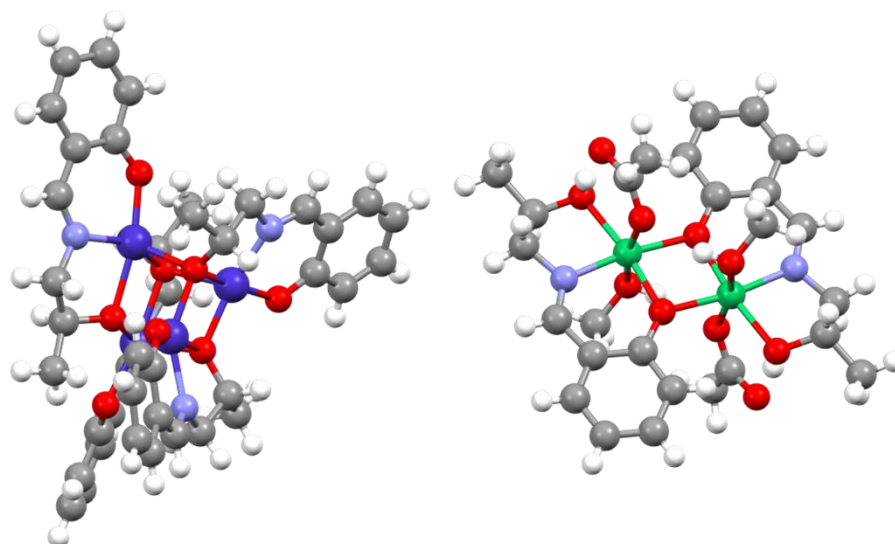




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συμπλόκων Ενώσεων Κοβαλτίου και Νικελίου με Βιοανόργανο Ενδιαφέρον



Ευαγγελία Ασμαργιαννάκη

Επιβλέπων Καθηγητής: κ. Κων/νος Ι. Μήλιος

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος (Επιβλέπων)

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σωτήριος Χατζηκακού

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Γεράσιμος Αρματάς

Καθηγητής, Τμήμα Τεχνολογίας και Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Συνθετικής Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Δι-ιδρυματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» κατά το χρονικό διάστημα 2022-2024. Την ανάθεση του θέματος και την επίβλεψη της μεταπτυχιακής εργασίας είχε ο καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο, για όλη την επιστημονική του βοήθεια και τη συνεχή καθοδήγησή του, τόσο κατά την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας, όσο και σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Σωτήριο Χατζηκακού και τον καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Γεράσιμο Αρματά, οι οποίοι δέχτηκαν να αποτελούν μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής μου. Στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μεγάλη ήταν και η συμβολή του καθηγητή Marco Evangelisti Crespo από το CSIC, του Πανεπιστημίου της Σαραγόσα (Ισπανία), ο οποίος πραγματοποίησε τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων των ενώσεων οι οποίες παρουσιάζονται. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του προπτυχιακού εργαστηρίου ανόργανης χημείας κ. Στυλιανό Τερζάκη για την βοήθειά του στην λήψη των φασμάτων FT-IR των συμπλόκων τα οποία μελετήθηκαν. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής μου έρευνας, καθώς και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε. Ένα μεγάλο «ευχαριστώ» οφείλω επίσης στο Δ.Π.Μ.Σ. «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» με έδρα το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την αποδοχή μου σε αυτό και τη συνεχή αρωγή όλων όσων συμμετέχουν στο πρόγραμμα για την επιτυχή διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου που βρίσκεται πάντα στο πλευρό μου, παρέχοντάς μου ηθική, συναισθηματική και υλική στήριξη ακούραστα όλα αυτά τα χρόνια.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	21
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	23
1.1 Εισαγωγή στη βιοανόργανη χημεία	24
1.2 Ένζυμα κοβαλτίου	31
Ένζυμα που περιέχουν κοβάλτιο χωρίς το συμπαράγοντα κορρίνης	33
Υδρατάση νιτριλίου	33
Πρωτεϊνική θειοκυανική υδρολάση.....	35
Αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης	37
Προλιδάσες	39
Ένζυμα που περιέχουν κοβάλτιο με το συμπαράγοντα κορρίνης.....	41
B12-Μεθυλοτρανσφεράση	42
B12-Ισομεράσες.....	44
Μουτάση του μεθυλομηλόλυλο-CoA	46
Λύαση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (Αποαμινάση της αιθανολαμίνης)	49
Ριβονουκλεοτιδικές αναγωγάσες	51
1.3 Ένζυμα νικελίου	55
Γλυοξαλάση	55
Διοξυγενάση ακιρεδουκτόνης.....	58
Ουρεάση.....	59
Υπεροξειδική δισμουτάση (SOD)	61
[NiFe]-υδρογονάση.....	63
II. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	67
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	69
3.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες	70

3.2 Όργανα φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών μετρήσεων	70
3.3 Πειραματική διαδικασία	71
IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	78
4.1 Συνθετική προσέγγιση	79
4.2 Περιγραφή δομών	85
[Co ^{III} ₂ Co ^{II} (L ₁) ₄ (MeOH) ₄] (1)	85
[Co ^{II} ₂ (L ₁) ₂ (MeOH) ₂] _n (2)	88
[Co ^{II} ₂ (L ₂) ₂ (MeOH) ₂] _n (3)	91
[Co ^{II} ₂ (L ₃) ₂ (MeOH) ₂] _n (4)	94
[Co ^{III} ₂ Co ^{II} (L ₄) ₄ (MeOH) ₂] _n (5)	98
[Co ^{III} (HL ₅) ₂](NO ₃) (6)	102
[Co ^{II} ₄ (L ₅) ₄] (7)	105
[Co ^{II} ₄ (L ₆) ₄] (8)	108
[Co ^{II} ₄ (L ₇) ₄] (9)	111
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₅) ₂ (MeOH) ₂] (10)	114
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₅) ₂ (H ₂ O) ₂] (11)	117
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₆) ₂ (MeOH) ₂] (12)	118
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₆) ₂ (H ₂ O) ₂]·2MeOH (13)	121
[Ni ^{II} ₂ Cl ₂ (HL ₅) ₂ (H ₂ O) ₂](Cl) ₂ (HNEt ₃) ₂ (14)	122
4.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων	126
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₅) ₂ (MeOH) ₂] (10)	126
[Ni ^{II} ₂ (OAc) ₂ (HL ₆) ₂ (H ₂ O) ₂]·2MeOH (13)	132
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	136
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	143

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Η αρχική μοριακή δομή (2D και 3D) της σαλβαρσάνης (Α), καθώς και οι δομές (2D και 3D) τριμερούς (Β) και πενταμερούς (Γ) που προτείνονται βάσει της φασματομετρίας μάζας [8]..... 25

Εικόνα 2: Η δομή της βιταμίνης B12 (2D (Α) και 3D (Β)). Η αντικατάσταση της κυανομάδας με μια μεθυλομάδα οδηγεί στη μεθυλοκοβαλαμίνη, ένα παράγωγο της βιταμίνης B12 [13]..... 26

Εικόνα 3: Η επίπεδη τετραγωνική δομή (2D) του cis-platin (Α). Η 3D δομή του cis-platin (Β). Οι πιθανοί τρόποι συναρμογής του cis-platin με το DNA (Γ). Απεικόνιση της τρισδιάστατης συναρμογής του cis-platin με το DNA (Pt-d(GG) interstrand crosslink) (Δ) [21]..... 28

Εικόνα 4: Η μοριακή δομή των αντικαρκινικών μεταλλοφαρμάκων λευκόχρυσου carboplatin (α), oxaliplatin (β), heptaplatin (γ), lobaplatin (δ), nedaplatin (ε) [22] 29

Εικόνα 5: Σύγκριση των εικόνων από MRI χωρίς και με την χρήση σκιαγραφικού παράγοντα γαδολινίου Gd (III) (επάνω μέρος της εικόνας). Οι μοριακές δομές συμπλόκων του γαδολινίου Gd (III) τα οποία χρησιμοποιούνται ως σκιαγραφικοί παράγοντες στο MRI (κάτω μέρος της εικόνας) [25]..... 30

Εικόνα 6: Η δομή της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης από το βακτήριο E. coli [36] 32

Εικόνα 7: Η δομή της υδρατάσης νιτριλίου (Co-NHase) από το είδος *Pseudonocardia thermophila* JCM 3095 (PDB 1IRE) 33

Εικόνα 8: Η αντίδραση την οποία καταλύει η υδρατάση του νιτριλίου (Co-NHase) [37] 33

Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ενεργού κέντρου της Co-NHase από *Pseudonocardia thermophila* JCM 3095 (2D (Α) και 3D (Β)). Ο προτεινόμενος μηχανισμός υδρόλυσης νιτριλίου τον οποίο καταλύει η Co-NHase (Γ) [42] 34

Εικόνα 10: Η δομή της πρωτεϊνικής θειοκυανικής υδρολάσης (Co-THάση) από το είδος *Thiobacillus thioparus* (PDB 2DD4)..... 36

Εικόνα 11: Η αντίδραση την οποία καταλύει η πρωτεϊνική θειοκυανική υδρολάση (Co-THase) (A) και η μεταβολή της δομής του ενεργού κέντρου του ενζύμου κατά την διάρκεια της κατάλυσης (B) [52].....	36
Εικόνα 12: Η δομή της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης (MetAP) από το βακτήριο <i>E. coli</i> (PDB 1C21).....	37
Εικόνα 13: Η αντίδραση την οποία καταλύει η αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP) [59-62]	38
Εικόνα 14: Σχηματική δομή (2D (A) και 3D (B)) του ενεργού κέντρου της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης (MetAP) από <i>E. Coli</i> [59].....	38
Εικόνα 15: Η δομή της προλιδάσης (Prol) από το αρχαιοβακτήριο <i>Pyrococcus furiosus</i> (A) και η δομή του ενεργού της κέντρου (B) (PDB 1PV9)	39
Εικόνα 16: Η αντίδραση την οποία καταλύει η προλιδάση (Prol) [66-70]	39
Εικόνα 17: Ο μηχανισμός υδρόλυσης τον οποίο καταλύει η προλιδάση (Prol) [66-70]	41
Εικόνα 18: Η δομή του συνενζύμου B12 (50-δεοξαδενοσυλοκοβαλαμίνη, dAdoCbl) ενός οργανικού συμπαραγόντα (οι αξονικοί δεσμοί εμφανίζονται με πλάγια διακεκομμένη γραμμή). Στη μεθυλοκοβαλαμίνη (MeCbl), η ομάδα 50-δεοξαδενοσίνης στην αξονική θέση αντικαθίσταται από μια ομάδα μεθυλίου [71]	42
Εικόνα 19: Η δομή της B12-Μεθυλοτρανσφεράσης από το βακτήριο <i>E.coli</i> (PDB 1AF7)	43
Εικόνα 20: Η αντίδραση την οποία καταλύει η B12 μεθυλοτρανσφεράση [74]	43
Εικόνα 21: Ο μηχανισμός μεταφοράς μεθυλίου τον οποίο καταλύει η B12-Μεθυλοτρανσφεράση με δότη την S-αδενοσυλομεθειονίνη [86-92]	44
Εικόνα 22: Η δομή της συνθάσης της μεθειονίνης απομονωμένη από τον άνθρωπο (PDB 2O2K)	45
Εικόνα 23: Γενικός μηχανισμός τον οποίο καταλύουν οι 50-δεοξαδενοσυλοκοβαλαμινοεξαρτώμενες ισομεράσες [107].....	46
Εικόνα 24: Η δομή της μεθυλομηλόνυλο-CoA μουτάσης (MMCM) απομονωμένη από τον άνθρωπο (A) και το ενεργό της κέντρο (B) (PDB 2XIJ)	47

Εικόνα 25: Η αναδιάταξη του (2R)-μεθυλομηλόνυλο-CoA (MMCoA) σε σουκίνυλο-CoA [108]	47
Εικόνα 26: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει το ένζυμο μεθυλομηλόνυλο-CoA μούταση (MMCM) [107-115]	48
Εικόνα 27: Η δομή της λύασης της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (EAL) (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) απομονωμένη από το βακτήριο E.coli (PDB 3ABO)	49
Εικόνα 28: Η αντίδραση την οποία καταλύει η λύαση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (EAL) [116]	49
Εικόνα 29: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει η λύαση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (EAL) [116-120]	51
Εικόνα 30: Η δομή της λύασης της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγάσης (RNR I) απομονωμένη από το βακτήριο E.coli (PDB 3UUS).....	52
Εικόνα 31: Η αντίδραση την οποία καταλύει η αδενосуλοκοβαλαμίνη η οποία περιέχεται στο ένζυμο της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγάσης (RNR) [117]	52
Εικόνα 32: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει η ριβονουκλεοτιδική αναγωγάση (RNR) [120]	53
Εικόνα 33: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή (B) και η δομή του ενεργού κέντρου (Γ) του ενζύμου γλυοξαλάση I (GlxI) [130].....	57
Εικόνα 34: Η καταλυτική αντίδραση (A) και η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου διοξυγενάση της ακριεδουκτόνης (ARD). Το ένζυμο μπορεί να περιέχει στο ενεργό του κέντρο μέταλλο νικελίου ή σιδήρου (Γ) [140]	59
Εικόνα 35: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου ουρεάση και ο μηχανισμός της αντίστοιχης αντίδρασης (Γ) [161].....	61
Εικόνα 36: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) [173]	63

- Εικόνα 37:** Η καταλυτική αντίδραση (Α), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (Β) του ενζύμου [NiFe]-υδρογονάση και ο μηχανισμός της αντίστοιχης αντίδρασης (Γ) [210] **65**
- Εικόνα 38:** Η αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού τον οποίο καταλύει η [NiFe]-υδρογονάση. (Α) Ο μηχανισμός δράσης της ευαίσθητης στο O₂ [NiFe]-υδρογονάσης. (Β) Ο μηχανισμός δράσης της ανθεκτικής στο O₂ [NiFe]-υδρογονάσης [217]..... **66**
- Εικόνα 39:** Οι οργανικοί υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας **68**
- Εικόνα 40:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = ροζ σφαίρες, Co(III) = μωβ σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι **86**
- Εικόνα 41:** Η δομή του υποκαταστάτη H₂L₁ (Α), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L₁⁻² (Β) και οι τρόποι συναρμογής του (Γ και Δ) στο σύμπλοκο **1** **87**
- Εικόνα 42:** Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **1** στο κρυσταλλικό πλέγμα, και ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και διαμοριακών (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών. Χρωματικό κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο, N = γαλάζιο, C = γκρι, H = λευκό..... **87**
- Εικόνα 43:** Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **2** (Α), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου **2**, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διπυρηνική μονάδα (Β)..... **89**

Εικόνα 44: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_1 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_1^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο 2	90
Εικόνα 45: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο 2	90
Εικόνα 46: Ο τρόπος διευθέτησης “head-to-head on set” των γειτονικών φύλλων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο 2	91
Εικόνα 47: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου 3 (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου 3 , τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διπυρηνική μονάδα (B).....	92
Εικόνα 48: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_2 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_2^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο 3	93
Εικόνα 49: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο 3	93
Εικόνα 50: Ο τρόπος διευθέτησης “head-to-head on set” των γειτονικών φύλλων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο 3	94
Εικόνα 51: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου 4 (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου 4 , τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διπυρηνική μονάδα (B)	96

Εικόνα 52: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_3 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_3^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο 4	97
Εικόνα 53: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο 4	97
Εικόνα 54: Τρεις προοπτικές των πορωδών καναλιών/κοιλοτήτων που εμφανίζονται στην ένωση 4.....	98
Εικόνα 55: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου 5 (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = ροζ σφαίρες, Co(III) = μωβ σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου 5, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη τριπυρηνική μονάδα (B)	100
Εικόνα 56: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_4 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_4^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο 5	101
Εικόνα 57: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στην αλυσίδα του πολυμερούς συμπλόκου 5. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο, N = γαλάζιο, C = γκρι, H = λευκό.....	101
Εικόνα 58: Ο τρόπος διευθέτησης “head-to-head on set” γειτονικών αλυσίδων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο 5 (παρουσίαση της κρυσταλλικής δομής υπό δυο διαφορετικές οπτικές γωνίες).....	102
Εικόνα 59: Η μοριακή δομή του συμπλόκου 6, η γεωμετρία του μεταλλικού κέντρου και η σφαίρα ένταξής του. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(III) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.....	103

- Εικόνα 60:** Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_5^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **6** **104**
- Εικόνα 61:** Ο σχηματισμός H-δεσμών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **6** **104**
- Εικόνα 62:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι..... **106**
- Εικόνα 63:** Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_5^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **7** **107**
- Εικόνα 64:** Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **7** **107**
- Εικόνα 65:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες **109**
- Εικόνα 66:** Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_6 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_6^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **8** **110**
- Εικόνα 67:** Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **8** **110**

Εικόνα 68: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι..... **112**

Εικόνα 69: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_7 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_7^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **9** **113**

Εικόνα 70: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **9** **113**

Εικόνα 71: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι..... **115**

Εικόνα 72: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_5^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **10** **116**

Εικόνα 73: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί H-δεσμοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) στο σύμπλοκο **10** **116**

Εικόνα 74: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι..... **117**

Εικόνα 75: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και διαμοριακοί (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **11** **118**

Εικόνα 76: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **12**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες..... **119**

Εικόνα 77: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_6 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_6^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **12** **120**

Εικόνα 78: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **12** **120**

Εικόνα 79: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **13**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες..... **121**

Εικόνα 80: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και διαμοριακοί (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **13** **122**

Εικόνα 81: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **14**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = σκούρες πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, Cl = ανοιχτές πράσινες σφαίρες..... **124**

Εικόνα 82: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο 14	125
Εικόνα 83: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T, σε θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο 10	126
Εικόνα 84: Μοντέλο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων για το σύμπλοκο 10. Χρωματικός κώδικας: J = μαύρη διακεκομμένη γραμμή, Ni = πράσινες σφαίρες.....	128
Εικόνα 85: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο 10. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin.....	130
Εικόνα 86: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T, σε θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο 13	132
Εικόνα 87: Μοντέλο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων για το σύμπλοκο 13. Χρωματικός κώδικας: J = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, Ni = πράσινες σφαίρες	133
Εικόνα 88: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο 13. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin	134

Εικόνα 89: Σύγκριση των γραφικών παραστάσεων του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για τα σύμπλοκα **10** και **13**. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin..... **135**

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο 7	106
Πίνακας 2: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο 8	109
Πίνακας 3: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο 9	111
Πίνακας 4: Τιμές E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο 10	129
Πίνακας 5: Υπολογισμός τιμών E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο 10	131
Πίνακας 6: Υπολογισμός τιμών E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο 13	134
Πίνακας 7: Τα σύμπλοκα κοβαλτίου τα οποία απομονώθηκαν και μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας	138
Πίνακας 8: Τα σύμπλοκα νικελίου τα οποία απομονώθηκαν και μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας	138
Πίνακας 9: Δομική σύγκριση των επαναλαμβανόμενων διπυρηνικών δομικών μονάδων των πολυμερών συμπλόκων του κοβαλτίου (2, 3, 4) με το διπυρηνικό σύμπλοκο, το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP)	139
Πίνακας 10: Δομική σύγκριση των διπυρηνικών συμπλόκων του νικελίου (10, 11) με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση	140
Πίνακας 11: Δομική σύγκριση των διπυρηνικών συμπλόκων του νικελίου (12, 13) με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση	141
Πίνακας 12: Δομική σύγκριση του διπυρηνικού συμπλόκου του νικελίου 14 με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση	142

Συντομογραφίες

(h, k, l)	Δείκτες Miller
[Gd(DOTA)(H ₂ O)] ⁻	Gd (III)-τετρααζάκυκλο-δωδεκαρβοξυλικό οξύ
[Gd(DTPA)(H ₂ O)] ⁻²	Gd (III)-διαιθυλένο-τριάμινοπενταοξικό οξύ
1-NH ₂ -2-proOH	1-άμινο-2-προπανόλη
2-OH-1-naphth	2-υδροξύ-1-ναφθαλδεΐδη
AA	Αμινοξέα
AdoMet	S-αδενοσυλομεθειονίνη
aibH	2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ
ARD	Διοξυγενάση της ακιρεδουκτόνης
Arg	Αργινίνη
Asp	Ασπαραγινικό οξύ
Br-sal	5-βρώμο σαλικυλική αλδεΐδη
BVS	Bond valence sample
Carboplatin	cis-διάμινο-1,1 κυκλοβούτανοδικαρβόξυλο λευκόχρυσος (II)
CFSE	Ενέργεια Σταθεροποίησης Κρυσταλλικού Πεδίου
chelates	Χηλικοί υποκαταστάτες
cis-platin	cis-διάμινο-δίχλωρο λευκόχρυσος (II)
CO	Μονοξειδίο του άνθρακα
CoA	Συνένζυμο A
CODH	Αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα
Co-NHase	Υδρατάση νιτριλίου
COS	Καρβονυλοσουλφίδιο
Co-THase	Πρωτεϊνική Θειοκυανική Υδρολάση
Cys	Κυστεΐνη
CysSe	Σεληνοκυστεΐνη
dAdoCbl	50-δεοξυαδενοσυλοκοβαλαμίνη
dAdo-CH ₂ •	Ρίζα 50-αδενοσυλίου
EAL	Λυάση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας
Et ₂ O	Διαιθυλαιθέρας
FDA	Αμερικάνικος Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων
FT-IR	Fourier-Transform Infrared
Glu	Γλουταμινικό οξύ
Glx	Γλυοξαλάση
Gly	Γλυκίνη
GSH	Ανηγμένη γλουταθειόνη
Heptaplatin	[SP-4-2-[4R-(2a,4a,5b)]]-[2-(1-Μεθυλαιθυλ)-1,3-διοξαν-4,5-διμεθυλαμίνη-N,N'] [προπανοδιονάτο(2-)-O,O'] λευκόχρυσος (II)
His	Ιστιδίνη
Lobaplatin	[2-(άμινομεθυλ)κυκλοβούτυλ]μεθανάμινο-2-οξειδοπροπανοϊκός λευκόχρυσος (IV)

MeCbl	Μεθυλοκοβαλαμίνη
MeCN	Ακετονιτρίλιο
MeOH	Μεθανόλη
MMCM	Μεθυλομηλόλυλο-CoA μουτάση
MMCoA	(2R)-μεθυλομηλόλυλο-CoA
MOF	Metal Organic Framework
MRI	Απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού
Nedaplatin	cis-διάμινο(γλυκολάτο) λευκόχρυσος (II)
NEt ₃	Τριαιθυλαμίνη
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
Oxaliplatin	(1R,2R)-κυκλοεξανο-1,2-διαμινόξαλο λευκόχρυσος (II)
Prol	Προλιδάσες
PXRD	Περίθλαση Ακτίνων-X
RNRs	Ριβονουκλεοτιδικές αναγωγάσες
sal	Σαλικυλική αλδεΰδη
Ser	Σερίνη
SOD	Υπεροξειδική δισμουτάση
tmen	Τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη
Ure	Ουρεάση
MetAP	Αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης
MT	Μεθυλοτρανσφεράση

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σύμπλοκων ενώσεων του κοβαλτίου και του νικελίου με υποκαταστάτες οι οποίοι παρουσιάζουν βιολογικό και βιοανόργανο ενδιαφέρον, με απώτερο σκοπό τη σύνθεση δομικών ανάλογων ενεργών κέντρων ενζύμων κοβαλτίου και νικελίου. Για το σκοπό αυτό, η συνθετική προσέγγιση βασίστηκε στο τριαδικό σύστημα $\{Co^{II}/AA/chelates\}$ (AA: αμινοξέα, chelates: χηλικοί υποκαταστάτες). Ως χηλικοί υποκαταστάτες επιλέχθηκαν κυρίως αλδεϋδες, οι οποίες θα μπορούσαν να σχηματίσουν κατάλληλες βάσεις-Schiff παρουσία των αμινοξέων ώστε: 1) να οδηγούν σε σχηματισμό σταθερών χηλικών δακτυλίων γύρω από τα μεταλλικά ιόντα και 2) να παρουσιάζουν γεφυρωτική ικανότητα. Από την συνθετική αυτή προσέγγιση απομονώθηκαν το τριπυρηνικό σύμπλοκο $[Co^{III}_2Co^{II}(L_1)_4(MeOH)_4]$ (**1**), το πολυμερές σύμπλοκο δυο διαστάσεων (2D) $[Co^{II}_2(L_1)_2(MeOH)_2]_n$ (**2**), το αντίστοιχο 2D ανάλογο $[Co^{II}_2(L_2)_2(MeOH)_2]_n$ (**3**), το ανάλογο 3D πολυμερές $[Co^{II}_2(L_3)_2(MeOH)_2]_n$ (**4**) και το πολυμερές σύμπλοκο μικτού-σθένους μιας διάστασης (1D-αλυσίδα) $[Co^{III}_2Co^{II}(L_4)_4(MeOH)_2]_n$ (**5**). Εν συνεχεία, στραφήκαμε στη χρήση του υποκαταστάτη 1-NH₂-2-proOH, ο οποίος εμφανίζει και αυτός ικανότητα σχηματισμού βάσεων-Schiff παρουσία αλδεϋδών. Τα σύμπλοκα τα οποία απομονώθηκαν ήταν το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Co^{III}(HL_5)_2](NO_3)$ (**6**) και τρία τετραπυρηνικά σύμπλοκα του δισθενούς κοβαλτίου τύπου κυβανίου $[Co^{II}_4(L_x)_4]$ (**7**, **8** και **9**) με τη χρήση τριών διαφορετικών αλδεϋδών. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε μελέτη του συστήματος Ni/aldehydes/1-NH₂-2-proOH, με σκοπό να διερευνηθεί ο πιθανός σχηματισμός διπυρηνικών ενώσεων του Ni^{II}. Από το σύστημα αυτών των αντιδράσεων απομονώθηκαν τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(MeOH)_2]$ (**10**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(H_2O)_2]$ (**11**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(MeOH)_2]$ (**12**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2MeOH$ (**13**) και $[Ni^{II}_2Cl_2(HL_5)_2(H_2O)_2](Cl)_2(HNEt_3)_2$ (**14**). Τέλος, μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(MeOH)_2]$ (**10**) και $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2MeOH$ (**13**), φανερώνοντας την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

Λέξεις κλειδιά: Ανόργανη βιολογική χημεία, Βιοανόργανη χημεία, Σύμπλοκα κοβαλτίου, Σύμπλοκα νικελίου, Υποκαταστάτες βάσεις-Schiff.

ABSTRACT

The goal of this work is the synthesis and characterization of cobalt and nickel complexes featuring ligands of biological and bioinorganic interest, aiming to the isolation of species presenting structural similarity to the active centers of cobalt and nickel enzymes. Our synthetic approach was based on the ternary synthetic system $\{\text{Co}^{\text{II}}/\text{AA}/\text{chelates}\}$ (AA: amino acids). As chelating ligands, various suitable aldehydes were chosen, which could form Schiff-base ligands in the presence of the amino acids in order to: 1) lead to the formation of stable chelating rings around the metal ions, and 2) exhibit bridging ability. Following this synthetic approach we were able to isolate the trinuclear complex $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_1)_4(\text{MeOH})_4]$ (**1**), the 2D coordination polymer $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**2**), the analogous 2D coordination polymer $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**3**), the analogous 3D coordination polymer $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**4**) and the 1D mixed-valent chain $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$ (**5**). Upon employment of the 1-NH₂-2-proOH ligand, which also shows the ability to form Schiff-base ligands in the presence of aldehydes, we managed to isolate the mononuclear complex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$ (**6**) and three tetranuclear cubane-like complexes of divalent cobalt $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_x)_4]$ (**7**, **8**, and **9**) upon using various aldehyde ligands. In addition, the study of the reaction system Ni/aldehydes/1-NH₂-2-proOH led to the formation of the dinuclear species $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**11**), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (**12**), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**13**) and $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (**14**). Finally, the magnetic properties of the complexes $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**) and $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**13**) were investigated, revealing the presence of antiferromagnetic interactions.

Keywords: Inorganic biological chemistry, Bioinorganic chemistry, Cobalt complexes, Nickel complexes, Schiff-base ligands.

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

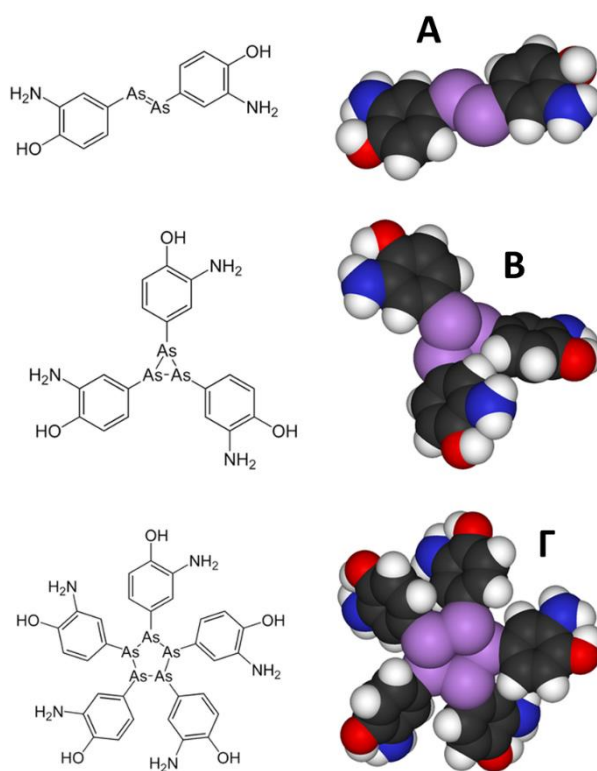
1.1 Εισαγωγή στη βιοανόργανη χημεία

Η βιοανόργανη χημεία είναι ο τομέας ο οποίος περιλαμβάνει τη διεπαφή μεταξύ της ανόργανης χημείας και της βιοχημείας [1]. Τα ανόργανα μόρια, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων μετάλλων και των ενώσεων συναρμογής, είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής σε πολλούς οργανισμούς, καθώς λειτουργούν ως βασικά συστατικά των μοριακών μεταφορέων και των ενζύμων [2]. Τα ανόργανα μόρια χρησιμοποιούνται επίσης σε ενώσεις που έχουν θεραπεύσει με επιτυχία τον καρκίνο, την παθολογική αναιμία και τη νόσο Αλτσχάιμερ [3-4]. Παρά τη σημασία αυτών των μορίων, τα μεταβατικά μέταλλα, όπως το κοβάλτιο, ο χαλκός, το νικέλιο, το μολυβδαίνιο και το χρώμιο, βρίσκονται στον ανθρώπινο οργανισμό μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες [4]. Από τα μεταβατικά μέταλλα που απαντώνται στην ανθρώπινη φυσιολογία, ο σίδηρος είναι το πιο άφθονο, φτάνοντας τα 5 g στο σώμα ενός υγιούς ενήλικα [5]. Ο σίδηρος είναι σημαντικός επειδή μεταφέρει οξυγόνο σε όλο το σώμα και μπορεί να αποθηκευτεί σε μόρια για μελλοντική χρήση [5]. Ο σίδηρος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος βρίσκονται σε όλους τους οργανισμούς με ορισμένες εξαιρέσεις, ενώ άλλα μέταλλα μετάπτωσης βρίσκονται μόνο σε ορισμένους οργανισμούς [5]. Τα μέταλλα είναι επίσης παρόντα σε πολλές ενώσεις στο σώμα, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών ενζύμων, των μεταλλοπρωτεϊνών, των συνενζύμων, των βιταμινών, των νουκλεϊκών οξέων και των ορμονών [6].

Αν και η βιοανόργανη χημεία χρονολογείται από τους αρχαίους πολιτισμούς στην Μεσοποταμία, την Ινδία, την Κίνα και την Αίγυπτο και η χρήση των μετάλλων στα φάρμακα είναι αποδεδειγμένη και είχε ανακαλυφθεί και μελετηθεί πολύ πριν από αυτό, η πρώτη πρακτική εφαρμογή αυτού του κλάδου της χημείας ήταν στη γεωργία, όπου χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία όπως ο φώσφορος και το άζωτο [2-3]. Έκτοτε, η βιοανόργανη χημεία έχει μελετηθεί ενεργά και έχει αποδειχθεί ανεκτίμητη στην ανάπτυξη νέων θεραπειών για ασθένειες και στην κατανόηση εννοιών όπως η βιομεταλλοποίηση και πτυχές της περιβαλλοντικής χημείας [7].

Η εμφάνιση της σύγχρονης φαρμακευτικής χημείας αποδίδεται γενικά στην ανακάλυψη από τον Paul Ehrlich της οργανομεταλλικής ένωσης σαλβαρσάν, ενός ισχυρού αντιβιοτικού που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη θεραπεία της σύφιλης [8]. Η σαλβαρσάνη συντέθηκε για πρώτη φορά το 1907 στο πλαίσιο μιας συστηματικής προσπάθειας του εργαστηρίου του Ehrlich να δοκιμάσει εκατοντάδες ενώσεις σε

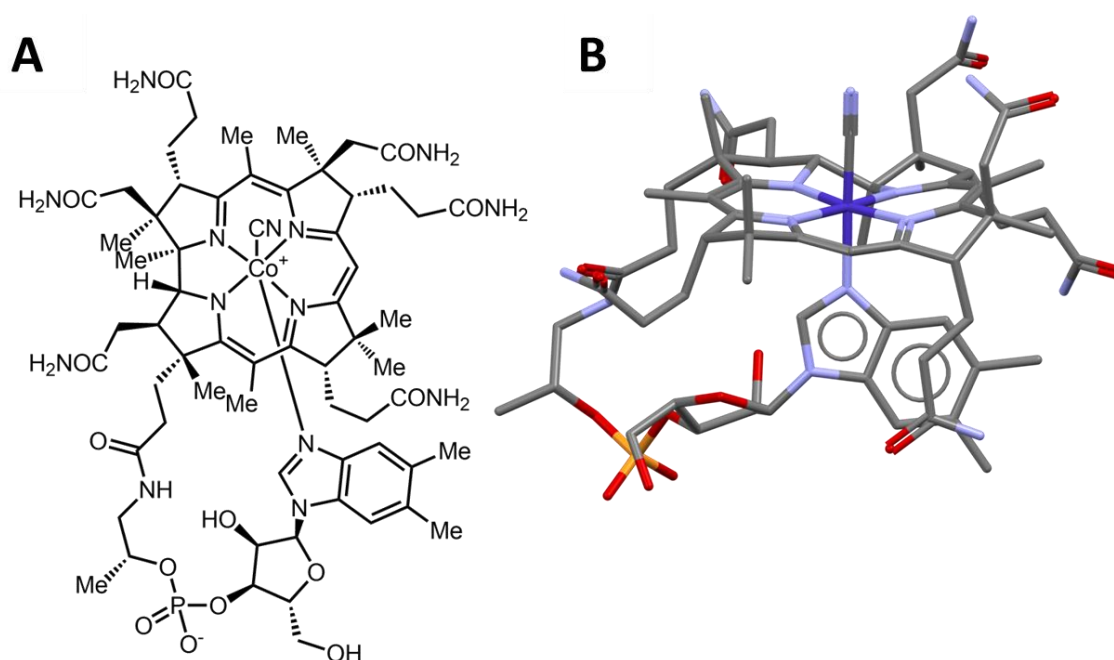
αναζήτηση ενός φαρμάκου που θα παρουσίαζε αντιβακτηριακή δράση χωρίς να αγγίζει ποτέ τον ασθενή [8]. Το 1912, ο Ehrlich και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν τη δράση της σαλβαρσάνης [8]. Συγκεκριμένα, δημοσίευσαν τα πρώτα αποτελέσματα που έδειχναν τις αντιμικροβιακές ιδιότητες της ένωσης αυτής [9]. Μετά από χρόνια περαιτέρω έρευνας και χημικών προσαρμογών για τη βελτίωση των φαρμακευτικών χρήσεων της σαλβαρσάνης, συμπεριλαμβανομένης της προσθήκης υδραργύρου και βισμούθιου, η οργανική ένωση του αρσενικού σαλβαρσάν αντικαταστάθηκε τελικά από τις πενικιλίνες ως θεραπεία για τη σύφιλη μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο [10]. Παρά την εκτεταμένη χρήση και έρευνα της σαλβαρσάνης (Εικόνα 1Α), η ακριβής χημική της σύνθεση παρέμενε άγνωστη. Ωστόσο, το 2005, η φασματομετρία μάζας έδειξε ότι ο πυρήνας της σαλβαρσάνης μπορεί στην πραγματικότητα να περιέχει έναν απλό δεσμό As-As, όπως στις προτεινόμενες δομές (Β) και (Γ) της Εικόνας 1 [8].



Εικόνα 1: Η αρχική μοριακή δομή (2D και 3D) της σαλβαρσάνης (Α), καθώς και οι δομές (2D και 3D) τριμερούς (Β) και πενταμερούς (Γ) που προτείνονται βάσει της φασματομετρίας μάζας [8].

Στα τέλη της δεκαετίας του 1920, οι Minott και Murphy ανακάλυψαν μια θεραπεία για την παθολογική αναιμία, η οποία μέχρι τότε ήταν θανατηφόρα [11]. Οι Minott και Murphy ανακάλυψαν ότι η παθολογική αναιμία μπορούσε να αντιστραφεί

με τη συμπλήρωση της διατροφής με συκώτι [11]. Αυτό συνέβη επειδή το συκώτι περιείχε κυανοκοβαλαμίνη και βιταμίνη B12 [11]. Ωστόσο, μόλις το 1948 οι Layman και Ironman κατάφεραν να απομονώσουν τη βιταμίνη B12 [12]. Το μόριο αυτό, που φαίνεται στην Εικόνα 2, έχει την πιο πολύπλοκη μονομερή δομή που συναντάται στη φύση και έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω της έκτασης των χρήσεων της στον οργανισμό [13]. Ο ομοιοπολικός δεσμός C-Co στο βασικό σκελετό του μορίου έχει βρεθεί ότι διευκολύνει την καταλυτική του δράση [13]. Η βιταμίνη B12 δρα ως συμπαράγοντας για πολλά ένζυμα και συμμετέχει σε αντιδράσεις που σχετίζονται με τη σύνθεση νουκλεϊκών οξέων και λιπιδίων [13].



Εικόνα 2: Η δομή της βιταμίνης B12 (2D (A) και 3D (B)). Η αντικατάσταση της κυανομάδας με μια μεθυλομάδα οδηγεί στη μεθυλοκοβαλαμίνη, ένα παράγωγο της βιταμίνης B12 [13].

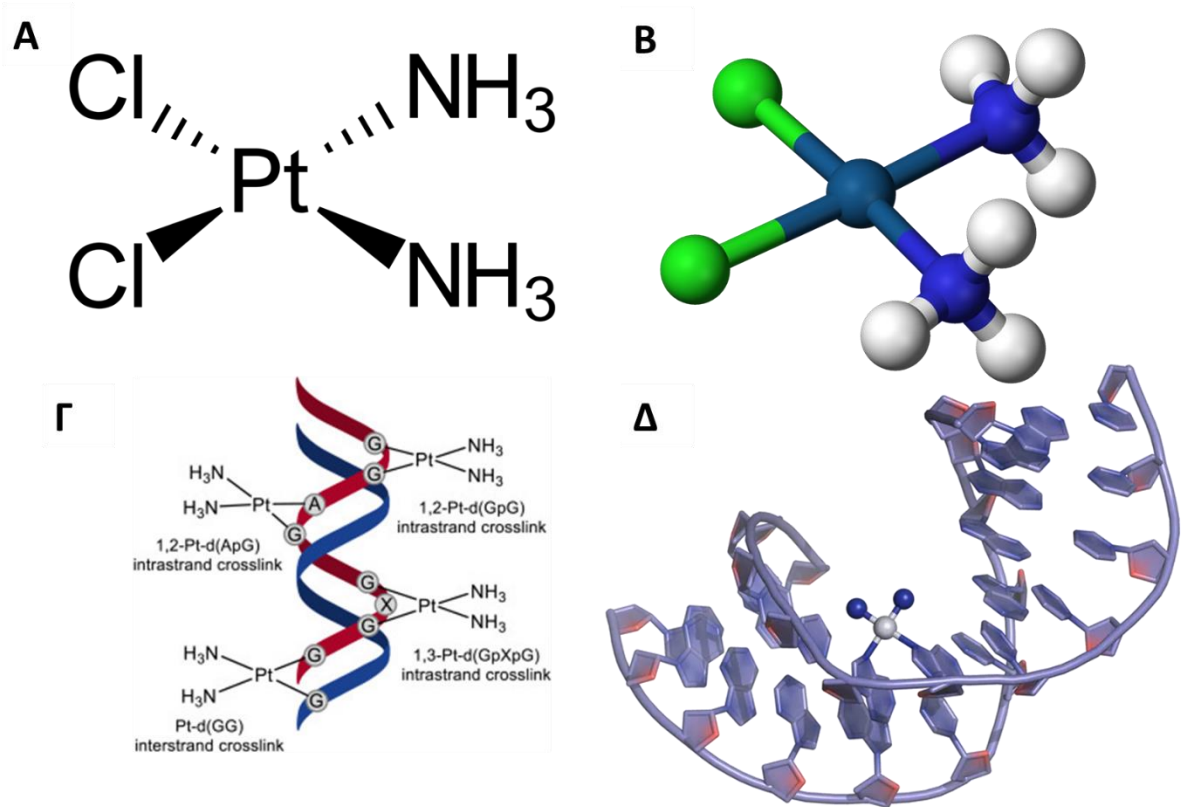
Η βιταμίνη B12 ανήκει σε μια ομάδα μορίων τα οποία ονομάζονται κορτινοειδή [14]. Τα μόρια αυτά έχουν ένα μόριο χολίνης στο κέντρο και ένα σύστημα δακτυλίων με τέσσερις δακτυλίους πυρρολίου, παρόμοιας δομής με την αίμη και άλλες πορφυρίνες [14]. Διαφορετικοί υποκαταστάτες στο δακτύλιο της χολίνης του β-δακτυλίου οδηγούν σε διαφορετικές δομές του μορίου [15]. Για παράδειγμα, εάν σε αυτή τη θέση συνδέεται μια ομάδα CN⁻, είναι γνωστή ως κοινή βιταμίνη B12 [15]. Αυτό το μόριο θα ήταν ένα διαμαγνητικό σύστημα Co(III) με διαμόρφωση d⁶ [15]. Ωστόσο, όταν μια μεθυλομάδα συναρμόζεται στη θέση β, το μόριο μετατρέπεται στο

βιολογικό συνένζυμο μεθυλοκοβαλαμίνη [16]. Αυτές οι ενώσεις που σχετίζονται με τη βιταμίνη B12 ονομάζονται κοβαλαμίνες, πολλές από τις οποίες είναι εξαιρετικοί συμπαράγοντες σε βιολογικές αντιδράσεις [17].

Μια από τις πρώτες σημαντικές εξελίξεις στη θεραπεία του καρκίνου ξεκίνησε με μια τυχαία ανακάλυψη του Dr Barnett Rosenberg το 1965 [18]. Ο Rosenberg είχε μελετήσει την κυτταρική διαίρεση και διεξήγαγε περαιτέρω πειράματα χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και ηλεκτρικό πεδίο για να διερευνήσει τον τρόπο διακοπής της κυτταρικής διαίρεσης [18].

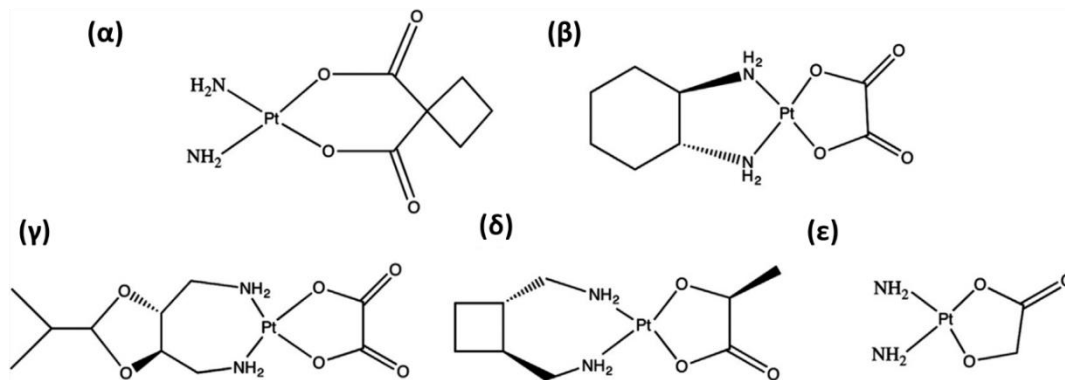
Μετά από δυο χρόνια τέτοιων πειραμάτων, ο ίδιος και οι συνάδελφοί του ανακάλυψαν ότι δεν ήταν το ηλεκτρικό πεδίο που σταματούσε την κυτταρική διαίρεση, αλλά μια ένωση λευκόχρυσου που «απελευθερωνόταν» από το ηλεκτρόδιο [19]. Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη του cis-platin, μιας ένωσης για την θεραπεία των καρκινικών όγκων [20]. Οι πρώτες κλινικές δοκιμές διεξήχθησαν το 1972 και παρά τους επικριτές που αντιμετώπιζαν με σκεπτικισμό τη χρήση τοξικών βαρέων μετάλλων ως φαρμάκων, το cis-platin εγκρίθηκε από τον Αμερικανικό Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) το 1978 για τη θεραπεία του καρκίνου των όρχεων και της ουροδόχου κύστης [20]. Η χρήση του cis-platin εξελίχθηκε στη θεραπεία πολλών άλλων τύπων καρκίνου και η ανακάλυψη αυτή σηματοδότησε την έναρξη πολλών ερευνών για συνδυαστικές θεραπείες για τη θεραπεία του καρκίνου [20]. Παρά την επιτυχία του, το cis-platin παρουσιάζει σημαντικές παρενέργειες [20]. Το ιόν λευκόχρυσου που περιέχει $[Pt(NH_3)_2]^{+2}$ δεσμεύεται ομοιοπολικά με αζωτούχες βάσεις του DNA, ιδίως με γουανίνη και αδενίνη, σχηματίζοντας προϊόντα προσθήκης cis-platin-DNA, τα οποία μπορούν να μεταβάλουν τις κυτταρικές οδούς και να προκαλέσουν μη φυσιολογική αντιγραφή, μεταγραφή, επιδιόρθωση του DNA, κυτταρικό κύκλο και κυτταρικό θάνατο με απόπτωση [20]. Λόγω αυτών των παρενεργειών, η ποσότητα cis-platin η οποία μπορεί να χορηγηθεί στους ασθενείς είναι αρκετά χαμηλή [20].

Το μόριο cis-platin περιέχει δυο άτομα χλωρίου και δυο ομάδες NH_3 τα οποία περιβάλλουν ένα κεντρικό άτομο λευκόχρυσου [21]. Οι τέσσερις δεσμοί που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο μετάλλου σχηματίζουν επίπεδη τετραγωνική δομή (Εικόνα 3) [21].



Εικόνα 3: Η επίπεδη τετραγωνική δομή (2D) του cis-platin (A). Η 3D δομή του cis-platin (B). Οι πιθανοί τρόποι συναρμογής του cis-platin με το DNA (Γ). Απεικόνιση της τρισδιάστατης συναρμογής του cis-platin με το DNA (Pt-d(GG) interstrand crosslink) (Δ) [21].

Η περαιτέρω έρευνα για τα αντικαρκινικά φάρμακα λευκόχρυσου στόχευε στο μετριασμό της τοξικότητας του cis-platin, διατηρώντας παράλληλα παρόμοια θεραπευτικά αποτελέσματα [22]. Πολλοί από αυτούς τους παράγοντες σχεδιάστηκαν για να αυξήσουν την υδρολυτική σταθερότητα με την αντικατάσταση των δυο ατόμων χλωρίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 [22].

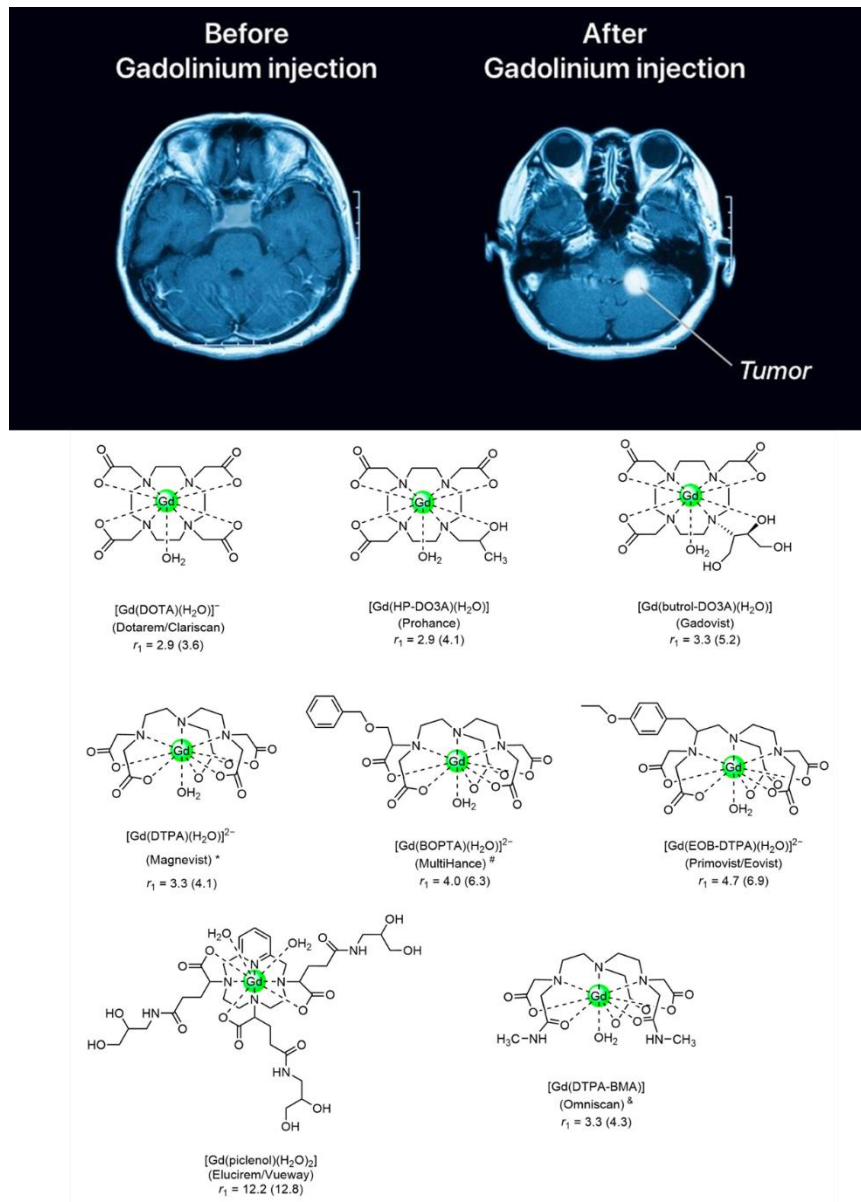


Εικόνα 4: Η μοριακή δομή των αντικαρκινικών μεταλλοφαρμάκων λευκόχρυσου carboplatin (α), oxaliplatin (β), heptaplatin (γ), lobaplatin (δ), nedaplatin (ε) [22].

Τα μέταλλα δεν χρησιμοποιούνται μόνο για θεραπευτικές εφαρμογές στη σύγχρονη ιατρική, αλλά εφαρμόζονται επίσης ευρέως στη διαγνωστική απεικόνιση και στα ραδιοφάρμακα [23]. Μια από τις πιο ισχυρές τεχνολογίες στη διαγνωστική ιατρική είναι η απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (MRI), μια μη επεμβατική τεχνική σάρωσης που χρησιμοποιεί ισχυρά μαγνητικά πεδία και ραδιοκύματα για τη λήψη τρισδιάστατων εικόνων των ανατομικών δομών του ανθρώπινου σώματος και των λειτουργικών και φυσιολογικών ιδιοτήτων των ιστών [23]. Το MRI βασίζεται στην ίδια ιδέα με τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό και χρησιμοποιεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο για τη δημιουργία των εικόνων, καθώς οι πυρήνες των ατόμων υδρογόνου του νερού στον ιστό πολώνονται ως απόκριση στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο [23-24]. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, μπορούν να παρατηρηθούν μεμονωμένοι ιστοί λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων χαλάρωσης των ατόμων υδρογόνου τα οποία περιέχουν. Από την εφεύρεση της μαγνητικής τομογραφίας το 1973, πολλοί παράγοντες αντίθεσης μαγνητικής τομογραφίας έχουν μειώσει πάρα πολύ το χρόνο χαλάρωσης των μορίων νερού στην περιοχή-στόχο, και πλέον χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ανάλυσης της εικόνας [23-24].

Οι πιο συνηθισμένοι παράγοντες αντίθεσης που χρησιμοποιούνται στη μαγνητική τομογραφία είναι τα ενδοφλεβίως χορηγούμενα σύμπλοκα γαδολινίου [25]. Η κατάσταση οξειδωσης +3 του γαδολινίου, Gd(III), είναι παραμαγνητική με επτά ασύζευκτα ηλεκτρόνια ($4f^7$) και μεγάλο χρόνο ηλεκτρονικής χαλάρωσης [25]. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, το Gd(III) δρα ως χαλαρωτικό μέσο, μειώνοντας αποτελεσματικά το διαμήκη χρόνο χαλάρωσης των πρωτονίων στο νερό, με

αποτέλεσμα τη βελτίωση του σήματος και της φωτεινότητας της εικόνας [25]. Αυτοί οι χηλικοί σκιαγραφικοί παράγοντες γαδολινίου (III) χορηγούνται περίπου στο ένα τρίτο όλων των εξετάσεων μαγνητικής τομογραφίας και οι πιο γνωστοί είναι τα σύμπλοκα $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{-2}$ και $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 5 [25].



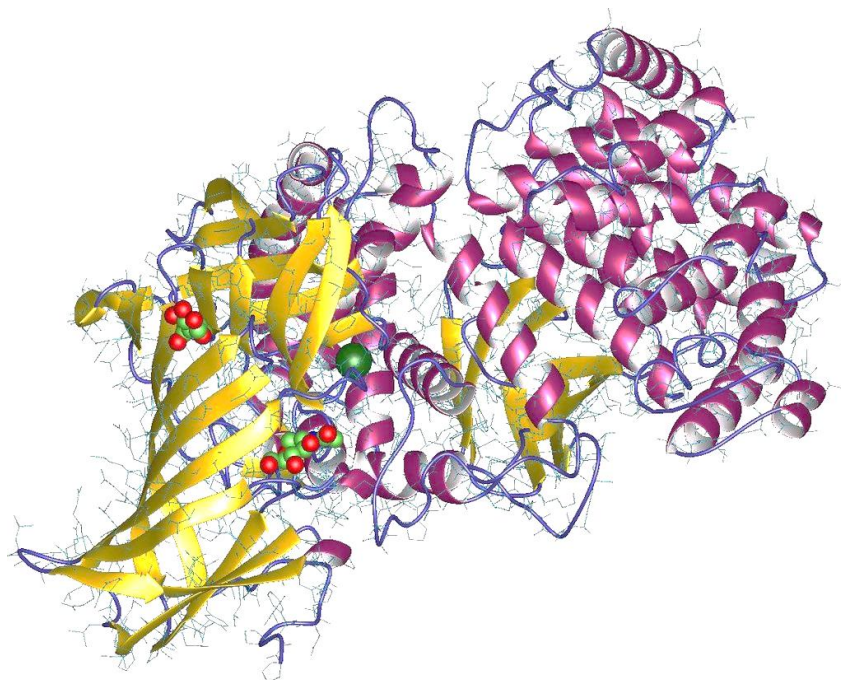
Εικόνα 5: Σύγκριση των εικόνων από MRI χωρίς και με την χρήση σκιαγραφικού παράγοντα γαδολινίου Gd (III) (επάνω μέρος της εικόνας). Οι μοριακές δομές συμπλόκων του γαδολινίου Gd (III) τα οποία χρησιμοποιούνται ως σκιαγραφικοί παράγοντες στο MRI (κάτω μέρος της εικόνας) [25].

1.2 Ένζυμα κοβαλτίου

Μεταξύ των μετάλλων της πρώτης μεταβατικής σειράς, το κοβάλτιο (Co) παρουσιάζει τρεις καταστάσεις οξειδωσης (+1, +2 και +3), ενώ ο γειτονικός του σίδηρος (+2, +3, και +4) [26-28]. Ωστόσο, σε αντίθεση με τον σίδηρο, υπάρχει σε σχετικά μικρό αριθμό ενζύμων και συμπαραγόντων [26-28]. Επιπλέον, δεν συμμετέχει στην ενεργοποίηση του οξυγόνου, μια διαδικασία στην οποία συμμετέχει συχνά ο σίδηρος [29]. Στην κατάσταση οξειδωσης +3, το κοβάλτιο διαθέτει αρκετά υψηλή ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (CFSE) σε διάφορες γεωμετρίες συναρμογής [29]. Αυτό το γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν το κοβάλτιο βρίσκεται σε οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, παρουσία ισχυρών υποκαταστατών, καθώς συχνά καθιστά το κέντρο Co^{+3} ανθεκτικό σε διαδικασίες υποκατάστασης, όπως η ανταλλαγή ενός δεσμευμένου μορίου νερού για κάποιο υπόστρωμα [29-34]. Ένα τέτοιο κέντρο, επίσης, μπορεί να χρησιμεύσει ως ισχυρό οξύ κατά Lewis και να προάγει την ενεργοποίηση ελεύθερου μορίου(ων) νερού και την επακόλουθη πυρηνόφιλη προσβολή του υποστρώματος όταν υπάρχουν αμφότερα κοντά στο θύλακα του ενεργού κέντρου (όπως στο ένζυμο νιτριλική υδρατάση) [29-34]. Αν και το ιόν Co^{+2} είναι ευαίσθητο στην οξείδωση, ειδικά σε υδατικό περιβάλλον, σε πολλά ένζυμα, τα κέντρα Co^{+2} συμμετέχουν σε καταλυτικές διεργασίες χωρίς καμία τάση προς οξείδωση (όπως σε διάφορες ισομεράσεις που περιγράφονται παρακάτω) [29-34]. Τα πεδία υποκαταστατών τα οποία προκύπτουν από βιολογικούς υποκαταστάτες γύρω από τα κέντρα Co^{+2} σε τέτοιες πρωτεΐνες αυξάνουν το δυναμικό οξειδωσης και προστατεύουν τα μεταλλικά κέντρα από την οξείδωση με οξυγόνο. Τέλος, οι δεσμοί κοβαλτίου-άνθρακα σχηματίζονται και διασπώνται εύκολα με ταυτόχρονο σχηματισμό ριζών άνθρακα σε ορισμένες βιολογικές διεργασίες [29-34]. Αυτή η οργανομεταλλική χημεία σε υδατικό περιβάλλον είναι αρκετά ασυνήθιστη και αποτελεί μοναδική πτυχή των χημικών ιδιοτήτων της βιταμίνης B12 [29-34].

Στα βιομόρια (πρωτεΐνες και συμπράγοντες), τα κέντρα Co συνδέονται με (α) κατάλοιπα πλευρικής αλυσίδας αμινοξέων όπως καρβοξυλάτο-O και ιμιδαζολάτο-N, (β) καρβοξάμιδο-N από το πεπτιδικό πλαίσιο και/ή (γ) υποκατεστημένες μακροκυκλικές κορρίνες [35]. Για παράδειγμα, στο συνένζυμο B12, έναν σημαντικό συμπράγοντα, το κοβάλτιο δεσμεύεται σε έναν μακροκυκλικό πυρήνα κορρίνης και ένα άτομο άνθρακα ενός τμήματος 50-δεοξυαδενοσυλίου (ή μιας ομάδας $-\text{CH}_3$), ενώ

στην αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης από το *E. coli*, δυο ιόντα Co^{+2} συνδέονται με κέντρα His-N, Glu-O και Asp-O (Εικόνα 6) [36]. Γενικά, τα κέντρα Co^{+2} δείχνουν προτίμηση για ιμιδαζολάτο-N-δότες και καρβοξυλάτο-O-δότες (όπως στην αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης) ενώ οι ισχυρά σ-δότες όπως οι καρβοξάμιδο N-δότες και θειολάτο S-δότες προτιμούν τα κέντρα Co^{+3} (όπως στην υδρατάση νιτριλίου) [37]. Στο παρόν κεφάλαιο, τα ένζυμα κοβαλτίου ταξινομούνται σε δυο ομάδες ανάλογα με το αν το κοβάλτιο συνδέεται με ένα τμήμα κορρίνης (πρωτεΐνες που περιέχουν κορρίνη) ή όχι (πρωτεΐνες κοβαλτίου που δεν περιέχουν κορρίνη) [37].

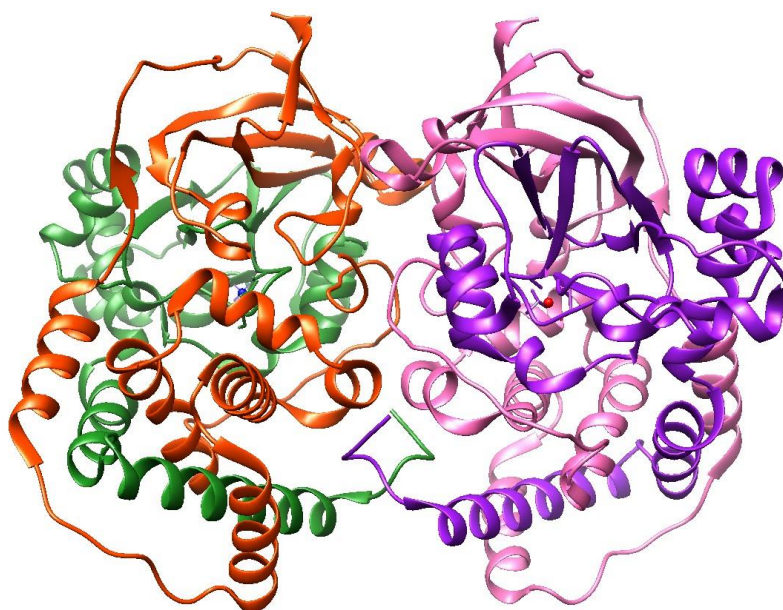


Εικόνα 6: Η δομή της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης από το βακτήριο *E. coli* [36].

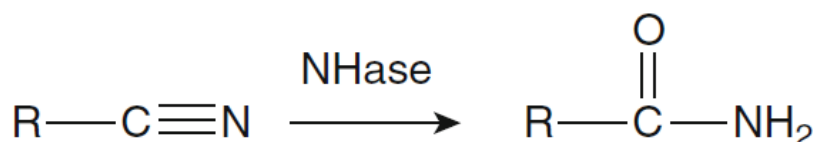
Ένζυμα που περιέχουν κοβάλτιο χωρίς το συμπάραγοντα κορρίνης

Υδρατάση νιτριλίου

Μεταξύ των μη κορρινικών πρωτεϊνών κοβαλτίου, η υδρατάση του νιτριλίου (NHase) έχει προσελκύσει πρόσφατα ιδιαίτερη προσοχή για την επιτυχή χρήση της στη βιομηχανική παραγωγή ακρυλαμιδίου, που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικού και χαρτοπολτού (Εικόνα 7) [38]. Αυτό το διαλυτό μεταλλοένζυμο εμπλέκεται στη μικροβιακή αποικοδόμηση/αφομοίωση των οργανικών νιτριλίων στη φύση [39]. Η ετεροτετραμερική (ab)₂ πρωτεΐνη περιέχει είτε ένα ιόν Fe⁺³ είτε ένα ιόν Co⁺³ στο ενεργό κέντρο ανάλογα με τον οργανισμό και καταλύει τη μετατροπή των νιτριλίων σε αμίδια (Εικόνα 8) [40].

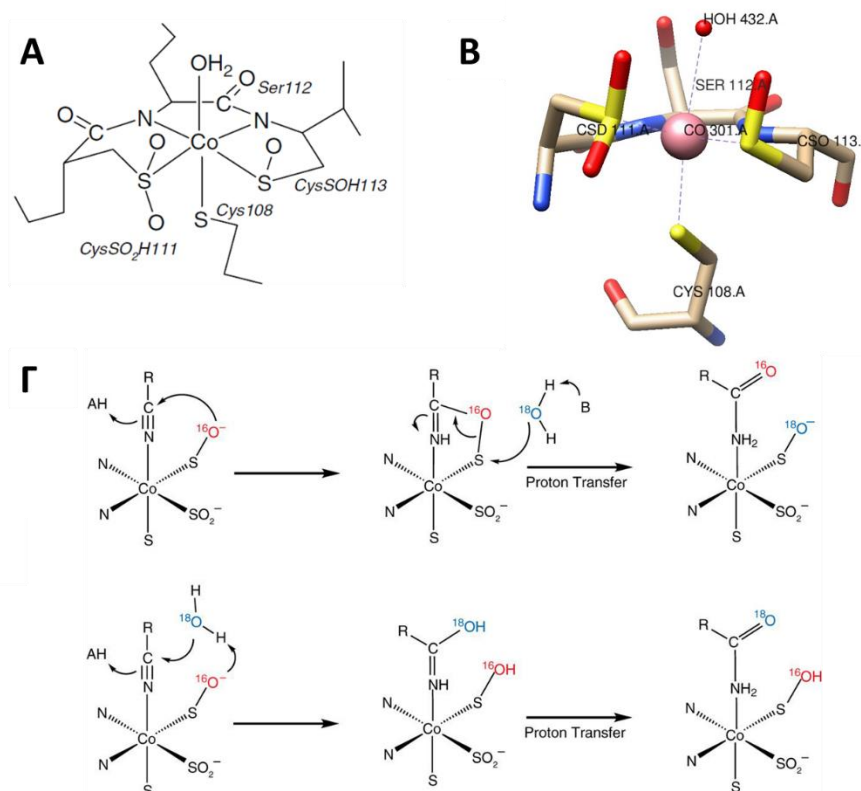


Εικόνα 7: Η δομή της υδρατάσης νιτριλίου (Co-NHase) από το είδος *Pseudonocardia thermophila* JCM 3095 (PDB 1IRE).



Εικόνα 8: Η αντίδραση την οποία καταλύει η υδρατάση του νιτριλίου (Co-NHase) [37].

Οι δομικές μελέτες έχουν αποκαλύψει αρκετά ασυνήθιστα χαρακτηριστικά στη σφαίρα συναρμογής γύρω από το κέντρο M^{+3} στη λειτουργική μονάδα ab τόσο της Fe-NHase όσο και της Co-NHase [41]. Στην Co-NHase από *Pseudonocardia thermophila* JCM 3095, το μεταλλικό κέντρο Co^{+3} συνδέεται με τέσσερα κατάλοιπα αμινοξέων της υπομονάδας a (aCys108, aCys111, aSer112 και aCys113) και αλληλεπιδρά ισχυρά με τουλάχιστον δυο μονάδες αργινίνης, την aArg52 και την bArg157 [42]. Το πιο ασυνήθιστο χαρακτηριστικό είναι η παρουσία δυο καρβοξάμιδο N-δοτών του τμήματος aCys111-aSer112-aCys113 του πεπτιδικού πλαισίου (Εικόνα 9) [42]. Εκτός από αυτούς τους δυο N-δότες, δυο S-δότες (aCys111 και aCys113) είναι επίσης συνδεδεμένοι στο κέντρο Co^{+3} στο ισημερινό επίπεδο [42]. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτά τα δυο κέντρα S οξυγονώνονται περαιτέρω σε σουλφινικό οξύ κυστεΐνης (-SO₂H) και κυστεΐνοσουλφενικό (-SOH) οξύ, αντίστοιχα (Εικόνα 9) [42]. Η αξονική συναρμογή ολοκληρώνεται από το aCys108-S και ένα μόριο νερού [42].



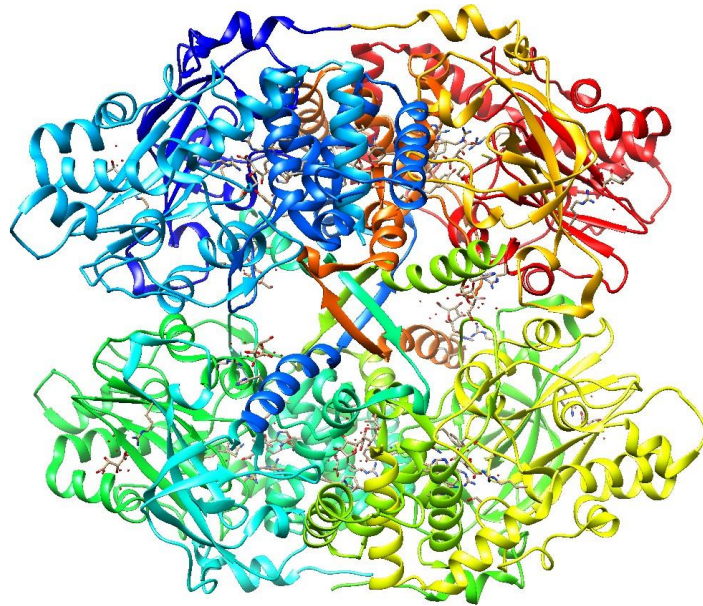
Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ενεργού κέντρου της Co-NHase από *Pseudonocardia thermophila* JCM 3095 (2D (A) και 3D (B)). Ο προτεινόμενος μηχανισμός υδρόλυσης νιτρίου τον οποίο καταλύει η Co-NHase (Γ) [42].

Αν και οι α και β υπομονάδες των NHases δεν δείχνουν ομολογία στην αλληλουχία αμινοξέων, σε όλες τις γνωστές NHases, κάθε υπομονάδα έχει εξαιρετικά ομόλογες αλληλουχίες αμινοξέων [43-45]. Συγκεκριμένα, η αλληλουχία κατάλοιπων Cys της υπομονάδας α που δεσμεύει το Fe^{+3} ή το Co^{+3} διατηρείται σε μεγάλο βαθμό επιπλέον των δυο καταλοίπων Arg της υπομονάδας β [43-45]. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δυο υπομονάδων φαίνονται απαραίτητες για τη λειτουργία του ενζύμου. Η συναρμογή των καρβοξάμιδο-N-δοτών στην σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος κοβαλτίου έχει αποσαφηνιστεί από μελέτες μοντελοποίησης [46-48]. Η ένταξη των κέντρων καρβοξάμιδο-N τα οποία δίνουν ισχυρούς σ-δότες σταθεροποιεί την κατάσταση οξειδωσης +3 του μεταλλικού κέντρου Fe στη Fe-NHase, και ως εκ τούτου, το κέντρο Fe^{+3} δεν παρουσιάζει καμία τάση να δεσμεύει ή/και να ενεργοποιεί οξυγόνο [49-51]. Αντιθέτως, δρα ως οξύ κατά Lewis και προωθεί την υδρόλυση των νιτριλίων σε αμιδία [49-51]. Στην περίπτωση της Co-NHase, το εξαιρετικά σταθεροποιημένο μεταλλικό κέντρο Co^{+3} συμπεριφέρεται παρόμοια, ενώ η οξυγόνωση των κέντρων Cys-S του ισημερινού επιπέδου του μετάλλου είναι απαραίτητη για την ενζυμική δραστηριότητα καθώς αυτή η τροποποίηση πιθανότατα μεταβάλλει το pK_a του δεσμευμένου νερού στο ενεργό κέντρο [49-51].

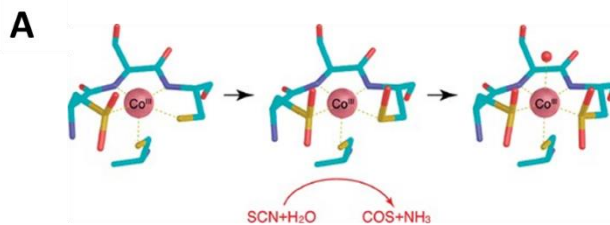
Ο μηχανισμός της υδρόλυσης του νιτριλίου δεν έχει ακόμη εξακριβωθεί πλήρως [52]. Δεδομένου ότι τα μεταλλικά κέντρα Co^{+3} χαμηλής πολλαπλότητας spin είναι αδρανή ως προς την υποκατάσταση, η άμεση δέσμευση νιτριλίων στη μεταλλική θέση και η επακόλουθη απελευθέρωση των αμιδίων μετά την υδρόλυση με γρήγορο ρυθμό φαίνεται αρκετά απίθανη [52]. Ως εκ τούτου, πιστεύεται ότι ένα υδροξείδιο το οποίο συνδέεται με το μέταλλο ενεργοποιεί ένα ελεύθερο μόριο νερού στο ενεργό κέντρο (μέσω αποπρωτονίωσης) και η πυρηνόφιλη προσβολή από το προκύπτον ιόν υδροξειδίου (OH^-) στο άτομο C του $R-C\equiv N$ (δεσμευμένο στο θύλακα του ενεργού κέντρου) οδηγεί στο σχηματισμό του αμιδίου (Εικόνες 8 και 9Γ) [52].

Πρωτεϊνική θειοκυανική υδρολάση

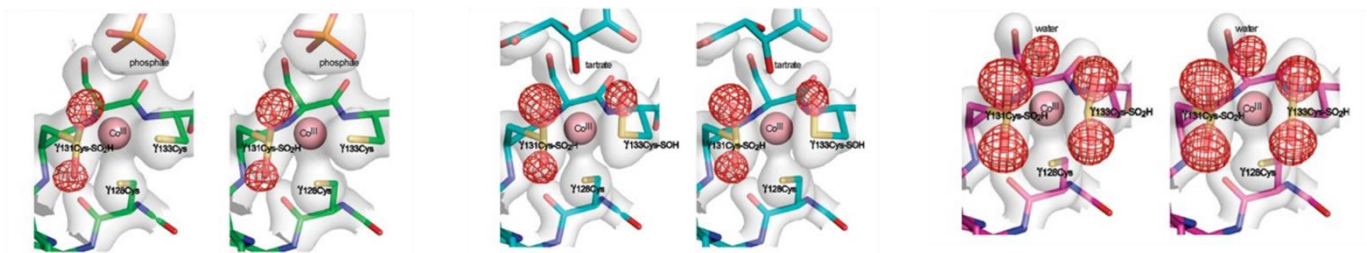
Στενά συνδεδεμένη με την Co-NHase είναι η πρωτεϊνική θειοκυανική υδρολάση (Co-THase) (Εικόνα 10) η οποία καταλύει την υδρόλυση του θειοκυανικού ιόντος (SCN^-) και την μετατροπή του σε καρβονυλοσουλφίδιο (COS), αμμωνία και ιόν υδροξειδίου (Εικόνα 11) [52]. Το ενδιαφέρον για αυτό το ένζυμο πηγάζει από το ρόλο του στην αποκατάσταση των βιομηχανικών λυμάτων [52].



Εικόνα 10: Η δομή της πρωτεϊνικής θειοκυανικής υδρολάσης (Co-THάση) από το είδος *Thiobacillus thioarvus* (PDB 2DD4).



B



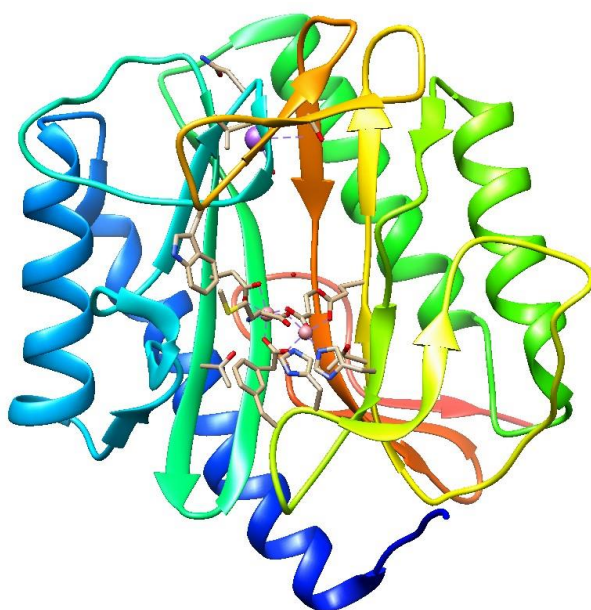
Εικόνα 11: Η αντίδραση την οποία καταλύει η πρωτεϊνική θειοκυανική υδρολάση (Co-THase) (A) και η μεταβολή της δομής του ενεργού κέντρου του ενζύμου κατά την διάρκεια της κατάλυσης (B) [52].

Η Co-THάση η οποία απομονώθηκε από το *Thiobacillus thioarvus*, ένα υποχρεωτικό χημειολιθοτροφικό βακτήριο, έχει χαρακτηριστεί πλήρως δομικά [53-55]. Η ετεροδωδεκαμερική δομή $(abg)_4$ αποτελείται από τέσσερα ετεροτριμερή abg , καθένα από τα οποία περιέχει ένα ιόν Co^{+3} χαμηλής πολλαπλότητας spin εντός της υπομονάδας g [54-55]. Η στενή εξελικτική σχέση μεταξύ των THases και των NHases

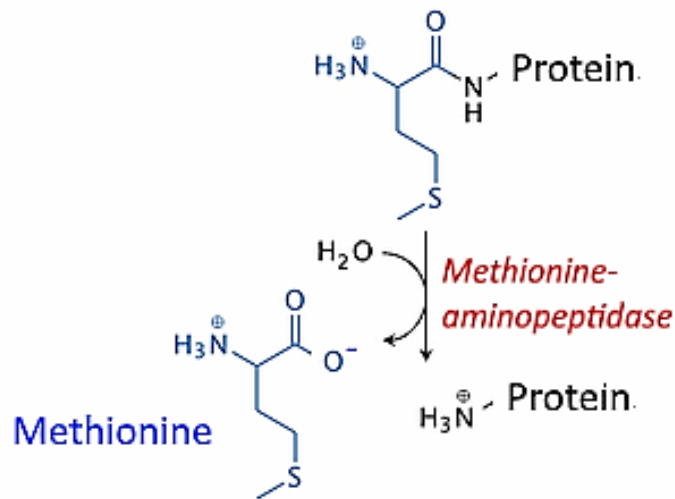
αναγνωρίζεται εύκολα από τη διατηρημένη αλληλουχία αμινοξέων και τη συνολική δομή της περιοχής πυρήνα του τριμερούς $\alpha\beta\gamma$ η οποία μοιάζει πολύ με την αντίστοιχη της Co-NHase [54-55]. Στο ισημερινό επίπεδο του μεταλλικού ιόντος Co^{+3} , δεσμεύονται δυο καρβοξάμιδο N-δότες από το πεπτιδικό πλαίσιο (των gSer132 και gCys133) και δυο άτομα θείου των gCys131 και gCys133 (Εικόνα 11). Επίσης, τα gCys131 και gCys133 οξυγονώνονται σε gCysSO₂H και gCysSOH, αντίστοιχα, και συνεπώς μια τροποποίηση για άλλη μια φορά είναι απαραίτητη για την ενζυμική δραστηριότητα [56-58]. Η μόνη διαφορά στη δομή του ενεργού κέντρου αυτών των δυο πρωτεϊνών είναι το γεγονός ότι στο ενεργό κέντρο της Co-THase δεν υπάρχει στενά συναρμοσμένο μόριο νερού, δηλ. το μεταλλικό ιόν Co^{+3} είναι 5-συναρμοσμένο [56-58]. Είναι πολύ πιθανό ο καταλυτικός μηχανισμός να περιλαμβάνει απευθείας δέσμευση του ιόντος SCN^- στο μεταλλικό κέντρο κοβαλτίου [56-58].

Αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης

Ένα άλλο ένζυμο στο ενεργό κέντρο του οποίου υπάρχει το μέταλλο του κοβαλτίου, είναι η αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP) (Εικόνα 12) το οποίο διασπά τη N-τερματική μεθειονίνη από τις πρόσφατα μεταφρασμένες πολυπεπτιδικές αλυσίδες, τόσο σε προκαρυώτες όσο και σε ευκαρυώτες, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο τόσο στον κύκλο εργασιών των πρωτεϊνών όσο και στη λειτουργική ρύθμιση (Εικόνα 13) [59-62].

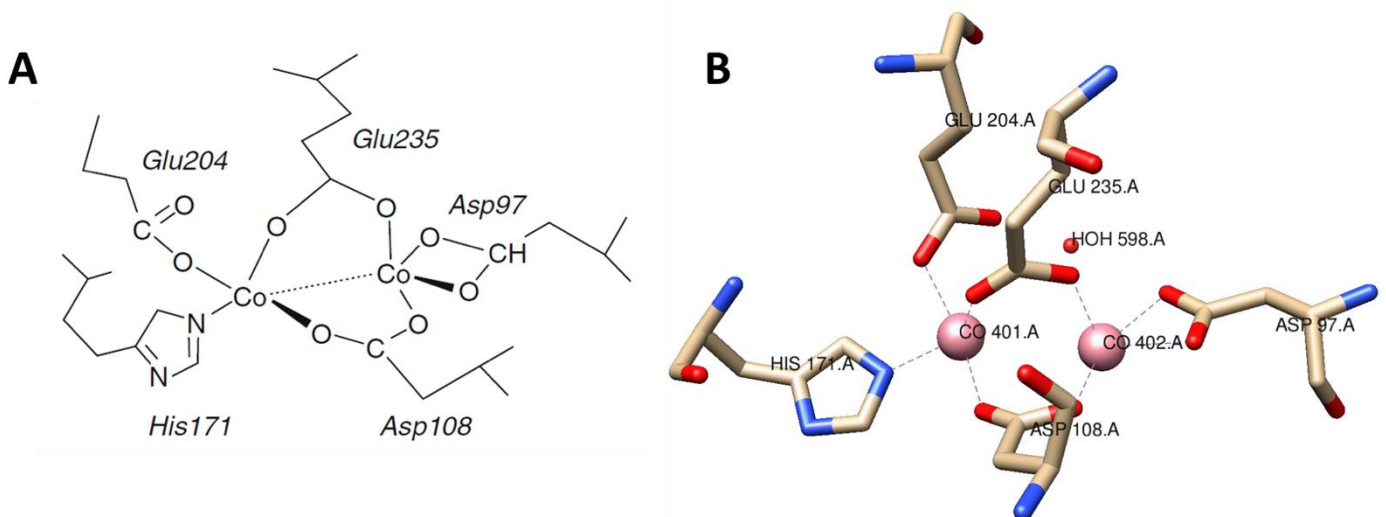


Εικόνα 12: Η δομή της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης (MetAP) από το βακτήριο *E. coli* (PDB 1C21).



Εικόνα 13: Η αντίδραση την οποία καταλύει η αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP) [59-62].

Αν και τα ισομερή της MetAP που έχουν εξετασθεί μέχρι στιγμής περιέχουν μεταβλητές ποσότητες μετάλλων και μπορούν να ενεργοποιηθούν από ιόντα μετάλλων όπως Mn^{+2} , Co^{+2} και Zn^{+2} , ο δομικός χαρακτηρισμός της MetAP από το *E. coli* έχει αποδείξει ότι είναι ένα ένζυμο το οποίο βασίζεται κυρίως στο κοβάλτιο [59-62]. Η MetAP από *E. coli* αποτελεί μονομερή πρωτεΐνη (29 kDa, 263 κατάλοιπα) η οποία δεσμεύει δυο μεταλλικά ιόντα Co^{+2} στο ενεργό της κέντρο (Εικόνα 14) [59-62].



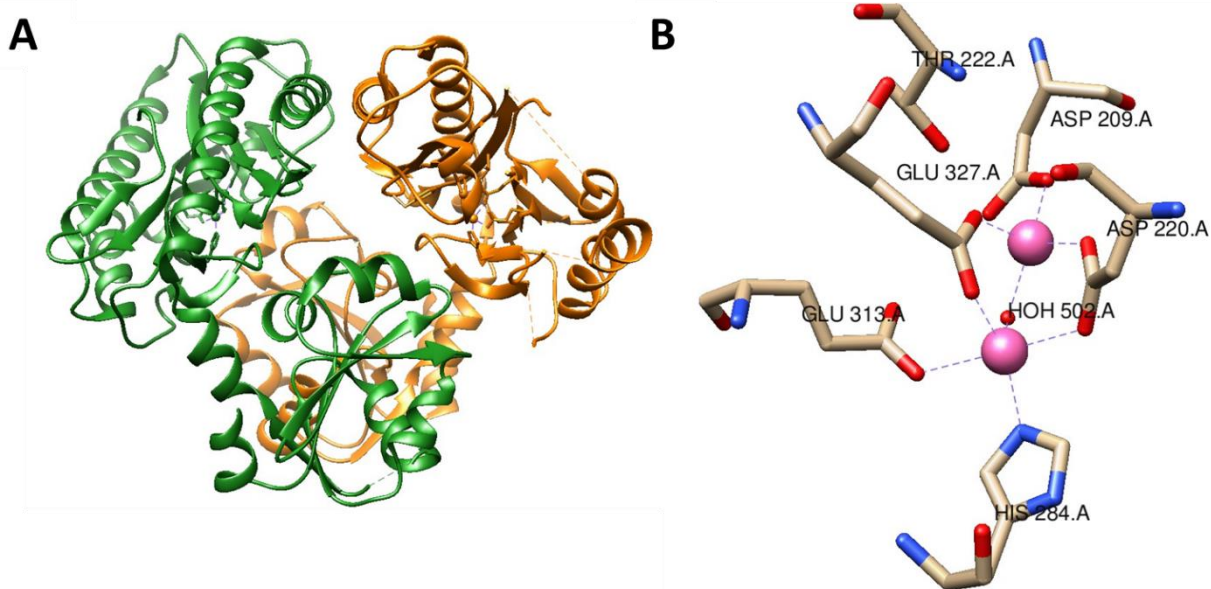
Εικόνα 14: Σχηματική δομή (2D (A) και 3D (B)) του ενεργού κέντρου της αμινοπεπτιδάσης της μεθειονίνης (MetAP) από *E. Coli* [59].

Το διπυρηνικό κέντρο βρίσκεται ανάμεσα σε δυο β-αντιπαράλληλες δομές και τα μεταλλικά ιόντα Co^{+2} συνδέονται με τα κατάλοιπα αμινοξέων Asp97, Asp108,

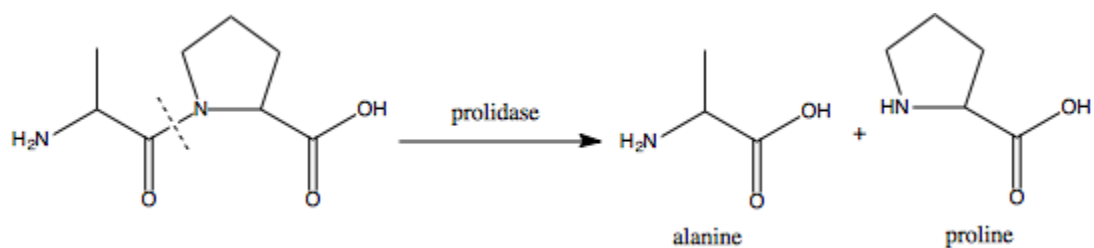
His171, Glu204 και Glu235 [59-62]. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 14, τα δυο μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου (απόσταση Co–Co 2.9 Å) συγκρατούνται από δυο καρβοξυλάτο γέφυρες (Asp 108 και Glu 235) και έχουν ελεύθερες θέσεις ένταξης για περαιτέρω δέσμευση [63-65]. Αν και ο καταλυτικός μηχανισμός της MetAP δεν έχει διαλευκανθεί πλήρως, πιστεύεται ότι η ενεργοποίηση ενός ενταγμένου μορίου H₂O και η επακόλουθη προσβολή του στο υπόστρωμα το οποίο είναι δεσμευμένο στο άλλο μεταλλικό ιόν Co⁺² οδηγεί σε δράση πεπτιδάσης [63-65].

Προλιδάσες

Μια άλλη κατηγορία μη-κορρινικών ενζύμων του κοβαλτίου αποτελούν οι προλιδάσες (Prol) (Εικόνα 15) οι οποίες είναι διπεπτιδάσες που διασπούν επιλεκτικά πεπτίδια τα οποία περιέχουν προλίνη και είναι ευρέως καταναμημένα στη φύση (Εικόνα 16) [66-70].



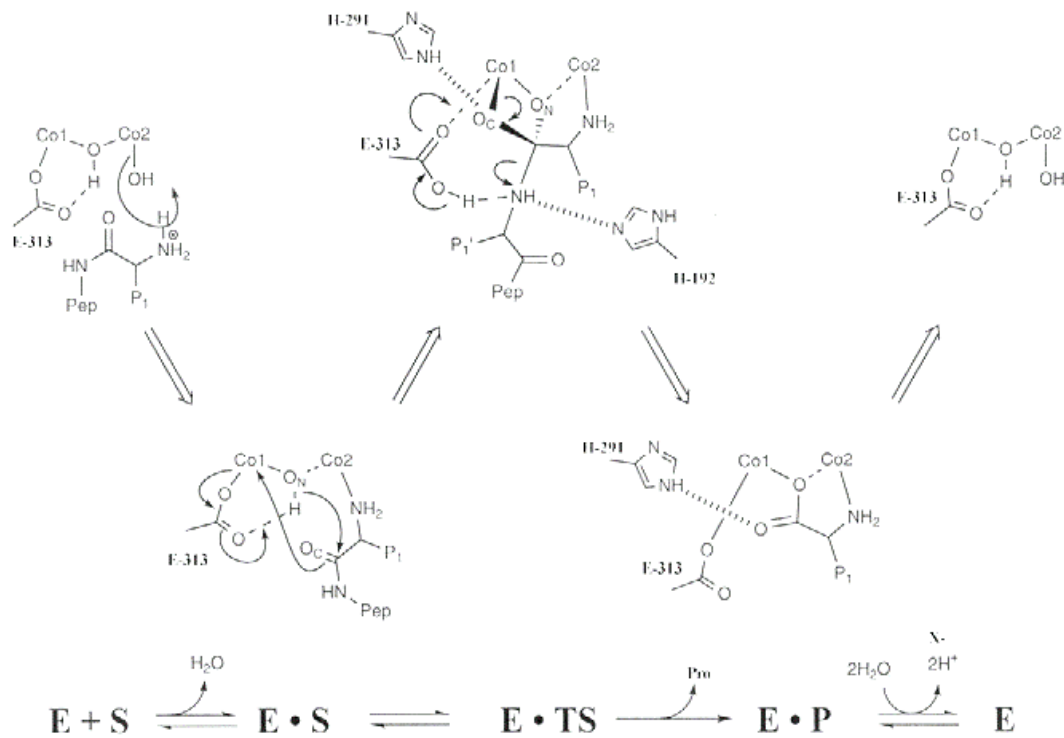
Εικόνα 15: Η δομή της προλιδάσης (Prol) από το αρχαιοβακτήριο *Pyrococcus furiosus* (A) και η δομή του ενεργού της κέντρου (B) (PDB 1PV9).



Εικόνα 16: Η αντίδραση την οποία καταλύει η προλιδάση (Prol) [66-70].

Συμμετέχουν στην αποικοδόμηση των ενδοκυτταρικών πρωτεϊνών και στην ανακύκλωση της προλίνης [66-70]. Το ένζυμο από το υπερθερμόφιλο αρχαιοβακτήριο *Pyrococcus furiosus* είναι ένα ομοδιμερές (39.4 kDa ανά υπομονάδα) το οποίο περιέχει δυο μεταλλικά ιόντα Co^{+2} ανά υπομονάδα (Εικόνες 15B και 17) [66-70]. Το ένα από τα μεταλλικά ιόντα Co^{+2} είναι ισχυρά συναρμοσμένο, ενώ το δεύτερο μεταλλικό ιόν Co^{+2} θα μπορούσε να αντικατασταθεί από Mn^{+2} (με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητάς του), αλλά όχι από άλλα δισθενή ιόντα μετάλλων, όπως Ni^{+2} , Cu^{+2} ή Zn^{+2} [66-70]. Είναι επομένως προφανές ότι οι προλιδάσες ανήκουν στη γενική κατηγορία των μεταλλοϋδρολασών με δυο μεταλλικά ιόντα Co^{+2} στο ενεργό τους κέντρο. Αν και η αλληλουχία αμινοξέων της προλιδάσης *P. furiosus* δεν παρουσιάζει σημαντική ομολογία με αυτή των αμινοπεπτιδασών μεθειονίνης (MetAPs), τα πέντε κατάλοιπα αμινοξέων που είναι υπεύθυνα για τη δέσμευση των μεταλλικών κέντρων κοβαλτίου διατηρούνται στο ένζυμο που προέρχεται από το αρχαιοβακτήριο (Asp209, Asp220, His280, Glu313 και Glu327) [66-70]. Επιπλέον, η πτυχή του πολυπεπτιδίου σε δυο περιοχές του *P. furiosus prolidase* είναι παρόμοια με αυτή που σημειώνεται στις MetAPs [66-70]. Από συγκρίσεις απενεργοποιημένων και ενεργών μορφών των MetAPs προερχόμενων από το βακτήριο *E.coli*, κινητικές αναλύσεις μεταλλαγμένων MetAPs και φασματικές αναλύσεις μεταλλικών κέντρων των MetAPs σε απόκριση στη δέσμευση υποστρώματος, έχει προταθεί ένας μηχανισμός αντίδρασης για τη διάσπαση των N-τερματικών καταλοίπων μεθειονίνης από το ένζυμο MetAP του βακτηρίου *E.coli* [66-70]. Δεδομένης της δομικής αντιστοιχίας η οποία υπάρχει μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της προλιδάσης από το βακτήριο *E.coli* και το μικροοργανισμό *P. furiosus*, καθώς και της ομοιότητας στις ενζυμικές δραστηριότητες των ενζύμων MetAP και προλιδάσης με αντίστοιχες αντιδράσεις κατά τις οποίες πραγματοποιείται η υδρόλυση πεπτιδικών δεσμών, είναι λογικό να υποτεθεί ότι μπορεί να αποδοθεί ένας ανάλογος μηχανισμός αντίδρασης και για τα δυο ένζυμα [66-70]. Με βάση την παραπάνω αναλογία, προβλέπεται ότι η διάσπαση του πεπτιδικού δεσμού X-Pro συμβαίνει ως εξής: (1) το υπόστρωμα συνδέεται με το ενεργό κέντρο του ενζύμου και πιστεύεται ότι ενεργοποιεί το πυρηνόφιλο και διευκολύνει τη μεταφορά πρωτονίων στο κατάλοιπο γλουταμινικού οξέος 313 (Glu-313), (2) το καρβόξυ-ανιόν του προκύπτοντος τετραεδρικού ενδιάμεσου, το οποίο προέρχεται από το οξυγόνο του διασπασμένου δεσμού (C-O) σταθεροποιείται από τη διευρυμένη σφαίρα συναρμογής του μεταλλικού κέντρου Co1 και τις αλληλεπιδράσεις με τα κατάλοιπα ιστιδίνης-192 (His-192) και ιστιδίνης-291 (His-291), (3) η ανάλυση του ενδιάμεσου αυξάνει και πάλι

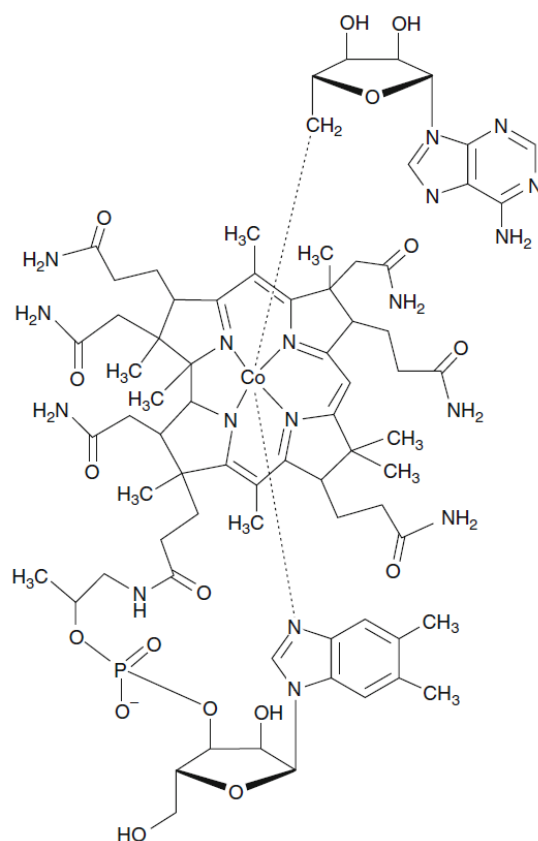
τον αριθμό συναρμογής του Co1 σε πέντε, ενώ η γέφυρα ανάμεσα στα δυο μεταλλικά κέντρα και οι αλληλεπιδράσεις με το κατάλοιπο ιστιδίνης His-291 διατηρούνται και (4) το ενεργό κέντρο αναγεννάται πλήρως με την απελευθέρωση του αμινοξέος προλίνης και την αποπρωτονίωση των μορίων του διαλύτη (Εικόνα 17) [66-70].



Εικόνα 17: Ο μηχανισμός υδρόλυσης τον οποίο καταλύει η προλιδάση (Prol) [66-70].

Ένζυμα που περιέχουν κοβάλτιο με το συμπάρογοντα κορρίνης

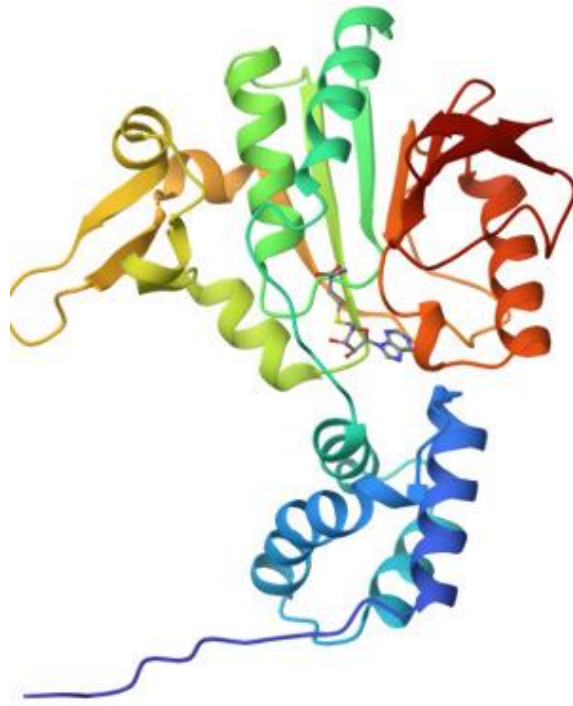
Η βιταμίνη B12, η οποία αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά ως ο παράγοντας κατά της κακοήθους αναιμίας το 1925, είναι ένας συμπάρογοντας ο οποίος περιέχει κοβάλτιο [71-73]. Το κοβάλτιο βρίσκεται ενταγμένο σε ένα δακτύλιο κορρίνης και έναν υποκαταστάτη 5,6-διμεθυλοβενζιμιδαζόλης ο οποίος είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με την ομάδα της κορρίνης (Εικόνα 18) [71-73]. Ο έκτος υποκαταστάτης στη βιταμίνη B12 είναι το ιόν κυανιδίου [71-73], ενώ στο συνένζυμο B12, ο έκτος υποκαταστάτης είναι η 50-δεοξαδενοσίνη και στην αλκυλοκοβαλαμίνη, μια μεθυλομάδα καταλαμβάνει αυτή τη θέση [74-76]. Αυτές οι δυο διαφορετικές μορφές του συμπάρογοντα B12 (κοβαλαμίνη), με κοβάλτιο συναρμοσμένο με μια -CH₃ ή με μια 50-δεοξαδενοσίνη, χρησιμοποιούνται από τα διάφορα εξαρτώμενα από βιταμίνη B12 ένζυμα [74-76].



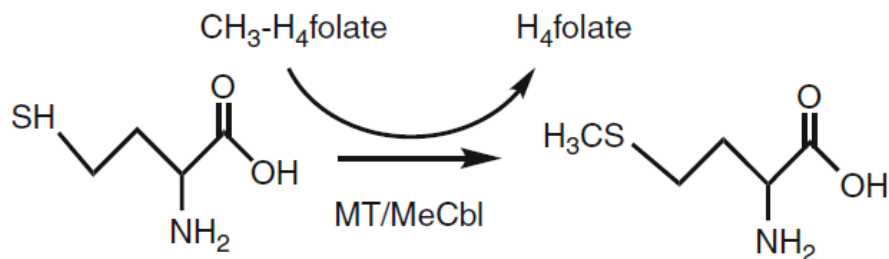
Εικόνα 18: Η δομή του συνενζύμου B12 (50-δεοξυαδενοσυλοκοβαλαμίνη, dAdoCbl) ενός οργανικού συμπράγοντα (οι αξονικοί δεσμοί εμφανίζονται με πλάγια διακεκομμένη γραμμή). Στη μεθυλοκοβαλαμίνη (MeCbl), η ομάδα 50-δεοξυαδενοσίνης στην αξονική θέση αντικαθίσταται από μια ομάδα μεθυλίου [71].

B12-Μεθυλοτρανσφεράση

Οι εξαρτώμενες από B12 μεθυλοτρανσφεράσες (MT) (Εικόνα 19) καταλύουν τη μεταφορά μιας μεθυλομάδας από διαφορετικούς δότες μεθυλίου (όπως τετραϋδροφολικό μεθυλεστέρα) σε μόρια δέκτη [74-76]. Για παράδειγμα, το ένζυμο συνθάση της μεθειονίνης μεταφέρει μια ομάδα μεθυλίου από τετραϋδροφολικό μεθυλεστέρα σε ομοκυστεΐνη προς σχηματισμό μεθειονίνης και τετραϋδροφολικού οξέος (Εικόνα 20) [74-76].



Εικόνα 19: Η δομή της B12-Μεθυλοτρανσφεράσης από το βακτήριο E.coli (PDB 1AF7).

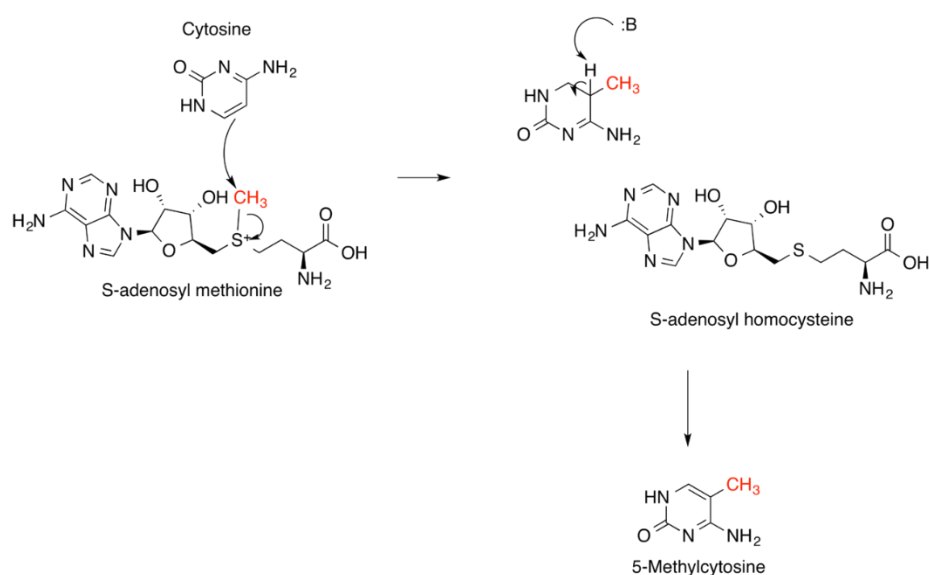


Εικόνα 20: Η αντίδραση την οποία καταλύει η B12 μεθυλοτρανσφεράση [74].

Σε τέτοιες αντιδράσεις, ο δεσμός Co(III)-CH_3 της μεθυλοκοβαλαμίνης (MeCbl) διασπάται ετερολυτικά, ανάγοντας το κοβάλτιο (σχηματίζοντας Co(I)) και τυπικά, το CH_3^+ , ένα καρβοκατιόν, μεταφέρεται στο υπόστρωμα [77-85]. Αυτά τα ένζυμα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των αμινοξέων σε πολλούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων [77-85]. Η καταλυτική διαδικασία περιλαμβάνει τρία πρωτεϊνικά κατάλοιπα, καθένα από τα οποία εντοπίζεται σε διαφορετικές πολυπεπτιδικές περιοχές [77-85]. Το πρώτο κατάλοιπο, MT1, δεσμεύει το δότη μεθυλίου και το μεταφέρει στην πρωτεΐνη η οποία περιέχει βιταμίνη B12 (δεύτερο πρωτεϊνικό κατάλοιπο), οδηγώντας στο σχηματισμό του οργανομεταλλικού ενδιάμεσου Co(III)-CH_3 [86-92]. Το τρίτο κατάλοιπο (MT2) καταλύει τη μεταφορά του καρβοκατιόντος CH_3^+ στο υπόστρωμα Y προς σχηματισμό

CH₃-Y [86-92]. Τα συστατικά της πρωτεΐνης MT2 γενικά αποτελούν πρωτεΐνες ψευδαργύρου οι οποίες δεσμεύουν και ενεργοποιούν ομάδεςθειόλης (Y). Η συνθάση της μεθειονίνης από το βακτήριο *E. coli* είναι η καλύτερα χαρακτηρισμένη πρωτεΐνη αυτής της κατηγορίας [86-92].

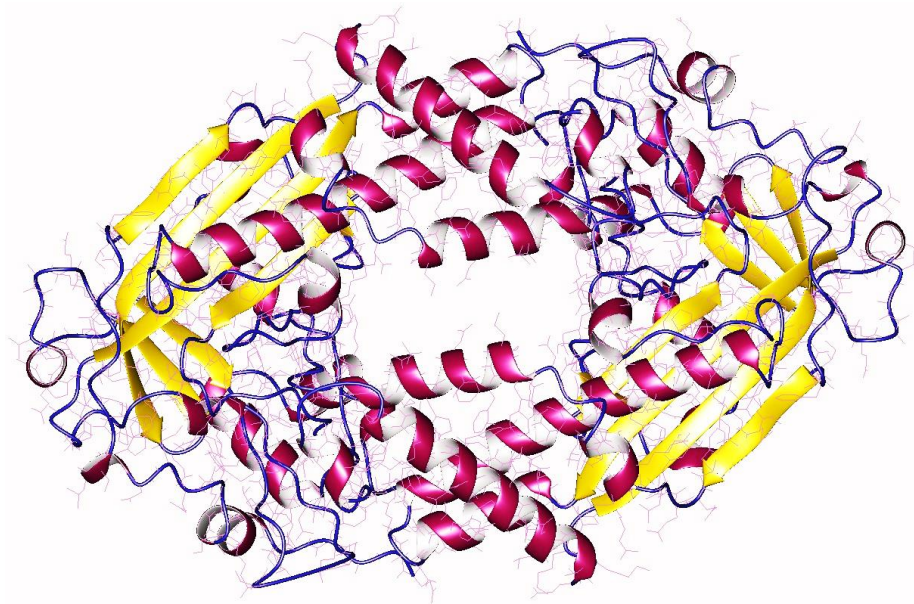
Κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου, το συνένζυμο B12 εναλλάσσεται μεταξύ Co(III)-CH₃ και Co(I) [86-92]. Σε περίπτωση οξειδωτικής αδρανοποίησης του μεταλλικού κέντρου Co(I) στο Co(II), άλλες βοηθητικές αναγωγάσες (ρεδουκτάση συνθάσης μεθειονίνης στον άνθρωπο) εκκινούν την περιοχή πίσω στο Co(III)-CH₃ μέσω μεταφοράς CH₃ από τον δότη μεθυλίου S-αδενοσυλομεθειονίνη (AdoMet) (Εικόνα 21) το οποίο με τη σειρά του συνδέεται σε διαφορετική θέση στο πεπτιδικό πλαίσιο [86-92].



Εικόνα 21: Ο μηχανισμός μεταφοράς μεθυλίου τον οποίο καταλύει η B12-Μεθυλοτρανσφεράση με δότη την S-αδενοσυλομεθειονίνη [86-92].

B12-Ισομεράσες

Οι εξαρτώμενες από B12 ισομεράσες (οι οποίες απαντώνται κυρίως σε βακτήρια) χρησιμοποιούν 50-δεοξαδενοσυλοκοβαλαμίνη (Εικόνα 18) ως συμπράγοντα [93-98]. Η κύρια λειτουργία αυτής της μονάδας είναι να δρα σταθεροποιητικά στην αποθήκευση και τη δημιουργία ελεύθερων ριζών οι οποίες καταλύουν αντιδράσεις αναδιάταξης και ισομερισμού (π.χ, η συνθάση της μεθειονίνης) (Εικόνα 22) και βιοσύνθεσης δεοξυριβονουκλεοτιδίων (αναγωγή ριβονουκλεοτιδίων κατηγορίας II) [93-98].

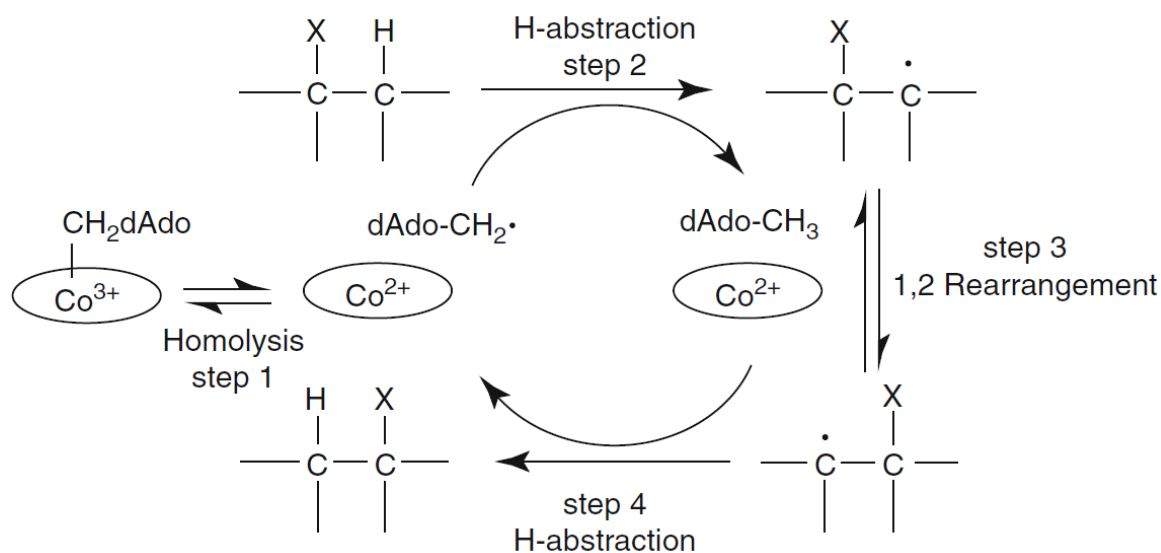


Εικόνα 22: Η δομή της συνθάσης της μεθειονίνης απομονωμένη από τον άνθρωπο (PDB 2O2K).

Σε αυτές τις πρωτεΐνες, το πρώτο βήμα είναι η ομολυτική διάσπαση του δεσμού $\text{Co(III)-CH}_2\text{dAdo}$ για να σχηματιστεί η Co(II) -αλαμίνη και η ρίζα 50-δεοξαδενοσυλίου ($\text{dAdo-CH}_2\cdot$) [93-98]. Ειδικά κατάλοιπα αμινοξέων γύρω από το συμπαράγοντα στην περιοχή δέσμευσης της βιταμίνης B12 αυτών των ενζύμων εκκινούν αυτόν τον διαφορετικό τρόπο διάσπασης του δεσμού Co-C [99-106]. Αν και ο δεσμός κοβαλτίου-άνθρακα στη μονάδα $\text{Co(III)-CH}_2\text{dAdo}$ είναι σταθερός στο νερό, είναι εγγενώς ασταθής με ενέργεια διάστασης δεσμού 30–35 kcal/mol [99-106]. Οι εξαρτώμενες από βιταμίνη B12 ισομεράσες χρησιμοποιούν τη ρίζα 50-αδενοσυλίου ($\text{dAdo-CH}_2\cdot$) για να πραγματοποιήσουν αναδιατάξεις οι οποίες βασίζονται σε ρίζες [99-106]. Η υψηλής ενέργειας ρίζα $\text{dAdo-CH}_2\cdot$ αφαιρεί ένα άτομο H από το υπόστρωμα για να δημιουργήσει ένα ενδιάμεσο ρίζας το οποίο έχει ως βάση το υπόστρωμα (βήμα 2 στην Εικόνα 23) [99-106]. Μετά την αναδιάταξη 1,2 (βήμα 3 στην Εικόνα 23), αυτό το ενδιάμεσο προσλαμβάνει το άτομο H πίσω από το dAdo-CH_3 και παρέχει το τελικό αναδιαταγμένο προϊόν (βήμα 4 στην Εικόνα 23) [99-106].

Ο δακτύλιος κορρίνης της 50-δεοξαδενοσυλοκοβαλαμίνης διευκολύνει την ομολυτική σχάση του δεσμού Co(III)-C (βήμα 1 στην Εικόνα 23) στο δεσμευμένο στο ένζυμο συμπαράγοντα, ένα βασικό χαρακτηριστικό των εξαρτώμενων από βιταμίνη B12 ισομερασών [82-87]. Αυτή η μακροκυκλική δομή μοιάζει με τον δακτύλιο πορφυρίνης που βρίσκεται στις αίμες με μερικές αξιοσημείωτες εξαιρέσεις [107-112].

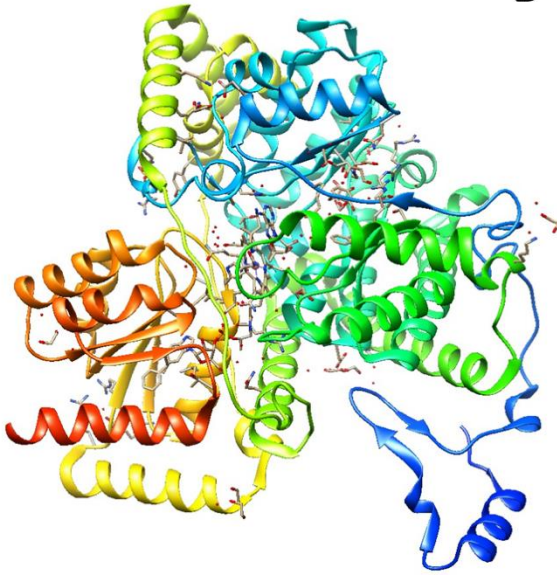
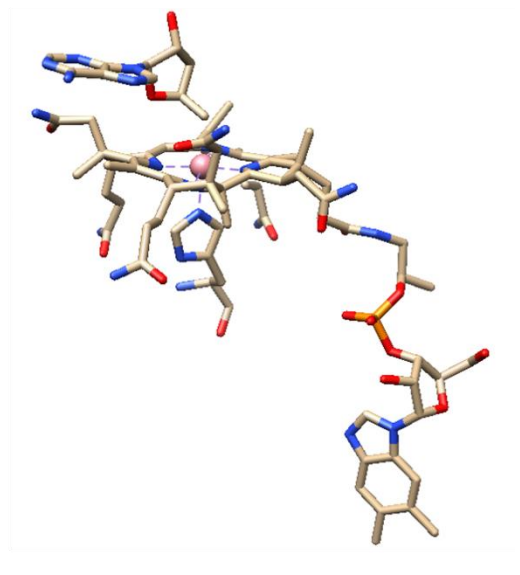
Αυτά τα χαρακτηριστικά μαζί με την σύνδεση C–C μεταξύ των δακτυλίων A και D της κορρίνης έχουν ως αποτέλεσμα μια πιο παραμορφωμένη μονάδα ένταξης [107-112]. Η δομική παραμόρφωση θα μπορούσε να επιδεινωθεί περαιτέρω κατά τη σύνδεση των υποστρωμάτων και θα μπορούσε να αποδυναμώσει το δεσμό Co(III)-C που προάγει την ομόλυση του δεσμού [107-112].



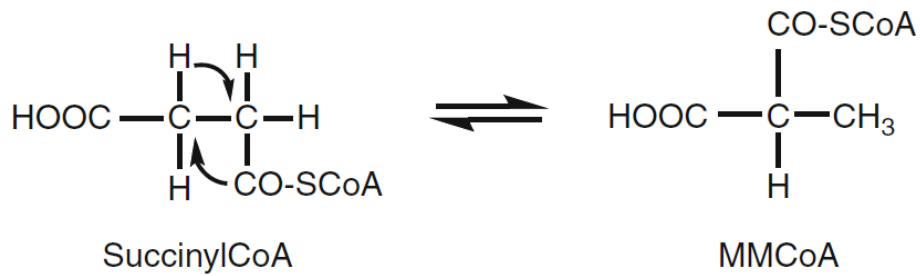
Εικόνα 23: Γενικός μηχανισμός τον οποίο καταλύουν οι 50-δεοξαδενοσυλοκοβαλαμινεξαρτώμενες ισομεράσες [107].

Μουτάση του μεθυλομηλόνυλο-CoA

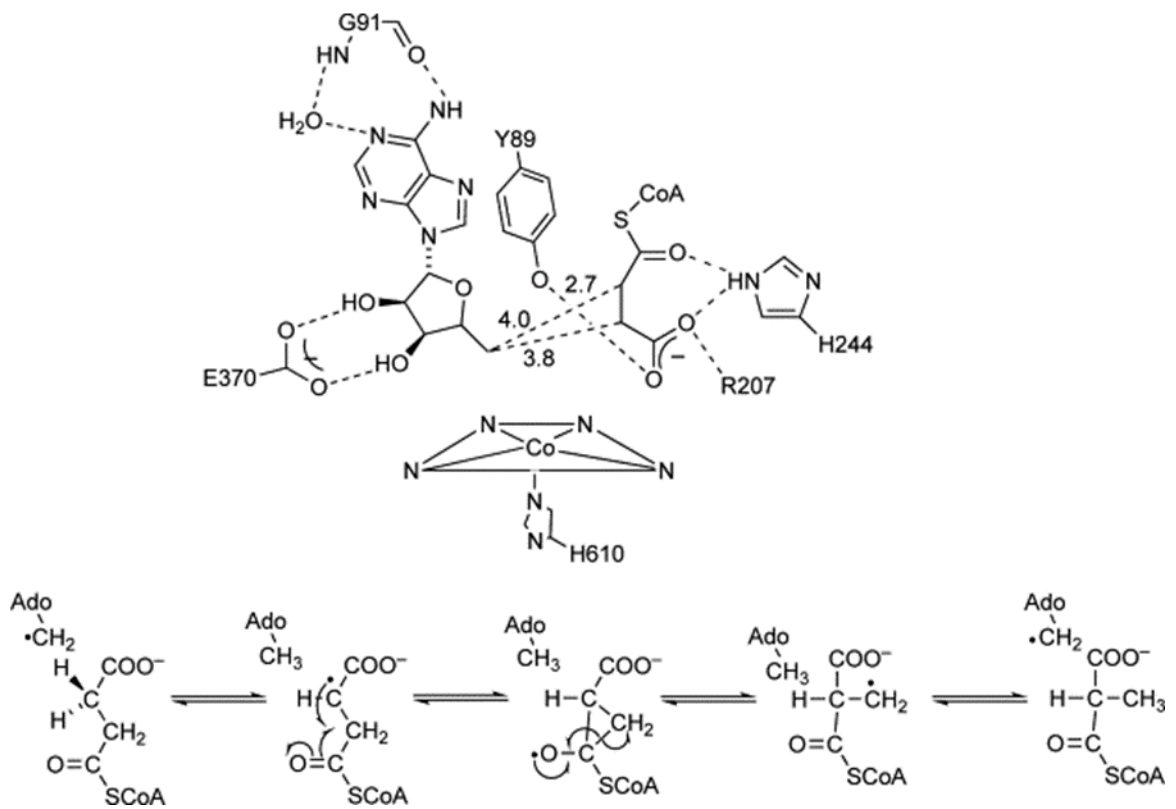
Η μεθυλομηλόνυλο-CoA μουτάση (MMCM) (Εικόνα 24) είναι το μόνο εξαρτώμενο από dAdoCbl ένζυμο το οποίο υπάρχει τόσο στα θηλαστικά όσο και στα βακτήρια και καταλύει την αναστρέψιμη αναδιάταξη του (2R)-μεθυλομηλόνυλο-CoA (MMCoA) σε σουκίνυλο-CoA (Εικόνα 25) μέσω ανταλλαγής ατόμων υδρογόνου με την ομάδα μεθυλίου για την ομάδα καρβόνυλο-CoA στον παρακείμενο άνθρακα του MMCoA [107-115]. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός κατάλυσης βασίζεται σε αντιδράσεις ριζών [107-115]. Η ρίζα Ado-CH₂• αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το υπόστρωμα στο οποίο δημιουργεί μια ρίζα [107-115]. Η ρίζα αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ενός κυκλικού ενδιάμεσου με τρία άτομα άνθρακα [107-115]. Έπειτα, σχηματίζεται διπλός δεσμός C=O και μεταφέρεται ένα υδρίδιο στο γειτονικό άνθρακα [107-115]. Τέλος, η ρίζα αναγεννάται και μπορεί να αντιδράσει με ένα νέο υπόστρωμα (Εικόνα 26) [107-115]. Το πιο συχνά μελετημένο ένζυμο απομονώθηκε από το *P. shermanii* και αποτελείται από ένα ετεροδιμερές με υπομονάδες 69.5 και 80.1 kDa [107-112].

A**B**

Εικόνα 24: Η δομή της μεθυλομηλόνυλο-CoA μουτάσης (MMCM) απομονωμένη από τον άνθρωπο (A) και το ενεργό της κέντρο (B) (PDB 2XIJ).



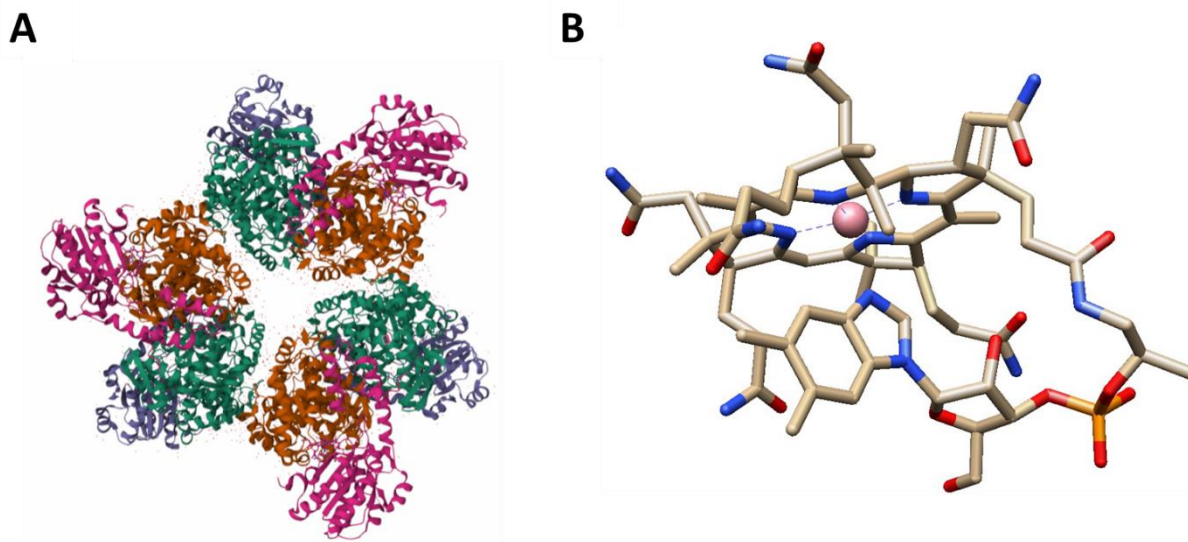
Εικόνα 25: Η αναδιάταξη του (2R)-μεθυλομηλόνυλο-CoA (MMCoA) σε σουκίνυλο-CoA [108].



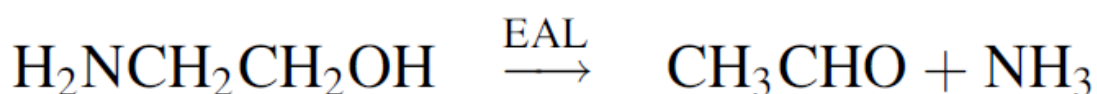
Εικόνα 26: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει το ένζυμο μεθυλομηλόνυλο-CoA μωτάση (MMCM) [107-115].

Λύση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (Αποαμινάση της αιθανολαμίνης)

Η λύση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (EAL) (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (Εικόνα 27) είναι ένα άλλο βακτηριακό ένζυμο εξαρτώμενο από dAdoCbl το οποίο χρησιμοποιεί αντίδραση ισομερισμού για να μετατρέψει την αιθανολαμίνη σε ακεταλδεΰδη και αμμωνία (Εικόνα 28) [116-120].



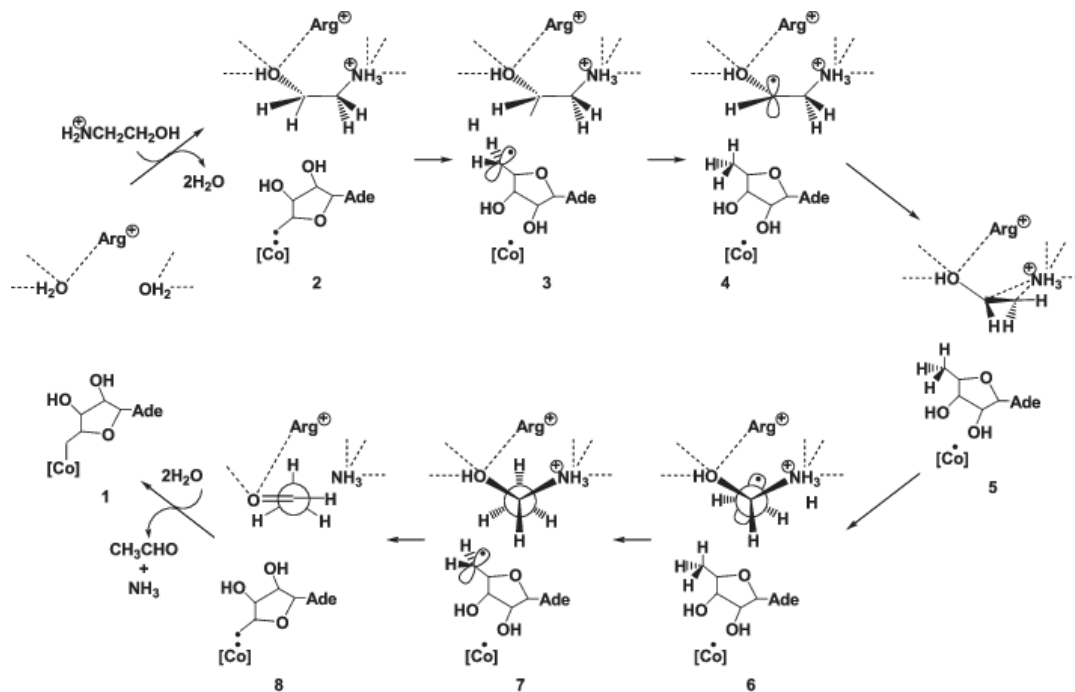
Εικόνα 27: Η δομή της λύσης της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (EAL) (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) απομονωμένη από το βακτήριο E.coli (PDB 3ABO).



Εικόνα 28: Η αντίδραση την οποία καταλύει η λύση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (EAL) [116].

Στην EAL από το βακτήριο E.coli, το dAdoCbl δεσμεύεται στη διεπιφάνεια των α και β υπομονάδων του ενζύμου ($\alpha\beta$)₆ και ο σχηματισμός της ρίζας dAdo-CH₂• (και της Co(II)-αλαμίνης) συμβαίνει στο υπόστρωμα [116-120]. Με βάση τις δομές οι οποίες προκύπτουν από την κρυσταλλογραφική ανάλυση ακτίνων X, έχει προταθεί ένας συνολικός μηχανισμός για το ένζυμο λύση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (EAL) (Εικόνα 29) [116-120]. Το πρώτο βήμα της αντίδρασης κατάλυσης είναι η προσθήκη του υποστρώματος κατά την οποία, οι υδροξυλικές και αμινο-ομάδες του εκτοπίζουν τα δύο μόρια νερού στο ενεργό κέντρο

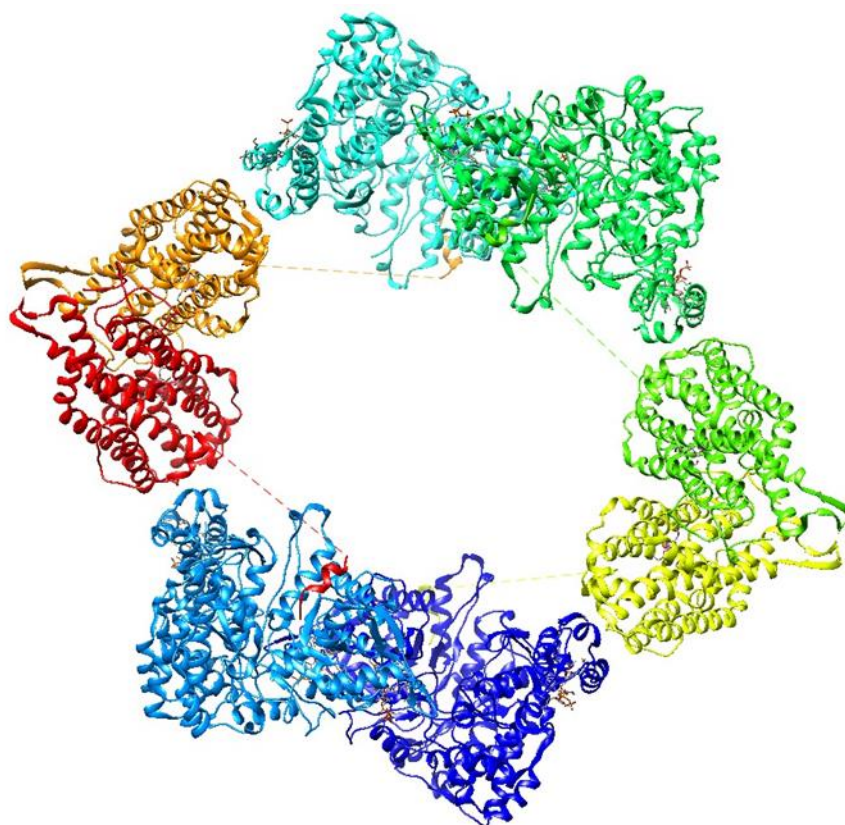
[116-120]. Στο στάδιο αυτό, ο δεσμός Co-C του συνενζύμου είναι ενεργοποιημένος και δεν έχει ξεκινήσει η διαδικασία διάσπασής του [116-120]. Η προσθήκη του υποστρώματος μετατοπίζει την ισορροπία προς το σχηματισμό μιας ρίζας αδενοσυλίου και κοβαλαμίνης (II) [116-120]. Το κέντρο της ρίζας C5' απέχει πολύ από το υπόστρωμα αλλά πλησιάζει το υπόστρωμα με μια περιστροφή του τμήματος ριβοσυλίου γύρω από τον γλυκοσιδικό δεσμό [116-120]. Στη συνέχεια, η ρίζα αφαιρεί το πλησιέστερο άτομο υδρογόνου από τον άνθρακα C1 του υποστρώματος, σχηματίζοντας ένα προϊόν-ρίζα το οποίο προέρχεται από το υπόστρωμα και τη 5'-δεοξυαδενοσίνη [116-120]. Αν και δεν υπάρχουν άμεσες ενδείξεις, η ρίζα του υποστρώματος θα μπορούσε να υποστεί μετάθεση της αμινομάδας μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης [116-120]. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, οι θέσεις των ομάδων υδροξυλίου και των αμινοξέων θα διατηρούνταν με αλληλεπιδράσεις με κατάλοιπα αμινοξέων τα οποία υπάρχουν στο ενεργό κέντρο του ενζύμου [116-120]. Ως αποτέλεσμα, ο δεσμός C1-C2 θα περιστρεφόταν και το νέο ριζικό κέντρο C2 της ρίζας προϊόντος θα πλησίαζε στη μεθυλική ομάδα C5' της 5'-δεοξυαδενοσίνης, με αποτέλεσμα την αντίστροφη αφαίρεση υδρογόνου [116-120]. Στη συνέχεια, το αναδιατεταγμένο προϊόν 1-αμινο-1-αιθανόλη θα μπορούσε να υποβληθεί σε απομάκρυνση της αμμωνίας για να σχηματίσει το τελικό προϊόν το οποίο είναι η ακεταλδεΐδη [116-120]. Στη συνέχεια, τα προϊόντα απομακρύνονται από το ενεργό κέντρο του ενζύμου μέσω της εκτόπισής τους από μόρια νερού, τα οποία θα μετατόπιζαν την ισορροπία υπέρ του ανασυνδυασμού της ρίζας αδενοσυλίου και της κοβαλαμίνης (II) για την αναγέννηση του συνενζύμου B12 (Εικόνα 29) [116-120].



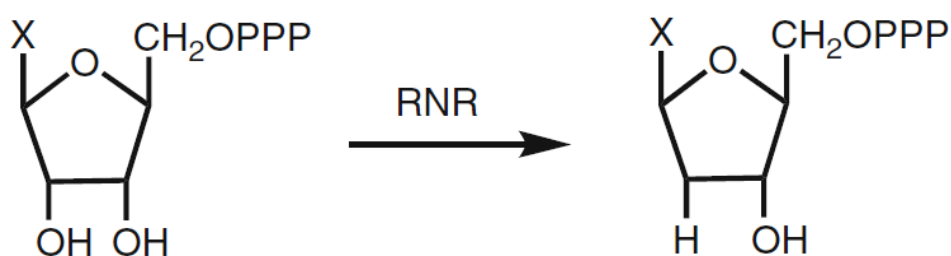
Εικόνα 29: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει η λύαση της αιθανολαμίνης-αμμωνίας (ή αλλιώς αποαμινάση της αιθανολαμίνης) (EAL) [116-120].

Ριβονουκλεοτιδικές αναγωγάσες

Μια άλλη κατηγορία ενζύμων είναι οι ριβονουκλεοτιδικές αναγωγάσες (RNRs) (Εικόνα 30) οι οποίες είναι αλλοστερικά ρυθμισμένα ένζυμα υπεύθυνα για τη μετατροπή των νουκλεοτιδίων σε δεοξυριβονουκλεοτίδια (Εικόνα 31) σε όλους τους οργανισμούς και αντιπροσωπεύουν τους κεντρικούς παράγοντες στην αντιγραφή και επιδιόρθωση του DNA παρέχοντας τους τέσσερις βασικούς πρόδρομους δεοξυνουκλεοτιδίου [116-120]. Σε όλους τους οργανισμούς, η καταλυόμενη από RNR σύνθεση επιτυγχάνεται με την αναγωγή του αντίστοιχου ριβονουκλεοτιδίου μέσω αντιδράσεων ριζών, μέσω μιας γειτονικής ρίζας κυστεΐνης [120]. Τα ένζυμα RNR έχουν περαιτέρω ταξινομηθεί με βάση το μεταλλικό συμπάραγοντα ο οποίος απαιτείται για τη διαδικασία εκκίνησης ριζών και αυτά περιλαμβάνουν τις τρεις διακριτές κατηγορίες RNR I, II και III [116-120].



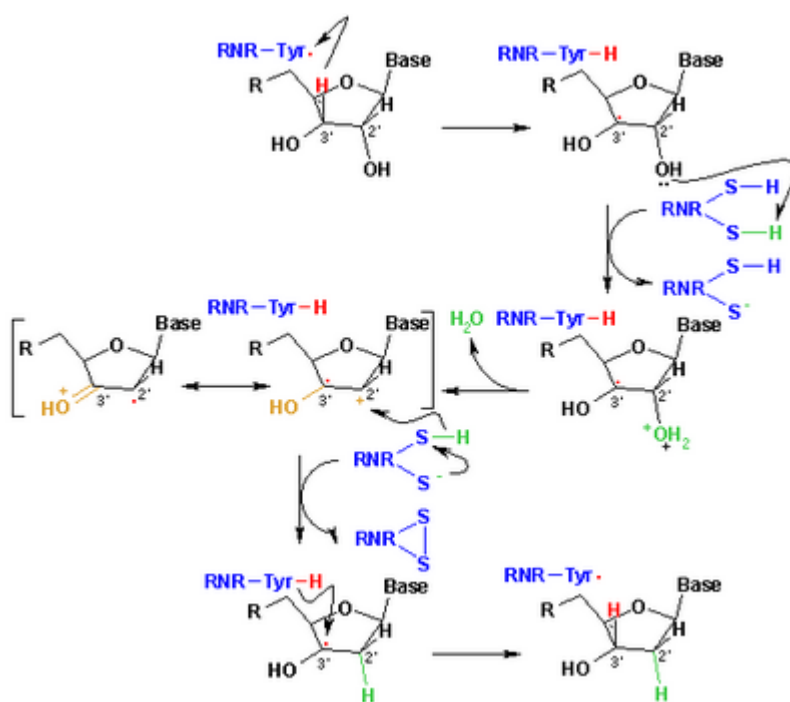
Εικόνα 30: Η δομή της λύσης της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγής (RNR I) απομονωμένη από το βακτήριο E.coli (PDB 3UUS).



Εικόνα 31: Η αντίδραση την οποία καταλύει η αδενοσυλοκοβαλαμίνη η οποία περιέχεται στο ένζυμο της ριβονουκλεοτιδικής αναγωγής (RNR) [117].

Τα συνεξαρτώμενα RNR βρίσκονται σε βακτήρια και φύκη και αποτελούν τα RNR κατηγορίας II, τα οποία απαιτούν dAdoCbl για ενζυμική δραστηριότητα [120]. Η λειτουργία του μεταλλικού κέντρου Co στην κατηγορία RNR II είναι ελαφρώς διαφορετική από άλλα εξαρτώμενα από B12 ένζυμα [120]. Σε ένα τέτοιο RNR, η ρίζα που είναι υπεύθυνη για την κατάλυση δεν είναι το dAdo-CH₂• αλλά μια ρίζα κυστεΐνης

η οποία προέρχεται από το πεπτιδικό πλαίσιο [120]. Το ένζυμο στην ουσία χρησιμοποιεί $dAdo-CH_2\cdot$ για να δημιουργήσει τη ρίζα θειλίου η οποία απαιτείται για την αναγωγή του ριβονουκλεοτιδίου [120]. Η δομή ενός RNR κατηγορίας II από τον *L. leichmannii* αποκαλύπτει κάποιες ομοιότητες με άλλα RNR [120]. Σε αντίθεση με τα RNR κατηγορίας I και III, το συνεξαρτώμενο RNR είναι μια μονομερής πρωτεΐνη (76 kDa) αλλά περιέχει παρόμοια δομή πρωτεΐνης τελεστή με τα RNR κατηγορίας I [120]. Το ένζυμο επιταχύνει το ρυθμό διάσπασης του ομολυτικού δεσμού Co-C περίπου 1000 φορές σε σύγκριση με τη μη καταλυόμενη αντίδραση η οποία αντιστοιχεί σε σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης κατά 15 kcal/mol (Εικόνα 32) [120]. Η απόσταση μεταξύ του μεταλλικού κέντρου Co(II) και της ρίζας θειλίου έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου 5–8 Å [120].



Εικόνα 32: Ο μηχανισμός της αντίδρασης την οποία καταλύει η ριβονουκλεοτιδική αναγωγή (RNR) [120].

Συμπερασματικά, μπορούμε να αναφέρουμε ότι ο ρόλος των μεταλλικών κέντρων Co στη βιολογία, αν και δεν είναι τόσο πολύπλοκος όσο του Fe ή του Cu, είναι αρκετά σημαντικός και πολυδιάστατος στη φύση. Το κοβάλτιο είτε αναλαμβάνει πρωταρχικό ρόλο στην καταλυτική διαδικασία και πραγματοποιεί άμεσο χημικό μετασχηματισμό, είτε δρα έμμεσα ως συμπαραγοντας ξεκινώντας μια αντίδραση αλλά αναλαμβάνοντας παθητικό ρόλο στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, το Co(III), αν και γενικά

θεωρείται ως κινητικά αδρανές, συμμετέχει άμεσα στην υδρολυτική διάσπαση δεσμών R-C και R-N σχετικά υψηλής ενέργειας (όπου R: αλειφατική ή αρωματική ομάδα). Πράγματι, η υψηλή οξύτητα κατά Lewis του Co(III) παρέχει μια ιδανική περίπτωση μεταλλικού κέντρου για τη δημιουργία ενός τέτοιου ισχυρού πυρηνόφιλου Co(III)-OH ανάλογου του Zn(II)-OH στα ενεργά κέντρα των υδρολυτικών ενζύμων ψευδαργύρου. Δεδομένου ότι αυτά τα ενεργά κέντρα τα οποία περιέχουν κοβάλτιο είναι αδρανή στο οξυγόνο, είναι ιδανικές περιπτώσεις για την πραγματοποίηση αντιδράσεων υδρόλυσης χωρίς την πιθανότητα παράπλευρων αντιδράσεων οξείδωσης οι οποίες θα μπορούσαν να συμβούν σε κέντρα Fe και Cu. Ως συμπαράγοντας, το μεταλλικό κέντρο Co διευκολύνει τις διαδικασίες ισομερισμού/μεθυλίωσης/οξειδοαναγωγής μέσω του σχηματισμού ελεύθερων ριζών σε άτομα άνθρακα για την έναρξη χημικών μετασχηματισμών. Σε αυτή την περίπτωση, η «εύκολη» ομολυτική διάσπαση του δεσμού Co(III)-C η οποία πραγματοποιείται διαδίδει τη δράση των ελεύθερων ριζών η οποία πραγματοποιείται σε αυτά τα ενεργά κέντρα.

1.3 Ένζυμα νικελίου

Τα ένζυμα τα οποία περιέχουν Ni παίζουν σημαντικό ρόλο σε βακτήρια, μύκητες, φύκη και στα φυτά [121]. Έχει περιγραφεί η εξέλιξη αρκετών ενζύμων τα οποία περιέχουν Ni από τρία σχετικά απλά, μη οξειδοαναγωγικά ένζυμα (γλυοξαλάση (Glx), διοξυγενάση της ακιρεδουκτόνης (ARD) και ουρεάση) σε ένα μονοπυρηνικό, οξειδοαναγωγικά ενεργό ένζυμο (υπεροξειδική δισμουτάση (SOD)) [122]. Παρακάτω συνοψίζονται οι λειτουργίες, δομές και μηχανισμοί των ενζύμων, συμπεριλαμβανομένων ετεροπυρηνικών ενζύμων [121-123].

Ορισμένα από τα ένζυμα τα οποία περιέχουν νικέλιο απαιτούν βοηθητικές πρωτεΐνες οι οποίες εμπλέκονται στη μεταφορά του μεταλλικού κέντρου, στη συναρμολόγηση μεταλλοκενίων ή στη σύνθεση οργανομεταλλικών συμπαραγόντων [121-123]. Η κατανομή των διαφόρων πρωτεϊνών οι οποίες εμπλέκονται στο μεταβολισμό του Ni, συμπεριλαμβανομένων των ενζύμων Ni, έχει αξιολογηθεί με συγκριτική γονιδιωματική ανάλυση [121-123].

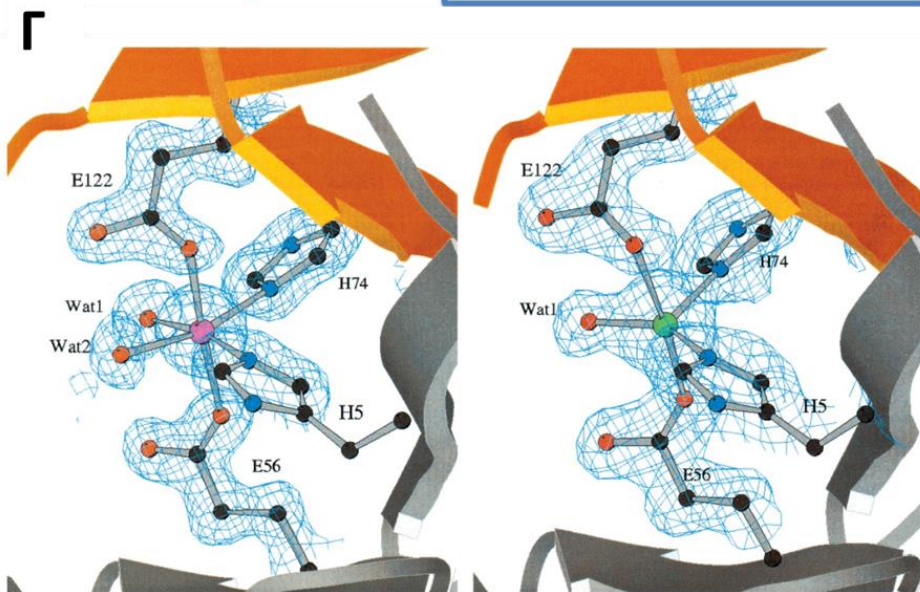
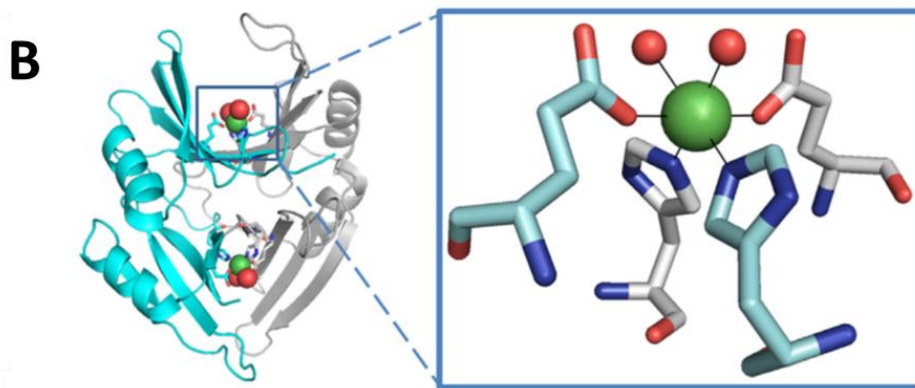
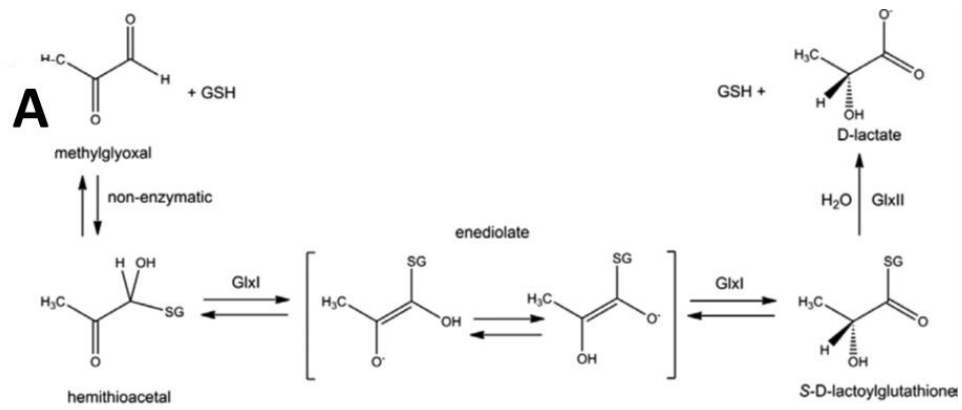
Γλυοξαλάση

Δυο από τα ενδιάμεσα προϊόντα της γλυκολυτικής οδού, η 3-φωσφορική γλυκεραλδεΐδη και η φωσφορική διυδροξυακετόνη, μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα και να σχηματίσουν την τοξική ένωση μεθυλογλυοξάλη [124-126]. Αυτή η δραστική ένωση τροποποιεί συνεχώς το πρωτέωμα, και πιο συγκεκριμένα τα κατάλοιπα αργινίνης του πρωτεώματος, ενώ μπορεί να παράγει νουκλεϊκά οξέα καθώς και άλλα μόρια [124-126]. Συνεπώς, τα κύτταρα χρειάζονται ένα μηχανισμό αποτοξίνωσης της μεθυλογλυοξάλης για την αποφυγή βλαβών [124-126]. Η μεθυλογλυοξάλη μεταβολίζεται σε μη τοξικά τελικά προϊόντα από ένα ευρέως διαδεδομένο ενζυμικό σύστημα δυο συστατικών [127]. Η μεθυλογλυοξάλη αντιδρά με την ανηγμένη γλουταθειόνη (GSH) προς σχηματισμό αιμιθειοακετάλης σε ένα αρχικό μη ενζυμικό στάδιο [127]. Η γλυοξαλάση I (GlxI), το πρώτο ένζυμο στην οδό αποτοξίνωσης, μετατρέπει αυτή την αιμιθειοακετάλη σε S-D-λακτοϋλογλουταθειόνη [124-126]. Τέλος, η γλυοξαλάση II (GlxII) υδρολύει αυτό το ενδιάμεσο προϊόν σε γαλακτικό οξύ, αναγεννώντας την ανηγμένη γλουταθειόνη [128].

Η GlxI περιέχει απαραίτητα μεταλλικά ιόντα. Το ένζυμο το οποίο βρίσκεται στον άνθρωπο, στον *Saccharomyces cerevisiae* και στον *Pseudomonas putida*, εξαρτάται από τον ψευδάργυρο και η δομή της ανθρώπινης GlxI αποτελείται από δυο μονοπυρηνικά ενεργά κέντρα μεταλλικού ιόντος Zn^{+2} στη διεπιφάνεια του διμερούς [129-130]. Αντίθετα, το ομόλογο GlxI του βακτηρίου *E. coli* είναι ανενεργό όταν περιέχει μεταλλικό ιόν Zn^{+2} και μέγιστα ενεργό παρουσία μεταλλικού ιόντος Ni^{+2} [129-130]. Είναι σημαντικό ότι οι δομές του ανθρώπινου ενζύμου το οποίο περιέχει ψευδάργυρο και του ενζύμου που περιέχει νικέλιο του βακτηρίου *E. coli* παρουσιάζουν έκαστη μια οκταεδρική συναρμογή του μετάλλου με τέσσερις πλευρικές αλυσίδες αμινοξέων και δυο θέσεις οι οποίες καταλαμβάνονται από μόρια νερού, ενώ το ένζυμο GlxI του βακτηρίου *E. coli* το οποίο στο ενεργό του κέντρο περιέχει ψευδάργυρο είναι ανενεργό και έχει τριγωνική γεωμετρία ένταξης του μετάλλου το οποίο συναρμόζεται με μόρια νερού [129-130]. Συνεπώς, η οκταεδρική γεωμετρία του μετάλλου, φαίνεται να είναι απαραίτητη για τη δραστηριότητα της GlxI [129-130].

Έχει προταθεί ότι κατά την αντίδραση την οποία πραγματοποιεί το ένζυμο GlxI σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο προϊόν [129-130]. Ωστόσο, οι δομές της ανθρώπινης GlxI και της GlxI από το βακτήριο *E. coli* δεν επιβεβαιώνουν το σχηματισμό αυτού του ενδιάμεσου προϊόντος [129-130]. Η δομή του ενεργού κέντρου είναι παρόμοια για μη-υποκατεστημένα και υποκατεστημένα με μέταλλα ένζυμα στον άνθρωπο και τα βακτήρια: το υπόστρωμα αντικαθιστά το Glu με ένα ή και τα δυο μόρια νερού, τα οποία είναι συναρμοσμένα σε μέταλλα [129-130]. Το υποκατεστημένο Glu δρα ως βάση η οποία αφαιρεί ένα πρωτόνιο από το αιμιθειοακετικό, και ως οξύ το οποίο αλλάζει τη διαμόρφωση στον παρακείμενο άνθρακα, παράγοντας S-D-λακτοϋλογλουταθειόνη [129-130]. Αυτός ο μηχανισμός επιβεβαιώνεται από υπολογιστικές και φασματοσκοπικές μελέτες ενζύμων τα οποία σχετίζονται με αναστολές του ενζύμου στον άνθρωπο και στο βακτήριο *E. Coli* [129-130].

Ο δεύτερος πιθανός μηχανισμός, υποδηλώνει ότι το υπόστρωμα δεν δεσμεύεται απευθείας στο μέταλλο (Εικόνα 33) [129-130]. Έτσι, τα δυο μόρια νερού παραμένουν συναρμοσμένα στο μέταλλο και είναι διαθέσιμα για να διευκολύνουν την αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων [131]. Απαιτούνται ειδικότερες μελέτες για την περαιτέρω διαλεύκανση του ρόλου των ιόντων μετάλλων στην κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού του ενζύμου [131].



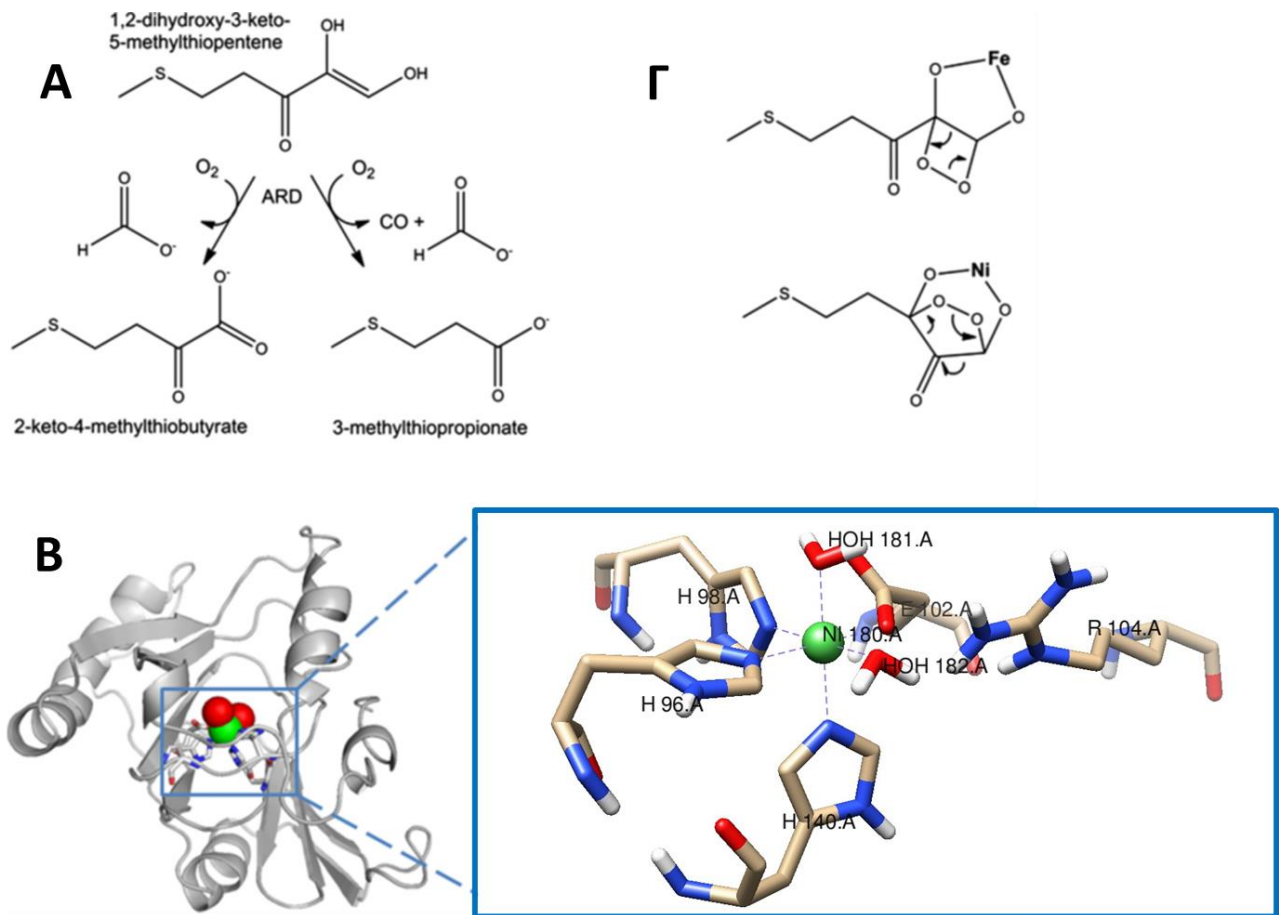
Εικόνα 33: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή (B) και η δομή του ενεργού κέντρου (Γ) του ενζύμου γλυοξαλάση I (GlxI) [130].

Διοξυγενάση ακιρεδουκτόνης

Εκτός από τη γνωστή λειτουργία της ως δότης μεθυλίου, η S-αδενοσυλομεθειονίνη αποκαρβοξυλιώνεται και χρησιμοποιείται ως δότης αμινοπροπυλίου για τη βιοσύνθεση πολυαμινών, και η φυτική S-αδενοσυλομεθειονίνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμινοκυκλοπροπανοκαρβοξυλικού οξέος [132]. Αυτές οι αντιδράσεις παράγουν την πρώτη ένωση στην οδό ανάκτησης της μεθειονίνης [132]. Κατά τη διάρκεια της ανάκτησης της μεθειονίνης, η μεθυλοθειοαδενοσίνη μετατρέπεται μέσω πολλαπλών βημάτων για να σχηματίσει 1,2-διυδροξυ-3-κετο-5-μεθυλοθειοπεντένιο, το οποίο αποτελεί το υπόστρωμα του μεταλλοενζύμου ακιρεδουκτονική διοξυγενάση (ARD) [133]. Τα περισσότερα από όσα είναι γνωστά για το μηχανισμό της ARD έχουν προσδιοριστεί με τη χρήση ενζύμων τα οποία απομονώθηκαν από *Klebsiella spp* [134]. Σε μια αντίδραση, η ARD μετατρέπει το 1,2-διυδροξυ-3-κετο-5-μεθυλοθειοπεντένιο παρουσία οξυγόνου σε μυρμηκικό οξύ και 2-κετο-4-μεθυλοθειοβουτανοϊκό οξύ [134]. Επιπλέον, το ένζυμο καταλύει την αντίδραση για την παραγωγή μυρμηκικού οξέος, CO και 3-μεθυλοθειοπροπιονικού οξέος [134]. Το προϊόν εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, Fe^{+2} ή Ni^{+2} , το οποίο συναρμόζεται στο ένζυμο [134].

Αν και οι δυο μορφές ARD χρησιμοποιούν την ίδια πολυπεπτιδική αλυσίδα, οι πρώτες μελέτες έδειξαν ότι οι μορφές Ni και Fe μπορούν να διαχωριστούν χρωματογραφικά, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η συνολική δομή της είναι κάπως διαφορετική [135-137]. Τα μεταλλικά ιόντα Mg^{+2} , Co^{+2} και Mn^{+2} έχουν επίσης διαφορετικό βαθμό δραστηριότητας [135-137]. Η ικανότητα εναλλακτικών διαλυμάτων ιόντων μετάλλων με τέτοια ποικιλία δυναμικού οξειδοαναγωγής να είναι ενεργά στην ARD, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το μη ενζυμικό 2-κετο-4-μεθυλοθειοβουτανοϊκό σχηματίζει πρόδρομες ουσίες της αντίδρασης με σημαντικό ρυθμό, υποδηλώνει ότι τα μέταλλα δεν είναι ενεργοποιητές του O_2 , αλλά χρησιμεύουν για να κατευθύνουν το υπόστρωμα να αντιδράσει απευθείας με το O_2 , γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η ακριβής διαφορά μεταξύ των δυο μορφών ARD αποκαλύφθηκε από τη μοντελοποίηση μέσω NMR του ενζύμου [138]. Η μοντελοποίηση του ενζύμου βοήθησε στην ανάλυση του συμπλόκου που σχηματίζει το νικέλιο, των επακόλουθων φασματοσκοπικών ιδιοτήτων της πρωτεΐνης και των σημειακών μεταλλάξεων [138-139]. Η μορφή Fe-

ARD είναι ένα αποπρωτεϊνοποιημένο ένζυμο πανομοιότυπο με τις Ni-ARDs, (Εικόνα 34) [140].



Εικόνα 34: Η καταλυτική αντίδραση (A) και η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου διοξυγενάσης της ακριεδοουκτόνης (ARD). Το ένζυμο μπορεί να περιέχει στο ενεργό του κέντρο μέταλλο νικελίου ή σιδήρου (Γ) [140].

Ουρεάση

Οι ουρεάσες (Ure) είναι ένζυμα τα οποία βρίσκονται σε ορισμένα βακτήρια, φυτά, φύκη και μύκητες και καταλύουν τη φαινομενικά απλή υδρόλυση της ουρίας σε αμμωνία και καρβαμικό οξύ [141-143]. Εν συνεχεία, το καρβαμικό οξύ αυθόρμητα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [141-143]. Η αύξηση της συγκέντρωσης αμμωνίας και η επακόλουθη αύξηση του pH η οποία προκαλείται από την ουρεάση έχει σημαντικές ιατρικές και γεωργικές επιπτώσεις [141-143].

Σε πολλά παθογόνα βακτήρια, η ουρεάση δρα ως μολυσματικός παράγοντας ο οποίος σχετίζεται με σχηματισμό λίθων στα ούρα, πυελονεφρίτιδα, αμμωνιακή

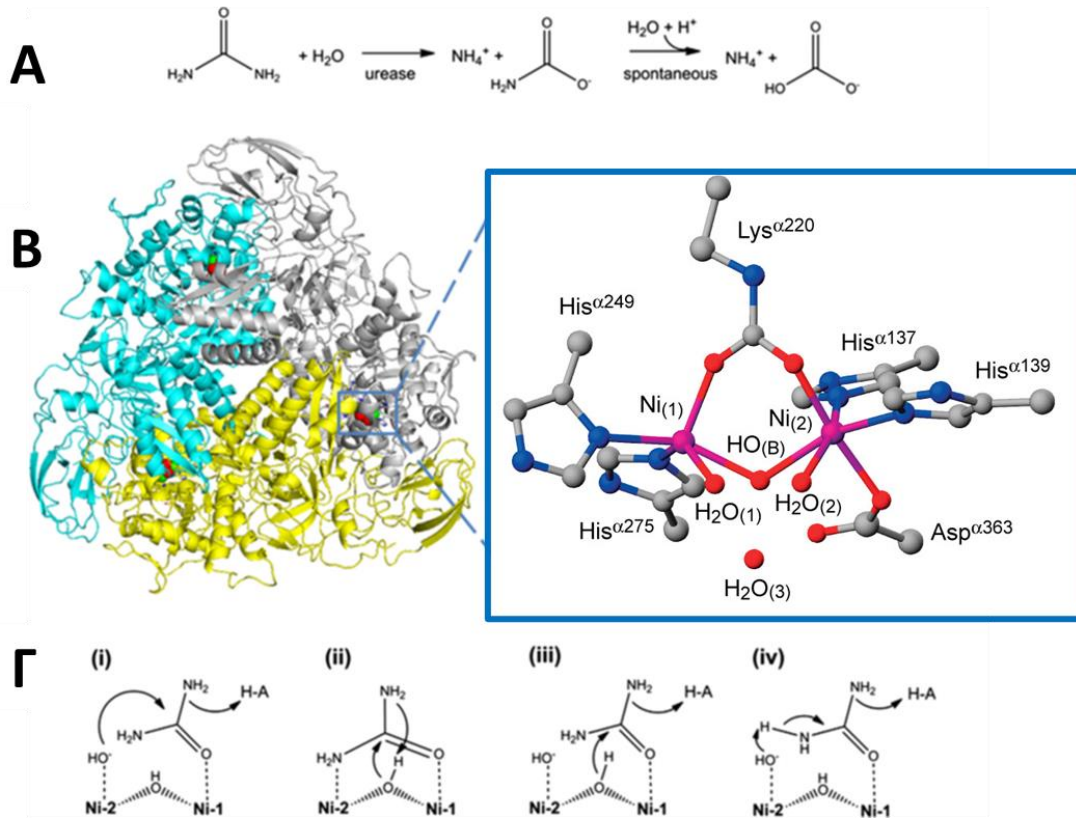
εγκεφαλοπάθεια και ηπατικό κόμα [144]. Επιπλέον, το *Helicobacter pylori* εκμεταλλεύεται την αύξηση του pH η οποία προκαλείται από την υδρόλυση της ουρίας για να εγκατασταθεί στο όξινο περιβάλλον του στομάχου [144]. Επίσης, οι ουρεάσες εμπλέκονται στη βλάστηση των σπόρων, διασπώντας την ουρία, η οποία παράγεται από τη δραστηριότητα της αργινάσης [144].

Οι ουρεάσες αποτελούνται από μια βασική τριμερή δομή με τρεις διπυρηνικές καταλυτικές θέσεις και έχουν ουσιαστικά την ίδια αναδίπλωση και όχι παραλλαγές της τεταρτοταγούς δομής [145]. Πολλές βακτηριακές ουρεάσες, όπως τα καλά μελετημένα ένζυμα της *Klebsiella aerogenes* και του *Sporosarcina* (πρώην *Bacillus*) *pasteurii*, περιέχουν τρεις υπομονάδες, τις UreA, UreB και UreC, οι οποίες βρίσκονται στο καταλυτικό κέντρο (βρίσκεται εντός της UreC), σχηματίζοντας ένα τριμερές [146]. Στα ελικοβακτήρια, στους μύκητες και στα φυτά, δυο ή τρεις από τις υπομονάδες συνενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν μια δωδεκαμερή ή εξαμερή δομή ως σύνολο [144-147].

Το ενεργό κέντρο της ουρεάσης περιέχει δυο μεταλλικά ιόντα Ni^{+2} τα οποία γεφυρώνονται από ένα καρβαμυλιωμένο κατάλοιπο λυσίνης και ένα υδροξείδιο [144-147]. Σε κάθε μεταλλικό κέντρο Ni^{+2} συναρμόζεται ένα τερματικό μόριο νερού και δυο κατάλοιπα His [144-147]. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι οι ουρεάσες των φυτών και των μυκήτων απαιτούν βοηθητικές πρωτεΐνες για την ενεργοποίησή τους [148].

Τέσσερις γενικοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για τις ουρεάσες [149-160]. Ένας μηχανισμός ο οποίος περιλαμβάνει δυο μεταλλικά ιόντα Ni^{+2} με διαφορετικές λειτουργίες προτάθηκε πολύ πριν γίνει διαθέσιμη η κρυσταλλική δομή της ουρεάσης (Εικόνα 35) [161-166].

Τα δυο μεταλλικά κέντρα νικελίου στο ένζυμο της ουρεάσης απέχουν μεταξύ τους $\sim 3.50 \text{ \AA}$ [161]. Το ένα μεταλλικό ιόν νικελίου είναι πενταενταγμένο και σχηματίζει παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα [161]. Το δεύτερο μεταλλικό ιόν νικελίου είναι εξαενταγμένο και σχηματίζει ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο [161]. Ειδικότερα, το δεύτερο μεταλλικό ιόν νικελίου έχει ακριβώς την ίδια σφαίρα συναρμογής με το πρώτο μεταλλικό ιόν νικελίου ωστόσο σε αυτό συναρμόζεται ένα επιπλέον κατάλοιπο ασπαραγινικού μέσω της καρβοξυλομάδας του [161].



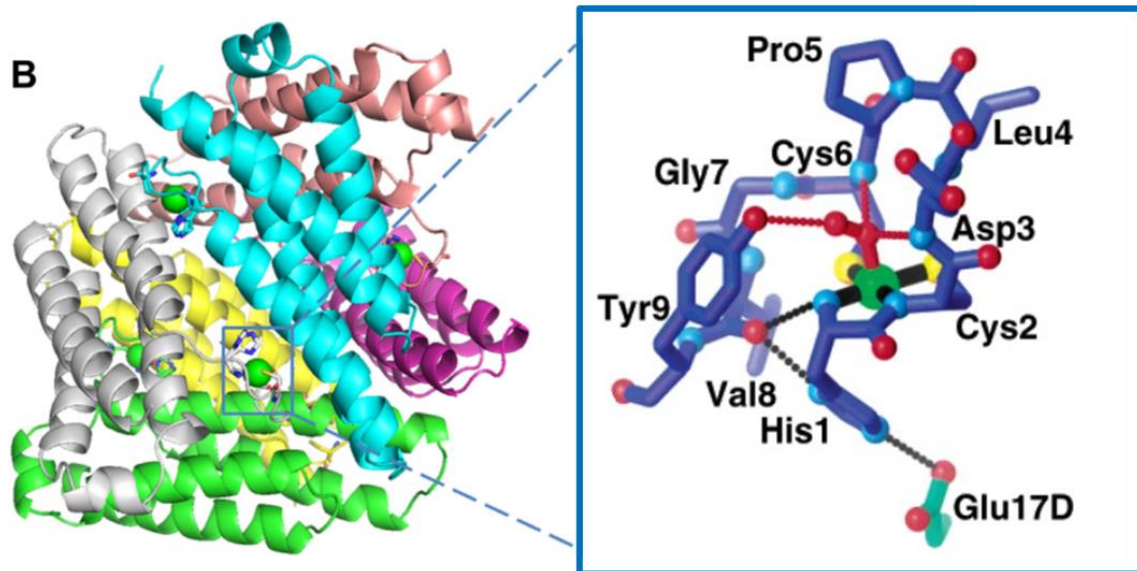
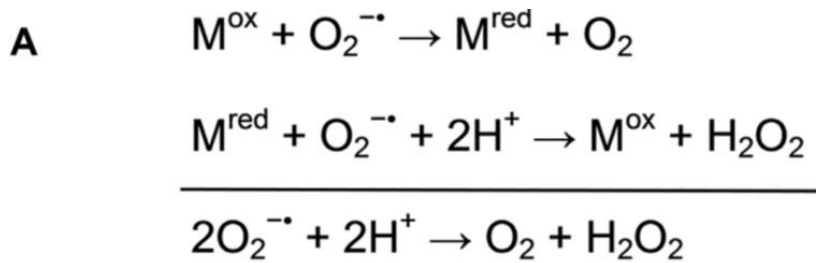
Εικόνα 35: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου ουρεάση και ο μηχανισμός της αντίστοιχης αντίδρασης (Γ) [161].

Υπεροξειδική δισμουτάση (SOD)

Η κυτταρική αναπνοή με οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υπεροξειδικών ανιόντων-ριζών (O_2^-) [167-170]. Αυτό το παραπροϊόν αντιδρά με σύμπλοκα σιδήρου-θείου και άλλα κυτταρικά συστατικά και εμπλέκεται σε διάφορες ασθένειες οι οποίες σχετίζονται με την ηλικία [167-170]. Τα κύτταρα μπορούν να αποτοξινώνουν τα υπεροξείδια μετατρέποντάς τα σε O_2 και H_2O_2 χρησιμοποιώντας ένζυμα που ονομάζονται υπεροξειδικές δισμουτάσες (SODs) [167-170]. Όλες οι SODs έχουν μεταλλικά ιόντα στο ενεργό τους κέντρο, συνήθως χρησιμοποιώντας N-δότες ή O-δότες για να συνδεθούν σε μονοπυρηνικά κέντρα Fe ή Mn ή σε διπυρηνικά κέντρα Cu/Zn [171]. Η αντίδραση εξελίσσεται σε έναν οξειδοαναγωγικό κύκλο ενός ηλεκτρονίου του μεταλλικού ιόντος [172].

Μια τέταρτη SOD η οποία περιέχει μονοπυρηνικό σύμπλοκο Ni (NiSOD) έχει απομονωθεί από διάφορα βακτήρια *Streptomyces* και έχει μελετηθεί στο

κυανοβακτήριο *Prochlorococcus marinus*, ενώ προβλέπεται να υπάρχει και σε πολλά άλλα είδη [173-177]. Παρόλο που το ένζυμο αυτό μοιράζεται έναν κοινό λειτουργικό ρόλο με άλλες SODs, ορισμένα στοιχεία αναδεικνύουν τα μοναδικά χαρακτηριστικά του: η αλληλουχία αμινοξέων της NiSOD δεν παρουσιάζει σημαντική ομολογία με άλλες SODs ή άλλες πρωτεΐνες [173-177]. Έχουν προσδιοριστεί κρυσταλλικές δομές υψηλής ανάλυσης των NiSODs από δυο πηγές *Streptomyces*, και πραγματοποιήθηκαν τοπικές μελέτες μεταλλαξιγένεσης και φασματοσκοπικές μελέτες για τον περαιτέρω προσδιορισμό της σφαίρας ένταξης του μεταλλικού κέντρου Ni [173-177]. Η συνολική τεταρτοταγή δομή των NiSODs είναι διαφορετική από άλλες SODs, με κάθε μεταλλικό κέντρο Ni να υπάρχει ως ομοεξαμερές που δρα ανεξάρτητα στο N-τελικό άκρο και η μετα-μεταφραστική επεξεργασία για την απομάκρυνση 14 N-τελικών καταλοίπων απαιτείται για τη συναρμογή του μεταλλικού κέντρου Ni [173-177]. Η συναρμογή του ενεργού κέντρου Ni είναι διαφορετική από άλλα μεταλλικά ιόντα SOD, υποδεικνύοντας ότι το Ni βοηθάει περισσότερο στην κατάλυση [173-177]. Οι απομονωμένες πρωτεΐνες περιέχουν ένα μείγμα μεταλλικών ιόντων Ni⁺² και Ni⁺³ με διαφορετικές γεωμετρίες συναρμογής: στην κατάσταση +2, το μεταλλικό κέντρο Ni να σχηματίζει επίπεδη τετραγωνική διαμόρφωση με ένα αμιδίο της βασικής δομής (Cys2), μια πρωτοταγή αμίνη από το N-τελικό άκρο και δυο θειολικούς δεσμούς από τα Cys2 και Cys6 [173-177]. Στην κατάσταση +3, η δομή του συμπλόκου το οποίο σχηματίζεται έχει πενταεναταγμένη τετραγωνική πυραμιδική διαμόρφωση μέσω ενός πρόσθετου δεσμού μέσω του ατόμου N της His1 (Εικόνα 36) [173-177]. Φασματοσκοπικές και υπολογιστικές μελέτες των NiSODs και πρότυπων ενώσεων δείχνουν ότι οι θειολικοί και ιμιδαζολικοί υποκαταστάτες μειώνουν το δυναμικό αναγωγής του Ni περισσότερο από ~1 V, γεγονός σημαντικό για τη δημιουργία ενός περιβάλλοντος στο οποίο μπορεί να καταλύεται η αντίδραση παραγωγής υδροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) [173-177].



Εικόνα 36: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) [173].

[NiFe]-υδρογονάση

Οι υδρογονάσες καταλύουν τη διάσπαση μοριακού υδρογόνου σε κατιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια [178-181]. Τα ένζυμα αυτά υπάρχουν σε βακτήρια και ορισμένους ευκαρυώτες, ενώ η παραπάνω αντιστρεπτή αντίδραση χρησιμοποιείται είτε για την κατανάλωση πλεονάζοντος αναγωγικού ισοδύναμου, είτε για την παροχή ηλεκτρονίων σε μονοπάτια παραγωγής ενέργειας [178-181]. Οι υδρογονάσες ταξινομούνται γενικά σε τρεις ομάδες ανάλογα με τον τύπο του μετάλλου στο ενεργό κέντρο: i) οι ετεροπυρηνικές [NiFe]-υδρογονάσες οι οποίες εξετάζονται παρακάτω, ii) οι [FeFe]-υδρογονάσες οι οποίες περιέχουν ένα διπυρηνικό ενεργό κέντρο Fe μαζί με ένα σύμπλεγμα Fe-S [182-187] και iii) οι [Fe]-υδρογονάσες, οι οποίες περιέχουν ένα άτομο Fe ανά υπομονάδα και δεν έχουν συστάδα Fe-S [182-187]. Αυτά τα ένζυμα

οδηγούν στην αναγωγή της μεθυλενοτετραϋδρομεθανοπτερίνης με την πρόσληψη υδρογόνου με τελικό σκοπό την παραγωγή μεθανίου [182-187].

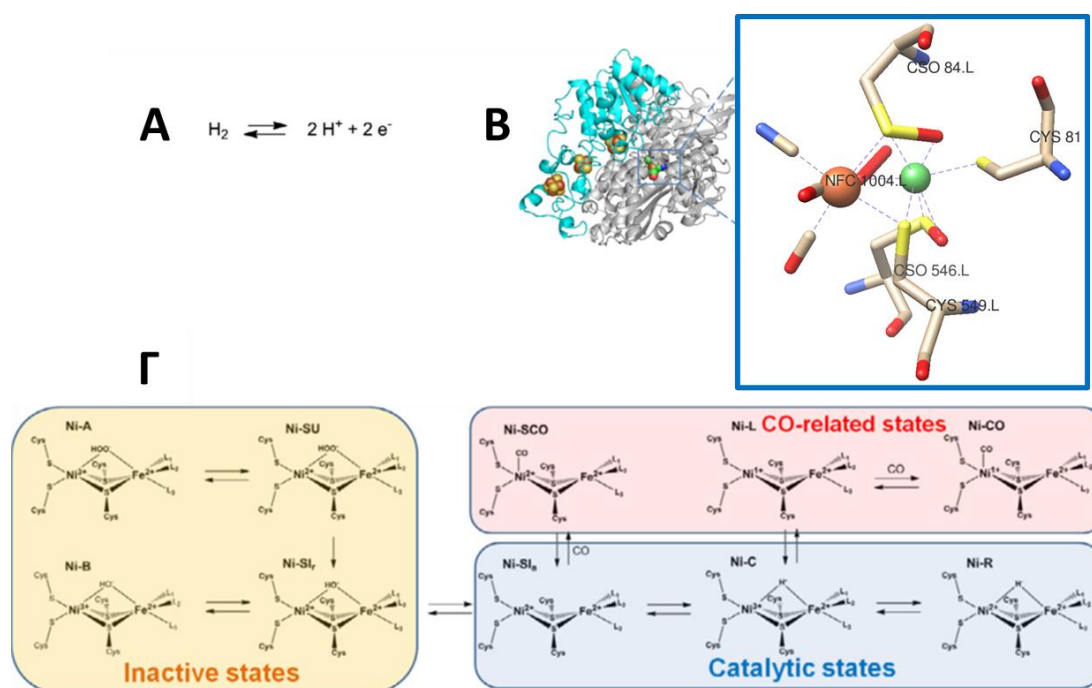
Οι [NiFe]-υδρογονάσες αποτελούνται συνήθως από τουλάχιστον δυο υπομονάδες: μια μεγάλη καταλυτική υπομονάδα ~ 60 kDa η οποία περιέχει το ενεργό κέντρο Ni-Fe και μια μικρότερη υπομονάδα μεταφοράς ηλεκτρονίων ~ 30 kDa με ένα ή περισσότερα σύμπλοκα Fe-S [188-192]. Υπάρχουν αρκετές κρυσταλλικές δομές για [NiFe]-υδρογονάσες, όπως για παράδειγμα η κρυσταλλική δομή του ενζύμου από το *Desulfovibrio fructosovorans* [188-192]. Το ενεργό κέντρο βρίσκεται στο εσωτερικό μιας μεγάλης υπομονάδας του ενζύμου, στο οποίο τα μεταλλικά κέντρα Ni συναρμόζονται με τέσσερα κατάλοιπα κυστεΐνης [193]. Επιπλέον, μια υποομάδα [NiFe]-υδρογονασών περιέχουν δεσμούς με CysSe, όπου η σεληνοκυστεΐνη αντικαθιστά τον υποκαταστάτη του μεταλλικού κέντρου κυστεΐνης στην πρωτεΐνη [194-195]. Η μικρή υπομονάδα της πρωτεΐνης *D. fructosovorans* περιέχει τρία σύμπλοκα Fe-S: δυο [4Fe-4S] σύμπλοκα τα οποία χωρίζονται από ένα σύμπλοκο [3Fe-4S] [196-200].

Η βιοσύνθεση και ο σχηματισμός του ενεργού κέντρου της [NiFe]-υδρογονάσης είναι μια πολύπλοκη διαδικασία πολλών σταδίων στην οποία συμμετέχουν πολλές βοηθητικές πρωτεΐνες [196-200]. Ιδιαίτερης σημασίας είναι οι πρωτεΐνες Hyp οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή και προσθήκη ομάδων -CN στο σίδηρο (HypE, HypF), στη μεταφορά σιδήρου-CN (HypD/HypC) και στην ενεργειακά εξαρτώμενη δέσμευση νικελίου (HypA, HypB) [196-200]. Η πηγή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι άγνωστη, ωστόσο είναι γνωστό ότι αυτό παρέχεται από τις πρωτεΐνες Hyp [196-200]. Τέλος, απαιτείται ένα τελικό στάδιο πρωτεολυτικής επεξεργασίας για την αναδιάταξη της πρωτεϊνικής δομής, έτσι ώστε να σχηματιστεί πλήρως το ενεργό κέντρο [201-205].

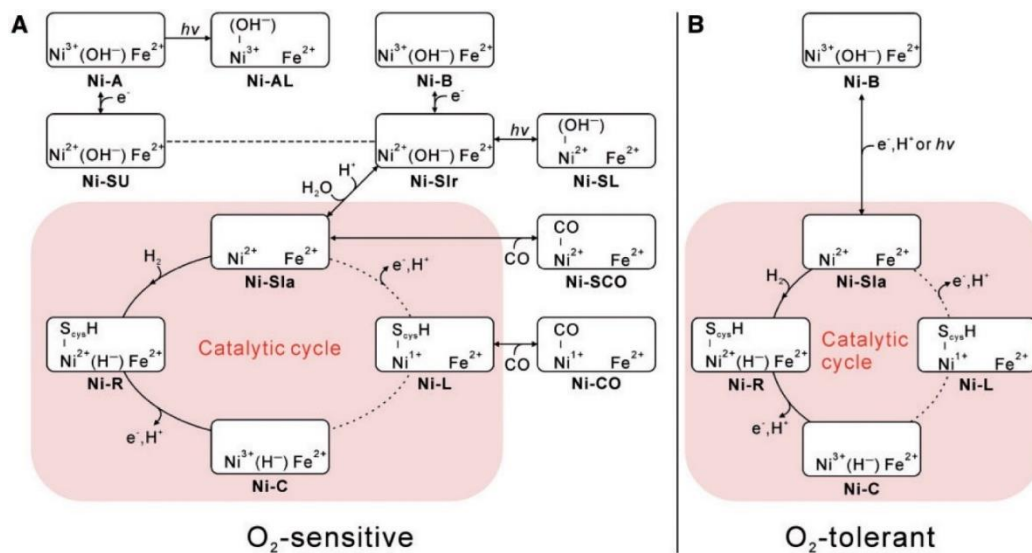
Η αναερόβια ανάκτηση της [NiFe]-υδρογονάσης συχνά παράγει ένα ανενεργό ένζυμο, το οποίο ενεργοποιείται αργά σε αναγωγικές συνθήκες [201-205]. Αυτή η αρχική διαπίστωση οδήγησε σε περαιτέρω μελέτες διαφόρων ενεργών και ανενεργών ενδιάμεσων καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής του ενζύμου *D. Fructosovorans* και φασματοσκοπικών μελετών του ενζύμου από το *Desulfovibrio vulgari* [205]. Επιπλέον, τρία σύμπλοκα [4Fe-4S] συνδέουν τα δυο ενεργά κέντρα με ξεχωριστές πρωτεΐνες-φορείς ηλεκτρονίων [206-209]. Οι βοηθητικές πρωτεΐνες απαιτούνται για την ενσωμάτωση του μετάλλου Ni στο ενεργό

κέντρο της CODH, αλλά η διαδικασία ενσωμάτωσής τους δεν έχει μελετηθεί αρκετά [206-209].

Λαμβάνοντας υπόψιν τις αρκετές δομικές και φασματοσκοπικές μελέτες για την CODH, ένας πρόσφατα υπολογιστικά παραγόμενος καταλυτικός μηχανισμός διατηρεί το Ni στην οξειδωτική κατάσταση +2 καθ' όλην τη διάρκεια του κύκλου της αντίδρασης [206-209]. Το ένζυμο στη στάσιμη κατάσταση θεωρείται ότι περιέχει ένα ιόν υδροξειδίου ενταγμένο στο μοναδικό κέντρο Fe του συμπλόκου C (Εικόνα 37) [90]. Το CO συναρμόζεται στο Ni σε διαφορετικές συνήθως θέσεις [210]. Η προσβολή του υδροξειδίου στον πυρηνόφιλο άνθρακα του CO σχηματίζει ένα ενδιάμεσο Ni-C(O)O-Fe, το οποίο διασπάται για να απελευθερώσει CO₂ [211-216]. Σε αυτόν το μηχανισμό, το σύμπλοκο C που προκύπτει έχει ένα υδρίδιο συνδεδεμένο στο Ni, το οποίο χάνει δυο ηλεκτρόνια και απελευθερώνεται ως H⁺ [216]. Σε ένα άλλο μηχανισμό, προτείνεται η διαμεσολάβηση της κατάστασης Ni⁰, η οποία στη συνέχεια οξειδώνεται (Εικόνα 38) [216-217].



Εικόνα 37: Η καταλυτική αντίδραση (A), η πρωτεϊνική δομή και η δομή του ενεργού κέντρου (B) του ενζύμου [NiFe]-υδρογονάση και ο μηχανισμός της αντίστοιχης αντίδρασης (Γ) [210].

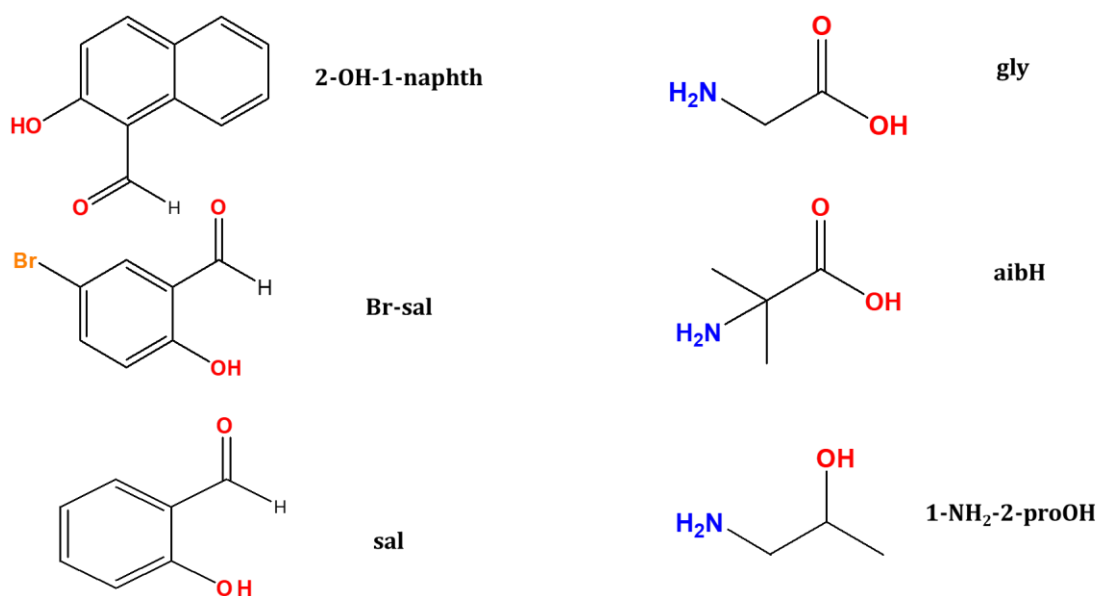


Εικόνα 38: Η αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού τον οποίο καταλύει η [NiFe]-υδρογονάση. (A) Ο μηχανισμός δράσης της ευαίσθητης στο O₂ [NiFe]-υδρογονάσης. (B) Ο μηχανισμός δράσης της ανθεκτικής στο O₂ [NiFe]-υδρογονάσης [217].

Συμπερασματικά, το νικέλιο μέχρι στιγμής έχει εμπλακεί ως συμπαραγοντας σε λίγες μόνο βιολογικές αντιδράσεις. Ωστόσο, οι αντιδράσεις αυτές είναι κεντρικές για πολλά βακτήρια καθώς βοηθούν στην οξείδωση του μοριακού υδρογόνου και παρέχουν άμεσα διαθέσιμο άζωτο και ακέτυλο-συνένζυμο A από CO και CO₂. Καθώς νέες μικροβιακές πρωτεΐνες μελετώνται, ο ρόλος του νικελίου είναι πιθανό να επεκταθεί σε πολλές άλλες μεταβολικές διεργασίες. Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που αφορούν το καταλυτικό ρόλο του Ni είναι αν μπορεί να είναι οξειδοαναγωγικά ενεργό σε βιολογικές συνθήκες. Πρόσφατα αποτελέσματα σχετικά με τις υδρογονάσες και τα ένζυμα CODH δείχνουν ότι οι αντιδράσεις κατάλυσής τους πραγματοποιούνται από κέντρα Ni-Fe, και συνεπώς ο ρόλος του Ni σε αυτά τα ένζυμα μπορεί να είναι ουσιαστικά ενεργός χωρίς να περιλαμβάνει απαραίτητα αντιδράσεις οξειδοαναγωγής του.

II. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο ερευνητικός στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων του κοβαλτίου και του νικελίου με υποκαταστάτες οι οποίοι παρουσιάζουν βιοανόργανο ενδιαφέρον, με απώτερο στόχο τη σύνθεση δομικών ανάλογων των ενεργών κέντρων ενζύμων κοβαλτίου και νικελίου. Για το σκοπό αυτό, η συνθετική προσέγγιση βασίστηκε στο τριαδικό σύστημα $\{Co^{II}/AA/chelates\}$ (AA: φυσικά και τεχνητά αμινοξέα, chelates: χηλικοί υποκαταστάτες). Ως χηλικοί υποκαταστάτες επιλέχθηκαν κυρίως αλδεϋδες, οι οποίες θα μπορούσαν να σχηματίσουν κατάλληλες βάσεις-Schiff παρουσία των αμινοξέων ώστε: 1) να οδηγούν σε σχηματισμό σταθερών χηλικών δακτυλίων γύρω από τα μεταλλικά ιόντα, και 2) να παρουσιάζουν γεφυρωτική ικανότητα. Επιπλέον, για πρώτη φορά στη χημεία του κοβαλτίου και του νικελίου, χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης 1-NH₂-2-proOH, ο οποίος παρουσιάζει δομική ομοιότητα με τη γλυκίνη. Στην Εικόνα 39 παρουσιάζονται οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 39: Οι οργανικοί υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προμηθεύτηκαν από εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τα άλατα των μετάλλων, τα αμινοξέα [γλυκίνη (gly) και 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH)] και η 1-άμινο-2-προπανόλη (1-NH₂-2-proOH) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Alfa-Aesar. Οι αλδεΐδες [σαλικυλική αλδεΐδη (sal), 2-υδρόξυ-1-ναφθαλδεΐδη (2-OH-1-naphth), 5-βρώμο σαλικυλική αλδεΐδη (Br-sal)], η τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη (tmen) καθώς και η τριαιθυλαμίνη (NEt₃) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Οι οργανικοί διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρότητας pro-analysis και ελήφθησαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

3.2 Όργανα φυσικοχημικών και φασματοσκοπικών μετρήσεων

Δονητικά φάσματα στερεάς κατάστασης

Τα FT-IR (Fourier-Transform Infrared) φάσματα στη περιοχή 4000 - 400 cm⁻¹ λήφθηκαν με φασματόμετρο Perkin Elmer Frontier FT-IR, υπό τη μορφή δισκίων (KBr pellet), του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Περίθλαση Ακτίνων X (pXRD)

Τα διαγράμματα περίθλασης Ακτίνων-X λήφθηκαν ενώ τα δείγματα ήταν υπό μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης (Powder X-Ray Diagrams) και πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Panalytical model X'Pert Pro MPD του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων – X σε μονοκρύσταλλο

Τα δεδομένα για όλες τις κρυσταλλικές δομές συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Venture dual source, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας

Για τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκαν αυτόκλειστα δοχεία τύπου Parr κατασκευασμένα από τεφλόν σε φούρνο Memmert GmbH μοντέλο UN30.

Προγράμματα προσδιορισμού κρυσταλλικών δομών

Η επεξεργασία των κρυσταλλικών δομών έγινε με τη χρήση του προγράμματος Mercury.

Μαγνητικές Μετρήσεις

Η θερμική εξάρτηση (300-1.8 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας των συμπλόκων, τα οποία ήταν υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης, καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο τύπου Quantum Design MPMS-XL SQUID σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία στη περιοχή 1000 – 70.000 G, στο Πανεπιστήμιο της Σαραγόσα (Ισπανία).

3.3 Πειραματική διαδικασία

[Co^{III}₂Co^{II}(L₁)₄(MeOH)₄] (1)

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, προστέθηκαν Co(NO₃)₂·6H₂O (0.145 g, 0.5 mmol), 2-OH-1-naphth (0.086 g, 0.5 mmol), gly (0.037 g, 0.5 mmol) και tmen (0.058 g, 0.5 mmol) σε 20 ml MeOH. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε προς ανάδευση για ~30 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτώντας σκούρο καφέ χρώμα. Ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με την πάροδο δυο ημερών σχηματίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι [Co^{III}₂Co^{II}(L₁)₄(MeOH)₄] (1) σε απόδοση ~25 %. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό υγρό. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2376(w), 2346(w), 2278(w), 1686(w), 1638(s), 1542(m), 1508(m), 1474(w), 1440(m), 1420(m), 1390(m), 1360(m), 1340(m), 1304(m), 1250(w), 1186(m), 1144(w), 1108(w), 1020(w), 970(w), 826(m), 760(m), 662(w), 590(w), 502(w), 438(w), 402(w).

[Co^{II}₂(L₁)₂(MeOH)₂]_n (2)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν προστέθηκαν Co(NO₃)₂·6H₂O (0.145 g, 0.5 mmol), 2-OH-1-naphth (0.086 g, 0.5 mmol), gly (0.037 g, 0.5 mmol) και tmen (0.058 g, 0.5 mmol) σε 15 ml MeOH. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120°C για 12 ώρες. Το αυτόκλειστο δοχείο επανήλθε σταδιακά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μέσα σε αυτό σχηματίστηκαν κόκκινοι

κρύσταλλοι $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**2**) σε απόδοση ~30 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et_2O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2374(w), 2346(w), 1924(w), 1870(w), 1846(w), 1832(w), 1812(w), 1702(w), 1670(w), 1624(s), 1600(s), 542(s), 1510(w), 1440(w), 1406(m), 1360(w), 1338(w), 1290 (s), 1246(w), 1182(s), 1092(m), 1024(s), 960(m), 850(m), 824(s), 774(w), 742(s), 656(w), 604(w), 578(w), 550(w), 508(w), 486(w), 466(m), 416(w).

$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**3**)

Το σύμπλοκο **3** συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του συμπλόκου **2**, με τη χρήση sal (0.061 g, 0.5 mmol), αντί 2-OH-1-naphth. Η απόδοση βρέθηκε ~20 %. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2374(w), 2346(w), 1846(w), 1832(w), 1736(w), 1720(w), 1686(w), 1648(w), 1600(s), 1508(w), 1428(m), 1390(w), 1290(m), 1188(m), 1156(m), 1028(s), 1004(w), 952(m), 898(m), 862(w), 790(m), 750(s), 726(w), 670(w), 600(w), 580(m), 528(m), 470(m).

$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**4**)

Το σύμπλοκο **4** συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του συμπλόκου **2**, με τη χρήση Br-sal (0.100 g, 0.5 mmol), αντί sal. Η απόδοση βρέθηκε ~30 %. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2374(w), 2346(w), 1924(w), 1870(w), 1832(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1686(w), 1648(s), 1638(s), 1588(s), 1560(s), 1528(m), 1508(w), 1460(s), 1438(m), 1400(s), 1376(s), 1294(s), 1176(s), 1138(w), 1094(w), 1064(w), 1036(m), 1008(w), 956(w), 880(w), 830(s), 796(s), 706(w), 670(w), 640(m), 548(w), 528(m), 476(w), 458(w), 402(w).

$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$ (**5**)

Το σύμπλοκο **5** συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του συμπλόκου **2**, με τη χρήση aibH (0.051 g, 0.5 mmol), αντί gly. Η απόδοση βρέθηκε ~35 %. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2374(w), 2346(w), 1870(w), 1832(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1686(w), 1686(w), 1670(w), 1630(s), 1600(s), 1560(w), 1542(m), 1536(w), 1508(m), 1468(w), 1454(w), 1438(m), 1396(m), 1354(m), 1342(m), 1308(w), 1252(m), 1206(m), 1176(m), 1164(m), 1144(w), 1094(m), 1020(m), 968(w), 912(m), 852(w), 824(m),

778(w), 758(m), 742(m), 698(w), 660(w), 608(w), 584(m), 530(w), 512(m), 486(m), 440(w), 422(w).

[Co^{III}(HL₅)₂](NO₃) (6)

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, προστέθηκαν Co(NO₃)₂·6H₂O (0.291 g, 1.0 mmol), sal (0.122 g, 1.0 mmol) και 1-NH₂-2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 20 ml MeCN. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε προς ανάδευση για περίπου 30 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτώντας σκούρο καφέ χρώμα. Στη συνέχεια, το μείγμα της αντίδρασης διηθήθηκε και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίζοντας κόκκινους κρυστάλλους [Co^{III}(HL₅)₂](NO₃) (6) μετά από χρονικό διάστημα 4 ημερών σε απόδοση ~25 %. Η ποσότητα του δείγματος η οποία προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο αρχικό υγρό. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2376(w), 2346(w), 1870(w), 1832(w), 1794(w), 1777(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1686(w), 1676(w), 1654(s), 1648(s), 1602(s), 1560(w), 1540(s), 1508(w), 1468(m), 1450(s), 1384(s), 1342(s), 1314(s), 1204(m), 1152(m), 1132(m), 1088(w), 1046(s), 1028(m), 966(w), 942(w), 902(m), 846(w), 824(w), 798(w), 754(s), 736(m), 664(w), 642(w), 616(w), 570(w), 522(w), 486(m), 470(m), 422(w).

[Co^{II}(L₅)₄] (7)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν Co(OAc)₂·4H₂O (0.249 g, 1.0 mmol), sal (0.122 g, 1.0 mmol) και 1-NH₂-2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 15 ml MeOH. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120°C για 12 ώρες, και εν συνεχεία μετά το τέλος των 12 ωρών το αυτόκλειστο δοχείο επανήλθε σταδιακά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου Parr δημιουργήθηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι [Co^{II}(L₅)₄] (7) σε απόδοση ~35 %. Με την διαδικασία της διήθησης υπό κενό οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν και εκπλύθηκαν με ελάχιστη ποσότητα Et₂O (5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα των κρυστάλλων το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο αρχικό διάλυμα. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2374(w), 2346(w), 1870(w), 1832(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1664(w), 1648(w), 1620(s), 1602(s), 1578(w), 1560(m), 1534(s), 1508(w), 1492(w), 1466(s), 1444(s), 1394(m), 1370(w), 1346(m), 1322(m), 1292(w), 1238(w), 1190(m), 1148(m), 1096(w), 1044(m), 1026(m), 1002(w), 978(w),

936(w), 902(w), 862(m), 758(m), 738(m), 698(w), 670(w), 654(w), 606(m), 584(m), 546(m), 480(w), 446(m).

[Co^{II}₄(L₆)₄] (8)

Το σύμπλοκο **8** συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του συμπλόκου **7**, με τη χρήση Br-sal (0.200 g, 1.0 mmol), αντί sal. Η απόδοση βρέθηκε ~40 %. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2376(w), 2346(w), 1870(w), 1832(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1654(w), 1648(w), 1620(s), 1578(w), 1560(w), 1542(w), 1534(w), 1518(s), 1500(w), 1492(w), 1458(s), 1420(w), 1382(s), 1308(m), 1238(m), 1166(s), 1138(m), 1102(w), 1074(w), 1042(m), 1002(m), 974(w), 916(m), 876(w), 860(m), 826(s), 786(w), 698(s), 670 (w), 642(m), 582(m), 542(m), 480(w), 446(m), 424(w), 402(w).

[Co^{II}₄(L₇)₄] (9)

Το σύμπλοκο **9** συντέθηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του συμπλόκου **7**, με τη χρήση 2-OH-1-naphth (0.172 g, 1.0 mmol), αντί sal. Η απόδοση βρέθηκε ~35 %. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2376(w), 2346(w), 1870(w), 1832(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1618(s), 1606(s), 1588(s), 1572(w), 1560(w), 1540(s), 1508(m), 1500(w), 1492(w), 1474(w), 1458(m), 1432(m), 1412(m), 1390(m), 1358(m), 1342(m), 1306(w), 1252(w), 1214(w), 1182(s), 1164(w), 1142(s), 1106(w), 1082(w), 1056(m), 1036(w), 966(s), 934(w), 876(m), 852(m), 826(s), 766(w), 742(s), 670(w), 652(m), 588(w), 570(m), 544(w), 518(w), 570(m), 544(w), 518(w), 454(m), 436(m), 416(w), 402(w).

[Ni^{II}₂(OAc)₂(HL₅)₂(MeOH)₂] (10)

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, τοποθετήθηκαν Ni(OAc)₂·4H₂O] (0.248 g, 1.0 mmol), sal (0.122 g, 1.0 mmol) και 1-NH₂-2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 20 ml MeOH. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε προς ανάδευση για ~10 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτώντας σκούρο πράσινο χρώμα. Στη συνέχεια, ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οδηγώντας στο σχηματισμό πράσινων κρυστάλλων [Ni^{II}₂(OAc)₂(HL₅)₂(MeOH)₂] (**10**) μετά από ~24 ώρες, σε απόδοση ~30 %. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο αρχικό διάλυμα. IR (KBr pellet, cm⁻¹):

2376(w), 2346(w), 1846(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1686(w), 1650(s), 1602(m), 1560(s), 1546(s), 1536(w), 1508(w), 1498(w), 1458(w), 1448(w), 1414(m), 1364(w), 1334(m), 1296(s), 1236(m), 1196(m), 1158(m), 1142(m), 1110(w), 1056(m), 1040(s), 994(w), 936(w), 916(s), 898(w), 848(s), 814(m), 772(s), 668(s), 616(w), 604(w), 588(w), 470(w), 442(m).

[Ni^{II}(OAc)₂(HL₅)₂(H₂O)₂] (11)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν Ni(OAc)₂·4H₂O (0.248 g, 1.0 mmol), sal (0.122 g, 1.0 mmol) και 1-NH₂-2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 15 ml MeCN. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120°C για 12 ώρες. Το αυτόκλειστο δοχείο επανήλθε σταδιακά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πράσινοι κρύσταλλοι [Ni^{II}(OAc)₂(HL₅)₂(H₂O)₂] (**11**) σχηματίστηκαν μετά από χρονικό διάστημα 2 ημερών σε απόδοση ~20 %. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με την διαδικασία της διήθησης υπό κενό, εκπλύθηκαν με ελάχιστη ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς αργή ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό υγρό. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2346(w), 1870(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1686(w), 1656(s), 1602(m), 1560(m), 1536(w), 1478(m), 1450(m), 1402(m), 1382(w), 1366(w), 1338(m), 1304(s), 1226(m), 1194(m), 1146(m), 1132(m), 1100(m), 1054(m), 1040(s), 980(w), 936(w), 910(m), 848(s), 782(w), 756(s), 738(w), 670(s), 618(w), 588(s), 548(m), 470(m), 438(s).

[Ni^{II}(OAc)₂(HL₆)₂(MeOH)₂] (12)

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml, προστέθηκαν Ni(OAc)₂·4H₂O (0.248 g, 1.0 mmol), Br-sal (0.200 g, 1.0 mmol) και 1-NH₂-2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 20 ml MeOH. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε προς ανάδευση για ~10 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτώντας σκούρο πράσινο χρώμα. Έπειτα, ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν ο σχηματισμός πράσινων κρυστάλλων [Ni^{II}(OAc)₂(HL₆)₂(MeOH)₂] (**12**) μετά από χρονικό διάστημα 4 ημερών σε απόδοση ~25 %. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (5 ml) και αφέθηκαν προς αργή ξήρανση στον αέρα. Στο μητρικό υγρό παρέμεινε το δείγμα το οποίο προοριζόταν για

κρυσταλλογραφική ανάλυση. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1870(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1654(s), 1648(m), 1638(m), 1618(w), 1592(w), 1560(s), 1528(m), 1508(m), 1474(m), 1468(m), 1420(m), 1382(m), 1364(w), 1324(w), 1302(m), 1224(w), 1178(m), 1144(w), 1102(w), 1044(m), 1022(w), 912(w), 896(w), 846(w), 826(m), 784(w), 732(w), 702(m), 670(m), 642(m), 588(m), 562(w), 520(w), 474(w), 440(w), 402(w).

$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr εισάχθηκαν $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.248 g, 1.0 mmol), Br-sal (0.200 g, 1.0 mmol) και 1- NH_2 -2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol) σε 15 ml MeOH. Το δοχείο Parr τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 120°C για 12 ώρες, και εν συνεχεία το αυτόκλειστο δοχείο επανήλθε σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση. Μετά από ~4 ημέρες σχηματίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13) σε απόδοση ~30 %. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς αργή ξήρανση στον αέρα. Στο αρχικό διάλυμα παρέμεινε το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2376(w), 2346(w), 1870(w), 1774(w), 1736(w), 1720(w), 1702(w), 1656(s), 1592(m), 1560(s), 1544(s), 1534(s), 1508(w), 1468(s), 1420(s), 1384(m), 1364(w), 1324(w), 1304(m), 1224(w), 1178(s), 1146(m), 1108(w), 1044(s), 974(w), 912(m), 896(w), 846(w), 826(m), 786(w), 702(m), 666(m), 642(m), 588(m), 562(w), 546(w), 518(w), 472(w), 438(w).

$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14)

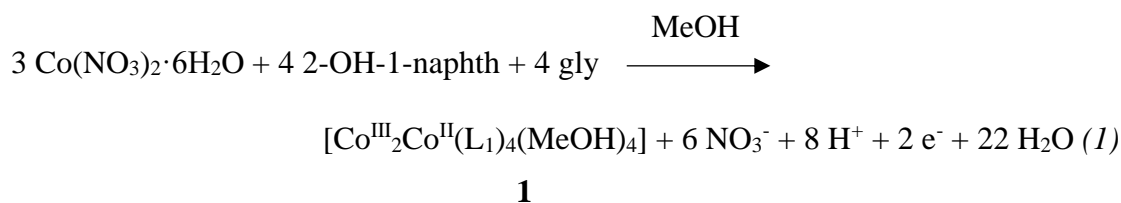
Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 50 ml, προστέθηκαν $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.238 g, 1.0 mmol), sal (0.122 g, 1.0 mmol) και 1- NH_2 -2-proOH (0.075 g, 1.0 mmol), παρουσία NEt_3 (0.102 g, 1.0 mmol) σε 20 ml MeCN. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε προς ανάδευση για ~20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτώντας σκούρο πράσινο χρώμα. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν ο σχηματισμός πράσινων κρυστάλλων $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14) σε απόδοση ~25 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν

με ελάχιστη ποσότητα Et₂O (5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο αρχικό διάλυμα.

IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

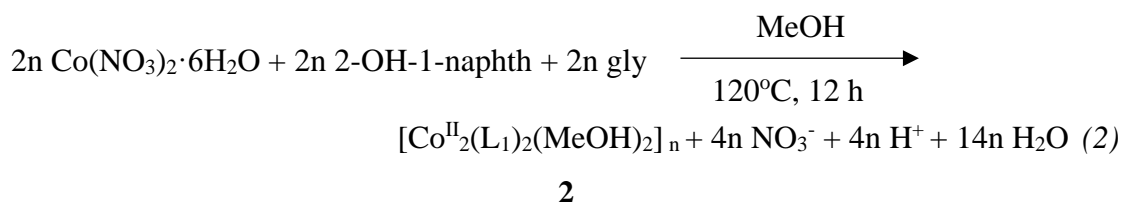
4.1 Συνθετική προσέγγιση

Αρχικά, το συνθετικό σύστημα το οποίο διερευνήθηκε ήταν το δυαδικό σύστημα $\{Co^{II}/AA\}$ (AA: αμινοξέα), με σκοπό τη σύνθεση συμπλόκων του κοβαλτίου με υποκαταστάτες οι οποίοι παρουσιάζουν βιολογικό και βιοανόργανο ενδιαφέρον. Ωστόσο, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν από τις αντιδράσεις τις οποίες πραγματοποιήσαμε, παρόλο που διερευνήθηκαν πολλές συνθετικές παράμετροι, όπως χρόνος αντίδρασης, αναλογίες αντιδρώντων, διαλύτες, παρουσία/απουσία βάσης, και συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συνεπώς, αποφασίσαμε να τροποποιήσουμε τη συνθετική μας προσέγγιση στο τριαδικό σύστημα $\{Co^{II}/AA/chelates\}$ (AA: αμινοξέα, chelates: χηλικοί υποκαταστάτες). Ως χηλικοί υποκαταστάτες επιλέχθηκαν κυρίως αλδεΐδες οι οποίες θα μπορούσαν να σχηματίσουν κατάλληλες βάσεις-Schiff παρουσία των αμινοξέων ώστε: 1) να οδηγούν σε σχηματισμό σταθερών χηλικών δακτυλίων γύρω από τα μεταλλικά ιόντα και 2) να παρουσιάζουν γεφυρωτική ικανότητα (Εικόνα 39). Από την αντίδραση $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2-OH-1-naphth, gly και tmen σε διαλύτη MeOH, σε συνθήκες αργής εξάτμισης απομονώθηκε το τριπυρηνικό σύμπλοκο του κοβαλτίου $[Co^{III}_2Co^{II}(L_1)_4(MeOH)_4]$ (**1**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (1):



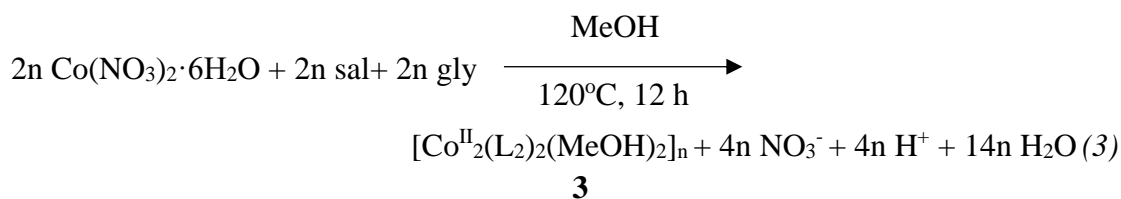
Παρατηρούμε ότι στο σύμπλοκο **1** υπάρχουν δυο τρισθενή ιόντα κοβαλτίου, παρά το γεγονός ότι το αρχικό αντιδραστήριο ήταν άλας του δισθενούς κοβαλτίου, και αποδίδουμε την παραπάνω οξείδωση στην ύπαρξη ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το ίδιο προϊόν απομονώθηκε πραγματοποιώντας την ίδια αντίδραση απουσία tmen, εφόσον δεν συμμετέχει στο προϊόν της αντίδρασης, ενώ αύξηση της συγκέντρωσης του αμινοξέος δεν οδήγησε σε απομόνωση κάποιου διαφορετικού προϊόντος όπως φάνηκε από μετρήσεις pXRD. Τέλος, προσθήκη βάσης CH_3ONa δεν επηρεάζει το σχηματισμό του **1**.

Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω αντίδραση (1) υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, καταφέραμε να απομονώσουμε και να χαρακτηρίσουμε το πολυμερές σύμπλοκο δυο διαστάσεων (2D-polymer) $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**2**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (2):

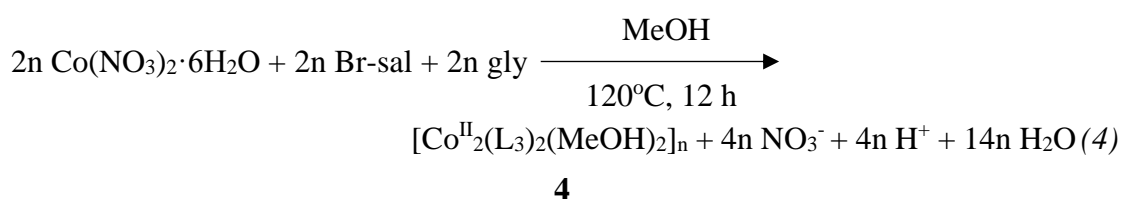


Παρατηρούμε ότι στο σύμπλοκο **2** υπάρχουν αποκλειστικά δισθενή κατιόντα κοβαλτίου, εν αντιθέσει με το **1**, γεγονός που αποδίδεται στις αναγωγικές συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που δεν ευνοούν την οξείδωση του δισθενούς κοβαλτίου του αρχικού αντιδραστηρίου. Η προσθήκη βάσης, NEt_3 , καθώς και αλλαγή της αναλογίας των αντιδρώντων δεν οδήγησε στην απομόνωση κάποιου κρυσταλλικού διαφορετικού προϊόντος. Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **2** (βλ. παρακάτω), παρατηρούμε ότι η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς αποτελείται από διπυρηνικά σύμπλοκα $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\}$, πετυχαίνοντας τον κύριο στόχο μας για σύνθεση διπυρηνικών συμπλόκων δισθενούς κοβαλτίου με υποκατάστατες οι οποίοι παρουσιάζουν βιοανόργανο ενδιαφέρον. Το επόμενο βήμα μας ήταν να στραφούμε σε διαφορετικούς υποκαταστάτες αλδεΐδης, στοχεύοντας στην παρεμπόδιση του πολυμερισμού και, συνεπώς, στην απομόνωση διακριτών και όχι επαναλαμβανόμενων διπυρηνικών συμπλόκων $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\}$.

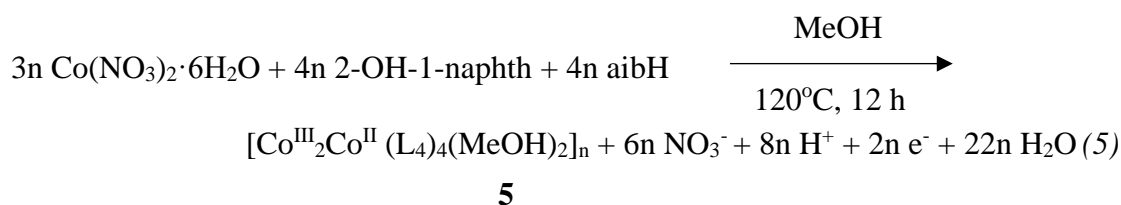
Αντικαθιστώντας την 2-OH-1-naphth με sal στην αντίδραση (2) καταφέραμε να απομονώσουμε το αντίστοιχο ανάλογο σύμπλοκο δυο διαστάσεων (2D-polymer) $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**3**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (3):



Παρατηρούμε, ότι και σε αυτήν την περίπτωση η αντίδραση οδήγησε στο σχηματισμό ενός πολυμερούς ένταξης, στο οποίο και πάλι η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα αποτελείται από ένα διπυρηνικό σύμπλοκο $\{Co^{II}_2\}$, υποδεικνύοντας ότι η αλλαγή από 2-OH-1-naphth σε sal δεν επέφερε αλλαγή στο σχηματισμό του προϊόντος, και πιο συγκεκριμένα δεν κατάφερε να σταματήσει τον πολυμερισμό των δομικών μονάδων. Κατόπιν τούτου, στραφήκαμε στη χρήση της ογκώδους Br-sal, αναλογιζόμενοι τις ισχυρές στερικές παρεμποδίσεις τις οποίες πιθανόν να εισήγαγε στο σύστημα, εμποδίζοντας τον πολυμερισμό. Παρόλο αυτά, πάλι απομονώσαμε το ανάλογο πολυμερές σύμπλοκο τριών διαστάσεων (3D-polymer) $[Co^{II}_2(L_3)_2(MeOH)_2]_n$ (**4**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (4):



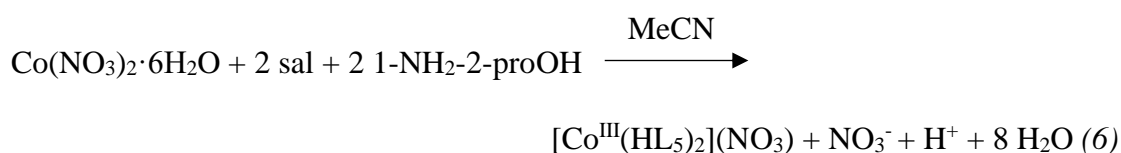
Τέλος, στραφήκαμε στη χρήση διαφορετικών αμινοξέων με στόχο τον παρεμποδισμό της διαδικασίας πολυμερισμού και την απομόνωση διακριτών συμπλόκων $\{Co^{II}_2\}$, αλλά πάλι αυτό δεν έγινε εφικτό. Αντικαθιστώντας την gly στην αντίδραση (2) με το τεχνητό αμινοξύ 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ, aibH, το οποίο διαθέτει σχεδόν ίδιο pka με τη gly ($pK_a^{aibH} = 2.36$, $pK_a^{gly} = 2.34$) σχηματίστηκε το πολυμερές σύμπλοκο μικτού-σθένους μιας διάστασης (1D-chain) $[Co^{III}_2Co^{II}(L_4)_4(MeOH)_2]_n$ (**5**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (5):



Αν και στην περίπτωση της αντίδρασης (5) καταφέραμε να τροποποιήσουμε την ταυτότητα του προϊόντος συγκριτικά με τις ενώσεις **2**, **3** και **4**, εντούτοις δεν καταφέραμε να εμποδίσουμε τον πολυμερισμό της ένωσης. Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η παρουσία τρισθενών κέντρων κοβαλτίου στο **5**, και μάλιστα σε μεγαλύτερη

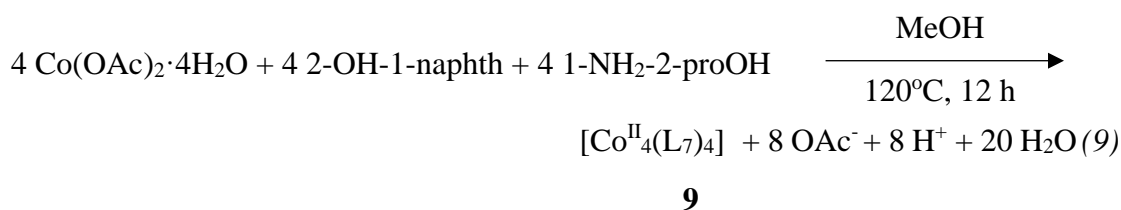
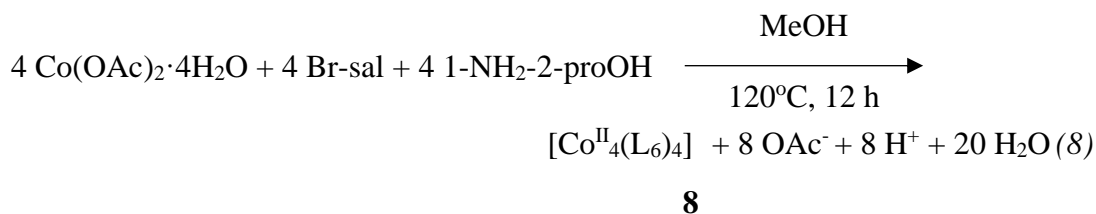
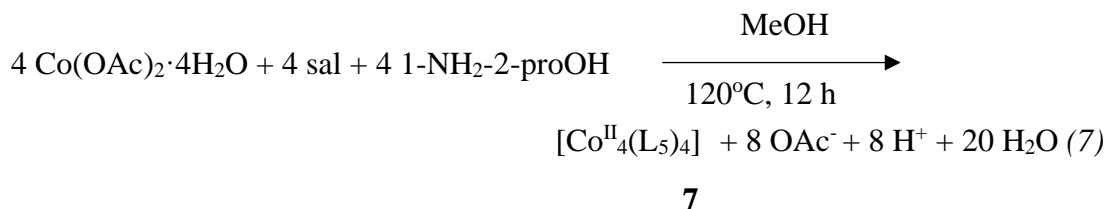
αναλογία από τα δισθενή κέντρα κοβαλτίου, παρά την ύπαρξη διαλυτοθερμικών συνθηκών της αντίδρασης.

Εφόσον διαπιστώσαμε τη δυσκολία απομόνωσης διακριτών διπυρηνικών συμπλόκων από το σύστημα αντίδρασης Co/AA/aldehydes διερευνώντας τρεις διαφορετικές αλδεΐδες, επόμενος στόχος μας ήταν η «τροποποίηση» του αμινοξέος, και πιο συγκεκριμένα η αντικατάστασή του από τον υποκαταστάτη 1-NH₂-2-proOH, ο οποίος εμφανίζει και αυτός ικανότητα σχηματισμού βάσεων-Schiff παρουσία αλδεϋδών, με μοναδική διαφορά (συγκριτικά με τη gly) την παρουσία μεθυλομάδας έναντι της κετονικής ομάδας της gly (Εικόνα 39). Πραγματοποιώντας αντίδραση μεταξύ Co(NO₃)₂·6H₂O, sal και 1-NH₂-2-proOH, σε MeCN καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο [Co^{III}(HL₅)₂](NO₃) (**6**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (6).



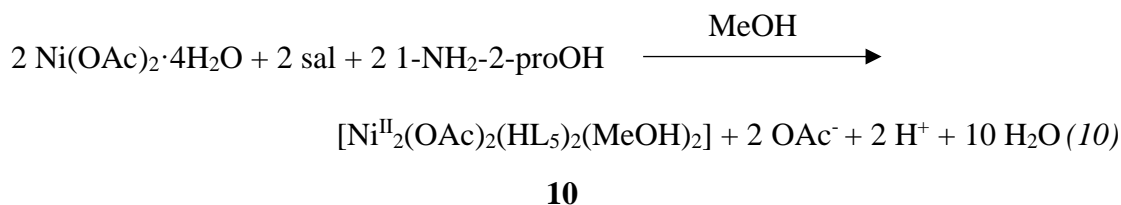
6

Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο **6** είναι ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο τρισθενούς κοβαλτίου, και όχι μια πολυμερής ένωση. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε μια σειρά αντιδράσεων υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, αλλάζοντας την αλδεΐδη κάθε φορά και επομένως το σχηματισμό της αντίστοιχης βάσης-Schiff, αλλά χρησιμοποιώντας ως πηγή δισθενούς κοβαλτίου Co(OAc)₂·4H₂O, καθώς είναι γνωστόν ότι τα οξικά ανιόντα μπορούν να λειτουργήσουν ως βάση και επιπλέον εμφανίζουν μεγάλη γεφυρωτική ικανότητα, οδηγώντας στο σχηματισμό συμπλόκων Co_n (n>1). Συνεπώς, με τη χρήση των αλδεϋδών sal, Br-sal, 2-OH-1-naphth (Εικόνα 39) καταφέραμε να απομονώσουμε τα τρία τετραπυρηνικά σύμπλοκα του δισθενούς κοβαλτίου **7**, **8**, **9**, σύμφωνα με τις στοιχειομετρικές εξισώσεις (7), (8), (9). Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομικές ομοιότητες και διαφορές στις δομές των συμπλόκων **7**, **8**, **9** όπως θα συζητηθεί στην επόμενη Ενότητα (Περιγραφή Δομών).



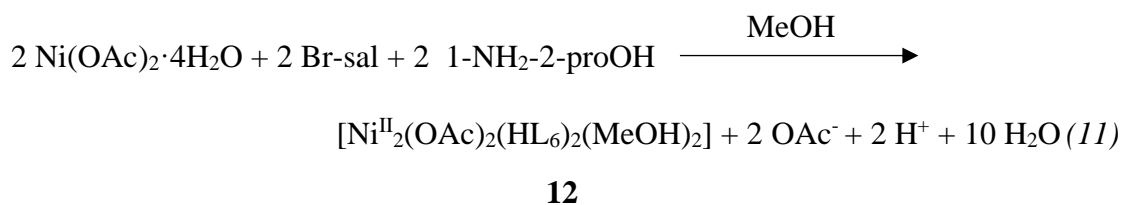
Παρατηρούμε ότι τα τρία σύμπλοκα **7**, **8** και **9** είναι διακριτά τετραπυρηνικά σύμπλοκα, με τα οξικά ανιόντα να μην συμμετέχουν στην ταυτότητα των προϊόντων. Παρόλο αυτά, αν χρησιμοποιήσουμε $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή κοβαλτίου, δεν είναι εφικτή η απομόνωση κάποιου κρυσταλλικού στερεού, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την αναγκαιότητα ύπαρξης των οξικών ανιόντων, πιθανόν λόγω της ικανότητάς τους να λειτουργούν ως βάση.

Εν συνεχεία, στραφήκαμε στη μελέτη του συστήματος Ni/aldehydes/1-NH₂-2-proOH, για να διερευνήσουμε τον πιθανό σχηματισμό διπυρηνικών ενώσεων του Ni^{II}. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματα της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου μας [218], η μελέτη του συστήματος Ni/aldehydes/AA (AA: αμινοξέα) οδηγεί στο σχηματισμό διπυρηνικών ενώσεων του νικελίου. Συνεπώς, μας ενδιέφερε να μελετήσουμε αν η αντικατάσταση των αμινοξέων με 1-NH₂-2-proOH θα επέφερε αλλαγή τόσο στο μέγεθος αλλά και στα δομικά χαρακτηριστικά των προϊόντων. Από την αντίδραση $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sal και 1-NH₂-2-proOH σε MeOH καταφέραμε και απομονώσαμε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**) σύμφωνα με την στοιχειομετρική εξίσωση (10).

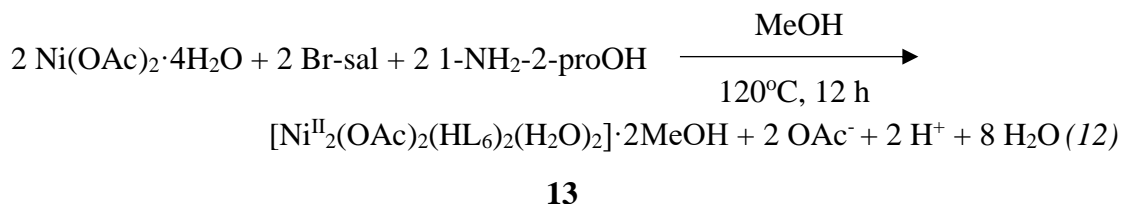


Επαναλαμβάνοντας την ίδια αντίδραση σε MeCN απομονώθηκε το «ίδιο» διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**11**), στο οποίο υπάρχουν συναρμοσμένα δυο μόρια H_2O αντί για δυο μόρια MeOH (**10**).

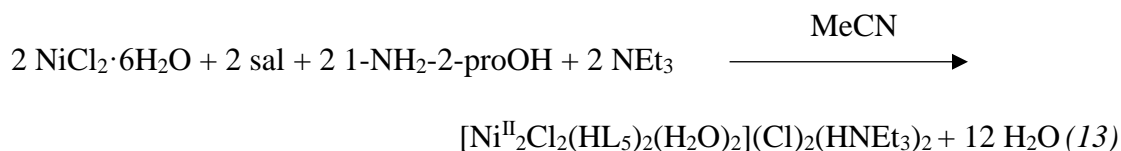
Εν συνεχεία, αντικαθιστώντας τη sal με Br-sal απομονώσαμε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (**12**) σύμφωνα με την στοιχειομετρική εξίσωση (11):



ενώ πραγματοποιώντας την αντίδραση υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες σχηματίστηκε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**13**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (12):



Τέλος, χρησιμοποιώντας ως πηγή δισθενούς νικελίου $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, η αντίδραση με sal και 1-NH₂-2-proOH σε MeCN παρουσία NEt_3 , οδήγησε στο σχηματισμό του διπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (**14**), σύμφωνα με την στοιχειομετρική εξίσωση (13).



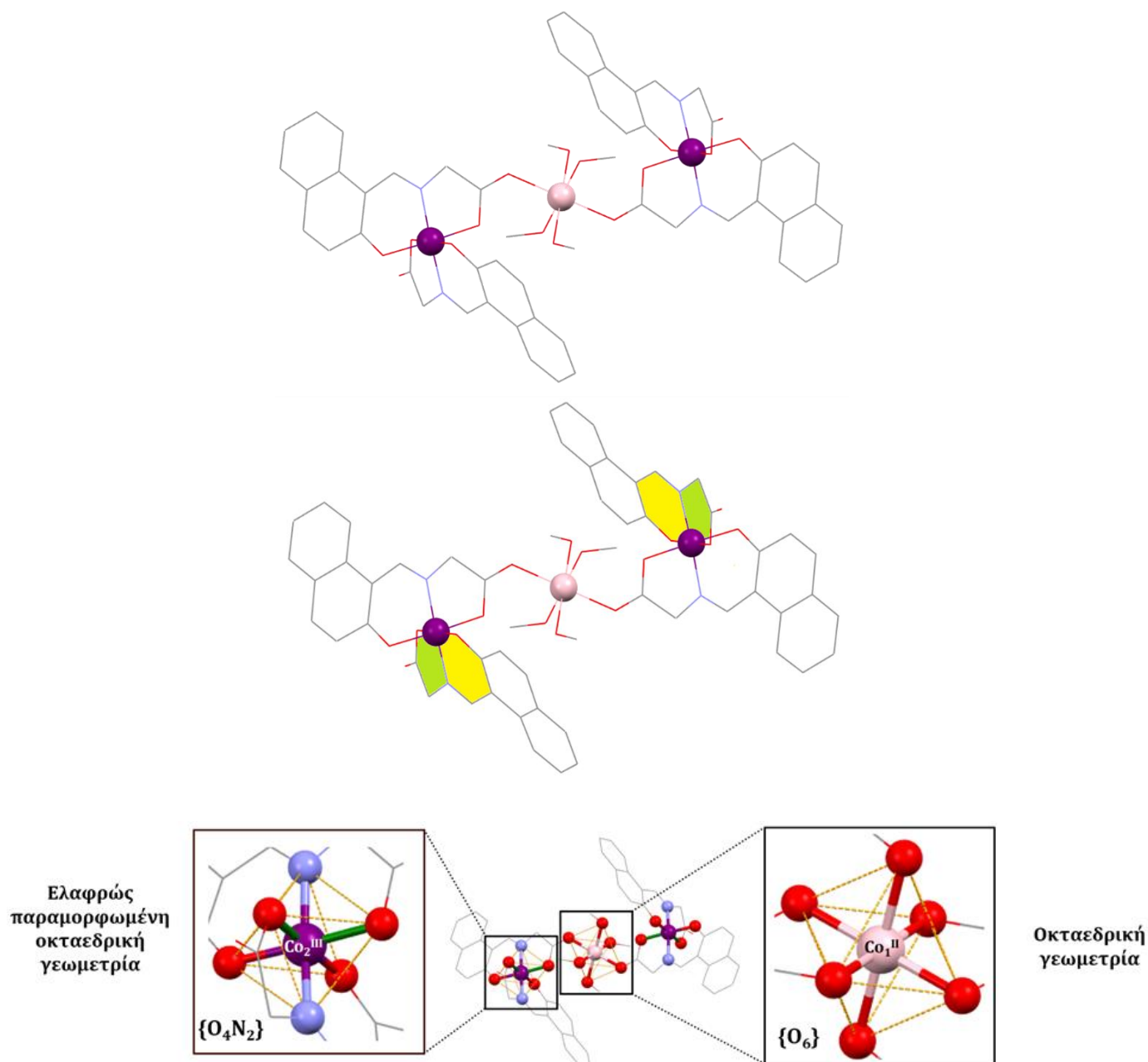
14

4.2 Περιγραφή δομών

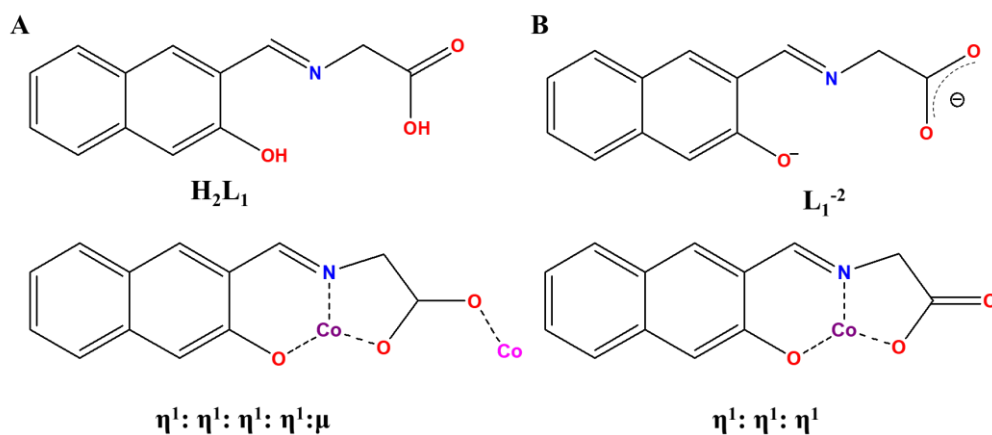
[Co^{III}₂Co^{II}(L₁)₄(MeOH)₄] (1)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1** παρουσιάζεται στην Εικόνα 40, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και επιλεγμένες γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π1 και Π5 στο Παράρτημα. Το σύμπλοκο αποτελείται από ένα ευθύγραμμο τμήμα τριών μεταλλικών κέντρων κοβαλτίου και κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/c. Η οξειδωτική βαθμίδα του κάθε μεταλλικού κέντρου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BVS και βρέθηκε ότι τα δυο τερματικά μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +3.47), ενώ το κεντρικό μεταλλοϊόν βρίσκεται στην +2 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +2.11) [219-222]. Συνολικά στο σύμπλοκο συναρμόζονται τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, L₁⁻² και ο καθένας από αυτούς εντάσσεται σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με τα τερματικά Co^{III} υιοθετώντας δυο διαφορετικούς τρόπους ένταξης (Εικόνα 41). Δυο υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των τερματικών κέντρων κοβαλτίου με το κεντρικό δισθενές κοβάλτιο και ο τρόπος ένταξής τους είναι η¹:η¹:η¹:η¹:μ. Οι άλλοι δυο υποκαταστάτες εντάσσονται μόνο στα τερματικά μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου, του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας και ενός εκ των δυο οξυγόνων της καρβοξυλομάδας υιοθετώντας χηλικό η¹:η¹:η¹ τρόπο ένταξης. Επίσης, τέσσερα μόρια μεθανόλης συναρμόζονται στο κεντρικό μεταλλοϊόν. Όλα τα μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου είναι εξαενταγμένα. Το κεντρικό μεταλλοϊόν παρουσιάζει γεωμετρία κανονικού οκταέδρου, ενώ τα τερματικά μεταλλικά κέντρα έχουν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική διευθέτηση και συγκεκριμένα δυο από τα έξι μήκη δεσμών είναι ελαφρώς μεγαλύτερα και οι δυο ισημερινές γωνίες αποκλίνουν από τις 90°. Η σφαίρα ένταξης για τα τερματικά άτομα κοβαλτίου είναι {O₄N₂} και για το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι {O₆}. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **1**

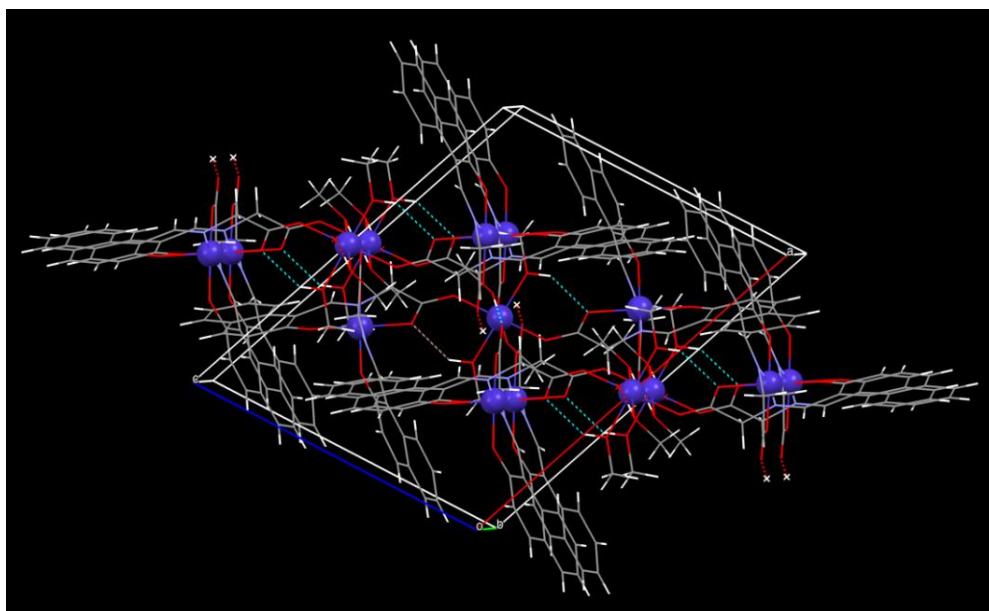
διευθετούνται το ένα πάνω από το άλλο, δημιουργώντας δισδιάστατα φύλλα, ενώ σχηματίζονται ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 42).



Εικόνα 40: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = ροζ σφαίρες, Co(III) = μωβ σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



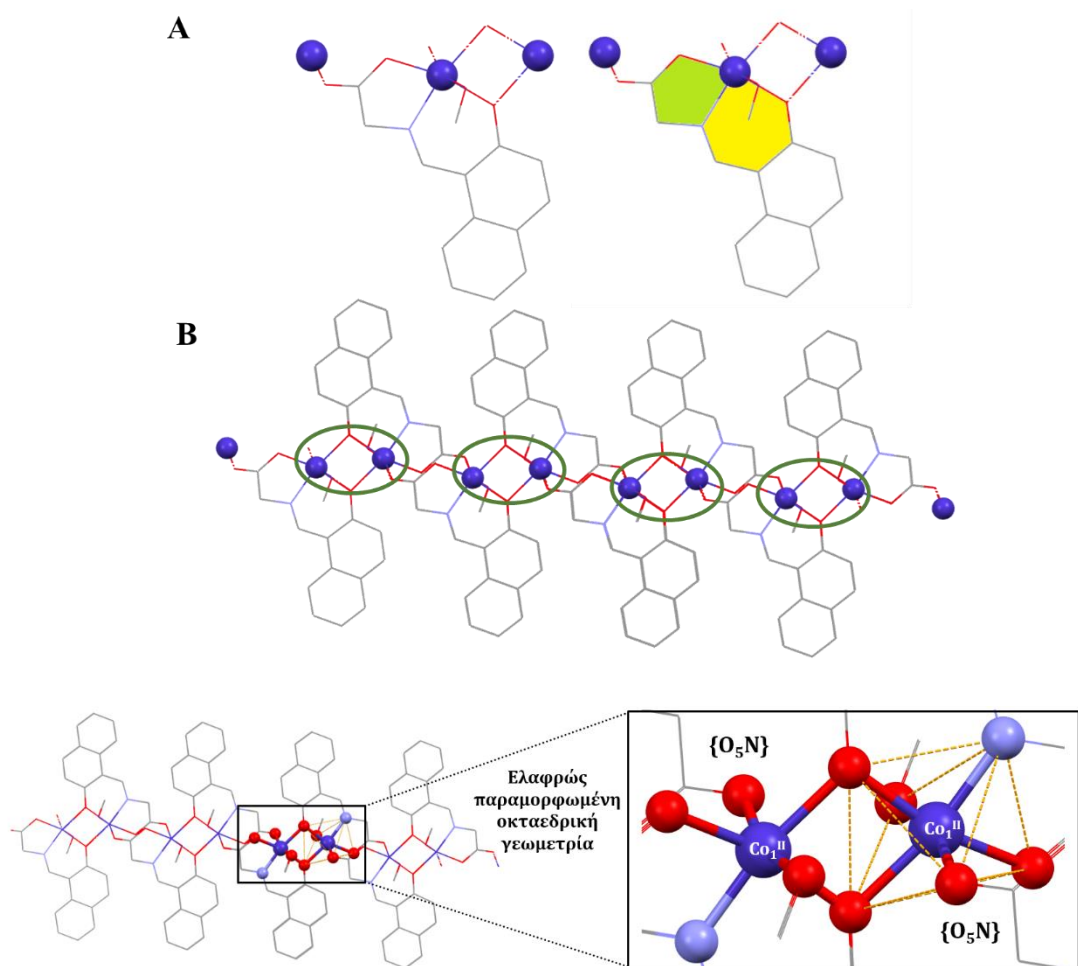
Εικόνα 41: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_1 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_1^{-2} (B) και οι τρόποι συναρμογής του (Γ και Δ) στο σύμπλοκο **1**.



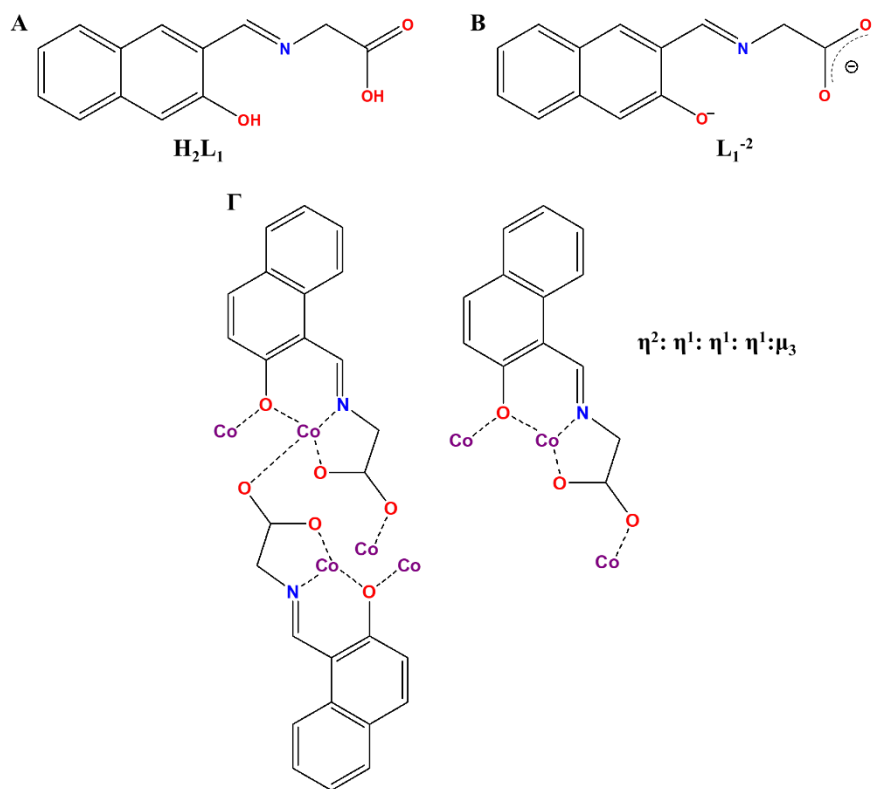
Εικόνα 42: Η διευθέτιση των μορίων του συμπλόκου **1** στο κρυσταλλικό πλέγμα και ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και διαμοριακών (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών. Χρωματικό κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο, N = γαλάζιο, C = γκρι, H = λευκό.

[Co^{II}₂(L₁)₂(MeOH)₂]_n (2)

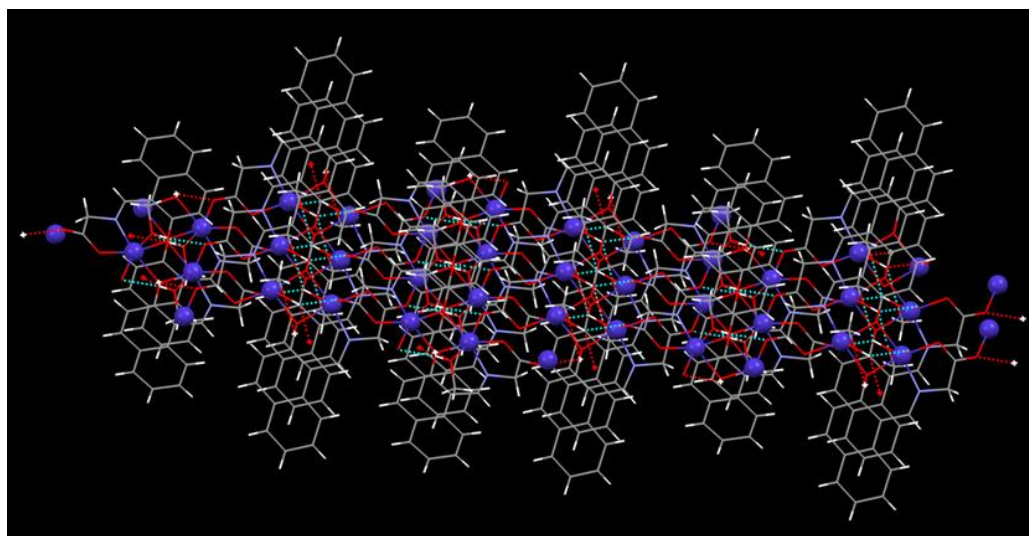
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **2** παρουσιάζεται στην Εικόνα 43, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα καθώς και επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται συμπληρωματικά στους Πίνακες Π1 και Π6 του Παραρτήματος. Η δομή του συμπλόκου **2** περιγράφει ένα πολυμερές δυο διαστάσεων (2D), το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/c. Η οξειδωτική βαθμίδα κάθε μεταλλικού κέντρου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την αντίστοιχη εξίσωση της μεθόδου BVS και βρέθηκε ότι όλα τα ιόντα κοβαλτίου βρίσκονται στην +2 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +2.06). Η βασική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα αποτελείται από το διπυρηνικό σύμπλοκο [Co^{II}₂(L₁)₂(MeOH)₂] (Εικόνα 43). Σε κάθε επαναλαμβανόμενη δομική διπυρηνική μονάδα, τα δυο μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου απέχουν απόσταση ~3.14 Å και γεφυρώνονται από δυο ομάδες αλκοξειδίου οι οποίες ανήκουν σε δυο αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L₁⁻², ενώ επιπλέον σε κάθε μεταλλικό κέντρο δισθενούς κοβαλτίου συναρμόζεται ένα τερματικό μόριο MeOH (Εικόνα 43). Κάθε υποκαταστάτης υιοθετεί η²:η¹:η¹:η¹:μ₃ τρόπο ένταξης (Εικόνα 44), σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με κάθε μεταλλοϊόν, μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου, το οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας (το οποίο είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση των δυο μεταλλικών κέντρων Co(II)) και ενός εκ των δυο οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Επιπλέον, το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλομάδας είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση μεταξύ γειτονικών διπυρηνικών μονάδων, βοηθώντας τον πολυμερισμό του συμπλόκου (Εικόνα 44). Όλα τα μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου στο πολυμερές είναι εξαενταγμένα αποκτώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και συγκεκριμένα τα μήκη των δεσμών μεταξύ του κεντρικού ιόντος και των ατόμων δοτών είναι διαφορετικά με εμφανέστερη διαφορά σε δυο μήκη δεσμών, τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα τέσσερα, και οι γωνίες αποκλίνουν από τις 90°. Η σφαίρα ένταξής τους είναι {O₅N}. Στην κρυσταλλική διεύθετηση της ένωσης **2**, παρατηρείται πληθώρα H-δεσμών, οι οποίοι σταθεροποιούν τη 2D δομή του πολυμερούς, ενώ δεν παρατηρούνται H-δεσμοί μεταξύ γειτονικών φύλλων (Εικόνα 45). Τέλος, γειτονικά φύλλα εντός της κρυσταλλικής δομής διευθετούνται με τρόπο “head-to-head on set” (Εικόνα 46).



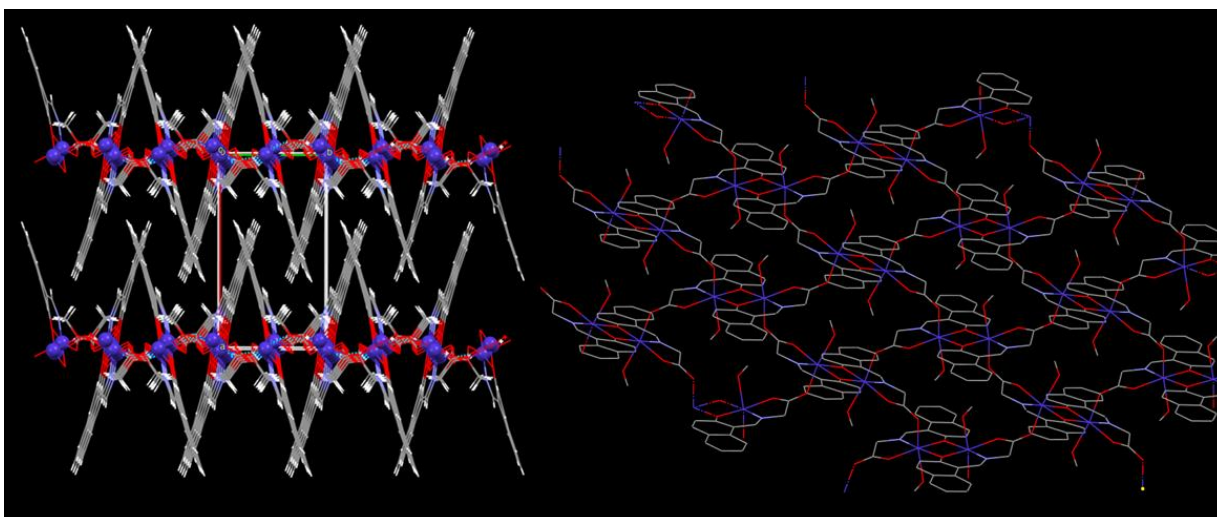
Εικόνα 43: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **2** (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: $Co(II)$ = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου **2**, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διπυρηνική μονάδα (B).



Εικόνα 44: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_1 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_1^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο **2**.



Εικόνα 45: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο **2**.

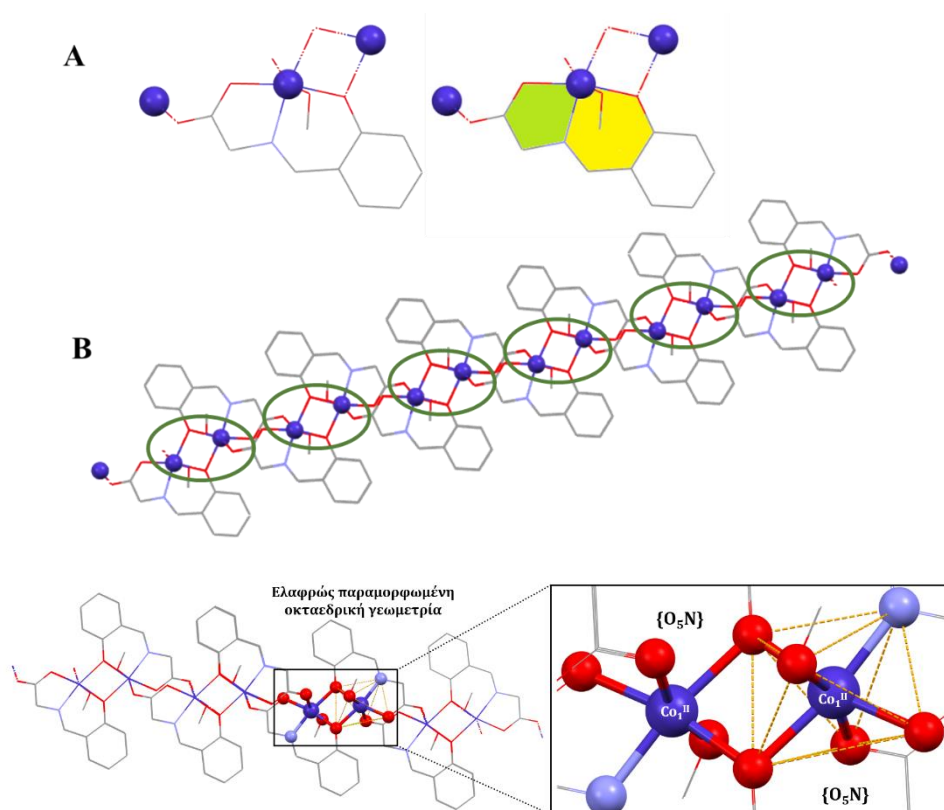


Εικόνα 46: Ο τρόπος διευθέτησης “head-to-head on set” των γειτονικών φύλλων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο **2**.

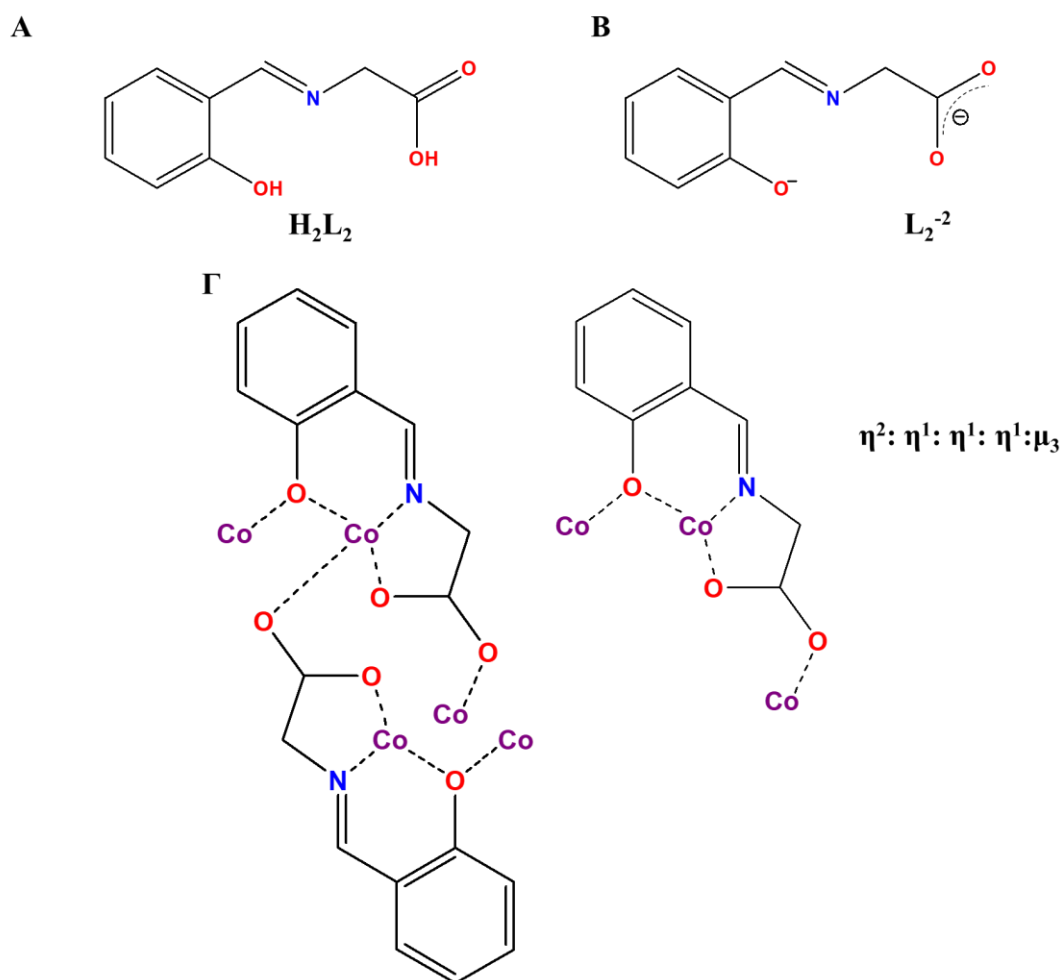
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**3**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3** παρουσιάζεται στην Εικόνα 47. Στους Πίνακες Π1 και Π7 στο Παράρτημα παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών. Το σύμπλοκο **3** όπως και το σύμπλοκο **2** αποτελεί ένα πολυμερές δυο διαστάσεων (2D) το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου $P2_1/n$. Όλα τα μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου βρίσκονται στην +2 οξειδωτική κατάσταση ($BVS = +2.08$). Η δομική μονάδα, η οποία επαναλαμβάνεται αποτελείται από το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]$ (Εικόνα 47). Τα δυο μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου απέχουν απόσταση $\sim 3.12 \text{ \AA}$ σε κάθε επαναλαμβανόμενη δομική διπυρηνική μονάδα. Τα ιόντα κοβαλτίου γεφυρώνονται από δυο ομάδες αλκοξειδίου οι οποίες ανήκουν σε δυο αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L_2^{-2} , και τέλος ένα τερματικό μόριο MeOH συναρμόζεται σε κάθε μεταλλικό κέντρο δισθενούς κοβαλτίου (Εικόνα 47). Ο χηλικός τρόπος ένταξης τον οποίο υιοθετεί κάθε υποκαταστάτης είναι $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ (Εικόνα 48), σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με κάθε μεταλλοϊόν, μέσω του ατόμου αζώτου της σχηματιζόμενης βάσης Schiff, του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας (το οποίο είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση των δυο μεταλλικών κέντρων $\text{Co}(\text{II})$) και ενός εκ των δυο οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Υπεύθυνο για τη γεφύρωση μεταξύ γειτονικών διπυρηνικών μονάδων είναι το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλομάδας, βοηθώντας τον πολυμερισμό του συμπλόκου (Εικόνα 48). Όλα τα μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου στο πολυμερές είναι εξαενταγμένα και αποκτούν ελαφρώς παραμορφωμένη

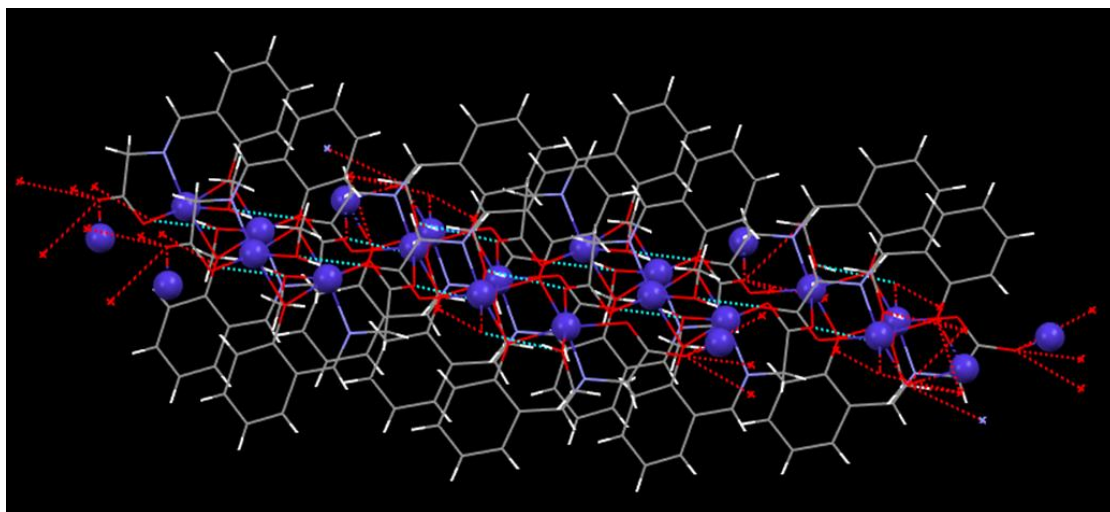
οκταεδρική γεωμετρία. Ειδικότερα, τα μήκη των δεσμών μεταξύ του κεντρικού ιόντος κοβαλτίου και των ατόμων δοτών των υποκαταστατών διαφέρουν μεταξύ τους με εμφανέστερη διαφορά σε τρία μήκη δεσμών, τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα τρία, επίσης οι γωνίες αποκλίνουν από τις 90°. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η σφαίρα ένταξής τους είναι {O₅N}. Στην κρυσταλλική διεύθυνση της ένωσης **3**, εμφανίζεται πληθώρα Η-δεσμών, οι οποίοι σταθεροποιούν τη 2D δομή του πολυμερούς, ενώ δεν παρατηρούνται Η-δεσμοί μεταξύ γειτονικών φύλλων (Εικόνα 49). Τα γειτονικά φύλλα εντός της κρυσταλλικής δομής υιοθετούν “head-to-head on set” τρόπο διεύθυνσης (Εικόνα 50).



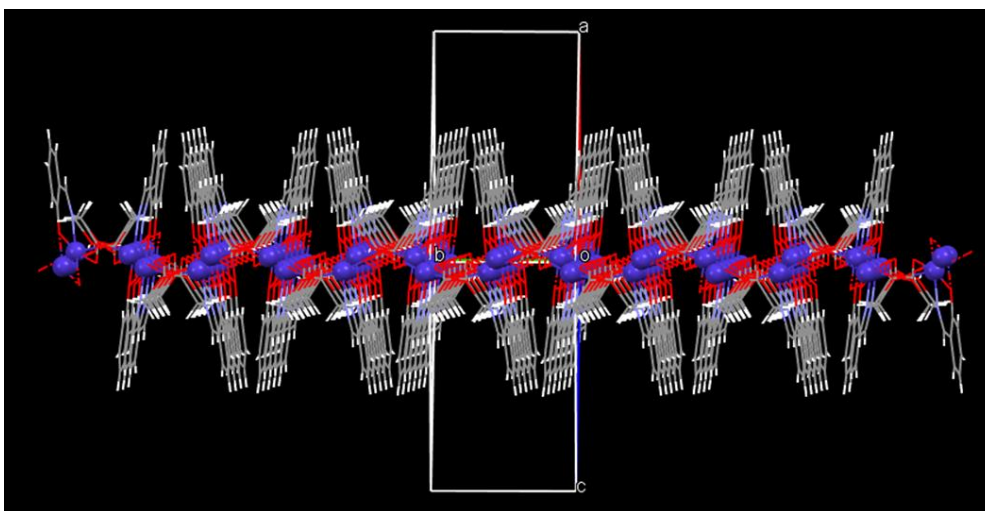
Εικόνα 47: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **3** (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου **3**, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διπυρηνική μονάδα (B).



Εικόνα 48: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_2 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_2^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο **3**.



Εικόνα 49: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο **3**.

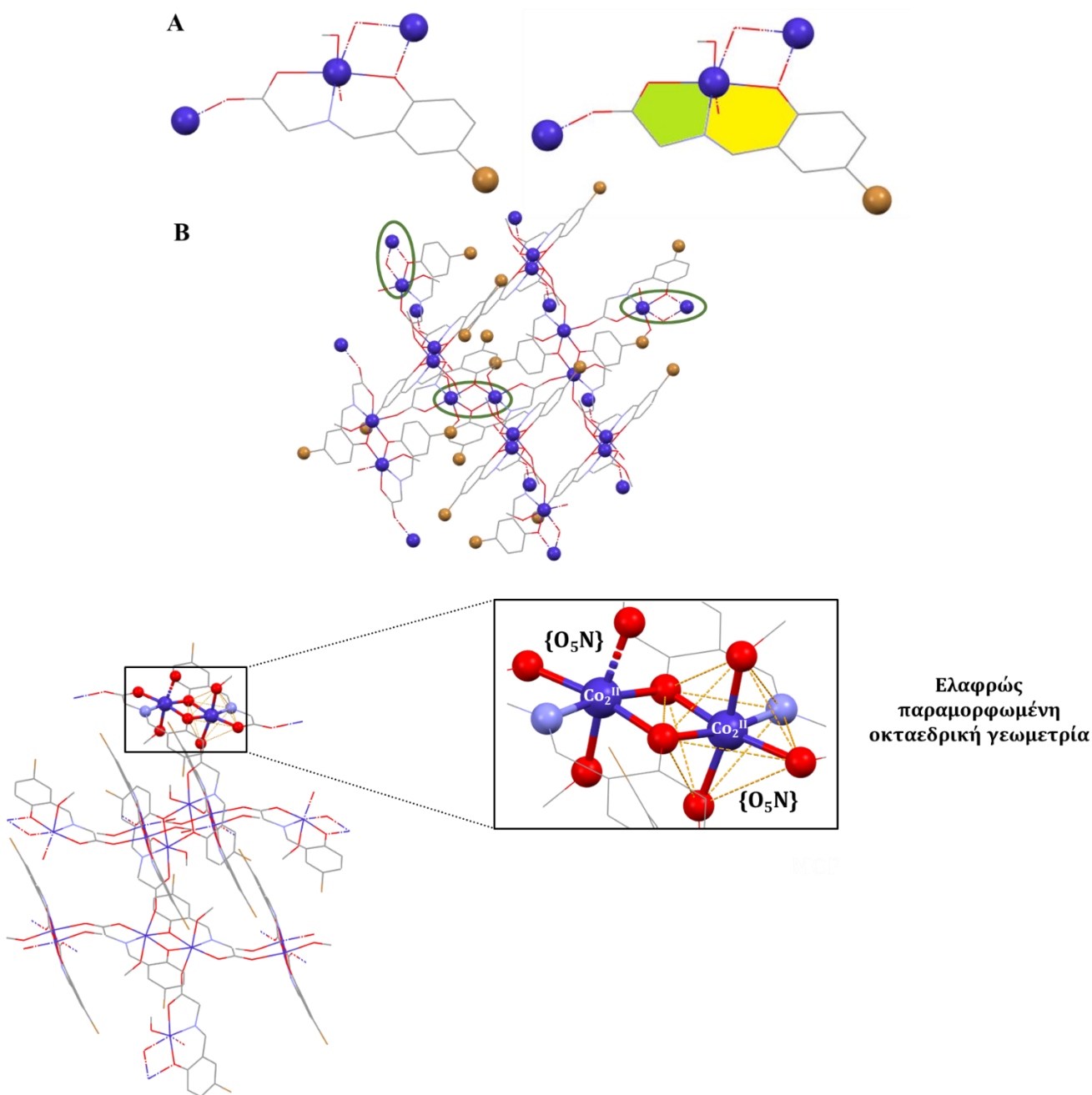


Εικόνα 50: Ο τρόπος διευθέτησης “head-to-head on set” των γειτονικών φύλλων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο **3**.

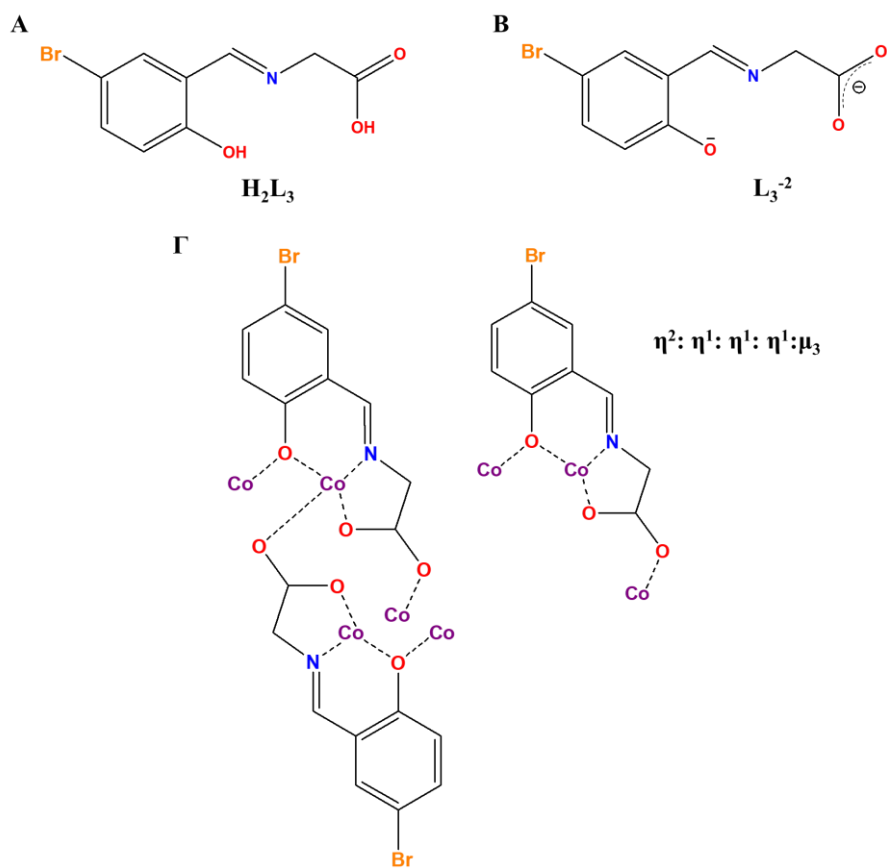
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (**4**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4** παρουσιάζεται στην Εικόνα 51. Τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους συμπληρωματικούς Πίνακες Π1 και Π8 στο Παράρτημα. Η δομή του συμπλόκου **4** περιγράφει ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D), μέταλλο-οργανικό πλέγμα (Metal Organic Framework, MOF), το οποίο κρυσταλλώνει στην τριγωνική ομάδα συμμετρίας χώρου R-3. Η οξειδωτική κατάσταση κάθε μεταλλικού κέντρου κοβαλτίου βρέθηκε ότι είναι +2 χρησιμοποιώντας την μέθοδο BVS (BVS = +2.06). Η βασική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα αποτελείται από το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (Εικόνα 51). Τα δυο μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου σε κάθε επαναλαμβανόμενη δομική διπυρηνική μονάδα, απέχουν απόσταση ~3.19 Å και γεφυρώνονται από δυο ομάδες αλκοξειδίου, οι οποίες ανήκουν σε δυο αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L_3^{-2} . Επίσης, σε κάθε μεταλλικό κέντρο δισθενούς κοβαλτίου συναρμόζεται ένα τερματικό μόριο MeOH (Εικόνα 51). Κάθε υποκαταστάτης υιοθετεί $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο ένταξης (Εικόνα 52), δημιουργώντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με κάθε μεταλλοϊόν, μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου, το οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας (το οποίο είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση των δυο μεταλλικών κέντρων Co(II)) και ενός εκ των δυο οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Επιπλέον, το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλομάδας είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση μεταξύ γειτονικών διπυρηνικών μονάδων, βοηθώντας τον πολυμερισμό του συμπλόκου (Εικόνα 52). Όλα τα μεταλλικά

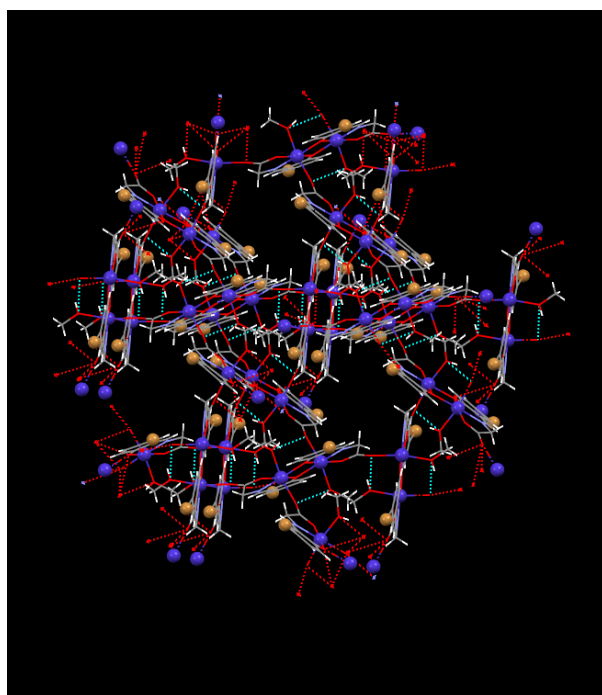
κέντρα κοβαλτίου στο πολυμερές είναι εξαενταγμένα και αποκτούν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική διευθέτηση. Πιο αναλυτικά, τα μήκη των δεσμών μεταξύ του κεντρικού μεταλλοϊόντος και των υποκαταστατών είναι διαφορετικά με εμφανέστερη διαφορά σε δυο μήκη δεσμών, τα οποία είναι μικρότερα από τα υπόλοιπα τέσσερα. Επίσης, οι αντίστοιχες γωνίες αποκλίνουν από τις 90°. Η σφαίρα συναρμογής κάθε ιόντος κοβαλτίου είναι {O₅N}. Στην κρυσταλλική διευθέτηση της ένωσης **4**, παρατηρείται πληθώρα H-δεσμών, οι οποίοι σταθεροποιούν τη 3D δομή του πολυμερούς (Εικόνα 53). Τέλος, το τρισδιάστατο πολυμερές εμφανίζει άδεια πορώδη κανάλια, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 54 και αποτελούν το ~15% του όγκου της κυψελίδας.



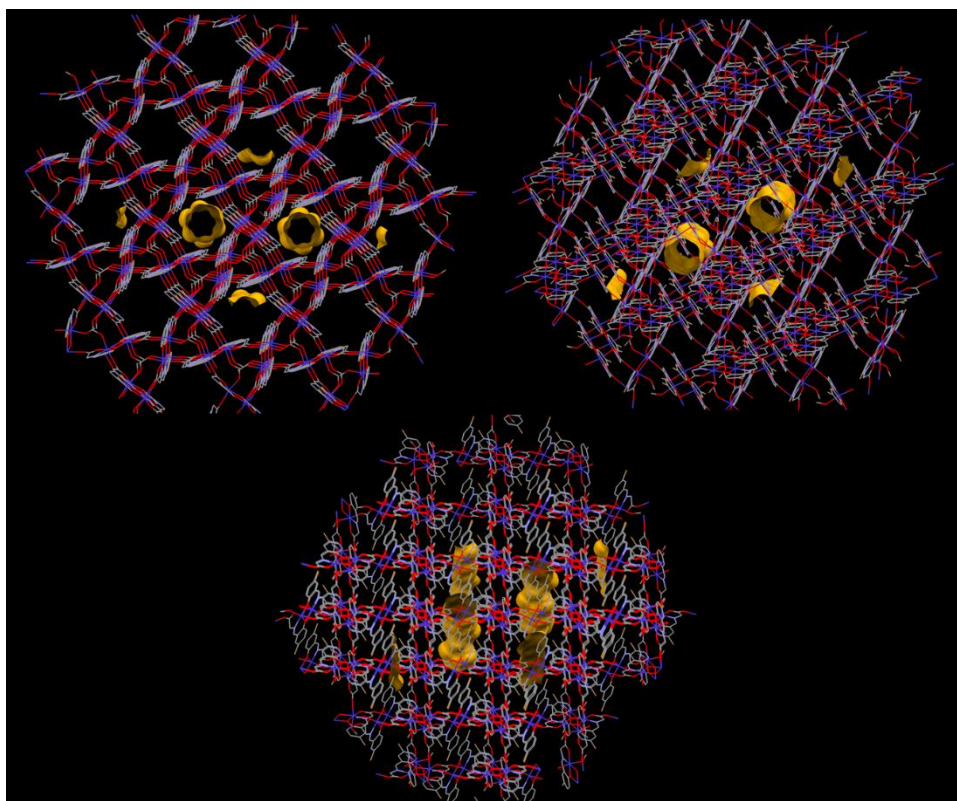
Εικόνα 51: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **4** (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου **4**, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη διτυρηνική μονάδα (B).



Εικόνα 52: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_3 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_3^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο **4**.



Εικόνα 53: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στο πολυμερές σύμπλοκο **4**.

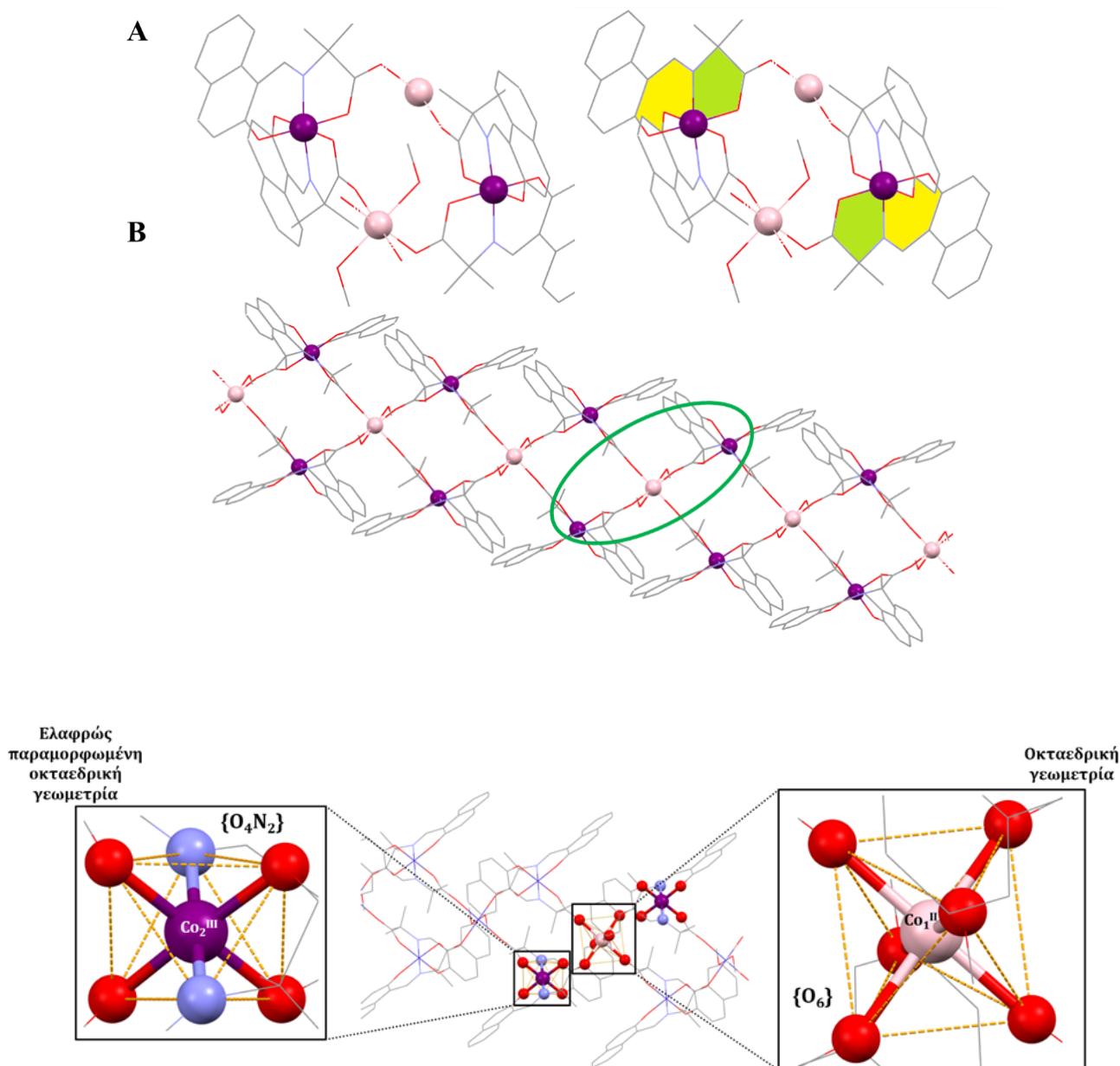


Εικόνα 54: Τρεις προοπτικές των πορωδών καναλιών/κοιλοτήτων που εμφανίζονται στην ένωση **4**.

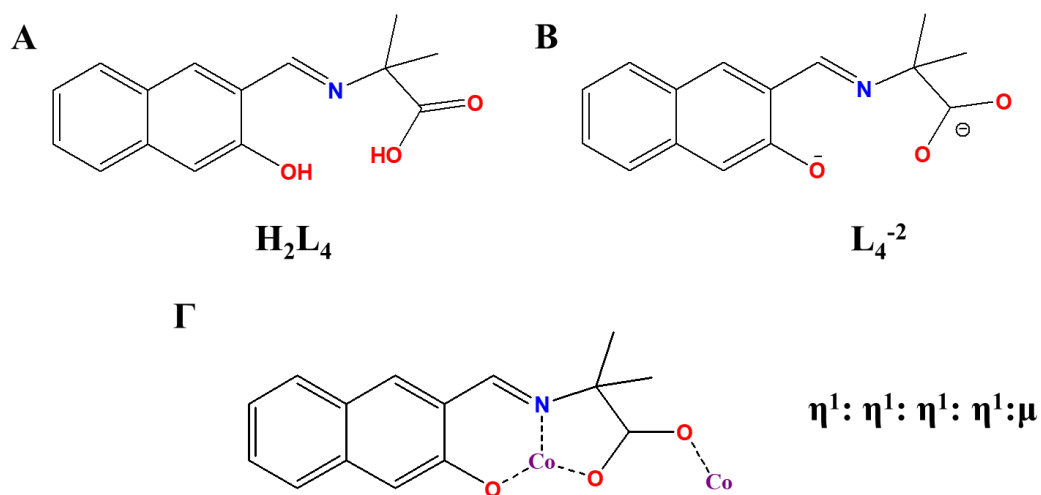
[Co^{III}₂Co^{II}(L₄)₄(MeOH)₂]_n (5)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **5** παρουσιάζεται στην Εικόνα 55, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και επιλεγμένες γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους συμπληρωματικούς Πίνακες Π1 και Π9 στο Παράρτημα. Η δομή του συμπλόκου **5** αντιστοιχεί σε ένα πολυμερές μιας διάστασης (1D-chain), το οποίο κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα συμμετρίας χώρου P-1. Η τριπυρηνική μονάδα [Co^{III}₂Co^{II}(L₄)₄(MeOH)₂] αποτελεί τη βασική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της αλυσίδας (Εικόνα 55). Η οξειδωτική βαθμίδα του κάθε μεταλλικού κέντρου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BVS και βρέθηκε ότι τα δυο τερματικά μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +3.51), ενώ το κεντρικό μεταλλοϊόν βρίσκεται στην +2 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +2.04). Συνολικά, στο σύμπλοκο συναρμόζονται τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, L₄⁻², με τον καθένα από αυτούς να υιοθετεί η¹:η¹:η¹:η¹:μ τρόπο ένταξης (Εικόνα 56) σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με τα τερματικά Co^{III} μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου, το οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας και ενός εκ των δυο ατόμων

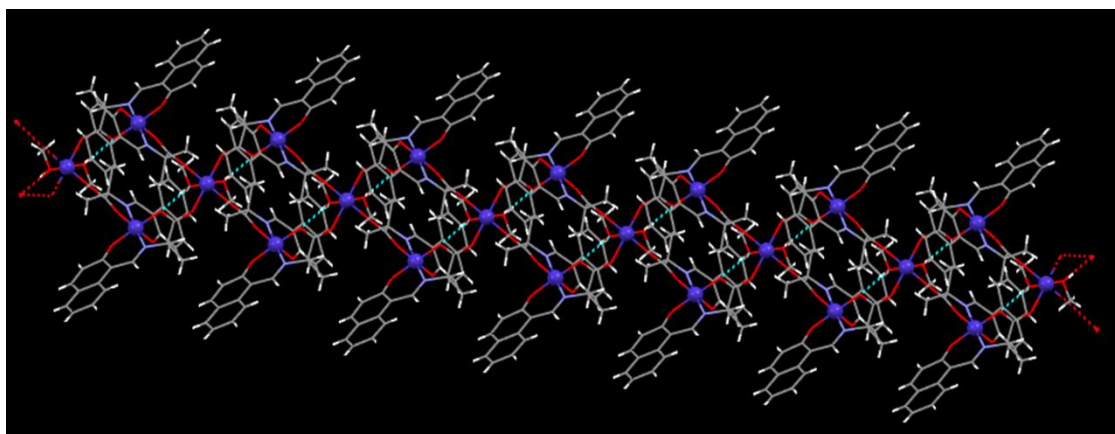
οξυγόνου της καρβοξυλομάδας. Επιπλέον, το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλομάδας συναρμόζεται στο κεντρικό δισθενές μεταλλοϊόν και είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση μεταξύ γειτονικών τριπυρηνικών μονάδων, βοηθώντας στην ανάπτυξη της αλυσίδας (Εικόνα 56). Επιπρόσθετα, στο κεντρικό δισθενές μεταλλοϊόν συναρμόζονται και δυο τερματικά μόρια MeOH. Όλα τα μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου είναι εξαιταγμένα. Τα κεντρικά μεταλλοϊόντα εμφανίζουν γεωμετρία κανονικού οκταέδρου. Αντίθετα, τα τερματικά μεταλλικά κέντρα έχουν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική διευθέτηση και συγκεκριμένα δυο από τα έξι μήκη δεσμών είναι ελαφρώς μεγαλύτερα και οι γωνίες αποκλίνουν ελαφρώς από τις 90°. Η σφαίρα ένταξης για τα τερματικά άτομα κοβαλτίου είναι {O₄N₂} και για το κεντρικό μεταλλοϊόν είναι {O₆}. Στην κρυσταλλική διευθέτηση της ένωσης **5**, παρατηρείται πληθώρα H-δεσμών, οι οποίοι σταθεροποιούν τη 1D δομή του πολυμερούς, ενώ δεν παρατηρούνται H-δεσμοί μεταξύ γειτονικών αλυσίδων (Εικόνα 57). Τέλος, γειτονικές αλυσίδες εντός της κρυσταλλικής δομής διευθετούνται η μια πάνω από την άλλη, με τρόπο “head-to-head on set” (Εικόνα 58).



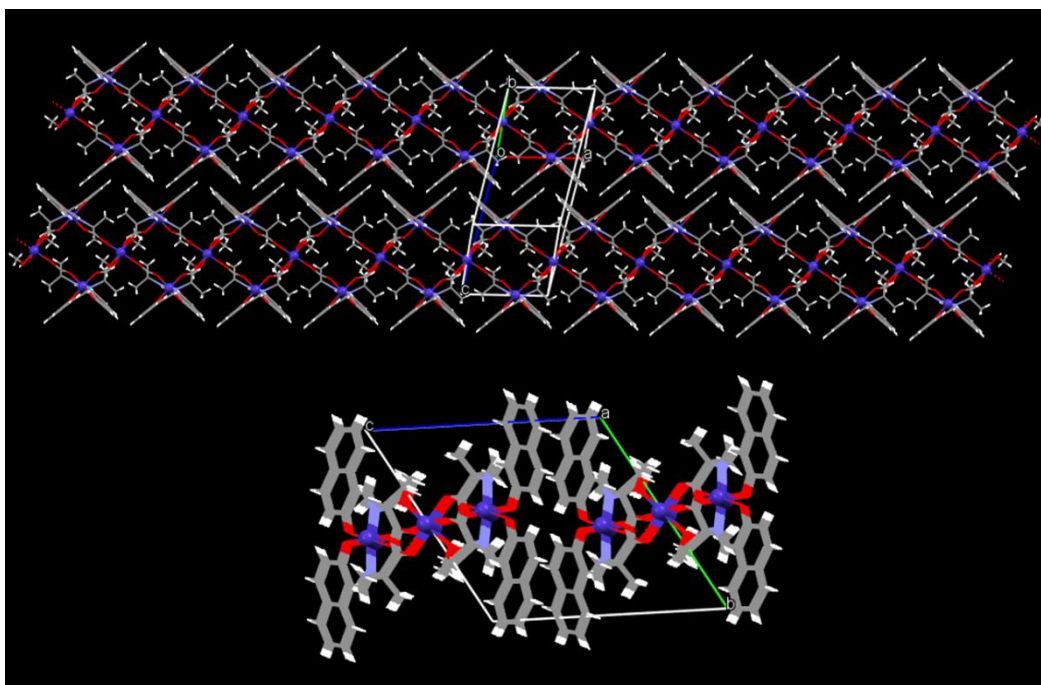
Εικόνα 55: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **5** (A), η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(II) = ροζ σφαίρες, Co(III) = μωβ σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι. Η μοριακή δομή του πολυμερούς συμπλόκου **5**, τονίζοντας την επαναλαμβανόμενη τριπυρηνική μονάδα (B).



Εικόνα 56: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_4 (A), η δομή του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_4^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο πολυμερές σύμπλοκο **5**.



Εικόνα 57: Ο σχηματισμός ενδομοριακών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμών στην αλυσίδα του πολυμερούς συμπλόκου **5**. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο, N = γαλάζιο, C = γκρι, H = λευκό.

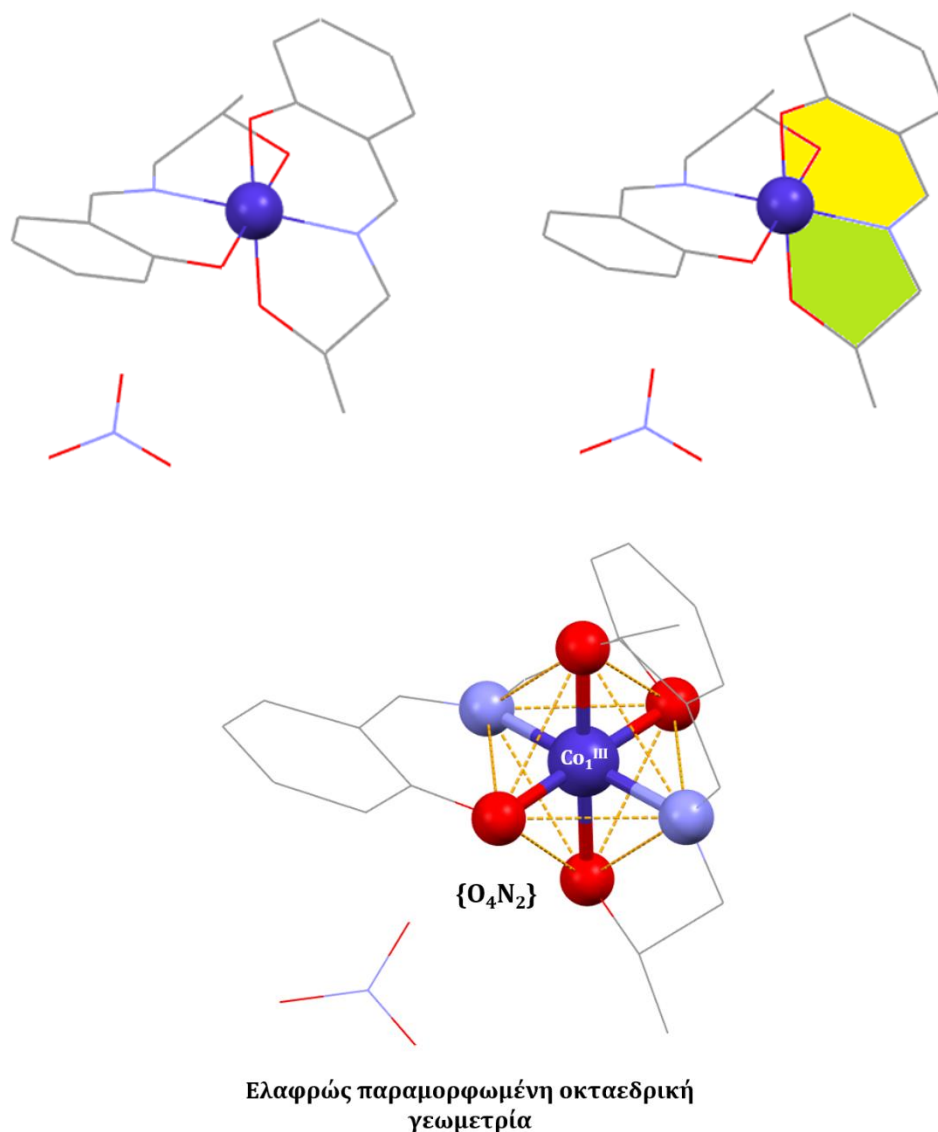


Εικόνα 58: Ο τρόπος διεύθεσης “head-to-head on set” γειτονικών αλυσίδων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο πολυμερές σύμπλοκο **5** (παρουσίαση της κρυσταλλικής δομής υπό δυο διαφορετικές οπτικές γωνίες).

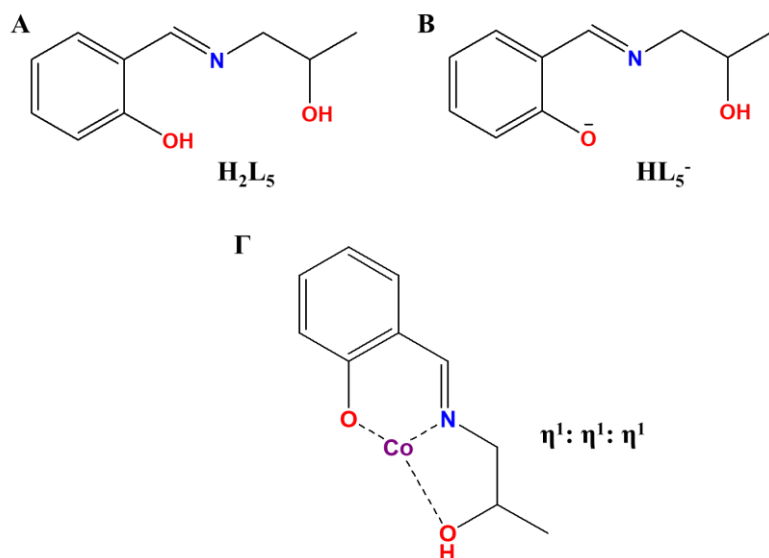
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$ (**6**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **6** παρουσιάζεται στην Εικόνα 59, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π2 και Π10 του Παραρτήματος. Το σύμπλοκο αυτό αποτελεί ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του κοβαλτίου, το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου $P2_1/c$. Η οξειδωτική βαθμίδα του κοβαλτίου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BVS και βρέθηκε, ότι το μεταλλοϊόν βρίσκεται στην +3 οξειδωτική κατάσταση ($BVS = +3.44$). Συνολικά στο σύμπλοκο συναρμόζονται δυο μερικώς αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, HL_5^- και ο καθένας από αυτούς συναρμόζεται δημιουργώντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο (Εικόνα 59). Ο τρόπος ένταξης των υποκαταστατών στο μεταλλικό κέντρο κοβαλτίου είναι χηλικός $\eta^1:\eta^1:\eta^1$, μέσω του ατόμου αζώτου της σχηματιζόμενης βάσης Schiff, του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας του αρωματικού δακτυλίου, και του ατόμου οξυγόνου της υδροξυλομάδας της αλκυλικής ομάδας η οποία είναι ενωμένη με το άτομο του αζώτου (Εικόνα 60). Το συνολικό φορτίο του παραπάνω συμπλόκου ιόντος είναι +1 και αντισταθμίζεται από την παρουσία ενός νιτρικού ανιόντος. Το μεταλλικό κέντρο κοβαλτίου είναι εξαενταγμένο με $\{\text{O}_4\text{N}_2\}$

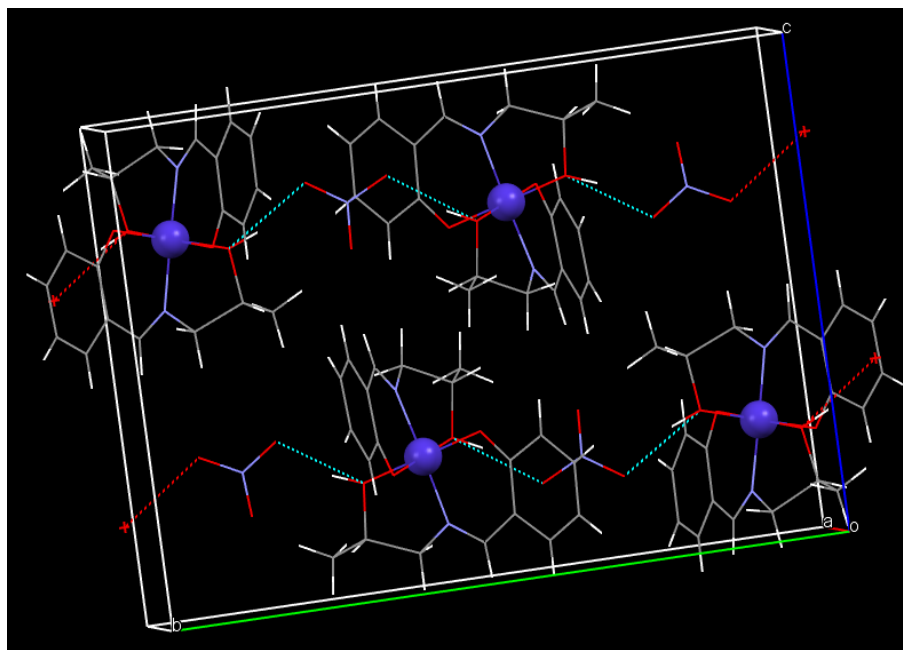
σφαίρα ένταξης και διαθέτει ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Πιο συγκεκριμένα, τα μήκη των δεσμών ανάμεσα στο κοβάλτιο με τα άτομα δότες των υποκαταστατών είναι διαφορετικά με εμφανέστερη διαφορά σε δυο μήκη δεσμών, τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα τέσσερα. Επίσης, οι αντίστοιχες γωνίες ελαφρώς αποκλίνουν από τις 90°. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **6** παρουσιάζουν ενδομοριακούς και διαμοριακούς Η-δεσμούς (Εικόνα 61).



Εικόνα 59: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **6**, η γεωμετρία του μεταλλικού κέντρου και η σφαίρα ένταξής του. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co(III) = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



Εικόνα 60: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_5^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **6**.



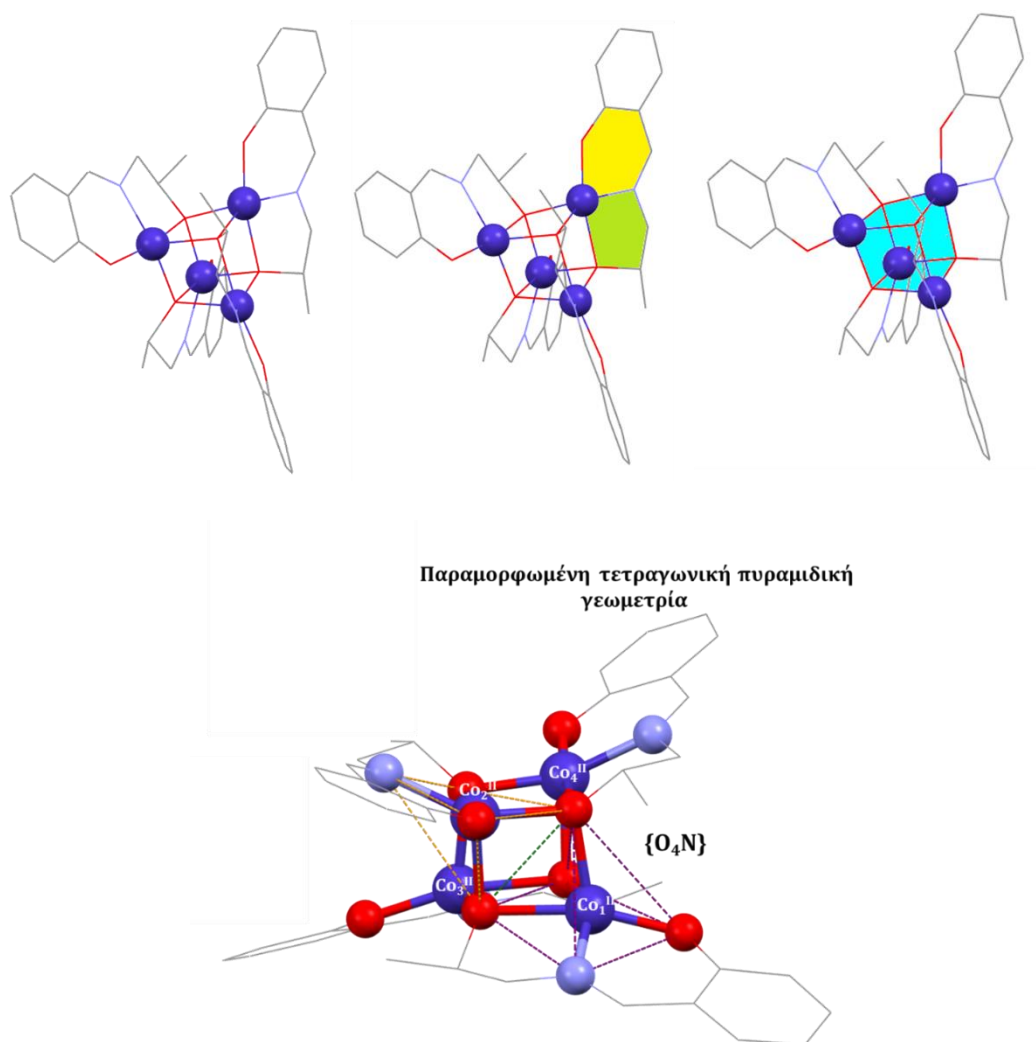
Εικόνα 61: Ο σχηματισμός Η-δεσμών (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **6**.

[Co^{II}₄(L₅)₄] (7)

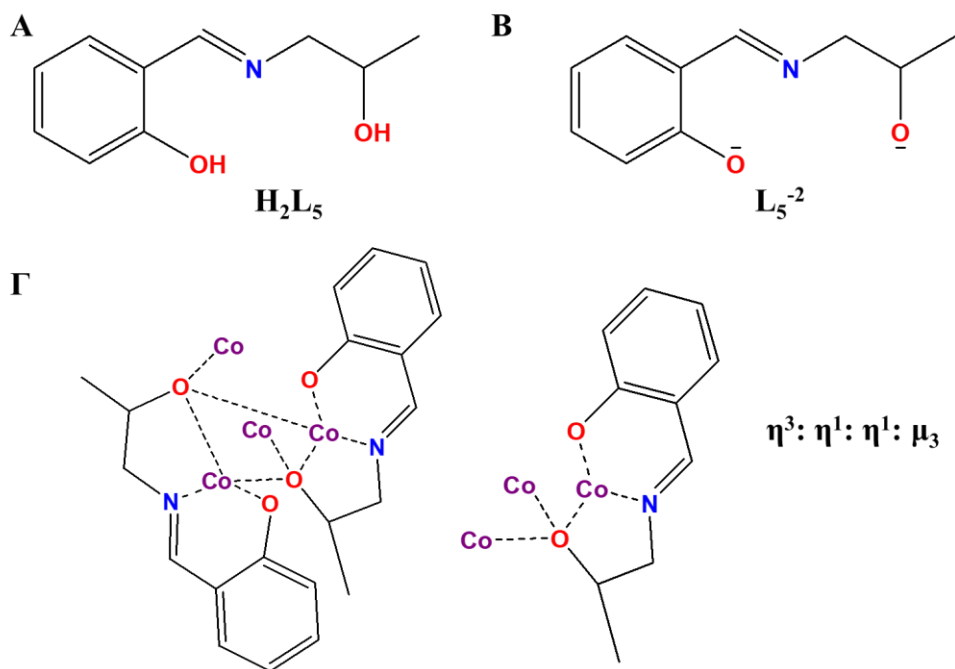
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7** παρουσιάζεται στην Εικόνα 62, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π2 και Π11 στο Παράρτημα. Το σύμπλοκο **7** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου C2/c, και αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα κυβανίου {M₄} του κοβαλτίου. Κάθε μεταλλικό ιόν κοβαλτίου στο κυβάνιο έχει αριθμό συναρμογής 5 με σφαίρα ένταξης {O₄N}. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κάθε κέντρο κοβαλτίου παρουσιάζει διαμόρφωση μεταξύ τετραγωνικής πυραμιδικής και τριγωνικής διπυραμιδικής γεωμετρίας. Τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώνονται από τους υπολογισμούς της παραμέτρου τ [223] (Πίνακας 1). Όπως φαίνεται από τους υπολογισμούς, οι οποίοι παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 τα κέντρα κοβαλτίου βρίσκονται στη δισθενή οξειδωτική κατάσταση, και παρουσιάζουν αρκετά παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Συνολικά, στο σύμπλοκο συναρμόζονται τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, L₅⁻² και ο καθένας από αυτούς εντάσσεται σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο (Εικόνα 62). Κάθε υποκαταστάτης συναρμόζεται συνολικά με τρία μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου υιοθετώντας τρόπο ένταξης η³:η¹:η¹:μ₃. Σε κάθε υποκαταστάτη η σύνδεση πραγματοποιείται για το πρώτο μεταλλικό κέντρο κοβαλτίου μέσω της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας, η οποία είναι συνδεδεμένη με τον αρωματικό δακτύλιο, του αμινικού ατόμου αζώτου και του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας που ανήκει στην αλκυλική ομάδα που είναι συνδεδεμένη με το άζωτο. Ο ίδιος υποκαταστάτης μέσω του οξυγόνου της αλκυλικής ομάδας συνδέεται με άλλα δυο μεταλλικά κέντρα κοβαλτίου (Εικόνα 63). Οι αποστάσεις μεταξύ κέντρων κοβαλτίου στον μεταλλικό πυρήνα {Co₄(O_R)₄} κυμαίνονται στο εύρος 3.09-3.21Å. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **7** διευθετούνται χωρίς να σχηματίζονται ενδομοριακοί ή διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 64).

Πίνακας 1: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο **7**.

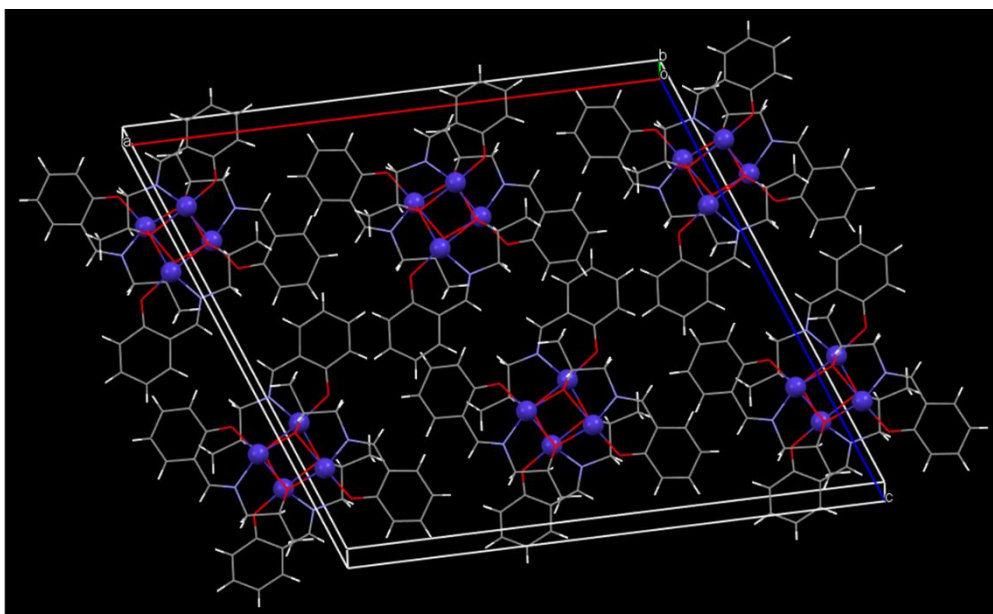
Κεντρικό Μεταλλικό Ιόν	Αριθμός Οξειδωσης (BVS)	Παράμετρος τ (πειραματική τιμή)	Παράμετρος τ για τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία	Παράμετρος τ για τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία
$\text{Co}_1=\text{Co}_3$	+2.00	0.29	0.00	1.00
$\text{Co}_2=\text{Co}_4$	+2.02	0.34	0.00	1.00



Εικόνα 62: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



Εικόνα 63: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_5^{2-} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο 7.



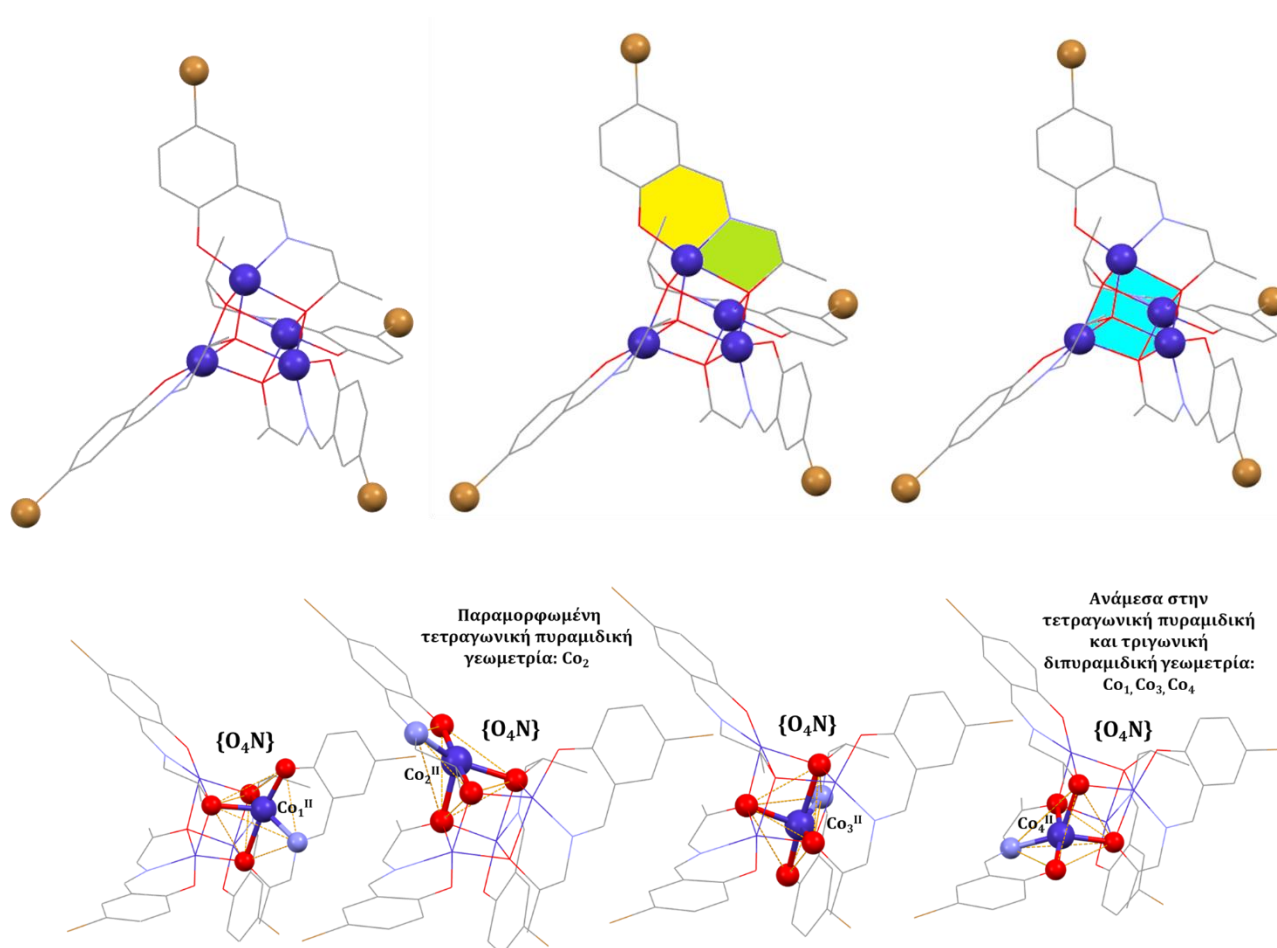
Εικόνα 64: Ο τρόπος διεύθησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο 7.

[Co^{II}₄(L₆)₄] (8)

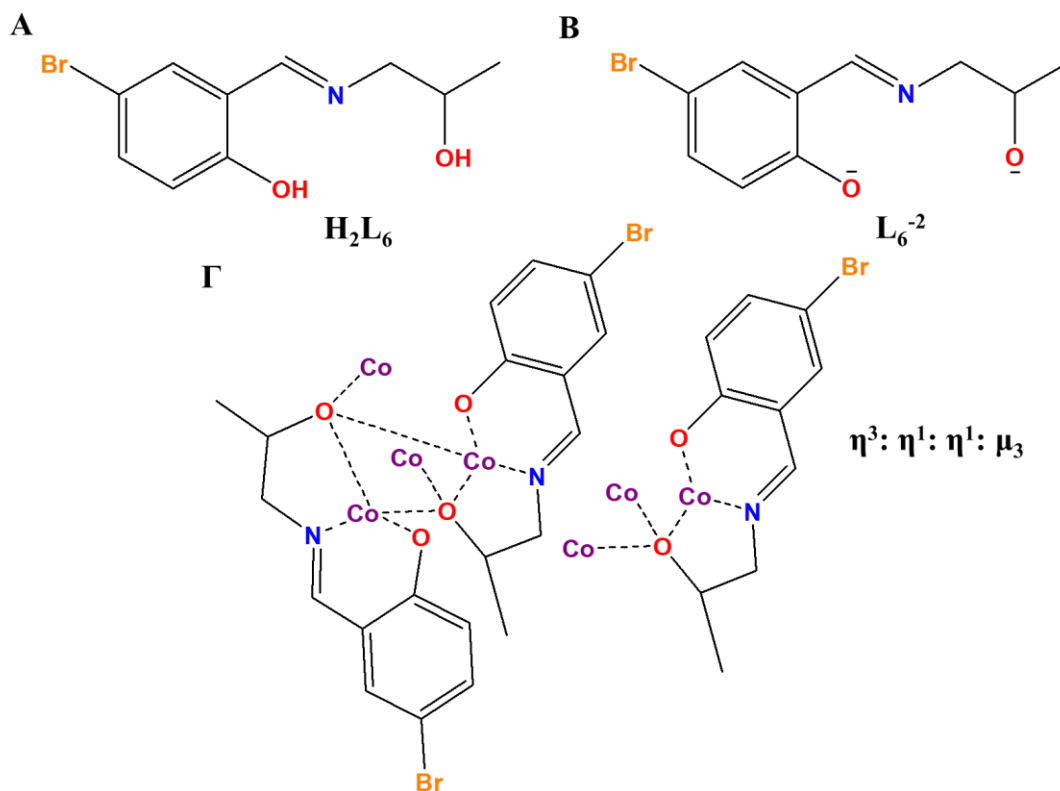
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8** παρουσιάζεται στην Εικόνα 65, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π2 και Π12 του Παραρτήματος. Το σύμπλοκο **8** κρυσταλλώνει στη ορθορομβική ομάδα συμμετρίας χώρου $Rcch$, και παρουσιάζει δομή κυβανίου, όπως και το προηγούμενο σύμπλοκο **7**, με τις δομές τους να παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες. Παρουσιάζουν όμως και ορισμένες αξιοσημείωτες διαφορές τις οποίες αναφέρουμε παρακάτω. Πάλι, κάθε μεταλλικό ιόν κοβαλτίου στο κυβάνιο έχει αριθμό συναρμογής 5 με σφαίρα ένταξης $\{O_4N\}$, όπως και το σύμπλοκο **7**. Όμως τώρα, η γεωμετρία ένταξης των μεταλλικών κέντρων είναι ισχυρά παραμορφωμένη, σε σχέση με το σύμπλοκο **7**, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα υπολογισμού της παραμέτρου τ (Πίνακας 2). Όλα τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στη δισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αλλά πλέον η γεωμετρία ένταξης είναι ισχυρά παραμορφωμένη και βρίσκεται ακριβώς ανάμεσα στην τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία για τα κέντρα Co_1 , Co_3 και Co_4 , ενώ το Co_2 υιοθετεί παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Θεωρούμε ασφαλές να υποθέσουμε ότι οι παραπάνω δομικές παραμορφώσεις στις γεωμετρίες ένταξης των μεταλλικών κέντρων οφείλονται στην παρουσία των τεσσάρων ογκωδών ατόμων Bt στους αρωματικούς δακτυλίους των τεσσάρων L_6^{2-} υποκαταστατών, αναγκάζοντας το μεταλλικό κέντρο να λάβει αρκετά παραμορφωμένη γεωμετρία ένταξης λόγω στερικών παραγόντων. Συνολικά στο σύμπλοκο συναρμολογούνται τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, L_6^{2-} και ο καθένας από αυτούς εντάσσεται σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο (Εικόνα 65), όπως και στο σύμπλοκο **7**, με κάθε υποκαταστάτη να υιοθετεί $\eta^3:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο ένταξης (Εικόνα 66). Οι αποστάσεις μεταξύ κέντρων κοβαλτίου στον μεταλλικό πυρήνα $\{Co_4(O_R)_4\}$ κυμαίνονται στο εύρος 3.04-3.26 Å. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **8** διευθετούνται χωρίς να σχηματίζονται ενδομοριακοί ή διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 67).

Πίνακας 2: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο **8**.

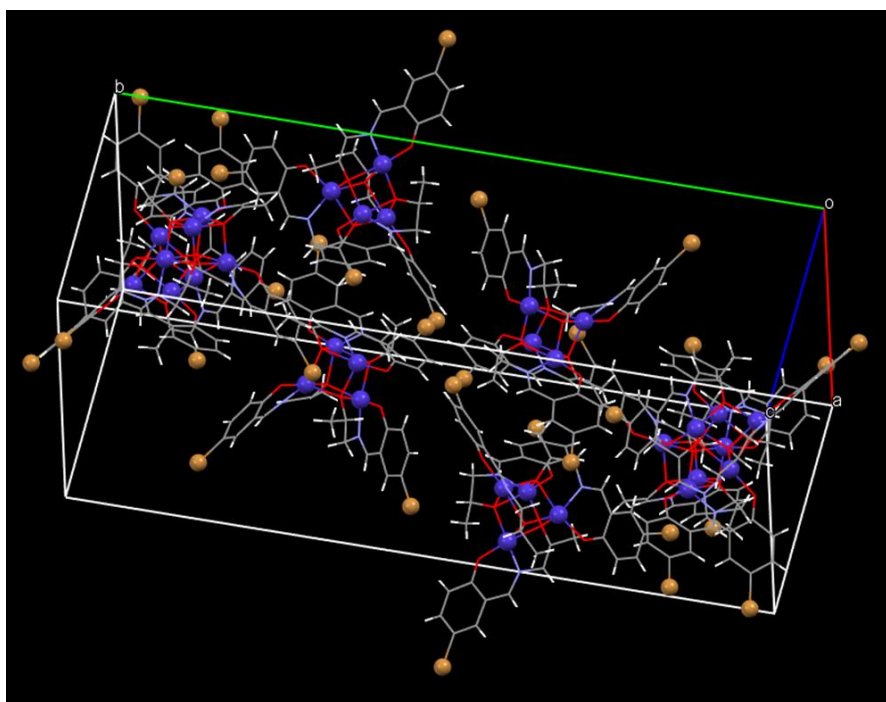
Κεντρικό Μεταλλικό Ιόν	Αριθμός Οξειδωσης (BVS)	Παράμετρος τ (πειραματική τιμή)	Παράμετρος τ για τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία	Παράμετρος τ για τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία
Co₁	+2.11	0.60	0.00	1.00
Co₂	+2.02	0.35	0.00	1.00
Co₃	+2.00	0.44	0.00	1.00
Co₄	+2.01	0.55	0.00	1.00



Εικόνα 65: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες.



Εικόνα 66: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_6 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_6^{-2} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο 8.



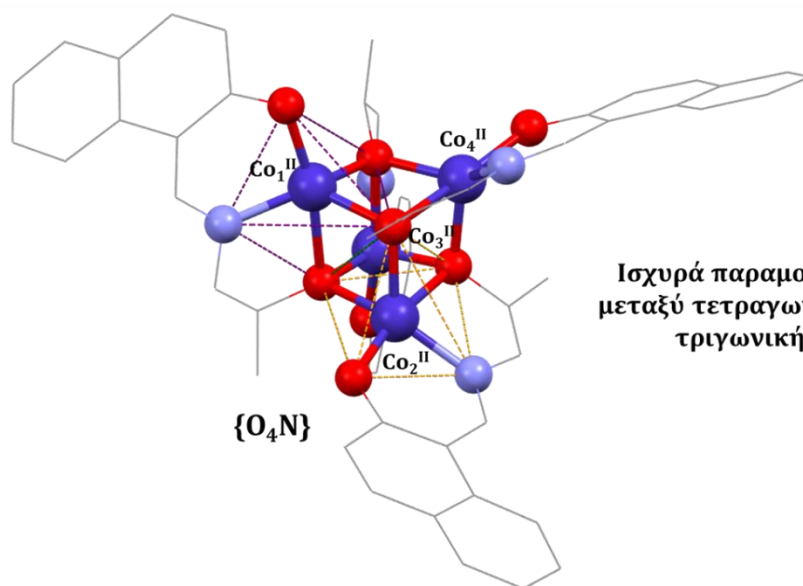
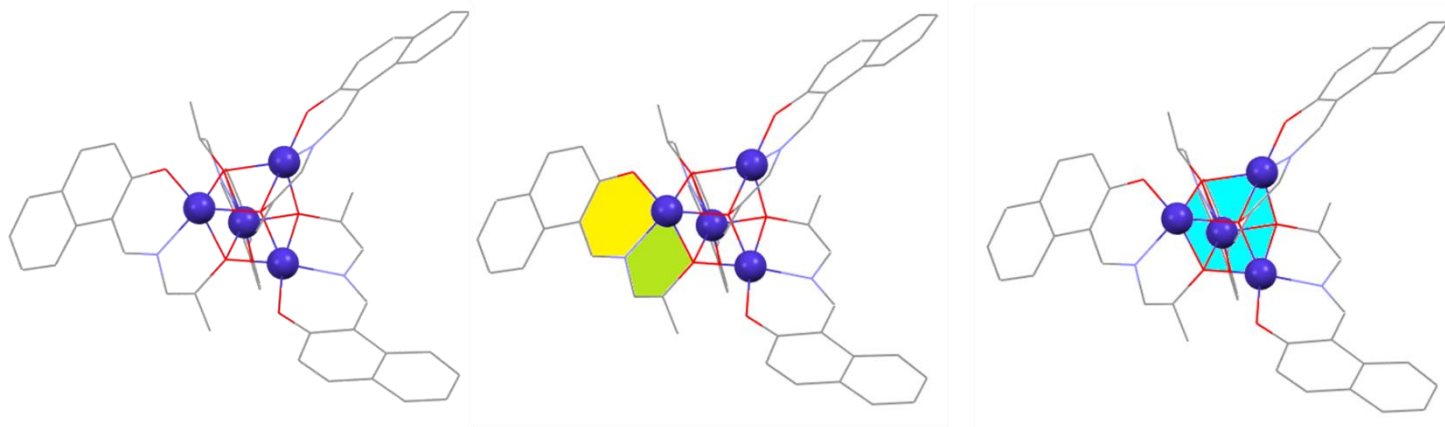
Εικόνα 67: Ο τρόπος διευθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο 8.

[Co^{II}₄(L₇)₄] (9)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9** παρουσιάζεται στην Εικόνα 68, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους συμπληρωματικούς Πίνακες Π2 και Π13 στο Παράρτημα. Το σύμπλοκο **9** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου C2/c και η δομή του είναι ανάλογη με αυτήν των συμπλόκων **7** και **8**, οπότε δεν θα επεκταθούμε στην περιγραφή της δομής του. Και πάλι, κάθε μεταλλικό κέντρο βρίσκεται στην +2 οξειδωτική κατάσταση, έχει αριθμό συναρμογής 5 και η σφαίρα ένταξης είναι {O₄N} (με κάθε υποκαταστάτη να υιοθετεί η³:η¹:η¹:μ₃ τρόπο ένταξης (Εικόνα 69)), ενώ η γεωμετρία ένταξης γύρω από κάθε μεταλλικό κέντρο είναι ισχυρά παραμορφωμένη μεταξύ τετραγωνικής πυραμιδικής και τριγωνικής διπυραμιδικής, σύμφωνα με τους υπολογισμούς της παραμέτρου τ (Πίνακας 3). Οι αποστάσεις μεταξύ κέντρων κοβαλτίου στον μεταλλικό πυρήνα {Co₄(O_R)₄} κυμαίνονται στο εύρος 3.09-3.25 Å. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **9** διευθετούνται χωρίς να σχηματίζονται ενδομοριακοί ή διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 70).

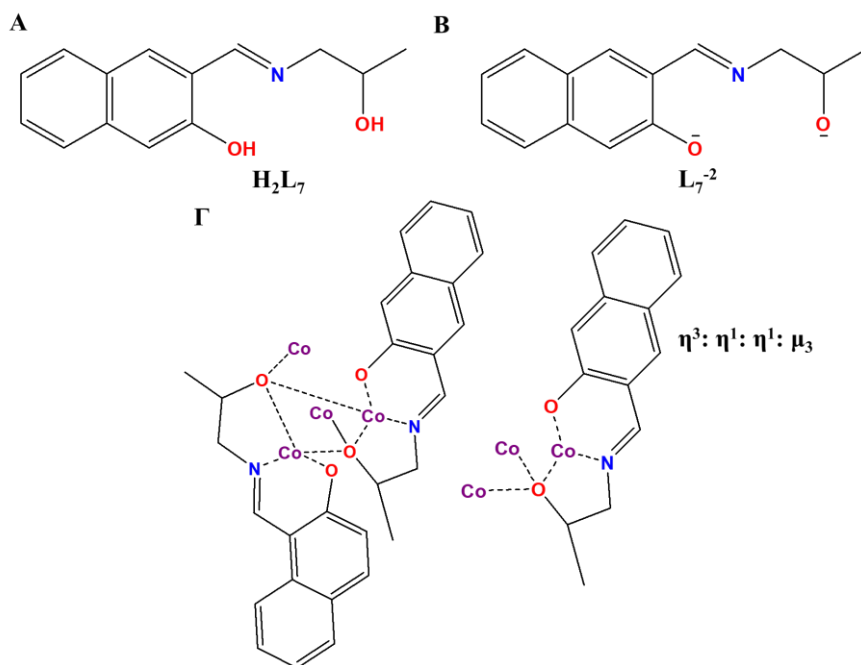
Πίνακας 3: Οι τιμές της παραμέτρου τ για το σύμπλοκο **9**.

Κεντρικό Μεταλλικό Ιόν	Αριθμός Οξειδωσης (BVS)	Παράμετρος τ (πειραματική τιμή)	Παράμετρος τ για τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία	Παράμετρος τ για τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία
Co ₁ =Co ₃	+2.05	0.48	0.00	1.00
Co ₂ =Co ₄	+2.06	0.48	0.00	1.00

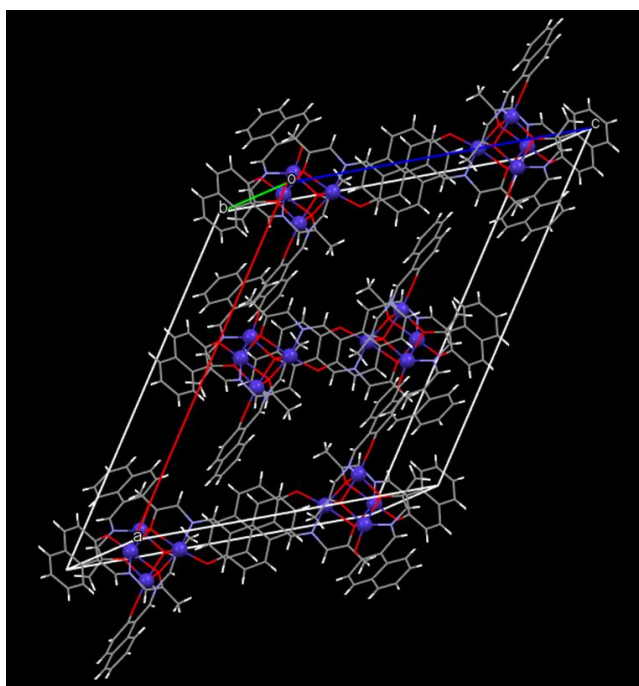


Ισχυρά παραμορφωμένη γεωμετρία
μεταξύ τετραγωνικής πυραμιδικής και
τριγωνικής διπυραμιδικής

Εικόνα 68: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Co = μπλε σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



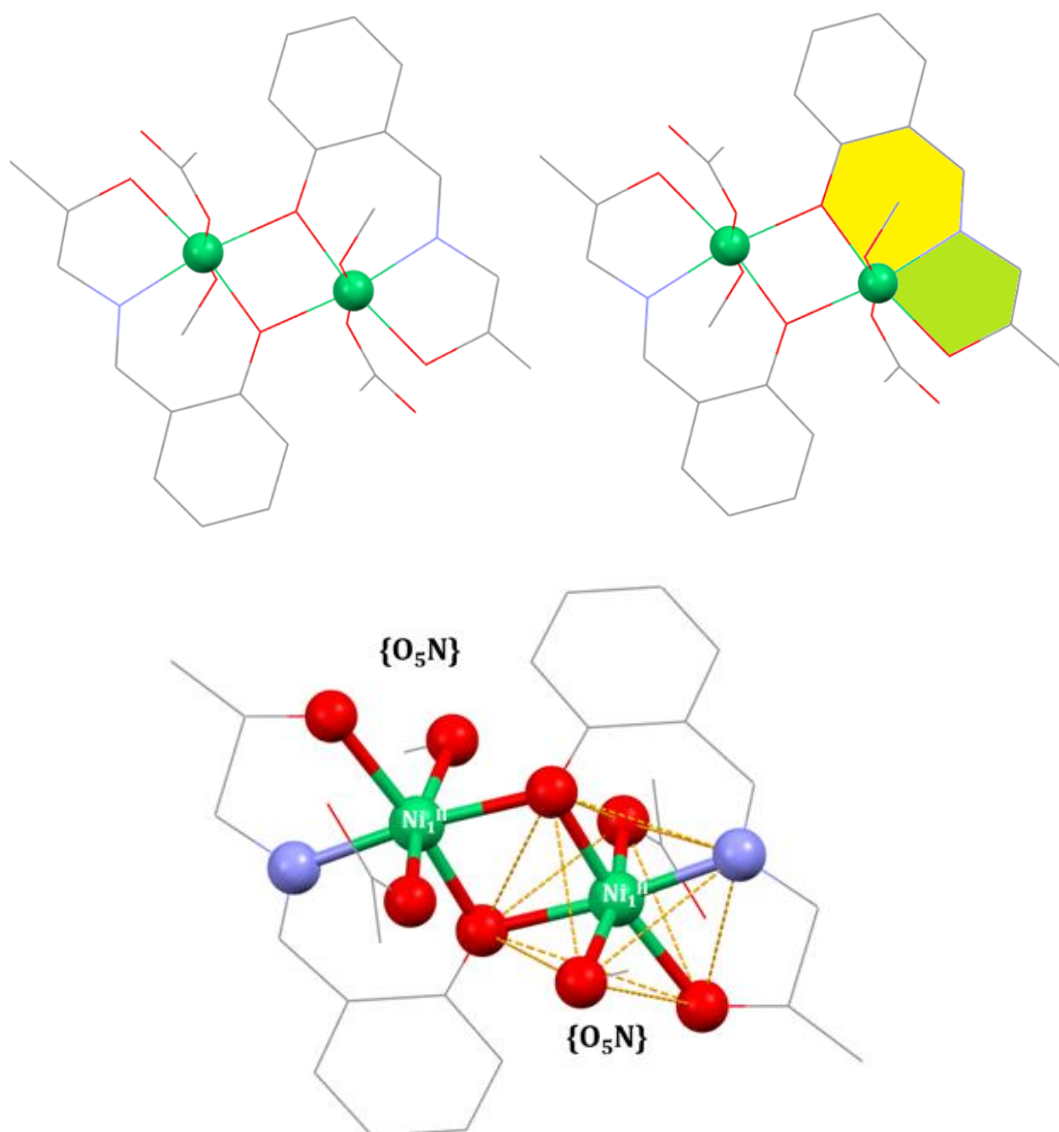
Εικόνα 69: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_7 (A), η δομή του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_7^{2-} (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **9**.



Εικόνα 70: Ο τρόπος διευσθέτησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος στο σύμπλοκο **9**.

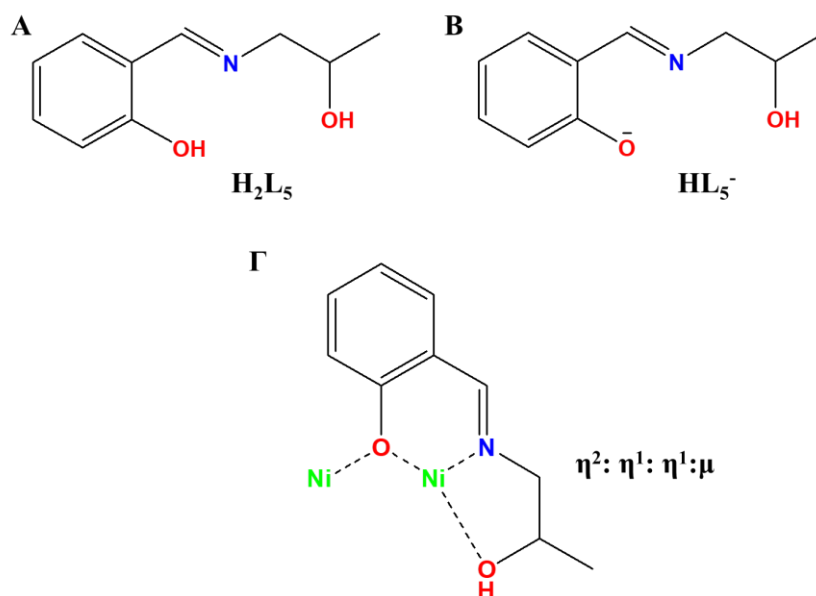
[Ni^{II}₂(OAc)₂(HL₅)₂(MeOH)₂] (10)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10** φαίνεται στην Εικόνα 71, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους συμπληρωματικούς Πίνακες Π3 και Π14 στο Παράρτημα. Το διπυρηνικό σύμπλοκο του νικελίου κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/c. Η οξειδωτική βαθμίδα του κάθε μεταλλικού κέντρου νικελίου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BVS και βρέθηκε ότι και τα δυο μεταλλικά κέντρα νικελίου βρίσκονται στην +2 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +2.05). Συνολικά στο σύμπλοκο συναρμόζονται δυο μερικώς αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες, HL₅⁻ και ο καθένας από αυτούς εντάσσεται σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με κάθε Ni(II) (Εικόνα 71). Ο τρόπος ένταξης κάθε υποκαταστάτη με το δισθενές μεταλλικό κέντρο νικελίου είναι η²:η¹:η¹:μ. Οι δυο υποκαταστάτες εντάσσονται στα μεταλλικά κέντρα νικελίου, μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου, του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας, το οποίο είναι συνδεδεμένο στον αρωματικό δακτύλιο και του οξυγόνου της υδροξυλομάδας της αλκυλικής ομάδας, η οποία είναι ενωμένη με το άτομο του αζώτου (Εικόνα 72). Επιπρόσθετα, ο κάθε υποκαταστάτης συναρμόζεται και με το δεύτερο μεταλλικό κέντρο νικελίου μέσω του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας. Η απόσταση των δυο μεταλλικών κέντρων νικελίου είναι ~ 3.10 Å. Κάθε μεταλλικό κέντρο νικελίου συναρμόζεται με έναν τερματικώς ενταγμένο ασετάτο υποκαταστάτη και ένα τερματικό μόριο MeOH. Τα ιόντα νικελίου είναι εξαενταγμένα, με {O₅N} σφαίρα ένταξης και διαθέτουν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Πιο συγκεκριμένα, τα μήκη των δεσμών ανάμεσα στο νικέλιο και τους υποκαταστάτες είναι διαφορετικά με εμφανέστερη διαφορά σε δυο μήκη δεσμών, τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα τέσσερα. Επίσης, οι αντίστοιχες γωνίες ελαφρώς αποκλίνουν από τις 90°. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **10** διευθετούνται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να σχηματίζονται μόνο ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 73).

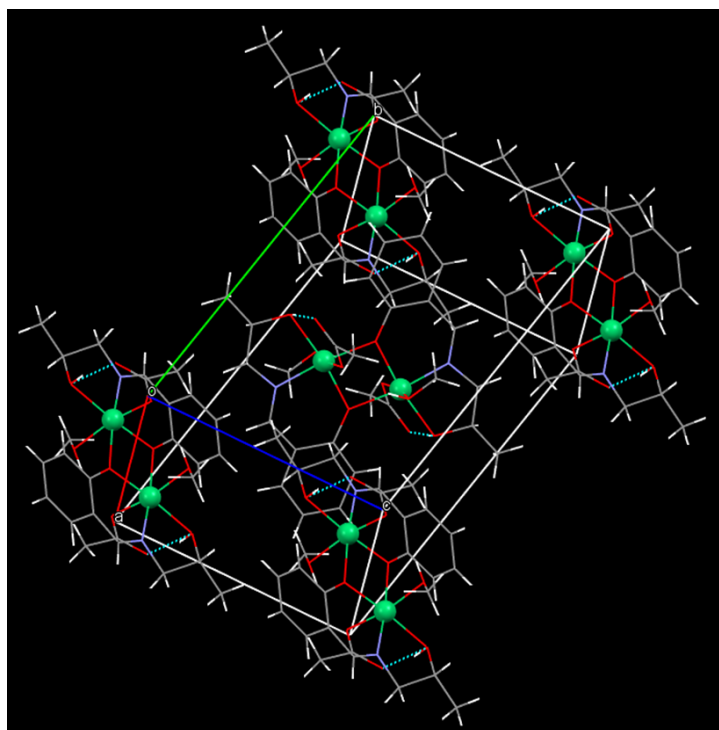


Ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία

Εικόνα 71: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



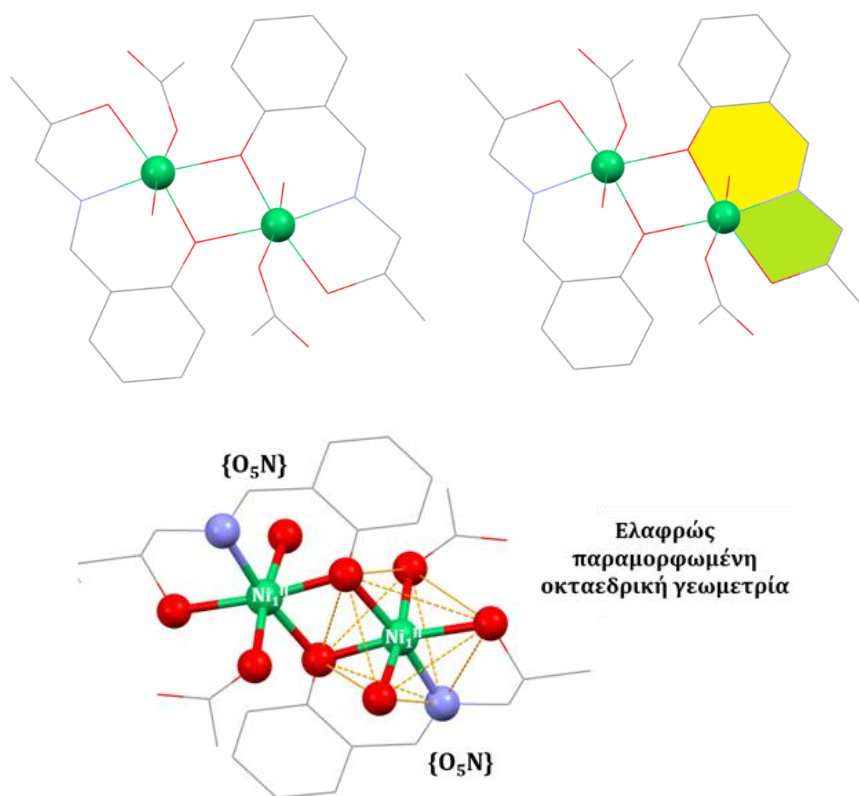
Εικόνα 72: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_5 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_5^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **10**.



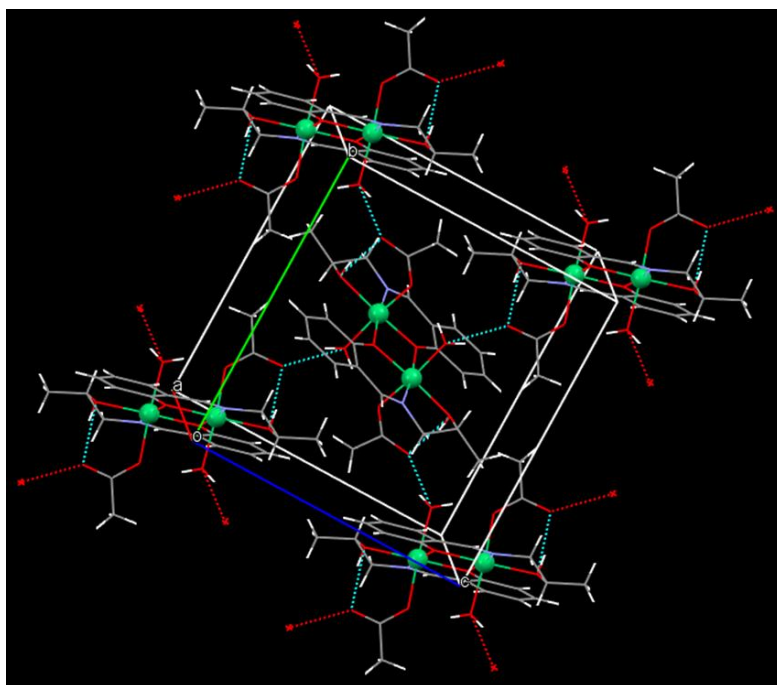
Εικόνα 73: Ο τρόπος διεύθετησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί Η-δεσμοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) στο σύμπλοκο **10**.

[Ni^{II}₂(OAc)₂(HL₅)₂(H₂O)₂] (11)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11** παρουσιάζεται στην Εικόνα 74, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π3 και Π15 του Παραρτήματος. Το διπυρηνικό σύμπλοκο του νικελίου κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/c. Τα δυο μεταλλικά κέντρα νικελίου βρίσκονται στην +2 οξειδωτική κατάσταση (BVS = +2.08). Όπως είναι εμφανές, το σύμπλοκο **11** μοιάζει αρκετά με το σύμπλοκο **10**, με την μόνη διαφορά ότι διαθέτει δυο τερματικά μόρια H₂O αντί για δυο τερματικά μόρια MeOH (Εικόνα 74). Η απόσταση των δυο μεταλλικών κέντρων νικελίου είναι ~ 3.10 Å. Στην κρυσταλλική δομή, τα μόρια του συμπλόκου **11** διευθετούνται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να σχηματίζονται ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 75).



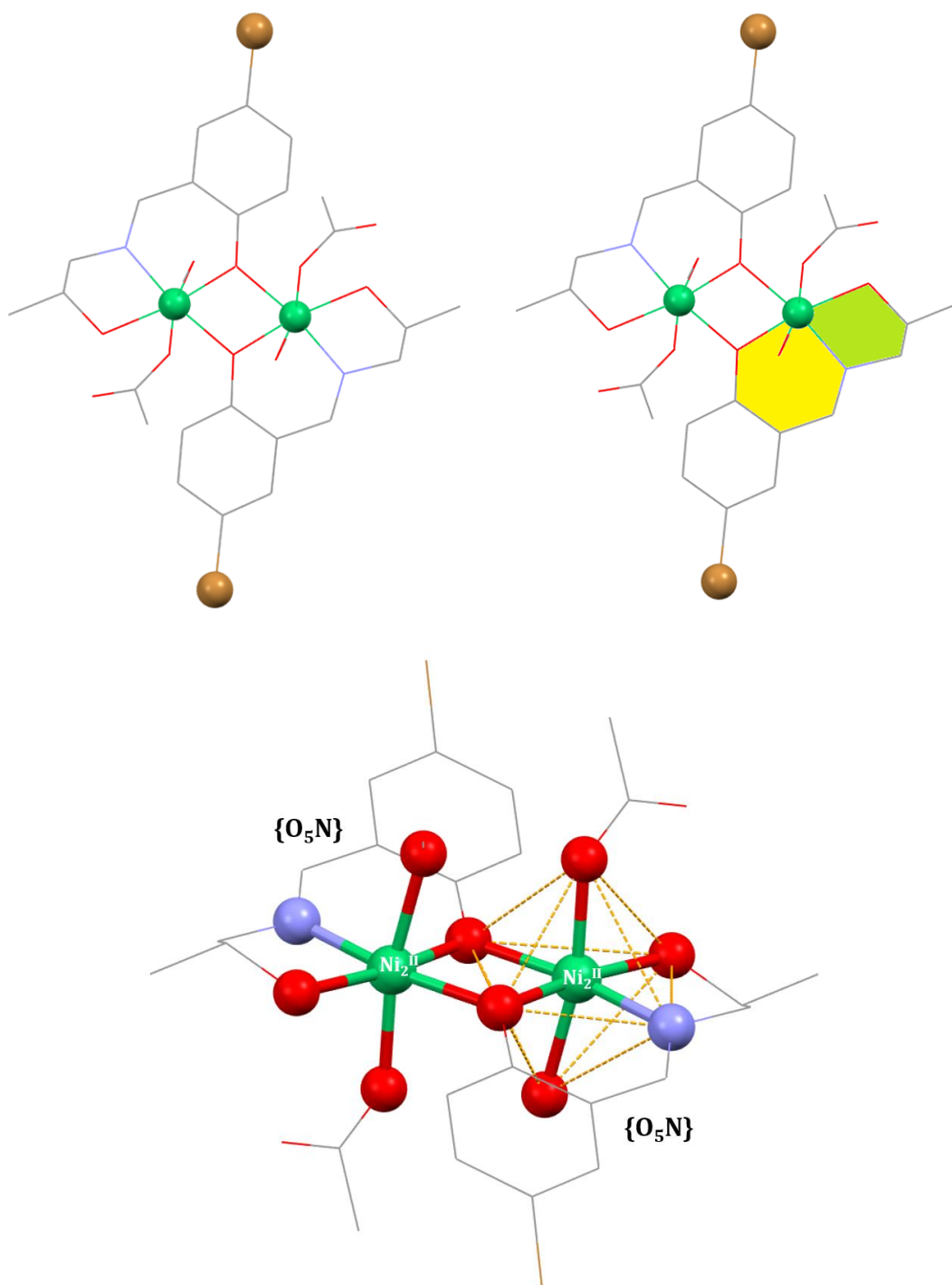
Εικόνα 74: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι.



Εικόνα 75: Ο τρόπος διεύθετησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και διαμοριακοί (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **11**.

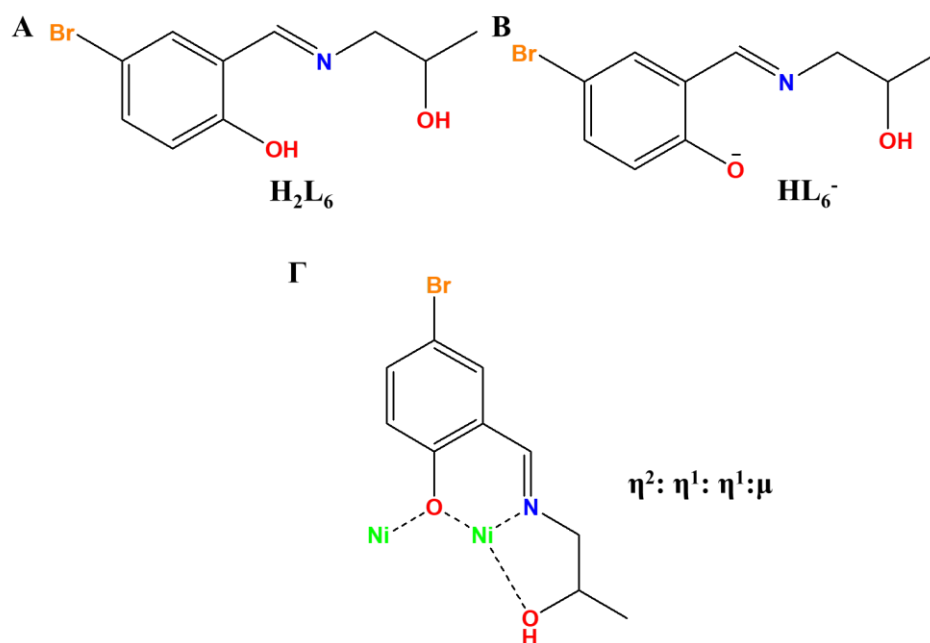
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (**12**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **12** παρουσιάζεται στην Εικόνα 76, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π3 και Π16 στο Παράρτημα. Το διπυρηνικό αυτό σύμπλοκο του νικελίου έχει παρόμοια δομή με τα σύμπλοκα **10** και **11**, +2 οξειδωτική κατάσταση ($\text{BVS} = +2.06$) και η απόσταση των δυο μεταλλικών κέντρων νικελίου είναι $\sim 3.08 \text{ \AA}$. Τέλος, όπως και στο σύμπλοκο **10**, στα μεταλλικά κέντρα συναρμόζονται ένας τερματικός ασετάτο υποκαταστάτης και ένα τερματικό μόριο MeOH . Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο **12** είναι $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu$ και παρουσιάζεται στην Εικόνα 77. Στην κρυσταλλική δομή, εμφανίζονται μόνο ενδομοριακοί Η-δεσμοί (Εικόνα 78).

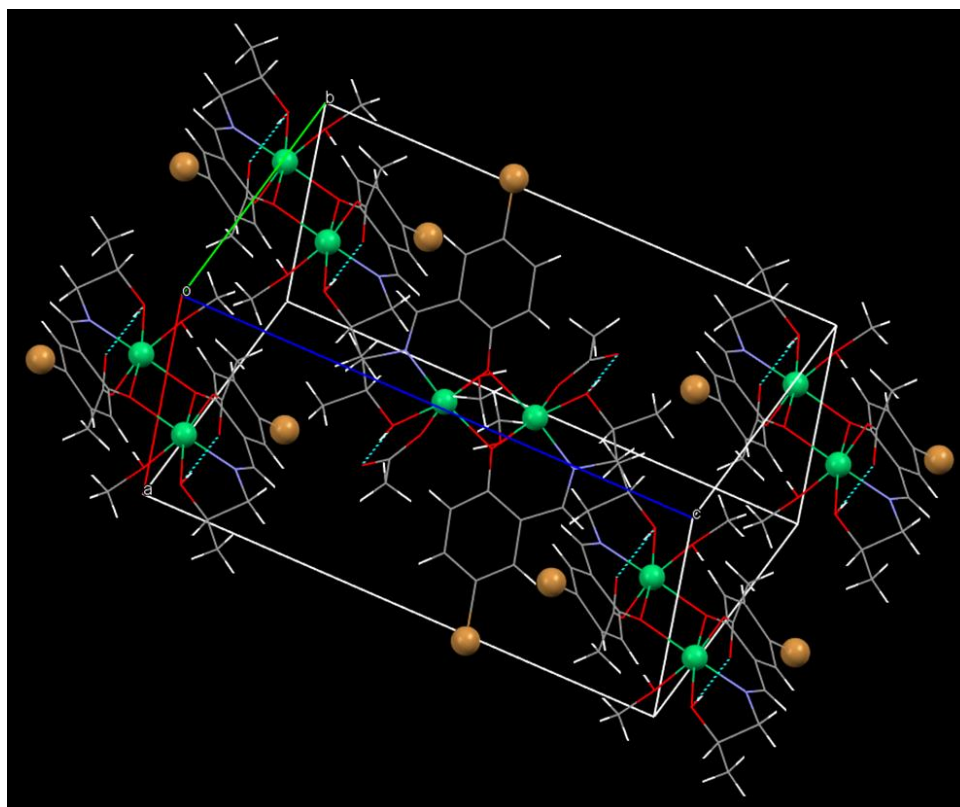


Ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία

Εικόνα 76: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **12**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες.



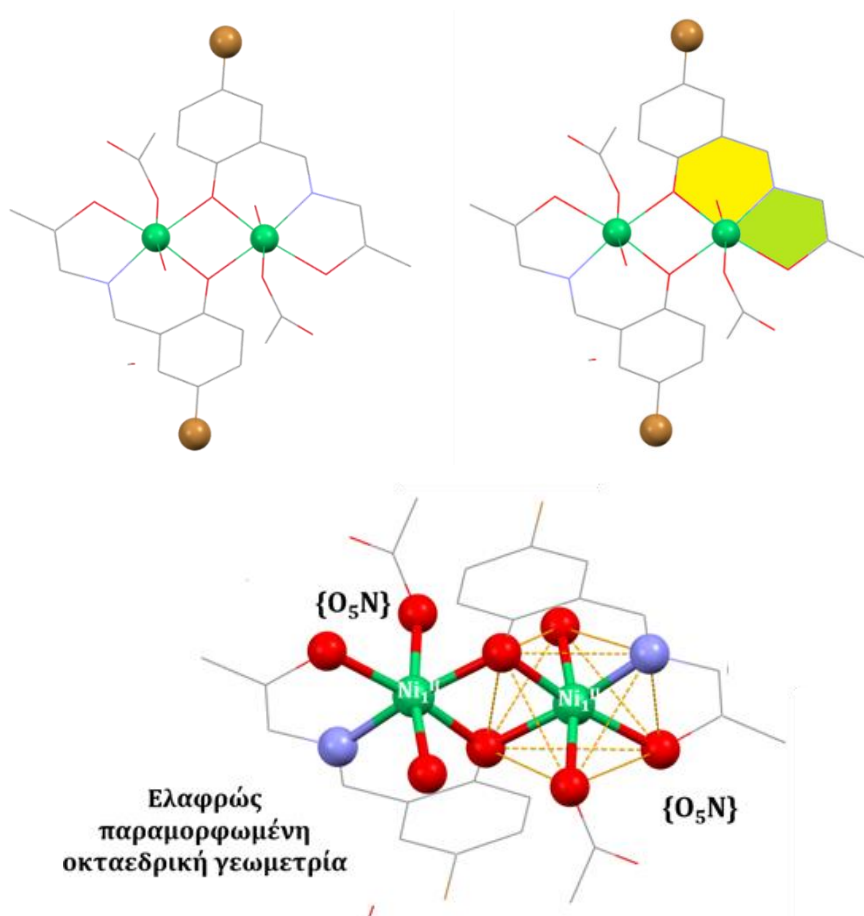
Εικόνα 77: Η δομή του υποκαταστάτη H_2L_6 (A), η δομή του μερικώς αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη HL_6^- (B) και ο τρόπος συναρμογής του (Γ) στο σύμπλοκο **12**.



Εικόνα 78: Ο τρόπος διεύθετησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **12**.

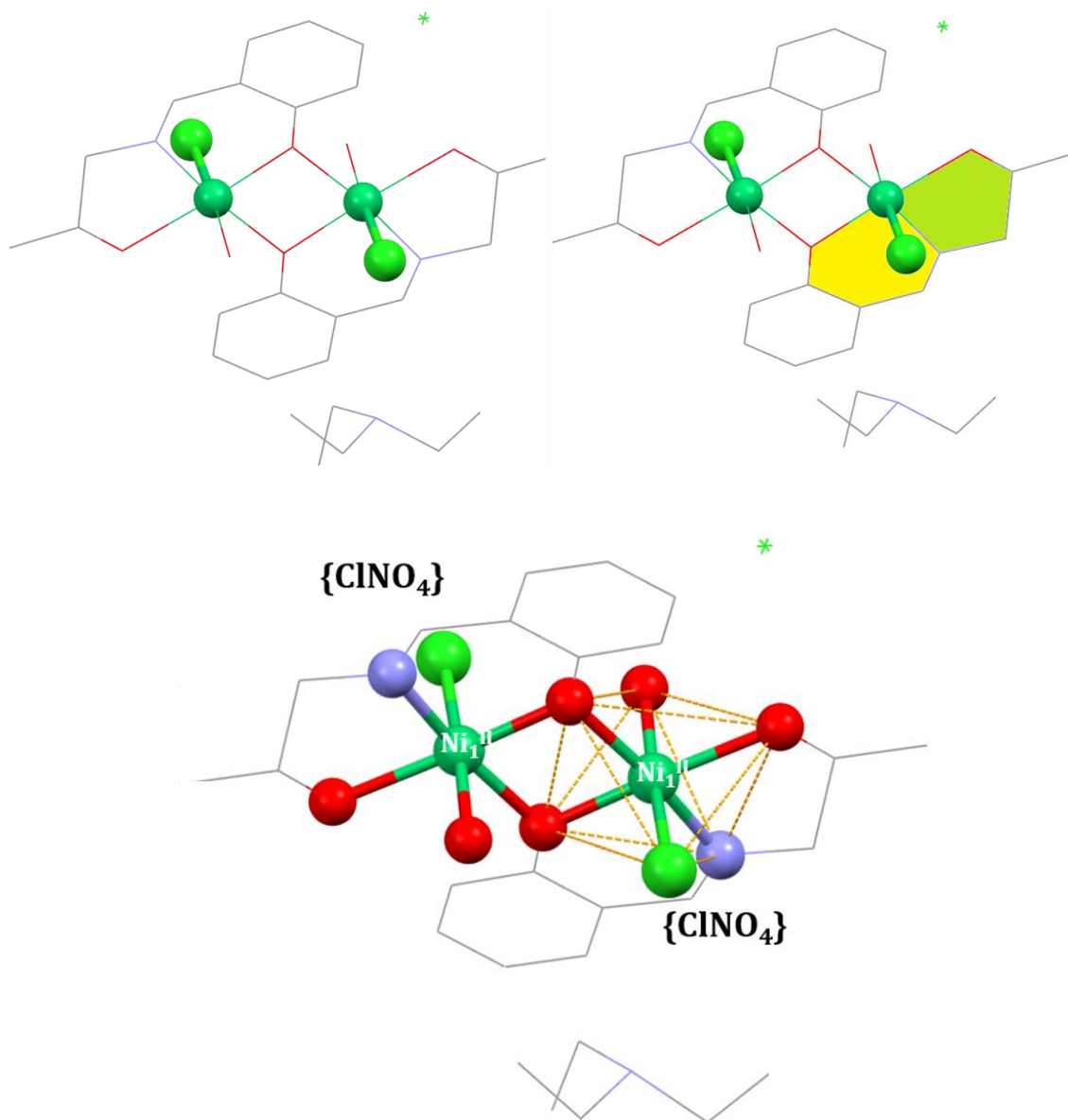
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**13**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **13** παρουσιάζεται στην Εικόνα 79, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους Πίνακες Π3 και Π17 στο Παράρτημα. Το σύμπλοκο **13** έχει παρόμοια δομή με το σύμπλοκο **12** με τις μόνες διαφορές ότι έχει συναρμοσμένα δυο τερματικά μόρια H_2O αντί για δυο τερματικά μόρια MeOH , +2 οξειδωτική κατάσταση ($\text{BVS} = +2.08$), η απόσταση των δυο μεταλλικών κέντρων νικελίου είναι $\sim 3.10 \text{ \AA}$ και δυο κρυσταλλικά μόρια MeOH συμπεριλαμβάνονται στην δομή του συμπλόκου **13**. Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **13**, εμφανίζονται ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 80).



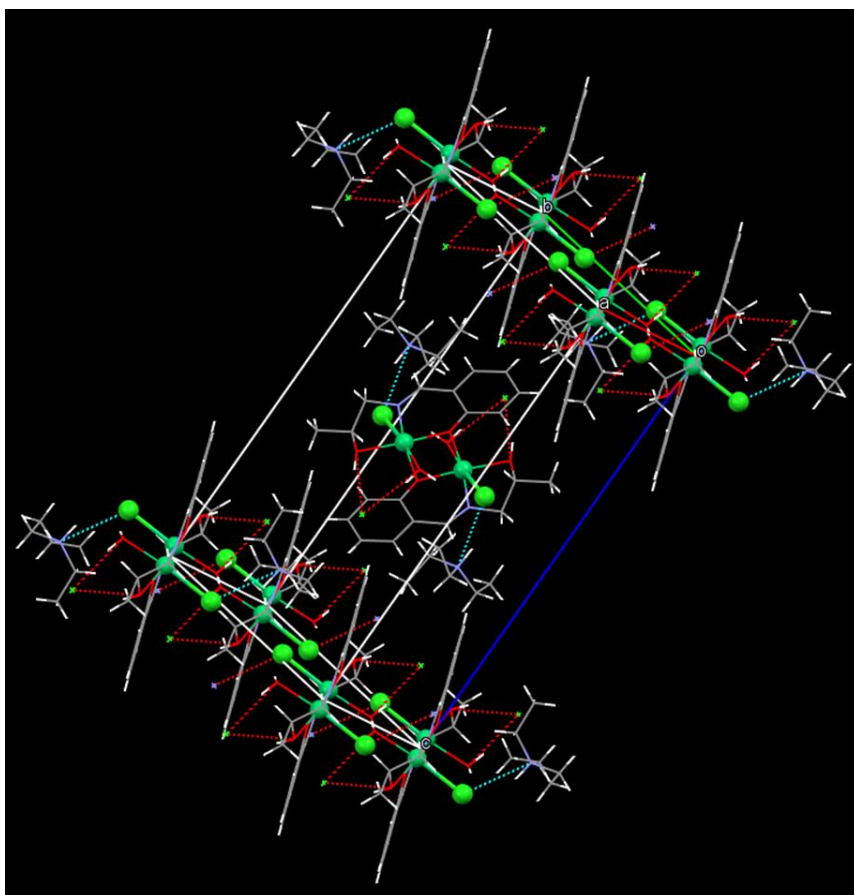
Εικόνα 79: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **13**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, C = γκρι, Br = καφέ σφαίρες.

ενωμένη με το άτομο του αζώτου της βάσης Schiff (Εικόνα 72). Επιπρόσθετα, ο κάθε υποκαταστάτης συναρμόζεται και με το δεύτερο μεταλλικό κέντρο νικελίου μέσω του οξυγόνου της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας. Η απόσταση των δυο μεταλλικών κέντρων νικελίου είναι $\sim 3.11 \text{ \AA}$. Κάθε μεταλλικό κέντρο νικελίου συναρμόζεται με έναν τερματικό υποκαταστάτη Cl^- και ένα τερματικό μόριο H_2O . Τα μεταλλικά κέντρα νικελίου στο σύμπλοκο **14** είναι εξαενταγμένα και αποκτούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Ειδικότερα, τα μήκη των δεσμών μεταξύ του κεντρικού ιόντος νικελίου και των ατόμων δοτών των υποκαταστατών διαφέρουν μεταξύ τους με εμφανέστερη διαφορά σε τρία μήκη δεσμών, τα οποία είναι μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα τρία, επίσης οι γωνίες αποκλίνουν από τις 90° . Η σφαίρα ένταξης των μετάλλων είναι $\{\text{ClNO}_4\}$. Επιπρόσθετα, στην δομή του συμπλόκου **14** συμπεριλαμβάνονται κρυσταλλωμένα δύο ανιόντα χλωριδίου Cl^- τα οποία αποτελούν ογκώδεις υποκαταστάτες και επηρεάζουν ισχυρά την παραμόρφωση του συμπλόκου από την οκταεδρική γεωμετρία (ειδικότερα το μήκος του δεσμού Ni-Cl είναι πολύ μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα μήκη δεσμών κατά $\sim 13.5 \%$). Επιπρόσθετα, στη δομή του συμπλόκου περιλαμβάνονται και δυο πρωτονιωμένα μόρια τριαιθυλαμίνης (HNEt_3^+) (Εικόνα 81). Στην κρυσταλλική δομή, στα μόρια του συμπλόκου **14** επικρατούν κυρίως ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 82).



Παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία

Εικόνα 81: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **14**, η γεωμετρία των μεταλλικών του κέντρων και η σφαίρα ένταξής τους. Με κίτρινο χρώμα φαίνεται ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο πενταμελής χηλικός δακτύλιος. Τα άτομα Η παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = σκούρες πράσινες σφαίρες, O = κόκκινο/κόκκινες σφαίρες, N = γαλάζιο/γαλάζιες σφαίρες, Cl = ανοιχτές πράσινες σφαίρες.

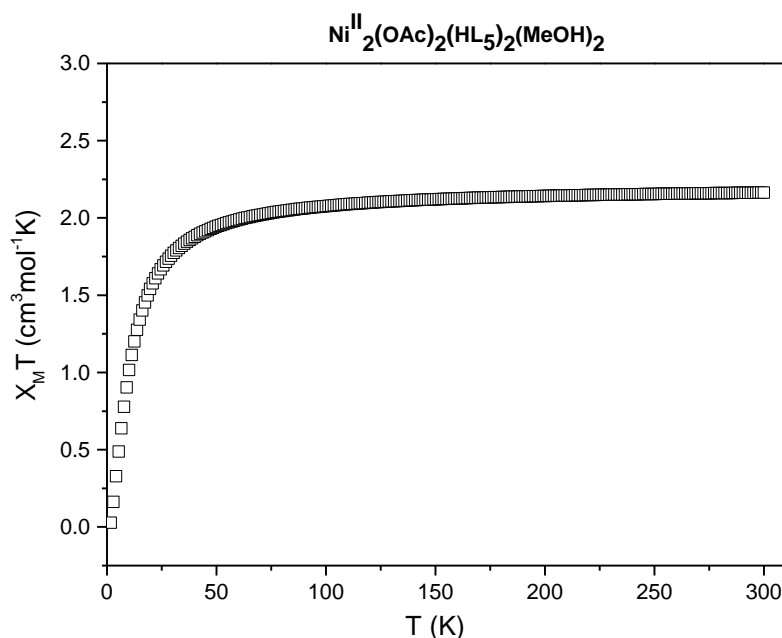


Εικόνα 82: Ο τρόπος διεύθετησης των μορίων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς και οι ενδομοριακοί (μπλε διακεκομμένη γραμμή) Η-δεσμοί στο σύμπλοκο **14**.

4.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων

$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (10)

Με σκοπό τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **10** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T (*DC molar magnetic susceptibility measurements*) και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K. Τα αποτελέσματα μαγνητικής επιδεκτικότητας για το σύμπλοκο **10** εκφράζονται ως το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , και παρουσιάζονται στην Εικόνα 83. Επιπρόσθετα, εκτός από την ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της σταθεράς σύζευξης J μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και του παράγοντα g (γυρομαγνητικός λόγος). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση και μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τους με τη χρήση της μεθόδου Kambe Vector [224] καθώς και την εξίσωση Van Vleck [225].



Εικόνα 83: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T, σε θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο **10**.

Για το σύμπλοκο **10** με μεταλλικό πυρήνα $\{Ni^{II}_2\}$, η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K βρέθηκε $2.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ για δύο μεταλλικά ιόντα Ni^{II} ($g = 2.13$) [226]. Η θεωρητική τιμή υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση (14):

$$X_M \cdot T_{300K} = \left(\frac{g^2}{8} \cdot N \cdot S \cdot (S + 1) \right) \quad (14)$$

Όπου,

X_M είναι η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα (σε μονάδες $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),

T_{300K} είναι η θερμοκρασία 300 K,

g είναι ο γυρομαγνητικός λόγος για τα μεταλλικά κέντρα,

N είναι ο αριθμός των μεταλλικών κέντρων, και

S είναι το spin των μεταλλικών κέντρων.

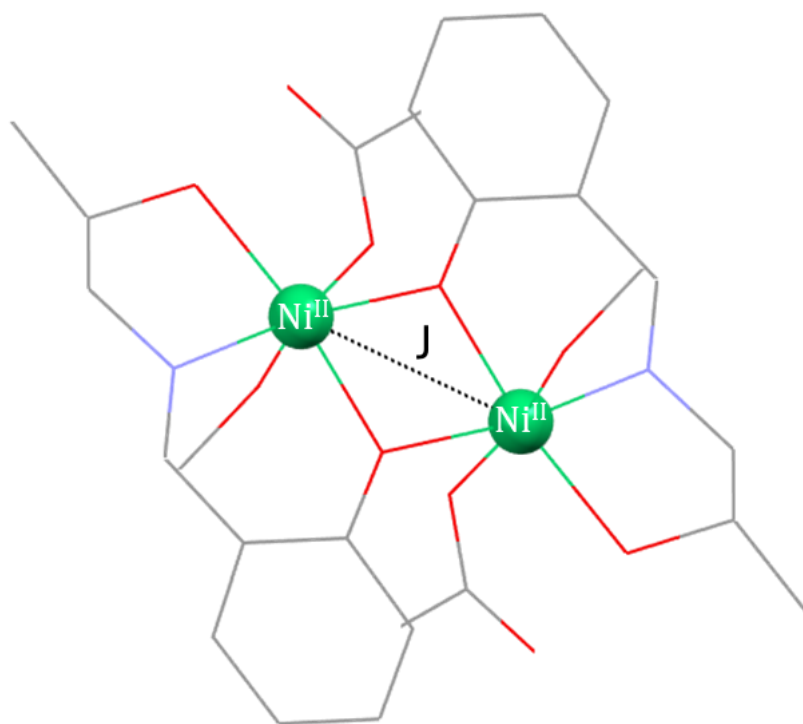
Επομένως,

$$\begin{aligned} X_M \cdot T_{300K} &= \left(\frac{g^2}{8} \cdot N \cdot S \cdot (S + 1) \right) \Rightarrow X_M \cdot T_{300K} = \left(\frac{2.13^2}{8} \cdot 2 \cdot 1 \cdot (1 + 1) \right) \\ &\Rightarrow X_M \cdot T_{300K} = \left(\frac{4.5369}{8} \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \right) \Rightarrow \\ X_M \cdot T_{300K} &= \left(\frac{4.5369}{8} \cdot 4 \right) = 2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Η τιμή του γινομένου παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στην περιοχή 100-300 K και εν συνεχεία μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή η οποία είναι ίση με $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ στους 1.8 K. υποδηλώνοντας την παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των δυο μεταλλικών κέντρων Ni^{II} .

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **10** προσομοιώθηκαν προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα σε ένα θεωρητικό μοντέλο με τη μέθοδο Kambe Vector χρησιμοποιώντας μια παράμετρο μαγνητικής αλληλεπίδρασης, 1J-model. Έτσι στην παρακάτω εξίσωση (15) θεωρούμε ότι τα δύο

ιόντα Ni^{II} ($S_{\text{Ni1}} = S_{\text{Ni2}} = 1$) επικοινωνούν μεταξύ τους με μια αλληλεπίδραση J μέσω δυο αλκόξο γεφυρών όπως φαίνεται στην Εικόνα 84.



Εικόνα 84: Μοντέλο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων για το σύμπλοκο **10**. Χρωματικός κώδικας: J = μαύρη διακεκομμένη γραμμή, Ni = πράσινες σφαίρες.

$$\hat{H} = -2 \cdot J \cdot (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (15)$$

Ορίζουμε ως:

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (16)$$

Συνεπώς,

$$(\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = (\hat{S}_1)^2 + (\hat{S}_2)^2 + 2 \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (17)$$

και εφαρμόζοντας την ταυτότητα:

$$(\hat{a})^2 = a \cdot (a + 1)$$

Από την εξίσωση (17) λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned} S_T \cdot (S_T + 1) &= S_1 \cdot (S_1 + 1) + S_2 \cdot (S_2 + 1) + 2 \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \Rightarrow \\ 2 \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 &= S_T \cdot (S_T + 1) - S_1 \cdot (S_1 + 1) - S_2 \cdot (S_2 + 1) \quad (18) \end{aligned}$$

Επειδή $\hat{S}_1 = \hat{S}_2 = \hat{S}$ προκύπτει ότι:

$$2 \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = S_T \cdot (S_T + 1) - 2 \cdot S \cdot (S + 1) \quad (19)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (19) στην εξίσωση (15) και γνωρίζοντας ότι $S = 1$ προκύπτει η τελική χαμηλτονιακή εξίσωση (20):

$$\hat{H} = -J \cdot [S_T \cdot (S_T + 1) - 2 \cdot S \cdot (S + 1)] \Rightarrow$$

$$\hat{H} = -J \cdot [S_T \cdot (S_T + 1) - 2 \cdot 1 \cdot (1 + 1)] \Rightarrow$$

$$\hat{H} = -J \cdot [S_T \cdot (S_T + 1) - 4] \quad (20)$$

Από την εξίσωση (20) υπολογίζουμε την ενέργεια E_{ST} για κάθε κατάσταση S_T όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Τιμές E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο **10**.

S_T	E_{ST}
2	-2J
1	+2J
0	+4J

Για να επιβεβαιωθεί η ορθότητα του θεωρητικού μοντέλου πρέπει να ισχύει ότι:

$$\sum [E_{ST} \cdot (2 \cdot S_T + 1)] = 0$$

Συνεπώς, αναπτύσσουμε το άθροισμα και προκύπτει:

$$\begin{aligned} \sum [E_{ST} \cdot (2 \cdot S_T + 1)] &= [((-2) \cdot J) \cdot (2 \cdot 2 + 1)] + [(+2) \cdot J \cdot (2 \cdot 1 + 1)] \\ &+ [(+4) \cdot J \cdot (2 \cdot 0 + 1)] = (-10) \cdot J + 6 \cdot J + 4 \cdot J \\ &= (-10) \cdot J + 10 \cdot J = 0 \end{aligned}$$

Επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του θεωρητικού μοντέλου που υιοθετήθηκε.

Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας την κατανομή Maxwell- Boltzmann

$$X_M \cdot T = \frac{N \cdot g^2 \cdot \beta^2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\sum S_T \cdot (S_T + 1) \cdot (2 \cdot S_T + 1) \cdot e^{-E_{ST}/k \cdot T}}{\sum (2 \cdot S_T + 1) \cdot e^{-E_{ST}/k \cdot T}}$$

$$\Theta \acute{\epsilon}\tau\omicron\upsilon\mu\epsilon C = \frac{N \cdot g^2 \cdot \beta^2}{3 \cdot k \cdot T}$$

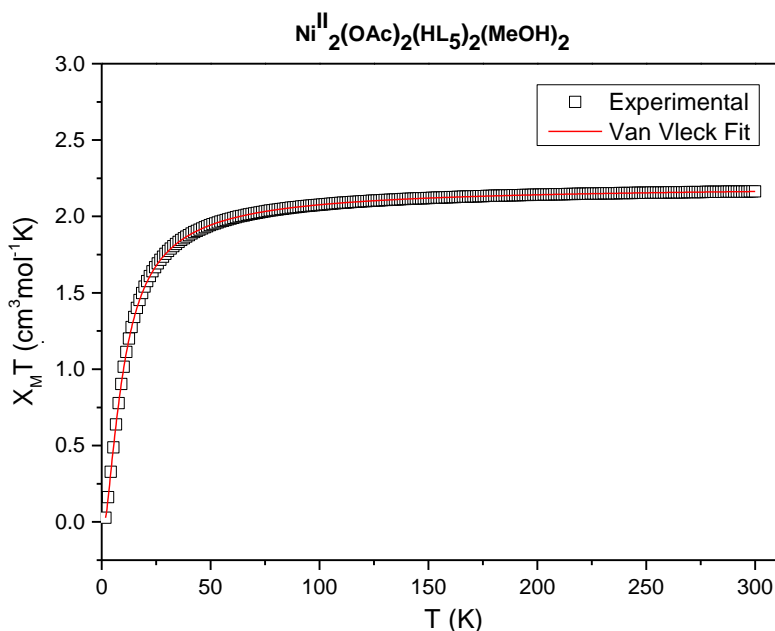
Οπότε προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση Van Vleck (8):

$$X_M \cdot T = C \cdot \frac{\sum S_T \cdot (S_T + 1) \cdot (2 \cdot S_T + 1) \cdot e^{-E_{ST}/k \cdot T}}{\sum (2 \cdot S_T + 1) \cdot e^{-E_{ST}/k \cdot T}} \quad (21)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές S_T και τις αντίστοιχες E_{ST} , οι οποίες υπολογίστηκαν παραπάνω (Πίνακας 4), στην εξίσωση (21) προκύπτει η τελική μορφή (22) της εξίσωσης Van Vleck:

$$X_M \cdot T = C \cdot \frac{30 \cdot e^{2 \cdot J/k \cdot T} + 6 \cdot e^{-2 \cdot J/k \cdot T}}{5 \cdot e^{2 \cdot J/k \cdot T} + 3 \cdot e^{-2 \cdot J/k \cdot T} + e^{-4 \cdot J/k \cdot T}} \quad (22)$$

Πραγματοποιώντας προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην παραπάνω εξίσωση (από 1.8 K έως 300 K) προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα 85, με τις παραμέτρους J και g να προσδιορίστηκαν -3.00 cm^{-1} και 2.10 αντίστοιχα.



Εικόνα 85: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο **10**. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin.

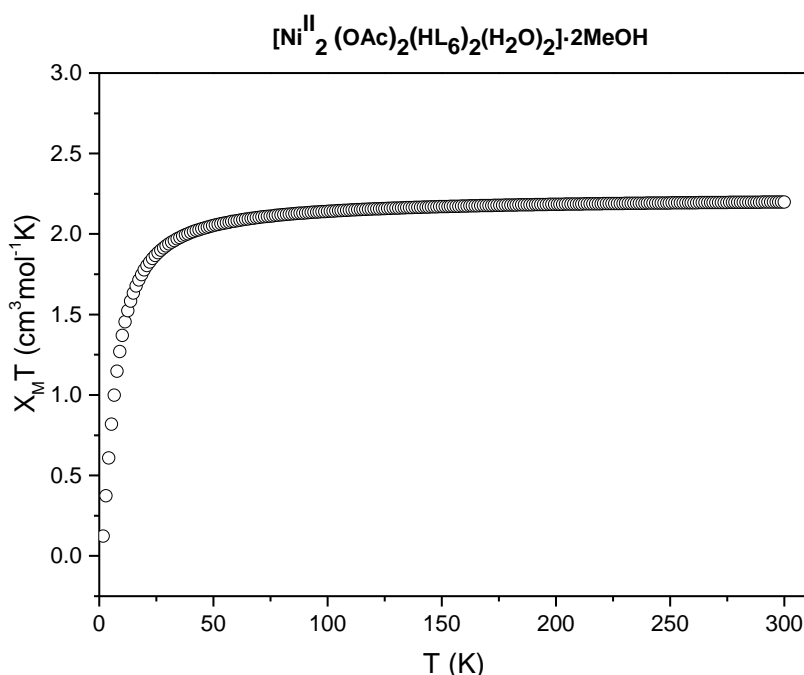
Η αρνητική τιμή J η οποία προέκυψε από τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό μοντέλο, επιβεβαιώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 5) παρουσιάζονται οι τιμές E_{ST} όπως υπολογίζονται βάσει της τιμής J για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο **10**.

Πίνακας 5: Υπολογισμός τιμών E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο **10**.

S_T	E_{ST}	$E_{ST} (\text{cm}^{-1})$
2	-2J	+6.00
1	+2J	-6.00
0	+4J	-12.00

$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13)

Με σκοπό τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **13** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T (*DC molar magnetic susceptibility measurements*) και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K. Τα αποτελέσματα μαγνητικής επιδεκτικότητας για το σύμπλοκο **13** εκφράζονται ως το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , και παρουσιάζονται στην Εικόνα 86.



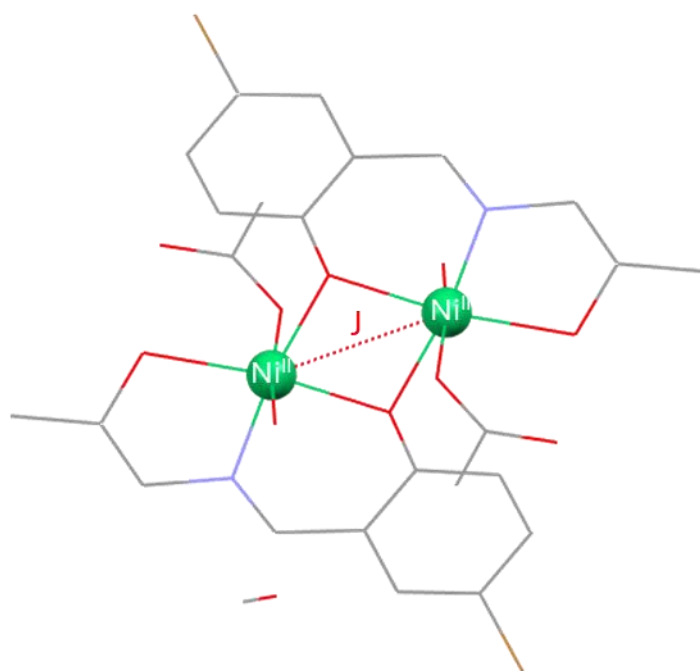
Εικόνα 86: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T, σε θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο **13**.

Για το σύμπλοκο **13** με μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Ni}^{\text{II}}_2\}$, η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K βρέθηκε $2.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ για δύο μεταλλικά ιόντα Ni^{II} ($g = 2.13$).

Η τιμή του γινομένου παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στην περιοχή 100-300 K και εν συνεχεία μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή η οποία είναι ίση με $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ στους 1.8 K. υποδηλώνοντας την

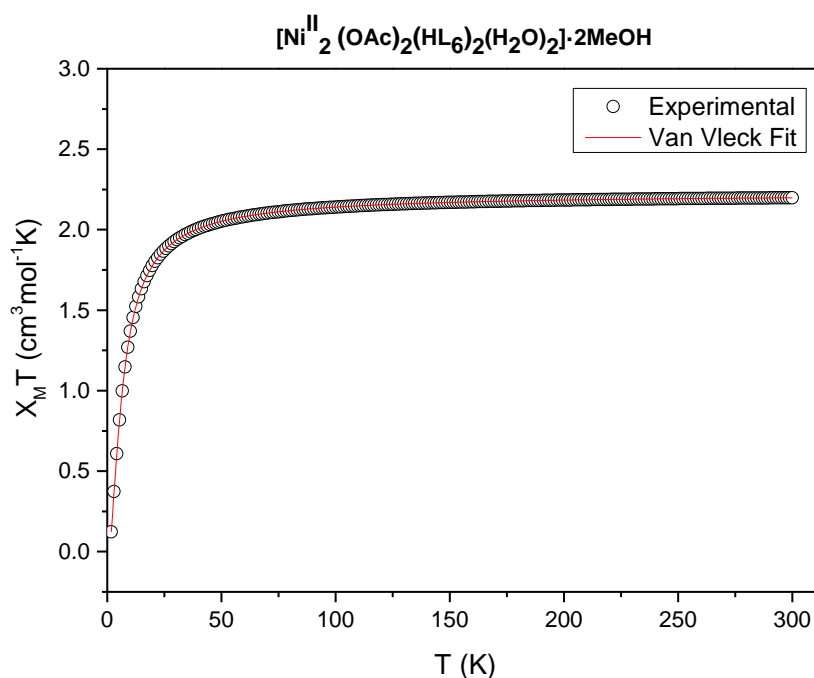
παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των δυο μεταλλικών κέντρων Ni^{II}.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **13** προσομοιώθηκαν προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα σε ένα θεωρητικό μοντέλο με τη μέθοδο Kambe Vector χρησιμοποιώντας μια παράμετρο μαγνητικής αλληλεπίδρασης, 1J-model. Έτσι στην παρακάτω εξίσωση (15) θεωρούμε ότι τα δύο ιόντα Ni^{II} ($S_{Ni1} = S_{Ni2} = 1$) επικοινωνούν μεταξύ τους με μια αλληλεπίδραση J μέσω δυο αλκόξο γεφυρών όπως φαίνεται στην Εικόνα 87.



Εικόνα 87: Μοντέλο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων για το σύμπλοκο **13**. Χρωματικός κώδικας: J = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, Ni = πράσινες σφαίρες.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **13** προσομοιώθηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης Van Vleck (22) και προέκυψε το διάγραμμα το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 88, με τις παραμέτρους J και g να προσδιορίζονται -2.01 cm^{-1} και 2.11 αντίστοιχα.

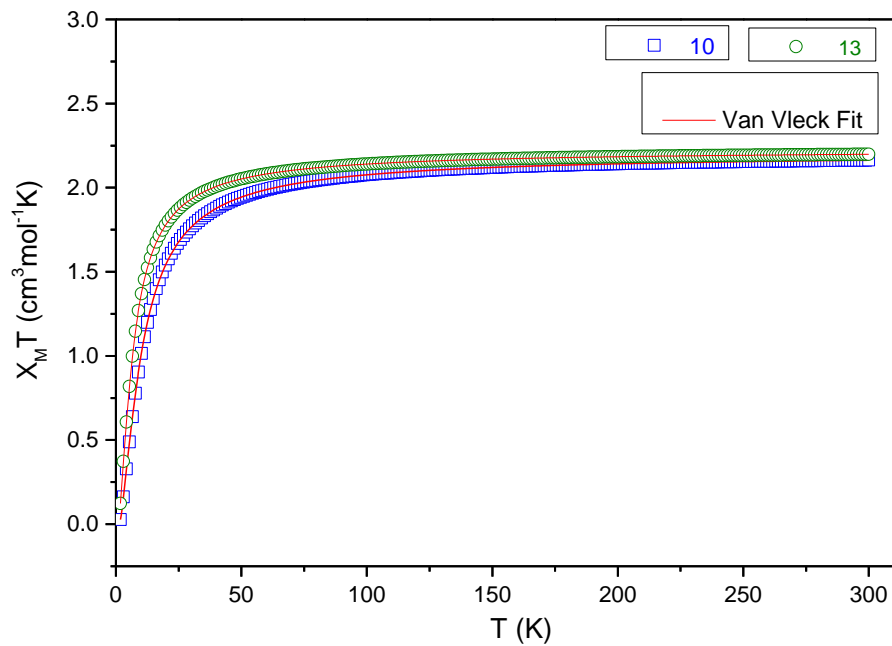


Εικόνα 88: Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσεως της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για το σύμπλοκο **13**. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin.

Η αρνητική τιμή J η οποία προέκυψε από τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό μοντέλο, επιβεβαιώνει την ύπαρξη αντισηδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6) παρουσιάζονται οι τιμές E_{ST} όπως υπολογίζονται βάσει της τιμής J για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο **13**.

Πίνακας 6: Υπολογισμός τιμών E_{ST} για όλες τις καταστάσεις S_T για το σύμπλοκο **13**.

S_T	E_{ST}	$E_{ST} (\text{cm}^{-1})$
2	-2J	+4.02
1	+2J	-4.02
0	+4J	-8.04



Εικόνα 89: Σύγκριση των γραφικών παραστάσεων του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 300 K για τα σύμπλοκα **10** και **13**. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την εξίσωση Van Vleck (κόκκινη γραμμή) με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη, η συνθετική προσέγγιση βασίστηκε στο τριαδικό σύστημα $\{Co^{II}/AA/chelates\}$ (AA: αμινοξέα, chelates: χηλικοί υποκαταστάτες). Ως χηλικοί υποκαταστάτες επιλέχθηκαν κυρίως αλδεΐδες, οι οποίες έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν βάσεις-Schiff υπό την παρουσία αμινοξέων με σκοπό το σχηματισμό σταθερών χηλικών δακτυλίων γύρω από τα μεταλλικά κέντρα, ενώ θα εμφανίζουν παράλληλα και γεφυρωτική ικανότητα.

Από το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων καταφέραμε να απομονώσουμε το τριπυρηνικό σύμπλοκο $[Co^{III}_2Co^{II}(L_1)_4(MeOH)_4]$ (**1**), το πολυμερές σύμπλοκο δυο διαστάσεων (2D-polymer) $[Co^{II}_2(L_1)_2(MeOH)_2]_n$ (**2**), το αντίστοιχο ανάλογο πολυμερές σύμπλοκο δυο διαστάσεων (2D-polymer) $[Co^{II}_2(L_2)_2(MeOH)_2]_n$ (**3**), το ανάλογο πολυμερές σύμπλοκο τριών διαστάσεων (3D-polymer) $[Co^{II}_2(L_3)_2(MeOH)_2]_n$ (**4**) και το πολυμερές σύμπλοκο μικτού-σθένους μιας διάστασης (1D-chain) $[Co^{III}_2Co^{II}(L_4)_4(MeOH)_2]_n$ (**5**) (Πίνακας 7). Καθώς διαπιστώσαμε ότι το παραπάνω συνθετικό σύστημα οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερών ένταξης όπου η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι διπυρηνικά σύμπλοκα του κοβαλτίου, στραφήκαμε στη χρήση του υποκαταστάτη 1-NH₂-2-proOH, για να διερευνήσουμε την πιθανή σύνθεση και απομόνωση διακριτών συμπλόκων. Από το τροποποιημένο συνθετικό σύστημα αντιδράσεων απομονώθηκαν το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Co^{III}(HL_5)_2](NO_3)$ (**6**), ενώ με τη χρήση των τριών αλδεϋδών sal, Br-sal και 2-OH-1-naphth απομονώθηκαν τα τρία τετραπυρηνικά σύμπλοκα του δισθενούς κοβαλτίου τύπου κυβανίου ($[Co^{II}_4(L_x)_4]$) **7**, **8** και **9**, τα οποία όπως αναλύθηκε και προηγουμένως παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες δομές.

Ακολούθως, μελετήθηκε το σύστημα αντιδράσεων Ni/aldehydes/1-NH₂-2-proOH, έτσι ώστε να διερευνηθεί ο πιθανός σχηματισμός διπυρηνικών συμπλόκων του Ni^{II} τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν δομικά ανάλογα του ενεργού κέντρο της ουρεάσης. Από το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων καταφέραμε να συνθέσουμε και να χαρακτηρίσουμε (Πίνακας 8) τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(MeOH)_2]$ (**10**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(H_2O)_2]$ (**11**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(MeOH)_2]$ (**12**), $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2MeOH$ (**13**) και $[Ni^{II}_2Cl_2(HL_5)_2(H_2O)_2](Cl)_2(HNEt_3)_2$ (**14**).

Τέλος, μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες για τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_5)_2(MeOH)_2]$ (**10**) και $[Ni^{II}_2(OAc)_2(HL_6)_2(H_2O)_2] \cdot 2MeOH$ (**13**), οι

οποίες έδειξαν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Πίνακας 7: Τα σύμπλοκα κοβαλτίου τα οποία απομονώθηκαν και μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Σύμπλοκα Κοβαλτίου		
Σύμπλοκο	Αμινοξύ	Αλδεϋδη
$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_1)_4(\text{MeOH})_4]$ (1)	Gly	2-OH-1-naphth
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (2)	Gly	2-OH-1-naphth
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (3)	Gly	sal
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (4)	Gly	Br-sal
$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$ (5)	aibH	2-OH-1-naphth
Σύμπλοκο	Αμίνη	Αλδεϋδη
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$ (6)	1-NH ₂ -2-proOH	sal
$[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_5)_4]$ (7)	1-NH ₂ -2-proOH	sal
$[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_6)_4]$ (8)	1-NH ₂ -2-proOH	Br-sal
$[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_7)_4]$ (9)	1-NH ₂ -2-proOH	2-OH-1-naphth

Πίνακας 8: Τα σύμπλοκα νικελίου τα οποία απομονώθηκαν και μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Σύμπλοκα Νικελίου		
Σύμπλοκο	Αμίνη	Αλδεϋδη
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (10)	1-NH ₂ -2-proOH	sal
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (11)	1-NH ₂ -2-proOH	sal
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (12)	1-NH ₂ -2-proOH	Br-sal
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13)	1-NH ₂ -2-proOH	Br-sal
$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14)	1-NH ₂ -2-proOH	sal

Αναφορικά με το βιοανόργανο ενδιαφέρον των παραπάνω συμπλόκων:

1) για τα πολυμερή σύμπλοκα του κοβαλτίου **2-4**, όπως αναφέραμε η δομική επαναλαμβανόμενη μονάδα τους αποτελείται από διπυρηνικές οντότητες $\{\text{Co}^{\text{II}}_2\}$ με τα μεταλλικά κέντρα να βρίσκονται σε απόσταση $\sim 3.14 \text{ \AA}$ (2), $\sim 3.12 \text{ \AA}$ (3) και $\sim 3.19 \text{ \AA}$

(4). Επίσης, η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων είναι $\{O_5N\}$ και διαθέτουν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται η δομική σύγκριση των επαναλαμβανόμενων διπυρηνικών δομικών μονάδων των πολυμερών συμπλόκων του κοβαλτίου (2, 3, 4) με το διπυρηνικό σύμπλοκο κοβαλτίου το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP).

Πίνακας 9: Δομική σύγκριση των επαναλαμβανόμενων διπυρηνικών δομικών μονάδων των πολυμερών συμπλόκων του κοβαλτίου (2, 3, 4) με το διπυρηνικό σύμπλοκο, το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου αμινοπεπτιδάση της μεθειονίνης (MetAP).

	Ενεργό κέντρο Αμινοπεπτιδάσης της Μεθειονίνης	$[Co^{II}_2(L_1)_2(MeOH)_2]_n$ (2)	$[Co^{II}_2(L_2)_2(MeOH)_2]_n$ (3)	$[Co^{II}_2(L_3)_2(MeOH)_2]_n$ (4)
Απόσταση Co...Co (Å)	~2.90	~3.14	~3.12	~3.19
Γέφυρες (2) Co...Co	COO ⁻	O _{alkoxide}	O _{alkoxide}	O _{alkoxide}
Οξειδωτική βαθμίδα Co	+2	+2	+2	+2
Αριθμός ένταξης	Co: τετραενταγμένο	Co: εξαενταγμένο	Co: εξαενταγμένο	Co: εξαενταγμένο
Σφαίρα ένταξης	Co(1): $\{O_3N\}$ Co(2): $\{O_4\}$	Co: $\{O_5N\}$	Co: $\{O_5N\}$	Co: $\{O_5N\}$
Γεωμετρία ένταξης	Τετραεδρική	Ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική	Ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική	Ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική

2) για τα διπυρηνικά σύμπλοκα του νικελίου **10-14**, με τα μεταλλικά κέντρα να βρίσκονται σε απόσταση ~3.10 Å (**10**), ~3.10 Å (**11**) και ~3.08 Å (**12**), ~3.10 Å (**13**), ~3.11 Å (**14**). Επίσης, η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων είναι $\{O_5N\}$ για τα σύμπλοκα **10-13** και διαθέτουν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το σύμπλοκο **14** έχει σφαίρα ένταξης $\{ClNO_4\}$ και παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η δομική σύγκριση μεταξύ του ενεργού

κέντρου της ουρεάσης καθώς και των διπυρηνικών συμπλόκων νικελίου, τα οποία συντέθηκαν (Πίνακες 10, 11, 12).

Πίνακας 10: Δομική σύγκριση των διπυρηνικών συμπλόκων του νικελίου (**10**, **11**) με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση.

	Ενεργό κέντρο Ουρεάσης	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (10)	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (11)
Απόσταση Ni...Ni (Å)	~3.50	~3.10	~3.10
Γέφυρες (2) Ni...Ni	OH^- , COO^-	$\text{O}_{\text{alkoxide}}$	$\text{O}_{\text{alkoxide}}$
Οξειδωτική βαθμίδα Ni	+2	+2	+2
Αριθμός ένταξης	Ni(1): πενταενταγμένο Ni(2): εξαενταγμένο	Ni: εξαενταγμένο	Ni: εξαενταγμένο
Σφαίρα ένταξης	Ni(1): $\{\text{O}_3\text{N}_2\}$ Ni(2): $\{\text{O}_3\text{N}_3\}$	Ni: $\{\text{O}_5\text{N}\}$	Ni: $\{\text{O}_5\text{N}\}$
Γεωμετρία ένταξης	Ni(1): παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική Ni(2): παραμορφωμένη οκταεδρική	Ni: ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική	Ni: ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική

Πίνακας 11: Δομική σύγκριση των διπυρηνικών συμπλόκων του νικελίου (**12**, **13**) με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση.

	Ενεργό κέντρο Ουρεάσης	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (12)	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13)
Απόσταση Ni...Ni (Å)	~3.50	~3.08	~3.10
Γέφυρες (2) Ni...Ni	OH^- , COO^-	$\text{O}_{\text{alkoxide}}$	$\text{O}_{\text{alkoxide}}$
Οξειδωτική βαθμίδα Ni	+2	+2	+2
Αριθμός ένταξης	Ni(1): πενταενταγμένο Ni(2): εξαενταγμένο	Ni: εξαενταγμένο	Ni: εξαενταγμένο
Σφαίρα ένταξης	Ni(1): $\{\text{O}_3\text{N}_2\}$ Ni(2): $\{\text{O}_3\text{N}_3\}$	Ni: $\{\text{O}_5\text{N}\}$	Ni: $\{\text{O}_5\text{N}\}$
Γεωμετρία ένταξης	Ni(1): παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική Ni(2): παραμορφωμένη οκταεδρική	Ni: ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική	Ni: ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική

Πίνακας 12: Δομική σύγκριση του διπυρηνικού συμπλόκου του νικελίου **14** με το διπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση.

	Ενεργό κέντρο Ουρεάσης	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14)
Απόσταση Ni...Ni (Å)	~3.50	~3.11
Γέφυρες (2) Ni...Ni	$\text{OH}^-, \text{COO}^-$	$\text{O}_{\text{alkoxide}}$
Οξειδωτική βαθμίδα Ni	+2	+2
Αριθμός ένταξης	Ni(1): πενταενταγμένο Ni(2): εξαενταγμένο	Ni: εξαενταγμένο
Σφαίρα ένταξης	Ni(1): $\{\text{O}_3\text{N}_2\}$ Ni(2): $\{\text{O}_3\text{N}_3\}$	Ni: $\{\text{ClNO}_4\}$
Γεωμετρία ένταξης	Ni(1): παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική Ni(2): παραμορφωμένη οκταεδρική	Ni: παραμορφωμένη οκταεδρική

VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Rehder, Introduction to Bioinorganic Chemistry, University of Lund, 2008.
- [2] I. Bertini, H. Gray, S. Lippard, J. Valentine, Bioinorganic Chemistry, University Science Books: Mill Valley, CA, 1994.
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, Bioinorganic Chemistry - Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2013. s.l., [Online].
- [4] K. D. Mjos, C. Orvig, Metallo drugs in Medicinal Inorganic Chemistry. Chem. Rev., 2014, 114, 4540.
- [5] C. G. Hartinger, N. Metzler-Nolte, P. J. Dyson, Challenges and Opportunities in the Development of Organometallic Anticancer Drugs. Organometallics 2012, 31, 5677.
- [6] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, The Composition of Ehrlich's Salvarsan: Resolution of a Century-old Debate. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005, 44, 941.
- [7] R. H. Abeles, D. Dolphin, The Vitamin B₁₂ Coenzyme. Acc. Chem. Res. [Online], 1976, 114.
- [8] A. Medek, L. Frydman, A Multinuclear Solid-State NMR Analysis of Vitamin B₁₂ in Its Different Polymorphic Forms. J. Am. Chem. Soc. [Online] 2000, 122 (4).
- [9] R. G. Matthews, Cobalamin-dependent Methyltransferases. Acc. Chem. Res. [Online] 2001, 34 (8).
- [10] Use of Cisplatin for Cancer Treatment.
<http://www.cancer.gov/research/progress/discovery/cisplatin>.
- [11] D. Wang, S. J. Lippard, Cellular processing of platinum anticancer drugs. Nat. Rev. Drug Discov. 2005, 4, 307.
- [12] V. Sresht, J. R. Bellare, S. K. Gupta, Modeling the Cytotoxicity of Cisplatin. Ind. Eng. Chem. Res. [Online] 2011, 50 (23), 12872.
- [13] N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, The Status of Platinum Anticancer Drugs in the Clinic and in Clinical Trials. Dalton Trans. 2012, 39, 8113.

- [14] P. Chellan, P. J. Sadler, The Elements of Life and Medicines. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2015, 373, 20140182.
- [15] H. Köpf, P. Köpf-Maier, Titanocene dichloride--the first metallocene with cancerostatic activity. *Angew. Chem.* 1979, 91, 509.
- [16] N. Kröger, U. R. Kleeberg, K. Mross, L. Edler, D. K. Hossfeld, *Onkologie* 2000, 23, 60.
- [17] P. Köpf-Maier, H. Köpf, E. W. Neuse, *Angew. Chem.* 1984, 96, 446.
- [18] F. Dubar, J. Khalife, J. Brocard, D. Dive, Biot, C. Ferroquine, an Ingenious Antimalarial Drug: Thoughts on the Mechanism of Action. *Molecules* 2008, 13, 2900.
- [19] D. J. Leaper, Silver Dressings: Their Role in Wound Management. *Int. Wound J.* 2006, 3, 282.
- [20] H. J. Klasen, Historical Review of the Use of Silver in the Treatment of Burns. I. Early Uses. *Burns* 2000, 26, 117.
- [21] W. F. Kean, I. R. L. Kean, Clinical Pharmacology of Gold. *Inflammopharmacology* 2008, 16 (3), 112.
- [22] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, The Late Start and Amazing Upswing in Gold Chemistry. *J. Chem. Educ.* 2014, 91, 2024.
- [23] Mayo Clinic. <http://www.mayoclinic.org/tests-procedures/mri/>.
- [24] P. Callaghan, Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Revised ed.; Oxford Press: Oxford, 1994.
- [25] K. N. Raymond, V. C. Pierre, Next generation, high relaxivity gadolinium MRI agents. *Bioconjugate Chem.* 2005, 16, 3.
- [26] J. J. R. F. da Silva and R. J. P. Williams, The Biological Chemistry of the Elements, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [27] B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [28] R. Banerjee, ed., *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [29] S. J. Lippard and J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, Calif., 1994.
- [30] B. A. Brennan, G. Alms, M. J. Nelson, L. T. Durney, and R. C. Scarrow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9194.
- [31] A. R. Battersby, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 47.
- [32] M. J. Warren, E. Raux, H. L. Schubert, and J. C. Escalante-Semerena, *The biosynthesis of adenosylcobalamin (vitamin B₁₂)*. *Nat. Prod. Rep.*, 2002 19, 390.
- [33] A. Eschenmoser, *Vitamin B₁₂: Experiments Concerning the Origin of Its Molecular Structure*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, 27, 5.
- [34] B. Krautler, in A. Sigel, H. Sigel, and R. K. O. Sigel, eds., *Metal–Carbon Bonds in Enzymes and Cofactors*, Vol. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, pp. 1.
- [35] R. G. Matthews, in A. Sigel, H. Sigel, and R. K. O. Sigel, eds., *Metal–Carbon Bonds in Enzymes and Cofactors*, Vol. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, pp. 53.
- [36] A. Sigel, H. Sigel, and R. K. O. Sigel, eds., *Metal–Carbon Bonds in Enzymes and Cofactors*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [37] D. Dolphin, ed., *B₁₂*, Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [38] K. L. Brown, *Chemistry and Enzymology of Vitamin B₁₂*. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2075.
- [39] K. Folkers, in D. Dolphin, ed., *B₁₂*, Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 1.
- [40] J. P. Glusker, in D. Dolphin, ed., *B₁₂*. Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 23.

- [41] C. Kratky and B. Krautler, in R. Banerjee, ed., *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*. John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 9.
- [42] L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, and J. Wurges, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1332.
- [43] B. Krautler, B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂ Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 3.
- [44] P. A. Butler, M.-O. Ebert, A. Lyskowski, K. Gruber, C. Kratky, and B. Krautler, *Angew. Chem Int. Ed.*, 2006 45, 989.
- [45] B. Krautler, B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 517.
- [46] E. Stupperich and H. J. Eisinger, Biosynthesis of para-cresolyl cobamide in *Sporomusa ovata*. *Arch. Microbiol.*, 1989, 151, 372.
- [47] R. Konrat, M. Tollinger, and B. Krautler, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 349.
- [48] M. F. Summers, L. G. Marzilli, and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 108, 4285.
- [49] S. Van Doorslaer, G. Jeschke, B. Epel, D. Goldfarb, R. A. Eichel, B. Krautler, and A. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 5915.
- [50] B. Krautler, W. Keller, and C. Kratky, Coenzyme B₁₂ chemistry: the crystal and molecular structure of cob(II)alamin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8936.
- [51] J. Halpern, Mechanisms of coenzyme B₁₂-dependent rearrangements. *Science*, 1985, 227, 869.
- [52] G. Kontaxis, D. Riether, R. Hannak, M. Tollinger, and B. Krautler, Electrochemical Synthesis and Structure Analysis of Neocoenzyme B₁₂ – An Epimer of Coenzyme B₁₂ with a Remarkably Flexible Organometallic Group. *Helv. Chim. Acta*, 1999, 82, 848.
- [53] R. G. Finke, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 383.

- [54] B. Krautler, in R. Banerjee, ed., *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 315.
- [55] J. M. Pratt, *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*, Academic Press, New York, 1972.
- [56] B. Krautler, Thermodynamic trans-Effects of the Nucleotide Base in the B₁₂ Coenzymes. *Helv. Chim. Acta* 70, 1268–1278 (1987).
- [57] B. Krautler and S. Ostermann, in K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, eds., *The Porphyrin Handbook*, Vol. 11, Elsevier Science, Oxford, 2003, pp. 229.
- [58] P. J. Craig and F. Glockling, eds., *The Biological Alkylation of Heavy Elements*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [59] H. Mosimann and B. Krautler, Methylcorrinoids Methylate Radicals—Their Second Biological Mode of Action?. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 393.
- [60] R. D. Woodyer, G. Li, H. Zhao, and W. A. van der Donk, New insight into the mechanism of methyl transfer during the biosynthesis of Fosfomycin. *Chem. Commun.*, 2007, 359.
- [61] P. K. Galliker, O. Grather, M. Rummler, W. Fitz, and D. Arigoni, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 447.
- [62] J. M. Pratt, in D. Dolphin, ed., *B₁₂*, Vol. I, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 325.
- [63] R. J. Sension, D. A. Harris, and A. G. Cole, Time-Resolved Spectroscopic Studies of B₁₂ Coenzymes: Comparison of the Influence of Solvent on the Primary Photolysis Mechanism and Geminate Recombination of Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, and 5'-Deoxyadenosylcobalamin. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 21954.
- [64] D. Lexa and J. M. Saveant, The electrochemistry of vitamin B₁₂. *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 235.

- [65] L. Auer, C. Weymuth, and R. Scheffold, Vitamin-B₁₂-Catalyzed C, C-Bond Formation. Synthesis of a california red scale pheromone. *Helv. Chim. Acta*, 1993, 76, 810.
- [66] S. Busato and R. Scheffold, Vitamin-B₁₂-katalysierte C,C-Bindungsverknüpfung: Synthese von Jasmonaten via sequentielle Radikal-Reaktion. *Helv. Chim. Acta*, 1994, 77, 92.
- [67] R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orlinski, H. R. Ruf, P. Stamouli, O. Tinembart, L. Walder, and C. Weymuth, Vitamin B₁₂-mediated electrochemical reactions in the synthesis of natural products. *Pure Appl. Chem.*, 1987, 59, 363.
- [68] B. Steiger, A. Ruhe, and L. Walder, Poly(vitamin B₁₂)-modified carbon electrodes used as a preconcentration-type sensor for alkylating agents. *Anal. Chem.*, 1990, 62, 759.
- [69] H. Shimakoshi, M. Tokunaga, T. Baba, and Y. Hisaeda, Photochemical dechlorination of DDT catalyzed by a hydrophobic vitamin B₁₂ and a photosensitizer under irradiation with visible light. *Chem. Commun.*, 2004, 1806.
- [70] R. Keese, T. Darbre, U. V. Arx, S. Muller, A. Wolleb Gygi, D. Hirschi, V. Siljegovic, M. Pfammatter, A. Amolins, and T. Otten, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 289.
- [71] G. N. Schrauzer and E. Deutsch, Reactions of cobalt(I) supernucleophiles. The alkylation of vitamin B₁₂S, cobaloximes(I), and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3341.
- [72] N. Bresciani Pahor, M. Forcolin, L. G. Marzilli, L. Randaccio, M. F. Summers, and P. J. Toscano, Organocobalt B₁₂ models: axial ligand effects on the structural and coordination chemistry of cobaloximes. *Coord. Chem. Rev.*, 1985, 63, 1.
- [73] C. L. Drennan, S. Huang, J. T. Drummond, R. G. Matthews, and M. L. Ludwig, How a protein binds B₁₂: A 3.0 Å X-ray structure of B₁₂-binding domains of methionine synthase. *Science*, 1994, 266, 1669.

- [74] M. L. Ludwig and R. G. Matthews, Structure-based perspectives on B₁₂-dependent enzymes. *Ann. Rev. Biochem.*, 1997, 66, 269.
- [75] E. N. G. Marsh, D. E. Holloway, and H. P. Chen, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 253.
- [76] W. Friedrich, *Vitamins*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- [77] E. Nexø, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 461.
- [78] G. Wohlfahrt and G. Diekert, in R. Banerjee, ed., *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 871.
- [79] B. Krautler, W. Fieber, S. Ostermann, M. Fasching, K. H. Ongania, K. Gruber, C. Kratky, C. Mikl, A. Siebert, and G. Diekert, The Cofactor of Tetrachloroethene Reductive Dehalogenase of *Dehalospirillum multicores* Is Norpseudob₁₂, a New Type of a Natural Corrinoid. *Helv. Chim. Acta*, 2003, 86, 3698.
- [80] K. M. McCauley, D. A. Pratt, S. R. Wilson, J. Shey, T. J. Burkey, and W. A. van der Donk, Properties and Reactivity of Chlorovinylcobalamin and Vinylcobalamin and Their Implications for Vitamin B₁₂-Catalyzed Reductive Dechlorination of Chlorinated Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 1126.
- [81] C. H. Hagemeyer, M. Krauer, R. K. Thauer, E. Warkentin, and U. Ermler, Insight into the mechanism of biological methanol activation based on the crystal structure of the methanol-cobalamin methyltransferase complex. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, 103, 18917.
- [82] K. Sauer and R. K. Thauer, in R. Banerjee. (Ed), *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 655.
- [83] S. W. Ragsdale, Metals and Their Scaffolds To Promote Difficult Enzymatic Reactions. *Chem. Rev.*, 2006, 106, 3317.

- [84] B. Jaun, and R. K. Thauer, in A. Sigel, H. Sigel, and R. K. O. Sigel, eds., *Metal–Carbon Bonds in Enzymes and Cofactors. Metal Ions in Life Sciences*, Vol. 6, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, pp. 115.
- [85] A. Eschenmoser, *Chemistry of corphinoids*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1986, 471, 108.
- [86] C. L. Drennan, R. G. Matthews, and M. L. Ludwig, Cobalamin-dependent methionine synthase: the structure of a methylcobalamin-binding fragment and implications for other B₁₂-dependent enzymes. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 1994, 4, 919.
- [87] W. Buckel and B. T. Golding, Radical enzymes in anaerobes. *Ann. Rev. Microbiol.*, 2006, 60, 27.
- [88] P. A. Frey and A. D. Hegeman, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Oxford University Press, New York, 2007.
- [89] J. Retey, Enzymic Reaction Selectivity by Negative Catalysis or How Do Enzymes Deal with Highly Reactive Intermediates?. *Angew. Chem. Int. Ed.* 29, 355–361 (1990).
- [90] J. Stubbe, S. Licht, G. Gerfen, D. Silva, and S. Booker, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim 1998, pp. 321.
- [91] J. Retey, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 273.
- [92] P. R. Evans and F. Mancia, in B. Krautler, D. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂ Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 217.
- [93] F. Mancia, G. A. Smith, and P. R. Evans, Crystal structure of substrate complexes of methylmalonyl-CoA mutase. *Biochemistry*, 1999, 38, 7999.
- [94] R. Reitzer, K. Gruber, G. Jögl, U. G. Wagner, H. Bothe, W. Buckel, and C. Kratky, Glutamate mutase from *Clostridium cochlearium*: the structure of a coenzyme B₁₂-dependent enzyme provides new mechanistic insights. *Structure* 7, 1999, 891.

- [95] N. Shibata, J. Masuda, T. Tobimatsu, T. Toraya, K. Suto, Y. Morimoto, and N. Yasuoka, A new mode of B₁₂ binding and the direct participation of a potassium ion in enzyme catalysis: X-ray structure of diol dehydratase. *Structure* 7, 1999, 997.
- [96] M. D. Sintchak, G. Arjara, B. A. Kellogg, J. Stubbe, and C. L. Drennan, The crystal structure of class II ribonucleotide reductase reveals how an allosterically regulated monomer mimics a dimer. *Nat. Struct. Biol.*, 2002, 9, 293.
- [97] W. Buckel, C. Kratky, and B. T. Golding, Stabilisation of Methylene Radicals by Cob(II)alamin in Coenzyme B₁₂ Dependent Mutases. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 352.
- [98] S. Gschosser, R. B. Hannak, R. Konrat, K. Gruber, C. Mikl, C. Kratky, and B. Krautler, Homocoenzyme B₁₂ and Bishomocoenzyme B₁₂: Covalent Structural Mimics for Homolyzed, Enzyme-Bound Coenzyme B₁₂. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 81.
- [99] M. Fukuoka, Y. Nakanishi, R. B. Hannak, B. Krautler, and T. Toraya, Homoadenosylcobalamins as probes for exploring the active sites of coenzyme B₁₂-dependent diol dehydratase and ethanolamine ammonia-lyase. *FEBS J.*, 2005, 272, 4787.
- [100] K. Gruber and C. Kratky, Coenzyme B₁₂ Dependent Glutamate Mutase. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2002, 6, 598.
- [101] T. Toraya, Radical Catalysis in Coenzyme B₁₂-Dependent Isomerization (Eliminating) Reactions. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 2095.
- [102] R. Banerjee, Radical Carbon Skeleton Rearrangements: Catalysis by Coenzyme B₁₂-Dependent Mutases. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 2083.
- [103] W. Buckel and B. T. Golding, Glutamate and 2-methyleneglutarate mutase: from microbial curiosities to paradigms for coenzyme B₁₂-dependent enzymes. *Chem. Soc. Rev.*, 1996, 25, 329.
- [104] E. N. G. Marsh, and C. L. Drennan, Adenosylcobalamin-dependent isomerases: new insights into structure and mechanism. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2001, 5, 499–505.

- [105] K. Gruber, R. Reitzer, and C. Kratky, Radical Shuttling in a Protein: Ribose Pseudorotation Controls Alkyl-Radical Transfer in the Coenzyme B₁₂ Dependent Enzyme Glutamate Mutase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3377.
- [106] K. Burkhardt, N. Philippon, and J. A. Robinson, in B. Krautler, A. Arigoni, and B. T. Golding, eds., *Vitamin B₁₂ and B₁₂-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 265.
- [107] P. A. Frey, A. D. Hegeman, and G. H. Reed, Free Radical Mechanisms in Enzymology. *Chem. Rev.*, 2006, 106, 3302.
- [108] P. A. Frey and O. T. Magnusson, S-Adenosylmethionine: a wolf in sheep's clothing, or a rich man's adenosylcobalamin?. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 2129.
- [109] A. Abend, R. Nitsche, V. Bandarian, E. Stupperich, and J. Retey, Dioldehydratase Binds Coenzyme B₁₂ in the "Base-On" Mode: ESR Investigations on Cob(II)alamin. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 625.
- [110] C. B. Grissom, Magnetic Field Effects in Biology: A Survey of Possible Mechanisms with Emphasis on Radical-Pair Recombination. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 3.
- [111] J. Stubbe, D. G. Nocera, C. S. Yee, and M. C. Y. Chang, Radical initiation in the class I ribonucleotide reductase: long-range proton-coupled electron transfer?. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 2167.
- [112] J. Stubbe and W. A. van der Donk, Protein Radicals in Enzyme Catalysis. *Chem. Rev.*, 1998, 98, 705.
- [113] A. Nahvi, N. Sudarsan, M. S. Ebert, X. Zou, K. L. Brown, and R. R. Breaker, Genetic control by a metabolite binding mRNA. *Chem. Biol.*, 2002, 9, 1043.
- [114] A. Nahvi, J. E. Barrick, and R. R. Breaker, Coenzyme B₁₂ riboswitches are widespread genetic control elements in prokaryotes. *Nucl. Acids Res.*, 2004, 32, 143.
- [115] W. C. Winkler and R. R. Breaker, Regulation of bacterial gene expression by riboswitches. *Ann. Rev. Microbiol.*, 2005, 59, 487.

- [116] S. Gschosser, K. Gruber, C. Kratky, C. Eichmuller, and B. Krautler, B₁₂-retro-Riboswitches: Constitutional Switching of B₁₂ Coenzymes Induced by Nucleotides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 2284.
- [117] S. Gschosser and B. Krautler, B₁₂-retro-Riboswitches: Guanosyl-Induced Constitutional Switching of B₁₂ Coenzymes. *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 3605.
- [118] M. Fasching, H. Perschinka, C. Eichmuller, S. Gschosser, and B. Krautler, Enhancing the Methyl-Donor Activity of Methylcobalamin by Covalent Attachment of DNA. *Chem. Biodiv.*, 2005, 2, 178.
- [119] G. F. Joyce, The antiquity of RNA-based evolution. *Nature*, 2002, 418, 214.
- [120] J. Stubbe, Ribonucleotide reductases: the link between an RNA and a DNA world?. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2000, 10, 731.
- [121] S.B. Mulrooney, R.P. Hausinger, Nickel uptake and utilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.*, 2003, 27, 239.
- [122] S.W. Ragsdale, Nickel-based Enzyme Systems. *J. Biol. Chem.*, 2009, 284, 18571.
- [123] H. Kaluarachchi, K.C. Chan Chung, D.B. Zamble, Microbial nickelproteins. *Nat. Prod. Rep.*, 2010, 27, 681.
- [124] K.A. Higgins, C.E. Carr, M.J. Maroney, Specific metal recognition in nickel trafficking. *Biochemistry*, 2012, 51, 7816.
- [125] Y. Li, D.B. Zamble, Nickel Homeostasis and Nickel Regulation: An Overview. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 4617.
- [126] T. Eitinger, M.-A. Mandrand-Berthelot, Nickel transport systems in microorganisms. *Arch. Microbiol.*, 2000, 173, 1.
- [127] T. Eitinger, J. Suhr, L. Moore, J.A.C. Smith, Secondary Transporters for Nickel and Cobalt Ions: Theme and Variations. *Biometals*, 2005, 18, 399.
- [128] J.S. Iwig, P.T. Chivers, Coordinating intracellularnickel–metal-site structure-function relationships and the NikR and RcnR repressors. *Nat. Prod. Rep.*, 2010, 27, 658.
- [129] L. Macomber, R.P. Hausinger, Mechanisms of nickel toxicity in microorganisms. *Metallomics*, 2011, 3, 1153.

- [130] Y. Zhang, D.A. Rodionov, M.S. Gelfand, V.N. Gladyshev, Comparative genomic analyses of nickel, cobalt and vitamin B₁₂ utilization. *BMC Genomics*, 2009, 10, 78.
- [131] S.A. Phillips, P.J. Thornalley, The formation of methylglyoxal from triose phosphates. Investigation using a specific assay for methylglyoxal. *Eur. J. Biochem.*, 1993, 212, 101.
- [132] A.D. Cameron, B. Olin, M. Ridderstrom, B. Mannervik, T.A. Jones, Crystal structure of human glyoxalase I--evidence for gene duplication and 3D domain swapping. *EMBO J.*, 1997, 16, 3386.
- [133] S.L. Clugston, J.F.J. Barnard, R. Kinach, D. Miedema, R. Ruman, E. Daub, J.F. Honek, Overproduction and Characterization of a Dimeric Non-Zinc Glyoxalase I from *Escherichia coli*: Evidence for Optimal Activation by Nickel Ions. *Biochemistry*, 1998, 37, 8754.
- [134] M.M. He, S.L. Clugston, J.F. Honek, B.W. Matthews, Determination of the structure of *Escherichia coli* glyoxalase I suggests a structural basis for differential metal activation. *Biochemistry*, 2000, 39, 8719.
- [135] S.S. Hall, A.M. Doweiko, F. Jordan, Glyoxalase I enzyme studies. 2. Nuclear magnetic resonance evidence for an enediol-proton transfer mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7460.
- [136] S. Sellin, P.R. Rosevear, B. Mannervik, A.S. Mildvan, Nuclear Relaxation Studies of the Role of the Essential Metal in Glyoxalase I. *J. Biol. Chem.*, 1982, 257, 23.
- [137] I. Feierberg, A.D. Cameron, J. Aqvist, Energetics of the proposed rate-determining step of the glyoxalase I reaction. *FEBS Lett.*, 1999, 453, 90.
- [138] I. Feierberg, V. Luzhkov, J. Aqvist, Computer Simulation of Primary Kinetic Isotope Effects in the Proposed Rate-limiting Step of the Glyoxalase I Catalyzed Reaction. *J. Biol. Chem.*, 2000, 275, 22657.
- [139] H.D. Ly, S.L. Clugston, P.B. Sampson, J.F. Honek, Syntheses and kinetic evaluation of hydroxamate-based peptide inhibitors of glyoxalase I. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8, 1998, 705.
- [140] G. Davidson, S.L. Clugston, J.F. Honek, M.J. Maroney, An XAS Investigation of Product and Inhibitor Complexes of Ni-Containing GlxI from *Escherichia coli*: Mechanistic Implications. *Biochemistry*, 2001, 40, 4569.

- [141] G.D. Luk, S.B. Baylin, Nickel-Dependent Metalloenzymes. *West. J. Med.*, 1985, 1424, 88.
- [142] S.F. Yang, N.E. Hoffman, Ethylene Biosynthesis and its Regulation in higher plants. *Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1984, 35, 155.
- [143] E. Albers, Metabolic characteristics and importance of the universal methionine salvage pathway recycling methionine from 5'-methylthioadenosine. *IUBMB Life*, 2009, 61, 1132.
- [144] Y. Dai, P.C. Wensink, R.H. Abeles, One protein, two enzymes. *J. Biol. Chem.*, 1999, 274, 1193.
- [145] T.C. Pochapsky, T. Ju, M. Dang, R. Beaulieu, G.M. Pagani, B. OuYang, Nickel in Acireductone Dioxygenase Nickel and Its Surprising Impact in Nature. *Metal Ions Biol. Syst.*, 2007, 2, 473.
- [146] T.C. Pochapsky, S.S. Pochapsky, T. Ju, H. Mo, F. Al-Mjeni, M.J. Maroney, Modeling and experiment yields the structure of acireductone dioxygenase from *Klebsiella pneumoniae*. *Nat. Struct. Biol.*, 2002, 9, 966.
- [147] F. Al-Mjeni, T. Ju, T.C. Pochapsky, M.J. Maroney, XAS investigation of the structure and function of Ni in acireductone dioxygenase. *Biochemistry*, 2002, 41, 6761.
- [148] T.C. Pochapsky, S.S. Pochapsky, T. Ju, C. Hoefler, J. Liang, A refined model for the structure of acireductone dioxygenase from *Klebsiella* ATCC 8724 incorporating residual dipolar couplings. *J. Biomolec. NMR*, 2006, 34, 117.
- [149] T. Ju, R.B. Goldsmith, S.C. Chai, M.J. Maroney, S.S. Pochapsky, T.C. Pochapsky, One Protein, Two Enzymes Revisited: A Structural Entropy Switch Interconverts the Two Isoforms of Acireductone Dioxygenase. *J.Mol. Biol.*, 2006, 393, 823.
- [150] S.C. Chai, T. Ju, M. Dang, R.B. Goldsmith, M.J. Maroney, T.C. Pochapsky, Characterization of Metal Binding in the Active Sites of Acireductone Dioxygenase Isoforms from *Klebsiella* ATCC 8724. *Biochemistry*, 2008, 47, 2428.
- [151] E. Szajna, A.M. Arif, L.M. Berreau, Aliphatic Carbon–Carbon Bond Cleavage Reactivity of a Mononuclear Ni(II) cis- β -Keto–Enolate Complex in the Presence of Base and O₂: A Model Reaction for Acireductone Dioxygenase (ARD). *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17186.

- [152] L.M. Berreau, T. Borowski, K. Grubel, C.J. Allpress, J.P. Wikstrom, M.E. Germain, E.V. Rybak-Akimova, D.L. Tierney, Mechanistic Studies of the O₂-Dependent Aliphatic Carbon–Carbon Bond Cleavage Reaction of a Nickel Enolate Complex. *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 1047.
- [153] C.J. Allpress, K. Grubel, E. Szajna-Fuller, A.M. Arif, L.M. Berreau, Regioselective Aliphatic Carbon–Carbon Bond Cleavage by a Model System of Relevance to Iron-Containing Acireductone Dioxygenase. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 659.
- [154] E.L. Carter, N. Flugga, J.L. Boer, S.B. Mulrooney, R.P. Hausinger, Interplay of metal ions and urease. *Metallomics*, 2009, 1, 207.
- [155] B. Krajewska, Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2009, 59, 9.
- [156] C.-P. Witte, Urea metabolism in plants. *Plant Sci.*, 2011, 180, 431.
- [157] B. Zambelli, F. Musiani, S. Benini, S. Ciurli, Chemistry of Ni⁺² in Urease: Sensing, Trafficking, and Catalysis. *Acc. Chem. Res.*, 2011, 44, 520.
- [158] H.L.T. Mobley, M.D. Island, R.P. Hausinger, Molecular biology of microbial ureases. *Microbiol. Rev.*, 1995, 59, 451.
- [159] H.L.T. Mobley, R.P. Hausinger, Microbial ureases: significance, regulation, and molecular characterization. *Microbiol. Rev.*, 1989, 53, 85.
- [160] C.M. Collins, S.E.F. D’Orazio, Bacterial ureases: structure, regulation of expression and role in pathogenesis. *Mol. Microbiol.*, 1993, 9, 907.
- [161] R.A. Burne, Y.Y.M. Chen, Bacterial ureases in infectious diseases. *Microbes Infect.*, 2000, 2, 533.
- [162] J.C. Atherton, The pathogenesis of *Helicobacter pylori*-induced gastro-duodenal diseases. *Annu. Rev. Pathol. Mech. Dis.*, 2006, 1, 63.
- [163] J.G. Kusters, A.H.M. Van Vliet, E.J. Kuipers, Pathogenesis of *Helicobacter pylori* infection. *Clin. Microbiol. Rev.*, 2006, 19, 449.
- [164] K. Stingl, K. Altendorf, E.P. Bakker, Acid survival of *Helicobacter pylori*: how does urease activity trigger cytoplasmic pH homeostasis? *Trends Microbiol.*, 2002, 10, 70.

- [165] L.E. Zonia, N.E. Stebbins, J.C. Polacco, Essential Role of Urease in Germination of Nitrogen-Limited *Arabidopsis thaliana* Seeds. *Plant Physiol.*, 1995, 107, 1097.
- [166] J.C. Polacco, P. Mazzafera, T. Tezotto, Opinion: nickel and urease in plants: still many knowledge gaps. *Plant Sci.*, 2013, 199–200, 79.
- [167] E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, The crystal structure of urease from *Klebsiella aerogenes*. *Science*, 1995, 268, 998.
- [168] A. Balasubramanian, K. Ponnuraj, Crystal structure of the first plant urease from jack bean: 83 years of journey from its first crystal to molecular structure. *J. Mol. Biol.*, 2010, 400, 274.
- [169] N.-C. Ha, S.-T. Oh, J.Y. Sung, K.A. Cha, M.H. Lee, B.-H. Oh, Supramolecular assembly and acid resistance of *Helicobacter pylori* urease. *Nat. Struct. Biol.*, 2001, 8, 505.
- [170] S. Benini, W.R. Rypniewski, K.S. Wilson, S. Miletti, S. Ciurli, S. Mangani, A new proposal for urease mechanism based on the crystal structures of the native and inhibited enzyme from *Bacillus pasteurii*: why urea hydrolysis costs two nickels. *Structure*, 1999, 7, 205.
- [171] A. Balasubramanian, V. Durairajpandian, S. Elumalai, N. Mathivanan, A.K. Munirajan, K. Ponnuraj, Structural and functional studies on urease from pigeon pea (*Cajanus cajan*). *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, 58, 301.
- [172] I.-S. Park, R.P. Hausinger, Requirement of carbon dioxide for in vitro assembly of the urease nickel metallocentre. *Science*, 1995, 267, 1156.
- [173] M.A. Pearson, L.O. Michel, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, Structures of Cys319 variants and acetohydroxamate-inhibited *Klebsiella aerogenes* urease. *Biochemistry*, 1997, 36, 8164.
- [174] M.A. Farrugia, L. Macomber, R.P. Hausinger, Biosynthesis of the Urease Metallocenter. *J. Biol. Chem.*, 2013, 288, 13178.
- [175] N.E. Dixon, P.W. Riddles, C. Gazzola, R.L. Blakeley, B. Zerner, Jack bean urease (EC 3.5.1.5). V. On the mechanism of action of urease on urea, formamide, acetamide, N-methylurea, and related compounds. *Can. J. Biochem.*, 1980, 58, 1335.
- [176] M.J. Todd, R.P. Hausinger, Fluoride inhibition of *Klebsiella aerogenes* urease: mechanistic implications of a pseudo-uncompetitive, slow-binding inhibitor. *Biochemistry*, 2000, 39, 5389.

- [177] M.A. Pearson, I.-S. Park, R.A. Schaller, L.O. Michel, P.A. Karplus, R.P. Hausinger, Kinetic and structural characterization of urease active site variants. *Biochemistry*, 2000, 39, 8575.
- [178] A.M. Barrios, S.J. Lippard, Interaction of Urea with a Hydroxide-Bridged Dinuclear Nickel Center: An Alternative Model for the Mechanism of Urease. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 9172.
- [179] G. Estiu, K.M. Merz, Competitive Hydrolytic and Elimination Mechanisms in the Urease Catalyzed Decomposition of Urea. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 10263.
- [180] K. Yamaguchi, N.J. Cosper, C. Stalhanske, R.A. Scott, M.A. Pearson, P.A. Karplus,
R.P. Hausinger, Characterization of metal-substituted *Klebsiella aerogenes* urease. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1999, 4, 468.
- [181] E.L. Carter, D.E. Tronrud, S.R. Taber, P.A. Karplus, R.P. Hausinger, Iron-containing urease in a pathogenic bacterium. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2011, 108, 13095.
- [182] D.H. Flint, J.F. Tuminello, M.H. Emptage, The inactivation of Fe-S cluster containing hydro-lyases by superoxide. *J. Biol. Chem.*, 1993, 268, 22369.
- [183] I.A. Abreu, D.E. Cabelli, Superoxide dismutases-a review of the metal-associated mechanistic variations. *Biochim. Biophys. Acta*, 2010, 1804, 263.
- [184] P.A. Bryngelson, M.J. Maroney, in: A. Sigel, H. Sigel, R.O.K. Sigel (Eds.), *Nickel and Its Surprising Impact on Nature*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England, 2007, pp. 417.
- [185] H.-D. Youn, E.-J. Kim, J.-H. Roe, Y.C. Hah, S.-O. Kang, A novel nickel-containing superoxide dismutase from *Streptomyces* spp. *Biochem. J.*, 1996, 318, 889.
- [186] P.A. Bryngelson, S.E. Arobo, J.L. Pinkham, D.E. Cabelli, M.J. Maroney, Expression, Reconstitution, and Mutation of Recombinant *Streptomyces coelicolor* NiSOD. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 460.
- [187] T. Eitinger, In Vivo Production of Active Nickel Superoxide Dismutase from *Prochlorococcus marinus* MIT9313 Is Dependent on Its Cognate Peptidase. *J. Bacteriol.*, 2004, 186, 7812.

- [188] C.L. Dupont, K. Neupane, J. Shearer, B. Paienik, Diversity, function and evolution of genes coding for putative Ni-containing superoxide dismutases. *Environ. Microbiol.*, 2008, 10, 1831.
- [189] J. Wuerges, J.-W. Lee, Y.-I. Yim, S.O. Kang, K.D. Carugo, Crystal structure of nickel-containing superoxide dismutase reveals another type of active site. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101, 8569.
- [190] D.P. Barondeau, C.J. Kassman, C.K. Bruns, J.A. Tainer, E.D. Getzoff, Nickel Superoxide Dismutase Structure and Mechanism. *Biochemistry*, 2004, 43, 8038.
- [191] S.B. Choudhury, J.-W. Lee, G. Davidson, Y.-I. Yim, K. Bose, M.L. Sharma, S.-O. Kang, D.E. Cabelli, M.J. Maroney, Examination of the Nickel Site Structure and Reaction Mechanism in *Streptomycesseoulensis* Superoxide Dismutase. *Biochemistry*, 1999, 38, 3744.
- [192] R.K. Szilagyi, D.G. Musaev, K. Morokuma, Theoretical studies of biological nitrogen fixation. Part II. Hydrogen bonded networks as possible reactant and product channels. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2000, 506, 131.
- [193] K. Ryan, O. Johnson, D.E. Cabelli, T. Brunold, M.J. Maroney, Nickel Superoxide Dismutase: Structural and Functional Roles of Cys2 and Cys6. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2010, 15, 795.
- [194] A.T. Fiedler, P.A. Bryngelson, M.J. Maroney, T.C. Brunold, Spectroscopic and Computational Studies of Ni Superoxide Dismutase: Electronic Structure Contributions to Enzymatic Function. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5449.
- [195] E.P. Broering, P.T. Truong, E.M. Gale, T.C. Harrop, Synthetic analogues of nickel superoxide dismutase: a new role for nickel in biology. *Biochemistry*, 2013, 52, 4.
- [196] P.M. Vignais, B. Billoud, Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4206.
- [197] J.C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4273.
- [198] M.J. Corr, J.A. Murphy, Evolution in the understanding of [Fe]-hydrogenase. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 2279.

- [199] A.I. de Lacey, V.M. Fernández, M. Rousset, Native and mutant nickel–iron hydrogenases: Unravelling structure and function. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1596.
- [200] A. Böck, P.W. King, M. Blokesch, M.C. Posewitz, Maturation of hydrogenases. *Adv. Microbiol. Physiol.*, 2006, 51, 1.
- [201] A. Volbeda, Y. Montet, X. Vernède, E.C. Hatchikian, J.C. Fontecilla-Camps, High-resolution crystallographic analysis of *Desulfovibrio fructosovorans* [NiFe] hydrogenase. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 27, 1449.
- [202] A.J. Pierik, W. Roseboom, R.P. Happe, K.A. Bagley, S.P.J. Albracht, Carbon Monoxide and Cyanide as Intrinsic Ligands to Iron in the Active Site of [NiFe]-Hydrogenases: NiFe(CN)₂CO, BIOLOGY'S WAY TO ACTIVATE H₂. *J. Biol. Chem.*, 1999, 274, 3331.
- [203] C.S.A. Baltazar, C.J. Marques, C.M. Soares, A.I. De Lacey, I.A.C. Pereira, P.M. Matias, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 948.
- [204] S. Watanabe, D. Sasaki, T. Tominaga, K. Miki, Structural basis of [NiFe] hydrogenase maturation by Hyp proteins. *Biol. Chem.*, 2012, 393, 1089.
- [205] S.E. McGlynn, D.W. Mulder, E.M. Shepard, J.B. Broderick, J.W. Peters, Hydrogenaseclusterbiosynthesis: organometallic chemistry nature's way. *Dalton Trans.*, 2009, 4274.
- [206] V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian, R. Cammack, Properties and reactivation of two different deactivated forms of *Desulfovibrio gigas* hydrogenase. *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, 832, 69.
- [207] A. Volbeda, L. Martin, C. Cavazza, M. Matho, B.W. Faber, W. Rosebloom, S.P.J. Albracht, E. Garcia, M. Rousset, J.C. Fontecilla-Camps, Structural differences between the ready and unready oxidized states of [NiFe] hydrogenases. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2005, 10, 239.
- [208] C. Fichtner, C. Laurich, H. Bothe, W. Lubitz, Spectroelectrochemical Characterization of the [NiFe] Hydrogenase of *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F. *Biochemistry*, 2006, 45, 9706.
- [209] M.-E. Pandelia, H. Ogata, W. Lubitz, Intermediates in the Catalytic Cycle of [NiFe] Hydrogenase: Functional Spectroscopy of the Active Site. *ChemPhysChem*, 2010, 11, 1127.

- [210] H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, [NiFe] hydrogenases: structural and spectroscopic studies of the reaction mechanism. *Dalton Trans.*, 2009, 7577.
- [211] Y. Berlier, P.A. Lespinat, B. Dimon, A gas chromatographic-mass spectrometric technique for studying simultaneous hydrogen-deuteron exchange and para-orthohydrogen conversion in hydrogenases of *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough. *Anal. Biochem.*, 1990, 188, 427.
- [212] P.M. Matias, C.M. Soares, L.M. Saraiva, R. Coelho, J. Morais, J. Le Gall, M.A. Carrondo, [NiFe] hydrogenase from *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 27774: gene sequencing, three-dimensional structure determination and refinement at 1.8 Å and modelling studies of its interaction with the tetrahaem cytochrome c3. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2001, 6, 63.
- [213] R.J.P. Williams, Bioenergetics. Purpose of proton pathways. *Nature*, 1995, 376, 643.
- [214] A. Volbeda, J.C. Fontecilla-Camps, Structural bases for the catalytic mechanism of Ni-containing carbon monoxide dehydrogenases. *Dalton Trans.*, 2005, 3443.
- [215] Y. Kung, C.L. Drennan, A role for nickel-iron cofactors in biological carbon monoxide and carbon dioxide utilization. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2011, 15, 276.
- [216] S.W. Ragsdale, Nickel and the carbon cycle. *J. Inorg. Biochem.*, 2007, 101, 1657.
- [217] H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, Structure and function of [NiFe] hydrogenases. *J. Biochem.*, 2016, 160, 251.
- [218] E. Agapaki, Master Thesis: Biomimetic complexes of Nickel, 2021.
- [219] T. Nguyen, Bond Valence Sum: A Powerful Tool for Determination of Oxidation States of Metal Ions in Coordination Compounds. ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage, 2020.
- [220] N. E. Brese, M. O' Keeffe, Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Cryst.*, 1991, B47, 192.
- [221] I. D. Brown, D. Altermatt, Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst.*, 1985, B41, 244.
- [222] H. H. Thorp, Bond Valence Sum Analysis of Metal-Ligand Bond Lengths in Metalloenzymes and Model Complexes. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 1585.

[223] A. W. Addison, N. T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 7, 1349.

[224] H. Kambe, K. J. Kamagata, *Appl. Polym. Sci.* 1969, 13, 493.

[225] J.H. Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon Press, Oxford, 1932, 324.

[226] R. T. Pardasani, P. Pardasani, Magnetic properties of binuclear nickel(II) complex with dicyanamide and dipropylentriamine. In: Gupta, A. (eds) *Magnetic Properties of Paramagnetic Compounds, Magnetic Susceptibility Data*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2021, 3, 147.

VII. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κατάλογος Εικόνων Παραρτήματος

Εικόνα Π1: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 1.....	176
Εικόνα Π2: Το φάσμα IR του συμπλόκου 1.....	177
Εικόνα Π3: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 2.....	178
Εικόνα Π4: Το φάσμα IR του συμπλόκου 2.....	179
Εικόνα Π5: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 3.....	180
Εικόνα Π6: Το φάσμα IR του συμπλόκου 3.....	181
Εικόνα Π7: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 4.....	182
Εικόνα Π8: Το φάσμα IR του συμπλόκου 4.....	183
Εικόνα Π9: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 5.....	185
Εικόνα Π10: Το φάσμα IR του συμπλόκου 5.....	185
Εικόνα Π11: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 6.....	187
Εικόνα Π12: Το φάσμα IR του συμπλόκου 6.....	187
Εικόνα Π13: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 7.....	189
Εικόνα Π14: Το φάσμα IR του συμπλόκου 7.....	190
Εικόνα Π15: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 8.....	192
Εικόνα Π16: Το φάσμα IR του συμπλόκου 8.....	193
Εικόνα Π17: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 9.....	195

Εικόνα Π18: Το φάσμα IR του συμπλόκου 9	195
Εικόνα Π19: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 10	197
Εικόνα Π20: Το φάσμα IR του συμπλόκου 10	198
Εικόνα Π21: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 11	199
Εικόνα Π22: Το φάσμα IR του συμπλόκου 11	200
Εικόνα Π23: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 12	201
Εικόνα Π24: Το φάσμα IR του συμπλόκου 12	202
Εικόνα Π25: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 13	204
Εικόνα Π26: Το φάσμα IR του συμπλόκου 13	204
Εικόνα Π27: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 14	206

Κατάλογος Διαγραμμάτων Παραρτήματος

- Διάγραμμα Π1:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 1. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **176**
- Διάγραμμα Π2:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 2. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **178**
- Διάγραμμα Π3:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 3. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **180**
- Διάγραμμα Π4:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 4. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **182**
- Διάγραμμα Π5:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 5. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **184**
- Διάγραμμα Π6:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 6. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **186**
- Διάγραμμα Π7:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 7. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **189**
- Διάγραμμα Π8:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 8. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **192**
- Διάγραμμα Π9:** Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 9. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων **194**

Διάγραμμα Π10: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 10 . Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματοκίων επιπέδων	197
Διάγραμμα Π11: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 11 . Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματοκίων επιπέδων	199
Διάγραμμα Π12: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 12 . Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματοκίων επιπέδων	201
Διάγραμμα Π13: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 13 . Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματοκίων επιπέδων	203
Διάγραμμα Π14: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 14 . Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματοκίων επιπέδων	206

Κατάλογος Πινάκων Παραρτήματος

Πίνακας Π1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_1)_4(\text{MeOH})_4]$ (1), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (2), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (3), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (4), $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$ (5).....	171
Πίνακας Π2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$ (6), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_5)_4]$ (7), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_6)_4]$ (8), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_7)_4]$ (9).....	172
Πίνακας Π3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (10), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (11), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (12), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13)	173
Πίνακας Π4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14)	174
Πίνακας Π5: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1	175
Πίνακας Π6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 2	177
Πίνακας Π7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 3	179
Πίνακας Π8: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 4	181
Πίνακας Π9: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 5	183
Πίνακας Π10: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 6	186
Πίνακας Π11: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 7	188

Πίνακας Π12: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 8	190
Πίνακας Π13: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 9	193
Πίνακας Π14: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 10	196
Πίνακας Π15: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 11	198
Πίνακας Π16: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 12	200
Πίνακας Π17: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 13	202
Πίνακας Π18: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 14	205

Πίνακας Π1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_1)_4(\text{MeOH})_4]$ (1), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (2), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (3), $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (4), $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$ (5).

Σύμπλοκο	1	2	3	4	5
Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrCoNO}_4$	$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{14}$
Μοριακό Βάρος	1085.83	636.34	536.22	347.03	1261.97
Χρώμα κρυστάλλου	Κόκκινο	Κόκκινο	Κόκκινο	Κόκκινο	Κόκκινο
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Τριγωνικό	Τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	R-3	P-1
a (Å)	15.3050(2)	13.0610(6)	12.3690(4)	22.7203(3)	8.7023(2)
b (Å)	15.3282(2)	7.0551(3)	6.9097(2)	22.7203(3)	13.4384(2)
c (Å)	11.80810(10)	14.3319(7)	13.8688(4)	12.5320(2)	14.0987(3)
α (°)	90	90	90	90	118.2790(10)
β (°)	111.06	101.730(3)	113.9010(10)	90	103.6920(10)
γ (°)	90	90	90	120	94.1920(10)
V (Å ³)	2585.12	1293.06	1083.67	5602.46	1377.27
Z	2	2	2	18	1
T (K)	210	210	220	210	210
R-Factor (%)	2.5	12.96	4.29	3.24	2.52
Πηγή ακτινοβολίας	CuK α (1.5418 Å)	CuK α (1.5418 Å)	MoK α (0.7107 Å)	CuK α (1.5418 Å)	CuK α (1.5418 Å)

Πίνακας Π2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$ (6), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_5)_4]$ (7), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_6)_4]$ (8), $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{L}_7)_4]$ (9).

Σύμπλοκο	6	7	8	9
Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{O}_4(\text{NO}_3)$	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Co}_4\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{Co}_4\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Co}_4\text{N}_4\text{O}_8$
Μοριακό Βάρος	477.36	944.54	1256.10	1136.72
Χρώμα κρυστάλλου	Κόκκινο	Κόκκινο	Κόκκινο	Κόκκινο
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_1/c$	$C2/c$	$Pccn$	$C2/c$
a (Å)	8.9881(4)	25.4863(10)	17.126(2)	25.0911(16)
b (Å)	17.9838(8)	7.4283(3)	38.066(5)	12.1805(7)
c (Å)	13.3863(5)	22.6512(10)	13.9151(18)	20.5322(11)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	97.907(2)	110.712(3)	90	126.487(2)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	2143.19	4011.17	9071.51	5045.12
Z	14	4	8	4
T (K)	200	220	220	220
R-Factor (%)	4.27	2.68	7.75	5.31
Πηγή ακτινοβολίας	MoKa (0.7107 Å)	MoKa (0.7107 Å)	MoKa (0.7107 Å)	MoKa (0.7107 Å)

Πίνακας Π3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών των συμπλόκων $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{MeOH})_2]$ (10), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (11), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$ (12), $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (13).

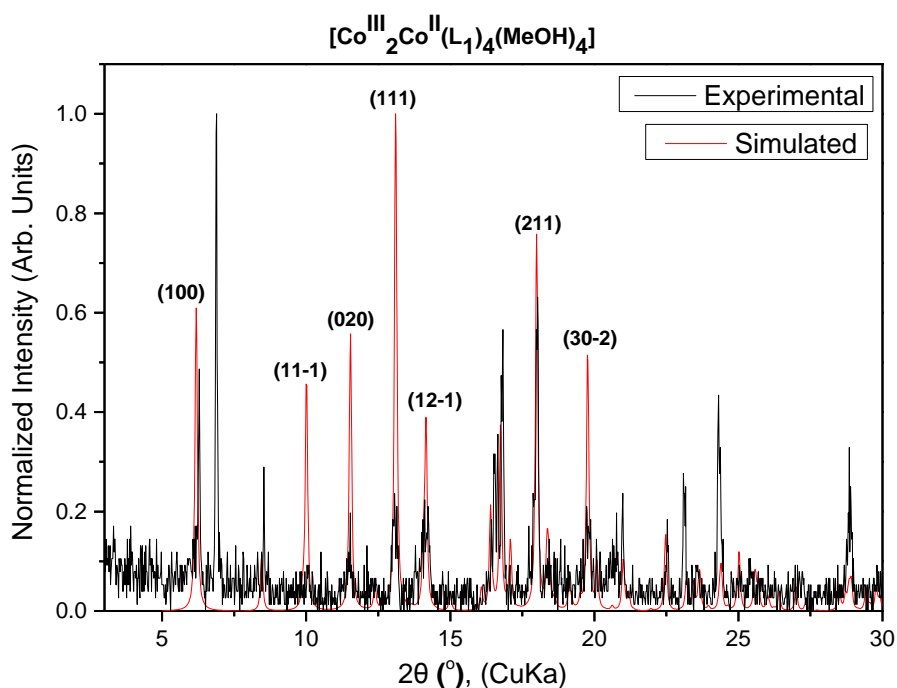
Σύμπλοκο	10	11	12	13
Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_{10} \cdot 2(\text{CH}_4\text{O})$
Μοριακό Βάρος	655.98	627.93	813.77	845.77
Χρώμα κρυστάλλου	Πράσινο	Πράσινο	Πράσινο	Πράσινο
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	9.9466(3)	9.3835(3)	8.7709(2)	10.6240(18)
b (Å)	14.4760(4)	12.8005(3)	10.2105(3)	12.484(2)
c (Å)	10.4090(3)	11.9181(3)	17.8308(5)	12.569(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	106.8960(10)	97.3990(10)	90.7460(10)	93.148(6)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	1434.06	1419.6	1596.71	1664.51
Z	2	2	2	2
T (K)	210	200	220	220
R-Factor (%)	2.98	3.23	2.87	6.03
Πηγή ακτινοβολίας	CuK α (1.5418 Å)	CuK α (1.5418 Å)	MoK α (0.7107 Å)	MoK α (0.7107 Å)

Πίνακας Π4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από την συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ (14).

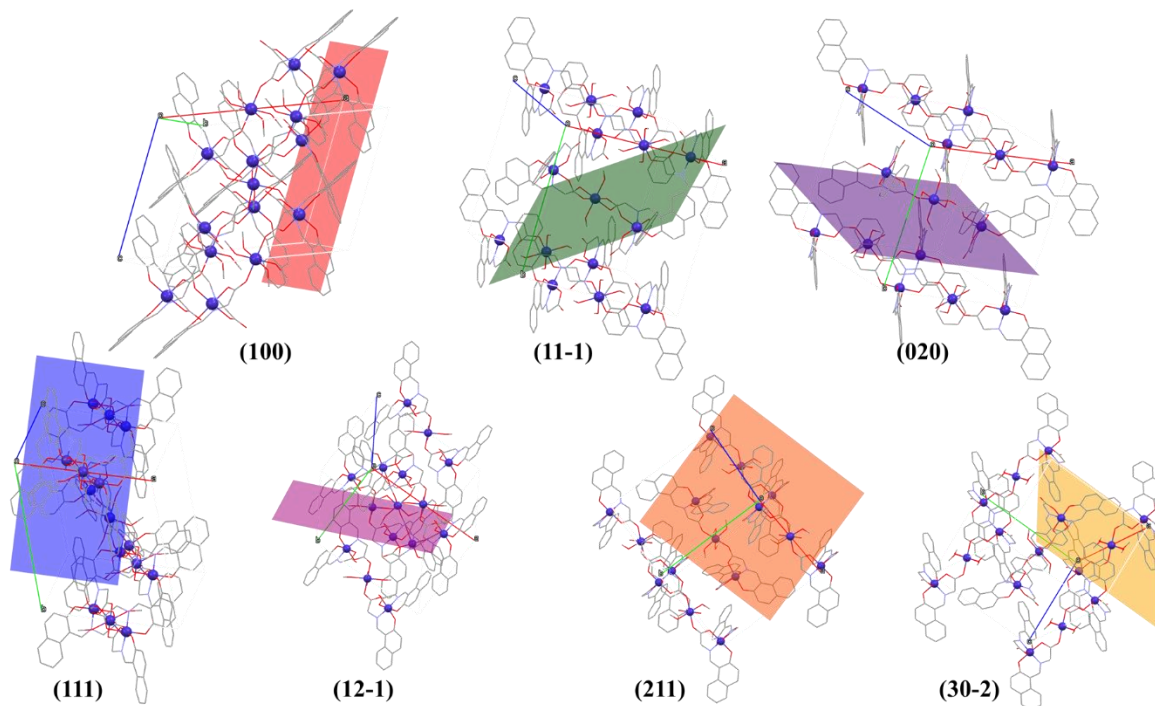
Σύμπλοκο	14
Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_6,2(\text{Cl}),2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})$
Μοριακό Βάρος	856.04
Χρώμα κρυστάλλου	Πράσινο
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$\text{P}2_1/\text{n}$
a (Å)	9.6475(6)
b (Å)	10.0800(7)
c (Å)	21.0308(15)
α (°)	90
β (°)	99.105(2)
γ (°)	90
V (Å³)	2019.41
Z	2
T (K)	220
R-Factor (%)	9.23
Πηγή ακτινοβολίας	MoKa (0.7107 Å)

Σύμπλοκο 1: [Co^{III}₂Co^{II}(L₁)₄(MeOH)₄]**Πίνακας Π5:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1.

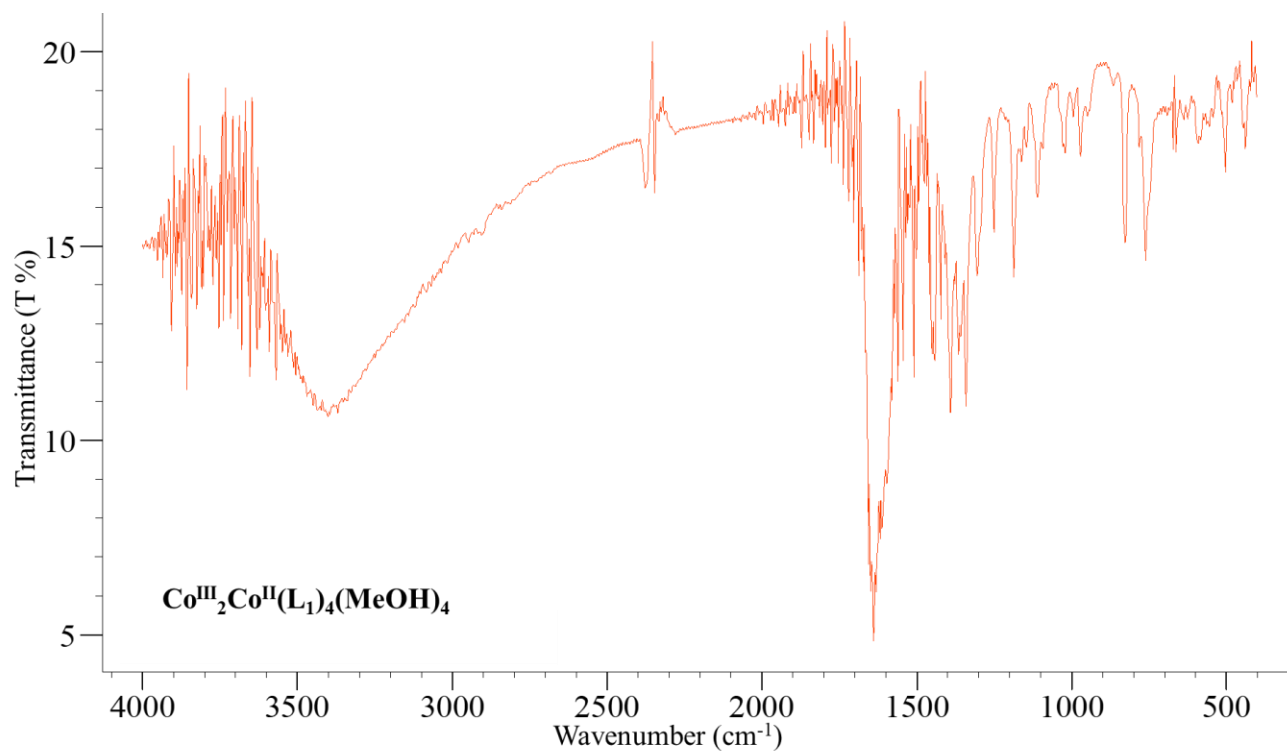
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-O004	2.069	Co02-O003	1.930(1)
Co01-O005	2.106	Co02-O006	1.916(1)
Co01-O009	2.060	Co02-O007	1.884(2)
Co01-O004	2.069	Co02-O008	1.879(1)
Co01-O005	2.106	Co02-N00B	1.878(1)
Co01-O009	2.060	Co02-N00C	1.886(1)
Γωνίες (°)			
O004-Co01-O005	85.34	Co02-O007-C00J	124.7(1)
O004-Co01-O009	86.13	Co02-N00C-C00N	125.9(1)
O005-Co01-O009	86.82	Co02-N00B-C00F	127.5(1)
O005-Co01-O009	93.18	N00B-Co02-N00C	172.30(6)
O004-Co01-O009	93.87	O006-Co02-O008	177.81(5)
O004-Co01-O005	94.66	O003-Co02-O007	178.01(6)
Co01-O005-H005	112	O003-Co02-N00B	84.77(6)
Co01-O009-H009	114	O006-Co02-N00C	84.99(6)
Co01-O005-C013	123.2	O003-Co02-O006	89.09(5)
Co01-O004-C00E	127.5	O003-Co02-O008	89.13(5)
Co01-O009-C014	130.1	O006-Co02-N00B	89.18(6)
O004-Co01-O004	180	O003-Co02-N00C	90.10(6)
O005-Co01-O005	180	O007-Co02-O008	90.64(6)
O009-Co01-O009	180	O006-Co02-O007	91.19(5)
Co02-N00B-C00U	111.7(1)	O007-Co02-N00C	91.89(6)
Co02-N00C-C00T	112.1(1)	O008-Co02-N00B	91.93(6)
Co02-O003-C00E	113.9(1)	O007-Co02-N00B	93.26(6)
Co02-O006-C00R	115.3(1)	O008-Co02-N00C	93.73(6)
Co02-O008-C00D	123.8(1)		



Διάγραμμα Π1: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **1**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π1: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **1**.

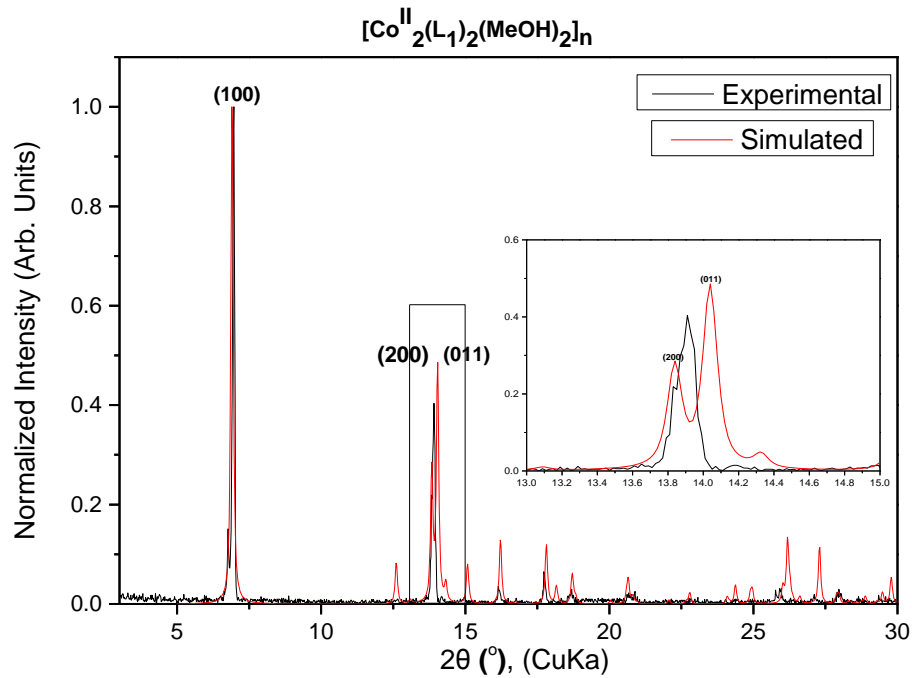


Εικόνα Π2: Το φάσμα IR του συμπλόκου **1**.

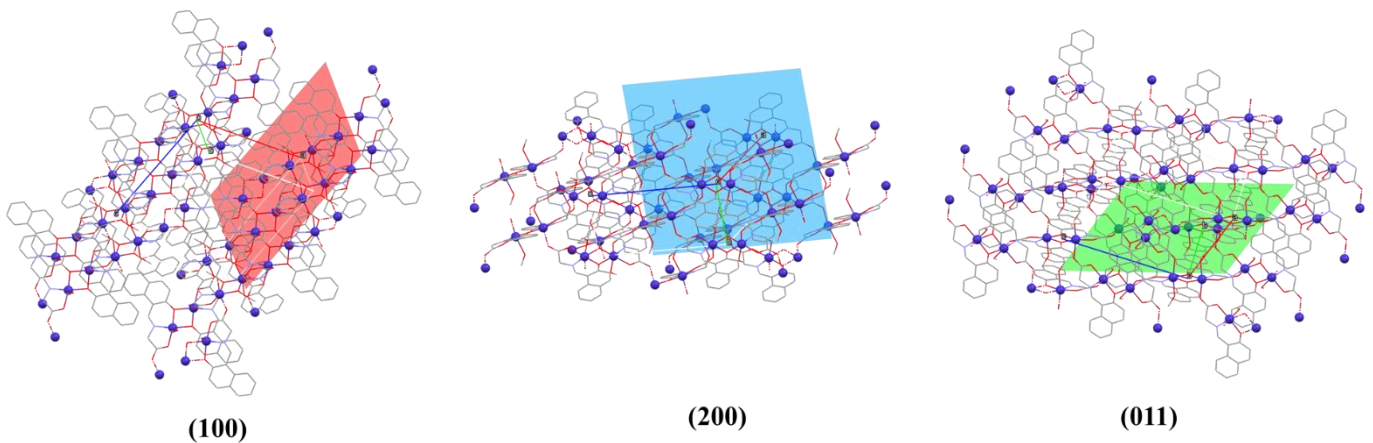
Σύμπλοκο 2: $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_1)_2(\text{MeOH})_2]_{\text{n}}$

Πίνακας Π6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.

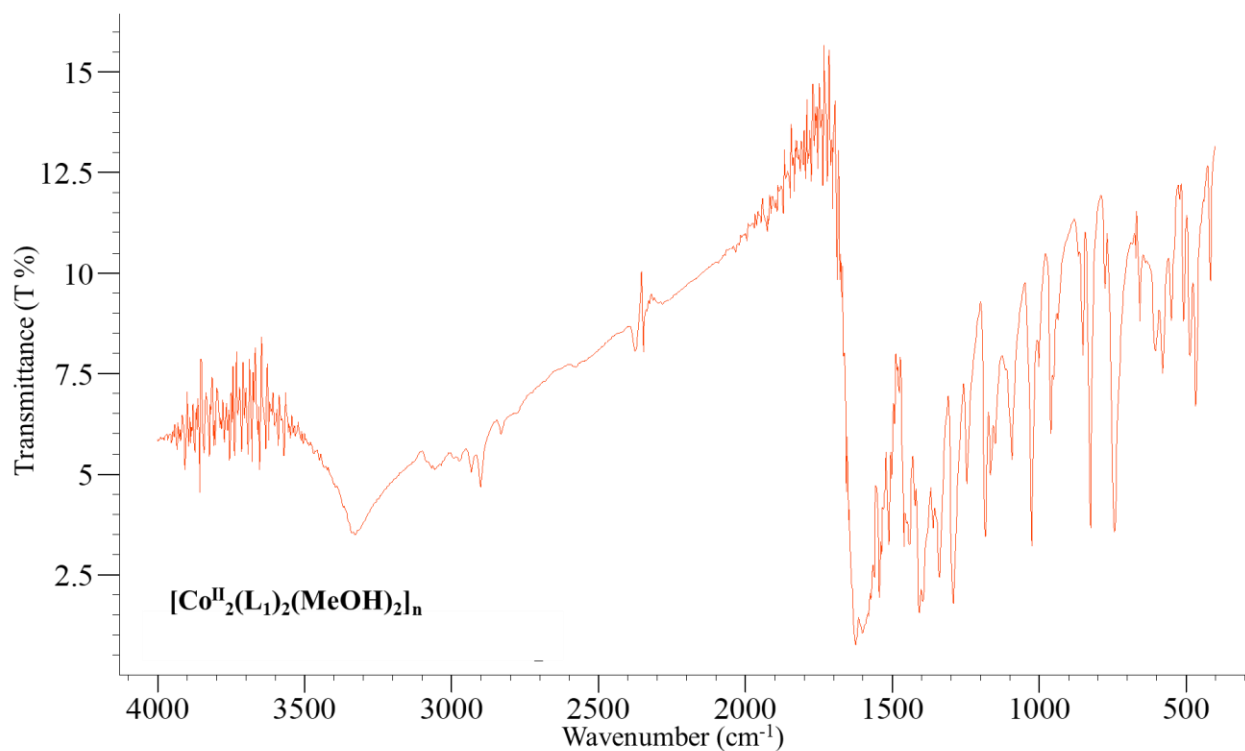
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-O002	2.026(7)	Co01-O004	2.092(6)
Co01-N006	2.027(9)	Co01-O002	2.123(8)
Co01-O005	2.089(6)	Co01-O003	2.187(6)
Γωνίες (°)			
O002-Co01-O003	87.0(3)	N006-Co01-O002	169.7(3)
O005-Co01-O002	108.7(2)	O003-Co01-O002	79.9(2)
Co01-N006-C00C	113.3(6)	O005-Co01-N006	80.9(3)
Co01-O005-C007	115.3(5)	O002-Co01-O002	81.7(3)
Co01-O003-H003	122(4)	O002-Co01-O004	83.5(3)
Co01-O003-C00J	124.8(6)	O003-Co01-O005	84.5(2)
Co01-N006-C00E	128.1(7)	O002-Co01-N006	88.2(3)
Co01-O002-C009	129.5(6)	O002-Co01-O004	94.5(3)
C009-O002-Co01	131.0(6)	O005-Co01-O004	97.3(2)
C007-O004-Co01	131.2(6)	O003-Co01-N006	97.7(3)
O003-Co01-O004	162.9(2)	Co01-O002-Co01	98.3(3)
O002-Co01-O005	165.1(3)	N006-Co01-O004	99.3(3)



Διάγραμμα Π2: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **2**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π3: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **2**.

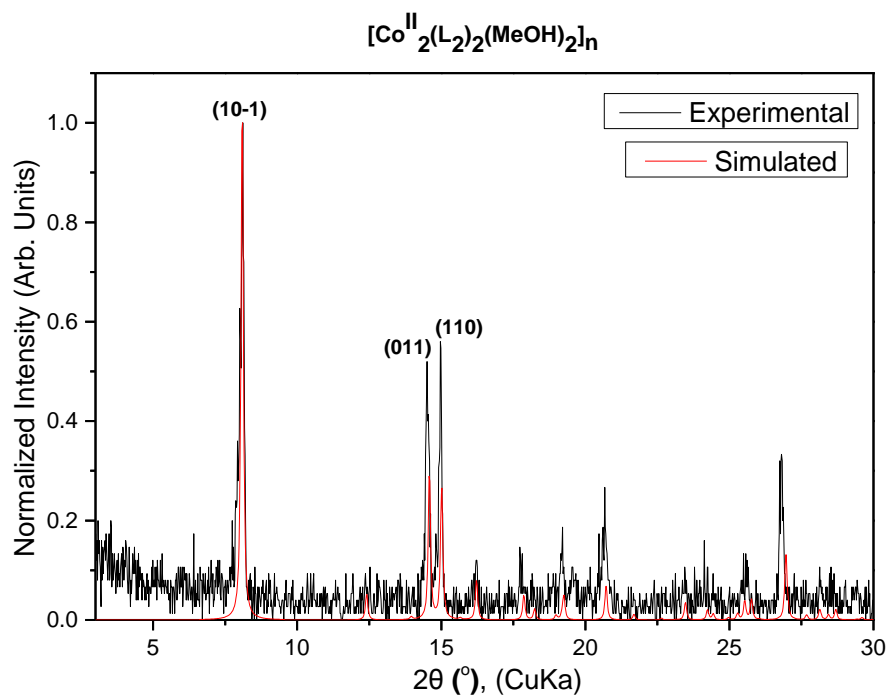


Εικόνα Π4: Το φάσμα IR του συμπλόκου **2**.

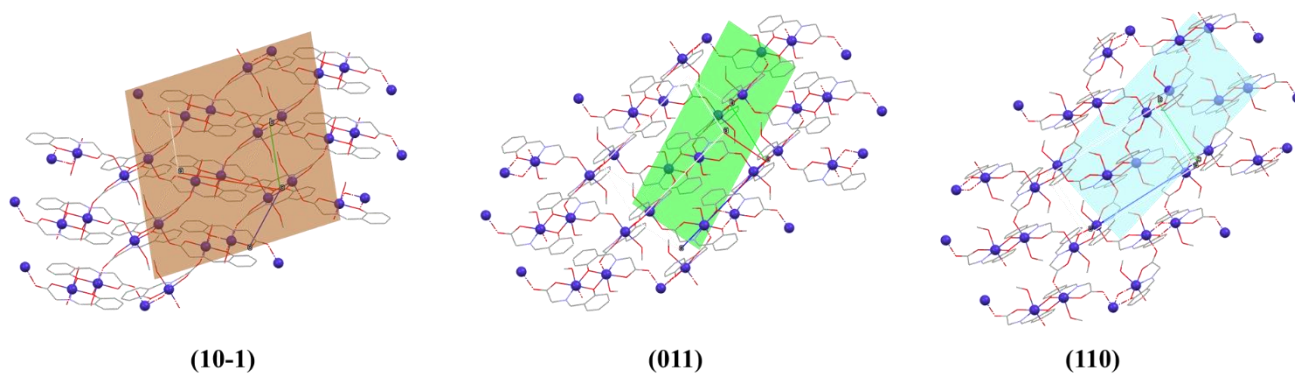
Σύμπλοκο 3: $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$

Πίνακας Π7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

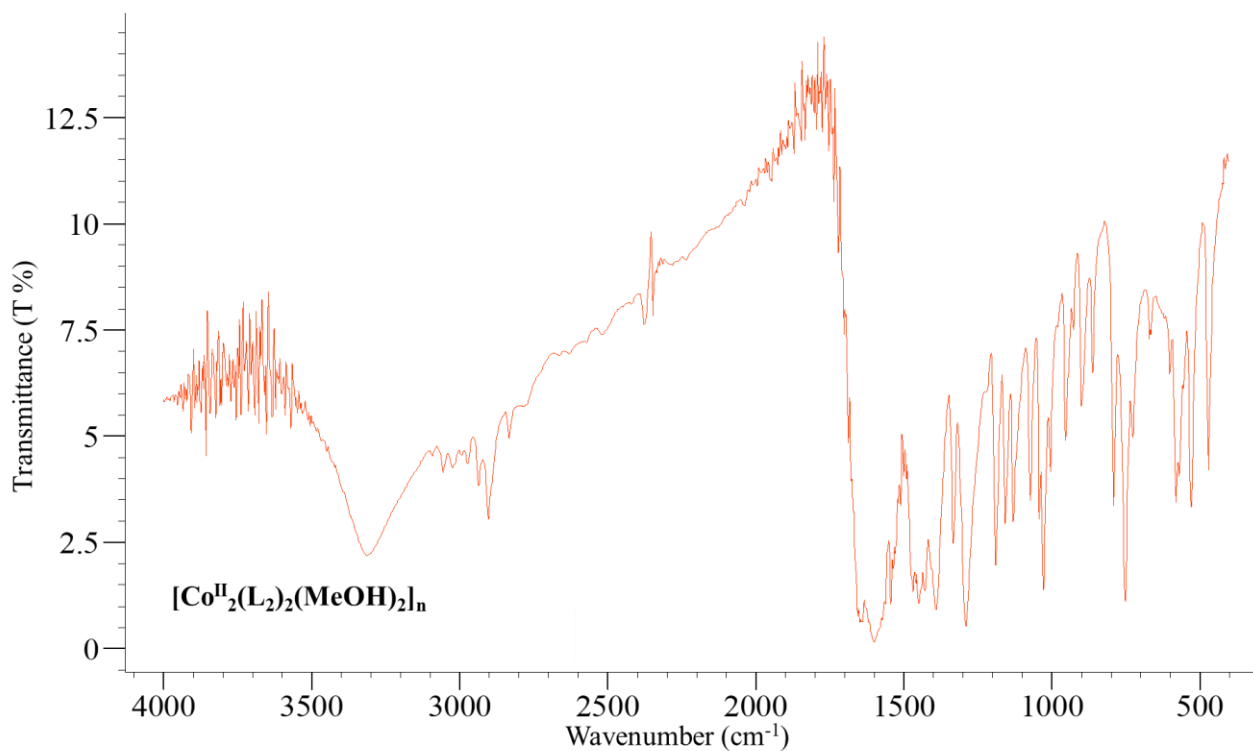
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-O002	2.027(2)	Co01-O004	2.101(3)
Co01-N006	2.032(5)	Co01-O002	2.102(3)
Co01-O003	2.090(2)	Co01-O005	2.165(3)
Γωνίες (°)			
O002-Co01-O003	168.2(1)	N006-Co01-O002	171.0(1)
N006-Co01-O004	101.0(1)	O003-Co01-N006	80.1(1)
O003-Co01-O002	107.7(1)	O005-Co01-O002	81.0(1)
Co01-N006-C00C	113.8(3)	O002-Co01-O002	81.7(1)
Co01-O003-C007	115.7(2)	O002-Co01-O004	82.9(1)
Co01-O005-H005	119(2)	O003-Co01-O005	86.3(1)
Co01-O005-C00B	126.8(3)	O002-Co01-O005	88.1(1)
Co01-N006-C00D	126.8(3)	O002-Co01-N006	90.0(1)
Co01-O002-C009	126.9(2)	O002-Co01-O004	92.2(1)
C009-O002-Co01	130.3(2)	O005-Co01-N006	95.3(1)
C007-O004-Co01	130.3(2)	O003-Co01-O004	96.1(1)
O005-Co01-O004	163.7(1)	Co01-O002-Co01	98.3(1)



Διάγραμμα Π3: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **3**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π5: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **3**.

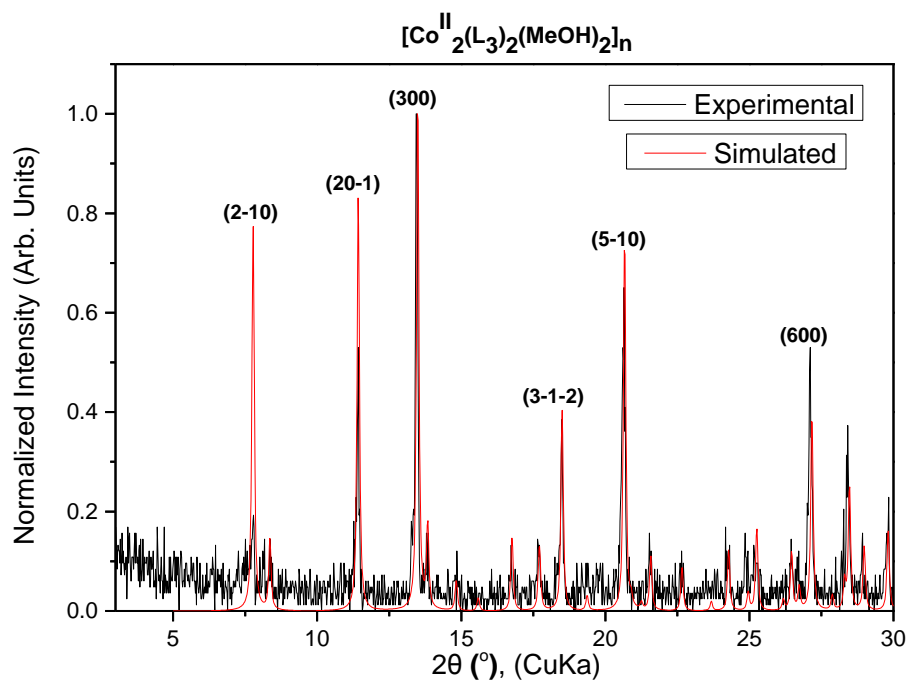


Εικόνα Π6: Το φάσμα IR του συμπλόκου **3**.

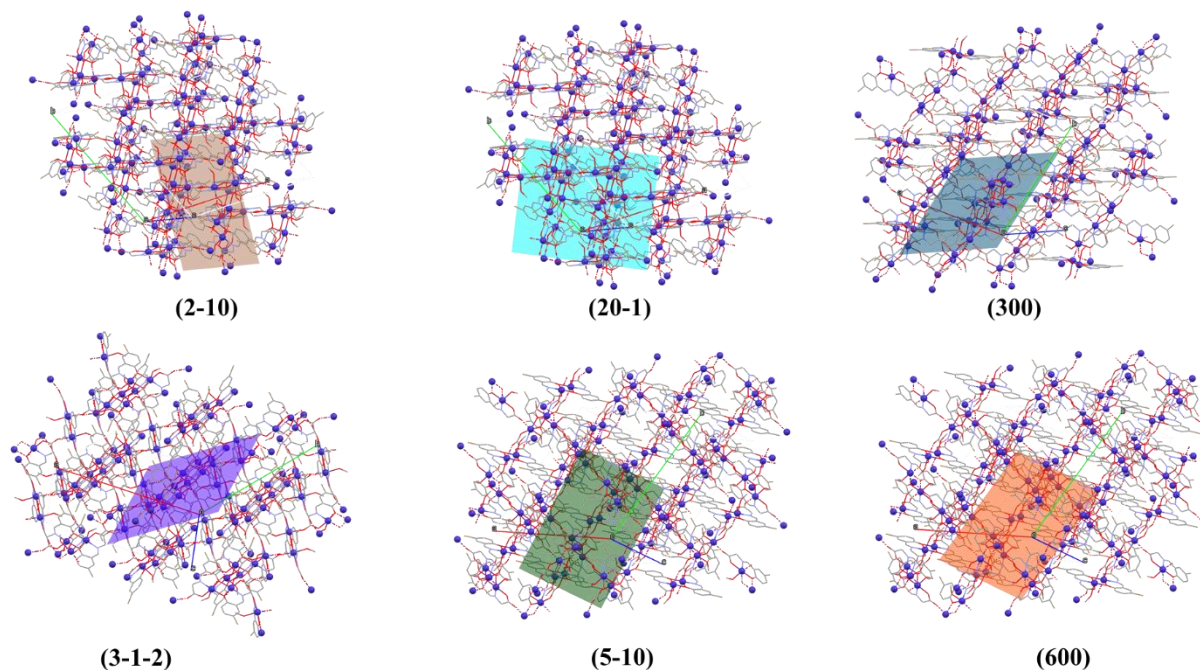
Σύμπλοκο 4: $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$

Πίνακας Π8: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.

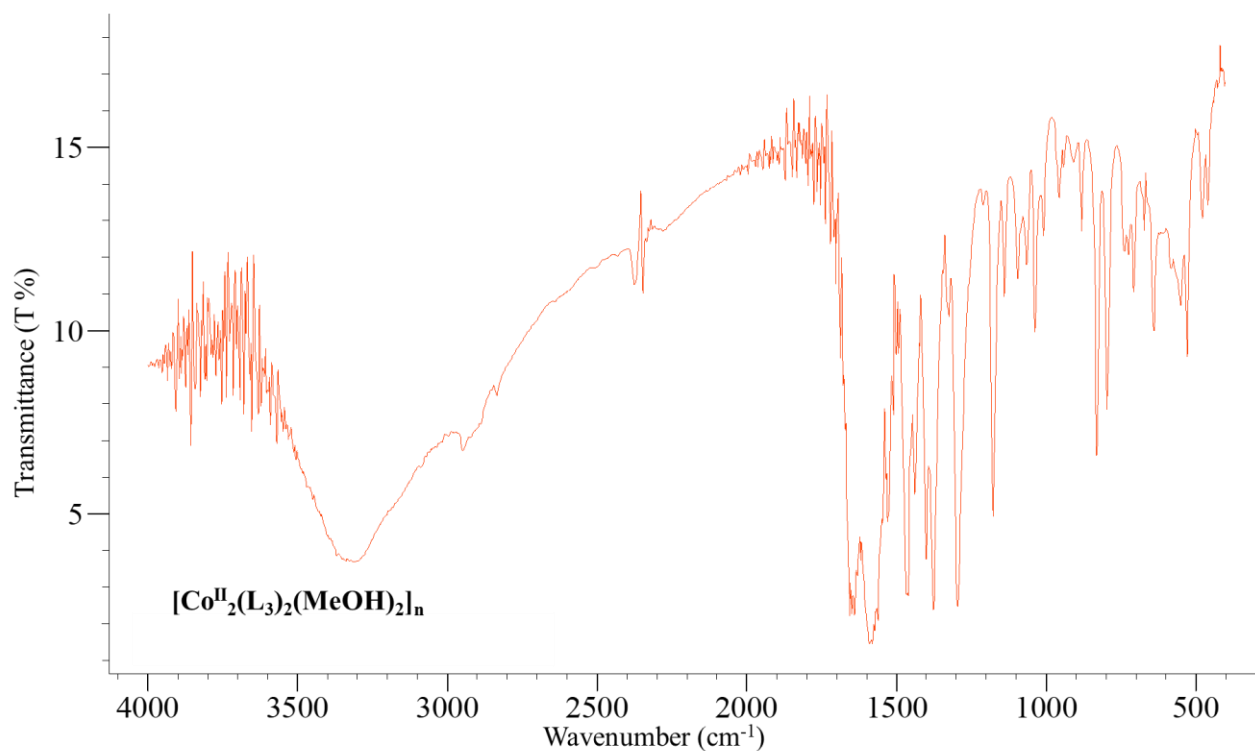
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co02-O003	2.034(2)	Co02-N007	2.036(4)
Co02-O004	2.091(3)	Co02-O003	2.096(3)
Co02-O006	2.131(3)	Co02-O005	2.150(3)
Γωνίες (°)			
O003-Co02-O004	169.3(1)	O006-Co02-O005	169.3(1)
Co02-O003-Co02	101.0(1)	O003-Co02-O003	79.0(1)
O004-Co02-O003	110.2(1)	O004-Co02-N007	79.6(1)
Co02-O006-H006	114(2)	O006-Co02-O003	81.9(1)
Co02-N007-C00G	114.5(3)	O003-Co02-O006	87.3(1)
Co02-O004-C00A	116.3(3)	O003-Co02-O005	87.7(1)
Co02-N007-C00C	125.7(3)	O003-Co02-O005	88.7(1)
Co02-O003-C008	127.7(2)	O004-Co02-O006	88.7(1)
C008-O003-Co02	129.8(2)	O003-Co02-N007	90.8(1)
Co02-O006-C00H	135.7(4)	O006-Co02-N007	93.4(1)
C00A-O005-Co02	146.0(3)	N007-Co02-O005	96.6(1)
N007-Co02-O003	168.9(1)	O004-Co02-O005	96.9(1)



Διάγραμμα Π4: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **4**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π7: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **4**.



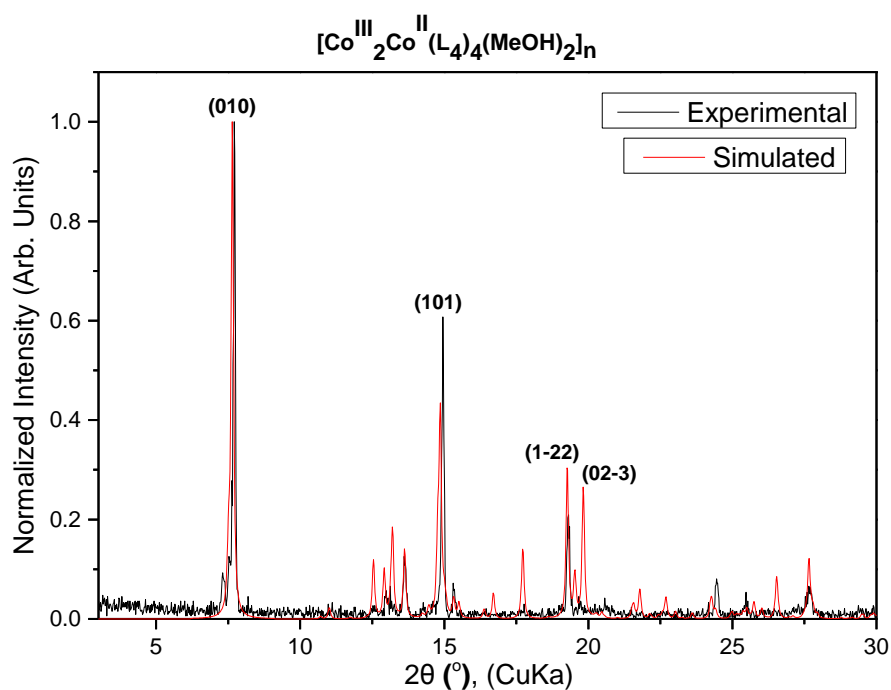
Εικόνα Π8: Το φάσμα IR του συμπλόκου 4.

Σύμπλοκο 5: $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_4)_4(\text{MeOH})_2]_n$

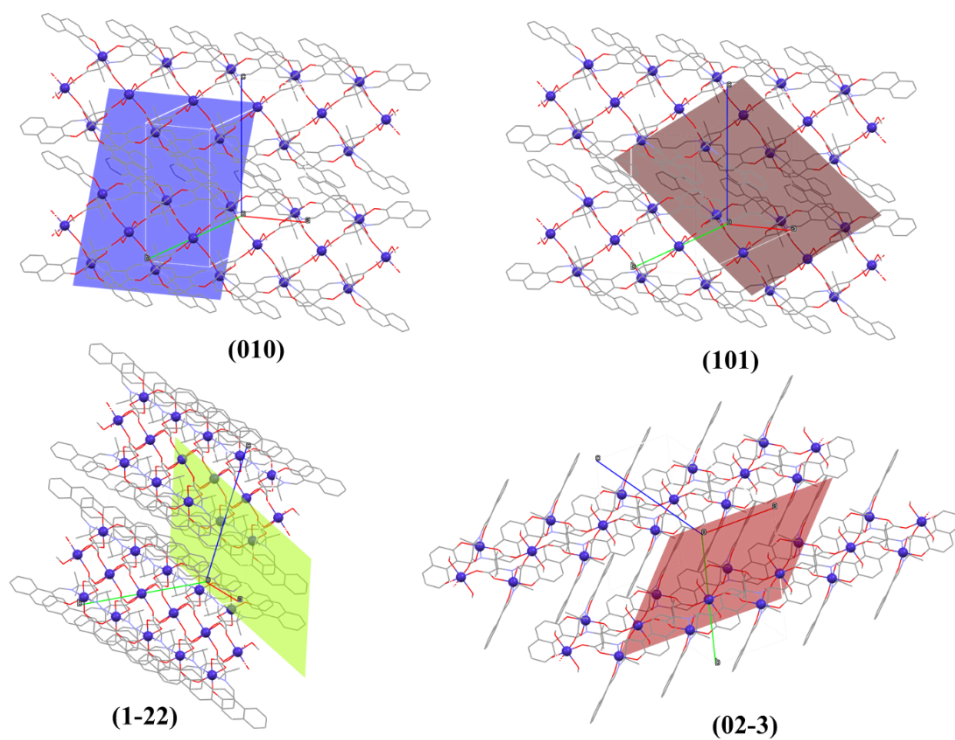
Πίνακας Π9: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 5.

Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-O003	2.091	Co02-N00A	1.883(1)
Co01-O003	2.091	Co02-N00B	1.891(1)
Co01-O007	2.07	Co02-O004	1.908(1)
Co01-O007	2.07	Co02-O006	1.910(1)
Co01-O005	2.112	Co02-O008	1.870(1)
Co01-O005	2.112	Co02-O009	1.881(1)
Γωνίες (°)			
O003-Co01-O007	93.78	Co02-N00B-C00E	124.3(1)
O005-Co01-O007	84.29	Co02-O009-C00N	124.8(1)
O003-Co01-O007	86.22	Co02-N00A-C00D	125.4(1)
O003-Co01-O005	89.66	N00A-Co02-N00B	173.15(6)
O003-Co01-O005	90.34	O004-Co02-O008	177.54(5)
O003-Co01-O007	93.78	O006-Co02-O009	179.18(5)
O005-Co01-O007	95.71	O004-Co02-N00B	84.64(6)
Co01-O003-H003	101.96	O006-Co02-N00A	85.00(6)
Co01-O003-C00Z	120	O004-Co02-O009	88.39(5)
Co01-O005-C00C	128.8	O008-Co02-O009	89.31(5)
Co01-O007-C00F	164	O006-Co02-N00B	90.10(6)

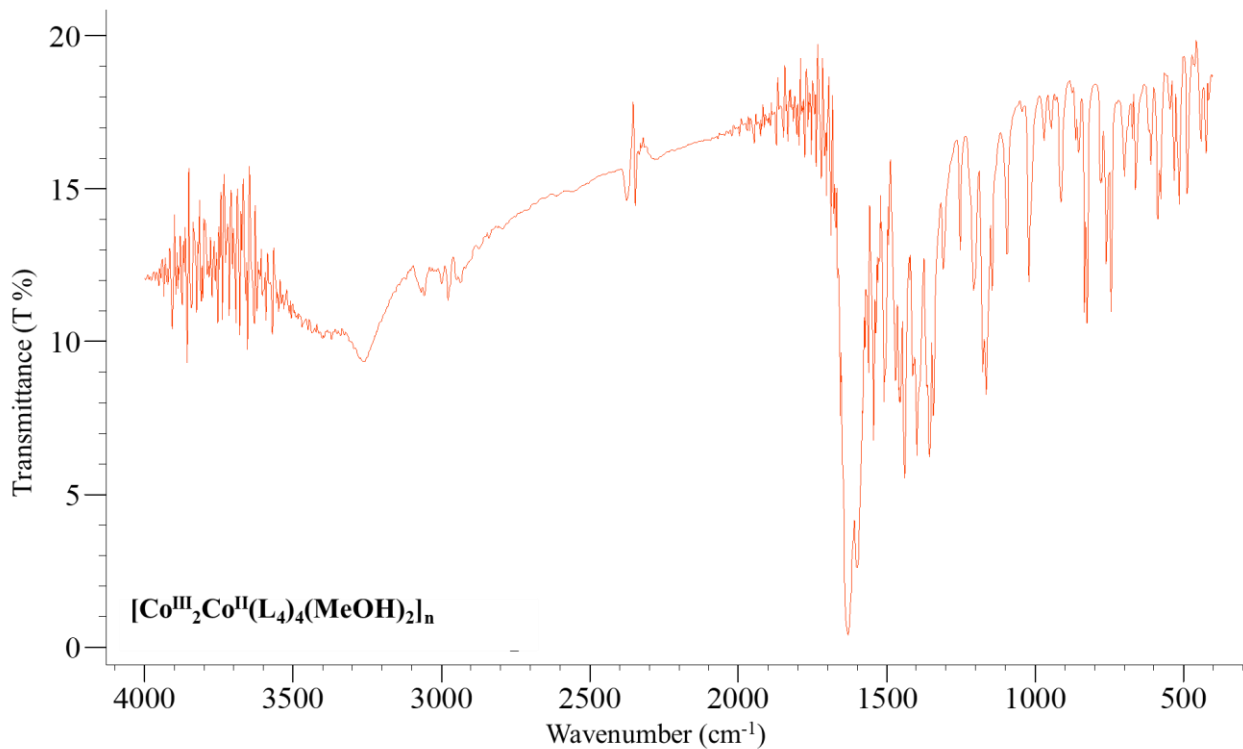
O003-Co01-O003	180	O008-Co02-N00A	90.29(6)
O007-Co01-O007	180	O006-Co02-O008	90.30(5)
O005-Co01-O005	180	O009-Co02-N00B	90.65(6)
Co02-N00A-C00J	114.0(1)	O004-Co02-N00A	90.74(6)
Co02-N00B-C00M	114.1(1)	O004-Co02-O006	92.01(5)
Co02-O006-C00F	114.8(1)	O009-Co02-N00A	94.29(6)
Co02-O004-C00C	115.3(1)	O008-Co02-N00B	94.53(6)
Co02-O008-C00K	124.0(1)		



Διάγραμμα Π5: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 5. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π9: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **5**.

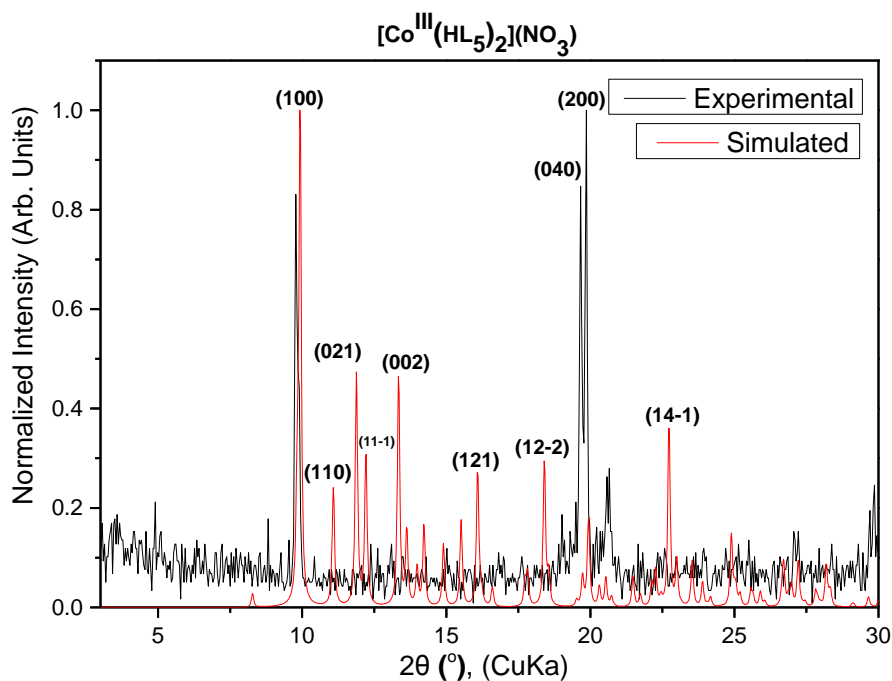


Εικόνα Π10: Το φάσμα IR του συμπλόκου **5**.

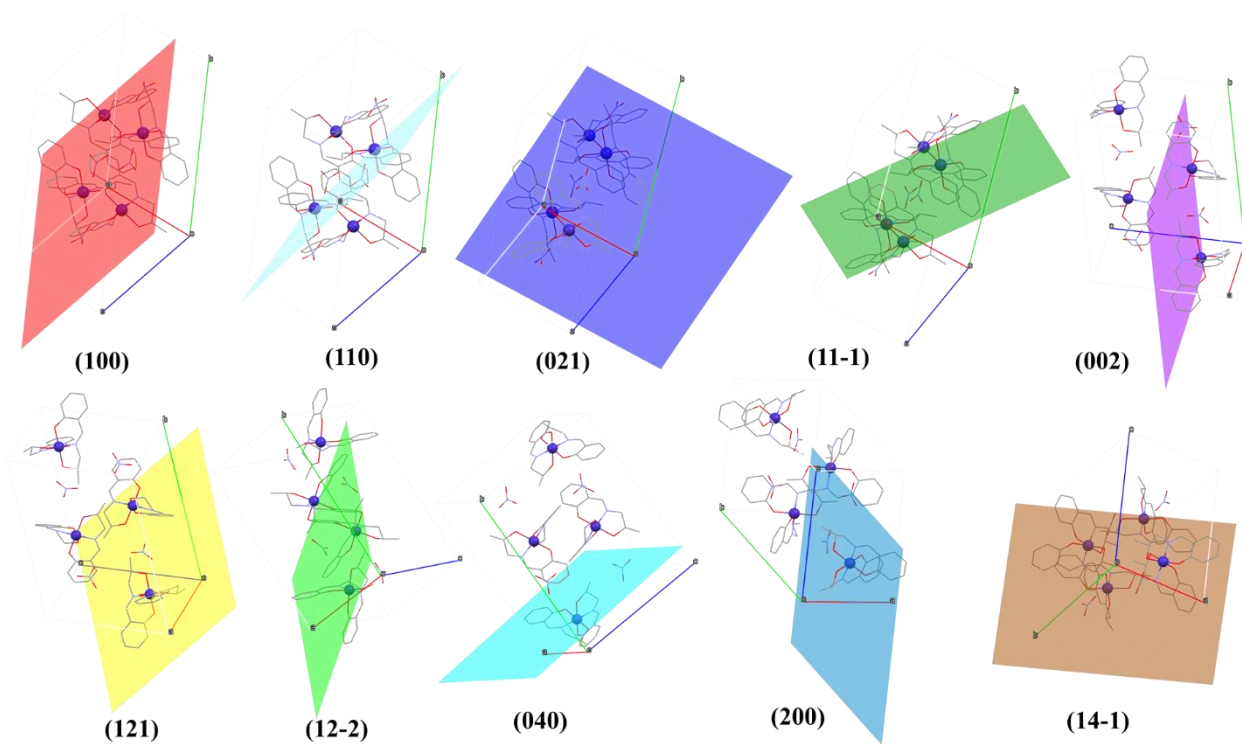
Σύμπλοκο 6: $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HL}_5)_2](\text{NO}_3)$

Πίνακας Π10: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 6.

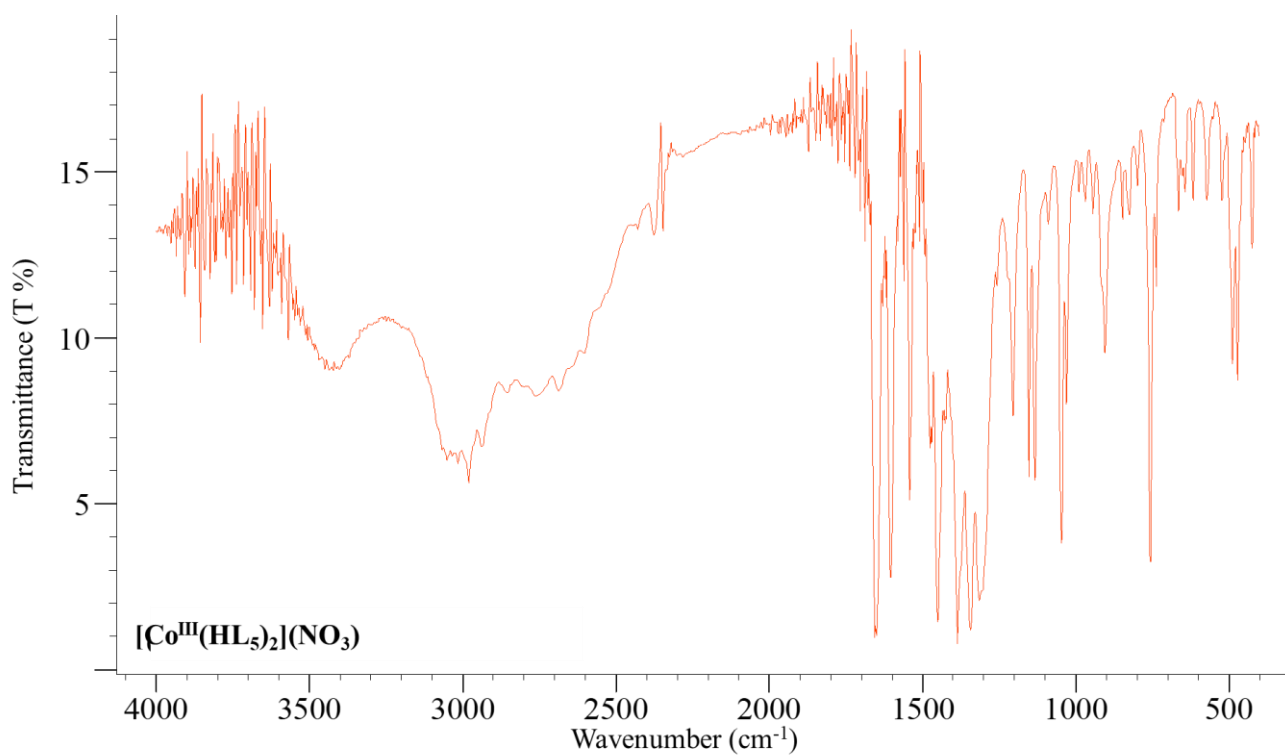
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-O002	1.965(2)	Co01-O005	1.857(2)
Co01-O003	1.959(1)	Co01-N006	1.886(2)
Co01-O004	1.849(2)	Co01-N009	1.888(2)
Γωνίες (°)			
O002-Co01-O003	87.73(6)	O005-Co01-N009	95.02(8)
O002-Co01-O004	90.23(7)	N006-Co01-N009	174.52(8)
O002-Co01-O005	178.09(7)	Co01-O002-H002	123(1)
O002-Co01-N006	91.11(7)	Co01-O002-C00R	109.9(1)
O002-Co01-N009	84.82(7)	Co01-O003-H003	122(1)
O003-Co01-O004	177.95(7)	Co01-O003-C00H	110.1(1)
O003-Co01-O005	90.37(7)	Co01-O004-C00E	123.4(1)
O003-Co01-N006	84.72(7)	Co01-O005-C00G	122.3(2)
O003-Co01-N009	91.44(7)	Co01-N006-C00C	125.9(1)
O004-Co01-O005	91.68(7)	Co01-N006-C00F	112.1(1)
O004-Co01-N006	95.37(7)	Co01-N009-C00M	125.5(2)
O004-Co01-N009	88.33(8)	Co01-N009-C00S	111.6(2)
O005-Co01-N006	88.93(7)		



Διάγραμμα Π6: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 6. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



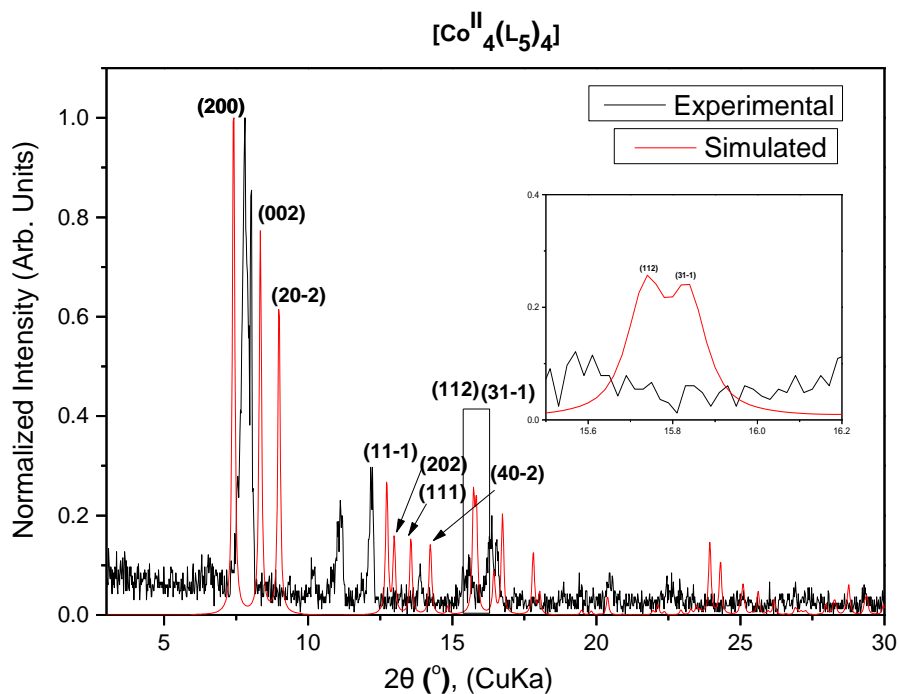
Εικόνα Π11: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **6**.



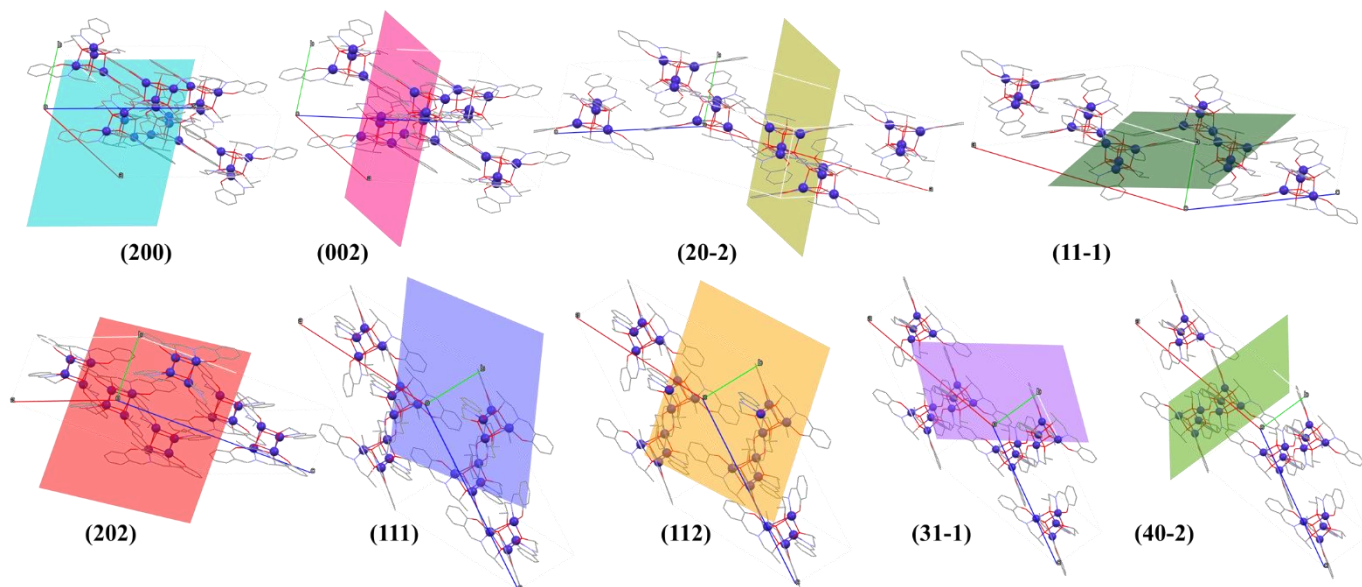
Εικόνα Π12: Το φάσμα IR του συμπλόκου **6**.

Σύμπλοκο 7: [Co^{II}₄(L₅)₄]**Πίνακας Π11: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 7.**

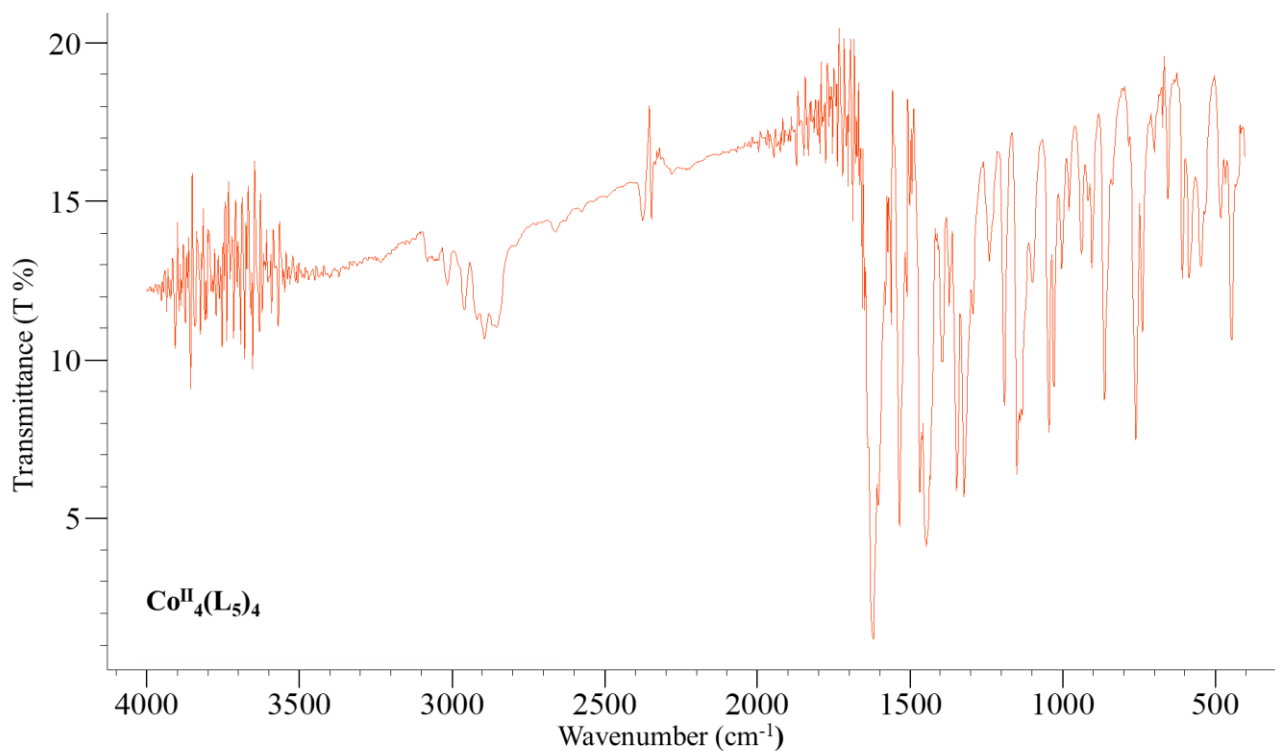
Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-Co02	3.088(6)	Co01-O005	1.933(2)
Co01-Co01	3.206	Co02-Co02	3.201
Co01-Co02	3.121	Co02-N008	2.003(2)
Co01-N007	2.010(2)	Co02-O003	2.055(1)
Co01-O003	2.017(1)	Co02-O004	2.014(2)
Co01-O003	2.179(2)	Co02-O004	2.182(1)
Co01-O004	2.063(2)	Co02-O006	1.930(1)
Γωνίες (°)			
Co02-Co01-O003	41.61(4)	O003-Co01-O005	165.64(7)
Co02-O003-Co01	100.06(6)	O004-Co02-O006	168.45(7)
O005-Co01-O003	102.44(7)	Co02-Co01-O004	40.16(4)
O006-Co02-O004	103.16(7)	Co01-Co02-O004	41.35(4)
Co01-Co02-O006	105.85(6)	Co02-Co01-O003	41.61(4)
Co02-O004-C00G	110.3(1)	Co01-Co02-O003	44.76(4)
Co01-O003-C00B	110.7(1)	O003-Co01-N007	78.87(7)
O003-Co02-O006	110.97(7)	O004-Co02-N008	79.24(7)
O005-Co01-O004	113.43(7)	O003-Co02-O004	80.11(5)
Co02-N008-C00F	115.1(2)	O003-Co01-O003	80.22(5)
O003-Co02-N008	115.30(7)	O004-Co02-O004	80.49(6)
N007-Co01-O004	115.46(7)	O003-Co01-O004	80.80(5)
Co01-N007-C00J	116.0(1)	O003-Co01-O004	83.94(6)
Co02-O003-C00B	121.4(1)	Co01-Co02-O004	84.21(4)
C00G-O004-Co01	122.0(1)	O003-Co02-O004	85.07(6)
Co01-N007-C00D	124.1(2)	Co02-Co01-O003	86.49(4)
Co02-N008-C00C	124.5(2)	O005-Co01-N007	92.56(8)
Co01-O003-C00B	125.2(1)	O006-Co02-N008	92.60(8)
Co02-O004-C00G	125.9(1)	Co02-Co01-N007	93.27(6)
Co01-O005-C00A	127.8(2)	Co01-O003-Co02	93.63(6)
Co02-O006-C00N	127.9(2)	Co02-O004-Co01	94.59(6)
N008-Co02-O004	147.96(8)	Co01-O004-Co02	98.49(6)
O003-Co01-N007	148.44(7)	Co02-O004-Co02	99.36(6)
Co02-Co01-O005	151.78(6)	Co01-O003-Co01	99.58(6)
Co01-Co02-N008	156.58(6)		



Διάγραμμα Π7: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 7. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π13: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου 7.



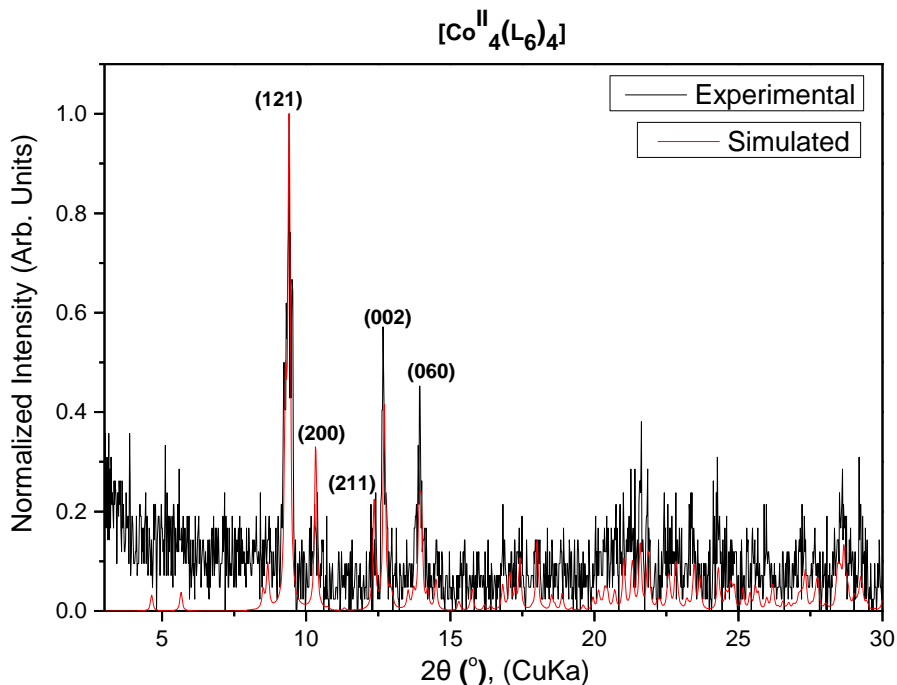
Εικόνα Π14: Το φάσμα IR του συμπλόκου 7.

Σύμπλοκο 8: [Co^{II}₄(L₆)₄]

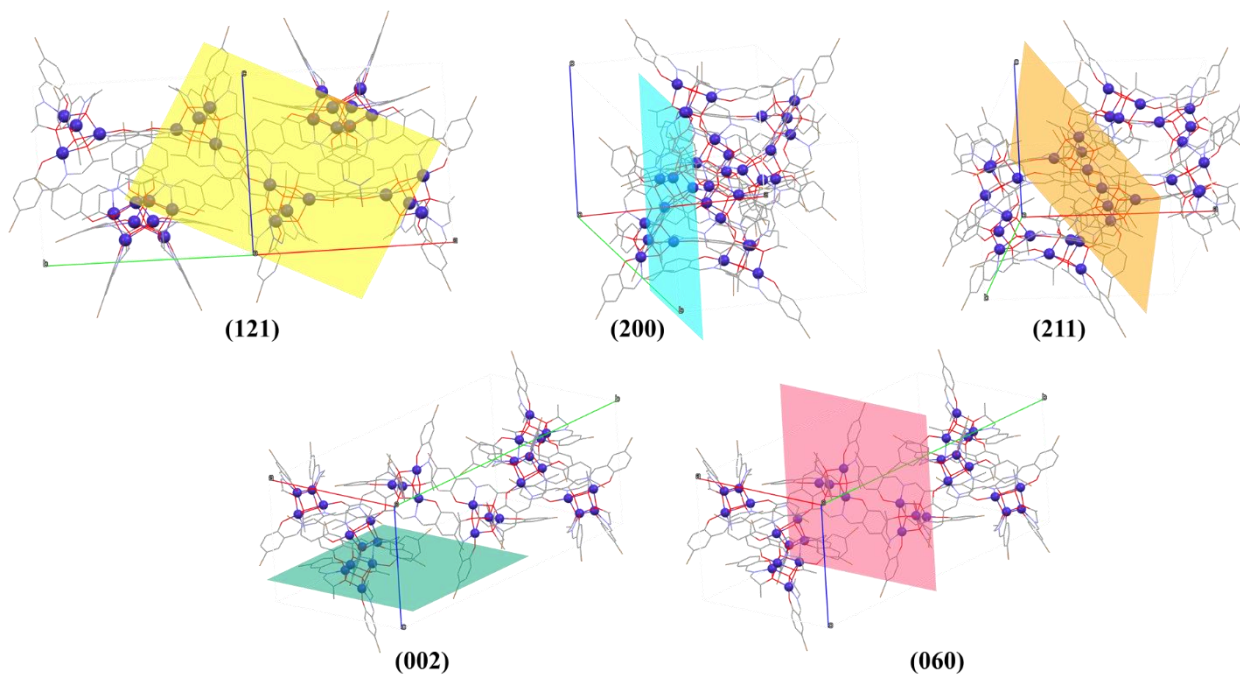
Πίνακας Π12: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 8.

Μήκη Δεσμών (Å)					
Co02-Co01	3.040(2)	Co03-Co01	3.261	Co04-O00B	2.046(6)
Co02-Co03	3.123	Co03-N00I	1.995(7)	Co04-O00C	2.027(5)
Co02-Co04	3.234	Co03-O009	2.010(6)	Co04-O00E	1.945(6)
Co02-N00H	1.991(7)	Co03-O00A	2.226(5)	Co01-N00J	1.957(8)
Co02-O009	2.033(5)	Co03-O00B	2.020(5)	Co01-O00A	1.999(5)
Co02-O00A	2.037(6)	Co03-O00F	1.955(5)	Co01-O00B	2.252(5)
Co02-O00C	2.188(5)	Co04-Co01	3.099(2)	Co01-O00C	2.016(6)
Co02-O00D	1.933(6)	Co04-N00N	1.974(8)	Co01-O00G	1.916(7)
Co03-Co04	3.097(2)	Co04-O009	2.206(5)		
Γωνίες (°)					
Co01-Co02-O009	86.8(2)	Co04-O00E-C00Q	125.4(5)	Co01-Co04-O00B	46.6(2)
Co04-O00C-Co01	100.1(2)	Co01-N00J-C01D	125.5(7)	Co03-Co04-Co01	63.50(4)
Co02-O00C-Co04	100.2(2)	Co03-N00I-C00Z	125.7(6)	Co02-Co01-Co04	63.56(4)
Co04-Co01-N00J	100.8(2)	Co03-O009-C01K	125.7(6)	O009-Co04-N00N	77.2(3)
Co03-O00A-Co01	100.9(2)	Co04-O00B-C01G	125.9(6)	O00B-Co01-N00J	78.8(3)
Co02-O009-Co03	101.1(2)	O00C-Co01-N00J	126.3(3)	O00A-Co03-N00I	79.2(2)
Co02-Co01-O00G	103.4(2)	Co03-O00F-C00S	126.5(5)	O00C-Co02-N00H	79.4(2)
Co03-Co04-N00N	103.8(2)	Co04-O00C-C015	126.5(5)	O009-Co03-O00A	79.5(2)

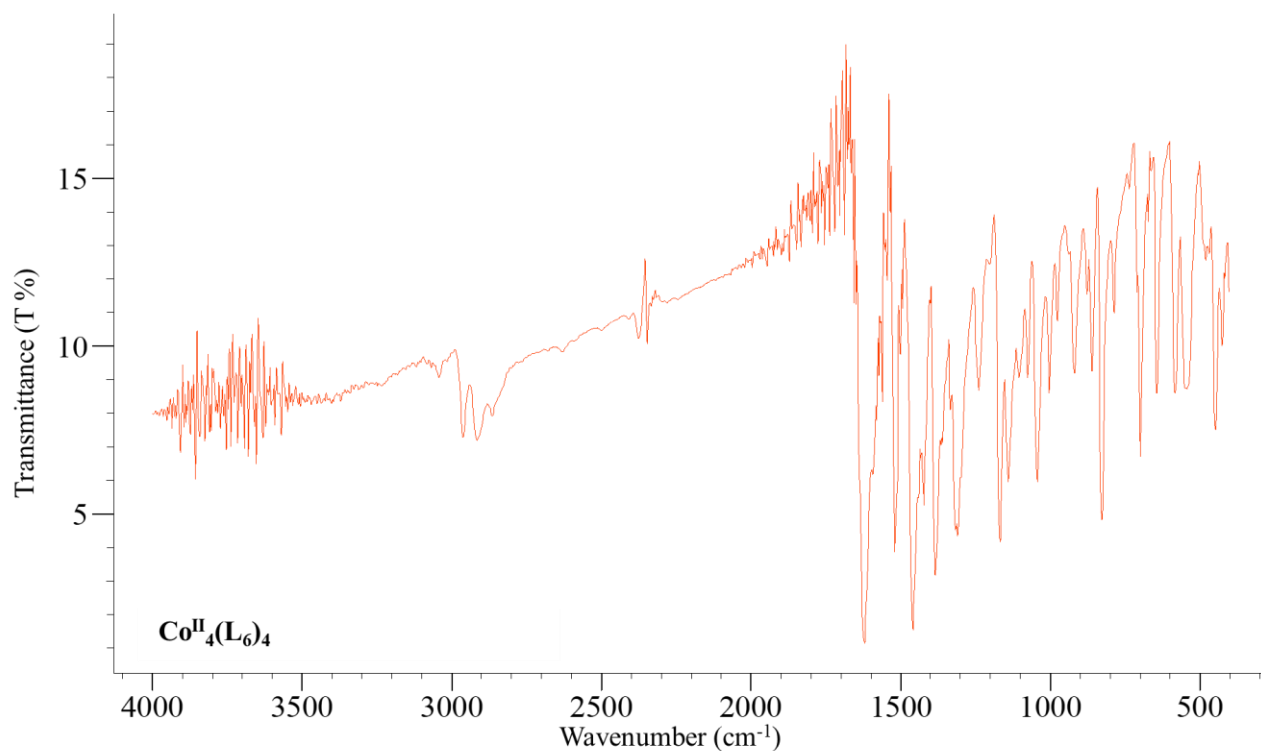
O00A-Co02-O00D	103.8(2)	O00C-Co04-N00N	127.2(3)	O009-Co04-O00B	79.5(2)
O00A-Co01-O00G	105.2(3)	Co02-O00D-C00K	127.6(5)	O00A-Co01-O00B	79.7(2)
Co04-Co03-O00F	105.7(2)	Co01-O00G-C012	127.9(6)	O009-Co04-O00C	79.9(2)
O00C-Co01-O00G	105.9(3)	O00B-Co04-N00N	134.4(3)	O00A-Co03-O00B	79.9(2)
O00B-Co04-O00E	106.2(2)	O00A-Co01-N00J	136.4(3)	O009-Co02-O00C	80.2(2)
O00B-Co03-O00F	106.7(2)	Co01-Co02-O00D	141.0(2)	O00B-Co01-O00C	80.6(2)
O009-Co03-O00F	106.8(2)	Co03-Co04-O00E	141.8(2)	O00A-Co02-O00C	81.0(2)
Co02-O00C-C015	107.1(5)	Co04-Co01-O00G	144.0(2)	Co01-Co04-O009	82.5(1)
Co01-O00B-C01G	107.2(5)	O00B-Co03-N00I	144.5(3)	Co04-Co03-O00A	83.3(1)
O009-Co02-O00D	108.0(2)	O00A-Co02-N00H	149.8(3)	O009-Co02-O00A	83.6(2)
Co01-Co04-O00E	109.8(2)	Co01-Co04-N00N	158.3(2)	Co02-Co01-O00B	84.5(1)
Co04-O009-C01K	109.8(5)	Co04-Co03-N00I	158.7(2)	O009-Co03-O00B	84.9(2)
Co03-O00A-C00X	109.9(4)	Co02-Co01-N00J	162.9(2)	O00B-Co04-O00C	85.6(2)
O00C-Co04-O00E	111.5(2)	O009-Co04-O00E	167.3(2)	O00A-Co01-O00C	86.4(2)
Co01-Co02-N00H	113.6(2)	O00C-Co02-O00D	170.7(2)	Co04-Co01-O00A	86.9(2)
Co01-N00J-C01N	114.7(8)	O00A-Co03-O00F	171.0(2)	Co03-Co04-O00C	87.2(2)
Co04-N00N-C01O	114.9(9)	O00B-Co01-O00G	171.9(3)	O00E-Co04-N00N	91.1(3)
O009-Co02-N00H	115.1(3)	Co01-Co04-O00C	39.8(2)	O00F-Co03-N00I	92.0(3)
Co03-N00I-C011	115.3(5)	Co03-Co04-O00B	40.1(2)	Co04-O00B-Co01	92.2(2)
Co02-N00H-C017	116.0(6)	Co04-Co01-O00C	40.1(2)	Co02-O00C-Co01	92.6(2)
O009-Co03-N00I	118.7(3)	Co03-Co04-O009	40.3(1)	O00D-Co02-N00H	93.0(3)
Co02-O009-C01K	120.5(5)	Co04-Co03-O00B	40.7(2)	O00G-Co01-N00J	93.4(3)
Co01-O00C-C015	123.1(5)	Co01-Co02-O00A	40.7(2)	Co02-O00A-Co03	94.1(2)
Co04-N00N-C01F	123.6(7)	Co04-Co01-O00B	41.3(1)	Co03-O009-Co04	94.4(2)
Co02-O00A-C00X	123.7(5)	Co01-Co02-O00C	41.5(1)	Co02-O00A-Co01	97.7(2)
Co01-O00A-C00X	124.6(5)	Co02-Co01-O00A	41.6(2)	Co03-O00B-Co04	99.2(2)
Co02-N00H-C00T	124.9(6)	Co04-Co03-O009	45.2(2)	Co02-O009-Co04	99.4(2)
Co03-O00B-C01G	125.2(6)	Co02-Co01-O00C	46.0(2)	Co03-O00B-Co01	99.4(2)



Διάγραμμα Π8: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **8**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π15: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **8**.



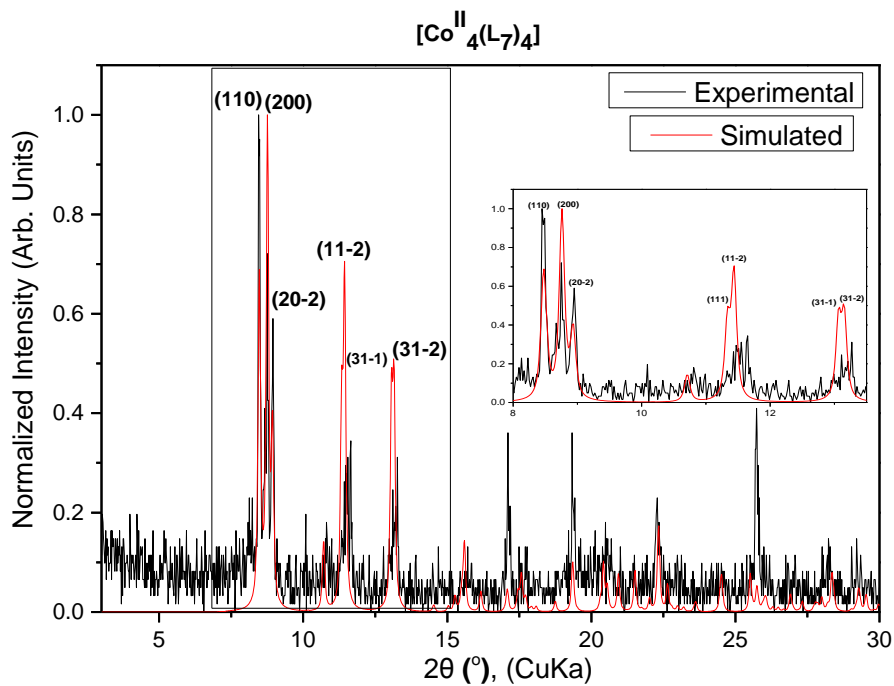
Εικόνα Π16: Το φάσμα IR του συμπλόκου **8**.

Σύμπλοκο 9: [Co^{II}₄(L₇)₄]

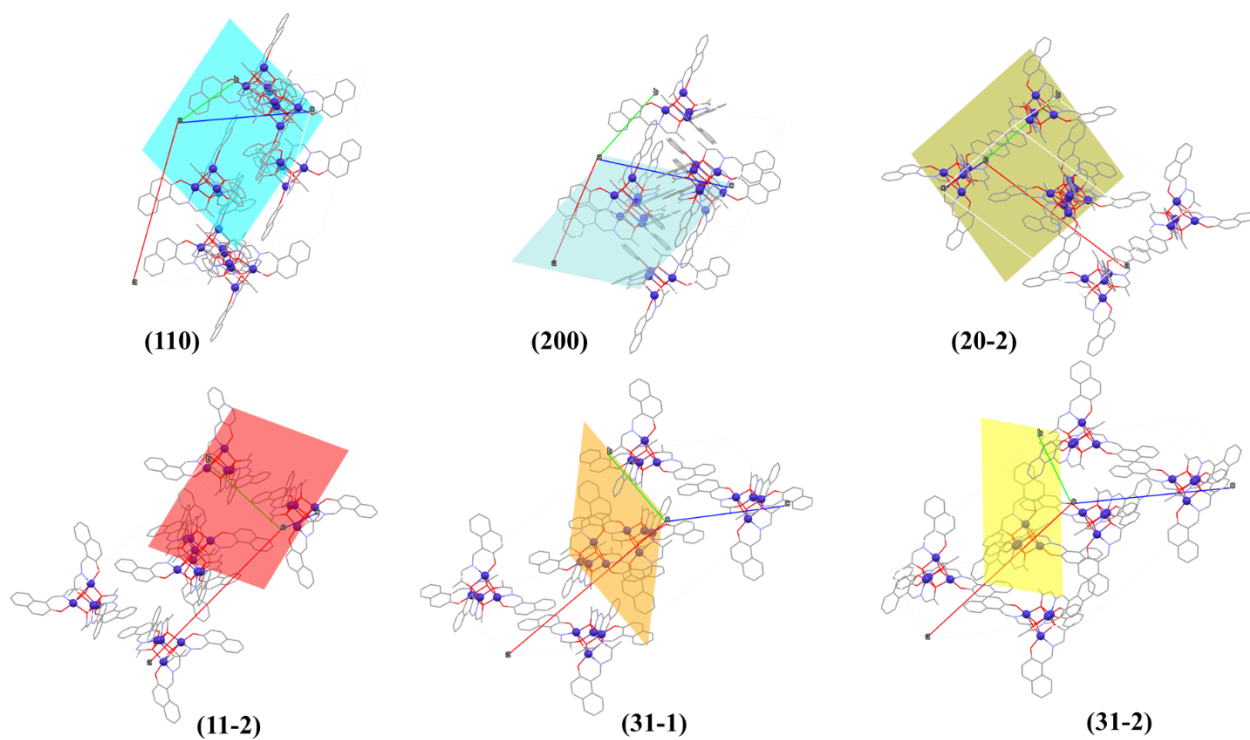
Πίνακας Π13: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **9**.

Μήκη Δεσμών (Å)			
Co01-Co02	3.088(1)	Co01-O005	1.944(2)
Co01-Co01	3.248	Co02-Co02	3.172
Co01-Co02	3.131	Co02-N008	1.974(4)
Co01-N007	1.961(4)	Co02-O003	2.038(2)
Co01-O003	2.012(4)	Co02-O004	2.011(2)
Co01-O003	2.247(2)	Co02-O004	2.191(4)
Co01-O004	2.015(2)	Co02-O006	1.935(5)
Γωνίες (°)			
Co02-Co01-O003	82.92(7)	Co02-Co01-N007	160.1(1)
Co02-O004-Co01	102.1(1)	O003-Co01-O005	168.7(1)
O003-Co01-O005	104.5(1)	O004-Co02-O006	168.7(1)
O003-Co02-O006	106.6(1)	Co01-Co02-O003	40.02(8)
Co02-Co01-O005	107.54(9)	Co01-Co02-O004	40.59(8)
Co01-Co02-N008	107.7(1)	Co02-Co01-O003	40.65(8)
O004-Co02-O006	108.0(1)	Co02-Co01-O004	45.03(8)
Co01-O003-C00N	108.5(3)	O004-Co02-N008	78.2(1)
Co02-O004-C00R	109.6(3)	O003-Co01-N007	78.5(1)
O004-Co01-O005	111.4(1)	O003-Co01-O004	78.9(1)

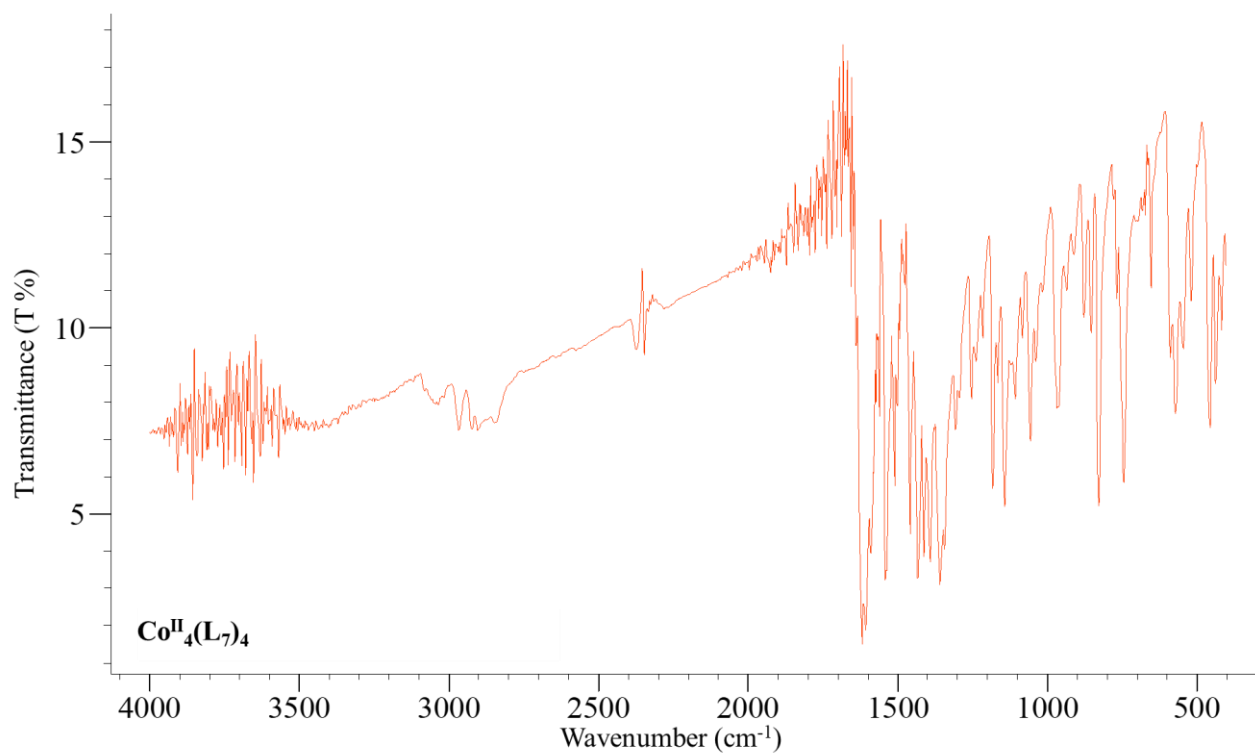
Co02-N008-C00X	114.7(5)	O004-Co02-O003	79.8(1)
Co01-N007-C00W	114.8(4)	O003-Co01-O003	80.5(1)
Co01-O004-C00R	123.0(3)	O003-Co01-O003	80.5(1)
O004-Co01-N007	123.2(1)	O004-Co02-O004	81.6(1)
Co02-O004-C00R	123.3(3)	Co02-Co01-O003	82.92(7)
Co02-N008-C00F	124.4(4)	O003-Co02-O004	84.1(1)
Co02-O003-C00N	124.5(3)	O003-Co01-O004	84.8(1)
C00N-O003-Co01	124.8(3)	Co01-Co02-O004	87.00(8)
N008-Co02-O004	125.1(1)	O006-Co02-N008	91.1(2)
O004-Co02-N008	125.1(1)	O005-Co01-N007	91.6(1)
Co01-N007-C00C	125.1(3)	Co01-O003-Co02	93.8(1)
Co02-O006-C00D	127.0(3)	Co01-O004-Co02	94.4(1)
Co01-O005-C00B	127.7(3)	Co02-O004-Co02	98.0(1)
O003-Co02-N008	139.6(1)	Co01-O003-Co01	99.2(1)
N007-Co01-O003	140.2(1)	Co01-O003-Co02	99.3(1)
Co01-Co02-O006	143.2(1)		



Διάγραμμα Π9: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **9**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π17: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **9**.

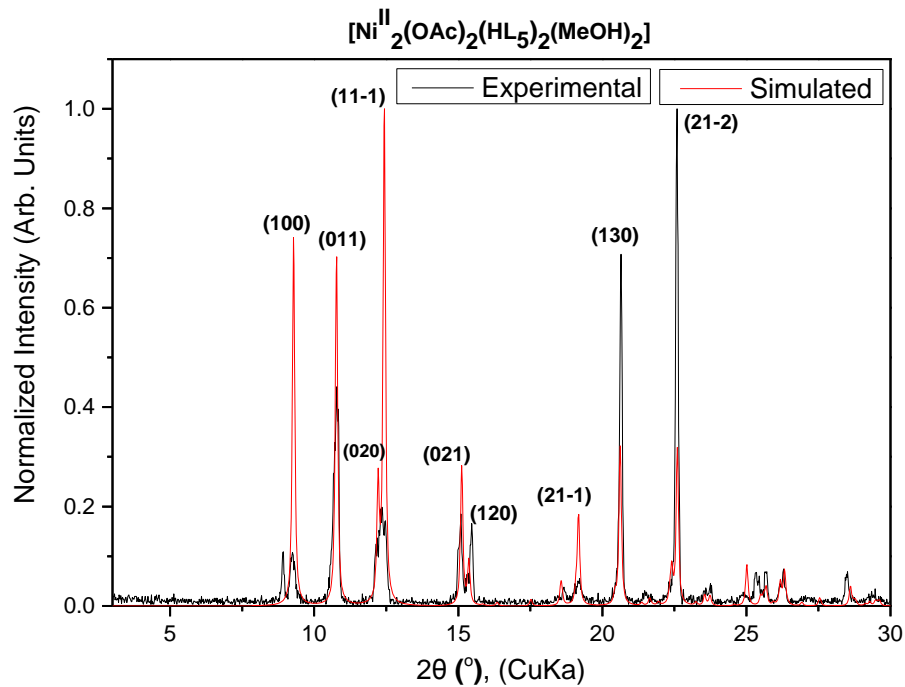


Εικόνα Π18: Το φάσμα IR του συμπλόκου **9**.

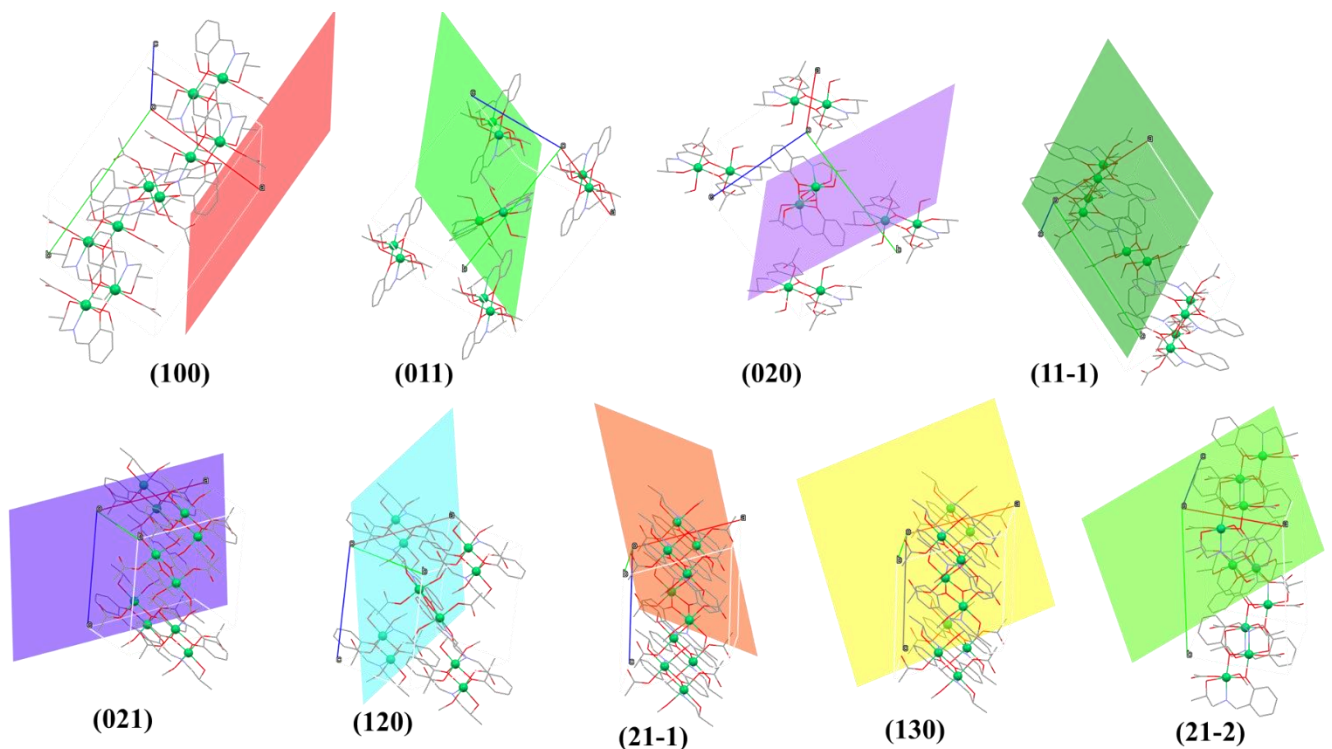
Σύμπλοκο 10: [Ni^{II}₂(OAc)₂(HL₅)₂(MeOH)₂]

Πίνακας Π14: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 10.

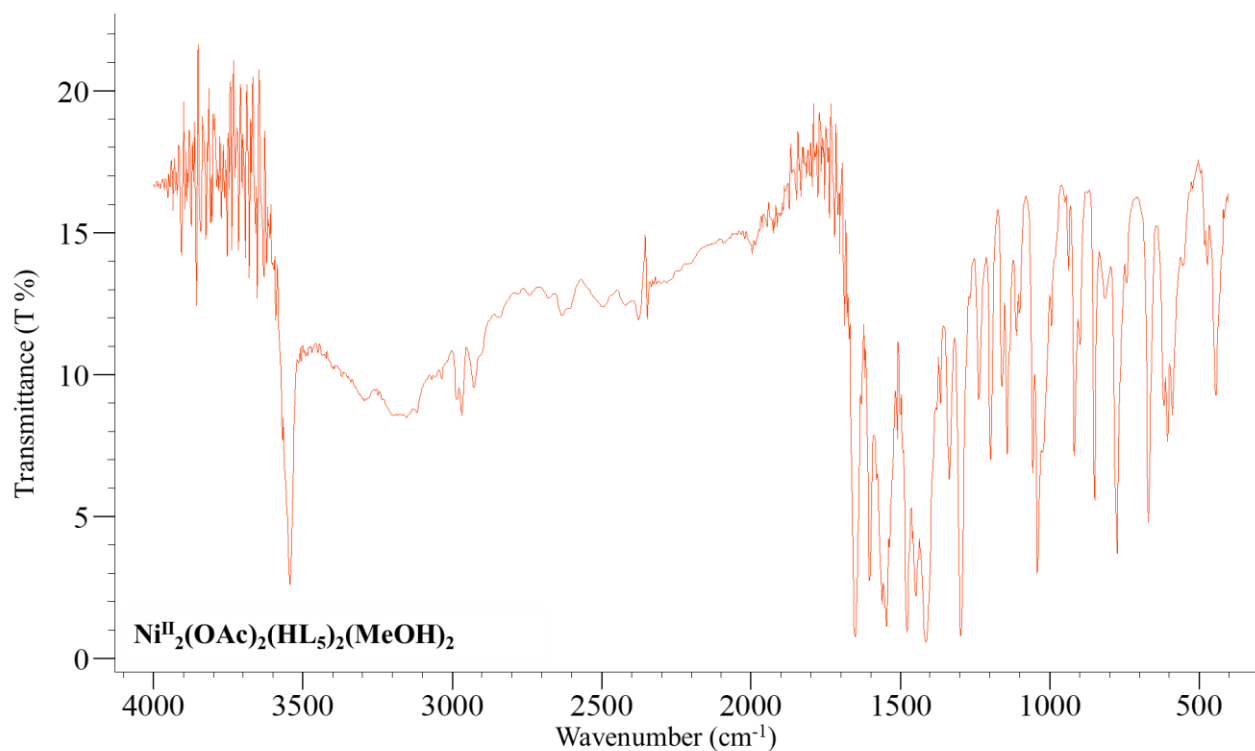
Μήκη Δεσμών (Å)			
Ni01-O002	2.014(1)	Ni01-N007	2.002(2)
Ni01-O003	2.141(2)	Ni01-Ni01	3.1028(4)
Ni01-O004	2.073(1)	Ni01-O002	2.057(1)
Ni01-O005	2.134(1)		
Γωνίες (°)			
O002-Ni01-O003	87.90(5)	Ni01-Ni01-O002	39.83(3)
Ni01-O005-H005	94	O002-Ni01-Ni01	40.87(3)
Ni01-O003-H003	100.2	O002-Ni01-O002	80.70(5)
O005-Ni01-O002	107.31(5)	O005-Ni01-N007	80.71(6)
Ni01-O005-C00I	108.9(1)	O003-Ni01-O002	80.87(5)
Ni01-N007-C00J	114.1(1)	O003-Ni01-Ni01	82.59(4)
Ni01-O003-C00K	120.3(1)	O004-Ni01-O002	87.73(5)
Ni01-N007-C00B	126.7(1)	O002-Ni01-O003	87.90(5)
Ni01-O004-C00C	127.1(1)	O004-Ni01-Ni01	88.08(4)
Ni01-O002-C008	127.6(1)	O002-Ni01-O004	89.36(5)
N007-Ni01-Ni01	132.04(5)	O003-Ni01-O005	91.20(5)
C008-O002-Ni01	132.8(1)	O002-Ni01-N007	91.20(6)
O005-Ni01-Ni01	147.09(4)	O004-Ni01-O005	93.08(5)
O003-Ni01-O004	168.56(5)	O004-Ni01-N007	94.20(6)
N007-Ni01-O002	171.66(6)	O003-Ni01-N007	96.96(6)
O002-Ni01-O005	171.70(5)	Ni01-O002-Ni01	99.30(5)



Διάγραμμα Π10: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **10**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π19: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **10**.



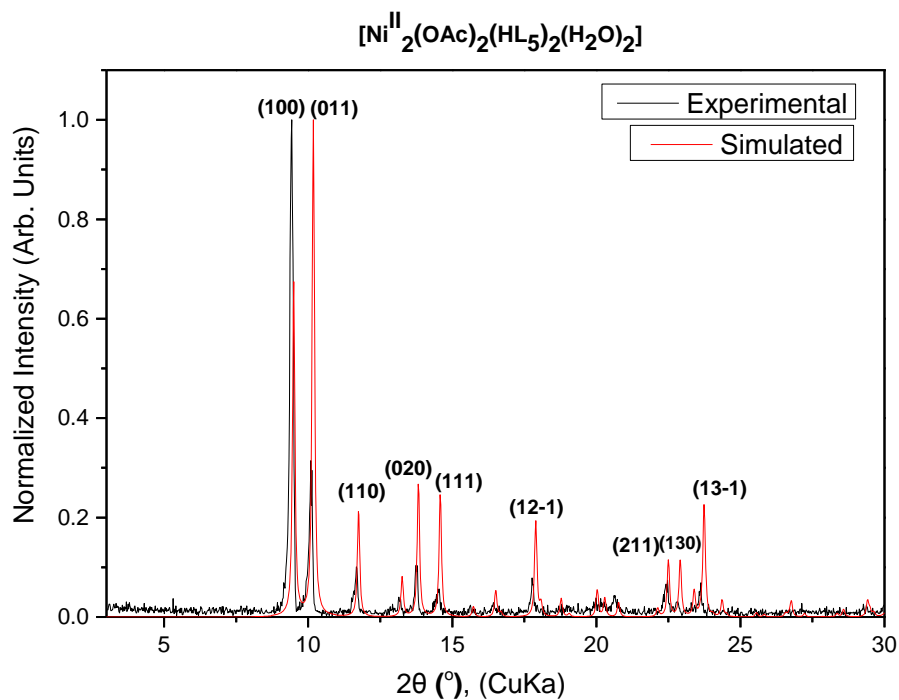
Εικόνα Π20: Το φάσμα IR του συμπλόκου **10**.

Σύμπλοκο 11: $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

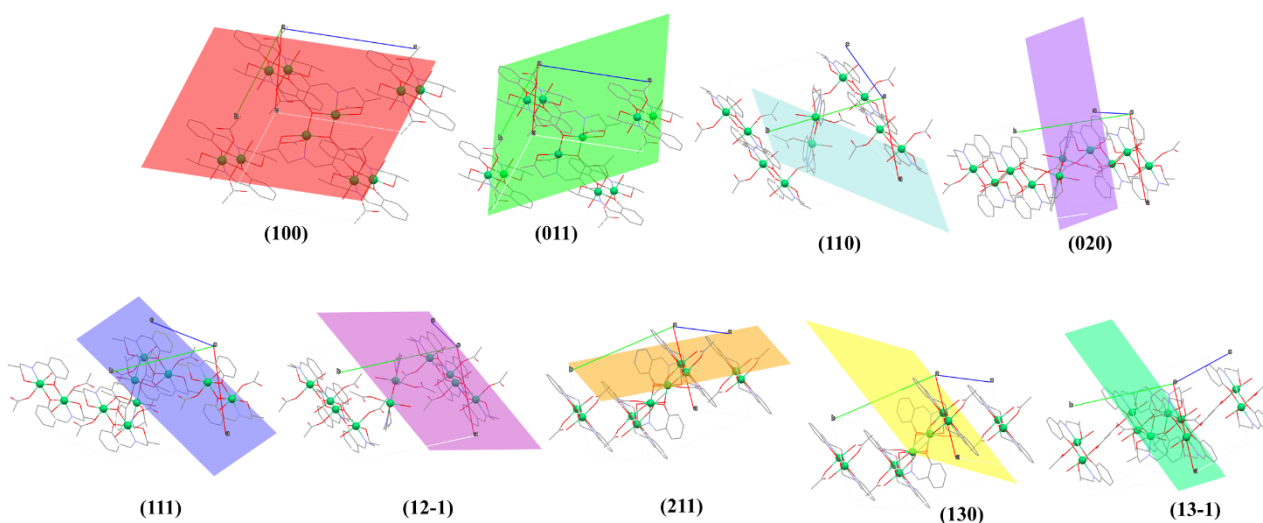
Πίνακας Π15: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **11**.

Μήκη Δεσμών (Å)			
Ni01-O002	2.012(1)	Ni01-N007	2.009(2)
Ni01-O003	2.117(1)	Ni01-Ni01	3.0970(5)
Ni01-O004	2.069(1)	Ni01-O002	2.065(1)
Ni01-O005	2.115(1)		
Γωνίες (°)			
O002-Ni01-O003	172.32(6)	Ni01-Ni01-O002	39.93(4)
Ni01-O003-H003	97.9	Ni01-Ni01-O002	41.20(4)
Ni01-O005-H00A	109.3	O002-Ni01-O002	81.14(6)
Ni01-O005-H00B	109.4	O003-Ni01-N007	81.34(6)
O003-Ni01-O002	106.52(6)	O002-Ni01-O004	85.09(6)
Ni01-O003-C00E	107.8(1)	Ni01-Ni01-O005	85.79(4)
Ni01-N007-C00D	113.7(1)	O002-Ni01-O005	86.06(6)
Ni01-N007-C009	126.2(1)	Ni01-Ni01-O004	86.49(4)
Ni01-O002-C008	127.9(1)	O002-Ni01-O005	87.56(6)
Ni01-O004-C00B	130.1(1)	O002-Ni01-O004	89.63(6)
Ni01-Ni01-N007	132.17(5)	O002-Ni01-N007	90.99(6)
C008-O002-Ni01	133.1(1)	O003-Ni01-O004	91.59(6)
Ni01-Ni01-O003	146.45(4)	O005-Ni01-N007	92.03(6)

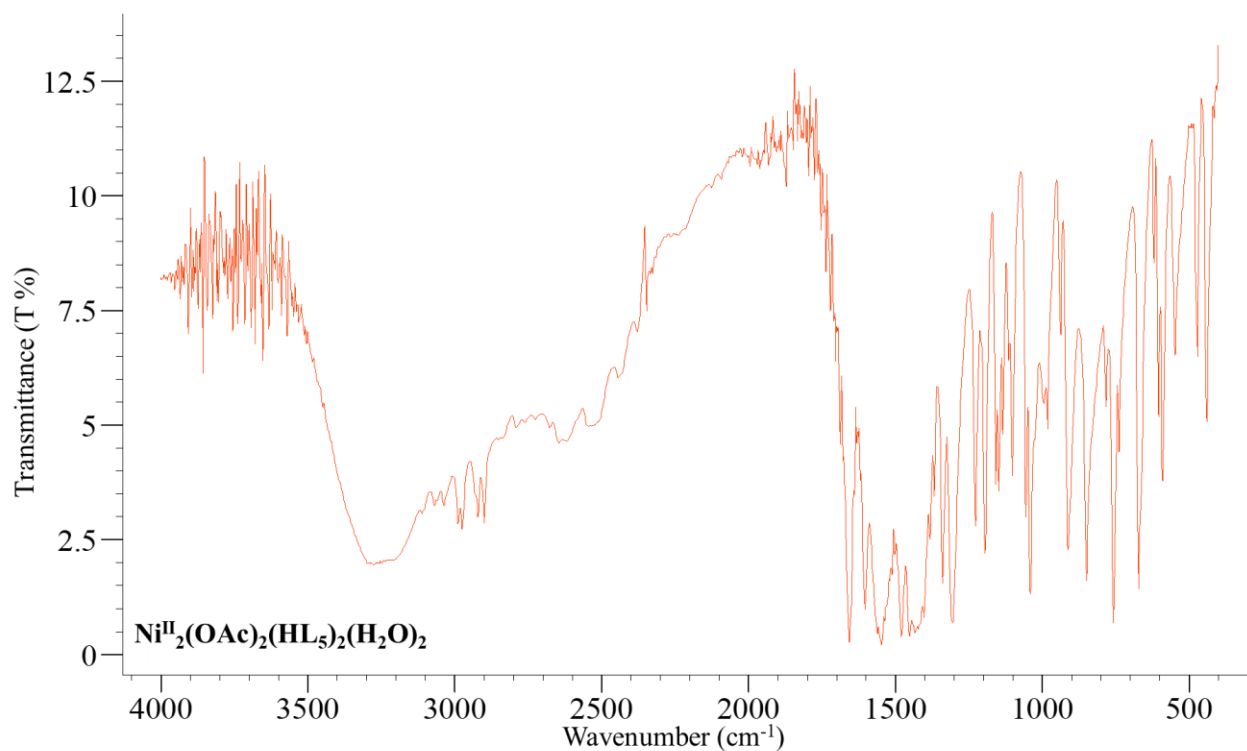
O004-Ni01-O005	171.03(6)	O003-Ni01-O005	92.32(6)
O002-Ni01-N007	171.97(6)	O004-Ni01-N007	96.53(6)
O002-Ni01-O003	172.32(6)	Ni01-O002-Ni01	98.86(6)



Διάγραμμα Π11: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **11**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π21: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **11**.



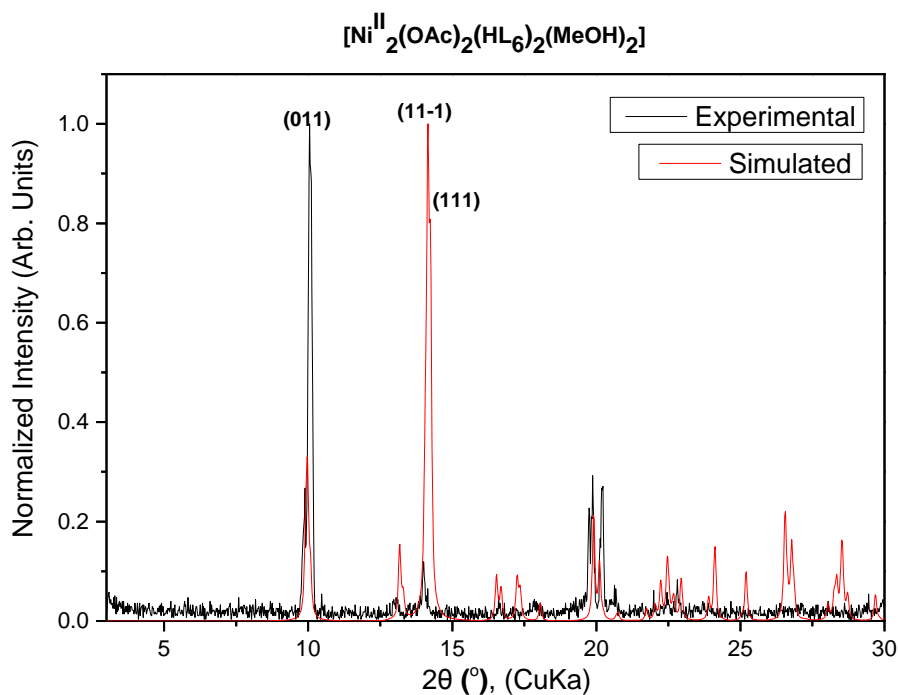
Εικόνα Π22: Το φάσμα IR του συμπλόκου **11**.

Σύμπλοκο 12: $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{MeOH})_2]$

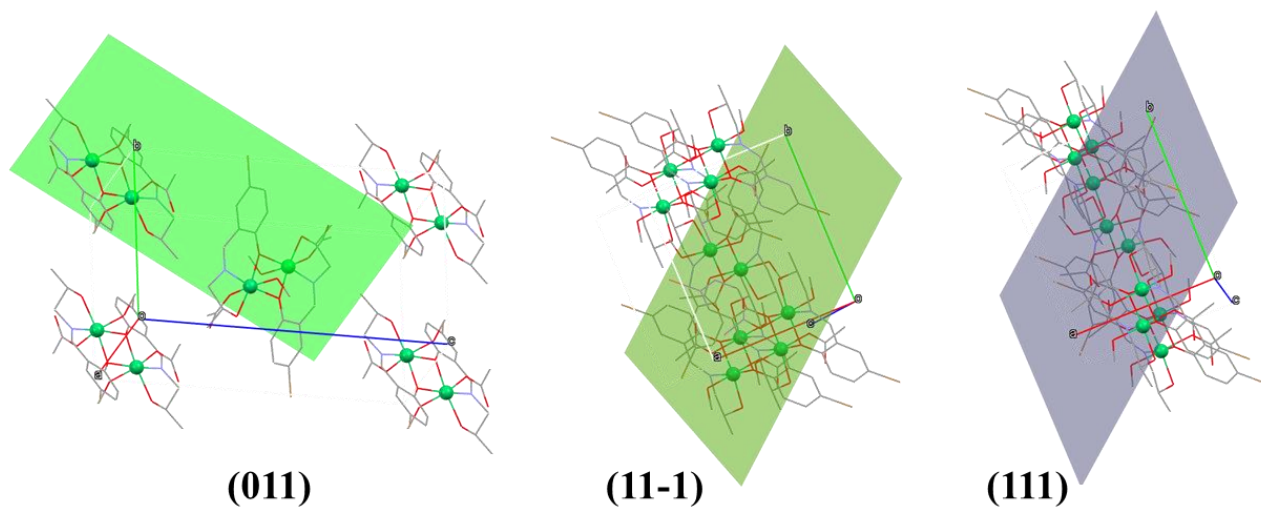
Πίνακας Π16: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **12**.

Μήκη Δεσμών (Å)			
Ni02-O003	2.061(2)	Ni02-N008	2.003(2)
Ni02-O004	2.120(2)	Ni02-Ni02	3.0761(5)
Ni02-O005	2.027(2)	Ni02-O005	2.072(2)
Ni02-O006	2.128(2)		
Γωνίες (°)			
O003-Ni02-O004	90.86(7)	Ni02-Ni02-O005	40.81(4)
Ni02-O004-H004	100.8	O005-Ni02-Ni02	41.93(5)
O005-Ni02-O004	106.18(7)	O004-Ni02-N008	81.03(7)
Ni02-O004-C00E	109.1(1)	O005-Ni02-O005	82.74(6)
Ni02-N008-C00I	113.4(2)	Ni02-Ni02-O006	83.00(5)
Ni02-O006-H006	115(1)	O005-Ni02-O006	83.57(6)
Ni02-O006-C00L	120.3(2)	O005-Ni02-O003	85.31(7)
Ni02-O005-C00C	125.5(1)	O005-Ni02-O006	85.96(7)
Ni02-N008-C00H	126.0(2)	Ni02-Ni02-O003	87.06(5)
Ni02-O005-C00C	129.7(1)	O005-Ni02-N008	90.04(7)
Ni02-O003-C00B	130.2(2)	O003-Ni02-O005	90.33(7)
Ni02-Ni02-N008	131.83(6)	O003-Ni02-O004	90.86(7)
Ni02-Ni02-O004	146.99(5)	O006-Ni02-N008	91.74(7)

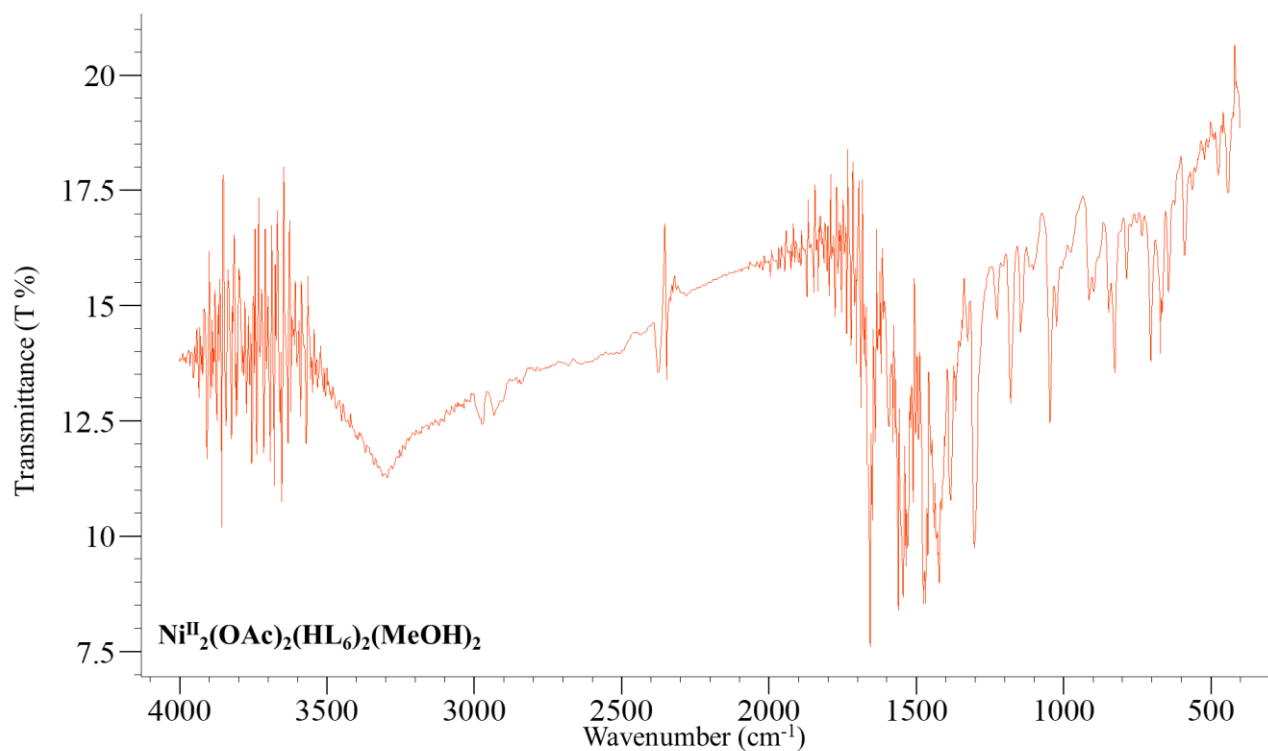
O003-Ni02-O006	168.64(7)	O004-Ni02-O006	94.47(7)
O004-Ni02-O005	171.07(7)	Ni02-O005-Ni02	97.26(7)
O005-Ni02-N008	171.64(7)	O003-Ni02-N008	99.00(7)



Διάγραμμα Π12: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **12**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π23: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **12**.



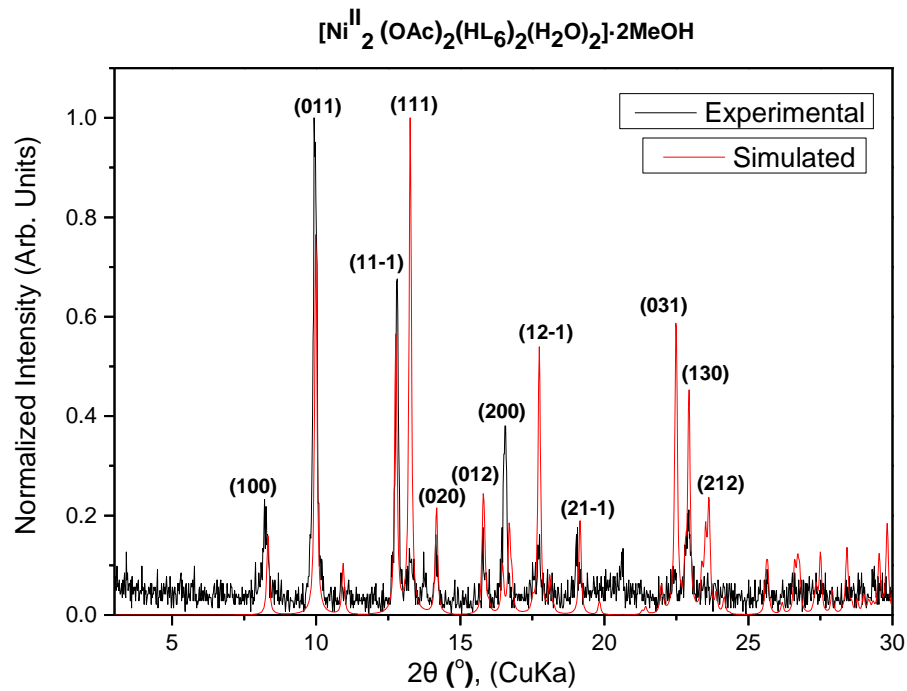
Εικόνα Π24: Το φάσμα IR του συμπλόκου **12**.

Σύμπλοκο 13: $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{OAc})_2(\text{HL}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeOH}$

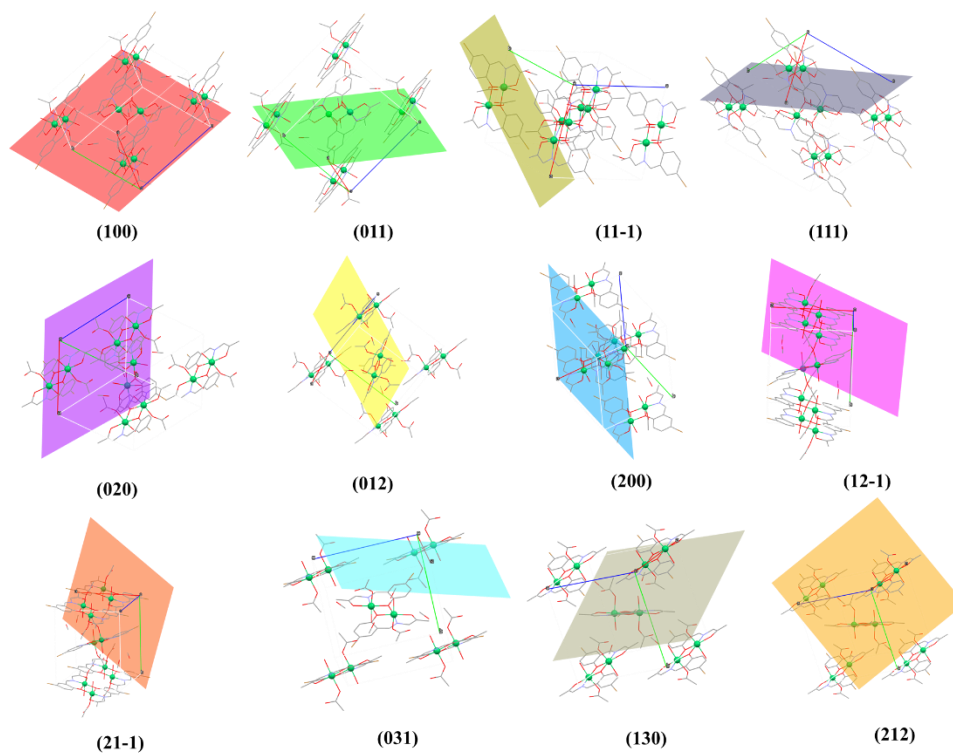
Πίνακας Π17: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **13**.

Μήκη Δεσμών (Å)			
Ni01-O003	2.021(3)	Ni01-N008	1.984(4)
Ni01-O004	2.124(4)	Ni01-Ni01	3.0956(9)
Ni01-O005	2.079(4)	Ni01-O003	2.060(3)
Ni01-O006	2.124(4)		
Γωνίες (°)			
O003-Ni01-O004	171.7(1)	Ni01-Ni01-O003	40.20(9)
Ni01-O004-H004	106.8	Ni01-Ni01-O003	41.15(9)
Ni01-O006-H00B	109.3	O004-Ni01-N008	81.1(2)
Ni01-O006-H00A	109.5	O003-Ni01-O003	81.3(1)
O003-Ni01-O004	107.0(1)	O006-Ni01-O003	84.3(1)
Ni01-O004-C00L	109.0(4)	O003-Ni01-O006	84.3(1)
Ni01-N008-C00K	113.7(4)	O003-Ni01-O005	85.4(1)
Ni01-O003-C009	125.8(3)	Ni01-Ni01-O005	86.88(9)
Ni01-N008-C00F	127.5(4)	O003-Ni01-O006	87.1(1)
Ni01-O005-C00A	127.8(3)	O003-Ni01-O005	89.9(1)
Ni01-Ni01-N008	131.7(1)	O003-Ni01-N008	90.6(2)
Ni01-O003-C009	132.6(3)	O004-Ni01-O005	91.2(1)
Ni01-Ni01-O004	147.2(1)	O004-Ni01-O006	93.1(1)

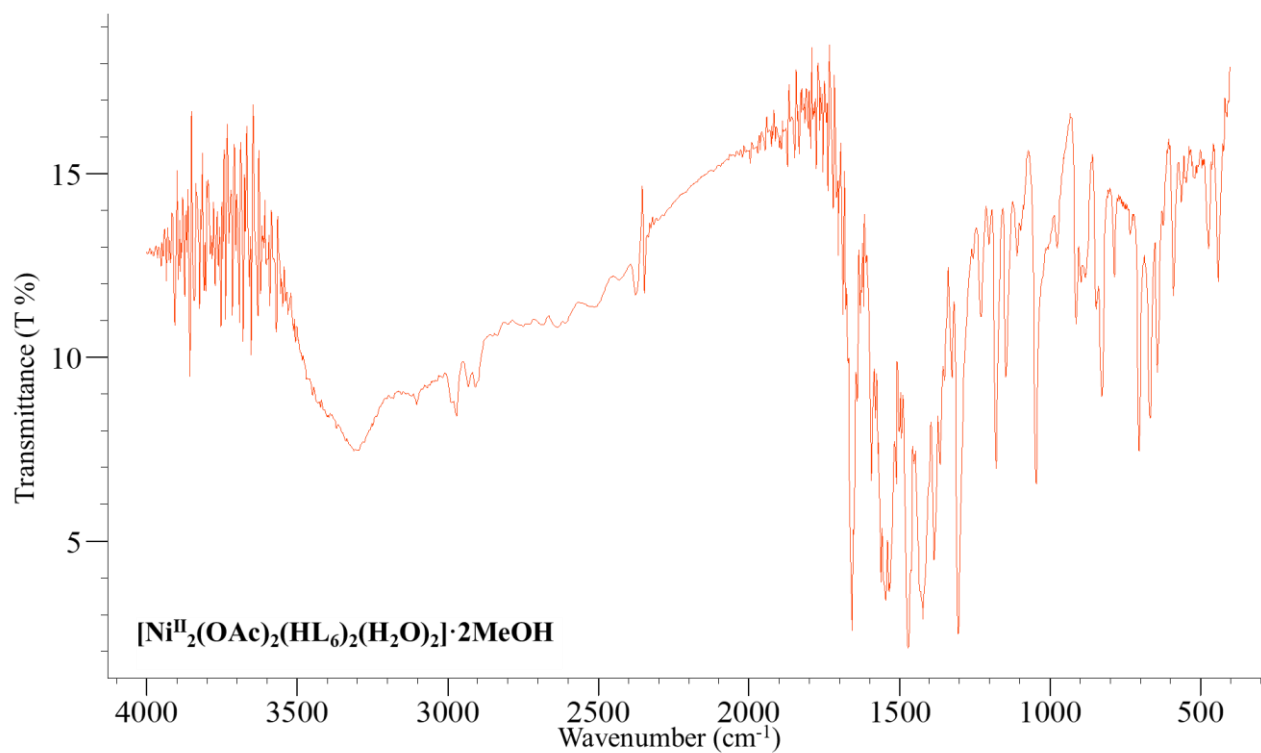
O005-Ni01-O006	169.6(1)	O006-Ni01-N008	94.8(2)
O003-Ni01-O004	171.7(1)	O005-Ni01-N008	95.3(2)
O003-Ni01-N008	171.9(2)	Ni01-O003-Ni01	98.7(1)



Διάγραμμα Π13: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **13**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



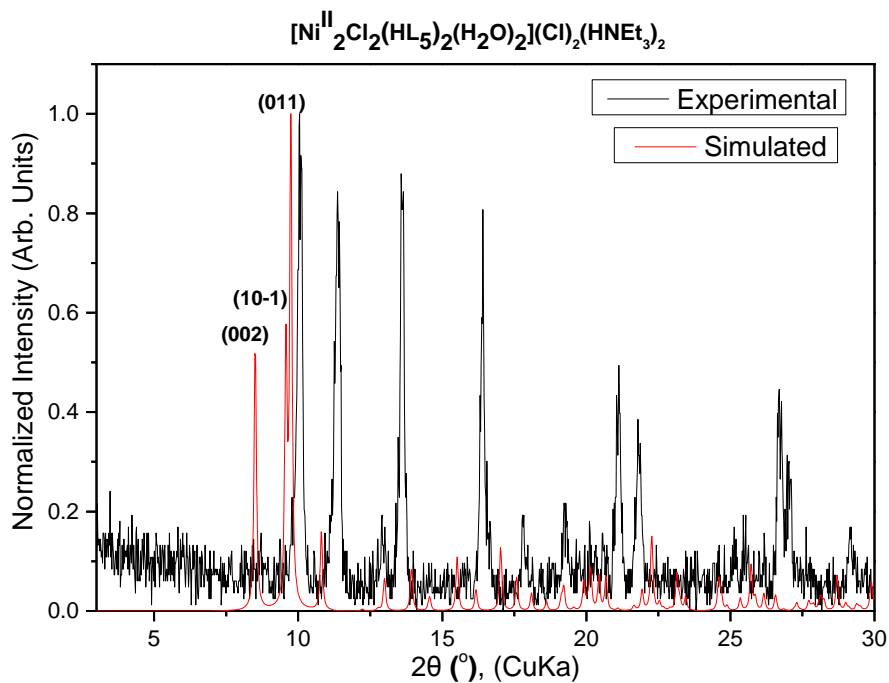
Εικόνα Π25: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **13**.



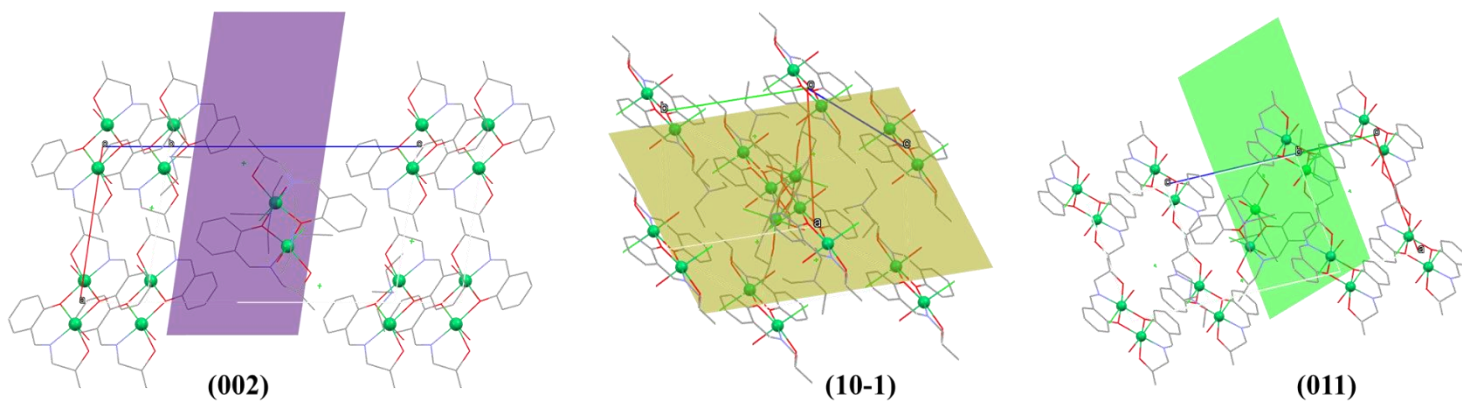
Εικόνα Π26: Το φάσμα IR του συμπλόκου **13**.

Σύμπλοκο 14: $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{HL}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2(\text{HNEt}_3)_2$ **Πίνακας Π18: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 14.**

Μήκη Δεσμών (Å)			
Ni01-Cl02	2.461(2)	Ni01-N008	1.992(7)
Ni01-O004	2.019(4)	Ni01-Ni01	3.113(1)
Ni01-O005	2.130(5)	Ni01-O004	2.059(4)
Ni01-O006	2.172(4)		
Γωνίες (°)			
Cl02-Ni01-O004	97.1(1)	O004-Ni01-Ni01	40.7(1)
Ni01-O005-H00A	109.4	O006-Ni01-N008	80.0(2)
Ni01-O005-H00A	109.4	O004-Ni01-O004	80.5(2)
Ni01-O006-H006	111.3	O005-Ni01-Ni01	85.6(1)
O006-Ni01-O004	107.4(2)	O005-Ni01-O006	85.6(2)
Ni01-O006-C00M	107.7(4)	O005-Ni01-O004	86.3(2)
Ni01-N008-C00E	113.9(5)	O004-Ni01-O005	87.1(2)
Ni01-O004-C009	125.1(4)	O005-Ni01-N008	89.9(2)
Ni01-N008-C00C	126.1(5)	Cl02-Ni01-O006	90.8(1)
C009-O004-Ni01	130.9(4)	Cl02-Ni01-O004	91.0(1)
N008-Ni01-Ni01	132.2(2)	O004-Ni01-N008	91.6(2)
O006-Ni01-Ni01	146.5(1)	Cl02-Ni01-N008	93.5(2)
O004-Ni01-O006	168.8(2)	Cl02-Ni01-Ni01	95.24(4)
N008-Ni01-O004	171.3(2)	Ni01-O004-Ni01	99.5(2)
Cl02-Ni01-O005	174.6(1)	O004-Ni01-Ni01	40.7(1)
Ni01-Ni01-O004	39.8(1)	O006-Ni01-N008	80.0(2)



Διάγραμμα Π14: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **14**. Στις παρενθέσεις παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των αντίστοιχων πλεγματικών επιπέδων.



Εικόνα Π27: Τα πλεγματικά επίπεδα των οικογενειών (hkl) τα οποία αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος pXRD του συμπλόκου **14**.