



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
UNIVERSITY OF CRETE

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ
ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΧΑΛΚΙΑΔΑΚΗΣ ΣΟΦΟΚΛΗΣ Α.Μ.614
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΑΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής, Ανάπτυξης και Σχεδιασμού Κρυστάλλων του Τομέα Ανόργανης Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης τη περίοδο 2014-2015.

Ευχαριστώ τον κ. Δημάδη Κωνσταντίνο, ως επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση του. Όπως ακόμη για την Μ.Παδάκη για την πολύτιμη βοήθεια της. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την συνεργασία μας.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε, όπως και το τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, για τα γνωστικά εφόδια που μου έδωσε, όπως και για την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου πάνω στο τομέα της έρευνας.

Τέλος, ευχαριστώ την κ. Βαμβακάκη Μαρία, ως συν επιβλέπουσα καθηγήτρια από το τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, όπως και για την συμμετοχή της στην αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	5
1.2 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ- ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ	7
1.3 ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ	10
1.4 ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ & ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΣΑΝ ΥΛΙΚΑ: Στη φύση και στην έρευνα	12
1.4.1 Τα φωσφορικά οξέα και οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές.	15
1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
2.1 Χημικά αντιδραστήρια και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	18
2.1.1 Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν	18
2.1.2 Μεταλλικά Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν.....	20
2.2 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν	21
2.3 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης Διάβρωσης.....	21
2.4 Πειραματικές αντιδράσεις	22
2.4.1 Αντίδραση του TDTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Zn^{2+})..	22
2.4.2 Αντίδραση του ODTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Zn^{2+})..	23
2.4.3 Αντίδραση του DDTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Zn^{2+})..	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	24
3.1 Ανάλυση των φασμάτων FT-IR	24
3.2 Περιγραφή των δομών μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των μονοκρυστάλλων..	27
3.3 Παρεμπόδιση Διάβρωσης.....	42
3.3.1 TDTMP – Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης	42
3.3.2 ODTMP– Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης	45
3.3.3 DDTMP– Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης.....	48
3.3.4 –TDTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.....	51
3.3.5 –ODTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.	54
3.3.6 –DDTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	63
6.0 FT-IR κρυσταλλωμένων συμπλόκων.....	63
6.1 FT-IR σε κουπόνι χάλυβα	64
6.2 Αναλυτικές πληροφορίες δομών	72

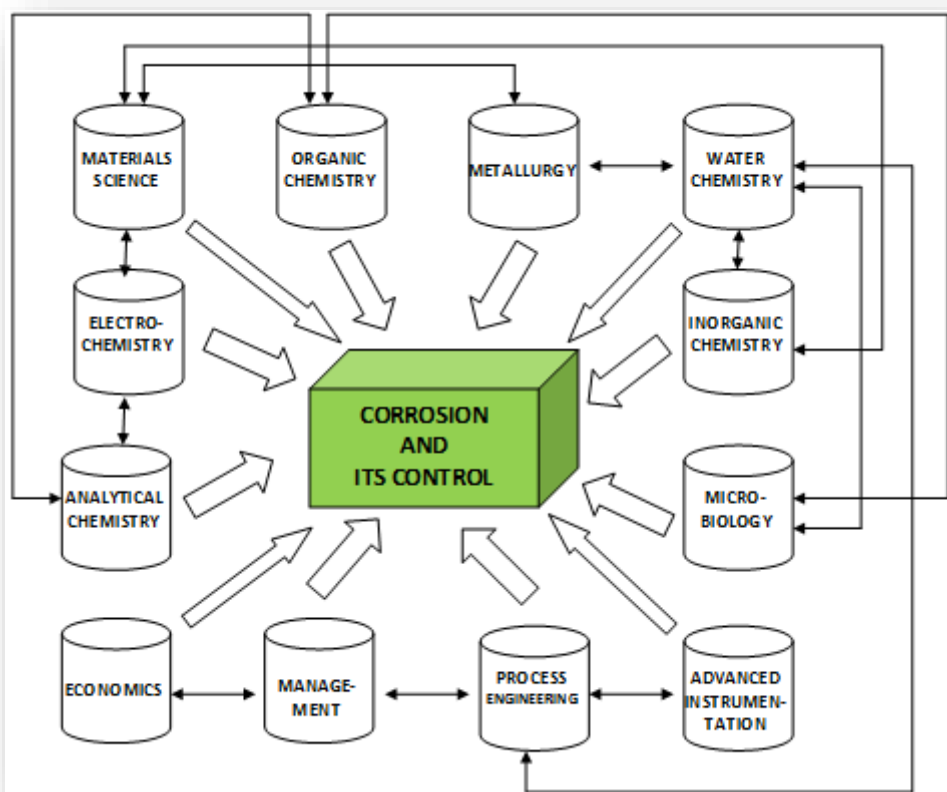
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η «Διάβρωση» είναι η σταδιακή αποικοδόμηση υλικών, συνήθως μετάλλου, μέσω χημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον. Σκοπός της εργασίας είναι η παρεμπόδιση της διάβρωσης σε περιβάλλον, τετρα-φωσφονικών υποκαταστατών (TMTMP, OCTMP, DDTMP) και δισθενών μετάλλων, αλκαλικών γαίων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) και Zn^{2+} . Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση, καθώς και η ανάλυση της δομής των συμπλόκων TMTMP+Ca, TMTMP+Mg και OCTMP+Ca, με τεχνική FT-IR και περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Τελικώς, μελετήθηκε η παρεμπόδιση διάβρωσης μετάλλων, σε ευρύ φάσμα pH (2-4) και συγκεντρώσεων (1mM-0.01mM) όπως και η απόδοση παρεμπόδισης κάθε συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

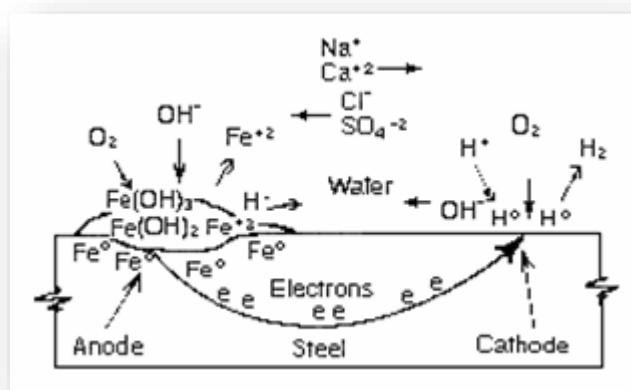
Η «Διάβρωση» είναι η σταδιακή αποικοδόμηση υλικών, συνήθως μετάλλου, μέσω χημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον. Όμως αποτελεί ευρύ επιστημονικό φάσμα (βλ. σχήμα που ακολουθεί).



Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την πραγματική διεπιστημονική φύση της διάβρωσης, και πώς δημιουργεί συνέργειες μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών κλάδων.

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044, διάβρωση είναι μία "φυσικοχημική αλληλεπίδραση, που είναι συνήθως ηλεκτροχημικής φύσεως, μεταξύ ενός μετάλλου και του περιβάλλοντός του,

που οδηγεί σε μεταβολές των ιδιοτήτων του μετάλλου και η οποία συχνά οδηγεί σε αστοχία της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος, ή του μηχανικού συστήματος της οποίας αυτά αποτελούν ένα μέρος". Η διάβρωση, εκτός από τα μέταλλα, εμφανίζεται σε υλικά όπως τα κεραμικά και τα πολυμερή, με τον όρο αποσύνθεση. Πιο εμπειριστατωμένα, όπως σε κάθε χημική αντίδραση, έτσι και στη διάβρωση προκαλείται από ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την χημική αντίδραση, οξειδωση, τοποθετούνται σε συγκεκριμένο χώρο, την άνοδο, όπου μεταφέρονται μέσω μιας μεταλλικής διόδου και «καταναλώνονται» στη κάθοδο, προϊόν διαφορετικής χημικής αντίδρασης. Η παραπάνω διαδικασία έχει αρκετά κοινά με τη δομή μιας μπαταρίας. Προκειμένου, λοιπόν, ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να συμβούν, πρέπει τέσσερις παράγοντες να υφίστανται. Η άνοδος, η κάθοδος, ηλεκτρική (μεταλλική) δίοδος, και ηλεκτρόλυση. Οι παραπάνω οξειδαναγωγές παρουσιάζονται και στο παρακάτω σχήμα:



Σχηματική αναπαράσταση της κυψελίδας διάβρωσης.

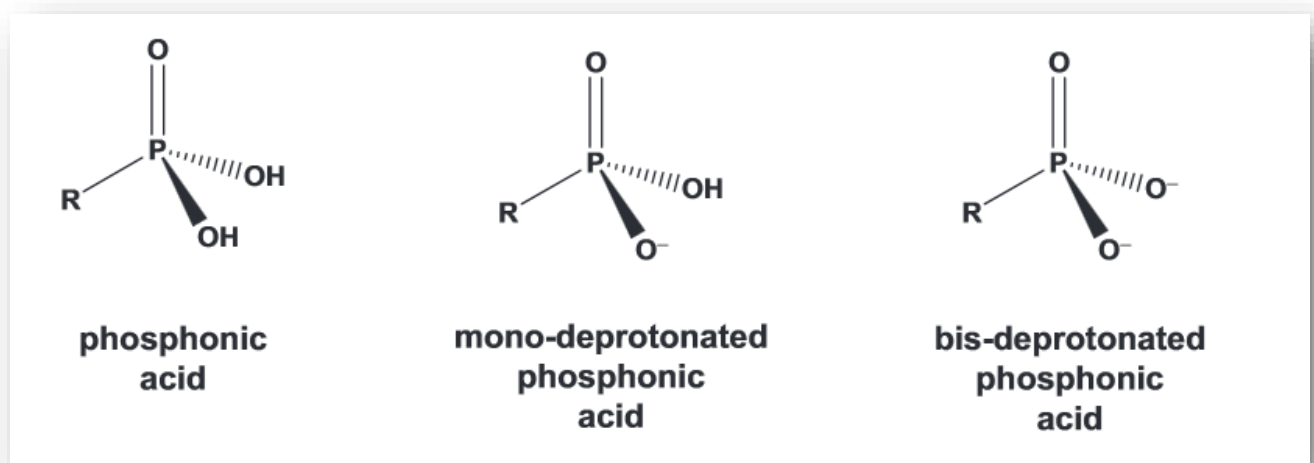
Εκτός από τις επιστημονικές και τεχνολογικές πτυχές της, η διάβρωση έχει ένα μεγάλο λόγο στην οικονομία, για παράδειγμα, το αποτέλεσμα της διάβρωσης στη ναυτιλία, είναι η μετατροπή σύνθετων και ακριβών εξοπλισμών σε άχρηστα σκουπίδια. Η πιο πρόσφατη οικονομική ανάλυση σε σχέση με την διάβρωση, έγινε από την US Federal Highway Administration, όπου χαρακτηριστικά από το 1998 το ετήσιο κόστος της διάβρωσης ανέρχεται στο 3,2% του ακαθάριστου εθνικού προϊόν της χώρας. Πιο συγκεκριμένα, \$276 δισεκατομμύρια ήταν το κόστος των ετήσιων ζημιών σε κατασκευαστικές, παραγωγικές βιομηχανίες, όπως και στο ίδιο το κράτος για φθορές εξοπλισμών. Το κόστος της διάβρωσης στον τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας στις Η.Π.Α. φτάνει τα 10 δισεκατομμύρια δολάρια/έτος, σύμφωνα με τον φορέα Electric Power Research Institute (EPRI). Επίσης, έχει αναφερθεί από το EPRI ότι η φαινόμενα που σχετίζονται με την διάβρωση είναι υπεύθυνα για το 55 % τουλάχιστον του συνόλου των απρογραμματίστων διακοπών λειτουργίας

συστημάτων. Επιβαρύνουν επίσης, τουλάχιστον κατά 10 % το μέσο ετήσιο λογαριασμό ηλεκτρικού ρεύματος των νοικοκυριών. Επιπλέον, σημαντική είναι και η πρόληψη ζητημάτων διάβρωσης. Το 1967 η γέφυρα Silver Bridge την δυτική Βιρτζίνια κατέρρευσε, προκαλώντας την απώλεια 46 ανθρώπων, λόγω διάβρωσης ενός μεταλλικού πυλώνα υποστήριξης. Άλλο γνωστό παράδειγμα είναι η περιβαλλοντολογική καταστροφή στην Αλάσκα στη περιοχή του Prudhoe Bay, όπου η BP είχε κατηγορηθεί για ελλιπή συντήρηση διαβρωμένων αγωγών, με συνέπεια 267,00 γαλόνια αργού πετρελαίου να διοχετευτούν στην θάλασσα.

Οι αναφορές για την παρεμπόδιση διάβρωσης και της διαχείρισης της είναι αρκετές. Η παρόν εργασία θα εστιάσει στις λύσεις με χημικά πρόσθετα, συγκεκριμένα με νερό και με υδατοδιαλυτούς παρεμποδιστές διάβρωσης.

1.2 ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ- ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ

Όσο αφορά την παρεμπόδιση διάβρωσης, οι πιο συνήθεις μέθοδοι είναι η επιμετάλλωση και το βάψιμο, μεταλλικών επιφανειών. Όμως σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον, οι αναστολές διάβρωσης χρησιμοποιούνται συχνά. Ο έλεγχος της διάβρωσης και της διαχείρισης της, στην εργασία αυτή, απευθύνεται σε χημικά πρόσθετα, και πιο συγκεκριμένα σε φωσφονικά οξέα και την αλληλεπίδρασή τους με τα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στο νερό. Ο Kuznetsov ονόμασε αυτά τα χημικά πρόσθετα σε «παρεμποδιστές διάβρωσης συναρμοστικού τύπου». Σε κατάλληλες τιμές του pH, υπάρχουν τα φωσφονικά στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή.



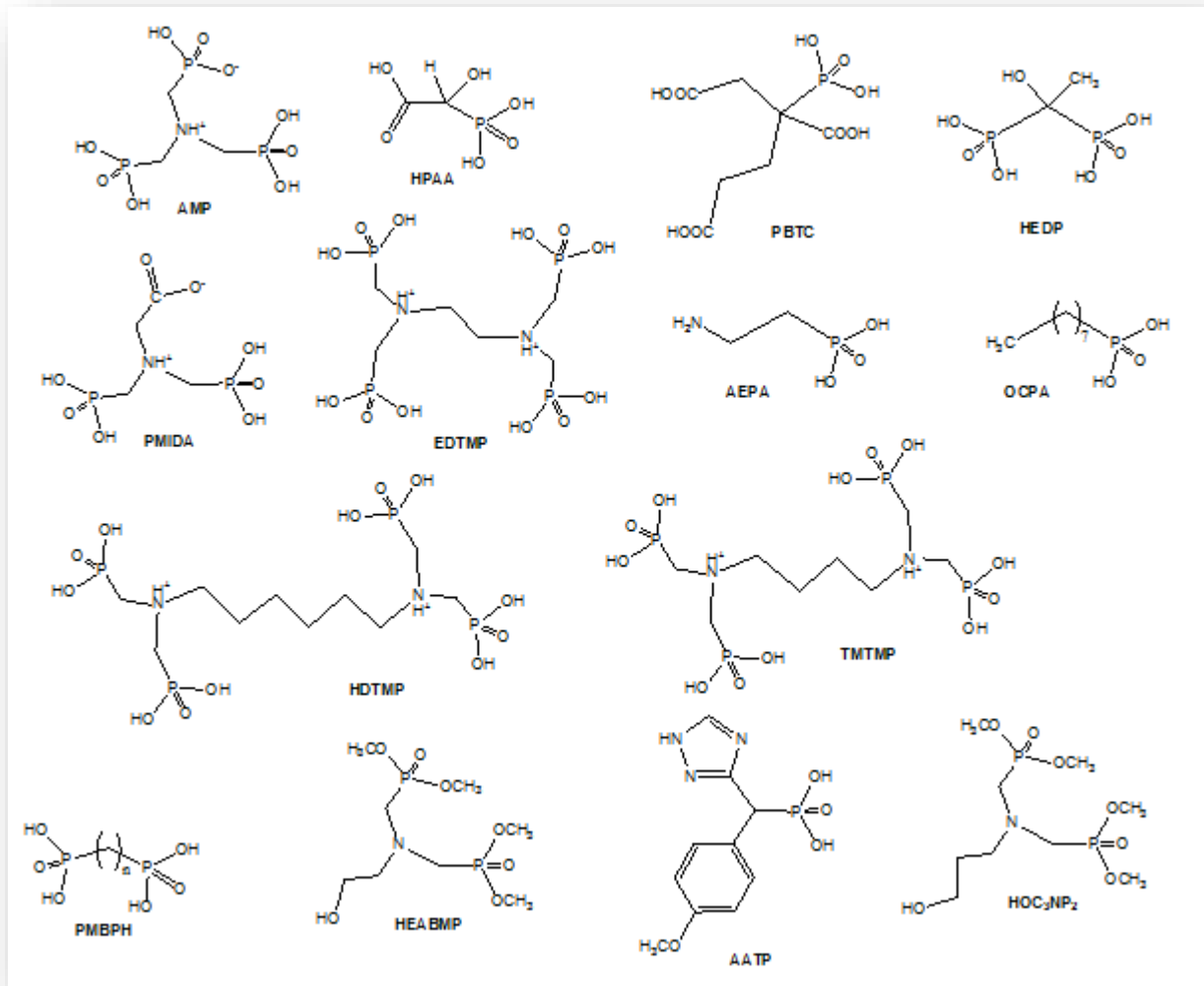
Φωσφονικό οξύ, αποπρωτονιωμένο και μη.

Με τη παρουσία μεταλλικών κατιόντων (μέταλλα αλκαλικών γαιών), σχηματίζουν δυσδιάλυτες ενώσεις σε υδατικό περιβάλλον, οι οποίες καθιζάνουν με την πάροδο του

χρόνου, στην μεταλλική επιφάνεια, σχηματίζοντας έτσι ένα δισδιάστατο προστατευτικό υμένιο. Όπου αξίζει να σημειωθεί ότι μειώνουν την διάβρωση σε αρκετά ικανοποιητικά ποσοστά. Ευρέως διαδεδομένοι παρεμποδιστές, με βάση φωσφονικά οξέα είναι 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP), amino-tris(methylenephosphonic acid) (AMP), hydroxyphosphonoacetic acid (HPAA). Επιπλέον, Ο Kuznetsov παρατήρησε ότι τα μεταλλο-φωσφονικά σύμπλοκα είναι αποτελεσματικότερα έναντι απλών φωσφονικών, όσο αφορά τον τομέα της διάβρωσης. Τα φωσφονικά εισάγονται στο σύστημα είτε ως οξέα ή ως διαλυτά άλατα αλκαλιμετάλλων αλλά σχηματίζουν αμέσως πιο σταθερά σύμπλοκα με άλλα μεταλλικά κατιόντα που υπάρχουν στο υδατικό σύστημα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Αυτή η συμπλοκοποίηση εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μελετώμενου υδατικού διαλύματος. Μεταλλικά ιόντα όπως Ca^{2+} , Zn^{2+} έχουν χρησιμοποιηθεί ως ανοδικοί παρεμποδιστές έναντι στη διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών. Η αντιδιαβρωτική δράση των φωσφονικών ενισχύεται με τη συνεργεία αυτών των μετάλλων. Ένας «ιδανικός» φωσφονικός παρεμποδιστής διάβρωσης, θα πρέπει:

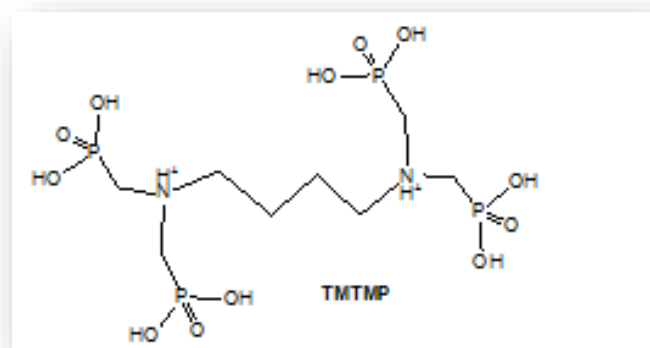
- a) Να δημιουργεί μεταλλοφωσφονικά λεπτά προστατευτικά φιλμ.
- b) Να μην σχηματίζει διαλυτά ή και ελάχιστα διαλυτά σύμπλοκα με τα μέταλλα γιατί αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική εναπόθεσή τους στη μεταλλική επιφάνεια αλλά θα παραμένουν στο υδατικό διάλυμα.
- c) Τα μεταλλικά σύμπλοκα που παράγονται με εναπόθεση στη μεταλλική επιφάνεια, θα πρέπει να δημιουργούν λεπτά φιλμ με ανθεκτική δομή (για παράδειγμα εάν το σχηματιζόμενο φιλμ είναι πορώδες, τότε η διείσδυση του οξυγόνου θα οδηγήσει στην οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας).

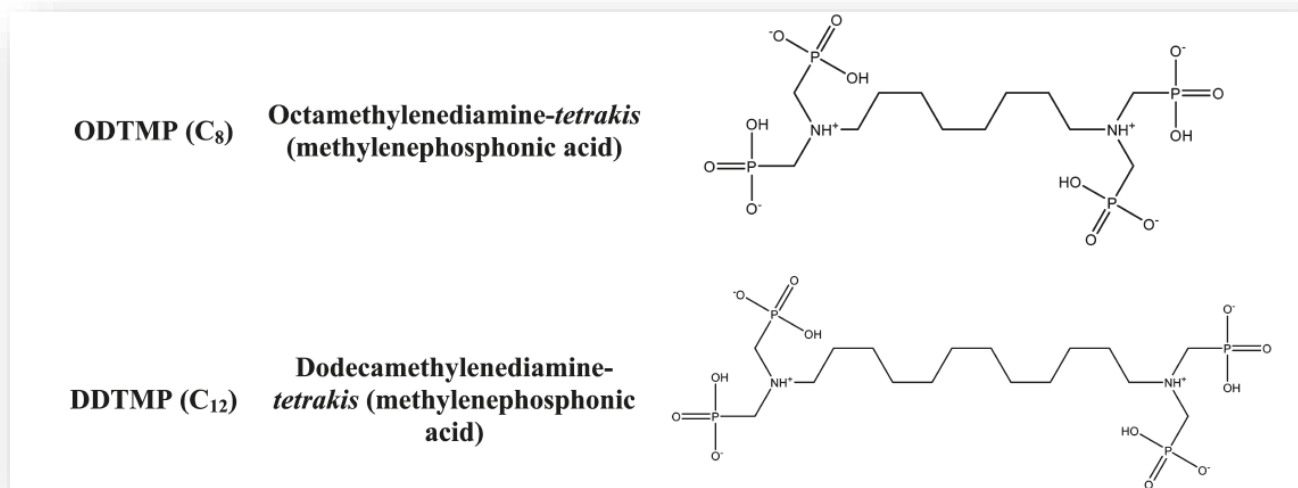
Ακόμη, η παρεμπόδιση του σχηματισμού αλάτων, για παράδειγμα ανθρακικού ασβεστίου, επιτυγχάνεται με τη χρήση των φωσφονικών (εισαγόμενων σε ποσότητες της τάξης των ppm), τα οποία και προσροφώνται πάνω σε συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα του νεοσχηματιζόμενου πυρήνα κρυστάλλωσης του αλάτος, «δηλητηριάζοντας»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



Χημικές δομές παρεμποδιστών (αναστολέων) διάβρωσης που περιέχουν την φωσφονική ομάδα.

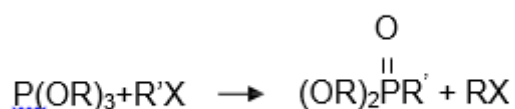
Ακολουθεί λίστα με τους παρεμποδιστές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή.



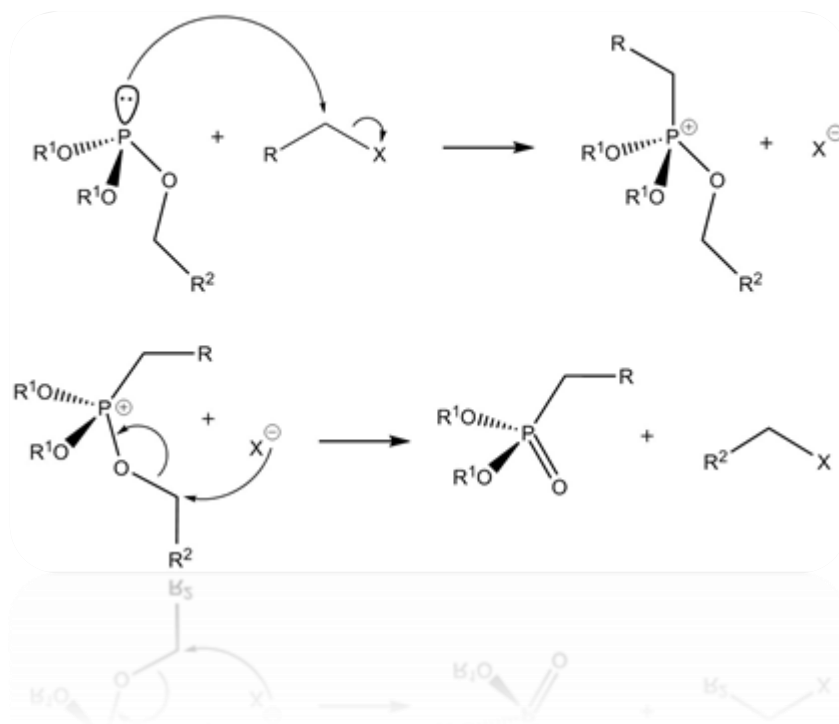


1.3 ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ: ΣΥΝΘΕΣΗ

Το βασικό δομικό χαρακτηριστικό των φωσφονικών οξέων είναι ότι περιέχουν τουλάχιστον μία ομάδα $-PO_3H_2$ με απ' ευθείας δεσμό P-C. Αυτό αναφέρεται σε αντίθεση με τους φωσφορικούς εστέρες, που περιέχουν την ομάδα P-O-C και δεν ανήκουν στην ομάδα των φωσφονικών υποκαταστατών. Ένα μονοφωσφονικό οξύ αναπαρίσταται ως R- PO_2H_3 , όπου R μία ανθρακική αλυσίδα. Η βιομηχανική σύνθεση των πρώτων συνθετικών παραγώγων των φωσφονικών οξέων, ξεκίνησε το 1905, μετά την ανακάλυψη της αντίδρασης Michaelis-Arbuzon. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιεί βρώμο- ή ιώδο- παράγωγα.

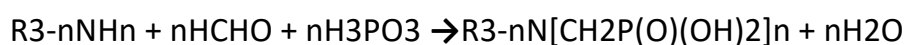


Ανακαλύφθηκε από τους Michaelis, Kaehne και αργότερα μελετήθηκε εκτεταμένα από τον Arbuzon. Απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης των 150-200 °C, εξαρτώμενες από την 2^η ομάδα R (R'). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια, μέσω ενός ιονικού φωσφόνιου ενδιάμεσου, συνοδευόμενου από μια επέκταση των ηλεκτρονίων σθένους του φωσφόρου. Έπειτα ο εστέρας υδρολύεται σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ στο φωσφονικό οξύ.

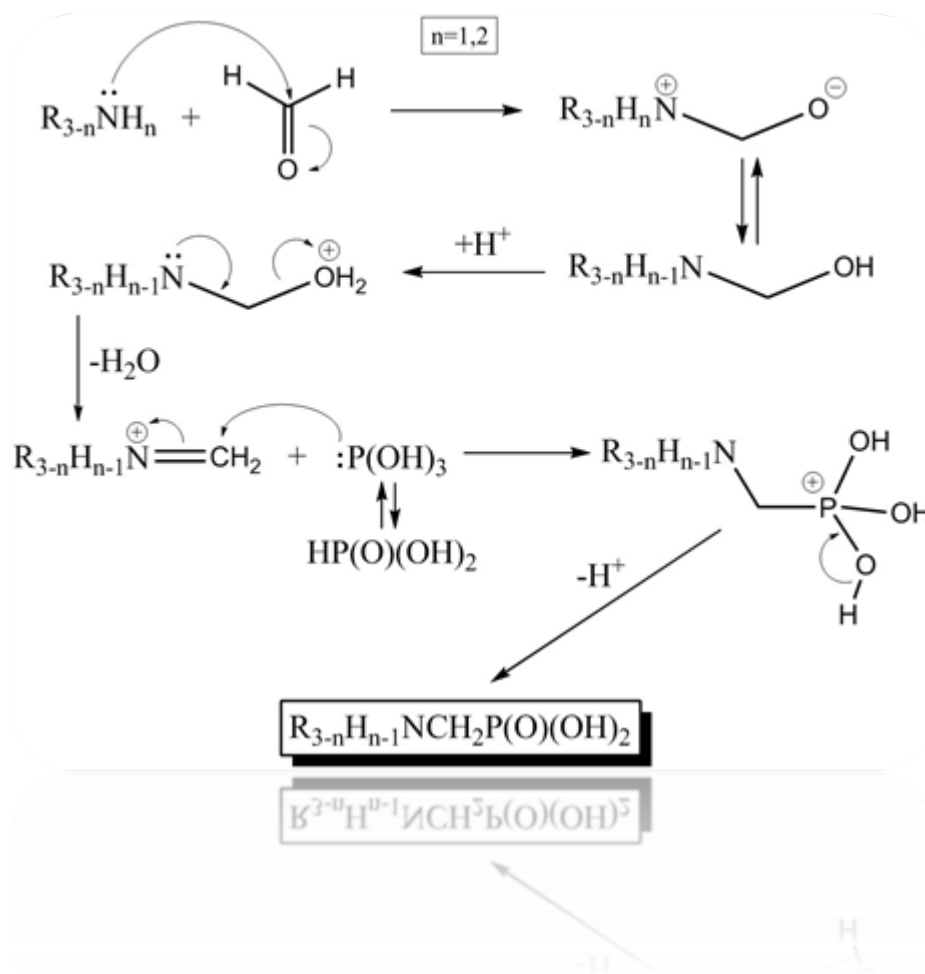


Μηχανισμός της αντίδρασης Michaelis-Arbuzov.

Πολύ συχνά οι φωσφονικές ομάδες συνυπάρχουν με άλλες λειτουργικές ομάδες στο ίδιο μόριο π.χ. καρβοξυλική, υδροξύλια, σουλφονική, αμίνες που δημιουργούν κι άλλα σημεία συναρμογής του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Μία πολύ σημαντική κατηγορία των φωσφονικών οξέων είναι τα αμινοφωσφονικά οξέα στην ανθρακική αλυσίδα των οποίων περιέχονται ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου [RN(CH₂PO₃H₂)]. Η σύνθεση των αμινοφωσφονικών οξέων γίνεται μέσω μιας αντίδρασης τύπου Mannich μεταξύ φωσφορώδους οξέος, φορμαλδεύδης και αμίνης (πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς).



Το υδρογόνο (H) που είναι συνδεδεμένο στο P του φωσφορικού οξέος είναι όξινο, και χρειάζεται Παρουσία HCl η αντίδραση έχει μεγαλύτερη απόδοση. Αυτή η αντίδραση έχει καλές αποδόσεις με αμμωνία, πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, πολυαμίνες καθώς και υποκατεστημένες αμίνες δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σύνθεσης μεγάλου αριθμού αμινοφωσφονικών οξέων.



Μηχανισμός της αντίδρασης Mannich

1.4 ΦΩΣΦΟΝΙΚΑ & ΜΕΤΑΛΛΟΦΩΣΦΟΝΙΚΑ ΣΑΝ ΥΛΙΚΑ: Στη φύση και στην έρευνα

Την τελευταία δεκαπενταετία η έρευνα στο κομμάτι των μεταλλοφωσφονικών έχει αυξηθεί και έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη. Μέσω της χημείας βρίσκουν εφαρμογές για φαρμακευτική χρήση, στην κατάλυση, στη φώτοκατάλυση, στην απορρόφηση μεταλλικών ιόντων, στην πρωτονιακή αγωγιμότητα, στην ιατρική, στη βιοτεχνολογία, στη χημική επεξεργασία του νερού, intercalation, κλπ.

Οι δομές των μεταλλοφωσφονικών υλικών εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες όπως:

- Τη φύση του μεταλλικού ιόντος (οξειδωτική κατάσταση, ιοντική ακτίνα, αριθμός συναρμογής).
- Τον αριθμό των φωσφονικών ομάδων του υποκαταστάτη.

- Την αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη.
- Την συγκέντρωση αντιδρώντων.
- Την θερμοκρασία
- Το pH

Συνήθως συντίθενται σε υδατικά διαλύματα ή/και σε μείγμα νερού και κάποιου πολικού οργανικού διαλύτη π.χ. αιθανόλη. Έτσι, το H₂O βρίσκεται συνήθως στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και συμμετέχει στο εκτενές δίκτυο δεσμών υδρογόνου που είναι κυρίως υπεύθυνο για την σταθεροποίηση των υπερμοριακών αυτών δομών (1D, 2D ή 3D δομές).

Κατά κανόνα η σταθεροποίηση των μεταλλοφωσφονικών υλικών οφείλεται σε ένα σύμπλεγμα δεσμών υδρογόνου (H), έτσι έχουμε το πλεονέκτημα στην πρόβλεψη και ως εκ τούτου στον σχεδιασμό υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Με την επιλογή του αριθμού των φωσφονικών ομάδων, την παρουσία άλλων λειτουργικών ομάδων στον υποκαταστάτη και τη φύση του μεταλλικού ιόντος είναι δυνατή η σύνθεση δομών με συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Έχει παρατηρηθεί πως τα φωσφονικά είναι υποκαταστάτες που συνήθως δημιουργούν φυλλόμορφες δομές ή δομές στήλης. Κατά την αύξηση μεταβλητών στο σύστημα, δηλαδή την προσθήκη παραπάνω φωσφονικών ομάδων, υπάρχει παραπάνω δυσκολία στην πρόβλεψη των τυχόν δομών που προκύπτουν. Αυτός είναι ένας λόγος όπου δεν υπάρχουν χαρακτηρισμένα, δομικά, μεταλλοφωσφονικά υλικά, όπου έχουν περισσότερες από τέσσερις φωσφονικές ομάδες στον υποκαταστάτη.

Ιστορικά αξίζει να αναφερθεί, πως χρονολογούνται συνθέσεις μεταλλοφωσφονικών από το 1978, με τα ονόματα των Alberti, Dines, Mallouk, να πρωτοπορούν σε αυτό το κομμάτι των υλικών. Ακόμα παλαιότερα, όσο αφορά τα φωσφονικά σαν χημικά στοιχεία, αξίζει να καταδείξουμε ότι οι ενώσεις που περιέχουν δεσμό C-P, ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε ζώντες οργανισμούς το 1959 όταν οι Horiguchi και Kandatsu ανέφεραν την απομόνωση του 2-aminoethylphosphonic acid (1), από τις θαλάσσιες ανεμώνες.

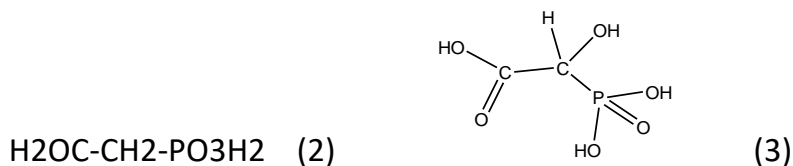


Το 1968 αναφέρθηκε από τους Horiguchi, Kittredge και Roberts, η βιοσύνθεση της ένωσης (1) από το *Tetrahymena pyriformis*. Οι εστέρες της (1) αποτελούν τα απαντώμενα στη φύση φωσφονολιπίδια, τα οποία και έχουν βρεθεί σε πρωτόζωα, κατώτερους μύκητες, ακόμη και στον άνθρωπο. Τα φωσφονολιπίδια χαρακτηρίζονται από μία αξιοσημείωτη αντίσταση στην ενζυματική υδρόλυση. Ακόμη η (1) δημιουργεί δεσμό με πρωτεΐνες ή ολιγοσακχαρίτες, σχηματίζοντας φωσφονοπρωτεΐνες ή φωσφονογλυκάνες, αντίστοιχα. Σημαντικές συγκεντρώσεις φωσφονοπρωτεϊνών έχουν βρεθεί σε θαλάσσιες ανεμώνες και σε ανθρώπινους ιστούς.

Η πιο σημαντική ανακάλυψη ήταν ο προσδιορισμός της ένωσης (1) στο ανθρώπινο σώμα. Έχει προσδιορισθεί σε μια ποικιλία από ανθρώπινους ιστούς συμπεριλαμβανομένων αυτών του εγκεφάλου, της καρδιάς, του ήπατος, των νεφρών, της σπλήνας και της αορτής. Η

ύπαρξη αμινοφωσφονικών στους ανθρώπινους ιστούς, καλεί σε μια περαιτέρω έρευνα του ρόλου τους στην ανθρώπινη βιοχημεία .

Τα φωσφονικά υπάρχουν σε πολλούς διαφορετικούς οργανισμούς, από προκαρυώτες σε βακτήρια και μύκητες, μαλάκια, έντομα, φυτά, θαλάσσιους οργανισμούς και ανθρώπινο οργανισμό, όμως ο βιολογικός ρόλος των απαντώμενων στη φύση φωσφονικών, είναι ακόμη ελάχιστα κατανοητός. Βιογενές φωσφονικό είναι και το phosphonoacetate (2), συνθετικό παράγωγο του οποίου αποτελεί το hydroxy-phosphono acetic acid (HPAA), (3).



Για την σημασία της βιολογικής τους δραστηριότητας, αναφέρεται ότι το HPAA είναι ισχυρότερος παρεμποδιστής σε σχέση με το phosphonoacetate (μελετήθηκαν ως πυροφωσφορικά ανάλογα) της δράσης της αντίστροφης μεταγραφάσης του Avian Myeloblastosis Virus (AMV). Η αντίστροφη μεταγραφάση είναι μια RNA κατευθυνόμενη DNA πολυμεράση.

Αναφέρεται ακόμη ότι το HPAA είναι ασθενέστερος παρεμποδιστής σε σχέση με το phosphonoacetate, της δράσης της DNA πολυμεράσης του Cytomegalovirus (CMV) καθώς και της δράσης της DNA πολυμεράσης του Herpes Simplex Virus type 1 (HSV1) in vitro και in vivo. Η DNA πολυμεράση είναι υπεύθυνη για την αντιγραφή του DNA του ιού.

Χαρακτηριστική είναι η παρεμποδιστική δράση των φωσφονικών στη λειτουργία διαφόρων μεταλλοενζύμων. Υπάρχουν παραδείγματα, όπου η δράση αυτή οφείλεται στην πρόσδεση του φωσφονικού σε κάποιο μέταλλο που το ένζυμο αυτό περιέχει. Πολλές DNA πολυμεράσες είναι ένζυμα τα οποία περιέχουν Zn και η βιολογική δραστηριότητα του phosphonoacetate φαίνεται πιθανόν να οφείλεται στην ικανότητα συμπλοκοποίησής του με τα μέταλλα.

Στην ικανότητα συμπλοκοποίησής του με τα μεταλλικά ιόντα αποδίδεται και η δράση του HPAA καθώς και του phosphonoacetate, ως πυροφωσφορικά ανάλογα, στην απελευθέρωση του σιδήρου από την τρανσφερίνη, την πρωτεΐνη μεταφοράς του στον ορό του αίματος.

Αναφέρεται ακόμη, ότι το HPAA καθώς και το phosphonoacetate (μελετήθηκαν ως ενώσεις που περιέχουν και φωσφορική και καρβοξυλική ομάδα), είναι παρεμποδιστές της ανάπτυξης κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου, οι οποίοι σχετίζονται με την ανάπτυξη της αρτηριοσκλήρωσης, της οστεοαρθρίτιδας καθώς και της νεφρολιθίασης στον ανθρώπινο οργανισμό. Η παρεμποδιστική αυτή ικανότητα, οφείλεται στην προσρόφηση

τους, λόγω των αρνητικά φορτισμένων ομάδων που αυτά περιέχουν, στην κρυσταλλική επιφάνεια του φωσφορικού ασβεστίου και εξαρτάται από τη δυνατότητά τους να σχηματίσουν επιφανειακό σύμπλοκο με το ιόν του ασβεστίου.

Η δράση των διφωσφονικών⁵ βρίσκει εφαρμογή στην πρόληψη και θεραπεία της οστεοπόρωσης, στην αντιμετώπιση της νόσου του Paget, στην παρεμπόδιση ανάπτυξης κρυστάλλων που περιέχουν ασβέστιο σε πολλούς ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού καθώς και στην παρεμπόδιση της αποδόμησης των οστών η οποία σχετίζεται με τις διάφορες μορφές καρκίνου.

Τα φωσφονικά είναι αποτελεσματικά χηλικά αντιδραστήρια, όπου και έχουμε συναρμογή περισσότερων από μιας ομάδας δοτών ζεύγους ηλεκτρονίων, από τον ίδιο υποκαταστάτη στο ίδιο κεντρικό άτομο, το μεταλλικό ιόν.

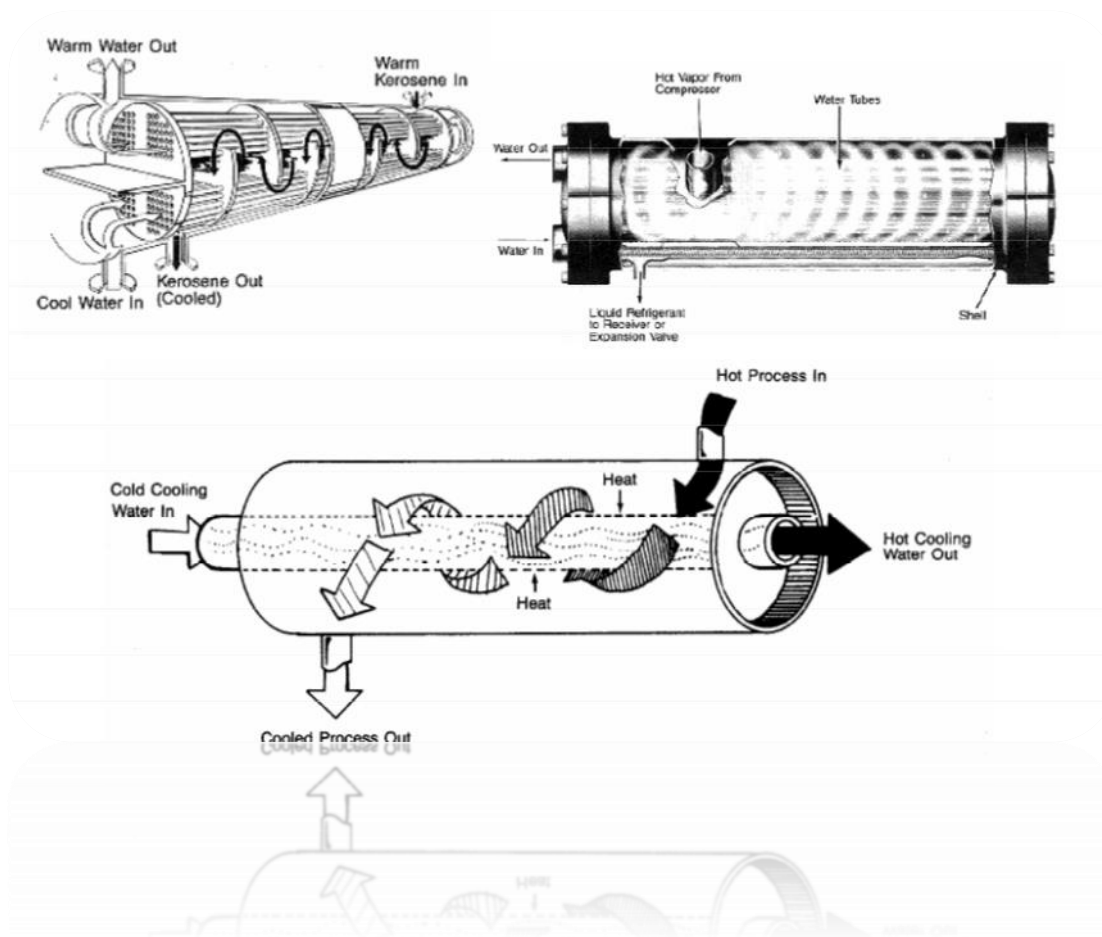
Η παρουσία των μεταλλικών ιόντων στα βιολογικά υγρά καθώς και η ικανότητα δεύσμευσης των ιόντων αυτών με αμινοξέα, οργανικά οξέα καθώς και με τις φωσφορυλιωμένες μορφές αυτών, βρίσκει εφαρμογή και στη χημεία των φωσφονικών, καθώς μπορεί να μελετηθεί η συναρμογή με μεταλλικά ιόντα φωσφονικών αναλόγων των οργανικών βιομορίων, μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στα βιολογικά υγρά τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δεσμευτούν με οργανικά οξέα, αμινοξέα, μικρά πεπτίδια και μόρια σαν αυτά, τα οποία έχουν και φωσφονικά τμήματα. Οι ομάδες αυτές χαρακτηρίζουν βιολογικές περιοχές σε μικρά μόρια και πρωτείνες ή ένζυμα με κεντρικούς ρόλους στη μεταγωγή σήματος, στην ενζυμική παρεμπόδιση, στη ρύθμιση ανάπτυξης φυτών, στην αντιβιοτική δράση.

1.4.1 Τα φωσφονικά οξέα και οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία ως παρεμποδιστές.

Τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και ως παρεμποδιστές ιζηματογένεσης, εκτός από τους παρεμποδιστές διάβρωσης που αναφερθήκαμε παραπάνω.. Η χρήση τους αυτή βασίζεται στην ικανότητα τους να προσροφώνται σε συγκεκριμένα επίπεδα του αυξανόμενου κρυστάλλου και να παρεμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη του (crystal poisoning). Στην επεξεργασία του φυσικού νερού τα φωσφονικά οξέα χρησιμοποιούνται ως χηλικοί υποκαταστάτες για πολλά είδη μεταλλικών κατιόντων, σχηματίζοντας μεταλλοφωσφονικά πολυμερή, εμποδίζοντας την ανεπιθύμητη καταβύθιση ιζημάτων. Το φυσικό νερό χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας και του χαμηλού κόστους του. Ωστόσο η παρουσία διαλυμένων μετάλλων και ανόργανων συστατικών μέσα σε αυτό συχνά συνεπάγεται την καταβύθιση και επικάθηση τους στις επιφάνειες ανταλλαγής θερμότητας. Τα συχνότερα σχηματιζόμενα

ιζήματα σε αυτές τις επιφάνειες είναι ανθρακικά (CO₃²⁻), φωσφορικά (PO₄³⁻), θειικά (SO₄²⁻) και πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Τα ιζήματα αυτά επικάθονται πάνω σε “κρίσιμες” επιφάνειες του θερμοεναλλάκτη, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ορθής λειτουργίας του, καθώς και την ομαλή ροή του νερού (λόγω των επικαθίσεων μειώνεται η εσωτερική διάμετρος των σωλήνων ροής).



Συστήματα Ψύξης στη Βιομηχανία.

1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως έχει αναφερθεί τα φωσφονικά και συγκεκριμένα τα μεταλλοφωσφονικά, είναι ένα κομμάτι έρευνας όπου οι δυνατότητες για την χαρτογράφηση του και για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων είναι αρκετές. Τα φωσφονικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ως παρεμποδιστές διάβρωσης σε αυτή την εργασία, είναι τετραφωσφονικοί σε συνεργασία με μέταλλα όπως το μαγνήσιο, ασβέστιο, βάριο, ψευδάργυρο και στρόντιο.

Η διπλωματική αυτή εργασία επιμέρους χωρίστηκε σε δύο μέρη, άρρηκτα δε συνδεδεμένα. Το πρώτο μέρος ήταν η σύνθεση των τετραφωσφονικών υποκαταστατών TDTMP, ODTMP, DDTMP και σε συνέχεια η χημεία συναρμογής των προαναφερθέντων με τα μέταλλα των αλκαλικών γαίων (Mg, Ca, Ba, Sr) και Zn. Οι συγκεντρώσεις των πειραμάτων ήταν της τάξης των C=10mM και στις περισσότερες περιπτώσεις η αναλογία τετραφωσφονικού υποκαταστάτη και μετάλλου ήταν 1 προς 1.

Στο δεύτερο μέρος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάβρωσης με τα τετραφωσφονικά, συναρμοσμένα με τα μέταλλα των αλκαλικών γαίων (Mg, Ca, Ba, Zn, Sr). Σε αυτό το κομμάτι οι συγκεντρώσεις ποικίλουν ανά τάξη μεγέθους, C= 1mM, 0.1mM, 0.01mM. Επιπλέον, η μελέτη έγινε σε όξινα pH, της τάξης των 2-3-4, όπως και στα πειράματα διάβρωσης.

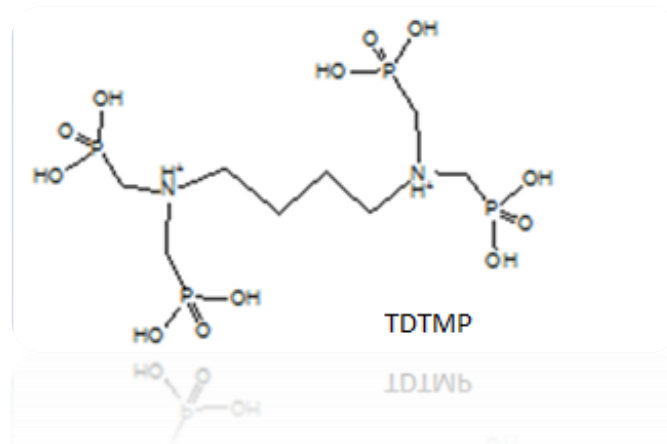
Τέλος, το περιβάλλον των πειραμάτων ήταν σε θερμοκρασία δωματίου και ο τρόπος αναγνώρισης συναρμογής τετραφωσφονικού υποκαταστάτη με μέταλλο ήταν μέσω FT-IR, ενώ οι πληροφορίες για το χημικό χαρακτηρισμό του κρυσταλλικού συμπλόκου έγινε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Χημικά αντιδραστήρια και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

2.1.1 Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν

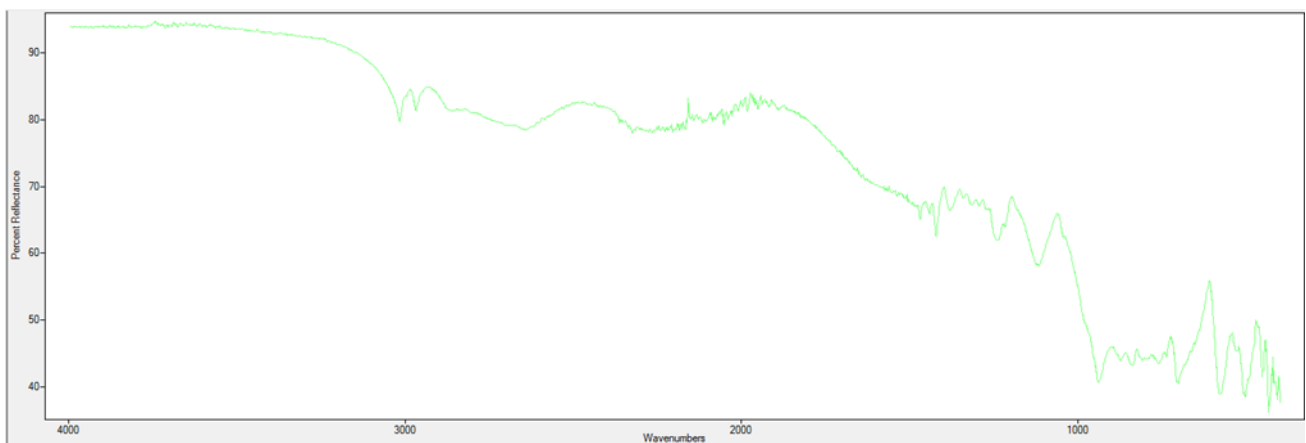
- Tetramethylenediamine-*tetrakis*-(methylenephosphonic acid),
TDTMP(= $[H(O_3PCH_2)_2(NH)(CH_2)_4(NH)(CH_2PO_3)_2H]^{4-}$)



Δομή του υποκαταστάτη

Μοριακός τύπος: $C_8H_{24}N_2P_4O_{12}$

Μοριακό Βάρος: 464,18

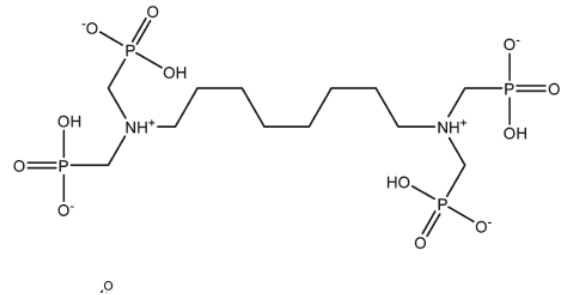


Το φάσμα FT-IR του TDTMP¹

¹ Η ανάλυση του φάσματος παρατίθεται στην [ενότητα 3.1](#).

- Octamethylenediamine-*tetrakis* (methylenephosphonic acid)
 ODTMP (= $[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2(\text{NH})(\text{CH}_2)_8(\text{NH})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]^{2-}$)

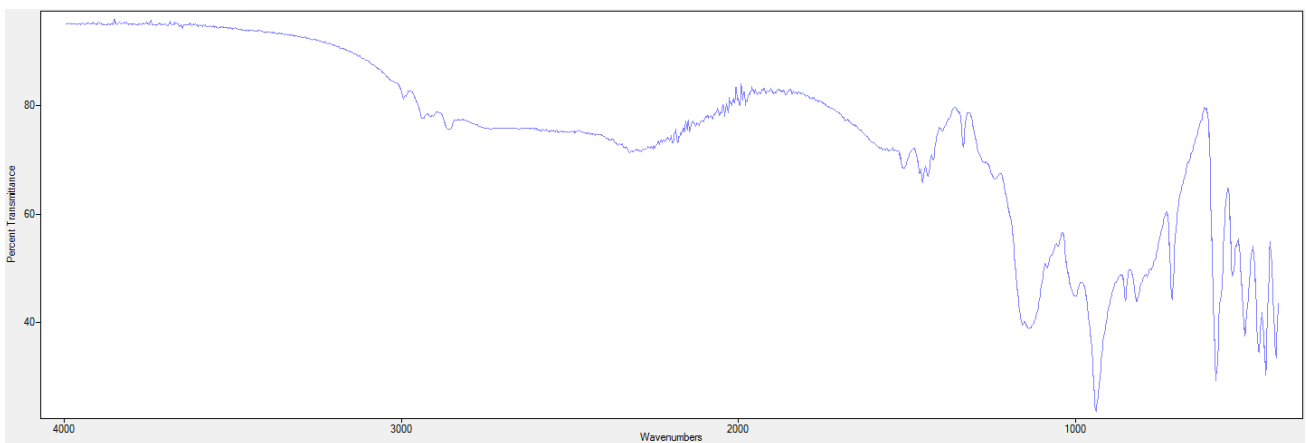
ODTMP (C₈) **Octamethylenediamine-*tetrakis***
(methylenephosphonic acid)



Δομή του υποκαταστάτη

Μοριακός τύπος: C₁₂H₃₂N₂P₄O₁₂

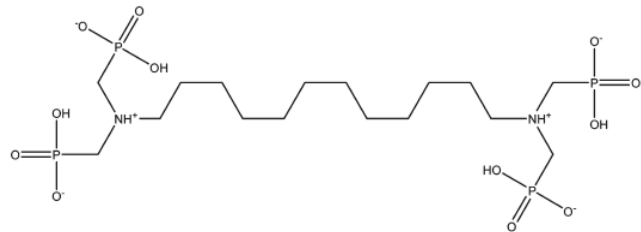
Μοριακό Βάρος: 520,28



Το φάσμα FT-IR του ODTMP

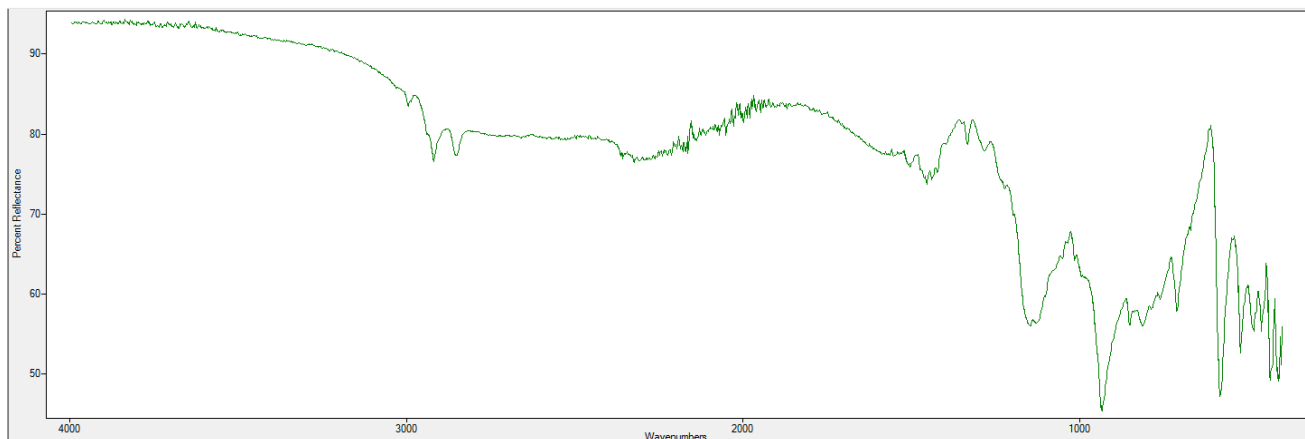
- Dodecamethylenediamine-*tetrakis* (methylenephosphonic acid)
DDTMP(=[(HO₃PCH₂)₂(NH)(CH₂)₁₂(NH)(CH₂PO₃H)₂]²⁻)

DDTMP (C₁₂)
Dodecamethylenediamine-*tetrakis* (methylenephosphonic acid)



Μοριακός τύπος: C₁₆H₄₀N₂P₄O₁₂

Μοριακό Βάρος: 576,39



Το φάσμα FT-IR του DDTMP

2.1.2 Μεταλλικά Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν

Παραθέτετε ο ακόλουθος πίνακας με τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις των πειραμάτων.

ΜΕΤΑΛΛΟ		ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ
MAGNESIUM CHLORIDE	HEXAHYDRATE	203.3
CALCIUM CHLORIDE	DIHYDRATE	147.01
STRODIUM CHLORIDE	HEXAHYDRATE, 99%	266.62
BARIUM CHLORIDE	DIHYDRATE	244.28
ZINC NITRATE	HEXAHYDRATE	297.47

2.2 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν

Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν σε ένα FT-IR Perkin – Elmer FT 1760. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 4000 σε 600 cm^{-1} , σε ανάλυση 4 cm^{-1} και είχαν συσσωρευθεί 32 σαρώσεις. Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε για ρύθμιση του pH στα υδατικά διαλύματα ήταν μοντέλο wTw pH315i, εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο SeTix 41.

2.3 Πρωτόκολλο παρεμπόδισης Διάβρωσης

Εξ αρχής ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη αντιδιαβρωτικής προστασίας υμενίων μετάλλου. Το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Alloy C1010, density=7.78 (g/cm^3). Για την διαπίστωση της παρεμπόδισης ακολουθήθηκε αυστηρά συγκεκριμένη διαδικασία.

Δοκίμια Alloy C1010 (χάλυβα) εκτιθέμενα σε υδατικό διάλυμα συγκεκριμένης τιμής pH. Απουσία οποιαδήποτε χημικού προσθέτου (αναφερόμενο ως “control”). Οι τιμές που έγιναν τα πειράματα ήταν pH=2, pH=3, pH=4.

Δοκίμια Alloy C1010 (χάλυβα) εκτιθέμενα σε υδατικό διάλυμα σε pH=2, pH=3, pH=4 που περιέχει φωσφονικό (TDTMP (C_4), ή ODTMP (C_8), ή DDTMP (C_{12}) και ιόντα μετάλλου (MgCl_2 ή CaCl_2 ή BaCl_2 , ή SrCl_2 ή $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε συγκεντρώσεις $\text{C}=1\text{mM}$, $\text{C}=0.1\text{mM}$ και $\text{C}=0.01\text{mM}$

Ο συνδυασμός φωσφονικών, μετάλλου, συγκεντρώσεων και διάφορες τιμές pH χρησιμοποιήθηκε για την παρεμπόδιση διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης (Corrosion Rate, CR) υπολογίζεται από την εξίσωση

$$CR = \frac{534.57 \times (\text{απώλεια μάζας})}{(\text{επιφάνεια})(\text{χρόνος})(\text{πυκνότητα μετάλλου})}$$

Μονάδες: CR σε mm/έτος, απώλεια μάζας σε mg, επιφάνεια σε cm², χρόνος σε ώρες, πυκνότητα μετάλλου = 7.87 g/cm³.

2.4 Πειραματικές αντιδράσεις

Τα πειράματα πήραν μέρος σε θερμοκρασία δωματίου για να μελετήσουμε τη χημεία συναρμογής των TDTMP, ODTMP, DDTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ και Zn²⁺). Όλες οι αντιδράσεις έγιναν από pH=2 ως pH=4 και η ρύθμιση του pH έγινε με HCl και NaOH.

2.4.1 Αντίδραση του TDTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ και Zn²⁺).

- Σύνθεση του Mg₆H₂O (TDTMP):

Αναμιγνύουμε 0.1 mmol TDTMP μαζί με 0.1 mmol MgCl₂·6H₂O σε 10mL απιονισμένου νερού. Αναμένουμε με συνεχή ανάδευση έως ότου διαλυθούν. Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό την αργή εξάτμιση του διαλύτη.

Αποτέλεσμα: Μονοκρυσταλλικό προϊόν σε 15 ημέρες, σε pH=3-3,5

- Σύνθεση του Ca(TDTMP):

Αναμιγνύουμε 0.1 mmol TDTMP μαζί με 0.1 mmol CaCl₂·2H₂O σε 10mL απιονισμένου νερού. Αναμένουμε με συνεχή ανάδευση έως ότου διαλυθούν. Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό την αργή εξάτμιση του διαλύτη.

Αποτέλεσμα: Μονοκρυσταλλικό προϊόν σε 15 ημέρες, σε pH=2,8-3,2

- Σύνθεση του $\text{Ba}_2(\text{TDTMP})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Αναμιγνύουμε 0.1 mmol TDTMP μαζί με 0.1mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 10mL απιονισμένου νερού. Αναμένουμε με συνεχή ανάδευση έως ότου διαλυθούν. Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό την αργή εξάτμιση του διαλύτη.

Αποτέλεσμα: Μονοκρυσταλλικό προϊόν σε 15 ημέρες, σε pH=3-3,7.

Η ίδια πειραματική συνθήκη εφαρμόστηκε και με τα δισθενή μέταλλα στρόντιο και ψευδάργυρο. Δεν υπήρξε καταβύθιση κρυσταλλικού προϊόντος. Στη περίπτωση του ψευδαργύρου δεν υπήρξε κάποια καταβύθιση, ενώ στη περίπτωση του στρόντιου το ιζήμα ήταν άμορφο.

2.4.2 Αντίδραση του ODTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Zn^{2+}).

- Σύνθεση του $\text{Ca}(\text{ODTMP}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

Αναμιγνύουμε 0.1 mmol ODTMP μαζί με 0.1mmol $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 10mL απιονισμένου νερού. Αναμένουμε με συνεχή ανάδευση έως ότου διαλυθούν. Έπειτα, το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό την αργή εξάτμιση του διαλύτη.

Αποτέλεσμα: Μονοκρυσταλλικό προϊόν σε 15 ημέρες, σε pH=3-3,5

Ομοίως, διεξάχθηκε η παραπάνω πειραματική διαδικασία για τα δισθενή μέταλλα του στρόντιου, μαγνησίου, βαρίου και ψευδαργύρου. Στη περίπτωση του ψευδαργύρου δεν υπήρξε κάποια καταβύθιση, ενώ στα υπόλοιπα μέταλλα τα ιζήματα ήταν άμορφα.

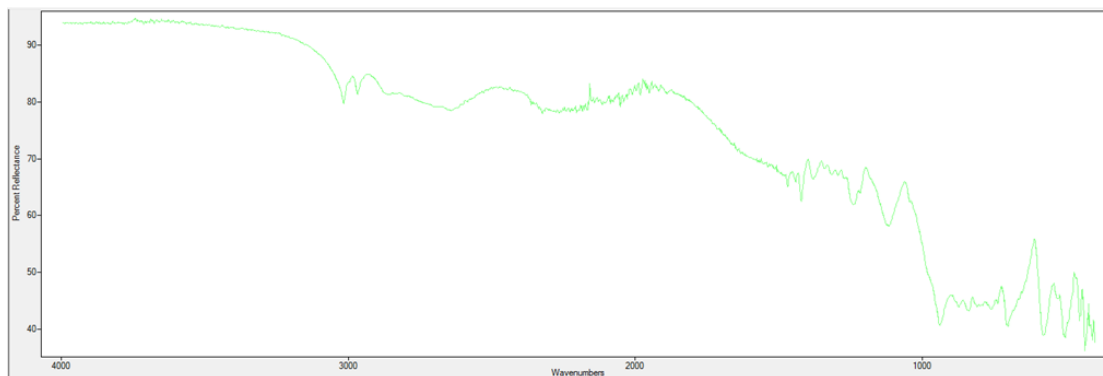
2.4.3 Αντίδραση του DDTMP με δισθενή μεταλλικά ιόντα (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Zn^{2+}).

Στην περίπτωση του DDTMP η συναρμογή του με τα δισθενή μεταλλικά ιόντα, δεν ήταν εφικτή στο εύρος του pH που ακολουθήθηκε στα τετραφωσφονικά TDTMP και ODTMP. Πιο συγκεκριμένα σε αναλογία 1:1 και σε ποσότητα της τάξης 0,1mmol σε διαλύτη 10mL απιονισμένου νερού. Στη πλειονότητα των καταβυθίσεων, στο ιζήμα βρισκόταν μόνο ο υποκαταστάτης DDTMP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Ανάλυση των φασμάτων FT-IR

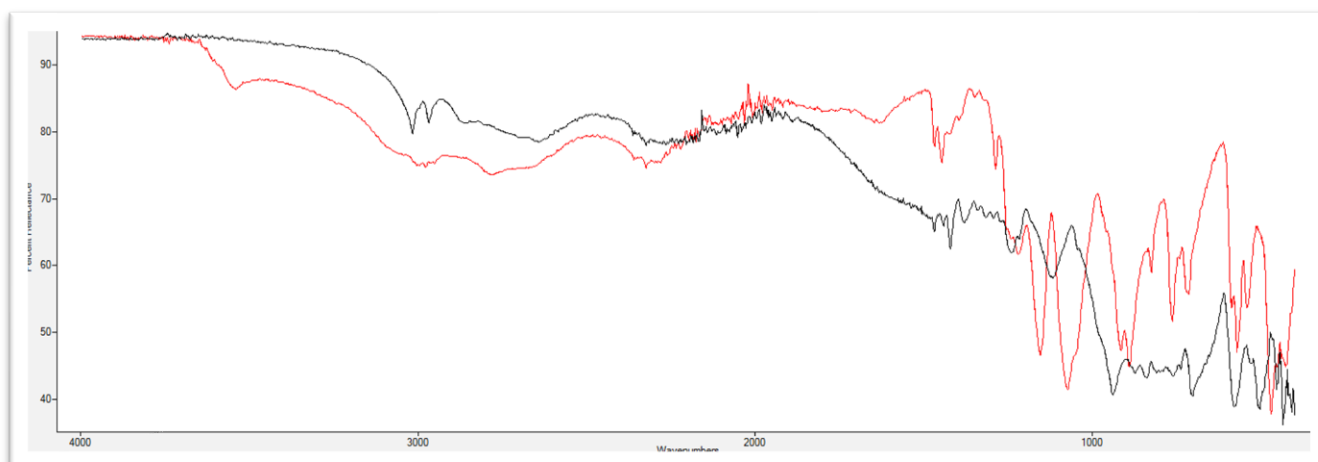
- **Φάσμα FT-IR του ελεύθερου υποκαταστάτη TDTMP**



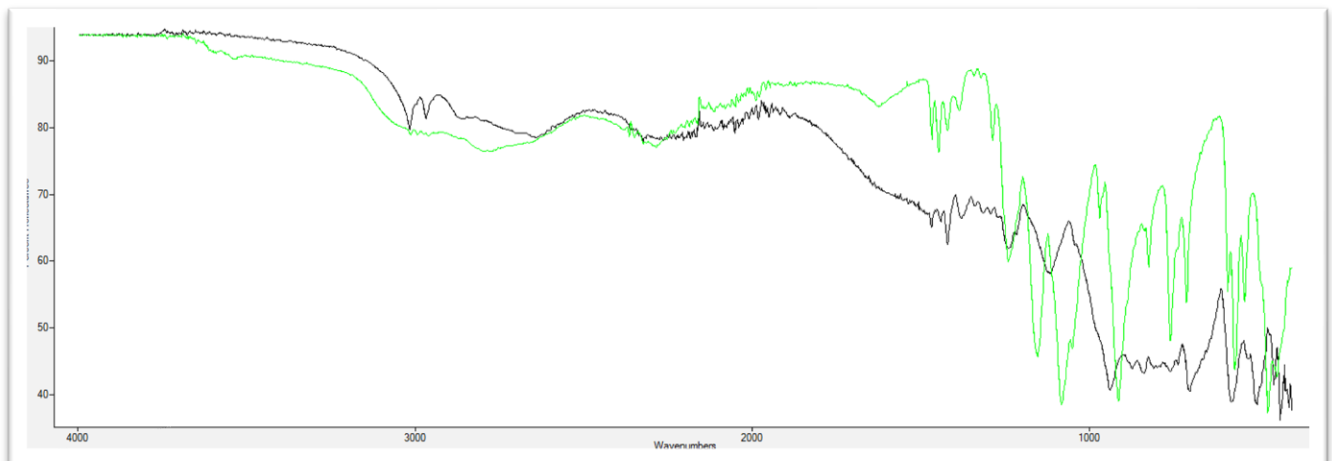
Το φάσμα FT-IR του ελεύθερου TDTMP παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή στα 1115 cm^{-1} οφειλόμενη στην δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- . Η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH εμφανίζεται στα 937 cm^{-1} . Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή 400-550 cm^{-1} .

Κατά την συναρμογή του με τα μεταλλικά ιόντα Mg^{2+} και Ca^{2+} παρατηρείται μετατόπιση κορυφών σε μικρότερες συχνότητες.

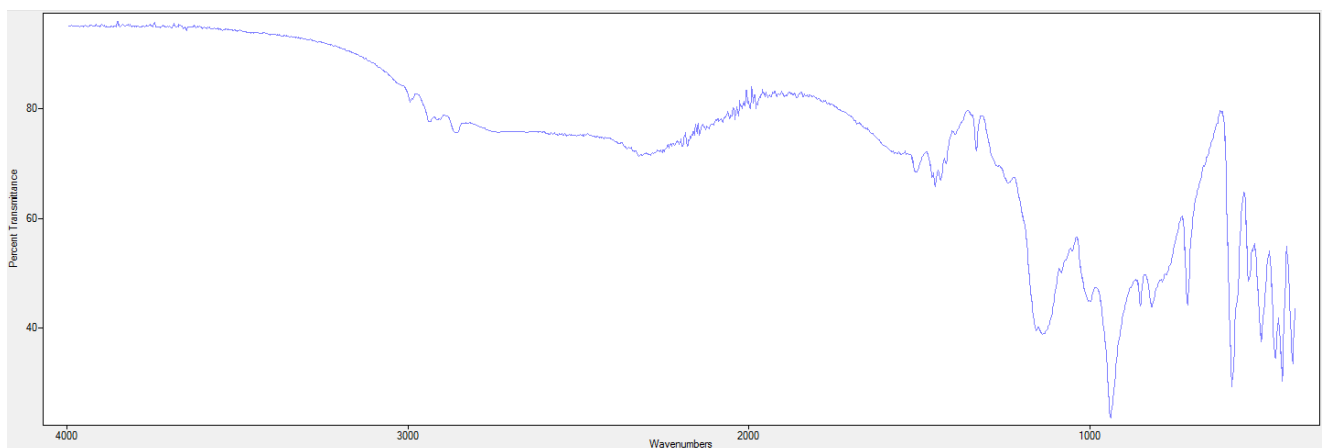
- **Φάσμα FT-IR $\text{Mg}_6\text{H}_2\text{O}$ (TDTMP) (κόκκινο) και ελεύθερου υποκαταστάτη TDTMP (μαύρο):**



- Φάσμα FT-IR Ca(TDTMP) (πράσινο) και ελεύθερου υποκαταστάτη TDTMP (μαύρο):



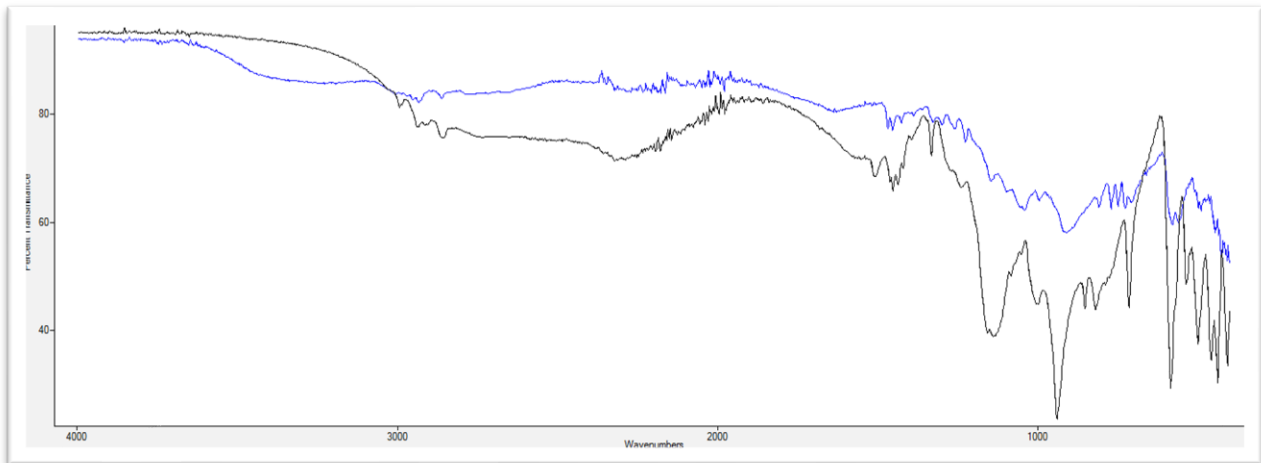
- Φάσμα FT-IR του ελεύθερου υποκαταστάτη ODTMP:



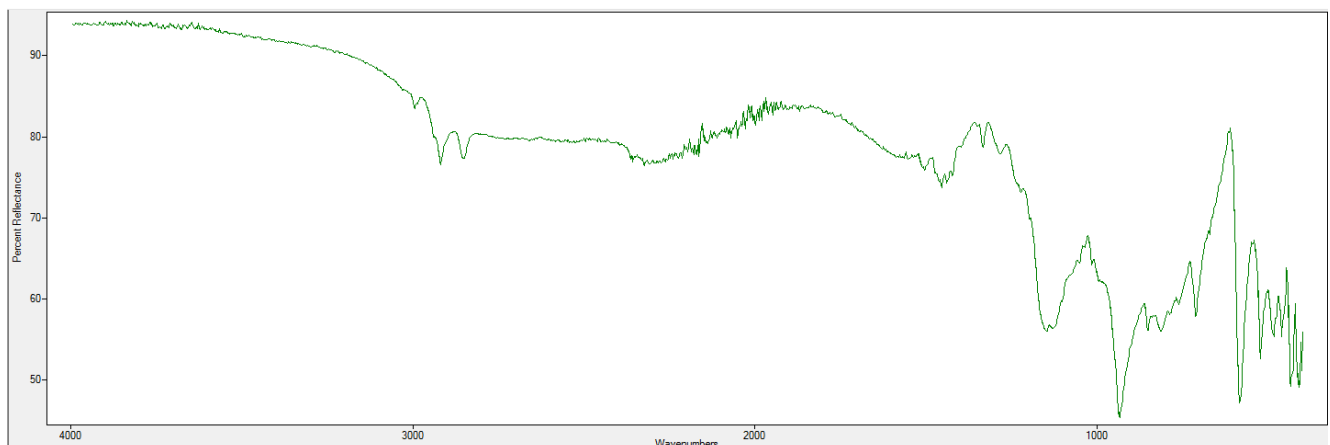
Το φάσμα FT-IR του ελεύθερου ODTMP παρουσιάζει μία κορυφή στα 1125-1160 cm⁻¹ οφειλόμενη στην δόνηση έκτασης για την ομάδα POO-. Η δόνηση έκτασης για την ομάδα P-OH εμφανίζεται στα 935 cm⁻¹. Η δόνηση κάμψης για την ομάδα -PO₃ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή 400-550 cm⁻¹.

Κατά την συναρμογή του με το μεταλλικό ιόν Ca^{2+} παρατηρείται μετατόπιση κορυφών σε μικρότερες συχνότητες.

- **Φάσμα FT-IR $\text{Ca}(\text{ODTMP}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (μπλε) και ελεύθερου υποκαταστάτη ODTMP (μαύρο):**



- **Φάσμα FT-IR του ελεύθερου υποκαταστάτη DDTMP:**



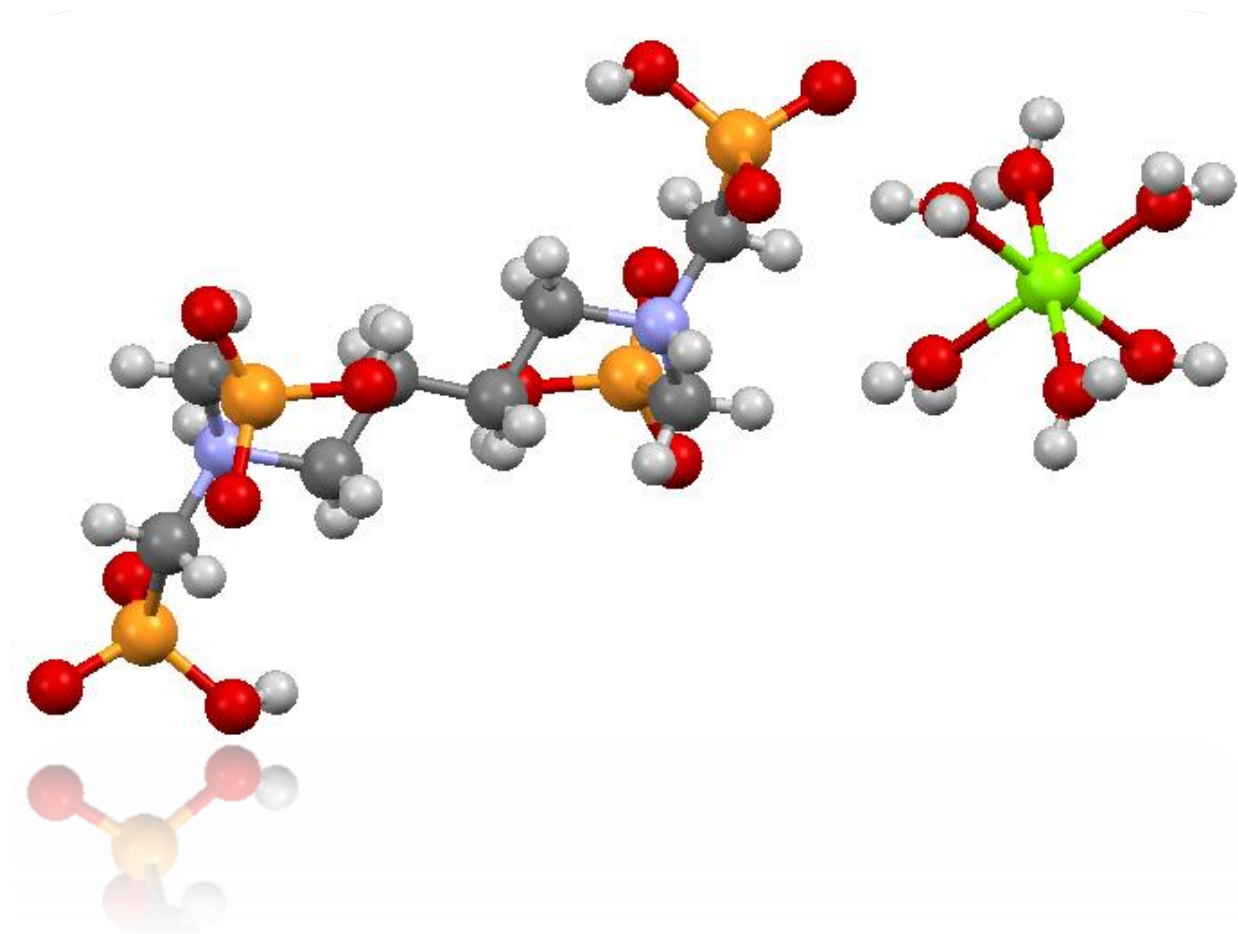
Το φάσμα FT-IR του ελεύθερου DDTMP παρουσιάζει μία κορυφή στα 1113-1157 cm^{-1} οφειλόμενη στην δόνηση έκτασης για την ομάδα POO^- . Η δόνηση έκτασης για την ομάδα P^-

OH εμφανίζεται στα 935 cm^{-1} . Η δόνηση κάμψης για την ομάδα $-\text{PO}_3$ εμφανίζεται με κορυφές στην περιοχή 400-550 cm^{-1} .

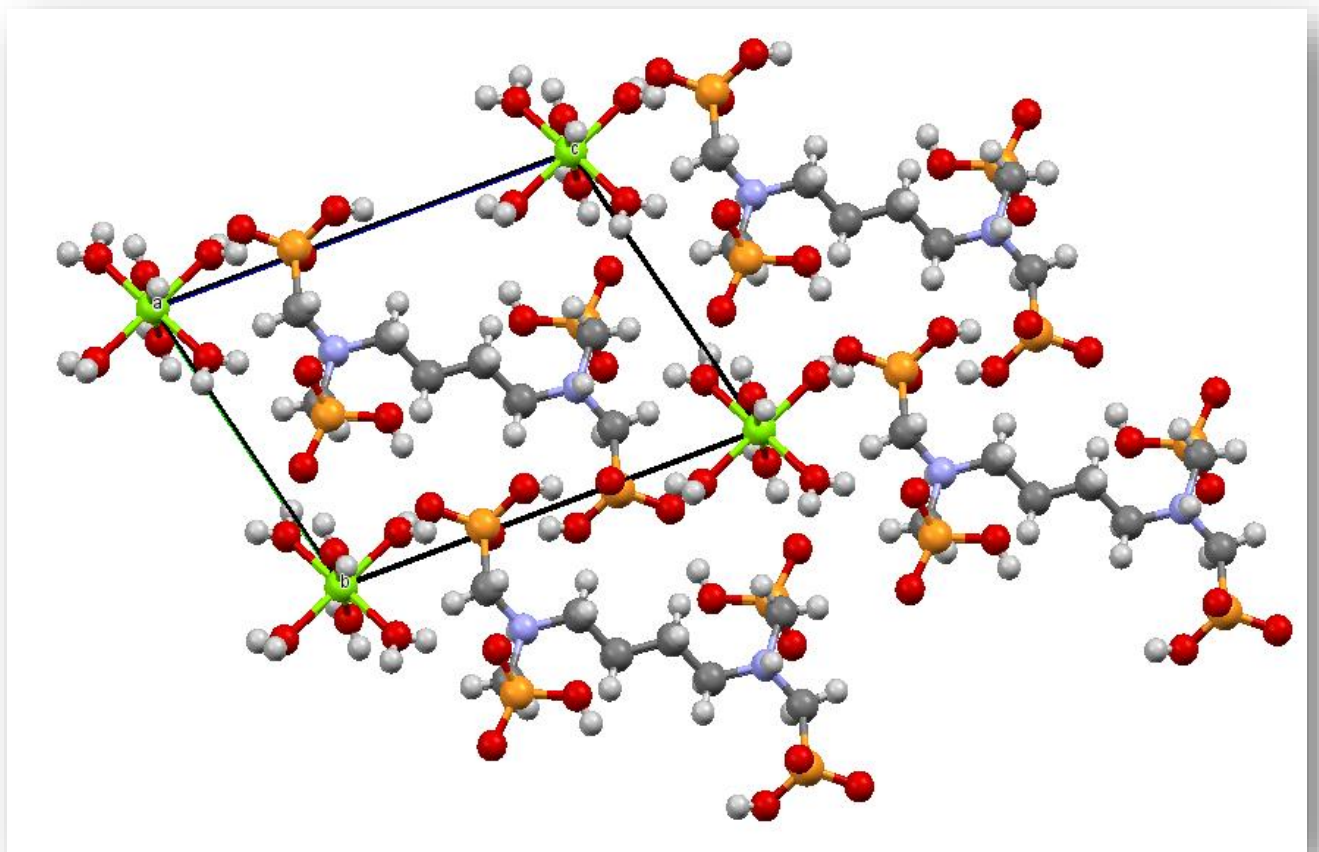
3.2 Περιγραφή των δομών μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X των μονοκρυστάλλων

▪ Χαρακτηρισμός της ένωσης $\text{Mg}_6\text{H}_2\text{O}$ (TDTMP):

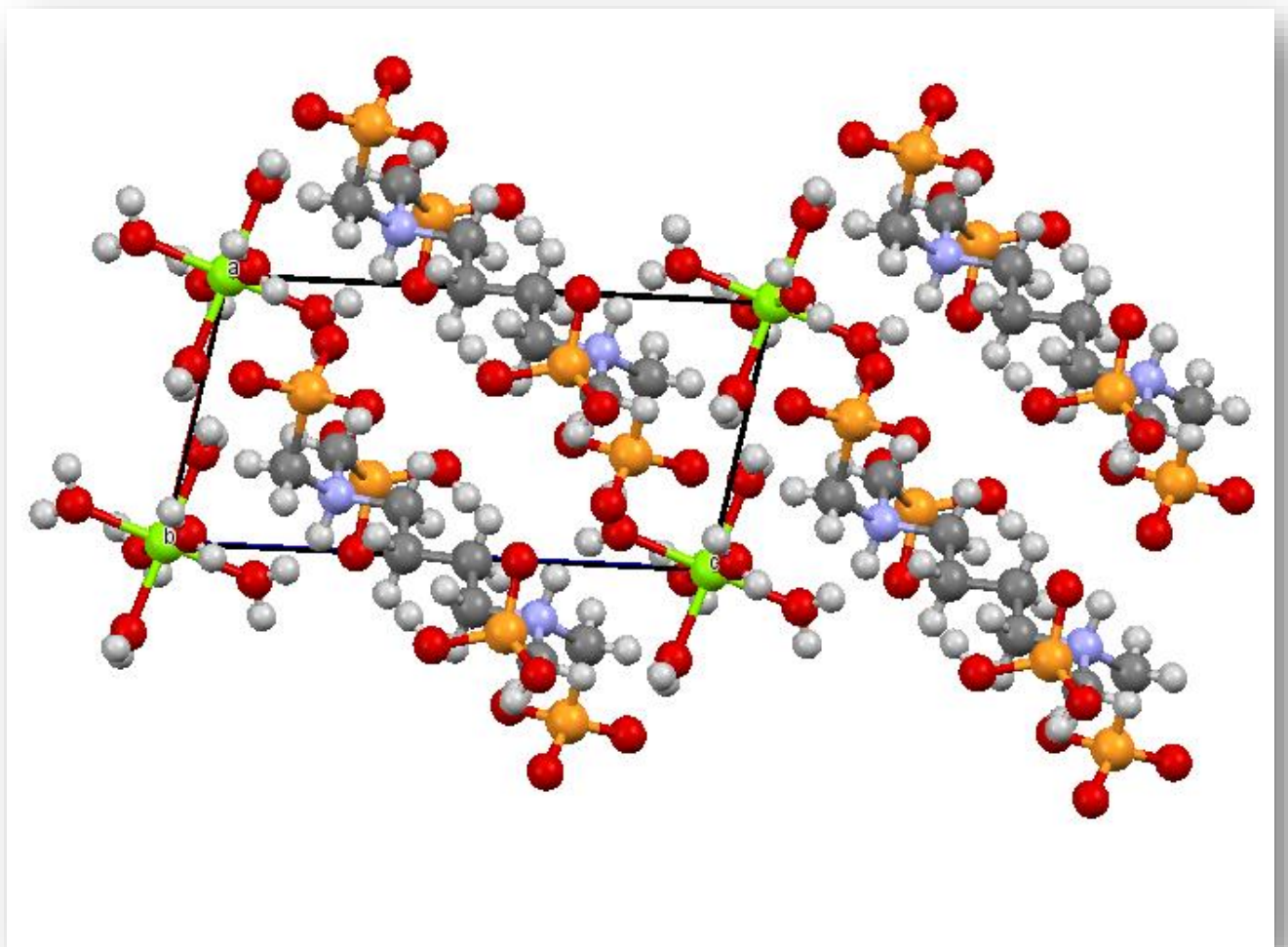
Το προϊόν κρυσταλλώνει σε ένα τρικλινικό σύστημα ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) και P -1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 5.89720(10) \text{ \AA}$, $b = 8.97050(10) \text{ \AA}$ και $c = 11.84860(10) \text{ \AA}$, οι γωνίες της είναι $\alpha = 73.5770(10) \text{ (deg)}$, $\beta = 76.20 \text{ (deg)}$, $\gamma = 75.53 \text{ (deg)}$, ο όγκος $V = 572.566 \text{ \AA}^3$ και $Z = 1$. Ο παράγοντας R είναι 2.72%. Το μεταλλοφωσφονικό έχει δομική μονάδα $\text{Mg}_6\text{H}_2\text{O}$ (TDTMP) με συνολικό φορτίου του TDTMP “-2”. Κάθε υποκαταστάτης έχει στο πλέγμα του ένα μέταλλο ενωμένο με 6 νερά. Η δομή είναι δύο διαστάσεων (2-D) layered.



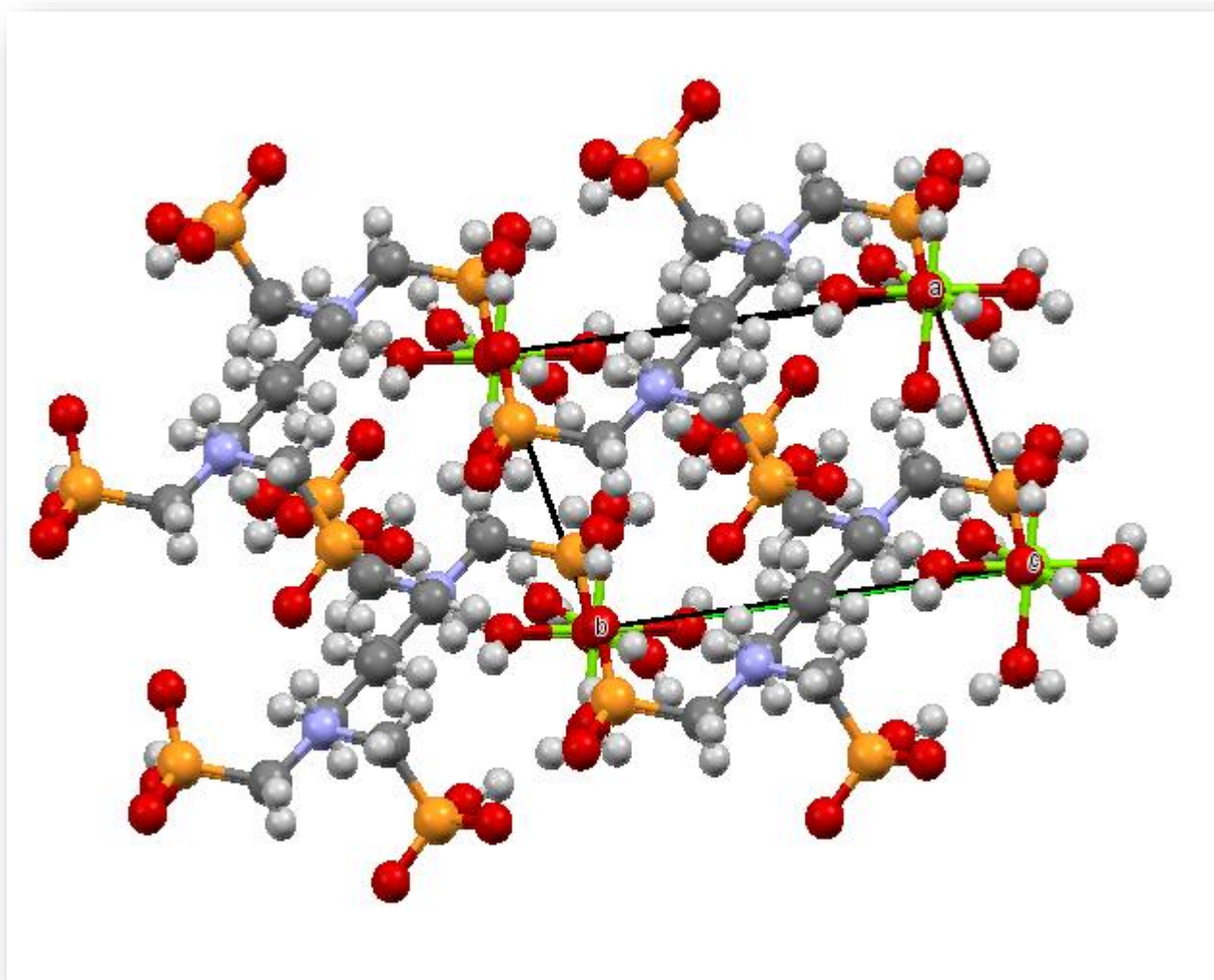
Το περιβάλλον συναρμογής του $\text{Mg}_6\text{H}_2\text{O}$ (TDTMP) (Mg πράσινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκριζο, O κόκκινο, H λευκό)



Το πολυμερές $Mg \cdot 6H_2O$ (TDTMP) στον άξονα a

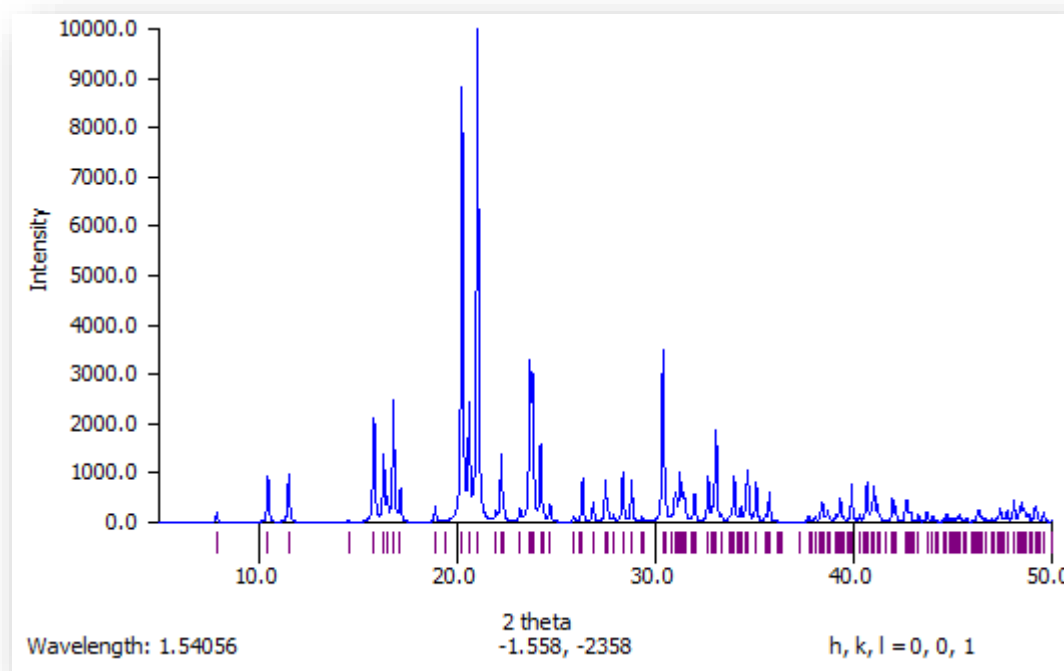


Το πολυμερές Mg.6H₂O (TDTMP) στον άξονα b



Το πολυμερές $Mg.6H_2O$ (TDTMP) στον άξονα c

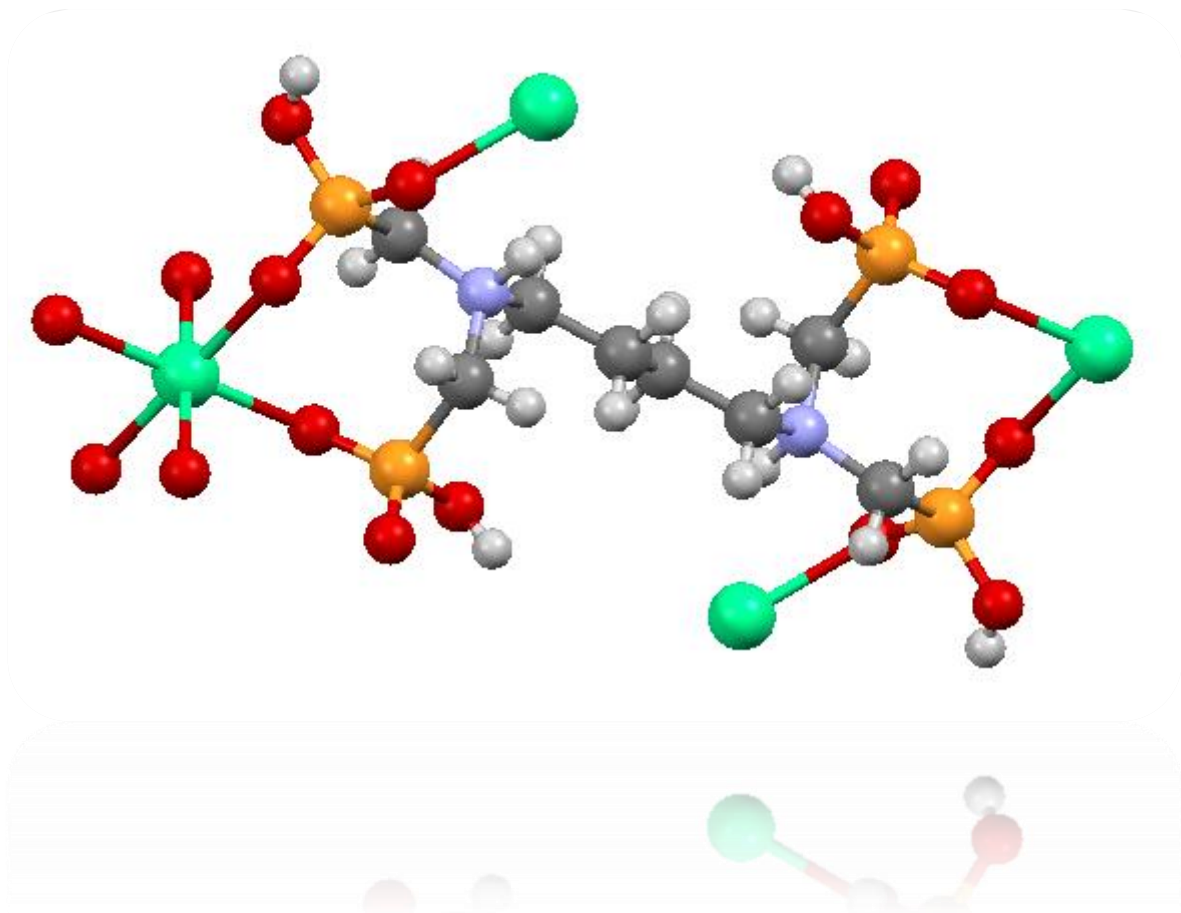
Το μεταλλικό ιόν του ασβεστίου έχει αριθμό συναρμογής 6 και ενώνεται με 6 άτομα οξυγόνου από μόρια νερού.



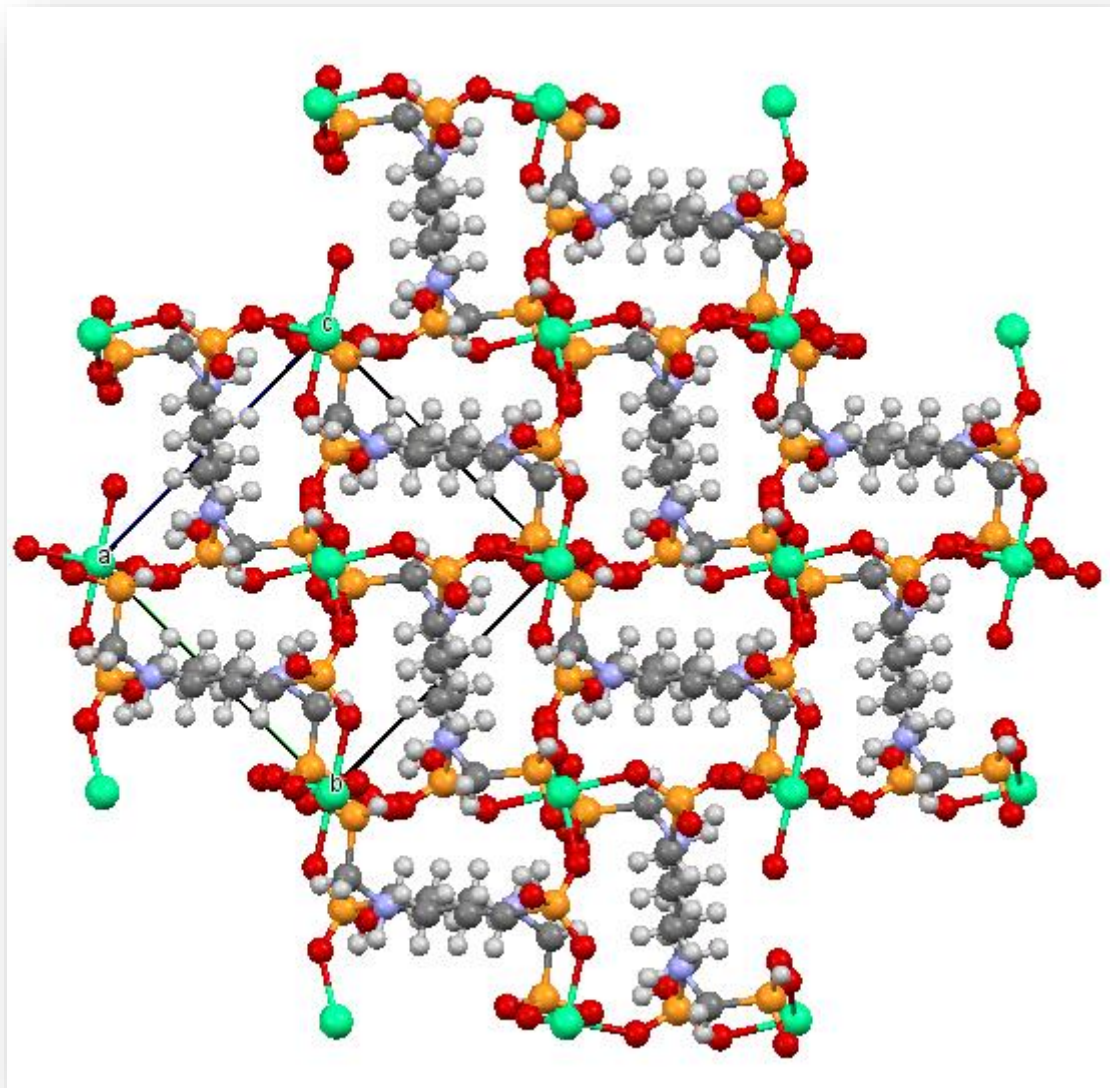
XRD powder pattern του κρυσταλλικού Mg.6H₂O (TDTMP)

▪ **Χαρακτηρισμός της ένωσης Ca(TDTMP):**

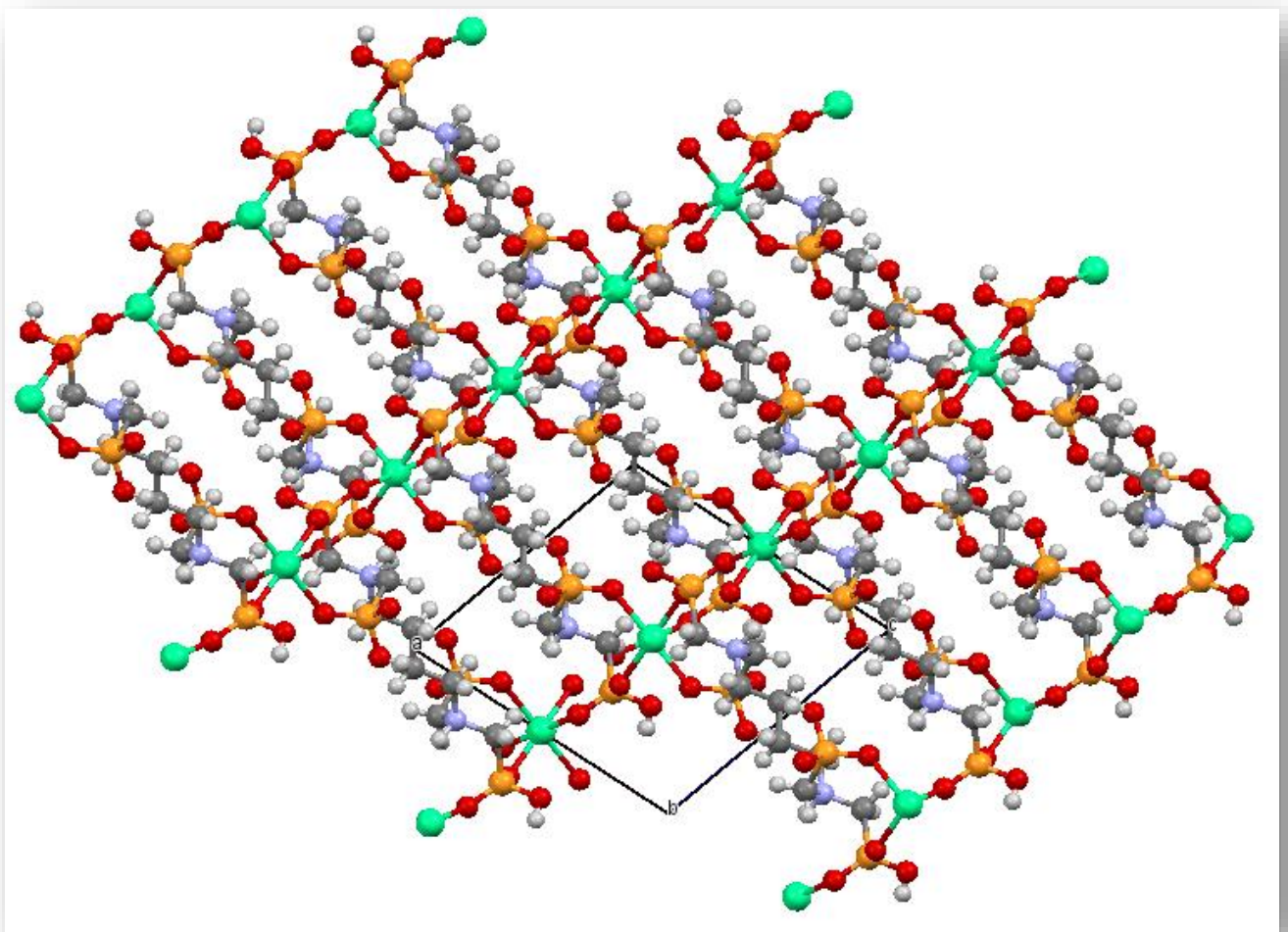
Το προϊόν κρυσταλλώνει σε ένα μονοκλινικό σύστημα ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma \neq \beta$, $\beta \neq 120^\circ$) και P 2₁/C ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 10.5180(13)$ Å, $b = 9.6488(10)$ Å και $c = 9.9378(13)$ Å, οι γωνίες της είναι $\alpha = 90$ (deg), $\beta = 107.289(7)$ (deg), $\gamma = 90$ (deg), ο όγκος $V = 962.98$ Å³ και $Z = 2$. Ο παράγοντας R είναι 3.33%. Το μεταλλοφωσφονικό έχει δομική μονάδα Ca(TDTMP) με συνολικό φορτίου του TMTMP “-2”. Κάθε υποκαταστάτης (TDTMP) είναι συναρμολογημένος με ένα δισθενές ιόν ασβεστίου. Έτσι επιτυγχάνεται ηλεκτρο-ουδετερότητα και το υλικό είναι ουδέτερο. Η δομή είναι δύο διαστάσεων (2-D) pillar.



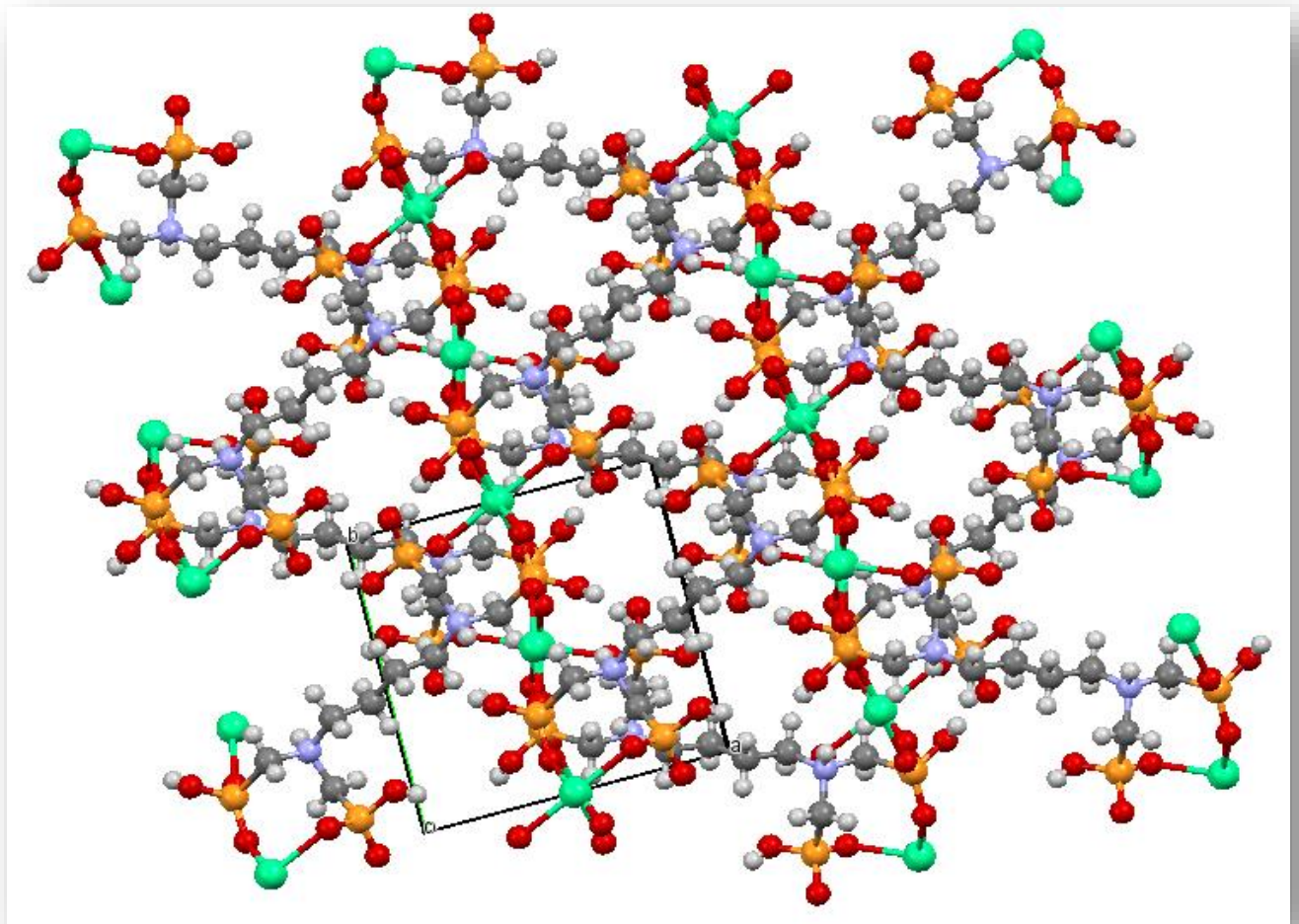
Το περιβάλλον συναρμογής του $\text{Ca}(\text{TDTMP})$ (Ca πράσινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκριζο, O κόκκινο, H λευκό)



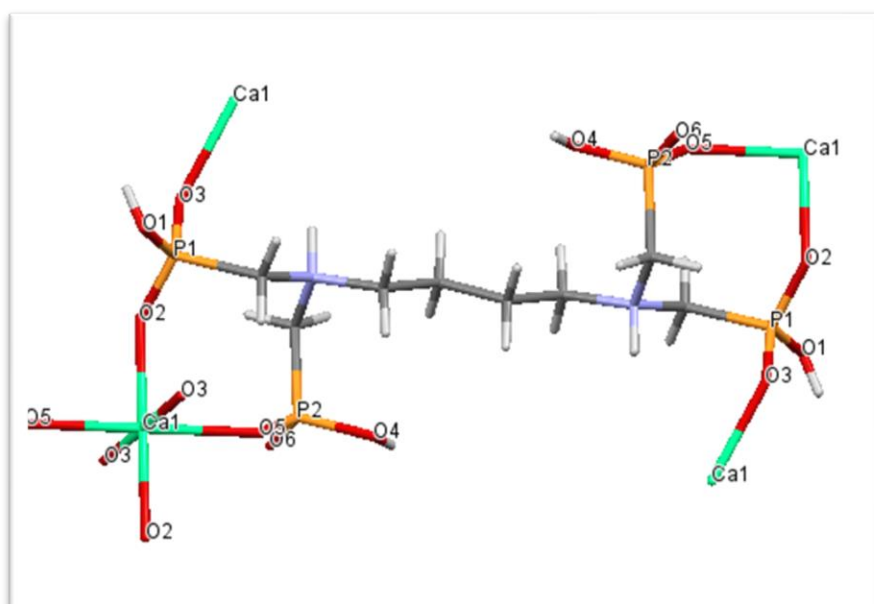
Το πολυμερές Ca(TDMP) στον άξονα a



Το πολυμερές Ca(TDTMP) στον άξονα b



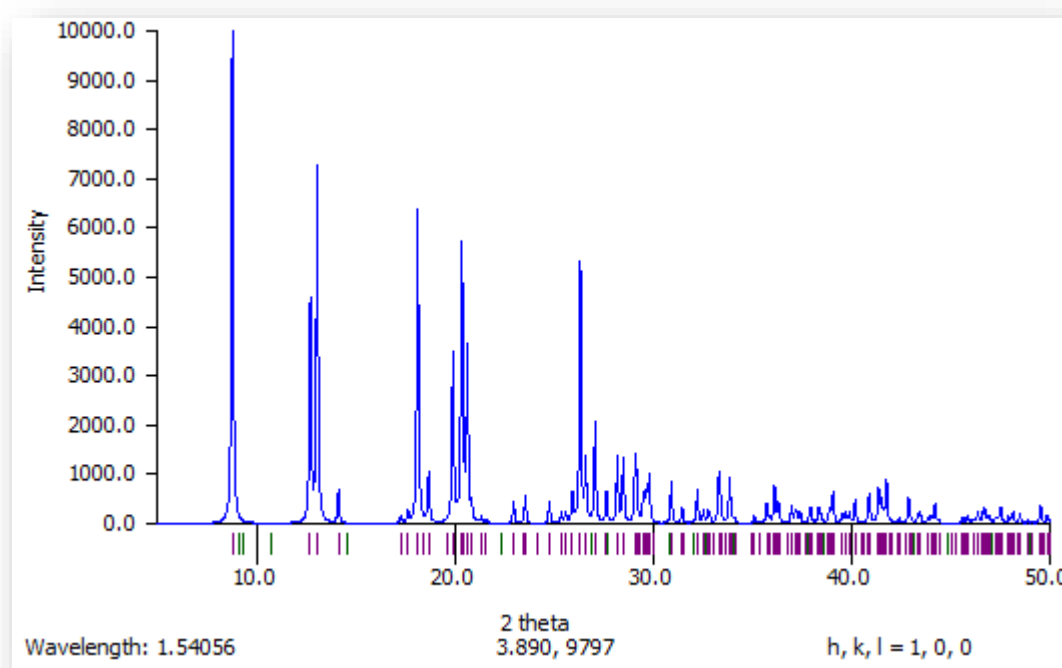
Το πολυμερές Ca(TDTMP) στον άξονα c



Περιβάλλον συναρμογής Ca

Το μεταλλικό ιόν του ασβεστίου έχει αριθμό συναρμογής 6 και ενώνεται με 6 άτομα οξυγόνου. Παρατηρούμε ότι, δύο οξυγόνα (O2, O5) ενώνονται με φωσφονικές ομάδες (P1,P2) ενός υποκαταστάτη, άλλα δύο οξυγόνα (O2, O5) ενώνονται με φωσφονικές ομάδες (P1, P2) ενός διαφορετικού υποκαταστάτη. Το άλλο οξυγόνο (O3) ενώνεται με ένα ακόμη διαφορετικό υποκαταστάτη και το έκτο οξυγόνο με έναν τέταρτο διαφορετικό υποκαταστάτη.

Οι αποστάσεις των δεσμών παρατίθενται σε πίνακα στο παράρτημα.

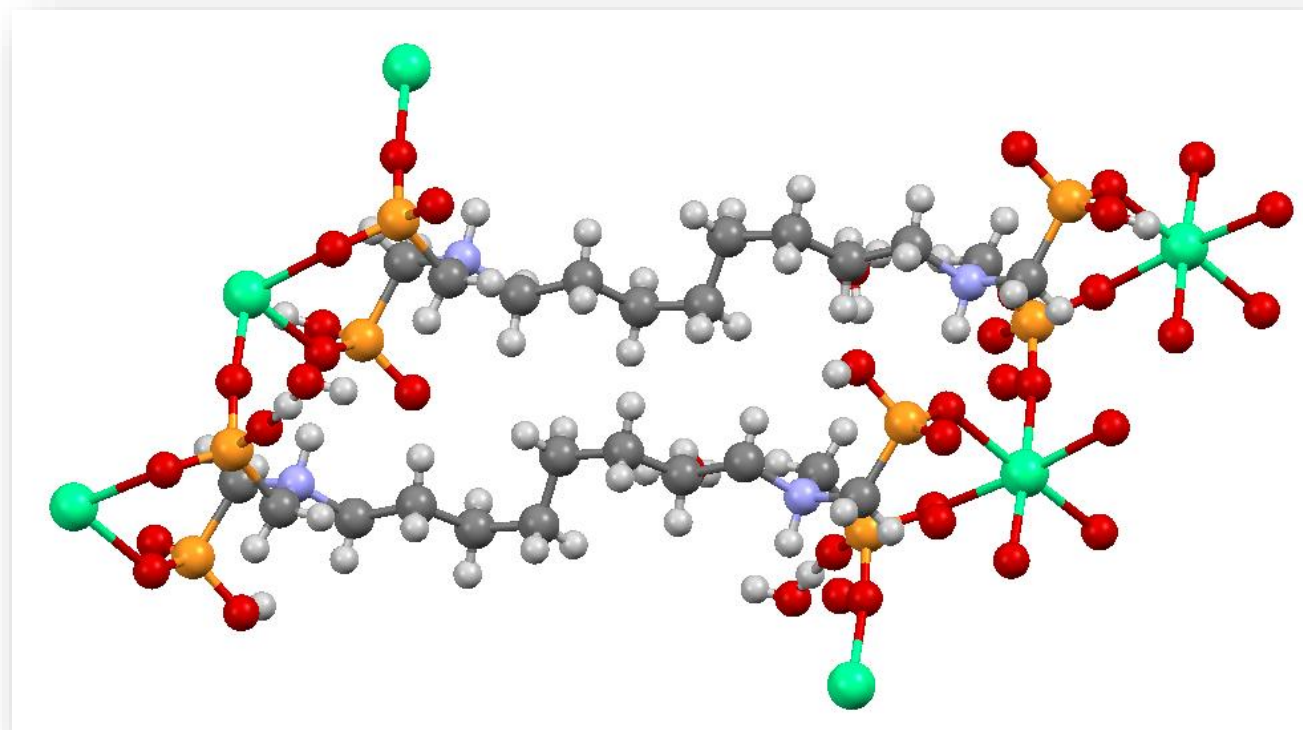


XRD powder pattern του κρυσταλλικού Ca(TDTMP)

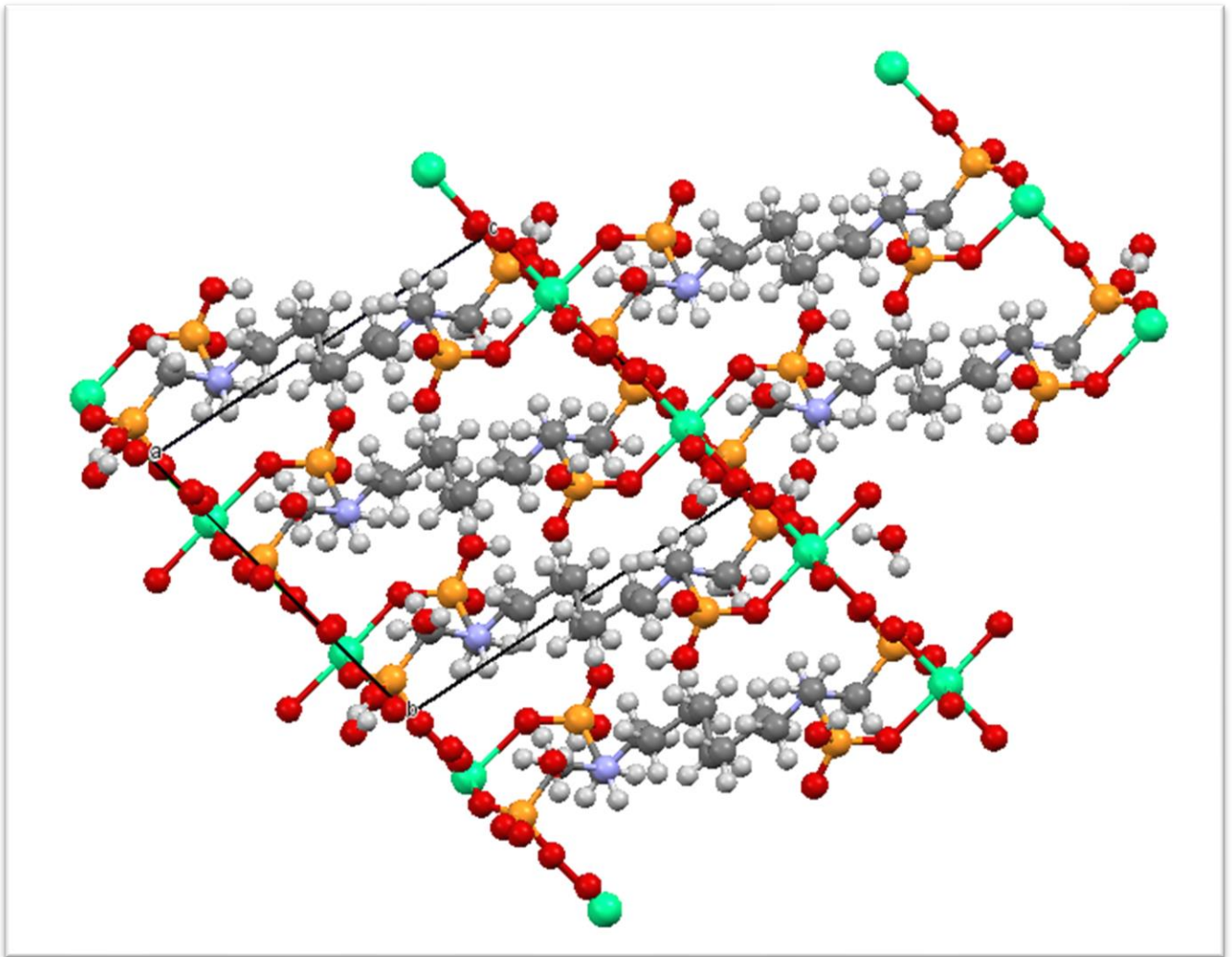
▪ Χαρακτηρισμός της ένωσης $\text{Ca}_2\text{OCTMP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Το προϊόν κρυσταλλώνει σε ένα τρικλινικό σύστημα ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) και P -1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 9.9800(3) \text{ \AA}$, $b = 11.4840(4) \text{ \AA}$ και $c = 11.8409(4) \text{ \AA}$, οι γωνίες της είναι $\alpha = 76.3300(19) \text{ (deg)}$, $\beta = 82.151(2) \text{ (deg)}$, $\gamma = 65.9630(16) \text{ (deg)}$, ο όγκος $V = 1203.05 \text{ \AA}^3$ και $Z = 2$. Ο παράγοντας R είναι 4.88 %. Το μεταλλοφωσφονικό έχει δομική μονάδα $\text{Ca}_2\text{C}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με συνολικό φορτίου του OCTMP “-2”. Κάθε υποκαταστάτης (C8) είναι συναρμοσμένος με ένα δισθενή ιόν ασβεστίου. Έτσι

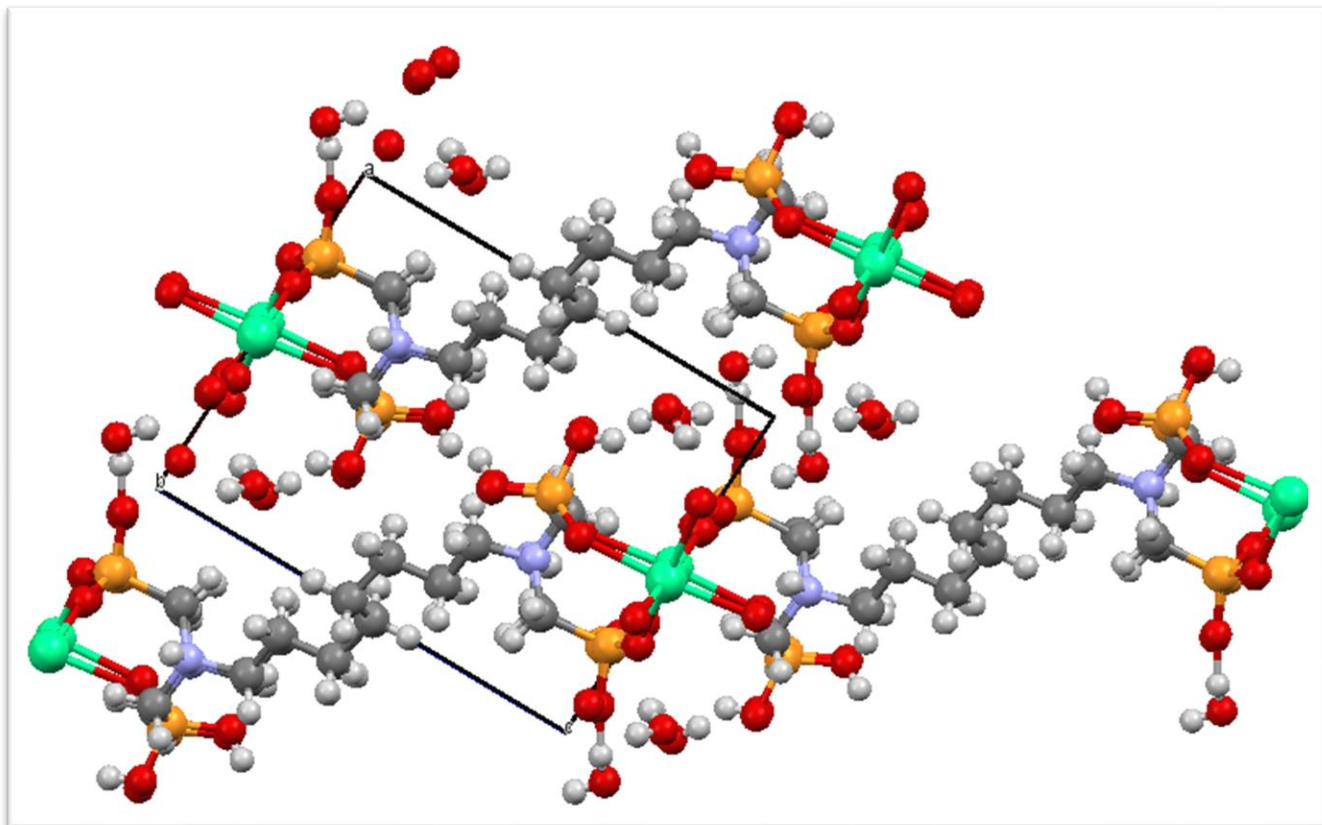
επιτυγχάνεται ηλεκτρο-ουδετερότητα και το υλικό είναι ουδέτερο. Η δομή είναι δύο διαστάσεων (2-D) layered.



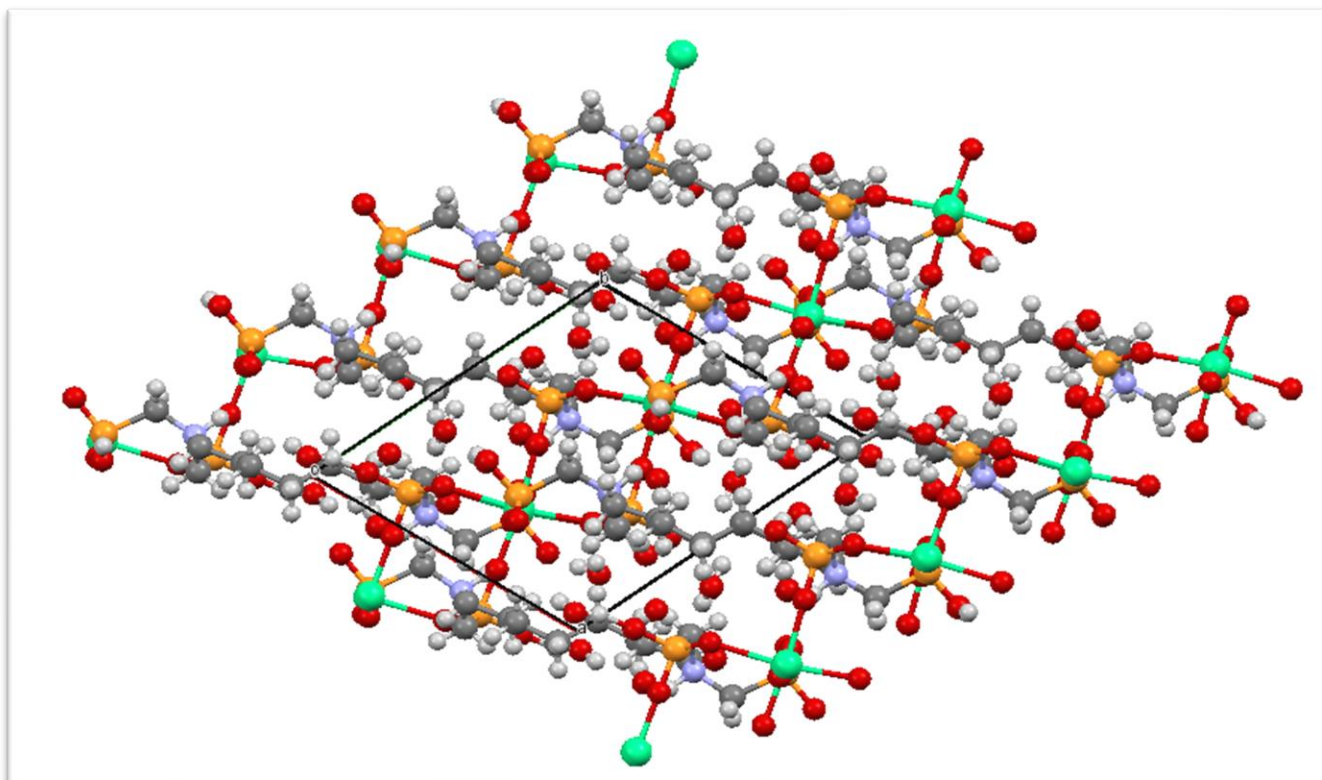
Το περιβάλλον συναρμογής του $\text{Ca}_2 \text{OCTMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ca πράσινο, P πορτοκαλί, N μπλε, C γκρίζο, O κόκκινο, H λευκό)



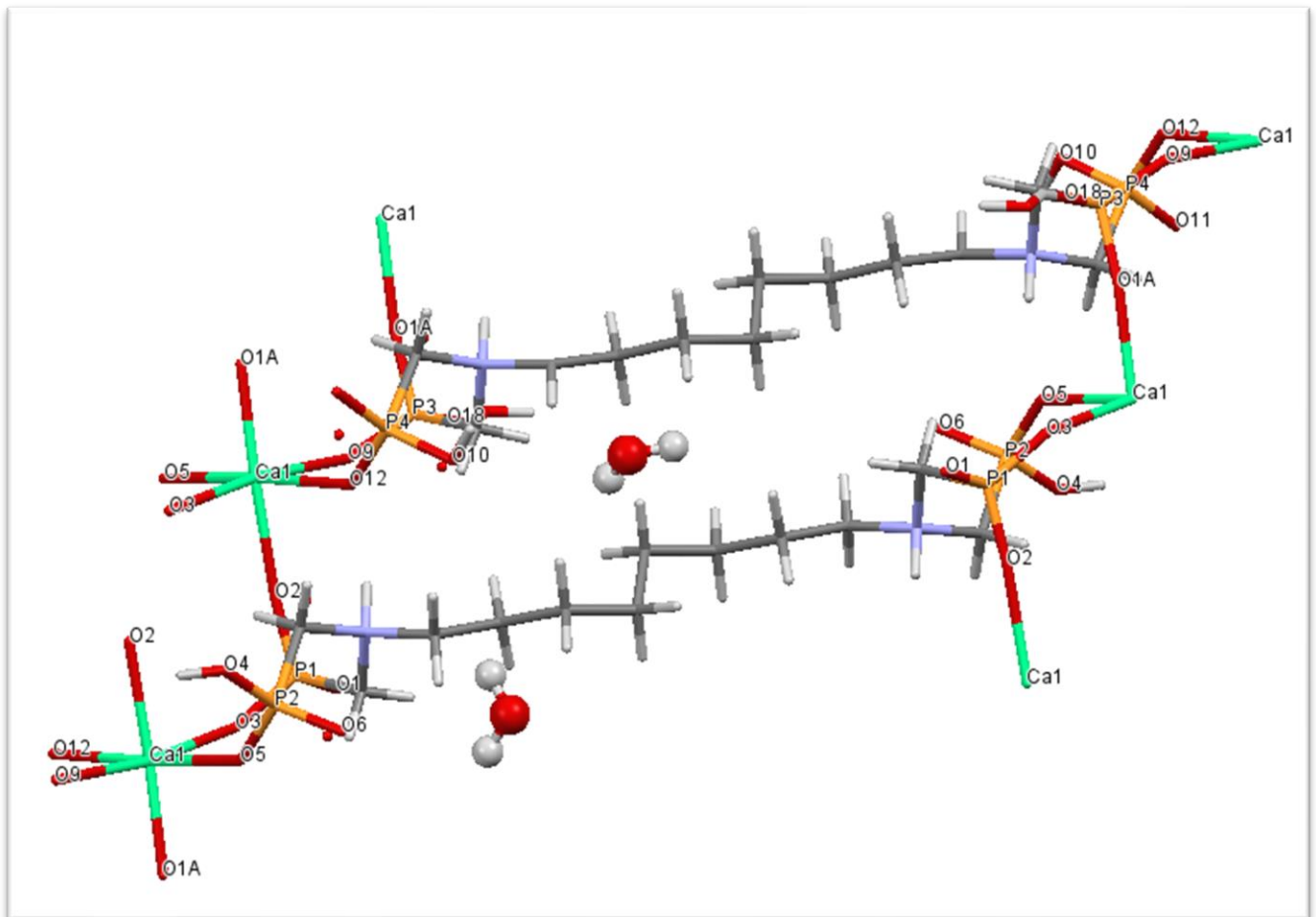
Το πολυμερές Ca₂ OCTMP.2H₂O στον άξονα a



Το πολυμερές Ca₂ OCTMP.2H₂O στον άξονα b

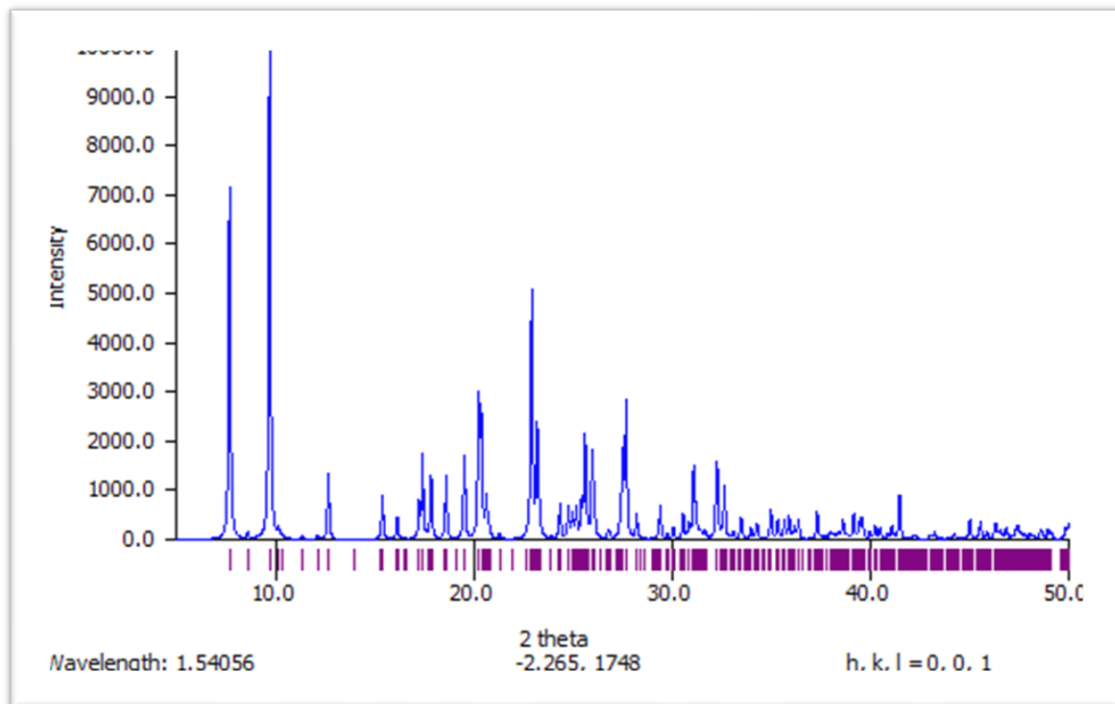


Το πολυμερές Ca₂ OCTMP.2H₂O στον άξονα c



Περιβάλλον συναρμογής Ca

Το μεταλλικό ιόν του ασβεστίου έχει αριθμό συναρμογής 6 και ενώνεται με 6 άτομα οξυγόνου. Παρατηρούμε ότι, δύο οξυγόνα (O3, O5) ενώνονται με φωσφονικές ομάδες (P1,P2) ενός υποκαταστάτη, άλλα δύο οξυγόνα (O9, O12) ενώνονται με φωσφονικές ομάδες (P3, P4) ενός διαφορετικού υποκαταστάτη. Το άλλο οξυγόνο (O2) ενώνεται με ένα ακόμη διαφορετικό υποκαταστάτη και το έκτο οξυγόνο με έναν τέταρτο διαφορετικό υποκαταστάτη.



XRD powder pattern του κρυσταλλικού Ca_2 OCTMP.2H₂O

3.3 Παρεμπόδιση Διάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε στο πρωτόκολλο παρεμπόδισης Διάβρωσης (2.3) οι τιμές του pH όπου έγιναν τα πειράματα διάβρωσης είναι pH=2, pH=3, pH=4. Η συγκεντρώσεις είναι της τάξης του C=1mM, C=0,1mM, C=0,01mM. Το περιβάλλον ήταν σε δωμάτιο με περιορισμένο οξυγόνο, οι θερμοκρασίες της τάξης των 22-24C. Επιπλέον, τα κουπόνια χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν Alloy C1010 είχαν $d=7,87 \text{ g/cm}^3$. Το απιονισμένο νερό ήταν σε όγκο $V_{DI}=135\text{mL}$. Ακολουθούν πίνακες και διαγράμματα.

3.3.1 TDTMP – Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης

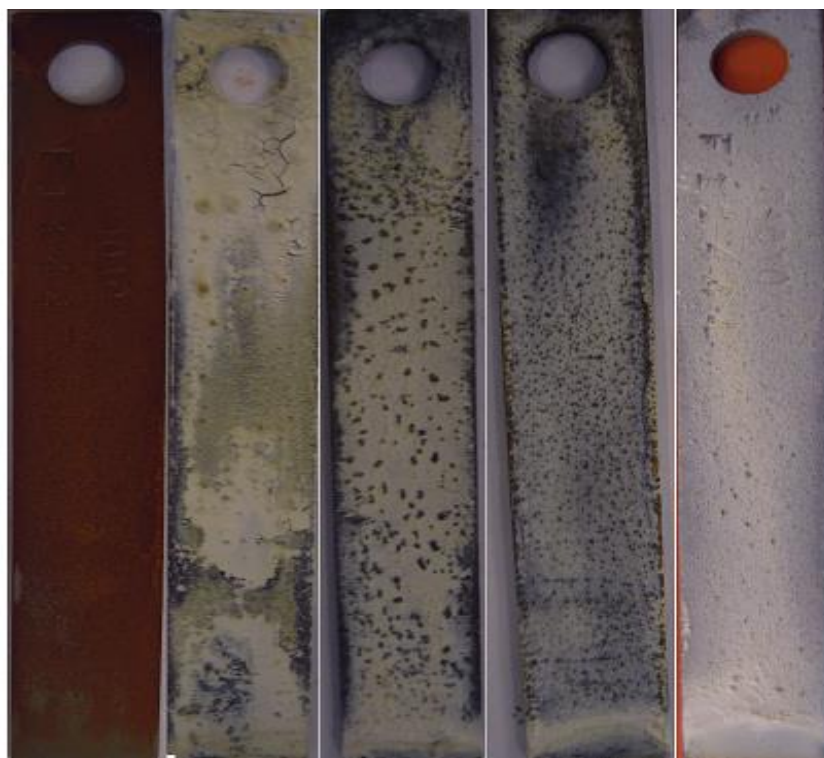
- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι C=1mM.

C=1mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπό διση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	202	Διάλυση Fe	53	47%	40	52,9%
MgCl ₂	159	Διάλυση Fe	47	53%	40	52,9%
Barium	142	8,4%	52	48%	41	51,8%
Strodium	147	5,2%	44	56%	36	57,6%
Zn	136	12,3%	34	66%	56	34,1%



pH=3 Control, TDTMP + (Ba²⁺+Zn²⁺+Sr²⁺+Ca²⁺)

C=1mM, pH=3



pH=4 Control, TDTMP + (Ba²⁺+Mg²⁺+Sr²⁺+Ca²⁺)

C=1mM, pH=4

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι $C=0,1\text{mM}$.

$C=0,1\text{mM}$	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπό διση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	33	78,7%	58	42%	245	Διάλυση Fe
MgCl ₂	156	Διάλυση Fe	35	65%	58	31,8%
Barium	140	9,7%	51	49%	84	1,2%
Strodium	176	Διάλυση Fe	29	71%	46	45,9%%
Zn	192	Διάλυση Fe	29	71%	30	64,7%

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι $C=0,01\text{mM}$.

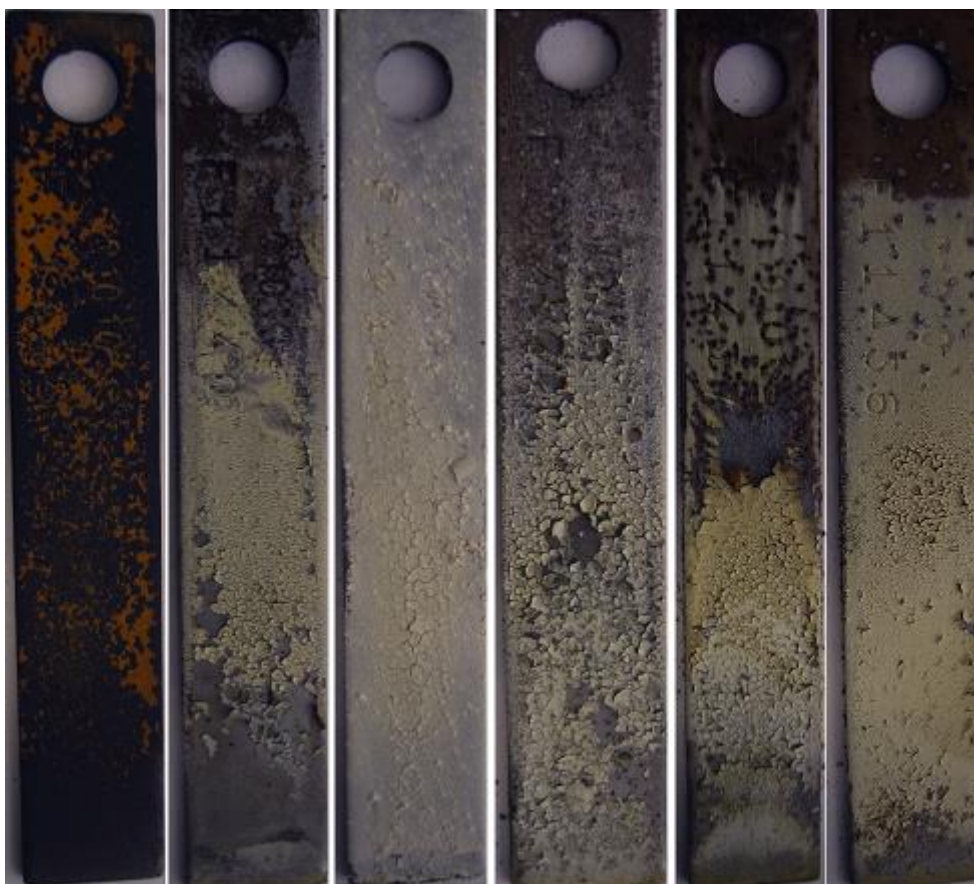
$C=0,01\text{mM}$	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}\text{mm}/\text{έτος}$	Παρεμπό διση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	178	Διάλυση Fe	75	25%	86	Διάλυση Fe
MgCl ₂	164	Διάλυση Fe	81	19%	78	8,2%

Barium	167	Διάλυση Fe	78	22%	78	8,2%
Strontium	173	Διάλυση Fe	79	21%	70	17,6%
Zn	148	4,5%	81	19%	83	2,4%

3.3.2 ODTMP– Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι C=1Mm.

C=1mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπό διση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	172	Διάλυση Fe	69	31%	62	27,1%
MgCl ₂	154	0,6%	67	33%	70	17,6%
Barium	147	5,2%	72	28%	67	21,2%
Strontium	157	Διάλυση Fe	70	30%	70	17,6%
Zn	154	0,6%	67	33%	70	17,6%



pH=3 Control, ODTMP + ($Mg^{2+}+Zn^{2+}+Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}$)

C=1mM, pH=3

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι C=0,1Mm.

C=0,1mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	136	12,3%	69	31%	77	9,4%
MgCl ₂	119	23,2%	63	37%	64	24,7%
Barium	141	9%	72	28%	66	22,4%

Strodium	135	12,9%	70	30%	75	11,8%
Zn	119	23,2%	63	37%	64	24,7%

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι $C=0,01Mm$.

C=0,01m M	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπ όδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπό διση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	167	Διάλυση Fe	87	13%	80	5,9%
MgCl ₂	153	1,3%	89	11%	61	28,2%
Barium	185	Διάλυση Fe	93	7%	90	Διάλυση Fe
Strodium	155	-	87	13%	77	9,4%
Zn	153	1,3%	89	11%	61	28,2%

3.3.3 DDTMP– Πίνακες Αποτελεσμάτων Διάβρωσης

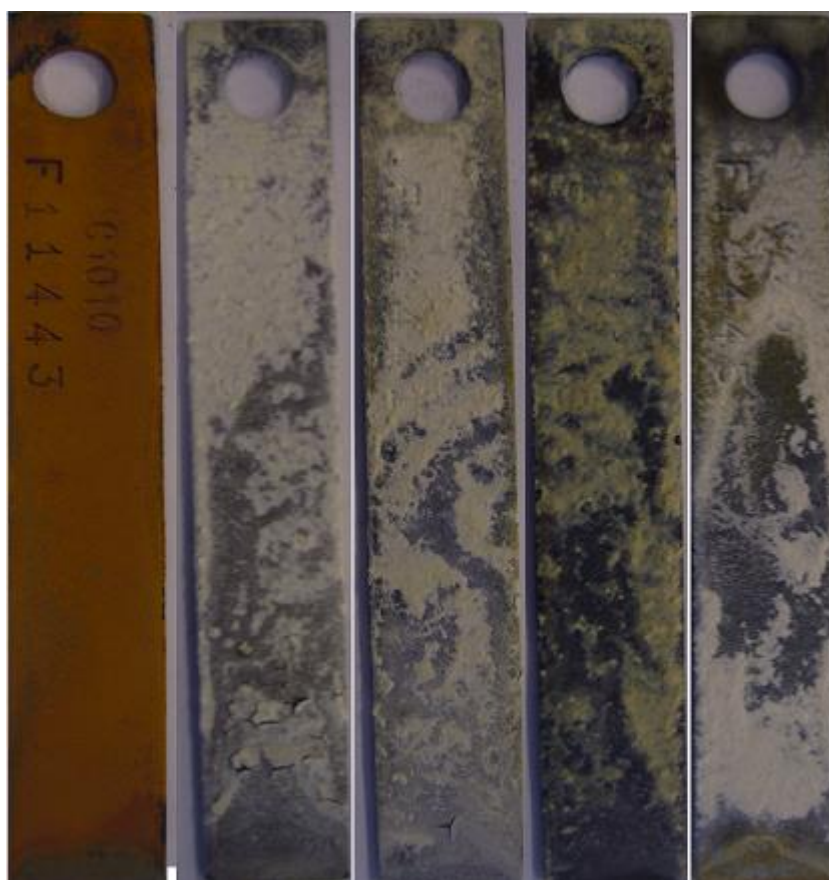
- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι C=1mM.

C=1mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	141	9,0%	55	45%	38	55,3%
MgCl ₂	151	2,6%	47	53%	45	47,1%
Barium	138	11%	64	36%	63	25,9%
Strodium	130	16,1%	53	47%	49	42,4%
Zn	145	6,5%	40	60%	49	42,4%

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι C=0,1Mm.

C=0,1 mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}$ mm/έτος	Παρεμπόδιση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	176	Διάλυση Fe	58	42%	98	Διάλυση Fe

MgCl ₂	173	Διάλυση Fe	65	35%	94	Διάλυση Fe
Barium	178	Διάλυση Fe	293	Διάλυση Fe	99	2% Διάλυση Fe
Strontium	147	22,6%	67	23%	68	20%
Zn	173	Διάλυση Fe	40	60%	85	0%



pH=3 Control, DDTMP + (Ca²⁺+ Sr²⁺+Ba²⁺+Zn²⁺)

C=1mM, pH=3

- Η συγκέντρωση στο παρακάτω πίνακα είναι $C=0,01Mm$.

C=0,01mM	pH=2		pH=3		pH=4	
	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπόδιση %	Ρυθμός Διάβρωσης $\times 10^{-3}mm/έτος$	Παρεμπόδιση %
Control	155	-	100	-	85	-
CaCl ₂	135	12,9%	69	31%	89	Διάλυση Fe
MgCl ₂	145	6,5%	99	Διάλυση Fe	69	18,8%
Barium	148	4,5%	93	Διάλυση Fe	84	1,2%
Strodium	145	6,5%	91	Διάλυση Fe	79	7,1%
Zn	147	5,2%	67	33%	68	20%

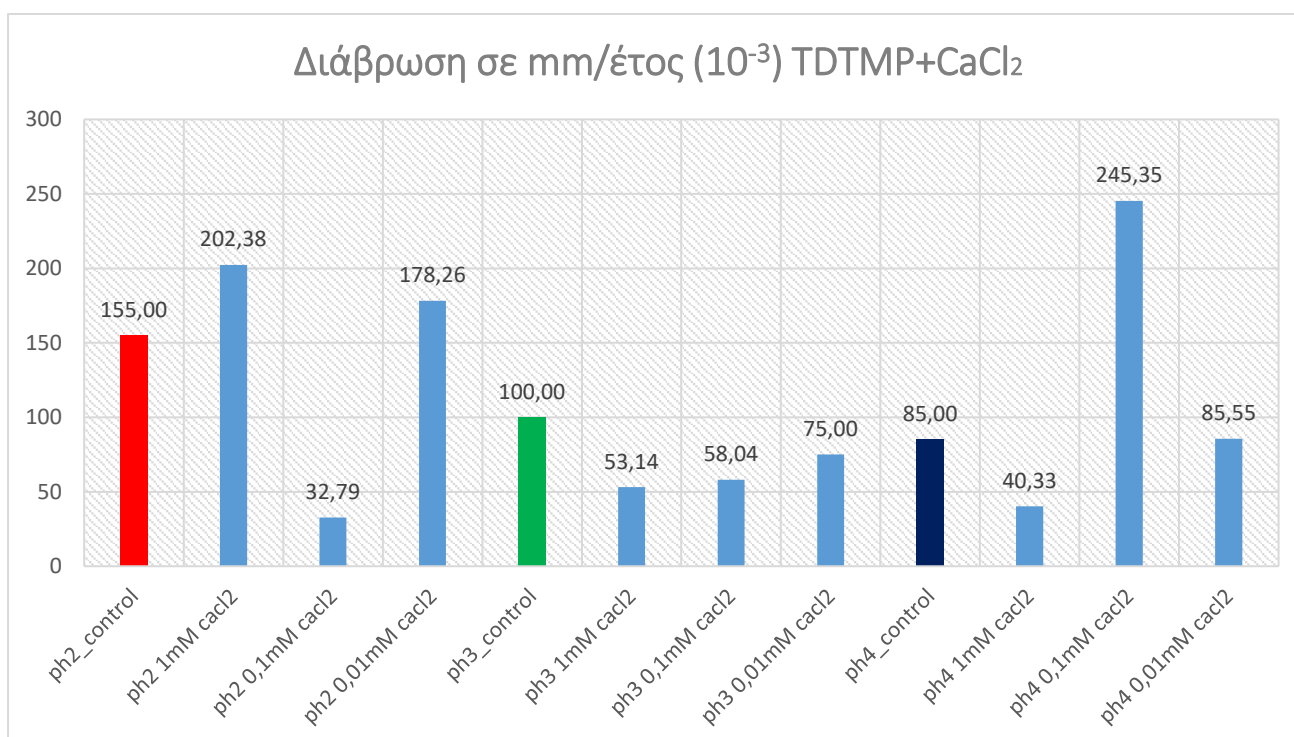
Για τα παραπάνω αποτελέσματα υπήρχε αποκλειστικά και μόνο ο φωσφωνικός υποκαταστάτης μαζί με παρουσία μετάλλου. Παρατηρούμε ότι σε αρκετές περιπτώσεις για το φωσφωνικό TDTMP, σε συγκέντρωση $C=1mM$, το σύστημα δεν ανταποκρίνεται όπως θέλουμε στο pH=2 . Στα pH=3, pH=4 βλέπουμε κάποιες διαφορές, και αρκετές φορές η παρεμπόδιση διάβρωσης είναι στο 40-50%.

3.3.4 –TDTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.

Παρακάτω βρίσκεται σχηματική απεικόνιση για την αναστολή διάβρωσης. Η μονάδα μέτρησης είναι χιλιοστά ανα έτος (mm/έτος), πολλαπλασιασμένα με (10^{-3}).

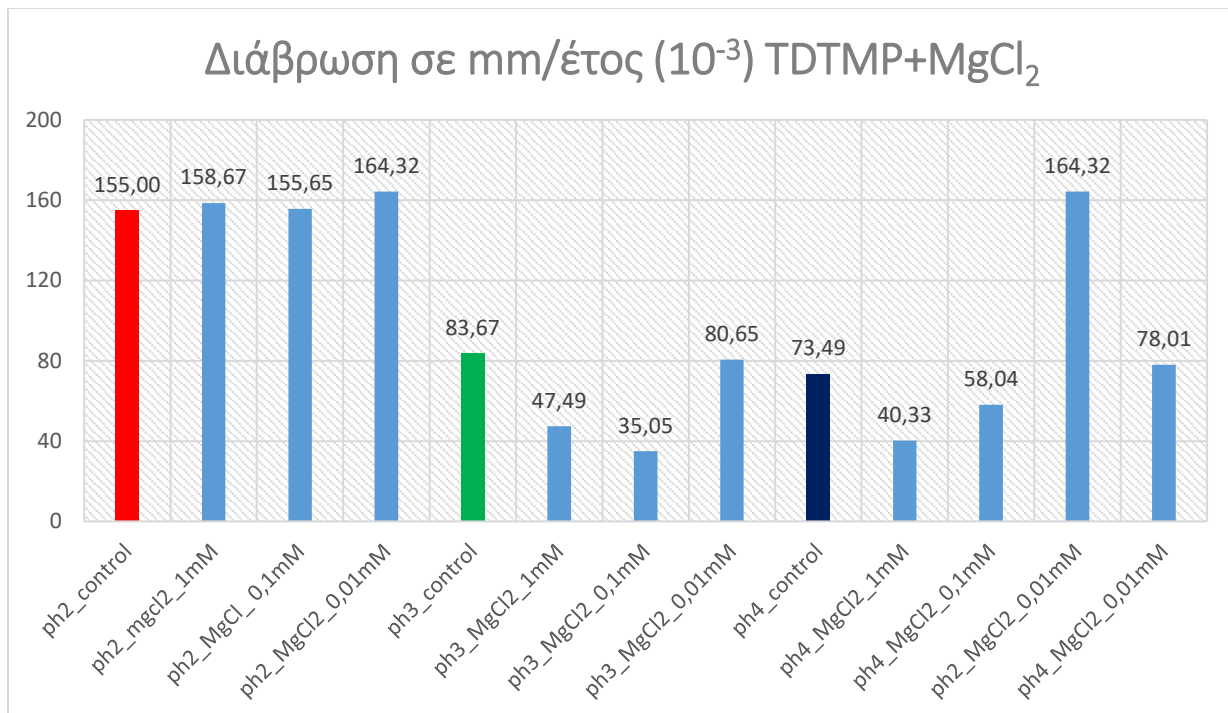
Σημείωση: Με χρώματα κόκκινο, πράσινο, μπλε απεικονίζονται τα pH control.

- TDTMP με παρουσία CaCl_2 .



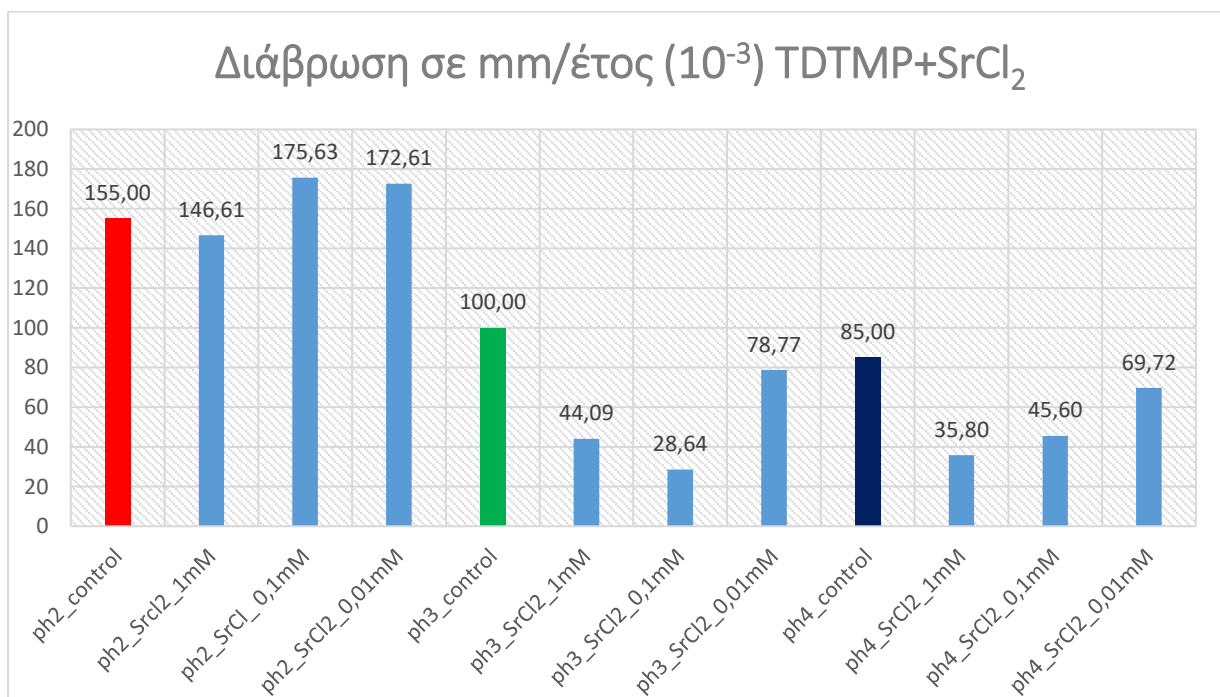
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως υπάρχει παρεμπόδιση διάβρωσης στη περιοχή του $\text{pH}=3$, ενώ το CaCl_2 , έχει ιδιαίτερα καλή συμπεριφορά σε όλο το φάσμα των pH και συγκεντώσεων.

- TDTMP με παρουσία MgCl₂.



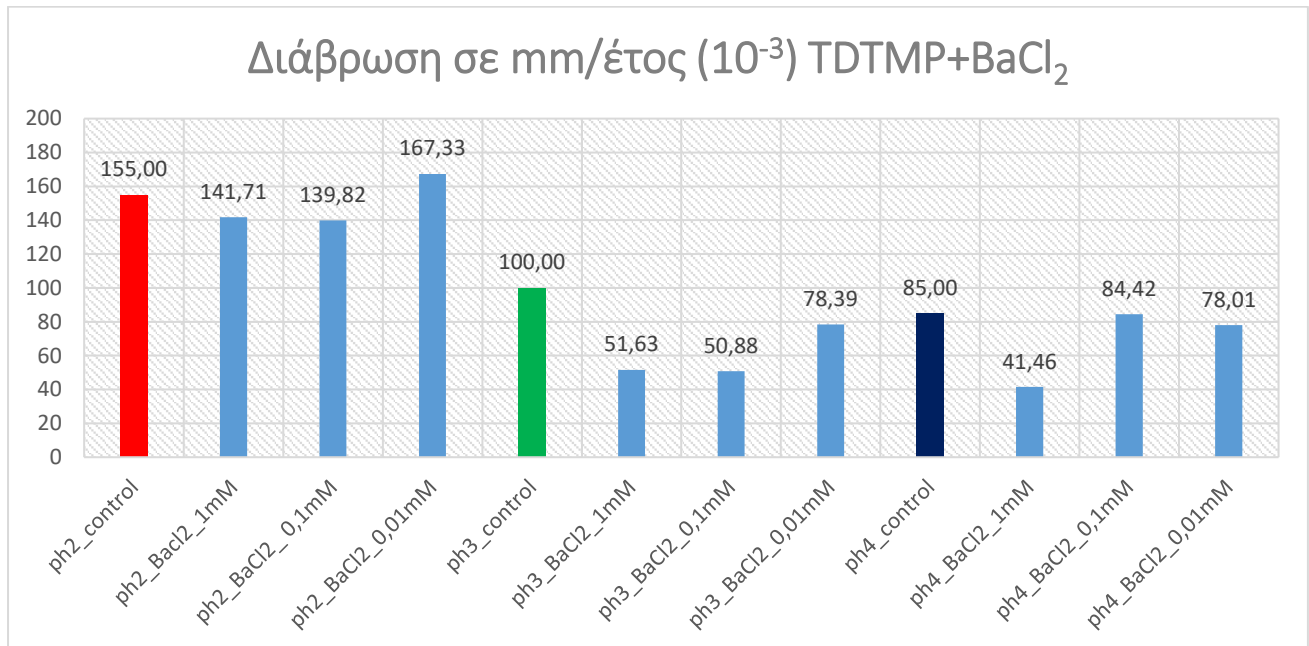
Παρατηρούμε στο pH=2, διάλυση Fe, ενώ το σύστημα μας σε pH=3 έχει εμφανώς καλύτερη συμπεριφορά.

- TDTMP με παρουσία SrCl₂.



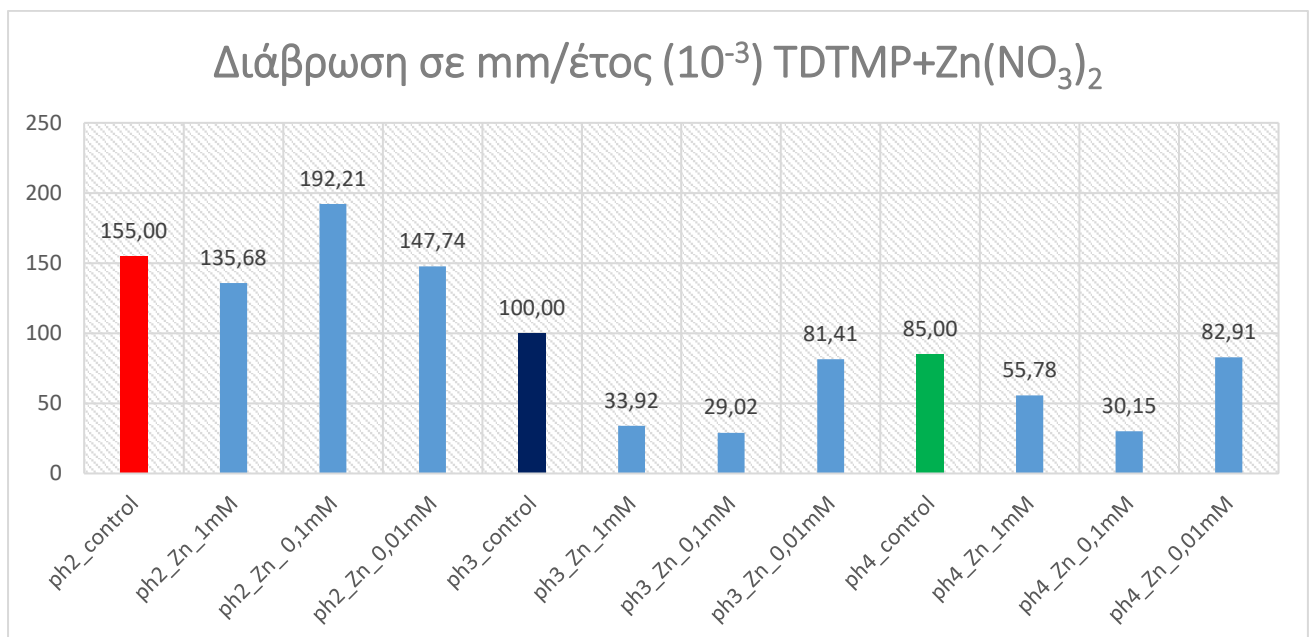
Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε πως στις περιοχές του pH=3, pH=4 υπάρχει αποτελεσματική παρεμπόδιση διάβρωσης σε σχέση με το pH control.

- TDTMP με παρουσία BaCl₂.



Στο διάγραμμα από τα πειραματικά δεδομένα του συστήματος TDTMP+BaCl₂, παρατηρούμε ότι στις συνθήκες C=1mM, pH=3, pH=4, υπάρχει η μεγαλύτερη αναστολή διάβρωσης ανά mm/έτος.

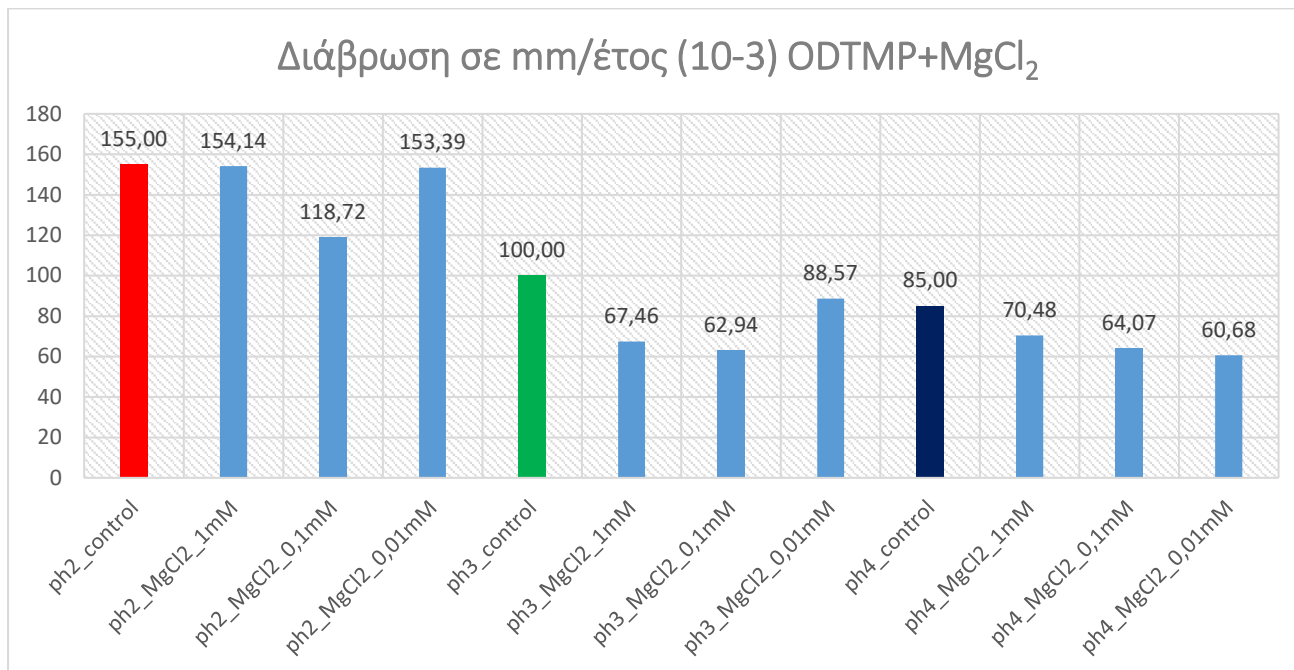
- TDTMP με παρουσία Zn(NO₃)₂.



Σε pH=3 ο ψευδάργυρος έχει αξιοσημείωτη παρεμπόδιση στη διάβρωση κοντά στο 70%.

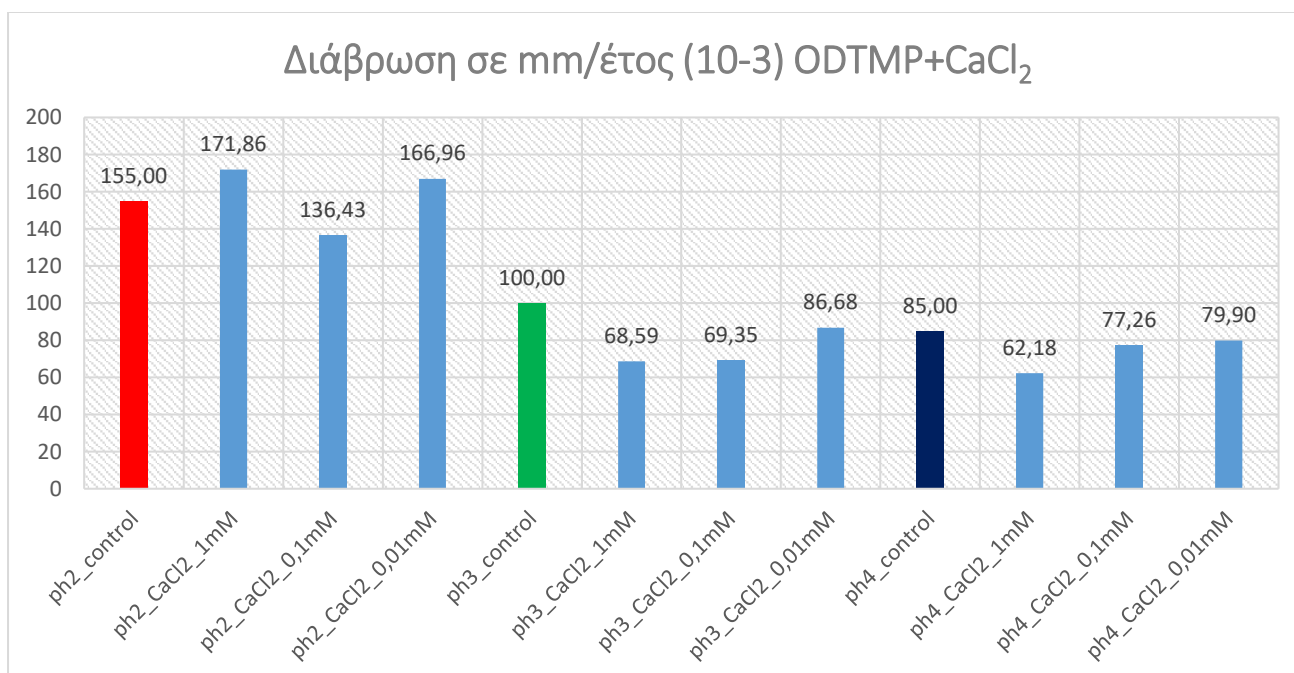
3.3.5 –ODTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.

- ODTMP με παρουσία MgCl₂.



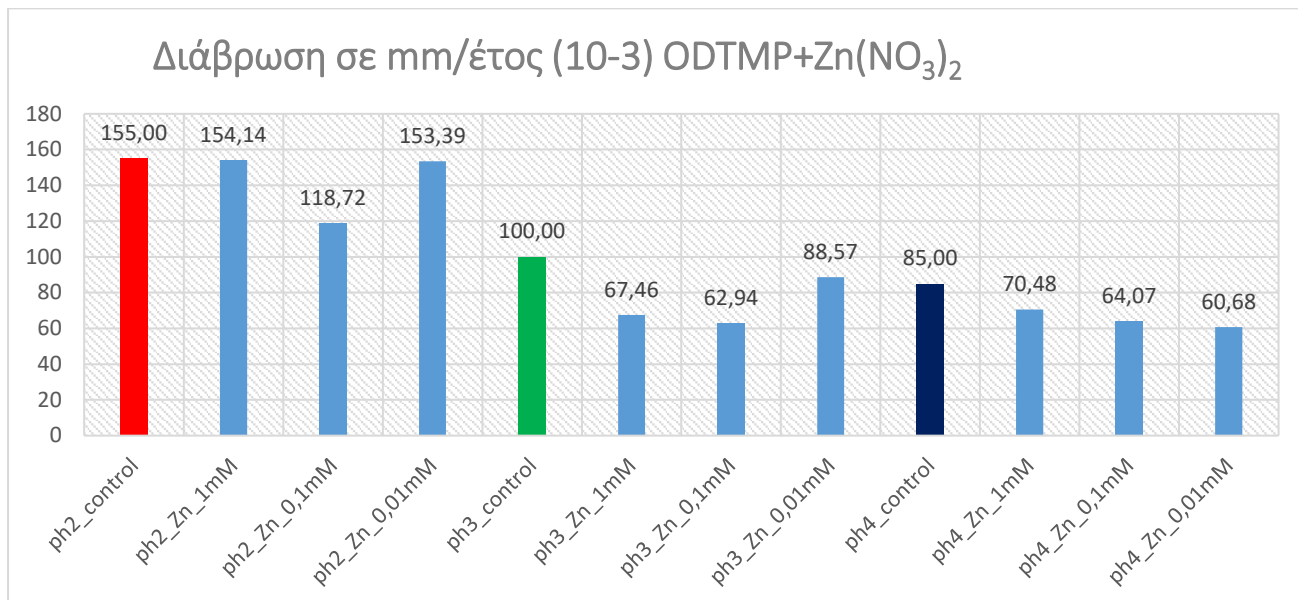
Στο σύστημα παραπάνω, με παρουσία MgCl₂ παρατηρούμε πώς η συγκέντρωση C=0,1mM έχει συνολικά την μεγαλύτερη απόδοση όσο αφορά την παρεμπόδιση διάβρωσης.

- ODTMP με παρουσία CaCl₂.



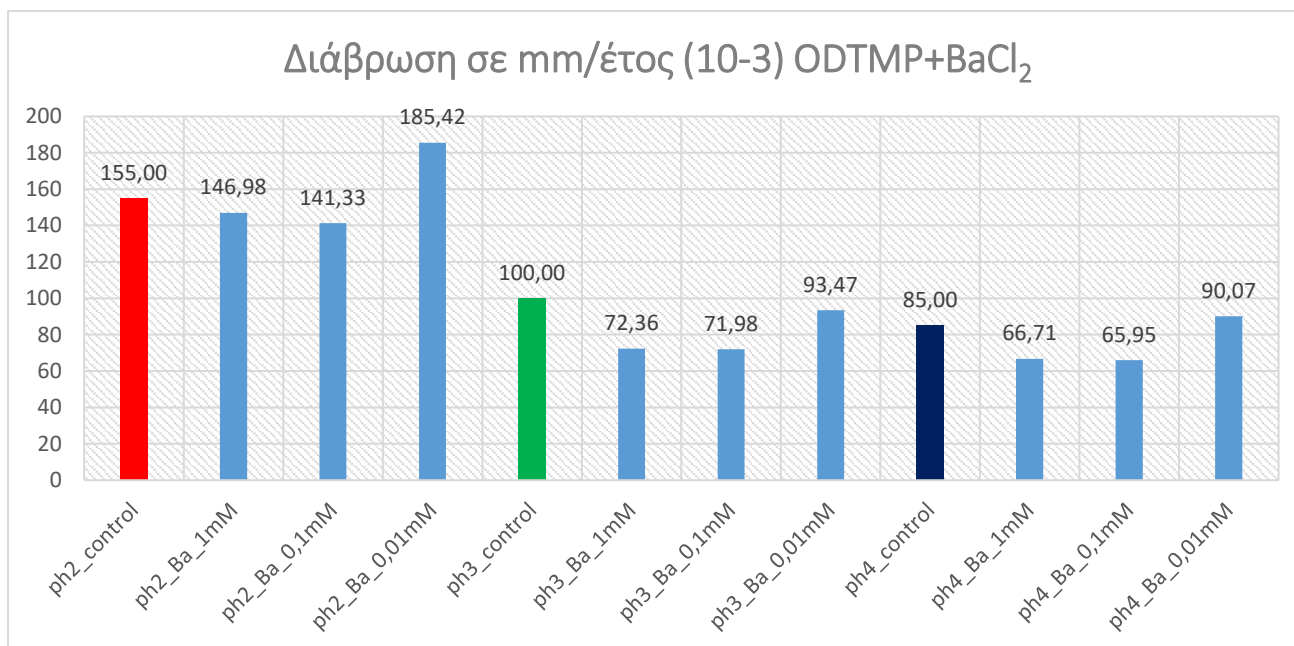
Παρατηρούμε πως στη συγκέντρωση C=1mM, στο pH=2, σημειώνεται διάλυση σιδήρου (Fe), ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις (C=0,1mM, C=0,01mM) έχει την καλύτερη απόδοση όσο αφορά την παρεμπόδιση της διάβρωσης.

- ODTMP με παρουσία Zn(NO₃)₂.



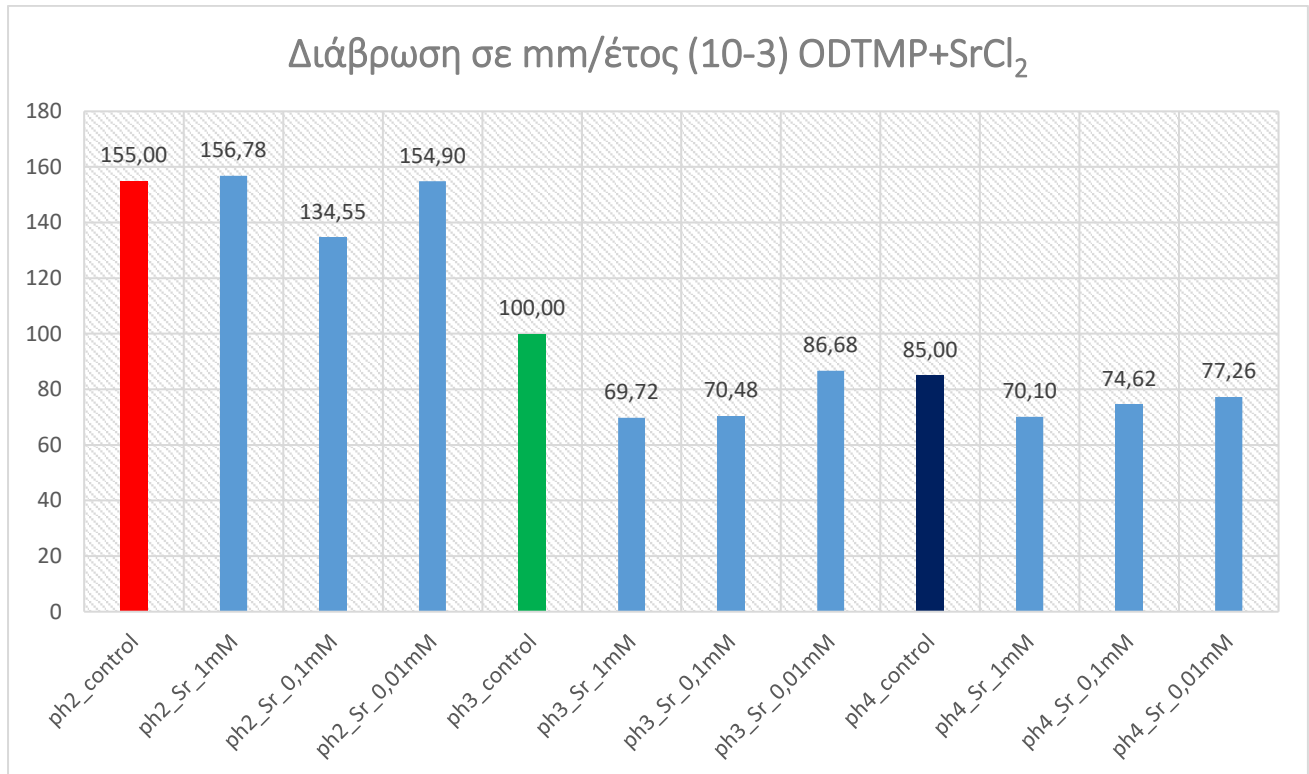
Στα πειραματικά δεδομένα, γίνεται η παρατήρηση πως ο ψευδάργυρος σε μικρότερες συγκεντρώσεις (C=0,1mM), ωθεί το σύστημα σε μικρότερη διάλυση Fe.

- ODTMP με παρουσία BaCl₂.



Στο pH=2 παρατηρούμε μεγάλες τιμές διάβρωσης αν παρατηρήσουμε το control. Κάτι που όμως δε συμβαίνει στα μεγαλύτερα pH.

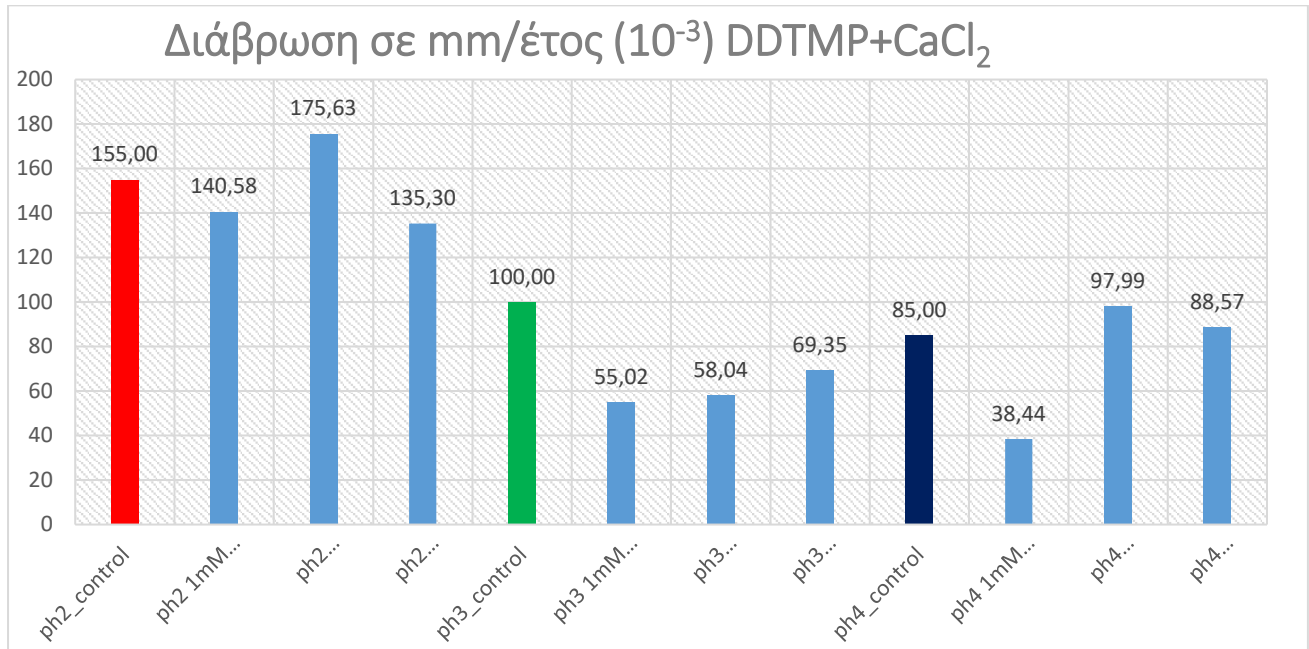
- ODTMP με παρουσία SrCl₂.



Όπως και στο BaCl₂, δεν υπάρχει παρεμπόδιση διάβρωσης σε pH=2.

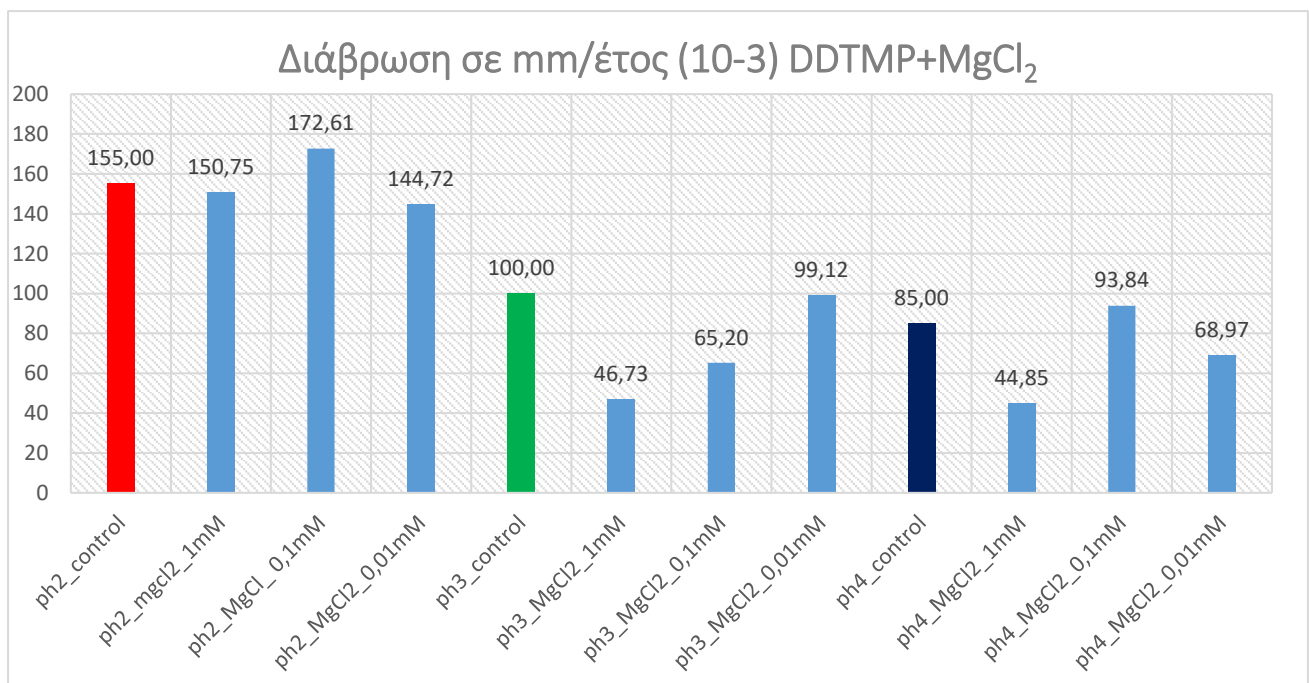
3.3.6 –DDTMP Γραφήματα διάβρωσης με παρουσία δισθενών μετάλλων.

- DDTMP με παρουσία CaCl₂.



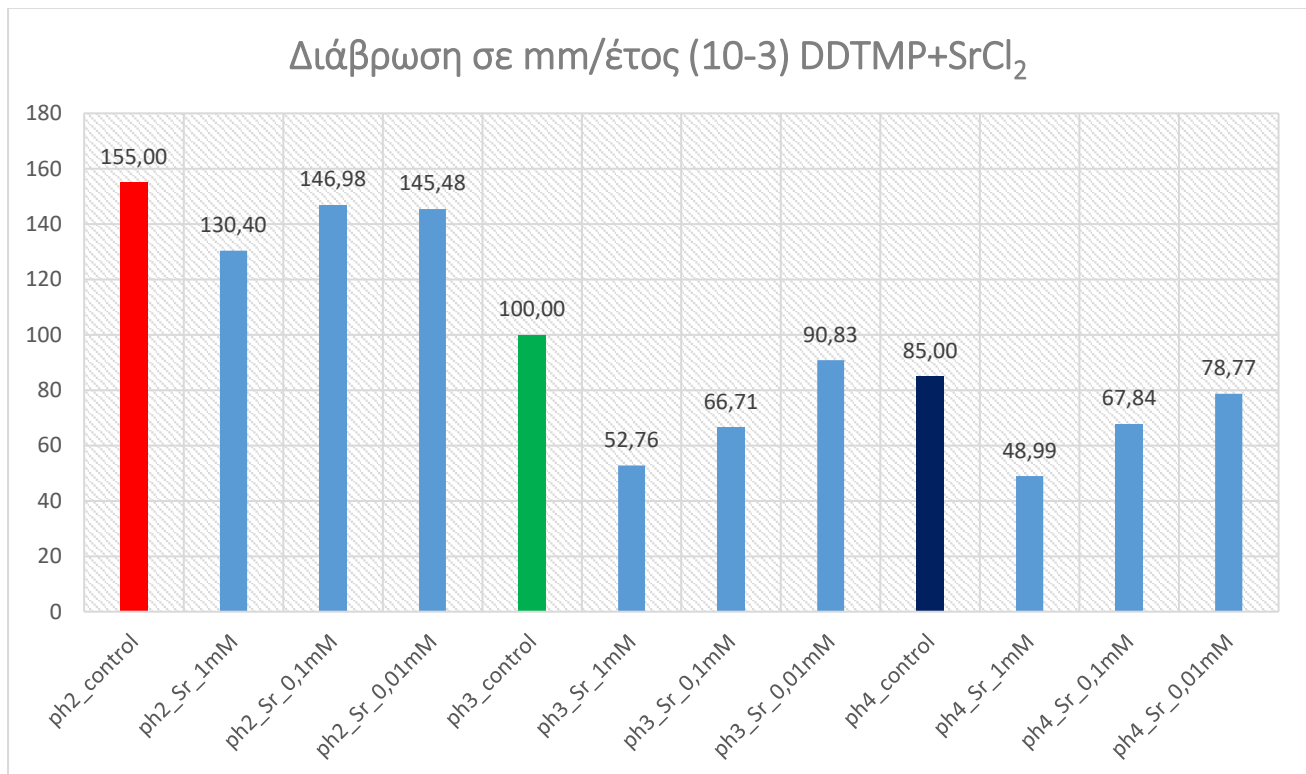
Από τα πειραματικά δεδομένα βλέπουμε την άριστη συμπεριφορά του Ασβεστίου, με συγκέντρωση C=1mM, σε όλο το εύρος του pH, με εστίαση στο pH=4.

- DDTMP με παρουσία MgCl₂.



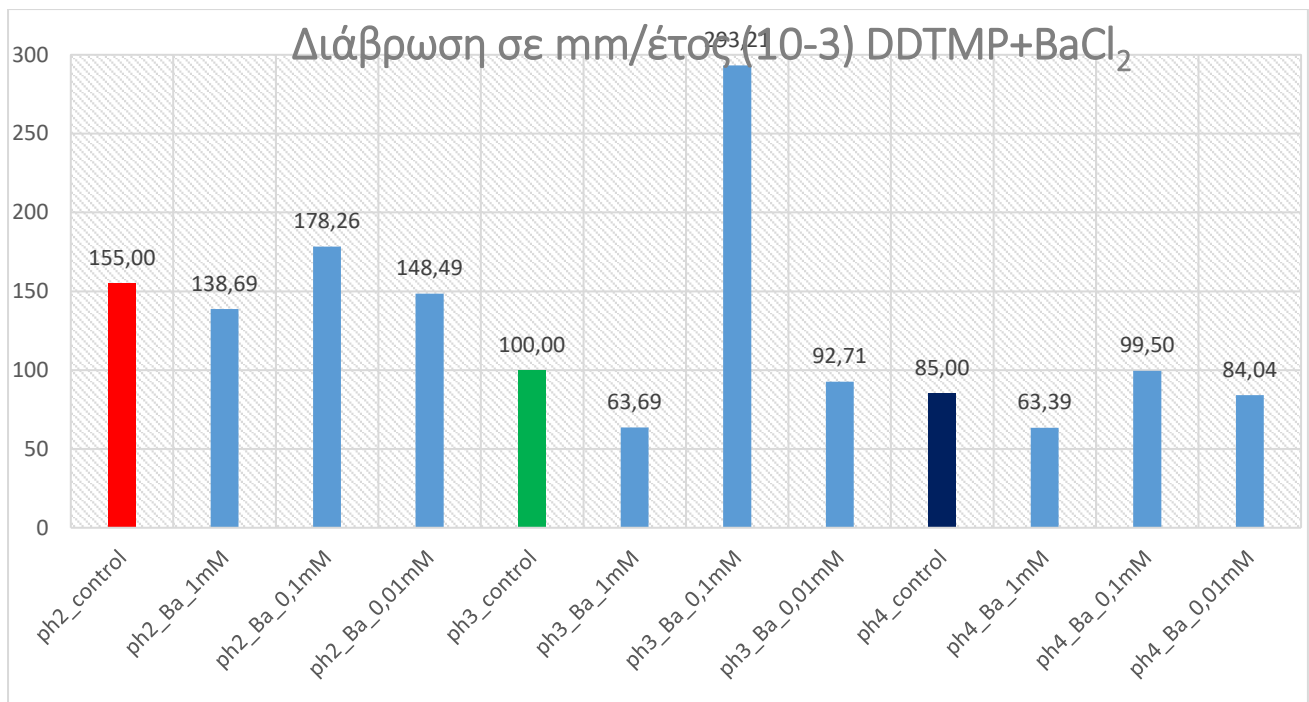
Παρατηρούμε πως στο pH=2, όπου είναι το pH, με τη μεγαλύτερη διάβρωση πως το σύστημα σε μικρές τιμές συγκέντρωσης ($C=0,01\text{mM}$), ανταποκρίνεται θετικά.

- DDTMP με παρουσία SrCl_2 .



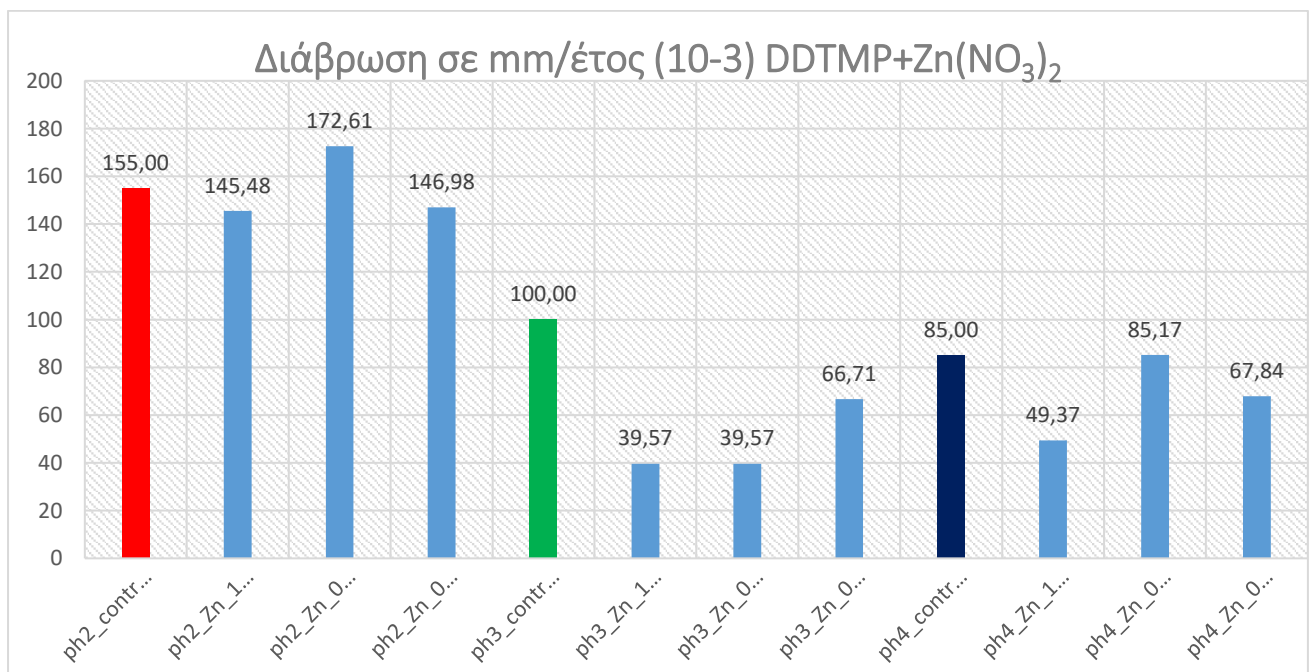
Παρατηρούμε από τα πειραματικά δεδομένα, ότι το Στρόντιο συμβάλλει αποτελεσματικά στην αναστολή της διάβρωσης. Σε όλα τα φάσματα του pH.

- DDTMP με παρουσία BaCl_2 .



Παρατηρούμε πως το Βάριο είναι κάπως δυσλειτουργικό για την παρεμπόδιση της διάβρωσης.

- DDTMP με παρουσία Zn(NO₃)₂.



Από τα πειραματικά δεδομένα ο ψευδάργυρος έχει αποτελεσματική συμπεριφορά και παρατηρούμε μεγάλες τιμές παρεμπόδισης διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην εργασία αυτή περιεγράφηκε η σύνθεση των μεταλλοφωσφονοκαρβοξυλικών συμπλοκών που σχηματίζουν τα TDTMP, OCTMP και DDTMP με τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) και με τον ψευδάργυρο (Zn^{2+}). Τα πειράματα έγιναν σε αναλογίες μετάλλου/τετραφωσφονικών 1/1, σε pH από 2 έως 4 και σε συγκέντρωση $C=1mM$, $0,1mM$, $0,001mM$.

Στη συνέχεια αναλύθηκε ο χημικός χαρακτηρισμός των συμπλοκών :

- $Ca(ODTMP).3H_2O$
- $Ca(TDTMP)$
- $Mg.6H_2O$ (TDTMP)
- $Ba_2(TDTMP)(H_2O)_2.2H_2O$

Η ικανότητα παρεμπόδισης για το TDTMP, σε τιμή συγκέντρωσης $C=1mM$, στα $pH=3$, $pH=4$ βρίσκεται στο 66% για αρκετά μέταλλα. Σε συγκέντρωση $C=0,1mM$ και στο $pH=2$, με τη παρουσία Ca^{2+} , η παρεμπόδιση διάβρωσης πλησιάζει το 80%. Επιπλέον, για $pH=3$, σε συγκέντρωση $C=0,1mM$, με τη παρουσία Zn^{2+} και Sr^{2+} η παρεμπόδιση διάβρωσης φτάνει το ποσοστό της τάξης του 71%. Τέλος σε μικρές συγκεντρώσεις ($C=0,01mM$) τα σύμπλοκα πάνω στο κουπόνι χάλυβα φαίνεται να είναι χαμηλής σταθερότητας και δεν επιτυγχάνεται παρεμπόδιση διάβρωσης.

Όσο αφορά το ODTMP, για συγκέντρωση $C=1mM$, στο $pH=2$ σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία του τετραφωσφονικού δρα ως διαλυτοποιητής της μεταλλικής επιδάνειας αυξάνοντας τον ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με το control. Σε μεγαλύτερα $pH=3$, $pH=4$ υπάρχει περιορισμός του ρυθμού διάβρωσης από 17,6% έως 33%. Σε μικρότερη συγκέντρωση όπως αυτή του $C=0,1mM$, παρουσία των Zn^{2+} , Mg^{2+} παρατηρούμε μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε όλα τα pH (2,3,4), 23,2%, 37%, 24,7% αντίστοιχα. Σε μικρότερη συγκέντρωση, $C=0,01mM$ υπάρχουν χαμηλά ποσοστά αναστολή διάβρωσης και σε πολλές περιπτώσεις το μεταλλοφωσφονικό δρα ως διαλυτοποιητής της μεταλλικής επιδάνειας.

Τέλος για το DDTMP, από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε ότι σε συγκεντρώσεις της τάξης των $C=0,1mM$, $C=0,01mM$, δεν δρα αποτελεσματικά για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Όμως σε συγκέντρωση $C=1mM$, και συγκεκριμένα στα $pH=3$, $pH=4$, το μεταλλοφωσφονικό αποφέρει παρεμπόδιση διάβρωσης έως και 60% ειδικά με παρουσία Zn^{2+} και Ca^{2+} .

Η χρήση των τετραφωσφονικών υποκαταστατών παρουσία μεταλλικών ιόντων, μελετήθηκε για την προστασία υδατικών συστημάτων από τη διάβρωση. Η έρευνα για τα φωσφονικά ως πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα βιομηχανικά συστήματα είναι ένα μέρος αυτής για τα

φωφονικά και ειδικότερα για τα μεταλλοφωσφονικά και γνωρίζει μεγάλη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία.

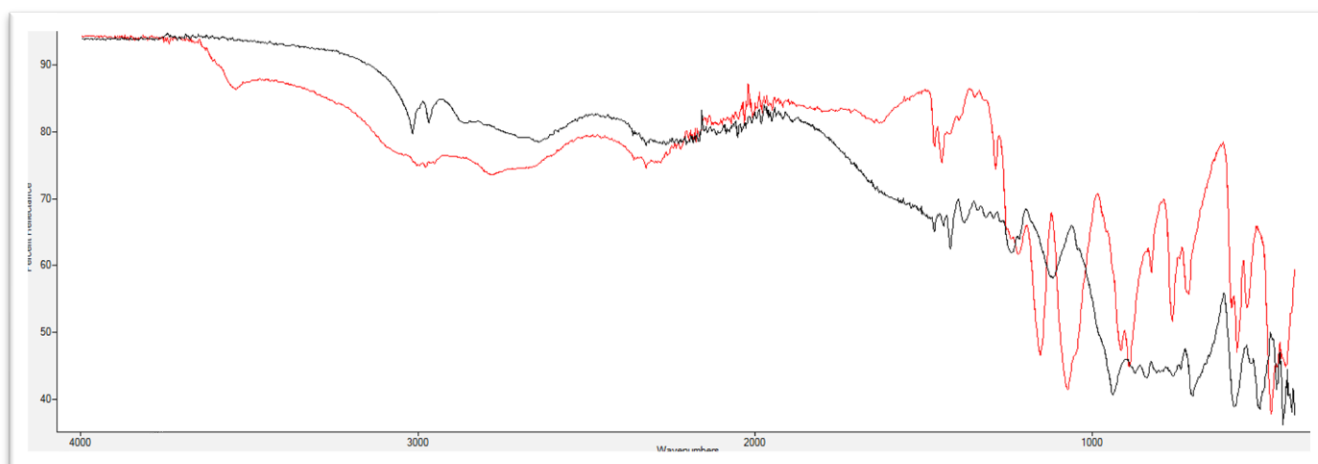
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. S. Thayer, *Applied Organometallic Chemistry*, 1989, 3, 203-209
2. *Chemistry and Application of H-Phosphonates*, Troev, K.D. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
3. Robert Engel, *Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates*, *Chemical Reviews*, 1977, Vol. 77, No. 3.
4. W. H. Slabaugh, *J. Chem. Educ.*, 1974, 51 (4), p 218
5. *Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review*, Matjaž Finšgar & Jennifer Jackson
6. *Metal Phosphonate Chemistry : From Synthesis to Applications*, Abraham Clearfield & Konstantinos Demadis
7. FRANCIS M. DONAHUE, *Corrosion Chemistry, Chapter 2*, 1979, pp 35-75
8. RUDOLF H. HAUSLER, *Corrosion Chemistry, Chapter 9*, 1979, pp 262-320
9. J. E. DRALEY, *Corrosion Chemistry, Chapter 7*, 1979, pp 185-234
10. http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_fundamentals.htm (2015 July)
11. <http://metals.about.com/od/Corrosion/a/What-Is-Corrosion.htm> (2015 July)
12. <http://corrosion-doctors.org/Inhibitors/Efficiency.htm> (2015 July)
13. *Structural architectures of charge-assisted, hydrogen-bonded, 2D layered Amine tetrakisphosphonate and zinc tetrakisphosphonate ionic materials*, Konstantinos D. Demadis, Eleni Barouda, Hong Zhao, Raphael G. Raptis,

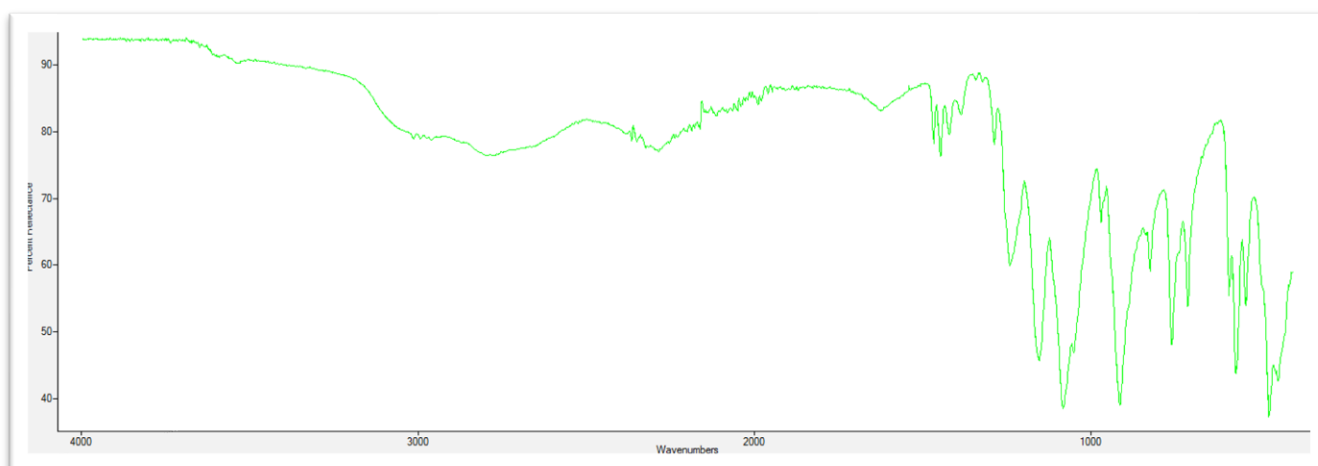
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

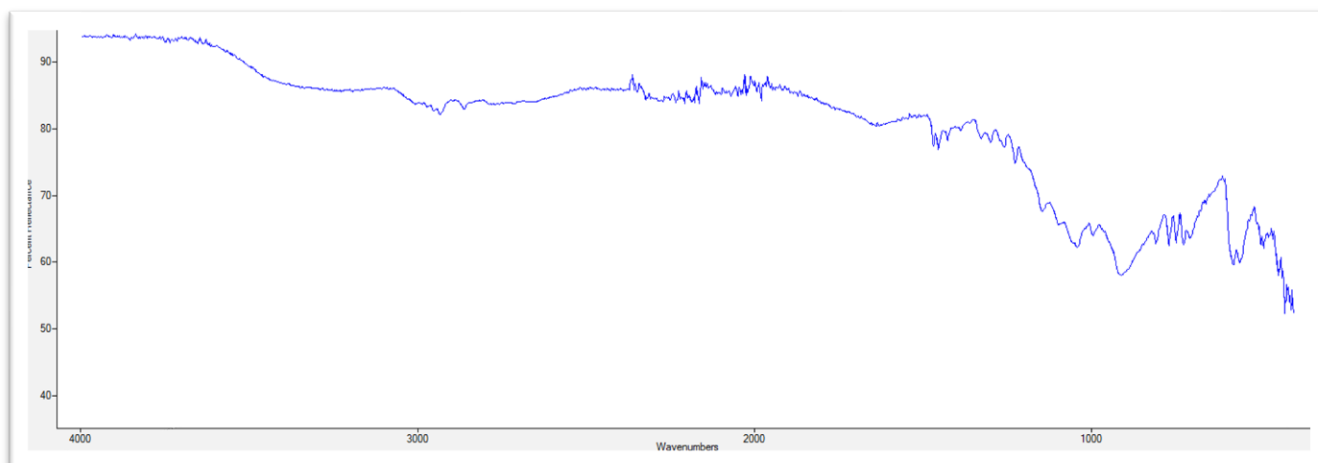
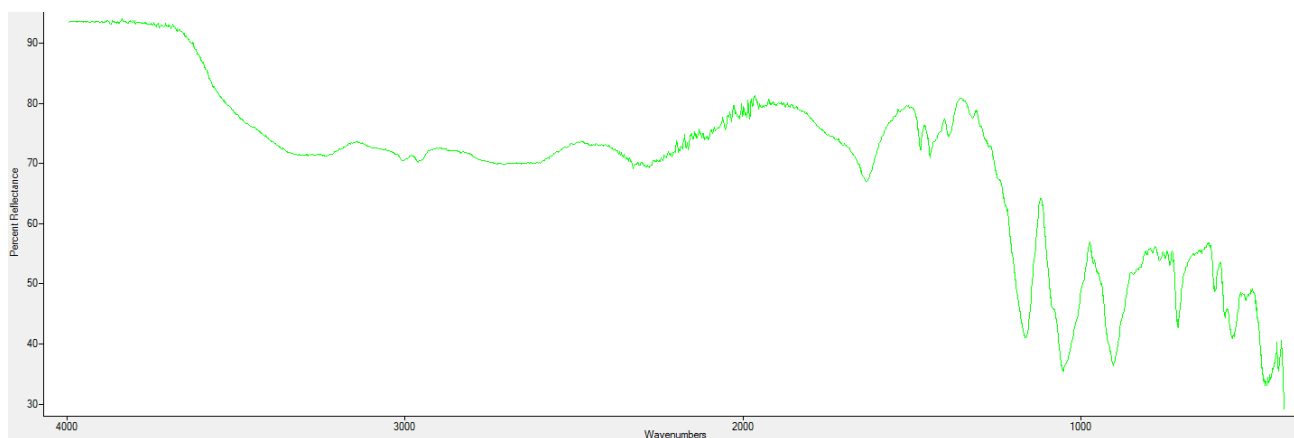
6.0 FT-IR κρυσταλλωμένων συμπλόκων

- Φάσμα $Mg \cdot 6H_2O$ (TDTMP):



- Φάσμα FT-IR Ca (TDTMP):

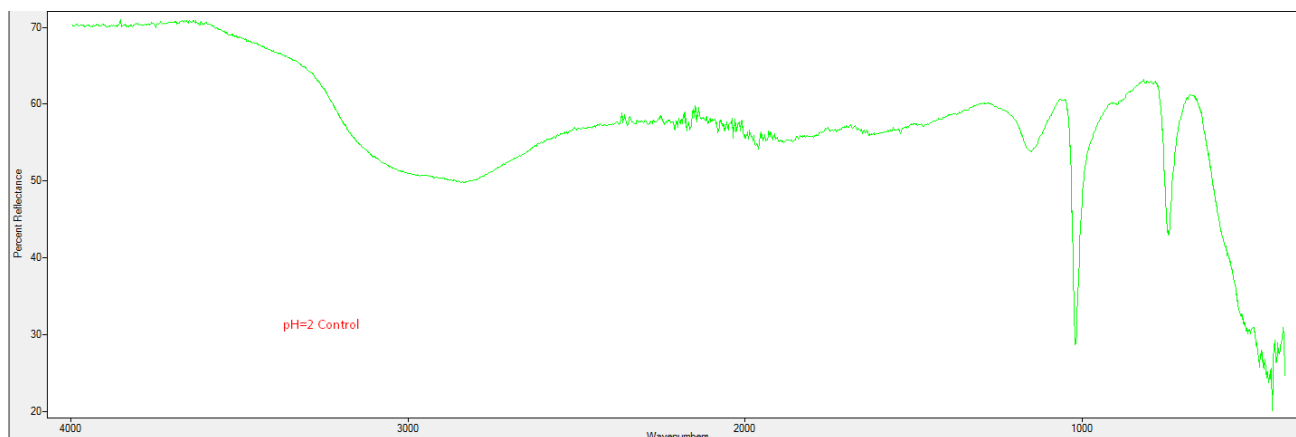


•Φάσμα FT-IR Ca(ODTMP).3H₂O:**•Φάσμα FT-IR Ba₂(TDTMP)(H₂O)₂.2H₂O:**

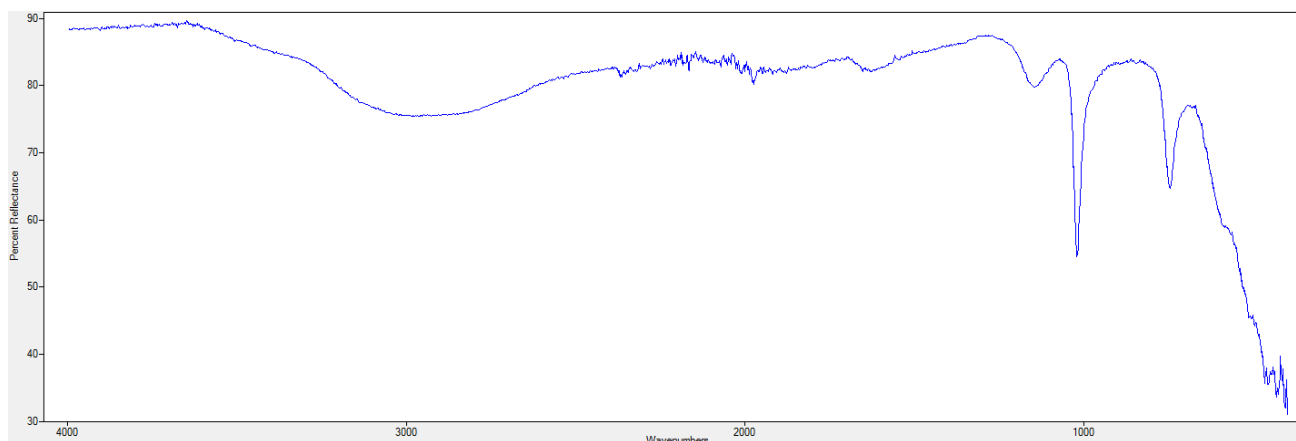
6.1 FT-IR σε κουπόνι χάλυβα

Ακολουθούν IRs, από τα πειράματα διάβρωσης.

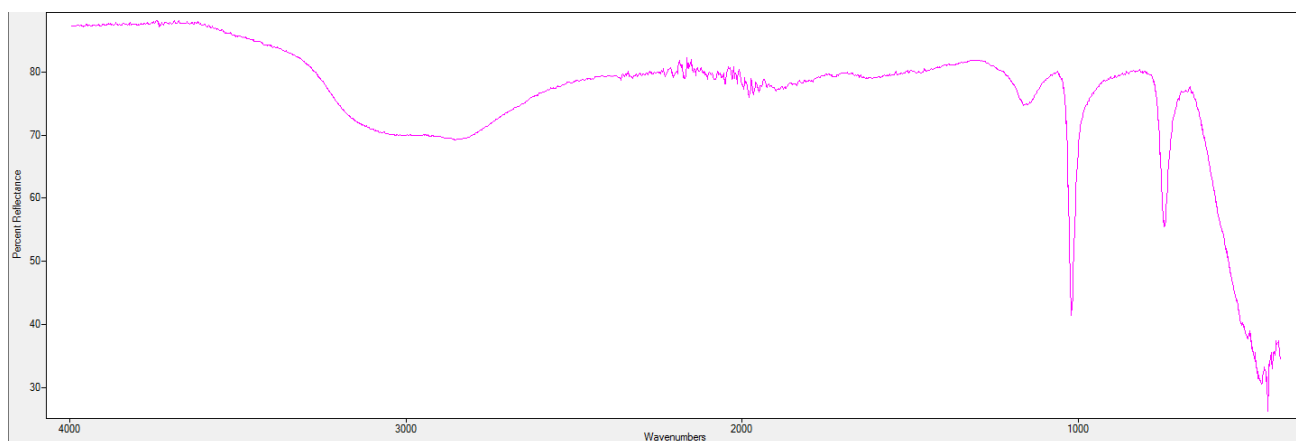
- TDTMP



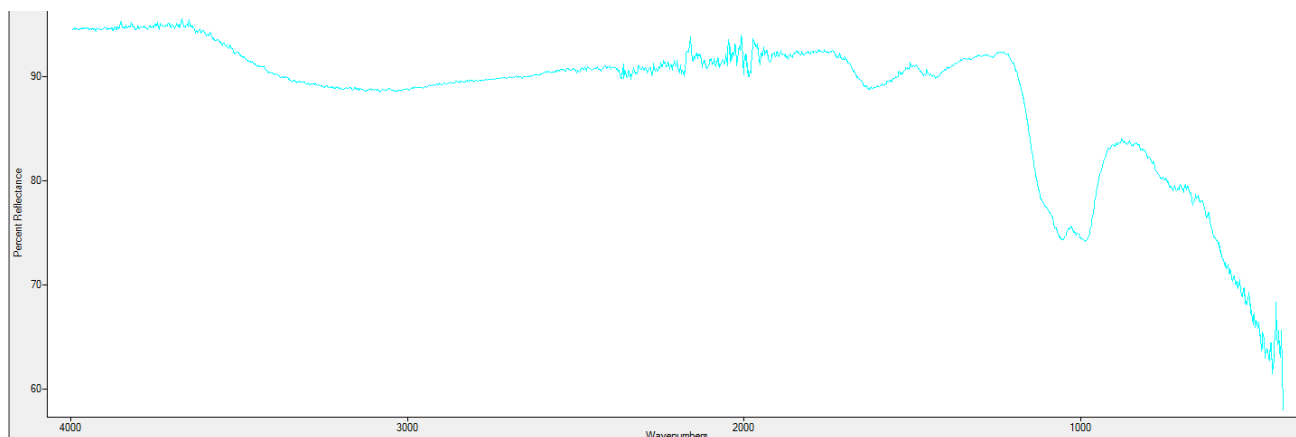
pH=2 Control



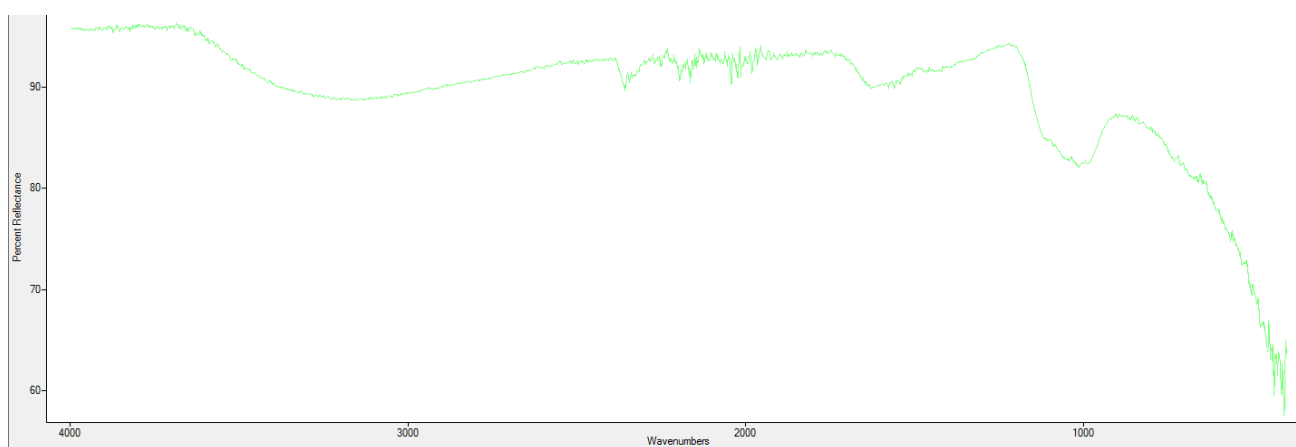
pH=3 Control



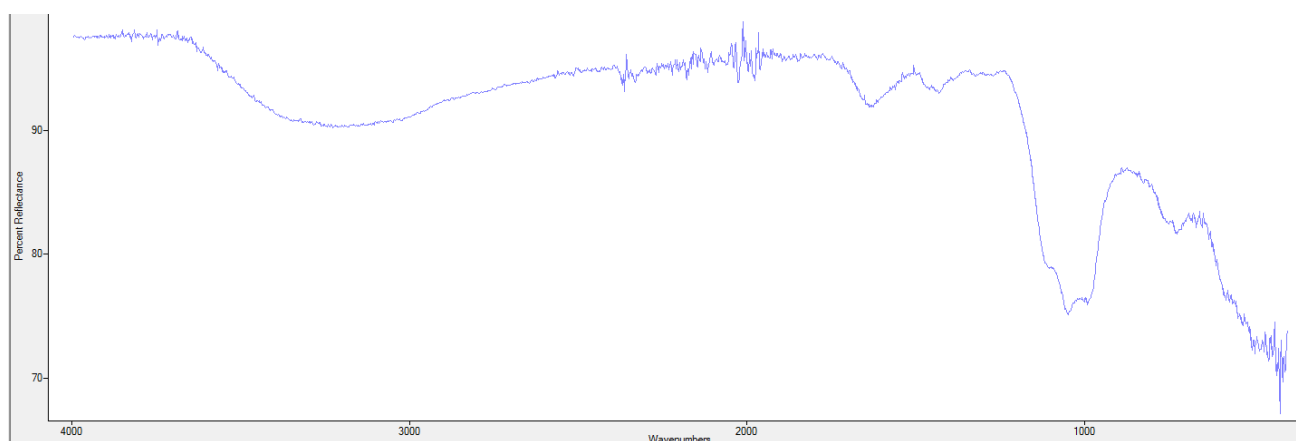
pH=4 Control



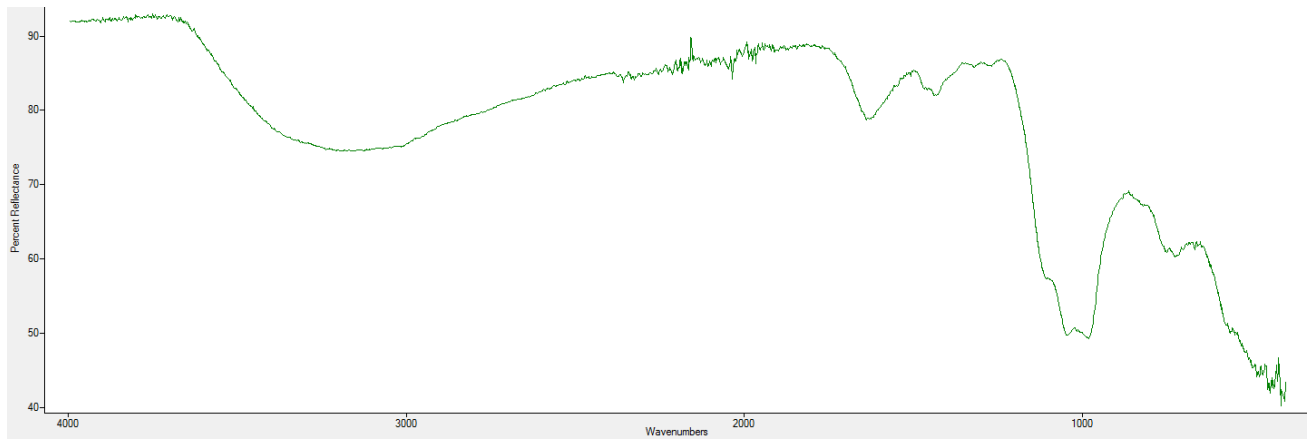
TDTMP+Zn(NO₃)₂ C=1Mm, pH=2



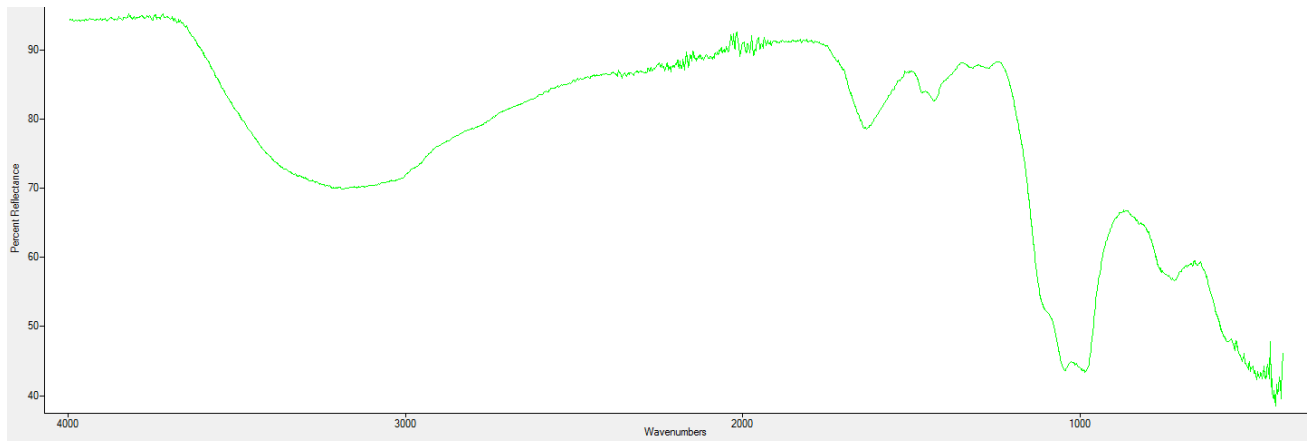
TDTMP+Zn(NO₃)₂ C=1Mm, pH=4



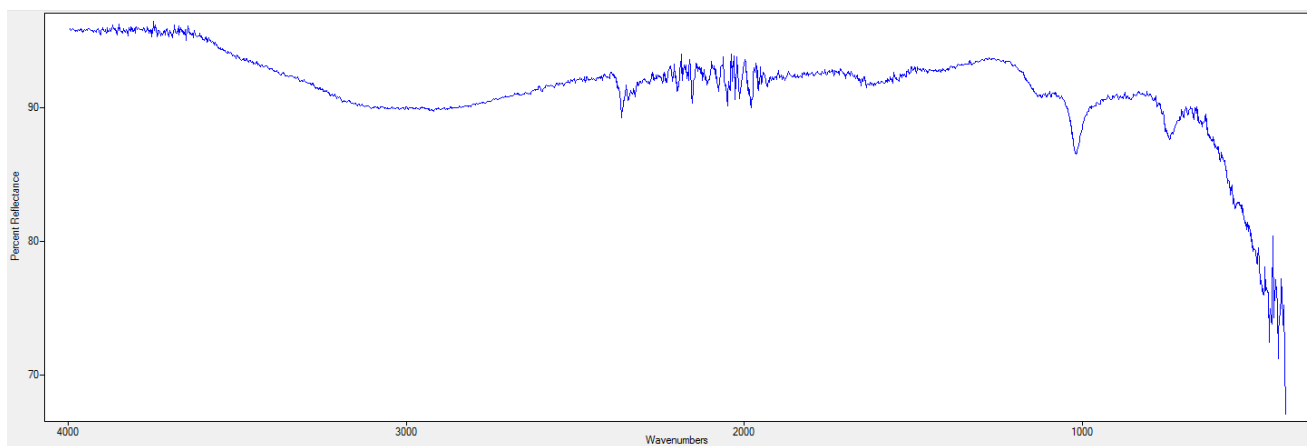
TDTMP+SrCl₂ C=1Mm, pH=3



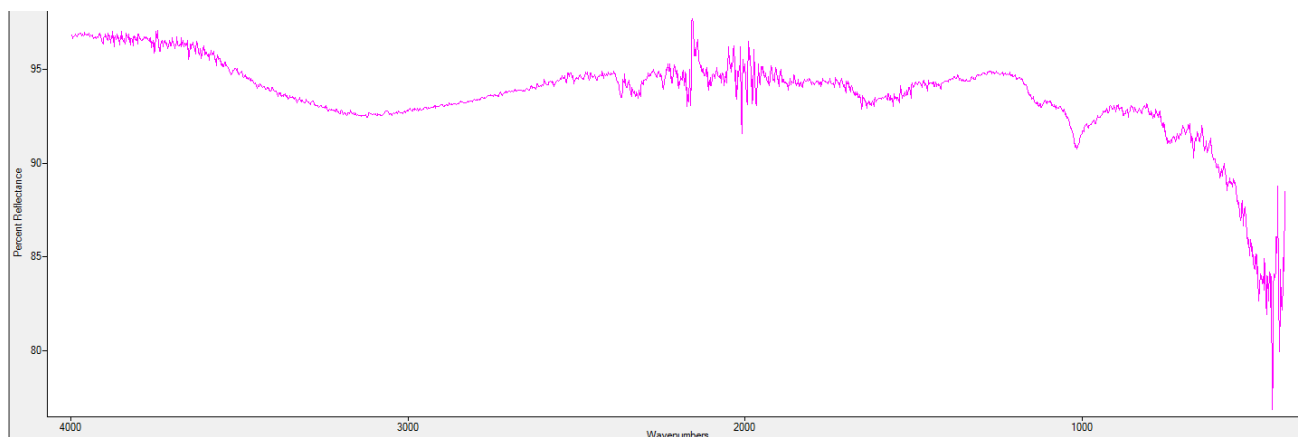
TDTMP+SrCl₂ C=1Mm, pH=4



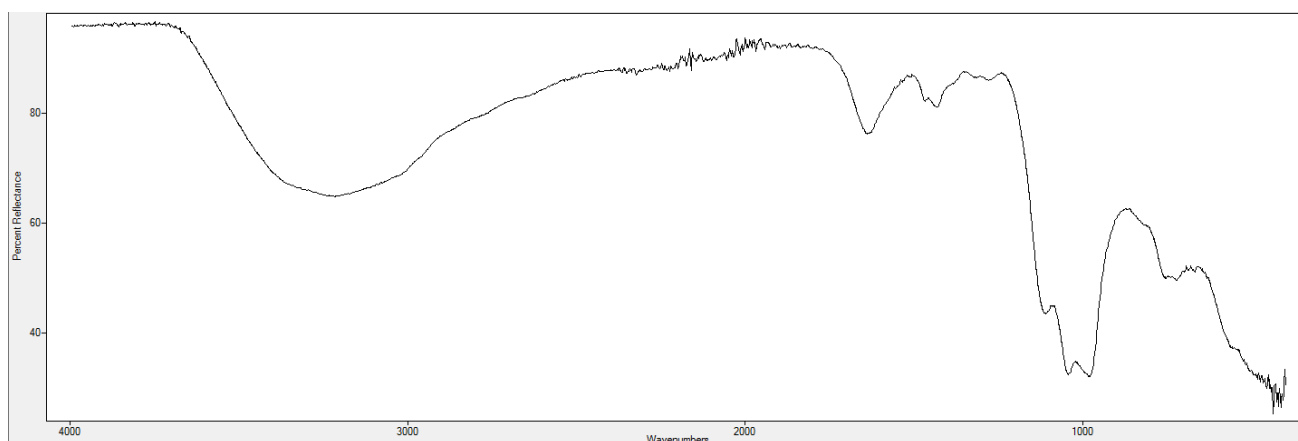
TDTMP+MgCl₂ C=1Mm, pH=4



TDTMP+MgCl₂ C=0,1Mm, pH=2

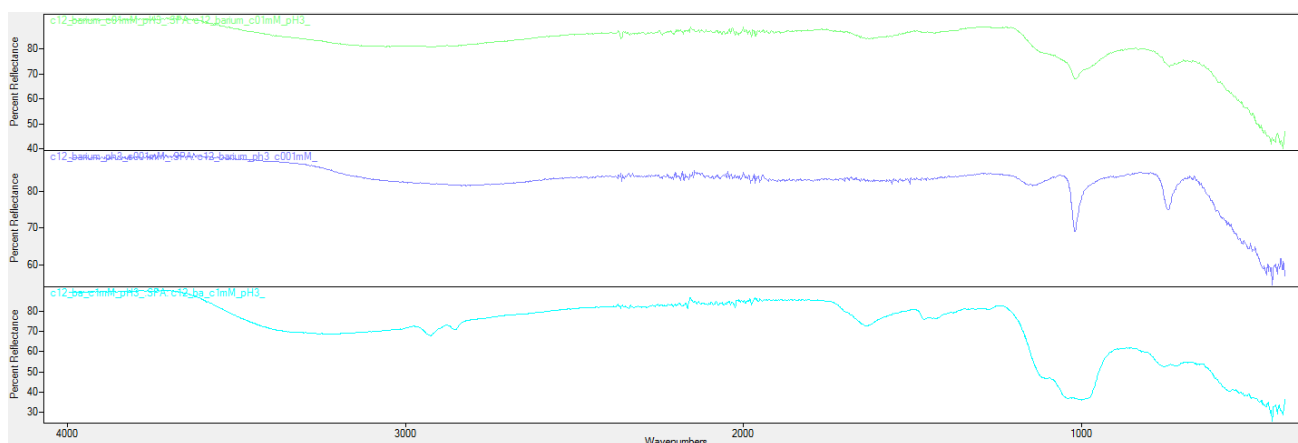


TDTMP+MgCl₂ C=0,1Mm, pH=3

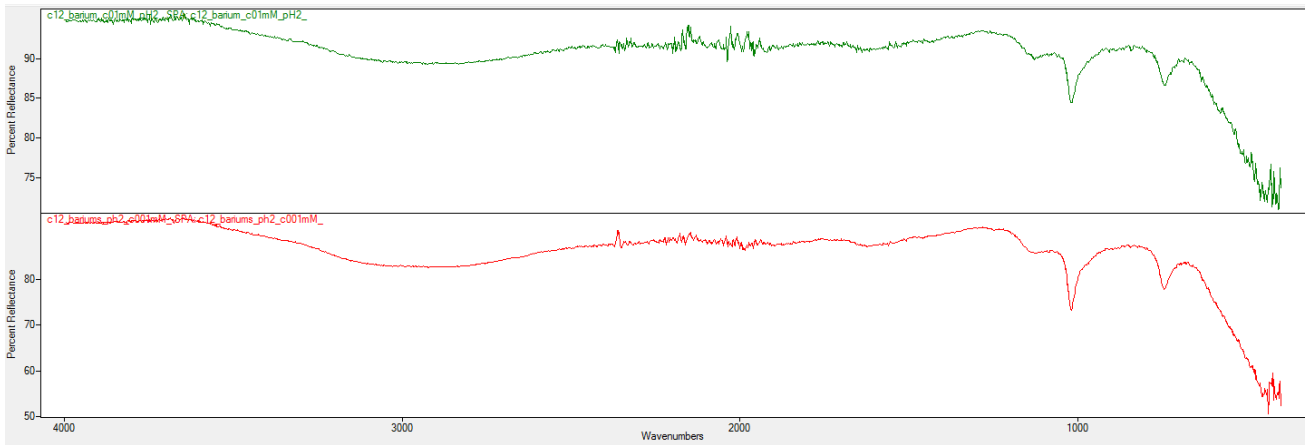


TDTMP+BaCl₂ C=1Mm, pH=4

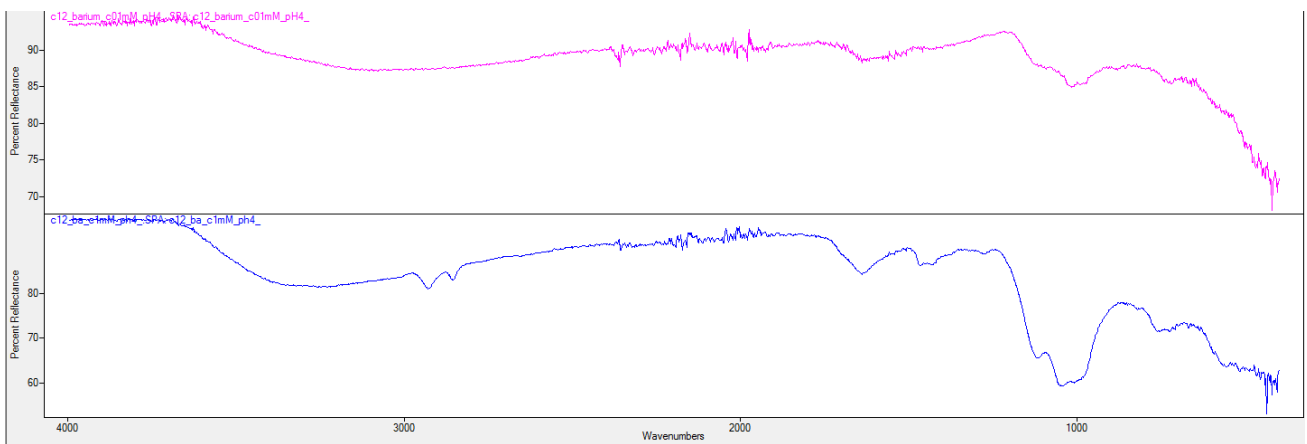
• DDTMP



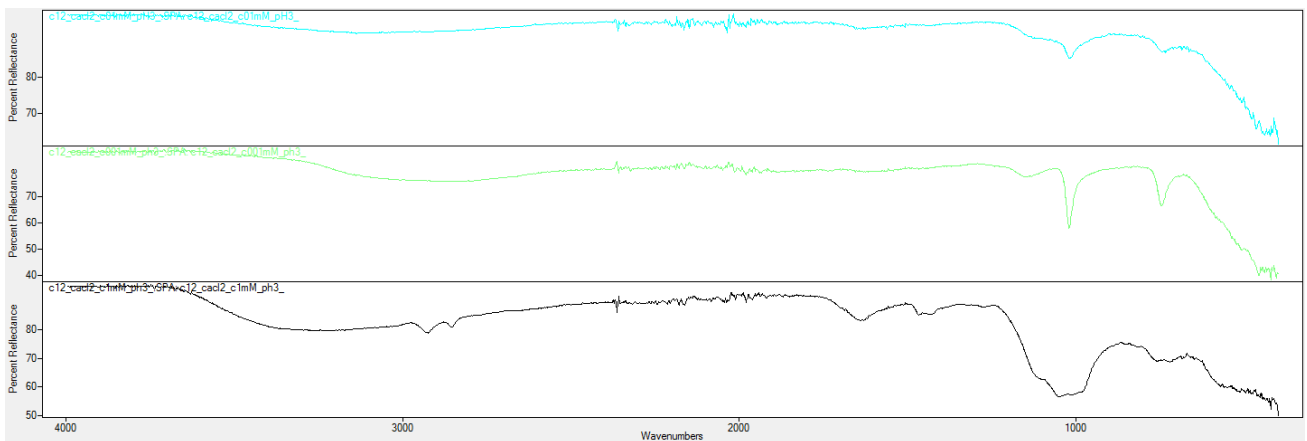
DDTMP+BaCl₂ pH=3, C=1mM, 0,1mM, 0,01mM



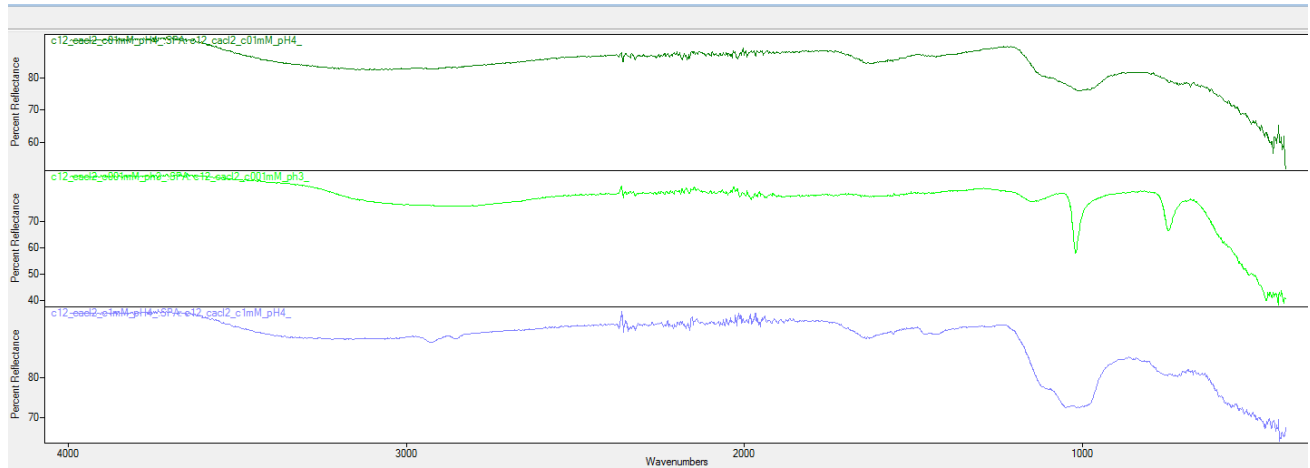
DDTMP+BaCl₂ pH=2, C=0,1mM, 1mM



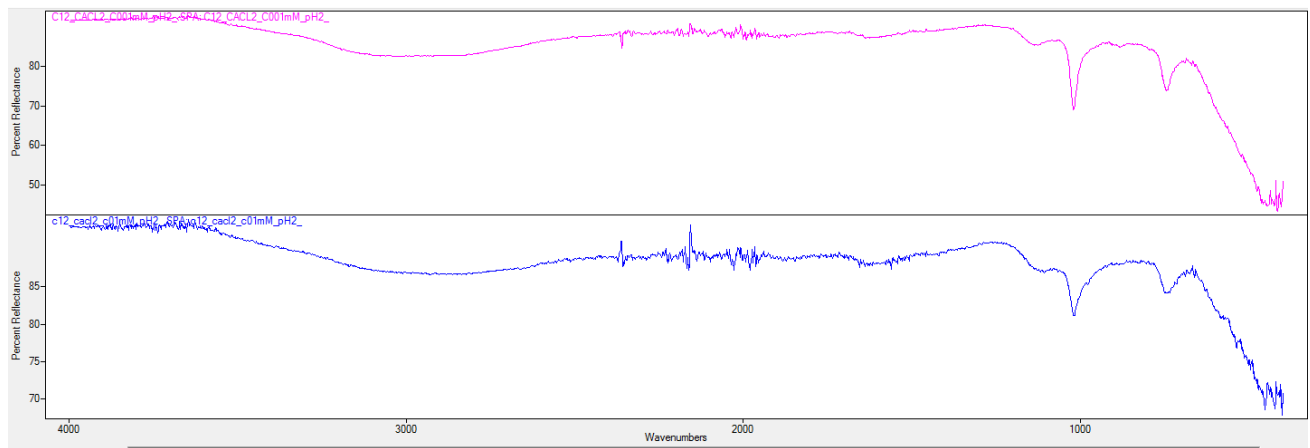
DDTMP+BaCl₂ pH=4, C=1mM, 0,1mM



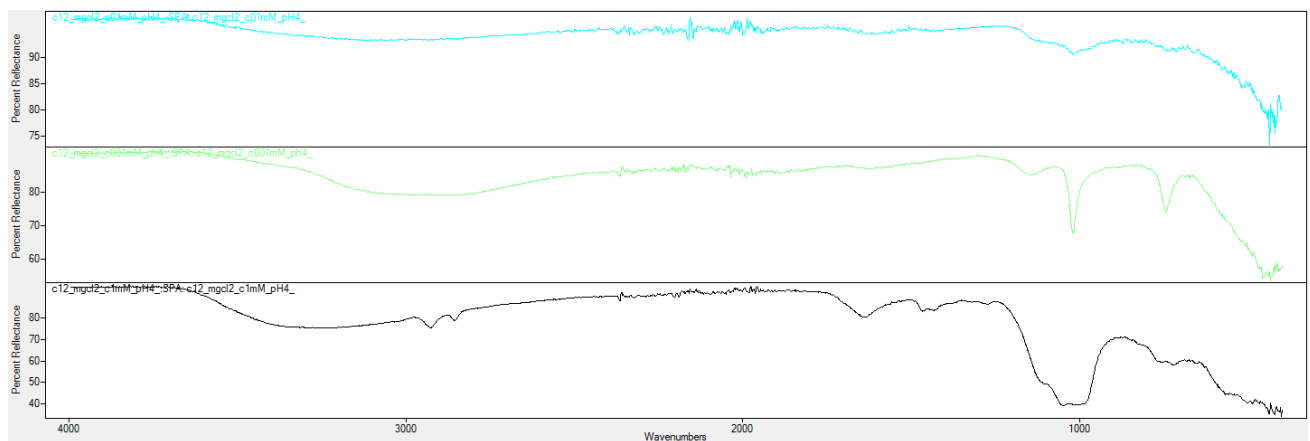
DDTMP+CaCl₂ pH=3, C=1mM, 0,1mM, 0,01mM



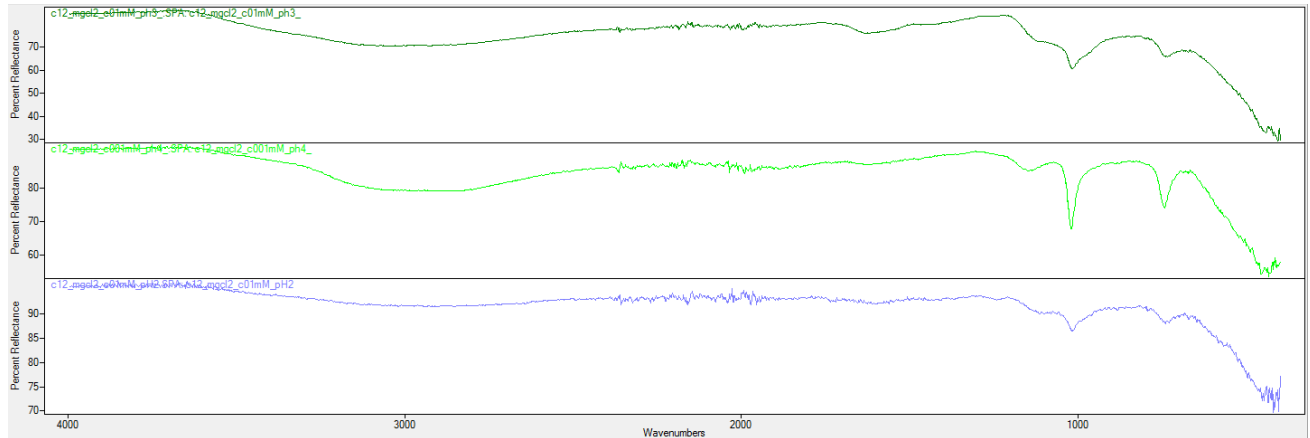
DDTMP+CaCl₂ pH=4, C=1mM, 0,1mM, 0,01mM



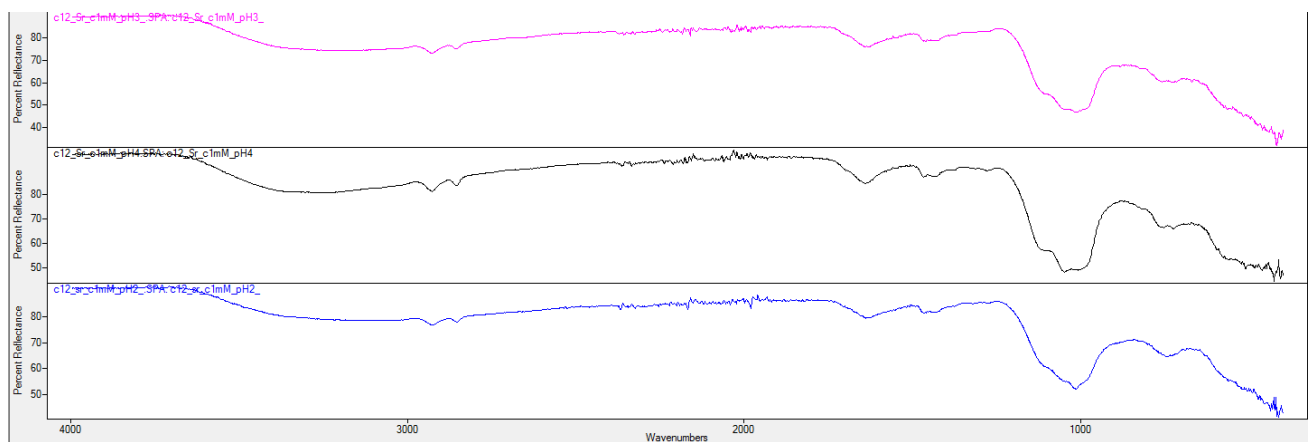
DDTMP+CaCl₂ pH=2, C=0,1mM, 0,01mM



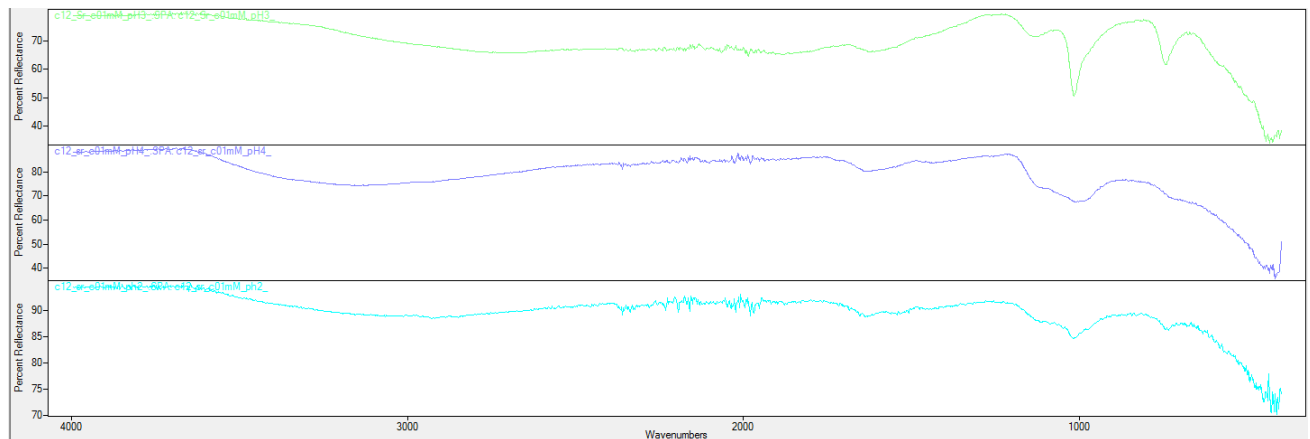
DDTMP+MgCl₂ pH=4, C=0,1mM, 0,01mM



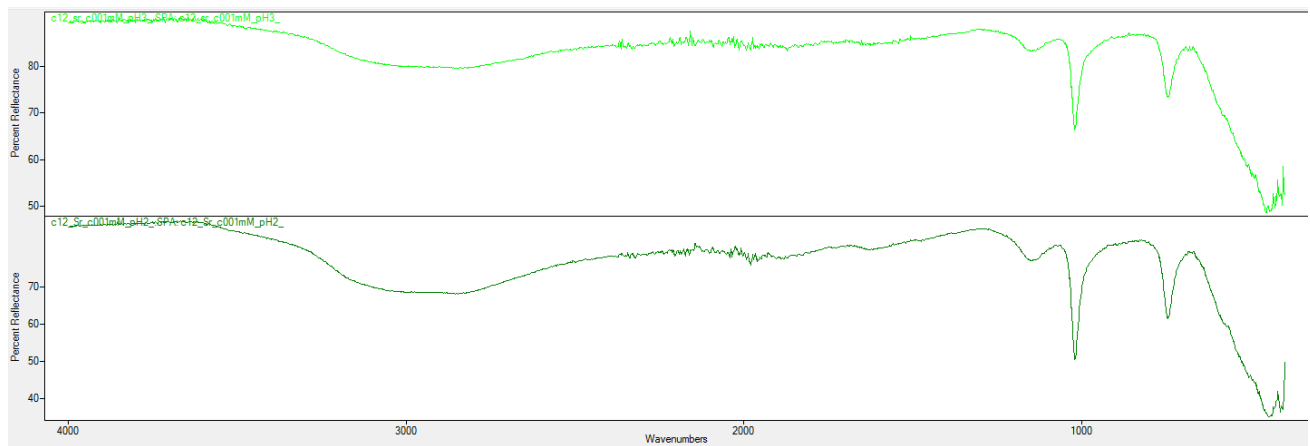
DDTMP+MgCl₂ C=0,1mM, pH=2-3-4



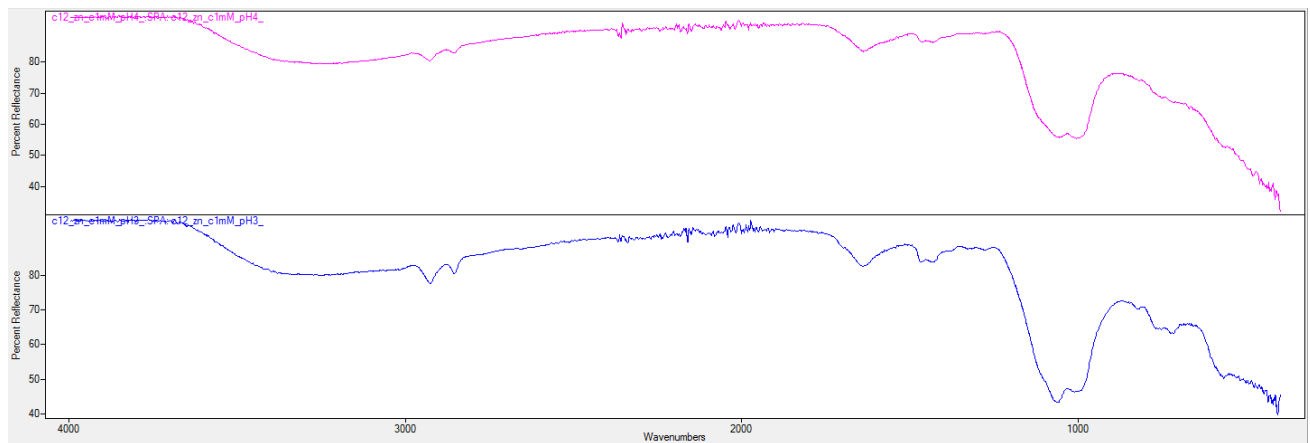
DDTMP+SrCl₂ C=1mM, pH=2-3-4



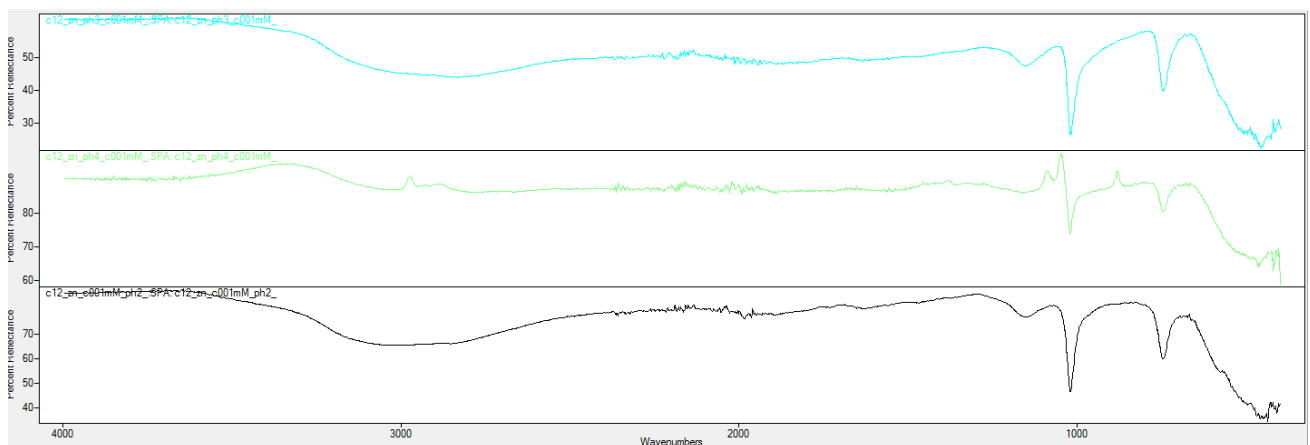
DDTMP+SrCl₂ C=0,1mM, pH=2-3-4



DDTMP+SrCl₂ C=0,01mM, pH=2-3



DDTMP + Zn(NO₃)₂ C=1mM, pH=3-4



DDTMP + Zn(NO₃)₂ C=0,01mM, pH=2-3-4

6.2 Αναλυτικές πληροφορίες δομών

- Ca(TDTMP)

Atomic coordinates

Number	Label	Charge	SybylType	Xfrac + ESD	Yfrac + ESD	Zfrac + ESD	Symm. op.
1	Ca1	0	Ca	0.5000	0.5000	0.5000	x, y, z
2	P1	0	P.3	0.55171 (9)	0.77709 (8)	0.73562 (12)	x, y, z
3	P2	0	P.3	0.18307 (9)	0.59935 (9)	0.50584 (13)	x, y, z
4	O2	0	O.co2	0.5497 (2)	0.6251 (2)	0.7038 (3)	x, y, z
5	O3	0	O.co2	0.5394 (3)	0.8143 (2)	0.8767 (3)	x, y, z
6	O6	0	O.co2	0.1585 (2)	0.4668 (2)	0.5745 (4)	x, y, z
7	O4	0	O.3	0.0500 (2)	0.6592 (2)	0.4057 (4)	x, y, z
8	H4	0	H	-0.0146	0.6284	0.4300	x, y, z
9	O5	0	O.co2	0.2851 (2)	0.5963 (2)	0.4283 (3)	x, y, z
10	O1	0	O.3	0.6757 (2)	0.8478 (3)	0.7070 (4)	x, y, z
11	H1	0	H	0.7241	0.8832	0.7820	x, y, z
12	N1	0	N.4	0.2842 (3)	0.8603 (3)	0.6352 (4)	x, y, z
13	H1A	0	H	0.3001	0.9096	0.7273	x, y, z
14	C2	0	C.3	0.2363 (3)	0.7168 (3)	0.6567 (5)	x, y, z
15	H2A	0	H	0.1606	0.7275	0.6960	x, y, z
16	H2B	0	H	0.3088	0.6704	0.7298	x, y, z
17	C1	0	C.3	0.4151 (3)	0.8633 (3)	0.6014 (5)	x, y, z
18	H1B	0	H	0.4402	0.9610	0.5922	x, y, z
19	H1C	0	H	0.4032	0.8175	0.5093	x, y, z
20	C4	0	C.3	0.0503 (4)	0.9623 (4)	0.5615 (5)	x, y, z
21	H4A	0	H	0.0648	1.0165	0.6493	x, y, z
22	H4B	0	H	0.0150	0.8701	0.5758	x, y, z
23	C3	0	C.3	0.1812 (3)	0.9457 (3)	0.5270 (5)	x, y, z
24	H3A	0	H	0.1633	0.9009	0.4336	x, y, z
25	H3B	0	H	0.2187	1.0387	0.5206	x, y, z
26	P1	0	P.3	- 0.55171 (9)	1.22291 (8)	0.26438 (12)	-x, 2-y, 1-z
27	P2	0	P.3	- 0.18307 (9)	1.40065 (9)	0.49416 (13)	-x, 2-y, 1-z
28	O2	0	O.co2	- 0.5497 (2)	1.3749 (2)	0.2962 (3)	-x, 2-y, 1-z
29	O3	0	O.co2	- 0.5394 (3)	1.1857 (2)	0.1233 (3)	-x, 2-y, 1-z
30	O6	0	O.co2	- 0.1585 (2)	1.5332 (2)	0.4255 (4)	-x, 2-y, 1-z
31	O4	0	O.3	- 0.0500 (2)	1.3408 (2)	0.5943 (4)	-x, 2-y, 1-z
32	H4	0	H	0.0146	1.3716	0.5700	-x, 2-y, 1-z
33	O5	0	O.co2	- 0.2851 (2)	1.4037 (2)	0.5717 (3)	-x, 2-y, 1-z
34	O1	0	O.3	- 0.6757 (2)	1.1522 (3)	0.2930 (4)	-x, 2-y, 1-z
35	H1	0	H	-0.7241	1.1168	0.2180	-x, 2-y, 1-z
36	N1	0	N.4	- 0.2842 (3)	1.1397 (3)	0.3648 (4)	-x, 2-y, 1-z
37	H1A	0	H	-0.3001	1.0904	0.2727	-x, 2-y, 1-z
38	C2	0	C.3	- 0.2363 (3)	1.2832 (3)	0.3433 (5)	-x, 2-y, 1-z
39	H2A	0	H	-0.1606	1.2725	0.3040	-x, 2-y, 1-z
40	H2B	0	H	-0.3088	1.3296	0.2702	-x, 2-y, 1-z

41	C1	0	C.3	-	1.1367 (3)	0.3986 (5)	-x, 2-y, 1-z
				0.4151 (3)			
42	H1B	0	H	-0.4402	1.0390	0.4078	-x, 2-y, 1-z
43	H1C	0	H	-0.4032	1.1825	0.4907	-x, 2-y, 1-z
44	C4	0	C.3	-	1.0377 (4)	0.4385 (5)	-x, 2-y, 1-z
				0.0503 (4)			
45	H4A	0	H	-0.0648	0.9835	0.3507	-x, 2-y, 1-z
46	H4B	0	H	-0.0150	1.1299	0.4242	-x, 2-y, 1-z
47	C3	0	C.3	-	1.0543 (3)	0.4730 (5)	-x, 2-y, 1-z
				0.1812 (3)			
48	H3A	0	H	-0.1633	1.0991	0.5664	-x, 2-y, 1-z
49	H3B	0	H	-0.2187	0.9613	0.4794	-x, 2-y, 1-z
50	Ca1	0	Ca	-0.5000	1.5000	0.5000	-1+x, 1+y, z
51	Ca1	0	Ca	-0.5000	1.0000	0.0000	-
							x, 1/2+y, 1/2
							-z
52	Ca1	0	Ca	0.5000	1.0000	1.0000	1-
							x, 1/2+y, 1.5
							-z
53	O2	0	O.2	0.4503 (2)	0.3749 (2)	0.2962 (3)	1-x, 1-y, 1-z
54	O3	0	O.2	0.4606 (3)	0.3143 (2)	0.6233 (3)	1-x, -
							1/2+y, 1.5-z
55	O3	0	O.2	0.5394 (3)	0.6857 (2)	0.3767 (3)	x, 1.5-y, -
							1/2+z
56	O5	0	O.2	0.7149 (2)	0.4037 (2)	0.5717 (3)	1-x, 1-y, 1-z

Bond lengths

Number	Atom1	Atom2	Polymeric	Length
1	Ca1	O2	no	2.281
2	Ca1	O5	no	2.350
3	Ca1	O2	yes	2.281
4	Ca1	O3	yes	2.277
5	Ca1	O3	yes	2.277
6	Ca1	O5	yes	2.350
7	P1	O2	no	1.499 (2)
8	P1	O3	no	1.490 (3)
9	P1	O1	no	1.571 (3)
10	P1	C1	no	1.843 (3)
11	P2	O6	no	1.508 (3)
12	P2	O4	no	1.567 (2)
13	P2	O5	no	1.496 (3)
14	P2	C2	no	1.829 (4)
15	O3	Ca1	yes	2.277
16	O4	H4	no	0.840
17	O1	H1	no	0.840
18	N1	H1A	no	1.000
19	N1	C2	no	1.510 (4)
20	N1	C1	no	1.511 (5)
21	N1	C3	no	1.522 (4)
22	C2	H2A	no	0.991
23	C2	H2B	no	0.990
24	C1	H1B	no	0.990
25	C1	H1C	no	0.990
26	C4	H4A	no	0.989
27	C4	H4B	no	0.990

28	C4	C3	no	1.523 (6)
29	C4	C4	no	1.541 (6)
30	C3	H3A	no	0.990
31	C3	H3B	no	0.990
32	P1	O2	no	1.499 (2)
33	P1	O3	no	1.490 (3)
34	P1	O1	no	1.571 (3)
35	P1	C1	no	1.843 (3)
36	P2	O6	no	1.508 (3)
37	P2	O4	no	1.567 (2)
38	P2	O5	no	1.496 (3)
39	P2	C2	no	1.829 (4)
40	O2	Ca1	yes	2.281
41	O3	Ca1	yes	2.277
42	O4	H4	no	0.840
43	O5	Ca1	yes	2.350
44	O1	H1	no	0.840
45	N1	H1A	no	1.000
46	N1	C2	no	1.510 (4)
47	N1	C1	no	1.511 (5)
48	N1	C3	no	1.522 (4)
49	C2	H2A	no	0.991
50	C2	H2B	no	0.990
51	C1	H1B	no	0.990
52	C1	H1C	no	0.990
53	C4	H4A	no	0.989
54	C4	H4B	no	0.990
55	C4	C3	no	1.523 (6)
56	C3	H3A	no	0.990
57	C3	H3B	no	0.990

Angles

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O2	Ca1	O5	90.34
2	O2	Ca1	O2	180.00
3	O2	Ca1	O3	88.22
4	O2	Ca1	O3	91.78
5	O2	Ca1	O5	89.66
6	O5	Ca1	O2	89.66
7	O5	Ca1	O3	99.31
8	O5	Ca1	O3	80.69
9	O5	Ca1	O5	180.00
10	O2	Ca1	O3	91.78
11	O2	Ca1	O3	88.22
12	O2	Ca1	O5	90.34
13	O3	Ca1	O3	180.0
14	O3	Ca1	O5	80.69
15	O3	Ca1	O5	99.31
16	O2	P1	O3	115.8 (2)
17	O2	P1	O1	110.3 (2)
18	O2	P1	C1	109.3 (2)
19	O3	P1	O1	112.0 (2)
20	O3	P1	C1	107.8 (2)
21	O1	P1	C1	100.6 (2)
22	O6	P2	O4	111.1 (2)

23	O6	P2	O5	117.5 (2)
24	O6	P2	C2	101.9 (2)
25	O4	P2	O5	108.8 (1)
26	O4	P2	C2	106.9 (2)
27	O5	P2	C2	110.0 (2)
28	Ca1	O2	P1	133.6
29	P1	O3	Ca1	141.0
30	P2	O4	H4	109.5
31	Ca1	O5	P2	128.6
32	P1	O1	H1	109.4
33	H1A	N1	C2	106.2
34	H1A	N1	C1	106.2
35	H1A	N1	C3	106.2
36	C2	N1	C1	114.4 (3)
37	C2	N1	C3	113.5 (3)
38	C1	N1	C3	109.7 (3)
39	P2	C2	N1	119.1 (3)
40	P2	C2	H2A	107.5
41	P2	C2	H2B	107.6
42	N1	C2	H2A	107.5
43	N1	C2	H2B	107.6
44	H2A	C2	H2B	107.0
45	P1	C1	N1	113.3 (2)
46	P1	C1	H1B	108.9
47	P1	C1	H1C	108.9
48	N1	C1	H1B	108.9
49	N1	C1	H1C	108.9
50	H1B	C1	H1C	107.7
51	H4A	C4	H4B	108.3
52	H4A	C4	C3	110.0
53	H4A	C4	C4	109.8
54	H4B	C4	C3	109.9
55	H4B	C4	C4	109.9
56	C3	C4	C4	108.9 (3)
57	N1	C3	C4	113.5 (3)
58	N1	C3	H3A	108.9
59	N1	C3	H3B	108.8
60	C4	C3	H3A	108.9
61	C4	C3	H3B	108.9
62	H3A	C3	H3B	107.7
63	O2	P1	O3	115.8 (2)
64	O2	P1	O1	110.3 (2)
65	O2	P1	C1	109.3 (2)
66	O3	P1	O1	112.0 (2)
67	O3	P1	C1	107.8 (2)
68	O1	P1	C1	100.6 (2)
69	O6	P2	O4	111.1 (2)
70	O6	P2	O5	117.5 (2)
71	O6	P2	C2	101.9 (2)
72	O4	P2	O5	108.8 (1)
73	O4	P2	C2	106.9 (2)
74	O5	P2	C2	110.0 (2)
75	P1	O2	Ca1	133.6
76	P1	O3	Ca1	141.0
77	P2	O4	H4	109.5
78	P2	O5	Ca1	128.6
79	P1	O1	H1	109.4

80	H1A	N1	C2	106.2
81	H1A	N1	C1	106.2
82	H1A	N1	C3	106.2
83	C2	N1	C1	114.4 (3)
84	C2	N1	C3	113.5 (3)
85	C1	N1	C3	109.7 (3)
86	P2	C2	N1	119.1 (3)
87	P2	C2	H2A	107.5
88	P2	C2	H2B	107.6
89	N1	C2	H2A	107.5
90	N1	C2	H2B	107.6
91	H2A	C2	H2B	107.0
92	P1	C1	N1	113.3 (2)
93	P1	C1	H1B	108.9
94	P1	C1	H1C	108.9
95	N1	C1	H1B	108.9
96	N1	C1	H1C	108.9
97	H1B	C1	H1C	107.7
98	C4	C4	H4A	109.8
99	C4	C4	H4B	109.9
100	C4	C4	C3	108.9 (3)
101	H4A	C4	H4B	108.3
102	H4A	C4	C3	110.0
103	H4B	C4	C3	109.9
104	N1	C3	C4	113.5 (3)
105	N1	C3	H3A	108.9
106	N1	C3	H3B	108.8
107	C4	C3	H3A	108.9
108	C4	C3	H3B	108.9
109	H3A	C3	H3B	107.7
110	O2	Ca1	O5	90.34

- Mg.6H₂O (TDTMP)

Atomic coordinates

Number	Label	Charge	SybylType	Xfrac + ESD	Yfrac + ESD	Zfrac + ESD
1	Mg1	0	Mg	0.0000	0.0000	0.0000
2	O7	0	O.3	0.03623 (16)	0.20227 (10)	0.04000 (8)
3	H7A	0	H	-0.045 (3)	0.246 (2)	0.0912 (14)
4	H7B	0	H	0.115 (3)	0.2677 (19)	-0.0017 (15)
5	O8	0	O.3	-	-	0.17927 (8)
				0.12262 (17)	0.09354 (13)	
6	H8A	0	H	-0.257 (2)	-0.110 (3)	0.2078 (18)
7	H8B	0	H	-0.080 (4)	-0.068 (2)	0.2306 (15)
8	O9	0	O.3	0.33910 (15)	-	0.02758 (11)
					0.09936 (10)	
9	H9A	0	H	0.399 (4)	-0.1930 (13)	0.044 (2)
10	H9B	0	H	0.421 (3)	-0.046 (2)	0.033 (2)
11	O7	0	O.3	-	-	-0.04000 (8)
				0.03623 (16)	0.20227 (10)	
12	H7A	0	H	0.045 (3)	-0.246 (2)	-0.0912 (14)
13	H7B	0	H	-0.115 (3)	-0.2677 (19)	0.0017 (15)
14	O8	0	O.3	0.12262 (17)	0.09354 (13)	-0.17927 (8)

15	H8A	0	H	0.257 (2)	0.110 (3)	-0.2078 (18)
16	H8B	0	H	0.080 (4)	0.068 (2)	-0.2306 (15)
17	O9	0	O.3	-	0.09936 (10)	-
				0.33910 (15)		0.02758 (11)
18	H9A	0	H	-0.399 (4)	0.1930 (13)	-0.044 (2)
19	H9B	0	H	-0.421 (3)	0.046 (2)	-0.033 (2)
20	P1	0	P.3	0.26115 (4)	-0.01852 (3)	0.34683 (2)
21	P2	0	P.3	0.58483 (4)	0.49957 (2)	0.19471 (2)
22	O1	0	O.3	0.32413 (15)	-	0.47424 (7)
					0.08222 (11)	
23	H10	0	H	0.221 (3)	-0.056 (2)	0.5280 (14)
24	O2	0	O.co2	0.41219 (15)	-0.12748 (9)	0.26965 (8)
25	O3	0	O.co2	-	0.01091 (10)	0.35162 (7)
				0.00281 (13)		
26	O4	0	O.3	0.54031 (15)	0.57039 (9)	0.30663 (7)
27	H4O	0	H	0.492 (3)	0.6643 (11)	0.2972 (16)
28	O5	0	O.co2	0.77366 (13)	0.35254 (8)	0.21332 (7)
29	O6	0	O.co2	0.62385 (14)	0.62222 (9)	0.07924 (7)
30	N1	0	N.4	0.20903 (13)	0.31952 (9)	0.29114 (6)
31	H1	0	H	0.0515	0.3170	0.2789
32	C1	0	C.3	0.36932 (18)	0.16521 (11)	0.27485 (9)
33	H1A	0	H	0.5145	0.1572	0.3029
34	H1B	0	H	0.4125	0.1710	0.1896
35	C2	0	C.3	0.29822 (15)	0.45356 (10)	0.19428 (7)
36	H2A	0	H	0.1777	0.5489	0.1977
37	H2B	0	H	0.3087	0.4304	0.1178
38	C3	0	C.3	0.17930 (17)	0.33993 (10)	0.41643 (8)
39	H3A	0	H	0.3336	0.3402	0.4317
40	H3B	0	H	0.1208	0.2502	0.4731
41	C4	0	C.3	0.00862 (18)	0.49190 (12)	0.43681 (8)
42	H4A	0	H	-0.1478	0.4908	0.4246
43	H4B	0	H	0.0642	0.5822	0.3794
44	P1	0	P.3	-0.26115 (4)	1.01852 (3)	0.65317 (2)
45	P2	0	P.3	-0.58483 (4)	0.50043 (2)	0.80529 (2)
46	O1	0	O.3	-	1.08222 (11)	0.52576 (7)
				0.32413 (15)		
47	H10	0	H	-0.221 (3)	1.056 (2)	0.4720 (14)
48	O2	0	O.co2	-	1.12748 (9)	0.73035 (8)
				0.41219 (15)		
49	O3	0	O.co2	0.00281 (13)	0.98909 (10)	0.64838 (7)
50	O4	0	O.3	-	0.42961 (9)	0.69337 (7)
				0.54031 (15)		
51	H4O	0	H	-0.492 (3)	0.3357 (11)	0.7028 (16)
52	O5	0	O.co2	-	0.64746 (8)	0.78668 (7)
				0.77366 (13)		
53	O6	0	O.co2	-	0.37778 (9)	0.92076 (7)
				0.62385 (14)		
54	N1	0	N.4	-	0.68048 (9)	0.70886 (6)
				0.20903 (13)		
55	H1	0	H	-0.0515	0.6830	0.7211
56	C1	0	C.3	-	0.83479 (11)	0.72515 (9)
				0.36932 (18)		
57	H1A	0	H	-0.5145	0.8428	0.6971
58	H1B	0	H	-0.4125	0.8290	0.8104
59	C2	0	C.3	-	0.54644 (10)	0.80572 (7)
				0.29822 (15)		
60	H2A	0	H	-0.1777	0.4511	0.8023

61	H2B	0	H	-0.3087	0.5696	0.8822
62	C3	0	C.3	-	0.66007 (10)	0.58357 (8)
				0.17930 (17)		
63	H3A	0	H	-0.3336	0.6598	0.5683
64	H3B	0	H	-0.1208	0.7498	0.5269
65	C4	0	C.3	-	0.50810 (12)	0.56319 (8)
				0.00862 (18)		
66	H4A	0	H	0.1478	0.5092	0.5754
67	H4B	0	H	-0.0642	0.4178	0.6206

Bond lengths

Number	Atom1	Atom2	Length	SybylType
1	Mg1	O7	2.071	1
2	Mg1	O8	2.0740	1
3	Mg1	O9	2.0387	1
4	Mg1	O7	2.071	1
5	Mg1	O8	2.0740	1
6	Mg1	O9	2.0387	1
7	O7	H7A	0.81 (2)	1
8	O7	H7B	0.82 (2)	1
9	O8	H8A	0.82 (1)	1
10	O8	H8B	0.82 (2)	1
11	O9	H9A	0.81 (1)	1
12	O9	H9B	0.78 (2)	1
13	O7	H7A	0.81 (2)	1
14	O7	H7B	0.82 (2)	1
15	O8	H8A	0.82 (1)	1
16	O8	H8B	0.82 (2)	1
17	O9	H9A	0.81 (1)	1
18	O9	H9B	0.78 (2)	1
19	P1	O1	1.5547 (9)	1
20	P1	O2	1.5056 (9)	un
21	P1	O3	1.5023 (8)	un
22	P1	C1	1.823 (1)	1
23	P2	O4	1.5678 (9)	1
24	P2	O5	1.4990 (7)	un
25	P2	O6	1.5035 (7)	un
26	P2	C2	1.839 (1)	1
27	O1	H1O	0.81 (2)	1
28	O4	H4O	0.803 (9)	1
29	N1	H1	0.9804	1
30	N1	C1	1.502 (1)	1
31	N1	C2	1.512 (1)	1
32	N1	C3	1.510 (1)	1
33	C1	H1A	0.970	1
34	C1	H1B	0.971	1
35	C2	H2A	0.9697	1
36	C2	H2B	0.9703	1
37	C3	H3A	0.970	1
38	C3	H3B	0.9698	1
39	C3	C4	1.521 (1)	1
40	C4	H4A	0.970	1
41	C4	H4B	0.9701	1
42	C4	C4	1.522 (1)	1
43	P1	O1	1.5547 (9)	1

44	P1	O2	1.5056 (9)	un
45	P1	O3	1.5023 (8)	un
46	P1	C1	1.823 (1)	1
47	P2	O4	1.5678 (9)	1
48	P2	O5	1.4990 (7)	un
49	P2	O6	1.5035 (7)	un
50	P2	C2	1.839 (1)	1
51	O1	H1O	0.81 (2)	1
52	O4	H4O	0.803 (9)	1
53	N1	H1	0.9804	1
54	N1	C1	1.502 (1)	1
55	N1	C2	1.512 (1)	1
56	N1	C3	1.510 (1)	1
57	C1	H1A	0.970	1
58	C1	H1B	0.971	1
59	C2	H2A	0.9697	1
60	C2	H2B	0.9703	1
61	C3	H3A	0.970	1
62	C3	H3B	0.9698	1
63	C3	C4	1.521 (1)	1
64	C4	H4A	0.970	1
65	C4	H4B	0.9701	1

Angles

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O7	Mg1	O8	90.52
2	O7	Mg1	O9	88.44
3	O7	Mg1	O7	180.00
4	O7	Mg1	O8	89.48
5	O7	Mg1	O9	91.56
6	O8	Mg1	O9	88.89
7	O8	Mg1	O7	89.48
8	O8	Mg1	O8	180.00
9	O8	Mg1	O9	91.11
10	O9	Mg1	O7	91.56
11	O9	Mg1	O8	91.11
12	O9	Mg1	O9	180.00
13	O7	Mg1	O8	90.52
14	O7	Mg1	O9	88.44
15	O8	Mg1	O9	88.89
16	Mg1	O7	H7A	128
17	Mg1	O7	H7B	127
18	H7A	O7	H7B	103 (2)
19	Mg1	O8	H8A	125
20	Mg1	O8	H8B	120
21	H8A	O8	H8B	106 (2)
22	Mg1	O9	H9A	128
23	Mg1	O9	H9B	120
24	H9A	O9	H9B	112 (2)
25	Mg1	O7	H7A	128
26	Mg1	O7	H7B	127
27	H7A	O7	H7B	103 (2)
28	Mg1	O8	H8A	125
29	Mg1	O8	H8B	120
30	H8A	O8	H8B	106 (2)

31	Mg1	O9	H9A	128
32	Mg1	O9	H9B	120
33	H9A	O9	H9B	112 (2)
34	O1	P1	O2	108.40 (5)
35	O1	P1	O3	111.30 (5)
36	O1	P1	C1	109.27 (5)
37	O2	P1	O3	115.95 (5)
38	O2	P1	C1	101.83 (5)
39	O3	P1	C1	109.57 (5)
40	O4	P2	O5	107.10 (4)
41	O4	P2	O6	112.08 (5)
42	O4	P2	C2	105.21 (4)
43	O5	P2	O6	117.45 (5)
44	O5	P2	C2	111.51 (4)
45	O6	P2	C2	102.86 (4)
46	P1	O1	H1O	116 (1)
47	P2	O4	H4O	117 (1)
48	H1	N1	C1	107.17
49	H1	N1	C2	107.15
50	H1	N1	C3	107.20
51	C1	N1	C2	109.09 (7)
52	C1	N1	C3	112.00 (7)
53	C2	N1	C3	113.88 (7)
54	P1	C1	N1	118.89 (7)
55	P1	C1	H1A	107.59
56	P1	C1	H1B	107.57
57	N1	C1	H1A	107.62
58	N1	C1	H1B	107.60
59	H1A	C1	H1B	107.0
60	P2	C2	N1	118.98 (6)
61	P2	C2	H2A	107.59
62	P2	C2	H2B	107.57
63	N1	C2	H2A	107.57
64	N1	C2	H2B	107.56
65	H2A	C2	H2B	107.03
66	N1	C3	H3A	108.96
67	N1	C3	H3B	108.97
68	N1	C3	C4	112.97 (8)
69	H3A	C3	H3B	107.80
70	H3A	C3	C4	109.01
71	H3B	C3	C4	109.00
72	C3	C4	H4A	109.54
73	C3	C4	H4B	109.53
74	C3	C4	C4	110.54 (8)
75	H4A	C4	H4B	108.1
76	H4A	C4	C4	109.53
77	H4B	C4	C4	109.56
78	O1	P1	O2	108.40 (5)
79	O1	P1	O3	111.30 (5)
80	O1	P1	C1	109.27 (5)
81	O2	P1	O3	115.95 (5)
82	O2	P1	C1	101.83 (5)
83	O3	P1	C1	109.57 (5)
84	O4	P2	O5	107.10 (4)
85	O4	P2	O6	112.08 (5)
86	O4	P2	C2	105.21 (4)
87	O5	P2	O6	117.45 (5)

88	O5	P2	C2	111.51 (4)
89	O6	P2	C2	102.86 (4)
90	P1	O1	H1O	116 (1)
91	P2	O4	H4O	117 (1)
92	H1	N1	C1	107.17
93	H1	N1	C2	107.15
94	H1	N1	C3	107.20
95	C1	N1	C2	109.09 (7)
96	C1	N1	C3	112.00 (7)
97	C2	N1	C3	113.88 (7)
98	P1	C1	N1	118.89 (7)
99	P1	C1	H1A	107.59
100	P1	C1	H1B	107.57
101	N1	C1	H1A	107.62
102	N1	C1	H1B	107.60
103	H1A	C1	H1B	107.0
104	P2	C2	N1	118.98 (6)
105	P2	C2	H2A	107.59
106	P2	C2	H2B	107.57
107	N1	C2	H2A	107.57
108	N1	C2	H2B	107.56
109	H2A	C2	H2B	107.03
110	N1	C3	H3A	108.96
111	N1	C3	H3B	108.97
112	N1	C3	C4	112.97 (8)
113	H3A	C3	H3B	107.80
114	H3A	C3	C4	109.01
115	H3B	C3	C4	109.00
116	C4	C4	C3	110.54 (8)
117	C4	C4	H4A	109.53
118	C4	C4	H4B	109.56
119	C3	C4	H4A	109.54
120	C3	C4	H4B	109.53
121	H4A	C4	H4B	108.1

- Ca₂OCTMP.2H₂O

Atomic coordinates

Number	Label	Charge	SybylType	Xfrac + ESD	Yfrac + ESD	Zfrac + ESD	Symm. op.
1	Ca1	0	Ca	0.48016 (9)	0.76017 (8)	0.00171 (7)	x, y, z
2	P1	0	P.3	0.74584 (10)	0.41070 (10)	0.02179 (9)	x, y, z
3	O1	0	O.co2	0.9006 (3)	0.4099 (3)	-	x, y, z
4	N1	0	N.4	0.6504 (3)	0.4316 (3)	0.2535 (3)	x, y, z
5	H1	0	H	0.6401	0.5232	0.2198	x, y, z
6	C1	0	C.3	0.7678 (4)	0.3482 (4)	0.1786 (3)	x, y, z
7	H1A	0	H	0.7672	0.2597	0.1979	x, y, z
8	H1B	0	H	0.8648	0.3407	0.1979	x, y, z
9	P2	0	P.3	0.47886 (11)	0.27496 (10)	0.29512 (9)	x, y, z
10	O2	0	O.co2	0.6401 (4)	0.5509 (3)	0.0046 (3)	x, y, z
11	N2	0	N.4	0.6483 (3)	0.9237 (3)	0.2620 (3)	x, y, z

12	H2	0	H	0.6461	1.0121	0.2243	x, y, z
13	C2	0	C.3	0.5012 (4)	0.4301 (4)	0.2492 (3)	x, y, z
14	H2A	0	H	0.4700	0.4666	0.1681	x, y, z
15	H2B	0	H	0.4319	0.4903	0.2979	x, y, z
16	P3	0	P.3	0.75035 (11)	0.89143 (10)	0.03326 (9)	x, y, z
17	O3	0	O.co2	0.7052 (3)	0.3222 (3)	- 0.0275 (2)	x, y, z
18	C3	0	C.3	0.6968 (4)	0.4031 (4)	0.3766 (3)	x, y, z
19	H3A	0	H	0.7205	0.3099	0.4106	x, y, z
20	H3B	0	H	0.6135	0.4547	0.4236	x, y, z
21	P4	0	P.3	0.46128 (11)	0.78209 (10)	0.29768 (9)	x, y, z
22	O4	0	O.3	0.3107 (3)	0.3208 (3)	0.3147 (3)	x, y, z
23	H4	0	H	0.2740	0.3219	0.2545	x, y, z
24	C4	0	C.3	0.8289 (4)	0.4342 (4)	0.3842 (4)	x, y, z
25	H4A	0	H	0.8146	0.5216	0.3369	x, y, z
26	H4B	0	H	0.9183	0.3698	0.3531	x, y, z
27	O5	0	O.co2	0.5401 (3)	0.1981 (3)	0.2006 (2)	x, y, z
28	C5	0	C.3	0.8477 (4)	0.4306 (4)	0.5109 (4)	x, y, z
29	H5A	0	H	0.7652	0.5046	0.5369	x, y, z
30	H5B	0	H	0.8428	0.3494	0.5594	x, y, z
31	O6	0	O.co2	0.5490 (3)	0.2051 (3)	0.4109 (2)	x, y, z
32	C6	0	C.3	0.9918 (5)	0.4375 (4)	0.5304 (4)	x, y, z
33	H6A	0	H	1.0003	0.4261	0.6150	x, y, z
34	H6B	0	H	1.0740	0.3640	0.5033	x, y, z
35	C7	0	C.3	0.7611 (4)	0.8315 (4)	0.1922 (4)	x, y, z
36	H7A	0	H	0.7487	0.7476	0.2120	x, y, z
37	H7B	0	H	0.8601	0.8148	0.2150	x, y, z
38	C8	0	C.3	0.4943 (4)	0.9318 (4)	0.2568 (4)	x, y, z
39	H8A	0	H	0.4629	0.9727	0.1761	x, y, z
40	H8B	0	H	0.4292	0.9916	0.3075	x, y, z
41	O9	0	O.co2	0.701 (5)	0.819 (4)	-0.028 (4)	x, y, z
42	C9	0	C.3	0.6919 (4)	0.8997 (4)	0.3855 (4)	x, y, z
43	H9	0	H	0.699 (5)	0.821 (5)	0.420 (4)	x, y, z
44	O10	0	O.3	0.5372 (3)	0.7042 (3)	0.4114 (2)	x, y, z
45	H10	0	H	0.4976	0.7457	0.4649	x, y, z
46	C10	0	C.3	0.8288 (4)	0.9248 (4)	0.3915 (4)	x, y, z
47	H10A	0	H	0.8199	1.0091	0.3402	x, y, z
48	H10B	0	H	0.9158	0.8555	0.3635	x, y, z
49	O11	0	O.co2	0.2948 (3)	0.8327 (3)	0.3168 (3)	x, y, z
50	C11	0	C.3	0.8493 (4)	0.9276 (4)	0.5162 (4)	x, y, z
51	H11A	0	H	0.7665	1.0028	0.5403	x, y, z
52	H11B	0	H	0.8454	0.8476	0.5682	x, y, z
53	O12	0	O.co2	0.5204 (3)	0.7048 (3)	0.2030 (2)	x, y, z
54	C12	0	C.3	0.9931 (5)	0.9374 (4)	0.5325 (4)	x, y, z
55	H12A	0	H	1.0027	0.9288	0.6165	x, y, z
56	H12B	0	H	1.0757	0.8634	0.5063	x, y, z
57	O14	0	O.3	1.0597 (4)	0.9563 (4)	- 0.1271 (3)	x, y, z
58	H14A	0	H	1.123 (5)	0.950 (6)	-0.086 (4)	x, y, z
59	H14B	0	H	1.006 (5)	0.921 (5)	-0.090 (5)	x, y, z
60	O18	0	O.3	0.893 (2)	0.904 (3)	-0.029 (2)	x, y, z
61	O1A	0	O.co2	0.654 (3)	1.0385 (18)	0.007 (3)	x, y, z
62	P1	0	P.3	1.25416 (10)	0.58930 (10)	0.97821 (9)	2-x, 1- y, 1-z

63	O1	0	O.co2	1.0994 (3)	0.5901 (3)	1.0295 (3)	2-x,1-y,1-z
64	N1	0	N.4	1.3496 (3)	0.5684 (3)	0.7465 (3)	2-x,1-y,1-z
65	H1	0	H	1.3599	0.4768	0.7802	2-x,1-y,1-z
66	C1	0	C.3	1.2322 (4)	0.6518 (4)	0.8214 (3)	2-x,1-y,1-z
67	H1A	0	H	1.2328	0.7403	0.8021	2-x,1-y,1-z
68	H1B	0	H	1.1352	0.6593	0.8021	2-x,1-y,1-z
69	P2	0	P.3	1.52114 (11)	0.72504 (10)	0.70488 (9)	2-x,1-y,1-z
70	O2	0	O.co2	1.3599 (4)	0.4491 (3)	0.9954 (3)	2-x,1-y,1-z
71	C2	0	C.3	1.4988 (4)	0.5699 (4)	0.7508 (3)	2-x,1-y,1-z
72	H2A	0	H	1.5300	0.5334	0.8319	2-x,1-y,1-z
73	H2B	0	H	1.5681	0.5097	0.7021	2-x,1-y,1-z
74	O3	0	O.co2	1.2948 (3)	0.6778 (3)	1.0275 (2)	2-x,1-y,1-z
75	C3	0	C.3	1.3032 (4)	0.5969 (4)	0.6234 (3)	2-x,1-y,1-z
76	H3A	0	H	1.2795	0.6901	0.5894	2-x,1-y,1-z
77	H3B	0	H	1.3865	0.5453	0.5764	2-x,1-y,1-z
78	O4	0	O.3	1.6893 (3)	0.6792 (3)	0.6853 (3)	2-x,1-y,1-z
79	H4	0	H	1.7260	0.6781	0.7455	2-x,1-y,1-z
80	C4	0	C.3	1.1711 (4)	0.5658 (4)	0.6158 (4)	2-x,1-y,1-z
81	H4A	0	H	1.1854	0.4784	0.6631	2-x,1-y,1-z
82	H4B	0	H	1.0817	0.6302	0.6469	2-x,1-y,1-z
83	O5	0	O.co2	1.4599 (3)	0.8019 (3)	0.7994 (2)	2-x,1-y,1-z
84	C5	0	C.3	1.1523 (4)	0.5694 (4)	0.4891 (4)	2-x,1-y,1-z
85	H5A	0	H	1.2348	0.4954	0.4631	2-x,1-y,1-z
86	H5B	0	H	1.1572	0.6506	0.4406	2-x,1-y,1-z
87	O6	0	O.co2	1.4510 (3)	0.7949 (3)	0.5891 (2)	2-x,1-y,1-z
88	C6	0	C.3	1.0082 (5)	0.5625 (4)	0.4696 (4)	2-x,1-y,1-z
89	H6A	0	H	0.9997	0.5739	0.3850	2-x,1-y,1-z
90	H6B	0	H	0.9260	0.6360	0.4967	2-x,1-y,1-z

91	N2	0	N.4	1.3517 (3)	1.0763 (3)	0.7380 (3)	2-x, 2-y, 1-z
92	H2	0	H	1.3539	0.9879	0.7757	2-x, 2-y, 1-z
93	P3	0	P.3	1.24965 (11)	1.10857 (10)	0.96674 (9)	2-x, 2-y, 1-z
94	P4	0	P.3	1.53872 (11)	1.21791 (10)	0.70232 (9)	2-x, 2-y, 1-z
95	C7	0	C.3	1.2389 (4)	1.1685 (4)	0.8078 (4)	2-x, 2-y, 1-z
96	H7A	0	H	1.2513	1.2524	0.7880	2-x, 2-y, 1-z
97	H7B	0	H	1.1399	1.1852	0.7850	2-x, 2-y, 1-z
98	C8	0	C.3	1.5057 (4)	1.0682 (4)	0.7432 (4)	2-x, 2-y, 1-z
99	H8A	0	H	1.5371	1.0273	0.8239	2-x, 2-y, 1-z
100	H8B	0	H	1.5708	1.0084	0.6925	2-x, 2-y, 1-z
101	O9	0	O.co2	1.299 (5)	1.181 (4)	1.028 (4)	2-x, 2-y, 1-z
102	C9	0	C.3	1.3081 (4)	1.1003 (4)	0.6145 (4)	2-x, 2-y, 1-z
103	H9	0	H	1.301 (5)	1.179 (5)	0.580 (4)	2-x, 2-y, 1-z
104	O10	0	O.3	1.4628 (3)	1.2958 (3)	0.5886 (2)	2-x, 2-y, 1-z
105	H10	0	H	1.5024	1.2543	0.5351	2-x, 2-y, 1-z
106	C10	0	C.3	1.1712 (4)	1.0752 (4)	0.6085 (4)	2-x, 2-y, 1-z
107	H10A	0	H	1.1801	0.9909	0.6598	2-x, 2-y, 1-z
108	H10B	0	H	1.0842	1.1445	0.6365	2-x, 2-y, 1-z
109	O11	0	O.co2	1.7052 (3)	1.1673 (3)	0.6832 (3)	2-x, 2-y, 1-z
110	C11	0	C.3	1.1507 (4)	1.0724 (4)	0.4838 (4)	2-x, 2-y, 1-z
111	H11A	0	H	1.2335	0.9972	0.4597	2-x, 2-y, 1-z
112	H11B	0	H	1.1546	1.1524	0.4318	2-x, 2-y, 1-z
113	O12	0	O.co2	1.4796 (3)	1.2952 (3)	0.7970 (2)	2-x, 2-y, 1-z
114	C12	0	C.3	1.0069 (5)	1.0626 (4)	0.4675 (4)	2-x, 2-y, 1-z
115	H12A	0	H	0.9973	1.0712	0.3835	2-x, 2-y, 1-z
116	H12B	0	H	0.9243	1.1366	0.4937	2-x, 2-y, 1-z
117	O14	0	O.3	0.9403 (4)	1.0437 (4)	1.1271 (3)	2-x, 2-y, 1-z
118	H14A	0	H	0.877 (5)	1.050 (6)	1.086 (4)	2-x, 2-y, 1-z

119	H14B	0	H	0.994 (5)	1.079 (5)	1.090 (5)	2-x, 2-y, 1-z
120	O18	0	O.3	1.107 (2)	1.096 (3)	1.029 (2)	2-x, 2-y, 1-z
121	O1A	0	O.co2	1.346 (3)	0.9615 (18)	0.993 (3)	2-x, 2-y, 1-z
122	Ca1	0	Ca	0.51984 (9)	0.23983 (8)	-	1-x, 1-y, -z
123	Ca1	0	Ca	1.48016 (9)	0.76017 (8)	1.00171 (7)	1+x, y, 1+z
124	Ca1	0	Ca	0.51984 (9)	1.23983 (8)	-	1-x, 2-y, -z
125	Ca1	0	Ca	1.51984 (9)	0.23983 (8)	0.99829 (7)	2-x, 1-y, 1-z
126	Ca1	0	Ca	1.51984 (9)	1.23983 (8)	0.99829 (7)	2-x, 2-y, 1-z
127	O2	0	O.2	0.3599 (4)	0.4491 (3)	-	1-x, 1-y, -z
128	O3	0	O.2	0.2948 (3)	0.6778 (3)	0.0275 (2)	1-x, 1-y, -z
129	O5	0	O.2	0.4599 (3)	0.8019 (3)	-	1-x, 1-y, -z
130	O9	0	O.2	0.299 (5)	0.181 (4)	0.028 (4)	1-x, 1-y, -z
131	O12	0	O.2	0.4796 (3)	0.2952 (3)	-	1-x, 1-y, -z
132	O1A	0	O.2	0.654 (3)	0.0385 (18)	0.007 (3)	x, -1+y, z
133	O1A	0	O.2	0.346 (3)	0.9615 (18)	-0.007 (3)	1-x, 2-y, -z
134	O13	0	O.3	1.1278 (3)	0.8089 (3)	0.1954 (3)	x, y, z
135	H13A	0	H	1.1914	0.8220	0.2290	x, y, z
136	H13B	0	H	1.1669	0.7836	0.1307	x, y, z
137	O15	0	O.3	1.1359 (3)	0.3358 (3)	0.1698 (3)	x, y, z
138	H15A	0	H	1.0905	0.4138	0.1301	x, y, z
139	H15B	0	H	1.1639	0.2802	0.1239	x, y, z
140	O7	0	O.3	0.9065 (3)	0.8159 (3)	-	x, y, z
141	O8	0	O.3	0.7139 (4)	1.0335 (3)	0.0099 (3)	x, y, z
142	O17	0	O.3	0.909 (2)	0.319 (3)	-0.012 (2)	x, y, z
143	O19	0	O.3	0.705 (4)	0.5470 (18)	0.015 (3)	x, y, z
144	O9A	0	O.3	0.6429 (5)	0.8545 (5)	-	x, y, z
						0.0122 (4)	

Bond lengths

Number	Atom1	Atom2	Polymeric	Length	SybylType
1	Ca1	O2	no	2.275 (3)	un
2	Ca1	O9	no	2.52 (6)	un
3	Ca1	O12	no	2.363 (3)	un
4	Ca1	O3	yes	2.355 (4)	un
5	Ca1	O5	yes	2.349 (3)	un
6	Ca1	O1A	yes	2.13 (2)	un
7	P1	O1	no	1.578 (3)	un
8	P1	C1	no	1.834 (4)	1

9	P1	O2	no	1.506 (3)	un
10	P1	O3	no	1.490 (4)	un
11	N1	H1	no	1.001	1
12	N1	C1	no	1.510 (5)	1
13	N1	C2	no	1.504 (6)	1
14	N1	C3	no	1.510 (5)	1
15	C1	H1A	no	0.990	1
16	C1	H1B	no	0.990	1
17	P2	C2	no	1.831 (5)	1
18	P2	O4	no	1.542 (3)	1
19	P2	O5	no	1.499 (3)	un
20	P2	O6	no	1.516 (3)	un
21	N2	H2	no	1.000	1
22	N2	C7	no	1.503 (5)	1
23	N2	C8	no	1.510 (5)	1
24	N2	C9	no	1.513 (6)	1
25	C2	H2A	no	0.990	1
26	C2	H2B	no	0.989	1
27	P3	C7	no	1.847 (5)	1
28	P3	O9	no	1.48 (6)	un
29	P3	O18	no	1.56 (2)	1
30	P3	O1A	no	1.54 (2)	un
31	O3	Ca1	no	2.355 (4)	un
32	C3	H3A	no	0.990	1
33	C3	H3B	no	0.990	1
34	C3	C4	no	1.518 (7)	1
35	P4	C8	no	1.823 (5)	1
36	P4	O10	no	1.531 (3)	1
37	P4	O11	no	1.524 (3)	un
38	P4	O12	no	1.502 (3)	un
39	O4	H4	no	0.840	1
40	C4	H4A	no	0.990	1
41	C4	H4B	no	0.990	1
42	C4	C5	no	1.526 (7)	1
43	O5	Ca1	no	2.349 (3)	un
44	C5	H5A	no	0.990	1
45	C5	H5B	no	0.989	1
46	C5	C6	no	1.523 (7)	1
47	C6	H6A	no	0.990	1
48	C6	H6B	no	0.990	1
49	C6	C6	no	1.509 (7)	1
50	C7	H7A	no	0.990	1
51	C7	H7B	no	0.990	1
52	C8	H8A	no	0.991	1
53	C8	H8B	no	0.989	1
54	C9	H9	no	0.88 (5)	1
55	C9	C10	no	1.520 (7)	1
56	O10	H10	no	0.840	1
57	C10	H10A	no	0.990	1
58	C10	H10B	no	0.990	1
59	C10	C11	no	1.528 (7)	1
60	C11	H11A	no	0.990	1
61	C11	H11B	no	0.990	1
62	C11	C12	no	1.525 (7)	1
63	C12	H12A	no	0.990	1
64	C12	H12B	no	0.991	1
65	C12	C12	no	1.513 (7)	1

66	O14	H14A	no	0.82 (6)	1
67	O14	H14B	no	0.82 (6)	1
68	H14B	O18	no	1.31 (6)	1
69	O1A	Ca1	yes	2.13 (2)	un
70	P1	O1	no	1.578 (3)	un
71	P1	C1	no	1.834 (4)	1
72	P1	O2	no	1.506 (3)	un
73	P1	O3	no	1.490 (4)	un
74	N1	H1	no	1.001	1
75	N1	C1	no	1.510 (5)	1
76	N1	C2	no	1.504 (6)	1
77	N1	C3	no	1.510 (5)	1
78	C1	H1A	no	0.990	1
79	C1	H1B	no	0.990	1
80	P2	C2	no	1.831 (5)	1
81	P2	O4	no	1.542 (3)	1
82	P2	O5	no	1.499 (3)	un
83	P2	O6	no	1.516 (3)	un
84	O2	Ca1	yes	2.275 (3)	un
85	C2	H2A	no	0.990	1
86	C2	H2B	no	0.989	1
87	O3	Ca1	yes	2.355 (4)	un
88	C3	H3A	no	0.990	1
89	C3	H3B	no	0.990	1
90	C3	C4	no	1.518 (7)	1
91	O4	H4	no	0.840	1
92	C4	H4A	no	0.990	1
93	C4	H4B	no	0.990	1
94	C4	C5	no	1.526 (7)	1
95	O5	Ca1	yes	2.349 (3)	un
96	C5	H5A	no	0.990	1
97	C5	H5B	no	0.989	1
98	C5	C6	no	1.523 (7)	1
99	C6	H6A	no	0.990	1
100	C6	H6B	no	0.990	1
101	N2	H2	no	1.000	1
102	N2	C7	no	1.503 (5)	1
103	N2	C8	no	1.510 (5)	1
104	N2	C9	no	1.513 (6)	1
105	P3	C7	no	1.847 (5)	1
106	P3	O9	no	1.48 (6)	un
107	P3	O18	no	1.56 (2)	1
108	P3	O1A	no	1.54 (2)	un
109	P4	C8	no	1.823 (5)	1
110	P4	O10	no	1.531 (3)	1
111	P4	O11	no	1.524 (3)	un
112	P4	O12	no	1.502 (3)	un
113	C7	H7A	no	0.990	1
114	C7	H7B	no	0.990	1
115	C8	H8A	no	0.991	1
116	C8	H8B	no	0.989	1
117	O9	Ca1	yes	2.52 (6)	un
118	C9	H9	no	0.88 (5)	1
119	C9	C10	no	1.520 (7)	1
120	O10	H10	no	0.840	1
121	C10	H10A	no	0.990	1
122	C10	H10B	no	0.990	1

123	C10	C11	no	1.528 (7)	1
124	C11	H11A	no	0.990	1
125	C11	H11B	no	0.990	1
126	C11	C12	no	1.525 (7)	1
127	O12	Ca1	yes	2.363 (3)	un
128	C12	H12A	no	0.990	1
129	C12	H12B	no	0.991	1
130	O14	H14A	no	0.82 (6)	1
131	O14	H14B	no	0.82 (6)	1
132	H14B	O18	no	1.31 (6)	1
133	O1A	Ca1	yes	2.13 (2)	un
134	Ca1	O2	yes	2.275 (3)	un
135	Ca1	O9	yes	2.52 (6)	un
136	Ca1	O12	yes	2.363 (3)	un
137	Ca1	O1A	yes	2.13 (2)	un
138	O13	H13A	no	0.871	1
139	O13	H13B	no	0.869	1
140	O15	H15A	no	0.870	1
141	O15	H15B	no	0.871	1

Angles

Number	Atom1	Atom2	Atom3	Angle
1	O2	Ca1	O9	87 (1)
2	O2	Ca1	O12	83.5 (1)
3	O2	Ca1	O3	85.7 (1)
4	O2	Ca1	O5	92.2 (1)
5	O2	Ca1	O1A	174.9 (8)
6	O9	Ca1	O12	87 (1)
7	O9	Ca1	O3	173 (1)
8	O9	Ca1	O5	90 (1)
9	O9	Ca1	O1A	88 (1)
10	O12	Ca1	O3	92.6 (1)
11	O12	Ca1	O5	175.2 (1)
12	O12	Ca1	O1A	97.4 (8)
13	O3	Ca1	O5	89.2 (1)
14	O3	Ca1	O1A	99.3 (8)
15	O5	Ca1	O1A	86.6 (8)
16	O1	P1	C1	105.3 (2)
17	O1	P1	O2	106.9 (2)
18	O1	P1	O3	111.0 (2)
19	C1	P1	O2	107.8 (2)
20	C1	P1	O3	108.8 (2)
21	O2	P1	O3	116.4 (2)
22	H1	N1	C1	105.9
23	H1	N1	C2	105.9
24	H1	N1	C3	105.9
25	C1	N1	C2	114.0 (3)
26	C1	N1	C3	112.1 (3)
27	C2	N1	C3	112.4 (3)
28	P1	C1	N1	114.1 (3)
29	P1	C1	H1A	108.8
30	P1	C1	H1B	108.7
31	N1	C1	H1A	108.7
32	N1	C1	H1B	108.8
33	H1A	C1	H1B	107.6

34	C2	P2	O4	101.7 (2)
35	C2	P2	O5	109.2 (2)
36	C2	P2	O6	109.2 (2)
37	O4	P2	O5	113.6 (2)
38	O4	P2	O6	108.6 (2)
39	O5	P2	O6	113.8 (2)
40	Ca1	O2	P1	173.3 (2)
41	H2	N2	C7	105.8
42	H2	N2	C8	105.8
43	H2	N2	C9	105.7
44	C7	N2	C8	113.7 (3)
45	C7	N2	C9	112.7 (3)
46	C8	N2	C9	112.4 (3)
47	N1	C2	P2	118.8 (3)
48	N1	C2	H2A	107.6
49	N1	C2	H2B	107.6
50	P2	C2	H2A	107.6
51	P2	C2	H2B	107.6
52	H2A	C2	H2B	107.1
53	C7	P3	O9	115 (2)
54	C7	P3	O18	114 (1)
55	C7	P3	O1A	110 (1)
56	O9	P3	O18	110 (2)
57	O9	P3	O1A	111 (2)
58	O18	P3	O1A	96 (1)
59	P1	O3	Ca1	138.9 (2)
60	N1	C3	H3A	109.0
61	N1	C3	H3B	109.0
62	N1	C3	C4	113.1 (3)
63	H3A	C3	H3B	107.8
64	H3A	C3	C4	108.9
65	H3B	C3	C4	108.9
66	C8	P4	O10	108.1 (2)
67	C8	P4	O11	102.4 (2)
68	C8	P4	O12	110.0 (2)
69	O10	P4	O11	110.9 (2)
70	O10	P4	O12	110.6 (2)
71	O11	P4	O12	114.2 (2)
72	P2	O4	H4	109.5
73	C3	C4	H4A	109.8
74	C3	C4	H4B	109.8
75	C3	C4	C5	109.4 (4)
76	H4A	C4	H4B	108.2
77	H4A	C4	C5	109.8
78	H4B	C4	C5	109.8
79	P2	O5	Ca1	135.9 (2)
80	C4	C5	H5A	108.9
81	C4	C5	H5B	108.9
82	C4	C5	C6	113.3 (4)
83	H5A	C5	H5B	107.8
84	H5A	C5	C6	108.9
85	H5B	C5	C6	108.9
86	C5	C6	H6A	108.6
87	C5	C6	H6B	108.6
88	C5	C6	C6	114.6 (4)
89	H6A	C6	H6B	107.6
90	H6A	C6	C6	108.7

91	H6B	C6	C6	108.6
92	N2	C7	P3	114.0 (3)
93	N2	C7	H7A	108.7
94	N2	C7	H7B	108.7
95	P3	C7	H7A	108.8
96	P3	C7	H7B	108.8
97	H7A	C7	H7B	107.7
98	N2	C8	P4	118.6 (3)
99	N2	C8	H8A	107.6
100	N2	C8	H8B	107.7
101	P4	C8	H8A	107.6
102	P4	C8	H8B	107.7
103	H8A	C8	H8B	107.1
104	Ca1	O9	P3	133 (3)
105	N2	C9	H9	108 (3)
106	N2	C9	C10	112.7 (3)
107	H9	C9	C10	114 (3)
108	P4	O10	H10	109.5
109	C9	C10	H10A	109.5
110	C9	C10	H10B	109.5
111	C9	C10	C11	110.5 (4)
112	H10A	C10	H10B	108.1
113	H10A	C10	C11	109.5
114	H10B	C10	C11	109.6
115	C10	C11	H11A	108.7
116	C10	C11	H11B	108.8
117	C10	C11	C12	113.9 (4)
118	H11A	C11	H11B	107.7
119	H11A	C11	C12	108.7
120	H11B	C11	C12	108.7
121	Ca1	O12	P4	131.9 (2)
122	C11	C12	H12A	108.7
123	C11	C12	H12B	108.6
124	C11	C12	C12	114.5 (4)
125	H12A	C12	H12B	107.6
126	H12A	C12	C12	108.7
127	H12B	C12	C12	108.6
128	H14A	O14	H14B	111 (5)
129	O14	H14B	O18	161 (6)
130	P3	O18	H14B	175 (3)
131	P3	O1A	Ca1	171 (2)
132	O1	P1	C1	105.3 (2)
133	O1	P1	O2	106.9 (2)
134	O1	P1	O3	111.0 (2)
135	C1	P1	O2	107.8 (2)
136	C1	P1	O3	108.8 (2)
137	O2	P1	O3	116.4 (2)
138	H1	N1	C1	105.9
139	H1	N1	C2	105.9
140	H1	N1	C3	105.9
141	C1	N1	C2	114.0 (3)
142	C1	N1	C3	112.1 (3)
143	C2	N1	C3	112.4 (3)
144	P1	C1	N1	114.1 (3)
145	P1	C1	H1A	108.8
146	P1	C1	H1B	108.7
147	N1	C1	H1A	108.7

148	N1	C1	H1B	108.8
149	H1A	C1	H1B	107.6
150	C2	P2	O4	101.7 (2)
151	C2	P2	O5	109.2 (2)
152	C2	P2	O6	109.2 (2)
153	O4	P2	O5	113.6 (2)
154	O4	P2	O6	108.6 (2)
155	O5	P2	O6	113.8 (2)
156	P1	O2	Ca1	173.3 (2)
157	N1	C2	P2	118.8 (3)
158	N1	C2	H2A	107.6
159	N1	C2	H2B	107.6
160	P2	C2	H2A	107.6
161	P2	C2	H2B	107.6
162	H2A	C2	H2B	107.1
163	P1	O3	Ca1	138.9 (2)
164	N1	C3	H3A	109.0
165	N1	C3	H3B	109.0
166	N1	C3	C4	113.1 (3)
167	H3A	C3	H3B	107.8
168	H3A	C3	C4	108.9
169	H3B	C3	C4	108.9
170	P2	O4	H4	109.5
171	C3	C4	H4A	109.8
172	C3	C4	H4B	109.8
173	C3	C4	C5	109.4 (4)
174	H4A	C4	H4B	108.2
175	H4A	C4	C5	109.8
176	H4B	C4	C5	109.8
177	P2	O5	Ca1	135.9 (2)
178	C4	C5	H5A	108.9
179	C4	C5	H5B	108.9
180	C4	C5	C6	113.3 (4)
181	H5A	C5	H5B	107.8
182	H5A	C5	C6	108.9
183	H5B	C5	C6	108.9
184	C6	C6	C5	114.6 (4)
185	C6	C6	H6A	108.7
186	C6	C6	H6B	108.6
187	C5	C6	H6A	108.6
188	C5	C6	H6B	108.6
189	H6A	C6	H6B	107.6
190	H2	N2	C7	105.8
191	H2	N2	C8	105.8
192	H2	N2	C9	105.7
193	C7	N2	C8	113.7 (3)
194	C7	N2	C9	112.7 (3)
195	C8	N2	C9	112.4 (3)
196	C7	P3	O9	115 (2)
197	C7	P3	O18	114 (1)
198	C7	P3	O1A	110 (1)
199	O9	P3	O18	110 (2)
200	O9	P3	O1A	111 (2)
201	O18	P3	O1A	96 (1)
202	C8	P4	O10	108.1 (2)
203	C8	P4	O11	102.4 (2)
204	C8	P4	O12	110.0 (2)

205	O10	P4	O11	110.9 (2)
206	O10	P4	O12	110.6 (2)
207	O11	P4	O12	114.2 (2)
208	N2	C7	P3	114.0 (3)
209	N2	C7	H7A	108.7
210	N2	C7	H7B	108.7
211	P3	C7	H7A	108.8
212	P3	C7	H7B	108.8
213	H7A	C7	H7B	107.7
214	N2	C8	P4	118.6 (3)
215	N2	C8	H8A	107.6
216	N2	C8	H8B	107.7
217	P4	C8	H8A	107.6
218	P4	C8	H8B	107.7
219	H8A	C8	H8B	107.1
220	P3	O9	Ca1	133 (3)
221	N2	C9	H9	108 (3)
222	N2	C9	C10	112.7 (3)
223	H9	C9	C10	114 (3)
224	P4	O10	H10	109.5
225	C9	C10	H10A	109.5
226	C9	C10	H10B	109.5
227	C9	C10	C11	110.5 (4)
228	H10A	C10	H10B	108.1
229	H10A	C10	C11	109.5
230	H10B	C10	C11	109.6
231	C10	C11	H11A	108.7
232	C10	C11	H11B	108.8
233	C10	C11	C12	113.9 (4)
234	H11A	C11	H11B	107.7
235	H11A	C11	C12	108.7
236	H11B	C11	C12	108.7
237	P4	O12	Ca1	131.9 (2)
238	C12	C12	C11	114.5 (4)
239	C12	C12	H12A	108.7
240	C12	C12	H12B	108.6
241	C11	C12	H12A	108.7
242	C11	C12	H12B	108.6
243	H12A	C12	H12B	107.6
244	H14A	O14	H14B	111 (5)
245	O14	H14B	O18	161 (6)
246	P3	O18	H14B	175 (3)
247	P3	O1A	Ca1	171 (2)
248	O3	Ca1	O5	89.2 (1)
249	O3	Ca1	O2	85.7 (1)
250	O3	Ca1	O9	173 (1)
251	O3	Ca1	O12	92.6 (1)
252	O3	Ca1	O1A	99.3 (8)
253	O5	Ca1	O2	92.2 (1)
254	O5	Ca1	O9	90 (1)
255	O5	Ca1	O12	175.2 (1)
256	O5	Ca1	O1A	86.6 (8)
257	O2	Ca1	O9	87 (1)
258	O2	Ca1	O12	83.5 (1)
259	O2	Ca1	O1A	174.9 (8)
260	O9	Ca1	O12	87 (1)
261	O9	Ca1	O1A	88 (1)

262	O12	Ca1	O1A	97.4 (8)
263	O3	Ca1	O5	89.2 (1)
264	O3	Ca1	O1A	99.3 (8)
265	O5	Ca1	O1A	86.6 (8)
266	O9	Ca1	O12	87 (1)
267	H13A	O13	H13B	109.4
268	H15A	O15	H15B	109.4