Colloid and Interface Science* 214, 20-30 (1999).
54. Alexander Drak, Karl Glucina, Markus Busch, David Hasson, Jean-Michel Laîne and Raphael Semiat, *Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters*, *Desalination*, 132 (2000) 233-242.
55. N. Abdel-Aal, K. Satoh and K. Sawada, *Study of Adhesion Mechanism of Calcareous Scaling by Using Quartz Crystal Microbalance Technique*, *Analytical Sciences* 2001, Vol. 17 Supplement 2001.
56. Konstantinos D. Demadis and Stella D. Katarachia, *Metal-phosphonate chemistry: Synthesis, crystal structure of calcium-amino-tris-(methylene phosphonate) and inhibition of CaCO₃ crystal growth*, *Phosphorus, Sulphur, and Silicon*, 179:627-648, 2004.
57. Konstantinos D. Demadis, Stella D. Katarachia, Markos Koutmos, *Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion*, *Inorganic Chemistry Communications* 8 (2005) 254-258.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Ατομικές παράμετροι x , y , z και B_{iso} για το Ca-AMP.

Atom	x	y	z	B_{iso}^a
Ca1	0.96216(3)	0.65621(4)	0.162759(24)	0.855(13)
P1	1.07916(4)	0.27872(6)	0.06649(3)	0.819(16)
P2	1.23683(5)	0.79883(6)	0.07356(3)	1.017(18)
P3	0.80290(5)	1.01366(6)	0.24295(3)	0.861(17)
N1	0.84123(14)	0.22070(19)	0.10379(10)	0.85(6)
C1	0.95612(18)	0.14117(23)	0.08373(13)	1.07(7)
C2	1.21182(18)	0.69128(23)	-0.02765(12)	1.02(6)
C3	0.75301(17)	1.10877(24)	0.14289(12)	1.01(6)
O11	1.04605(12)	0.43273(17)	0.10658(9)	1.33(5)
O12	0.88746(12)	0.72220(17)	0.02695(8)	1.20(5)
O13	1.18358(12)	0.20529(17)	0.12164(9)	1.21(5)
O21	1.12640(12)	0.80309(17)	0.12627(9)	1.27(5)
O22	1.28864(13)	0.95863(17)	0.05470(10)	1.52(5)
O23	1.33432(14)	0.69222(20)	0.11669(10)	1.82(6)
O31	0.86739(13)	0.86513(17)	0.22108(9)	1.42(5)
O32	0.80407(12)	0.49460(16)	0.20091(9)	1.07(5)
O33	0.89199(13)	1.13737(18)	0.28155(9)	1.44(5)
O41	1.05239(16)	0.61315(23)	0.29915(11)	2.75(7)
O42	0.5187(3)	0.9814(4)	0.04443(20)	2.05(13)
O43	0.85651(15)	0.2279(3)	0.43740(11)	2.83(8)
O44	0.49076(18)	0.37464(24)	0.08090(13)	3.45(8)
O45	0.27421(17)	0.46328(21)	0.22547(11)	2.76(7)

B_{iso} is the Mean of the Principal Axes of the Thermal Ellipsoid.

Πίνακας 2: Επιλεγμένες διαστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (deg) για το Ca-AMP.

Ca(1)-O(11)	2.2924(14)
Ca(1)-O(12)	2.3309(14)
Ca(1)-O(21)	2.3142(15)
Ca(1)-O(31)	2.2622(14)
Ca(1)-O(32)	2.3356(14)
Ca(1)-O(41)	2.3693(17)
P(1)-C(1)	1.8382(20)
P(1)-O(11)	1.4931(15)
P(1)-O(12) a	1.5036(14)
P(1)-O(13)	1.5802(14)
P(2)-C(2)	1.8347(20)
P(2)-O(21)	1.5040(15)
P(2)-O(22)	1.5034(15)
P(2)-O(23)	1.5703(16)
P(3)-C(3)	1.8330(20)
P(3)-O(31)	1.4942(15)
P(3)-O(32) b	1.5102(14)
P(3)-O(33)	1.5684(15)
N(1)-C(1)	1.5019(25)
N(1)-C(2) a	1.5155(25)
N(1)-C(3) c	1.5094(25)
O(32)-P(3) e	1.5102(14)

γωνία	deg
O(11) Ca(1) O(12)	90.07(5)
O(11) Ca(1) O(21)	90.61(5)
O(11) Ca(1) O(31)	175.60(5)
O(11) Ca(1) O(32)	86.40(5)
O(11) Ca(1) O(41)	92.10(6)
O(12) Ca(1) O(21)	86.29(5)
O(12) Ca(1) O(31)	90.33(5)
O(12) Ca(1) O(32)	95.59(5)

O(12) Ca(1) O(41)	173.68(6)
O(21) Ca(1) O(31)	93.79(5)
O(21) Ca(1) O(32)	176.47(5)
O(21) Ca(1) O(41)	87.75(6)
O(31) Ca(1) O(32)	89.20(5)
O(31) Ca(1) O(41)	87.96(6)
O(32) Ca(1) O(41)	90.47(6)
C(1) P(1) O(11)	107.24(8)
C(1) P(1) O(12) a	109.69(9)
C(1) P(1) O(13)	103.75(9)
O(11) P(1) O(12) a	118.29(9)
O(11) P(1) O(13)	107.89(8)
O(12)a P(1) O(13)	109.00(8)
C(2) P(2) O(21)	110.88(9)
C(2) P(2) O(22)	109.61(9)
C(2) P(2) O(23)	100.47(9)
O(21) P(2) O(22)	114.46(9)
O(21) P(2) O(23)	111.59(8)
O(22) P(2) O(23)	108.92(9)
C(3) P(3) O(31)	108.86(9)

Torsion angles

O12 Ca1 O11 P1	-62.88(11)
O21 Ca1 O11 P1	-149.17(17)
O31 Ca1 O11 P1	32.33(9)
O32 Ca1 O11 P1	32.72(9)
O41 Ca1 O11 P1	123.06(16)
O11 Ca1 O21 P2	13.35(8)
O12 Ca1 O21 P2	-76.68(12)
O31 Ca1 O21 P2	-166.76(17)
O32 Ca1 O21 P2	45.58(10)
O41 Ca1 O21 P2	105.43(15)
O11 Ca1 O31 P3	-111.78(15)

O12 Ca1 O31 P3	-16.58(8)
O21 Ca1 O31 P3	69.72(12)
O32 Ca1 O31 P3	-112.17(15)
O41 Ca1 O31 P3	157.33(18)
O11 P1 C1 N1	19.69(15)
O13 P1 C1 N1	133.7(3)
C1 P1 O11 Ca1	-29.04(11)
O13 P1 O11 Ca1	-140.24(17)
C2 P2 O21 Ca1	35.72(12)
O22 P2 O21 Ca1	160.34(19)
O23 P2 O21 Ca1	-75.39(14)
C3 P3 O31 Ca1	8.28(11)
O33 P3 O31 Ca1	-103.41(16)

Πίνακας 1: Ατομικές συντεταγμένες ($\times 10^4$) και equivalent isotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Ba-AMP. Το U(eq) ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του ορθογωνισμένου U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ba(1)	2554(1)	5661(1)	590(1)	21(1)
Ba(2)	2440(1)	10457(1)	1795(1)	18(1)
P(11)	2686(2)	5561(4)	2435(2)	34(1)
P(12)	3698(2)	5085(3)	-985(1)	17(1)
P(13)	4523(2)	2048(4)	1739(2)	35(1)
O(11)	2930(5)	7120(10)	2067(4)	23(2)
O(12A)	2255(11)	3990(20)	1902(8)	23(3)
O(12B)	2628(12)	3960(20)	1982(9)	20(4)
O(13)	2023(6)	6046(13)	2810(5)	43(2)
O(14)	3350(5)	4457(11)	-400(4)	30(2)
O(15)	3372(5)	10515(11)	3237(4)	30(2)
O(16)	4636(5)	4689(13)	-712(5)	36(2)
O(17A)	3664(10)	2870(30)	1360(10)	41(5)
O(18A)	4242(10)	10220(20)	2036(9)	34(4)
O(19A)	5024(9)	3030(20)	2395(8)	29(4)
O(17B)	3791(10)	11310(20)	1411(11)	33(5)
O(18B)	5083(10)	1320(20)	2503(9)	26(4)
O(19B)	4759(10)	4000(20)	1748(10)	26(4)
N(1)	4015(7)	6667(13)	3520(5)	31(2)
C(11)	3567(11)	5026(16)	3177(7)	47(4)
C(12)	3614(8)	7574(14)	4031(6)	26(3)
C(13)	5097(9)	1410(20)	1125(7)	46(4)
P(21)	2275(2)	10764(3)	-77(1)	18(1)
P(22)	481(2)	7516(4)	738(2)	28(1)
P(23)	1207(2)	9745(4)	3391(2)	23(1)
O(21)	2907(5)	11272(10)	-476(5)	29(2)
O(22)	2066(5)	2287(10)	330(4)	23(2)
O(23)	2535(4)	9135(10)	355(4)	20(2)
O(24)	1330(6)	8002(16)	1039(5)	47(3)

O(25)	341(7)	5552(14)	638(7)	62(3)
O(26)	15(6)	8404(13)	2(5)	39(2)
O(27)	1534(6)	9200(11)	4181(5)	36(2)
O(28)	1593(5)	9118(11)	2824(5)	33(2)
O(29)	291(5)	9293(13)	3083(5)	37(2)
N(2)	922(5)	12017(12)	-1102(5)	21(2)
C(21)	1343(6)	10318(14)	-823(6)	21(2)
C(22)	-19(6)	8209(17)	1394(6)	27(2)
C(23)	1248(7)	12115(15)	3343(6)	23(2)
O(51)	4053(6)	7396(14)	967(5)	46(2)
O(52)	893(7)	12305(13)	1446(5)	49(3)

Πίνακας 2: Μήκη δεσμών (Å) για το Ba-AMP.

Ba(1)-O(23)	2.706(7)
Ba(1)-O(27)#1	2.724(8)
Ba(1)-O(22)	2.729(7)
Ba(1)-O(14)	2.809(8)
Ba(1)-O(51)	2.841(10)
Ba(1)-O(11)	2.891(8)
Ba(1)-O(12B)	2.905(16)
Ba(1)-O(17A)	2.968(18)
Ba(1)-O(12A)	2.976(15)
Ba(1)-O(24)	3.111(11)
Ba(1)-Ba(2)	4.3691(10)
Ba(2)-O(11)	2.705(8)
Ba(2)-O(15)	2.720(7)
Ba(2)-O(12B)#2	2.722(17)
Ba(2)-O(12A)#2	2.749(15)
Ba(2)-O(17B)	2.761(16)
Ba(2)-O(24)	2.777(10)
Ba(2)-O(23)	2.956(7)
Ba(2)-O(52)	2.956(12)

Ba(2)-O(28)	2.965(8)
Ba(2)-O(22)#2	2.995(7)
Ba(2)-O(18A)	3.060(16)
Ba(2)-O(17A)#2	3.13(2)
P(11)-O(12B)	1.486(17)
P(11)-O(11)	1.512(8)
P(11)-O(13)	1.578(10)
P(11)-O(12A)	1.609(16)
P(11)-C(11)	1.792(16)
P(12)-O(15)#1	1.481(8)
P(12)-O(14)	1.495(8)
P(12)-O(16)	1.598(8)
P(12)-C(12)#1	1.807(11)
P(13)-O(17B)#3	1.370(17)
P(13)-O(19A)	1.488(17)
P(13)-O(19B)	1.558(16)
P(13)-O(18B)	1.581(18)
P(13)-O(17A)	1.591(17)
P(13)-O(18A)#3	1.646(16)
P(13)-C(13)	1.820(15)
O(12A)-Ba(2)#3	2.749(15)
O(12B)-Ba(2)#3	2.722(17)
O(15)-P(12)#4	1.481(8)
O(17A)-Ba(2)#3	3.13(2)
O(18A)-P(13)#2	1.646(16)
O(17B)-P(13)#2	1.370(17)
N(1)-C(13)#5	1.511(18)
N(1)-C(11)	1.523(17)
N(1)-C(12)	1.526(13)
C(12)-P(12)#4	1.807(11)
C(13)-N(1)#6	1.511(18)

P(21)-O(23)	1.490(7)
P(21)-O(22)#2	1.506(8)
P(21)-O(21)	1.566(8)
P(21)-C(21)	1.839(11)
P(22)-O(24)	1.472(10)
P(22)-O(25)	1.532(11)
P(22)-O(26)	1.542(10)
P(22)-C(22)	1.803(12)
P(23)-O(27)	1.487(9)
P(23)-O(28)	1.511(8)
P(23)-O(29)	1.573(9)
P(23)-C(23)	1.826(12)
O(22)-P(21)#3	1.506(8)
O(22)-Ba(2)#3	2.995(7)
O(27)-Ba(1)#4	2.724(8)
N(2)-C(23)#7	1.495(13)
N(2)-C(21)	1.514(14)
N(2)-C(22)#8	1.522(13)
C(22)-N(2)#8	1.522(13)
C(23)-N(2)#9	1.495(13)

Πίνακας 3: Γωνίες δεσμών (deg) για το Ba-AMP.

O(23)-Ba(1)-O(27)#1	80.2(2)
O(23)-Ba(1)-O(22)	157.1(2)
O(27)#1-Ba(1)-O(22)	77.5(2)
O(23)-Ba(1)-O(14)	101.5(2)
O(27)#1-Ba(1)-O(14)	71.0(3)
O(22)-Ba(1)-O(14)	76.1(2)
O(23)-Ba(1)-O(51)	62.7(3)
O(27)#1-Ba(1)-O(51)	120.7(3)
O(22)-Ba(1)-O(51)	135.0(3)
O(14)-Ba(1)-O(51)	73.2(3)

O(23)-Ba(1)-O(11)	76.3(2)
O(27)#1-Ba(1)-O(11)	144.9(3)
O(22)-Ba(1)-O(11)	120.7(2)
O(14)-Ba(1)-O(11)	139.1(2)
O(51)-Ba(1)-O(11)	69.7(3)
O(23)-Ba(1)-O(12B)	126.0(4)
O(27)#1-Ba(1)-O(12B)	137.6(4)
O(22)-Ba(1)-O(12B)	70.1(4)
O(14)-Ba(1)-O(12B)	124.0(4)
O(51)-Ba(1)-O(12B)	101.6(4)
O(11)-Ba(1)-O(12B)	50.7(4)
O(23)-Ba(1)-O(17A)	140.2(4)
O(27)#1-Ba(1)-O(17A)	130.3(4)
O(22)-Ba(1)-O(17A)	61.6(4)
O(14)-Ba(1)-O(17A)	72.7(4)
O(51)-Ba(1)-O(17A)	78.3(4)
O(11)-Ba(1)-O(17A)	83.3(4)
O(12B)-Ba(1)-O(17A)	52.2(5)
O(23)-Ba(1)-O(12A)	124.5(3)
O(27)#1-Ba(1)-O(12A)	127.0(4)
O(22)-Ba(1)-O(12A)	67.3(3)
O(14)-Ba(1)-O(12A)	131.4(4)
O(51)-Ba(1)-O(12A)	112.2(4)
O(11)-Ba(1)-O(12A)	53.9(3)
O(12B)-Ba(1)-O(12A)	12.1(4)
O(17A)-Ba(1)-O(12A)	62.2(5)
O(23)-Ba(1)-O(24)	59.9(3)
O(27)#1-Ba(1)-O(24)	86.6(3)
O(22)-Ba(1)-O(24)	113.2(3)
O(14)-Ba(1)-O(24)	153.7(3)
O(51)-Ba(1)-O(24)	108.9(3)
O(11)-Ba(1)-O(24)	59.1(2)

O(12B)-Ba(1)-O(24)	81.9(4)
O(17A)-Ba(1)-O(24)	133.6(4)
O(12A)-Ba(1)-O(24)	73.3(4)
O(23)-Ba(1)-P(11)	100.53(16)
O(27)#1-Ba(1)-P(11)	144.9(2)
O(22)-Ba(1)-P(11)	94.75(16)
O(14)-Ba(1)-P(11)	140.96(19)
O(51)-Ba(1)-P(11)	89.1(2)
O(11)-Ba(1)-P(11)	25.98(16)
O(12B)-Ba(1)-P(11)	25.5(3)
O(17A)-Ba(1)-P(11)	69.7(3)
O(12A)-Ba(1)-P(11)	28.0(3)
O(24)-Ba(1)-P(11)	64.81(19)
O(23)-Ba(1)-Ba(2)	41.62(15)
O(27)#1-Ba(1)-Ba(2)	110.86(19)
O(22)-Ba(1)-Ba(2)	146.55(16)
O(14)-Ba(1)-Ba(2)	137.35(17)
O(51)-Ba(1)-Ba(2)	70.0(2)
O(11)-Ba(1)-Ba(2)	37.16(15)
O(12B)-Ba(1)-Ba(2)	84.5(3)
O(17A)-Ba(1)-Ba(2)	118.8(3)
O(12A)-Ba(1)-Ba(2)	83.3(3)
O(24)-Ba(1)-Ba(2)	39.23(19)
P(11)-Ba(1)-Ba(2)	59.20(5)
O(11)-Ba(2)-O(15)	76.4(2)
O(11)-Ba(2)-O(12B)#2	153.4(4)
O(15)-Ba(2)-O(12B)#2	80.9(4)
O(11)-Ba(2)-O(12A)#2	163.9(4)
O(15)-Ba(2)-O(12A)#2	87.6(4)
O(12B)#2-Ba(2)-O(12A)#2	13.1(4)
O(11)-Ba(2)-O(17B)	91.5(4)
O(15)-Ba(2)-O(17B)	87.4(5)

O(12B)#2-Ba(2)-O(17B)	73.7(6)
O(12A)#2-Ba(2)-O(17B)	85.1(5)
O(11)-Ba(2)-O(24)	65.6(3)
O(15)-Ba(2)-O(24)	129.9(3)
O(12B)#2-Ba(2)-O(24)	141.0(5)
O(12A)#2-Ba(2)-O(24)	129.0(4)
O(17B)-Ba(2)-O(24)	123.4(4)
O(11)-Ba(2)-O(23)	75.2(2)
O(15)-Ba(2)-O(23)	138.0(2)
O(12B)#2-Ba(2)-O(23)	114.9(4)
O(12A)#2-Ba(2)-O(23)	116.6(3)
O(17B)-Ba(2)-O(23)	63.0(4)
O(24)-Ba(2)-O(23)	61.3(2)
O(11)-Ba(2)-O(52)	135.7(3)
O(15)-Ba(2)-O(52)	116.7(3)
O(12B)#2-Ba(2)-O(52)	67.7(5)
O(12A)#2-Ba(2)-O(52)	54.6(4)
O(17B)-Ba(2)-O(52)	129.1(5)
O(24)-Ba(2)-O(52)	76.0(3)
O(23)-Ba(2)-O(52)	105.3(2)
O(11)-Ba(2)-O(28)	74.9(2)
O(15)-Ba(2)-O(28)	67.6(3)
O(12B)#2-Ba(2)-O(28)	108.9(4)
O(12A)#2-Ba(2)-O(28)	101.6(4)
O(17B)-Ba(2)-O(28)	153.6(5)
O(24)-Ba(2)-O(28)	71.8(3)
O(23)-Ba(2)-O(28)	131.5(2)
O(52)-Ba(2)-O(28)	72.8(3)
O(11)-Ba(2)-O(22)#2	126.1(2)
O(15)-Ba(2)-O(22)#2	144.5(2)
O(12B)#2-Ba(2)-O(22)#2	68.9(4)
O(12A)#2-Ba(2)-O(22)#2	66.8(3)

O(17B)-Ba(2)-O(22)#2	67.1(4)
O(24)-Ba(2)-O(22)#2	85.5(3)
O(23)-Ba(2)-O(22)#2	50.8(2)
O(52)-Ba(2)-O(22)#2	68.8(2)
O(28)-Ba(2)-O(22)#2	139.1(2)
O(11)-Ba(2)-O(18A)	70.1(4)
O(15)-Ba(2)-O(18A)	64.6(3)
O(12B)#2-Ba(2)-O(18A)	87.8(5)
O(12A)#2-Ba(2)-O(18A)	100.9(5)
O(17B)-Ba(2)-O(18A)	28.7(5)
O(24)-Ba(2)-O(18A)	124.6(4)
O(23)-Ba(2)-O(18A)	76.8(3)
O(52)-Ba(2)-O(18A)	154.1(4)
O(28)-Ba(2)-O(18A)	125.6(4)
O(22)#2-Ba(2)-O(18A)	95.4(3)
O(11)-Ba(2)-O(17A)#2	114.0(4)
O(15)-Ba(2)-O(17A)#2	90.0(4)
O(12B)#2-Ba(2)-O(17A)#2	51.9(5)
O(12A)#2-Ba(2)-O(17A)#2	62.6(5)
O(17B)-Ba(2)-O(17A)#2	22.8(5)
O(24)-Ba(2)-O(17A)#2	134.2(4)
O(23)-Ba(2)-O(17A)#2	74.1(4)
O(52)-Ba(2)-O(17A)#2	108.3(4)
O(28)-Ba(2)-O(17A)#2	153.9(4)
O(22)#2-Ba(2)-O(17A)#2	57.0(4)
O(18A)-Ba(2)-O(17A)#2	46.7(4)
O(12B)-P(11)-O(11)	111.8(7)
O(12B)-P(11)-O(13)	121.5(9)
O(11)-P(11)-O(13)	111.7(5)
O(12B)-P(11)-O(12A)	22.9(7)
O(11)-P(11)-O(12A)	116.9(6)

O(13)-P(11)-O(12A)	100.8(8)
O(12B)-P(11)-C(11)	98.8(8)
O(11)-P(11)-C(11)	104.1(6)
O(13)-P(11)-C(11)	106.4(6)
O(12A)-P(11)-C(11)	116.6(7)
O(12B)-P(11)-Ba(1)	57.3(6)
O(11)-P(11)-Ba(1)	56.9(3)
O(13)-P(11)-Ba(1)	128.3(4)
O(12A)-P(11)-Ba(1)	60.3(5)
C(11)-P(11)-Ba(1)	125.3(5)
O(15)#1-P(12)-O(14)	120.8(5)
O(15)#1-P(12)-O(16)	108.1(5)
O(14)-P(12)-O(16)	108.2(5)
O(15)#1-P(12)-C(12)#1	108.5(5)
O(14)-P(12)-C(12)#1	104.8(5)
O(16)-P(12)-C(12)#1	105.4(6)
O(17B)#3-P(13)-O(19A)	145.5(10)
O(17B)#3-P(13)-O(19B)	127.9(11)
O(19A)-P(13)-O(19B)	54.3(9)
O(17B)#3-P(13)-O(18B)	120.4(11)
O(19A)-P(13)-O(18B)	51.0(9)
O(19B)-P(13)-O(18B)	103.9(9)
O(17B)#3-P(13)-O(17A)	47.8(10)
O(19A)-P(13)-O(17A)	114.6(9)
O(19B)-P(13)-O(17A)	80.5(10)
O(18B)-P(13)-O(17A)	142.5(9)
O(17B)#3-P(13)-O(18A)#3	57.5(10)
O(19A)-P(13)-O(18A)#3	108.1(9)
O(19B)-P(13)-O(18A)#3	158.1(9)
O(18B)-P(13)-O(18A)#3	63.6(8)
O(17A)-P(13)-O(18A)#3	98.6(10)
O(17B)#3-P(13)-C(13)	102.9(9)

O(19A)-P(13)-C(13)	111.5(7)
O(19B)-P(13)-C(13)	94.0(8)
O(18B)-P(13)-C(13)	100.2(8)
O(17A)-P(13)-C(13)	116.8(8)
O(18A)#3-P(13)-C(13)	105.6(8)
P(11)-O(11)-Ba(2)	136.1(5)
P(11)-O(11)-Ba(1)	97.1(4)
Ba(2)-O(11)-Ba(1)	102.6(2)
P(11)-O(12A)-Ba(2)#3	138.1(9)
P(11)-O(12A)-Ba(1)	91.7(7)
Ba(2)#3-O(12A)-Ba(1)	108.1(5)
P(11)-O(12B)-Ba(2)#3	151.5(9)
P(11)-O(12B)-Ba(1)	97.2(8)
Ba(2)#3-O(12B)-Ba(1)	111.0(5)
P(12)-O(14)-Ba(1)	141.5(5)
P(12)#4-O(15)-Ba(2)	157.4(5)
P(13)-O(17A)-Ba(1)	154.0(11)
P(13)-O(17A)-Ba(2)#3	106.3(9)
Ba(1)-O(17A)-Ba(2)#3	99.0(5)
P(13)#2-O(18A)-Ba(2)	107.5(8)
P(13)#2-O(17B)-Ba(2)	137.9(12)
C(13)#5-N(1)-C(11)	114.3(11)
C(13)#5-N(1)-C(12)	112.9(10)
C(11)-N(1)-C(12)	111.7(10)
N(1)-C(11)-P(11)	110.7(8)
N(1)-C(12)-P(12)#4	112.9(8)
N(1)#6-C(13)-P(13)	112.1(8)
O(23)-P(21)-O(22)#2	117.0(4)
O(23)-P(21)-O(21)	109.2(4)
O(22)#2-P(21)-O(21)	111.7(4)
O(23)-P(21)-C(21)	108.5(5)
O(22)#2-P(21)-C(21)	103.8(5)

O(21)-P(21)-C(21)	105.8(5)
O(23)-P(21)-Ba(2)	57.7(3)
O(22)#2-P(21)-Ba(2)	59.3(3)
O(21)-P(21)-Ba(2)	130.9(3)
C(21)-P(21)-Ba(2)	123.3(4)
O(24)-P(22)-O(25)	113.8(7)
O(24)-P(22)-O(26)	115.8(6)
O(25)-P(22)-O(26)	107.6(6)
O(24)-P(22)-C(22)	107.8(5)
O(25)-P(22)-C(22)	106.4(7)
O(26)-P(22)-C(22)	104.7(6)
O(27)-P(23)-O(28)	120.1(5)
O(27)-P(23)-O(29)	110.5(5)
O(28)-P(23)-O(29)	107.1(5)
O(27)-P(23)-C(23)	108.8(5)
O(28)-P(23)-C(23)	104.5(5)
O(29)-P(23)-C(23)	104.7(5)
P(21)#3-O(22)-Ba(1)	136.0(5)
P(21)#3-O(22)-Ba(2)#3	95.1(3)
Ba(1)-O(22)-Ba(2)#3	108.1(2)
P(21)-O(23)-Ba(1)	155.0(4)
P(21)-O(23)-Ba(2)	97.0(4)
Ba(1)-O(23)-Ba(2)	100.9(2)
P(22)-O(24)-Ba(2)	147.2(7)
P(22)-O(24)-Ba(1)	116.7(6)
Ba(2)-O(24)-Ba(1)	95.7(3)
P(23)-O(27)-Ba(1)#4	155.4(6)
P(23)-O(28)-Ba(2)	140.9(5)
C(23)#7-N(2)-C(21)	112.3(8)
C(23)#7-N(2)-C(22)#8	112.0(8)
C(21)-N(2)-C(22)#8	111.8(9)
N(2)-C(21)-P(21)	109.4(7)

N(2)#8-C(22)-P(22)	112.8(7)
N(2)#9-C(23)-P(23)	112.4(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+3/2, z-1/2$ #2 $x, y+1, z$ #3 $x, y-1, z$
#4 $x, -y+3/2, z+1/2$ #5 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ #6 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$
#7 $x, -y+5/2, z-1/2$ #8 $-x, -y+2, -z$ #9 $x, -y+5/2, z+1/2$

Πίνακας 4: Anisotropic displacement παράμετροι για το Ba-AMP. Το $U(eq)$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του τετραγωνισμένου U_{ij} tensor.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ba(1)	31(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
Ba(2)	21(1)	15(1)	17(1)	0(1)	5(1)	0(1)
P(11)	72(2)	13(1)	21(1)	-2(1)	19(2)	-5(2)
P(12)	19(1)	15(1)	17(1)	2(1)	5(1)	0(1)
P(13)	45(2)	27(2)	26(2)	1(1)	-1(1)	-2(2)
O(11)	27(4)	19(4)	25(4)	2(3)	10(3)	1(3)
O(13)	62(7)	37(5)	41(5)	7(4)	33(5)	-4(5)
O(14)	46(5)	23(4)	28(4)	-1(3)	20(4)	-6(4)
O(15)	32(5)	33(5)	17(4)	4(3)	-2(3)	-2(4)
O(16)	21(4)	48(6)	32(4)	-1(4)	-2(3)	3(4)
O(17A)	24(9)	56(13)	43(10)	-8(9)	10(8)	13(8)
O(18A)	32(9)	36(10)	37(9)	-1(7)	16(7)	-17(7)
O(19A)	15(7)	48(11)	25(8)	2(7)	10(6)	6(7)
O(17B)	14(8)	34(11)	57(12)	-3(9)	21(8)	-6(7)
O(18B)	24(9)	34(10)	23(8)	-1(7)	11(7)	-6(7)
O(19B)	30(9)	18(8)	36(10)	2(7)	17(8)	-9(7)
N(1)	52(7)	26(5)	21(5)	5(4)	22(5)	20(5)
C(11)	104(13)	11(5)	25(6)	0(5)	20(7)	8(7)
C(12)	42(7)	21(6)	22(5)	-4(4)	18(5)	3(5)
C(13)	62(10)	58(9)	21(6)	-9(6)	16(6)	-42(8)
P(21)	21(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	0(1)

P(22)	18(2)	39(2)	27(2)	-9(1)	8(1)	-9(1)
P(23)	21(1)	28(2)	19(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
O(21)	40(5)	18(4)	36(5)	-7(3)	20(4)	-7(4)
O(22)	33(5)	16(4)	20(4)	-6(3)	8(3)	-1(3)
O(23)	15(3)	22(4)	24(4)	6(3)	6(3)	0(3)
O(24)	23(5)	85(8)	32(5)	-8(5)	5(4)	-8(5)
O(25)	67(8)	30(5)	74(8)	-17(5)	0(6)	7(5)
O(26)	47(5)	52(6)	16(4)	4(4)	7(4)	-4(5)
O(27)	49(6)	28(5)	24(4)	0(4)	1(4)	6(4)
O(28)	38(5)	33(5)	36(5)	-13(4)	23(4)	-5(4)
O(29)	30(5)	52(6)	31(4)	0(4)	10(4)	-11(4)
N(2)	21(5)	25(5)	16(4)	-5(4)	5(4)	-1(4)
C(21)	24(5)	18(5)	22(5)	-4(4)	9(4)	0(4)
C(22)	12(5)	39(7)	25(5)	-3(5)	0(4)	-3(5)
C(23)	19(5)	29(6)	24(5)	-1(5)	9(4)	6(4)
O(51)	36(6)	59(7)	43(5)	1(5)	16(4)	-9(5)
O(52)	72(8)	43(6)	28(5)	6(4)	11(5)	-15(5)

Πίνακας 5: Οι συντεταγμένες του ατόμου του υδρογόνου ($\times 10^4$) για το Ba-AMP. Το $U(eq)$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του τετραγωνισμένου U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	$U(eq)$
H(13)	1704	5368	2916	64
H(1)	4098	7117	3111	46
H(11A)	3419	4375	3555	56
H(11B)	3913	4297	2989	56
H(12A)	3856	7165	4535	32
H(12B)	3053	7257	3883	32
H(13A)	4993	197	991	55
H(13B)	4923	2095	672	55
H(21)	2976	12191	-381	44
H(2)	1050	12665	-705	31

H(21A)	1463	9713	-1227	25
H(21B)	998	9581	-637	25
H(22A)	185	7545	1849	32
H(22B)	102	9426	1513	32
H(23A)	1799	12473	3430	28
H(23B)	945	12492	2847	28
H(521)	746	12493	1035	73
H(522)	943	13278	1548	73

Πίνακας 1: Ατομικές συντεταγμένες ($\times 10^4$) και equivalent isotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Sr-AMP. Το $U(\text{eq})$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του ορθογωνισμένου U_{ij} tensor.

U(eq)		x	y	z
13(1)	Sr(1)	152(1)	11507(1)	5789(1)
13(1)	P(1)	4566(1)	11400(1)	8192(1)
14(1)	P(2)	9745(1)	9563(1)	7567(1)
14(1)	P(3)	4587(1)	8252(1)	6176(1)
22(1)	O(1)	5075(2)	12370(1)	8817(2)
21(1)	O(2)	3732(2)	10756(1)	9133(2)
18(1)	O(3)	3428(2)	11417(1)	6723(2)
19(1)	O(4)	9095(2)	9597(1)	6011(2)
24(1)	O(5)	11157(2)	8773(1)	8103(2)
19(1)	O(6)	10489(2)	10514(1)	8189(2)
25(1)	O(7)	4527(2)	7820(1)	7526(2)
23(1)	O(8)	2990(2)	8334(1)	5001(2)
26(1)	O(9)	6034(2)	7707(1)	5681(2)
13(1)	N(1)	6388(2)	9684(1)	8018(2)
16(1)	C(1)	6580(3)	10755(2)	8312(2)
14(1)	C(2)	8094(3)	9159(2)	8381(2)
16(1)	C(3)	5343(3)	9492(2)	6543(2)

Πίνακας 2: Μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες δεσμών (deg) για το Sr-AMP.

Sr(1)-O(7)#1	2.4426(17)
Sr(1)-O(8)#2	2.4514(18)
Sr(1)-O(1)#3	2.4959(16)
Sr(1)-O(4)#4	2.5559(16)
Sr(1)-O(3)	2.5567(17)
Sr(1)-O(6)#5	2.7127(17)
Sr(1)-O(4)#5	2.8060(17)
Sr(1)-P(2)#5	3.2905(8)
Sr(1)-P(2)#4	3.6858(10)
Sr(1)-P(1)	3.7184(9)

Sr(1)-Sr(1)#2	4.4455(9)
P(1)-O(1)	1.4919(17)
P(1)-O(3)	1.5049(17)
P(1)-O(2)	1.5732(17)
P(1)-C(1)	1.829(2)
P(2)-O(4)	1.5000(16)
P(2)-O(6)	1.5089(16)
P(2)-O(5)	1.5651(18)
P(2)-C(2)	1.827(2)
P(2)-Sr(1)#6	3.2905(8)
P(2)-Sr(1)#4	3.6858(10)
P(2)-H(2)	1.89(3)
P(3)-O(7)	1.4884(17)
P(3)-O(8)	1.4926(18)
P(3)-O(9)	1.5784(18)
P(3)-C(3)	1.827(2)
O(1)-Sr(1)#7	2.4959(16)
O(2)-H(4)	0.82(4)
O(4)-Sr(1)#4	2.5559(16)
O(4)-Sr(1)#6	2.8060(17)
O(5)-H(2)	0.65(3)
O(6)-Sr(1)#6	2.7127(17)
O(7)-Sr(1)#8	2.4426(17)
O(8)-Sr(1)#2	2.4514(17)
O(9)-H(3)	0.70(4)
N(1)-C(3)	1.508(3)
N(1)-C(2)	1.511(3)
N(1)-C(1)	1.512(3)
N(1)-H(1)	0.88(3)
C(1)-H(1B)	0.9700
C(1)-H(1C)	0.9700
C(2)-H(2A)	0.9700

C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
O(7)#1-Sr(1)-O(8)#2	93.53(6)
O(7)#1-Sr(1)-O(1)#3	93.14(6)
O(8)#2-Sr(1)-O(1)#3	83.59(6)
O(7)#1-Sr(1)-O(4)#4	158.25(6)
O(8)#2-Sr(1)-O(4)#4	104.50(6)
O(1)#3-Sr(1)-O(4)#4	77.17(6)
O(7)#1-Sr(1)-O(3)	83.08(5)
O(8)#2-Sr(1)-O(3)	176.59(5)
O(1)#3-Sr(1)-O(3)	96.86(5)
O(4)#4-Sr(1)-O(3)	78.89(5)
O(7)#1-Sr(1)-O(6)#5	78.63(5)
O(8)#2-Sr(1)-O(6)#5	100.17(5)
O(1)#3-Sr(1)-O(6)#5	171.09(5)
O(4)#4-Sr(1)-O(6)#5	109.37(5)
O(3)-Sr(1)-O(6)#5	78.91(5)
O(7)#1-Sr(1)-O(4)#5	128.69(5)
O(8)#2-Sr(1)-O(4)#5	78.49(5)
O(1)#3-Sr(1)-O(4)#5	134.94(5)
O(4)#4-Sr(1)-O(4)#5	68.07(6)
O(3)-Sr(1)-O(4)#5	103.39(5)
O(6)#5-Sr(1)-O(4)#5	53.97(5)
O(7)#1-Sr(1)-P(2)#5	104.19(5)
O(8)#2-Sr(1)-P(2)#5	90.07(4)
O(1)#3-Sr(1)-P(2)#5	161.90(4)
O(4)#4-Sr(1)-P(2)#5	88.11(4)
O(3)-Sr(1)-P(2)#5	90.47(4)
O(6)#5-Sr(1)-P(2)#5	26.98(3)
O(4)#5-Sr(1)-P(2)#5	27.02(3)
O(7)#1-Sr(1)-P(2)#4	154.30(4)

O(8)#2-Sr(1)-P(2)#4	91.18(4)
O(1)#3-Sr(1)-P(2)#4	62.30(4)
O(4)#4-Sr(1)-P(2)#4	18.50(4)
O(3)-Sr(1)-P(2)#4	92.03(4)
O(6)#5-Sr(1)-P(2)#4	125.29(4)
O(4)#5-Sr(1)-P(2)#4	77.00(3)
P(2)#5-Sr(1)-P(2)#4	101.05(2)
O(7)#1-Sr(1)-P(1)	71.43(4)
O(8)#2-Sr(1)-P(1)	159.52(4)
O(1)#3-Sr(1)-P(1)	110.36(4)
O(4)#4-Sr(1)-P(1)	93.48(4)
O(3)-Sr(1)-P(1)	17.85(4)
O(6)#5-Sr(1)-P(1)	63.96(4)
O(4)#5-Sr(1)-P(1)	99.77(4)
P(2)#5-Sr(1)-P(1)	80.647(16)
P(2)#4-Sr(1)-P(1)	108.442(18)
O(7)#1-Sr(1)-Sr(1)#2	158.21(4)
O(8)#2-Sr(1)-Sr(1)#2	91.03(4)
O(1)#3-Sr(1)-Sr(1)#2	108.55(4)
O(4)#4-Sr(1)-Sr(1)#2	35.84(4)
O(3)-Sr(1)-Sr(1)#2	92.02(3)
O(6)#5-Sr(1)-Sr(1)#2	79.59(4)
O(4)#5-Sr(1)-Sr(1)#2	32.23(3)
P(2)#5-Sr(1)-Sr(1)#2	54.461(18)
P(2)#4-Sr(1)-Sr(1)#2	46.591(9)
P(1)-Sr(1)-Sr(1)#2	98.163(12)
O(1)-P(1)-O(3)	114.79(9)
O(1)-P(1)-O(2)	111.98(10)
O(3)-P(1)-O(2)	110.16(10)
O(1)-P(1)-C(1)	105.92(10)
O(3)-P(1)-C(1)	111.56(10)
O(2)-P(1)-C(1)	101.59(10)

O(1)-P(1)-Sr(1)	109.90(7)
O(3)-P(1)-Sr(1)	31.38(6)
O(2)-P(1)-Sr(1)	85.27(7)
C(1)-P(1)-Sr(1)	137.72(7)
O(4)-P(2)-O(6)	112.75(9)
O(4)-P(2)-O(5)	113.20(10)
O(6)-P(2)-O(5)	107.35(10)
O(4)-P(2)-C(2)	112.24(10)
O(6)-P(2)-C(2)	109.90(10)
O(5)-P(2)-C(2)	100.65(10)
O(4)-P(2)-Sr(1)#6	58.19(6)
O(6)-P(2)-Sr(1)#6	54.65(6)
O(5)-P(2)-Sr(1)#6	125.93(8)
C(2)-P(2)-Sr(1)#6	133.01(7)
O(4)-P(2)-Sr(1)#4	32.72(6)
O(6)-P(2)-Sr(1)#4	128.36(7)
O(5)-P(2)-Sr(1)#4	80.56(8)
C(2)-P(2)-Sr(1)#4	118.72(7)
Sr(1)#6-P(2)-Sr(1)#4	78.95(2)
O(4)-P(2)-H(2)	96.9(10)
O(6)-P(2)-H(2)	124.3(11)
O(5)-P(2)-H(2)	18.8(10)
C(2)-P(2)-H(2)	99.6(11)
Sr(1)#6-P(2)-H(2)	126.3(11)
Sr(1)#4-P(2)-H(2)	64.4(10)
O(7)-P(3)-O(8)	120.61(10)
O(7)-P(3)-O(9)	107.47(11)
O(8)-P(3)-O(9)	110.14(10)
O(7)-P(3)-C(3)	106.68(10)
O(8)-P(3)-C(3)	104.88(10)
O(9)-P(3)-C(3)	106.12(11)
P(1)-O(1)-Sr(1)#7	146.75(11)

P(1)-O(2)-H(4)	107(3)
P(1)-O(3)-Sr(1)	130.77(9)
P(2)-O(4)-Sr(1)#4	128.78(9)
P(2)-O(4)-Sr(1)#6	94.80(7)
Sr(1)#4-O(4)-Sr(1)#6	111.93(6)
P(2)-O(5)-H(2)	111(3)
P(2)-O(6)-Sr(1)#6	98.37(8)
P(3)-O(7)-Sr(1)#8	154.15(11)
P(3)-O(8)-Sr(1)#2	148.88(11)
P(3)-O(9)-H(3)	112(4)
C(3)-N(1)-C(2)	112.39(16)
C(3)-N(1)-C(1)	111.26(16)
C(2)-N(1)-C(1)	112.75(16)
C(3)-N(1)-H(1)	110.6(17)
C(2)-N(1)-H(1)	101.6(16)
C(1)-N(1)-H(1)	107.7(16)
N(1)-C(1)-P(1)	115.10(14)
N(1)-C(1)-H(1B)	108.5
P(1)-C(1)-H(1B)	108.5
N(1)-C(1)-H(1C)	108.5
P(1)-C(1)-H(1C)	108.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	107.5
N(1)-C(2)-P(2)	118.25(14)
N(1)-C(2)-H(2A)	107.7
P(2)-C(2)-H(2A)	107.7
N(1)-C(2)-H(2B)	107.7
P(2)-C(2)-H(2B)	107.7
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.1
N(1)-C(3)-P(3)	115.41(14)
N(1)-C(3)-H(3A)	108.4
P(3)-C(3)-H(3A)	108.4
N(1)-C(3)-H(3B)	108.4

P(3)-C(3)-H(3B)	108.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- #1 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #2 $-x, -y+2, -z+1$
#3 $x-1/2, -y+5/2, z-1/2$ #4 $-x+1, -y+2, -z+1$
#5 $x-1, y, z$ #6 $x+1, y, z$ #7 $x+1/2, -y+5/2, z+1/2$
#8 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

Πίνακας 1: Ατομικές συντεταγμένες ($\times 10^4$) και equivalent isotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Zn-AMP. Το $U(eq)$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του ορθογωνισμένου U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4595(1)	2088(1)	8308(1)	10(1)
P(2)	8229(1)	2813(1)	10058(1)	10(1)
P(3)	4555(1)	3836(1)	6190(1)	9(1)
P(1)	10509(1)	4672(1)	7725(1)	9(1)
O(9)	2456(2)	1546(1)	6582(2)	17(1)
O(3)	11010(2)	3942(1)	7018(2)	11(1)
O(7)	4333(2)	2982(1)	6704(2)	14(1)
O(11)	4957(2)	1139(1)	9838(2)	12(1)
O(4)	6538(2)	2781(1)	9938(2)	12(1)
O(1)	11264(2)	4686(1)	9439(1)	13(1)
O(6)	9436(2)	3244(1)	11460(2)	13(1)
O(2)	10833(2)	5488(1)	7014(2)	13(1)
O(5)	8791(2)	1917(1)	9848(2)	16(1)
O(8)	3041(2)	4397(1)	5858(2)	15(1)
C(1)	8324(2)	4649(1)	7078(2)	11(1)
N(1)	7824(2)	4226(1)	8199(2)	9(1)
O(10)	5823(2)	1380(1)	7248(2)	16(1)
O(12)	2953(2)	2715(1)	8871(2)	21(1)
C(3)	6073(2)	4406(1)	7790(2)	10(1)
C(2)	8243(2)	3312(1)	8368(2)	10(1)

Πίνακας 2: Μήκη δεσμών (\AA) για το Zn-AMP.

Zn(1)-O(11)	2.0459(13)
Zn(1)-O(7)	2.0491(13)
Zn(1)-O(12)	2.0697(15)
Zn(1)-O(4)	2.1218(13)
Zn(1)-O(10)	2.1441(14)
Zn(1)-O(9)	2.1456(14)

P(2)-O(6)	1.5039(14)
P(2)-O(4)	1.5097(13)
P(2)-O(5)	1.5668(14)
P(2)-C(2)	1.8247(18)
P(3)-O(7)	1.4970(13)
P(3)-O(11)#1	1.5044(13)
P(3)-O(8)	1.5699(14)
P(3)-C(3)	1.8260(19)
P(1)-O(1)	1.4998(13)
P(1)-O(3)	1.5202(13)
P(1)-O(2)	1.5636(14)
P(1)-C(1)	1.8309(18)
O(11)-P(3)#2	1.5044(13)
C(1)-N(1)	1.507(2)
N(1)-C(2)	1.504(2)
N(1)-C(3)	1.512(2)

Πίνακας 3: Γωνίες δεσμών (deg) για το Zn-AMP.

O(11)-Zn(1)-O(7)	175.44(5)
O(11)-Zn(1)-O(12)	94.63(6)
O(7)-Zn(1)-O(12)	89.86(6)
O(11)-Zn(1)-O(4)	91.43(5)
O(7)-Zn(1)-O(4)	89.26(5)
O(12)-Zn(1)-O(4)	91.55(6)
O(11)-Zn(1)-O(10)	89.90(6)
O(7)-Zn(1)-O(10)	85.55(6)
O(12)-Zn(1)-O(10)	166.90(6)
O(4)-Zn(1)-O(10)	100.64(5)
O(11)-Zn(1)-O(9)	94.32(6)
O(7)-Zn(1)-O(9)	85.44(5)
O(12)-Zn(1)-O(9)	82.66(6)
O(4)-Zn(1)-O(9)	172.14(5)

O(10)-Zn(1)-O(9)	84.74(6)
O(6)-P(2)-O(4)	115.01(7)
O(6)-P(2)-O(5)	112.35(8)
O(4)-P(2)-O(5)	110.21(8)
O(6)-P(2)-C(2)	108.85(8)
O(4)-P(2)-C(2)	110.31(8)
O(5)-P(2)-C(2)	98.92(8)
O(7)-P(3)-O(11)#1	115.63(8)
O(7)-P(3)-O(8)	110.83(8)
O(11)#1-P(3)-O(8)	109.41(8)
O(7)-P(3)-C(3)	109.69(8)
O(11)#1-P(3)-C(3)	110.01(8)
O(8)-P(3)-C(3)	100.16(8)
O(1)-P(1)-O(3)	115.02(7)
O(1)-P(1)-O(2)	112.91(8)
O(3)-P(1)-O(2)	106.99(8)
O(1)-P(1)-C(1)	107.47(8)
O(3)-P(1)-C(1)	109.23(8)
O(2)-P(1)-C(1)	104.70(8)
C(2)-N(1)-C(1)	111.86(13)
C(2)-N(1)-C(3)	114.10(13)
C(1)-N(1)-C(3)	110.12(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x, -y+1/2, z-1/2$,
#2 $x, -y+1/2, z+1/2$.

Πίνακας 1: Ατομικές συντεταγμένες ($\times 10^4$) και equivalent isotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Mg-AMP. Ο παράγοντας $U(\text{eq})$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του ορθογωνισμένου U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mg(1)	5387(1)	2905(1)	6705(1)	17(1)
P(1)	-546(1)	333(1)	7244(1)	15(1)
P(2)	5429(1)	1172(1)	8800(1)	15(1)
P(3)	1718(1)	2187(1)	4953(1)	16(1)
O(1)	-1283(2)	323(1)	5536(2)	21(1)
O(2)	-1059(2)	1051(1)	7942(2)	19(1)
O(3)	-874(2)	-484(1)	7934(2)	23(1)
O(4)	5659(2)	2010(1)	8256(2)	22(1)
O(5)	6927(2)	602(1)	9130(2)	25(1)
O(6)	5058(2)	1168(1)	10153(2)	20(1)
O(7)	3405(2)	2250(1)	5099(2)	22(1)
O(8)	1087(2)	3063(1)	5141(2)	29(1)
O(9)	541(2)	1741(1)	3561(2)	22(1)
O(10)	4146(2)	3594(1)	7725(2)	28(1)
O(11)	7490(2)	3456(1)	8363(2)	27(1)
O(12)	6941(2)	2261(1)	6088(2)	32(1)
N(1)	2144(2)	780(1)	6809(2)	15(1)
C(1)	1640(2)	359(1)	7918(2)	16(1)
C(2)	3896(2)	601(1)	7217(2)	17(1)
C(3)	1718(2)	1687(1)	6635(2)	17(1)

Πίνακας 2: Μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες δεσμών (deg) για το Mg-AMP.

Mg(1)-O(4)	2.0213(15)
Mg(1)-O(6)#1	2.0506(15)
Mg(1)-O(12)	2.0572(17)
Mg(1)-O(7)	2.1019(15)
Mg(1)-O(11)	2.1065(17)

Mg(1)-O(10)	2.1225(18)
P(1)-O(1)	1.5001(13)
P(1)-O(2)	1.5160(14)
P(1)-O(3)	1.5636(14)
P(1)-C(1)	1.8295(19)
P(2)-O(6)	1.4979(14)
P(2)-O(4)	1.4983(14)
P(2)-O(5)	1.5697(15)
P(2)-C(2)	1.824(2)
P(3)-O(9)	1.5018(14)
P(3)-O(7)	1.5024(15)
P(3)-O(8)	1.5656(15)
P(3)-C(3)	1.8253(19)
O(6)-Mg(1)#2	2.0506(15)
N(1)-C(3)	1.501(2)
N(1)-C(1)	1.508(2)
N(1)-C(2)	1.514(2)
O(4)-Mg(1)-O(6)#1	178.09(7)
O(4)-Mg(1)-O(12)	89.04(7)
O(6)#1-Mg(1)-O(12)	92.87(7)
O(4)-Mg(1)-O(7)	89.17(6)
O(6)#1-Mg(1)-O(7)	90.74(6)
O(12)-Mg(1)-O(7)	91.17(7)
O(4)-Mg(1)-O(11)	87.25(6)
O(6)#1-Mg(1)-O(11)	92.97(6)
O(12)-Mg(1)-O(11)	84.85(7)
O(7)-Mg(1)-O(11)	174.69(7)
O(4)-Mg(1)-O(10)	86.54(7)
O(6)#1-Mg(1)-O(10)	91.58(7)
O(12)-Mg(1)-O(10)	169.75(8)
O(7)-Mg(1)-O(10)	98.00(7)
O(11)-Mg(1)-O(10)	85.70(7)

O(1)-P(1)-O(2)	115.23(8)
O(1)-P(1)-O(3)	112.86(8)
O(2)-P(1)-O(3)	106.97(8)
O(1)-P(1)-C(1)	107.27(8)
O(2)-P(1)-C(1)	109.30(8)
O(3)-P(1)-C(1)	104.67(8)
O(6)-P(2)-O(4)	115.88(8)
O(6)-P(2)-O(5)	109.50(8)
O(4)-P(2)-O(5)	110.54(8)
O(6)-P(2)-C(2)	110.66(9)
O(4)-P(2)-C(2)	109.28(9)
O(5)-P(2)-C(2)	99.80(9)
O(9)-P(3)-O(7)	115.51(8)
O(9)-P(3)-O(8)	112.12(8)
O(7)-P(3)-O(8)	110.52(9)
O(9)-P(3)-C(3)	108.56(9)
O(7)-P(3)-C(3)	110.31(9)
O(8)-P(3)-C(3)	98.48(9)
P(2)-O(4)-Mg(1)	156.20(9)
P(2)-O(6)-Mg(1)#2	128.92(9)
P(3)-O(7)-Mg(1)	129.34(9)
C(3)-N(1)-C(1)	111.75(14)
C(3)-N(1)-C(2)	114.23(15)
C(1)-N(1)-C(2)	110.57(14)
N(1)-C(1)-P(1)	112.74(12)
N(1)-C(2)-P(2)	118.30(13)
N(1)-C(3)-P(3)	115.36(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x, -y+1/2, z-1/2$
#2 $x, -y+1/2, z+1/2$.

Πίνακας 3: Anisotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Mg-AMP. Ο παράγοντας anisotropic displacement exponent παίρνει τη μορφή: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mg(1)	17(1)	19(1)	15(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
P(1)	15(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
P(2)	14(1)	17(1)	13(1)	1(1)	5(1)	0(1)
P(3)	17(1)	16(1)	15(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(1)	23(1)	23(1)	15(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
O(2)	19(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
O(3)	30(1)	19(1)	27(1)	1(1)	18(1)	-2(1)
O(4)	26(1)	21(1)	16(1)	3(1)	7(1)	-4(1)
O(5)	18(1)	31(1)	28(1)	10(1)	13(1)	6(1)
O(6)	22(1)	21(1)	18(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
O(7)	19(1)	29(1)	18(1)	1(1)	8(1)	-5(1)
O(8)	37(1)	21(1)	21(1)	2(1)	5(1)	9(1)
O(9)	18(1)	26(1)	19(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
O(10)	27(1)	34(1)	27(1)	2(1)	14(1)	7(1)
O(11)	19(1)	29(1)	29(1)	-9(1)	9(1)	-4(1)
O(12)	38(1)	39(1)	22(1)	11(1)	16(1)	20(1)
N(1)	14(1)	17(1)	13(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(1)	17(1)	18(1)	15(1)	3(1)	7(1)	0(1)
C(2)	15(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(3)	17(1)	16(1)	18(1)	2(1)	9(1)	1(1)

Πίνακας 4: Οι συντεταγμένες του ατόμου του υδρογόνου ($\times 10^4$) και equivalent isotropic displacement παράμετροι ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) για το Mg-AMP. Το $U(\text{eq})$ ορίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του τετραγωνισμένου U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	-770	-886	7467	35
H(5A)	7455	798	8713	37

H(8A)	420	3228	4309	44
H(11A)	8266	3317	8216	40
H(12A)	6770	2387	5215	48
H(1B)	2119	651	8884	20
H(1C)	2050	-205	8090	20
H(3B)	2476	1977	7532	20
H(3C)	657	1750	6602	20
H(1A)	1620(30)	516(15)	5890(30)	22(6)
H(2A)	4040(30)	41(16)	7390(30)	23(6)
H(2B)	4040(30)	733(14)	6350(30)	23(6)
H(10A)	4020(40)	3380(20)	8410(40)	72(12)
H(10B)	3510(50)	3860(20)	7310(40)	63(13)
H(11B)	7660(40)	3803(19)	8970(40)	42(9)
H(12B)	7450(40)	1887(18)	6530(30)	38(8)